

三峡库区香溪河流域磷矿废石磷素释放特性研究

张梦舟^{1,2*}, 徐曾和¹, 梁冰³ (1.东北大学资源与土木工程学院 辽宁 沈阳 100014; 2.辽宁工程技术大学建筑工程学院, 辽宁 阜新 123000; 3.辽宁工程技术大学力学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 以三峡库区香溪河流域内所堆存的磷矿开采废石为研究对象, 分别利用去离子水和人工配制的酸雨(pH=4.5)作为淋溶液, 采用动态柱淋溶的试验方法, 对比分析了磷矿废石在中性和酸性淋溶条件下的磷素释放特性。结果表明, 在中性淋溶条件下, 磷矿废石淋出液将长期处于弱碱性状态(pH=7.0~9.0), 而在酸性淋溶条件下, 淋出液 pH 值将在液固比(L/S)达到 0.5mL/g 后由弱碱性(pH=8.0~9.0)转变为弱酸性(pH=6.0~7.0); 磷矿废石淋出液中的总磷(TP)浓度主要受淋溶环境 pH 值的影响, 呈现出随液相 pH 减小而增大的趋势, 而淋溶时间的增加不会对淋出液中的 TP 浓度形成稀释效应; 当淋溶环境的 pH 值相对稳定时, 磷矿废石将以稳定的溶解速率向液相中释放磷素; 而当淋溶环境的 pH 值由弱碱性向酸性转变时将形成磷素加速释放期; 无论是在自然淋溶条件还是在酸性淋溶条件下, 磷矿废石淋出液中的 TP 浓度均超出超过 GB 8978-1996 中所规定的 III 类水域 TP 的排放限值(0.5mg/L), 应将其视为 II 类工业固体废弃物进行相应的处置, 以降低其对香溪河库湾的磷污染风险。

关键词: 磷矿废石; 释放特性; 香溪河; 柱淋溶

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)03-0840-09

Phosphorus release from phosphate waste rocks deposited in Xiangxi River watershed of Three Gorges Reservoir.

ZHANG Meng-zhou^{1,2*}, XU Zeng-he¹, LIANG Bing³ (1.College of Resources and Civil Engineering Northeastern University, Shenyang 100014, China; 2.College of Civil Engineering and Architecture Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 3.College of Mechanics and Engineering Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China). *China Environmental Science*, 2016,36(3): 840~848

Abstract: As the research object to phosphate waste rocks deposited within Xiangxi River watershed of Three Gorges Reservoir, Deionized water and artificial acid rain (pH=4.5) were selected as percolation solution of dynamic column leaching experiments. The phosphorus leaching characteristics under natural and acidic leaching conditions were compared and analysed. The results showed that the leachate pH of phosphate waste rock would maintain weak alkalinity (pH=7.0~9.0), while under the acidic condition the leachate pH would change from weak alkalinity (pH=8.0~9.0) to weak acidity (pH=6.0~7.0) when Liquid-to-Solid ratio (L/S) reached 0.5mL/g. The total phosphorus (TP) concentration of leachate was mainly dominated by pH of leaching environment, which increased with decrease of liquid pH. And the increase of leaching time won't dilution effect on the formation of TP concentration in the leaching liquid. The phosphate waste rocks would release phosphorus with a constant rate when the pH of leaching environment remained stable, while the accelerated released period would be formed during the pH of leaching environment changed from acidity to alkalinity. The leachate TP concentration would exceed the TP emission limit of the III type water area which stipulated by GB 8978-1996. The phosphate waste rocks deposited within Xiangxi River watershed should be managed as the II type industry solid waste in order to reduce the phosphorus pollution risk of Xiangxi Bay

Key words: phosphate waste rock; leaching characteristics; Xiangxi River; column leaching

三峡库区蓄水后, 库区水体的环境问题一直是国内外倍受关注的热点和焦点。香溪河是位于三峡水库库首的一级支流, 是环保部重点监控的长江一级支流, 其水质环境状况直接影响到三峡库区的水环境质量和水质安全^[1]。自 2003 年三峡

水库蓄水以来, 香溪河库湾每年多次发生水华, 水体富营养化问题日益突出, 其水华优势物种已从

收稿日期: 2015-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50578020)

* 责任作者, 讲师, dream_boat001@163.com

不产毒素的甲藻、硅藻、绿藻逐渐向产毒素的蓝藻演替,对香溪河水生生物及水质环境造成恶劣影响^[2-5]。相关研究及监测结果表明,除了因水库蓄水而导致水体的紊动掺混能力减弱之外,通过面源及点源进入水体的氮、磷营养盐是导致香溪河支流库湾水体富营养化的主要诱因,其中面源释放是氮进入水体的主要途径,而点源释放则是磷进入水体的主要途径^[6-7]。

