



脉冲电催化内电解去除浮选废水中的 铅和苯胺黑药

李天国¹, 占 强², 徐晓军¹, 凤世林¹, 李 昊¹, 刘树丽¹, 武英魁¹

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 昆明 650500;

2. 天津市水利科学研究院 水环境研究所, 天津 300061)

摘 要: 采用脉冲电催化内电解流化床技术同时去除浮选废水中的 Pb^{2+} 和苯胺黑药, 运用序批试验和 SEM、XPS 等分析研究影响污染物去除的工艺条件、脉冲电催化效应、 Pb^{2+} 和苯胺黑药的去除或降解机制。结果表明: 当 pH 为 4、电流密度为 20 mA/cm^2 、脉冲周期为 2 s、停留时间为 90 min 时, Pb^{2+} 和苯胺黑药的去除率分别为 99.80% 和 78.83%, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值由 0.15 上升至 0.41。该技术能较好地同时去除浮选废水中的 Pb^{2+} 和苯胺黑药, 显著提高废水的可生化性。 Pb^{2+} 和苯胺黑药的去除得益于脉冲电催化内电解体系下的氧化还原反应、电沉积和高聚合度铁氢氧化物的絮凝沉淀作用等; 苯胺黑药在新生态 Fe^{2+} 、 $[\text{H}]$ 、 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质的作用下先后脱除二硫代磷酸基、脱氨基、苯环开环断裂而被降解为有机小分子和无机物。

关键词: 浮选废水; 铅; 苯胺黑药; 脉冲电催化; 内电解; 流化床

中图分类号: X751

文献标志码: A

Lead and dianilino dithiophosphoric acid removal by electro-catalytic internal micro-electrolysis from flotation wastewater

LI Tian-guo¹, ZHAN Qiang², XU Xiao-jun¹, FENG Shi-lin¹, LI Hao¹, LIU Shu-li¹, VO Anh-khue¹

(1. Faculty of Environmental Science and Technology, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500, China;

2. Institute of Environment and Water Research, Tianjin Hydraulic Science Research Institute, Tianjin 300061, China)

Abstract: Pulsed electro-catalytic internal micro-electrolysis fluidized bed (PEIMEF) was used for simultaneous removal of Pb^{2+} and dianilino dithiophosphoric acid (DDA) from flotation wastewater. Sequencing batch tests and SEM, XPS were conducted to investigate the process conditions, the effect of pulsed electro-catalytic and removal mechanism. The results show that the removal efficiency of Pb^{2+} and DDA are 99.80% and 78.83%, respectively, and $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ increases to 0.41 from 0.15 at pH of 4, current density of 20 mA/cm^2 , pulse time of 2 s and hydraulic retention time of 90 min. PEIMEF can removes Pb^{2+} and DDA well, and improve the biodegradability significantly. The removal of Pb^{2+} and DDA is due to the redox reaction, electro-deposition and flocculation precipitation of iron hydroxide of high degree of polymerization under the function of PEIMEF. The degradation of DDA to small organic molecule and inorganic substance may be attributed to the reapture of dithiophosphate groups, deamination and ring opening of benzene ring successively by the catalytic redox of the generated active substances of Fe^{2+} , $[\text{H}]$, H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$.

Key words: flotation wastewater; lead; dianilino dithiophosphoric acid; pulsed electro-catalysis; internal micro-electrolysis; fluidized bed

基金项目: 昆明理工大学分析测试基金资助项目(20140550); 云南睿锦环保科研奖学金支持项目

收稿日期: 2014-10-27; 修订日期: 2015-03-18

通信作者: 徐晓军, 教授, 博士; 电话: 13577132038; E-mail: xuxiaojun88@sina.com

近年来, 随着有色金属等行业“三废”排放, 导致重金属污染事件频发, 给人们敲响了重金属防治的警钟。为此, 国家对重金属减排指标提出了极其严格的硬性要求。浮选是有色金属选矿重要的选别方法, 伴随着大量含重金属和选矿药剂的废水排放, 是有色金属采选业最大的重金属及有机物污染物排放源之一^[1]。选矿浮选废水中含有重金属、黑药、黄药和二 号油等浮选药剂, 以及酸、氟化物和可溶性盐类等^[2-3], 这些物质具有排放量大, 成分复杂, 生化降解性差和处理难度大等特点^[4]。而浮选废水不经有效去除重金属离子和降解或改变浮选药剂特性, 循环回用时会明显降低金属选别指标。但由于当前缺乏能够同时去除重金属离子和浮选药剂的处理技术, 废水还无法达到完全闭路循环利用^[5]。在实际生产中, 浮选废水仍然采取排入尾矿库进行自然处理, 通常无法满足回用和达标排放要求, 存在较大的环境风险。目前, 在浮选废水处理的众多研究中, 大多数对重金属和选矿药剂的去除进行分别考虑, 但两者不仅以单体存在, 还存在配合物, 且在去除过程中存在相互影响^[6-7]。然而, 有色金属选矿浮选废水中同时存在着重金属和浮选药剂是不争的事实, 只有实现两者的同时去除, 才能控制选矿废水引起的环境污染问题。因此, 研究高效经济的重金属与浮选药剂复合污染物控制技术对有色金属工业的健康发展和保护矿山环境具有十分重要的意义。

