

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.02.016

铜火法冶炼废水处理实践

张煜^{1,2}, 李俊杰², 葛哲令², 易小艺¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
2. 阳谷祥光铜业有限公司, 山东 聊城 252300)

摘要:阐述了铜冶炼火法工艺发展状况,剖析了铜冶炼过程产生废水的主要环节,并对废水处理工艺及原理进行了梳理,分析了某铜冶炼企业废水产生节点、产生特点和组成成分;针对现有的废水处理技术和资源化利用提出了合理的建议。特别阐述了阳谷祥光铜业自主研发的旋浮铜冶炼技术、粗铜自氧化还原精炼技术、平行流电解技术、硫化+石膏+中和”工艺和废水深度处理联合工艺特点,对采用火法冶炼工艺的铜冶炼企业的废水处理及资源化利用具有借鉴意义。

关键词:联合工艺;铜冶炼;火法;资源化利用

中图分类号:TF811

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)02-0111-07

Practice of Treating Wastewater from Copper Smelting by Fire Process

ZHANG Yu^{1,2}, LI Junjie², GE Zheling², YI Xiaoyi¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Yanggu Xiangguang Copper Co., Ltd., Liaocheng 252300, Shandong, China)

Abstract: The development of copper smelting pyrometallurgical process was described in detail. The main links of wastewater produced in copper smelting process were analyzed. The process and principle of wastewater treatment were reviewed. The generation nodes, characteristics and components of wastewater in copper smelting enterprise were analyzed, and reasonable suggestions on the existing wastewater treatment process and wastewater resource utilization were put forward. In particular, the characteristics copper suspension smelting technology, crude copper self oxidation-reduction refining technology, parallel flow electrolysis technology, as well as the combined process of vulcanization+gypsum+neutralization, and advanced wastewater treatment independently developed by Yanggu Xiangguang Copper Co., Ltd., were briefly described, which will be of reference significance reference for wastewater treatment and resource utilization in copper smelting enterprises using pyrometallurgical process.

Key words: combined process; copper smelting; pyrometallurgy; resource utilization

随着经济水平提高和现代工业化的迅猛发展,我国有色金属冶炼企业在规模、生产技术水平等方面处于世界领先地位。有色金属冶炼过程金属污染物排放及资源循环利用对企业自身的经济效益产生

极其重要的直接影响,还会对社会生态产生间接影响。据测算,重金属污染物排放量约占重有色冶炼行业排放总量的 30%,铜冶炼行业与铅、锌等冶炼行业相比,产生的含重金属的废水^[1-5]水质复杂。例

收稿日期:2023-10-13

基金项目:山东省重大科技创新工程项目(2018CXGC1013)

作者简介:张煜(1982-),男,博士研究生,高级工程师;**通信作者:**易小艺(1975-),男,博士,教授

如,邵立南等^[6]参考《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010),调研了闪速熔炼、熔池熔炼工艺,确定筛选了铜冶炼废水包括悬浮物、 F^- 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 As^{3+} 、 Cu^{2+} 及 Zn^{2+} 等近10个污染因子,开展的水污染源解析对铜冶炼废水治理起到借鉴作用;胡亮^[7]根据铜冶炼工艺特点,提及了铜冶炼废水中含有氨氮的污染因子,并通过对含氨氮废水进行工艺流程的优化改进,可以去除废水中90%以上的氨氮,但是工艺采用了高位槽,在实际操作中易产生管接口堵塞,影响生产效率。针对水质复杂的铜冶炼重金属废水,开展治理研究具有很强的代表性,对其他有色金属冶炼行业废水的治理能够起到一定的借鉴作用。郭盼盼等^[8]采用沉淀反应,以沉淀物 $[Cu_x TU_y]Cl_z \cdot nH_2O$ 和 $[Cu_x TU_y](SO_4)_{z/2} \cdot nH_2O$ 的形式同时去除铜冶炼废水中高浓度 Cu^{2+} 和 Cl^- ,去除效率分别达到88%和82%以上,但是试验原料是模拟铜冶炼污酸废水,并没有进行大规模生产应用;刘珊珊^[9]采用混凝沉淀的方法,向水体中添加铝盐,达到深度除氟的目的,试验结果能够满足GB 25467—2010标准要求,但对铝盐没有上限限制,水体铝含量超标,易造成水体的二次污染;张俊等^[10]以铜冶炼含砷废水为基体,研究了水热臭葱石沉砷及亚稳态铁物相转化行为的规律,抑制了亚稳态铁物相的产生,获得了稳定的杂质低的臭葱石,为了获得较高的沉砷率,需要向水体中补加铁源,严格控制初始Fe与As的物质的量比,从沉铁率看,至少有13%的铁源残留在水体中,另外在试验pH下,易生成较难过滤的氢氧化亚铁,影响生产效率。

