

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.03.015

张文新, 张文超, 王淑娟, 等. 脱硫石膏对碱化土壤胶体絮凝的影响. 土壤, 2021, 53(3): 555–562.

脱硫石膏对碱化土壤胶体絮凝的影响^①

张文新¹, 张文超^{1,2}, 王淑娟^{1,2}, 李彦^{1,2}, 赵永敢^{1,2*}

(1 清华大学山西清洁能源研究院盐碱地生态修复中心, 太原 030032; 2 清华大学能源与动力工程系, 北京市盐碱及荒漠化地区生态修复与固碳工程技术研究中心, 北京 100084)

摘要: 为明确脱硫石膏改良碱化土壤胶体絮凝过程的离子交换作用, 设置了碱化土壤组和碱化土壤胶体组。在不同土水比(1 : 5、1 : 10、1 : 20($m : V$))条件下加入不同量脱硫石膏量(0.1% ~ 2%, $m : m$)作为碱化土壤组, 以及向利用土水比为 1 : 100 的方法制备碱化土壤胶体中加入不同量的脱硫石膏作为胶体组, 以分析脱硫石膏对碱化土壤胶体团聚过程中的临界絮凝值和 Na^+ 与 Ca^{2+} 摩尔比。结果表明, 碱化土壤($\text{pH}=9.8$; $\text{EC}=496.1 \mu\text{S}/\text{cm}$)胶体的临界絮凝值为 $M_{\text{FGDG}}=0.008 \text{ g}$, 胶体与脱硫石膏的质量比为 19.4 : 1; 碱化土壤临界絮凝值为 0.5%, 胶体与脱硫石膏的质量比为 10.4 : 1。在临界絮凝值处, 碱化土壤所用脱硫石膏量是土壤胶体的 1.8 倍, 碱化土壤组 Na^+ 与 Ca^{2+} 摩尔比为 2 : 1。随着脱硫石膏施用量的增加, 胶体组中絮凝层厚度逐渐变薄, pH 降低趋势趋于平缓。土水比越小, 混合液中 pH 越大, 加入脱硫石膏后, pH 明显下降。土水比为 1 : 20, 碱化土壤组上清液 Na^+ 变化逐渐趋于平稳, 当加入脱硫石膏后, Ca^{2+} 直接吸附在胶体表面发生絮凝现象。研究结果有利于加深脱硫石膏改良碱化土壤中胶体絮凝机理认识, 并为确定脱硫石膏改良碱化土壤的适宜施用量提供参考。

关键词: 碱化土壤; 脱硫石膏; 胶体絮凝

中图分类号: X53 文献标志码: A

Effect of Flue Gas Desulphurization Gypsum on Colloidal Flocculation in Sodic Soil

ZHANG Wenxin¹, ZHANG Wenchao^{1,2}, WANG Shujuan^{1,2}, LI Yan^{1,2}, ZHAO Yonggan^{1,2*}

(1 Center for Ecological Restoration of Saline-Alkali, Shanxi Research Institute for Clean Energy, Tsinghua University, Taiyuan 030032, China; 2 Beijing Engineering Research Center for Ecological Restoration and Carbon Fixation of Saline-Alkaline and Desert Land, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to clarify the ion exchange effect in the flocculation process of sodic soil reclamation by flue gas desulfurization gypsum, sodic soil groups and sodic soil groups were carried out in the experiments. Under the conditions of different soil-water ratios (1 : 5, 1 : 10, 1 : 20), different amounts of flue gas desulfurization gypsum (0.1% ~ 2%) were added as sodic soil groups, and different amounts of desulfurization gypsum were added to the sodic soil colloid prepared by the method of soil-water ratio of 1 : 100 as sodic soil groups. The critical flocculation values and the molar ratio of Na^+ to Ca^{2+} of flue gas desulfurization gypsum in the process of colloid agglomeration were analyzed. The results showed that the critical flocculation value of the colloid of sodic soil and sodic soil ($\text{pH}=9.84$; $\text{EC}=496.1 \mu\text{S}/\text{cm}$) was $M_{\text{FGDG}}=0.008 \text{ g}$ and 0.5%, respectively. The amount of FG DG used in sodic soil ($R_S=10.4$) was approximately 1.8 times that of the colloid of sodic soil ($R_C=19.4$). At the critical flocculation value, the molar ratio of $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ was 2:1 in the group of sodic soil. That the amount of FG DG continually added reduced the thickness of the layer of sedimentation and the decreasing trend of pH tended to be flat. The smaller the ratio of soil/water increased pH of the mixture. The content of Na^+ in sodic soil group changed little at the ratio of soil/water was 1:20. Ca^{2+} were directly adsorbed on the colloidal surface and flocculated while applying FG DG. The experimental results deepen the understanding of the colloid flocculation mechanism in the sodic soil improved by FG DG and provide a reference index for the critical dosage of FG DG.

