

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017072406

王春英, 罗仙平, 祝思频, 等. 青藏高原地区典型选矿药剂自然降解特性[J]. 环境化学, 2018, 37(5): 1013-1021.

WANG Chunying, LUO Xianping, ZHU Sipin, et al. Natural degradation of typical beneficiation reagents on the Qinghai-Tibet plateau [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(5): 1013-1021.

青藏高原地区典型选矿药剂自然降解特性*

王春英^{1,2,3,4**} 罗仙平^{1,2,3,4} 祝思频^{3,4} 吴敏^{1,2} 刘俊^{1,2,3,4}

(1. 西部矿业股份有限公司博士后科研工作站, 西宁, 810000; 2. 青海省高原矿物加工工程与综合利用重点实验室, 西宁, 810006; 3. 江西理工大学资源与环境工程学院, 赣州, 341000; 4. 江西省矿冶环境污染控制重点实验室, 赣州, 341000)

摘 要 为了研究青藏高原地区光照对有色金属矿浮选废水中多种有机药剂自然降解的影响, 于 2016 年 7 月至 2017 年 4 月按季节分 4 个实验阶段(第 I 阶段: 2016 年 7 月和 8 月; 第 II 阶段: 2016 年 10 月; 第 III 阶段: 2017 年 1 月; 第 IV 阶段: 2017 年 4 月)开展酯-105、苯甲羟肟酸(GYB)、Z-200、乙硫氮及丁铵黑药的室内外降解特性研究, 每个阶段持续 20 d。结果表明, Z-200、乙硫氮在无太阳光照的条件下能够自然降解, 且不受季节变化的影响; 太阳辐照对酯-105、乙硫氮作用明显, 乙硫氮在室外太阳辐照条件下两天可去除近 100%; GYB 和丁铵黑药因其含有稳定的芳香环或者较长的碳链, 受太阳辐照的影响较小; 青藏高原地区冬季的自然冻融对 GYB 和 Z-200 的去除有一定影响。通过分析发现: 即使乙硫氮在两天内有近 100% 的去除, 其矿化率在光照 20 d 后仍不及 50%; 各含氮有机物均可生成一定的 NO₃⁻。试验结果为高原地区废水中残余选矿药剂的处理提供参考。

关键词 自然降解, 酯-105, 苯甲羟肟酸, Z-200, 乙硫氮, 丁铵黑药。

Natural degradation of typical beneficiation reagents on the Qinghai-Tibet plateau

WANG Chunying^{1,2,3,4**} LUO Xianping^{1,2,3,4} ZHU Sipin^{3,4} WU Min^{1,2} LIU Jun^{1,2,3,4}

(1. Post-doctoral scientific research workstation of Western Mining co., LTD., Xining, 810000, China;

2. Key Laboratory of Mineral Processing and Comprehensive Utilization in Qinghai Province, Xining, 810006, China;

3. College of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou,

341000, China; 4. Jiangxi Key Laboratory of Mining & Metallurgy Environmental Pollution Control, Ganzhou, 341000, China)

Abstract: Due to the advantages of solar radiation on the Qinghai-Tibet plateau, natural degradation of 5 beneficiation reagents (ester-105, GYB, Z-200, diethyldithiocarbamate and ammonium dibutyl dithiophosphate) was investigated. There were four experimental stages by season (i: July and August in 2016; ii: October in 2016; iii: January in 2017; iv: April in 2017). The results revealed different degradation characteristics for the 5 reagents. Z-200 and diethyldithiocarbamate both had strong natural degradation ability through the year, even without the solar radiation. The solar radiation had significant effect on the degradation of Ester-105 and diethyldithiocarbamate, and the removal efficiency of diethyldithiocarbamate was close to 100% in two days during outdoor experiment. By contrast, the solar radiation almost had no effect on the degradation of GYB and

2017 年 7 月 24 日收稿 (Received: July 24, 2017).

* 中国博士后科学基金(2015M582776XE, 2016T90967), 江西理工大学矿业工程省高水平学科立项科研项目(3304000008)和江西理工大学清江青年英才支持计划项目资助。

Supported by China's Postdoctoral Science Fund (2015M582776XE, 2016T90967), Jiangxi Province High-level Discipline of Mining Engineering Program (3304000008) and Program of Qingjiang Excellent Young Talents, JXUST.

** 通讯联系人, E-mail: beyond_life@163.com

Corresponding author, E-mail: beyond_life@163.com

ammonium dibutyl dithiophosphate. In addition, freeze-thaw showed obvious effect on the degradation of GYB and Z-200 in stage iii. The total organic carbon (TOC) of every reagent decreased at the end of each stage to some degree. For example, the TOC removal efficiency of diethyldithiocarbamate was below 50% while the removal efficiency of diethyldithiocarbamate was up to 100% under solar radiation. The natural degradation experiment might provide a reference for the treatment of beneficiation wastewater on Qinghai-Tibet plateau.

Keywords: Natural degradation, Ester-105, GYB, Z-200, Diethyldithiocarbamate, Ammonium dibutyl dithiophosphate.

青藏高原占我国陆地总面积的 26.8%^[1],其矿产资源丰富,多家工矿企业直接控股或参股,如西部矿业股份有限公司、西藏矿业发展股份有限公司、新疆有色金属工业(集团)有限责任公司、云南铜业(集团)有限公司、紫金矿业集团股份有限公司等.在矿业开发过程中,水资源消耗巨大.根据国家《污水综合排放标准》(GB8978—1996),要求选矿废水循环使用率应 $\geq 75\%$.未经处理的选矿废水若直接回用于选矿过程,废水中的选矿药剂会导致选别指标降低;若直接排放,造成水资源的巨大浪费,且可能造成严重的环境污染^[2].一方面,很多药剂含有 N、P 等元素,可造成水体富营养化;另一方面,有些药剂分子结构稳定,在水中中长期存在,将严重威胁水生生物及人类健康^[3].研究发现,药剂 0145 对藻类细胞有致畸作用^[4];水体中黄药浓度为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时便可导致水体中大部分鱼类的死亡^[5];酯-105 合成原料丙烯腈属于国际癌症研究中心认定的 2B 物质(可能对人致癌)^[6].选矿药剂的污染还可能导致尾矿中重金属的释放^[7-9],从而对矿山周边环境产生二次危害.青藏高原为中国众多河流的发源地,其矿冶废水治理尤其需要关注.

