

张萌, 柳建设. 2011 臭氧氧化浮选药剂丁基黄原酸钾反应动力学研究 [J]. 环境科学学报, 31(3): 511-517

Zhang M, Liu J S. 2011 Kinetics of flotation reagents potassium n-butyl xanthate oxidation by ozone in water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(3): 511-517

臭氧氧化浮选药剂丁基黄原酸钾反应动力学研究

张萌, 柳建设*

东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620

收稿日期: 2010-06-07 修回日期: 2010-07-13 录用日期: 2010-08-10

摘要: 烃基黄原酸盐是有色金属硫化矿浮选中经常使用的有机浮选药剂, 本文研究臭氧氧化浮选药剂丁基黄原酸钾 (potassium n-butyl xanthate, 简称 KBX) 的反应速率常数. 采用两种不同动力学模型对臭氧分子与 KBX 直接反应速率进行测定: ①直接测定臭氧消耗对数模型, ②竞争动力学模型. 当 $[KBX]_0 \geq 10[O_3]_0$, 加入叔丁醇抑制 $\cdot OH$ 产生, 在温度为 $(293 \pm 2) K$, pH 为 2.0、3.0 和 4.0 时, 第一种模型测定的直接反应速率分别为 $153.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $163.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $169.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 竞争动力学法在 pH 为 2.0, 温度为 $(293 \pm 2) K$ 时测定的直接反应速率为 $143.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 臭氧与 KBX 反应的表现反应速率常数 k_{KBX} 随着 pH 增大而增大, 当 pH 值由 6.7 增加到 7.6 时, 表现反应速率常数由 $334.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $752.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 本文还进一步研究了 pH 和 $\cdot OH$ 抑制剂叔丁醇对 KBX 去除的影响, KBX 的去除率随 pH 的升高而增大, 随着叔丁醇加入的量增大去除率有所降低, 这也说明臭氧氧化 KBX 是臭氧分子与 $\cdot OH$ 共同作用的结果.

关键词: 丁基黄原酸钾; 臭氧化; 直接反应速率; 表现反应速率

文章编号: 0253-2468(2011) 03-511-07 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Kinetics of flotation reagents potassium n-butyl xanthate oxidation by ozone in water

ZHANG Meng, LIU Jianshe*

College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620

Received 7 June 2010; received in revised form 13 July 2010; accepted 10 August 2010

Abstract Xanthates are organic flotation reagents used frequently in processing of non-ferrous metal sulfates. The oxidation rate constant for potassium n-butyl xanthate (KBX) with ozone was studied in this work. Two different kinetic models, i.e. the log-reduction of ozone with potassium n-butyl xanthate in excess and a competitive kinetic model, were applied in the determination of the rate constant. According to the first model, at pH 2.0, 3.0 and 4.0, the rate constants were $153.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $163.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $169.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively, when $[KBX]_0 \geq 10[O_3]_0$ and the well known scavenger of hydroxyl radicals tert-butanol was added to the solution. However, the competitive kinetic model gave an oxidation rate constant of $143.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at pH 2.0. The overall degradation rate constants of KBX with ozone increased with pH and varied from $334.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at pH 6.74 to $752.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at pH 7.56. The removal efficiency of KBX declined along with the increasing dose of the hydroxyl radical inhibitor tert-butanol, which suggested the ozone molecule cooperated with the hydroxyl radical to remove KBX in the oxidation process.

Keywords potassium n-butyl xanthate; ozonation; direct rate oxidation; overall rate constant

1 引言 (Introduction)

烃基黄原酸盐 (图 1, R 为烷基, Me 一般为 K 或 Na), 俗名黄药, 因为其几乎对所有的重金属硫化矿都有捕收作用, 而被广泛地运用于硫铁矿和有色金属浮选生产中. 随着矿产工业的发展, 浮选药剂使

用量也在急剧增加, 黄药不可避免地随着浮选废水的排放而存在于环境中, 对环境造成严重的污染.

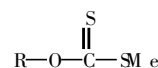


图 1 烃基黄原酸盐结构

Fig. 1 General xanthate structure

基金项目: 全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目 (No. 200549); 国家自然科学基金项目 (No. 50874032)

Supported by the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of P.R. China (No. 200549) and the National Natural Science Foundation of China (No. 50874032)

作者简介: 张萌 (1986—), 女, E-mail: zhangmeng063@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: liujianshe@dhu.edu.cn

Biography ZHANG Meng (1986—), female, E-mail: zhangmeng063@126.com; * **Corresponding author** E-mail: liujianshe@dhu.edu.cn

