王 悦,段蓉宇,桑 楠,等.煤矿矿井水中 Fe^{2+}、Mn^{2+}在冷冻条件下的迁移规律及植物毒性 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1376-1386.
Wang Y, Duan R Y, Sang N, et al. Migration patterns of Fe^{2+} and Mn^{2+} in coal mine water under freezing conditions and their phytotoxicity [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1376-1386.

煤矿矿井水中 Fe^{2+}、Mn^{2+}在冷冻条件下的迁移规律及植物毒性

王 悦[1],段蓉宇[2],桑 楠[1,2],李广科[2*] (1.山西能源学院资源与环境工程系,山西 太原 030604；2.山西大学环境与资源学院,山西 太原 030031)

摘要：含有高浓度的 Fe^{2+}、Mn^{2+}等重金属离子的酸性煤矿矿井水(AMD)利用冰晶净化效应的冷冻法来处理.AMD 通过单因素与正交实验,优化了冷冻法去除模拟 AMD 中 Fe^{2+}与 Mn^{2+}的工艺参数,并确定了其最佳条件(Fe^{2+}:冷冻温度为-12℃、初始浓度为 0.9mg/L、冷冻半径为 4.25cm; Mn^{2+}:冷冻温度-6℃、初始浓度 1.2mg/L、冷冻半径 5.00cm),将优化工艺应用于实际 AMD 处理.结果表明,实际 AMD 中 Fe^{2+}和 Mn^{2+}的去除率分别达到 60%和 59%,证实了该技术的有效性.此外,我们使用大麦种子和幼苗作为模型植物,对处理前后 AMD 的植物毒性进行了评估.结果表明,与未处理的 AMD 相比,处理后的 AMD 未抑制大麦种子的发芽和大麦幼苗的生长.本研究证实,冷冻法不仅能有效去除 AMD 中的重金属污染物,还能显著消减其生物毒性.

关键词：铁离子；锰离子；酸性煤矿矿井水；植物毒性
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1376-11

Migration patterns of Fe^{2+} and Mn^{2+} in coal mine water under freezing conditions and their phytotoxicity.

WANG Yue[1], DUAN Rong-yu[2], SANG Nan[1,2], LI Guang-ke[2*] (1.Department of Resources and Environmental Engineering, Shanxi Institute of Energy, Taiyuan 030604, China；2.School of Environment and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030031, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1376~1386

Abstract：Acidic mine drainage (AMD) containing high concentrations of heavy metal ions such as Fe^{2+} and Mn^{2+} was treated by a freezing method utilizing the purification effect of ice crystals. The process parameters for removing Fe^{2+} and Mn^{2+} from simulated AMD via the freezing method were optimized through single-factor and orthogonal experiments, and the optimal conditions were determined (for Fe^{2+}: freezing temperature of -12℃, initial concentration of 0.9mg/L, freezing radius of 4.25cm; for Mn^{2+}: freezing temperature of -6℃, initial concentration of 1.2mg/L, freezing radius of 5.00cm). The optimized process was then applied to treat actual AMD. The results showed that the removal rates of Fe^{2+} and Mn^{2+} from the actual AMD reached 60% and 59%, respectively, which confirmed the effectiveness of the technology. Furthermore, barley seeds and seedlings were used as model plants to evaluate the phytotoxicity of the AMD before and after treatment. The results indicated that, compared with the untreated AMD, the treated AMD did not inhibit the germination of barley seeds or the growth of barley seedlings. This study confirmed that the freezing method can not only effectively remove heavy metal pollutants from AMD but also significantly reduce its biotoxicity.

Key words：iron ions；manganese ions；acidic coal mine water；phytotoxicity

酸性煤矿矿井水(AMD)是由于采矿活动促进含硫物质的氧化,导致重金属离子排入水体后所产生的废水[1-2].具有 pH 值低(通常 2~4)、重金属含量高、氧化性强等特点.其中,Fe^{2+}和 Mn^{2+}作为 AMD 中含量最丰富的过渡金属离子,不仅易形成胶体沉淀导致水体浑浊,还会通过氧化生成羟基硫酸盐矿物(如黄钾铁矾)加剧生态毒性.在寒区或季节性冻土带矿区(如我国东北、西北地区),低温与冻融循环显著改变水-岩-微生物相互作用过程,可能影响 Fe^{2+}、Mn^{2+}的迁移转化行为,进而对周边土壤-地下水系统及植被恢复构成潜在威胁.含有高浓度 Fe^{2+}、Mn^{2+}的 AMD 的危害十分严重[3-4].长期饮用铁超标的水或锰含量则会对人类的身体健康产生威胁[5-8].同时会对水生生态系统中的水生生物产生影响[9-10].

常见的铁离子、锰离子去除技术包括膜技术、电絮凝、吸附法、中和法、接触氧化法等.各种处理技术均存在一定的局限性和弊端.目前 AMD 治理以化学中和(如石灰沉淀法)和生物/生态法(如人工湿地)为主.石灰中和可高效去除 Fe^{2+}(>95%),但对 Mn^{2+}去除率普遍较低(仅 60%~80%),且生成大量污

收稿日期：2025-08-05
基金项目：国家自然科学基金(22406119,22276117);山西省基础研究计划资助项目(202403021222324)
* 责任作者, 教授, liguangke@sxu.edu.cn

泥[11].人工湿地依赖微生物氧化(如铁氧化菌、锰氧化菌)实现 Fe/Mn 固化,但其活性在低温下(<10℃)显著抑制[12].研究指出,5℃时 Mn^{2+}氧化速率较 25℃下降 90%[13],导致冬季湿地失效.冷冻技术是不需要添加外源药剂,运行成本不高,对环境的总体影响相对较小的处理技术[14].目前,冷冻法在水处理领域的应用研究多集中于高盐废水淡化[15]、电镀废水重金属回收[16]等方面.研究表明,冷冻法能有效通过冰晶的形成,将污染物浓缩、分离或固定在未冻液中,对于 Cu、Ni、Zn 等重金属展现出良好的去除潜力.然而,对于成分复杂、以 Fe^{2+}和 Mn^{2+}为典型污染物的酸性煤矿矿井水,其在冻结过程中 Fe/Mn 的迁移规律不清楚,这限制了冷冻法在该类废水处理中的应用.

本文构建冷冻迁移−植物毒性耦合模型研究冷冻条件对 AMD 中 Fe^{2+}、Mn^{2+}迁移转化规律的影响.阐明冻融循环驱动下 Fe^{2+}/Mn^{2+}的迁移机制,探索冷冻法这一物理方法在 AMD 治理中的应用潜力,及低温条件下 Fe^{2+}、Mn^{2+}等特征污染物的迁移转化规律,以期为寒区 AMD 治理提供参考.

1　材料与方法

1.1　水样的采集与制备

含 Fe^{2+}模拟水样由硫酸亚铁铵($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$)配制.分别配置浓度为 0.6,0.9,1.2,1.5,1.8mg/L 的含 Fe^{2+}模拟水样,称取一定量的$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$,溶于 H_2SO_4 中,定容至 1000mL 的容量瓶中,摇匀备用.含 Mn^{2+}模拟水样均为硫酸锰($MnSO_4$)配制.配制浓度为 1.2,1.6,2.0,2.4,2.8mg/L 的含 Mn^{2+}模拟水样.称取一定量的硫酸锰,溶于 H_2SO_4 中,定容至 1000mL 的容量瓶中,摇匀备用.

煤矿矿井水取自山西某一煤矿.水样经过 24h 沉淀,使其中所含杂质和悬浮物下沉,取上清液混匀后低温保存,备用.AMD 由煤矿矿井水加入一定量的硫酸(H_2SO_4)配制.量取一定量的 H_2SO_4 加入煤矿矿井水(pH=9.86)中,调 pH 于 3~4 之间,放置 24h,取上清液混匀后低温保存,备用.AMD 中 Fe^{2+}浓度为 1.175mg/L,Mn^{2+}浓度为 0.979mg/L,pH=3.3.

