

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2025.02.016

引用格式: 严思明, 占幼鸿. HDS+化学氧化组合技术去除高锰酸性废水中的锰[J]. 矿冶, 2025, 34(2): 315-319.

YAN Siming, ZHAN Youhong. Removal of manganese from high-manganese acidic wastewater using HDS-chemical oxidation combined technology[J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(2): 315-319.

HDS+化学氧化组合技术去除高锰酸性废水中的锰

严思明 占幼鸿

(江西铜业股份有限公司 德兴铜矿, 江西 德兴 334224)

摘 要: 针对高流量($7.5 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)、高锰浓度波动($1.00 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)及易结垢的矿山酸性废水处理难题, 开发了HDS-高铁酸钾氧化组合工艺。结果表明, 该工艺在 $3.39 \text{ 元} \cdot \text{m}^{-3}$ 的处理成本下, 可实现出水锰平均浓度 $0.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总锰去除率达99.37%, 稳定优于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的限值要求。工艺产生的污泥可作为生态修复基质, 具有处理高效、运行稳定和环境友好等特点, 为同类废水处理提供了可靠的技术方案。

关键词: HDS工艺; 化学氧化; 高浓度锰; 矿山酸性废水; 除锰

中图分类号: TD74; X506

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2025)02-0315-05

Removal of manganese from high-manganese acidic wastewater using HDS-chemical oxidation combined technology

YAN Siming ZHAN Youhong

(Dexing Copper Mine, Jiangxi Copper Co. Ltd., Dexing 334224, Jiangxi, China)

Abstract: To address the challenges of treating high-flow ($7.5 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) mine acidic wastewater with high manganese concentration fluctuations ($100 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and scaling tendency, an integrated HDS-potassium ferrate oxidation process was developed. The results demonstrate that this process achieves an effluent manganese concentration of $0.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ at a treatment cost of $3.39 \text{ RMB} \cdot \text{m}^{-3}$, with total manganese removal efficiency reaching 99.37%, consistently outperforming the $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ discharge limit specified in the Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 8978—1996). The sludge generated can be utilized as ecological restoration substrate. Characterized by high efficiency, operational stability and environmental friendliness, this process provides a reliable technical solution for treating similar wastewater streams.

Key words: high density sludge (HDS) process; chemical oxidation; high-concentration manganese; acid mine drainage (amd); manganese removal

矿山酸性废水(Acid Mine Drainage, AMD)是矿山开采、运输及废石堆存过程中, 硫化矿物在氧气、水和微生物(如硫铁杆菌)作用下发生氧化反应, 产生的含多种重金属(如铜、铁、锰、铅、镉等)的酸性废水。其水质复杂、污染物浓度波动大, 治理难度较高^[1-5]。其中, 锰主要以游离态(Mn^{2+})和络合/胶体态

存在, 前者难以通过常规物理方法去除, 成为废水处理的关键难点之一^[6,7]。

目前, 针对含锰酸性废水的处理方法包括中和法、混凝法、吸附法、化学氧化法、生物法、离子交换法及膜技术等^[8-10]。然而, 这些方法各具局限性: 吸附法、化学氧化法和膜技术虽处理效果较好, 但成本较高; 中和法与生物法经济性较优, 但除锰效率不足; 混凝法多作为辅助手段, 而离子交换法则存在成本高和二次污染风险^[11-16]。随着环保标准日益严格, 传统工艺难以满足《污水综合排放标准》(GB 8978—

收稿日期: 2024-09-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1805005)

第一作者: 严思明, 硕士, 高级工程师, 主要从事矿山酸性废水治理研究。E-mail: w3qqq@163.com

1996)中锰浓度 $\leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的要求,亟需开发经济高效、运行稳定的新型除锰技术。

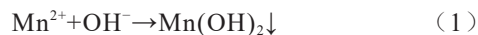
高密度浆料处理工艺(High Density Sludge Process, HDS)是对传统石灰中和法的优化,通过循环利用未反应的钙盐及金属氢氧化物,提升反应效率与沉降性能,同时降低结垢风险,具有成本低、操作简便等优势^[17-19]。然而,单一HDS工艺对锰的去除效果有限,需结合深度处理技术。高铁酸钾(K_2FeO_4)作为一种强氧化剂,可高效降解重金属及氨氮,其还原产物 Fe(III) 兼具絮凝作用,可促进锰的沉淀去除^[20,21]。某矿山采用HDS工艺处理高锰酸性废水时效果不佳,为此,本研究基于工艺优化与前期试验,提出“HDS+化学氧化”组合技术,以期为该矿山废水达标排放提供可行解决方案。

