

离子交换技术在矿山外排水软化处理中的应用研究

张绪贵, 张 健, 黎希明, 许新浩

(江西铜业股份有限公司 武山铜矿, 江西 瑞昌 332200)

摘要: 针对江西铜业股份有限公司武山铜矿外排水硬度高(350~900 mg/L, CaCO₃)、季节性水源短缺及管道结垢风险问题, 通过实验室小试筛选出国产争光树脂(工作交换容量550~600 mmol/L), 优化运行参数(流速12 m/h, 再生液浓度6%~8% NaCl), 并在120 m³/h工业规模验证其可行性。结果表明: 软化水硬度稳定控制在0~130 mg/L(以CaCO₃计), Ryznar稳定指数(RSI)6.0~7.3, 再生盐耗210~245 g/mol。成本与现有取水方式相当, 吨水处理成本为0.755元, 其中: 盐0.684元, 树脂0.069元, 电0.002元。再生废液中重金属浓度符合《GB 25467—2010》排放标准(Pb<0.37 mg/L, Zn<0.45 mg/L)。该技术可实现废水回用率100%, 解决了南阳河季节性断流影响生产的问题, 为高硬度矿山废水处理提供了解决方案。

关键词: 离子交换; 废水回用; 硬度控制; 再生盐耗; 水质稳定指数; 矿山废水

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.03.013

中图分类号: TU991.26⁺2; TD218 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)03-0113-12

江西铜业股份有限公司武山铜矿外排水量达28.7万t/月, 硬度严重超标(Ca²⁺ 122.5~341.5 mg/L, Mg²⁺ 12.2~15.3 mg/L), 不符合《GB/T 50050—2017工业循环冷却水处理设计规范》中硬度≤160 mg/L的要求^[1], 若将其直接回用于冷却系统, 将造成严重结垢。根据市场调研, 目前工业常用的水软化工艺主要有化学沉淀法和离子交换法^[2-4]。为进一步比较两种工艺应用于矿山外排水软化的经济性, 对比了两种工艺的药剂成本(表1)。使用石灰可以通过化学沉淀法去除水中的暂时硬度, 但永久硬度需使用纯碱才能降低, 吨水软化药剂成本约为¥1.35元, 相比之下, 离子交换法^[5-6]在成本与效率方面更具优势。

本研究通过多场景试验(实验室—现场小试—4 m³/h中试—120 m³/h工业验证), 系统解决了树脂选型、再生工艺优化及水质稳定性调控等关键问题, 为矿山废水资源化利用提供了技术支撑, 最终实现外排水软化后水质硬度(以CaCO₃计)稳定控制在130 mg/L以下, Ryznar稳定指数(RSI)介于6.0~7.3之间, 可满足武山铜矿生产用水硬度指标(≤130 mg/L)及管网稳定性要求(RSI一般控制在5.6~7.5)。同时, 优化了软化水工业复用供水系统, 完成了配套加压输水工程, 处理后的水质可安全用于工业生产, 尤其满足压风机房冷却用水需求, 有效抑制了管道结垢与腐蚀^[7]。

表1 化学沉淀法与离子交换法软化矿山外排水的药剂成本对比

Table 1 Comparison of chemical precipitation and ion exchange methods for softening mine effluent in terms of reagent costs

项目	原水水质情况/(mg/L)				药剂单价/(元/t)			吨水药剂消耗/kg			吨水药剂成本/元
	硬度	碱度	Ca ²⁺	Mg ²⁺	石灰	纯碱	软水盐	石灰	纯碱	软水盐	
化学软化法	500	130	180	15	600	3000	1328	0.1	0.43	—	1.350
离子交换法								—	—	0.76	0.684

1 试 验

1.1 试验原料试剂及仪器设备

实验室规模试验所用水为模拟水, 其硬度根据武山铜矿黄桥排口外排水的硬度配制, 为

350~900 mg/L(以CaCO₃计)。扩大试验以及工业试验均在黄桥排口进行, 全程使用实际外排水。水质检测结果表明, 外排水硬度存在一定波动: 多数情况下为400~700 mg/L(以CaCO₃计), 低时为350 mg/L

收稿日期: 2025-08-25; 修订日期: 2026-01-04

基金项目: 江西铜业股份有限公司武山铜矿外排水软化工业应用关键技术研究项目(WTYJ2022004)

作者简介: 张绪贵(1983—), 男, 江西瑞昌人, 本科, 高级工程师, 研究方向: 给排水技术, E-mail: 84430789@qq.com; 通信作者: 张健, 工程师, E-mail: 34186723@qq.com

(以 CaCO_3 计), 高时可达 900 mg/L (以 CaCO_3 计)。其他主要试剂有 CaCl_2 (分析纯, 99%)、 MgCl_2 (分析纯, 99%)、碱度试剂盒、硬度试剂盒。试验用仪器设备见表 2。

表 2 主要仪器与设备

Table 2 Main instruments and equipment

名称	型号	生产厂家
磁力搅拌器	DF-101S	析牛科技
蠕动泵	BT100S	融柏
树脂柱	DN200-400	特维亚
pH 计	pHS-25	雷磁
电子天平	ME2002	梅特勒
ICP-OES 发射光谱仪	Avio200	PerkinElmer

1.2 技术目标

本项目的研究目标(表 3): 将武山铜矿外排水软化后, 使水质硬度(以 CaCO_3 计)稳定在 130 mg/L 以下, RSI 为 $5.6\sim 7.5$, 达到武山铜矿生产用水的硬度指标, 优化软化水工业复用供水系统, 完成配套加压输水工程, 确保外排水软化后成功投入工业生产使用。

表 3 技术目标

Table 3 Technical objectives

参数	硬度(以 CaCO_3 计)/(mg/L)	稳定指数(RSI)
技术目标	130	$5.6\sim 7.5$
实际结果	$0\sim 130$	$6.0\sim 7.3$

为确保外排水软化后可供压风机房冷却使用, 同时防止管道结垢, 外排水软化后硬度需低于 160 mg/L (以 CaCO_3 计)^[8]。当前武山铜矿生产用水取自南阳河, 而南阳河河水的硬度约为 130 mg/L (以 CaCO_3 计), 因此, 技术目标确定为硬度 130 mg/L (以 CaCO_3 计) 以下。Ryznar 稳定指数(RSI)的原理是基于钙碱平衡(Langelier 饱和指数)来评估水质的稳定性, 通过 RSI 评价水体引起结垢或腐蚀的程度。RSI 越接近 6, 系统越稳定; RSI 小于 6, 系统有结垢倾向; RSI 大于 6, 系统有腐蚀倾向。生产输水管网的 RSI 一般设定在 5.6 至 7.5 之间, 以确保供水安全^[9-11]。

