

文章编号: 100729432(2008)03030704

# 利用天然排水矿坑生物修复煤矿酸性废水的实验研究

杨军耀<sup>1</sup>, 刘 洁<sup>1</sup>, 贡 俊<sup>2</sup>, 尹秀贞<sup>3</sup>

(1. 太原理工大学 水利科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 山西财经大学 环境经济系, 山西 太原 030006;  
3. 山东省化工地质勘察院, 山东 济南 250000)

**摘 要:**采用敞口反应器进行试验, 分别模拟在不同深度、微生物接种量、pH 值、温度和初始  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度条件下, 利用硫酸盐还原菌处理煤矿酸性废水的环境条件及硫酸根和重金属的去除效果, 以探讨利用天然排水矿坑作为反应器, 通过投加适量微生物以及所需要的碳源等来修复煤矿酸性废水的可行性。该课题旨在寻求降低煤矿酸性废水处理成本且更易于实际应用的方法和技术, 并为项目的后续试验提供依据和参数。

**关键词:** 煤矿酸性废水; 生物修复技术; 排水矿坑; 硫酸盐还原菌

**中图分类号:** X522      **文献标识码:** A

煤矿开采将极其宝贵的地下水资源变成了酸性废水排出, 进而污染洁净的地表水、地下水及土地资源, 因此煤矿酸性废水资源化与无害化, 对我国特别是西部地区有着重要的意义。

由于利用硫酸盐还原菌的微生物法处理煤矿酸性废水具有费用低, 适用性强, 无二次污染, 还可以回收重要的物质单质硫等特点, 因此成为酸性煤矿废水处理技术研究的前沿课题<sup>[123]</sup>。针对这一课题, 许多学者都做了深入的研究, 但大都是应用密闭反应器来完成<sup>[25]</sup>, 应用于实践必然要求兴建污水处理厂, 这样就增加了投资及运行费用, 许多企业很难负担, 尤其是那些分散的乡镇煤矿。本试验的研究目的, 就是要降低煤矿废水的处理成本, 探讨利用天然煤矿排水积水坑(或沉陷坑)作为反应器, 通过投加适量微生物以及所需要的基质碳源等来修复煤矿酸性废水的可行性、环境条件及硫酸根和重金属的去除动力学特征, 并为国家自然科学基金资助项目(黄土)湿地植物)微生物生态系统处理煤矿酸性废水0的大系统试验研究提供参数和依据。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 试验水样

试验所用水样参照山西孝义偏店煤矿排水的离

子成分人工配制而成。几种主要离子的浓度及 pH 值范围见表 1。

表 1 水样的水化学成分

项目	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
质量分数 /(mg # L <sup>-1</sup> )	322.7~ 567.5	304.13~ 493.6	2000~ 2800	39.7~ 56.8	30.5~ 40	91.3~ 98.3
项目	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	pH		
质量分数 /(mg # L <sup>-1</sup> )	< 2.4	< 14	< 2	4~ 5		

#### 1.1.2 菌种培养

采用太原市杨家堡污水净化厂二沉池回流污泥分离出来的脱硫弧菌作为菌株, 接入培养基中, 在 DHP2420S 电热恒温培养箱中恒温 30 e 培养 2~ 3 d。

培养基成分(每 1 L 蒸馏水): 1.0 g 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 2.0 g 的  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 1.0 g 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 1.0 g 的酵母膏; 0.1 g 的  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 0.5 g 的  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; 0.1 g 的抗坏血酸; 3.5 mL 的乳酸钠(70%)。

#### 1.2 试验装置

采用两个相同的反应器同时进行静态模拟。反应器为直径 14.4 cm, 高度 1.2 m 的 PVC 管, 下端封闭, 上端敞口, 在距离底端 10 cm 处固定氧化还原电位电极, 实时监测氧化还原电位值。相同高度处设置取水孔, 定时抽取水样做化学分析。

\* 收稿日期: 20071011  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30470269)  
作者简介: 杨军耀(1961- ), 男, 山西闻喜人, 副教授, 主要从事空间信息技术开发与水资源水环境工程研究。(Tel)13015309351

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.3 分析方法

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度用 721 分光光度计采用铬酸钡光度法测定; pH 值、氧化还原电位用 PHS23C 精密 pH 计测定; Fe、Mn 重金属离子由 TAS2986 型原子吸收分光光度计用火焰原子吸收法测定。

