选矿废水处理技术研究进展*

杨超，杨丽静，卜显忠，薛季玮，刘童，杨怡琳

（西安建筑科技大学 资源工程学院， 陕西 西安 710055）

摘要：选矿废水处理对减少环境污染、节约水资源、促进矿业可持续发展具有重要意义。对选矿废水处理技术现状进行了综述，在分析选矿废水来源、特点及其危害的基础上，总结了选矿废水的物理、化学和生物等处理技术的研究进展。结果表明，混凝-絮凝和吸附等物理方法处理速度较慢，且对有机药剂等复杂污染物的去除效果有限；芬顿法和臭氧法等高级氧化技术因其操作简单、效率高，有望成为未来选矿废水处理的重要发展方向；微生物法具有无二次污染的显著优势，但亟需解决处理时间长及微生物对选矿废水环境难适应等问题。未来可将不同的工艺进行组合，形成针对不同回用需求的选矿废水处理技术体系。

关键词：选矿废水；处理技术；物理处理；化学处理；微生物处理

中图分类号：TD926.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-2763(2025)02-0235-11

Research Progress on Treatment Technology of Flotation Wastewater

YANG Chao, YANG Lijing, BU Xianzhong, XUE Jiwei, LIU Tong, YANG Yilin

(School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China)

Abstract: Flotation wastewater treatment is of great significance to reduce environmental pollution, save water resources and promote the sustainable development of the mining industry. The present situation of treatment technology of flotation wastewater was reviewed, based on the analysis of the source, characteristics and harm of flotation wastewater, the research progress of physical, chemical and biological treatment technology of flotation wastewater was summarized. The results show that the physical methods such as coagulation-flocculation and adsorption have slow processing speed, and the removal effect of complex pollutants such as organic agents is limited. Advanced oxidation technologies such as Fenton method and ozone method are expected to become an important development direction of flotation wastewater treatment in the future because of their simple operation and high efficiency. The microbial method has a significant advantage of no secondary pollution, but it is urgent to solve the problems of long treatment time and difficult adaptation of microorganisms to the environment of flotation wastewater. In the future, different processes can be combined to form a treatment technology system of flotation wastewater for different reuse needs.

Key words: Flotation wastewater, Treatment technology, Physical treatment, Chemical treatment, Microbial treatment

0 引言

矿产资源是人类赖以生存的物质基础，矿产品的开发和利用在社会经济发展中发挥着重要作用[1-2]。选矿是利用不同矿物的理化性质差异进行分离的工艺过程，也是矿产品生产过程中最重要的环节之一[3]。选矿过程由破碎、磨矿、分级等准备作业以及重选、磁选、浮选、电选以及化学选矿等分离作业组成。除破碎作业外，上述作业多以湿式方式进行，通过使用大量的水和选矿药剂，提供磨矿、分级和选别作业所需的矿浆浓度和选别环境[4]。此外，选矿过程中工业场地的冲洗水、设备冷却水以及厂区生活用水也造成耗水量巨大[5-6]。这些过程产生的选矿废水成分复杂，内含细微悬浮固体、重金属离子及难降解有机浮选药剂等污染物[7]。选矿废水的非达标排放不仅会造成水资源的浪费，也严重威胁着矿山周边环境安全，未经有效处理便循环回用则会显著影响选别指标，从而降低选矿废水的循环利用水平，成为制约行业可持续发展的痛点问题[8-9]。因此，选矿废水的综合处置已逐渐成为矿山

* **收稿日期**：2024-03-27

基金项目：陕西省自然科学基金项目(2024JC-YBQN-0097)；国家自然科学基金项目(52074206，52374278)；国家自然科学基金青年项目(52304295)；国家资助博士后研究人员计划项目(GZC20232064)

作者简介：杨超(1991—)，男，陕西府谷人，博士，主要从事矿山废水处理与资源化方面的研究。E-mail：xjdyangchao@163.com

通信作者：卜显忠(1977—)，男，辽宁朝阳人，博士，教授，主要研究方向为资源绿色加工与矿冶固废利用。E-mail：buxianzhong@xauat.edu.cn

环境领域的关注热点。

本文在分析选矿废水来源与组成的基础上,总结了选矿废水的物理、化学和生物处理技术研究进展,讨论了该领域现有处理技术面临的挑战和未来的发展趋势,以期为该领域的科学研究者与工程技术人员开展研究和推动生产实践提供参考与借鉴。

1 选矿废水的基本特性

1.1 选矿废水的来源

选矿废水是选矿生产作业过程中产生的外排水,主要包括破碎筛分除尘废水、选矿作业废水、厂房冲洗水、设备冷却水和"漏、滴、冒、跑"水等。在这些工艺过程中,矿物溶解、药剂分解以及药剂与矿物之间的相互作用导致选矿废水中金属离子、选矿药剂及微细粒悬浮物含量高。其中,浮选和化学选矿是产生高污染选矿废水的主要环节,主要包括尾矿、中矿和精矿等浓缩脱水的溢流水,这类废水中含大量以浮选药剂、悬浮物及金属离子为主的污染物,排放或回用前需经过一定的处理。选矿废水的主要来源及主要成分见表 1。

表 1 选矿废水的主要来源和成分[10]

Table 1 The main sources and component of mineral processing wastewater[10]

主要来源	主要成分
破碎筛分除尘废水	含少量矿石颗粒、悬浮物。
洗矿废水	含矿石颗粒、泥沙等;呈酸性时,可能含少量金属离子。
选矿作业废水	含悬浮物、浮选药剂及其分解产物、金属离子等。
厂房冲洗水	含部分悬浮物、浮选药剂及其分解产物、金属离子等。
设备冷却水	水温高,基本不含污染物。
"漏、滴、冒、跑"水	水量波动大,含少量悬浮物。

1.2 选矿废水的组成及危害

选矿废水的组成因矿石中目的矿物和脉石矿物的理化性质差异而不同。其中,依靠物理性质差异分离矿物的重选、磁选、电选等物理选矿过程通常无需添加试剂,这些过程产生的废水经过简单的沉淀便可循环回用[11]。浮选和化学选矿过程产生的废水污染物的种类繁多且含量较高,废水的组成又因矿石的种类而不同[12]。按属性划分,矿石可分为自然矿石、硫化矿石、氧化矿石、含氧盐矿和卤化矿石等,不同种类矿石选矿废水常见的组成见表 2。其中,含量最多的金属离子是 Cu^{2+}、Pb^{2+} 和 Zn^{2+},有机物主要包括黄药、黑药和脂肪酸类捕收剂,无机成分包括石灰和硅酸钠等矿浆调整剂,高浓度悬浮物则来源于矿石碎屑和泥沙。因此,选矿废水具有高浊度、高 COD(Chemical Oxygen Demand,化学需氧量)、高 pH 的特性。

