

烟气脱硫石膏在环境污染控制领域中的研究进展

孙 雪¹, 金彦江¹, 杨 弘^{2*}, 王小荣³

¹云南农业大学资源与环境学院, 云南 昆明

²烟台市环保工程咨询设计院有限公司, 山东 烟台

³云南聚祥司法鉴定中心, 云南 楚雄

收稿日期: 2024年6月28日; 录用日期: 2024年7月27日; 发布日期: 2024年8月7日

摘 要

烟气脱硫石膏是燃煤电厂烟气脱硫后产生的固态残渣, 其年产量大且综合利用率低。文章着重介绍脱硫石膏在污水处理、二氧化碳的固定、制备硫酸钙晶须以及土壤改良的研究现状, 并阐述在环境治理中的不足, 以拓宽脱硫石膏的应用领域, 提高利用率, 实现较高的社会效益、经济效益和环境效益。

关键词

脱硫石膏, 环境污染, 污水处理, 硫酸钙晶须, 土壤改良

Research Progress of Flue Gas Desulfurization Gypsum in the Field of Environmental Pollution Control

Xue Sun¹, Yanjiang Jin¹, Hong Yang^{2*}, Xiaorong Wang³

¹College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming Yunnan

²Yantai Environmental Protection Engineering Consulting and Design Institute Co. Ltd., Yantai Shandong

³Yunnan Juxiang Judicial Appraisal Centre, Chuxiong Yunnan

Received: Jun. 28th, 2024; accepted: Jul. 27th, 2024; published: Aug. 7th, 2024

Abstract

Flue gas desulfurization gypsum (FGDG) is a solid residue produced after flue gas desulphurisa-

*通讯作者。

文章引用: 孙雪, 金彦江, 杨弘, 王小荣. 烟气脱硫石膏在环境污染控制领域中的研究进展[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(4): 809-814. DOI: 10.12677/aep.2024.144107

tion in coal-fired power plants, with a large annual output and low comprehensive utilization rate. This paper highlights the current research status of FGDG in wastewater treatment, carbon dioxide fixation, preparation of calcium sulfate whiskers, and soil improvement, and elaborates on the deficiencies in environmental management, in order to broaden the application fields of FGDG, improve the utilization rate, and realize higher social, economic and environmental benefits.

Keywords

Flue Gas Desulfurization Gypsum, Environmental Pollution, Wastewater Treatment, Calcium Sulfate Whisker, Soil Improvement

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

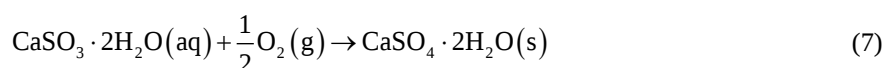
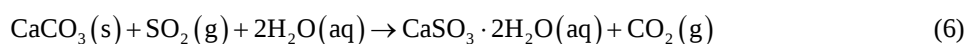
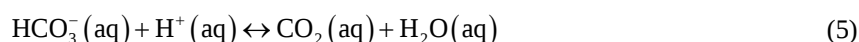
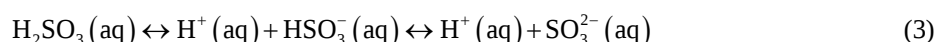


Open Access

1. 引言

随着经济的迅速发展,对能源需求量与日俱增,工业生产过程会产生多种有害气体。其中,SO₂的毒性大,排放量高,是形成酸雨的主要气体之一[1],对人类健康以及生态系统造成严重的危害。因此,SO₂的治理势在必行。目前,国内外对该气体的治理广泛采用石灰石-石灰湿法烟气脱硫技术,但该过程会产生大量固体废物(脱硫石膏)[2],见方程式(1)~(7)[3]。此外,脱硫石膏中含有Cl、F、Hg、Pb、Cd、Cr等有害元素[4][5],若不进行妥善处理,可能会在雨水的作用下渗透到土壤和地下水中,对人类的健康和生存环境构成威胁[6]。

