

· 争鸣与探索 ·

## 某粉煤灰堆放场对周围岩溶地下水的的影响分析

袁霄梅<sup>1</sup>, 赵营刚<sup>1</sup>, 尹国勋<sup>2</sup>, 张东<sup>2</sup>

- (1. 洛阳理工学院材料科学与工程系, 河南 洛阳 471023;  
2. 河南理工大学资源与环境学院, 河南 焦作 454000)

**摘要:** 结合粉煤灰堆放场的水文地质状况, 通过稳定同位素示踪、浸溶和淋溶试验, 探讨了灰场对周围岩溶地下水的的影响。结果表明, 堆场灰水已经达到下游部分水井, 堆场在大气降水和冲灰水的浸泡、淋溶作用下, 其中的  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$  和钙镁盐类大量析出并随灰水一起下渗, 石灰岩碎石虽对氟化物有一定的吸附作用, 但能力有限。根据试验数据分析认为, 该粉煤灰堆放场是焦作市北中部岩溶地下水  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$  和总硬度升高的主要原因。

**关键词:** 粉煤灰;  $\text{Cr}^{6+}$ ;  $\text{F}^-$ ; 总硬度; 岩溶地下水

中图分类号: X523 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)02-0048-04

## Influence of Fly Ash Dumping Site on Karst Groundwater

YUAN Xiao-mei<sup>1</sup>, ZHAO Ying-gang<sup>1</sup>, YIN Guo-xun<sup>2</sup>, ZHANG Dong<sup>2</sup>

- (1. Department of Materials Engineering, Luoyang College of Technology, Luoyang, Henan 471023, China;  
2. Institute of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China)

**Abstract:** Combined with the hydrological geology condition of fly ash dumping site, through stable isotope tracer, soaking and leaching experiment, the influence of fly ash dumping site on karst groundwater around the ash field was discussed. The results showed that, the ash water had reached the part wells downstream, under the soaking and leaching action of atmospheric precipitation and ash water, the  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{F}^-$  and calcium and magnesium salts in dumping site precipitate a lot and infiltrated with the ash water, while limestone has certain adsorption of fluoride. According to the experiment data, the fly ash dumping site is the main reason which cause  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{F}^-$  and total hardness to rise in Jiaozuo north middle karst groundwater.

**Key words:** Fly ash;  $\text{Cr}^{6+}$ ;  $\text{F}^-$ ; Total hardness; Karst groundwater

粉煤灰是我国当前排放量较大的工业废渣之一,“十二五”期间其排放量快速增加,预计将从2010年的4.8亿t增长至2015年的5.8亿t。历年排放未加利用而堆存在灰场的粉煤灰总量在25亿t以上<sup>[1]</sup>,占用土地和造成环境污染的问题较为突出。粉煤灰中不仅富含Cu、Zn、As、Cd、Pb、Cr、Hg等元素<sup>[2-3]</sup>,其冲灰水中还含有多种污染物,在大气降水和冲灰水的作用下会下渗污染地下水<sup>[4-6]</sup>。

近几年来,焦作某粉煤灰堆放场附近岩溶地下水井水中 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$ 和总硬度等指标不断升高。堆场下游某水厂源水1997年—2000年 $\text{Cr}^{6+}$ 质量浓度均为0.002 mg/L,2001年升至0.006 5 mg/L,2004

年达0.009 7 mg/L<sup>[7]</sup>,2010年达0.014 5 mg/L,虽未超标( $\leq 0.05$  mg/L),但持续上升;堆场附近春林村200 m深井水 $\text{F}^-$ 质量浓度为0.985 mg/L( $\leq 1.0$  mg/L),总硬度为442 mg/L( $\leq 450$  mg/L),略低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)。据村民反映,近几年水质越来越差,水垢很多。堆放场附近岩溶地下水水质存在恶化的趋势,疑与该粉

收稿日期:2013-11-06;修订日期:2014-01-13

基金项目:河南省科技局科技攻关基金资助项目(0524440054)

