

# 三峡库区香溪河流域磷矿废石 磷素浸出特性

姜利国<sup>1,2</sup> 梁冰<sup>1</sup> 张梦舟<sup>3,4</sup> 尹成薇<sup>1</sup> 郑泽<sup>1</sup>

(1. 辽宁工程技术大学力学与工程学院, 阜新 123000; 2. 中国科学院武汉岩土力学研究所, 武汉 430071;  
3. 辽宁工程技术大学建筑工程学院, 阜新 123000; 4. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

**摘要** 为评价三峡库区香溪河流域内所堆存的磷矿废石对地表水体的磷污染风险,以香溪河支流高岚河流域内磷矿废石为研究对象,依据 EPA M1316 所规定的实验方法,开展了 5 种不同液固比(0.5~10.0 mL/g-dry)条件下磷矿废石磷素浸出特性的实验研究,探讨了液固比条件对磷矿废石磷素浸出浓度以及浸出率的影响。结果表明,磷矿废石浸出液中总磷浓度随液固比的增加而减小,其变化范围为 0.74~0.47 mg/L;在液固比 < 7 mL/g-dry 的条件下,浸出液中的总磷浓度均超出《污水综合排放标准(GB 8978-1996)》中所规定的最高允许排放浓度(0.5 mg/L);磷矿废石中磷素浸出率随液固比的增加而增大,其变化范围为 0.37~4.70 mg/kg;磷矿废石将以点源的形式对其附近的地表水体形成长期的磷污染,属于第 II 类一般工业固体废物,应考虑在其堆置场顶部设置封盖层以降低其环境污染风险。

**关键词** 香溪河 磷矿废石 浸出 液固比 磷污染

中图分类号 X703.5 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)07-3531-07

## Phosphorus leaching characteristics of phosphate waste rock deposited within Xiangxi River watershed

Jiang Ligu<sup>1,2</sup> Liang Bing<sup>1</sup> Zhang Mengzhou<sup>3,4</sup> Yin Chengwei<sup>1</sup> Zheng Ze<sup>1</sup>

(1. School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;  
2. Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China;  
3. College of Civil Engineering and Architecture, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;  
4. College of Resources and Civil Engineering, Northeast University, Shenyang 110819, China)

**Abstract** To evaluate the potential phosphorus pollution risk of phosphate waste rocks deposited within Xiangxi River watershed of the Three Gorges Reservoir, the phosphate waste rock stacked in Gaolan River, which is one tributaries of Xiangxi River, was selected as the study objective. The leaching behaviors of the phosphate waste rock under five different liquid-to-solid ratios (0.5—10 mL/g-dry) were characterized following the EPA Method 1316 and the effect of liquid-to-solid ratio on phosphorus leaching concentration and leachability were discussed. The results indicated that the eluates total phosphorus concentrations decreased with the increasing liquid-to-solid ratio, varied in the range of 0.74—0.47 mg/L. Under the condition of the liquid-to-solid ratio less than 7 mL/g-dry, all eluates total phosphorus concentrations exceeded the maximum concentration level (i. e., 0.5 mg/L) specified by the Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 8978-1996). The phosphorus leachability of phosphate waste rock increased with the increasing liquid-to-solid ratio, varied in the range of 0.37—4.70 mg/kg. The phosphate waste rocks would pollute the nearby surface water body as the point pollution sources and they should be considered as the second type of general industrial solid waste. The surface coverage layers should be set up in the top of the phosphate waste rock piles to reduce their environmental pollution risk.

**Key words** Xiangxi River; phosphate waste rock; leaching; liquid-to-solid ratio; phosphorus pollution

长江三峡水利枢纽工程是举世瞩目的大型水利工程,三峡库区的水质环境问题也一直是国内外倍受关注的热点和焦点。位于三峡大坝坝首的香溪河是国家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三峡库区的水环境质量和水质安

基金项目:国家“水体污染控制与治理”科技重大专项(2012ZX07104-002)

收稿日期:2014-11-13; 修订日期:2014-12-10

作者简介:姜利国(1983—),男,讲师,主要从事矿山固体废弃物环境污染机理及生态修复技术的相关研究。E-mail: Ginger-Jarrold@gmail.com

全<sup>[1]</sup>。然而,自2003年6月三峡水库蓄水以来,香溪河库湾水体的富营养化问题日益突出。香溪河干流水域每年爆发多次水华,且水华的分布范围逐渐扩大,持续时间逐渐延长。水华优势物种已从产毒素的甲藻、硅藻、绿藻向产毒素的蓝藻演替,对库湾内水生生物的生存环境以及水域水质造成了严重的破坏<sup>[2-5]</sup>。

