

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023102403

CSTR:32061.14.hjhx.2023102403

汤斌, 王闯, 邓仁健, 等. 高级氧化技术降解矿化浮选废水中捕收剂研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 1058-1073.

TANG Bin, WANG Chuang, DENG Renjian, et al. Degradation and mineralization of collectors in flotation wastewater by advanced oxidation process: A review[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 1058-1073.

高级氧化技术降解矿化浮选废水中捕收剂研究进展*

汤斌¹ 王闯^{1,2,3}** 邓仁健^{1,2} 任伯帜^{1,2,3} 侯保林¹ 杜锦滢²

(1. 湖南科技大学土木工程学院, 湘潭, 411201; 2. 煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 湘潭, 411201; 3. 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湘潭, 411201)

摘要 针对浮选废水中捕收剂难降解矿化问题, 综述了高级氧化技术(AOPs)在浮选废水深度处理中的研究进展. 国家层面工业废水循环利用和绿色矿山建设政策为浮选废水深度处理与回用指明了方向, 浮选废水中捕收剂在选矿废水回用中降低浮选指标, 且其排放会污染矿区环境, 是棘手的矿冶环境污染控制难题. AOPs主要通过电、光辐照、催化剂等产生具有强氧化能力的活性氧化物种对捕收剂快速降解矿化, 在浮选废水深度处理领域备受关注. 通过浮选废水来源与特性分析, 针对黄药类、黑药类、胍酸类捕收剂, 综述了芬顿与类芬顿氧化、臭氧氧化、电化学氧化、光化学氧化、过硫酸盐氧化等AOPs处理浮选废水中捕收剂的过程机理与研究进展. 进一步综述了影响AOPs处理浮选废水的主要因素与过程机制, 包括氧化剂剂量, 废水pH, 共存无机阴离子、金属离子、溶解性有机质等, 优化调控这些因素可提高AOPs降解矿化捕收剂效率. 综合AOPs降解矿化浮选废水中捕收剂研究进展, 指出其中存在的问题和发展方向, 为AOPs在浮选废水深度处理中研究与应用提供重要参考.

关键词 浮选废水, 高级氧化技术, 活性氧化物种, 捕收剂, 影响因素.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Degradation and mineralization of collectors in flotation wastewater by advanced oxidation process: A review

TANG Bin¹ WANG Chuang^{1,2,3}** DENG Renjian^{1,2} REN Bozhi^{1,2,3}
HOU Baolin¹ DU Jinying²

(1. School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, 411201, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Clean Utilization of Coal Resources and Mine Environmental Protection, Xiangtan, 411201, China; 3. Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Functional Molecules, Ministry of Education, Xiangtan, 411201, China)

Abstract Addressing the challenge of refractory mineralization in flotation wastewater, this paper reviews advanced oxidation processes (AOPs) for advanced treatment. National policies on industrial wastewater recycling and green mine construction have highlighted the need for advanced treatment

2023年10月24日收稿(Received: October 24, 2023).

* 国家自然科学基金(52204185, 41973078), 湖南省自然科学基金(2023JJ40288, 2022JJ30248, 2023JJ30244, 2023JJ40281), 湖南省环保科研课题(HBKT-2022012), 湖南省重点研发计划(2022SK2073)和煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室(湖南科技大学)开放基金(E22302, E22303)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (52204185, 41973078), Natural Science Foundation of Hunan Province (2023JJ40288, 2022JJ30248, 2023JJ30244, 2023JJ40281), Environmental Research Project of Hunan Province(HBKT-2022012), Key R&D Program of Hunan Province(2022SK2073) and Hunan Provincial Key Laboratory of Clean Utilization of Coal Resources and Mine Environmental Protection (Hunan University of Science and Technology) Open Fund (E22302, E22303).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: chuanguang0401@163.com

and reuse of flotation wastewater. The residual collectors can diminish the efficacy of flotation in wastewater reuse, leading to environmental pollution. AOPs, which generate reactive oxygen species with potent oxidation capabilities, are increasingly recognized for their ability to rapidly degrade and mineralize collectors using electricity, light irradiation, and catalysts. This review examines the sources and characteristics of flotation wastewater, delves into the process mechanisms and research advancements of AOPs for collector degradation, including Fenton-like and ozone oxidation, electrochemical, photochemical, and persulfate oxidation. It also discusses factors influencing AOPs' effectiveness, such as oxidant dosage, wastewater pH, coexisting inorganic anions, metal ions, and dissolved organic matter. Optimizing these factors can enhance the efficiency of collector degradation and mineralization by AOPs. The research progresses of collectors degradation and mineralization in flotation wastewater by AOPs were summarized, and the existing problems and development directions were pointed out, which provides an important reference for the research and application of AOPs in the advanced treatment of flotation wastewater.

Keywords flotation wastewater, advanced oxidation processes, reactive oxygen species, collectors, influencing factors.

我国有色金属矿多以硫化矿为主且面临贫、细、杂难题,选矿需添加大量有机选矿药剂以提升浮选性能,浮选 1 吨硫化矿原矿石消耗 4—7 吨水和 50—300 g 捕收剂^[1-2],产生大量富含捕收剂的浮选废水。浮选捕收剂多为难降解有机污染物,具有慢性毒性和潜在致癌性,且存在显著环境毒性^[3-4]。部分捕收剂具有刺激气味,因浮选废水排放所致恶臭扰民事件时有发生报道。工信部 2021 年发布《工业废水循环利用实施方案》明确提出:到 2025 年,有色行业废水重复利用率要超过 94%。自然资源部 2018 年发布《有色金属行业绿色矿山建设规范》明确要求:选矿废水循环利用率应不低于 85%,或实现零排放。国家发改委、科技部等十部门 2021 年联合发布《关于推进污水资源化利用的指导意见》指出重点围绕有色行业实施废水循环利用。浮选废水中捕收剂在选矿废水回用中会降低浮选指标,且其排放会污染矿区环境,因此对浮选废水中捕收剂高效降解矿化以实现浮选废水绿色回用是矿冶行业可持续发展的必然要求。

在浮选废水深度处理中,高级氧化技术(AOPs)因效率高、效果好、适用范围广等优点而被广泛关注^[5]。AOPs 的核心是在反应中产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)等具有强氧化能力的活性氧化物种(ROS)以快速降解矿化目标有机污染物,逐步将底物转化为无毒害物质^[6-7]。本文通过分析浮选废水的来源与特性,以典型的黄药类、黑药类、胍酸类捕收剂为去除对象,综述了芬顿(Fenton)与类 Fenton 氧化、臭氧(O_3)氧化、电化学氧化、光化学氧化、过硫酸盐(PS)氧化等 AOPs 降解矿化浮选废水中捕收剂的进展,并对氧化剂剂量、废水 pH、共存水质因素(无机阴离子、金属离子、溶解性有机质)等影响 AOPs 降解捕收剂的因素进行了综述。最后,对 AOPs 深度处理浮选废水的发展趋势进行了展望。

1 浮选废水来源与特性分析(Analysis of the source and characteristics of flotation wastewater)

浮选是基于矿物表面润湿性差异,通过矿石与水、浮选药剂混合,并利用气泡使目标矿物附着在气泡上浮出,从而实现分离和富集^[8]。在浮选过程中,除了目标矿物外,还伴随着大量杂质、有机物等非目标物质被浮选出来,形成浮选废水。浮选中加入的各种化学药剂称为浮选药剂,其种类很多根据用途不同可分为 3 类:捕收剂、起泡剂和调整剂。捕收剂是最重要的一类浮选药剂,是改变矿物表面疏水性,使浮游的矿粒黏附于气泡上的浮选药剂。常见捕收剂有黄药类、黑药类、胍酸类等,其性状和主要用途见表 1。

浮选废水组成复杂,被常规工艺处理后其尾水中残留的捕收剂在回用过程中会降低浮选指标,影响浮选废水尾水回用过程,其尾水需要深度处理方可有效回用。我国浮选废水尾水主要特性:(1)水量大,与处理矿石的量正相关;(2)所含选矿药剂种类较多,残留捕收剂浓度较高,有毒有害成分多;(3)表

现出较高 COD 值,同时具有强烈的起泡性;(4)存在一定浓度重金属离子.浮选废水尾水中残留的捕收剂导致了较高 COD 值且不利于尾水资源化利用,因此尾水中捕收剂需被降解矿化以保障尾水高效回用.