本文基于铜火法冶炼工艺,归纳铜冶炼过程产生的废水特点,获取废水的重金属排放规律,以此确定重金属污染防控^[11]重点。

1 铜火法冶炼工艺简介

目前,铜火法冶炼工艺主要包括:铜精矿熔炼、冰铜吹炼、阳极精炼、电解精炼。

1)闪速熔炼、旋浮熔炼等空间熔炼,以及顶吹、侧吹、底吹等熔池熔炼工艺中,铜精矿在炉内与氧气

充分混合并发生反应,产出分层的冰铜和熔炼渣^[12-13]。

2)1990年前,铜冶炼企业大部分的冰铜采用P-S转炉吹炼,属于间接操作,20世纪90年代闪速吹炼成功问世,使得吹炼工艺实现了质的飞跃^[14-15]。

3)国内外铜冶炼企业的粗铜火法精炼大多数采用氧化还原工艺,存在天然气用量大、黑烟污染等问题^[16-17]。为了解决该问题,阳谷祥光铜业有限公司(以下简称祥光铜业)自主开发的粗铜自氧化还原精炼技术^[18-19],该技术不仅适用于闪速吹炼炉生产的高硫粗铜精炼,对直接炼铜闪速炉、奥斯麦特炉、三菱连续炼铜炉、转炉等其它冶金炉生产的各种粗铜精炼同样适用。

4)目前国内外大型铜冶炼企业铜电解普遍采用不锈钢板作阴极,电流密度 $280 \sim 330 A/m^2$ ^[20],平行流电解技术已成功实现 $420 A/m^2$ 电流密度组织生产,电解产能提高50%,工序能耗降低20%^[21],该技术还可有效推广到铜电积^[22]、镍电积^[23]、锌电积^[24]、铅电积^[25]等其他行业。

2 铜冶炼过程产生废水的重金属污染及特征

有色金属矿物伴生元素多,以铜精矿为例,主元素为铜,矿中铅、锌、镍等重有色金属元素的含量也相对较高,此外还含有微量的金、银、铂、钯、硒、碲、铋、铟、铊、铯等稀散稀贵金属元素。随着矿产资源的日益匮乏,越来越多的铜冶炼企业正在处理杂质含量相对较高的铜精矿。为了精矿资源的充分利用,多数大型铜冶炼企业已开展了多金属冶炼综合回收工艺的开发与利用,在建立主元素冶炼工艺的同时,建立了稀有金属综合回收的冶炼工艺体系,实现铜冶炼企业的综合回收利用最大化。铜冶炼企业冶炼工艺多元化发展对于铜冶炼废水处理也产生了重要影响,其中冶炼过程中将会在多渠道产生出成分差异较大且富含铜、铅、砷、铋、锌、铟等重金属元素的工业废水^[26-28]。图1为祥光铜业铜冶炼过程中废水的分布图。

