

文章编号:1000-582X(2010)11-102-06

古冶炼废渣环境毒性鉴别

李东伟^{1a,b}, 徐中慧^{1a}, 肖祖菊^{1a}, 高先萍²

(1 重庆大学 a. 资源及环境科学学院; b. 西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400044; 2. 重庆市固体废物管理服务中心, 重庆 400013)

摘要:对古冶炼废渣中重金属的腐蚀性和浸出毒性进行分析,并对废渣中重金属在不同 pH 条件下的浸出行为进行探讨。结果表明:废渣 pH 呈弱碱性,残留重金属含量很高,Zn+Pb 平均含量高达 6.97%,但废渣中重金属以残渣态为主,浸出毒性很低,对环境的危害潜力明显减弱,表明采用总量法来预测废渣中重金属的环境危害是不确切的。在极酸性和极碱性条件下,废渣中重金属的浸出量明显增大。在 pH<3 时,Zn、Pb、Cr 和 Cd 的浸出量均达到极大值。在 pH>12 时,Zn、Pb、Cr 的浸出量增大,但浸出量比酸性条件下小。在中性条件下,Zn、Pb、Cr 和 Cd 的浸出量最小。在正常降雨条件下,古冶炼废渣对环境的危害能力已降低到较低水平,可按一般工业固体废物的要求进行处置。

关键词:古冶炼废渣;重金属;浸出毒性;浸出量

中图分类号:X502

文献标志码:A

Environmental toxicity identification of ancient smelting slag

LI Dong-wei^{1a,b}, XU Zhong-hui^{1a}, XIAO Zu-ju^{1a}, GAO Xian-ping²

(1a. College of Resource and Environmental Science; b. Key Laboratory for the Exploitation of Southwest Resources and Environmental Disaster Control Engineering, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China; 2. Chongqing Solid Waste Management Service Center, Chongqing 400013, P. R. China)

Abstract: The corrosion and extraction toxicity of heavy metal in ancient smelting slag is analyzed. Leaching behavior of heavy metal in smelting slag is discussed through extraction toxicity test of different pH values. The results show that the pH of smelting slag is alkalescence, the heavy metal content is high and the average content of heavy metal (zinc plus plumbum) is up to 6.97%. However, most of heavy metal in smelting slag is in residual state. Its extraction toxicity is low and potential harm for environment is obviously weakened. It indicates that forecasting heavy metal's potential harm for environment in smelting slag by totalizing method is not accurate. The leachable quantities of heavy metals significantly increase in extremely acidic and alkaline condition. The leachable quantities of Zn, Pb, Cr and Cd are all up to maximum when pH<3. The leachable quantities of Zn, Pb and Cr all increase when pH>12, but the extracting amount is lower than that in acidic condition. The leachable quantity of Zn, Pb, Cr and Cd is minimal in neutral condition. Under normal rainfall conditions, potential harm for environment of ancient

收稿日期:2010-06-21

基金项目:国家自然科学基金面上项目(10772205)

作者简介:李东伟(1966-),男,重庆大学教授,博士生导师。主要从事高浓度、难降解工业有机废水治理技术和矿业废渣重金属污染防治技术研究,(E-mail)lironwei@cqu.edu.cn。

smelting slag is decreased to a lower level. It can be treated according to the requirement for general industrial solid wastes.

Key words: ancient smelting slag; heavy metal; extraction toxicity; leachable quantity

矿业冶炼废渣既是资源综合利用问题,也是一个严峻的环境问题。冶炼废渣中重金属元素在长期的风化淋滤作用下释放出来,对周围的土壤和地下水造成潜在的污染和危害^[1-2]。不少学者采用总量法来评估尾矿和矿渣对矿区环境的影响,而采用浸出毒性方法来评估矿业冶炼废渣的危害还鲜见报道。总量法是以矿区重金属元素含量的高低为依据,来判断尾矿和矿渣对矿区环境的影响^[3]。Azcue等^[4]通过对加拿大某尾矿堆积地区和无尾矿堆积地区湖中沉积物 As 和 Pb 浓度的测定,研究判定了尾矿堆积对下游湖区环境的污染。Baron 等^[5]运用金属浓度和同位素成分测定研究了法国南部山区中世纪古冶炼废渣的污染特性。吴超等^[6]对某铅锌矿山尾矿区土壤重金属进行了大量采样分析,认为采矿废弃物对尾矿区土壤造成了严重的重金属污染。曾敏等^[7]对湖南 9 个县市采矿区和冶炼区水稻土的重金属污染和潜在风险采用总量分析结果进行了评价。但目前有学者提出重金属在环境中的行为和作用仅用它们在环境中的总量来预测和说明是不确切的^[8]。因此,本文对古冶炼废渣的浸出毒性和在不同 pH 条件下的浸出特性进行分析来研究古冶炼废

