

除铁减酸反应池处理酸性矿山废水的效果研究

付金帅^{1,2}, 宁增平^{2,*}, 李航^{1,*}, 肖唐付³, 姚冬菊⁴,
刘意章², 孙静², 刘承帅²

(1. 重庆三峡学院 环境与化学工程学院, 重庆 404000; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 3. 广州大学 环境科学与工程学院, 广州 510006; 4. 贵州民族大学 生态环境工程学院, 贵阳 550025)

摘要: 通过对除铁减酸反应池(RIAUM)处理酸性矿山废水(AMD)的效果进行持续监测与系统采样分析, 查明了 RIAUM 处理系统中 AMD 的 pH、酸度、总铁以及亚铁等理化指标的变化规律, 评估了 RIAUM 处理系统对不同理化指标的净化效果, 探讨了 RIAUM 各单元的潜在除铁减酸机制。结果表明: RIAUM 处理系统运行效果稳定, 具有良好的除铁减酸能力, Fe 平均去除率在 94.00% 以上, 出水 Fe 浓度满足《煤炭工业污染物排放标准(GB 20426—2006)》的限值要求; 酸度平均去除率为 70.29%; 此外, RIAUM 对 Mn、Pb、Cr、Cd、SO₄²⁻ 均具有一定的去除效果, 去除率分别为 37.34%、61.65%、86.82%、39.42%、28.56%。RIAUM 的潜在除铁减酸机制主要为: 氧化沉淀反应单元通过化学氧化沉淀作用和帷幕吸附与过滤作用除铁; 微生物反应单元可能存在“二元”Fe 净化机制, 即在表层水体中, 除化学氧化作用外, 微生物如铁氧化细菌介导催化了 Fe(II) 的快速氧化沉淀, 而在底层水体中则可能依靠硫酸盐还原菌等厌氧细菌介导的 SO₄²⁻ 的还原产生的 S²⁻ 与水体中的 Fe 反应生成低溶解度的铁硫化物沉淀, 但该作用机制还有待进一步研究证实; 碱中和反应单元中, 碳酸盐岩溶解能够中和酸度, 提升水体 pH 值。除铁减酸反应池的成功应用将为酸性矿山废水的治理提供重要的理论指导和潜在的技术支撑。

关键词: 除铁减酸反应池; 酸性矿山废水; 铁; 酸度; 微生物

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2024)04-0509-16 **DOI:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2024.52.082

酸性矿山废水(Acid Mine Drainage, AMD)是矿山开采过程中金属硫化物矿物(如黄铁矿 FeS₂、砷黄铁矿 AsFeS₂、黄铜矿 CuFeS₂ 等)在水、氧气和微生物的共同作用下形成的一种酸性废水^[1-3]。AMD 通常具有低 pH、高浓度(类)金属(如 Fe、Mn、Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、As 等)和高浓度硫酸盐等特点, 水体一般呈黄色或红色^[3]。AMD 若不经处理直接排放, 会造成矿区周边大面积的水体和土壤污染, 危害水生生物和农作物生长, 甚至影响人体健康。AMD 现已成为全球性的环境问题之一^[4-6]。

传统处理 AMD 的常用方法主要是施加 CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃ 等碱性药剂的中和法, 其工程使用率占 90% 以上。这种方法虽然有效, 但存在碱性药剂投加量大、运行维护费用高、污泥产生量大、次生环境污染等问题^[7-10]。相对而言, 微生物法具有绿

色高效、低成本、产泥少等优点, 被认为是极具前景的 AMD 治理技术, 近年来受到了广泛关注。微生物法的核心机制是利用微生物的氧化或还原作用, 使水体中的铁、锰等金属离子形成低溶解度的沉淀物, 从而去除水体中的金属离子。其中, 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)能显著促进 AMD 中亚铁快速氧化为三价铁, 并形成低溶解度的施氏矿物和黄铁矾等^[11]; 而硫酸盐还原菌在厌氧条件下, 能将硫酸盐还原为 S²⁻, S²⁻ 与金属离子形成溶解度较小的金属硫化物沉淀^[12]。近年来, 许多研究学者构建了多种不同的微生物反应器用于处理 AMD, 如“生物矿化-石灰石沟渠处理系统”和形式多样的硫酸盐还原菌生物反应器等^[11, 13-14], 但大多数反应器仍处于实验室研究阶段, 野外实践应用较少。

收稿日期: 2023-05-16; 改回日期: 2024-01-26

基金项目: 国家自然科学基金联合重点项目(U21A2034); 环境地球化学国家重点实验室自主部署项目(2022年)。

第一作者简介: 付金帅(1997-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为酸性矿山废水处理技术。email: fujinshuai2022@163.com.

* 通讯作者: 宁增平(1980-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为毒害元素环境地球化学与污染修复。email: ningzengping@mail.gyig.ac.cn.

李航(1977-), 男, 博士, 教授, 研究方向为矿山环境污染修复与治理。email: lihangeq@163.com.

我们研究团队研发出基于微生物反应的除铁减酸治理技术 (Reduction of Iron and Acidity Using Microbiology, RIAUM), 该技术是在野外条件下构建氧化沉淀单元、微生物反应单元和碱中和单元等除铁减酸反应池处理 AMD。这是一种利用微生物调控技术耦合碳酸盐岩中和技术的 AMD 治理方法。RIAUM 主要通过微生物反应单元中投加碳源等营养组分, 使适生微生物群落在水环境中繁殖生长, 通过微生物作用提升亚铁氧化与铁等(类)金属离子去除速率, 并消减酸度。利用 RIAUM 处理贵州省花溪区大坡废弃煤矿废水(日处理量~25 m³) 表现出了良好的除铁减酸效果, AMD 中溶解态亚铁和总铁的平均去除率分别为 98.63% 和 90.80%, 酸度平均削减 50.89%^[15-16]。RIAUM 处理贵州省独山县半坡梯矿酸性废水(日处理量~10 m³) 同样取得了很好的处理效果, 废水中溶解态总铁、总镉去除率分别达到 70%~95% 和 90% 以上, 水体 pH 从 2.8~3 提升至 5.6~9.3^[17]。然而, 以上两个处理系统的处理量相对较小, RIAUM 处理大水量 AMD 的效果难以预测, 很大程度上制约了该技术的推广应用。

为此, 2020 年我们构建了最大日处理量达 1 500 m³ 的除铁减酸反应池, 并持续对反应池进行水质监测、样品采集与测试分析, 旨在: (1) 评估除铁减酸反应池处理大水量 AMD 的长期运行效果; (2) 揭示除铁减酸反应池的潜在除铁减酸机制。在此基础上, 优化 RIAUM 技术工艺参数, 以期为贵州地区乃至全国类似的废弃煤矿酸性废水治理提供理论基础和实践参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省凯里市孙家寨村某废弃煤矿(26°51'22"N, 107°51'57"E), 煤矿废水水质见表 1, 水体 pH 为 3.90±0.45, 溶解性总铁(Fe_{tot}) 含量为 163.29±55.95 mg/L, 主要以溶解性亚铁(Fe(II)) 为主, 约占 Fe_{tot} 的 91.04%, 水体中 SO₄²⁻ 含量为 1 281.51±370.46 mg/L, 是典型的酸性矿山废水。该废水排入下游后, 下游河道水体呈现黄褐色, 严重影响当地河流自然景观和水生态。与我国煤炭工业污染物排放标准(GB 20426—2006) 的相关指标限值对比可知, 研究区 AMD 水体中 pH、Fe 的浓度均超出标准限值, 其中 Fe 超出标准值 23.33 倍。

研究区 AMD 水量以雨水补给为主, 季节性差异明显, 水量约为 50~1 500 m³/d。

表 1 煤矿废水水质特征

Table 1 Water quality of coal mine wastewater

水化学参数	平均值±标准差	排放标准 ^a	是否超标
pH	3.90±0.45	6~9	是
EC/(μS/cm)	1 536.78±338.11	-	-
Eh/(mV)	278.09±68.21	-	-
DO/(mg/L)	2.42±1.82	-	-
Fe _{tot} /(mg/L)	163.29±55.95	7	是
Fe(II)/(mg/L)	148.66±66.44	-	-
SO ₄ ²⁻ /(mg/L)	1 281.51±370.46	-	-
Mn/(mg/L)	3.69±0.75	4	否
Cd/(μg/L)	1.75±0.69	100	否
Cr/(μg/L)	77.01±203.93	1 500	否
Pb/(μg/L)	4.81±1.65	500	否

注: a 参考煤炭工业污染物排放标准(GB 20426—2006); “-” 表明无此项指标。

1.2 除铁减酸反应池概况

孙家寨除铁减酸反应池由集水池-氧化沉淀反应单元(1#, 25 m 长×11 m 宽×3.5 m 深; 2#, 25 m 长×11 m 宽×3.3 m 深)-微生物反应单元(3#, 25 m 长×11 m 宽×3.3 m 深; 4#, 25 m 长×11 m 宽×3.1 m 深)-调节单元(5#, 30 m 长×26 m 宽×2.7 m 深)-碱中和反应单元(6#, 30 m 长×30 m 宽×2.3 m 深; 7#, 30 m 长×26 m 宽×2.3 m 深) 构成, 各反应单元利用地形高差依次修建, AMD 按顺序流向 4 个反应单元: 氧化沉淀反应单元(I, 1#、2#)→微生物反应单元(II, 3#、4#)→功能调节单元(III, 5#)→碱中和反应单元(IV, 6#、7#), 反应池设计污水处理规模为 < 1 500 m³/d, 处理系统单元组成如图 1 所示。反应池内水体流动方向如图 2 所示。

处理系统各处理单元的功能与构筑物具体如下: 集水池用于收集废弃煤矿废水。集水池之后设置两级氧化沉淀反应池(1#、2#), 拟通过自然化学氧化的方式去除部分 Fe, 池体中等距上下错位悬挂帷幕(图 2)。氧化沉淀反应池之后设置两级微生物反应池(3#、4#), 基于前期实验室研究结果与室外小试应用效果^[15-20], 在微生物反应池底部填加了由堆肥(速效碳源)与秸秆(长效碳源)组成的厚度约 1 m 碳源层(堆肥与秸秆体积比为 1:3, 基本性质如表 2 所示), 为系统中微生物(如嗜酸性铁氧化菌、嗜酸性铁还原菌、硫酸盐还原菌等)提供营养物质, 该碳源层可以保证系统稳定运行 5 年以上; 此外, 与氧化沉淀单元类似, 微生物反应单元也同样悬挂了帷幕。微生物反应池之后设置一级功能调

