

酸性矿井水形成及处理研究

任佳佳

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南
Email: 1902295564@qq.com

收稿日期: 2021年4月29日; 录用日期: 2021年5月31日; 发布日期: 2021年6月7日

摘要

我国是世界上煤炭产量和消耗量最大的国家。酸性矿井水是严重的矿区地质环境灾害类型之一, 处理酸性矿井水已成为了如今的迫切需求。本文主要阐述了酸性矿井水的形成机制及危害, 并论述了酸性矿井水的几种处理方法: 中和法, 微生物法, 人工湿地法以及其他方法(粉煤灰法、赤泥法), 分析了其优缺点, 最后总结并展望了酸性矿井水未来的发展方向。

关键词

酸性矿井水, 形成机制, 处理方法

Study on Formation and Treatment of Acid Mine Water

Jiajia Ren

School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui
Email: 1902295564@qq.com

Received: Apr. 29th, 2021; accepted: May 31st, 2021; published: Jun. 7th, 2021

Abstract

China is the country with the largest coal output and consumption in the world. Acid mine water is one of the serious geological environment disasters in mining area. Dealing with acid mine water has become an urgent demand. This paper mainly expounds the formation mechanism and harm of acid mine water, discusses several treatment methods of acid mine water: neutralization method, microbial method, constructed wetland method and other methods (fly ash method, red mud method), then analyzes their advantages and disadvantages, and finally summarizes and prospects the future development direction of acid mine water.

Keywords

Acid Mine Water, Formation Mechanism, Treatment Method

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

煤矿酸性矿井水是煤矿开采中由于硫铁矿与空气、水接触。在微生物作用下经过一系列地球化学反应产生的一种危害矿井生产、破坏生态环境的有害矿井排水。煤炭资源开采过程中,地下水流经煤系地层时,由于硫在氧化环境中被氧化溶解于地下水中,使得水中的 SO_4^{2-} 含量增高,成为地下水中的主要阴离子,阳离子主要为 H^+ 和 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等金属离子。

酸性矿井水主要指 $\text{pH} < 6$ 的地下矿坑水,它分布很广泛,世界上的几个主要产煤国几乎都存在着严重的酸性矿井水问题[1]。酸性矿井水的直接排放不仅浪费了宝贵的水资源,而且还会对环境中的水体、土壤、植物造成污染。因此,如何选择更为经济合理且简单高效的方法处理酸性矿井水,引起了环保工作者与社会的广泛关注。本文就酸性矿井水的形成过程展开阐述,进而论述了酸性矿井水的主要处理技术[2]。

2. 国内外酸性矿井水研究现状

杨鹏民[3]研究了利用轻烧镁粉作为中和剂,处理煤矿酸性矿井水的方法,该法具有缓冲性能好、成本低、沉淀密实的特点,是一种典型的“以废治废”的处理方法。邵武[4]研究表明,用煤矸石作为填料的人工湿地处理系统的运行周期定为10 d左右,使湿地运行能够达到最佳的处理酸性矿井水的效果。Name等[5]利用碱性氧气转炉钢渣净化酸性矿井水,结果表明,对于 $\text{pH} = 2.5$,硫酸盐浓度为5000 mg/L,Fe离子浓度为1000 mg/L的模拟酸性矿井水,钢渣能够在30 min内将pH值提高至12.1,并且去除99.7%的可溶性Fe,同时还原75%的硫酸盐。Falayi等[6]利用天然凹凸棒石去除某金矿酸性矿井水中的金属离子,结果表明,凹凸棒石用量为10% (质量比)的条件下,4 h后Cu (II)和Fe (II)的去除率均为100%,Co (II)、Ni (II)和Mn (II)的去除率分别为93%、95%和66%。Szollosi-Mota等[7]采用天然沸石吸附酸性矿井水中的Zn和Mn,结果表明,在静态吸附时沸石对2种重金属的吸附效率分别为97.04%和96.70%,在吸附柱动态吸附条件下,效率为93%和81%。另外,矿物材料同样能够起到调节酸性矿井水pH值的作用。

本文通过概述酸性矿井水的形成机制及危害,对比酸性矿井水多种处理方法,分析其优缺点给出了各种方法的适用条件及提出了现如今国内外较为先进的方法。

3. 酸性矿井水的形成机制及危害

3.1. 形成机制

酸性矿井水的产生主要是由于黄铁矿 FeS_2 的氧化而引起的。黄铁矿的氧化分为化学氧化和生物氧化两个过程,其中生物氧化起着决定性的作用[8]。

黄铁矿的氧化过程主要是化学连续氧化过程,具体过程如下[9]:



2) 在含氧气的地下水中, 黄铁矿被氧化为 FeSO_4 和 H_2SO_4 , 但是 FeSO_4 很不稳定, 在酸性水中还要进一步氧化。



3) 相对 FeSO_4 , 生成的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 较为稳定, 但还是会被水解。



