

有色金属选矿废水处理研究现状与进展

郑永兴¹, 黄宇松^{1,2}, 吕晋芳^{1,2}, 胡盘金¹, 包凌云¹

(1. 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 有色金属选矿废水常呈酸性或碱性, 含有大量以选矿残留药剂、悬浮物及金属离子为主的污染物。随着矿产资源不断被开发利用, 此类废水已成为矿山环境、水体及土壤污染的来源之一, 若直接将其用于选矿工艺, 各类污染物会损害选矿设备、影响选矿流程、降低精矿品质, 故此类废水的综合处理已成为我国乃至世界亟待解决的问题。文章对有色金属选矿废水的处理方法进行总结, 阐述了近年有色金属选矿废水处理研究现状, 展望其未来的发展方向。

关键词: 废水; 有色金属选矿; 处理方法; 循环回用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.027

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)02-0177-07

近年来, 我国对有色金属资源的需求高速增长, 在工业蓬勃发展的同时, 产生的工业废水量也在逐年上升, 其中包括有色金属采矿废水, 有色金属选矿废水及有色金属冶炼废水等。其中有色金属选矿废水的排放量大, 性质与成分复杂, 含有大量污染物, 若直接排放势必污染周围水体与土壤环境, 给自然生态造成严重破坏, 危害人类健康^[1]。

有色金属选矿废水产生后, 对其处理至各指标均达标后可直接排放, 但直接排放对废水处理工艺要求较高, 而在分质回用前, 也需针对性处理废水中的污染物, 使废水满足回用指标^[2]。文章针对废水主要污染物的处理方法, 阐述了近年来有色金属选矿废水处理的研究现状与进展。

1 有色金属选矿废水的来源及成分

矿山废水是整个矿山作业过程中产生的所有废水的总称, 包括矿场排水、选矿工艺排水、矿渣堆积场浸出水和尾矿池溢流水等^[3]。有色金属选矿废水水量巨大, 其中绝大多数为以浮选为主的

选矿过程产生的废水, 其次为精矿、中矿等浓缩脱水时的溢流水, 这类废水的性质与成分复杂, 有毒有害物质种类较多, 不同矿石的分选工艺也有所不同, 废水中的污染物的种类及含量也不同, 矿石经重选、磁选工艺处理后, 产生的废水中主要污染物为悬浮物, 浮选过程产生的选矿废水量是最大的, 其中污染物则以残留药剂及金属离子为主^[4]。有色金属选矿废水的来源与成分见表1。

表1 有色金属选矿废水来源及成分^[5]

废水来源	废水主要成分
破碎、筛分除尘废水	含少量矿石颗粒、悬浮物等
洗矿废水	含少量矿石颗粒、泥沙等; pH<7时, 可能少量含金属离子
选矿作业废水	含大量悬浮物、浮选药剂及其分解产物、金属离子等, 多呈酸性或碱性
设备冷却水	水温高, 基本不含污染物质
厂房清洁水	含部分悬浮物、浮选药剂及其分解产物、金属离子等

2 有色金属选矿废水的危害

有色金属选矿废水常呈酸性或碱性, 进入水

收稿日期: 2020-11-23

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51904129); 云南省教育厅科学研究基金项目(2019J0037); 云南省基础研究专项(202001AU070028); 昆明理工大学分析测试基金(2020T20180033, 2020T20150055)

作者简介: 郑永兴(1986-), 男, 博士后, 副教授, 研究方向为复杂金属资源选冶。

通信作者: 吕晋芳(1985-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为复杂金属资源选冶。

体后, 会破坏水体自净能力, 其中悬浮物, 会使水体透明度下降, 影响植物光合作用, 破坏水中生物的生活环境^[6]。废水中的残留药剂与重金属离子会严重污染周围土壤及水体环境, 且对水生生物有毒害作用, 会随食物链进入人体, 最终危害人体健康。

有色金属选矿废水中的残留药剂会破坏浮选工艺的药剂制度, 从而影响矿物的分离效果^[7]。陈顺佼等^[8]利用絮凝剂 PAM 和 PAC 处理前后的选矿废水浮选某厂铝土矿, 考查残留浮选药剂对浮选指标的影响, 结果表明经处理后的废水整体浮选指标低于自来水, 且当 PAM 残留量超过 0.06 g/t 时, 精矿回收率及铝硅比下降, 原因是 PAM 使细粒矿物聚团, 进入精矿产品。当 PAC 的残留量大于 500 g/t 时, 会导致铝土矿浮选过程中的泡沫量过大, 致使捕收剂失效。

