

煤矸石中微量重金属元素化学活性的实验模拟研究*

党志¹ 刘丛强² 李忠¹

(1. 华南理工大学 化工学院, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 如何准确评估矿山尾矿中重金属元素对周围地区生态系统的影响是个重要的问题. 通过实验模拟方法发现重金属硫化物矿物的氧化是煤矸石向环境释放重金属的主要途径. 但是, 在离开煤矸石进入到周围环境的过程中, 重金属元素有可能被煤矸石中大量有机质所络合和风化过程中生成的铁的胶体所吸附. 因此, 它们的环境化学行为在很大程度上受煤矸石本身组成和性质的制约.

关键词: 煤矸石—水相互作用; 重金属元素化学活性; 环境效应

中图分类号: X 142

文献标识码: A

煤矸石是采煤矿区及其周围土壤、沉积物和水体主要的重金属污染源. 对煤矸石样品中重金属潜在的生态环境影响, 通常都是采用实验模拟法进行的^[1-5]. 这种方法的优点是考虑了基质的组成和性质对重金属化学活性的影响, 它的不足在于不同实验条件的选择往往会影响到实验结果的准确性和可比性^[1,5].

针对煤矸石中重金属的生态环境影响, 我们曾用环境地球化学和化学形态分析的方法分别进行过研究^[6,7]. 矿物学的结果表明重金属元素主要以硫化物矿物的形式存在. 从这些矿物的热力学性质来看, 在自然风化条件下, 它们易分解, 所含的重金属进入到周围环境中的可能性很大. 但连续萃取法的分析结果却发现大部分的重金属赋存在残余相中^[8]. 也就是说在煤矸石自然风化过程中, 这些重金属元素很难从煤矸石中释放出来. 这样的结果显然是相互矛盾的. 所以, 本文采用实验模拟的方法对上述煤矸石样品中重金属的活动性进行研究.

1 样品和实验方法

实验用煤矸石样品采自英国威尔士 Gwent 郡 Blaenavon 露天煤矿的 Pwll Du 矿区. 这是英国历史上的第一个露天采煤矿点, 始于 1942 年, 终于 1948 年, 所采集的煤矸石样品经历了 50 到 60 年的自然风化^[9]. 样品中重金属元素的含量分别为: Cu 6.75×10^{-4} ; Fe 2.275×10^{-2} ; Mn 1.687×10^{-4} ; Mo 7.49×10^{-5} ; Pb 1.27×10^{-4} ; Zn 4.85×10^{-4} .

实验介于开放与封闭体系之间. 体系处于恒温状态, 与环境之间没有能量交换, 也排除了大气的影 响. 反应过程中需从体系中取出反应液来测定酸度、离子浓度的变化, 体系与环境之间有物质交换. 受反应时间限制, 体系温度保持在 $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 根据范特哈甫近似规则; 温度每升高 $10 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应速度大约增加 2~4 倍, 即 $K_{t+10}/K_t = 2 \sim 4$. 相对于自然风化速率来讲(采样地的年平均温度在 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右), 反应速率大约增加了 $2^5 \sim 2^{10}$ 倍. 这样, 理论上三天的模拟实验至少与自然条件下三个月里所产生的结果相当.

扫描电镜和电子探针微区分析发现赋存重金属元素的硫化物矿物的粒径主要分布在 $20 \text{ } \mu\text{m}$ 范围内. 为控制重金属的溶出速率, 将样品处理成 40~60 目 ($420 \sim 250 \text{ } \mu\text{m}$) 的颗粒, 并用超声波清洗器除

收稿日期: 2001-04-14

* 基金项目: 国家自然科学基金(49873033)与国家攀登项目“95-预-39”5-4 专题联合资助项目

作者简介: 党志(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地球化学与生物地球化学研究.