1 技术原理与除锰工艺流程

1.1 除锰原理

HDS工艺是目前处理复杂重金属离子废水的常用方法,通过投加石灰中和剂,与废水中的 Mn^{2+} 反应生成难溶性化合物并沉淀,部分含锰底泥回流利用,

同时废水中存在的铁、镁、铝等金属离子可发挥吸附、絮凝及共沉淀作用,在酸碱反应过程中进行鼓风曝气,促进 Mn^{2+} 的氧化和化学沉淀。涉及的主要化学反应见式(1)~(3)。



利用高铁酸钾(K_2FeO_4)的强氧化性氧化作用,将废水中残留的 Mn^{2+} 氧化为不溶性的 Mn(IV) ,再通过混凝沉淀实现固液分离^[22-24],涉及的化学反应方程式见式(4)。



1.2 工艺流程

采用的“HDS+化学氧化”组合技术处理该矿山高锰酸性废水的工艺流程如图1所示。首先采用HDS工艺对废水进行预处理,去除大部分重金属,然后向沉淀后输出的矿浆中投加高铁酸钾,深度氧化残留的溶解性 Mn^{2+} ,再向矿浆中加入聚丙烯酰胺(PAM)强化絮凝,实现固液分离,确保出水达标。

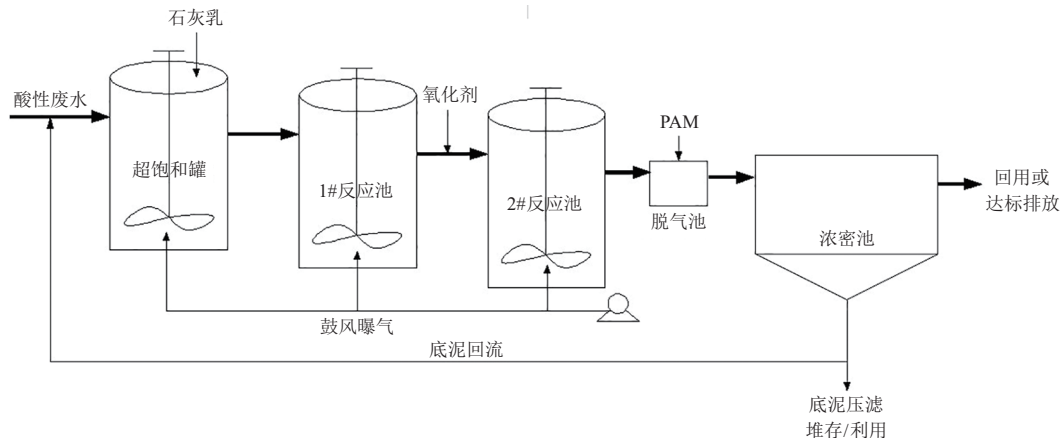


图1 HDS工艺+化学氧化技术除锰工艺流程

Fig. 1 HDS process+chemical oxidation technology manganese removal process

2 HDS+化学氧化组合技术应用实践

2.1 矿山原有单一HDS工艺处理效果

在采用HDS+化学氧化组合技术处理前,该矿山已采用HDS工艺处理高浓度含锰酸性废水,通过高差自流方式,酸性水原水先进入超饱和罐,与回流底泥(浓度约10%)、石灰乳一同搅拌、曝气反应,pH值控制在7.6左右,回流比约5%,然后再进行二级充分反应。每日检测分析酸性水原水、1#反应池混合平

均水样锰离子浓度等指标,进行月度汇总,具体运行指标见表1。

由表1可知,HDS工艺经过8个月运行,废水处理量及锰源强随季节波动性大,处理量在 $8.0 \times 10^3 \sim 4.2 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,酸性水原水 Mn^{2+} 浓度在 $60 \sim 116 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。五、六月份该地区进入丰水期,部分地表雨水汇入酸性水收集库,最终进入废水处理系统,处理能力也相应加大至 $3.5 \times 10^4 \sim 4.2 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,但同时也稀释了酸性水原水 Mn^{2+} 浓度至 $60 \sim 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。七、八、九月份进入高温时期,锰

