

资源环境与节能

钛石膏土壤化利用的安全风险及前景分析

云 易^{1,2}, 王 港², 苏海锋^{2*}

(1. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 101408; 2. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

摘 要:目前, 钛石膏的资源化利用率不足 10%, 缺乏可大规模消纳的应用领域, 而土壤化可能是一个重要的方向。提出将钛石膏作为土壤化的资源利用途径, 分析其作为土壤资源化利用时面临的安全性问题, 探究其用作土壤的基本性质及安全风险。通过浸出毒性对钛石膏进行安全风险评价, 分析其理化性质及在土壤利用方面的可行性, 以及通过内梅罗指数(P)等方法探究其土壤风险与营养性。研究表明, 钛石膏的理化性质适宜将其作为土壤母质进一步资源化利用, 在国家农用地与绿化土标准规定的 8 种重金属限制范围内没有严重的环境风险, 但钒等部分重金属含量超出了绿化用有机基质的标准, 可能成为新的污染物。鉴于以上结果, 可以考虑在经过营养性等改良、排除重金属污染风险后, 作为土壤化进行资源化利用。为钛石膏资源化利用作土壤资源, 进而实现大规模消纳提供了参考。

关键词:钛石膏; 固体废物; 浸出毒性; 土壤重金属; 资源化利用; 安全风险

中图分类号: X788, S156

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0092-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Safety risk and prospect analysis of titanium gypsum on soil utilization

Yun Yi^{1,2}, Wang Gang², Su Haifeng^{2*}

(1. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China;

2. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

Abstract: Up to now, the resource utilization rate of titanium gypsum is less than 10%, and there is no application field that can be consumed on a large scale, and soilization may be an important direction. In this paper, titanium gypsum was proposed as a soil resource, and the safety problems faced by it as a soil resource utilization were analyzed, and the basic properties and safety risks of it as soil were explored. The safety risk of titanium gypsum was evaluated by leaching toxicity, its physicochemical properties and feasibility in soil utilization were also analyzed, and its soil risk and nutritivity were investigated by Nemero index (P). The results show that the physical and chemical properties of titanium gypsum are suitable for further resource utilization as soil parent material, and there is no serious environmental risk within the limit range of 8 heavy metals stipulated in the national agricultural soil and green soil standards. However, the content of heavy metals such as vanadium exceeds the standard of organic substrates used in greening and may become new pollutants. In view of the above results, it can be considered as a soil resource utilization after the nutritional improvement and the elimination of heavy metal pollution risk. This study provides a reference for the utilization of titanium gypsum as soil

收稿日期: 2024-03-06

基金项目: 国土资源部自然资源部退化及未利用土地整治工程项目(SXDJ-202425)。

作者简介: 云易, 1997 年出生, 河南郑州人, 硕士研究生, 研究方向: 土壤与固废利用, E-mail: yunyi20@mails.ucas.ac.cn;

*通讯作者: 苏海锋, 博士, 硕导, 主要研究方向: 土壤修复, 固废利用, E-mail: suhaifeng@cigit.ac.cn。

resources and the direction of large-scale consumption.

Key words: titanium gypsum, solid waste, leaching toxicity, soil heavy metals, resource utilization, security risk

0 引言

目前国内的钛白粉生产基本都以钛铁矿为主要原料,采用传统的硫酸法生产工艺^[1],利用电石渣或石灰中和酸性废水产生大量废渣钛石膏。目前我国每年钛石膏产量约 28 Mt,综合利用率仅约 8%^[2],由于缺乏大规模消纳的技术或方向,目前除少量用于水泥缓凝剂、石膏砌块外,大部分堆存处置,总堆存量达 200 Mt。钛石膏的堆存量日益增加,不仅占用土地、污染环境^[3],还给钛白粉企业带来了巨大的经济负担。土壤化是钛石膏实现大规模消纳的重要方向之一,首先需要明确其土壤化的安全性及可能产生的生态风险,然而目前对于钛石膏土壤化这一前景的安全性基础分析仍较为少见。

笔者选取国内典型的硫酸法钛白粉生产企业,收集其钛石膏作为研究对象,对其理化性质、土壤特性及安全风险进行了分析,同时探讨了对其改良作为土壤的资源化利用对策,以期为解决钛石膏堆存问题与推动钛石膏大规模消纳的资源化利用提供支撑。

1 试验

1.1 钛石膏样品的采集

研究使用的钛石膏样品收集于某典型钛白粉生产企业,该厂将普通钛石膏区分为两种类型堆存,即为废水处理工艺末端脱水后刚产出的新鲜钛石膏(后文称为湿样),以及堆存一段时间后的石膏(后文称为干样),如图 1 所示。干样含水量较低,外观质地上类似建筑用沙土;湿样为堆存时间较短的棕色鲜湿样,含水量较高,外观上呈现出板结、硬块的状态。选择具有代表性的堆积区域,采用梅花形采样法收集干样与湿样,去除大块石砾等杂物后各留取超过 50 kg 装入密封桶,及时运回实验室密封保存,并对部分湿样进行破碎与风干的预处理。

1.2 钛石膏的安全性评价

1.2.1 钛石膏固有理化安全性分析

对钛石膏的物理、化学性质进行测定,判断其作为土壤资源化利用时的安全性。根据检测结果对照,以 GB 8978 等标准为依据,判断钛石膏浸出物是否低于允许排放的浓度标准限值。