作者简介:袁霄梅(1980—),女,河南洛阳人,讲师,硕士,主要从事地下水污染与防治、固废综合利用及环境影响评价等方面的教学与研究。

煤灰堆放场有关。

1 粉煤灰堆放场概况

该粉煤灰堆放场位于焦作市岩溶地下水补给区的北山地区,凤凰岭断层以北,处在古生代奥陶纪地层上,地层以石灰岩为主,水溶性强,断层、裂隙发育(见图 1)。灰坝由灰场砂卵石筑成,灰场东、南、北均为自然山峰所围成,无任何防渗措施。

灰场于 1986 年建成并投入使用,设计使用年限 30 a,累计存灰约 19 万 t,排放灰水 200 万 m<sup>3</sup>,采用湿法排放,灰水比约 1:10,灰水成分见表 1。由于凤凰岭断层为导水断层,因而粉煤灰中的各种污染物在大气降水和冲灰水的作用下会溶出,随水下渗,并沿导水断层向下游移动,对下游岩溶地下水造成污染。

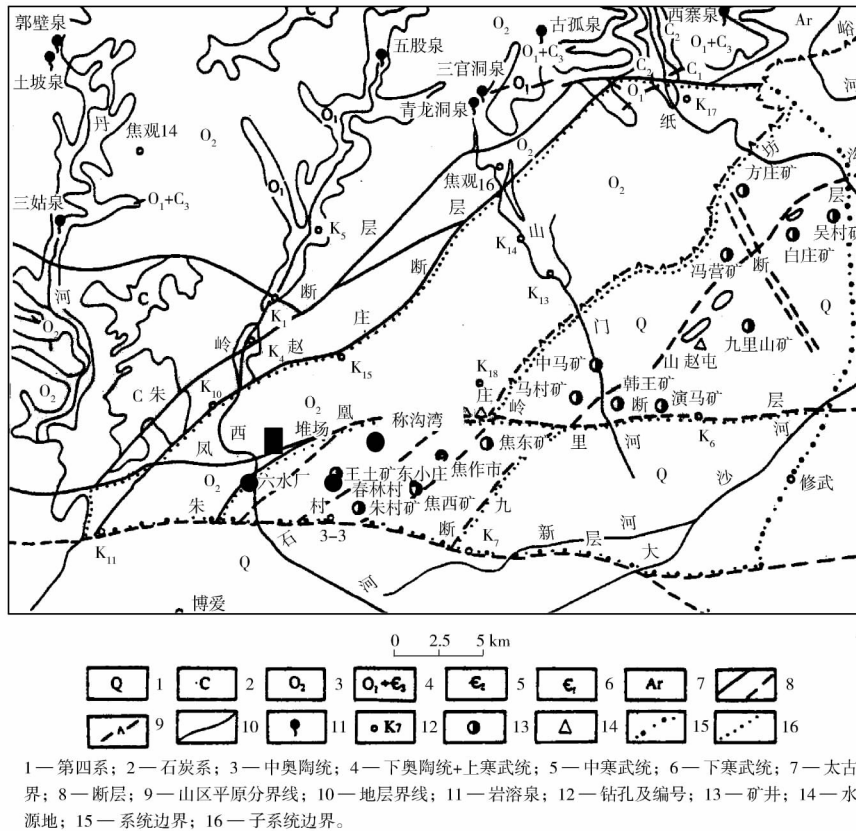


图 1 焦作市岩溶水文地质

Fig. 1 Figure of karstic water hydrography of Jiaozuo city

表 1 灰水上清液中各指标分析结果

Table 1 Concentrations of various pollutions in the clear liquid of the ash water

指标	pH 值	Cr <sup>6+</sup> ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	F <sup>-</sup> ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )	总硬度 ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )
分析结果	10.85	0.232	20.08	896.5