1.2　测试指标及方法

水样 pH 值的测定采用 pH 计法测定,Fe^{2+}和 Mn^{2+}的测定分别使用邻菲啰啉分光光度法 HJ/T345−2007、高碘酸钾氧化分光光 GB11906−89 检测.采用以下指标描述 Fe^{2+}和 Mn^{2+}在冰−水体系中的迁移规律:

(1)成冰率:

$$R=\frac{V_s}{V_0}\times100\% \tag{1}$$

式中:V_0 为模拟水样初始体积,mL;V_S 为冰相融水体积,mL.

(2)冷冻进程:

$$P=\frac{T_i}{T}\times100\% \tag{2}$$

式中:T_i 为冷冻进程中的某个时间段,h;T 为完全冷冻所需时间,h.

(3)去除率:

$$\eta=\frac{C_0-C_S}{C_0}\times100\% \tag{3}$$

式中:C_0 为水样初始浓度,mg/L;C_S 为冰相中水样浓度,mg/L.

1.3　单因素实验设计

通过单因素检测法探究冷冻处理对 Fe^{2+}/Mn^{2+}迁移规律的影响.冷冻温度对 Fe^{2+}/Mn^{2+}在冰−水体系中迁移规律的影响.将配制适量浓度的含 Fe^{2+}/Mn^{2+}模拟水样,量取 350mL 分装于冷冻装置中.然后分别在−6,−12,−20,−25℃条件下进行冷冻.使用的冷冻柜进行冷冻,其温度控制精度为±0.5°C.实验期间,通过外接的高精度温度记录仪对腔体温度进行了连续监测,监测数据表明,工作区间的实际温度波动在±0.8°C 以内.所有平行样品均置于冷冻柜内同一水平面上,并围绕中心点对称放置,以确保它们处于尽可能一致的热力学环境中.同时,样品管与柜壁及其他热源保持了足够距离,以最小化热辐射不均的影响.记录初始水温和起始冷冻时间,每隔一定时间分离冰水混合物,分别收集冰融水并重复操作直到冷冻结束.测定冰相体积、Fe^{2+}/Mn^{2+}吸光度值并计算出浓度.初始浓度对 Fe^{2+}/Mn^{2+}在冰−水体系中迁移规律的影响.室温条件下,配制不同浓度的含 Fe^{2+}/Mn^{2+}模拟水样,分装于冷冻装置中,在选定的温度下进行冷冻.记录初始水温和起始冷冻时间,开始冷冻后每隔一定时间分离冰水混合物,分别收集冰融水,直到冷冻结束.测定冰相体积、Fe^{2+}/Mn^{2+}吸光度值并计算出浓度.比表面积对 Fe^{2+}在冰−水体系中迁移规律的影响.选用 Fe^{2+}模拟水样(1.2mg/L)和 Mn^{2+}模拟

水样(1.6mg/L),分装于冷冻装置:*R*=5.00cm、4.25cm、3.25cm,保证冷冻装置液面等高度(20cm).在−12℃的条件下进行冷冻.记录初始水温和起始冷冻时间,收集冰融水并标记,测定冰相体积、Fe^{2+}吸光度值并计算出浓度.

1.4 正交试验设计

试验选择在室温条件下进行 3 因素 3 水平正交试验,影响因素分别为冷冻时间(A)、初始浓度(B)、冷冻半径(C).运用 SPSS21 对上述因素进行正交优化设计.由于试验过程中需要调节冷冻柜温度,所以把冷冻温度相同的试验编为一组,一共分为 3 组:第一组编号为 1、2、3;第二组编号为 4、5、6;第三组编号为 7、8、9.为方便试验,容量瓶和烧杯的编号与试验各组编号保持一致.在室温下,控制液面高度一致后进行冷冻处理,收集出水并测定冰相体积、Fe^{2+}/Mn^{2+}吸光度值并计算出浓度.

1.5 大麦种子萌发的测定

选籽粒饱满、大小一致的大麦种子用于试验.室温(22℃)下,大麦种子在 3%次氯酸钠溶液中浸泡 5min,自来水冲洗 3~5 遍.随后在去离子水中浸泡 6h,摆放于铺有两层湿滤纸的培养皿内,用上述实验水样进行染毒, 并设置去离子水作为空白对照,每皿 30 粒,每处理组 3 个平行;25℃恒温培养箱黑暗培养,定期换液,维持滤纸湿润.实验以种子破白为萌发标准,连续萌发 3d,每天记录和计算种子的萌发率.

1.6 大麦幼苗根长的测定

清洗好的大麦种子用去离子水按照体积 3:1 浸泡 8h,湿纱布包裹,黑暗条件下催芽 24h.在种子萌发后,选取发育整齐一致且根长在 1~1.5cm 的大麦种子置于铺有两层湿滤纸的培养皿内.于(25±1)℃和 14/10h 的光循环下培养,每隔 12h 更换一次培养液,保持滤纸湿润.每隔 1d 测量幼苗的根部长度,连续 7d,实验过程中大麦幼苗的平均根长是基于各个处理组单株平均值来确定的.

1.7 数据处理和分析

本研究每组实验至少设置 3 个平行实验,每个实验至少进行 3 次重复,以确保实验结果的准确性、可靠性和科学性.所得数据描述性结果统计采用 Excel 2016,以平均值±标准差来表示.结果分析和作图使用 Graph Pad Prism 8,使用 One way ANOVA 进行显著性分析(**P*<0.05,***P*<0.01,****P*<0.001).

2 结果与讨论

2.1 冷冻温度对 Fe^{2+}在冷冻过程中变化规律的影响

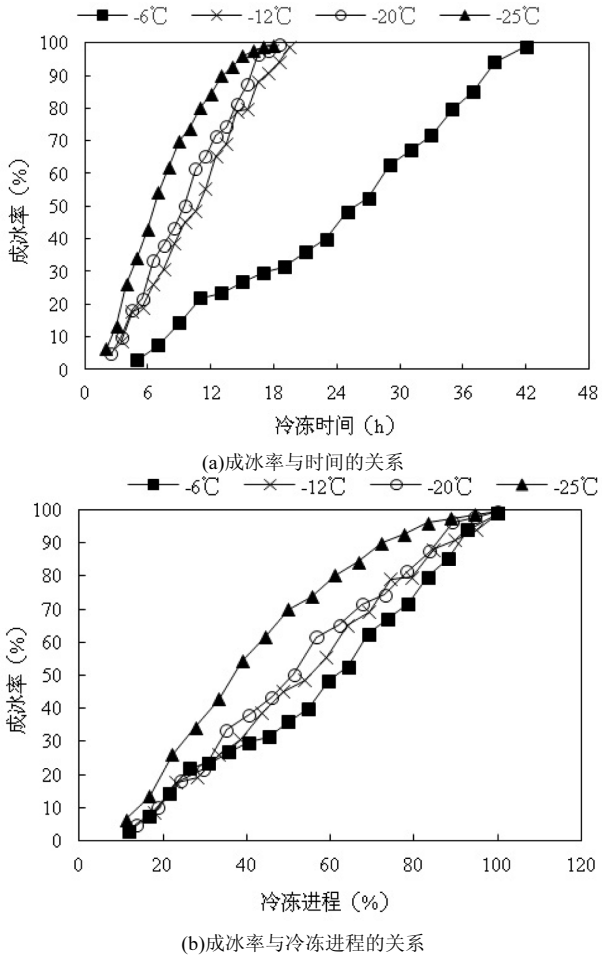


图 1 Fe^{2+}在不同温度下(−6, −12, −20, −25℃)冰−水体系中的迁移规律

Fig.1 Migration behavior of Fe^{2+} in the ice−water system at different temperatures (−6, −12, −20, −25°C)

从图 1 (a)可见,不同的冷冻温度,含 Fe^{2+}水样冻结时间不同.冷冻温度为−25℃时,完全冻结时间为 18h;冷冻温度为−6℃时,冻结需耗时 42h.可见冷冻温度越低,冰晶生长越快.此外,还可以观察到,不同的冷冻温度,Fe^{2+}水样开始出现冰晶的时间也是不同的,温度从高到低依次出现结晶的时间分别为 5,3.5,2.5,2h,冷冻温度越高,出现结晶的时间越缓慢.从图 1(b)可知,冷冻温度冻结进程类似,都在 20%之前开始出现结晶.可见冷冻温度越高,冰晶生长比较慢,Fe^{2+}越容易被排除,所以得到的冰融水才越纯净;当冷冻温度逐渐降低,冷冻速率加快,冰晶生长的越

