

黄铜矿活化过硫酸盐处理丁基黄药废水的研究^①

文晓飞, 吴美荣, 翟一澎, 刘润清

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要:以天然黄铜矿(CuFeS₂)作为催化剂活化过硫酸盐(PS)处理丁基黄药废水,考察了CuFeS₂用量、PS用量和溶液初始pH值对CuFeS₂/PS体系中丁基黄药去除率的影响,并对CuFeS₂可重复利用性进行了评价。结果表明,CuFeS₂对PS有显著的活化作用,在CuFeS₂用量4 g/L、PS用量5 mmol/L、溶液初始pH=3条件下反应10 min,丁基黄药去除率达99.23%,TOC去除率仅31.29%;继续增加反应时间至60 min,TOC去除率达到68.31%,且CuFeS₂重复利用5次后仍有较好的催化活性。丁基黄药废水降解过程的紫外-可见吸收光谱研究结果表明,丁基黄药首先被氧化为醇类有机物,后被分解矿化为二氧化碳和水。XRD和FTIR分析结果表明,CuFeS₂与PS反应后表面没有发生钝化,可重复利用。自由基猝灭试验和电子自旋共振分析(ESR)结果表明,黄药的去除机理包括自由基的化学降解作用和CuFeS₂的物理吸附作用,其中,硫酸根自由基(SO₄^{-·})和羟基自由基(HO·)是促使黄药降解的主要活性物质,且SO₄^{-·}起主导作用。

关键词:黄铜矿; 过硫酸盐; 丁基黄药; 活化; 自由基; 吸附; 废水处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.014

文章编号: 0253-6099(2023)03-0061-06

Treatment of Butyl Xanthate Wastewater with Chalcopyrite Activated Persulfate

WEN Xiaofei, WU Meirong, ZHAI Yipeng, LIU Runqing

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Natural chalcopyrite (CuFeS₂) was used as a catalyst to activate persulfate (PS) for butyl xanthate wastewater treatment. The influences of CuFeS₂ dosage, PS dosage and initial pH of solution on the removal rate of butyl xanthate in CuFeS₂/PS system were investigated, and the recyclability of CuFeS₂ was also evaluated. The results show that CuFeS₂ can significantly activate PS. After 10 min reaction with initial pH of 3, CuFeS₂ dosage of 4 g/L and PS dosage of 5 mmol/L, the removal rate of butyl xanthate reached 99.23%, while the removal rate of total organic carbon (TOC) was only 31.29%. After the reaction time was extended to 60 min, the TOC removal rate reached 68.31%, and CuFeS₂ still sustained good catalytic activity after being recycled for five times. The UV-Visible absorption spectra of butyl xanthate wastewater degradation showed that butyl xanthate was initially oxidized to alcohols, then decomposed and mineralized to carbon dioxide and water. X-ray diffraction and fourier transform infra-red spectroscopy analysis showed that CuFeS₂ reacted with PS without surface passivation, thus could be reused. A free radical quenching test and an electron spin resonance analysis showed that the removal mechanism of xanthate included free radical degradation and CuFeS₂ physisorption, in which sulfate radical (SO₄^{-·}) and hydroxyl radical (HO·) were the main active substances to promote xanthate degradation, and the SO₄^{-·} played a dominant role.

Key words: chalcopyrite; persulfate; butyl xanthate; activation; free radical; adsorption; wastewater treatment

在硫化矿物浮选过程中,经常使用黄药作为捕收剂。黄药具有毒性和刺激性臭味,若浮选后将含有黄

药的选矿废水直接外排会造成水生动植物死亡,最终会危害人类健康^[1]。因此,在选矿废水排放前必须去

① 收稿日期: 2022-12-12

基金项目: 湖南省自然科学基金(2020JJ5736); 国家自然科学基金重点项目(51634009)

