

《铜铅锌冶炼废水除铊技术规范》

**Technical specifications for thallium removal from
copper smelting wastewater**

（征求意见稿）

编制说明

《铜铅锌冶炼废水除铊技术规范》编制组

二〇二六年八月

目 录

一、标准任务来源、起草单位、人员名单及分工	1
二、标准制定的目的和意义	1
2.1 标准制定背景	1
2.2 标准制定目的	4
2.3 标准制定意义	4
三、标准编制过程及计划	5
四、标准制定的基本原则	6
五、标准主要内容	7
六、采用国际标准和国外先进标准情况及与国际同类标准水平的对比说明	10
七、主要试验验证情况和预期达到效果	10
7.1 主要试验验证情况	10
7.1.1 实验室小试	10
7.1.2 现场试验验证	15
7.1.3 技术筛选	31
7.1.4 关键技术参数	32
7.2 预期达到效果	32
八、与现行法律、法规和政策及相关标准的协调性	32
九、贯彻标准的要求和措施建议	34
十、废止现行团体标准的建议	34
十一、涉及的著作权、专利信息	35
十二、重要内容的解释和其它应予说明的事项，如参考资料目录等	36

《铜铅锌冶炼废水除铊技术规范》

团体标准编制说明

一、标准任务来源、起草单位、人员名单及分工

1.1 任务来源

根据《关于开展涉铊企业排查整治工作的通知》（环办应急函〔2021〕153号）、《关于进一步加强重金属污染防控的意见》（环固体〔2022〕17号）、《云南省涉重金属行业污染防控工作方案》（云环发〔2019〕19号）、《云南省铊污染防控方案（试行）》（云环通〔2023〕126号）等要求，为规范铜铅锌冶炼废水除铊技术，确保处理后废水中总铊浓度满足达标排放要求，特制定本团体标准。本团体标准由易门铜业有限公司牵头组织编制，由昆明冶金研究院有限公司、云南铜业股份有限公司西南铜业分公司、昆明理工大学、云南驰宏资源综合利用有限公司、云南省环境保护产业协会等组成标准起草组，联合编制《铜铅锌冶炼废水除铊技术规范》。

1.2 起草单位、人员名单及分工

起草单位：XXXXXX

人员名单：XXXXXX

起草组分工：XXXXXX

二、标准制定的目的和意义

2.1 标准制定背景

2.2.1 铊的简介

（1）理化性质

铊（Tl）是元素周期表中第 81 号元素，其熔点为 303.5℃，沸点为 1453℃。铊在自然界中有两种氧化态：Tl(I)和 Tl(III)。Tl(I)的化合物性质和碱金属（如 K、Rb、Cs 等）相似，易溶于水。在溶液中 Tl(III)化合物比 Tl(I)化合物稳定；Tl(I)化合物易被溴水、氯水、双氧水等氧化为 Tl(III)化合物；Tl(III)化合物可被

亚硫酸还原为 $Tl(I)$ 化合物。由于 $Tl(I)$ 相对于 $K(I)$ 具有更强的电负性, $Tl(I)$ 容易与含 P、S、I 的配位体形成络合物。在自然环境中, 铊主要以 $Tl(I)$ 形式稳定存在, 只有在强酸性和强氧化剂 (如 $KMnO_4$ 和 Cl_2) 存在情况下, $Tl(III)$ 才有可能存在。

(2) 铊在地壳内的分布及存在形式

铊在地壳内存在的矿物较广泛, 可存在于造岩矿物 (含 K、Rb、Cs 等硅酸盐类矿物)、硫化物、含硫酸岩类矿物内, 也可存在于沉积成因的锰矿、煤矿、钾盐、白铁矿等矿物内。铊在酸性岩中的含量比基性岩中的高, 尤其在花岗岩中 Tl 的含量很高。铊在深海锰结核、某些硫化物 (黄铁矿、方铅矿、闪锌矿) 及煤中的含量也很高。铊在地壳内主要呈同价类质同像、异价类质同像、部分呈胶体吸附状态。 Tl^+ 和 K^+ 的地球化学行为非常相似, Tl^+ 可以类质同像方式替代矿物晶格中的 K^+ 。铊的独立矿物很少, 主要的独立矿物有红铊矿 ($TlAsS_2$)、辉铊锑矿 ($TlAs_2SbS_5$)、辉铊铅矿 ($Tl_2PbAs_4S_8$)、硒铊银铜矿 ($Cu_{15}Tl_2AgSe_9$)、铊铁矿 ($7Tl_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)、硫铊矿 ($TlFeS_2$)、铁铊矿 ($TlFe_2S_3$)、钾硫铊矿 ($Tl_2O_3 \cdot K_2O \cdot 8SO_3 \cdot 15H_2O$) 等。铊在内生成矿作用中主要以类质同像状态存在, 只有在热液作用晚期为胶体所吸附。在外生作用下, 铊主要以胶体吸附状态存在。在内生成矿作用过程中, 特别是低温热液矿床中, 铊主要富集于铅、汞、锑、砷、硒等含硫盐类矿物及硫化物内。铊的类质同像置换、胶体吸附作用过程和富集规律, 主要受内在的晶体化学特点 (极化性质、离子半径、电价、配位数等) 与外在的环境介质条件 (pH 值、温度、压力、氧化还原电位等) 所控制。在内外因相互作用下, 铊可以富集在不同类型、不同成矿阶段、不同种类的矿物内, 形成铊在整个岩浆作用和风化沉积作用过程中的分异作用。

(3) 用途

铊是用途广泛的工业原料, 含铊合金多具有特殊性质, 是生产耐蚀容器、低温温度计、超导材料的原料, 一些铊化合物对红外线敏感, 是光电子工业重要原料, 同时还可以制备灭鼠剂、杀虫剂、脱发剂 (醋酸铊)、有机合成的催化剂等。20 世纪 80 年代以来, 铊被广泛用于电子、军工、航天、化工、冶金、通讯、卫生等各个方面, 在光导纤维、辐射闪烁器、光学透镜、辐射屏蔽材料、催化剂和超导材料等方面具有很好的潜在应用能力。

（4）毒性

铊具有很高的毒性，其毒性为氧化砷的 3 倍多，毒性近似于汞，比镉、铅、锌、铜高，且有积蓄性，毒性作用能延续很长时间。铊的硫酸盐对老鼠的最小致死量大约为 25 mg/kg，而铊的硫酸盐对雌性野鸭的最小致死量与老鼠相近。铊的醋酸盐和氧化物对老鼠的半数致死量分别为 32 mg/kg 和 39 mg/kg，当水中铊的浓度为 1~60 mg/L 时，可以使水体中的鱼死亡。人食物中对铊的摄入允许量为 0.0015 mg/d，致死量为 600 mg/d。

（5）铊中毒来源

铊是一种稀散元素，以微量存在于铁、铅锌等硫化物矿中。在冶炼厂及各种含铊原料生产过程中会有含铊废气、废水、废渣进入环境。由于铊盐易溶于水，工业污染地区的蔬菜、肉、蛋等食物中的含铊量是水、土壤中的 700~4000 倍。铊可在有机体内积蓄数年，主要通过饮水、食物从消化道进入人体被吸收，也由呼吸道吸入含铊粉尘或蒸汽状化合物或经皮肤接触而被吸收，造成慢性中毒。

2.2.2 铊污染事件

近年来涉铊污染事件频发，严重威胁人民群众安全。2010 年 10 月，中金岭南公司下属的韶关冶炼厂因废水排放造成韶关市北江中上游河段发生铊超标现象。2013 年 7 月，广西省贺州市贺江发生了镉、铊超标的水污染事件，给下游及广东省相关地区群众生产生活造成影响。2016 年 4 月，江西省新余市仙女湖水质镉、铊、砷超标导致水厂停水事件。2017 年，唯一重大突发环境事件为陕西省宁强县汉中锌业铜矿排污致嘉陵江四川广元段铊污染事件。2018 年 8 月，淅江支流新龙江上游的江西省萍乡市的萍钢安源钢铁有限公司和宝海锌营养公司偷排废水，造成湖南醴陵境内的淅江出现铊含量超标情况。2021 年 1 月，长江上游嘉陵江及其支流青泥河出现铊浓度异常情况。2021 年 4 月，生态环境部针对先后发生的湘江干流衡阳段铊浓度异常、嘉陵江甘陕川交界断面铊浓度异常和云南省曲靖市富源县饮用水水源地铊超标等多起事件开展排查整治工作。

2.2.3 云南省铜铅锌冶炼行业

云南省铅产量位居全国第三，锌产量位居全国第二。根据云南省固体废物

管理中心提供的《云南省全口径涉重金属重点行业企业清单》，并结合标准起草组企业现场调查情况，云南省铜冶炼企业共 71 家，其中在产企业 29 家，主要集中在楚雄州和昆明市；云南省铅锌冶炼企业共有 143 家，其中在产企业 58 家，主要集中在个旧、会泽和兰坪。云南省重有色金属冶炼企业共 247 家，仅铜铅锌冶炼企业就占 75.71%。

2.2 标准制定目的

本团体标准制定的核心目的是针对铜铅锌冶炼废水中重金属铊浓度高、波动大、污染物成分复杂的特性，整合国内外废水除铊技术及工程实践经验，明确铜铅锌冶炼废水除铊技术要求与实施途径。通过建立统一、规范的废水除铊技术体系，以解决当前铜铅锌冶炼企业废水处理设施除铊工艺缺失、处理效率不足、运行管理不规范等突出问题，确保企业废水总铊排放严格符合《铅、锌工业污染物排放标准》修改单铊浓度 ≤ 0.017 mg/L限值要求和《云南省铊污染防控方案（试行）》规定，同时衔接国家及地方相关法规政策中涉铊污染防控要求，为铜铅锌冶炼废水除铊工程的设计、建设、运行、管理提供明确的技术依据。

2.3 标准制定意义

应对铊污染防控迫切需求。铊毒性强，近年多地频发涉铊水污染事件。铜铅锌冶炼企业作为重点涉铊污染源，普遍面临除铊能力不足、排放超标等问题，亟需统一技术规范破解治理难题。

支撑法规政策标准有效落地。本标准结合《最高人民法院 最高人民检察院关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释（法释〔2016〕29号）》《关于开展涉铊企业排查整治工作的通知（环办应急函〔2021〕153号）》《关于进一步加强重金属污染防控的意见（环固体〔2022〕17号）》《云南省涉重金属行业污染防控工作方案（云环发〔2019〕19号）》《云南省铊污染防控方案（试行）（云环通〔2023〕126号）》《铅、锌工业污染物排放标准（GB 25466-2010）修改单》《地表水环境质量标准（GB 3838-2002）》《生活饮用水卫生标准（GB5749-2006）》等国家及地方法律法规、政策和标准，将防控目标转化为具体技术规范，为监管执法与企业合规排放提供支撑。

弥补现有技术标准体系缺口。现有《铜冶炼废水治理工程技术规范》《铜冶

炼污染防治可行技术指南（试行）》《铅冶炼废水治理工程技术规范》《铅冶炼污染防治最佳可行技术指南（试行）》等文件未专门规定除铊技术，本标准可填补空白，完善行业重金属污染控制标准体系。

