

酸性矿山废水治理过程中产生二次污染的研究*

王增辉¹ 王娉娉² 栾和林^{1**} 李华昌¹ 轩小鹏³ 田野⁴

(1 北京矿冶研究总院测试研究所, 北京, 100044; 2 铁道第三勘察设计院集团有限公司, 天津, 300142

3 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡, 453007; 4 北京理工大学化学与环境学院, 北京, 100081)

摘 要 在易氧化的硫化物矿物尾矿上叠加生活污水或乙酰丙酮等阻断尾矿向酸性矿山废水转移过程中, 引发了硫化物矿物氧化产生的还原性硫与有机污水中一些水溶性有机物以及乙酰丙酮的作用, 生成以 CS_2 为主的新的二次污染物。

关键词 酸性矿山废水, 硫铁矿, 生活污水, CS_2

矿石在开采、碎磨、浮选及尾矿排放过程中, 形成大量细小颗粒的硫化物矿物暴露于大气或微生物环境中, 经充分氧化形成酸性矿山废水。为治理它, 人们使用了多种手段, 有加入乙酰丙酮等物质防止硫化物矿物氧化^[1]; 也有在尾矿坝中加入生活污水或有机废水, 以防止其氧化^[2]。这对阻止硫化物矿物向酸性矿山废水的转化中起到一定作用, 但硫化物矿物中硫的氧化是从低价硫向高价硫逐步转移的过程, 经历多聚硫等活性中间体状态^[3-6], 即使切断向高价硫转移的供氧途径, 多聚硫的强还原性、亲核性^[7-8]等还可使其通过其它反应途径而发生硫的转移。

本文实验发现, 生活污水中含有大量活性有机物, 它们中的一些有机物(如乙酸、乳酸等)能与硫化矿堆聚区域生成的多聚硫反应生成以 CS_2 为代表物的, 新的硫污染及迁移形式, 正是硫化矿区碳、硫物质间的相互作用构成硫化矿区 CS_2 值异常^[9]。

1 实验部分

1.1 样品采集处理

广东云浮硫铁矿的黄铁矿及河北大川硫铁矿的磁黄铁矿破碎后, 分别磨至 0.074mm; 现磨现用。生活废水为粪池液及食堂废水的混合液, 其中混有落叶等, 室外放置数月自然发酵后, 取其过滤的清液, 高压灭菌后备用。

1.2 实验方法

矿粉 12g 铺在 80 mL 顶空瓶内侧壁, 均匀滴加约 3mL 去离子水, 保证硫化物矿物在潮湿环境中与空气接触, 密封。放置 7d 后, 抽取顶空瓶内气体, TRACE2000 型 GC-MS(美国 FNNGAN 公司)进行检测。定性取 3—5mL 生活污水至顶空瓶中, 密封。放置 7d 后抽取顶空瓶内气体进行 GC-MS 检测。

取 12g 硫化物矿物铺在 80 mL 顶空瓶内侧壁, 量取 3mL 上述生活污水或 5mL 含有 0.01mol 乙酰丙酮的水溶液均匀滴到矿粉的表面, 矿物粉末润湿后密封, 平行做二组。一组放到室外光照, 另一组室内暗处放置, 放置 7d 后抽取瓶内气体做 GC-MS 检测。另外, 生活污水经过滤后用氯甲酸甲酯衍生^[9], 用 GC-MS 进行成分检测。最后, 取 12g 硫化物矿物与 5mL 含有 0.01mol 生活污水中主要水溶性有机物的水溶液在顶空瓶中作用 7d 后, 对顶空瓶中气体产物进行 GC-MS 检测。

GC-MS 抽取顶空瓶中气体后的检测条件: 色谱柱: VARIAN CP-PORABOND Q 柱; 氦气纯度 99.999%, 流速 1mL·min⁻¹; 进样体积: 100μL; 进样口温度: 150℃; 传输线温度, 250℃; 检测器温度: 230℃; 收集 14—254amu 程序升温: 38℃, 保持时间 4min; 38℃—50℃, 升温速率 5℃·min⁻¹; 50℃—80℃, 升温速率 10℃·min⁻¹; 80℃—120℃, 升温速率 12℃·min⁻¹; 120℃—

2008 年 12 月 6 日收稿。

* 科技部社会公益项目(N o. 2005DIB2J222)

** 通讯联系人: Tel 010-88399462 E-mail xywang8328@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

200℃, 升温速率 15℃ · m in⁻¹; 200℃—290℃, 升温速率 18℃ · m in⁻¹.