香溪河流域内蕴藏着丰富的磷矿资源,流域内广泛分布着以磷化工为主的工矿企业。这些磷化工企业在生产过程中所排放的废水、废渣和废气等高含磷废物将会对流域内的水体形成直接或间接的磷污染。大多数研究者认为流域内的磷化工企业向水体中直接排放的高含磷废水是香溪河水体中磷素的主要来源^[8-9]。然而,除了直接排放的磷化工废水外,香溪河流域内广泛堆积的磷矿开采废石也可能对流域内水体形成潜在的磷污染。磷矿废石对周边水体的磷污染问题在我国富磷矿区均有研究报道。汤承彬^[10]采用现场小区试验方法,对滇池流域晋宁磷矿排土场的磷流失进行了现场模拟,研究结果表明,降雨淋溶所造成的排土场总磷流失会对地表水和地下水造成严重污染;汤贤勇指出贵州洋水磷矿废石场在降雨淋滤作用下所产生的的废水是导致洋水河水水质恶化的主要原因^[11];冯慕华等^[12]采用现场监测及柱淋溶试验相结合的方法,围绕云南抚仙湖流域废弃磷矿区的水污染问题开展研究,估算出富磷矿石剖面和废石堆场在风化作用和降雨淋溶作用下每年的氟、磷淋溶流失量分别为 60.65t 和 27.34t,随地表径流迁移进入抚仙湖的氟、磷分别为 22.58t 和 7.27t,是造成磷矿区内地表径流和地下渗流污染的主要诱因;孔燕等^[13]通过现场观测的方法对滇池流域富磷地区在不同降雨条件下磷素的输出、输移规律及总磷含量与颗粒粒径的关系进行了研究,指出流域内的磷矿分布及其开采是导致滇池湖泊富营养化的重要原因。上述研究成果表明:富磷地区磷矿开采造成的磷负荷对周边水体环境的非点源污染不容忽视。

目前,针对香溪河流域富磷区对水体影响的研究报道较少,大多数研究集中于对香溪河干流

水体中总磷(TP)浓度时空分布规律的监测方面。此外,现有研究多从磷矿废石堆场表面径流中的磷流失量角度探讨其环境效应,从水-岩相互作用角度对具有复杂矿物组分的磷矿废石在淋溶作用下释磷特性的研究尚不多见。而要从源头上控制或治理磷矿废石所形成的磷污染,需要首先弄清磷矿废石在接受雨水淋溶时的磷素释放特性。本文将以香溪河支流高岚河流域内的磷矿废石为研究对象,采用柱淋溶试验方法揭示磷矿废石在不同环境条件下的磷素释放特性,从而为评价香溪河流域磷矿区开采废石对其附近水体的磷污染风险提供参考依据,并为流域内磷矿废石堆场的生态修复提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 研究区概况 试验所用磷矿废石样品取自香溪河次级支流高岚河流域上游磷矿开采区。该区域地处鄂西集矿带宜昌富磷矿区,主要开采震旦系上统(Z₂)陡山沱组(Z_{2d})含磷岩系。该矿区内赋存的磷矿层具有特殊的“两贫夹一富”结构,在开采初期存在较为严重的采富弃贫、采厚弃薄、采易弃难的现象^[14-15]。这些开采废石在产出后,除了部分用于路基回填使用之外,大多集中堆积在开采硐口或公路两侧,或者运至附近的自然沟谷内充填。目前,香溪河流域内的废矿渣堆存量逾 150 万 m³,均按照 GB 18599-2001 中所规定的第 I 类工业固体废物贮存方式堆放^[16]。

依据文献[17]中对香溪河水域范围适用功能的划分结果,树空坪磷矿区所邻高岚河水域为集中式生活饮用水水源地一级保护区,属于 GB 3838-2002 中所规定的 III 类水域^[18]。当地气候类型属亚热带季风型气候,四季明显、雨量充沛,历史最高气温为 39.3℃,最低为-12℃,平均气温 16.8℃;冰冻期一般从 12 月至翌年 3 月,最大积雪深度为 14cm;年降水量在 700~1400mm 之间,年均降雨量为 956mm。

受当地磷化工企业的生产影响,研究区所处的宜昌磷矿区内普遍存在较严重的酸雨问题。根据宜昌市环境保护监测站所公布的监测数据显

示:2006~2013年,宜昌市内的年均降水酸度范围为4.45(2013年)~5.29(2009年);酸雨发生率在35.9%(2009年)~98.5%(2013年)之间,根据湖北省环境保护厅发布的《2014年湖北省环境质量状况》数据,宜昌市的酸雨频率为47%^[19],对雨水水质的测试分析结果显示:酸性降水中的主要阴离子为 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- ,其中 SO_4^{2-} 离子的浓度值较高,说明工业燃煤产生的 SO_2 污染物是形成酸性降水的主要原因^[20]。

1.1.2 现场取样 在研究区内选择6座具有不同风化年限、堆积方式等特性的废石堆场6座(编号WR-A~WR-F)作为研究对象。由于磷矿废石在其物性组成(包括岩性组成及矿物成分组成)上具有明显的非均匀性;因此,为获取具有统计平均性的实验样品,现场采用随机行走法进行取样,即在废石堆积区域内随机选择不重复的30个点,于每点处取地表深度30~50cm范围内的样品约2kg左右,每处堆场共计取样50~60kg,简单混匀后装袋运至实验室。现场取样概况如表1所示。

表1 磷矿废石堆场的基本特征

Table 1 Basic characteristics of waste rock piles

编号	堆积模式	风化年限 (a)	堆积高度 (m)	堆积面积 (km^2)	取样质量 (kg)
WR-A	CV	2~3	8.9	0.08	40
WR-B	VF	5~7	10.6	0.14	70
WR-C	CV	7~8	6.5	0.06	50
WR-D	LH	<1	6.2	0.04	20
WR-E	CV	3~4	9.7	0.08	50
WR-F	VF	3~4	5.5	0.05	35

注:CV-横谷堆埕;VF-沟谷充填;LH-松散堆积

1.1.3 试样制备 试样运至实验室后,首先在避光通风处自然风干,手工剔除杂草、落叶等杂物,根据JTG E42-2005测得其平均自然堆积密度为 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$;振实密度为 $1.88\text{g}/\text{cm}^3$ ^[21];然后使用鄂式破碎机破碎至2mm以下,混合均匀后密封存放供后续试验使用,并根据烘干称重法(GB/T 50266-99)测试6种待测废石试样的平均含水率为0.07%^[22]。另采用四分取样法从备用试样中取出100g,利用岩石制样机进一步研磨至0.075mm