翁建浩、赵永红等研究发现,选矿企业用量较多的黄药在自然光照条件下能得到很好的降解^[10-11].赵亮等研究了乙硫氮在水中的静置实验,结果发现通过控制条件,乙硫氮在自然环境中有较高的去除率^[12].罗仙平等^[13-15]近年通过研究发现应用光催化氧化技术处理废水中处理选矿药剂(苯甲羟肟酸、酯-105)时,光照起到了重要作用,尤其是紫外光作用明显.因此,选矿药剂的自然降解必然直接受太阳辐射强度影响,而青藏高原海拔平均在 2000 m 以上,日照时间长,紫外线强烈,气温比同纬度东部平原高 0.5—1 倍,年总辐射量值高达 $5850\text{—}7950 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$,具有先天的光照条件,有利于选矿药剂的自然降解.可充分利用这种自然的光照条件研究选矿废水中残余药剂的降解特征,从而为高原地区有机浮选药剂的使用及后续处理提供理论指导.

西部矿业股份有限公司有色产品涵盖铜、铅、锌、镍、金、银等数十个品种,产业分布在青海、西藏、新疆、四川等地,为青藏高原地区的代表矿产企业.根据公司矿物浮选常用药剂分别选取酯-105、苯甲羟肟酸(GYB)、Z-200、乙硫氮、丁铵黑药为代表药剂进行自然降解特性研究,主要考察吸光度值、总有机碳等的变化,最终分析总结典型药剂在青藏高原的自然降解特性.

1 材料与方法 (Materials and Methods)

1.1 药剂

试验所用 5 种选矿药剂均为工业纯,来自西部矿业股份有限公司.药剂结构、性能等见表 1.

1.2 试验研究方法

青海省西宁市的天气按照季节划分为 4 个阶段:春(3—5 月)、夏(6—8 月)、秋(9—11 月)、冬(12—2 月),故本试验中按照 4 个阶段(I-1:2016 年 7 月;I-2:2016 年 8 月;II:2016 年 10 月;III:2017 年 1 月;IV:2017 年 4 月)设计试验方案并测试分析.

根据药剂实际使用情况,5 种药剂的浓度设置为 $20\pm 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,用自来水直接配制,其具体浓度以实际称量、配制为准.为对比太阳光辐照的影响,试验分室内外进行(室外试验在西部矿业科技大厦楼顶,北纬 $N36^{\circ}34'40.28''$,东经 $E101^{\circ}50'7.80''$;室内试验在西部矿业科技大厦 4 楼试验室完;海拔 2220 m 左右):室外用 1000 mL 烧杯、室内用 200 mL 烧杯.每一批次试验持续 20 d:1—10 d,每天取样测试;11—

20 d,隔天取样测试;每次取样 2 批,测试结果求平均值.试验过程中注意蒸发量的补给,即每次取样后标注液面刻度,下次取样前用自来水补给到上次所标刻度;记录试验期间天气情况,并测试太阳辐射度(分别使用北京师范大学光电仪器厂生产的照度计 FZ-A、UV-A 测量 400—1000 nm、365 nm 波段辐射强度);下雨天室外样品放置到避雨处.

表 1 5 种药剂的结构及性能

Table 1 Structures and properties of the 5 reagents

| 名称 Name | 化学式 Chemical formula | 结构式 Structural formula | 溶解性 Solubility | 用途 Application |
|------------|--|---------------------------|---|---|
| 酯-105 | $(C_2H_5)_2NCSSCH_2CH_2Na$ 二乙氨基二硫代甲酸氰乙酯 | | 难溶于水,可溶于酒精,四氯化碳,乙醚等有机溶剂. | 既有捕收剂的性能又有起泡性能,实验表明,其用量是黄药和松醇油的 1/4 至 1/3,可以代替黄药和松醇油使用并显著地降低选矿药剂的成本,对选矿指标有一定程度提高 ^[16] . |
| GYB | $C_6H_5CONHOH$ 苯甲羟肟酸 | | 白色晶体,较易溶于水中,在酸性条件下不稳定,易水解生成苯甲酸和羟胺 ^[17] . | 是一种螯合类捕收剂,在浮选氧化铅锌矿、金矿、氧化铜矿、稀土矿时有较好的效果.因为其有肟基和酰胺的性质,所以螯合能力较强,可与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Ti^{4+} 等金属离子形成结构稳定的难溶金属螯合物. |
| Z-200 | $(CH_3)_2CHOCSN(C_2H_5)_2H$ O-异丙基-N-乙基硫代氨基甲酸酯 | | 微溶于水,易溶于苯、乙醇等有机溶剂. | Z-200 是一种硫氨酯捕收剂,被广泛的应用于浮选各类的硫化矿,其有选择性好、捕收能力强、用量少的优点,是应用较多的一类极性非离子型捕收剂 ^[18] . |
| 乙硫氮 | $(C_2H_5)_2NCSSNa$ N,N-二乙基二硫代氨基甲酸钠 | | 纯品为无色晶体,质量较差者带有黄色,易溶于水. | 乙硫氮在酸性条件下成为 N,N-二乙基二硫代氨基甲酸,是一种弱酸,其很不稳定,在酸性条件下容易分解,在潮湿的空气中长时间暴露时,可以吸水、分解变质,故保存在干燥阴凉处.乙硫氮的浮选速度快、选择性好,用乙硫氮和黄药分别浮选某铜矿石,在指标相同或相近的情况下,乙硫氮的用量仅为黄药的 1/20—1/30 ^[16] . |
| 丁铵黑药 | $(C_4H_9O)_2PSSNH_4$ 二丁基二硫代磷酸胺 | | 在空气中潮解,无刺激性气味,溶于水. | 丁铵黑药可以在较低 pH 值范围内浮选铜或浮铅,节省石灰;丁铵黑药选择性好,在铜铅分离和铅锌分离时,可以不用氰化钠、硫酸锌,或少用抑制剂,从而提高了铜精矿或铅精矿中金银的含量 ^[16] . |

