

矿业活动固体废弃物中重金属元素释放机理的浸出实验

徐争启^{1,2}, 倪师军², 滕彦国¹, 王金生¹, 赵永鑫², 张成江²

XU Zheng-qi^{1,2}, NI Shi-jun², TENG Yan-guo¹,

WANG Jin-sheng¹, ZHAO Yong-xin², ZHANG Cheng-jiang²

1. 北京师范大学水科院, 北京 100875;

2. 成都理工大学地球化学与核资源工程系, 四川 成都 610059

1. Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China

摘要: 矿业活动中产生的固体废弃物包括废石、尾矿和冶炼废渣。这些固体废弃物堆放于露天环境, 经过长期的自然风化作用, 会对周围环境产生重要的影响。以攀枝花钒钛磁铁矿矿业活动为例, 采集了废石、尾矿和冶炼废渣 3 种类型的固体废弃物, 通过浸出实验, 研究了不同粒度、不同 pH 值条件下这些废弃物中重金属元素的释放机理及其对环境产生的影响。结果表明, 大多数元素在 pH 值条件偏小的环境中浸出率更大, 在碱性环境中浸出率更小, 但废石中的 V、Cr 和废渣中的 Ti 在碱性条件下浸出率更高; 细粒样品在相同 pH 值条件下浸出率较粗粒大, 但在 pH=12 的条件下 Ti、V、Ni、Cr 和 pH=1 条件下 Ti、Cr 的浸出量出现反常, 即在粗粒样品中高于细粒样品。固体废弃物释放的重金属元素会对周围环境产生一定的影响, 需要加强监测。

关键词: 固体废弃物; 重金属元素; 粒度; 攀枝花钒钛磁铁矿

中图分类号: X751; P595; X131

文献标志码: A

文章编号: 1671-2552(2012)01-0101-07

Xu Z Q, Ni S J, Teng Y G, Wang J S, Zhao Y X, Zhang C J. Research on releasing of heavy metals in solid wastes from mining activity. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(1): 101-107

Abstract: The solid wastes from mining activity include mullock, mine tailing and smelting slag, which are piled in the open air and will have great impact on the surrounding environment after long-term natural weathering. In this paper, mullock, mine tailing and smelting slag are sampled by taking Panzhihua V-Ti magnetite mining activity as an example to study the releasing mechanism and the environmental effect of heavy metals in these solid wastes under the conditions of different pH values and granularities through the lixiviating experiment. The results show that the lixiviating rate of most elements becomes higher under lower pH value and lower under alkaline condition, but the lixiviating rate of V and Cr in mullock and that of Ti in slag become higher under alkaline condition; the lixiviating rate of thin samples is higher than that of thick ones under the same pH condition, but the lixiviating rate of Ti, V, Co and Cr under the pH value of 12 and that of Ti and Cu under the pH value of 1 are abnormal, that is, the lixiviating rate of thick samples is higher than that of thin samples. The heavy metals released by solid waste will certainly have impact on the surrounding environment, so they should be given closer monitoring.

Key words: solid waste; heavy metal; granularity; Panzhihua V-Ti magnetite

收稿日期: 2011-06-07; 修订日期: 2011-11-17

资助项目: 国家自然科学基金项目《钢渣中钒释放的地球化学过程及其对水土质量的影响》(批准号: 40603017)、博士点基金项目《钒钛磁铁矿冶炼废渣中钒释放的地球化学机理及环境风险》(编号: 20090003110021)和四川省科技支撑计划项目《攀枝花典型矿业活动区潜在环境污染风险评价及调控技术研究》(编号: 2009FZ0051)

