

# 老窑水的危害及处理方法概述

赵 聪<sup>1</sup>

华北理工大学建筑工程学院 河北唐山 063210

**【摘要】**在如今水资源如此匮乏的背景下，老窑水浪费了大量的水资源，处理老窑水成为急需解决的问题。本文分别从水资源、生态环境、工农业生产以及人体健康四方面介绍了老窑水的危害，并明确今后仍应将末端治理作为老窑水污染治理的重点，在此简要介绍了七种老窑水的处理方法，其中最为经济的应为微生物处理法，但其处理老窑水的效率和微生物的培养技术仍有待提高。

**【关键词】**老窑水；末端治理；微生物处理

2023年大学生创新创业训练项目，项目名称为：SRB微电极系统处理老窑水机制研究；项目编号为：T2023009

## 1 引言

煤炭是我国主要的能源支柱，随着煤炭工业的扩展，环境污染问题日益严重<sup>[1]</sup>。尤其是2010年02月06日国务院印发了“国务院关于进一步加大淘汰落后产能工作的通知”，该文件<sup>[2]</sup>明确将煤炭行业的落后产能作为重点工作目标，此后十年间，我国淘汰了大量煤炭落后产能。尽管我国已取得重大进展，淘汰落后和过剩产能，但随着大量煤炭产能的淘汰，废弃煤矿问题日益突出。这些废弃煤矿缺乏后续管理和妥善处置，容易导致安全事故和环境问题，持续危害环境。

废弃煤矿会产生老窑水污染，这是煤炭产业淘汰对环境的主要挑战之一<sup>[4]</sup>。老窑水污染普遍存在于全球各个煤炭生产大国，包括中国<sup>[3]</sup>。老窑水中含有大量 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}^+$ 和重金属离子（如 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ），呈现低pH值、强酸性和高硬度特点<sup>[1]</sup>。

## 2 老窑水的危害

老窑水的酸性特性加速了矿区生态环境的恶化<sup>[5-6]</sup>。这种酸性水体不仅会在地表形成污染，还会渗入地下岩溶地层，对地下水造成危害。随着大量地下水流入采矿区域，地下水资源量减少，宝贵的水资源被转化为矿山产生的废水，导致地下水资源的严重浪费。此外，这种情况也对工农业生产和人类健康带来重大危害。

### 2.1 污染水资源

高度酸化的老窑水会对地表环境造成严重污染，导致湖泊和河流淤积，破坏地表景观。当这种酸性水进入地表水时，会降低水体的pH值，对水环境产生不利影响。量不断

增加。这些废水最终将流入河流，并可能通过下游的碳酸盐岩渗流段影响地下岩溶水体，导致其污染<sup>[1]</sup>。

### 2.2 破坏生态环境

酸性老窑水的pH值通常在2到4之间，含有高浓度的重金属。当这些废水进入河流和湖泊时，它会耗尽水中的溶解氧，导致鱼类、藻类和浮游生物等各种水生生物的死亡。这对生物多样性造成了不利影响，并加剧了水污染。此外，酸性矿山废水中高浓度的硫酸盐离子在硫酸盐还原菌存在的厌氧条件下可氧化为 $\text{H}_2\text{S}$ 。 $\text{H}_2\text{S}$ 的排放对空气和水环境会造成极大的污染，且其具有剧毒性，对人体健康也会构成严重威胁<sup>[7]</sup>。

### 2.3 影响工农业生产

由于闭坑煤矿区渗出的酸性老窑水含有高浓度 $\text{SO}_4^{2-}$ ，当这些水排入土壤时，会在土壤中形成具有一定金属离子的沉淀物。这一过程破坏了土壤的颗粒结构，导致土壤压实或盐碱化，最终导致土壤贫瘠，导致作物枯萎死亡，严重影响粮食安全<sup>[6,8]</sup>。此外， $\text{SO}_4^{2-}$ 的存在会腐蚀采矿设备，如管道、泵、钢轨和混凝土结构，从而影响工业生产。

### 2.4 危害人体健康

老窑水具有酸性，长期接触会破坏人体的皮肤结构。当饮用水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度超过600 mg/L时，会影响人体内胃蛋白酶的活性，导致轻度腹泻，损害消化系统，改变饮用水的口感。此外，酸性矿山废水中大量存在的重金属在进入水体后可在食物链中进行生物积累<sup>[6]</sup>。这些重金属可以通过食物和饮用水源在人体内积累，大大增加独立性指标，且此种毒性不可逆。