针对香溪河库湾水华频发的问题,国内相关学者开展了大量的研究调查工作。研究结果表明,导致香溪河库湾水华频发的主要诱因有2点:一是由于三峡水库蓄水致使库湾水体的流速变缓、水体紊动掺混能力减弱<sup>[6]</sup>;二是由于水体中的氮、磷等营养元素含量过高。二者的综合作用为库湾水体中藻类的繁衍生长提供了适宜的条件。因此,在水动力学条件无法改变的前提下如何有效阻隔氮、磷等营养元素进入香溪河水体便成为目前治理香溪河水华问题的关键。

有效阻隔氮、磷等营养元素进入香溪河水体的首要问题是弄清营养元素的来源。相关研究结果表明,库湾水体中的氮主要来源于施用化肥农田所形成的面源污染,而库湾水体中的磷则主要来源于以点源形式直接排入地表水体的城镇生活污水以及流域内磷化工企业的生产废水<sup>[7]</sup>。由于香溪河流域内赋存丰富的磷矿资源,以磷化工为主的工矿企业分布广泛<sup>[8]</sup>,因此,大多数研究者认为,磷化工企业所排放的高含磷废物(废水)是构成香溪河水体中磷素的主要来源<sup>[9]</sup>。然而,大量长期堆存于磷矿区内的磷矿开采废石可能产生的潜在磷污染长期以来未能得到足够的重视。磷矿废石是指在磷矿开采过程中为获取目标矿体而剥离的岩体,其岩性组成除了磷矿体的伴生岩石(脉石)之外,还含有大量不具工业价值的磷矿体。这些磷矿废石通常随意堆积于磷矿区地表,在自然降水的长期淋滤作用下,废石中原本存在于固相中的磷会逐渐转移至液相,随入渗水分迁移并进入其附近的水体。因此,在香溪河库湾水体富营养化问题日益严峻的背景下,有必要对磷矿废石的磷素浸出特性开展相关研究,从而为准确评价磷矿废石对流域内水体的磷污染风险提供参考依据。

本研究以香溪河支流高岚河流域内主要磷矿开采区内的磷矿废石为研究对象,依据美国国家环境保护局(EPA)所颁布的固体废物浸出环境评价体系(eaching environmental assessment framework, LEAF)

中的实验标准(EPA M1316),对不同液固比条件下磷矿废石的磷素浸出特性进行研究。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 磷矿废石的取样及制备

磷矿废石样品取自湖北省宜昌市兴山县水月寺镇树空坪磷矿区关子口磷矿废石堆(如图1)。该废石堆体位于宜昌市兴山县与夷陵区的交界位置处,地理位置属香溪河支流高岚河上游流域。废石采用“横谷式”自然堆积,堆积过程中无重型机械刻意碾压。堆积时间自2007年始至2010年结束,最大堆积高度15 m,平均堆积高度8 m,累积堆存量约10万m<sup>3</sup>。所堆存的磷矿废石主要来自震旦系上统(Z<sub>2</sub>)陡山沱组(Z<sub>2</sub>d)沉积型含磷岩段岩体开采过程中所产出的废石,岩性组成复杂,主要以黑色页岩、含钾页岩、白云岩、片麻岩为主,并含有部分无工业价值的磷块岩,抗风化能力较好<sup>[10]</sup>。受磷矿开采工艺影响,磷矿废石粒径均小于400 mm。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14 cm;年降水量在700~1400 mm之间,年均降雨量为956 mm,多集中于5~9月<sup>[11]</sup>。

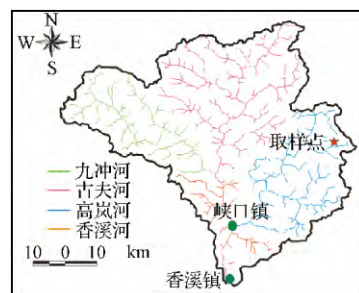


图1 磷矿废石取样点地理位置

Fig. 1 Geographical position of phosphate waste rock

磷矿废石的现场取样工作于2012年8月进行。由于磷矿废石的岩性组成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,现场取样方法采用随机行走法,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 cm范围内的样品约2 kg左右,共计取样50~60 kg,将所有取样点所取试样混合均匀后装袋运至实验室。