作者简介: 徐争启(1975-), 男, 博士, 副教授, 从事资源环境、地球化学的教学和研究。E-mail: xuzhengqi@163.com

随着社会经济的快速发展,矿产资源的需求日益增加,矿产资源的开发利用也如火如荼地开展起来。金属矿产的开发利用过程中会产生大量的固体废弃物。矿业活动不同阶段产生的固体废弃物有所不同,在采矿阶段产生废石,选矿阶段产生尾矿,冶炼阶段产生废渣。这些固体废弃物大部分露天堆放于不同的位置,其中含有大量的金属元素,特别是重金属元素,在雨淋和风化作用下又分别转入大气、水体和土壤之中,进入土壤中的重金属元素又可以进入植物体内,进而对周围的生态环境乃至人体健康产生影响^[1-2]。

攀枝花钒钛磁铁矿是中国著名的产于基性岩中的氧化物型矿床,以含有巨大储量的钒钛而闻名于世。经过 40 多年的开发利用,在为国家社会发展做出巨大贡献的同时,也对环境产生了一定的影响^[2-4],产生了大量的固体废弃物。到目前为止,采矿废石占地面积超过 3.5km²,废石堆放于金沙江左岸,距离金沙江最近约 200m;尾矿堆放高度已超过 100m,占地面积约 1.6km²,堆放于金沙江右岸,距金沙江约 1200m;冶炼废渣已堆放面积接近 1km²,堆放于 2 处,东渣场直接堆放于金沙江岸边,西渣场堆放于金沙江左岸一级支流把关河之上。前人曾经对攀枝花钒钛磁铁矿土壤^[5]、金沙江攀枝花段水系沉积物^[6-7]、尾矿坝水系沉积物的重金属元素进行了研究^[8],但对于矿业活动过程中产生的固体废弃物中的重金属元素没有进行过详细研究。本文采集了攀枝花钒钛磁铁矿朱矿采矿废石、选矿厂尾矿、冶炼厂冶炼废渣 3 种固体废弃物进行研究,通过实验分析不同固体废弃物中重金属元素的活动性和释放条件,探讨对环境产生的影响,为固体废弃物的综合利用和周围环境治理提供参考。

1 样品采集与处理

根据研究目的,在攀枝花朱矿排土场采取废石样品 1 件,在尾矿坝采集尾矿样品 1 件,在冶炼废渣堆放的西渣场采集冶炼废渣样品 1 件(图 1)。废石以辉长岩为主,另外还含有少量大理岩。采好后装入聚乙烯塑料袋内密封好,带回实验室处理分析。

在室温条件下将采回的废石、尾矿、冶炼废渣样品自然风干后,用机械筛分的办法分为粒度为 20~60 目、60~120 目、120~200 目、200+ 的规格。

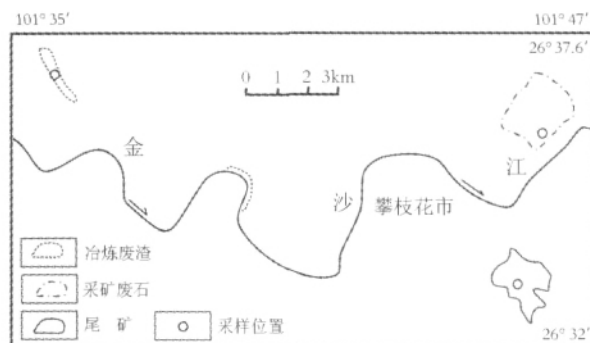


图 1 固体废弃物的分布和取样位置

Fig. 1 Distribution of solid wastes and sampling sites

2 实验方法和步骤

本实验采用静态浸取实验方法,研究不同粒度固体废弃物在不同 pH 值下的浸出量和浸出率。

(1) 浸出量实验方法

将 3 种固体废弃物每种粒度级别的样品用电子天平各称取 20g,分别装入洗净的烧杯中,最后分别向烧杯中加入 pH=1、3、5、7、8、10、12 的酸或碱各 100mL 浸泡,浸出液用于浸出量分析,烧杯密封,酸用硝酸加超纯水稀释配置,碱用氢氧化钠加超纯水配置,共计制备样本 112 件。浸泡 2 周后用移液枪吸取上层清液,转入离心管,用离心机离心 5min,然后用 ICP-MS 分析其中的 Ti、V、Ni、Cr 4 种重金属元素。