来越快,导致冰体内部结构复杂[17],从而使 Fe^{2+}越难以析出,去除率下降.从表 1 可知,随着冻结温度的降低,冰相中 Fe^{2+}的含量增加,去除率则会降低;当温度为−6℃时,Fe^{2+}的去除效果最好,但所需时间最长.对废水进行冷冻浓缩效果评价时,需要综合考虑污染物去除效率、能耗和产生的冰块体积出水量等因素.在评估效果时,发现在−12℃下达到了最佳表现,既可以实现较高的污染物去除率,又可以获得最大的出水量.由于前期随着冷冻程度的增加,Fe^{2+}扩散速率跟不上冷冻的速度,使大量的 Fe^{2+}停留在冰相中,随着冷冻速度的加快,冰−水界面向前推进的速度也越来越快,Fe^{2+}的沉降相对减少.当骤然升高时,冰−水界面推移速度减慢,大量 Fe^{2+}聚集在较小的空间内,使 Fe^{2+}浓度急剧增加.秋冬在研究冷冻法处理工业废水中得出结论:冷冻温度越低,冰晶纯度低,更多的污染物可以残留在冰晶中,因此得出−12℃为最佳冷冻温度[18].

表 1　不同冷冻温度下低浓度区出水对比

Table 1　Comparison of low concentration zone effluent at different freezing temperatures

冷冻温度 (℃)	冷冻时间 (h)	冰相体积 (mL)	冰相浓度 (mg/L)	去除率 (%)
−6	19	110	0.150	87.51
−12	12.5	228	0.169	85.89
−20	10.5	215	0.254	78.85
−25	8	216	0.259	78.42

2.2　水样浓度对 Fe^{2+}在冷冻过程中变化规律的影响

选择浓度为 0.6mg/L 的含 Fe^{2+}模拟水样,完全冻结时间为 18.5h,其他浓度的水样完全冻结时间均在 20h 左右(图 2(a)).在冷冻过程中,初始浓度越高,冰相中的 Fe^{2+}浓度也越高,曲线波动幅度也越大.由于随着初始浓度的增加,在冷冻过程中,Fe^{2+}就会相对较多地被冰晶夹杂进去,导致冰相中 Fe^{2+}含量升高.由图 2(b)可知,当溶液的初始浓度逐渐上升时,Fe^{2+}的去除效率先增加后降低.由于水分子凝结成冰晶的过程中,初始浓度比较低,所以转移到冰中的 Fe^{2+}含量少,去除率高.随着溶液浓度的升高,高浓度的溶液中 Fe^{2+}含量增加,导致离子晶核之间碰撞的可能性增大,从而提高了二次成核的概率,加快了冰晶的生长速度.综上所述,以低浓度区为界限,随着初始浓度的增加,冰相中 Fe^{2+}的浓度也在逐渐增加.研究发现初始浓度越高,去除率就越低[19].因此在 Fe^{2+}浓度为 1.2mg/L 时,去除率最高,且在低浓度区冷冻时间较短,能耗低,所以选择 1.2mg/L 为最适初始浓度.

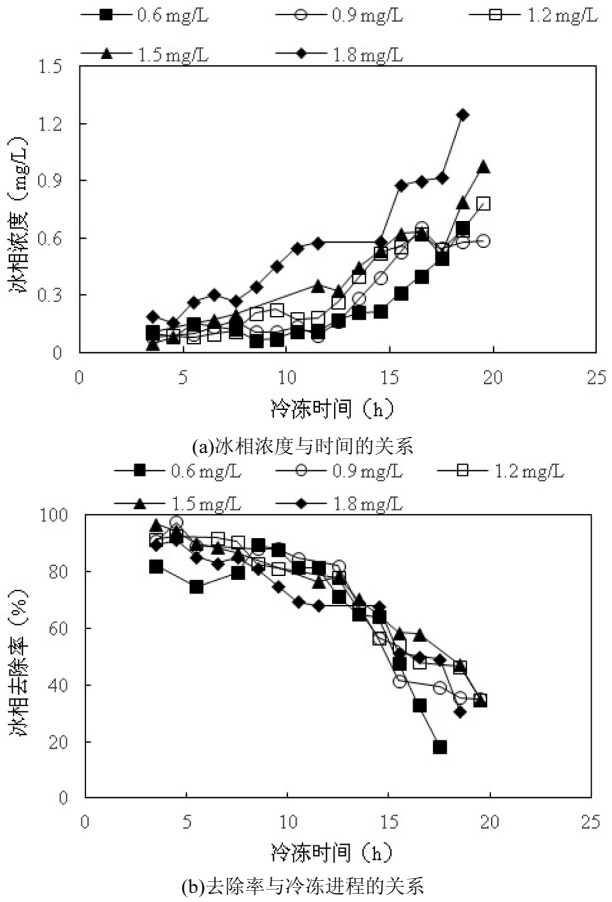


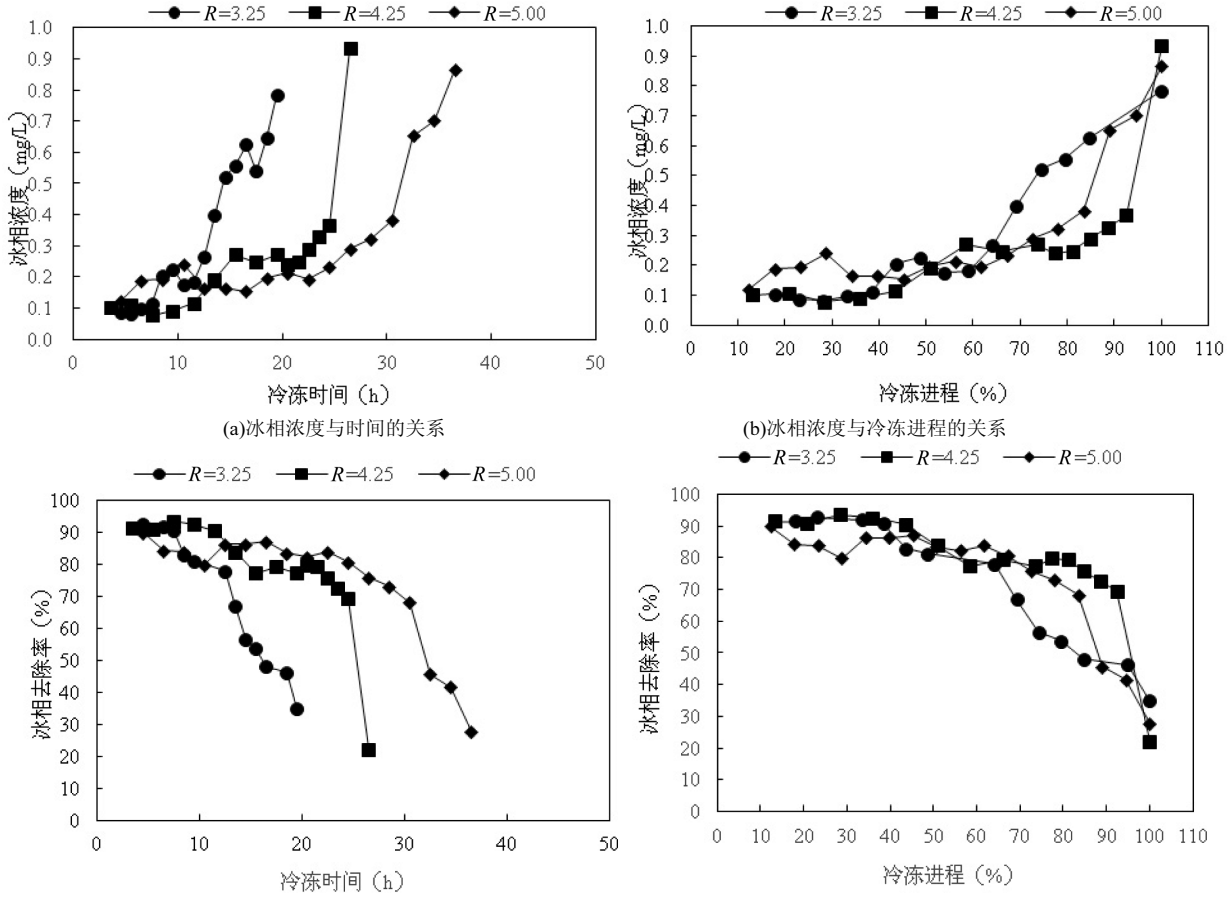
图 2　不同浓度 Fe^{2+}(0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 1.8mg/L)在冰−水体系中的迁移规律

