

碳酸盐岩煅烧改性处理酸性矿山废水的研究*

陈亚¹ 张瑞雪^{1,2} 吴攀^{1,2#} 郝孟洁¹

(1.贵州大学资源与环境工程学院,贵州 贵阳 550025;

2.贵州大学矿山环境治理工程技术中心,贵州 贵阳 550025)

摘要 将碳酸盐岩在不同温度下进行煅烧改性,在保持颗粒机械强度的条件下将其应用于酸性矿山废水(AMD)的处理。结果表明,碳酸盐岩在600℃下煅烧基本不产生变化,当升至750℃时,碳酸盐岩开始分解,煅烧3.0 h后,烧失量为1.86%,煅烧后产物仍保持较强颗粒强度。800℃以上煅烧的碳酸盐岩则出现颗粒断裂现象,放入AMD中会立即溶解产生白色沉淀。在750℃煅烧改性后的碳酸盐岩能有效提高AMD的pH,对各种金属离子都有非常好的去除效果,尤其克服了原岩对Mn²⁺去除效果不佳的缺点;将750℃煅烧改性后的碳酸盐岩应用到野外AMD处理工程中,能有效减少处理构筑物的体积和占地面积,从而降低建设成本。

关键词 碳酸盐岩 煅烧改性 酸性矿山废水 除锰

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2015.01.012

Study on acid mine drainage treatment with modified carbonate rocks CHEN Ya¹, ZHANG Ruixue^{1,2}, WU Pan^{1,2}, YU Mengjie¹, (1.College of Resources and Environment Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025; 2.Engineering and Technology Centre of Mining Environment, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025)

Abstract: The carbonate rocks were calcined at different temperatures, in the condition of keeping particle strength, to treat acid mine drainage (AMD). The results showed that carbonate rocks calcined at 600℃ had not changed while it began to decompose at 750℃, which remained strong particles intensity, weightlessness rate reached 1.86%. However, at the constant temperature of 800℃, carbonate rocks began to particle fracture, white precipitate immediately generated once rocks contacted with AMD. Carbonate rocks calcined at 750℃ could effectively improve the pH of AMD. And it has very good effect on the removal of metal ions. The modification could reduce the amount of rocks used in AMD treatment, and meanwhile could overcome the disadvantage of poor removal effect of manganese. The carbonate rocks calcined at 750℃ were applied to the field AMD treatment projects, the volume, area processing structures and construction costs was effectively reduced.

Keywords: carbonate rocks; calcined modification; acid mine drainage; manganese removal

煤矿开采过程中会导致围岩及矸石堆中含硫矿物暴露于空气,它们在硫杆菌的参与下氧化形成酸性矿山废水(AMD)。AMD的酸性较低(pH在2.0~3.5),富含Fe²⁺、SO₄²⁻,并溶解有大量的有毒金属元素(如Mn、Cd、Pb、Cu、Zn、Ni等),因此其对生态环境的危害在国内外引起了广泛关注^[1-5]。

自20世纪末起,AMD的被动处理技术开始得到运用,发展至今已有多种工艺,如缺氧石灰石沟(ALDs)^[6]、有氧/厌氧人工湿地^[7]、连续产碱系统(SAPS)^[8]等。本课题组总结已有的研究成果,结合贵州省丰富的碳酸盐岩资源,研究开发出了以碳酸盐岩为反应介质的有氧垂直折流^[9]、缺氧+有氧垂直折流AMD处理工艺;在室内实验中,可将废水pH提升到7.0左右,Fe的去除率在99%以上,但

Mn的去除率仅在40%左右^[10]。

常用的AMD处理法是向废水中投加石灰(由CaCO₃含量较多的岩石在900~1100℃下煅烧而成)提升pH,但该方法处理AMD的成本较高,并会产生大量淤泥。为克服这一弊端,本研究将碳酸盐岩进行不同温度的煅烧改性,在保持颗粒机械强度的条件下将其运用于AMD处理,研究改性后碳酸盐岩对AMD的处理效果。

