

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018091305

张大超, 吴梦, 陈敏, 等. VUV/O₃降解选矿废水残留药剂实验探究[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1675-1682.

ZHANG Dachao, WU Meng, CHEN Min, et al. Degradation of residual medicament of mineral processing wastewater by VUV/O₃ [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1675-1682.

VUV/O₃ 降解选矿废水残留药剂实验探究*

张大超^{1,2**} 吴梦^{1,2} 陈敏^{1,2} 邓晓裕^{1,2} 王春英^{1,2}

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院, 赣州, 341000; 2. 江西省矿冶环境污染控制重点实验室, 赣州, 341000)

摘要 以选矿废水残留药剂降解为研究目标, 本文对 VUV/O₃ (vacuum ultraviolet, VUV, 真空紫外) 降解松醇油进行了实验研究, 考察了废水初始 pH 值、O₃ 浓度、污染物初始浓度、反应时间、共存阴阳离子等因素对 VUV/O₃ 降解松醇油效果的影响, 并得到最佳实验条件. 实验表明, 在 VUV 光源功率 15 W、O₃ 浓度为 6 g·h⁻¹、废水初始 pH 8.0 的条件下, VUV/O₃ 对松醇油的降解效果最好, 反应时间 15 min, 降解率就能达到 99.99%; SiO₃²⁻、CO₃²⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺ 等 6 种共存离子对 VUV/O₃ 去除松醇油的效果均起抑制作用, 其影响作用大小顺序为: CO₃²⁻ > Ca²⁺ > SiO₃²⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ (Na⁺). VUV/O₃ 在降解松醇油的过程中, 反应 20 min 后, 溶液 TOC 的降解率达到平衡, 为 70.88%, 而松醇油的降解率为 99.14%; 通过添加叔丁醇抑制剂对降解过程进行活性机理分析, 认为 ·OH 在 VUV/O₃ 降解松醇油过程中起主要作用.

关键词 VUV/O₃ 法, 高级氧化, 松醇油, 羟基自由基.

Degradation of residual medicament of mineral processing wastewater by VUV/O₃

ZHANG Dachao^{1,2**} WU Meng^{1,2} CHEN Min^{1,2} DENG Xiaoyu^{1,2} WANG Chunying^{1,2}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, 341000, China;

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

Abstract: In this paper, the degradation of pine oil by VUV/O₃ (vacuum ultraviolet, VUV, vacuum ultraviolet) was studied. The influence of the initial pH value, O₃ concentration, initial concentration of pollutants, reaction time and coexisting ions on VUV/O₃ degradation of pine oil was investigated, and the optimum experimental conditions were obtained. The experiments showed that VUV/O₃ has the best degradation effect on pine oil with the degradation rate of 99.99% under the conditions of VUV light source was 15W, O₃ concentration was 6 g·h⁻¹, initial pH 8, and the reaction time was 15 min. Six kinds of coexisting ions, such as SiO₃²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺ and Ca²⁺, inhibited the effect of VUV/O₃ on the removal of pine oil. The order of effect was CO₃²⁻ > Ca²⁺ > SiO₃²⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ (Na⁺). In the process of VUV/O₃ degradation of pine oil, the degradation rate of TOC reached a balance of 70.88% in the solution and of the pine oil was 99.14% after the reaction time of 20 min. The activity mechanism of the degradation process was analyzed by adding *t*-BuOH inhibitors. It was considered that ·OH played a major role in the process of VUV/O₃ degradation of pine oil.

2018年9月13日收稿(Received: September 13, 2018).

* 博士后科学基金(2015M582776XE, 2016T90967)赞助.

Supported by Postdoctoral Science Foundation Project(2015M582776XE, 2016T90967).

** 通讯联系人, E-mail: dachaozhang@sina.com, Tel: 13766377328

Corresponding author, E-mail: dachaozhang@sina.com, Tel: 13766377328

Keywords: VUV/O₃ method, advanced oxidation, pine oil, hydroxyl radical.

近年来,随着环保要求的不断提高,选矿废水深度处理与资源化受到到矿山企业的高度重视^[1-3].目前,制约矿山选矿废水大规模回用的主要难题之一,便是废水中残留有大量浮选药剂,传统处理工艺对其降解效果较差,不能达到回用于选矿流程的要求^[4].因此,研究处理成本低,能高效降解选矿废水中残留选矿药剂的工艺成为必然,其中高级氧化技术被认为是一项颇具前景的技术^[5-8].