黄药为淡黄色粉状,在水中溶解度较大,且易发生离解、水解和分解反应 (Leja 1982),在水中易水解成黄原酸,黄原酸 pK_a 值为 2~3 为弱酸。一般地, $pH < 7$ 时黄原酸根会水解成黄原酸,生成的黄原酸进一步分解为 ROH 和 CS_2 (Rao *et al.*, 1971)。当 pH 在 7~12 时,黄药会在多价金属离子的催化作用下氧化成双黄药,双黄药在强碱环境下会水解生成 ROH、 CO_3^{2-} 、 CS_2 和 S^{2-} (Kaya 1991)。目前我国处理黄药常见的方法有调节 pH 值自然降解法 (Weng *et al.*, 2000)、酸碱中和联合曝气 (Weng *et al.*, 2001)、利用铁盐联合氧化剂沉淀 (Zhu *et al.*, 1997)、生物法处理技术 (Zhang *et al.*, 2005)、Fenton 试剂 (Zhao *et al.*, 2009) 和光催化氧化法 (Li *et al.*, 2008), 但使用臭氧氧化黄药的研究尚未引起重视。而近 20 年,国内外很多学者利用臭氧处理废水中有机物得到很好的效果 (Legube *et al.*, 1999), 所以本文拟采用臭氧氧化废水中的黄药,研究加入叔丁醇抑制 $\cdot OH$ 的情况下臭氧分子与黄药的直接反应速率和无叔丁醇存在情况下的表现速率。目前国内选矿厂最常使用的黄药为丁基黄原酸盐,本实验研究的黄药为丁基黄原酸钾。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试剂与仪器

丁基黄原酸钾 (纯度 $\geq 98\%$, 北京恒业中远化工有限公司), 其它试剂均为分析纯,且未经过进一步提纯。实验室用水为自制的蒸馏水。臭氧由臭氧发生器 (WH-H-Y, 南京沃环科技实业有限公司) 产生,以氧气为气源,臭氧投加量可以通过调节臭氧发生器电流大小、氧气流大小和通气时间来控制。配制溶液所用的水为蒸馏水,使用 H_3PO_4 和 NaH_2PO_4 调节到所需的 pH 值。

臭氧储存液: 向装有 500 mL 蒸馏水洗气瓶中连续通入 O_3/O_2 的混合气体,使得水中臭氧浓度达到饱和 (饱和溶解臭氧浓度为 $(8\sim 9) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)。

Agilent 1100 高效液相色谱仪配置紫外检测器 (美国 Agilent 公司); Oasis HLB 固相萃取柱 (Waters 公司); SK3300LH 型超声波仪器 (上海科导超声仪器有限公司); U22910 型紫外可见分光光度计 (HITACHI 公司); pH 计 (Multi 340i 德国 WTW 公司)。

2.2 实验过程

2.2.1 臭氧分子与 KBX 的化学反应计量比 在已

知浓度的臭氧水溶液 (含 0.01 mol L^{-1} 叔丁醇) 中加入已知浓度的 KBX, 确保 KBX 过量 (是臭氧量的 5~10 倍), 使臭氧瞬间被消耗, 而后测定出 KBX 的剩余浓度, 计算出臭氧分子与 KBX 的化学反应计量比。

2.2.2 臭氧分子与 KBX 直接反应速率常数 (直接法测定) 臭氧与 KBX 反应在 $(293 \pm 2) \text{ K}$ 下进行。以 6 个 100 mL 的恒温容量瓶作为反应器, 在每个恒温容量瓶中加入已知量的 KBX 和一定量 0.01 mol L^{-1} 的 $\cdot OH$ 抑制剂叔丁醇, 随后一定体积的臭氧储存溶液加入到恒温容量瓶中, 使溶液中臭氧浓度达到所需值, 加入蒸馏水定容至 100 mL。在各分析时刻 (10、20、30、40、50 和 60 s) 用靛蓝胭脂红终止反应, 以此来测量每个恒温容量瓶中臭氧的浓度。KBX 的初始浓度为 0.1 、 0.2 、 0.3 和 0.4 mmol L^{-1} , 对应的臭氧初始浓度为 0.01 、 0.02 、 0.03 和 0.04 mmol L^{-1} 。

2.2.3 臭氧分子与 KBX 直接反应速率常数 (竞争动力学法测定) 在此系列试验中, 采用竞争动力学法测量 KBX 与臭氧分子反应速率常数, 参照物选择 4-氯酚。实验在一系列 100 mL 恒温容量瓶进行, 每个恒温容量瓶中加入相同浓度的 KBX 和 4-氯酚 (0.1 mmol L^{-1} 和 0.2 mmol L^{-1}) 和一定体积的臭氧储存液 (10~50 mL), 然后定容到 100 mL, 每个恒温容量瓶中都含有 0.01 mol L^{-1} 叔丁醇。以上实验都是在 $(293 \pm 2) \text{ K}$ 和恒定的 pH 下进行。待恒温容量瓶中臭氧耗尽, 测量恒温容量瓶中基黄原酸钾和 4-氯酚的浓度。

