

文章编号:1001-4810(2003)02-0083-05

焦作市某碱渣堆放场引起岩溶地下水 氯离子污染的初步研究

毕大园¹, 尹国勋¹, 全长水²

(1. 焦作工学院资源与环境工程系, 河南 焦作 454000; 2. 焦作市水资源管理办公室, 河南 焦作 454000)

摘 要:结合某碱渣堆放场的水文地质状况,通过对碱渣的静溶和淋溶试验,分析了淋滤液中氯离子的析出过程,探讨了碱渣堆放场对岩溶地下水中氯离子污染的影响。通过实验数据的分析,认为该渣场对焦作市岩溶地下水氯离子浓度的升高具有很大的影响。在此基础上应用数学拟合法,进行了碱渣淋滤总量的估算,认为碱渣场在其建成的13年以来,共向焦作市岩溶水排放的氯离子总量高达35kt之多。

关键词:碱渣; 氯离子; 淋溶试验; 岩溶地下水

中图分类号:P641.12;X141 **文献标识码:**A

0 前 言

近年来,焦作市岩溶地下水中的氯离子和总硬度两项指标呈现出逐年递增的趋势,表现在以深层岩溶水为源水的二、七供水厂的水质逐渐变差。其中,二水厂的氯离子浓度已经由1996年的58.7mg/l升高到目前的119mg/l;而矿务局水文队的饮水井的氯离子更是由1998年的86mg/l增高至目前的1490mg/l,该井因此而报废。由于氯离子浓度升高,还导致了水中阳离子含量的增加,从而造成地下水总硬度的升高。

1 碱渣堆放场的水文地质概况

渣场位于市区北部山区与平原交界线附近,凤凰岭断层北部,邻近于岗庄水源地(图1)。渣场周围中奥陶统灰岩裸露,地下水自北向南径流。渣场堆放的是蒸氨碱渣,且缺乏较好的防渗措施。由于凤凰岭断层是一个强导水断层,这样,污染物能很快地沿着灰岩孔隙和断层裂隙向下游方向运动,造成岩溶地下水的污染。

经对渣场灰水上清液采样分析结果表明,其中的氯离子含量高达107g/l。考虑到该市北部山区是地

下水的补给区,该碱渣堆放场很可能对岩溶地下水造成了污染。因此,查清碱渣淋滤液的产生过程是非常必要的。

2 试验工作条件及步骤

试验材料采用早期筑坝堆放和后期板压堆放的碱渣各一份,将其干燥处理后过40目筛,搅拌均匀后用四分法取样。将实验所需的各种玻璃器皿全部用14%的HNO₃浸泡24h,再用去离子水冲洗干净,放入干燥箱内备用。

2.1 碱渣的物化特性及实验准备

碱渣是一种孔隙大,颗粒细的固体废料,据以往的碱渣分析资料^[1],其主要矿物成分为文石,粒径2~5μm,往往以单个颗粒形式存在,由多个文石颗粒构成集合体,由集合体进一步构成聚集体,形成一种架空的结构体系。集合体直径通常为10μm左右,聚集体直径则达15~25μm。因此碱渣具有孔隙大、含水量高的特性。