使用紫外-可见分光光度法(UV-5500 紫外-可见分光光度计,上海精密仪器仪表有限公司)对 5 种药剂进行测定,酯-105、GYB、Z-200、乙硫氮及丁铵黑药的紫外最大吸收波长分别为 275、229、242、257、228 nm.通过总有机碳分析测定仪(Vario,德国元素分析系统公司)测定总有机碳(TOC)的变化;使用离子色谱仪(DIONEX ICS-1100,戴安(中国)有限公司)分析溶液中 NO_3^- 的含量.

2 结果与讨论 (Results and Discussion)

2.1 酯-105 自然降解特性

由图 1 知,在 20 d 的室外条件下,酯-105 基本发生 100% 的降解;在室内无光照条件下,酯-105 较稳定,仅在温度较高的 8 月份有部分去除.图 1(c) 和 1(d) 显示第 I-1 阶段的室内数据曲线异常,是由于在 1—7 d 忽略了室内样品的蒸发和损失,从第 8 d 开始用自来水补给蒸发量(正是因为此处的疏忽,增加了 8 月份的试验,即 I-2).其它 4 种药剂在第 I-1 阶段的试验期间也出现类似情况,原因相同,后面不

再予以解释。

室外试验明显受到天气和季节的影响.从图 1(a) 和 1(b) 明显看出,相对于其他时间段,酯-105 在第 III 阶段降解缓慢.2017 年 1 月份虽有光照,但温度较低,样品放至室外便结冰,取样时需拿至室内解冻.2017 年 1 月晴天期间 365 nm 的紫外辐照强度平均为 $8.97 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$;去除较为快速的 2016 年 10 月晴天期间 365 nm 紫外辐照强度平均为 $14.65 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.试验期间天气变化情况见表 2.结合图 1(b) 中的降解率变化趋势可看出,天气晴朗时,酯-105 的降解速度较快(如 2016 年 7 月和 10 月试验期间前 2 d),遇阴雨天时降解速率明显变缓(2016 年 7 月和 10 月第 4 d).

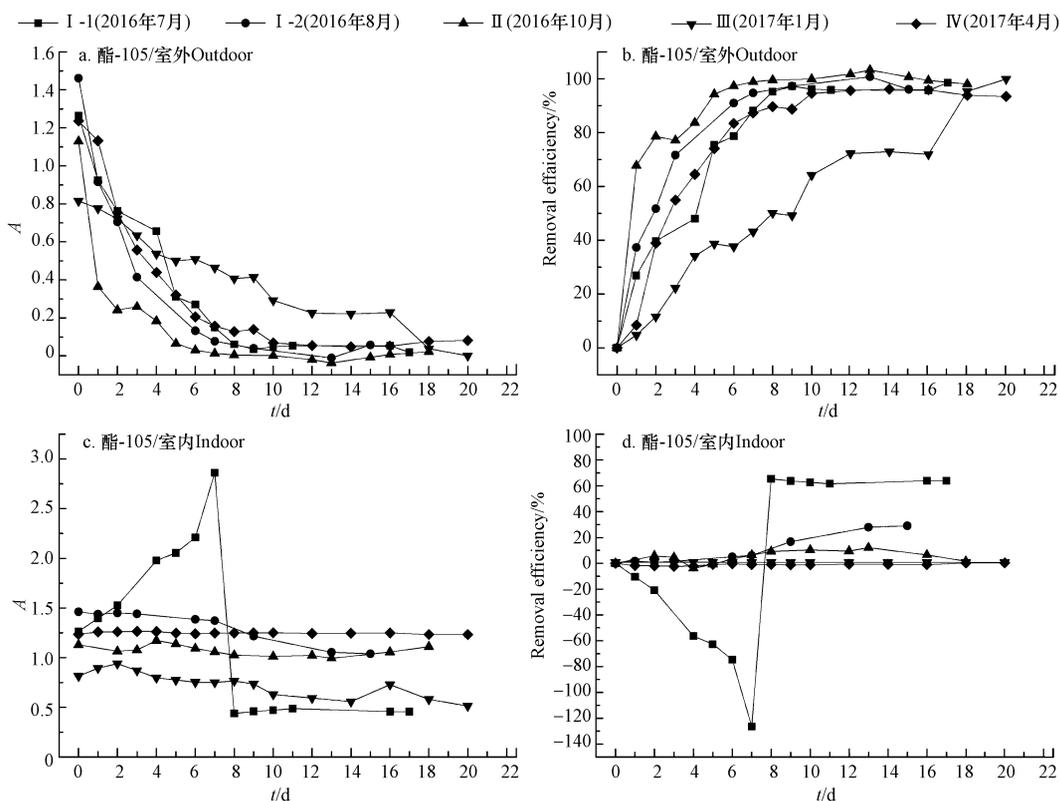


图 1 酯-105 吸光度值及降解率随时间变化

Fig.1 Change of adsorbance value and removal efficiency of Ester-105 with time

表 2 试验期间天气变化

Table 2 Weather changes during the experiment

| I-1 | 时间/d | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7—9 | 10 | 11 | 16—17 |
|-----|------|-----|------------|----|-----|-----|-----|-------|-------|-------|
| | 天气 | 晴 | 晴 | 阴雨 | 晴 | 阴 | 晴 | 阴 | 晴转阴 | 晴 |
| II | 时间/d | 1 | 2 | 3 | 4—7 | 8 | 10 | 12 | 13—16 | 18 |
| | 天气 | 晴 | 晴 | 晴 | 阴 | 晴 | 晴 | 阴 | 晴 | 阴 |
| III | 时间/d | 1 | 2 | 3 | 4 | 5—7 | 8—9 | 10—12 | 14 | 16—20 |
| | 天气 | 晴 | 阴 | 晴 | 阴 | 晴 | 阴 | 晴 | 阴 | 晴 |
| IV | 时间/d | 1 | 2—3 | 4 | 5 | 6 | 7—8 | 9—16 | 18 | 20 |
| | 天气 | 阴转晴 | 晴 (有风沙) | 多云 | 阴 | 晴 | 阴雨 | 晴 | 小雨 | 晴 |