表1 矿山采用HDS工艺去除含锰酸性废水运行数据(2023年5—12月)
Table 1 Operation data of manganese removal pretreatment by HDS process

月份	废水处理量/m ³	原水Mn ²⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)	上清液Mn ²⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)	锰去除率/%	出水pH值
2023年5月	979 605	64.24	8.62	86.58	7.47
2023年6月	992 566	60.00	12.67	78.89	7.19
2023年7月	1 016 729	90.68	18.04	80.11	7.31
2023年8月	1 083 512	98.91	14.97	84.87	7.45
2023年9月	972 691	95.07	13.81	85.48	7.49
2023年10月	465 479	98.05	8.29	91.54	7.57
2023年11月	500 450	98.64	12.12	87.72	7.50
2023年12月	129 233	116.42	16.15	86.13	7.41
累计/平均	6 140 265	90.25	13.08	85.17	7.42

氧化菌活性增加，加剧矿石采剥、废石堆存等环节锰的浸出，酸性水中Mn²⁺浓度增加至100~116 mg·L⁻¹。十月份进入枯水季，处理能力也随之减少至8.0×10³~1.2×10⁴ m³·d⁻¹。

HDS工艺预处理除锰出水平均锰浓度13 mg·L⁻¹，锰去除率在79%~91%，平均85%左右，起伏波动较大。虽然pH值、反应时间、鼓风机气量、底泥回流量、底泥浓度等基本上都是固定参数，但实际运行过程中，这些因素随进水量、原水锰浓度等波动而发生变化，进而影响HDS工艺除锰效果。同等条件下pH值越高越有利于锰去除，这与前期试验探索结论是吻合的。另外酸性水中硫酸根浓度超过1.0×10⁴ mg·L⁻¹，长时间添加石灰乳很容易引起鼓风机管、反应池池壁、过流管路及相关设备设施结钙，降低系统处理负荷，减少鼓风机气量(降幅达30%~40%)，缩短浆料反应时间(缩短15%~20%)，同样会影响锰的去除效果，这也是不大幅提高pH值的原因所在。综上所述，该工艺对水量、水质有很强的抗冲击能力，可有效去除酸性废水中大部分的锰、铁等还原性物质，这为后端化学氧化深度除锰提供了相对稳定的运行环境^[17]。

2.2 采用HDS+化学氧化组合技术处理效果

由于废水处理量大(7.5×10⁴ m³·d⁻¹)、废水中的锰浓度波动大(100~300 mg·L⁻¹)、水质易结垢，吸附法、生物法、离子交换法、膜等方法不适用，选择在现有HDS工艺基础上(pH值控制在7.6)添加化学药剂进行比较：石灰中和法成本约2元·m⁻³，但系统因结垢严重而瘫痪；添加高锰酸钾、次氯酸钠或过硫酸盐等强氧化剂，成本约2.2~3.5元·m⁻³，但会造成外排水色度异常、异味严重或系统结钙等问题；而添加高铁酸钾不存在以上问题，成本约3.39元·m⁻³(含药剂、人工和设备运行维护等费用)，外排水锰可以达标排放。故研究利用高铁酸钾对废水进行深度除锰，控制浆料氧化还原电位(ORP)在

300~315 mV，通过PLC实现药剂精准自动投加，高铁酸钾的用量随废水中锰离子含量波动较大，一般在0.06~0.32 kg·m⁻³，充分反应后再添加PAM进行混凝，最后进入浓密机进行固液分离，部分底渣回流至系统循环利用，其余底渣经压滤后自然堆存或用作生态修复基质^[20]，上清液回用或者达标排放。每2 h自动取样检测分析外排水锰离子浓度，进行日平均锰离子浓度汇总，具体运行指标见图2。

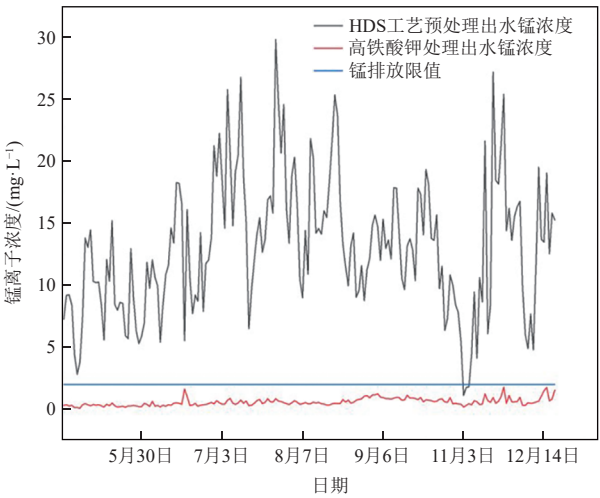


图2 化学氧化技术深度除锰外排水锰离子浓度变化情况
Fig. 2 Changes of manganese ion concentration in external drainage after reducing manganese content by chemical oxidation technology