作者简介: 文晓飞(1997—),男,陕西宝鸡人,硕士研究生,主要研究方向为硫化矿浮选分离、二次资源回收利用等。

通信作者: 刘润清(1979—),女,山西长治人,博士,教授,主要研究方向为硫化矿浮选工艺、药剂与理论。

除其中残留的黄药。

过硫酸盐(PS)被广泛应用于环境治理领域,但因其与污染物反应速度缓慢,必须经过活化才会产生大量硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)^[2]。目前,理想的活化方法是过渡金属离子活化^[3]。过渡金属离子(如 Fe^{2+} 、 Cu^{2+})是一种均相催化剂,过量使用会造成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基猝灭,污染物降解速率降低,且不能回收循环利用^[4]。相比之下,异相催化剂能缓慢释放过渡金属离子来活化 PS 而避免了自由基猝灭的风险^[5]。因此,开发催化稳定、环境友好的 PS 异相催化剂是近年来学者们研究的重点,但大部分研究仅局限于过渡金属复合材料的合成,对含过渡金属的天然矿物研究较少。本文基于黄铜矿(CuFeS_2)的多种优点,以丁基黄药为目标污染物、 CuFeS_2 作为催化剂,通过其在水溶液中缓慢释放过渡金属离子 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 来活化 PS,提高 PS 处理黄药废水的效率。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验矿样和水样

黄铜矿(CuFeS_2)取自湖北大冶某铜矿。首先采用人工锤子砸碎至适宜粒度后,手选剔除部分脉石,然后用颚式破碎机破碎,经人工二次手选除杂后使用陶瓷球磨机磨细,筛分得到 0.038~0.074 mm 粒度产品,然后用三头研磨机磨细至 $-5 \mu\text{m}$ 后真空密封保存,并选取少量矿样进行 X 射线荧光光谱定性(半定量)分析,发现纯度达到了 94% 以上,满足实验要求,结果如表 1 所示。试验水样为模拟废水,即向新鲜水中加入一定量的丁基黄药而获得的水样。

表 1 黄铜矿样品 X 射线荧光光谱分析结果(质量分数) %

Cu	Fe	S	O	Ca	Zn	Si	其他
32.05	30.77	34.08	0.949	0.441	0.608	0.644	0.458

1.1.2 主要试剂

丁基黄药($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSNa}$, 工业级)取自凡口铅锌矿选厂;过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99%, 分析纯)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99.9%, 分析纯)和叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $\geq 99\%$, 分析纯)购于麦克林化学试剂有限公司;盐酸(HCl , 分析纯)、氢氧化钠(NaOH , 分析纯)购于天津大茂试剂有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 模拟废水的制备

首先在 1 L 容量瓶中配制浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

的丁基黄药储备液;量取其中的 200 mL 重新置于 1 L 容量瓶中配制成浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (34.4 mg/L) 的模拟废水备用,该浓度与实际工业生产过程中加入的黄药浓度基本保持一致。为防止丁基黄药自然分解,所有丁基黄药溶液现用现配。

1.2.2 水处理试验

取 100 mL 模拟废水于烧杯中,调节至试验所需 pH 值,同时加入一定量 CuFeS_2 和 PS,匀速搅拌一段时间后过滤,用紫外分光光度法测量滤液中丁基黄药浓度。为研究催化剂的重复使用性,过滤后的 CuFeS_2 用去离子水和无水乙醇清洗 3 次,干燥后用于下一次试验。

1.2.3 自由基猝灭试验

选取叔丁醇(TBA)和乙醇(EtOH)作为化学探针来鉴别反应体系中主要活性自由基的种类,探究 CuFeS_2/PS 体系去除丁基黄药的机理。TBA 与 $\text{HO}\cdot$ 反应的速率常数为 $(3.8\sim 7.6) \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, TBA 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应的速率常数为 $(4.0\sim 9.1) \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ^[6]。因此,常采用 TBA 来猝灭 $\text{HO}\cdot$ 。EtOH 能有效猝灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$, 其速率常数分别为 $(1.6\sim 7.7) \times 10^7 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 和 $(1.2\sim 2.8) \times 10^9 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ^[7]。

