doi：10.3969/j.issn.1005-7854.2023.02.016

铜矿选矿废水处理技术研究现状与展望

张群丽[1] 谢海云[1,2] 晋艳玲[1] 张 培[1] 曾 鹏[1] 陈家灵[1] 宋紫欣[1]
陈海君[1] 刘殿文[1]
(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院，昆明 650093)
(2. 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室，昆明 650093)

摘 要：铜矿选矿过程产生的废水含有的污染物多，导致周边环境严重污染。随着我国水资源的短缺及环保要求的日益严格，亟需解决废水处理问题。以铜矿选矿废水为研究对象，分析了其来源、基本特征以及对环境的危害性。针对铜矿选矿废水中的固体悬浮物、重金属离子和有机选矿药剂，分别阐述了自然沉降、吸附、絮凝、化学沉淀以及高级氧化等处理方法，并对各种方法的机理及优缺点进行总结分析，探讨铜矿选矿废水在处理中存在的问题，对废水的治理研究进行展望，指出应开发高效且生态友好的多种联合处理新工艺，降低废水对环境的污染，实现废水的高效治理。

关键词：铜矿；选矿废水；危害；处理方法
中图分类号：TD95；X703 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-7854(2023)02-0117-08

Research status and prospect of copper ore beneficiation wastewater treatment

ZHANG Qun-li[1] XIE Hai-yun[1,2] JIN Yan-ling[1] ZHANG Pei[1] ZENG Peng[1] CHEN Jia-ling[1]
SONG Zi-xin[1] CHEN Hai-jun[1] LIU Dian-wen[1]
(1. Faculty of Land Resource Engineering，Kunming University of Science and Technology，Kunming 650093，China；
2. Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources，Kunming 650093，China)

Abstract：The wastewater produced by the beneficiation process of copper mines contains many pollutants，resulting in serious pollution of the surrounding environment. With the shortage of water resources in China and the increasingly stringent environmental protection requirements，it is urgent to solve the problem of wastewater treatment. Taking copper ore beneficiation wastewater as the research object，its source，basic characteristics and environmental hazard were analyzed，and the treatment methods of natural settlement，adsorption，flocculation，chemical precipitation and advanced oxidation were elaborated for solid suspended solids，heavy metal ions and organic mineral processing agents in copper ore beneficiation wastewater. The mechanism，advantages and disadvantages of various methods are summarized and analyzed. The problems existing in the treatment of copper ore beneficiation wastewater were discussed，and the research on wastewater treatment was prospected，and it was pointed out that a variety of efficient and eco-friendly joint treatment processes should be developed to reduce the pollution of wastewater to the environment and realize efficient wastewater treatment.

Key words：copper ore；beneficiation wastewater；hazards；handling methods

铜矿资源是金属矿产资源之一，主要集中在智利、秘鲁、美国等国家[1]。我国铜矿资源分布较广，储量约 2 600 万 t，占全球铜矿储量的 2.95%。铜矿资源的组分复杂，大多为伴生矿，因含有不同的伴生元素(镍、锌、铅、铁、铬等元素)，铜矿品

收稿日期：2022-11-30
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52064027)；云南省重大科技专项(202202AG050015)
第一作者：张群丽，硕士研究生，研究方向为矿物加工。E-mail：zql116211@163.com
通信作者：谢海云，博士，教授；E-mail：xiehaiyun@163.com

位低，选矿工艺复杂[2]。为了将不同的组分有效地分选出来，需要在浮选作业中加入适宜的捕收剂、起泡剂、调整剂以及絮凝剂等浮选药剂。矿物组分选别完成后部分固体悬浮物、重金属离子以及有机浮选药剂会残留在废水溶液中，形成含有大量有害物质的选矿废水。铜矿选矿废水的排放量大、水流时间长，重金属离子和选矿药剂在水体、大气和土壤中迁移转化，导致生态环境严重污染。每处理1 t矿石，需耗水 4～6 m^3，每年选矿废水的排放量约2亿 t，占所排废水总量的 30%[3]，但仅有 70%的废水综合治理达标，尚有 30%的废水未经处理而直接外排[4]。因此，铜矿选矿废水的综合治理，是亟需解决的重要问题。

国务院颁布的《“十四五”生态环境保护规划》和《土壤污染防治行动计划》明确指出要加大重金属污染防治力度，推进重金属污染综合整治示范[5]，到 2025 年，全国重金属污染物排放量比 2020 年下降 5%。《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定[6]：废水中的悬浮物和 COD 含量的一级排放标准分别为 70 mg/L 和 120 mg/L，若废水不经处理，指标超过排放标准，外排困难。本文对废水中含有固体悬浮物、重金属离子和残留的有机选矿药剂等污染物，分别阐述了自然沉降、吸附、絮凝、沉淀、氧化等处理方法，为达到废水的排放标准，实现废水的循环利用，消除废水的危害提供参考。