Key words: Sodic soil; Flue gas desulphurization gypsum; Colloidal flocculation

①基金项目: 国家重点研发计划课题项目(2016YFC0501306)和中国博士后科学基金项目(2019M660682)资助。

* 通讯作者(zhaoyonggan@tsinghua.edu.cn)

作者简介: 张文新(1993—), 男, 陕西靖边人, 硕士, 研究实习员, 主要从事饱和和多孔介质中胶体的迁移相关研究。E-mail: 18834828057@163.com

中国盐碱土面积巨大,土壤盐渍化问题给很多干旱区的发展带来了阻力^[1]。碱化土壤中普遍含有大量的 Na^+ 、 K^+ 等盐基离子,胶体所吸附的 Na^+ 具有亲水性,能降低土壤团聚体稳定性,使土壤无机胶体分散在土壤颗粒之间的细缝中,形成密不透水的板结土层,严重影响植物生长^[2-3]。同时,土壤中碳酸根离子与碳酸氢根离子含量高,导致土壤 pH 呈碱性($\text{pH} > 8.5$)。有研究表明,在低离子强度(IS)、高 pH 溶液环境下,胶体在多孔介质中的迁移能力增强,原因是高 pH 环境可以将吸附在初级势阱中的胶体解吸下来,从而降低胶体的吸附能力,增强胶体的迁移能力^[4],这也是碱化土壤中无机胶体分散的另一原因。吸附在胶体扩散层的 Na^+ 形成亲水性的胶体更容易在降雨等作用下分散至各个孔隙空间内,当水流停滞时,就会使胶体聚集、堵塞孔隙喉道,从而降低土壤渗透性^[5]。因此碱化土壤的主要特征是碱性高、胶体高度分散、土壤结构性差、含盐量低。

改善碱化土壤结构,需要将碱化土壤中无机胶体絮凝,形成团聚体,降低其迁移性。从胶体吸附机理上来说,增加离子强度(IS)^[6-8]或高价态阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+})^[9-10]能促进多孔介质对胶体的吸附和胶体絮凝,从而形成团聚体。高 IS 和高价态阳离子可以降低溶液的 Zeta 电位^[11-12],多孔介质与胶体之间的能垒降低,次级势阱深度降低或者消除,将孔隙水环境变为有利吸附环境^[13]。1995 年以来,我国开始利用脱硫石膏改良盐碱地^[14]。清华大学利用脱硫石膏大面积改良碱化土壤^[15],并取得了较好的效果^[16]。脱硫石膏主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,脱硫石膏的溶解能增加土壤溶液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量。土壤胶体对 Ca^{2+} 的吸附选择性较高,能置换出吸附在土壤胶体表面的 Na^+ 。

吸附 Ca^{2+} 的土壤胶体颗粒表层具有疏水性,胶体微粒能够互相靠近团聚而形成微粒团。这些微粒团的形成能够降低土壤容重,增加饱和导水率,致使土壤中盐分更容易随降雨或者灌溉淋洗至深层土壤^[17-20]。

脱硫石膏已广泛应用于改良碱化土壤中,对于在改良过程中脱硫石膏对土壤胶体发挥的作用依旧缺乏认识。此外,在脱硫石膏改良碱化土壤施工过程中,田间土壤含水量变化较大引起土水比不同,可能会造成脱硫石膏改良碱化土壤效果的不同。因此,脱硫石膏对胶体团聚过程及土水比对改良效果的研究就显得尤为重要。本试验旨在探究不同用量的脱硫石膏对土壤胶体团聚效应和机理,为脱硫石膏在碱化土壤改良中的应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

表层(0 ~ 20 cm)碱化土壤取自吉林省大安市大岗子镇(45°14'24.08"N, 123°35'38.75"E)。将土样(容重为 1.45 g/cm^3)风干、碾碎,过 2 mm 标准筛,土样充分混合、筛分。另取混合土样,使用研磨棒磨细,过 100 目筛,土样保存备用。另将取自吉林白城电厂的脱硫石膏样品风干,使用研磨棒磨细,过 100 目筛,保存备用。

碱化土壤 pH 为 9.8, EC 为 $496.1 \mu\text{S/cm}$ 。碱化土壤交换性阳离子与水溶性阳离子含量见表 1,土壤碱化度(ESP)为 49.0%。脱硫石膏的粒径分布组成见表 2。10 ~ 250 μm 之间颗粒为碱化土壤和脱硫石膏的主要粒径组成部分,土壤胶体(粒径小于 2 μm)含量为 72.7 g/kg (即 5 g 碱化土壤中胶体含量为 0.364 g)。脱硫石膏与碱化土壤元素组成见表 3。脱硫石膏以 CaSO_4 为主要成分,土样中 SiO_2 (占 50%)为主要成分。

表 1 碱化土壤交换性与水溶性离子含量(cmol/kg)
Table 1 Contents of exchangeable and water-soluble ions in sodic soil

性质	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	$\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$
水溶性	0.04	2.14	0.23	0.18	0.84	0.27
交换性	0.14	3.58	2.58	1.00	—	—

表 2 碱化土壤与脱硫石膏粒径分布
Table 2 Particle size distributions of sodic soil and flue gas desulphurization gypsum

材料	最小值(μm)	<1 μm (%)	1 ~ 5 μm (%)	5 ~ 10 μm (%)	10 ~ 20 μm (%)	20 ~ 50 μm (%)	>50 μm (%)	最大值(μm)
碱化土壤	0.4	2.7	13.9	9.2	23.1	72.6	1.7	399.0
脱硫石膏	0.4	2.3	6.5	1.9	8.4	89.2	0	100.2

