

# 浮选废水中共存离子对臭氧氧化苯胺黑药的影响研究

王亮华<sup>1</sup>, 许伟航<sup>1</sup>, 傅平丰<sup>1</sup>, 郭学辉<sup>2</sup>, 李根<sup>1</sup>, 徐承焱<sup>1</sup>

1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;  
2. 华北地质勘查局 五一四地质大队, 河北 承德 067000

中图分类号: X751 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0001-08  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.07.002

**摘要** 浮选废水中残留有机药剂与各类离子共存, 共存离子对臭氧氧化有机药剂有促进或抑制作用, 考察了共存离子对臭氧氧化苯胺黑药效率和矿化行为的影响。结果表明, 共存阴离子对臭氧氧化苯胺黑药的抑制作用顺序为:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$ , 此4种阴离子还可降低苯胺黑药的矿化率, 但  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  没有明显的抑制作用; 共存金属阳离子对臭氧氧化苯胺黑药的增强作用顺序为:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , 金属阳离子均能提高苯胺黑药的矿化率, 显示出金属离子的催化臭氧氧化性能, 而以  $\text{Fe}^{3+}$  的催化能力最强。  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  体系降解苯胺黑药 60 min 后的有机中间产物种类比单一臭氧氧化少, 表明  $\text{Fe}^{3+}$  的催化作用能强化有机中间产物的再氧化, 使苯胺黑药降解过程更为彻底。

**关键词** 浮选废水; 苯胺黑药; 共存离子; 臭氧氧化; 金属离子

## 引言

苯胺黑药是硫化矿的优良捕收剂, 多用于铜铅锌硫化矿浮选, 但毒性强, 生化降解和自然降解效率低, 排放于环境中对人类和生物构成严重的威胁<sup>[1,2]</sup>。苯胺黑药降解的方法有自然降解法<sup>[3]</sup>、生化法<sup>[4]</sup>、混凝沉淀法<sup>[5]</sup>、光催化法<sup>[6]</sup>、化学氧化法<sup>[7]</sup>和臭氧氧化法<sup>[8]</sup>等。臭氧氧化法具有降解效率高、无二次污染、操作简便等优点, 并可提高浮选废水的可生化性<sup>[9-10]</sup>。因此, 臭氧氧化法处理硫化矿浮选废水应用前景好, 但此工艺易受废水 pH 值、金属离子和自由基淬灭剂的影响<sup>[11]</sup>。实际浮选废水存在多种阴离子和金属阳离子, 对臭氧氧化浮选药剂能产生抑制或增强作用, 如  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  是羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的淬灭剂, 会降低臭氧氧化效率; 而  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  等过渡金属离子是臭氧分解的催化剂, 能强化臭氧氧化<sup>[12]</sup>。但已报道的臭氧氧化浮选药剂研究多以纯水配置出模拟浮选废水, 研究浮选药剂降解效率和产物生成规律, 但没有考虑共存离子对臭氧氧化浮选药剂的影响, 缺少对处理实

际浮选废水的指导意义。

本文研究了浮选废水中共存离子(阴离子和金属阳离子)对臭氧氧化苯胺黑药的效率和矿化行为的影响, 测定降解后  $\text{TOC}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度, 探究共存离子对臭氧氧化苯胺黑药矿化率的影响, 以 LC-MS 分析鉴定有机中间产物, 研究  $\text{Fe}^{3+}$  强化臭氧氧化苯胺黑药的机理。

## 1 试验部分

### 1.1 试验药剂及仪器

苯胺黑药购自株洲选矿药剂厂, 其它化学药剂如碳酸钠、碳酸氢钠和硫酸钠等均为分析纯, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。试验主要仪器有臭氧发生器(SW-004, 青岛维斯特电子净化设备有限公司)、紫外分光光度计(UV-5500PC, 上海精密仪器仪表有限公司)、智能消解仪(6B-9, 江苏盛奥华环保科技有限公司)、离子色谱仪(792 BASICIC, 瑞士万通中国有限公司)、液相色谱质谱联用仪(AQUITY/UPLC/Q-

收稿日期: 2021-01-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51674017); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-MP-2021); 河北省重点研发计划节能环保与科技治霾项目(18274217D)

作者简介: 王亮华(1997-), 男, 江西吉安人, 硕士研究生, 主要从事矿山废水处理与回用研究, E-mail: 15779720122@163.com。

通信作者: 傅平丰(1976-), 男, 浙江诸暨人, 博士, 副教授, 主要从事矿山废水处理与回用研究, E-mail: pffu@ces.ustb.edu.cn。