1　铜矿选矿废水的特征及其危害

1.1　选矿废水的来源及特征

选矿废水是选矿生产作业过程中产生的外排水[7]，主要包括洗矿废水、破碎系统废水以及选矿工艺废水等，其主要来源见表 1。由于铜矿废水大多数是选矿阶段产生的尾矿和中矿废水，在选矿流程中会加入大量的石灰等物质作为矿浆调节剂，因此选矿废水的 pH 值通常在 10～11 左右。对于呈碱性的铜矿废水，所含的重金属污染物主要是 Cu^{2+}，其次还含有少量的 Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Fe^{2+}、Cr^{2+}、Ni^{2+} 以及 As^{3+} 等。同时，我国铜矿石资源具有“贫、细、杂”的特点，使选矿工艺愈加复杂，产生的选矿废水中污染物的种类愈来愈多。

表 1　选矿废水的来源及主要特点

Table 1　Sources and main characteristics of mineral processing wastewater

废水来源	主要特征
洗矿废水	pH<7，含有大量的泥沙、悬浮物、以及 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+} 以及 As^{3+} 等
破碎系统废水	含有矿石颗粒和固体悬浮物等，经沉降后可回用
重选与磁选废水	含有固体悬浮物和矿物颗粒，澄清后回用
浮选废水	精矿溢流水和尾矿库溢流水，主要含有黄药、乙硫氮、松醇油以及氰化物等药剂
冲洗废水	含有选矿药剂和少量的矿物颗粒

1.2　选矿废水的危害

选矿废水具有水量大、所含有害物质种类较多等特点，未经处理而外排或回用会造成严重的危害：1)废水中的固体悬浮物和重金属离子会降低水体中溶解氧的含量，使水体富营养化，或在土壤中沉积，影响土壤的通透性、降低保水和保肥能力，造成植被枯萎、死亡，也会杀灭或抑制微生物的生长[9]；2)废水中还含有黄药、黑药、氰化物、乙硫氮以及松醇油等有机选矿药剂，将严重污染水体，使水体变色，并威胁水生生物的生长、生存[10-12]；3)回用水中含有的重金属离子活化脉石矿物使矿物之间分离困难，重金属离子与选矿药剂可反应生成沉淀或络合物，使药剂的作用效果降低，药剂消耗增加；4)废水在回用时，固体悬浮物会覆盖在矿物表面，可改变矿物表面的润湿性，增加矿物的浮选难度，影响浮选指标，并降低精矿品位[13]。因此，选矿废水必须经过综合处理，达到标准才能外排或回用。

2　铜矿选矿废水的处理方法

铜矿选矿废水一般呈碱性，在自然沉降和絮凝沉降可以去除废水中的固体悬浮物、胶体物质、少量的金属离子以及部分有机物等杂质。对废水中重金属离子，常用的吸附法、微生物絮凝法、化学沉淀法等处理方法能够有效去除废水中的 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{2+}、Cr^{2+} 以及 As^{3+} 等，而且以活性炭作为吸附剂不仅可以去除重金属离子，还可以吸附部分选矿药剂。若采用 Fenton 氧化、O_3 氧化法以及光催化氧化等高级氧

