

附件 5

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划 项 目 申 报 表

项目名称：金属矿山酸性废水的源头控制、生态治理及资源化综合实验				
学校名称	长沙理工大学			
学生姓名	学 号	专 业	性 别	入 学 年 份
吴必朗	201527040133	水文与水资 源工程	男	2015
卢诗卉	201427040114	水文与水资 源工程	女	2014
李淑雅	201427040116	水文与水资 源工程	女	2014
姜颖迪	201527040109	水文与水资 源工程	女	2015
曹阳	201527040126	水文与水资 源工程	男	2015
指导教师	谌宏伟	职称	副教授	
指导教师	郑仰奇	职称	讲师	
项目所属 一级学科	水利工程	项目科类(理科/文科)	理科	
<p>学生曾经参与科研的情况</p> <p>卢诗卉：</p> <p>(1) 雨水净化再利用自动浇花装置，第四届水利创新设计大赛三等奖；</p> <p>(2) 季节变化对湘江流域水资源影响分析，2014-2015 科技立项二等奖；</p> <p>(3) 株树桥引水工程生态补偿调查研究，2014-2015 科技立项二等奖；</p> <p>(4) 2015 暑期三下乡科技调研一等奖、先进个人；</p> <p>(5) 第一届湖南省大学生水资源综合利用创新设计竞赛三等奖（两项）。</p> <p>李淑雅：</p>				

- (1) 2014-2015 年科技立项校优胜奖;
- (2) 第三届校级水工模型大赛三等奖;
- (3) 第一届湖南省大学生水资源综合利用创新设计竞赛三等奖。

指导教师承担科研课题情况

谌宏伟:

- (1) 主持湖南省地下水污染调查与评价;
- (2) 主持农村地下水饮用水源砷污染的地质处置技术研究;
- (3) 主持湘潭碧泉湖生活污水的湿地处理系统研究;
- (4) 主持中国西南主要城市地下水污染调查评价;
- (5) 主持湖南辰州矿业沃溪金锑矿深部扩建工程对地下水的影响研究;
- (6) 主持甘肃白银铬盐有限公司土壤和地下水重金属污染调查、评价和治理。

郑仰奇:

- (1) 世界银行贷款项目《新疆和田子项目区水盐监测》;
- (2) 湖南省水利厅项目《水利旅游环境质量评价体系研究》;
- (3) 湖泊水动力过程及其对物质输送影响的研究;
- (4) 湖南省科技厅项目《农村地下水饮用水源砷污染的地质处理技术研究》;
- (5) 坡面流阻力产生机理和定量化的实验研究。

项目研究和实验的目的、内容和要解决的主要问题

1. 研究目的

湖南是著名的有色金属之乡，金属矿山生产活动中由采矿、选矿、废石堆放、尾渣堆存等产生和排放的酸性废水正严重影响矿区及其周边地区生态环境。随着我国建设美丽中国战略的提出，各类矿山正由过去重点关注安全生产逐渐向安全生产和环境保护并重转变，矿山酸性废水的防治迫在眉睫。然而，我国目前矿山酸性废水治理主要采用单一的治理技术，且多为化学方法，如常用的中和法和硫化物沉淀法。源头控制和生态修复技术的应用极为有限也不成熟。因此，本项目拟充分发挥现有不同技术的优势，以系统的观点，从控制酸性废水产生的源头入手，实现废水的综合治理。实验设计中将引入生态理念，采用天然材料作为源头控制的钝化材料及渗透反应墙的处理材料，充分利用物理、化学和生物机制，实现各级处理单元的废水综合处理效果。

2. 研究内容

(1) 资料收集和实地调查

资料收集整理、文献查阅，熟悉矿山酸性废水产生过程、机制及其治理技术研究现状。选择我省一代表性金属矿山开展调查，了解矿山生产流程、水质特点、废水产生量和废水治理方法。采集一定数量的废水、矿石和尾渣样品，进行检测分析，确定实验时的主要监测指标，即处理的目标污染物。

(2) 源头钝化控制实验

① 尾渣淋滤实验

将采集来的尾渣充填于有机玻璃柱内，人工模拟降雨淋滤，监测废水产生量和水质变化情况。实验装置如图 1。

② 钝化材料的钝化效果实验

拟以煤灰作为钝化材料。采集不同煤种的煤灰，分析其硅、钙等成分含量，开展 2-3 种不同硅钙比的煤灰的胶结和钝化效果对比实验，确定实验用煤灰。该实验中，分别将 3 种煤灰与尾渣充分搅拌后，充填于钝化实验装置内（图 1），设置与实验①相同的实验条件，模拟降雨，与实验①同步监测废水产生量和水质变化情况。

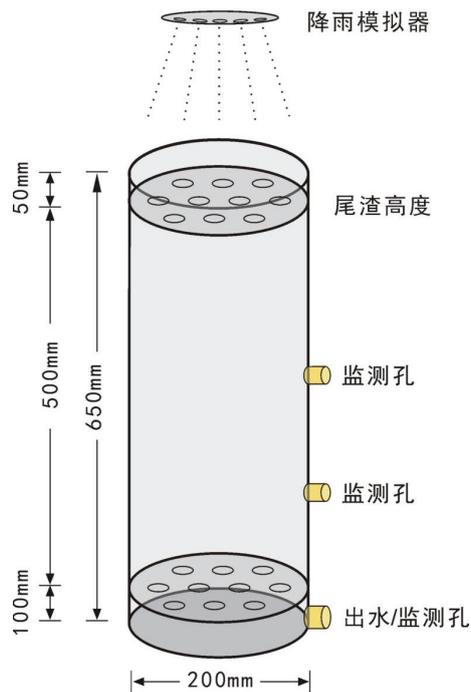


图1 尾渣淋滤实验装置

(3) 渗透反应墙体材料优选及废水处理效果实验

① 有机填料的优选

初步拟定秸秆、牛粪为充填填料。开展其成熟度与酸性废水处理效果的相关性实验。

② 石灰石的溶解动力学实验

以海相沉积型的石灰岩为优选，分析石灰石的成分，确保其高的 CaCO_3 含量及较少的杂质。根据金属矿山酸性废水的性质，开展不同 pH 值条件下的石灰石溶解动力学实验，建立石灰石溶解动力学模型。

③ 氢氧化铁沉淀下沉速率与水流速度的关系的模拟实验

利用水槽，模拟氢氧化铁沉淀的生成和下沉速率与水流速度的关系，为好氧湿地系统的设计提供依据。



(4) 综合治理模拟实验

构建源头控制—废水生态处理物理模型，开展综合治理模拟实验。该实验包括二级

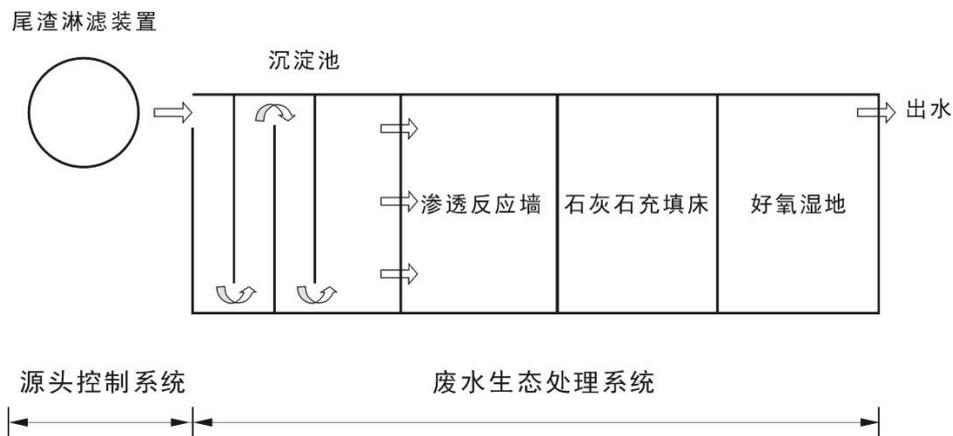
系统：源头控制系统和废水生态处理系统（图2）。系统设计中考虑金属硫化物和铁锰等氢氧化物沉淀的分级沉淀，拟尝试金属元素的资源化回收。