选矿废水的危害体现在污染物的非达标排放对环境的危害和直接回用对选别过程的影响两个方面。选矿废水非达标排放进入水体会减弱水体的自净能力,其中悬浮物会降低水体透明度,影响水生生物的呼吸和光合作用。残留的药剂和重金属离子会严重恶化土壤和水体环境,降低土壤质量,影响农作物的生长和品质,且对水生生物有毒害作用[13-14]。选矿废水中的污染物会直接或间接随食物链进入人体,可能导致中毒、癌症等疾病,增加人体健康风险。选矿废水未经有效处理循环回用时,残留的药剂会影响选别指标,破坏选厂的药剂制度[15]。悬浮物会吸附于矿石颗粒,降低矿浆的流动性,且易被机械夹带[16]。金属离子对矿物浮选的干扰较大,通常会生成氢氧化物胶体或硫化物沉淀附着于矿物表面,消耗药剂用量的同时阻碍药剂与矿物作用[17]。

表 2 不同类别矿石选矿废水主要组成及主要特征[18-28]

Table 2 The main composition and main characteristics of different kinds of ore dressing wastewater[18-28]

矿石类别	常见矿物	废水组成			特征
		金属离子	浮选药剂	悬浮物	
自然矿石	金、铜、金刚石、石墨	As^{5+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}	硫化物、黑药、六偏磷酸钠、水玻璃	固体悬浮物、沉积物和泥沙	pH 大于 9.3;高硫、高浊度、高 COD。
硫化矿石	方铅矿、辉钼矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿	Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{2+}	黄药、黑药、乙硫氮、石灰、硫酸铜	固体悬浮物、沉积物和矿泥	pH 为 11～12;高钙、高 COD。
氧化矿石	赤铁矿、磁铁矿、红锌矿、赤铜矿	Fe^{3+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}	油酸钠、石灰、氢氧化钠、淀粉	Fe_2O_3 和 SiO_2 为主的悬浮物和矿泥	pH 为 10～11;高磷、高浊度。
含氧盐矿	云母、高岭石、方解石、白云石、白钨矿、石膏	As^{3+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Be^{2}	脂肪酸类、硅酸钠、氢氧化钠	固体悬浮物、矿泥和沉积物	pH 为 9～12.5;高浊度、高 COD。
卤化矿石	萤石、石盐、钾盐	Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}	油酸、碳酸钠、硫酸、水玻璃	沉积物和泥沙	pH 为 8～9;高钙、高浊度、高 COD。

2　选矿废水的处理方法

2.1　物理处理

物理法是通过物理过程，分离去除选矿废水中的固体颗粒、悬浮物和少量溶解性污染物的方法。常用的物理处理方法包括混凝－絮凝法、吸附法和膜分离法。物理法处理选矿废水具有操作简单等优势。然而，物理法仅适用于去除悬浮物和固体颗粒等污染物，对于溶解性物质去除效果较差，因此，在实际应用中通常需要结合其他方法。

2.1.1　混凝－絮凝法

混凝－絮凝法通过投加高分子混凝/絮凝剂与选矿废水中的胶粒或微粒吸附在一起，形成的吸附颗粒聚成较大团聚体，后续通过沉降和过滤去除污染物，其反应机理如图 1 所示。混凝－絮凝法常用的混凝剂有铁盐、铝盐及其聚合物[29]。聚丙烯酰胺及其衍生物是常用的絮凝剂[29]。YANG 等[30]以氯化铁和聚合氯化铝混合物为混凝剂，聚丙烯酰胺为絮凝剂处理高磷赤铁矿选矿废水，在氯化铁/聚合氯化铝混合物中 Fe/Al 摩尔比为 3∶7 时处理效率最高，浊度从 13 530 NTU 降低至 12 NTU，去除率高达 99.9%。孙伟等[31]将 $FeSO_4$、聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺加入到含有高浓度黄原酸盐的废水中，在中性条件下，黄原酸盐的去除率可达 99% 以上。SANTOS 等[32]将溶气气浮和混凝、絮凝法相结合处理尾矿坝废水并将处理后的水回用于磷灰石浮选，得到 P_2O_5 回收率为 80.5%，品位为 31.2%，均高于行业最低可接受标准。

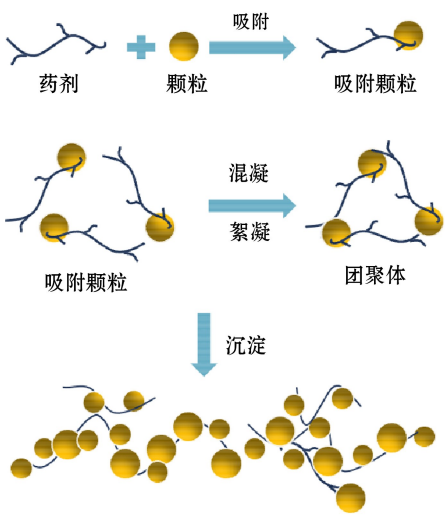


图 1　混凝－絮凝法反应机理

Fig.1　Reaction mechanism of coagulation-flocculation method

混凝－絮凝法具有操作简单、易于控制的优点，是目前大多数选矿厂普遍采用的废水处理方式。但该处理工艺需要大量混凝剂和酸碱调试剂，导致处理成本高，大量沉积物的形成则会造成二次污染。同时，单一的混凝－絮凝法对有机物、悬浮物以及重金属离子的去除效果有限，难以适应选矿厂日趋复杂的药剂制度和磨矿愈细导致的有机物和悬浮物累积。

2.1.2　吸附法

吸附法是利用多孔性固体物质吸收分离选矿废水中污染物的处理方法，其原理如图 2 所示。吸附分离水中污染物的固体物质称为吸附剂。常用的吸附剂包括天然矿物、改性天然矿物以及工业废弃物。吸附的基本过程是在碱性条件下，OH^- 与金属离子通过化学反应在吸附剂表面生成沉淀，沉淀作为活性位点与浮选药剂(Flotation Reagents，FR)螯合，生成不溶性螯合物，从而去除污染物。

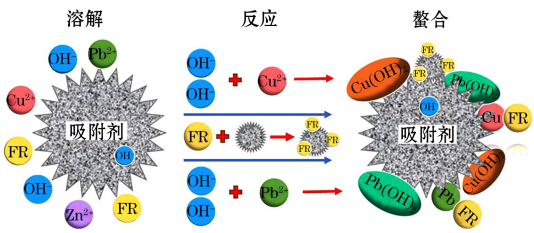


图 2　吸附法反应机理

Fig.2　Reaction mechanism of adsorption method

天然矿物作为廉价易得、可循环利用的吸附剂，在去除浮选药剂和重金属离子方面表现出了巨大的潜力。典型的天然矿物类吸附剂包括沸石、活性炭、钢渣和膨润土等。然而，天然矿石由于特殊的组成和结构，需经过改性提高其孔隙率、表面活性、离子交换容量、选择性吸附等性质。陆铠镔等[33]发现沸石的孔隙和吸附能力与活性炭相比较小，通过加入 HCl 浸渍改性后在最佳条件下对 Zn^{2+}、Cu^{2+} 去除率达到 99%。SALARIRAD 等[34]发现活性炭因比表面积大而具有较好的吸附效果，当废水中乙基黄药的浓度为 268 mg/L 时，活性炭的吸附去除率可达 99%以上。WANG 等[35]研究了钢渣作为吸附剂对废水中浮选药剂和重金属离子的协同脱除，对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量为 110.45 mg/g 和 160.48 mg/g，对 COD 去除率为 54.33%。膨润土是以蒙脱石为主要矿物成分的一类天然矿石，AMROLLAHI 等[36]发现蒙脱石的层片状结构使其能在溶剂中溶胀分散成胶体级黏性颗粒，使得膨润土对铜选厂尾矿溢流水中黄药的去除率达到 94%。

工业固体废弃物具有类似活性炭的多孔结构，且提取和制备的成本较低。因此，从工业固体废弃物中提取具有吸附性能的矿物质作为吸附剂也逐渐受到了学者们的青睐。ZHU 等[37]研究发现从有色金属尾矿中提取的顺云母可以有效吸附 As^{3+}，5 g/L 云母对 As^{3+} 的去除率达 90%以上，As^{3+} 浓度由 1 mg/L降低至 0.09 mg/L。热解渣是罐底油泥热解过程中排放的工业固体废弃物，YANG 等[38]将其作为低浓度重金属的吸附材料，对 Cd^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+} 的去除率分别达到 99.3%、98.9%和 99.4%，并提高了选矿废水出水的 pH。

吸附剂价格低廉，来源广泛，但其吸附能力有限、易饱和等缺点成为处理高浓度选矿废水的突出问题之一。利用尾矿中的矿物颗粒作为吸附剂的原料不仅能提高尾矿资源的利用率，还为选矿废水提供了一种“以废治废”的新思路。此外，吸附剂的解吸问题以及选矿废水中有价组分的选择性吸附材料的开发是推广应用过程中面临的主要挑战，也是今后研究的重点方向。

2.1.3 膜分离法

膜分离法是利用膜的选择透过性将选矿废水中分子、离子或微粒等污染物选择性筛分、截留，从而实现有效分离去除，其原理如图 3 所示。

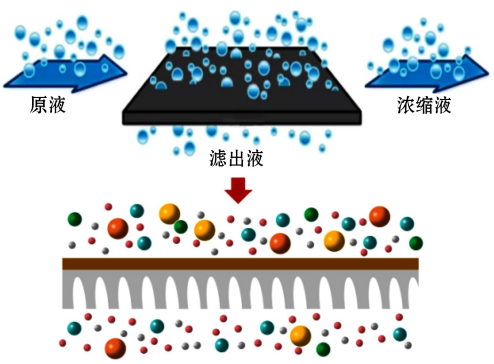


图 3 膜分离法反应机理

Fig.3 Reaction mechanism of membrane separation method

根据膜的推动力和尺寸大小不同，膜分离法分为微滤、超滤、纳滤 3 种[39]。微滤是开发应用最早、最为成熟的膜过滤分离技术，可以去除尺寸为微米级的较小颗粒。高杰等[40]发现选煤废水中悬浮物含量为 3 000 mg/L 时，微滤对粒径大于 830 μm 的颗粒物去除率达 95%以上。超滤膜孔径大小在 5～100 nm 之间，通常用于分离选矿废水中的小分子物质[41]。许振良等[42]对水溶液中重金属离子进行了胶束强化超滤，对 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 的截留率在 99%以上。纳滤的孔径比超滤小，处理后的选矿废水的水质更高。李小生等[43]对德兴铜矿废水进行了纳滤处理，处理前 SS(Suspended Substance，悬浮物质)、Pb、Zn 的含量分别为 168 mg/L、0.795 mg/L、7.79 mg/L，处理后降低至 27 mg/L、0.412 mg/L、0.305 mg/L。

膜分离法通常与氧化预处理联用，氧化预处理可去除大部分污染物。废水通过氧化预处理后再进入膜分离可提高膜的活性，有效减小膜处理阶段的负荷。王凯等[44]发现氧化预处理可基本去除硫化物及重金属，对 COD 去除率达 50%左右，可有效改善废水进入膜系统后可能出现的堵塞污染问题。在预处理出水 TDS(Total Dissolved Solids，总溶解固体量)为 3 000 mg/L、COD 为 500～1 000 mg/L 时，反渗透处理后 TDS 和 COD 的浓度均小于 60 mg/L，有效提高了选矿废水的回用率。ZOU 等[45]将 TiO_2 纳米颗粒覆盖在不规则的复合材料上制备了复合多孔膜，对乙基黄药的去除率仅为 7.75%，结合光催化氧化为膜处理提供了更多的活性位点，增强其渗透性能，去除率高达 97%。

膜分离法作为一种新型的废水处理方法，操作简单、占地面积小、适用范围广，但面临长期运行过程中膜堵塞和需要频繁更换的问题，导致处理成本高、系统运行稳定性差、产生的浓液中污染物成分更复杂。因此，通过与其他工艺联用可缓解膜污染，降低浓液产量。同时，探寻浓液的二次利用途径是膜分离法用于选矿废水处理与回用的发展方向。

2.2 化学处理

2.2.1 芬顿法

芬顿(Fenton)法是将 Fe^{2+} 与 H_2O_2 组成反应体系，Fe^{2+} 在酸性条件下催化 H_2O_2 反应，生成强氧化性的羟基自由基(·OH)，与选矿废水中难降解有机物反应并破坏其结构，最终被矿化分解为 CO_2、H_2O 等，反应过程如图 4 所示。

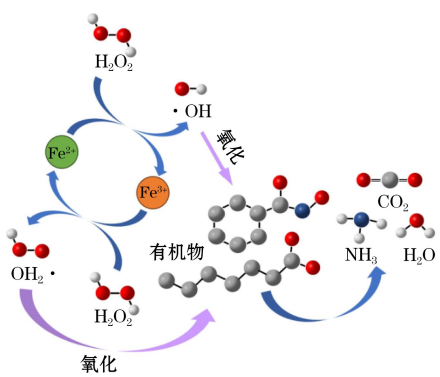


图 4 芬顿法反应机理[49]

Fig.4 Reaction mechanism of Fenton method[49]

Fe^{2+}含量和pH值是Fenton法处理选矿废水考虑的关键因素。MAHIROGLU等[46]将Fenton法用于铜矿酸性废水的氧化处理，由于废水中自身的Fe^{2+}含量便可满足反应要求，不额外投加Fe^{2+}，初始pH为4.8，反应50 min便可实现70%的锌铜去除率。MENG等[47]将pH调整为2～4后处理硫化矿选矿废水，反应120 min可实现50%的COD去除率。然而，传统Fenton法处理选矿废水是在强酸环境下实现的，导致处理成本偏高，而且会产生铁污泥，从而带来二次污染。

为了进一步扩大Fenton法的适用性，相关学者提出改性Fenton法强化反应效果。GARCÍA-LEIVA等[48]发现紫外/可见光辐射-Fenton法的反应效率大大提高，在pH为5、辐照度为30 mW/cm² 的反应条件下，2 h内黄原酸盐去除率达92%，TOC去除率达39.2%。在上述传统Fenton法的基础上，相关学者开始将Fenton法与其他方法相结合，同步去除选矿废水中有机物、重金属离子和悬浮物。ZHU等[49]对白钨矿和萤石选矿废水采用混凝-Fenton法沉淀2 h、反应5 min，COD、SS、Pb^{2+}和Zn^{2+}的去除率分别达到88.41%、99.73%、99.09%和99.31%。HUO等[50]采用混凝-Fenton法处理铝土矿浮选回水，浮选指标有明显的改善，同时精矿氧化铝回收率为82.83%。

综合上述分析可知，虽然单一Fenton法处理选矿废水可利用水中自身的Fe^{2+}与H_2O_2反应生成·OH降解选矿废水中的有机污染物，但是固有的强酸性条件、产生的铁污泥和去除单种类污染物的缺点限制了其广泛应用。可通过与其他工艺联用同时去除多种污染物，缩短反应时间，且处理后的选矿废水作为回用水也改善了浮选指标。

2.2.2　臭氧法

臭氧法是利用臭氧(O_3)作为氧化剂，氧化降解选矿废水中的污染物。O_3的氧化反应过程包括偶极加成和亲电取代[51]，直接氧化过程如图5所示。在直接氧化过程中，通过单一的O_3法很难完全氧化和矿化有机物的有毒中间体[52]。张萌等[53]的研究表明，单一O_3氧化对浮选药剂的降解效果不太明显，COD去除率和O_3利用率相当有限，氧化40 min时COD去除率仅为50.9%。为了克服这些缺点，利用O_3与其他技术相结合的方法提高O_3氧化效率引起了研究人员的广泛关注[54-56]。目前对O_3处理选矿废水的研究主要集中在O_3对有机浮选药剂的降解和矿化，以及具有催化性能的物质对O_3的活化。

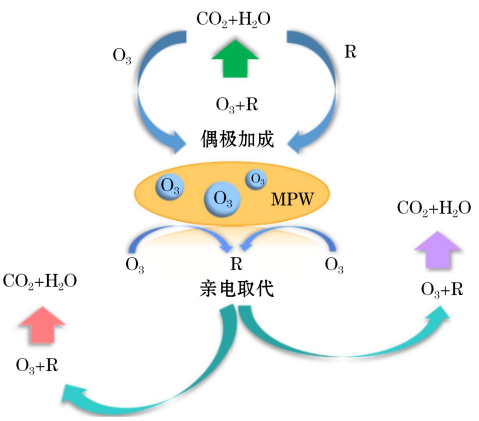


图5　O_3直接氧化反应机理

Fig.5　Reaction mechanism of O_3 direct oxidation

FU等[57]研究了O_3和UV-O_3在半间歇式泡塔反应器中对烷基黄药的去除效果，发现紫外和臭氧联用可产生更多的·OH促进难降解黄原酸盐的分解，反应40 min后，UV-O_3对COD的去除率比O_3高16%。此外，选矿废水中的天然矿物也可催化O_3产生大量的·OH。FU等[58-59]分别用方铅矿和高岭石催化O_3降解捕收剂O-异丙基-N-乙基硫代氨基甲酸酯(O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate，IPETC)，在最佳反应条件下，对IPETC的去除率达90%以上。ZHANG等[60]系统比较了基于O_3的各种高级氧化工艺对黄药的降解和矿化，发现高级氧化技术提高了O_3对黄药的矿化率，其中O_3/UV/TiO_2工艺的矿化效率最高，60 min内COD的去除率由65%提高到84.9%。

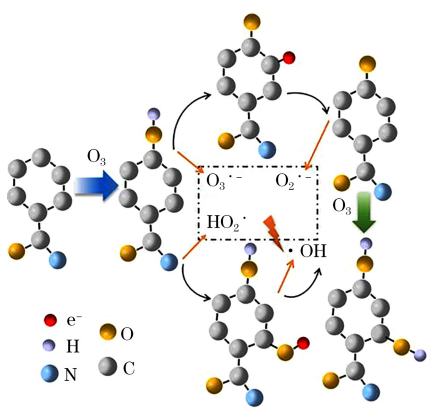


图6　O_3间接氧化反应机理

Fig.6　Reaction mechanism of O_3 indirect oxidation

臭氧法的优点是反应迅速、无二次污染，但生产O_3的电耗较高。O_3作为理想的绿色氧化药剂，且

有强氧化性,在水中可短时间内自行分解,臭氧法处理选矿废水已逐渐发展成一种越来越普遍的高级氧化技术,但应关注 O_3 氧化过程中副产物的控制。

2.2.3 光催化法

光催化法是以可见光和紫外光为能量来源照射催化剂,使其产生具有强还原能力的电子(e^-)和强氧化能力的空穴(h^+)。e^- 和 h^+ 可与水、OH^- 和空气中的 O_2 反应形成 · OH 等自由基,从而将污染物降解为 CO_2 和 H_2O,其反应机理如图 7 所示。

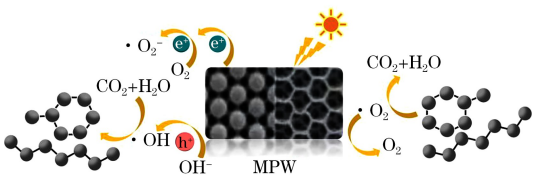


图 7 光催化氧化法反应机理

Fig.7 Reaction mechanism of photocatalytic oxidation method

光催化法获得最大效益的关键是催化剂的选择,近年来最普遍的方法是引入新的元素对催化剂进行掺杂改性,进而引起能带结构的变化,提高空穴和电子的数量。JIANG 等[61]将二氧化钛纳米颗粒负载在石墨烯表面,避免了光生电子和空穴对的复合,增大了催化剂与污染物的接触面积,并首次将该复合材料作为光催化剂用于选矿废水的处理,对硫化矿选矿废水中丁基钾黄药的去除率达 96.15%。NAVEEN 等[62]采用原位水热技术合成了新型掺杂铁离子的纳米片,发现适当浓度铁离子的掺入不仅增加了可见光的吸收,而且促进了光生电荷的有效分离。优化后的纳米材料在可见光下对丁基钾黄药的降解率达 96.15%,降解速率常数为 0.039 min^{-1}。

由于多元催化材料的比表面积和吸附容量大,可增强整体光催化性能,受到了相关学者的关注。LIU 等[63]利用贵金属银对二元纳米材料进行修饰,发现银纳米粒子作为桥梁可均匀分散在二元材料的异质结构中,异质结构的复合扩大了光吸收区域,增加了二元材料的吸附容量和优越电子导电性,对二丁基二硫代磷酸铵的降解率高达 82%。JIA 等[64]进一步将聚苯胺和多壁碳纳米管引入到空心球表面,增大了催化剂的比表面积,促进了丁基钠黄药在其表面的吸附和光生电子的迁移,70 min 内对丁基钠黄药的降解率达到 99.2%。

与新合成的光催化材料相比,天然矿物具有来源广、成本低的优势。WU 等[65]发现天然铁闪锌矿具有良好的可见光响应,照射 2 h 对选矿废水有机物的矿化率达 75%。尽管光催化材料来源广泛,紫外光为光源活化催化剂具有很高的处理效率,且不会造成二次污染,但使用该方法时紫外光渗透到水中的深度受限,难以在地下实施。此外,晚上或阴雨天气需要装配备选光源,在实际应用中受到一定的限制。

2.2.4 电化学法

电化学法通常用于降解选矿废水中有毒和难以生物降解的污染物,污染物在电极上发生直接或间接电化学反应而得到转化。电化学法反应机理如图 8 所示。直接电解是指污染物在电极上直接被氧化或被还原而被消减和去除;间接电解是指利用电化学产生的氧化还原物质作为催化剂或部分反应物,使污染物转化为毒性较小的物质。

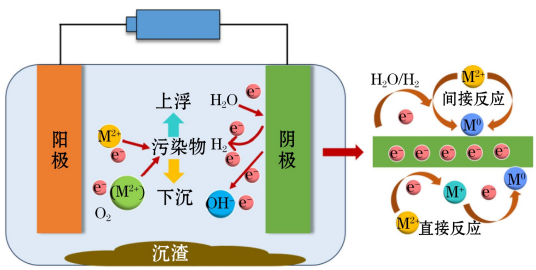


图 8 电化学法反应机理

Fig.8 Reaction mechanism of electrochemistry method

YANG 等[66]通过电解从锑矿废水中去除 Sb^{3+} 并回收高价金属锑,对模拟锑矿废水中 Sb^{3+} 的去除率达 98.52%,金属锑的回收率为 1.67 mg · min^{-1}。JING 等[67]运用电化学法,以铝屑为阳极材料处理实际选矿废水,对残余选矿药剂和悬浮颗粒的去除效果良好,对 COD 的去除率达 75%以上,对 SS 的去除率接近 99%。MENG 等[68]则将电化学法从实验室阶段发展到大型工业试验阶段,进行了小试、中试和工业试验,结果表明,含钨废水 COD 和 NH_3-N 的去除率在最佳条件下分别为 92.1%和 75.1%。

电化学法处理选矿废水设备规模小、操作简单灵活,可以去除多种污染物,且可以回收有价金属。但经济成本较高、对酸碱度要求较高以及电极损耗严重。因此,电化学法在选矿废水的处理中需要减少能耗并不断完善电极。

2.3 微生物处理

微生物法处理选矿废水是通过微生物产生的有机体或代谢产物发生酶促反应去除污染物的方法。由于选矿废水有机物浓度高、处理难度大,微生物法处理选矿废水所用的菌群一般需要经过特定的培养

和驯化，使菌种能耐受特定的选矿废水条件。根据微生物与氧气的关系，选矿废水的微生物处理分为好氧处理法、厌氧处理法和厌氧-好氧联用法[69]。

2.3.1　好氧处理法

好氧处理法是指在有氧条件下，微生物将有机大分子化合物分解为小分子物质，再通过分解代谢和合成代谢将小分子有机物矿化为 CO_2 和 H_2O 等，通过释放的能量供给其生命活动，并将产生的污泥外排，反应机理如图 9 所示。

选矿废水中污染物成分复杂且浓度高，简单好氧法处理时，微生物通常难以适应水质环境，因此投加微生物载体是好氧法处理选矿废水研究的热点。CHEN 等[70]利用悬浮生长的微生物和污泥的絮体降解硫化矿物浮选捕收剂，8 d 内二乙基二硫代氨基甲酸钠、丁基二硫代磷酸铵、正丁基黄药降解率均在 80%以上，氨基乙硫代氨基甲酸乙酯较难被生物降解，降解率仅为 37.3%。MAZUELOS 等[71]将聚氨酯泡沫作为生物载体用于选矿废水中硫盐的连续生物氧化，发现聚氨酯泡沫多孔、比表面积大、密度轻，不会因堆积造成床层全部或部分堵塞，氧化速率接近 0.45 kg/hm^3。

复配细菌生存能力较强，且并不严格需要生物载体，但需要在进行选矿废水处理时加入以碳源为主的营养物。LIN 等[72]通过筛选和驯化了两种不同的细菌构建了细菌联合体，研究了以酵母浸膏、豆粕和玉米浆作为生物质营养体，同时降解丁基黄药和镉的效能，玉米浆含大量碳元素、蛋白质、微量元素等营养物质，可满足微生物的生长需求，作为碳源较为合适，3 h 内丁基黄药降解率为 92.2%，2 h 内镉的矿化率为 95.3%。

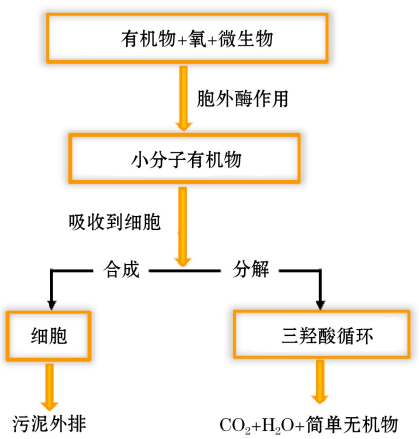


图 9　好氧法反应机理

Fig.9　Reaction mechanism of aerobiotic method

由于不同选矿厂选矿废水的性质有所差异，采用好氧法处理选矿废水时需要针对性地培养降解特定污染物的微生物。菌种的复配使用对生存环境要求更低，可以简单、高效、绿色地处理多类别的复合污染物。

2.3.2　厌氧处理法

厌氧处理法是以厌氧细菌为工作菌群，在严格厌氧环境下对选矿废水中复杂的有机物进行降解，转化为简单、稳定的无机物。CH_4 和 CO_2 是主要的最终产物，也有少量 N_2、H_2 等产生，厌氧反应过程如图 10 所示。从矿山环境中富集培养的微生物因其更适应选矿废水环境而受到学者的关注。CHEN 等[73]利用铁还原菌群降解乙硫氨酯，乙硫氨酯通过铁还原菌群结合 Fe^{3+} 去除，去除率为 80%，尾矿中富集菌群的混合培养对选矿废水的处理具有良好的应用前景。

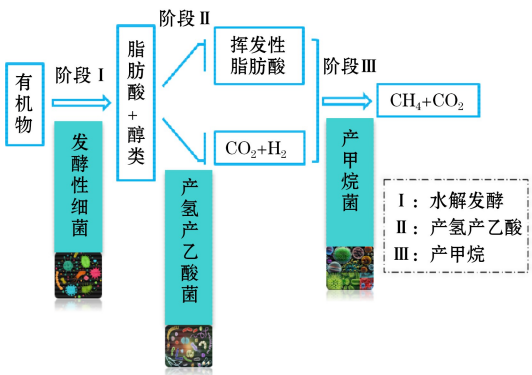


图 10　厌氧法反应机理

Fig.10　Reaction mechanism of anaerobic method

2.3.3　厌氧-好氧联用法

厌氧或好氧法单独处理选矿废水对难降解污染物去除效果有限，而采用厌氧-好氧联用的方法能克服这一缺点。在厌氧阶段微生物利用有机质进行代谢，产生的有机酸和气体为后续好氧反应提供碳源和电子受体，满足其所需的底物浓度，反应机理如图 11 所示。CHENG 等[74]构建了厌氧-好氧生物反应器，利用火山石作为好氧段的填料，降解选矿废水中常见的乙基黄原酸钾、二硫代磷酸盐和松醇油试剂，结果表明，对黄药的 COD 平均去除率为 88.7%，出水 COD 浓度为 17～43 mg/L，出水中黄药、二硫代磷酸盐等药剂浓度均达到了要求，但松醇油的降解性较差，会对生物过滤器中的微生物造成不利影响。

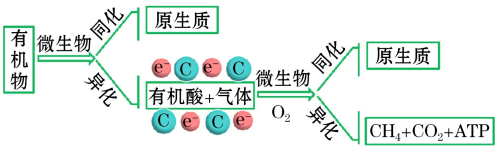


图 11 厌氧-好氧法反应机理

Fig.11 Reaction mechanism of anaerobic-aerobic method

综合上述微生物技术处理选矿废水的研究可知,现有研究多通过外加碳源、载体和微生物菌剂实现浮选药剂的有效降解,考察在培养菌种过程中操作条件和金属离子等因素对处理效果的影响,但对微生物降解有机药剂过程中金属离子的同步回收的研究较少,可作为今后发展微生物处理选矿废水的新方向。

3 结论与展望

选矿废水处理是绿色矿山建设的必然要求,也是矿业行业可持续发展的重要保障。在选矿废水处理技术研究中,物理法是最早使用的方法,但面临对复杂污染物去除效果有限、存在二次污染等问题。生物处理法具有绿色、经济的优点,但反应速度慢且微生物对周围环境要求高,在选矿废水处理中的使用效果并不理想。高级氧化技术因具有简单、高效、可去除多种污染物的优势,是最有前途的选矿废水处理技术。现有的选矿废水处理方法在一定程度上能够处理多种污染物,但各种方法侧重的处理效果、处理对象和运行成本各有差异。在近"零排放"的政策背景要求下,选矿废水处理技术应更加注重绿色环保、高效节能、多元综合和自动智能等方面的发展,以实现选矿废水的高效处理和资源化利用。

参考文献(References):

[1] ALVARADO R, CUESTA L, KUMAR P, et al. Impact of natural resources on economic progress:evidence for trading blocs in Latin America using non-linear econometric methods[J]. Resources Policy,2022,79:102908.

[2] CUI L B, WENG S M, KIRIKKALELI D, et al. Exploring the role of natural resources, natural gas and oil production for economic growth of China[J]. Resources Policy,2021,74:102429.

[3] 王靖.难降解有机物重金属选矿废水处理实验及中试研究[D].湘潭:湘潭大学,2017.
WANG Jing. Experimental and pilot study on treatment of refractory organic and heavy metal mineral processing wastewater[D]. Xiangtan:Xiangtan University, 2017.

[4] ZHAN J X, LU J S, WANG D, et al. Scalable recycling of feldspar slime into high-quality concentrates by removal of colored minerals using the combined beneficiation processes[J]. Separation and Purification Technology,2023,309:123061.

[5] 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 Shangjun, XIE Xie, LI Jie, et al. Current status and prospects of treatment technology for mineral processing wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2021,41(4):43-49.

[6] CHEN J M, LIU R Q, SUN W, 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.

[7] YUAN J Q, LI S Q, DING Z, et al. Treatmenttechnology and research progress of residual xanthate in mineral processing wastewater[J]. Minerals,2023,13(3):435.

[8] WANG X J, CHEN M X, MA L Y, et al. New strategy for sustainable treatment of residual xanthate in mineral processing wastewater by using natural pyrite[J]. Minerals Engineering,2023,204:108427.

[9] LU H Y, QIAN C Y, LUO S G, et al. Study on the influence and mechanism of polyferric sulfate on COD removal and reuse of scheelite flotation wastewater[J]. Minerals Engineering,2023,191:107940.

[10] 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 Shunfu. Treatment methods and application of nonferrous metals processing wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2020,40(1):85-92.

[11] MENG S B, WEN S M, HAN G, et al. Wastewatertreatment in mineral processing of non-ferrous metal resources:a review[J]. Water,2022,14(5):726.

[12] 王程,曹玉川,黄光耀,等.氧化技术在选矿废水处理中的应用及发展[J].中国资源综合利用,2021,39(2):93-95.
WANG Cheng, CAO Yuchuan, HUANG Guangyao, et al. Application and development of oxidation technology in treatment of mineral processing wastewater[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2021,39(2):93-95.

[13] PAITHANKAR J G, SAINI S, DWIVEDI S, et al. Heavy metal associated health hazards: an interplay of oxidative stress and signal transduction[J]. Chemosphere, 2021, 262:128350.

[14] YUAN J Q, DING Z, GONG X, et al. Degradation of residual xanthate in flotation tailing wastewater by activated H_2O_2 with natural ilmenite: a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed at natural pH[J]. Separation and Purification Technology,2024,332:125819.

[15] PARK J H, OH C, HAN Y S, et al. Optimizing the addition of flocculants for recycling mineral-processing wastewater[J]. Geosystem Engineering,2016,19(2):83-88.

[16] LIU W Y, MORAN C J, VINK S. A review of the effect of water quality on flotation[J]. Minerals Engineering,2013,53:91-100.

[17] 郑永兴,黄宇松,吕晋芳,等.有色金属选矿废水处理研究现状与进展[J].矿产综合利用,2023(2):177-183+190.

ZHENG Yongxing, HUANG Yusong, LYU Jinfang, et al. Research status and development of non-ferrous metal beneficiation wastewater treatment [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2023(2):177-183+190.

[18] 张军英,王兴峰,王长征,等.某高砷金矿浮选过程中砷的转化机理及选矿废水处理研究[J].有色金属(选矿部分),2016(4):28-32.
ZHANG Junying, WANG Xingfeng, WANG Changzheng, et al. Study on the transformation mechanism of arsenic in the process of the high arsenic gold ore flotation and wastewater treatment [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2016(4):28-32.

[19] 邱林.贵州某黄金矿山浸渣除砷研究[J].昆明理工大学学报(理工版),2008,33(5):18-20.
QIU Lin. Arsenic disposing study on cyanided tailing of a gold ore in Guizhou[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Sciences), 2008, 33(5): 18-20.

[20] 杨玮,李文香,王倩,等.某铅锌矿选矿废水回用于铅锌浮选的效果研究[J].矿冶工程,2022,42(1):53-56+60.
YANG Wei, LI Wenxiang, WANG Qian, et al. Effect of lead-zinc ore dressing wastewater recycled into Pb-Zn flotation[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2022,42(1):53-56+60.

[21] 周晓文,罗仙平,龚恩民.从某铅锌矿铅精矿中分选铜的试验研究[J].金属矿山,2010(2):69-72+79.
ZHOU Xiaowen, LUO Xianping, GONG Enmin. Experimental study of Cu enrichment from lead concentrate in a lead-zinc mine[J]. Metal Mine,2010(2):69-72+79.

[22] 张群丽,谢海云,晋艳玲,等.铜矿选矿废水处理技术研究现状与展望[J].矿冶,2023,32(2):117-124.
ZHANG Qunli, XIE Haiyun, JIN Yanling, et al. Research status and prospect of copper ore beneficiation wastewater treatment[J]. Mining and Metallurgy,2023,32(2):117-124.

[23] 张博,黄辉,钱佳,等.液体 CO_2 软化/电化学氧化/UF 处理铅锌选矿废水[J].中国给水排水,2023,39(12):145-148.
ZHANG Bo, HUANG Hui, QIAN Jia, et al. Lead-zinc beneficiation waste water treatment by liquid carbon dioxide softening/electrochemical oxidation/ultrafiltration process [J]. China Water & Wastewater,2023,39(12):145-148.

[24] 杜光.鄂西高磷赤铁矿反浮选废水处理与回用研究[D].武汉:武汉理工大学,2010.
DU Guang. Study on reverse flotation wastewater treatment and reuse of high phosphorus hematite in western Hubei Province[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.

[25] KAZADI MBAMBA C, BATSTONE D J, FLORES-ALSINA X, et al. A generalised chemical precipitation modelling approach in wastewater treatment applied to calcite[J]. Water Research, 2015, 68:342-353.

[26] 姜智超,余侃萍,张玉凤.臭氧氧化-循环喷淋法处理钨钼选矿废水[J].矿冶工程,2020,40(3):75-78.
JIANG Zhichao, YU Kanping, ZHANG Yufeng. An integrated process of ozonation and intermittent spraying for treating wastewater from beneficiation of tungsten-molybdenum ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020,40(3):75-78.

[27] 沈怡,彭新平,欧阳坤,等.某钨钼铜多金属矿选矿废水处理及回用试验研究[J].工业水处理,2018,38(1):62-64.
SHEN Yi, PENG Xinping, OUYANG Kun, et al. Research on the treatment and reuse of the dressing wastewater from tungsten and molybdenum copper poly-metallic ore [J]. Industrial Water Treatment,2018,38(1):62-64.

[28] 张立业,王尔新,张天慧.混凝沉淀法处理萤石浮选废水工程[J].承德石油高等专科学校学报,2009,11(3):33-37.
ZHANG Liye, WANG Erxin, ZHANG Tianhui. Treatment of zero discharge for fluorite floatation wastewater [J]. Journal of Chengde Petroleum College,2009,11(3):33-37.

[29] PENG Y Y, JIN D, LI J M, et al. Flocculation of mineral processing wastewater with polyacrylamide [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 565(1):012101.

[30] YANG Y, LI Y, ZHANG Y M, et al. Applying hybrid coagulants and polyacrylamide flocculants in the treatment of high-phosphorus hematite flotation wastewater (HHFW): optimization through response surface methodology[J]. Separation and Purification Technology, 2010,76(1):72-78.

[31] 孙伟,黄华,曹学锋,等.黄药生产废水处理方法探讨[J].有色金属(选矿部分),2012(2):47-50.
SUN Wei, HUANG Hua, CAO Xuefeng, et al. Study on the treating methods of high concentration organic wastewater in production of xanthate[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2012(2):47-50.

[32] SANTOS M A, CAPPONI F, ATAÍDE C H, et al. Wastewater treatment using DAF for process water reuse in apatite flotation[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 308:127285.

[33] 陆铠镔,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 Kaibin, TAN Tiansong, WEI Youjie, et al. Study on modifing Shanglin zeolite adsorption of beneficiation wastewater[J]. Shandong Chemical Industry,2018,47(16): 194-196.

[34] SALARIRAD M M, BEHNAMFARD A, VEGLIO F. Removal of xanthate from aqueous solutions by adsorption onto untreated and acid/base treated activated carbons[J]. Desalination and Water Treatment,2021,212:220-233.

[35] WANG L H, FU P F, MA Y H, et al. Steel slag as a cost-effective adsorbent for synergic removal of collectors, Cu (Ⅱ) and Pb (Ⅱ) ions from flotation wastewaters [J]. Minerals Engineering,2022,183:107593.

[36] AMROLLAHI A, MASSINAEI M, ZERAATKAR MOGHADDAM A. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using bentonite modified by magnetic nano-particles[J]. Minerals Engineering,2019,134:142-155.

[37] ZHU W X, KANG J H, ZHANG D X, et al. Extraction of andradite from flotation tailings as a potential material for As(Ⅲ) removal from simulated wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering,2023,54:103988.

[38] YANG H F, LI Z, MA W K, et al. Evaluation of pyrolysis residue derived by oily sludge on removing heavy metals from artificial flotation wastewater[J]. South African Journal of Chemical Engineering,2020,34:82-89.

[39] 张红要.微滤去除悬浮物和天然有机物的试验研究[J].水利科学与寒区工程,2022(10):12-15.
ZHANG Hongyao. Experimental study on removal of suspended solids and natural organic compounds by microfiltration[J]. Hydro Science And Cold Zone Engineering,2022(10):12-15.

[40] 高杰,王健.矿井水净化后的煤泥水减量化研究与应用[J].能源环境保护,2021,35(5):68-74.
GAO Jie, WANG Jian. Study and application of coal slime water reduction after mine water purification[J]. Energy Environmental Protection,2021,35(5):68-74.

[41] 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,2022,49(21):134-135+138.
WEI Jiangzhou, XUE Tianli, SUN Meijuan, et al. Application progress of membrane technology in non-ferrous metal beneficiation wastewater treatment[J]. Guangdong Chemical Industry,2022,49(21):134-135+138.

[42] 许振良,徐惠敏,翟晓东.胶束强化超滤处理含镉和铅离子废水的研究[J].膜科学与技术,2002,22(3):15-20.
XU Zhenliang, XU Huimin, ZHAI Xiaodong. Treatment of waste streams containing Pb^{2+} and Cd^{2+} by micellar-enhanced ultrafiltration[J]. Membrane Science and Technology,2002,22(3):15-20.

[43] 李小生,刘久清,周钦,等.德兴铜矿精尾厂废水纳滤法浓缩和分离[J].有色金属科学与工程,2014,5(5):130-134.
LI Xiaosheng, LIU Jiuqing, ZHOU Qin, et al. Concentration and separation of wastewater nanofiltration from tailings of Dexing Copper Mine[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2014,5(5):130-134.

[44] 王凯,赵淑宏,孟云,等.某采选矿企业废水深度处理试验研究[J].广东化工,2022,49(11):173-176.
WANG Kai, ZHAO Shuhong, MENG Yun, et al. Experimental study on advanced treatment and reuse of wastewater from a mining and mineral processing enterprise[J]. Guangdong Chemical Industry,2022,49(11):173-176.

[45] ZOU M, TAN C, YANG H, et al. Facile preparation of recyclable and flexible BiOBr @ TiO_2/PU-SF composite porous membrane for efficient photocatalytic degradation of mineral flotation wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering,2022,50:103127.

[46] MAHIROGLU A, TARLAN-YEL E, SEVIMLI M F. Treatment of combined acid mine drainage (AMD): flotation circuit effluents from copper mine via Fenton's process[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,166(2/3):782-787.

[47] MENG X S, KHOSO S A, WU J Q, et al. Efficient COD reduction from sulfide minerals processing wastewater using Fenton process[J]. Minerals Engineering,2019,132:110-112.

[48] GARCÍA-LEIVA B, TEIXEIRA L A C, TOREM M L. Degradation of xanthate in waters by hydrogen peroxide, Fenton and simulated solar photo-Fenton processes[J]. Journal of Materials Research and Technology,2019,8(6):5698-5706.

[49] ZHU W X, KANG J H, ZHANG D X. Treatment and prevention of pollutants in the wastewater from a scheelite and fluorite processing plant[J]. Journal of Water Process Engineering,2023,53:103763.

[50] HUO Q, LIU X, CHEN L J, et al. Treatment of backwater in bauxite flotation plant and optimization by using Box-Behnken design[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2019,29(4):821-830.

[51] REKHATE C V, SRIVASTAVA J K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater: a review[J]. Chemical Engineering Journal Advances,2020,3:100031.

[52] WANG J L, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective[J]. Science of the Total Environment,2020,704:135249.

[53] 张萌,柳建设.臭氧降解选矿药剂丁基黄药的实验研究[J].环境工程学报,2011,5(12):2712-2716.
ZHANG Meng, LIU Jianshe. Study on degradation of flotation reagents butyl xanthate by zone[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2011,5(12):2712-2716.

[54] WANG H, ZHANG S Y, HE X W, et al. Comparison of macro and micro-pollutants abatement from biotreated landfill leachate by single ozonation, O_3/H_2O_2, and catalytic ozonation processes[J]. Chemical Engineering Journal,2023,452:139503.

[55] KIYANMEHR K, MOUSSAVI G, MOHAMMADI S, et al. The efficacy of the VUV/O_3 process run in a continuous-flow fluidized bed reactor for simultaneous elimination of favipiravir and bacteria in aqueous matrices[J]. Chemosphere,2022,304:135307.

[56] GUO Y, ZHAO E Z, WANG J, et al. Comparison of emerging contaminant abatement by conventional ozonation, catalytic ozonation, O_3/H_2O_2 and electro-peroxone processes[J]. Journal of Hazardous Materials,2020,389:121829.

[57] FU P F, FENG J, YANG T W, et al. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O_3 and UV/O_3 processes: efficiency, mineralization and ozone utilization[J]. Minerals Engineering,2015,81:128-134.

[58] FU P F, WANG L H, LIN X F, et al. Ozonation of recalcitrant O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate catalyzed by galena in flotation effluents and its dissolution behaviors[J]. Minerals Engineering,2021,165:106859.

[59] FU P F, LIN X F, WANG L H, et al. Catalytic ozonation of refractory O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate collector with coexisted kaolinite in sulfide flotation wastewaters[J]. Applied Clay Science,2020,198:105834.

[60] ZHANG J, QIU J K, REN M Z, et al. Integrated ozonation and mineralization of alkyl xanthate: Influence of operation parameters and structure-activity relationship[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 109912.

[61] JIANG M, ZHANG M H, WANG L Z, et al. Photocatalytic degradation of xanthate in flotation plant tailings by TiO_2/graphene nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134104.

[62] NAVEEN R, RAO M C, SYED K, et al. Exploring the mechanistic insights of Fe^{3+}-doped $LiZnBO_3$ nanosheets for visible light-driven photocatalytic degradation of mineral pollutants in wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110565.

[63] LIU X J, ZHU L, GAO M Y, et al. Ag modified $KNbO_3$/g-C_3N_4 heterojunction for visible light degradation of flotation wastewater[J]. Optik, 2023, 288: 171094.

[64] JIA Y, ZHANG Y, ZHANG X, et al. Novel CdS/PANI/MWCNTs photocatalysts for photocatalytic degradation of xanthate in wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 309: 123022.

[65] WU M R, SUN W, MENG X S, et al. Natural marmatite photocatalyst for treatment of mineral processing wastewater to help zero wastewater discharge[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 142: 83-91.

[66] YANG L M, YI G P, WANG B, et al. Atomic H^* enhanced electrochemical recovery towards high-value-added metallic Sb from complex mine flotation wastewater[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 178: 106020.

[67] JING G G, MENG X S, CHEN J, et al. Electrocoagulation in a packed aluminium scraps anode reactor for mineral processing wastewater treatment[J]. Minerals Engineering, 2023, 202: 108231.

[68] MENG X S, ZENG P, LIN S Y, et al. Removal of chemical oxygen demand and ammonia nitrogen from high salinity tungsten smelting wastewater by one-step electrochemical oxidation: from bench-scale test, pilot-scale test, to industrial test[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 340: 117983.

[69] 胡静文,王艳红,顾帼华,等.选矿废水的净化处理技术及机理研究进展[J].矿产保护与利用,2021(4):35-42.
HU Jingwen, WANG Yanhong, GU Guohua, et al. Research progress on purification technology and mechanism of mineral processing wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021(4): 35-42.

[70] CHEN S H, GONG W Q, MEI G J, et al. Primary biodegradation of sulfide mineral flotation collectors[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(8): 953-955.

[71] MAZUELOS A, IGLESIAS-GONZALEZ N, MONTES-ROSUA C, et al. Polyurethane foam as biomass support for removal of thiosalts from flotation process water[J]. Minerals Engineering, 2021, 169: 106940.

[72] LIN H, QIN K J, DONG Y B, et al. A newly-constructed bifunctional bacterial consortium for removing butyl xanthate and cadmium simultaneously from mineral processing wastewater: experimental evaluation, degradation and biomineralization[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 316: 115304.

[73] CHEN S H, SUN Y, XIONG L. Biodegradation of ethylthionocarbamates by a mixed culture of iron-reducing bacteria enriched from tailings dam sediments[J]. Journal of Central South University, 2018, 25(7): 1612-1618.

[74] CHENG H, LIN H, HUO H X, et al. Continuous removal of ore floatation reagents by an anaerobic-aerobic biological filter[J]. Bioresource Technology, 2012, 114: 255-261.