推动行业技术规范化发展。缺乏规范导致企业除铊技术选择混乱、效果参差。通过总结成功经验并形成规范，可引导行业采用成熟技术，提升环境管理标准化水平。

规范行业铊污染治理行为。通过明确废水除铊技术要求和运行管理规范，引导企业科学治理，提升行业整体铊污染防控水平，填补技术及管理空白。

筑牢生态环境安全防线。铊具有高毒性和蓄积性，易威胁水环境与饮水安全；本标准的实施可系统控制铊污染，防范涉铊水污染环境事件发生，保护河流及饮用水源地。

促进经济与环保协同发展。推动企业采用高效、经济的除铊技术，降低治理成本与环境风险，助力绿色转型，实现经济效益与环境效益的统一。

三、标准编制过程及计划

标准编制从2025年5月开始，预计分为五个阶段：

第一阶段：成立标准编制组

2025年5月16日易门铜业有限公司完成了《铜铅锌冶炼废水除铊技术规范》内部立项工作，同时成立了由易门铜业有限公司牵头，XXXXXX参与标准制定的编制组，组织标准编制。

第二阶段：前期预研究及调研分析

2025年6月-2025年8月，标准编制前，编制组赴易门铜业有限公司、云南铜业股份有限公司西南铜业分公司、楚雄滇中有色金属有限责任公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、昆明金水铜冶炼有限公司、云南驰宏资源综合利用有限公司、云南金鼎锌业有限公司等企业调研了铜铅锌冶炼废水产排、处理工艺、铊浓度、合规性等情况，并充分收集了国内外标准、科技文献等资料，经过一系列试验、检测、分析研究，明确了团标编制的目的、范围和内容框架。

第三阶段：标准起草阶段

2025年9月，编制组制定了标准编制工作计划、编写大纲、明确任务分工及

各阶段进度时间。同时，编制组成员认真学习了GB/T1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》，结合标准制定了工作程序的各环节，进行了探讨和研究。

2025年10月-2025年12月，编制组经过实地调研、咨询、收集有关资料，并结合铜冶炼废水产排特征、处理现状及技术发展趋势，编写完成《铜冶炼废水除铊技术规范》初稿，并召开了编制组首次会议，会议讨论了当前铜冶炼废水相关国内外标准情况，以及铜冶炼企业含铊废水产排特征、现有技术处理现状，确定了标准的总体框架和主要内容。编制组按首次会议纪要内容，对相关意见、建议进行分析、梳理和总结，并对初稿进行认真修改后，编写完成草案稿。

第四阶段：标准立项及征求意见

2026年1月-2026年7月，编制组向云南省环境保护产业协会提交立项申请材料，协会组织专家对标准进行论证，标准通过立项。会后编制组按专家意见进行修改完善后，编制组将标准征求意见稿提交协会，在全国团体标准信息平台和协会官网进行公告。

第五阶段：标准审定计划

2026年8月-2026年12月，针对相关铜铅锌冶炼企业和专家征求意见，编制组计划对反馈意见进行归纳整理，并对征求意见稿进行修改完善，形成送审稿，同时向云南省环境保护产业协会提交送审稿，并通过技术审查会，按审查意见修改完善后，最终形成报批稿。

四、标准制定的基本原则

本标准的制定工作遵循“协调一致、指标可靠、操作性强”的原则，本着技术先进、经济合理要求，按照《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T1.1-2020）编写。

协调一致：本标准与《关于开展涉铊企业排查整治工作的通知》（环办应急函〔2021〕153号）、《关于进一步加强重金属污染防控的意见》（环固体〔2022〕17号）、《云南省涉重金属行业污染防控工作方案》（云环发〔2019〕19号）、《云南省铊污染防控方案（试行）》（云环通〔2023〕126号）、《国家危险废物名录（2025年版）》（部令第36号）、YS/T 1771、HJ 2059、GB 5085.1~7、

HJ 989、HJ 1083、HJ 700、GB/T 41012、HJ 2025、GB 18597、GB 18598 等政策、标准等内容协调一致。

指标可靠：本标准所列出的铜铅锌冶炼废水除铊技术关键指标，是在前期对各种铜铅锌冶炼废水实验室小试和现场生产试验验证基础上，能确保标准中推荐的除铊技术稳定满足铊浓度 $<17\text{ }\mu\text{g/L}$ 的达标排放要求。

操作性强：本标准所列废水除铊技术原理、步骤、关键参数、优缺点和适用范围是在充分调研、实验室小试和现场试验验证基础上提出的，具体、适用、可操作。

五、标准主要内容

本规范针对铜铅锌冶炼废水铊浓度波动大、成分复杂的特点，将工艺技术划分为通用除铊技术和药剂除铊技术两大类，所有技术参数都经多轮实验室小试和生产现场试验验证，兼具科学性与可操作性，主要内容包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、总体要求、废水除铊技术要求、污染控制与安全要求、环境管理要求，具体如下：

5.1 适用范围

适用于铜铅锌冶炼废水除铊处理、铊污染控制和环境管理。锡等其他有色金属冶炼废水可参照执行。

5.2 术语和定义

共明确5项术语，贴合云南铜铅锌冶炼废水产排实际，分别为铜铅锌冶炼废水、污酸、含重金属生产废水、一般生产废水、初期雨水，与《有色金属工业含铊废水处理技术规范》（T/CRRA 9924-2025）的宽泛术语区分，避免适用歧义。

5.3 总体要求

明确废水需按理化性质、铊浓度分类收集、分质处理、梯级回用，污酸、厂区初期雨水需单独收集；优先选用通用除铊工艺，选用专用专利工艺需取得合法授权；工程化应用前需经试验验证确定最优参数，兼顾达标稳定性与经济性；出水达标后优先回用；企业需配事故应急池、储备风险防范物资。

5.4 废水除铊技术要求

5.4.1 技术分类与成熟度说明

通用除铊技术：为无知识产权限制、行业广泛应用的基础技术，包括氧化除铊技术、硫化+氧化除铊技术、硫化+氧化+吸附除铊技术、磁性木质素基水热炭吸附除铊技术4项，均属于成熟应用阶段。其中氧化、硫化+氧化工艺已在有色金属冶炼行业大量应用，硫化+氧化+吸附、磁性木质素吸附技术已完成多轮实验室小试和生产现场试验验证，已在云南驰宏资源、易门铜业、云南金鼎锌业等8家企业落地应用，最长连续运行周期超6个月，运行数据稳定。

药剂除铊技术：为除铊药剂依赖型技术，包括除铊剂+深度净化剂除铊技术、生物制剂除铊技术、复合除铊剂除铊技术3项，均属于工程化应用阶段，已完成实验室小试及生产现场试验验证，在兰坪金鼎锌业、蒙自矿冶、易门铜业等7家企业稳定运行，出水铊浓度均可稳定满足 $\leq 17 \mu\text{g/L}$ 的排放要求，其中生物制剂技术在河南豫光金铅、韶关冶炼厂等企业的应用中，出水铊浓度可稳定 $\leq 1 \mu\text{g/L}$ 。

上述所有推荐技术均经过实验室小试和生产现场试验验证，其中小试重复3次验证、生产现场连续采样6~8批次检测验证。检测数据由云南省有色金属及制品质量监督检验站、易门铜业质检中心、核工业二〇九地质大队等机构出具，数据重现性良好，权威可靠。

5.4.2 主要技术参数确定依据

氧化除铊技术：小试和现场验证显示，氧化剂投加量为总铊浓度的10~30倍时， Ti(I) 氧化为 Ti(III) 转化率超99%，铜铅锌冶炼废水铊去除率达99.34%；pH调控至10~12时， Ti(OH)_3 沉淀去除率超99.5%；生产现场验证pH=11.5时，污泥沉降性能提升20%，故确定pH范围为10~12；絮凝剂投加量经优化，PAC为 $10 \text{ g/m}^3 \sim 20 \text{ g/m}^3$ 、PAM为 $5 \text{ g/m}^3 \sim 10 \text{ g/m}^3$ 时絮体密实、沉淀速率最快，现场运行吨水成本仅0.85元，兼顾达标与经济性。

硫化+氧化+吸附技术：小试和现场验证显示， NaHS 投加量为铊浓度的300~500倍时， Ti_2S 沉淀率超99%，现场优化后投加量可降至 2.8 g/m^3 ；吸附单元二氧化锰基吸附剂投加量 $8 \text{ g/m}^3 \sim 10 \text{ g/m}^3$ 时，可将氧化出水 $15 \mu\text{g/L} \sim 30 \mu\text{g/L}$ 的铊进一步降至 $1 \mu\text{g/L}$ 以下，吨水新增成本仅0.35元。

磁性木质素基水热炭吸附技术：小试和现场验证显示，水热炭投加量100

mg/m³~200 mg/m³、pH为7~9时，初期雨水铊去除率超90%，现场验证投加160 mg/m³即可满足排放要求，吸附剂可重复再生利用4次以上，吨水成本0.8~1.2元。

5.4.3 除铊药剂专利与排他性说明

规范中推荐的3种专用除铊药剂涉及3项第三方专利，但不具有排他性：一是市场供给充足，除规范推荐的专利产品外，国内已有十余种公开专利配方的除铊药剂可供选择，企业可根据实际需求采购合规产品；二是规范明确要求，若选用专利药剂，需自行与权利人协商取得合法许可，不存在强制绑定特定产品的情形；三是规范同步推荐了4种无知识产权的通用工艺，企业可优先选择无知识产权风险的技术路线。后续标准修订时，将进一步补充公开成分的通用除铊技术选项，持续提升标准普适性。

5.4.4 技术选型规则

规范明确企业需结合废水类型、铊浓度、出水要求选择工艺：污酸（总铊浓度0.5 mg/L~6 mg/L）优先选用硫化+氧化+吸附技术，出水可稳定<2 µg/L，或选择硫化+氧化技术，出水可稳定<17 µg/L；含重金属生产废水（总铊浓度0.01 mg/L~2 mg/L）可选用氧化技术、硫化+氧化技术和专用除铊药剂技术，出水稳定<17 µg/L；初期雨水（总铊浓度0.005 mg/L~0.2 mg/L）优先选用氧化技术或磁性木质素吸附技术，兼顾处理效率与运行成本。

5.5 污染控制与安全要求

污染控制方面，废水应分类分质收集，除铊设施按最大水量及铊负荷设计，废气排放须达标，使用硫化剂时应严防H₂S外逸并配套碱洗装置；污泥等固废分类管理，落实防渗、防扬散措施，严防二次污染；须设事故应急池，排污口设置符合GB 25467及GB 25466标准。

安全要求方面，强化劳动安全管理与危化品规范储用，加药间设H₂S报警装置，酸碱作业区配应急冲洗设施，有限空间作业严格执行“先通风、再检测、后作业”，危险部位设警示标识与防护栏；加强职业卫生防护，作业人员须规范佩戴劳保用品，配备配套卫生设施。

