

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.07.2015121501

张梦舟,徐曾和,梁冰.香溪河流域磷矿废渣堆埕体磷素释放量预测[J].环境化学,2016,35(7):1390-1397

ZHANG Mengzhou, XU Zenghe, LIANG Bing. Evaluation of phosphorus release from phosphate waste rock pile deposited in Xiangxi River watershed [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7): 1390-1397

香溪河流域磷矿废渣堆埕体磷素释放量预测*

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, 沈阳, 100014; 2. 辽宁工程技术大学建筑工程学院, 阜新, 123000;
3. 辽宁工程技术大学力学与工程学院, 阜新, 123000)

摘 要 以香溪河流域磷矿废渣堆埕体为研究对象,采用美国 EPA Method 1313 浸出实验方法,揭示了不同环境 pH 条件下磷矿废渣中所含磷素(以总磷计)在固-液相间的分配特性,基于实验结果与磷矿废渣堆埕体的实际情况,分析了磷矿废渣对当地酸雨的缓冲能力,并依据渗滤控制模型对磷矿废渣堆埕体在 100 年间的磷素累积释放量进行了预测.结果表明,在磷矿废渣中所含碳酸盐和硅酸盐矿物对酸雨所形成的缓冲作用下,废渣堆埕内部环境 pH 值将长期维持在弱碱性范围内;尽管碱性环境不利于磷素的浸出,但在弱碱性条件下磷矿废渣浸出液中的总磷浓度仍然超过国家标准所规定的最高排放浓度限值;磷矿废渣在 100 年间的磷素累积释放率为 $4.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,对其附近的水体可以形成磷素的点源污染.

关键词 香溪河, 磷矿废渣, 浸出特性, 磷素释放.

Evaluation of phosphorus release from phosphate waste rock pile deposited in Xiangxi River watershed

ZHANG Mengzhou^{1,2**} XU Zenghe¹ 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)

Abstract: The phosphate waste rock pile deposite, which was located in Xiangxi River watershed, was selected as the research subject. The liquid-solid partitioning as a function of pH for phosphorus element, which calculated as total phosphorus, in phosphate waste rocks were tested according to EPA Method 1313. The phosphate waste rock buffering capacity for local acid rain was analyzed and then the cumulative released mass of phosphorus element during one hundred years was estimated based on the Percolation Control Model. The results indicate that the inner environment of phosphate waste rock pile would be maintained in the weakly alkaline range due to the carbonate and silicate minerals buffering effects. Although the weakly alkaline environment would limit the leaching of phosphorus element from phosphate waste rock, the total phosphorus concentrations of eluates still exceed the highest emission concentration limits specified in the China national standard. The cumulative released phosphorus mass from waste rock pile during one hundred years is $4.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which can form a point source pollution for water body nearby the waste rock pile.

2015 年 12 月 15 日收稿(Received: December 15, 2015).

* 国家自然科学基金(51374124)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51374124)

** 通讯联系人, Tel: 13841875484, E-mail: dream_boat001@163.com

Corresponding author, Tel: 13841875484, E-mail: dream_boat001@163.com

Keywords: Xiangxi River, phosphate waste rock, leaching characteristic, phosphorus release.

三峡库区蓄水后,库区内水体的环境问题一直是国内外备受关注的热点和焦点^[1].香溪河是三峡水库库首的一级支流,也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^[2].自 2003 年 6 月三峡水库蓄水以来,香溪河库湾每年多次发生水华,发生范围逐渐变大,持续时间逐渐延长,水体富营养化问题日益突出,其水华优势物种已从不产毒素的甲藻、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^[3-6].

国内相关领域的学者针对香溪河水华的诱因开展了大量的调查研究工作.相关研究及监测结果表明,除了由于水库蓄水而导致库区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^[7].监测数据显示,每年约有 1623.49 t 总氮(TN)和 331.85 t 总磷(TP)汇入香溪河库湾,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^[8].其中,香溪河干流水体中 TP 浓度的年平均值为 $0.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远高于水体富营养化阈值 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[9].

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磷化工厂直接向水体中排放的高含磷废水是香溪河水体中磷素的主要来源^[10-11].然而,除了直接排向地表水体的磷化工废水之外,香溪河流域内广泛堆积的磷矿开采废渣也可能对流域内水体形成潜在的磷污染.

