

矿山环境

铅锌浮选溢流水有机物的矿物原位催化臭氧处理特性及回水实验

杨超¹, 万莉¹, 赵帅², 杜荔鑫³, 陈冀川⁴, 袁小钦⁴, 杨玮¹

- 西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055;
- 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055;
- 西安建筑科技大学 土木工程学院, 陕西 西安 710055;
- 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055

中图分类号: TD926; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)01-0077-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.01.003

摘要 针对铅锌浮选溢流水中有机物含量高、未经处理直接回用时残余的浮选药剂影响选别指标、直接排放威胁矿山周边环境的问题, 研究利用溢流水中所含的矿物颗粒原位催化臭氧降解其中有机物。结果表明, 由于溢流水中矿物对臭氧具有原位催化能力, 臭氧直接处理溢流水对其中有机物的去除效果优于过滤后处理, 且矿物催化臭氧顺序为铅精矿>尾矿>锌精矿。最佳条件下臭氧直接处理溢流水对其中 COD 和 TOC 的去除率分别可达 51.85% 和 46.30%, 与过滤后臭氧处理相比去除率分别提高了 0.78 和 0.62 倍。矿物表面富含的活性点可原位催化臭氧产生强氧化性的·OH, 将有机物中羟基和长链烃转化为 CS₂ 等小分子有机物后矿化为 CO₂ 和 H₂O 去除。处理后溢流水返回浮选时, 得到铅精矿含 Pb 69.93 百分点、Zn 2.31 百分点, 回收率分别为 92.51% 和 2.69%, 与未处理溢流水和过滤后臭氧处理溢流水相比, 铅回收率分别提高 4.56 百分点和 2.8 百分点; 得到锌精矿含 Zn 43.69 百分点、Pb 0.88 百分点, 回收率分别为 92.14% 和 2.01%, 锌回收率分别提高 8.24 百分点和 4.88 百分点。利用溢流水中矿物原位催化臭氧处理其中有机物可有效降低回水浮选精矿中铅锌互含, 提升精矿品位和回收率。研究结果可为浮选废水的高质量回用提供借鉴。

关键词 铅锌矿; 浮选; 溢流水; 矿物; 臭氧; 原位催化

引言

我国铅锌矿产资源储量丰富, 铅锌资源的开采和选矿加工对于保障国民经济发展具有重要意义^[1-3]。其中, 选矿加工是利用不同矿物的物理化学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。浮选是铅锌选矿分离的主要方式, 但此过程耗水量巨大, 且需添加黄药、乙硫氮以及松醇油等浮选药剂, 造成浮选溢流水中含有多种药剂成分, 且随着溢流水的回用而不断累积^[4-6]。这些溢流水直接回用于生产过程时可能干扰选厂原有药剂制度的浮选效果, 非达标外排则会威胁矿山生态环境安全, 浮选溢流水有机物的高效处理逐渐受到行业领域的广泛关注^[7-8]。

浮选水中有机物的处理方法主要包括自然降解、

混凝沉淀以及化学氧化等。其中自然降解的速度通常较慢, 且对于长链脂肪酸类有机物降解效果十分有限。混凝沉淀法和常规化学氧化的药剂用量大, 且残留的药剂可能影响回用时选别指标。

臭氧(O₃)分子性质活泼, 易断键生成一个氧分子和一个单原子氧, 氧化能力强, 处理有机物时具有高效、便捷等特点, 且处理过程无外加离子的引入^[9-10]。但是由于臭氧本身氧化能力有限, 通常需加入一定量的催化剂产生强氧化性羟基自由基(Hydroxyl radical, ·OH)提升其氧化能力^[11-12]。陈国强等^[13]研究了催化臭氧氧化处理选矿废水, 处理后 COD 质量浓度由 568 mg/L 降低至 54 mg/L, COD 的去除率达 90.4%。此外, 铁氧化物、铝土矿等天然矿物因其丰富的活性点位和多价态金属带来的电子转移优势, 具有催化臭氧的极大潜力^[13-15]。傅平丰等^[16]对比研究了不同矿物催化臭氧降

收稿日期: 2024-06-12

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2024JC-YBQN-0097); 国家资助博士后研究人员计划项目(GZC20232064); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202310703026)

作者简介: 杨超(1991—), 男, 讲师, 博士, 主要从事污/废水处理与资源化研究, E-mail: xjdyangchao@163.com。

通信作者: 杨玮(1971—), 男, 教授, 博士, 博士研究生导师, 主要研究方向为稀贵金属的绿色选冶联合技术与装备开发, E-mail: yangwei@xauat.edu.cn。

解乙硫氨酯的效果,结果表明方铅矿和高岭土分别是催化臭氧效果较好的金属矿和非金属矿。但是,鲜有研究从铅锌浮选溢流水的实际出发,利用其中含有的天然矿物原位催化臭氧,用于提升臭氧对浮选溢流水中有机物的去除效果。

