

文章编号: 1009-0622(2008)02-0041-04

金属矿山酸性废水危害及治理技术的现状与对策

鞠海燕, 黄春文, 罗文海, 黎剑华

(南昌工程学院 岩土工程研究所, 江西 南昌 330099)

摘 要: 在研究金属矿山酸性废水成因的基础上, 对废水的主要污染物和危害进行了分析; 从机理、特点、试验研究及应用方面对几种主要的酸性废水治理技术予以评述, 指出其优缺点; 进而提出了系统的治理对策和建议。

关键词: 金属矿山; 酸性废水; 治理技术

中图分类号: X751.03 **文献标识码:** A

0 引言

人口、资源、环境是制约社会经济发展的三个基本因素, 如何有效控制人口、合理地利用资源和保护生态环境, 实现社会的可持续发展, 已成为 21 世纪全人类所共同关心的重要课题。

矿产资源是人类文明必需的物质基础。随着社会经济的快速发展, 人类对矿产资源的需求量日益增长, 矿山废水产生的环境问题将会更加严重, 其污染将成为一全球性问题日益引起人们的重视^[1-2]。据统计, 我国各类矿山废水的排放量占全国工业废水总排放量的 10% 左右^[3]。矿山废水中污染范围最广、危害程度最大的是矿山排放的酸性废水, 在美国水体中的酸有 70% 是来自矿山排放的废水^[4]。

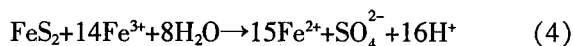
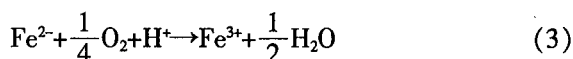
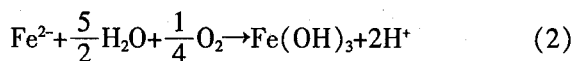
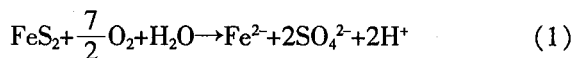
矿山废水一般不能直接循环利用, 若排入河流、湖泊等水体, 将导致水体 pH 值发生变化, 不利于细菌和微生物的生长, 妨碍水体自净。酸性废水的排入导致水质酸化, 含有重金属离子的酸性废水会毒化土壤, 导致植被枯萎、死亡^[5]。因此, 根据矿山酸性废水的污染特点, 寻求经济实用的治理方法, 消除矿山酸性废水的危害, 保证矿产资源开发可持续发展已成为政府及社会各界广泛关注的问题。

1 金属矿山酸性废水的成因

金属矿山废水主要来自采矿生产中排出的矿坑水、废石场的雨淋污水和选矿厂排出的洗矿、尾矿废水^[6]。废水的水量和水质, 与矿床种类、地质结构、水

文地质等因素密切相关, 亦和开采方法与废水来源有关, 其废水来源主要是废石堆场和矿坑^[7]。

金属矿山的废石中主要矿物为石英、云母及黄铁矿, 采矿酸性废水主要由黄铁矿风化产生, 酸性废水的水质变化主要取决于三价铁对黄铁矿的氧化作用^[8], 化学反应式见(1)、(2)、(3)、(4)。在反应过程中, 硫化物、水、氧是参与反应的物质, 细菌(主要是氧化硫杆菌和氧化铁杆菌)、氧化还原电位、温度等是反应条件^[9]。除铁硫化物外, 其他金属硫化物也很容易氧化, 释放出诸如 As, Cd, Co, Ni, Cu, Pb 和 Zn 等金属离子进入到酸性废水中^[10]。



2 金属矿山酸性废水的危害

由于金属矿体往往伴生着多种金属和硫化矿物, 所以, 矿山酸性废水具有 pH 值低, 硫酸盐含量高特点, 其中往往还含有大量的重金属离子, 如铜、锌、镍、铅、铁等以及氰化物^[11]。矿山废水中的主要污染成分包括有机和油类污染物、氰化物、酸和重金属污染、氟化物和可溶性盐类。除此之外, 还有热污染、水的浊度污染以及固体悬浮物和颜色变化等

收稿日期: 2008-02-20

基金项目: 江西省教育厅科学技术研究项目(编号 GJJ08459); 江西省高校省级教改立项项目(编号 JXJG-07-18-9)