磷矿废渣是指在磷矿开采过程中为获取目标矿体而剥离的岩体,其岩性组成包括磷矿层(体)伴生岩石以及不具开采价值的薄(或极薄)矿层(体).目前,香溪河流域内的废矿渣堆存量逾 150 万立方米^[12].在自然降水的长期淋滤作用下,磷矿废渣中原本以固相形式存在的磷素会逐渐转移至液相,并随入渗雨水迁移而进入其附近的水体.因此,在香溪河富营养化问题日趋严峻的前提下,很有必要对流域内磷矿废渣的磷素释放量开展定量化研究,并评估磷矿废渣对地表水体的磷污染风险.

本文将以香溪河支流高岚河流域内的磷矿废渣为研究对象,通过开展不同 pH 条件下磷矿废渣磷素浸出试验,揭示磷矿废渣在不同环境条件下的磷素浸出特性,并对磷矿废渣的长期磷素释放量进行估算,从而为评价磷矿废渣对其附近水体的磷污染风险提供参考依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 现场取样及试样制备

1.1.1 磷矿废渣堆体自然条件概况

实验所用磷矿废渣取自湖北省宜昌市兴山县水月寺镇树空坪磷矿区关子口附近的磷矿废渣堆体.树空坪磷矿区位于兴山县与夷陵区交界处,地理位置属香溪河次级支流高岚河流域(图 1).废渣堆体采取“横谷充填”的方式进行堆积,废渣倾倒采用自卸卡车在天然沟谷顶端进行端部式倾倒,无刻意压实过程.该堆体自 2007 年开始堆积至 2010 年结束,最大堆积高度 15 m,平均堆积高度 8 m,占地面积约 7200 m^2 ,累计堆存磷矿废渣约 10 万吨.受磷矿石开采工艺的影响,磷矿废渣粒径均小于 40 cm.根据《公路工程集料试验规程》(JTG E42—2005)测得磷矿废渣的自然堆积密度为 $1700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,振实密度为 $1961 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.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 $39.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$,最低为 $-12 \text{ }^{\circ}\text{C}$,平均气温 $16.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$;冰冻期一般从 12 月至翌年 3 月,最大积雪深度为 14 cm;年降水量在 700—1400 mm 之间,年均降雨量为 956 mm ^[11].堆体所堆存的废渣主要来自震旦系上统(Z_2)陡山沱组(Z_2d)沉积型含磷岩段岩体,岩性主要由黑色页岩、含钾页岩、白云岩、片麻岩、石英岩组成,并含有少量磷块岩,均属不易风化岩石.



图 1 磷矿废石取样点地理位置
Fig.1 Geographical of position waste rock sampling sites

1.1.2 取样方法及制备

与选矿后所形成的尾矿不同,磷矿废渣在其物性组成(包括岩性组成及矿物成分组成)上具有较强的非均匀性.因此,为获取具有统计平均意义的实验样品,现场采用随机行走法进行取样,即在磷矿废渣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—50 cm 范围内的样品约 2 kg 左右,共计取样 50—60 kg,混合均匀后装袋运至实验室.

将取回试样在室内通风处风干表面水分,先后利用颚式破碎机和岩石制样机将试样破碎并筛分至 0.25 mm 以下,充分混合后装入密封袋保存备用.备用试样的自然含水率约为 3.5%.

1.2 实验方法

1.2.1 磷矿废渣矿物组成分析

将备用试样进一步粉碎至 0.074 mm 以下后对试样的矿物组成采用 X 射线衍射(XRD)方法进行半定量分析.所用仪器为 Philips PAD-10 型 X 射线衍射仪,Cu 靶, λ 值为 1.5406 Å,工作电压和电流分别为 40 kV 和 150 mA.

