

# 金属矿物对丁铵黑药在饱和多孔介质中迁移特性的影响

冯宇庭, 成丽, 王可媚, 胡恩柱  
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 以丁铵黑药(ADD)为研究对象, 基于饱和土柱迁移实验和数学模型, 探究石英砂表面金属负载种类和负载量对ADD迁移规律的影响. 结果表明, 在石英砂表面负载针铁矿( $w(\text{Fe})$ 为0.028%和0.042%), 不会影响ADD的迁移. 在介质上继续负载氧化铜, ADD与矿物表面的 $\text{Cu}^{2+}$ 反应生成Cu-ADD络合物, 抑制了ADD的迁移. 并且随着 $w(\text{Cu})$ 从0.0018%增加到0.0055%, ADD的回收率从44.32%下降至8.85%. 在 $w(\text{Cu})$ 为0.0018%时, 随着ADD质量浓度从20 mg/L增加到60 mg/L, 其回收率提高至63.64%.

**关键词:** 丁铵黑药; 针铁矿; 氧化铜; 迁移; 数学模型

中图分类号: X 53 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)03-0401-06

## Effect of Metallic Minerals on Transport Characteristics of Ammonium Dibutyl Dithiophosphate in Saturated Porous Media

FENG Yu-ting, CHENG Li, WANG Ke-mei, HU En-zhu

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HU En-zhu, E-mail: huez@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** Taking ammonium dibutyl dithiophosphate(ADD) as the research object, based on the saturated soil column migration experiment and mathematical model, the effects of the type and amount of metal loading on the surface of quartz sand on the migration law of ADD were explored. The results show that the migration of ADD is not affected by the loading of goethite on the surface of quartz sand (iron content 0.028% and 0.042%). However, when CuO was coated on sand surface subsequently, ADD reacted with  $\text{Cu}^{2+}$  on the surface of the minerals, forming Cu-ADD complex, which restrained the transport of ADD. With the increase of copper content from 0.0018% to 0.0055%, the recovery rate of ADD decreased from 44.32% to 8.85%. When the copper content is 0.0018%, the recovery rate increases to 63.64% as the mass concentration of ADD increases from 20 mg/L to 60 mg/L.

**Key words:** ammonium dibutyl dithiophosphate; goethite; copper oxide; transport; mathematic model

黑药(丁铵黑药、甲酚黑药、苯胺黑药等)、黄药(乙基黄药、丁基黄药等)等浮选药剂被广泛用于金属矿山选矿过程中<sup>[1]</sup>, 由于用量大(0.006~0.20 kg/t)<sup>[2]</sup>, 且未经科学有效的处理就排入到环境介质中, 对周边环境造成长期的累积性污染. 另外, 尾矿库废水中的黑药在露天环境中经曝

晒、光催化等反应, 会产生大量自由基, 生成持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)<sup>[3]</sup>, 增加了废水处理的难度, 有些还会在尾矿库形成高浓度残留<sup>[4]</sup>, 通过地表径流、地下渗漏等途径污染矿区周边环境, 危害生态环境和人体健康<sup>[5-6]</sup>. 这些浮选药剂在环境中属于中、高毒性

收稿日期: 2022-10-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1806400, 2018YFC1801200); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2225037).

作者简介: 冯宇庭(1999-), 女, 山西忻州人, 东北大学硕士研究生; 胡恩柱(1985-), 男, 安徽淮南人, 东北大学副教授, 博士生导师.

的有机污染物,对人和动物的神经系统、造血系统和肝脏等器官均可产生严重损害.矿山药剂与周边环境中的金属矿物之间相互作用,从而对彼此的环境行为产生影响<sup>[7-8]</sup>.目前,国内外针对残留浮选药剂的研究主要集中在降解方面,包括光降解<sup>[9]</sup>、微生物降解和植物降解<sup>[10-11]</sup>等,而对于矿山药剂在土壤和地下水等饱和多孔介质中的迁移行为研究还鲜见报道.