1.3 分析计算

本研究重点对离子交换树脂的饱和交换容量、工作交换容量、再生交换容量, 以及再生盐耗、吨

水盐耗进行考察。

1.3.1 交换容量

离子交换树脂的交换容量为每升湿树脂所能交换离子的摩尔当量数, 分为饱和交换容量、工作交换容量和再生交换容量三种表示方式。饱和交换容量表示单位体积树脂能进行离子交换反应的化学基团的总量; 工作交换容量为树脂在特定条件下的离子交换能力, 它与树脂种类、饱和交换容量, 以及具体工作条件如溶液的组成、流速、温度等因素有关; 再生交换容量表示在一定的再生剂量条件下所取得的再生树脂的交换容量, 表明树脂中原有化学基团再生复原的程度。饱和交换容量、工作交换容量可通过式(1)计算。

$$F \times L \times E = Q \times T \times (H_{i1} - H_{i2})$$

式(1)

式中: F 为离子交换器截面积, m^2 ; L 为树脂层高度, m ; E 为交换容量, mmol/L ; Q 为软化水水量, m^3/h ; T 为软化工作周期, h ; H_{i1} 为进水平均硬度, mmol/L ; H_{i2} 为出水平均硬度。

计算饱和交换容量 E_b 时, 其时间节点为 H_{i1} 的值; 计算工作交换容量 E_w 时, 其时间节点为 H_{i1} 达到设定的出水硬度。

其中, 再生交换容量 E_r (mmol/L) 可通过式(2)计算。

$$F \times L \times E_r = Q_r \times T_r \times (H_{r2} - H_{r1})$$

式(2)

式中: Q_r 为软水盐水量, m^3/h ; T_r 为再生工作周期, h ; H_{r1} 为再生盐水进水硬度, mmol/L , H_{r2} 为再生周期完成时出水平均硬度, mmol/L 。

1.3.2 洗脱率

洗脱率是衡量某种物质从载体中被洗脱效率的关键指标。在水质软化和树脂再生过程中, 洗脱率通常定义为再生交换容量与工作交换容量的比值。在树脂经历多次产水和再生循环时, 如果再生过程条件不理想, 洗脱率较低; 而当再生过程充分进行时, 再生交换容量可能会超过工作交换容量, 从而导致洗脱率大于 100% 。洗脱率的计算可通过式(3)进行。

$$\delta = \frac{E_r}{E_w}$$

式(3)

式中: δ 为洗脱率, %; E_r 为再生交换容量, mmol/L ; E_w 为工作交换容量, mmol/L 。

1.3.3 再生盐耗

当树脂上的官能团与Ca²⁺、Mg²⁺结合时,树脂的软化能力会降低。因此,软水器^[12]完成一个制水周期后,需以盐溶液再生树脂,使树脂所结合的Ca²⁺、Mg²⁺与Na⁺交换,从而恢复软化能力,经过再生后的树脂方可进入下一个制水周期。再生盐耗可通过式(4)计算。

$$C\times Q_r\times T_r=Q_r\times T_r\times(H_{n2}-H_{n1})\times S$$
 式(4)

式中: C为再生液氯化钠浓度, g/L; Q_r为软水盐水量, m³/h; T_r为再生工作周期, h; H_{n1}为再生液进水硬度, mol/L; H_{n2}为再生液出水平均硬度, mol/L; S为再生盐耗(盐洗再生时置换出单位物质的硬度所消耗氯化钠的质量), g/mol。

在中试与工业化应用时, 由于再生交换容量难以测定, 故再生盐耗可通过式(5)进行近似计算。

$$C\times Q_1\times T_1=Q_2\times T_2\times(H_{i1}-H_{i2})\times S$$
 式(5)

式中: C为再生液氯化钠浓度, g/L; Q₁为软水盐水量, m³/h; T₁为再生工作周期, h; Q₂为软化水水量, m³/h; T₂为软化工作周期, h; H_{i1}为进水平均硬度, mol/L; H_{i2}为出水平均硬度, mol/L; S为再生盐耗, g/mol。

其中, H_{i1}为再生后下一批次进水平均硬度, H_{i2}为再生后下一批次出水平均硬度。

1.3.4 吨水盐耗

吨水盐耗的定义为每生产1 t软化水所消耗的用于软化树脂再生的氯化钠的质量。在实际软化外排水中, 因进水水质不同, 吨水盐耗存在较大的波

动。吨水盐耗可通过式(6)计算。

$$C\times Q_1\times T_1=Q_2\times T_2\times K$$
 式(6)

式中: C为再生液氯化钠的质量浓度, g/L; Q₁为软水盐水量, m³/h; T₁为再生工作周期, h; Q₂为软化水水量, m³/h; T₂为软化工作周期, h; K为吨水盐耗, kg/m³。计算时以一个周期为基准, 计算所得K值即为吨水盐耗。

2 结果与讨论

2.1 实验室规模试验研究

本项目通过软化工艺处理武山铜矿黄桥排口外排水, 软化后水的硬度需低于实际在用的生产新水(南阳河水134 mg/L), 才能实现外排水的工业回用。表4为黄桥排口水质波动情况, 可见黄桥排口外排水中Ca²⁺质量浓度波动较大, 而其他指标相对稳定。根据调研, 黄桥排口的排水主要来源于南带井下水。这些井下水主要来自岩层渗水和少量生产用水, 其pH值在7到8之间, 呈弱碱性。原水中的污染物指标, 除了悬浮物之外, 均在外排标准限值之内, 只需经过简单的絮凝沉淀处理即可达标排放。对外排水进行碱度测试后发现, 酚酞碱度为零。碱度的主要贡献离子是碳酸氢根(HCO₃⁻), 该离子通过溶蚀作用进入水中, 同时也带来一部分钙镁离子。此外, 井下作业如膏体填充等也产生一定量的硬水。随着Ca²⁺、Mg²⁺浓度变化, 水质硬度可达350~900 mg/L(以CaCO₃计), 若直接回用为工业冷却, 硬度严重超标, 因此需对外排水进行软化处理。