有色金属选矿废水中的悬浮物会吸附矿石颗粒, 促使颗粒间的团聚, 使矿浆流动性降低, 且其易被机械夹带, 会使磨矿效果变差^[9]。浮选过程中, 过量的悬浮物吸附浮选药剂, 增加药剂消耗量, 且附着在矿物表面, 改变其表面物化性质, 阻碍其与药剂作用, 影响精矿质量。

金属离子对矿物浮选的干扰较大, 其会生成氢氧化物胶体或硫化物沉淀附着于矿物表面, 阻碍药剂与矿物表面的作用^[10], 也会消耗药剂用量。李瑞等^[11]研究了某铜硫钨多金属矿尾矿水回用时对浮选的影响。通过对比尾矿水与自来水浮选实验, 发现使用自来水时铜品位比使用尾矿水时高出 2.96%, 硫精矿中 S 的回收率高出 4.22%。此外, 利用废水浮选白钨矿时, 其回收率随着废水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 三种离子浓度的升高而下降。

3 有色金属选矿废水处理研究现状及发展趋势

对有色金属选矿废水系统性处理前, 一般先对其进行预处理, 即首先滤除选矿废水中的大颗粒物, 可提高后续处理效率。自然净化法是一种常用的预处理方法, 将废水排至尾矿库存放, 废水中的悬浮物能自然沉降, 部分残留药剂和有机物也能因自身不稳定性而分解, 在自然氧化、生物净化等作用下, 部分悬浮物、残留浮选药剂

和重金属络合物能被去除。张春菊等^[12]在处理白钨选矿废水时, 先采用磁预处理促进 PAC 及 PAM 的絮凝, PAC、PAM 能够在 70 min 后取得较佳的絮凝效果, 仅在磁预处理后, 废水回用率即可达 71% 和 70%, 同时废水中重金属离子的化学性质受到磁预处理的作用而改变, 更易与 PAC 络合, 与 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 形成难溶沉淀而去除。

3.1 有色金属选矿废水处理研究现状

处理有色金属选矿废水常采用的方法以酸碱中和法、吸附法、化学氧化法、混凝沉淀法及化学沉淀法等为主。绝大多数方法都能够在一定程度上同时处理不同种类的污染物, 而非某一种污染物。

3.1.1 酸碱中和法

酸碱中和法的原理是通过外加碱性或酸性物质, 如硫酸、盐酸、石灰、氢氧化钠、酸性废水、碱性废水等, 中和 H^+ 或 OH^- , 再根据金属离子沉淀物质溶解度的差异调整废液 pH 值。酸碱中和法操作简单且运行成本低, 但易导致设备及管壁结垢甚至二次污染。因此, 其常与吸附法、化学氧化法、化学沉淀法等技术联用。

Jianhua Kang 等^[13]研究了一种高效且环保的新技术, 即利用废酸处理废水, 经处理后的废水回用于白钨矿选别, 其粗选回收率提高了 5%。原废水在碱性条件下, Ca^{2+} 会生成 $Ca(OH)_2$ 沉淀, 从而影响白钨矿浮选。但废酸能够降低废水的 pH 值, 减少 $Ca(OH)_2$ 生成, Ca^{2+} 更多的以 $CaSiO_3$ 的形式沉淀, 并吸附废水中的细小颗粒共同沉降。

李香兰^[14]处理某以黄铁矿、闪锌矿和方铅矿为主的酸性选矿废水, 其 pH 值为 3~5, 含有大量金属离子, Fe^{2+} 浓度为 8~12.3 mg/L、 Zn^{2+} 浓度为 6~30 mg/L、 Pb^{2+} 浓度为 0.04~0.06 mg/L, Mn^{2+} 浓度约 1.95 mg/L, SO_4^{2-} 浓度 800~1200 mg/L, 镉、砷含量较低。采用酸碱中和法, 处理该选矿废水, 向其投加石灰水中和 H^+ , 随着用量的增加, Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 明显去除, pH 值约在 9 时, 三者的去除率可达 90%、97% 和 95%。

3.1.2 吸附法

利用多孔固体吸附剂吸附废水中的一种或数种组分, 从而去除废水中污染物的方法即为吸附法。常用的吸附剂有硅藻土、活性炭、粉煤灰及其改性产物等, 吸附剂一般成本不高, 但其吸附能力通常有限^[15]。

