

太原西山煤田酸性煤矿废水特征及形成机理研究

赵志怀, 张宗元, 尹秀贞

(太原理工大学 水利科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 本文在对太原西山煤田地下水和煤矿废水大量调查采样分析的基础上, 研究了西山煤田酸性煤矿废水水质特征, 表现为 pH 低, SO_4^{2-} 、 F^- 等阴离子浓度高, Fe、Mn、Zn、Cr 等重金属离子含量高, 且随 pH 值的降低硫酸根、总硬度、重金属等离子含量增大, 并从水文地质和水文地球化学的角度探讨了其形成机理。

关键词: 酸性煤矿废水; 水质特征; 形成机理

中图分类号: P641.47

文献标识码: A

Abstract: Based on a large amount of the inspection and sampling for the groundwater and mine drainage of Xishan coalfield in Taiyuan, the characteristics of the acid mine drainage in the coalfield are studied. The results indicate that when pH is low the SO_4^{2-} and F^- concentration is high and the contents of heavy metal ions such as Fe, Mn, Zn, Cr are also high, and with the decrease of pH value the ion contents such as sulfate, total hardness and heavy metal increase. The formation mechanism is discussed from the aspects of the hydrogeology and hydro-geochemistry.

Key words: acid mine drainage; hydrochemical characteristic; formation

1 概况

太原西山煤田矿区含煤面积 1599km^2 , 勘探面积 1427km^2 , 占含煤面积 90%, 以国家统配煤矿为主, 年产煤炭超过 6000 万吨。

研究区主要出露地层有寒武系(C)、奥陶系(O)、石炭系(C)、二叠系(P)、三叠系(T), 新生界上第三系及第四系地层, 其中石炭系的太原组和二叠系的山西组是该区的主要含煤地层, 而第四系中、上更新统的离石黄土和马兰黄土广泛覆盖于煤田所在区域。其煤系主要含水组按与煤炭资源关系的密切程度及其含水性可分为煤系裂隙含水组、煤系上覆砂岩含水组、第四系砂砾石含水组和煤系基底岩溶含水组。其中煤系裂隙含水组主要有太原组石灰岩含水组和山西组砂岩含水组, 是煤矿的主要充水水源。而煤系上覆之上下石盒子组、石千峰组、及三叠系砂岩等在构造发育带及补给条件较好的区域富含较丰富的地下水, 亦可通过构造裂隙及开采裂隙补给矿坑。第四系砂砾石含水组主要分布于古河床、沟谷及边山冲、洪积群, 接受降水或地表水的补给, 亦可通过构造或开采裂隙补给矿坑。煤系下伏岩溶含水组, 煤田内与煤炭资源紧密相关, 富水性最好的是中奥陶统上、下马家沟组和峰峰组灰岩含水组, 岩溶发育, 水量丰富, 在许多地方水位高于煤系底层底板, 当采煤揭穿奥陶

系灰岩或有导水裂隙与采空区沟通时局部可构成间接突水, 如古交矿区深部。

2 煤矿废水的水质特征

(1) 天然地下水化学特征

本区煤系上覆岩层和下伏岩层的地下水都为碱性, 煤田区与矿坑充水有关的各含水岩组地下水化学成分如表 1。

(2) 矿坑水的水质特征

①与充水地下水水质相比 pH 值降低, 由碱性水变成酸性水, pH 值一般小于 6, 最低为 1.6。②铁、钙、镁、锰等离子浓度增加, 其中铁离子呈二价或三价。③阴离子主要为硫酸根离子, 其浓度大幅增高。④含有一定的悬浮物(SS), 主要是煤屑、岩粉和黏土等细小颗粒物, 尤其是煤粉, 其含量为几十至几百 mg/L ; 在采煤过程中, 煤粉和岩粉渗入水中形成较高的悬浮物, 使水的颜色呈灰黑色, 通常排至地面的矿井水中 SS 为 $70 \sim 400 \text{mg/L}$ 。⑤其它有害重金属离子有汞、镉、铬、铅、砷、锌的

收稿日期: 2007-02-07; 修订日期: 2007-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30470269)

作者简介: 赵志怀(1964-), 男(汉族), 湖南湘潭人, 工学硕士, 副教授。

煤田区各含水岩组地下水化学成分

表 2

采样层位	pH 值	矿化度 (mg/L)	硬度 (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Cr ⁶⁺	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)
Q _丰	7.83	954	37.9	203	40.9	532.2	26.1	0.043	0.034	0.211	0.016
Q _枯	7.4	866	35.1	183	40.9	516.4	15.1	0.047	0.146	0.179	< 0.001
C _丰	8.3	368	15.0	75.6	19.2	82.9	18.5	0.031	0.036	0.033	< 0.001
C _枯	8.2	300	14.7	67.4	22.8	72.2	16.0	0.03	0.134	0.182	< 0.001
P _丰	8.1	232	11.4	59.4	13.5	37.25	12.8	0.015	0.044	0.011	0.0004
P _枯	8.0	257	10.5	63.4	6.63	28.2	7.54	0.000			< 0.001
O _{2丰}	8.1	596	26.4	125	38.9	287.9	19.9	0.009	0.022	0.011	0.003
O _{2枯}	7.8	590	25.7	112	43.1	269.0	15.1	0.052	0.039	0.029	< 0.001