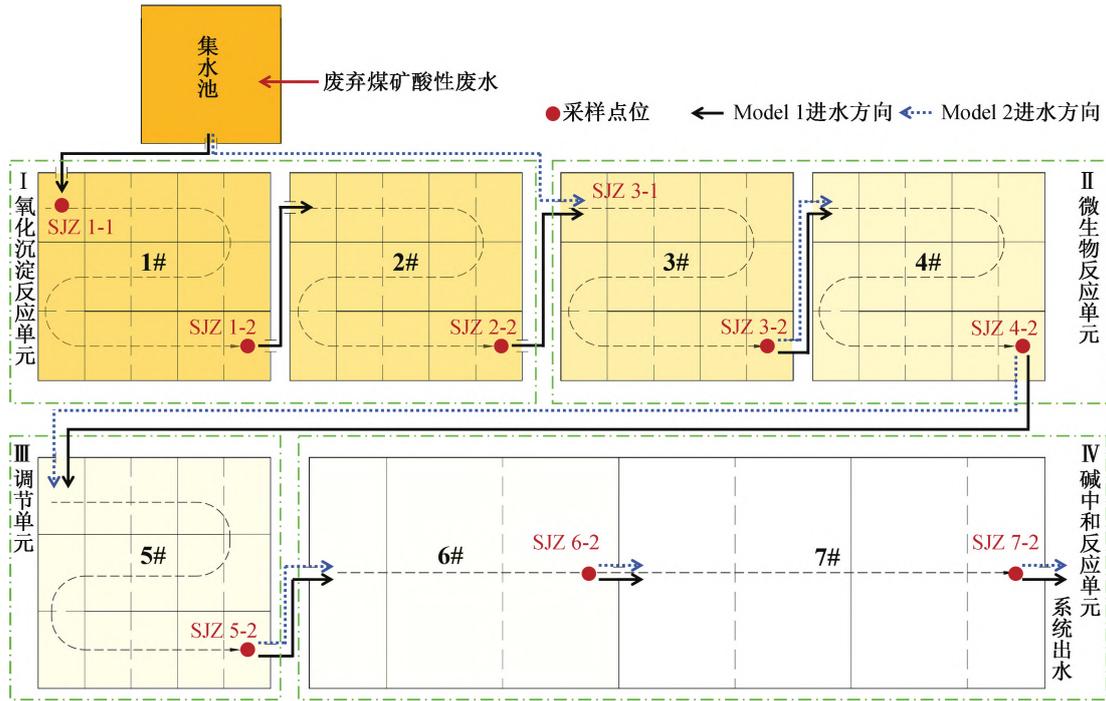


图1 处理系统单元组成及采样点位

Fig. 1 Schematic diagram of RIAUM composition and sampling sites

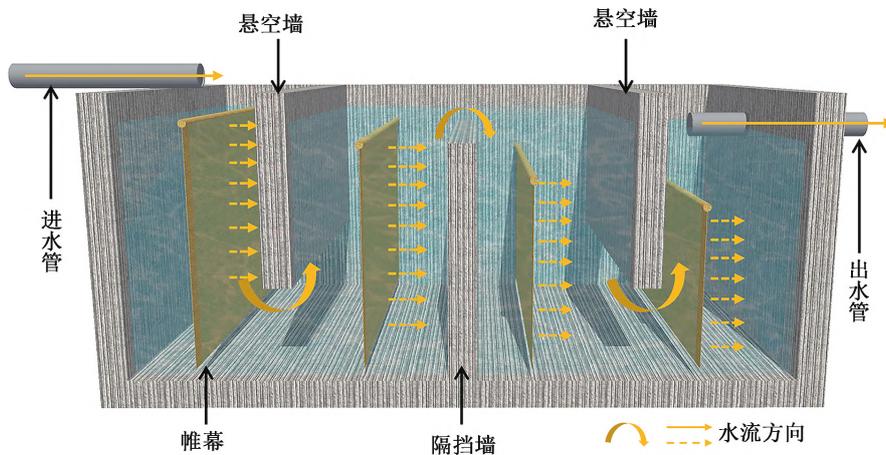


图2 处理池构造与水体流动方式剖面示意图

Fig. 2 Sketch diagram of treatment pool structure and water flow mode in the RIAUM

节池(5#),其主要作用是根据除铁减酸反应池的运行效果来调整微生物反应池和碱中和反应池的数量,进而优化提升处理效果。功能调节池之后设置两级碱中和反应池(6#、7#),池中填充3/4容积的粒径为5.0~10.0 cm的碳酸盐岩颗粒,碳酸盐岩的成分如表3所示,本研究进行时仅在7#处理池中填充了碳酸盐岩颗粒。

1.3 样品采集

2021年4月~2022年8月,每月采集一批次水样,在1#~7#的进水口和出水口设置采样点(图1),

表2 碳源基本性质

Table 2 Basic properties of carbon sources in the microbial reaction unit

类型	C/%	N/%	C/N
缓释碳源	42.67	2.01	21.06
速效碳源	26.74	2.61	10.24

分别命名为SJZ1-1、SJZ1-2、SJZ2-2、SJZ3-1、SJZ3-2、SJZ4-2、SJZ5-2、SJZ6-2、SJZ7-2,每个采样点取3个平行样品。使用洁净的50 mL离心管采集表层水体(0~30 cm)样品,经0.45 μm的微孔滤膜现场过

表3 碳酸盐岩成分

Table 3 Composition of carbonate rock

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
含量	6.40	0.20	0.14	0.84	50.12	0.01	0.01	0.001	0.007

滤,酸化后,密封置于冷藏箱中保存,带回实验室进行后续分析。

处理系统采用两种进水策略(图1):2021年4~6月,采用 Model 1 进水方式(M1),AMD从1#进水,经1#~7#处理后出水。在M1进水期间,发现Fe的去除主要发生在微生物反应单元(3#、4#)中,其前端的氧化沉淀反应单元(1#、2#)的Fe去除效率较低,因此调整为 Model 2 进水方式(M2),探究无1#、2#处理池时,直接从3#进水,经3#~7#反应池处理后系统的除铁减酸效果。采样周期分别为:① M1期间,2021年4~6月及2022年3~8月,AMD经0#、1#、2#、3#、4#、5#、6#、7#等池处理后排水,分别在SJZ1-1、SJZ1-2、SJZ2-2、SJZ3-2、SJZ4-2、SJZ5-2、SJZ6-2、SJZ7-2等点位采集水样;② M2期间,2021年6月~2022年2月期间,AMD经0#、3#、4#、5#、6#、7#等池处理后排水,分别在SJZ3-1、SJZ3-2、SJZ4-2、SJZ5-2、SJZ6-2、SJZ7-2等点位采集水样。

此外,2022年11月,在各个反应池中采集沉积物样品,冷冻干燥后研磨至200目备用。

1.4 分析测试方法

现场使用便携式水质参数仪(美国YSI公司sensION156型)现场测量水体的温度(T)、酸碱度(pH)、氧化还原电位(Eh)、溶解氧(DO)、电导率(EC)等参数;参照邻菲罗啉分光光度计法(HJ/T345—2007),使用紫外分光光度计(UV-9000s, METASH,上海)在波长510 nm处测定水样中的Fe_{tot}和Fe(II)的浓度,Fe(III)的浓度为Fe_{tot}与Fe(II)浓度的差值。使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国Varian Vista-MPX型)测定主量元素浓度;使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国Agilent 7700X型)测定微量元素浓度;使用离子色谱仪(美国DIONEX ICS-90型)测定SO₄²⁻等阴离子浓度。

式(1)为RIAUM处理系统各单元中Fe、Mn、SO₄²⁻的去除率计算公式,式(2)为RIAUM处理系统中Fe及酸度化学反应速率计算公式,具体如下:

$$Q = (1 - C/J) \times 100\% \quad (1)$$

$$V = (J - C)/T \quad (2)$$

式中Q为去除率,V为化学反应速率(mg/(L·h)),C为反应单元出水浓度(mg/L),J为反应单元的进水浓度(mg/L),t为停留时间(h)。

沉积物矿物相使用X射线衍射仪(XRD,荷兰Empyrean型)扫描沉积物特征衍射峰,使用扫描电镜(SEM,日本JSM-7800F型)观察沉积物表面形貌。

1.5 数据处理及绘图

使用Microsoft Office Excel进行数据分析,获得每个数据点的平均值及标准偏差,采用Origin 2023进行分析作图。

2 结果

2.1 水质参数变化特征

图3、图4分别表示M1和M2进水期间pH、Eh、EC、DO等水质参数变化情况。由图3a、图4a可知,M1和M2期间,pH均呈先下降(I和II单元)后升高(III和IV单元)的趋势,出水pH均高于进水pH。具体地,M1期间,进水pH为3.99±0.36,pH在I、II中分别平均下降0.53、0.42个单位,在III、IV中分别平均上升0.16、0.81个单位,出水pH为4.00±0.90。M2期间,进水pH为3.46±0.34,pH在II中平均下降0.32个单位,在III、IV中分别平均上升0.10、0.84个单位,出水pH为4.07±0.54。M1和M2进水期间,处理后水体pH均升高,表明除铁减酸反应池具有削减酸度,提高酸性废水pH的能力。

由图3b、图4b可知,M1和M2进水期间,Eh均呈先上升(I、II、III单元)后下降(IV单元)的趋势,出水Eh高于进水Eh。具体地,M1期间,进水Eh为250.06±79.81 mV,Eh在I、II、III中分别平均升高102.93、129.75、16.94 mV,在IV中平均下降129.73 mV,出水Eh为369.96±131.71 mV。M2期间,进水Eh为364.54±30.21 mV,Eh在II、III中分别平均升高86.71、58.10 mV,在IV中平均下降82.15 mV,出水Eh为427.21±51.93 mV。Eh能够表达水体宏观的氧化还原特性,Eh>0表示除铁减酸反应池的表层水体处于氧化环境中;而Eh在I~III中升高与Fe(II)/Fe(III)比值下降相关^[21],

