

文章编号: 0253-9993(2007)06-0622-04

碱性粉煤灰对煤矸石硫污染防治技术

毕银丽, 苏高华, 郭婧婷, 刘银平

(中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083)

摘要: 针对煤矿废弃物高硫煤矸石产生的硫污染, 根据循环经济的原理, 利用废弃物粉煤灰的碱性来解决煤矸石硫污染问题. 采用柱状淋溶试验, 通过碱性粉煤灰参与下的不同配比工艺来研究煤矸石硫污染防治的技术, 以降低煤矸石硫化对土壤和水体的污染. 研究表明, 不同粒径的煤矸石分别与粉煤灰以等体积分2层(煤矸石为20 cm, 粉煤灰为20 cm)配比和以等体积分4层(煤矸石和粉煤灰相间隔成4层, 每层厚10 cm)配比处理均能有效地提高淋滤液pH值, 降低淋滤液盐离子浓度, 减少硫脱出量. 对硫污染防治效果中2层配比厚20 cm粉煤灰处理优于4层配比每层厚10 cm粉煤灰处理, 粉煤灰对淋滤液硫污染防治的贡献率最高达到64%, 显示了粉煤灰在煤矸石硫污染治理中较好的应用潜力.

关键词: 煤矸石; 粉煤灰; 硫污染

中图分类号: TD849.5 **文献标识码:** A

Alkali-fly ash preventing technic on sulfur pollution of coal wastes

BI Yin-li, SU Gao-hua, GUO Jing-ting, LIU Yin-ping

(School of Resources and Safety Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Coal wastes caused high concentration sulfur pollution. According to the theory of cycle economy, adding alkali-fly ash as two kinds of different ratio (two and four layers) to coal wastes to remediation sulfur pollution. The pole leaching experiment was studied. The results show that fly ash enhances its pH, decreases its E_c and reduces its sulfur content in leaching solution. Effects of sulfur prevention show two layers treatment (fly ash 20 cm depth) better than four layers treatment (fly ash 10 cm per depth). Contribution rate of fly ash on sulfur prevention reaches 64% more. Fly ash showed high potential on remediation of coal wastes.

Key words: coal wastes; fly ash; sulfur prevention

高硫煤矸石是高硫煤开采过程中的废弃物, 由于受资源性质、经济条件、技术设备以及市场变化的影响, 高硫煤矸石的利用率很低, 除少部分被生产建筑材料如生产水泥或作燃料等工业发展利用外, 大部分仍是露天堆放形成矸石山且比例日益增大. 全国已探明原煤储量近1.5 Tt, 我国高硫煤储量占全国煤炭总储量的1/3^[1], 而煤矸石的生产量约为原煤产量的15%或更多. 目前, 仅我国统配煤矿就有矸石山约1 500座, 若以全国所有煤矿计, 则有各种矸石堆积场数万个^[2]. 国内已积存煤矸石约为3.0 Gt, 占地为1.2万ha^[3,4], 我国煤矸石的综合利用尚不到15%, 约300万t^[5]. 高硫煤矸石中含有黄铁矿, 易氧化产生热量, 导致煤矸石山自燃, 释放出H₂S, SO₂等气体, 污染大气^[6], 同时矸石山易硫化, 产生酸性废

收稿日期: 2006-08-28 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20377051和40201051); 国家高科技发展计划“863”基金资助项目(2006AA06Z372和2005AA644020); 国家科技支撑计划资助项目(2006BAC09B03)

作者简介: 毕银丽(1971-), 女, 陕西米脂人, 博士, 副教授. Tel: 010-62331339-8009, E-mail: byl@cumtb.edu.cn

水, 污染土壤和水体, 造成矿区景观破坏. 同时粉尘的飘浮, 使本已脆弱的矿区生态环境日益恶化, 不仅导致工程灾害加剧、资源浪费、环境污染、矿农关系紧张, 而且给矿区工农业生产、人民生活及社会安定造成极大影响, 严重制约了矿区经济的可持续发展.

粉煤灰是我国目前排放量最大的废弃物之一, 粉煤灰大多呈碱性, 利用率只有 40% 左右, 粉煤灰不仅污染环境, 而且占用土地, 生态恢复难度较大^[7]. 如何利用这些废弃物, 降低环境污染是矿区环境治理的焦点. 本研究针对高硫煤矸石中的硫污染问题, 试图通过碱性粉煤灰的不同添加工艺来防治硫污染, 实现以废治废, 同时也可改善矿区的环境, 为促进当地经济的可持续发展指明方向.