2.2 GYB 自然降解特性

由于药剂品质原因, GYB 的降解试验缺少第 II 阶段数据(即 2016 年 10 月).从图 2 可知, GYB 在室内外降解均不明显,说明太阳光照对 GYB 的降解影响较小,可能是由于 GYB 含有芳香环,结构稳定、难以破坏所致.相对于其他阶段, GYB 在第 III 阶段的室内外试验均有一定去除.前面已经说明,第 III 阶段试验期间温度较低,溶液经常结冰,而有实验表明^[19-21]:自然冷冻、解冻对于有机物有一定的去除作用且

去除效果受到初始冷冻温度的影响,故 GYB 在第Ⅲ阶段波动性的去除效果可能是由于冻融现象所致.第Ⅳ阶段的室外试验数据从第 3 d 开始波动明显,至第 8 d 才趋于稳定,而室内试验并无此波动.试验过程中,为模拟实际废水放置情况,盛放药剂的玻璃烧杯并无任何遮挡,使药剂溶液表面直接裸露在大气中.第Ⅳ阶段的第 2 d 和第 3 d 有风沙,导致 GYB 溶液中有微小杂质颗粒或大气中气溶胶进入,从而影响吸光度的测量.

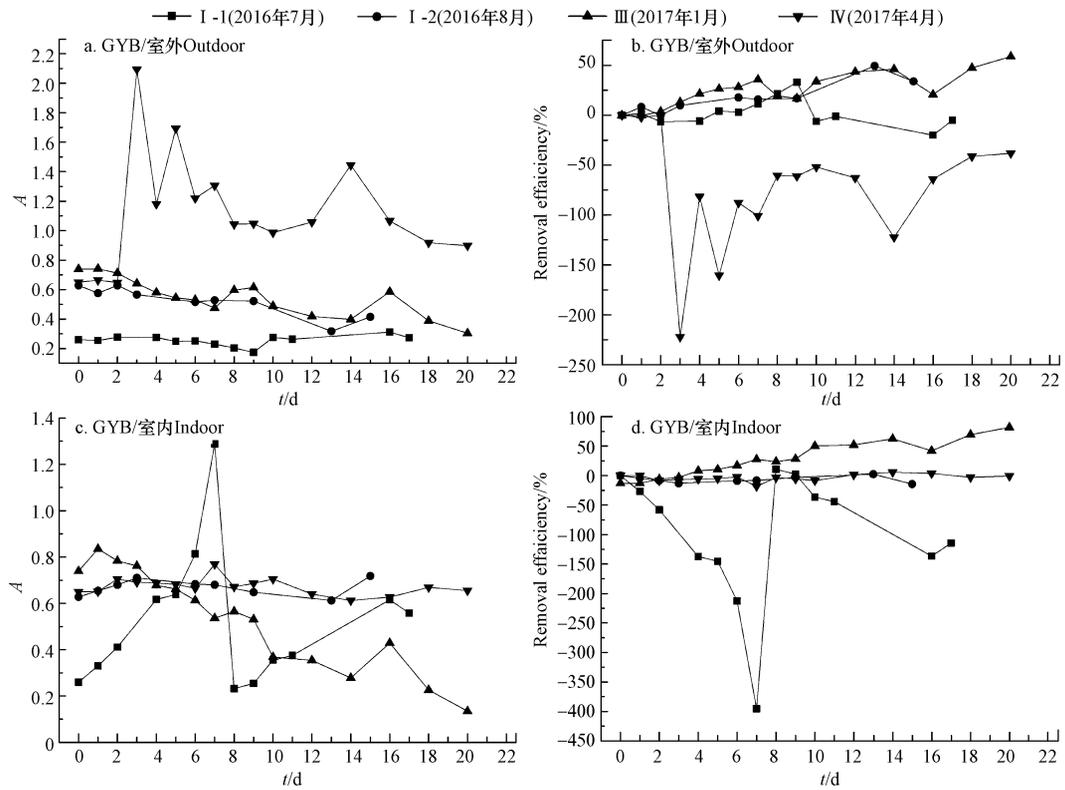


图 2 GYB 吸光度值及降解率随时间变化

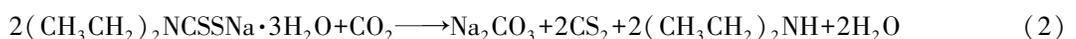
Fig.2 Change of adsorbance value and removal efficiency of GYB with time

2.3 Z-200 自然降解特性

由图 3 知,Z-200 在室内外均有较好的降解效果,太阳光照影响较小,季节影响较大.其中,第Ⅱ阶段的降解率波动较大,可能是由于所配溶液浓度较低所致,其初始吸光度值是其其他各阶段的 1/10 左右,在仪器检测限附近.第Ⅲ阶段室内外共同的变化趋势同 GYB 类似,说明自然冻融现象对 Z-200 去除效果显著.第Ⅳ阶段室外实验变化幅度较小,室内试验基本没有变化,说明 Z-200 的降解受温度影响较大.

