

煤及其燃烧产物中微量元素的淋滤试验研究*

王运泉** 任德贻

(中国矿业大学北京研究生部, 北京 100083)

尹金双 李亚男 王秀琴

谢洪波

(核工业部地质测试中心, 北京 100029)

(河南焦作工学院资源环境系, 焦作 454159)

摘要 用不同 pH 值溶液对炉前原煤、灰化灰、底灰、飞灰进行了对比淋滤试验, 重点考察了 As、Zn、Pb、Ni、Sr 等5种元素的淋出行为。发现溶液的 pH、淋滤时间, 特别是元素的性质及其赋存状态对元素的淋滤难易程度有重要影响。所分析的5种元素中, Sr 以强淋滤为主, Pb 和 As 以强淋滤和中等淋滤为主, Ni 以中等淋滤为主, 而 Zn 则为难淋滤元素。

关键词 煤, 燃烧产物, 微量元素, 淋滤试验。

随着工业的发展, 燃煤的增加, 其固体废物不加筛别地被用于填沟造田、筑路或随意堆放在饮用水源附近, 由此而引起的重金属污染问题日益严重。近年来, 国内外一些学者开始注意这方面的问题^[1-2]。

为进一步考察煤及其燃烧产物中微量元素对水环境污染情况, 笔者用不同 pH 值溶液对原煤(炉前煤 C)、灰化灰(AA)、底灰(BA)和飞灰(FA)进行了对比淋滤试验, 除了兼顾元素的性质外, 重点测定了 As、Zn、Pb、Ni 等几种元素。

1 淋滤试验工作条件及步骤

1.1 样品和酸溶液的准备

将样品粉碎并过40目筛, 搅拌均匀, 然后按4分法对角取样20 g, 装入直径为100 mm 的淋滤柱内, 用手指轻敲柱壁, 使样品在柱内堆实。用 HNO₃ 将去离子水调出3种酸度(pH = 2.0, 4.0, 6.5)的酸溶液备用。

1.2 淋滤试验操作步骤

(1) 将淋滤所用的各种器皿和试管均用14% HNO₃ 浸泡24 h 再用去离子水冲洗干净后使用。

(2) 将淋滤柱固定好, 分别用不同 pH 的酸

溶液进行淋滤, 使柱内样品层上始终保持约有2 cm 厚的液层, 控制流速为2.0 ml/h。

(3) 淋出液用100 ml 容量瓶接收, 每隔10 h 取淋出液样1次, 并测定其 pH 值, 试验延续60 h 以上。

(4) 测定淋出液中 As、Zn、Pb、Ni、Sr 等的浓度, 同时测定酸溶液的空白值, 2数值之差即为测定结果。

(5) As 用原子荧光法测定, 其它元素用火焰原子吸收法或石墨炉原子吸收法测定。

2 试验结果分析

为比较各种样品在不同酸度条件下各元素被淋出的难易程度, 建立了如下淋滤强度模型:

$$L_x = \frac{a_x \cdot V \cdot 10^3}{A_x \cdot M \cdot t}$$

式中, L_x 为 x 元素的淋滤强度; a_x 为 x 元素在淋出液中的浓度(mg/L); V 为淋出液总体积(ml); A_x 为 x 元素在样品中的浓度(mg/L);

* 国家自然科学基金资助项目

** 现在广州师范学院地理系

收稿日期: 1995-03-26

M 为样品的总重量(g); t 为淋滤时间。

采用模型对各样品经不同 pH 值酸溶液淋滤 30 h 后, Sr、Zn、Pb、Ni、As 等元素的淋滤强度进行了计算, 结果表明 pH 值、元素的性质和赋存状态, 淋滤时间对元素的淋出行为有重要影响(表1)。

2.1 pH 值影响

所分析的5种元素的淋滤强度 L_x 均有随 pH 降低而增大的趋势(表1)。绝大多数金属氧化物或化合物是酸可溶的^[3], 而且酸性越强, 淋滤强度越大。表明酸雨问题较重地区, 对暴露于空气中的煤堆、灰渣堆中微量元素的淋滤也更为强烈。此外, 居民取暖及燃料用煤的灰渣常与城市的其它垃圾堆放在一起, 这些垃圾堆含有大量的有机质, 在微生物作用下会分解出 CO₂、H₂S 和各种有机酸, 不仅引起垃圾场附近地下水 pH 值降低^[4], 而且也强化了其中金属元素的淋滤作用。

