

附件 9

《铜冶炼废水治理工程技术规范》

(征求意见稿)

编制说明

《铜冶炼废水治理工程技术规范》编制组

2015年6月

项目名称：铜冶炼废水治理工程技术规范

项目统一编号：2011-12

承担单位：中冶建筑研究总院有限公司、中国恩菲工程技术有限公司、
云南铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、长沙华时捷环保科技
发展有限公司

编制组主要成员：邹元龙、孙文亮、宗子就、陈希勇、王海东、马永明、
张帆、田凯、张宏明、修庆华

标准所技术管理负责人：姚芝茂

标准处项目负责人：范真真

目 次

1 任务来源.....	220
2 标准制定的必要性、编制原则和编制依据	220
3 主要工作过程及技术路线.....	222
4 国内外相关环境工程技术标准（规范）研究	223
5 同类工程现状调研	224
6 主要内容及说明	232
7 标准实施的环境效益和经济技术分析	263
8 标准实施建议.....	265

1 任务来源

2011年,环境保护部下达了《关于开展2011年度国家环境技术管理项目工作的通知》(环办函[2011]565号),其中提出了制定《铜冶炼废水治理工程技术规范》(项目编号2011-12)标准的任务。由中冶建筑研究总院有限公司、中国恩菲工程技术有限公司、云南铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、长沙华时捷环保科技发展有限公司承担该标准的编制工作。

2 标准制定的必要性、编制原则和编制依据

2.1 标准制定的必要性

铜精矿成分复杂,冶炼过程中废水产生量大,且含多种重金属和As、F等离子,铜冶炼企业是典型的重金属污染型企业。铜冶炼废水由于含有大量的一类重金属污染物,且浓度较高,成为需重点防控的污染源。重金属污染严重损害了当地的渔业生产和人民群众健康。若不加以完善治理,将造成企业周边及区域环境迅速恶化。依照《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB25467,一类重金属污染物须在车间排放口达标,其它污染物须在企业总排口达标排放。尽管国内大多数铜冶炼企业建成了废水处理设施,但还存在废水处理设施工程设计不规范、处理工艺不合理、投入资金的力度不够。造成了处理设施能力不足、处理效率不高、运行管理不严格等问题。导致许多废水处理工程的效果不理想,无法做到达标排放。近年建设的生产工艺先进、规模较大的铜冶炼企业,污染治理设施虽完备,达标率也较高,但却存在着工程建设投资大、运行费用高等问题。分析其主要原因是铜冶炼行业废水治理工程的设计、建设没有完善的规范、标准及一个相对统一的质量控制准则,该种情况亟待改善。

为进一步限制铜冶炼企业对环境的污染,规范企业的污染治理措施,环保部组织编制了《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB25467和《铜冶炼污染防治最佳可行技术指南》,排放标准明确规定了污染物的排放限值,技术指南推荐了可行的污染治理技术。要保障《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB25467的有效执行,确保《铜冶炼污染防治最佳可行技术指南》有效指导企业的污染治理行为,必须制定废气和废水治理工程技术规范,《铜冶炼废水治理工程技术规范》的编制也就提上了日程,它是环境技术管理体系的重要组成部分,它将对我国铜冶炼废水处理技术进行归纳总结,形成统一的技术要求,以规范治理工程建设和运行。

综上所述,总结国内外成功的铜冶炼废水治理的工程实践,提炼上升为治理工程技术规范,在全行业贯彻实施,加速铜冶炼废水治理的规范化和标准化,防止或降低铜冶炼生产过程中产生的重金属污染物对人和环境的危害,实现经济和环境保护的和谐发展,是十分必要的。

本技术规范的制定符合新的环境标准体系要求,将有利于促进行业发展,规范行业水污染防治

工作，有效控制铜冶炼废水污染物的排放，为保证《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB 25467 的落实奠定较为坚实的技术基础。

2.2 编制原则

(1) 本工程技术规范是直接为环境管理、排放标准服务的行业推荐性标准，为确保企业达标排放和满足污染物排放总量控制要求提供技术支持，不断提高我国铜冶炼行业污染控制与管理水平。

(2) 必须符合国家产业政策和行业污染防治技术政策，不鼓励发展的技术不列入规范。

(3) 重点突出工艺设计、工程建设和运行管理技术指标，一并考虑劳动安全和技术经济指标。

(4) 体现污染控制从建设到运行的全过程整体化管理；突出标准的科学性、普遍性、实用性和可操作性。

(5) 选择并推荐的技术工艺具备标准化条件，为国内外公认的主流和应用面较广的技术，并且已有成功的工程应用实例。

2.3 编制依据

本工程技术规范编制的技术依据为：

(1) 国家对工程建设环境保护的有关法律、法规，如《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国清洁生产促进法》等。

(2) 国家环保总局关于标准制修订工作的相关规定，如《“十一五”国家环境保护标准规划》（国家环境保护总局文件环发【2006】20号）、《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国家环境保护总局公告2006年第41号）、《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》（国家环境保护总局公告2007年第17号）和《关于加强国家环境保护标准技术管理工作的通知》（环科函【2007】31号）。

(3) 相关标准、规范和管理办法，如《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB 25467、《室外排水设计规范》（GB 50014）和《给水排水管道工程施工及验收规范》（GB 50268）、《建设项目竣工环境保护验收管理办法》（2002年国家环境保护总局）等。

(4) 现行铜冶炼生产技术和装备的情况及发展趋势，不同生产原料和工艺水平企业的废水排放源排污强度及特点。

(5) 现行铜冶炼废水治理技术水平和发展趋势，治理设施和装备调查材料。

(6) 铜冶炼废水治理工程治污效果、企业经济承载能力调查资料等。

3 主要工作过程及技术路线

3.1 主要工作过程

本规范由国家环境保护总局科技司组织实施，中冶建筑研究总院有限公司为项目承担单位。

根据国家环境保护总局 2006 年颁布的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》，中冶建筑研究总院有限公司联合中国恩菲工程技术有限公司、云南铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、长沙华时捷环保科技发展有限公司组成编制组，开展了调研和论证工作，编制完成了《铜冶炼废水治理工程技术规范》初稿和开题报告，由国家环境保护总局科技司组织召开了对开题报告和初稿的审查会。

开题论证会至今，编制组开展了对云南铜业股份有限公司冶炼加工总厂、江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂、东营方圆有色金属有限公司、德兴铜矿堆浸厂、福建紫金铜业有限公司、长沙华时捷环保科技发展有限公司和中南勘测设计研究院水务环保事业部相关废水治理技术和设备的调研，掌握了第一手资料。

编制组根据《环境工程技术规范制定要求》、《环境工程技术规范制定技术导则》、调研资料和开题论证会精神，经过反复讨论和修改，形成了《铜冶炼废水治理工程技术规范》征求意见稿和编制说明。

3.2 技术路线

结合本标准主要内容的具体设置情况，在制订工作中，编制人员利用各自的工作条件和经历、知识积累，开展相关的调查、研究、咨询、论证、测试等工作。工作步骤及技术路线图如下：

- (1) 调研国内外铜冶炼工业发展状况。
- (2) 调研国内现有铜冶炼行业的技术政策和技术标准。
- (3) 调查国内的铜冶炼行业生产及污染物产生、治理和排放情况。
- (4) 分析污染控制的措施和达到的效果。
- (5) 分析废水治理工程各处理单元的技术控制指标。

(6) 必要的试验、测试验证。

(7) 环境及技术经济指标分析。

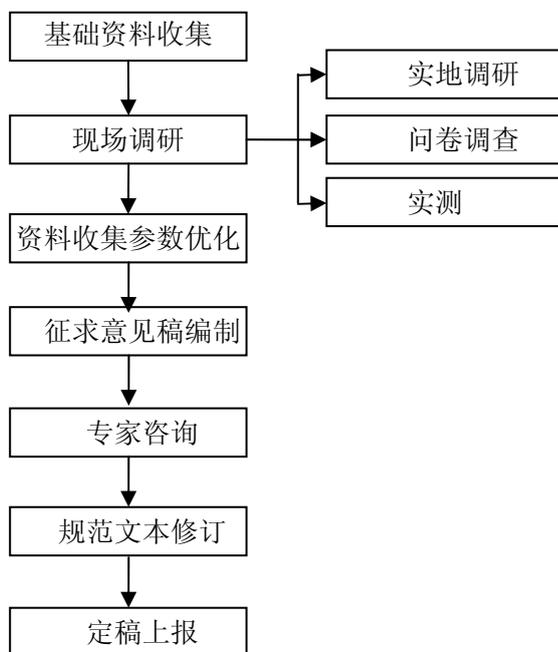


图 1 规范编制技术路线图

4 国内外相关环境工程技术标准（规范）研究

环境工程技术规范制定工作在国外已经开展了多年，国际标准化组织和美国、法国、德国、日本等发达国家已经发布了数百项环境工程技术规范，各国与环境工程服务相关的技术标准是面向产品或服务的自愿性标准，其技术标准类型主要包括：基础标准、环境质量和污染物监测分析方法标准、产品与设施性能分析测试标准、环境工程服务技术标准以及环保产品标准等方面。国际标准化组织（ISO）与环境工程服务相关的标准很少，几乎无工程建设和管理类标准。美国国家标准（ANSI）中的工程建设和运行管理标准约占环境工程服务技术标准的 22%，如《城市地下排水系统设计准则 ANSI/ASCE 12-92》，《超声波水处理系统 ANSI/NSF 55-2002》。德国国家工业标准（DIN）的系统性较强，以废水处理厂为例，分别建立了工程设计和配套设备两个系列标准，共计 20 多项，包括了废水预处理到污泥处置全过程的主要单元工艺和设备、材料的要求。其中的设备标准主要为设计结构原理和与其它通用设备不同的特殊结构要求。如《废水处理厂，第 1 部分：总的施工原则 DINEN12255-1-2002 》、《废水处理厂，第 3 部分：预处理（包括技术勘误 AC-2000） DINEN12255-3-2001》。此外，日本工业标准（JIS）、法国国家标准（NF）、英国国家标准（BS）等

发达国家标准体系中也都有涉及工程建设和管理类标准和规范。

从目前掌握的资料来看，国外有关环境工程的技术标准具有几个特点。一是与环境工程服务相关的标准在 ISO 和各发达国家标准体系中所占比例较小，总的数量不大；国外的环境工程服务类标准也还处于发展过程中。二是国外环境工程服务类标准中环境监测分析方法标准和产品标准较多，而特定的工程建设和运行管理标准较少，尚无涉及铜冶炼废水治理工程的技术规范。

在我国，原建设部、化工部、机械部等多个部委都在各自的行业内制定并发布了一些与环境工程相关的技术规范，包括国家标准和部颁行业标准，但这些标准数量不多且不完备。从上世纪 90 年代末期至今，建设部在环保标准方面做出大量的工作，但主要是在生活废水、垃圾处理等领域发布了较多的工程设计标准和验收规范。目前，环境保护部已颁布环境保护标准千余项，其中与环境工程相关的技术规范仅有 60 余项，远远不能满足环境工程服务业发展和环境管理的要求。近年来，我国环境工程服务业发展迅猛，但目前已发布的与环境工程相关的技术规范数量少，不能满足我国环境工程建设与管理的需要。

环境工程技术规范在我国发展处于起步阶段，导致我国环保工程连续稳定达标运行率低，工程建设质量差，技术性能不可靠，造成环保工程市场秩序混乱。严谨、完善的环境工程技术规范体系是促进环境工程行业健康发展的必要基础。我国环境工程技术规范体系现在还很不完善，目前尚有大量环境工程技术还没有标准可以依据，需要通过制定标准来统一技术要求。因此，从行业发展角度看，我国的环境保护工程技术规范还有待大力发展。

目前，国内铜冶炼行业虽然已经建立了《铜冶炼行业污染防治最佳可行技术指南》，但铜冶炼行业废水处理工程技术规范的内容还是处于空白阶段。制定该技术规范，对于铜冶炼行业实现可持续发展与重金属的污染控制工作意义重大，同时也是对国家环境保护标准体系的有力补充和完善。

5 同类工程现状调研

5.1 行业背景

有色金属工业是一个以开发利用矿产资源为主的传统产业。20 世纪 90 年代以来，我国有色金属工业进入了一个高速发展阶段，2002 年已跃居世界第一有色金属生产国。

铜冶炼是有色金属冶炼中的一个重要分支，是重要的基础原材料产业。据统计，2011 年全国的铜冶炼企业资产数量占比全国工业资产比重为 0.48%，2012 年完成投资额 222 亿元，现有 346 家规模以上铜冶炼企业，我国铜冶炼行业集中度很高，2011 年 10 家大型企业完成销售收入占全行业的比重为 63.84%，中型企业数量 45 家，完成销售收入占比为 16.64%，小型企业 224 家，完成销售收入占比 19.52%，随着有色金属行业兼并重组和淘汰落后产能政策的实施，铜冶炼行业集中度将进

一步提高。2007 年销售收入排名前 10 名的铜冶炼企业为：江西铜业集团公司、铜陵有色金属集团控股有限公司，云南铜业股份有限公司、大冶有色金属公司、东营方圆有色金属有限公司、张家港联合铜业有限公司、白银有色集团有限公司、宁波金田冶炼有限公司、烟台有色金属集团有限公司和杭州富春江冶炼有限公司。

2010 年世界精炼铜产量 1918.6 万吨，我国精炼铜产量为 457.3 万吨，其中，铜精矿金属含量 115.6 万吨。2011 年世界精炼铜产量为 1977.4 万吨，我国精炼铜产量为 519.7 万吨，其中，铜精矿金属含量 338.6 万吨。2012 年世界精炼铜产量为 2044.2 万吨，我国精炼铜产量为 582.3 万吨，其中，铜精矿金属含量 393.9 万吨。2010 年至 2012 年精炼铜产量居前 10 位的省区情况见下表 1。

