

文章编号:1673-9469(2010)01-0076-05

煤矸石中重金属动态淋滤和静态浸泡溶出特征研究

曹云全¹,张双圣²,刘汉湖²,刘伟²

(1.中国煤炭地质总局水文地质局,河北 邯郸 056004;2.中国矿业大学环境与测绘学院,江苏 徐州 221008)

摘要:以山东济宁三矿煤矸石为研究对象,分别采用动态淋滤和静态浸泡对煤矸石中重金属的溶出特征进行对比研究。实验结果表明:无论动态淋滤实验还是静态浸泡实验,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,在两种实验过程中析出重金属的浓度越高(Mn除外);静态浸泡并不是动态淋滤的极限,煤矸石通过动态淋滤对环境产生的危害大于静态浸泡产生的危害;无论是动态淋滤实验还是静态浸泡实验,溶出液中只有Cr和Pb的浓度超过了国家地表水环境质量标准(Ⅲ类);溶出液呈弱碱性,符合国家地表水环境Ⅲ类质量标准。

关键词:煤矸石;动态淋滤;静态浸泡;重金属;溶出特征;环境效应

中图分类号: X751

文献标识码: A

Leaching characteristics of heavy metals in coal gangue in both dynamic leaching and static immersion

CAO Yun-quan¹, ZHANG Shuang-sheng², LIU Han-hu², LIU Wei²

(1. Hydrogeology Department, China National Administration of Coal Geology, Hebei Handan 056004, China; 2. School of Environment Science & Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Jiangsu Xuzhou 221008, China)

Abstract: Taking the coal gangue from Shandong Jining No.3 coal mine as research object, a research about the differences of the leaching characteristics of heavy metal between dynamic leaching and static immersion was carried out. The result showed that: the concentration of heavy metals which were leached is affected by the background value of the heavy metals in the coal gangue. The higher the background value is, the larger the concentration will be (except Mn). Static immersion is not the limit of dynamic leaching, the damage to the environment that dynamic leaching made was larger than that of static immersion. According to the environmental quality standard of surface water, whether the dynamic leaching or the static immersion, only the concentrations of Cr and Pb were over the third level standard values. The pH of leaching water was beyond seven, but it wasn't over the third level standard values of national surface water.

Key words: coal gangue; dynamic leaching; static immersion; heavy metals; leaching characteristics; environmental effect

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],在雨水和地表水的淋滤或浸泡作用下,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,准确把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。

义。目前有关煤矸石淋滤行为的研究主要集中于矸石的静态浸出,而对在模拟环境条件下的动态淋滤行为特征研究较少^[2]。有学者认为静态浸泡是动态淋滤的极限,并将静态浸泡用来评价煤矸石中有害微量元素对环境的影响^[3]。本文以山东济宁三矿煤矸石为例,通过对煤矸石进行动态淋滤和静态浸泡实验,研究两种不同的实验方式中重金属元素的溶出规律,探讨重金属在两种实验

方式中溶出的不同点,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

实验样品采自山东济宁三矿,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、过筛,至粒径 ≤ 3 mm后,用四分法^[4]即得待测煤矸石样。

1.2 济宁三矿煤矸石物质组成

济宁三矿属于少有的低硫不自燃类型煤矿,矸石呈碱性,主要以粉砂岩、泥岩、炭质泥岩为主。煤矸石岩性主要为砂岩、泥岩、炭质泥岩和石灰岩,含少量硫铁矿、高岭石和煤屑等,其化学成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 为主,还含有其它重金属元素,如Pb、Cd、Hg、As、Cr等。

1.3 分析方法

实验对煤矸石中的Cu、Cd、Cr、Pb、Zn和Mn六种重金属微量元素在动态淋滤和静态浸泡实验中的溶出浓度和pH值进行了分析测试,浓度分析采

用吸入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

实验用四分弃取法将各样品缩分至约100g,轻缓研磨,过120目筛,弃去筛上物,将筛出部分用王水-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 研究方法

