

绿色环保

某铜矿堆场生态修复前后废石的产酸规律研究

王弘

(低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 龙岩 364200)

[摘要] 以某铜矿堆场生态修复前和生态修复2年后的废石为对象,采用静态方法评价废石的产酸潜力,并结合动态湿度盒模拟风化试验对废石酸性废水产生及金属离子释放行为进行研究。酸碱估算法和净产酸量法试验结果表明,生态修复前后的废石均存在潜在产酸能力,其堆放过程对环境存在一定酸化风险;动态湿度盒试验结果表明,修复前废石持续排放酸性废水和重金属,铜、锌污染因子浓度超标;相比修复前废石,修复后废石排放酸性废水及Fe、Cu、Zn等金属离子的时间延迟了40周,表明利用中和渣生态修复对废石的酸性废水产生及金属污染因子的释放具有一定抑制作用。

[关键词] 硫化铜矿; 废石; 静态浸出; 动态湿度盒; 酸性废水; 重金属污染

[中图分类号] X751 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2022)05-0077-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.05.016

0 前言

随着矿石品位的下降和环境法规越来越严格,如今矿山企业不仅要关注金属生产,更要关注固体废物的管理。每年矿山开采都会产生大量废石,向环境中释放酸性废水^[1-2]。矿山酸性废水成为全球矿山面临的最严重环境问题之一。过去在出现问题后采取补救行动和以结果为基础的方法代价高昂,并对水资源造成严重的污染。而采用积极主动的方法进行废水化学预测,可以节约时间和资金,为未来采取经济有效的缓解措施提供指导,使环境影响和长期责任最小化。

本研究以复垦前、后的硫化铜矿废石为对象,采用静态方法评价废石的产酸潜力,同时采用动态湿度盒模拟风化试验研究废石酸性废水的产生及金属离子的释放特征,结果可为深入研究废石风化过程中的金属释放特性及控制因素奠定基础,同时可为硫化矿

废石酸性废水的源头控制提供可靠的科学依据。

1 试验样品

本次试验样品为某硫化铜矿山堆浸场生态修复前和生态修复2年后的废石。该堆浸场采用的生态修复工艺是在铜矿堆场废石表层覆盖一定厚度的中和渣,并通过基质改良、优势植物培育等措施完成生态重建。

废石样品中70%以上的硫以硫化物形式存在,负二价硫含量约为3%,主要为黄铁矿。具体化学组分分析结果见表1。

表1 废石化学组分分析结果

样品名称	TS	S ²⁻	S ⁶⁺	S ⁰	Fe	Cu
修复前废石	4.10	3.06	1.02	0.025	2.20	0.075
修复后废石	3.76	2.62	1.10	0.043	2.09	0.044

样品名称	As	Cd	Zn	Pb	Cr	Hg
修复前废石	0.019	<0.01	0.009	0.034	<0.01	<0.01
修复后废石	<0.01	<0.01	0.009	0.02	<0.01	<0.01

注:TS为样品中总硫百分含量

2 试验方法

2.1 初始pH和电导率(EC)测定

称取25g样品于烧杯中,加入50g蒸馏水,搅

[收稿日期] 2022-04-24

[基金项目] 国家重点研发计划(2018YFC18011800)

[作者简介] 王弘(1987—),女,福建龙岩人,本科,中级工程师,主要从事环保与生态研究。

[引用格式] 王弘. 某铜矿堆场生态修复前后废石的产酸规律研究[J]. 有色冶金节能,2022,38(5):77-81.

拌均匀,静置超过 12 h,测量废石初始 pH 和初始盐度 E_c 。

2.2 酸碱估算法 (ABA) 试验

酸碱估算法主要通过计算矿物产酸能力 MPA (maximum potential acidity) 和中和能力 ANC (acid neutralizing capacity), 并求取两者之差或两者之比来确定最终产酸潜能^[3-4]。

2.2.1 产酸能力

样品产酸能力由以下公式计算得到:

$$MPA = TS \times 30.6 \quad (1)$$

式中, MPA 为产酸能力, $\text{kgH}_2\text{SO}_4/\text{t}$; TS 为总硫百分含量, %。

2.2.2 中和能力

首先称取 0.5 g 样品 (粒径 < 75 μm), 采用 HCl (1:3) 进行起泡等级测试; 称取 2.0 g 样品置于 250 mL 锥形瓶中, 按照表 2 移取相应浓度和数量的 HCl, 用少量蒸馏水冲洗锥形瓶内壁, 然后于 80 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 h; 冷却至室温后, 加蒸馏水到 125 mL, 测 pH 值; 再采用 NaOH 溶液滴定到 pH = 4.5, 然后加入几滴浓度 30% 的 H_2O_2 溶液, 接着继续滴加 NaOH 至 pH = 7.0, 记录消耗 NaOH 溶液的体积。

表 2 起泡等级与中和能力测试所用酸量及浓度

反应强度	起泡等级	HCl 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	HCl 体积/ mL	NaOH 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
无反应	0	0.5	4	0.1
轻微	1	0.5	8	0.1
中等	2	0.5	20	0.5
强反应	3	0.5	40	0.5
	4	1.0	40	0.5
极强反应	5*	1.0	60	0.5

注: 5* 用于中和能力 ANC 极高的样品 (如石灰石, 其中和能力大于 400 $\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{t}$)

中和能力计算公式为:

$$ANC = \frac{(\rho_{\text{HCl}} \times v_{\text{HCl}} - \rho_{\text{NaOH}} \times v_{\text{NaOH}}) \times 49}{w} \quad (2)$$

式中, ANC 为中和能力, $\text{kgH}_2\text{SO}_4/\text{t}$; ρ_{HCl} 为盐酸溶液浓度, mol/L ; v_{HCl} 为盐酸溶液体积, mL; ρ_{NaOH} 为氢氧化钠溶液浓度, mol/L ; v_{NaOH} 为氢氧化钠溶液的体积, mL; w 为样品重量, g。

净产酸潜力 $NAPP$ 计算公式为:

$$NAPP = MPA - ANC \quad (3)$$

酸潜力比值 APR 计算公式为:

$$APR = \frac{ANC}{MPA} \quad (4)$$

2.3 净产酸量法 (NAG) 试验

净产酸量法是通过使用 H_2O_2 加速完成矿石中含硫矿物的氧化过程来检测矿石的最终产酸量, 与酸碱估算法一起使用, 相互印证。

称量 2.50 g 样品 (粒径 < 75 μm) 置于 500 mL 锥形瓶中, 量取 250 mL 浓度 15% 的 H_2O_2 溶液, 缓慢加入锥形瓶中, 摇匀后放置在通风橱过夜; 将锥形瓶加热至不再产生气泡; 样品冷却至室温后, 用蒸馏水冲洗粘附在瓶底的样品, 使矿浆体积达到 250 mL, 测 pH 值 (即 $NAG\text{-pH}$); 采用 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定至 pH = 4.5 和 pH = 7.0, 记录 NaOH 溶液的体积。

净产酸量计算公式为:

$$NAG = \frac{0.1 \times v \times 98}{2 \times w} \quad (5)$$

式中, NAG 为静产酸量, $\text{kgH}_2\text{SO}_4/\text{t}$; v 为 NaOH 溶液的体积, mL; w 为样品重量, g。

2.4 动态湿度盒试验

动态浸出试验可研究硫化物反应活性、氧化动力学、金属溶解释放等浸出行为, 可更全面地研究废石的地球化学特性^[4-5]。国内外研究动态浸出试验有多种方法^[6], 如湿度盒法、索氏提取法、柱试验法、不列颠哥伦比亚省研究确认测试、间歇式摇瓶法、现场规模试验等。本文选用湿度盒法, 通过模拟风化过程探索生态修复前和修复后废石的动态浸出行为特征^[7]。

称取 1 kg 样品 (粒径 < 6 mm) 置于湿度盒中, 首先采用 750 mL 蒸馏水对样品进行浸泡润湿 2 h, 然后收集初始浸出液, 并用 0.45 μm 滤膜过滤, 取 100 mL 滤液立刻用硝酸 (分析纯) 酸化到 pH < 1.5 后进行多元分析; 剩下滤液用于检测 pH 值、 E_c 值及硫酸根浓度。

初始浸泡之后, 开始循环通气模拟风化过程。往湿度盒中通入干空气、湿空气, 持续时间各 3 d; 第 7 天停止通入空气, 关闭所有进、出气孔后, 加入 500 mL 蒸馏水, 浸泡 2 h 后收集浸出液, 并记录浸出液体积; 浸出液按初始浸泡液的处理方式进行处理, 并记录浸出液的颜色变化; 浸出液收集后第二天, 循环通入干空气和湿空气, 并加水浸出。

3 结果与讨论

3.1 静态浸出试验结果

废石的酸碱估算法和净产酸量法的静态浸出试

验结果见表3。

酸碱估算法与净产酸量法可简单快速地预测矿山固体废弃物的产酸潜力^[8]。根据表3,初始pH值均小于5,这表明废石样品均已有一定程度的风化。修复前废石的可溶态盐度高于修复后废石,这表明修

复前废石风化程度更高。其他产酸值差异不大:净产酸潜力NAPP均大于0,酸潜力比值APR均小于1,NAG-pH均小于4.5。参考地球化学分类图(图1),可初步推测堆场生态修复前、后的废石均具有潜在产酸能力,其堆积存放对环境具有一定酸化风险。

表3 废石静态浸出试验结果

废石类别	初始 pH	$E_c/$ $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	MPA	ANC/ $\text{kg H}_2\text{SO}_4\cdot\text{t}^{-1}$	NAPP/ $\text{kg H}_2\text{SO}_4\cdot\text{t}^{-1}$	APR	NAG-pH	NAG/ $\text{kg H}_2\text{SO}_4\cdot\text{t}^{-1}$
修复前废石	4.02	2309	125.46	-5.635	131.095	-0.045	2.68	36.652
修复后废石	4.69	1461	115.06	-5.145	120.201	-0.045	2.82	45.668

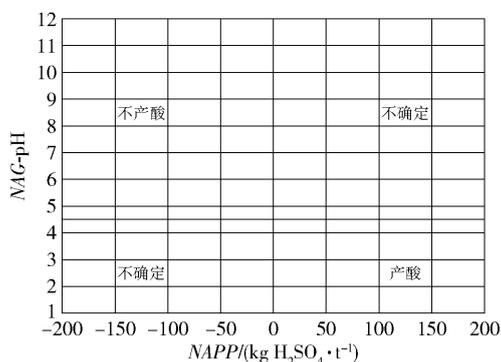


图1 地球化学分类图

3.2 动态浸出试验结果

动态湿度盒试验共进行了62周。对每周收集的渗滤液测定pH,并检测分析硫酸盐浓度和金属离子含量。

3.2.1 浸出液pH随时间变化特征

生态修复前、后废石样品的pH值在62周内的变化特征如图2所示。浸出初期,修复前废石的pH值为2.6左右,前7周缓慢升高;随着浸出进行,第11周后浸出液的pH值基本在2.5~3.5间波动,这表明修复前废石在堆存过程中会持续释放酸性废水。修复后废石浸出初期pH值在7左右;随着浸出进行,pH值于22周时略有降低,在5.5~7间波动,这表明废石中的中和速率与产酸速率保持一致,呈现近中性排水的特征;第40周后,pH值降低趋势明显,逐渐有酸性废水排出;第62周时,浸出液pH值保持在3~4,表明此时修复后废石产酸速率略高于中和速率,会排放低酸度的酸性废水。

3.2.2 废石的氧化特征

废石浸出液的硫酸根浓度变化如图3所示。硫酸根的释放反映了负二价硫的氧化程度^[9]。从图3可知,浸出初期的硫酸盐浓度明显较高,表明修复前、后的废石均存在初始氧化,与静态浸出的地球化

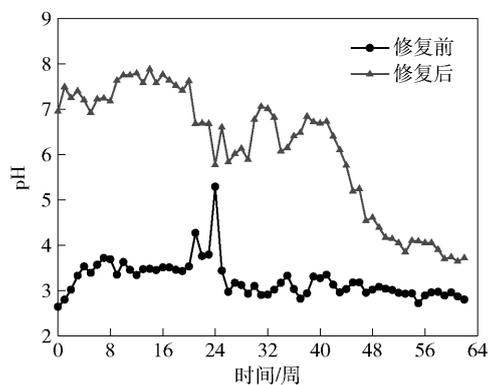


图2 湿度盒试验中pH值变化

学特征相吻合;第2周后,硫酸盐浓度逐渐降低,导致这几周pH值升高(图2),尤其是修复前废石的硫酸根浓度急剧降低,第4周后基本稳定在100 mg/L以下,而修复后废石浸出液的硫酸根浓度降低速率较缓慢,于第18周后趋于较稳定状态,表明在模拟风化条件下,相比修复后废石,修复前废石的硫酸根浓度更早进入稳定状态,即修复前废石的硫氧化程度更高。

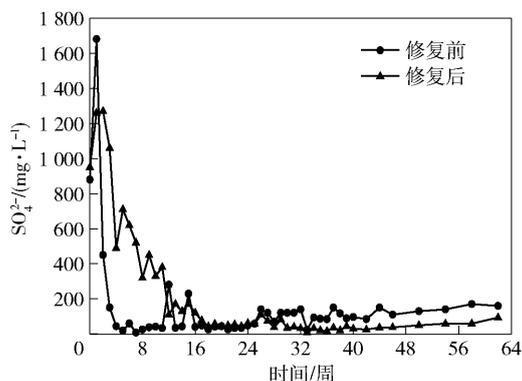


图3 湿度盒试验中硫酸根浓度变化

3.2.3 金属离子释放规律

废石浸出液中主要金属离子浓度变化如图4~

图6所示。由于As、Cd等离子浓度由始至终均维持在检测限以下或者接近检出限,低于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010),对环境不造成影响,这里将不作研究。

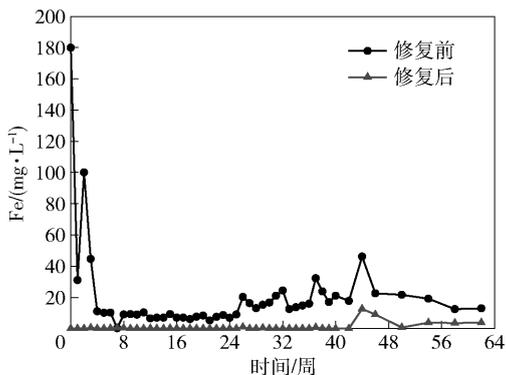


图4 湿度盒试验中铁浓度变化情况

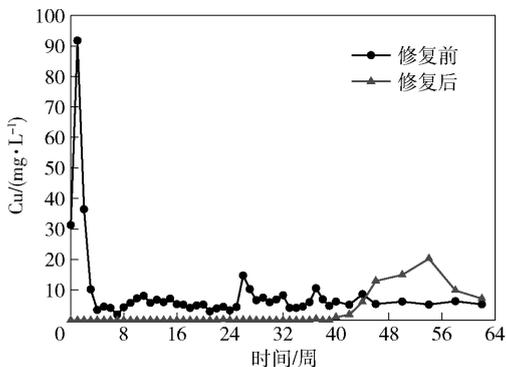


图5 湿度盒试验中铜离子浓度变化情况

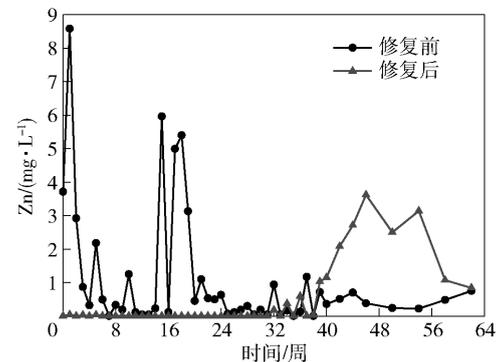


图6 湿度盒试验中锌离子浓度变化情况

从图4~图6可知,修复前废石的浸出液中Fe、Cu、Zn金属元素离子浓度较高,变化趋势基本与硫酸根浓度一致,都是在初始阶段先升高,再迅速下降,最后保持一定稳定浓度(10~20 mg/L),这进一步验证废石已经历初期的风化过程。其中浸出液中Cu离子浓度均高于2 mg/L,部分浸出液中Zn离子浓度高于4 mg/L,超出排放标准(GB 25467—2010)(表4),不允许直接排放。随着浸出的进行,Fe、Cu

表4 标准中矿山铜、锌排放限值

项目	pH	Cu/mg·L ⁻¹	Zn/mg·L ⁻¹	
排放标准	直接排放	6~9	1.0	2.0
	间接排放	6~9	2.0	4.0

离子在整个试验期间持续释放,于第4周后浓度相对比较稳定。

修复后废石浸出前40周的Fe、Cu及Zn离子含量均低于或接近检出限,即低于排放标准(GB 25467—2010),而根据硫酸根变化情况可知生态修复后的废石初始已有一定的浸出,即该废石已有一定风化,分析其原因可能是生态复垦过程中采用中和渣覆盖废石,长期接触,废石表面附着少量石灰(或石灰石),具有一定中和能力,可中和废石产生的酸并将金属离子沉淀在废石中。浸出40周后,随着人工模拟风化的进行,修复后废石的Fe、Cu及Zn离子开始释放,导致浸出液中Fe、Cu及Zn离子浓度逐渐升高,变化趋势与pH变化情况吻合。以上结果表明,利用中和渣进行生态复垦,在一定程度上对废石的酸性废水排放及金属污染因子的释放具有一定的抑制作用。

4 结论

1) 静态产酸评价试验与动态湿度盒试验研究表明,生态修复前、后的硫化铜矿废石均为潜在产酸废石,其堆放对环境而言存在一定酸化风险。

2) 动态模拟风化试验结果表明,修复前废石在堆存过程中将持续产生酸性废水排放,Cu、Zn污染因子浓度将超出《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010),不允许直接排放。修复后的废石前期排放中性废水,后期排放低酸度酸性废水;前期Fe、Cu、Zn等金属离子低于排放标准,后期浸出液中Fe、Cu及Zn离子浓度升高。

3) 生态修复后,由于生态复垦过程中采用中和渣覆盖于废石上,废石表面可能附着一定的石灰(或石灰石),可中和风化产酸及稳定金属离子,因而在一定程度上对废石的酸性废水排放和金属污染因子的释放具有一定的抑制作用。

[参考文献]

- [1] 韩玉立,王琼,韩烈保. 德兴铜矿不同年份废石产酸规律研究[J]. 环境科学学报,2015,35(3): 805-811.
- [2] 李锦文,吴惠明,陈永亨. 矿山酸性排水静态预测与评价[J]. 广州大学学报(自然科学版),2008(4): 60-63.

- [3] AMIRA. ARD Test Handbook. AMIRA P387A Project [M]. Ian Wark Research Institute and Environmental Geochemistry International Pty Ltd. 2002 A2 - A4.
- [4] Sobek A A, Schuller W A, Freeman J R, et al. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils; EPA 600/278 - 054 [S]. United States Environmental Protection Agency. Washington DC; EPA Pub, 1978; 47 - 50.
- [5] CARUCCIO F T, GEIDEL G, PELLETIER M. Occurrence and prediction of acid drainages [J]. Journal Energy Division. 1981107; 167 - 178.
- [6] Environmental Protection Agency. Acid Mine Drainage Prediction; EPA 530-R-94-036 [S]. United States Environmental Protection Agency, 1994; 18 - 22.
- [7] ASTM Standards. Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell; D5744-18 [S]. American Society of Testing Materials, 2018.
- [8] 张耀, 张永康, 刘岩, 等. 江西赣州矿山废石酸化潜力 [J]. 现代矿业, 2019, 35(1): 119 - 122.
- [9] 李锦文, 陈南, 吴惠明, 等. 动态浸滤及几种静态预测法对云浮硫铁矿酸化特征及产酸潜力的比较 [J]. 环境化学, 2010, 29(1): 100 - 104.
- [6] Environmental Protection Agency. Acid Mine Drainage

Study on Acid Production of Waste Rock Before and After Ecological Restoration in a Copper Mine Stockyard

WANG Hong

Abstract: Taking the waste rock before and 2 years after the ecological restoration of a copper mine stockyard as the object, the acid production potential was evaluated by static method, and the acid waste water generation and metal ion release were studied in combination with the dynamic humidity box simulation weathering test. The static test results show that the waste rocks before and after ecological restoration have potential acid production capacity, and the stacking process has certain acidification risk to the environment. The results of dynamic humidity box test showed that the waste rocks before remediation continuously discharged acidic wastewater and heavy metals, and the concentration of Cu, Zn exceeded the standard; the time of acid wastewater discharge and the release of Fe, Cu, Zn and other metal ions from the restored waste rocks were delayed by 40 weeks compared with the waste rocks before remediation, which indicated that the ecological remediation using neutralization residues had a certain inhibition effect on the acid wastewater generation and the release of metal pollution factors.

Key words: copper sulfide; waste rock; static leaching; dynamic humidity box; acid wastewater; heavy metal pollution