Evgenia Iakovleva 等^[16]分析和评价了近年利用低成本吸附剂净化选矿废水的相关资料, 阐明各种废渣作为吸附剂处理选矿废水, 能够取得一定效果, 尤其是对于重金属离子的吸附效果显著, 且经化学改性后的材料比未改性的材料具有更高的吸附能力, 例如经化学改性后的稻壳、锯末、甘蔗渣等植物废弃物, 对去除废水中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等有较好的吸附效果。利用低成本吸附剂处理选矿废水, 在废物再利用的同时, 也可净化废水。

付凯^[17]利用活性炭、粉煤灰和木炭处理选矿废水中的有机物, 结果表明, 活性炭的吸附效果较好, 2 g/L 活性炭能去除废水中 84.7% 的 SEW 和 67.1% 的 SEA。利用活性炭处理 SEW 时, 其去除率随 pH 值升高而先增加, 当 pH 值达到 7.5 并继续升高时, 去除率减少, 但处理 SEA 时, 其去除率随 pH 值的升高而减小。随着时间的增加, 两种有机污染物的去除率逐步增加至平稳, 随着温度的升高, 二者去除率均逐渐降低。

陆铠镔等^[18]考查了改性沸石对于选矿废水中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附性能。利用盐酸和 NaOH 溶液浸渍使沸石改性, 获得 H 型沸石及 Na 型沸石。实验结果表明, H 型和 Na 型沸石对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附率相似, 沸石对 Zn^{2+} 的吸附量随 pH 值的升高而上升, 但对 Cu^{2+} 则相反, 吸附效率随时间的增加而上升, 沸石粒度在 +0.15 mm 时, 能获得最大吸附量。在较佳条件下, 改性废水对选矿废水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除率均可达 99.8%。

吸附剂的选择取决于废水组成, 结合实际寻找适宜的吸附剂组合是吸附处理的关键。有时改性材料的吸附性能更好, 未来吸附法的发展前景应着眼于利用改性措施以改变吸附性能。

3.1.3 化学氧化法

废水中部分污染物可自然降解, 但其中降解难度大的有机物可通过外加氧化剂处理^[19]。化学氧化法反应迅速, 出水水质高, 处理含残留浮选药剂较多的浮选废水效果较好。然而, 强氧化剂用量不足, 则处理程度不够, 用量过多则会对水质造成其它影响, 所以化学氧化法的关键在于合理配药。化学氧化法使用的氧化剂以臭氧、Fenton 试剂、ENFI 合成药剂等为主。

李诺等^[20]考查了选矿废水中常见的五种残留

药剂 Z200、丁黄药、MIBC、DETA、黑药在不同条件下的降解情况。自然条件下, MIBC 降解较快较完全。Z200、丁黄药和黑药降解效果较差, DETA 自然降解效果最差。利用常见氧化剂与 ENFI 合成药剂处理自然降解较差的 4 种药剂, 结果表明, ENFI 合成药剂的氧化降解作用更好, 其对黑药、丁黄药、Z200 及 DETA 的 COD 去除率分别可达 100%、90%、90%、85%。

Xiangsong Meng 等^[21]分别采用混凝—絮凝法、吸附法和 Fenton 氧化法以降低选矿废水中的 COD。以聚合硫酸铁为混凝剂、聚丙烯酰胺为絮凝剂、活性炭为吸附剂、 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 组合作为 Fenton 试剂。实验结果表明, 吸附法和 Fenton 氧化法均能有效降低尾矿坝废水的 COD, 且 Fenton 氧化法的处理效果最佳, 废水中的 COD 由 183 mg/L 可降至 50.0 mg/L, 达到排放要求, 且 Fenton 氧化工艺的成本较低。

Kuixin Cui 等^[22]在不添加任何表面活性剂的情况下, 通过水热法成功合成了高比表面积的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米线, 其能够通过光催化降解异丙基黄原酸钠, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米线降解异丙基黄原酸钠的效率, 能够反应 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米线的光催化活性。实验结果表明, 当光照强度为 250 W, 时间为 90 min 时, 利用 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米线处理浓度为 10 g/L 的异丙基黄药, 异丙基黄药最终能够被降解为异丙醇和二硫化碳, 其降解率可达 95%。

3.1.4 化学沉淀法

化学沉淀法是利用能够与废水中的溶解性污染物反应而生成难溶沉淀的沉淀剂处理废水的方法, 此法操作简便、经济可行性高, 尤其处理重金属离子含量高的选矿废水时, 效果显著。

