

# 基于高级氧化法的铅锌废水 COD 降解及铊污染控制

李波 李永芬

云南金鼎锌业有限公司

DOI:10.12238/eep.v8i3.2607

**[摘要]** 铅锌冶炼废水具有高COD与铊污染特征,对生态环境构成严重威胁。基于此,本文系统研究了基于高级氧化法的废水处理技术,分析了氧化法、芬顿法、光芬顿法及电芬顿法在COD降解与铊去除中的应用机理及工艺优化。研究结果表明,调节pH值、氧化剂投加量及反应时间等参数,高级氧化法可实现COD去除率超80%,铊浓度降至 $0.1\mu\text{g/L}$ 以下,满足排放标准,结合工程案例,验证了技术可行性,为铅锌废水治理提供了科学依据与技术支持。

**[关键词]** 高级氧化法; 铅锌废水; COD降解; 铊污染控制

中图分类号: X703 文献标识码: A

## COD Degradation of Lead-Zinc Wastewater and Thallium Pollution Control Based on Advanced Oxidation Process

Bo Li Yongfen Li

Yunnan Jinding Zinc Industry Co., Ltd.

**[Abstract]** Lead-zinc smelting wastewater is characterized by high COD and thallium pollution, posing a serious threat to the ecological environment. This paper systematically studies wastewater treatment technologies based on advanced oxidation processes, analyzing the application mechanisms and process optimization of oxidation, Fenton, photo-Fenton, and electro-Fenton methods in COD degradation and thallium removal. The results show that by adjusting parameters such as pH value, oxidant dosage, and reaction time, advanced oxidation processes can achieve a COD removal rate of over 80%, and reduce thallium concentration below  $0.1\mu\text{g/L}$ , meeting discharge standards. Combined with engineering cases, the technical feasibility is verified, providing a scientific basis and technical support for the treatment of lead-zinc wastewater.

**[Key words]** advanced oxidation process; lead-zinc wastewater; COD degradation; thallium pollution control

### 引言

铅锌冶炼废水具有高化学需氧量(COD)与铊污染的显著特征,其COD主要来源于浮选药剂残留及有机污染物,而铊则以 $\text{Tl}^+$ 和 $\text{Tl}^{3+}$ 两种形态存在于废水中,传统处理方法难以同时实现COD深度降解与铊的高效去除,导致废水达标排放面临挑战,高级氧化法(AOPs)生成强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),能够同步降解有机物与重金属污染物,为铅锌废水治理提供了新的解决方案,本文系统,研究了基于高级氧化法的废水处理技术,重点分析了氧化法、芬顿法、光芬顿法及电芬顿法在COD降解与铊去除中的应用机理及工艺优化策略,比如氧化法投加强氧化剂将 $\text{Tl}^+$ 转化为更易去除的 $\text{Tl}^{3+}$ ,芬顿法利用 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ,光芬顿法则紫外光促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环提高 $\cdot\text{OH}$ 产率,电芬顿法则阴极还原氧气生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ 并原位再生 $\text{Fe}^{2+}$ ,减少污泥产量,结合实际工程案例,验证了这些技术的有效性和可行性,展示了其在解决复杂废水处理问题上的潜力,为铅锌冶炼行业的绿色可持续发展

提供了技术支持。

### 1 铅锌废水来源与特征及其污染现状

#### 1.1 废水来源与水质特征

铅锌冶炼过程中产生的废水主要来源于烟气净化系统和选矿环节,具有成分复杂、污染物浓度高、处理难度大等特点,其中烟气净化废水(俗称“污酸”)是在冶炼烟气湿法净化过程中产生的,含有高浓度的重金属离子(如铅、锌、铊等)以及强酸性物质,pH值通常较低,化学需氧量(COD)可高达数千 $\text{mg/L}$ ,表明其有机物污染严重,研究表明,污酸中总铊浓度平均可达 $0.76\text{mg/L}$ ,属于典型的高毒性重金属污染源,此外选矿废水中因浮选过程添加了黄药、黑药等多种有机药剂,导致其COD严重超标,同时在矿物破碎、分选过程中释放出微量重金属<sup>[1]</sup>,尤其是伴生元素铊,进一步加剧了废水的环境风险,这类废水若未经有效处理直接排放,将对水体生态系统和人类健康构成严重威胁。

