

酸碱改性粉煤灰的养分与重金属赋存特征研究

王倩, 李海鉴*

新疆大学地质与矿业工程学院 新疆乌鲁木齐

【摘要】为实现粉煤灰固体废弃物资源化利用,降低其直接施用于土壤带来的环境风险,本研究以新疆准东电厂粉煤灰(Fa)、氢氧化钠改性粉煤灰(NFa)和柠檬酸改性粉煤灰(CFa)为研究对象,系统开展改性粉煤灰的养分与重金属赋存特征研究。采用扫描电子显微镜(SEM)表征粉煤灰改性前后的微观结构特征,测定其有机质、速效磷、速效钾、全氮、氨氮等核心养分指标;结合 Tessier 连续提取法分析粉煤灰改性前后重金属的赋存形态变化,并运用内梅罗综合污染指数评价其环境安全性。结果表明:原始粉煤灰(Fa)养分含量极低(如速效钾仅 18.92 mg/kg)。酸碱改性均能显著提升其养分供给能力,其中 NFa 的速效钾含量增至 514 mg/kg,为 Fa 的 26.2 倍;CFa 的速效磷含量亦增幅显著。酸碱改性可有效降低粉煤灰中 Cr、As 等重金属的活性态比例,实现重金属的有效钝化;NFa 和 CFa 的内梅罗综合污染指数分别为 0.537 和 0.540,均处于清洁水平。综上,酸碱改性可同步实现粉煤灰的养分提升与重金属钝化,有效降低其施用的环境风险,研究结果为粉煤灰在土壤改良领域的安全、合理资源化利用提供了重要科学依据。

【关键词】粉煤灰;养分;重金属;污染风险

【基金项目】新疆维吾尔自治区重点研发专项(2022B03025):新疆煤田火区生态环境演化规律

【收稿日期】2025年12月15日 **【出刊日期】**2026年1月16日 **【DOI】**10.12208/j.sdr.20260008

Investigation into the nutritional status and heavy metal forms in acid-alkali modified fly ash

Qian Wang, Haijian Li*

School of Geology and Mining Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang

【Abstract】 This study aimed to realize the resource utilization of coal fly ash and reduce the environmental risks of its direct application in soil. Raw fly ash (Fa) from Zhundong Power Plant in Xinjiang, NaOH-modified fly ash (NFa), and citric acid-modified fly ash (CFa) were used as research materials. The microstructure was characterized by scanning electron microscopy (SEM). Key nutrient indexes including organic matter, available phosphorus, available potassium, total nitrogen, and ammonia nitrogen were determined. The chemical fractions of heavy metals were analyzed by the Tessier sequential extraction procedure, and the environmental safety was evaluated using the Nemerow integrated pollution index. The results showed that the nutrient content of raw fly ash (Fa) was extremely low, with available potassium of only 18.92 mg/kg. Both acid and alkali modification significantly improved the nutrient supply capacity. The available potassium content of NFa reached 514 mg/kg, which was 26.2 times that of Fa, and CFa also showed a remarkable increase in available phosphorus. Meanwhile, modification effectively reduced the proportion of active fractions of Cr, As and other heavy metals, achieving efficient immobilization. The Nemerow integrated pollution indices of NFa and CFa were 0.537 and 0.540, respectively, both at a clean level. In conclusion, acid and alkali modification can synchronously improve nutrient availability and immobilize heavy metals in fly ash, thus effectively reducing environmental risks. The results provide an important scientific basis for the safe and rational resource utilization of fly ash in soil improvement.

【Keywords】 Coal fly ash; Nutrients; Heavy metals; Pollution risk

作者简介:王倩(2000-)女,硕士研究生,研究方向:矿区生态修复

*通讯作者:李海鉴(1990-)男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事矿山安全和环境研究。

引言

粉煤灰作为煤炭燃烧的主要固体废弃物,年产量巨大,其富含硅、铝、钙、铁等矿物元素,且具有独特的孔隙结构和较大比表面积,因此粉煤灰被广泛认为是极具开发潜力的二次资源。在农业领域可作为土壤改良剂或重金属污染修复材料,应用前景广阔。然而,未经改性的粉煤灰因物化性质不稳定,存在重金属浸出风险,且对土壤理化性质的改良效果有限,这极大限制了其大规模推广应用^[1-2]。为此,对粉煤灰进行改性是拓展应用的关键。其中,酸碱改性因其操作简便、成本低廉,被认为是最具实用性的改性手段之一。通过酸碱处理,可以改变粉煤灰的表面性质、孔隙结构和矿物组成,从而提升对养分的保持和释放能力,并增强对重金属的吸附和固定效应^[3-4]。