Manoj Kumar 等^[23]研究了硫酸盐还原菌生物硫化沉淀法处理重金属离子含量较高的选矿废水。这类化学沉淀法使硫酸盐首先在 SRB 的作用下还原成硫化物, 硫化物再与金属离子发生反应, 形成不溶性金属硫化物沉淀, 故也可用此法进行废水中的金属回收。运用此法时, 混合菌群能取得比单一菌种更高的处理效率。此外还发现, pH 值也是决定沉淀效率的关键, 处理 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的 pH 值确定为 2.8、7.5~8.5、5.5~6.0。

田宇等^[24]在处理某氮磷废水时, 以镁板作阳极溶解出 Mg^{2+} , 使氮磷生成磷酸镁、磷酸铵镁进

而沉淀。实验结果表明,当 pH 值 <7 、减小氮磷比并增大电流密度能提高氮磷去除率,Cl⁻浓度对其去除率没有影响,当反应时间为 20 min,初始 pH 值=3、氮磷比=1:3、Cl⁻浓度 5000 mg/L 且电流密度 40 mA/cm² 时,氨氮、总磷去除率达 83.28% 和 98.38%。电化学沉淀法能够减少药剂投加量,是兼具环保性和经济可行性的方法。

Jianhua Kang 等^[25]利用废酸等处理选矿废水。利用白钨矿浮选废水的副产物替代氯化钙,以化学沉淀法去除该废水中的硅酸盐。结果表明,Ca:Si 摩尔比大于 1.0 时,硅酸去除率达 90%。降低 pH 值后,聚硅酸的生成可提高硅酸盐去除效果,减少钙的使用量。实验中的废酸、废碱成本均低于常规药剂成本。针对某厂循环水进行工业实验,废酸用量为 75.24 t/d 时,回水中硅含量由 1200 mg/L 降至 200 mg/L,硅酸盐去除率达 85%。

3.1.5 混凝沉淀法

混凝沉淀法是利用混凝剂的混凝作用,使废水中的胶体、悬浮物脱稳并形成絮凝体沉降而处理废水的方法。混凝沉淀法常用的混凝剂包括聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)、三氯化铁、硫酸亚铁等^[26]。

陈谦^[27]为实现某白钨矿选矿废水的循环利用,采用酸碱联用混凝沉淀法处理废水,即以一定量的硫酸,将废水中的水玻璃水解为硅酸后,再向废水中加入一定量的 Ca(OH)₂,将硅酸转化为具有易于沉淀的硅酸钙。实验结果表明,先加入稀硫酸后,再加 Ca(OH)₂,废水中会出现絮状沉淀,随着 Ca(OH)₂ 的添加,絮状沉淀不断增加,持续搅拌后,废水上清液愈发澄清,再利用加压溶气气浮法处理后,可使该废水的回收率达 90%。

严群等^[28]考查了三种混凝剂,硫酸亚铁、生石灰、六水三氯化铁对某钨矿含砷选矿废水中砷的去除效率。当 PAM 投加量为 40 mg/L,静沉 60 min,分别利用三种混凝剂处理废水,实验结果表明,三氯化铁去除效果较佳,当 pH 值为 7.5,当三氯化铁用量为 986.67 mg/L,混凝反应 25 min 后,该废水中的砷去除率可达 99.14%,出水中的砷浓度为 0.361 mg/L。

Weijie Liu 等^[29]研究了利用某芽孢杆菌将厨余垃圾转化为生物混凝剂的可行性。结果表明,该

菌能分泌多种降解酶,促进厨余垃圾水解。强碱性发酵条件能诱导生物混凝剂 BF-KW 产生,同时抑制细菌生长,规避厨余垃圾杀菌过程。混凝剂最佳发酵条件为厨余渣 40 g/L,温度 37℃,pH 值 9.5,其产率最高达 6.92 g/L。在将该生物混凝剂用于某选矿废水处理时,选矿废水中混凝剂添加量为 9 mg/L 时,废水中污染物的去除率达 92.35%。

3.2 有色金属选矿废水处理研究进展

近年来随着有色矿产资源被大量开采、加工,其废水的排放规模大幅增加,其中的污染物种类也愈发复杂多样化,研究者在以往传统方法的基础上不断改进,提出了更环保,经济可行性更高,更适用于复杂难处理废水的新方法,并将多种方法联合应用,取得了更好的处理效果^[30]。

3.2.1 膜分离法

膜分离法是利用膜的渗透性,利用膜不同的孔径尺寸,对水中的有机物和阴、阳离子等选择性筛分、截留从而将其去除的方法。渗透膜对不同物质的渗透性大小不同,故可利用此特性分离不同物质。膜分离法因滤膜孔径尺寸分为微滤、超滤、纳滤等^[31]。