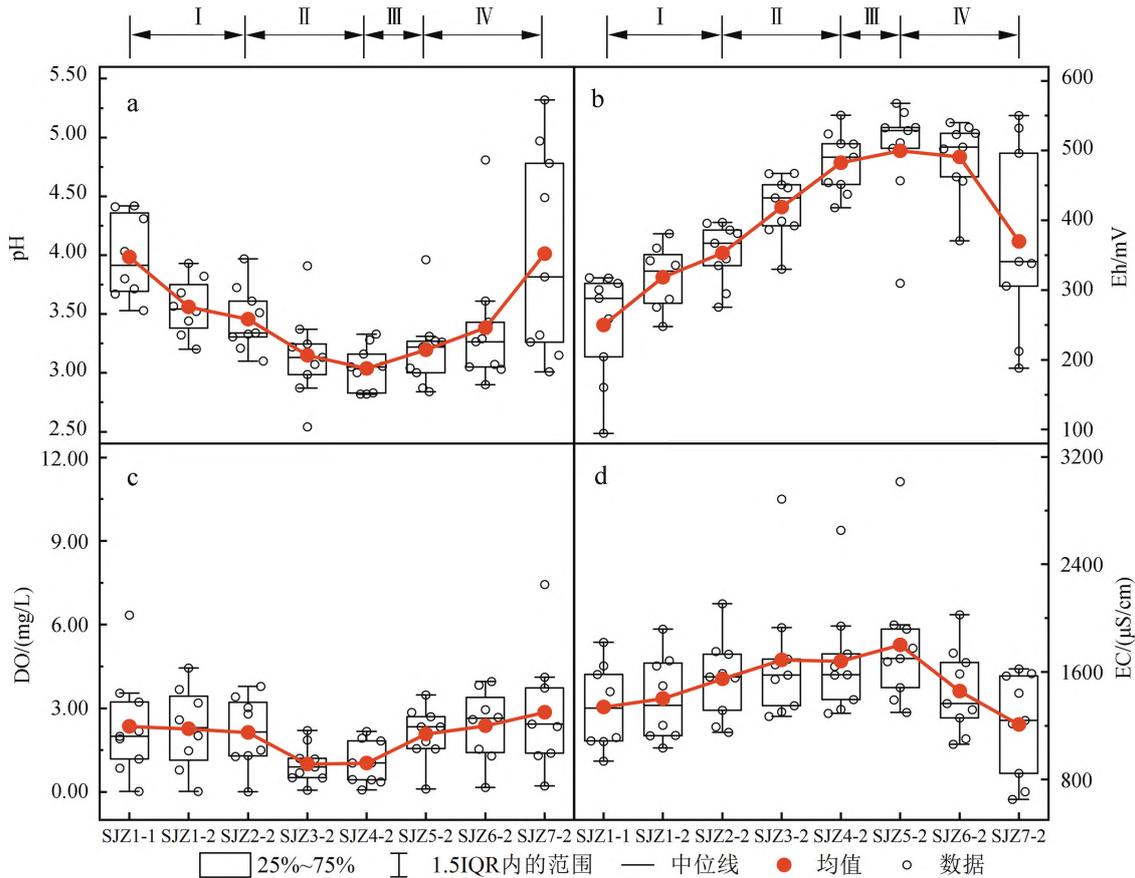


图3 M1进水期间水质参数变化特征

Fig. 3 Variation of water quality parameters during M1

Fe(II)/Fe(III)比值下降表明可溶性Fe(III)浓度相对于可溶性Fe(II)浓度上升,说明在表层水体的氧化环境中可能存在Fe(II)氧化为Fe(III)的反应。

由图3c、图4c可知,M1和M2进水期间,DO均呈先下降(I和II单元)后上升(III和IV单元)的趋势,出水DO值均高于进水DO值。M1期间,进水DO为 2.36 ± 1.85 mg/L,DO在I、II中分别平均下降0.22、1.10 mg/L,在III、IV中分别平均上升1.04、0.79 mg/L,出水DO为 2.87 ± 2.10 mg/L。M2期间,进水DO为 2.76 ± 1.20 mg/L,DO在II中平均下降1.85 mg/L,在III、IV中分别平均上升2.28、3.93 mg/L,出水DO为 7.11 ± 3.01 mg/L。I、II中可能发生了大量消耗 O_2 的化学反应,使水体中的耗氧速率大于供氧速率,导致反应池中DO下降^[22],M1期间,DO在II单元的下降是I的4.96倍,表明单元II中与 O_2 相关的化学反应程度要高于I。III、IV中DO有所上升,即该反应单元中耗氧速率小于供氧速率,表明III、IV中可能发生了消耗 O_2 的化学反应,但反应程度远小于I、II。

由图3d可知,M1进水期间,EC呈先上升(I、II、III单元)后下降(IV单元)的趋势,出水EC值低于进水EC值,其中,进水EC为 1338.89 ± 303.87 $\mu\text{S}/\text{cm}$,EC在I、II、III中分别平均升高211.41、131.21、120.22 $\mu\text{S}/\text{cm}$,在IV中平均下降592.11 $\mu\text{S}/\text{cm}$,出水EC为 1209.61 ± 385.80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。图4d可知,M2进水期间,EC呈下降的趋势,在II~IV中下降,且出水EC低于进水EC,其中,进水EC为 1754.00 ± 300.82 $\mu\text{S}/\text{cm}$,EC在II、III、IV中分别平均下降1.06、96.06、290.00 $\mu\text{S}/\text{cm}$,出水EC为 1366.88 ± 215.36 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。EC可以用来反映溶液中离子的浓度以及性质^[23],除铁减酸反应池中EC值的整体下降能够表明AMD中游离态金属离子浓度的降低^[16]。

2.2 酸度的变化特征

水体pH表征水体中氢离子的浓度指数,而酸度表示水体中能与强碱发生中和反应的物质的总量,包括 H^+ 以及水解能产生 H^+ 的物质的总量^[24]。图5为除铁减酸反应池中酸度(以 CaCO_3 当量计)

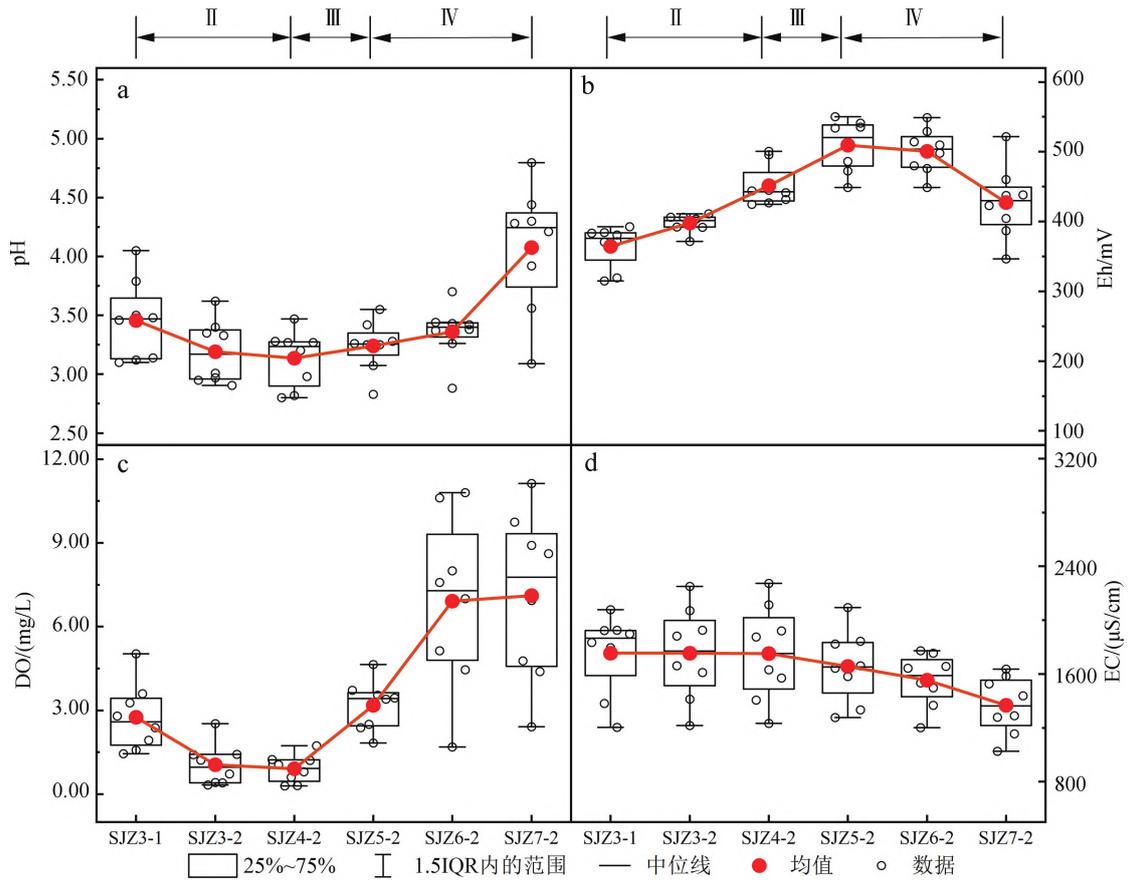


图4 M2 进水期间水质参数变化特征

Fig. 4 Variation of water quality parameters during M2

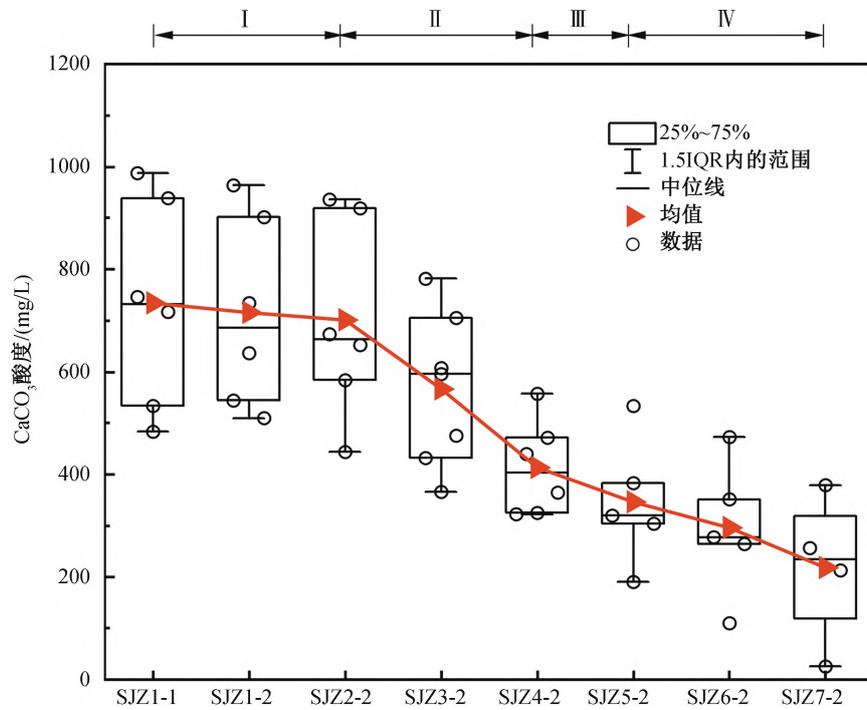


图5 酸度的变化特征

Fig. 5 Variation of acidity

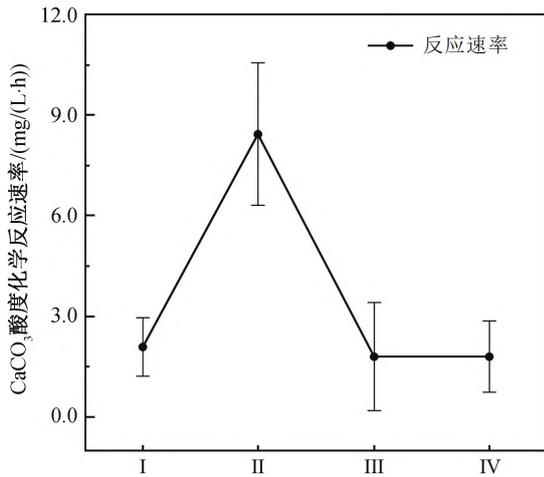


图 6 酸度的化学反应速率

Fig. 6 Chemical reaction rate of acidity

变化特征。酸度在除铁减酸反应池中持续下降,进水酸度为 734.38 ± 204.82 mg/L, I、II、III、IV 中分别平均下降 33.55、287.39、67.58、127.57 mg/L,出水酸度为 218.18 ± 146.87 mg/L,去除率为 70.29%。酸度的大幅下降表明除铁减酸反应池具有良好的