本文以丁铵黑药(二丁基二硫代磷酸铵, ammonium dibutyl dithiophosphate, ADD)为研究对象,基于饱和土柱迁移实验,结合动力学模型,分析 ADD 在石英砂和金属负载石英砂中的迁移动力学特征,揭示不同金属及其负载量的差异对 ADD 迁移行为的影响机理,以期为预测 ADD 在土壤和地下水中的环境风险提供基础.

## 1 材料和方法

### 1.1 试剂和仪器

实验试剂: ADD, 石英砂,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , NaOH 和 HCl, 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司.

实验仪器: 超纯水机(AK-RO-C2, 济南艾肯环保科技有限公司)、自动部分收集器(SBS-100, 上海沪西分析仪器厂有限公司)、蠕动泵(BT100-2J, 河北保定兰格恒流泵有限公司)、紫外-可见分光光度计(752N, 上海佑科仪器仪表有限公司)、冷冻干燥机(FD-1A-5, 北京博医康实验仪器有限公司)、X射线衍射仪(SmartLab SE, 日本理学株式会社)、原子吸收分光光度计(TAS-990, 北京普析通用仪器有限责任公司)、离心机(L420, 湖南湘仪离心机有限公司).

### 1.2 材料制备

石英砂(平均粒径 0.6 mm), 使用前依次用浓盐酸和去离子水反复浸泡清洗, 烘干后备用.

覆铁砂制备流程如下: 向 35 mL 浓度为 0.17 mol/L 的  $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液中逐滴加入 36 mL 浓度为 0.52 mol/L 的 NaOH 溶液, 然后与 200 g 石英砂混合均匀, 在 105 °C 下烘干 72 h, 中途多次搅拌, 以防止石英砂表面粘连. 常温冷却后在 200 mL 浓度为 1 mol/L HCl 溶液中静置 10 min, 之后用去离子水反复清洗至上清液电导率小于 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 最后于 105 °C 下烘干至恒重<sup>[12]</sup>. 经 XRD 检测证明其表面负载物为纯净的针铁矿.

以制得的覆铁砂为原料制备覆铁铜砂. 向 12 mL 浓度为 0.06 mol/L 的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液中

逐滴加入 4 mL 浓度为 0.52 mol/L 的 NaOH 溶液, 然后与覆铁砂混合均匀<sup>[13]</sup>. 后续烘干、清洗等步骤同覆铁砂的制备过程. 经 XRD 检测证明其表面负载物为针铁矿和氧化铜的复合物.

通过调节  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{CuSO}_4$  溶液的浓度及用量获得了不同铁、铜负载量的石英砂. 如表 1 所示, 覆铁砂 II 的铁含量为覆铁砂 I 的 2/3, 覆铁铜砂 I 和 II 的铁含量相当, 但是前者的铜含量只占后者的 32.7%.

表 1 丁铵黑药土柱迁移实验  
Table 1 Soil column transport experiment of ammonium dibutyl dithiophosphate

名称	介质种类	w(Fe)/%	w(Cu)/%	ADD 质量浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
CK	石英砂	—	—	60
F1H	覆铁砂 I	0.042	<0.000 1	60
F1L	覆铁砂 I	0.042	<0.000 1	20
F2L	覆铁砂 II	0.028	<0.000 1	20
C1H	覆铁铜砂 I	0.039	0.001 8	60
C1L	覆铁铜砂 I	0.039	0.001 8	20
C2L	覆铁铜砂 II	0.040	0.005 5	20