1.2.2 恒定 pH 条件下磷矿废渣的浸出试验

为获取磷矿废渣在可能形成的 pH 环境下的磷素浸出浓度,需要构建磷素浸出浓度与环境 pH 值之间的关系曲线.我国现行试验标准中与此目的类似的试验方法有硫酸硝酸法(HJ/T299—2007)和醋酸缓冲溶液法(HJ/T300—2007),但上述两种方法中仅规定了单一的 pH 条件.而固体废物在长期堆存过程中,与之接触的水分可能会在内外因素的共同影响下呈现出不同的酸碱性.因此,在广泛的 pH 范围内构建物质浸出浓度和环境 pH 之间的关系曲线将具有更为普遍的意义^[13].基于上述目的,本文采用美国环境保护署(EPA)颁布的浸出标准(EPA Method 1313)来揭示磷矿废渣在不同 pH 条件下磷素的浸出特性.该标准属于批次实验,通过预先加入一定体积已知浓度的酸/碱溶液来对浸出液在浸出终点的 pH 进行控制,进而在液固比为 10 mL·g⁻¹的条件下通过翻转振荡使固-液相达到化学反应平衡,最终在广泛的 pH 值范围(2—13)内构建目标组分在固-液相间的分配特性^[14].

为了控制浸出液 pH 在浸出终点达到目标值,首先需要对受试试样进行酸/碱预滴定实验来确定达到某个目标 pH 值所需的 H⁺或 OH⁻数量.EPA M1313 中所规定的酸/碱预滴定方法如下:(1)根据该标准附录中对常见固体废物碱度的分类,预判出所研究固体废物的碱度等级;(2)至少称取 5 份等价干质量为 10 g 的试样,分别置于 250 mL 的浸出容器内;(3)依次向每个浸出容器内加入一定 H⁺或 OH⁻数量的酸或碱溶液,并使用去离子水调整浸出容器内的液固比达到 10 mL·g⁻¹;(4)密封浸出容器后在室温(23±2 ℃)下以 30 r·min⁻¹的速率翻转振荡 24 h,然后将浸出容器静置 10 min 后直接测试悬浊液 pH.根据 pH 的测试结果以及浸提液中酸/碱溶液的 H⁺数量可绘制出酸/碱预滴定曲线.需要注意的是,酸/碱预滴定曲线应涵盖全部目标 pH 值(2—13),否则应调整所用酸/碱溶液的浓度或追加酸/碱预滴定的组数.本文共进行了 6 组预滴定实验,其中包含 2 组碱滴定实验、3 组酸滴定实验和 1 组空白实验(不加酸/碱溶液).各组实验所加酸/碱溶液体积如表 1 所示.

表 1 酸/碱预滴定实验配置表
Table 1 Schedule of acid and base pre-titration tests

实验编号 Test label	等价 H ⁺ 数量 Equivalents of acid/(mol·g ⁻¹)	加酸体积 Acid additions/mL
1	-2 ^a	30 ^b
2	-1 ^a	20 ^b
3	2	10
4	5	25
5	10	50
6	0	0

注:a;“-”表示 OH⁻;b:表示加入 KOH 溶液. Note: a: “-” indicating OH⁻; b: KOH solution addition.

实验中所用酸、碱溶液分别为 1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄溶液和 1 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液;浸出容器选用容积为 250 mL 的高密度聚乙烯(HDPE)瓶。

浸出实验中共设置 9 组目标 pH(2.0±0.5、4.0±0.5、5.5±0.5、7.0±0.5、9.0±0.5、10.0±0.5、12.0±0.5、13.0±0.5 以及自然 pH,即不加任何酸/碱溶液).受试磷矿废渣的干质量为 20 g.浸提剂使用与酸/碱预滴定实验浓度相同的酸/碱溶液以及去离子水进行配置.实验液固比为 10 mL·g⁻¹.浸出容器、振荡方式与预滴定实验相同.浸出结束后静置 10 min 后取出部分悬浊液测试其 pH,剩余悬浊液以 4000 r·min⁻¹ 的转速离心 10 min 后,用 0.45 μm 的水性滤膜对上清液进行抽滤,将抽滤后的样品使用硝酸溶液酸化至 pH 3.0 以下,于 4 ℃ 恒温条件下保存待测.TP 含量的测试利用美国 HACH 公司生产的总磷预制试剂及粉枕包(27426-45,量程 0.06—3.50 mg·L⁻¹)、DR5000 型紫外-可见光分光光度计及 DRB200 型消解器进行.实验中所用器皿均在 1:5(体积比)的稀 HNO₃溶液中浸泡 24 h,使用蒸馏水洗净后烘干备用。