(a) 干样; (b) 湿样

图 1 钛石膏样品

Fig. 1 Titanium gypsum samples

1.2.2 模拟西南地区夏季降雨连续静态浸出安全性试验

进行钛石膏的雨水连续静态浸出毒性的安全性试验,模拟正常降雨环境,核验钛石膏在不同温度条件下有害物质的连续长期浸出毒性安全性。采用 HJ/T 299 的浸出方式,设置 pH 与温度两个初始条件试验变量进行连续浸出试验,在不同时段取样检测浸出液的有害物质浸出毒性,模拟长期雨水浸出进行安全性核验。使用不同浓度的硫酸与蒸馏水配置三种不同酸度的浸提剂,使 pH 分别为 5、6、7,以模拟酸雨及正常 pH 范围内的雨水;接着将样品控制在四种温度条件下,分别为恒定的 30、35、40 ℃ 以及夏天室内较高(温度于 30 ~ 45 ℃ 范围内不规则波动)的非恒定温度环境,模拟钛石膏在雨水连续静态浸出下的状态,具体如表 1 所示。

表 1 雨水连续静态浸出安全性试验的试验组设置
Table 1 Experimental group setting for continuous static leaching safety test of rainwater

编号	浸提剂pH	温度/℃
1	5	30
2	5	35
3	5	40
4	5	较高的非恒温室温
5	6	30
6	6	35
7	6	40
8	6	较高的非恒温室温
9	7	30
10	7	35
11	7	40
12	7	较高的非恒温室温

称取 15~20 g 湿样钛石膏样品置于 0.2 L 提取瓶中,按液固比为 10:1(L/kg)计算出所需浸提剂的体积后加入浸提剂,盖紧瓶盖后固定在静态恒温装置内。在压力过滤器上装好滤膜,用稀硝酸淋洗过滤器和滤膜后过滤并收集浸出液,于 4℃ 下保存。分别在 1、4、16、64 d 测定在不同浸出阶段时浸出液中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 八种较为典型的有害物质的浸出浓度,与 GB 5085.3 中规定的危险废物浓度限值进行对比。

1.2.3 钛石膏的内梅罗指数清洁度评价

根据 GB15618-2016《土壤环境质量标准》、GB/T33469-2016《耕地质量等级》、HJ/T166-2004《土壤环境监测技术规范》,并结合钛石膏特性的实际情况,可选取 Cd、Hg、As、Cu、Pb、Cr、Zn、Ni 八种有害物作为污染评价指标,采用单因子污染指数(p_i)和内梅罗综合污染指数^[4](P)分别进行清洁度评价。根据 HJ/T166 可得到土壤污染的内梅罗指数评价分级标准,从而明确该土壤样品的重金属等有害物污染水平。

单因子污染指数(p_i)可按式(1)计算。

$$p_i = \begin{cases} \frac{C_i}{C_1}, & 0 < C_i \leq C_1 \\ 1 + \frac{(C_i - C_1)}{(C_2 - C_1)}, & C_1 < C_i \leq C_2 \\ 2 + \frac{(C_i - C_2)}{(C_3 - C_2)}, & C_2 < C_i \leq C_3 \end{cases} \quad (1)$$

式中, p_i 为污染物指标 i 的单因子污染指数; C_i 为污染物指标 i 的元素实测值; C_1 、 C_2 、 C_3 分别为指标 i 在 GB 15618 中对应一级、二级和三级的标准值。

P 可按式(2)计算。

$$P = \sqrt{\frac{(P_{i\text{ave}})^2 + (P_{i\text{max}})^2}{2}} \quad (2)$$

式中, P 为土壤样品的内梅罗污染指数; $P_{i\text{ave}}$ 为样品的单项污染指数平均值; $P_{i\text{max}}$ 为样品的单项污染指数最大值。

由 HJ/T 166 可得到土壤污染的内梅罗指数评价分级标准,从而明确该土壤样品的重金属等毒害物的综合污染水平。

1.2.4 分析方法

取钛石膏干、湿样若干,将湿样钛石膏进行破碎与风干的前处理,再将干、湿样各自搅拌至混匀后,分别各取三个平行样品,采用四酸消解-电感耦

合等离子体质谱法及王水提取-电感耦合等离子体质谱法测定钛石膏的 Cu、Zn、Pb、Ni、Cr、Cd、V 元素含量,采用王水回流消解-原子荧光法测定汞、砷含量,采用离子选择电极法测定氟化物的含量。pH 值采用玻璃电极法进行测定;土壤含盐量采用去离子水浸提重量法进行测定;有机质采用重铬酸钾氧化-外加热法进行测定;速效氮采用碱解扩散法进行测定;速效磷采用氟化铵-盐酸浸提法进行测定;速效钾采用乙酸铵浸提,火焰光度计法进行测定;全氮采用半微 t 凯氏法和扩散法进行测定;全磷采用 NaOH 碱熔和钼锑抗分光光度法进行测定;全钾采用 NaOH 碱熔和火焰光度计法进行测定。