表1 各样品在不同 pH 条件下元素的淋滤强度

pH	元素	C				AA			
		总量(μg)	滤出量(μg)	滤出率(%)	淋滤强度	总量(μg)	滤出量(μg)	滤出率(%)	淋滤强度
2.0	Sr	796.2	454.0	57.02	19.0	6319.4	4707	64.40	21.47
	Zn	470.0	86.2	18.34	6.11	1777.6	15.2	0.86	0.29
	Pb	300.0	90.0	30.0	10.0	1500.0	250	16.67	5.56
	Ni	359.2	114.2	31.79	10.6	1438.6	215	14.95	4.98
	As	83.6	13.0	15.55	5.18	88.8	33.8	38.06	12.69
4.0	Sr	796.2	19.6	2.46	8.21	6319.4	2423	38.34	21.78
	Zn	470.0	53.2	11.32	3.77	1777.6	39	2.19	0.73
	Pb	300.0	85.0	28.33	9.44	1500.0	220	14.67	4.89
	Ni	359.2	23.4	6.51	2.17	1438.6	174.2	12.11	4.04
	As	83.6	9.6	11.48	3.83	88.8	20.0	22.52	7.51
6.5	Sr	796.2	8.0	1.00	0.33	6319.4	1784.6	28.24	9.41
	Zn	470.0	25.4	5.4	1.80	1777.6	18.4	1.04	0.35
	Pb	300.0	45.0	15.0	5.0	1500.0	125.0	8.33	2.78
	Ni	359.2	17.4	4.84	1.61	1438.6	85.6	5.95	1.98
	As	83.6	6.2	7.42	2.47	88.8	22.0	24.78	8.26

pH	元素	FA				BA			
		总量(μg)	滤出量(μg)	滤出率(%)	淋滤强度	总量(μg)	滤出量(μg)	滤出率(%)	淋滤强度
2.0	Sr	3072.4	1272.5	41.42	13.81	1281.4	166.5	13.00	4.33
	Zn	2475.0	未检出	未检出	未检出	725.0	8.2	1.13	0.38
	Pb	2010.0	155	7.71	2.57	290.2	95.0	32.74	10.91
	Ni	1585.8	138.2	8.71	2.90	2125.6	88.2	4.15	1.38
	As	353.0	35.8	10.14	3.38	17.0	13.2	77.65	25.88
4.0	Sr	3072.4	874.6	28.47	9.49	1281.4	未检出	未检出	未检出
	Zn	2475.0	未检出	未检出	未检出	725.0	未检出	未检出	未检出
	Pb	2010.0	70.0	3.48	1.16	290.2	115.0	39.63	13.21
	Ni	1585.8	46.4	2.93	0.98	2125.6	46.2	2.17	0.72
	As	353.0	28.6	8.10	2.70	17.0	2.0	11.76	3.92
6.5	Sr	3072.4	1057.2	34.41	11.47	1281.4	未检出	未检出	未检出
	Zn	2475.0	未检出	未检出	未检出	725.0	未检出	未检出	未检出
	Pb	2010.0	55.0	2.74	0.91	290.2	45.0	15.51	5.17
	Ni	1585.8	68.4	4.3	1.44	2125.6	23.4	1.10	0.37
	As	353.0	16.6	4.70	1.57	17.0	1.6	9.41	3.14

2.2 元素性质和赋存状态的影响 按 $L_x \geq 5$ 为强淋滤, $1 \leq L_x < 5$ 为中等淋滤,

$0.5 \leq L_x < 1$ 为弱淋滤, $L_x < 0.5$ 为难淋滤, 对各样品在不同 pH 值条件下各元素的淋滤强度进行的分级(表2)表明, Sr 以强淋滤为主; Pb 和 As 以强淋滤和中等淋滤为主, 与 Matsukata^[1] 报道的结果一致; Ni 以中等淋滤为主, 个别情况下为强淋滤和弱淋滤; 而 Zn 除在 C 中为中等淋滤外, 其余则以难淋滤为主。不同元素或同

一元素在不同样品所表现的淋滤强度的差异一方面与元素的性质有关; 另一方面与元素在样品中的赋存状态有关。Sr 在 C 中常置换 CaCO_3 中的 Ca, 而在 AA、FA、BA 中则转变为 SrO_2 , 在水溶液中则以 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 存在, 这些化合物均溶于酸, 且酸度越大, 溶解度越大^[3]。单质 As 和 Pb 与 HNO_3 所起反应及机制见文献[5]。