对此,本研究以铅锌浮选溢流水作为研究对象,在解析溢流水中天然矿物组成的基础上,提出原位利用其中所含矿物催化臭氧降解其中有机物,比较不同矿物的原位催化臭氧降解有机物的效能,评价处理前后溢流水回用于铅锌分离过程的选别指标,为浮选废水处理提供全新的技术思路。

1 材料与方 法

1.1 溢流水来源及性质

实验用水取自陕西某铅锌矿选矿厂铅精矿、锌精矿以及尾矿溢流水,该选矿厂采用三段一闭路选铅,再采用两段一闭路流程从选铅尾矿中选锌,得到的三股溢流水返回高位水池回用于浮选作业流程,其主要水质指标见表 1。

表 1 实验用铅锌浮选溢流水水质特征

Table 1 Characteristics of the lead-zinc flotation overflow water

水质指标	铅精矿溢流水	锌精矿溢流水	尾矿溢流水
COD/(mg·L ⁻¹)	374.33	341.26	324.94
TOC/(mg·L ⁻¹)	30.78	27.07	32.92
SS/(mg·L ⁻¹)	8 530	8 520	8 640
pH	11.70	13.01	10.78
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	1.17	1.04	2.13
TN/(mg·L ⁻¹)	44.53	40.71	39.57
TP/(mg·L ⁻¹)	98.92	57.90	16.62
总硬度/(mg·L ⁻¹)	650.90	813.61	497.83

分析表 1 结果可知,三种溢流水中化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD) 值均在 300 mg/L 以上,所含总有机碳 (Total organic carbon, TOC) 约为 30 mg/L,远高于行业排放标准要求,直接回用时可能造成原有药剂制度不适应,影响选别指标。值得注意的是,不同来源溢流水中所含悬浮物 (Suspended solid, SS) 均在 8 000 mg/L 以上,这些悬浮物大多来源于矿物过磨造成的微细粒矿物,具有原位催化臭氧产生·OH 的潜力。此外,溢流水中 pH、NH₄⁺-N、TN 以及总磷等指标也高于排放标准要求,总硬度高于回用标准要求。

1.2 实验装置及仪器

实验在如图 1 所示的装置和反应器中进行。装置主要包括氧气瓶、臭氧发生器 (济南三康, SK-CFQ-5P)、臭氧流量计、磁力搅拌器、臭氧淬灭装置

以及主反应器。其中,主反应器为 200 mL 圆柱型玻璃容器,实验开始前用臭氧流量计分别控制臭氧在 40、80、120、200 mL/min,采用磁力搅拌器使得反应体系均匀。实验用水分别为每股溢流水过滤去除悬浮物前后的水样,以评估溢流水中含有的矿物颗粒原位催化臭氧作用下对其中有机物的去除效果,每组实验反应时间为 30 min,分别测量反应前后水样的 COD 和 TOC 值,采用公式 (1) 计算不同反应条件下的去除率^[6]。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: C₀ 为初始 COD 和 TOC 浓度; C_t 为反应后 COD 和 TOC 浓度。

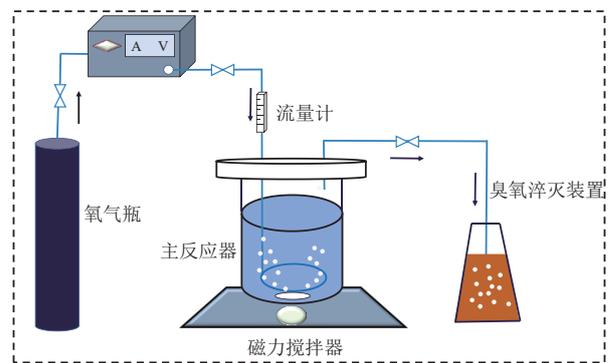


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

1.3 检测方法

COD 的测定采用消解法,消解前将水样、重铬酸钾溶液以及硫酸-硫酸银溶液按照 1 : 1 : 4 的体积比混合,混合后水样采用消解仪 (哈希 DRB200L) 在 165 °C 消解 30 min,冷却后使用紫外分光光度计在 440 nm 波长下检测吸光度,根据标线换算 COD 浓度。TOC 采用岛津公司 TOCVCPH 分析仪测定,测试前所有样品通过 0.45 mm 的过滤器过滤,用 1~2 滴浓 H₂SO₄ 酸化过滤后样品,并用 N₂ 吹脱去除无机碳。采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction spectrum, XRD) 测定过滤出的矿物颗粒组成类型。得到的样品经真空冷冻干燥机干燥后,与 KBr 按照 1 : 100 的质量比混合并碾磨压片,在频率范围为 4 000~500 cm⁻¹ 的条件下,采用红外光谱仪 (Thermo Fisher Scientific FTIR-ATR Nicolet IS50) 测定样品的红外光谱。

2 实验结果与讨论

2.1 不同溢流水中矿物颗粒类型表征

不同来源溢流水中矿物颗粒的 XRD 谱图见图 2。由图 2 可知,铅精矿溢流水的矿物颗粒在 2θ 为 26°、52.2°、69.3° 和 85° 附近出现了明显的 PbS 衍射峰,在 2θ 为 30.1°、43.2°、53.8°、63° 和 71° 附近出现了较为明显的 GeO₂,表明铅精矿溢流水中悬浮物主要为 PbS