1 材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 碳酸盐岩

实验所用碳酸盐岩主要矿物为方解石(92.32%,质量分数,下同)和白云石(6.27%),杂质

第一作者:陈亚,女,1990年生,硕士研究生,主要从事酸性矿山废水污染控制技术研究。*通讯作者。

*贵州省社发攻关项目(黔科合SY字[2014]3042);贵州省科技创新人才团队建设项目(黔科合人才团队[2012]4005)。

以 SiO_2 为主,颗粒粒径在 3~5 mm。取碳酸盐岩颗粒于坩埚中,在箱式电阻炉中煅烧 2.0 h,温度分别设定为 600、750、800、850 $^{\circ}\text{C}$,称量煅烧前后碳酸盐岩的质量。

1.1.2 AMD

依据相关文献资料的数据,并结合贵州省当地 AMD 的特点,实验所配置的模拟废水 pH 为 2.5 ± 0.5 ,其他水质参数见表 1。各金属离子采用相应硫酸盐水合物进行配制。

表 1 模拟 AMD 的化学组成
Table 1 Composition of synthetic AMD

成分	质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	配制药品
Fe^{2+}	300 ± 30	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Mn^{2+}	10 ± 2	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Zn^{2+}	10 ± 2	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Cu^{2+}	2.0 ± 0.5	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Cd^{2+}	2.0 ± 0.5	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$
Ni^{2+}	2.0 ± 0.5	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
SO_4^{2-}	550 ± 30	

1.2 实验方法

取 300 mL 模拟 AMD,并分别称取 50 g 碳酸盐岩原岩及不同温度下煅烧的改性产物于 500 mL 锥形瓶中,置于恒温振荡器中以 90 r/min 振荡 50.0 h。在反应的不同时段(0、0.5、3.0、6.0、9.0、12.0、16.0、20.0、50.0 h)取水样测定模拟 AMD 的 pH、电导率(EC)、金属离子浓度。

1.3 测定方法

pH、EC 采用便携式水质参数仪(意大利 HANNA, HI98129)现场测定;所取水样通过预处理后,采用原子吸收分光光度计(美国赛默飞, ICE3500)测定各金属浓度。

改性前后的碳酸盐岩研磨至 200 目左右,用 X 射线衍射(XRD)仪(荷兰 PANalytical, X'Pert PRO)分析;反应生成沉积物在常温下自然风干,进行 XRD 分析。

2 结果与讨论

2.1 改性温度的选择

观察煅烧改性后的产物发现,850 $^{\circ}\text{C}$ 下改性的碳酸盐岩易碎,已不具备较强的颗粒强度;800 $^{\circ}\text{C}$ 下改性的碳酸盐岩与 AMD 接触后迅速溶解,pH 迅速升至 10.34,但会生成大量白色沉淀,因此选择 600、750 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧改性的碳酸盐岩 50 g 处理模拟 AMD,结果见图 1 和图 2。

由图 1 可见,在与模拟 AMD 接触反应的前 0.5 h 内,由于碳酸盐岩的溶解速度较快,pH 迅速上升

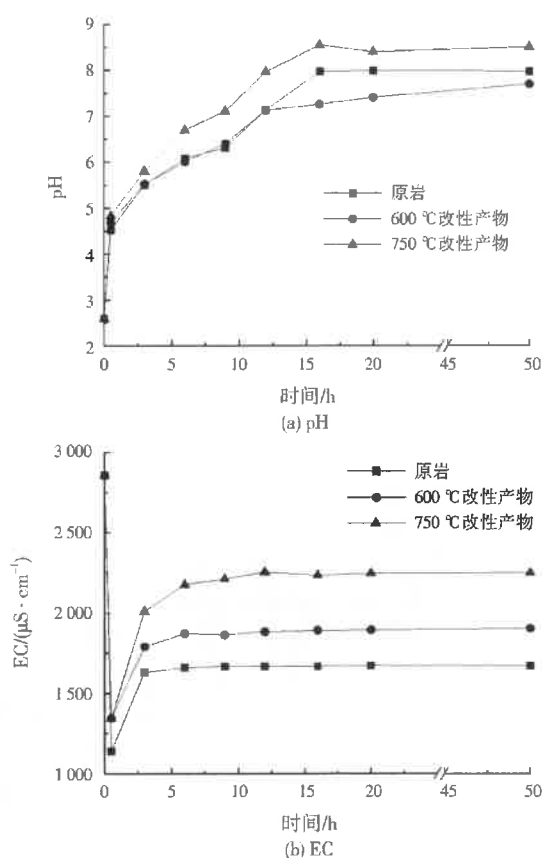


图 1 碳酸盐岩原岩及 600、750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧改性产物处理模拟 AMD 时 pH、EC 的变化