表4 外排水水质成分表

Table 4 Composition of external drainage water

项目	指标值/(mg/L)	项目	指标值/(mg/L)	项目	指标值/(mg/L)
钙	122.5~341.5	酸碱度	pH7~8	总硅	4.4~7.9
镁	12.2~15.3	硫酸根	225~260	钾	8.5~13.9
铝	0.0813~0.0894	碱度	140.6~198.1	浊度	10.8~14.1 NTU
铜	0.00125~0.00136	总铁	0.0257~0.0464	石油类	<0.2
钠	20.3~22.8	总锰	0.0017~0.0025	氯根	10.4~14.3
悬浮物	13.8~16.7	COD	16.4~23.7	总溶解固体	500~1520

2.1.1 可行性研究

先在实验室根据武山铜矿黄桥排口外排水的硬度配置模拟水, 然后用软化柱对模拟水进行处理, 软化柱出水即为软化水(表5)。根据参考资料, 将

产水条件设置为: 模拟水硬度463 mg/L, 树脂高度255 cm, 树脂体积2.05 L, 进水流速24 m/h。在该工况下, 当设定出水硬度为0时, 该软水柱能够稳定生产140倍树脂体积的软化水, 此时树脂的工作交换容

表 5 模拟水经离子交换树脂软化前后钙镁离子浓度

Table 5 Changes in calcium and magnesium ion concentrations in water before and after softening by ion exchange resin (mg/L)

项目	钙离子	镁离子
模拟水	157.92	16.58
软化后出水水质	<0.1	<0.1

量为 646.7 mmol/L。结果表明，离子交换法能高效去除模拟水中的 Ca^{2+} ， Mg^{2+} ，有效降低水的硬度^[13]。

2.1.2 树脂选型

为综合评价不同树脂的性能与性价比指标，本项目选用罗门哈斯、漂莱特和争光三种阳离子交换树脂，分别进行了 5 批次产水—再生循环试验，并对各批次平均值进行了比较(图 1)。结果表明：在工作交换容量方面，罗门哈斯树脂最高，争光次之，漂莱特最低，其中罗门哈斯数据波动较大，漂莱特较为稳定但容量偏低，争光在容量和稳定性之间表现均衡；再生交换容量依次为罗门哈斯>漂莱特>争光，罗门哈斯稳定性较好，漂莱特波动明显，争光仍处于中间水平；三种树脂再生盐耗差异不大，但漂莱特波动显著。价格方面，罗门哈斯为 ¥24.4 元/L，漂莱特为 ¥13.8 元/L，争光为 ¥9.2 元/L。综上所述，罗门哈斯性能优异但价格过高，漂莱特性能与成本均无优势，争光树脂在交换容量、稳定性和价格之间较为平衡，性价比突出。因此，本项目选择争光树脂作为外排水软化工艺用树脂。

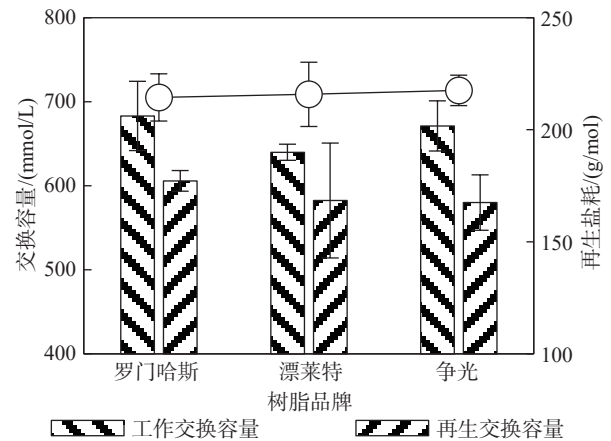


图 1 不同树脂的交换容量及再生盐耗
Fig. 1 Exchange capacity and regeneration salt consumption of different resins

2.1.3 稳定性试验

离子交换树脂的工作交换容量、再生交换容量及再生盐耗直接影响软水器的软化效率与运行成本^[8]。为评估其长期运行稳定性，本研究在实验室条件下对争光树脂进行了多次循环性能测试。

试验采用硬度为 450~900 mg/L(以 CaCO_3 计)的模拟水，按工业化参数设置条件为：树脂填充高度 127 cm，体积 1.75 L；反洗速度 10 m/h，时间 10 min；运行流速 20 m/h；再生阶段采用 10% NaCl 溶液，盐洗时间 80 min，体积 1.2 BV，置换时间 40 min，体积 1.5 BV；正洗速度 10 m/h，时间 15 min。图 2、图 3 试验结果显示：经历 5 次循环后，争光树脂的工作交换容量保持在 500~700 mmol/L，与初始值相比无明显变化；再生交换容量亦保持稳定，表明其对 Ca^{2+} ， Mg^{2+} 始终维持较高洗脱效率；再生盐耗波动范围小，稳定在 200~230 g/mol。以上结果表明，在该工艺条

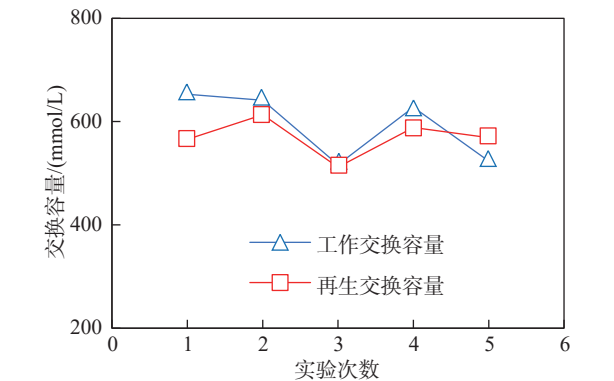


图 2 交换容量稳定性试验结果
Fig. 2 Stability test results of exchange capacity

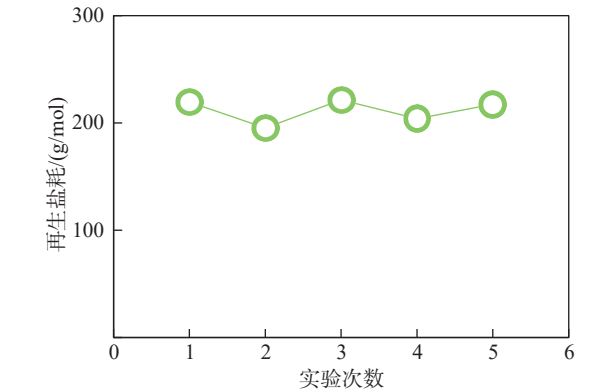


图 3 再生盐耗稳定性试验结果
Fig. 3 Stability test results of regeneration salt consumption

件下,争光树脂具备良好的长期运行稳定性,能够为工业化应用提供可靠支持。

2.2 现场小试试验研究

2.2.1 可行性研究

基于模拟外排水的试验,验证了离子交换树脂作为外排水软化技术的可行性,并证实了其产水的稳定性。本节进一步通过实际外排水试验,考察所选争光树脂在实际工况下的软化性能。试验条件如下:所用外排水硬度为791 mg/L(以 CaCO_3 计),树脂填充高度为120 cm,树脂体积为377 mL,进水流速为25 m/h。试验结果如图4所示,以树脂击穿点作为工作交换容量的计算节点,在此条件下的总产水量为30 L,对应的工作交换容量为629.4 mmol/L。相比实验室模拟外排水试验中的工作交换容量(646.7 mmol/L),两者相差不大,这表明争光树脂在实际外排水软化工艺中表现稳定,能够高效地实现外排水的软化处理。