含量等增加, 这些重金属离子都有毒性, 对人和生物的危害很大。此外通过分析表明煤矿废水中主要污染物与废水的 pH 值的变化呈现明显的规律性,

其对应关系如图 1~6 所示。表现为随着 pH 值的降低, 总硬度增高, 阴离子硫酸根浓度、氟离子增大, 铁、锌、铬的重金属离子浓度均增大。

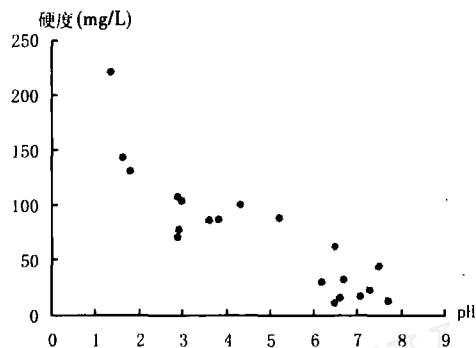


图 1 硬度和 pH 的关系

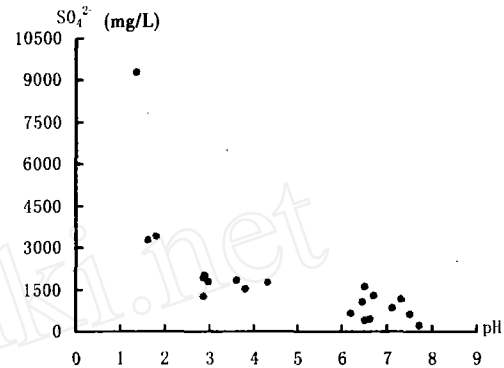


图 2 SO₄²⁻ 和 pH 的关系

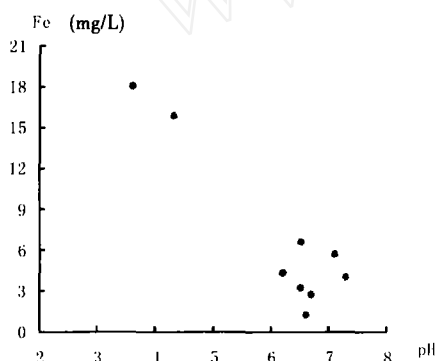


图 3 Fe 和 pH 的关系

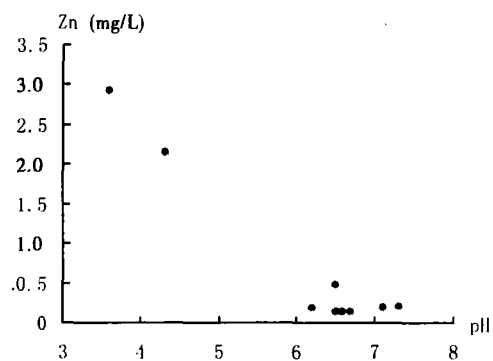


图 4 Zn 和 pH 值的关系

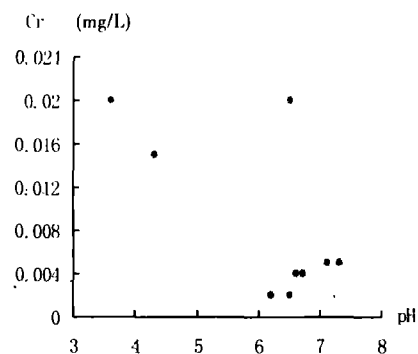


图 5 Cr 和 pH 值的关系

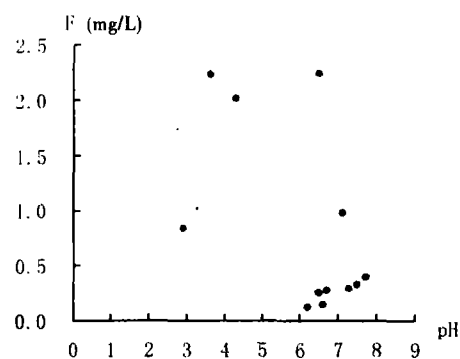
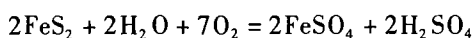