浮选废水处理方法主要有中和沉淀法^[1]、硫化物沉淀法^[8]、混凝沉淀法^[9]、离子交换法^[10]、吸附法^[10]、电化学法^[11]和生物法^[12]等。在众多处理方法中, 电化学水处理技术因清洁、绿色环保, 不会或很少产生二次污染物, 易于实现重金属等资源的回收利用受到学术界的广泛关注^[13]。其中, 内电解法以零价铁和电化学氧化还原反应原理等为基础, 通过电沉积、电化学还原、絮凝、吸附、架桥、卷扫和共沉淀等多种作用综合效应去除各类污染物^[14-15], 具有使用范围广、工艺简单等特点, 易与其他方法联合使用等特点^[16]。在印染^[17]、医药^[18]、石油化工^[19]等难生物降解有机废水的预处理、脱色^[20-21]及重金属废水处理^[22-23]等方面运用广泛。杨津津等^[22]采用微电解絮凝耦合法处理含重

金属铅锌冶炼废水, 结果表明: Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和总砷出水浓度可达到国家《污水综合排放标准》一级标准。王刚等^[23]运用电强化-微电解去除含铜废水, 反应处理后出水 Cu^{2+} 残留浓度仅为 4 $\mu\text{g/L}$, 出水水质远优于单独微电解法和电解法。董晓清等^[24]利用微电解工艺处理含十二烷基苯磺酸钠废水, 曝气条件下其去除率大于 72%。CHEN等^[25]研究铁碳微电解去除Cu-EDTA配离子废水(TOC: 200 mg/L , Cu: 60 mg/L), 在其优化条件下处理后, Cu-EDTA螯合物成功得到裂解, TOC和Cu残余浓度分别降至 40.66 mg/L 和 1.718 mg/L 。可见, 采用微电解法分别去除重金属和难降解有机污染均有较好效果, 在同时去除复杂废水中两类污染物方面具有较大的开发潜力。但由于内电解仅利用自身的腐蚀原电池电位来催化污染物降解去除, 存在废水处理时间较长、处理效率偏低、易于板结钝化等问题。考虑电催化普遍用于催化污染物的去除或降解^[26], 其中高频脉冲电源在电镀、环保等方面表现出较高的优越性^[27]。因此, 本文作者以浮选废水中铅和苯胺黑药为研究对象, 拟以铁碳内电解为主体, 采用脉冲电催化强化铁碳内电解反应和污染物去除速率, 流化床技术克服铁碳填料板结失活问题, 即脉冲电催化内电解流化床技术。研究该电化学技术同时去除浮选废水中铅和苯胺黑药的能力、优化工艺条件及探讨去除或降解反应机制, 旨在为有色金属选矿浮选等复合污染废水中重金属和难降解浮选药剂的协同去除提供基础资料和参考。

1 实验

1.1 材料与试剂

试验所用 HNO_3 、 H_2SO_4 、 NaOH 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Ag_2SO_4 和苯胺黑药($(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{PSSH}$)等试剂均为分析纯。试验模拟废水(Pb^{2+} : 50 mg/L , DDA: 30 mg/L)分别采用硝酸铅(国药集团化学试剂有限公司)和苯胺黑药(淄博元兴化工有限公司生产)溶解配制。铁、碳填料购自潍坊市龙安泰环保科技有限公司, 铁碳质量比为 2:1。试验所用实际废水为蒙自矿业有限

表 1 铅锌浮选废水水质指标
Table 1 Water quality index of lead and zinc flotation wastewater

pH	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$							
	Cu	Pb	Zn	Fe	Butyl xanthate (BX)	DDA	COD_{Cr}	BOD_5
5.86	4.32	43.58	2.71	0.10	134	3.2	279.4	157.6