粉煤灰的酸改性与碱改性技术,因作用路径与应用场景不同,在土壤改良与污染修复中展现出不同的应用潜力。李明哲等^[5]针对荒漠沙土改良需求,采用硫酸对粉煤灰进行表面活化改性,显著提升了沙土的物理特性。伍昌年等^[6]对比了盐酸、硫酸、磷酸等无机酸改性粉煤灰的效果,发现酸改性可通过增加比表面积、引入新的表面官能团,显著提升粉煤灰对水体和土壤中重金属(如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+})的吸附性能,促进重金属的固定化,并深入探讨了其吸附机制。相较于酸改性,碱改性的作用机制更侧重于破坏粉煤灰内部结构,杨晓光等^[7]发现氢氧化钠等强碱可通过破坏粉煤灰硅铝酸盐的致密晶格结构,激发其潜在的火山灰活性,显著提升粉煤灰的比表面积和孔隙结构,甚至形成沸石等具有高阳离子交换能力的物质。碱改性粉煤灰在重金属污染土壤修复中表现出优异性能。赵航航等^[8-9]发现低温碱改性粉煤灰对土壤中 Cd^{2+} 的吸附量可达 88.6 mg/g ,能有效将土壤中 Cd^{2+} 比例降低 82.5% ,并转化为稳定残渣态,实现重金属的有效钝化。

目前针对酸碱改性粉煤灰的制备工艺与基础特性,现有研究已取得一定成果,但在将其应用于土壤改良时,仍缺乏对其理化性质、养分及重金属赋存特征的系统性对比研究,导致酸碱改性粉煤灰精准、安全应用于土壤改良的理论与实践依据不足。基于此,本研究以原始粉煤灰及其酸、碱改性产物为研究对象,系统综合分析其养分特征、重金属含量及赋存形态,并采用污染指数法对其重金属环境风险进行综合评价,以期对改性粉煤灰在土壤改良

中的安全、合理利用提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 改性粉煤灰制备

本研究所使用的粉煤灰样品采集于新疆维吾尔自治区准东某电厂,参考国家标准 GB 1596-2017 中粉煤灰分级标准,样品取回后经自然风干、压碎、研磨、过筛,最后将处理好的样品装入聚四氟乙烯封袋中等待测量。

为制备酸碱改性粉煤灰,分别采用氢氧化钠和柠檬酸对原始粉煤灰样品进行化学改性处理^[10]。改性实验在恒温(25°C)、恒湿(相对湿度 36%)条件下进行,以确保实验条件稳定。所用氢氧化钠与柠檬酸均为优级纯试剂。改性流程如图 1 所示:取 300g 原始粉煤灰,分别与柠檬酸溶液(0.2mol/L)或氢氧化钠溶液(2mol/L)充分反应,随后经过滤分离、收集固体,即得到柠檬酸改性粉煤灰(CFa)与氢氧化钠改性粉煤灰(NFa),用于后续实验分析。

1.2 扫描电子显微镜(SEM-EDS)表征

样品的微观形貌与元素组成分析采用德国蔡司 Sigma 300 扫描电镜及其配套能谱仪(SEM-EDS)进行(图 2),EDS 能谱仪用于分析样品的元素组成。测试前将粉煤灰样品研磨、喷金处理,随后在电镜下观察其表面形貌并分析元素成分。

1.3 粉煤灰养分测定方法

有机质含量采用重铬酸钾容量法—外加热法测定;速效磷含量采用钼锑抗比色法;速效钾含量采用醋酸铵浸提-火焰光度法测定;总氮含量采用 vario MICRO cube 碳氢氮元素分析仪测定;氨氮含量采用纳氏试剂比色法测定^[11]。

1.4 粉煤灰重金属含量测定与污染指数评价

Hg、As 的含量采用北京普析 PF52 原子荧光光谱仪分析测定,其余重金属消解后采用铂金埃尔默公司 Optima8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪分析测定。重金属形态分析则依据 Tessier 连续提取法^[12]完成。

基于粉煤灰中重金属元素含量的测定结果,仅依靠浓度分析难以全面反映其环境污染程度及综合影响。单因子指数法^[12]是目前国内普遍采用的评价污染因子的方法之一,能定量反映粉煤灰中重金属的环境污染特征,其计算公式为:

$$P_i = C_i / S_i \quad (1)$$

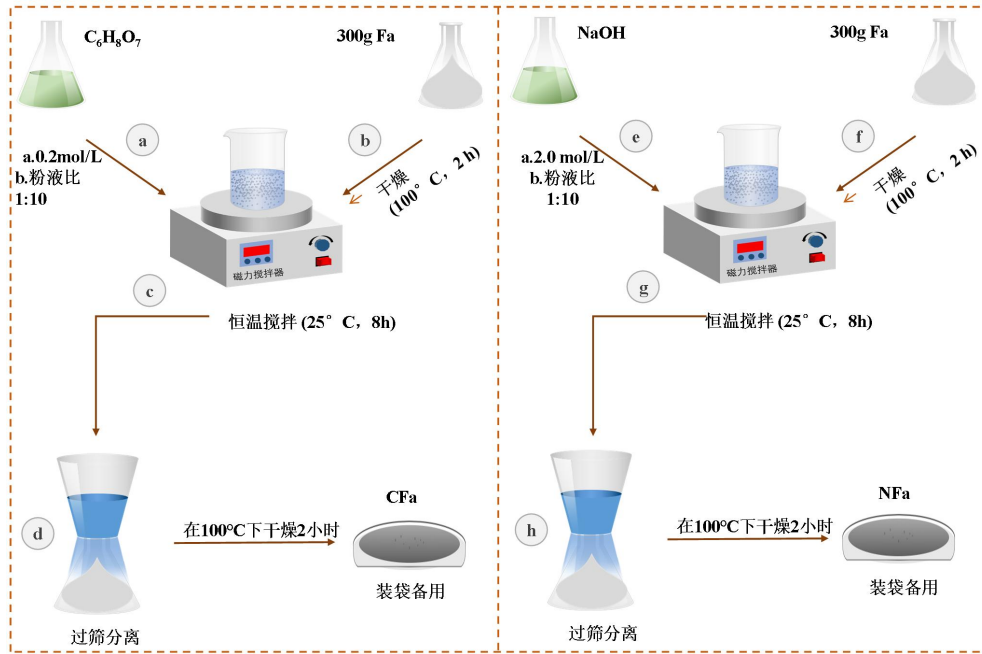


图1 粉煤灰改性流程图



图2 扫描电子显微镜 SEM-EDS 仪器图

式(1)中, P_i 为污染物 i 的单因子污染指数; C_i 为污染物 i 的实测含量, mg/kg; S_i 为污染物 i

的环境标准, 参照值选用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (G15618-2018)》中农用地土壤污染风险筛选值 ($pH > 7.5$) [13]。由于粉煤灰中的重金属污染是由多个污染因子复合污染导致, 单因子指数法无法全面反映各污染物对土壤的复合作用, 需要将单因子指数按照特定的方法综合起来进行评价, 因此引入了内梅罗综合指数法[14], 其计算公式为:

$$P_N = \sqrt{\frac{P_{i_{max}}^2 + \left(\frac{1}{n} \sum P_i\right)^2}{2}} \quad (2)$$

式(2)中, $P_{i_{max}}$ 是粉煤灰中各环境质量指数的最大值。 P_N 为粉煤灰的内梅罗综合指数, 内梅罗综合评价分级见表1。

表1 土壤环境质量评分等级

等级	单因子污染指数	污染等级	内梅罗污染指数	污染强度
Level	Single factor pollution index	Pollution grade	Nemerow pollution index	Pollution intensity
I	$P_i \leq 1.0$	无污染	$P_N \leq 0.7$	清洁 (安全)
II	$1.0 < P_i \leq 2.0$	轻微污染	$0.7 < P_N \leq 1.0$	尚清洁 (警戒线)
III	$2.0 < P_i \leq 3.0$	轻度污染	$1.0 < P_N \leq 2.0$	轻度污染
IV	$3.0 < P_i \leq 5.0$	中度污染	$2.0 < P_N \leq 3.0$	中度污染
V	$P_i > 5$	重度污染	$P_N > 3$	重度污染

2 结果和分析

2.1 改性粉煤灰形貌的扫描电镜分析

经酸、碱改性处理后, 粉煤灰 (Fa) 的表面形态发生显著变化。如图 4 (b-c) 所示, 原始粉煤灰较为规整的球形结构遭到破坏, 颗粒表面变得粗糙且形态不规则。这种表面形貌的改变进一步提高了碱改性粉煤灰 (NFa) 和酸改性粉煤灰 (CFa) 的孔隙度和比表面积, 不仅增强了其吸附能力, 还为 K 和 Al 等元素的持续溶出提供了有利条件。

2.2 改性粉煤灰元素组成的能量色谱分析

Fa 表面的 X 射线能谱图 (EDS) 如图 4 (a) 所示, 图中横坐标代表 X 射线特征能量 (keV), 纵坐标为相应信号强度。分析结果显示, Fa 主要由 O、Al、Si、Ca、K 和 C 等元素构成, 各元素的质量百分含量见图 4 (a)。其中 Si 与 Al 含量较高, 表现出典型的火山灰活性特征, 这为粉煤灰用作土壤改良剂提供了良好的反应基础。