表 3 脱硫石膏与碱化土壤元素组成(g/kg)
Table 3 Element compositions of flue gas desulphurization gypsum and sodic soil

材料	C	N	O	F	S	Cl	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	其他
脱硫石膏	13.1	6.6	551	6.2	155.0	2.5	7.4	7.5	2.7	6.0	239.0	1.0	2.0
碱化土壤	30.4	4.8	521.0	0.6	1.1	0.5	17.4	12.3	64.5	258.0	38.0	16.0	35.4

1.2 试验方法

1.2.1 碱化土壤与脱硫石膏理化性质 采用土水比为 1:5(m:V), 提取碱化土壤浸出液。使用 pH 计和电导率仪测定 pH 和电导率(METTLER TOLEDO); 使用激光粒度仪(Masterzizer-2000)测定土样和脱硫石膏的粒径分布组成; 使用 X 射线荧光光谱分析仪(ZSX Primus II)测定土样与脱硫石膏样品元素组成; 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(LEEMAN Prodigy 7 ICP-OES)测定 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等水溶性和交换性阳离子含量。

1.2.2 脱硫石膏对碱化土壤胶体絮凝的影响试验 取过 100 目筛土样 5 g 于 500 ml 锥形瓶中, 与 500 ml 超纯水混合, 震荡后在超声分散仪中分散 30 min。根据 Stokes 定律, 此时上清液中微粒的直径小于 $2.0 \mu m$ ^[11]。静置 24 h 后, 悬浊液用虹吸法吸入容量瓶获得胶体储备液。使用烘干法测得的胶体浓度为 1.69 g/L。使用吸光度法在 600 nm 测定碱化土壤胶体标准曲线^[21], 标准曲线为 $A=0.104 C$ (A 为吸光度; C 为胶体浓度, g/L)。

移取配置好的胶体溶液($C=1.55 \text{ g/L}$)100 ml 于 150 ml 锥形瓶中, 将 0.002、0.005、0.006、0.007、0.008、0.009、0.010、0.015、0.020、0.025、0.030、

0.040、0.050、0.060、0.075、0.090、0.100 g 的脱硫石膏加入锥形瓶中, 振荡、摇匀, 充分溶解脱硫石膏。对应量脱硫石膏加入 100 ml 超纯水中作为对照组。3 h 后, 使用紫外分光光度计(上海精科仪电 722G 型分光光度计)在 600 nm 处测定上清液吸光度(A_i), 计算 A_i/A_0 值; 使用电导率仪测定 EC; 使用注射器吸取上清液, 过 $0.45 \mu m$ 滤膜, 制备上机样品, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定制备的胶体溶液中阳离子含量(表 4)。

表 4 胶体溶液中离子含量
Table 4 Ion contents in colloidal solution

EC($\mu S/cm$)	离子含量(mg/L)					
	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	$Fe^{2+}+Fe^{3+}$
118.2	4.35	26.56	15.24	5.29	16.95	10.44

1.2.3 土水比对脱硫石膏改良碱化土壤影响试验 按照表 5 分别取 5 g 不同比例的混合样于 100 ml 离心管中(土水比为 1:5 和 1:10, m:V)和 150 ml(土水比为 1:20, m:V)锥形瓶中, 分别向 3 组不同比例的试验组中加入 25、50、100 ml 超纯水, 经过 24 h 反应沉降后, 测定上清液 pH 和阳离子组成, 试验重复 2 次作为平行试验。

表 5 脱硫石膏与碱化土壤配比表
Table 5 Flue gas desulfurization gypsum/sodic soil ratio

脱硫石膏添加比例(%)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	1.0	1.5	2.0
脱硫石膏量(g)	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035	0.050	0.075	0.100
碱化土壤量(g)	5.000	4.995	4.990	4.985	4.980	4.975	4.970	4.965	4.950	4.925	4.900

1.3 数据处理

将所测得的加入脱硫石膏 3 h 后试验组悬浮液的吸光度 (A_i)与试验组初始悬浮液吸光度值(A_0)之比作为纵坐标, 脱硫石膏量作为横坐标绘制临界絮凝值曲线。土壤胶体稳定性大小通常使用胶体溶液的临界絮凝浓度(CFC)表示, CFC 大, 表示胶体溶液相对稳定, 反之相对不稳定^[12]。一般将 $A_i/A_0=0.2$ 定义为临界絮凝浓度^[19]。试验通过临界絮凝浓度值和溶液中 Ca^{2+} 、 Na^+ 质量和摩尔之比, 判断脱硫石膏改良碱化土壤适宜用量值。

2 结果与讨论

2.1 脱硫石膏对碱化土壤胶体絮凝的影响

脱硫石膏对碱化土壤胶体絮凝的影响试验中, 随着脱硫石膏量的增加, 经过 3 h 絮凝, 上清液 A_i/A_0 逐渐降低(图 1), 试验的临界絮凝值为 0.008 g, 胶体

质量与脱硫石膏比值($R_C=M_{\text{Colloid}}/M_{\text{FGDG}}$)为 19.4。对于小于 $2 \mu m$ 的土壤无机胶体而言, 脱硫石膏溶解的 Ca^{2+} 吸附在黏土小板上形成类晶团聚体(tactoid)。每个类晶团聚体由几个(4~9 个)黏土颗粒组成, 间距为 0.9 nm, 吸附在胶体内部表面的可交换 Ca^{2+} 不会形