取样碱渣由北京大学地质系分析室进行分析,其全分析结果如表1。

作者简介:毕大园(1975—),男,满族,硕士研究生,主要从事地下水污染与治理方面的研究。

收稿日期:2002-12-03

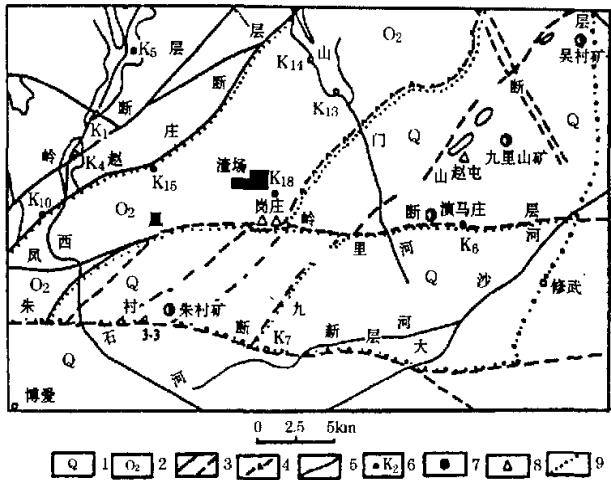


图 1 渣场及其周围水文地质图

Fig. 1 Map of hydrogeologic conditions on the waste site and the adjacent area

1. 第四系; 2. 中奥陶统; 3. 断层; 4. 山区平原分界城; 5. 地层界线; 6. 钻孔及编号; 7. 矿井; 8. 水源地; 9. 系统边界

表 1 碱渣全分析结果

Tab. 1 The total analysis data of the alkali waste

项目	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量
含量(%)	3.4	0.75	20.5	7.8	1.38	0.38	4.73	0.02	0.08	0.11	60.9

注: 因样品处理的温度较高, 氟元素已被烧失。

2.2 静溶试验方法

静溶试验是采用 500ml 蒸馏水浸泡 200g 废渣 (渣场理论的冲灰比为 1:10), 共取 9 个样, 采样间隔为 8 小时, 采集浸泡液进行成分分析。

2.3 淋溶试验操作步骤

依据金锁庆等人的研究成果^[2], 淋滤方式和淋滤液流速对淋滤过程无明显影响; 淋滤作业制度 (淋/停比) 可根据实际需要任意调整等, 做出以下设计:

(1) 淋滤柱采用内径为 100mm 的 PVC 管材, 高度为 1000mm, 在铁架上固定。

(2) 实验采用清洗处理过的医用盐水瓶和医用输液管上水并控制流量和流速, 控制流速在 500ml/8h, 即每 8 小时取样一次。

(3) 淋滤柱管底用医用纱布及脱脂棉塞满漏斗, 并在漏斗内壁铺上慢性滤纸, 这样就可以有效地防止废渣随着水力作用流出。在废渣样铺上一层直径略小于 100mm 的滤纸用来保证淋滤液在柱体内的均匀渗透。实验装置如图 2 所示^[3];

(4) 设计 1# 碱渣的堆实高度为 100mm, 在其下部设计一个 800mm 的堆料层, 堆料层内填充物为灰岩碎石和碱渣的混合物 (混合比例为 7:1); 2# 则完全由碱渣堆实, 高度为 800mm。即 1# 与 2# 之间的

碱渣含量体积比为 1:4, 使实验结果能够看出碱渣场底部的灰岩是否影响淋滤过程。

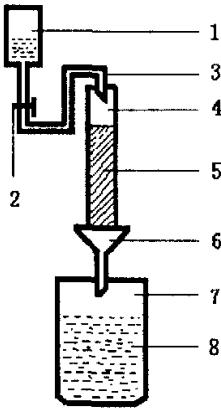


图 2 淋滤实验装置图

Fig. 2 Chart showing the installations of the leaching experiment

1. 上水瓶; 2. 调节阀; 3. 上水管; 4. 淋滤柱; 5. 废渣柱; 6. 漏斗; 7. 接收瓶; 8. 淋滤液

(5) 实际实验时间长度为 14 天。每个碱渣样的累计淋滤量达 8000ml。淋滤液用 500ml 的采样瓶收集, 进行试验室分析。

(6)测定的项目为氯离子、钙离子、总硬度和电导率。测量方法为常规的水质简分析手段。

3 实验结果及分析

3.1 静溶试验结果与分析

静溶试验结果如图3所示,氯离子有两个溶出的高峰,第一个高峰出现在8h之内,第二个高峰出现在40h以后,而48h以后,氯离子浓度逐渐趋于平稳状态。静溶72h后,氯离子浓度高达123g/l。证明了氯离子在该碱渣中的大量存在。

对该市北部山区的王掌河粉煤灰堆放场、矿务局硫酸渣场及中州铝厂赤泥堆放场的固体废渣进行了对比性的静溶试验,其氯离子最高溶出浓度均不超过100mg/l,排除了这些固体废渣堆放场作为岩溶水氯离子污染源的可能性。