以下,供矿物成分分析测试分析使用。

1.2 试验方法

1.2.1 磷矿废石的矿物组成 采用全岩粉末X射线衍射(XRD)技术对磷矿废石中的矿物组分及含量进行半定量分析,所用测试仪器的型号为PHILLIPS PW 3710,XRD的工作条件为:Cu靶(弯晶单色器),电压40kV,电流100mA, 2θ 为4~80°,扫描速度1/60r/min,测试分析结果如表2所示。从测试分析结果可知:废石中的主要矿物成分为石英和碳酸盐矿物。其中碳酸盐矿物主要以白云石和方解石存在;磷酸盐矿物以氟磷灰石为主,质量分数从14.73%~18.20%不等,表明磷矿废石中混有一定数量低品位磷矿石,可为废石堆体的磷素释放提供释放源。此外还含有少量硅酸盐矿物(伊利石、钠长石、斜绿泥石);此外,受研究区磷矿沉积环境影响,废石中还含有少量黄铁矿。

表2 磷矿废石矿物成分XRD结果

Table 2 Mineralogical analysis (XRD) of phosphate waste rocks

矿物名称	质量分数(w.t.%)					
	WR-A	WR-B	WR-C	WR-D	WR-E	WR-F
石英	34.5	28.2	37.3	28.7	35.8	20.1
磷灰石	16.2	18.2	16.4	15.8	14.7	11.7
白云石	20.6	16.5	18.4	27.1	21.3	20.5
方解石	9.3	9.7	7.9	9.6	8.2	12.8
伊利石	6.5	5.3	n.d.	11.4	4.5	3.7
钠长石	5.4	3.4	n.d.	n.d.	7.4	15.2
斜绿泥石	1.5	n.d.	12.7	n.d.	n.d.	13.7
黄铁矿	0.4	0.7	0.4	0.3	0.8	0.5
其他	5.5	17.9	6.9	7.4	7.6	1.7

注:n.d.表示未检出

1.2.2 磷矿废石固相全磷含量 采用碱熔-钼锑抗分光光度法(HJ632-2011)测定6种磷矿废石样品中的全磷含量^[23],每种试样做3组平行试验以检验样品的均匀程度,测试结果如表3所示。6种磷矿废石中的全磷含量为1500~1700mg/kg,平行试验测试结果的变异系数均在10%以内,总体上表现出较小的离散程度,说明磷矿废石样品的均匀化程度较好,在矿物组成上具有统计平均意义,可以反映样品所在地磷矿废石的全磷含量特征。

表 3 磷矿废石固相基质中全磷含量

Table 3 TP content within solid matrix of phosphate waste rocks

试样	均值(mg/kg)	标准差(mg/kg)	变异系数(%)
WR-A	1679.67	77.75	4.63
WR-B	1768.33	93.94	5.31
WR-C	1654.33	108.58	6.56
WR-D	1384.67	48.01	3.47
WR-E	1287.67	54.50	4.23
WR-F	1510.33	62.64	4.15

1.2.3 磷矿废石的释磷特性 采用柱淋溶试验方法来研究磷矿废石在接受自然降水淋滤作用时的磷素释放特性. 试验方法依据 CEN/TS 14405 标准规定的方法进行^[24], 试验装置为自行研制, 其示意图如图 1 所示.

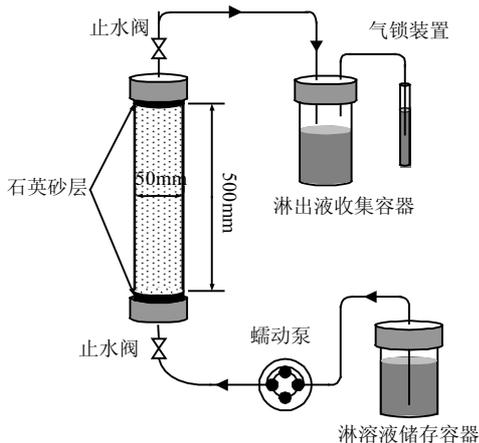


图 1 柱淋溶试验装置示意

Fig.1 The sketch of column leaching apparatus

柱淋溶试验装置主要由淋溶液储存装置、供液装置、淋溶柱及淋滤液收集装置组成: 其中淋溶柱长度为 500mm, 内径为 50mm, 壁厚 5mm, 两端设有密封盖板; 两端密封盖上设有进液口和出液口. 供液装置为蠕动泵(保定兰格 BT100-2J 型, 10 滚轮 DG 型泵头, 转速范围 0.1~100r/min, 单管流量范围 0.002~380mL/min), 淋滤液储存装置和收集装置均为 PE 瓶; 为避免空气中 O₂ 或 CO₂ 溶解对测试分析结果产生影响, 在淋滤液收集装置中加装气锁装置, 进/出液导管为医用硅胶软管 (Φ2mm), 硅胶管与各装置之间使用鲁尔接头进

行连接, 液体在柱内的流动方式采用由下至上的方式; 采用该种渗流方式不仅可以在一定程度上避免边壁优势流形成, 同时可对试样粒间孔隙中的气体进行有效驱替, 从而避免局部死端孔隙内气体滞留对试验结果造成影响.

