

文章编号:1674-2869(2014)09-0029-04

酸性条件对湖北某银矿固体废物重金属浸出特性

梅 明,廖金阳*

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:为了解矿业活动中的固体废物在酸性条件下重金属浸出浓度对环境的影响,采用硫酸硝酸一浸出毒性实验方法,研究了湖北某银矿 3 种不同的固体废物废石、尾矿、氰化残渣在不同 pH 条件下的重金属浸出浓度及浸出率的变化.结果表明锌、铅、镉在 pH=2 的条件下浸出浓度最高,采矿废石中的铜在 pH=2 的条件下浸出浓度最高,而浮选尾矿和氰化废渣中的铜在 pH=3 的条件下浸出浓度最高.铜、锌、铅、镉在 pH=2 的环境中浸出率较高.不同样品中,重金属的浸出浓度与重金属所对应的浸出率不一定成正比关系.矿山固体废物释放的重金属元素会对生态环境造成影响,需要加强监测与管理.

关键词:固体废物;重金属;浸出

中图分类号:X753

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.09.006

0 引 言

随着经济社会的迅猛发展,人们对矿产的需求逐渐增加,矿业活动也日益频繁,但在矿山开采过程中不可避免的会产生各种固体废弃物,例如废石、尾矿等.这些固体废弃物一般采用露天堆存的方式,在雨水、风蚀的作用下,固体废弃物中的有害成分会通过雨水渗入地下、土壤,造成地下水污染、土壤重金属污染、土壤酸化等,影响农作物的生长进而影响人类健康^[1-3].

湖北某银矿开采已有 20 多年,产生了大量的固体废弃物.目前废石场占地 9 900 m²,尾矿库经扩容后占地面积达 39 375 m².本文采集了采矿废石、浮选尾矿、氰化残渣 3 种固体废物作为研究对象,通过实验分析了这 3 种不同的固体废弃物在不同 pH 条件下重金属元素的浸出效果及对环境的影响,为固体废弃物的安全处置及综合利用提供了依据.

1 样品的采集与处理

在银矿废石堆场采集废石样品 500 g,在尾矿库上采集尾矿 500 g,在氰化废渣临时堆存场采集样品 500 g,采好后装入塑料袋密封好,带回实验室分析.将样品自然风干后,过 0.074 mm 筛备用.

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

2.1.1 实验仪器 本实验所用仪器设备见表 1.

表 1 实验仪器及设备

Table 1 Laboratory instruments and equipment

名称	型号	产地
数控超声波清洗器	KQ5200DB	昆山市超声仪器有限公司
电子天平	SHZ-D(Ⅲ)	上海亚荣生化仪器厂
电热恒温鼓风干燥箱	JD 200-3	巩义市英峪予华仪器厂
水浴恒温振荡器	SHZ-C	上海龙跃仪器设备有限公司
微波电器	DHG-9246A	上海精宏试验设备有限公司
火焰原子吸收仪	TAS990	北京普析通用仪器有限公司

2.1.2 实验试剂 本实验所用实验试剂见表 2.

表 2 实验试剂

Table 2 Reagents

试剂名称	化学式	规格	厂家
盐酸	HCl	AR	开封东大化工有限公司试剂厂
硝酸	HNO ₃	AR	开封东大化工有限公司试剂厂
高氯酸	HClO ₄	AR	南京化学试剂有限公司
氢氟酸	HF	AR	广东光华科技股份有限公司
硝酸铜	La(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	—	国药集团化学试剂有限公司

收稿日期:2014-06-24

作者简介:梅 明(1965-),男,湖北浠水人,副教授,硕士研究生导师.研究方向:水污染控制工程.* 通信联系人

2.2 实验方法

2.2.1 样品中重金属元素分析 称取 3 种不同的固体废物各 0.2 g 左右置于 3 个聚四氟乙烯坩埚中,每个坩埚中都加入 10 mL 的盐酸、5 mL 的硝酸、5 mL 的氢氟酸及 3 mL 的高氯酸,将坩埚置于电热板上加热至样品呈粘稠状,用水冲洗后将溶液转至 50 mL 的容量瓶中,加入 5 mL 的硝酸镧溶液,冷却定容后用火焰原子吸收法测定溶液中的 Cu、Zn、Pb、Cd 四种金属离子的浓度。