表 1 2010 年、2011 年、2012 年我国前 10 位的省区精炼铜产量

序号	省区名称	2010 年产量 (万吨)	2011 年产量 (万吨)	2012 年产量 (万吨)
1	江西	93.61	97.52	116.37
2	山东	59.10	75.46	91.05
3	安徽	57.26	61.85	60.58
4	甘肃	47.79	62.54	70.85
5	云南	34.09	39.03	44.92
6	湖北	31.72	35.20	36.82
7	浙江	27.94	31.15	29.37
8	江苏	25.92	32.24	33.16
9	内蒙古	20.95	17.63	18.78
10	河北	12.57	12.37	13.58

5.2 铜冶炼工艺

铜的冶炼工艺有火法冶炼和湿法冶炼两种方法。

火法冶炼是生产铜的主要方法，目前世界上 80%的铜是用火法冶炼生产的。特别是硫化铜矿，基本上全是用火法处理。火法处理硫化铜矿的主要优点是适应性强，冶炼速度快，能充分利用硫化矿中的硫，能耗低，特别适于处理硫化铜矿和富氧化矿。

火法炼铜的原则流程如下，流程图见图 2。

铜精矿 (15~30%Cu) —— 造锍熔炼 —— 冰 铜 (铜锍 25~70%Cu) —— 吹炼 —— 粗铜 (98~99%Cu) —— 火法精炼 —— 阳极铜 (99%Cu) —— 电解精炼 —— 电铜 (99.95~99.98%Cu)。

火法炼铜生产过程一般由以下几个工序组成：备料、熔炼、吹炼、火法精炼、电解精炼，最终产品为电解铜。配套工序：阳极泥处理、余热回收、余热发电、烟气收尘、烟气制酸、循环水系统等。

除火法工艺外，近 20 年来湿法炼铜工艺也取得了长足的进步，湿法工艺不仅可以处理一些难选的氧化矿和表外矿、铜矿废石等，而且随着细菌浸出和加压浸出的发展，亦可以处理硫化铜矿石，并能获得较好的经济效益，从而大大拓宽了铜资源综合利用范围。该法是在常温常压或高压下，用溶剂浸出矿石或焙烧矿中的铜，经过净液，使铜和杂质分离，而后用萃取-电积法，将溶液中的铜提取出来。对氧化矿和自然铜矿，大多数工厂用溶剂直接浸出；对硫化矿，一般先经焙烧，而后浸出。

湿法炼铜主要归纳为三个工艺流程：硫化铜精矿硫酸化焙烧—浸出—电积流程；氧化铜矿浸出—萃取—电积流程；硫化矿细菌浸出—萃取—电积流程。浸出：就地浸出、堆浸、搅拌浸出等，细菌（氧化铁硫杆菌、氧化硫杆菌等）参与反应，能促进浸出（生物浸矿）。

堆浸—萃取—电积工艺流程图见图 3。

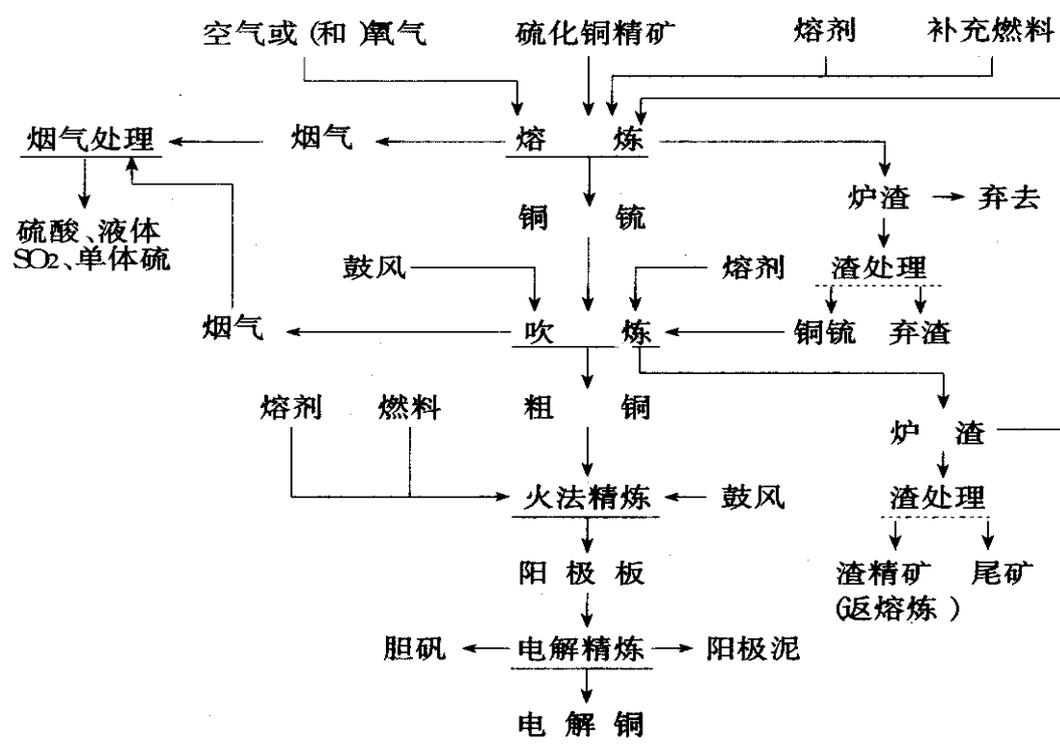


图 2 火法炼铜原则工艺流程

湿法冶炼可以解决火法处理硫化铜精矿带来的 SO_2 污染等问题，但由于其在处理高品位矿时，

与火法工艺比较，在经济上不占优势，且并不能从根本上解决环境污染问题，不利于贵金属等伴生元素的回收，因此在工业上未得到广泛应用。

我国铜冶炼主要以火法冶炼为主，总产量占全部铜产量约 96%，我国也是采用铜冶炼工艺种类最多的国家，国际上先进的铜冶炼技术在我国大多已采用，且生产规模远大于其它国家，同时仍存在大量采用落后生产工艺、污染严重的中小型铜冶炼企业，根据《有色金属产业调整和振兴规划》的要求，铜冶炼行业规划目标是：按期淘汰落后产能，节能减排取得积极成效，企业重组取得进展，创新能力明显增强，资源保障能力进一步提高。

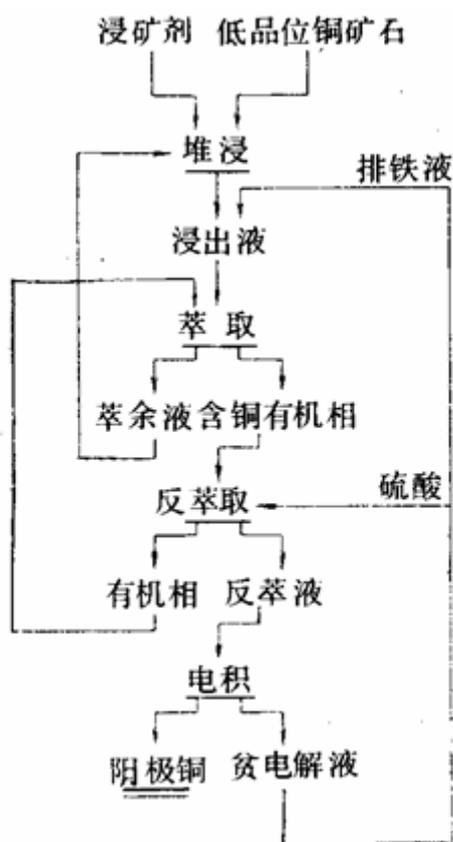


图 3 堆浸—萃取—电积原则工艺流程

5.3 行业水污染情况

随着国家对环境保护要求的不断提高，以及落后工艺的小型铜冶炼厂的关闭和淘汰，我国的铜冶炼技术水平相应提高，生产设备大型化，各冶炼厂对环境保护非常重视，加强了环境治理，对环境保护的投入明显增加，资源得到综合利用，环境条件有很大改善，污染物排放量明显减少。2008 年我国铜冶炼厂污染物排放总量见表 2。

表 2 2008 年我国铜冶炼厂污染物排放总量

名称	矿铜产量	废水	废气	烟尘	SO ₂
单位	万吨	万吨	万米 ³	吨	吨
数量	1539.1	13854	8494523	24000	89000

铜冶炼行业属于废水排放大户，废水中多含有重金属和类金属砷等有毒有害物质，2013 年环保部发布的重点监控企业中有 2834 家属于重金属监管类别，铜冶炼企业基本全部被列入了被监管的行列。《重金属污染综合防治 十二五规划》列出了 14 个重金属污染综合防治重点省区和 138 个重点防治区域，列出 4452 家重点防控企业，并提出总量控制和浓度控制相结合的思路，这对包括铜冶炼行业在内的有色行业废水处理也提出了更高更严格的要求。

铜精矿成分复杂，含有 Cu、S、Fe、Hg、Cd、Pb、As、F、Cl 和少量稀贵金属等成分，火法冶炼和湿法冶炼过程铜被大部分富集提纯、S 形成 SO₂和 SO₃进入烟气，部分重金属、As、F、Cl 和尘分别进入了烟气、渣相和水相。

火法炼铜产生的废水主要为制酸系统废酸及酸性废水，制酸场地初期雨水及生产厂区其他场地初期雨水，湿法车间、中心化验室排出的含酸废水，工业冷却循环水的排废水，除盐水车间排出的浓盐水，余热锅炉排废水。

湿法炼产生的废水主要为铜堆浸场地、溶液池及尾矿池渗漏液，或上述场地由于大暴雨或溃坝事故引起的泄漏液。

铜冶炼过程中主要水污染物及来源见表 3。

表 3 铜冶炼过程中水污染物及来源

火法炼铜			
废水种类	排水来源	主要污染物	备注
酸性废水	制酸系统废酸	酸、Zn ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Ni ²⁺ 、As ³⁺ 、Co ²⁺ 、F ⁻ 、Hg ²⁺	进废酸处理站
	制酸系统含酸废水	酸、Zn ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Ni ²⁺ 、As ³⁺ 、Co ²⁺ 、F ⁻ 、Hg ²⁺	进酸性废水处理站
	制酸场地初期雨水	酸、Zn ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Ni ²⁺ 、As ³⁺ 、Co ²⁺	进酸性废水处理站
	生产厂区其他场地初期雨水	酸、Zn ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Ni ²⁺ 、As ³⁺ 、Co ²⁺	进酸性废水处理站或初期雨水处理站
冶金炉水套冷却水排废水	工业炉窑汽化水套或水冷水套	盐类	冷却后循环使用，少量排废水。可经废水深度处理后回用

余热锅炉排废水、除盐车间排废水	余热锅炉房	盐类	锅炉排废水可用于渣缓冷淋水或用于冲渣 含酸碱废水中和后可用于渣缓冷淋水或用于冲渣
金属铸锭或产品熔铸冷却水排水	圆盘浇铸机、直线浇铸机等	固体颗粒物	沉淀、冷却后循环使用
冲渣水和直接冷却水	水淬装置等	固体颗粒物	沉淀、冷却后循环使用
湿式除尘循环水系统	精矿干燥烟气湿式除尘废水	悬浮物、盐类	沉淀、冷却后循环使用
电解、净液、阳极泥湿法处理车间排水	电解槽、极板清洗水	酸、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+}	返回电解系统
	含氯尾气吸收后的废水	Cl^- 、 Na^+	去废酸或废水处理站
	硒吸收塔溶液、洗涤粗硒的洗液	Se	铁屑置换后渣弃去或去废酸处理站
	真空蒸发器冷凝水	酸	返回工艺系统
	银粉洗涤水	Pb^{2+} 、 Ag^+	返回电解系统
	车间地面冲洗水、压滤机滤布清洗水		返回电解系统
湿法炼铜			
废水种类	排水来源	主要污染物	备注
酸性废水	生产厂区场地雨水	酸、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 As^{3+} 、 Co^{2+}	进酸性废水处理站
含萃取剂酸性废水	萃取工序	酸、油污	进酸性废水处理站

5.4 行业废水治理情况

铜冶炼废水成分复杂，其中对环境危害最大的成分为重金属和类金属砷，伴随着高砷矿的使用，这两类物质的危害更加严重，企业处理负担也更重。含重金属或类金属离子废水的处理分为两大类：一是使溶解状态的重金属离子转变为不溶或难溶的金属化合物从水中去除，常用方法有：中和法、硫化法、电化学法、铁氧体法、还原法、氧化法、离子浮上法、电解法、生物处理法等；二是在不改变重金属化学形态下进行浓缩分离，常用方法有：离子交换法、反渗透法和电渗析法和蒸发浓缩法等。目前，国内外采用第一类方法较多。

随着国家环保管理力度的加大，铜冶炼技术及铜冶炼废水治理技术得到了较大提高，形成了一系列成熟的清洁生产工艺和废水治理技术，铜冶炼废水源头治理和末端治理相结合的工艺路线已经取得共识，国内铜冶炼废水治理工艺和治理效果取得显著提高，并形成了一些国际领先水平的技术。

从调研情况看，国内骨干铜冶炼企业环保意识较强，都建有比较完善的废水治理系统，处理效果较好，有些企业在废水治理新技术、新工艺方面进行了积极的尝试。

《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB25467 的颁布规定了铜冶炼企业污染物排放的限值，加严了总铅和总镍的排放限值，对于国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染等问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染物排放行为，进而执行更严格的污染物排放标准，对废水的达标处理和深度处理需求更加迫切，电化学法和生物制剂法等技术也应运而生，并且取得了良好效果。