公司的铅锌浮选精矿溢流水。

1.2 试验装置和方法

试验装置示意图如图1所示,该电化学反应器运用电催化技术强化铁碳内电解去除或降解选矿废水中重金属及选矿药剂,为有效克服填料板结失活,填料床设计采用流化床技术。电化学反应槽(自制有机玻璃圆柱型槽)尺寸为:直径60 mm、高250 mm;以自下而上的方式进水,下段设置预分布器(开孔率60%,孔径为2.5 mm),分布口处设置一层孔径为48 μm 的尼龙滤布防止填料渗漏;阳极和阴极分别选用铁板和石墨板,电极尺寸为200 mm $\times$ 30 mm $\times$ 1 mm(长 $\times$ 宽 $\times$ 厚),有效高度150 mm,电极板包裹着一层孔径为74 μm 的尼龙绝缘套,防止反应时形成短路电流。以恒电流/电位仪(SMD-P60)提供脉冲电源或直流电源;电化学反应槽中加入铁、碳填料,在泵入的废水的冲击下填料处于流化态。

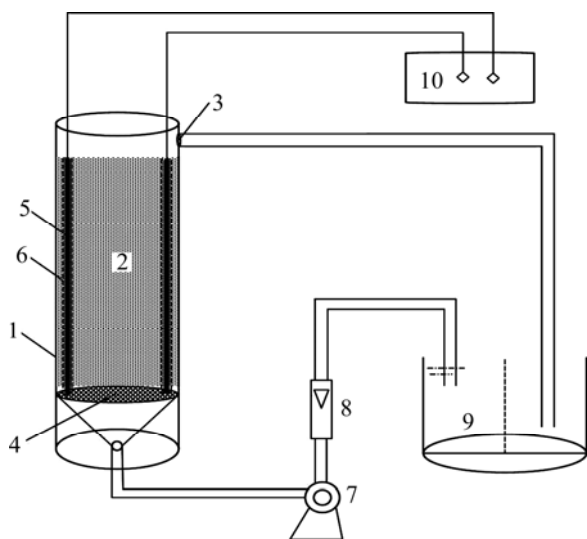


图1 自制电催化内电解流化床实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electro-catalytic internal micro-electrolysis fluidized bed reactor: 1—Electrochemical cell; 2—Iron/carbon grain fillers; 3—Strainer; 4—Liquid pre-distributor; 5—Electrode; 6—Insulated sleeve; 7—Magnetic drive pump; 8—Flow meter; 9—Aqua storage tank; 10—Pulsed power supply

电化学反应槽中每次实验加入125 g铁、碳填料(粒径为600~850 μm),以0.1 mol/L氯化钠为支持电解质,用稀NaOH和H₂SO₄调节反应体系pH值,取3 L模拟废水装入储水槽,开启磁力泵,调节流量计使流速为22 mm/s,使铁、碳填料处于流化状态,开启SMD-P60脉冲电源。废水循环进入电化学反应器处理,按照实验时间间隔要求,从储水槽中取样立即过

滤后分为两份,一份直接测定苯胺黑药、COD_{Cr}、BOD₅浓度,另一份加硝酸酸化后定容测定重金属离子浓度。

1.3 分析测试方法

铅及重金属离子采用AA-240FS火焰原子吸收光谱仪(美国Varian公司生产)分析测定;苯胺黑药测定采用UV752紫外分光光度计(上海菁华有限公司生产),其特征吸收峰为吸收波长237 nm;重铬酸钾法测定COD_{Cr}、BOD₅;铁、碳填料及絮体表面元素特征、物相和形态分析采用VEGA3-SBH扫描电子显微镜(SEM,泰思肯贸易公司生产)和X射线光电子能谱仪(XPS,英鑫仪器公司生产)。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件对铅及苯胺黑药去除的影响