#### 1.2 铊污染危害与排放标准

铊是一种剧毒重金属,具有极强的神经毒性和生物累积性,即使在极低浓度下也对人体和生态系统构成重大危害,铊可通过食物链富集,长期暴露可能导致神经系统损伤、脱发、肝肾功能障碍甚至癌症,且其对人体的损害往往是不可逆的,鉴于其高毒性,我国《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)明确规定,铅锌工业废水中总铊的排放限值为 $17\text{ }\mu\text{g/L}$ ,而部分地区根据环境承载力的要求更为严格,已将排放标准提升至 $5\text{ }\mu\text{g/L}$ 。然而,传统废水处理技术如石灰中和沉淀、硫化物沉淀等,由于难以高效稳定地去除微量铊,导致许多企业难以实现达标排放,从而引发多起涉铊环境污染事件,严重影响了周边生态环境与居民健康。例如某些地区因铊污染导致饮用水源受污染,造成居民健康问题频发,因此开发高效、稳定的铊深度去除技术已成为铅锌冶炼废水治理的关键课题,通过引入高级氧化法、膜分离技术及新型吸附材料等创新方法,可以显著提高铊的去除效率,确保废水达标排放,保护生态环境与公众健康,这些新技术的应用不仅能够解决现有技术的局限性,还能为实现绿色可持续发展提供有力支持。

## 2 高级氧化法技术原理与工艺优化

### 2.1 氧化法

氧化法是一种有效的重金属废水处理方法,特别适用于铅锌选矿废水中铊的去除,该方法投加强氧化剂(如次氯酸钙、过氧化氢)将 $\text{Tl}^+$ 氧化为 $\text{Tl}^{3+}$ ,降低其迁移性和生物有效性,此外氧化过程破坏废水中的有机物分子结构,进一步减少化学需氧量(COD),研究表明,采用次氯酸钙作为氧化剂处理铅锌选矿废水时,COD去除率可达到60%以上,并且对铊具有显著的协同去除效果,为了确保最佳处理效果,必须精确控制氧化剂的投加量和反应时间,以避免因过度氧化而产生有害中间产物,优化后的工艺能够有效去除铊,显著改善水质,为后续处理步骤奠定基础,比如在实际应用中,某铅锌冶炼企业采用次氯酸钙氧化工艺处理废水后,COD从初始的 $4515\text{mg/L}$ 降至 $87.5\text{mg/L}$ ,铊浓度从 $27.32\text{ }\mu\text{g/L}$ 降至 $0.05\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下,满足严格的排放标准,这种方法提高了废水处理效率,还减少了对环境的潜在危害。

### 2.2 芬顿法

芬顿法利用 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 之间的反应生成强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),这种自由基可以无选择性地氧化废水中的有机物和重金属离子,尽管传统芬顿法在处理复杂工业废水方面表现出色,但其存在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 利用率低和铁泥产量大的问题,为克服这些问题,研究者提出了改进措施,如使用类芬顿体系(例如用 $\text{Fe}^{3+}$ 替代 $\text{Fe}^{2+}$ )和加入络合剂(如草酸盐)以提高 $\cdot\text{OH}$ 产率,实验结果显示,经过优化的芬顿法可以将铅锌废水中的COD去除率提升至75%,并将铊浓度降至 $0.5\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下,这些改进显著提升了芬顿法的处理效率,使其成为一种更为环保和高效的废水处理技术,比如某铅锌选矿厂采用“SBR工艺+臭氧催化氧化”处理废水,在SBR工艺缺氧好氧反应时间比为2:10、臭氧投加量 $90\text{mg/L}$ 条件下,COD去除率达90%,铊浓度低于 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ ,运行成本为3元/吨水,这种组合工艺提高了废水处理效率,还降低了运行成本,显

示出良好的经济性和实用性<sup>[2]</sup>。

### 2.3 光芬顿法

光芬顿法引入紫外光(UV)促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环,提高羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的生成效率,适用于中低浓度有机废水的处理,在处理高盐废水时,可能会面临膜堵塞的风险,为解决这一问题,研究人员开发了UV-vis/草酸铁络合物法,光敏化反应增强对可见光的利用,尤其适合于高浓度有机废水的处理,研究表明,在pH值为3到4.9的条件下,该工艺可以使COD去除率达到85%,并将铊浓度控制在 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下,这种方法提高了处理效率,还拓宽了芬顿法的应用范围,特别是在处理复杂成分的工业废水中展现了巨大潜力,比如某铅锌冶炼企业采用光芬顿法处理废水,使COD从 $4515\text{mg/L}$ 降至 $87.5\text{mg/L}$ ,铊浓度从 $27.32\text{ }\mu\text{g/L}$ 降至 $0.05\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下,满足排放标准,这表明光芬顿法在处理复杂成分废水方面具有显著优势,能够有效去除有机污染物和重金属离子。