分别采用动态淋滤^[5,6]和静态浸泡^[5-7]的方法来研究重金属的溶出特征,试验中每次的淋滤量为1 000mL($\text{pH} = 7.313$),每48h收集淋滤液一次,实验进行16d,共取样8次,每次收集完淋滤液后立即进行pH值测定,分析锌、铜、铬、铅、镉、锰6种重金属指标。

3 实验结果

煤矸石样品中各元素背景值见表1。在动态淋滤实验和静态浸泡实验中每隔48h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

Tab.1 The element background value in each sample

重金属名称	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Mn
背景值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	57.75	171.25	119.00	33.50	317.75	296.75

表2 动态淋滤和静态浸泡试验中各元素每次的溶出浓度(mg/L)及滤液pH值

Tab.2 The extraction concentrations of each elements and pH value of filtrate in both dynamic leaching and static immersion

试验方式	取样次数	滤液量(mL)	pH(入)	pH(出)	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Mn
动态淋滤	1	960	7.313	7.302	0.043 5	0.167 5	0.094 5	0.043 5	1.037 5	0.005
	2	980	7.313	7.705	0.032 5	0.03	0.078 5	0.001	0.775	0.002 5
	3	990	7.313	8.01	0.003 5	0.092 5	未检出	0.007	0.006	未检出
	4	970	7.313	6.48	0.040 5	0.154 5	0.061	0.011 5	未检出	未检出
	5	980	7.313	7.886	未检出	0.049	0.023 5	0.007	0.012 5	未检出
	6	1 000	7.313	8.021	0.022	0.065	0.051 5	0.003	0.230 5	未检出
	7	955	7.313	7.982	0.000 5	未检出	未检出	未检出	0.09	未检出
	8	1 000	7.313	7.652	未检出	0.084	未检出	未检出	0.035	未检出
静态浸泡	1	835	7.313	6.98	0.006	未检出	未检出	0.006 5	0.566	未检出
	2	930	7.313	7.132	0.004 5	0.123	0.104 5	0.007 5	0.472	0.032 5
	3	900	7.313	7.01	0.017	0.084	0.058 5	0.017	0.180 5	0.044
	4	935	7.313	7.48	0.009	未检出	0.030 5	0.006	0.045 5	未检出
	5	900	7.313	7.886	0.001 5	0.16	0.005 5	0.009	0.036	未检出
	6	975	7.313	7.021	未检出	0.121	未检出	0.011	0.015 5	未检出
	7	960	7.313	7.262	0.042 5	0.64	未检出	0.007 5	0.008 5	未检出
	8	960	7.313	7.522	0.005	未检出	未检出	0.007	未检出	未检出

4 实验结果分析

4.1 煤矸石样品中各元素背景值

测定结果示于图 1。

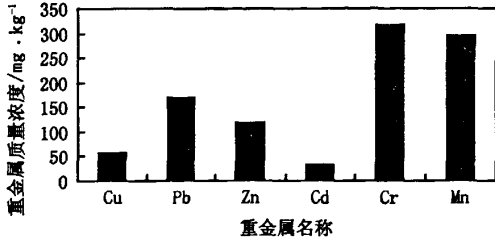


图1 样品中各元素背景值

Fig.1 The element background value in each sample

由图 1 可以看出样品中 Cr 的含量最高, Mn 的含量次之, 具体顺序为 $Cr > Mn > Pb > Zn > Cu > Cd$ 。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 各元素浓度变化比较及分析

两种实验方式淋滤液中各重金属元素浓度变化曲线示于图 2。

对图 2 中曲线进行分析, 可以得出如下规律:

1) Cr、Pb、Zn 在两种实验方式的淋滤液中的浓度都相对较大, 而且变化也比较明显, Cd 和 Cu 少量, Mn 微量, 这主要与矸石中各重金属的含量及其存在形态有关。除 Mn 外, 含量高的重金属, 在溶出液中的浓度也会相应地偏高, Mn 之所以含量相对较高却不易溶出, 这可能与 Mn 在矸石中存在的形态有关。

