

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2022.04.019

国内外矿山酸性废水治理与综合利用研究进展

袁加巧¹, 柏少军^{1,2}, 毕云霄¹, 李 颖¹, 丁 湛¹, 文书明^{1,2}

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;

2. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

摘要:在矿产资源开采和利用过程中产生的酸性矿山废水(AMD)是全球矿业面临的一个严重的环境问题。酸性矿山废水具有pH值低、重金属和硫酸盐含量高等特点,给生态环境和人类健康带来了极大的危害。介绍了酸性矿山废水的形成及危害,综述了国内外酸性矿山废水处理技术的研究现状,包括物理法、化学法和生物法等。讨论了各处理技术的优缺点,总结了目前比较有效的处理技术;并进一步阐述了酸性矿山废水在选矿中的资源综合利用情况,可为酸性矿山废水处理提供参考。

关键词:酸性矿山废水;处理技术;水循环;资源回收

中图分类号:TD952;X751 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-1744(2022)04-0131-09

Research Progress of Acid Mine Drainage Treatment and Resource Comprehensive Utilization at Home and Abroad

YUAN Jiaqiao¹, BAI Shaojun^{1,2}, BI Yunxiao¹, LI Jie¹, DING Zhan¹, WEN Shuming^{1,2}

(1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metals, Kunming 650093, China)

Abstract: Acid mine drainage (AMD) produced in the process of mining and utilization of mineral resources is generally considered to be a serious environmental problem by the global mining industries. Acid mine drainage has the characteristics of low pH value, high content of heavy metals and sulfate, which brings great hazards to the ecological environment and human health. This paper mainly introduces the formation and hazard of acid mine drainage, and summarizes the research status of acid mine drainage the remediation approaches at home and abroad, including physical, chemical and biological methods. The advantages and disadvantages of each treatment options are discussed and the effective treatment options at present is summarized. Finally, the comprehensive utilization of acid mine drainage in mineral processing is further described, which can provide reference for acid mine drainage treatment.

Key words: acid mine drainage; treatment technology; water reuse; resource recovery

随着社会经济的不断发展,矿产资源已经成为人类生活必不可少的一部分。在矿产资源开发过程

中难免会产生一些污染,而酸性矿山废水(AMD)是全球矿业面临的主要挑战之一。AMD主要是由于

收稿日期:2021-10-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52164021);云南省科技计划项目(2019FB078)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(52164021); Yunnan Provincial Science and Technology Plan(2019FB078)

作者简介:袁加巧(1995—),硕士研究生,研究方向为浮选理论与工艺。

通信作者:柏少军(1983—),博士,教授,研究方向为浮选理论与资源综合利用。

引用格式:袁加巧,柏少军,毕云霄,等. 国内外矿山酸性废水治理与综合利用研究进展[J]. 有色金属工程,2022,12(4):131-139.

YUAN Jiaqiao, BAI Shaojun, BI Yunxiao, et al. Research Progress of Acid Mine Drainage Treatment and Resource Comprehensive Utilization at Home and Abroad[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(4): 131-139.

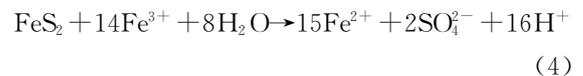
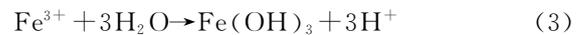
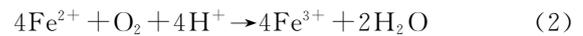
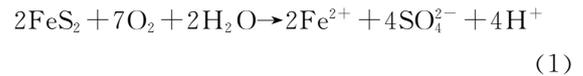
硫化矿物暴露于空气、水和微生物活动中发生氧化而产生的,其来源包括矿石和岩石废料堆、露天切割、尾矿坑、地下矿山以及酸性土壤等^[1-2]。AMD 具有强酸性,pH 值一般低于 4,含有高浓度的重金属离子和硫酸盐。然而,排放未经处理的 AMD 有污染附近水源和动植物的风险,不仅对生物多样性造成不利影响,还造成土壤酸化进而到达食物链顶端,对人类身体健康带来危害^[3]。AMD 的处理往往是复杂的、昂贵的,并且具有很大的挑战性,其处理费用因现场条件、废水的成分和处理方法而异。因此开展高效、可持续、环保、成本低的 AMD 处理技术研究十分必要。为保证矿山的可持续发展,降低生产成本,考虑到 AMD 中也含有许多可利用的资源,将其应用到选矿中,既可将 AMD 循环利用,又可提高矿山经济效益和环境效益。本文主要阐述了国内外 AMD 的处理技术以及优缺点,并介绍了其在选矿生产中的资源综合利用情况。

1 酸性矿山废水的形成及危害

1.1 酸性矿山废水的形成

AMD 是由含硫物质暴露于氧气和水中形成

的,如图 1 所示^[3]。AMD 的形成通常不完全发生在铁硫化物聚集的岩石中,而在采选冶过程中暴露的硫化矿物也能促进其形成。此外,自然产生的细菌也可以通过协助硫化矿物的分解来加速 AMD 的形成^[4]。由于硫化矿物暴露在氧气中,生成亚铁、硫酸盐和酸性物质,从而导致从矿场排出的水酸度普遍较高。以黄铁矿在氧气和水中被氧化为例,其反应方程式如下^[5-7]:



黄铁矿氧化为硫酸盐并生成氢离子存在于水和氧中, Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,在 pH 值较低时, Fe^{3+} 发生水解,以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的形式析出,而 Fe^{3+} 可能没有完全反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,会继续氧化黄铁矿,产生硫酸盐和酸性物质。总体来说,这些反应会增加溶液中的氢离子,使 pH 值降低,最终形成酸性废水^[2]。

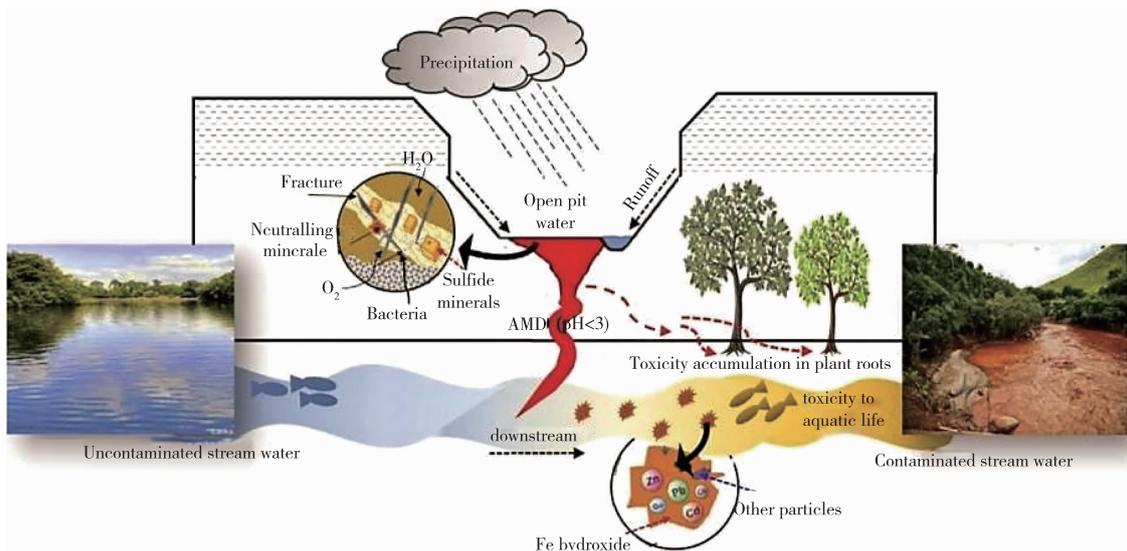


图 1 AMD 的形成及其相应的污染路径^[3]

Fig. 1 AMD generation and related contamination pathway^[3]

1.2 酸性矿山废水的危害

AMD 的 pH 值一般低于 4,具有强酸性,含有高浓度的硫酸盐和溶解的重金属离子(Fe、Cu、Zn、As 等),如表 1 所示^[8-16]。当这种有毒混物流入地下水、河流和湖泊时,就会引起一系列环境问题,对人类健康也有严重影响。对于人类和动物来说,水中重金属污染物的危害主要体现在两个方面。首

先,重金属具有在自然生态系统中长期存在的能力;其次,它们具有在生物链的连续水平上积累的能力,从而导致人类和动物细胞受损。AMD 由于 pH 值低,排入河流湖泊中造成水体酸化,影响水中微生物及鱼类繁衍生存,其中的重金属也会对土壤造成污染,导致土壤酸化。土壤中的重金属会被植物吸收,并通过食物链进入人体,对人类健康产生间接性的影响^[17-19]。

表1 典型矿山 AMD 的 pH 值和金属离子含量^[8-16]
 Table 1 pH value and metal ion content of typical AMD^[8-16]

Country	Typical Mines	pH	Fe	Cu	Zn
China	Dexing Copper Mine	2.2-2.8	120-270	80-120	2.5-4.2
	Wushan Copper Mine	2.5-3.0	—	40-80	35.7-210
	Nanshan Iron Mine	2.6-4	2 480	2 480	2 480
	Anhui Tongling Metal Mine	<5	17-33	4-6	1.17-10.98
Russia	Ursk Sulfide Ore	1.9	—	2.5	11
India	Odisha Mine	2-4	56-558	—	—
USA	Abandoned Coal Mine in Central Montana	<3	620	0.14	19
France	Carnoules Mine	1.2	6 800	—	—
Spain	Tharsis Mines	<0.35	194 000	3 500	11 000

2 酸性矿山废水处理技术

2.1 物理法

2.1.1 吸附法

吸附法是指利用多孔吸附材料,使废水中的可溶性金属离子吸附到吸附材料表面从而达到去除金属离子的方法。吸附法又分为物理吸附和化学吸附两种,根据吸附材料不同,其作用机理也不同。吸附材料有硅藻土、膨润土、凹凸棒石、海泡石、粉煤灰及各种新型改性材料等,因其拥有层状结构从而具有良好的吸附性能,广泛应用于 AMD 处理中^[5]。