GC-MS对生活污水衍生化后检测条件: 色谱柱: DB-WAXETR 柱 30m × 0.32mm × 0.5μm; 氮气纯度 99.999%, 流速 1.7 ml · m in⁻¹; 检测样品进样体积: 1μl 进样口温度: 240℃; 传输线温度: 230℃; 检测器温度: 220℃; 收集: 15—315amu 程序升温: 40℃, 保持时间 1.8 m in; 40℃—110℃, 升温速率 15℃ · m in⁻¹; 110℃—240℃, 升温速率 10℃ · m in⁻¹; 240℃, 保持时间 5m in

2 结果与讨论

2.1 空白样品的 GC-MS检测

在空气和水分条件下, 12g的黄铁矿、磁黄铁矿和 3ml左右的生活污水分别单独密封顶空瓶中, 光照 7d后的 GC-MS检测结果见图 1 没有发现含硫性气体. 说明在空气和水分条件下, 单独存在的黄铁矿、磁黄铁矿和生活污水不会有含硫气体生成.

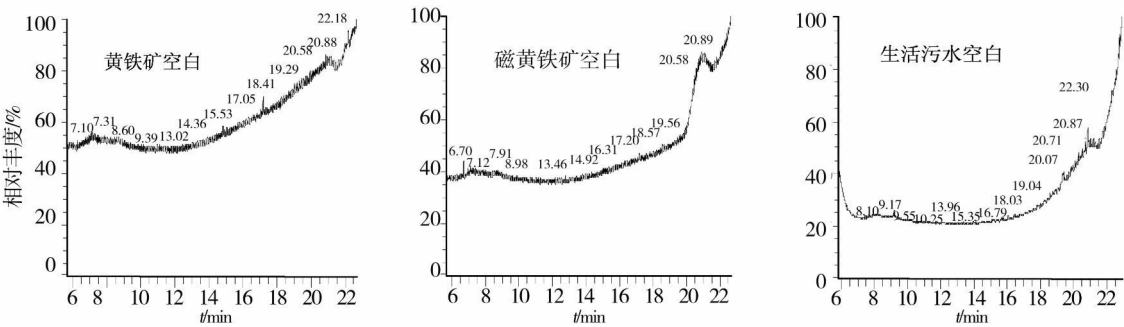


图 1 GC-MS检测硫化物矿物和生活污水的色谱图

Fig 1 GC-MS chromatography of the sulfide minerals and domestic wastewater

2.2 空气和水分条件下, 硫化物矿物与生活污水相互作用

光照和避光条件下, 黄铁矿、磁黄铁矿分别与生活污水相互作用 7d后, 对气体产物进行 GC-MS检测, 结果如图 2 无论在光照还是避光条件下, 磁黄铁矿、黄铁矿与生活污水叠加时便有碳、硫二物质间的相互作用发生, 形成以 CS₂(RT15.20 质谱定性为 CS₂)为主的新的污染物。

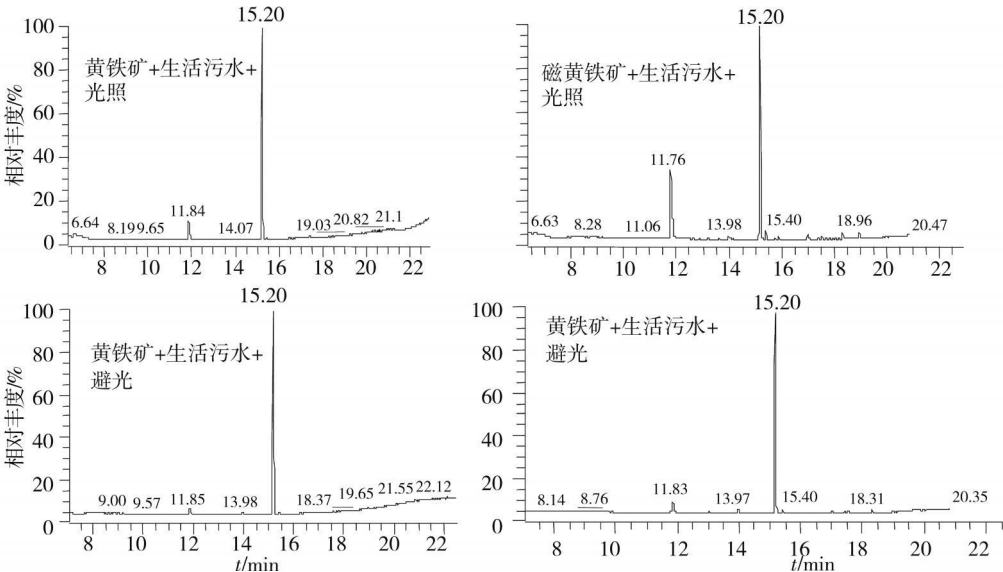


图 2 GC-MS检测硫化物矿物与生活污水相互作用色谱图

Fig 2 GC-MS Chromatography of the reaction products between sulfide minerals and domestic wastewater

2.3 空气和水分条件下, 硫铁矿与乙酰丙酮相互作用

光照和避光条件下, 硫化物矿物与乙酰丙酮相互作用 7d后, 对生成气体产物进行 GC-MS检测结果如图 3. 由图 3可以看出, 光照条件下, 黄铁矿、磁黄铁矿分别与乙酰丙酮之间也发生碳、硫物质的作用, 生成了 CS₂, 并且在保留值 15.36处还有丙酮产生. 而在避光条件下, 黄铁矿、磁黄铁矿分别与乙酰丙酮放置 7d后, 也有产生了 CS₂, 同时也有丙酮产生. 无论在光照还是在避光条件下, 硫化物矿物均能与生活污水和乙酰丙酮作用生成 CS₂.

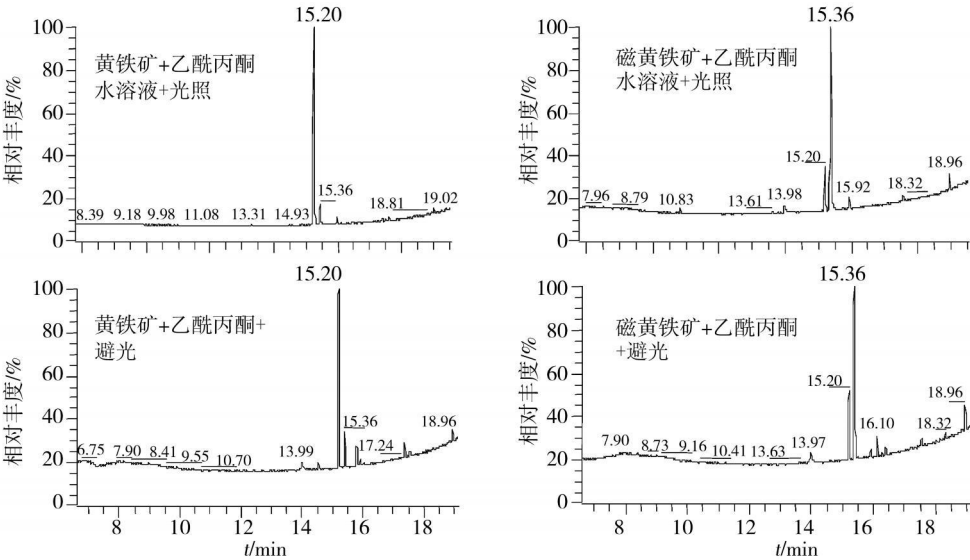


图 3 GC-MS检测黄铁矿、磁黄铁矿与乙酰丙酮作用色谱图

Fig 3 GC-MS chromatography of the reaction products of sulfide ore and acetyl acetone

2.4 生活污水中主要低分子羧酸与硫化物矿物相互作用

生活污水用氯甲酸甲酯衍生化, 其衍生物 GC-MS定性检测, 结果为多种小分子水溶性有机物, 其中具有代表性的有机化合物是乙酸、乳酸等低分子羧酸. 光照条件下, 生活污水中水溶性有机物主要代表性物质乙酸、乳酸与黄铁矿、磁黄铁矿作用的结果如图 4

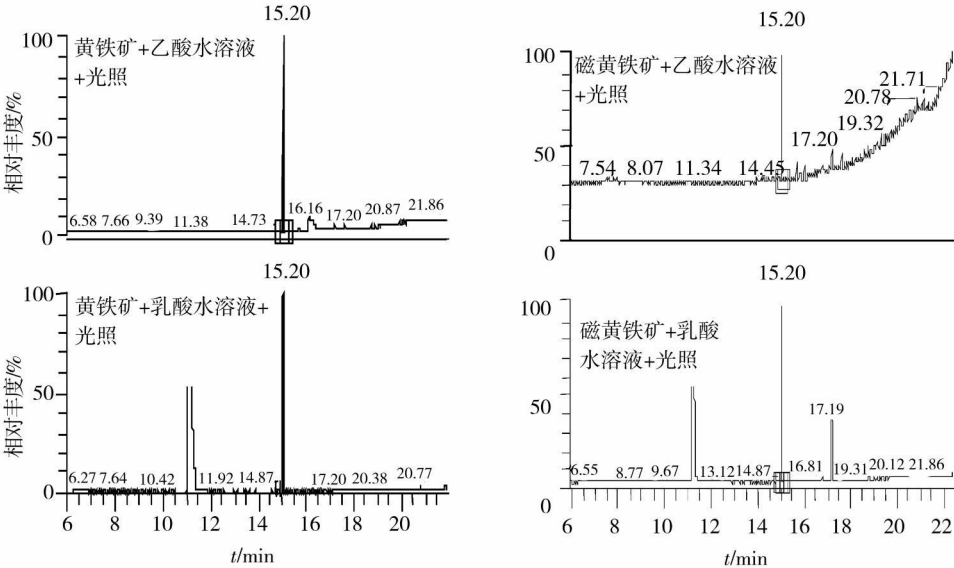


图 4 GC-MS检测硫化物矿物与生活污水中主要水溶性有机物作用色谱图

Fig 4 GC-MS chromatography of the reaction products between sulfide minerals and water-soluble organic compounds

图 4 进一步证明：在空气和水分条件下，生活污水中的乙酸、乳酸等充当了主要的硫受体物质，与黄铁矿、磁黄铁矿中的硫载体物质发生作用生成了 CS₂。说明在硫化物矿物尾矿堆积区硫化矿酸性矿山废水污染与有机污染叠加时将引发碳、硫物质间的相互作用。在这种碳、硫物质间的相互作用中，无机硫转化为有机硫形成新的污染转移形式及污染链。

3 结论

在酸性矿山废水治理过程中，以黄铁矿、磁黄铁矿为代表的硫化物矿物产生的尾矿与生活污水叠加，虽阻断了低价硫向酸性矿山废水的转移，但这些硫化物矿物氧化生成以多聚硫为代表的活性硫与生活污水中的低分子有机酸 (主要是乙酸、乳酸等) 发生了反应，生成了 CS₂ 为主的含硫性气体。

参 考 文 献

[1] 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. 环境污染与防治, 2006, 28 (1) : 58—61
[2] 陈天虎, 冯军会, 徐晓春等, 尾矿中硫化矿物风化氧化模拟实验研究. 岩石矿物学杂志, 2002, 21 (3) : 298—301
[3] 卢龙, 王汝成, 薛纪成等, 硫化物矿物表面反应及其在矿山环境研究中的应用. 岩石矿物学杂志, 2001, 20 (4) : 387—394
[4] Pratt Allen R, Wayne H Nesbitt. Pyrrhotite Leaching in C il Mixtures of HCl and H₂SO₄. American Journal of Science, 1997, 297: 807—828
[5] Jones C F, Lecount S, Smart R St et al., Compositional and Structural Alteration of Pyrrhotite Surfaces in Solution: XPS and XRD studies. Appl. Surf. Sci., 1992, 55: 65—85
[6] Thomas J E, Jones C F, Skinner W M et al., The Role of Surface Sulfur Species in the Inhibition of Pyrrhotite Dissolution in Acid Conditions. Geochimica cosmochimica Acta, 1998, 62: 1555—1565
[7] Robert T. ect. Low-Temperature Polysulfide Reactions of Conjugated Ene Carbonyls: A reaction Model for the Geologic Origin of S-heterocycles. Org. Chem, 1987, 11 (6) : 563—571
[8] Eitan B, Krein, Zeev A izenshtat. The Formation of Isoprenoid Sulfur Compounds During Diagenesis: Simulated Sulfur Incorporation and Thermal Transformation. Org. Geochem, 1994, 21: 1015—1025
[9] Carl H Taylor, Stephen E, kesler et al., Sulfur Gases Produced by the Decomposition of Sulfide mineral: Application to Geochemical Exploration. Journal of Geochemical Exploration, 1982, 17 (3) : 165—185

STUDY ON SECONDARY POLLUTION BY
ACID MINE WASTEWATER PREVENTION

WANG Zeng-hui¹ WANG Pin-pin² LUAN He-lin¹ LI Hua-chang¹
XUAN Xiao-peng³ TIAN Ye⁴

(1 Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China 2 Railway third survey and design group corporation, Tianjin 100044, China 3 Henan Normal University, Xinxiang 453007, China
4 Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT

Oxidation of sulfide mineral generates acid mine wastewater. In the current treatment technology, domestic wastewater or acetyl acetone has been used in preventing the oxidation of sulfide mineral. But the research of the this paper suggests the reaction of sulfide mineral with domestic wastewater (or acetyl acetone) can produce volatile sulfur gases. The domestic wastewater was derived by methyl chloroformate and detected by GC-MS, and was found to contain various water-soluble organic compounds. The oxidation process of sulfide mineral can produce polysulfide. It is possible that the reaction of polysulfide and water-soluble organic compounds can produce volatile sulfur gases (CS₂ or COS), to cause secondary pollution.

Keywords acid mine wastewater; pyrite; domestic wastewater; carbon disulfide