2 结果与分析

2.1 钛石膏的安全风险评估

2.1.1 钛石膏的理化安全性质分析

根据 GB 5085 及 GB/T 15555 等,可排除钛石膏的爆炸性、反应性^[5]、易燃性、腐蚀性。依据 HJ/T 299 采用硫酸硝酸法来测定湿样钛石膏浸出液中危害成分的浓度,对照 GB 5085.3 危险废物标准限值(表 2),可知钛石膏不具备浸出毒性,且不能判定为具有浸出毒性的危险废物。依据 HJ 557 采用水平振荡法进行钛石膏浸出液作为污水的毒性检测,各指标均远低于 GB 8978 最高允许排放浓度二级标准,如表 2 所示。对照 GB 18599,钛石膏属于第 I 类一般工业固体废物,危害性不大,可能含有的有毒、有害物质较低,在安全措施下可进行综合利用。浸出毒性分析结果可为其作为土壤化提供基本安全保障,破除了环境安全风险。

2.1.2 模拟西南地区夏季降雨连续浸出安全性试验

湿样钛石膏的雨水连续静态浸出毒性的安全性试验中,出于对室内变温组的温度变化未知,难以横向对比的考虑,仅对变温组中极酸雨(pH=5)单个试验组在最终阶段末时间(浸出第 64 d)进行检测,其结果见表 3。由此可知,在 30~45℃ 的变温条件、pH=5、浸出时间为 64 d 的连续长期浸出条件下,湿样钛石膏浸出液中有害物的含量仍远低于 GB 5085.3 中对浸出毒性的判定标准,常见雨水条件下有害物长期浸出的毒性极低,仍属于安全范畴,不具备浸出毒性。温度条件分别为恒温 30、35、40℃ 的各试验组的湿样钛石膏有害物浸出浓度与占危险废物浸出浓度限值的占比关系,如图 2 所示。

表 2 钛石膏的浸出毒性与相关标准限值对照
Table 2 Comparision of leaching toxicity of titanium gypsum with the relevant standard limits

硫酸硝酸法				水平振荡法			
危害成分	浸出液中危害成分含量/(mg·L ⁻¹)	危险废物判定标准浓度限值/(mg·L ⁻¹)	占比/%	危害成分	浸出液中危害成分含量/(mg·L ⁻¹)	第I类一般工业固体废物判定标准浓度限值/(mg·L ⁻¹)	占比/%
总Cu	*2.5×10 ⁻³	100	0.00	总Cu	1.06×10 ⁻³	1	0.11
总Pb	*4.2×10 ⁻³	5	0.00	总Pb	1.04×10 ⁻³	1	0.10
总Zn	0.181	100	0.18	总Zn	4.79×10 ⁻²	5	0.96
总Cd	*1.2×10 ⁻³	1	0.00	总Cd	1.2×10 ⁻⁴	0.1	0.12
总Ni	8.6×10 ⁻³	5	0.17	总Ni	2.05×10 ⁻³	1	0.21
总As	1.66×10 ⁻³	5	0.03	总As	1.0×10 ⁻³	0.5	0.20
总Cr	5.6×10 ⁻³	15	0.04	总Cr	1.83×10 ⁻³	1.5	0.12
Cr(VI)	*4×10 ⁻³	5	0.00	Cr(VI)	*4×10 ⁻³	0.5	0.02
总Se	8.0×10 ⁻⁴	1	0.08	总Se	*4.0×10 ⁻⁴	0.2	0.00
总Hg	4.0×10 ⁻⁴	0.1	0.40	总Hg	4.2×10 ⁻⁴	0.05	0.84
总Be	*7.0×10 ⁻⁴	0.02	0.00	总Be	*4.0×10 ⁻⁵	0.005	0.00
总Ag	*2.9×10 ⁻³	5	0.00	总Ag	8×10 ⁻⁵	0.5	0.02
F	2.36	100	2.36	F	2.36	100	2.36
总Ba	2.10×10 ⁻²	100	0.02	总Mn	0.398	2	19.90
pH	8.11	12.5		pH	8.1	6~9	

注: “*”表示检测结果低于检出限, 数值为该项目方法检出限; F指不包括氟化钙的无机氟化物含量; 占比指钛石膏浸出液中危害成分浓度与危险废物标准限值的比值。

表 3 雨水连续静态浸出安全性试验的变温组浸出毒性
Table 3 Leaching toxicity of variable temperature group in continuous static leaching safety test of rainwater

	测定条件			含量/(μg·L ⁻¹)							
	温度范围/℃	pH	浸出时间/d	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
测定值	30~45	5	64	1.40	1.36	0.18	2.47	9.45	*0.05	*0.07	*0.09
危险废物鉴别标准限值	30~45	5	64	1.5×10 ⁴	5×10 ³	1×10 ⁵	1×10 ⁵	5×10 ³	1×10 ³	1×10 ²	5×10 ³

注: “*”表示检测结果低于检出限, 数值为该项目方法检出限。

由试验结果可知, 在 30、35、40℃ 恒温, 浸提剂 pH=5、6、7, 时间为 64 d 的连续长期浸出条件下, 湿样钛石膏有害物浸出浓度随浸出时间变长而略有增高, 但整个浸出过程中的有害物含量均仍远低于 GB5085.3 中的危险废物判定标准, 有害物在 64 d 长期浸出后的浸出浓度仍极低, 且属于安全范畴。因此, 湿样钛石膏不具备常温条件下的长期雨水浸出毒性, 对环境的毒害性极低。通过雨水连续浸出安全试验结果表明, 钛石膏在模拟不同季节降雨情况下, 其安全性完全符合国家相关标准, 表明钛石膏的固有属性满足作为土壤化时大规模消纳的首要条件。