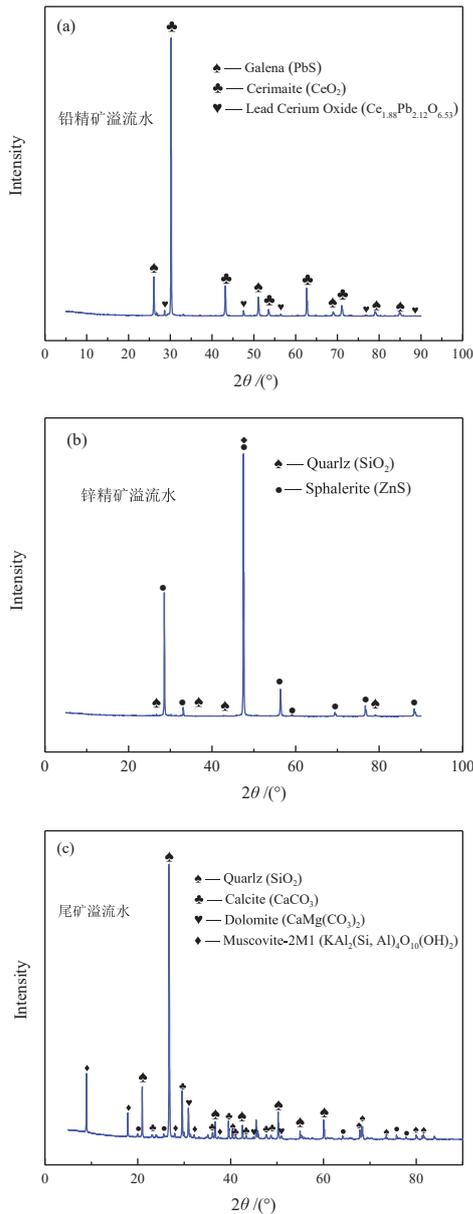


图 2 不同来源溢流水中矿物 XRD 谱图
Fig. 2 XRD spectra of minerals in overflow water from different sources

和 GeO_2 。锌精矿溢流水中的矿物颗粒在 2θ 为 29.1° 、 33° 、 56° 、 60.1° 、 70° 、 6.8° 和 90° 附近出现了较为明显的 ZnS 衍射峰, 在 28° 、 44° 和 80° 附近出现了部分 SiO_2 , 由此表明锌精矿溢流水中悬浮物主要为 ZnS 和 SiO_2 。此外, 尾矿溢流水中的矿物颗粒在 2θ 为 21° 、 28° 、 51° 和 61.2° 出现了较为明显的 SiO_2 衍射峰, 也含有少量 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 的衍射峰。上述结果表明溢流水中的矿物颗粒类型因其来源不同而差异较大, 对臭氧的原位催化效能也可能存在一定差异。

2.2 铅精矿溢流水中矿物原位催化臭氧去除有机物效能

为探究溢流水中矿物颗粒对臭氧去除有机物的

催化作用, 采用臭氧处理铅精矿溢流水时, 比较了溢流水过滤与否的 COD 处理效果, 结果见图 3。由图 3 可知, 臭氧处理过滤矿物颗粒后的溢流水, 流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时, 对铅精矿溢流水 COD 的去除率分别为 13.55%、18.37%、25.61% 和 29.07%。臭氧直接处理铅精矿溢流水, 由于溢流水中矿物颗粒未经过滤去除, 水中矿物颗粒参与催化反应, 臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时, 对 COD 的去除率分别提升至 28.95%、39.10%、49.39% 和 51.85%。在溢流水中矿物颗粒的催化作用下, 40、80、120 和 200 mL/min 的臭氧对 COD 去除率分别提高了 1.13 倍、1.12 倍、0.92 倍和 0.78 倍。

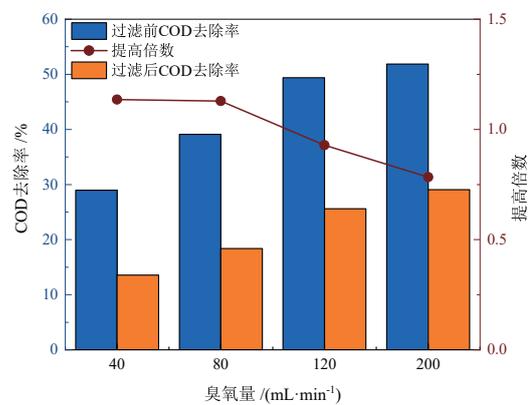


图 3 铅精矿溢流水矿物催化臭氧对 COD 的去除效果
Fig. 3 Catalyzed ozone for COD removal by minerals from lead concentrate overflow water

铅精矿溢流水矿物过滤前后不同流量臭氧处理时, 对 TOC 的去除效果对比见图 4。由图 4 可知, 对于 TOC 的去除而言, 臭氧处理过滤矿物颗粒后的溢流水, 臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时, 其去除率分别为 21.60%、23.42%、24.84% 和 28.54%。臭氧直接处理铅精矿溢流水, 水中矿物颗粒参与催化反应, 臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时, 对 TOC 的去除率分别提升至 30.43%、33.26%、37.04% 和 46.30%。溢流水中矿物颗粒的催化作用下, 40、80、