(2) 全量分析方法

用电子天平称取 3 种样品 4 个粒度各 0.100g 左右的样品分别装入消解罐中,加入 2mL 混合酸(HNO₃:HF=1:1),在 180℃恒温箱中放置 48h 消解,将消解液移入容量瓶,最后加入超纯水定容至 10mL,用于全量分析。全量分析用 ICP-AES 方法进行,分析其中的 Ti、V、Ni、Cr 4 种重金属元素。

3 结果与分析

3.1 冶炼废渣中重金属元素的浸出特征

冶炼废渣样品的浸出量见表 1,浸出量与 pH 值、粒度的关系见图 2。

从表 1 和图 2 可以看出,在冶炼废渣中,Ti 元素浸出量整体上随着 pH 值的增大呈增加趋势。不同粒度中 Ti 的浸出量有所差别,pH 值为 5~8 时,粗粒(20~60 目)样品浸出量最大,pH 值为 10 时,细粒(200+ 目)样品浸出量最大。V 与 Ti 随酸度的变化

表 1 冶炼废渣样品不同条件下重金属元素的浸出量

Table 1 Soak content of heavy metals in smelting slag under different conditions

元素	粒 度	pH=1	pH=3	pH=5	pH=7	pH=8	pH=10	pH=12
Ti	20~60 目	28242.49	601.25	690.14	502.08	631.11	513.06	1561.92
	60~120 目	14711.08	728.23	781.01	853.59	608.41	762.78	1125.83
	120~200 目	10624.57	1085.16	731.00	694.68	606.86	1017.05	1039.75
	200+目	11049.08	740.78	1778.77	1054.68	711.49	1012.83	979.35
V	20~60 目	220.98	20.11	24.83	32.03	20.59	22.52	157.55
	60~120 目	—	3.54	23.72	27.59	20.47	22.57	117.88
	120~200 目	—	22.29	17.13	20.61	29.50	23.43	91.01
	200+目	—	15.48	21.06	19.42	23.54	21.90	30.22
Ni	20~60 目	16244.67	39.02	28.33	45.04	38.95	28.22	7.97
	60~120 目	16902.85	1272.12	36.44	42.94	41.61	49.58	7.01
	120~200 目	16667.55	111.89	109.79	87.21	82.68	106.58	16.6
	200+目	18426.80	206.46	216.36	192.71	162.48	186.57	78.74
Cr	20~60 目	1386.49	31.93	17.87	10.17	—	16.33	51.24
	60~120 目	25.83	82.02	8.39	14.4	18.5	14.43	45.71
	120~200 目	35.72	4.51	—	11.51	6.55	15.57	44.96
	200+目	578.05	21.25	11.70	7.55	2.13	9.87	12.66