2.1.1 废水初始pH的影响

考察初始pH对脉冲电催化内电解流化床技术处理模拟废水中铅离子(50 mg/L)和苯胺黑药(30 mg/L)的影响,实验结果见图2。由图2可知,Pb²⁺和苯胺黑药的去除受pH值影响均较为显著。不同pH值条件下,随反应时间的延长,废水中Pb²⁺及苯胺黑药的去除速率均表现为先快后慢。总体而言,随着pH增加,Pb²⁺的残留浓度表现出先降后升的特点,但苯胺黑药的去除效果随pH值增加而减小,分别在pH值为4和2时,Pb²⁺和苯胺黑药的去除效果分别达到最佳效果,苯胺黑药的残留浓度分别为0.163和6.95 mg/L,去除率分别达到99.67%和76.83%;出现上述现象主要是由于Pb²⁺在脉冲电催化内电解流化床体系中的去除主要受是电催化阴极还原沉积控制,受到析氢、吸氧等反应的竞争影响,较低pH值有利于铁的腐蚀,但阴极析氢反应竞争严重,同时生成的氢气附着在阴极表面并存在脱附现象,从而增加Pb²⁺还原反应的浓差极化,而影响反应速率;较高pH值时一方面不利于内电解腐蚀反应的自发进行,另一方面生成氢氧化物容易覆盖阴极表面的反应活性位点,阻碍Pb²⁺的去除;但这些影响都将随着反应时间的延长而被逐渐弱化,所以延长反应时间至70 min后,其影响效应差异并不明显。而苯胺黑药降解则主要是铁电催化加氢还原和自由基氧化降解,在低pH值时铁还原活性和新生态[H]生成量较高,因此,较低pH条件下表现出较高的去除效果。

2.1.2 外电场电流密度的影响

电流密度是影响脉冲电催化内电解流化床效果的

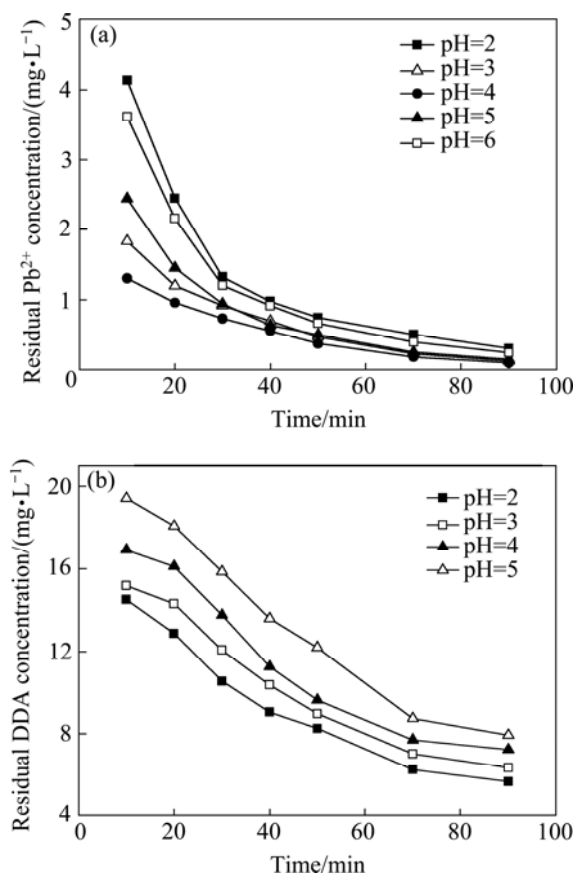


图 2 废水初始 pH 对 Pb²⁺离子及苯胺黑药去除的影响

Fig. 2 Effects of initial pH on removal of Pb²⁺(a) and DDA(b) (Experimental conditions: electric current density 10 mA/cm², pulse time 1 s, electrode plate distance 30 mm)

重要因素, 图 3 所示为外加电场强度对铝及苯胺黑药去除的影响。由图 3 可知, 在不同电流密度条件下, 废水中污染物的残留浓度大致随着反应时间的延长而降低, 随着外加电场电流密度的增加, 废水中 Pb²⁺及苯胺黑药的残留浓度逐渐减小, 但随着处理时间的增加, 其去除效果受电流密度的影响效果逐渐减弱, 尤其是 Pb²⁺。可以看出, 电流密度由 20 mA/cm² 提升到 30 mA/cm² 时, 两类污染物的去除率增加量不大, 考虑经济成本, 后续实验电流密度选择 20 mA/cm²。当电流密度为 20 mA/cm², 反应 90 min 后, 废水中 Pb²⁺ 和苯胺黑药的残留浓度为 0.122 和 6.543 mg/L, 去除率分别为 99.76% 和 78.19%。之所以随外加电场呈现上述变化规律, 对于 Pb²⁺ 而言, Pb²⁺ 的电催化还原沉积反应过程主要受扩散和界面吸附控制, 外电场的引入能够加速 Pb²⁺ 在界面双电层中的传质过程, 使得双电层中同时存在较强的电迁移和扩散作用, 有利于消除电化学反应的浓差极化和反应所需的过电位。同时, 通过外加电场引入较大的电流密度, 能够使电化学反应