Fig.2　Migration behaviors of different concentrations of Fe^{2+} (0.6, 0.9, 1.2, 1.5, and 1.8mg/L) in the ice−water system

2.3　比表面积对 Fe^{2+}在冷冻过程中变化规律的影响

选用温度为−12℃,浓度为 1.2mg/L 的含 Fe^{2+}的模拟水样,进行后续冷冻实验,将其分别装于半径 R=5.00,4.25,3.25cm 的冷冻装置中.实验结果表明,当冷冻装置 R=5.00cm,完全冻结时间为 36.5h;当冷冻装置 R=4.25,3.25cm,完全冻结时间分别为 26.5,19.5h(图 3 (a)、(c)).可知冷冻罐半径越小,冷冻速度越快.根据图 3 (b)、(d)可知,在前 60%的冷冻进程中,曲线无明显变化;在 70%~100%时,去除率随着时间的增加而降低.由于 R=3.25cm 冷冻即将结束,大量的 Fe^{2+}沉积在狭小的空间里,无处迁移而被迫结成冰晶;而对于 R=5.00cm、4.25cm,R 越大,说明冷冻罐还

有很大的空间让 Fe^{2+}在浓度梯度的作用下继续迁移,因此 Fe^{2+}分离的更充分.这与其他学者的研究结果相吻合[20].根据实验结果,在单因素实验考察范围内,当其他条件固定时,R=3.25cm 表现出相对较高的 Fe^{2+}去除率,因此将其作为正交试验中该因素的一个水平值.



(a)冰相浓度与时间的关系 (b)冰相浓度与冷冻进程的关系

(c)去除率与时间的关系 (d)去除率与冷冻进程的关系

图 3 不同表面积下 Fe^{2+}(5.00, 4.25, 3.25cm)在冷冻过程中的变化规律

Fig.3 Variation patterns of Fe^{2+} at different surface areas (5.00, 4.25, and 3.25cm) during freezing

2.4 Fe^{2+}去除率正交试验方案及条件优化结果

从表 1 可知,在冷冻正交实验中,R 对结果影响最大,C 次之,最后是 T.表 2 表明,最优冷冻正交组合为:冷冻温度−12℃、初始浓度为 0.9mg/L、冷冻半径为 4.25cm,其处理出水可进入后续工艺进行深度处理.

表 2 冷冻过程中 Fe^{2+}去除率的正交试验分析结果

Table 2 Removal rates of Fe^{2+} in orthogonal experiments during the freezing process

序号	冷冻温度 T(℃)	初始浓度 C(mg/L)	冷冻半径 R(cm)	Fe^{2+}去除率 (%)
1	T_1	C_1	R_3	88.23
2	T_1	C_2	R_2	89.07
3	T_1	C_3	R_1	79.00
4	T_2	C_1	R_1	90.14

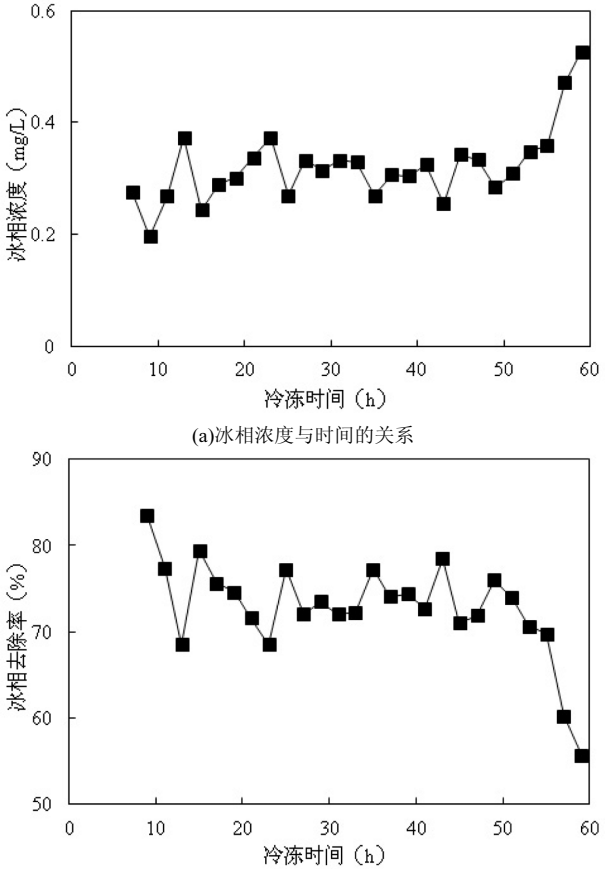
续表 2

序号	冷冻温度 T(℃)	初始浓度 C(mg/L)	冷冻半径 R(cm)	Fe^{2+}去除率 (%)
5	T_2	C_2	R_3	88.22
6	T_2	C_3	R_2	86.39
7	T_3	C_1	R_2	88.80
8	T_3	C_2	R_1	77.37
9	T_3	C_3	R_3	87.00
K_1	256.30	267.17	246.51	−
K_2	264.75	254.66	264.26	−
K_3	253.17	252.39	263.45	−
k_1	85.43	89.06	82.17	−
k_2	88.25	84.89	88.09	−
k_3	84.39	84.13	87.82	−
极差 R	3.86	4.93	5.92	−
主次因素		$R>C>T$		
最优组合		$T_2C_1R_3$		

注:冷冻温度(T)的水平设置为:T_1=−6℃, T_2=−12℃, T_3=−20℃;初始浓度(C)的水平为:C_1=0.6mg/L, C_2=0.9mg/L, C_3=1.2mg/L;初始半径(R)的水平为:R_1=5.00cm、R_2=4.25cm、R_3=3.25cm.

2.5　冷冻过程中对酸性煤矿矿井水 Fe^{2+}迁移规律的影响

采用最佳条件,对 AMD 进行冷冻处理.从图 4 可知,水样完全冻结时间为 60h,随着冷冻时间的增加,冰相中 Fe^{2+}的浓度呈上升趋势,去除率呈下降趋势.在 15h~50h 范围内,Fe^{2+}浓度在 0.2~0.4mg/L 之间,去除率在 74%左右.冰相 Fe^{2+}随着冷冻进程推进,在溶液完全冻结之前,冰相 Fe^{2+}的浓度始终低于溶液初始浓度(1.185mg/L).实验结果表明:与未经过冷冻处理的 AMD 相比,冷冻处理的 AMD 中 Fe^{2+}含量降低了 60%.