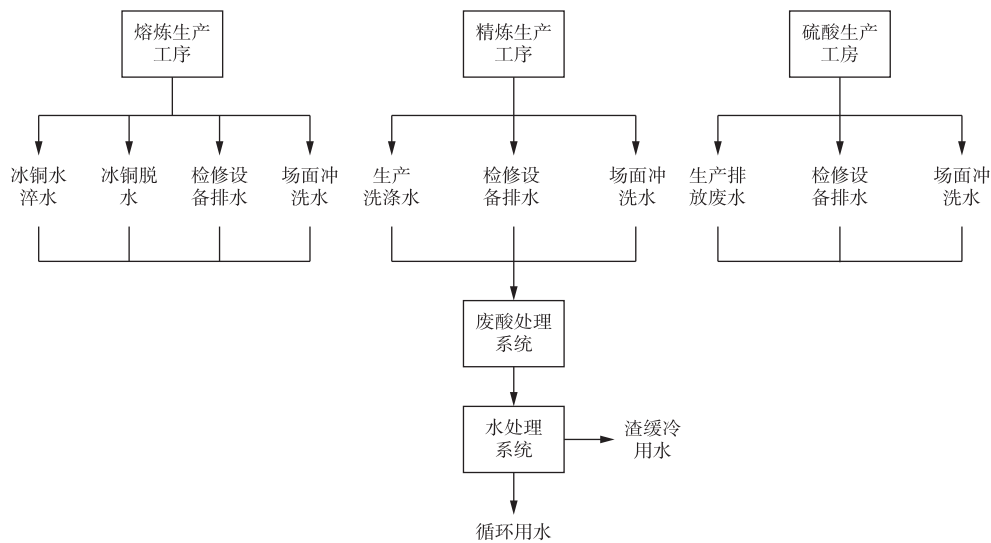


图 1 铜冶炼过程中废水的分布

Fig. 1 Distribution of wastewater in copper smelting process

2.1 熔炼废水

熔炼废水主要包含冰铜水淬水、冰铜脱水、检修设备排水及场面冲洗水等。其中场面冲洗水因混有冶炼烟灰、地面积灰等呈酸性；冰铜水淬水及冰铜脱水因加入了氢氧化钠呈碱性；检修设备排水一般呈中性，其中包括锅炉、循环泵、铜水套等设备的排水。国内某铜冶炼企业熔炼废水量 100 m³/d，含 Cu 0.03～0.04 g/L、As 0.07～0.09 g/L。

2.2 稀贵废水

稀贵车间主要是回收铜精矿中伴生的金、银、铅、铋、硒、铂、钯等有价值金属元素^[29-31]，所产废水主要包括各工序洗涤水、检修设备排水及场面冲洗水等。国内某铜冶炼企业稀贵废水水质化验结果见表 1。

表 1 国内某铜冶炼企业稀贵废水水质化验结果

Table 1 Water quality test results of rare and precious wastewater from a copper smelting enterprise in China

名称	均值/(mg·L ⁻¹)	最大值/(g·L ⁻¹)	最小值/(mg·L ⁻¹)
As	595.63	3.230	18.0
Pb	45.09	0.630	5.4
Se	139.83	0.850	37.0
Te	14.56	0.035	6.4
Sb	60.55	0.340	7.9
Bi	8.75	0.011	6.5
Ag	4.00	0.016	0.5
Cu	18.00	0.064	5.9

2.3 硫酸废水

硫酸车间主要是将熔炼炉、吹炼炉及环集设备产烟气中的 SO₂ 通过转化、吸收变成硫酸，所产废水

主要包括 SO₂ 烟气经净化工序产生的含酸废水、检修设备排水及场面冲洗水等。国内某铜冶炼企业硫酸废水水质化验结果 (g/L)：Cu 2.40、As 6.54、Fe 1.27、Zn 0.34、F 0.97、Bi 0.75、Sb 0.11、H₂SO₄ 98.92，废酸产量 1 105 m³/d。

3 铜冶炼过程产生的废水处理工艺

我国有色金属冶炼企业主要采用吸附法^[32-33]、中和法^[34-35]、膜分离法^[36-37]、离子交换法^[38-39]、混凝沉淀法^[40-41]和生物法^[42-44]等对废水进行处理。铜冶炼企业本着废水尽可能回收利用、尽可能有效脱除杂质、减少引进新系统新装备、降低生产成本、立足现有工艺、消化并循环使用生产系统废水的原则，一般将上述三类废水收集混合，统一送硫酸车间废水处理系统处理。

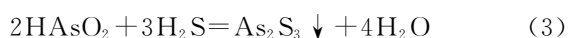
3.1 污水处理工艺

大多数污水处理系统采用“硫化+石膏+中和”工艺^[45]。其原理是加入硫化钠沉淀硫化铜和三硫化砷，沉淀物经浓缩机浓缩，压滤机过滤，制成砷饼。压滤后的上清液再进一步与投加的石灰石反应，反应后的物质经石膏浓密机和离心机，最终产出石膏。加入氢氧化钙进一步中和上清液，通过调节 pH 形成中和渣。上清液再通过格路过滤器过滤，进入选矿车间用于冷却渣包，再次得到利用。