1.4 试验总体设计

影响硫酸盐还原菌生长及还原能力的各种因素已被广泛研究<sup>[68]</sup>, 但是, 实际运用中处理酸性废水时还需要再做具体试验和分析, 因为从不同途径分离取得的硫酸盐还原菌对不同的生长环境适应能力有很大差别<sup>[9]</sup>。本实验旨在研究天然敞口条件下, 水深为多少时可具备微生物还原需要的厌氧条件; 经济、有效的接种量为多少; 以及天然条件下煤矿酸性废水可能的 pH 值、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度和四季温度对处理效果的影响。

实验分别模拟不同深度、接种量、pH 值、初始 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度及温度条件, 分批将配置的酸性废水装入敞口反应器中进行静态模拟实验。实验过程中, 定时对反应器中酸水的 pH 值及氧化还原电位值进行观测记录, 并抽取水样, 用 TGL216G 高速台式离心机以 12 000 r/min 的速度离心 6 min, 再用微孔滤膜过滤, 得到清液后做化学分析。

2 不同深度条件下的模拟试验

2.1 试验方法

配制 pH 值为 5、初始 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量浓度为 2 000 mg/L 的酸水, 分别加入两个反应器中, 使其水深分别达到 0.5 m 和 0.8 m, 接入 30% 的菌种, 其中接种量是按所接进的培养好的菌液占所处理废水的百分比计算。水温基本保持在 23 e 左右。

2.2 结果与讨论

2.2.1 氧化还原电位和 pH 值的变化特征

表 2 列出了 0.5 m 和 0.8 m 两种水深条件下氧化还原电位 E<sub>h</sub> 和 pH 值随时间的变化过程。

表 2 不同水深 E<sub>h</sub> 和 pH 值的历时变化

时间/h	0	4	8	12	24	36	48	60	72	84
E <sub>h</sub> /mV	0.8 m	17	)	)	-446	-490	-484	-485	-443	-439
	0.5 m	9	-266	-369	-414	-420	-412	-412	-417	-423
pH 值	0.8 m	5	)	)	6.26	6.56	6.74	6.79	6.87	6.82
	0.5 m	5	5.64	5.98	6.32	6.49	6.55	6.62	6.75	6.74

可以看出, 试验开始 12 h 后, 氧化还原电位值都急剧下降到 -400 mV 以下, 达到了硫酸盐还原菌生长所需的厌氧条件, 即氧化还原电位在 -150 mV 以下<sup>[9]</sup>。这也说明 0.5 m 的深度是可以达到硫

酸盐还原菌所需要的厌氧环境的。12 h 后, pH 值也由 5 上升到 6.2 以上, 并随着时间逐渐加大, 到试验进行 84 h 时, 已达到 6.7 以上, 接近中性。

2.2.2 去除 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的动力学特征

由两种深度条件下去除 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的动力学曲线 (如图 1 所示) 可以看出, 前 12 h 内, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除率大致是呈直线上升的, 12 h 后基本趋于稳定。水深为 0.5 m 时, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除率最高为 60.43%; 而水深为 0.8 m 时, 最高为 61.98%, 比 0.5 m 时稍高。因此 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除率和水深有一定的关系, 水深大了去除率也要高一些, 这是由于水深大一些的反应器内的还原反应进行的更充分一些。但考虑到本项目的最终应用是实现黄土- 湿地植物- 微生物生态系统的综合治理, 植物的生长受高度限制, 因此以下试验暂选 0.5 m 为设计水深。

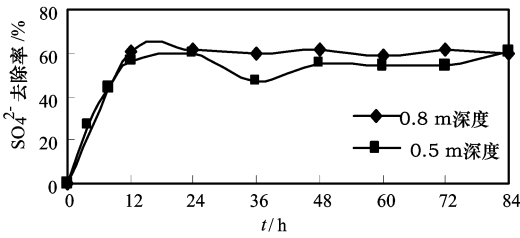


图 1 不同水深下去除 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的动力学曲线

2.2.3 重金属含量的变化特征

主要对 Fe<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 浓度变化进行了分析。水深 0.8 m 的反应器中酸水的 Fe<sup>2+</sup> 初始质量浓度为 12.35 mg/L, 0.5 m 水柱中为 12.15 mg/L, 经过 12 h 之后, 测得 Fe<sup>2+</sup> 浓度都为 0, 去除效果理想, 都达到了 100%; 对 Mn<sup>2+</sup> 的去除效果, 两种深度条件下相差不大, 0.8 m 水柱中的 Mn<sup>2+</sup> 的初始质量浓度为 2.87 mg/L, 0.5 m 水柱中为 2.69 mg/L, 经过 12 h 之后, 都已经下降到了 0.6 mg/L 以下, 84 h 以后, 都下降到 0.4 mg/L 以下, 去除率都达到 86% 以上。