化技术既可以加快有机选矿药剂的降解，也可以达到想要的效果，过滤后的水经过达标检测，达标水可以回用。铜矿选矿废水处理的优化原则流程如图 1 所示。

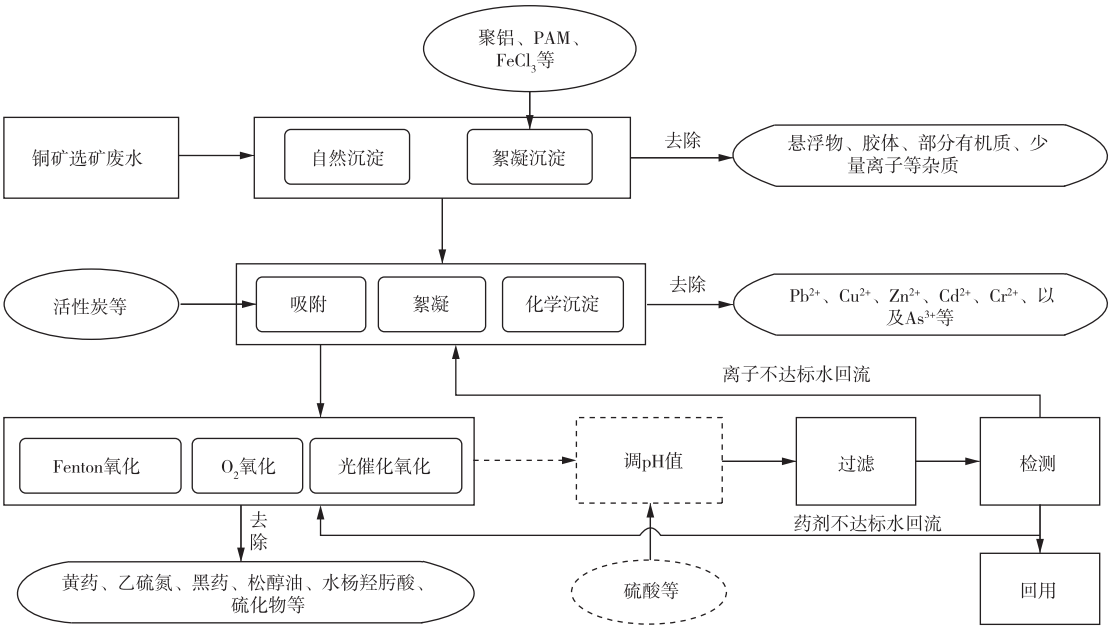

图 1　铜矿选矿废水处理的优化原则流程

Fig. 1　Optimization principle process of copper ore beneficiation wastewater treatment

2.1　废水中固体悬浮物的去除

目前，我国对于选矿废水中固体悬浮物的处理通常采用自然沉降和絮凝沉降[14]，即将废水排放至容量和面积大的尾矿场和尾矿池中，固体悬浮物经过长时间的静置沉淀，其中易解离的污染物也自然氧化分解[15]，同时废水中的重金属离子和浮选药剂都会有相应减少。对于废水中的胶体、有机物等不易沉降的污染物，通过添加 $FeCl_3$、聚合氯化铝、聚丙烯酰胺(PAM)等絮凝剂，破坏胶体的稳定性[16,17]，可使胶体聚集成较大的絮凝体而沉降，进而达到分离的效果。

严群等[18]研究了自然沉降对选矿废水的净化作用，结果表明该方法可有效去除废水中的 COD、金属离子 Zn^{2+}、Cu^{2+} 以及部分有机选矿药剂。李利军[19]对选矿废水采用絮凝沉降法进行了研究，加入的铁盐等絮凝剂能除去水中的砷等部分离子，处理后的废水中固体悬浮物的含量达到排放标准。周玉玲等[20]采用田菁胶和聚丙烯酰胺对铜山选矿废水进行了处理，研究结果表明加入絮凝剂可以加快沉降速度。

自然沉降和絮凝沉降都是简单易行的方法，对废水中的固体悬浮物和胶体等杂质的去除率高，运行成本低，但自然沉降时受气候条件影响较大、时间长、出水水质不稳定，且絮凝剂用量过大易造成二次污染。

2.2　废水中重金属离子的去除

2.2.1　吸附法

吸附法的原理是在分子引力和化学键力的作用下，重金属离子被吸附在多孔性固体(吸附剂)表面，达到富集和分离的目的[21]。常用的吸附剂有活性炭、沸石、生物类及其衍生物、硅藻土以及腐植酸类[22]等。

LI 等[23]采用 MCM-41 介孔二氧化硅颗粒作为吸附剂去除铜矿废水中重金属 Cd^{2+} 时发现，吸附容量为 40 mg/g 的 MCM-41 对 Cd^{2+} 的去除率可达到 89.3%。郝鹏飞等[24]研究改性沸石处理含铅废水时发现，经盐酸改性后的吸附剂对 Pb^{2+}、Hg^{+} 和 Cd^{2+} 的去除能力增强。IAKOVLEVA 等[25]以选用工业废渣作为吸附剂净化选矿废水时发现，吸附法既能治理废水，又能杜绝工业废渣浪费。

吸附法具有操作简单、吸附效果好、节能环保以及吸附剂重复利用等特点，但对废水的水质要求比较严格，一般对废水深度处理时使用较多，若对吸附质使用不当易造成二次污染。

2.2.2　微生物絮凝法

微生物絮凝法是利用微生物或微生物产生的代谢物来处理废水中重金属离子的方法[26]。一些微生物如细菌、放线菌、酵母菌以及藻类等，可产生

糖蛋白、纤维素、聚氨基酸等物质，其中的官能团(氨基和羟基等)与 Cu^{2+} 和 Ag^{+} 等重金属离子易形成螯合物而沉淀。此外，部分微生物可以降解水中的 COD。HUANG 等[27]从土壤中分离出的微生物多粘菌产生的 MBFGA1 可作为絮凝剂处理废水中的 Pb^{2+} 等离子，结果发现在弱酸环境下对废水中的 Pb^{2+} 的去除率达 98%以上。NHARINGO 等[28]发现一种对废水中铅、镉以及铜等元素的微生物絮凝剂在仙人掌的水溶液中，在 pH 值为 5、温度为 35 ℃、絮凝剂用量为 8 mg/L 的条件下，对铅、镉以及铜的去除率分别为 100%、84.16%及 93.02%。