### 1.3 实验方法

迁移实验在长 10 cm, 内径 2.74 cm 的玻璃柱内进行. 采用干法分段装填介质, 每装填 1 cm 轻敲玻璃柱外壁使介质均匀紧实分布. 在玻璃柱两端分别放置 0.15 mm 的不锈钢筛网防止石英砂流出. 每个柱子装填石英砂或金属负载石英砂质量约 (90.0±2.0) g. 利用蠕动泵自下而上以 0.3 mL/min 流量通入溶液, 柱子上端流出的溶液通过自动收集器定时收集. 实验前, 通入 12 h 的背景溶液(去离子水)使系统平衡. 从零时刻起, 通入一定浓度的丁铵黑药溶液 380 min; 然后用背景溶液(去离子水)冲洗 320 min. 每隔 20 min 收集一管流出液, 采用紫外-可见分光光度法在波长 228 nm 测定丁铵黑药浓度. 以丁铵黑药相对质量浓度( $\rho/\rho_0$ )为纵坐标, 以  $V/V_0$ (穿透土柱样品体积与孔体积之比)为横坐标, 绘制穿透曲线.

根据金属负载种类、负载量和 ADD 初始质量浓度的不同, 以石英砂介质作为对照, 考察了不同条件对迁移动态的影响, 如表 1 所示.

### 1.4 数学模型

ADD 在砂柱中的迁移过程服从一维对流弥散方程, 本研究比较三种不同的吸附模型. 第一种是平衡吸附模型(ES 模型):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \left( 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \right) = \lambda v \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} - v \frac{\partial \rho}{\partial z}. \quad (1)$$

式中: $t$ 为时间(min); $z$ 为迁移距离(cm); $\theta$ 为体积含水量( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ); $\rho_b$ 为介质容重( $\text{g}/\text{cm}^3$ ); $\lambda$ 为弥散度(cm); $v$ 为孔隙水流速( $\text{cm}/\text{min}$ ); $\rho$ 为水相溶解态 ADD 质量浓度( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); $K_d$ 为 ADD 的固相-水分配系数( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

第二种是双点位化学非平衡吸附模型(TS 模型)<sup>[14]</sup>:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = \lambda v \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} - v \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (2)$$

式中, $S$ 为固相吸附态 ADD 吸附量( $\mu\text{g}/\text{g}$ ),包括平衡吸附量和动力学吸附量两部分:

$$S = S^e + S^k \quad (3)$$

式中: $S^e$ 为平衡点位的吸附量( $\mu\text{g}/\text{g}$ ); $S^k$ 为动态吸附点位的吸附量( $\mu\text{g}/\text{g}$ ).假设 ADD 在石英砂和金属负载石英砂表面的吸附服从线性等温吸附特征:

$$S^e = fK_d \rho \quad (4)$$

$$\frac{\partial S^k}{\partial t} = \omega \left[ (1-f)K_d \rho - S^k \right] \quad (5)$$

式中: $f$ 为 ADD 瞬时平衡吸附点位所占的比例; $\omega$ 为一级吸附速率系数( $\text{min}^{-1}$ ).对于该模型,可以采用达姆科勒数(Damkohler,  $Da$ )描述吸附速率与迁移速率的比值,即水力停留时间与吸附反应时间的比值.

$$Da = \frac{\omega(1-f)\rho_b K_d L}{\theta v} \quad (6)$$

式中, $L$ 为砂柱长度,cm.

第三种是描述胶体物质迁移的双动力学点位附着-分离模型(TK 模型)<sup>[15]</sup>:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \left( \frac{\partial S^1}{\partial t} + \frac{\partial S^2}{\partial t} \right) = \lambda v \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} - v \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (7)$$

式中: $S^1$ 为第 1 动力学点位的附着量( $\mu\text{g}/\text{g}$ ); $S^2$ 为第 2 动力学点位的附着量( $\mu\text{g}/\text{g}$ ).