1.3 分析方法

采用 UV2600 型紫外可见光光度计测定丁基黄药浓度。采用 PHB-4 型便携式 pH 计测定溶液 pH 值。用 TOC 分析仪(TOC-L, 岛津, 日本)测定废水 TOC 值。采用 Bruker A300 电子自旋共振(ESR)测定 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 。使用 DX-2700X 射线衍射仪(XRD)和 Nicolet iS10 傅里叶红外光谱仪(FTIR)表征 CuFeS_2 反应前后表面性质。

2 结果与分析

2.1 不同体系中丁基黄药的去除效果

为了验证 CuFeS_2/PS 体系对丁基黄药去除的优势性,分别考察了空白溶液、 CuFeS_2 体系、PS 体系和 CuFeS_2/PS 体系中丁基黄药的去除效果,结果如图 1 所示。空白溶液中丁基黄药浓度几乎没有变化,说明丁基黄药在短时间内难以自然降解。单独 CuFeS_2 体系中丁基黄药去除率为 21.24%,主要是因为 CuFeS_2 本身对丁基黄药具有一定的吸附作用,但吸附能力有限,达到饱和后丁基黄药去除率没有明显变化。单独 PS 体系中,丁基黄药去除率为 10.57%,说明 PS 对丁基黄药有一定降解作用,但单独的 PS 在室温下氧化能力有限,需要添加活化剂以产生更多的自由基来降解污染物^[8]。 CuFeS_2/PS 体系中,10 min 内丁基黄药去除

率高达 99.23%,说明只有当 CuFeS₂ 和 PS 共存时,丁基黄药才能被有效去除。

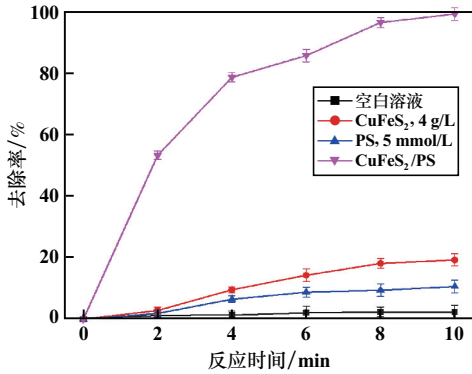
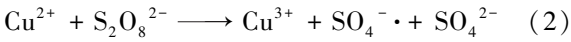
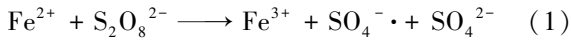


图1 不同反应体系中丁基黄药的去除率

CuFeS₂/PS 体系中发生的主要化学反应有:



其中,Cu²⁺的不稳定性可能使其在氧化有机污染物中发挥作用,这可能是促进黄药降解的另一潜在机制^[9]。

2.2 CuFeS₂/PS 体系中丁基黄药废水处理研究

2.2.1 CuFeS₂ 用量对丁基黄药去除率的影响

CuFeS₂ 是反应体系中过渡金属离子的来源,其用量对模拟废水中污染物的去除有直接影响。在 PS 用量 5 mmol/L,溶液初始 pH 值 3 条件下,考察了 CuFeS₂/PS 体系中 CuFeS₂ 用量对丁基黄药去除率的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,CuFeS₂ 用量从 1 g/L 增加到 4 g/L,反应至 10 min 时丁基黄药去除率从 58.39% 增至 99.23%,这是因为 CuFeS₂ 用量增加,可以释放更多的 Fe²⁺ 和 Cu²⁺ 活化 PS,以产生大量活性自由基来降解黄药^[10]。当 CuFeS₂ 用量从 4 g/L 增加到 6 g/L 时,受限于氧化剂 PS 的浓度,丁基黄药去除率没有明显变化。考虑经济因素,选取 CuFeS₂ 用量 4 g/L 为宜。