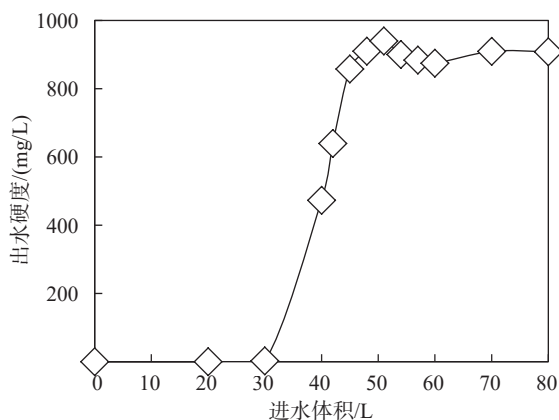


图4 出水硬度随进水体积的变化

Fig. 4 Changes of hardness of effluent with the volume of influent

2.2.2 软化工艺优化

离子交换树脂的运行参数不仅显著影响其交换效率,还对树脂的使用寿命具有关键作用^[14]。在采用树脂软化方法进行水质处理时,为确保进水在树脂床中分布均匀、避免短路,同时防止树脂承受过高压力。在工业应用中需综合考虑树脂填充高度与树脂罐直径的合理匹配,并将进水流速控制在适当范围内(通常为10~25 m/h)。基于此,本研究重点探讨了树脂填充高度与进水流速对离子交换树脂运行性能的影响规律。

2.2.3 树脂高度

在软水器设计中,树脂填充高度直接影响水力停留时间和处理性能。如图5所示,本研究比较了60、90和120 cm三种填充高度下争光树脂的交换容量。结果表明,饱和交换容量在不同高度下均维持在955~1015 mmol/L之间,波动范围接近,说明填充高度对饱和交换容量无显著影响。

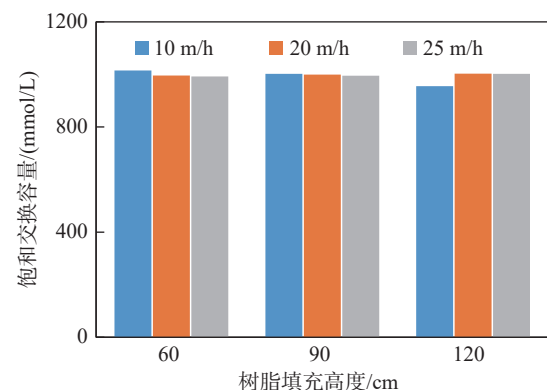


图5 不同树脂高度及流速对树脂饱和交换容量的影响

Fig. 5 Influences of different resin heights and flow rates on resin saturation exchange capacity

在实际运行中,工作交换容量更能反映实际性能。如图6所示,在流速为25 m/h的条件下,120 cm填充高度的工作交换容量显著高于90 cm。其原因在于较低填充高度导致水力停留时间缩短,树脂柱易被击穿,从而降低了软化效率^[15]。此外,若降低填充高度则需增大罐体截面积,以满足处理要求,这不利于工业装置的紧凑布置^[16]。

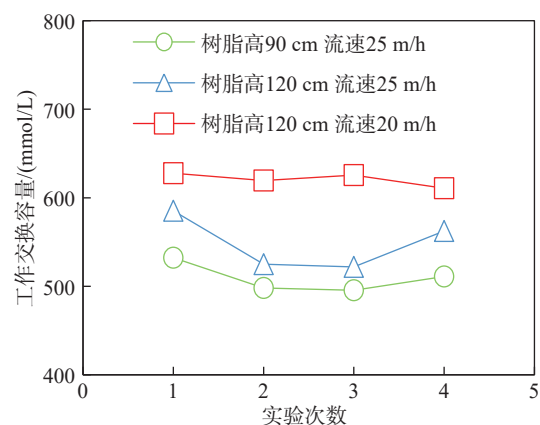


图6 不同树脂高度及流速对树脂工作交换容量的影响

Fig. 6 Effects of different resin heights and flow rates on working exchange capacity

因此,在工业化软水器设计中,建议将树脂填充高度设置在 120~200 cm 之间,以保证充足的水力停留时间、较高的运行效率和设备稳定性。

2.2.4 进水流速

进水流速对树脂柱性能具有重要影响。流速过低会降低处理能力,过高则会加剧树脂磨损,缩短使用寿命,并减少水力停留时间。本研究选取 10、20 和 25 m/h 三个流速进行试验。结果显示,在树脂填充高度为 90 cm 时,对应流速下的饱和交换容量分别为 1002.1、999.4 和 994.6 mmol/L,表明进水流速对饱和交换容量无显著影响。然而,在工作交换容量方面,在 120 cm 填充高度下,20 m/h 流速条件的工作交换容量显著高于 25 m/h 组。这是由于较高流速缩短了水力停留时间,降低了离子交换效率。试验还发现,当流速超过 30 m/h 时,树脂层发生流化,进一步加剧磨损并影响寿命。综合试验结果及工业应用需求,推荐将进水流速控制在 10~20 m/h 范围内,以实现工作交换容量最大化并保障系统稳定运行。

2.2.5 再生工艺优化

离子交换树脂再生过程包括反洗、盐洗再生、逆流置换再生和正洗压实四个步骤。其中,盐洗与逆流置换再生是核心环节,通过 Na^+ 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的交换反应恢复树脂交换容量,其操作条件直接影响洗脱效率与工作交换容量。关键优化参数包括 NaCl 溶液浓度、再生液体积、再生时间以及置换液体积与置换时间。本研究重点对上述参数进行优化,以提升再生效果与运行经济性。盐洗再生时间固定为 80 min,反洗与正洗参数参照文献及工程经验设定,流速均为 10 m/h,时间为 10 min。