酸碱改性处理显著改变了粉煤灰的表面元素分布特征。经酸改性 (CFa) 和碱改性 (NFa) 后, EDS 半定量分析结果表明, 与原始粉煤灰 (Fa) 相比,

酸改性 (CFa) 和碱改性 (NFa) 样品中 Ca 元素的质量百分比含量分别提高约 93% 和 296%, K 元素的质量百分比含量分别提高约 417% 和 169%。酸碱改性可有效富集粉煤灰表面关键养分元素, 促进其表面活化, 有利于提升其作为土壤改良剂的潜在养分供给能力, 为贫瘠土壤养分改良提供了技术依据。

2.3 改性粉煤灰养分组成分析

为进一步探究改性处理对粉煤灰养分特性的影响, 本研究测定了全氮、氨氮、速效磷、速效钾及有机质含量, 结果见表 2。Fa 中有机质含量为 4.21 g/kg, 全氮为 0.05 g/kg, 速效磷为 15.6 mg/kg, 速效钾为 18.92 mg/kg。根据全国第二次土壤普查养分分级标准, 其有机质与全氮处于极缺水平, 速效磷与速效钾属于较缺至缺乏等级, 表明原始粉煤灰整体养分严重不足。酸改性后, CFa 中有机质增至 16.77g/kg, 全氮提升至 0.12 g/kg, 速效钾上升至 32.90 mg/kg, 较 Fa 分别提高了 298.3%、140.0% 和 73.9%。碱改性后, NFa 的养分提升效果更为突出: 有机质增至 8.90 g/kg, 全氮提升至 0.26 g/kg, 速效钾 514 mg/kg (提升约 26.2 倍。)

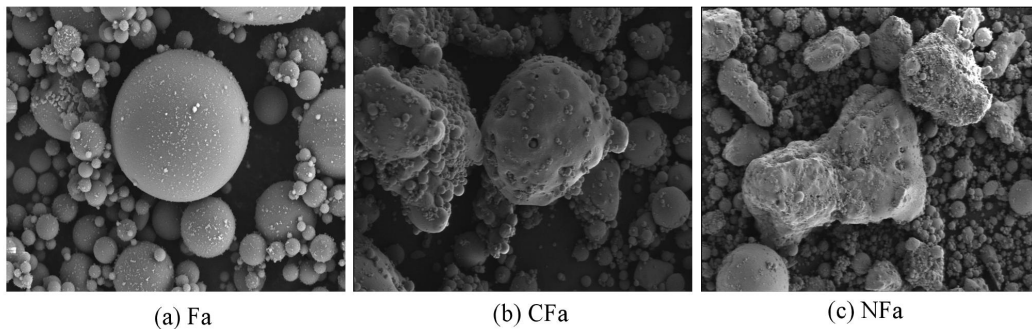
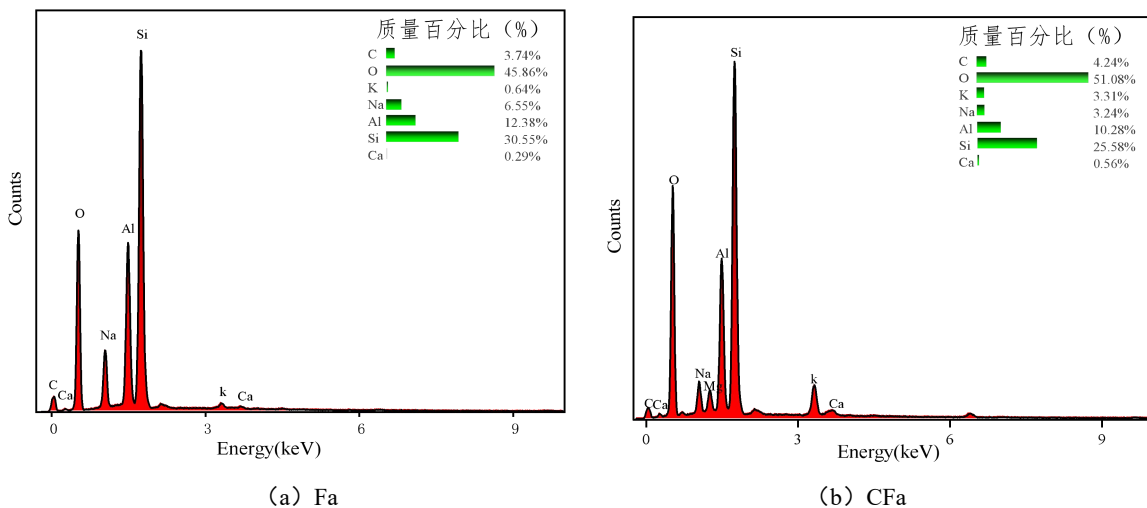
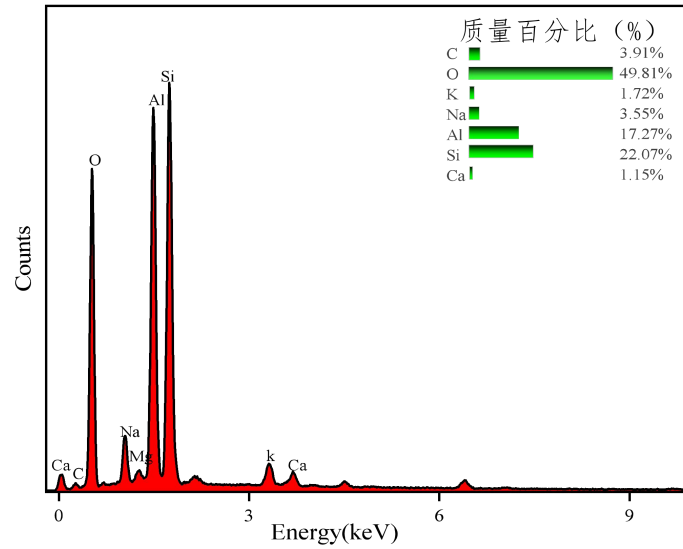