2 试验部分

2.1 稳定同位素示踪

利用稳定同位素<sup>2</sup>H 和<sup>18</sup>O,确定灰场灰水和堆场周围岩溶地下水的水力联系及混合比例<sup>[8-9]</sup>。

根据裴建国等<sup>[10]</sup>确定的焦作地区大气降水氢氧同位素组成的线性方程: δD = 12.68 + 8.032δ<sup>18</sup>O, r = 0.96,以及二元混合模型(下标 1、2 和 m 分别代表第 1、2 种水源和混合水),计算灰场灰水对附近六水厂、春林村和称沟湾(位置见图 1)井水的混入比例。

$$\begin{cases} \delta_1 Q_1 + \delta_2 Q_2 = \delta_m Q_m \\ Q_1 + Q_2 = Q_m \end{cases}$$

2.2 粉煤灰浸溶试验

试验分 3 组(每组 2 个平行试验),分别探讨

新灰、老灰及灰场的实际浸溶能力。试验用水采用蒸馏水,浸溶体积为 1 000 mL。为了使试验具有可比性、统一性和真实性,粉煤灰与水的比例采用实际冲灰水的灰水比 1:10<sup>[11]</sup>。

2.3 粉煤灰淋溶试验

以堆场粉煤灰和石灰岩碎石(粒径分别为 0.5 mm、2 mm 及 5 mm~10 mm)为试验材料,模拟

大气降水和冲灰水对粉煤灰的淋溶过程,探讨淋溶液对地下水的影响,设计内容见表 2。淋溶柱采用直径 75 mm、长度 100 cm 的 PVC 管,淋溶流量控制在约 2 mL/min(根据当地渗透系数计算得到)。前 4 次采样时间间隔为 2 h,其后 4 次为 6 h,再后 4 次为 12 h,剩余采样时间间隔为 24 h,直至试验结束。

表 2 粉煤灰淋溶试验设计<sup>①</sup>  
Table 2 Design contents of fly ash leaching test<sup>①</sup>

编号	新灰		老灰		石灰岩碎石		淋溶液	试验目的
	h/cm	m/g	h/cm	m/g	h/cm	m/g		
1#	40	2 398.75					蒸馏水	探讨大气降水作用下新灰的淋溶能力
2#			40	2 400.26			蒸馏水	探讨大气降水作用下老灰的淋溶能力
3#	20	1 198.98	20	1 200.00	40	1 060.4	冲灰水	探讨冲灰水作用下灰场的实际淋溶能力

①h 表示淋溶柱装灰高度, m 表示淋溶柱装灰质量。

3 结果与分析

3.1 稳定同位素示踪结果与分析

试验结果显示,灰场灰水的同位素组成为:  $\delta D = -67.5\text{‰}$ ,  $\delta^{18}O = -7.8\text{‰}$ , 氡含量为(16.98 ± 3.00) TU,表现出富积重同位素的特征,说明灰水经过了二次蒸发过程;灰场下游称沟湾井水的同位素组成为:  $\delta D = -95.5\text{‰}$ ,  $\delta^{18}O = -9.4\text{‰}$ , 氡含量为(8.66 ± 3.10) TU,相对贫重同位素,说明以大气降水补给为主;春林村井水的同位素组成为:  $\delta D =$

$-72.2\text{‰}$ ,  $\delta^{18}O = -9.1\text{‰}$ , 氡含量为(7.86 ± 3.53) TU,说明有一定量灰水混入。利用二元混合模型分析得出,称沟湾井水中灰水混入的比例为 3%,降水为 97%;春林村井水中灰水混入的比例为 27.9%,降水为 72.1%。由此表明,该粉煤灰堆放场对下游地下水有一定的影响。