2.2.6 盐洗再生

在离子交换树脂再生过程中,NaCl 溶液浓度与再生液体积(以 BV 计)是影响洗脱效率及运行成本的关键因素。本研究重点考察了两者对再生效果的影响。在再生液体积为 1.5 BV、时间为 80 min 的条件下,随着 NaCl 浓度从 5% 提高至 10%,洗脱率由 50.3% 增至 96.2%,但再生盐耗也由较低水平提升至 230.6 g/mol。综合比较发现,NaCl 溶液的适宜浓度范围为 6%~8%,可在较高洗脱率与较低盐耗间取得平衡。在 8% NaCl 浓度下,再生液体积从 1.25 BV

增至 3.0 BV 时,再生交换容量由 493.7 mmol/L 提升至 789.7 mmol/L,同时再生盐耗由 202.6 g/mol 提升至 303.9 g/mol。权衡再生效率与经济性,最终确定最佳再生液体积为 1.5 BV,此时再生交换容量为 588.5 mmol/L,盐耗为 203.9 g/mol,可实现较优的技术经济性能。

2.2.7 置换再生

置换再生是盐洗后的关键步骤,可通过软水逆流冲洗,去除残余盐分及硬度离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+}),避免影响后续出水水质。本研究重点考察了置换时间与置换液体积(以 BV 计)对再生效果的影响。

在置换液体积为 1.5 BV 的条件下,比较了 40~100 min 内不同置换时间的再生效果。结果显示,再生交换容量随置换时间延长先升后降:40 min 时为 550.8 mmol/L,60 min 时升至 565.4 mmol/L,而延长至 100 min 则降至 435.8 mmol/L,降幅达 22.9%。这也说明置换时间显著影响再生效率:时间过短则高盐再生液未能充分置换上层树脂;时间过长则再生液过度稀释,导致盐浓度不足,使置换效果下降。因此,优化确定置换时间为 60 min。

进一步在 60 min 置换时间下比较不同置换体积(1.2~2.0 BV)的影响时发现,再生交换容量在不同体积下波动较小(580.8~585.2 mmol/L),表明置换体积对再生容量的影响有限。综合考虑再生效果与运行成本,最终确定置换体积为 1.2 BV。

2.3 稳定性试验

为确保软化水系统在工业化应用中长期稳定运行,本研究对优化后的工艺参数进行了连续 9 个循环的稳定性测试。试验条件为:树脂填充高度 120 cm,体积 0.38 L;反洗、正洗流速均为 10 m/h,时间 10 min;运行流速 20 m/h;再生阶段采用 8% NaCl 溶液,盐洗时间 80 min、体积 1.5 BV,置换时间 60 min、体积 1.2 BV。

结果如图 7 所示,在整个测试过程中,工作交换容量维持在 512~591 mmol/L 之间,再生交换容量保持在 489~568 mmol/L 范围内,再生盐耗在 211~230 g/mol 波动,各项指标均处于合理区间。尽管因水温与进水水质的实际变化,不同循环间交换容量存在一定波动且出现数据重叠,但系统整体稳定性表现良好,未出现盐耗异常或性能显著下降。该结

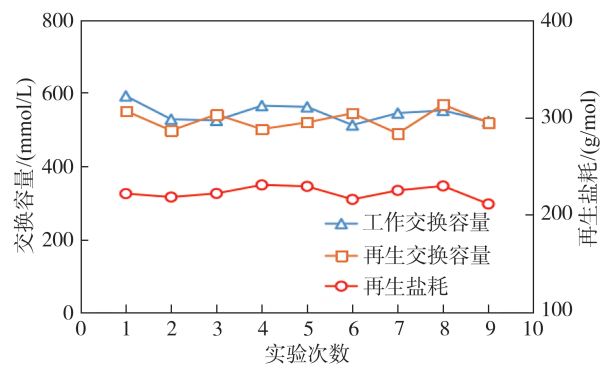


图7 稳定性试验结果

Fig. 7 Stability test results

果表明争光树脂软化工艺能够长期连续可靠运行。

2.4 小试最优运行参数

通过上述试验，成功优化了离子交换树脂软化外排水的运行参数。优化结果汇总于表6。结合小试试验数据与工业应用需求，最终确定的运行参数如下：树脂填充高度为120~200 cm，正洗速度为10 m/h，正洗时间为10 min，运行速度为10~20 m/h，反洗速度为10 m/h，反洗时间为10 min，盐洗再生氯化钠浓度为6%~8%，盐洗再生时间为80 min，盐

洗再生液体积为1.5 BV，置换再生液体积为1.2 BV，置换再生时间为60 min。测试结果显示，在上述优化条件下，系统运行稳定，树脂的平均工作交换容量为550~600 mmol/L，平均再生盐耗维持在200~230 g/mol之间。优化后的离子交换软化系统能够长期、稳定地产出符合要求的软化水，满足工业化运行要求。在小试过程中发现，进水的硬度和总悬浮固体(TSS)存在较大波动。为避免原水变化对对照试验结果的影响，将外排水经简易砂滤后再输入原水储水槽，作为批次试验的水源。然而，由于小试试验规模较小，原水在储水槽中长时间停留易滋生藻类，导致树脂层上部在使用一段时间后出现严重污染(图8)。这一现象可能对树脂的使用寿命和工作性能产生不利影响。为保障软化系统的长期稳定运行，应为中试设备配置石英砂过滤器与精密过滤器组合进行原水预处理。同时，原水储水槽应具备避光设计，以有效抑制藻类滋生。此外，应在中试过程中开展对照试验，验证精密过滤器的必要性，从而确保优化后的软化系统能够适应复杂水质条件，保持稳定运行，并延长树脂的使用寿命。

表6 小试最优运行参数汇总表

Table 6 Summary of optimal operating parameters for the small-scale test					
参数	推荐值	参数	推荐值	参数	推荐值
树脂填充高度	120~200 cm	置换液体积	1.2 BV	盐洗再生时间	80 min
正洗速度	10 m/h	置换液成分	软水	再生液进液速度	1.13 BV/h
运行速度	10~20 m/h	前置过滤条件	石英砂+精密过滤器	置换再生时间	60 min
反洗速度	10 m/h	正洗时间	10 min	再生盐耗	200~230 g/mol
再生液成分	6%~8% NaCl	工作交换容量	550~600 mmol/L		
再生液体积	1.5 BV	反洗时间	10 min		