张江英等^[32]在传统铝矿浮选废水处理技术流程的基础上,引入膜化学反应器 MCR 技术,浮选废水经该技术处理后,即可达到反渗透处理(RO)进水要求,故将气浮+MCR+RO+NF(纳滤)物化处理与膜分离法相结合的,实验结果表明,MCR 技术可作为 RO 预处理,也可直接用于污水处理,其满足了传统膜技术对水质的要求,省略了膜分离处理前的预处理,拓宽了膜技术的应用范围,提高了处理效率,可使废水回用率提高约 80%。

季常青等^[33]对某金铜矿含铜酸性矿山废水的膜技术进行了优化。该膜系统废水处理规模为 4000 m³/d,以“初沉池混凝沉降—纤维束过滤—超滤—反渗透—产水回用—浓水回收铜”工艺处理废水。选择复合生物混凝剂代替 PAM,并以某中性特种宽松反渗透膜代替原渗透膜,研发新型阻垢剂,改进加药系统,该废水经反渗透两级浓缩后,废水中 Cu²⁺总回收率达 98.6%,Cu²⁺截留率达 99.79%。

3.2.2 微生物法

微生物法是利用微生物的生命活动,吸附降

解废水中以有机物、重金属离子为主的污染物的方法^[5]。微生物的氧化作用能够净化 80% 的 COD，且对某些有机物净化率高达 95%，还具有一定的絮凝作用，不造成二次污染。但可供选择的微生物种类较少，且经济可行性不高，故该项技术还需要进一步研究。

成应向等^[34]采用优化后的芽孢杆菌处理铈矿废水，并通过正交实验研究了细菌接种量、pH 值、处理时间和温度等评价指标对铈矿废水被处理效果的影响。结果表明，细菌接种量和 pH 值对芽孢杆菌去除废水中铈的影响程度较大，其次为时间和温度，当细菌接种量 5%、pH 值 2.0、温度 30 ℃ 处理 4 d 后，铈矿废水的处理率高达 99.95%。

夏丽娟^[35]采用摇床振荡培养法，驯化出对黄药有降解性能的菌群，并研究了实际废水中的 pH 值、氮源成分结构、共存药剂等对菌群降解黄药的影响。实验结果表明，黄药自然降解速度较慢，经驯化后的降解菌能加快黄药降解速率，初始 pH 值较低，利于黄药自然降解，较高利于黄药生物降解，尿素和氯化铵含氮量较高，能很好的促进黄药降解，碳氮比在 5:1~25:1，比值越高，黄药生化降解越好。

Shaohua Chen 等^[36]对四种硫化矿浮选捕收剂，二乙基二硫代氨基甲酸钠、丁基二硫代磷酸铵、丁基黄药和乙硫代氨基甲酸乙酯进行了初步的好氧生物降解实验研究，并对生物降解动力学模型进行了讨论。实验结果表明，前三种捕收剂易被生物降解，它们在八天内的生物降解程度分别为 97.1%、93.7%、81.8%，而乙硫代氨基甲酸乙酯不易被生物降解，其在八天内的生物降解程度仅为 37.3%。

3.2.3 人工湿地法

人工湿地法是通过湿地中的基质、植物及微生物的相互作用处理废水的一种方法。作为一个小型生态系统，湿地主要通过物理吸附、化学反应与生物作用三个方面处理废水，其优越性体现在多种因素共同作用，能耗低、易维护、废水处理效率高且不产生二次污染。人工湿地法对废水中的重金属离子去除率近 50%，对 COD 的降解率约为 90%，降解后的废水可直接循环回用。

杨波^[37]采用潜流人工湿地处理某矿山废水，该湿地基质主要由砾石、粉煤灰等构成，主要植

物包括李氏禾、水葱、香蒲、野茭白四种，根据四种植物种植区域的不同而分为 A、B 型。13 d 后，A 型湿地出水口 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、COD、和 Zn^{2+} 浓度分别降低 226.63 mg/L、28.13 mg/L、364.5 mg/L、55.24 mg/L，B 型湿地出水口浓度分别降低 225.55 mg/L、27.64 mg/L、362.5 mg/L、55.22 mg/L，所以不同植物种植顺序对废水处理也有影响。

Khan Sardar 等^[38]调查了巴基斯坦某工业区连续自由表面流湿地去除重金属的有效性。采集人工湿地进出水口和各区的工业废水样品，并进行分析，结果表明，该工艺对 Cd、Cr、Fe、Pb、Cu、Ni、和的去除效果较好，去除率分别为 91.9%、89%、74.1%、50%、48.3% 和 40.9%。认为可以通过合理的植被管理并扩大湿地面积，以取得更好的处理效果。