由图2可见，经过HDS工艺预处理后，废水中日平均锰离子浓度在1.11~29.8 mg·L⁻¹，平均约13 mg·L⁻¹，再经过添加高铁酸钾进行深度除锰，反应池浆料ORP控制在300~315 mV，外排水日平均锰离子浓度在0.07~1.77 mg·L⁻¹，平均约0.57 mg·L⁻¹，平均锰去除率约95.62%，外排水锰离子浓度远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定的2.0 mg·L⁻¹，说明化学氧化技术可以与HDS工艺实现无缝衔接，对废水进行深度除锰。

在上述组合技术处理基础上,通过PLC精准自动投加药剂,外排水平均锰离子浓度约 $0.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率高达95.62%,总锰去除率约99.37%。

3 结论

1)采用HDS+高铁酸钾氧化组合工艺可有效处理大流量($7.5\times 10^4\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$)、锰离子波动大($100\sim 300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)及易结垢含锰酸性废水,出水锰稳定达标。

2)新增化学氧化单元使处理成本控制在 $3.39\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$,出水锰平均浓度 $0.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总锰去除率达99.37%,污泥可作为生态修复的基质进行资源化利用。

3)该技术兼具经济性与环保性,为有色行业含锰废水深度处理提供了可靠解决方案。

参考文献

- [1] 严思明,兰秋平,曹金荣.化学硫化工艺的优化与改进[J].铜业工程,2020,162(2): 63-66.
YAN S M, LAN Q P, CAO J R. Optimization and improvement of chemical vulcanization process[J]. Copper Engineering, 2020, 162(2): 63-66.
- [2] 杨松青.金属矿山酸性废水处理技术[J].中国资源综合利用,2017,35(10): 29-31.
YANG S Q. Treatment technology of acid mine wastewater[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2017, 35(10): 29-31.
- [3] 邓景衡.酸性矿山废水处理技术研究进展[J].广州化工,2015,43(15): 12-13.
DENG J H. Research progress of treatment techniques for acid mine drainage[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(15): 12-13.
- [4] 李亚民,黄凌云,李汶交,等.有色金属矿山尾矿资源化利用研究进展[J].矿冶,2023,32(4): 93-103.
LI Y M, HUANG L Y, LI W J, et al. Research progress on resource utilization of non-ferrous metal mine tailings[J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(4): 93-103.
- [5] 占幼鸿.废水资源化利用在德兴铜矿的实践[J].有色金属工程,2015,5(4): 90-93.
ZHAN Y H. Wastewater utilization practice in Dexing Copper Mine[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015, 5(4): 90-93.
- [6] 白希为,姚浩,张利华,等.臭氧在水中溶解度及氧化除锰的动力学研究[J].有色金属工程,2024,14(11): 1-16.
BAI X W, YAO H, ZHANG L H, et al. Study on the solubility of ozone and the kinetics of manganese removal by oxidation[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(11): 1-16.
- [7] 袁加巧,柏少军,毕云霄,等.国内外矿山酸性废水治理与综合利用研究进展[J].有色金属工程,2022,12(4): 131-139.
YUAN J Q, BAI S J, BI Y X, et al. Research progress of acid mine drainage treatment and resource comprehensive utilization at home and abroad[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(4): 131-139.
- [8] 王淼,李泽兵,孙晓宇,等.硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水研究进展[J].有色金属(矿山部分),2022,74(6): 10-18.
WANG M, LI Z B, SUN X Y, et al. Research progress on the treatment of acid mine drainage by sulfate-reducing bacteria[J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 2022, 74(6): 10-18.
- [9] 刘鸿庆,韦婷婷,陈艳,等.广西大新锰矿地采废水处理研究[J].中国锰业,2020,38(4): 78-80.
LIU H Q, WEI T T, CHEN Y, et al. Research on the treatment of mining wastewater from Daxin Manganese Mine in Guangxi[J]. China's Manganese Industry, 2020, 38(4): 78-80.
- [10] 王万金,楚敬龙,崔贺,等.岩溶山区电解锰渣库地下水环境污染特征及其污染控制[J].矿冶,2023,32(4): 110-118.
WANG W J, CHU J L, CUI H, et al. Groundwater environmental pollution characteristics and pollution control of electrolytic manganese slag storage in karst mountainous areas[J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(4): 110-118.
- [11] NKELE K, MPENYANA-MONYATSI L, MASINDI V. Challenges, advances and sustainabilities on the removal and recovery of manganese from wastewater: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 377: 134-152.
- [12] 王建兵,李亚男,蒋雯婷,等.混凝沉淀处理高浊高铁锰矿井水试验研究[J].中国矿业大学学报,2013,42(1): 141-146.
WANG J B, LI Y N, JIANG W T, et al. Treatment of coal mine drainage with high turbidity, high iron and manganese in the use of coagulation and sedimentation process[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2013, 42(1): 141-146.
- [13] 唐朝春,许荣明.化学除锰技术研究进展[J].水处理技术,2018,44(12): 14-19.
TANG C C, XU R M. Research progress of chemical manganese removal technology[J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(12): 14-19.
- [14] 马伟楼.高浓度含锰废水的处理及资源化利用[J].化工设计通讯,2019,45(6): 218-219.
MA W L. Treatment and resource utilization of high concentration manganese-containing wastewater[J]. Resources and Environment, 2019, 45(6): 218-219.
- [15] 王琳,王宝贞,张维佳,等.含铁锰水源水深度处理工艺的运行试验研究[J].环境科学学报,2001,21(2): 134-139.
WANG L, WANG B Z, ZHANG W J, et al. Full scale study on