松醇油是浮选过程中常用的一种起泡剂,主要成分为萜烯醇,黄棕色油状透明液体,具有松香味,进入水体能引起水体感观性能的变化^[9].含松醇油的浮选废水难以降解,废水循环利用时会降低浮选指标,容易堵塞管道^[10-11].张小娟等^[12]采用从尾矿库周围土壤中分离出来的菌株 KS-1 对松醇油实际废水 COD 进行处理时发现,在温度 25 ℃、废水 pH 值为 6.0、接种量为 5% 的条件下,反应 48 h 内,废水 COD 降解率达到 83.91%,且搅拌可以增加菌株 KS-1 对溶液 COD 的去除率.但根据目前文献资料,松醇油是一种难生物降解的物质,生物法对松醇油废水的降解研究较少并且存在一定不足^[13].杜青平等^[14]从铅锌矿的污泥中筛选出了 4 株优势菌对松醇油进行降解实验,研究表明,对进水 COD 高达 480 mg·L⁻¹ 的松醇油废水,7 d 后出水可降到 40 mg·L⁻¹.梁杰慧等^[9]对降解松醇油的菌种进行优化,实验表明,在 pH 4,接种量 15%,松醇油的浓度为 300 mg·L⁻¹,在反应 4 d 后,COD 的降解率为 65.91%.虽然从研究结果来看,利用生物法对松醇油进行降解达到了一定的效果,可降解时间过长,在实际工程应用中,并不经济合理.欧阳魁^[15]采用臭氧氧化法对浓度为 25 mg·L⁻¹ 的松醇油废水进行降解,其降解效果较好,可达到 80% 以上.高级氧化技术对难生物降解的有机物呈现了很大的优越性.

本文选择松醇油为研究对象,探讨 VUV/O₃ 联合工艺降解松醇油废水的效果,研究其影响因素,测定反应过程中废水 pH、TOC 等指标的变化,探索 VUV/O₃ 降解松醇油模拟废水的主要作用过程.

1 材料与方 法 (Materials and methods)

1.1 实验装置

本研究的实验装置主要由臭氧发生装置、反应装置、尾气吸收装置构成,如图 1 所示.其中反应装置为自制气液接触反应器,反应器设置为圆柱形,有效容积($\Phi \times H = 65 \text{ mm} \times 480 \text{ mm}$)约为 1500 mL,真空紫外灯 (GPH303T5VH/4P,功率为 15 W) 置于反应装置的中轴线上,灯管外部有石英管套加以保护.

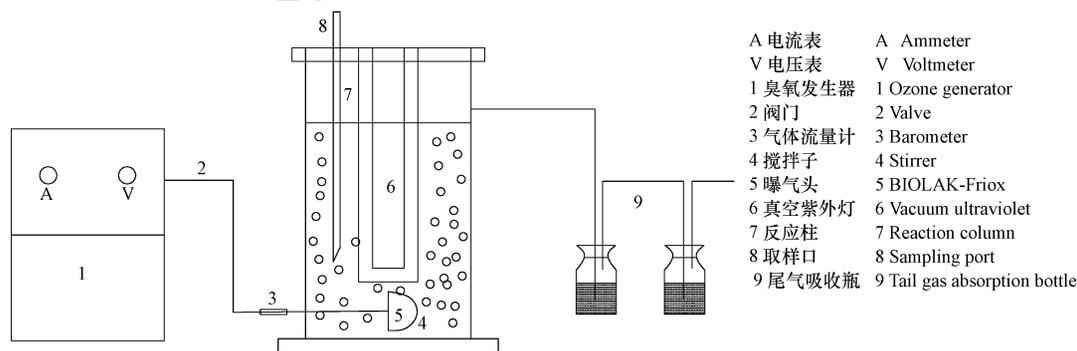


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental device

1.2 实验方法

蒸馏水做为溶剂,HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 值,配制 1500 mL、初始浓度 15 mol·L⁻¹ 的松醇油废水.将配制好的废水倒入装置中,待臭氧发生器运行稳定后,通入 O₃,打开真空紫外灯,计时开始,反应一定时间后取样测定降解效果.每一组实验重复 3 次.