Fig.1 Variation of pH, EC during the AMD treated with original carbonate rocks and rocks calcined at 600, 750 $^{\circ}\text{C}$

至 5 左右,此时 3 组反应对 pH 的提升效果差异不大;当反应至 15.0 h,模拟 AMD pH 均达到最大,并趋于稳定;750 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧改性的碳酸盐岩由于溶解能力更好,最终将 pH 提升至 8.53。3 组反应系统的 EC 在一开始均迅速降低,随后有所提高,可能是由于 Ca^{2+} 浓度的升高及实验过程中水分的减少造成的^[11]。

由图 2 可见,投加碳酸盐岩或改性产物后,由于体系 pH 的提高,AMD 中的金属离子浓度都有所降低, Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 在反应 10.0 h 左右几乎全部去除。由于 600 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧改性的碳酸盐岩性质改变不大,因此与原岩的处理效果无显著差异,两者对 Zn^{2+} 的最终去除率达到 96% 以上;对 Cd^{2+} 的去除率稍差,但都在 80% 左右;对 Mn^{2+} 的去除效果不佳,分别为 54.9% 和 36.9%。750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧改性的碳酸盐岩对 pH 的提升效果明显高于前两者,反应 20.0 h 后 Mn^{2+} 基本得到完全去除,其他金属的最终去除率也都达到了 99% 以上,可见 750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧改性的碳酸盐岩处理 AMD 的效果最佳。