3 不同接种量条件下的模拟试验

3.1 试验方法

配置 pH 值为 5、初始 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量浓度为 2 000 mg/L 的酸性废水, 分别按 30%、20%、10%、3% 接入菌种, 水深选择 0.5 m, 水温保持在 23 e 左右, 分两批进行试验。

3.2 结果与讨论

四种不同的接种量下, 经过 12 h 后, 氧化还原电位值就都由 10 mV 左右急剧下降到 -400 mV 以下, 均达到硫酸盐还原菌需要的厌氧条件。而 pH 值在经过 12 h 之后也都由 5 上升到了 6.1 以上, 在

经过 84 h 之后, 都达到了 6. 7 以上, 满足硫酸盐还原菌的生长要求。

由四种接种量条件下去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的动力学曲线 (见图 2) 可以看出, 去除率随接种量的减少而降低, 接种量为 30%, 20%, 10%, 3% 时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的最大去除率分别为 60. 43%, 56. 13%, 54. 96%, 36. 85%; 接种量在 10%~ 30% 之间时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率变化不太大, 基本都在 55% 到 60% 之间, 但接种量低于 10% 时, 则  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率会大幅降低。

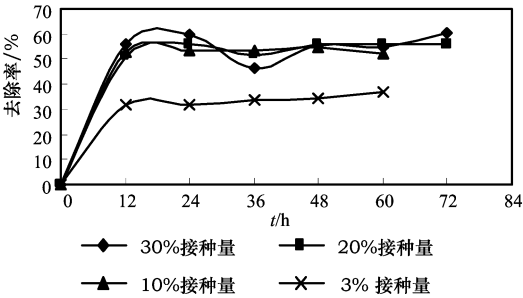


图 2 不同接种量条件下去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的动力学曲线

经过 12 h 后, 四种情况下  $\text{Fe}^{2+}$  浓度都达到了 0, 去除率全部为 100%。接种量由大到小,  $\text{Mn}^{2+}$  的去除率依次为 87. 0%, 85. 58%, 85. 06%, 75. 12%, 可以看出, 当接种量在 10% 以上时, 对  $\text{Mn}^{2+}$  的去除率都可达到 85% 以上。

综合考虑几种接种量对煤矿酸性废水的治理效果以及节约成本的原则, 确定 10% 为理想接种量。

## 4 不同初始 pH 值和 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度条件下的模拟试验

### 4.1 试验方法

配置 pH 值分别为 4, 5 和  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度分别为 2 000, 2 800 mg/L 的酸性废水, 10% 接种量接入菌种, 分别分批加入反应器进行模拟, 水深 0. 5 m, 水温控制在 23 e 左右。

### 4.2 结果与讨论

当 pH 值为 4,  $\text{SO}_4^{2-}$  初始质量浓度为 2 000 mg/L 时, 模拟结果显示氧化还原电位和 pH 值都能达到 SRB 生长的要求,  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率在 12 h 后基本稳定, 最终去除率为 47. 26%; 而相同条件下 pH 值为 5 时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的最终去除率为 54. 96%。

当 pH 值为 5, 初始  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 2 800 mg/L 时, 模拟结果表明氧化还原电位和 pH 值也都能达到 SRB 生长的要求,  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率在 12 h 后基本稳定, 最终去除率为 45. 58%; 而相同条件下初始  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度为 2 000 mg/L 时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的最终去

除率为 54. 96%。

由此可以看出, 相同条件下, 在硫酸盐还原菌可以生长的条件范围内, 初始 pH 值高时  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率要高;  $\text{SO}_4^{2-}$  初始质量浓度较大时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率就要低一些。只是 pH = 4,  $\text{SO}_4^{2-}$  初始质量浓度为 2 800 mg/L 时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的最终去除率在 50% 以下, 修复煤矿酸性废水的效果不太理想。

## 5 不同温度条件下的模拟试验

### 5.1 实验方法

配置 pH 值为 5,  $\text{SO}_4^{2-}$  初始质量浓度为 2 000 mg/L、接种量为 10% 的酸水, 温度控制在 13~ 15 e 进行模拟试验。结果与前面所做的相同条件下, 温度在 23 e 左右的数据进行比较。

### 5.2 结果与讨论

在 23 e 条件下, 试验进行 12 h 之内  $E_h$  和 pH 值就都达到了硫酸盐还原菌生长的要求, 并且  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率基本趋于稳定, 最终的  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率为 55%; 但在 13~ 15 e 温度条件下 (其它条件相同),  $E_h$  值和 pH 值变化缓慢 (见表 3), 达到硫酸盐还原菌生长所需条件需要很长时间;  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率缓慢上升, 直到 72 h 后才趋于平稳, 但最终的去除率也仅有 30% (见图 3)。