3.2 浸溶试验结果与分析

粉煤灰浸溶试验结果见表 3。

表 3 粉煤灰浸溶试验结果  
Table 3 Result of fly ash soak and dissolve tests

时间	1#(新灰)			2#(老灰)			3#(新灰+老灰)		
	Cr <sup>6+</sup>	F <sup>-</sup>	总硬度	Cr <sup>6+</sup>	F <sup>-</sup>	总硬度	Cr <sup>6+</sup>	F <sup>-</sup>	总硬度
2 h	0.057	5.66	998.79	0.160	6.85	1 127.20	0.113	6.02	1 122.91
6 h	0.074	3.87	890.56	0.179	5.23	897.66	0.129	4.75	886.17
12 h	0.093	3.88	891.45	0.180	4.15	890.28	0.132	5.17	865.82
24 h	0.108	4.16	899.07	0.197	4.92	894.81	0.158	4.94	889.49
36 h	0.114	4.99	923.75	0.260	5.66	929.38	0.188	5.19	947.55
48 h	0.123	5.53	934.98	0.267	5.99	929.90	0.213	5.66	922.38
3 d	0.138	5.59	976.80	0.288	6.43	980.57	0.212	5.63	967.43
4 d	0.142	5.62	943.66	0.315	6.55	978.89	0.231	6.12	960.27
5 d	0.130	5.57	955.98	0.310	6.47	964.29	0.058	6.02	950.15
7 d	0.224	5.60	946.23	0.388	6.49	960.29	0.312	6.77	943.21
9 d	0.226	5.52	954.66	0.441	6.87	976.32	0.339	5.99	946.49
11 d	0.210	5.62	955.65	0.445	6.51	969.47	0.322	6.07	953.56
13 d	0.200	5.61	952.70	0.475	6.55	960.59	0.341	6.06	950.45

由表 3 可见, Cr<sup>6+</sup> 质量浓度随浸泡时间延长逐渐增大,直至稳定; F<sup>-</sup> 质量浓度和总硬度均随浸泡时间延长先减小,后增大。原因是在浸泡过程中,

粉煤灰中的活性 CaO 逐步溶出, Ca<sup>2+</sup> 与 F<sup>-</sup> 结合生成 CaF<sub>2</sub> 沉淀;当 CaF<sub>2</sub> 达到饱和后,浸泡液中的 Ca<sup>2+</sup> 和 F<sup>-</sup> 质量浓度又开始回升,直至稳定。1#、

2#、3#试样浸泡 13 d 后,其浸泡液中  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$ 、总硬度均严重超标。说明该粉煤灰堆放场是导致周围岩溶地下水 2000 年以来  $\text{Cr}^{6+}$  质量浓度逐级升高的原因之一,对周围岩溶地下水污染存在一定的贡献能力。

### 3.3 淋溶试验结果与分析

不同淋溶柱出水中  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$  和总硬度的历时变化曲线(见图 2—图 4)反映了粉煤灰的实际淋溶能力。

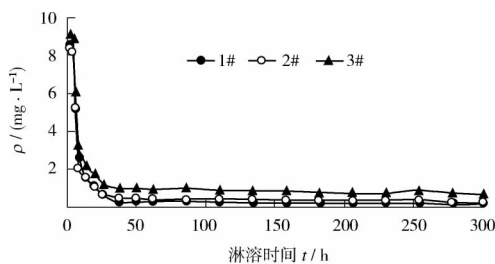


图 2 淋溶液中  $\text{Cr}^{6+}$  变化曲线

Fig. 2 Changing curve of the  $\text{Cr}^{6+}$  with leaching time

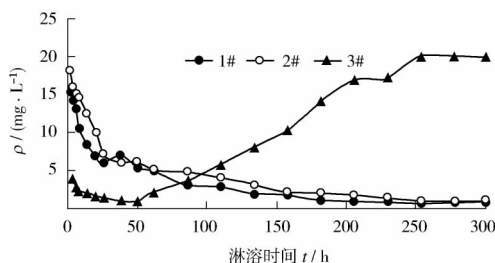


图 3 淋溶液中  $\text{F}^-$  变化曲线

Fig. 3 Changing curve of the  $\text{F}^-$  with leaching time

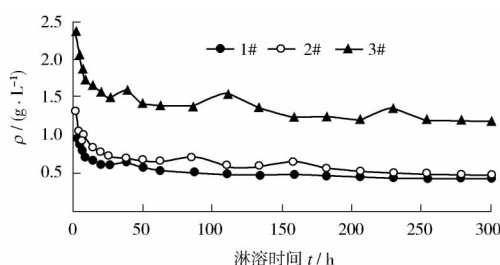


图 4 淋溶液中总硬度变化曲线

Fig. 4 Changing curve of the total hardness with leaching time

由图 2 可见,3 组试验  $\text{Cr}^{6+}$  质量浓度均在 14 h 内急剧下降,50 h 内趋于平稳。初始出水中  $\text{Cr}^{6+}$  质量浓度较高,均超过 8 mg/L,300 h 后虽趋于稳