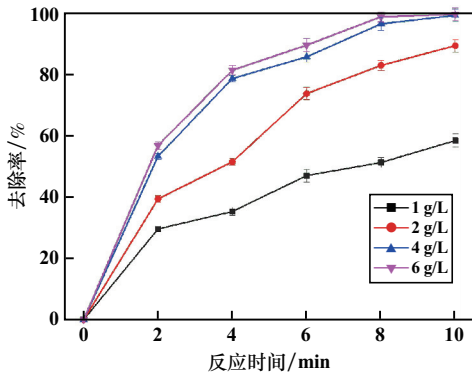


图2 CuFeS₂ 用量对丁基黄药去除率的影响

2.2.2 PS 用量对丁基黄药去除率的影响

PS 是反应体系中活性自由基的主要来源,其用量对模拟废水中污染物的去除有直接影响。在 CuFeS₂ 用量 4 g/L、溶液初始 pH 值 3 条件下,考察了 CuFeS₂/PS 体系中 PS 用量对丁基黄药去除率的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着 PS 用量增加,丁基黄药去除率不断提高,原因是较多的 PS 可以与 CuFeS₂ 反应,产生大量的活性自由基来降解丁基黄药。反应 10 min 时,PS 用量从 3 mmol/L 增加到 5 mmol/L,丁基黄药去除率从 87.46% 增加至 99.23%。继续增加 PS 用量,丁基黄药去除率没有明显变化,主要是因为 PS 浓度过高时,体系产生的 SO₄^{-·} 会与多余的 S₂O₈²⁻ 反应生成 SO₄²⁻,从而导致丁基黄药去除率增加缓慢^[11]。考虑经济因素,选取 PS 用量 5 mmol/L 为宜。

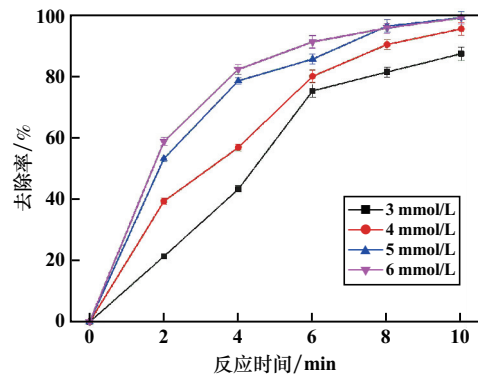


图3 PS 用量对丁基黄药去除率的影响

2.2.3 初始 pH 值对丁基黄药去除率的影响

初始 pH 值决定了反应体系中自由基的数量和种类。在 CuFeS₂ 用量 4 g/L、PS 用量 5 mmol/L 条件下,考察了 CuFeS₂/PS 体系中溶液初始 pH 值对丁基黄药去除率的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,丁基黄药去除率随着初始 pH 值升高而降低,CuFeS₂/PS 体系中碱性条件不利于丁基黄药的去除,主要原因是在碱性条件下 CuFeS₂ 易氧化,生成的氧化物会覆盖在

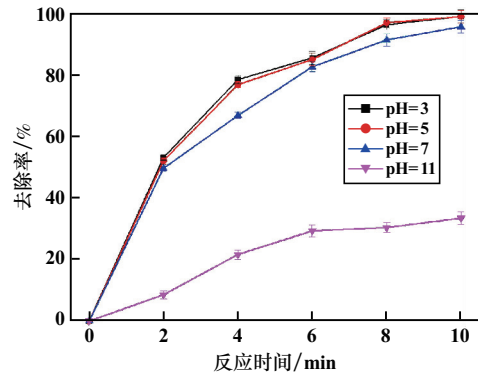
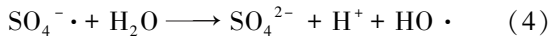