表2 淋滤强度分级

样品	C			AA			FA			BA		
pH	2.0	4.0	6.5	2.0	4.0	6.5	2.0	4.0	6.5	2.0	4.0	6.5
强淋滤 $L_x \geq 5$	Sr、Pb Zn、Ni As	Sr、Pb	Pb	Sr、Pb As	Sr、As	Sr、As	Sr	Sr	Sr	Pb、As	Pb	Pb
中等淋滤 $1 \leq L_x < 5$		Zn、Ni As	Zn、Ni As	Ni	Pb、Ni	Pb、Ni	Pb、Ni As	Pb、As	Ni、As	Ni、Sr	As	As
弱淋滤 $0.5 \leq L_x < 1$					Zn			Ni	Pb		Ni	
难淋滤 $L_x < 0.5$		Sr	Zn		Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn、Sr	Sr、Zn Ni

关于元素的赋存状态对淋滤强度的影响, 一般认为, 从水溶态及可交换态→碳酸盐、铁锰氧化物结合态→有机质结合态→进入晶格态, 元素结合的牢固程度不断增强。依实验*, 如 Sr 在 C 中以有机质结合态为主, 占 69.25%, 进入晶格态占 17.43%, 在 AA、FA 中均以碳酸盐、铁锰氧化物结合态为主, 分别占 65.94%和 59.24%, 而进入晶格态分别为 1.91%和 10.64%, 但在 BA 中进入晶格态则猛增为 43.41%。所以当 pH=2.0 时, C、AA 和 FA 中 Sr 的淋滤强度分别为 19.01、21.47 和 13.81, 而在 BA 中由于进入晶体态的 Sr 比例大, 致使淋滤强度降至 4.33(表1)。再如 Zn 在 C 中进入晶格态的占 46.7%, 但在 AA、FA 和 BA 中进入晶格态的比例则分别增为 81.67%、75.95%和 76.17%, 所以 Zn 在 C 中为中等淋滤, 而在 AA、FA 和 BA 中则均为难淋滤(表2)。Ni 在 C 中进入晶格态占 58.13%, 但在 AA、FA 和 BA 中该赋存状态所占比例明显增加, 分别为 85.93%、84.49%和 87.08%, 因此当 pH=2.0 时, Ni 在 C、AA、FA 和 BA 中的淋滤强度分别为 10.60、4.98、2.90 和 1.38, 强度显著减弱。

2.3 淋滤时间的影响

不同样品当淋滤液 pH=2.0 时各元素在淋出液中的浓度随淋滤时间的变化见表3。在表3 的下方示意性绘制了浓度变化趋势曲线, 从表3 中可以看出其有 3 种基本类型: (1) “抛物线型”, 这种类型最为普遍, 所分析的元素中 Sr、Ni、As 均具有此种变化趋势; (2) “逐渐降低型”, 为各样品中的 Pb 所独有; (3) “逐渐上升型”, Zn 具有这种变化趋势。显然前 2 种是符合客观规律的基本类型, 而第 3 种类型只是暂时现象, 如果将淋滤时间无限延长, 那么必然会转为第 1 种类型。这表明: 不同元素可以具有不同或相似的浓度变化趋势, 但同一元素的浓度变化趋势是比较固定的, 如 Sr 在 C、AA 和 FA 中均属“抛物线型”, 而 Pb 在各样品中则均属“逐渐降低型”。淋出液中各元素浓度变化趋势的差异可能主要与元素的性质和赋存状态有关。

3 结论

(1) 不同元素因化学性质的差异及在不同

* 王运泉, 煤及其燃烧产物中微量元素分布赋存特征研究, 博士学位论文。1994: 72—78

表3 pH=2时，淋出液元素浓度随时间的变化(mg/L)

时间(h)	C				AA					FA				BA		
	Sr	Zn	Pb	Ni	Sr	Zn	Pb	Ni	As	Sr	Pb	Ni	As	Zn	Pb	Ni
10	7.05	1.4	2.0	1.49	75.70	0.18	6.0	2.39	0.23	18.08	2.75	1.49	0.13		1.75	1.25
20	8.55	1.45	1.75	1.49	78.40	0.29	3.50	4.24	0.98	21.68	2.50	2.73	0.68	0.18	1.75	1.55
30	7.10	1.46	0.75	2.73	81.25	0.29	3.0	4.12	0.48	23.88	2.50	2.69	0.98	0.23	1.25	1.62
40	6.50	1.56	0.25	2.49	132.05	0.29	2.25	4.07	0.18	20.50	1.25	2.62	0.88	9.94	1.25	7.42
50	5.08	6.86		2.50	123.08	0.74		2.73	0.13	17.50	1.25	2.48	0.10	9.0		4.66
60	2.15	8.95		1.49	80.80	1.86		2.28		14.80	—	0.39	—	2.20	—	2.85
示意变化趋势曲线	—	/	\	—	—	/	\	—	—	—	\	—	—	—	\	—