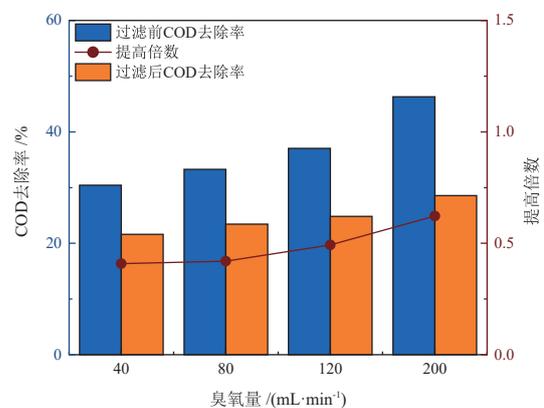


图 4 铅精矿溢流水矿物催化臭氧对 TOC 的去除效果
Fig. 4 Catalyzed ozone for TOC removal by minerals from lead concentrate overflow water

120 和 200 mL/min 的臭氧对 TOC 去除率分别提高了 0.40 倍、0.42 倍、0.49 倍和 0.62 倍。

2.3 锌精矿溢流水中矿物原位催化臭氧去除有机物效能

锌精矿溢流水矿物过滤前后不同流量臭氧处理时,对 COD 的去除效果对比见图 5。由图 5 可知,臭氧处理过滤矿物颗粒后溢流水,臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时,对 COD 的去除率分别为 12.50%、25.99%、27.98% 和 38.50%。臭氧直接处理锌精矿溢流水,水中矿物颗粒参与催化反应,臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时,对 COD 的去除率分别提升至 18.49%、30.17%、31.60% 和 53.56%。溢流水中矿物颗粒的催化作用下,40、80、120 和 200 mL/min 的臭氧对 COD 去除率分别提高了 0.47 倍、0.16 倍、0.12 倍和 0.39 倍。

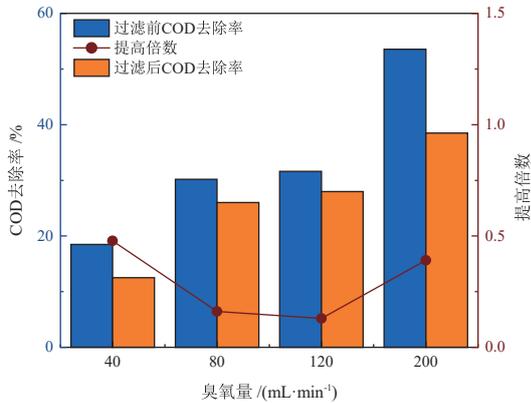


图 5 锌精矿溢流水矿物催化臭氧对 COD 的去除效果
Fig. 5 Catalyzed ozone for COD removal by minerals from zinc concentrate overflow water

锌精矿溢流水矿物过滤前后不同流量臭氧处理时,对 TOC 的去除效果对比见图 6。由图可知,对于 TOC 的去除而言,臭氧处理过滤矿物颗粒后的溢流水,臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时,其去除率分别为 12.30%、15.76%、16.18% 和 19.44%。臭氧直接处理锌精矿溢流水,水中矿物颗粒参与催化反应,臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时,对 TOC 的去除率分别提升至 10.93%、18.85%、19.24% 和 23.01%。溢流水中矿物颗粒的催化作用下,40、80、120 和 200 mL/min 的臭氧对 COD 去除率分别提高了 0.09 倍、0.19 倍、0.18 倍和 0.18 倍。

2.4 尾矿溢流水中矿物原位催化臭氧去除有机物效能

尾矿溢流水矿物过滤前后不同流量臭氧处理时,对 COD 的去除效果对比见图 7。

由图 7 可知,臭氧处理过滤矿物颗粒后溢流水,臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时,对 COD 的

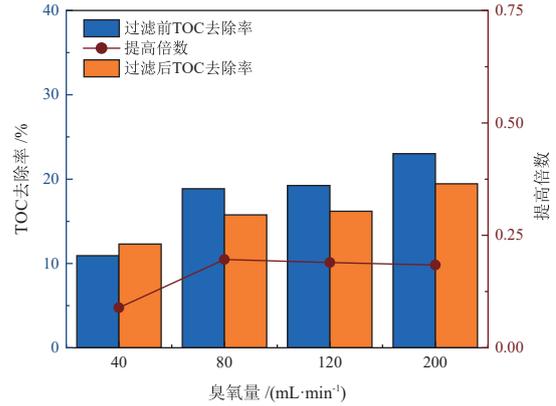


图 6 锌精矿溢流水矿物催化臭氧对 TOC 的去除效果
Fig. 6 Catalyzed ozone for TOC removal by minerals from zinc concentrate overflow water