### 3 老窑水的处理方法

要解决酸性矿山水治理问题，需要结合国内外研究成果和技术特点，重点解决目前酸性矿废水对环境造成的严重问题。从现有酸性矿山水治理方法出发，围绕“精准调查、源头控制、末端治理”的核心理念，结合各矿区的具体环境、地质条件和采空区状况，进行有针对性的整治。这一策略的目的是有效地治理酸性矿废水的污染，但在老窑水污染治理中仍应注重末端治理。目前，末端处理的主要方法包括中和法、吸附法、离子交换法、微生物处理法、人工湿地法、膜处理技术、PRB法等。

#### 3.1 中和法

中和法的治理原理是通过向老窑水中添加碱性试剂来促进中和反应，从而提高水的pH值至中性水平。这一工艺能够使酸性矿山废水中的重金属离子如铁、锰和 $\text{SO}_4^{2-}$ 形成不溶性氢氧化物和硫酸钙沉淀，从而达到处理水的目的。常用的中和剂包括石灰、石灰乳、石灰岩、苏打和轻烧煤粉等<sup>[9]</sup>。

石灰石和生石灰被证明能有效减少老窑水的产生，而石灰中和法可有效降低 $\text{SO}_4^{2-}$ 、Fe和Mn等成分的浓度。此外，与其他工艺相结合，如中和沉淀与絮凝工艺，可提高除铁效果的同时减少中和剂用量<sup>[10-11]</sup>。

#### 3.2 微生物处理法

常用的微生物处理法处理老窑水中所应用的微生物是硫酸盐还原菌（SRB），SRB在无外界干扰的条件下，能够将特定的重金属从外部环境吸收或吸附到它们的细胞中，并进行硫酸盐的还原代谢反应，最终可有效去除老窑水中的硫酸根以及某些重金属离子。在厌氧条件下，SRB能够将老窑水中的硫酸盐还原为硫化氢，生成的硫化氢会与老窑水中的金属离子发生反应，形成金属硫化物沉淀，从而去除酸性矿山水中的硫酸根离子和重金属离子，并生成碱性物质，提高酸性矿山水的pH值，可减小老窑水的危害。

张杰等采用了一种工艺流程来处理某铜矿酸性矿山水，研究结果显示，在特定条件下，处理后的硫化氢质量浓度增加，厌氧反应器效率达到最大化，这种处理方法对有机碳、硫酸盐以及重金属离子的去除效果均较好，甚至处理后的酸性矿山水可达到国家排放标准<sup>[12]</sup>。

#### 3.3 吸附法

在吸附法中，利用材料的多孔吸附性质，来吸附并废水中的污染物，具有高效、快速、可循环使用的特点。根据

吸附机理的不同，可将吸附法分为物理吸附和化学吸附两类。目前，广泛应用于老窑水吸附处理的材料主要是一些天然吸附材料，具有吸附量大、处理效率高、效果稳定的特点，如粉煤灰、膨润土、硅藻、凹凸棒石、海泡石等，以及各种具有层状结构、良好吸附性能的新型改性材料。

周利民等研究得出最佳吸附重金属的pH值为8。另外，Wei Mo等将聚丙烯与膨润土进行复合，研究结果表明，将聚丙烯与膨润土进行复合能间接提高了膨润土的吸附性能<sup>[13]</sup>。

#### 3.4 膜处理技术

膜处理技术的核心在于利用半透膜对溶剂和溶质进行分离、净化和富集。纳滤、反渗透和电渗析等膜处理技术可以有效地去除酸性矿山废水中的重金属。一些学者采用电渗析技术处理这类废水，该技术具有水质稳定、低运行成本、无需大量化学试剂等优点，在去除重金属离子的同时还可以回收这些离子和水资源，符合可持续发展理念。然而，与纳滤和反渗透技术相比，电渗析技术的脱盐速率较慢。

反渗透处理技术若长期使用，由于污垢的聚集，可能会导致效率下降、寿命缩短并增加运行成本，因此需要加强废水的预处理，以避免这些问题的发生。一些研究者对老窑水进行了预处理或对废水处理系统进行改造，能有效的提高硫酸盐和重金属离子的去除率，还延长了反渗透系统的使用寿命，具有经济性。还可与将原有技术与其他技术相结合以提高处理效果，如与纳滤相结合，可使处理后的水达到了可用于饮用水的标准<sup>[14]</sup>。

#### 3.5 离子交换法

离子交换法是利用树脂中所含的活性基团与废液中的离子进行螯合，从而去除废液中的离子<sup>[15]</sup>。离子交换法具有去除效率高、成本低、操作简单、二次污染少等优点。BioteQ 公司开发了一种离子交换工艺，可以有效地去除含硫酸盐废水中的硫酸盐。

