

监测与评价

# 煤矸石毒性浸出及周边土壤环境影响分析

马 骅<sup>1</sup>,任明强<sup>2</sup>,赵 宾<sup>3</sup>

(贵州省地质环境监测院,贵州 贵阳 550018)

**摘要:**采集贵州省六盘水不同矿山堆弃的煤矸石和周边土壤样品,分析测定煤矸石重金属含量,模拟中性和酸性降雨条件下煤矸石的浸出毒性,并结合周边土壤的重金属赋存状态研究煤矸石重金属的释出迁移情况。结果表明,煤矸石样品中 Fe、Cu、Zn、Cr<sup>6+</sup>富集,可能对当地环境造成污染;浸出液中 Fe 含量较高,并在中性降雨环境下的浸出率要远高于酸性降雨环境,结合当地降雨 PH 呈中性的特点,Fe 对当地环境造成污染的可能性较大;长时间的降水淋溶使煤矸石中重金属不断析出导致本身含量不断下降,甚至会低于周边原始土壤背景值浓度,污染性大幅度降低,从而增加了煤矸石可利用范围。

**关键词:**煤矸石;浸出毒性;土壤环境;影响

中图分类号:X83

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)03-0055-03

## ANALYSIS OF COAL GANGUE LEACHING TOXICITY AND INFLUENCE ON SURROUNDING SOIL ENVIRONMENT

Ma Hua<sup>1</sup>,RenMing-qiang<sup>2</sup>,Zhao Bin<sup>3</sup>

(Geological Environmental Monitoring Institute of Guizhou Province, Guiyang 550018, China)

**Abstract:**Collect abandoned coal and surrounding soil from different colliery in Liupanshui, Guizhou province,analyze and measure the heavy metal content in gangue, simulate the leaching toxicity under neutral and acid rainfall conditions and make research on releasing and transfer situation of heavy metal in gangue with combination of heavy metal occurrence state of surrounding soils. Researches show that Coal samples enriched in Fe, Cu, Zn, Cr<sup>6+</sup> and may pollute the local environment. The leaching rate of Fe in neutral rainfall environment, of which the content is rich in the leachate, is much higher than that in acidic rainfall environment. Combined with the characteristics that the PH of local rainfall was neutral, Fe is likely to cause pollution to the local environment. Prolonged precipitation and leaching cause the coal heavy metal separate out and result in the decreasing content of coal gangue,which make the gangue pollution is greatly reduced and Thus extend the utilization range of coal gangue.

**Key words:**gangue;leaching toxicity;soil environment;influence

毒性浸出是指对固体废弃物进行浸取,所测定的浸出液中污染物的浓度。如果浸出液中污染

物浓度超过规定的标准,则认定这种固体废弃物具有浸出毒性,有可能对环境带来潜在的污染问题。目前国内对各类固体废弃物的浸出毒性研究已较深入<sup>[1-5]</sup>,主要集中在重金属污染研究领域;而针对煤矸石的浸出毒性研究相对较少<sup>[6-8]</sup>,并且大都是以单个矿区煤矸石作为实验分析对象。六盘

收稿日期:2016-11-06

资助项目:贵州六盘水水城-钟山区煤炭矿区矿山地质环境调查(中国地调局[2015]05-02-02-007)

第一作者简介:马骅(1983-),男,贵州贵阳人,硕士,主要从事地质环境研究。

水煤田是贵州炼焦用煤与无烟煤的最重要产区,然而由于地区发展不平衡,贵州省目前对煤矸石的总体利用率和利用技术水平不高,再加上企业缺乏资金渠道、经营管理体制落后等因素,导致大量煤矸石闲置未能利用,随意露天堆放,而这些堆弃煤矸石不仅占用土地、破坏景观,而且污染周边环境。本文以贵州省六盘水作为研究背景,选择堆弃煤矸石作为研究对象,旨在找到煤矸石浸出毒性及可能导致的污染情况的规律性和普遍性。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