1 试验材料与方法

1.1 供试材料

试验采用柱状淋溶装置, 淋溶柱由 PVC 管制成, 尺寸为 $\phi 20 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$. 在其底部内衬滤布一层, 下端开口, 淋滤液流入淋溶柱下面的烧杯中. 煤矸石、粉煤灰样品来自宁夏大武口矸石山和贮灰场, 选择 2 种不同粒径的煤矸石进行研究, 粒径分别为 $< 2 \text{ mm}$ (小粒径); $2 \sim 5 \text{ mm}$ (大粒径), 粉煤灰粒径为 $< 2 \text{ mm}$.

1.2 试验设计及方法

在淋溶柱中分别装入同体积不同质量的样品, 各处理基质高度保持为 40 cm. 加去离子水保持样品处于湿润状态, 并达到最大饱和持水量. 静置 24 h 后, 每间隔 72 h 用去离子水淋溶, 连续淋溶直至低硫为止. 试验设 6 个处理, 分别是: 小粒径 ($< 2 \text{ mm}$) 煤矸石 (编号 10 号, 下同)、粉煤灰与煤矸石分 2 层装柱, 每层厚 20 cm 且粉煤灰在下层 (矸: 灰 = 1:1, 编号 11 号)、粉煤灰与煤矸石相间隔分 4 层装柱, 每层厚 10 cm 且粉煤灰在下层 (矸: 灰 = 1:1:1:1, 编号 12 号, 下同); 大粒径 ($2 \sim 5 \text{ mm}$) 煤矸石 3 个处理设置同小粒径, 编号分别为 20, 21, 22 号, 每种处理 8 个重复. 供试样品的理化性状见表 1, 其中粉煤灰的初始 pH 和电导率 (E_c , 下同) 分别为 8.43 和 5.8 ms/cm.

表 1 不同处理样品的初始理化性状

Table 1 Physical and chemical properties of different samples

| 序号 | 粒径/mm | 样品质量/g | 密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 最大持水量/mL | pH | $E_c/\text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$ | 备注 |
|----|-------|-------------------------|-------------------------------------|----------|------|--------------------------------------|----------------------|
| 10 | <2 | 12 457 | 0.248 | 3 551 | 1.63 | 22.00 | 小粒径矸石 |
| 11 | <2 | 12 390.5 (其中矸石 6 228.5) | 0.247 | 4 734 | 3.76 | 13.23 | 矸: 灰 = 1:1 (2 层) |
| 12 | <2 | 12 390.5 (其中矸石 6 228.5) | 0.247 | 4 734 | 4.05 | 13.38 | 矸: 灰 = 1:1:1:1 (4 层) |
| 20 | 2~5 | 11 762 | 0.234 | 589 | 1.16 | 27.83 | 大粒径矸石 |
| 21 | 2~5 | 12 043 (其中矸石 5 881) | 0.240 | 3 253 | 4.78 | 11.35 | 矸: 灰 = 1:1 (2 层) |
| 22 | 2~5 | 12 043 (其中矸石 5 881) | 0.240 | 3 253 | 4.63 | 14.43 | 矸: 灰 = 1:1:1:1 (4 层) |

1.3 测定项目

测定煤矸石淋滤液的 pH 和 E_c 以及硫酸根浓度, 其中硫酸根离子浓度可以换算为硫的含量. pH 和 E_c 测定方法采用常规的分析方法, 硫酸根的测定采用硫酸钡比浊法^[8].

2 结果与讨论

2.1 不同样品的 pH 变化规律

不同粒径煤矸石样品淋滤液的 pH 变化规律相似 (图 1 (a)), 其变化范围为 1.16 ~ 2.34, 呈强酸性, 随着淋溶次数的增加, 酸性略有减弱, 小粒径 (10 号) 较大粒径 (20 号) 煤矸石的 pH 变幅大, 酸性减弱更快, 可能是小粒径煤矸石中硫等物质的释放更完全、更快所致. 不同层次配比的煤矸石与粉煤灰样品淋滤液的 pH 变化规律相似, 其酸性先增强, 随后基本稳定. 其中, 11 号变化范围为 3.08 ~ 3.76, 12 号变化范围为 3.24 ~ 4.05; 21 号变化范围为 3.21 ~ 4.78, 22 号变化范围为 3.23 ~ 4.63. 可以看出, 11, 12

号变化规律基本一致, 21, 22号变化规律基本一致, 但是其总的变化是一个逐渐降低随后稳定的过程. 随着时间的推移, 11, 12, 21, 22号的pH变化趋势几乎一致. 这说明, 两种不同粒径不同配比的煤矸石与粉煤灰的混合样品的酸碱性规律的一致性. 粉煤灰的添加明显提高了基质的pH, pH达到了3.5以上, 极大地降低了煤矸石酸化对土壤和水体的危害. 添加粉煤灰后基质pH的变化与毕银丽等^[9]的结果一致.

