# 预处理软化+膜工艺深度处理阴极铜废水

丁炜鹏 $^1$ , 孙  $^1$ , 胡 阳 $^1$ , 谌  $^2$ , 王  $^2$ , 严丽娜 $^2$  (1.四川恒泰环境技术有限公司,四川 成都 610041; 2.西南科技大学 环境与资源学院,四川 成都 610041)

摘 要: 某铜业公司阴极铜生产废水为3000 m³/d,主要包括酸性废水中和后出水、化学水处理站浓水和普通生产废水。深度处理系统根据生产需要,处理酸性废水、化学水站浓水、普通生产废水单股或多股混合废水。由于深度处理项目建设与铜业公司建设同步,设计阶段对来水水质只能根据矿石组成和同类型废水水质进行估算,其中总硬度 ≤800 mg/L、总碱度 ≤600 mg/L、SS ≤200 mg/L、硫酸盐 ≤900 mg/L。通过 Mathematica 软件模拟计算和可能的来水水质进行分析验证,深度处理系统采用多阶混凝沉淀+多介质过滤+离子交换+膜系统工艺,处理后80%清水达标进入厂区回用水管道,其余浓水进入渣缓冷循环水管道。该项目建成运行后,深度处理系统脱盐率 ≥97%,出水水质达到业主确定的软化水水质标准。

关键词: 阴极铜废水; 深度处理; 化学浓水; 脱盐

中图分类号: TU99 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2018)14-0092-05

## Advanced Treatment of Copper Cathode Production Wastewater Using Pre-demineralizing and Membrane Process

DING Wei-peng<sup>1</sup>, SUN Dong<sup>1</sup>, HU Yang<sup>1</sup>, CHEN Shu<sup>2</sup>, WANG Bin<sup>2</sup>, YAN Li-na<sup>2</sup> (1. Hengtai Environmental Technology Co. Ltd., Chengdu 610041, China; 2. College of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Chengdu 610041, China)

Abstract: A copper-producing company generates 3 000 m³/d wastewater, including neutralized acidic wastewater, highly contaminated chemical wastewater and general industrial wastewater. The advanced wastewater treatment system was constructed synchronously with the copper company to deal with single or multiple mixed wastewater in accordance with the company's production. The quality of incoming wastewater was estimated as total hardness≤800 mg/L, total alkanility≤600 mg/L, SS≤200 mg/L and sulphate≤900 mg/L, based on the composition of the ore and the same type of wastewater. Software Mathematica was used to simulate and analyze the quality of possible incoming wastewater. The combined process of multi-stage coagulation sedimentation, multi-media filtration, ion exchange, and membrane system was used to treat the wastewater. After the treatment process, 80% of effluent can meet quality standards and be recycled while the rest goes into cooling cycle tube for treatment of residues. With the advanced wastewater treatment system, the desalination rate could reach no less than 97%, and the effluent successfully met the standards of demineralized water required by the business owner.

**Key words:** copper cathode production wastewater; advanced wastewater treatment; highly contaminated chemical wastewater; desalination

某矿业集团下属的阴极铜炼制公司地处西部某工业开发区内,阴极铜产量为  $10\times 10^4$  1/2

为了进一步降低该公司比产品废水产率和单位 产品耗水量,对处理后生产废水进行深度处理,从而 达到减量化和资源化的目的。

## 1 废水来源

该铜业公司生产废水主要包括酸性废水、化学浓水和普通生产废水。处理后的酸性废水(539 m³/d)、化学浓水(300 m³/d)和普通生产废水(2 026 m³/d)排入深度处理系统收集池,深度处理来水为

单股或多股废水混合后最差水质。

酸性废水采用石灰-铁盐两段法处理,每段用石灰乳中和,并投加铁盐和 PAM 去除钙、镁,处理后的酸性废水水质达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010),一部分回用于酸性废水处理的石灰石浆化和石灰乳制备,另一部分进行深度处理后回用。

## 2 设计进、出水水质

深度处理系统设计规模取 3 000 m³/d。各类废水水质只能根据矿石组成和同类型废水水质进行估算(见表 1~3)。深度处理系统设计进、出水标准分别如表 4、5 所示。