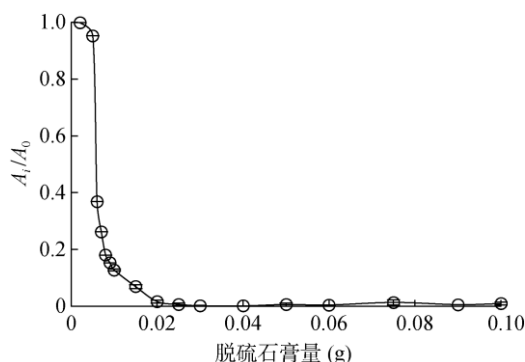
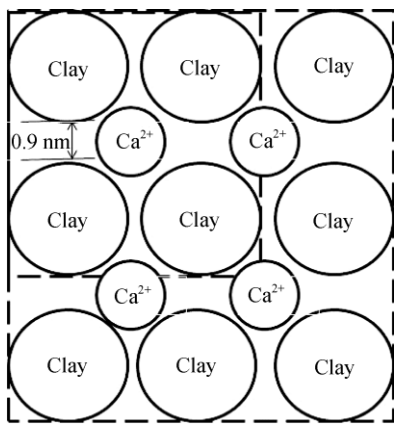


图 1 脱硫石膏对胶体 A_i/A_0 影响

Fig. 1 Effect of flue gas desulfurization gypsum on A_i/A_0 of colloid

成双电层,双电层只存在于这些颗粒的外部(图 2)^[22]。形成的类晶团聚体促进了胶体的絮凝,受重力影响沉降在锥形瓶底部。Shainberg 等^[23]发现当引入 Na⁺ 含量高于 20% 后,能使类晶团聚体瓦解,此时,黏土小板吸附的 Ca²⁺ 有 50%~60% 被 Na⁺ 所取代。试验所用碱化土壤 Na⁺ 含量为 33%,因此在试验初期类晶体是不会产生的,随着脱硫石膏量的增加,Na⁺ 含量占比降低,类晶团聚体逐渐形成。



(Clay 表示黏土颗粒)
图 2 类晶团聚体模型图
Fig. 2 Micro-model of tactoid

试验中施用高量脱硫石膏(0.1 g 脱硫石膏组),虽然土壤胶体团聚速度加快,3 min 后明显发生分层现象(图 1),但上层溶液呈浑浊状态,下层絮凝层厚度

较薄而且表层紧密。为研究此现象产生原因,向胶体溶液(0.744 g/L; pH=9.4)加入定量脱硫石膏(表 5),并设置对应量脱硫石膏加入超纯水中作为对照组,测定上清液吸光度随时间变化值。当过量的脱硫石膏加入胶体溶液中,随着脱硫石膏含量的增加,试验组上清液的吸光度逐渐增大(图 3),可能原因是上清液中存在 Ca²⁺ 与 CO₃²⁻ 反应所生成的 CaCO₃, 以及 CaSO₄ 的结晶作用形成较大的结晶粒,从而使上清液变浑浊。随着时间延长,结晶粒逐渐增大(表 6)。经过 44 h 静置后,晶粒受重力影响而沉降,上清液吸光度逐渐稳定趋于零。随脱硫石膏用量增加,溶液离子强度增大,双电层被压缩,类晶团聚体之间的间距变小,使水分子不易进入,因此,絮凝层厚度较薄且表面光滑。

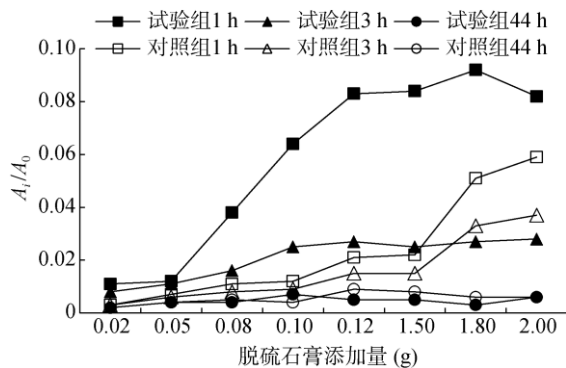


图 3 高量脱硫石膏对上清液 A₁/A₀ 影响
Fig. 3 Effects of high applying amount of flue gas desulfurization gypsum on A₁/A₀ of supernatant

表 6 溶液中脱硫石膏粒径变化

Table 6 Particle size distribution of flue gas desulfurization gypsum in solution in different time

材料	时间(h)	最小值(μm)	<1 μm(%)	1~5 μm(%)	5~10 μm(%)	1~10 μm(%)	10~250 μm(%)	>250 μm(%)	最大值(μm)
脱硫石膏	0 h	0.37	2.34	6.49	1.91	8.4	89.25	0	100.24
	3	1.00	0	8.64	4.52	13.16	83.7	3.14	399.05
	27 h	0.40	1.56	9.02	6.21	15.23	75.88	7.33	632.46