共存离子选择:石灰作为一种凝结剂,为了使浮选泡沫保持一定的粘度,引入了 Ca²⁺ 和 CO₃²⁻;而水玻璃是分散剂,比如浮选钨矿时会加入大量的水玻璃,引入了 SiO₃²⁻;硫酸作为活化剂,浮选时硫酸的使

用,引入了 SO_4^{2-} [16-18];同时,在选矿的过程中会加入 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 值,带入了 Na^+ 和 Cl^- 。共存离子会对选矿废水的降解效果造成影响,因此,为了使模拟废水尽可能类似实际选矿废水,本文选择加入适量的 SiO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 离子,探究选矿废水共存离子对 VUV/O₃降解松醇油效果的影响。

共存离子配制:蒸馏水做为溶剂,分别加入一定量的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 CaCl_2 ,配制成各阴、阳离子浓度均为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的松醇油废水。

1.3 分析测定方法

在本实验中采用了标准曲线法(在一定的浓度范围内($0-30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),所测得的吸光度与溶液中待测物质的浓度呈正比)测定溶液中松醇油的浓度;在检测过程中要注意气泡、小颗粒物质等因素对测定结果的影响。采用紫外-可见分光光度计(SP-756PC)对不同浓度的松醇油进行光谱扫描,发现松醇油在 $190-400 \text{ nm}$ 波长范围内的最大吸收峰为 241 nm ;同时,在 241 nm 最大吸收峰处测其吸光度,通过线性回归得到浓度与吸光度之间的关系, $y=0.077x-0.0088$,其中 $R^2=0.9998$ 。pH 采用 PHS-3C 型 pH 计(上海仪电)测定;溶液 TOC 采用 vario TOC 型总有机碳分析仪(德国 Elementar 公司)测定。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 VUV、O₃和 VUV/O₃工艺降解松醇油对比试验研究

在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,光源功率 15 W ,松醇油初始浓度为 $15 \pm 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液初始 pH 值为 8.0 ± 0.1 ,臭氧浓度为 $6 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$,反应时间为 30 min ,考察 VUV、O₃和 VUV/O₃等 3 种工艺对松醇油模拟废水的降解效果,结果如图 2 所示。

由图 2 可知:总体来说,随着降解时间的增加,VUV、O₃和 VUV/O₃等 3 种工艺对模拟废水目标污染物松醇油的降解率是逐渐增加的;同等反应条件下,3 种工艺对松醇油模拟废水的降解效果: $\text{VUV/O}_3 > \text{O}_3 > \text{VUV}$ 。反应 10 min 后,VUV、O₃和 VUV/O₃等 3 种工艺对目标污染的降解率分别为: 29.30% 、 70.82% 、 95.30% ,因此本文选择 VUV/O₃工艺对松醇油模拟废水进行降解。

2.2 初始 pH 对松醇油模拟废水降解效果影响

在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,光源功率 15 W ,松醇油初始浓度为 $15 \pm 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,臭氧浓度为 $6 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$,反应时间为 30 min ,考察模拟废水不同初始 pH (4.01 、 6.00 、 8.01 、 9.99 、 12.00) 条件下,VUV/O₃工艺对松醇油降解效果的影响,结果如图 3 所示。

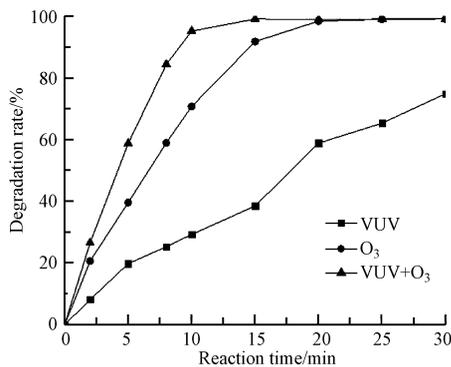


图 2 VUV、O₃和 VUV/O₃工艺对松醇油降解效果对比分析

Fig.2 Comparison of degradation effects of VUV, O₃ and VUV/O₃ on pine oil

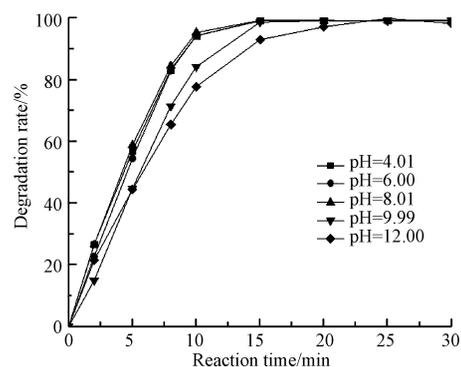


图 3 初始 pH 对松醇油模拟废水降解效果的影响

Fig.3 Effect of initial pH on degradation of pine oil

由图 3 可知,随着反应时间的增加,不同 pH 松醇油模拟废水在 VUV/O₃作用下的降解率都呈现快速增加直至平稳的趋势,降解率增加的速率虽有差异,但总体上差异不大,相比较而言,pH=12 时降解