4 结语与展望

随着有色金属选矿废水排放量增加，污染物种类多样复杂化，相较于传统方法更高效、环保，经济可行性更高的新方法也在不断被研发和推广。现有废水处理方法都能够在一定程度上处理多种污染物，但各种方法侧重的处理效果、建设和运行成本也各有差异，只有根据废水的实际情况，选择可行性高的处理技术，充分发挥不同方法间的协同作用，才能实现有色金属选矿废水高效资源化利用。今后有色金属选矿废水处理的研究应趋向于：

(1) 研发新型、高效、耐用的废水处理材料，提高处理效率的同时，降低材料使用量。

(2) 完善或改进传统选矿方法，研发高效、环保的选矿药剂，从源头上降低污染。

(3) 考虑联合工艺处理，更多的将对环境影响小的方法纳入处理方案。

(4) 分质回用，提高废水处理效率，降低能耗，提高资源利用率。

参考文献：

- [1] 吴献江. 铅锌选矿废水处理及回用研究[J]. 世界有色金属, 2017(17):23-24.
WU X J. Study on treatment and reuse of lead-zinc ore dressing wastewater[J]. World Nonferrous Metals, 2017(17):23-24.
- [2] 杨玮, 曹欢, 张凯, 等. 新疆某铜锌矿选矿废水回用对浮选

- 指标的影响研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(12): 69-75.
- YANG W, CAO H, ZHANG K, et al. Study on the effect of reusing wastewater of a copper-zinc mine in Xinjiang on flotation index[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2019, 9(12): 69-75.
- [3] 代枝兴. 关于矿山废水处理的深入研究[J]. 环境与发展, 2019, 31(1):36-37.
- DAI Z X. In-depth study on mine wastewater treatment[J]. *Environment and Development*, 2019, 31(1):36-37.
- [4] 李沛伦, 胡真, 王成行, 等. 酸改性粉煤灰的制备及其降解选矿废水 COD 研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):103-108.
- LI P L, HU Z, WANG C X, et al. Experimental study on preparation of acid modified fly ash and its degradation of COD in mineral processing wastewater[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):103-108.
- [5] 敖顺福. 有色金属矿山选矿废水处理技术及生产应用[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1):85-92.
- AO S F. Treatment methods and application of nonferrous metals processing wastewater[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(1):85-92.
- [6] 章丽萍, 吴胜念, 宋学京, 等. 难沉降钨矿选矿废水处理研究[J]. 矿业科学学报, 2020, 5(6):687-695.
- ZHANG L P, WU S L, SONG X J, et al. Study on treatment of difficult settling wastewater from tungsten mineral processing[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2020, 5(6):687-695.
- [7] L M Shengo, S Gaydardzhiev, N M Kalenga. Assessment of water quality effects on flotation of copper-cobalt oxide ore[J]. *Minerals Engineering*, 2014(65):145-148.
- [8] 陈顺俊, 郭修旺, 严育红. 选矿回水对某铝土矿浮选指标影响试验[J]. 现代矿业, 2019, 35(2):125-127.
- CHEN S J, GUO X W, YAN Y H. Experiment on the Impact of Return Water on Bauxite Flotation Indexes[J]. *Modern Mining*, 2019, 35(2):125-127.
- [9] Liu Wenying, C J Moran, Sue Vink. A review of the effect of water quality on flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2013(53):91-100.
- [10] CHEN Jianming, LIUR unqing, SUN Wei, et al. Effect of mineral processing wastewater on flotation of sulfide minerals[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(2):454-457.
- [11] 李瑞, 陈远林. 铜硫钨多金属矿尾矿水回用对浮选影响的研究[J]. 材料研究与应用, 2016, 10(3):224-228.
- LI R, CHEN Y L. Research on the influence of tailing water recycling on the flotation of copper sulfur tungsten polymetallic ore[J]. *Materials Research and Application*, 2016, 10(3):224-228.
- [12] 张春菊, 邱仙辉, 邱廷省. 白钨选矿废水磁预处理技术效果评价与分析[J]. 矿产保护与利用, 2017(1):51-54.
- ZHANG C J, QIU X H, QIU T S. Effect evaluation and analysis of magnetic pretreatment process on scheelite wastewater[J]. *Conservation And Utilization Of Mineral Resources*, 2017(1):51-54.
- [13] Kang Jianhua, Chen Chen, SunWei, et al. A significant improvement of scheelite recovery using recycled flotation wastewater treated by hydrometallurgical waste acid[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151(10):419-426.
- [14] 李香兰. 广西北山黄铁矿型铅锌矿床采矿酸性废水石灰乳处理方法研究[J]. 矿产与地质, 2020, 34(4):810-814.
- LI X L. Research on lime milk treatment method of mining acid wastewater in Beishan pyrite-type lead zinc deposit, Guangxi[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2020, 34(4):810-814.
- [15] 石蕾, 汪雨欣, 张译天, 等. 选矿黄药废水处理的研究现状[J]. 云南化工, 2020, 47(1):19-20.
- SHI L, WANG Y X, ZHANG Y T, et al. Research status in xanthate wastewater treatment[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2020, 47(1):19-20.
- [16] Evgenia I, Mika S. The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(11):7878-7899.
- [17] 付凯. 磷矿选矿废水中有机药剂的脱除研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- FU K. Removal of organic agents from phosphate flotation wastewater[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [18] 陆铠铭, 谭天宋, 韦有杰, 等. 改性上林沸石吸附选矿废水的研究[J]. 山东化工, 2018, 47(16):194-196.
- LU B K, TAN T S, WEI Y J, et al. Study on Modifying Shanglin zeolite adsorption of beneficiation wastewater[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2018, 47(16):194-196.
- [19] Anurag T, Omprakash S. Treatment of food-agro (sugar) industry wastewater with copper metal and salt: Chemical oxidation and electro-oxidation combined study in batch mode[J]. *Water Resources and Industry*, 2017(17):19-25.
- [20] 李诺, 刘苏宁, 于淼, 等. 选矿废水残留浮选药剂氧化降解试验研究[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(5):57-61.
- LI N, LIU S N, YU M, et al. Experimental study on oxidation degradation of flotation reagent residues in beneficiation wastewater[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2020, 49(5):57-61.
- [21] Meng Xiangsong, Wu Jiangqiu, Kang Jianhua, et al. Comparison of the reduction of chemical oxygen demand in