上述反应式中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解生成 H^+ , 使矿井水 pH 值降低。新生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 使水中含有不溶于水的黄褐色褐铁矿沉淀。加上微生物细菌的作用, 也更加快了黄铁矿的氧化速度。

3.2. 危害

1) 酸性矿井水具有极强的腐蚀性, 在排放过程中, 会腐蚀排水管道及设, 不仅加大了工程投资成本还易造成运输安全事故。

2) 酸性矿井水未被处理直接排入地表水中, 会造成大量的水生生物死亡, 使水质恶化; 当酸性矿井水排入土壤中, 使得土壤环境得到破坏, 植物及农作物死亡, 造成粮食减产, 影响工农关系; 当长期接触酸性矿井水时, 人类也会造成手脚破裂, 眼睛酸痒, 严重影响了人体健康。

3) 当酸性矿井水在矿区渗透时, 会破坏钢筋混凝土结构, 使其受压受拉强度降低, 影响煤矿开采的安全。

4. 酸性矿井水处理研究

目前酸性矿井水的处理方法可以分为中和法、人工湿地法、微生物法等。

4.1. 中和法

中和法的作用机理, 就是向酸性矿井废水中投加碱中和剂, 利用酸碱的中和反应 增加废水的 pH 值, 使废水中的金属离子形成溶解度低的氢氧化物或碳酸盐沉淀而净化污水。常用的中和剂有碱石灰(CaO)、消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、飞灰(石灰粉, CaO)、碳酸钙、高炉渣、白云石、 Na_2CO_3 , NaOH 等[3]。

常见的中和法有石灰石中和法, 石灰中和法, 石灰石 - 石灰联合中和法等。

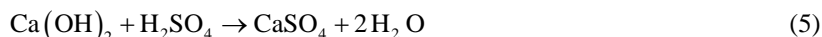
1) 石灰石中和法

采用石灰石作为中和剂与酸性水中 H_2SO_4 发生中和反应, 生成微溶的 CaSO_4 ,



2) 石灰中和法

生石灰(CaO)遇到水后生成 熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 熟石灰又与酸性水中的 H_2SO_4 发生反应:



3) 石灰石 - 石灰联合中和法

先采用石灰石滚筒法中和, 消耗酸性矿井水中绝大部分游离 H_2SO_4 , 使处理后出水 $\text{pH} > 5.5$; 然后再采用石灰中和处理, 使水中的 pH 值控制在 8 左右, 这时 Fe^{2+} 水解生成沉淀, 起到混凝作用, 有利于固体悬浮物去除[10]。

中和法对设备的要求较为简单, 对水质水量的适应能力强, 操作方便, 在我国大部分煤矿采用此法去处理酸性矿井水。适用于处理酸性较强、涌水量较小的矿井水, 但会小号大量的石灰水且对铁的去除率较低[11]。

4.2. 微生物法

微生物法处理酸性矿井水是目前国内外研究的最新方法, 在一些国家已经得到的实际应用, 而我国对于此方法仍处于实验室摸索阶段。其原理是利用微生物——氧化亚铁硫杆菌或硫酸盐还原菌在充分供氧的酸性条件下不断将亚铁氧化, 并利用此反应产生的能量进行繁殖, 从而达到去除铁的目的。然后再通过中和、沉淀、过滤等方式使废水得以净化[3]。

该方法最大的优点是操作简单易行、还原二价铁效果好、成本较低并很好地解决了二次污染问题, 达到高效低耗的效果, 在我国有广泛的发展前景。但是微生物对生存环境的温度、PH 等要求较高, 所以这方面的研究还需要继续深入探索[12]。

4.3. 人工湿地法

人工湿地(Constructed Wetlands)法是 20 世纪 70 年代末在国外发展起来的一种酸性矿井水处理方法。人工湿地是由人工建造和控制运行的与沼泽地类似的地面, 将污水、污泥有控制的投配到经人工建造的湿地上, 污水与污泥在沿一定方向流动的过程中, 主要利用土壤、人工介质、植物、微生物的物理、化学、生物三重协同作用, 对污水、污泥进行处理的一种技术。其作用机理包括吸附、滞留、过滤、氧化还原、沉淀、微生物分解、转化、植物遮蔽、残留物积累、蒸腾水分和养分吸收及各类植物的作用。

与传统的酸性矿井水的处理方法相比, 人工湿地法作为一种自然生物处理方法, 利用闲置盐碱地, 具有投资少、运行管理简单、费用低, 处理后出水水质稳定的特点。污水直接资源化可利用净水沟进行淡水养殖, 水生植物种植, 能获得一定的经济效益等优点。在环境领域, 人工湿地处理污水的研究与应用越来越广泛, 因而在北美、欧洲的许多国家得到了广泛应用[13]。