#### 表 1 酸性废水处理后水质

Tab. 1 The quality of neutralized acidic wastewater

项目	色度/	SS/ (mg • L <sup>-1</sup> )	浊度/ NTU	氟化物/ (mg・L <sup>-1</sup> )	钙/ (mg·L <sup>-1</sup> )	镁/ (mg·L <sup>-1</sup> )	氯化物/ (mg・L <sup>-1</sup> )	硫酸盐/ (mg·L <sup>-1</sup> )	重碳酸盐/ (mg·L <sup>-1</sup> )
数值	10	35	1.1	5.017	721.4	54.7	478.6	1 344	411.9
项目	矿化度/ (mg・L <sup>-1</sup> )	总铁/ (mg·L <sup>-1</sup> )	镉/ (mg·L <sup>-1</sup> )	溶解氧/ (mg·L <sup>-1</sup> )	铜/ ( mg · L <sup>-1</sup> )	总硬度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	总碱度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH 值	可溶性二氧化硅/ (mg·L <sup>-1</sup> )
数值	2 710	0.759	0.006	9.563	5.6	0.521	50	8	1.533

#### 表 2 化学水处理站排出浓水水质

Tab. 2 The quality of highly contaminated chemical water

项目	钠/ (mg· L <sup>-1</sup> )	镁/ (mg· L <sup>-1</sup> )	钙/ (mg· L <sup>-1</sup> )	碳酸盐/ (mg· L <sup>-1</sup> )	重碳酸盐/ (mg·L <sup>-1</sup> )	硝酸盐/ (mg· L <sup>-1</sup> )	氯化物/ (mg・ L <sup>-1</sup> )	氟化物/ (mg· L <sup>-1</sup> )	二氧化碳/ (mg·L <sup>-1</sup> )	可溶性二 氧化硅/ (mg・L <sup>-1</sup> )	硫酸盐/ (mg・ L-1)	TDS/ ( mg · L -1)	pH 值
数值	203	55	271	8.39	1 108	284	64	2	18	61	92	2 146	8

#### 表 3 普通生产废水水质

Tab. 3 The quality of general industrial wastewater

项目	电导率/ (μS・cm <sup>-1</sup> )	SS/ (mg · L <sup>-1</sup> )	硬度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	碱度/ ( mg・L <sup>-1</sup> )	氨氮/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> / (mg • L <sup>-1</sup> )	Mn <sup>2+</sup> / ( mg · L <sup>-1</sup> )
数值	1 500 ~ 2 000	100 ~ 200	600 ~ 800	480 ~ 600	1 ~ 3	5 ~ 8	1.5~3

## 表 4 深度处理系统设计进水水质

Tab. 4 Design influent quality of advanced treatment system

项目	色度/	SS/ (mg · L <sup>-1</sup> )	浊度/ NTU	钙/ (mg·L <sup>-1</sup> )	镁/ (mg·L <sup>-1</sup> )	氯化物/ (mg·L <sup>-1</sup> )	硫酸盐/ (mg·L <sup>-1</sup> )	可溶性二氧化硅/ (mg·L <sup>-1</sup> )
数值	6 ~ 7	20 ~ 200	0.2 ~ 0.7	550 ~ 640	16 ~ 55	95 ~ 340	260 ~ 900	6.6 ~ 23
项目	矿化度/ (mg·L⁻¹)	总铁/ (mg·L <sup>-1</sup> )	溶解氧/ (mg·L <sup>-1</sup> )	重碳酸盐/ (mg·L <sup>-1</sup> )	电导率/ (μS・cm <sup>-1</sup> )	总硬度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	总碱度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH 值
数值	790 ~ 2 800	0.5~8	1.8 ~ 6.5	100 ~ 670	0 ~ 2 000	0.3 ~800	32 ~ 600	6~9

#### 表 5 深度处理系统设计出水水质

Tab. 5 Design effluent standard of advanced treatment system

项目	浊度/	氯离子/	总铁/	溶解氧/	总硬度/	总碱度/	矿化度/
	NTU	(mg・L <sup>-1</sup> )	(mg·L <sup>-1</sup> )	(mg·L <sup>-1</sup> )	(mg・L <sup>-1</sup> )	(mg·L <sup>-1</sup> )	(mg⋅L <sup>-1</sup> )
数值	5	250	0.3	0.1	450	350	1 000

铜业公司参考《城镇污水再生利用工程设计规范》(GB/T 50335—2016)中的循环冷却系统补充水水质标准和《工业锅炉水质》(GB/T 1576—2008)的采用锅外水处理的自然循环蒸汽锅炉和汽水两用蒸汽锅炉的软化水水质,确定深度水处理系统设计出水标准。