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S^1}{\partial t} = k_a^1 \rho \left( 1 - \frac{S^1}{S_{\max}^1} \right) - \frac{\rho_b}{\theta} k_d^1 S^1 \quad (8)$$

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S^2}{\partial t} = k_a^2 \rho \left( \frac{d_{50} + z}{d_{50}} \right)^{-0.432} \quad (9)$$

式中: $k_a$ 和 $k_d$ 分别表示附着与分离系数( $\text{min}^{-1}$ ),上标 1,2 分别表示第 1 和第 2 动力学点位; $S_{\max}$ 表示

第 1 点位最大附着量( $\mu\text{g}/\text{g}$ ); $d_{50}$ 为介质中位粒径,取 0.06 cm.

采用 Hydrus-1D 软件(4.16.0110 版,PC-Progress 公司,捷克)对穿透曲线进行拟合.通过比较 ES 模型和 TS 模型,研究 ADD 在石英砂和覆铁砂中的迁移,通过比较 TS 模型和 TK 模型,研究 ADD 在覆铁铜砂中的迁移.基于均方根误差(RMSE)和赤池信息准则(Akaike information criterion, AIC)优选模型形式并推测迁移机理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 介质表面金属负载物种类对 ADD 迁移的影响

由图 1 可看出,质量浓度为 60 mg/L 的 ADD 在石英砂和覆铁砂中迁移能力较强,其回收率分别为 99.65% 和 95.61%,但是在覆铁铜砂中的迁移则受到较大程度的抑制,回收率仅为 63.64%.相对于对照组(石英砂体系),ADD 在覆铁砂和覆铁铜砂中 $\rho/\rho_0$ 峰值由 0.99 分别下降至 0.96 和 0.76(表 2).由此推测针铁矿的引入没有对 ADD 的迁移造成太大影响,而氧化铜的负载则会通过物理、化学等吸附作用对 ADD 的迁移产生抑制.

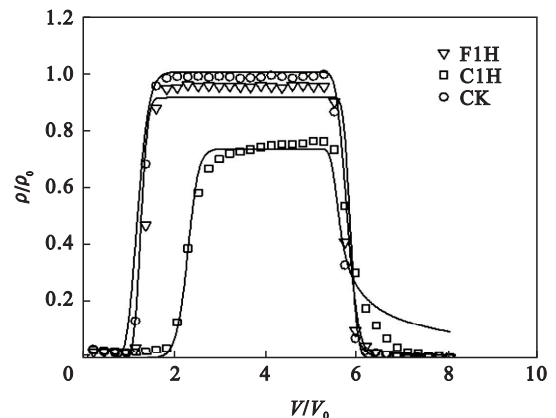


图 1 丁铵黑药(60 mg/L)在 CK, F1H, C1H 中迁移的穿透曲线

Fig. 1 Breakthrough curves of ammonium dibutyl dithiophosphate (60 mg/L) transport in CK, F1H and C1H

表 2 丁铵黑药迁移穿透曲线的峰值和回收率

Table 2 The peak value and recovery rate for breakthrough curves of ammonium dibutyl dithiophosphate transport

参数	CK	F1H	C1H	F2L	C1L	F1L	C2L
$\rho/\rho_0$ 峰值	0.99	0.96	0.76	0.99	0.64	1.03	0.20
回收率/%	99.65	95.61	63.64	97.82	44.32	104.07	8.85

对表 3 中 ES 模型和 TS 模型的拟合结果进行比较,结果表明 ADD 在石英砂中的迁移更符合 ES 模型——AIC 值更小.说明 ADD 在石英砂介质

中的迁移更符合瞬态平衡吸附模型,且 ADD 在石英砂介质表面的固液分配系数较小( $0.062 \text{ cm}^3/\text{g}$ ),石英砂对 ADD 的吸附能力较弱.