2.2.4 臭氧与 KBX 表现反应速率常数 反应装置如图 2 所示, 向反应器中连续通入 O_3/O_2 混合气流, 当反应器臭氧浓度达到一定数值后 (使反应过程中氧化剂过量), 向反应器中加入体积远小于臭氧水体积的 KBX 溶液, 使 KBX 的初始浓度为 10

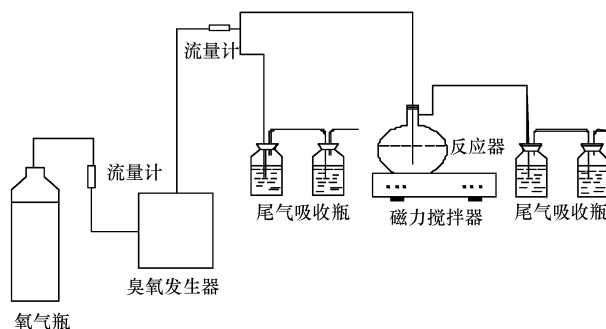


图 2 测定表现反应速率常数实验装置图

Fig 2 Flow diagram of the experiment

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在不同时段,测定臭氧和 KBX 的浓度变化. 臭氧尾气由 KI 溶液吸收,用 $0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠终止臭氧与 KBX 反应.

2.3 分析方法

臭氧水中的 KBX 用紫外分光光度计测量,波长为 300 nm ,水溶性臭氧浓度采用靛蓝法测定 (Bader *et al.*, 1981), 4-氯酚浓度分析: HPLC 法 (色谱柱为 Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C18 柱 ($150\text{ mm} \times 4.6\text{ mm}$), 柱温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,流动相为甲醇 (80%) 和 1% 乙酸水溶液 (20%), 流速为 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,检测吸收波长为 278 nm).

3 结果 (Results)

3.1 化学反应计量比

臭氧分子与 KBX 的化学反应计量比由式 (1) 求得. 实验结果见表 1.

$$z = \frac{[\text{O}_3]_0}{[\text{KBX}]_0 - [\text{KBX}]} \tag{1}$$

式中, $[\text{O}_3]_0$ 与 $[\text{KBX}]_0$ 为臭氧与 KBX 的初始反应浓度, $[\text{KBX}]$ 为反应后溶液中残留的 KBX 的浓度.

表 1 臭氧分子与 KBX 的化学反应计量比
Table 1 The stoichiometric ratios for the direct reaction between ozone and potassium n-butyl xanthate

pH	$[\text{O}_3]_0 / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{KBX}]_0 / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	z
2	0.01	0.1	2.0
3	0.02	0.2	1.8
4	0.03	0.3	2.1
5	0.01	0.1	2.1

从表 1 可以看出,当 pH 为 2.0~5.0 时,臭氧分子与 KBX 的化学反应计量比 z 都接近于 2,所以可认为臭氧分子与 KBX 的化学反应计量比 z 为 2.

3.2 臭氧分子与 KBX 反应速率常数 (直接法测定)

臭氧与水中有机物反应可能存在两种途径 (Staelin *et al.*, 1985): 臭氧分子与有机物的直接反应和臭氧分解产生的自由基氧化有机物的间接反应. 臭氧分子与有机物直接反应是有选择性的,而自由基 (主要是 $\cdot\text{OH}$) 是无选择性地与水中的任意污染物发生反应,其与有机物反应非常迅速,反

应速率常数为 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^9\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Hang *et al.*, 1992). 但是,在低 pH 值,加入 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂叔丁醇的情况下,臭氧分解速度很小,可以忽略,臭氧氧化有机物以直接反应为主 (Staelin *et al.*, 1985).

国内外很多学者指出 (Hoigne *et al.*, 1983; Yao *et al.*, 1991) 臭氧与有机物反应的过程中,当溶液在酸性条件下,加入 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂时,臭氧主要以分子形式与有机物作用,即直接反应过程,反应式可以用式 (2) 来表示:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_{\text{O}_3} [\text{KBX}] [\text{O}_3] \tag{2}$$

式 (2) 可化为:

$$-\frac{d\ln[\text{O}_3]}{dt} = k_{\text{O}_3} [\text{KBX}] \tag{3}$$

当 KBX 初始浓度大于臭氧初始浓度时 ($[\text{KBX}]_0 / [\text{O}_3]_0 \geq 10$), 在反应过程中 KBX 浓度可以近似看做是一个常数,可以把二级反应转化为拟一级反应,因此反应式 (2) 可以改写成:

$$-\ln \frac{[\text{O}_3]_0}{[\text{O}_3]} = k_{\text{O}_3} [\text{KBX}] t \tag{4}$$

根据式 (4) 利用不同臭氧氧化时间与臭氧浓度的变化,作 $\ln([\text{O}_3]_0 / [\text{O}_3]) - t$ 图,斜率即为 $-d\ln[\text{O}_3] / dt$ 再根据式 (3) 作 $-d\ln[\text{O}_3] / dt / [\text{KBX}]_0$ 图,得出斜率,从而求出臭氧分子与 KBX 的反应速率常数 k_{O_3} .