- wastewater from mineral processing using the coagulation–flocculation, adsorption and Fenton processes[J]. *Minerals Engineering*, 2018(128):275-283.
- [22] Cui Kuixin, He Yuehui, Jin Shengming, et al. Enhanced UV–visible response of bismuth subcarbonate nanowires for degradation of xanthate and photocatalytic reaction mechanism[J]. *Chemosphere*, 2016(149):245-253.
- [23] Kumar M, Nandi M, Pakshirajan K. Recent advances in heavy metal recovery from wastewater by biogenic sulfide precipitation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 278(2):111555.
- [24] 田宇, 陆天友, 盛贵尚, 等. 电化学沉淀法去除氨氮和总磷效能研究[J]. *广州化学*, 2019, 44(1):9-15.
- TIAN Y, LU T Y, SHENG G S, et al. Study on Removal efficiency of ammonia nitrogen and total phosphorus by electrochemical precipitation process[J]. *Guangzhou Chemistry*, 2019, 44(1):9-15.
- [25] Kang Jianhua, Sun Wei, Hu Yuehua, et al. The utilization of waste by-products for removing silicate from mineral processing wastewater via chemical precipitation[J]. *Water Research*, 2017(125):318-324.
- [26] Peng Yunyan, Dong Jin, Li Jing miao, et al. Flocculation of mineral processing wastewater with Polyacrylamide[J]. *IOP Conference Series:Earth and Environmental Science*, 2020, 565(1):012101.
- [27] 陈谦. 白钨矿选矿废水循环利用分析[J]. *世界有色金属*, 2020(1):58-59.
- CHEN Q. Analysis on the recycling and utilization of scheelite beneficiation wastewater[J]. *World Non-ferrous Metals*, 2020(1):58-59.
- [28] 严群, 桂勇刚, 周娜娜, 等. 混凝沉淀法处理含砷选矿废水[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9):3683-3688.
- YAN Q, GUI Y G, ZHOU N N, et al. Treatment of arsenic-containing mineral processing wastewater by coagulation and sedimentation process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(9):3683-3688.
- [29] Liu Weijie, Dong Zhen, Sun Di, et al. Bioconversion of kitchen wastes into bioflocculant and its pilot-scale application in treating iron mineral processing wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2019(288):121505.
- [30] 高文谦. 有色矿山尾矿库废水处理技术研究进展与应用现状[J]. *有色金属(矿山部分)*, 2020, 72(6):82-86.
- GAO W Q. Research progress and application of tailing wastewatertreatment technology in nonferrous mines[J]. *Nonferrous Metals(Mining Section)*, 2020, 72(6):82-86.
- [31] 卿光志. 膜分离技术在水处理环境工程中的有效利用[J]. *低碳世界*, 2019, 9(7):54-55.
- QING G Q. Effective utilization of membrane separation technology in environmental engineering of water treatment[J]. *Low Carbon World*, 2019, 9(7):54-55.
- [32] 张江英, 毕飞, 张金苗, 等. MCR技术在铝土选矿排污水回用中的应用[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(3):125-131.
- ZHANG J Y, BI F, ZHANG J M, et al. Application of membrane chemical reactor technology in reuse of wastewater from bauxite beneficiation[J]. *Membrane Science and Technology*, 2019, 39(3):125-131.
- [33] 季常青, 黄怀国, 张卿, 等. 膜分离技术在矿坑含铜废水资源化中的应用及优化[J]. *黄金科学技术*, 2013, 21(5):102-105.
- JI C Q, HUANG H G, ZHANG Q, et al. Resource recovery and treatment of copper-bearing acid mine drainage with special membrane separation technology and its industrialization application[J]. *Gold Science and Technology*, 2013, 21(5):102-105.
- [34] 成应向, 李小娇, 向仁军, 等. 处理锑矿选矿废水的优化试验[J]. *水资源保护*, 2012, 28(2):62-64.
- CHENG Y X, LI X J, XIANG R J, et al. Experiment study of optimization of antimony ore-processed wastewater treatment[J]. *Water Resources Protection*, 2012, 28(2):62-64.
- [35] 夏丽娟. 选矿废水中残留黄药的生化处理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- XIA L J. Study on biological treatment of excess xanthate in floatation wastewater[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [36] Chen Shaohua, Gong Wenqi, Mei Guangjun, et al. Primary biodegradation of sulfide mineral flotation collectors[J]. *Minerals Engineering*, 2011(24):953-955.
- [37] 汤波. 潜流人工湿地处理矿山废水的实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(13):306-311.
- TANG B. Experimental study on mine wastewater treatment with subsurface flow constructed wetland[J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(13):306-311.
- [38] Sardar K, Irshad A, M. Tahir S, et al. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(11):3451-3457.