渣的环境毒性,以期为此类渣场的污染治理和评价提供依据。

1 实验材料和方法

1.1 样品采集及处理

废渣于 2007 年 11 月取自重庆市丰都县山斧头金属冶炼渣场。样品采用简单随机采样法进行采样。由于整个渣场的平均深度为 2 m,2 m 以下为土壤层,因此采样深度确定为表层(0~30 cm)、中层(80~110 cm)和底层(150~180 cm)。采回的样品在自然条件下风干,过 20 目筛,以便除去夹在其中的石块。过筛部分再用研钵磨细,过 200 目筛,105 ℃烘干备用。

1.2 实验方法

根据《固体废物腐蚀性测定—玻璃电极法》对采样点表层、中层和底层废渣的腐蚀性进行测定,测定结果见表 1。采用《固体废物浸出毒性浸出方法—硫酸硝酸法》对废渣进行浸出实验。分别采用硫酸和氢氧化钠配置不同 pH 值的浸提剂对废渣混合样进行浸出毒性实验。废渣中重金属含量由火焰原子吸收分光光度计分析,其重金属含量一览表见表 1。

表 1 废渣中 Zn、Pb、Cr 和 Cd 含量 mg/kg

样号	深度	pH	Zn	Pb	Cr	Cd
1 号点	表层	8.42	67 000	1 380	25	120
	中层	7.84	85 000	2 200	28	300
	底层	7.33	84 000	2 300	40	320
2 号点	表层	8.56	54 000	580	13	90
	中层	7.94	63 800	630	15	140
	底层	7.42	67 500	780	20	130
3 号点	表层	8.32	57 800	580	0.1	80
	中层	7.32	67 300	730	5	120
	底层	6.88	71 000	680	10	150
平均含量			68 600	1 095.6	17.3	161.1
最大值		8.56	85 000	2 300	40	320
最小值		6.88	54 000	580	0.1	80

2 实验结果与分析

2.1 废渣堆中重金属含量

渣场废渣是明清时期古人火法冶锌废渣,由表 1 可知,经过几百年雨水的浸沥,渣场废渣中重金属含量仍然很高。Zn 的最高含量是 85 000 mg/kg,最低为 54 000 mg/kg(平均含量是 68 600 mg/kg)。Pb 的最高含量为 2 300 mg/kg,最低含量为 580 mg/kg(平均含量是 1 095.6 mg/kg)。由此得 Zn+Pb 的平均含量为 69 695.6 mg/kg,铅锌矿的平均品位为 14%,以 38%的回收率^[9]进行计算(实际可能达不到),残留在废渣中 Zn+Pb 应为 $14\% \times (1-38\%)$,即 8.68%。说明冶炼废渣经过几百年雨水的浸沥,其中 19.7%以上的 Zn+Pb 已经释放到周围环境中。渣场废渣中重金属释放是个复杂、缓慢的过程。从表 1 数据可以看出,渣场表层废渣由于受外界环境影响大,释放量较大,残留在废渣中重金属的量较小;渣场中层和底层重金属释放量稍小,因此残留在废渣中重金属的量相对较大。

2.2 腐蚀性鉴别

由表 1 中废渣的腐蚀性鉴别数据可知,整个渣场为弱碱性环境。pH 在 6.88~8.56,渣场表层 pH 相对较高,渣场中层和底层 pH 接近于中性,相对较低。此结果说明渣场表层受雨水浸沥比中层和底层严重,也可说明废渣中重金属在 pH 为 8 至 9 的弱碱性环境中,浸出量较低。同时根据《危险废物鉴别标准—腐蚀性鉴别》标准可判定冶炼废渣不属于具有腐蚀性的危险废物。