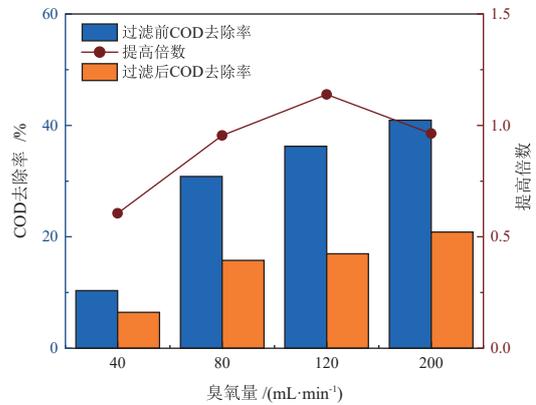


图 7 尾矿溢流水矿物催化臭氧对 COD 的去除效果
Fig. 7 Catalyzed ozone for COD removal by minerals from tailing overflow water

去除率分别为 6.44%、15.77%、16.95% 和 20.85%。臭氧直接处理尾矿溢流水,水中矿物颗粒参与催化反应,臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时,对 COD 的去除率分别提升至 10.34%、30.82%、36.25% 和 40.93%。溢流水中矿物颗粒的催化作用下,40、80、120 和 200 mL/min 的臭氧对 COD 去除率分别提高了 0.60 倍、0.95 倍、1.14 倍和 0.96 倍。

尾矿溢流水矿物过滤前后不同流量臭氧处理时,对 TOC 的去除效果对比见图 8。由图 8 可知,对于 TOC 的去除而言,臭氧处理过滤矿物颗粒后的溢流水,臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时,其去除率分别为 2.43%、15.56%、20.21% 和 23.49%。臭氧直接处理铅精矿溢流水,水中矿物颗粒参与催化反应,臭氧流量为 40、80、120 和 200 mL/min 时,对 TOC 的去除率分别提升至 3.26%、21.13%、26.94% 和 36.52%。溢流水中矿物颗粒的催化作用下,40、80、120 和 200 mL/min 的臭氧对 COD 去除率分别提高了 0.33 倍、0.36 倍、0.33 倍和 0.55 倍。

2.5 不同溢流水中矿物的原位催化臭氧处理有机物效能对比

不同溢流水中矿物的原位催化臭氧处理有机物

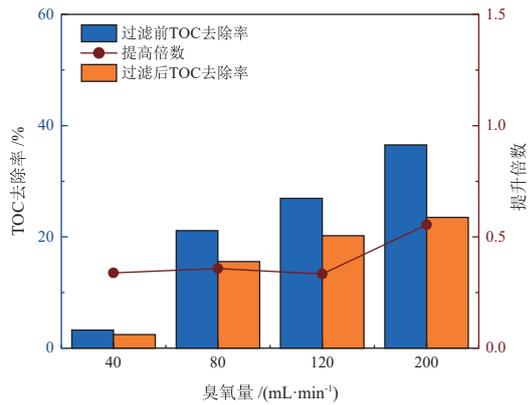


图 8 尾矿溢流水矿物催化臭氧对 TOC 的去除效果
Fig. 8 Catalyzed ozone for TOC removal by minerals from tailing overflow water

效能对比结果见表 2。分析表中结果可知,溢流水中矿物催化臭氧去除有机物的能力顺序为: 铅精矿>尾矿>锌精矿。傅平丰等^[15]对比了不同金属和非金属矿物颗粒催化臭氧降解浮选药剂效能,表明金属矿物强化臭氧降解有机物顺序为方铅矿>黄铁矿>闪锌矿>黄铜矿,非金属矿物强化臭氧降解有机物顺序为高岭土>蒙脱土>方解石>石英。在金属矿物颗粒中,方铅矿的催化臭氧能力较强,主要原因在于方铅矿溶解在水中产生的 Pb²⁺形成 PbO 具有更多臭氧催化的活性位点^[13]。对于非金属矿而言,尾矿中所含矿物种类较多,较强

的臭氧催化能力可能来源于各种矿物之间的相互协同作用。

表 2 不同溢流水中矿物的原位催化臭氧处理有机物效能对比

Table 2 Comparison of in-situ catalytic ozonation efficiency of minerals in different overflow water for organic matter removal

臭氧量 / (mL/min)	COD 去除提高倍数			TOC 去除提高倍数		
	铅精矿	锌精矿	尾矿	铅精矿	锌精矿	尾矿
40	1.13	0.48	0.60	0.41	0.09	0.34
80	1.12	0.17	0.95	0.42	0.20	0.36
120	0.93	0.13	0.14	0.49	0.19	0.33
200	0.78	0.39	0.96	0.62	0.18	0.55

2.6 矿物原位催化臭氧处理溢流水的回用效果评价

为评价矿物原位催化臭氧处理溢流水的回用效果,参考现场不同来源溢流水水量,将铅精矿、锌精矿以及尾矿溢流水按照 3 : 1 : 6 的质量比配制,按照图 9 所示的选别流程对比处理前后回用水得到选别指标,得到的指标见表 3。