5.6 环境管理要求

环境管理需先落实一般要求：建立除铊规章制度、岗位规程与质量管理体系，

制定铊污染应急预案并定期组织培训演练。环境监测需按HJ989、HJ1083等规范建立总铊自行监测制度，检测采用HJ700、HJ748规定方法，有条件的可在除铊单元进出口设在线监测并定期人工比对。固废处置遵循减量化、资源化、无害化原则，先开展属性鉴别后分类合规处置，高铊固废单独收集，落实防渗滤液、抑扬尘等措施，转移执行联单制，各类台账、运行及监测记录保存不少于5年。采样按HJ91.1执行，铜铅锌冶炼废水总铊排放暂按GB25466修改单要求，同时符合属地相关规定，管理及技术人员需经培训上岗。

六、采用国际标准和国外先进标准情况及与国际同类标准水平的对比说明

本标准不涉及国际标准和国外先进标准。目前国际上尚无专门针对铜铅锌冶炼废水除铊的专项技术标准，相关涉铊管控多集中于水质基准、铊排放标准要求中，并未形成适配铜铅锌冶炼废水特征的系统性除铊技术规范。本标准立足云南省铜铅锌冶炼产业实际，经多轮实验室小试、现场生产验证形成技术体系，工艺适配性、参数实操性更强，填补了细分领域技术规范空白，整体除铊技术均有实际应用案例。

七、主要试验验证情况和预期达到效果

7.1 主要试验验证情况

铜铅锌冶炼废水除铊技术试验验证，主要依托易门铜业有限公司、昆明冶金研究院有限公司、云南铜业股份有限公司西南铜业分公司、云南驰宏资源综合利用有限公司，组织开展实验室小试和现场生产试验，验证不同废水除铊技术的可行性和经济合理性。

7.1.1 实验室小试

7.1.1.1 氧化除铊

以铜、铅锌冶炼含重金属生产废水为试验对象，采用氧化+絮凝沉淀除铊技术进行小试验证。两种含重金属生产废水中铊初始浓度分别为1.18 mg/L和0.98 mg/L，处理步骤如下图所示。

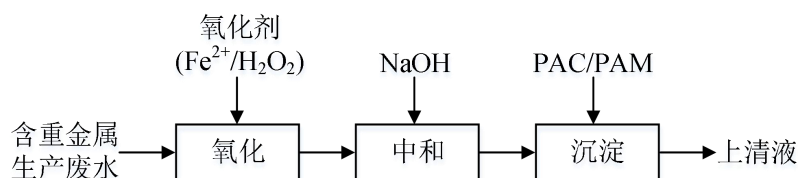


图1 氧化除铊小试步骤

氧化条件： $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量24 mg/L， H_2O_2 投加量36 mg/L，充分搅拌反应45 min，转速200 r/min；中和条件：用20%氢氧化钠溶液调pH=11.0，生成 $\text{Tl}(\text{OH})_3$ 沉淀，搅拌速度转速150 r/min；絮凝沉淀条件：聚合氯化铝(PAC)投加量10 mg/L，聚苯烯酰胺(PAM)投加量6 mg/L，以250 r/min转速搅拌1 min后，再絮凝沉淀45 min；上述试验条件重复3次，铜冶炼废水上清液中铊浓度均值为7.83 $\mu\text{g/L}$ ，铅锌冶炼废水上清液中铊浓度均值为5.79 $\mu\text{g/L}$ 。

铜冶炼含重金属生产废水中铊浓度从 1.18 mg/L 降至 7.83 $\mu\text{g/L}$ ，去除率 99.34%；铅锌冶炼含重金属生产废水中铊浓度从 0.98 mg/L 降至 5.79 $\mu\text{g/L}$ ，去除率 99.41%；两种废水除铊处理药剂成本均为 0.85 元/ m^3 。

7.1.1.2 硫化+氧化除铊

以铜、铅锌冶炼污酸为试验对象，采用硫化+氧化+絮凝沉淀除铊技术进行小试验证。两种污酸中铊初始浓度分别为4.76 mg/L和3.58 mg/L，处理步骤如下图所示。

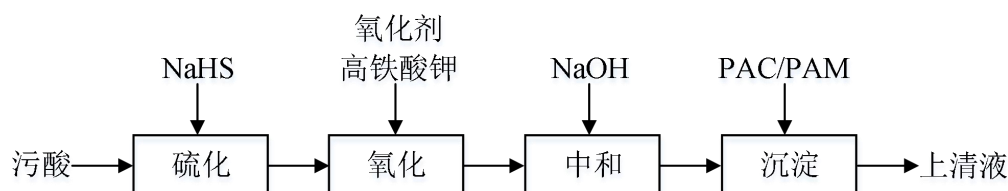


图2 硫化+氧化除铊小试步骤

硫化条件：NaHS投加量1.45 g/L，PAC投加量10 mg/L，PAM投加量8 mg/L，以150 r/min转速充分搅拌反应20 min，生成 Tl_2S 沉淀，再絮凝沉淀30 min；氧化条件：高铁酸钾投加量6.2 mg/L，充分搅拌氧化反应30 min，将 Tl^+ 氧化成 Tl^{3+} ；中和条件：用20%氢氧化钠溶液调pH=11.0，以250 r/min转速搅拌2 min，生成 $\text{Tl}(\text{OH})_3$ 沉淀；絮凝沉淀条件：聚合氯化铝(PAC)投加量10 mg/L，聚苯烯酰胺(PAM)投加量6 mg/L，以250 r/min转速搅拌1 min后，絮凝沉淀30 min。上述试验条件重复3次，铜冶炼污酸上清液中铊浓度均值为3.82 $\mu\text{g/L}$ ，铅锌冶炼污酸上清液中铊浓度均值为3.64 $\mu\text{g/L}$ 。

铜冶炼污酸中铊浓度从 4.76 mg/L 降至 3.82 $\mu\text{g/L}$ ，去除率 99.92%；铅锌冶炼污酸中铊浓度从 3.58 mg/L 降至 3.64 $\mu\text{g/L}$ ，去除率 99.89%；两种污酸除铊处理药剂成本约 7.78 元/ m^3 。

7.1.1.3 硫化+氧化+吸附除铊

以铜、铅锌冶炼污酸为试验对象，采用硫化+氧化+絮凝沉淀+吸附除铊技术进行小试验证。两种污酸中铊初始浓度分别为7.95 mg/L和6.56 mg/L，处理步骤如下图所示。

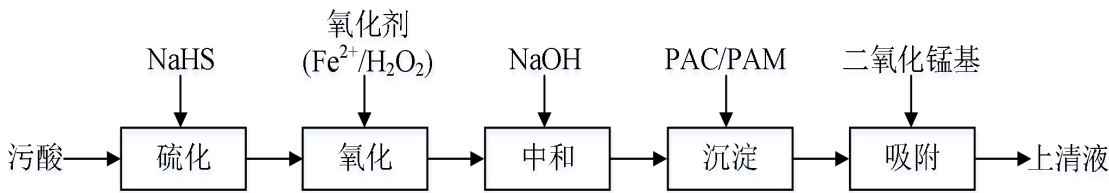


图 3 硫化+氧化+吸附除铊小试步骤

硫化条件：NaHS投加量2.15 g/L，PAC投加量15 mg/L，PAM投加量10 mg/L，以150 r/min转速充分搅拌反应20 min，生成 Ti_2S 沉淀，再絮凝沉淀30 min；氧化条件： $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量48 mg/L， H_2O_2 投加量72 mg/L，充分搅拌氧化反应45 min，将 Ti^+ 氧化成 Ti^{3+} ；中和条件：用20%氢氧化钠溶液调 $\text{pH}=11.0$ ，以250 r/min转速搅拌2 min，生成 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ 沉淀；絮凝沉淀条件：PAC投加量10 mg/L，PAM投加量6 mg/L，以250 r/min转速搅拌1 min后，絮凝沉淀30 min；吸附条件：二氧化锰基粉末吸附剂投加量0.15 mg/L，以150 r/min转速搅拌吸附30 min，再用0.45 μm 膜过滤；上述试验条件重复3次，铜冶炼污酸滤液中铊浓度均值为0.72 $\mu\text{g/L}$ ，铅锌冶炼污酸滤液中铊浓度均值为0.65 $\mu\text{g/L}$ 。

铜冶炼污酸中铊浓度从 7.95 mg/L 降至 0.72 $\mu\text{g/L}$ ，去除率 99.99%；铅锌冶炼污酸中铊浓度从 6.56 mg/L 降至 0.65 $\mu\text{g/L}$ ，去除率 99.99%；两种污酸除铊处理药剂成本均为约 9.86 元/ m^3 。

7.1.1.4 药剂除铊

(1) 除铊剂+深度净化剂除铊

以铜、铅锌冶炼污酸为试验对象，采用多基团除铊剂和深度净化剂除铊技术进行小试验证。两种污酸中总铊初始浓度分别为4.86 mg/L和5.89 mg/L，处理步骤如下图所示。

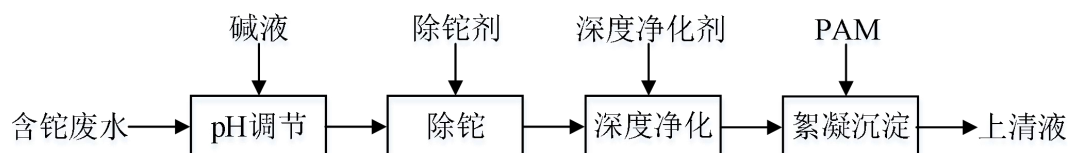


图4 除铊剂+深度净化剂除铊小试步骤

除铊剂处理条件：用20%氢氧化钠溶液调pH=11，除铊剂投加量720 mg/L，充分搅拌反应30 min，转速200 r/min；深度净化剂处理条件：深度净化剂投加量480 mg/L，充分搅拌反应10 min，转速200 r/min；絮凝沉淀条件：PAM投加量10 mg/L，絮凝沉淀45 min；上述试验条件重复3次，铜冶炼污酸上清液中铊浓度均值为3.89 $\mu\text{g/L}$ ，铅锌冶炼污酸上清液中铊浓度均值为4.83 $\mu\text{g/L}$ 。

铜冶炼污酸中铊浓度从4.86 mg/L降至3.89 $\mu\text{g/L}$ ，去除率99.92%；铅锌冶炼污酸中铊浓度从5.89 mg/L降至4.83 $\mu\text{g/L}$ ，去除率99.91%；废水除铊药剂成本为4.8~6.5元/ m^3 。

(2) 生物制剂除铊

以铜、铅锌冶炼含重金属生产废水为试验对象，采用生物制剂除铊技术进行小试验证。两种含重金属生产废水中总铊初始浓度分别为 1.56 mg/L 和 1.38 mg/L，处理步骤如下图所示。