根据式 (2) 和式 (3) 可知, $\ln([\text{O}_3]_0 / [\text{O}_3])$ 与反应时间 t 拟合应为一条直线,其斜率为 $-d\ln[\text{O}_3] / dt$. 图 3 为 pH 为 2.0、3.0 和 4.0 时 $\ln([\text{O}_3]_0 / [\text{O}_3]) - t$ 的拟合图,其线性关系都在 0.98 以上,说明实验数据拟合程度好,这也验证了动力学模型使用是正确的. 由表 2 中可以看出, k_{O_3} 只是有微小的增大,这说明在酸性条件下,对臭氧分子与 KBX 的直接反应速率常数影响不大.

表 2 臭氧分子与 KBX 的直接反应常数
Table 2 Rate constants for the ozonation of potassium n-butyl xanthate

pH	斜率	R^2	$k_{\text{O}_3} / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
2.0	0.1530	0.97726	153.0
3.0	0.1632	0.98051	163.2
4.0	0.1697	0.97515	169.7

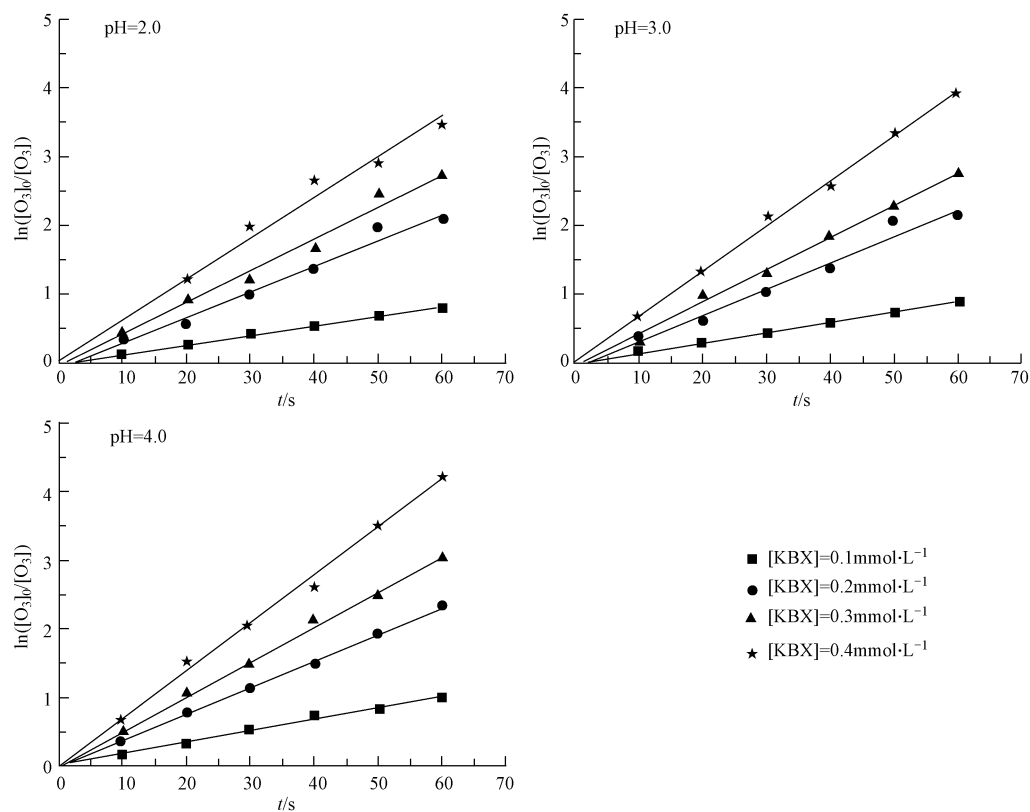


图 3 不同 pH 条件下 $\ln([O_3]_0/[O_3])$ 与反应时间的关系

Fig 3 Relation of $\ln([O_3]_0/[O_3])$ with reaction time during ozonation at different

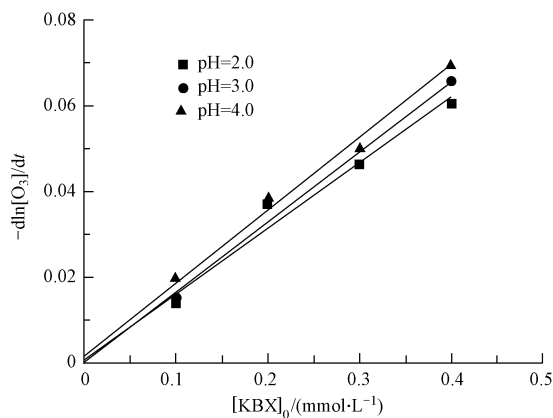


图 4 $-\frac{d\ln[O_3]}{dt}$ against $[KBX]_0$

Fig 4 Plot of $-\frac{d\ln[O_3]}{dt}$ against $[KBX]_0$

3.3 臭氧分子与 KBX 直接反应速率常数 (竞争动力学法测定)