减酸能力。

化学反应速率能够反映酸度在不同反应单元中的去除效率,化学反应速率越大,酸度的去除效率就越高,图 6 表示酸度的化学反应速率,其中 I、II、III、IV 的酸度化学反应速率分别为 2.08 ± 0.87 、 8.44 ± 2.12 、 1.80 ± 1.62 、 1.79 ± 1.06 mg/(L·h)。酸度的消减量以及化学反应速率表明,酸度去除主要发生在微生物反应单元中。需要注意的是,本研究中碱中和反应单元仅在出水前的 7#反应池栅格中填有碳酸盐岩,尽管量比较少,但是仍具有极好地削减酸度的效果。虽然系统对 pH 的提升程度 (<0.62) 相较于酸度的消减程度 (消减 70.29%) 而言较弱,但是酸度的大幅降低能够表明水体释放 H^+ 的潜力以及产酸能力下降,因此系统的减酸能力是十分明显的。

2.3 Fe_{tot} 和 $Fe(II)$ 浓度变化特征

图 7a 和 7b 表示 M1 进水期间 Fe_{tot} 和 $Fe(II)$ 的浓度变化特征,图 7c 和 7d 表示 M2 进水期间 Fe_{tot} 和 $Fe(II)$ 的浓度变化特征;图 8a 和 8c 表示 M1 进

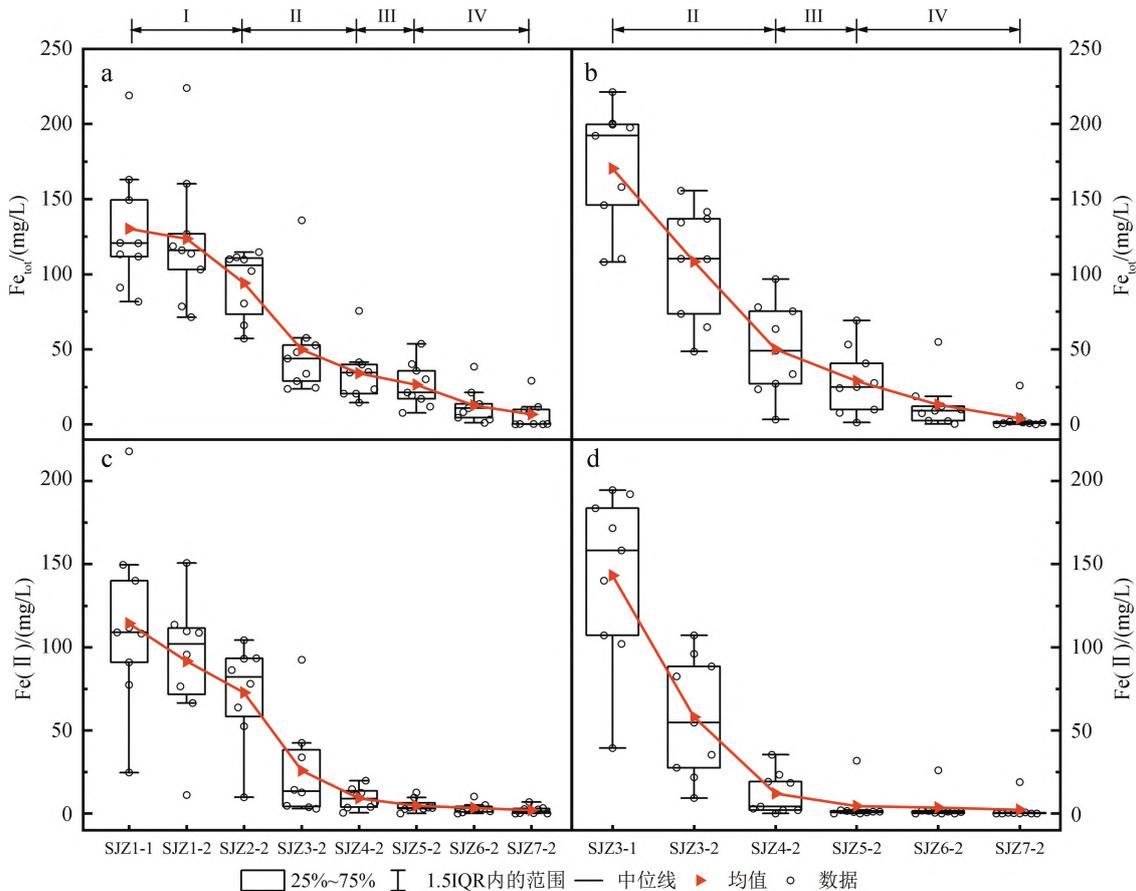


图 7 水体中 Fe_{tot} 和 $Fe(II)$ 的浓度变化特征

Fig. 7 Variation of Fe_{tot} and $Fe(II)$ concentrations in water

水期间 Fe_{tot} 和 $Fe(II)$ 的化学反应速率,图 8b 和 8d 表示 M2 进水期间 Fe_{tot} 和 $Fe(II)$ 的化学反应速率。

由图 7a 和 7b 可知,M1 期间, Fe_{tot} 、 $Fe(II)$ 的浓度均呈下降趋势。其中,进水 Fe_{tot} 浓度为 130.11 ± 41.83 mg/L, Fe_{tot} 浓度在 I、II、III、IV 中分别平均下降 36.18、59.97、7.64、19.64 mg/L,出水 Fe_{tot} 浓度为 6.69 ± 9.72 mg/L, Fe_{tot} 平均去除率为 94.86%。进水 $Fe(II)$ 浓度为 114.35 ± 53.23 mg/L,在 I、II、III、IV 中分别平均下降 41.70、63.55、4.32、2.79 mg/L,出水 $Fe(II)$ 浓度为 1.99 ± 2.39 mg/L, $Fe(II)$ 平均去除率为 98.26%。

由图 7c 和 7d 可知,M2 期间, Fe_{tot} 、 $Fe(II)$ 的浓度均呈下降趋势。其中,进水 Fe_{tot} 浓度为 170.37 ± 41.53 mg/L, Fe_{tot} 浓度在 II、III、IV 中分别平均下降 120.37、21.23、24.74 mg/L,出水 Fe_{tot} 浓度为 4.03 ± 8.30 mg/L, Fe_{tot} 平均去除率为 97.63%;进水 $Fe(II)$ 浓度为 143.22 ± 51.77 mg/L,在 II、III、IV 中分别平均下降 131.29、7.57、2.12 mg/L,出水 $Fe(II)$ 浓度为 2.25 ± 6.25 mg/L, $Fe(II)$ 平均去除率为 98.43%。

由图 8a 和 8c 可知,M1 进水期间,I、II、III、IV

中 Fe_{tot} 化学反应速率分别为 1.04 ± 0.69 、 3.18 ± 0.99 、 0.28 ± 0.23 、 0.35 ± 0.21 mg/(L·h), $Fe(II)$ 化学反应速率分别为 1.19 ± 0.75 、 2.96 ± 1.34 、 0.15 ± 0.21 、 0.04 ± 0.07 mg/(L·h)。由图 8b 和图 8d 可知,M2 进水期间,II、III、IV 中 Fe_{tot} 化学反应速率分别为 4.53 ± 1.02 、 0.77 ± 0.63 、 0.44 ± 0.32 mg/(L·h), $Fe(II)$ 化学反应速率分别为 6.06 ± 1.34 、 0.20 ± 0.28 、 0.04 ± 0.07 mg/(L·h)。M1 期间及 M2 期间,微生物反应池中 Fe_{tot} 、 $Fe(II)$ 的化学反应速率均高于其他反应单元。

比较 M1 和 M2 进水期间不同反应池 Fe_{tot} 和 $Fe(II)$ 的去除率、去除量以及化学反应速率可知,不同反应池对 Fe_{tot} 的去除能力、 $Fe(II)$ 的氧化能力以及 Fe_{tot} 和 $Fe(II)$ 的化学反应速率大小依次为:II>(I)>IV,即微生物反应单元对 Fe 去除的贡献最大,是除铁减酸反应池中最核心的 Fe 去除单元。

M1 和 M2 两种进水模式下, Fe_{tot} 平均去除率分别为 94.86%、97.63%,出水 Fe_{tot} 浓度均 <7 mg/L,符合煤炭工业污染物排放标准(GB 20426—2006)对 Fe_{tot} 排放要求,表明除铁减酸反应池能够在野外条件下稳定、高效运行。值得注意的是,尽管 M2 进