注:元素浸出量单位为 ng/g

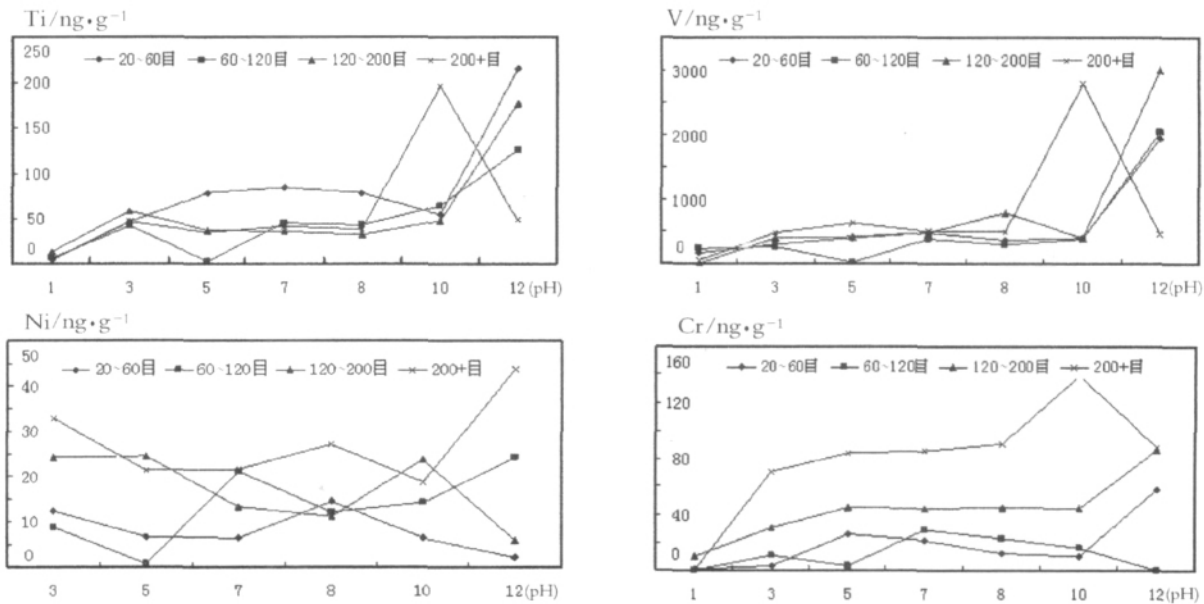


图 2 废渣样品中重金属元素的浸出特征

Fig. 2 Soak content of heavy metals in smelting slag

趋势一致,即浸出量随 pH 值增加而升高,不同之处是除 pH 值在 8 和 12 外,V 在细粒(200+目)样品中的浸出量最大,而 pH 值在 8 和 12 时 120~200 目样品浸出量最大。表 1 表明,Ni 在 pH 值为 1 时

的浸出量最大,是其它酸度浸出量的数十到数百倍,其它 pH 值条件下浸出量变化不大,总体而言,细粒(200+目)样品中 Ni 的浸出量要高于粗粒(20~60 目)样品。Cr 总体上随酸度降低浸出量升高,而

表 2 废石样品中重金属元素不同条件下的浸出量

Table 2 Soak content of heavy metals in mullock under different conditions

元素	粒度	pH=1	pH=3	pH=5	pH=7	pH=8	pH=10	pH=12
Ti	20~60 目	28242.49	601.25	690.14	502.08	631.11	513.06	1561.92
	60~120 目	14711.08	728.23	781.01	853.59	608.41	762.78	1125.83
	120~200 目	10624.57	1085.16	731.00	694.68	606.86	1017.05	1039.75
	200+目	11049.08	740.78	1778.77	1054.68	711.49	1012.83	979.35
V	20~60 目	220.98	20.11	24.83	32.03	20.59	22.52	157.55
	60~120 目	—	3.54	23.72	27.59	20.47	22.57	117.88
	120~200 目	—	22.29	17.13	20.61	29.50	23.43	91.01
	200+目	—	15.48	21.06	19.42	23.54	21.90	30.22
Ni	20~60 目	16244.67	39.02	28.33	45.04	38.95	28.22	7.97
	60~120 目	16902.85	1272.12	36.44	42.94	41.61	49.58	7.01
	120~200 目	16667.55	111.89	109.79	87.21	82.68	106.58	16.6
	200+目	18426.80	206.46	216.36	192.71	162.48	186.57	78.74
Cr	20~60 目	1386.49	31.93	17.87	10.17	—	16.33	51.24
	60~120 目	25.83	82.02	8.39	14.4	18.5	14.43	45.71
	120~200 目	35.72	4.51	—	11.51	6.55	15.57	44.96
	200+目	578.05	21.25	11.70	7.55	2.13	9.87	12.66