2.4 乙硫氮自然降解特性

图 4 表明,乙硫氮无论在室内还是室外,均有较高度度的降解,室内 20 d 降解率近 80%,而室外接受 2 d 的太阳光照后,降解率近 100%;第Ⅰ、Ⅱ阶段的室内试验更为快速.结果与赵亮等^[12]研究类似:乙硫氮在自然条件下有明显降解,且受温度作用明显.乙硫氮不稳定,在潮湿空气中易于与二氧化碳作用逐步分解;另外在乙硫氮的合成过程中放热(见公式(1)),理论上温度越高,乙硫氮分解越严重.推测其分解过程见公式(2).



2.5 丁铵黑药自然降解特性

从图 5 可以看出,丁铵黑药室内降解不明显,室外受到太阳光照射的影响,有部分去除.从图中明显看出,除第Ⅰ-1 阶段的室内及第Ⅳ阶段的室外试验外,其他曲线均有小幅度波动.可能是由直接使用紫外可见分光光度法的过程中受到干扰离子的作用所致.

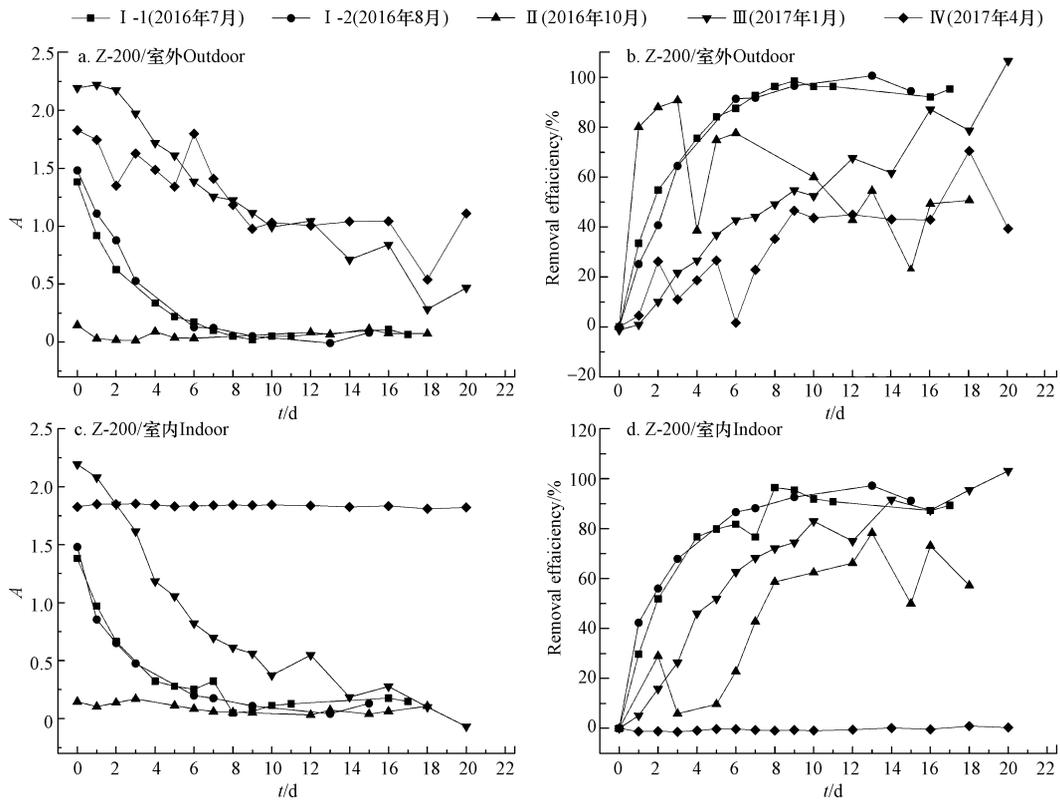


图3 Z-200 吸光度值及降解率随时间变化

Fig.3 Change of adsorbance value and removal efficiency of Z-200 with time

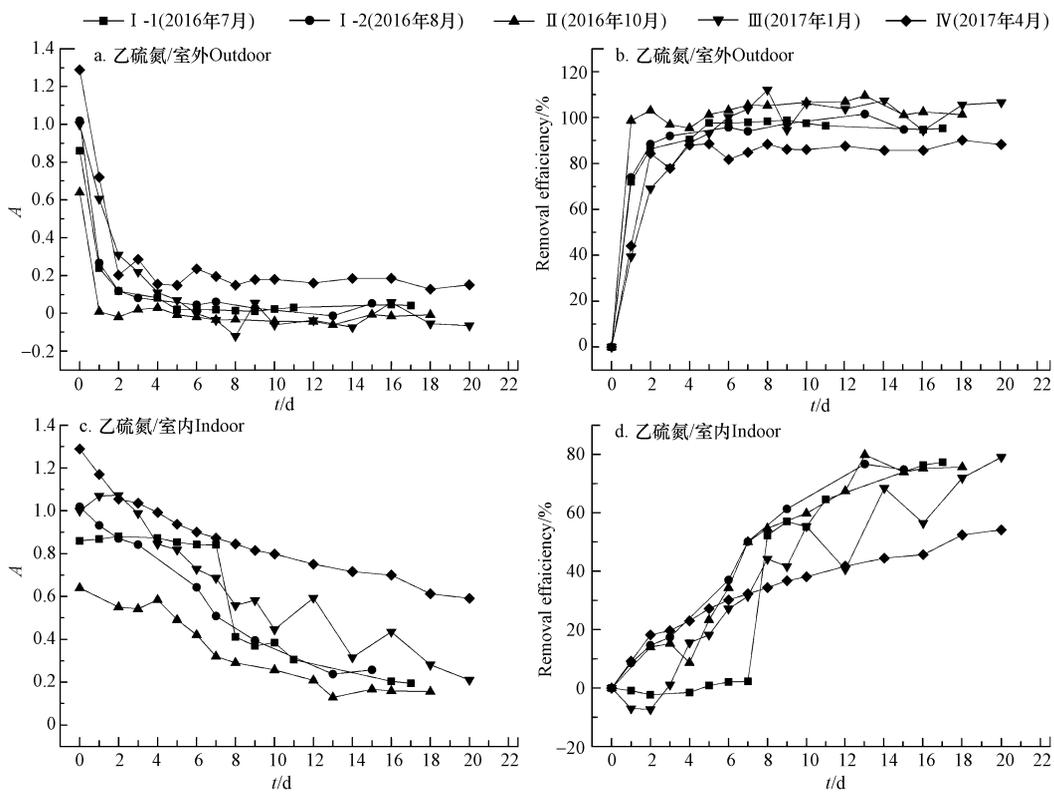


图4 乙硫氮吸光度值及降解率随时间变化

Fig.4 Change of adsorbance value and removal efficiency of diethylthiocarbamate with time