表 1 常见浮选捕收剂的性状与主要用途

Table 1 Properties and main uses of common flotation collectors

捕收剂 Collectors	名称 Name	分子式 Molecular formula	结构式 Structural formula	性状 Characters	主要用途 Main uses
	乙基黄原酸钠	$C_2H_5OCSSNa$		浅黄色有刺激性气味粉末(或颗粒),能溶于水、乙醇等,能与钴、铜等金属离子形成难溶化合物	广泛应用于易浮或复杂有色金属硫化矿优先浮选,也可与硫化剂配用于铜、铅氧化矿浮选
	异丙基黄原酸钠	$(CH_3)_2CHOCSSNa$		浅黄色有刺激性气味的粉末(或颗粒),能溶于水	捕收能力较乙基黄药稍强,主要用于各种有色金属硫化矿浮选的捕收剂
黄药类	丁基黄原酸钠(钾)	$C_4H_9OCSSNa(K)$		浅黄色或灰白色有刺激性气味粉末(或颗粒),能溶于水、乙醇中,与多种金属离子形成难溶化合物	广泛应用于各种有色金属硫化矿混合浮选中,特别用于黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿等浮选
	异丁基黄原酸钠(钾)	$(CH_3)_2CHCH_2OCSSNa(K)$		浅黄色有刺激性气味粉末(或颗粒),易溶于水,能与多种金属离子形成难溶化合物	是金属硫化矿浮选中捕收能力较强的浮选药剂,主要用于铜、铅、锌等多种金属硫化矿浮选
	异戊基黄原酸钠	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OCSSNa$		黄色有刺激性气味粉末,能溶于水	主要用于需要捕收力强而不需要选择性的有色金属矿物浮选
	戊基黄原酸钠(钾)	$C_5H_{11}OCSSNa(K)$		淡黄色或灰白色有刺激性气味粉末(或颗粒),能溶于水	主要用于需要捕收力强而不需要选择性的有色金属矿物浮选
	丁钠黑药	$(C_4H_9O)_2PSSNa$		黄色至深棕色水溶液,无刺激性气味,化学性质较稳定	是金矿及银、铜、锌硫化矿的有效捕收剂
	25号钠黑药	$(C_7H_7O)_2PSSNa$		深棕色至黑色水溶液,无臭	是铜、铅硫化矿的有效捕收剂,对硫化锌矿的捕收力很弱,常用于铜、铅硫化矿与硫化锌矿的优先分离浮选
黑药类	丁铵黑药	$(C_4H_9O)_2PSSNH_4$		白至灰白色粉末,无味,在空气中潮解,溶于水,化学性质稳定	对铜、铅、银、锌硫化矿以及难选多金属矿有特殊分选效果,在弱碱性矿浆中对黄铁矿和磁黄铁矿捕收性能较弱,而对方铅矿捕收能力较强
	异丁钠黑药	$(C_4H_9O)_2PSSNa$		黄色至深棕色水溶液,无刺激性气味,化学性质较稳定	是金矿及银、铜、锌硫化矿的有效捕收剂,在碱性条件下对黄铁矿捕收力很弱
	苯胺黑药	$(C_6H_5NH)_2PSSH$		白色粉末,不溶于水,可溶于稀碱溶液、乙醇等有机溶剂中	主要用于有闪锌矿及硫化铁矿存在时对铅、铜矿物的浮选,对提高金、银浮选回收率也有较为显著的效果
	烷基羟肟酸	$RCONHOH$		暗红色黏稠液体,低于15℃时可凝成蜡状,微溶于水,可溶于有机溶剂	对多种金属氧化物、某些难选金属氧化物及部分硫化矿具有良好的捕收性能
肟酸类	水杨羟肟酸	$C_6H_4OHCONHOH$		产品为粉红至桔红色固体粉末,微溶于水,可溶于碱溶液,性质稳定,带有水杨酸气味	能与锡、钨、稀土、铜、铁等金属形成稳定的螯合物,而与碱土金属及碱金属形成不稳定的螯合物,具有较好的选择性
	苯甲羟肟酸	$C_6H_5CONHOH$		粉红色鳞片状固体粉末,可溶于热水及部分有机溶剂,略带苯甲酸味	是菱锌矿、黑钨矿、白钨矿、锡石等难选矿物的有效捕收剂,可获得理想选别指标
	乙硫氮	$(C_2H_5)_2NCSSNa \cdot 3H_2O$		白色至灰白色无刺激性气味晶体,易溶于水,遇酸时分解为CS ₂ 、二乙胺等	捕收性能与黄药、黑药类似,具有浮选速度快、药剂用量省等特点
	乙基硫氮酯	$(CH_3)_2CHOC(=S)NHC_2H_5$		琥珀色或暗褐色油状液体,稍有刺激气味,微溶于水,易溶于乙醇、乙醚、苯、石油醚中	有色金属硫化矿的优良捕收剂,对黄铁矿捕收力弱,具有较高选择性

2 高级氧化技术处理浮选废水机理与运用研究进展 (Research progress on the mechanism and application of advanced oxidation processes for the treatment of flotation wastewater)

AOPs 主要运用电、光辐照、催化剂等产生具有强氧化能力 ROS, 通过 ROS 与有机污染物之间加合、取代、电子转移、断键等, 使难降解有机污染物降解成小分子, 甚至逐渐矿化为 CO_2 、 H_2O 等无机物^[9-11]. 常用于浮选废水中捕收剂氧化降解的 AOPs 主要有 Fenton 与类 Fenton 氧化、 O_3 氧化、电化学氧化、光化学氧化、PS 氧化等.

2.1 芬顿与类芬顿氧化技术

Fenton 氧化是研究最广泛的 AOPs, 以 H_2O_2 和 Fe^{2+} 为基础, 产生强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 来降解污染物^[12-13]. Fenton 在强酸性条件下, Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 以达到降解捕收剂目的^[14]. 传统 Fenton 优势明显, 但存在运用 pH 狭窄、 H_2O_2 利用率低、铁泥积累等缺点, 影响 Fenton 主要因素有废水 pH、 H_2O_2 用量、 H_2O_2 与 Fe^{2+} 质量浓度比、氧化时间等. Fenton 处理浮选废水其酸性 pH 范围 (通常 2.8—3.5 最佳) 是一个限制因素, 由 Fenton 发展而来的类 Fenton 则利用铁复合物或其他过渡金属离子代替 Fe^{2+} , 通过加速 $\text{M}^{(n+2)+}/\text{M}^{n+}$ 氧化还原循环以提高 H_2O_2 利用率, 并且引入光、电、超声波、微波等额外能量与 Fenton 结合 (图 1a)^[15]. Behrouzeh 等^[16] 对比光 Fenton、电 Fenton 和光电 Fenton 处理有机污染物效果, 结果表明电芬顿效果最佳, 当反应 120 min、pH 为 3 时, 有机污染物降解率可达到 98.64%.

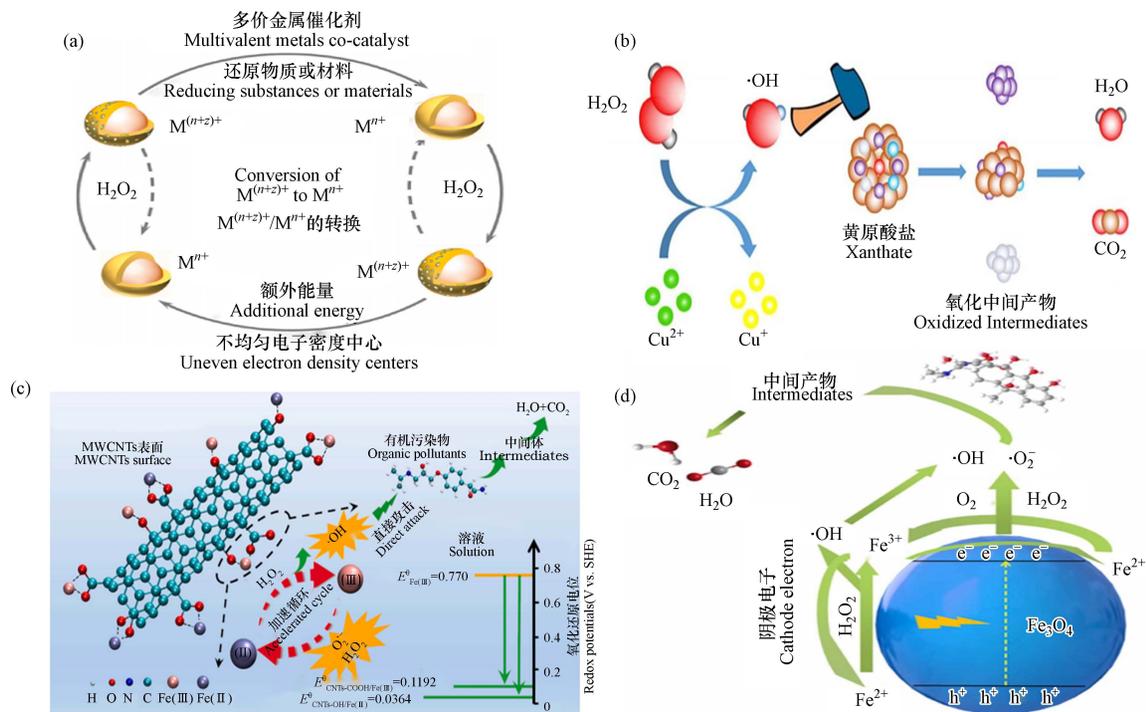


图 1 类 Fenton 氧化技术降解有机污染物过程机理图

(a) 金属离子氧化还原过程^[15]; (b) 铜-Fenton 体系降解异丁基黄原酸钠^[19]; (c) $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{MWCNTs}$ 体系催化机理^[22]; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CF}$ 阴极下非均相光电芬顿反应机理^[23]

Fig.1 Mechanism of degradation of organic pollutants by Fenton oxidation technology

(a) Redox processes of metal ions^[15]; (b) Degradation of sodium isobutylxanthate by the copper-Fenton system^[19]; (c) Catalytic mechanism of $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{MWCNTs}$ system^[22]; (d) Heterogeneous photoelectric Fenton reaction mechanism under $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CF}$ cathode^[23]

相比于 Fenton, 类 Fenton 在 pH 范围、 H_2O_2 利用方面有明显提升^[17-18]. de BARROS 等^[19] 用铜-Fenton 在初始 pH 为中性和碱性时降解异丁基黄原酸钠 (图 1b), 发现 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 异丁基黄原酸钠在 H_2O_2 为 $237 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Cu^{2+} 为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时处理 120 min 后降解率达到 99%, 矿化率达到 81%. 袁熙等^[20] 制备铁基-新型有机金属框架 MIL-101(Fe) 作为光 Fenton 催化剂降解苯胺黑药, 在 500 W 氙灯辐照下, 当 MIL-101(Fe) 投加量为 8 mg 、pH 为 7 时, 反应 140 min 后 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯胺黑药完全降解, 且循环利用 3 次以后降解率仍达 95%. 此外, 两种多价金属共催化类 Fenton 技术有较高氧化能力, 两种多价金属之间通过相互作用提高 $\cdot\text{OH}$ 产率. Wang 等^[21] 合成 Cu/Co 纳米粒子, 提出 $\text{Cu}_4\text{Co}_6/\text{CNC}$ 催化活性增强

机制, $\text{Cu}_4\text{Co}_6/\text{CNC}$ 中 Co^0 和 Cu^0 通过电子转移被氧化成 Co^{2+} 和 Cu^+ , 接着 H_2O_2 被 Co^{2+} 和 Cu^+ 激活产生 $\cdot\text{OH}$, 同时由于 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (1.81 V) 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (0.17 V) 之间电位差相差 1.64 V, 因此生成的 Co^{3+} 可被还原为 Co^{2+} . 在类 Fenton 中, 一些还原物质常被用作“共催化剂”来加速 $\text{M}^{(n+2)}/\text{M}^{n+}$ 转化, 从而提高 $\cdot\text{OH}$ 产率. Shao 等^[22] 探究 MWCNTs 材料表面 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COO}^-$ 基团协同促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除有机物, 且 MWCNTs 表面 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COO}^-$ 基团可有效抑制 Fe^{3+} 沉淀, 拓展了 Fenton 体系 pH 适用范围, MWCNTs 通过促进 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成来降解有机物, 其中 $\cdot\text{OH}$ 直接参与有机物降解, 而 $\cdot\text{O}_2^-$ 促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环 (图 1c). 另外, 引入额外能量可以改善金属循环效率和提高 ROS 产量. Zhao 等^[23] 开发新型非均相光电 Fenton 以改善 Fe^{2+} 在传统电 Fenton 中的低效转化, 通过阴极接收电子进行还原反应, 形成稳定 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环从而有效缓解铁污泥形成. 同时引入可见光加速 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成效率, 同时促进 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 此外可见光还可以光解 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 从而提高降解效率 (图 1d).