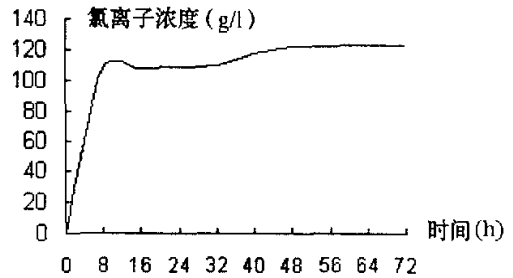


图3 静溶试验结果

Fig.3 The result of static soakage experiment

3.2 淋滤试验结果与分析

经为期2周的淋滤实验并对废渣的淋滤液进行了分析,分析结果(表2)表示了污染物质中不同组分在不同时间段内的溶出浓度。

表2 碱渣淋滤试验结果

Tab.2 The result of alkali waste leaching experiment

1 #	6h~8h	16h	24h	32h	40h	48h	64h	72h	88h	5d	7d	10d	11d	16d
氯化物	153600	142400	132800	135600	146250	87750	61750	61750	52000	32500	19500	16250	13000	16250
钙离子	2575	2364	1685	900.3	2001	579.2	431.7	305.4	289.6	189.5	173.7	110.6	100	115.8
总硬度	2996	2606	1916	1079	2090	689.7	537	389.6	363.3	247.5	205.3	152.7	126.4	158
电导率	1368	1447	1438	1151	1422	680	561	427	315	244	137	192	86	86
2 #	13h	24h	32h	40h	48h	64h	72h	88h	5d	7d	10d	11d	16d	
氯化物	630500	523250	46800	28600	425750	240500	201200	185250	91000	71500	48750	22750	16250	
钙离子	4344	3233	2483	1422	974.1	1414	1043	913.7	508.6	370.7	310.3	250	275.8	
总硬度	6112	4043	2819	1577	1086	1655	1233	1095	612	456.9	353.4	327.6	318.9	
电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	986	1123	1197	766	1200	1128	1038	932	694	480	343	196	192	

注:除电导率外,其余指标单位为mg/l

对表2进行分析后,可以看出碱渣的整个淋滤过程可以明显的分为两个阶段:

第一阶段为调整阶段:分析1#的72小时内的淋滤结果(图4)和2#的72小时内的淋滤结果(图5),并与72小时的静溶结果(图3)进行比较,可以得出以下结论:在淋滤过程中,72小时内出现双峰,淋溶与静溶的结果相近。因为氯离子的惰性,双峰现象的出现证明了淋滤过程的传质机理为“双膜传递过程”^[2]。

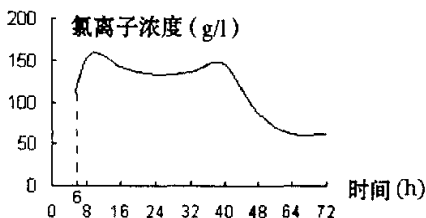


图4 1#试验初期结果

Fig.4 Initial result of 1# experiment

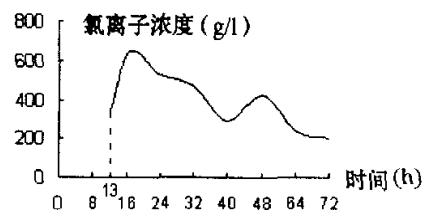


图5 2#试验初期结果

Fig.5 Initial result of 2# experiment

在淋滤初期,1#碱渣第一滴淋滤液的流出时间为6小时以后,而2#碱渣的第一滴淋滤液的流出时间则为13小时之后。这是由于2#淋滤柱的高度设计远超过1#淋滤柱,使得渗透路径较长的缘故。同时,碱渣经过干燥处理后孔隙度非常大、含水性能好会引起一定的时间延迟。

