

文章编号: 1672-9250(2004)01-0055-05

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

吴代赦^{1,2}, 郑宝山¹, 康往东³, 李修涛⁴, 傅强⁵, 刘正初⁶, 张金炉⁷

- (1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;
- 3. 扬州市建筑工程公司, 江苏 扬州 225000; 4. 五莲县环保局, 山东 五莲 262300;
- 5. 山东省第二轻工业设计院, 山东 济南 250014; 6. 涟钢冶耐公司, 湖南 娄底 417009;
- 7. 潞安矿业集团王庄煤矿, 山西 长治 046031)

摘要: 淋溶是有害微量元素从煤矸石中析出后污染环境的重要途径。本文在对淮南潘谢矿区煤矸石浸泡实验的基础上, 研究了在雨水pH值波动范围内有害微量元素从煤矸石中淋溶析出的变化规律, 利用计算最大溶出量和老矸石山下土壤与清洁区土壤中微量元素对照的方法, 探讨了煤矸石的淋溶对水环境及周围土壤的影响。潘谢矿区煤矸石的露天堆放、用作填充材料对地表水、地下水及土壤不会造成显著影响, 宜推广煤矸石用作填充材料, 以变废为宝, 节约土地资源。

关键词: 淋溶; 煤矸石; 环境意义
中图分类号: X142 **文献标识码:** A

煤矸石是煤炭开采和洗选加工过程中排出的固体废弃物, 主要包括煤层的夹石和顶底板岩石, 其数量约占原煤产量的15%左右。煤矸石的大量堆存给矿区生态环境带来种种负面影响, 如占用土地、污染环境、破坏景观等, 我国有矸石山1500多座, 累计堆存矸石34亿吨以上, 占地20多万亩^[1]。限于目前的技术水平和经济状况, 综合利用煤矸石发展建材工业、回收有用矿物受到一定的制约, 但煤矸石作为一种充填材料则简单可行, 且消耗量大, 除可用于回填塌陷区复田外, 还广泛用于铁(公)路、水利、工民建等众多的土木工程领域^[2,3]。当前国家大力推行塌陷区综合整治、加强基础设施建设, 对填充材料的需求量很大, 这为煤矸石的综合利用提供了广阔的前景。

煤矸石的主要成份有碳、氢、氧、硫、铁、铝、硅、钙等常量元素和因成煤环境不同而常含有铬、镉、

砷、汞、铅、铜、锌、氟、氯等微量及痕量有害元素。经过雨水淋溶, 部分有害元素会转入地表和地下水体, 构成对土壤和水体的污染^[4]。随着煤矸石大量用作填充材料, 其对土壤和水体的影响范围越来越大, 有必要对其进行研究。我们选择淮南潘谢矿区潘三矿和谢桥矿的煤矸石作为对象, 研究有害元素的析出机理及环境影响。

1 样品与实验

1.1 矸石特性

潘谢矿区煤层夹矸多为炭质页岩和粘土岩, 煤层顶、底板岩石以粘土岩类为主, 且多为泥质岩, 在泥质岩中无重结晶, 90%以上颗粒都为粒径小于0.01mm的粘土矿物(高岭石、伊利石等), 粘土岩类结构微细。潘三矿、谢桥矿煤矸石灰化学成份与痕量元素分析结果示于表1。

表1 煤矸石灰化学成分与痕量元素

Table 1. Chemical composition and trace elements of coal spoil ashes

	灰化学成分/ %								痕量元素/ mg kg ⁻¹							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₂	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Cr	Hg
潘三矿	54.12	25.29	1.38	0.97	0.70	0.56	0.788	0.51	0.08	29	21	93	bdl	4.94	19	0.195
谢桥矿	56.10	22.87	2.42	0.73	0.17	0.40	1.150	0.27	0.68	20	21	64	bdl	2.42	9	0.131

注: bdl—低于检测限。

采集潘三矿、谢桥矿矸石山新鲜矸石样品, 谢二

矿矸石山下不同方位的土壤三份以及三个清洁对照区土壤样品。

1.2 浸泡实验

潘谢地区多年连续降雨最长时间为22天, 但大

收稿日期: 2003-12-01; 修回日期: 2004-02-23
 基金项目: 国家自然科学基金重点基金(40133010)
 第一作者简介: 吴代赦(1972—), 男, 博士研究生, 研究方向为环境地球化学与健康。E-mail: wudaish@hotmail.com