浸提剂中所含酸/碱溶液的体积计算方法如下:在酸/碱预滴定曲线上进行内插计算,求出某一目标 pH 下所需的 H⁺ 和 OH⁻ 当量值,然后结合受试试样的等价干质量计算出所需酸/碱溶液体积:

$$V_{a/b} = M \times \frac{Eq_{a/b}}{N_{a/b}} \tag{1}$$

式中, $V_{a/b}$ 为某一目标 pH 下浸提液中所含酸/碱溶液体积,mL; M 为受试试样的等价干质量,g; $Eq_{a/b}$ 为根据目标 pH 对酸/碱预滴定曲线进行内插计算所得出的所需 H⁺或 OH⁻当量值,mol·g⁻¹; $N_{a/b}$ 为所用酸/碱溶液中 H⁺或 OH⁻浓度,mol·L⁻¹.

1.2.3 磷矿废渣磷素释放量的估算方法

根据液固比的量纲[L³·M⁻¹]可知,该参数的物理意义表示与单位质量固体发生相互作用的液体体积^[15].对于以堆埕体形式堆存的磷矿废渣而言,堆体内的水分主要源于自然降水的入渗.因此,在一定时间内磷矿废渣堆埕体内部所形成的液固比条件将取决于堆埕体固有属性(如堆积密度、高度及受雨面积等)以及其所在区域的自然属性(如年均降雨量、雨水 pH 及化学成分等).Kosson 等^[16]依据液-固接触方式将固体废物中有害组分释放的控制模式划分为“渗滤控制(Percolation control)”与“质量输运控制(Mass transfer control)”两种模式.当液-固之间的接触方式为粒间流动时以渗滤控制为主;当液-固之间的接触方式为绕流时则以质量输运控制为主.对于松散且粒径相对较粗的磷矿废渣而言,入渗水分与废渣颗粒之间的接触方式明显属于粒间流动.根据 Kosson 等的研究成果,在“渗滤控制模式”下,磷矿废渣在某个时间段内磷素释放量可利用下式进行估算:

$$M_{\text{mass}}^{\text{year}} = \text{LS}_{\text{site}} \times S_{\text{field pH}} \tag{2}$$

式中, $M_{\text{mass}}^{\text{year}}$ 为磷矿废渣中的某种组分在时间 t_{year} 内的累积释放量(mg·kg⁻¹); LS_{site} 为自然降水在 t_{year} 内于磷矿废渣堆埕体内部形成的累积液固比(L·kg⁻¹):

$$\text{LS}_{\text{site}} = 10 \times \frac{\text{inf} \times t_{\text{year}}}{\rho \times H_{\text{fill}}} \tag{3}$$

式中,inf 为雨水在固体废物处置场表面的入渗速率(cm·a⁻¹); ρ 为固体废物的堆积密度(kg·m⁻³); H_{fill} 为固体废物的填埋深度或堆积高度(m); $S_{\text{field pH}}$ 为该组分在预测 pH 环境下的浸出浓度(mg·L⁻¹);10 为

量纲转换因子($\text{L}\cdot(\text{cm}^{-1}\cdot\text{m}^{-2})$)^[16].根据本文研究对象的实际情况,降雨量取为当地年均降雨量956 mm,并假设降落在堆埕体表面范围内的雨水全部入渗,即 $\text{inf}=95.6\text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$;堆埕体的平均堆积高度 H_{fill} 按 8 m计; ρ 按照自然堆积密度 $1700\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 计;则按照公式(3)可计算出 $t_{\text{year}}=100$ 年内废渣堆埕体内部的累积液固比 LS_{site} 约为 $7\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$.该结果略小于实验室浸出实验所设置的液固比条件($10\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$),说明对于本文的研究对象而言,可以将浸出试验中所设置的液固比条件视为自然降水在 100 年间对废渣堆埕体形成的最大累积液固比.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 磷矿废渣矿物组成

磷矿废渣 XRD 测试分析结果如表 2 所示.从测试分析结果可以看出,构成磷矿废渣的矿物成分主要有石英和碳酸盐矿物(方解石和白云石),此外还有少量的硅酸盐矿物(伊利石和钠长石).除上述磷矿层的脉石矿物之外,磷矿废渣中还混有一部分磷矿石(氟磷灰石).这部分磷矿石主要的来源途径有:①不具备开采价值的薄/极薄含磷岩层在主矿层的开采过程中作为废石被排弃;②磷矿石分选过程中的漏选或误选使得部分磷矿石混入废石被排弃.

