

基于COD溯源降低冶炼废水COD的研究

李梦雪¹, 姚丹丹¹, 汪 永², 胡 克¹, 李文强², 王京慧²

(1. 江西铜业技术研究院有限公司, 江西 南昌 330096; 2. 江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂, 江西 贵溪 335424)

摘要: 随着环保力度的加大, 冶炼废水中化学需氧量(COD)排放标准不断提高。针对某铜冶炼厂某工序排水COD在50~100 mg/L波动的问题, 通过考察工艺过程水样COD变化规律, 分析来水水样当日COD的贡献量、变化规律及组成成分, 追踪排水COD源头, 以期实现COD的源头控制。结果表明: 排水COD与工艺过程中的中和水COD具有相关性。中和水COD源于6种来水, 其中一段制酸废水(来水①)、二段制酸废水(来水②)和材料制备废水(来水③)3股来水对当日COD的量贡献最大。由于排水COD主要源于有机物, 利用高效液相色谱检测, 得知排水有机物与3股来水相关, 故推断排水COD主要源于这3股来水。对3股来水及其混合水样投加药剂YJY-O-1氧化, 可去除40%~65%的COD, 有助于减小排水COD波动。本研究创新性地使用污染物溯源方法识别冶炼废水污染来源, 再从源头控制污染物的量, 对冶炼废水治理具有一定的参考价值。

关键词: 冶炼废水; COD溯源; 变化规律; 贡献量; 源头控制

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.02.012

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)02-0117-07

近年来, 随着环保要求的提高和环保意识的增强, 废水提标排放成为水污染治理的一项重要举措^[1-2]。在水处理过程中, 氧化剂(如臭氧、过氧化物、次氯酸盐等)作为常用药剂发挥着重要作用。氧化剂可与废水中的污染物发生氧化反应, 消耗其中的还原性物质或矿化有机物, 进而降低废水化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)浓度^[3-7]。直接投加氧化剂去除COD的方法具有操作简单易控、反应速率快、设备要求不高等特点, 是治理工业废水的常用方法。

某铜冶炼厂在产能提升及技术改造的过程中, 产生的冶炼废水含有高盐(硫酸盐、氯化盐)、还原性无机物(硫化物、亚铁盐)、有机物等复杂成分, COD浓度升高^[8-10]。该铜冶炼厂某工序采用“除重—一次中和—除氟—二次中和—深度除重”流程处理工业废水, 但由于生产任务具有间断性和突发性, 使前端来水水质波动较大, 导致排水COD在50~100 mg/L范围内波动, 增加了终端污水处理站的压力。由于进入该工序的水样种类多, 导致汇集后的废水成分复杂, 处理难度大, 且混合废水量大, 氧化剂消耗量成比例增加, 运行成本较高。

水污染物溯源是追踪污染来源的一种有效措施, 通过水样污染物特征识别, 可辅助定位污染源, 使废水处理工作在污染源头精准化开展^[11-13]。对于冶炼废水COD的处理, 采用排水COD溯源, 并在源头采取有效措施处理COD, 可在源头削减一定量的COD汇入后续污水处理工艺流程中, 有助于减小排水COD波动^[14-15]。冯之勇等^[14]基于工艺流程, 通过技术改造、脱吸循环液、硫化滤液以及在中和反应液中加入药剂脱除COD等措施, 从废水来源、流程和管控三方面排查治理废水COD。陈秋等^[11]在分析废水处理流程并确定废水来源为环集脱硫循环液后, 通过从源头削减还原性物质含量, 降低了出水COD含量。但在现有研究中, 缺乏对废水COD来源变化规律的分析, 以及不同分支来水对排口COD影响程度的数据。

因此, 本研究基于污染物溯源手段, 先考察水处理工艺过程水样COD变化规律, 再通过来水COD对当日COD贡献度、来水COD变化规律和水样组成成分的分析, 追踪排水COD来源, 使用药剂氧化法在一定程度上降低源头COD, 从而减小了排水COD波动。该成果可为冶炼废水污染物溯源及处理提供