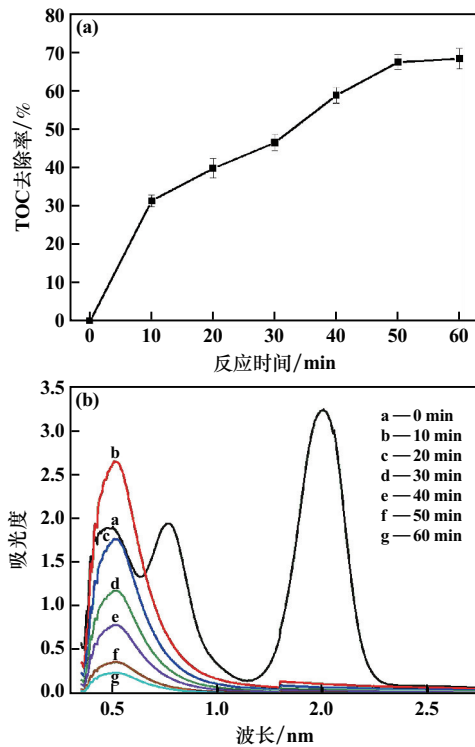
图4 初始 pH 值对丁基黄药去除率的影响

其表面,活性位点减少,阻碍了 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 的释放,活化反应难以进行,自由基生成过程受到抑制^[12]。酸性条件下, CuFeS_2 不易氧化,更容易被腐蚀析出 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 。另外,在碱性条件下,生成的自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 易与 OH^- 或 H_2O 反应生成氧化活性较弱的 $\text{HO}\cdot$ (式(3)和式(4)),导致污染物去除效率降低^[13]。适宜的溶液初始 pH 值为 3。



2.3 废水处理过程中 TOC 去除率和物质变化分析

CuFeS_2 用量 4 g/L、PS 用量 5 mmol/L、溶液初始 pH 值 3 时, CuFeS_2/PS 体系中不同反应时间下 TOC 去除率以及对应的紫外-可见吸收光谱如图 5 所示。由图 5(a) 可知, TOC 去除率随着时间延长而升高, 10 min 时丁基黄药去除率达 99.23% (见图 1), 但 TOC 去除率仅 31.29%, 继续增加反应时间至 60 min, TOC 去除率达到 68.31%。由图 5(b) 可知, 0 min 时, 全谱扫描在 300.5 nm (黄药特征吸收峰) 处有明显的吸收峰, 10 min 时黄药特征峰消失, 但只有少部分黄药能彻底降解为二氧化碳和水, 即只有少部分黄药能够被完全矿化, 大部分黄药被降解转化为小分子醇类有机物 (200 nm 左右)^[14]。随着反应时间增加, 醇类有机物吸收峰逐渐减弱, 大部分有机物被矿化为二氧化碳和水而去除。



(a) TOC 去除率; (b) 紫外-可见吸收光谱全谱

图 5 废水处理过程中 TOC 去除率及对应的紫外-可见吸收光谱

2.4 CuFeS_2 催化剂可重复利用性评价

催化剂的重复利用性是评价其实际应用价值的重要指标。为了考察催化剂在重复利用过程中的稳定性, 在 CuFeS_2 用量 4 g/L、PS 用量 5 mmol/L、溶液初始 pH 值 3 条件下, 对 CuFeS_2 活化 PS 处理丁基黄药废水进行了 5 次循环试验, 即过滤后的黄铜矿用去离子水和无水乙醇清洗 3 次, 干燥后用于下一次试验, 依次进行 5 次, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, CuFeS_2 循环使用过程中, CuFeS_2/PS 体系中丁基黄药去除率有轻微下降, 但第 5 次循环时 TOC 去除率仍有 60.12%。污染物去除率降低的可能原因有两个: 一是 CuFeS_2 在反应过程中表面发生轻微钝化, 影响了 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 的释放, 催化活性略有降低; 二是 CuFeS_2 在清洗干燥过程中有少量损失, CuFeS_2 是反应体系中提供过渡金属离子的来源, 其用量对黄药的去除有直接影响。总体来看, CuFeS_2 重复利用 5 次后仍有良好的催化活性。