表 2 磷矿废渣矿物组分及含量
Table 2 Mineralogical analysisof the phosphate waste rocks

矿物类型 Mineral type	化学式 Formular	质量百分数 Mass fraction/%
石英 Quartz	SiO ₂	40.01
氟磷灰石 Fluorapatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	13.15
白云石 Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	19.02
方解石 Calcite	CaCO ₃	12.29
伊利石 Illite	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]	6.02
钠长石 Albite	NaAlSi ₃ O ₈	2.11
绿泥石 Chlorite	(Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·(Mg,Fe) ₃ (OH) ₆	1.02
其它 Others		6.38

2.2 磷矿废渣酸/碱预滴定曲线

磷矿废渣酸/碱预滴定曲线如图 2 所示.

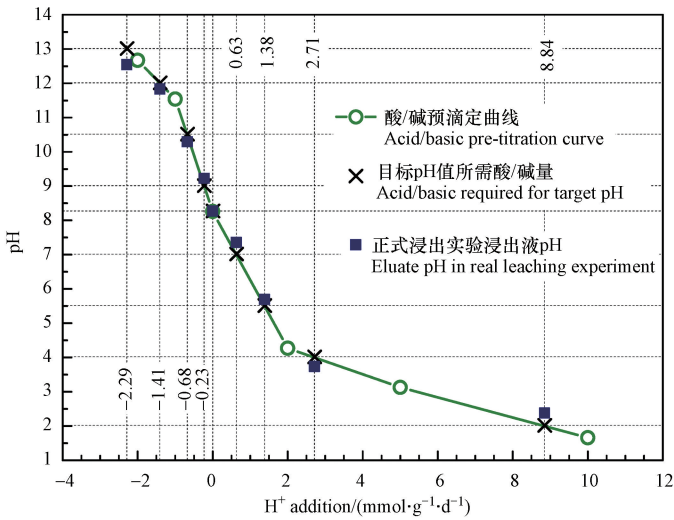


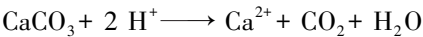
图 2 磷矿废渣酸/碱预滴定曲线
Fig.2 Acid and base pre-titration curve of waste rock

图 2 中连接空心圆点的实线即为酸/碱预滴定曲线;空心圆点横坐标为酸/碱预滴定实验中所加入

的 H^+ 当量, 纵坐标为预滴定终点浸出液 pH 的实测结果; 叉号表示依据目标 pH 对酸/碱滴定曲线进行内插运算的结果, 其横坐标即为式 (1) 中 $E_{\text{a}/\text{b}}$ 的值; 实心方块则表示按叉号所对应的 H^+ 加入量配制浸提剂对磷矿废渣进行浸出后, 所测得的浸出液 pH. 从图 2 中可以看出, 按照酸/碱预滴定曲线内插结果所配置的浸提剂, 可以使磷矿废渣的浸出液 pH 在浸出终点满足目标 pH 所要求的精度 (± 0.5 pH unit).

宜昌磷矿区存在严重的酸雨问题. 根据湖北省环境保护厅发布的《2012 年湖北省环境状况公报》中的统计结果, 2012 年宜昌市全年酸雨出现频率高达 69%, 雨水 pH 最低值为 3.2, 年均值为 4.86. 根据宜昌市环境保护局 2014 年 2 月所公布的《宜昌市 2013 年环境状况公报》中的数据统计结果, 宜昌城区降水年均 pH 值为 4.45, 全年酸雨发生频率高达 98.5%. 根据酸/碱预滴定实验结果 (图 2), 在液固比为 $10 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下, 若要使 1 kg 磷矿废渣浸出液的 pH 呈酸性, 要求浸提液中 (10 L) 至少含有 1.5 mol 的 H^+ . 假设 100 年间所降酸雨的平均 $\text{pH}=4.5$, 即雨水中 H^+ 浓度为 $3.16 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则在估算时间范围内与 1 kg 废渣所接触的水分中仅含有 $3.16 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 的 H^+ , 与使液相 pH 转变为酸性所需的 H^+ 数量相差约 4 个数量级. 即使按照酸雨的极限 pH (3.2) 计算, 则在 100 年内与 1 kg 废渣所接触的水分中所含 H^+ 数量也仅有 $4.43 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 远远小于使液相 pH 向酸性转变所需的 H^+ 数量.