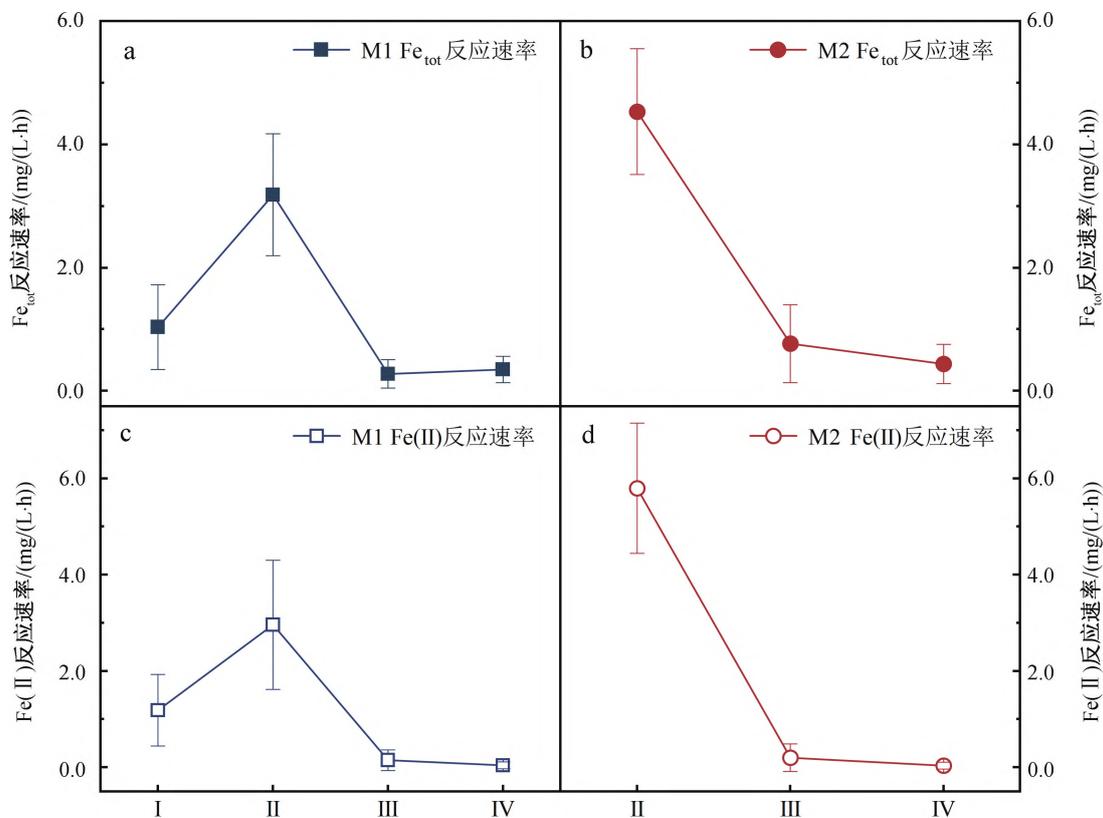


图 8 不同反应单元中 Fe_{tot} 和 $Fe(II)$ 的化学反应速率

Fig. 8 Chemical reaction rate of Fe_{tot} and $Fe(II)$ in different RIAUM units

水时 Fe_{tot} 浓度高于 M1, 但 M2 的 Fe_{tot} 出水浓度低于 M1, 即 M2 的 Fe 去除率高于 M1。因此从提升处理系统经济性的角度, 对于类似水化学性质的 AMD, 可以在进水模式上优化系统, 采取不设置氧化沉淀反应单元的 M2 进水模式。

2.4 SO_4^{2-} 、Mn 及重金属元素浓度变化特征

图 9 表示 M1 和 M2 进水期间 SO_4^{2-} 和 Mn 的浓度变化特征, 图 10 为 Pb、Cr、Cd 等微量元素的进出水浓度变化特征。

图 9a 可知, M1 进水期间, SO_4^{2-} 浓度呈先上升 (I 和 II 单元) 后下降 (III 和 IV 单元) 的趋势, 出水 SO_4^{2-} 浓度低于进水 SO_4^{2-} 浓度。其中, 进水 SO_4^{2-} 浓度为 $1\ 094.88 \pm 151.06$ mg/L, SO_4^{2-} 浓度在 I、II 中分别平均上升 73.30、71.53 mg/L, 在 III、IV 中分别平均下降 142.16、315.43 mg/L, 出水 SO_4^{2-} 浓度为 782.13 ± 300.18 mg/L, 平均去除率为 28.56%。图 9b 可知, M2 进水期间, SO_4^{2-} 浓度呈逐渐下降

(II、III、IV 单元) 的趋势。其中, 进水 SO_4^{2-} 浓度为 $1\ 469.09 \pm 272.39$ mg/L, SO_4^{2-} 浓度在 II、III、IV 中分别平均下降 50.79、35.57、227.89 mg/L, 出水 SO_4^{2-} 浓度为 $1\ 154.84 \pm 208.96$ mg/L, 平均去除率为 21.39%。M1 和 M2 进水期间 SO_4^{2-} 浓度的整体下降表明, 除铁减酸反应池对 SO_4^{2-} 有一定的去除效果。值得注意的是, SO_4^{2-} 的去除主要发生在碱中和反应单元中。

图 9c 可知, M1 进水期间, Mn 浓度呈先下降 (I 单元) 后上升 (II 单元) 再下降 (III 和 IV 单元) 的趋势, 出水 Mn 浓度低于进水 Mn 浓度。其中, 进水 Mn 浓度为 3.10 ± 0.88 mg/L, Mn 浓度在 I 中平均下降 0.28 mg/L, II 中平均上升 0.13 mg/L, 在 III、IV 中分别平均下降 0.09、0.91 mg/L, 出水 Mn 浓度为 1.94 ± 0.80 mg/L, 平均去除率为 37.34%。由图 9d 可知, M2 进水期间, Mn 浓度呈逐渐下降 (II、III、IV 单元) 的趋势。其中, 进水 Mn 浓度为 4.27 ± 0.59

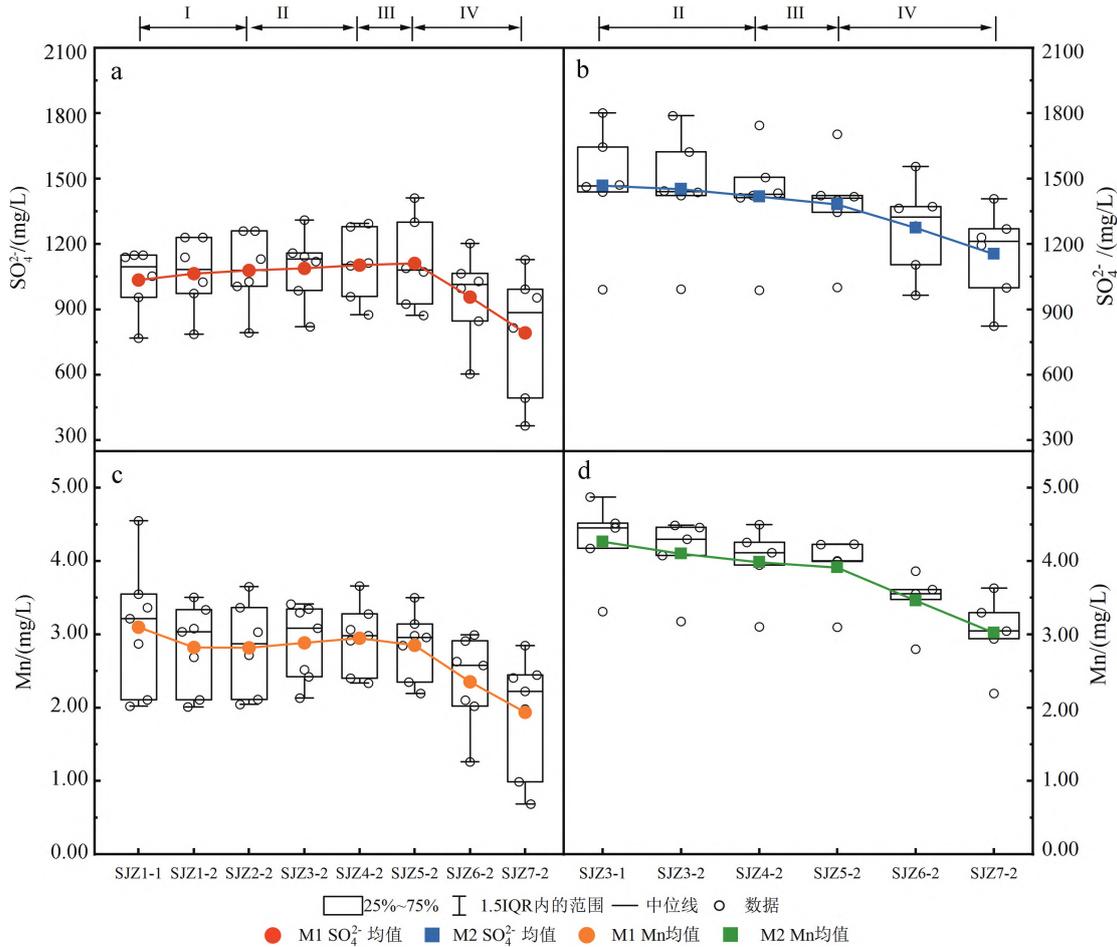


图 9 水体中 SO_4^{2-} 与 Mn 的浓度变化特征

Fig. 9 Variation of SO_4^{2-} and Mn concentrations in water

mg/L, Mn 浓度在 II、III、IV 中分别平均下降 0.28、0.07、0.89 mg/L, 出水 Mn 浓度为 3.02 ± 0.53 mg/L, 平均去除率为 29.18%。M1 和 M2 进水期间, 经除铁减酸反应池处理后, Mn 出水浓度均低于《煤炭工业污染物排放标准(GB 20426—2006)》规定的 Mn 排放限值(4 mg/L)。值得注意的是, 与 SO_4^{2-} 相似, Mn 浓度的下降也主要发生在碱中和反应单元中。

由图 10 可知, 经除铁减酸反应池处理后, Pb、Cr、Cd 等微量元素的出水浓度均低于进水浓度, 进水 Pb、Cr、Cd 浓度分别为 4.81 ± 1.65 、 12.54 ± 6.03 、 1.75 ± 0.69 $\mu\text{g/L}$, 出水浓度分别为 1.85 ± 0.90 、 1.65 ± 1.18 、 1.06 ± 0.29 $\mu\text{g/L}$, 平均去除率分别为 61.65%、86.82%、39.42%, 微量元素浓度的下降表明除铁减酸反应池对 Pb、Cr、Cd 等微量元素均具有一定的去除效果。

2.5 沉积物矿物相特征

图 11 为 1#、2#、3#、4#、6#、7# 处理池中沉积物的 SEM 形貌特征图, 1#、2#、3#、4# 中沉积物的次生矿物形貌相近, 呈不规则球状或海胆状, 球状颗粒上有针状棘, 有些球状晶体表面被颗粒覆盖(3#、4#), 6# 及 7# 中还出现了片状、菱面体状晶体结构。这种球状或海胆状聚集体具有施氏矿物的微观形貌特征^[25-27], 而片状晶体可能是石膏^[28]。

图 12 为 1#、2#、3#、4#、6#、7# 的沉积物 X 衍射

图谱, 1#、2# 的沉积物中次生矿物为针铁矿和石英, 3#、4# 的沉积物中 Fe 次生矿物主要为针铁矿, 6#、7# 的沉积物中次生矿物主要有针铁矿、石膏、白云石等。有研究认为, AMD 中天然形成的次生铁矿物中通常含有 2 种或多种矿物, 如施氏矿物、黄钾铁矾、针铁矿和水铁矿等^[26], 在 pH 2~4 范围内的 AMD 环境中主要次生铁矿物有施氏矿物、黄钾铁矾和针铁矿等^[29], 如 Li 等^[25] 在花溪 RIAUM 系统沉积物中发现了施氏矿物、黄钾铁矾、针铁矿等次生铁矿物。值得注意的是, 施氏矿物、水铁矿等都是无定形或结晶性较差的矿物^[30-31], 只有晶形矿物才能产生 X 衍射现象, 因此本文的 XRD 分析中除针铁矿外并未能确定其他类型的次生铁矿物。