淋溶柱内试样的装填采用分层装填法, 即将每组试样分 5 层填入淋溶柱内, 每层装填高度约 10cm, 轻微捣实后进行下一层的装填. 装填前后在柱底及柱顶铺设厚度为 20mm 左右的石英砂层作为反滤层, 称量并记录柱内填入的试样总质量, 试样装填完毕后开启蠕动泵向柱内供液, 当出液口形成连续水流后关闭止水阀对试样进行预饱和(静置 24h); 然后打开止水阀并开启蠕动泵进行持续淋溶. 试验过程中需根据柱内试样的干质量对蠕动泵供液速率进行调节, 将每天收集的淋滤液体积与柱内试样干质量之比(即液/固比, L/S)控制在 (0.75±0.25) mL/g.

试验中共分 9 次对淋滤液进行取样, 即当累积 L/S 分别达到 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.5, 5.0, 9.5 和 10.0mL/g 时更换新的淋滤液收集容器. 每次淋滤液收集完毕后立即测试其 pH 值, 剩余样品取出 50mL 左右于 4℃ 恒温条件下保存, 并在 24h 内测试分析完毕. 当所收集的淋滤液需要使用多个容器时, 测试分析所用的 50mL 样品需依据每个容器内淋滤液的体积按照体积加权法进行混合. 计算公式如下:

$$V_i = \left(F_i / \sum_i F_i \right) \times V_{\text{sample}} \quad (1)$$

式中: V_i 为从第 i 个取样容器中取出的淋滤液体积, mL; F_i 为第 i 个取样容器所收集的淋滤液体积, mL; V_{sample} 为拟获取的混合试样体积, mL; n 为所用取样瓶的个数.

采用去离子水和 pH=4.5 的酸性溶液(H₂SO₄ 配制)2 种淋溶液对磷矿废石试样进行淋溶, 研究磷矿废石在自然条件及酸性降水条件下的释磷特性, 共计开展 14 组试验, 其中包含两种淋溶液的空白试验. 试验具体情况如表 4 所示. 试验所用器皿及石英砂均在稀 HNO₃ 溶液(体积比 1:4)中浸泡 24h, 去离子水冲净后干燥备用.

表4 磷矿废石柱淋溶试验参数

Table 4 The column leaching experimental parameters of phosphate waste rocks

试样种类	淋溶液类型	装填高度 (cm)	试样体积 (cm ³)	试样质量 (g)	试样含水率	试样干质量 (g)	孔隙体积 (cm ³)	试样孔隙度 n	淋滤液产出 速率(mL/d)	L/S产出速 率[(L/S)/d]
WR-A	DI	46.2	907.1	1810.0	0.07	1683.3	263	0.29	1352	0.80
	ACID	46.0	903.2	1823.2		1695.6	293	0.32	1468	0.87
WR-B	DI	45.6	895.4	1805.5	0.08	1661.1	291	0.32	1150	0.69
	ACID	45.8	899.3	1832.6		1686.0	297	0.33	1250	0.74
WR-C	DI	45.2	887.5	1822.2	0.06	1712.9	286	0.32	1386	0.81
	ACID	45.5	893.4	1863.7		1751.9	292	0.33	1188	0.68
WR-D	DI	46.2	907.1	1855.1	0.09	1688.1	290	0.32	1503	0.89
	ACID	46.5	913.0	1872.9		1704.3	303	0.33	1423	0.83
WR-E	DI	46.8	918.9	1903.6	0.08	1751.3	293	0.32	1533	0.88
	ACID	46.0	903.2	1863.6		1714.5	285	0.31	1231	0.72
WR-F	DI	46.2	907.1	1894.2	0.05	1799.5	291	0.32	1216	0.68
	ACID	46.5	913.0	1914.7		1819.0	303	0.33	1315	0.72

注:DI为去离子水;ACID为pH=4.5的酸性溶液

1.2.4 测试分析方法 淋滤液 pH 值的测试利用 OHAUS Starter 2100/3C Pro-F 型 pH 计(SC210 复合玻璃电极)。中性条件下的淋滤悬浊液 pH 值的读数时间控制在 3min 以内,以降低空气中 CO₂ 溶解对淋滤悬浊液 pH 值的影响。淋滤液中 TP 浓度的测试采用钼酸铵分光光度法测定^[25]。

2 结果与讨论

在柱淋溶试验中通常使用 L/S 来反映水流对试样渗滤作用的时间效应,结合现场实际情况,L/S 与淋溶时间 t_{year} 之间的换算关系式为:

$$L/S = 10 \times \frac{\text{inf} \cdot t_{\text{year}}}{\rho \cdot H_{\text{fill}}} \quad (2)$$

式中:inf 为雨水在废石堆体表面的入渗速率,cm/year; ρ 为废石堆积密度,kg/m³;H_{fill} 为废石堆体的堆积高度,m;10 为量纲转换因子,L/(cm·m²);L/S 为 t_{year} 内雨水淋滤废石堆体所形成的累积液固比,L/kg^[26]。根据(2)式的定义并结合研究对象的具体实际情况可知:若 inf 取为 95.6cm/a,即假设研究区内的年均降水全部渗入废石堆体内部;H_{fill} 按平均堆积高度 8m 计(表 1); ρ 按废石堆体平均自然堆积密度 1780kg/m³ 计;则可估算出实际中降雨在废石堆体内形成 L/S=10 所需要的时间约为 150a。因此,根据试验设置的 L/S 范围(0~10mL/g)所得到的结果可对磷矿废石堆体的

长期释磷行为进行评价。

2.1 磷矿废石淋出液 pH 值的变化

Somasundaran 等^[27]指出磷矿开采废石通常为白云石-方解石-磷灰石混合的微溶性矿物体系,上述主要矿物成分的溶解-沉淀会随着液相 pH 值的变化而发生复杂的转化;Chairat 等^[28]指出该多组分矿物体系的溶解主要受液相 pH 值的影响。因此在探讨废石的释磷特性前需对淋出液 pH 值的演化规律进行分析。