作者简介: 鞠海燕(1978-), 女, 山东高唐人, 讲师, 硕士, 主要从事采矿与岩土工程方面的教学、科研及设计工作。

污染形式^[9]。其产生的危害主要有以下几方面:

(1) 矿山酸性废水的 pH 值一般为 4.5~6.5, 某些硫铁矿含量较高的矿山, pH 可低至 2.5~3.0, 甚至达 2.0^[9]。酸性矿山废水不仅腐蚀管道、水泵、钢轨等矿井设备, 同时直接威胁着拦污、蓄污设施的安全与稳定(如污水坝^[9]等)。

(2) 矿山酸性水排入附近河流、湖泊等水体后, 将改变水体的 pH 值, 抑制或阻止细菌及微生物的生长, 妨碍水体自净, 危害鱼类和其他水生生物, 并通过食物链危害人体。酸性废水渗透到地下, 将使矿区地下水污染。

(3) 矿山酸性废水排入农田后, 会使农作物发黄, 甚至枯萎、死亡, 土壤盐碱化, 废水中的重金属在土壤中不易随水淋溶, 不易被生物降解, 能被生物富集于体内, 严重影响农作物的产量和质量^[12], 同时通过食物链危害人类的身体健康。

(4) 矿山酸性废水对人类的危害极为严重, 废水中的重金属进入人体后, 能和生理高分子物质发生作用而使其失去活性, 也能在人体的某些器官积累, 造成慢性中毒^[9], 居民吃了含有重金属离子的动植物, 将引起中毒, 导致皮肤癌及肝癌。广东省内的一座特大型矿山, 因附近民窿非法开采的选矿废水流入附近的翁江北流域而造成污染, 卢志坚等人对此进行调查的结果显示^[9]: 该矿山废水对附近农村居民饮用水(家庭自用井水)水质产生一定的影响, 其中铅、砷、汞元素含量均高于对照村; 农村居民死亡率比较, 观察村是对照村的 1.99 倍。

3 金属矿山酸性废水的治理

3.1 中和沉淀法

中和沉淀法是采用石灰石或石灰作为中和剂进行中和处理, 利用酸碱中和反应生成难溶于水的氢氧化物沉淀, 净化污水, 提高废水的 pH 值。通常有三种工艺流程^[14]:

(1) 直接投加石灰法。将石灰配制成石灰乳, 投入反应沟流入反应池, 中和生成物 CaSO_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在沉淀池中沉淀后除去。

(2) 石灰石中和滚筒法。将石灰石置于滚筒内, 依靠滚筒旋转, 扩大酸性水与石灰石的接触面, 使中和反应持续进行下去。

(3) 升流式变滤速膨胀中和法。将细粒石灰石或白云石装入圆锥体形的中和塔, 水流自下而上通过滤料, 滤速下部快上部慢, 中和反应得以充分进行。

目前, 中和沉淀法是处理矿山酸性废水比较成

熟的方法。张志^[15]等采用中和沉淀法处理某酸性重金属矿山地下水中所含铅、锌、镉三种重金属离子, 研究表明, 该方法对三种金属离子均有很高的去除效率, 处理后的水质指标达到了矿山选矿工艺用水的要求。陈喜红^[16]采用石灰中和-沉淀过滤-pH 值回调处理江西万年银金矿矿山废水, 处理后的出水水质指标符合农灌用水标准。

但是, 三种工艺各有其优缺点^[17-18]:

(1) 石灰乳中和法的优点是操作方便, 价格合理, 适应性强; 缺点是反应池中易形成较大颗粒沉淀于池底, 降低石灰的利用率, 泥渣量大, 管理复杂。

(2) 中和滚筒法的优点是滤料粒径、形状不受严格限制, 可处理较高浓度的酸性废水, 废水中悬浮物可不经沉淀池直接进入滚筒; 但因大量 CaSO_4 在滚筒内壁出水口处产生沉淀, 造成滚筒内径有效尺寸减少, 堵塞出水口, 故需经常清洗, 降低设备利用率, 且设备庞大, 结构复杂, 投资大, 运转时噪声大。

(3) 变滤速中和塔设备简单, 体积较小, 处理效率高, 泥渣量少; 但因酸性矿井水中含有大量的悬浮物, 容易造成升流式膨胀滤池的堵塞, 故滤料粒径要求严格, 同时, 对于废水含酸浓度有限制, 处理后 pH 值较低, 需补充处理才能排放, 处理设备不能超负荷运行。