类 Fenton 通过过渡金属及其氧化物将 H_2O_2 或 PS 等活化产生 ROS 以达到降解矿化有机物目的, 然而类 Fenton 氧化在实际应用中仍然存在问题: (1) 催化效率不稳定. 类 Fenton 催化反应效率受到多种因素影响, 涉及催化剂形态、价态、结构等, 这些因素导致催化效率不稳定, 难以实现长期稳定运行; (2) 类 Fenton 催化剂寿命短. 催化剂可能会受到污染物的吸附、堵塞等影响, 导致催化剂寿命降低; (3) 催化剂回收和再生面临难题. 反应过程中催化剂损失或随水溶液析出导致催化剂稳定性破坏, 析出的金属离子也存在二次污染和生态风险问题; (4) 在类 Fenton 反应中, 可能会生成比原始污染物更难降解的中间产物, 也会造成新的污染风险; (5) 催化剂的制备工艺或所需设备要求较苛刻, 可能需要复杂操作以及较高经济成本. 尽管类 Fenton 氧化在实际应用上仍面临困难, 但是随着科技进步和研究深入, 相信 Fenton 氧化有望在浮选捕收剂降解矿化领域得到更广泛应用.

2.2 基于臭氧的高级氧化技术

O_3 是被实际运用的 AOPs, 其水中产生 $\cdot\text{OH}$ 以攻击有机污染物 (式 1—4). 基于 O_3 的 AOPs 是将 O_3 强氧化性和催化剂吸附催化特性结合以提高降解效率. O_3 催化按催化剂相态主要分为两大类: 以金属离子为催化剂的均相催化氧化和以固体物质为催化剂的非均相催化氧化. 金属离子催化 O_3 机理分为两类: 一类是金属离子 (如 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等) 直接催化 O_3 , 通过电子转移产生 $\cdot\text{OH}$; 另一类是金属离子与有机物或 O_3 配位反应而促进 O_3 产生 ROS 降解有机物^[24]. 非均相 O_3 催化剂可分成金属氧化物 (CuO 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 等)、碳基材料、矿物质及其耦合形式. 此外, O_3 还可与电、光等相结合向 O_3 提供能量以产生 ROS. 近年来, 非均相催化剂研究是 O_3 领域的热点.



傅平丰等^[25] 用 O_3 氧化捕收剂乙硫氮, 当 O_3 投加为 $1.16 \text{ mg} \cdot (\text{min} \cdot \text{L})^{-1}$ 时, 经 90 min 处理乙硫氮去除率为 99.87%, 矿化率为 40.44%, 其中乙硫氮中碳、硫、氮元素矿化率分别为 17.85%、16.62% 和 18.81%. Feng 等^[26] 将真空紫外 (VUV) 与 O_3 结合组成 VUV/ O_3 体系降解有机废水, 该体系适用于较宽 pH 范围, 且阴离子对氧化效率没有显著影响 (图 2a). Fu 等^[27] 探究了金属离子催化 O_3 降解苯胺黑药中 Fe^{2+} 的作用, 发现 $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ 体系降解率比单独 O_3 提高了 31.15%, 苯胺黑药矿化率提高了 42.26%. 林小凤等^[28] 用硫化矿催化 O_3 分解乙硫氮酯, O_3 氧化乙硫氮酯矿化率和硫元素矿化率分别只有 15.74% 和 71.48%, 投加 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 矿物后, 乙硫氮酯矿化率提升至 16.97%—32.81%, 硫元素矿化率提升至 85.51%—96.83%. 硫化矿强化 O_3 氧化能力顺序为: 方铅矿 > 黄铁矿 > 闪锌矿 > 黄铜矿^[28]. Zhang 等^[29] 研究了基于 O_3 的 AOPs 降解矿化黄药, 对比发现 TiO_2 光催化 O_3 氧化效率最高, 在 60 min 时 COD 去除率可达到 84.9%. Fu 等^[30] 研究了方铅矿催化 O_3 降解 O-异丙基-N-乙基氨基甲酸酯 (IPETC), 发现 O_3 在方铅矿表面催化分解产生 $\cdot\text{OH}$ 从而提高对 IPETC 的降解效率, 且 O_3 氧化后释放 Pb^{2+} 达 14.9 — $23.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明方铅矿有明显溶解 (图 2b). 因此, 在采用金属氧化物、矿物材料催化 O_3 降解捕收剂时, 矿物活化可造成金属析出而导致重金属污染问题, 需引起注意.

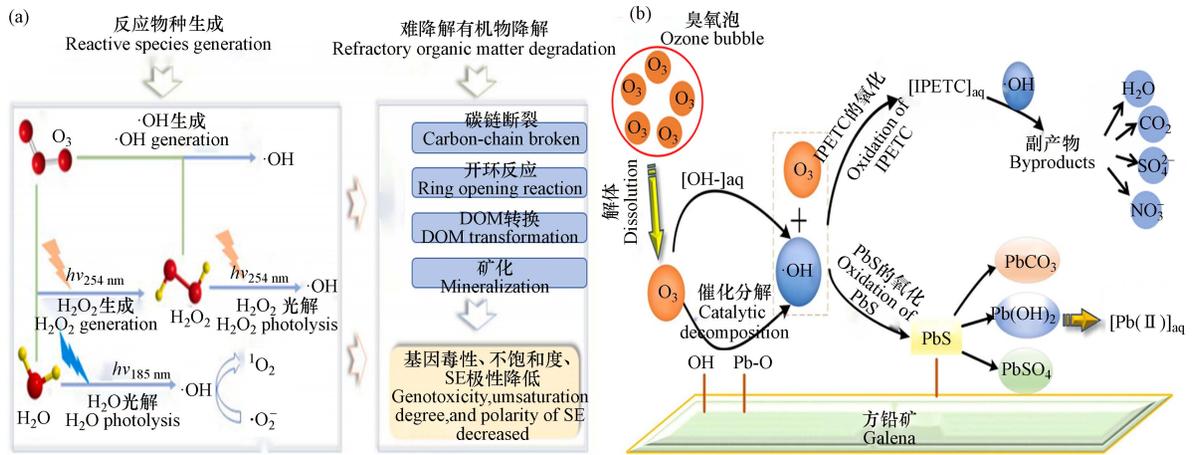


图 2 基于 O₃ 的 AOPs 降解有机污染物过程机理图

(a) VUV 活化 O₃ 均相 AOPs 过程^[26]; (b) 方铅矿催化 O₃ 非均相 AOPs 过程^[30]

Fig.2 Process mechanism of O₃-based AOPs degrading organic pollutants (a) VUV-activated O₃ homogeneous AOPs^[26];

(b) Galena catalyzes O₃ heterogeneous AOPs^[30]

在非均相 O₃ 氧化中, 催化剂易与水分离、减少二次污染、简化流程, 因而引起广泛重视. 然而, 催化 O₃ 的氧化速率还偏低, 尤其是对高浓度 COD 废水处理时间仍然较长. 此外, O₃ 需要现场制备、利用率不高, 固态催化剂存在效率不稳定、回收和再生困难等缺点限制了非均相 O₃ 氧化广泛应用. 开发高效催化 O₃ 的催化剂、便于 O₃ 反应的净水设备是未来 O₃-AOPs 水处理领域的发展方向.

2.3 电化学高级氧化技术

电化学 AOPs 是一种通过阳极氧化生成·OH 以及直接电子转移而去除废水中污染物的技术, 反应过程如式(5—6)所示, 其中式(6)中 P 代表污染物, 电化学产生 ROS 机理如图 3a. 电化学 AOPs 包括阳极氧化、电 Fenton、光电 Fenton、超声电 Fenton 等技术, 均已广泛研究用于有机废水处理^[16].

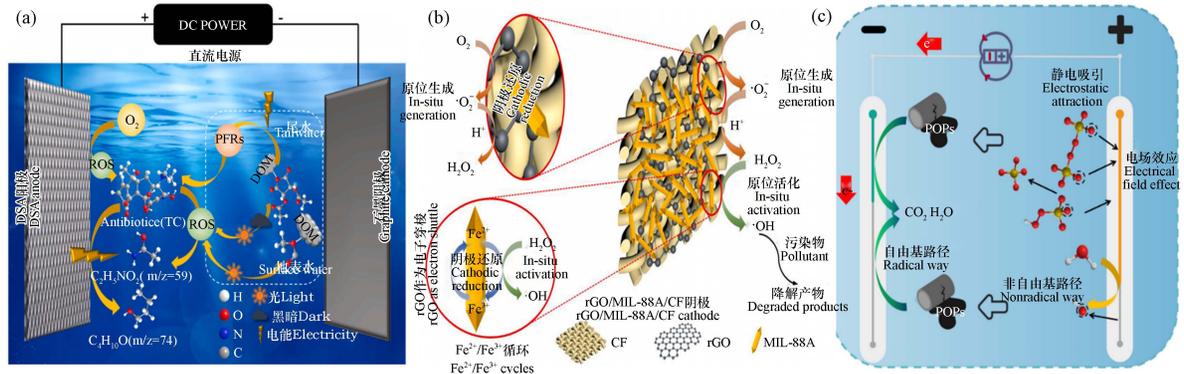


图 3 电化学 AOPs 降解有机污染物机理图

(a) 电化学氧化产 ROS 机理^[31]; (b) 以 rGO/MIL-88A/CF 作为阴极电芬顿机理^[32]; (c) 电化学活化 PS 机理^[34]

Fig.3 Mechanism of electrochemical AOPs degrading organic pollutants

(a) Mechanism of ROS production by electrochemical oxidation^[31]; (b) rGO/MIL-88A/CF as the cathode electric Fenton mechanism^[32];

(c) Mechanism of electrochemical activation of PS^[34]

为激活电 Fenton 中 H₂O₂, 通常需额外添加 Fe²⁺, 这限制了氧化反应连续性, 并可能导致铁泥积累. Xie 等^[32] 制备了一种新型双功能阴极 (rGO/MIL-88A/CF), 可同时实现 H₂O₂ 原位生成和活化, 并有效促进 Fe²⁺/Fe³⁺ 循环, 从而促进有机污染物降解 (图 3b). 聂蕊等^[33] 结合电化学和内电解特点形成电催化内电解技术降解丁基黄药, 在 Fe⁰/C 质量比为 2:1、Fe⁰/C 填料负荷 100 g·L⁻¹、pH=7、电解质 NaCl 浓度 0.2 mol·L⁻¹、曝气量 2 L·min⁻¹、极化电极间距 20 mm、电压为 12 V 时, 电催化内电解技术处理 50 mg·L⁻¹