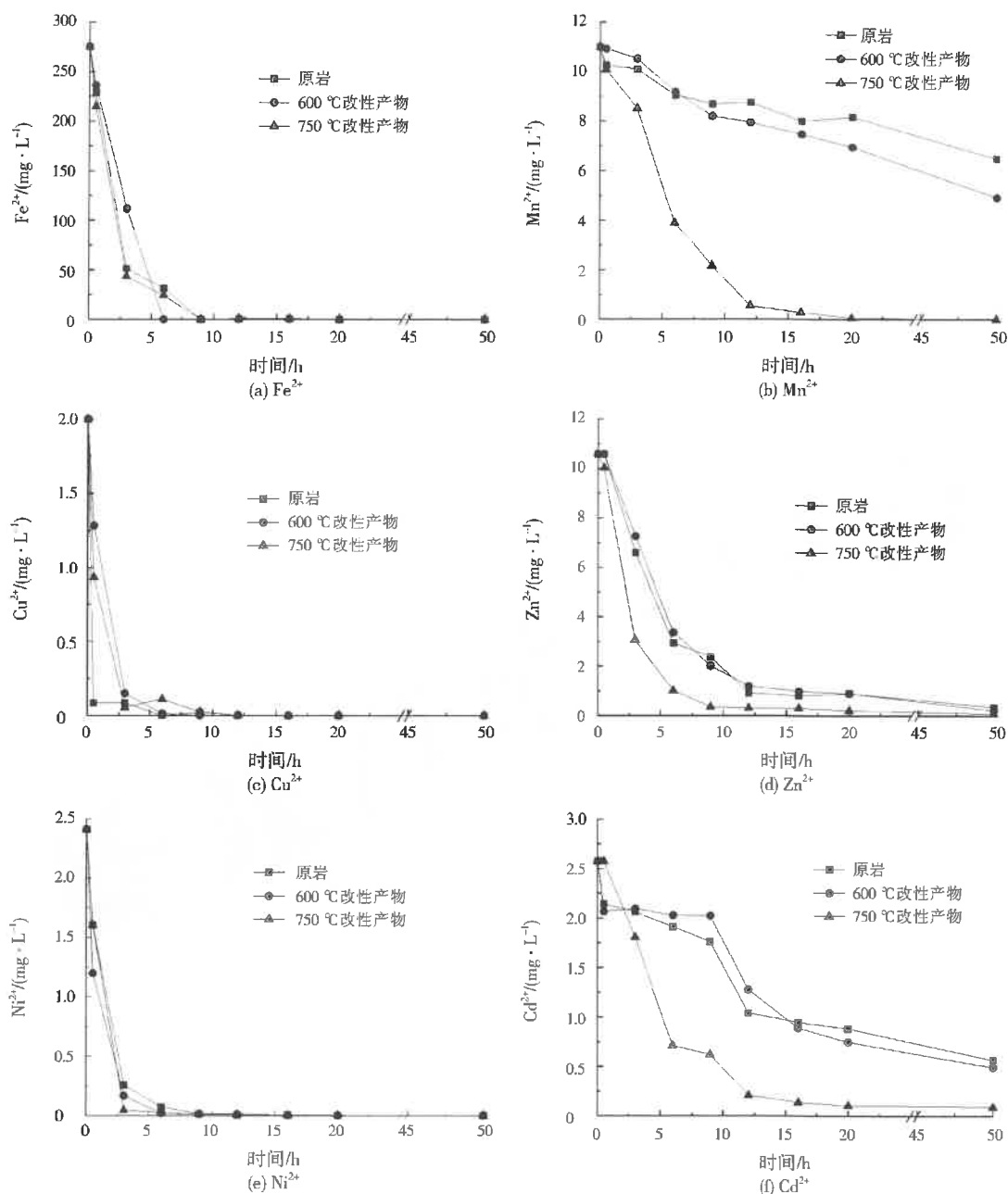


图 2 碳酸盐岩原岩及 600、750 °C 煅烧改性产物处理模拟 AMD 时各金属离子质量浓度的变化
Fig.2 Variation of metal ions during the AMD treated with original carbonate rocks and rocks calcined at 600, 750 °C

随着碳酸盐岩的溶解,AMD 中 Ca²⁺ 浓度在反应的前 0.5 h 迅速上升,随后其溶解速率减慢至反应达平衡,反应体系中 Ca²⁺ 质量浓度最终在 500~900 mg/L(见图 3)。

2.2 碳酸盐岩投加量的确定

分别称取 10、20、30、40、50 g 碳酸盐岩原岩及 750 °C 煅烧改性产物于锥形瓶中,均加入 200 mL 模拟 AMD,置于恒温振荡器上以 90 r/min 振荡 6.0 h,观察反应后的 pH 及 Fe²⁺、Mn²⁺ 浓度,结果

见图 4。

由图 4 可见,随着碳酸盐岩及其改性产物投加量的增加,体系 pH 均逐渐升高,在反应 6.0 h 时,投加 30 g 改性碳酸盐岩即能将 AMD 的 pH 由 2.56 提升至 6 左右,而原岩则至少需要投加 50 g。相同投加量条件下,改性碳酸盐岩对 Fe²⁺、Mn²⁺ 的去除率明显高于原岩。因此,将 750 °C 煅烧改性碳酸盐岩应用到野外 AMD 处理工程中,能有效减少处理构筑物的体积和占地面积,从而降低建设成本。

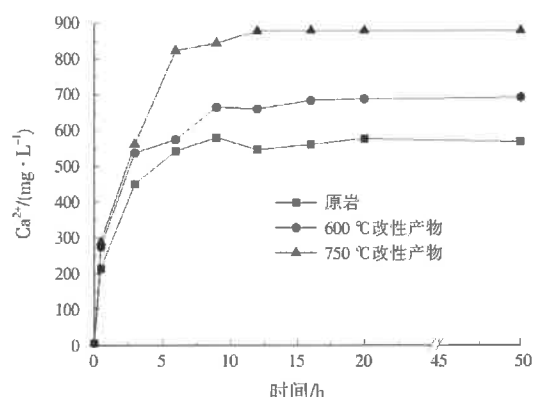


图3 改性前后碳酸盐岩处理 AMD 时 Ca^{2+} 质量浓度的变化
Fig.3 Variation of Ca^{2+} concentration before and after carbonate rocks modification

