

煤和煤矸石中金属析出的淋溶试验研究^{*}

王文军 李 宁 张 璟 张春芝 随桂英

(济宁医学院公共卫生学院, 山东 济宁 272067)

摘 要 **目的** 了解煤和煤矸石在淋溶状态下重金属的溶出状况,为综合利用矿区资源提供科学依据。**方法** 采集济宁二号井9采区,-740层煤样和其中煤矸石,分别运用pH=4、6、7、8的淋溶液进行24h淋滤后,测定其中铜、铅、砷、锌和六价铬的含量。**结果** 煤和煤矸石中元素的析出量与淋溶液的pH有相关,随pH值的增大,铜、铅、砷、锌的析出量逐渐减少,而六价铬在碱性环境中更容易析出(煤: $r_{Cu} = -0.923$, $r_{Pb} = -0.951$, $r_{Cr^{6+}} = 0.924$, $r_{As} = -0.973$, $r_{As} = -0.996$, $P < 0.05$;煤矸石: $r_{Cu} = -0.956$, $r_{Pb} = -0.922$, $r_{Cr^{6+}} = 0.915$, $r_{As} = -0.977$, $r_{As} = -0.991$, $P < 0.05$)。**结论** 煤和煤矸石通过淋溶可能形成环境的污染,相关部门应采取有效的治理和降解措施后,再进行综合开发利用。

关键词 淋溶浸泡;煤;煤矸石;重金属

中图分类号:R123.2 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-9760(2013)10-350-03

Study on leaching experiments of heavy metals from coal and coal gangue in Jining

WANG Wen-jun, LI Ning, ZHANG Jing, et al

(School of Public Health, Jining Medical University, Jining 262067, China)

Abstract: Objective To determine the concentration of heavy metals in reagents leached from coal and coal gangue of Jining, and to provide scientific evidence for rational use of water resources. **Methods** We collected coal and coal gangue samples from No. 9 mining district of -740 stratum from Jining II coal mine. We conducted 24 h leaching experiments with different pH value 4, 6, 7, 8 solutions, and determined the concentration of metal elements Cu, Pb, As, Zn, Cr^{6+} in water and leaching solutions. **Results** Concentration of metals leached from raw coal and coal gangue varied with pH value of the leaching solutions. The greater was the pH value, the less Cu, Pb, As, Zn and more Cr^{6+} was leached. (Coal: $r_{Cu} = -0.923$, $r_{Pb} = -0.951$, $r_{Cr^{6+}} = 0.924$, $r_{As} = -0.973$, $r_{As} = -0.996$, $P < 0.05$; coal gangue: $r_{Cu} = -0.956$, $r_{Pb} = -0.922$, $r_{Cr^{6+}} = 0.915$, $r_{As} = -0.977$, $r_{As} = -0.991$, $P < 0.05$). **Conclusion** The leaching of coal and coal gangue could pollute environment. More efforts should be done to govern and degrade the poisonous metals, and then to comprehensively exploit and develop the area.

Key words: leaching; Coal; Coal gangue; Heavy metal

煤矸石是中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量最大、占地面积最广的工业固体废物^[1],且排放增长速度较快^[2]。济宁作为山东省煤炭生产的重要地区,煤和煤矸石的堆放已成为本地区主要的污染现象之一。

煤和煤矸石在风力、雨水淋滤等自然条件和人为因素作用下,其中的有害微量元素发生化学变化,并且可以从煤矸石中析出。由于重金属在自然环境中很难降解,因此可通过生物转换、生物富集、食物链等途径严重影响生态环境和人群的健康。

为了解济宁地区煤和煤矸石在淋溶状态金属的析出情况及其潜在的危害性,我们进行了本次试验,分析如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 TAS-990AFG 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司), AFS-920 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司), DS-2001 电位极谱仪(山东济宁东盛电子仪器有限公司), DS-996 电化学分析工作台(山东济宁东盛电子仪器有限公司), 赛多利斯 BS224S 型电子天平

^{*} [基金项目] 山东省软科学资助项目(项目编号:2010RKA08013)

(北京威尔多力科贸有限公司)。

1.1.2 试剂 铜(Cu)、铅(Pb)、六价铬(Cr^{6+})、砷(As)、锌(Zn)标准液均购自山东省疾病预防控制中心标准室,所有标准品均在保质期内使用。实验所用硫酸、硝酸、硼氢化钾、硫脲为优级纯;氢氧化钠、无水碳酸钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾,重铬酸钾、二苯碳酰二肼、丙酮、盐酸乙二胺为分析纯;水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的选择 选择济宁二号井煤矿 2011 年 12 月 6 日生产 9 采区, -740 层煤样和其中的煤矸石进行淋溶试验。