① 源头控制系统

将尾渣与煤灰充分搅拌后置于有机玻璃柱内，模拟降雨淋滤，定期监测其废水产生量和水质变化情况。

② 废水生态处理系统

源头控制系统的废水进入该系统。该系统包括沉淀池、渗透反应生态墙、封闭式石灰石充填床和好氧湿地等单元。



(5) 单体设计及其功能

① 源头控制系统——尾渣淋滤装置

该装置模拟尾渣钝化后的效果，实现向废水生态治理系统供水。

② 废水生态处理系统

a.沉淀池

实现来水的初级沉淀和均匀布水。见图3。

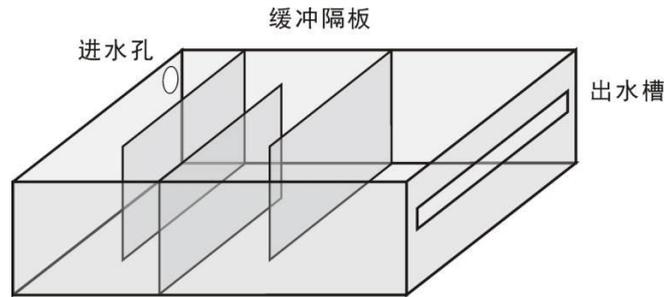
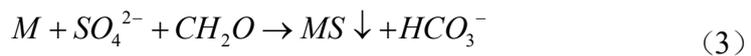
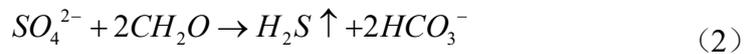


图3 沉淀池示意图

b. 渗透反应生态墙

墙体内充填有机填料，厌氧环境，实现生物产碱，提高酸性废水的 pH，生成金属硫化物沉淀，其反应式见 (2) 和 (3)。结构如图 4。



c. 封闭式石灰石填料床

产碱，进一步提高酸性废水 pH 值。同时保持厌氧环境，阻止 Fe^{2+} 的氧化，减少 $Fe(OH)_3$ 沉淀的生成，预防堵塞。见图 4。

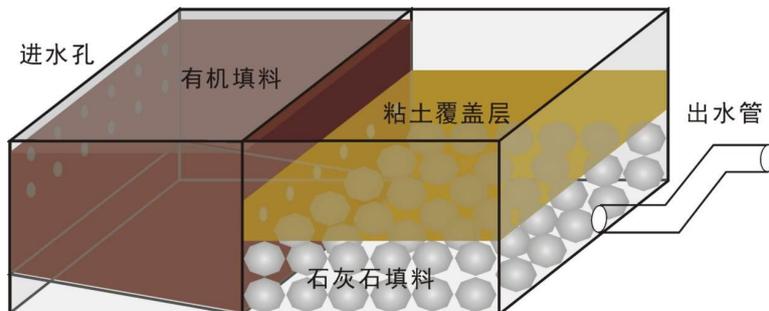


图4 渗透反应墙和石灰石填料床示意图

d. 好氧湿地系统

设计为表流湿地系统，浅水、跌水台，利于赋氧，实现 Fe^{2+} 的氧化和 $Fe(OH)_3$ 沉淀。系统前半部分保持一定的水流流速，防止沉淀物的沉淀，后半部分减缓水流，利于沉淀

物集中沉淀。见图5。

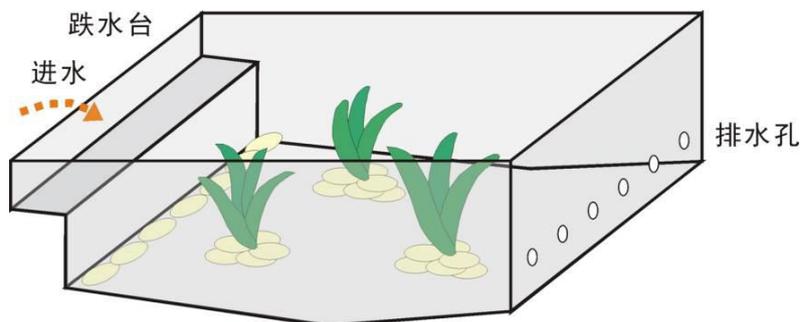


图5 好氧湿地系统示意图

(6) 主要参数确定

① 废水流量

以所调查的金属矿山所在地的降雨资料为基础，计算降雨模拟器的出水量，从而计算该系统的处理水量。

② 水力停留时间

根据源头控制系统出水的监测结果和各项实验结果，并参考文献资料，确定合理的水力停留时间。

③ 装置尺寸

根据处理水量及水力停留时间计算系统各部分装置的大小。

④ 石灰石块大小

根据单项试验获得的石灰石溶解动力学模型，以及水流速度等，采用地下水动力学计算石灰石充填床的孔隙率，进而估算石灰石颗粒大小。

⑤ 出水水质

以调查矿山的污水综合排放标准为本处理系统的出水水质要求。

3. 要解决的主要问题

(1) 渗透反应墙的堵塞问题

由于渗透反应墙体内有金属硫化物沉淀的生成、有机填料微生物生长、以及经过沉淀池后的来水中的残余悬浮物质的影响，容易造成渗透反应墙体堵塞。

(2) 石灰石床的堵塞问题

如果来水铁、铝含量较高，容易形成铁铝的氢氧化物沉淀，堵塞石灰石床。

(3) 废水中金属的分级沉淀分离

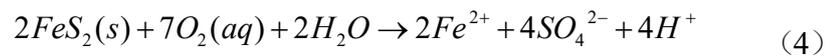
要实现废水金属的资源化，关键在于金属在各处理单元中如何实现分级沉淀。

国内外研究现状和发展动态

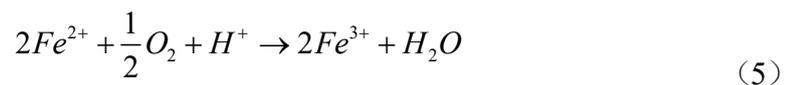
1. 研究现状

1.1 矿山酸性废水的形成机理

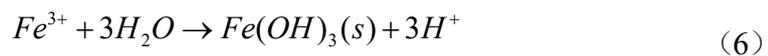
金属矿山酸性废水以低 pH、富 SO_4^{2-} 、SS、高金属含量为特征 (Jamal et al., 2015), 它的产生与矿石含硫矿物密切相关。含硫矿物接触空气与水, 发生氧化和水解反应, 生成 SO_4^{2-} 、 H^+ , 释放金属离子, 引起水质恶化。其中, 含硫金属矿物的氧化是形成酸性废水的第一步。以黄铁矿 (FeS_2) 为例, 其化学反应为 (Iakovleva et al., 2015):