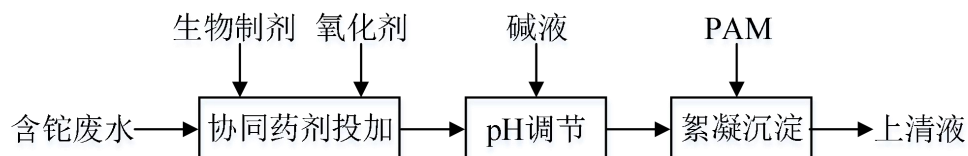


图 5 生物制剂除铊小试步骤

协同药剂投加条件：先投加生物制剂，投加量为生物制剂与废水中总铊质量比 20:1，再投加氧化剂 H_2O_2 ，投加量为 H_2O_2 与生物制剂质量比 3:1，同时以 200 r/min 转速搅拌反应 20 min，生物制剂功能基团上的 Mn^{2+} 被 $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ 部分替代， Tl 可形成稳定沉淀；pH 调节：用 20%氢氧化钠溶液调 pH=10.0，以 200 r/min 转速充分搅拌均匀，生成金属氢氧化物等沉淀；絮凝沉淀：PAM 投加量 10 mg/L，以 250 r/min 转速搅拌絮凝 1 min 后，再静置沉淀 45 min；上述试验条件重复 3 次，铜冶炼废水上清液中铊浓度均值为 6.5 $\mu\text{g/L}$ ，铅锌冶炼废水上清液中铊浓度均值为 5.2 $\mu\text{g/L}$ 。

铜冶炼含重金属生产废水中铊浓度从 1.56 mg/L 降至 6.5 $\mu\text{g/L}$ ，去除率

99.58%；铅锌冶炼含重金属生产废水中铊浓度从 1.38 mg/L 降至 5.2 μg/L，去除率 99.62%；两种废水除铊处理药剂成本均为 9.65 元/m³。

(3) 复合除铊剂除铊

以铜、铅锌冶炼含重金属生产废水为试验对象，采用复合除铊剂除铊技术进行小试验证。两种含重金属生产废水中总铊初始浓度分别为 1.56 mg/L 和 1.38 mg/L，处理步骤如下图所示。

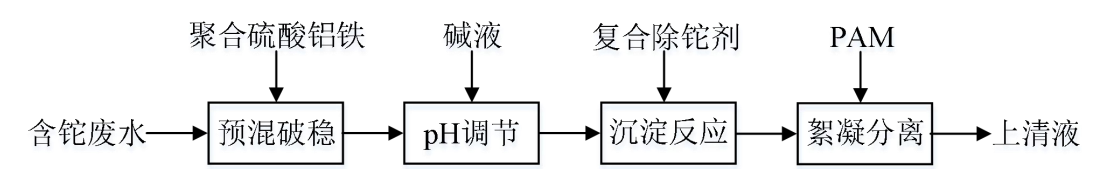


图 6 复合除铊剂除铊小试步骤

预混破稳：投加质量浓度 25%的聚合硫酸铝铁溶液，投加量为 3 mL/L，同时搅拌 7 min；pH 调节：用 20% NaOH 溶液将混合液 pH 调至 9.0，以 200 r/min 转速充分搅拌均匀；沉淀反应：投加复合除铊剂，投加量为 20 mL/L，同时搅拌反应 20 min；絮凝分离：PAM 投加量 6 mg/L，絮凝 6 min 后，再静置沉淀 45 min；上述试验条件重复 3 次，铜冶炼废水上清液中铊浓度均值为 5.4 μg/L，铅锌冶炼废水上清液中铊浓度均值为 4.8 μg/L。

铜冶炼含重金属生产废水中铊浓度从 1.56 mg/L 降至 5.4 μg/L，去除率 99.65%；铅锌冶炼含重金属生产废水中铊浓度从 1.38 mg/L 降至 4.8 μg/L，去除率 99.63%；两种废水除铊处理药剂成本均为 8.76 元/m³。

7.1.1.5 磁性木质素基水热炭

以铜、铅锌冶炼厂初期雨水为试验对象，采用磁性木质素基水热炭吸附除铊技术进行小试验证。两种初期雨水中总铊初始浓度分别为 86 μg/L 和 67 μg/L，处理步骤如下图所示。

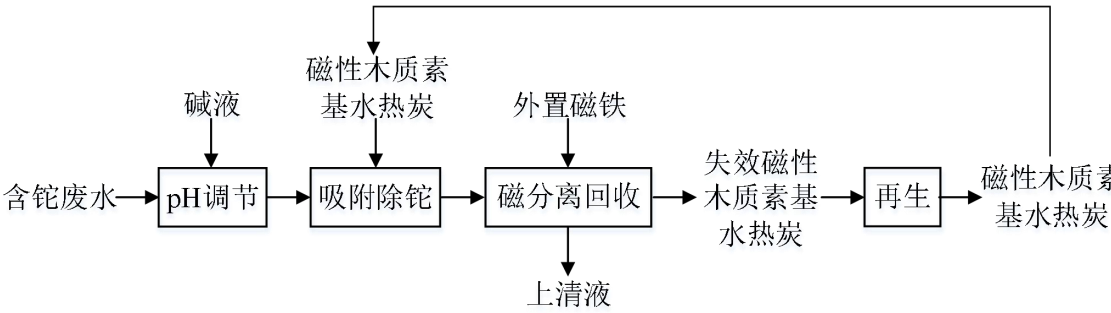


图 6 磁性木质素基水热炭吸附除铊小试步骤

pH 调整：初期雨水自然沉淀 60 min，取上清液 1.0 L，用 20%氢氧化钠溶液调 pH=9.0；吸附除铊：磁性木质素基水热炭投加量 100 mg/L，充分搅拌吸附 20 min；磁分离回收：外置磁铁 30 s 内可完成固液分离；再生循环：用 0.1 mol/L HCl 对失效磁性木质素基水热炭进行解吸，HCl 与磁性木质素基水热炭解吸体积比为 2:1，解吸 3 次后，重复利用 4 次。上述试验条件重复 3 次，铜冶炼厂初期雨水上清液中铊浓度均值为 9.46 $\mu\text{g/L}$ ，铅锌冶炼厂初期雨水上清液中铊浓度均值为 7.58 $\mu\text{g/L}$ 。

铜冶炼厂初期雨水中铊浓度从 86 $\mu\text{g/L}$ 降至 2.58~9.46 $\mu\text{g/L}$ ，去除率 88.79%~97%；铅锌冶炼厂初期雨水中铊浓度从 67 $\mu\text{g/L}$ 降至 1.76~7.58 $\mu\text{g/L}$ ，去除率 88.69%~97.37%；两种初期雨水除铊处理药剂成本为 0.8~1.2 元/ m^3 。

7.1.2 现场试验验证

7.1.2.1 氧化除铊现场验证

云南驰宏资源综合利用有限公司铅锌冶炼废水处理规模为 600 m^3/d ，现有工艺为“硫化+石灰石/铁盐+ CO_2 降硬+絮凝沉淀+过滤+膜系统+蒸发结晶分盐”，其中前端硫化工段出水铊浓度波动较大（80~150 $\mu\text{g/L}$ ），不满足达标排放，并影响后续膜系统稳定性，现增设氧化除铊单元进行现场验证。

1、调整工艺：前端硫化出水进入调节池后，调节池中投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + H_2O_2 进行氧化处理，中和槽投加 30% NaOH 溶液调 pH 至 11.0，絮凝槽投加 PAM，废水先经浓密机进行固液分离，上清液再经填料过滤器，过滤出水即为除铊净化水。 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量 24 g/m^3 ， H_2O_2 投加量 36 g/m^3 ，氧化反应时间 45 min；PAM 投加量 10 g/m^3 ，絮凝沉淀时间 45 min。结果见下表。

表 3 含铊废水氧化除铊结果 1#

批次	调节池铊浓度($\mu\text{g/L}$)	过滤出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)
1	128	8.2
2	96	6.7
3	142	9.1
4	85	5.9
5	112	7.3

由上表知,氧化除铊技术效果较好,过滤出水铊浓度基本维持在 5.9~9.1 $\mu\text{g/L}$ 。氧化除铊小试验证为 pH 调至 11.0 时, Ti^{3+} 与 OH^- 反应形成 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ 沉淀而被去除。

2、调整工艺:前端硫化出水进入调节池后,调节池中投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ 进行氧化处理,中和槽投加 30% NaOH 溶液调 pH 至 11.0,絮凝槽投加 PAM,废水先经浓密机进行固液分离,上清液再经填料过滤器,过滤出水即为除铊净化水。 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量 18 g/m^3 , H_2O_2 投加量 28 g/m^3 ,氧化反应时间 40 min; PAM 投加量 8 g/m^3 ,絮凝沉淀时间 60 min。结果见下表。

表 4 含铊废水氧化除铊结果 2#

批次	调节池铊浓度($\mu\text{g/L}$)	沉淀池出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)	过滤出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)
1	135	7.2	6.9
2	108	6.1	5.8
3	92	5.2	4.9
4	152	8.8	8.5
5	76	4.5	4.2
6	118	6.6	6.3
7	89	5.0	4.8
8	104	5.8	5.5

由上表知,氧化除铊技术效果较好,总铊浓度从调节池进水浓度的 76~135 $\mu\text{g/L}$ 降至过滤出水的 4.8~6.9 $\mu\text{g/L}$ 。

3、调整工艺:前端硫化出水进入调节池后,调节池中投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ 进行氧化处理,中和槽投加 30% NaOH 溶液调 pH 至 11.5,絮凝槽投加 PAM,废水先经浓密机进行固液分离,上清液再经填料过滤器,过滤出水即为除铊净化水。 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 投加量 30 g/m^3 , H_2O_2 投加量 42 g/m^3 ,氧化反应时间 30 min; PAM 投加量 6 g/m^3 ,絮凝沉淀时间 45 min。结果见下表。

表 5 含铊废水氧化除铊结果 3#

批次	调节池铊浓度($\mu\text{g/L}$)	沉淀池出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)	过滤出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)
1	146	6.2	4.7
2	112	5.4	4.6
3	95	4.7	3.9
4	168	6.2	4.8
5	82	4.2	3.5
6	129	5.8	4.6
7	101	5.0	4.2

8	77	3.9	3.1
---	----	-----	-----

由上表知，废水 pH 升至 11.5 并延长沉淀时间后，铊沉淀较完全，污泥沉降性能有所改善，过滤出水铊浓度稳定在 5 µg/L 以下。

4、现废水处理系统：新增氧化除铊单元后，系统集成至现有废水处理工艺中，稳定运行时，调节池氧化除铊单元进水总铊浓度 77~168 µg/L，过滤出水总铊浓度稳定小于 5 µg/L，去除率≥93.51%，药剂成本约 1.25 元/m³，可满足达标排放要求，并有效保障后续膜系统及蒸发结晶分盐工段的稳定运行。

表 6 含铊废水氧化除铊结果 4#

检测项目	铊(µg/L)	备注
调节池水质	77~168	调节池进水包括污酸硫化后液、围堰区雨水和其他生产废水
过滤出水水质	≤5	满足达标排放和后续工段进水要求

5、氧化除铊应用案例

氧化除铊技术已在多家金属冶炼企业成功应用，如《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)修改单（征求意见稿）编制说明、《锡锑汞工业污染物排放标准》(GB 30770-2014)修改单(征求意见稿)编制说明、《钢铁工业水污染物排放标准》(GB 13456-2012)修改单(征求意见稿)编制说明等有 6 家企业应用案例佐证，同时还包括云南驰宏资源综合利用有限公司、云南金鼎锌业有限公司。