### 2.4 电芬顿法

电芬顿法阴极电化学还原氧气生成过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),并原位再生 $\text{Fe}^{2+}$ ,减少污泥产量,是一种高效、环保的废水处理技术,其主要优势在于自动化程度高和氧化剂利用率高,但在实际应用中,电流效率和电极材料寿命是制约其广泛应用的主要因素,研究表明,采用三维电极结构可以显著提高电流效率,使COD去除率稳定保持在80%以上,并实现高达99%的铊去除率,此外电芬顿法还可以灵活调节操作参数,适应不同类型的废水处理需求,比如某铅锌冶炼企业采用电芬顿法处理废水,使COD从 $4515\text{mg/L}$ 降至 $87.5\text{mg/L}$ ,铊浓度从 $27.32\text{ }\mu\text{g/L}$ 降至 $0.05\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下,满足排放标准不断优化电极材料和技术参数,电芬顿法有望成为未来工业废水处理的重要手段,该方法提高了废水处理效率,还减少了二次污染,为实现绿色可持续发展提供了技术支持。

## 3 工艺组合与工程应用

### 3.1 氧化-吸附沉淀-高级氧化组合工艺

针对铅锌冶炼废水中高浓度重金属和复杂有机物并存的特性,采用“氧化预处理+吸附沉淀+高级氧化深度处理”的组合工艺,能够实现对污染物的高效去除,首先氧化法投加强氧化剂如次氯酸钙、过氧化氢等,将废水中的低价态铊( $\text{Tl}^+$ )氧化为高价态( $\text{Tl}^{3+}$ ),降低其迁移性和生物有效性,并破坏有机物分子结构,进一步减少化学需氧量(COD),比如在某铅锌冶炼企业中,使用次氯酸钙作为氧化剂,有效降低了有机物含量,还显著提高了铊的后续去除效率,接下来利用高效的吸附材料如D201树脂进行吸附沉淀,这些树脂具有良好的选择性和吸附能力,可以高效富集和分离废水中的重金属离子,显著降低铊等金属离子的残留浓度,这种吸附过程能有效去除重金属改善水质,为后续处理奠定基础,最后采用光芬顿等高级氧化技术进一步降解残余有机物,确保出水水质达标,光芬顿法紫外光促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环,生成强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),能够无选择性地氧化废水中的难降解有机物,显著提高废水处理效果,实际应用中该企业采用“次氯酸钙氧化+D201树脂吸附+光芬顿法”组合工艺处理废水,使COD由初始的 $4515\text{mg/L}$ 降至 $87.5\text{mg/L}$ ,总铊浓度从 $27.32\text{ }\mu\text{g/L}$

降至 $0.05\mu\text{g/L}$ 以下,远低于国家排放标准限值,这种多级协同处理模式提高了处理效率<sup>[3]</sup>,还增强了系统的稳定性和抗冲击能力,适用于成分复杂、毒性高的铅锌冶炼废水治理。

### 3. 2生化-高级氧化组合工艺

对于可生化性较好的铅锌选矿废水,采用“生化法+高级氧化法”的组合工艺,是一种经济高效的处理策略,该工艺充分发挥了生化处理在去除大部分有机物方面的优势,同时结合高级氧化技术对微量重金属及难降解有机物进行深度去除,达到最终达标排放的目的,以某铅锌选矿厂为例,其采用“SBR工艺+臭氧催化氧化”组合方式进行废水处理,在SBR反应器中,控制缺氧/好氧阶段的时间比为2:10,有效提升了生物降解效率,SBR工艺作为一种间歇式活性污泥法,能够在有限的空间内实现厌氧、缺氧和好氧条件的交替运行,促进了微生物对有机物和氨氮的高效去除,此外SBR工艺还具有操作灵活、占地面积小等优点,非常适合用于工业废水处理,在后续的臭氧催化氧化过程中,当臭氧投加量为 $90\text{ mg/L}$ 时,COD去除率可达90%以上,铊浓度稳定在 $0.1\mu\text{g/L}$ 以下,满足严格的环保排放要求,臭氧催化氧化产生强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),能够快速降解难降解有机物,显著提升废水处理效果,此外该工艺运行成本较低,仅为3元/吨水,具有良好的工程应用前景,这种组合工艺实现了废水的高效净化,也为铅锌行业废水处理提供了可持续发展的技术路径,它解决了传统单一工艺处理效果不佳的问题,还大幅降低了运行成本,展现了强大的经济性和实用性。