将取回试样风干表面水分,先后利用颚式破碎机和岩石制样机将试样破碎并筛分至60目以下,充分混合后装入密封袋保存以备浸出实验使用,从中

取出 15 ~ 20 g 样品进一步粉碎至 200 目以下, 为废石矿物组分分析实验备用。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 磷矿废石矿物组分的分析方法

磷矿废石矿物组成成分的分析方法采用 X 射线衍射分析(XRD)方法。所用设备为 Philips X 射线衍射仪, 工作参数为: Cu 靶,  $\lambda$  值为 1.5406 Å, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 150 mA。

### 1.2.2 磷矿废石中磷含量的测定方法

磷矿废石中磷含量的测定采用碱熔-钼锑抗分光光度法(HJ 632-2011)进行。所用磷矿废石试样首先采用四分法从备用试样中取出 10 g 左右, 研磨至 100 目以下, 混合均匀后称取 0.2500 g 置于镍坩埚底部, 用 3 ~ 4 滴无水乙醇湿润样品表面; 然后加入 2.0 g 的 NaOH 将样品覆盖, 盖上坩埚盖后放入马弗炉中升温至 400℃ 并保持 15 min; 然后继续升温至 640℃ 并保持 15 min, 取出冷却后向坩埚中加入 10 mL 去离子水并加热至 80℃, 待熔块溶解后, 将坩埚内的溶液全部转入 50 mL 离心杯中, 再用 10 mL 浓度为 3 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液分 3 次洗涤坩埚, 然后再用适量去离子水洗涤坩埚 3 次, 洗涤液全部转入离心杯中, 以 3 000 r/min 的速度离心分离 10 min, 静置后将上清液全部转入 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容后保存待测。共进行 6 组平行实验, 在获取废石样品中磷含量的同时校验实验样品的均匀程度。

### 1.2.3 磷矿废石中磷素的浸出方法

磷矿废石的磷素浸出实验方法依据 EPA 最近颁布的规范 EPA M1316(Liquid-solid Partitioning as a Function of Liquid-to-Solid Ratio in Solid Materials Using a Parallel Batch Procedure)进行。实验条件设置如表 1 所示。

按照表 1 所示实验条件, 分别称取相应质量(干基质量)的磷矿废石样品置于相应容积的浸取容器中, 按照对应的液固比(L/S)加入相应体积的浸取剂。密封浸取容器后, 采用翻转振荡的方式以  $(30 \pm 2)$  r/min 的转速在室温环境  $(23 \pm 2)$  °C 下振荡 18 h。振荡结束后取下浸取容器并静置 30 min, 测试并记录悬浊液的 pH, 然后将悬浊液置于离心机上以 4 000 r/min 的速度离心 15 min, 使用 0.45 μm 的水性微孔滤膜对离心后的上清液进行抽滤, 收集抽滤后的浸出液至玻璃试剂瓶中, 加 0.1 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 调节浸出液 pH 至 4.0 以下, 于 4℃ 恒温条件

下保存待测。

表 1 磷矿废石浸出条件

Table 1 Leaching condition of phosphate waste rock

实验编号	L/S (mL/g-dry)	试样质量 (g-dry)	浸提液体积 (mL)	浸出容器容积 (mL)
T01	0.5	400	200	1 000
T02	1.0	200	200	500
T03	2.0	100	200	500
T04	5.0	40	200	250
T05	10.0	20	200	250
B01	-	0	200	250

实验中在不同 L/S 条件下共进行 5 组(T01 ~ T05)浸出实验, 每组进行 3 组平行实验, 同时每个 L/S 条件下设置一组空白实验(B01), 共进行 20 组实验。浸提液为去离子水; 浸取容器为具有密封盖的广口 HDPE 瓶。

浸出液 pH 的测试使用奥豪斯(OHAUS)STARTER 2100/3C Pro-F 型台式 pH 计测定(SC210 型复合电极)。浸出液中的磷(以 TP 计)浓度使用 HACH DR890 型多参数水质分析仪进行分析测定。测试所用试剂为 HACH 公司生产的预制试剂, 浸出液的消解使用 HACH DRB200 消解器进行。利用 HACH 法测试溶液中 TP 浓度的有效性和准确性已被多位研究者所证实, 该方法等同于钼酸铵分光光度法(GB 11893-89)<sup>[12, 13]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷矿废石的矿物组成构成

磷矿废石 XRD 测试分析结果如表 2 所示。从测试分析结果可以看出, 构成磷矿废石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)。除上述磷矿层常见的脉石矿物外, 磷矿废石中还混有一部分磷矿石(氟磷灰石), 其质量分数为 13% 左右。这部分磷矿石的主要来源途径有: ①不具备工业价值的薄/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。