彭映林等^[20]研究了不同条件下粉煤灰对 AMD 中铁、锰、锌和铜的去除效果。结果表明,当废水中铁、锰、锌和铜初始质量浓度分别为 655.8、362.3、79.4、57.13 mg/L 时,取 300 mL 的废水加入 3 mol/L 氢氧化钠调节 pH 值至 10,添加 15 g 粉煤灰,在 25 ℃ 下反应 60 min,废水中 Fe、Mn、Zn 和 Cu 的去除率分别达到 99.99%、99.48%、100% 和 99.95%,其残留浓度分别为 0.06、1.57、0 和 0.03 mg/L,均达到国家排放标准。LRA 等^[21]通过固定床柱在批量和连续条件下,利用一种新型有机混合物吸附剂对 AMD 中 Fe³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺ 和 Mn²⁺ 等金属离子的吸附率进行研究。结果表明,金属离子在 4~8 h 内达到吸附平衡,吸附量达到 80% 以上,证实了使用低成本有机混合物吸附剂是处理 AMD 的良好选择。朱鑫昌^[22]利用粉末状的膨润土/钢渣以 5:5 复合配比,在 450 ℃ 的焙烧温度下焙烧 1 h 得到吸附剂,对新疆含 Mn²⁺ 酸性矿山废水处理。废水初始 pH 为 4~5 时,其对 Mn²⁺ 去除率达到 92%。虽然膨润土/钢渣复配制备的吸附剂成本低,去除效率高,原料易获得,但是这种吸附剂针对性强,只对某种特定金属有吸附效果,并且难以回收再利用。

近年来,除了利用传统的吸附剂处理 AMD 外,许多研究人员也对一些新型改进吸附材料进行研究。尽管这些吸附剂在 AMD 处理过程中金属离子去除取得一定的效果,但对于吸附剂的作用机理以及回收再利用方面还需进一步探索。

2.1.2 膜分离法

膜分离法是利用膜的选择透过性,在外界压力的驱动下,实现对不同粒径颗粒的分离。常用的膜分离技术有纳滤、超滤、电渗析、反渗透和膜蒸馏等,其中应用纳滤和反渗透在处理 AMD 中比较常见^[23]。

LÓPEZ 等^[24]利用纳滤技术从 AMD 中回收硫酸和金属离子(Cu²⁺、Zn²⁺ 和稀土元素),在 pH=1 时,通过对聚活性层(NF270)、双活性层和磺化聚醚砜层三种不同类型的纳滤膜进行研究,结果表明,NF270 具有较高的渗透通量,并且金属截留率达到 98% 以上,能够有效从渗透液中回收硫酸。AGUIAR 等^[25]研究表明,NF 所需压力和能耗较低、投资和运行成本低,具有较高的渗透通量,且 NF270 膜选择性和透水性高,在极度酸性的 AMD 处理过程中稳定性较好。AGUIAR 等^[26]利用纳滤(NF)和反渗透(RO)处理金矿山酸性废水,讨论了主要操作条件对处理金矿山酸性废水的影响。结果表明,NF 比 RO 更适合处理 AMD,因为 NF 具有更高的渗透通量和较好的溶质截留率,且 NF270 膜在 pH 值为 5.5 时对 AMD 处理效果最佳。在此条件下,最大水回收率达到 60%,优化矿山水质。

膜分离技术有利于金属离子的选择性分离和回收,减少污泥产生、产生高质量的回水。但在使用过程中也存在一些弊端,如膜分离技术选择性能比较差,只适用于酸介质比较稳定的情况,膜污染严重和寿命短等^[23]。

2.1.3 离子交换法

离子交换法是使用离子交换剂与 AMD 中溶解的重金属离子发生交换作用,使重金属离子富集,从而有效地回收和去除废水中的重金属离子。国内外常用的离子交换剂是离子交换树脂,这是一种具有网状结构、含有特殊官能团的功能高分子材料^[27-28]。

ALEXANDRE 等^[29]采用阴离子交换树脂从 AMD 中分离铀元素,研究表明阴离子交换树脂有很强的选择性和载铀能力。在含高浓度硫酸盐的酸性介质中,中性 $[\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ 与树脂-硫酸盐体系相互作用形成中性硫酸盐络合物,铀和其中性硫酸盐络合物通过络合机制吸附,从而使铀元素从酸性废水中分离出来。ZTÜRK 等^[30]采用 AmberliteIRA-400 和 Dowex1X2 强碱离子交换树脂对某锌矿选矿废水中硫酸盐以及硫代硫酸盐去除效果进行研究,结果表明,大多数硫酸盐、硫代硫酸盐和残留有机物均可用这种树脂从选矿废水中去除。

离子交换树脂技术处理 AMD 中的重金属以及硫酸盐不仅操作简单、利于回收重金属、处理水量大、出水水质好,而且还不会产生其他对环境造成二次污染的物质,所以在废水处理方面得到广泛应用。但用于离子交换的树脂需要大量再生,且再生费用高,增加了废水处理成本。

2.2 化学法

2.2.1 中和法

中和法是一种常用的 AMD 处理方法,是指通过向 AMD 中添加碱性试剂以提高废水 pH 值,并将溶解的金属离子以氢氧化物沉淀的方式去除。在大规模的 AMD 处理中,常用的中和剂包括烧碱(氢氧化钠)、石灰和石灰石、氢氧化钙等。在这些中和剂中,石灰和石灰石由于成本低和工艺简单,而被广泛使用^[3]。