2) 不同实验方式下, 各重金属呈现不同的释放速度。动态淋滤中, Cu、Pb、Zn 和 Cr 的释放过程可分为快速释放、慢速释放和稳定释放三个阶段, Cd 和 Mn 的释放过程分为快速和稳定释放两个阶段。静态浸泡中, Cu、Pb 和 Zn 的释放过程可分为快速释放和慢速释放两个阶段, Cr 的释放过程为

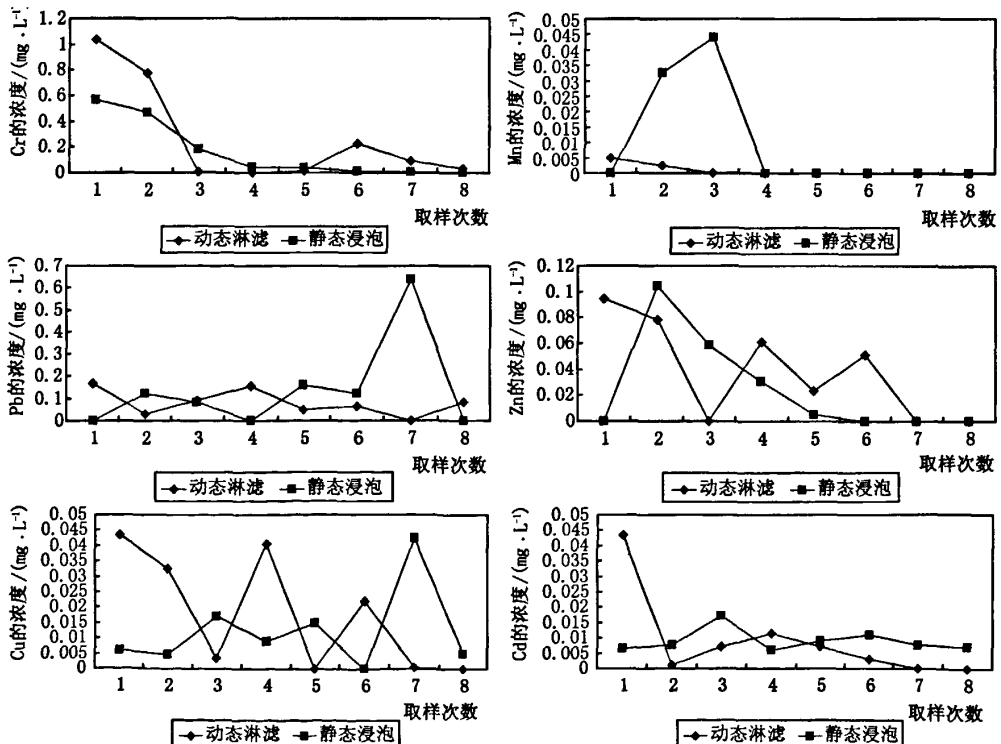


图2 淋滤液中各重金属元素浓度变化曲线

Fig.2 The concentration curves of each heavy metal elements in leachate

稳定释放,Cd和Mn的释放过程分为快速和稳定释放两个阶段。这主要与矸石中各重金属的含量和实验方式有关,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^[8],因此在动态淋滤试验中,各重金属都会间歇性地出现快速释放的过程。对于静态浸泡实验,由于矸石一直浸泡在模拟雨水中,处于缺氧状态,因此在静态浸泡试验中,只能使表面已被活化的重金属元素快速释放,而在以后的取样中溶出液中重金属的浓度会逐渐降低。对于Pb、Cu在第七次取样时出现一个明显的溶出峰,这说明这两种重金属的溶出还跟浸泡时间有密切关系。

3)动态淋滤试验中,重金属的释放属于间歇性释放过程。Zn和Cu每次的释放周期大约为96h,对于Pb和Cd释放周期要大于96h,这说明动态淋滤实验中复氧使金属元素活化也需要一定的时间(最低时间为96h)。