图 3 三种粉煤灰的 SEM 图像





(c) NFa

图 4 三种粉煤灰的 SEM-EDS 能谱

表 2 三种粉煤灰肥力指标结果

样品	有机质 (g·kg ⁻¹)	速效磷 (mg·kg ⁻¹)	速效钾 (mg·kg ⁻¹)	全氮 (g·kg ⁻¹)	氨氮 (mg·kg ⁻¹)
Fa	4.21	15.60	18.92	0.05	1.02
CFa	16.77	18.30	32.90	0.12	1.86
NFa	8.90	16.20	514.00	0.26	1.79

综上, 酸碱改性处理均能够明显增加粉煤灰中关键养分的含量。尽管其整体水平仍低于肥沃土壤标准, 但相较于原始粉煤灰已具备一定的养分供应能力, 可作为土壤改良的辅助材料, 或与有机肥配合使用。

2.4 改性粉煤灰重金属元素及其赋存状态分析

图 5 展示了不同处理条件下粉煤灰中各重金属含量指标的变化情况。其中, Cr 和 Ni 等元素在 Fa 中表现出较高的风险水平, 是影响粉煤灰环境安全性的主要因素。相比之下, Hg 等元素在不同处理条件下变化幅度较小, 说明其在粉煤灰中以稳定形态为主, 环境迁移性较低。

为全面评估重金属的环境风险, 在测定总含量的基础上 (图 5), 进一步采用 Tessier 连续提取法分析了其化学形态分布。三种粉煤灰样品中有害重金属的形态分布如图 6-8 所示。Fa 样品中 Cr 主要以可交换态 (15%) 和碳酸盐结合态 (9.7%) 存在 (图 6), 表明其在环境中具有较高的迁移潜力。经酸改性后 (CFa, 图 7), 这两种形态比例分别下降至 5.7% 与 2.8%; 碱改性后 (NFa, 图 8) 则分别降至 8.7% 与 9.5%。酸碱改性显著降低了 Cr 的活性形态含量,

实现了对 Cr 的有效钝化, 从而降低了其在土壤环境中的迁移和释放风险。

As 的赋存形态变化显著。Fa 样品中 As 主要以可交换态 (6.7%) 和碳酸盐结合态 (33%) 存在, 其活性态总和达 39.7%。酸改性 (CFa) 使其活性态含量大幅下降至极低水平, 这表明酸性条件能有效促进 As 向稳定形态转化或固定, 从而显著抑制其环境活性。碱改性 (NFa) 后 As 的总活性态降至 19.49%, 虽效果弱于酸改性, 但仍使活性态降低近一半, 钝化作用依然显著。此外, Hg 在粉煤灰中主要以铁锰氧化物结合态 (80.62%) 和残渣态 (19.38%) 赋存, 酸碱改性并未改变其主要赋存形态, 仅引起各形态比例的小幅变化, 表明 Hg 本身具有较低的迁移性。虽然粉煤灰中 Zn 的总含量相对较高, 但经酸、碱改性后, 其活性态比例均明显下降, 从而降低了 Zn 在土壤中的迁移能力及潜在环境风险。

Cr、Cd、Pb、Co、Cu、Ni 在三种粉煤灰中均以残渣态为主要赋存形式, 占比普遍超过 60%, 其中 Fa、CFa 中 Cu、Ni 等元素残渣态占比高达 75% 以上。残渣态重金属以稳定的矿物晶格形式存在,

生物可利用性极低, 表明这些元素在粉煤灰中的环境迁移性较弱, 潜在的风险较低。

综上, 酸、碱改性处理均能够有效降低粉煤灰中重金属的活性态含量, 酸改性通过增强表面吸附

和络合作用, 尤其在 As 的钝化上表现出卓越的效果, 将其活性态降低; 而碱改性通过化学固定, 增强了粉煤灰的结构稳定性, 从而提升了粉煤灰农用利用的环境安全性, 为其资源化利用提供了重要依据。