TOF micro, 日本岛津公司)。

## 1.2 臭氧氧化苯胺黑药的试验过程

臭氧氧化苯胺黑药的试验装置主要由臭氧发生器、流量计、圆柱形反应器、取样阀、臭氧吸收瓶组成<sup>[13]</sup>。圆柱形反应器高 1 150 mm, 内径 50 mm, 有效容积为 2 L, 底部用多孔玻璃板分配臭氧气体。用去离子水先配制出 100 mg/L 的苯胺黑药溶液 2 L, 试验时加入某种离子药剂, 离子浓度为 10 mg/L, 溶液初始 pH 为 10.0, 加入圆柱反应器后启动臭氧发生器通入臭氧气体, 臭氧投加量为 2.08 mg/(min·L), 降解时间为 180 min。按设定时间取样分析, 测定水样中 COD、TOC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 浓度, 用 LC-MS 分析测定降解 60 min 后的有机中间产物。

## 1.3 分析方法

苯胺黑药溶液的 COD 值采用快速消解紫外分光光度法 (HJ 828—2017) 测定, 特征波长为 230 nm。TOC 采用非色散红外线吸收法 (GB 13193—91) 测定, 水样中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 浓度使用离子色谱法测定, 有机中间产物以 LC-MS 法分析鉴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阴离子对臭氧氧化苯胺黑药 COD 去除率的影响

考察了浮选废水中常见共存阴离子 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 对臭氧氧化苯胺黑药 COD 去除率的影响, 结果如图 1 所示, 可见, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 S<sup>2-</sup> 对臭氧氧化苯胺黑药的 COD 去除有明显抑制作用, 而 Cl<sup>-</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 几乎没有影响。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

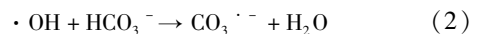
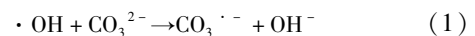
离子的抑制作用最强, 降解 180 min 后 COD 去除率仅为 59.18%, 比单一臭氧氧化 COD 去除率低 7.73 个百分点。臭氧氧化苯胺黑药符合准一级反应动力学, 动力学拟合结果见表 1, 可见, 当有 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 存在时, 会降低臭氧氧化苯胺黑药效率, 特别是有 10 mg/L 的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 存在, 降解速率常数已降低到 0.0051 和 0.0056 min<sup>-1</sup>。共存阴离子对臭氧氧化苯胺黑药的抑制作用顺序为: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > S<sup>2-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Cl<sup>-</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 几乎没有抑制作用。

表 1 共存阴离子影响臭氧氧化苯胺黑药 COD 去除的动力学方程

Table 1 Kinetic equations of COD removal in the ozonation of AAF by adding coexisting anions

氧化体系	动力学方程	降解速率常数/min <sup>-1</sup>	相关性系数
单一 O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0061t$	0.0061	0.9964
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0056t$	0.0056	0.9981
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0051t$	0.0051	0.9947
S <sup>2-</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0055t$	0.0055	0.9881
Cl <sup>-</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0061t$	0.0061	0.9958
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0060t$	0.0060	0.9969
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0058t$	0.0058	0.9976

臭氧氧化有两种途径: (1) 直接反应: 臭氧分子利用自身的强氧化性将有机物氧化; (2) 间接反应: 臭氧分解产生的羟基自由基 (·OH) 将有机物氧化。苯胺黑药溶液初始 pH 值为 10.0, 呈碱性, 臭氧氧化苯胺黑药以间接反应为主, 即通过产生 ·OH 来氧化有机物<sup>[14]</sup>。实际浮选废水中存在大量 ·OH 淬灭剂, 能消耗臭氧分解反应产生的 ·OH 自由基, 常见的 ·OH 淬灭剂有 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和腐殖质等<sup>[15]</sup>。本研究中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 可与 ·OH 反应, 将 ·OH 转化为无氧化能力的 OH<sup>-</sup>, 消耗体系中大量 ·OH 自由基, 降低臭氧氧化降解苯胺黑药的反应速率。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 淬灭 ·OH 自由基的反应为<sup>[16]</sup>:



S<sup>2-</sup> 是一种还原性物质, S<sup>2-</sup> 可与臭氧和 ·OH 反应, 消耗体系中的 O<sub>3</sub> 和 ·OH, 降低臭氧氧化苯胺黑药的效率。

### 2.2 阴离子对臭氧氧化苯胺黑药矿化率的影响

臭氧氧化苯胺黑药会生成多种有机中间产物, 有机中间产物最终可矿化成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 等无机物, 本研究测定了降解后 TOC 值和

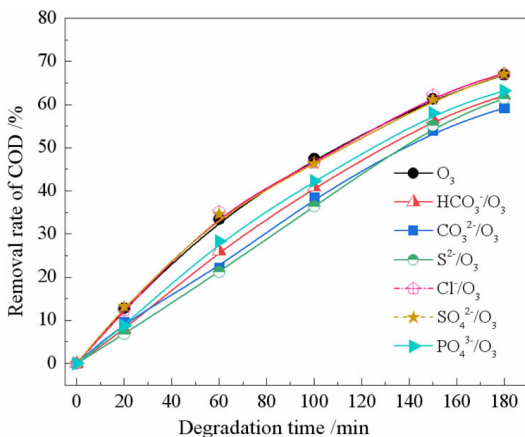


图 1 共存阴离子对臭氧氧化苯胺黑药 COD 去除率的影响  
Fig. 1 Effect of coexisting anions on COD removal rate of AAF by ozonation

