

煤矸石在动态淋滤作用下污染物释放规律研究

梁冰¹, 肖利萍², 陆海军¹, 毕业武¹, 张传成¹, 狄军贞²

(1. 辽宁工程技术大学力学系, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学土木建筑工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:对新邱露天矿不同风化程度的煤矸石溶解释放污染物的规律进行了动态淋滤实验研究, 结果表明: 煤矸石溶解释放的主要污染组分为总硬度(以 CaCO_3 计)、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、TDS、 F^- 、 COD_{Mn} 和总 Fe 等, 淋滤液 pH 值基本在 6.6~7.0 之间, Cl^- 、Mn、Zn 等少量, 其他重金属和 As 等微量; 煤矸石风化程度越高, 溶解释放的无机盐类污染物量越多, 新鲜混合煤矸石溶解释放出较高的 F^- 、 COD_{Mn} 和总 Fe; 淋滤初期, 淋滤液中主要污染组分质量浓度较高, 溶出速率也较快; 尤其是 Na^+ 溶解释放速率更快, 以后随着降水量的增加, 煤矸石中的污染物逐渐被降雨淋滤水量带走, 淋滤液中各污染物质量浓度逐渐降低, 煤矸石中污染物的淋溶释放呈指数曲线规律衰减; 利用该衰减规律可定量预测煤矸石中污染物对土壤和地下水污染的强度。

关键词:煤矸石; 动态淋滤; 污染物溶解; 污染物释放规律

中图分类号:X708 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-7647(2006)04-0027-04

Regularity of pollutant release from coal gangue under dynamic leaching operation //LIANG Bing¹, XIAO Li-ping², LU Hai-jun¹, BI Ye-wu¹, ZHANG Chuan-cheng¹, DI Jun-zhen²(1. Department of Mechanics and Engineering Sciences, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. College of Civil and Architectural Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Dynamic leaching experiments were carried out for study of the regularity of pollutant dissolution and release from coal gangue in Xinqiu open pit mine under different weathering degrees. Some conclusions were drawn: the main pollutant components released from coal gangue are the total hardness (reflected by CaCO_3), SO_4^{2-} , Na^+ , TDS, F^- , COD_{Mn} , total Fe, etc., the pH value of leaching liquid is in the range of 6.6–7.0, and there are still small amounts of Cl^- , Mn and Zn, and minim of other heavy metals and As; the higher the weathering degree of coal gangue, the more the inorganic salt pollutants dissolved out of and released from coal gangue, and fresh mixed coal gangue releases high amounts of F^- , COD_{Mn} and total Fe; at the early stage of leaching operation, the concentration of main pollutant components is relatively high, and the pollutants are rapidly dissolved and released, especially for Na^+ ; with increase of rainfall, pollutants in coal gangue are gradually washed away by rain water, the concentration of pollutants reduces in leaching liquid, and the amounts of pollutants released from coal gangue are attenuated in a negative exponential law; moreover, the attenuation law can be applied to predicting the intensity of soil and groundwater pollution induced by pollutants in coal gangue.

Key words: coal gangue; dynamic leaching; pollutant dissolution; regularity of pollutant release

煤矸石是煤炭工业的副产物,煤矸石产量占原煤总产量的 15%~20%,世界上几个主要的产煤大国,如美国、法国、德国等煤矸石的堆积量达到 15 亿 t 以上,而在我国,现有煤矸石山 1 500 多座,煤矸石堆放总量已经超过 30 亿 t,且随着煤炭采选工业的发展而以每年约 10% 的速度增加。煤矸石已成为我国累积储存量最大、占地面积最广的固体工业废物。据统计,仅辽宁阜新矿区煤矸石总量占地面积约为 32.135 km²,总堆积量为 12.908 5 亿 m³^[1-2]。这些开采剥离出来的煤矸石不仅占压大量土地,而且由于露天堆放,经长期的风化、淋滤、浸泡作用,发生了一系列的物理、化学及物理化学变化,释放出大量的污染物,并随淋滤水渗透进入土壤和地下含水层,造成土壤和地下水的严重污染,对社会生产和人民生活造成极大危害,从而引起了世界各国的重视^[3,5-6]。对于资源枯竭型城市,面临经济转型及生态恢复问题,废弃的煤矸石等矿山废物如何处置的问题越来越受到重视。目前,有关煤矸石中重金属的静态淋溶试验研究较多^[5],而对煤矸石中多组分的动态淋滤释放规律研究甚少。为了全面了解煤矸石中污染