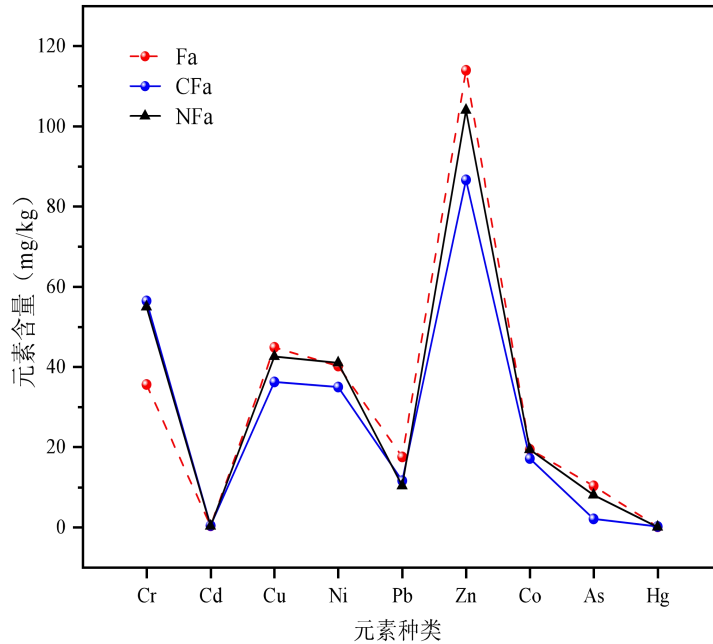


图 5 三种粉煤灰重金属的元素含量

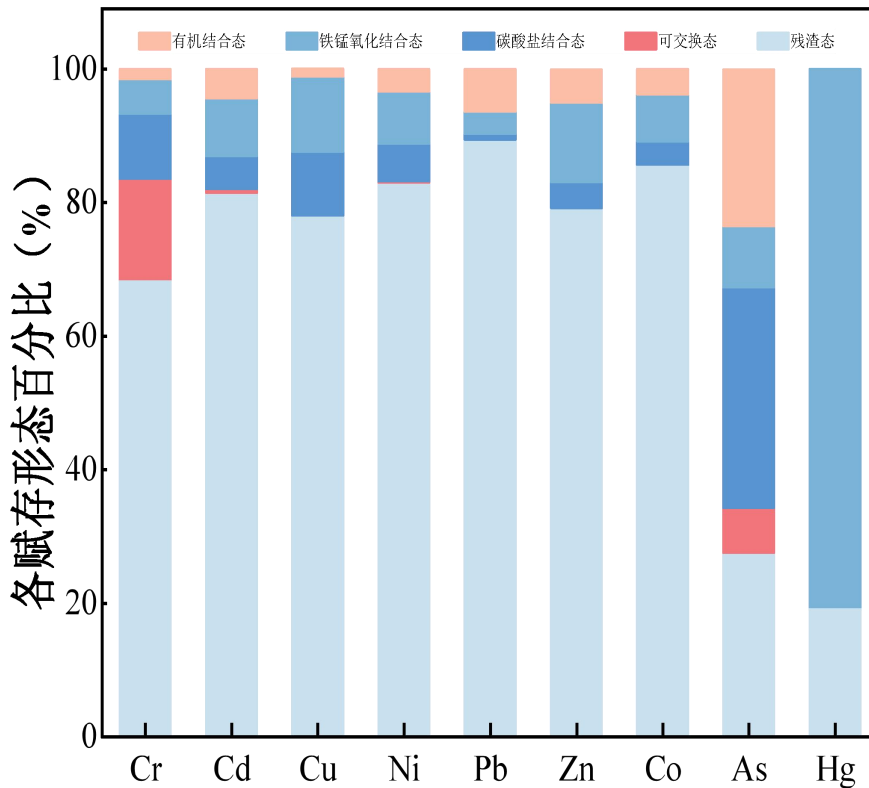


图 6 Fa 有害重金属的赋存形态

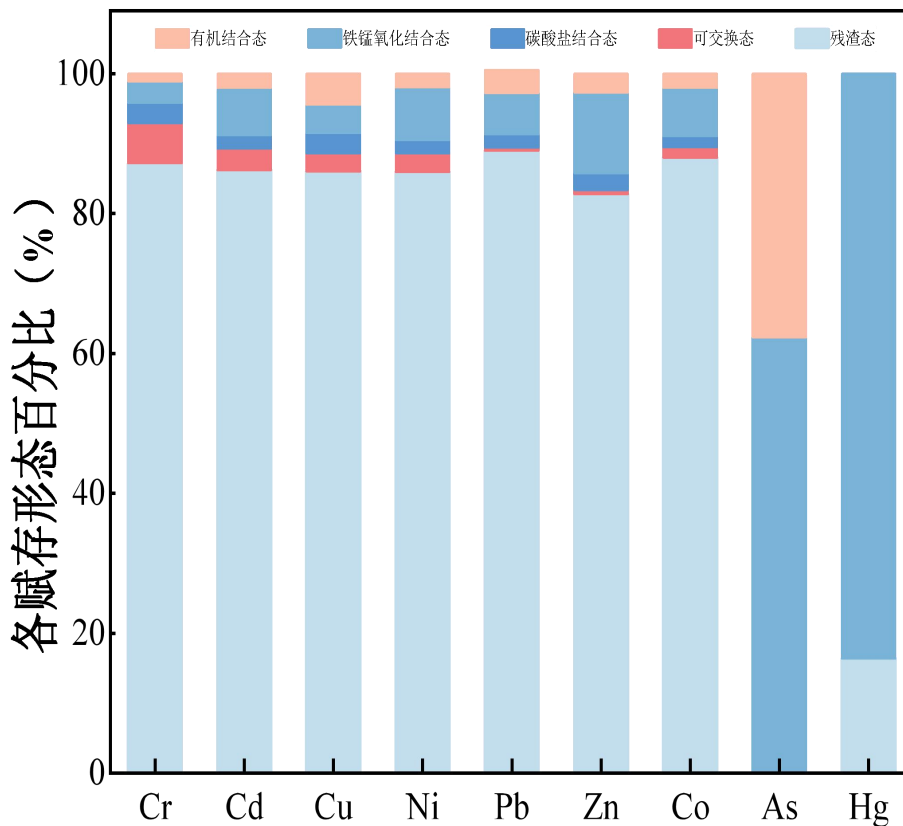


图 7 CFa 有害重金属的赋存形态

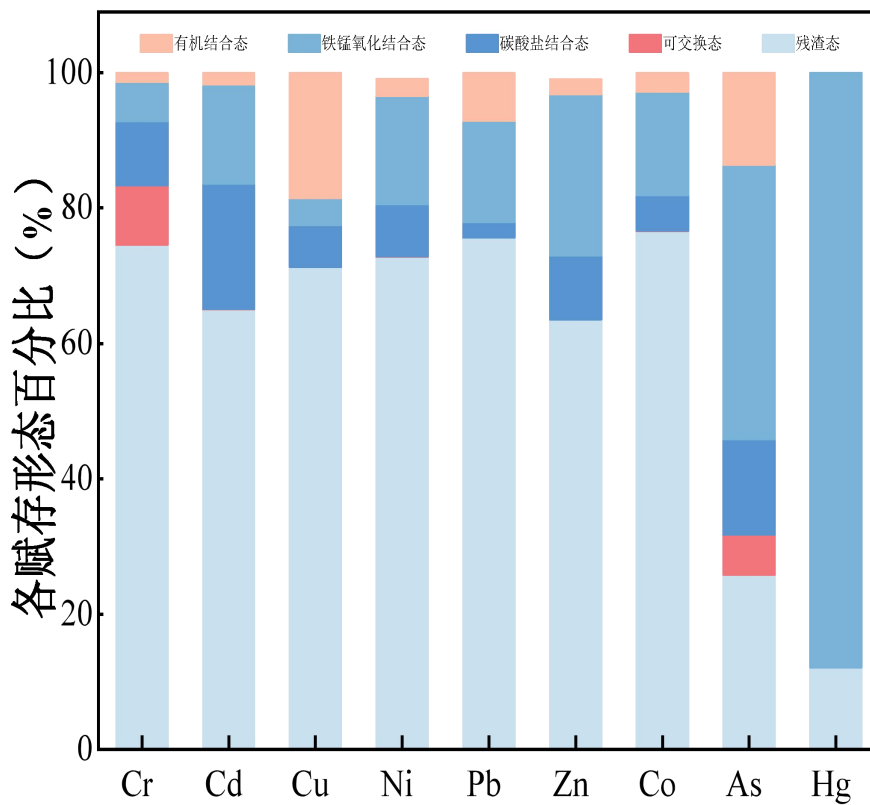


图 8 NFa 有害重金属的赋存形态

2.5 改性粉煤灰的污染风险评价

通过式 (1) 和式 (2) 计算得出, Fa、NFa 和 CFa 三种粉煤灰样品的内梅罗综合污染指数分别为 0.584、0.537 和 0.540, 评价等级均属于“清洁”(一级)。结合单因子污染指数与内梅罗综合指数的评价结果可知, 三种粉煤灰中重金属整体污染风险较低, 环境安全性较好, 具备一定的资源化