20世纪末,国外就开始对脱硫石膏进行了综合利用,其中,德国成为脱硫石膏应用最发达的国家,对脱硫石膏的利用率达到100%,其利用主要集中在石膏建材领域和水泥领域[7]。我国众多学者也对脱硫石膏的资源化利用进行了研究。由于脱硫石膏的物相结构与建筑石膏类似,因此被广泛用作建筑材料。秦颖等[8]发现脱硫石膏被广泛应用于水泥缓凝剂、石膏砌块、石膏板材和石膏砂浆等建材领域。罗纯仁等[9]总结了脱硫石膏在水泥、石膏建材和农业的利用,但其认为将脱硫石膏应用于水泥行业和建材行业而导致产品附加值低。虽然我国对脱硫石膏的利用取得一定的进展,但其综合利用率仅达到71.3%[10]。并且我国的脱硫石膏产量与日剧增,其年产量已超过8000万t[11],处理处置压力巨大。随着我国对生态环境保护力度的持续增强,扩大脱硫石膏的资源化综合利用率迫在眉睫。如今,以废治废的处理方式是拓宽脱硫石膏资源化利用的新途径。本文主要综述了脱硫石膏在环境污染控制领域中的应用现状,以期寻找突破点进而增加脱硫石膏在环境领域的应用,为其今后的循环利用研究提供有益参考。



2. 脱硫石膏的来源和性质

2.1. 来源

脱硫石膏主要来源燃煤电厂石灰石-石灰湿法烟气脱硫过程, 由于脱除工艺的不同, 每处理 1 t SO₂ 会副产 2.7 t 的脱硫石膏[12]。此外, 脱硫石膏也会在金属冶炼和化学制造业等行业产生[13]。

2.2. 性质

脱硫石膏的主要成分是 CaSO₄·2H₂O, 其化学组成见表 1。由表 1 可知, 脱硫石膏的钙、硫元素含量较高, 促进了脱硫石膏在环境的应用, 尤其是在污水处理方面和农业方面。此外, 天然石膏和脱硫石膏的物理和化学性质相似, 但前者属于不可再生资源, 后者则是一种可再生材料, 因此, 可用脱硫石膏代替天然石膏治理环境污染[15], 能减少对天然石膏的开采。

Table 1. Chemical composition of desulphurisation gypsum

表 1. 脱硫石膏的化学组成

化学组成	SO ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	烧失量	参考文献
脱硫石膏	37.58	32.25	1.33	4.40	2.62	0.73	19.58	[14]

3. 脱硫石膏在环境污染控制领域中的应用

3.1. 污水处理

脱硫石膏中的钙含量高, 使其成为处理水中污染物的一大优势, 尤其是去除溶液中的氟离子[16] [17]。Kang 等[17]利用脱硫石膏处理水中的氟离子, 其除氟率能达到 93.31%, 去除机理是化学沉淀, 利用脱硫石膏中的钙离子与氟离子反应产生难溶性的氟化钙, 从而去除水中的氟, 见反应式(8) [17]。而废水中的硅酸盐则以硅酸钙的形式去除, 其去除率可达 90%, 见反应式(9) [18]。此外, 部分学者报道了脱硫石膏中的硫元素去除水中的重金属离子。马义等[19]探究了脱硫石膏对 Pb²⁺、Cd²⁺、Cr²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺ 的去除能力, 结果表明, 重金属离子的去除机理为 Pb-S、Cd-S、Cr-S、Mn-S、Cu-S 的形成与吸附。

脱硫石膏本身具有一定的吸附性能, 能直接吸附水中的污染物。Hamid 等[20]在实验中发现脱硫石膏能通过物理吸附和化学吸附去除水中的磷, 当磷浓度为 0.25 mM 时, 在该实验条件下, 其对磷的去除效率能达到 82.1%。Yan 等[21]直接用脱硫石膏吸附废水中的 Pb²⁺ 和 Cd²⁺, 前者的去除机理是形成 PbSO₄ 沉淀, 后者则主要与 Ca²⁺ 发生离子交换。



3.2. 二氧化碳的固定

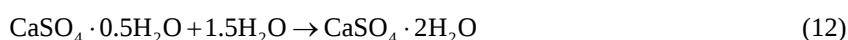
脱硫石膏对 CO₂ 的固定主要体现在能减少植物根部 CO₂ 的排放, 但此方面的研究并不多见。李会文[22]在种植棉花的土壤中施加脱硫石膏和风积沙, 其能抑制土壤中 CO₂ 的排放, 并且脱硫石膏的施加量与 CO₂ 的排放量呈现负相关。徐莹等[23]将生物炭和脱硫石膏同时施加到稻田土壤中也得到了同样的结论, 其主要机理为脱硫石膏中含大量的 Ca²⁺ 能与土壤中产生的 CO₂ 发生反应, 最终生成碳酸钙沉淀, 直接避免 CO₂ 排放到大气中而加重温室效应。