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度。图 2 为苯胺黑药降解后  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的生成量,可见,延长氧化时间, $\text{SO}_4^{2-}$  浓度不断上升,表明苯胺黑药分子中有机硫已被彻底氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,于溶液中累积起来。共存有  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的体系,降解 3 h 后  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度由初始时 0.96 mg/L 分别上升到 13.91、17.13 和 18.86 mg/L,但低于单一臭氧氧化的 24.39 mg/L,说明  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  均能抑制臭氧将苯胺黑药中有机硫转化为无机硫。降解 3 h 后,共存有  $\text{S}^{2-}$  的体系  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度增高至 28.76 mg/L,主要原因是加入的  $\text{S}^{2-}$  自身被氧化,但从图 2 可见,反应前 150 min 时其  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度仍低于单一臭氧氧化,表明  $\text{S}^{2-}$  离子对苯胺黑药中有机硫的矿化也有抑制作用。降解 3 h 后,共存有  $\text{Cl}^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的体系  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度与单一臭氧氧化相当,表明  $\text{Cl}^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  对苯胺黑药中有机硫的矿化没有影响。

图 3 是臭氧氧化苯胺黑药 180 min 时溶液中 TOC、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  离子浓度。可见,苯胺黑药经单一臭氧氧化 180 min 后 TOC 降至 25.41 mg/L,与共存有  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的体系中 TOC 浓度相当;但是,对于共存有

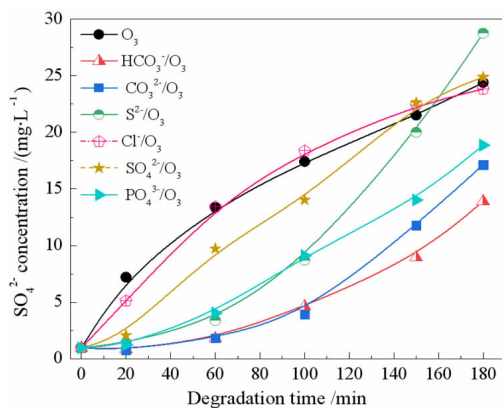


图 2 共存阴离子对臭氧氧化苯胺黑药  $\text{SO}_4^{2-}$  离子生成的影响

Fig. 2 Effect of coexisting anions on the  $\text{SO}_4^{2-}$  generation in ozonation of AAF collector

$\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的体系,降解 180 min 后 TOC 值增至 28.72、29.06、27.02 和 26.76 mg/L,均高于单一臭氧氧化的 TOC 值,表明共存有  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  离子,苯胺黑药溶液中会残留更多有机中间产物,导致更高的 TOC 值。

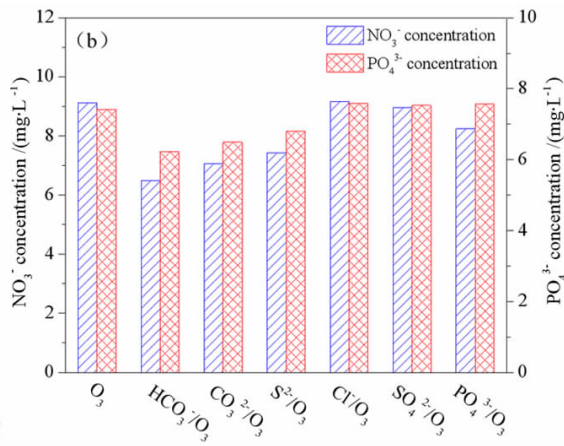
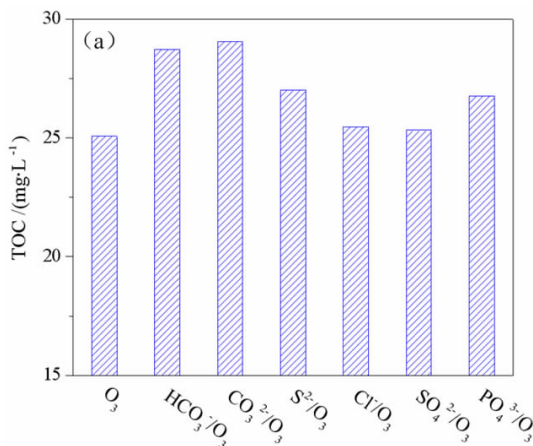


图 3 共存阴离子对臭氧氧化苯胺黑药 TOC、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度的影响

Fig. 3 Effect of coexisting anions on the concentrations of TOC,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  in ozonation of AAF collector

