



CaO和方解石钝化不同污染程度煤矸石性能与机理

张华林^{1,2}, 江晓亮², 赵梦飞^{1,2}, 李庭刚^{1,2,3,4,5*}

1. 江西理工大学材料冶金化学学部, 赣州 341099;

2. 中国科学院赣江创新研究院, 江西省稀土清洁生产重点实验室, 中国科学院稀土重点实验室, 赣州 341119;

3. 中国科学院过程工程研究所, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京市过程污染控制工程技术研究中心, 北京 100190;

4. 中国科学院过程工程研究所, 生物药制备与递送重点实验室(中国科学院), 生化工程国家重点实验室, 北京 100190;

5. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: tgli@ipe.ac.cn

2023-10-16 收稿, 2023-11-24 修回, 2023-12-04 接受, 2023-12-05 网络版发表

江西省技术创新引导类计划项目(20212BDH81029)、鄂尔多斯市科技重大专项(2022EEDSKJZDZX014-1)、稀土产业基金(IAGM2020DB06)、中国科学院重点部署项目(ZDRW-CN-2021-3-3)和中国科学院赣江创新研究院自主部署项目(E055A001)资助

摘要 煤矸石是一种典型的工业废弃物, 大量的煤矸石堆积会造成各种环境问题以及资源浪费. 在环境问题中, 重金属污染最为严重. 本文采用CaO和方解石对不同污染程度的煤矸石中重金属进行钝化, 并探究其钝化机理. 结果表明, CaO和方解石均有较好的钝化效果, 能使中高度污染的煤矸石转化为轻度污染或无污染, CaO钝化 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的平均钝化率分别为37.4%、37.8%、25.5%; 方解石钝化 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的平均钝化率分别为53.8%、43.5%、34.4%, 方解石钝化效果略优于CaO. 通过对钝化前后煤矸石的表征和Visual MINTEQ软件模拟, CaO可以通过提高煤矸石pH并提供 OH^- , 与重金属离子结合生成难溶或不溶的氢氧化物沉淀; 方解石不仅能提高体系的pH, 还能提供 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 与重金属离子结合生成难溶或不溶的碳酸盐. 两者钝化均将煤矸石中可流动态重金属转化成残渣态重金属. 对钝化前后的煤矸石进行模拟酸雨溶出实验, 钝化后的煤矸石中各重金属成分较稳定, 溶出风险明显低于原煤矸石, 均在风险管控标准以下. 综上, 该方法能有效地钝化煤矸石中的重金属, 为煤矸石的无害化, 尤其是重金属污染的稳定化提供了有效的手段.

关键词 煤矸石, 重金属, 钝化, Visual MINTEQ模拟

煤矸石是煤炭开采和洗选过程中产生的一种干基灰分大于50%的岩石. 按来源可分为煤巷矸石、水洗矸石、岩巷矸石、自燃矸石、手选矸石和剥离矸石^[1], 故来源十分丰富, 其产量约占原煤总产量的10%~25%, 是煤炭工业排放量最大的固体废物, 也是占地面积最大的工业固体废物之一, 占全国工业固体废物的20%以上^[2]. 近年来, 煤矸石中重金属污染问题引起了广泛的关注和担忧, 这些煤矸石中的重金属元素对微生物^[3]、

环境^[4]和人类健康构成了严重威胁^[5,6], 因此煤矸石重金属无害化处理成为当今环境科学领域亟待解决的问题. 煤矸石作为煤矿开采和处理的副产物, 含有丰富的矿物质和有用元素, 如铁、铝、硫等, 可以成为工业生产的重要原材料^[7]. 通过适当的技术手段, 我们可以从煤矸石中提取这些有价值的元素, 实现资源的再利用和循环利用. 这不仅有助于减少对自然资源的需求, 还能够创造新的经济增长点, 促进地方产业的发展.

引用格式: 张华林, 江晓亮, 赵梦飞, 等. CaO和方解石钝化不同污染程度煤矸石性能与机理. 科学通报, 2024, 69: 617–629

Zhang H L, Jiang X L, Zhao M F, et al. Passivation performance and mechanism of coal gangue with different pollution levels based on CaO and calcite (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 617–629, doi: [10.1360/TB-2023-1051](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1051)

然而,煤矸石因本身含重金属等有害物质,直接利用将给环境和人类健康带来潜在风险.当煤矸石暴露在大 气、水体和土壤环境中时,这些重金属元素可能被溶解、迁移和转化^[8],导致环境污染^[9-11],对人类健康产生潜在风险^[12],如神经系统损伤、癌症、免疫系统紊乱等^[13,14],尤其是在煤矿附近居住的人群,由于长期接触煤矸石中的重金属污染物,其健康风险更加突出^[13,15].

因此,对煤矸石进行资源化利用前进行无害化处理具有重要意义.研究人员致力于开发和优化煤矸石中重金属污染的治理技术和策略,以减少重金属元素的释放和迁移.这些治理技术包括物理方法(如沉降、沉积、过滤)、化学方法(如吸附、沉淀、还原)和生物方法(如菌类、植物修复).然而,煤矸石中重金属污染治理仍然面临一系列挑战和难题.煤矸石中的重金属有效态降低的方法一般有两种,一种方法是利用淋洗剂将重金属脱除,此方法对环境有一定的破坏,容易对环境造成二次污染;另一种方法是将重金属进行钝化,钝化可以使重金属有效态下降,让重金属固定不易迁移.重金属的危害程度不仅跟它的含量有关,还与其赋存状态有关.重金属形态可分为四种,其中可交换态、可还原态、可氧化态统称为有效态或可流动态,其余以残渣态形式存在于煤矸石中.残渣态的重金属不易迁移,在4种形态中最为稳定.钝化的实质为将样品中可流动态转变为不可流动态,即可交换态、可还原态、可氧化态向残渣态的转化.常用的单一钝化剂分为3大类:无机钝化剂^[16]、有机钝化剂^[17]和新型材料复合钝化剂^[18].无机钝化剂中石灰类常作为钝化材料,石灰类修复材料即石灰和碳酸钙等碱性物质作钝化剂加入煤矸石中,可以使煤矸石pH增大、负电荷增多,进一步增加吸附能力,以达到钝化效果.2021年Salam等人^[19]利用工业废物、石灰等对热带土壤中残留的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 进行监测,结果发现加入石灰后的土壤中可流动的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度明显降低.2021年Chen等人^[20]利用石灰和猪粪进行堆肥并研究了重金属形态转化,结果表明锌从可交换和可还原向可氧化和残余态的转化得到改善,而铜的转化受到轻度影响.2022年Ozbas和Catalbas^[21]利用石灰钝化土壤中的重金属,研究发现加入石灰可提高土壤pH,重金属的可交换形式转化为有机结合形式和残余形式,并且可显著促进受污染土壤中的植物生长.学者一般利用石灰类钝化剂用于钝化土壤中重金属,对煤矸石中重金属钝化报道的较少.

本研究旨在以CaO和方解石对不同污染程度的煤矸石中重金属的钝化及机制研究,并通过酸雨淋溶评估煤矸石中重金属被二次淋出风险,为煤矸石的无害化处理提供切实可行的手段.本研究主要内容有:(1)利用BCR连续提取法分析煤矸石中重金属各赋存形态及占比,评估煤矸石中重金属的生态环境风险;(2)通过CaO和方解石对不同程度污染的煤矸石的钝化处理,并利用Visual MINTEQ对钝化进行模拟,揭示CaO和方解石对煤矸石中重金属的钝化机理;(3)对钝化后的煤矸石进行酸雨淋溶实验,评估CaO和方解石钝化前后的煤矸石生态环境风险.

1 实验

(i) 试剂与仪器.煤矸石取自内蒙古鄂尔多斯;CaO为国产分析纯试剂,HCl、 HNO_3 均为优级纯,购于西陇科学股份有限公司;方解石购于河南新乡;实验室用水为双重蒸馏水.

BSA224S电子分析天平(德国Sartorius)、PQ9000电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,德国耶拿)、DHG-9140A电热鼓风干燥箱(中仪国科科技)、FE28-Standard pH计/ORP测定仪(瑞士梅特勒托利多)、600Y粉碎机(永康市铂欧五金)、SHZ82振荡器(常州智博瑞仪器)、WX-8000微波消解仪(屹尧科技)、H2500R高速冷冻离心机(湖南湘仪)、SZ-93双重蒸馏水装置(上海银泽)、JSM-IT800高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM,日本电子株式)、D8 Advance X射线粉末衍射仪(XRD,德国布鲁克).

(ii) 钝化实验.利用粉碎机把煤矸石、方解石进行粉碎,经过70目筛网后备用.称取不同污染的煤矸石20 g于EP管中,将CaO和方解石分别按照(煤矸石:钝化剂)20:1,40:1的质量比例投入煤矸石中,加入20 mL水,拧紧EP管盖,放入室温振荡器中,200 r/min振荡5 d,直接105℃烘干,进行重金属BCR检测分析.

BCR检测法^[22]中弱酸可溶态提取方法为:准确称取过筛且晾干煤矸石粉末0.5000 g,加入20 mL 0.11 mol/L的 CH_3COOH 溶液,于25℃下270 r/min振荡16 h,静置5 min后,5000 r/min离心15 min,取上清并用水定容至50 mL,4℃保存待测.在离心管中加入15 mL蒸馏水,振荡15 min,静置3 min后,5000 r/min离心15 min,吸除上清液.可还原态提取方法为:向上一步提取后的沉积物样品中加入现配的20 mL 0.5 mol/L的盐酸羟胺溶液(2 mol/L使用 HNO_3 酸化,pH 1.5),22℃

左右下振荡16 h, 静置3~5 min后, 5000 r/min离心15 min, 取上清并用蒸馏水定容至50 mL, 4℃保存待测。在离心管中加入15 mL蒸馏水, 振荡15 min, 静置3 min后, 5000 r/min离心15 min, 吸除上清液。可氧化态提取方法为: 向上一部提取后的沉积物样品中加入5 mL 30% H₂O₂溶液, 振荡5 min, 20℃下室温消化1 h, 再85℃水浴下消化1 h, 之后打开离心管盖, 继续在85℃下加热, 使得管内溶液剩余1 mL左右, 加入25 mL的1 mol/L乙酸铵溶液, 22℃左右振荡16 h, 静置5 min后, 5000 r/min离心15 min, 取上清并用蒸馏水定容至50 mL, 4℃保存待测。在离心管中加入15 mL蒸馏水, 用离心机将其振荡15 min, 静置3 min后, 5000 r/min离心15 min, 吸除上清液。残渣态提取方法为: 向上一部中所剩余残渣用由8 mL王水溶液洗入四氟乙烯烧杯中, 升温加热进行消解, 如若没有完全消解, 重复加入浓硫酸, 直至氧化完全, 之后使用蒸馏水洗涤烧杯转移定容50 mL, 4℃保存待测。

XRD扫描参数: Cu K α 靶, 电压 30 kV, 电流 10 mA, 扫描范围5°~90°, 0.02°/步, 0.7 s/步。

(iii) 模拟酸雨溶出实验。采用硫酸、硝酸和去离子水配制模拟雨水, 控制SO₄²⁻与NO₃⁻体积比为3:1, 用NaOH和HCl调节雨水pH分别为2.5和4.5, 模拟酸雨中SO₄²⁻浓度为4.0 mg/L。对钝化后的煤矸石样品进行烘干并研磨, 分别取1 g进行模拟酸雨实验, 加入不同pH的模拟酸雨10 mL, 200 r/min振荡24 h, 取样经过0.45 μ m的微孔滤膜, 再利用ICP-OES分析重金属含量。

(iv) 数据处理。采用潜在生态风险评价方法^[23]对煤

矸石中重金属的潜在生态风险进行评估:

$$C_f = \frac{C_i}{C_n} = \frac{F_1 + F_2 + F_3}{F_4}, \quad (1)$$

式中, C_f 为潜在有毒元素污染系数, C_i 为潜在有毒元素的潜在流动组分(有效态), C_n 为潜在有毒元素的稳定组分, $F_1 \sim F_4$ 分别代表弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态。 $C_f < 1$, 污染等级为无污染; $1 \leq C_f < 3$, 污染等级为轻度污染; $3 \leq C_f < 6$, 污染等级为中等污染; $6 \leq C_f < 9$, 污染等级为较高污染; $C_f \geq 9$, 污染等级为高污染。

钝化效率 η 如式(2)所示:

$$\eta = \frac{\text{钝化前重金属有效态} - \text{钝化后重金属有效态}}{\text{钝化前重金属有效态}} \times 100\% \quad (2)$$

所有的图均由Origin 2021处理; 采用Visual MINTEQ 3.1对钝化机理进行模拟。

2 结果与讨论

2.1 煤矸石原样重金属含量及赋存形态

对不同污染程度的煤矸石进行BCR分析, 结果发现, 其中主要含有Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺重金属, 还含有少量的Cr³⁺。如图1所示, 图1(a)为不同污染程度的煤矸石堆积柱状图, 可以看出, 不同污染程度的煤矸石中, 重金属元素含量顺序均为Zn²⁺ > Pb²⁺ > Cu²⁺。从图1(b)可以看出, 不同污染程度的煤矸石中Pb²⁺的含量不同, 其中弱酸可溶态约占50%, 可还原态约占38%, 其余约

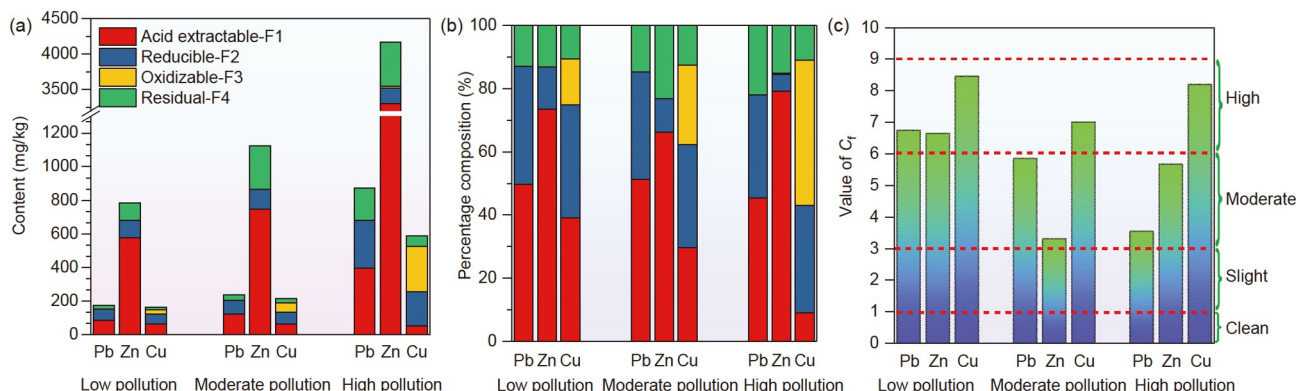


图1 (网络版彩色)不同污染煤矸石中重金属检测结果。(a) 不同污染煤矸石中重金属检测堆积图; (b) 不同污染煤矸石中重金属检测百分比图; (c) 不同污染煤矸石中重金属的 C_f 值对比图, 红色虚线代表污染系数对应的等级

Figure 1 (Color online) The test results of heavy metals in different pollution of coal gangue. (a) The detection and accumulation diagram of heavy metals in different contaminated coal gangue; (b) the detection percentage diagram of heavy metals in different contaminated coal gangue; (c) the comparison diagram of C_f value of heavy metals in different contaminated coal gangue, and the red dotted line represents the corresponding grade of pollution coefficient

12%为残渣态, 不含可氧化态; 不同污染程度的煤矸石中 Zn^{2+} 的含量也存在差异, 其中弱酸可溶态约占70%, 可还原态约占18%, 其余约12%为残渣态, 不含可氧化态; 不同污染程度的煤矸石中 Cu^{2+} 的含量差异较大, 其中弱酸可溶态在10%~30%, 可还原态约占20%, 可氧化态约10%~30%, 其余约10%残渣态. 图1(c)可以看出, 不同污染程度煤矸石中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的污染程度相差较大, 但至少是中等污染级别, Cu^{2+} 为高污染. 总体来看, 3种重金属中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 弱酸可溶态、可还原态以及可氧化态之和占比较大, 残渣态占比较少, 意味着可流动的重金属较多, 易对环境造成潜在的生态污染.

2.2 钝化前后煤矸石材料表征

利用SEM和XRD对钝化前后材料进行表征, 如图2

所示, 其中(a)~(c)分别为中度污染煤矸石原样、CaO钝化后煤矸石、方解石钝化后煤矸石放大10000倍的SEM谱图, (d)为钝化前后XRD谱图. 图2(a)中可以看出, 煤矸石原样大多呈片状, 结构蓬松, 表面凹凸不平且较为干净. 图2(b), (c)中钝化后煤矸石整体结构紧密且表面增加了不少沟壑, 且表面有较多的小颗粒附着, 从侧面证明了钝化剂已经成功附着在煤矸石的表面或者钝化后形成了沉淀^[24]. 图2(d)为钝化前后的XRD谱图, 图中可以看出原样和钝化前后煤矸石整体差异较小, 均以 SiO_2 (PDF No. 46-1045)和 Al_2O_3 (PDF No. 47-1770)为主, 还有少部分高岭石; CaO钝化后有较少的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (PDF No. 41-1359)、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF No. 35-0505)等难溶物, 方解石钝化后有 ZnCO_3 (PDF No. 08-0499)和 PbCO_3 (PDF No. 47-1734)等难溶物, 证明钝化剂和煤

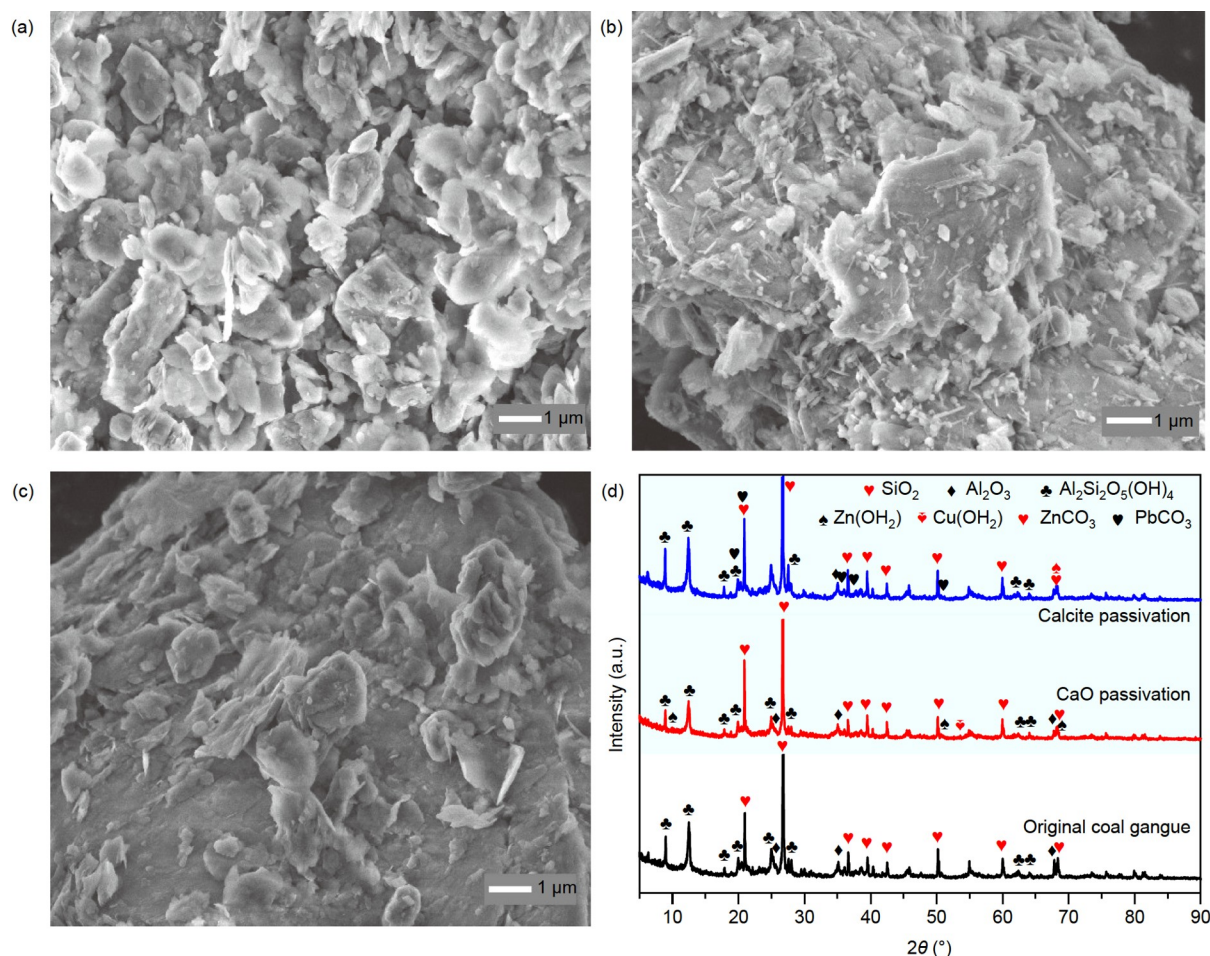


图2 (网络版彩色)中度污染煤矸石钝化前后SEM和XRD谱图. (a) 中度污染煤矸石原样SEM图; (b) CaO钝化后SEM谱图; (c) 方解石钝化后的SEM图; (d) 中度污染煤矸石CaO和方解石钝化前后的XRD谱图

Figure 2 (Color online) SEM and XRD spectra of moderately polluted gangue before and after passivation. (a) SEM image of the original sample of moderately polluted gangue; (b) SEM image of CaO passivation; (c) SEM image of calcite passivation; (d) XRD spectra of moderately polluted gangue before and after CaO and calcite passivation

矸石已经结合反应,但由于煤矸石中重金属总体占比比较少,XRD谱图中特征峰表现不明显.生成的沉淀在整个体系中,可能和体系中其他基团形成不同的不溶性矿物达到钝化效果,比如 Pb^{2+} 经过钝化后可能形成羟基方铅矿($PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)、羟基磷灰石($Pb_5(PO_4)_3OH$), Zn^{2+} 经过钝化后可能形成史密森石($ZnSO_4 \cdot H_2O$)、铝锌矿($ZnAl_2O_4 \cdot 2H_2O$), Cu^{2+} 经过钝化后可能形成孔雀石($Cu_2CO_3(OH)_2$)、绿泥石($(Cu(OH)_2Si_4O_{10} \cdot nH_2O$).SEM和XRD可以相互佐证,证明煤矸石和钝化剂已经进行反应,且生成难溶性沉淀并最终生成矿物,达到了钝化目的.

2.3 CaO钝化效果及机理分析

2.3.1 CaO钝化效果分析

按照一定比例向不同污染程度的煤矸石中加入CaO,钝化结果如图3所示.钝化实验中最终煤矸石中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的弱酸可溶态和可还原态始终存在的现象,可能受到多种复杂的因素影响,某些形态可能始终存在.在钝化的过程中受到动力学以及其他条件的限制,钝化过程可能需要一定的时间和其他条件,尤其是对于一些难以转化的形态,从而导致部分弱酸可溶态和可还原态仍然存在^[25].煤矸石中的不同矿物可能对钝化反应产生不同的响应,一些矿物可能更容易被钝化,而其他矿物可能对钝化作用具有一定的抵抗性,从而导致形态转化不完全.钝化反应的效果可能受到试剂与煤矸石的接触程度影响,不同部分的煤矸石可能与试剂接触不充分,导致转化效果不均匀.过多地添加CaO可能会造成环境问题^[26],故本文按照(煤矸石:钝化剂)20:1,40:1的质量比例投入煤矸石中.与煤矸石

原样(图1)相比,加入CaO后的煤矸石弱酸可溶态、可还原态以及可氧化态占比明显变少,残渣态明显增加. Pb^{2+} 的弱酸可溶态从50%降低至35%左右,可还原态从38%降低至15%左右,残渣态比例从12%增加至50%左右,CaO体系对 Pb^{2+} 中不同形态钝化顺序为:弱酸可溶态>可还原态;经计算CaO体系 Pb^{2+} 的平均钝化率为37.4%. Zn^{2+} 的弱酸可溶态从70%降低至40%左右,可还原态从18%降低至15%左右,残渣态比例从12%增加至50%左右,CaO体系对 Zn^{2+} 中不同形态钝化顺序为:弱酸可溶态>可还原态;经计算CaO体系 Zn^{2+} 的平均钝化率为37.8%. Cu^{2+} 的弱酸可溶态从10%~30%降低至10%~20%左右,可还原态基本不变,可氧化态从10%~30%降低到10%~20%左右,残渣态比例从10%增加至20%~50%左右,CaO体系对 Cu^{2+} 中不同形态钝化顺序为:弱酸可溶态>可氧化态>可还原态;经计算CaO体系 Cu^{2+} 的平均钝化率为25.4%.图3(c)为40:1比例下的 C_f 图,经过CaO钝化后, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的 C_f 值具有较大程度的改变, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 污染等级从中度或高度污染转化成无污染或轻度污染, Cu^{2+} 污染等级从高度污染转化成轻度污染,风险等级均较低,达到了钝化的效果.

2.3.2 CaO钝化机理探究

Visual MINTEQ是一款功能十分强大的化学平衡软件,程序主要涉及各种物质的化学组成分析和形态分析,如可溶性形态、配合物形态、固态和溶解态沉淀等,用于计算天然水体的矿物饱和度指数、金属形态、溶解度平衡、吸附等^[27].在CaO钝化煤矸石实验中,pH从7.2升高到12.4,温度从26℃升高至58℃然后下降.利用Visual MINTEQ 3.1对钝化机理进行模拟,煤矸石中的弱酸可溶态、可氧化态、可还原态为可流

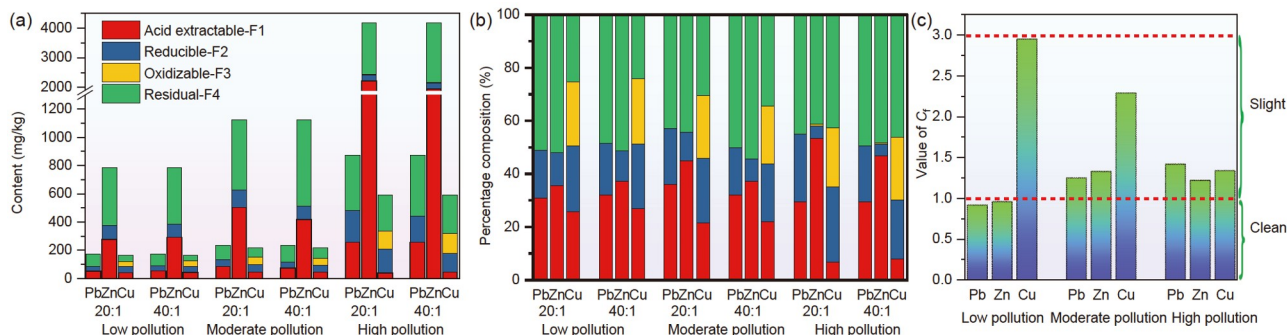


图3 (网络版彩色)CaO钝化不同污染煤矸石中重金属检测结果。(a) CaO钝化后重金属检测堆积图;(b) CaO钝化后重金属检测百分比图;(c) CaO钝化后重金属的 C_f 值对比图,红色虚线代表污染系数对应的等级

Figure 3 (Color online) CaO passivation test results of heavy metals in different pollution of coal gangue. (a) The stacking chart of heavy metal detection after CaO passivation; (b) the percentage map of heavy metal detection after CaO passivation; (c) the comparison diagram of C_f value of heavy metals in different contaminated coal gangue, and the red dotted line represents the corresponding grade of pollution coefficient

动态,把高污染的煤矸石中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的流动态浓度输入到软件中,模拟pH 7~13,间隔0.5,温度从25到65°C,模拟结果如图4所示。如图4(a)所示, pH为7时, Pb主要以 Pb^{2+} 为主, 占45%, 其他形式占比55%; pH 9~10时, Pb^{2+} 占比减少, $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ 占比增加; pH 10.5后, $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ 开始减少, $[\text{Pb}_2(\text{OH})_3]^+$ 开始增加; pH 12.5左右, $[\text{Pb}_2(\text{OH})_3]^+$ 占比将近100%, 故可以推测出 Pb^{2+} 钝化过程中离子反应方程式, 如式(3)~(6)所示。图4(b)中pH为7时, Zn主要以 Zn^{2+} 为主, 占比近100%; pH 9~10时, Zn^{2+} 占比减少, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 占比增加; pH 10.5后, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 开始减少, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ 和 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 开始增加, 故可以推测出 Zn^{2+} 钝化过程中离子反应方程式, 如式(7)~(9)所示。同理, 图4(c)中pH为7时, Cu主要以 $[\text{Cu}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ 为主, 占比将近72.6%; pH 10.5时, $[\text{Cu}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ 占比减少, $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ 占比增加, 故可以推测出 Cu^{2+} 钝化过程中离子反应方程式, 如式(10)~(12)所示。Visual MINTEQ软件模拟CaO钝化煤矸石结果和SEM、XRD结果相吻合, 均为重金属离子和 OH^- 结合生成难溶或不溶的沉淀物质, 达到钝化效果。

当煤矸石中的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 以弱酸可溶态形式存在时, 这些金属离子在水中呈正电荷。在与CaO反应时, CaO和水反应后会释放 OH^- , 形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。 OH^- 能够与金属离子形成沉淀物, 将 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的弱酸可溶态转变为相对稳定的氢氧化物沉淀, 将其固定在固体相中, 实现了形态的转变。CaO可以为体系提供 Ca^{2+} , 可能会促进重金属离子交换效应[28]。对于可氧化态的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} , 如氧化物、氢氧化物等, CaO的碱性表面能够吸附这些颗粒, 形成表面沉淀物。CaO表面的 OH^- 可以与金属氧化物的表面功能团结合,

降低氧化物颗粒的表面电荷, 从而促进吸附。这有助于减缓可氧化态 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 在水中的释放速率, 将其转变为残渣态。在可还原态的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 形态中, CaO可能通过提供氧气分子(O_2)来促使其发生氧化反应。重金属离子可能从可还原态转变为相对稳定的氧化态, 形成含氧沉淀物[29], 但提供的氧气分子一般较少, 可氧化态转化成残渣态的能力一般小于弱酸态和可还原态。 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属在煤矸石中以各种形式存在, 其中煤矸石中的重金属大多以盐的形式存在, 如乙酸盐、氯化盐、硝酸盐等, 在弱酸的淋洗下, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 H^+ 发生交换反应容易被淋洗出[30]; 部分重金属还以单质、亚氧化物等形式存在, 在酸性的条件下和盐酸羟胺发生还原反应, 生成可溶性的盐被淋出; 还有部分重金属以过氧化物等形式存在, 利用 H_2O_2 进行氧化后转变成盐被淋出[31]。由于煤矸石中可流动态的重金属大多以盐的形式存在, 少部分以单质或亚氧化物形式存在, 极少部分以过氧化物形式存在, 故钝化效果一般为弱酸可溶态大于可氧化态和可还原态。

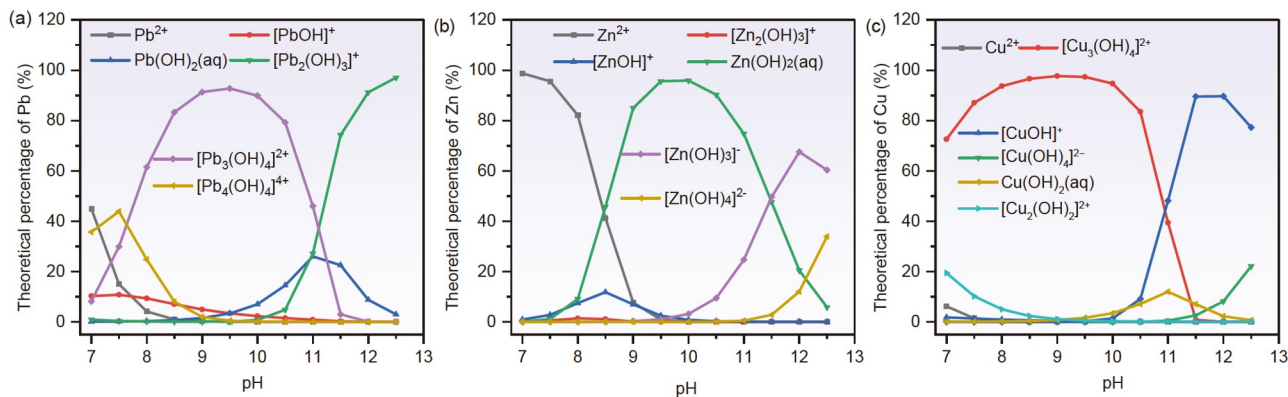
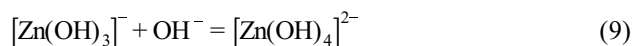
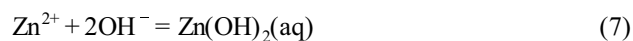
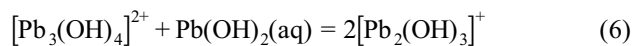
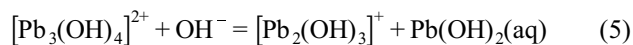
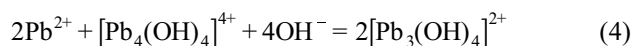
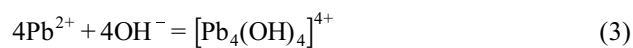
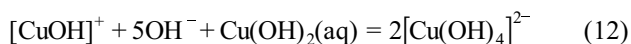
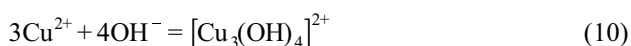
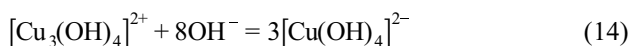
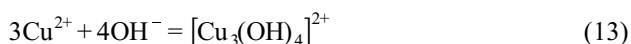


图4 (网络版彩色)模拟CaO钝化煤矸石中 Pb^{2+} (a)、 Zn^{2+} (b)、 Cu^{2+} (c)在25°C不同pH下的物质变化

Figure 4 (Color online) Pb^{2+} (a), Zn^{2+} (b), Cu^{2+} (c) in the simulating CaO passivation gangue under 25°C material under different pH changes



由于CaO加入到煤矸石中存在温度的变化,故模拟了pH 12.5,不同温度下 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的物质变化,如图5所示。可以看出, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 基本不受温度的影响,但 Cu^{2+} 受影响较大,结合图4(c),给出 Cu^{2+} 的钝化机理,如式(13)、(14)所示。在温度和pH模拟中不难得出钝化的实质为重金属离子和 OH^- 作用,形成稳定的氢氧化物,从可流动态转化成溶度积低的残渣态。重金属的溶解度通常随着温度的升高而增加,在CaO钝化过程中, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的化合物相对稳定,不容易在不同温度下发生明显的溶解或沉淀反应,然而 Cu^{2+} 的某些化合物可能在高温下更容易溶解,可能导致其形态在钝化过程中受到明显的温度变化影响。温度的升高可能会影响钝化反应的速率和平衡位置,导致 Cu^{2+} 与CaO中的活性位点发生更多的相互作用,从而改变其配位环境,也可能是 Cu^{2+} 受温度变化较为明显的原因之一。



2.4 方解石钝化效果及机理分析

2.4.1 方解石钝化效果分析

方解石为一种常见的矿物质,主要成分是碳酸钙,又称大方解、小方解。化学组成CaO占56.03%, CO_2 占43.97%,其中 CO_2 以碳酸盐的形式存在于方解石中。

2023年马诚佑等人^[32]探究了方解石在不同水环境中的溶解与沉淀作用,结果显示方解石的溶度积相对较高,利用碳酸盐固定重金属离子可以有效地降低重金属在环境中的迁移能力和生物有效性。图6为方解石钝化煤矸石效果,与煤矸石原样(图1)相比,加入方解石后的煤矸石中可流动态重金属明显变少,残渣态明显增加。图6(a)中 Pb^{2+} 的弱酸可溶态从50%降低至20%左右,可还原态从38%降低至10%左右,残渣态比例从12%增加至50%~90%,方解石体系对 Pb^{2+} 中不同形态钝化顺序为:弱酸可溶态>可还原态;经计算方解石体系 Pb^{2+} 的平均钝化率为53.8%。同理,方解石体系对 Zn^{2+} 中不同形态钝化顺序为:弱酸可溶态>可还原态,经计算方解石体系 Zn^{2+} 的平均钝化率为43.5%;方解石体系对 Cu^{2+} 中不同形态钝化顺序为:弱酸可溶态>可氧化态>可还原态,经计算方解石体系 Cu^{2+} 的平均钝化率为34.4%。可见方解石钝化不同污染程度的煤矸石中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的钝化率均高于CaO钝化体系,表1总结了近年来钝化重金属的情况,可以看出,不同的钝化材料对不同的钝化基质钝化不同的重金属所得到的钝化率不同,利用CaO和方解石钝化煤矸石中重金属具有一定的优势,钝化率相对较高。图6(c)为40:1的比例下的 C_f 图,经过方解石钝化后, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的 C_f 值具有较大程度的改变, Pb^{2+} 从中度或高度污染转化成无污染, Zn^{2+} 污染等级从中度或高度污染转化成无污染或轻度污染, Cu^{2+} 污染等级从高度污染转化成轻度污染,风险等级均较低,达到了钝化的效果。

2.4.2 方解石钝化机理探究

采用Visual MINTEQ 3.1对钝化机理进行模拟。在前期方解石钝化煤矸石中重金属实验中,测得钝化前

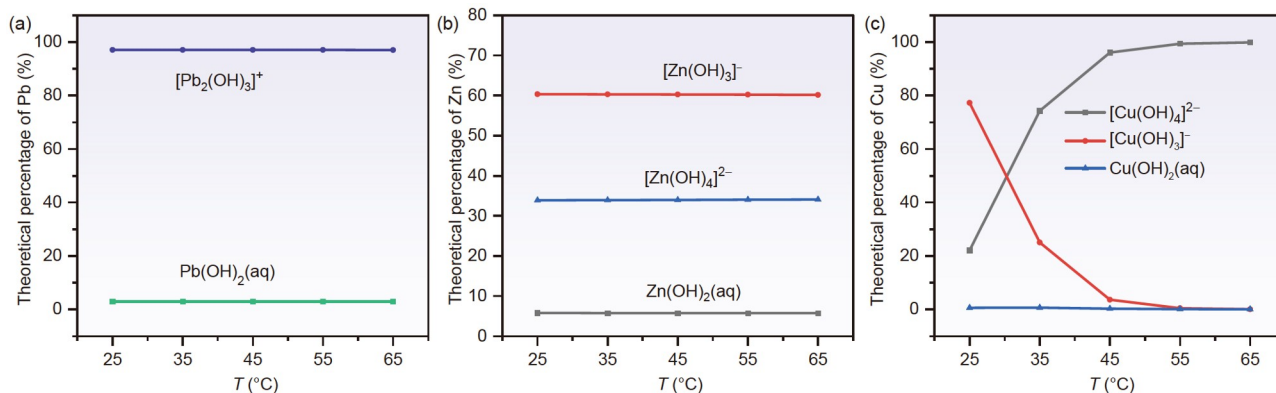


图5 (网络版彩色)模拟CaO钝化煤矸石中 Pb^{2+} (a)、 Zn^{2+} (b)、 Cu^{2+} (c)在pH 12.5不同温度下的物质变化

Figure 5 (Color online) Simulation CaO passivation gangue Pb^{2+} (a), Zn^{2+} (b), Cu^{2+} (c) in pH 12.5 material change under different temperatures

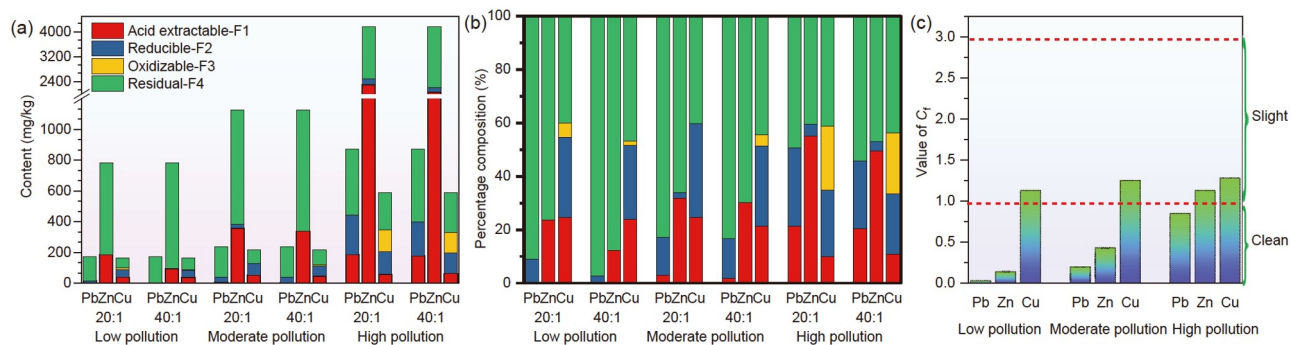


图 6 (网络版彩色)方解石钝化不同污染煤矸石重金属检测结果。(a) 方解石钝化后重金属检测堆积图;(b) 方解石钝化后重金属检测百分比图;(c) 方解石钝化后重金属的 C_f 值对比图, 红色虚线代表污染系数对应的等级

Figure 6 (Color online) Calcite passivation test results of heavy metals in different pollution of coal gangue. (a) The stacking chart of heavy metal detection after calcite passivation; (b) the percentage map of heavy metal detection after calcite passivation; (c) the comparison diagram of C_f value of heavy metals in different contaminated coal gangues, and the red dotted line represents the corresponding grade of pollution coefficient

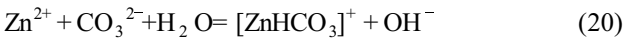
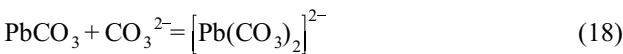
表 1 近年来不同种类的钝化剂对不同基质中重金属钝化效果

Table 1 Passivation effect of different passivators on heavy metals in different substrates in recent years

钝化剂	钝化基质	钝化剂占比(质量比%)	钝化重金属种类	平均钝化率(%)	参考文献
膨润土 腐植酸	猪粪、木屑	10	Zn、Cu	11.4、27.9、 24.6、14.0	[33]
蒙脱石 活性炭	猪粪:玉米秸秆=5:1 混合	2 5	Zn、Cu	12.6、52.2 3.4%、36.2%	[34]
铁矿粉 煤渣	土壤	0.5~5	As	17.7 ~37.4 34.6 ~56.3	[35]
蘑菇渣	鸡粪堆肥	200	Cu、Zn、Cd、Pb	63.8、34.1、86.5、45.1	[36]
玉米秸秆生物炭 钙镁磷肥 蘑菇废料	猪粪	10	Pb、Zn、Cr	9、23、0 0、25、0 17、24、0.3	[37]
CaO 方解石	煤矸石	2.5%、5%	Pb、Zn、Cu	37.4、37.8、25.5 53.8、43.5、34.4	本研究

pH平均为7.5, 钝化后pH评价为9.0, 温度没有明显的变化, 故模拟pH 7.4~9.0, 间隔0.3, 模拟结果如图7所示。如图7(a)所示, pH 7.5时, Pb主要以 Pb^{2+} 和 $Pb_m(OH)_n$ 形式存在; pH 9.0时, Pb^{2+} 和 $Pb_m(OH)_n$ 占比减少, $PbCO_3$ 和 $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$ 占比显著增加, 故推测 Pb^{2+} 钝化过程中离子反应方程, 如式(15)~(18)所示。图7(b)中, pH 7.5时, Zn主要以 Zn^{2+} 为主, 占比近100%; pH 9.0时, Zn^{2+} 占比减少, $ZnCO_3$ 和 $[Zn(CO_3)_2]^{2-}$ 占比增加, 推测 Zn^{2+} 钝化过程中离子反应如式(19)~(21)所示。图7(c)中, pH 7.5时, Cu主要以 $[Cu_3(OH)_4]^{2+}$ 为主; pH 9.0时, $[Cu_3(OH)_4]^{2+}$ 占比减少, $CuCO_3$ 和 $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$ 占比增加, 故可以推测出 Cu^{2+} 钝化过程中离子反应方程式如式(22)~(24)所示。

Visual MINTEQ软件模拟结果为重金属离子和方解石提供的 CO_3^{2-} 结合生成难溶或不溶的沉淀物质, 和SEM和XRD的结果相吻合, 更加证实了钝化的机理。



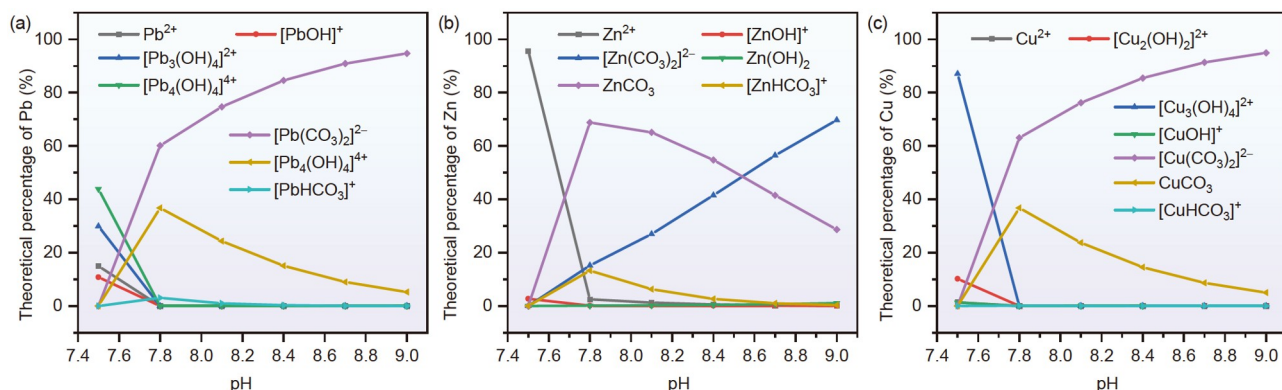
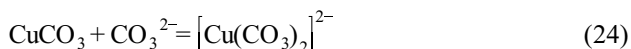
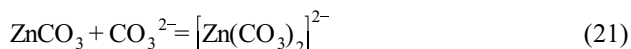


图 7 (网络版彩色)模拟方解石钝化煤矸石中 Pb^{2+} (a)、 Zn^{2+} (b)、 Cu^{2+} (c)不同pH下的物质变化

Figure 7 (Color online) Simulate calcite passivation coal gangue Pb^{2+} (a), Zn^{2+} (b), Cu^{2+} (c) material under different pH changes



方解石钝化煤矸石的实验中,在pH模拟中可以得出钝化的实质为重金属离子或者金属氢氧化物和 CO_3^{2-} 作用,形成稳定的碳酸盐或者富有 CO_3^{2-} 的络合物,重金属从可流动态转化成残渣态。煤矸石中的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属大多以弱酸可溶态形式存在,当在碱性水环境中, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属以游离形式存在,方解石中的 CO_3^{2-} 会和 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属结合,生成难溶或不溶性的碳酸盐。弱酸可溶态的金属离子在环境中具有较高的活性,因为它们能够与周围的物质发生反应,包括其他离子、分子和化合物。煤矸石中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属少部分以可还原态存在,方解石中的 CO_3^{2-} 与这些重金属离子可能会发生氧化还原反应。 CO_3^{2-} 的电子丰富性使其能够作为氧化剂,与重金属离子发生电子转移反应,将重金属从可还原态还原为较稳定的残渣态。煤矸石中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属极少部分以可氧化态存在,方解石中的 CO_3^{2-} 在碱性环境中可以促进氧化反应,有可能释放出 O_2 分子,从而促使一些重金属从较低氧化态向更高氧化态转变。重金属离子竞争吸附能力的大小与该离子的一级水解常数、离子半径、电负性及其与吸附位点能否形成共价键等因素有关,一般竞争强弱顺序^[38]为: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$, Pb^{2+} 更容易进入到方解石内部和表面基团等发生钝化反应,由于煤矸石中 Zn^{2+} 浓度远大于 Cu^{2+} 浓

度,造成 Zn^{2+} 的钝化效果整体竞争优于 Cu^{2+} 。方解石钝化煤矸石中重金属不仅能提高整体pH,还能提供 CO_3^{2-} ,所以方解石体系钝化效果要优于CaO体系。由于在碱性的环境中,重金属离子和 CO_3^{2-} 以及 OH^- 容易形成羟基碳酸盐等难溶或者不溶性物质,使得煤矸石中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属从可流动态转化为残渣态,达到钝化的效果,图8为CaO和方解石钝化煤矸石的机理图。

2.5 模拟酸雨溶出实验

煤矸石裸露在空气中会受到不同因素的影响,其中酸雨对煤矸石中重金属影响较大,故模拟不同pH的酸雨对钝化后的煤矸石进行溶出实验。GB/T34230-2017为《煤和煤矸石淋溶实验方法》标准,该标准中采用纯水对煤矸石进行淋洗,本实验室通过纯水对煤矸石进行淋洗,发现不同污染程度和不同钝化体系均

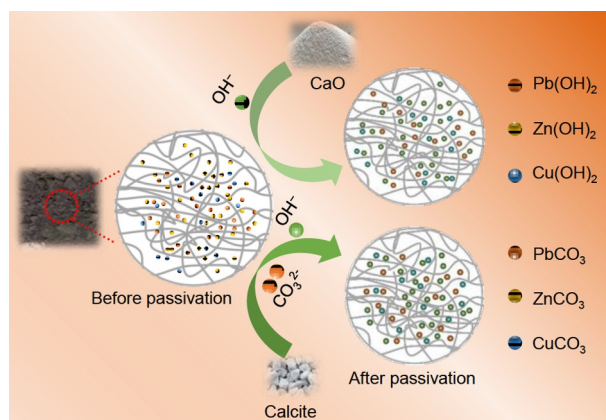


图 8 (网络版彩色)CaO和方解石钝化煤矸石的机理图

Figure 8 (Color online) Mechanism diagram of passivation of coal gangue by CaO and calcite

未检测出重金属离子, 故改用模拟酸雨对煤矸石进行淋洗. 图9为模拟酸雨对不同污染程度的煤矸石钝化前后进行淋洗, 可以看出, 污染程度越高, 模拟酸雨淋出的重金属越多, 其中溶出量排序为: $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, 均低于标准值. CaO 体系中淋洗后未检测到重金属离子, 推测因为 CaO 钝化后使得煤矸石整体pH上升并且与模拟酸雨中和, 导致重金属离子未被溶出. 方解石钝化后溶出量很明显低于钝化前, 说明钝化可以有效地阻止重金属的流动性. 模拟酸雨溶出实验证明, 钝化能有效地降低重金属离子的流动性, 为煤矸石的无害化, 尤其是重金属污染的稳定化提供了有效的手段.

3 结论

本研究通过不同钝化剂对不同污染的煤矸石进行钝化, 利用Visual MINTEQ软件对钝化机理进行探究, 模拟酸雨对钝化前后煤矸石中重金属进行溶出. 结果表明 CaO 和方解石均有较好的钝化效果, CaO 钝化 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的平均钝化率分别为37.4%、37.8%、25.5%; 方解石钝化 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的平均钝化率分别为53.8%、43.5%、34.4%, 方解石钝化效果略优于 CaO , 钝化前后 C_i 值均存在明显变化, 煤矸石污染等级从中风险或者高风险转化成轻度污染或无污染. 通过对钝化前后煤矸石的表征和Visual MINTEQ软件模拟可知 CaO 钝化重金属机理主要是重金属离子和 OH^- 结合, 生成难溶的金属氢氧化物, 方解石主要钝化重金属机理为重金属离子或氢氧化物和 CO_3^{2-} 反应, 生成不溶或难溶的碳酸盐, 两者钝化后, 将煤矸石中可流动态重金属转化成残渣态重金属. 对钝化后的煤矸石

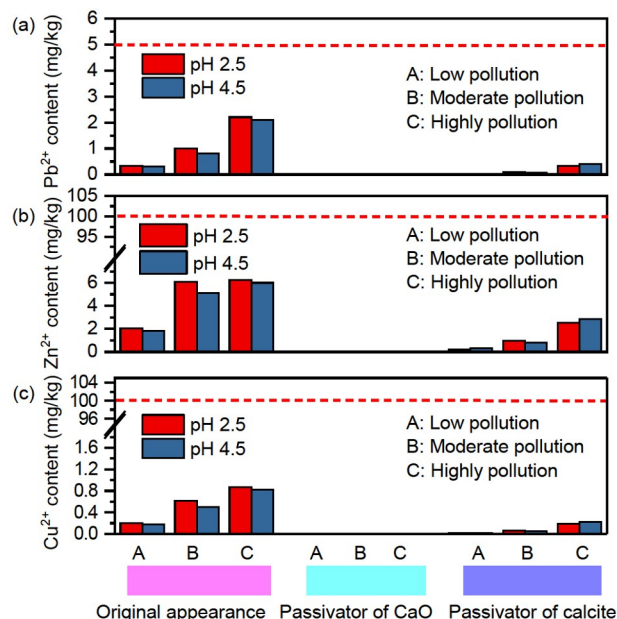


图9 (网络版彩色) CaO 、方解石钝化煤矸石模拟酸雨溶出实验. (a) Pb^{2+} ; (b) Zn^{2+} ; (c) Cu^{2+} . A、B、C分别对应低、中、高污染的煤矸石, 红色虚线表示各重金属在标准GB/T34230-2017的浓度限值

Figure 9 (Color online) CaO , calcite passivation gangue dissolution experiment simulated acid rain. (a) Pb^{2+} ; (b) Zn^{2+} ; (c) Cu^{2+} . A, B, and C correspond to low, moderate and high pollution coal gangue, respectively. The red line in the diagram indicates the concentration limit of each heavy metal in the standard GB/T34230-2017

进行模拟酸雨溶出, 结果显示钝化后的煤矸石重金属溶出量明显低于原煤矸石, 均小于风险管控值. 利用 CaO 或方解石对不同污染煤矸石具有较好的钝化效果, 该方法可对煤矸石中重金属进行处理, 解决煤矸石重金属污染的问题, 为实现煤矸石资源化利用奠定基础.

参考文献

- Jia L T, Wu Q Y. Characteristics of coal gangue and its comprehensive utilization status (in Chinese). *Coal Technol*, 2019, 38: 37–40 [贾鲁涛, 吴倩云. 煤矸石特性及其资源化综合利用现状. *煤炭技术*, 2019, 38: 37–40]
- Cai F, Liu Z G, Lin B Q, et al. Study on micronutrient in coal gangue from Huainan mining area (in Chinese). *J Coal*, 2008, 33: 892–897 [蔡峰, 刘泽功, 林柏泉, 等. 淮南矿区煤矸石中微量元素的研究. *煤炭学报*, 2008, 33: 892–897]
- Kou B, He Y, Wang Y, et al. The relationships between heavy metals and bacterial communities in a coal gangue site. *Environ Pollut*, 2023, 322: 121136
- Shang Y, Sang N. Pollution characteristics and phytotoxicity of heavy metals in the soil around coal gangue accumulation area (in Chinese). *Environ Sci*, 2022, 43: 3773–3780 [尚誉, 桑楠. 煤矸石堆积区周边土壤重金属污染特征与植物毒性. *环境科学*, 2022, 43: 3773–3780]
- Gao H, Linghu C, Su D, et al. Influence of the freeze-thaw process on coal gangue-based ecological restoration materials: Performance and ecological risk assessment of heavy metals. *Environ Sci Pollut Res*, 2023, 30: 59048–59061
- Song S, Peng R, Wang Y, et al. Spatial distribution characteristics and risk assessment of soil heavy metal pollution around typical coal gangue hill located in Fengfeng Mining area. *Environ Geochem Health*, 2023, 45: 7215–7236
- Ge Q, Tian Q, Hou R, et al. Combing phosphorus-modified hydrochar and zeolite prepared from coal gangue for highly effective immobilization of

- heavy metals in coal-mining contaminated soil. *Chemosphere*, 2022, 291: 132835
- 8 Qiu H, Lou Z, Gu X, et al. Smart 6S roadmap for deciphering the migration and risk of heavy metals in soil and groundwater systems at brownfield sites nationwide in China. *Sci Bull*, 2022, 67: 1295–1299
- 9 Dong Y, Lu H, Lin H. Release characteristics of heavy metals in high-sulfur coal gangue: Influencing factors and kinetic behavior. *Environ Res*, 2022, 217: 114871
- 10 Sun Y, Xiao K, Wang X, et al. Evaluating the distribution and potential ecological risks of heavy metal in coal gangue. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28: 18604–18615
- 11 Gao H, Huang Y, Li W, et al. Explanation of heavy metal pollution in coal mines of China from the perspective of coal gangue geochemical characteristics. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28: 65363–65373
- 12 Ouyang S, Huang Y, Gao H, et al. Study on the distribution characteristics and ecological risk of heavy metal elements in coal gangue taken from 25 mining areas of China. *Environ Sci Pollut Res*, 2022, 29: 48285–48300
- 13 Fang T, Liu G, Zhou C, et al. Lead in soil and agricultural products in the Huainan Coal Mining Area, Anhui, China: Levels, distribution, and health implications. *Environ Monit Assess*, 2015, 187: 1–10
- 14 Li J, Xie Z, Qiu X, et al. Heavy metal habitat: A novel framework for mapping heavy metal contamination over large-scale catchment with a species distribution model. *Water Res*, 2022, 226: 119310
- 15 Wang Q, Wang B, Ma Y, et al. Stabilization of heavy metals in biochar derived from plants in antimony mining area and its environmental implications. *Environ Pollut*, 2022, 300: 118902
- 16 Luo X, Zhao B, Peng M, et al. Effects of inorganic passivators on gas production and heavy metal passivation performance during anaerobic digestion of pig manure and corn straw. *Int J Environ Res Public Health*, 2022, 19: 14094
- 17 Pang F H, Wu X J, Kong X F, et al. Functional stability and applicability of heavy metal passivators in reducing Cd uptake by lettuce (in Chinese). *Environ Sci*, 2021, 42: 2502–2511 [庞发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 等. 重金属钝化剂阻控生菜Cd吸收的功能稳定性和适用性. *环境学报*, 2021, 42: 2502–2511]
- 18 Zhao Y, Wang J, Yang B, et al. Performance of red mud/biochar composite material (RMBC) as heavy metal passivator in Pb(II)-contaminated soil. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2022, 109: 30–43
- 19 Salam A K, Pakpahan A F, Susilowati G, et al. The residual copper and zinc in tropical soil over 21 years after amendment with heavy metal containing waste, lime, and compost. *Appl Environ Soil Sci*, 2021, 2021: 1–14
- 20 Chen Z, Fu Q, Cao Y, et al. Effects of lime amendment on the organic substances changes, antibiotics removal, and heavy metals speciation transformation during swine manure composting. *Chemosphere*, 2021, 262: 128342
- 21 Ozbas E E, Catalbas A. Effects of adding MSW compost, lime and commercial soil improvers on soil heavy metal concentrations. *J Sci Ind Res*, 2022, 80: 1056–1065
- 22 Fathollahzadeh H, Kaczala F, Bhatnagar A, et al. Speciation of metals in contaminated sediments from Oskarshamn Harbor, Oskarshamn, Sweden. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 2455–2464
- 23 Chen M. Preparation of waste rock magnetic porous material and its mechanism of soil arsenic pollution (in Chinese). Doctor Dissertation. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2022 [陈敏. 矸石基磁性多孔材料的制备及其修复镉砷污染土壤机理. 博士学位论文. 淮南: 安徽理工大学, 2022]
- 24 Zhang Y. Experimental study on the passivation of anomalous heavy metals in coal gangue from Hengshan mining area (in Chinese). Master Dissertation. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2022 [张悦. 横山矿区煤矸石中异常重金属钝化实验研究. 硕士学位论文. 西安: 西安科技大学, 2022]
- 25 Cui H, Ou Y, Wang L, et al. Critical passivation mechanisms on heavy metals during aerobic composting with different grain-size zeolite. *J Hazard Mater*, 2021, 406: 124313
- 26 Song W, Zhang H, Li X, et al. Safe utilization of cultivated land in high-risk areas of soil heavy metal pollution based on soil resilience. *Front Environ Sci*, 2022, 10: 889069
- 27 Khalid S, Shahid M, Alothman Z A, et al. Predicting chemical speciation of metals in soil using Visual Minteq. *Soil Ecol Lett*, 2023, 5: 220162
- 28 He Z, Xu Y, Wang W, et al. Synergistic mechanism and application of microbially induced carbonate precipitation (MICP) and inorganic additives for passivation of heavy metals in copper-nickel tailings. *Chemosphere*, 2023, 311: 136981
- 29 Misra D, Yadav S K. On the origin of precipitation of transition metals implanted in MgO. *Eur Phys J B*, 2021, 94: 1–6
- 30 Li C, Zheng L, Jiang C, et al. Characteristics of leaching of heavy metals from low-sulfur coal gangue under different conditions. *Int J Coal Sci Technol*, 2021, 8: 780–789
- 31 Zhang H, Ouyang S. Release characteristics of heavy metals from coal gangue under simulation leaching conditions. *Energy Explor Exploit*, 2014, 32: 413–422
- 32 Ma C Y, Kang Z Q, Zhang L H, et al. Dissolution and precipitation of calcite in different water environments (in Chinese). *Chin Karst*, 2023, 42: 29

- 39, 51 [马诚佑, 康志强, 张立浩, 等. 方解石在不同水环境中的溶解与沉淀作用. 中国岩溶, 2023, 42: 29–39, 51]
- 33 Zhu T C, Li Z K, Ming Y F, et al. Effects of bentonite and humic acid on Zn and Cu passivation and microbial community of pig manure compost (in Chinese). *J Agric Environ Sci*, 2023, doi: 10.11654/jaes.2023-0830 [朱桃川, 李泽康, 明玉飞, 等. 膨润土和腐植酸对猪粪堆肥Zn、Cu钝化和微生物群落的影响. 农业环境科学学报, 2023, doi: 10.11654/jaes.2023-0830]
- 34 Wei Y F, Zhang K X, Chang J, et al. Study on the effect of activated carbon and montmorillonite on the passivation of copper and zinc in pig manure aerobic composting process (in Chinese). *Heilongjiang Anim Husbandry Vet Med*, 2023, (16): 47–53 [魏毅凡, 张克霄, 常娟, 等. 活性炭和蒙脱石对猪粪好氧堆肥过程中铜和锌钝化效果研究. 黑龙江畜牧兽医, 2023, (16): 47–53]
- 35 Huang A L, Liu G H, Chai G Q, et al. Study on the passivation effect of different passivation materials on arsenic in agricultural soil (in Chinese). *Chin Agron Bull*, 2021, 37: 100–107 [黄安林, 刘桂华, 柴冠群, 等. 不同钝化材料对农田土壤中砷的钝化效果研究. 中国农学通报, 2021, 37: 100–107]
- 36 Wu S, Tursenjan D, Sun Y. Impact of compost methods on humification and heavy metal passivation during chicken manure composting. *J Environ Manage*, 2023, 325: 116573
- 37 Kong Y, Ma R, Li G, et al. Impact of biochar, calcium magnesium phosphate fertilizer and spent mushroom substrate on humification and heavy metal passivation during composting. *Sci Total Environ*, 2022, 824: 153755
- 38 Liu K, Xia M Y, Tang R, et al. Competitive adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cu(II) on alkaline ca-bentonite (in Chinese). *Non-met Miner*, 2019, 42: 17–20 [刘坤, 阁明勇, 汤睿, 等. Pb(II)、Zn(II)、Cu(II)在碱性钙基膨润土上的竞争吸附. 非金属矿, 2019, 42: 17–20]

Summary for “CaO和方解石钝化不同污染程度煤矸石性能与机理”

Passivation performance and mechanism of coal gangue with different pollution levels based on CaO and calcite

Hualin Zhang^{1,2}, Xiaoliang Jiang², Mengfei Zhao^{1,2} & Tinggang Li^{1,2,3,4,5*}

¹ Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341099, China;

² Key Laboratory of Rare Earth, Jiangxi Province Key Laboratory of Cleaner Production of Rare Earths, Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341119, China;

³ CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Innovation Academy for Green Manufacture, National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Beijing Engineering Research Centre of Process Pollution Control, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

⁴ State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Key Laboratory of Biopharmaceutical Preparation and Delivery, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

⁵ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: tgli@ipe.ac.cn

Coal gangue represents a substantial bulk solid waste, which is the main by-product of coal mining and processing, accounting for 10% to 25% of the total mining output. Its current aggregate exceeds 6 billion tons, with an annual growth rate of 800 million tons. As a quintessential form of industrial waste, the extensive accumulation of coal gangue results in significant environmental concerns. Coal gangue harbors a multitude of pollutants with heavy metal pollution notably pronounced. Upon exposure to atmospheric, aquatic, and soil environments, heavy metals in coal gangue can dissolve, migrate, and transform into more hazardous forms, resulting in environmental pollution and potential health risks to humans. Particularly for communities residing near coal mines, prolonged exposure to heavy metals in coal gangue markedly elevates their health risks. Consequently, the detoxification of coal gangue prior to its resourceful utilization holds paramount importance.

Typically, two approaches are employed to diminish the bioavailable forms of heavy metals in coal gangue. One strategy involves the extraction of heavy metals through the application of leaching agents. Although this method is effective, this approach may lead to potential secondary pollution. Alternatively, heavy metals can be passivated. Passivation effectively reduces the bioavailable state of heavy metals, rendering them more stable and less prone to migration. Passivation stands out as an efficacious approach for heavy metal pollution treatment, notable for its large-scale applicability, straightforward procedure, and significant remediation results. This research utilized CaO and calcite for the passivation of coal gangue contaminated at different levels. Experimental results revealed that both CaO and calcite had decent passivation performances on heavy metals in coal gangue, effectively reducing moderate or high level pollution of coal gangue to a slight or clean level of pollution. The passivation effect of calcite was slightly better than that of CaO, with the average passivation efficiency of CaO on Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} of 37.4%, 37.8% and 25.5%, and the average passivation efficiency of calcite on Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} of 53.8%, 43.5% and 34.4%, respectively.

Passivation processes using CaO and calcite convert the active heavy metals in coal gangue into residual form. Characterization was conducted on coal gangue pre- and post-passivation. SEM analysis revealed that post-passivation coal gangue had a denser structure, more surface grooves, and a significant number of small particles adhering to its surface. The passivating agents successfully adhered to the coal gangue surface or formed precipitates post-passivation. XRD results revealed insoluble substances containing heavy metals in the post-passivation coal gangue. The formed precipitates within the system likely interact with other groups to form various insoluble minerals, contributing to the passivation effect.

Visual MINTEQ software was utilized to simulate the passivation process, modeling the behavior of heavy metal ions under varying pH levels and temperatures. Simulation findings indicated that CaO formed insoluble hydroxide precipitates by supplying OH^- ions and elevating pH levels, subsequently binding with heavy metal ions. Furthermore, calcite, in addition to increasing the system's pH, also contributed CO_3^{2-} , which led to the formation of insoluble carbonates that binded with heavy metal ions in the coal gangue.

Under the post-passivation, the coal gangue exhibited favorable results in simulated acid rain leaching experiments. In the CaO-treated system, heavy metal ions were undetected post-leaching due to the rise in overall pH of the coal gangue following CaO passivation, which neutralized the effects of simulated acid rain, thereby inhibiting heavy metal ion leaching. Post-passivation with calcite, there was a marked reduction in leaching, demonstrating that passivation effectively impedes the mobility of heavy metals. The utilization of CaO and calcite for passivation is demonstrated to be effective in immobilizing heavy metals in coal gangue, offering significant implications for detoxifying coal gangue and treating industrial heavy metal pollution.

coal gangue, heavy metal, passivation, Visual MINTEQ simulation

doi: [10.1360/TB-2023-1051](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1051)