3.2 硫化沉淀浮选法

硫化沉淀浮选法是利用硫化剂将水溶液中的重金属离子转化为不溶性或难溶性沉淀, 然后加入表面活性剂改变沉淀物表面的疏水性, 疏水性沉淀物与起泡剂发生黏附上浮, 从而达到去除或回收溶液中重金属离子的作用^[19]。该法中的浮选剂主要有捕收剂和起泡剂。捕收剂是用以增强沉淀物的疏水性和可浮性的药剂, 而起泡剂主要用于降低水的表面张力, 使浮选泡沫具有适当的稳定性^[2]。常用的硫化剂有: Na_2S 、 H_2S 、 NaHS 、 CaS 、 FeS 等^[20]。

金属硫化物溶解度通常比金属氢氧化物低几个数量级, 当采用中和沉淀法不能将某些金属离子降到要求含量以下时, 采用硫化沉淀浮选法。谢光炎等^[19]对广西某铅铜矿酸性废水进行了试验, 发现采用离子浮选和中和沉淀浮选法进行处理时, 沉淀物可浮性相对较差, 处理效果不十分好, 采用硫化沉淀浮选法后, 沉淀物的可浮性好, 对废水中铅、铜等离子有很高的去除率, 废水经处理后各项水质指标均达到国家污水综合排放一级标准。

该方法的优点是硫化物的溶解度小, 处理废水的适应性强, 沉淀物的可浮性好, 金属离子的去除率高,

并可实现多种金属离子共同去除,沉渣含水率低。但使用硫化法处理废水,pH值难以控制,排放后不易达到国家标准,且硫化剂本身有毒、价贵,硫化剂过量也会造成污染,限制了硫化物沉淀法的应用^[2,6,19,21]。

3.3 人工湿地法

人工湿地法是国内外近年来研究的一项新技术。其基本原理是利用自然湿地生态系统中物理、化学、生物的协同作用,通过沉淀、吸附、阻隔、微生物同化分解、硝化、反硝化以及植物吸收等途径去除悬浮物、有机物、N、P和重金属等^[2]。

人工湿地法具有处理方法成本低,易于管理,对有机物的吸附去除能力强等优点。美国学者 Chironis 在总结了 50 块湿地处理酸性矿井水的成功经验后指出,湿地植物(以香蒲的处理效果最好)能有效地聚集酸性矿井水中铁、锰等金属离子^[18]。在国内,采用人工湿地法处理铁矿酸性废水的试验表明^[2],酸水 pH 值由 2.6 升高到 6.1;铜离子由 25.79×10^{-6} 减少到 0.099×10^{-6} ,去除率为 99.7%;铁离子由 36.50×10^{-6} 降到 0.031×10^{-6} ,去除率为 99.8%;锰离子从 393.6×10^{-6} 降低到 107.20×10^{-6} ,去除率为 70.9%。招文锐^[23]等对宽叶香蒲湿地系统处理凡口铅锌矿选矿废水进行研究发现,出水口水质明显改善,且都在国家工业污水的排放标准之下,其中 Pb、Zn 和 Cd 的净化率分别达到 99.0%、97.3%和 94.9%。

但是,人工湿地占用面积大,所以,处理程度受环境影响很大,处理后部分残余 H_2S 会从土壤中逸出,污染环境。同时,矿山酸性废水中含有多种重金属离子,不同种类的植物去除金属离子的机理和效率不同,故植物的选择成为一个难题,加上矿山酸性水的 pH 值较低及流量不稳定等特点,因此,在这方面有待于进一步深入研究^[2,18,24]。

3.4 微生物法

微生物法处理酸性废水是根据硫循环原理(图 1)^[25],利用硫酸盐还原菌(SRB—Sulfate Reducing

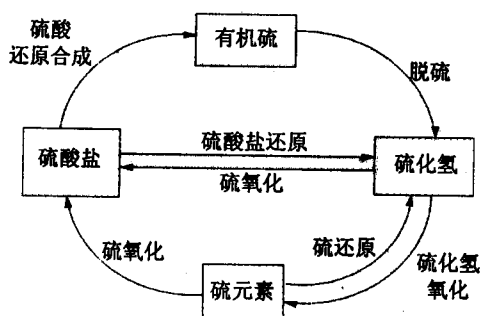


图 1 自然界中的硫循环

Bacteria)通过异化硫酸盐的生物还原反应(“异化”的意思是指还原的硫酸盐组分并未同化为细菌的细胞组分,而是作为产物释放),将硫酸盐还原为 H_2S ,进而通过微生物氧化作用将 H_2S 氧化为单质硫^[25-26]。