5.5 同类工程现状调研

本规范调研的内容涉及铜冶炼行业废水的产生、处理工艺、处理效果、经济成本、管理水平等多方面。我国幅员辽阔、南北地区地形、气候差异较大，社会发展水平不一，需要在广泛调研的情况下总结行业废水治理技术。编制组深入云南、湖南、山东、江西、福建、甘肃、安徽等地的铜冶炼企业进行调研，冶炼工艺涉及火法冶炼和湿法冶炼。我国铜的生产集中度较高，产量排名前 7 家大型企业占到了总产能的 67%，产量排名前 14 家企业占到了总产能的 87%，因此重点调研大型铜冶炼生产企业。小型企业产能占比小，也不代表先进的生产工艺，因此不是调研的重点。

调研结果表明，目前铜冶炼废水治理技术比较成熟，且不断有新技术产生，形成了一批最佳可行技术。

废酸处理最佳可行技术及主要技术指标见表 4。

表 4 废酸处理最佳可行技术及主要技术指标

最佳可行技术	最佳可行工艺参数	污染物消减及排放	技术适用性
硫化法+石灰石法	硫化反应槽控制氧化还原电位 100~180mV，中和槽 pH 值控制范围 2~3	去除率 Cu : 96%~98%、As : 96%~98%，同时去除大部分硫酸。	砷含量大于 500mg/L 时。该技术建设投资高，运行成本高
石灰石中和法	pH 值 2~3	去除大部分硫酸	砷含量小于 500mg/L 时。建设投资适中，运行成本低

酸性废水处理最佳可行技术及主要技术指标见表 5。

表 5 酸性废水处理最佳可行技术及主要技术指标

最佳可行技术	最佳可行工艺参数	污染物消减及排放	技术适用性
--------	----------	----------	-------

石灰中和法	处理单一重金属离子废水要求的 pH 值 Cd ²⁺ : pH 11~12 Co ²⁺ : pH 9~12 Cr ³⁺ : pH7~8.5 Cu ²⁺ : pH7~12 Fe ²⁺ : pH9~13 Fe ³⁺ : pH<4 Zn ²⁺ : pH9~10	去除率 Cu : 98%~99%、 As : 98%~99%、F : 80%~99%、其他金 属离子: 98%~99%	适用于铜冶炼厂酸性废水及废酸处理后水的处理。
石灰-铁盐法	中和反应pH值控制范围9~11 铁盐可用高分子铁盐或生物制剂替代	去除率 Cu : 98%~99%、 As : 98%~99%、F : 80%~99%、其他金 属离子: 98%~99%	适用于铜冶炼厂酸性废水及废酸处理后水的处理
石灰—电化学法	石灰中和段 pH 值宜为 7~10.5, 电化学段重金属离子总含量≤300mg/L, 其中 Cd 含量≤2mg/L, As 含量≤20mg/L, SS≤200mg/L	平均去除率在 90% 以上	适用于重金属含量低的废水或酸性废水处理排水深度处理

初期雨水处理最佳可行技术及主要技术指标见表 6。

表 6 初期雨水处理最佳可行技术及主要技术指标

最佳可行技术	最佳可行工艺参数	污染物消减及排放	技术适用性
中和+重金属捕集+沉淀+过滤法	中和后雨水的 pH 值≥8	达标	适用于铜冶炼厂制酸区外的地面初期雨水处理
注：表 5 中石灰中和法及石灰—铁盐法均可用于初期雨水处理。			

生产废水处理最佳可行技术及主要技术指标见表 7。

表 7 生产废水处理最佳可行技术及主要技术指标

最佳可行技术	最佳可行工艺参数	污染物消减及排放	技术适用性
混凝 +沉淀+过滤法		SS≤30mg/L	适用于铜冶炼厂循环水排废水处理

含油废水处理最佳可行技术及主要技术指标见表 8。

表 8 含油处理最佳可行技术及主要技术指标

最佳可行技术	最佳可行工艺参数	污染物消减及排放	技术适用性

废水除油技术	含油废水先经隔油池回收浮油，再进行第二步油水分离	出水含油低于5mg/L	该技术适用于萃余液、反萃废水等含油废水的处理
--------	--------------------------	-------------	------------------------

以上废水处理技术虽能使铜冶炼废水达标排放，但对于废水中有价金属的回收、污泥减量化有待加强。尽可能回收金属减少污泥产量。

6 主要内容及说明

6.1 适用范围

规定了本标准的主要内容、适用范围，明确了标准对铜冶炼废水治理工程全过程的技术指导作用。

6.2 规范性引用文件

引用了与本规范密切相关的法规、规范和标准。这些引用是本规范制定的法律依据，其有关条文是本标准的技术基础，引用此类文件，使本规范具有合法性和权威性。

铜冶炼废水治理工程由于与铜冶炼技术密切相关，其水质及处理工艺有其特殊性，但在排放标准、辅助工程、劳动安全等方面应符合国家、部、行业标准和技术规范的要求，本规范在污染物及污染负荷、总体要求、主要工艺设备（设施）和材料、辅助工程、劳动安全与职业卫生、工程施工与验收、运行和维护等章节大量使用了引用文件。

6.3 术语和定义

给出了理解本规范内容所必须的术语和定义。

铜冶炼废水：本规范的目的是规范铜冶炼废水治理技术，并使废水达标排放，因此废水主要是指那些含有害物质超过相关标准要求的废水。且铜冶炼企业的办公楼、车间的卫生间产生的生活废水与一般生活废水没有区别，且处理方法成熟，可以作常规废水处理，未将其列入本规范的范畴，所以本规范所指的废水为铜冶炼设施及其配套设施生产中产生的废水。

废酸：本条文参考了《冶炼烟气制酸工艺设计规范》中废酸定义。

含重金属酸性废水：指铜冶炼过程产生的含有重金属离子、砷、酸、尘等有害物质的废水。

6.4 污染物和污染负荷

根据铜冶炼实际生产情况，根据分类收集、分类处理的理念，将铜冶炼厂废水分为废酸、含重金属酸性废水、生产废水和初期雨水 4 类：

废酸：来自冶炼烟气制酸中净化工段，冶炼烟气中的 SO_3 以及尘、砷、卤族元素化合物、重金属等杂质进入制酸系统净化工序被洗涤去除，汇集到净化循环液中，为满足循环液中上述杂质浓度的最高限值要求，维持制酸系统的正常运行，需要外排一定量的废酸，即含有上述杂质的稀硫酸溶液。由于杂质浓度和酸浓度高，废酸一般单独处理。有些企业将湿法车间排出的高酸高重金属废水也列入废酸范畴。

含重金属酸性废水：此类废水酸度较小，一般 pH 值为 2~5，含有少量重金属离子，通常将烟气制酸系统排出的电除雾器冲洗水、制酸区地面冲洗水，湿法车间一般工艺排水、地面冲洗水，实验室排水，有害渣库渗滤液归为此类废水，以便于统一处理。铜冶炼烟气经过一、二级洗涤除杂后，进入一级和二级电除雾器，将其酸雾去除，电除雾器的冲洗水含有微量的重金属和酸，一般直接排出制酸系统，但目前的趋势是将其循环使用，杂质达到一定浓度后以废酸的形式排出制酸系统。废酸经中和或硫化+中和处理后，pH 值一般设定为 2，也作为含重金属酸性废水对待。目前电解、净液等湿法车间通过自身的循环使用使废水不外排，阳极泥车间浸铜后的浸出渣在水溶液氯化前需用氢氧化钠浸铈和铅，并再用硫酸和亚硫酸钠将铅和铈分别沉出，沉铈后的母液需外排处理。

初期雨水：火法冶炼过程中不可避免的将一些粉尘富集在厂区地面、屋顶和设备上，湿法冶炼过程管道、槽、罐、泵等也可能存在跑、冒、滴、漏的现象，造成地面污染，并在降雨初期排入雨水排水系统，其水质特点是 pH 值不超标，重金属含量基本达标，但个别因子存在超标的现象，总含盐量、硬度和悬浮物较高，因此将初期雨水列入铜冶炼废水的范畴很有必要。制酸区初期雨水与制酸区地面冲洗水相似，重金属和酸度超标。

生产废水：指受轻微污染，通过简单处理即可达标排放的废水，这种废水主要为循环水排废水、锅炉排废水、化学水处理站浓相水和化学水处理站排酸碱废水。循环水排废水和化学水处理站浓相水属于浓含盐废水。锅炉排水属热污染水。化学水处理站使用离子交换工艺时，树脂再生需外排酸和碱，且酸碱基本平衡，使用膜法工艺时，膜清洗再生时需排放酸、碱，可通过投加碱或酸进行中和处理。生产废水中也存在重金属超标的可能：某些循环水系统在冷却塔中与空气反复接触时，空气中的尘埃（重金属）、有害气体（ SO_2 等）会进入循环水系统中，造成重金属含量和浊度超标。循环水运行过程中，换热器可能发生泄漏，从而使工艺物质（酸、重金属等）进入循环水中，并随

排污水排出。

废水量和废水水质指废水处理装置入口前的废水量和污染物种类，与原料、生产工艺、规模、装备水平、管理水平等有关，但单位产品废水产生量和污染物浓度指标不应超过《清洁生产标准 铜冶炼业》HJ 558 和《清洁生产标准 铜电解业》HJ 559 的规定，本规范结合标准的规定和铜冶炼企业调研的情况给出了废水量和废水水质的取值范围和计算方法。规范中表 1 和表 2 是根据国内生产实践选取的废酸和含重金属酸性废水的主要成分和指浓度参考值。由于气候、水源水质和管理差异，生产废水和初期雨水成分和浓度差别较大，本规范未能给出参考值。表 9~12 为调研企业给出的废水成分和浓度情况。

表 9 国内某些企业废酸主要污染物成分及浓度平均值

指标	酸度 g/L	砷 g/L	氟 g/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Cd mg/L	Ni mg/L	Bi mg/L
企业 1	88.48	8.155	5.057	452	44	828	146	331	
企业 2	78.39	6	0.8-1.2	<1000			150		600
企业 3		5.33		83.22					
企业 4	165.3	1~3	0.5-1.5	50					

表 10 国内某些企业含重金属酸性废水主要污染物成分及浓度平均值

指标	pH 值	砷 mg/L	氟 mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Cd mg/L	Ni mg/L	Bi mg/L
企业 1	5.84	202.28	156.43	1.55	1.72	179.4	12.76	15.55	
企业 2	5.70	<10	30-50	<10			<10		<10
企业 3		11.78		0.34	0.66	0.82			
企业 4	2.15-2.38	3.64		46.7	0.96	3.18	0.18		0.46
企业 5	2	50							

表 11 国内某些企业含生产废水主要污染物成分及浓度平均值

指标	pH 值	砷 mg/L	氟 mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Cd mg/L	COD _{Cr} mg/L	氨氮 mg/L
企业 1	8.21	1.01	3.46	2.56	0.81	16.1	0.3	34.8	0.95

企业 2	8.0	0.002	30-50					10	0.98
企业 3		11.78		0.34	0.66	0.82			

表 12 国内某些企业初期雨水主要污染物成分及浓度平均值

指标	pH 值	砷 mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Cd mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L
企业 1	7~8	0.1~1	0.4~1	0.02~2	0.02~2.0	0.02~2.	200~40
企业 2	6.9~9			0.04~1	0.125~25	0.025~1	

6.5 总体设计

6.5.1 一般规定

本规范从清洁生产、废水收集、技术路线、环境保护要求、废水规范排放、事故防范、二次污染防治等方面，结合相关法律、法规和技术政策，规定了铜冶炼废水污染控制的原则性要求。

(1) 准入条件、清洁生产及污染控制要求

为促进铜工业的持续协调健康发展，加强环境保护，综合利用资源，国家发展和改革委员会 2006 年 6 月颁布了《铜冶炼行业准入条件》，从企业布局、规模、外部条件要求、工艺和装备、能源消耗、资源综合利用、环境保护、安全生产、劳动卫生等方面提出了准入条件，2013 年又发布了新的准入条件征求意见稿，提出了更严格的准入条件，并要求企业实行清洁生产。我国目前颁布的铜行业清洁生产标准有：《清洁生产标准 铜冶炼业》HJ 558 和《清洁生产标准 铜电解业》HJ559，清洁生产标准要求不断采取改进设计、使用清洁的能源和原料、采用先进的工艺技术与设备、改善管理、综合利用等措施，从源头削减污染，提高资源利用效率，减少或者避免生产、服务和产品使用过程中污染物的产生和排放，以减轻或者消除对人类健康和环境的危害，并明确了污染物产生指标限值。

根据我国《环境保护法》第 26 条规定：“建设项目中防治污染的设施，必须与主体工程同时设计、同时施工、同时投产使用。防治污染的设施必须经原审批环境影响报告书的环保部门验收合格后，该建设项目方可投入生产或者使用。”这一规定在我国环境立法中通称为“三同时”制度。它适用于在中国领域内的新建、改建、扩建项目（含小型建设项目）和技术改造项目，以及其他一切可能对环境造成污染和破坏的工程建设项目和自然开发项目。它与环境影响评价制度相辅相成，

是防止新污染和破坏的两大“法宝”，是中国预防为主方针的具体化、制度化。

（2）排水体制

排水体制应与企业总体规划相符，并结合冶炼工艺、水质特点、管理水平、原有排水设施、废水处理设施、处理程度、出水利用、二次污染防治和技术经济分析等情况综合比较后确定。综合以上情况和调研的结果，本规范提出了分类收集、分类处理、分类回用的理念，并将铜冶炼厂废水分为废酸、含重金属酸性废水、生产废水和初期雨水 4 类，未被重金属污染的废水与含重金属废水分开，重度重金属污染废水与轻度污染废水分开，处理成本高的废水和处理成本低的废水分开，根据不同回用点分开，处理后产生的危废渣和非危废渣分开。

（3）规范排放口和污染源自动监控要求

规范化排污口和实施污染源自动监控都是环境管理的基础工作，可以促进排污单位加强经营管理，易于监督管理，逐步实现污染物排放的科学化、定量化管理。排污口的设置要求详见《排污口规范化整治技术要求》（试行），对重点污染源的自动监控详见《污染源自动监控管理办法》。