上述计算结果说明, 虽然宜昌磷矿区的酸雨问题较为严重, 但酸雨至少在 100 年间不会对废渣堆堙体内部的环境 pH 产生显著影响, 堆堙体内的液相环境 pH 将会长期维持在其自然 pH (8.36) 左右. 根据 Wahlström 等的结论, 磷矿废渣对酸雨所表现出的较强缓冲能力主要是由于其所含的碳酸盐及硅酸盐矿物所致^[17]. 从表 1 中可以看出, 单就碳酸盐矿物 (白云石和方解石) 的质量分数已超过 30%. 若磷矿废渣中的碳酸盐矿物仅为方解石 (CaCO_3), 且其质量分数按 10% 计, 则 1 kg 废渣中将含有 100 g 方解石. 根据方解石与 H^+ 之间的化学反应:



1 mol 的 CaCO_3 将中和 2 mol 的 H^+ . 因此, 完全中和 1 kg 磷矿废渣中所含的 CaCO_3 将需要 2 mol 的 H^+ , 比 100 年间酸雨所提供的 H^+ 数量至少要高出 3 个数量级.

2.3 恒定 pH 条件下磷矿废石磷素浸出特性

恒定 pH 条件下磷矿废渣浸出液中磷素 (以 TP 计) 浸出浓度的测试结果如图 3 所示.

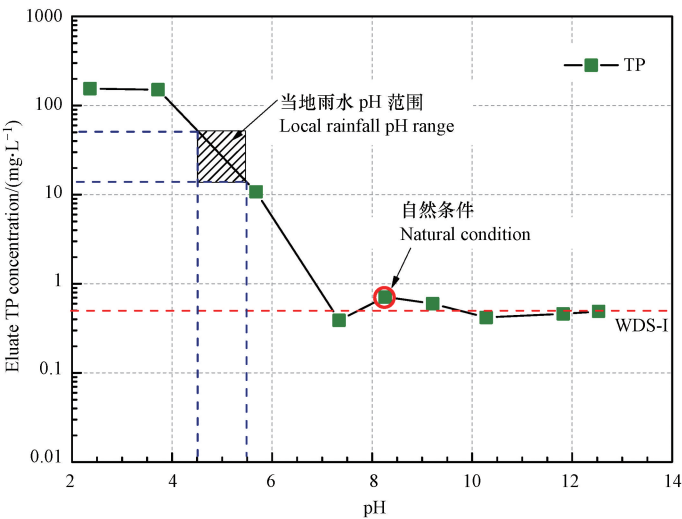


图 3 pH 条件对磷矿废渣中磷素浸出浓度的影响
Fig.3 Influence of pH conditions on phosphorus element leaching concentration

从图 3 中可以看出, 环境的酸碱性对磷素的浸出具有极为显著的影响, 酸性环境下的 TP 浸出浓度显著大于中性及碱性环境. 当环境 $\text{pH}<4$ 时, TP 的浸出浓度为 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 高出中性及碱性环境下约 2 个数量级. 即使在弱酸性环境下 ($\text{pH}=5.5\text{—}6.0$), 废渣浸出液中的 TP 浓度也高达 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比中性及碱性环境仍高出 1 个数量级左右. 中性及碱性环境条件下浸出液中的 TP 浓度较为稳定, 基本保持在 $0.4\text{—}1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内. 其中, 自然条件下磷矿废石浸出液的 pH 值为 8.36, 呈弱碱性. 王淀佐等指出在

封闭体系下氟磷灰石饱和溶液的 pH 值为 7.40^[18],略低于本文的试验结果,这可能是受磷矿废渣中所含其它脉石矿物溶解的影响.例如白云石、方解石饱和溶液的 pH 值均在 9.0 以上,因此会在一定程度上增大废渣浸出液的 pH 值.