2.2.2 浸出浓度分析 本实验采用固体废物浸出一硫酸硝酸法及固体废物浸出一水平振荡法对实验样品进行浸出浓度的研究分析。

称取实验样品 10 g,置于洗净的 250 mL 锥形瓶中,分别向锥形瓶中加入 100 mL 的 pH 为 2,3,4,5,6,7 的溶液,将锥形瓶放入水浴恒温振荡器中,设置恒定反应温度 30 ℃,震荡反应 8 h 后,静置 16 h.待反应完全后,取 10 mL 液体用 0.45 μm 滤膜抽滤,抽滤后的水样注入 50 mL 消解罐中,加入 5 mL 的硝酸、1 mL 的双氧水,将消解罐置于微波炉中在中高温条件下消解 10 min,消解后溶液转移至 50 mL 比色皿,用 0.2% 的硝酸定容.用火焰原子吸收法测溶液中的 Cu、Zn、Pb、Cd 四种金属离子浓度。

3 结果与分析

3.1 全元素分析

3 种不同的样品中各重金属的含量见表 3。

表 3 样品中重金属元素的含量

Table 3 Content of heavy metals in the sample mg/kg

样品	Cu	Zn	Pb	Cd
废石	142.773	277.038	469.703	30.615
尾矿	228.043	668.773	164.102	41.89
氰化残渣	2 670.004	983.047	64.838	20.037

3.2 采矿废石中重金属元素的浸出特性

采矿废石的浸出浓度结果见表 4。

表 4 采矿废石不同 pH 条件下重金属浸出浓度

Table 4 Leaching concentration of heavy metals of mining waste rock at different pH values mg/L

金属	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
Cu	0.256	0.256	0.163	0.133	0.102	0.071
Zn	0.363	0.345	0.031	0.054	0.066	0.210
Pb	8.944	0.210	0.254	0.309	0.361	0.706
Cd	0.537	0.187	0.152	0.083	0.066	0.049

从表 4 中浸出液不同重金属的质量浓度,可以得出采矿废石中不同重金属元素在不同的 pH 条件下浸出量的变化趋势. Cu、Cd 的浸出浓度随着 pH 的增大而逐渐减小,在 pH=3 时, Cu 的浸出质量浓度达到最大值 0.256 mg/L,在 pH=2 时, Cd 的浸出质量浓度达到最大值 0.537 mg/L. Pb、Zn 的浸出质量浓度并不是随着 pH 的增大一直减小,而是呈现先减后增的趋势,在 pH=2 时, Zn 的浸出质量浓度达到最大值 0.363 mg/L,在 pH<4 时, Zn 的浸出质量浓度随着 pH 的增大而逐渐减小,在 pH=4 时, Zn 的浸出质量浓度达到最小值 0.031 mg/L. 当 pH 继续增大时, Zn 元素的浸出质量浓度逐渐上升. 当 pH=2 时, Pb 的浸出质量浓度达到最大值 8.944 mg/L,随后 Pb 的浸出质量浓度随 pH 值增大而迅速下降,当 pH=3 时, Pb 的浸出质量浓度迅速下降至最低值 0.210 mg/L,然后随 pH 值增大缓慢上升。

3.3 浮选尾矿中重金属元素的浸出特性

浮选尾矿的浸出浓度结果见表 5。

表 5 浮选尾矿不同 pH 条件下重金属浸出浓度

Table 5 Leaching concentration of heavy metals of flotation tailings at different pH values mg/L

金属	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
Cu	0.302	0.318	0.256	0.163	0.163	0.133
Zn	1.274	0.066	0.073	0.093	0.129	0.254
Pb	5.470	0.309	0.309	0.426	0.436	0.706
Cd	0.862	0.461	0.328	0.301	0.155	0.041

从表 5 中浸出液不同重金属的质量浓度,可以得出浮选尾矿中不同重金属在不同的 pH 条件下浸出量的变化趋势. Cu 的浸出浓度并不是随着 pH 的增大一直减小,而是随着 pH 的增大先增大后减小,在 pH<3 时,随着 pH 值的增大 Cu 的浸出浓度增大,在 pH=3 时,浸出质量浓度达到最大值 0.318 mg/L,在 pH>3 时,随着 pH 的继续增大,铜的浸出质量浓度逐渐减小. Pb、Zn 元素的浸出质量浓度随 pH 的增大先减小后增大,在 pH=2 时 Zn 的浸出质量浓度达到最大值 1.274 mg/L, Pb 的浸出质量浓度达到最大值 5.470 mg/L,当 pH=3 时, Zn 的浸出质量浓度迅速下降至 0.066 mg/L, Pb 的浸出质量浓度下降至 0.309 mg/L. 随着 pH 的继续增大, Pb、Zn 的浸出质量浓度逐渐增大. Cd 的浸出质量浓度随 pH 的增大而减小,当 pH=2 时, Cd 的浸出质量浓度达到最大浸出质量浓度为 0.862 mg/L。

3.4 氰化废渣中重金属元素浸出特性

氰化废渣的浸出浓度结果见表 6.