杨程等^[31]采用中和法在不同处理工艺和不同加碱速率条件下探究 AMD 中锰离子去除效果。在曝气搅拌、加碱速率为 8.88 g/h 条件下,共存离子的存在使得酸性含锰废水中锰离子的去除效果更好。PEREIRA 等^[32]在氢氧化钠 pH 值为 7.0 和 8.7,氢氧化钙 pH 值为 7.0 和 8.7 的处理条件下,对含有高浓度金属和硫酸盐的 AMD 进行中和处理,结果表明两种碱性试剂均能有效降低金属浓度,其中 pH 为 8.7 的氢氧化钙处理效果最佳,虽然锰和砷的去除效果不佳,但经处理的废水达到排放标准。

然而,仅通过 pH 值的变化进行中和沉淀是不够的,特别是当废水中存在砷、钼、汞、硒和铬等金属时,必须进行第二阶段的治理。此外,用石灰处理 AMD 时,会产生大量含水量高的污泥,而产生的污泥处理费用昂贵,这可能会超出 AMD 处理厂的运营成本,使该过程不可持续。而利用氢氧化钠处理 AMD 具有较高的金属去除能力,但与其他方法相比,其成本较高^[33]。

2.2.2 硫化物沉淀法

硫化物沉淀法就是利用硫化剂使 AMD 中的金属离子形成难溶的金属硫化物沉淀,添加表面活性剂增加金属硫化物沉淀的疏水性,从而有效去除废水中的金属离子。常用的硫化剂有 Na_2S 、 NaHS 、 H_2S 等^[34]。

何绪文等^[35]探究了硫化钠投加量、反应初始 pH 等操作条件对含铅酸性矿山废水中铅离子去除效率的影响。在硫化钠与铅离子物质的量比为 3,反应初始 pH 值为 6~9 的最佳操作条件下,铅离子的去除率达到 99.6%。贺迎春等^[36]采用硫化物沉淀法处理含铜酸性废水,有效回收废水中的铜离子,沉淀后的出水可直接用于选矿工艺生产。GEOFFROY 等^[37]研究在一定温度、pH 值以及硫化钠与硒的物质的量比条件下,硫化钠对含 300 mg/L 硒的弱酸性硫酸盐溶液中硒的去除效果。在 pH 值为 7.0,硫化钠与硒的物质的量比为 1.7~11,温度为 23 °C 下沉淀反应 10 min 后溶液中可溶性硒残留量小于 0.005 mg/L。产生的硫化物沉淀稳定性好,能有效去除弱酸性溶液中的硒离子。

硫化物沉淀法优点包括:1)形成的硫化物沉淀稳定性好;2)在较低的 pH 值下,金属去除率更高,可回收有价金属;3)处理后的 AMD 出水质量好,可做循环用水或达到国家排放标准。缺点包括:1)这些硫化剂在水中遇酸容易产生硫化氢气体,对环境造成二次污染;2)为了提高废水中金属去除率,需要投入大量的硫化剂,而硫化剂价格昂贵,处理成本高;3)此外利用硫化物沉淀法处理 AMD 的过程中会产生大量的硫化渣,如果这些硫化渣处理不当,也会造成环境污染^[34]。

2.3 生物化学法

2.3.1 硫酸盐还原菌(SRB)法

生物法处理富含硫酸盐和金属离子的 AMD 过程中,SRB 在厌氧条件下将 AMD 中的硫酸盐还原为硫化氢,降低硫酸盐的含量,生成的硫化氢又继续与废水中金属离子反应形成难溶的金属硫化物沉

淀,使得金属得到有效回收和利用,同时产生碱性物质,降低 AMD 的酸性^[38]。

AKINPELU 等^[39]使用硫酸盐还原菌处理含硫酸盐和重金属矿山酸性废水,废水中重金属 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率分别达到 98%、97%、95%、94%、94% 和 91%,硫酸盐去除率达到 85%。KIRAN 等^[40]对 SRB 利用不同类型的生物反应器处理含硫酸盐和重金属废水的研究表明,经处理后的废水硫酸盐含量降低,重金属去除率高。张杰等^[41]采用 pH 调节—上流式厌氧污泥床—曝气除 S^{2-} —活性污泥法—强化混凝沉淀工艺,对某铜矿酸性废水进行处理。研究表明,在进水 pH 为 4.5, $\rho(\text{DOC})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.5 添加碳源, HRT 为 24 h 时,硫化氢质量浓度增加,厌氧反应器实现最大利用率,DOC 以及硫酸盐去除率均可达到 80% 以上,重金属铜、锌、铁和锰的去除率分别达到 99.19%、96.46%、95.67% 和 71.48%,且利用产生的硫化氢回收废水中的铜,处理后的酸性废水达到国家排放标准。

近年来对 AMD 处理的研究表明,硫酸盐还原菌能够在 AMD 很恶劣的环境中生长和繁殖,利用 SRB 从 AMD 中回收重金属和降低硫酸盐含量是目前比较有前景的技术。SRB 生物法处理 AMD 相比于化学中和沉淀工艺具有投资成本低、便于操作、无二次污染等优点^[41]。然而,SRB 应用也存在一些局限性,如 AMD 的高酸度严重影响硫酸盐还原菌的生长,进而影响生物反应器的性能^[3]。