根据同一矸石山按不同位置不同深度取混合样的原则对 5 座煤矸石山进行样品采集。为了对比分析煤矸石重金属毒性浸出效率和在周边土壤的富集情况,在每座采样矸石山下游 50 m 冲沟或河流带区域范围及两侧地表水、地下水渗流带区域取土壤混合样一件,并在上游无污染区域取原始土壤样品一件作对比分析。

### 1.2 分析方法

对煤矸石样品进行毒性浸出分析测试;对煤矸石和土壤样品进行重金属全量分析测试。

毒性浸出分析测试依据《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ557-2010)和《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)的要求,首先挑除矸石样品中的杂物,将采集的每件样品破碎,使样品颗粒全部通过 3 mm 孔径的筛,并在 105 °C 下烘干。为了模拟煤矸石重金属酸性降雨和中性降雨两种环境条件下的溶出情况和浸出毒性,将加工完成的同一矸石样品各 100 g 分别置于 2 L 的提取瓶中,其中一瓶按液固比 10:1 加入纯水(PH=7.0)作为浸提剂,盖紧瓶盖后垂直固定在水平振荡装置上,调节振荡频率为 110±10 次/min、振幅为 40 mm,在室温下振荡 8h 后取下提取瓶,静置 16 h 后在压力过滤器上装好滤膜,过滤并收集浸出液;另外一瓶将质量比为 2:1 的优级纯浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和浓 HNO<sub>3</sub> 加入到纯水(1L 水约 2 滴混合液)中作为浸提剂(PH=3.2±0.05)加入到提取瓶中(液固比 10:1),并固定在翻转式振荡装置上,调节转速为 30±2r/min,在 23±2 °C 下振荡 18±2 h 后,在压力过滤器上装好滤膜,过滤并收集浸出液<sup>[9-10]</sup>。浸出液按照 GB5085.3-2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》要求进行测试。

重金属全量分析测试是将样品置于烘箱中恒温烘干然后粉碎,过 80 目孔径筛。称取 2 g 土壤样品,用 HCl+HNO<sub>3</sub>+HF+HClO<sub>4</sub> (10ml+5ml+5ml+3ml) 消解后加纯水至 25 ml 定容保存后采用等离子发射光谱仪(IRIS Intrepid S-92)测试。

## 2 结果与分析

表 1 煤矸石样品主要重金属元素含量(mg/kg)

| 项目  | Fe   | Mn  | Cu   | Zn   | Pb   | As    | Cr6+ | Cd    | Hg    |
|-----|------|-----|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| 1   | 4.51 | 373 | 58   | 57   | 10   | 5.10  | 74   | 0.10  | 0.110 |
| 2   | 2.35 | 351 | 83   | 52   | 17   | 1.02  | 65   | 0.20  | 0.021 |
| 3   | 5.26 | 653 | 184  | 140  | 17   | 1.98  | 258  | 0.19  | 0.047 |
| 4   | 5.82 | 573 | 234  | 161  | 26   | 7.76  | 193  | 0.29  | 0.095 |
| 5   | 7.95 | 732 | 126  | 118  | 18   | 10.10 | 139  | 0.19  | 0.305 |
| 平均值 | 5.18 | 536 | 137  | 106  | 18   | 5.19  | 146  | 0.19  | 0.116 |
| 贵州  | 4.17 | 794 | 32.0 | 99.5 | 35.2 | 20.0  | 95.9 | 0.66  | 0.110 |
| 中国  | 2.94 | 583 | 22.6 | 74.2 | 26.0 | 11.2  | 61.0 | 0.097 | 0.065 |