应用微生物絮凝法处理重金属离子废水具有工艺简单、安全可靠、环保以及絮凝效果好等特点。但处理废水中的重金属离子需要特定的微生物，对微生物选育和驯化或处理重金属离子废水时，周期较长。

2.2.3　化学沉淀法

化学沉淀法是通过向废水中添加氢氧化物、碳酸盐、硫化物等化学药剂，药剂与废水中的 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+} 以及 As^{3+} 等发生反应生成难溶的沉淀物而去除[29]。如王明辉等[30]以 $Ca(OH)_2$ 作为调节剂去除选矿废水中的重金属离子时，结果表明当 pH 值在 6.00～6.50 时，Na_2S 沉淀剂能够有效去除废水中的 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 等。谢光炎等[31]以硫化物作为沉淀剂处理某选矿厂废水中的 Cu^{2+}、Pb^{2+} 以及 Fe^{2+} 等离子，结果表明硫化物作为沉淀剂对选矿废水中的 Cu^{2+}、Pb^{2+} 以及 Fe^{2+} 有较高的去除率。

化学沉淀法能有效去除废水中的重金属离子，从而得到高质量的回水，若在添加化学药剂时加大药剂用量和随意改变药剂添加顺序，不仅无法起到净化的作用，还容易引起二次污染。

2.3　废水中 COD 的降解

铜矿选矿废水中会残留有机浮选药剂，是导致废水 COD 值较高的主要原因。残留药剂主要有黑药 [$(RO)_2PSSMe$]、黄药(ROCSSMe)、松醇油、氰化物、乙硫氮(RNCSSNa)、硫化钠(Na_2S)以及水杨羟肟酸($RCONH(OH)_2$)等。对于难降解的有机药剂常用 O_3 氧化法[32]、Fenton 氧化法[33]以及光催化氧化[34]等高级氧化技术，典型铜矿有机捕收剂氧化降解示意图如图 2 所示。

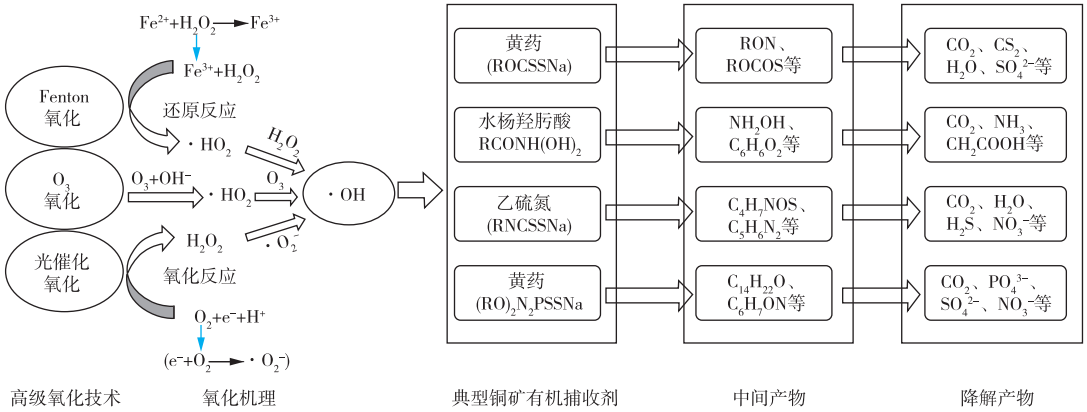

图 2　典型铜矿有机捕收剂氧化降解示意图

Fig. 2　Schematic diagram of oxidative degradation of typical copper ore organic collector

2.3.1　Fenton 氧化法

Fenton 氧化法是利用 Fe^{2+} 和 H_2O_2 发生氧化反应生成的 · OH 自由基氧化降解有机化合物，其作用机理如图 2 所示。赵永红等[35]在使用 Fenton 氧化法降解选矿废水中的丁基黄药时，当 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的浓度为 24 mg/L 和 18 mg/L 时，对丁基黄药的去除率达到 97.6%。顾泽平[36]用 Fenton 法氧化降解废水中的苯胺黑药，当添加的苯胺黑药为 300 mg/L、pH=4 时，在 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的作用下，苯胺黑药的去除率为 84.2%。