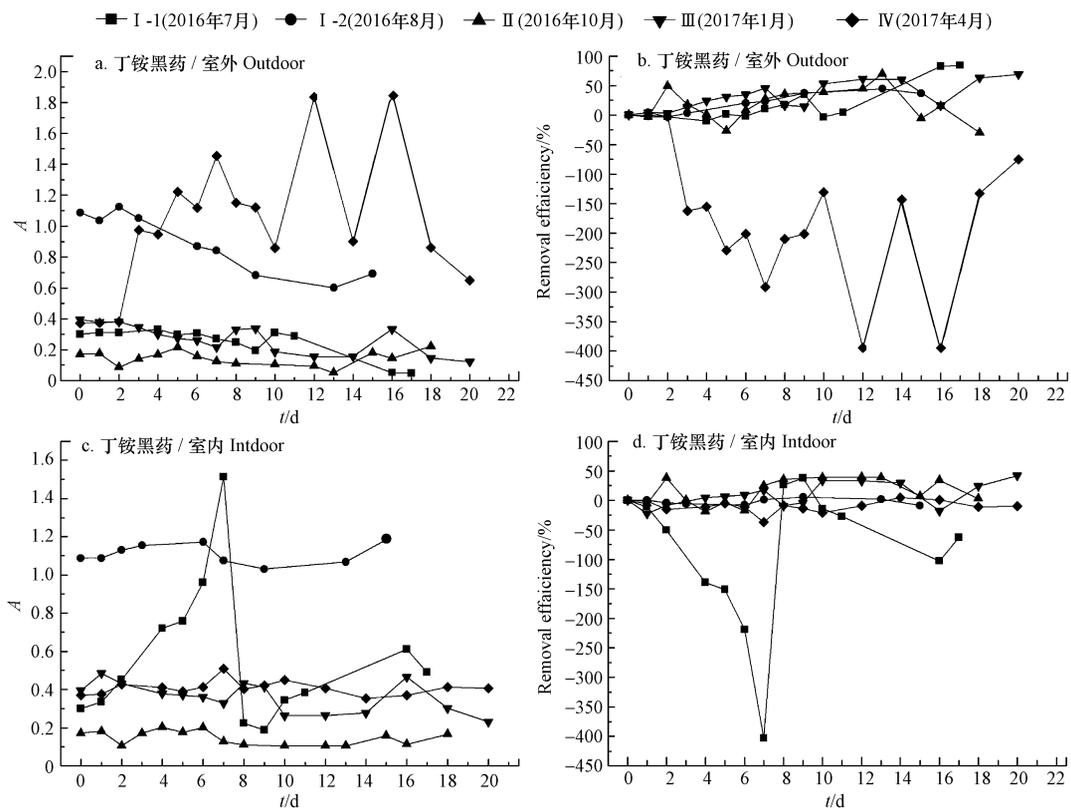


图5 丁铵黑药的吸光度值及降解率随时间变化

Fig.5 Change of adsorbance value and removal efficiency of ammonium dibutyl dithiophosphate with time

李鹏等^[22]研究表明,直接紫外-可见分光光度法测定丁铵黑药,易受到共存杂质离子的干扰,严重影响测定结果.由于测试条件限制,本试验中苯胺黑药只能选择紫外-可见分光光度法.第Ⅲ、Ⅳ阶段试验结果分析原因同GYB,分别受到冻融和风沙的影响.

2.6 TOC 及溶液 NO_3^- 浓度的变化

TOC 可以直接体现水体中有机物的含量,各阶段室外试验期间测试了试验开始及结束时各个药剂溶液的 TOC 值,具体见图 6.

由图 6 知,除了第 I-1 阶段的酯-105、第 II 阶段的乙硫氮和丁铵黑药,其他各阶段各药剂的 TOC 值在试验结束时均有一定程度的降低.TOC 的降低与其自然降解率并不成比例,说明自然光照条件下可以破坏有机物选矿药剂的分子结构,产生其他小分子有机产物,但是不能彻底矿化.比如,乙硫氮,在光照的条件下前两天降解率即可达到近 100%,但是光照 17 d 或 20 d 时,其 TOC 的降解率仍不到 50%.另外,个别药剂 TOC 数据未降反增则可能是由于室外药剂溶液吸收或容纳了部分大气有机物所致.

本试验中所选 5 种药剂均含有 N 元素,反应过程中溶液 NO_3^- 的含量变化能够说明有机氮到无机氮的转化,通过阴离子色谱进行分析(结果见图 7).如图 7 所示,分析了第 IV 阶段中第 3 d 和第 10 d 溶液中 NO_3^- 的浓度水平.去离子水中未检出 NO_3^- ,自来水的离子色谱峰高为 $0.01 \mu\text{S}$,各药剂溶液在太阳光照第 3 d 时峰高约 $0.5 \mu\text{S}$ 左右,第 10 d 时则达到 $0.9 \mu\text{S}$ 左右.离子色谱分析结果说明各药剂在太阳光照下均有一定的矿化,即有机氮得到一定的矿化.一些药剂中含有元素 S 或者 P,但是通过离子色谱并未检测到相关无机产物,可能是相关生成产物浓度太低,未达到检测限.