### 2.2 磷矿废石中的磷含量

实验所用磷矿废石中磷含量的实验结果如表 3 所示。从实验结果可以看出, 磷矿废石中磷含量

表2 废渣矿物组分及含量

Table 2 Mineralogical analysis of waste rocks (%)

矿物名称	化学式	质量百分数
石英	SiO <sub>2</sub>	40.01
氟磷灰石	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	13.15
白云石	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19.02
方解石	CaCO <sub>3</sub>	12.29
伊利石	(K,H <sub>3</sub> O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	6.02
钠长石	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2.11
绿泥石	(Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·(Mg,Fe) <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub>	1.02
其它		6.38

表3 磷矿废石中磷含量测试结果

Table 3 Phosphorus contents of phosphate waste rock (mg/kg)

实验编号	T01	T02	T03	T04	T05	T06
实验结果	1 764	1 825	1 774	1 725	1 793	1 799
均值标准差	1 780 ± 34.27					

平均为 1 780 mg/kg。6 组平行实验结果的标准差为 34.27 mg/kg,表明实验所用磷矿废石的均匀性较好。

2.3 不同 L/S 条件下磷矿废石的磷素浸出特性

EPA M1316 实验的目的在于揭示固体废弃物中所含的某种物质在固-液相间的分配情况与 L/S 之间的函数关系。获取这一函数关系的前提是需要确保在浸出终点时固体试样和浸提液之间(即固-液相间)的达到化学反应平衡。因此,需要结合固体试样的最大粒径来选择合适的浸出时间<sup>[14-16]</sup>。Garabrants A. C. 等<sup>[17]</sup>曾对不同粒径大小的固体试样与水作用达到化学平衡时所需的浸出时间进行过详细的讨论,指出当固体颗粒粒径 < 0.25 mm 时(即 60 目筛下试样) 翻转振荡 15 ~ 16 h 即可使固-液相间达到化学平衡状态。因此,对于本文所使用的磷矿废石试样,18 h 的浸出时间足以确保在浸出终点时达到固-液相化学平衡。

由 L/S 的量纲(L<sup>3</sup>/M)可知,L/S 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。浸出实验所设置的 L/S 条件实际上反映的是固体废物在实际露天堆放的过程中接受自然降水淋溶作用的时间长短。因此,不同大小 L/S 可以反映固体废物

在接受短期或长期淋溶作用下的磷素浸出特性。Thorneloe S. A. 等<sup>[18]</sup>提出将 5 mL/g-dry 作为短期或长期淋溶作用的分界点,L/S < 5 mL/g-dry 可反映短期淋溶作用,而 L/S ≥ 5 mL/g-dry 则可反映长期淋溶作用。

2.3.1 L/S 对磷矿废石浸出液 pH 的影响

L/S 对磷矿废石浸出液 pH 的影响如图 2 所示。从图中可以看出,L/S 对于磷矿废石浸出液 pH 的影响并不十分明显。浸出液 pH 随 L/S 的增大呈现微弱的上升趋势,当 L/S 条件从 0.5 mL/g-dry 增大至 10 mL/g-dry 时,浸出液 pH 仅从 7.74 增大至 8.19,基本维持在弱碱性范围内。王淀佐指出在封闭体系下氟磷灰石饱和溶液的 pH 为 7.40,略低于本文的实验结果。分析导致这种差异性产生的原因是由于除了氟磷灰石发生溶解之外,废石中主要脉石矿物白云石、方解石的饱和溶液 pH 均在 9.0 以上,因此会在一定程度上使得废石浸出液的 pH 略高于氟磷灰石饱和溶液 pH<sup>[19]</sup>。

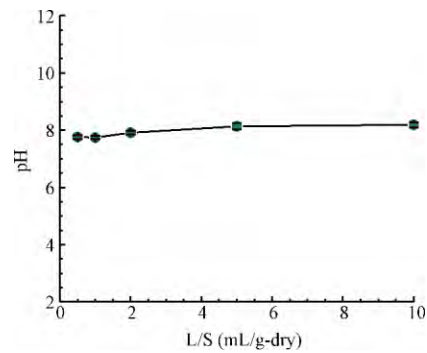


图2 不同 L/S 条件对浸出液 pH 的影响  
Fig.2 Effect of L/S conditions on eluate pH

2.3.2 L/S 对磷矿废石磷素浸出浓度的影响

磷矿废石磷素的浸出浓度是指单位体积浸出液中所含磷素的质量,单位为 mg/L。磷在液相中有多种存在形态,可以正磷酸盐、缩合磷酸盐和有机态结合态磷的形式存在<sup>[20]</sup>。从库区水体富营养化程度的角度考虑,本文将重点讨论浸出液中以各种形态存在的磷素总量,即总磷(TP)的变化情况。不同 L/S 条件对浸出液中 TP 浸出浓度的影响如图 3 所示,其中 MDL 表示 HACH 法测试 TP 浓度的检出限(0.06 mg/L)。