## 3 工艺流程及主要构筑物

酸性废水中和处理后出水、化学水处理站浓水 进入浊水收集池,普通生产废水进入普通收集池,根 据生产需要,普通生产废水收集池出口管设置输送 至浊水收集池的管道。浊水收集池与普通收集池分 别进入两套深度处理系统。 来自收集池的废水经多阶絮凝沉淀、砂滤、活性 炭过滤后进入软化处理器进行软化(若水质较好则 直接超越),随后通过超滤系统,由高压泵加压送入 一级、二级反渗透进行脱盐处理。经过反渗透处理 后的脱盐水进入清水池,由变频泵送至厂区回用水 管道。反渗透产生的浓盐水自流进入浓水池,变频 泵送至渣缓冷循环水管道。

产生的污泥进入污泥浓密机进行沉降,上清液 泵送至浊水收集池,底泥由泵送至污泥储泥池,压滤 机压滤后干渣外运,滤液则进入浊水收集池内。

废水处理工艺流程如图 1 所示。主要构(建) 筑物和工艺设备见表 6。

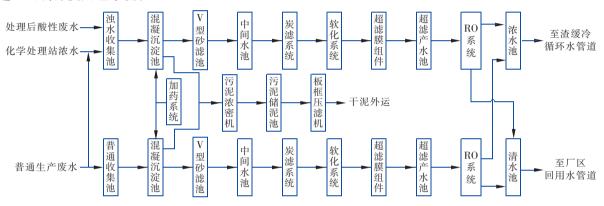


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

#### 表 6 深度处理系统主要设备

Tab. 6 Main equipment for advanced treatment system

主要单元	主要工艺设备	HRT/min	数量
絮凝池	搅拌机 4 台, N = 0.55 kW	18	4座
混合池	搅拌机 6 台, N = 0.37 kW	1	6座
斜板沉淀池[1]	竖型中心筒,∅800 mm×4 300 mm	108	2座
V 型砂滤池 <sup>[2]</sup>	反洗泵 2 台, Q = 170 m³/h, H = 130 kPa, N = 11 kW	156	2座
中间水池	炭滤进水泵 2 台, Q = 93 m³/h, H = 440 kPa, N = 18.5 kW	180	2座
炭滤系统 <sup>[3]</sup>	炭滤罐 2 台, $\emptyset$ 2 500 mm× $H$ 1 800 mm,滤速为 17 m/h;反洗泵 1 台, $Q$ = 140 m³/h, $H$ = 160 kPa, $N$ = 11 kW	12	2 套
软化系统	软化器 2 台,∅2 400 mm×H1 800 mm,流速为 17 m/h	24	2 套
超滤膜组件	设计通量≤55 L/(m²·h),75 m²/支		2 套
超滤产水池	反洗泵 1 台, Q = 140 m³/h, H = 160 kPa, N = 11 kW	132	2座
RO 膜组件	设计通量 $\leq$ 20 L/(m <sup>2</sup> ·h),37 m <sup>2</sup> /支;供水泵 2 台, $Q$ = 70 m <sup>3</sup> /h, $H$ = 300 kPa, $N$ = 11 kW		2 套
污泥脱水机	板框压滤机 $2$ 台,过滤面积为 $80~\text{m}^2$ ,液压电机 $N=2.2~\text{kW}$ ,拉板电机 $N=0.75~\text{kW}$		1台
加药系统	氢氧化钠投加系统 3 套 , $Q$ = 140 L/h , $H$ = 0.4 MPa , $N$ = 250 W ; 碳酸钠投加系统 3 套 , $Q$ = 2 000 L/h , $H$ = 0.3 MPa , $N$ = 1.5 kW ; 氯化铁投加系统 3 套 , $Q$ = 80 L/h , $H$ = 0.35 MPa , $N$ = 250 W		1 套