4)样品中的重金属经过16d的淋滤和浸泡,它们的溶出强度都基本达到稳定,而且其浓度都达到很低的水平,其中在动态淋滤实验中,Cu、Zn、Cd和Mn的浓度达到检测线,静态浸泡实验中,Pb、Zn、Cr和Mn的浓度达到检测线。

4.3 重金属最大释放率比较及分析

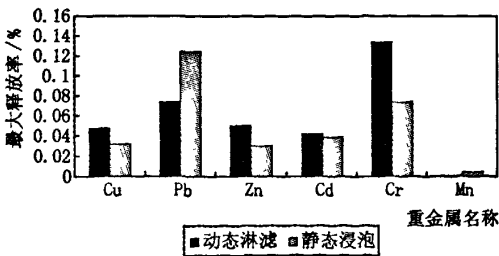


图3 不同实验方式各重金属的最大释放率

Fig.3 The maximum release rate of each heavy metal in different experiments

不同实验方式中各重金属的最大释放率示于图3。最大释放率是指浸泡时间为16天时全部浸泡液中金属的绝对质量与待浸泡样品中该元素的背景值之比,它表示了固体样品中元素向环境中最大的迁移程度。由图可以看出:

1)不同实验方式中各金属的最大释放率存在明显差异,除Pb和Mn外,其他重金属在动态淋滤实验中的最大释放率大于静态浸泡实验最大释放率,这主要是由实验方式的不同造成的。动态淋滤使煤矸石中间歇性地复氧,矸石中的金属不断被活化进而随滤液释放出来,而且动态淋滤对矸石的淋溶强度较静态浸泡要大,这也是影响最大释放率的一个因素。

2)即便是同一种实验方式,不同金属的最大释放率也存在差异。动态淋滤试验中,各金属的最大释放率顺序为:Cr>Pb>Zn>Cu>Cd>Mn,静态浸泡试验中,各金属的最大释放率顺序为:Pb>Cr>Cd>Cu>Zn>Mn。

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值和滤液中重金属元素的最大释放浓度上。

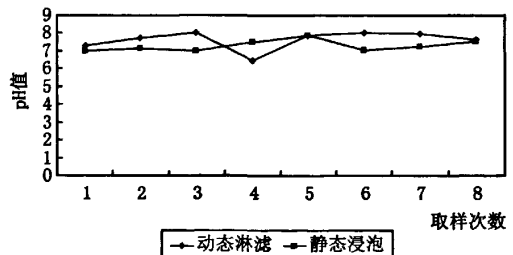


图4 不同实验方式溶出液pH值变化图

Fig.4 The pH values curve of leachate in different experiments

动态淋滤和静态浸泡两种实验方式中pH值的变化示于图4。由图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,最后稳定在7.0~8.0之间,溶液呈偏碱性。静态浸泡实验滤出液的pH值随取样次数的增加呈逐渐升高的趋势,最后稳定在8.0左右,溶液也呈偏碱性。两种实验方式中pH值的变化与加入的滤液的pH值相比变动不大,都符合地表水环境质量标准(Ⅲ类)。

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

表 3 动态淋滤和静态浸泡实验中重金属的环境效应评价指标

单位/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Tab.3 The environmental effect evaluation index in both dynamic leaching and static immersion

重金属名称	Ⅲ类水质标准	动态淋滤液中的最大浓度	静态浸泡液中的最大浓度
Cr	0.005	0.271 2	0.158 5
Mn	0.1	0.000 925 3	0.009 442
Pb	0.05	0.080 24	0.144 2
Zn	1.0	0.038 46	0.024 79
Cu	1.0	0.017 72	0.010 80
Cd	0.05	0.010 15	0.008 933

由表 3 可以看出:(1)无论是动态淋滤还是静态浸泡实验,在检测的重金属中只有 Cr 和 Pb 的浓度超过了国家地表水环境质量标准中的Ⅲ类水质标准,其他金属元素的浓度均低于标准。(2)重金属中只有 Pb 和 Mn 在静态浸泡实验中的浓度大于其在动态淋滤实验中的浓度,其他金属在静态浸泡实验中的浓度均小于其在动态淋滤实验中的浓度,总体来讲,煤矸石通过动态淋滤对环境产生的危害大于其通过静态浸泡产生的环境危害。