1.2.2 样品的处理 将样品研磨后过筛留取 60~70 目样品,备用。称取过筛后的煤样和煤矸石样品各 20g,分别放入 250ml 具塞锥形瓶中,加入 100ml, pH=4、6、7、8 的淋溶液混匀,置于电动摇床上震荡 24h,过滤后,取滤液进行微量元素浓度的测定。

1.2.3 检测方法 Cu、Pb 含量的测定采用火焰原子吸收法^[3]; As 元素采用原子荧光光度法^[4]; Cr^{6+} 采用分光光度法测定^[3]; Zn 采用电位溶出法进行测定^[5]。

1.3 数据处理

所有数据采用 Excel 录入,运用 SPSS11.5 软件进行线性方程的相关与回归分析和检测方法的可靠性分析。

2 结果

2.1 标准曲线及回归方程的建立

采用标准曲线法进行金属元素含量的测定,在元素测定的浓度范围内,配制标准曲线。移取不同量的金属离子标准应用液,分别配制 Cu、Pb、

Cr^{6+} 、As、Zn 溶液的标准系列,由表 1 可见,各元素浓度与吸光度(或峰高)之间线性相关关系良好。

表 1 标准溶液线性回归方程及相关系数

元素	线性回归方程	相关系数
Cu	$[I]=0.138[C]+0.093$	0.996
Pb	$[I]=0.026[C]-0.003$	0.999
Cr^{6+}	$[I]=0.840[C]+0.001$	0.999
As	$[I]=0.028[C]+0.294$	0.994
Zn	$[h]=0.436[C]+0.005$	0.989

2.2 检测方法的精密度与准确度测定

通过重复试验和加标回收率试验显示,五种元素的加标回收率在 97.30%~107.78%之间,相对标准偏差值(n=6)为 0.85%~5.33%,小于 10%,结果见表 2,表明各检测方法均具有良好的准确度和精密度,结果可靠。

表 2 精密度和加标回收率测定(%)

金属元素	相对标准偏差	加标回收率
Cu	0.85	101.01
Pb	5.33	107.78
Cr^{6+}	4.30	101.66
As	4.19	103.58
Zn	3.48	97.30

2.3 原煤、煤矸石溶出金属元素含量测定

在常温常压下,运用不同 pH 值淋溶液对原煤和煤矸石淋溶 24h,结果显示,元素的析出量与淋溶液的 pH 密切相关,Cu、Pb、As、Zn 在酸性环境中析出量逐渐增大,而 Cr^{6+} 在碱性环境中析出量逐渐增大,经相关性分析,均具有统计学意义,结果详见表 3。

表 3 原煤、煤矸石及溶出样品中元素的含量(mg/L)

元素	原煤						煤矸石					
	pH=4	pH=6	pH=7	pH=8	r	P	pH=4	pH=6	pH=7	pH=8	r	P
Cu	1.38	1.26	0.72	0.59	-0.923	0.047	1.45	1.21	0.68	0.53	-0.956	0.044
Pb	1.85	1.76	1.68	1.52	-0.951	0.049	2.01	1.98	1.83	1.77	-0.922	0.048
Cr^{6+}	0.18	0.30	0.29	0.45	0.924	0.046	0.22	0.35	0.33	0.50	0.915	0.045
As	0.10	0.08	0.05	0.03	-0.973	0.027	0.10	0.07	0.03	0.02	-0.977	0.023
Zn	2.34	1.76	1.36	1.15	-0.996	0.004	2.12	1.68	1.25	0.97	-0.991	0.009

3 讨论

淋溶作用是指一种由于雨水的天然下渗或人

工灌溉等方式,使得上方土层中的某些矿物盐类或有机物质溶解,并转移到下方土层中的作用。淋溶是煤或煤矸石中微量元素析出的重要途径,在潮湿

或雨水的溶淋作用下,原煤或煤矸石中的元素会部分或全部发生溶解,随溶液析出。本文结果显示,随着 pH 值的增大,铜、铅、砷、锌的析出量逐渐减少,而六价铬的析出量逐渐增大。也就是在酸性环境中有利于前者的析出,而在碱性环境中则有利于 Cr^{6+} 的溶出。通常情况下,大气降雨呈中性或弱酸性,在矿区由于电厂、集中供暖等途径,大量使用燃煤后,会产生二氧化硫、二氧化碳等气体,他们在大气中溶解,容易造成 pH 值低于 5.65 的酸雨,在酸性条件下,增加了重金属的析出,并且可以在水流作用下随水迁移,渗入土壤和含水层中,造成土壤中微量元素富集,降低土壤功能,形成地下水和地表水体的污染。因此,研究煤炭和煤矸石中有害微量元素的淋溶,预防他们对环境的影响,保护生态平衡和人类的生存环境都具有理论指导和现实意义。