收稿日期: 2025-09-20; 修订日期: 2025-12-25

基金项目: 江西铜业股份有限公司废水降COD技术工业试验研究项目(YJY2024005)资助

作者简介: 李梦雪(1990—), 女, 安徽太和人, 博士, 高级工程师, 研究方向: 废水处理技术, E-mail: 550415804@qq.com

关键数据支撑,环境效益显著。

1 实 验

1.1 实验水样采集与处理

某铜冶炼厂某工序废水处理工艺流程如图 1 所示,本研究基于该工艺流程,共采集 10 种水样,分别为一段制酸废水、二段制酸废水、材料制备废水、生产洗水-1、生产洗水-2、生产洗水-3、一次中和后

废水、场面废水、二次中和后废水、工序排水,依次简称为来水①、来水②、来水③、来水④、来水⑤、来水⑥、中和水、场面水、混合水、排水。固定采样点,按 2 h/次的频次采样,用洁净的 200 mL 聚乙烯塑料样瓶收集,当天使用水质分析仪进行检测,其中每 25 个样品测定 1 次空白样和 1 次水质标准品。对来水①②③和排水,以 5% 乙腈-95% 纯水比例的流动相,进行高效液相色谱测试。

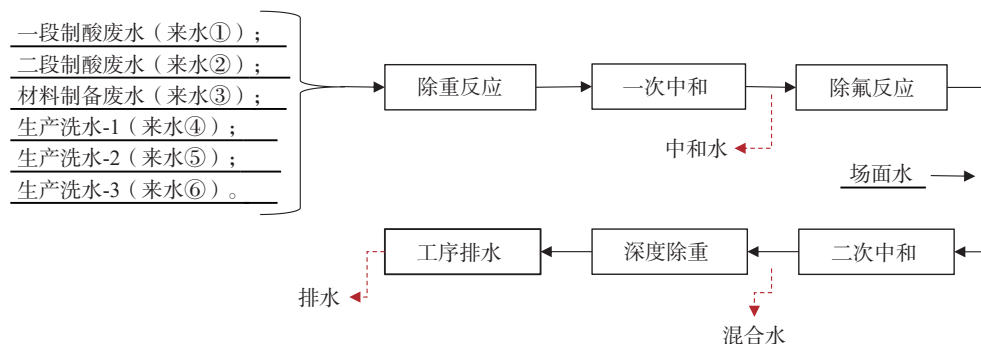


图1 某铜冶炼厂某工序废水处理工艺流程

Fig. 1 Wastewater treatment in a certain process in a copper smelting plant

1.2 试剂与仪器

实验试剂:氢氧化钠、硫酸、碳酸钙等,均为分析纯,购于西陇科学股份有限公司;乙腈(分析纯),购于上海麦克林生化科技有限公司。

实验仪器:移液器(TopPette),购自大龙兴创实验仪器(北京)有限公司;pH计(pHS-25),购自上海雷磁仪器有限公司;数显加热磁力搅拌器(MMS6Pro),购自群安实验仪器有限公司;水质分析仪器(HD-T100JJ),购自霍尔德检测仪器厂;电感耦合等离子体光发射光谱(Avio 200 ICP-OES),购自珀金埃尔默仪器有限公司;高效液相色谱仪(Agilent 1260 HPLC),购自安捷伦科技(中国)有限公司。

1.3 COD去除实验

YJY-O-1氧化药剂在使用过程中无毒副产物,具有环境友好性。取 100 mL 废水水样置于烧杯中,通过滴加 NaOH 溶液调节水样 pH 值至 4.0,分别加入 30, 40 mmol/L YJY-O-1 药剂,在室温(25~30 ℃)条件下,以 500 r/min 速度搅拌约 1 h,再用滤纸过滤后取上清液,最后检测上清液中 COD。上述实验重复 3 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 工艺过程水样 COD 变化规律分析

水处理工艺过程水样包括中和水、场面水、混合水、排水水样,其参数见表 1。来水经过水处理工艺至排水,水样 pH 值逐渐趋于中性。中和水水样 COD 为 200~400 mg/L,高于其他过程水样,这归因于其处于工艺过程前端。另外,排水 COD 在 50~100 mg/L 波动。