3.3. 制备硫酸钙晶须

脱硫石膏和天然石膏的主要的成分是 CaSO₄·2H₂O, 在此可以用脱硫石膏代替天然石膏制备出环保无

毒的硫酸钙晶须[24]。通常情况下,在制备之前可以对脱硫石膏进行酸化处理以生成更多的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 见方程式(10)~(12) [15]。脱硫石膏主要采用重结晶法[25]、水热法[26]、常压酸化法[27]等方法制备硫酸钙晶须。其所制备的硫酸钙晶须的表面积大具有一定的吸附能力,可用于废水处理[28]。Wang 等[29]利用水热合成法将烟气脱硫石膏制备成硫酸钙晶须以吸附水中的铅离子,结果表明,硫酸钙晶须对铅离子的最大吸附容量能达到 48.18 mg/g,其去除机理是离子交换。此外,硫酸钙晶须可以通过改性以提高吸附性能。其本身对 Hg^{2+} 的吸附效率很低,仅有 20%,但经过壳聚糖-己二酸改性后吸附效率能到 96% [30]。

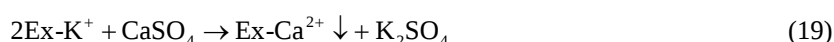
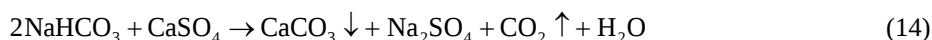
此外,硫酸钙晶须也能去除水中的其他污染物,如磷、氟化物和甲基橙等。邱学剑等[31]研究了硫酸钙晶须对磷的吸附实验,其对磷的去除率能到达 99.16%。Wang 等[32]用 Zr 修饰硫酸钙晶须后对水中的氟化物具有良好的去除能力,其脱除机理是 F^- 与 OH^- 发生离子交换。当硫酸钙作为纳米零价铁的载体时,在 5 分钟内对甲基橙的降解效率就能达到 98.13% [33]。综上所述,以脱硫石膏为原料制备的硫酸钙晶须在处理水中的金属元素和非金属元素具有广阔的应用前景。



3.4. 土壤改良

早在 20 世纪 90 年代末期,脱硫石膏就被用于土壤改良[34]。这是因为脱硫石膏 90%以上是硫酸钙,主要用于治理盐碱性土壤。尤其是对我国北方的土壤改良具有重要的意义,能缓解 34.6 万 km^2 的盐碱土 [7]。脱硫石膏对盐碱性土壤的改良主要是降碱和脱盐,其机理主要是离子交换和化学沉淀,相关反应式见(13)~(19) [35]。并且,土壤中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 与脱硫石膏反应后能降低土壤的 pH [35],从而实现降碱。而 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 发生离子交换后能达到脱盐的目的。少量学者也对脱硫石膏治理酸性土壤进行了研究,但相关报道极为有限。脱硫石膏对酸性土壤的改良效果体现在提高酸壤的 pH,其原因是利用脱硫石膏中的少量碳酸钙中和土壤[11]。罗遥等[36]利用脱硫石膏修复酸化的森林土壤得到同样的效果,增加了土壤的 pH 值。

此外,众多研究表明脱硫石膏能有效改良土壤,短期施用不会对土壤造成影响,但由于本身含有氟、氯、汞、铅、镉、铬等有害元素,其长期施用于土壤是否会引起土壤重金属的积累以及是否会对后续栽种农作物产生影响备受关注。陈虹等[37]将脱硫石膏施加到土壤后对重金属的含量进行了 5 年的检测,结果表明,砷、镉、铜、铅的含量均低于 GB 15618-2018 中的标准,其原因可能是脱硫石膏对土壤中的重金属有抑制作用。Wang 等[38]发现施用脱硫石膏后并未在棉花、玉米、大豆和萝卜作物中检测到有毒元素的积累。综上所述,脱硫石膏是一种良好的土壤改良剂,中短期施用于并不会导致明显的环境风险,反而还能促进作物的生长,提高作物产量。



其中, Ex-代表土壤交换性离子。

4. 结语

随着我国对环保事业的重视, 脱硫石膏在环境污染控制领域中得到了应用, 尤其是在污水处理和对盐碱性土壤的改良得到了大量研究。本综述阐明了脱硫石膏在污水处理和土壤改良方面的机理以及固定二氧化碳的过程, 并总结了硫酸钙晶须在环境中的应用。