当水中溶解氧充足时, Fe^{2+} 继续氧化为 Fe^{3+} 。此过程消耗 H^+ 离子, 在一定程度上起到缓解地下水酸化的作用。然而, 由于 H^+ 离子的消耗, 将加快反应 (4) 的进程, 促进黄铁矿的氧化。

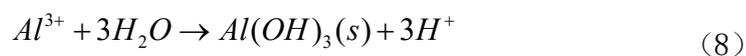


Fe^{3+} 生成后, 将发生两方面的化学反应: (1) 水解作用; (2) 与黄铁矿的氧化还原反应。水解反应使得一部分金属离子形成沉淀脱离液态水环境, 促进了反应 (5) 的进行, 进而加剧黄铁矿的溶解。 Fe^{3+} 可与黄铁矿直接作用, 生成 SO_4^{2-} 和 Fe^{2+} , 使得水中 Fe^{2+} 含量继续升高, 形成 $\text{FeS}_2\text{—Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}\text{—Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$ 的循环, 水质不断恶化。此过程产生大量的 H^+ 离子, 使得水质进一步酸化。



水质一旦酸化, 嗜酸菌迅速繁殖生长, 进一步促进水体酸化。如氧化亚铁硫杆菌对反应 (5) 和 (7) 的催化作用 (刘奋武等, 2013)。

随着水质酸化, 酸溶性金属离子如 Pb、Zn、Cu、Ag、As、Cd、Co、Hg、Mo、Ni、Sb 等 (Deditius et al., 2011) 进入水溶液。同时, 随着矿物盐的溶解, 地下水 TDS 也不断升高。此外, 溶解性 Al 的水解及 Mn 的氧化也是矿山废水酸性的重要来源 (Zipper et al., 2011)。





1.2 防治技术

金属矿山酸性废水的防治包括源头控制和事后治理。源头控制指通过采取一定的措施，阻断污染源与空气和水的接触，控制形成酸性废水的氧化反应的发生条件，从而从源头上降低形成酸性废水的风险 (Sahoo et al., 2013)。源头控制技术包括物理控制、化学钝化、细菌抑制、电化学保护和脱硫技术 (Evangelou, 1995a ; Zhang and Evangelou, 1996; Brown et al. 2002 ; Johnson and Hallberg, 2005; Sahoo et al., 2013)。事后治理则指对矿山生产活动过程中及闭场后所形成的酸性废水采取物理、化学和生物等的方法进行治理 (张鑫和张焕祯, 2012)，以达到排放要求，降低或排除对土壤、地表水及地下水环境的影响，又可分为被动处理和主动处理技术 (Vyawahre and Rai, 2016)。主要技术见图 6。

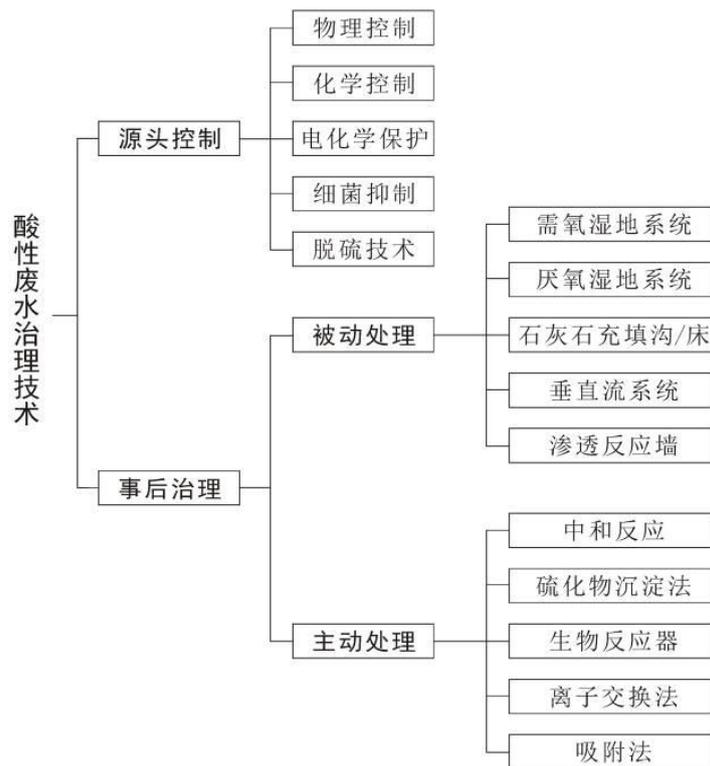


图6 矿山酸性废水主要治理技术

1.2.1 源头控制技术

(1) 物理控制

物理控制分为水封（水覆盖）和干性覆盖技术（[Evangelou and Zhang, 1995](#)），即将产生酸性废水的污染源淹没于水下或利用土壤等材料进行填埋。前者可隔断空气与污染源的接触，后者则可同时隔断污染源与水和水空气的作用，从源头上消除酸性水产生的条件。物理控制技术比较适合于尾渣库和废石堆放场地。水封技术的推广应用受场地地形条件、水位季节变化等因素的影响较大，同时，水封技术很难完全隔断空气，对于长期处置废弃的场地效果不理想。[Vigneault et al. \(2001\)](#) 曾报道某场地水封后 2 年内即监测到含硫矿物的氧化。干性覆盖既将尾渣或废石等密封填埋，隔断空气和雨水。密封材料包括细粒土壤（粘土）、有机废料（木屑、污泥、泥炭）、人造材料（聚乙烯、塑料衬垫）和植被等（[杨博, 2015; Bussiere et al., 2004](#)）。长期看，土壤作为密封材料其渗透性能不稳定，特别是季节干湿变化明显的地区，土壤密封层极易因收缩膨胀产生裂隙。相对于土壤而言，有机废料由于含丰富的微生物群落，极利于填埋区厌氧环境的形成。此外，有研究还表明，微生物在生长过程中产生的溶解性中间产物可与 Fe^{3+} 形成络合物，有效降低 Fe^{3+} 对 FeS_2 的氧化作用（[Pandey et al., 2011](#)）。人造材料的老化、施工过程中的破损、后期维护费用较高等限制了其推广。

(2) 化学控制

化学控制又称为化学钝化，即使用化学材料，使其在含硫矿物表面形成一层被膜，防止含硫矿物的氧化（[Zhang and Evangelou, 1998](#)）。化学材料可分为无机和有机材料，常见的无机材料有磷酸盐、硅、高锰酸盐及氢氧化钠、碳酸钠、石灰、石灰石和煤灰等碱性材料（[Pérez-López et al., 2007a; Cárdenes et al., 2009; Caldeira et al., 2010; Mauric and Lottermoser, 2011; Ji et al., 2012](#)）。常见的有机材料有腐殖酸、脂类、多乙烯多胺、脂肪酸和草酸等（[Wu et al., 2006; Aćai et al., 2009; Hao et al., 2009](#)）。部分化学控制技术由于使用化学试剂，成本相对较高，且可能产生后续的环境问题。而利用天然或废弃材料如石灰石、硅和煤灰等能有效克服这些问题。然而，研究表明，石灰石的钝化作用有效期较短，主要原因是系统内生成的氢氧化铁胶体附着于石灰石颗粒表面，阻碍了其进一步的作用（[Caldeira et al., 2010](#)）。在使用硅作为钝化材料时，需要在硅溶液中添加缓冲剂和低浓度的过氧化氢，在 FeS_2 矿物表面形成氢氧化铁-硅层，进而转化为稳定的硅层，有效阻止 FeS_2 矿物的氧化（[Zhang and Evangelou, 1998](#)）。煤灰是近年来发现的一种良好的钝化材