本研究通过测定降解后 TOC 值和  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度,计算苯胺黑药分子中有机碳、硫、氮和磷的矿化率,来评价苯胺黑药的矿化行为。苯胺黑药中有机碳的矿化率( $\gamma_c$ )按式(3)计算:

$$\gamma_c = \frac{\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t}{\text{TOC}_0} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中, $\text{TOC}_0$  与  $\text{TOC}_t$  为苯胺黑药的初始时和降解  $t$  min 时的 TOC 浓度。有机硫、氮和磷的矿化率按式(4)计算:

$$\gamma = \frac{208}{n \times M_{\text{anion}}} \times \frac{C_{\text{anion}}}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

式(4)中, $\gamma$  为苯胺黑药分子中有机硫(氮或磷)的矿

化率, $n$  为苯胺黑药分子中 S(N 或 P)原子数, $M_{\text{anion}}$  为  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{NO}_3^-$  或  $\text{PO}_4^{3-}$ ) 的分子量, $C_{\text{anion}}$  (mg/L) 为  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{NO}_3^-$  或  $\text{PO}_4^{3-}$ ) 浓度, $C_0$  (mg/L) 为苯胺黑药初始浓度。

共存阴离子对苯胺黑药有机碳、硫、氮和磷的矿化率的影响见表 2,可见,对于共存有  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的体系,有机碳、硫、氮和磷的矿化率均有所降低,表明这些阴离子能明显抑制苯胺黑药的矿化。但是, $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  对有机碳、硫、氮和磷的矿化率影响不大。在 6 种阴离子中, $\text{HCO}_3^-$  对苯胺黑药中有机硫、氮和磷元素矿化的抑制作用最强,而  $\text{CO}_3^{2-}$  对有机碳

矿化抑制作用最强。

表2 共存阴离子对臭氧氧化苯胺黑药有机碳、硫、氮和磷的矿化率影响

Table 2 Effect of coexisting anions on the mineralization rates of C, S, N and P in AAF molecule by the ozonation

氧化体系	有机碳的 矿化率/%	有机硫的 矿化率/%	有机氮的 矿化率/%	有机磷的 矿化率/%
单一 O <sub>3</sub>	31.14	33.84	18.87	24.36
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /O <sub>3</sub>	21.12	19.31	13.45	17.79
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /O <sub>3</sub>	20.19	23.14	15.44	19.35
S <sup>2-</sup> /O <sub>3</sub>	25.79	38.82	16.11	20.34
Cl <sup>-</sup> /O <sub>3</sub>	30.05	32.15	17.96	23.13
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /O <sub>3</sub>	30.46	34.49	18.83	23.95
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /O <sub>3</sub>	26.5	25.46	17.05	23.46

## 2.3 金属阳离子对臭氧氧化苯胺黑药 COD 去除率的影响

考察了浮选废水中常见共存金属阳离子 (Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup>) 对臭氧氧化苯胺黑药 COD 去除率的影响,结果如图 4 所示。可见,6 种金属阳离子均对臭氧氧化苯胺黑药的 COD 去除有增强作用,其中,Fe<sup>3+</sup> 共存时增强作用最明显,降解 180 min 后 COD 值由初始时的 106.93 mg/L 下降到 22.79 mg/L, COD 去除率达到 77.69%,比单一臭氧氧化的 COD 去除率提高了 11.78 个百分点;共存有其它金属阳离子的体系,其 COD 去除率均较单一臭氧氧化提高 0.88 ~ 8.91 个百分点。金属阳离子催化臭氧氧化苯胺黑药的反应符合准一级反应动力学,动力学拟合后的结构见表 3,金属阳离子共存均能强化臭氧氧化苯胺黑药,特别是 10 mg/L 的 Fe<sup>3+</sup> 共存时,苯胺黑药的降解速率常数由 0.006 1 min<sup>-1</sup> 提高到 0.007 4 min<sup>-1</sup>; 本研究中,6 种金属阳离子强化苯胺黑药降解的顺序为:Fe<sup>3+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> ≈ Mg<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 的增强作用明显,但 Zn<sup>2+</sup> 共存对苯胺黑药降解影响不大。

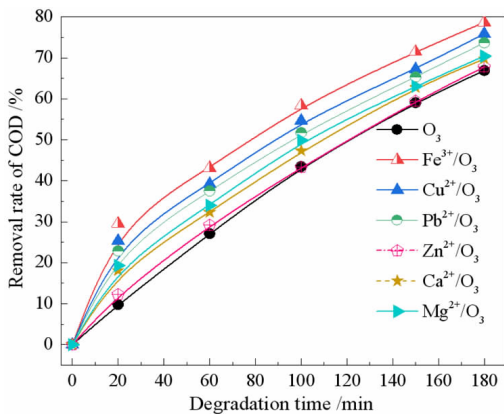


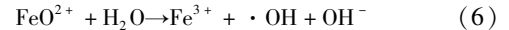
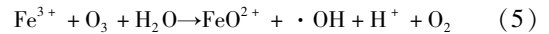
图4 金属离子对臭氧氧化苯胺黑药 COD 去除率的影响  
Fig. 4 Effect of metal ions on COD removal rates of AAF by ozonation