2.1.1 自然条件下磷矿废石淋出液 pH 值变化 使用去离子水作为淋溶液时(图 2),若不考虑雨水的酸/碱性影响,研究区内磷矿废石淋出液 pH 值将维持在中性-弱碱性的范围内(pH=7.0~9.0)。由于柱淋溶试验是基于固-液间化学反应平衡状态的淋溶试验,因此淋出液 pH 值实际上反映的是试样组分物质在达到溶解-沉淀平衡时溶液的 pH 值,即组分物质的饱和溶液 pH(pH_{sat})。当试样为多种矿物组分的混合物时,淋出液 Ph_{sat} 应为各矿物组分 pH_{sat} 的平均值^[29-30]。结合表 2 结果可知,磷矿废石中反应活性相对较高的矿物成分为碳酸盐矿物和磷酸盐矿物。王淀佐指出方解石和白云石的 pH_{sat} 均在 9.0 以上;而磷灰石自身的 pH_{sat} 为 7.4^[31]。故磷矿废石多组分矿物体系的 pH_{sat} 应以弱碱性为主,与本文试验结果一致。

由图 2 可见,中性条件下磷矿废石淋出液 pH 值随淋溶时间的增加仅呈微弱的增大趋势.除 WR-A 和 WR-B 以外,其余试样淋出液 pH 值均在淋溶初期(累积 $L/S=0.2$)时最低,其中 WR-E 和 WR-F 初始淋滤液 Ph 值低于 7.0,从而反映出在中性条件下磷矿废石中孔隙水的 pH 值较低的特点.分析造成这种现象的原因与废石中含有少量黄铁矿的氧化产酸有关.

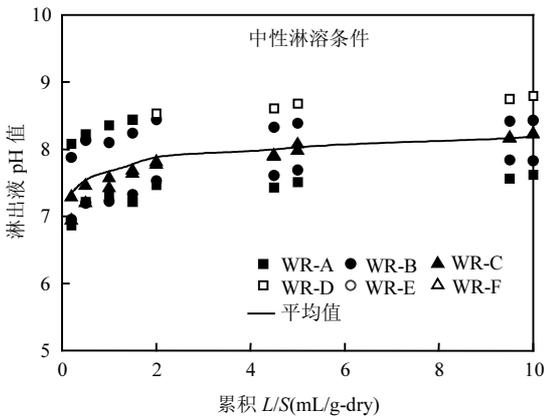


图 2 淋出液 pH 值随累积 L/S 变化规律(中性条件)
Fig.2 Eluate pH varied with cumulative L/S (Neutral condition)

2.1.2 酸性条件下磷矿废石淋出液 pH 值变化 使用 $pH=4.5$ 的酸性溶液作为淋溶液时(图 3),相比于中性条件下废石淋出液 pH 值的变化,酸性条件下废石淋出液 pH 值随累积 L/S 的变化较为复杂.从淋出液 pH 值平均值的演化趋势来看:酸性淋溶初期(累积 $L/S \leq 0.5$)废石淋滤液 pH 值与中性条件下基本相同,呈弱碱性($pH=7.5 \sim 8.5$).这表明废石中碳酸盐矿物(方解石、白云石)在淋溶初期会对酸性降水形成明显的缓冲作用,从而使磷矿废石孔隙水维持弱碱性.但随着酸性降水淋溶时间的增加,磷矿废石的孔隙水 pH 值将逐渐向弱酸性转变;当累积 L/S 达到 1.0~2.0 时,废石淋出液的 pH 值会降低至 6.5 左右,并长期保持在 $pH=6.2$ 的中性-弱酸性范围.

长期酸性淋溶条件下(累积 $L/S > 5$)磷矿废石淋出液 pH 值的大小依次为:WR-D>WR-E \approx WR-A \approx WR-F>WR-B>WR-C.结合磷矿废石的

风化时间(表 1)可知,酸性条件下淋出液 pH 值的大小与风化时间总体上呈负相关关系. Sverdrup^[32]及 Kwong^[33]将岩石中常见的矿物在 $pH=5.0$ 时所表现出的化学反应活性进行了分类,指出在该条件下碳酸盐矿物的化学反应活性最高,其次为硅酸盐矿物.根据本文对磷矿废石矿物组分的半定量测试分析结果(表 2)可知,风化时间较长的试样(WR-F、WR-A)中的碳酸盐矿物含量相对其他试样而言较低,说明当地酸雨的淋滤作用可能会消耗废石中所含的碳酸盐矿物,从而使风化程度较高的磷矿废石表现出相对较弱的酸中和能力.根据(2)式的定义,可估算出研究区内磷矿废石堆体的淋出液将在 15~30a 后转为弱酸性.

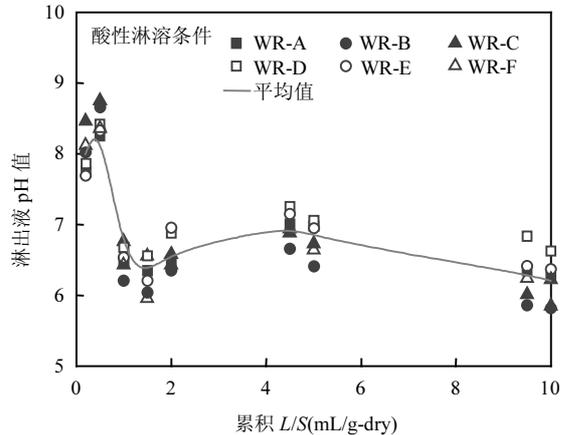


图 3 淋出液 pH 值随累积 L/S 变化规律(酸性条件)
Fig.3 Eluate pH varied with cumulative L/S (Acidic condition)

2.2 不同淋溶条件下磷矿废石释磷特性比较

中性和酸性淋溶条件下 6 种磷矿废石淋出液中 TP 浓度的测试分析结果如表 5 所示.

2.2.1 中性条件下磷矿废石的释磷特性 自然淋溶条件下磷矿废石淋出液中 TP 浓度随累积 L/S 的变化如图 4 所示.在自然条件下,磷矿废石 TP 淋出液浓度基本不受 L/S 变化的影响,6 种磷矿废石淋出液中 TP 的平均浓度在整个 L/S 范围内基本保持不变.这表明在中性淋溶条件不会对废石中含磷矿物(氟磷灰石)的溶解形成稀释效应.对比中性条件下淋出液 pH 的变化规律(图 2)可知,废石堆体内部液相 pH 在 $L/S \leq 10$ 范围内均

保持在弱碱性范围,而氟磷灰石在中性或碱性条件下属于微溶性矿物^[27].因此在溶解-沉淀平衡状态下淋出液中 TP 浓度维持不变意味着磷矿废石将以一个稳定的速率向与其接触的液相中释放磷素.因此,在双对数坐标系下单位质量磷矿废石的磷素累积释放量(mg/kg)与累积 L/S 之间将近似满足斜率为 1 的线性关系(图 5).从图 5 可知,由于氟磷灰石在弱碱性条件下属于微溶性矿物,随着淋溶时间的增加仅少量的磷素从固相转移至液相,在 $L/S=10$ 时磷素的累积淋出量比磷矿废石固相基质中的全磷含量低 2 个数量级左右.

需要指出的是,尽管废石的磷素淋出量较低,但从 6 种废石样品淋出液中 TP 浓度的平均值来看,研究区内磷矿废石堆体的磷素释放量在整个 L/S 范围内已超过 III 类水域 TP 的排放限值(0.5mg/L)^[34],仅在 $L/S=10$ 时略降至排放限值以下. $L/S=10$ 这一条件为 GB 8978-1996 中所规定的固体废物污染物淋溶条件(GB 5086.1-1997)^[35].因此,从本文的试验结果来看,采用 GB 5086.1-1997 方法所得到的结果并不能反映实际条件下雨水短期淋溶作用所导致的磷素释放,会低估磷矿废石的磷素污染风险.

表 5 磷矿废石淋出液 TP 浓度测试分析结果(mg/L)

Table 5 The analytical results of TP concentrations leached from phosphate waste rocks (mg/L)

累积 L/S (mL/g)	WR-A		WR-B		WR-C		WR-D		WR-E		WR-F	
	中性	酸性	中性	酸性	中性	酸性	中性	酸性	中性	酸性	中性	酸性
0.2	0.81 ^a	0.70	1.10	0.57	0.65	0.66	0.56	0.45	1.44	0.78	1.21	0.35
0.5	0.45	0.53	0.60	0.72	0.60	0.74	0.68	0.74	0.75	0.96	0.53	0.66
1.0	0.32	4.66	0.41	5.50	0.52	6.20	0.71	6.20	1.12	12.80	0.90	8.65
1.5	0.28	14.80	1.89	13.80	0.74	12.90	0.51	12.9	0.46	13.24	1.21	11.87
2.0	0.39	12.60	0.32	7.00	0.63	8.30	0.65	8.30	1.04	9.12	0.34	6.55
4.5	0.95	11.60	0.83	2.15	0.36	2.36	0.76	2.36	0.53	3.24	0.50	1.72
5.0	0.62	8.50	0.53	1.75	0.46	1.84	0.68	1.84	0.70	2.57	0.84	1.26
9.5	0.56	6.40	0.49	1.89	0.59	2.19	0.78	2.19	0.76	2.23	0.53	1.38
10.0	0.38	3.50	0.23	2.00	0.46	2.33	0.50	2.33	0.41	2.08	0.50	1.56

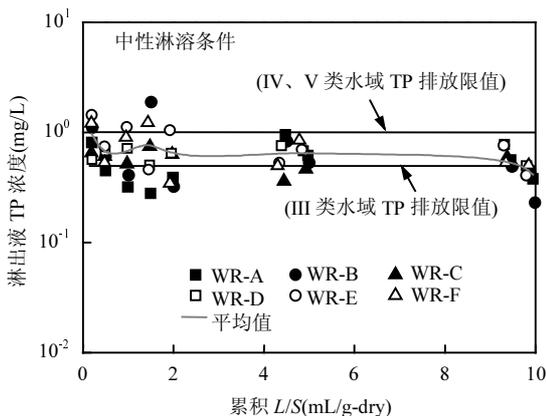


图 4 磷矿废石淋出液 TP 浓度与累积 L/S 之间的变化关系(中性条件)

Fig.4 Relationship between eluate TP concentration and cumulative L/S (Neutral condition)

条件下废石淋出液中的 TP 浓度与淋出量随累积 L/S 的变化情况如图 6 和图 7 所示.对比酸性条件下淋出液 pH 值的变化情况(图 3)可知:磷矿废石淋出液中 TP 浓度总体上呈现随 pH 的降低而增大的趋势.淋出液中 TP 浓度平均值在累积 $L/S=1.5$ 时达到最大值(12.7mg/L),随后降低并稳定在 2~3mg/L 之间.从磷素淋出量和累积 L/S 的关系曲线(图 7)可以看出:当 $L/S<0.5$ 和 $L/S>4.5$ 时,磷矿废石的磷素释放速率基本保持恒定;但是当 L/S 在 0.5~1.5 之间时,废石的释磷速率会明显加快(斜率 >1.0).对比淋出液 pH 值的变化规律(图 3)可知:磷素加速释放期内所对应的淋溶环境 pH 值是由弱碱性向弱酸性转化的阶段.

从 6 种磷矿废石试样淋出液中的 TP 浓度来看与中性淋溶条件下的试验结果相比,酸性降水的长期淋溶作用($L/S>5.0$)会使淋出液中的 TP 浓

2.2.2 酸性条件下磷矿废石的释磷特性 酸性

度增大 4 倍(2.6mg/L),超过排放标准限值约 2.5 倍.从图 3 中可以看出,当试验结束时(L/S=10) 淋出液 pH 值保持在 6.2 左右,未达到所用淋出液自身的 pH 值,说明磷矿废石所含碳酸盐矿物将会对当地的酸性降水形成长期的缓冲.但由于磷素的释放对于液相环境的 pH 值变化较为敏感,因此尽管酸性条件下淋出液 pH 值仅比中性条件低 2 个 pH 值单位,但磷矿废石的磷素淋出量却比自然条件高出约 1 个数量级.因此,考虑到香溪河的环境敏感性,在酸雨化程度较为严重的宜昌磷矿区,应将磷矿废石作为第 II 类工业固体废弃物进行处置,以降低香溪河库湾的磷污染风险.

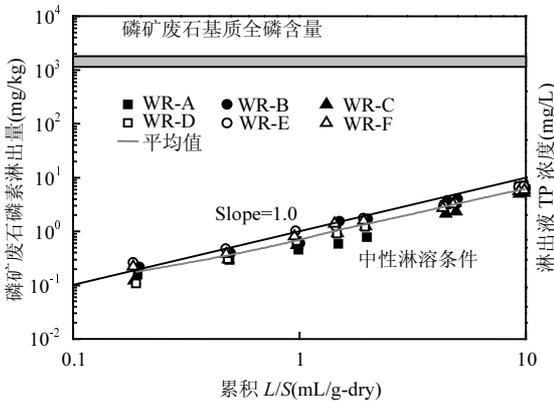


图 5 磷矿废石磷素淋出量与累积 L/S 之间的变化关系 (中性条件)

Fig.5 Relationship between cumulative released TP and cumulative L/S (Neutral condition)

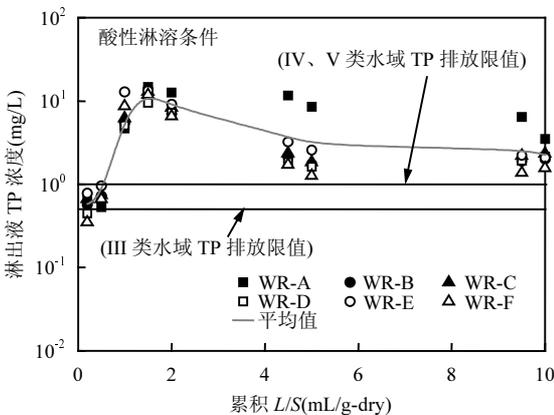


图 6 磷矿废石淋出液 TP 浓度与累积 L/S 之间的变化关系(酸性条件)

Fig.6 Relationship between eluate TP concentration and cumulative L/S (Acidic condition)

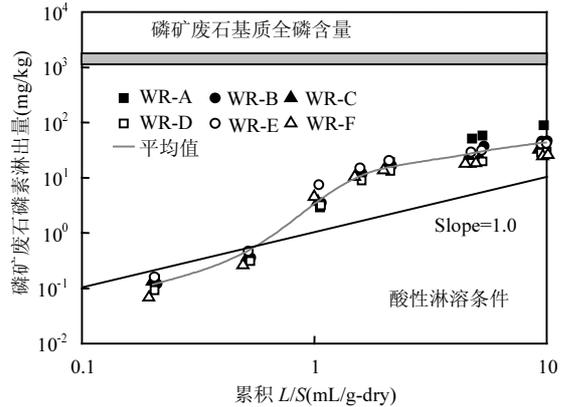


图 7 磷矿废石磷素淋出量与累积 L/S 之间的变化关系 (酸性条件)

Fig.7 Relationship between cumulative released TP and cumulative L/S (acidic condition)

3 结论

3.1 香溪河流域内所堆存磷矿废石的矿物成分主要以白云石和方解石等碳酸盐矿物为主,并含有部分磷酸盐矿物;废石固相基质的全磷含量范围为 1500~1700mg/kg.

3.2 在中性淋溶条件下,磷矿废石淋出液将长期处于弱碱性,其 pH 值在 7.0~9.0 范围内变化,并随淋溶时间的增加而增大;若考虑当地酸性降水的影响,则在碳酸盐矿物的缓冲作用下,磷矿废石淋出液 pH 将由淋溶初期(L/S<0.5)的弱碱性转变并长期处于弱酸性(pH=6.0~7.0).

3.3 磷矿废石的释磷特性主要受液相 pH 的影响:淋出液中 TP 浓度与液相 pH 值呈负相关关系;无论是在中性条件还是酸性条件下,淋溶历时的增加均不会对淋出液中 TP 浓度形成稀释效应,赋存于固相基质中的磷素将以稳定的溶解速率释放至液相,但在液相 pH 值由弱碱性向弱酸性转化期间会出现磷素的加速释放.