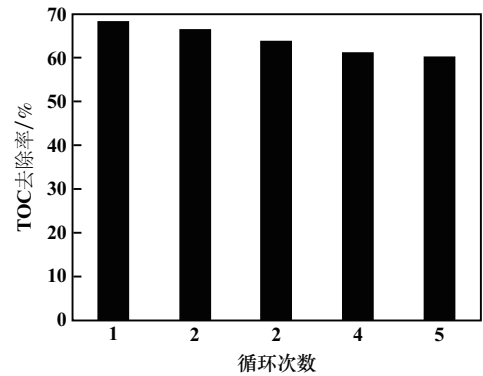


图 6 CuFeS_2 催化剂可重复利用性评价

2.5 特征分析

2.5.1 X 射线衍射分析

图 7 为 CuFeS_2 与 PS 反应前后的 XRD 谱图。与标准卡片对比, 发现该矿物的 XRD 特征衍射峰明显, 说明材料结晶度良好。反应前, CuFeS_2 纯矿物中除了有少量石英外不含其他杂质。与 PS 反应后 XRD 谱图中没有新物质的衍射峰出现, 说明在 CuFeS_2/PS 体系

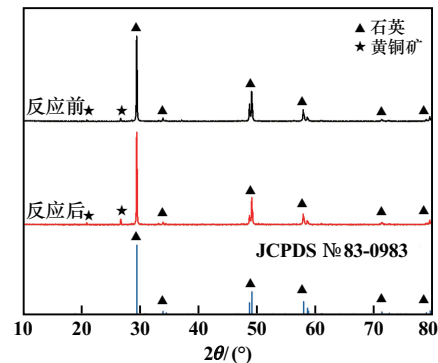


图 7 CuFeS_2 反应前后 XRD 谱图

中, CuFeS_2 没有发生明显钝化, 表面没有氧化物质的覆盖, 新鲜面一直处于暴露状态, 可以源源不断地释放 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 活化 PS 来产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 这是 CuFeS_2 催化剂重复利用 3 次后仍能保持良好催化活性的主要原因。也更加确定去除率的轻微降低是清洗过程中黄铜矿的损失所致。

2.5.2 傅里叶变换红外光谱分析

图 8 为 CuFeS_2 与 PS 反应前后的红外光谱图。在 CuFeS_2 与 PS 反应后的红外光谱中没有发现 CuFeS_2 表面有氧化物质的峰出现, 说明 CuFeS_2 与 PS 反应过程中没有发生明显的钝化, 和 XRD 分析结果一致。在 3447 cm^{-1} 处出现了一 OH 伸缩振动峰, 没有发现丁基黄药、双黄药的特征峰, 说明 CuFeS_2 活化 PS 过程中黄药可能部分被氧化成小分子有机物, 以吸附在 CuFeS_2 表面的形式被去除。

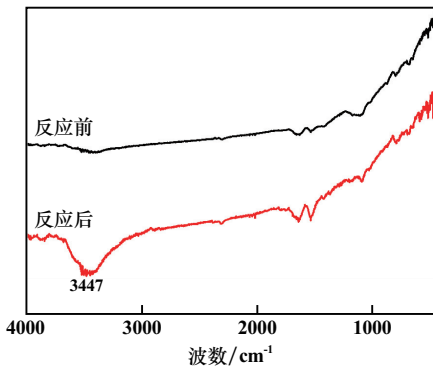


图 8 CuFeS_2 与 PS 反应前后的红外光谱图

2.6 CuFeS_2/PS 体系自由基鉴定

2.6.1 自由基猝灭试验

为了鉴别 CuFeS_2/PS 体系中生成的自由基种类, 同时区分 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 对丁基黄药降解的贡献率, 在捕获剂 TBA 和 EtOH 浓度均为 1 mol/L 时进行了自由基猝灭试验, 结果如图 9 和表 2 所示。