依据湖北省环境保护局在 2000 年颁布的《湖北省地表水环境功能区类别》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《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中所规定的Ⅲ类水域.根据《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的要求,对排入Ⅲ类水域中的污水,其 TP 最高允许排放浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (WDS-I).从本文实验结果来看,自然条件下磷矿废渣浸出液中 TP 浓度为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,已超过最高允许排放浓度.虽然不排除单次浸出实验结果的误差和偶然性的影响,但从图 3 中所示的整体趋势上仍可以看出,自然条件下磷矿废渣浸出液中的 TP 含量至少接近于最高允许排放浓度.因此,在香溪河水体富营养化问题日趋严峻的形式下,大量分散于流域内的磷矿废渣对流域水体所形成的潜在影响应该得到相关部门的足够重视.

2.4 磷矿废渣堆埧体磷素释放量估算

根据 2.2 节讨论的结果可知,磷矿废渣堆埧体内部的液相环境 pH 值在 100 年间始终维持在 8.36 左右.根据图 3 所示的浸出实验结果,磷矿废渣在该 pH 条件下的 TP 浸出浓度($S_{\text{field pH}}$)约为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.在此基础上,再将 $LS_{\text{site}} = 7 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 代入式(2),可计算出单位质量磷矿废渣在 100 年间的累积磷素释放率为 $4.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

本文所研究的磷矿废渣堆埧体堆存量约 6 万立方米,若将其堆积密度按自然堆积密度 $1700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 计,则该废渣堆埧体在 100 年间将累计释放磷素(按 TP 计)约为 $5.0 \times 10^8 \text{ mg}$.按照我国现行《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580—2011)中的相关规定,对于环境承载能力较弱或容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区,磷肥企业废水总排放口 TP 的直接排放限值为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,生产单位磷肥工业产品的最大基准排水量为 $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ 产品.按照上述要求,三峡库区内 1 个年产量为 10 万吨(产品按过磷酸钙计)的磷肥企业每年排放废水中所含的磷素(按 TP 计)质量约为 $1 \times 10^7 \text{ mg}$.按上述估算结果,本文所研究的磷矿废渣堆埧体在 100 年间所累积释放的磷素质量相当于一个年产量为 10 万吨(产品按过磷酸钙计)的磷肥企业在 50 年内排放废水中所含磷素质量.因此,与磷化工企业的废水排污口相似,散布于香溪河流域内的磷矿废渣堆埧体也将以“点源”的形式 对其附近的地表水体形成磷污染.

3 结论(Conclusion)

本文以湖北省宜昌市兴山县树空坪磷矿区关子口磷矿废渣堆埧体为研究对象,采用 EPA Method 1313 标准对香溪河流域内磷矿废渣中磷素的释放特性开展了实验研究,对磷矿废渣堆埧体的磷素释放量进行了估算,得到主要结论如下:

(1) 与中性和碱性环境相比,酸性环境更有利于磷素由固相转移至液相,当环境 pH 值小于 4 时,TP 的浸出浓度为 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,高出中性及碱性环境下的浸出浓度约 2 个数量级,中性及碱性环境条件下浸出液中的 TP 浓度较为稳定,基本保持在 $0.4\text{—}1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内.

(2) 由于磷矿废渣中存在较高含量的碳酸盐矿物,宜昌当地的酸性降雨不会对磷矿废渣堆埧体内部的液相环境 pH 形成影响,堆埧体内部液相环境的 pH 值将长期维持在 8.3 左右.

(3) 在磷矿废渣堆埧体内部的液相环境 pH 条件下,磷矿废渣浸出液中的 TP 浓度为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,已超过国家标准中所允许的最高排放浓度($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),磷矿废渣堆埧体会对香溪河流域内的水体形成点源污染.

(4) 对于关子口磷矿废渣堆埧体而言,当地自然降水在 100 年间在堆埧体内部形成的累积液固比约为 $7.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,在该液固比下,磷矿废渣中磷素的累积释放量为 $4.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,整个堆体将向其周边环境累积释放出磷素约 $5.0 \times 10^8 \text{ mg}$.