料，它的使用不仅能在短时间内提高系统的 pH，促进生成氢氧化铁胶体，从而覆盖于 FeS₂ 矿物颗粒表面，而且，随着时间延长，在煤灰与 FeS₂ 矿物之间可生成新的矿物如石膏和文石 (Pérez-López et al., 2007b)。这两种作用均能有效阻止 FeS₂ 的继续氧化。此外，煤灰所含的硅、钙等成分能形成硅酸钙胶体，起到胶结 FeS₂ 矿物颗粒的作用 (Palamo et al., 2007)。有机材料中以腐殖酸和脂类最常用，主要原因是相对于大部分的有机材料而言，其成本低，对环境的影响小。腐殖酸对氧化物具有高度的亲和性，能有效抑制 FeS₂ 的电化学行为，适用于较宽的酸性环境 (pH>2) (Duval et al., 2007; Sahoo et al., 2013)，但其对生物氧化作用的有效性及其长期效果还需深入研究。脂类由于含有一个或多个二尾组分 (two-tailed compounds)，能形成疏水层而强烈阻止含硫矿物的氧化，即使在较低的 pH 条件下，其效果依然良好 (Kargbo et al., 2004)。

(3) 细菌抑制

铁氧化菌和硫氧化菌对 FeS₂ 的氧化起着极强的催化作用，因此，使用杀菌剂不失为一种有效的抑制 FeS₂ 氧化的方法。常用的杀菌剂有阴离子表面活性剂(十二烷基硫酸钠)、有机酸、防腐剂等。杀菌剂通过改变包裹于 FeS₂ 颗粒外部的保护膜，从而改变细菌酶赖以起作用的酸性环境或扰乱细菌与矿物表面之间的联系，达到抑制细菌生长或灭菌的目的 (Kleinmann, 1998)。杀菌剂一般为液体，比较容易与尾渣和废石等污染源充分接触。研究表明，杀菌剂能抑制细菌活性，降低细菌数量，但无法完全消灭细菌；对于已经强烈氧化的污染源，使用效果不佳；由于容易流失，长期效果受到影响 (Johnson and Hallberg, 2005)。此外，使用杀菌剂容易造成二次污染 (Hodges et al., 2006)。

(4) 电化学保护

电化学保护利用电化学原理，将含含硫矿物的岩层或尾渣设置为阴极，通过降低其表面溶解氧的含量减弱含硫矿物的氧化作用 (Brousseau et al., 2000)。据报道，采用该方法处理澳大利亚某 50000m² 的尾渣库，溶解氧的去除率高达 99.9% (Lin et al., 2001)。该技术要求被处理岩层或尾渣含硫矿物含量较高，导电性较好，而且长期使用成本较高。

(5) 脱硫技术

脱硫技术主要用于含含硫矿物的尾渣的处置，如金属矿山的尾矿库。通常采用浮选技术分离回收尾渣中的含硫矿物如黄铁矿。通过浮选，尾渣硫含量可由 20% 降至 0.5% (Bois et al., 2004)。处理后的低硫含量的尾渣还可用作未处理尾渣或废石的覆盖材料。

该技术即可通过脱硫降低产生酸性废水的风险，也可回收含硫矿物，但当采用处理后尾渣作为覆盖材料时，必须解决好其渗透性的问题，如可与粘土混合，同时，还需对其中残留含硫矿物的氧化进行监测。

1.2.2 事后治理

(1) 被动处理技术

酸性废水的被动处理技术指采用固体废料、天然或改进的天然材料，综合利用生物、地球化学和重力等自然作用过程，中和酸性废水及去除其有毒有害组分的技术 (Hedin et al., 2013)。常用的有需氧湿地系统、厌氧湿地系统、石灰石充填沟/床、垂直流系统和渗透反应墙等 (程丽芬, 2015; Vyawahre and Rai, 2016)。常用的天然材料包括石灰、石灰石、煤灰、褐煤、碱性造纸泥浆等 (Olds et al., 2013; Dietz and Gourley, 2015; Muhammad et al., 2015; Abu-Baker et al., 2016)。

① 需氧湿地系统

需氧湿地系统主要用于处理铁离子含量较高的微酸性或纯碱性废水。其主要功能是通过曝气促进铁离子氧化和沉淀，并去除固体悬浮物。当废水碱性较强 ($\text{pH}>8$)，且含铁量较低时，也可用于去除废水中的锰离子 (Luan et al., 2012)。废水中同时存在铁、锰离子时，铁离子优先沉淀。典型的好氧湿地系统为种植香蒲的浅水表流湿地。水深一般在 10-30cm。香蒲的作用主要是减缓水流，其根部氧气的释放可一定程度上促进铁或锰离子的氧化。由于铁、锰离子的氧化均释放 H^+ ，经过该系统后，出水酸性将有一定程度的增强。该系统的处理能力受来水水质和占地面积的影响较大。另外，砷也是矿山酸性废水中常见的有毒有害组分，在氧化和酸性环境中，砷常常以五价阴离子形式 (AsO_4^{3-} 、 HAsO_4^{2-} 、 H_2AsO_4^-) 存在，而铁的水解产物对砷离子具有极强的吸附作用 (湛宏伟等, 2012; Suda et al., 2016; Chen et al., 2016)，这也是该系统的重要功能之一。



图7 需氧湿地系统示意图

② 厌氧湿地系统

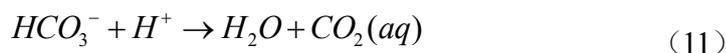
在需氧湿地系统的基础上，底质加入石灰石或石灰石和易降解有机物的混合层既构成厌氧湿地系统。其形式有多种，如保持较浅的水深（10-30cm），种植水生植物；或者增加水深，布设物理设施以替代水生植物调节水流流态。厌氧湿地系统的功能主要包括三方面：

(a) 去除 SO_4^{2-} 。在厌氧条件下，硫酸盐还原菌利用 SO_4^{2-} 和易降解有机物，发生代谢作用，反应如下式 (2)。

(b) 去除酸溶性金属离子。当废水中含有酸溶性金属离子 (M) 时，硫酸盐生物还原作用的最终产物为金属硫化物沉淀 (唐婕琳等, 2014)，反应如式 (3)。

(c) 中和酸性。

底质中充填的石灰石溶解产生 HCO_3^- ，以及上述硫酸盐还原反应产生的 HCO_3^- 中和废水中的 H^+ 。



由于底层碱性水和表层酸性水的混合速度较慢，要求该系统有足够长的水力停留时间和较大的占地面积。

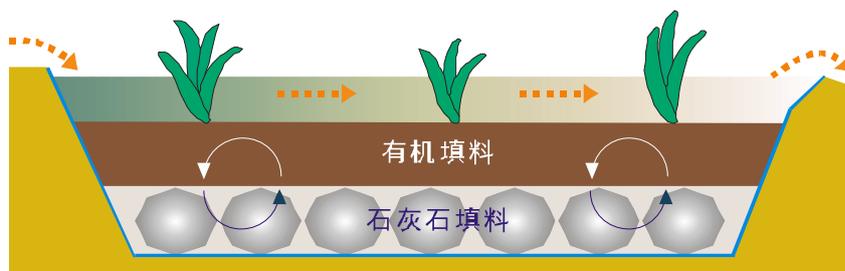


图8 厌氧湿地系统示意图

③ 封闭式石灰石充填沟/床

将石灰石充填至事先构建好的沟渠内，并覆盖以粘土，制造缺氧环境，即构成封闭式石灰石充填沟。该系统利用石灰石溶解产生 HCO_3^- 中和酸性废水。要求来水中溶解氧、铁和铝含量较低，一般认为不超过 1mg/L (Zipper et al., 2011)。因为溶解氧的存在将引起 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的水解，生成的沉淀覆盖于石灰石表面及堵塞石灰石孔隙，阻碍水流与石灰石