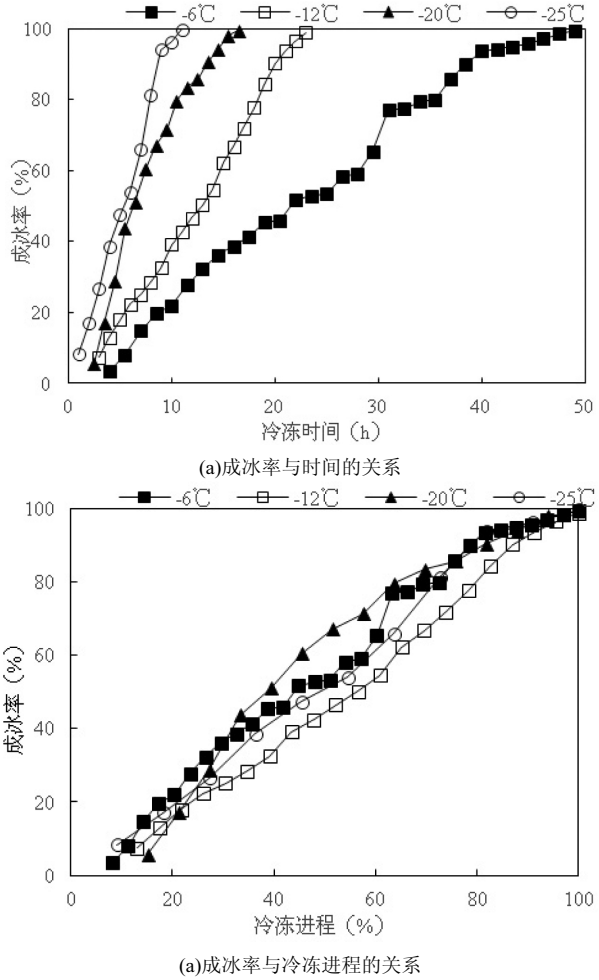
(a)冰相浓度与时间的关系

(b)去除率与冷冻进程的关系

图 4　AMD 中 Fe^{2+}在不同冷冻时间内的迁移变化规律

Fig.4　Migration and variation patterns of Fe^{2+} in acid mine drainage over freezing time

温度越低,冰体的生长速率越快,所需时间越短.从图 5(b)可知,虽然冷冻温度不同,但是冷冻进程是相似的,都在冷冻进程达到 10%~20%之间时开始出现冰晶.这一现象是由于随着冷冻温度的下降,导致固液界面推移速度加快,而 Mn^{2+}扩散速率远小于冰-水界面的推移速度,致使界面前的 Mn^{2+}还未扩散到远处,被冻结在冰相中.当固-液界面推进速度加快时,溶质沉降相对减少,因此稳定生长阶段更为明显.



(a)成冰率与时间的关系

(a)成冰率与冷冻进程的关系

图 5　Mn^{2+}在不同冷冻温度下(−6, −12, −20, −25℃)冰-水体系中的迁移规律

Fig.5　Migration behaviors of Mn^{2+} at different freezing temperatures (−6, −12, −20, and −25°C) in the ice–water system

2.6　冷冻温度对 Mn^{2+}在冷冻过程中变化规律的影响

从图 5(a)可以看出,Mn^{2+}水样在−6,−12,−20,−25℃完全冷冻耗时分别为 49,23,16.5,11h;此外,开始出现冰晶的时间依次为 4,3,2.5,1h.不同的冷冻温度,含 Mn^{2+}水样冻结时间和冰晶出现时间不同,冷冻

从表 3 可知,随着冻结温度的降低,冰相中 Mn^{2+}的含量增加,去除率则会降低.当温度为−6℃时,Mn^{2+}的去除效果最好,但所需时间最长.对废水进行冷冻浓缩效果评价时,需要综合考虑污染物冷冻处理周期、产生的冰块体积出水量和去除率等因素.曲线波

动主要就是由分枝的出现引起的,然而对于分枝的生成目前尚无统一结论,Langer 等[21]认为主干尖端变钝并形成分枝是因为稳定性受到破坏.研究发现,改变冷冻温度可以影响冷冻过程中冰晶的大小、改变冰冻率可以影响冷冻过程中冰晶的生长,进而影响溶液中杂质的去除效果[22].可知,随着冻结温度的降低,冰相中 Mn^{2+}的含量增加,去除率则会降低.综合评估发现在−12℃下达到了最佳表现.

表 3 低浓度区冷冻温度出水对比

Table 3 Comparison of freezing temperature water discharge in the low-concentration zone

冷冻温度 (℃)	冷冻时间 (h)	冰相体积 (mL)	冰相浓度 (mg/L)	去除率 (%)
−6	31	250	0.632	60.50
−12	15	271	0.670	58.13
−20	12.5	285	0.675	57.80
−25	8	300	0.925	42.18

2.7 初始浓度对 Mn^{2+}在冷冻过程中变化规律的影响

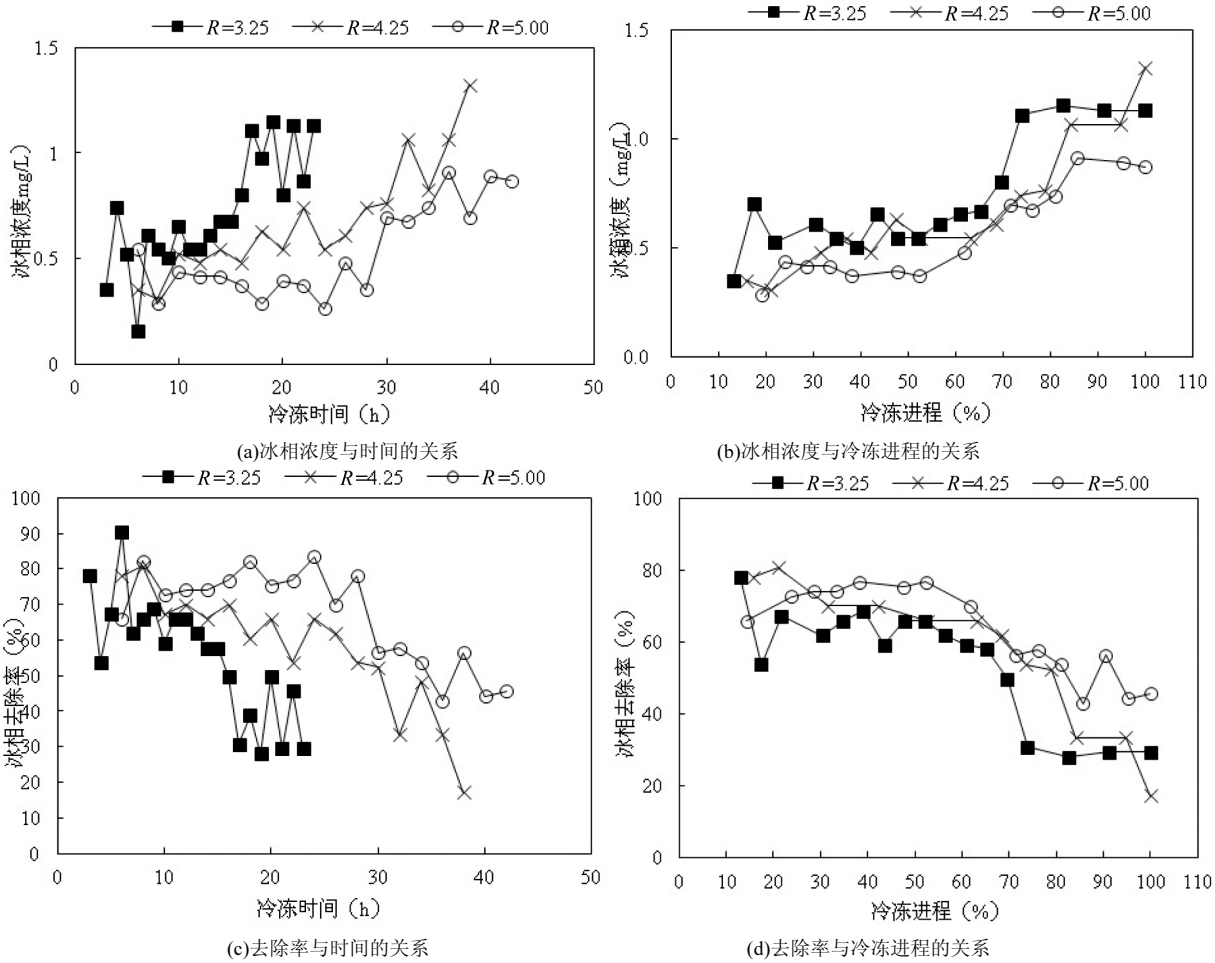
由表 4 可知,−12℃时随着初始浓度的增加,冰相中 Mn^{2+}的浓度也在逐渐增加.Mn^{2+}浓度为 1.2,1.6,2.0mg/L 时,去除率相差不大,但浓度为 1.6mg/L 时,在低浓度区冷冻时间最短,能耗低,资源回收利用率高,所以选择 1.6mg/L 为最适合的水样浓度.