率的增加速率最慢, pH=9.99 次之. 考虑工程实际, 认为废水初始 pH=8.01 为最佳反应 pH 值, O_3 浓度为 $6\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, 电源功率为 15 W, 反应时间 15 min 时降解率达到 99.99%.

2.3 臭氧浓度对松醇油模拟废水降解效果的影响

在 25 °C 条件下, 光源功率 15 W, 松醇油初始浓度为 $15\pm 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 废水初始 pH 为 8.0 ± 0.1 , 反应时间为 30 min, 考察不同 O_3 浓度 ($2, 4, 6, 8\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$) 条件下, VUV/ O_3 工艺对松醇油模拟废水的降解效果, 结果如图 4 所示.

由图 4 可知, O_3 浓度在 $2\text{—}8\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 范围内, VUV/ O_3 对松醇油模拟废水的降解率随着 O_3 浓度的增加呈现先增加后趋于平衡的趋势; 其中 O_3 浓度为 $6\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 反应 15 min 后, VUV/ O_3 对松醇油废水的降解率就达到 99.20%. VUV/ O_3 对松醇油模拟废水的降解过程, 随着 O_3 浓度的增大, 溶液中的 O_3 量及溶液中生成的强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 O_3 等不断增多, 有利于目标污染物的去除; 之后, 随着 O_3 浓度的继续增大, 溶液中的 O_3 量及溶液中生成的强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 O_3 等将不再增多, 且溶液中 O_3 的产耗达到了一个相对平衡, VUV/ O_3 对松醇油模拟废水的降解率将不再增加.

2.4 溶液初始浓度对松醇油模拟废水降解效果的影响

在 25 °C 条件下, 光源功率 15 W, 臭氧浓度为 $6\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, 溶液初始 pH 值为 8.00 ± 0.1 , 反应时间为 30 min, 考察松醇油不同初始浓度 ($9.54, 14.88, 20.49\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 条件下, VUV/ O_3 工艺对松醇油模拟废水降解效果的影响, 结果如图 5 所示.

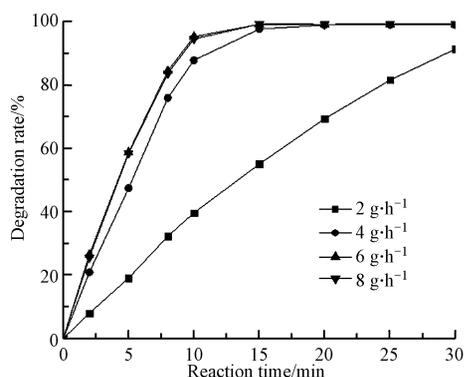


图 4 O_3 浓度对松醇油模拟废水降解效果的影响

Fig.4 Effect of O_3 concentration on degradation of pine oil

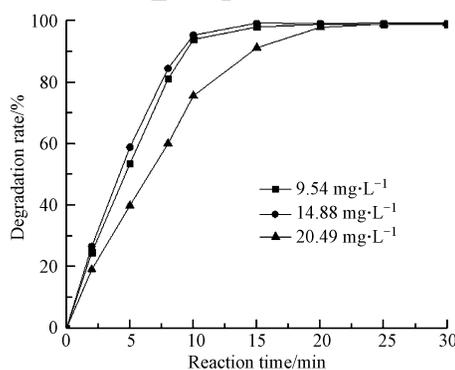


图 5 溶液初始浓度对松醇油模拟废水降解效果的影响

Fig.5 Effect of initial concentration of solution on degradation of pine oil

由图 5 可知, VUV/ O_3 对松醇油模拟废水 ($9.54, 14.88, 20.49\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 降解效果较好, 反应 15 min 后, VUV/ O_3 对不同初始浓度松醇油废水的降解率均可达到 90% 以上. 15 min 内, VUV/ O_3 对初始浓度为 $14.88\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 松醇油废水的降解效果最好, 分析认为, 当溶液初始浓度较低时会导致溶液中 O_3 浓度增高, 抑制 VUV/ O_3 对污染物的降解; 若溶液初始浓度较高时, VUV/ O_3 产生的 O_3 不能及时与溶液中的污染物进行反应, 降低 VUV/ O_3 对污染物的降解率.