表1 工艺过程水样参数

Table 1 Parameters of water samples in the technical process

水样	中和水	场面水	混合水	排水
pH	5~6	9~10	9~10	7~8
COD/(mg/L)	200~400	60~80	50~100	50~100

采集近一周过程水样的数据,归一化水样 COD 数据后,与排水 COD 变化规律进行比较,结果如图 2 所示。由图 2 可知,与排水 COD 变化规律相比,场面水 COD 变化较平稳,整体波动不大[图 2(a)],对排水的影响可忽略。中和水和混合水的 COD 变化规律与排水近似[图 2(b, c)],但变化曲线不重

合，这归因于废水水样取自水处理工艺的不同处理阶段。同时，中和水COD变化规律与混合水相近[图2(d)]，这是由于混合水包括中和水和场面水。

因此可以判断，排水COD变化规律主要源于中和水COD变化，中和水的来水COD与排水COD有一定的相关性。

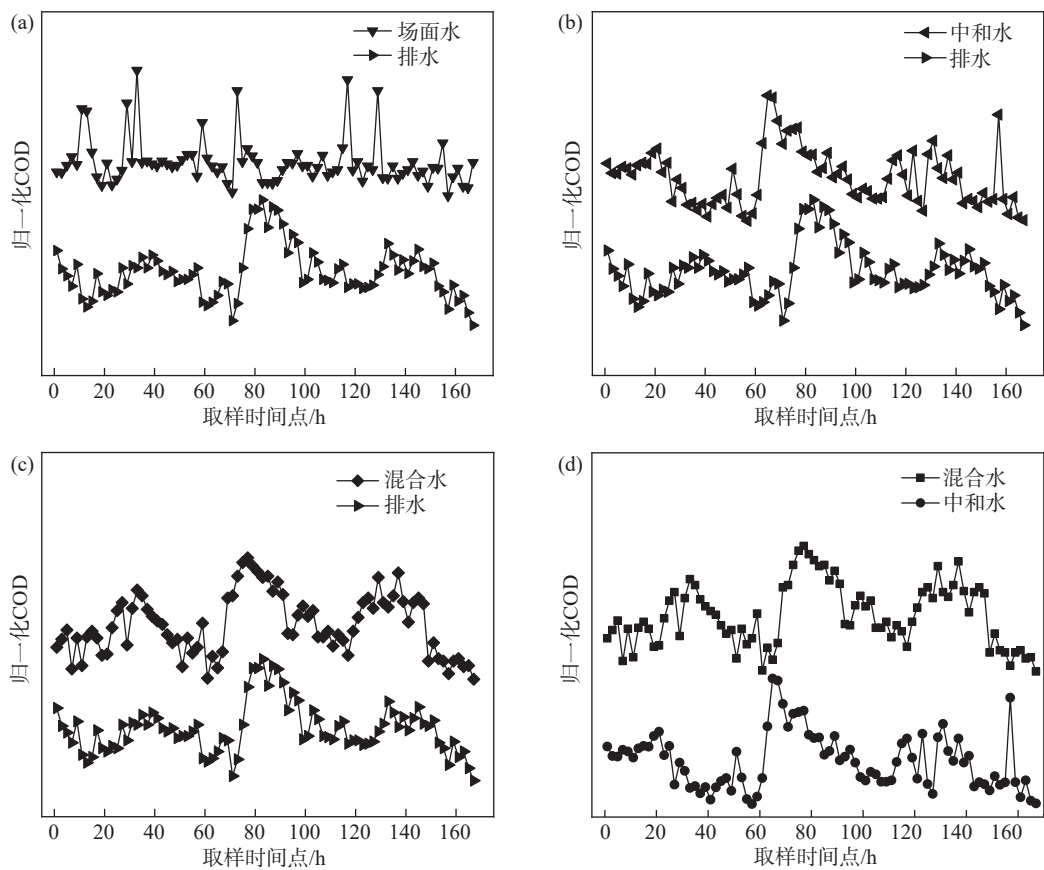


图2 (a)场面水和排水,(b)中和水和排水,(c)混合水和排水,(d)混合水和中和水的COD变化规律
Fig. 2 Comparison of COD variation patterns of (a) surface water and drainage, (b) neutralization water and drainage, (c) mixed water and drainage, and (d) mixed water and neutralization water