去样品中的细小微粒。水岩比(W/R)是影响反应速率的重要因素^[10]。在综合考虑了粒度、重金属含量、煤矸石物化性质以及每次取样量的基础上,将反应的水岩比定为30:1。

具体淋溶实验做法如下:将20g的煤矸石样品倒入一个1000mL的多颈反应瓶中,然后加不同酸度(pH=3.00,5.37和8.35)的反应液600mL。整个反应瓶放在60℃的恒温水浴中,淋溶时间为72h。在反应过程中不断地搅拌反应体系,每隔12h取样一次,取样量为50mL,用ICP-AES测定重金属元素的浓度,用pH计分析溶液的酸度。

酸性反应液是用稀硫酸调节大气降水而成,pH 5.37的溶液为大气降水,pH 8.35的碱性溶液是用碳酸氢钠溶液调节大气降水配制成的。

2 结果与讨论

2.1 溶液酸度变化

图1给出的是煤矸石样品与不同酸度的大气降水相互作用过程中反应液酸度变化情况。总体上来看反应液的酸度随反应时间的增加而增大,这样的结果与前人对煤矸石堆所做的野外调查^[11]和室内模拟的结果^[12]是一致的。

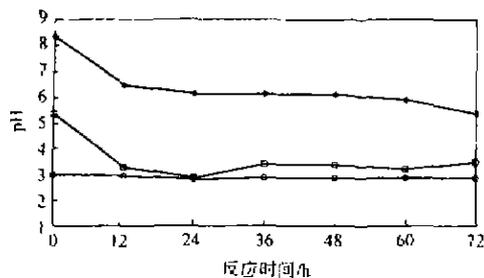


图1 煤矸石-水相互作用过程中溶液酸度变化

Fig.1 The variation of pH of leaching solution during the coal mine spoil-water interaction

注:○,□,◇分别代表pH为3.0,5.37和8.35时的情况

另外,随反应的进行反应液的酸度逐渐趋于平衡。由于煤矿酸性淋溶液形成的主要条件是重金属的硫化物、水、氧、硫细菌以及少量的中和物质^[13],所以,当溶液的酸度不再随时间的增加而变化时,说明煤矸石样品中硫化物矿物的氧化反应达到平衡。

对这个实验体系,在实验结束后,样品中仍有重金属的硫化物矿物,同时,反应釜中也有足够的水,而硫细菌和少量中和物质的存在只是起加快反应速率的作用,因此有理由认为氧是决定煤矸石中硫化物矿物是否发生分解的决定性因素。

Szczepanska和Twardowska^[1]在野外对煤矸石堆不同层位孔隙水进行酸度测定时发现随着深度的增加,孔隙水的酸度是在逐渐减小。对此现象可能的解释是:随采样点深度的增加,煤矸石堆中氧逸度在相应地减少,没有足够的氧,煤矸石中的硫化物矿物的氧化也就很难进行。其结果是硫化物矿物的氧化程度较低,产生的氢离子也就越少,孔隙水的酸度就越小。反之,在煤矸石堆的表层,由于大气中充足的氧不断地氧化样品中的硫化物矿物,不停地有氢离子产生,所以表层孔隙水的酸度反而比深层孔隙水的酸度大。

对开放体系,由于有足够的氧参与反应,煤矸石中的重金属硫化物矿物不断地被氧化,氢离子不停地释放到溶液中,结果应该是淋滤液的pH越来越小。Backes等人^[14]对煤矸石所做淋溶实验证实了这一推论。

从图1还可看到反应初始时反应液酸度降低的较快,随时间的增加,溶液酸度趋与平衡。这是因为开始时体系中溶解氧的浓度较高,硫化物矿物的分解速率也就较快,产生的氢离子也越多。随反应进行,硫化物矿物的分解速率减慢直到终止。所以,煤矸石中重金属元素化学活性大小取决于水体中氧的浓度大小。

2.2 反应液中重金属离子浓度的变化

反应液中重金属离子浓度的多少直接反映煤矸石样品中重金属元素活动能力的强弱。当样品与水相互作用时,样品中的重金属以下面两种途径进入溶液:赋存这些重金属硫化物矿物在水中的溶解和被氧化后整个矿物结构的分解。

通过溶解方式进入溶液的重金属的量与矿物在水中溶解度的大小有关。在一定温度条件下,难溶矿物在水体中溶解能力的大小是由溶度积来表示的。此常数越大,它们的溶解能力就越强。表1给出了这些重金属硫化物矿物的溶度积常数(K_{sp})。

表1 难溶矿物的溶度积常数(K_{sp})和溶解度^[15]

Table 1 K_{sp} Constants and solubility of minerals

矿物	硫镉矿	方铅矿	闪锌矿	黄铁矿	方解石
K_{sp}	1.6×10^{-26}	2.5×10^{-23}	1.6×10^{-24}	6.3×10^{-31}	3.8×10^{-9}
溶解度 /mol	1.3×10^{-14}	5.0×10^{-14}	1.3×10^{-12}	7.9×10^{-16}	6.2×10^{-5}