该法最初是由 Hoigne 和 Bader 提出的 (Hoigne *et al.*, 1976). 其原理是: 含臭氧的溶液与目标污染物和参照物 (已知与臭氧反应速率常数) 快速混合进行反应, 跟踪反应过程中目标污染物和参照物的浓度随时间变化, 来求出目标污染物与臭氧的反应

速率常数. 本实验选择 4-氯酚为参照物, 其与臭氧直接反应速率为: $655\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\text{pH} = 2.0$) (Javier *et al.*, 2000). 假设 4-氯酚 (R) 与 KBX (X) 的反应动力学方程皆为臭氧浓度和污染物浓度的一级反应, 则氧化模型可以表述如下:

$$-\frac{dC_X}{dt} = k_X [O_3] C_X = \frac{k_{O_3X}}{z_X} [O_3] C_X \tag{5}$$

$$-\frac{dC_R}{dt} = k_R [O_3] C_R = \frac{k_{O_3R}}{z_R} [O_3] C_R \tag{6}$$

式 (5) 和式 (6) 相除后积分得:

$$\ln \frac{[KBX]_0}{[KBX]} = \frac{z_R k_{O_3X}}{z_X k_{O_3R}} \ln \frac{[R]_0}{[R]} \tag{7}$$

式中, k_X 为 KBX 与臭氧直接反应的 KBX 消失速率常数 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$); k_R 为 4-氯酚与臭氧直接反应的 4-氯酚消失速率常数 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$); k_{O_3X} 为 KBX 与臭氧直接反应的臭氧消失速率常数 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$); k_{O_3R} 为 4-氯酚与臭氧直接反应的臭氧消失速率常数 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

由本文 3 1 节可知, 臭氧分子与 KBX 的化学反
应计量比 z_X 为 2 查文献知氯酚 z_R 也为 2 因此 $z_R /$
 $z_X = 1$ 由此作 $\ln ([KBX]_0/[KBX]) - \ln ([R]_0/[R])$ 图, 斜率即为 k_{O_3X}/k_{O_3R} , 由 k_{O_3R} 可以计算得出
 k_{O_3X} . 实验结果见图 5 和表 3 A 组中 KBX 和 4 氯酚
初始浓度为 0.1 mmol L^{-1} , B 组中 KBX 和 4 氯酚初
始浓度为 0.2 mmol L^{-1} .

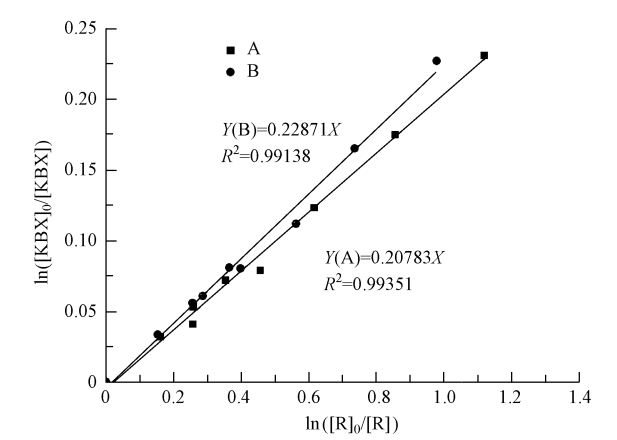


图 5 pH 为 2 时 $\ln ([KBX]_0/[KBX]) - \ln ([R]_0/[R])$ 图
Fig 5 Detemination of $\ln ([KBX]_0/[KBX]) - \ln ([R]_0/[R])$

表 3 竞争动力学法测定臭氧分子与 KBX 直接反应速率常数
Table 3 Rate constant for the reaction of ozone with potassium n-butyl
xanthate from competitive kinetics

	pH	$[KBX]_0 /$ (mmol L ⁻¹)	$[4-CP]_0 /$ (mmol L ⁻¹)	R^2	$k_{O_3X} /$ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
A	2.0	0.1	0.1	0.99149	136.1
B	2.0	0.2	0.2	0.99344	149.8
Average					143.0

从图 5 中可以看出, $\ln ([KBX]_0/[KBX])$ 与 $\ln ([R]_0/[R])$ 呈很好的线性关系, 这也可以验证模
型应用是正确的. 根据 $\ln ([KBX]_0/[KBX]) - \ln ([R]_0/[R])$ 图的斜率, 可以计算出臭氧分子与
KBX 直接反应速率常数, 数据见表 3 由表 3 可知,
KBX 与臭氧分子直接反应速率常数平均为 143.0
 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\text{pH} = 2.0$).