从图中可以看出,TP 浸出浓度随 L/S 的增大而减小,当 L/S 条件从 0.5 mL/g-dry 增大至 10 mL/g-dry 时,TP 浸出浓度从 (0.74 ± 0.05) mg/L 减小至

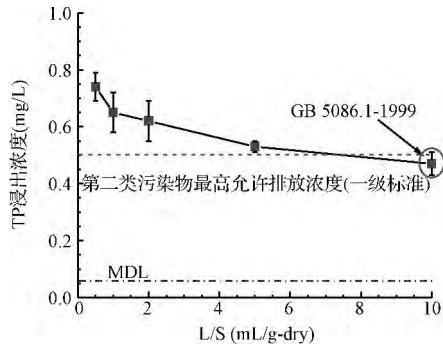


图 3 不同 L/S 条件对浸出液中 TP 浓度的影响

Fig. 3 Effect of L/S conditions on eluate TP concentration

( $0.47 \pm 0.05$ ) mg/L, 表明自然降水对磷矿废石所形成的长期淋溶作用会降低 TP 的浸出浓度。这主要是由于长期淋溶作用所形成的较高 L/S 条件在一定程度上形成的稀释作用所造成的。

需要指出的是,我国国家标准《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法(GB 5086.1-1999)》中仅规定了单一的 L/S 条件(L/S = 10 mL/g-dry)。对于露天集中堆存的磷矿废石或其他固体废物而言,可对其形成淋溶作用的水分主要来源于自然降水。因此,现场条件下形成的 L/S 值大小不仅与淋溶时间长短有关,而且与磷矿废石堆体的自身属性(如堆积密度、高度及受雨面积等)以及当地年均降雨量有关。Batziaika V. 等<sup>[21]</sup>提出 L/S 的计算公式如下:

$$LS_{\text{site}} = 10 \times \frac{\text{inf} \times t_{\text{year}}}{\rho \times H_{\text{fill}}} \quad (1)$$

式中:  $LS_{\text{site}}$  为  $t_{\text{year}}$  时间内雨水在固体废物堆存场内部形成的累积液固比(L/kg); inf 为雨水在固体废物处置场表面的入渗速率(cm/a);  $\rho$  为固体废物的堆积密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ );  $H_{\text{fill}}$  为固体废物的填埋深度或堆积高度(m); 10 为量纲转换因子( $\text{L}/\text{cm}^2$ )。按照公式(1)的计算方法,若废石的堆积密度  $\rho$  按  $2000 \text{ kg}/\text{m}^3$  计;假设当地年平均降雨量为  $1000 \text{ mm}/\text{a}$ ,且假设降落于堆体表面的雨水全部渗入堆体内部,即 inf 按  $100 \text{ cm}/\text{a}$  计;则对于一个堆积高度  $H_{\text{fill}}$  为  $10 \text{ m}$  的废石堆体而言,形成  $10 \text{ L}/\text{kg}$  的 L/S 条件共需要 200 年时间。因此,GB 5086.1-1999 中所规定的 L/S 条件仅能表征降雨的长期淋溶作用,无法体现出短期淋溶作用对目标组分浸出浓度的影响。

湖北省环境保护局 2000 年颁布了《湖北省地表水环境功能区类别》,将树空坪磷矿区所邻高岚河水域划分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)》中的规定要求,TP 作为第二类污染物在 III 类水域中其最高允许排放浓度为  $0.5 \text{ mg}/\text{L}$  (一级标准)。从本文的实验结果来看,在  $L/S < 7 \text{ mL}/\text{g-dry}$  的条件下,磷矿废石浸出液中的 TP 已超出最高允许排放浓度限值。但若仅按照 GB 5086.1-1999 中所规定的 L/S 条件来开展浸出实验,则磷矿废石浸出液中的 TP 浓度将低于最高允许排放浓度限值,说明依据 GB 5086.1-1999 所得到的实验结果会在一定程度上低估磷矿废石所形成的磷污染风险。因此,考虑到香溪河水体富氧化问题的日益严重性,并结合《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准(GB 18599-2001)》中的相关规定,应将香溪河流域内的磷矿废石堆置场划归第 II 类一般工业固体废物,其底部应设有相应的防渗措施。对于现存的磷矿废石堆置场,应考虑在其封场后对表面进行封盖处理,以降低其对周边水体的磷污染风险。