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50374041)
作者简介:梁冰(1962—),女,辽宁盘锦人,教授,从事渗流力学与地下水污染研究。E-mail:lbwqx@163.com

物的释放规律,定量预测煤矸石中污染物在大气降水作用下对土壤和地下水污染的强度,本文通过模拟自然降水进行多组分分析的动态淋滤实验研究,建立煤矸石中污染物的释放与降水量的关系模型,从而定量预测煤矸石中污染物对土壤和地下水污染的强度,为防止煤矸石对土壤和地下水造成污染提供理论依据。

1 实验样品

针对煤矸石山的特点,从阜新新邱露天矿煤矸石山选取 3 类有代表性的煤矸石样品:1 号样品为新鲜混合煤矸石;2 号样品为煤矸石山底部表层高度风化混合煤矸石;3 号样品为煤矸石山顶内部高度风化混合煤矸石。

采样时采用“蛇形采样法”,确定 20 个采样点位,将每个采样点样品混合后按“四分法”缩分,然后将各点样品混合,再按“四分法”弃取^[4],在实验室内各种样品又被粉碎成粒径小于或等于 10 mm 的颗粒,以备动态淋滤使用。对各种样品进行化学组成实验测试,结果见表 1。

表 1 煤矸石矿物化学组成分析结果 %

样品	烧失量	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S
1 号	19.07	46.87	6.26	0.12	3.25	3.67	2.76	2.34	0.26
2 号	13.11	51.86	5.72	0.13	1.64	2.06	1.24	1.26	0.24
3 号	15.12	49.85	5.22	0.12	1.85	2.16	1.44	1.16	0.34

2 实验方法

模拟大气降水对煤矸石进行动态淋滤实验研究,研究不同的煤矸石风化程度、降雨量等因素对煤矸石淋滤液水质变化的影响以及煤矸石随降雨量而溶解释放污染物的规律。

实验分析时,采用 GB/T 14848—93《地下水质量标准》,并采用国家标准分析方法进行分析。将淋滤液用定量滤纸过滤,测定滤液中的主要水质影响组分:Cl⁻(GB 5750—85《生活饮用水卫生标准检验法》,硝酸汞容量法)、总硬度(以 CaCO₃ 计,GB 7477—87《水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法》)、SO₄²⁻(GB 5750—85《生活饮用水卫生标准检验法》,铬酸钠比色法)、Na⁺(GB 11904—89《水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法》)、TDS(重量法)、F⁻(GB 7483—87《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》)、COD_{Mn}(酸性高锰酸钾法)、总 Fe(GB 5750—85《生活饮用水卫生标准检验法》,二氮杂菲比色法)、总 Mn(过硫酸铵比色法)、pH 值(GB 6920—86《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》)、Zn(GB 7472—87《水质 锌的测定 双硫脲分光光度法》)、Cr(六价,GB 7467—87《水

质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》)、其他重金属离子 Cu、Pb、Cd(GB 7475—87《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》)和 As(GB 7485—87《水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》)等。

3 实验装置

在直径 D = 100 mm、高度 H = 25 cm 的筒式分液漏斗底部铺设两层定量滤纸,然后装入 2 kg 煤矸石样品,摇实,先加入去离子水润湿 24 h 后,模拟大气降水,间歇式加水进行淋溶,下面用 1 000 mL 样品瓶收集淋滤液,每收集 900 mL 淋滤液取样 1 次,见图 1。连续收集 1 年多的淋滤液量 4 500 mL(年平均降雨量 540 mm 可换算为 4 239 mL)。