注:元素浸出量单位为 ng/g

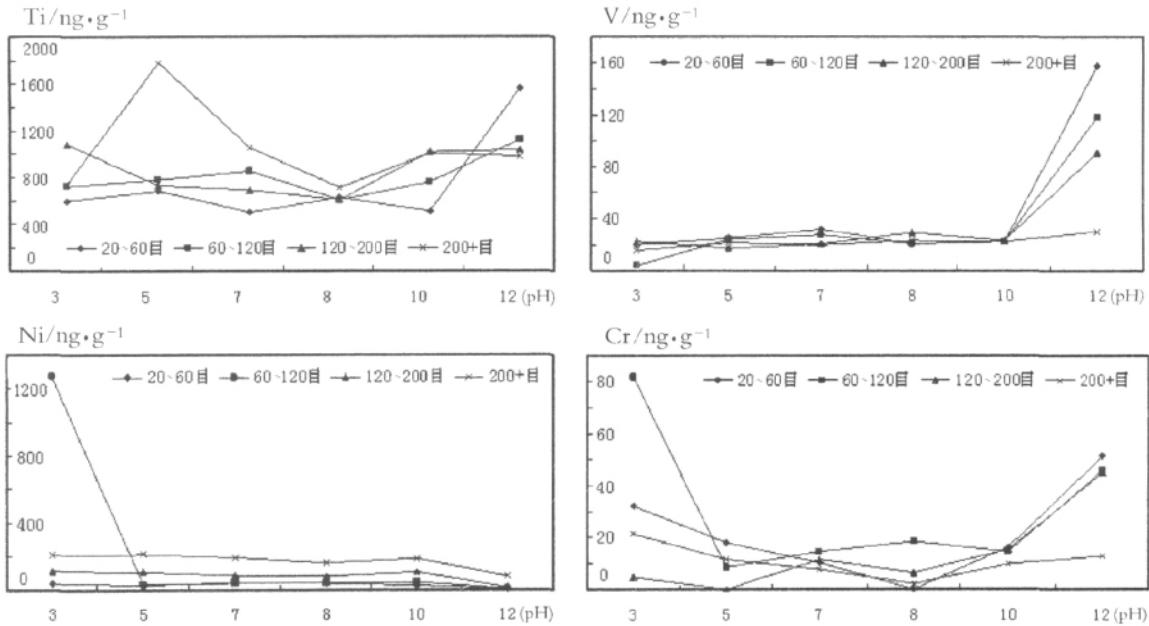


图 3 废石样品中重金属元素的浸出特征

Fig. 3 Soak content of heavy metals in mullock

且细粒(200+目)样品浸出量明显大于粗粒(20~60目)样品。

3.2 废石中重金属元素的浸出特征

废石样品的浸出量见表 2,浸出量与 pH 值、粒

度的关系见图 3。

从表 2 中可以看出,废石中 Ti、V、Ni 在 pH 值为 1 时的浸出量远大于其它 pH 值条件下的浸出量,相差数十倍到数百倍。若除去 pH 值为 1 的条件

(图 3),考虑 pH 值从 3 到 12 的变化规律,则废石中 Ti 除个别样品外,大部分随着酸度的降低浸出量增加,且细粒样品(200+目)在 pH=5~10 时浸出量大于其它粒度的样品,粗粒样品(20~60 目)在 pH 为 12 时浸出量较大。V 在废石中的浸出量规律明显,随 pH 值从 3 增加到 12 浸出量不断增加,特别是在 pH 值为 12 时浸出量明显高于其它酸度条件,V 在粗粒样品(20~60 目)中的浸出量略高于其它粒度的样品。除 pH 值为 3 时 60~120 目样品浸出量显著高于其它样品外,Ni 随 pH 值从 3 增加到 12 浸出量变化不大,细粒样品(200+目)浸出量稍高于其它粒度的样品。表 2 表明,Cr 的变化规律不明显,pH 值为 1 时 20~60 目样品和 200+目样品中浸出量均显著大于其它 2 种粒度的样品,也显著大于其它 pH 值条件下样品的浸出量,其次 Cr 在 pH 值为 12 时的浸出量较高。