3.4 降雨淋溶作用下,香溪河流域内所堆存磷矿废石淋出液中的 TP 浓度均超过 III 类水域 TP 的排放限值(0.5mg/L),应将其视为 II 类工业固体废弃物进行相应的处置,以降低其对香溪河库湾的磷污染风险.

参考文献:

[1] 姚绪姣,刘德富,杨正健,等.三峡水库香溪河库湾冬季甲藻水华

- 生消机理初探 [J]. 环境科学研究, 2012,25(6):645-651.
- [2] 彭成荣,陈磊,毕永红,等.三峡水库洪水调度对香溪河藻类群落结构的影响 [J]. 中国环境科学, 2014,34(7):1863-1871.
- [3] 梅裕,毕永红,胡征宇.环境因子对香溪河库湾淹没土壤磷释放的影响 [J]. 环境科学与技术, 2012,35(3):11-15.
- [4] 田泽斌,刘德富,杨正健,等.三峡水库香溪河库湾夏季蓝藻水华成因研究 [J]. 中国环境科学, 2012,32(11):2083-2089.
- [5] 曾辉,宋立荣,于志刚,等.三峡水库水华成因初探 [J]. 长江流域资源与环境, 2007,16(3):336-339.
- [6] 熊超军,刘德富,纪道斌,等.三峡水库汛末175m试验蓄水过程对香溪河库湾水环境的影响 [J]. 长江流域资源与环境, 2013, 22(5):648-656.
- [7] 李凤清,叶麟,刘瑞秋,等.三峡水库香溪河库湾主要营养盐的入库动态 [J]. 生态学报, 2008,28(5):2073-2079.
- [8] 宋林旭,刘德富,过寒超,等.三峡库区香溪河流域不同源类氮、磷流失特征研究 [J]. 土壤通报, 2013,44(2):465-471.
- [9] 蒋定国,戴会超,王冰伟,等.香溪河库湾春季营养盐空间差异性成因分析 [J]. 水利学报, 2013,44(5):562-569.
- [10] 汤承彬.晋宁磷矿排土场磷流失模拟研究 [J]. 云南环境科学, 1996,15(2):7-11.
- [11] 汤贤勇.开阳磷矿洋水矿区矿山开采与环境综合治理 [J]. 贵州地质, 18(1):64-67.
- [12] 冯慕华,潘继征,柯凡,等.云南抚仙湖流域废弃磷矿区水污染现状 [J]. 湖泊科学, 2008,20(6):766-772.
- [13] 孔燕,和树庄,胡斌,等.滇池流域富磷地区暴雨径流中磷素的沉降及输移规律 [J]. 环境科学学报, 2012,32(9):2160-2166.
- [14] 刘乃富.湖北磷矿开采现状与展望 [J]. 化工矿物与加工, 2004, 9:1-3.
- [15] 彭三国,姚敬敏.湖北磷矿资源的保护 [J]. 中国矿业, 2005, 14(12):30-33.
- [16] GB18599-2001 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准 [S].
- [17] 湖北省人民政府办公厅文件.省人民政府办公厅转发省环境保护局关于湖北省地表水环境功能类别的通知. [EB/OL]. http://www.hbepb.gov.cn/zwgk/zcwj/szfwj/200709/t20070929_9076.html.
- [18] GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
- [19] 湖北省环境保护厅.湖北省环境质量状况(2014年). [EB/OL]. http://report.hbepb.gov.cn:8080/pub/root8/auto588/201503/t20150306_75707.html
- [20] 黄羽,张利.宜昌市酸雨现状浅析 [J]. 环境科学与技术, 2013,36(12M):435-437.
- [21] JTG E42-2005 公路工程集料试验规程 [S].
- [22] GB/T 50266-99 工程岩体试验方法标准 [S].
- [23] HJ 632-2011 土壤总磷的测定 碱熔-钼钼锑抗分光光度法 [S].
- [24] CEN/TS 14405-2004 Characterization of waste - Leaching Behaviour Tests - Up-flow Percolation Test (Under Specified Conditions) [S].
- [25] GB 11893-89 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法 [S].
- [26] Kylefors K, Andreas L, Lagerkvist A. A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behavior of landfilled wastes [J]. Waste Management, 2003, 23(1):45-59.
- [27] Somasundaran P, Amankonah J O, Ananthapadmabhan K P. Mineral-solution equilibrium in sparingly soluble mineral systems [J]. Colloids and Surfaces, 1985,15:309-333.
- [28] Chairat C, Schott J, Oelkers E H, et al. Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25°C and pH from 3 to 12 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007,71:5901-5912.
- [29] Kosson D S, van der Sloot H A, Sanchez F, et al. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials [J]. Environmental Engineering Science, 2002,19(3):159-204.
- [30] Lopez-Meza S, Garrabrants A C, van der Sloot, H A, et al. Comparison of the release of constituents from granular materials under batch and column testing [J]. Waste Management, 2008, 28:1853-1867.
- [31] 王淀佐,胡岳华.浮选溶液化学 [M]. 长沙:湖南科学技术出版社, 1988:184-188.
- [32] Sverdrup H U. The Kinetics of Base Cation Release Due to Chemical Weathering [M]. Lund University Press, Lund, 1990.
- [33] Kwong Y T J. Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective CANMET, MEND report 1.32.1, Energy, Mines and Resources, 47s.
- [34] GB 8978-1996 污水综合排放标准 [S].
- [35] GB 5086.1-1997 固体废物 淋滤毒性淋滤方法 翻转振荡法 [S].

作者简介: 张梦舟(1970-),男,辽宁阜新人,讲师,东北大学博士研究生,主要从事环境工程方面研究。