2.3.2 人工湿地法

人工湿地通常由沙子或砾石、微生物以及生长在湿地上的植物(如香蒲、芦苇和香根草等)构成,其去除机理包括物理沉降、化学吸附、沉淀、过滤,生物降解和植物吸收等^[42]。在人工湿地系统中,重金属离子通过植物根系吸附在植物组织中,转化为相应的沉积物,或者通过微生物降解和氧化,能够有效去除 AMD 中的重金属离子,提高废水的 pH 值,改善水体水质^[43]。

ETTEIEB 等^[44]采用人工湿地系统对矿山废水中硒的去除效果进行了研究,在实验室中模拟人工湿地,并在其上种植香蒲,在近 47 d 的处理后,废水中的硒通过沉积物沉淀和香蒲吸收,去除率达到 54.13%。KIISKILA 等^[45]经过长期试验测试了香根草对 AMD 中金属离子去除效果,研究表明,经香根草处理的 AMD 中 Fe 和 Pb 的去除率达到 81%,去除效果较好。

人工湿地系统处理 AMD 相比于物理和化学工艺具有投资成本低、操作简便、便于维护、能耗投入低等优点。但也存在一些根本性的缺点,如土地占地面积大并且处理时间较长等。人工湿地是一种新型的 AMD 处理技术,目前这种技术在国外应用比较广泛,而国内应用还需进一步深入探索。

3 酸性矿山废水在选矿中的应用

使用上述物理、化学和生物治理技术仅仅只是降低了 AMD 的酸性,去除了 AMD 中的重金属离子和硫酸盐,而 AMD 中的有价资源并没有得到有效利用。这些治理技术需要持续投入化学品和能源,可能产生二次污染,处理费用昂贵且不可持续,而采用经济可持续的治理技术成为了矿山企业的迫切需求。因此,为保证矿山企业的可持续发展,降低废水处理成本,考虑到 AMD 中也含有许多有价值的资源,所以在选矿生产中对 AMD 进行综合利用是提高 AMD 循环利用率及减少 AMD 外排的重要途径,对矿山企业的持续稳定发展有着不可或缺的作用。

AMD 可作为铜硫分离选矿过程中被石灰抑制的黄铁矿活化剂,BAI 等^[46]利用 AMD 活化硫化铜矿尾矿中被高碱溶液(HAS)抑制的黄铁矿,研究表明,当 AMD 与 HAS 体积比为 3:1 时,使用黄药作为捕收剂,可使被高碱溶液抑制的黄铁矿浮选回收率提高到 74.4%。周衡波^[47]采用酸性废水同硫化钠混合用于活化被石灰抑制的黄铁矿,将武山铜矿中的硫精矿品位提高 4%,回收率提高 9.15%。

AMD 用作选矿回水进行循环利用,龚新宇等^[48]把酸性废水直接应用于硫铁矿选矿中,将矿浆调至适宜的 pH 值,所得的硫精矿产品质量达到行业标准。段智晖^[49]将酸性废水同尾矿矿浆混合后应用于磨矿浮选中,实现了硫铁矿酸性废水在选矿中的循环利用。万选志等^[50]将 AMD 与选矿厂回水以 1:6 的比例混合作为浮选用水,经闭路试验后得到铜精矿品位为 15.19%,回收率为 89.90%,减轻了 AMD 对环境的影响。

AMD 作为磷矿浮选中的抑制剂,刘维^[51]采用酸性废水作磷矿石反浮选抑制剂,取得了较好的浮选效果。李若兰等^[52]根据酸性废水的特点,将含氟酸性废水应用于胶磷矿反浮选工艺中代替硫酸作调整剂使用,硫酸循环用水作为浮选补水使用,浮选指标好,节省了大量的硫酸和选矿用水,创造了良好的经济效益。李会勇等^[53]将制磷酸产生的大量酸

性废水作为低品位磷矿浮选的抑制剂,采用双反浮选工艺,最终获得磷精矿品位 31.38%,回收率 86.52%,表明酸性废水对磷矿浮选具有良好的抑制作用。

此外,还有可以从 AMD 中回收有价资源,邹莲花等^[54]用硫化沉淀法回收 AMD 中的铜,先加入硫化钠进行硫化沉淀后再加入黄药捕收剂浮铜,浮选铜的尾矿液进行 pH 调整沉淀铁,处理后的水质达到排放标准,浮铜的精矿品位为 37.12%,具有综合利用回收价值。邱伟军^[55]采用硫化法对含铜 AMD 进行硫化沉淀回收铜,硫化反应后的滤液加石灰中和回用于选矿生产中,既实现了水循环利用,又回收了废水中有价金属。占幼鸿^[56]利用 AMD 作为浸出剂对德兴铜矿含铜废石进行浸出处理,获得较好的浸出效果,不仅解决了 AMD 对环境的污染问题,而且使含废石中的铜金属得到回收利用。

AMD 对环境污染严重,处理工艺复杂,成本高,若将其引用到选矿领域,可化害为利,降低成本,为 AMD 的处理开辟新的路径。AMD 应用于含铜黄铁矿浮选中,可以减少活化黄铁矿时硫酸的用量,从而使选矿后产生的废水有害成分含量降低;而将其应用于磷矿反浮选工艺中代替硫酸作抑制剂,节约药剂成本,减少了硫酸和选矿用水的使用,创造了良好的经济效益和环境效益。