2.2 排水COD来源追踪

2.2.1 来水COD对当日COD贡献量比较

基于上述排水COD与中和水的相关分析结果，以及中和水主要来源于来水①②③④⑤⑥的工艺现状，连续两天按照图1所示采集来水水样，水样参数见表2。根据当日COD贡献量=(水样COD×水量)/当日排口总水量，计算每种来水水样COD对当日COD贡献量，结果如图3所示。

由表2和图3可知：来水①②③的水量均>250 m³，COD贡献较大；来水④⑤⑥的水量均<50 m³，COD贡献量较小。通过分析比较6种来水水量及其对COD贡献量，发现来水①②③这3股来水水量较大

表2 来水参数

水样	第1天		第2天	
	COD/(mg/L)	水量/m ³	COD/(mg/L)	水量/m ³
来水①	1800±12	688	1847±17	661
来水②	700±8	405	537±7	389
来水③	800±5	261	2470±20	304
来水④	1050±13	45	187±4	41
来水⑤	35±2	27	76±5	23
来水⑥	46±3	27	89±5	23
当日排口总水量	—	3113	—	3141

且能够反映中和水水样的COD，因而推断排水COD的来源主要与来水①②③相关。

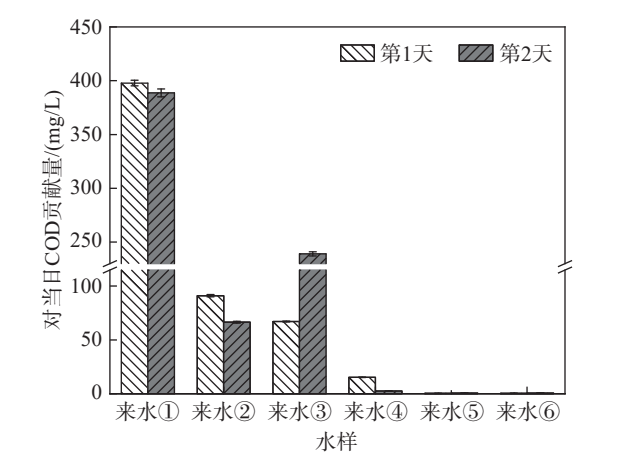


图3 来水COD对当日COD贡献量

Fig. 3 Contribution of COD in influents to COD of the day

2.2.2 排水COD与来水COD关系判断

3股来水与排水的参数比较见表3。3股来水的金属离子浓度与排水相比差别明显，归因于来水经过除重后去除了大部分重金属，使得排水中的金属离子浓度达到特别排放标准。

对来水①②③进行一周采样，收集COD数据并归一化处理，与排水COD随时间变化规律图进行

对比。由图4(a)可知，来水①和来水②24 h连续送水，来水③是间断排水，3股来水COD变化趋势与排水的不完全一致。由于来水需要混合后再进入后续水处理工艺流程(图1)，需估计某时间点3股混合水样COD。依据表2，来水①②③当日水量分别为688, 405和261 m³，对应比例约为1.7:1:0.6，简化设定 $COD_{混合水样}=COD_{来水①} \times 1.7+COD_{来水②}+COD_{来水③} \times 0.6$ (由于最终数据归一化，且仅查看变化规律图，故不考虑混合水样的体积膨胀参数)，再与排水COD变化规律图进行对比[图4(a)]。3股混合水样COD变化规律类似于来水①，说明水量较大的来水①对混合水样COD贡献较大，但与排水COD变化规律仍有偏差。由于来水混合后经过水处理工艺流程，来水COD组成的种类和含量均发生了变化(见表3)，使其与排水COD组成成分并不完全相同，COD变化规律不完全一致。