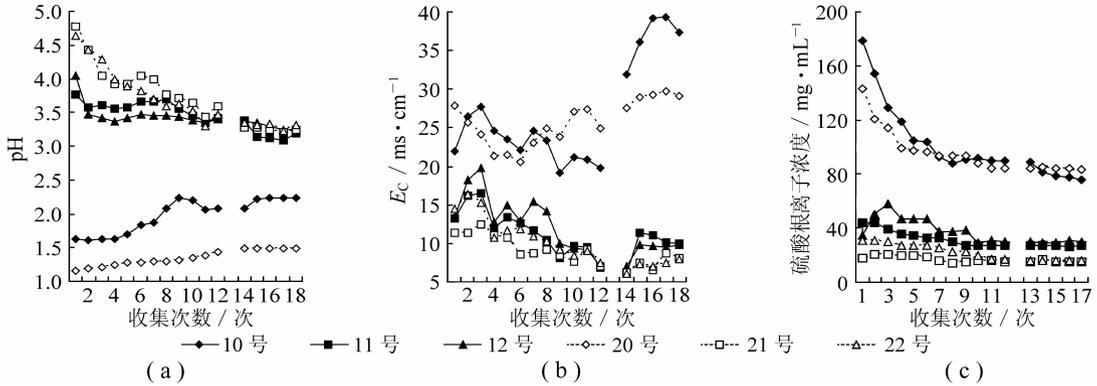


图1 淋滤液pH, E_c 和硫酸根离子浓度的变化

Fig. 1 pH, E_c and sulphuration concentration change in different treatment

2.2 不同样品电导率的变化规律

电导率 (E_c) 是以数字表示溶液传导电流的能力. 水的电导率与其所含无机酸、碱、盐的量有一定的关系, 当它们的浓度较低时, 电导率随着浓度的增大而增加, 因此, 该指标常用于推测水中离子的总浓度或含盐量. 除10号小粒径煤矸石外, 其他样品淋滤液的 E_c 比较稳定, 略有下降趋势, 但是变化幅度不大 (图1 (b)). 添加粉煤灰后淋滤液中 E_c 值与煤矸石相比明显降低, 滤液中离子总浓度降低. 相同粒径的煤矸石与粉煤灰以不同分层配比的方式比较, 可知4层配比的滤液中 E_c 值均比2层配比的略大, 但随着淋溶次数的增加, 其值趋于一致. 而将不同煤矸石粒径相同分层的混合处理样品比较, 可知小粒径的混合处理样品比大粒径的混合处理样品 E_c 值略大, 但随着淋溶次数的增加其 E_c 值接近. 说明粉煤灰能够降低煤矸石中离子进入淋滤液, 2层 (厚20 cm粉煤灰) 效果略好于4层 (厚10 cm粉煤灰), 降低盐离子进入土壤和水体的可能, 减少了进一步生态恢复的成本与费用, 低盐分有利于生物的生长发育.

2.3 不同处理样品硫的变化规律

随着淋溶次数的增加, 不同粒径煤矸石淋滤液的硫酸根离子浓度都呈下降趋势 (图1 (c)). 其中未加粉煤灰的10号和20号样品硫的析出速度较快. 淋溶5次后, 10, 20号煤矸石淋滤液的硫浓度明显降低, 淋溶第6次后硫酸根离子浓度逐渐趋于稳定. 小粒径煤矸石样品10号硫酸根离子的浓度由178.75 mg/mL下降至76 mg/mL; 大粒径煤矸石样品20号硫酸根离子浓度由143.13 mg/mL下降至83.25 mg/mL. 而添加碱性粉煤灰的11, 12, 21, 22号4种样品, 其淋滤液析出硫酸根离子的浓度明显低于纯煤矸石的处理. 添加粉煤灰的4种处理淋滤液硫酸根离子浓度变化比较稳定, 11号硫酸根离子浓度由43.63 mg/mL降至27.13 mg/mL; 12号硫酸根离子浓度由34.57 mg/mL降至29.57 mg/mL; 21号硫酸根离子浓度由17.75 mg/mL降至15.38 mg/mL; 22号硫酸根离子浓度由31 mg/mL降至15.67 mg/mL. 粉煤灰添加降低了淋滤液中硫酸根离子浓度, 即降低了煤矸石对土壤和水体的酸化与硫污染.