在国外,利用微生物法处理矿山酸性废水已有研究,Renze 等^[27]1996 年对 SO_4^{2-} 的微生物还原进行了实验研究,研究结果表明,被冲刷出的微生物回流到生物反应器中可大大提高 SO_4^{2-} 的转化率。MSE 技术应用股份有限公司使用硫酸盐还原菌(SRB)处理利-奥芬博伊矿酸性废水的半工业性试验结果表明,金属去除系数达到:Zn 99%,Al 99%,Mn 96%,Cd 98%和 Cu 96%^[28]。在国内,关于微生物法的报道不多,李亚新^[29]等采用以陶粒为填料的有回流的上向流厌氧反应器,利用生活垃圾酸性发酵产物作 SRB 碳源,在 35℃条件下进行了利用 SRB 处理酸性矿山废水的研究, SO_4^{2-} 还原率达到 87%以上。

利用硫酸盐还原菌的微生物法处理酸性矿山废水费用低,适用性强,无二次污染,可以回收重要的物质单质硫和重金属,同时,可以消除被重金属污染的土壤和污泥。但当废水中重金属离子成分较为复杂时,能用于这类废水处理的微生物还有待于进一步研究。因此微生物法成为矿山酸性废水处理技术研究的前沿课题^[2,25-26]。

4 金属矿山酸性废水防治对策与建议

许多政府部门和产业界人士认为,酸性水的污染问题已成为当今采矿工业企业亟待解决的首要环境问题。但是,在美国真正重视矿山酸性排水的问题仅有 20 多年的时间;在我国,矿业部门对酸性废水的危害还认识不足。在国家高度关注生态环境健康发展的今天,从根本上改善和提高矿区生态环境质量,保证我国矿业经济和矿区生态环境实现“双赢”,是我国矿业所面临的重要任务。为此,应做到以下几方面^[10,29-31]:

(1)选择合理的开采方法,以预防为主,提高资源利用率。从源头做起,开展资源综合利用,降低可能生成酸性废水的废石的排放量。同时,除了提高矿石中主元素的回收率外,还要考虑伴生、共生金属元素、非金属元素的综合回收,尽量避免和减少由此造成的酸和重金属污染。

(2)建立完整的排水系统。采取源头截水,修筑群坝、拦蓄库及边坡防护等多种措施,建立排水、集送、堆浸及酸性废水处理的水处理系统。

(3)综合治理,变废为宝。矿山酸性废水治理技术虽然方法很多,其研究和应用也取得一定的发展,但有些方法仍处于试验开发阶段。同时,由于矿山酸性废水的成分复杂多样,因此选择合适的处理方法要综合考虑废水的性质、废水量的大小、污染的程度、成本及现场的具体条件,有时需要结合两种或两种以上的方法进行处理,实现废水的循环利用及有价金属元素、非金属元素的综合回收。

(4)土地复垦,植树造林。矿山大多处在山区、丘陵地区,以坡地为主,因此,土地复垦、植树造林是其恢复生态环境的必由之路。这对改善和保护矿山周边环境,促进矿山的可持续发展,确保生态环境长久健康发展具有深远的历史意义。

参考文献:

- [1] 狄平宽,单忠健.煤矿废水的环境污染及其控制方法[J].环境工程,1989,7(1):14-17.
- [2] 刘志勇,陈建中.酸性矿山废水的处理研究[J].云南环境科学,2004,23(增刊1):152-156.
- [3] 邹知华.加强矿山环境保护促进矿山持续发展[J].中国矿业,1994,(2):9-13.
- [4] 赫佐格 D J.如何评价矿山废弃物对地下水和地表水的潜在影响[J].国外金属矿山,1997,(2):57-60.
- [5] 马尧,胡宝群,孙占学.矿山酸性废水治理的研究综述[J].矿业工程,2006,4(3):55-57.
- [6] 罗凯,张建国.矿山酸性废水治理研究现状[J].资源环境与工程,2005,19(1):45-49.
- [7] 陈谦,杨晓松,吴义千,等.有色金属矿山酸性废水成因及系统控制技术[J].矿冶,2005,14(4):71-74.
- [8] 蔡美芳,党志.磁黄铁矿氧化机理及酸性矿山废水防治的研究进展[J].环境污染与防治,2006,28(1):58-61.
- [9] 鞠海燕,黎剑华,袁源平.矿山酸性污水土石坝渗漏探测及诱因分析[J].中国铝业,2007,22(3):42-45.
- [10] 阳正熙.矿区酸性废水的成因及其防治[J].世界采矿快报,1999,15(10):42-45.
- [11] 李龙海,缪应祺.酸性矿山废水生化处理及其资源化的探索[J].江苏理工大学学报,1998,19(2):69-73.
- [12] 邱廷省,王俊峰,罗仙平.重金属污染土壤治理技术应用现状与展望[J].四川有色金属,2003,(2):48-52.