图8 运行20个批次后上层树脂状态

Fig. 8 Upper layer resin after 20 cycles

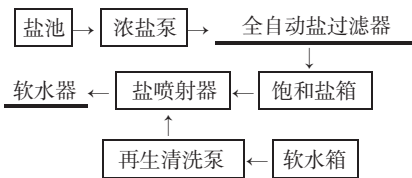
2.5 中试试验研究

2.5.1 中试工艺与设备

2.5.1.1 中试工艺流程

1) 制水工艺：武山铜矿外排水→潜污泵→石英砂过滤器→保安过滤器→软水器→软水箱→软水泵→用水点。

2) 再生工艺：



2.5.1.2 中试设备

1) 砂过滤及保安过滤器: 通过接触过滤去除水中的悬浮物颗粒等杂质, 进一步降低出水浊度, 满足软水器的进水要求。

2) 软水器: 该装置直径为 70 cm, 内部填充 160 cm 高、总体积 650 L 的争光牌钠型阳离子树脂, 通过树脂的离子交换功能, 去除原水硬度, 保证高效稳定产生软水。

3) 软水箱、软水泵: 贮存合格成品水, 经水泵增压, 向工艺用水点供水。

4) 再生系统: 用于软水器再生, 恢复阳离子树脂的除硬功能。再生系统分为吸盐再生与循环再生两种模式, 可设定不同方式来检测效果。

5) 控制部分: 软化水自动控制部分通常采用 PLC 控制方式。利用 PLC 的自动控制结合计算机智能控制, 将软化水系统人工控制转换为自动控制, 降低劳动强度, 避免误操作, 节省原材料。

综上所述, 尽管在 6% 和 8% 再生液盐浓度下吨水盐耗存在差异, 但两种条件下的再生盐耗非常接近, 均在 240 g/mol 左右, 略高于小试试验中的结果。本试验进一步验证了在 6%~8% 再生液盐浓度范围内, 树脂的再生盐耗较低, 且小试中优化的盐浓度参数在中试运行中的可靠性得到了验证。

2.5.2 中试稳定性试验

为验证系统在工业化条件下运行的稳定性, 如图 9 所示, 本研究对 4 m³/h 中试软化设备进行了为期 6 个月 (2023 年 10 月至 2024 年 3 月) 的连续试验。设备运行参数设置如下: 反洗速度 10 m/h, 时间 10 min, 进水流速 20 m/h, 再生采用 6%~8% NaCl

溶液, 盐洗时间 80 min、体积 1.5 BV, 置换时间 60 min、体积 1.2 BV; 正洗速度 10 m/h, 时间 10 min。试验期间, 进水硬度波动于 420~563 mg/L (以 CaCO₃ 计) 之间, 平均产水量随之在 76~99 m³ 范围内变化。尽管进水水质和产水量存在波动, 但再生盐耗始终保持稳定, 介于 236.7~241.1 g/mol 之间, 波动幅度很小。

结果表明, 在变化的水质条件下, 该中试系统仍能保持稳定的软化能力和低再生盐耗, 证明其具备良好的运行稳定性及工业化应用的可行性。

2.5.3 水质稳定指数

RSI 的原理是基于钙碱平衡 (Langelier 饱和指数) 来评估水质的稳定性。钙碱平衡是指水中钙离子 (Ca²⁺) 与碱性物质 (主要是碳酸盐) 之间的相对浓度关系。当钙离子和碱性物质的浓度保持平衡状态时, 水可被认为是稳定的。RSI 通过计算该平衡来评估水质的稳定性, 以相对定量地预测水中 CaCO₃ 沉淀或溶解的倾向性。RSI 的计算公式见式 (8), 其中 pH_B 是水在 CaCO₃ 处于平衡条件理论计算的 pH_Y 值 [公式 (9)]。RSI 反映水引起结垢或腐蚀的倾向, 从而判断水质的稳定性。

$$\text{pH}_B = 9.5954 + \lg \left(\frac{0.4\text{TDS}^{0.10108}}{[\text{Ca}^{2+}] \times H_T} \right) + \quad \text{式(7)}$$

$$1.84 \exp(0.547 - 0.00637t + 3.58 \times 10^{-6}t^2)$$

式中: TDS 为总溶解固体, mg/L; [Ca²⁺] 为 Ca²⁺ 的含量, mg/L; H_T 为碳酸盐硬度, mg/L CaCO₃; t 为水温, °C。

$$\text{RSI} = 2\text{pH}_B - \text{pH}_Y \quad \text{式(8)}$$

pH_Y 可由公式 (9) 计算:

$$\text{pH}_Y = 1.4651 \lg M + 7.03 \quad \text{式(9)}$$

式中: M 为水中总碱度, mmol/L。

离子交换树脂软化后的外排水具有较低的水质硬度。为了充分利用软水的产水能力, 通常将软化水与外排水按一定比例混合, 确保混合水的硬度控制在 130 mg/L 以下, 以满足回用水的水质要求。回用水主要用作矿山压风机房的冷却水, 工作温度通常在 40~55 °C。表 7 总结了中试设备运行期间所产回用水的水质参数及其对应的 RSI。回用水中的总溶解固体 (TDS) 和总碱度受原水水质的影响较大, 表现出一定的波动。TDS 浓度范

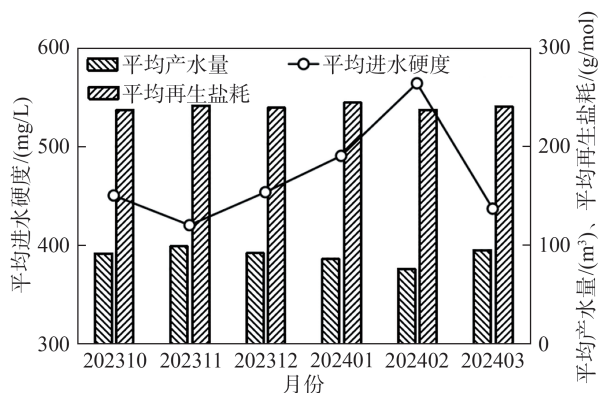


图9 中试设备稳定试验运行结果

Fig. 9 Operation stability test results of pilot equipment

表7 中试设备运行期间回用水水质参数、工况温度及所对应的水质稳定指数(RSI)

Table 7 Water quality parameters, operating temperature and corresponding water quality stability index during the operation of pilot equipment

批次	总溶解固体/(mg/L)	总碱度/(mg/L)	钙离子硬度/(mg/L)	水温/℃	稳定指数(RSI)
1	540	180	100	40	6.81
2	720	130	80	45	7.13
3	1250	170	120	50	6.42
4	1500	130	80	43	7.27
5	500	190	130	55	6.00

围为500~1520 mg/L，主要由碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐等成分构成；总碱度的范围为130~190 mg/L（以CaCO₃计）。根据水质参数，计算出的RSI为6.00~7.27。该范围的RSI能够保证回用水在管道内不易结垢，并且对管道的腐蚀性较小。