表 6 氰化废渣不同 pH 条件下重金属浸出浓度

Table 6 Leaching concentration of heavy metals of cyanide waste at different pH values mg/L

元素	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
Cu	10.251	12.473	8.616	8.369	7.074	5.406
Zn	11.817	0.111	0.102	0.228	0.463	1.249
Pb	3.683	3.286	2.733	1.599	1.599	1.939
Cd	0.726	0.418	0.373	0.351	0.326	0.289

从表中浸出液不同重金属的质量浓度,可以看出氰化废渣中不同重金属在不同的 pH 条件下浸出浓度的变化趋势与采矿废石、浮选尾矿大致相同. Cu 的浸出浓度随着 pH 的增大先增大后减小,在 pH<3 时,随着 pH 值的增大 Cu 的浸出质量浓度增大,当 pH=3 时, Cu 浸出质量浓度达到最大值 12.473 mg/L,随着 pH 的继续增大, Cu 的浸出质量浓度逐渐减小. Zn 的浸出质量浓度在 pH<3 时明显比 pH>3 时的浸出质量浓度大,当 pH<3 时, Zn 的浸出质量浓度随着 pH 的增大而降低. 在 pH=2 时呈现最大浸出质量浓度 11.817 mg/L. 在 pH=3 时, Zn 的浸出质量浓度最小为 0.111 mg/L. 当 pH>3 时,随着 pH 的增大, Zn 元素的浸出质量浓度有所上升. Pb 元素的浸出质量浓度随 pH 的增大呈先减小后增大的趋势,在 pH=2 时, Pb 的浸出质量浓度达到最大值 3.683 mg/L,在 pH=5 时, Pb 的浸出质量浓度减至最小值 1.599 mg/L,继续增大 pH, Pb 的浸出质量浓度有所上升. Cd 的浸出质量浓度随 pH 的增大一直减小,当 pH<3 后,随着 pH 的增大, Cd 浸出质量浓度的降低速度趋缓,当 pH=2 时,浸出质量浓度最大为 0.726 mg/L.

由表 4、表 5、表 6 可以看出, pH 对于固体废物中重金属的浸出浓度有很大影响,且不同固废中的重金属的最大浸出浓度对应的 pH 值相同,即 pH 阈值相同^[4]. 由于酸浸出反应的实质是酸溶液中的 H⁺ 通过离子交换反应,置换出废渣中的金属离子,分析出现以上现象的原因可能是,当 pH 较低时,溶液中 H⁺ 浓度较大,导致离子交换反应向着溶出重金属的方向进行,同时在较低 pH 的情况下,重金属的形态有可能发生改变,固化体物理结构的崩解,重金属大量溶出,溶液中重金属离子的浓度逐渐增加^[5].

3.5 固体废物重金属元素浸出特性比较

从表 4、表 5、表 6 可以看出氰化废渣中大部

分重金属的浸出浓度要比采矿废石和浮选尾矿的重金属浸出浓度要高. 表 7 为各种固体废物重金属浸出率.

表 7 固体废物重金属浸出率

Table 7 Heavy metal dissolution rate of solid waste %

样品	元素	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
废石	Cu	1.793 1	1.793 1	1.141 7	0.931 5	0.714 4	0.497 3
	Zn	1.310 3	1.245 3	0.111 9	0.194 9	0.238 2	0.758 0
	Pb	19.041 8	0.447 1	0.540 8	0.657 9	0.768 6	1.503 1
	Cd	17.540 4	6.108 1	4.964 9	2.711 1	2.155 8	1.600 5
尾矿	Cu	1.324 3	1.394 5	1.122 6	0.714 8	0.714 8	0.583 2
	Zn	1.905 0	0.098 7	0.109 2	0.139 1	0.1929	0.379 8
	Pb	33.332 9	1.883 0	1.883 0	2.595 9	2.656 9	4.302 2
	Cd	20.577 7	11.005 0	7.830 0	7.185 5	3.700 2	0.978 8
氰化废渣	Cu	3.839 3	4.671 5	3.227 0	3.134 5	2.649 4	2.024 7
	Zn	12.020 8	0.112 9	0.103 8	0.231 9	0.471 0	1.270 5
	Pb	56.803 1	50.680 2	42.151 2	24.661 5	24.661 5	29.905 3
	Cd	36.233 0	20.861 4	18.615 6	17.517 6	16.269 9	14.423 3

从表 7 可以看出,在 3 种不同的固体废物中,重金属元素 Cu、Zn、Pb、Cd 在 pH 值较小的环境中浸出率更大. 废石中 Cu 的最大浸出率为 1.793 1%, Zn 的最大浸出率为 1.310 3%, Pb 的最大浸出率为 19.041 8%, Cd 的最大浸出率为 17.540 4%. 浮选尾矿中 Cu 的最大浸出率为 1.394 5%, Zn 的最大浸出率为 1.905 0%, Pb 的最大浸出率为 33.332 9%, Cd 的最大浸出率为 20.577 7%. 氰化废渣中 Cu 的最大浸出率为 4.671 5%, Zn 的最大浸出率为 12.020 8%, Pb 的最大浸出率为 56.802 %, Cd 的最大浸出率为 36.233 0%. 氰化废渣的浸出率>尾矿浸出率>废石浸出率,这可能与不同固体废物中重金属的存在形态差异有关^[1].