4 结论与展望

1) AMD 是一种富含金属和硫酸盐的酸性溶液,由于其成分复杂、排放量大等特点,给矿业工程带来了严重的环境问题。国内外酸性矿山废水处理技术比较多,具体选择何种处理方法始终依赖于废水的成分、排放量、金属浓度及特定的地理环境。因此,实现 AMD 的可持续性处理仍面临极大挑战。

2) 在研究使用有效技术处理 AMD 的同时,需在 AMD 处理过程中综合回收利用废水中的有价金属及硫酸盐。考虑到 AMD 目前被认为是硫酸回收的新来源,这导致人们更加重视探索更可持续的处理方案,以实现水回用和资源回收。将 AMD 应用于选矿生产中,如用于活化被石灰抑制的黄铁矿浮选中,减少黄铁矿活化时硫酸的用量;应用于磷矿反浮选中代替硫酸作抑制剂,节约药剂成本,取得良好的浮选效果,同时回收利用大量酸性废水。这一应用降低了废水处理成本,创造了良好的经济效益和环境效益,实现了 AMD 可持续发展的可能性,为 AMD 的处理开辟新途径。

参考文献:

- [1] 朱爱平,田虎伟. 浅谈金属矿山酸性废水处理工艺[J]. 现代矿业,2020,36(1):204-206.
ZHU Aiping, TIAN Huwei. Discussion on acid wastewater treatment technology of metal mine [J]. Modern Mining,2020,36(1):204-206.
- [2] ACHARYA B S, KHAREL G. Acid mine drainage from coal mining in the United States-An overview[J]. Journal of Hydrology, 2020, 588: 125061. DOI: 10.1016/j.jhydrl.2020.125061.
- [3] NAIDU G, RYUYU S, THIRUVENKATACHARI R, et al. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage [J]. Environmental Pollution, 2019, 247: 1110-1124.
- [4] AKCIL A, KOLDAS S. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies [J]. Journal of Cleaner Production, 2006, 14(12/13): 1139-1145.
- [5] SKOUSEN J G, ZIEMKIEWICZ P F, MCDONALD L M. Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies [J]. The Extractive Industries and Society, 2018, 6(1): 241-249.
- [6] 牟力,何腾兵,黄会前,等. 酸性矿山废水治理技术的研究进展[J]. 天津农业科学, 2017, 23(2): 42-45.
MOU Li, HE Tengbing, HUANG Huiqian, et al. Progress in research on the acid mine drainage treatment [J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2017, 23(2): 42-45.
- [7] 左莉娜,贺前锋. 酸性矿山废水的治理技术现状及进展[J]. 环境工程, 2013, 31(5): 35-38.
ZUO Lina, HE Qianfeng. The state-of-art and progress of the treatment technology for acid mine wastewater [J]. Environmental Engineering, 2013, 31(5): 35-38.
- [8] 许万文,张文涛. 德兴铜矿酸性矿山废水污染分析[J]. 江西化工, 2004(1): 87-90.
XU Wanwen, ZHANG Wentao. Analysis of acid mine drainage pollution in Dexing Copper Mine [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2004(1): 87-90.
- [9] 吴飞. 尾矿浆中和处理采矿井下酸性废水的研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(1): 31-33.
WU Fei. Neutralization of acidic waste of underground mines using tailing water of Wushan Copper Mine: A study [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(1): 31-33.
- [10] 张炜华,朱立强,左平生. 南山铁矿 AMD 治理工艺[J]. 现代矿业, 2001, 17(19): 11-13.
ZHANG Weihua, ZHU Liqiang, ZUO Pingsheng. AMD treatment process of Nanshan Iron Mine [J]. Modern