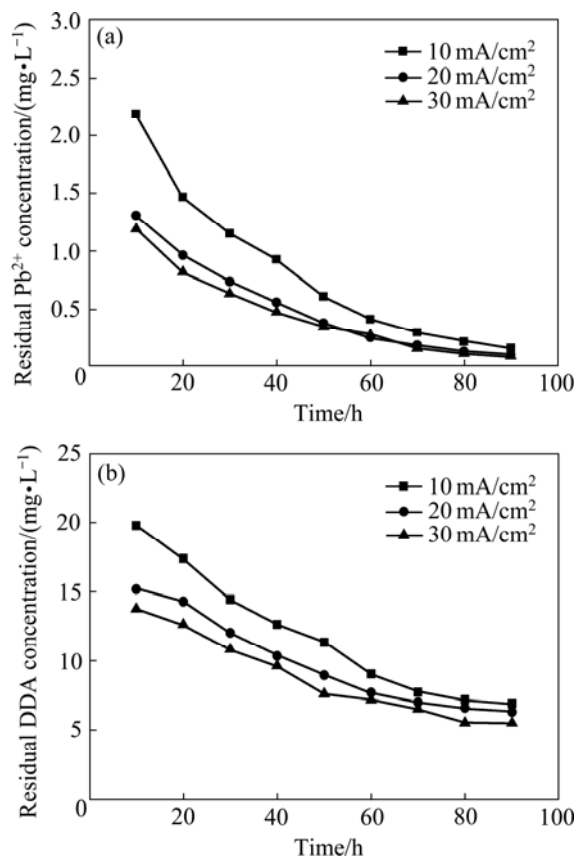


图 3 外电场电流强度对 Pb²⁺离子及苯胺黑药去除的影响

Fig. 3 Effects of electric current density of external electric field on removal of Pb²⁺(a) and DDA(b) (Experimental conditions: initial pH 4, pulse time 1 s, electrode plate distance 30 mm)

提供更高的过电位, 增加反应活性位点数量和电沉积晶核形成速率, 从而加速 Pb²⁺ 的去除速率。对于苯胺黑药而言, 其去除和降解过程较为复杂, 存在电极反应、加氢还原、氧化、苯环开环的氧化还原过程, 其反应往往涉及内电解反应的某些活性中间产物, 比如 [H]、H₂O₂、·OH 等, 但外加电场作用及电流密度的升高, 均大大促进了相关内电解反应的进行, 使得废水中苯胺黑药的降解去除效果随电流密度的增加得到较大的提升, 但相关机理有待于进一步探究。

2.1.3 脉冲电源脉冲周期的影响

脉冲周期关系到阳极的钝化和溶液的浓差极化等现象, 为了实现废水的高效处理, 试验过程中考察了脉冲周期对处理效果的影响, 实验结果如图 4 所示。由图 4 可知, Pb²⁺ 及苯胺黑药的残留浓度随脉冲周期表现出相同的变化规律, 即随着脉冲周期时间的增加, 其污染物的去除率先增后减, 均在脉冲周期为 2 s 时, 显现出较优的去除效果, 反应 90 min 时, 废水中 Pb²⁺

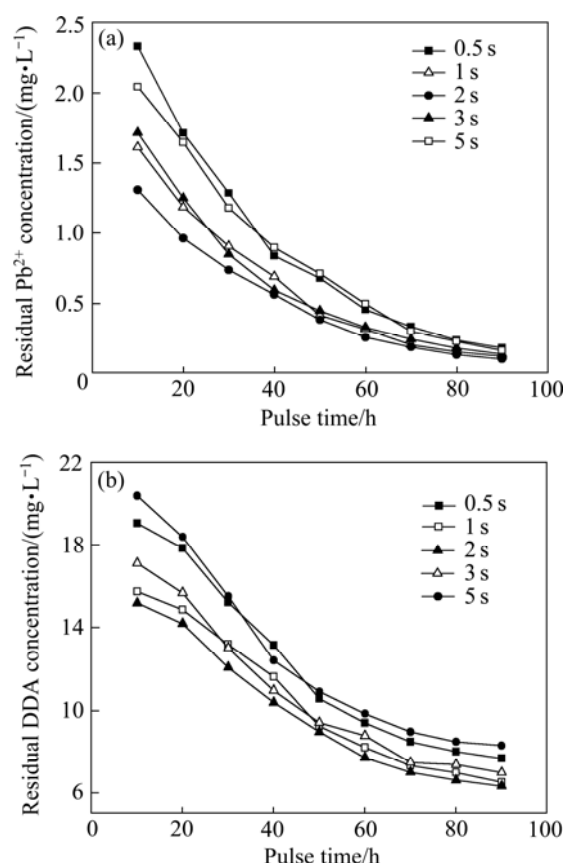


图 4 外电场脉冲周期对 Pb^{2+} 离子及苯胺黑药去除的影响

Fig. 4 Effects of pulse time of impulsing power supply on removal of Pb^{2+} (a) and DDA (b) (Experimental conditions: initial pH 4, electric current density 20 mA/cm^2 , electrode plate distance 30 mm)