针铁矿的形成存在两种途径: 一种是在溶解氧作用下, Fe(II) 的氧化形成的 Fe(III) 可以直接诱导针铁矿的晶体生长, 而一些化能自养型细菌如氧化亚铁硫杆菌在 pH 小于 4 时可使 Fe(II) 氧化成 Fe(III) 形成针铁矿^[32], 除铁减酸反应池中平均 pH 小于 4(图 3、4), 因此在沉积物中会存在大量的针铁矿; 另一种是在厌氧条件下, 施氏矿物会转化为针铁矿^[33]。

施氏矿物是亚稳态的, pH、共存离子和溶解有机物均会影响其稳定性^[34-35], 导致其发生矿物相转变, 形成赤铁矿、针铁矿等结晶度较高的矿物^[36], 而

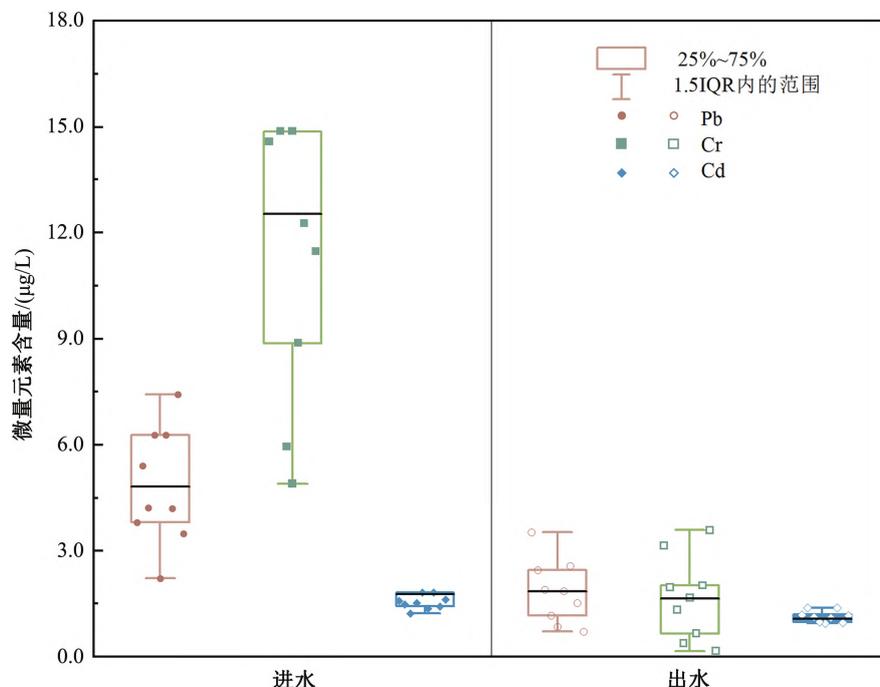


图 10 进、出水中微量元素浓度变化特征

Fig. 10 Variation of trace element concentrations in inlet and outlet water

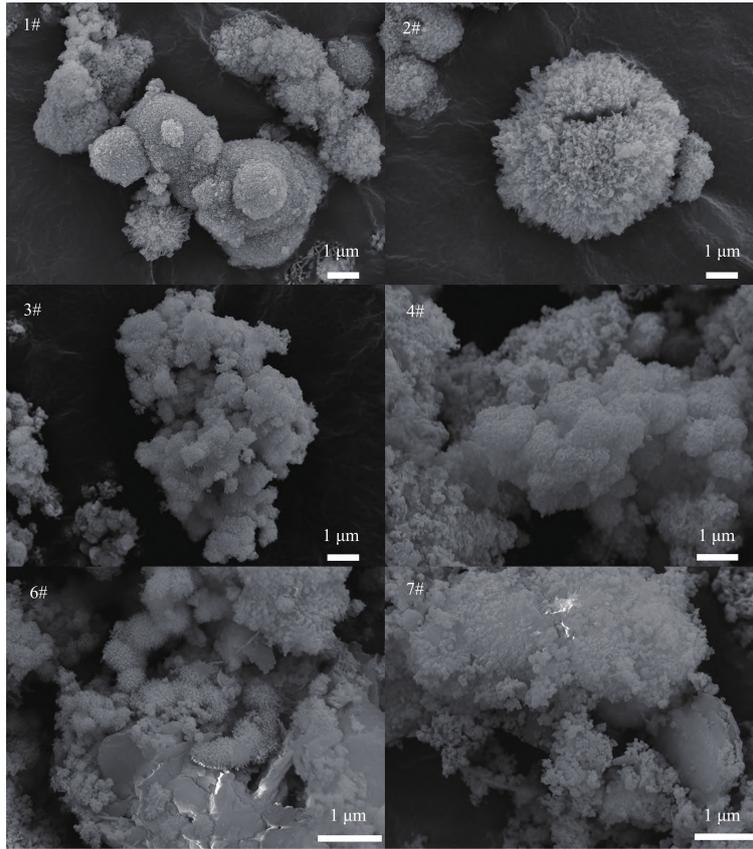


图 11 沉积物的形貌特征
Fig. 11 Morphology of sediments

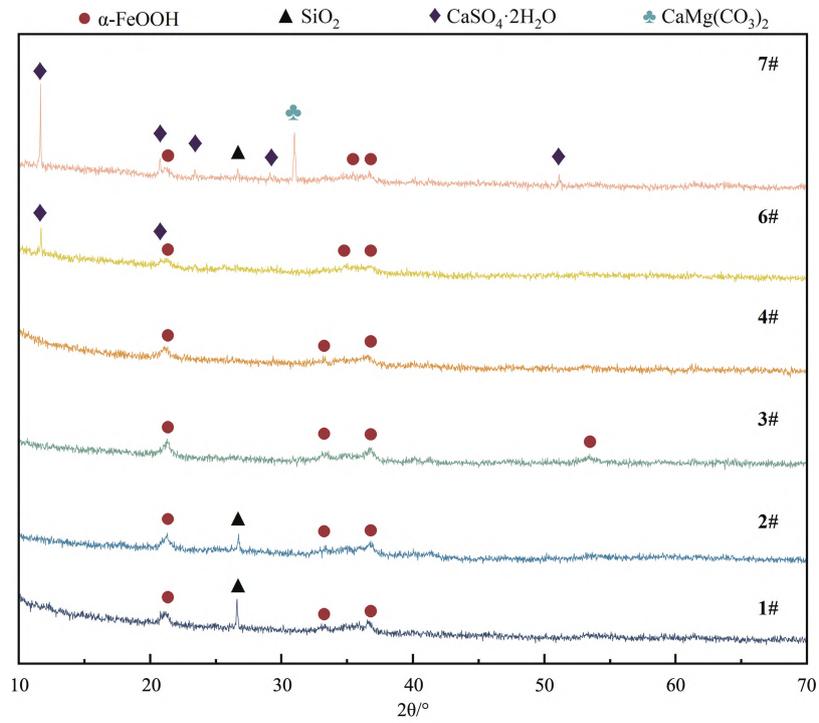
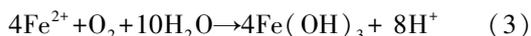
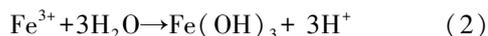
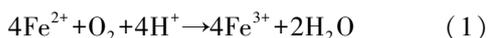


图 12 次生矿物 XRD 分析结果
Fig. 12 XRD patterns of secondary minerals

且其特殊的结构以及矿物表面丰富的官能团,能够通过离子交换、表面络合和静电相互作用等方式吸附污染物或营养物^[37-38]。图 11 中,3#、4#沉积物的 SEM 图中,球形表面明显有颗粒覆盖,这种现象可能是该矿物吸附了某些微量金属元素导致的^[25]。

3 讨论

Fe(II)氧化、Fe(III)还原以及水解成矿是 AMD 中 Fe 的重要地球化学行为,Fe 去除的实质是 Fe(II)的氧化和 Fe(III)水解形成次生铁矿物,使可溶性 Fe 由液相向固相转化^[39],Fe 去除的一般反应如方程式(1)~(3)所示^[40]。由图 6、图 8 可知,微生物反应单元中 Fe 和酸度的化学反应速率均高于其他反应池,Fe 和酸度的去除也主要发生在微生物反应单元中,因此微生物反应单元中可能存在其他的反应机制促进 Fe(II)的氧化和 Fe(III)水解成矿过程。



微生物反应单元相较于氧化沉淀反应单元、碱中和反应单元的主要区别在于微生物反应单元中添加了有机填料作为 AMD 适生微生物的营养物质。SJZ3-2、SJZ4-2 表层水体中较高的 Eh 值(图 3 和图 4)表明微生物反应单元表层水体处于相对氧化的状态,这种水环境有利于氧化反应的进行^[17]。Fe(II)的氧化是 Fe 去除的关键^[41],而 Fe(II)的氧化速率与 pH、DO 密切相关。有研究表明^[15,33,42],当 pH<4 时,AMD 中 O₂ 对 Fe(II)的非生物氧化程度有限,Fe(II)的氧化主要是由微生物主导的生物氧化,如氧化亚铁硫杆菌能够在酸性环境中加速 Fe(II)的氧化速率 10⁵~10⁶ 倍。而 Druschel 等^[43]研究表明,当 DO<1.60 mg/L 时,Fe(II)的氧化以微生物氧化为主,DO>1.60 mg/L 时,Fe(II)的氧化以化学氧化为主。由图 3、图 4 可知,M1 进水期间,微生物反应池中 SJZ3-2、SJZ4-2 的 pH 分别为 3.15±0.37、3.04±0.19,DO 分别为 1.01±0.68、1.04±0.77 mg/L;M2 进水期间,SJZ3-2、SJZ4-2 的 pH 分别为 3.19±0.27、3.14±0.24,DO 分别为 1.06±0.75、0.90±0.50 mg/L。微生物反应池表层水体的 pH 均小于 4,DO 均小于 1.60 mg/L,因此,在该反应池的表层水体中可能存在一些好氧的铁氧化细菌通过微生物反应介导 Fe 的去除。如 Chen 等^[16]在

花溪 RIAUM 系统中发现了 *Ferrovum*、*Metallibacterium*、*Gallionella* 等铁氧化细菌的存在,这些铁氧化细菌在光照或有氧条件下能催化水体中的 Fe(II)氧化成 Fe(III),Fe(III)水解产生施氏矿物、针铁矿、水铁矿等次生铁产物(图 11 和图 12),这些次生矿物可以通过吸附、共沉淀等方式去除水体中的其他(类)金属离子^[16,44-45]。