- Mining, 2001, 17(19): 11-13.
- [11] 单士锋. 安徽铜陵某废弃金属矿山矿化围岩酸性水污染分析[J]. 资源信息与工程, 2020, 35(3): 10-13.
SHAN Shifeng. Analysis of acid water pollution in mineralized surrounding rock of an abandoned metal mine in Tongling, Anhui province [J]. Resource Information and Engineering, 2020, 35(3): 10-13.
- [12] RMGA B, CRCA B, MOA B, et al. Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain) [J]. Environmental Pollution, 2020, 259: 113829. DOI: 10.1016/j. envpol. 2019. 113829.
- [13] SAMAL D, SUKLA L B, PATTANAIAK A, et al. Role of microalgae in treatment of acid mine drainage and recovery of valuable metals [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 30(3): 346-350.
- [14] GAMMONS C H, DUAIME T E, PARKER S R, et al. Geochemistry and stable isotope investigation of acid mine drainage associated with abandoned coal mines in central Montana, USA [J]. Chemical Geology, 2010, 269(1/2): 100-112.
- [15] LUDOVIC G, ROBERT D, CORINNE C, et al. Three-year survey of sulfate-reducing bacteria community structure in Carnoulès acid mine drainage (France), highly contaminated by arsenic [J]. Fems Microbiology Ecology, 2013, 83(3): 724-737.
- [16] MYAGKAYA I N, LAZAREVA E V, ZAIKOVSKII V I, et al. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: Authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo Region, Russia) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020, 211 (3/4): 106456. DOI: 10.1016/j. gexplo. 2019. 106456.
- [17] SIMATE G S, NDLOVU S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2 (3): 1785-1803.
- [18] 杨松青. 金属矿山酸性废水处理技术[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(10): 29-31.
YANG Songqing. Treatment technology of acid mine wastewater [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2017, 35(10): 29-31.
- [19] 张鑫, 张焕祯. 金属矿山酸性废水处理技术研究进展[J]. 中国矿业, 2012, 21(4): 45-48.
ZHANG Xin, ZHANG Huanzhen. Progress in research of metal mine acid wastewater treatment [J]. China Mining Magazine, 2012, 21(4): 45-48.
- [20] 彭映林, 仪丽清, 郑雅杰, 等. 粉煤灰处理酸性矿山废水的研究 [J]. 环境科学与技术, 2016, 39 (增刊 1): 280-284.
PENG Yinglin, YI Liqing, ZHENG Yajie, et al. Treatment of acid mine drainage using fly ash [J]. Environmental Science and Technology, 2016, 39(S1): 280-284.
- [21] LRA B, GB B, HS B, et al. Alternative treatment for metal ion removal from acid mine drainage using an organic biomixture as a low cost adsorbent [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 24: 101853. DOI: 10.1016/j. eti. 2021. 101853.
- [22] 朱鑫昌. 膨润土-钢渣混配处理含 Mn^{2+} 酸性矿山废水 [J]. 广州化工, 2019, 47(21): 64-66.
ZHU Xinchang. Bentonite-steel slag composite for treatment of acid mine wastewater containing Mn^{2+} [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(21): 64-66.
- [23] LÓPEZ J, GIBERT O, CORTINA J L. Integration of membrane technologies to enhance the sustainability in the treatment of metal-containing acidic liquid wastes: An overview [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 265: 118485. DOI: 10.1016/j. seppur. 2021. 118485.
- [24] LÓPEZ J, REIG M, GIBERT O, et al. Recovery of sulphuric acid and added value metals (Zn, Cu and rare earths) from acidic mine waters using nanofiltration membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212: 180-190.
- [25] AGUIAR A, ANDRADE L, GROSSI L, et al. Acid mine drainage treatment by nanofiltration: A study of membrane fouling, chemical cleaning, and membrane ageing [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 192: 185-195.
- [26] AGUIAR A O, ANDRADE L H, RICCI B C, et al. Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: An evaluation of the main operational conditions [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 170: 360-369.
- [27] 邹涛, 刘明远. 离子交换法处理工业废水中重金属的现状与发展 [J]. 山东化工, 2017, 46(10): 190-192.
ZOU Tao, LIU Mingyuan. Present status and development of ion exchange method for treatment of heavy metals in industrial waste water [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(10): 190-192.
- [28] 胡海华, 韩玉, 钟世华. 离子交换与吸附树脂对重金属废水处理的研究进展 [J]. 精细化工中间体, 2019, 49(4): 1-4, 40.
HU Haihua, HAN Yu, ZHONG Shihua. Progress on treatment of heavy metal-containing wastewater by ion

- exchange or adsorption resin [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2019, 49(4): 1-4, 40.
- [29] ALEXANDRE C B, MATHEUS C Q, HEITOR A D A, et al. Uranium separation from acid mine drainage using anionic resins: An experimental/theoretical investigation of its chemical speciation and the interaction mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(1): 102790. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.035.
- [30] ZTÜRK Y, EKMEKI Z. Removal of sulfate ions from process water by ion exchange resins [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 159: 106613. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106613.
- [31] 杨程, 王广成, 王绍平, 等. 化学中和法处理含锰酸性矿山废水的工艺优化 [J]. *广州化工*, 2021, 49(7): 118-121.
YANG Cheng, WANG Guangcheng, WANG Shaoping, et al. Optimization of chemical neutralization process for treating manganese containing acid mine wastewater [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(7): 118-121.
- [32] PEREIRA T, SANTOS K, LAUTERT-DUTRA W, et al. Acid mine drainage (AMD) treatment by neutralization: Evaluation of physical-chemical performance and ecotoxicological effects on zebrafish (*Danio rerio*) development [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126665. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126665.
- [33] KEFENI K K, MSAGATI T A M, MAMBA B B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151: 475-493.
- [34] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展 [J]. *工业水处理*, 2011, 31(12): 9-13.
GUO Yanni, FANG Zengkun, HU Jiehua, et al. Research development of treating wastewater containing heavy metals by chemical precipitation process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(12): 9-13.
- [35] 何绪文, 胡建龙, 李静文, 等. 硫化物沉淀法处理含铅废水 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(4): 1394-1398.
HE Xuwen, HU Jianlong, LI Jingwen, et al. Treatment of wastewater containing lead by sodium sulfide precipitation [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(4): 1394-1398.
- [36] 贺迎春, 李绪忠, 周前军. 硫化物沉淀法处理含铜酸性废水的实践 [J]. *硫酸工业*, 2013(6): 51-52.
HE Yingchun, LI Xuzhong, ZHOU Qianjun. Treatment of copper-containing acidic wastewater by sulfide precipitation [J]. *Sulfuric Acid Industry*, 2013(6): 51-52.
- [37] GEOFFROY N, DEMOPOULOS G P. The elimination of selenium(IV) from aqueous solution by precipitation with sodium sulfide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 148-154.
- [38] MAGOWO W E, SHERIDAN C, RUMBOLD K. Global co-occurrence of acid mine drainage and organic rich industrial and domestic effluent: Biological sulfate reduction as a co-treatment-option [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38: 101650. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101650.
- [39] AKINPELU E A, NTWAMPE S, FOSSO-KANKEU E, et al. Performance of microbial community dominated by *Bacillus spp.* in acid mine drainage remediation systems: A focus on the high removal efficiency of SO_4^{2-} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , and Sr^{2+} [J]. *Heliyon*, 2021, 7(6): e07241. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07241.
- [40] KIRAN M G, PAKSHIRAJAN K, DAS G. An overview of sulfidogenic biological reactors for the simultaneous treatment of sulfate and heavy metal rich wastewater [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 158: 606-620.
- [41] 张杰, 龙琦, 李彦成, 等. 基于硫酸盐还原的酸性矿山废水全流程处理研究 [J]. *水处理技术*, 2020, 46(6): 117-121.
ZHANG Jie, LONG Qi, LI Yancheng, et al. Study on the entire process treatment of acid mine drainage based on sulfate reduction [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(6): 117-121.
- [42] 王宁宁. 酸性矿山废水的危害及处理技术研究进展 [J]. *环境与发展*, 2017, 29(7): 99-100.
WANG Ningning. Research progress on harmfulness and treatment technology of acid mine wastewater [J]. *Environment and Development*, 2017, 29(7): 99-100.
- [43] LAGOS G I, SC M, GEO P. The use of bench-scale treatability studies in the design of engineered wetlands for the remediation of acid mine drainage (AMD) and Leachate in the vicinity of coal mines: A case study in Ohio, United States [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2011, 3: 11-16.
- [44] ETTEIEB S, ZOLFAGHARI M, MAGDOULI S, et al. Performance of constructed wetland for selenium, nutrient and heavy metals removal from mine effluents [J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130921. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130921.
- [45] KIISKILA J D, SARKAR D, PANJA S, et al.

