

磷石膏岩溶发育机理研究及工程处理

徐 进 王洪莲

(瓮福(集团)有限责任公司, 贵州福泉 550501)

【摘要】 磷石膏可以直接为水所溶蚀,磷石膏的特殊结晶形态以及其中的杂质进一步影响磷石膏的溶解特性,从而产生磷石膏的岩溶现象。堆放在碳酸盐岩地区的磷石膏由于复合岩溶作用的影响,还会带来水文、工程地质等方面的问题,磷石膏的岩溶现象是影响渣场稳定、渣坝稳定、地下水环境的特殊问题。提出了提高磷石膏渣坝稳定性、防止磷石膏渣场渗漏和保护地下水环境的工程措施。

【关键词】 磷石膏;岩溶;发育机理;处理

【中图分类号】 TU 642.25

【文献标识码】 A

doi:10.3969/j.issn.1007-2993.2010.01.010

The Study on Mechanism of Phosphogypsum Karst Development and Engineering Treatment

Xu jin Wang honglian

(Wengfu Group Co. Ltd, Fuquan 550501, Guizhou, China)

【Abstract】 Phosphogypsum can be corroded directly by the water. The special crystal shape and impurity of phosphogypsum also affect its dissolution feature, which brings phosphogypsum karst phenomena. The influence of compound karst of the phosphogypsum pilling up the carbonate rocks area will bring hydrology, engineering geology questions. The phosphogypsum Karst is a special question that affects the stability of stack, dam and ground water environment. Some engineering treatment countmeasures about enhancing stability of phosphogypsum dam, prevent leakage of stack and protect the ground water environment be given.

【Key words】 phosphogypsum; karst; developmental mechanism; engineering treatment

0 引言

磷石膏是湿法磷酸生产时产生的副产品,每生产 1 t P₂O₅ 大约产生 4.5 t 磷石膏。据估计,目前全世界每年产生磷石膏(1.1~1.3)×10⁸ t 以上,其中只有(4.5~5.0)×10⁶ t 磷石膏得到了利用,利用率仅为 4.1%~4.5%,利用率极低。我国每年产生磷石膏约 7.0×10⁶ t,利用率比世界平均水平还低。瓮福集团是国家“八五”、“九五”期间建设的大型矿肥基地,拥有产量为 80 万 t/a 的湿法磷酸生产装置,年副产磷石膏 400 万 t,而利用率不足 3%,大部分磷石膏采取堆积方式存放。

磷化工厂产生的磷石膏通常用管道运输到渣场堆存,含固量在 65%左右,其中的石膏晶体受重力作用沉降堆积,形成板状、层状的磷石膏,其分层厚度与生产排放周期有关。瓮福磷石膏的分层厚度不

等,一般在 2~80 cm,并随排放区域的不同而变化。坝区(大坝、子坝和分区坝)采用库区内沉积的磷石膏经晾干后人工碾压堆积而成,碾压厚度一般 30 cm,分层不明显。这些磷石膏长期堆放在自然界中,形成特殊的堆积物,是新近形成的硫酸盐岩土。

磷石膏岩同自然界中的其他硫酸盐一样,在长期的存积过程中易发生岩溶现象,再加上与自然界中大量存在的碳酸盐的协同作用,通常会导致一些地质灾害的发生。因此研究磷石膏的岩溶发育机理,并制定防范对策,可大大减少其在堆积过程中带来的地质灾害,改善自然环境。

1 磷石膏岩溶的发育特征

1.1 磷石膏的溶蚀现象

1) 磷石膏表面溶蚀现象:裸露的磷石膏受雨水的直接冲刷溶蚀,表面形成溶痕、流痕、冲坑、漏斗、

溶沟、溶槽等岩溶现象。

2) 磷石膏地下岩溶现象: 磷石膏受沉降固结、分区排放、阳光照射脱水、热胀冷缩的作用, 内部存在各种裂隙, 这些裂隙在地表水流的作用下, 发育成溶蚀裂隙; 磷石膏在沉积过程中会形成一定的层次, 层面间的原生空隙界面为水的渗流提供了地下通道, 发育成溶蚀层面; 人工开采磷石膏后留下的采坑或者机械碾压形成的分区坝与周边(或两侧)沉积的磷石膏之间形成分界面, 地表水流沿分界面渗流, 可能发育成种溶蚀断裂。

3) 岩溶洞穴: 由于溶蚀层面、溶蚀裂隙、溶蚀断裂等岩溶现象的发育, 加上碳酸盐岩地区原有的洼地、漏斗、溶洞的存在, 地表水向地下渗流, 导致落水洞—溶蚀竖井的发育。随着地下溶蚀面、溶蚀裂隙及溶蚀断裂的不断扩大, 可形成洞穴通道。