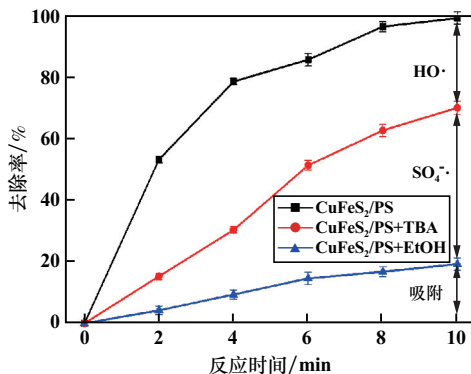


图 9 TBA 和 EtOH 自由基猝灭对 CuFeS_2/PS 体系中丁基黄药去除率的影响

表 2 自由基降解作用和 CuFeS_2 吸附作用对丁基黄药去除的贡献

作用方式	贡献率/%
自由基 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 降解	51.20
自由基 $\text{HO}\cdot$ 降解	29.38
CuFeS_2 吸附	19.42

反应 10 min 后, 丁基黄药去除率从 99.23% 分别降至 70.08% 和 19.27%, 说明 CuFeS_2/PS 体系内有 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的生成, 其对丁基黄药降解的贡献率分别为 51.20% 和 29.38%。另外, EtOH 的加入导致 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 猝灭, 但仍有 19.27% 的丁基黄药得以去除, 说明 CuFeS_2/PS 体系中存在 CuFeS_2 对丁基黄药的吸附作用。综上可知, 在 CuFeS_2/PS 体系中, 自由基降解和 CuFeS_2 吸附对于模拟废水中丁基黄药去除的贡献率为: $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 降解 > $\text{HO}\cdot$ 降解 > 吸附。

2.6.2 电子自旋共振分析

为了进一步验证在 CuFeS_2/PS 体系中生成的活性自由基种类, 用 0.1 mol/L 的 DMPO (5,5-二甲基-1-吡啶-N-氧化物) 作为捕获剂进行了 ESR 分析, 结果如图 10 所示。在 CuFeS_2 及 PS 体系中, 没有发现 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 DMPO- $\text{HO}\cdot$ 的信号, 而在 CuFeS_2/PS 体系中它们的信号非常明显, 表明有 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 存在。这些结果进一步表明, CuFeS_2 可以活化 PS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 然后由 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 与 H_2O 或 OH^- 反应生成 $\text{HO}\cdot$, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 协同作用降解模拟废水中的丁基黄药, 且 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 起主导作用。

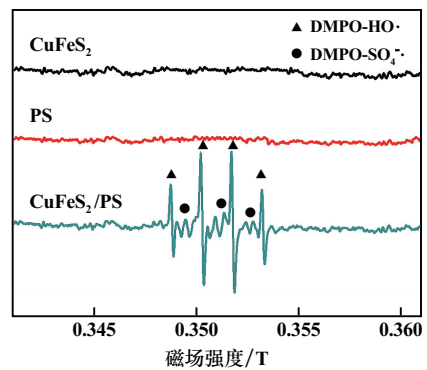


图 10 CuFeS_2/PS 体系中水溶液的 ESR 波谱

2.7 实际废水降解试验

选用湖南柿竹园有色金属有限责任公司实际生产中硫化矿浮选产生的尾矿水作为研究对象进行了验证试验。其水质指标主要为: 黄药浓度 7.8 mg/L 、TOC 浓度 $(110\pm 8)\text{ mg/L}$ 、 $\text{pH} = 11.7$ 、 SO_4^{2-} 浓度 126 mg/L 、 Ca^{2+} 浓度 304 mg/L 。实际废水黄药去除率和 TOC 去除率结果如表 3 所示。由表 3 可知, 黄药去除率和

TOC 去除率随着反应时间延长而升高。实际尾矿废水中除含有黄药外,还含有起泡剂 BK205、煤油、乙硫氮等有机药剂,且存在大量无机阴离子。实际废水水质复杂,无机阴离子对有机物降解的影响、有机组分之间的降解特性及降解机制等需要进一步研究和探索。