参考文献 (References)

- [1] 李楚娴, 张金洋, 王定勇, 等. 三峡库区典型消落区土壤氮磷的动态变化特征[J]. 环境化学, 2014, 33(12): 2169-2175.
LI C X, ZHANG J Y, WANG D Y, et al. Dynamic variations of nitrogen and phosphorous of the soil in hydro-fluctuation of Three Gorges Reservoir[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(12): 2169-2175(in Chinese).
- [2] 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.
YAO X J, LIU D F, YANG Z J, et al. Preliminary studies on the mechanism of winter dinoflagellate bloom in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(6): 645-651(in Chinese).
- [3] 张宇, 刘德富, 纪道斌, 等. 干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2621-2627.
ZHANG Y, LIU D F, JI D B, et al. Effects of intrusions from Three Gorges Reservoir on nutrient supply to Xiangxi Bay[J]. Environmental Science, 2012, 33(8): 2621-2627(in Chinese).
- [4] 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.
Mei Y, BI Y H, HU Z Y. Environmental factors on release of phosphorus from submerged soils in Xiangxi Bay[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(3): 11-15(in Chinese).
- [5] 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.
TIAN Z B, LIU D F, YANG Z J, et al. Cyanobacterial bloom in Xiangxi Bay, Three Gorges Reservoir[J]. China Environmental Science, 2012, 32(11): 2083-2089(in Chinese).
- [6] 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.
ZENG H, SONG L R, YU Z G, et al. Preliminary study on algal blooms within the Three Gorges Reservoir[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2007, 16(3): 336-339(in Chinese).
- [7] 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.
XIONG C J, LIU D F, JI D B, et al. Influence of the 175 m trial impoundment of the Three Gorges Reservoir on water environment in the Xiangxi Bay[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2013, 22(5): 648-656(in Chinese).
- [8] 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.
LI F Q, YE L, LIU R Q, et al. Dynamics of the main nutrients input to Xiangxi Bay of Three Gorge Reservoir[J]. Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(5): 2073-2079(in Chinese).
- [9] 李磊, 王云龙, 蒋玫, 等. 三峡工程蓄水后长江口溶解硅酸盐(DSi)、营养盐结构的变化特征及其生态影响分析[J]. 环境化学, 2014, 33(1): 135-141.
LI L, WANG Y L, JIANG G, et al. Changes and impacts of dissolved silicate and nutrient structure in the Yangtze River Estuary and adjacent area after water storage of the Three Gorges Project[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(1): 135-141(in Chinese).
- [10] 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.
SONG L X, LIU D F, GUO H C, et al. A study on nitrogen and phosphorus loss of different non-point sources in Xiangxi basin of Three Gorges Reservoir[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2013, 44(2): 465-471(in Chinese).
- [11] 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.
JIANG D G, DAI H C, WANG B W, et al. Causing analysis on nutrients spatial difference in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir[J]. SHUILI XUEBAO, 2013, 44(5): 562-569(in Chinese).
- [12] JIANG L G, XUE Q, LIU L. Evaluation of the potential release of phosphorus from phosphate waste rock piles in different environmental scenarios[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(1): 597-607.
- [13] VAN DER SLOOT H A, MEEUSSEN J C L, VAN ZOMEREN A, et al. Developments in the characterization of waste materials for environmental impact assessment purposes[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 88(1-3): 72-76.
- [14] EPA Method 1313. Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure[S]. US Environmental Protection Agency, 2009.
- [15] 刘锋, 王琪, 黄启飞, 等. 固体废物浸出毒性浸出方法标准研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(6): 9-15.
LIU F, WANG Q, HUANG Q F, et al. Study on the standard methods of leaching toxicity of solid waste[J]. Research of Environment Sciences, 2008, 21(6): 9-15(in Chinese).
- [16] 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.
- [17] WAHLSTRÖM M, LAINE-YLIJOKI J, KAARTINEN T, et al. Acid neutralization capacity of waste-specification of requirement stated in landfill regulations[R]. Copenhagen: TemaNord, 2009.
- [18] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1987.
WANG D Z, HU Y H. Solution chemistry of flotation [M]. Changsha: Hunan Science & Technology Press, 1987(in Chinese).