表3 金属阳离子影响臭氧氧化苯胺黑药 COD 去除的动力学方程

Table 3 Kinetic equations of the COD removal in the ozonation of AAF by adding metallic ions

氧化体系	动力学方程	降解速率 常数/min <sup>-1</sup>	相关性系数
单一 O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0061t$	0.0061	0.994
Fe <sup>3+</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0074t$	0.0074	0.987
Cu <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0068t$	0.0068	0.991
Pb <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0066t$	0.0066	0.986
Zn <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0062t$	0.0062	0.988
Ca <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0063t$	0.0063	0.993
Mg <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub>	$\ln(C_t/C_0) = -0.0063t$	0.0063	0.996

过渡金属离子如 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 等均是均相催化臭氧氧化的催化剂<sup>[17]</sup>,因此,硫化矿浮选废水中有种金属离子多为催化臭氧氧化的催化剂,对有机浮选药剂降解影响较大。过渡金属离子的均相催化臭氧氧化主要通过加快臭氧链式分解反应,生成更多的·OH,提高臭氧氧化有机物的效率<sup>[18]</sup>,以 Fe<sup>3+</sup> 为例,Fe<sup>3+</sup> 离子催化臭氧分解形成·OH 的反应式为<sup>[19]</sup>:



此外,过渡金属离子还能与苯胺黑药生成更易降解的金属有机络合物,但不同的金属有机络合物被臭氧氧化的难易程度不同,影响到过渡金属离子对臭氧氧化苯胺黑药催化能力的强弱<sup>[20]</sup>。对于 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 催化臭氧氧化苯胺黑药的增强作用可用以上机理解释,但 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 对臭氧氧化苯胺黑药的促进作用,则是 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 能与降解产生的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子反应生成碳酸盐沉淀,消耗了这些·OH 淬灭剂,进而增加体系中·OH 浓度,强化臭氧氧化苯胺黑药反应。

## 2.4 金属阳离子对臭氧氧化苯胺黑药的矿化行为的影响

图 5 是金属阳离子催化臭氧氧化苯胺黑药时 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成情况,可见,降解 3 h 后,共存有 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的体系中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度分别达到了 30.03、29.37 和 28.25 mg/L,比单一臭氧氧化的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度 (24.39 mg/L) 分别提高了 8.15、7.20 和 5.47 个百分点,说明 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 对苯胺黑药有机硫的矿化有明显促进作用。但是,共存有 Pb<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的体系 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度增加幅度较小,表明 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 对臭氧氧化苯胺黑药有机硫转化为无机硫的能力比 Pb<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 强。



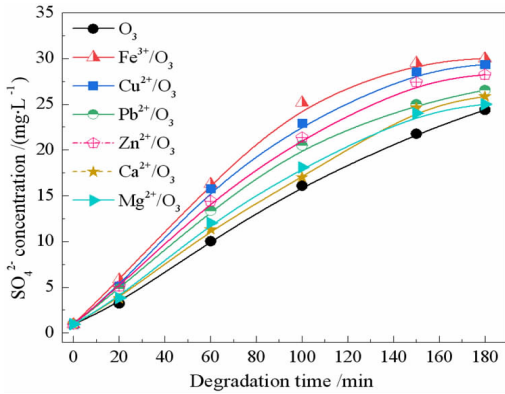


图 5 金属阳离子对臭氧氧化苯胺黑药  $\text{SO}_4^{2-}$  离子生成的影响

Fig. 5 Effect of metal ions on the  $\text{SO}_4^{2-}$  generation in ozonation of AAF collector

图 6 是金属阳离子催化臭氧氧化苯胺黑药 180 min 后 TOC 及  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度。由图 6(a) 可见,与单一臭氧氧化相比,共存有  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的体系降解 180 min 时,TOC 值从 25.07 mg/L(单一臭氧氧