基于来水与排水水样的成分分析，对两者进行相关度判断。由于排水中金属离子和硫化物浓度极低(表3)，排除还原性金属和硫化物的COD贡献，排

表3 排水和来水参数

Table 3 Parameters of drainage and influents (mg/L)					
成分	来水①	来水②	来水③	排水	特排标准
Fe	50~90	15~30	100~130	0.05~0.2	—
As	3000~8000	1000~2000	1500~2500	≤0.005	0.1
Zn	100~400	10~25	50~60	≤0.005	1.0
Cu	40~130	10~40	100~200	≤0.005	0.2
Pb	5~10	5~6	2~6	≤0.005	0.2
硫化物	—	—	—	0.07~0.5	—

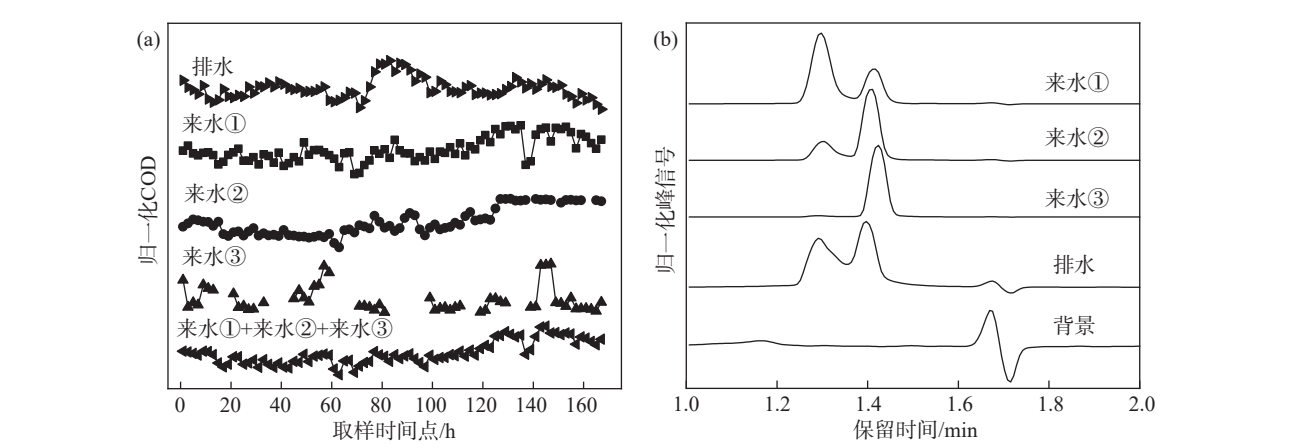


图4 (a)排水与来水COD变化规律比较, (b)水样高效液相色谱图

Fig. 4 (a) Comparison of COD variation patterns in drainage and influents; (b) High-performance liquid chromatogram of water samples

水COD值可视为总有机物指标。利用高效液相色谱对来水中有有机物在排水中的残留进行检测,进一步确认3股来水与排水的相关性。在对峰高进行归一化处理后,水样的高效液相色谱如图4(b)所示,排水除背景峰(1.7 min)外,主要的特征峰有1.3和1.4 min两个,代表两个或两组有机物。来水①和来水②均含有两组特征峰,说明排水的两组有机物均来源于来水①和来水②。同时,来水③仅有一组特征峰(1.4 min)与排水相近,说明在排水中仅贡献出一组有机物。

因此,基于来水的当日COD贡献量、变化规律和成分分析,可判断排水COD主要来源于来水①②③。

在判断排水COD与来水COD关系时,依据COD变化规律和色谱峰形的手段仅可作出初步判断,在未来研究中,可尝试增加三维荧光技术,结合有机物组分进行定性/定量分析,以进一步精准判断。

2.3 排水COD来源废水降COD

基于上述2.1节和2.2节排水COD溯源分析可知,排水COD主要来源于来水①②③,因此从源头降低来水①②③或3股混合来水的COD的量,有助于降低排水COD总量。向来水①②③和3股来水的混合水(来水①②③体积比:1.7:1:0.6)中分别加入30, 40 mmol/L YJY-O-1,通过产生高活性羟基自由基降解污染物,结果如图5所示。