的溶解。该系统比较适合于含 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 离子的还原性酸性废水 (Hedin et al., 2013)。相较于厌氧湿地和垂直流湿地系统, 该系统效果较好, 运行费用较低。但必须依据情况定期维护及更换材料。

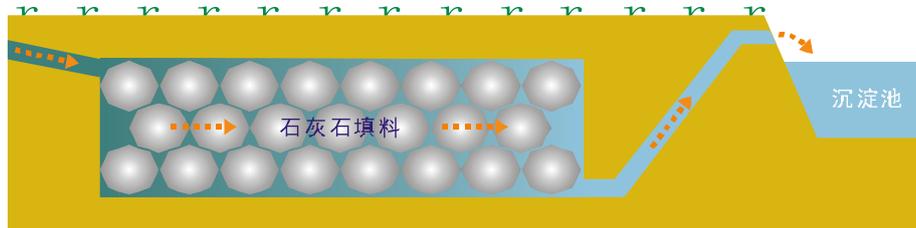


图9 封闭式石灰石填料系统示意图

④ 开放式石灰石充填沟

开放式石灰石充填沟同样是将石灰石充填于沟渠内, 但没有封闭措施。该系统最初用于处理含 Mn 酸性废水, 因为生成的 Mn 的沉淀质地密实, 不易堵塞石灰石孔隙 (Hedin et al., 2013)。如处理含 Fe 和 Al 的酸性废水, 则在中和废水酸性的同时, 可能产生 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的氢氧化物沉淀, 堵塞石灰石孔隙。为解决这一问题, 该系统一般依斜坡构建, 确保废水一定的流速, 以防止 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等的氢氧化物胶体下沉, 或者水平构建, 但必须保证来水具有一定的流速。然而, 废水流速太快, 则水力停留时间太短, 处理效果受到影响。比较合适的工艺是构建能更换石灰石填料的系统, 定期更换填料。鉴于此, 该系统常常用作整个被动处理系统的一个单元 (Skousen et al., 2000)。

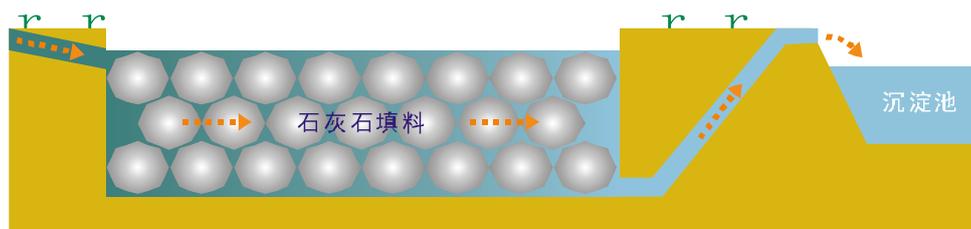


图10 开放式石灰石填料系统示意图

⑤ 垂直流系统

垂直流系统又称为连续产碱系统 (Kepler and McCleary, 1994) 或还原产碱系统 (Watzlaf et al., 2000)。该系统由有机填料层、石灰石填料层和集水管组成。来水自上而下先后流过有机填料层和石灰石填料层后, 进入集水管排入沉淀池。该系统结合了厌氧湿地系统和封闭式石灰石充填系统的特点, 即有机填料层降低溶解氧含量、厌氧环境

下产碱及去除 SO_4^{2-} 和酸溶性金属离子；石灰石填料层缺氧条件下进一步产碱中和废水酸性。如果来水 Fe^{3+} 或悬浮物含量较大，为防止堵塞，通常在该系统前增设沉淀池。如果来水酸性较大，可采用多个垂直流系统串联。

要实现垂直流系统长期稳定运行，必须解决好两方面的问题：石灰石填料层的堵塞和有机填料层的退化。解决石灰石填料层的堵塞可布置冲洗系统，同时，综合考虑水力停留时间和石灰石孔隙大小。通常，石灰石块大小为 10-15cm，石灰石填料层厚度 60-100cm。有机填料层随着系统运行时间延长会逐渐退化，其主要原因来自微生物生长和絮状物的堵塞。为确保有机填料层长期保持良好的渗透性，有机填料的选择尤为重要，如蘑菇、堆肥和腐败干草等（陈月芳等，2013）。

一般推荐有机填料层厚度在 15-60cm。相对于厌氧湿地系统，该系统由于采用垂直流，缩短了水力停留时间和减小了占地面积。合理的设计及良好的维护，该系统服务期可达 20 年（Skousen and Ziemkiewicz, 2005）。

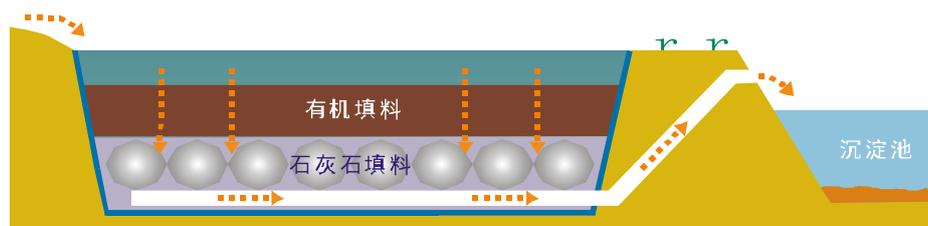


图 11 垂直流系统示意图

⑥ 渗透反应墙

在事先开挖的沟渠内充填处理材料，来水水平垂直流过填料层，即构成渗透反应墙。该系统常常用于处理污染的浅层地下水，也可通过构筑沟渠将废水引入该系统，从而处理各类污废水（刘菲等，2015）。根据来水性质，充填材料可以有有机材料和无机材料或混合材料等。处理酸性废水主要利用还原环境下微生物的产碱和沉淀作用以及石灰石的产碱中和作用。为处理极度酸性的地下水，英国希尔博特尔构建了一大型渗透反应墙，长 180m，宽 2m，深 3m，填料包括马粪、秸秆、绿色废料和石灰石，效果良好（Younger et al., 2003）。

被动处理系统可以作为独立系统处理酸性废水，也可作为主动处理系统的前处理单元，不同技术或工艺的选择取决于来水的水化学特点、场地条件和处理材料的来源。

(2) 主动处理技术

① 中和反应

在酸性废水中投加碱性化学药剂，中和废水酸性，去除废水中 SO_4^{2-} 及 Fe、Mn、Al 等金属离子。常用的碱性化学药剂有石灰、熟石灰、碳酸钙、碳酸钠、氢氧化钠、氧化镁和氢氧化镁等 (Silva et al., 2012; 朱秋华等, 2014; Tang et al., 2014)。该技术简单、高效，但污泥产生量大。