2.6 工业试验研究

2.6.1 工业试验工艺与设备简介

1)制水工艺流程与主要设备

本系统的工艺流程包括制水与再生两部分，所涉主要设备有原水箱、原水增压泵、石英砂过滤器、软水器、软水箱、软水供水泵组、再生盐箱以及控制系统等。

2)主要设备简介

① 原水储水系统。主要由原水水箱(图10)、电子液位计、管道阀门组成。水箱尺寸： $L=7\text{ m}$ ， $W=5\text{ m}$ ， $H=3\text{ m}$ 。



图10 原水水箱

Fig. 10 Raw water tank

② 原水增压泵。原水增压泵主要作用是为后端石英砂过滤器及软化树脂罐体增加恒定压力，确保系统能匹配正常的制水压力及冲洗等用途，设计流量为45 m³/h，扬程为30 m，共3台。

③ 砂过滤系统(图11)。石英砂过滤器共3套，主要作用是去除原水中悬浮物和浊度，使原水水质达到产水进水标准，设计流量为45m³/h，滤料为石英砂。



图11 砂过滤罐

Fig. 11 Quartz sand filter tank

④ 反洗系统。主要作用是根据石英砂过滤器出水的水质情况定时对石英砂过滤器进行反冲洗，排出其中杂质，清洗石英砂，以满足软水器对进水浊度的要求。

⑤ 软水器(图12)。作用是通过钠型阳离子树脂的离子交换，降低原水中的硬度，保证出水钙离子设定值。软水器设计流量为45 m³/h，共3套，树脂填充总量为18000 L。罐体尺寸为直径240 cm、直板高度200 cm、总高400 cm，每个罐体内树脂填充高度为140 cm左右。

⑥ 软水储水系统。主要由软水水箱(图13)、电子液位计、管道阀门组成。水箱尺寸： $L=7\text{ m}$ ， $W=5\text{ m}$ ， $H=3\text{ m}$ 。

⑦ 再生盐箱系统。包括设计流量为25 m³/h的循环再生泵2台，以及设计容量为10 m³的盐箱2个。盐箱供NaCl溶解、盐水盛放，内部有盐篦、盐井，盐井内还有盐阀。



图 12 软水器
Fig. 12 Water softener



图 13 软水水箱
Fig. 13 Soft water tank

⑧ 软水供水系统。主要由供水泵组、管道、阀门等组成。产出的软水通过加压，输送到 1.5 km 外且高差 95 m 的 2000 m³ 蓄水池内，再通过蓄水池分配到各用水点。软水供水泵共 3 台，设计流量均为 60 m³/h。

⑨ 仪表及电控系统。主要由电控箱、PLC、硬度计、变频器、进水电磁流量计组成。

2.6.2 工业试验稳定性测试

工业试验设备能否成功产水是评估项目成功与否的最关键指标之一。经过两个月的调试后，工业试验设备成功实现了外排水的软化，并稳定产出了

符合标准的软水。在工业试验期间，单套设备的产水速率可在 45~65 m³/h 之间调整，最终选定 55 m³/h 作为工业化产水试验的标准速率。对于再生工艺，采用射流器吸盐的方式进行树脂再生。射流器用于混合软水和盐水，其比例设定为 3:1，这意味着 NaCl 溶液被稀释四倍后再用于树脂再生。因此，为了确保再生效果，将再生盐箱中的 NaCl 溶液的质量浓度配制为 24%~28%，以满足树脂再生的需求。工业设备软化外排水的具体运行条件设置如下：树脂填充高度 1.4 m，反洗速度 10 m/h，反洗时间 10 min，进水流速 12 m/h，盐洗再生时间 80 min，盐洗再生 NaCl 浓度 6%~8%，盐洗再生液体体积倍率 1.5 BV，置换再生时间 60 min，置换再生液体体积倍率 1.2 BV，正洗速度 10 m/h，正洗时间 10 min。这些参数能够确保工业试验设备高效、稳定地运行，从而保证了外排水软化的质量与效率。

2.6.3 水质稳定指数(RSI)

经离子交换树脂软化处理后，外排水的硬度显著降低。为充分利用软化能力，将软化水与原外排水调配，使混合水硬度低于 130 mg/L(以 CaCO₃ 计)，以满足回用水水质要求。该回用水主要用于矿山压风机房冷却系统，运行温度一般为 40~55 ℃。工业试验期间的回用水水质如表 8 所示。TDS 浓度介于 560~760 mg/L，主要成分为碳酸盐、硫酸盐和硅酸盐；总碱度范围为 145~170 mg/L(以 CaCO₃ 计)。据此计算得到 RSI 为 6.74~7.17，表明回用水在管道中不易结垢且腐蚀性较低。

进一步分析表明，TDS 浓度与 RSI 呈正相关，即 TDS 浓度越高，RSI 也越高。而总碱度、钙离子硬度、工作温度和 pH 值与 RSI 呈负相关。因此，在实际生产中，当 TDS 浓度较高时，可以通过调节钙离子硬度来调节 RSI。为了最大限度地利用软水器的产水

表 8 工业试验回用水水质参数、工况温度所及对应的水质稳定指数(RSI)

Table 8 Water quality parameters, working temperatures and the corresponding water quality stability index of recycled water during industrial trial

批次	总溶解固体/(mg/L)	总碱度/(mg/L)	钙离子硬度/(mg/L)	水温/℃	稳定指数(RSI)
1	560	150	100	55	6.95
2	760	160	100	45	7.17
3	710	170	120	50	6.86
4	590	145	130	55	6.74

能力,并确保回用水在管道中不结垢、不腐蚀管道,建议将钙离子硬度控制在80~130 mg/L。通过钙碱平衡计算发现,钙离子硬度低于200 mg/L时,管道通常不会有结垢倾向。通过合理调控水质参数,可以确保软水系统高效、稳定地运行,满足工业回用水的水质需求,同时有效延长设备使用寿命。

3 结论与展望

3.1 结 论

本研究通过对比化学沉淀法与离子交换树脂法,最终选用性价比更优的离子交换树脂法处理矿山外排水。经实验室小试验证,筛选并确定国产争光树脂为适宜材料,其软化可行性与稳定性较好。随后通过现场小试优化了产水与再生工艺参数,并验证了实际水质条件下的运行可靠性及再生废液达标可行性。进一步开展为期6个月的中试,放大验证了工艺参数的适用性与长期运行稳定性,并完成成本核算。最终工业试验证实产水成本与水质符合回用要求,表明该技术具备经济可行性和环保合规性。