## 4 工艺设计特点

#### ① 混凝沉淀段

由于该项目来水为两股或三股废水混合后水 质,在设计过程中需要考虑各种水质的配伍性,有可 能混合恰好能形成沉淀,则混合后阴阳离子和理论 计算平均值有一定误差<sup>[4]</sup>。考虑到深度处理系统 可能面对的最不利情况,设计进水按理论计算值考 虑(即无沉淀,此时阴阳离子浓度最高)。 当投加 500 mg/L 碳酸钠时,  $Ca^{2+}$ 浓度为 244.5 mg/L;投加 1 000 mg/L 碳酸钠时,  $Ca^{2+}$ 浓度为56.34 mg/L;投加 1 500 mg/L 碳酸钠时,  $Ca^{2+}$ 浓度降至 10 mg/L 以下。当碳酸钠投加量为 1 500 mg/L,来水 pH 值将增至 11.6 左右,在砂滤后进行 pH 值调节酸化,最大 HCl 耗量在 9.66 mmol/L 左右。

最终确定在批次絮凝沉淀所投加药剂中,氯化铁为 10% 溶液,90 mg/L;氢氧化钙为 30% 溶液,400 mg/L;碳酸钠为 5% 溶液,1 500 mg/L;PAM 为0.1% 溶液,5 mg/L。

## ② 过滤段

过滤系统的进、出水水质受来水水质波动影响,有很大变化。由于酸性废水处理出水和化学水处理站排出浓水混合液较普通生产废水有很大变化,所以来水的变化必然会对过滤系统整体稳定性造成极为不利的影响。因此,设计决定选用 V 型滤池。采用石英砂单层滤料,有效粒径为1.2~2.4 mm,层厚为1.0 m,不均匀系数为1.2~1.8。为减少巡检周期和运行维护难度,设计过滤流速降至4 m/h。反冲横扫强度为1.8 L/(s·m²)。

## ③ 膜系统

考虑到炭滤、软化系统出水有一定压力,为了降低系统能耗损失,取消炭滤、软化和超滤系统前端的中间水池,直接进入超滤膜系统。设计炭滤进水泵 $Q=93~{\rm m}^3/{\rm h}, H=440~{\rm kPa}$ ,最大扬程>500 kPa。设计炭滤、软化压力损失 $<0.1~{\rm MPa}$ ,设计超滤进水压力 $>0.3~{\rm MPa}$ 。

考虑到膜使用效率和能耗,超滤膜采用一级直流式设计<sup>[5]</sup>, RO 膜采用一级三段直流式设计<sup>[6]</sup>。 其中单条生产线一段 RO 回收率为 65% ~70%,二段 RO 回收率 >50%,三段 RO 回收率 >50%, RO 系统整体回收率 >85%(以 RO 系统产出水与污水、补充水之和计算)。

## 5 总投资及运行效果

该污水处理站已于2017年8月建成,定员每班6人,总投资为1397.5万元,设备费为462.1万元, 土建及安装费为870.2万元,其他费为65.2万元。 运行成本为5.7元/m³,其中人工费为0.05元/m³, 电耗为3.7 kW·h/m³,药剂费为1.7元/m³(含污泥脱水)。深度处理系统现阶段正在进行运行调试,近期运行良好,出水水质均能达到设计要求,近期平均数据见表7。

#### 表 7 调试期间出水水质

Tab. 7 Effluent quality for commissioning

项目	色度/	SS/ (mg· L <sup>-1</sup> )	浊度/ NTU	钙/ (mg· L <sup>-1</sup> )	镁/ (mg· L <sup>-1</sup> )	氯化物/ (mg・ L <sup>-1</sup> )	硫酸盐/ (mg・ L <sup>-1</sup> )	可溶性二 氧化硅/ (mg・L <sup>-1</sup> )	矿化度/ (mg⋅ L <sup>-1</sup> )	总铁/ (mg· L <sup>-1</sup> )	溶解氧/ (mg· L <sup>-1</sup> )	重碳酸 盐/(mg ·L <sup>-1</sup> )	总硬度/ (mg· L <sup>-1</sup> )	总碱度/ (mg· L <sup>-1</sup> )	pH 值
10 月	1	3	0.1	0.5	0.01	0.9	0.8	0.01	22	0.01	0.03	3.8	46	10.1	7.2
11 月	1	6	0.7	0.7	0.02	2.3	1.2	0.12	28	0.02	0.10	12.2	52	6.9	6.8
12 月	1	2	0.6	0.2	0.01	0.7	1.1	0.11	47	0.01	0.07	10.9	35	9.5	6.7
设计 出水	_	_	5		_	250	_		1 000	0.3	0.1		450	350	_