2013 年发布的《铜冶炼行业准入条件》征求意见稿提出：“新建和改造项目要同步建设配套在线污染物监测设施并与当地环保部门联网，现有企业应在 2014 年前完成。”《铜、镍、钴工业污染物排放标准》（GB25467）、《清洁生产标准 铜冶炼业》HJ558 和《清洁生产标准 铜电解业》HJ 559 均提出了污染源自动监控的要求。

（4）二次污染控制

含重金属废水是对环境污染最严重，对人类和生物危害最大的工业废水。震惊世界的日本水俣病和疼痛病就是分别由含汞废水和含镉废水污染环境造成的。此外，由于铬、镍、砷、镉等重金属有致癌作用，含有这些重金属的废水、废渣、废气排放到环境中进入土壤、水、空气，特别是某些重金属及其化合物能在鱼类及其它水生物体内以及农作物组织内积累富集，通过饮水和食物链的作用，对人类产生广泛的影响。因此不仅需要避免含重金属废水排放到环境中去，还要避免废水处理产生的含重金属泥渣乱排，避免对环境造成二次污染，含重金属泥渣减量化和无害化是废水处理的重要目标之一。

目前无论采用何种方法处理都不能将含重金属废水中的重金属分解、破坏，只能转移其存在

的位置和其物理、化学形态。因此，无论从杜绝对环境的污染，还是从资源合理利用来考虑，都必须采取多方面的措施，最根本的是改革生产工艺，加强科学管理，提高自动化控制水平和严格操作程序，尽量重复利用水资源，提高有价金属回收率，工艺上不外排或少排废水。因此，本规范提出了“含重金属废水应优先回用”的理念。

（5）事故防治

铜冶炼企业废水治理工程不可避免的存在操作失误、非正常工况、停电等情况，这种情况下需采取措施避免废水外排，通过设置事故池暂时贮存不能及时处理的废水。

火灾发生时，消防排水可能会被泄漏物料污染，并排入雨排水系统，为避免污染环境，需设置事故池或初期雨水收集池容纳被污染消防排水，采用初期雨水收集池时，其容积应满足最大消防排水、泄漏物料和初期雨水量之和的要求。

（6）技术进步的要求

随着科技进步和环保标准的加严，一些新的废水治理技术不断出现，本着鼓励新技术发展的精神，凡是经过验证可保证稳定达标、有效回收金属、节能、经济高效的新技术应积极推广。

6.5.2 建设规模

工程建设规模是影响工程投资的主要方面，是关系投资效益能否顺利实现的基础。建设规模小于实际废水产生量，则达不到建设的目的，不能实现废水的达标排放，造成运行管理方面的困难。建设规模过大，而废水量短期内又无法达到建设规模的，既造成了投资的浪费，又增加了运行费用。因此，确定符合实际的建设规模非常重要。

（1）规模确定的原则

由于铜冶炼工艺、原料、气候和水源水质的不同，不同企业废水水量和水质有较大变化。因此，本标准强调工程建设规模应从实际出发，通过分析现有和同类工程废水排放情况，并结合企业自身情况和清洁生产水平等因素综合考虑确定。现有企业的废水治理工程建设规模应以实测数据为依据，新（改、扩）建企业应根据类比和物料衡算为基础确定。

（2）各处理系统的建设规模

末端治理系统的设计，应考虑到分期建设的可能性和灵活性，便于工程在短期内见效和日后的工程扩建和升级改造。

考虑到铜冶炼生产的连续性和波动性，废酸、含重金属酸性废水和生产废水具有是集中、不定时排放的特点，且有时每班排放一次或二次，因此均需设有调节池，调节水量和水质，根据调研情况，调节池容积以贮存 8h 最大日平均时流量为宜，调节池后各处理单元和污泥处理装置宜按最大日平均时流量确定。清水池有效容积可根据用途不同确定，以回用为目的时需根据回用水点的水量平衡和用水波动情况确定，当处理设施出水需作 pH 值调节时，其有效容积不小于 0.5h 最大日平均时流量。

根据调研资料，初期雨水量的确定比较混乱，有的企业按照降雨前 15min 汇流量确定，有的按照生产区面积 10mm 降水量确定，有的按照生产区面积 15mm 降水量确定，有些企业甚至采用水库收集、截流雨水。如以时间为确定初期雨水量的依据，不同地区、不同降雨场次均得出不同的雨水量，很难有定论，且不能保证地面被冲洗干净，因此本规范不推荐用时间确定初期雨水量。以降水量确定初期雨水量，容易操作和计量，且合理的确定水量可保证外排雨水无污染。地域不同、气候不同、降雨频次不同均会影响初期雨水的水质，可根据当地情况经充分调查论证后确定。参照《有色金属工业环境保护工程设计规范》报批稿，本规范确定初期雨水收集池应能收集厂区全部被污染，且超过排放标准的雨水，有效容积不宜小于被污染区域面积 15mm 降水量。

国内多个行业涉及初期雨水收集的问题，且对收集量无据可查，导致设计部门、环评部门、执法部门和企业不能做到科学、合理的收集初期雨水，因此，建议由有关部门组织调研工作，准确确定初期雨水，并给出收集量。

初期雨水收集管道、格栅、闸门等设施的规格应按照设计秒流量确定，初期雨水处理设施建设规模可根据降雨频次或根据每次降雨的实测数据确定。

独立事故池有效容积应按事故时降雨量、消防水量、物料泄漏量之和计算，当具有收集雨水和其他事故废水功能时，其容积应包括最大事故量。事故废水收集管道、格栅等设施的规格应按照瞬时最大流量确定。

6.5.3 工程构成

铜冶炼废水治理工程包括废酸处理、含重金属酸性废水处理、生产废水处理和初期雨水处理，

有些企业将初期雨水排至含重金属酸性废水处理站处理，有些企业将初期雨水与生产废水混合后处理，有些企业将初期雨水单独处理，企业可根据自身特点确定废水处理系统的组成。

废水处理系统除主体工程外，还应包括保证主体工程正常运行的配套工程和生产管理设施。参照《城市废水处理工程项目建设标准》，废水处理工程分为废水处理系统和污泥处理系统。考虑到节水和水的循环利用率的要求，回用系统也纳入了废水治理工程的项目组成中。

6.5.4 厂址选择和总体布置

本规范规定了总体布置应符合的相关标准和规范，要求将其纳入铜冶炼企业总体规划中，并与相关的主工艺统一考虑，合理布局。

《工业企业总平面设计规范》GB 50187 是关于工业企业总平面布置的指导性标准，《室外排水设计规范》GB 50014 也给出了废水处理厂选择、平面、竖向布置、道路、管道综合和绿化等方面给出了规定，应作为铜冶炼废水治理工程厂址选择和总体布置的依据。

总平面布置宜按工艺流程布置，并根据功能和物料性质分区布置，比如中和区、沉淀区、污泥脱水区、药剂制备区等。

《环境影响评价技术导则 地下水环境》HJ 610 要求：工艺、管道、设备、废水储存及处理构筑物应采取的防控措施，防治污染物跑、冒、滴、漏，将污染物泄漏的环境风险事故降到最低限度；根据可能进入地下水环境的各种有毒有害原辅材料、中间物料和产品的泄漏量及其他各类污染物的性质、产量和排放量，划分污染防治区，提出不同区域的地面防渗方案，给出具体的防渗材料及防渗标准要求，建立防渗设施的检漏系统。

废酸、含重金属废水及药剂管道存在跑、冒、滴漏的问题，出于污染防控的考虑，本规范 5.3.2 条对废酸、含重金属废水及药剂管道的敷设，提出宜架空敷设，以便于维修和管理。但已建铜冶炼企业含重金属废水管道多采用直埋敷设，需采取防控和检漏措施。

含重金属废酸、废水渗漏将造成地下水污染，因此 5.3.2 条规定其调节池、事故池及处理车间地面应防渗，对于酸性介质还应采取防腐蚀措施。

材料、固体药剂、污泥等堆放场地存在渗漏污染地下水的可能，本规范 5.3.2 条提出堆放场地防渗的要求，对于堆放腐蚀性介质的场地提出了防腐蚀的要求。

6.6 工艺设计

6.6.1 主体工艺

(1) 一般规定

a) 对废水的水质、水量及其变化规律进行全面调查及必要的分析试验是工艺选择的基础资料。

b) 废水处理工艺应确保处理效果，保证企业正常生产，应以工程实践为基础，以达标排放为基本要求，以成熟技术为主体。

c) 废酸和含重金属酸性废水中均含有酸和重金属，排放到环境中会造成环境污染，回收利用就可成为资源，因此本规范鼓励发展具有资源回收功能的工艺。

有些企业对废酸处理工艺进行了积极的探索，产生了一批很有价值的新技术。

某铜冶炼厂处理工艺是废酸蒸发浓缩+硫化法，该法是用硫化法除去杂质后，利用热风将废酸蒸发浓缩，同时脱除废酸中的氟和氯，产出 30%~60%的浓缩酸。返到硫酸生产系统或其他生产系统使用。该法将提高了硫的回收率；消除了大量石膏渣的生成，避免了二次污染。含氟、氯尾气碱洗后排空。

某公司开发的微生物处理法是一种含重金属废水处理新技术，该技术利用细菌、真菌（酵母）、藻类等生物材料及其生命代谢活动去除或积累废水中的重金属，并通过一定的方法使重金属离子从微生物体内释放出来，从而降低废水中重金属离子的浓度。微生物法处理重金属废水主要通过吸附和沉淀作用，与传统的物理化学方法相比有以下优点：运行费用低；污泥量少，泥渣可返回冶炼系统回收有价金属；去除极低浓度重金属离子的效率高；操作 pH 及温度范围宽（pH3~9，温度 4~40℃）；高吸附率，高选择性。该技术的研发重点集中在菌种的分离提取、基因工程菌的构造、混合菌的培养、优势菌的筛选、培养、驯化等方面。

某公司研制的纳米铁药剂（以纳米零价铁为主的药剂）在江西某铜冶炼厂一车间复杂多金属废水处理工程和湖北某铜冶炼厂稀贵金属综合开发利用项目得到成功应用。纳米铁药剂具有比表面积大、反应活性高、反应速度快等特点，对废水中的重金属离子（Cu、Cd、Cr、Pb、Zn、Ni、Co、Hg、Au、Ag、As 等）具有高效稳定的去除效果，污泥沉淀性能好，污泥量是传统工艺的 20~40%，污泥可回用。该技术能有效克服废水中的高氯离子、高硫酸根离子、高氨氮等无机配位体与重金属离子

形成可溶性稳定络合物影响重金属离子去除效率的问题，该技术运行费用高，仅在回收有价金属的废水处理工艺中有应用。

以上方法尚处于验证阶段，技术成熟后可列入规范。

d) 废水处理产生的污泥有可能是危废，目前的环保标准对危废的处理处置提出了更严格的要求，2013年颁布的《铜冶炼准入条件》征求意见稿提出：“铜及再生铜冶炼企业最终废弃渣必须进行无害化处理。”《清洁生产标准 铜冶炼业》HJ558提出：“对危险废物（主要指酸泥、阳极泥及废水处理沉淀渣）严格按照GB18597相关规定进行危险废物管理，交由有危险废物经营许可证的单位进行处理”，《清洁生产标准 铜电解业》HJ559提出：“对含砷污泥等危险废物，要严格按照GB18597相关规定进行危险废物管理，交由有危险废物经营许可证的单位进行处理”，在危废的处理处置趋严的背景下，处理成本也日益成为企业的负担，可见危险废物减量化是必然的选择。在选择工艺流程、参数设置及药剂时，应避免将污泥危废化，实现危废减量化。例如，当废酸中含砷量高时，单独的石灰（石）中和将使石膏渣成为危废，为避免石膏渣成为危废，可先硫化除砷和重金属，且在石膏段控制pH值小于4，避免砷酸钙与石膏渣共同沉淀；含重金属酸性废水处理采用石灰+电化处理工艺时，渣量比石灰—铁盐法小，因为铁盐带有阴离子，而电化产生的 Fe^{2+} 不带配位阴离子；药剂纯度对渣量也有较大影响，例如用电石渣或低纯度生石灰处理含重金属酸性废水时产生的危废渣（中和渣）量较大。

e) 环境影响评价批复文件、《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB25467和地方排放标准均是废水处理出水水质的法律性文件，必须严格遵守。实施重点污染物总量控制的区域，外排水质污染物浓度与外排水量乘积必须小于总量控制的要求，2013年颁布的《铜冶炼准入条件》征求意见稿提出“企业污染物排放总量不超过环保部门核定的总量控制指标”，即实施浓度和总量双重控制，这是污染防治的趋势。

f) 调研资料显示，有些企业阳极泥处理车间排放废水含盐量较大或有机物含量较高，排至废酸处理站或含重金属酸性废水处理站处理时会影响处理效果，且使这些废水有机物排放浓度不达标，因此此类废水宜单独处理。

(2) 废酸处理

a) 废酸处理基本工艺流程：废酸处理的目的是去除废酸中的硫酸，当废酸砷含量高时，废酸

处理同时需要初步除砷。

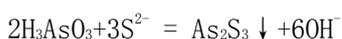
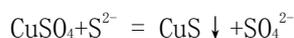
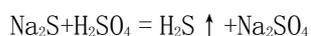
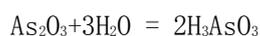
石灰中和法可去除废酸中的硫酸，中和剂可选择石灰石、消石灰或者电石渣等，其中石灰石更有利于控制出水 pH 值，在石膏段控制 pH 值小于 4，砷酸以游离态存在于废水中，只有少量的亚砷酸被中和沉淀吸附，从而可避免大量砷掺杂在石膏渣中，调研发现企业一般控制石灰（石）中和法后液 pH 值为 2。同时滤液中的 F 大部分以 CaF_2 的形式固定下来。生成的石膏在浓缩、分离设备中进行沉降浓缩以及过滤分离，石膏滤液进入后续工段处理。