表 3 丁铵黑药迁移穿透曲线模型拟合结果  
Table 3 The model fitting results for breakthrough curves of ammonium dibutyl dithiophosphate transport

模型	参数	CK	F1H	C1H	F2L	C1L	F1L	C2L
ES	$K_d/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.062	0.079	—	0.088	—	0.066	—
	$R^2$	0.978	0.964	—	0.960	—	0.968	—
	RMSE	0.029	0.041	—	0.039	—	0.032	—
	AIC	-240.80	-222.20	—	-226.10	—	-239.90	—
TS	$f$	0.420	0.013	0.004	0.018	0.003	0.025	0.013
	$K_d/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.140	6.024	77.165	4.787	161.120	2.642	19.011
	$\omega$	$1.86 \times 10^{-3}$	$5.14 \times 10^{-5}$	$2.07 \times 10^{-5}$	$4.60 \times 10^{-5}$	$1.71 \times 10^{-5}$	$3.44 \times 10^{-5}$	$5.26 \times 10^{-4}$
	$R^2$	0.977	0.964	0.812	0.960	0.710	0.968	0.290
	RMSE	0.029	0.033	0.075	0.035	0.093	0.031	0.145
	AIC	-238.10	-234.50	-176.70	-230.10	-160.90	-237.80	-130.40
TK	$k_a^2/\text{min}^{-1}$	—	—	0.020	—	0.034	—	0.129
	$S_{\text{max}}^1/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	—	—	0.321	—	0.528	—	0.279
	$k_a^1/\text{min}^{-1}$	—	—	0.167	—	0.192	—	0.657
	$k_d^1/\text{min}^{-1}$	—	—	0.009	—	0.012	—	0.014
	$R^2$	—	—	0.966	—	0.901	—	0.547
	RMSE	—	—	0.032	—	0.055	—	0.125
	AIC	—	—	-232.90	—	-196.30	—	-138.70

ADD在覆铁砂中的迁移存在轻微延迟,其迁移行为则更服从可溶态污染物的动力学吸附/解吸-迁移模式——TS模型拟合结果的AIC值和RMSE略小于ES模型(表3).ADD在覆铁砂表面的平衡吸附点位占比仅为1.3%,说明ADD在针铁矿表面的吸附/解吸是以动力学过程为主,且吸附速率较慢,当ADD质量浓度为60 mg/L时,其一级吸附速率系数( $\omega$ )仅为 $5.14 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ .

由图1可看出,ADD在覆铁铜砂中迁移的起始穿透点明显右移,并且其 $\rho/\rho_0$ 峰值较石英砂和覆铁砂介质明显下降,倾向于胶体物质的迁移行为,模型拟合结果也显示TK模型的拟合效果更好,其 $R^2$ 值更大、AIC值更小,其RMSE少于TS模型的一半(表3).这可能是由于介质表面释放的铜离子与ADD之间发生络合反应,生成胶体态的二丁基二硫代磷酸铜络合物,从而使得部分ADD以颗粒形态在介质孔隙中迁移与沉积,也有可能ADD被 $\text{Cu}^{2+}$ 氧化为双黑药( $\text{ADD})_2$ ,且 $(\text{ADD})_2$ 不能稳定存在. $\text{Cu}^+$ 也可与ADD反应生成 $\text{Cu}^+-\text{ADD}$ 沉淀<sup>[16-21]</sup>.从图1的拟合结果也可以看出,在反冲阶段TK模型的拟合结果存在着明显的拖尾现象,而实验观测到的穿透曲线却可以降至基线,由此推测ADD在覆铁铜砂介质中的迁移形式包括可溶态离子的动力学吸附/解吸过程,同时也包括颗粒态胶体在介质孔隙中的附

着/分离过程.