2.3 浸出毒性鉴别实验

目前固体废物的毒性和危害鉴别已得到国内外的关注^[10-14]。固体废物的浸出程序是模拟固体废弃物在不妥当陆地处置时所含有毒成分的浸出过程,为有害废弃物的判定和管理提供依据。本渣场渣样的浸出液是按照《固体废物浸出毒性浸出方法—硫酸硝酸法》制得的。浸出液中各分析项目的监测结果如表 2 所示。

铅锌冶炼废渣中重金属残渣态含量很高,可交换态较低^[15-16]。丰都古冶炼废渣经过几百年雨水的浸沥,其中部分重金属已经向环境发生了迁移,尤其是废渣中所含易浸出态重金属很低,其浸出能力已经大大减弱。废渣中 Zn 仅部分点位有极少量浸出,Pb 的浸出量甚至在检出限以下,Cr 和 Cd 也仅有少量浸出。浸出毒性实验结果说明丰都铅锌冶炼废渣在正常雨水浸沥条件下,Cr 和 Cd 达到最大浸

出量的时间比 Zn 和 Pb 达到最大浸出量的时间要长,Zn 和 Pb 具有相似的浸出特性,Cr 和 Cd 具有相似的浸出特性,此结果与严建华关于焚烧飞灰中重金属渗滤特性结果相同^[17]。同时根据同济大学章骅的研究结论^[18]:固废中重金属的浸出主要受溶解/沉淀平衡的控制。由于固废中浸出的污染物向环境中迁移,则溶解/沉淀平衡向溶解方向单向偏移,始终无法达到溶解/沉淀平衡,因此污染物的浸出是一个长期的过程。

表 2 浸出毒性分析结果 mg/L

采样点	深度	总锌	总铅	总铬	总镉
1 号点	表层	5.32	0.013L	0.015	0.070
	中层	4.39	0.013L	0.017	0.202
	底层	6.29	0.013L	0.022	0.173
2 号点	表层	3.67	0.013L	0.049	0.016
	中层	5.18	0.013L	0.036	0.138
	底层	4.32	0.013L	0.026	0.598
3 号点	表层	4.33	0.013L	0.024	0.134
	中层	6.57	0.013L	0.017	0.150
	底层	6.41	0.013L	0.032	0.162

注:带 L 的数据表示设备的检出限,即该元素的含量在检出限以下。

我国固体废物浸出程序是以短时间实验室强化提取条件下获得的毒性特性数据来模拟固体废物在天然条件下长期浸出的变化过程。此法简便、快速,具有可操作性,便于对有害废弃物进行认定和管理。根据本实验分析数据和鉴别标准对比可知,渣场混合渣样的浸出液中各监测项含量均未超过《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》标准规定。因此可判断丰都金属冶炼渣场废渣不属于具有浸出毒性的危险废物。

但是影响固体废弃物有害成分浸出的因素太复杂,即使应用测渗计^[19],并放置在室外,花费 5~6 年的时间来测定固体废弃物的浸出毒性,由此得到的数据与天然条件下的浸出情况对比仍缺乏普遍的指导意义,不足以判断废物浸出的长期效果。

由古冶炼废渣的腐蚀性鉴别数据可知,渣场废渣是弱碱性环境,对弱酸性浸出具有一定的缓冲能力。同时铅锌冶炼废渣中重金属残渣态含量很高,可交换态含量低^[15-16],则目前古冶炼废渣的浸出速率必然很低,浸出量也小,对环境的危害也将大大减