和苯胺黑药的残留浓度分别为 0.102 和 6.351 mg/L , 去除率达到 99.8% 、 78.83% , 这是由于高频脉冲电源是通过直流电“正向加电-断电-反向加电-断电-正向加电”的方式, 形成体系电流的脉冲张弛, 使得超电势降低, 减少电介质极化和电极极化效应, 活化电解质溶液, 合适的脉冲间隔使电解液得以充分更新降低浓度梯度, 有利于消除浓差极化, 有效改善了电流分布的不均匀性、加快了电离子的运动。当脉冲周期很短时, 电极板的阴阳极互换频率非常快, 使得扩散吸附到粒子电极表面的 Pb^{2+} 及苯胺黑药尚未有足够时间反应就面临阴阳极的变换, 不能很好地参与电化学反应; 当脉冲周期过长时, 未能有效地消除粒子电极反应的浓差极化现象, 且容易使电极板及填料产生钝化现象, 不利于苯胺黑药的吸附及催化氧化还原, 从而影响其对污染物的去除。

2.2 废水可生化性

考察优化条件下, 脉冲电催化内电解流化床技术

对模拟废水中 COD_{Cr} 及可生化性的影响, 实验结果如图 5 所示。由图 5 可知, 混合模拟废水(苯胺黑药 30 mg/L) COD_{Cr} 、 BOD_5 和 BOD_5/COD_{Cr} 的初始值为 80 mg/L 、 11.93 mg/L 、 0.15 。随反应时间延长, 废水中的 COD_{Cr} 首先迅速下降, 而后趋于缓慢, 处理 90 min 后, COD_{Cr} 残留浓度和去除率分别为 13.74 mg/L 、 82.82% 。废水 BOD_5 仅缓慢下降, 基本维持在 $5.64\sim 8.26 \text{ mg/L}$ 范围内变动。但废水的 BOD_5/COD_{Cr} 值随时间的延长持续增加, 处理 90 min 后, 模拟废水的 BOD_5/COD_{Cr} 值升高至 0.41 。结果表明, 该电化学技术可有效去除苯胺黑药模拟废水 COD_{Cr} 和提高可生化性。这主要是由于苯胺黑药能与反应体系中新生态活性物质(Fe^{2+} 、 $[H]$ 、 $[O]$ 、 $\cdot OH$ 等)的发生氧化还原反应, 被降解为无机物或易降解的有机小分子。同时, 随着反应的进行, 体系 pH 缓慢升高, 生成二价和三价铁离子逐渐形成良好的氢氧化铁的胶体絮凝剂, 通过吸附、共沉淀、絮凝去除污水中的溶解态、悬浮或胶体态的微小颗粒及有机分子。从而使废水的 COD_{Cr} 大幅度降低, 同时, 提高废水的 BOD_5/COD_{Cr} 值, 可为废水的后续深度处理奠定良好的基础。

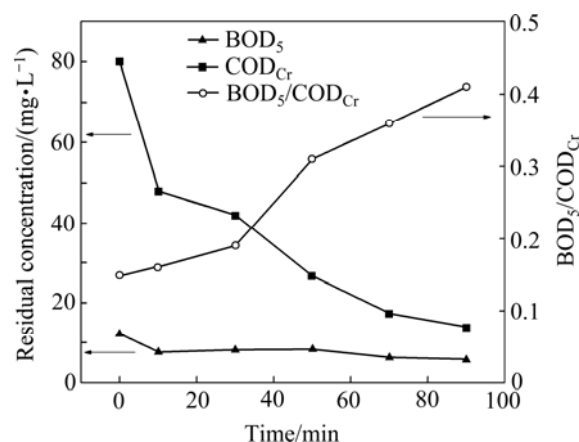


图 5 模拟废水中 COD_{Cr} 、 BOD_5 及可生化性(BOD_5/COD_{Cr})的变化

Fig. 5 Change of COD_{Cr} , BOD_5 and biodegradability (BOD_5/COD_{Cr}) of simulated wastewater (Experimental conditions: initial pH 4, electric current density 20 mA/cm^2 , pulse time 2 s, electrode plate distance 30 mm)