7.1.2.2 硫化+氧化除铊现场验证

云南驰宏资源综合利用有限公司铅锌冶炼废水处理规模为 600 m³/d，现有工艺为“硫化+石灰石/铁盐+CO₂ 降硬+絮凝沉淀+过滤+膜系统+蒸发结晶分盐”，其中原污酸铊浓度波动较大（2.3~5.1 mg/L），难以稳定满足后续膜系统进水要求，现通过原有两级硫化工序，并新增氧化深度除铊单元进行现场验证。

1、调整工艺：原污酸进入废水处理系统后，在硫化池投加 NaHS 进行两级硫化反应，随后在调节池投加 H₂O₂ 进行氧化处理；中和槽投加 30% NaOH 溶液调 pH 至 11.0，絮凝槽投加 PAM，废水经浓密机固液分离后，上清液经填料过滤器，过滤出水即为除铊净化水。NaHS 投加量 8.45 g/m³，H₂O₂ 投加量 36 g/m³，氧化反应时间 45 min；PAM 投加量 8 g/m³，絮凝沉淀时间 45 min。结果见下表。

表 3 含铊废水硫化+氧化除铊结果 1#

批次	硫化后液铊浓度(µg/L)	氧化出水铊浓度(µg/L)	过滤出水铊浓度(µg/L)
----	---------------	---------------	---------------

1	4280	22.5	4.2
2	3950	19.8	3.8
3	4620	25.3	4.7
4	3810	18.2	3.5
5	4450	23.1	4.4

由上表知，硫化+氧化技术除铊效果显著，氧化出水铊浓度降至 18.2~25.3 $\mu\text{g/L}$ ，经后续絮凝沉淀及过滤后，最终出水铊浓度稳定在 3.5~4.7 $\mu\text{g/L}$ ，优于单一氧化除铊效果。

2、调整工艺：基于方案一优化药剂投加量与反应时间，降低运行成本。原污酸进入废水处理系统后，NaHS 投加量调整为 3.4 g/m^3 ，高铁酸钾投加量调整为 10.0 g/m^3 ，氧化反应时间维持 30 min；中和槽 pH 仍控制为 11.0，PAM 投加量调整为 10 g/m^3 ，絮凝沉淀时间延长至 60 min。结果见下表。

表 4 含铊废水硫化+氧化除铊结果 2#

批次	硫化后液铊浓度($\mu\text{g/L}$)	氧化出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)	过滤出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)
1	4120	26.7	4.8
2	3680	21.4	4.1
3	4510	29.5	5
4	3920	24.8	4.5
5	4350	28.2	4.9
6	3780	20.6	4
7	4020	25.3	4.6
8	3850	22.9	4.3

由上表知，在优化药剂投加量并延长絮凝时间后，工艺运行成本降低，最终过滤出水铊浓度稳定在 4.0~5.0 $\mu\text{g/L}$ ，满足后续工段进水要求。

3、调整工艺：为进一步强化铊的深度去除，将中和槽 pH 提升至 11.5，同时调整药剂投加量：NaHS 投加量 2.8 g/m^3 ，高铁酸钾投加量 4.5 g/m^3 ，氧化反应时间缩短至 25 min；PAM 投加量 6 g/m^3 ，絮凝沉淀时间维持 45 min。结果见下表。

表 5 含铊废水硫化+氧化除铊结果 3#

批次	硫化后液铊浓度($\mu\text{g/L}$)	氧化出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)	过滤出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)
1	4380	18.2	3.2
2	4020	15.6	2.8
3	4650	20.4	3.6
4	3750	14.3	2.5
5	4210	17.8	3.1

6	3980	16.2	2.9
7	4150	18.9	3.4
8	3820	15.1	2.7

由上表知，pH 升至 11.5 后， Tl^{3+} 更易形成 $Tl(OH)_3$ 沉淀，铊去除率进一步提升，最终过滤出水铊浓度稳定在 2.5~3.6 $\mu\text{g/L}$ ，且污泥沉降性能有所改善，降低了后续过滤系统负荷。

4、现废水处理系统：通过利用现有硫化除铊工序，新增氧化除铊单元后，系统集成至现有废水处理工艺。稳定运行时，原污酸进水总铊浓度为 2.3~5.1 mg/L ，经“硫化+氧化”除铊技术处理后，最终过滤出水总铊浓度稳定 $\leq 5 \mu\text{g/L}$ ，最低可达 2.5 $\mu\text{g/L}$ ，平均去除率 $\geq 99.9\%$ ，药剂成本约 2.80~3.60 元/ m^3 ，有效保障了后续膜系统及蒸发结晶分盐工段的长期稳定运行。

表 6 含铊废水硫化+氧化除铊结果 4#

检测项目	铊浓度(mg/L)	备注
原污酸	3.2~5.1	—
过滤出水水质	≤ 0.005	满足《铅锌工业污染物排放标准》（修改单）总铊浓度 $\leq 0.017 \text{ mg/L}$ 要求

5、硫化+氧化除铊应用案例

硫化+氧化联合除铊技术已在多家金属冶炼企业成功应用，如《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)修改单（征求意见稿）编制说明、《锡锑汞工业污染物排放标准》(GB 30770-2014)修改单(征求意见稿)编制说明、《钢铁工业水污染物排放标准》(GB 13456-2012)修改单(征求意见稿)编制说明等有 5 家企业应用案例佐证，同时还包括云南驰宏资源综合利用有限公司、云南金鼎锌业有限公司。

7.1.2.3 硫化+氧化+吸附除铊现场验证

云南驰宏资源综合利用有限公司铅锌冶炼废水处理规模为 600 m^3/d ，为进一步强化深度除铊效果，保障达标排放和后续膜系统及蒸发结晶分盐工段的长期稳定运行，通过利用现有两级硫化工序，新增“氧化+吸附”单元后，最终过滤出水铊浓度稳定小于 2 $\mu\text{g/L}$ ，其中氧化剂投加到调节池，二氧化锰基粉末吸附剂投加到中间水池。

1、调整工艺：在硫化+氧化出水基础上，继续投加二氧化锰基粉末吸附剂进行深度吸附。氧化出水进入中间水池后，投加二氧化锰基粉末吸附剂 10 g/m^3 ，

搅拌吸附 30 min，随后经填料过滤器过滤，过滤出水即为最终净化水。结果见下表。

表 7 含铊废水硫化+氧化+吸附除铊结果 1#

批次	氧化出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)	吸附出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)
1	22.5	0.78
2	19.8	0.71
3	25.3	0.85
4	18.2	0.69
5	23.1	0.82

由上表知，在氧化出水铊浓度 18.2~25.3 $\mu\text{g/L}$ 条件下，经二氧化锰基吸附剂深度处理后，出水铊浓度降至 0.69~0.85 $\mu\text{g/L}$ ，吸附单元对铊的去除率稳定在 96% 以上，除铊效果显著。

2、调整工艺：优化吸附剂投加量，降低运行成本。针对方案一，将二氧化锰基粉末吸附剂投加量由 10 g/m^3 降至 8 g/m^3 ，搅拌吸附时间维持 30 min，后续过滤流程不变。结果见下表。

表 8 含铊废水硫化+氧化+吸附除铊结果 2#

批次	氧化出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)	吸附出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)
1	26.7	0.82
2	21.4	0.75
3	29.5	0.91
4	24.8	0.79
5	28.2	0.87
6	20.6	0.73
7	25.3	0.84
8	22.9	0.77

由上表知，在吸附剂投加量降低 20% 情况下，最终出水铊浓度仍稳定在 0.73~0.91 $\mu\text{g/L}$ ，满足严苛的深度处理要求，单位水处理药剂成本进一步降低。

3、调整工艺：为进一步挖掘系统潜力，将吸附反应时间由 30 min 缩短至 25 min，吸附剂投加量维持 0.15 mg/L 。结果见下表。

表 9 含铊废水硫化+氧化+吸附除铊结果 3#

批次	氧化出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)	吸附出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)
1	18.2	0.88
2	15.6	0.81
3	20.4	0.95
4	14.3	0.76

5	17.8	0.86
6	16.2	0.83
7	18.9	0.89
8	15.1	0.80

由上表知，在反应时间缩短 17%条件下，吸附出水铊浓度仍能稳定在 0.76~0.95 $\mu\text{g/L}$ 。虽然去除率略有波动，但出水水质依然优于排放标准，有效提升了系统的处理效能。

4、现废水处理系统

在“硫化+氧化”后端集成吸附单元后，系统升级为“硫化+氧化+吸附”除铊工艺。稳定运行时，原污酸进水总铊浓度 2.3~5.1mg/L，经“硫化+氧化”单元处理后，氧化出水铊浓度稳定在 15~30 $\mu\text{g/L}$ ；经吸附单元深度处理后，最终出水总铊浓度稳定小于 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，平均总去除率 $\geq 99.9\%$ 。吨水新增吸附剂成本约 0.35 元/ m^3 ，综合药剂成本约 3.15 元/ m^3 ，保障了全厂废水处理系统的长期稳定运行。

表 10 含铊废水硫化+氧化+吸附除铊结果 4#

检测项目	铊浓度(mg/L)	备注
原污酸	3.2~5.1	/
氧化出水水质	0.015~0.030	进入吸附单元前
吸附出水水质	≤ 0.001	满足《铅锌工业污染物排放标准》(修改单)总铊浓度 $\leq 0.017\text{mg/L}$ 要求

5、硫化+氧化+吸附除铊应用案例

硫化+氧化+吸附联合深度除铊技术凭借优越的处理效果，特别适用于对出水水质要求极高的场景。该技术已在多家金属冶炼企业完成工程化应用，如《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)修改单（征求意见稿）编制说明、《锡锑汞工业污染物排放标准》(GB 30770-2014)修改单(征求意见稿)编制说明、《钢铁工业水污染物排放标准》(GB 13456-2012)修改单(征求意见稿)编制说明等有 5 家企业应用案例佐证，同时还包括云南驰宏资源综合利用有限公司、云南金鼎锌业有限公司。

7.1.2.4 除铊药剂现场验证

（一）除铊药剂现场验证

易门铜业废水处理规模为 400 m³/d。

1. 加药点位置

根据易门铜业废水处理工艺，本次工业试验将铊去除剂、深度净化剂加药点位置见图 1。铊去除剂设在双联氧化槽，深度净化剂设在絮凝槽，废水取样点设在 FBL 过滤器出口。