分析表 3 结果可知,臭氧直接处理溢流水获得选别指标优于直接回用和过滤后臭氧处理的溢流水,得

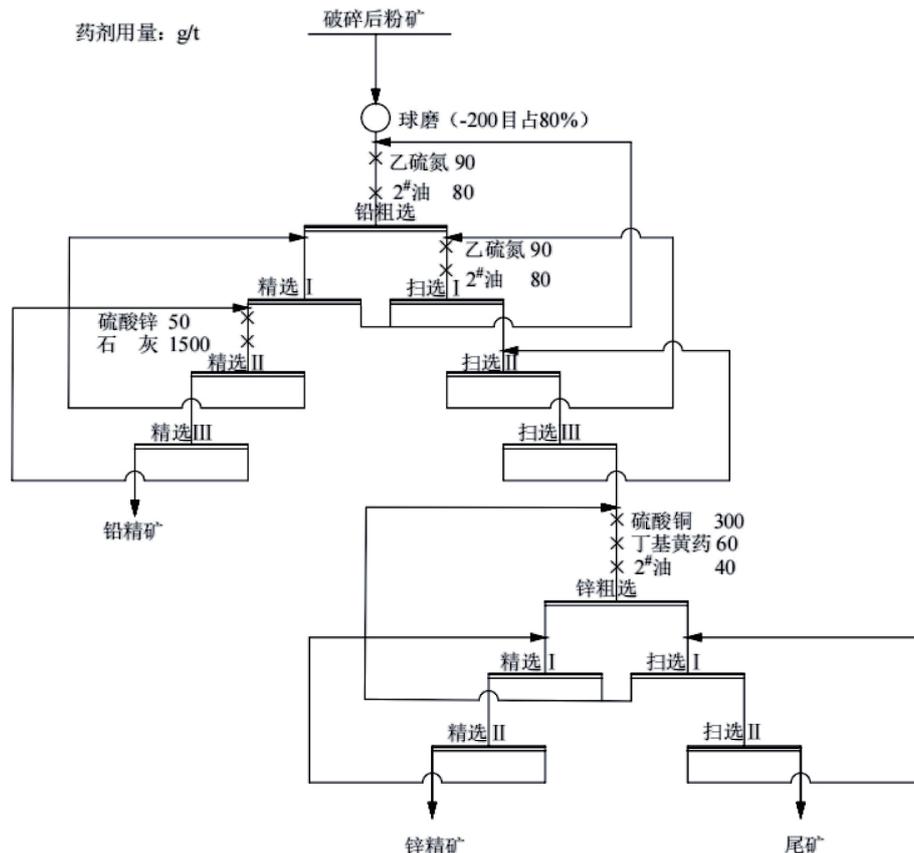


图 9 原位催化臭氧处理前后溢流水回用闭路实验流程
Fig. 9 Closed circuit experimental process for reuse of overflow water before and after in-situ catalytic ozone treatment

表 3 处理后水回用闭路实验结果 /%
Table 3 Results of closed-circuit experimental by using the treated overflow water

水样	产品	产率	品位		回收率	
			Pb	Zn	Pb	Zn
清水	铅精矿	5.83	70.95	2.58	92.74	2.98
	锌精矿	10.42	0.83	45.35	1.94	93.57
	尾矿	83.75	0.28	0.21	5.32	3.44
	原矿	100.00	4.46	5.05	100.00	100.00
臭氧直接处理	铅精矿	5.90	69.93	2.31	92.51	2.69
	锌精矿	10.65	0.88	43.69	2.10	92.14
	尾矿	83.45	0.29	0.31	5.39	5.16
	原矿	100.00	4.46	4.05	100.00	100.00
过滤后臭氧处理	铅精矿	6.32	63.31	3.42	89.71	4.28
	锌精矿	10.83	1.01	40.69	2.45	87.26
	尾矿	82.85	0.42	0.52	7.83	8.46
	原矿	100.00	4.46	5.05	100.00	100.00
溢流水直接回用	铅精矿	6.95	56.59	3.81	88.18	5.24
	锌精矿	11.39	1.42	39.21	3.62	85.33
	尾矿	81.66	0.48	0.58	8.19	9.42
	原矿	100	0.46	5.05	100.00	100.00

到铅精矿含 Pb 69.93%、Zn 2.31%，回收率分别为 92.51% 和 2.69%；锌精矿含 Zn 43.69%、Pb 0.88%，回收率分别为 92.14% 和 2.01%，由此表明利用溢流水中矿物原位催化臭氧处理其中有机物可有效降低精矿中铅锌互含，提升精矿品位和回收率。