2.1.3 钛石膏对土壤毒害性分析

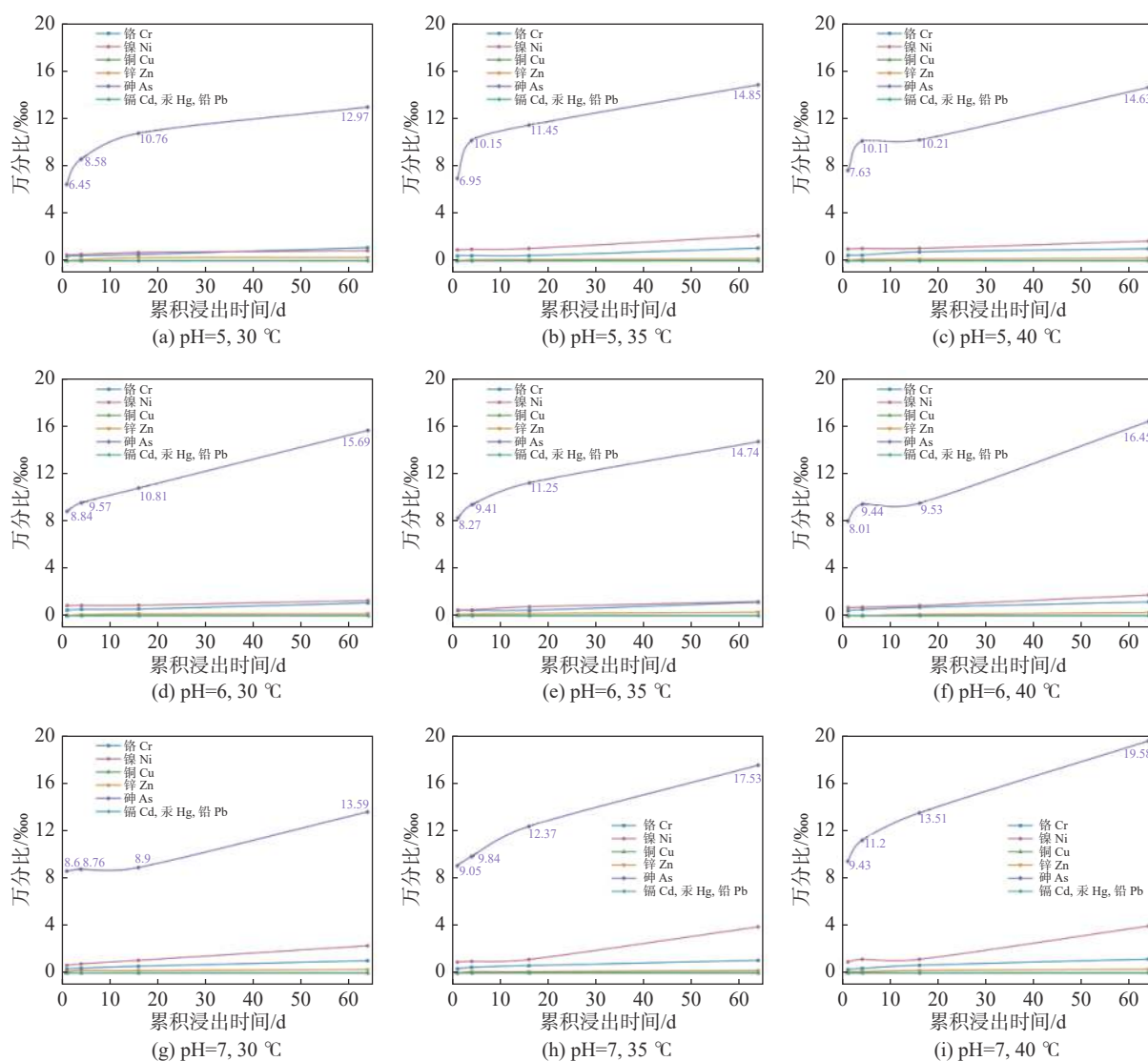
GB 15618《土壤环境质量 农用地土壤污染风险

管控标准(试行)》对土壤安全性规定了重金属必测基本项目, 以及农药等选测项目的要求。在排除了选测项目的危害性后, 对钛石膏的土壤重金属污染进行评价, 与该标准的对比情况见图 3。可见, 钛石膏干、湿样的重金属含量均不超过土壤风险筛选值, 均无重金属污染相关风险, 若钛石膏的其他能够支持农作物生长的土壤特性也表现良好, 则其可能具备资源化利用为农业用地的潜质。

另外, 若将钛石膏资源化利用为绿化种植土, 其与 CJ/T 340《绿化种植土壤》的对比情况如图 4 所示。可见钛石膏干、湿样的重金属含量均不超过 II 级绿(林)地技术要求范围, 若钛石膏的其他能够支持绿(林)地植物生长的土壤特性也较为良好, 可以考虑将钛石膏资源化利用为 II 级绿化种植土壤。

但是,虽然土壤质量或土壤相关产品的相关标准均未对重金属钒作出限制,但对污染性要求较为严格的 GB/T 33891 中规定了绿化有机改良剂的钒浓度限制,可为钛石膏的土壤利用提供参考。经检测,钛石膏的钒含量约为 208 mg/kg,超过了封闭绿地、高速公路或造林等与人群接触较少的绿化种植中有机改良剂的重金属含量 II 级限值,但低于 III 级限值,也有较多其他重金属超出该标准 II、III 级限值,并且钛石膏近无营养性、结构及力学性能较差,故不宜用作有机改良剂,并且在土地利用的过程中也需要关注钒的污染性。