从表中数据来看,在25℃温度条件下,纯的重金属硫化物矿物在水中的溶解能力简直是微乎其微。即使考虑到模拟实验的温度因素,由硫化物矿物溶解所释放出微量重金属的量仍然是很小的,加上

受到煤矸石其它组分影响的因素,硫化物矿物的溶解能力可能会更小,所以,可认为矿物溶解不会是决定样品中重金属化学活性大小的主要原因。

从前面分析的情况来看,通过重金属硫化物矿物的氧化这一途径进入溶液的重金属离子量的多少与溶液中溶解氧的浓度有关。在煤矸石—水反应的初始阶段,硫化物矿物的分解速率要快一些,反应液中重金属离子的浓度会不断增加,随着反应的进行,水中溶解氧的消耗,矿物的分解速率将逐渐减慢,溶液中重金属的浓度将趋于平衡。

但是,当我们以时间为横坐标、溶液中重金属的浓度变化为纵坐标对实验数据作图时,得到的结果多少还是有点出乎我们的预料(图 2)。

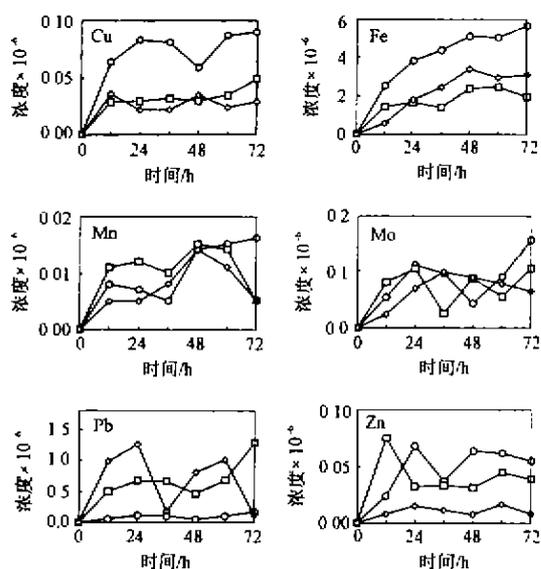


图 2 重金属离子浓度随时间的变化

Fig.2 The variation of heavy metals in reaction solutions
注:○,□,◇分别代表 pH 为 3.0,5.57 和 8.35 时的情况

首先,从图 2 中可看出溶液中重金属离子的浓度(除铁外)并非随时间的增加不断升高,而是呈现一种复杂的没有规律的变化。对这个反应体系而言,重金属元素离开赋存它们的硫化物矿物进入溶液中主要的动力学过程有:① 反应物通过孔隙向煤矸石中扩散;② 在扩散途中,溶解氧与相遇到的重金属硫化物矿物在其表面上发生氧化还原反应,导致硫化物矿物的分解;③ 溶解下来的微量重金属向溶液中扩散;④ 在离开固相之前,其中的一部分重金属会被样品基质吸附;⑤ 在溶液中有一些自由重金属可能因为酸度的改变形成沉淀或被铁的胶体和残余骨架中的有机物所吸附,也可能会有微量重金属的次生矿物形成。在这样一个复杂的过程中,每一个步

骤都有可能影响到溶液中重金属的量,图 2 观察到的现象实际上是这些过程共同作用的一个结果。

但是,由于反应是在不停地搅拌下完成的,加上固体颗粒较小,步骤①和③应属快动力学过程,对溶液中重金属离子浓度影响较小。另外,当反应进行了 72 h 后,溶液中氢离子的浓度已基本处于平衡状态(图 1),可溶液中重金属离子的浓度还没有达到平衡,仍有增加或减少的趋势。如果溶液中氢离子和重金属离子都是源于硫化物矿物的氧化—还原反应,说明步骤②结束后,溶液中重金属离子浓度的变化实际上是由步骤④和⑤控制的。对此过程中一些常量元素(如钾、镁和钙)的测定结果从另一个方面也支持这一观点^[16]。这些元素在溶液中浓度的变化与前面我们对重金属元素的设想几乎是一致的。与重金属元素相比,碱金属与碱土金属具有较小的离子半径,不易被体系中存在的胶体所吸附,也不会和煤矸石中的有机质发生配合作用,当然,它们更不会形成次生矿物附着在基质的表面上。

其次,反应液初始酸度条件对溶液中重金属离子浓度的影响并不明显。从理论上讲,反应液酸度会从三个方面影响溶液中重金属浓度的大小。一是影响硫化物的溶解度;二是影响体系的氧化—还原电位;三是影响溶液中重金属是否会形成二次沉淀。

将表 1 的数据与图 2 的实验结果相比较,不难发现反应液中微量重金属的浓度远高于矿物溶解所能产生的重金属离子的量,说明酸度对溶解度的影响根本不会改变溶液中重金属的来源方式。从推导出的硫化物矿物的氧化—还原电位公式可以发现酸度不会影响反映体系的 Eh 值^[16]。就我们研究的这个体系而言,重金属的氢氧化物是最有可能形成的二次沉淀。但是,从表 2 给出的重金属发生氢氧化物沉淀时溶液的酸度情况来看,除三价铁能在较大酸度条件下生成沉淀外,其它的重金属元素则在接近中性的溶液中才会有氢氧化物沉淀生成。因此,总体上酸度对重金属浓度的变化确实有限。

表 2 沉淀重金属金属氢氧化物的 pH 值^[17]

Table 2 pH values for forming metal-hydroxide

氢氧化物	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Pb(OH) ₂	Cd(OH) ₂
pH	2~3	6	5	6	6	7~8

最后,除铁外,反应液中重金属离子的浓度高低与样品中这些元素含量的多少没有明显的相关关系。这可能从另一角度告诉我们在煤矸石—水这个反应体系中,最终决定溶液中重金属浓度的主要因

素不是赋存重金属硫化物矿物与溶解氧之间氧化—还原反应,即动力学过程②,而是步骤④和⑤.对风化和新鲜的煤矸石样品中重金属化学形态的分析结果也同样显示已风化的样品铁—锰相和有机相中重金属的浓度高于新鲜样品^[7].

对矿物来讲,它的稳定性从本质上来看与矿物自身晶格能大小成正比.也就是说,矿物的晶格能越大,它的稳定性就越好,抗风化能力也越强.反之,晶格能越小,其稳定性也就越差,与水作用时,矿物结构就容易破坏.从表 3 的数据来看,这些微量重金属硫化物矿物的晶格能较小,几乎与碳酸盐相当,它们抗风化能力很差,难怪 Rukhin 将它们同方解石一起归为无抵抗风化能力的矿物^[16].

表 3 一些矿物的晶格能^[19]

Table 3 Lattice energy of minerals

	kJ/mol					
矿物	石英	黄铁矿	黄铜矿	闪锌矿	方铅矿	方解石
晶格能	6 280	3 506	3 498	3 234.7	2 857.3	2 711.2

由于相互之间晶格能相差不大,这些硫化物矿物抵御风化的能力也相差不多.当它们处于相同的风化条件时,矿物结构分解以及微量重金属的释放也应处于同一水平级上.假如体系中存在足够的氧化剂,那么,溶液中重金属离子浓度可能会因为这些元素在样品中含量的不同而存在差异.相反,在一个封闭或半封闭的体系中,由于氧化反应无法完全进行,溶液中这些重金属离子的浓度可能会发生我们观察到的情况.

3 结 论

通过上面对实验结果的详细分析和讨论,就所研究的煤矸石—水反应体系而言,可以得到以下结论:

(1) 实验模拟法具有简便、易行和周期短的优势,它能使我们一定程度上了解煤矸石样品中重金属活性大小.但实验结果到底能在多大程度上反映自然中真实的过程,还需做更多的研究工作.

(2) 微量重金属硫化物矿物的氧化是煤矸石向环境释放重金属元素的主要途径.

(3) 与金属矿山尾矿不同,煤矸石中含有大量的有机质,这些有机质对重金属离子的配合可能会在很大程度上限制了重金属在环境中的化学活动能力.

(4) 当重金属离子进入溶液后,它们的活动性

会受到体系中大量氢氧化铁胶体强烈吸附的影响.

