试验研究

煤矸石中重金属动态淋滤溶出特征研究

刘伟

(新疆工业高等专科学校化学工程系,新疆乌鲁木齐830091)

摘要:以河北邯郸某矿区煤矸石为研究对象,采用动态淋滤实验对煤矸石中重金属的溶出特征进行研究。实验结果表明:①煤矸石中重金属元素背景值影响溶出液中重金属浓度,背景值越高,在动态淋滤过程中析出重金属的浓度越高;②淋滤前期阶段,重金属元素的溶出液浓度较大,随着淋滤时间的增加,浓度在波动中趋于稳定。因此可以得出重金属元素对环境的影响主要发生在淋滤前期;③溶出液中只有Cu元素的浓度超过了国家地表水环境质量标准中的类水质标准,并且溶出液呈弱酸性,符合国家地表水环境类质量标准。

关键词:煤矸石:动态淋滤:溶出特征:重金属

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2012)01-0014-04

DYNAMIC LEACHING CHARACTERISTICS OF HEAVY METALS IN COAL GANGUE

LIU Wei

(Department of Chemical Engineering, Xinjiang Ploytechnical College, Urumqi 830091,China)

Abstract: Taking the coal gangue from Hebei Handan as a research object, a research about the dynamic leaching characteristics of heavy metals in coal gangue was carried out. The result indicated: First, the concentration of heavy metals which were leached was affected by the background value of the heavy metals in the coal gangue. The higher the background value was, the larger the concentration will be; Second, at the initial stages of leaching, the concentration of heavy metals which were leached was higher, with the increase of leaching time, the concentration began to be stable in the fluctuations, so this research deduced that the environmental effect of contamination in coal gangue mainly happend at the initial stages of leaching; Third, only the concentration of Cu was over the third level standard values. The pH of leaching water was weak acid, but it wasn't over the third level standard values of national surface water.

Keywords: coal gangue; dynamic leaching; leaching characteristics; heavy metals

煤矸石是我国当前及今后一段时间内煤炭开采以及洗选过程中产生的累积储存量最大、占地面积最广的工业固体废物^[1]。这些固

体废物露天堆放,不仅占用大量土地,并且在风力、雨水淋滤等自然条件下和人为因素作用下,其中的一些重金属元素会进入水体和土壤环境,从而造成水体质量下降,土壤功能破坏,影响生态发展,危害人体健康。因此,准确掌握煤矸石中重金属的溶出特性,对于准

确评价重金属对煤矸石周围环境的影响具有重要意义。目前研究有害微量元素从煤矸石中析出采用最多的方法为淋溶试验[2-8]。本文为了全面了解煤矸石中污染物的淋滤释放特点,通过对煤矸石进行动态淋滤实验,研究在动态淋滤试验中重金属元素的溶出规律,进而分析了煤矸石对周围环境的影响。

1 实验准备和方法

1.1 实验样品的采集和制备

实验样品采自河北邯郸某矿区的矸石山,选取了长期受淋滤影响的旧矸石山作为采样点。采用"蛇形采样法"取样,对所采集的煤矸石样品在实验室风干后经破碎、筛分、掺合和缩分等步骤,制备出实验室分析样品。将煤矸石样品粉碎研磨成粒径为 0.25 mm 后,用四分法¹⁹即得待测煤矸石样。再将 0.25 mm 煤矸石粉碎成 0.15 mm 样品,用于测定煤矸石中重金属元素的背景值。

1.2 分析方法

实验对煤矸石中的 Cu、Cd、Cr、Zn、Pb、Fe 和 Mn 七种重金属微量元素在动态淋滤实验中的溶 出浓度和 pH 值进行了分析测试。测试分析方法均按照《水和废水监测分析方法(第四版)》中相关国家标准执行,重金属元素浓度分析采用火焰原子吸收分光光度法 (北京普析 TAS-990),pH 值由玻璃电极法读出。

2 实验步骤

2.1 样品背景值的测定

将用于测定煤矸石背景值的样品用王水-氢氟酸-高氯酸的方法消解,将消解后的矸石样用稀硝酸定容到 50mL 容量瓶,用火焰原子吸收仪进行测量。

2.2 实验装置

煤矸石动态淋滤实验装置见图 1。在淋滤柱的滤板上铺两层细密尼龙网,淋滤柱的长度为 1m,直径为 10cm。然后装入 5cm 厚酸洗过再用去离子水洗净的石英砂。砂上铺一层尼龙网,然后装入粉碎成粒径 0.25mm、50cm 厚的煤矸石样品,之后在柱子的上层覆盖一层 5cm 厚的石英砂。用配好的淋滤液润湿柱子里的煤矸石,再进行淋滤实验