丁基黄药 70 min 时去除率为 90.8%。此外,电化学与 PS 结合是一种有效的污染物降解技术,结合了电化学和 PS 氧化特点(图 3c),反应过程见式(7—8)。相比于 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更强氧化能力,基于 PS 的电化学 AOPs 是当前有机废水处理领域的研究热点。



电化学 AOPs 作为高效、稳定可控的有机废水处理技术,吸引了普遍研究和关注,尤其在特定水处理场景下具有明显优势,但是由于电极材料多为贵金属,其生产制造、运营成本较高及存在阳极腐蚀等影响了其推广运用。电化学 AOPs 发展的主要方向:(1)开发性质稳定高效、成本可观的电极材料,在保障处理效果的同时降解技术成本;(2)将电化学 AOPs 与其它技术结合,通过技术间的优势互补实现浮选废水尾水的持续稳定处理;(3)研发适用于电化学 AOPs 发挥效能的净水设备,便于模块化组装与维护。由于电能的普遍使用,电化学 AOPs 仍是有前景的废水深度处理技术。

2.4 光化学高级氧化技术

光化学 AOPs 可分为光化学氧化和光催化氧化。光化学氧化是在光辐射下将氧化剂(如 H_2O_2 、 O_3 、PS、氯等)分解成 ROS,并将有机物降解为小分子化合物、 CO_2 、 H_2O 的技术^[35]。根据光源类型不同,光化学 AOPs 可分为基于可见光 AOPs 和基于紫外(UV)的 AOPs。基于可见光 AOPs 因其适用范围小,目前多处于研究阶段。基于 UV 的 AOPs 因其同时满足消毒和有机物降解要求而被广泛关注,其中 254 nm 波长 UV 被普遍运用于污水消毒,UV/ H_2O_2 、UV/ O_3 、UV/PS 等 AOPs 被普遍研究报道,其中 UV/ H_2O_2 、UV/ O_3 也被工程化实践运用。与 254 nm 波长 UV 相比,波长 100—200 nm 的真空紫外(VUV)可以原位裂解 H_2O 产生 ROS,反应过程见式(9—10)^[36]。商业的 VUV 灯管与 UV 灯管价格一致,且 VUV 同时发射 185 nm (约占 10%)和 254 nm 波长光子。基于 VUV 的 AOPs 具备 UV-AOPs 的所有功效,额外的 VUV 还能裂解水产生 ROS 以降解有机污染物,VUV-AOPs 正成为光化学 AOPs 领域的研究热点。Fu 等^[37]探究了 VUV/ O_3 体系降解丁基黄药效果,发现 VUV/ O_3 与单独 O_3 氧化相比,VUV/ O_3 体系降解丁基黄药 COD 去除率和硫矿化率分别提高了 30.4%—41.6% 和 16.2%—23.3%。Liang 等^[38]探究了 VUV 中自由基和非自由基对含磷农药的协同脱磷作用,发现单独 $\cdot\text{OH}$ 不足以实现农药矿化脱磷,非自由基过程如光激发和单线态氧($^1\text{O}_2$)对含磷农药脱磷效果更佳,归因于 $^1\text{O}_2$ 对 $\text{P}=\text{S}$ 键有特殊选择性。在 UV 和 VUV 中,含磷农药降解动力学与自由基产率线性相关,在 VUV 中自由基攻击效率更高,归因于 VUV 辐射有机物引起的高能激发态。此外,将 UV 与 Fenton 相结合^[39—40](图 4a),利用 UV 辐射形成稳定的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环从而有效缓解铁污泥生成并有效拓宽适用 pH 范围,UV-Fenton 对于难降解有机物处理效果更好,且具有广泛适用性,是有前景的废水处理技术。

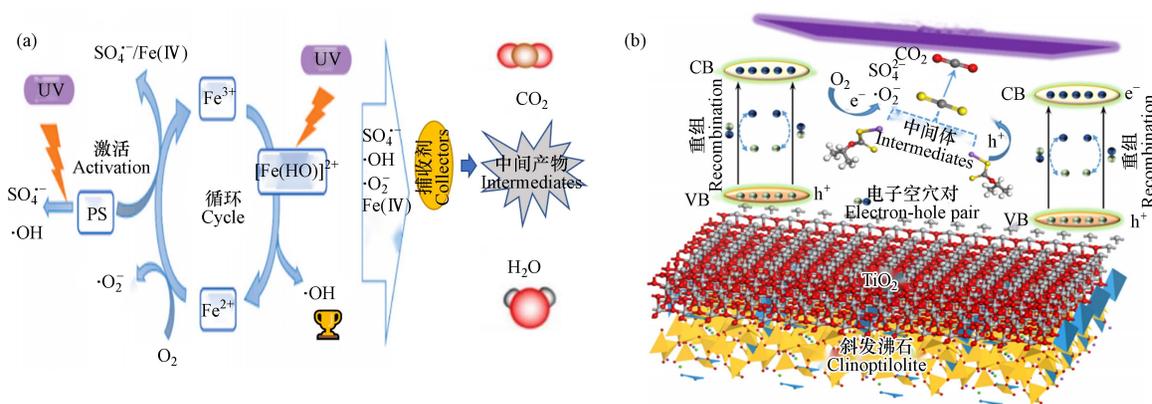


图 4 光化学 AOPs 降解捕收剂机理图

(a) UV/ Fe^{3+} /PS 光芬顿降解捕收剂^[40]; (b) UV/ TiO_2 /斜发沸石降解异丙基黄原酸钠光催化机理^[42]

Fig.4 Diagram of the degradation of collectors by photochemical AOPs

(a) UV/ Fe^{3+} /PS photo-Fenton degradation collector^[40]; (b) Photocatalytic Mechanism of UV/ TiO_2 /Clinoptilolite Degradation of Sodium Isopropylxanthate^[42]



光催化氧化通过添加半导体光催化剂,利用光辐射诱发产生 ROS 降解矿化有机物.与光化学氧化相比,光催化氧化涉及光催化材料和反应物之间界面反应,通过固液界面有效接触,光催化材料能够更充分地吸收光能以提高光催化效率,且光催化材料通常可重复使用.祝思频等^[41]煅烧制备不同 Gd 掺杂量的 TiO_2 ($\text{TiO}_2 \cdot x\% \text{Gd}$) 粉末,发现改性后 TiO_2 粉末相较于纯 TiO_2 具有高光催化活性,在 300 W 汞灯照射下,催化剂投加量为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TiO}_2 \cdot 0.70\% \text{Gd}$ 表现出最佳催化活性,光照 120 min 后 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯甲羟肟酸降解率为 94.7%,并且 $\text{TiO}_2 \cdot 0.70\% \text{Gd}$ 对苯甲羟肟酸有较好矿化能力,反应 120 min 后矿化率为 79.38%. Shen 等^[42]用 TiO_2 /斜发沸石复合材料处理含异丙基黄原酸钠废水,在中性条件下当 TiO_2 /斜发沸石剂量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 30 min 内可去除 90% 以上的异丙基黄原酸钠(图 4b).无氧化剂参与的光催化氧化通常是利用分子氧产生 ROS,而有氧化剂参与的光催化氧化通常是利用光与催化剂协同活化氧化剂产生 ROS,相比而言,有氧化剂参与的光催化氧化处理效果更佳.

光化学 AOPs 主要优点是:(1)易与水处理工艺中 UV 环节相结合,工艺简单、便于模块化运行;(2)反应条件温和,氧化能力强,(3)基于 UV 的光化学氧化法绿色无污染,无化学残留.主要不足之处:(1)UV 灯管结垢后需要更新维护;(2)对于光催化氧化法,催化剂效率还不高,催化剂回收困难并可能具有生态毒性.总体而言,基于 UV 的光化学氧化法易与水处理工艺中 UV 环节相结合,同时具备消毒和有机污染物有效降解的双重功效,是光化学 AOPs 领域的热点和趋势.

2.5 基于过硫酸盐的高级氧化技术

基于 PS 的 AOPs 作为新型水处理技术,近年来因其适用范围广、无二次污染、氧化能力强等优点备受关注.与 $\text{OH}\cdot$ 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化还原电位更高,在水中寿命更长,PS-AOPs 为废水处理领域开辟了新思路^[43-44]. PS 分为过二硫酸盐(PDS)和过硫酸氢盐(PMS),PDS 和 PMS 都含有 O—O 键,但 PMS 具有不对称结构,而 PDS 具有对称结构^[45].由于 PS 中 O—O 键能($140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)过高,不能直接参与反应,PS-AOPs 主要是利用 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等 ROS 作用,通常需打破 O—O 键以产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (达 2.6 V)^[46-48].因此,如何高效低耗活化 PS 成为 PS-AOPs 的关键.微波、热、过渡金属离子、超声、UV 等均能活化 PS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[49],催化剂催化 PS-AOPs 中的自由基和非自由基机理示意图见图 5a,通过选择适当活化方式,可优化 PS 在 AOPs 中应用效果,提高污染物降解效率,为废水净化提供有效手段^[50].在无催化剂条件下,PS 在水中可发生电离作用产生具有氧化性的过硫酸根离子,但 PS 较稳定,电离速率慢,因此对有机物降解效果一般.而在热能作用下,PS 中 O—O 键断裂产生 ROS 促进有机物降解(图 5b).与热活化相比,过渡金属离子活化 PS 通常在常温常压下即可进行,无需额外能量(图 5c).碳基材料以多种形式存在,碳基材料结构的不同,活化 PS 性能不同, sp^2/sp^3 杂化碳产生的缺陷以及材料表面含氧基团是活化 PS 的主因^[34].在多相催化剂中,MOFs 和 LDHs 具有特殊结构和化学组成,以及开放的金属位点和较强的光吸收等特性,成为有机污染物降解的研究热点.