钛石膏的氟元素可参考《中国环境监测总站.中国土壤元素背景值》^[6]进行对比评估。经检测,钛石膏干、湿样品的多个平行样的总氟含量分布范围为 260 ~ 360 mg/kg,远低于全国土壤氟背景值 453 mg/kg^[6],可知钛石膏中的总氟含量水平较低,由此可以初步排除氟污染。我国北京、重庆、广东、河北及广东深圳 5 个地区根据土壤使用功能以及敏感化程度,制定并颁布了土壤氟化物(可溶性)筛选值^[7],其中的最低限值汇总如表 4 所示,钛石膏的氟含量均远低于国内已有的各地地方标准限值,故可基本排除氟污染。



注: 经检测, Cd、Hg、Pb 的浸出毒性含量均低于检出限, 图中均用 0 表示其含量。

图 2 钛石膏雨水连续静态浸出毒性占危险废物鉴别标准限值的比例

Fig. 2 The proportion of continuous static leaching toxicity of titanium gypsum by rainwater to the standard limit for identification of hazardous waste

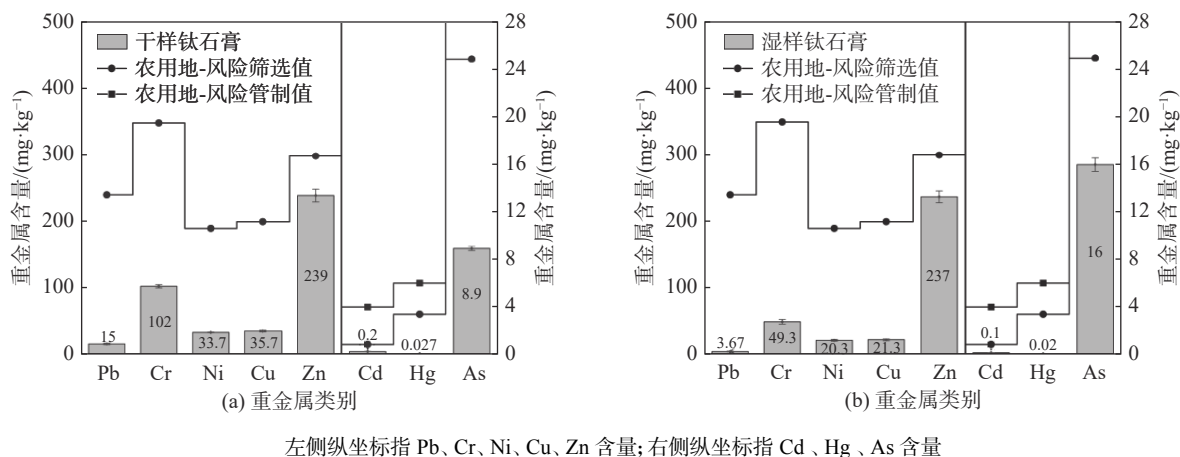


图 3 钛石膏重金属含量与《农用地土壤污染风险管控标准》管控值对照
Fig. 3 Comparison of the heavy metal content of titanium gypsum with the control value of “Agricultural land soil pollution risk control standard”

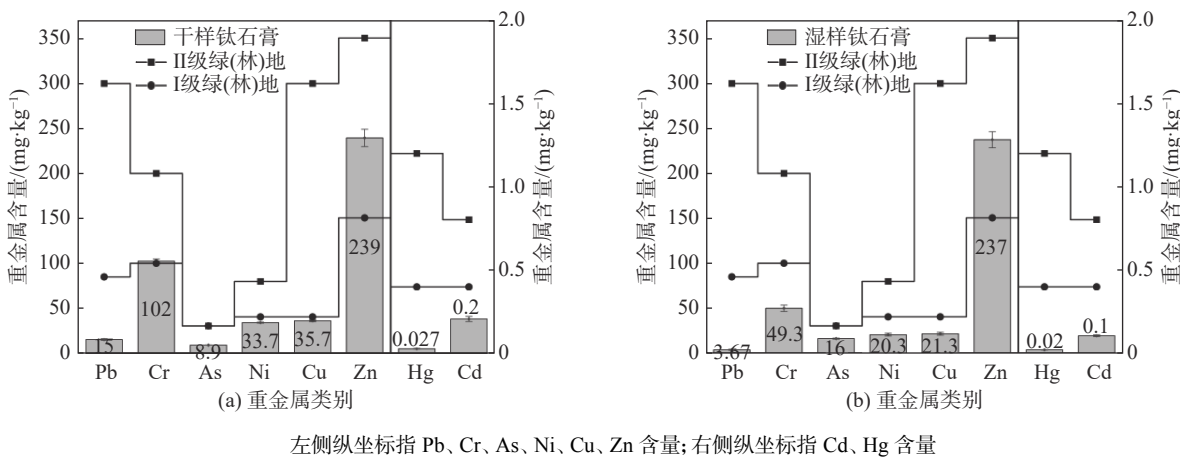


图 4 钛石膏重金属含量与《绿化种植土壤》I、II 级技术要求值对照
Fig. 4 Comparison of the heavy metal content of titanium gypsum with the technical requirements of grade I and II of “Greening Planting Soil”

表 4 国内各地区关于土壤氟的现存标准及限值
Table 4 Existing standards and limits of soil fluorine in various regions of China