- [13] 卢志坚,余新华,黄权.矿山废水对饮用水水质及人群肿瘤死亡的影响[J].环境与健康杂志,2004,21(5):303-304.
- [14] 杨正全,李晓丹,高波.矿山废水污染与防治[J].辽宁工程技术大学学报,2002,21(4):523-525.
- [15] 张志,赵永斌,刘如意.微电解-中和沉淀法处理酸性重金属矿山地下水的试验研究[J].有色金属(选矿部分),2002,21(2):44-47.
- [16] 陈喜红.银金矿总废水处理研究[J].湖南有色金属,2000,16(5):17-21.
- [17] 朱建卫,丁春牛.煤矿酸性水治理方案的评价[J].煤矿环境保护,2002,15(2):29-31.
- [18] 胡文谷,高廷耀.酸性矿井水的处理方法和利用途径[J].能源环境保护,1994,(1):17-20.
- [19] 谢光炎,戴文灿,孙水裕.硫化沉淀浮选法处理矿山井下废水研究[J].有色金属(选矿部分),2003,(2):41-43.
- [20] Meanally S, Beneficid L. Nickel removal from a synthetic nickel - plating wastewater using sulfide and carbonate for precipitation and coprecipitation [J]. Sep. Sci. Technol, 1984, 19 (23) :191.
- [21] 邹莲花,王淀佐,薛玉兰.含铜、铁离子废水的硫化沉淀浮选[J].化工矿山技术,1996,(1):26-30.
- [22] 唐述虞.铁矿酸性排水的人工湿地处理[J].环境工程,1996,14(4):3-7.
- [23] 招文锐,杨兵,朱新民,等.人工湿地处理凡口铅锌矿金属废水的稳定性分析[J].生态科学,2001,20(4):16-20.
- [24] 华凤林,王瑚.矿山酸性废水的形成机理及防止途径初探[J].海河大学学报,1993,(5):55-61.
- [25] 王凯军.发达国家环境生物技术研究规划简介[J].给水排水,1996,22(9):7-9.
- [26] 李亚新,苏冰琴.硫酸盐还原菌和酸性矿山废水的生物处理[J].环境污染治理技术与设备,2000,(5):1-11.
- [27] Renze T, Van Houten, Lettinga G. A Novel Reactor Design for Biological Sulphate Removal [C]. Proc. 8th International Conf. on Anaerobic Design, Sendai, Japan, 1997:25-29.
- [28] 坎迪 M.硫酸盐还原菌示范工程概述[J].安全与环保,2000,(4):62-68.
- [29] 杨文甫,祝玉学.酸性矿山废水处理技术的新进展[J].安全与环保,2001,(4):26-27.
- [30] 肖桂义,汪明启,任萍.美国矿床(山)环境地球化学研究动态及我国对策[J].地球与环境,2004,32(2):55-62.
- [31] 常前发.矿山固体废物处理与处置面临的主要任务[J].中国资源综合利用,2004,(4):42.

The Damage and Treatment Techniques of Metal Mines Acid Wastewater

JU Hai-yan, HUANG Chun-wen, LUO Wen-hai, LI Jian-hua

(Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, Jiangxi, China)

Abstract: The main pollutants and damages of acid wastewater from metal mines are analyzed on the basis of the formation causes. Several major treatment technologies are reviewed by pointing out their advantages and disadvantages from the points of mechanism, characteristics, experimental research and applications. A series of treatment methods and technologies are put forward.

Key words: metal mines; acid wastewater; treatment techniques

(编辑:易圻封)