② 硫化物沉淀

硫化物沉淀法利用了金属硫化物溶解度小的特点，结合中和法，在不同 pH 范围内促进不同金属离子的分级沉淀，可有效实现资源化利用。常用的硫化剂有 NaS、NaHS、 H_2S 和 CaS 等。

③ 生物反应器

硫化物生物反应器是处理酸性废水的一种主要技术，相对于被动处理技术，其主要优势有：(a) 处理效果和操作可控；(b) 可选择性回收废水中的各种金属；(c) 有效降低废水中的硫酸根。建设和运行费用极高是其主要劣势。硫化物生物反应器利用硫酸盐还原菌的代谢作用产碱和去除废水中的 SO_4^{2-} 和金属元素 (反应式 (7) 和 (8))，但由于硫酸盐还原菌对废水 pH 的变化比较敏感，因此，被动处理技术由于控制的难度导致其效果不稳定，而本技术则可采用一定的措施进行控制，以达到效果最优。

该技术包含两大处理系统：生物产硫和 Thiopap 系统。生物产硫系统又由生物循环和化学循环两个独立的单元组成。生物循环单元生产 H_2S ，供给化学循环单元。酸性废水进入化学循环单元后，与 H_2S 作用，生成金属硫化物沉淀。通过调节废水 pH 和硫化物浓度等反应条件，可以选择性地去除一些特定的金属元素。Thiopap 系统利用两类完全不同的微生物群落脱硫：利用硫酸盐还原菌将硫酸根转化为硫化物，进而生成金属硫化物沉淀；利用硫氧化菌将多余的 H_2S 转化为硫。

1.2.3 治理技术的优劣

(1) 源头控制技术主要用于尾渣和废石的处理，各有优劣。物理控制技术短期效果较好，受场地地形条件和气候条件影响较大，运行成本较高。化学钝化技术简单、有效。其中，硅由于其稳定性、耐酸性和处理效果的持久性，有望成为一种理想的钝化材料。煤灰，作为煤燃烧后的产物，材料丰富，成本低，使用时生成的硅酸钙胶体具有良好的

固结合硫矿物的性能，是近年来发现的一种极具前景的无机钝化材料。相对于硅、煤灰等无机材料而言，有机材料适应于更低的酸性环境，且对含硫矿物的化学氧化和生物氧化均具有抑制作用。其中，脂类和腐殖酸因其效果好，对环境影响小，相对于其他有机材料成本较低，是有机材料中最具前景的钝化材料。与无机材料相比，有机材料单位成本高，且实际工程应用的有效性还存在一定的不确定性。细菌抑制技术适用于新鲜尾渣或废石，且有效期较短，同时，杀菌剂的使用对水生生物有毒。电化学保护技术仅适于含硫矿物含量较高的尾渣，且运行费用高。脱硫技术成熟、简单，可充分利用矿山原有浮选装置。它即是一种源头控制技术，也可有效回收含硫矿物，且处理后的尾渣还可用作覆盖材料。但作为覆盖材料时，必须关注其渗透性及是否产生后续的氧化作用的问题。

(2) 主动处理技术效果好，可控，服务期较长，占地小，受地形和气象条件的影响较小。但需要大量的化学药剂，建设费用和运行费用较高，污泥产生量大，污泥后续处理成本高。

(3) 被动处理技术使用天然材料或固体废料，成本较低，维护较简单，合理的设计可获得较好的效果，污泥的处理相对容易。但占地大，长期效果可能不稳定，受地形条件和气候条件影响较大。

3. 发展趋势

矿山酸性废水产生量大，成分复杂，富含有毒有害组分，对环境危害极大。然而，其治理的高难度和高成本使得现有技术的推广受到极大的限制，新技术的应用更是难以实施。在追求绿色、生态、环保的今天，矿山酸性废水的治理也充分融入了生态的观念，其主要趋势为：

(1) 源头控制技术中经济绿色的化学钝化材料的研发，强化源头控制的效果，降低事后治理时来水的污染负荷；

(2) 开发被动处理技术中有机和无机填料，提高其处理效率，解决现有技术中填料堵塞的问题；

(3) 各类技术的综合应用，特别是生物技术的应用；

(4) 以系统的观点，开展矿山酸性废水从源头到排放的综合治理技术研究；

(5) 酸性废水资源化技术的研发。

参考文献:

- Abu-Baker S., Ghaffari S., Egdell L., Haser K. Fly Ash for Removal of Contaminates from Coal Mine Drainage. *Natural Science*, 2016, 8, 397-402.
- Ačai P, Sorrenti E, Polakovič M, Kongolo M, Donato PD. Pyrite passivation by humic acid investigated by inverse liquid chromatography. *Colloid Surface Physicochem Eng Aspect*, 2009, 337:39–46.
- Aomi Suda, Tomoyuki Makino. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review. *Geoderma*, 2016, 270, 68–75.
- Bois D, Poirier P, Benzaazoua M, Bussière BA. Feasibility study on the use of desulphurized tailings to control acid mine drainage. In: *Proceedings 2004-36th annual meeting of the Canadian mineral processors*, 2004, Ottawa, 361–380.
- Brousseau JHR, Seed LP, Lin MY, Shelp GS, Fyfe JD. In: Singhal RK, Mehrotra AK (eds) *Proceedings sixth international conference on environmental issues and management of waste in energy and mineral production: SWEMP 2000*, Calgary, Alberta, Canada, 2000.
- Brown M., Barley B., Wood H. *Minewater treatment: technology, application and policy*. International Water Association Publishing, London, 2002.
- Bussiere B, Benzaazoua M, Aubertic M, Mbonimpa M. A laboratory study of covers made of low-sulfide tailings to prevent acid mine drainage. *Environ Geol.*, 2004, 45:609–622.
- Caldeira CL, Ciminelli VST, Asare KO. The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74:1777–1789.
- Cárdenes V, Eynde VD, Paradelo R, Monterroso C. Passivation techniques to prevent corrosion of iron sulfides in roofing slates. *Corrosion Sci.*, 2009, 51:2387–2392.
- Chen H. W., Liu L., Gong R.Y., Wei R.C., Yi Q.H., Qiu A.N. Comparison of Kinetics of As(V) Adsorption on Two Types of Red Soil Weathered from Granite and Sandstone. *Water, air, and soil pollution*, 2016, accepted.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Ewing, R.C., Hough, R., Walshe, J. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geol. Rev.*, 2011, 42, 32–46.
- Dietz J.M. and Gourley T.S. Cost saving and performance enhancing modifications at a lime-based treatment system: Rushton treatment plant case study. *JASMR*, 2015, 4(1): 33-56.
- Duval JFL, Sorrenti E, Waldvogel Y, Gomer T, Donato PD. On the use of electrokinetic phenomena of the second kind for probing electrode kinetic properties of modified electron conducting surfaces. *Phys Chem Chem Phys.*, 2007, 9:1713–1729
- Evangelou VP. *Pyrite oxidation and its control*. CRC, New York, 1995a.
- Evangelou VP, Zhang YL. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Crit Rev Environ Sci Technol.*, 1995, 25:141–199.
- Hao J, Murphy R, Lim E, Schoonen MAA, Strongin DR. Effects of phospholipid on pyrite oxidation in the presence of autotrophic and heterotrophic bacteria. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73:4111–4123.
- Hedin R., Weaver T., Wolfe N., Watzlaf G. *Effective Passive Treatment of Coal Mine Drainage*. 35th Annual