3.3 尾矿中重金属元素的浸出特征

尾矿样品的浸出量见表 3,浸出量与 pH 值、粒度的关系见图 4。

从表 3 和图 4 可以看出,尾矿中重金属元素的浸出特征与废石、废渣有所不同。在所有粒度样品中 pH=1 时的浸出量均明显高于其它条件下的样品浸

出量。若考虑 pH 值从 3 到 12 的变化规律,则尾矿中 Ti 在细粒样品(200+目)和粗粒样品(20~60 目)中随 pH 值增高浸出量变化不大,60~120 目样品在 pH=7 时的浸出量高于其它样品,120~200 目样品则在 pH=10 时的浸出量显著高于其它样品。V 在废石中的浸出量规律明显,随 pH 值从 3 增加到 12 浸出量呈先下降后上升的趋势,特别是在 pH 值为 12 时浸出量明显高于其它酸度条件,V 在粗粒样品(20~60 目)中的浸出量略高于其它粒度的样品。Ni 在尾矿中的浸出量随 pH 值变化不大,仅在 pH=5 时细粒样品(200+目)中浸出量显著高于其它样品。总体来说,在尾矿中细粒样品(200+目)Ni 的浸出量明显高于其它粒度。Cr 在尾矿中的浸出量随 pH 值的增加变化不大,细粒样品(200+目)中 Cr 的浸出量显著高于其它粒度的样品。

3.4 固体废弃物重金属元素浸出特征对比

从表 1—表 3 可以看出,从浸出量来看,废石和尾矿中重金属元素的浸出量较大,冶炼废渣浸出量最低。

表 4 是 3 种固体废弃物在不同 pH 值条件下、不同粒度中浸出率的变化范围表。浸出率为浸出量除以相应粒度样品中重金属的含量。从表 4 中可以

表 3 尾矿样品中重金属元素不同条件下的浸出量

Table 3 Soak content of heavy metals in mine tailing under different conditions

元素	粒 度	pH=1	pH=3	pH=5	pH=7	pH=8	pH=10	pH=12
Ti	20~60 目	1134.40	3.02	2.94	4.77	2.71	2.75	11.63
	60~120 目	1132.74	2.52	8.31	36.16	17.24	2.56	23.27
	120~200 目	830.98	9.33	4.56	3.25	4.68	141.48	26.50
	200+目	306.53	13.18	8.10	6.60	7.81	8.07	14.08
V	20~60 目	3606.18	12.45	7.15	7.27	4.98	4.30	52.09
	60~120 目	6970.47	14.94	7.56	6.99	5.70	4.26	43.46
	120~200 目	9843.51	15.48	8.73	7.51	6.27	8.87	23.70
	200+目	2457.42	14.48	6.69	6.22	5.96	5.96	8.52
Ni	20~60 目	5794.82	12.41	5.74	12.06	4.92	4.29	1.56
	60~120 目	7445.21	16.93	6.96	10.07	10.11	6.85	2.04
	120~200 目	10252.51	18.40	13.91	9.17	11.02	13.91	7.00
	200+目	20508.41	11.11	41.56	27.34	25.79	22.94	13.28
Cr	20~60 目	286.99	104.76	23.09	30.08	24.47	22.23	24.00
	60~120 目	456.50	30.94	26.80	61.47	37.81	29.60	27.29
	120~200 目	633.76	45.29	43.74	40.22	40.56	14.14	38.58
	200+目	754.69	127.07	138.36	125.08	130.65	108.05	138.13