结合这 3 种不同固体废物的浸出浓度与浸出率的对比可以得出,金属浸出浓度大对应的浸出率不一定就大,这与不同废物中不同重金属的含量有关.

4 结 语

通过对某银矿固体废物中重金属元素的浸出特性的研究,得到以下结论:

a. 固废中不同重金属元素的浸出浓度均在 pH 较低的情况下最大, pH 是影响重金属浸出浓度较大的因素. 采矿废石中 Cu、Cd 的浸出浓度随 pH 的增大后减小, Pb、Zn 的浸出浓度随 pH 的增大先减小后增大; 浮选尾矿与氰化废渣中相同重金属的浸出浓度随 pH 的变化趋势一致, Cu 的浸出浓度随 pH 的增大先增大后减小, Pb、Zn 的浸

出浓度随 pH 的增大先减小后增大, Cd 的浸出浓度随 pH 的增大一直减小。

b. 同一种金属的最大浸出浓度所对应的 pH 阈值相同。Cu 元素的 pH 阈值为 3, Zn、Pb、Cd 元素的 pH 阈值均为 2。

c. 结合这 3 种不同固体废物的浸出浓度与浸出率的对比可以得出, 金属浸出浓度大对应的浸出率不一定就大, 这与不同废物中不同重金属的含量有关。

e. 经以上分析, 银矿生产过程产生的固体废物中的重金属会不同程度的进入环境, 会对生态环境造成影响, 需做好防渗措施并加强监测。

致 谢

感谢武汉工程大学清洁生产中心课题组成员的支持与帮助!

参考文献:

- [1] 何绪文, 李静文, 张珊珊, 等. 环境条件对采矿废石中重金属溶出特性的影响[J]. 生态环境学报, 2013(3): 523-527.
HE Xu-wen, LI Jing-wen, Zhang Shan-shan, et al. The leaching characteristics of the heavy metals in the mining mullock under the different environmental conditions[J]. Ecology and Environment Sciences, 2013(3): 523-527. (in Chinese)
- [2] 施和平, 阿娟, 刘惠民, 等. 包钢尾矿重金属溶解浸出实验研究[J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2012, 33(2): 238-240.
SHI He-ping, A Juan, LIU Hui-min, et al. Experimental study on heavy metal leaching from tailings of BAO-GANG[J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University: Natural Science Edition, 2012, 33(2): 238-240. (in Chinese)
- [3] 王素娟, 杨爱江, 吴永贵, 等. 锑矿采选固废与冶炼废渣的化学特性及重金属溶出特性[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(6): 41-45.
WANG Su-juan, YANG Ai-jiang, WU Yong-gui, et al. Chemical composition and heavy metals dissolution characteristics of antimony mining waste and smelting residue[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(6): 41-45. (in Chinese)
- [4] 徐争启, 倪师军, 滕彦国, 等. 矿业活动固体废物中重金属元素释放机理的浸出实验[J]. 地质通报, 2012, 31(1): 101-107.
XU Zheng-qi, NI Shi-jun, TENG Yan-guo, et al. Research on releasing of heavy metals in solid wastes from mining activity[J]. Geological Bulletin of China, 2012, 31(1): 101-107. (in Chinese)
- [5] GUO Yao-guang, HUANG Peng, Zhang Wu-gang, et al. Leaching of heavy metals from Dexing copper mine tailings pond[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013(10): 3068-3075.

Heavy metal dissolution characteristics in solid waste of silver mine in Hubei province

MEI Ming, LIAO Jin-yang

College of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To investigate the impact of leaching concentration of heavy metals in solid waste on environment in the acidic condition, variations of leaching concentration and leaching rate of heavy metals from barren rock, tailings and cyanide residue in a silver mine of Hubei were studied under different pH values by sulfuric acid nitric acid-leaching toxicity experiment. The results show that the leaching concentrations of zinc, lead and cadmium are highest at pH=2; the leaching concentration of copper in barren rock is the highest at pH=2, and it is highest at pH=3 in tailings and cyanide residue; leaching rates of heavy metals of copper, zinc, lead and cadmium are higher at pH=2. Leaching concentration and leaching rate of heavy metals are not proportional in different samples. The release of heavy metals of mine solid wastes has a impact on the surrounding ecological environment, which needs more monitoring and management.

Key words: solid waste; heavy metals; leaching

本文编辑: 龚晓宁