整体来看, 在一个较宽的浓度范围内, VUV/ O_3 对松醇油废水均有良好的去除效果, 反应 20 min 后, VUV/ O_3 对初始浓度为 $9.54, 14.88, 20.49\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 松醇油废水的降解率分别为 98.80%、99.14%、97.86%.

2.5 反应时间对松醇油模拟废水降解效果的影响

在 25 °C 条件下, 光照强度 15 W, 松醇油初始浓度为 $15\pm 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=8.00±0.1, 臭氧浓度为 $6\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, 考察不同反应时间 (2, 5, 8, 10, 15, 20, 30 min) 条件下, VUV/ O_3 工艺对松醇油模拟废水降解效果的影响, 结果如图 6 所示.

由图 6 可知, 在 25 °C, pH 值为 7.99, 光照强度 15 W, 松醇油初始浓度为 $14.88\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 臭氧浓度为 $6\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 条件下, VUV/ O_3 对松醇油废水降解率随着反应时间的增加而逐步增加, 反应 15 min 后, 降解率达到平衡, 为 99.14%.

2.6 共存离子对松醇油废水降解效果的影响

在 25 °C 条件下, 光照强度 15 W, 松醇油初始浓度为 $15\pm 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=8.00±0.1, 臭氧浓度为

6 g·h⁻¹,反应时间为 30 min,考察 SiO₃²⁻、CO₃²⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺等 6 种共存阴、阳离子条件下,VUV/O₃工艺对松醇油模拟废水降解效果的影响,结果如图 7 所示。

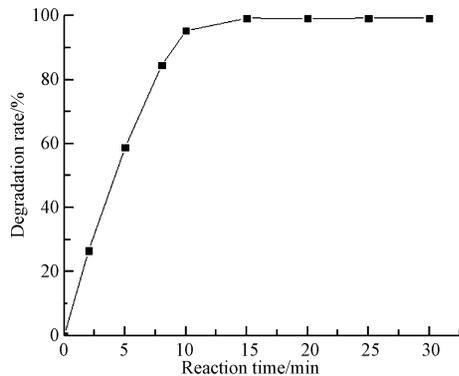


图 6 反应时间对松醇油废水降解效果的影响

Fig.6 Effect of reaction time on degradation of pine oil

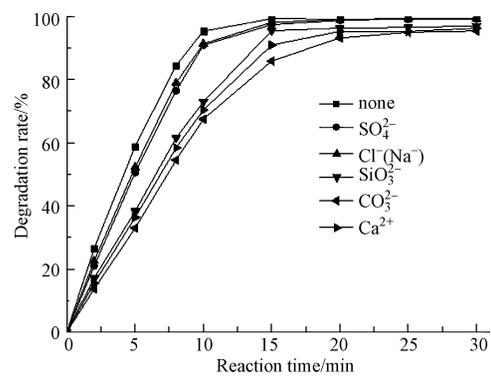


图 7 共存离子对松醇油废水降解效果的影响

Fig.7 Effect of coexisting ions on degradation of pine oil

由图 7 可知:VUV/O₃降解松醇油废水的过程中,6 种共存离子对 VUV/O₃降解松醇油废水的影响作用大小为:CO₃²⁻>Ca²⁺>SiO₃²⁻>SO₄²⁻>Cl⁻(Na⁺),且 6 种离子对松醇油的降解均起抑制作用;反应 10 min 后,VUV/O₃对松醇油废水的去除率与无共存离子相比,分别下降了 27.85%、24.95%、22.40%、5.42%、4.01%。分析认为在碱性的环境中,Ca²⁺的加入会消耗溶液中大量的·OH,与目标污染物形成竞争关系,降低 VUV/O₃对松醇油废水的去除效果;而 CO₃²⁻是·OH猝灭剂,能够与·OH快速反应并生成一种氧化性低于·OH的氧化剂CO₃⁻,从而使溶液降解效率下降;同时,SO₄²⁻在溶液中·OH的产生量大于·OH的消耗量,促进 VUV/O₃对松醇油废水的降解效果;水玻璃的添加会引入大量的 SiO₃²⁻,在碱性环境中会发生水解,提高 VUV/O₃对松醇油废水的降解率;Cl⁻(Na⁺)的加入对 VUV/O₃降解松醇油废水的过程没有明显的影响,反应 10 min 后,降解效果基本相同。

2.7 VUV/O₃降解松醇油过程中溶液 pH 的变化

在 25 ℃条件下,光照强度 15 W,松醇油初始浓度为 15±0.5 mg·L⁻¹,臭氧浓度为 6 g·h⁻¹,溶液初始 pH 值为 4.01、6.00、8.01、9.99、12.00,反应 30 min 后,pH 分别下降了 0.36、2.14、3.52、4.28、0.63,分析认为,VUV/O₃在废水中生成的·OH与目标污染物发生反应的同时,伴随着 H⁺的产生,使溶液的 pH 下降。

2.8 VUV/O₃降解松醇油过程中溶液 TOC 的变化

在 25 ℃条件下,光照强度 15 W,溶液初始 pH 值为 8.00±0.1,松醇油初始浓度为 15±0.5 mg·L⁻¹,臭氧浓度为 6 g·h⁻¹,反应时间为 30 min,考察 VUV/O₃工艺降解松醇油废水过程中溶液 TOC 的变化规律,结果如图 8 所示。

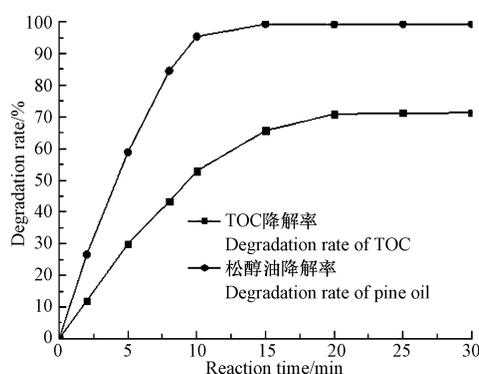


图 8 VUV/O₃降解松醇油溶液 TOC 变化规律

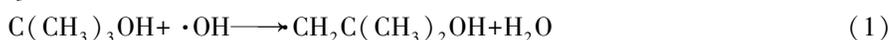
Fig.8 Change of TOC in VUV/O₃ degradation pine oil

由图 8 可以看出,在 0—20 min,溶液 TOC 的降解率随着反应时间的增加而升高,反应 20 min 后,溶液

TOC 的降解率达到平衡,为 70.88%,此时,松醇油浓度的降解率为 99.14%。推断 VUV/O₃ 在降解松醇油废水的过程中,不能将松醇油完全氧化成 CO₂ 或其它含 C 的小分子物质逸出,生成了其它小分子中间产物。

2.9 VUV/O₃ 降解松醇油废水活性机理分析

通常 VUV/O₃ 在水中会产生大量的强氧化性物质 ·OH, ·OH 氧化是降解废水中有机物的主要过程。为确定 VUV/O₃ 降解松醇油的主要过程也是如此,设计实验进行验证。有关研究表明:叔丁醇(*t*-BuOH, TBA)因其结构稳定且很难与 O₃ 直接反应,是实验室广泛应用的 ·OH 抑制剂^[16]; 本文通过添加叔丁醇抑制剂来验证 ·OH 在 VUV/O₃ 降解松醇油废水过程中所起的作用。反应公式如下^[19-20]:



在 25 °C 条件下,光照强度 15 W,溶液初始 pH 为 8.0±0.1,臭氧浓度为 6 g·h⁻¹,1500 mL 初始浓度为 15±0.5 mg·L⁻¹ 的松醇油废水,分别加入 0、20、50、100 mg·L⁻¹ 的叔丁醇(TBA)于废水中,反应 30 min,观察 VUV/O₃ 对松醇油废水的去除率随时间的变化规律,结果如图 9 所示。

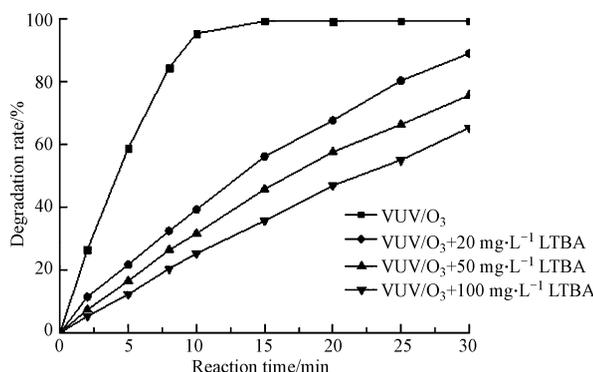


图 9 叔丁醇的投加量对 VUV/O₃ 去除松醇油废水的影响

Fig.9 Effect of *t*-BuOH dosage on VUV/O₃ removal of pine oil wastewater

由图 9 可以看出,当向模拟废水中投加不同量的叔丁醇时,VUV/O₃ 对废水模拟中的松醇油降解呈现出明显的差异。对于未加叔丁醇的对照实验,在反应 15 min 后,降解率便可以可以达到 99.23%,而投加叔丁醇量分别为 20、50、100 mg·L⁻¹ 的降解率只有 56.13%、45.71%、35.66%,并呈现除叔丁醇投加量越大,降解率越低的现象。所以,叔丁醇的投加,可明显抑制 VUV/O₃ 对松醇油废水的降解效果,由此可推断 VUV/O₃ 在降解松醇油废水的过程中,生成的 ·OH 对松醇油废水的降解效果起主要作用。

3 结论 (Conclusion)

(1) 采用 VUV/O₃ 降解松醇油模拟废水发现:同等反应条件下,三种工艺对松醇油模拟废水的降解效果顺序从高到低为:VUV/O₃ > O₃ > VUV。

(2) VUV/O₃ 降解松醇油模拟废水的实验表明,溶液初始 pH 为 8, O₃ 浓度为 6 g·h⁻¹,光源功率为 15 W, VUV/O₃ 对松醇油废水的降解效果最好,反应 15 min 后的降解率达到 99.99%,反应会使模拟废水的 pH 下降;同时, SiO₃²⁻、CO₃²⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺ 等 6 种共存离子均对 VUV/O₃ 降解松醇油起抑制作用,抑制影响从大到小的顺序为:CO₃²⁻ > Ca²⁺ > SiO₃²⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ (Na⁺)。

(3) 溶液在强碱性环境中,会降低 VUV/O₃ 对松醇油废水的降解效果;反应时间达到 30 min 后, VUV/O₃ 对不同初始 pH 松醇油废水的降解率均可以达到 99% 以上。

(4) VUV/O₃ 在降解松醇油废水的过程中,反应 20 min 后,溶液 TOC 的降解达到平衡,降解率为 70.88%,而松醇油的降解率为 99.14%,表明 VUV/O₃ 不能将松醇油完全氧化成 CO₂ 或其它含 C 的小分子物质逸出。

参考文献 (References)

[1] 吴乔松,顾继东,王庆伟,等.多金属选矿废水深度处理与回用试验研究[J].广东化工,2016,43(8):115-117.

- WU Q S, GU J D, WANG Q W, et al. Experimental study on deep treatment and reuse of polymetallic ore dressing wastewater[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(8): 115-117(in Chinese).
- [2] 白小霞,杨庆,丁响,等.催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J].化工进展,2016,35(1):263-268.
BAI X X, YANG Q, DING Y, et al. Advances in catalytic ozonation for treatment of refractory petrochemical wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(1): 263-268(in Chinese).
- [3] SONG S, HE Z Q, CHEN J M. US/O₃ combination degradation of aniline in aqueous solution[J]. Ultra-sonics Sonochemistry, 2007, 14(1): 84-88.
- [4] 刘霞雯,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 in treatment and reuse of mineral processing wastewater[J]. Nonferrous metal science and engineering, 2017, 8(1): 134-138(in Chinese).
- [5] 王自超,刘兴宇,宋永胜.臭氧生物活性炭工艺处理某多金属硫化矿浮选废水的小试研究[J].环境工程学报,2013,5(1): 1723-1728.
WANG Z C, LIU X Y, SONG Y S. Experimental study on treatment of flotation wastewater from polymetallic sulfide ore by ozone bioactive carbon process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 5(1): 1723-1728(in Chinese).
- [6] 孙怡,于利亮,黄浩斌,等.高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J].化工学报,2017,68(5):1743-1756.
SUN Y, YU L L, HUANG H B, et al. Research and development trend and application progress of advanced oxidation technology for treatment of refractory organic wastewaters[J]. Journal of Chemical Industry, 2017, 68(5): 1743-1756(in Chinese).
- [7] EVGENIA I, MIKA S. The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013 20(11): 7878-7899.
- [8] 邢瑞,温东辉,唐孝炎.紫外与真空紫外深度处理焦化废水的试验研究[J].北京大学学报(自然科学版),2012,48(4):639-646.
XING R, WEN D H, TANG X Y. Experimental study on deep treatment of coking wastewater by ultraviolet and vacuum ultraviolet[J]. Journal of Peking University(Natural Science Edition), 2012, 48(4): 639-646(in Chinese).
- [9] 梁杰慧,孙水裕,杜青平,等.松醇油降解菌的分离鉴定及降解条件优化[J].中国有色金属学报,2012,22(11):3278-3284.
LIANG J H, SUN S Y, DU Q P, et al. Separation, identification and optimization of degradation conditions of terpinol oil degradation bacteria[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3278-3284(in Chinese).
- [10] DONG Y B, LIN H, LIU Q L, et al. Treatment of flotation wastewater using biological activated carbon[J]. Journal of Central South University, 2014, 21(9): 3580-3587.
- [11] CHEN C, CHEN H, GUO X, et al. Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 2782-2791.
- [12] 张小娟,孙水裕,杜青平,等.含松醇油实际选矿废水的COD生物降解[J].环境工程学报,2013,7(11):4241-4245.
ZHANG X J, SUN S Y, DU Q P, et al. COD biodegradation of practical mineral processing wastewater containing terpinol oil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(11): 4241-4245(in Chinese).
- [13] FENG D, DEVENTER J S J V, ALDRICH C. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags[J]. Separation & Purification Technology, 2004, 40(1):61-67.
- [14] 杜青平,卢仁钵,郑志成,等.4株优势菌联合挂膜对松醇油废水的治理[J].环境工程学报,2016,10(7):3396-3400.
DU Q P, LU R B, ZHENG Z C, et al. Treatment of pine oil wastewater with joint biofilm of four predominant strains[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(7): 3396-3400(in Chinese).
- [15] 欧阳魁.臭氧法处理硫化矿选矿废水的新工艺及其机理研究[D].长沙:中南大学,2009.
OU Y K. Study on the new process and mechanism of ozone treatment of sulfide ore dressing wastewater[D]. Changsha: Central South University, 2009(in Chinese).
- [16] 郭志峰,马瑞欣,李国俊,等.气质联用测定超声波降解废水中的苯酚含量及机理研究[J].河北大学学报(自然科学版),2005,5(3):290-295.
GUO Z F, MA R X, LI G J, et al. Study on the determination of phenol content and mechanism in wastewater degradation by ultrasonic[J]. Journal of Hebei University(Natural Science Edition), 2005, 5(3): 290-295(in Chinese).
- [17] CHEN Q Q, WU P X, LI Y Y, et al. Heterogeneous photo-Fenton photo degradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials. 2009, 168(2/3): 901-908.
- [18] 王兵,张悦,任宏洋,等.Mn₃O₄催化臭氧化钴并废水的作用机理[J].环境工程学报,2015,9(10):4811-4816.
WANG B, ZHANG Y, REN H Y, et al. The action mechanism of Mn₃O₄ catalytic ozonated drilling wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(10): 4811-4816(in Chinese).
- [19] 张大超,陈敏,代振鹏,吴速英,王春英.真空紫外/空气氧化降解苯甲羟胺模拟废水[J].化工进展,2017,36(7):2639-2645.
ZHANG D C, CHEN M, DAI Z P, et al. The simulated wastewater was degraded by vacuum ultraviolet/air oxidation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(7): 2639-2645(in Chinese).
- [20] 李学艳,高乃云,沈吉敏,等.O₃/H₂O₂降解水中致嗅物质2-MIB的效能与机理[J].环境科学学报,2009,29(2):344-352.
LI X Y, GAO N Y, SHEN J M, et al. Efficiency and mechanism of O₃/H₂O₂ degradation of 2-mib in water[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 29(2): 344-352(in Chinese).