### 2.3.3 L/S 对磷矿废石磷素浸出率的影响

除了浸出浓度之外,表征固体废物中某种物质浸出特性通常还使用浸出率这一参数。浸出率定义为单位质量固体废物所浸出的某种物质的质量,单位为  $\text{mg}/\text{kg}$ ,为无量纲参数<sup>[22]</sup>。不同 L/S 条件对磷矿废石中 TP 浸出量的影响如图 4 所示。

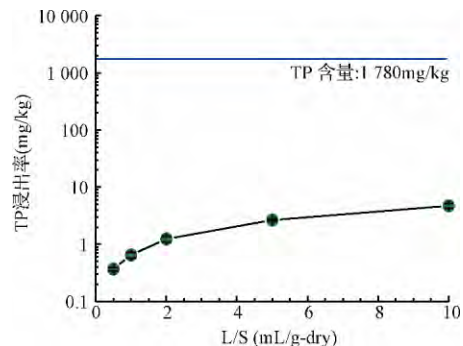


图 4 不同 L/S 条件对磷矿废石中磷素浸出率的影响

Fig. 4 Effect of L/S conditions on phosphorus leachability

结合图 3 和图 4 可知,尽管 L/S 的增大会稀释液相中的 TP 浓度,但较多水分进入磷矿废石堆体仍会使更多的磷从固相转移至液相。由图 4 可知,在 L/S 为  $0.5 \text{ mL}/\text{g-dry}$  的条件下,磷矿废石的磷素浸出率为 ( $0.37 \pm 0.03$ )  $\text{mg}/\text{kg}$ ;而在 L/S 为  $10 \text{ mL}/\text{g-dry}$  的条件下,磷矿废石的磷素浸出率增大至 ( $4.70 \pm 0.40$ )  $\text{mg}/\text{kg}$ 。当 L/S 超过  $2 \text{ mL}/\text{g-dry}$  时,废石中的磷素浸出率增大约 1 个数量级左右。上述

实验现象可以从溶解动力学的角度进行解释。大多数研究者认为“缩核模型(Shrinking Core Model)”可以很好地表征磷矿石溶解的动力学过程。根据缩核模型可知,控制磷矿石中磷素溶解速率的因素为水分和溶解产物在反应层中的扩散速率<sup>[23,24]</sup>。较大的L/S意味着会有较多的水分参与磷矿废石的浸出过程,水分所形成的紊动掺混能力相应被增强,从而使水分和溶解产物在反应层中的扩散速率增加。因此,在浸出时间和氟磷灰石溶解度不变的前提下,L/S增大会提高磷矿废石的磷素浸出率。

此外,从图4中可以看出,在图2所示的pH范围内,磷矿废石中磷素的浸出率较低。不同L/S条件下磷素的最高浸出率仅为固相含磷总量(1780 mg/kg)的0.2%左右。由磷矿废石矿物组分的鉴定结果(见表2)可知,磷矿废石中除了含有一部分磷矿石(氟磷灰石)之外,脉石矿物主要以碳酸盐矿物(方解石和白云石)为主。因此,磷矿废石与水之间的水-岩相互作用(溶解/沉淀作用)可视为为氟磷灰石-白云石-方解石混合体系在水中的化学平衡作用结果<sup>[25]</sup>。Somasundaran P.等<sup>[26]</sup>对于上述混合体系中各矿物成分在水中的化学稳定性进行了详细的讨论,指出在pH为7.5~9.0的偏弱碱性条件下,混合体系中氟磷灰石的化学稳定性最强。这意味着在本研究所述实验条件下,氟磷灰石颗粒表面将会转变为方解石或白云石,从而形成一层沉淀层,亦即缩核模型中的反应层。该反应层的存在会在一定程度上阻止氟磷灰石与水之间的相互作用,从而导致磷矿废石的磷素浸出率较低。

### 3 结论

采用EPA Method 1316实验标准,以三峡库区香溪河流域内堆存的磷矿废石为研究对象,开展了不同液/固比条件下的磷素浸出实验,得到结论如下:

(1) 磷矿废石浸出液中总磷的浸出浓度随L/S比的增大而减小,而磷矿废石中磷素浸出率则随L/S比的增大而增大:当L/S比从0.5 mL/g-dry增加到10 mL/g-dry时,总磷浸出浓度从0.74 mg/L减小至0.47 mg/L;磷素浸出率从0.37 mg/kg增大至4.70 mg/kg;

(2) 在自然降水的淋溶作用下,当液/固比<7 mL/g-dry时,磷矿废石浸出液中的总磷浓度将超出《污水综合排放标准(GB 8978-1996)》中所规定的最高允许排放浓度(0.5 mg/L),表明磷矿废石堆体会长期以点源的形式对其附近的地表水体形成磷

污染;

(3) 《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法(GB 5086.1-1999)》中所规定的单一液固比条件不足以全面表征短期/长期淋溶作用下磷矿废石的磷素浸出特性,会在一定程度上低估磷矿废石所形成的潜在磷污染风险;

(4) 在不考虑浸提液pH的条件下,浸出液pH受液固比变化的影响不大,基本维持在弱碱性范围(7.74~8.19)。在该pH条件下,受脉石矿物方解石和白云石溶解/沉淀作用的影响,磷矿废石中的磷素浸出率较低,仅为废石含磷总量的0.2%左右。

### 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. 环境科学研究, 2012, 25(6): 645-651  
Yao Xujiao, Liu Defu, Yang Zhengjian, et al. Preliminary studies on the mechanism of winter dinoflagellate bloom in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(6): 645-651 (in Chinese)
- [2] 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. 环境科学, 2012, 33(8): 2621-2627  
Zhang Yu, Liu Defu, Ji Daobin, et al. Effects of intrusions from Three Gorges Reservoir on nutrient supply to Xiangxi Bay. Environmental Science, 2012, 33(8): 2621-2627 (in Chinese)
- [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. 环境科学与技术, 2012, 35(3): 11-15  
Mei Yu, Bi Yonghong, Hu Zhengyu. Environmental factors on release of phosphorus from submerged soils in Xiangxi Bay. Environmental Science & Technology, 2012, 35(3): 11-15 (in Chinese)
- [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. 中国环境科学, 2012, 32(11): 2083-2089  
Tian Zebin, Liu Defu, Yang Zhengjian, et al. Cyanobacterial bloom in Xiangxi Bay, Three Gorges Reservoir. China Environmental Science, 2012, 32(11): 2083-2089 (in Chinese)
- [5] 曾辉,宋立荣,于志刚,等. 三峡水库水华成因初探. 长江流域资源与环境, 2007, 16(3): 336-339  
Zeng Hui, Song Lirong, Yu Zhigang, et al. Preliminary study on algal blooms within the Three Gorges Reservoir. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2007, 16(3): 336-339 (in Chinese)
- [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. 长江流域资源与环境, 2013, 22(5): 648-656