样品中赋存状态的差别而呈现不同的淋滤行为，溶液 pH 值和淋滤时间对元素的淋滤行为也有重要影响。

(2) 淋滤强度 L_x 越大，在初始一定时间内的滤出率也越大。

(3) 所分析的 Pb、As 2个有毒元素属于强淋滤和中等淋滤元素，Pb 在 C、AA、FA 和 BA 中的最高淋出浓度分别可达2.0、6.0、2.75和1.75 mg/L，As 在 AA 和 FA 中的最高淋出浓度均为0.98 mg/L，而生活饮用水的卫生标准中 Pb 和 As 的最高容许浓度均为 0.05 mg/L (GB5749-85)，相差数10乃至上百倍，因此煤或灰渣堆放在水源水之上或附近，可能会造成一定程度的污染。

参 考 文 献

(2) 淋滤强度 L_x 越大，在初始一定时间内的滤出率也越大。

(3) 所分析的 Pb、As 2个有毒元素属于强淋滤和中等淋滤元素，Pb 在 C、AA、FA 和 BA 中的最高淋出浓度分别可达2.0、6.0、2.75和1.75 mg/L，As 在 AA 和 FA 中的最高淋出浓度均为0.98 mg/L，而生活饮用水的卫生标准中 Pb 和 As 的最高容许浓度均为 0.05 mg/L

1 Matsukata M et al. , Proceedings of Int. Conf. on Coal Science. Canada; Sep. 1993: 321—324

2 黄彩海, 杨丽娟. 环境科学, 1989, 10(3): 26

3 Segerblom W. . 余大猷译. 无机化合物的性质表解. 上海: 商务印书馆, 1957: 68—148

4 林学钰. 长春地质学院学报, 1984, (4): 79—88

5 罗淑仪等. 地学无机化学. 北京: 北京大学出版社, 1990: 419—442

•环境信息•

气化法处理城市垃圾的国外动态

气化法是将城市垃圾不必进行分类而在一条线上加工的工艺路线。它是国外一些公司正在研究的一种处理方法。这种方法在较高的条件下操作温度要高于900℃，压力要达到60 Pa。

瑞士洛迦诺市的 SA 公司将竞争导向了市场。其设在意大利诺巴巴亚的小规模试验厂每小时加工4.2 t 未加分类的城市垃圾，每处理1 t 垃圾产出600 kg 合成气体、220 kg 矿渣、23 kg 金属和18 kg 盐。这些垃圾首先在600℃的温度条件下压缩、除气、热解，然后送进2000℃的气化器，接着合成气体在涡轮机里经过净化、燃烧，产生300 kW 的电能。德国厄兰根市的西门子 KWU 公司也拥有一个对未加分类的城市垃圾进行热处理的系统，这种系统称为垃圾回收热加工。在 KWU 加工方法中，未经分类的城市垃圾，象矿泥污物或车辆碎片之类的垃圾，在一个温度高达450℃的旋转窑中进行热解。每t 城市垃圾能产生655 kg 气和345 kg 被分离出的固体。将玻璃、石头和金属除去以后，剩下的经过筛选的部分与汽油一起喂入1300℃高温的焚化炉。从焚化炉得到的热量用来增加蒸汽，这样水蒸汽涡轮发电机就可以产生350 kW/h 的电能。最后剩下的垃圾包括140 kg 玻璃状的矿渣、20 kg 氢氯酸、9 kg 碳化钙和不到3 kg 的重金属废渣。根据西门子公司的做法，只有废渣才倒进有毒的垃圾堆，其他的废弃物仍可卖掉。

德国弗斯市政府花费2.5亿德国马克(合1.45亿美元)兴建的加工厂每处理1 t 垃圾成本低于350德国马克(合208美元)，比德国传统的焚化炉的成本要低30%。日本东京的 Mitsui 工程和造船有限公司也已获准利用西门子加工方法，计划在东京建一个实验工厂来处理车辆碎片和城市垃圾。

山东轻工业学院化学工程系赵凤岭供稿

A Study on the Biodegradation of Organic Substances by ATP Test. Sun Lixin et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 1—4

In this paper, the aerobic biodegradation of organic substances is characterized by the determination of the energy change, ATP content in microbial cells during the biodegradation. A satisfactory result was obtained under the following conditions; the initial concentration of the tested substance is 100 mg/L (as DOC), the amount of the inoculum in the biological medium is 500 mg/L (as MLSS), and the duration of test time is 14 days. The evaluating system (peak time, peak height index and IA index) is proposed to assess the biodegradability of 40 organic substances and 7 wastewater.