由图5可知,随着YJY-O-1药剂投入量的增加,COD去除率也在增加,当YJY-O-1为30 mmol/L时,

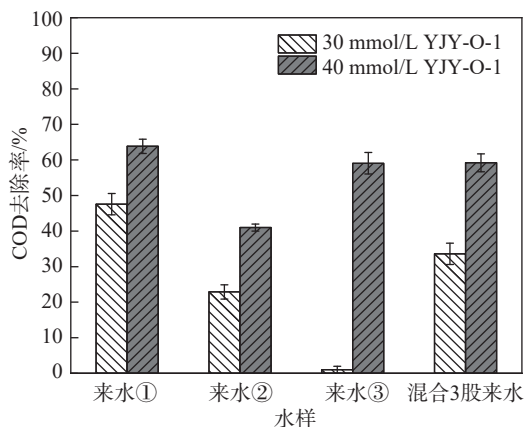


图5 不同用量YJY-O-1去除COD效果

Fig. 5 Effects of YJY-O-1 dosages on COD reduction

对来水①、来水②和混合来水的COD去除率分别为48%, 23%和34%,由于来水①②③水样的COD及成分有一定的差异(见表2和表3),30 mmol/L YJY-O-1对来水③并没有表现出显著的降COD效果。当YJY-O-1为40 mmol/L时,对来水①②③和混合水样的COD去除率分别为64%, 41%, 59%和59%。YJY-O-1药剂不仅能够降低单一来水COD,也可降低混合来水COD。40 mmol/L YJY-O-1用药量可使混合来水的COD总量降低约50%,再进入后续水处理工序,可使排水COD总量降低约50%,即排水COD由50~100 mg/L降至25~50 mg/L,实现稳定排放。

常用的臭氧氧化法需要投入发生设备,反应速率受扩散性限制;次氯酸盐氧化药剂具有刺鼻气味,可能产生有毒副产物。结合实际应用场景,选择环境友好型氧化药剂显得尤为必要。YJY-O-1氧化药剂的使用操作简便,仅需配置加药设施,无需大型设备的投资。同时,在降COD实验中,以40 mmol/L的YJY-O-1药剂用量、1200元/吨的药剂单价计算,新增废水处理费用为4.8元/吨,处理费用低廉,具有潜在工业应用性。

3 结 论

1)通过比较工艺过程水样COD变化规律图,发现排水COD变化规律与中和水、混合水的COD变化规律近似,与场面水相关性不大,由于混合水包括中和水和场面水。因此,排水COD与中和水COD更具相关性。

2)通过比较来水COD对当日COD贡献量,发现来水①②③这3股水样能够反映中和水水样的COD,推断来水①②③与排水COD来源具有相关性。由于来水组分与排水组分差异大,其COD变化规律并不完全相似,基于水样成分分析,通过高效液相色谱检测有机物,观察到排水中的有机物成分与来水①②③有关。可进一步判断排水COD主要来源于来水①②③。

3)考虑到源头管控COD污染物的量,通过使用40 mmol/L YJY-O-1能够实现来水①②③及3股混合水样的COD降低40%~65%,有助于削减排水COD总量约50%,从而有利于排水COD稳定。

参考文献:

- [1] 韩先锋, 魏欣. “双碳联动”助力城市绿色转型: 作用机制与效应评估 [J]. 中国环境科学, 2025, 45(11): 6464-6479.
- [2] JIN H, LIU C L, CHEN S Y. Why is COD pollution from Chinese manufacturing declining?—the role of environmental regulation [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 373: 133808.
- [3] 王倩, 黄昆明, 冯润芸, 等. 生物炭强化Fenton技术去除难降解有机废水的应用研究[J/OL]. 工业水处理, 1-12[2025-09-20]. <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2025-0243>.
- [4] 刘娟, 沈军, 贾新强, 等. 芬顿-臭氧氧化工艺用于工业园区污水处理厂技术改造 [J]. 水处理技术, 2023, 49(7): 137-141.
- [5] 余水平, 王元月, 何友文, 等. 高级氧化技术在工业废水深度处理中的应用进展 [J]. 江西化工, 2023, 39(3): 7-12.
- [6] LI X X, FU L, CHEN F, et al. Application of heterogeneous catalytic ozonation in wastewater treatment: an overview [J]. Catalysts, 2023, 13(2): 342.
- [7] JIANG S, GUO X S, WANG Y R, et al. NaClO-based rapid sand filter in treating manganese-containing surface water: fast ripening and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1): 109082.
- [8] 刘耀汉, 石龙祥, 俞伟. 构建铜冶炼新发展理念 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(3): 135-145.
- [9] 曾平生, 王天宁, 陈国强. 某铅锌冶炼厂废水COD氧化降解实验研究 [J]. 中国矿业, 2024, 33(增刊2): 422-426.
- [10] 罗劲松, 顾智辉, 林晓坦, 等. 湿法炼锌溶液中离子交换树脂静态吸附 Cu^{2+} 行为及机理研究 [J]. 铜业工程, 2024(4): 87-96.
- [11] 陈秋, 朱超群. 浅析铜冶炼企业废水COD去除工艺 [J]. 铜业工程, 2021(2): 70-72.
- [12] SUN S N, CHEN Y N, LIN Y J, et al. Occurrence, spatial distribution, and seasonal variation of emerging trace organic pollutants in source water for Shanghai, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 639: 1-7.
- [13] 邵立南, 杨晓松. 铜冶炼行业水污染源解析研究 [J]. 中国矿业, 2020, 29(增刊1): 551-553, 562.
- [14] 冯芝勇, 曹汝俊, 邱远鹏, 等. 降低冶炼废水COD的生产实践 [J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 108-111.
- [15] 本刊编辑部. 新污染物治理: 从源头筑牢环境安全防线 [J]. 环境保护, 2025, 53(增刊2): 2.

Research on COD Reduction in Smelting Wastewater Based on COD Source Tracing

LI Mengxue¹, YAO Dandan¹, WANG Yong², HU Ke¹, LI Wenqiang², WANG Jinghui²

(1. Jiangxi Copper Technology Institute Co., Ltd., Nanchang 330096, China; 2. Guixi Smelter, Jiangxi Copper Corporation Limited, Guixi 335424, China)

Abstract: With the growing emphasis on environmental protection, discharge standards of chemical oxygen demand (COD) for smelting wastewater have also been continuously raised. In response to the problem that COD in drainage from a certain process in a copper smelting plant fluctuated between 50 and 100 mg/L, the sources of COD in drainage were traced by examining COD variation patterns of water samples in the technical process. In addition, properties of influent water samples, such as composition, COD variation patterns and contribution to the COD of the day, were analyzed. Traceability of COD throughout the process facilitated the source management and control of COD. Results showed that COD in drainage was correlated with that in the neutralization water in the technical process. COD in the neutralization water was mainly from six types of influents. Among them, wastewater from the first acidification stage (influent water ①), the second acidification stage (influent water ②), and the material preparation process (influent water ③) was main contributor to the amount of COD of the day. Considering that COD in drainage was mainly indicated as organic matter, high-performance liquid chromatography was used to identify pollutant source. It was found that organic components in drainage were related to influent water ①, ②, and ③. It could be inferred that COD in drainage mainly originated from the three influents. Influent water ①, ②, ③ and their mixture were treated by oxidation using YJY-O-1, resulting in 40%~65% COD reduction, therefore reducing fluctuation of COD in drainage. This study innovatively employed the pollutant source tracing method to identify sources of COD in smelting wastewater, and then controlled the amount of pollutants at the source, providing certain reference values for smelting wastewater treatment.

Key words: smelting wastewater; COD source tracing; variation pattern; contribution amount; source management and control

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.02.012

引文格式: 李梦雪, 姚丹丹, 汪永, 胡克, 李文强, 王京慧. 基于COD溯源降低冶炼废水COD的研究[J]. 铜业工程, 2026(2): 117-123.

LI Mengxue, YAO Dandan, WANG Yong, HU Ke, LI Wenqiang, WANG Jinghui. Research on COD reduction in smelting wastewater based on COD source tracing [J]. Copper Engineering, 2026(2): 117-123.

投稿网址: www.tygc.net

微信公众号: jxygc