图 6 F⁻ 和 pH 值的关系

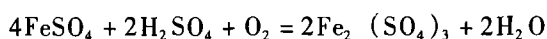
3 酸性煤矿废水的形成机理分析

本区煤系地层地下水主要为砂岩裂隙水和岩溶裂隙水,天然条件下其水质均呈碱性,pH值一般在7以上。与煤系地下水相比,矿坑水表现为酸性或强酸性,硫酸盐含量和总硬度很高并富含多种金属污染物,其成因系由煤系地层特征和氧化还原条件的改变及由此产生的一系列化学作用的结果。煤系地层中含有硫铁矿较高,在开采前地下水处于分层流动状态,在还原条件下,硫铁矿是比较稳定的,煤矿开采后一方面使地下水向矿井汇流,形成矿坑水,另一方面使煤系地层中硫铁矿曝露氧化,在其影响范围内,各含水层发生水力联系,经过一系列氧化、水解等反应后形成酸性矿井水。其形成机理:

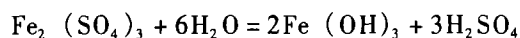
① 由二硫化铁转化为硫酸亚铁



② 由硫酸亚铁转化为硫酸铁



③ 由硫酸铁转化为氢氧化铁



其中,酸的生成量与煤的含硫量、煤层的赋存条件、采煤方法、井下涌水量、空气量以及微生物的种类和数量等有着密切的关系。另外还有一些来自煤中的有机硫被氧化后也会生成酸。据统计,含硫量>5%~7%时,矿井水的pH值为6~5.5;含硫量>7%~9%时pH值为5.5~3.5;含硫量>9%~11%时pH值为3;含硫量>12%时pH值降至2.5以下。

以上形成机理除了造成了矿坑水为超标酸性水,硫酸根离子、铁离子含量偏高外,还造成一系列的连锁反应,如矿坑水在氧化成酸性水的过程中对含水围岩不断腐蚀,使水中钙镁离子含量增加,硬度增大;酸性矿坑水不断溶解矿化物造成矿化度增高;另外酚类的有机反应加快,矿坑水中酚含量增加,90%以上矿坑水有酚检出,36%以上超标。在酸度较大的情况下,多数重金属元素在水中以溶解态存在,不足以形成沉淀,而且其浓度随着pH值得降低而增加,这些污染物一旦进入水环境,均不能被生物降解,主要通过沉淀-溶解、氧化-还原、配合作用、胶体形成作用、吸附-解吸等一系列物理化学过程进行迁移转化,而这些转化与pH值关系密切,pH值越低转化越微弱,具体原因可以用以下几个方面来解释:①大多数金属离子随着pH值的增加,首先生成稳定的重金属碳酸盐,再

生成稳定的金属氢氧化物;②金属离子的水解可以看作是各种金属离子和质子(H^+)对 OH^- 离子的争夺作用,离子电位高的金属离子在水溶液中存在形式取决于pH值,当pH值较高时金属离子可以把 OH^- 争夺过来,形成羟基络离子,从而进一步形成氢氧化物沉淀。③黏土矿物的吸附位、重金属离子的形态以及它们之间的结合反应,pH值是最主要的影响因素之一,黏土矿物对金属离子的吸附量随pH值的升高而增加。

另外,废水总硬度的主要分布及变化还具有以下规律:一是总硬度补给区小于径流区,山区小于平原区;二是与地面水地下水流经地段围岩岩性成分有直接关系,如流经砂、泥岩、黄土类地段,则硬度可降低,流经石灰岩,特别是富含石膏地段,则硬度就增加。三是与开采上下组含硫低煤层有关,如开采上组煤,围岩和煤,则总硬度低,开采下组煤,围岩和煤含硫高,总硬度也升高。四是与矿坑水储集有关,一般是矿坑水井下储存滞留时间长,则总硬度升高,反之,流入矿坑即排出,滞留时间同自然状态基本一样,甚至还短,则总硬度就低。同一地区和煤层,统配大煤矿,矿坑水普遍硬度小,乡镇小煤矿矿坑水一般大于统配矿,其主要原因就是小煤矿矿坑水排放流动循环慢,井下滞留时间长。除上述主要原因外,还有环境地质条件,环境污染和外界污染物的入渗,地下水过量开采,水位升降等都可导致总硬度的变化。

4 结论和建议

西山煤田酸性煤矿废水与矿区地下水相比,主要特征是煤组含硫量高和含硫矿物的氧化使废水的酸性增大。水岩相互作用及氧化还原环境的变化从而导致硬度、硫酸根和许多重金属离子含量浓度大幅增加。可以认为矿坑水的酸化过程就是其形成污染的过程。若酸性废水不加处理直接排放,必然造成严重的水体污染,研究酸性煤矿废水及有害元素的形成与转化规律,有效处理酸性煤矿废水,还需要对煤矿废水进行更深一步的研究,从而为煤矿废水的资源化提供更好依据。

参 考 文 献

- [1] 丛志远,赵峰华.酸性矿山废水研究的现状及展望[J].中国矿业,2003,3(12),16~18.
- [2] 丘继发等.西山煤田8#煤中硫的赋存特征研究[J].西山科技,2000,5:35~37.
- [3] 陈静生.水环境化学[M].北京:高等教育出版社,1987.