本次实验中通过浸泡的方式来模拟原煤和煤矸石的淋溶的极限情况^[6],但在浸泡中,样品全部在水中,处于还原状态下,在“水—岩”相互作用中有害微量元素浓度可达到某种平衡,而不利于煤矸石中微量元素的析出。而在现实中煤和煤矸石大多数是长期露天堆放,暴露在空气中,处于风化和氧化状态,而且矸石山风化自燃的内部温度可以达

到 1000℃ 左右,其中的微量元素可发生重组和转化。因此在“淋溶—风化—淋溶”的长期行为下,比浸泡可以析出更多的微量元素,对环境可能产生更大的危害性。

目前,随着矿区生态综合治理的不断深入,资源的更新再利用,煤矸石被大量充填于塌陷区、路基、河堤等,其对土壤和水体的影响范围也将会逐渐扩大,因此,鉴于本次研究的结果,有必要对煤矸石中重金属元素的溶出作出更深入的研究。

参考文献:

- [1] 史永红,白建峰,崔龙鹏,等.安徽淮南矿区煤矸石中环境意义微量元素研究[J].矿业科学技术,2004,32(1):34-39.
- [2] 宋虎跃,吴勇民,郝佳瑞.煤矸石对环境的影响及综合利用途径[J].矿业快报,2007,460(8):58-59.
- [3] 中华人民共和国水利部. SL394-2007 水质铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定[S]. 2007:7-8.
- [4] 中华人民共和国水利部. SL327. 1-2005 水质砷的测定[S]. 2006:5-7.
- [5] 王文军,张璟,刘琥,等.微分电位溶出法检测血清中锌的含量[J].微量元素与健康研究,2008,25(5):11-12.
- [6] 贾红霞,肖昕,张双,等.济宁三矿煤矸石中重金属释放规律的浸泡试验研究[J].洁净煤技术,2009,15(6):97-101.

(收稿日期 2013-08-24)

(上接第 345 页)

显示,恶性病变的平均 ADC 值为 $(0.763 \pm 0.781) \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$,附件良性病变的平均 ADC 值为 $(0.781 \pm 0.310) \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$,两者无显著性差异 ($P > 0.05$),因此,良、恶性病变的 ADC 值之间尚存在一定的重叠,与 Fujii 等^[6]报道相符。

虽然良、恶性病变的 ADC 值之间尚存在一定的重叠,ADC 值无显著性差异。但良性肿瘤在 DWI 上呈低信号,而恶性肿瘤呈高信号,差异有显著性。

本文病例数相对较少,因此所得结果有待以后大样本的进一步证实。另外,呼吸运动和肠道活动产生的运动伪影和肠腔内气体所致的磁敏感伪影是制约 DWI 在腹部应用的重要因素之一。尽管本文采用 ASSET 技术,在一定程度上改善了图像质量,但图像仍有不同程度变形,影响了 ADC 值测量的准确性。

但 DWI 上信号特点结合常规 MRI 形态学表现,对妇科良、恶性肿瘤的鉴别可提供有价值的信

息。

参考文献:

- [1] Imaoka I, Wada A, Kaji Y, et al. Developing an MR imaging strategy for diagnosis of ovarian masses[J]. Radiographics, 2006,26(5):1431-1448.
- [2] 李华兵,肖恩华,尚全良,等. 3.0T 磁共振肝脏背景抑制磁共振扩散成像技术的初步探讨[J]. 中国现代医学杂志,2011,21(13):1476-1479.
- [3] 沈茜刚,周良平. 背景抑制扩散加权成像技术的临床应用及进展[J]. 国际医学放射学杂志,2011,34(5):467-470.
- [4] Guo Y, Cai YQ, Cai ZL, Gao YG, et al. Differentiation of clinically benign and malignant breast lesions using diffusion-weighted imaging[J]. J Magn Reson Imaging, 2002,16(2):172-178.
- [5] Fujii S, Kakite S, Keisuke N, et al. Diagnostic accuracy of diffusion-weighted imaging in differentiating benign from malignant ovarian lesions[J]. J Magn Reson Imaging, 2008,28(5):1149-1156.

(收稿日期 2013-08-25)