Fenton 氧化法在处理选矿废水中残留选矿药剂应用比较广泛，具有氧化降解速率快、出水水质好等特点，但只适用于酸性环境中，试剂(如酸、H_2O_2、Fe^{2+})用量不当会造成二次污染。

2.3.2　O_3 氧化法

O_3 氧化法主要利用溶于水中的 O_3 发生自分解，在 O_3 本身强氧化性和催化的作用下生成强氧化性 $\cdot HO_2$、$\cdot O_2^-$ 以及 · OH 自由基，使难降解的有机浮选药剂氧化成小分子有机物、CO_2 和 H_2O，其反应如图 2 所示。欧阳魁[37]研究采用 O_3 氧化法氧

化降解选矿废水中的有机物时，研究结果表明以臭氧作为氧化剂氧化丁基黄药和乙硫氮时，能完全降解废水中的丁基黄药和乙硫氮。PARGA 等[38]在对废水中氰化物的处理研究时，使用二氧化氯和臭氧作为氧化剂，结果表明氰根离子被氧化成 NH_3 和 HCO_3^-，从而减轻了废水对环境的危害。

O_3氧化法在氧化降解有机浮选药剂时，具有氧化效果好、降解速度快的特点，但臭氧存在利用率较低等问题。

2.3.2 光催化氧化法

光催化氧化技术是在紫外光的激发下，TiO_2 半导体吸收光能产生光生电子，这些光电子和到达固体表面后与水分子和氧等反应生成强氧化性自由基(·OH)，该自由基能够有效地将有机物彻底氧化分解成 CO_2 等无机化合物，其光催化氧化降解选矿药剂的原理如图 2 所示。GUO 等[39]用光催化氧化技术降解异丙基黄药时，以 Fe^{3+} 掺杂 $(BiO)_2CO_3$ 纳米线为光催化剂，降解 90 min 后，异丙基黄药的降解率为 95.71%。

光催化氧化以太阳能为光源，具有设备简单、操作方便、无二次污染、净化程度高以及对有机物污染物的去除速率快特点，但光催化材料普遍效能较低、光能利用率低、光催化氧化还需与其他工艺相结合使用。

3 铜矿选矿废水处理存在的问题及展望

铜矿在选矿过程中产生的固体悬浮物、重金属离子以及选矿药剂，使得废水中的成分复杂。絮凝法、吸附法、化学沉淀法以及 Fenton 氧化法等处理工艺成本较高，还可能造成二次污染。采用简易的处理方法(自然沉降、微生物絮凝)进行处理，还需考虑气候和微生物选育和驯化的问题，且处理时间长。选矿废水中的主要污染物、处理方法、优势以及存在的问题见表 2。

随着科技的发展，针对以上问题，未来铜矿山选矿废水治理技术的应遵循：1)成本低、污染物去除率高、厂房占地面积小、设备管理简便、设备性能可靠、易工业化等；2)采用人工湿地系统、电化学技术以及多种联合处理等效率高且生态友好的新方法，开发选矿废水处理新工艺；3)研发新型环保浮选药剂，以保证铜矿选矿废水的高效回用。

表 2 废水中主要污染物处理方法的使用药剂、优势及存在的问题

Table 2 Reagents, advantages and problems of treatment methods for harmful components in wastewater

废水中主要污染物	处理方法	使用药剂	优势	存在的问题
固体悬浮物	自然沉降法	石灰等	简单易行、成本低、应用广泛	气候条件影响大、时间长、不彻底
	絮凝沉降法	聚铝、PAM、$FeCl_3$等		处理效果难保证，易造成二次污染
重金属离子(如：Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Fe^{2+}、Cr^{2+}、Ni^{2+}等)	吸附法	活性炭、沸石、硅藻土等	操作简单、节能环保、循环使用、去除效果好	对水质要求严格，易造成二次污染
	微生物絮凝法	细菌、藻类产生的蛋白质、纤维素等高分子化合物	节能环保、无二次污染和生长快、絮凝效果好	需要对微生物选育和驯化，处理周期长
	化学沉淀法	氢氧化物、碳酸盐等沉淀剂	去除率高，出水水质好	注意药剂的用量和添加顺序，易造成二次污染
残留的有机选矿药剂(如：黄药、乙硫氮、松醇油、水杨羟肟酸、硫化物等)	O_3氧化法	臭氧作氧化剂	降解速度快，可提高生化性能	对 O_3利用率低
	Fenton 氧化法	Fe^{2+}和 H_2O_2作为催化剂和氧化剂	氧化速率快、出水水质好	局限于酸性环境，易造成二次污染
	光催化氧化法	紫外线和 TiO_2产生的光电子	操作方便、无二次污染、净化程度高	光催化材料普遍效能较低、光能利用率低