化)分别下降到 21.74、22.33 和 22.91 mg/L,其中,以  $\text{Fe}^{3+}$  对 TOC 降低最为明显;但是,共存有  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的体系,与单一臭氧氧化相比,TOC 值降低幅度较小。从图 6(b) 可见,金属阳离子均能强化有机氮转化为  $\text{NO}_3^-$ ,其中,共存  $\text{Fe}^{3+}$  后  $\text{NO}_3^-$  浓度增加了 5.81 mg/L。如图 6(b) 所示,有金属阳离子共存的体系  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度均较单一臭氧氧化低,主要原因是金属阳离子能与  $\text{PO}_4^{3-}$  反应,生成难溶磷酸盐,导致游离态  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度较低,因此不能说明金属阳离子会抑制苯胺黑药有机磷的矿化。表 4 是金属阳离子对臭氧氧化苯胺黑药有机碳、硫、氮和磷矿化率的影响,可见,共存  $\text{Fe}^{3+}$  对增加有机碳、硫和氮的矿化率最为明显,与单一臭氧氧化相比,有机碳、硫和氮的矿化率分别提高了 9.15、8.15 和 13.00 个百分点。在 6 种金属阳离子中, $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  对增强臭氧氧化苯胺黑药的矿化作用影响不明显,但是  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  对臭氧氧化苯胺黑药的矿化过程具有明显的增强作用,体现出较强的均相臭氧催化性能。

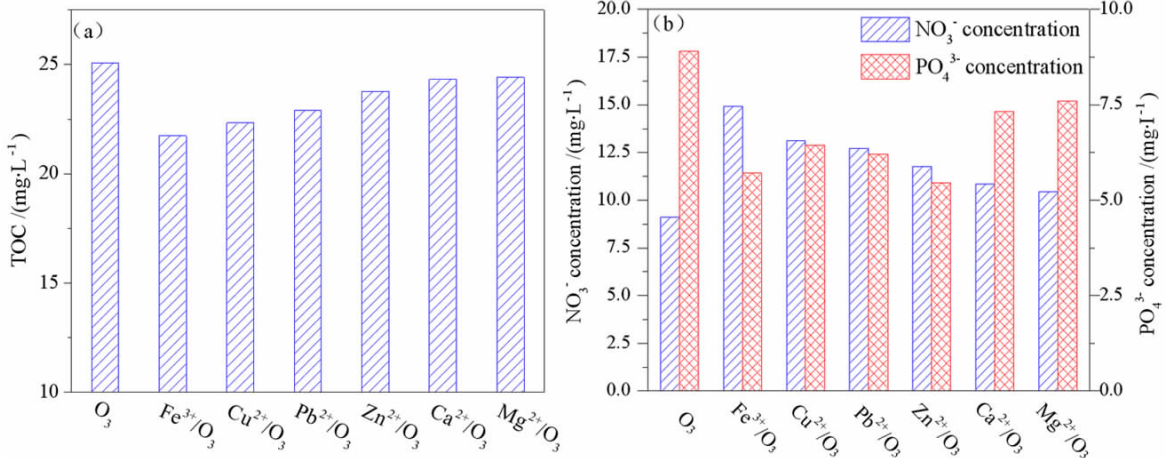


图 6 金属阳离子对臭氧氧化苯胺黑药 180 min 时 TOC、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度的影响

Fig. 6 Effect of metal ions on the concentrations of TOC,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  at 180 min in ozonation of AAF collector

表 4 金属阳离子对臭氧氧化苯胺黑药有机碳、硫、氮和磷矿化率的影响

Table 4 Effect of metallic ions on the mineralization rates of C, S, N and P in AAF molecule by ozonation

氧化体系	有机碳的矿化率/%	有机硫的矿化率/%	有机氮的矿化率/%	有机磷的矿化率/%
单一 $\text{O}_3$	31.14	33.84	18.87	24.36
$\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$	40.29	41.99	31.87	15.65
$\text{Cu}^{2+}/\text{O}_3$	38.67	41.04	27.82	17.65
$\text{Pb}^{2+}/\text{O}_3$	37.07	36.54	26.95	17.00
$\text{Zn}^{2+}/\text{O}_3$	34.68	39.31	24.80	14.94
$\text{Ca}^{2+}/\text{O}_3$	33.21	35.12	22.86	20.04
$\text{Mg}^{2+}/\text{O}_3$	32.95	34.68	21.98	20.8

## 2.5 $\text{Fe}^{3+}$ 对臭氧氧化苯胺黑药中间产物生成的影响

为探究  $\text{Fe}^{3+}$  共存对臭氧氧化苯胺黑药中间产物生成的影响,采用 LC-MS 对苯胺黑药降解生成的有机中间产物进行定性鉴定。 $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  体系降解苯胺黑药 60 min 时的 LC-MS 总离子色谱图如图 7 所示,生成的有机中间产物列于表 5 中,可见,在  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  体系中,苯胺黑药降解 60 min 后,生成的有机中间产物种类较少,主要产物是苯胺,此外含少量对氨基苯酚与佐勒汀。