表 3 13~ 15e 条件下  $E_h$  和 pH 值历时变化

时间/h	0	21	33	45	57	76	88	112
$E_h$ /mV	37	- 127	- 184	- 260	- 316	- 412	- 427	- 420
pH 值	5	5. 32	5. 44	5. 81	5. 87	6. 08	6. 15	6. 21

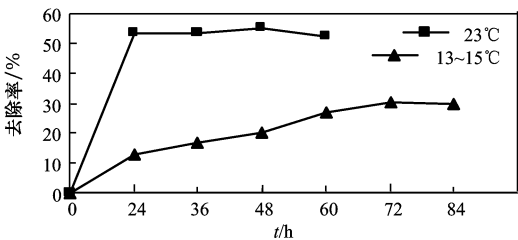


图 3 不同温度条件下去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的动力学曲线

由此可见, 温度对硫酸盐还原菌处理煤矿酸性废水的效果影响很大, 当温度小于 15 e 时, 废水中菌体的生长会受到强烈的抑制。

## 6 结论

模拟结果表明: 在敞口反应器中, 0. 5 m 的水深即可以达到硫酸盐还原菌所需要的厌氧环境,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、重金属的去除率达 60% 以上, 随水深增大, 去除率升高; 接种量 10% 为去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的优选值, 低于 10% 时, 则  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率会大幅降低; 煤矿

废水的 pH 值和  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量对  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率有一定影响, pH 值为 4 比 pH 值为 5 的酸水  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率低 7.7% 左右,  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度为 2 800 mg/L 比 2 000 mg/L 的酸水的  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率低大约 9.38%; 温度为一重要影响因素, 13~15℃ 与 23℃ 相比, 菌体生长相对缓慢,  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率低约

25%。因此, 该模拟试验验证了利用天然煤矿排水坑作为反应器, 通过投加适量微生物以及所需要的碳源等来修复煤矿酸性废水的方法可行且效果显著, 并为国家自然科学基金资助项目(30470269)/黄土(湿地植物)微生物生态系统处理煤矿酸性废水工程大系统试验提供了一些基本的设计参数。

#### 参考文献:

- [1] 张子间. 酸性矿山废水处理技术研究进展[J]. 金属矿山, 2005, 9: 10213.
- [2] Maree J P, Gerber A, Melaren A R, et al. An Biological Treatment of Mining Effluents[J]. Environ Tech Letters, 1987(8): 53264.
- [3] 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, 1(5): 1211.
- [4] 刘广民, 任南琪, 王爱杰, 等. 产酸硫酸盐还原系统中产酸菌的发酵类型及其与 SRB 的协同作用[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 7822788.
- [5] Maree J P, Hulse G. Pilot Plant Studies on Biological Sulphate Removal from Industrial Effluent[J]. War Sci Tech, 1991(23): 1 2931 300.
- [6] 张小里, 陈志听, 刘海洪, 等. 环境因素对硫酸盐还原菌生长的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, (8): 2242229.
- [7] 赵字华, 叶央芳. 硫酸盐还原菌及其影响因子[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(5): 41243.
- [8] Gibson G R. Physiology and ecology of the sulfate-reducing bacteria[J]. Journal of Applied Bacteriology, 1990, 69: 7692799.
- [9] Postgate J R, Frs. The Sulphate-Reducing Bacteria[M]. Cambridge University Press, 1984.

## The Experimental Study on Biological Treatments of Acid Coal Mine Drainage in the Natural Coal Mine Drainage Pit

YANG Junyao<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>1</sup>, GONG Jun<sup>2</sup>, YIN Xiu2zhen<sup>3</sup>

(1. College of Water Resources Science and Engineering,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Department of Environmental Economics, Shanxi University of Finance and Economics, Taiyuan 030006, China;

3. Shandong Chemical and Geological Investigation Institute, Jinan 250000, China)

**Abstract:** The experiments conducted in the unsealed reactor. The environment condition of treating acid coal mine drainage by sulfate-reducing bacteria and the removal rate of sulfate and heavy metals were researched under different depth, bacteria amount, pH, temperature and initial  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration conditions, respectively. The aim of the experiment was to demonstrate the feasibility of the biological technique for treating acid coal mine drainage by adding appropriate microorganism amount and carbon source in the natural coal mine drainage pit. The subject tried to discover the practical method and technology that can reduce the costs of treating acid mine drainage, and provides the basis and parameters for further study.

**Key words:** acid coal mine drainage; biological treatment; natural coal mine drainage pit; sulfate-reducing bacteria

(编辑: 贾丽红)