2.3 电催化强化效应对比

为分析脉冲电场对铁碳内电解同时去除 Pb^{2+} 和苯胺黑药的强化作用, 在优化条件行下, 对比考察了有无外电场、不同电源类型情况时铁碳内电解体系对混合模拟废水的处理效果, 其结果如图 6 所示。由图 6 可知, 在脉冲电催化内, 电解流化床法、直流电催化内电解流化床法及单独内电解流化床技术分别处理模

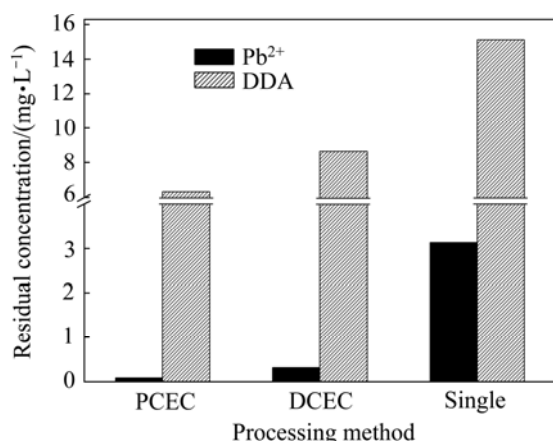


图 6 优化实验条件下不同方法去除废水中铅及苯胺黑药的对比

Fig. 6 Comparison of Pb^{2+} and DDA removal by different method under experimental optimum condition (pulse electro-catalytic (PCEC), DC electro-catalytic (DCEC) and single internal micro-electrolysis fluidized bed)

拟废水 90 min 后, 铅的残留浓度分别为 0.10、0.33 与 3.13 mg/L, 苯胺黑药的残留浓度分别为 6.35、8.65 与 15.11 mg/L。结果表明, 在相同的反应时间内, 电催化和脉冲电源的引入相比单独内电解均使得出水 Pb^{2+} 和 DDA 残留浓度大幅度降低, 说明电催化能够较好地提高内电解对污染物的净化效果, 与预期设想相吻合; 而高频脉冲电源的利用进一步提高了其去除率。这是由于在铁碳内电解体系施加的外电场, 能推动重金属离子电沉积还原峰向正方向移动, 降低金属还原反应所需过电位, 使得活性炭表面电沉积的晶核形成速率显著增加, 促进内电解体系还原反应快速进行^[23, 28]。而与直流电源相比, 脉冲电源的使用可形成电流的脉冲张弛, 有利于消除或减少电极极化效应, 有效地改善废水的浓差极化现象, 从而加速污染物的去除, 同时, 高频脉冲电源比直流电源更加能够节能, 降耗污染物去除过程的能耗, 在强化内电解同时去除重金属离子和浮选药剂方面具有运用潜力。

2.4 方法实用性分析

有色金属浮选废水中所含污染物种类复杂及含量多变, 为考察实际情况下脉冲电催化内电解流化床技术同时去除重金属及有机污染物的运用效果及其抗干扰的能力。试验考察了其对实际铅锌选矿浮选废水中(其废水主要水质特征详见表 1)典型重金属和浮选药剂的去除效果, 其结果如图 7 所示。由图 7 可知, 该技术对铅锌浮选废水中的典型重金属离子和选矿药剂

(丁基黄药、苯胺黑药)均有良好的去除效果。并且污染物的去除速率较快, 处理 40 min 后, 各类污染物基本上就能得到有效去除。实际废水经过 90 min 的处理后, 出水中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的残留浓度分别降至 0.024、0.131 与 0.151 mg/L, 去除率分别达到 99.44%、99.7% 与 94.43%; 废水中丁基黄药、苯胺黑药及 COD_{Cr} 的残留浓度分别为 1.23、0.58 与 46.6 mg/L, 去除率分别为 99.08%、81.89% 和 83.39%。经此法处理出水典型重金属和 COD_{Cr} 含量远低于 GB 25466-2010《铅、锌工业污染物排放标准》要求, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 残留浓度低于 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》的Ⅲ类水体标准, 可达到国家零排放要求。与此同时, 废水中残留的有机污染物的可生化性得到大大提高(见图 7(b)), 处理 90 min 后, 其 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值高达 0.739。综上所述, 脉冲电催化内电解流化床技术能够同时有效地去除铅锌浮选废水中重金属及浮选药剂, 具有较强的抗干扰能力, 复杂实际废水中各污染物去除效率与单一环境的模拟废水无明显差别。对难降解浮选药