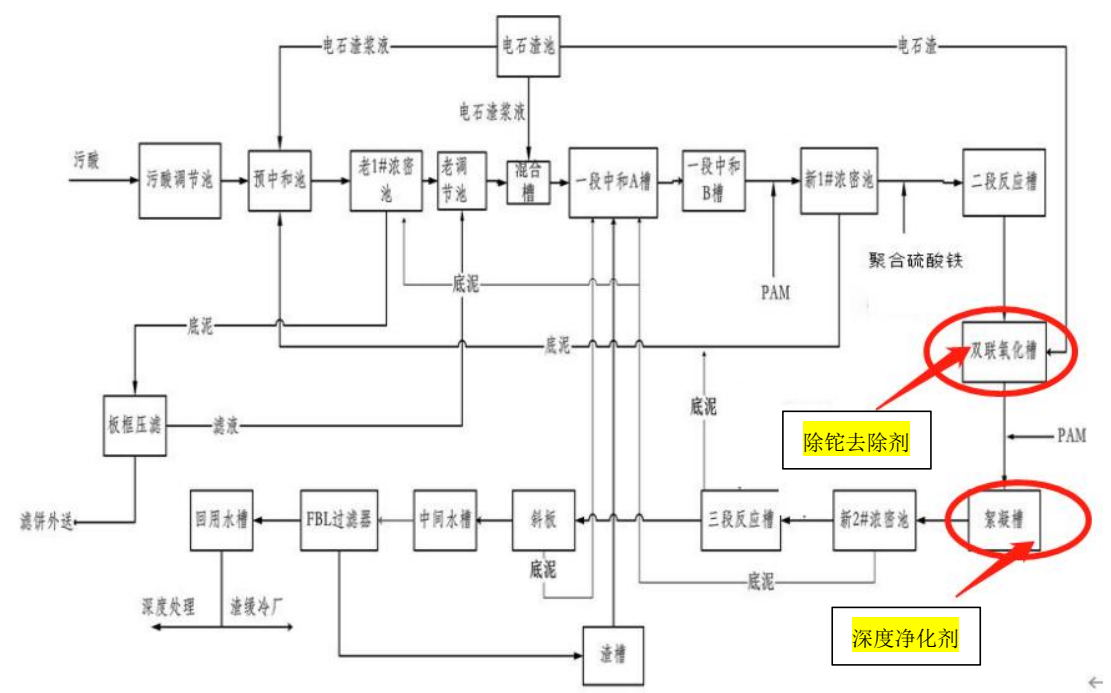


图 7 加药点位置图

2. 药剂及投加量

① 药剂

药剂主要为科力公司自主研发的组合药剂：铊去除剂（T106A）和深度净化剂（T201X）。

表 9 工业试验主要药剂

序号	药剂名称	型号	技术参数（密度）	数量（吨）	备注
1	铊去除剂	T106A	1.07	5.0	液体
2	深度净化剂	T201X	1.07	5.0	液体
3	絮凝剂	PAM	1‰	若干	按原生产用量添加

② 药剂投加量

表 10 药剂投加量

药剂名称	型号	投加量比	备注
------	----	------	----

铊去除剂	T106A	0.4‰-0.5‰	直接投加
深度净化剂	T201X	0.4‰-0.5‰	直接投加
絮凝剂	1‰PAM	按正常生产处理工艺投加	—

3. 试验步骤

a.按选定的加药点位置，布好加药管线；

b.双联氧化槽前端系统工艺控制不变，双联氧化槽 A 槽投加电石渣浆液调节 pH 至 7~9；

c.启动铊去除剂、深度净化剂加药泵开始加药。铊去除剂按进水量的 0.5‰比例投加至双联氧化槽 B 槽，深度净化剂按进水量的 0.5‰比例投加至絮凝槽；

d.当系统正常运行 12h 后，在取样点开始采集第 1 次水样，之后每天取样一次，分离沉淀物后送易门铜业质检中心、核工业二 0 九地质大队实验室、昆明研究研究院检测。

试验加药点现场图片：



图 8 双联氧化槽铊去除剂加入点



图 9 絮凝槽深度净化剂加入点

4. 第一次试验结果

第一次易门铜业废水除铊工业试验结果见下表：

表 11 废水除铊工业试验结果 1#

取样日期	时间	样品名称	加药量		检测结果（μg/L）
			T106A	T201X	
11.30	16:30	新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	0
		过滤器出水			2.4
12.2	15:30	新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	3.54
		过滤器出水			0.1

12.5	9:00	新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	1.04
		过滤器出水			9.7
	16:30	污酸原液	—	—	1640
		老一号浓密池	—	—	742
		新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	3.64
		过滤器出水			0.5
12.6	16:30	新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	4
		过滤器出水			0
12.7	16:30	新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	58.1
		过滤器出水			6.3
12.8	16:47	新 1#浓密池出水	0.4‰	0.4‰	14
	16:47	过滤器出水			8.5
12.9	9:00	过滤器出水	0.4‰	0.4‰	1.48
	16:30	污酸原液	—	—	876
		老一号浓密池	—	—	59.3
		一段 A 槽进口	—	—	31.2
		新 1#浓密池出水	0.4‰	0.4‰	6.12
		过滤器出水			0.72

由上表知，11 月 30 日 16:30~12 月 9 日 16:30，此期间除铊药剂加药点前段废水（新 1#浓密池出水）铊含量普遍较低，均小于排放标准 $17\mu\text{g/L}$ ，仅 12 月 7 日废水含铊超过排放标准。按 0.4‰~0.5‰添加铊去除剂（T106A）和深度净化剂（T201X）后，废水中铊进一步降低，最终过滤器出水铊含量远低于排放标准 $17\mu\text{g/L}$ ，在该加药点添加除铊药剂，废水中铊去除效果明显。

通过 12 月 5 日 16:30 和 12 月 9 日 16:30 两组数据知，原污酸铊含量在 $876\sim 1640\mu\text{g/L}$ ，老一号浓密池铊含量在 $53\sim 742\mu\text{g/L}$ 、一段 A 槽进水铊含量在 $31.2\mu\text{g/L}$ ，表明系统进水中铊含量波动较大，为确保出水稳定达标，可适量添加除铊药剂。

此次工业试验时间较短，前端原污酸、一段 A 槽进口铊含量分析数据少且波动较大，试验数据重线性不足。因此，计划第二次开展工业化试验。

5. 第二次试验结果

第二次易门铜业废水除铊工业试验结果见下表：

表 12 废水除铊工业试验结果 2#

取样日期	时间	样品名称	加药量		检测结果（ $\mu\text{g/L}$ ）
			T106A	T201X	
2.6	9:00	一段 A 槽进水	—	—	16.4
		新 1#浓密池出水	0.4‰	0.4‰	17
		过滤器			7.9
2.7	9:00	一段 A 槽进水	—	—	20.8

		新 1#浓密池出水	0.4‰	0.4‰	20.3
		过滤器			15.5
2.8	9:00	污酸原液	—	—	2760
		老一号浓密池	—	—	219
		一段 A 槽进水	—	—	301
		新 1#浓密池出水	0.4‰	0.4‰	74.7
		过滤器			15.1
2.9	9:00	老一号浓密池	—	—	91.2
		一段 A 槽进水	—	—	55
		新 1#浓密池出水	0.4‰	0.4‰	45.8
		过滤器			17
2.10	13:00	污酸原液	—	—	571.4
		新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	22.2
		过滤器			1.91
2.11	8:00	一段 A 槽进水	—	—	10.4
		新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	16.6
		过滤器			14.3
2.12	8:00	新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	14.8
		过滤器			8.2
2.13	8:00	污酸原液	—	—	488.4
		一段 A 槽进水	—	—	16.5
		新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	13.5
		过滤器			1.68
2.14	8:00	一段 A 槽进水	—	—	25.2
		新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	6.3
		过滤器			15.6
2.15	8:00	污酸原液	—	—	596.48
		一段 A 槽进水	—	—	23.4
		新 1#浓密池出水	0.5‰	0.5‰	29.5
		过滤器			1.91

由上表知，2月6日~2月15日，连续监测各段工序出水中铊含量，虽有一定波动，但除铊药剂加药点前端（新 1#浓密池出水）废水中铊含量普遍超过排放标准 17 μg/L，铊去除剂（T106A）和深度净化剂（T201X）投加量均按进水量的 0.4‰~0.5‰比例投加，过滤器出水铊含量在 1.91~17μg/L，除铊效果明显。

根据本次试验，在现有工艺条件下，在本次试验加药点位置，按最低添加量铊去除剂（T106A）0.4 L/m³ 废水、深度净化剂（T201X）0.4 L/m³ 废水，可保证废水中铊稳定降至排放标准 17 μg/L 以下。

6. 技术经济指标分析

① 技术分析：试验结果表明，铊去除剂投加至双联氧化 B 槽，深度净化剂投加至絮凝槽，出水铊含量小于 17 $\mu\text{g/L}$ ，对铊去除效果明显，废水中铊随渣进入板框压滤带走。

② 经济指标分析：铊去除剂（T106A）和深度净化剂（T201X）均选取 0.4‰ 比例（即 0.4 L/m^3 废水）投加，出水铊含量满足标准要求。除铊药剂成本测算见下表。

表 13 易门铜业生产废水除铊成本测算表

名称	药剂单耗	药剂含税单价 (元/t)	密度	含税金额 (元/ m^3)
铊去除剂 T106A	0.4‰ (即 0.4 L/m^3)	3000	1.07	1.28
深度净化剂 T201X	0.4‰ (即 0.4 L/m^3)	3000	1.07	1.28
合计				2.56

由上表知，根据工业试验结果，易门铜业硫酸厂生产废水除铊处理药剂成本为 2.56 元/ m^3 。

7. 除铊药剂应用案例

目前，除铊药剂除铊技术已在兰坪金鼎锌业二冶炼厂、兰坪金鼎锌业尾矿废水综合处理厂、蒙自矿冶有限责任公司、驰宏锌锗会泽冶炼分公司、易门铜业有限公司、驰宏锌锗曲靖资源综合利用公司、楚雄滇中有色金属有限责任公司完成工业试验；处理后出水中铊浓度能稳定达到《铅、锌工业污染物排放标准》（GB25466-2010） $<0.017 \text{ mg/L}$ 标准限值要求。

（二）生物制剂现场验证

易门铜业废水处理规模为 400 m^3/d 。

1. 调整工艺：1#浓密池出水—二段导流槽加稳定剂—二段双联氧化 A 槽加生物制剂—二段双联氧化 B 槽加聚铁调 pH=7~8—絮凝槽加絮凝剂—2#浓密池—斜板槽—过滤器。稳定剂用量为 0.5 L/m^3 ，生物制剂用量为 0.5 L/m^3 ，二段进水流流量按 30 m^3/h 计算。结果见下表。

表 3 废水工业化试验除铊结果 1#

试验 批次	1#浓密池铊浓度 ($\mu\text{g/L}$)	双联氧化 A 槽铊浓度($\mu\text{g/L}$)	斜板槽铊浓度 ($\mu\text{g/L}$)
1	424	7.2	120

2	296	<0.05	143
3	154	<0.05	78
4	88	<0.05	79
5	<99	<0.05	51
6	72	48	52
7	39	<0.05	33
8	38	<0.05	14

1#浓密池出水加完生物制剂和稳定剂后，除铊效果很好，但斜板槽出水铊出现超标情况。小试实验验证是加入聚合硫酸铁 pH 降至 7~8，导致铊出现反溶情况。

2. 调整工艺：二段导流槽加稳定剂—二段双联氧化 A 槽加聚铁调 pH=7—二段双联氧化 B 槽加电石渣调 pH=10—絮凝槽加生物制剂调 pH=8—絮凝槽出口加絮凝剂。稳定剂用量为 0.5 L/m³，生物制剂用量调整为 0.4 L/m³，二段进水流量按 30 m³/h。结果见下表。