表 4 不同原液浓度下低浓度区各个指标对比

Table 4 Comparison of various indicators in the low-concentration zone at different initial concentrations

初始浓度 (mg/L)	冷冻时间 (h)	成冰率 (%)	冰相浓度 (mg/L)	去除率 (%)
1.2	19	82.29	0.481	59.96
1.6	15	80.11	0.670	58.13
2.0	17	77.42	0.870	56.50
2.4	17	76.57	1.584	33.98
2.8	21	91.43	1.585	43.39

2.8 比表面积对 Mn^{2+}在冷冻过程中变化规律的影响



(a)冰相浓度与时间的关系 (b)冰相浓度与冷冻进程的关系

(c)去除率与时间的关系 (d)去除率与冷冻进程的关系

图 6 不同比表面积下(5.00, 4.25, 3.25cm)Mn^{2+}在冷冻过程中的变化规律

Fig.6 Variation patterns of Mn^{2+} at different specific surface areas (5.00, 4.25, and 3.25cm) during freezing

用温度为−12℃,浓度为 1.6mg/L 的含 Mn^{2+}的模拟水样,进行后续冷冻实验,将其分装于冷冻装置:*R*=5.00,4.25,3.25cm,如图 6(a)所示,冷冻罐 *R* 越小,冷冻速度越快.R 与比表面积成反比,即冷冻比表面积越大,冷冻速率越快;由图 6(b)、(c)、(d)可知,在前 70%的冷冻过程中,曲线变化比较平缓,而在 70%~100%的冷冻过程中,曲线显示出较明显的变化,表明 *R*=3.25cm 的冷冻罐冷冻即将结束,大量的 Mn^{2+}已经被积聚在很小的空间里,无处迁移而被迫结晶;而相对于 *R*=3.25cm 的冷冻罐,*R*=5.00,4.25cm 的冷冻罐还有很大的空间让 Mn^{2+}在浓度梯度的作用下继续迁移,因此 Mn^{2+}分离的更充分.由图 6 可知,不同比表面积的冷冻装置对 Mn^{2+}的迁移是有影响的,冷冻比表面积越小(*R* 越大),Mn^{2+}迁移的路程越大,冷冻时间延长,Mn^{2+}得以更好的迁移.这与麦方方等[23]的结论一致.因此可得出结论:在 *R*=3.25cm 时,处理效率最高.

2.9　Mn^{2+}去除率正交试验方案及条件优化结果

表 5　Mn^{2+}去除率的冷冻正交试验结果

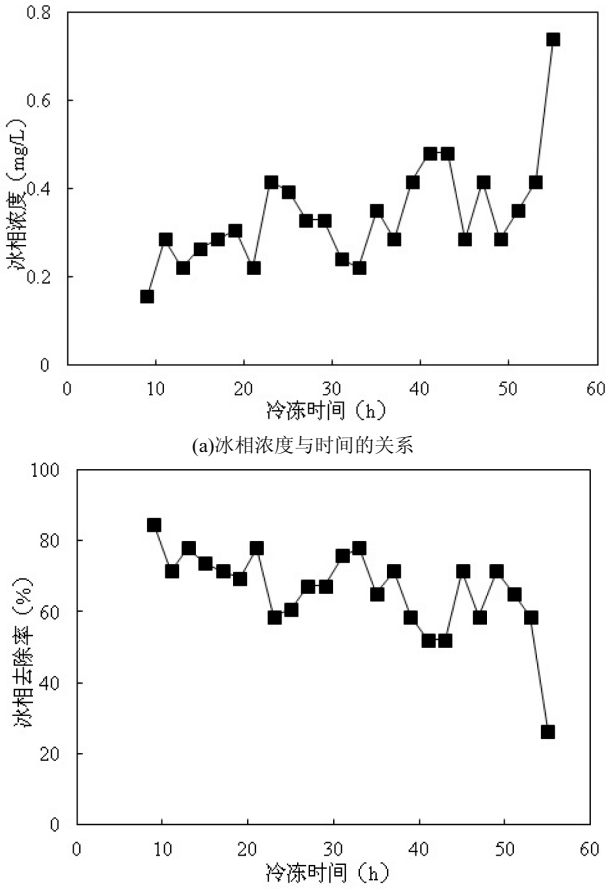
Table 5　Freezing orthogonal experimental results of Mn^{2+} removal rate

序号	冷冻温度 *T*(℃)	初始浓度 *C*(mg/L)	冷冻半径 *R*(cm)	Mn^{2+}去除率 (%)
1	T_1	C_1	R_3	82.50
2	T_1	C_2	R_2	75.32
3	T_1	C_3	R_1	60.76
4	T_2	C_1	R_1	75.11
5	T_2	C_2	R_3	61.44
6	T_2	C_3	R_2	53.94
7	T_3	C_1	R_2	64.07
8	T_3	C_2	R_1	67.17
9	T_3	C_3	R_3	63.65
K_1	218.58	221.68	203.04	−
K_2	190.49	203.93	193.33	−
K_3	194.89	178.35	207.59	−
k_1	72.86	73.95	67.68	−
k_2	63.50	67.98	64.44	−
k_3	64.96	59.45	69.19	−
极差 *R*	9.36	14.50	4.75	−
主次因素	*C*>*T*>*R*			
最优组合	$T_1C_1R_3$			

注: 冷冻温度(*T*)的水平设置为:T_1=−6℃, T_2=−12℃, T_3=−20℃;初始浓度(*C*)的水平为:C_1=1.2mg/L, C_2=1.6mg/L, C_3=2.0mg/L;初始半径(*R*)的水平为:R_1=5.00cm、R_2=4.25cm、R_3=3.25cm.

从表 5 可知:在冷冻正交实验中,由 *C*>*T*>*R* 可知影响 Mn^{2+}去除率的主次因素.结果表明,最优冷冻组合为:冷冻温度为−6℃、初始浓度为 1.2mg/L、冷冻半径为 5.00cm.此时,冷冻出水的 Mn^{2+}含量为 0.542mg/L,比初始水样 Mn^{2+}的含量下降,表明冷冻法可降低模拟水样中 Mn^{2+}的浓度.

2.10　冷冻过程中对酸性矿井水 Mn^{2+}迁移规律的影响



(a)冰相浓度与时间的关系

(b)去除率与冷冻进程的关系

图 7　AMD 中 Mn^{2+}在不同冷冻时间内的迁移变化规律

Fig.7　Migration and variation patterns of Mn^{2+} in acid mine drainage over freezing time

使用半模拟 AMD 进行后续实验研究.采用最佳实验条件,通过冷冻技术处理 AMD.从图 7(a)、(b)可知,水样完全冻结时间为 55h,随着冷冻时间的增加,冰相中 Mn^{2+}的浓度呈上升趋势,去除率呈下降趋势.曲线的波动变化原因可能是冷冻罐在冷冻过程中由于外界因素的影响,导致受冷不均匀,从而形成的冰层不均匀.冰相 Mn^{2+}的变化也同样可以分为三个时期,即初期过渡时期、稳态凝固时期和骤然升高时期.在 20~45h 范围内出现一个较明显的平台期,且 Mn^{2+}浓度在 0.2~0.5mg/L 之间,去除率在 66%左右.

冰相 Mn^{2+}随着冷冻进程推进,在溶液完全冻结之前,冰相 Mn^{2+}的浓度始终低于溶液初始浓度(0.979mg/L).实验结果表明:经过冷冻处理的 AMD 中 Mn^{2+}含量降低了 59%.