6 结论

1)无论动态淋滤实验还是静态浸泡实验,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,在两种实验过程中析出的浓度越高(Mn 除外)。

2)动态淋滤实验中各重金属的释放大致呈间歇性释放过程(周期最少为 96h),而在静态浸泡实验中随取样次数的增加,各重金属的释放呈逐渐下降的趋势。

3)除 Pb 和 Mn 外,动态淋滤实验中重金属的

最大释放率大于静态浸泡实验中重金属的最大释放率,可见静态浸泡并不是动态淋滤的极限。

4)无论在动态淋滤实验还是静态浸泡实验中,溶出液 pH 都稳定在 7.0~8.0 之间,呈弱碱性,但都符合地表水环境质量标准(Ⅲ类)。

5)无论在动态淋滤实验还是静态浸泡实验中,溶出液中只有 Cr 和 Pb 的浓度超过了国家地表水环境质量标准中的Ⅲ类水质标准。而且,就重金属的最大释放浓度来讲,煤矸石通过动态淋滤对环境产生的危害大于其通过静态浸泡产生的危害。

参考文献:

[1] 崔龙鹏, 白建峰, 黄文辉, 等. 淮南煤田煤矸石中环境意义微量元素的丰度[J]. 地球化学, 2004, 33(5): 535-540.

[2] 徐龙君, 刘成伦, 潘宏清. 煤矸石酸雨淋滤特征的研究[J]. 四川环境, 2000, 19(3): 34-37.

[3] 吴代赦, 郑宝山, 康往东, 等. 煤矸石的淋溶行为与环境影响的研究—以淮南潘谢矿区为例[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 55-59.

[4] 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学报, 2000, 11(4): 64-68.

[5] KARATHANASIS A D, EVANGELOU V P, THOMPSON Y L. Aluminum and iron equilibriums in soil solutions and surface water on acid mine watersheds[J]. Environmental Quality, 1988(4): 534-543.

[6] STEWART B R, DANIELS W L. Physical and chemical properties of coal refuse from Southwest Virginia[J]. Environmental Quality, 1992(21): 635-642.

[7] 冯启言, 刘桂建. 兖州煤田矸石中的微量有害元素及其对土壤环境的影响[J]. 中国矿业, 2002, 11(1): 67-68.

[8] 王 晖, 郝启勇, 尹儿琴. 煤矸石的淋溶、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.

(责任编辑 刘存英)

作者：[曹云全](#)，[张双圣](#)，[刘汉湖](#)，[刘伟](#)，[CAO Yun-quan](#)，[ZHANG Shuang-sheng](#)，[LIU Han-hu](#)，[LIU Wei](#)

作者单位：[曹云全, CAO Yun-quan \(中国煤炭地质总局水文地质局, 河北, 邯郸, 056004\)](#)，[张双圣, 刘汉湖, 刘伟, ZHANG Shuang-sheng, LIU Han-hu, LIU Wei \(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏, 徐州, 221008\)](#)

刊名：[河北工程大学学报（自然科学版）](#) 

英文刊名：[JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF ENGINEERING \(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)

年，卷(期)：2010, 27 (1)

被引用次数：5次

参考文献(8条)