大多数降雨过程持续时间不长,淋溶过程又多发生在降雨的最初阶段,可那些地势较低处的煤矸石受雨水浸泡的时间较降雨时间要长,因此选择浸泡时间为 1 天、3 天、11 天、22 天、44 天。该地区多年降水的平均 pH 值和最低 pH 值分别为 6.4 和 5.1,因此选择 6.4、5.1 两种 pH 值的浸泡液,用稀硝酸与去离子水配制。

为了使实验样品的比表面积不比自然堆放的煤矸石小,并与用做路基的粒径相一致,将煤矸石破碎到小于 50 mm,充分混合、缩分,每矿制取 2.5 kg 样品两份,放入 20 L 的塑料桶中,分别倒入预先配制好的 pH 值为 5.1、6.4 的两种浸泡液 15 L,盖上盖子,放在电动振荡器上缓慢振荡。按规定时间及时取样,将浸泡液经抽滤后取清液进行分析。

分析 pH、F⁻、Cl⁻、Cu、Zn、Pb、Cd、Cr⁶⁺、As、Hg 等

表 2 潘三矿煤矸石浸泡试验分析结果(mg/L)

Table 2. Analytical results of immersion experiments on coal spoils from the Pansan coal mine (mg/L)

浸泡液 pH	浸泡时间/天	pH	F	Cl	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr ⁶⁺	As	Hg
5.1	1	9.55	0.59	6.60	bdl	0.06	bdl	bdl	0.019	bdl	0.000 08
5.1	3	9.84	2.40	2.17	bdl	0.12	bdl	bdl	0.005	bdl	0.000 42
5.1	11	9.88	4.72	13.15	0.06	0.10	bdl	bdl	0.013	bdl	0.000 10
5.1	22	9.69	3.69	16.9	0.06	0.16	bdl	bdl	0.056	bdl	0.000 12
5.1	44	9.66	3.71	16.51	0.06	0.14	bdl	bdl	0.050	bdl	0.000 10
6.4	1	9.59	0.63	6.72	bdl	0.09	bdl	bdl	0.032	bdl	bdl
6.4	3	9.83	2.83	0.88	bdl	0.18	bdl	bdl	0.034	bdl	0.000 12
6.4	11	9.63	4.51	21.00	0.06	0.10	bdl	bdl	0.074	0.011	0.000 12
6.4	22	9.60	1.32	14.21	0.06	0.11	bdl	bdl	0.042	0.013	0.000 05
6.4	44	9.60	1.31	14.21	0.06	0.12	bdl	bdl	0.040	0.009	0.000 08

注:bdl—低于检测限。

表 3 谢桥矿煤矸石浸泡试验分析结果(mg/L)

Table 3. Analytical results of immersion experiments on coal spoils from the Xieqiao coal mine (mg/L)

浸泡液 pH	浸泡时间/天	pH	F	Cl	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr ⁶⁺	As	Hg
5.1	1	9.54	0.27	1.30	bdl	0.06	bdl	bdl	0.005	bdl	bdl
5.1	3	9.54	1.46	1.09	bdl	0.16	bdl	bdl	0.013	0.014	bdl
5.1	11	9.49	2.51	2.04	bdl	0.06	bdl	bdl	0.010	0.022	bdl
5.1	22	9.30	2.64	2.04	bdl	0.07	bdl	bdl	0.010	0.027	bdl
5.1	44	9.26	2.60	2.01	bdl	0.07	bdl	bdl	0.011	0.022	bdl
6.4	1	9.58	0.34	6.89	bdl	0.05	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
6.4	3	9.60	1.36	0.86	bdl	0.09	bdl	bdl	0.005	0.010	0.000 12
6.4	11	9.44	2.47	2.21	bdl	0.05	bdl	bdl	0.015	0.020	bdl
6.4	22	9.23	2.16	1.34	bdl	0.12	bdl	bdl	0.029	0.025	0.000 10
6.4	44	9.20	2.20	1.32	bdl	0.10	bdl	bdl	0.024	0.021	0.000 10

注:bdl—低于检测限。

由监测结果和浸泡曲线图 1 - 5 可以看出:

十项指标。分析方法分别为:pH 值采用玻璃电极法;F⁻、Cl⁻采用离子色谱法;As 采用二乙基二硫代氨基甲酸银法;Hg 采用冷原子吸收法;Cr⁶⁺采用二苯碳酰二肼比色法;Cd、Pb 采用萃取火焰原子吸收分光光度法;Cu、Zn 采用原子吸收分光光度法^[5]。

1.3 土壤分析

样品经干燥后研磨过 200 目筛,酸溶后 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Hg 的测定方法同上。As 采用碱熔-二乙基二硫代氨基甲酸银法。

2 结果与讨论

2.1 煤矸石对水环境的影响

潘三矿和谢桥矿煤矸石的浸泡试验分析结果如表 2、表 3 所示。

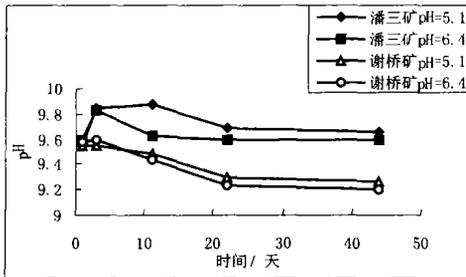


图 1 时间 - pH 浸泡曲线
Fig. 1 The plot of time versus pH

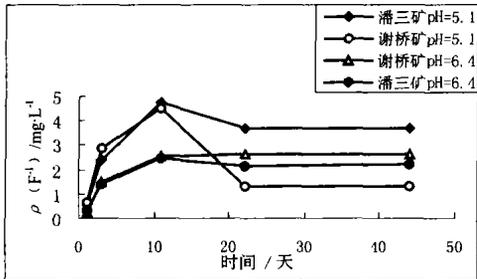


图 2 时间 - 氟浸泡曲线
Fig. 2. The plot of time versus fluoride content.

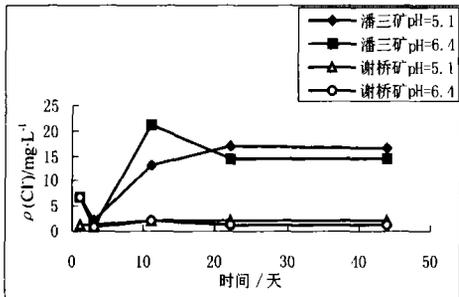


图 3 时间 - 氯浸泡曲线
Fig. 3. The plot of time versus chloride content.

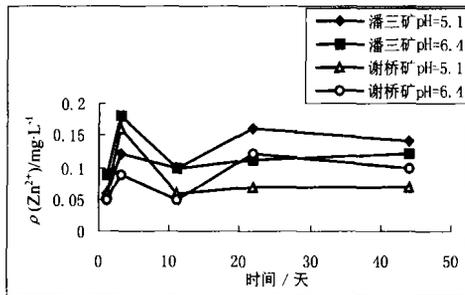


图 4 时间 - 锌浸泡曲线
Fig. 4. The plot of time versus zinc content.

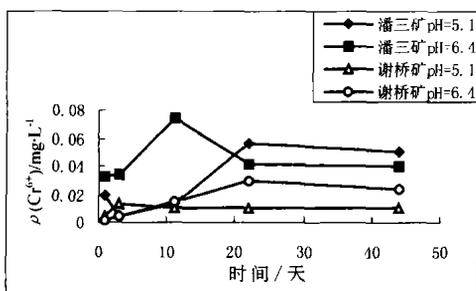


图 5 时间 - 六价铬浸泡曲线
Fig. 5. The plot of time versus Cr⁶⁺ content.

(1) 两种 pH 值的浸泡液经过一天的浸泡后都变为碱性,并且在第 3(11)天 pH 值达到最大值,然后 pH 值逐渐降低并趋于稳定。玻璃电极法测定 pH 值的误差为 ±0.1,可以认为对同一种煤矸石无论浸泡液的初始 pH 为何值,但最终都趋于一致。因此潘谢地区煤矸石淋溶液的 pH 值取决于煤矸石本身的性质,受雨水 pH 值的影响不大。一般矸石因含硫铁矿其浸出液常呈酸性,而潘谢矿区地处华东,当地能源紧缺,含碳量较高、有一定热值的矸石被分选出售,而排到矸石山的主要为煤层的顶、底板岩石,含碳量低或根本不含碳,基本无热值,也基本不含硫。潘谢矿区的煤矸石主要为粘土岩、细砂岩、粉砂岩,在其孔隙、裂隙中有大量的碳酸盐胶结物。碳酸钙等溶解后溶液呈弱碱性,导致了 pH 值上升,常温下饱和碳酸钙溶液的 pH 值为 10.18,所以浸泡液的 pH 值最高达到 9.6 是可以解释的。从实验结果看来,硫不会或只有极少部分以硫化物形式赋存,主要应为以硫酸盐的形式存在。

(2) 浸出液中各种离子的浓度不是逐渐上升,而是有一定的波动,这种波动可以排除是其它因素对测定结果的干扰误差。重金属可能是因为在溶出后形成了氢氧化物沉淀或被铁、铝的胶体吸附,氟则会和铁、铝等金属离子络合^[6,7]。

(3) 各元素浸出浓度都有一个最大值,22 天后各元素溶出基本达到平衡。

(4) 在雨水的 pH 值波动范围内,pH 值的变化对微量元素溶出的影响不显著。

进行动态淋溶实验开始时无机盐溶出量较多,以后随着淋溶水量的增加而缓慢增加^[8]。可见用实验室内静态试验来模拟野外实际情况有一定的局限性:煤矸石山或路基中高出水面的那部分煤矸石的淋溶液是不停地流动的,而水面下的那部分煤矸石的浸泡液则是半流动的。但在大多数情况下,微量元素的溶出基本上都是在淋溶初期,随着时间的推移,微量元素可能就不再从煤矸石中析出,因此仍可用这种静态试验结果来评价其环境影响。

我们取本次实验中每一元素的最高浓度为其最大浸出浓度,根据试样重量、浸出液体积,可按下式求得单位重量煤矸石中每一元素的最大浸出量 L (mg / kg) :

$$L = C_{\max} \times V / W$$

式中: C_{max} 为浸出液中某元素的最大浓度 (mg / L) ;

V 为浸出液体积 (L) ;

W 为试样重量 (kg) 。

求得各元素的最大浸出量如表 4 所示。

表 4 煤矸石中各元素的最大浸出量 (mg/kg)

Table 4. The maximal amounts of trace elements leached out of coal spoils (mg/kg)

样品	F	Cl	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	As	Hg
潘三矿	28.32	126.0	0.36	1.08	bdl	bdl	0.444	0.078	0.00252
谢桥矿	15.06	41.34	bdl	0.96	bdl	bdl	0.174	0.162	0.00072

注: bdl—低于检测限。

实验中煤矸石浸泡的固液比为 1:6, 而实际经雨水淋溶后, 淋溶水渗入水体, 浓度会有所变化。假定: 一个矿的煤矸石全部堆在一起; 煤矸石在一年内可释放的有害元素等于其最大浸出量且全部溶于同一水体中。则在溶入水体中某元素的浓度为 C (mg/L):

$$C = \frac{\text{该元素的最大浸出量 (mg/kg)} \times \text{煤矸石总重量 (kg)}}{\text{汇水量 (L)}}$$

1999 年潘三矿、谢桥矿煤矸石排放量分别为 20.92 万 t、5.66 万 t, 两矿矸石山占地面积分别为 20 000 m²、40 600 m², 潘谢矿区地处淮河平原, 并且因采煤而大面积塌陷, 矸石山的汇水面积远大于实际堆场面积的 400 倍, 现以 400 倍计, 取该地区的年平均降水量 926.4 mm 计算, 汇水量 = 汇水面积 × 年

降雨量。将计算所得各元素的淋溶液浓度列于表 5, 并与国家饮用水标准 (GB5749-85) 相比较。由表 5 可知: 矸石淋溶汇水中所监测项目的浓度都在生活饮用水允许范围之内, 但是在淮北、阜阳等水源型氟中毒地区需注意矸石淋溶水的氟排放问题^[9,10]。

直接浸泡无论是固液接触面积还是接触时间都较自然淋溶更充分, 一般认为, 这种方式是自然淋溶的极限情况, 如果直接浸泡溶出物尚不够造成污染, 其自然淋溶过程也就不存在污染。由于该地区多年最长连续降雨时间是 22 天, 常见多为几天, 加上降水过程中雨水是随降随流, 因此矸石淋溶是非常不充分的, 淋溶值远低于浸泡值。所以我们认为潘谢矿区煤矸石不可能对地面水、附近地下水体造成污染。

表 5 煤矸石淋溶水中各元素的浓度计算值 (mg/L)

Table 5. The concentrations of trace elements in coal spoils (mg/L)

样品	pH	F	Cl	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	As	Hg
潘三矿	8.34	0.82	3.66	0.01	0.03	bdl	bdl	0.013	0.002	0.00007
谢桥矿	7.15	0.05	0.15	bdl	0.003	bdl	bdl	0.0006	0.006	0.000003
饮用水国标	6.5-8.5	1.0	250	1.0	1.0	0.05	0.01	0.05	0.05	0.001