注:元素浸出量单位为 ng/g

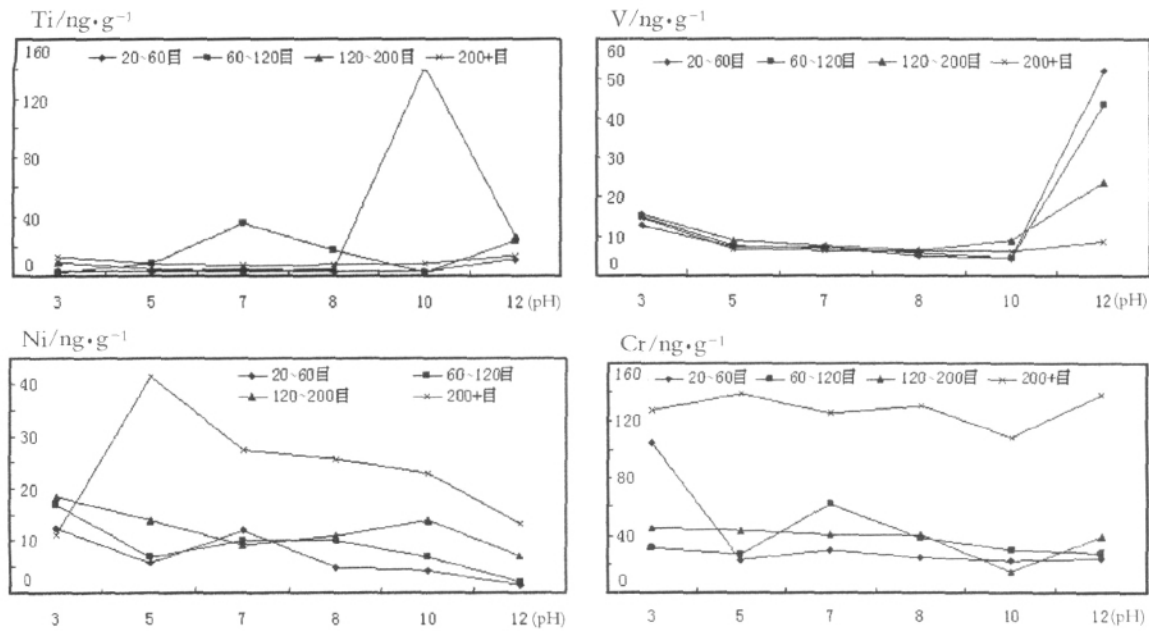


图 4 尾矿样品中重金属元素的浸出特征

Fig. 4 Soak content of heavy metals in mine tailing

表 4 不同条件下重金属元素的浸出率

Table 4 Soak rates of heavy metals under different conditions

%

样品	pH 值	Ti	V	Ni	Cr
废石	1	0.051~0.134	0.0712	10.66~17.21	0.011~1.134
	3	0.007~0.005	0.001~0.008	0.041~1.007	0.002~0.033
	5	0.003~0.011	0.005~0.008	0.029~0.141	0.003~0.015
	7	0.002~0.006	0.006~0.010	0.034~0.126	0.005~0.008
	8	0.002~0.004	0.004~0.010	0.033~0.106	0.001~0.008
	10	0.002~0.006	0.005~0.008	0.030~0.122	0.006~0.013
	12	0.004~0.007	0.011~0.051	0.0006~0.051	0.008~0.042
废渣	1	0.001~0.002	0.001~0.099	11.80~74.69	0.28~14.07
	3	0.015~0.038	0.003~0.019	0.241~6.65	4.71~42.60
	5	0.002~0.025	0.001~0.008	0.021~6.74	4.49~62.19
	7	0.011~0.041	0.004~0.026	0.58~3.66	35.78~61.91
	8	0.009~0.038	0.004~0.021	0.33~3.06	20.53~63.07
	10	0.014~0.078	0.003~0.034	0.39~6.53	17.28~61.11
	12	0.019~0.115	0.006~0.141	0.45~4.02	—
尾矿	1	0.0006~0.0039	0.023~1.71	15.69~20.14	0.590~1.220
	3	0.000007~0.000025	0.0013~0.0037	0.011~0.046	0.064~0.216
	5	0.000007~0.000029	0.0006~0.0019	0.016~0.040	0.048~0.184
	7	0.000008~0.000125	0.0006~0.0017	0.018~0.033	0.062~0.167
	8	0.000006~0.000060	0.0006~0.0014	0.013~0.027	0.051~0.174
	10	0.000007~0.000356	0.0006~0.0014	0.012~0.027	0.027~0.144
	12	0.000027~0.000080	0.0008~0.0111	0.004~0.014	0.050~0.184