### 2.2 初始质量浓度对ADD迁移的影响

为了分析ADD初始质量浓度是否会对其在金属负载石英砂体系中的迁移产生影响,本文比较了60 mg/L和20 mg/L的ADD分别在覆铁砂和覆铁铜砂介质中的迁移动态.由图2可知,两种质量浓度的ADD在覆铁砂中迁移的回收率和 $\rho/\rho_0$ 峰值都相对较高.相对于F1H(ADD质量浓度为60 mg/L),F1L(ADD质量浓度为20 mg/L)在覆铁砂介质上的平衡吸附点位占比从1.3%增加到2.5%,吸附分配系数 $K_d$ 从6.024下降到2.642,

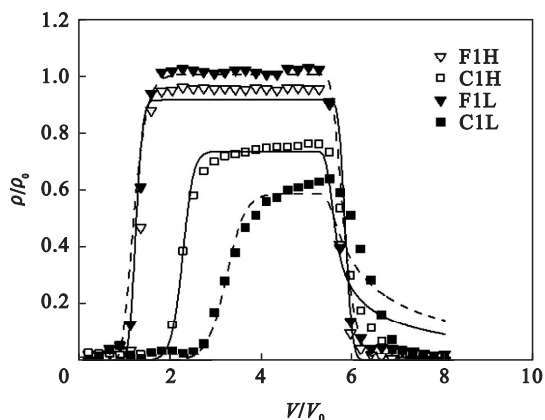


图2 不同初始浓度的丁铵黑药在F1H,F1L,C1H,C1L中的穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves of ammonium dibutyl dithiophosphate with various initial concentrations in F1H,F1L and C1H,C1L

一级吸附速率系数 $\omega$ 减小至高浓度条件下的2/3.随着ADD质量浓度从60 mg/L下降至20 mg/L,体系的达姆科勒数从0.093降低至0.027,说明ADD质量浓度降低,其在针铁矿表面的吸附速率变小,相较而言迁移速率增大,体系非平衡度增加,即低质量浓度有利于ADD在覆铁砂介质中迁移.

在覆铁铜砂体系下,随着ADD质量浓度的降低,其迁移回收率从63.64%下降至44.32%, $\rho/\rho_0$ 峰值由0.76下降至0.64(表2).TK模型拟合结果表明,随着ADD质量浓度的降低,两个动力学点位的模型参数均有所增加(表3).这说明较低的ADD质量浓度有利于铜黑药胶体在介质孔隙中附着和沉积.而当ADD质量浓度较高时,以离子形式存在的可溶态ADD占比较高,因而其迁移能力增强,表现为穿透曲线 $\rho/\rho_0$ 峰值增大,穿透点提前,回收率增加(表2),这与前人的研究结果<sup>[22]</sup>一致.

### 2.3 介质铁含量和铜含量对ADD迁移的影响

覆铁砂 I 和覆铁砂 II 的铁质量分数分别为0.042%和0.028%,ADD在这两种介质中迁移的穿透曲线相似,峰值浓度和回收率相近,ADD几乎是完全穿出.相对于F2L(铁质量分数为0.028%),高铁含量条件下(F1L,铁质量分数为0.042%)ADD上的平衡吸附点位占比从1.8%增加到2.5%,吸附分配系数 $K_d$ 从4.787下降到2.642,一级吸附速率系数 $\omega$ 从 $4.60 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 减小至低铁含量条件下的 $3.44 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ .这说明介质铁含量的多少不会对ADD的迁移产生明显的阻碍或滞留作用.有研究表明,ADD可与 $\text{Fe}^{2+}$ 反应生成二丁基二硫代硫酸亚铁<sup>[23]</sup>,但是 $\text{Fe}^{3+}$ 与ADD之间几乎不发生化学反应<sup>[24]</sup>.

对于覆铁铜砂 I 和 II,二者的铁含量相当,但是后者的铜含量是前者的3倍.由图3中的C1L和C2L可以看出,随着铜含量的增加,ADD迁移的回收率由44.32%下降至8.85%, $\rho/\rho_0$ 峰值由0.64下降至0.20.TK模型拟合结果表明,随着介质铜含量增加至原来的3倍,第1和第2动力学点位的附着系数( $k_a^1$ 和 $k_a^2$ )分别增大至原来的3.42和3.81倍,分离系数( $k_d^1$ )无显著变化,但是第1动力学点位的最大附着量降为原来的一半左右(表3).这说明随着铜含量的增加,胶体颗粒与颗粒之间、颗粒与介质之间的引力增强,但是斥力(能垒)并无显著变化.同时由于介质表面铜含量的增加,能够解离出来的铜离子量增多,从而使