注: bdl—低于检测限。

2.2 煤矸石对土壤环境的影响

在大量矸石堆积的地方, 尽管一次淋溶浓度不大, 但多次淋溶出的污染物绝对量是增加的。受矸石影响的地表水和地下水可以迁移、稀释, 但土壤却不能。潘谢矿区是九十年代以来开发的新区, 为了解矸石长期淋溶对土壤的影响, 选择有五十年开采史的谢二矿矸石山下土壤与清洁区土壤进行对比, 分析结果如表 6 所示。谢二矿矸石与潘谢矿区矸石

都属粘土岩类, 矸石灰化学成分相似, 可借其监测资料进行类比、评价潘谢矿区矸石堆放对土壤的影响。由表 6 可知, 样品只有 5 个监测数据大于对照点的监测数据。而将监测点中各元素含量与淮南地区土壤背景值相比较, 各元素含量均在土壤背景值范围内, 故可认为矸石山淋溶对土壤环境的影响是不显著的。

表 6 谢二矿矸石山下土壤与清洁区土壤的对比分析结果 (mg/kg)

Table 6. Trace elements in clean soils and soils underlying coal spoil piles at the Xie'er coal mine (mg/kg)

取样地点	样品编号	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Cr	Hg	As
煤矸石堆下	1	23.96	30.76	39.36	20.40	0.140	42.50	0.167	4.46
	2	19.24	25.64	53.96	25.70	0.118	61.00	0.095	10.60
	3	17.55	25.64	41.34	23.31	0.086	60.00	0.038	9.26
清洁对照区	4	21.51	26.67	47.52	30.99	0.140	50.75	0.053	11.75
	5	23.40	31.79	51.98	36.19	0.120	60.00	0.030	12.29
	6	21.70	21.54	51.73	34.70	0.150	58.50	0.035	13.71

3 结论

在雨水的 pH 值波动范围内, pH 值的变化对微量元素溶出的影响不显著; 由于二次相的形成, 浸泡液中各微量元素的浓度并不是随时间延长逐渐增大而是有点波动; 在 22 天内各元素的溶出基本都能达

到平衡, 有最大溶出值出现。潘谢矿区煤矸石的露天堆放、用做填充材料回填塌陷区、修筑路基等, 对地表水、地下水及土壤不会造成显著影响。因此, 在经济、技术条件允许的情况下, 宜推广煤矸石用做填充材料, 以变废为宝、节约土地资源。

参 考 文 献

- [1] 胡维淳. 煤矸石综合利用是大有可为的事业[J]. 中国煤炭, 2002, 28(8): 8~11.
- [2] 贾致荣. 煤矸石在公路工程中的应用[J]. 资源开发与市场, 1999, 15(4): 233.
- [3] 邱钰, 缪林昌, 刘松玉. 煤矸石在道路建设中的应用研究现状及实例[J]. 公路交通科技, 2002, 19(2): 1~5.
- [4] 刘桂建, 王桂梁, 张威. 煤中微量元素的环境地球化学研究——以兖州矿区为例[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1999.
- [5] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [6] 党志, 刘丛强, 李忠. 煤矸石中微量重金属元素化学活性的实验模拟研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001, 29(12): 1~5.
- [7] 党志, 刘丛强, 李忠. 重金属化学活性评估方法准确性质疑——以煤矸石样品为例[J]. 重庆环境科学, 2002, 24(1): 46~48.
- [8] 王而力, 刘燕, 王宏, 等. 煤矸石中无机盐对地下水污染影响的实验研究[J]. 辽宁城乡环境科技, 19(4): 25~33.
- [9] 樊远彬. 安徽淮北芦岭镇地方性氟中毒氟源调查及分析[J]. 安徽预防医学杂志, 2000, 6(2): 84~86.
- [10] 蔡珩, 岳利平. 阜阳市地方性氟中毒环境特征[J]. 微量元素与健康研究, 2000, 17(2): 49~50.

LEACHING BEHAVIOR OF COAL SPOILS AND ENVIRONMENTAL IMPACTS

WU Dai-she^{1,2}, ZHENG Bao-shan¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Leaching is one of the important ways for hazardous trace elements in coal spoils to cause environmental pollution. Based on the immersing experiments on coal - spoils from the Pansan Mine and the Xieqiao Mine, this study deals with the leaching behavior of trace elements. According to the calculation of maximal trace element emission and comparison of clean soil with contaminated soil, the environmental impacts of coal spoils from the Panxie mining district on water and soil were evaluated. More coal spoils in the areas studied should be used as roadbed and padding materials.

Key words coal spoil; environmental impact; leaching