地区	标准名称及编号	指标	最低限值/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
北京市	场地土壤环境风险评价筛选值 DB11/T 811—2011	氟化物	(住宅用地)650
广东省	土壤重金属风险评价筛选值 珠江三角洲 DB44/T 1415—2014	氟化物	(居住用地)1 000
重庆市	场地土壤环境风险评估筛选值 DB50/T 723—2016	可溶性氟化物	(居住用地)950
河北省	建设用地土壤污染风险筛选值 DB13/T 5216—2020	可溶性氟化物	(敏感用地)1 950
广东省深圳市	建设用地土壤污染风险筛选值和管制值(DB4403/T 67—2020)	总氟化物	(第一类用地)1 960

2.1.4 钛石膏的内梅罗指数清洁度评价

钛石膏的 p_i , P 值如表 5、图 5 所示, P 能较好地综合评判重金属等毒害性物质的污染程度^[8]。综合来看, 钛石膏 p_i 的变异系数整体较低, 表明局部不均匀污染的可能性较低; 钛石膏干、湿样的 P 分别为

1.37 和 1.30, 均处于土壤环境质量 II 类土壤的要求范围, 即达到了能够保障农业生产、维护人体健康的土壤限值标准。虽然干、湿样钛石膏的单项污染指标均达到了 II 类土壤的要求, 但由于其 P 值均超出了警戒线 1, 若将钛石膏资源化利用为土壤, 将

属于轻度污染土壤, 作物将开始受到轻微污染, 若用于种植农作物具有潜在未知风险, 故可以考虑资源

化利用作为Ⅲ类土壤, 即林地土壤及污染物容量较大的高背景值土壤和矿产附近等地的农田土壤。

表 5 钛石膏的重金属污染单因子指数和内梅罗指数
Table 5 Single factor index and Nemerow index of heavy metals of titanium gypsum

项目	单因子污染指数(p_i)					
	平均值		变异系数/%		范围	
	干样	湿样	干样	湿样	干样	湿样
Cd	1.00	0.52	5.00	5.59	0.95 ~ 1.05	0.50 ~ 0.55
Hg	0.18	0.13	7.81	7.77	0.17 ~ 0.19	0.12 ~ 0.14
Pb	0.43	0.10	6.67	15.75	0.40 ~ 0.46	0.09 ~ 0.11
Cr	1.05	0.55	0.92	7.12	1.04 ~ 1.06	0.51 ~ 0.59
As	0.59	1.10	1.95	5.19	0.59 ~ 0.61	1.05 ~ 1.16
Ni	0.84	0.51	1.71	7.51	0.83 ~ 0.85	0.48 ~ 0.55
Cu	1.00	0.61	0.70	7.16	1.00 ~ 1.01	0.57 ~ 0.66
Zn	1.70	1.69	2.81	2.64	1.65 ~ 1.75	1.64 ~ 1.72
$P_{i\text{ ave}}$	0.85	0.65	3.45	7.34		
$P_{i\text{ max}}$					1.75	1.72
内梅罗指数(P)	1.37	1.30				

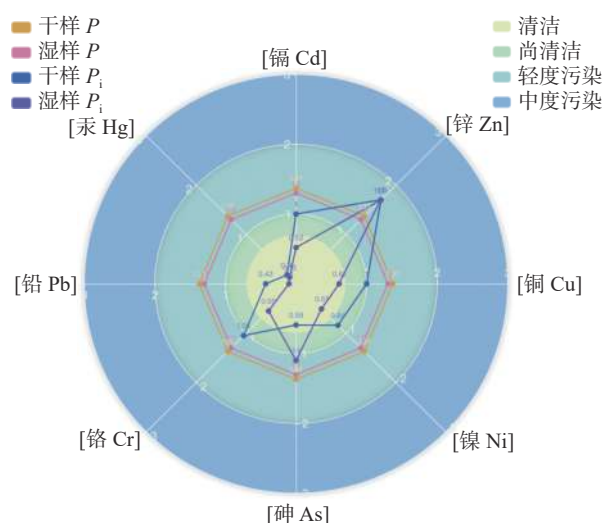


图 5 钛石膏的重金属污染单因子指数、内梅罗指数与《土壤环境监测技术规范》中的土壤质量评价等级对照

Fig. 5 Comparison of single factor index and Nemerow index of heavy metal pollution of titanium gypsum with soil quality evaluation grade in “Technical specification for soil environmental monitoring”

2.2 钛石膏土壤化性质分析

钛石膏的各类土壤特性(取三次平行样测定的平均值)见表 6。

目前土壤 pH 值通常用以辅助管理, 除可以辅助重金属的污染控制, 还可以辅助盐碱地的控制管理。土壤盐碱化的衡量通常除了对含盐量的考察,

另一重要参考指标就是酸碱度, 通常 pH 介于 7.5 ~ 8.5 范围内的土壤为碱性土, pH > 8.5 的土壤为强碱性土。试验采集的钛石膏呈碱性, 干、湿样的 pH 均值约为 8.14 与 8.36, 如果将其作为土壤基质进行利用, 钛石膏土将属于碱性土, 若与其他景观绿化土壤进行掺混和原位修复改良, 可以考虑与其他厂家常见酸性钛石膏混合后再进行使用, 需注意选用最终土壤 pH 适宜种植的植物品类。另外, 也可考虑将钛石膏用作酸性土壤的改良。