- National Association of Abandoned Mine Land Programs Conference, 2013, Daniels, West Virginia.
- Hodges G, Roberts DW, Marshall SJ, Dearden JC. The aquatic toxicity of anionic surfactants to *Daphnia magna*—a comparative QSAR study of linear alkylbenzene sulphonates and ester sulphonates. *Chemosphere*, 2006, 63:1443–1450.
- Iakovleva E., Mäkilä E., Salonen J., Sitarz M., Wang S. B., Sillanpää M. Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Ecological Engineering*, 2015, 81: 30–40.
- Jamal A., Yadav H. L., Pandey S. S. Heavy Metals from Acid Mine Drainage in Coal Mines-A Case Study. *European Journal of Advances in Engineering and Technology*, 2015, 2(8): 16-20.
- Ji MK, Gee ED, Yun HS, Lee WR, Park YT, Khan MA, Jeon BH, Choi J. Inhibition of sulfide mineral oxidation by surface coating agents: Batch and field studies *J Hazard Material*, 2012, 229–230: 298–306.
- Kargbo DM, Atallah G, Chatterjee S. Inhibition of pyrite oxidation by phospholipids in the presence of silicate. *Environ Sci Technol.*, 2004, 38:3432–3441.
- Kepler, D. A., and E. C. McCleary. Successive Alkalinity-Producing Systems (SAPS) for the Treatment of Acidic Mine Drainage. In *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference*. Washington, D.C.: U.S. Bureau of Mines. 1994, 195-204.
- Kleinmann RLP. Bactericidal control of acidic drainage. In: Brady KC, Smith MW, Schueck J (eds), *Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania*, PA DEP, Harrisburg, PA, 1998, 15:1–6.
- Lin M, Seed L, Yetman D, Fyfe J, Chesworth W, Shelp G. Electrochemical cover technology to prevent the formation of acid mine drainage. In: *Proceedings of the 25th annual British Columbia mine reclamation symposium in Campbell River, BC*, 2001.
- Luan F., Santelli C. M., Hansel C. M., Burgos W. D. Defining manganese(II) removal processes in passive coal mine drainage treatment systems through laboratory incubation experiments. *Applied Geochemistry*, 2012, 27: 1567–1578.
- Mauric A, Lottermoser BG. Phosphate amendment of metalliferous waste rocks, Century Pb-Zn mine, Australia: laboratory and field trials. *Appl Geochem*, 2011, 26:45–56.
- Muhammad S. N., Kusin F. M., Zahar M. S. M., Madzlen N. S., Gaung E. R. Passive Treatment of Metal and Sulphate-Rich Acid Mine Drainage (AMD) Using Mixed Limestone, Spent Mushroom Compost and Activated Sludge. *IJSRSET*, 2015, (1)4: 234-239.
- Olds W. E., Tsang D. C.W., Weber P. A. Lignite-Derived Humic Substances for Treatment of Acid Mine Drainage. *Environmental Engineering Science*, 2013, 30(10): 638-645.
- Palamo A, Fernandez-Jimenez A, Kovalchuk G, Ordonez LM, Naranjo MC. Opf-fly ash cementitious systems: study of gel binder produced during alkaline hydration. *J Mater Sci.*, 2007, 42: 2958–2966.
- Pandey S, Yacob TW, Silverstein J, Rajaram H, Minchow K, Basta J. Prevention of acid mine drainage through complexation of ferric iron by soluble microbial growth products. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2011*.

- Pérez-López R, Cama J, Nieto JM, Ayora C. The iron-coating role on the oxidation kinetics of a pyritic sludge doped with fly ash. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007a, 71:1921–1934.
- Pérez-López R, Nieto JM, Almodovar GR. Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulfide-rich mining waste: column experiments. *Chemosphere*, 2007b, 67:1637–1646.
- Sahoo P. K., Kim K., Equeenuddin Sk. Md., and Powell M. A. Current Approaches for Mitigating Acid Mine Drainage. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 2013, 226:1-32.
- Silva A. M., Cunha E. C., Silva F. D.R., Leão V. A. Treatment of high-manganese mine water with limestone and sodium carbonate. *Journal of Cleaner Production*, 2012, 29-30: 11-19.
- Skousen J., Sexstone A., Ziemkiewicz P. Acid mine drainage treatment and control. In *Reclamation of Drastically Disturbed Lands*. Ed. R. Barnhisel, W. Daniels, and R. Darmody Madison, Wis.: American Society of Agronomy. 2000, 131-168.
- Skousen, J., Ziemkiewicz P. Performance of 116 Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage. In *Proceedings, National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation*. Lexington, Ky.: ASMR, 2005.
- Tang Y.B., Xu Q. J., Min Y.L. Neutralization of Acid Wastewater and Magnesium Hydroxide Slurry from Seawater Electrolytic Pretreatment. *Advanced Materials Research*, 2014, 1073-1076: 949-954.
- Vigneault B, Campbell PGC, Tessier A, Vitre RD. Geochemical changes in sulfide mine tailings stored under a shallow water cover. *Water Res.*, 2001, 35:1066–1076
- Vyawahre A., Rai S. ACID Mine Drainage: A Case Study of An Indian Coal Mine. *IJSRSET*, 2016, (2)2: 1297-1301.
- Watzlaf, G., K. Schroeder, and C. Kairies. Longterm performance of anoxic limestone drains. *Mine Water and Environment*, 2000, 19:98-110.
- Weber P.A., Olds W.E., Crombie F.H., Thomas D.G., Pope J., Pizey M.H. Acid mine drainage investigations at the Reddale Coal Mine, Reefton, New Zealand. *AusIMM New Zealand Branch Annual Conference*, 2013,535-545.
- Wu JT, Chiang YR, Huang WY, Jane WN. Cytotoxic effects of free fatty acids on phytoplankton algae and cyanobacteria. *Aquat Toxicol*, 2006, 80:338–345.
- Younger PL, Jayaweera A, Elliot A, Wood R, Amos P, Daugherty AJ, et al. Passive treatment of acidic mine waters in subsurfaceflow systems: exploring RAPS and permeable reactive barriers. *Land Contam Reclam*, 2003, 11:127– 35.
- Zhang Y. L., Evangelou V. P. Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation. *Soil Sci.*, 1996, 161:852–864.
- Zhang Y.L., Evangelou V.P. Formation of ferric hydroxide-silica coatings on pyrite and its oxidation behavior. *Soil Sci.*, 1998, 163:53–62.
- Zipper C., Skousen J., Jage C. *Passive Treatment of Acid-Mine Drainage. Reclamation Guidelines for Surface*

Mined Land, Communications and Marketing, College of Agriculture and Life Sciences, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2011.

程丽芬. 煤矿矿区废水的人工湿地治理模式初探. 山西林业科技, 2015,44(4): 41-43.

湛宏伟, 柳林, 彭向训, 罗金明. 花岗岩母质红壤吸附水中砷(V)的影响因素试验. 地球科学——中国地质大学学报, 37(2): 345-349.