两种模型计算出的臭氧分子与 KBX 的直接反
应速率常数还是存在很大的差异的, 这种差异的出
现有两方面的因素. 对于竞争动力学模型, 参照物
的选择对直接反应速率常数的获得影响很大, k_{O_3R}
很小的偏差就能导致 k_{O_3X} 很大的波动. 而对于直接
测定方法, 臭氧浓度则是至关重要的因素.

3 4 臭氧与 KBX 表观反应速率常数

在中性和偏碱性的条件下, 臭氧氧化 KBX 存在
直接反应和间接反应, 可以用式 (8) 表示 (Hoigne
et al., 1983):

$$-\frac{d[KBX]}{dt} = k_{O_3}[KBX][O_3] + k_{OH}[KBX][\cdot OH] \tag{8}$$

但是直接测定自由基与目标物的反应速率很
困难, 可以通过测定臭氧氧化 KBX 表观反应速率常
数 k_{KBX} 来表征 $\cdot OH$ 与 KBX 的间接反应, 可以用式
(9) 表示:

$$-\frac{d[KBX]}{dt} = k_{KBX}[KBX][O_3] \tag{9}$$

对式 (9) 积分得:

$$\ln ([KBX]_0/[KBX]) = k_{KBX} \int_0^t [O_3] dt \tag{10}$$

通过测定 O_3 和 KBX 的浓度变化, 作
 $\ln ([KBX]_0/[KBX]) - \int_0^t [O_3] dt$ 图, 斜率即为臭
氧 KBX 过程中的表观反应速率常数 k_{KBX} .

图 6 为不同 pH 下 KBX 与臭氧分子浓度变化,
由图 6 可以看出, pH 越大, 臭氧衰减地越快, 这是
因为在碱性条件下, 臭氧分解速度越快, 产生的羟
基自由基的数量也就越多. 同时 KBX 减小的也越
快, 这说明在臭氧氧化 KBX 过程中存在间接反应
(羟基自由基).

将 $\ln ([KBX]_0/[KBX])$ 对 $\int_0^t [O_3] dt$ 作图 (图
7), 斜率即为表观反应速率常数 (表 4). 从表 4 中可
以看出, KBX 与臭氧表观反应速率常数随 pH 值升
高而增大的, 当 pH 值由 6.74 增加到 7.56 时, 表观
反应速率常数由 $334.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增大到 752.1
 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 说明羟基自由基加快了总反应的
进行.

表 4 不同 pH 下 KBX 与 O_3 的表观反应速率常数
Table 4 Detemination of the rate constant of the overall reaction
between ozone and KBX at different pH

pH	R^2	$k_{KBX} / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
6.7	0.98850	334.2
7.0	0.97981	503.2
7.6	0.97588	752.1