以上三类废水有的呈酸性，有的呈碱性，混合后可通过中和酸碱来调节混合废水的 pH。

硫化工序。混合后的废液贮存于原液槽内，然后将废液和硫化钠溶液分别泵入硫化氢反应槽，反

应为:



反应结束后,液体在浓缩机中沉淀分离,上清液在石膏工艺中处理。底部的沉淀物被泵入压滤机以生产硫饼。

石膏工序。硫化处理后滤液与石灰乳发生置换反应,生成石膏:



中和工艺。将石膏工艺滤液与电石渣溶液进行中和,压滤后产生中和渣。

经“硫化+石膏+中和”工艺处理后的废水重金属浓度满足《污水综合排放标准》GB 8978—1996 要求,废水不外排,部分用于熔炼渣缓冷场及渣选矿车间作为补充水源,其余水资源经深度处理可作为回用水进入水循环系统,以达到废水综合利用的目的。表2为国内某铜冶炼企业废酸污水经初步处理后重金属脱除结果。

3.2 深度处理工艺

“硫化+石膏+中和”工艺过程对水中的Cl、F等有害离子没有进行处理,若作为回用水使用,设备、管道容易造成腐蚀,增加维护费用。如何降低废水

硬度、盐分和水中的氯、氟离子含量,进一步提高回用水质量,是铜冶炼行业亟需解决的技术问题^[46]。由于污水处理后废水主要以去除重金属和调节pH为主,没有去除COD和氨氮的工艺,中和废水硫酸根含量一般在5 000~7 000 mg/L,含盐量约11 000 mg/L,经过深度处理后可作为回用水。

深度处理工艺原理是中和废水首先进入调节池调质混合,再经过高密池,通过加入熟石灰、纯碱和絮凝剂等,去除水中的大量硬度和碱度以及部分的硅;高密度池的采出水经介质和超滤去除浊度后,再进入阳床进一步去除硬度;阳床生产水经反渗透浓缩后,反渗透生产水进入反渗透生产水箱进行生产回用;反渗透浓水经过臭氧催化氧化系统,去除部分有机物和降低色度后进入蒸发结晶工段处理(图2)。

表2 国内某铜冶炼企业废酸污水经初步处理后重金属脱除情况

Table 2 Removal of heavy metals from waste acid wastewater of a copper smelting enterprise in China after preliminary treatment

元素名称	水处理后元素浓度/mg/L	脱除率/%
As	<0.5	>99.0
Cu	<0.5	>98.0
Bi	<0.5	>90.0
Pb	<1.0	>90.0

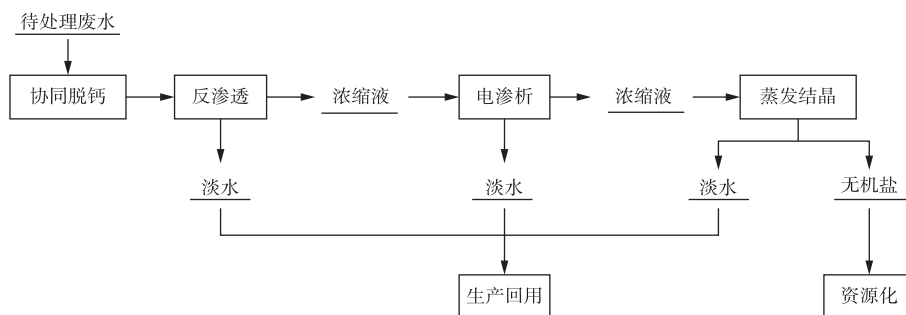
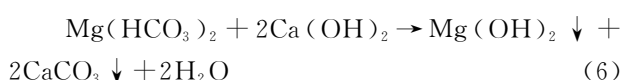
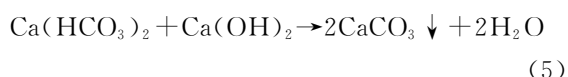


图2 废水深度处理工艺

Fig. 2 Advanced wastewater treatment process

废水中加入氢氧化钙溶液的目的主要是去除水中的硬度,高密池加入氢氧化钙后的主要反应为:



高密池加入碳酸钠后的反应为:



蒸发结晶工段采用两效降膜浓缩蒸发,通过MVR转料桶进入硝蒸发室,在硝蒸发室内浓缩到盐硝共晶点前转至盐蒸发室,利用石膏晶种法、热法分盐工艺,生产无水硫酸钠、工业湿盐和石膏。盐蒸发室内富集的钾离子、硝酸根和COD有机物等,排至选矿浓密机进入尾矿。

废水深度处理工艺对于解决铜冶炼企业中水资

源浪费、水循环难等问题具有重要意义。通过深度处理,废水符合回用水标准,废水持续循环使用,解决了硬度逐渐积累的长期循环问题,实现水资源的良性循环和废水的零排放,对铜冶炼企业会产生重要的经济效益。以某铜冶炼企业为例,通过建立废水深度处理系统,每年可节约水资源 146 万 t,减排 COD 约 60 t,氨氮约 2.8 t,同时可日产无水硫酸钠 22 t,工业湿盐 10.9 t。该废水处理系统为公司在经济和环保方面创造良好效益。

4 结论

铜火法冶炼企业废水主要有熔炼废水、硫酸废水和稀贵废水等。采用“硫化+石膏+中和”工艺和废水深度处理联合工艺,可以实现水资源的良性循环和废水的零排放,达到了废水综合利用的效果。

参考文献

- [1] DUAN X X, LI X Z, LI Y K, et al. Separation and stabilization of arsenic in copper smelting wastewater by zinc slag[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 312:127797. DOI:10.1016/j.jclepro.2021.127797.
- [2] SHU J C, LEI T Y, DENG Y L, et al. Metal mobility and toxicity of reclaimed copper smelting fly ash and smelting slag[J]. RSC Advances, 2021, 11(12): 6877-6884.
- [3] ZHANG Y H, FENG X Y, QIAN L, et al. Separation of arsenic and extraction of zinc and copper from high-arsenic copper smelting dusts by alkali leaching followed by sulfuric acid leaching[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105997. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105997.
- [4] ALEXANDER C, JOHTO H, LINDGREN M, et al. Comparison of environmental performance of modern copper smelting technologies[J]. Cleaner Environmental Systems, 2021, 3: 100052. DOI: 10.1016/j.cesys.2021.100052.
- [5] GUO P P, KONG L H, HU X Y, et al. Removal of Cl⁻(I) from strongly acidic wastewater containing Cu(II) by complexation-precipitation using thiourea: efficiency enhancement by ascorbic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402:123836. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.123836.
- [6] 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.
SHAO L N, YANG X S. Analysis of water pollution sources in copper smelting industry[J]. China Mining Magazine, 29(Suppl. 1):551-553.
- [7] 胡亮. 复杂成分铜冶炼废水处理工艺的优化改进与实践[J]. 硫酸工业, 2021(4):32-34.
HU L. Improvement and practice of treatment process for copper smelting wastewater with complex composition[J]. Sulphuric Acid Industry, 2021(4): 32-34.
- [8] 郭盼盼, 孔令昊, 胡星云, 等. 铜冶炼污酸废水中 Cu²⁺和 Cl⁻的同步去除研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(10): 120-126.
GUO P P, KONG L H, HU X Y, et al. Study on simultaneous removal of Cu²⁺ and Cl⁻ from copper smelting waste acidic water[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(10):120-126.
- [9] 刘珊珊. 铜冶炼废水深度除氟工艺优化实践研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(1):118-121.
LIU S S. Practical study on the advanced defluorination process optimization of copper smelting wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(1):118-121.
- [10] 张俊, 李存兄, 魏昶, 等. 铜冶炼含砷废水水热臭葱石沉砷及亚稳态铁物相转化行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(9):2053-2062.
ZHANG J, LI C X, WEI C, et al. Hydrothermal scorodite precipitation and conversion behavior of metastable iron phase from wastewater produced in copper smelting[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(9):2053-2062.
- [11] 郑洁琼, 杨文勇, 马倩玲. 铜冶炼场地优控污染物的筛选排序[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(7):117-121.
ZHENG J Q, YANG W Y, MA Q L. Method of screening and sorting priority pollutants in copper smelting site[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(7):117-121.
- [12] SPIRIN N A, ONORIN O P, ISTOMIN A S. Information modeling system for diagnostics of different types of blast-furnace smelting deviations from normal conditions[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 411:1-6.
- [13] JUSSI S, PETER B, KAARLE P, et al. Arrangement for evening out powdery solid matter feed of a concentrate of a suspension smelting or suspension converting furnace:2510129B1[P]. 2018-02-28.
- [14] 衷水平, 陈杭, 林泓富, 等. 我国铜熔炼工艺简析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(11):1-8.
ZHONG S P, CHEN H, LIN H F, et al. Brief analysis on copper smelting process in China[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(11):1-8.
- [15] 潘文举. 奥托昆普镍直接闪速熔炼工艺[J]. 有色冶炼, 1998, 8(9):1-5.