2.7 处理过程有机物转化机理解析

结合现场药剂制度可知，溢流水中主要的有机药剂为丁基黄药、乙硫氮以及 2[#]油。为了更好地掌握原位催化臭氧处理前后有机物的变化规律，对水样冷干后的固体进行了傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析，得到的红外光谱见图 10。分析图 10 可知，原水水样中有有机物在 3 400 cm⁻¹ 附近出现的特征吸收峰是 O-H 伸缩振动，与之对应 1 600 cm⁻¹ 是 O-H 的形变振动，这可能是残余的 2[#]油中羟基官能团，2 830 cm⁻¹ 是 -CH₃ 反对称伸缩振动引起的特征吸收峰，与之对应是 -CH₃ 在 2 700 cm⁻¹ 附近产生对称伸缩振动，1 353 cm⁻¹ 处的吸收峰是 -CH₂ 中 C-H 变形振动而形成，1 105 cm⁻¹、988 cm⁻¹ 是乙硫氮和黄药中的 -CSS 伸缩振动引起，由此可知，原水中存在不同有机浮选药剂混合现象。经原位催化臭氧处理后，在 3 400 cm⁻¹ 和 1 600 cm⁻¹ 的 O-H 振动强度有所降低，与 -CH₃ 和 -CH₂ 相关的吸收峰显著降低，在 1 401 cm⁻¹ 新生成与 CS₂ 相关的吸收峰，在 602 cm⁻¹ 处生成少量 C-SN 相关伸缩振动峰，可说明臭氧和催化生成的 ·OH 可通过脱羟基等反应将溢流水中有机物转化为 CS₂ 小分子有机物后矿化为 CO₂

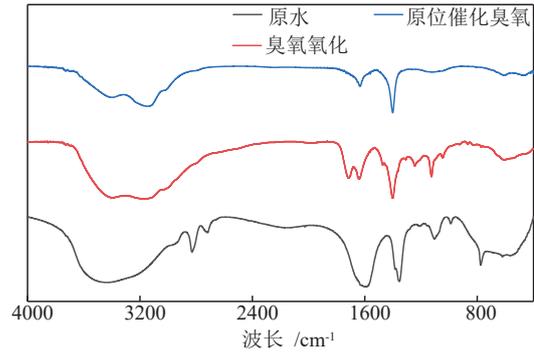


图 10 原位催化臭氧处理前后有机物红外光谱
Fig. 10 FT-IR spectra of organic matter before and after in-situ catalytic ozone treatment

和 H₂O^[17-18]。

3 结论

(1) 铅锌浮选溢流水中所含的矿物颗粒可有效催化臭氧降解其中有机物，在最佳条件下对 COD 和 TOC 的去除率分别可达 51.85% 和 46.30%，与过滤后臭氧处理相比对 COD 和 TOC 的去除率分别提高了 0.78 和 0.62 倍。

(2) 利用溢流水中矿物原位催化臭氧处理其中有机物可有效降低回水浮选铅、锌精矿中铅锌互含，提升精矿品位和回收率。处理后溢流水返回浮选时，得到精矿含 Pb 69.93%、回收率 92.51%，锌精矿含 Zn 43.69%、回收率 92.14% 的选别指标，与未处理溢流水和过滤后臭氧处理溢流水相比，铅回收率分别提高 4.56 个百分点和 2.8 个百分点，锌回收率分别提高 8.24 个百分点和 4.88 个百分点。

(3) 溢流水中矿物表面富含的活性点可原位催化臭氧产生强氧化性的 ·OH，处理后有机物中的羟基和长链烃含量有效降低，新生成 CS₂ 等小分子有机物后转化为 CO₂ 和 H₂O。

参考文献:

- [1] ZENG P, WANG C, LI M, et al. Volatilization behavior of lead, zinc and sulfur from flotation products of low-grade Pb-Zn oxide ore by carbothermic reduction[J]. Powder Technology, 2024, 433: 119185.
- [2] PAN Z, XIONG J, CUI Y, et al. Effect mechanism of carbonaceous materials on the flotation separation of lead-zinc ore[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 294: 121101.
- [3] 杨富垒, 周毅, 杨波. 我国铅锌矿尾矿的资源特征及综合利用研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2024, 44(4): 1-6.
YANG F L, ZHOU Y, YANG B. Research progress on resource characteristics and comprehensive utilization of lead-zinc mine tailings in China[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2024, 44(4): 1-6.
- [4] LI G, ZHANG Z, WEI Q, et al. Study on flotation recovery of typical carbon-bearing lead-zinc sulphide ore in Guizhou with pre-decarbonization[J]. Geochemistry, 2024: 126096.
- [5] JO K, JE J, LEE D, et al. Prediction of multi-stage froth flotation efficiency of complex lead-zinc sulfide ore using an integrated ensemble