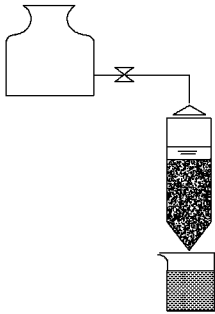


图 1 动态淋滤实验装置

4 实验结果及分析

a. 3 种煤矸石样在降水动态淋滤作用下溶解释放的主要污染组分为总硬度、SO₄²⁻、Na⁺、TDS、F⁻、COD_{Mn}和总 Fe 等,淋滤液 pH 值基本在 6.6 ~ 7.0 之间,Cl⁻、Mn、Zn 等少量,其他重金属和 As 等微量;煤矸石风化程度越高,溶解释放的无机盐类污染物浓度越高,而 3 号样品由于被自然降水淋溶机会少于 2 号样品,所以淋滤时溶解释放的污染物浓度更高,1 号样品溶解释放出较高的 F⁻、COD_{Mn}和总 Fe。

b. 根据实验数据绘制主要污染组分总硬度、SO₄²⁻、Na⁺、TDS、F⁻、COD_{Mn}和总 Fe 等质量浓度与降雨渗透量(淋溶水量)的实验曲线,如图 2 ~ 8。

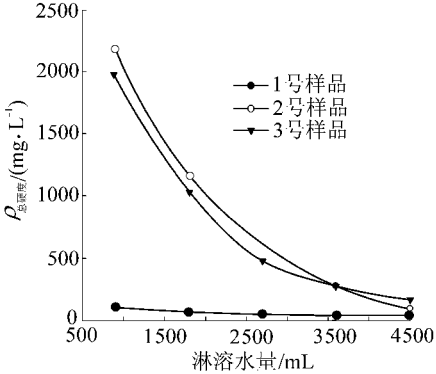


图 2 总硬度淋溶曲线

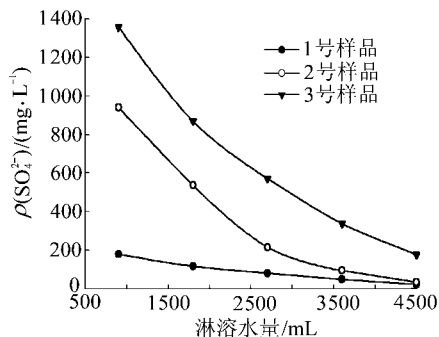


图3 SO_4^{2-} 淋溶曲线

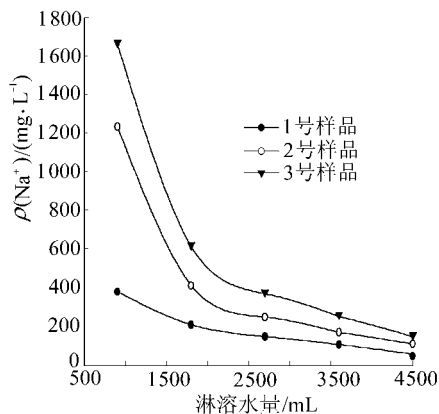


图4 Na^+ 淋溶曲线

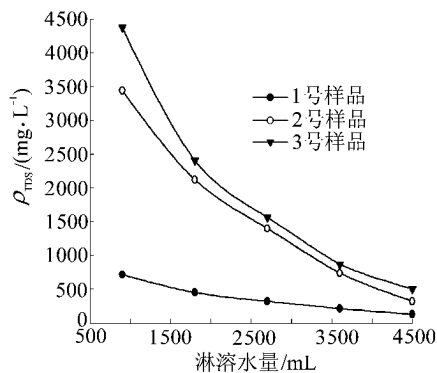


图5 TDS 淋溶曲线

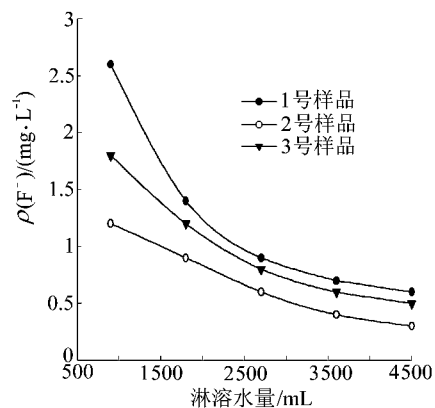


图6 F^- 淋溶曲线

由图2~8可知,淋滤初期,淋滤液中总硬度、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、TDS、 F^- 、 COD_{Mn} 和总Fe等质量浓度较高,这是由于煤矸石中可溶解释放的污染物质量浓度较

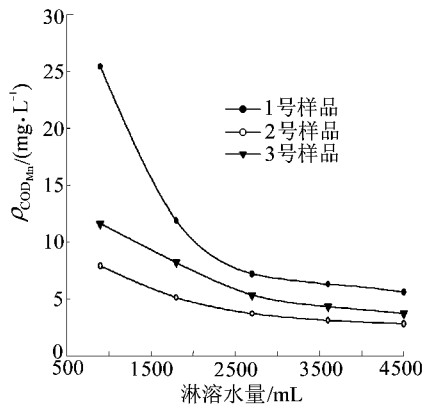


图7 COD_{Mn} 淋溶曲线

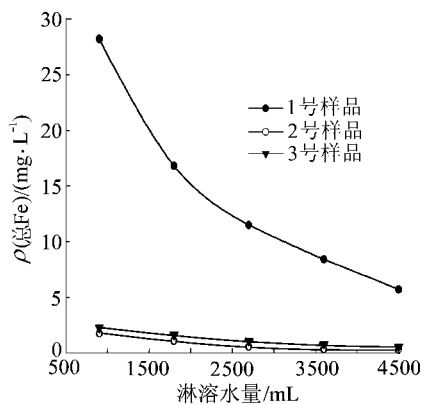


图8 总Fe 淋溶曲线

高,所以溶出速率也较快,其中 Na^+ 溶解释放速率更快,这主要是由于 Na^+ 极易溶于水;以后随着降水量的增加,煤矸石中的污染物逐渐被降雨淋滤水量带走,煤矸石中污染物溶解释放的质量浓度越来越小,溶出速率也越来越慢,淋滤液中各污染物质量浓度逐渐降低,最后趋于平缓。

c. 根据已知数据点采用最小二乘法拟合得出:淋滤液中总硬度、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、TDS、 F^- 、 COD_{Mn} 和总Fe等质量浓度与降水量之间呈指数曲线衰减关系,指数衰减模型为

$$C_V = C_0 V^n \quad (1)$$

式中: C_V 为降水量为 V 时淋滤液某组分质量浓度, mg/L ; V 为降水量, mL ; C_0, n 为淋溶系数,对一个特定的煤矸石样品来说,为常数,见表2(样本均为5个)。

主要污染组分质量浓度的常用对数与降水量的常用对数二者之间呈显著的负相关,即随着降水量的增加,淋滤液中主要污染组分质量浓度呈指数曲线降低,可见,利用煤矸石中污染物的淋溶释放模型,可得到主要污染组分释放质量浓度随降水量的变化规律,可以定量预测煤矸石中污染物对土壤和地下水污染的强度。

d. 对确定煤矸石中某污染因子的淋溶释放模

表 2 淋滤液污染物质量浓度与降水量的指数衰减方程

分析项目	样品编号	拟合指数衰减方程 $C_V = C_0 V^n$	线性均方误差
总硬度	1 号	$C_V = 7.3399 \times 10^3 V^{-0.6240}$	0.0847
	2 号	$C_V = 2.1175 \times 10^7 V^{-1.9571}$	1.1247
	3 号	$C_V = 6.6376 \times 10^7 V^{-1.5127}$	0.3231
SO ₄ ²⁻	1 号	$C_V = 8.1397 \times 10^5 V^{-1.2059}$	0.5858
	2 号	$C_V = 1.3980 \times 10^6 V^{-2.0251}$	0.9449
	3 号	$C_V = 5.6481 \times 10^6 V^{-1.1962}$	0.4888
Na ⁺	1 号	$C_V = 1.0271 \times 10^6 V^{-1.1469}$	0.3870
	2 号	$C_V = 3.2238 \times 10^7 V^{-1.4973}$	0.1097
	3 号	$C_V = 3.0390 \times 10^7 V^{-1.4388}$	0.1629
TDS	1 号	$C_V = 7.5976 \times 10^5 V^{-1.0055}$	0.3334
	2 号	$C_V = 4.8247 \times 10^7 V^{-1.3671}$	0.6541
	3 号	$C_V = 3.4296 \times 10^7 V^{-1.2949}$	0.3986
F ⁻	1 号	$C_V = 1.4677 \times 10^3 V^{-0.9314}$	0.0603
	2 号	$C_V = 4.9165 \times 10^2 V^{-0.8645}$	0.2689
	3 号	$C_V = 4.8180 \times 10^2 V^{-0.8130}$	0.1255
COD _{Mn}	1 号	$C_V = 1.7384 \times 10^4 V^{-0.9683}$	0.1681
	2 号	$C_V = 7.1611 \times 10^2 V^{-0.6623}$	0.0514
	3 号	$C_V = 1.7903 \times 10^3 V^{-0.7330}$	0.1246
总 Fe	1 号	$C_V = 2.0869 \times 10^4 V^{-0.9603}$	0.1905
	2 号	$C_V = 1.0984 \times 10^4 V^{-1.2646}$	0.3367
	3 号	$C_V = 9.8626 \times 10^2 V^{-0.8749}$	0.2489

型进行积分,就可得到降水量为 V 时该污染因子的释放总量为

$$W_V = \int_0^V C_0 V^n dV \tag{2}$$

煤矸石山是长期的污染源,尤其是煤矸石山顶部内部高度风化煤矸石,一旦被雨水渗入内部淋滤,就会释放出大量污染物。

5 结 论

a. 煤矸石在降水动态淋滤作用下溶解释放的主要污染组分为总硬度、SO₄²⁻、Na⁺、TDS、F⁻、COD_{Mn}和总 Fe 等,淋滤液 pH 值基本在 6.6 ~ 7.0 之间,

Cl⁻、Mn、Zn 等少量,其他重金属和 As 等微量;煤矸石风化程度越高,溶解释放的无机盐类污染物量越多,新鲜混合煤矸石溶解释放出较高的 F⁻、COD_{Mn}和总 Fe。

b. 淋滤初期,淋滤液中总硬度、SO₄²⁻、Na⁺、TDS、F⁻、COD_{Mn}和总 Fe 等质量浓度较高,尤其是 Na⁺溶解释放速率更快,以后随着降水量的增加,煤矸石中的污染物逐渐被降雨淋滤水量带走,各污染物质量浓度逐渐降低。

c. 煤矸石中污染物的淋溶释放呈指数曲线规律衰减,利用该衰减规律可定量预测煤矸石中污染物在大气降水淋滤下对土壤和地下水污染的强度。

d. 煤矸石山是长期的污染源,尤其是煤矸石山顶部内部高度风化煤矸石,一旦被雨水渗入内部淋滤,就会释放出大量污染物。

参考文献:

[1] 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.

[2] AZCUE J M. Environmental impacts of mining activities: emphasis on mitigation and remedial measures[M]. New York: Springer,1999.

[3] GHOSH R S, SAIGAL S, DZOMBAK D A. Assessment of in situ solvent extraction with interrupted pumping for remediation of subsurface coal tar contamination[J]. Water Environment Research,1997,69(3):295-304.

[4] 蒋展鹏,祝万鹏.环境工程监测[M].北京:清化大学出版社,1990.

[5] 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[J].高校地质学报,2001,7(4):450-457.

[6] HASSETT D J. Scientifically valid leaching of coal conversion solid residues to predict environmental impact[J]. Fuel Processing Technology, 1994,39:445-459.

(收稿日期:2005-09-07 编辑:熊水斌)

•小资料•

我国目前各类型最大的电站

电站类型	电站名称	地 点	装机容量/万 kW	建成年份
常规水电站	三 峡	湖北宜昌	26 × 70	(2009)
抽水蓄能电站	广州抽水蓄能	广东从化	8 × 30	2000
火 电 站	后 石	福建漳州	6 × 60	2004
核 电 站	秦 山	浙江海盐	一期 1 × 30	1994
			二期 2 × 65	2004
			三期 2 × 70	2003
风力发电站	达坂城	新疆乌鲁木齐	11.18	2004
地 热 电 站	羊八井	西藏羊八井	2.518	1970
垃圾焚烧电站	盐 城	江苏盐城	2 × 1.5	2005
生物质能电站	龙 基	山东单县	2.5	(2006)
太阳能光伏电站	深圳国际园林花卉博览园	广东深圳	0.1	2005
潮汐能电站	江 厦	浙江温岭	0.39	1986
岸式波力电站	汕 尾	广东汕尾	0.01	2000

注:括号内为计划建成年份。(吴 高供稿)