表 4 废水工业化试验除铊结果 2#

试验批次	1#浓密池 (μg/L)	双联氧化 B 槽 (μg/L)	絮凝槽 (μg/L)	2#浓密池 (μg/L)	斜板槽 (μg/L)
1	79	<0.05	—	—	24
2	74	9.4	<0.05	32	36
3	94	<0.05	—	46	36
4	64.3	<0.05	—	37.2	32.3
5	73.3	<0.05	—	18.7	40.4
6	71.2	<0.05	—	29.1	25.9
7	64.6	<0.05	4.2	41.7	38.7
8	25	<0.05	—	24	29
9	24	<0.05	12	13	19
10	31	—	—	—	22

二段双联氧化 B 槽和絮凝槽出水铊检测达标，但 2#浓密池出水和斜板槽出水铊超标原因分析：絮凝沉淀后铊反溶进入水中。

3. 调整工艺：1#浓密机出水—二段反应导流槽加稳定剂—二段氧化 A 槽加生物制剂—二段双联氧化 B 槽加聚铁调 pH=10~11—二段絮凝槽加絮凝剂—2#浓密机出水—三段导流槽加聚铁调 pH=8—三段反应槽加絮凝剂沉淀—三段斜板槽出水—过滤器出水。稳定剂用量为 0.5 L/m³，生物制剂用量为 0.4 L/m³，二段进水流量按 30 m³/h 计算。结果见下表。

表 5 废水工业化试验除铊结果 3#

试验 批次	1#浓密池 ($\mu\text{g/L}$)	2#浓密池 ($\mu\text{g/L}$)	斜板槽 ($\mu\text{g/L}$)	过滤器 ($\mu\text{g/L}$)
1	197	<0.05	24	35
2	147	<0.05	50	48
3	121	18.5	33.5	<0.05
4	92.4	1.7	28.3	19.7
5	—	—	5.4	15.4
6	83.6	15.5	15.5	17.4
7	66	—	10.5	2.7
8	—	—	<0.05	10.5

2#浓密池出水铊已经达标，未出现铊反溶情况，但三段出水铊有超标情况，检查发现 2#浓密池进水口结垢堵塞，沉淀效果差，清理浓密池进水口。

4. 调整工艺：一段混合槽加电石渣调 pH=11.5 以上—一段中和 A 槽加稳定剂—1#浓密机出水—二段反应导流槽加稳定剂—二段氧化 A 槽加生物制剂—二段氧化 B 槽加聚铁调 pH=10~11—二段絮凝槽加絮凝剂—2#浓密机出水—三段导流槽加聚铁调 pH=8—三段反应槽加絮凝剂沉淀—三段斜板槽出水—过滤器出水。一段稳定剂用量为 0.45 L/m^3 ，二段稳定剂用量为 0.2 L/m^3 ，生物制剂用量为 0.4 L/m^3 ，一段进水流量按 $40 \text{ m}^3/\text{h}$ 计算，二段进水流量按 $30 \text{ m}^3/\text{h}$ 计算。结果见下表。

表 6 废水工业化试验除铊结果 4#

试验 批次	1#浓密池 ($\mu\text{g/L}$)	2#浓密池 ($\mu\text{g/L}$)	斜板槽 ($\mu\text{g/L}$)	过滤器 ($\mu\text{g/L}$)
1	11.5	<0.05	<0.05	<0.05
2	2.1	—	<0.05	—
3	<0.05	—	<0.05	—
4	14.2	—	<0.05	—

系统在一段反应增加稳定剂除铊效果良好，出水数据稳定达标，并且 1#浓密池出水铊能达标，但三段斜板沉淀和过滤器结垢严重。

5.调整工艺：一段预中和压滤原水—一段中和 A 槽加稳定剂—一段中和 B 槽加生物制剂—1#浓密机出水—二段导流槽加聚铁（视必要 pH 控制在酸性条件除砷）—二段氧化 B 槽加电石渣上调 pH=8—二段絮凝槽加絮凝剂—2#浓密机出水—三段斜板槽出水—过滤器出水。一段稳定剂用量为 0.75 L/m^3 ，一段生物制剂用量为 0.375 L/m^3 ，一段进水流量按 $40 \text{ m}^3/\text{h}$ 计算。结果见下表。

表 7 废水工业化试验除铊结果 5#

试验批次	一段预中和压滤原水	1#浓密池（ $\mu\text{g/L}$ ）	过滤器（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	638	11.8	5.26
2	638	13.5	7
3	—	13.5	7

在一段除铊，系统在一段中和 A 槽加稳定剂，一段中和 B 槽加生物制剂，1#浓密池出水铊浓度达标，系统出口过滤器铊浓度达标。

6. 现废水处理系统：新增除铊工艺，在一段除铊，可将废水中铊有效去除，随底泥进入板框压滤带走，保证后段出水铊含量 $<17\mu\text{g/L}$ 。

表 8 除铊工序进出水水质 6#

检测项目	铊（ $\mu\text{g/L}$ ）	砷（ mg/L ）	PH
一段 A 槽进水水质	<638	<50	11.5~12.5
斜板出水水质	<17	<0.5	6~9

7. 生物制剂废水除铊应用案例

陕西汉中钢铁集团有限公司废水采用生物制剂脱铊工艺进行处理，出水铊浓度达到《钢铁工业水污染物排放标准》（GB13456-2012）修改单中铊 $<50\mu\text{g/L}$ 标准限值。

中金岭南韶关冶炼厂采用生物制剂脱铊工艺进行处理，出水铊浓度达到《工业废水铊污染物排放标准》（DB 44/1989-2017）中铊 $<5\mu\text{g/L}$ 标准限值。

河南豫光金铅集团有限责任公司采用生物制剂脱铊技术对废水处理站进行升级，升级改造后再保证原有运行效果不受影响前提下，出水中铊浓度可以稳定控制在 0.001mg/L 以下。

江西铜业铅锌金属有限公司废水经生物制剂脱铊处理后，出水中铊浓度稳定达到标准要求，即 $5\mu\text{g/L}$ ，其余重金属离子浓度均达到《铅、锌工业污染物排放标准》（GB25466-2010）标准要求。

云南澜沧铅矿有限公司采用生物制剂脱铊工艺进行深度处理，处理后出水中铊浓度 $<5\mu\text{g/L}$ ，其余污染物达到《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）III 类标准要求。

7.1.2.5 磁性木质素基水热炭现场验证

易门铜业初期雨水现有处理工艺为格栅+自然沉淀+混凝沉淀+过滤”，磁性

木质素基水热炭现场验证处理规模为48 m³/d。原初期雨水总铊浓度为52~89 µg/L，该处理工艺对铊去除率较低，难以稳定满足《铅锌工业污染物排放标准》（修改单）总铊浓度≤17 µg/L 要求。现基于实验室小试成果，在吸附池新增磁性木质素基水热炭吸附单元开展现场验证。

1、调整工艺：原初期雨水经格栅去除大颗粒杂质后，进入调节池自然沉淀60 min，取上清液泵入吸附池，采用30%氢氧化钠溶液在线调节pH至9.0；磁性木质素基水热炭按200 g/m³投加，机械搅拌吸附20 min；反应后混合液进入磁分离机，30s内完成固液分离，出水达标排放。失效炭采用0.1 mol/L HCl溶液在解吸柱中循环解吸，HCl与失效炭体积比2:1，解吸3次后回用。结果见下表。

表3 初期雨水吸附除铊结果 1#

批次	初期雨水铊浓度(µg/L)	吸附出水铊浓度(µg/L)
1	86	9.2
2	78	8.5
3	92	10.1
4	67	7.3
5	81	8.9

由上表知，该技术对初期雨水除铊效果显著，吸附出水铊浓度稳定在7.3~10.1 µg/L，去除率达88.5%~96.5%，明显优于原工艺处理效果。

2、调整工艺：基于方案一优化参数以降低运行成本。将原pH调节值由9.0降至8.5（减少碱液消耗）；磁性木质素基水热炭投加量降至160 g/m³，搅拌时间缩短至16 min；磁分离失效炭解吸液HCl浓度调整为0.08 mol/L，解吸次数维持3次，炭再生回用次数提升至5次。结果见下表。

表4 初期雨水吸附除铊结果 2#

批次	初期雨水铊浓度(µg/L)	吸附出水铊浓度(µg/L)
1	72	8.1
2	85	9.6
3	63	7
4	79	8.8
5	68	7.5
6	91	10.3
7	74	8.3
8	66	7.2

由上表知，优化参数后工艺运行成本明显降低，吸附出水铊浓度稳定在

7.0~10.3 $\mu\text{g/L}$ ，仍满足排放要求，且再生炭吸附性能未出现明显衰减。

3、调整工艺：为进一步强化铊的深度去除，适应更高浓度初期雨水处理需求。将 pH 回调至 9.5，磁性木质素基水热炭投加量提升至 300 g/m^3 ，同时投加 0.1 % PAM 强化絮体形成；磁分离后污泥含水率由 98%降至 95%，降低后续脱水负荷。结果见下表。

表 5 初期雨水吸附除铊结果 3#

批次	初期雨水铊浓度($\mu\text{g/L}$)	吸附出水铊浓度($\mu\text{g/L}$)
1	105	8.2
2	98	7.5
3	112	9.1
4	89	6.8
5	110	8.9
6	93	7.1
7	108	8.7
8	115	9.3

由上表知，在初期雨水进水铊浓度 $124\text{ }\mu\text{g/L}$ 条件下，该技术仍能保持稳定去除效果，吸附出水铊浓度稳定在 $6.8\sim 9.3\text{ }\mu\text{g/L}$ ，且污泥沉降性能明显改善，磁分离效率提升约 20%。

4、现废水处理系统：新增磁性木质素基水热炭吸附单元后，系统集成至现有初期雨水处理工艺。稳定运行时，初期雨水进水总铊浓度 $52\sim 124\text{ }\mu\text{g/L}$ ，经吸附单元处理后，最终出水总铊浓度稳定 $<10\text{ }\mu\text{g/L}$ ，最低可达 $2.8\text{ }\mu\text{g/L}$ ，平均去除率 $>90\%$ ，吸附剂成本约 $0.9\sim 1.1\text{ 元/m}^3$ ，有效保障了系统长期稳定运行和达标排放要求。

表 6 初期雨水吸附除铊结果 4#

检测项目	铊浓度($\mu\text{g/L}$)	备注
初期雨水进水	52~124	含悬浮态及溶解态铊
吸附出水水质	<10	满足《铅锌工业污染物排放标准》(修改单)总铊浓度 $\leq 17\text{ }\mu\text{g/L}$ 要求

5、磁性木质素基水热炭除铊应用案例

磁性木质素基水热炭吸附除铊技术已在易门铜业有限公司、云南铜业股份有限公司西南铜业分公司、云南驰宏资源综合利用有限公司、云南金鼎锌业有限公司厂区初期雨水处理场景成功应用，运行稳定且成本优势显著。