煤矸石中富含的有机质和粘土矿物对某些重金属元素有较强的吸附作用。将样品部分重金属元素含量平均值与贵州土壤、中国土壤对应重金属元素含量背景值<sup>[11]</sup>相比较可以看出,Fe、Cu、Zn、Cr<sup>6+</sup>明显高于贵州及中国的土壤背景值,说明这些元素被煤矸石吸附、富集,对当地环境造成污染的可能性较大,其中 Fe、Cr<sup>6+</sup>平均含量接近中国土壤的 2 倍,Cu 平均含量是贵州土壤的 4 倍、中国土壤的 6 倍;Hg 平均含量接近贵州土壤背景值;Mn、Cd 平均含量低于贵州土壤,接近中国土壤背景值,Pb、As 则远低于贵州土壤及中国土壤背景值,说明这些元素不易被煤矸石吸附,富集程度较低,造成污染的可能性较小。

表 2 煤矸石样品浸出毒性分析

| 样品<br>编号 | 分析<br>方法 | 项目(mg/L) |       |       |       |    |       |                  |    |    |
|----------|----------|----------|-------|-------|-------|----|-------|------------------|----|----|
|          |          | Fe       | Mn    | Cu    | Zn    | Pb | As    | Cr <sup>6+</sup> | Cd | Hg |
| 1        | 水浸       | 0.260    | 0.047 | ND    | ND    | ND | ND    | ND               | ND | ND |
|          | 酸浸       | 0.003    | 0.079 | ND    | ND    | ND | ND    | ND               | ND | ND |
| 2        | 水浸       | 0.158    | 0.020 | ND    | ND    | ND | ND    | ND               | ND | ND |
|          | 酸浸       | 0.003    | 0.018 | ND    | ND    | ND | ND    | ND               | ND | ND |
| 3        | 水浸       | 0.182    | 0.010 | ND    | ND    | ND | 0.004 | ND               | ND | ND |
|          | 酸浸       | 0.061    | 0.005 | 0.005 | ND    | ND | 0.002 | ND               | ND | ND |
| 4        | 水浸       | 0.273    | 0.034 | ND    | ND    | ND | ND    | ND               | ND | ND |
|          | 酸浸       | 0.003    | 0.031 | ND    | ND    | ND | ND    | ND               | ND | ND |
| 5        | 水浸       | 0.019    | 1.52  | ND    | 0.007 | ND | ND    | ND               | ND | ND |
|          | 酸浸       | 0.005    | 1.51  | ND    | 0.047 | ND | ND    | ND               | ND | ND |

注:ND 为未检出,表示测定值小于检出限。

煤矸石样品重金属酸性环境、中性环境浸出毒性分析结果见表 2,可以看出样品浸出液中 Cu、Zn、Pb、As、Cr<sup>6+</sup>、Cd、Hg 含量极少、大多数未到检出限;

表 3 煤矸石样品重金属浸出率

| 样品<br>编号 | 分析<br>方法 | 项目(mg/L) |      |      |      |      |      |                  |      |      |
|----------|----------|----------|------|------|------|------|------|------------------|------|------|
|          |          | Fe       | Mn   | Cu   | Zn   | Pb   | As   | Cr <sup>6+</sup> | Cd   | Hg   |
| 1        | 水浸       | 5.76     | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |
|          | 酸浸       | 0.07     | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |
| 2        | 水浸       | 6.72     | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |
|          | 酸浸       | 0.13     | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |
| 3        | 水浸       | 3.46     | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |
|          | 酸浸       | 1.16     | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |
| 4        | 水浸       | 4.69     | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |
|          | 酸浸       | 0.05     | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |
| 5        | 水浸       | 0.24     | 0.21 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |
|          | 酸浸       | 0.06     | 0.21 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 0.00 | 0.00 |

表 4 近 5 年六盘水市降雨 PH

| 年份    | 2016 年 1 季度 | 2015 年 | 2014 年 | 2013 年 | 2012 年 |
|-------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| 降雨 PH | 7.15        | 7.47   | 8.07   | 7.8    | 7.11   |