#### 3.6 人工湿地法<sup>[16]</sup>

人工湿地是一种模拟自然湿地功能而建造的系统，由动植物、微生物、土壤以及水资源构成，其主要作用机理是通过物化生结合的修复机制来去除水中的污染物。相比传统的污水处理厂，人工湿地具有原材料分布广泛、高效低耗、运行维护成本低、抗冲击负荷能力强等优势。此外，

人工湿地由于其丰富的生态系统而承担重要的生态功能,包括保护生物多样性、净化水质、维护水资源、调节气候、以及促进野生资源的可持续利用等<sup>[17]</sup>。

### 3.7 PRB 法<sup>[16]</sup>

渗透性反应墙(PRB)是一种地下水原位处理技术,它以原位可渗透墙为修复主体,利用地下水的天然水力梯度和特定的反应介质去除地下水中的污染物质,减少污染物迁移对地下水的影响。这项技术具有占用空间小、处理效果明显、运营管理成本低等优点。

2011年Oriol G等于2011年修建了加有特定填充介质的可渗透性反应墙进行研究,研究表明,PRB使老窑水的pH值提高到了中性水平,对重金属的去除率也很高,总之是对老窑水的水质有明显的处理改善效果。目前,国内对PRB技术的研究还大多停留在实验室研究阶段,主要还是研究PRB的反应机理及PRB充填介质的最佳配比。

## 4 结论

到目前为止,老窑水的处理仍然是国内外环保问题的焦点,虽然现有的老窑水的处理方法很多,但都存在一些不足,因此需要进行进一步的研究和改进,使老窑水得到更好的处理;而如果从经济效益和节能两方面考虑,就需要加大对老窑水中重金属离子的处理和回收,以及对整个系统发电性能的研究。

### 参考文献:

[1]张雷,刘利军.山西省闭坑煤矿酸性老窑水的形成机制及防控修复思路——以宁武县某闭坑煤矿为例[J].山西科技,2020,35(04):136-140.

[2]国务院,国务院关于进一步加强的通知:国发〔2010〕7号[A/OL].(2010-02-06)[2022-04-23].  
[http://www.gov.cn/zhengce/content/2010-04/06/content\\_3060.htm](http://www.gov.cn/zhengce/content/2010-04/06/content_3060.htm).

[3]吕欣.老窑水对阳泉山底河流域水生态环境的影响及防治对策研究[D].山西大学,2021.DOI:10.27284/d.cnki.gsxiu.2021.000115.

[4]李庭.废弃矿井地下水污染风险评价研究[D].中国矿业大学,2014.

[5]杨瀚.山底河“老窑水”对娘子关泉水质影响评价[J].山西水利,2017,(08):6-7.

[6]郑强.黄土-钢渣型PRB治理酸性老窑水的机理研

究[D].太原理工大学,2020.DOI:10.27352/d.cnki.gylgu.2020.002020.

[7]王大威,张世仑,靖波,等.硝酸盐注入方式对抑制硫酸盐还原菌活性的影响[J].油田化学,2019,36(4):712-716+723.

[8]邵剑,曹志英.煤矿矿区环境污染现状及控制对策[J].工业安全与环保,2011,28(10):126-127.

[9]徐明,徐绮,熊桂慧,等.工业SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>废水处理技术研究现状[J].工业用水与废水,2017,48(4):7-10.

[10]张慧兰.生石灰处理法在老窑水治理中的应用[J].山西水利,2017(12):20-21.

[11]郑彭生,杨建超,郭中权,王宇龙,张杰.酸性矿井水中和一絮凝沉淀除铁试验研究[J].能源环境保护,2019,33(05):36-38.

[12]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.

[13]Wei Mo, Qiuzhi He, Xiujuan Su, Shaojian Ma, Jinpeng Feng, Zhenli He. Preparation and characterization of a granular bentonite composite adsorbent and its application for Pb<sup>2+</sup> adsorption[J]. Applied Clay Science, 2018, 159.

[14]Nasir s, Ibrahim E, Arief A T. Design and experimental testing of small-scale acid mine drainage-treatment plant [J]. Journal of Materials and Environmental Science, 2016, 7(8): 2912-2918.

[15]杨海,黄新,林子增,何秋玫,丁炜.离子交换法处理重金属废水的研究进展[J].应用化工2019,48(07):1675-1680.

[16]李佳敏.碳源对人工湿地治理酸性老窑水效果影响及其机制研究[D].太原理工大学,2022.DOI:10.27352/d.cnki.gylgu.2022.001396.

[17]杨长明,张翔,郝彦璋,杨阳.人工湿地污水生态处理技术研究现状、挑战与展望[J].工业水处理,2021,41(09):18-25.

[18]常诚.黄土修复酸性老窑水的动态实验及数值模拟研究[D].太原理工大学,2020.DOI:10.27352/d.cnki.gylgu.2020.000828.