3 结论 (Conclusion)

5 种常用矿业浮选药剂由于其结构、性能等的不同,其自然降解特性也表现出很大不同:

(1) Z-200、乙硫氮在无太阳光照的条件下能够自然降解,且不受季节变化的影响.

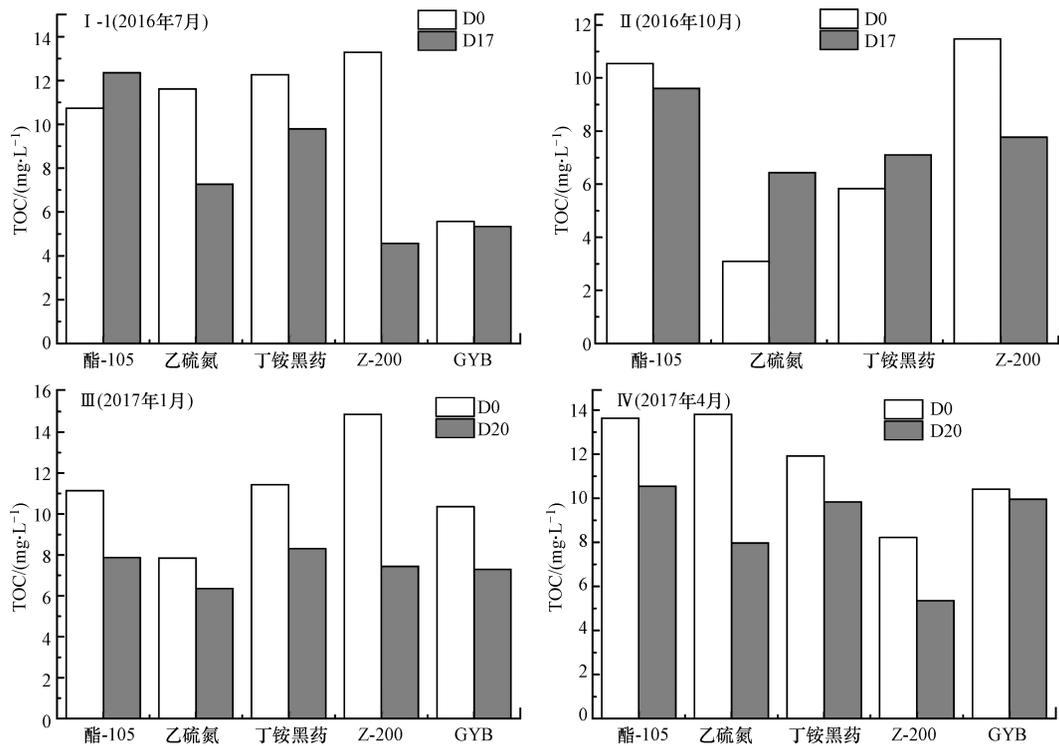


图 6 各阶段 TOC 值变化(D0、D17、D20 分别指第 0 d、第 17 d、第 20 d)

Fig.6 TOC changes over time at each stage(D0, D17, D20 means the area day, the 17th day, the 20th day, respectively)

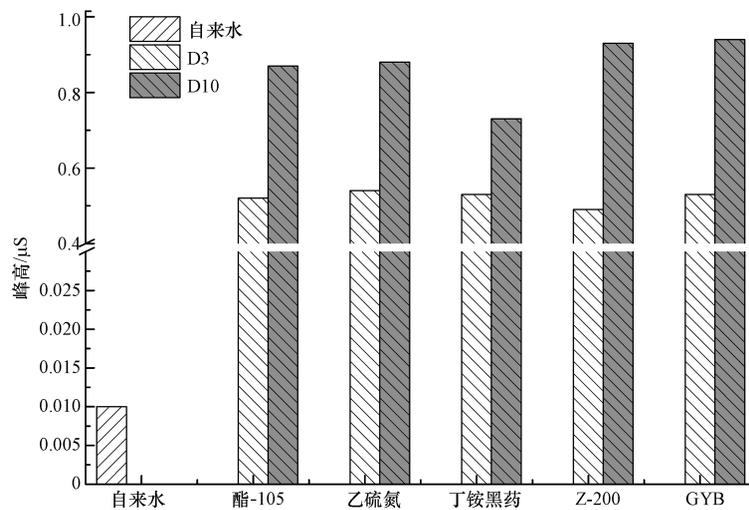


图 7 第IV阶段样品中 NO_3^- 变化(D3、D10 分别指第 3 d、第 10 d)

Fig.7 NO_3^- changes over time at stage IV (D3 and D10 means the third day and the 10th day respectively)

- (2) 太阳辐照对酯-105、乙硫氮作用明显.
- (3) GYB 和丁铵黑药因其含有稳定的芳香环或者较长的碳链,受太阳辐照的影响较小.
- (4) 冬季的自然冻融对 GYB 和 Z-200 的去除有一定影响.
- (5) 通过 TOC 及溶液 NO_3^- 分析发现,选矿药剂即使在自然条件下有较高的降解率,也很难彻底矿化.

参考文献 (References)

- [1] 张懿铨, 李炳元, 郑度. 论青藏高原范围与面积[J]. 地理研究, 2002, 21 (1):1-8.