张磊等^[53-54]用微波活化 PS 降解捕收剂丁基黄药和水杨羟肟酸,当微波功率为 250 W,PS 为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 丁基黄药在 13 min 时降解 92.75%,在 90 min 时矿化率接近 50%;当微波功率为 250 W,水杨羟肟酸和 PS 分别为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水杨羟肟酸反应 40 min 后降解 74.28%,反应 180 min 后矿化率为 45.22%.增加微波功率、辐照时间、PS 剂量,丁基黄药和水杨羟肟酸去除率增加,另外自由基淬灭实验也证实了微波活化 PS 中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主要 ROS. Chen 等^[55]发现黄铁矿活化 PS 在酸性条件下有利于乙硫氨酯去除,在 $\text{pH}=5$ 、PS 为 $0.12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、黄铁矿用量为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下反应 180 min, $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙硫氨酯去除率为 96.64%.在 PS-AOPs 中,金属催化 PS 是 PS-AOPs 的研究热点,金属催化剂高效活化 PS 通过单电子转移活化 PS 形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.尽管金属催化 PS 具有许多优势,但其主要挑战在于 PS 利用效率和催化剂重复利用率不高,这限制了催化活性、降低了反应稳定性,因此需找到有效方法来提高催化稳定性和水环境适应性. Wang 等^[52]用低含量 Co 和 Ce 掺杂 TiO_2 在可见光下活化 PMS,CoCeTi/PMS/可见光体系具有非常低的 Co ($0.036 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Ce ($0.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 溢出率,CoCeTi 具有良好活化 PMS 性能,因此在有机物降解方面具有潜在应用前景(图 5d). Ali 等^[56]制备了

FeMgAl-MoS₄ 催化剂高效活化 PMS, 是其它 PMS 活化剂的 10—100 倍, 并且通过在铁基层状双氢氧化物(FeMgAl-MoS₄ LDH) 中间层中引入 MoS₄²⁻ 提高 Fe²⁺/Fe³⁺ 循环, 从而加速有机污染物降解. Lan 等^[57] 制备了一种新型 Fe₂P 磁性纳米颗粒活化 PMS, 不仅有效激活 PMS 而且促进 Fe²⁺ 再生, 从而提高 PMS 活化效率, 且该催化剂在含有无机离子废水和实际废水应用中都具有良好稳定性. 目前, 关于 PS-AOPs 降解矿化浮选捕收剂报道相对较少, 亟待深入研究.

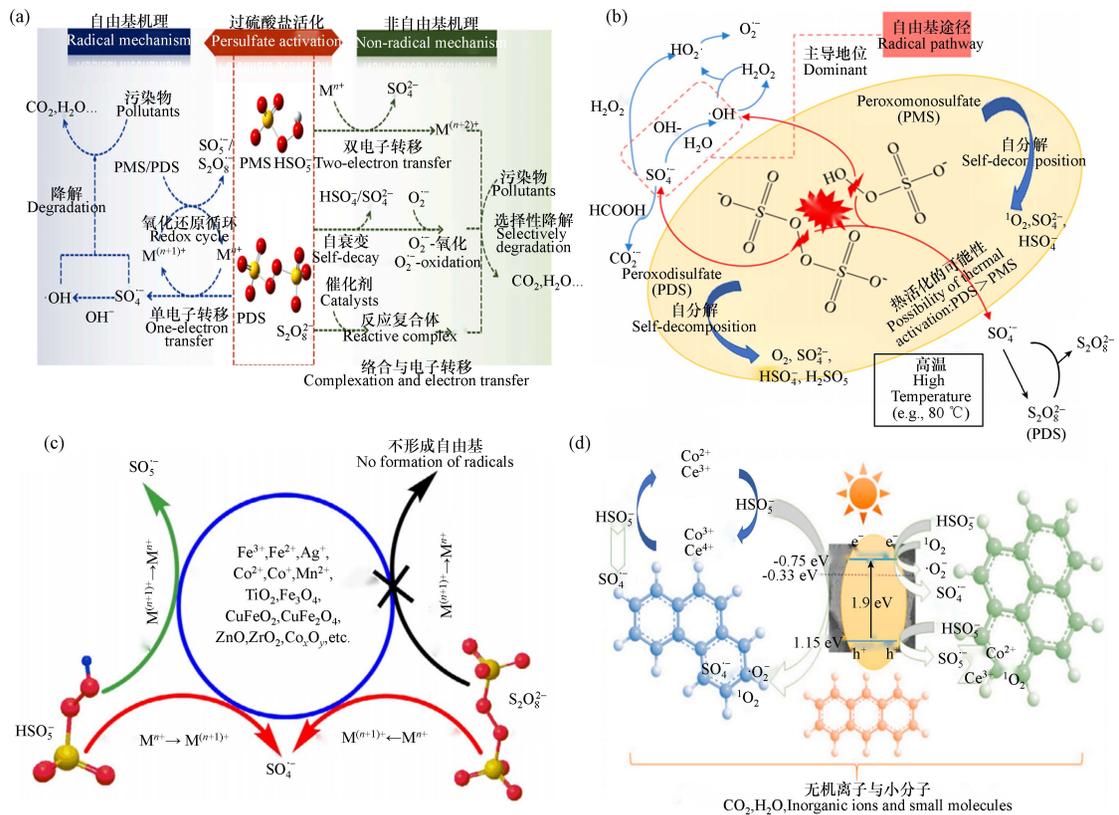


图 5 PS-AOPs 降解有机污染物过程机理图

(a) 活化 PS 产生自由基和非自由基^[46]; (b) 热活化 PS 机理^[51]; (c) 金属离子和金属氧化物活化 PS 过程^[49];
(d) CoCeTi 与光联合活化 PS 机理^[52]

Fig.5 Process mechanism of degradation of organic pollutants by PS-AOPs

(a) Activation of PS to produce free radicals and non-free radicals^[46]; (b) Mechanism of heat-activated PS^[51]; (c) PS activation by metal ions and metal oxides^[49]; (d) Mechanism of CoCeTi combined with light to activate PS^[52]

PS-AOPs 作为新型水处理技术, 通过 SO₄²⁻ 以及电子转移和¹O₂ 等非自由基途径协同氧化有机污染物^[58], 具有反应速率快、降解矿化程度高、环境友好的优势, 能够广泛适用于各类难降解有机污染物去除. 对于催化活化 PS 过程, 高效催化剂的研发及与催化剂相关的回收利用是一个研究热点, 同时催化剂析出导致的生态毒性也需关注. 总体而言, PS-AOPs 较·OH 体系具有更强氧化能力, 能够高效降解矿化有机污染物, 是 AOPs 领域的研究热点.

3 高级氧化技术处理浮选废水的影响因素 (Influencing factors of advanced oxidation processes for the treatment of flotation wastewater)

3.1 氧化剂剂量的影响

AOPs 处理浮选废水捕收剂过程中, 氧化剂作为 ROS 主要来源, 其剂量直接影响 AOPs 氧化性能. 一般来说, 投加更多氧化剂会在 AOPs 中促进 ROS 产生, 降解有机污染物性能越好. 但是在氧化剂过量投加情况下, ROS 会产生自聚合(式 11—12), 同时过量氧化剂也能与 ROS 产生淬灭(式 13—14)^[59]. 万志豪等^[60] 研究光助 PS 氧化处理苯甲羟肟酸, PS 浓度越高, 苯甲羟肟酸去除率越高, 当 PS 剂量分别为 0、0.5、1、2、4 mmol·L⁻¹ 时, 光照 20 min 后, 苯甲羟肟酸降解率分别为 3.82%、23.2%、41.2%、68.9%、100%, 产生该结果的原因是投加 PS 剂量越高, 活化产生 SO₄²⁻ 越多, 使得氧化性增强从而提高苯甲羟

脞酸降解率. 沈紫飞等^[61]用吸附- O_3 氧化法去除乙硫氮, 当 O_3 投加量为 $3.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 80 min 后, 乙硫氮降解率和矿化率分别达到最优值 99.2% 和 49.5%, 然而继续增加 O_3 至 $3.75 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 乙硫氮去除率和矿化率均出现明显降低, 原因可能是过高 O_3 剂量导致废水中 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 过多, 淬灭了 ROS 使得降解率降低. Wang 等^[62]研究了 PS 剂量对 VUV/ Fe^{2+} /PS 工艺的影响, 结果表明随着 PS 剂量增加, 产生了更多 ROS, 从而有机污染物降解效率逐渐提高, 然而当 PS 剂量超过 $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 会轻微抑制有机污染物降解, 这是由于多余 PS 会捕获 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$.

氧化剂作为 ROS 主要来源, 其剂量是影响 AOPs 氧化降解浮选废水捕收剂效果的关键指标, 过多氧化剂投加不仅导致 AOPs 氧化效能下降、出水氧化剂残留, 而且浪费试剂成本. 因此, 在 AOPs 降解浮选废水捕收剂的研究与运用中, 氧化剂剂量需要被考虑.



3.2 废水 pH 的影响

在 AOPs 降解浮选捕收剂中, 废水 pH 既影响 ROS 氧化能力和生成过程, 又影响捕收剂化学形态, 进而影响 AOPs 性能. 研究表明^[39,50,62], AOPs 去除不同捕收剂最佳 pH 不同, 且不同 pH 对浮选捕收剂存在状态影响也不同, 如黄药在酸性下会自然分解, 而在碱性下几乎不分解. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与有机物反应速率受其化学形态影响, 通常与去质子化形态反应速率常数更高, 而当反应速率常数为扩散速率时, 受静电斥力影响, 与去质子化形态反应速率常数较低; 有机物形态也以同样方式影响与 $\cdot\text{OH}$ 反应. 另外, 废水 pH 对 AOPs 中 ROS 也存在影响^[63], 废水 pH 可影响 ROS 浓度和生成路径.

基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的 AOPs 中, 碱性条件下 OH^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应(式 15), 进而影响氧化性能^[64]. 在碱活化 PS 中, 体系 pH 对 PS 活化具有重要意义, 该过程会产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 然而, 在 pH 高于 12 时 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主要转化为 $\cdot\text{OH}$, 进而影响 AOPs 性能^[34]. 张磊等^[65]采用微波活化 PS 降解苯胺黑药, 发现溶液 pH 由 3 增至 11 时, 反应 40 min 后苯胺黑药降解率由 77.08% 下降到 46.6%. 在酸性条件下, 大量 H^+ 与 PS 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 提升了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成浓度, 进一步促进苯胺黑药降解. 在含 H_2O_2 的 AOPs 中, 酸性条件下 H_2O_2 较稳定, 但在碱性条件下 H_2O_2 不稳定易分解, 随着 pH 升高, H_2O_2 分解速度加快, 导致 $\cdot\text{OH}$ 产率降低^[11]. 如 Fenton 与类 Fenton 中, 一方面, 废水 pH 会影响 H_2O_2 稳定性, 另一方面, pH 会影响 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 转化过程, 最终导致高 pH 条件下有机物降解率降低. Qin 等^[66]研究了在旋转填充床(RPB)中使用 O_3 /Fenton 对苯胺黑药进行降解和矿化, 探究了不同初始 pH 对体系的影响, 随着 pH 不断增加, Fe^{2+} 逐渐变得不稳定, 影响了催化剂催化效果, 进而影响了苯胺黑药降解矿化. 在 RPB- O_3 /芬顿体系中, 当高重力系数为 100、初始 pH 为 5、 Fe^{2+} 为 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 为 2.5 mL 时, $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯胺黑药去除率为 100%, 60 min 矿化率为 89%. 因此, 废水 pH 主要通过改变有机污染物化学形态和 ROS 的浓度来影响 AOPs 降解有机污染物效率. 鉴于不同捕收剂在不同 pH 下化学形态并不同, 废水 pH 对 AOPs 降解捕收剂效果的影响需对具体 AOPs 展开具体分析.