4.4. 其他方法

近年来, 对酸性矿井水的处理有了更深入的研究, 发现了许多新的处理方法, 主要有粉煤灰法、赤泥法处理等等。

1) 粉煤灰法。粉煤灰是燃煤电厂排放的固体废弃物, 其比表面积大且具有很好的吸附性。根据资料显示, 粉煤灰不仅能吸附有机污染物、悬浮固体(ss)、及其它有毒物质如 Cr^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、F、酚类等, 还能除臭脱色、去除重金属离子。同时, 粉煤灰中还含有一定量的碱性物质例如 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 等, 这些易于溶解于水的氧化物使得粉煤灰具有中和酸的能力。以上粉煤灰的这些特点, 广大研究者认为粉煤灰具备了处理煤矿酸性矿井水的基本理论条件。通过不断地实验研究, 证明该方法是可行的。

2) 赤泥法。赤泥是从铝土矿中提取氧化铝时排出的污染性废渣, 赤泥为多孔框架结构, 比表面积较大, 主要化学成分为 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 , 所含矿物成分复杂。赤泥是通过物理吸附、表面络合吸附、离子交换和絮凝沉淀等作用去除酸性矿井水中的重金属离子。中国作为世界第 4 大氧化铝生产国, 每年排放的赤泥高达数百万吨。而赤泥作为一种固体废弃物, 若此种方法应用于实际, 不仅酸性矿井水能够得以处理达到以废治废的效果, 还会使得经济效益、社会效益、环境效益得到的有机统一。

5. 总结

通过上述对酸性矿井水的形成、危害及处理方法的分析比对, 人工湿地法和微生物法是目前国际上处理酸性矿井水较为先进的方法, 是今后处理酸性矿井水的发展方向。我国作为世界上煤炭产量和消耗量最大的国家, 在开采煤矿过程中会产生大量的酸性矿井水毋庸置疑, 所以酸性矿井水处理具有良好的发展前景。

6. 展望

相对传统工艺方法,新起的粉煤灰法与赤泥法在未来将有很大的发展空间,在真正意义上实现了变废为宝的原则,在经济效益、社会效益、环境效益上达到有机统一。煤矿酸性矿井水作为国际热点,如何研究酸性矿井水的形成规律及预防酸性矿井水的产生,从而开发新的酸性矿井水处理工艺,将会成为今后矿区矿井治理的迫切需求之一,并对我国可持续发展战略具有重要意义。

参考文献

- [1] 丛志远,赵峰华,郑晓燕. 煤矿酸性水进展研究[J]. 煤矿环境保护, 2002, 16(5): 8-11.
- [2] 尹国勋,王宇,许华,欧睿. 煤矿酸性矿井水的形成及主要处理技术[J]. 环境科学与管理, 2008(9): 100-102.
- [3] 杨鹏民. 煤矿酸性矿井水处理利用研究的现状和进展[J]. 科技创新导报, 2009(1): 125.
- [4] 邵武. 煤矸石用于人工湿地处理酸性矿井水的研究[J]. 中国煤炭, 2010, 36(3): 83-85.
- [5] Name, T. and Sheridan, C. (2014) Remediation of Acid Mine Drainage Using Metallurgical Slags. *Minerals Engineering*, **64**, 15-22. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.03.024>
- [6] Szollosi-Moța, A., Prodan, M., Ghicioi, E., et al. (2017) Heavy Metals Removal from Mining Drainage Acid Water by Use of Natural Zeolites. *Environmental Engineering & Management Journal*, **16**, 1383-1388.
- [7] Falayi, T. and Ntuli, F. (2014) Removal of Heavy Metals and Neutralization of Acid Mine Drainage with Un-Activated Attapulgite. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **20**, 1285-1292.
- [8] 张良,李姐. 酸性矿井水的特征、危害及研究进展[J]. 能源技术与管理, 2008(5): 94-97.
- [9] 李慧. 酸性高铁高锰矿井水处理及综合利用[J]. 应用技术, 2011(27): 328-328.
- [10] 毕大因,尹国勋. 酸性矿井水防治现状与发展趋势[J]. 焦作工学院学报(自然科学版), 2003, 22(1): 35-38.
- [11] 王任超,杨小芳,李红超. 酸性矿井水处理及其利用[J]. 黑龙江科技信息, 2009(28): 21.
- [12] 郭娟. 煤矿酸性矿井水处理方法研究[J]. 能源环境保护, 2013, 27(2): 39-42.
- [13] 李秋艳. 煤矿酸性矿井水的形成机理及用粉煤灰处理的研究[D]: [硕士学位论文]. 焦作: 焦作工学院, 2001.