对于全盐含量的评价, 可参考《中国土壤系统分类》中的评价标准^[9], 将其将积盐层厚度 ≥ 15 cm, 且含盐量在干旱土或干旱区正常盐土中 ≥ 20 g/kg 或者含盐量在其他地区的正常盐土中 ≥ 10 g/kg 的土壤划分为盐土, 可知在非干旱情况下, 若将钛石膏直接资源化利用为土壤, 将属于盐土范畴。另外, 在由中国农业农村部全国土壤质量标准化技术委员会制定的《土壤质量 盐碱地农业利用土壤分类分级》标准(同《土壤农化分析》^[10])中, 可依照含盐量将土壤划分为不同程度盐渍化的五类土, 如表 7 所示。经检测, 钛石膏的全盐含量范围为 17 ~ 18 g/kg, 即对应含盐量 1.7% ~ 1.8%(干土重), 属于极重盐土, 仅有极少数耐盐植物能够生长。因此, 若要将钛石膏资源化利用为土壤基质, 需注意其含盐量的改良, 或选

用种植耐盐性强的适宜植物品类。结合钛石膏的 pH 情况,需重点关注防范盐碱化方面的风险,且谨慎与盐碱度敏感的农业领域区分开。

表 6 干、湿样钛石膏的土壤特性
Table 6 Soil properties of dry and wet titanium gypsum

试样	pH (酸碱度)	全盐(可溶性盐)/ (g·kg ⁻¹)	有机质(总有机 碳)/(g·kg ⁻¹)	速效氮(碱解氮)/ (mg·kg ⁻¹)	速效磷(碱性 有效磷)/(mg·kg ⁻¹)	速效钾/ (mg·kg ⁻¹)	全氮/ (g·kg ⁻¹)	全磷/ (g·kg ⁻¹)	全钾/ (g·kg ⁻¹)
干样钛石膏	±8.14	±17.21	±3.97	±8.00	±0.50	±181.67	±0.23	±0.04	±2.62
湿样钛石膏	±8.36	±17.73	±2.63	±7.00	±0.80	±75.67	±0.23	±0.04	±2.53

表 7 以土壤含盐量划分的盐渍土类型与植物生长的关系
Table 7 Relationship between saline soil type and plant growth by soil salt content

盐分/(g·kg ⁻¹)	盐渍化程度	植物生长状况
<0.1	非盐渍化土壤	对作物不产生盐害
1.0~3.0	盐渍化土	对盐分极敏感的作物产量可能受到影响
3.0~5.0	中度盐土	对盐分敏感作物产量受到影响,但对耐盐作物(苜蓿、棉花、甜菜、高粱、谷子)无多大影响
5.0~10.0	重盐土	只有耐盐作物有收成,但影响种子发芽,而且出现缺苗,严重影响产量
>10.0	极重盐土	只有极少数耐盐植物能生长,如耐盐的牧草、灌木、树木等

对于钛石膏的土壤养分的肥力水平评估,需要参照全国第二次土壤普查养分及 pH 分级标准,钛

石膏的土壤养分与全国第二次土壤普查养分分级标准^[11]的对照见图 6。

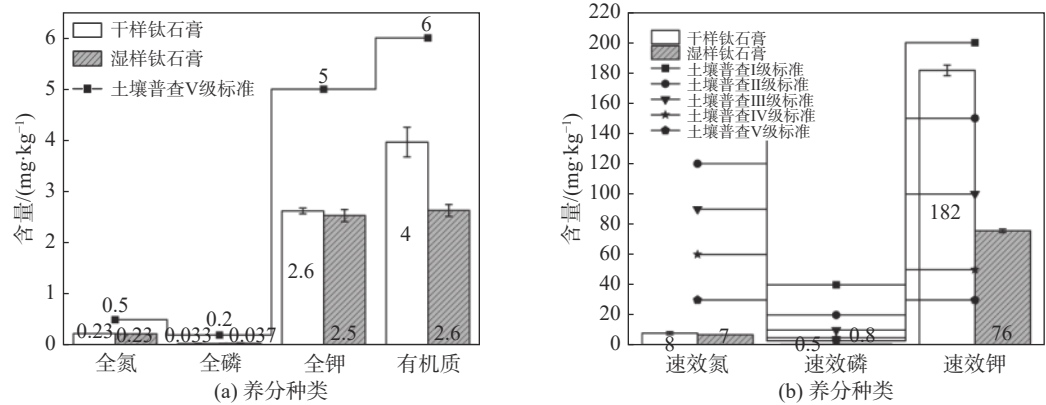


图 6 钛石膏与全国第二次土壤普查养分分级标准的养分对照
Fig. 6 Nutrient comparison between titanium gypsum and nutrient classification standard of the second national soil survey

由上述对比可知,钛石膏整体上的土壤营养性较差,除速效钾以外的营养性指标无法达到土壤普查中的 V 级土壤标准,即属于 VI 级(营养水平很低)土壤,且干、湿样钛石膏营养性最强的指标速效钾仅达到了 II 级(营养水平高)、IV 级(营养水平中下)土壤水平。因此,钛石膏不适宜直接资源化利用作为农业用地,若将其进行营养性等改良后用于种植农作物,仍将面临营养改良成本较高、作物的食用安全性存在未知风险等问题。

3 结论

1)通过对钛石膏的试验分析,可以确定其作为第 I 类一般工业固体废物在相关标准下的基本安全性,验证了钛石膏在夏季高温雨水连续浸出下近无重金属浸出危害性。并且,钛石膏在土壤重金属等方面的污染性均低于 GB15618 农用地土壤风险筛选值,且能满足 CJ/T 340 关于 II 级绿林地土壤的要求,说明了钛石膏在重金属等方面的清洁度具备应用于土壤领域的基本安全性要求。但是,由于钛石