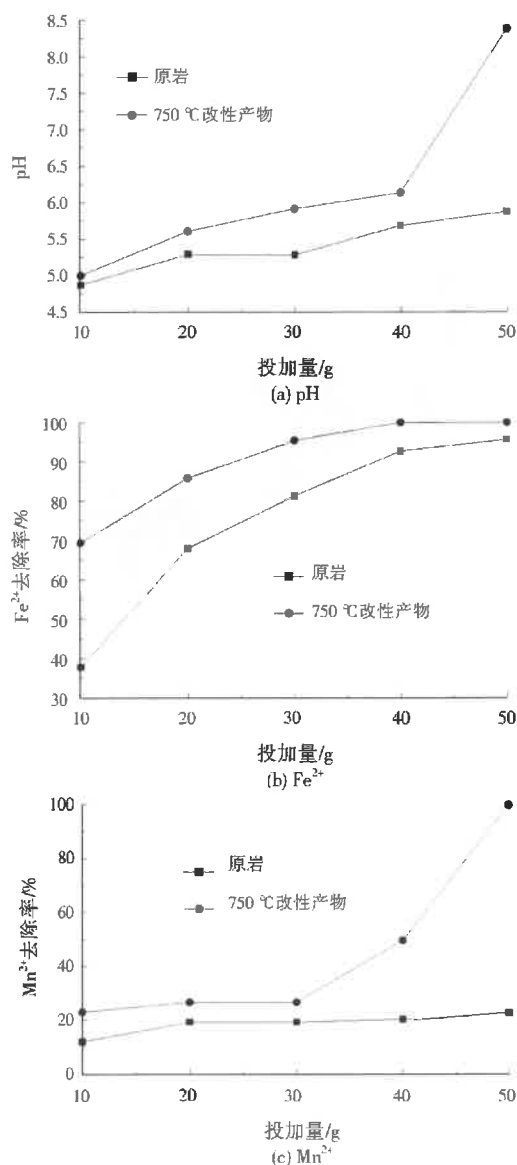


图4 投加碳酸盐岩原岩及 750 °C 煅烧改性产物后 AMD 体系 pH 及 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 质量浓度的变化
Fig.4 Variation of pH and Fe^{2+} 、 Mn^{2+} concentration of original carbonate rocks and rocks calcined at 750 °C

2.3 改性碳酸盐岩处理 AMD 原水的验证实验

用聚乙烯瓶采集贵阳市花溪区久安乡废弃煤窑的 AMD 原水,密封带回实验室,当天即对原水进行验证实验。在锥形瓶中加入 300 mL AMD 原水,投加 50 g 750 °C 煅烧改性碳酸盐岩后进行恒温振荡,监测水质参数的变化,结果见图 5。

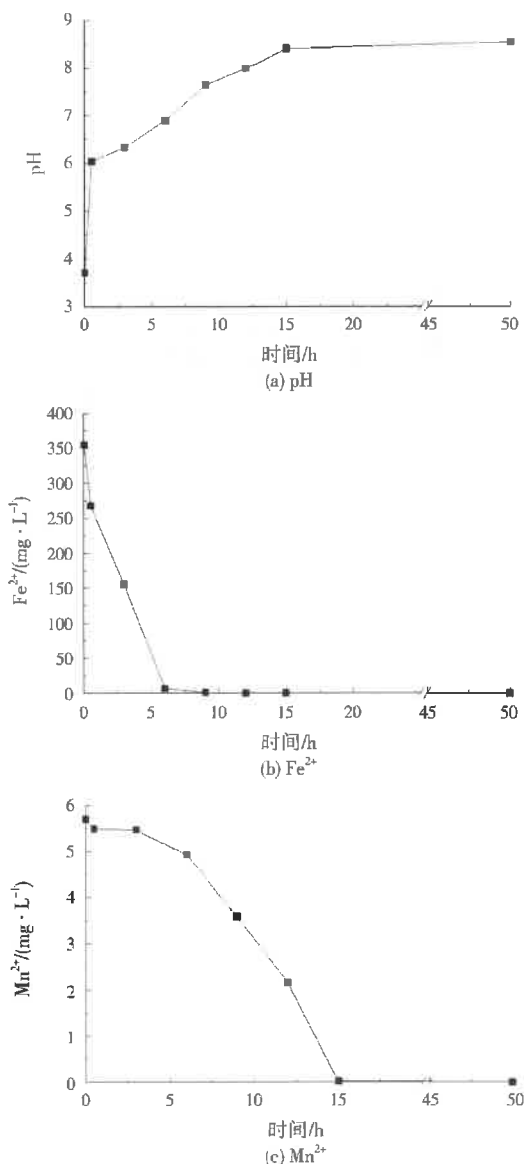


图5 750 °C 煅烧改性碳酸盐岩处理 AMD 原水时 pH 及 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 质量浓度的变化
Fig.5 Variation of pH and Fe^{2+} 、 Mn^{2+} concentration during the raw water treated with rocks calcined at 750 °C