1.2 磷石膏岩溶塌陷

由岩溶作用形成的地下溶蚀通道、洞穴进一步扩大, 由于承受不住上部堆积磷石膏的压力, 垮塌形成岩溶塌陷。

2 磷石膏岩溶发育机理

岩溶发育必需具备三个方面的条件, 即可溶性岩石, 有溶解能力和足够流量的水, 地表水有下渗、地下水有流动的途径。岩石成分、成层条件和组织结构等直接影响岩溶的发育程度和速度。一般来说, 硫酸盐岩层、卤素类岩层岩溶发育速度快; 碳酸盐类岩层则发育速度较慢。质纯层厚的岩层, 岩溶发育强烈, 且形态齐全, 规模较大; 含泥质或其他杂

质的岩层, 岩溶发育较弱。结晶颗粒粗大的岩石岩溶较为发育, 结晶颗粒细小的岩石, 岩溶发育较弱。水对岩石的侵蚀一般自节理裂隙、层面开始, 岩溶本身往往就是裂隙扩大的结果, 裂隙的发育程度和延伸方向, 通常决定岩溶的发育程度和发展方向。岩溶往往沿可溶岩与非可溶岩的接触带或不整合面发育。

2.1 磷石膏的矿物和颗粒组成

磷石膏的化学分析结果见表 1。

	SO ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	F	SiO ₂	H ₂ O
	42.1	31.19	0.16	1.76	0.34	4.08	20.37

表 2 是分别取自瓮福磷石膏渣场 7、25.8、36.5、40.7 m 深处的磷石膏的颗粒级配分析数据, 可以看出, 瓮福磷石膏主要由 0.074~0.005 的粉粒组成, 它占总量的 73% 左右。

深度/m	小于某粒径累积含量质量分数/%					
	>2 mm	<1 mm	<0.5 mm	<0.25 mm	<0.075 mm	<0.005 mm
7.0	0	100	99.2	98.2	66.3	2.5
25.8	0	100	100	100	97	10
36.5	0	100	99.3	98.1	97.4	3
40.7	0	100	99.0	97.9	96.1	2.5
平均值			99.38	98.55	72.63	4.5

根据表 2 数据绘制的颗粒级配曲线见图 1。

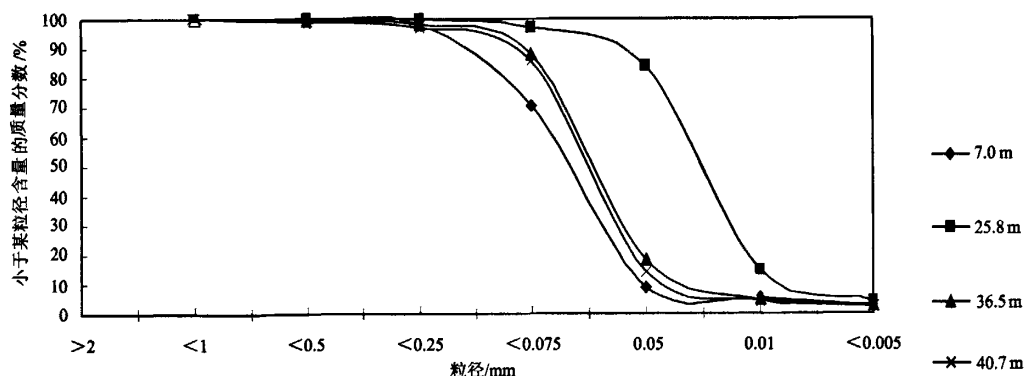
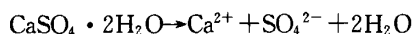


图 1 瓮福磷石膏颗粒级配曲线

从表 2 和图 1 看, 不同深度的颗粒级配虽然有些差别, 特别是 0.25~0.075 之间的含量差别有点大, 总体来说, 不同深度堆积的磷石膏颗粒级配基本一致, 组成接近粉土, 其透水性较强, 有利于岩溶发育。

2.2 磷石膏的可溶性

石膏的溶解与碳酸盐岩不同, 不需要 CO₂ 的参与, 磷石膏可直接为水所溶解的特性是磷石膏岩溶作用的本质所在^[1]。



理论上,发生上述溶解反应后,溶液中每增加 1molCa^{2+} ,同时也增加 1molSO_4^{2-} ,溶液中的 $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 的质量比应为 0.42。实际分析结果比理论值稍偏高(瓮福磷石膏一般为 0.422),说明水与磷石膏的作用以上述溶解作用为主。除磷石膏的溶解以外,溶液中多余的钙离子,可能来自其他矿物的溶解,例如磷石膏中混入磷矿石浮选的尾矿。

磷石膏的溶解特性比较明显,磷石膏的溶解度与温度的关系实验表明,磷石膏在水中的溶解度随温度升高而增大,实验结果见表 3,而石膏在盐水中的溶蚀率比在蒸馏水条件下要高 2~3 倍^[2]。