为了进一步比较单位煤矸石能够淋溶出的硫量, 将淋滤液硫酸根离子浓度换算为单位煤矸石溶出的硫量 (图2). 可以看出, 10号与20号, 11号与12号, 21号与22号样品淋滤液单位煤矸石硫含量变化趋势接近. 对于不同粒径煤矸石, 小粒径的样品比大粒径单位煤矸石析出硫含量开始较高, 随着淋溶次数增加, 硫含量趋于一致, 说明小粒径煤矸石释放硫的速度较大粒径为快. 添加粉煤灰后单位煤矸石淋溶出的硫量较不添加粉煤灰的纯煤矸石处理明显降低, 粉煤灰与煤矸石2层配比 (20 cm粉煤灰与20 cm煤矸石) 处理的淋滤液硫量低于4层配比, 说明2层配比, 即添加厚20 cm的粉煤灰能够有效地降低煤矸石的

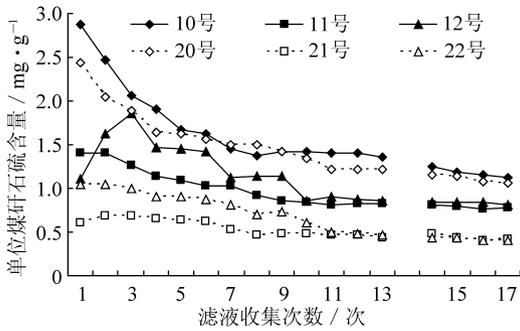


图2 单位煤矸石淋滤出硫含量的动态变化

Fig.2 Sulphure concentration in different treatments

硫污染，但是随着淋溶次数的增加，其淋滤液的含硫量基本一致。长时间来看，同种煤矸石粒径添加不同配比粉煤灰的工艺对缓冲硫污染的效果基本趋于一致。

经过17次淋溶后，计算脱出的总硫量以及不同添加方式粉煤灰对单位煤矸石脱出硫量的贡献率（表2），小粒径煤矸石总脱硫量高于大粒径的，添加粉煤灰后明显降低了脱出的总硫量，其中粉煤灰对大粒径煤矸石脱硫量贡献率大于对小粒径的，达到64%和53%。对于不同添加方式的粉煤灰，添加2层即厚20cm的粉煤灰对淋溶液硫污染的防治效果好于添加4层即厚10cm粉煤灰的处理。粉煤灰的添加对于高硫煤矸石的污染具有明显的防治效果。

表2 不同添加方式粉煤灰对单位煤矸石脱出硫量的贡献

Table 2 Contribution of fly ash to sulfure content per weight coal wastes

| 项 目 | 10号 | 11号 | 12号 | 20号 | 21号 | 22号 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 单位煤矸石脱出的总硫量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 27.19 | 16.64 | 19.21 | 25.04 | 9.00 | 11.81 |
| 粉煤灰贡献/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | | 10.55 | 7.98 | | 16.04 | 13.23 |
| 贡献率/% | | 38.80 | 29.36 | | 64.04 | 52.85 |

3 结 论

煤矸石硫污染是当前矿区生态环境的主要问题，矸石硫化能够污染大气、土壤和水体，硫是煤矸石治理的核心。利用另一种废弃物粉煤灰来治理煤矸石不仅使废物再利用，而且降低了煤矸石中的硫污染，在煤矸石的生态治理中显示出较好的利用潜力。

(1) 碱性粉煤灰的添加提高了煤矸石淋滤液的pH值，达到3.5以上，不同添加方式在淋溶后期对pH影响不大。pH提高更有利于生物的生存，有利于煤矸石的生态治理。

(2) 以不同层次的方式添加碱性粉煤灰，发现粉煤灰在不同程度上降低了煤矸石淋滤液的电导率，总盐离子浓度降低，减缓了淋溶水中盐污染。

(3) 添加粉煤灰降低了煤矸石淋滤液中硫量，阻止了煤矸石淋滤水中的硫进入土壤和水体。煤矸石与粉煤灰以2层（粉煤灰厚20cm）对煤矸石硫污染防治效果优于煤矸石与粉煤灰以4层（粉煤灰各厚10cm）的工艺，粉煤灰贡献率最高达到64%。粉煤灰降低硫污染的机理还有待于进一步的深入研究。

参考文献：

[1] 孙海容, 赵爱东. 利用高硫煤矸石改良土壤的探讨 [J]. 煤炭加工与综合利用, 1999 (3): 13~14.
 [2] 朝 阳. 我国煤矿区生态环境现状及综合对策 [J]. 地理学报, 1997, 52 (4): 300~307.
 [3] 顾和和, 胡振琪, 周德群, 等. 我国煤矿区的生态环境保护 [J]. 中国煤炭, 1997, 23 (6): 16~19.
 [4] 刘成全. 关于煤矸石资源化综合利用的几个问题 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2001 (4): 22~24.
 [5] 邓丁海, 岑文龙. 煤矸石堆放区的环境效应研究 [J]. 中国矿业, 1999, 8 (6): 87~91.
 [6] 江洪清. 煤矸石对环境的危害及其综合治理与利用 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2003 (3): 44~45.
 [7] 钱觉时. 粉煤灰特性与粉煤灰混凝土 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 1~2.
 [8] 鲍士旦. 土壤浓化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 67~68.
 [9] 毕银丽, 吴福勇. 煤矸石和粉煤灰 pH 与电导率动态变化规律及其相关性研究 [J]. 环境污染与防治, 2004, 26 (5): 384~386.