由图 5 可见,当反应进行 8.0 h 后,体系 pH 提升至 7 以上,此时 Fe^{2+} 基本得到去除; Mn^{2+} 的去除速率较为缓慢,反应 15.0 h 时,除了 Mn^{2+} 尚有剩余外,体系中其他金属均未检出(见表 2)。可见,750 °C 煅烧改性的碳酸盐岩对 AMD 原水的处理效

表 2 750 °C 煅烧改性的碳酸盐岩对 AMD 原水的处理效果¹⁾
Table 2 Treatment effects of raw water treated with rocks calcined at 750 °C mg/L (pH 除外)

项目	pH	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺
处理前	3.71	355	5.690	—	0.156	—	0.217
处理后	8.54	—	0.026	—	—	—	—

注: 1) “—”表示未检出。

果与模拟 AMD 有较好的一致性。

2.4 碳酸盐岩煅烧前后的物相分析

为分析碳酸盐岩恒温煅烧后的物相改变,对碳酸盐岩原岩和煅烧改性产物进行 XRD 分析,与 JCPDS 卡进行比对,确定各物质组成。结果表明,原岩的主相为 CaCO_3 , 次相为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 和 SiO_2 ; 当煅烧温度为 750 °C 时, CaCO_3 小部分分解为 CaO , 燃烧 3 h 的烧失量为 1.86 % (质量分数); 600 °C 下煅烧前后则无明显质量变化。将 XRD 分析谱图放大后发现, 由于 CO_2 的溢出, 750 °C 煅烧改性的碳酸盐岩出现一些晶格缺陷, 因此具备更高的活性。

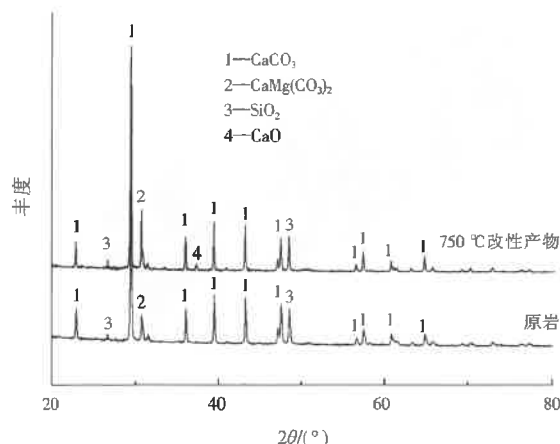


图 6 750 °C 下煅烧改性的碳酸盐岩与原岩的 XRD 谱图
Fig.6 XRD diagram of original carbonate rocks and rocks calcined at 750 °C

碳酸盐岩中含有方解石、白云石等矿物, 这些矿物在酸性条件下会溶解生成 HCO_3^- , 使得水中碱度提高, pH 升高。在 $\text{pH} > 3.5$ 且有足够停留时间的情况下, Fe^{2+} 即能得到去除, Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 后可生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀; 水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等受 pH 影响较大的离子也会产生氢氧化物沉淀。在 $\text{pH} < 8$ 时, Mn^{2+} 几乎不会发生非生物性的氧化, 当 $\text{pH} > 8$ 时 Ni^{2+} 会生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀^[12]; 当金属离子不生成氢氧化物沉淀时, 它们可能会被其他金属沉淀物以化学吸附的形式沉淀下来, 靠化学键结合, 进入胶体的结晶格架, 成为结晶格架的一部分, 为不可逆的吸附^[13]。

为研究改性前后碳酸盐岩处理 AMD 的机制,

将原岩和 750 °C 煅烧改性产物处理 AMD 所得的沉淀物进行 XRD 分析, 结果见图 7。

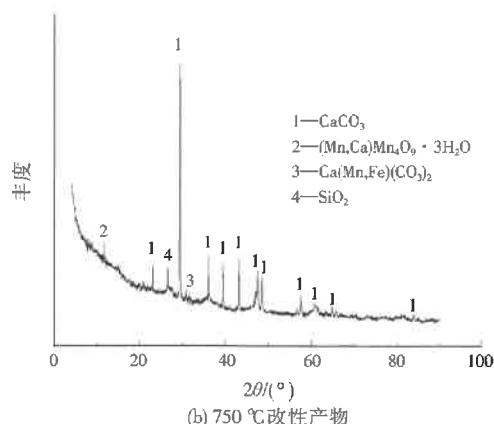
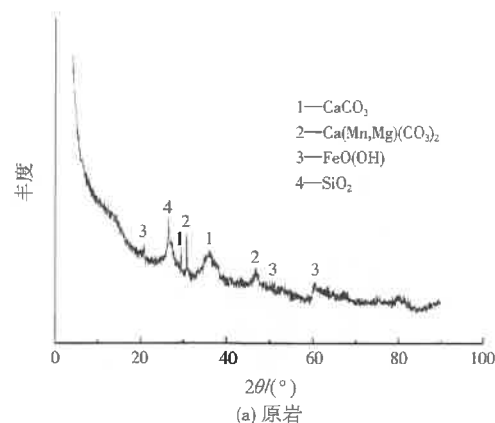