小。因废渣中重金属含量很高,由此可说明用废渣中重金属含量来预测和说明废渣对环境的危害是不确切的。

2.4 pH 对重金属浸出行为的影响

为了进一步考察古冶炼废渣的浸出特性,判定冶炼废渣浸出毒性的安全范围,笔者对不同 pH 条件下废渣的浸出特性进行了研究。pH 被公认是决定金属浸出能力最重要的影响因素^[20-24]。在浸出试验中所有的重金属对 pH 都表现出很强的相关性。由图 1 可知,Zn、Pb、Cr 和 Cd 的浸出量随 pH 呈规律性变化,但浸出量都不大。在极酸性和极碱性条件下,Zn、Pb、Cr(除 Cd 外)都有一定的浸出,Zn 和 Pb 的浸出量较大,Cr 和 Cd 浸出量较小。在酸性条件下,Zn、Pb、Cr 和 Cd 的浸出量明显增大,在 pH<3 时,其浸出量均达到极大值。在 pH 为 5~11 时,Zn、Pb、Cr 和 Cd 的浸出量都很小。在 pH>12 时,Zn、Pb、Cr 的浸出量均增大,但浸出量比酸性条件下小。由此可见,在正常降雨 pH 条件下^[25],古冶炼废渣的浸出量很小,并依据浸出毒性鉴别实验结果可判定,古冶炼废渣对环境的危害潜力已降低到较低水平,依据相关标准可按一般工业固体废物的要求进行处置。Cr 的浸出规律与其他金属不同,在碱性溶液中,Cr 主要以 CrO_4^{2-} 形态存在,当 pH 为 11 时,Cr 几乎 100% 以 CrO_4^{2-} 形式存在,但铬酸盐除 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 外,一般都难溶于水;在酸性溶液中,Cr 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在,而重铬酸盐大部分溶于水,因此酸性条件下 Cr 的浸出质量浓度较高^[26]。

3 结 语

1)渣场废渣 pH 呈弱碱性,对酸性浸出有一定的缓冲能力。残留重金属含量很高,Zn+Pb 平均含量高达 6.97%,但是废渣中重金属以残渣态为主,Zn、Pb、Cr 和 Cd 的浸出毒性均很小,对周围环境的危害能力已明显减弱。由此可说明用废渣中重金属含量来预测和说明废渣的环境危害潜力是不确切的。

2)在不同 pH 条件下浸出试验中所有的重金属对 pH 都表现出很强的相关性。在酸性条件下,废渣中重金属的浸出量明显增大,在 pH<3 时,Zn、Pb、Cr 和 Cd 的浸出量均达到极大值。pH 为 5~11 时,Zn、Pb 和 Cd 的浸出量很小。Cr 在 pH 为 11 时浸出量达到极小值。在 pH>12 时,Zn、Pb、Cr 的浸出量增大,但浸出量比酸性条件下小。在正常降雨

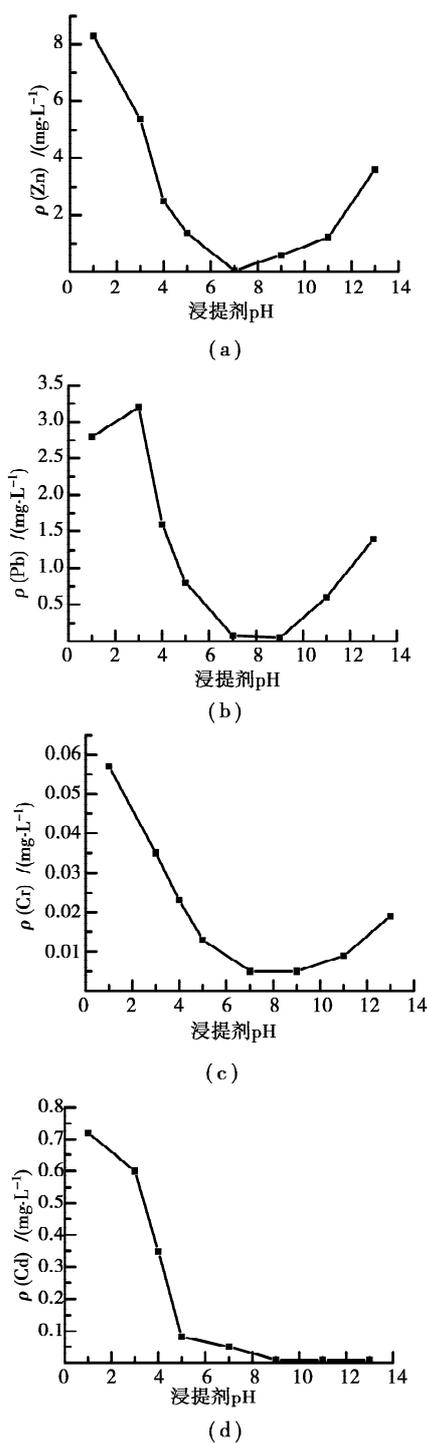


图 1 重金属在不同 pH 浸取体系下的浸出规律

pH 条件下,古冶炼废渣的浸出量较小,古冶炼废渣对环境的危害潜力已降低到较低水平,依据相关标准可按一般工业固体废物的要求进行处置。

参考文献:

- [1] 郭朝晖,程义,邱冠周,等. Pb/Zn 冶炼废渣中有价金属生物浸出条件优化[J]. 中国有色金属学报, 2008,

- 18(5): 923-928.
- GUO ZHAO-HUI, CHENG YI, QIU GUAN-ZHOU, et al. Optimization on bioleaching of metal values from Pb/Zn smelting slag [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(5): 923-928.
- [2] 贾广宁. 重金属污染的危害及防治[J]. *有色矿冶*, 2004, 20(1): 39-42.
- JIA GUANG-NING. Harm and defence of heavy metals[J]. *Non-ferrous Mining and Metallurgy*, 2004, 20(1): 39-42.
- [3] 徐燕, 李淑芹, 郭书海, 等. 土壤重金属污染评价方法的比较[J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(11): 4615-4617.
- XU YAN, LI SHU-QIN, GUO SHU-HAI, et al. Comparison of assessment methods of heavy metal pollution in soil [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2008, 36(11): 4615-4617.
- [4] MERING TONG. The Transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine in the U. K. [J]. *Applied Geochemistry*, 1994, 59(9): 1753-1728.
- [5] BARON S, CARIGNAN J, PLOQUIN A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozere, France) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5319-5326.
- [6] 廖国礼, 周音达, 吴超. 尾矿区重金属污染浓度预测模型及其应用[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2004, 35(6): 1009-1013.
- LIAO GUO-LI, ZHOU YIN-DA, WU CHAO. Forecast models of heavy metal contamination near Tailing Dam and their application [J]. *Journal of Central South University of Technology: Natural Science*, 2004, 35(6): 1009-1013.
- [7] 雷鸣, 曾敏, 郑表明, 等. 湖南采矿区和冶炼区水稻土重金属污染及其潜在风险评价[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(6): 1212-1220.
- LEI MING, ZENG MIN, ZHENG YUAN-MING, et al. Heavy metals pollution and potential ecological risk in paddy soils around mine areas and smelting areas in Hunan Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(6): 1212-1220.
- [8] 余剑东, 倪吾钟, 杨肖娥, 等. 土壤重金属污染评价指标的研究进展[J]. *广东微量元素科学*, 2002, 9(5): 11-16.
- YU JIAN-DONG, NI WU-ZHONG, YANG XIAO-E, et al. Current progress in evaluation indexes for heavy metals pollution in soils [J]. *Trace Elements Science*, 2002, 9(5): 11-16.
- [9] 吴攀, 刘从强, 杨元根, 等. 土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(2): 109-113.
- WU PAN, LIU CONG-QING, YANG YUAN-GEN, et al. Heavy metals and their release in the wastes residue pile at the indigenous zinc smelting area [J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(2): 109-113.
- [10] PROCTOR D M, SHAY E C, FEHLING K A, et al. Assessment of human health and ecological risks posed by the uses of steel-industry slags in the environment [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2002, 8(4): 681-711.
- [11] XARA S M, DELGADO J N, ALMEIDA M F, et al. Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries [J]. *Waste Management*, 2009, 29(7): 2121-2131.
- [12] CHIANG K Y, TSAI C C, WANG K S. Comparison of leaching characteristics of heavy metals in APC residue from an MSW incinerator using various extraction methods [J]. *Waste Management*, 2009, 29(1): 277-284.
- [13] SKODRAS G, GRAMMELIS P, PROKOPIDOU M. Chemical, leaching and toxicity characteristics of CFB combustion residues [J]. *Fuel*, 2009, 88(7): 1201-1209.
- [14] KARNCHANAWONG S, LIMPITEEPRAKAN P. Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste [J]. *Waste Management*, 2009, 29(2): 550-558.
- [15] 吴攀, 刘从强, 杨元根, 等. 炼锌固体废渣中重金属 (Pb 和 Zn) 的存在状态及环境影响 [J]. *地球化学*, 2003, 32(2): 139-145.
- WU PAN, LIU CONG-QING, YANG YUAN-GEN, et al. Environmental impacts and geochemical partitioning of heavy metals (Pb, Zn) in the historical Zn smelting wastes [J]. *Geochimica*, 2003, 32(2): 139-145.
- [16] 郭朝晖, 程义, 柴立元, 等. 有色冶炼废渣的矿物学特征与环境活性 [J]. *中南大学学报*, 2007, 38(6): 1100-1105.
- GUO ZHAO-HUI, CHENG YI, CHAI LI-YUAN, et al. Mineralogical characteristics and environmental availability of non-ferrous slag [J]. *Journal of Central South University*, 2007, 38(6): 1100-1105.
- [17] 严建华, 李建新, 池涌, 等. 不同渗滤条件下垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特性 [J]. *环境科学*, 2004, 25(4): 140-142.