- an advanced treatment process for removing high concentration of Fe Mn and organic matter in water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(2): 134-139.
- [16] 杨宏, 纪娟, 钟洁, 等. 生物除锰技术研究进展与应用[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(8): 38-43.
- YANG H, JI J, ZHONG J, et al. Investigation and application of biological manganese removal technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(8): 38-43.
- [17] 严思明, 兰秋平. HDS底泥在德兴铜矿采区酸性水预处理的应用[J]. *铜业工程*, 2020, 162(6): 27-30.
- YAN S M, LAN Q P. HDS sediment application in acid water of Dexing Copper Mining Area pre-treatment[J]. *Copper Engineering*, 2020, 162(6): 27-30.
- [18] 徐加兴, 沈贤德, 邱县金, 等. 矿山酸性废水处理高密度泥浆法及辅助沉降协同试验研究[J]. *矿冶*, 2019, 28(6): 88-91.
- XU J X, SHEN X D, QIU X J, et al. Synergistic study on high density sludge process and auxiliary settlement method in treatment of acid mine drainage[J]. *Mining and Metallurgy*, 2019, 28(6): 88-91.
- [19] 谭力. 硫化铜矿酸性废水底泥生态复垦植物修复技术研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021: 13-19.
- TAN L. Research on phytoremediation technology for ecological reclamation of acidic wastewater sediment from copper sulfide mines[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021: 13-19.
- [20] 杨程. 化学中和法处理酸性含锰废水的工艺探究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021: 20-45.
- YANG C. Research on the process of treating acidic manganese-containing wastewater by chemical neutralization method[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021: 20-45.
- [21] 李艳婷. 二价锰强化高铁酸钾去除水体中铊(I)的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 31-35.
- LI Y T. Research on the removal of thallium (I) from water by potassium ferrate enhanced by divalent manganese[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 31-35.
- [22] 纪琼驰. 高铁酸钾的制备及其在原生水处理中的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012: 21-35.
- JI Q C. Preparation of potassium ferrate and its application in raw water treatment[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012: 21-35.
- [23] 刘伟, 梁咏梅, 马军. 高铁酸盐预氧化强化去除地表水中锰的试验[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005, 37(3): 180-182.
- LIU W, LIANG Y M, MA J. Test on manganese removal by ferrate pre-oxidation[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2005, 37(3): 180-182.
- [24] 贺素娇. 高铁酸钾的制备与测定研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2010, 39(11): 39-42.
- HE S J. Research progress on the preparation and determination of potassium ferrate[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2010, 39(11): 39-42.