参考文献:

- [1] Szczepanska J, Twardowska I. Coal mine spoil tips as a large area source of water contamination [A]. In: Rainbow (ed) Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes [C]. Balkema/ Rotterdam, 1987, 267-280.
- [2] 陈 炎, 黄鸿恩, 李尉卿, 等. 低硫煤矸石淋溶特性研究 [J]. 重庆环境科学, 1988, 10(5): 15-20.
- [3] 李富才. 煤矸石对环境的影响和综合防治措施 [J]. 重庆环境科学, 1988, 10(4): 17-21.
- [4] Kerth K. The weathering of colliery spoil in the Ruhr-problems and solutions [A]. In: Rainbow (ed) Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes [C]. Balkema / Rotterdam, 1990, 417-424.
- [5] Canibano J G, Valcarce J A F, Falcon A, et al. Static leaching of coal minging wastes [A]. In: Rainbow (ed) Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes [C]. Balkema/ Rotterdam, 1990, 165-175.
- [6] 党 志, Watts S F, Haigh M, 等. 煤矸石—水相互作用溶解动力学 II. 煤矸石微量金属元素的矿物学研究 [J]. 中国科学 (D 辑), 1996, 26(1): 16-20
- [7] 党 志, Fowler M, Watts S F, 等. 煤矸石自然风化过程中微量重金属元素地球化学行为 [J]. 自然科学进展, 1998, 8(1): 314-318.
- [8] Tessier A, Campbell P G C, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation particulate trace metals [J]. Anal. Chem., 1979, 51(7): 844-851.
- [9] 党 志, 万国江, Martin Haigh, 等. 煤矸石—水相互作用动力学机理研究 I. 粘土矿物释放机理研究 [J]. 科学通报, 1994, 39(19): 1799-1801.
- [10] Gitlin E. Sulfide remobilization during low temperature alteration of seafloor basalt [J]. Geochim. Cosmochim. Acta. 1985, 49: 1567-1579.
- [11] 朴河春, 黄荣贵, 万国江. 贵阳蔡冲煤矿煤矸石堆对周围环境的影响 [J]. 环保科技, 1995, 17(2): 22-26.
- [12] Jeng A S. Weathering of some Norwegian alum shales 2. laboratory simulations to study the influence of aging, acidification and liming on heavy metal release [J]. Acta Agric. Scand., Sect. B: Soil and Plant Sci., 1992, 42: 76-87.
- [13] Geidel G. Alkaline and acid production potentials of overburden material: The rate of release [J]. Reclamation Review, 1979, 2: 101-107.
- [14] Backes C A, Pulford I D, Duncan H J. Neutralization of acidity in colliery spoil possessing pH-depend

- dent change [J]. *Reclamation and Revegetation Research*, 1985, 4:145-153.
- [15] 耶菲莫夫,瓦西里科娃,别洛鲁科娃和切切夫.无机化合物性质手册 [M].高胜利,宋俊峰,过玮译.西安:陕西科学技术出版社,1994.433.
- [16] 党 志.煤矸石-水相互作用的溶解动力学及其环境地球化学效应 [D].中国科学院地球化学研究所, 1996.
- [17] 华中师范学院,东北师范大学,陕西师范大学.分析化学 [M].北京:高等教育出版社,1984.686.
- [18] Rukhin L B. *Grundzuge der lithologie* [M]. Akademie-Verlag, 1958.
- [19] 勒斯勒,朗格著.地球化学表 [M].卢焕章,徐仲伦译.北京:科学出版社,1985.

Experimental Simulation of Chemical Activity of Heavy Metals in Coal Gangue

Dang Zhi¹ Liu Cong-qiang² Li Zhong¹

- (1. College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. The State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: This paper treats of how to precisely evaluate the environmental and ecological effects of heavy metals existing in the gangues. Experimental simulation was employed as an approach to the study of the chemical behavior of heavy metals in the weathering process of the coal mine spoil. The results show that the oxidation of metal sulfides containing heavy metals gives rise to the release of heavy metals into the surrounding environment. When heavy metals are released into the ecological system, the bulk of them will be absorbed by organic matter and Fe-Mn oxide colloid is formed in the process of weathering. The mobility of heavy metals in the coal mine spoil can be dominantly controlled by changing the composition of the coal mine spoil.

Key words: coal mine spoil-water interaction; chemical mobility of heavy metals; environmental effect

汽车保险杠用高抗冲 PP/PE 合金简介

PP/PE 合金材料是华南理工大学材料学院针对汽车保险杠的特殊要求,采用自行设计的专利技术加工而成的,在常温下具有超高韧性,即使在低温下也具有较高的抗冲击强度,耐候性能优异,各项技术指标达到国外同类产品先进水平。并且与传统的作为汽车保险杠使用的 PP/PEDM 合金材料相比,PP/PE 合金材料不仅具有更为优异的综合性能,而且具有生产成本较低、加工工艺简单、产品质量容易控制等特点。