- ZHANG Y L, LI B Y, ZHENG D. A discussion on the boundary and area of the Tibetan Plateau in China[J]. *Geographical Research*, 2002, 21 (1):1-8(in Chinese).
- [2] SHENGO L M, GAYDARDZHIEV S, KALENGA N M. Assessment of water quality effects on flotation of copper-cobalt oxide ore[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 65:145-148.
- [3] 刘馥雯, 郭琳, 刘晨, 等. 选矿废水处理及回用技术进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8 (1):134-138.
LIU F W, GUO L, LIU C, et al. Progress on treatment and reuse technologies of mineral processing wastewater[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(1):134-138(in Chinese).
- [4] 况琪军, 夏宜琤, 李植生. 六种选矿药剂对藻类的毒性比较[J]. *水生生物学报*, 1992, 16(3):245-250.
KUANG Q J, XIA Y Z, LI Z S. Comparison of the toxicities of six mine floatation agents to algae[J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 1992, 16(3):245-250(in Chinese).
- [5] 郝艳, 吴小莲, 莫测辉, 等. 丁铵黑药在水稻土中的降解及其影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32 (6):1454-1458.
HAO Y, WU X L, MO C H, et al. Degradation and influence factors of ammonium butyl aerofloat in paddy soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6):1454-1458(in Chinese).
- [6] 陈彩霞, 栾和林. 关注选冶药剂中的有毒有害物质[J]. *矿冶*, 2016, 25 (2):67-70.
CHEN C X, LUAN H L. Attention to toxic and hazardous substances in beneficiation and metallurgy reagents [J]. *Mining and Metallurgy*, 2016, 25 (2):67-70(in Chinese).
- [7] 栾和林, 喻晗, 邹畅, 等. 复合污染状态下尾矿区有害化学品的迁移研究[J]. *环境化学*, 2006, 25(2):207-210.
LUAN H L, YU H, ZOU C, et al. Study on the migration rule of compound mineral processing reagents in tailing area of compound contamination [J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(2):207-210(in Chinese).
- [8] 林海, 周义华, 董颖博, 等. 浮选药剂对铅锌尾矿中重金属微生物溶出的影响[J]. *中国环境科学*, 2015, 35 (11):3387-3395.
LIN H, ZHOU Y H, DONG Y B, et al. Influence of flotation reagents for the release of heavy metals in lead-zinc tailings by bioleaching [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(11):3387-3395(in Chinese).
- [9] SCHAIDER L A, SENN D B, BRABANDER D J, et al. Characterization of zinc, lead, and cadmium in mine waste: Implications for Transport, Exposure, and Bioavailability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (11):4164-4171.
- [10] 翁建浩, 王睿, 黄道玉. 选矿废水中残余黄药降解规律的试验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2001, 30(5):18-21, 41.
WENG J H, WANG R, HUANG D Y. Study on degradation law of remaining xanthate in mineral processing waste water [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2001, 30(5):18-21, 41(in Chinese).
- [11] 赵永红, 成先雄, 谢明辉, 等. 选矿废水中黄药自然降解特性的研究[J]. *矿业安全与环保*, 2006, 33(6):33-34.
ZHAO Y H, CHENG X X, XIE M H, et al. Study on natural degradation characteristics of xanthate in mineral processing waste water [J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2006, 33(6):33-34(in Chinese).
- [12] 赵亮, 刘文刚, 魏德洲, 等. 乙硫氮在水体中的降解特性 [J]. *金属矿山*, 2016, 480 (6):189-192.
ZHAO L, LIU W G, WEI D Z, et al. Degradation Characteristics of Sodium Diethyldithiocarbamate in Solution[J]. *Metal Mine*, 2016, 480 (6):189-192(in Chinese).
- [13] 罗仙平, 陈春飞, 梁任章, 等. La/TiO₂制备及其光催化降解浮选药剂酯-105 的研究[J]. *稀有金属*, 2015, 39(11)1010-1017.
LUO X P, CHEN C F, LIANG R Z, et al. Preparation of La/TiO₂ and photocatalytic degradation of floatation collector ester-105 [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 39(11)1010-1017(in Chinese).
- [14] LUO X P, WANG J Y, WANG C Y, et al. Degradation and mineralization of benzohydroxamic acid by synthesized mesoporous La/TiO₂ [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(10), 997; doi:10.3390/ijerph13100997
- [15] 祝思频, 王春英, 王俊蔚, 等. Gd 掺杂锐钛 TiO₂ 光催化剂的制备及降解苯甲羟肟酸活性[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45 (10): 1523-1529.
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):1523-1529(in Chinese).
- [16] 朱玉霜, 朱建光编著, 浮选药剂的化学原理修订版[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1996.
ZHU Y S, ZHU J G. Chemistry principles of Flotation reagents [M]. Changsha: Central South Industrial University Press, 1996 (in Chinese).
- [17] 韩惟怡. 典型羟肟酸类捕收剂生物降解特性及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
HAN W Y. Study on the characteristics and mechanism of biodegradation of typical hydroxamic acid floatation collectors[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012(in Chinese).
- [18] 刘如金. 用苯硫氨酯分选铜铅锌硫化矿石的应用研究[J]. *国外金属矿选矿*, 1996, 32 (10):24-26.
LIU R J. Application study of Febantel-D6 on Cu-Pb-Zn sulfur ore [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1996, 32 (10):24-26 (in Chinese).
- [19] ZHANG Y, Li C Y, ZHANG X Y, et al. The research on purification mechanism of natural cool energy and its application in wastewater treatment[J]. *Energy Procedia*, 2011, 5: 2554-2561.
- [20] 陈悦佳, 赵庆良, 柳成才. 冻融处理对不同阴极极型 MFC 产电及有机物降解的影响[J]. *中国环境科学*, 2015, 35 (5): 1359-1367.
CHEN Y J, ZHAO Q L, LIU C C. Effect of sludge freezing/thawing on electricity generation and organic degradation in different types of cathode MFCs[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35 (5):1359-1367(in Chinese).
- [21] 费学宁, 杜国银, 刘晓平, 等. 自然冷能处理溴氨酸水溶液方法的初步研究[J]. *化工进展*, 2008, 28 (7):1074-1079.
FEI X N, DU G Y, LIU X P, et al. Preliminary treatment of bromamine acid aqueous solution by natural cold energy [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008, 28 (7):1074-1079(in Chinese).
- [22] 李鹏, 徐风, 郭超. 几种测定选矿废水中丁铵黑药含量的方法研[J]. *中国矿山工程*, 2017, 46 (1):53-56, 68.
LI P, XU F, GUO C. Several methods of determining the content of ammonium dibutyl dithiophosphate in wastewater of mineral processing [J]. *China Mine Engineering*, 2017, 46 (1):53-56, 68(in Chinese).