表3 实际废水降解结果

反应时间/min	黄药去除率/%	TOC 去除率/%
20	91.34	21.14
40	97.68	26.21
60	99.72	34.57

3 结 论

以黄药为目标污染物、天然矿物黄铜矿(CuFeS_2)作为催化剂活化过硫酸盐(PS)处理丁基黄药废水,得到以下主要结论:

1) 对比空白溶液、 CuFeS_2 体系、PS 体系和 CuFeS_2 /PS 体系中丁基黄药的去除效果可知, CuFeS_2 对 PS 有显著的活化作用。

2) 在 CuFeS_2 用量 4 g/L、PS 用量 5 mmol/L、初始 pH 值为 3 条件下反应 10 min, CuFeS_2 /PS 体系可除去 99.23% 的丁基黄药,TOC 去除率仅 31.29%,继续增加反应时间至 60 min,TOC 去除率达到 68.31%,且 CuFeS_2 重复利用 5 次后仍有较好的催化活性。丁基黄药废水降解过程的紫外-可见吸收光谱研究结果表明,丁基黄药首先被氧化为醇类有机物,后被分解矿化为二氧化碳和水。

3) XRD 和 FTIR 分析结果表明, CuFeS_2 与 PS 反应后其表面没有发生钝化,可重复利用。

4) 自由基猝灭试验及 ESR 分析结果表明,丁基黄药的去除机理包括自由基的化学降解作用和 CuFeS_2 的物理吸附作用,其中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 是促使丁基黄药降解的主要活性物质,且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起主导作用。

参考文献:

[1] YAN P, CHEN G, YE M, et al. Oxidation of potassium n-butyl xan-

thate with ozone: Products and pathways[J]. Journal of Cleaner Production, 2016,139:287-294.

- [2] CHEN W S, JHOU Y C, HUANG C P. Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014,252:166-172.
- [3] 米记茹,田立平,刘丽丽,等. 过硫酸盐活化方法的研究进展[J]. 工业水处理, 2020(7):12-17.
- [4] XU X R, LI X Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion[J]. Separation and Purification Technology, 2010,72:105-111.
- [5] 张文静,刘亮,张磊. US/PS 体系降解水中磷酸三(2-氯乙基)酯的研究[J]. 环境科学与技术, 2020,43(5):6-11.
- [6] CAI C, ZHANG H, ZHONG X, et al. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water[J]. Water Research, 2014,66:473-485.
- [7] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution[J]. Journal of Physical & Chemical Reference Data,1988,17(3):1027-1284.
- [8] 周金倩,马建立,商晓甫,等. 过硫酸盐氧化修复多环芳烃污染土壤的研究[J]. 环境工程技术学报, 2020,10(3):482-486.
- [9] Lee H, Lee H J, Seo J, et al. Activation of oxygen and hydrogen peroxide by copper(II) coupled with hydroxylamine for oxidation of organic contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2016,50:8231-8238.
- [10] Kim H H, Lee H, Kim H E, et al. Polyphosphate enhanced production of reactive oxidants by nanoparticulate zero-valent iron and ferrous ion in the presence of oxygen: Yield and nature of oxidants[J]. Water Resource, 2015,86:66-73.
- [11] 陈玉山,张永清,陈宪方,等. 有氧条件下黄铁矿活化过硫酸钠降解对氯苯胺的研究[J]. 广东化工, 2014,41(22):3-5.
- [12] CAI J, ZHANG Y. Enhanced degradation of bisphenol S by persulfate activated with sulfide-modified nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022,29:8281-8293.
- [13] Lin C C, Lee L T, Hsu L J. Performance of $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process in degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2013,252:1-7.
- [14] 聂蕊,李天国,徐晓军,等. 浮选废水中烷基黄药的电催化内电解降解特征及机制[J]. 中国有色金属学报, 2018,28(3):594-603.

引用本文: 文晓飞,吴美荣,翟一澎,等. 黄铜矿活化过硫酸盐处理丁基黄药废水的研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):61-66.