4 结论

1)铜矿选矿废水中主要含有固体悬浮物和重金属离子(Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Fe^{2+}、Cr^{2+}、Ni^{2+}、As^{3+}等)，残留的选矿药剂使废水的 COD 值较高。废水未经处理而外排将对矿区周围水体和土壤的严重污染，直接回用会降低浮选指标，影响浮选效率。

2)铜矿选矿废水中固体悬浮物的去除主要采用自然沉降和絮凝沉降，采用吸附法、微生物絮凝法以及化学沉淀法去除废水中的重金属离子，选矿废水中 COD 的降解主要采用 O_3 氧化法、Fenton 氧化法以及光催化氧化法。

3)为解决处理周期长、高成本以及易造成二次污染等问题，应进一步研发新型环保的选矿药剂和高效的选矿设备，开发效率高且生态友好的选矿废

水处理新工艺。

参考文献

[1] 任彦瑛. 中国铜矿资源的现状及潜力分析[J]. 中国金属通报，2021(1)：5-6.
REN Y Y. Analysis of the status quo and potential of copper ore resources in China[J]. China Metals Bulletin，2021(1)：5-6.

[2] 胡尚军，谢贤，黎洁，等. 选矿废水处理技术现状及展望[J]. 矿产保护与利用，2021，41(4)：43-49.
HU S J，XIE X，LI J，et al. Current status and prospects of technology for mineral processing wastewater [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2021，41(4)：43-49.

[3] 宋宝旭，刘四清. 国内选矿厂废水处理现状与研究进展[J]. 矿冶，2012，21(2)：97-103.
SONG B X，LIU S Q. Currrnt status and research progress of mineral processing wastewater treatment in China[J]. Mining and Metallurgy，2012，21(2)：97-103.

[4] 陈谦，杨晓松，吴义千，等. 有色金属矿山酸性废水成因及系统控制技术[J]. 矿冶，2005，14(4)：72.
CHEN Q，YANG X S，WU Y Q，et al. Formation of waste water from nonferrous metal mine and its systematical control technique [J]. Mining and Metallurgy，2005，14(4)：72.

[5] 魏江州，薛天利，孙美娟，等. 膜技术在有色金属选矿废水处理中的应用进展[J]. 广东化工，2022，21(49)：134-135.
WEI J Z，XUE T L，SUN M J，et al. Application progress of membrane technology in non-ferrous metal beneficiation wastewater treatment [J]. Guangdong Chemical Industry，2022，21(49)：134-135.

[6] 王弘，朱莞烨，季长青，等. 某钨矿选矿废水处理及回用试验研究[J]. 中国有色冶金，2020，49(2)：70-72.
WANG H，ZHU G Y，JI C Q，et al. Experimental study on treatment and reuse of tungsten ore-beneficiation wastewater [J]. China Nonferrous Metallurgy，2020，49(2)：70-72.

[7] 李超，王丽萍. 选矿废水处理技术的研究进展[J]. 矿产保护与利用，2020，40(1)：72-78.
LI C，WANG L P. Research progress of mineral processing wastewater treatment technology [J] Mineral Protection and Utilization，2020，40(1)：72-78.

[8] 彭新平，陈伟，吴兆清. 硫化铅锌矿选矿废水处理与回用技术研究[J]. 湖南有色金属，2010，26(2)：40-42.
PENG X P，CHEN W，WU Z Q. Research on lead-zinc sulfide ore dressing wastewater treatment and reuse technologies [J]. Hunan Nonferrous Metals，2010，26(2)：40-42.

[9] RIMAWI O，JIRIES A，ZUBI Y，et al. Reuse of mining wastewater in agricultural activities in Jordan[J]. Environment，Development and Sustainability，2008，11(4)：695-703.

[10] 刘琳. 金属选矿废水处理技术的研究现状与发展[J]. 科技世界，2014(11)：302-304.
LIU L. Research status and development of mineral processing wastewater treatment technology [J] Science and Technology World，2014(11)：302-304.

[11] IGNATKINA V A，BOCHAROV V A，et al. Analysis of selectivity of thionocarbamate combinations with butyl xanthate and dithiophosphate[J]. Journal of Mining Science，2010，46(3)：324-332.

[12] IKUMAPAYI F. Chemistry of complex sulphide ores：recycling of process water and flotation selectivity[D]. Lulea：Lulea University of Technology，2010.

[13] 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]. Mineral Protection and Utilization，2020，40(1)：85-92.

[14] 王吉中，李胜荣，刘宝林，等. 国内矿物治理重金属废水研究进展与展望[J]. 矿物岩石地球化学通报，2005，24(2)：159-164.
WANG J Z，LI S R，LIU B L，et al. Progress and prospect of the research on the treatment of heavy metal-bearing wastewater by using minerals in china[J]. Bulletin of Mineralogy，Petrology and Geochemistry，2005，24(2)：159-164.