- YAN JIAN-HUA, LI JIAN-XIN, CHI YONG, et al. Leaching characteristics of heavy metals in MSW fly ash under different condition [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(4): 140-142.
- [18] 章骅, 何晶晶, 李忻洁, 等. 模型化研究 pH 对垃圾焚烧飞灰金属浸出的影响机制[J]. *环境科学*, 2008, 29(1): 268-272.
- ZHANG HUA, HE PINJING, LI XINJIE, et al. Modeling research on impact of pH on metals leaching behavior of air pollution control residues from MSW incinerator[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(1): 268-272.
- [19] 王炳华, 赵明. 固体废弃物浸出毒性特性及美国 EPA 的实验室测定(续完)[J]. *干旱环境监测*, 2001, 15(4): 224-230, 233.
- WANG BING-HUA, ZHAO MING. Infusion toxicity of solid waste and its experimental determination by Americal EPA [J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2001, 15(4): 224-230, 233.
- [20] SEFERINOGLU M, PAUL M, SANDSTROM A, et al. Acid leaching of coal and coal-ashes[J]. *Fuel*, 2003, 82(14): 1721-1734.
- [21] AL-ABED S R, HAGEMAN P L, JEGADEESAN G, et al. Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364(1-3): 14-23.
- [22] BATCHELOR B. Leach models for contaminants immobilized by pH-dependent mechanisms [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(11): 1721-1726.
- [23] 王峰, 王伟, 万晓. 定 pH 值下垃圾焚烧飞灰酸中和容量与元素浸出行为的研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(2): 529-534.
- WANG FENG, WANG WEI, WAN XIAO. Acid neutralizing capacity and elements leaching behavior from MSWI fly ash under static pH condition [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(2): 529-534.
- [24] 叶瞰旻, 王伟, 高兴保, 等. 我国垃圾焚烧飞灰性质及其重金属浸出特性分析[J]. *环境科学*, 2007, 28(11): 2646-2650.
- YE TUN-MIN, WANG WEI, GAO XING-BAO, et al. Characterization and heavy metals leaching toxicity of fly ash from municipal solid waste incinerators in China[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(11): 2646-2650.
- [25] 冯砚青. 中国酸雨状况和自然成因综述及防治对策探究[J]. *云南地理环境研究*, 2004, 16(1): 25-28.
- FENG YAN-QING. Summary of acid rain's status, causes of natural formation and counter measures research in China[J]. *Yunnan Geographic Environment Research*, 2004, 16(1): 25-28.
- [26] 席北斗, 王琪, 张晓莹, 等. 不同浸出毒性鉴别方法对垃圾焚烧飞灰浸出毒性鉴别的适宜性[J]. *环境科学研究*, 2005, 26(18): 17-22.
- XI BEI-DOU, WANG QI, ZHANG XIAO-XUAN, et al. Feasibility of different leaching procedures which can be used to identify toxicity characteristic of MSWI fly ash[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 26(18): 17-22.

(编辑 郑洁)