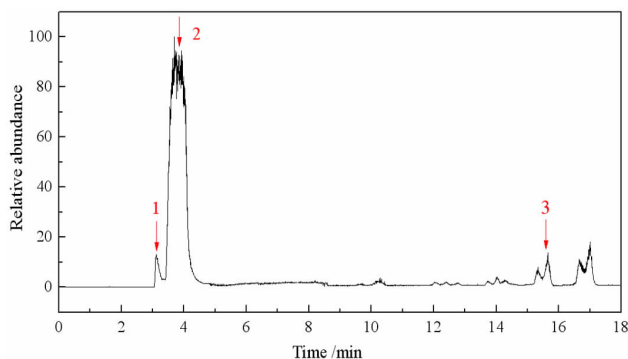


图7  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  体系降解苯胺黑药 60 min 时 LC-MS 总离子色谱图

Fig. 7 LC-MS total ion chromatogram of AAF solutions degraded by the  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  at 60 min

表5  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  体系降解苯胺黑药 60 min 时的有机中间产物

Table 5 Organic by products generated from the AAF degraded by the  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  at 60 min

序号	保留时间	分子式	产物	结构式	CAS号
1	3.12	$\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$	对氨基苯酚		123-30-8
2	3.69	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	苯胺		62-53-3
3	15.65	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_6$	佐勒汀		4004-94-8

单一臭氧氧化降解苯胺黑药 60 min 时 LC-MS 总离子色谱图如图 8 所示,生成的有机中间产物列于表 6 中,可见,单一臭氧氧化苯胺黑药生成的有机中间产物种类多,特别是含苯环的有机物较多,主要的降解产物有苯胺和对氨基苯酚,还有甲基萘、2-甲基萘、2-苯基环己酮等多环难降解有机物。与  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  体系相

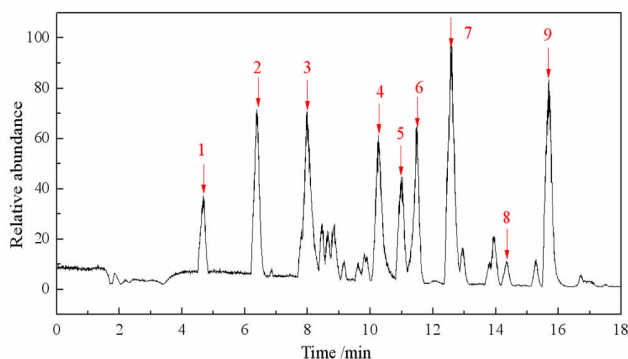


图8 单一臭氧氧化苯胺黑药 60 min 时 LC-MS 总离子色谱图

Fig. 8 LC-MS total ion chromatogram of AAF solutions degraded by sole  $\text{O}_3$  at 60 min

比,单一臭氧氧化体系生成的有机中间产物种类多,特别是生成不少含苯环的中间产物,提示可能出现一些毒性比苯胺黑药更强的中间产物。因此,投加  $\text{Fe}^{3+}$  构建出  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  降解体系,可强化有机中间产物的再氧化,提高苯胺黑药中有机碳的矿化率,大幅减少有机中间产物的生成,降低废水毒性。

表6 单一臭氧氧化苯胺黑药 60 min 时有机中间产物

Table 6 Organic by products generated from the AAF degraded by sole  $\text{O}_3$  at 60 min

序号	保留时间	分子式	产物	结构式	CAS号
1	4.68	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	甲基萘		215-329-7
2	6.38	$\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$	对氨基苯酚		123-30-8
3	7.99	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	苯胺		4004-94-8
4	10.27	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	邻二乙氧基苯		2050-46-6
5	10.99	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}$	2-甲基萘		613-12-7
6	11.49	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$	环己基苯		827-52-1
7	12.58	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$	2-苯基环己酮		1444-65-1
8	14.35	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$	正丁基丙二酸二乙酯		133-08-4
9	15.7	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}$	托莫西汀		83015-26-3

### 3 结论

(1) 有离子共存时臭氧氧化苯胺黑药的 COD 去除符合准一级反应动力学,按降解速率常数排序,共存阴离子对臭氧氧化苯胺黑药的抑制作用顺序为:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ ,共存金属阳离子对臭氧氧化苯胺黑药的增强作用顺序为:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。

(2) 在共存阴离子中,  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  对臭氧氧化苯胺黑药有机碳、硫、氮和磷的矿化起抑制作用,其中,  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  对苯胺黑药矿化抑制作用

最强,而  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  对苯胺黑药矿化影响不大。

(3) 共存金属阳离子对臭氧氧化苯胺黑药有机碳、硫和氮的矿化均能起增强作用,其中以  $\text{Fe}^{3+}$  的臭氧催化能力最强,可显著强化苯胺黑药中有机碳、硫和氮的矿化。

(4) 在臭氧氧化苯胺黑药过程中,  $\text{Fe}^{3+}$  共存可强化有机中间产物的再氧化,大幅减少有机中间产物的种类,特别是减少含苯环产物的生成。