第二个阶段为衰减阶段:这个阶段的氯离子淋滤

结果的总体特征表现急速下降趋势(图 6 和图 7)。最后,淋滤液中的氯离子基本停留在 16250mg/l 左右。

从实验角度上讲,这个数值为碱渣中高氯含量的本底值,也就是氯离子在渣场的特定条件下的最低浓度值。在实际当中,由于淋滤时间的无限延长,这个数值仍然可以更小。

实验测定的电导率的变化与氯离子的变化规律可以用 2# 的实验结果(图 8)来说明。

实验中,1# 的最高溶出浓度为 153600mg/l, 2# 的最高溶出浓度为 630500mg/l,其比例与设计的

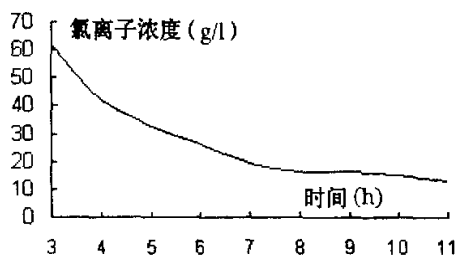


图 6 1# 试验后期结果

Fig. 6 Final result of 1# experiment

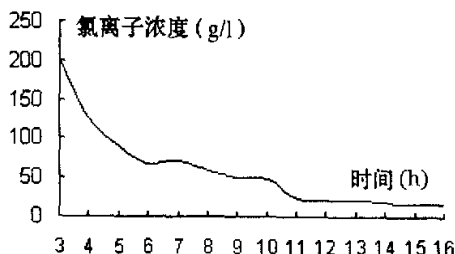


图 7 1# 试验后期结果

Fig. 7 Final result of 2# experiment

体积比 1:4 一致,说明灰岩对氯离子的溶出基本没有影响。这也体现了在自然界中氯离子化学上是一种惰性物质,基本不与其它阴离子发生交换。

而实验中测定的总硬度及钙离子的最高溶出浓度比例远大于 1:4,说明灰岩中的钙离子在淋滤状态下对地下水的硬度升高有一定影响。由于电导率的变化曲线与氯离子浓度的变化基本一致,说明氯离子在淋滤液中为主导离子。换句话说,氯离子为该碱渣淋滤的主要污染物。将表 2 的钙离子含量与图 8 进行对比,结果也同样说明了这一点。

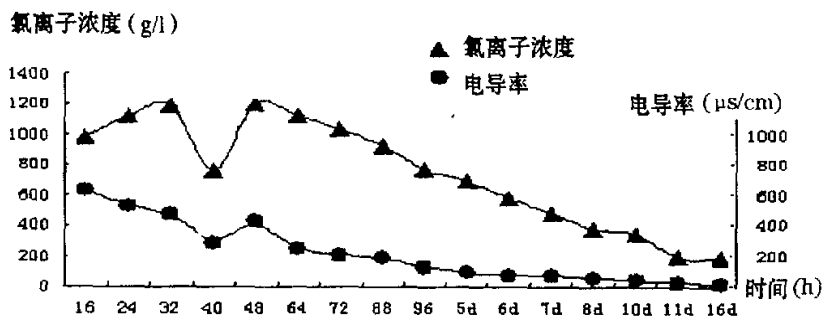


图 8 2# 碱渣淋滤液电导率与氯离子浓度之间的关系

Fig. 8 The Relation of conductivity and consistency of chlorine in 2#

3.3 氯离子实际淋滤量的估算

总的来讲,氯离子的淋溶曲线表明,氯离子的溶出速度快、易于溶出。淋溶趋向总体表现为指数衰减形式,如果对淋溶时间采用液固比作为参数,用数学方法拟合^[4],发现淋溶浓度与液固比符合下列模型:

$$C_t = C_0 e^{a \ln t}$$

其中: C_t ——液固比为 t 时,淋滤液中某组分的瞬时浓度;

C_0 ——淋滤液中某组分的本底浓度;

b ——淋溶系数;

t ——液固比。

1# 拟合后的结果为 $C_t = 16250e^{-0.76 \ln t}$, 2# 拟合后的结果为 $C_t = 16250e^{-1.38 \ln t}$ 。从这两个方程可以看出,在该碱渣中的氯离子的淋溶系数达 0.76~1.38,表明氯离子在淋溶条件下的释放能力很强,释放速度快。