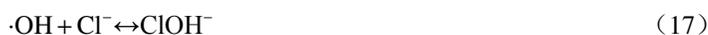


3.3 共存无机阴离子的影响

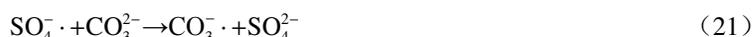
在浮选过程中, 通常会加入石灰、水玻璃、硫酸、盐酸、氢氧化钠等试剂以达到分选目的^[67-68], 以至于无机阴离子(如 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 等)普遍存在于浮选废水尾水中. 共存的无机阴离子会与 AOPs 中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应, 形成氯自由基($\text{Cl}\cdot$)、碳酸根自由基($\text{CO}_3^{\cdot-}$)、磷酸根自由基($\text{PO}_4^{2\cdot-}$)和硝酸根自由基($\text{NO}_3^{\cdot-}$)等次级自由基, 进而对 AOPs 降解浮选捕收剂产生影响^[69].

Cl^- 是浮选废水中常见阴离子, AOPs 处理含 Cl^- 有机废水受 Cl^- 浓度差异的影响较大. AOPs 对于低浓度 Cl^- 表现出一定耐性, 并且不同 AOPs 对低浓度 Cl^- 耐性并不相同, 而高浓度 Cl^- 对 AOPs 有不同程

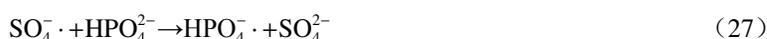
度的抑制效果^[70]. 事实上, PS-AOPs 很容易受到共存 Cl⁻的影响^[71]. 万志豪等^[60]考察光助 PS 氧化处理苯甲羟肟酸时发现, 10 mmol·L⁻¹ 的 Cl⁻对该体系抑制作用明显, 原因可能在于 Cl⁻既能与苯甲羟肟酸竞争 SO₄⁻·生成 Cl·(式 16), 又能被·OH 氧化转化成 ClOH⁻(式 17—18), 而 Cl·氧化还原电位较低, 同时 Cl⁻对光具有一定屏蔽效应, 所以加入 Cl⁻会抑制苯甲羟肟酸降解.



CO₃²⁻可与·OH 反应(式 19), 与·OH 相比, CO₃⁻·具有较低氧化还原电位(1.59 V)和较高选择性; HCO₃⁻也可与·OH 反应形成 HCO₃·(式 20), HCO₃·与有机污染物的反应速率也低于·OH. 因此, HCO₃⁻对·OH 诱导的有机污染物降解通常具有抑制作用^[69,72]. 对于基于 SO₄⁻·的 AOPs, CO₃²⁻和 HCO₃⁻的存在会引起 SO₄⁻·转化(式 21—22), 进而阻碍 AOPs 氧化性能.



共存 PO₄³⁻可以与·OH、SO₄⁻·反应(式 23—28), 形成次级自由基随 PO₄³⁻形式不同而略有差异. PO₄³⁻与·OH、SO₄⁻·等 ROS 产生次级自由基与有机物反应速率较低, 因此 PO₄³⁻通常表现出抑制现象^[73].



共存 NO₃⁻可与·OH、SO₄⁻·反应形成 NO₃·, 反应见式(29—30), NO₃·(2.3—2.5 V)氧化还原电位低于·OH 和 SO₄⁻·, 因此, 共存的 NO₃⁻对 AOPs 降解有机物有抑制作用. 但是与超氧自由基等一些 ROS 相比, NO₃·具有较高氧化能力, 因此, 在某些情况下 NO₃⁻也可强化有机污染物去除^[69].



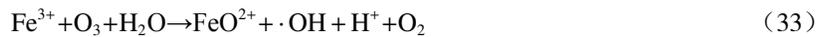
共存无机阴离子对 AOPs 降解浮选捕收剂的影响因阴离子类型不同而表现出一定差异, 但是总体表现出一致性规律: (1)在低浓度阴离子共存时, 阴离子表现为无影响或轻微抑制; (2)随着共存阴离子浓度增加, 阴离子对 AOPs 降解浮选捕收剂的抑制效果愈发明显; (3)共存无机阴离子主要通过 AOPs 中 ROS 反应生成次级自由基来干扰 AOPs 降解浮选捕收剂效果.

3.4 共存金属离子的影响

在浮选废水尾水中除了有机选矿药剂之外还存在金属离子, 而捕收剂与金属离子会络合产生毒性更强或更弱的物质而影响 AOPs 降解捕收剂效果. 此外, 金属离子有较好的激活氧化剂倾向, 用作 AOPs 中催化剂而促进有机物降解^[74-75]. Wang 等^[62]用 VUV/Fe²⁺/PS 体系降解有机物, Fe²⁺提高 PS 活化效率, 且引入 VUV 使 Fe²⁺/Fe³⁺有效循环以加速 PS 分解产生 ROS, 反应见式(31—32).

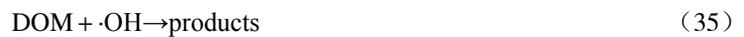
过渡金属离子如 Fe²⁺、Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺和 Mn²⁺等均能有效催化 O₃ 氧化有机污染物, 因此浮选

废水中残留金属离子可作为 O_3 的催化剂,对捕收剂降解影响较大.过渡金属离子均相催化 O_3 氧化主要通过加快 O_3 的链式反应,生成更多 $\cdot OH$ 来提高 O_3 氧化效率,以 Fe^{3+} 为例, Fe^{3+} 催化 O_3 分解形成 $\cdot OH$ 反应见式(33—34).王亮华等^[76]探究了浮选废水中常见共存金属离子(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Zn^{2+})对 O_3 矿化苯胺黑药的影响,发现共存金属离子对 O_3 矿化苯胺黑药中有机碳、硫和氮均起增强作用,对有机磷则起抑制作用,其中 Fe^{3+} 催化 O_3 能力最强,共存的 Fe^{3+} 可强化有机中间产物再氧化,可显著强化苯胺黑药中有机碳、硫和氮的矿化.Fu 等^[27]研究了浮选废水中金属离子对 O_3 氧化苯胺黑药的影响,发现当 Fe^{2+} 为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, O_3/Fe^{2+} 对苯胺黑药的降解率比单独 O_3 氧化提高了 31.15%,矿化率提高了 42.26%.这些有益探索表明浮选废水尾水中金属离子可能有利于 AOPs 降解浮选捕收剂,然而捕收剂与金属离子之间的络合效应对 AOPs 降解浮选捕收剂结果影响未知,且不同金属离子与不同捕收剂之间络合效应并不相同,所以浮选废水尾水中金属离子对 AOPs 降解浮选捕收剂的影响并没有一致性结论,仍需进一步研究.



3.5 共存溶解性有机质的影响

溶解性有机质(DOM)是水环境中的混合有机质,其官能团种类丰富、结构多样.目前关于 DOM 的研究主要集中在其主要组分腐殖酸(HA),HA 是自然界中广泛存在的大分子物质,广泛应用于农、林、石油、化工、环保等领域,HA 基本结构是芳环和脂环,环上连有羧基、羟基、羰基、醌基等官能团.在有机废水深度处理中,共存 DOM 影响 AOPs 降解有机污染物效果的主要方式:(1)DOM 会淬灭 ROS 削弱 AOPs 降解矿化污染物效果,DOM 能够与 $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot-}$ 发生反应(式 35—36)^[62,77];(2)DOM 可能与有机污染物形成配合物^[78],而影响 ROS 对污染物的攻击,进而影响 AOPs 降解有机污染物;(3)DOM 中发色基团能够吸收光,对光 AOPs 降解有机污染物产生光屏蔽效应,进而阻碍其降解矿化;(4)DOM 中易敏化组分能够产生单重态 DOM、三重态 DOM 等基于 DOM 的次级自由基,但是它们的氧化能力远低于 AOPs 中 $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot-}$ 等主导 ROS.张磊^[65]采用 HA 模拟 DOM 研究了 DOM 对微波活化 PS 降解丁基黄药、水杨羟肟酸和苯胺黑药的影响,发现当 HA 投加量由 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,处理 15 min 后丁基黄药降解率降低了 43.79%;当 HA 投加量由 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,处理 60 min 后水杨羟肟酸和苯胺黑药降解率分别下降了 17.17% 和 27.17%.综合现有研究^[79-80],一方面 HA 作为常见 ROS 清除剂,自身结构中含有富电子基团能够被 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 等亲电子自由基攻击反应,另一方面 HA 吸收了微波能量,导致体系中 $SO_4^{\cdot-}$ 生成浓度降低.



当前,关于 DOM 影响 AOPs 降解浮选捕收剂报道很少,DOM 对 AOPs 降解捕收剂的影响并没有一致性结论.尽管低浓度 DOM 易敏化产生次级自由基有利于捕收剂降解,但是 DOM 对 $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot-}$ 等 ROS 的淬灭效应、DOM 光屏蔽效应、DOM 对捕收剂的配位效应均会阻碍 AOPs 降解矿化捕收剂.因此,浮选废水尾水中 DOM 也是 AOPs 降解矿化捕收剂的主要影响因素,应当引起关注.