土水比对脱硫石膏改良碱化土壤影响试验中,在土水比为 1:20 情况下,碱化土壤悬液吸光度比变化曲线呈 Z 型,临界絮凝值为 0.5%(图 4),此时的胶体与脱硫石膏质量比(R_S)为 10.4。而对于碱化土壤胶体试验中,临界絮凝值的胶体量与脱硫石膏量之比(R_C)为 19.4。试验中 R_S 是碱化土壤胶体试验 R_C 的 1.86 倍,因此大于 2 μm 的颗粒对 Ca²⁺ 交换和吸附作用不容忽视。对于高量脱硫石膏组(1.5% 和 2%)在 5 min 时便明显分层,高量脱硫石膏改良碱化土壤效果明显。3 个土水比试验组在 0.5% 处沉降时间顺序为: T_{1:5}>T_{1:10}>T_{1:20}, 其主要是由上清液的高度和沉降面积所决定的。

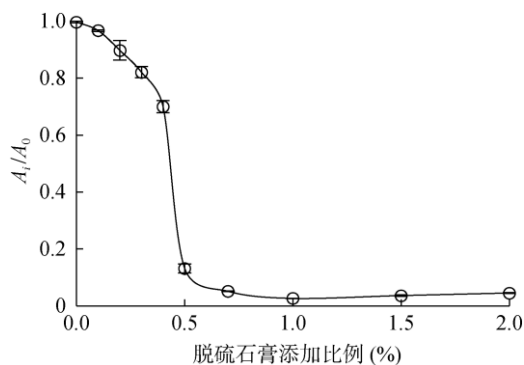
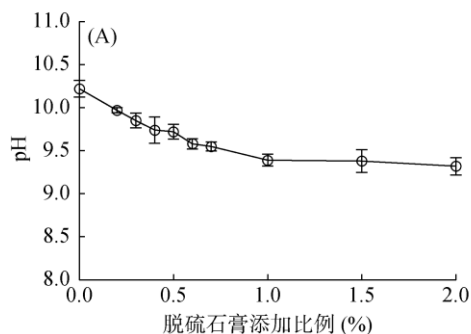


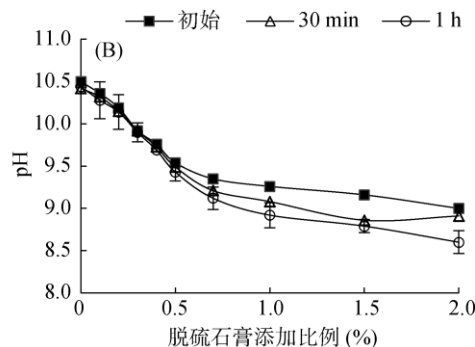
图 4 土水比 1:20 时脱硫石膏对悬液 A₁/A₀ 的影响
Fig. 4 Effects of flue gas desulfurization gypsum on A₁/A₀ of suspension at soil/water ratio of 1:20

2.2 脱硫石膏对碱化土壤 pH 的影响

土水比为 1 : 5 时, 溶液 pH 为 9.8, 而土水比为 1 : 10 和 1 : 20 时, 由于稀释倍数增加, 土壤中部分难溶盐溶解, 因此使溶液中 pH 增加至 10.22 和 10.5(图 5)。土水比对脱硫石膏改良碱化土壤影响试验中, 当土水比为 1 : 10 时, 随脱硫石膏量增加至 2%, pH 降



低了 0.9(图 5A), 而土水比为 1 : 20 时, pH 降低了 1.5(图 5B)。随时间增加, 这种趋势更加明显。施用 2% 脱硫石膏 1 h 后, pH 下降至 8.6。加入脱硫石膏的量达到临界絮凝值时, pH 变化逐渐趋于平缓。pH 降低的主要原因是脱硫石膏中 CaSO_4 溶解出的 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 形成不溶的 CaCO_3 , 有利于 CO_3^{2-} 的消耗^[16]。



(A. 土水比 1 : 10; B. 土水比 1 : 20)

图 5 不同土水比下脱硫石膏对上清液 pH 的影响

Fig. 5 Effects of flue gas desulfurization gypsum on pH of supernatants at different soil/water ratios

2.3 脱硫石膏对碱化土壤中离子含量的影响

脱硫石膏对碱化土壤胶体絮凝的影响试验中, 对照组与试验组电导率随脱硫石膏量的增加呈线性增长趋势。当脱硫石膏量达到 0.008 g 时, 对照组与试验组 EC 之比为 1 : 2(图 6), 此时, 对照组与试验组的 Ca^{2+} 含量之比开始大于 1(图 7)。两个试验组曲线交点处的脱硫石膏量为 0.03 g, 此时上清液的吸光度刚好接近于零。