#### 6 结论

- ① 对铜业生产废水采用多阶混凝沉淀+多介质过滤+离子交换+膜系统工艺进行深度处理,可以满足回用要求。
- ② 取消活性炭过滤器、软化树脂和超滤系统 之间的中间水池对整个系统正常运行没有不良影响,能适当降低系统运行能耗。
- ③ 增加 V 型滤池过滤面积,降低过滤流速, 能有效避免砂滤污堵情况。
- ④ 去掉一段 RO 和二段、三段 RO 之间的中间水箱,通过信号反馈调节二段、三段 RO 增压泵的频率,可以保持 RO 系统恒定回收率和产水流量。

## 参考文献:

- [1] 高凤,胡晓. 用浅池理论分析斜板沉淀池的设计原理 [J]. 西南给排水,2014,(3):25-27.
  - Gao Feng, Hu Xiao. The use of the theory of shallow pool to analyze the design principle of inclined board sedimentation tanks [J]. Southwest Water & Wastewater, 2014, (3):25-27 (in Chinese).
- [2] 陆剑奋. 微絮凝一砂滤工艺深度处理城市污水运行分析研究[D]. 上海:华东理工大学,2011.
  - Lu Jianfen. Study on Microflocculation Sand Filtration Process in Dealing with Municipal Sewage [D]. Shanghai: South China University of Technology, 2011 (in Chinese).

[3] 陈少雯,李红. 活性炭在啤酒酿造水处理中的应用研究[J]. 啤酒科技,2007,(2):18-20.
Chen Shaowen, Li Hong. Study on the function of activated carbon in dealing with wastewater produced in beerbrewing process[J]. Beer Science and Technology,2007, (2):18-20(in Chinese).

[4] 贾维婧. 絮凝动力学应用于石化废水深度处理工艺的研究[D]. 北京:北京交通大学,2011.

Jia Weijing. Research on Flocculation Kinetics Used in the Advanced Treatment of Petrochemical Wastewater [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011 (in Chinese).

[5] 牛涛涛,李振玉,汪建根,等. 超滤在废水处理中的应用[J]. 河北化工,2008,(5):10-12,31.

Niu Taotao, Li Zhenyu, Wang Jiangen, et al. The use of ultra-filtration technique in the treatment of wastewater [J]. Hebei Chemical Engineering, 2008,(5):10-12, 31(in Chinese).

[6] 许骏,王志,王纪孝,等. 反渗透膜技术研究和应用进展[J]. 化学工业与工程,2010,(4):351-357.

Xu Jun, Wang Zhi, Wang Jixiao, et al. Research on reverse osmosis membrane separation technology and its development [J]. Chemical Industry and Engineering, 2010, (4): 351-357 (in Chinese).



作者简介:丁炜鹏(1982 - ), 男, 甘肃兰州人, 硕士, 高级工程师, 主要从事水环境综合整治和工业废水咨询、设计、建设管理工作。

E-mail:elbertcaep@foxmail.com 收稿日期:2017-11-22

## (上接第91页)

化沟工艺改造为 A/O 工艺,设计合理,采用空气悬浮鼓风机+微孔曝气器的曝气方式节能效果明显。该工程投资可在 6 年内通过节省的运行费用予以收回。改造后出水水质提升明显,创造了良好的经济与环境效益。

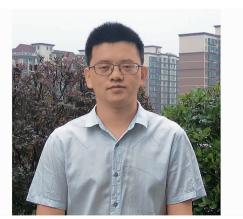
#### 参考文献:

[1] 王永磊,李军,孙逊,等. 山东省某污水厂脱氮除磷工 艺升级改造与运行[J]. 中国给水排水,2012,28 (22):121-124.

Wang Yonglei, Li Jun, Sun Xun, et al. Upgrade and operation of nitrogen and phosphorus removal process in a sewage treatment plant in Shandong Province [J]. China Water & Wastewater, 2012, 28 (22):121 – 124 (in Chinese).

[2] 裴刚,秦桂海. 城市污水厂 DE 氧化沟分阶段运行探讨[J]. 中国给水排水,2010,26(6):95-97.

Pei Gang, Qin Guihai. Discussion on stage operation of DE oxidation ditch in municipal wastewater treatment plant[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(6):95 –97 (in Chinese).



作者简介: 胡前(1984 - ), 男, 湖南宜章人, 学士, 注册环保工程师, 主要从事水污染防治及保护方面的设计与研究。

E-mail:279360428@ qq. com 收稿日期:2018-01-12