氧化沉淀反应单元中,SJZ1-2、SJZ2-2 表层水体的 DO 分别为 2.28±1.49、2.14±1.31 mg/L;碱中和反应单元中,M1 进水期间,SJZ6-2、SJZ7-2 表层水体的 DO 分别为 2.38±1.30、2.87±2.10 mg/L;M2 进水期间,SJZ6-2、SJZ7-2 表层水体的 DO 分别为 6.91±3.09、7.11±3.01 mg/L,氧化沉淀反应单元和碱中和反应单元的 DO 均大于 1.60 mg/L。因此,相较于氧化沉淀反应单元和碱中和反应单元,微生物反应单元的表层水环境条件更有利于微生物反应的进行,这可能是微生物反应单元中 Fe 去除量及化学反应速率远高于氧化沉淀反应单元和碱中和反应单元的原因之一。

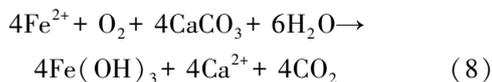
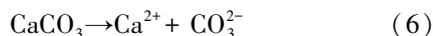
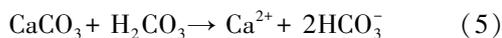
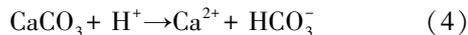
此外,由于微生物反应单元深度在 3.0~3.3 m,底部填充了约 1 m 的有机碳源,微生物反应单元底部的水体处于相对还原的状态,可能存在硫酸盐还原菌这类厌氧型细菌,硫酸盐还原菌分解微生物反应池的有机底物产生的高能电子在 SO₄²⁻ 还原酶的参与下将水体中的 SO₄²⁻ 还原为 S²⁻,S²⁻ 会与部分(类)金属离子结合形成难溶于水的硫化物沉淀(如 FeS、MnS 等),而且 S²⁻ 还会与水体中游离的 H⁺ 结合生成 H₂S^[1]。微生物反应单元水体表面经常观察到气泡溢出,在一定程度上证实了该过程可能存在。此外 Sun 等^[17]在类似 RIAUM 系统的研究中,对微生物样品进行 16s rRNA 测试,发现了 *Desulfomonile*、*Peptococcaceae*、*Clostridium* 等硫酸盐还原菌,这说明孙家寨 RIAUM 系统中也可能存在相似的硫酸盐还原参与 SO₄²⁻ 的还原过程。

值得注意的是,微生物反应单元中添加的长效碳源和速效碳源等有机填料也会影响体系中污染元素的去除。首先,有机填料能够为硫酸盐还原菌等微生物提供电子供体以及为微生物的生长代谢提供碳源;其次,速效碳源作为碱性物质,可以削减 AMD 的酸度,长效碳源中含有粗蛋白、粗脂肪、木质素、纤维素、氨基酸、葡萄糖等有机物以及 N、P、K、Ca、Mg、Zn 等矿质,具有疏松多孔状,拥有极大的比表面积,对重金属有较强的物理吸附能力^[46],反应

池中 Cd、Cr、Pb 等微量元素浓度的下降可能与此也有一定的关系。此外,有机填料中释放的溶解性有机质中含有的羟基、羧基、酚羟基等活性基团,能够络合 Fe 离子,降低水体中 Fe 的含量^[47],这可能是微生物反应单元中 Fe 浓度下降的原因之一。

氧化沉淀反应单元中未添加反应底物,因此该单元的主要反应机制是方程式(1)~(3)中所述的自然化学氧化过程。此外,该单元中等距上下错开悬挂帷幕,因此可能还存在帷幕对 Fe 的拦截吸附作用。一方面,粗糙的帷幕表面为 AMD 中的颗粒物提供大量的附着点位,当 AMD 流经时,Fe 会在帷幕表面形成结壳和生物膜,并通过不断地吸附扩大形成铁活性表面促进 Fe 沉降;另一方面,Fe(III)的小胶体分子会絮凝为大分子,被帷幕拦截,附着于帷幕上,或在重力的作用下沉淀在反应池底部^[16],因此在 M1 进水期间,氧化沉淀反应单元仍然能够去除一定的 Fe。

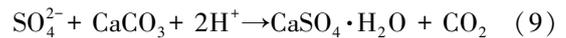
M1 和 M2 进水期间,pH 在碱中和反应单元中分别上升 0.81、0.84,酸度下降 127.57 mg/L,pH 的升高以及酸度的降低与碱中和反应单元中碳酸盐岩的溶解及酸碱中和有关,其反应机制如方程式(4)~(7)所示^[48]。此外,溶解的碳酸盐岩会参与 Fe 的氧化沉淀过程,加速 Fe 的去除(方程式(8))^[49],因此在该反应单元中存在 Fe 浓度的下降。氧化产生的 Fe(III)虽然会水解形成 Fe(OH)₃,但该产物不会稳定存在,会脱水形成纤铁矿、针铁矿等次生矿物(图 12)^[34,48,50]。6#、7#处理池中沉积物主要铁矿物相为针铁矿,也证实了上述反应的发生。



由图 9c 和图 9d 可知,Mn 的去除主要发生在碱中和反应单元中,在氧化沉淀反应单元、微生物反应单元中 Mn 去除量较小,其原因可能与氧化沉淀反应单元和微生物反应单元中含量较高的 Fe(II)有关。Kairies 等^[51]研究发现,当 Fe(II)含量远高于 Mn 含量时,Mn²⁺被氧化后仍会被 Fe(II)还原,因此会抑制 Mn 形成沉淀,所以只有在大量氧化和去除 Fe(II)后,Mn²⁺才能被去除。因此经氧化沉淀反应

单元、微生物反应单元处理,Fe(II)以较低浓度进入碱中和反应单元(M1: 4.78±4.11 mg/L; M2: 4.36±10.27 mg/L),较低的 Fe(II)浓度有利于碱中和反应单元中 Mn 的去除,这与杨绍章等^[52]的研究结果相似。此外系统中可能存在铁的氢氧化物对 Mn 的吸附/共沉淀作用以及铁氢氧化物的水解产物催化氧化 Mn,从而使 Mn 沉淀在系统中^[52]。需要注意的是,尽管出水水体中 Mn 浓度达到《煤炭工业污染物排放标准(GB 20426—2006)》中的限值(< 4 mg/L),但系统对于 Mn 的去除效果并不好,平均削减浓度仅为 1.16~1.25 mg/L,如面对高 Mn 浓度的 AMD 水体时,除铁减酸反应系统需优化工艺,提升对 Mn 的去除能力。

图 9a、图 9b 可知,SO₄²⁻ 的去除主要发生碱中和反应单元,图 12 可知,SO₄²⁻ 在 6#、7#反应池的沉积物中以石膏形式沉淀,SO₄²⁻ 的去除过程如方程式(9)所示^[53]。总体而言,与 Mn 类似,系统对于 SO₄²⁻ 的处理效果也有待提升。



4 结论

1) 经过除铁减酸反应池的处理,出水 AMD 的 Fe 浓度低于《煤炭工业污染物排放标准(GB 20426—2006)》规定的 7.00 mg/L,Fe_{tot} 平均去除率>94.00%,酸度平均去除率为 70.29%,SO₄²⁻ 平均去除率>21.00%,Mn 平均去除率为>29.00%,系统对 Pb、Cr、Cd 等微量元素具有一定的去除效果。长期运行结果表明,除铁减酸反应池能够在野外条件下稳定、高效地运行。

2) 氧化沉淀反应单元中 Fe 的去除主要依靠化学氧化及帷幕的拦截吸附与过滤作用除铁;微生物反应单元可能存在“二元”Fe 净化机制,即在表层水体中,除化学氧化作用外,微生物如铁氧化细菌介导 Fe(II)的快速氧化,Fe(III)的水解形成针铁矿、施式矿物等次生矿物,使大量可溶性 Fe 从液相向固相转化;在底层水体中,相对还原的环境下,可能存在硫酸盐还原菌等厌氧细菌介导的 SO₄²⁻ 的还原过程,产生的 S²⁻ 与水体中的 Fe 反应形成低溶解度的金属硫化物,进一步去除 Fe,但该作用机制需进一步研究证实;碱中和反应单元中,碳酸盐岩的溶解在提升碱度的同时,释放的 CO₃²⁻、Ca²⁺ 与 AMD 中的金属阳离子及 SO₄²⁻ 反应,产生碳酸盐沉淀以及石膏。

3)对比除铁减酸反应池在M1和M2两种进水模式的运行效果,即便是没有设置氧化沉淀单元的M2,系统对Fe依然具有较高的去除能力,出水Fe浓度满足国家相关标准,其他指标也不亚于M1模式,因此,在处理相似水化学性质的AMD时,可不设置氧化沉淀反应单元,既能达到有效处

理AMD的目的,又能有效提升处理系统的经济性。

4)除铁减酸反应池在除铁减酸方面拥有良好、稳定的性能,但是仍存在一些不足。在系统的升级优化过程中,应当强化对Mn和 SO_4^{2-} 的去除能力以及对pH的提升效果。