- PAN W J. Direct flash smelting process of Outokumpu nickel[J]. Nonferrous smelting, 1998, 8(9): 1-5.
- [16] 周旋. 铜火法精炼炉降低天然气单耗的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(2): 6-10.
- ZHOU X. Production practice of reducing natural gas consumption in the process of smelting copper by pyrometallurgical refining furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(2): 6-10.
- [17] 王梅娟, 时章明, 赵萍, 等. 富氧助燃空气余热下铜精炼阳极炉排烟热损失研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(2): 15-18.
- WANG M J, SHI Z M, ZHAO P, et al. Study on smoke heat loss of copper refining anode furnace preheated by oxygen enriched air[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2004(2): 15-18.
- [18] 周松林, 刘卫东, 王虎. 粗铜的生产方法及用于粗铜生产的生产装置: CN103388082[P]. 2015-05-20.
- ZHOU S L, LIU W D, WANG H. Production method of crude copper and production device for crude copper production: CN103388082[P]. 2015-05-20.
- [19] 周松林, 刘卫东, 葛哲令. 一种铜精矿直接生产粗铜的方法: CN102605191[P]. 2012-07-25.
- ZHOU S L, LIU W D, GE Z L. A method for direct production of crude copper from copper concentrate: CN102605191[P]. 2012-07-25.
- [20] 梁源, 王亚民, 杨家庭, 等. 高强化 PFD 铜电解精炼与传统工艺比较[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(9): 30-34.
- LIANG Y, WANG Y M, YANG J T, et al. Comparison of high strengthen PFD copper electrolysis refining and traditional PC electrolysis refining [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2015(9): 30-34.
- [21] 魏栋, 刘士祥, 董广刚. 祥光清洁高效铜电解新技术的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(2): 72-75.
- WEI D, LIU S X, DONG G G. Application of Xiangguang clean and high efficiency copper electrolysis new technology[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(2): 72-75.
- [22] 张鹏, 张海宝, 陈燕杰, 等. 国外某铜钴矿高电流密度铜电积生产关键技术[J]. 有色冶金设计与研究, 2021, 42(6): 8-10.
- ZHANG P, ZHANG H B, CHEN Y J, et al. Key technology of high current density copper EW production for a copper-cobalt mine[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2021, 42(6): 8-10.
- [23] 陈浩. 国产镍电解联动机组的研发与应用[J]. 有色冶金设计与研究, 2014, 35(5): 50-52.
- CHEN H. Research and application on domestic nickel electrolysis machines[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2014, 35(5): 50-52.
- [24] 欧阳全红, 杨平. 3.2 m²大极板锌电积提升电流效率生产实践[J]. 中国有色冶金, 2021, 4(2): 45-48.
- OUYANG Q H, YANG P. Production practice of improving current efficiency of 3.2 m² large electrode plate in zinc electrowinning process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 4(2): 45-48.
- [25] 闫琼琼, 闫相林. 大极板铅电解过程的工艺控制[J]. 有色冶金节能, 2022, 4(2): 58-60.
- YAN Q Q, YAN X L. Process control of large-plate lead electrolysis [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 4(2): 58-60.
- [26] 徐焰. 铜冶炼硫酸污水处理工艺流程的优化[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(6): 62-64.
- XU Y. Process optimization of waste acid and wastewater in copper smelting[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(6): 62-64.
- [27] YAN L, HUANG Y Y, CUI J L, et al. Simultaneous As (Ⅲ) and Cd removal from copper smelting wastewater using granular TiO₂ columns [J]. Water Research, 2015, 68: 572-579.
- [28] 张俊峰. 含砷金铜矿熔炼电尘灰酸性氧化浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(2): 35-39.
- ZHANG J F. Study on oxidation acidity leaching of dust of electrostatic precipitator of arsenic-bearing auricupride smelting [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(2): 35-39.
- [29] XU L, XIONG Y H, SONG Y, et al. Recycling of copper telluride from copper anode slime processing: toward efficient recovery of tellurium and copper[J]. Hydrometallurgy, 2020, 196: 105436. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2020. 105436.
- [30] 谢祥添, 余华清. 一种文丘里泥中回收碲、锑、硒、金和银的工艺: CN107419110[P]. 2019-11-19.
- XIE X T, YU H Q. A process for recovering tellurium, antimony, selenium, gold and silver from Venturi mud: CN107419110[P]. 2019-11-19.
- [31] LU S J, LI J, CHEN D L, et al. A novel process for silver enrichment from Kaldo smelting slag of copper anode slime by reduction smelting and vacuum metallurgy[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261: 121214. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2020. 121214.
- [32] 陈飞宇. 活性炭吸附法在工业废水处理中的应用[J]. 中国新技术新产品, 2019(7): 123-124.
- CHEN F Y. Application of activated carbon adsorption in industrial wastewater treatment[J]. New Technology & New Products of China, 2019(7): 123-124.
- [33] 朱勤芳. 活性炭吸附法在工业废水处理中的应用[J].