膏的内梅罗指数评价显示其为轻度污染土壤,并有多重金属超出了有机改良剂的污染限制要求,所以不适用于如农田、蔬菜地、茶园等Ⅱ类农业土壤,以及一般植物园、公园等与人接触较密切的Ⅱ级绿林地。

2) 钛石膏呈碱性,含盐量较高,在土壤盐碱度的划分上属于极重盐土,仅有极少数耐盐植物适宜在其中生长;另外,钛石膏的营养性较差,除速效钾以外的营养性指标均无法满足土壤普查对Ⅴ级土壤的要求,若将其应用为土壤基质,将会十分贫瘠,且需要防范盐碱化的风险。

3) 综合钛石膏的安全性与盐碱度、营养性来考虑,钛石膏具备应用于道路绿化带、工厂附属绿地

或防护林等与人接触较少的绿林地等Ⅲ类土壤的潜质。可以对钛石膏的其他性质,如物理结构等进行更为全面的研究,并进行Ⅲ类土壤常见植物的种植试验来探究钛石膏应用于Ⅲ类土壤的实际效果。另外,可以尝试通过营养性改良等手段来提升钛石膏的综合土壤性能,进一步探究钛石膏用于人造土的潜质及适用性。但是由于钒含量超标,且可能成为新的污染物,应注意防范钒的污染。钛石膏整体上的土壤营养性较差,除速效钾以外的营养性指标无法达到土壤普查中的Ⅴ级土壤标准,考虑到钛石膏土壤化后若用于种植食用农作物可能具有潜在未知风险,因此不适宜直接资源化利用作农业用地。

参考文献

- [1] Wang Jianwei, Ren Xiulian, Wei Qifeng, *et al.* Current research situation and prospect for comprehensive utilization of waste acid from titanium dioxide production[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2009, 41(9): 4-7.
(王建伟, 任秀莲, 魏琦峰, 等. 钛白废酸的综合利用研究现状及展望[J]. *无机盐工业*, 2009, 41(9): 4-7.)
- [2] Ji Luojun, Zhao Honglin. Resource utilization of industrial by-product gypsum from the perspective of circular economy[J]. *Sulphuric Acid Industry*, 2021(9): 1-8.
(纪罗军, 赵红林. 从循环经济角度看工业副产石膏的资源化利用[J]. *硫酸工业*, 2021(9): 1-8.)
- [3] Hu Shugang, Ma Shuwen, Wang Zhijing, *et al.* Application research on titanium dioxide waste acid and acid waste water treatment and the byproduct-gypsum[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2003(9): 2-8.
(胡术刚, 马术文, 王之静, 等. 钛白废酸废水治理及副产石膏应用探讨[J]. *中国资源综合利用*, 2003(9): 2-8.)
- [4] Han Ping, Wang Jihua, Pan Ligang, *et al.* Evaluation of soil quality in suburb of Beijing under field scale[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(S2): 228-234.
(韩平, 王纪华, 潘立刚, 等. 北京郊区田块尺度土壤质量评价[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(S2): 228-234.)
- [5] Hua Shaoguang, Xu Qingrong, Li Bo, *et al.* Study on solid waste discrimination of titanium gypsum in a storage yard[J]. *Modern Mining*, 2021, 37(12): 41-43.
(华绍广, 徐庆荣, 李波, 等. 某堆场钛石膏固废属性判别研究[J]. *现代矿业*, 2021, 37(12): 41-43.)
- [6] Wei Fusheng, Chen Jingsheng, Wu Yanyu, *et al.* Study on the background contents on 61 elements of soils in China[J]. *Environmental Science*, 1991(4): 12-19, 94.
(魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 1991(4): 12-19, 94.)
- [7] Liu Danqing, Zhu Mengjie, Tang Lin. Discussion on risk control limits of soil fluorine content in Shanghai[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2021, 37(4): 128-134.
(刘丹青, 朱梦杰, 汤琳. 上海市土壤氟含量风险管控限值探讨[J]. *中国环境监测*, 2021, 37(4): 128-134.)
- [8] Liu Qing, Du Zhiyong, Shi Yanxi, *et al.* Evaluation on environmental quality of heavy metals in Shouguang city, Shandong province[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2009, 31(1): 144-148.
(刘庆, 杜志勇, 史衍玺, 等. 山东省寿光市土壤重金属环境质量评价[J]. *江西农业大学学报*, 2009, 31(1): 144-148.)
- [9] Gong Zitong, Zhang Ganlin, Chen Zhicheng, *et al.* Soil reference on the bases of Chinese soil taxonomy[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002(1): 1-5.
(龚子同, 张甘霖, 陈志成, 等. 以中国土壤系统分类为基础的土壤参比[J]. *土壤通报*, 2002(1): 1-5.)
- [10] Bao Shidan. Soil analysis in agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
(鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.)
- [11] Huang Xianfei, Wang Lixia, Gong Ning, *et al.* Soil fertility characteristics and evaluation of paddy field and dry land in Jianhe county[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2020, 33(7): 1510-1516.
(黄先飞, 王莉霞, 龚宁, 等. 剑河县水田及旱地的土壤肥力特征与评价[J]. *西南农业学报*, 2020, 33(7): 1510-1516.)