5. 展望

综上所述, 我国对脱硫石膏在环境污染控制领域中的利用取得了一定的成果, 但还具有一定的提升空间。因此, 本文对脱硫石膏未来展望进行了总结, 为今后的研究提供方向。

1) 我国对脱硫石膏的利用主要集中在建筑领域和水泥领域, 但在环保领域尤其是在大气治理方面的探究不够深入。

2) 以脱硫石膏为原料能制备硫酸钙晶须, 其本身无毒并具有一定的吸附性能, 能用于吸附水中的污染物, 应探寻多种改性方法以提高对污染物的吸附能力。并且硫酸钙晶须作为一种高附加值产品, 并未实现产业化利用。

3) 脱硫石膏是一种良好的土壤改良剂, 中短期暂未发现其他环境风险, 但在后续研究中应该关注长期施用是否会对土壤理化性质产生其他影响, 避免对土壤造成二次污染。

基金项目

云南省大学生创新创业训练计划项目。

参考文献

- [1] 张玉杰. 中国二氧化硫排放情况及其对环境的影响(续完) [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2021, 164(5): 43-48.
- [2] 王润芳, 朱文荪, 水玉蝶, 等. 电厂脱硫产物中痕量元素形态及毒性浸出特性[J]. 科技和产业, 2024, 24(7): 123-129.
- [3] Córdoba, P. (2015) Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) Systems from Coal-Fired Power Plants: Overview of the Physic-Chemical Control Processes of Wet Limestone FGDs. *Fuel*, **144**, 274-286.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.065>
- [4] 孙祺, 刘泽阳, 刘广友, 等. 浅谈最新燃煤电厂脱硫石膏的处理和资源化[J]. 中国设备工程, 2024(4): 240-242.
- [5] Koralegedara, N.H., Pinto, P.X., Dionysiou, D.D. and Al-Abed, S.R. (2019) Recent Advances in Flue Gas Desulfurization Gypsum Processes and Applications—A Review. *Journal of Environmental Management*, **251**, Article ID: 109572.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109572>
- [6] 洪燕. 我国脱硫石膏综合利用分析及建议[J]. 中国资源综合利用, 2013, 31(9): 42-43.
- [7] 潘荔, 毛专建, 杨帆. 中国燃煤电厂脱硫石膏综合利用研究(上) [J]. 设备监理, 2015(4): 40-43.
- [8] 秦颖, 刘新庄, 桑海风. 工业副产石膏在建材领域的资源化利用现状及展望[J]. 中国建材科技, 2023, 32(5): 23-25.
- [9] 罗纯仁, 王靖宇, 陈成, 等. 脱硫石膏产业化综合利用现状和分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2023(3): 88-93.
- [10] 舒敏, 刘昆. 基于 SWOT 分析的脱硫石膏资源化利用标准体系构建思考[J]. 标准科学, 2024(4): 91-96.
- [11] 吴松, 刘雨杭. 火电厂粉煤灰与脱硫石膏资源化利用现状[J]. 科技创新与应用, 2024, 14(14): 153-159.
- [12] 王小彬, 闫湘, 李秀英, 等. 燃煤烟气脱硫石膏农用的环境安全风险[J]. 中国农业科学, 2018, 51(5): 926-939.
- [13] 徐玉婷, 刘昆, 舒敏, 等. 脱硫石膏资源化利用标准化现状及对策研究[J]. 中国标准化, 2023(1): 160-164.
- [14] 潘祖超, 焦芬, 覃文庆, 等. 烟气脱硫石膏与冶炼行业石膏渣综合利用研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1391-1402.
- [15] 曹永丹, 赵天悦, 曹钊, 等. 脱硫石膏制备硫酸钙晶须的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(5): 1765-1773.