#### 参考文献:

- [1] LOTTER N O, BRADSHAW D J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(11): 945 - 951.
- [2] 董栋. 铅锌选矿废水处理与回用试验研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [3] 赵玉娥. 黄药、黑药、二号油在水体中的降解试验研究[J]. *黄金*, 1995(7): 47 - 51.
- [4] 程亚杰, 宋卫锋, 林丽婷, 等. 苯胺黑药的厌氧生物降解与机理[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(4): 1033 - 1038.
- [5] 揭轩敏, 王晖, 陈勇, 等. 螯合混凝沉淀法净化含苯胺黑药废水[J]. *应用化工*, 2015, 44(6): 1076 - 1079.
- [6] 祝思频.  $\text{TiO}_2$  基光催化剂降解苯胺黑药的研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2018.
- [7] 李洪枚, 王鼎九, 马福洪, 等. 高铁酸钾氧化处理含苯胺黑药废水试验研究[J]. *湿法冶金*, 2020(1): 74 - 79.
- [8] 李韵捷, 梁嘉林, 孙水裕. 臭氧氧化降解苯胺黑药模拟废水[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(3): 1161 - 1165.
- [9] 席彩文, 刘彬彬. 臭氧氧化法处理难降解有机废水[J]. *工业安全与环保*, 2005(11): 18 - 20.
- [10] 刘晶冰, 燕磊, 白文荣, 等. 高级氧化技术在水处理的研究进展[J]. *水处理技术*, 2011, 37(3): 11 - 17.
- [11] KUNZ A, REGINATTO V, Durán N. Combined treatment of textile effluent using the sequence phanerochaete chrysosporium - zone[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(2): 281 - 287.
- [12] NAWROCKI J, HORDERN B K. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2010, 99(1): 27 - 42.
- [13] 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.
- [14] TOMIYASU H, FUKUTMI H, GORDON G. Kinetics and mechanisms of ozone decomposition in basic aqueous solutions[J]. *Inorganic Chemistry*, 1985, 24(19): 2962 - 2966.
- [15] HOIGNÉ J, BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic and inorganic compounds in water: iii. inorganic compounds and radicals[J]. *Water Research*, 1985, 19(8): 993 - 1004.
- [16] GUNTEN U V. Ozonation of drinking water: part i. oxidation kinetics and product formation[J]. *Water Research*, 2003, 37(7): 1443 - 1467.
- [17] HORDERN B K, Zióek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2003, 46(4): 639 - 669.
- [18] PIERA E, CALPE J C, BRILLAS E, et al. 2,4 - dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation:  $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$  and  $\text{Fe}(\text{II})/\text{UVA}/\text{O}_3$  systems [J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2000, 27(3): 169 - 177.
- [19] WU C H, KUO C Y, CHANG C L. Homogeneous catalytic ozonation of C. I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1 - 3): 748 - 755.
- [20] PINES D S, RECKHOW D A. Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(19): 4046 - 4051.

# Influence of Coexisted Ions in Flotation Wastewater on the Ozonation Aniline Aerofloat

WANG Lianghua<sup>1</sup>, XU Weihang<sup>1</sup>, FU Pingfeng<sup>1</sup>, GUO Xuehui<sup>2</sup>, LI Gen<sup>1</sup>, XU Chengyan<sup>1</sup>

1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, No. 30 Xueyuan Road, Haidian District 100083, Beijing, China;

2. 514 Brigade of North China Geological Exploration Bureau, 067000, Chengde, Hebei, China

**Abstract:** In flotation wastewater, the residual organic reagents usually coexist with various ions, which can promote or inhibit the ozonation of organic reagents. The effects of coexisting ions on removal efficiencies of aniline aerofloat (AAF) and its mineralization by the ozonation were investigated. The results indicated that the inhibition order of coexisting anions for the ozonation of AAF was as follows:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$ . These four anions could also reduce the mineralization rate of AAF, but  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  had no obvious inhibitory effect. The enhancement order of coexisting metallic cations for the ozonation of AAF was as follows:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . All of metallic cations could increase the mineralization rate of AAF, which showed the catalytic ozonation capacity of metallic cations. Among them,  $\text{Fe}^{3+}$  achieved the highest catalytic capacity. The kinds of organic byproducts in the  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_3$  were much less than that in sole  $\text{O}_3$  after 60 min degradation of AAF. The results indicated that the catalytic ozonation capacity of  $\text{Fe}^{3+}$  could enhance further oxidation of byproducts, leading to more complete degradation of AAF collector.

**Key words:** flotation wastewater; aniline aerofloat; coexisting ions; ozonation; metallic ions

引用格式: 王亮华, 许伟航, 傅平丰, 郭学辉, 李根, 徐承焱. 浮选废水中共存离子对臭氧氧化苯胺黑药的影响研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 1-8.

Wang LH, Xu WH, Fu PF, Guo XH, Li G, and Xu CY. Influence of coexisted ions in flotation wastewater on the ozonation aniline aerofloat[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 1-8.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)