尽管本研究未对能耗进行精确测量,但可对其进行理论估算.冷冻法处理 AMD 的核心能耗在于水的相变潜热(约 334kJ/kg)和系统的制冷效率.以一个简化的模型计算,将 1t 水从室温(如 20℃)降至完全冻结(−10℃),其总冷量需求主要包含显热和潜热两部分.与需要持续搅拌和投加化学药剂的石灰中和法[24]相比,冷冻法在能耗上的竞争力并非体现在全年全地域的普适性上,而在于其能够利用自然冷源.本技术的适用场景,其核心在于与低温环境的协同.对于我国南方等气候温暖地区,若完全依赖机械制冷,其能耗成本将显著高于传统方法,经济性较差.因此,在这些地区,本技术并非一种普适性的替代方案.然而,该技术可为我国北方、西北及高海拔等寒冷地区(年均气温较低,有长达数月的冰冻期)的 AMD 治理提供了一种新的思路.在这些地区,可以充分利用冬季自然低温作为免费冷源,大幅降低甚至完全消除制冷能耗.此外,对于某些特定场景,如小型、分散、化学药剂获取困难的矿区,该技术作为一种简便的预处理或应急方案也具有一定的应用潜力.

2.11 酸性煤矿矿井水对大麦种子的影响

从图 8 得出,AMD 冷冻出水组以及浓度为 1%AMD 处理组的大麦种子萌发率与空白对照组相比略高,但无显著差异.除 1% AMD 处理组以外,其他处理组的萌发率以剂量依赖性显著降低.表明高浓度 AMD 对种子萌发有明显毒害作用.此外,AMD 浓度越高,该处理组种子萌发所需时间越长,这可能是由于种子萌发环境被破坏.实验表明,高浓度 AMD 有显著抑制作用.冷冻出水对大麦种子的萌发无显著抑制作用,与空白对照组作用相似.说明冷冻法处理降低了 AMD 中有害金属离子浓度,从而减弱了其对种子萌发的危害.

研究表明极低浓度的重金属离子(如 AMD 中含有的 Cu、Zn 等)可能对种子构成一种轻微的“胁迫信号”,而非毒性伤害[25].这种信号可能激活了种子的抗氧化防御系统(如超氧化物歧化酶 SOD、过氧化物酶 POD 的活性上调),或者启动了与萌发相关的应激激素(如赤霉素)的合成通路,从而在一定程度上促进了萌发进程,表现为萌发率略高于完全无胁迫的对照组[26].当前的研究结果仅为这一有趣现象提供了一个初步的观察,其确切的分子机制需要未来通过专门设计的实验(如测定抗氧化酶活性、内源激素水平等)来加以验证.

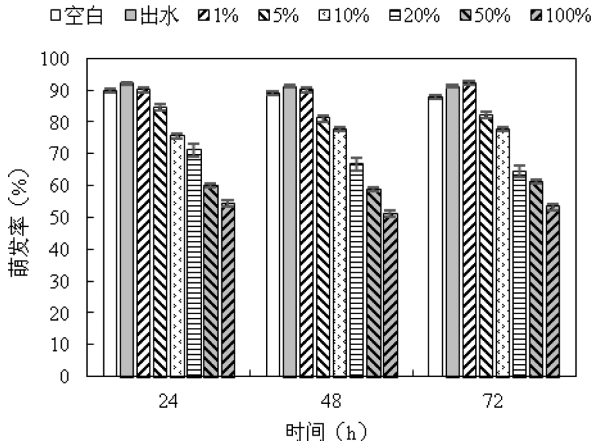


图 8 处理前后不同浓度 AMD 对大麦种子萌发率的影响

Fig.8 Effects of AMD before and after treatment on the germination of barley seeds

不同浓度的 AMD 处理组以及出水组前 3d 的大麦生长无明显变化.第 4d 开始,可观察到冷冻出水组没有抑制大麦幼苗的生长发育,并有促进作用,而 AMD 处理组随着浓度的增加,大麦幼苗逐渐减小,明显抑制大麦的生长.图 9 为染毒 168h,AMD 冷冻出水组根长平均值为 3.48cm,高于空白对照组根长平均值 2.58cm,说明 AMD 冷冻出水不仅没有抑制大麦幼苗根部的发育,相反出水中的盐含量和有机物促进了幼苗根系的生长.20%、50%、100%的高浓度 AMD 处理组染毒 168h 根长均值较小,均低于空白对照组,其相对于空白对照组分别降低了 31%、44%、52%,其中 100%的 AMD 处理组显著抑制了大麦幼苗根的生长(P<0.05).

本研究的结果表明,冷冻处理能够同时且有效地去除 AMD 的酸度与重金属离子.其机理在于:在冷冻过程中,相对纯净的水分子优先结冰,而 H 和重金属离子(如 Cu^{2+})则被浓缩并富集于未冻结的溶液中.随着冰晶的生长,这些污染物被不断地推向未冻结区域,并在排水过程中被直接去除[27-28].因此,融化后的“冷冻出水”其 pH 值已接近中性,且重金属离子浓度显著降低,这可能是导致冷冻处理后 AMD 毒性被有效消除的根本原因.

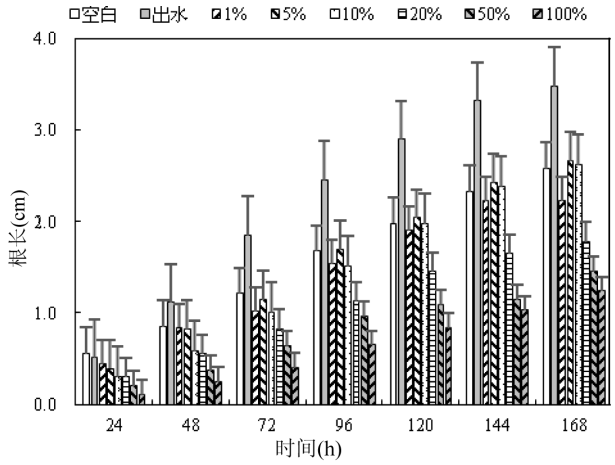


图 9　处理前后不同 AMD 水样对大麦幼苗生长的影响

Fig.9　Effects of AMD before and after treatmen on the growth of barley seedlings

AMD 因其低 pH 值、高浓度重金属及硫酸盐等污染物,对植物生长构成显著威胁.未经处理的 AMD (原水)因其“高酸度+高重金属”的复合胁迫,导致种子萌发严重受阻(图 8),且幼苗生长与根系发育受到近乎完全的抑制(图 9),这印证了复合毒性的危害.经冷冻处理后的出水则展现出截然不同的效果:种子萌发率恢复至接近对照组水平(图 8),同时,幼苗生物量和根长也出现了极为显著的恢复性增长(图 9).根长作为对重金属胁迫极为敏感的指标,其显著恢复强有力地证明,冷冻处理有效去除了能够抑制根系发育的重金属离子.这种萌发与生长的同步改善,共同构成了冷冻法有效性的坚实证据链.这一现象与 Chen 等[29]的研究结果一致,其指出低 pH 环境(pH<4.0)可直接破坏种子胚乳细胞膜完整性,干扰水分吸收与呼吸代谢,导致萌发延迟甚至失败.此外,AMD 中典型的重金属离子在幼苗中的积累被证实是抑制生长的关键因素.Liu 等[30]通过水培实验证明,当 Cu^{2+}浓度超过 20mg/L 时,大麦根尖细胞分裂受阻,根系褐变并萎缩,这与本研究中观察到的萌发率低、根系短小等特征高度吻合.因此,AMD 对农作物的生态风险不仅源于急性酸胁迫,更与重金属的慢性毒性密切相关,在矿区土壤修复与农业复垦中需优先实施中和沉淀或吸附钝化等重金属钝化技术[31].

3　结论

3.1　冷冻法可有效去除 AMD 中的特征污染物 Fe^{2+}与 Mn^{2+}.通过控制冷冻温度、初始浓度及冰−水比表面积等关键参数,能够优化离子在冰−水两相中的迁移与分异规律.在最佳工艺条件下,对实际 AMD 中 Fe^{2+}与 Mn^{2+}的去除率均可达到 60%左右,验证了该技术的可行性.

3.2　核心机制在于,缓慢的冷冻过程通过促进纯净冰晶的生长,从而将水体中溶解性的 Fe^{2+}、Mn^{2+}离子高效地排阻并浓缩于未冻液中,最终通过分离冰体实现水质净化.