- [16] 苟晓琴, 韩海生, 孙伟, 等. 氟离子在脱硫石膏表面的吸附转化行为及高浓度含氟废水净化技术[J]. 矿冶工程, 2019, 39(2): 97-101.
- [17] Kang, J., Gou, X., Hu, Y., Sun, W., Liu, R., Gao, Z., *et al.* (2019) Efficient Utilisation of Flue Gas Desulfurization Gypsum as a Potential Material for Fluoride Removal. *Science of the Total Environment*, **649**, 344-352. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.416>
- [18] Kang, J., Hu, Y., Sun, W., Liu, R., Gao, Z., Guan, Q., *et al.* (2018) Utilisation of FGD Gypsum for Silicate Removal from Scheelite Flotation Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **341**, 272-279. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.043>
- [19] 马义, 杨晋, 韩凤兰, 等. 脱硫石膏吸附水体中重金属离子行为的研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(6): 1868-1876.
- [20] Hamid, A., Wilson, A.E., Torbert, H.A. and Wang, D. (2023) Sorptive Removal of Phosphorus by Flue Gas Desulfurization Gypsum in Batch and Column Systems. *Chemosphere*, **320**, Article ID: 138062. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138062>
- [21] Yan, Y., Li, Q., Sun, X., Ren, Z., He, F., Wang, Y., *et al.* (2015) Recycling Flue Gas Desulphurization (FGD) Gypsum for Removal of Pb(II) and Cd(II) from Wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, **457**, 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.035>
- [22] 李会文. 施用脱硫石膏和风积沙对盐碱化棉田改良效果及 CO₂ 排放的影响[D]: [硕士学位论文]. 塔里木: 塔里木大学, 2023.
- [23] 徐莹, 罗曼琳, 木志坚, 等. 生物炭和脱硫石膏混施对稻田碳排放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(11): 2614-2624.
- [24] 常姗燕, 杨玉敏, 董丽丽, 等. 化工企业脱硫石膏盐溶液法制硫酸钙晶须的工艺研究[J]. 安徽化工, 2024, 50(2): 130-134.
- [25] 张秀英, 张杰, 霍思磊, 等. 利用脱硫石膏制备硫酸钙晶须的实验研究[J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(7): 10-12.
- [26] 吴叶, 高建明, 唐永波. 脱硫石膏制备纳米级硫酸钙晶须的试验研究[J]. 新型建筑材料, 2018, 45(1): 96-100, 113.
- [27] 田雨, 赵玉, 詹华, 等. 火电厂脱硫石膏制备硫酸钙晶须的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(1): 173-177.
- [28] 赵梅, 童启邦, 谢佳俊, 等. 硫酸钙晶须的制备及应用研究进展[J]. 中国井矿盐, 2024, 55(3): 1-2, 5.
- [29] Wang, X., Wang, L., Wang, Y., Tan, R., Ke, X., Zhou, X., *et al.* (2017) Calcium Sulfate Hemihydrate Whiskers Obtained from Flue Gas Desulfurization Gypsum and Used for the Adsorption Removal of Lead. *Crystals*, **7**, Article 270. <https://doi.org/10.3390/cryst7090270>
- [30] 陈敏, 杨柳春, 朱丽峰, 等. 硫酸钙晶须改性制备汞吸附剂的实验研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(7): 1951-1956, 1974.
- [31] 邱学剑, 刘江, 杨成志, 等. 硫酸钙晶须对磷的静态吸附[J]. 化工环保, 2014, 34(5): 405-409.
- [32] Wang, L., Huang, Y., Zhou, D., Chen, X., Zhao, H., Li, X., *et al.* (2021) Efficient Removal of Fluoride from Neutral Wastewater by Green Synthesized Zr/Calcium Sulfate Whiskers: An Experimental and Theoretical Study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **630**, Article ID: 127587. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127587>
- [33] Han, Y., Zhou, X., Lei, L., Sun, H., Niu, Z., Zhou, Z., *et al.* (2021) Efficient Activation of Persulfate by Calcium Sulfate Whisker Supported Nanoscale Zero-Valent Iron for Methyl Orange Removal. *RSC Advances*, **11**, 452-461. <https://doi.org/10.1039/d0ra09241j>
- [34] 田荣荣, 张文超, 李烨, 等. 燃煤烟气脱硫石膏改良盐碱地技术研究与工程化应用进展[J]. 燃烧科学与技术, 2022, 28(6): 736-748.
- [35] 赵永敢, 王淑娟, 李彦, 等. 脱硫石膏改良盐碱土技术发展历程与展望[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2022, 62(4): 735-745.
- [36] 罗遥, 康荣华, 余德祥, 等. 脱硫石膏对酸化森林土壤短期修复效果的研究[J]. 环境科学, 2012, 33(6): 2006-2012.
- [37] 陈虹, 姜同轩, 马蕊, 等. 脱硫石膏施用不同年限对土壤改良效果及安全性评价[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(6): 208-212.
- [38] Wang, J. and Yang, P. (2018) Potential Flue Gas Desulfurization Gypsum Utilization in Agriculture: A Comprehensive Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **82**, 1969-1978. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.029>