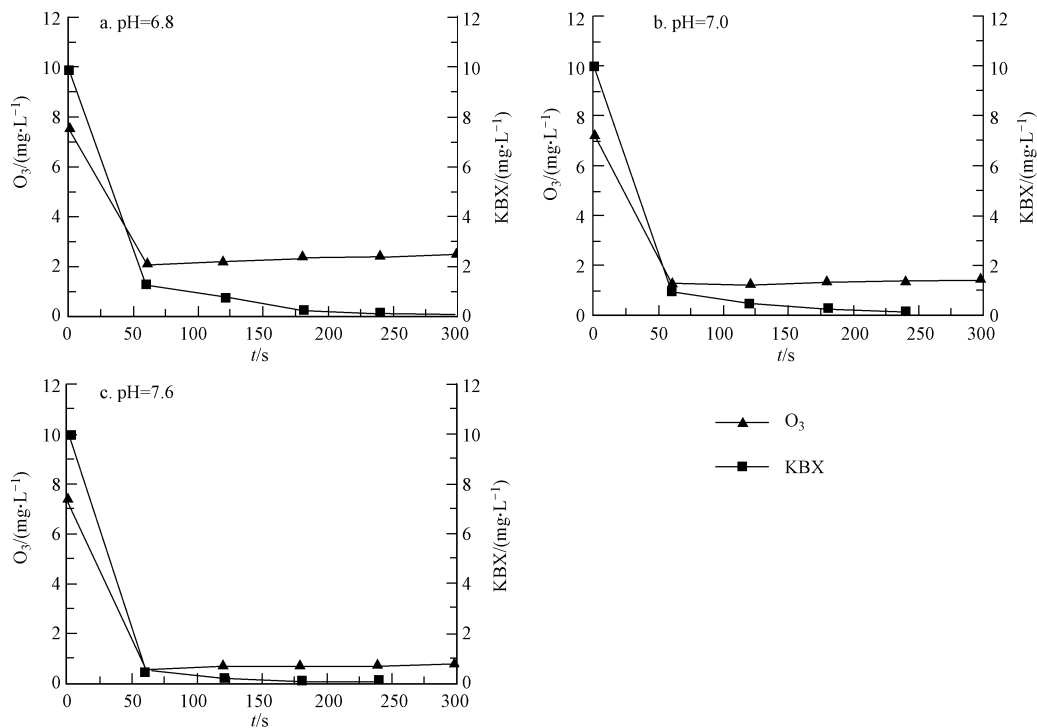


图 6 不同 pH 条件下 KBX 与 O_3 分子浓度变化

Fig 6 Concentrations of molecular ozone and KBX at different pH

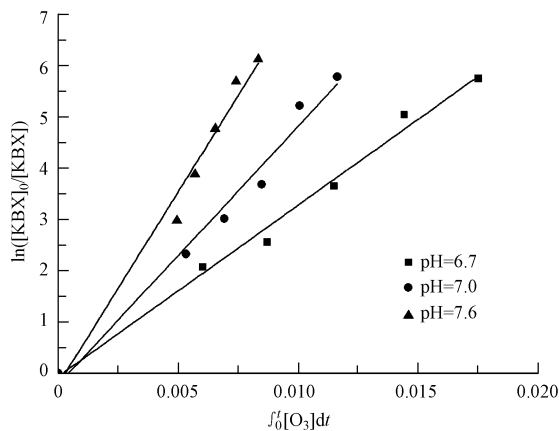


图 7 臭氧氧化 KBX 反应的表现反应速率常数

Fig 7 Determination of the rate constant of the overall reaction between ozone and KBX

3 5 初始 pH 对 KBX 去除率的影响

为了证明臭氧分解产生的 $\cdot OH$ 对 KBX 的去除作用,考察了不同 pH 值对 KBX 去除的影响(图 8a)和 $\cdot OH$ 抑制剂叔丁醇对 KBX 去除的影响(图 8b),从图 8a 中可知,当 pH 值增大,反应速率明显加快, pH 值增大在一定程度上能提高臭氧的转移速率,增大臭氧分解速率,臭氧在水中的分解反应属于产生自由基的链反应过程,在较高 pH 值条件下,臭氧自

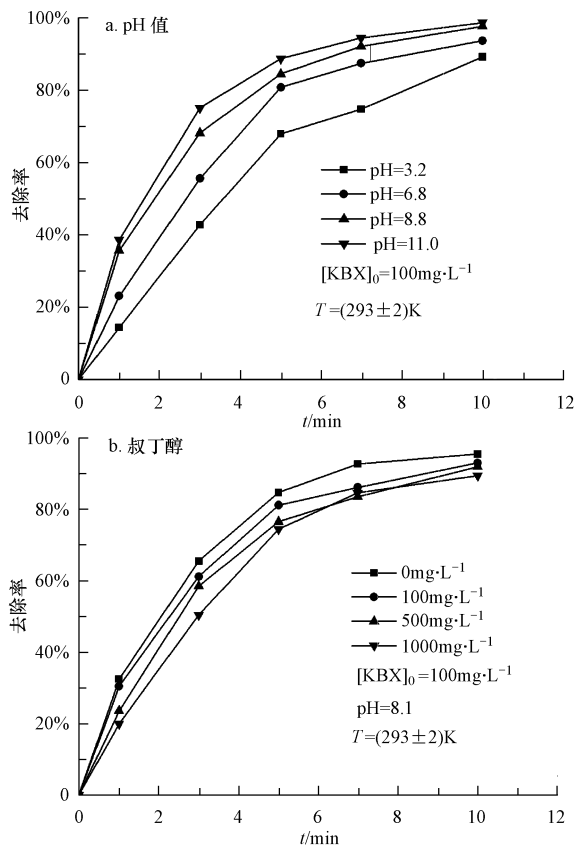


图 8 不同 pH 值和叔丁醇对 KBX 去除的影响

Fig 8 Effect of pH and tert-butanol on removal of KBX by O_3

身分解为自由基的速率大大加快, 降低了水中溶解而又未反应的臭氧量, 使得臭氧向水中的转移率一定程度上有所增加。从图 8a 中可以看出, 反应前 5 min 由于大量的臭氧产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 能快速氧化 KBX, 体系反应速率明显提高, 但随着反应的继续, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 浓度过高, 相互碰撞淬灭的几率也增大, 使得反应体系中没有多余的 $\cdot\text{OH}$ 参与氧化反应, 此时体系中只有臭氧分子继续与 KBX 反应, 反应速率显著降低。而从图 8b 中也可以看出, 不投加叔丁醇时, 反应 10 min 后, KBX 去除率为 95.4%, 当加入叔丁醇 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, KBX 去除率降为 89.4%, 因此由图 8 也进一步验证了臭氧氧化 KBX 是臭氧分子与 $\cdot\text{OH}$ 共同作用的结果。