- 环境与发展,2018,30(8):89-91.
- ZHU Q F. Application of activated carbon adsorption process in industrial wastewater treatment [J]. Environment and Development,2018,30(8):89-91.
- [34] 刘永龙,郭庆民.石灰-铁盐+双氧水法在铜冶炼酸性废水处理中的应用[J].硫酸工业,2020(3):42-45.
- LIU Y L, GUO Q M. Application and practice of lime-iron salt deep oxidation method in acid wastewater treatment of copper smelting [J]. Sulphuric Acid Industry,2020(3):42-45.
- [35] HEDRICH S, JOHNSON D B. Remediation and selective recovery of metals from acidic mine waters using novel modular bioreactors [J]. Environmental Science & Technology,2014,48(20):12206-12212.
- [36] WANG F, WANG Y, JING C. Application overview of membrane separation technology in coal mine water resources treatment in western China[J]. Mine Water and the Environment,2021,40(2):510-519.
- [37] ZHAO W Y, ZHOU M, YAN B, et al. Waste conversion and resource recovery from wastewater by ion exchange membranes:state-of-the-art and perspective[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(18):6025-6039.
- [38] 杨海,黄新,林子增,等.离子交换法处理重金属废水的研究进展[J].应用化工,2019,48(7):1675-1680.
- YANG H, HUANG X, LIN Z Z, et al. Research progress in the treatment of heavy metal wastewater by ion exchange [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(7):1675-1680.
- [39] LI H S, CHEN Y H, LONG J Y, et al. Simultaneous removal of thallium and chloride from a highly saline industrial wastewater using modified anion exchange resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 333: 179-185.
- [40] 袁珊珊.混凝沉淀法处理多金属矿选矿废水研究[D].长沙:中南大学,2013.
- YUAN S S. Study on coagulating precipitation for dressing wastewater of multi-metals ore [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [41] ZENG Y B, PARK J. Characterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant-poly-zinc-silicate-sulfate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 334(1/2/3):147-154.
- [42] MADELA M. Effect of copper nanoparticles on biological wastewater treatment [J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 199(9):493-498.
- [43] CAPRARESCU S, VAIREANU D I, COJOCARU A, et al. Removal of copper ions from electroplating wastewater by ion-exchange membranes[J]. Revista de Chimie, 2009, 60(7):673-677.
- [44] MOON H, CHANG I S, KIM B H. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(4):621-627.
- [45] 赵凌波,夏传,李绪忠.铜冶炼厂废水综合治理的工程实践[J].硫酸工业,2019(6):23-26.
- ZHAO L B, XIA C, LI X Z. Engineering practice of wastewater comprehensive control for a copper smelter[J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(6):23-26.
- [46] 王妍.我国有色金属冶炼行业废水污染防治的现状与对策[J].有色金属(冶炼部分),2023(5):145-150.
- WANG Y. Current situation and countermeasures of wastewater pollution prevention in nonferrous metals smelting industry in China [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(5):145-150.