- Remediation of acid mine drainage-impacted water by vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides*): A multiscale long-term study[J]. *Ecological Engineering*, 2019, 129: 97-108.
- [46] BAI S J, BI Y X, LI J, et al. Innovative utilization of acid mine drainage (AMD): A promising activator for pyrite flotation once depressed in a high alkali solution (HAS): Gearing towards a cleaner production concept of copper sulfide ore[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 170: 106997. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106997.
- [47] 周衡波. 矿山酸性污水浮选硫的研究及应用[J]. 有色金属(选矿部分), 1992(6): 12-14.
ZHOU Hengbo. Study on sulfur flotation of mine acid sewage and the application [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 1992(6): 12-14.
- [48] 龚新宇, 马秀华, 吴小玲, 等. 矿山采场废水应用于硫铁矿选矿试验研究[J]. 湖南有色金属, 2016, 32(3): 7-8, 19.
GONG Xinyu, MA Xiuhua, WU Xiaoling, et al. Research on the application of wastewater from stope in beneficiation of pyrite [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2016, 32(3): 7-8, 19.
- [49] 段智晖. 矿山酸性废水应用于硫铁矿选矿系统中的试验研究[J]. 山东工业技术, 2017(2): 54.
DUAN Zhihui. Experimental study on application of mine acid wastewater in pyrite beneficiation system [J]. *Shandong Industrial Technology*, 2017(2): 54.
- [50] 万选志, 刘明实, 刘子龙, 等. 重金属酸性废水回用选矿厂的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1): 120-124.
WAN Xuanzhi, LIU Mingshi, LIU Zilong, et al. Experimental study on heavy metal acidic wastewater recycling the concentrator [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1): 120-124.
- [51] 刘维. 酸性废水在选矿中的应用[J]. 磷肥与复肥, 2013, 28(6): 61-62.
- LIU Wei. Application of acidic wastewater in mineral processing [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2013, 28(6): 61-62.
- [52] 李若兰, 宋慧林, 张朝旺, 等. 酸性废水在胶磷矿反浮选工艺中的应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(3): 56-58.
LI Ruolan, SONG Huilin, ZHANG Chaowang, et al. Application of acid waste water in phosphate reverse flotation technology [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2016(3): 56-58.
- [53] 李会勇, 解田, 姜小明. 酸性废水在磷矿浮选中抑制作用的研究 [J]. 化工矿物与加工, 2015, 44(7): 17-18, 22.
LI Huiyong, XIE Tian, JIANG Xiaoming. Study on acidic waste water used as depressor in flotation of phosphate rock [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2015, 44(7): 17-18, 22.
- [54] 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.
ZHOU Lianhua, WANG Dianzuo, XUE Yulan. Sulfide precipitate flotation of copper and iron ions wastewater [J]. *Chemical Mining Technology*, 1996(1): 26-30.
- [55] 邱伟军. 某矿山含铜酸性废水处理工业实践[J]. 有色金属工程, 2017, 7(3): 97-100.
QIU Weijun. Industrial application of acid wastewater treatment for a copper mine [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, 7(3): 97-100.
- [56] 占幼鸿. 废水资源化利用在德兴铜矿的实践[J]. 有色金属工程, 2015, 5(4): 90-93.
ZHAN Youhong. Wastewater utilization practice in Dexing Copper Mine [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2015, 5(4): 90-93.

(编辑 金开生)