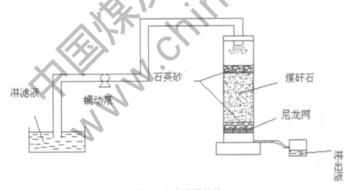


图 1 淋滤装置结构

2.3 研究方法

采用动态淋滤的方法来研究重金属的溶出特征,实验中每次淋滤量为 $1\,000\,\,\mathrm{mL}(\mathrm{pH}=7.000)$,每 24 h 收集淋滤液一次,实验进行 $8\,\mathrm{d}$,共取样 $8\,$ 次,每次收集完淋滤液后立即进行 pH 值测定,分析 $\mathrm{Cu}_{\times}\mathrm{Cd}_{\times}\mathrm{Fe}$ 和 Pb 四种重金属指标。

3 实验结果

煤矸石样品中各重金属元素背景值见表 1。 在动态淋滤实验中每隔 24 h 测量淋滤液 pH 值及 各元素溶出浓度值,见表 2。

表 1 样品中各元素背景值

| 重金属名称 | Cu | Cd | Fe | Pb |
|-------------------------|--------|-------|---------|---------|
| 背景值/mg⋅kg ⁻¹ | 19.770 | 0.140 | 800.630 | 119.500 |

表 2 动态淋滤实验中各元素每次的溶出浓度(mg/L)及滤液 pH 值

| 取样次数 | pH(进水) | pH(出水) | Cu | Cd | Fe | Pb |
|------|--------|--------|-------|-------|------|-------|
| 1 | 7.000 | 6.610 | 0.027 | 0.007 | 0.24 | 0.040 |
| 2 | 7.000 | 6.970 | 0.026 | 0.006 | 0.13 | 0.030 |
| 3 | 7.000 | 7.113 | 0.016 | 0.002 | 0.07 | 0.030 |
| 4 | 7.000 | 7.011 | 0.018 | 0.009 | 未检出 | 0.040 |
| 5 | 7.000 | 6.811 | 0.023 | 0.005 | 未检出 | 0.030 |
| 6 | 7.000 | 6.761 | 0.022 | 未检出 | 未检出 | 未检出 |
| 7 | 7.000 | 6.944 | 0.004 | 未检出 | 未检出 | 未检出 |
| 8 | 7.000 | 6.958 | 未检出 | 未检出 | 未检出 | 未检出 |

4 实验结果分析

4.1 样品中各元素背景值

煤矸石样品中各元素背景值的测定结果见图 1 所示。

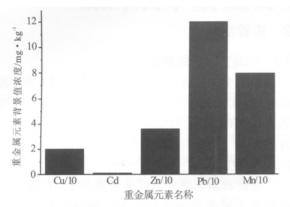


图 2 煤矸石样品中各重金属元素背景值

由图 2 可以看出样品中 Fe 的含量最高,Cd 的含量最低,5 种重金属元素的背景值含量由高 到低的具体顺序为 Fe>Pb>Cu>Cd。这主要与煤矸 石的开采地层、矸石组成及采样地点有关。

4.2 淋溶时各重金属元素浓度变化比较及分析 动态淋溶时各重金属元素浓度变化曲线见图 2。

对图 3 中曲线进行分析,可以得出如下规律:

- (1)重金属元素的背景值若高,则在动态淋溶 时溶出液中的浓度也会相应的偏高。
- (2)煤矸石中重金属元素的动态淋滤过程总体上可分为两个阶段,淋滤前期阶段和后期阶段。两个阶段各呈现不同的释放速度。淋滤前期阶段包括快速释放和慢速释放;淋滤后期阶段以稳定释放为主。四种重金属元素的淋滤过程基本相似,淋

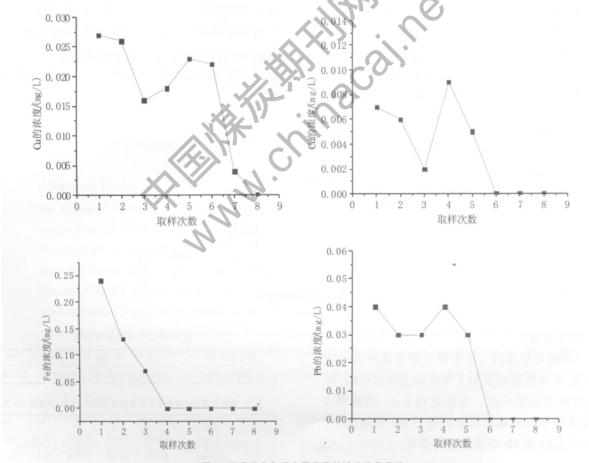


图 3 淋滤液中各重金属元素的浓度变化曲线

滤前期阶段有快速释放和慢速释放两种释放速度,淋滤后期阶段中,这四种重金属元素都以稳定释放为主。

(3)动态淋滤实验是一个间歇复氧的过程,这

促使矸石中的重金属处于风化、氧化状态,使重金属形态以及存在方式发生重组和转化,残余态的或者铁-锰胶体态的微量元素会有一部分发生转移,成为可交换态,使一部分浸泡不可能析出的微