Key words: biodegradation, ATP, ATP test, IA index.

Effect of Salinity and Water Pressure on Adsorption of Toxic Organic Chemicals on Separated Submarine Sediment. Quan Xie et al. (Dalian Univ. of Technology, Dalian 116012); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 5—9

The organic and inorganic components of the submarine sediment from Dalian Bay were separated with a sequential chemical separation procedure. The adsorption of several toxic organic chemicals (TOCs) on the separated sediment samples and the effect of salinity and water pressure on the adsorptions were investigated. The conclusions were made as follows: (1) The adsorption capacity of organic components on the sediment increased as the salinity of water increased, but reduced for inorganic components. The relationships could be described with linear equations. (2) The adsorption capacity of both organic and inorganic components increased as the water pressure increased. The relationships could be described with exponential equations.

Key words: salinity, water pressure, submarine sediment, toxic organic chemicals.

The Influence of Diffusive Processes on Overlying Waters at the Sediment-water Interface of Lake Lugu. Wu Fengchang and Wan Guojiang (State Key Lab. of Environ. Geochem., Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 10—12

Through the study on Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- and pH profiles of water column and porewater of Lake Lugu, Yunnan, a half-close and deep lake, it was found that Ca^{2+} , K^+ , Na^+ and HCO_3^- in the sediments could diffuse to overlying water and their diffusive flux and their influence extent on overlying water could be quantitatively estimated. At also indicates that the interreactions between sediment and water play a significant role in controlling basic chemical composition of some lakes.

Key words: diffusive processes, sediment-water interface, Lake Lugu.

The Experimental Study on Decolorization of Dye Wastewater with Pulse Corona Discharge. Li Shengli et

al. (Environment Center of Science and Technology, HUST 430074); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 13—15

A new method to decolor dye wastewater with pulse corona discharge has been developed. Nonequilibrium plasma produced by high voltage pulse discharge contacts with dye wastewater and decolorization of dye wastewater can be achieved quickly. The results showed that the decolorization rate can be reached more than 95% by treating wastewater for 40 s at pulse peak voltage of 38 kV and there is influence, of pH value on decolorization rate. When pulse peak voltage is lower, the influences of pH value on decolorization rate are appeared. The decolorization rate of neutral dye wastewater is only reached about 40%—50% after treating for 40 s. However, the decolorization rate can be reached more than 80% at $\text{pH} < 4$ or > 7 . The experimental results of adding NaCl or Na_2SO_4 into dye wastewater have showed that Cl^- is able to decrease decolorization and SO_4^{2-} just opposite.

Key words: dye wastewater, decolorization, pulse corona discharge, pulse peak voltage.

Study on the Leaching Experiments of Minor and Trace Elements in Coal and Its Burnt Products. Wang Yunquan et al. (Beijing Graduate School, China Univer. of Mining and Technology, Beijing 100083); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 16—18

The comparative leaching experiments of coal (C), ashing ash (AA), fly ash (FA) and bottom ash (BA) have been carried out under different pH conditions. The leaching behaviour of As, Zn, Pb, Ni and Sr have been investigated in detail. The results have shown that the pH values of solution, leaching time, and particularly, the properties and species of the elements existed have heavily influenced on the leaching behaviour of elements. Among the 5 elements analysed, the leaching ability of Sr is strong, Pb and As strong to middle, Ni middle and Zn weak.

Key words: coal and its burnt products, minor and trace elements, leaching experiments.

A Study on Adsorption, Desorption and Biodegradation of Pentachlorophenol by Anaerobic Granular Sludge. Shen Dongsheng et al. (Dept. of Environ. Science, Zhejiang Agricultural Univ., Hangzhou, 310029); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 20—23

PCP degrading anaerobic sludge granules may be developed in upflow anaerobic digestion reactors (UAD) seeded with sludges acclimated to chlorophenols, the reactors are able to remove more than 99.5% of PCP in a synthetic wastewater at the concentration of 170 to 180 mg/L, volumetric loading rate up to 200 to 220 mg/(L · d), and hydraulic retention time of 20 to 22 hours. Biosorption and desorption isotherms of pentachlorophenol were determined, and the data were fitted to Freundlich equation. However, it was found that the biosorption of PCP was partly irreversible, and the Freundlich models with empirical constants determined from this study can quite well describe the partition behavior of pentachlorophenol in anaerobic upflow digestion reactor. It was demonstrated