[15] 祁强，王秀艳，赵文辉，等. 选矿废水处理技术研究进展[J]. 山西化工，2014(1)：42-47.
QI Q，WANG X Y，ZHAO W H，et al. The technology research progress on the mineral separation wastewater treatment. [J]. Shanxi Chemical Industry，2014(1)：42-47.

[16] BERNHARD D. Water management for acid mine drainage control at the polymerallic Zn-Pb-(Ag-Bi-Cu) deposit Cerro de Pasco，Preu [J]. Journal of Geochemical Exploration，2009，45(3)：133-141.

[17] 储金宇，陈跃燕，张波. 酸性废水絮凝沉淀特性的试验研究[J]. 工业水处理，2007(2)：51-53.
CHU J Y，CHEN Y Y，ZHANG B. The experimental research on the characteristics of flocculating precipitation of acid washing wastewater [J]. Industrial Water Treatment，2007(2)：51-53.

[18] 严群，罗仙平，赖兰萍，等. 会东铅锌矿选矿废水净化回用工艺的试验研究[J]. 工业水处理，2008，28(3)：57-60.
YAN Q，LUO X P，LAI L P，et al. Experimental study on purification and reuse process of ore processing wastewater of lead-zinc ore in Huidong [J]. Industrial Water Treatment，2008，28(3)：57-60.

[19] 李利军. 混凝沉淀处理锡选矿废水的研究[J]. 云南化工，2016，43(5)：51-54.
LI L J. Treatment of tin beneficiation wastewater with coagulation sedimentation[J]. Yunnan Chemical Industry，2016，43(5)：51-54.

[20] 周玉玲，梁兵锋，胡罗珍. 氧化铜铁矿选矿废水处理研究[J]. 国外金属矿选矿，1982(12)：14-15.
ZHOU Y L，LIANG B F，HU L Z. Study on wastewater treatment of copper oxide iron ore beneficiation[J]. Foreign Metal Ore Beneficiation，1982(12)：14-15.

[21] 张帆，李菁，谭建华，等. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 化工进展，2013，32(11)：2749-2756.
ZHANG F，LI J，TAN J H，et al. Advance of the treatment of heavy metal wastewater by adsorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2013，32(11)：2749-2756.

[22] 张作金，陈海彬，吴天来，等. 我国选矿废水处理研究进展[J]. 矿产保护与利用，2020，40(1)：79-84.
ZHANG Z J，CHEN H B，WU T L，et al. Research progress of mineral processing wastewater treatment in China [J]. Mineral Protection and Utilization，2020，40(1)：79-84.

[23] LI W M，TAN L，HE R. One-step synthesis of periodic ion im-printed mesoporous silica particles for highly specific removal of Cd^{2+} from mine wastewater[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology，2016，78(3)：632-640.

[24] 郝鹏飞，梁靖. 改性沸石对含铅废水的处理研究[J]. 环境科学与管理，2009，34(6)：106-108.
HAO P F，LIANG J. The research of modified zeolite to the disposal of leaded wastewater[J]. Environmental Science and Management，2009，34(6)：106-108.

[25] IAKOVLEVA E，SILLANP M. The use of low-costadsorbents for wastewater purification in mining industries[J]. Environmental Science and Pollution Research，2013，20(11)：7878-7899.

[26] 李超，王丽萍. 选矿废水处理技术的研究进展[J]. 矿产保护与利用，2020，40(1)：72-78.
LI C，WANG L P. Research progress of mine wastewater treatment technology [J]. Mineral Protection and Utilization，2020，40(1)：72-78.

[27] HUANG J，HUANG Z，ZHOU J，et al. Enhancement of heavy metals removal by microbial flocculant produced by Paenibacillus polymyxa combined with an insufficient hydroxide precipitation [J]. Chemical Engineering Journal，2019，374：880-894.

[28] NHARINGO T，ZIVURAWA M T，GUYO U. Exploring the use of cactus Opuntia ficusindica in the biocoagulation-flocculation of Pb(Ⅱ) ions from wastewaters [J]. International Journal of Environmental Science and Technology，2015，12(12)：3791-3802.

[29] MUJDE E U，BOBBY G. Biotreatment and chemical speciation of lead and zinc mine/mill wasterwater discharges in Missouri，U. S. A[J]. Water，Air，Soil Pollution，1999，116：501-522

[30] 王明辉，晏波，麦戈，等. 分步沉淀法处理酸性矿山废水[J]. 化工环保，2016，36(1)：47-52.
WANG M H，YAN B，MAI G，et al. Treatment of acid mine drainage by fractional precipitation process [J]. Chemical Environmental Protection，2016，36(1)：47-52.