图 7 碳酸盐岩原岩与 750 °C 煅烧改性产物处理 AMD 所得沉淀物的 XRD 谱图

Fig.7 XRD diagram of sediment from AMD treatment with original carbonate rocks and rocks calcined at 750 °C

由图 7 可见, 原岩所得沉淀物的结晶度不高, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在自然风干过程中脱水形成稳定的纤铁矿 ($\text{FeO}(\text{OH})$); 在 CaCO_3 或 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的溶解过程中, Mn^{2+} 可通过替换溶出的 Ca^{2+} 而被固定在晶格中形成 $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ 。750 °C 煅烧改性的碳酸盐岩所得沉淀物的结晶度更高, 沉淀物中除了含有 CaCO_3 和 SiO_2 外, 没有发现纤铁矿, 主要是 Fe^{2+} 取代 CaCO_3 或 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中溶出的 Ca^{2+} 形成 $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$; 而 Mn^{2+} 主要可能以形成 $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的形式得以去除。

3 结论

(1) 碳酸盐岩在 600 °C 下煅烧基本不发生变化,当升至 750 °C 时,碳酸盐岩开始分解,当在 750 °C 下煅烧 3.0 h 后,烧失量为 1.86%,煅烧后产物仍保持较强颗粒强度。在 800 °C 以上煅烧的碳酸盐岩则出现颗粒断裂现象,放入 AMD 中会立即溶解产生白色沉淀。因此 750 °C 下煅烧改性的碳酸盐岩适用于处理 AMD。

(2) 在 750 °C 煅烧改性后的碳酸盐岩能有效提高 AMD 的 pH,对各种金属离子都有非常好的去除效果,尤其克服了原岩对 Mn^{2+} 去除效果不佳的缺点;且与原岩相比,达到相同的处理效果所需的投加量更少。

(3) 将 750 °C 煅烧改性后的碳酸盐岩应用到野外 AMD 处理工程中,能有效减少处理构筑物的体积和占地面积,从而降低建设成本。

参考文献:

- [1] KLEINMANN R L P. Acid mine drainage. US bureau of mines researches and develops control methods for both coal and metal mines[J]. Environmental Science and Technology, 1990, 24(9): 1278-1285.
- [2] KATHERINE L. Passive treatment methods for acid water in Pennsylvania[R]. Pennsylvania: The Pennsylvania State University, 2002.
- [3] 周跃飞,谢越,周力祥.酸性矿山废水天然中和形成的富铁沉淀及其环境属性[J].环境科学, 2010, 31(6): 1581-1588.
- [4] AKCIL A, KOLDAS S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies[J]. Journal of Cleaner Production, 2006, 14(12/13): 1139-1145.
- [5] 蔡美芳,党志.磁黄铁矿氧化机理及酸性矿山废水防治的研究进展[J].环境污染与防治, 2006, 28(1): 58-60.
- [6] CRAVOTTA C A. Size and performance of anoxic limestone drains to neutralize acidic mine drainage[J]. Environ. Qual., 2003, 32(4): 1277-1289.
- [7] SHEORAN A S, SHEORAN V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(2): 105-116.
- [8] CHEONG Y W, DAS B K, ROY A, et al. Performance of a SAPS-based chemo-bioreactor treating acid mine drainage using low-DOC spent mushroom compost, and limestone as substrate[J]. Mine Water and the Environment, 2010, 29(3): 217-224.
- [9] 杨绍章,吴攀,张瑞雪,等.有氧垂直折流式反应池处理煤矿酸性废水[J].环境工程学报, 2011, 5(4): 789-794.
- [10] 熊玲,张瑞雪,吴攀,等.碳酸盐岩处理煤矿酸性废水的试验研究[J].水处理技术, 2010, 36(8): 45-48.
- [11] OUAKIBI O, LOQMAN S, HAKKOU R, et al. The potential use of phosphatic limestone wastes in the passive treatment of AMD: a laboratory study[J]. Mine Water and the Environment, 2013, 32(4): 266-277.
- [12] HEDIN R S, NARIN R W, KLEINMANN R L P. Passive treatment of coal mine drainage[R]. Alaska: Bureau of Mines Information Circular, 1994.

