



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114634258 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 17

(21) 申请号 202210304940.4

(22) 申请日 2022.03.25

(71) 申请人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路193号

(72) 发明人 岳正波 许庆升 王进 王新泉

(74) 专利代理机构 北京方圆嘉禾知识产权代理

有限公司 11385

专利代理师 吕永齐

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

C02F 103/10 (2006.01)

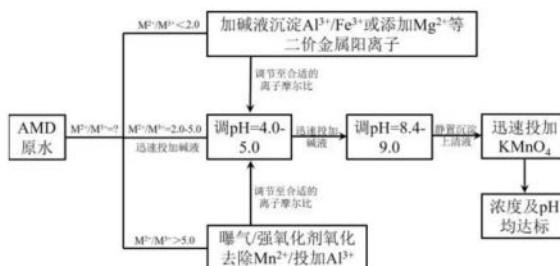
权利要求书1页 说明书11页 附图6页

## (54) 发明名称

一种酸性矿山废水的处理方法

## (57) 摘要

本发明涉及废水处理技术领域,提供了一种酸性矿山废水的处理方法。本发明提供的处理方法将酸性矿山废水中的二价金属离子和三价金属离子的摩尔比控制在合适的范围内,并两次调整废水的pH值,调整后的废水pH值不超过9.0,在两次调整废水pH值的过程中形成稳定的层状双层氢氧化物以除去大部分 $Mn^{2+}$ 离子,同时通过添加氧化剂将废水中剩余的 $Mn^{2+}$ 离子去除,使处理得到的废水的pH值和 $Mn^{2+}$ 离子浓度达标。本发明无需将废水的pH值调节至10.0,以使废水中的 $Mn^{2+}$ 离子完全形成沉淀而被除去,因此无需加酸反调使废水的pH值达标,降低了废水的处理成本。



1. 一种酸性矿山废水的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

将酸性矿山废水的pH值调节为4.0~5.0,进行诱导反应,得到第一预处理废水;所述酸性矿山废水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比为2~5;

将所述第一预处理废水的pH值调节为8.4~9.0,进行共沉淀反应,然后进行第一固液分离,得到第二预处理废水;

将所述第二预处理废水和氧化剂混合进行氧化反应,然后进行第二固液分离,得到的清液排放;

所述酸性矿山废水中的二价金属离子包括 $Mn^{2+}$ 离子;

所述清液中 $Mn^{2+}$ 离子的浓度 $\leq 2.0mg/L$ 。

2. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述酸性矿山废水的pH值为2.5~3.5,所述酸性矿山废水中的二价金属离子还包括 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ 离子的一种或多种,所述酸性矿山废水中的三价金属离子包括 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Ca^{3+}$ 和 $In^{3+}$ 离子的一种或多种;所述酸性矿山废水中的阴离子包括 $SO_4^{2-}$ 和/或 $CO_3^{2-}$ 。

3. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述诱导反应的时间为3~10min,所述诱导反应的温度为室温,所述诱导反应在搅拌条件下进行,所述搅拌的转速为150~200r/min。

4. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述共沉淀反应的时间为5~10min,所述共沉淀反应的温度为室温,所述共沉淀反应在搅拌条件下进行,所述搅拌的转速为300~400r/min。

5. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,调节所述酸性废水或第一预处理废水的pH值用调节剂为碱性无机物。

6. 根据权利要求5所述的处理方法,其特征在于,所述碱性无机物为氢氧化钾、氢氧化钠或氧化钙。

7. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述氧化反应的时间为5~20min。

8. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于,所述氧化物包括过氧化物、次氯酸盐或高锰酸钾。

## 一种酸性矿山废水的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,尤其涉及一种酸性矿山废水的处理方法。

### 背景技术

[0002] 矿山开采会导致硫化矿物在空气、水和微生物的作用下,发生一系列溶浸、氧化、水解等物理化学反应,形成pH值较低的(pH在2.5~5.5间)高硫酸根、高金属离子含量的废水,其中,金属离子包括 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 等。这些金属离子中的重金属离子(如 $Mn^{2+}$ 离子)作为酸性矿山废水主要的污染物组成部分,其对环境造成的污染性难以忽视。上述废水长期积存在废弃矿坑中,又增加了重金属离子渗入土壤深层污染周边水源的风险,同时,重金属离子通过水源被生物体摄入,最终会在人体内积累并引发多种疾病。

[0003] 目前,针对酸性矿山废水(AMD)中的 $Mn^{2+}$ 离子污染,研究人员开发出了多种主动和被动处理方法。在这些处理方法中,以化学中和法为主的被动处理方法由于其环境适应性强、处理效率高等优势被广泛使用。化学中和法去除废水中 $Mn^{2+}$ 的主要方式为通过化学反应形成相应的金属氢氧化物、氧化物、碳酸盐或硫化物的沉淀,使其从废水中分离出来。

[0004] 现有技术中,采用化学中和法处理 $Mn^{2+}$ 离子的方式有多种,例如,含氧石灰石对 $Mn^{2+}$ 离子具有很好的去除效果,美国俄亥俄州的东部建立了利用石灰岩的处理系统,用于处理煤矿开采时产生的酸性矿山废水。此外,还有技术人员采用氨和 $CO_2$ 混合气处理酸性矿山废水以达到去除 $Mn^{2+}$ 离子的目的。但是,由于 $Mn^{2+}$ 离子开始沉淀时体系的pH值为9.0,完全沉淀时体系的pH值为10.0。根据GB 8978-1996《污水综合排放标准》的二级标准要求,处理后的废水需要满足以下条件才能进行排放: $Mn^{2+}$ 离子的排放浓度需要控制在2.0mg/L以下,并且处理后的废水pH值需要满足在6.0~9.0的范围内。采用上述处理方法将废水中 $Mn^{2+}$ 离子去除后,处理后的废水的pH值达到了9.0以上,无法直接排放,需要加酸反调,使处理后的废水pH值达标后才能排放,这极大地增加了废水的处理成本。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种酸性矿山废水的处理方法。本发明提供的方法可以在pH小于等于9.0的情况下去除废水中的 $Mn^{2+}$ 离子,无需加酸反调,降低了污水的处理成本。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:一种酸性矿山废水的处理方法,包括以下步骤:

[0007] 将酸性矿山废水的pH值调节为4.0~5.0,进行诱导反应,得到第一预处理废水;所述酸性矿山废水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比为2~5;

[0008] 将所述第一预处理废水的pH值调节为8.4~9.0,进行共沉淀反应,然后进行第一固液分离,得到第二预处理废水;

[0009] 将所述第二预处理废水和氧化剂混合进行氧化反应,然后进行第二固液分离,得到的清液排放;

[0010] 所述酸性矿山废水中的二价金属离子包括 $Mn^{2+}$ 离子;

[0011] 所述清液中 $Mn^{2+}$ 离子的浓度 $\leq 2.0mg/L$ 。

[0012] 优选的,所述酸性矿山废水的pH值为2.5~3.5,所述酸性矿山废水中的二价金属离子还包括 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ 离子的一种或多种,所述酸性矿山废水中的三价金属离子包括 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Ca^{3+}$ 和 $In^{3+}$ 离子的一种或多种;所述酸性矿山废水中的阴离子包括 $SO_4^{2-}$ 和/或 $CO_3^{2-}$ 。

[0013] 优选的,所述诱导反应的时间为3~10min,所述诱导反应的温度为室温,所述诱导反应在搅拌条件下进行,所述搅拌的转速为150~200r/min。

[0014] 优选的,所述共沉淀反应的时间为5~10min,所述共沉淀反应的温度为室温,所述共沉淀反应在搅拌条件下进行,所述搅拌的转速为300~400r/min。

[0015] 优选的,调节所述酸性废水或第一预处理废水的pH值用调节剂为碱性无机物。

[0016] 优选的,所述碱性无机物为氢氧化钾、氢氧化钠或氧化钙。

[0017] 优选的,所述氧化反应的时间为5~20min。

[0018] 优选的,所述氧化物包括过氧化物、次氯酸盐或高锰酸钾。

[0019] 本发明提供了一种酸性矿山废水的处理方法,包括以下步骤:将酸性矿山废水的pH值调节为4.0~5.0,进行诱导反应,得到第一预处理废水;所述酸性矿山废水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比为2~5;将所述第一预处理废水的pH值调节为8.4~9.0,进行共沉淀反应,然后进行第一固液分离,得到第二预处理废水;将所述第二预处理废水和氧化剂混合进行氧化反应,然后进行第二固液分离,得到的清液排放;所述酸性矿山废水中的二价金属离子包括 $Mn^{2+}$ 离子;所述清液中 $Mn^{2+}$ 离子的浓度 $\leq 2.0mg/L$ 。本发明将酸性矿山废水的二价金属离子和三价金属离子的摩尔比控制在合适的范围内,从而在后续处理中使二价金属离子和三价金属离子能够生成稳定的层状双层氢氧化物(LDH),进而实现 $Mn^{2+}$ 的去除。本发明先将废水pH值调整到弱酸性条件下,通过诱导反应生成含有三价金属离子的胶体粒子,之后再提高废水的pH值,使三价金属离子的胶体粒子表面吸附溶液中的 $OH^-$ ,二价金属离子在胶体粒子表面和 $OH^-$ 反应生成层状双层氢氧化物,同时LDH还可以吸附 $Mn^{2+}$ 离子,最终使废水中大部分的 $Mn^{2+}$ 离子形成可以沉淀的固相而从废水中分离,之后添加氧化剂氧化废水中部分剩余 $Mn^{2+}$ 离子,使废水达到排放水的标准。本发明提供的方法无需将废水的pH值调整为10.0,以使废水中的 $Mn^{2+}$ 离子完全形成沉淀而被除去,因此无需加酸反调,降低了废水的处理成本。

[0020] 进一步的,本发明提供的方法采用加碱和搅拌的方法进行诱导反应和共沉淀反应,减少了常规化学中和法中曝气装置的使用,减少了气体使用时的安全隐患,更进一步减少了废水处理时的设备数量、设备的占地面积和处理成本。并且,本发明相较于采用石灰槽或石灰岩的处理方法,效率更高,在生成层状双层氢氧化物去除 $Mn^{2+}$ 离子的同时还可以去除废水其他共存离子。此外,本发明未采用碳酸盐对废水进行处理,生成的层状双层氢氧化物比 $Mn^{2+}$ 形成的碳酸盐沉淀物更加稳定,降低了金属污泥产物重新释放污染环境的风险。

## 附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1酸性矿山废水的处理流程图;

[0022] 图2为不同组合溶液的滴定曲线图;

[0023] 图3为不同终点pH值下模拟废水中 $Mn^{2+}$ 离子浓度随反应时间的变化图;

- [0024] 图4为不同终点pH值下泥水混合液Zeta电位以及电导率图；
- [0025] 图5为不同终点pH值下混合液中颗粒和金属污泥的粒径及比表面积图；
- [0026] 图6为不同终点pH值下金属污泥的XRD谱图；
- [0027] 图7为不同终点pH值下金属污泥的FTIR谱图；
- [0028] 图8为不同终点pH值下， $\text{KMnO}_4$ 投加量和出水 $\text{Mn}^{2+}$ 离子浓度的拟合曲线图；
- [0029] 图9为不同终点pH值下投料成本评价结果图。

### 具体实施方式

- [0030] 一种酸性矿山废水的处理方法，包括以下步骤：
- [0031] 将酸性矿山废水的pH值调节为4.0~5.0，进行诱导反应，得到第一预处理废水；所述酸性矿山废水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比为2~5；
- [0032] 将所述第一预处理废水的pH值调节为8.4~9.0，进行共沉淀反应，然后进行第一固液分离，得到第二预处理废水；
- [0033] 将所述第二预处理废水和氧化剂混合进行氧化反应，然后进行第二固液分离，得到的清液排放；所述酸性矿山废水中的二价金属离子包括 $\text{Mn}^{2+}$ 离子；所述清液中 $\text{Mn}^{2+}$ 离子的浓度 $\leq 2.0\text{mg/L}$ 。
- [0034] 如无特殊说明，本发明使用的试剂均为市售。
- [0035] 本发明将酸性矿山废水的pH值调节为4.0~5.0，进行诱导反应，得到第一预处理废水。在本发明中，所述酸性矿山废水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比优选为2~5，更优选为2.5~4，进一步优选为3~4，最优选为3；在本发明的具体实施例中，若待处理酸性矿山废水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比不在上述范围内，则优选先对待处理酸性矿山废水进行预处理。在本发明中，当所述待处理酸性矿山废水中的二价金属离子和三价金属离子的摩尔比小于2时，所述预处理优选为：向所述待处理酸性矿山废水中加碱或添加二价金属离子盐，使酸性矿山废水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比达到2~5。在本发明中，所述碱优选为碱性无机物，所述碱性无机物优选为碱金属的氧化物、碱金属的碳酸盐、碱金属的碳酸氢盐或碱金属的氢氧化物。在本发明中，所述碱金属的氧化物优选包括CaO，所述碱金属的碳酸盐优选包括 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ，所述碱金属的碳酸氢盐优选包括 $\text{NaHCO}_3$ 或 $\text{KHCO}_3$ ，所述碱金属的氢氧化物优选为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、KOH或NaOH，更优选为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或NaOH，最优选为NaOH。本发明优选通过向所述待处理酸性矿山废水加碱后，静置，使含三价金属离子的沉淀完全后，将上清液与沉淀分离之后，取上清液进行后续处理。在本发明中，所述添加的二价金属离子盐优选为水溶性二价镁盐、水溶性二价铜盐和水溶性二价锰盐中的一种或多种，更优选为水溶性二价镁盐和/或水溶性二价铜盐，进一步优选为水溶性二价镁盐。当所述待处理酸性矿山废水中的二价金属离子和三价金属离子的摩尔比大于5时，所述预处理优选为：将所述待处理酸性矿山废水进行氧化预处理或添加三价金属盐，使酸性矿山废水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比达到2~5。在本发明中，所述氧化预处理的方式优选为曝气或添加强氧化剂，当所述待处理酸性矿山废水中存在 $\text{Mn}^{2+}$ 离子时，本发明优选采用氧化预处理的方式可以将部分 $\text{Mn}^{2+}$ 离子氧化为高价锰氧化物，该锰氧化物的Zeta电位值为负，且具有自催化功能，故可以吸附和催化氧化其他 $\text{Mn}^{2+}$ 离子，同时使预处理后的废水中的二价金属离子和三价金属离子的摩尔比为2~5。在本发明中，所述添加的三

价金属盐优选为水溶性三价铝盐、水溶性三价铁盐、水溶性三价铬盐和水溶性三价钴盐中的一种或多种,更优选为水溶性三价铝盐和/或水溶性三价铁盐,进一步优选为水溶性三价铝盐。本发明优选将所述酸性矿山废水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比控制在上述范围内,有利于在后期处理中生成稳定的层状双层氢氧化物,除去废水中的大部分 $Mn^{2+}$ 离子。

[0036] 在本发明中,所述酸性矿山废水的pH值优选为2.5~3.5,更优选为2.5~3.2,进一步优选为2.8~3.0,最优选为3.0。在本发明中,所述酸性矿山废水中的二价金属离子包括 $Mn^{2+}$ 离子,所述酸性矿山废水中的二价金属离子还优选包括 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ 离子的一种或多种,更优选包括 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ 离子的一种或多种,进一步优选包括 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ 离子的一种或多种,最优选为 $Mg^{2+}$ 和/或 $Ca^{2+}$ 。在本发明中,所述酸性矿山废水中的三价金属离子优选包括 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Ca^{3+}$ 和 $In^{3+}$ 离子的一种或多种,更优选包括 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 和 $Mn^{3+}$ 离子的一种或多种,进一步优选为 $Al^{3+}$ 和/或 $Fe^{3+}$ 。在本发明中,所述酸性矿山废水中的阴离子优选包括 $SO_4^{2-}$ 和/或 $CO_3^{2-}$ 。

[0037] 本发明将酸性废水的pH值调节为4.0~5.0,优选为4.5~5.0,更优选为5.0。本发明优选将酸性废水的pH值调节为上述范围内,有利于使酸性废水中的三价金属离子形成相应的氢氧化物胶体,尤其是当酸性废水中含有三价铝离子的时候,生成氢氧化铝的胶体,氢氧化铝为两性氢氧化物,pH值较高时会发生水解,同时,不生成或很少生成二价金属离子的氢氧化物沉淀,使得到的氢氧化物胶体有利于在之后的共沉淀反应中吸附更多 $OH^-$ ,从而使二价金属离子和胶体表面的 $OH^-$ 反应生成稳定的层状双层氢氧化物。

[0038] 在本发明中,所述诱导反应的时间优选为3~10min,更优选为4~6min,所述诱导反应的温度优选为室温,所述诱导反应在搅拌条件下进行,所述搅拌的转速优选为150~200r/min,更优选为150~180r/min,进一步优选为160~170r/min。所述搅拌优选为转子搅拌或机械搅拌,更优选为机械搅拌。本发明优选将搅拌的转速控制在上述范围内能够避免对三价金属离子胶体的稳定性造成破坏。

[0039] 得到第一预处理废水后,本发明将所述第一预处理废水的pH值调节为8.4~9.0,进行共沉淀反应,固液分离后得到第二预处理废水。本发明将所述第一预处理废水的pH值调节为8.4~9.0,优选为8.5~8.9,更优选为8.5~8.7,最优选为8.5。在本发明中,调节所述酸性废水用调节剂或第一预处理废水用调节剂为碱性无机物,所述碱性无机物优选为氢氧化钾、氢氧化钠或氧化钙,更优选为氢氧化钠或氧化钙。在本发明中,氢氧化钠或氧化钙的成本更低,有利于降低废水处理的成本。在本发明中,所述碱性无机物优选采用碱性无机物水溶液的形式添加,本发明对所述碱性无机物水溶液的浓度没有特别要求,为本领域技术人员熟知的浓度。在本发明中,所述碱性无机物水溶液的添加方式优选为一次性倾倒的方式。本发明优选采用一次性倾倒的方式减少了机械泵的使用,减少设备的数量,同时,一次倾倒的方式可以采用现用现配模式制备碱性水溶液,有利于减少设备的占地空间和废水处理的成本,并且,采用一次倾倒的方式可以使反应的pH值迅速上升,加快反应速率,生成层状双层氢氧化物。在本发明中,所述共沉淀反应的时间优选为5~20min,更优选为7~12min,进一步优选为9~11min,所述共沉淀反应的温度优选为室温,所述共沉淀反应优选在搅拌条件下进行,所述搅拌的转速优选为300~400r/min,更优选为320~380r/min,进一步优选为340~360r/min,在本发明中,所述搅拌优选为转子搅拌或机械搅拌,更优选为机

械搅拌。本发明优选将搅拌的转速控制在上述范围内有利于使氢氧化物胶体表面在搅拌过程中吸附更多的二价金属离子，二价金属离子和胶体表面的OH<sup>-</sup>反应，生成层状双层氢氧化物。本发明中，所述第一固液分离的方式优选为静置取上清液的方式。本发明优选采用静置取上清液的方式可以使废水中生成的层状双层氢氧化物沉淀完全沉淀，从而提高高锰酸钾的对于废水中剩余Mn<sup>2+</sup>离子的处理效果。

[0040] 得到第二预处理废水后，本发明将所述第二预处理废水和氧化剂混合进行氧化反应，然后进行第二固液分离，得到的清液排放。在本发明中，所述氧化剂优选包括过氧化物、次氯酸盐或高锰酸钾，所述过氧化物优选为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，所述次氯酸盐优选为NaClO，在本发明中，所述氧化剂更优选为高锰酸钾。在本发明中，所述高锰酸钾与所述第二预处理废水的Mn<sup>2+</sup>离子的摩尔比优选为1.2~1.8，更优选为1.3~1.5，本发明优选通过以下步骤确定所述高锰酸钾与所述第二预处理废水的Mn<sup>2+</sup>离子的摩尔比：称取1L第二预处理废水，向废水中投加三次以上高锰酸钾，每次投加高锰酸钾后，测量废水的Mn<sup>2+</sup>离子浓度，绘制所述高锰酸钾投加量与投加高锰酸钾后第二预处理废水中的Mn<sup>2+</sup>离子浓度的拟合曲线，所述拟合曲线的相关度大于0.99，之后根据高锰酸钾投加后废水的Mn<sup>2+</sup>离子的浓度为2.0mg/L，通过所述拟合曲线得到高锰酸钾的理论投加量，最后根据所述高锰酸钾的理论投加量和所述第二预处理废水的Mn<sup>2+</sup>离子浓度计算所述高锰酸钾与所述第二预处理废水中的Mn<sup>2+</sup>离子的摩尔比。本发明优选上述方法可以合理控制高锰酸钾的投加量，使第二预处理废水中的Mn<sup>2+</sup>离子达到环保要求，且不会引入过多的锰酸根，防止产生污染和节约处理成本，同时，与过氧化物以及次氯酸类的氧化剂相比，高锰酸钾的单价更低，同时高锰酸钾在氧化Mn<sup>2+</sup>的过程中，能够形成MnO<sub>x</sub>固体，1≤x≤2，该类固体可以通过吸附作用去除一部分Mn<sup>2+</sup>，并且，该类固体还具有自催化性质，能够催化氧化一部分Mn<sup>2+</sup>形成MnO<sub>x</sub>从水体中去除，进一步降低KMnO<sub>4</sub>的实际投加量，更有利于降低废水处理的成本。在本发明中，所述氧化反应的时间优选为5~20min，更优选为5~15min，进一步优选为9~10min。在本发明中，所述高锰酸钾优选采用一次倾倒的方式加入。所述混合的方式优选为搅拌，所述搅拌优选为转子搅拌或机械搅拌，所述搅拌的转速优选为350~450r/min，更优选为380~420r/min，进一步优选为390~400r/min，本发明优选上述搅拌速度有利于加速废水中剩余Mn<sup>2+</sup>金属离子的氧化，生成MnO<sub>x</sub>，同时生成的MnO<sub>x</sub>可以吸附溶液中的Mn<sup>2+</sup>金属离子，加速除去溶液中的Mn<sup>2+</sup>金属离子。

[0041] 在本发明中，所述排放水中Mn<sup>2+</sup>离子的浓度≤2.0mg/L，更优选为0.5~0.9mg/L。

[0042] 下面将结合本发明中的实施例，对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。图1为本发明实施例1酸性矿山废水的处理流程图，首先对AMD原水中二价金属离子和三价金属离子的摩尔比进行测量，如果摩尔比在2.0~5.0之间，则直接进行处理，如果摩尔比不在2.0~5.0之间，则通过预处理的方式调整摩尔比在2.0~5.0之间。之后，向AMD废水中迅速投加碱液，调整废水的pH值为4.0~5.0，搅拌反应一段时间后，之后再继续向AMD废水中迅速投加碱液，调整废水的pH值为8.4~9.0，反应一段时间后，静置分离得到上清液，之后向上清液中迅速投加适量的高锰酸钾，使经过处理后的废水中的Mn<sup>2+</sup>离子浓度和pH值达标。

[0043] 实施例1

[0044] 选取安徽马鞍山某矿坑废水作为待处理废水，待处理废水的水体pH值=3.0，呈现出极端酸性。待处理废水的理化指标如表1所示。表1为待处理废水中各离子的种类和浓度表。

[0045] 表1待处理废水中各离子的种类和浓度表

	离子种类	浓度 (mol/L)	浓度 (mg/L)
	Mg <sup>2+</sup>	0.07092	1723.356
[0046]	Al <sup>3+</sup>	0.02072	559.026
	Mn <sup>2+</sup>	0.00441	242.374
	Fe <sup>3+</sup>	0.00031	17.310
[0047]	M <sup>2+</sup> /M <sup>3+</sup>	3.58	/
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.125	12000

[0048] 从表1可以看出,待处理废水中含有大量的Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>和Al<sup>3+</sup>离子,上述共存离子均可以作为形成层状双层氢氧化物(LDH)的来源。在待处理废水中还存在大量的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,并且空气中CO<sub>2</sub>在化学中和过程可以溶于废水中形成CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>形式存在。由于不同阴离子在LDH层间稳定性不同,常见无机阴离子稳定性次序为CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>F<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>B(OH)<sup>4-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>3-</sup>,表明本发明待处理废水中的二价阴离子更容易作为插层离子交换进入层间,形成LDH。

[0049] 根据待处理废水中的离子种类和各离子的浓度,设置二元共存阳离子共沉淀实验,以确定三价金属离子形成氢氧化物胶体和层状双层氢氧化物形成的pH区间(滴定平台)。其中,二元共存离子的组合为一种二价金属离子和一种三价金属离子,在本实施例中,二元共存阳离子的组合分别设置为Mg-Al、Mn-Fe、Mn-Al和Mg-Fe。二元共存阳离子的组合溶液均采用相应的金属硫酸盐配制。每种组合溶液中,二价金属离子和三价金属离子的摩尔比为3。c(Fe<sup>3+</sup>)=3.6mM,c(Mn<sup>2+</sup>)=11mM,c(Al<sup>3+</sup>)=3.6mM,c(Mg<sup>2+</sup>)=11mM,溶液的初始pH值为3.0。采用蠕动泵向每种组合溶液中添加浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液,氢氧化钠溶液的流速为0.95mL/min。整个过程监测溶液pH值变化情况,计数频率为18s/次,直至滴定终点pH值=12.0时结束,向各组合溶液中添加氢氧化钠溶液的同时对溶液进行机械搅拌,搅拌的转速为100r/min。不同组合溶液的滴定平台pH范围如表2所示,不同组合溶液的滴定曲线如图2所示。

[0050] 表2不同组合溶液的滴定平台pH范围

	LDH 类型	滴定平台 (pH 范围)	原因
		4.11~4.74	Al(OH) <sub>3</sub> ↓
[0051]	Mg-Al	8.47~9.66	共沉淀
		11.39~12	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓
	Mn-Fe	2.83~3.72	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓



		5.85~7.06	共沉淀
		11.54~12	Mn(OH) <sub>2</sub> ↓
[0052]	Mn-Al	4.07~4.66	Al(OH) <sub>3</sub> ↓
		6.86~7.42	共沉淀
		11.23~12	Mn(OH) <sub>2</sub> ↓
		Mg-Fe	/

[0053] 图2中a图为Mg-Al组溶液的滴定曲线,b图为Mn-Fe组溶液的滴定曲线,c图为Mn-Al组的滴定曲线,d图为Mg-Fe组的滴定曲线。从表1和图2可以看出,当二元共存阳离子的组合中包含Al<sup>3+</sup>离子时,pH值在4.0~5.0的范围内生成Al(OH)<sub>3</sub>的胶体粒子,当二元共存阳离子的组合为Mn-Fe组合时,在pH值为2.83~3.72可以生成Fe(OH)<sub>3</sub>的胶体粒子,但在pH值为5.85时,才开始生成两种金属离子的共沉淀,当二元共存阳离子的组合为Mg-Fe组合时,则不存在滴定平台。因此,可以将废水第一次调pH值的范围调整为5.0,以保证生成三价金属离子的胶体粒子。同时,从表1可以看出,在Mg-Al、Mn-Fe、Mn-Al三种产生滴定平台的组合中,Mn-Fe组合在pH值为7.06时共沉淀完全,Mn-Al组合在6.86时开始产生共沉淀,Mg-Al组合在pH值为9.66时共沉淀完全,因此,在第一次调整pH值后,依次将废水的pH值调整为7、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5和10.0,进行即时LDH合成的实验。

[0054] 在本发明中,即时LHD合成的实验的具体步骤如下:按照表1,采用相应的金属硫酸盐配制模拟废水,设置7个实验组。第一次调整各实验组模拟废水的pH值为5.0,在调整pH值时将适量1mol/L的氢氧化钠溶液一次性添加到待处理废水中,搅拌反应,搅拌转速为200r/min,时间为20min。之后,向各组依次继续一次性添加1mol/L的氢氧化钠溶液直至终点pH=7、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5和10.0,搅拌转速为350r/min,每个实验组设置反应时间为60min,在每个实验组反应期间,每隔10min取出少量溶液离心、过膜、酸化,采用火焰原子吸收测定Mn<sup>2+</sup>浓度,同时,在终点pH值收集泥水混合液,对泥水混合液测定Zeta电位、电导率、以及其中颗粒的粒径及BET参数,之后对泥水混合液离心分离,得到金属污泥,对得到的金属污泥测定其粒径及BET,并采用XRD测定其晶型,采用FTIR确定金属污泥的组分。

[0055] 图3为不同终点pH值下模拟废水中Mn<sup>2+</sup>离子浓度随反应时间的变化图,图3中,a和b为模拟废水中Mn<sup>2+</sup>离子浓度随反应时间的变化图,其中,横坐标表示反应时间,纵坐标表示Mn<sup>2+</sup>离子浓度;c和d为模拟废水中Mn<sup>2+</sup>离子去除率随反应时间的变化图,横坐标表示反应时间,纵坐标表示Mn<sup>2+</sup>离子的去除率。从图3可以看出,当模拟废水的pH值为5.0时,溶液中Mn<sup>2+</sup>的浓度为224mg/L。终点pH值=8.5时,该实验组相比较其他实验组,对Mn<sup>2+</sup>的去除效果最为明显。

[0056] 图4为不同终点pH值下泥水混合液Zeta电位以及电导率图,其中,横坐标表示pH值,左纵坐标表示泥水混合液的Zeta电位,右纵坐标表示泥水混合液的电导率。从图4可以看出,当滴定终点pH值=8.5时,泥水混合液的Zeta电位值迅速降低,电导率迅速升高。

[0057] 图5为不同终点pH值下混合液中颗粒和金属污泥的粒径及比表面积图,左图为不同终点pH值下混合液中颗粒的粒径及比表面积图,右图为不同终点pH值下金属污泥的粒径

及比表面积图,其中 $D_s$ 表示面积分布平均粒径, $D_v$ 表示体积分布平均粒径。从图5可以看出,随着反应的终点pH值的升高,从pH值=8.5开始,废水中的颗粒的BET开始快速升高,而粒径快速降低,表明在pH值=8.5时,废水中生成的沉淀产物发生了很大的变化。

[0058] 图6和图7分别为不同终点pH值下金属污泥的XRD和FTIR谱图。其中,图6中的对照组,为采用硫酸锰配制的溶液,溶液中的 $Mn^{2+}$ 和pH值与模拟废水相同,将对照组的溶液按照上述即时LHD合成的实验的具体步骤,调节至滴定终点为9.0,将得到的沉淀物干燥后采用XRD测定其晶型。从图6可以看出,pH值=9.0的对照组谱图中显示 $Mn_2O_3$ 和 $Mn_3O_4$ (ICSD643199)的特征峰,以及少量的 $MnCO_3$ 和 $Mn(OH)_2$ 特征峰。由于 $Al(OH)_3$ 会发生水解,在终点pH值为7~8时,谱图表现出明显的类 $AlOOH$ 的特征峰,分别为(020)、(021/040)、(041/130)、(002)和(200)晶面(ICSD 59610)的特征峰,其来源为 $Al(OH)_3$ 水解得到的 $AlO_2^-$ 干燥后形成产物。此外,在上述终点pH值的范围内,谱图中还出现了 $Mg(OH)_2$ 的衍射特征峰,分别为(001)、(011)和(012)晶面(ICSD 31053)特征峰。由于 $Mg^{2+}$ 完全沉淀是在pH值=10附近,因此,此时出现的含有Mg的沉淀是由 $Al(OH)_3$ 的胶体粒子吸附 $OH^-$ ,使胶体表面pH值升高,之后与 $Mg^{2+}$ 共沉淀作用引起的,最终导致 $Mg(OH)_2$ 在 $Al(OH)_3$ 表面析出,如反应式I所示,这与图2的结果是一致的。此外,沉淀物中没有发现Mn的矿物相,表明上述pH值下, $Mn^{2+}$ 的去除率较低,同时,少量的含锰矿物相的特征峰被其他含量较多的金属矿物特征峰掩盖。这与图3的结果也是一致的。

[0059]  $Al(OH)_3 + Mg(H_2O)_6^{2+} + 2OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \cdot Mg(OH)_2 \downarrow + 6H_2O$  反应式I。

[0060] 当终点pH值为8.5时,所得金属污泥的谱图相比终点pH值为7~8的三组谱图的特征峰位发生了显著的变化,主要为:38°、49°、65°和14°附近的衍射峰消失,同时在10°、20°、36°和61°附近形成了新的衍射峰,其中低角度下的衍射峰(10°和20°)是层状黏土矿物的主要特征,由此可见,所得的金属污泥是一种层状金属氢氧化物。随着终点pH值进一步提高至10时,终点pH值为9~10时的三组谱图出现了(003)、(006)、(009)/(012)和(110)/(113)等弱而宽的衍射特征峰,这与现有文献所报道的LDH峰位类似,能够表明该pH区间下形成了结晶性较差的LDH金属污泥,说明这些复合金属氢氧化物产物从无序状态形成紧密堆积的网络结构,最终实现颗粒尺寸的增长。其最明显的证据为图5中,当终点pH值=8.5时,混合液中的颗粒粒径开始迅速下降,而比表面积迅速上升。除此以外,该pH范围下的同样发现(112)、(013)、(121)和(125)晶面的特征峰,与 $Mn_3O_4$ 特征峰相符(参考ICSD643199),这是因为空气溶氧作用形成了 $Mn_3O_4$ 。

[0061] 图7为不同终点pH值下金属污泥的红外光谱图。3440 $cm^{-1}$ 附近的特征峰代表夹层或吸附水 $\nu(O-H)$ 伸缩振动,1652 $cm^{-1}$ 附近的特征峰代表晶格层间水的弯曲振动( $\delta(O-H)$ ),603 $cm^{-1}$ 附近的特征峰代表金属氢氧化物氢键吸收峰,表明形成了 $M^{2+}(M^{3+})-OH$ 振动峰(M为金属离子)。这三处特征峰表明生成的LDH中的羟基很可能是Zeta电位呈现负值的主要原因,而羟基间形成的氢键具备让LDH吸附去除 $Mn^{2+}$ 的能力。

[0062] 由于LDH的空间结构是金属氢氧化物层板和层间阴离子组成,因此层板上存在 $M \cdots O-H \cdots O-H$ 氢键缔合形式,从图7可以看出,该特征吸收峰出现在3445 $cm^{-1}$ 处,根据图6的结论,金属污泥中的组分会随着终点pH值的升高发生脱水复合和缩聚反应,空间结构也由无序松散变为堆积致密,因此在3445 $cm^{-1}$ 附近的吸收峰强度也会随着终点pH值的升高而增加,最终和-OH的吸收峰重叠,故该区间内的吸收峰的范围随着终点pH值由7升至9.5而逐渐变宽,其

强度也相应增加。根据终点pH值为8.5、9.0和9.5时,金属污泥的谱图,3340 $\text{cm}^{-1}$ 附近的水分子羟基的伸缩振动峰发生了一定程度的红移,表明LDH层板的O-H平均键长增大,氢键作用加强。O-H键的独立性明显,说明在终点pH值为9.5时形成的LDH层板的氢键作用最强。当终点pH值为10时,此处的特征峰强度显著减弱,表明此时该缔合形式中的部分 $\text{M}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ) 存在解离形成氢氧化物沉淀现象。

[0063] 当终点pH值为8.5时,在973 $\text{cm}^{-1}$ 处出现非红外活性的对称伸缩振动 $\nu_1$ 模型的弱肩峰出现,表明 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子的Td对称性降低导致简并谱带分裂,直至 $\text{pH}=10.0$ 使得其拉曼活性转变为红外活性而出现新的特征吸收峰。此外,Td对称型的 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子显示出红外活性的振动模型为三重简并的反对称伸缩振动模型 $\nu\text{SO}_4^{2-}$  (1072~1093 $\text{cm}^{-1}$ ) 和弯曲振动模型 $\delta\text{SO}_4^{2-}$  (603 $\text{cm}^{-1}$ ),随着终点pH值由7.5升至1.0, $\text{SO}_4^{2-}$ 离子的特征吸收峰强度呈现先增加后减弱的趋势,表明 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子在LDH板层中的插入效果是先增强后减弱的。当在终点pH值为9.0时, $\text{SO}_4^{2-}$ 离子的插层效果最佳。1365 $\text{cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰代表 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子的反对称伸缩模式( $\nu_3$ )。上述特征峰出现的原因是在反应和干燥过程将空气中的 $\text{CO}_2$ 引入层状结构中产生的。400~800 $\text{cm}^{-1}$ 范围内的低频峰可能是由于M-O键和O-M-O键的拉伸振动引起的。571 $\text{cm}^{-1}$ 附近的弱峰与金属氧化物中的M-O键的弯曲振动相关。LDH层板晶格链(Mg-O-Mg)的特征吸收峰的出现范围在700~400 $\text{cm}^{-1}$ 之间,因此,545 $\text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰由层板晶格链的伸缩振动引起。随着终点pH值从7.0升至10.0,此处的特征峰强度出现先增强后减弱的趋势,在 $\text{pH}=9$ 时,该特征峰的强度最高,即 $\text{pH}=9.0$ 时层板中的晶格链特征化最强。当 $\text{pH}=10$ 时,由于 $\text{Mg}^{2+}$ 形成氢氧化物沉淀,导致此处特征峰减弱。

[0064] 对第二次调整pH之后反应所得的出水静置30~60min后,取上清液投加 $\text{KMnO}_4$ ,以强化 $\text{Mn}^{2+}$ 离子的去除效果。当第二次调节的终点pH值分别为7.0、7.5、8.0、8.5和9.0时,出水中 $\text{Mn}^{2+}$ 离子的浓度如表3所示。表3为不同终点pH值下出水中的 $\text{Mn}^{2+}$ 离子浓度表。

[0065] 表3不同终点pH值下出水中的 $\text{Mn}^{2+}$ 离子浓度表

条件	浓度 mg/L
pH=7.0	155.55
pH=7.5	130.57
pH=8.0	93.37
pH=8.5	36.25
pH=9.0	2.4

[0067] 从表3可以看出,随着终点pH值的增加,模拟废水中的 $\text{Mn}^{2+}$ 离子浓度逐渐降低,但均未达到出水 $\text{Mn}^{2+}$ 离子浓度低于2mg/L的标准。在不同的终点pH值下设立不同 $\text{KMnO}_4$ 投加量,绘制 $\text{KMnO}_4$ 投加量和出水 $\text{Mn}^{2+}$ 离子浓度的拟合曲线,根据拟合曲线确定出水 $\text{Mn}^{2+}$ 离子浓度达标时所需 $\text{KMnO}_4$ 的理论投加量。其中,所得拟合曲线如图8所示,所需 $\text{KMnO}_4$ 的理论投加量如表4所示,表4为不同终点pH值下出水达标所需 $\text{KMnO}_4$ 的理论投加量表。不同终点pH值下,所需 $\text{KMnO}_4$ 的理论投加量下的出水 $\text{Mn}^{2+}$ 离子浓度如表5所示。

[0068] 表4不同终点pH值下出水达标所需KMnO<sub>4</sub>的理论投加量表

组别	实际投加量 g	出水浓度 mg/L	达标所需理论投加量 g
pH=7.0	0.06	112.7	0.2205
	0.11	76.02	
	0.12	69.1	
	0.13	63.5	
pH=7.5	0.06	76.07	0.1741
	0.08	64.05	
	0.11	41.95	
	0.13	28.39	
pH=8.0	0.06	46.41	0.1205
	0.07	38.72	
	0.08	30.75	
pH=8.5	0.03	2.5	无

[0071] 表5不同终点pH值下, KMnO<sub>4</sub>理论投加量下的出水Mn<sup>2+</sup>离子浓度表

条件	KMnO <sub>4</sub> 投加量 g	浓度 mg/L
pH=7.0	0.2205	1.236
pH=7.5	0.1741	0.530
pH=8.0	0.1205	0.860
pH=8.5	0.0300	2.000

[0073] 从表5可以看出,在不同终点pH值下,按照表4中所需KMnO<sub>4</sub>理论投加量投加KMnO<sub>4</sub>,出水的Mn<sup>2+</sup>离子浓度均可以达标。其中,当终点pH值为8.5时,所需的KMnO<sub>4</sub>投加量最少。

[0074] 根据市场调研,工业级高锰酸钾单价为0.03元/g,工业级苛性钠的单价为0.0015元/g。按照表1,采用相应的金属硫酸盐配制模拟废水,设置4个实验组。第一次调整各实验

组模拟废水的pH值为5.0,在调整pH值时将适量1mol/L的氢氧化钠溶液一次性添加到待处理废水中,搅拌反应,搅拌转速为200r/min,时间为5min。反应完毕后,从各个实验组得到的溶液取1L,之后向各组依次继续一次性添加氢氧化钠溶液直至终点pH值=7、7.5、8.0、8.5,搅拌转速为350r/min,时间为10min,之后,按照表5中不同终点pH值的KMnO<sub>4</sub>投加量添加高锰酸钾,添加高锰酸钾的同时以400r/min的转速进行搅拌。计算第二次调整pH值以及添加高锰酸钾所需的成本,结果如表6所示,投料成本评价结果如图8所示。表6为不同终点pH值下,处理1L废水所需的成本表,

[0075] 表6不同终点pH值下,处理1L废水所需的成本表

组别	NaOH		高锰酸钾		总计(元)
	体积(mL)	价格	质量(g)	价格	
pH=7.0	25	0.00375	0.2205	0.006615	0.010365
pH=7.5	27	0.00405	0.1741	0.005223	0.009273
pH=8.0	29	0.00435	0.1205	0.003657	0.008007
pH=8.5	31	0.00465	0.03	0.0009	0.00555

[0077] 从表6和图8可以看出,高锰酸钾理论消耗摩尔比为1.5,但是由于随着pH提高,溶液中剩余的Mn<sup>2+</sup>离子被高锰酸钾氧化形成的MnO<sub>2</sub>不仅对Mn<sup>2+</sup>离子具有吸附效果,同时还具有自催化作用,其中以终点pH值为8.5时最明显。由此可见,当终点pH值为8.5条件下,处理废水所需的成本最低,这主要是因为pH=8.5利用酸性矿山废水中的共存离子,调控形成LDH以去除绝大部分的Mn<sup>2+</sup>,该步骤减少了后期KMnO<sub>4</sub>的投加量,从而降低了成本。

[0078] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

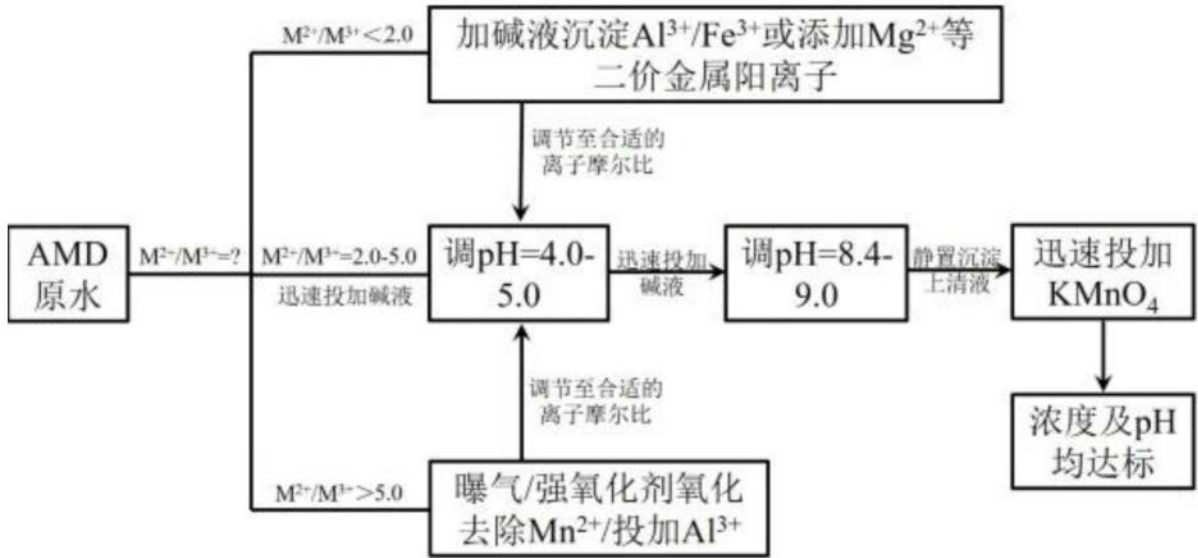


图1

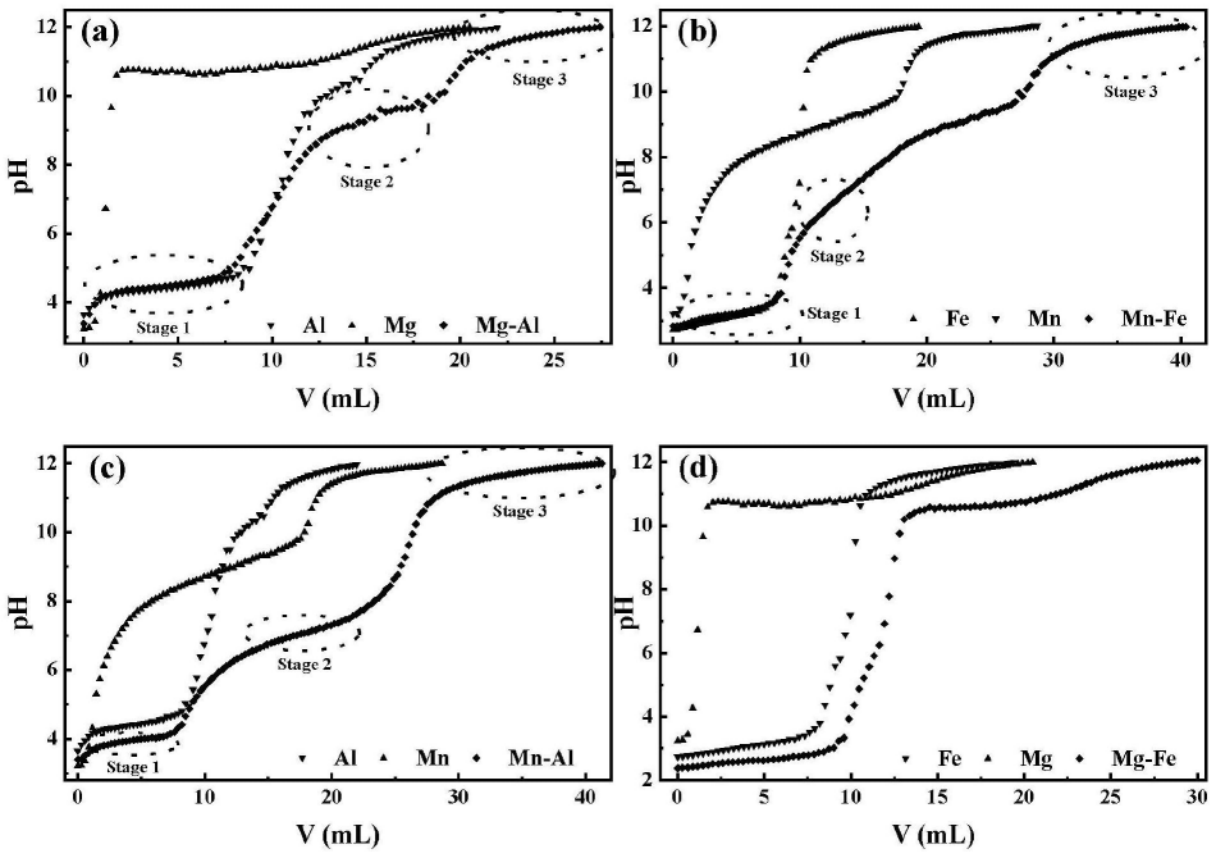


图2

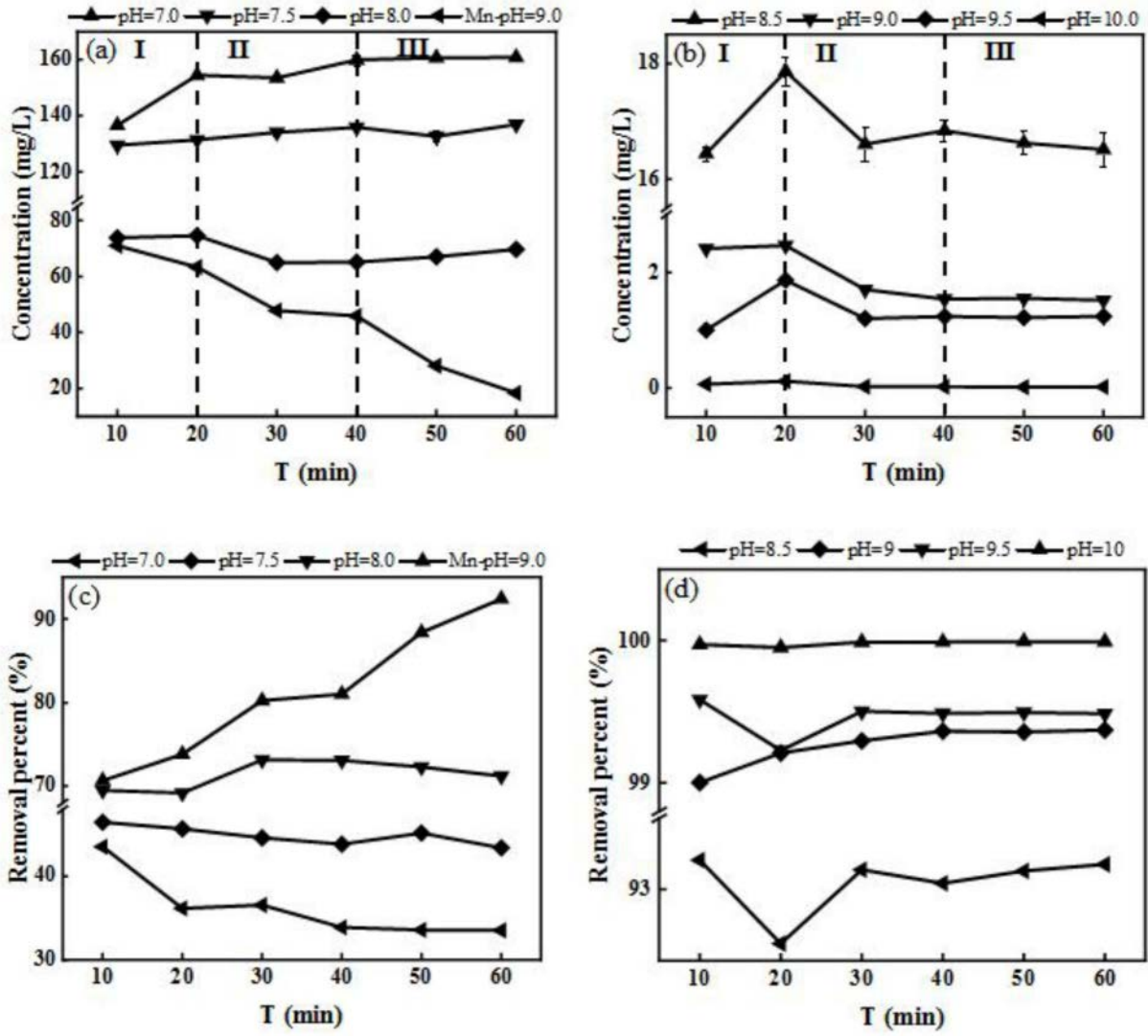


图3

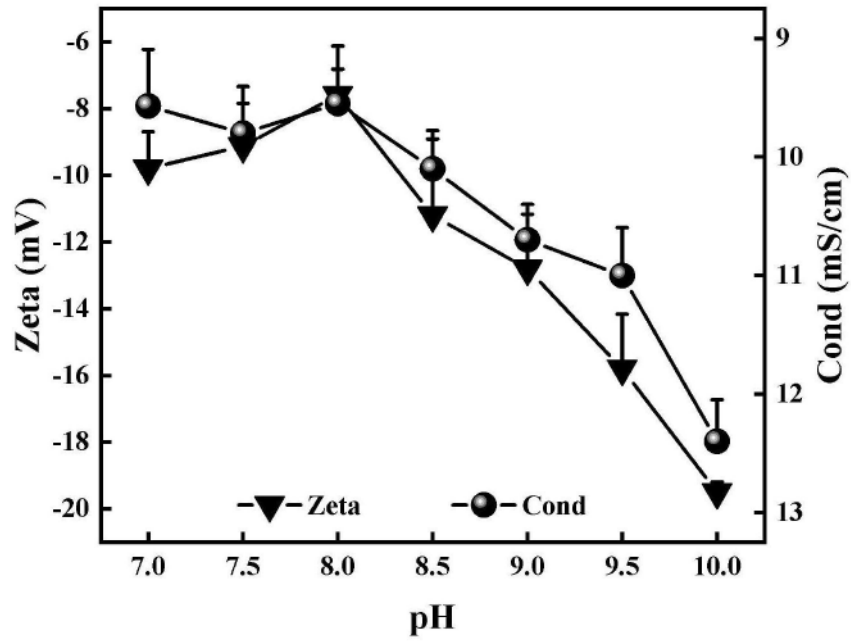


图4

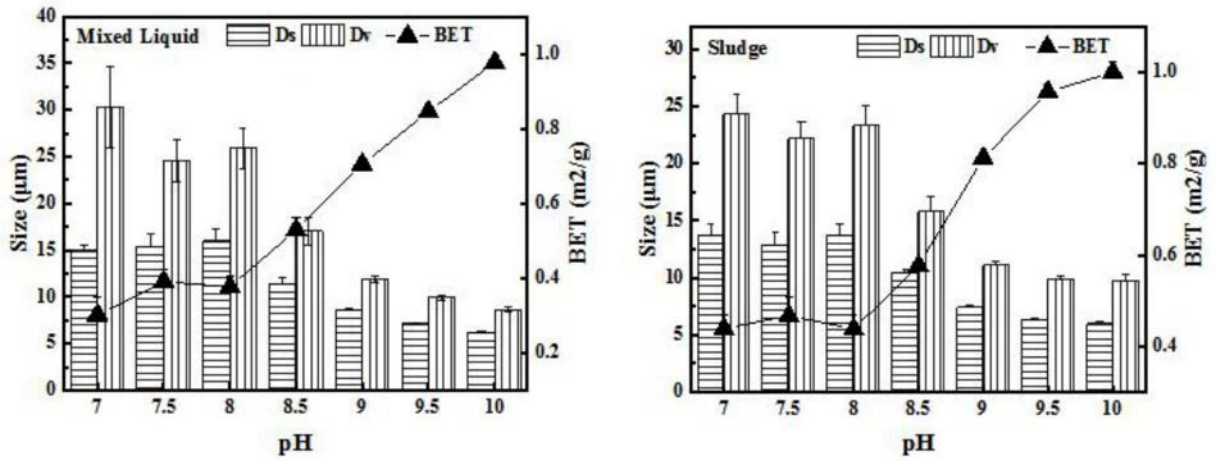


图5



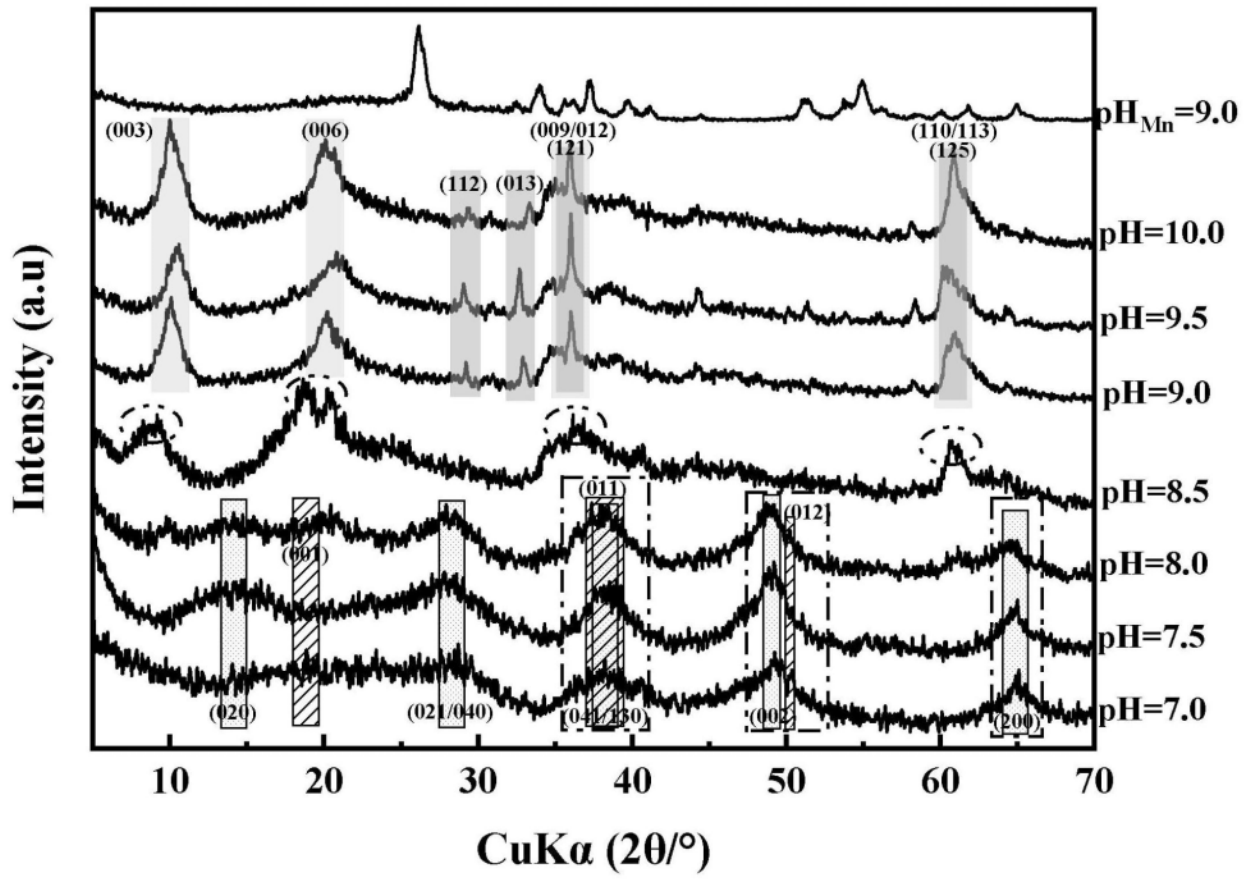


图6

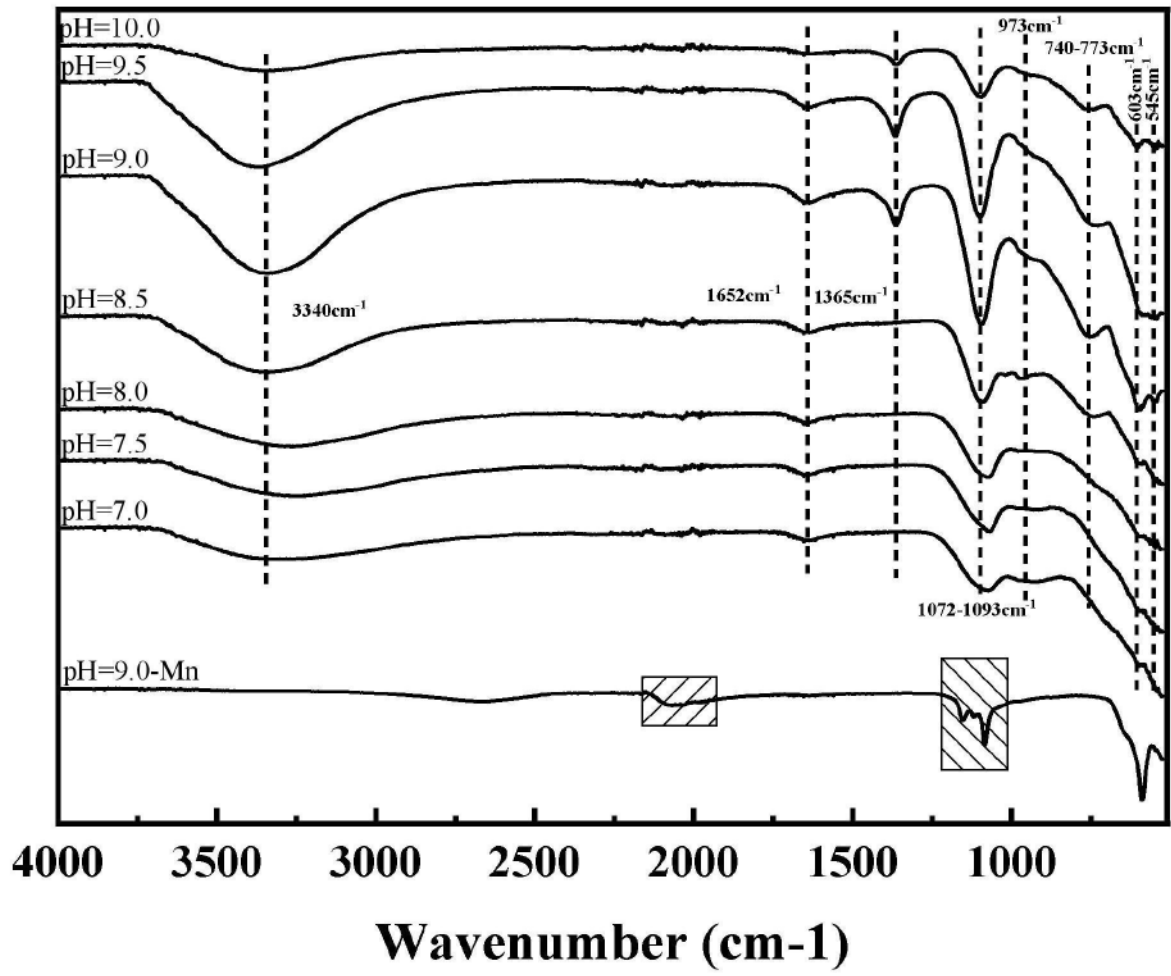


图7

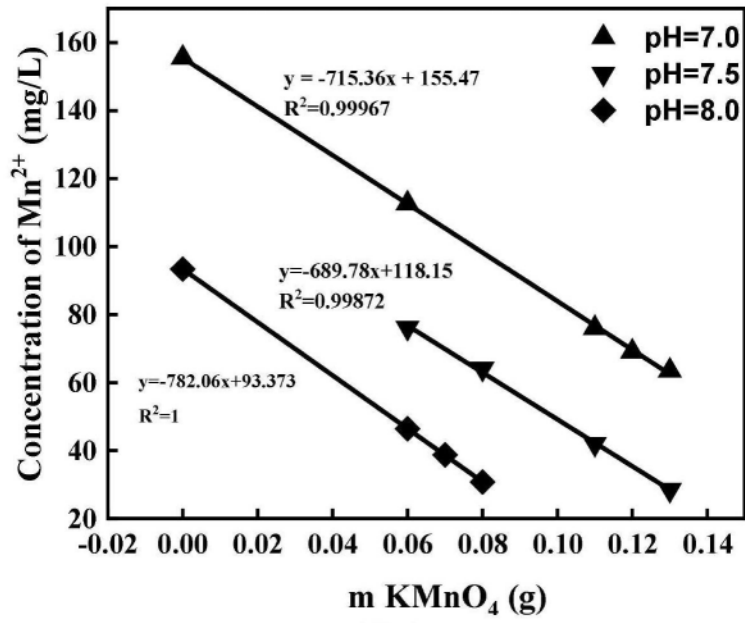


图8

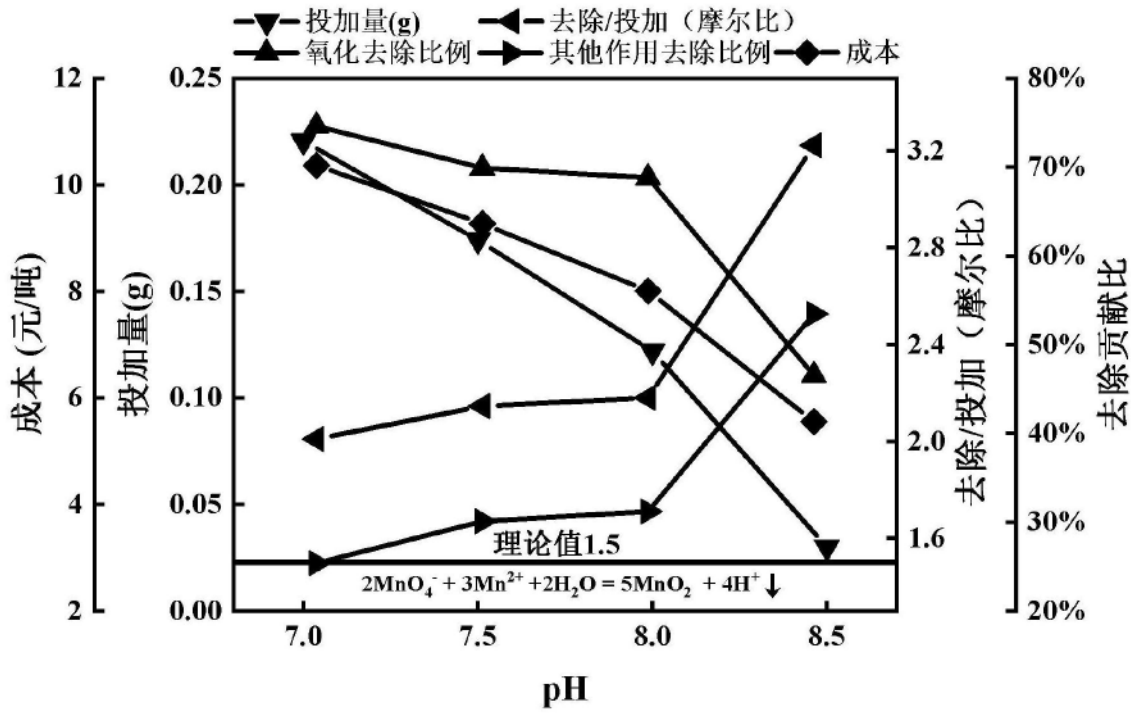


图9