表 3 磷石膏在水中的溶解度

温度/℃	20	30	40	50	60
溶解度/($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	2.56	2.6	2.68	3.00	3.02

2.3 磷石膏的渗透特性

瓮福磷石膏渣场不同深处的磷石膏渗透实验结果见表 4,从试验结果来看,磷石膏的渗透性能较好,与粉土相近。随着深度的加深,渗透系数有减小的趋势,从重度也随深度增大的趋势来看,这主要是由于下部早期堆积磷石膏被逐渐压密所致。

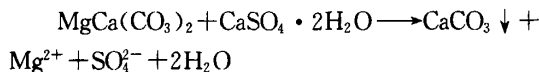
表 4 磷石膏的渗透系数

深度/m	重度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$)	渗透系数/($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
7.0	11.15	4.9×10^{-4}
17.6	12.91	1.4×10^{-4}
25.8	14.85	2.0×10^{-5}
36.5	13.42	1.7×10^{-4}
40.7	13.55	1.0×10^{-4}

显然,由于磷石膏具有较好的渗透性能,为水流提供了通道,水流的渗透会导致磷石膏的溶解,使得磷石膏中的裂隙溶蚀扩大。

2.4 磷石膏溶解导致的去白云石化作用

瓮福磷石膏堆放在碳酸盐岩地区,透过磷石膏层渗入地下的水中含有的大量的钙离子和硫酸根离子,其中的钙离子会促进方解石的沉淀,而硫酸根离子会加速白云石的溶解,其反应过程如下:

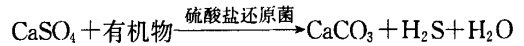


地下水中的 SO_4^{2-} 超过 Mg^{2+} ,促使上述反应持续进行。白云石与石膏的溶解,这种石膏驱动的去白云石化作用^[3],将加快地下碳酸盐岩的岩溶发育。

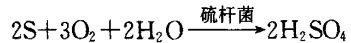
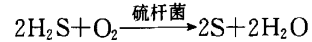
2.5 磷石膏的生物岩溶作用

在参与硫及硫酸盐形成与转化过程的微生物中,硫杆菌及硫酸盐还原菌起着非常重要的作用。

石膏经厌氧的硫酸盐还原菌还原形成 H_2S :



H_2S 在排硫杆菌的作用下,发生脱硫反应:



反应生成的 H_2SO_4 ,又可强烈溶蚀周围的碳酸盐岩,并生成石膏。

所以,生物岩溶作用在硫酸盐岩和碳酸盐岩分布的地区,是一种生物复合岩溶作用过程,可加剧地下岩溶的发育。上述反应中产生的 H_2S 如果在古老的碳酸盐洞穴中积累,可能危及生物的安全,产生的 H_2SO_4 可能对地下埋设的金属材料造成严重腐蚀。

3 磷石膏岩溶的工程对策

我国处理磷石膏渣场的工程事例不多,尤其是在岩溶地区建设磷石膏渣场还没有相应的标准和规范,目前主要采用冶金尾矿库相关标准进行工程设计。磷石膏渣场除了具有一般的尾矿库工程问题外,还有因磷石膏具有可溶性的特点而带来的岩溶问题,磷石膏岩溶是影响磷石膏渣场稳定性的重要问题,特别是当渣场堆高后岩溶问题尤其严重,处理不好将导致严重的环保和安全事故。(见图 2)

解决磷石膏堆场岩溶的工程对策探讨:

1)隔离地表水。地表水体的灌入和补给是造成磷石膏岩溶发育的基本条件之一,因此,必须采取工程对策隔离地表水。瓮福磷石膏渣场采取隔离地表水的措施包括铺设土工布防止地表水下渗,修建截洪沟保证雨水外排,修建拦河坝阻断地下泉水流入渣场等。

2)排泄。从磷酸厂经管道输送到渣场的磷石膏含有 30% 左右的水分,磷石膏沉淀后,包括大气降水在内的大部分水体返回工厂循环使用,部分水体下渗,少量水体蒸发进入大气循环。其中,下渗的水体一方面可能抬升浸润线,危害渣场的稳定性,另一方面可能造成磷石膏溶蚀,产生磷石膏岩溶。因此,在渣场的建设中要设置导排排泄管道。

3)疏导地下气体。地下空洞一旦形成,受地下水位升降产生的高压与负压的影响,可能导致洞体的垮塌,引起上部磷石膏的塌陷,因此要采取措施疏导地下水气压力。

4)加筋。沉积磷石膏受重力作用和自身固结的影响,可能产生沉降和其他变形破坏,引起强度降低,可采用加筋措施增强其强度。加筋是把具有一定抗拉强度的材料置于土体内以改善土体的性能。瓮福磷石膏渣场的二期防渗膜的铺设,一方面可以减少地表水的下渗,另一方面也起到了加固的作用。