定,但仍远高于标准限值(0.05 mg/L)。

由图 3 可见,当用蒸馏水淋溶新灰和老灰时, $\text{F}^-$  质量浓度均先急剧下降,后趋于平稳,初始出水中质量浓度较高,均超过 15 mg/L,300 h 后低于标准限值(1.0 mg/L)。当用灰水上清液淋溶粉煤灰+石灰岩碎石时,初始出水中  $\text{F}^-$  质量浓度为 3.91 mg/L,远低于淋溶液的 20.08 mg/L;淋溶 50 h 内, $\text{F}^-$  质量浓度不断降低,说明在此过程中岩石和粉煤灰对  $\text{F}^-$  的吸附作用占主导地位;50 h 后  $\text{F}^-$  质量浓度开始回升,254 h 后基本与原水样持平,吸附达到饱和。该结果与浸溶试验结果一致,说明粉煤灰和石灰岩对  $\text{F}^-$  的吸附能力有限。

由图 4 可见,总硬度的变化曲线与  $\text{Cr}^{6+}$  规律相似。初始出水中质量浓度较高,灰水淋溶时最高可达 2 375.19 mg/L,20 h 内急剧下降,后续阶段变得平稳,用蒸馏水淋溶时最后阶段基本低于标准限值(450 mg/L)。

上述试验表明,粉煤灰在大气降水和冲灰水的淋溶作用下,会溶出大量的  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$  及  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等。石灰岩碎石虽对  $\text{F}^-$  有一定的吸附作用,但能力有限,淋溶液进入地下水后势必对周围水质造成威胁。

## 4 结论

(1) 粉煤灰在大气降水和冲灰水的浸泡和淋溶作用下,其中的  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$  及  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等会持续溶出。

(2) 该灰场所在地区岩溶、裂隙发育,存在便利的水文地质通道,且灰场周围和底部未采取任何防渗措施,污染物极易随水下渗,污染地下水。目前,已有部分灰水达到下游,这也是该堆场下游部分井水  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$  升高、硬度变大的主要原因。

(3) 灰场中的  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$  等污染物进入地下水需要一定的时间,对周围岩溶地下水存在长期、潜在的污染,这意味着该市岩溶地下水中  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{F}^-$ 、总硬度会继续升高。

### [参考文献]

- [1] 杨利香,施钟毅. “十一五”我国粉煤灰综合利用成效及其未来技术方向和发展趋势[J]. 粉煤灰, 2012(4): 4-9.
- [2] 刘鹏,黄英,罗建鸿. 电厂粉煤灰中微量元素污染地下水的仿真研究[J]. 武汉工业学院学报, 2009, 28(3): 82-85.

(下转第 55 页)

$$\text{相对不确定度: } u_s = \frac{u_{\text{ls}}}{C} \quad (7)$$

式中:  $t$ ——气体标准样品稳定性分析的时间

(12 个月);

$C$ ——气体标准样品的摩尔分数。

甲醇标准气体的不确定度计算结果见表 3。

表 3 甲醇标准气体的不确定度

Table 3 The uncertainty of standard methanol gas

量值 $x/10^{-6}$	不确定度来源	相对不确定度 /%	合成不确定度 $U_c$ /%	扩展不确定度 $U(k=2)$ /%
149.2	定值不确定度	1.26	1.46	3
	不均匀性引起的不确定度	0.37		
	不稳定性引起的不确定度	0.64		

### 3 结论

甲醇标准气体的研制主要是为配套《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) 和《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》(HJ/T 33-1999) 实施而开展的, 将应用于环境污染源甲醇气体监测分析过程中的质量控制和质量保证、仪器校正、方法比对以及有关的分析技术仲裁。