1. [崔龙鹏;白建峰;黄文辉](#) [淮南煤田煤矸石中环境意义微量元素的丰度](#)[期刊论文]-[地球化学](#) 2004 (05)
2. [徐龙君;刘成伦;潘宏清](#) [煤矸石酸雨淋滤特征的研究](#)[期刊论文]-[四川环境](#) 2000 (03)
3. [吴代赦;郑宝山;康往东](#) [煤矸石的淋溶行为与环境影响的研究-以淮南潘谢矿区为例](#)[期刊论文]-[地球与环境](#) 2004 (01)
4. [赵明鹏](#) [阜新地区矿山地质灾害及其防治对策](#)[期刊论文]-[中国地质灾害与防治学报](#) 2000 (04)
5. [KARATHANASIS A D;EVANGEIDU V P;THOMPSON Y L](#) [Aluminum and iron equilibriums in soil solutions and surface water on acid mine watersheds](#)[外文期刊] 1988 (04)
6. [STEWART B R;DANIELS W L](#) [Physical and chemical properties of coal refuse from Southwest Virginia](#)[外文期刊] 1992 (21)
7. [冯启言;刘桂建](#) [兖州煤田矸石中的微量有害元素及其对土壤环境的影响](#)[期刊论文]-[中国矿业](#) 2002 (01)
8. [王晖;郝启勇;尹儿琴](#) [煤矸石的淋溶、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](#)[期刊论文]-[中国煤田地质](#) 2006 (02)

本文读者也读过(8条)

1. [贾红霞. 肖昕. 白向玉](#) [煤矸石中重金属在淋滤、浸泡实验中的释放规律](#)[会议论文]-2009
2. [白向玉. 贾红霞. BAI Xiang-yu. JIA Hong-xia](#) [煤矸石中重金属在淋滤过程中的释放规律](#)[期刊论文]-[环境科技](#) 2009, 22 (z2)
3. [沈辉](#) [盐池地区地下水中氟的来源和富集规律研究](#)[学位论文]2005
4. [南旭阳. 张碧双](#) [飞灰重金属在海水中动态浸出特性研究](#)[期刊论文]-[陕西农业科学](#)2009, 55 (3)
5. [马芳. 秦俊梅. 白中科. MA Fang. QIN JUN-mei. BAI Zhong-ke](#) [不同风化程度对煤矸石盐分与pH值的影响](#)[期刊论文]-[山西农业大学学报（自然科学版）](#) 2007, 27 (1)
6. [贾红霞. 肖昕. 张双. 白新雷. 孙宗连. JIA Hong-xia. XIAO Xin. ZHANG Shuang. BAI Xin-lei. SUN Zing-lian](#) [济宁三矿煤矸石中重金属释放规律的浸泡试验研究](#)[期刊论文]-[洁净煤技术](#)2009, 15 (6)
7. [李伟. 郑西来. 高增文. 卢学伟. 马玉杰](#) [粉煤灰渣场对田庄水库氮污染影响的淋滤试验研究](#)[期刊论文]-[广西轻工业](#)2008 (4)
8. [李锦文. 陈南. 吴惠明. 陈永亨](#) [动态浸滤及几种静态预测法对云浮硫铁矿酸化特征及产酸潜力的研究](#)[会议论文]-2008

引证文献(5条)

1. [闫永峰. 任培丽. 高养春](#) [短期低浓度混合重金属污染对鲫鱼血血红蛋白中过氧化氢酶活力的影响](#)[期刊论文]-[河南农业科学](#) 2012 (2)

2. [闫永峰](#), [任培丽](#), [赵璐玲](#), [李壹](#) [短期低浓度混合重金属污染对鲫鱼肝、肾和肌肉内可溶性蛋白的影响](#)[期刊论文]-[河南农业科学](#) 2013(3)
3. [苏华美](#), [王智](#), [刘志斌](#) [煤矸石中砷的淋溶析出规律](#)[期刊论文]-[黑龙江科技学院学报](#) 2013(5)
4. [王向东](#), [孙鑫](#), [刘青山](#), [魏红兵](#), [王振坤](#), [潘宏伟](#) [矿产品中污染物溶解释放研究进展](#)[期刊论文]-[岩矿测试](#) 2013(1)
5. [郭耀广](#), [黄鹏](#), [张武刚](#), [袁学武](#), [范凤霞](#), [王焕丽](#), [柳建设](#), [王兆慧](#) [德兴铜矿尾矿库重金属的浸出](#)[期刊论文]-[中国有色金属学报（英文版）](#) 2013(10)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hbjzkjxyxb201001019.aspx