- neural network-random forest model[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 210: 108669.
- [6] 吕超,张晶,谢峰,等.难选高硫低品位硫化铅锌矿分选工艺研究与探讨[J].*有色金属(选矿部分)*, 2024(4): 77-84.
LYU C, ZHANG J, XIE F, et al. Research and discussion on a separation process of refractory high-sulfur low-grade lead-zinc sulfide ore[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2024(4): 77-84.
- [7] FALCONI I B A, BOTELHO A B, BALTAZAR M D P G, et al. An overview of treatment techniques to remove ore flotation reagents from mining wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111270.
- [8] 谢宝俊,李兴东,夏楷.应用异相金属催化剂去除浮选废水中 TOC 试验[J].*金属矿山*, 2023(6): 255-261.
XIE B J, LI X D, XIA K. Study on removal of TOC from flotation circulating water by heterogeneous metal catalyst[J]. *Metal Mine*, 2023(6): 255-261.
- [9] CHEN W, HE H, LIANG J, et al. A comprehensive review on metal based active sites and their interaction with O₃ during heterogeneous catalytic ozonation process: Types, regulation and authentication[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130302.
- [10] YANG C, JIN X, GUO K, et al. Simultaneous removal of organics and ammonia using a novel composite magnetic anode in the electro-hybrid ozonation-coagulation (E-HOC) process toward leachate treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129664.
- [11] 袁少鹏,吴念鹏,陈翔,等.臭氧催化氧化系统在膜法有机浓水深度处理中的应用[J].*净水技术*, 2024, 43(1): 89-94.
YUAN S P, WU N P, CHEN X, et al. Application of catalytic ozonation system in advanced treatment of organic concentrated water by membrane method[J]. *Water Purification Technology*, 2024, 43(1): 89-94.
- [12] WU Y, LI Y, ZHANG H, et al. Application of natural mineral materials in advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 111885.
- [13] FU P F, WANG L, LIN X, 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.
- [14] HU J, WANG Q, WANG Y, et al. Enhanced ozonation of nitrobenzene in water using natural iron ores: Efficiencies, mechanisms and stability[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 61: 105315.
- [15] 林小凤,傅平丰,马艳红,等.矿物催化臭氧氧化乙硫氨酯的效率和矿化行为研究[J].*矿产保护与利用*, 2020, 40(1): 1-7.
LIN X F, FU P F, MA Y H, et al. Removal efficiency and mineralization in catalytic ozonation of O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate minerals in flotation wastewaters[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(1): 1-7.
- [16] JING G G, MENG X, Chen J, et al. Electrocoagulation in a packed aluminium scraps anode reactor for mineral processing wastewater treatment[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 202: 108231.
- [17] WANG X J, CHEN M X, MA L Y, et al. Degradation of residual xanthates in mineral processing wastewater-A review[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 212: 108717.
- [18] 刘楚玉,黄自力,袁晨光,等.磁性活性炭的制备及其对选矿废水中丁基黄药的去除研究[J].*矿冶工程*, 2022, 42(3): 70-75.
LIU C Y, HUANG Z L, YUAN C G, et al. Preparation of magnetic activated carbon and its application in removal of butyl xanthate from mineral processing wastewater[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022, 42(3): 70-75.

Treatment and Reuse of Lead–Zinc Flotation Overflow Water Through an In-situ Catalytic Ozonation Treatment Process

YANG Chao¹, WAN Li¹, ZHAO Shuai², DU Lixin³, CHEN Jichuan⁴, YUAN Xiaoqin⁴, YANG Wei¹

1. School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China;

2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China;

3. College of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China;

4. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China

Abstract: This study focused on utilizing mineral particles in lead–zinc flotation overflow water to catalyze the ozone for the degradation of organic matter, aiming to address issues of separation index deterioration and environment threaten when directly returned to flotation or discharge. The results showed that the direct ozone treatment for the overflow water resulted in a higher removal efficiency of organic matter compared to filtration, attributed to the in-situ catalytic capacity of minerals in the overflow water. Furthermore, it was observed that the order of ozone catalysis by minerals was lead concentrate > tailings > zinc concentrate. Under the optimal conditions, removal efficiency of 51.85% for COD and 46.30% for TOC were achieved representing improvements of 0.78 and 0.62 times, respectively, compared to that ozone treatment without minerals after filtration. The active sites on the mineral surface could catalyze ozone to generate highly reactive ·OH, resulting in the conversion of hydroxyl and long chain hydrocarbons in organic matter to smaller molecular organic compounds such as CS₂, which were subsequently mineralized into CO₂ and H₂O. When the treated overflow water through the direct ozone treatment was recycled to flotation the lead concentrate exhibited a Pb content of 69.93% and a Zn content of 2.31%, with corresponding recoveries of 92.51% and 2.69%, respectively. In comparison to the untreated overflow water and the filtered ozone-treated overflow water, there were increases in lead recoveries by 4.56% and 2.8%, respectively. The zinc concentrate contained 43.69% Zn and 0.88% Pb, achieving recoveries of 92.14% and 2.01%, respectively, with improvements in zinc recoveries of 8.24% and 4.88%, respectively. The application of in situ catalytic ozone treatment on organic matter in the overflow water effectively reduced the lead–zinc interpenetration in the concentrate and improved the grade and recovery of concentrate. The research results can serve as a valuable reference for achieving high-quality reuse of flotation wastewater.

Keywords: lead–zinc ore; flotation; overflow water; minerals; ozone; in situ catalytic

引用格式: 杨超, 万莉, 赵帅, 杜荔鑫, 陈冀川, 袁小钦, 杨玮. 铅锌浮选溢流水有机物的矿物原位催化臭氧处理特性及回水实验[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(1): 77–84.

YANG Chao, WAN Li, ZHAO Shuai, DU Lixin, CHEN Jichuan, YUAN Xiaoqin, YANG Wei. Treatment and reuse of lead–zinc flotation overflow water through an in-situ catalytic ozonation treatment process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(1): 77–84.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn