

# 煤矿酸性废水中硫酸盐的防治与潜在资源化技术研究进展

张春晖<sup>1</sup>, 章 昭<sup>1</sup>, 陈乐怡<sup>1</sup>, 李伟宪<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学(北京) 全过程污染控制与循环经济研究所, 北京 100083; 2. 河北利仕化学科技有限公司, 河北 邯郸 057550)

**摘要:** 煤炭在未来依然是中国能源结构的重要组成部分, 煤炭开采过程中产生含高浓度硫酸盐的煤矿酸性废水(ACMD)是制约其实现高质量绿色可持续发展的关键。ACMD是 $\text{SO}_4^{2-}$ 的一个重要工业污染源, 其主要是含硫矿暴露后的氧化作用产生。通过回顾ACMD的形成机理和危害, 分析了可用于源头预防和后续处理的技术, 秉持“预防胜于治理”的原则, 全面分析了抑菌剂、氧气隔绝和表面钝化等预防硫酸盐产生的技术特点, 后续处理阶段目前采用较多的技术包括化学沉淀、吸附、离子交换与膜技术的主动修复技术和以生物处理与人工湿地为主的被动修复技术。主动修复技术存在二次污染的风险和成本较高等问题, 被动修复技术的处理时间和系统稳定性限制其广泛应用; 鉴于硫酸在化学和冶金工业中市场可观, 从ACMD回收硫酸的资源化前景潜力巨大, 目前关于从ACMD中回收硫酸的潜在技术包括精馏、扩散渗析、电渗析、溶剂萃取和结晶等, 评估了每种工艺应用于ACMD中的技术和经济可行性; 最后着重强调了关于ACMD中硫酸盐防治和资源化技术的未来发展前景, 其中包括深入研究预防技术, 降低处理成本, 开发新型稳定的处理和回收工艺, 为煤炭行业的污染控制与废弃物资源化提供新的控制策略和更广泛的研究思路。

**关键词:** 煤矿酸性废水; 硫酸盐; 源头预防; 废水处理; 资源回收

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)01-0189-16

## Research progress on sulfate prevention and potential resource utilization technology in acid coal mine drainage

ZHANG Chunhui<sup>1</sup>, ZHANG Zhao<sup>1</sup>, CHEN Leyi<sup>1</sup>, LI Weixian<sup>2</sup>

(1. Institute of Whole Process Pollution Control and Circular Economy, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China; 2. Hebei Leache Chemistry Co., Ltd., Handan 057550, China)

**Abstract:** Coal will still be an important part of the China's energy structure in the future. The acid coal mine drainage (ACMD) containing high concentrations of sulfates produced during the coal mining process is the key to restricting its realization of high-quality, green and sustainable development. ACMD is an important industrial pollution source of  $\text{SO}_4^{2-}$ , primarily generated by the oxidation of sulfur containing ores after exposure. The formation mechanism and hazards of ACMD were reviewed and the technologies that could be used for source prevention and subsequent treatment were analyzed. Adhering to the principle of "prevention is better than cure", the comprehensive analysis was conducted on the technical characteristics of preventing sulfate production such as biocides, oxygen isolation and surface passivation. Many technologies are currently used in the subsequent treatment stage, including active remediation technologies such as chemical precipitation, adsorption, ion exchange and membrane technology, and passive remediation technologies based on biological treatment and constructed wetlands. Active remediation technology has problems such as the risk of secondary pollution and higher costs, while the widespread application of passive remediation technology is restricted due to the processing time and system stability. Due to the considerable market of sulfuric acid in the chemical and metallurgical industries, recycling sulfuric acid from ACMD is a good resource

收稿日期: 2023-10-25; 责任编辑: 张 鑫 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.KD23102501

基金项目: 国家留学基金资助项目(202306430016); 鄂尔多斯市科技重大专项资助项目(2022EEDSKJZDZX015)

作者简介: 张春晖(1973—), 男, 河北衡水人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: truanjung@163.com

引用格式: 张春晖, 章昭, 陈乐怡, 等. 煤矿酸性废水中硫酸盐的防治与潜在资源化技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(1): 189-204.

ZHANG Chunhui, ZHANG Zhao, CHEN Leyi, et al. Research progress on sulfate prevention and potential resource utilization technology in acid coal mine drainage[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(1): 189-204.



移动阅读

prospect. Current potential technologies for recovering sulfuric acid from ACMD include distillation, diffusion dialysis, electrodialysis, solvent extraction and crystallization. The technical and economic feasibility of each process for application in ACMD was evaluated. Finally, the future development prospects of sulfate prevention and resource recovery technologies in ACMD were emphasized, including conducting in-depth research on prevention technologies, reducing treatment costs, and developing new and stable treatment and recovery processes, providing new control strategies and broader research ideas for pollution control and waste recycling in the coal industry.

**Key words:** acid coal mine drainage; sulfate; source prevention; post-treatment; resource recovery

## 0 引言

能源供给是社会经济发展的助推器之一<sup>[1]</sup>。近年来中国积极开展能源产业结构改革,大力发展一系列清洁能源。然而《中国能源可持续发展战略》显示,到2050年煤炭对中国能源供给的贡献将不低于50%,这表明未来煤炭在中国能源结构中的主要地位依然没有改变<sup>[2-3]</sup>。在煤炭开采加工过程中,由于大量的煤矸石和围岩与空气或水发生了复杂的氧化作用,极易形成含高浓度硫酸盐( $\text{SO}_4^{2-}$ )和重金属离子的煤矿酸性废水(Acid Coal Mine Drainage, ACMD)<sup>[4-5]</sup>。以中国为例,每年因为选矿、采矿和加工产生的ACMD高达80亿t,平均每开采1t煤约产生2亿t的ACMD<sup>[6]</sup>。ACMD的肆意排放会对周围生态安全和环境造成严重影响,因此该类废水是阻碍煤矿行业高质量绿色可持续发展的关键环境问题<sup>[7]</sup>。

$\text{SO}_4^{2-}$ 虽不会对环境安全和人体健康造成直接危害,但会破坏自然界中的硫循环,不可避免带来硫污染。大量 $\text{SO}_4^{2-}$ 进入受纳水体会使水环境酸化,造成水生生物死亡; $\text{SO}_4^{2-}$ 进入土壤会使土壤板结,影响农作物产量;在厌氧环境中 $\text{SO}_4^{2-}$ 可自发还原成 $\text{S}^{2-}$ ,该过程不仅产生异味,还会导致水处理设备腐蚀、管道堵塞及产生 $\text{SO}_x$ ,对人体健康造成间接危害<sup>[8]</sup>。此前关于ACMD的治理主要集中于酸性和重金属离子,而对 $\text{SO}_4^{2-}$ 的污染控制相对较少<sup>[9]</sup>。

此外,硫酸本身就是一种可回收的宝贵资源。硫酸作为全世界最便宜的无机酸之一,在工业生产过程中作为原料或辅料应用广泛。从废水中回收硫酸已成为当前研究热点,这是由于其在化学和金属行业具有可观的市场需求<sup>[10]</sup>。从ACMD中回收硫酸不仅能有效解决 $\text{SO}_4^{2-}$ 的环境污染问题,还能增加额外的经济来源,进而抵消部分处理成本。将煤ACMD中 $\text{SO}_4^{2-}$ 以硫酸形式回收对于控制环境污染,实现废水资源化意义重大。当前关于ACMD的研究主要侧重于重金属离子的去除和回收,然而对于ACMD中硫酸盐处置和资源化的综述报道相对较少。

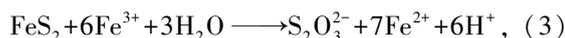
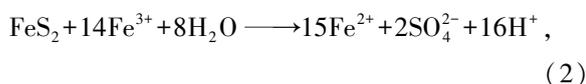
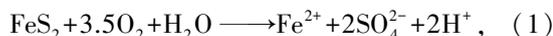
因此,秉持“防治,减量,处理,回收”理念,对国内外ACMD中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的研究进行了全面且系统的回顾与总结,主要包括:①阐述ACMD中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的形成机制和危害,进而更好地制定污染控制策略;②从源头预防和后续处理2个方面评估ACMD中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的预防和处理技术,并比较了各技术之间的优缺点;③以回收为目标,深入探讨了当前从ACMD中回收硫酸的潜在技术与应用;④指出未来ACMD中 $\text{SO}_4^{2-}$ 防治技术和资源化的发展趋势。为煤炭行业的污染控制与废弃物资源化提供新的控制策略和更广泛的研究思路。

## 1 煤矿酸性废水的形成与危害

### 1.1 煤矿酸性废水的形成

ACMD的形成主要由于一些含硫量较高的煤矿在开采过程中与水、氧气、微生物协同作用发生一系列氧化反应,主要包括黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )、黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ )、辉钼矿( $\text{MoS}_2$ )、钨矿( $\text{WS}_2$ )、方铅矿( $\text{PbS}$ )、闪锌矿( $\text{ZnS}$ )等<sup>[11]</sup>。其中 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2$ 通过式(1)~(4)被氧化(以 $\text{FeS}_2$ 为例),剩余含硫矿( $\text{CuFeS}_2$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{PbS}$ )通过式(5)~(7)被氧化(以 $\text{MeS}$ 表示)。煤矿酸性废水形成机理如图1所示。ACMD的主要来源除开采过程外,还包括工艺排水、地表入渗水和地下入渗水,分别来自选煤、浮选和清洁煤提取过程中排放的废水;大气降水、煤矸石风化、地表水径流形成的入渗水;废矿堆、尾矿库、回填区浸出的地下水渗漏等<sup>[12-13]</sup>。ACMD产生机制复杂,受环境、矿物种类、开采、加工工艺多重影响,因此不同地区和煤矿开采基地产生的ACMD存在差异<sup>[14]</sup>。

国内部分地区煤矿酸性废水的主要水质特征见表1,其中 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量由于地区不同而存在明显差异。



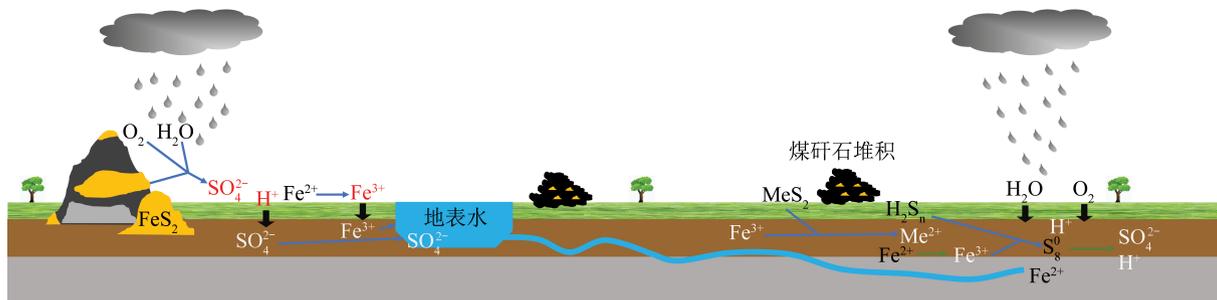
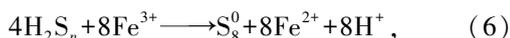
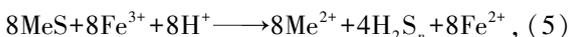
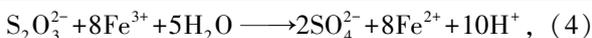


图1 煤矿酸性废水的形成机制

Fig.1 Formation of acid coal mines drainage(ACMD)

表1 中国部分地区 ACMD 中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度Table 1  $\text{SO}_4^{2-}$  content in ACMD in some areas of China

地区	类型	pH	$\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{Fe}^{2+}$ 或 $\text{Fe}^{3+}$ 质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	文献
贵州省黔南州福泉市	废弃采坑区	2.54	234.00	137.51	[15]
山西省阳泉市	煤层采空区积水	6.8	2 418.43	0.80	[16]
云南省曲靖市	流域的地表水	2.46~5.22	104.10~156.00	9.82~52.97	[17]
山西省阳泉市	地表渗透	2.75~3.09	1 300.00~1 800.00	278.8~768.0	[18]
四川省广元市某废弃 煤矿	矿井涌水	2.49~8.06	34.20~8 980.00	0.01~2 235.00	[19]
贵州省龙里县	煤矿关闭后的矿山废 水以及地下水	—	8.16~7 636.80	—	[20]
山西省杜儿坪煤矿	矿井水	3.1~3.5	1 248.34	8.35	[21]
安徽省庐江县	尾矿区河流	3.24~6.37	85.06~1 669.04	—	[22]



## 1.2 煤矿酸性废水的危害

煤层中的含硫矿暴露于空气和水的氧化环境中会产生 ACMD,并在煤层空隙和裂隙中聚集。此外,煤层开采完后,密封的地下采空区、废弃矿井等易积聚酸性旧窑水,产生金属离子和  $\text{SO}_4^{2-}$  [23],该过程可持续数十年,且具有极强的腐蚀性和可溶性。这些元素一旦进入地下水循环,将进一步加剧对环境和生态安全的威胁 [24]。ACMD 的腐蚀性和危害性会对长期直接接触的矿工造成皮肤灼伤、呼吸困难等。一旦进入食物链,还会间接导致腹泻等健康问题 [25]。 $\text{SO}_4^{2-}$  还原产生的  $\text{H}_2\text{S}$  也会对人体造成包括突然死亡、意识丧失和肺水肿等症状 [26]。ACMD 中  $\text{Fe}^{2+}$  氧化产生的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  使水体呈黄棕色,直接排入河流、湖泊、水库等,严重恶化水质,抑制水生生物生长,甚至可能灭绝,破坏生态平衡;流经土壤时,会使土壤耗竭,造成土壤酸碱失衡,影响植物和作物的

生长功能,降低作物产量和生物多样性。ACMD 经排水管、采矿装置、运输装置等钢铁材料时,腐蚀并破坏设备的表面结构,影响其工作效率和使用寿命 [27]。

目前,关于  $\text{SO}_4^{2-}$  造成的环境污染关注度有所增加,且世界各地对于废水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的排放提出了明确的限值和法规 [28-29],具体见表 2。如中国对于地表

表2 各国废水中硫酸盐的排放限值 [11]

Table 2 Sulphate maximum recommended limits in wastewater in various countries [11]

国家/地区/组织	硫酸盐排放限值 (参考值)/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
世界卫生组织(WHO)	250
美国环境保护署(U.S.EPA)	500
阿联酋	500
澳大利亚	250
南非	200~400
加拿大	650~500
巴西	250
荷兰	150
智利	250~500
中国	250

水中  $\text{SO}_4^{2-}$  排放限值为 250 mg/L, 美国明尼苏达州排放限值为 10 mg/L, 智利为 250~500 mg/L。各国和地区对于地表水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的排放限值存在一定差异, 这主要与该国家和地区的主要产业和经济水平相关, 但大部分地区要求在 250~1 000 mg/L。

## 2 煤矿酸性废水中硫酸盐防治技术

煤矿开采过程中会不可避免产生 ACMD, 其成分复杂多样, 污染面积大, 难以控制和管理。参照中国污水排放标准, 结合中国水资源利用的实际情况,

需大力推进并优化 ACMD 的控制与处理技术。因此, 本节将通过源头预防和后续处理 2 部分全面回顾并讨论针对 ACMD 中  $\text{SO}_4^{2-}$  的防治技术。

### 2.1 煤矿酸性废水中硫酸盐的源头预防

$\text{SO}_4^{2-}$  由硫化物矿物在氧气、水和微生物存在下氧化产生。因此, 减少含硫矿与水、空气的接触, 或抑制微生物活性, 可大幅减少  $\text{SO}_4^{2-}$  的产生<sup>[30-31]</sup>。基于这一理念, 抑菌剂、氧气隔绝(干燥和水覆盖)和表面钝化(如有机钝化、硅烷基涂层、微囊化和载体微囊化技术)等技术可有效防止煤矿开采过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  的形成, 具体见表 3。

表 3 煤矿酸性废水的预防技术

Table 3 Prevention technology of acid coal mines drainage

类型	方法	材料	特点	优点	缺点	文献
微生物抑制	抑菌剂	SDS*、SDBS*、SLS*、有机酸	消除或抑制微生物活性	抑制微生物活性, 减少 ACMD 的形成	不能永久抑制微生物活性, 需反复添加	[32]
氧气隔绝	干材料覆盖	黏土、碱性工业废物、土壤、有机材料	将精细材料覆盖在反应性矿山废物上	氧气和水的隔离抑制了 ACMD 的形成	增加重金属的溶解度	[33]
	水覆盖	水	尾矿浸没与水下	氧气和水的隔离抑制了 ACMD 的形成	不适用于干旱地区	[34]
表面钝化	有机钝化	DETA*、TETA*、腐殖物质	在硫化物矿物上形成疏水涂层	疏水涂层抑制矿物质和水的相互作用	不清楚长期稳定性(可能被微生物降解)	[35]
	硅烷基涂层	MTMOS*、TMOS*、TEOS*、AAPS*、PropS-SH*	在硫化物矿物上形成疏水涂层	结合了无机组分的耐久性和吸附性, 以及有机组分的柔韧性、抗裂性和相容性	对硫化物矿物选择性低, 成本高	[36]
	微胶囊(涂层)	磷灰石、MgO、KMnO <sub>4</sub> 氧化剂; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、NaClO 缓冲剂; CH <sub>3</sub> COONa	形成氢氧化铁、磷酸铁和其他无机涂层	无机涂层阻挡氧气并抑制 ACMD 的形成	过量的磷酸盐可能导致水体富营养化, 过氧化氢难以储存和处理	[37]
	载体微囊化	金属离子: Al <sup>3+</sup> 、Fe <sup>3+</sup> 、Ti <sup>4+</sup> 、Si <sup>4+</sup> , 有机载体: 邻苯二酚	在硫化物矿物上选择性形成金属氧化物涂层	氧化还原敏感金属(Ioid)邻苯二酚络合物可以靶向含硫矿, 形成表面保护涂层	在实际工程中, 涂层的长期稳定性尚不明确	[38]

注: SDS\*: Sodium dodecyl sulfate, 十二烷基硫酸钠; SDBS\*: Sodium dodecylbenzene sulfonate, 十二烷基苯磺酸钠; SLS\*: Sodium lauryl sulfate; DETA\*: Diethylenetriamine, 二亚乙基三胺; TETA\*: Triethylenetetramine, 三乙烯四胺; MTMOS\*: Methyltrimethoxysilane, 甲基三甲氧基硅烷; TMOS\*: Tetramethoxysilane, 四甲氧基硅烷; TEOS\*: Tetraethoxysilane, 四乙氧基硅烷; AAPS\*: N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷; PropS-SH\*:  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷。

预防技术虽具有较好发展和应用前景, 但目前存在可操作性差、经济成本高以及二次污染风险等问题。因此, ACMD 后续处理技术依然是当前控制污染的主要方法之一。

### 2.2 煤矿酸性废水中硫酸盐的处理技术

根据技术类型, ACMD 的处理技术可分为主动和被动 2 种技术<sup>[39]</sup>。主动修复技术是指需机械装置、持续供应化学品、电力和维护的工艺, 主要包括中和沉淀、吸附、离子交换、膜分离等; 被动技术是利

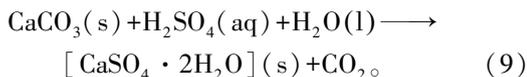
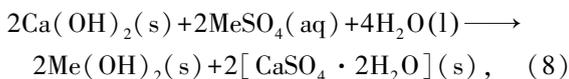
用重力水流、自然化学和生物过程, 常见的方法包括利用微生物-硫酸盐还原菌(Sulfate-Reducing Bacteria, SRB)以及在低流量和低酸度环境中建造人工湿地<sup>[40]</sup>。主动处理系统连续, 技术效果较好。被动处理方法不需要持续投入化学试剂, 产生的二次污染废物少, 对环境的影响更低。

#### 2.2.1 主动修复技术

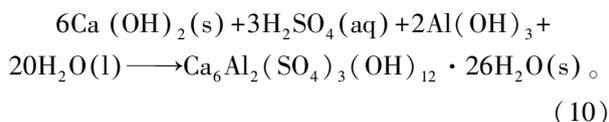
1) 化学沉淀法。化学沉淀法是过往几十年中去除 ACMD 中  $\text{SO}_4^{2-}$  使用最广泛的技术之一, 该工艺

成本低,操作简单。在该方法中,石灰( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、石灰石( $\text{CaCO}_3$ )、钙矾石沉淀、钡盐( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{BaS}$ 、 $\text{BaCO}_3$ )等广泛用于 $\text{SO}_4^{2-}$ 的去除<sup>[41]</sup>。

石膏沉淀。石灰( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )处理是一种经济可行的处理 $\text{SO}_4^{2-}$ 的方法(式(8))。该工艺的应用主要由于金属氢氧化物在废水污染物中的溶解度较低,pH在该工艺的有效性方面起重要作用。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解提高了金属氢氧化物沉淀反应介质的碱度,并显著促进了石膏( $\text{CaSO}_4$ )的形成<sup>[42]</sup>。由于石灰石( $\text{CaCO}_3$ )相较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 成本更低,且可露天储存<sup>[43]</sup>,被作为石灰处理的替代品用于ACMD的修复(式(9))。



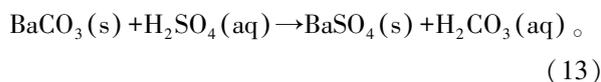
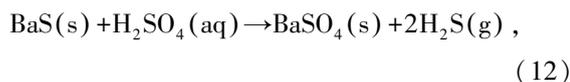
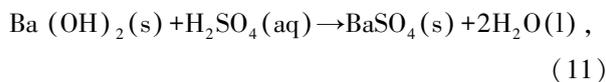
钙矾石沉淀。LEWIS等<sup>[26]</sup>为减少污泥产量,开发了一种SAVMIN的新工艺,该工艺能够通过钙矾石( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ )沉淀将 $\text{SO}_4^{2-}$ 降至200 mg/L以下。该工艺首先利用石灰将废水的pH提高至12,并使金属形成氢氧化物沉淀。溶液与石灰反应生成石膏,将一部分含有石膏的溶液作为种子晶体返回流出物中。加入氢氧化铝,生成不溶盐钙矾石(式(10))。这一过程中, $\text{Al}^{3+}$ 可来源于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或电絮凝等。PRATINTHONG等<sup>[44]</sup>在修复泰国煤矿酸性废水中发现,随反应温度升高, $\text{SO}_4^{2-}$ 去除率显著提高,达99.0%。然而已发现处理水中镁的存在会抑制钙矾石沉淀,这是由于 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 之间的竞争,并产生水滑石型化合物 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 代替钙矾石沉淀<sup>[45]</sup>。



钡盐沉淀。钡盐沉淀是利用氢氧化钡、硫化物或碳酸盐(分别为式(11)~(13))与 $\text{SO}_4^{2-}$ 结合形成重晶石沉淀去除 $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[46]</sup>。氢氧化钡和硫化钡可用于直接处理ACMD,但对于碳酸钡,则需要用石灰等进行预处理。MAREE等<sup>[47]</sup>提出一种使用BaS去除 $\text{SO}_4^{2-}$ 的方法。采用四阶段工艺,包括石灰处理、向溶液中添加BaS、用 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CaCO}_3$ 沉淀进行 $\text{H}_2\text{S}$ 汽提,该研究表明 $\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度可由2 650 mg/L降至20 mg/L。

然而,重晶石沉淀剂价格昂贵且有毒。该过程还会产生含钡废弃物,需进一步处理或回收利用。

如 $\text{BaSO}_4$ 可热还原为BaS,通入 $\text{CO}_2$ 进一步转化为 $\text{BaCO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{BaCO}_3$ 可热分解为BaO,并进一步水解为 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ <sup>[48]</sup>。此外,产生的废水需监测痕量钡,并可进行后处理。



碱性化学品的成本一直是化学沉淀法去除 $\text{SO}_4^{2-}$ 的关键,因此利用常见的碱性工业副产品替代传统的碱性化学品逐渐成为研究热点,包括水泥窑粉尘、石灰窑粉尘、飞灰和高炉矿渣<sup>[49-50]</sup>。利用碱性工业副产物处理硫酸盐废水,可减少废物量,降低处理成本,有利于经济发展和生态环境保护。来自南非纸浆制造厂的绿液渣被用作替代碱性处理,可在低剂量下将ACMD的pH提高至最佳,相对商用 $\text{CaCO}_3$ 优势明显<sup>[51]</sup>。

2) 吸附。吸附技术比沉淀法效率更高且易于操作,利用比表面积大的多孔固体物质吸附废水中的离子,使污染物富集在其表面。利用吸附去除 $\text{SO}_4^{2-}$ 的研究涉及多种材料:活性炭、粉煤灰、改性地质聚合物、改性沸石,石灰岩,改性椰壳纤维木髓、改性稻草、纳米氧化铝、土壤、铁砂以及纸浆和纸废料<sup>[52]</sup>。通过聚吡咯进行了化学修饰 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,以及阳离子表面活性剂<sup>[53-57]</sup>。表4总结了硫酸盐吸附剂研究现状。 $\text{SO}_4^{2-}$ 吸附机制一直存在争议,目前比较认可的机制是在表面上形成一层氢氧化物,并将表面电荷变为正电荷(即表面和 $\text{SO}_4^{2-}$ 间的库仑相互作用)<sup>[65]</sup>。

总体来说,吸附法有望成为一种有效且经济的方法。然而,在工业应用中有许多因素影响技术和经济可行性。首先,吸附剂应对 $\text{SO}_4^{2-}$ 具有高吸附容量和选择性。目前,缺乏专门用于从ACMD中去除 $\text{SO}_4^{2-}$ 的市售吸附剂。吸附剂的原料和制备应尽可能便宜、简单和环境友好。吸附剂应可再生,否则连续消耗吸附剂所产生的成本过高。

3) 离子交换。离子交换是一种利用离子交换剂(树脂)实现废水处理的方法<sup>[66]</sup>。有多种选择性离子交换树脂可用,强碱/弱碱阴离子树脂用于从废水中去除 $\text{SO}_4^{2-}$ 。碱性离子交换树脂由聚合物组成,其上附着带正电荷的官能团,充当交换位点。这些

表4 去除SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的吸附剂研究Table 4 Research on adsorbents for SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> removal

吸附剂	废水类型	吸附容量 $q_e$ / ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	初始 pH	初始质量浓度 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	吸附剂量 / ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	接触时间/h	温度/°C	文献
甲壳素(虾壳)	合成废水	156.00	4.3	0~2 350	10.0	1.00	25	[58]
高炉渣	酸性矿井水	119.00	7.0~8.0	865	1.3~15.0	24.00	22~23	[59]
聚(间苯二胺)	合成废水	108.50	<3.0	500~4 000	13.3	1.00	30	[60]
改性稻草壳	合成废水	74.76	6.4	50~500	2.0	2.00	25	[61]
改性沸石	合成废水	64.10	6.0	<1000	10.0	2.00	25	[62]
活性炭	合成废水	4.00	7.2	250	2.5	24.00	20	[63]
椰壳炭	合成废水	0.06	4.0	20~80	10.0	0.75	35	[64]

基团的数量决定了交换容量,基团类型决定了离子选择性<sup>[67]</sup>。大多数常见阴离子对离子交换树脂的亲合力顺序为柠檬酸根>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>I<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>甲酸根>乙酸根>F<sup>-</sup>。CAN等<sup>[68]</sup>使用Selion SBA2000树脂将硫化物矿石中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>质量浓度由3 000~3 800 mg/L降至1 000~1 500 mg/L,去除效率达60%~70%,树脂对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的吸附容量为80.3 mg/g。相比化学沉淀法,离子交换吸附去除高效,因为石膏的饱和水平会导致少量溶解的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>存在。然而,离子交换工艺的主要缺点是再生以及污泥和盐副产物的处理。为降低污泥和盐水生产率,BAI等<sup>[11]</sup>提出了一种连续流化床离子交换反应器系统,该系统具有2个操作阶段去除钙和硫酸根离子,该过程被称为石膏沉淀与反离子交换(Gypsum precipitation with counter-ion exchange, GYS-CIX)。第1阶段,阳离子进行阳离子交换,而在第2阶段,阴离子通过阴离子交换被置换(式(14)~(15)),后续可利用硫酸或石灰对交换树脂进行再生(式(16)~(17))。

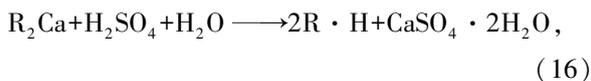
阳离子交换:



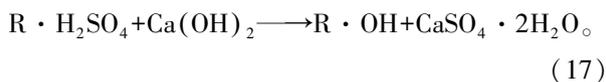
阴离子交换:



使用硫酸再生



使用石灰再生



该工艺可以利用廉价的常规化学品对交换树脂进行再生。此外,出售纯副产品石膏可以降低运营成本。由于石膏从系统中单独取出,回收的水可在系统中重复使用。尽管如此,由于去除SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>能力较

小,去除目标污染物的选择性较低,离子交换可能不适合单独作为主要技术,但可与化学沉淀组合进行。

4)膜技术。通常根据膜的孔径大小将膜分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)。与其他膜技术相比,NF和RO均表现出高效的去除能力,在理想条件下实现了SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>去除率超过99%<sup>[69]</sup>。在实践中,纳滤的能耗和运行成本更低且具有较高的处理效率,更多被应用于处理ACMD。

ANTONIO等<sup>[70]</sup>使用商用醋酸纤维素反渗透膜(SEPA-SS1C, Osmonics)处理质量浓度高达25 000 mg/L的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,截留率99.6%。然而,其他水质参数需严格控制,否则可能会发生各类型的膜污染或结垢。由于需化学清洗和使用防垢剂,导致运营成本增加,膜使用寿命缩短,水回收率降低<sup>[71]</sup>。VHAHANGWALE等<sup>[72]</sup>在反渗透前使用碱性氧气转炉(BOF)炉渣、石灰和纯碱,并能够回收满足饮用水质量的水。在BOF炉渣、石灰处理、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>处理和RO后,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>质量浓度分别为18 000、4 570、200、20和0.19 mg/L。预处理对于去除油、悬浮颗粒如碎片、污泥、大分子和其他可能影响NF和RO膜的污染物非常必要,从而减少膜污染,增加膜寿命。

商业NF膜在SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>截留方面的性能表现不同(表5),这可能与进水组成、过滤系统设计和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>化学状态等因素有关。部分研究通过改变市售膜表面性质提高排斥性能。因此,研究膜表面电荷、溶液pH、溶液添加剂、操作条件(通量和操作压力)对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>截留的影响十分必要。此外,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>过滤过程中的膜污染和去除后的膜清洗工作无法忽视。与带正电荷的膜相比,带负电荷的膜对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>截留率更高,这归因于SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和膜表面间的静电排斥,阴离子不穿过膜,从而导致更高的截留率<sup>[76]</sup>。然而,商业上可获得的NF膜被改性以改善其表面性质,如JU-

HOLIN 等<sup>[82]</sup>通过氧化锌涂层改变了商业 NF270 和 NF90 膜的表面化学性质,发现原膜和改性膜

的  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率大于 90%,氧化锌涂层减少了膜的可逆污染,并略提高了相对通量。

表 5 膜技术去除废水中  $\text{SO}_4^{2-}$  研究

Table 5 Research on membrane technology for  $\text{SO}_4^{2-}$  removal from wastewater

$\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	废水类型	膜材料	系统	运行条件/MPa	去除率/%	文献
3 485.2	合成废水	CA	UF,死端过滤	0.21~0.34	90.0	[73]
2 000.0	合成废水	PAN	NF,错流过滤	1.00	95.7	[74]
4 556.0	合成废水	PES/PA	NF,死端过滤	0.69	56.7	[75]
9 500.0	合成废水	NF270	NF,错流过滤	0.40~1.60	52.0~64.0	[76]
1 000.0	合成废水	PES/混合 0.5%活性炭	NF,死端过滤	0.50	95.0	[77]
2 444.0	实际废水	NF90 和 NF270	NF,错流过滤	2.50	98.0	[78]
9 600.0	合成废水	NF270	NF,错流过滤	0.45~2.00	89.0	[79]
2 300.0~9 600.0	实际废水	NF270 和 NF90	NF,错流过滤	0.80	>90.0	[80]
650.0~786.0	实际废水	NF90	NF,错流过滤与死端过滤	1.00	99.6	[81]

除上述传统的压力驱动膜技术外,其他膜技术可应用于 ACMD 的处理。电渗析(ED)是一种膜过程,通过施加电场引起离子通过带电膜的选择性传输。阴离子交换膜含有正电荷基团,阳离子交换膜含有负电荷基团。BUZZI 等<sup>[83]</sup>使用电渗析处理  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度为 518~7 399  $\text{mg/L}$  的 AMD, $\text{SO}_4^{2-}$  去除效率为 98%~99%。膜蒸馏利用疏水膜上的温差和随后的蒸汽压差作为驱动力:蒸汽分子通过膜传输,而溶解的固体被保留<sup>[84]</sup>。利用膜蒸馏处理合成的硫酸盐废水处理效果较好,通量 38  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和温差 34  $^\circ\text{C}$  下,获得 99% 的 TDS 去除率和 80% 的水回收率<sup>[85]</sup>。膜技术具有效率高、占地面积小、操作简单等优点。然而,在复杂的 ACMD 中,膜材料易结垢且易腐蚀等缺点制约了其广泛应用。

### 2.2.2 被动修复技术

1) 生物法。生物法相较于其他物理化学方法,具有较低的能耗、污泥产量及回收有价值元素的潜力<sup>[86]</sup>。在硫酸盐生物转化中,硫酸盐还原菌(Sulfate-Reducing Bacteria, SRB)具有不可替代的作用。SRB 通过氧化低分子量底物(氢、乙酸、乳酸、乙醇等)还原  $\text{SO}_4^{2-}$ (式(18))<sup>[87]</sup>。在 ACMD 中处理过程中, $\text{SO}_4^{2-}$  可通过异化硫酸盐还原为硫化物,该过程大致可分为 2 部分:① 硫酸盐被硫酸腺苷酰转移酶(sat)激活形成 APS,消耗 2 个 ATP 当量。APS 还原酶使用 2 个电子将 APS 还原成  $\text{HSO}_3^-$ 。释放的焦磷酸盐( $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ )的水解促进了活化反应。② 亚硫酸氢盐还原酶将 6 个电子的  $\text{HSO}_3^-$  还原成  $\text{HS}^-$ ,氧化还原对亚硫酸盐-硫化物的  $E^0$ (标准电动势)为 116 mV。亚硫酸盐还原为硫化物的途径仍有争议,不排除通过三硫代硫酸盐和硫代硫酸盐的途径以 3

个双电子进行还原<sup>[88]</sup>。



厌氧条件下 SRB 将  $\text{SO}_4^{2-}$  还原为硫化物的研究很多<sup>[89]</sup>。SRB 处理 ACMD 的机理为:① SRB 以  $\text{SO}_4^{2-}$  为电子受体,将其还原为硫化物,去除废水中大量  $\text{SO}_4^{2-}$ ;②  $\text{SO}_4^{2-}$  还原过程中, $\text{HCO}_3^-$  作为中间产物中和  $\text{H}^+$ ,改善废水的  $\text{pH}$ <sup>[90]</sup>;③  $\text{S}^{2-}$  与可溶性重金属反应形成不溶性金属硫化物沉淀,由于其有利的密度、低溶解度、优异的脱水和沉降性能,可以有效从废水中除去。此外,不同  $\text{pH}$  条件下金属硫化物的溶解度不同,因此可通过调节废水的  $\text{pH}$  分类回收重金属,这对资源循环利用和绿色生产具有重要意义。

ACMD 中的电子供体是限制其生物处理的关键。理论上,当  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ (质量比)高于 0.67 时, $\text{SO}_4^{2-}$  才能被生物完全还原。但考虑到在厌氧生物反应器中由于其他微生物对电子供体的竞争作用(如产甲烷菌), $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  往往需要更高(普遍认为至少要高于 2)才能实现  $\text{SO}_4^{2-}$  的完全还原。然而大多数煤矿酸性废水的  $\text{COD}$  质量浓度仅 8~20  $\text{mg/L}$ , $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  不足。因此,需添加额外的电子供体(碳源),并保持  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  在 2 以上或更高,以确保  $\text{SO}_4^{2-}$  的完全还原。在选择额外的电子供体时,应考虑以下因素:① SRB 利用额外碳源的潜力;② 由不完全降解的碳源引起的剩余有机负荷;③ 将  $\text{SO}_4^{2-}$  还原成硫化物所消耗的碳源成本;④ 外部碳源对于特定应用的适用性。SRB 对 ACMD 的修复通常利用容易获得且经济的有机基质,如木屑、堆肥、肥料和废渣。值得注意的是,各有机成分混合物有助于实现更高的硫酸盐还原速率。因此,优化混合物的

组成和比例至关重要。利用 SRB 处理含有高浓度重金属和  $\text{SO}_4^{2-}$  的 ACMD 是一种成熟的技术。表 6

总结了 ACMD 或含硫酸盐废水的生物修复的现状。

表 6 生物修复 ACMD 或含硫酸盐废水现状

Table 6 Research on bioremediation of ACMD or sulfate-containing wastewater

废水类型	控制条件	额外碳源	反应器类型	去除效果	参考文献
合成高硫酸盐废水	25~28 °C, pH=7.2, HRT=24 h	甜食废弃物	UPBR	$\text{SO}_4^{2-}$ 去除率与 COD/ $\text{SO}_4^{2-}$ 比例成正比, COD/ $\text{SO}_4^{2-}$ 质量比达 4 时, $\text{SO}_4^{2-}$ 最大去除率为 99%	[91]
合成酸矿井排水	35 °C, pH > 7.0, HRT=24 h	牛粪、蘑菇堆肥、木屑	SBR	$\text{SO}_4^{2-}$ 去除率达 60% 以上, $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 去除率达 95% 以上	[92]
矿山废水	25 °C, pH = 6.6~6.9, HRT=48 h	草类纤维素	SBR	$\text{SO}_4^{2-}$ 去除率最高可达 80% 以上	[93]
矿山废水	17/5 °C, pH < 9, HRT=12 h	糖浆	半被动原位中试生物反应器	夏季 $\text{SO}_4^{2-}$ 去除率最高, 为 91.9%, $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率分别为 80.6%±2.1% 和 90.5%±0.6%。冬季 $\text{SO}_4^{2-}$ 去除率在 0~37.5%, $\text{Zn}^{2+}$ 去除率为 20.9%±7.3%, $\text{Cd}^{2+}$ 去除率 39.50±9.8%	[94]
合成矿井水	37 °C, pH=7, HRT=48 h	海洋废弃物提取物	PBR	在 $\text{SO}_4^{2-}$ 负荷为 769.7 mg/(L·d) 的条件下, $\text{SO}_4^{2-}$ 去除率为 98.3%, 对 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等金属的去除率在 94%~98%	[95]
合成矿井水	30 °C, pH = 4, HRT=(19±2) h	甘蔗渣	DFBFR	$\text{SO}_4^{2-}$ 去除率在 55%~91%, Co 和 Ni 去除率超过 80%, $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 平均去除率分别为 70%、80%、73% 和 60%。pH 由中等酸度提高至 6.7~7.5	[96]
合成废水	35 °C, pH = 7.0, HRT=10 d	乳酸	SRB	COD/ $\text{SO}_4^{2-}$ 质量比为 2.0 时, $\text{SO}_4^{2-}$ 去除率达 98%, 金属 ( $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ) 去除率分别超过 90%	[97]

注: HRT: Hydraulic Retention Time, 水力停留时间; UPBR: Up-flow Packed Bed Bioreactor, 上流式填料床生物反应器; SBR: Stirred Batch Reactors, 搅拌间歇式反应器; PBR: Packed Bed Bioreactor, 填料床生物反应器; DFBFR: Down-Flow Fluidizedbed Reactor, 下流式流化床反应器。

与传统处理技术相比, SRB 被认为是一种经济可行的替代技术。SRB 反应器具有可回收性, 可同时去除  $\text{SO}_4^{2-}$  和重金属, 是一种很有前途的 ACMD 的修复技术。尽管利用 SRB 反应器回收重金属在小试研究中取得了成功, 但其在实际工程中的大规模应用依然缺乏报道。

2) 人工湿地法。人工湿地主要由基质、水生植物和微生物组成。利用土壤、核桃壳、砾石等物质基质的过滤和吸附物理效应, 截留悬浮物并沉积在基质上<sup>[98]</sup>。在底物提供的碳源和电子供体下,  $\text{SO}_4^{2-}$  通过水生植物根部的微生物转化和吸附, 通过生物化学作用被去除<sup>[99-100]</sup>。其作用强度和效果主要取决于基质、植被类型和微生物种类。该方法投资少, 运行成本低, 易于管理, 去除率高。人工湿地可用于多种废水处理, 包括工业、农业、建筑、生活用水等领域。根据植物生长条件和水面流量, 人工湿地可分为好氧化粪池、厌氧化粪池、地表流化粪池、地下水水平流化粪池和垂直流化粪池。WANG 等<sup>[101]</sup>采用煤

矸石、铁矿、锰矿 3 种类型矿山废弃物和使用过的基质, 其具有不同去除效果, 从而改变微生物群落结构和多样性, 促进了湿地植物的生长, 进一步提高了微生物的代谢能力和养分吸附能力。外部添加生活污水和植物腐殖质作为有机基质碳源, 可促进微生物菌群生长, 提高 SRB 活性, 实现重金属的有效去除<sup>[99]</sup>。人工湿地和微生物法均易受环境影响, 对进水水质要求高。与其他方法相比需更长处理时间。多种植物会受季节影响, 且夏季清除效果优于冬季。

### 2.2.3 修复技术对比

基于以上阐述, 表 7 总结了当前 ACMD 中硫酸盐处理技术的特点。在主动修复技术中, 由于操作简单, 处理效率高, 化学沉淀法是目前处理 ACMD 中  $\text{SO}_4^{2-}$  最常用方法, 但其更适合高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  去除, 这主要是因为化学沉淀法为了满足  $\text{SO}_4^{2-}$  的排放标准可能需要投入更多的化学药剂, 进而造成二次污染及成本上升。吸附法和离子交换法是最有潜力的修复技术, 不仅操作简单且适合将  $\text{SO}_4^{2-}$  处理至低

于排放阈值,但吸附剂和离子交换剂的再生是该类方法广泛应用亟需解决的问题,且该方法更适合从低浓度的硫酸盐废水处理,高浓度硫酸盐可能会限制其去除效率以及增加运行成本。从效率而言,膜技术是处理 ACMD 中  $\text{SO}_4^{2-}$  的最佳技术,但由于

ACMD 中废水复杂性和其他污染物的干扰,由膜污染和腐蚀引起的经济成本问题无法忽视。与主动处理技术相比,被动处理技术中生物法和人工湿地法最具经济性和广泛应用性,然而有效提高被动处理的稳定性和效率是关键。

表 7 ACMD 中硫酸盐处理技术的特点

Table 7 Characteristics of sulfate treatment technology in ACMD

类型	技术	优点	缺点
主动修复技术	化学沉淀法	石膏沉淀 工艺成本低;操作简单 钙矾石沉淀 污泥产量低 钡盐沉淀 出水中溶解性 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度低	出水中溶解性 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度高 镁的存在会抑制钙矾石沉淀 生产的废水需监测痕量钡,并可能进行后处理
	吸附法	操作简单;具有成为经济且高效去除技术的潜力	缺乏专门用于从 ACMD 中去除 $\text{SO}_4^{2-}$ 的市售吸附剂;吸附剂的再生问题
	离子交换	适合去除低浓度的 $\text{SO}_4^{2-}$	离子交换剂的再生问题;对于 $\text{SO}_4^{2-}$ 可选择性去除效果差
被动修复技术	膜技术	效率高;占地面积小;操作简单	膜污染的控制;膜表面的腐蚀
	生物法	能耗低;污泥产量低;可回收有价值元素	煤矿酸性废水的碳源不足制约了生物法的处理
	人工湿地法	投资少;运行成本低;易于管理;去除率高	处理周期长;处理效果受季节和地区的因素影响

### 3 煤矿酸性废水中硫酸盐的回收

硫酸是最便宜的无机酸,应用广泛。由于其作为原材料或加工剂的大量应用,被称为通用化学品

或化学品之王。已开发了几种从工业废液中回收硫酸的方法,包括精馏,扩散渗析、电渗析、溶剂萃取和结晶<sup>[102]</sup>。酸性煤矿废水中回收硫酸的工艺如图 2 所示。

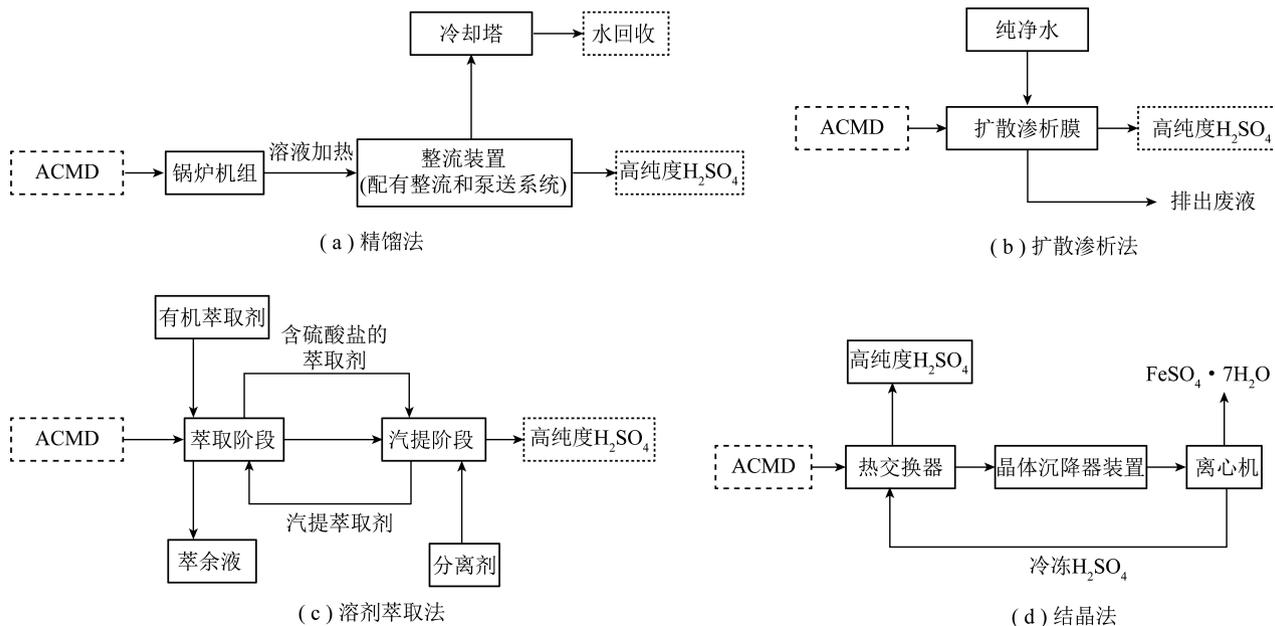


图 2 酸性煤矿废水中回收硫酸的工艺

Fig.2 Process for recovering sulfuric acid from ACMD

#### 3.1 精馏

精馏称为慢速蒸馏,是从废酸溶液中回收高纯度酸的一种极具前途的工艺<sup>[103]</sup>,该工艺根据沸腾液体中不同成分的挥发性差异来分离混合物,可在

一个步骤中同时浓缩和纯化产品<sup>[104]</sup>。在 SONG 等<sup>[105]</sup>研究中,采用精馏方法从甲苯硝化过程产生的废酸中回收高纯度硫酸,结果表明,该方法可脱除 5 种硝基化合物,同时回收高纯度酸。回收浓度达

98.2%的硫酸具有与商品酸相当的品质,因此可以循环回到甲苯硝化工艺中。虽蒸馏已在其他领域用于硫酸回收,但蒸发能量一直限制其广泛应用。图2(a)显示了通过精馏从ACMD中回收硫酸的可能流程。可知预热和精馏过程都需大量热能。在精馏单元中,水分被蒸发,而硫酸保留在溶液中并被单独回收。

由于ACMD中硫酸含量太低,无经济效益,精馏应用于ACMD过程中不合适。商业硫酸浓度在70%~93%。对于低浓度,操作成本可能超过从精馏过程中获得的经济利益。此外,ACMD中硫酸和重金属都在水相中,沸点差异不显著,无法实现。将其中一种成分(重金属或酸)转化为不同相后再精馏,可能会增加该工艺的吸引力。

### 3.2 扩散渗析、电渗析

传统的膜技术已用于苦咸水淡化和从海水中回收食盐,且随膜技术发展,利用膜技术从冶金废水中回收酸逐渐被应用。膜分离方法中,扩散渗析和电渗析是处理废水最常用方法。这些膜技术的普及似乎源于该过程的低能耗、高渗透性和强脱盐性<sup>[106]</sup>。扩散透析利用一系列阴离子交换膜选择性地吸引酸中的阴离子,而电渗析利用电场允许一个电荷的离子进入和通过(渗透选择性)<sup>[107]</sup>。PALATÝ<sup>[108]</sup>通过扩散渗析从硫酸系统中分离出高浓度硫酸,并进行初步经济评估,扩散渗析具有一定经济吸引力。电渗析是通过电场选择性从废水中回收酸。MARTÍ-CALATAYUD等<sup>[109]</sup>发现由于膜中的共离子排斥机制,在阳极室中可有效回收不含 $\text{Fe}^{3+}$ 的硫酸。这是一种有待开发的从ACMD中回收酸的技术可生产高纯度的酸。然而,该方法对于含有各种重金属离子的实际ACMD溶液的性能仍有待探索。膜蒸馏是目前回收酸最有前途的膜技术之一(图2(b))。膜蒸馏被认为是非挥发性溶液的高选择性操作<sup>[110]</sup>,具有低能耗、高效率 and 低温操作的优点,可回收淡水并浓缩酸和金属。然而,该方法主要在实验室规模试验,从工业废水中回收硫酸仍需进一步研究。

预过滤的ACMD溶液通过膜单元,在此可获得清洁的酸和不含酸的纯水,大多数膜分离工艺环境友好。除显著减少固体废物外,大多数情况下可获得高纯度酸产品。然而高昂的资金成本,加热溶液和膜更换的运行成本可能太高,ACMD处理在经济上不可行。此外,由于硫酸是目前便宜的无机酸,销售收入太低,无法弥补总处理成本。开发具有高渗透性和低污染的新膜可弥补高成本,从而在ACMD

中得到更合理的应用。此外,可通过采用低成本能源(如太阳能或风能)驱动电渗析等过程降低成本,促进其进一步应用。

### 3.3 溶剂萃取

溶剂萃取法在废酸回收利用中应用已久,这一过程主要适用于污染物浓度高的大规模操作<sup>[111]</sup>。溶剂萃取过程涉及通过从水相转移到不混溶的非水相来去除特定成分。在酸回收中,选择对酸有高亲和力的非水相。GOTTLIEBSEN等<sup>[112]</sup>比较了TEHA和Cyanex 923从电解液中回收硫酸的效果,发现这2种萃取剂都能提取近80%的酸,而产品中未检测到铁或铜。此外,HAGHSHEMAS<sup>[113]</sup>发现用TEHA回收硫酸比用Cyanex 923回收硫酸在热力学上更可行。ARCHANA等<sup>[114]</sup>研究表明Alamine 336对硫酸的提取率接近90%。但选择合适的反萃取剂是难题,因为所用萃取剂强烈结合酸,因此不能用水从负载的有机物中完全反萃取。

溶剂萃取是一种有潜力的技术,可扩展到从ACMD中回收硫酸(图2(c))<sup>[115]</sup>。此外,所测试的有机萃取剂对酸具有良好的选择性,可提高回收率。然而,溶剂萃取目前的研究主要集中于含高浓度酸性废水回收,在大量溶液中回收低浓度酸如ACMD,可能会阻碍该工艺的有效性,降低经济性。此外,溶剂萃取中使用的萃取剂存在二次污染风险是可能降低该工艺吸引力的主要因素。

### 3.4 结晶

基于水、硫酸和硫酸铁之间的溶解度差异,结晶法也被用于从废液溶液中回收酸<sup>[111]</sup>。铁在较高温度下更易溶解,通过间接冷却结晶、旋风结晶或真空结晶而结晶出来,这避免了需要中和游离酸,也产生了纯盐。通过结晶可实现较高的水和盐回收。然而,该方法经济性有待商榷,一方面结晶需要较高的能量供给,此外处理晶体的经济成本无法回避。

为优化过程中的热能,可采用冷冻结晶技术从废液中回收硫酸。实际上,冷冻结晶是墨西哥的Deacero公司从废弃酸洗溶液中回收硫酸的商业应用技术<sup>[116]</sup>。在这种技术中,降低溶液的温度使铁以七水硫酸亚铁晶体的形式被去除,硫酸被单独回收。硫酸亚铁晶体作为商品出售,所得收入用于抵消部分运营成本。产出的洁净酸被回收到酸洗厂,进而节省了大量运营开支。

冷冻结晶在回收硫酸中具有广阔的应用前景<sup>[117]</sup>。除酸外,ACMD还含有大量亚铁离子,这些亚铁离子也可作为晶体回收,并作为商品销售。图2(d)提出的冷冻结晶法回收硫酸流程中,预过滤的

ACMD 使用冷硫酸产品在热交换器装置中进行冷却。溶液被预冷后进入反应器,被搅拌后进一步冷却,直至形成七水硫酸亚铁晶体。沉淀的结晶溶液被泵送至离心机后分离。冷却后的硫酸被泵回热交换器并冷却刚进入的 ACMD,进而减少能量供给。该工艺的总效益是酸回收,可减少固体废物,从而降低环境风险。该工艺在技术上可行,且在商业应用中取得巨大成功<sup>[118]</sup>。

### 3.5 回收技术对比

表 8 总结了从废水中回收硫酸方法的优缺点。精馏过程不仅能耗较高,且金属和硫酸共存于液相

中,如何利用经济且高效的方法分离金属与硫酸十分关键。膜扩散和电渗析能同时回收高浓度的酸和纯净的水至关重要。然而,硫酸盐作为便宜的无机酸,该回收过程中产生的产品收益能否弥补回收过程中产生的额外成本有待进一步考察。当前溶剂萃取研究更多集中于高浓度含硫酸盐废水的回收,而 ACMD 中硫酸盐含量变化大,且有机萃取剂会产生难以避免的二次污染。冷冻结晶可能是从 ACMD 中回收硫酸的最佳工艺,且在商业应用上取得了成功,解决晶体净化和成本等方面的难题是实现其广泛应用的关键。

表 8 硫酸回收方法

Table 8 Sulfuric acid recovery methods

方法	原理	优点	缺点
精馏	利用液体中各成分的挥发性差异分离不同成分	回收硫酸纯度高;可同时分离和纯化产品	能耗,经济成本高
扩散渗析	利用阴离子交换膜的选择通过性分离不同成分	产品回收率高;副产品中含盐量少	低浓度产品回收效率差
电渗析	在电场作用下,利用半透膜的选择通过性分离不同成分	产品回收纯度高;副产品固体废物少	膜污染严重,成本高
溶剂萃取	利用混合液体中各成分在溶剂中不同的溶解度分离不同成分	可以处理有毒废水;产品回收纯度高;回收效率高;设备占地面积小	使用化学品存在二次污染的风险,需要进行预处理
结晶	利用液体中各成分在不同条件下溶解度的差异性进行分离	经济成本低;可降低固体废物处理风险	结晶器易结垢;能耗高

## 4 结语与展望

$\text{SO}_4^{2-}$  是一种常见阴离子,其本身无毒,然而环境中过量的富集可能破坏自然界的硫循环,致使水体酸化,影响水生生物安全,同时其厌氧产物会对人体健康造成安全影响。煤矿开采过程中产生的 ACMD 是  $\text{SO}_4^{2-}$  的一个重要工业污染来源。由于煤炭在未来的能源供给结构中依然占据重要地位,因此避免煤矿开采不切实际。

1) 基于此,秉持“预防胜于治理”这一理念,应尽可能采用源头预防减少 ACMD 的产生,这些技术主要包括微生物抑制,氧气隔绝和表面钝化等。然而该类技术受诸多条件和环境因素的影响,实际操作难度大,缺乏稳定性和可持续性,难以成为有效的控制手段。

2) 石灰/石灰石沉淀法被广泛用于从富含硫酸盐的废水流中去除  $\text{SO}_4^{2-}$ 。尽管如此,这种工艺的主要缺点是:需要大量的碱性化合物改善废水的 pH、污泥产量大及占地空间大。钙矾石和钡盐沉淀虽然能有效改善上述工艺的缺点,但化学药剂的成本是限制 2 种技术广泛应用的重要原因,此外钡盐的毒

性也造成后续污泥处理成本增加。吸附可能是去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的一个较理想方案,目前关于吸附剂的合成和改性进行了大量研究。但关于从 ACMD 中去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附剂还未商业化,成本、容量、选择性和再生性依然是其能否商业化的关键。目前,生物质吸附剂和无机合成吸附剂表现出最高的吸附能力和良好的再生能力。尽管如此,吸附法仍需要大规模应用验证,以证实其去除能力卓越。离子交换是利用弱碱阴离子树脂去除  $\text{SO}_4^{2-}$ ,但已有文献表明,离子交换不适合单独使用,更适合将其与其他工艺结合使用。此外,离子交换过程需更多吸附机理支持,目前,许多报道都使用经验动力学模型而非传质分析。对于大规模的应用,这种方法对于动力学分析非常重要。膜技术是从 ACMD 中去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的高效工艺之一,消耗的能源不仅去除了硫酸盐,还可生产纯水,然而受膜材料和运维成本限制。在未来研究中,应将重点放在成本分析和延长 RO 和 NF 膜的使用寿命上。此外,当前研究缺乏去除  $\text{SO}_4^{2-}$  后膜清洗的研究,因此需要进行更详细的生命周期评估和技术经济分析。生物处理和人工湿地是一类非常有前途的  $\text{SO}_4^{2-}$  去除技术。在此过程中,SRB 将  $\text{SO}_4^{2-}$  转化

为硫化物和硫化物沉淀物,并将金属转化为低可溶性金属硫化物。尽管如此,该类技术缺点是处理时间长,并且需要提供额外碳源和持续性维护。未来有必要从二次污染、经济可行性、对微生物种群的影响、生物降解性和运输成本等方面开发新型碳源和反应器结构,以提高生物法的去除效率。

3)从ACMD中回收硫酸是未来发展趋势,其不仅可解决 $\text{SO}_4^{2-}$ 环境污染问题,还可提供一些经济效益,补偿ACMD处理成本。从ACMD中回收硫酸具有较广阔的应用前景,主要回收技术包括精馏、扩散透析、电渗析、溶剂萃取和结晶。基于技术和经济可行性,该类技术得到较好的研究和开发。此外,在商业应用中的用途得到了广泛认可。然而,还需进一步评估使用该工艺从ACMD中回收酸的可行性。未来研究必须探索解决该技术相关难题的方法,并进行适当工艺调整以满足ACMD的处理需求。ACMD的防治与资源化能减少 $\text{SO}_4^{2-}$ 排放,降低对环境的负面影响,并带来一定的经济效益。

## 参考文献(References):

- [1] 唐瑜慕,黄睿,虞育杰,等.基于DFT泛函方法的煤炭热化学利用机理研究进展[J].洁净煤技术,2023,29(2):116-125.  
TANC Yumu, HUANG Rui, YU Yujie, et al. Mechanism of coal thermochemical utilization based on DFT Methods: A review[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(2): 116-125.
- [2] XIA S, SONG Z, ZHAO X, et al. Review of the recent advances in the prevention, treatment, and resource recovery of acid mine wastewater discharged in coal mines[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 52: 103555.
- [3] 袁亮.我国煤炭主体能源安全高质量发展的理论技术思考[J].中国科学院院刊,2023,38(1):11-22.  
YUAN Liang. Theory and technology considerations on high-quality development of coal main energy security in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2023, 38(1): 11-22.
- [4] 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.  
WANG Neng, ZHANG Ruixue, WU Pan, et al. Analysis of bacterial community structure and function in acid wastewater treatment system of an abandoned coal mine in Guizhou Province[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(9): 2154-2163.
- [5] 张东,曹莹,赵志琦,等.煤矿开采活动对黄河中游窟野河流域溶解性硫酸盐的影响[J].地球科学与环境学报,2023,45(2):414-426.  
ZHANG Dong, CAO Ying, ZHAO Zhiqi, et al. Impacts of coal mining activities on dissolved sulfate in the Kuye River Basin, the Midstream of Yellow River, China[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2023, 45(2): 414-426.
- [6] 张春晖,鲁文静,赵桂峰,等.可持续煤矿矿井水处理与资源化技术综述[J].能源科技,2020,18(1):25-30.  
ZHANG Chunhui, LU Wenjing, ZHAO Guifeng, et al. Summary of sustainable coalmine water treatment and resource utilization technology[J]. Energy Science and Technology, 2020, 18(1): 25-30.
- [7] 顾大钊,李庭,李井峰,等.我国煤矿矿井水处理技术现状与展望[J].煤炭科学技术,2021,49(1):11-18.  
GU Dazhao, LI Ting, LI Jingfeng, et al. Current status and prospects of coal mine water treatment technology in China[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(1): 11-18.
- [8] LI J, TABASSUM Salma. Synergism of hydrolytic acidification and sulfate reducing bacteria for acid production and desulfurization in the anaerobic baffled reactor: High sulfate sewage wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444(15): 136503.
- [9] PAIVI K, KYLLONEN H, KAARTINEN T, et al. Sulphate removal from mine water with chemical, biological and membrane technologies[J]. Water Science and Technology, 2018(1): 194-205.
- [10] MARTI-CALATAYUD M C, BUZZI D C, GARCIA-GABALDON M, et al. Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis[J]. Desalination, 2014, 343, 120-127.
- [11] TONG L, FAN R, YANG S, et al. Development and status of the treatment technology for acid mine drainage[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2021, 38: 315-327.
- [12] 邵保钧,瞿丽雅,康媿,等.圆球型电石渣反应料处理煤矿酸性废水[J].环境工程学报,2015,9(8):3889-3894.  
SHAO Baojun, QU Liya, KANG Ti, et al. Treatment of acid mine drainager using ball-type carbide slag reaction material[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(8): 3889-3894.
- [13] 李曦滨.煤矿酸性废水污染综合治理技术与展望:以贵州省鱼洞河流域综合治理技术应用研究为例[J].中国煤炭地质,2018,30(7):48-53.  
LI Xibin. Coalmine acid wastewater pollution integrated governance technology and expectation: A case study of yudonghe valley integrated governance technology application in Guizhou Province[J]. Coal Geology of China, 2018, 30(7): 48-53.
- [14] 杨建,王强民,刘基,等.煤矿井下不同区域矿井水中有机污染特征[J].煤炭学报,2018,43(S2):546-552.  
YANG Jian, WANG Qiangmin, LIU Ji, et al. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in underground different position of coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(S2): 546-552.
- [15] 周文龙,杨胜兴,李汝红,等.喀斯特地区煤矿酸性废水(AMD)综合治理研究[J].中国煤炭地质,2023,35(2):33-40.  
ZHOU Wenlong, YANG Shengxing, LI Ruhong, et al. Study on comprehensive treatment of Acid Mine Drainage (AMD) in Karst Areas[J]. Coal Geology of China, 2023, 35(2): 33-40.
- [16] 霍祥志,周科,赵俊昌,等.煤矿酸性水综合治理研究[J].煤炭与化工,2021,44(12):142-145.  
HUO Xiangzhi, ZHOU Ke, ZHAO Junchang, et al. Study on comprehensive treatment of acid water in coal mine[J]. Coal and Chemical Industry, 2021, 44(12): 142-145.

- [17] 赵琦琳,杨宗慧,杨子龙. 云南煤矿矿坑水水质问题及综合治理探析[J]. 环境与可持续发展, 2016, 41(1): 124-127.  
ZHAO Qilin, YANG Zonghui, YANG Zilong. Analysis of water quality problems and integrated treatment of coal mine water in Yunnan [J]. Environment and Sustainable Development, 2016, 41(1): 124-127.
- [18] 武松丽. 基于净化材料设计的酸矿水治理及酸性矿水处理前后特征差异研究[D]. 太原:山西大学, 2020.
- [19] 朱明澹,李波,刘国. 广元市周边废弃煤矿酸性矿井涌水水质分析及地下水健康风险评估[J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(3): 1097-1107.  
ZHU Mintan, LI Bo, LIU Gou. Water quality analysis and groundwater health risk assessment of acid mine inflow from abandoned coal mines around Guangyuan city [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(3): 1097-1107.
- [20] 李思南,张梅江. 煤矿废水—河流系统中硫同位素的地球化学特征:以贵州龙里猴子沟为例[J]. 地下水, 2016, 38(2): 32-33.  
LI Sinan, ZHANG Meijiang. Geochemical characteristics of sulfur isotopes in coal mine wastewater river systems: A case study of Monkey Valley in Longli, Guizhou [J]. Groundwater, 2016, 38(2): 32-33.
- [21] 胡冬冬. 高矿化度矿井水硫酸盐、总硬度去除的实验研究[D]. 太原:太原理工大学, 2008.
- [22] 李肖,赵新如,周芬琦,等. 安徽庐江钟山尾矿区河流水体硫形态及硫同位素分布特征[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1787-1794.  
LI Xiao, ZHAO Xinru, ZHOU Fenqi, et al. Distribution characteristics of sulfur species and isotopes in sediments of rivers around Zhongshan tailing at Lujiang County, Anhui Province [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(6): 1787-1794.
- [23] WANG C, YANG Z, ZHONG C, et al. Temporal-spatial variation and source apportionment of soil heavy metals in the representative river-alluviation depositional system [J]. Environmental Pollution, 2016, 37(5): 21618-21626.
- [24] KEFENI K K, MAMBA B B. Evaluation of charcoal ash nanoparticles pollutant removal capacity from acid mine drainage rich in iron and sulfate [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 251: 119720.
- [25] TONG L, LIANG T, TIAN Y, et al. Research progress on treatment of mine wastewater by bentonite composite [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2022, 15(8): 681.
- [26] LEWIS R J, COPLEY G B. Chronic low-level hydrogen sulfide exposure and potential effects on human health: A review of the epidemiological evidence [J]. Critical Reviews in Toxicology, 2015, 45(2): 93-123.
- [27] 李曦滨. 华南高硫煤分布区酸性矿井水形成的地质环境特征研究[J]. 中国煤炭地质, 2022, 34(S1): 7-11.  
LI Xibin. Study on geological environment characteristics formed by acid mine drainage in high-sulfur coal distribution areas of South China [J]. Coal Geology of China, 2022, 34(S1): 7-11.
- [28] 张秋英,李兆,王健祺,等. 南水北调东线湖泊硫酸盐污染现状与成因分析:以东平湖为例[J]. 环境科学学报, 2023, 43(7): 48-55.  
ZHANG Qiuying, LI Zhao, WANG Jianqi, et al. Sulfate pollution and cause analysis in a lake along the South-North Water Transfer Project East Line: A case study of Dongping Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(7): 48-55.
- [29] CHATLA A, ALMANASSRA I W, ABUSHAWISH A, et al. Sulfate removal from aqueous solutions: State-of-the-art technologies and future research trends [J]. Desalination, 2023, 558: 116615.
- [30] 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.
- [31] OLÍAS M, CANOVAS C R, BASALLOTE M D, et al. Causes and impacts of a mine water spill from an acidic pit lake (Iberian Pyrite Belt) [J]. Environmental Pollution, 2019, 250: 127-136.
- [32] ZHAO Y, CHEN P, NAN W, et al. The use of (5Z)-4-bromo-5-(bromomethylene)-2(5H)-furanone for controlling acid mine drainage through the inhibition of acidithiobacillus ferrooxidans biofilm formation [J]. Bioresource Technology, 2015, 186: 52-57.
- [33] ISABELLE D, MBONIMPA M, BENZAAZOUA M, et al. Use of acid mine drainage treatment sludge by combination with a natural soil as an oxygen barrier cover for mine waste reclamation: Laboratory column tests and intermediate scale field tests [J]. Minerals Engineering, 2017, 107: 43-52.
- [34] JABŁOŃSKA B, KITYK A V, BUSCH M, et al. The structural and surface properties of natural and modified coal gangue [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 190: 80-90.
- [35] LIU Y, HU X, XU Y. PropS-SH/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings for pyrite oxidation inhibition to control acid mine drainage at the source [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 338: 313-322.
- [36] LLHWAN P, TABELIN C B, JEON S, et al. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling [J]. Chemosphere, 2019, 219: 588-606.
- [37] PARK L, TABELIN C B, SENO K, et al. Simultaneous suppression of acid mine drainage formation and arsenic release by carrier-microencapsulation using aluminum-catecholate complexes [J]. Chemosphere, 2018, 205: 414-425.
- [38] PARK L, TABELIN C B, SENO K, et al. Carrier-microencapsulation of arsenopyrite using Al-catecholate complex: Nature of oxidation products, effects on anodic and cathodic reactions, and coating stability under simulated weathering conditions [J]. Heliyon, 2020, 6(1): e03189.
- [39] KAUR G, COUPERTTHWAITE S J, HATTON-JONES B W, et al. Alternative neutralisation materials for acid mine drainage treatment [J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 22: 46-58.
- [40] IGHALO J O, KURNIAWAN S B, IWUOZOR K O, et al. A review of treatment technologies for the mitigation of the toxic environmental effects of acid mine drainage (AMD) [J].

- Process Safety and Environmental Protection, 2022, 157: 37-58.
- [41] 王晓青,冯启言,宫敏,等.高硫酸盐矿山废水的处理方法研究进展[J].应用化工,2022,51(8):2355-2361.  
WANG Xiaoqing, FENG Qiyang, GONG Min, et al. Research progress on treatment methods of wastewater with high sulfate mines [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(8): 2355-2361.
- [42] FERNANDO W, LLANKOON I, SYED T, et al. Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review [J]. Minerals Engineering, 2018, 117: 74-90.
- [43] FOU DHAILI T, LEFEBVRE O, COUDERT L, et al. Sulfate removal from mine drainage by electrocoagulation as a stand-alone treatment or polishing step [J]. Minerals Engineering, 2020, 152: 106337.
- [44] PRATINTHONG N, SANGCHAN S, CHIMUPALA Y, et al. Sulfate removal from lignite coal mine drainage in Thailand using ettringite precipitation [J]. Chemosphere, 2021, 285: 131357.
- [45] DOU W, ZHOU Z, JIANG L M, et al. Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 196: 518-526.
- [46] KEFENI K K, MSAGATI T M, MAREE J P, et al. Metals and sulphate removal from acid mine drainage in two steps via ferrite sludge and barium sulphate formation [J]. Minerals Engineering, 2015, 81: 79-87.
- [47] MAREE J P, HLABELA P, NENGOVHELA R, et al. Treatment of mine water for sulphate and metal removal using barium sulphide [J]. Mine Water and the Environment, 2004, 23: 195-203.
- [48] BENATTI C T, TAVARES C R G, LENZI E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 504-511.
- [49] MASINDI V, GITARI W M. Simultaneous removal of metal species from acidic aqueous solutions using cryptocrystalline magnetite/bentonite clay composite: An experimental and modelling approach [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 1077-1085.
- [50] JAFARIPOUR A, ROWSON N A, GHATAORA G S. Utilisation of residue gas sludge (BOS sludge) for removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 144: 90-96.
- [51] SEBOGODI K R, JOHAKIMU J K, SITHOLE B B. Beneficiation of pulp mill waste green liquor dregs: Applications in treatment of acid mine drainage as new disposal solution in South Africa [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 246: 118979.
- [52] HONG S, CANNON F S, HOU P, et al. Adsorptive removal of sulfate from acid mine drainage by polypyrrole modified activated carbons: Effects of polypyrrole deposition protocols and activated carbon source [J]. Chemosphere, 2017, 184: 429-437.
- [53] HOU P, BYRNE T, CANNON F S, et al. Electrochemical regeneration of polypyrrole-tailored activated carbons that have removed sulfate [J]. Carbon, 2014, 79: 46-57.
- [54] HANNA R, LUUKKONEN T, NISKANEN M, et al. Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317: 373-384.
- [55] MULINARI D R, da SILVA M L C P. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 617-620.
- [56] DONG R, LIU Y, WANG X, et al. Adsorption of sulfate ions from aqueous solution by surfactant-modified palygorskite [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(10): 3890-3896.
- [57] 郑姗,郑刘根,张燕海,等.改性芦苇生物炭对水中硫酸盐的吸附性能及机理 [J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3916-3925.  
ZHENG Shan, ZHENG Liugen, ZHANG Yanhai, et al. Adsorption performance and mechanism of modified reed biochar towards sulfate in water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 3916-3925.
- [58] MORET A, RUBIO J. Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(8): 715-722.
- [59] HANNA R, LUUKKONEN T, NISKANEN M, et al. Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317: 373-384.
- [60] SANG P, WANG Y, ZHANG L, et al. Effective adsorption of sulfate ions with poly(m-phenylenediamine) in aqueous solution and its adsorption mechanism [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 243-252.
- [61] CAO W, DANG Z, ZHOU X, et al. Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(3): 571-577.
- [62] OLIVEIRA C R, RUBIO J. New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(6): 552-558.
- [63] HONG S, CANNON F S, HOU P, et al. Adsorptive removal of sulfate from acid mine drainage by polypyrrole modified activated carbons: Effects of polypyrrole deposition protocols and activated carbon source [J]. Chemosphere, 2017, 184: 429-437.
- [64] NAMASIVAYAM C, SANGEETHA D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water [J]. Desalination, 2008, 219(1): 1-13.
- [65] HANNA R, LUUKKONEN T, NISKANEN M, et al. Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317: 373-384.
- [66] 龚艳,刘玉香. 矿山废水硫酸盐处理方法的研究进展与展望 [J]. 应用化工, 2022, 51(11): 3384-3388.  
GONG Yan, LIU Yuxiang. Research progress and prospects of mine wastewater sulfate treatment methods [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(11): 3384-3388.
- [67] SAMUELA G, RUBERTELLI G, JEFFERSON B, et al. Demonstration of ion exchange technology for phosphorus removal and recovery from municipal wastewater [J]. Chemical Engineering

- Journal, 2021, 420: 129913.
- [68] CAN I B, BIÇAK Ö, ÖZÇELİK S, et al. Sulphate removal from flotation process water using ion-exchange resin column system [J]. Minerals, 2020, 10(8): 655.
- [69] 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.
- [70] ANTONIO B, GOMEZ J L, GOMEZ E, et al. Reduction of sulphate content in aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes[J]. Desalination, 2004, 162: 55-60.
- [71] JIANG S, LI Y, LADEWIG B P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies[J]. Science of the Total Environment, 2017, 595:567-583.
- [72] VHAHANGWALE M, OSMAN M S, ABU-MANFOUZ Adnan-M. Integrated treatment of acid mine drainage using BOF slag, lime/soda ash and reverse osmosis (RO): Implication for the production of drinking water[J]. Desalination, 2017, 424:45-52.
- [73] LIN W, ZHANG B, YE X, et al. Sulfate removal using colloid-enhanced ultrafiltration: Performance evaluation and adsorption studies [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(5): 5609-5624.
- [74] SIEW Y W, ZEDDA K L, VELIZAROV S. Nanofiltration of simulated acid mine drainage: Effect of pH and membrane charge [J]. Applied Sciences, 2020, 10(1): 400.
- [75] MACHODI M J, DARAMOLA M O. Synthesis and performance evaluation of PES/chitosan membranes coated with polyamide for acid mine drainage treatment[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 17657.
- [76] 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.
- [77] HOSSEINI S M, AMINI S H, KHODABAKHSHI A R, et al. Activated carbon nanoparticles entrapped mixed matrix polyether-sulfone based nanofiltration membrane for sulfate and copper removal from water[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 82: 169-178.
- [78] PINO L, VARGAS C, SCHWARZ A, et al. Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345:114-125.
- [79] LOPEZ J, REIG M, GIBERT O, et al. Evaluation of NF membranes as treatment technology of acid mine drainage: Metals and sulfate removal[J]. Desalination, 2018, 440:122-134.
- [80] PIIA J, KAARIAINEN M L, RIIHIMAKI M, et al. Comparison of ALD coated nanofiltration membranes to unmodified commercial membranes in mine wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 192:69-77.
- [81] WADEKAR S S, HAYES T, LOKARE O R, et al. Laboratory and pilot-scale nanofiltration treatment of abandoned mine drainage for the recovery of products suitable for industrial reuse[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(25): 7355-7364.
- [82] JUHOLIN P, KÄÄRIÄINEN M L, RIIHIMÄKI M, et al. Comparison of ALD coated nanofiltration membranes to unmodified commercial membranes in mine wastewater treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 192: 69-77.
- [83] BUZZI D C, VIEGAS L S, RODRIGUES M A S, et al. Water recovery from acid mine drainage by electro dialysis[J]. Minerals Engineering, 2013, 40:82-89.
- [84] MUHAMMAD Q, SAAMAD I U, DARWISH N A, et al. Comprehensive review of membrane design and synthesis for membrane distillation[J]. Desalination, 2021, 518: 115168.
- [85] HULL E J, ZODROW K R. Acid rock drainage treatment using membrane distillation: Impacts of chemical-free pretreatment on scale formation, pore wetting, and product water quality[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(20): 11928-11934.
- [86] LI J, TANASSUM S. Synergism of hydrolytic acidification and sulfate reducing bacteria for acid production and desulfurization in the anaerobic baffled reactor: High sulfate sewage wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444: 136611.
- [87] PIÑA-SALAZAR E Z, CERVANTES F J, MERAZ M, et al. Biofilm development during the start-up of a sulfate-reducing down-flow fluidized bed reactor at different COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios and HRT [J]. Water Science and Technology, 2011, 64(4): 910-916.
- [88] MUYZER G, STAMS A J M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria [J]. Nature Reviews Microbiology, 2008, 6(6): 441-454.
- [89] 徐明,徐绮,熊桂慧,等. 工业硫酸盐废水处理技术研究现状 [J]. 工业用水与废水, 2017, 48(4): 7-10.
- XU Ming, XU Qi, XIONG Guihui, et al. Research status of industrial sulfate wastewater treatment technology [J]. Industrial Water & Wastewater, 2017, 48(4): 7-10.
- [90] IRENE S A, SANZ J L, BIJMANS M F M, et al. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 269: 98-109.
- [91] DAS B K, ROY S, DEV S, et al. Improvement of the degradation of sulfate rich wastewater using sweetmeat waste (SMW) as nutrient supplement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 796-807.
- [92] VASQUEZ Y, ESCOBAR M C, SAENZ J S, et al. Effect of hydraulic retention time on microbial community in biochemical passive reactors during treatment of acid mine drainage [J]. Biore-source Technology, 2018, 247: 624-632.
- [93] MULOPO J, GREBEN H, SIGAMA J, et al. The relationships between sulphate reduction and COD/VFA utilisation using grass cellulose as carbon and energy sources [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2011, 163(3): 393-403.
- [94] NIELSEN G, HATAM I, ABUAN K A, et al. Semi-passive in-situ pilot scale bioreactor successfully removed sulfate and metals from mine impacted water under subarctic climatic conditions [J].

- Water Research, 2018, 140: 268-279.
- [95] SUBHABRATA D, ROY S, BHATTACHARYA J. Optimization of the operation of packed bed bioreactor to improve the sulfate and metal removal from acid mine drainage[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 200: 135-144.
- [96] NOGUEIRA E W, GOUVEA D G L A, MARQUES Y L N, et al. Sulfate and metal removal from acid mine drainage using sugarcane vinasse as electron donor; Performance and microbial community of the down-flow structured-bed bioreactor[J]. Bioresource Technology, 2021, 330:124968.
- [97] BARBOSA L P, COSTA P F, BERTOLINO S M, et al. Nickel, manganese and copper removal by a mixed consortium of sulfate reducing bacteria at a high COD/sulfate ratio[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2014, 30(8): 2171-2180.
- [98] CHEN J, LI X, JIA W, et al. Promotion of bioremediation performance in constructed wetland microcosms for acid mine drainage treatment by using organic substrates and supplementing domestic wastewater and plant litter broth[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124125.
- [99] WEIS J S, WEIS P. Metal uptake, transport and release by wetland plants: Implications for phytoremediation and restoration[J]. Environment International, 2004, 30(5): 685-700.
- [100] 邵武,宋岩,王彩红. 人工湿地处理酸性矿井水的研究[J]. 环境工程, 2011, 29(5): 45-47.  
SHAO Wu, SONG Yan, WANG Caihong, Research on treatment of acid mine drainage by artificial wetland [J]. Environmental Engineering, 2011, 29(5): 45-47.
- [101] WANG R, ZHAO X, WANG T, et al. Can we use mine waste as substrate in constructed wetlands to intensify nutrient removal? A critical assessment of key removal mechanisms and long-term environmental risks[J]. Water Research, 2022, 210: 118009.
- [102] 黄奕翔. 酸性矿井废水资源回收及再利用技术的研究进展[J]. 地下水, 2023, 45(4): 104-107.  
HUANG Yixiang, Research progress of acid mine wastewater resource recovery and reuse technology[J]. Groundwater, 2023, 45(4): 104-107.
- [103] SONG K, MENG Q, SHU F, et al. Recovery of high purity sulfuric acid from the waste acid in toluene nitration process by rectification[J]. Chemosphere, 2013, 90(4): 1558-1562.
- [104] QIAN Q, WANG H, BAI P, et al. Effects of water on steam rectification in a packed column[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(12): 2560-2565.
- [105] SONG K, MENG Q, SHU F, et al. Recovery of high purity sulfuric acid from the waste acid in toluene nitration process by rectification[J]. Chemosphere, 2013, 90(4): 1558-1562.
- [106] CHANG W, LI X, DENG Z, et al. Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from an acid leach solution by diffusion dialysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1): 226-230.
- [107] 连文玉,李晓玉,刘兆明,等. 扩散渗析法回收化成箱酸性废液中的硫酸和磷酸[J]. 山东化工, 2019, 48(19): 240-242.
- LIAN Wenyu, LI Xiaoyu, LIU Zhaoming, et al. Recovery of sulfuric acid and phosphoric acid from acidic waste effluent in foil forming industry by diffusion dialysis [J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(19): 240-242.
- [108] PALATÝ Z, ŽÁKOVÁ A. Separation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> mixture by diffusion dialysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 114(1/3): 69-74.
- [109] MARTÍ-CALATAYUD M C, BUZZI D C, GARCIA-GABALDON M, et al. Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis [J]. Desalination, 2014, 343: 120-127.
- [110] MAGDALENA R R. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1): 57-69.
- [111] ARCHANA A, SAHU K K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1): 61-75.
- [112] GOTTLIEBSEN K, GRINBAUM B, CHEN D, et al. Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(3): 293-307.
- [113] HAGSHENAS D F, DARVISHI D, RAFIEIPOUR H, et al. A comparison between TEHA and Cyanex 923 on the separation and the recovery of sulfuric acid from aqueous solutions[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3): 173-179.
- [114] ARCHANA A, KUMARI S, SAHU K K. Liquid-liquid extraction of sulphuric acid from zinc bleed stream[J]. Hydrometallurgy, 2008, 92(1): 42-47.
- [115] 孙启,黄松涛,杨丽梅,等. 工业废酸中硫酸的萃取分离与回收研究现状[J]. 稀有金属, 2022, 46(5): 652-664.  
SUN Qi, HUANG Songtao, YANG Limei, et al. Research status on extraction, separation, and recovery of sulfuric acid from industrial waste acid[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(5): 652-664.
- [116] NLEYA Y, SIMATE G S, NDLOVU S. Sustainability assessment of the recovery and utilisation of acid from acid mine drainage [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 113: 17-27.
- [117] 张海宝,章小兵,吕宝林,等. 冷冻结晶与水冷结晶回收硫酸镍工艺比较[J]. 有色冶金设计与研究, 2017, 38(6): 45-47.  
ZHANG Haibao, ZHANG Xiaobing, LYU Baolin, et al. Comparison of freezing crystallization and water cooling crystallization for nickel sulfate recovery[J]. Nonferrous Metals Engineering Research, 2017, 38(6): 45-47.
- [118] RANDALL D G, NATHOO J, LEWIS A E. A case study for treating a reverse osmosis brine using eutectic freeze crystallization: Approaching a zero waste process[J]. Desalination, 2011, 266(1): 256-262.