由此确定的优化工艺参数为:树脂填充高度1.4 m,反洗与正洗流速10 m/h、时间10 min,进水流速12 m/h;再生阶段采用6%~8% NaCl溶液,盐洗时间80 min、体积1.5 BV,置换时间60 min、体积1.2 BV。在此条件下,出水硬度稳定低于130 mg/L(以 CaCO_3 计),稳定指数为5.6~7.5,符合生产用水要求。该工艺显著提高了水资源回用率,缓解了季节性水源短缺对生产的影响,具有重要的环保意义和显著的社会效益。

回用水由软化水与外排水调配而成,硬度控制在130 mg/L以下,用于压风机房冷却系统(工作温度40~55 ℃)。工业试验期间,回用水中TDS为560~760 mg/L,总碱度为145~170 mg/L(以 CaCO_3 计),RSI为6.74~7.17,属不易结垢、不易腐蚀的稳定水质。TDS与RSI呈正相关,与总碱度、钙离子硬度、温度及pH则呈负相关。建议生产中钙离子硬度控制在80~130 mg/L,以实现产水能力与管道安全的平衡,保障系统稳定运行与设备寿命。

3.2 展 望

后期仍可继续开展以下研究工作,以实现回用

水低成本生产并推动离子交换树脂应用于有价元素回收。

1)优化再生盐箱设计,以实现低成本外排水软化。目前树脂再生所用的再生盐为软水器专用颗粒盐,价格较高,推高了外排水软化成本。而软化回用水作为矿山生产用水,其对水质要求并不苛刻。因此,可以通过优化再生盐箱设计,探索工业盐替代颗粒盐的技术路径,以降低外排水软化成本。

2)将离子交换树脂应用于低浓度高附加值元素回收。离子交换树脂的应用领域相当广泛,本团队已逐步开展将其应用于低浓度高附加值元素(如铜、镓、锗等)回收的研究,以实现废水的资源化利用。

参考文献:

- [1] 张俊玲,李映川,刘国晶,等.高硬度水质的水处理技术[J].工业水处理,2003(5): 72-73.
- [2] 陈臻,胡传伍,姜占坤,等.阳离子交换树脂在吸附去除水中金属离子的应用进展[J].广州化工,2025, 53(11): 12-15.
- [3] 吴艳阳,刘亚,师保炜,等.离子交换树脂对水中 Ca^{2+} 吸附性能研究[J].应用化工,2025, 54(6): 1658-1664, 1670.
- [4] 陶秀琴.软化水处理系统的设计策略[J].化工管理,2020(22): 63-64.
- [5] 马运娟.影响离子交换树脂处理性能的原因及措施[J].氮肥技术,2024, 45(3): 43-46.
- [6] 王林江,佟建超.离子交换树脂在废水处理中的应用[J].化工设计通讯,2022, 48(9): 179-181.
- [7] 李长庚,刘成,武海霞,等.结晶软化技术对地表水中总硬度的去除效能及应用[J].净水技术,2021, 40(12): 44-50.
- [8] 毛行之,唐佳伟,王霄,等.电化学沉积法去除西部矿区矿井水硬度研究[J].工业水处理,2025, 45(8): 148-156.
- [9] 张祎旻,杨晏泉,曹宗仑.水体中硬度去除技术现状与展望[J].现代化工,2024, 44(增刊1): 95-98.
- [10] 董建宏,马延松,许亚龙.废水硬度去除方法的比较及应用[J].皮革制作与环保科技,2023, 4(2): 5-7.
- [11] 王子杰,王郑,许锴,等.硬水软化技术在工业领域的应用研究进展[J].应用化工,2018, 47(10): 2217-2221, 2225.
- [12] 许颖博.软水器交换效能及水处理方法的研究[J].中

- 外企业家, 2016(29): 102-104.
- [13] 许亚红, 周渝, 唐甜. 废水零排放项目中除硬离子交换树脂床设置及运行工程实例[J]. 煤炭加工与综合利用, 2025(7): 119-123, 128.
- [14] 曹勋, 闫泽群, 卞友祥, 等. 离子交换树脂在再生水领域的研究[J]. 山东化工, 2025, 54(17): 195-197.
- [15] 王召飞, 何成达. 臭氧催化氧化法深度处理离子交换树脂废水的研究[J]. 山东化工, 2025, 54(16): 189-192.
- [16] 周博健. 燃煤电厂循环水排水软化处理工艺研究与应用进展[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(4): 768-774.

Application of Ion Exchange Technology in Mine Discharge Water Softening

Zhang Xugui, Zhang Jian, Li Ximing, Xu Xinhao

(Electromechanical Workshop, Jiangxi Copper Group Wushan Copper Mine, Ruichang 332200, China)

Abstract: In response to the high hardness of discharged water (350~900 mg/L CaCO_3), seasonal water scarcity, and pipeline scaling risk at Wushan Copper Mine in Jiangxi, this study developed a softening and reuse process based on ion exchange resin. Laboratory-scale tests were conducted to select a domestic Zhengguang (working exchange capacity 550~600 mmol/L). Operating parameters were optimized (flow rate 12 m/h, regenerant concentration 6%~8% NaCl), and the feasibility was verified at an industrial scale of 120 m³/h. Results showed that the softened water hardness was stably controlled at 0~130 mg/L CaCO_3 , with a Ryznar stability index of 6.0~7.3. Regenerant salt consumption was 210~245 g/mol, and treatment cost per ton of water was 0.686 RMB/ton, of which the salt cost was 0.684 RMB/ton. Resin cost per cubic meter of softened water was 0.069 RMB/m³, and the average electricity cost for recycled water was 0.002 RMB/m³, comparable to current water intake cost. Concentrations of heavy metals in the regeneration waste complied with the GB 25467—2010 discharge standards (Pb<0.37 mg/L, Zn<0.45 mg/L). This technology addressed the production risk caused by seasonal water interruptions of the Nanyang River, achieved 100% wastewater reuse, and provided a solution for treating high-hardness mine wastewater.

Key words: ion exchange; wastewater reuse; hardness control; regeneration salt consumption; water quality stability index; mining wastewater

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.03.013

引文格式: 张绪贵, 张健, 黎希明, 许新浩. 离子交换技术在矿山外排水软化处理中的应用研究[J]. 铜业工程, 2026(3): 113-124.
Zhang Xugui, Zhang Jian, Li Ximing, Xu Xinhao. Application of ion exchange technology in mine discharge water softening [J]. Copper Engineering, 2026(3): 113-124.