4 结语与展望(Conclusion and prospect)

通过分析浮选废水来源与特性,综述了 AOPs 降解矿化浮选废水中捕收剂的研究现状和 ROS 生成原理.根据 ROS 产生方式不同,AOPs 主要分为 Fenton 与类 Fenton、 O_3 氧化、电化学氧化、光化学氧化、PS 氧化等.AOPs 核心在于 ROS 高效生成,不同 AOPs 在应用中通常面临复杂挑战.传统 Fenton 面临适用 pH 狭窄、Fenton 试剂利用率低、铁泥积累等问题,这些均是改进 Fenton 需关注的方向;在非均

相类 Fenton、O₃ 氧化、电化学氧化、光化学氧化、PS 氧化等 AOPs 中,都面临着催化剂或电极材料效率不稳定、寿命短、回收利用困难、析出导致水生态风险等问题,研发高效稳定可循环利用的催化剂或电极材料成为突破该领域技术瓶颈的关键;在均相 AOPs 中,单独氧化剂(H₂O₂、O₃、PS 等)面临着效率低、氧化剂利用率低等问题,而均相 UV-AOPs(如 UV/H₂O₂、UV/O₃、UV/PS、VUV 等)可同时满足消毒和有机污染物降解矿化要求,是均相 AOPs 的重点研究和发展趋势。

鉴于浮选废水尾水成分复杂,综述了影响 AOPs 降解捕收剂主要因素,包括氧化剂剂量、废水 pH、共存水质因素(无机阴离子、金属离子、DOM)等。氧化剂作为 ROS 主要来源,其剂量是影响 AOPs 降解捕收剂的关键,过量氧化剂不仅导致 AOPs 氧化效能下降、出水氧化剂残留,而且浪费试剂成本。废水 pH 既能影响 ROS 氧化能力和生成过程,又能影响捕收剂化学形态,进而影响 AOPs 性能。无机阴离子主要通过 AOPs 中 ROS 反应生成次级自由基来干扰 AOPs 性能,随着阴离子浓度增加,多数阴离子对 AOPs 降解捕收剂的抑制效果愈发明显。金属离子主要通过捕收剂络合、对氧化剂活化两方面来影响 AOPs 性能。共存 DOM 主要通过·OH、SO₄⁻等 ROS 的淬灭效应、DOM 光屏蔽效应、DOM 与捕收剂结合、DOM 易敏化产生次级自由基等方面共同作用来影响 AOPs 性能。由于浮选废水尾水成分差异和捕收剂性质不同,这些因素对 AOPs 性能的影响并没有一致性结论,主要通过影响 ROS 生成路径、与捕收剂发生反应两大方面来影响 AOPs 降解矿化捕收剂效果。

AOPs 处理浮选废水中捕收剂已得到长足发展,传统水处理工艺较难满足废水回用要求。因此,为保障浮选废水尾水绿色高效回用,研发绿色高效的 AOPs 来降解矿化浮选废水中捕收剂已成为矿冶行业亟待解决的科学问题和现实问题。综合 AOPs 处理浮选废水研究进展,对 AOPs 处理捕收剂进行了展望:(1)结合浮选废水尾水特征与生产实际,对具有工程运用潜力的 AOPs(如 Fenton、O₃、电化学 AOPs、UV-AOPs 等)进行重点研究,在实现捕收剂高效降解矿化的同时保证低碳环保;(2)以高效降解矿化、技术实用性为目标,突破现有技术难点开发新型 AOPs 以保障浮选废水尾水高效回用;(3)从运行参数、尾水水质参数出发,探究 AOPs 处理捕收剂的降解机制和主要因素影响机理,在降解机制方面重点关注 ROS 生成过程,在主要因素影响方面重点考察氧化剂剂量、废水 pH、共存水质因素,根据尾水水质参数优化工艺运行参数以达到最佳效果;(4)研发易于现有处理环节相结合的 AOPs 及其设备,结合现场优势形成“AOPs+”的浮选废水尾水净化回用工艺,充分发挥各处理单元优势,整体优化节能降耗,实现浮选废水尾水高质回用。

参考文献 (References)

- [1] LI M K, ZHONG H, HE Z G, et al. Degradation of various thiol collectors in simulated and real mineral processing wastewater of sulfide ore in heterogeneous modified manganese slag/PMS system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127478.
- [2] FU P F, FENG J, YANG T W, et al. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O₃ and UV/O₃ processes: Efficiency, mineralization and ozone utilization[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 81: 128-134.
- [3] LOU J, LU G L, WEI Y, et al. Enhanced degradation of residual potassium ethyl xanthate in mineral separation wastewater by dielectric barrier discharge plasma and peroxymonosulfate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282: 119955.
- [4] JIANG M, ZHANG M H, WANG L Z, et al. Photocatalytic degradation of xanthate in flotation plant tailings by TiO₂/graphene nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134104.
- [5] CHUANG Y H, SHI H J. UV/chlorinated cyanurates as an emerging advanced oxidation process for drinking water and potable reuse treatments[J]. *Water Research*, 2022, 211: 118075.
- [6] CHEN C T, MA C L, YANG Y Y, et al. Degradation of micropollutants in secondary wastewater effluent using nonthermal plasma-based AOPs: The roles of free radicals and molecular oxidants[J]. *Water Research*, 2023, 235: 119881.
- [7] XIE Z H, HE C S, PEI D N, et al. Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143778.
- [8] 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.
- [9] 林小凤,傅平丰,邹凤羽,等.高级氧化技术降解有机选矿药剂的研究进展[J].*金属矿山*, 2019(9): 1-7.
LIN X F, FU P F, ZOU F Y, et al. Research progress on degradation of organic mineral processing reagents by advanced oxidation technology[J]. *Metal Mine*, 2019(9): 1-7 (in Chinese).
- [10] 高凯,李梅,马林林,等.高级氧化法对选矿回水的降解研究[J].*有色金属工程*, 2020, 10(4): 65-71.
GAO K, LI M, MA L L, et al. Study on degradation of mineral processing recycle water by advanced oxidation processes[J].

- [Nonferrous Metals Engineering](#), 2020, 10(4): 65-71 (in Chinese).
- [11] JIANG J C, AN Z X, LI M X, et al. Comparison of ribavirin degradation in the UV/H₂O₂ and UV/PDS systems: Reaction mechanism, operational parameter and toxicity evaluation[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2023, 11(1): 109193.
- [12] MU S Q, CHEN X L, JIANG G B, et al. Fenton oxidation system for treating petroleum-contaminated solid waste: Advances and prospects[J]. [Science of The Total Environment](#), 2023, 893: 164793.
- [13] ARIFIN M N, JUSOH R, ABDULLAH H, et al. Recent advances in advanced oxidation processes (AOPs) for the treatment of nitro- and alkyl-phenolic compounds[J]. [Environmental Research](#), 2023, 229: 115936.
- [14] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2014, 2(1): 557-572.
- [15] LIU Y, WANG J L. Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton-like oxidation system: A critical review[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2023, 466: 143147.
- [16] BEHROUZEH M, MEHDI PARIVAZH M, DANESH E, et al. Application of Photo-Fenton, Electro-Fenton, and Photo-Electro-Fenton processes for the treatment of DMSO and DMAC wastewaters[J]. [Arabian Journal of Chemistry](#), 2022, 15(11): 104229.
- [17] 袁熙. MIL-101(Fe) 类芬顿催化降解选矿废水中浮选药剂研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
YUAN X. Investigation on fenton-like degradation of flotation reagent in the beneficiation wastewater by MIL-101(Fe)[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021 (in Chinese).
- [18] JIA X Q, XIE L B, LI Z, et al. Photo-electro-Fenton-like process for rapid ciprofloxacin removal: The indispensable role of polyvalent manganese in Fe-free system[J]. [Science of the Total Environment](#), 2021, 768: 144368.
- [19] de BARROS LIMA A, FALCONI I B A, TENÓRIO J A S, et al. Xanthate degradation at neutral and basic pH by Cu-Fenton-like process[J]. [Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry](#), 2023, 441: 114678.
- [20] 袁熙, 廖荣, 祝思频, 等. MIL-101(Fe) 用于光芬顿催化降解苯胺黑药性能研究 [J]. 江西理工大学学报, 2021, 42(4): 35-41.
YUAN X, LIAO R, ZHU S P, et al. Degradation of aniline aerofloat by photo-Fenton catalyst MIL-101(Fe)[J]. [Journal of Jiangxi University of Science and Technology](#), 2021, 42(4): 35-41 (in Chinese).
- [21] WANG J, LIU C, FENG J Y, et al. MOFs derived Co/Cu bimetallic nanoparticles embedded in graphitized carbon nanocubes as efficient Fenton catalysts[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2020, 394: 122567.
- [22] SHAO S, WANG G B, GONG Z M, et al. Insights into the role of hydroxyl group on carboxyl-modified MWCNTs in accelerating atenolol removal by Fe(III)/H₂O₂ system[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2021, 425: 130581.
- [23] ZHAO L F, WAN N, JIA Z A, et al. Efficient degradation of tetracycline: Performance and mechanism study of Fe₃O₄@CF composite electrode materials applied to a non-homogeneous photo-electro-Fenton process[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2023, 11(5): 110211.
- [24] LIU Z, DEMEESTERE K, van HULLE S. Comparison and performance assessment of ozone-based AOPs in view of trace organic contaminants abatement in water and wastewater: A review[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2021, 9(4): 105599.
- [25] 傅平丰, 马艳红, 林小凤, 等. 臭氧氧化乙硫氮的效率、能耗及中间产物生成研究 [J]. [中国资源综合利用](#), 2019, 37(11): 17-22.
FU P F, MA Y H, LIN X F, et al. The ozonation of diethyl dithiocarbamate(SN-9) collector: Degradation efficiency, energy consumption and byproducts[J]. [China Resources Comprehensive Utilization](#), 2019, 37(11): 17-22 (in Chinese).
- [26] FENG X L, SUN D Z. Degradation characteristics of refractory organic matter in naproxen pharmaceutical secondary effluent using vacuum ultraviolet-ozone treatment[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2023, 459: 132056.
- [27] FU P F, WANG L H, LI G, et al. Homogenous catalytic ozonation of aniline aerofloat collector by coexisted transition metallic ions in flotation wastewaters[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2020, 8(3): 103714.
- [28] 林小凤, 傅平丰, 马艳红, 等. 矿物催化臭氧氧化乙硫氮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 by minerals in flotation wastewaters[J]. [Conservation and Utilization of Mineral Resources](#), 2020, 40(1): 1-7 (in Chinese).
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] LUO M Q, WANG Z Y, FANG S, et al. The enhance mechanism of DOM on tetracyclines degradation by electrochemical technology: A improvement of treatment processes[J]. [Chemosphere](#), 2023, 334: 138913.
- [32] XIE F S, GAO Y, ZHANG J B, et al. A novel bifunctional cathode for the generation and activation of H₂O₂ in electro-Fenton: Characteristics and mechanism[J]. [Electrochimica Acta](#), 2022, 430: 141099.
- [33] 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.
NIE R, LI T G, XU X J, et al. Degradation characteristics and mechanisms of alkyl xanthates from flotation wastewater by ECIME process[J]. [The Chinese Journal of Nonferrous Metals](#), 2018, 28(3): 594-603 (in Chinese).
- [34] LIU Z B, REN X, DUAN X Y, et al. Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): A review[J]. [Science of the Total Environment](#), 2023, 863: 160818.