该方法制备的甲醇标准气体量值准确, 摩尔分数为  $149.2 \times 10^{-6}$  的标准气体, 扩展不确定度为 3% ( $k=2$ ), 在气瓶内能够稳定保存, 使用过程中组分摩尔分数不受放置时间和瓶内压力变化影响, 各项性能指标均能满足环境监测的要求, 可为环境污染物检测和相关仪器校准提供技术保障。

#### [参考文献]

[1] 丁晖. 纯水-顶空毛细柱气相色谱法分析废气中的甲醇[J]. 分析测试, 2012(6): 161-164.  
 [2] 季秀兰, 高凤霞. 化工废水中甲醇、乙醛的色谱分析[J]. 环境监测管理与技术, 1997, 9(4): 29-30.  
 [3] 姜建彪, 朱高云, 杨会珠, 等. 顶空毛细管气相色谱法同时测定水中丙酮甲醇乙腈[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(6): 64-66.

[4] TEPHLY T R. The toxicity of methanol [J]. Life Sci, 1991, 48(11): 1031-1041.  
 [5] 国家环境保护局. GB 16297-1996 大气污染物综合排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.  
 [6] 国家环境保护总局. HJ/T 33-1999 固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.  
 [7] SCHMIDT W P, ROOK H L. Preparation of gas cylinder standards for measurement of trace levels of benzene and tetrachloroethylene[J]. Anal Chem, 1983, 55(2): 290-294.  
 [8] 吴忠祥, 彭洪俊, 田文, 等. 氮气中苯系物(高压)标准气体的研制[J]. 低温与特气, 2001, 19(4): 29-34.  
 [9] The International Organization for Standardization. ISO 6142-2001 Gas analysis-preparation of calibration gas mixture-gravimetric method[S]. Switzerland: ISO Copyright Office, 2001.  
 [10] LINSINGER T P J, PAUWELS J, VAN DER VEE A M H, et al. Homogeneity and stability of reference materials [J]. Accred Qual Assur, 2001, 6(1): 20-25.  
 [11] The International Organization for Standardization. ISO 6143-2001 Determination and checking the composition of calibration gas samples[S]. Switzerland: ISO Copyright Office, 2001.  
 [12] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 15000.3-2008 标准样品工作导则(3) 标准样品 定值的一般原则和统计方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

#### (上接第 51 页)

[3] 华明, 黄顺生, 廖启林, 等. 粉煤灰堆场附近农田土壤硒环境污染评价[J]. 土壤, 2009, 41(6): 880-885.  
 [4] 白继红, 张永波. 电厂粉煤灰场氟离子对地下水影响的试验[J]. 地球科学与环境学报, 2008, 30(4): 408-411.  
 [5] 李定龙. 拟建窑河洼电厂灰场对地下水环境的影响评价[J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12(1): 44-48.  
 [6] GILLEG N, CANCI G B, ERLER A. Assessment of soil and water contamination around an ash-disposal site: A case study from the seyitbmer coal-fired power plant in Western Turkey [J]. Environmental Geology, 2001, 40(3): 331-344.  
 [7] 范俊玲, 尹国勋, 曹军. 焦作市某电厂粉煤灰堆放场引起岩溶

地下水  $\text{Cr}^{6+}$  污染的初步研究[J]. 能源环境保护, 2005, 19(6): 37-39.  
 [8] MARIMUTHU S, REYNOLDS D A, LE GAL LA SALLE C. A field study of hydraulic, geochemical and stable isotope relationships in a coastal wetlands system [J]. Journal of Hydrology, 2005(315): 93-116.  
 [9] 张东, 李成杰, 李伟. 联合稳定同位素与水化学方法确定地下水污染源[J]. 地下水, 2007, 29(3): 80-81.  
 [10] 裴建国, 陶友良, 董长水. 焦作地区天然水环境同位素组成及其在岩溶水文地质中的应用[J]. 中国岩溶, 1993, 12(1): 46-52.  
 [11] 袁露梅, 张华, 刘小敏, 等. 某碱渣堆放场对岩溶地下水的的影响分析[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 36-39.