石灰（石）中和法发生的化学反应如下（石灰石做中和剂）：



向废水中投加硫化钠或硫化氢钠等硫化剂，使重金属离子与硫离子反应，生成难溶的金属硫化物沉淀的方法称为硫化法。重金属离子与硫离子（ S^{2-} ）有很强的亲和力，能生成溶度积小的硫化物，用硫化法去除水中溶解性的重金属离子是一种有效的处理方法。硫化法可初步去除废酸中的砷，当废酸砷含量大于 500mg/L 时，使用硫化法可降低含砷危废渣产出量，减轻后续工段的除砷压力，并能降低石膏渣中砷含量。

废酸原液用原液泵送到硫化氢吸收塔，吸收外排气体中的 H_2S 后进入硫化反应槽，自硫化反应槽下部加入 Na_2S 溶液，与重金属离子反应生成 CuS 、 As_2S_3 等沉淀物，其主要的化学反应如下：



硫化后液中砷含量可达 100mg/L 以下，石膏后液中氟含量可达 30~150 mg/L。

b) 根据国内铜冶炼厂的实际生产经验，废酸中砷含量小于 500mg/l 时，石灰-铁盐法或石灰中和法可使出水的砷含量达标，可不进行硫化除砷。但多数铜冶炼厂的废酸砷含量高，如东营、江铜贵溪、云铜等铜冶炼厂，均采用硫化法+石灰中和法。

从避免石膏渣危废化的角度出发，也应控制石灰（石）中和法后液中有毒有害物质的含量。湿石膏渣中含水率约 50%~70%，自由水中溶解有砷和重金属，当砷含量较高时，湿石膏渣将带入更多的有毒有害物质，从而变成危废。因此高浓度含砷废酸处理推荐流程为：硫化法+石灰中和法。

目前，我国铜冶炼自给矿比例仅为 20%，外购矿约 80%，且以高砷矿居多，冶炼过程中产生的废酸量和含砷量也比较高，有些高达 10~15g/L，硫化法+石灰中和法处理废酸是目前的主要工艺流程。

c) 根据铜冶炼企业的实际生产经验，在废酸的高酸度下，硫化法可初步去除砷和铜、铋、汞等部分重金属，但对镍、锌、铁等去除效果不好。根据废酸中砷含量，也可选择二级硫化工艺。理论上控制不同的 pH 值，可实现分步硫化，回收不同的重金属，但实际生产实践证明分布硫化回收有价金属难以实现。

d) 硫化剂的理论用量可根据废酸中重金属的含量和硫化物的溶度积确定，表 13 是几种金属硫化物和硫化砷的溶度积。生产实践中一般通过反应后液的氧化还原电位实时调整加药量。加药量过小，除砷效果不好，加药量过大，硫化反应产生的硫化氢气体增多，硫化氢吸收剂耗量增加，而且存在安全隐患。加药量过大时，过量的 S^{2-} 会与 Ag、Hg、Sn 等形成络合离子。

表 13 难溶硫化物的溶度积

金属硫化物	K_s	$p K_s$	金属硫化物	K_s	$p K_s$
FeS	3.2×10^{-18}	17.50	CdS	7.9×10^{-27}	26.10
NiS	3.2×10^{-19}	18.50	PbS	8.0×10^{-28}	27.90
CoS	4.0×10^{-21}	20.40	CuS	6.3×10^{-36}	35.20
As ₂ S ₃	2.1×10^{-22}	21.68	Hg ₂ S	1.0×10^{-45}	45.00
ZnS	1.6×10^{-24}	23.80	Ag ₂ S	6.3×10^{-50}	49.2
SnS	10×10^{-25}	25.00	HgS	4.0×10^{-53}	52.40

生产实践中废酸砷去除效果与理论去除效果存在差异，砷含量高时，一级硫化对砷去除率可达 95%以上，但受反应效率、反应时间、沉淀等的限值影响，硫化后液的砷含量一般大于 50mg/L，

所以本规范建议砷含量低于 1000mg/L 时砷的去除率取 90%。

e) 由于不同冶炼厂废酸的杂质成分和含量有很大差异, 废酸处理的工艺参数应通过试验确定。

根据铜冶炼厂的实际生产经验, 采用消石灰或电石渣作中和剂时, 反应充分且速度快, 本规范推荐反应时间为 45min; 选取石灰石作中和剂时, 反应时间长, 国内铜冶炼企业多采用 4h 以上的反应时间, 因此本规范推荐反应时间为 4h。

硫化法处理废酸时, 试验确定最佳反应时间为 45min, 鉴于生产实践与试验的差别, 本规范推荐硫化反应时间为 2h。

f) 酸性条件下, 废水中的 H^+ 与 S^{2-} 反应生成硫化氢气体外溢, 硫化氢气体有恶臭和毒性, 而且易燃, 因此废酸处理的硫化反应、硫化物沉淀分离等过程应在密闭容器中进行, 溢出的硫化氢气体应进行吸收处理。

硫化反应槽和硫化浓密机等设备释放出的 H_2S 气体通过除风机引入 H_2S 吸收塔, 与原送来的废酸原液初步吸收, 未吸收完全的少量 H_2S 气体送入除害塔, 一般用 $NaOH$ 溶液循环吸收, 生成 Na_2S 和 $NaHS$ 混合溶液。某些企业也用 Na_2S 溶液循环吸收生成 $NaHS$, 但吸收效果较差。除害塔吸收后的气体达标排放。

硫化渣脱水应考虑采用密封设备, 防止硫化氢气体外逸。立式压滤机的效率高于厢式压滤机, 滤饼含水率也低于厢式压滤机, 铜冶炼厂废酸处理硫化渣过滤宜优先选用立式压滤机。

石膏渣产出量大, 应尽量降低含水率, 优先选用离心机或真空胶带过滤机。

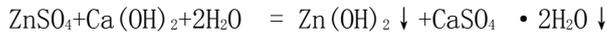
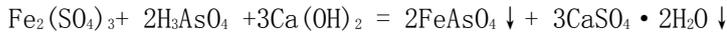
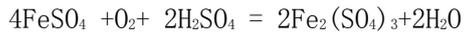
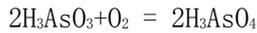
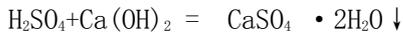
(3) 含重金属酸性废水处理

a) 流程的选择: 含重金属离子废水的处理分为两大类: 一是使溶解状态的重金属离子转变为不溶或难溶的金属化合物从水中去除, 常用方法有: 中和法、硫化法、电解法、铁氧体法等; 二是在不改变重金属化学形态下进行浓缩分离, 常用方法有: 膜分离法、离子交换法等。目前, 国内外采用第一类方法较多。根据调研资料显示, 国内铜冶炼企业采用处理方法多为: 石灰中和法、石灰—铁盐法和石灰—电化学法等。

含重金属酸性废水处理出水指标需达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB25467 中表 2 和表 3 的要求。

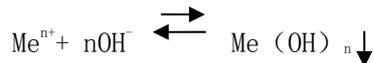
b) 石灰中和法:

中和法是向废水中投加碱性物质,使重金属离子转化为金属氢氧化物沉淀去除,可用于去除铁、铜、锌、铅、镉、钴、砷等。常用的中和剂有石灰(Ca(OH)₂)、石灰石(CaCO₃)、电石渣、碳酸钠(Na₂CO₃)、氢氧化钠(NaOH)等,其中以石灰(Ca(OH)₂)应用最广,它可同时起到中和与混凝的作用,其价格比较便宜,来源广,处理效果好,几乎可以使除汞之外的所有重金属离子共沉,且溶解的钙离子可以与砷酸根或亚砷酸根形成Ca₃(AsO₄)₂·xH₂O、Ca₅(AsO₄)₃OH、Ca₄(OH)₂(AsO₄)₂·4H₂O、Ca(AsO₂)₂和Ca₂As₂O₅等沉淀物,所以铜冶炼含重金属酸性废水多选用石灰乳作中和剂。主要化学反应如下:



废酸中也会含有部分二价铁离子,在石灰中和法处理过程中被氧化。

理论研究发现,向含重金属离子酸性废水中投加碱性物质,提高了OH⁻离子浓度后,会破坏原有的水解平衡,促进桥联反应的进行,所以多核羟基络合物的存在形态取决于溶液中的pH值及离子浓度等因素。调整废水的pH值到合适的程度,就可将溶解状态的重金属转化成为沉淀状态,其简化的化学方程式可写为:



上式为平衡过程,其平衡常数即为容度积常数K_{sp}:

$$K_{sp} = [\text{Me}^{n+}][\text{OH}^-]^n$$

通过上式可得出 K_{sp} 值及离子浓度与pH值之间的关系式:

$$\text{Lg}[\text{Me}^{n+}] = \text{Lg}[K_{sp}] + 14n - \text{npH}$$

$$\text{pH} = (\text{Lg}[K_{sp}] + 14n - \text{Lg}[\text{Me}^{n+}]) / n$$

对于给定的金属离子,在一定温度下 K_{sp} 为常数,在出水金属离子浓度要求一定的情况下,溶度积越大要求pH值越高;溶度积越小,要求pH值越低。

表14为某些物质的溶度积,表15为铜冶炼中常见重金属离子浓度与pH值的关系,表16为常温下中和沉淀法处理单一重金属离子废水要求的pH值。

表14 某些物质的溶度积(18-25℃)

氢氧化物	K_{sp}	盐	K_{sp}
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.5×10^{-6}	CaF_2	3.4×10^{-11}
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	1.1×10^{-13}	MgF_2	1.7×10^{-9}
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	2.2×10^{-14}	AgCl	1.56×10^{-10}
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1.0×10^{-15}	Hg_2Cl_2	1.1×10^{-18}
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	1.2×10^{-15}	PbSO_4	1.0×10^{-8}
$\text{Co}(\text{OH})_2$	1.6×10^{-16}	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-21.14}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2.0×10^{-15}	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-21.40}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	7.1×10^{-18}	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$	$1.0 \times 10^{-40.12}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5.0×10^{-20}	$\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-27.90}$
$\text{Hg}(\text{OH})_2$	4.8×10^{-26}	FeAsO_4	5.0×10^{-21}
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3.2×10^{-38}	CaCO_3	8.7×10^{-9}
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.3×10^{-33}		

表15 常见重金属离子浓度与与pH值的关系

Me^{n+}	关系式	排放标准 (mg/L)	pH值
Cu^{2+}	$\text{Lg}[\text{Cu}^{2+}] = 8.70 - 2\text{pH}$	0.5	6.90
Hg^{2+}	$\text{Lg}[\text{Hg}^{2+}] = 2.68 - 2\text{pH}$	0.05	4.64

Pb ²⁺	Lg[Pb ²⁺]=13.62—2pH	0.5	9.35
Cd ²⁺	Lg[Cd ²⁺]=14.34—2PH	0.1	10.19
Fe ³⁺	Lg[Fe ³⁺]=4.50—3PH		
Cr ³⁺	Lg[Cr ³⁺]=12.00—3PH	0.5	5.7
Co ²⁺	Lg[Co ²⁺]=12.30—2PH	1.0	8.5
Ni ²⁺	Lg[Ni ²⁺]=13.30—2Ph	0.5	9.18
Zn ²⁺	Lg[Zn ²⁺]=10.85—2pH	1.5	7.75

表 16 处理单一重金属离子废水的 pH 值

金属离子	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
pH 值	11~12	9~12	7~8.5	7~12	>4	9~10	9~10

另外，铬、锌、铅为两性金属，其沉淀物在pH值分别为9、10.5、10.0时开始溶解。

以上都是指纯物质在纯溶剂中经过简化的条件下的理论分析，事实上如果考虑到某些副反应的影响，物质的溶解度与上面的理论计算值将出现偏差。

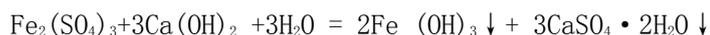
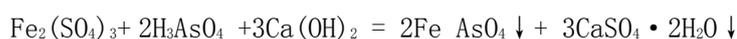
对于含多种重金属离子的废水，处理各种重金属离子所要求的pH值均小于去除单一重金属离子所需的pH值，这主要是由于共沉作用的结果。无机共沉法按其作用分为：形成固溶体的共沉淀、吸附共沉淀、吸留共沉淀等，其中形成固溶体的共沉淀是指微量元素的化合物与基体元素的化合物属于同晶化合物，在基体元素析出大晶体时，微量元素与基体元素就能形成同晶共沉淀，当两种化合物的离子半径之差小于15%，且有相同的化学构型和相似的结晶构型时，可形成同晶沉淀。对于某一重金属离子而言，在石灰中和法处理废水过程中，其他金属的氢氧化物都成为其共沉剂，石灰与废水中的硫酸反应生成的CaSO₄·2H₂O沉淀物也是一种共沉剂，因此实际控制pH值均小于表12中的数值。

综上所述，在重金属离子浓度与 pH 值关系的指导下，利用共沉反应可大致得到不同水质条件下的终点 pH 值，再通过实验可确定正确的取值范围。根据以往经验，重有色冶炼中含重金属离子酸性废水的处理终点 pH 值为 9~10。

c) 石灰—铁盐法:

调研资料显示，全国大部分铜冶炼企业采用石灰—铁盐法或基于此原理的工艺处理含重金属

酸性废水，该法可用于去除废水中的酸、镉、六价铬、砷等，以及其他能与铁盐共沉的重金属离子。石灰用于中和酸和调节 pH 值，铁盐则起到共沉剂、沉淀剂和还原剂的作用。例如，铁盐用于去除废水中的镉是作为共沉剂；用于去除六价铬时，铁盐则起到还原剂的作用，使六价铬还原为三价铬；用于除砷时，铁盐既与砷形成 FeAsO_4 沉淀物，又作为一种共沉剂。砷和铁的化学反应如下：



石灰中和法处理含镉废水时须将 pH 值调到 11 以上，但也很难达到 0.1mg/L 的排放标准，石灰—铁盐法则可在较低 pH 条件下达标，此时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 起到了共沉剂的作用。铁盐的用量与 pH 值控制是密切相关的，应由试验确定，如要求废水在较低 pH 达标，则 Fe/Cd 比值较大，如要求废水在较高 pH 达标，则 Fe/Cd 比值较小。缺乏试验资料时，为合理确定铁盐用量和 pH 值，本规范推荐 pH 值为 8 时，Fe/Cd=10。当废水中镉含量较高时，为减少铁盐用量，并减少渣量，可采用二段处理。

石灰—铁盐法用于除砷时，通过控制 Fe/As 比值和分段处理，可以减少铁盐用量，减少渣量。

d) 石灰—电化学法：

电化学法作为一种含重金属废水处理技术，被环保部、科技部分别列入“国家先进污染防治示范技术”和“重金属污染防治先进示范推广技术”，在铅冶炼、铜冶炼、黄金冶炼等行业已有成功应用，而石灰中和法和电化学法联合技术在江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂、山东恒邦冶炼有限公司、白银有色集团股份有限公司铜冶炼厂等铜冶炼企业的含重金属酸性废水中有成功应用。该方法有占地面积小、自动化程度高、泥渣量少、可满足深度处理要求等特点。

电化学技术通过在阴阳极施加直流电源，获得对废水的电解氧化还原、电解絮凝等处理功能。电解絮凝功能是指在电场的作用下金属电极产生阳离子，进入水体产生物理化学现象，阳极板一般采用铁极板，从离子的产生到形成絮体包括三个连续的阶段：① 在电场的作用下，阳极产生电子形成“微絮凝剂”——铁的氢氧化物；② 水中悬浮的颗粒、胶体污染物在“微絮凝剂”的作用下失去稳定性；③ 脱稳后的污染物颗粒和微絮凝剂之间相互碰撞，结合成肉眼可见的大絮体。电解形成的铁离子与砷形成 FeAsO_4 沉淀物，微絮凝剂主要为氢氧化铁，是一种共沉剂。

石灰—电化学法中石灰中和段是电化学处理的预处理，中和沉淀后去除废水中部分砷和重金

属离子，以满足电化学装置的进水要求。

电化学装置进水指标为：重金属离子总含量 $\leq 300\text{mg/L}$ ，其中Cd含量 $\leq 2\text{mg/L}$ ，As含量 $\leq 20\text{mg/L}$ ，pH值宜为7~10.5，SS $\leq 200\text{mg/L}$ ，COD_{Cr} $\leq 400\text{mg/L}$ ，石油类 $\leq 100\text{mg/L}$ ，废水电导率大于1000us/cm。单级电化学装置对重金属离子平均去除率在90%以上，在单一污染因子条件下且浓度不超过30mg/L时，单级电化学装置对砷，六价铬去除率大于95%。选择适当的进水条件和级数，可将废水中重金属含量降低到微克级水平。根据其进水指标和出水指标，将电化学法列入含重金属酸性废水深度处理技术较为合理。

理论上，电化学法还可用于处理含微量重金属离子的生产废水和初期雨水，但目前还未见有铜冶炼企业使用该技术。

电化学装置后处理工艺主要组成部分为曝气、混凝、絮凝沉降、过滤。

曝气池气水比不低于5；曝气池停留时间宜为15~30min；曝气池出水应自流进入絮凝池。

e) 生物制剂法：

生物制剂是以硫杆菌为主的复合功能菌群代谢产物与其它化合物进行组分设计，通过基因嫁接技术制备了含有大量羟基、巯基、羧基、氨基等功能基团组的药剂，对含有铅、锌、砷、镉、铜、汞、铍等复杂重金属废水的处理有明显效果。该技术被列入2009年国家先进污染防治示范技术名录(重金属污染防治技术领域)，并获2011年国家技术发明二等奖。

福建某铜冶炼厂3000m³/d冶炼重金属废水处理工程采用了生物制剂替代铁盐，其废水进出水水质如下。

废水原水水质情况如下表所示。

表 17 原水水质情况表 (单位: mg/L)

项目	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	As (mg/L)
低浓度	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	5.67
中浓度	<0.05	0.48	<0.05	<0.05	63.27
高浓度	<0.05	4.96	<0.05	0.051	124.4

废水处理出水水质指标执行国家《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB25467 规定的新建企业污染物直接排放标准限值。

废水处理工艺流程为：经“硫化钠—石灰铁盐一段中和—一段氧化法”处理后的出水进入二段一次中和槽，生物制剂在中和槽前的溜槽加入，在二段一次中和槽内发生配合反应；然后在二段氧化槽内加入石灰乳调节体系 pH 值，进行充分水解；最后在二段二次中和槽出口的溜槽内加入 PAM 絮凝后进入辐流沉淀池实现固液分离，然后上清液自流至中间槽，辐流沉淀池的污泥经刮泥机刮泥后由污泥泵输送至浓浆槽进行处理。

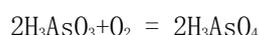
该工艺处理含砷浓度 50mg/L 以下的废水药剂消耗成本为 1.85 元/m³，处理含砷浓度 50~100mg/L 的废水药剂消耗成本约为 2.77 元/m³，根据福建某铜冶炼厂含砷废水的特点，优化工艺条件下生物制剂处理工艺药剂消耗成本介于 1.50~3.00 元/m³之间。

f) 除砷：

铜冶炼废水中常常含有砷，砷的存在形式以 As³⁺为主，还有少部分 As⁵⁺。三价砷较五价砷难脱除，且三价砷的沉淀物不稳定，毒性较五价砷大，给后序处理带来难度；因此，要想提高渣中砷的稳定性，就必须对三价砷进行氧化处理，尤其对高含砷废水，氧化就成为除砷的关键。

三价砷氧化成五价砷宜采用氧气、双氧水、漂白粉、次氯酸钠、高锰酸钾等氧化剂。氯离子对一般的不锈钢具有腐蚀性，还能加快碳钢的腐蚀，所以当处理出水回用时，不宜采用含氯氧化剂。

行业内多采用空气中的氧作氧化剂，主要反应如下：



三价铁除去废水中五价砷较二价铁有效，采用二价铁盐作药剂时，需将其氧化成三价铁盐，采用氧气作氧化剂时主要化学反应如下：



自然氧化条件下， $[\text{O}_2] = 0.14 \alpha [\text{Fe}^{2+}]_0$ ，其中 $[\text{O}_2]$ 为除铁实际所需的溶解氧浓度 (mg/L)， $[\text{Fe}^{2+}]_0$ 为废水中二价铁含量 (mg/L)，0.14 为氧化 1 mg/L Fe^{2+} 所需溶解氧量， α 为废水中过氧系数，一般取 2~5。根据质量作用定律，增大水中溶解氧的浓度能加快二价铁的氧化反应速度，二价铁的氧化反应速度和水中溶解氧浓度的一次方成正比，所以过氧系数越大越好。但实际上，空气中氧在水中

溶解度有限，当二价铁浓度高时将很难达到大的过氧系数。

选用空气中氧作氧化剂时，曝气方式对水中溶氧饱和度和空气中氧的利用率有较大影响。过大的气水比并不一定能增大废水中溶解氧含量，且不经济。

水中二价铁被氧化成三价铁后，三价铁水解时能产出氢离子，反应式： $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ ，将二价铁的氧化和水解反应合并后，反应式为： $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$ ，氧化、水解 1mol Fe^{2+} 产生 2mol H^+ ，可见水中碱度对二价铁产生极大影响，研究发现 $\text{pH} \geq 5.5$ 时， pH 每升高 1，二价铁氧化反应速度增大 100 倍。当 $\text{pH}=7$ 时，25℃饱和溶解氧的情况下，理论上氧化 50%的时间为 2min，氧化 90%的时间为 7min，氧化 99%的时间为 15min，本规范参照《重金属废水化学法处理设计规范》（CECS92：97）3.5.2 节，氧化时间取 0.5h。

另外，根据调研资料，大部分铜冶炼企业采用空气对 As^{3+} 氧化，但当 pH 值在 6.0 以下时，氧化作用不明显。故氧化槽进口溶液 pH 值设定为 7 左右，实践证明是正确的。

研究表明，石灰中和除砷过程中生成的磷酸钙盐类型与 pH 值和 Ca / As 摩尔比有关， Ca / As 摩尔比在 1.25~4.0 时，不同 pH 值条件生成的沉淀以 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ 和 $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 三种类型的磷酸钙盐存在。 Ca/As 等于 1.0 和 1.25， pH 为 3~7 时，沉淀物是 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。 Ca/As 等于 1.5， pH 为 3~7 时，生成沉淀物为纯相的 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ； pH 大于 7 沉淀物以 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为主，含少量 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ ； Ca/As 等于 1.67 时，沉淀物是 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ ； Ca/As 等于 2.0 时，沉淀物以 $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为主，但在一些混合沉淀样品中发现少量 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ 和 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 具有两种化学结构式， pH 值较低(3~7)时，沉淀物以 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形式存在， pH 值较高(>7)时，沉淀物以 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。

实验数据表明， $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶度积分别为 $10^{-21.14}$ 、 $10^{-21.40}$ 、 $10^{-40.12}$ 和 $10^{-27.49}$ 。 Ca / As 摩尔比等于 2.0， pH 值为 11~13，时，石灰沉淀法可以有效的处理高浓度含砷废水，As 的去除率在 99.9% 以上。但是单纯采用石灰法除砷，处理水中残留 As 浓度为 0.7~1.4mg/L，不能达到国家排放标准 0.5 mg/L。

另有资料显示，溶解的钙离子可以与砷酸根或亚砷酸根形成 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 和 $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$ 等沉淀物，这些沉淀物在常温下溶解度分别为 130 mg/L、190 mg/L 和 700 mg/L，不能满足排放

标准的要求。

综上所述，单纯的石灰中和法处理不能使含重金属酸性废水中的残留 As 达标。

铁盐被广泛用于除砷，可生产 FeAsO_4 沉淀物，性质稳定； $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 又是一种共沉剂。石灰—铁盐法、石灰电化学法以及生物制剂法就是基于这种原理而被广泛使用的。

石灰—铁盐法处理含砷废水时，根据废水中砷的价态和含量大小选用一段处理或二段处理。废水中含砷量大时宜采用二段处理，二段处理可以减少铁盐用量，相应减少了石灰用量和渣量。关于 Fe/As 比值的有关说明详见《重金属废水化学法处理设计规范》(CECS92: 97) 3.4 节。

铁盐除砷事宜 pH 值范围是 3~6，当 pH 值 > 9 时，氢氧化铁带负电，pH 值越高带负电量越大，而砷酸随废水的 pH 值升高而发生解离，由 $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$ ，即由电荷量小的阴离子变为电荷量大的阴离子，因而与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 静电斥力增大。且 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 OH^- 吸附作用比对 AsO_4^{3-} 吸附作用大，当废水中 pH 值升高时，水中 OH^- 浓度升高，使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 AsO_4^{3-} 吸附去除率下降。废水 pH 值 > 9 时，处理后液外排也不达标，因此石灰—铁盐法规定终点 pH 值为 9。

g) 分步沉淀:

铜冶炼废水中往往含有锌、镉两种重金属离子， Zn^{2+} 在 pH=9 时形成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解度最低，而 Cd^{2+} 在 pH=10.5-11 时生成的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 溶解度最低，然而锌是两性金属，pH=10.5-11 时，锌以亚锌酸的形式再次溶解，对于这种情况可采用分步沉淀，分别去除废水中的 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 。

理论上不同金属氢氧化物具有在不同 pH 值下沉淀的特性，分段投加碱，控制不同的 pH 值，使各种重金属分别沉淀，可分别回收不同金属，当废水中重金属含量较低时没有经济效益。

h) 污泥回流:

中和沉淀可认为是一种晶析现象，即在控制良好的反应条件下，可形成结晶良好的沉淀物。结晶的成长速度，决定于结晶核的表面和溶液中沉淀剂浓度与其饱和浓度之差。中和沉淀反应可采用一次沉淀反应和晶种循环反应。前者是单纯的中和沉淀法，形成的沉淀物常为结晶晶核，沉降速度慢，含水率高，且生成物为无定形氢氧化物；后者是向系统中投加良好的沉淀晶种，促使形成良好的结晶沉淀，形成结晶物。

回流沉渣在重金属离子和药剂的化学反应过程中起晶核作用，可使反应过程中新生产成的沉淀

物不会大量变成微细晶核，晶种逐渐长大，因此沉淀物的沉速大，浓缩脱水性能好。

研究表明，对于某些重金属氢氧化物，新鲜的沉渣溶度积大于老化沉渣，回流沉渣还具有吸附共沉作用，可以进一步提高废水处理效果。

另外，将部分石灰中和沉渣返回反应池的碱渣回流法，可比传统石灰中和法节约石灰用量 10~30%，可减小中和渣体积，并改善脱水性能，是目前国内较为普遍使用的方法。

污泥予碱化：是指返回的污泥预先加入石灰乳碱化至 $\text{pH}>12.0$ ，然后再与新鲜废水混合、反应。采用污泥予碱化回流措施的流程，可使污泥获得较好的沉降性能、较低的含水率和良好的压缩性。

相关资料显示，不仅污泥回流比影响污泥性能，回流晶种品质对污泥性能的影响也不可忽视。当采用新鲜污泥作晶种回流时，回流比再大也不能降低污泥的含水率，而经过熟化或碱化的污泥晶种则都可不同程度的降低污泥的含水率，这充分说明回流效果首先取决于污泥晶种的品质，其次取决于污泥晶种的数量。

根据有关试验资料，泥渣回流比由 0 逐渐增加到 3，处理效果增加明显，回流比由 3 增加到 7，处理效果缓慢提高，回流比在 7 以上，处理效果基本没有变化。考虑到沉渣回流比越大，动力消耗越大，因此规定最佳回流比根据试验资料经技术经济比较后确定，无试验资料时，污泥回流比可选用 3~4。

(4) 初期雨水处理

a) 回用要求：

制酸区、炉渣堆放区、收尘等污染严重的装置区内初期雨水一般单独收集，并排至含重金属酸性废水处理站处理；其他生产区域初期雨水水质特点是 pH 值不超标，重金属含量基本达标，但个别因子存在超标的现象，悬浮物较高，经过初期雨水收集池沉淀处理后可直接用于合适工段，例如湿法浸出工艺用水，既减少处理费用，又可减少药剂对雨水水质破坏。

b) 工艺流程：

不同地域、不同气候都会影响初期雨水的水质，处理工艺应通过试验确定。

根据调研资料，国内大型铜冶炼厂都设有初期雨水收集池，但处理工艺各异，有的企业将初

期雨水排至含重金属酸性废水处理系统处理，有的企业将初期雨水与厂区生产废水一并处理，有的企业将初期雨水单独处理。

初期雨水与其他废水混合处理可以节省建设费用，但因雨水的排入会造成废水水质波动较大，且没有雨水时废水处理站富裕能力较大，运行成本增加，初期雨水也受到了水质性破坏，限制了回用范围。初期雨水单独处理可以减少运行费用，处理后可用作生产，但由于雨水间断性的特点，也会造成处理设施的长时间闲置。所以初期雨水处理工艺的选择应结合当地气候特点、企业特点、回用与否，并作技术经济方案比较后确定。

本规范 6.1.4.2 条给出的工艺流程为初期雨水单独处理的工艺，其流程短、运行费用低，已在贵溪冶炼厂和曲靖铅锌冶炼厂成功应用。电化学处理工艺和生物制剂也可用于初期雨水的处理，但尚未有铜冶炼企业尝试。

本规范 6.1.4.2 中涉及的重金属捕集剂是一种与重金属离子强力螯合的化工药剂，因能在常温和很宽的 pH 值条件范围内，与废水中的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等各种重金属离子进行化学反应，并在短时间内迅速生成不溶性、低含水量、容易过滤去除的絮状沉淀，从而达到从水中去除重金属离子的目的。

重金属捕集剂的主要合成途径有两种：一种是含有螯合基的单体经过加聚、缩聚、逐步聚合或开环聚合等方法制取；另一种是利用合成的或天然的高分子，通过高分子化学反应引入具有螯合功能的链基来合成。

目前应用较多的重金属捕集剂主要有两类：黄原酸酯类和二硫代氨基甲酸盐类衍生物（DTC 类），而 DTC 类衍生物是应用最广泛的重金属捕集剂，是一种液状的、含二硫代氨基甲酸盐的高分子有机化合物、可以迅速将废水中重金属离子完全去除。重金属捕集剂在常温下与废水中各种金属离子如：铬、镍、铜、锌、汞、锰、镉、钒及锡等迅速反应，生成不溶性的高分子螯合盐，并形成絮状沉淀，从而达到去除重金属离子的目的。

投加重金属捕集剂前需对初期雨水作预处理，将其 pH 值调节为 8.0 以上。

c) 药剂

初期雨水一般为弱酸性，需投加碱剂调节 pH 值，氢氧化钠、碳酸钠、熟石灰都可作为预处理

药剂，处理出水以回用为目的时可采用氢氧化钠或碳酸钠调节 pH 值，采用熟石灰调节 pH 值将增加出水硬度。

d) 初期雨水收集池有效容积确定方法：参照《有色金属工业环境保护工程设计规范》报批稿，本规范给出了初期雨水收集池有效容积计算公式。

(5) 生产废水处理

a) 锅炉排污水为热污染水，一般处理方法是排至降温池内掺混冷水降温，温度降至 40℃ 以下时排至管网。出于节水考虑，有些企业采用回用水降温。锅炉排污水含有少量盐分，一般 $\leq 15\text{mg/L}$ ，无其他杂质，属优质杂排水，降温后可直接回用至生产环节，但锅炉排污水量少，回用价值不大时可直接排放。

b) 除盐水车间采用阴离子交换器、阳离子交换器或阴阳离子交换器工艺，离子交换器再生时排出含酸、含碱废水，一般排至中和池处理，废水中酸碱基本平衡；使用膜法工艺，膜清洗再生时需排放酸或碱，一般排至中和池通过投加碱或酸进行中和处理。该废水中和后，含盐量较高，未接触重金属等污染物，也不含其他污染物，满足排放标准要求，可直接排放，也可作渣缓冷、圆盘浇铸机冷却用水。

c) 除盐水车间采用反渗透处理工艺时，排出的浓盐水含盐量较高，无其他污染物，满足排放标准要求，可直接排放，也可作渣缓冷、圆盘浇铸机冷却用水。软水站排出的废水与反渗透排出的浓盐水相似。

d) 循环水排污是铜冶炼企业生产废水最大组成部分，循环水在循环使用过程中，水质发生了很大变化，排污水含有不同程度的悬浮物、微生物、金属氢氧化物、阻垢缓蚀剂、杀生剂等，往往超标。

循环水在冷却塔中与空气反复接触时，空气中的尘埃（重金属）、有害气体（ SO_2 等）会进入循环水系统中，造成浊度超标。

循环水运行过程中，换热器可能发生泄漏，从而使工艺物质（酸、重金属等）进入循环水中，并随排污水排出。

目前循环水系统大多采用磷系配方作水质稳定剂，排污水中磷含量普遍超标。

循环水蒸发浓缩过程中，水中含盐量大大增加，因此排污水也是一种高含盐废水。

设备检修过程中排出的油污可能会随地面冲洗水进入生产废水中，管理过程中应尽量避免油污外排。

水源水质、浓缩倍数、空气质量、水质稳定剂种类及管理，都是影响生产废水水质的重要原因，各企业应通过调研、类比和分析后确定适宜的处理方式。

目前全行业对生产废水的处理方式不一致，有些企业设有完善的处理设施，某些企业设有收集和应急处理设施，某些企业对其进行了除盐处理，某些企业直接回用或外排。

某铜冶炼厂针对其水质特点和回用的要求，设置了双碱+铁盐处理流程。2012 年生产废水水质如表 18:

表 18 某铜冶炼厂 2012 年生产废水水质

指标	废水量 m ³ /M	砷 mg/l	氟 mg/l	Cu mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	Cd mg/l	Ni mg/l
2012 均值	132064	1.01	3.46	2.56	0.81	16.11	0.34	0.09

双碱+铁盐处理流程:

沉砂→中和→絮凝→初沉→澄清→过滤→回用

该流程中投加了碳酸钠、氢氧化钠和铁盐，出水悬浮物、重金属达标，且能满足工业循环水用水标准，但处理费用高，循环水使用后废水中氯含量累积升高，需部分外排以使系统中氯含量维持在合理范围，虽然需外排，但全年有 8 个月时间可以实现全部循环利用。

某铜冶炼厂在排口设有在线监测仪器，水质超标时，排至应急事故处理站处理，达标后排放。

某铜冶炼厂生产废水排至废水调节池，与其他废水混合后用作渣包冷却用水。

某铜冶炼厂生产废水进入废水深度处理站进行脱盐处理，以回用为目的，处理主流程为双膜法，处理成本高，且膜寿命短。

生产废水处理工艺流程的确定应根据废水水质，通过类比和试验确定。

本规范的宗旨之一是达标排放，因此推荐的处理流程为基本处理单元，主要解决生产废水中

的悬浮物、磷、微生物粘泥的问题，当废水中含有油污、重金属离子时需考虑相应的预处理措施。该流程投加药剂可选用石灰和铁盐，可有效解决废水磷、重金属离子问题。

e) 厂区循环水系统采用含锌、含铬药剂进行水质稳定时，需监测水中磷、锌和铬的含量，超标时宜增加处理单元。铜冶炼厂应尽量采用绿色、环保的水质稳定剂，减少含锌、含铬、含磷药剂的使用，避免生产废水被污染，减少处理单元。

f) 除盐车站、软车站浓相水和循环水排废水都属浓含盐废水，湿法冶炼厂也会排出大量高含盐废水，处理后各项指标均可满足《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB 25467 和《污水综合排放标准》GB8978-1996 的限值要求，但浓盐水排至园区污水处理厂会影响其出水中溶解性总固体指标，排至水体会影响农业灌溉，有些地区开始重视或者限制浓含盐废水外排。有些铜冶炼厂采用双膜法脱盐处理，但存在处理成本高，膜寿命短，浓相水不能完全被本企业消耗的问题。

浓含盐废水需引起企业的重视，需设置单独的管网将其分类收集。

6.6.2 污泥处理

(1) 污泥量的确定

铜冶炼废水处理治理产生的污泥主要有硫化渣、石膏渣、中和渣、雨水沉渣和生产废水沉渣。从废水处理工艺看，硫化渣产自硫化段浓密机底泥，主要成分为 As_2S_3 、 CuS 、 BiS 等，含水率约 95%，石膏渣产自废酸中和段浓密机底泥，主要成分为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 CaF_2 ，酸性，含水率约 75~80%；中和渣产自含重金属酸性废水处理段沉淀池、浓密机底泥以及膜过滤器排泥，含水率 99.5%~95%，主要成分为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $FeAsO_4$ 、 $Ca_3(AsO_4)_2$ 和重金属氢氧化物。雨水沉渣和生产废水沉渣来自初期雨水处理及生产废水处理工段，主要成分为悬浮物，且与水质和处理工艺有关。

污泥量由四部分组成：①废水中悬浮物产生的污泥量，②化学反应产生的污泥量，③投加混凝剂、絮凝剂转化成的污泥量，④投加各种药剂的杂质含量。计算公式如下：

$$G=G_z(B+e)+Q(s-c-d)$$

式中：G 为沉渣总量(kg/h)； G_z 为总耗药量(kg/h)；Q 为废水量(m^3/h)；B 为消耗单位药剂所产盐量，根据反应方程式计算；e 为单位药剂中杂质含量；s 为处理前废水中悬浮物含量(kg/m^3)；c 为沉淀后溶于废水中的含盐量(kg/m^3)；d 为沉淀出水挟走的悬浮物含量(kg/m^3)。

以上计算所得为干基重量。根据沉淀后排泥的含水率，可推算出沉淀池排泥重量及体积；若需机械脱水，可根据脱水后含水率计算出脱水泥渣重量，并根据其比重计算出体积。

(2) 污泥处理

污泥处理系统由浓缩、调节、脱水、泥饼储存和运输等工序组成，各工序的取舍应根据废水处理工艺和污泥特点确定。

a) 污泥浓缩：铜冶炼废水治理工程中沉淀池和膜过滤器排泥一般含水率 99%以上，为提高脱水效率、减小脱水设备面积，宜设置污泥浓缩池。浓密池参数设置详见规范 7.7.1 条和《重金属污水化学法处理设计规范》CECS92：97 规定。

b) 污泥脱水：铜冶炼废水治理工程产生的污泥以无机物为主，常用脱水机械有离心脱水机、压滤机和真空过滤机。脱水机产率和对污泥浓度的要求应通过试验或根据相同机型、相似污泥脱水运行数据确定。

硫化渣脱水应考虑采用密封设备，防止硫化氢气体外逸。立式压滤机的效率高于厢式压滤机，滤饼含水率也低于厢式压滤机，铜冶炼厂废酸处理硫化渣过滤宜优先选用立式压滤机，脱水污泥含水率可达 40%左右。

石膏渣产出量大，应尽量降低含水率，优先选用离心机或真空胶带过滤机。采用离心压滤机脱水，石膏滤饼含水率可达 10%~15%，采用真空胶带过滤机，含水率可达 50%~60%，采用厢式压滤机，含水率可达 50%~70%。

中和渣中含有大量 $Fe(OH)_3$ 胶体，脱水性能较差，行业内多采用厢式压滤机，滤饼含水率一般为 70%左右。

污泥脱水机参数设置详见规范 7.8 条。

(3) 污泥处置

铜冶炼废水治理工程产生的污泥应先根据《国家危险废物名录》或根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法鉴定其性质，再根据金属品位、含水率、经济性、法律法规及政策要求等因素确定污泥的处置方法。本规范提出：污泥应首先考虑回收其中有价金属及综合利用；当污泥回收和综合利用有困难时，一般工业固废的处置应符合 GB 18599 的规定，危险废物应交由持有危险废物经

营许可证的单位进行处理或设固定处置场，危险废物的贮存和填埋应符合 GB 18597、GB 18598 的规定。

相关标准对铜冶炼企业危险废物的处置提出了严格要求：2013 年颁布的《铜冶炼准入条件》征求意见稿提出：“铜及再生铜冶炼企业最终废弃渣必须进行无害化处理。”《清洁生产标准 铜冶炼业》HJ558 提出：“对危险废物（主要指酸泥、阳极泥及废水处理沉淀渣）严格按照 GB 18597 相关规定进行危险废物管理，交由有危险废物经营许可证的单位进行处理”，《清洁生产标准 铜电解业》HJ559 提出：“对含砷污泥等危险废物，要严格按照 GB18597 相关规定进行危险废物管理，交由有危险废物经营许可证的单位进行处理”，在危废的处理处置要求趋严的背景下，企业必须采取措施对危险废物进行妥善处置。

污泥回收及综合利用不仅是资源再利用，也可避免二次污染，是污泥处置的首选方案。硫化渣为危险废物，多数企业将其送至有危险废物经营许可证的单位进行处理，但某企业采用加压氧化浸出技术回收铜和三氧化二砷，三氧化二砷作为商品出售。电化学法产污泥也是一种危险废物，同时铁含量高，某企业将其回用于炉窑补铁。