- [35] NONG Y J, ZHANG Y L, HÜBNER U, et al. Roles of radical species in vacuum-UV/UV/peroxydisulfate advanced oxidation processes and contributions of the species to contaminant degradation at different water depths[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 446: 130660.
- [36] WU Z D, YANG L X, TANG Y B, et al. Dimethoate degradation by VUV/UV process: Kinetics, mechanism and economic feasibility[J]. *Chemosphere*, 2021, 273: 129724.
- [37] FU P F, FENG J, YANG H F, et al. Degradation of sodium *n*-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O₃) in comparison with ozone and VUV photolysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 102: 64-70.
- [38] LIANG J L, WU J K, GAN P F, et al. The synergistic effect of radical and non-radical processes on the dephosphorization of dimethoate by vacuum ultraviolet: The overlooked roles of singlet oxygen atom and high-energy excited state[J]. *Water Research*, 2023, 247: 120775.
- [39] WANG C, ZHANG J, DU J Y, et al. Rapid degradation of norfloxacin by VUV/Fe²⁺/H₂O₂ over a wide initial pH: Process parameters, synergistic mechanism, and influencing factors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125893.
- [40] ZENG H X, SHEN S W, CAI A H, et al. Degradation of tetracycline by UV/Fe³⁺/persulfate process: Kinetics, mechanism, DBPs yield, toxicity evaluation and bacterial community analysis[J]. *Chemosphere*, 2022, 307(Pt 4): 136072.
- [41] 祝思频, 王春英, 王俊蔚, 等. Gd 掺杂锐钛矿型 TiO₂ 光催化剂的制备及降解苯甲羟胺活性 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(10): 1495-1502.
ZHU S P, WANG C Y, WANG J Y, et al. Preparation and degradation activity for benzohydroxamic acid of Gd-doped anatase TiO₂ photocatalysts[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(10): 1495-1502 (in Chinese).
- [42] SHEN Y B, ZHOU P F, ZHAO S K, et al. Synthesis of high-efficient TiO₂/clinoptilolite photocatalyst for complete degradation of xanthate[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 159: 106640.
- [43] WANG B W, WANG Y. A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154906.
- [44] PARTHENIDIS P, EVGENIDOU E, LAMBROPOULOU D. Landfill leachate treatment by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103768.
- [45] GAO Y, LIU Y Z, WANG W L, et al. Recent advances in the single-atom catalysts for persulfate activation and pollutant oxidation: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 397: 136576.
- [46] CHEN N, LEE D, KANG H, et al. Catalytic persulfate activation for oxidation of organic pollutants: A critical review on mechanisms and controversies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107654.
- [47] ZHANG Y Q, TRAN H P, DU X D, et al. Efficient pyrite activating persulfate process for degradation of *p*-chloroaniline in aqueous systems: A mechanistic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 1112-1119.
- [48] 齐亚兵. 活化过硫酸盐高级氧化法降解抗生素的研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(12): 6627-6643.
QI Y B. Research progress on degradation of antibiotics by activated persulfate oxidation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(12): 6627-6643 (in Chinese).
- [49] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [50] CAI A H, DENG J, LING X, et al. Degradation of bisphenol A by UV/persulfate process in the presence of bromide: Role of reactive bromine[J]. *Water Research*, 2022, 215: 118288.
- [51] LI N, WU S, DAI H X, et al. Thermal activation of persulfates for organic wastewater purification: Heating modes, mechanism and influencing factors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137976.
- [52] WANG M Y, LI T G, HOU Q Z, et al. Facile one-step preparation of Co and Ce doped TiO₂ in visible light PMS activation for PAHs degradation[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136360.
- [53] 张磊, 祝思频, 袁熙, 等. 微波活化过硫酸盐降解典型选矿药剂丁基黄药的研究 [J]. *有色金属工程*, 2020, 10(11): 93-100.
ZHANG L, ZHU S P, YUAN X, et al. Study on the degradation of butyl xanthate by microwave activated persulfate[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(11): 93-100 (in Chinese).
- [54] 张磊, 祝思频, 张青青, 等. 微波活化过硫酸盐降解典型选矿药剂水杨羟胺酸 [J]. *环境化学*, 2022, 41(10): 3414-3424.
ZHANG L, ZHU S P, ZHANG Q Q, et al. Degradation of salicylhydroxamic acid by microwave activated persulfate[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(10): 3414-3424 (in Chinese).
- [55] CHEN S H, XIONG P, ZHAN W, et al. Degradation of ethylthionocarbamate by pyrite-activated persulfate[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 122: 38-43.
- [56] ALI J, LEI W L, SHAHZAD A, et al. Regulating the redox centers of Fe through the enrichment of Mo moiety for persulfate activation: A new strategy to achieve maximum persulfate utilization efficiency[J]. *Water Research*, 2020, 181: 115862.
- [57] LAN J H, ZHANG Q, YANG G X, et al. Removal of tetracycline hydrochloride by N, P co-doped carbon encapsulated Fe₂P activating PMS: A non-radical pathway dominated by singlet oxygen[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110481.
- [58] PENG W Y, DONG Y X, FU Y, et al. Non-radical reactions in persulfate-based homogeneous degradation processes: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127818.
- [59] KULIŠŤÁKOVÁ A. Removal of pharmaceutical micropollutants from real wastewater matrices by means of photochemical advanced

- oxidation processes - A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103727.
- [60] 万志豪, 潘家豪, 王春英, 等. 光助过硫酸盐氧化处理苯甲羟胺酸的研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(7): 118-124.
WAN Z H, PAN J H, WANG C Y, et al. Degradation of benzhydroxamic acid by UV activated persulfate[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(7): 118-124 (in Chinese).
- [61] 沈紫飞, 邓冕, 吴永明, 等. 吸附-臭氧氧化法去除选矿药剂乙硫氮及 COD 的实验研究[J]. *应用化工*, 2023, 52(2): 420-425.
SHEN Z F, DENG M, WU Y M, et al. Experimental study on the removal of diethyldithiocarbamate and COD from mineral processing chemicals by adsorption-ozone oxidation[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(2): 420-425 (in Chinese).
- [62] WANG C, ZHAO Z W, DENG X Y, et al. Ultrafast oxidation of emerging contaminants by novel VUV/Fe²⁺/PS process at wide pH range: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131921.
- [63] 梁锐, 李明阳, 高翔鹏, 等. 选矿废水中残留黄药光催化处理及降解效率改进方式研究进展[J]. *过程工程学报*, 2022, 22(1): 1-13.
LIANG R, LI M Y, GAO X P, et al. Research progress on photocatalytic treatment of residual xanthate in mineral processing wastewater and improvement of degradation efficiency[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22(1): 1-13 (in Chinese).
- [64] HUANG Y Z, JIA Y, ZUO L, et al. Comparison of VUV/H₂O₂ and VUV/PMS (peroxymonosulfate) for the degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 102970.
- [65] 张磊. 微波活化过硫酸盐处理选矿废水中残余有机药剂的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
ZHANG L. The treatment of residual organic agents in beneficiation wastewater by microwave activated persulfate[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021 (in Chinese).
- [66] QIN Y J, LUO S, GENG S, et al. Degradation and mineralization of aniline by O₃/Fenton process enhanced using high-gravity technology[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(7): 1444-1450.
- [67] 张大超, 吴梦, 陈敏, 等. VUV/O₃ 降解选矿药剂酯-105 的实验研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(5): 77-81.
ZHANG D C, WU M, CHEN M, et al. Degradation of ester-105 of beneficiation reagent by VUV/O₃[J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(5): 77-81 (in Chinese).
- [68] 毛珺, 黄河, 莫慧敏, 等. 真空紫外辐照法降解水中丁基黄原酸钾的影响因素及动力学模型[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(9): 3233-3240.
MAO J, HUANG H, MO H M, et al. Influencing factors and kinetic model of the degradation of potassium butyl xanthan in water by vacuum ultraviolet irradiation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(9): 3233-3240 (in Chinese).
- [69] WANG J L, WANG S Z. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128392.
- [70] 刘宇程, 杨冰, 李沁蔓, 等. Cl⁻和 pH 对高级氧化工艺去除含盐废水中有机物的影响及机理[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(5): 1487-1499.
LIU Y C, YANG B, LI Q M, et al. Effects and mechanism of Cl⁻ and pH on organic matter removal in salt-containing wastewater treatment by advanced oxidation processes[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(5): 1487-1499 (in Chinese).
- [71] OYEKUNLE D T, CAI J Y, GENDY E A, et al. Impact of chloride ions on activated persulfates based advanced oxidation process (AOPs): A mini review[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130949.
- [72] FENG Y P, SONG Q Y, LV W Y, et al. Degradation of ketoprofen by sulfate radical-based advanced oxidation processes: Kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices[J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 643-651.
- [73] MA J, YANG Y Q, JIANG X, et al. Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 296-306.
- [74] QIN W, PENG J S, YANG J R, et al. UV absorbance and electron donating capacity as surrogate parameters to indicate the abatement of micropollutants during the oxidation of Fe(II)/PMS and Mn(II)/NTA/PMS[J]. *Environmental Research*, 2023, 232: 116253.
- [75] DONG C C, FANG W Z, YI Q Y, et al. A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136205.
- [76] 王亮华, 许伟航, 傅平丰, 等. 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 L H, XU W H, FU P F, et al. Influence of coexisted ions in flotation wastewater on the ozonation aniline aerofloat[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(1): 1-8 (in Chinese).
- [77] CHENG S S, ZHAO Y J, PAN Y H, et al. Quantification of the diverse inhibitory effects of dissolved organic matter on transformation of micropollutants in UV/persulfate treatment[J]. *Water Research*, 2022, 223: 118967.
- [78] WANG Y R, COUET M, GUTIERREZ L, et al. Impact of DOM source and character on the degradation of primidone by UV/chlorine: Reaction kinetics and disinfection by-product formation[J]. *Water Research*, 2020, 172: 115463.
- [79] DIAO Z H, YAN L, DONG F X, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by a novel iron based system and its synergism with Cd(II) immobilization in a contaminated soil[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122313.
- [80] CHEN H, LIN T, WANG P F, et al. A novel solar-activated chlorine dioxide process for atrazine degradation in drinking water[J]. *Water Research*, 2023, 239: 120056.