据浸出率计算结果(表 3),除了 Fe 外其余重金属离子(Mn、Cu、Zn、Pb、As、Cr<sup>6+</sup>、Cd、Hg)浸出效率均较低,绝大多数都在 0.01 % 以下,并且在酸性和中性环境条件下浸出率差别不大;而 Fe 离子在中性降雨环境下的浸出率要远高于酸性降雨环境,这可能是因为 Fe<sup>2+</sup>在酸性条件下极易氧化成 Fe<sup>3+</sup>,而 Fe<sup>3+</sup>在 PH=3.2 环境条件下已基本生成 Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀析出;而随着 PH 值呈中性甚至弱碱性,Fe(OH)<sub>3</sub>在过量的 OH<sup>-</sup>条件下会产生盐效应,导致溶解度增加。结合近 5 年六盘水市环境质量公报<sup>[12]</sup>(表 4)来看,当地降雨 PH 普遍呈中性或弱

碱性,因此 Fe 对当地环境造成污染的可能性较大。

通过采集的三种样品(原始土壤、煤矸石、下游土壤)重金属含量对比(表 5)可以看出两点规律,一是样品指标含量主要表现为下游土壤>矸石含量>原始土样和下游土壤>原始土样>矸石含量(图 1),说明通过降水的淋溶,土壤的迁移和沉淀作用使得矸石重金属析出并在土壤中不断富集,长时间作用后矸石中重金属含量不断下降,甚至会低于周边原始土壤背景值浓度,污染性大幅度降低,从而增加了矸石的可利用范围。

表 5 矸石及周边土壤重金属含量对比

| 样品<br>编号 | 分析方法 | 项目(mg/L) |      |     |      |      |      |                  |      |       |
|----------|------|----------|------|-----|------|------|------|------------------|------|-------|
|          |      | Fe       | Mn   | Cu  | Zn   | Pb   | As   | Cr <sup>6+</sup> | Cd   | Hg    |
| 1        | 原始土壤 | 1.96     | 288  | 54  | 78   | 11   | 4.52 | 48               | 0.4  | 0.053 |
|          | 矸石含量 | 4.51     | 373  | 58  | 57   | 10   | 5.10 | 74               | 0.1  | 0.11  |
|          | 下游土壤 | 7.98     | 1178 | 121 | 155  | 22   | 5.83 | 189              | 1.4  | 0.068 |
| 2        | 原始土壤 | 1.96     | 288  | 54  | 78   | 11   | 4.22 | 48               | 0.4  | 0.053 |
|          | 矸石含量 | 2.35     | 351  | 83  | 52   | 17   | 1.02 | 65               | 0.2  | 0.021 |
|          | 下游土壤 | 8.04     | 1087 | 78  | 130  | 11   | 3.64 | 186              | 0.8  | 0.042 |
| 3        | 原始土壤 | 3.74     | 451  | 94  | 91   | 40   | 4.6  | 289              | 1.35 | 0.1   |
|          | 矸石含量 | 5.26     | 653  | 184 | 140  | 17   | 1.98 | 258              | 0.19 | 0.047 |
|          | 下游土壤 | 9.11     | 1061 | 111 | 167  | 37   | 6.3  | 276              | 1.65 | 0.089 |
| 4        | 原始土壤 | 5.2      | 748  | 139 | 79.6 | 13   | 2.71 | 209              | 0.18 | 0.053 |
|          | 矸石含量 | 5.82     | 573  | 234 | 161  | 26   | 7.76 | 193              | 0.29 | 0.095 |
|          | 下游土壤 | 13.39    | 1853 | 231 | 154  | 32   | 6.89 | 140              | 0.38 | 0.076 |
| 5        | 原始土壤 | 3.63     | 305  | 155 | 102  | 17   | 3.72 | 168              | 0.16 | 0.084 |
|          | 矸石含量 | 7.95     | 732  | 126 | 118  | 18.2 | 10.1 | 139              | 0.19 | 0.305 |