5)减少进入磷石膏渣场的杂质含量。在瓮福的生产过程中,曾将磷矿浮选尾矿排放混入磷石膏渣场,导致局部地方溶蚀情况加重。通过采取对策,已杜绝了磷矿尾矿的混入。

6)正确处理岩溶洞穴。对于磷石膏中发育的岩溶洞穴不能简单地一堵了之,要查明地下水来源、水气通道以及贯通程度和贯通规模,然后再采取措施。预防磷石膏岩溶塌陷和磷石膏坝体垮塌的关键在于

“治水”,如杜绝地表水大量集中下渗,稳定和控制地下水动态变化等。对于已经塌陷和顶板较薄的洞穴,可用块石、碎石、砂土、磷石膏或粘土自下而上地做反滤层予以处理。对埋藏较深的洞穴,可采用灌浆方式处理。工程处理中应当避免使用金属材料,以免受到腐蚀影响工程寿命。工人不得轻易进入洞穴,以免硫化氢中毒或垮塌导致人身伤害。

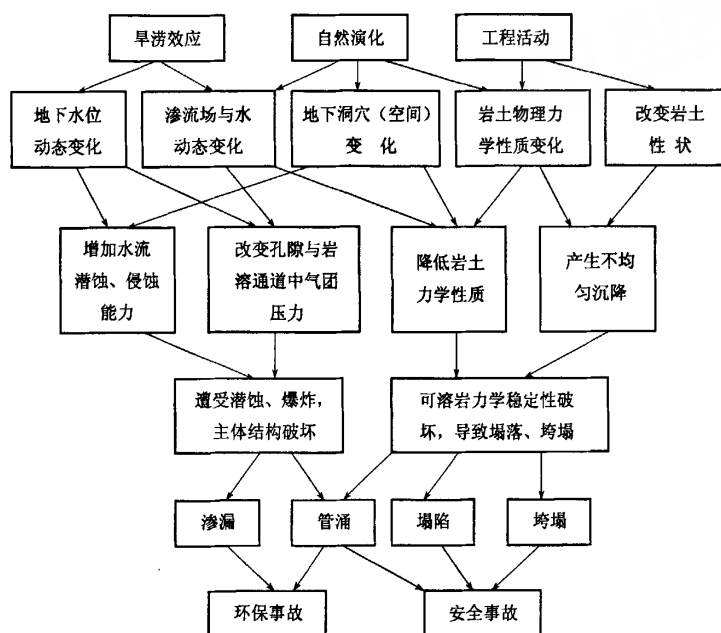


图2 磷石膏岩溶发育机理及可能引发的环保安全事故

4 瓮福磷石膏渣场治理情况介绍

瓮福磷石膏渣场于1995年开始建设,由于国内没有同类型渣场设计、施工的标准和规范,加上所选场地地质复杂、岩溶发育,1999年投入使用以来,在防渗处理方面存在隐患。渗漏到地下的废水污染了地下水系。2004年10月,瓮福公司引进国外先进防渗技术,全面启动了磷石膏渣场防渗治理工程,完成边坡清理124974 m²,场地构建填方390400 m³,铺设HDPE土工膜271842 m²,铺设土工复合物5257 m²,投入1000多万元对强渗漏区、溶洞等进行了防渗漏处理。在治理过程中,由于磷石膏本身岩溶渗漏出现管涌,渣场2号分区坝发生溃坝,污水外溢,对下游的重安江造成一定污染。经过近四年的整治,2008年8月渣场治理顺利通过了环保部门的验收,总投入6800多万元。

5 结语

1)磷石膏的岩溶作用有其独特的性质,除了水的溶蚀作用之外,在碳酸盐岩发育地区,硫酸钙和碳酸盐岩还可产生复合岩溶作用,进一步加剧地下岩

溶的发育,改变场区地下水环境。另外,可能还有生物岩溶作用。

2)磷石膏渣场除了具有一般尾矿库的工程问题外,还有自身的岩溶问题,因此,不能简单地用一般尾矿库的规程和标准来进行工程设计,否则,可能导致严重的环保和安全事故。

参考文献

- [1] 张凤娥,卢耀如. 硫酸盐岩溶蚀机理实验研究[J]. 水文地质工程地质,2001(5):12-16.
- [2] 姜洪义,刘涛. 磷石膏颗粒级配、杂质分布对其性能影响的研究[J]. 武汉理工大学学报,2004(1):28-30.
- [3] J. L. 彼肖夫,等. 没有碳酸参与的岩溶作用:由白云石驱动的去白云石化作用所引起的基岩溶蚀[J]. 地质科技动态,1996(6):20-22.