show that: as the content of the composite mineral admixture increases, the heat of hydration reaction, compressive strength, split tensile strength and freeze-thaw durability of the sample gradually decrease; and adding iron tailings powder can increase the pore structure of the hardened mortar test block, which reduces the compressive strength and freeze-thaw durability of the concrete. However, increasing the amount of silica fume can increase the strength of the hydration reaction of the sample, and increasing the silica fume can reduce the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The CSH gel produced by the hydration reaction of silica fume can also refine the pore structure, thereby improve the microscopic properties, compressive strength, split tensile strength and freeze-thaw durability of concrete; make up for the negative impact of iron tailings powder on concrete performance. On the whole, the compressive strength of modified concrete is more than 85% of that of ordinary concrete, which can meet engineering requirements.

Keywords: Iron tailings powder; Silica fume; Concrete; Hydration characteristics; Microstructure; Strength; Freeze-thaw durability

////////////////////////////////////
(上接第 183 页)

Research Status and Development of Non-Ferrous Metal Beneficiation Wastewater Treatment

Zheng Yongxing¹, Huang Yusong^{1,2}, Lv Jinfang^{1,2}, Hu Panjin¹, Bao Lingyun¹

(1.State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China; 2.School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Non-ferrous metal beneficiation wastewater is often acidic or alkaline, and contains a large number of residual reagents, suspended solids and metal ions-based pollutants. With the continuous development and utilization of mineral resources, non-ferrous metal beneficiation wastewater has become a major cause of mine environment, water and soil pollution. The wastewater from mineral processing can not be applied to mineral processing. This was accounted by the fact that all kinds of pollutants can damage mineral processing equipment, affect mineral processing flowsheet and decrease concentrate quality. Therefore, the comprehensive treatment of non-ferrous metal beneficiation wastewater has become an urgent problem that needs to be solved in China and even in the world. This article summarizes the treatment methods of the main pollutants that are generated from non-ferrous metal beneficiation wastewater, expounds the current research status of non-ferrous metal beneficiation wastewater treatment in recent years, looks forward to future development direction of wastewater treatment.

Keywords: Wastewater; Non-ferrous metal beneficiation; Treatment method; Recycling