3.3　生物毒性验证实验进一步表明,未经处理的 AMD 对大麦种子萌发与根系生长具有显著的“酸−重金属”复合抑制效应;而经冷冻处理后,其出水对种子的抑制作用已与空白对照组无显著差异,且对幼苗根长发育的毒性作用显著降低.冷冻法能够同步降低 AMD 的酸度与重金属离子浓度,从而有效消减其综合环境毒性.

参考文献:

[1] 刘保卫,杨　波,肖丽萍,等.铁锰矿井废水处理中紫外光−芬顿试剂的应用效能研究 [J]. 水资源与水工程学报, 2010,21(3):95−97.
Liu B W, Yang B, Xiao L P, et al. Study on the application efficiency of UV−Fenton reagent in treatment of Fe−Mn−mine wastewater [J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2010,21(3): 95−97.

[2] 吴宜珊.煤矿矿井水处理现状与改进策略研究 [J]. 内蒙古煤炭经济, 2023,24:52−54.
Wu X S. Research on Current Status and Improvement Strategies of Coal Mine Water Treatment [J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2023, 24:52−54.

[3] Dong Y, Di J, Yang Z, et al. Study on the Effectiveness of Sulfate−Reducing Bacteria Combined with Coal Gangue in Repairing Acid Mine Drainage Containing Fe and Mn [J]. Energies, 2020, 13(4):995.

[4] Leihui Z, Jian H, Xiangchao M. Experimental research and engineering practice of the treatment of high−concentration acidic mining wastewater containing manganese [J]. Industrial Water Treatment, 2013,33(4):82−84.

[5] 赵佳英.稻壳灰对微污染水中铁锰离子动态吸附特性的模拟试验 [D]. 哈尔滨:东北农业大学, 2015.
Zhao J Y. Simulation of dynamic adsorption characteristics of rice husk ash on Fe(II) and Mn(II) ions in micro−polluted water [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2015.

[6] 廖永国.贵州省农村地区饮用水问题研究 [D]. 贵阳:贵州大学, 2018.
Liao Y G. Research on drinking water in rural areas of Guizhou Province [D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.

[7] 王冬圻.能量色散 X 射线荧光光谱法检测食品中金属元素的研究 [D]. 哈尔滨:东北农业大学, 2014.
Wang D Q. Determination of metal elements in food by energy

dispersive X-Ray fluorescence spectrometry [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2014.

[8] Malamis S, Katsou E, Takopoulos K, et al. Assessment of metal removal, biomass activity and RO concentrate treatment in an MBR–RO system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012,209:1-8.

[9] Chaudhari L B, Murthy Z. Treatment of landfill leachates by nanofiltration [J]. Journal of Environmental Management, 2010,91(5): 17-19.

[10] Ellis D, Bouchard C, Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration [J]. Desalination, 2000,130(3):255-264.

[11] Elberling B. Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings [J]. Environmental Science & Technology, 2005,39(16):5967-5973.

[12] Kosolapov D B, Kuschk P, Vainshtein M B, et al. Microbial Processes of Heavy Metal Removal from Carbon-Deficient Effluents in Constructed Wetlands [J]. Biodegradation, 2004,15(6):375-386.

[13] Santofimia E, González-Toril E, López-Pamo E, et al. Temperature-Dependent Shift from Microbial to Abiotic Manganese Oxidation [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013,79(12):3737-3747.

[14] Hasan M, Rotich N, John M, et al. Salt recovery from wastewater by air-cooled eutectic freeze crystallization [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,326:192-200.

[15] 王晓凯,赵长盛,李鲁震,等.冷冻浓缩法处理高盐废水的研究进展 [J]. 山东科学, 2023,36(6):121-130.
Wang X K, Zhao C S, Li L Z, et al. Research progress in high-salinity wastewater treatment by the freeze concentration method [J]. Shandong Science, 2023,36(6):121-130.

[16] 陈 栋.基于过冷水动态制冰的冷冻法电镀废水处理技术研究 [D]. 广州:广州大学, 2020.
Chen D. Study on treatment technology of freezing electroplating wastewater based on supercooled water dynamic ice making [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2020.

[17] Zhang Y, Zhao C, Ren F, et al. Treatment of compressed leachate from refuse transfer stations by freeze-melt method [J]. Waste Manag. 2023,164:181-190.

[18] Jurgens M D, Holthaus K I E, Johnson A C, et al. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers [J]. Environ Toxicol Chem. 2002,21(3):480-488.

[19] 田春元,杨 晖,郑 颖,等.冷冻分离的工业应用研究进展 [J]. 应用化工, 2024,53(3):703-707.
Tian Y C, Yang H, Zheng Y, et al. Research progress of the freezing separation in industrial applications [J]. Applied Chemical Industry, 2024,53(3):703-707.

[20] 郝 韬.冷冻法对 Cu^{2+}、Mn^{2+}、Cr^{6+}在冰—水体系中分配规律的研究 [D]. 太原:山西大学, 2021.
Hao T. Study on the distribution of Cu^{2+}, Mn^{2+} and Cr^{6+} in the ice-water system by freezing method [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2021.

[21] Langer J S, Mütter-Krumbhaar H. Stability effects in dentritic crystal growth [J]. J. Cryst. Growth, 1977,42(11):83-87.

[22] 苟思宇.渐进式静态冷冻法处理电镀工艺废水中重金属离子试验研究 [D]. 广州:广州大学, 2021.
Gou S Y. Experimental study on progressive static freezing method for treatment of heavy metal ions in electroplating process wastewater [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2021.

[23] 麦方方.冷冻条件下氨氮在冰-水体系中迁移规律及垃圾渗滤液植物效应研究 [D]. 太原:山西大学, 2020.
Mai F F. Study on the migration of ammonia nitrogen in ice -water system and the plant effect of landfill leachate under freezing condition [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2020.

[24] 胥俊玮,吴 钢,余关龙,等.臭氧催化氧化处置西北矿区含铊砷镉废水研究 [J]. 广东化工, 2022,49(21):187-189.
Xu J W, Wu G, Yu G L, et al. Study on the treatment of wastewater containing thallium, arsenic and cadmium by ozone catalytic oxidation in northwest mining are [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022,49 (21):187-189.

[25] 高 尚,曹小勇,胡选萍,等.四种重金属元素对白及种子萌发的影响 [J]. 北方园艺, 2021,13:120-127.
Gao S, Cao X Y, Hu X P, et al. Effects of four heavy metals elements on seed germination of bletilla striata [J]. Northern Horticulture, 2021,13:120-127.

[26] 贾昱靖.土壤重金属胁迫对花生生长的影响及消减研究 [D]. 昆明:云南师范大学, 2020.
Jia Y J. The effect of soil heavy metal stress on peanut growth and its reducing [D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2020.

[27] 陈 栋.基于过冷水动态制冰的冷冻法电镀废水处理技术研究 [D]. 广州:广州大学, 2020.
Chen D. Study on treatment technology of freezing electroplating wastewater based on supercooled water dynamic ice making [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2020.

[28] 步德新.工业园区重金属污染废水处理技术研究 [J]. 环境科学与管理, 2024,49(7):91-95.
Bu D X. Research on treatment technology of heavy metal polluted wastewater in industrial parks [J]. Environmental Science and Management, 2024,49(7):91-95.

[29] Chen L, Smith R, Jones T, et al. Effects of low pH on seed germination and early seedling growth of four barley cultivars [J]. Journal of Plant Nutrition, 2015,38(7):1089-1101.

[30] Liu Y, Brown A, Davis M, et al. Copper toxicity in barley root tips: Effects on membrane lipid peroxidation and antioxidant enzyme activities [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018,163:646-653.

[31] Wang H, Green L, White J, et al. Remediation strategies for acid mine drainage-contaminated soils: Focus on metal immobilization and crop safety [J]. Science of the Total Environment, 2022,807,150852.

作者简介：王 悦(1992-),女,山西清徐人,副教授,博士,主要研究方向为环境与生态毒理学.发表论文 10 余篇.