4 结论 (Conclusions)

1) 臭氧分子与 KBX 直接反应速率在 pH 分别为 2.0、3.0 和 4.0 时 (直接测定法) 为 $153.0\text{--}163.2$ 和 $169.7\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 而采用竞争动力学法在 pH 为 2.0 测定的直接反应速率为 $143.0\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 两种模型测定出的臭氧分子与 KBX 的直接反应速率还是存在一定差异。

2) 臭氧与 KBX 的表观速率常数随着 pH 值升高而增加, 当 pH 值由 6.7 增加到 7.6 时, 表观反应速率常数由 $334.2\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $752.1\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 约增大了 1.3 倍, 说明 $\cdot\text{OH}$ 很大程度上加快了总反应的进行。

3) 随着体系中 pH 值升高, KBX 去除率显著升高, 而加入 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂叔丁醇, 反应速率又有所下降, 这说明臭氧氧化 KBX 是臭氧分子与 $\cdot\text{OH}$ 共同作用的结果。

责任作者简介: 柳建设 (1958—), 男, 东华大学环境科学与工程学院院长, 教授, 博士生导师。主要研究方向是矿山废水、重金属废水处理技术、环境生物技术、固体废物处理与资源化。在国内外刊物上发表学术论文 50 余篇, 被 SCIE 收录 28 篇次, 同行引用 150 余次; 获湖南省科技进步一等奖 1 项, 中国高等学校十大科技进展 1 项, 省部级科技进步二等奖 3 项; 授权国家发明专利 2 项等。

参考文献 (References):

- Atak S. 1982. Flotation Principles and Practices [M]. Istanbul Technical University. 222-223
- Bader H, Hogue J. 1981. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Res. 15(4): 449-456
- Benitez F J, Beltr n-Heredia J, Acero J L, et al. 2000. Rate constants for the reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials. 79(3): 271-285
- Hang W R, Yao D C C. 1992. Rate constants of reactions of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants [J]. Environ Sci Technol. 26(5): 1005
- Hoigne J, Bader H. 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I; Non-dissociating organic compounds [J]. Water Res. 17(2): 173-183
- Hoigne J, Bader J. 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in Aqueous solutions [J]. Water Res. 10(5): 377-386
- Kaya M. 1991. Flotation Handbook [M]. Eskisehir Anadolu University. 145-146
- Legube B, Kampe V, Leimer N. 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catalysis Today. 53(1): 61-72
- 李明晓, 孙力军, 张景绘. 2008. 选矿废水处理新方法的研究 [J]. 矿冶, (17): 69-70
- Li M X, Sun L J, Zhang J H, et al. 2008. Research on the new method of mineral processing wastewater treatment [J]. Mining & Metallurgy. (17): 69-70 (in Chinese)
- Rao S R. 1971. Xanthates and Related Compounds [M]. New York: Marcel Dekker. 496-497
- Stahelin J, Hoigne J. 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. Environ Sci Technol. 19(12): 1206-1213
- 翁建浩, 盛金华, 朱秋耿, 等. 2001. 硫铁矿选矿废水实验研究 [J]. 化工矿物与加工, (7): 6-8
- Weng J H, Sheng J H, Zhu Q G, et al. 2001. Study on the treatment of waste water from pyrite beneficiation [J]. Industrial Minerals & Processing. (7): 6-8 (in Chinese)
- 翁建浩, 王睿, 黄道玉, 等. 2000. 选矿废水中残余黄药降解规律的实验研究 [J]. 化工矿物与加工, (5): 3-5
- Weng J H, Wang R, Huang D Y, et al. 2000. Study on degradation law of remaining Xanthate in mineral processing waste water [J]. Industrial Minerals & Processing. (5): 3-5 (in Chinese)
- Yao D C C, Hang W R. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants [J]. Water Res. 25(6): 761-773
- 张萍, 孙水裕, 徐劲. 2005. 一株有机浮选药剂—黄原酸盐降解菌的特性研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 7(2): 53-56
- Zhang P, Sun S Y, Xu J, et al. 2005. Characteristics of a xanthate-degrading bacterial strain [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control. 7(2): 53-56 (in Chinese)
- 赵永红, 姜科. 2009. Fenton 试剂去除选矿废水中黄药的试验研究 [J]. 江西理工大学学报, 30(5): 33-36
- Zhao Y H, Jiang K. 2009. Experimental study on removal of xanthate in flotation waste water by Fenton Reagent [J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology. 30(5): 33-36 (in Chinese)
- 朱潜力. 1997. 黄药废水治理的新工艺研究 [J]. 有色矿冶, (1): 53-54
- Zhu Q L. 1997. Research on xanthate by a new process [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy. (1): 53-54 (in Chinese)