量元素在下一次的淋溶中随着雨水析出^[10],因此在动态淋滤实验中,各重金属元素都会间歇性地出现快速释放的过程。

- (4)淋滤前期阶段,矸石中污染物溶解释放的浓度梯度较高,溶出速率也较快,因此淋滤液中四种重金属元素的浓度均较高。经过不断的淋滤,煤矸石中各个重金属元素的浓度波动性的降低,溶出速率也越来越慢;淋滤后期阶段,随着淋滤时间的增加,各个重金属元素的淋滤液浓度在波动中趋于稳定。
- (5)样品中的重金属元素经过 8 d 的淋滤,溶出强度都基本达到稳定,而且其浓度均低于检测线。

5 环境效应评价

煤矸石通过降雨对环境的影响主要集中在溶出液的 pH 值和淋滤中重金属元素的最大释放浓度上。动态淋滤实验中 pH 值的变化示于图 3

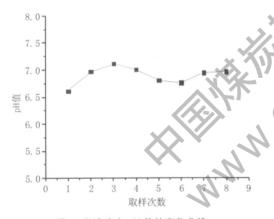


图 4 淋滤液中 pH 值的变化曲线

由图 4 可以看出动态淋滤液的 pH 值经历一个先升高后降低,再回升的过程,最后基本稳定在6.000~7.000 之间,溶液呈弱酸性,符合地表水的环境质量标准要求(类)。

参照《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中的 类水质指标,将溶出液中各重金属元素的 最大浓度与标准相比较列于表 3 中。

表 3 动态淋滤实验中重金属元素的环境效应评价指标

| 重金属名称 | 类水质标准(mg/L) | 动态淋滤液中重金属的 最大浓度(mg/L) | | | |
|---------------------|-------------|--------------------------|--|--|--|
| Cu | 0.005 | 0.027 | | | |
| Cd | 0.05 | 0.009 | | | |
| Fe | 0.3 | 0.24 | | | |
| Pb | 0.05 | 0.040 | | | |

由表 3 可以看出:(1) 在动态淋滤实验中,除Cu 的浓度超过了国家地表水环境质量标准中的类水质标准外,其余重金属元素的浓度均低于标准。(2)根据重金属元素的淋滤特性,淋滤后期阶段,随着淋滤时间的增加,各个重金属元素的淋滤液浓度在波动中趋于稳定。因此,重金属元素的淋滤液不会对环境产生太大的影响。

6 结论

- (1)在动态淋滤实验中,煤矸石中重金属元素的背景值影响溶出液中重金属浓度,背景值越高,则析出的浓度越高。
- (2)淋滤前期阶段,重金属元素的溶出液浓度较大,随着淋滤时间的增加,浓度在波动中趋于稳定。因此可以看出重金属元素对环境的影响主要发生在淋滤前期。
- (3)在动态淋滤实验中,溶出液的 pH 值稳定在 6.000~7.000 之间,溶液呈弱酸性,但都符合地表水环境质量标准(类)。
- (4)动态淋滤实验中,除 Cu 外,其余重金属元素的溶出液浓度均低于国家地表水环境质量标准中的 类水质标准。根据重金属元素的淋滤特性,重金属溶出液不会对环境产生太大的影响。

参考文献

[1]史永红,等.安徽淮南矿区煤矸石中环境意义微量元素研究[J].矿业科学术,2004,(1):34-39.

[2]国家环保总局. 水和废水监测分析方法. 北京:中国环境科学出版社.1989.

[3]GB /T1484821993,《中华人民共和国国家标准, 地下水质量标准》。1993.

[4]许光泉.粉煤灰中污染离子淋释试验及其运移模型.煤田地质与勘探,1999,(1):48~49.

[5]GB/T879821996,《中华人民共和国国家标准, 污水综合排放标准》。1996.

[6]刘桂建,杨萍,彭子成等.煤矸石中潜在有害微量元素淋溶析出研究.高校地质学报,2001, (4):449~457.

[7]常前发.矿山固体废物的处理与处置.矿山保护与利用,2003,(5):

[8]葛振华.我国矿产资源综合利用中存在的问题及对策.中国矿业, 2003,12(7):1~3.

[9]赵明鹏.阜新地区矿山地质灾害及其防治对策[J].中国地质灾害与防治报,2000,11(4):64-68.

[10]王晖,郝启勇,尹儿琴.煤矸石的淋溶和浸泡对水环境的污染研究-以兖济腾矿区塌陷区充填的煤矸石为例 [J]. 中国煤田地质, 2006,18(2):43-45.