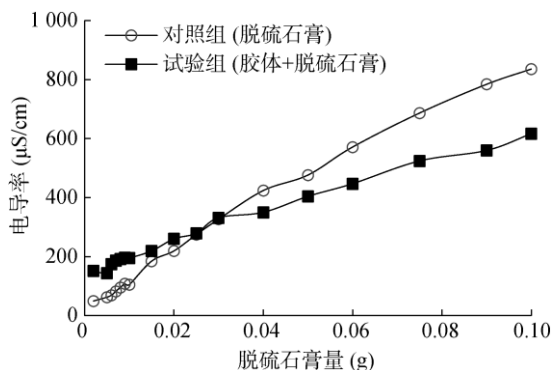
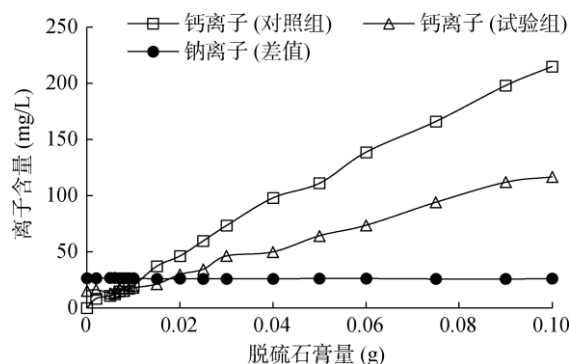


图 6 脱硫石膏对悬液电导率的影响

Fig. 6 Effects of flue gas desulfurization gypsum on electrical conductivity of supernatants

碱化土壤胶体试验中 Na^+ 含量几乎没有发生变化, 平均值为 26.2 mg/L(图 7), 即表明当土水比为 1 : 100 时($\text{EC}=118.2 \mu\text{S}/\text{cm}$), 离子强度降低, 胶体双电层扩散^[16], 使 Na^+ 挣脱束缚(DLVO 力)变为游离态。加入脱硫石膏后, 由于高价态 Ca^{2+} 较高的吸附性与

疏水性, Ca^{2+} 直接与土壤胶体产生吸附作用并发生胶体团聚。当脱硫石膏量小于 0.008 g 时, 主要是 Ca^{2+} 形成类晶团聚体的过程。继续增加脱硫石膏量, 类晶团聚体位点被 Ca^{2+} 完全占据, 富余的 Ca^{2+} 导致溶液离子强度增加, 压缩类晶团聚体双电层^[24-26], 使类晶团聚体间距离变短并发生团聚现象, 使胶体絮凝速度加快。



(Na^+ 为试验组与对照组上清液 Na^+ 含量差值)

图 7 脱硫石膏对胶体组上清液 Na^+ 和 Ca^{2+} 含量的影响

Fig. 7 Effects of flue gas desulfurization gypsum on Na^+ and Ca^{2+} contents in supernatants of colloidal group

脱硫石膏改良碱化土壤机理是 Ca^{2+} 交换吸附在碱化土壤胶体或微团聚体上的 Na^+ 。加入脱硫石膏后溶液中 Na^+ 含量本应增加, 但脱硫石膏对碱化土壤胶体絮凝的影响试验结果未发生变化。为证明此现象是由土水比所导致胶体吸附 Na^+ 量不同, 试验设置了 3 组土水比。结果显示, 土水比越小(1 : 20), 上

清液中 Na^+ 含量在脱硫石膏添加比例为 0.5% 处增加幅度越小(图 8), 原因在于团聚体和土壤胶体的扩散层变厚, 大部分 Na^+ 挣脱引力束缚变为游离态。加

入脱硫石膏后, 少量 Na^+ 与 Ca^{2+} 发生交换反应, 大部分 Ca^{2+} 直接吸附在胶体表面并发生絮凝, 从而证实了此前的猜想。

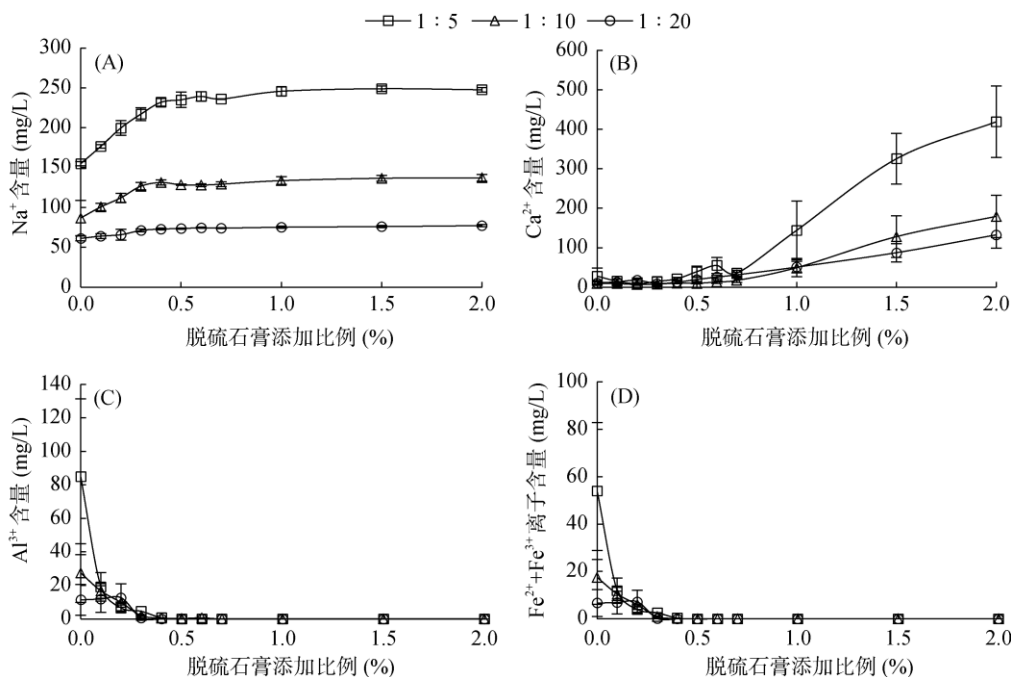


图 8 不同土水比下脱硫石膏对上清液中离子含量影响

Fig. 8 Effects of flue gas desulfurization gypsum on element contents in supernatants under different soil/water ratios