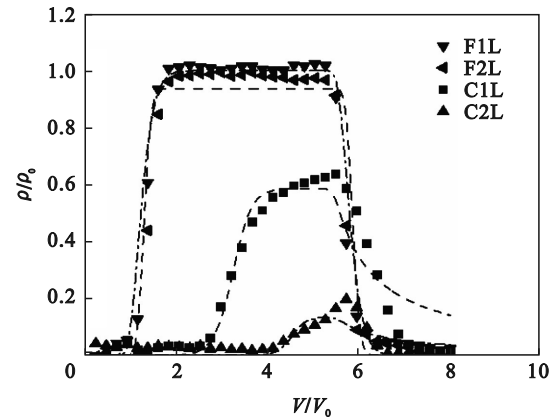


图3 丁铵黑药(20 mg/L)在不同金属负载量的石英砂中的穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves of ammonium dibutyl dithiophosphate (20 mg/L) in quartz sand with different metal loadings

得迁移过程中胶体态的ADD占比增大,可溶态的ADD相对减少,从而更加不利于ADD在介质孔隙中的迁移.

## 3 结 论

1) ADD在洁净石英砂介质中的迁移能力较强;随着石英砂表面铁含量的增加,平衡吸附点位占比增多,吸附分配系数下降,吸附速率减缓,但是总的来说介质表面负载针铁矿对ADD的迁移不会产生明显的影响.

2) 当在覆铁砂表面继续负载氧化铜时,ADD迁移的形式近似服从胶体迁移的双动力学点位模型,ADD与介质表面铜离子之间反应生成络合物,后者容易团聚沉积在介质孔隙中,从而抑制了ADD的迁移.随着铜含量的增加,ADD的回收率显著下降.

3) 研究结果为揭示铁、铜等金属矿物影响丁铵黑药在饱和多孔介质中迁移的机理奠定了基础,为评价残留选冶有机药剂与重金属的共迁移风险提供了科学依据.

### 参考文献:

- [1] Lotter N O, Bradshaw D J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(11): 945-951.
- [2] Zhang T, Qin W Q. Flocculation of jamesonite fines in aqueous suspensions induced by ammonium dibutyl dithiophosphate [J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(4): 1232-1240.
- [3] 陈晓蕾. 有机改性膨润土对选矿废水中丁铵黑药的吸附性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.  
(Chen Xiao-lei. Investigation on the adsorption performance of the organobentonite to ammonium dibutyl dithiophosphate in the beneficiation wastewater [D]. Jinan: Shandong