石膏渣需通过鉴定确定其性质，一般被鉴定为一般固废，有些企业将其送至水泥厂作添加剂，由于销路受限，有些企业按 GB 18599 要求设置永久处置场。

中和渣属危险废物，有些企业选择填埋处置，有些企业交由有危险废物经营许可证的单位进行处理，有些企业回炉处置。中和渣品位低，回炉处置会影响铜的回收率，可研究新技术，减少中和渣量，提高金属品位，使其成为一种炉料，彻底解决中和渣处置问题。

固化和不溶化处理也是一种污泥无害化处置方式，即将容易溶出重金属的污泥与一些重金属固定剂混合，在一定条件下使污泥中的重金属转变成很难溶解的化合物，同时加入胶结剂，如水泥、沥青等，再将废物制成具有一定规则形状的、耐压强度大和重金属浸出率很低的固体。固化方法有：水泥固化、烧结固化、沥青固化、重金属固定剂固化。目前铜冶炼行业还没有采取固化和不溶化处理危废的企业。

6.6.3 药剂的选用和投配

(1) 药剂的选用和投配应兼顾药剂来源、原水水质、处理工艺、出水水质、污泥量、成本等因素，并通过试验确定药剂品种和用量。以废制废符合循环经济政策，既可以节约水处理成本，又可

处置上游企业产出的废物，电石渣作为中和剂就是以废制废的案例。

(2) 药剂纯度将影响废渣量和废渣处理处置成本。危险废物产生工序更应重视药剂纯度的影响。

(3) 电石渣、石灰石和生石灰是铜冶炼行业废水治理工程中常用的中和剂，石灰石多用于废酸中和段，颗粒粒度宜小于 200 目，电石渣和生石灰可用于废酸中段和含重金属酸性废水中和段，也可用于初期雨水和生产废水处理。氢氧化钠作中和剂成本高，在特殊条件下有应用：对出水有硬度限制时可用氢氧化钠和碳酸钠作中和剂和软化药剂。

(4) 硫化剂多采用硫化钠和硫氢化钠，但硫化钠会引入 Na^+ 离子，增加废水含盐量。

(5) 铁盐在含重金属酸性废水处理中被广泛使用，根据铁盐的作用不同需选用不同价态的铁盐，用于还原时需选用二价铁盐，用于共沉时可选用二价铁盐，也可选用三价铁盐，选用二价铁盐时需设氧化段。

(6) 电化学装置被大量用于含重金属废水处理，通过牺牲铁质阳极板产生 Fe^{2+} 离子进入废水中，再经过水解、聚合及氧化过程，生成各种羟基络合物、多核羟基络合物及氢氧化物，使废水中胶体杂质、悬浮杂质凝聚沉淀。与铁盐相比，电化学装置产生的 Fe^{2+} 离子，少引入阴离子，从而使渣量减少至石灰-铁盐法的 40%，且渣中有价成分增加。

(7) 生物制剂是以无机铁盐为基本代谢底物，依靠基因改性的氧化硫杆菌为主的复合功能菌群的代谢产物，是一种以大量羟基为主要功能基团的重金属捕集剂，对含有铅、锌、砷、镉、铜、汞、铍等复杂重金属废水处理有明显效果，将生物制剂代替石灰-铁盐法中的铁盐，起到了理想的效果。

(8) 本规范推荐浓硫酸作为废水或出水 pH 值调整药剂，且采用直接投加方式，主要原因是：

- ① 采用浓硫酸直接投加的方式较为简便，浓硫酸的贮存、输送及提升设备可选用普通碳钢料。当采用稀硫酸投加时，需设置浓硫酸稀释设备，该设备既要耐稀酸又要耐浓酸，较难选择；
- ② 硫酸相比盐酸，没有氯离子带入水中。

(9) 粉剂人工溶解时，工作环境差、劳动强度大，且有尘肺病危险，本着以人为本的精神，本规范规定：当石灰石、生石灰等粉剂消耗量较大时，宜设置密封式的高位贮仓，采用有计量功能的输送设备送至溶解池。

(10) 药剂湿投比干投利用率高，且所调查的铜冶炼企业均采用湿投药剂，因此本规范规定药

剂宜湿投。

(11) 药剂投配浓度与药剂性质和投加量有关。对于石灰石浆和石灰乳浓度高时会堵塞管道，但投加量大时，较低的浓度会使后续处理设备能力增大，故宜取较高浓度，投加量小时，可取低浓度。本规范给出的药剂投配浓度为参考浓度。生物制剂、纳米铁和重金属捕集剂为液体药剂，一般直接投配，因此投配浓度与出厂浓度有关。

(12) 投药量计算：废水治理药剂投加量需根据试验确定，在没有取得试验数据的情况下可参考下列公式计算：

$$G_z = G_s a k / \alpha$$

式中： G_z 为总耗药量 (kg/h)； G_s 为理论药剂耗量 (kg/h)，由反应式计算； a 为药剂过量系数； k 为反应不均匀系数，一般取 1.1-1.2； α 为药剂纯度(%),无资料时可参考下列数据：石灰石含 90%~95% CaCO_3 ，生石灰含 60%~80% CaO ，熟石灰含 65%~75% Ca(OH)_2 ，电石渣含 60%~70% CaO 。

6.6.4 事故与应急处理

铜冶炼企业废水治理工程不可避免的存在操作失误、非正常工况、停电等情况，这种情况下需采取措施避免废水外排，需设置事故池暂时贮存不能及时处理达标的废水。

6.7 主要工艺设备和材料

废水处理主要工艺设备（设施）和材料应根据处理基本工艺流程设计和选型，其设计参数应满足基本工艺流程对设备（设施）处理效果的要求。

主要设备和材料，属于已颁布产品标准的，其性能要求应符合其产品标准要求。对于非标设备和材料，其加工质量要求和使用寿命不得低于产品说明书规定的技术指标与使用期限，且应具有良好的防腐蚀性。

本规范结合铜冶炼废水治理工程特点给出主要设备和材料的选型原则和参数。

6.8 检测与过程控制

检测和控制是废水治理工程稳定运行、确保达标排放的必要手段。应结合铜冶炼废水治理工程特点，按照工艺流程、工艺要求、管理需要、单元控制及安全需要设置检测项目。涉及安全的检

测指标也在检测

在及时获取检测指标的基础上，通过过程控制及时调整运行工况，解决系统存在的问题，并优化工艺运行参数，积累相关运行经验。过程控制参数、技术要求和自动化控制水平应根据工艺流程、水质处理要求、企业管理要求和经济条件等因素合理确定。

本规范结合调研资料给出了主要检测指标和检测位置，并给出了控制要求。

6.9 配套设施

工程配套设施是铜冶炼废水治理工程的重要组成部分，是实现工艺目标的辅助手段。根据工艺要求，本规范规定了配套的电气系统、给排水和消防系统、采暖通风与空调、建筑、结构、道路和绿化方面的技术要求，给出了应该符合的相关标准和规范。

6.10 劳动安全与职业卫生

铜冶炼废水治理工程涉及很多安全隐患，产生的有毒有害物质会一定程度上影响或危害操作人员健康，结合工艺特点，本规范给出了必要的安全隐患检测和报警装置安装位置，并要求严格执行国家现行劳动安全、职业卫生方面的相关标准。

6.11 工程施工及验收

工程施工及验收是废水治理工程建设的重要环节。本章规定了设计、施工单位的资质条件，施工的工作程序和管理，建筑、安装工程应遵守的施工技术规范、文件，使用设备、材料、器件与国家相关标准和产品质量验收文件等的符合性要求。

本规范规定：废水治理工程应与主体工程同步验收，升级改造的废水处理工程应单独进行验收。废水治理工程分两阶段验收，第一阶段为建设项目竣工验收，第二阶段为建设项目环境保护竣工验收，经环境保护竣工验收合格后，可正式投入使用。

本规范给出了竣工验收应符合的规范。

6.12 运行和管理

运行达标是废水治理工程的目的，维护是保证系统长期正常运转的关键。

本规范在工程运行单位的资质、技术力量配置、上岗人员的技能培训、营运及关停的报批、

运行目标、运行维护应达到的技术管理指标等方面进行了明确的规定。要求运行部门或单位应制订一系列操作规程和巡检制度，建立系统运行记录制度，明确应记录的主要内容，规定了记录格式、填写和管理要求。运行人员应按照制度履行好自己的职责，确保系统经济稳定运行。

本规范还规定了水质在线监测和自动检测的要求，以及监测报告制度，并给出重点监测项目、监测频次。

本规范还规定了建立突发应急事故应急预案和突发事件的解决和上报要求。

7 标准实施的环境效益和经济技术分析

7.1 标准实施的环境效益

本规范总结了现行法律、法规、标准规范、政策对铜冶炼行业废水治理要求，并总结梳理了行业内先进、成熟、经济合理的技术，本规范的发布能指导行业的水污染控制，有利于保证企业外排废水达到相关标准的要求，有利于环境改善，促进铜冶炼行业可持续发展，具体体现在以下方面：

(1) 本规范对铜冶炼废水治理工程规模的确定、工艺的选择、主要设计参数的选取、主要设备和材料的选型、检测和控制等方面作出了指导性的规定，因此本规范的实施可在合理确定工程规模、节约投资、控制运行成本和保证运行效果等方面起到非常重要的作用。

(2) 本规范结合标准规范的要求及企业生产运行情况，对铜冶炼废水水质进行了梳理和归类，避免了混合导致的水质性破坏，为后续分类处理、分类回用和污泥减量化提供保障，并能减少废水运行成本。

(3) 本规范为行业废水最终达标排放提供了技术支撑。

(4) 本规范不仅注重废水达标治理，还强调了废水治理过程中危废减量化、无害化要求，杜绝水污染变成固体污染。

7.2 技术经济分析

7.2.1 标准可达性分析

本规范推荐的处理工艺均为成熟技术，有可靠的工程数据、实际经验和案例作基础，且规

范给出了关键内容，采用这些处理工艺，技术风险小，完全可以达到排放标准的要求。因此，本规范具有良好的可操作性和技术可达性。

7.2.2 经济可行性分析

铜冶炼废水治理工程投资和运行成本随废水水质、废水量处理工艺不同有较大差异，应根据具体情况具体分析。

(1) 工程投资分析

规范编制组根据调研情况和调研验证分析，得出各种废水、处理终点及处理工艺的工程投资指标，详见表19，表中参数仅能供参考，废水中污染物含量、处理规模、反应时间、药剂纯度等都会极大的影响投资估算指标。

表19 铜冶炼废水治理工程投资估算指标

废水种类	处理终点	处理工艺	投资估算指标（元/t/d）
废酸	pH=2	石灰（石）中和法	1.5~2万
		硫化法+石灰（石）中和法	2.0~3万
含重金属酸性废水	达标	石灰中和法	无调研资料
		石灰—铁盐法	0.7~0.8万
		石灰—电化学法	1~1.5万
		石灰—生物制剂法	0.21~0.25万（处理规模100t/h）
初期雨水	达标	中和+重金属捕集剂	0.63万/t/d（处理规模15000t/d）
生产废水	达标	混凝+沉淀+过滤	0.15~0.2万
		双碱法	无资料

(2) 运行成本分析

规范编制组根据调研情况和调研验证分析，得出各种废水、处理终点及处理工艺的运行成本分析，详见表20，表中参数仅能供参考，废水中污染物含量、处理规模、反应时间等都会极大的影响投资估算指标。

表20 铜冶炼废水治理工程运行成本分析

废水种类	处理终点	处理工艺	运行成本 (元/t)
废酸	pH=2	石灰(石)中和法	4~30
		硫化法+石灰(石)中和法	100~200
含重金属酸性 废水	达标	石灰中和法	无调研资料
		石灰—铁盐法	1.5~3.0
		石灰—电化学法	1.6~1.95
		石灰—生物制剂法	1.5
初期雨水	达标	中和+重金属捕集剂	1.2~2.2
生产废水	达标	混凝+沉淀	0.8~1
		双碱法	11

以上表格未考虑人工、折旧和维修费用。危废渣处理成本 1200~2000 元/t。

8 标准实施建议

8.1 标准实施配套的管理措施和实施方案建议

本规范属环境工程技术规范，是配合铜冶炼污染防治政策、铜冶炼污染防治最佳可行技术指南而编制的规范，是《铜、钴、镍工业污染物排放标准》中铜冶炼部分的技术支撑。废水量和污染负荷与铜冶炼技术和大气污染治理技术密切相关，不能仅强调废水治理，而应编制与之配套冶炼技术和大气污染治理技术方面的规范，相互佐证，配合使用。

建议各级环境保护部门及相关监督管理部门在环境影响评价、环境技术管理、排污许可证管理和环境监督等各项工作中积极采用本规范。

鉴于本规范为首次制定，在实施过程中先试行，根据反馈的问题，进行进一步的修订完善，力争最终形成适用的、先进的行业废水治理技术规范，更好的满足我国环境保护管理的需要。

随着技术的进步和研究的不断深入，以及实践经验的积累，规范的内容应持续得到完善、拓展、深入和更新，不断的把成熟的新技术纳入本规范。因此，本规范发布后，建议建立相关的信息反馈

机制，适时解决标准应用中的问题，及时了解和总结铜冶炼废水治理技术新动向，通过标准编制组的平台收集和总结废水治理工程的理论和实践经验，促进行业废水污染防治技术的进步。

8.2 科研项目建议

在调研过程中发现，铜冶炼企业废水治理技术多为传统技术，运行中存在如下问题：①废酸废水中资源回收利用不足；②石灰中和法产渣量大；③废水处理后续含盐量高、硬度大。目前的新技术在出水稳定达标、泥渣减量方面取得了进步，但尚未取得突破性进展。

为解决行业中普遍存在的问题，规范编制组建议从下列方面立项研究：

- (1) 废酸中废硫酸的资源化利用；
- (2) 酸性环境下去除废水中的重金属；
- (3) 提高含重金属酸性废水处理产出污泥的重金属品位。