7.1.3 技术筛选

采用硫化、氧化、沉淀、吸附、除铊药剂等中一种或多种组合技术，依托易门铜业有限公司、云南驰宏资源综合利用有限公司等试点单位的实验室小试和现场生产/中试验证数据，结合铜铅锌冶炼不同废水的产排特征，以铊去除率高、出水稳定满足 $\leq 0.017 \text{ mg/L}$ 排放限值、吨水运行成本可控为核心筛选技术指标，兼顾除铊技术成熟度、二次污染防治可行性，最终确定分级分类推荐废水除铊技术：一般生产废水适配氧化+絮凝沉淀除铊技术，吨水成本约0.85元；复杂污酸优先选用“硫化+氧化+絮凝沉淀”“硫化+氧化+絮凝沉淀+吸附”除铊技术，出水铊浓度最低可至 $0.35 \mu\text{g/L}$ ；低浓度初期雨水推荐磁性木质素基水热炭吸附法，吨水成本0.8~1.2元；除铊剂、生物制剂等成熟药剂法可作为补充选择。所有推荐技术均具备工程应用案例，适配云南本地冶炼企业实际工况。

7.1.4 关键技术参数

采用硫化、氧化、絮凝沉淀、吸附、除铊药剂、生物制剂等技术组合，依托易门铜业、驰宏资源综合利用有限公司等试点单位，完成系列实验室小试与现场生产验证，筛选形成适配不同含铊废水类型的推荐技术：氧化+絮凝沉淀、硫化+氧化+絮凝沉淀、硫化+氧化+絮凝沉淀+吸附、除铊药剂、磁性木质素基水热炭吸附，各技术的关键技术参数详见本投标正文。所有技术关键参数都经多轮验证，出水稳定满足 $\leq 0.017 \text{ mg/L}$ 排放限值要求，运行稳定、成本可控，故纳入团标推荐技术的关键参数。

7.2 预期达到效果

建立分级分类的差异化除铊技术体系，匹配不同来源和铊浓度的铜冶炼废水；形成高效低成本、操作规范的单一及组合除铊技术方案，提供关键优化参数，确保外排水铊浓度稳定 $\leq 0.017 \text{ mg/L}$ ；构建废水铊污染物监测与追溯机制，推动企业完善自行监测、台账管理和应急响应体系；加强除铊过程污染控制与安全管理，规范 H_2S 逸散防控及污泥处置，防范二次污染；促进除铊技术工程化应用，提升废水回用率，推动行业涉铊环境管理规范化。

八、与现行法律、法规和政策及相关标准的协调性

本标准的制定过程、技术指标选定、检验方法的设置等符合现行法律、法规、政策及相关国家、行业和地方标准。制定过程中参考了相关国家、行业和地方标

准，在相应内容的制定方面与现行标准保持衔接和一致，便于参考实施。

本规范与《有色工业含铊废水处理技术规范》（T/CRRA 9924-2025）的区别说明如下表所示：

表1 本规范与《有色工业含铊废水处理技术规范》的区别

序号	内容	本规范	T/CRRA 9924-2025	区别说明
1	适用范围	适用于铜铅锌冶炼废水除铊处理	适用于有色金属工业含铊废水处理	废水除铊技术属于新兴技术，不同行业有色金属废水水质差别巨大，目前仍缺乏普适性的工程化废水除铊经验和案例，较为宽泛的适用范围不利于废水除铊技术的推广应用；而本规范仅适用铜铅锌冶炼废水，推荐除铊技术针对性和操作性强，均有工程化应用成功案例，利于推广应用
2	术语和定义	定义了铜冶炼废水、铅锌冶炼废水、污酸、含重金属生产废水、一般生产废水、初期雨水 6 个术语	定义了有色金属、有色金属工业、有色冶金工业含铊废水、高盐高铊废水、低浓度含铊废水、酸性含铊废水、高铊废酸溶液 7 个术语	对术语的定义完全不同
3	除铊技术	推荐了氧化、硫化+氧化、硫化+氧化+吸附、除铊药剂、磁性木质素基水热炭等 7 种除铊技术	推荐了多硫基除铊剂、过渡金属（氢）氧化物复合除铊剂、生物制剂、多金属耦合共析、磁性复合材料 5 种除铊技术	(1) 推荐技术不同：详见左边推荐除铊技术，本团标一般生产废水适配氧化除铊技术，复杂污酸优先选用硫化+氧化、硫化+氧化+吸附除铊技术，低浓度初期雨水推荐磁性木质素基水热炭吸附技术，而除铊剂、生物制剂等成熟药剂法可作为补充；T/CRRA 9924-2025推荐的除铊技术大多有专利保护； (2) 技术内容不同：两团标的除铊技术内容完全不同，其中包括除铊剂和生物制剂；T/CRRA 9924-2025中生物制剂为中南大学专利技术，本团标中生物制剂为赛恩斯环保股份有限公司专利技术； (3) 工程化应用程度不同：T/CRRA 9924-2025中仅有多硫基除铊剂和生物制剂有工程化应用案例，而本团标推荐除铊技术均有工程化应用案例。
4	污染控制与安	污染控制要求 7 个条款、安全要求 5 个条款	污染控制要求 3 个条款、安全要求 6 个条款	条款数量不同，内容描述也基本不同

	全要求			
5	环境管理要求	一般要求2个条款、环境监测要求3个条款、固废处置要求2个条款、采样与排放要求2个条款、人员与运行管理4个条款	检测要求6个条款、固废处置要求1个条款、采样与排放要求2个条款、人员与运行管理3个条款	条款数量不同，内容描述也基本不同

考虑到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》（GB 25467-2010）及其修改单暂未规定废水总铊排放浓度限值，根据《云南省铊污染防控方案（试行）》（云环通〔2023〕126号）规定：铜冶炼企业废水总铊排放浓度限制参照《铅、锌工业污染物排放标准》修改单执行，相关标准发布后从其规定，故本团标中铜铅锌冶炼废水总铊排放浓度均按 GB 25466 修改单执行，待铜冶炼废水涉铊排放标准发布后从其规定。

九、贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，由云南省环境保护产业协会和易门铜业牵头组织针对性宣贯，覆盖云南省铜铅锌冶炼企业、环保运维单位、属地生态监管部门，明确分类分质废水除铊技术选型、污染控制、安全运行、监测台账等要求，相关单位需对标自查现有除铊工艺短板，按标准正式实施日期落实整改，外排废水中总铊浓度需同时满足本标准、国家/行业现行标准、属地涉铊管控要求及排污许可规定。

建议监管部门将本标准作为云南省涉铊企业排查、执法判定的核心技术依据；企业优先选用经小试、现场验证的通用非排他性除铊技术，若选用除铊药剂等专利产品，需自行购买或与专利权人协商取得合法许可，避免侵权；运行中严格落实H₂S逸散防控、含铊污泥属性鉴别与合规处置要求，防范二次污染；实施后可结合工程反馈优化参数，后续修订可合理补充工况适配内容。

十、废止现行团体标准的建议

建议不废止任何现行团体标准，依据如下：现行涉铜铅锌冶炼废水、含铊废水相关团体标准中，暂无云南省内专门针对铜铅锌冶炼废水除铊的专项团标，本标准属于填补省内该类规范空白的新增专项标准，与团标《有色金属工业含铊废

水处理技术规范》（T/CRRA 9924-2025）、铜铅锌冶炼废水治理/循环利用类现有标准适用范围、技术侧重均不同，为互补关系而非替代关系。

本团标所有推荐除铊技术均经过云南本地企业小试、现场试验验证，更适配云南铜铅锌冶炼企业工况管控要求，可与现行相关标准配套使用，无冲突替代必要，故不涉及废止现行团体标准。

十一、涉及的著作权、专利信息

本团标未挪用、抄袭第三方成果，不涉及第三方著作权侵权问题。目前除铊药剂主要包括《除铊药剂及其制备方法和使用方法 CN 202410943199.5》《一种工业废水除铊剂及其制备方法和应用 CN202411509977.6》《一种可在不同pH下分别实现除铊和除氟的新型药剂、制备方法及废水处理方法 CN 202510111621.5》《一种水处理用的除铊药剂套件及水处理方法 CN 202510017278.8》《一种用于处理含铊废水的方法 CN 202511207529.5》《一种用于水处理的除铊药剂组合及水处理方法 CN 202510017269.9》《一种用于选矿废水除铊药剂 CN 202411079374.7》《用于处理含铊废水的复合除铊剂及其制备方法 CN 202411458581.3》《生物制剂直接深度处理重金属废水的方法 CN 200810143860.5》《铁掺杂锰氧化物生物制剂及其制备方法、应用 CN 202510489026.5》《一种生物制剂制备方法和处理含铊废水的方法 CN 202110736036.6》《一种处理工业污水的微生物制剂及其制备方法 CN 201711428726.5》《一种吸附铊离子的生物吸附剂及其制备方法和应用 CN 201710332077.2》《一种生物处理硐坑水中铊的方法 CN 201410555271.3》《一种含铊重金属废水同步深度脱除的处理方法 CN 202011232046.8》等15个相关专利，相关权属归第三方权利人所有。按标准化工作导则要求，本文件发布机构不承担识别专利的责任。

结合前期专家评审意见及上述分析，废水除铊药剂的选择较多，不存在排他性，本团标中提到的三种除铊药剂是经市场调查企业使用较多，故作为推荐技术。三种除铊药剂分别涉及《一种生物制剂制备方法和处理含铊废水的方法 CN 202110736036.6》《用于处理含铊废水的复合除铊剂及其制备方法（湖南有色-授权-和应用 CN 202411458581.3》《一种工业废水除铊剂及其制备方法和应用

CN202411509977.6》三个专利，药剂使用方若采用非标专利产品，需自行购买或与专利权人协商取得合法许可，避免侵权；后续标准修订时，可补充公开成分的通用除铊技术选项，提升标准普适性。

十二、重要内容的解释和其它应予说明的事项，如参考资料目录等

本标准主要参考政策文件：《云南省铊污染防控方案（试行）（云环通〔2023〕126号）》；

主要参考标准：《铅、锌工业污染物排放标准（GB 25466）修改单》《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别（GB 5085.1）》《危险废物鉴别标准 急性毒性初筛（GB 5085.2）》《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别（GB 5085.3）》《危险废物鉴别标准 易燃性鉴别（GB 5085.4）》《危险废物鉴别标准 反应性鉴别（GB 5085.5）》《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别（GB 5085.6）》《危险废物鉴别标准 通则（GB 5085.7）》《铜、镍、钴工业污染物排放标准（GB 25467）》《含有色金属固体废物回收利用技术规范（GB/T 41012）》《危险废物贮存污染控制标准（GB 18597）》《危险废物填埋污染控制标准（GB 18598）》《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准（GB 18599）》《铜冶炼废水循环利用技术规范（YS/T 1771）》《铜冶炼废水治理工程技术规范（HJ 2059）》《危险废物鉴别技术规范（HJ 298）》《排污单位自行监测技术指南 有色金属工业（HJ 989）》《排污单位自行监测技术指南 水处理（HJ 1083）》《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法（HJ 700）》《水质铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 748）》《危险废物收集贮存运输技术规范（HJ 2025）》《污水监测技术规范（HJ 91.1）》等；

主要参考文献：《Removal of thallium in water/wastewater: A review》《Removal of thallium from aqueous solutions using Fe-Mn binary oxides》《Highly efficient removal of trace Thallium from contaminated source waters with ferrate: Role of in situ formed ferric nanoparticle》《Thallium pollution in China and removal technologies for waters: A review》《Magnetic hydrochar derived from waste lignin for thallium removal from wastewater: Performance and mechanisms》。