利用潜力。

然而, Cd 和 Ni 等元素在部分样品中的污染指数接近轻度污染阈值, 表明其在粉煤灰利用或处置过程中仍存在潜在环境风险。因此, 尽管三种粉煤灰的总体污染风险较低, 但在后续资源化利用过程中, Cd 和 Ni 仍是影响其环境安全性的关键因子, 应予以重点关注。

表 3 三种粉煤灰的重金属内梅罗综合污染指数

样品	指数	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	As	Hg
Fa	P_i	0.140	0.680	0.449	0.670	0.100	0.380	0.489	0.420	0.030
	$P_{综}$					0.548				
CFa	P_i	0.226	0.700	0.364	0.580	0.068	0.289	0.430	0.086	0.060
	$P_{综}$					0.540				
NFa	P_i	0.220	0.500	0.426	0.680	0.060	0.346	0.485	0.320	0.020
	$P_{综}$					0.537				

3 结论

通过对粉煤灰改性前后的微观形貌、养分水平及重金属赋存特征进行系统评估, 得出如下主要结论:

(1) 原始粉煤灰呈球形玻璃体, 表面光滑且孔隙度较低。酸碱改性使粉煤灰表面结构发生变化, 比表面积显著增加。原始粉煤灰的养分供给能力有限, 其有机质与全氮含量均处于极缺水平。经酸碱改性处理后, 粉煤灰中有机质、速效钾及速效磷含量均得到提升。

(2) 原始粉煤灰中铬 (Cr) 与砷 (As) 的活性态含量较高, 具有向环境迁移释放的潜在风险。经柠檬酸改性后, 粉煤灰中 Cr 的活性态比例降至 8.5%, As 活性态则降至极低水平; 经氢氧化钠改性后, 粉煤灰中 Cr 活性态降至 18.2%, As 活性态降至 19.9%。

(3) 酸碱改性后, 粉煤灰的内梅罗综合污染指数 (Fa: 0.548, CFa: 0.540, NFa: 0.537) 仍维持在“清洁”等级, 且对铬、砷等关键风险元素的活性态比例有显著降低作用, 表明改性过程未增加整体环境风险, 并在一定程度上优化了重金属的形态分布。

(4) 经改性处理后的粉煤灰具有较为丰富的养分含量, 且重金属环境风险显著降低, 具备作为土壤改良剂的潜力。本研究结果表明, 酸碱改性作为一种有效手段, 可通过化学钝化和形态调控, 显著

降低粉煤灰在施用过程中的环境负面影响。随着相关技术的不断深入与完善, 粉煤灰在土壤改良领域的应用价值将进一步凸显, 具有广阔的发展前景。

参考文献

- [1] 唐学静, 罗佳, 胡振中. 粉煤灰沸石的改性及其在水处理中的应用进展[J]. 化学工业与工程, 2023, 40(06): 119-129.
- [2] Qi L, Teng F, Deng X, et al. Experimental study on adsorption of Hg (II) with microwave-assisted alkali-modified fly ash[J]. Powder Technology, 2019, 351:153-158.
- [3] 甘露, 刘明秋, 李英. 粉煤灰碱改性制备土壤改良抗侵蚀材料性能研究[J]. 甘肃科学学报, 2026, (01): 146-153.
- [4] 蒋雪萍, 王雪梅, 季宏兵. 粉煤灰的改性及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(S1): 78-82+87.
- [5] 李明哲, 马淑花, 王建兵, 等. 改性粉煤灰对沙土物理特性改良效果研究[J]. 过程工程学报, 2022, 22(02): 204-213.
- [6] 伍昌年, 凌琪, 唐玉朝, 等. 微波辅助酸改性粉煤灰对镉的吸附性能研究[J]. 应用化工, 2016, 45(08): 1428-1430.
- [7] 杨晓光, 倪文, 张箐, 等. 碱激发对粉煤灰活性的影响[J]. 北京科技大学学报, 2007, (12): 1195-1199.

- [8] 毛晓宇, 常星岚, 李进军, 等. 改性粉煤灰用于水体和土壤重金属污染修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2025, 44(10): 2676-2684.
- [9] 赵航航, 杨阳, 黄训荣, 等. 低温改性粉煤灰对土壤镉的钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(08): 1642-1650.
- [10] 孟晓静, 陈华. 粉煤灰改性方法及机理的研究进展[J]. 广州化工, 2022, 50(09): 20-22.
- [11] Woolard C D, Strong J, Erasmus C R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(8): 1159-1164.
- [12] 郑宇琦, 许春雪, 安子怡, 等. 土壤和沉积物重金属形态分析研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(09): 1281-1290.
- [13] 武琳, 郑永红, 张治国, 等. 粉煤灰用作土壤改良剂的养分和污染风险评价[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(09): 219-227.
- [14] 林智. 河塘底泥农业利用的生态风险评价及措施研究[D]. 海口: 海南师范大学, 2014.

版权声明: ©2026 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

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



OPEN ACCESS