参 考 文 献

- [1] Liu F J, Zhang G P, Liu S R, et al. Bioremoval of arsenic and antimony from wastewater by a mixed culture of sulfate-reducing bacteria using lactate and ethanol as carbon sources[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 126: 152-159.
- [2] 曾威鸿,董颖博,林海. 酸性矿山废水源头控制技术研究进展[J]. *安全与环境工程*, 2020, 27(1): 104-110.
- [3] Silva D, Weber C, Oliveira C. Neutralization and uptake of pollutant cations from acid mine drainage (amd) using limestones and zeolites in a pilot-scale passive treatment system[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 170: 107000.
- [4] Yan J, Luo F, Wu L Y, et al. Cost-effective desulfurization of acid mine drainage with food waste as an external carbon source: a pilot-scale and long-term study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 361: 132174.
- [5] 田发荣,高佳丽,朱周彩霞,等. 利用生物炭技术处理酸性矿山废水的研究进展[J]. *环境化学*, 2022, 41(8): 2712-2728.
- [6] 戴祥昕,桂梦瑶,杜俊逸,等. 硫酸盐还原菌包覆矿石控制酸性废水排放及碳源的优选研究[J]. *地球与环境*, 2021, 49(1): 73-81.
- [7] 赵京,孙向辉,张建霞,等. 硫酸盐还原菌处理酸性硫酸盐废水的研究进展[J]. *河南工学院学报*, 2022, 30(5): 32-41.
- [8] 张世鸿,张瑞雪,吴攀,等. 酸性矿山废水与碳酸盐岩的作用过程及其被动治理技术研究进展[J]. *环境工程*, 2021, 39(11): 52-61.
- [9] Igarashi T, Herrera P S, Uchiyama H, et al. The two-step neutralization ferrite-formation process for sustainable acid mine drainage treatment; removal of copper, zinc and arsenic, and the influence of coexisting ions on ferritization [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 136877.
- [10] Song K, Wang F, Peng Y, et al. Construction of a hydrogeochemical conceptual model and identification of the groundwater pollution contribution rate in a pyrite mining area[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 305: 119327.
- [11] 周立祥. 生物矿化: 构建酸性矿山废水新型被动处理系统的新方法[J]. *化学学报*, 2017, 75(6): 552-559.
- [12] 邓奇根,王颖南,吴喜发,等. 硫酸盐还原菌处理煤矿酸性废水的研究及其影响因素[J]. *水处理技术*, 2020, 46(5): 8-11, 29.
- [13] Yildiz M, Yilmaz T, Arzum C S, et al. Sulfate reduction in acetate- and ethanol-fed bioreactors; acidic mine drainage treatment and selective metal recovery[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 133: 52-59.
- [14] Hedrich S, Johnson D B. Remediation and selective recovery of metals from acidic mine waters using novel modular bioreactors[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(20): 12206-12212.
- [15] 陈海燕. 煤矿酸性废水原位生态修复技术及应用研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
- [16] Chen H Y, Xiao T F, Ning Z P, et al. In-situ remediation of acid mine drainage from abandoned coal mine by filed pilot-scale passive treatment system; performance and response of microbial communities to low pH and elevated Fe[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 317: 123985.
- [17] Sun W M, Xiao E Z, Kalin M, et al. Remediation of antimony-rich mine waters; assessment of antimony removal and shifts in the microbial community of an onsite field-scale bioreactor[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 215: 213-222.
- [18] 肖恩宗. 锑污染区锑的微生物地球化学研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [19] 孙旻. 煤矿酸性废水污染的流域微生物群落结构特征及环境影响效应——以贵阳市阿哈水库饮用水源地为例[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [20] 姚冬菊. 废弃煤矿酸性废水ARUM治理系统参数优化与中试试验研究[D]. 贵阳: 贵州民族大学, 2021.
- [21] Gorski C A, Klüpfel L, Voegelin A, et al. Redox properties of structural Fe in clay minerals. 2. Electrochemical and spectroscopic characterization of electron transfer irreversibility in ferruginous smectite, SWa-1[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17): 9369-9377.
- [22] 黄炜惠,马春子,李文攀,等. 我国地表水溶解氧时空变化及其对全球变暖的响应[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(5): 1970-1980.
- [23] 丁德馨,石涛,戴仲然,等. 氧化还原电位对轴在水-岩界面迁移转化的影响[J]. *矿业研究与开发*, 2021, 41(12): 18-24.
- [24] Blodau C. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 369(1/2/3): 307-332.
- [25] Li H, Wang N N, Xiao T F, et al. Sorption of arsenate(V) to naturally occurring secondary iron minerals formed at different conditions: the relationship between sorption behavior and surface structure[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131525.
- [26] Wang N N, Deng N R, Qiu Y Y, et al. Efficient removal of antimony with natural secondary iron minerals; effect of structural properties and sorption mechanism[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 17(4): 332.
- [27] Meng X Q, Wang X M, Zhang C M, et al. Co-adsorption of As(III) and phenanthrene by schwertmannite and Fenton-like regeneration of spent

- schwermannite to realize phenanthrene degradation and As(III) oxidation[J]. *Environmental Research*, 2021, 195: 110855.
- [28] 刘奇缘, 陈炳辉, 周永章, 等. 粤北大宝山槽对抗酸性矿山废水中不同沉积层次生矿物研究[J]. *地球与环境*, 2017, 45(3): 259-266.
- [29] 周立祥. 酸性矿山废水中生物成因次生高铁矿物的形成及环境工程意义[J]. *地学前缘*, 2008, 15(6): 74-82.
- [30] 周顺桂, 周立祥, 陈福星. 施氏矿物 Schwermannite 的微生物法合成、鉴定及其对重金属的吸附性能[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, (2): 367-370.
- [31] Karimian N, Burton E D, Johnston S G, et al. Humic acid impacts antimony partitioning and speciation during iron(II)-induced ferrihydrite transformation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 683: 399-410.
- [32] 王恩德, 王丹丽, 王毅. 铁矿物形成过程中的细菌作用研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 414-418.
- [33] Feng K, Wang X M, Ding B T, et al. *Acidithiobacillus ferrooxidans* mediates morphology evolution of schwermannite in the presence of Fe^{2+} [J]. *Chemical Geology*, 2022, 598: 120828.
- [34] Fan Q Y, Wang L L, Fu Y, et al. Impacts of coexisting mineral on crystallinity and stability of Fe(II) oxidation products; implications for neutralization treatment of acid mine drainage[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130060.
- [35] Xie Y Y, Ye H, Wen Z, et al. Sulfide-induced repartition of chromium associated with schwermannite in acid mine drainage: impacts and mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 848: 157863.
- [36] Bao Y P, Guo C L, Lu G N, et al. Role of microbial activity in Fe(III) hydroxysulfate mineral transformations in an acid mine drainage-impacted site from the Dabaoshan Mine[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 647-657.
- [37] Zhang D J, Wu S Y, Wei Y D, et al. Schwermannite modified with ethanol; a simple and feasible method for improving As(III) adsorption capacity[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107412.
- [38] Fan C, Guo C L, Chen W, et al. Fe(II)-mediated transformation of schwermannite associated with calcium from acid mine drainage treatment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 126: 612-620.
- [39] 宋永伟, 陈婷, 王鹤茹, 等. 阴离子对 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 氧化活性及次生铁矿物形成影响[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(2): 574-580.
- [40] Acharya B S, Kharel G. Acid mine drainage from coal mining in the United States-an overview[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 588: 125061.
- [41] 刘奋武, 高诗颖, 崔春红, 等. Ca^{2+} 对酸性硫酸盐环境中次生铁矿物合成的影响[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(4): 1142-1148.
- [42] Feng K, Wang X M, Zhou B, et al. Hydroxyl, Fe^{2+} , and *Acidithiobacillus ferrooxidans* jointly determined the crystal growth and morphology of schwermannite in a sulfate-rich acidic environment[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(4): 3194-3201.
- [43] Druschel G K, Emerson D, Sutka R, et al. Low-oxygen and chemical kinetic constraints on the geochemical niche of neutrophilic iron(II) oxidizing microorganisms[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(14): 3358-3370.
- [44] 王鹤茹, 杨琳琳, 王蕊, 等. 3种填料 *A. ferrooxidans* 挂膜效果及对模拟酸性矿山废水中 Fe^{2+} 生物矿化能力比较[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(5): 160-168.
- [45] 王能, 张瑞雪, 吴攀, 等. 贵州某废弃煤矿酸性废水处理系统中细菌群落结构及功能分析[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(9): 2154-2163.
- [46] 刘恩光. 铊污染土壤菌棒(渣)基质钝化剂制备与初步应用[D]. 北京: 中国科学院大学, 2022.
- [47] 吴东明, 李怡, 陈耀华, 等. 溶解性有机质对溶液中铁离子检测的影响及原因分析[J]. *热带作物学报*, 2019, 40(7): 1441-1448.
- [48] 董佳甜, 杜雪虹, 李向东. PRB 处理酸性矿山废水及填料堵塞过程[J]. *有色金属: 冶炼部分*, 2022(11): 126-133.
- [49] Mohajane G B, Maree J P, Panichev N. Treatment of iron(II)-rich acid mine water with limestone and oxygen[J]. *Water Science and Technology*, 2014, 70(2): 209-217.
- [50] Zvimba J N, Mathye M, Vadapalli V R K, et al. Fe(II) oxidation during acid mine drainage neutralization in a pilot-scale Sequencing Batch Reactor[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 68(6): 1406-1411.
- [51] Kairies C L, Capo R C, Watzlaf G R. Chemical and physical properties of iron hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the Bituminous Region of Pennsylvania and Maryland[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(8): 1445-1460.
- [52] 杨绍章, 吴攀, 张瑞雪, 等. 有氧垂直折流式反应池处理煤矿酸性废水[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(4): 789-794.
- [53] 高旭波, 李鸿煜, 龚培刚, 等. 灰岩基缓释材料原位注入修复酸性矿山废水模拟研究[J]. *地质科技通报*, 2022, 41(5): 255-263.

Effectiveness of Reduction of Iron and Acidity Using Microbiology System on Treating Acid Mine Drainage

FU Jinshuai^{1,2}, NING Zengping², LI Hang¹, XIAO Tangfu³, YAO Dongju⁴,
LIU Yizhang², SUN Jing², LIU Chengshuai²

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang
550081, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;
4. College of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Through continuous monitoring, systematic sampling, and analysis, the variations in key physicochemical parameters such as pH, acidity, total iron (Fe_{tot}), and ferrous iron ($Fe(II)$) concentrations as well as the efficacy in reducing acidity and concentrations of Fe_{tot} , $Fe(II)$, SO_4^{2-} , and select trace elements, of the Reduction of Iron and Acidity Using Microbiology (RIAUM) system for treating Acid Mine Drainage (AMD) was assessed. The potential Fe removal and acidity reduction mechanisms within each RIAUM unit was also explored. Results indicated stable operation of the RIAUM system with notable removal capacities for Fe_{tot} and acidity, achieving an average Fe_{tot} removal rate exceeding 94.00% and an average acidity removal rate of up to 70.29%. Effluent Fe_{tot} concentrations met the limit requirements outlined in the Emission Standard for Pollutants from the Coal Industry of China (GB 20426—2006). Furthermore, RIAUM exhibited removal effects on Mn, Pb, Cr, Cd, and SO_4^{2-} , with average removal rates of 37.34%, 61.65%, 86.82%, 39.42%, and 28.56%, respectively. The primary purification mechanisms of RIAUM encompassed three aspects. Firstly, in the oxidation-precipitation reaction unit, Fe removal and acidity reduction occurred through natural chemical oxidation-precipitation, as well as curtain adsorption and filtration. Secondly, the microbial reaction unit potentially employed a "binary" Fe purification mechanism. In surface water, besides chemical oxidation, microorganisms such as Fe-oxidizing bacteria facilitated the rapid oxidation and precipitation of $Fe(II)$, while in bottom water, S^{2-} generated by the reduction of SO_4^{2-} mediated by anaerobic bacteria such as sulfate-reducing bacteria (SRB) reacted with Fe to form iron sulfide precipitates with low solubility. However, further comprehensive research is required to validate this purification mechanism. Thirdly, the alkali neutralization reaction unit involved the neutralization of acidity and elevation of the water body's pH through the dissolution of carbonate rocks. The successful application of RIAUM holds promise in providing crucial theoretical insights and potential technical support for AMD treatment initiatives.

Key words: reduction of iron and acidity using microbiology (RIAUM); acid mine drainage; iron; acidity; microorganisms