[31] 谢光炎，戴文灿，孙水裕. 硫化沉淀浮选法处理矿山井下废水研究[J]. 有色金属(选矿部分)，2003，25(2)：41-43.
XIE G Y，DAI W C，SUN S Y. Study on treatment underground wastewater by sulfide precipitate flotation process [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Part)，2003，25(2)：41-43.

[32] YAN P，CHEN G，YE M，et al. Oxidation of potassium *n*-butyl xanthate with ozone：products and pathways[J]. Journal of Cleaner Production，2016，139：287-294.

[33] WANG X，LIU W，DUAN H，et al. Degradation mechanism study of amine collectors in fenton process by quantitative structure activity relationship analysis [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing，2018(3)：713-721.

[34] CHENG M，ZENG G M，HUANG D L，et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes

(AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 582-598.

[35] 赵永红，姜科. Fenton试剂去除选矿废水中黄药的试验研究[J]. 江西理工大学学报，2009，30(5)：33-36.
ZHAO Y H, JIANG K. Experimental study on removal of xanthate in flotation wastewater by Fenton reagent [J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2009, 30(5): 33-36.

[36] 顾泽平. 含苯胺黑药废水的物化净化特性研究[D]. 广州：广东工业大学，2006.
GU Z P. Research on physical and chemical characteristic of flotation wastewater with aniline aerofloat [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2006.

[37] 欧阳魁. 臭氧法处理硫化矿选矿废水的新工艺及其机理研究[D]. 长沙：中南大学，2009.
OUYANG K. New technology of treatment of wastewater from pyrite benification by ozone oxidation and the mechanism [D]. Changsha: Central South University, 2009.

[38] PARGA J R, SHUKLA S S, et al. Dsetruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol[J]. Waste Management, 2002, 23: 183-191.

[39] GUO Y, CUI K, HU M, et al. Fe(Ⅲ) ions enhanced catalytic proper-ties of $(BiO)_2CO_3$ nanowires and mechanism study for complete degradation of xanthate[J]. Chemosphere, 2017, 181: 190-196.

（编辑：王爱平）

(上接第101页)

[13] CHEN J M, CHANG F W, CHANG C Y. Chlorination kinetics of silicon dioxide in the presence of carbon[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1990, 29(5): 778-783.

[14] BROCCHI E A, NAVARRO R C S, MOURA F J. A chemical thermodynamics review applied to V_2O_5 chlorination[J]. Thermochimica Acta, 2013, 599: 1-16.

[15] MOCHIZUKI Y, TSUBOUCHI N, SUGAWARA K. Selective recovery of rare earth elements from Dy containing NdFeB magnets by chlorination[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(6): 655-662.

[16] 李勇，段东平，刘艳. 粉煤灰碳热氯化的热力学分析[J]. 重庆大学学报，2015，38(2)：130-137.
LI Y, DUAN D P, LIU Y. Thermodynamics analysis on the carbochlorination of fly ash[J]. Journal of Chongqing University, 2015, 38(2): 130-137.

[17] 李勇. 粉煤灰加碳氯化及其催化机制的研究[D]. 北京：中国科学院大学，2017.
LI Y. Study on carbonchlorination and reaction catalytic mechanism for fly ash[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2017.

[18] 石胜云，温良英，曹娇，等. CO和Cl_2在TiO_2(110)表面的吸附行为[J]. 重庆大学学报，2019，42(8)：50-58.
SHI S Y, WEN L Y, CAO J. Adsorption of both CO and Cl_2 on TiO_2(110) surface[J]. Journal of Chongqing University, 2019, 42(8): 50-58.

[19] 杨帆，温良英，彭琴，等. 沸腾氯化过程中C和CO分别与Cl_2在TiO_2(100)表面的吸附结构及电荷属性分析：第一性原理研究[J]. 中南大学学报(英文版)，2021，28(1)：29-38.
YANG F, WEN L Y, PENG Q, et al. Prediction of structural and electronic properties of Cl_2 adsorbed on TiO_2(100) surface with C or CO in fluidized chlorination process: a first-principles study [J]. Journal of Central South University, 2021, 28(1): 29-38.

[20] WANG L, ZHANG T, LV G, et al. Investigation of the carbochlorination mechanism of mullite from fly ash[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(5): 2835-2845.

[21] SALMANI E, BENYOUSSEF A, EZ-ZAHRAOUY H. First-principles study and electronic structures of Mn-doped ultrathin ZnO nanofilms [J]. Chinese Physics B, 2012, 21(10), 362-368.

（编辑：王爱平）