对淋溶释放模型进行积分,就可以得到液固比为 t 时,氯离子的平均淋溶浓度。以 1# 的淋滤试验的拟合结果为例,板压堆放以前的液固比以理论的 1:10 计算,即液固比为 10,则:

$$\bar{C} = \int_0^t C_t dt \int_0^{10} 16250e^{-0.76 \ln t} dt$$

积分结果为: $\bar{C} = 117663.60 \text{ mg/l} \approx 117.7 \text{ g/l}$, 这是该碱渣的氯离子的平均淋溶浓度。这个结果与碱渣实际的监测结果 107 g/l 相近, 说明该模型可以很好的模拟渣场的实际情况。

那么, 碱渣氯离子的总体释放量可用下式计算:

$$W_t = \bar{C} \left(\frac{W}{t} \right)$$

其中: W_t ——液固比为 $0-t$ 范围内某污染因子的释放总量;

$\bar{C}$ ——液固比为 $0-t$ 范围内淋滤液中某污染因子的平均浓度;

W ——固废排放总量。

据调查, 该碱渣堆放场年均贮存废渣约 255 kt , 13 年来的累计排放量高达 3000 kt , 则:

$$W_a = 117.7 \text{ g/l} \times \left(\frac{255 \text{ kt}}{10 \text{ g/ml}} \right) \approx 3 \text{ kt},$$

$$W_u = 117.7 \text{ g/l} \times \left(\frac{3000 \text{ kt}}{10 \text{ g/ml}} \right) \approx 35 \text{ kt}$$

渣场平均每年就向地下水中排放 3 kt 的氯离子, 累计排放量已经高达 35 kt , 这也正是该市地下水中氯离子浓度升高的直接原因。

4 结 论

(1) 该市岩溶地下水已经表现出一定的氯离子污染倾向, 根据阴阳离子平衡原理, 这也意味着其它阳离子已经进入岩溶地下水体, 具体表现为总硬度的升高。所以, 对氯离子进行研究有重要的意义。

(2) 氯离子淋滤实验结果表明, 废渣中的氯离子能够在 2 周内达到溶出平衡。并且, 在其淋滤初期的 72 小时就会出现两个溶出高峰, 随后呈衰减趋势。

(3) 实验数据分析结果表明, 碱渣中的氯离子的平均淋滤浓度为 117.7 g/l , 与静溶实验结果及实际渣场上清液监测结果基本一致。根据对氯离子实际淋滤量的计算, 渣场每年向岩溶地下水体排放约 3 kt 的氯离子, 13 年来累计排放量高达 35 kt 。这就是该地区岩溶地下水中氯离子持续升高的主要原因。

参考文献

- [1] 陈孟秀. 论碱渣治理的关键技术[J]. 纯碱工业, 1995, (1): 20-24.
- [2] 金锁庆, 向钦芳, 郭建政. 淋滤浸出过程的流体力学和传质[J]. 铀矿冶, 1995, 14(3): 163-169.
- [3] 徐龙君, 刘成伦, 潘宏清. 煤矸石酸雨淋滤特征的研究. 四川环境, 2000, 19(3): 34-37.
- [4] 张孟威. 环境问题的数学解法及计算机应用. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 13-26.

A TENTATIVE STUDY ON ALKALINE WASTE'S EFFECT ON THE CHLORINE IN THE GROUNDWATER IN JIAOZUO CITY

BI Da-yuan¹, YIN Guo-xun¹, TONG Chang-shui²

(1. Department of Resource and Environment Engineer, Jiaozuo Engineering College, Jiaozuo, Henan 454000, China; 2. Jiaozuo Water Resource Management Office, Jiaozuo, Henan 454000, China)

Abstract: Based on the situation of alkaline residue, the paper analyzed the process of filtration through the experiment of static soakage and eluviation to alkaline waste of chemical plant and the influence of chlorine in the waste to the groundwater. By the analysis of experiment data, the paper provided a math-model and a result of total chlorine leaching amount. It is calculated out that 35 kt chlorine is sent out from the alkaline waste site in the past 13 years.

Key words: Alkaline residue; Chlorine; Eluviation; Groundwater