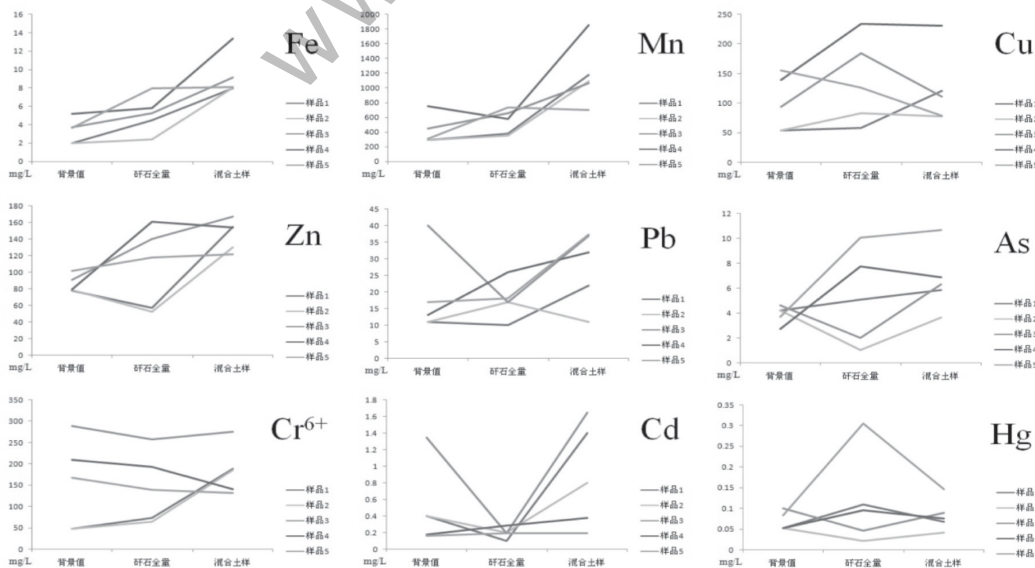


图 1 重金属含量变化趋势

(下转第 25 页)

3.2 氨水耗量与 NO<sub>x</sub> 减排量(表 3)表 3 氨水耗量与 NO<sub>x</sub> 减排量数据

| 参数名称   | 数据      |
|--|---------|
| 单台炉标况烟气量(Nm <sup>3</sup> /h)                                       | 650000  |
| 系统投运前 NO <sub>x</sub> (以 NO <sub>2</sub> 计)浓度(mg/Nm <sup>3</sup> ) | 120     |
| 氨氮摩尔比  | 1.50    |
| 单台炉纯氨(NH <sub>3</sub> )喷射摩尔量(kmol/h)                               | 2.5435  |
| 单台炉纯氨(NH <sub>3</sub> )喷射质量流量(kg/h)                                | 43.239  |
| 单台炉 25 %氨水喷射质量流量(kg/h)   | 172.957 |
| 单台炉 25 %氨水日消耗量(t/d)(24 小时计)  | 4.151   |
| 单台炉 25 %氨水年消耗量(t/a)(3700 小时计)                                      | 639.96  |
| 两台炉 25 %氨水年消耗量(t/a)(3700 小时计)                                      | 1279.92 |
| 单台炉 NO <sub>x</sub> 减排量(kg/h)                                      | 39      |
| 单台炉 NO <sub>x</sub> 减排量(t/a)(3700 小时计)                             | 144.3   |
| 两台炉 NO <sub>x</sub> 减排量(t/a)(3700 小时计)                             | 288.6   |