通过观察 Na^+ 变化量(图 8), 3 组土水比试验中, 临界絮凝值全都为 0.5%, 证明土水比对临界絮凝值无影响。脱硫石膏所占比为 0.5% 时, 脱硫石膏量为 0.025 g。土水比为 1:5 时, 脱硫石膏最大溶解为 0.002 g/ml, 临界絮凝值在溶解度范围之内。结果表明, 在临界絮凝值处不同土水比的 Ca^{2+} - Na^+ 质量比约为 1:1, 摩尔比约为 1:2(表 7)。

表 7 不同土水比临界絮凝值处 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

Table 7 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ ratio at critical flocculation values under different soil/water ratios

指标	1:5	1:10	1:20
$n_{\text{Ca}}/n_{\text{Na}}$	0.6	0.5	0.5

脱硫石膏所占比例小于 0.5%, 上清液中 Na^+ 含量及占比逐渐增加, 上清液 Ca^{2+} 含量和占比低且变化不大(图 8、图 9), 表明 Ca^{2+} 与 Na^+ 发生了交换并吸附在土壤胶体表面。当脱硫石膏所占比例大于 0.5%, 上清液中 Ca^{2+} 含量逐渐增加, 即表明 Ca^{2+} 完成絮凝后上清液中逐渐出现剩余 Ca^{2+} , 导致溶液离子强度增加。此外, 当所有吸附在胶体上的 Na^+ 完全被 Ca^{2+} 交换后, 溶液中 Na^+ 含量不变, 阳离子总量则逐渐增加, 因此 Na^+ 占比逐渐降低。

土水比为 1:5 组中的 $\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$ 、 Al^{3+} 含量要远远高于土水比为 1:10 和 1:20 的组(图 8), 原因可能是高土水比组中溶解的 $\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$ 、 Al^{3+} 发生水解反应, 从而降低了溶液中游离离子。当脱硫石膏量达到临界絮凝值后, $\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$ 、 Al^{3+} 全部絮凝, 其可能原因是 Ca^{2+} 形成的类晶团聚体促进高价态 $\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$ 、 Al^{3+} 等阳离子的絮凝。

3 结论

1) 向碱化土壤胶体溶液中加入脱硫石膏, 临界絮凝值为 $M_{\text{FGDG}}=0.008$ g, 此时对照组与试验组电导率之比 1:2, Ca^{2+} 含量之比开始大于 1。土水比对脱硫石膏改良碱化土壤影响试验的临界絮凝值为 0.5%, 临界值处的 Ca^{2+} 、 Na^+ 摩尔之比为 1:2。土水比对脱硫石膏改良碱化土壤影响试验临界絮凝值所用脱硫石膏量大于碱化土壤胶体试验的量, 脱硫石膏对碱化土壤中胶体的絮凝作用大约 54% 是由于胶体的絮凝引起的, 表明大于 $2 \mu\text{m}$ 的颗粒对 Ca^{2+} 交换和吸附作用不容忽视。

2) 当脱硫石膏量大于临界絮凝值后, 其用量越大, 发生分层的时间越短, 所形成的絮凝层厚度越薄。

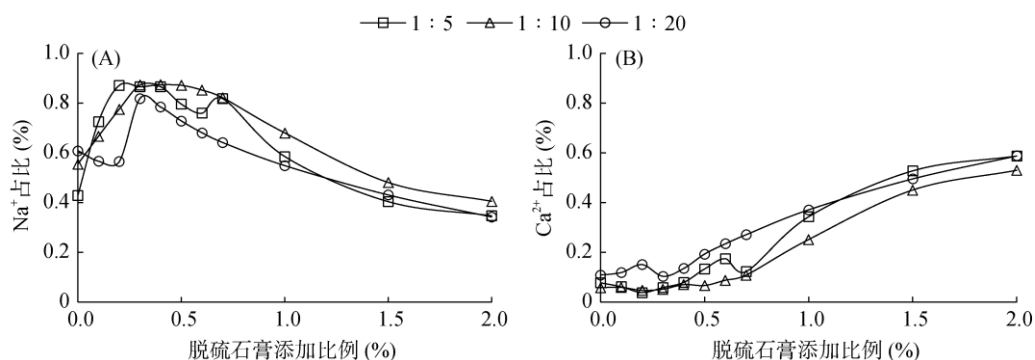


图9 脱硫石膏对上清液中 Na⁺(A)、Ca²⁺(B)含量占比的影响

Fig. 9 Effects of flue gas desulfurization gypsum on content proportions of Na⁺ (A) and Ca²⁺ (B) in supernatants