- Xiong Chaojun ,Liu Defu ,Ji Daobin ,et al. Influence of the 175 m trial impoundment of the Three Gorges Reservoir on water environment in the Xiangxi Bay. Resources and Environment in the Yangtze Basin ,2013 ,22 ( 5 ) : 648-656 ( in Chinese)
- [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. 生态学报 2008 28( 5 ) : 2073-2079  
Li Fengqing ,Ye Lin ,Liu Ruiqiu ,et al. Dynamics of the main nutrients input to Xiangxi Bay of Three Gorge Reservoir. Acta Ecologica Sinica ,2008 ,28 ( 5 ) : 2073-2079 ( in Chinese)
- [8] Fang T ,Fu Changying ,Ao Hongyi ,et al. The comparison of phosphorus and nitrogen pollution status of the Xiangxi Bay before and after the impoundment of the Three Gorges Reservoir. Acta Hydrobiologica Sinica 2006 30( 1 ) : 26-30
- [9] 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. 土壤通报 ,2013 ,44 ( 2 ) : 465-471  
Song Linxu ,Liu Defu ,Guo Hanchao ,et al. A study on nitrogen and phosphorus loss of different non-point sources in Xiangxi basin of Three Gorges Reservoir. Chinese Journal of Soil Science 2013 44( 2 ) : 465-471 ( in Chinese)
- [10] 罗惠华. 湖北宜昌中低品位胶磷矿选矿工艺探讨. 矿冶 2007 ,16( 4 ) : 10-13  
Luo Huihua. Discussion on beneficiation for a mid-low grade colophonite ore of Hubei Yichang. Mining & Metallurgy 2007 ,16( 4 ) : 10-13 ( in Chinese)
- [11] 张彪,刘德富,宋林旭,等. 三峡库区香溪河流域近 20 年气候趋势分析. 三峡大学学报( 自然科学版) 2013 ,35( 1 ) : 12-16  
Zhang Biao ,Liu Defu ,Song Linxu ,et al. Climate change trend analysis of Xiangxi River basin of Three Gorges Reservoir region in recent 20 years. Journal of China Three Gorges University ( Natural Sciences) ,2013 ,35( 1 ) : 12-16 ( in Chinese)
- [12] 雷立改,马晓珍,魏福祥,等. 水中总氮、总磷测定方法的研究进展. 河北工业科技 2011 28( 1 ) : 72-76  
Lei Ligai ,Ma Xiaozhen ,Wei Fuxiang ,et al. Research progress of determination of total nitrogen and total phosphorus in seawater. Hebei Journal of Industrial Science & Technology 2011 28( 1 ) : 72-76 ( in Chinese)
- [13] 赵洋甬,潘双叶,陈元,等. 水中总磷快速测定法研究. 福建测试分析 2008 ,17( 4 ) : 64-66  
Zhao Yangyong ,Pan Shuangye ,Chen Yuan ,et al. Rapid determination method of total phosphorus in water. Fujian Analysis & Testing 2008 ,17( 4 ) : 64-66 ( in Chinese)
- [14] 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. Environmental Engineering Science 2002 ,19( 3 ) : 159-204
- [15] van der Sloot H. A. ,Kosson D. S. Benefits of a tiered approach in environmental testing ,analysis ,modelling and defining regulatory criteria. Waste Management ,2007 ,27 ( 11 ) : 1477-1478
- [16] Lopez Meza S. ,Garrabrants A. C. ,van der Sloot H. ,et al. Comparison of the release of constituents from granular materials under batch and column testing. Waste Management 2008 28( 10 ) : 1853-1867
- [17] Garrabrants A. C. ,Kosson D. S. ,van der Sloot H. A. ,et al. Background Information for the Leaching Environmental Assessment Framework ( LEAF) Test Methods. EPA/600/R-10/170 2010
- [18] Thorneloe S. A. ,Kosson D. S. ,Sanchez F. ,et al. Evaluating the fate of metals in air pollution control residues from coal-fired power plants. Environmental Science & Technology 2014 44( 19 ) : 7351-7356
- [19] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学. 长沙: 湖南科学技术出版社 1989
- [20] Larsen M. J. An investigation of the theoretical background for the stability of the calcium-phosphate salts and their mutual conversion in aqueous solutions. Archives of Oral Biology 1986 31( 11 ) : 757-761
- [21] Batziaka V. ,Fytianos K. ,Voudrias E. Leaching of nitrogen phosphorus ,TOC and COD from the biosolids of the municipal wastewater treatment plant of Thessaloniki. Environmental Monitoring and Assessment 2008 140( 1-3 ) : 331-338
- [22] van der Sloot H. A. ,Meeussen J. C. L. ,van Zomeren A. ,et al. Developments in the characterisation of waste materials for environmental impact assessment purposes. Journal of Geochemical Exploration 2006 88( 1-3 ) : 72-76
- [23] 王光火. 表面吸附层对磷矿石磷素释放的影响. 土壤学报 1998 35( 1 ) : 65-69  
Wang Guanghuo. Influence of surface Ca-P-adsorbing layer on the release of phosphorus from phosphate rock. Acta Pedologica Sinica 1998 35( 1 ) : 65-69 ( in Chinese)
- [24] 刘代俊,钟本和,张允湘. 沉积型磷矿酸解过程的介观反应机理. 硫磷设计与粉体工程 2000 ( 6 ) : 1-5  
Liu Daijun ,Zhong Benhe ,Zhang Yunxiang. Reaction process and mechanism of sedimentary phosphate rock in phosphoric acid. S P & BMH Related Engineering 2000 , ( 6 ) : 1-5 ( in Chinese)
- [25] Pokrovsky O. S. ,Golubev S. V. ,Schott J. Dissolution kinetics of calcite ,dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm  $p\text{CO}_2$ . Chemical Geology ,2005 ,217 ( 3-4 ) : 239-255
- [26] Somasundaran P. ,Amankonah J. O. ,Ananthapadmabhan K. P. Mineral-solution equilibria in sparingly soluble mineral systems. Colloids and Surfaces 1985 15: 309-333