## 3.3 主要设备(表 4)

表 4 主要设备设计

| 序号 | 名称    | 规格型号   | 材料  | 单位 | 数量 |
|----|-------|--|-----|----|----|
| 1  | 氨水储罐  | 25m <sup>3</sup> , Φ3.2x3.5m, 304 不锈钢          | 不锈钢 | 台  | 2  |
| 2  | 氨水储罐  | Q=25m <sup>3</sup> /h, 扬程 50m, 不锈钢卧式, 无泄漏防爆泵   | 不锈钢 | 台  | 1  |
| 3  | 脱硝泵   | Q=0.5m <sup>3</sup> /h, 扬程 70m, 不锈钢立式泵, 无泄漏防爆泵 | 不锈钢 | 台  | 3  |
| 4  | 气液分离器 | 处理氨水量最大为 0.5m <sup>3</sup> /h                  | 不锈钢 | 台  | 2  |
| 5  | 回液储罐  | 8m <sup>3</sup> , Φ2.2x2.5m 材质: 塑钢             | 塑钢  | 台  | 1  |
| 6  | 回液输送泵 | Q=10m <sup>3</sup> /h, 扬程 50m, 不锈钢卧式           | 不锈钢 | 台  | 1  |
| 7  | 脱硝风机  | 风量 2 000 m <sup>3</sup> /h, 压头 7 000 Pa        | 组合件 | 台  | 4  |
| 8  | 加热器   | 25 KW  | 组合件 | 台  | 4  |

## 4 运行情况

经过一周的试运行, 烟气 NO<sub>x</sub> 排放浓度在 100 mg/m<sup>3</sup> 以下, 平均浓度小于 50 mg/m<sup>3</sup>。

## 参考文献

[1]郑观文,牛庆林.燃煤电厂 SCR 脱硝工艺进展与现状[J].山东化工 2016(06).

[2]李晓芸,蔡小峰.混合 SNCR-SCR 烟气脱硝工艺及其应用[J].机电技术.2008(03).

[3]李穹.循环流化床锅炉 SNCR 脱硝关键技术开发[D].清华大学 2013.

[4]李明明.SNCR 脱硝系统在燃煤电厂中的应用[J].工业锅炉.2016(02).

[5]张乾坤.SNCR 脱硝技术在我国的应用[J].石化技术.2016(05).

(上接第 57 页)

## 3 结论

煤矸石样品中 Fe、Cu、Zn、Cr<sup>6+</sup>富集,对当地造成污染的可能性较大;

浸出液中 Fe 含量相对较高,且在中性降雨环境下的浸出率要远高于酸性降雨环境,结合当地降雨 PH 呈中性的特点,Fe 对当地环境造成污染的可能性较大。

长时间通过降水的淋溶使煤矸石中重金属不断析出导致本身含量不断下降,污染性大幅度降低,从而增加了煤矸石可利用范围。

## 参考文献

[1]陈燕芹,匡少平,陈殿波等.铬渣-煤矸石砖中 Cr(VI)解毒机理研究[J].安全与环境学报,2005,5(2):11-13

[2]彭德姣,胡南,彭清静等.硫酸锰废渣的浸出毒性及处理研究[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(11):100-102

[3]曹珊珊,吴光红,苏睿先.模拟中性和酸性降雨及垃圾渗滤液浸泡粉煤灰及渣重金属浸出特征[J].环境科学,2011,32(6):1831-1835

[4]张海凤,王玉珏,王劲璐等.铸造废砂的环境毒性研究[J].环境科学,2013,34(3):1174-1180

[5]何绪文,石靖靖,李静等.镍渣的重金属浸出特性[J].环境工程学报,2014,8(8):3385-3389

[6]秦晋蜀.煤矸石淋溶浸出实验及其规律探讨[J].能源环境保护,1991,(1)

[7]王心仪,杨建,郭慧霞.矿区煤矸石堆放引起土壤重金属污染研究[J].煤炭学报,2006,31(6):808-812

[8]孙亚乔,段磊,王晓娟等.煤矸石酸性水释放对土壤重金属化学行为的影响[J].水土保持学报,2016,30(1):300-314

[9]HJ557-2010《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》[S]

[10]HJ/T299-2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》[S]

[11]国家环境保护局.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境出版社,1990,87-496

[12]六盘水环境保护局.六盘水市环境质量公报[R]