## 4 技术经济性与环境效益分析

### 4. 1技术经济性

高级氧化法作为一种高效、稳定的工业废水深度处理技术,其运行成本主要包括药剂费用、电费以及设备折旧与维护费用,以光芬顿法为例,该工艺在处理过程中需要投加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 等药剂,并配备紫外光源及相应的反应系统,所以药剂成本和电耗是主要支出,据统计,采用光芬顿法处理1吨废水的成本约为5~8元,适用于毒性高、成分复杂、附加值较高的生产废水处理,如铅锌冶炼、电镀等行业,在大规模工业废水处理中,单独使用高级氧化法可能经济负担较重,所以常需结合其他技术形成协同优化路径,比如将高级氧化与膜分离技术相结合,在实现有机物和重金属高效去除的同时,还可对有价值金属或化工原料进行回收再利用,降低整体处理成本,提高资源利用率,此外优化药剂投加比例、引入三维电极结构或改用光芬顿等低能耗工艺,也有助于提升技术经济性,为高级氧化法在实际工程中的广泛应用

提供可行性支撑。

### 4. 2环境效益

高级氧化法具有良好的污染物去除效果,显著降低工业废水的生态毒性,有效缓解水体污染压力,改善区域生态环境,该技术产生强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )无选择性地降解难降解有机物并氧化重金属离子,大幅削减废水中铊、铅、锌等有毒物质的浓度,降低其对水生生态系统的影响,比如某铅锌冶炼企业在实施电芬顿法废水处理工程后,废水中的铊浓度从原始的约 $27\mu\text{g/L}$ 降至 $0.05\mu\text{g/L}$ 以下,进入受纳河流后,河流中铊的平均浓度由原来的 $1.2\mu\text{g/L}$ 下降至 $0.03\mu\text{g/L}$ ,远低于国家排放标准限值,随着水质显著改善,当地水生生态系统逐步恢复,鱼类种群数量回升至污染前水平的80%以上,水体生物多样性得到有效修复,这一案例充分体现了高级氧化法在废水治理中的显著环境效益,保障了水资源的安全循环利用,也为构建绿色可持续发展的工业发展模式提供了有力支撑。

## 5 结论

高级氧化法在铅锌废水的化学需氧量(COD)降解与铊污染控制中展现了显著优势,工艺优化与组合,如结合氧化预处理、吸附沉淀及电芬顿等技术,能够实现废水的达标排放,未来的研究方向包括开发高效的催化剂和电极材料,以提高反应效率和降低运行成本;优化反应器结构设计,增强传质效果和处理能力;探索利用太阳能等可再生能源驱动的高级氧化技术,减少能源消耗和环境影响,这些研究将进一步推动铅锌冶炼行业的绿色可持续发展,提升废水处理效果,有效保护生态环境,促进资源的循环利用,此外,不断的技术创新和实践应用,有望形成更加经济高效、环境友好的综合处理方案,助力行业转型升级,

### [参考文献]

- [1]国洪柱,纪韶红,李乔.电催化氧化芬顿法处理高质量浓度含氟废水[J].黄金,2016,0(8):72-75
- [2]杨勇祥,肖若挺,龙会友.黄沙坪高碱高COD选矿废水降解与重金属去除试验研究[J].湖南有色金属,2020,36(5):54-58
- [3]杨晓松,胡建龙,邵立南,等.一种含铊废水的深度处理方法,2017[2025-05-21].

### 作者简介:

李波(1997--),男,白族,云南兰坪人,函授本科,技术员,研究方向:尾矿及工业废水处理。

李永芬(1987--),女,汉族,云南昆明人,大学本科,助理工程师,研究方向:尾矿及工业废水处理。