3)土水比比例越小,混合液中pH越大,加入脱硫石膏后,pH下降越明显。当脱硫石膏量达到临界絮凝值后,pH降低趋势趋于平缓。

4)通过Ca²⁺、Na⁺质量和摩尔比计算结果表明不同土水比对临界絮凝值影响不大。土水比为1:20,脱硫石膏量对溶液中Na⁺含量变化影响不大,原因在于超纯水量增加,溶液离子强度降低,微团聚体和胶体的双电层厚度增加,大部分Na⁺变为游离态。加入脱硫石膏后,只有少量Na⁺与Ca²⁺发生交换作用。同时,脱硫石膏能促进Fe²⁺+Fe³⁺、Al³⁺的絮凝。

参考文献:

- [1] 王相平,杨劲松,张胜江,等.石膏和腐植酸配施对于干旱盐碱区土壤改良及棉花生长的影响[J].土壤,2020,52(2):327-332.
- [2] 曹梦,唐中华,赵龙,等.苏打盐碱化土壤pH与团聚体中球囊霉素相关土壤蛋白含量的关系[J].土壤,2018,50(2):319-325.
- [3] 李彦,衣怀峰,赵博,等.燃煤烟气脱硫石膏在新疆盐碱土壤改良中的应用研究[J].生态环境学报,2010,19(7):1682-1685.
- [4] Yuan R Q, Zhang W X, Tao X, et al. Coupled effects of high pH and chemical heterogeneity on colloid retention and release in saturated porous media[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124285.
- [5] 袁瑞强,张文新,王仕琴.饱和多孔介质中水流停滞对胶体吸附与解吸的影响[J].环境科学研究,2020,33(2):431-437.
- [6] Ryan J N, Gschwend P M. Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: Relating kinetics to intersurface potential energy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1994, 164(1): 21-34.
- [7] Syngouna V I, Chrysikopoulos C V. Experimental investigation of virus and clay particles cotransport in partially saturated columns packed with glass beads[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 440: 140-150.
- [8] Torkzaban S, Bradford S A, Vanderzalm J L, et al. Colloid release and clogging in porous media: Effects of solution ionic strength and flow velocity[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, 181: 161-171.
- [9] McNew C P, LeBoeuf E J. nC60 deposition kinetics: The complex contribution of humic acid, ion concentration, and valence[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 473: 132-140.
- [10] 唐颖.离子类型对土壤胶体凝聚的影响[D].重庆:西南大学,2014.
- [11] 殷宪强,孙慧敏,易磊,等.孔隙水流速对胶体在饱和多孔介质中运移的影响[J].水土保持学报,2010,24(5):101-104.
- [12] 姜军,徐仁扣.离子强度对三种可变电荷土壤表面电荷和Zeta电位的影响[J].土壤,2015,47(2):422-426.
- [13] Molnar I L, Johnson W P, Gerhard J I, et al. Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review[J]. Water Resources Research, 2015, 51(9): 6804-6845.
- [14] Wang S J, Chen Q, Li Y, et al. Research on saline-alkali soil amelioration with FGD gypsum[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2017, 121: 82-92.
- [15] 李跃进,乌力更,芦永兴,等.燃煤烟气脱硫副产物改良碱化土壤田间试验研究[J].华北农学报,2004,19(S1):10-15.
- [16] 孙毅,高玉山,闫孝贡,等.石膏改良苏打盐碱土研究[J].土壤通报,2001,32(S1):97-101.
- [17] 李彦,张峰举,王淑娟,等.脱硫石膏改良碱化土壤对土壤重金属环境的影响[J].中国农业科技导报,2010,12(6):86-89.
- [18] 赵锦慧,李杨,乌力更,等.石膏改良碱化土壤的效果(Ⅲ)——碱化土壤表面施用定量石膏的土柱系列[J].长江大学学报(自科版)农学卷,2006,3(3):111-114,137,3.
- [19] 李焕珍,徐玉佩,杨伟奇,等.脱硫石膏改良强度苏打盐渍土效果的研究[J].生态学杂志,1999,18(1):25-29.
- [20] 金梁,乌力更,魏丹,等.石膏改良苏打碱土.I.经济改良层石膏用量的确定[J].生态学杂志,2012,31(7):1745-1750.

- [21] 杨娴, 饶品华, 何明. 土壤环境中粘粒的分散——凝聚行为及其影响因素[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2006, 24(5): 407–413.
- [22] Shainberg I, Sumner M E, Miller W P, et al. Use of gypsum on soils: A review[M]//Advances in soil science. New York: Springer New York, 1989: 1–111.
- [23] Shainberg I, Otoh H. Size and shape of montmorillonite particles saturated with Na/Ca ions (inferred from viscosity and optical measurements)[J]. Israel Journal of Chemistry, 1968, 6(3): 251–259.
- [24] 袁瑞强, 张文新, 王鹏, 等. 孔隙空间对聚苯乙烯胶体滞留与释放的影响[J]. 水土保持学报, 2018, 32(4): 339–345.
- [25] 邹献中, 陈勇, 谢卓文, 等. 离子强度对可变电荷表面吸附性铜离子解吸的影响: 可变电荷土壤[J]. 土壤学报, 2019, 56(3): 672–681.
- [26] 邵珍珠, 林青, 徐绍辉. 不同离子强度下 SiO₂ 胶体对磺胺嘧啶土壤吸附迁移行为的影响[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 411–421.