看出,就3种不同类型的固体废弃物来看,废渣中重金属元素的浸出率高于废石,尾矿中重金属元素的浸出率最低。这种差异可能与不同废弃物的组成和性质有关,如废渣经过高温处理之后部分元素的性质变得更为活泼,而尾矿经过粉碎选矿之后金属元素的活动性大为降低。

结合浸出量和浸出率比较可以看出,冶炼废渣浸出量较低,但浸出率较高;废石重金属元素浸出率相对较低,但浸出量较高。这是由于浸出量虽高,但是样品中重金属元素的含量更高,所以浸出率更低。总之,在不同条件下,固体废弃物中的重金属元素会不同程度地进入周围环境,都会对环境产生一定的影响,值得进一步关注和研究。

4 结 论

通过对攀枝花钒钛磁铁矿矿业活动过程产生的固体废弃物中重金属元素的含量和浸出特征进行研究,取得以下认识。

(1)从浸出量来看,废石中重金属元素的浸出量最大,尾矿次之,冶炼废渣浸出量最低。在冶炼废渣中,Ti元素浸出量整体上随着pH值增高呈增加的趋势,不同粒度中Ti的浸出量有所差别。V与Ti随酸度的变化趋势一致,即浸出量随pH值增加而升高。Ni在pH值为1时的浸出量最大,其它pH值条件下浸出量变化不大。Cr总体上随酸度降低浸出量升高,而且细粒样品浸出量明显大于粗粒样品。废石中Ti、V、Ni在pH值为1时的浸出量远大于其它pH值条件下的浸出量。尾矿中pH=1时的浸出量均明显高于其它条件下的样品浸出量,pH值从3到12,尾矿中Ti在细粒样品和粗粒样品中随pH值增高浸出量变化不大。

(2)不同类型样品中同一重金属元素的浸出率

变化特征和规律一致。就3种不同类型的固体废弃物来看,废渣中重金属元素的浸出率高于废石,尾矿中重金属元素的浸出率最低。这种差异可能与不同废弃物的组成、性质有关,如废渣经过高温之后部分元素的性质变得更为活泼,而尾矿经过粉碎选矿之后金属的活动性大为降低。

(3)结合浸出量和浸出率比较可以看出,冶炼废渣的浸出量较低,但浸出率较高;废石重金属元素浸出率相对较低,但浸出量较高。总之,在不同条件下,固体废弃物中重金属元素会不同程度地进入周围环境,都会对环境产生一定的影响,值得进一步关注和研究。

致谢:野外取样期间得到攀枝花矿业公司有关部门的支持,实验过程中得到成都理工大学地球化学实验室和基础化学实验室有关老师的协助,在此一并表示衷心的感谢。

参考文献

- [1]徐争启.攀枝花钒钛磁铁矿重元素地球化学特征[D].成都理工大学博士学位论文,2009.
- [2]滕彦国,倪师军,张成江.攀枝花矿业基地矿区环境现状与环境恢复的途径[J].矿业安全与环保,2001,28(3):28-30.
- [3]滕彦国,倪师军,张成江,等.攀枝花钢铁基地环境恢复与生态重建的对策[J].四川环境,2001,20(1):31-34.
- [4]庾先国,徐争启,滕彦国.攀枝花钒钛磁铁矿土壤重金属地球化学特征及污染评价[J].矿物岩石地球化学通报,2007,26(2):127-131.
- [5]徐争启,滕彦国,庾先国,等.攀枝花市水系沉积物与土壤中重金属的地球化学特征比较[J].生态环境,2007,16(3):739-743.
- [6]徐争启,庾先国,倪师军,等.攀枝花矿区水系沉积物的组成及其环境效应[J].金属矿山,2007,6:75-79.
- [7]徐争启,倪师军,张成江,等.金沙江(攀枝花段)水系沉积物中重金属的形态特征[J].物探化探计算技术,2006,28(4):363-366.
- [8]徐争启,倪师军,张成江,等.应用污染负荷指数法评价攀枝花地区金沙江水系沉积物中的重金属[J].四川环境,2004,23(3):67-67.