- University, 2018.)
- [ 4 ] Boening D W, Chew C M. A critical review: general toxicity and environmental fate of three aqueous cyanide ions and associated ligands [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 109(1): 67-79.
- [ 5 ] Griffiths S R, Smith G B, Donato D B, et al. Factors influencing the risk of wildlife cyanide poisoning on a tailings storage facility in the Eastern Goldfields of Western Australia [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(5): 1579-1586.
- [ 6 ] Obiri S, Dodoo D K, Okai-Sam F, et al. Non-cancer health risk assessment from exposure to cyanide by resident adults from the mining operations of Bogoso Gold Limited in Ghana [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 118(1): 51-63.
- [ 7 ] 孙乾予, 印万忠, 朱张磊, 等. 丁基钠黄药浮选斑铜矿的吸附热力学和动力学研究 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 574-579.  
(Sun Qian-yu, Yin Wan-zhong, Zhu Zhang-lei, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of bornite using sodium butyl xanthate as collector in flotation [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2019, 40(4): 574-579.)
- [ 8 ] Schaidler 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.
- [ 9 ] Conesa H M, Faz Á, Arnaldos R. Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain) [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 38-44.
- [ 10 ] 成丽, 梁海军, 南相莉, 等. 丁基黄药在金属负载石英砂中的迁移特性 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2023, 44(5): 712-718.  
(Cheng li, Liang Hai-jun, Nan Xiang-li, et al. Transport characteristics of butyl xanthate in metal-coated quartz sand [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2023, 44(5): 712-718.)
- [ 11 ] 黄显东, 莫测辉, 李彦文, 等. 水生植物对金属矿山丁铵黑药污染的生长响应与植物修复 [J]. 农业工程学报, 2011, 27(2): 255-260.  
(Huang Xian-dong, Mo Ce-hui, Li Yan-wen, et al. Growth response and phytoremediation of several species of hydrophytes to ammonium butyl aerofloat in metal mines [J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(2): 255-260.)
- [ 12 ] Qi Z C, Du T T, Ma P K, et al. Transport of graphene oxide in saturated quartz sand containing iron oxides [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 1450-1459.
- [ 13 ] 杨翮. 铁铜氧化物复合改性石英砂滤料制备工艺与吸附特性研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2016.  
(Yang Xuan. Study on the preparation process and adsorption characteristic of Fe/Cu oxide composite modified quartz sand [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016.)
- [ 14 ] Hu E Z, Yuan H B, Du Y C, et al. LDPE and HDPE microplastics differently affect the transport of tetracycline in saturated porous media [J]. *Materials*, 2021, 14(7): 14071757.
- [ 15 ] Hu E Z, Shang S Y, Fu Z T, et al. Cotransport of naphthalene with polystyrene nanoplastics (PSNP) in saturated porous media: effects of PSNP/naphthalene ratio and ionic strength [J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125602.
- [ 16 ] 王日梁. 载铜苦草生物炭的制备及其对苯胺黑药、丁铵黑药吸附性能的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2021.  
(Wang Ri-liang. Preparation of copper-loaded biochar from *Vallisneria natans* and its adsorption capacity for aniline aerofloat and ammonium dibutyl dithiophosphate [D]. Nanning: Guangxi University, 2021.)
- [ 17 ] Gancheva V, Yordanov N D, Koev L. EPR and electronic spectral properties of aryl-substituted bis(dithiophosphato)copper(II) complexes [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, 69(5): 1317-1321.
- [ 18 ] Buckley A N, Goh S W, Skinner W M, et al. Interaction of cuprite with dialkyl dithiophosphates [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 93(2): 155-164.
- [ 19 ] Güler T, Hiçyılmaz C, Gökağaç G, et al. Adsorption of dithiophosphate and dithiophosphinate on chalcopyrite [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(1): 62-71.
- [ 20 ] Yordanov N D. A spectroscopic study of the self-redox reaction of sulfur-containing copper(II) complexes [J]. *Transition Metal Chemistry*, 1997, 22(2): 200-207.
- [ 21 ] Wang X, Liu W, Jiao F, et al. New insights into the mechanism of selective flotation of copper and copper-tin alloy [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117497.
- [ 22 ] Fan H L, Qin J Q, Liu J, et al. Investigation into the flotation of malachite, calcite and quartz with three phosphate surfactants [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(6): 5140-5148.
- [ 23 ] 松全元, 陈秀枝, 张晓峰. 用 FTIR 研究丁铵黑药浮选黄铁矿的作用机理 [J]. 有色金属, 1997, 49(1): 33-38.  
(Song Quan-yuan, Chen Xiu-zhi, Zhang Xiao-feng. FTIR study of ammonium dibutyl dithiophosphate on flotation of pyrite [J]. *Nonferrous Metals*, 1997, 49(1): 33-38.)
- [ 24 ] Zou S, Lin Q Y, Wang S, et al. A novel surfactant O,O'-bis(2-butoxyethyl) ammonium dithiophosphate: synthesis, selective flotation and adsorption mechanism towards galena [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 179: 107466.