陈月芳, 曹丽霞, 林海, 董颖博, 霍汉鑫, 程晔. 改性香菇培养基废料对模拟矿山酸性废水中Cu²⁺的吸附. 中南大学学报(自然科学版), 2013,44(7): 3080-3085.

刘奋武, 王敏, 卜玉山, 崔春红, 梁剑茹, 周立祥. 酸性硫酸盐环境中菌密度对生物成因次生铁矿物形成的影响. 环境科学学报, 2013, 33(11): 3026-3031.

刘菲, 陈亮, 王广才, 陈鸿汉, Gillham R.W. 地下水渗透反应格栅技术发展综述. 地球科学进展, 2015,30(8): 863-877.

唐婕琳, 何环, 张文娟, 洪芬芬, 张淑雅, 孙梦, 陶秀祥. SRB菌的分离鉴定及其对矸石山酸性废水的处理. 煤炭学报, 2014, 39(11): 2307-2313.

谢李娜, 周建伟, 徐文. 澳大利亚尾矿治理现状及先进技术综述. 环境工程, 2015,72-76.

杨博. 污泥屏障控制酸性矿山废水污染的可行性研究[D]. 兰州大学, 2015.

张鑫, 张焕祯. 金属矿山酸性废水处理技术研究进展. 中国矿业, 2012, 21(4): 45-48.

赵琦琳, 杨宗慧, 杨子龙. 云南煤矿矿坑水水质问题及综合治理探析. 环境与可持续发展, 2016,1: 124-127.

朱秋华, 方荣茂, 张玲文, 廖汉祥. 紫金山含铜酸性废水治理工业实践. 现代矿业, 2014, 539: 92-95.

本项目学生有关的研究积累和已取得的成绩

1. 研究积累

本组成员具备水力学、大学化学、水环境化学、工程制图等专业知识，整体学习成绩优异，对所学专业知识掌握好。通过课内实验的学习，熟练地掌握了水力学实验、水环境化学实验等基本实验原理及操作，为创新实验的开展打下了较扎实的基础。课题成员积极参加各项实践活动，实践能力强，且团队成员曾参加了科技立项、创新性实验和水利创新设计大赛，并顺利完成相关课题研究，获得较好成绩。通过这些项目研究，本团队成员学习和掌握了课题研究的思路和方法，熟悉了相关专业软件的使用，具备较好的实验操作能力和理论分析能力。

2. 已取得的成绩

- (1) 完成文献和相关资料收集和整理，并通过阅读文献，了解了国内外研究最新进展以及我省金属矿山酸性废水的污染状况和处理现状；
- (2) 完成了湘潭碧泉湖湿地系统处理生活污水的实验和设计项目；
- (3) 完成了本项目综合实验模型的初步设计；
- (4) 完成湖南省大学生水资源综合利用创新设计，并获竞赛三等奖；
- (5) 完成雨水净化再利用自动浇花装置，获第四届水利创新设计大赛三等奖。

项目的创新点和特色

- (1) 以系统的观点，构建从酸性废水产生的源头、废水处理到资源回收利用的综合治理技术，弥补目前国内基本以中和法和硫化物沉淀法为主的单一的酸性废水治理技术的不足；
- (2) 将处理浅层地下水的渗透反应墙的技术引入废水治理，结合封闭式石灰石充填床和表流湿地系统，分级处理废水。并采用天然材料和固体废料为原料，充分体现治理技术的生态性、经济性和可推广性；
- (3) 以水流的动力学为基础，实现湿地系统内的沉淀物的集中沉淀；
- (4) 根据酸性废水的水质特征，分别设置厌氧渗透反应墙和封闭式石灰石充填床与好氧湿地系统，实现金属硫化物和铁锰氢氧化物的分离沉淀。

项目的技术路线及预期成果

1. 技术路线

金属矿山酸性废水的源头控制、生态治理及资源化综合实验

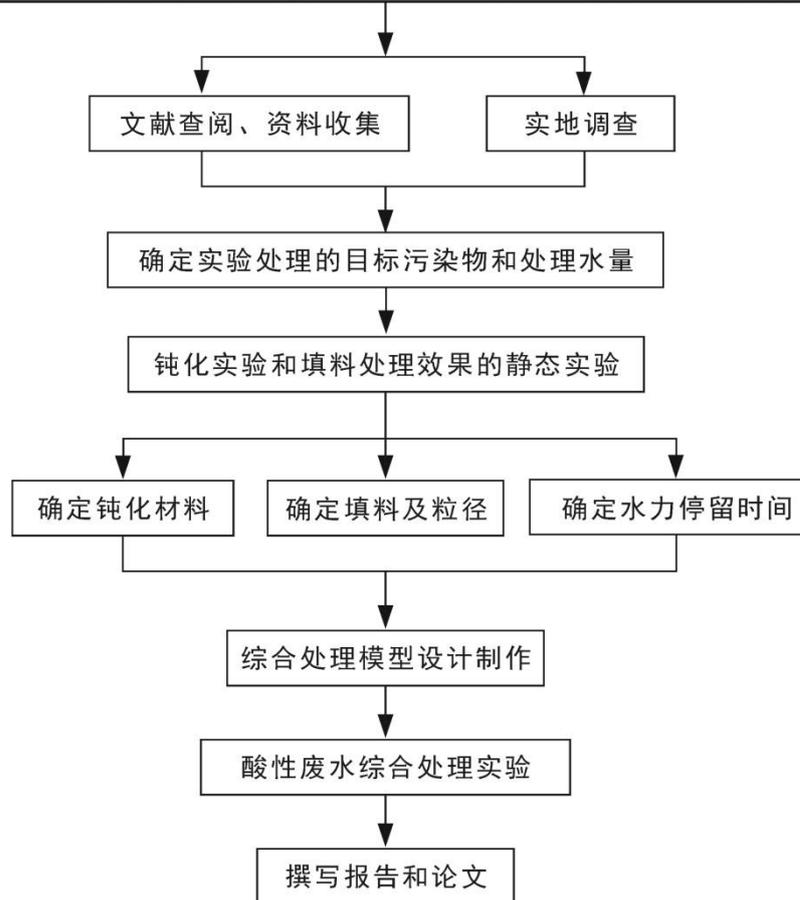


图12 项目技术路线图

2. 预期成果

- (1) 钝化材料开发及其应用的可行性;
- (2) 酸性废水处理的无机和有机填料及其效果;
- (3) 金属矿山酸性废水的“源头控制—废水生态处理”的综合治理技术;
- (4) 项目报告, 科技论文 2-3 篇, 其中 1 篇英文 SCI;
- (5) 专利 1-2 项。

年度目标和工作内容（分年度写）

2017年度：

- (1) 4月-5月，资料收集整理，野外调查，完善实验方案；
- (2) 6月-12月，煤灰钝化效果实验、石灰石、有机填料的处理效果实验；

2018年度：

- (3) 1月-2月，本年度成果总结，撰写科技论文，专利申报。
- (4) 3月-10月，开展酸性废水的综合处理的模型实验；
- (5) 11月-12月，综合处理实验成果总结；

2019年度：

- (6) 1月-4月，撰写项目报告和科技论文，专利申报，成果验收。

指导教师意见

该项目有研究价值，同意立项。

签字： 谌宏伟

日期：

注：本表栏空不够可另附