- [13] 赵志怀,武胜忠,陈宇松.黄土处理煤矿酸性废水的实验研究[J].工程勘察, 2012, 40(5): 38-41.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2014-09-27)

(上接第 61 页)

(2) 在沉降时间为 3 h、壳聚糖/高岭土为 1:20、高岭土投加量为 10、20、30 mg/L 时,叶绿素 a、藻细胞去除率均分别达到 90%、60% 以上,其中高岭土投加量为 20 mg/L 时除藻效果最好,叶绿素 a、藻细胞去除率分别达到 97%、79%。

(3) 壳聚糖改性高岭土除藻能力显著提高,沉降时间为 10 min 时,藻细胞、叶绿素 a 去除率分别达到 67%、82%,沉降速率较快。

参考文献:

- [1] 苑宝玲,曲久辉.高铁酸盐氧化絮凝去除藻类的机制[J].中国环境科学, 2002, 22(5): 397-399.
- [2] ROBERTI D, LIONEL H, JUSTIN D, et al. Effect of chlorination on microcystis aeruginosa cell integrity and subsequent microcystin release and degradation[J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(12): 4447-4453.
- [3] 施国健,乔俊莲,王国强,等.天然物质絮凝剂絮凝除藻研究进展[J].工业用水与废水, 2009, 40(4): 40-44.
- [4] 刘振儒,赵纪强.壳聚糖去除铜绿微囊藻的工艺研究及机理探讨[J].青岛科技大学学报, 2005, 26(5): 394-395, 405.
- [5] 王晓雪,钟成华,刘洁,等.改性粘土除藻技术研究进展[J].安徽农业科学, 2011, 39(2): 883-884, 896.
- [6] YU Zhiming, ZOU Jingzhong, MA Xinian. Application of clays to removal of red tide organisms II. Coagulation of different species of red tide organisms with montmorillonite and effect of clay pretreatment[J]. Chin. J. Oceanol. Limnol., 1994, 12(4): 316-324.
- [7] PAN Gang, ZHANG Mingming, CHEN Hao, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of *Microcystis aeruginosa* using commercially available clays and minerals[J]. Environ. Pollut., 2006, 141(2): 195-200.
- [8] 李威,周启星,华涛.常用化学絮凝剂的环境效应与生态毒性研究进展[J].生态学杂志, 2007, 26(6): 943-947.
- [9] 张凯松,周启星.中性环境中铝盐絮凝剂对典型作物的生态毒性效应[J].应用生态学报, 2005, 16(11): 2173-2177.
- [10] 刘国锋,钟继承,张雷,等.有机改性粘土对铜绿微囊藻的絮凝去除[J].湖泊科学, 2009, 21(3): 363-368.
- [11] 曹西华,俞志明.有机改性粘土去除有害赤潮藻的研究[J].应用生态学报, 2003, 14(7): 1169-1172.
- [12] 董磊,乔俊莲,张普,等.改性壳聚糖絮凝去除太湖藻研究[J].环境工程, 2011, 29(5): 48-51.
- [13] 邹华,潘纲,阮文权.壳聚糖改性粘土絮凝除藻的机理探讨[J].环境科学与技术, 2007, 30(5): 5-8.
- [14] 王仕汇.联用聚合氯化铝和高岭土去除小球藻的研究[D].长沙:湖南大学, 2007.
- [15] 刘波,崔莉凤,刘载文.北京市城区地表水体叶绿素 a 与藻密度相关性研究[J].环境科学与技术, 2008, 31(8): 29-33.
- [16] 潘纲,张明明,闫海,等.黏土絮凝沉降铜绿微囊藻的动力学及其作用机理[J].环境科学, 2003, 24(5): 1-10.

编辑:黄苇 (修改稿收到日期:2014-12-01)