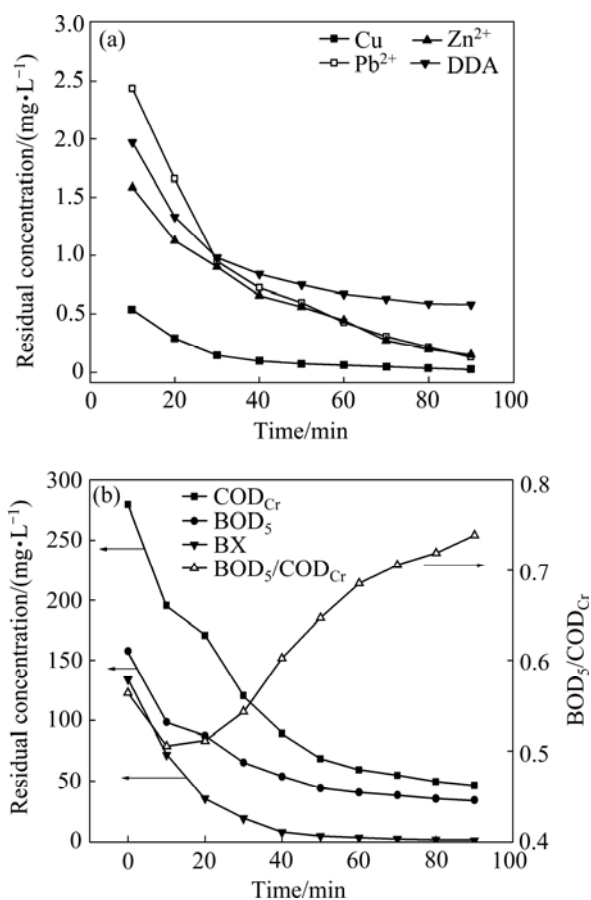


图 7 铅锌选矿实际废水处理结果

Fig. 7 Results of lead and zinc smelting wastewater (Experimental conditions: initial pH 4, electric current density 20 mA/cm², pulse period 2 s, electrode plate distance 30 mm)

剂而言, 不仅得到大量去除或降解, 而且大大提高了残留部分可生化性, 有利于与生物法等其它方法的结合实现有色金属选矿废水的深度处理, 达到零排放及无影响回用。

2.5 铅和苯胺黑药的去或降解机制

2.5.1 铅和苯胺黑药的去或降解机制

在脉冲电催化内电解流化床的作用下, 模拟和实际废水中的铅等重金属离子及苯胺黑药均得到有效的去除和降解。为探究污染物的去除机制, 对脉冲电催化内电解流化床处理铅锌浮选废水前后的铁碳填料和沉淀絮体进行了 SEM 和 XPS 表征分析, 其结果见图 8 和 9 以及表 2 所示。由图 8 可知, 反应前铁碳颗粒(见图 8(a))表面非常粗糙, 而且有很多凹凸不平的小孔; 经过脉冲电催化内电解流化床反应后铁碳颗粒(见图 8(b))表面上沉积附着很多白色细小晶体颗粒, 主要

为微孔的松散块状絮体和枝状晶体, 原始填料所含有的孔状结构被很多絮状物质所填充。XPS 分析表明(见图 9 和表 2), 原始的铁碳颗粒表面含有 O、N、S 杂质, 而铁碳颗粒表面反应后, Fe 和 C 的含量大幅度降低, O 元素的含量由 19.87% 增加到 65.00% (质量分数), 表明反应后铁碳出现表面氧化现象; 检测到 Cu、Pb、Zn 等金属元素的存在。这是因为在脉冲电催化铁碳内电解体系中, 由于电催化、铁原电池效应的作用, 废水中铅等重金属离子能在铁碳颗粒表面高电位点发生阴极还原反应, 大部分的铅离子经过还原沉积为金属铅而得于去除。而该还原反应为液固界面反应, 低浓度下其反应为扩散过程控制, 在脉冲电流作用下, 由于电迁移和脉冲电场的张弛作用, 有利地减弱了体系的浓差极化效应; 同时, 较大的瞬时电流密度提供更高的过电位, 在极化作用下铁碳颗粒表面电位分布差异更大, 活性位点数量增多, 从而表观上降低了反应

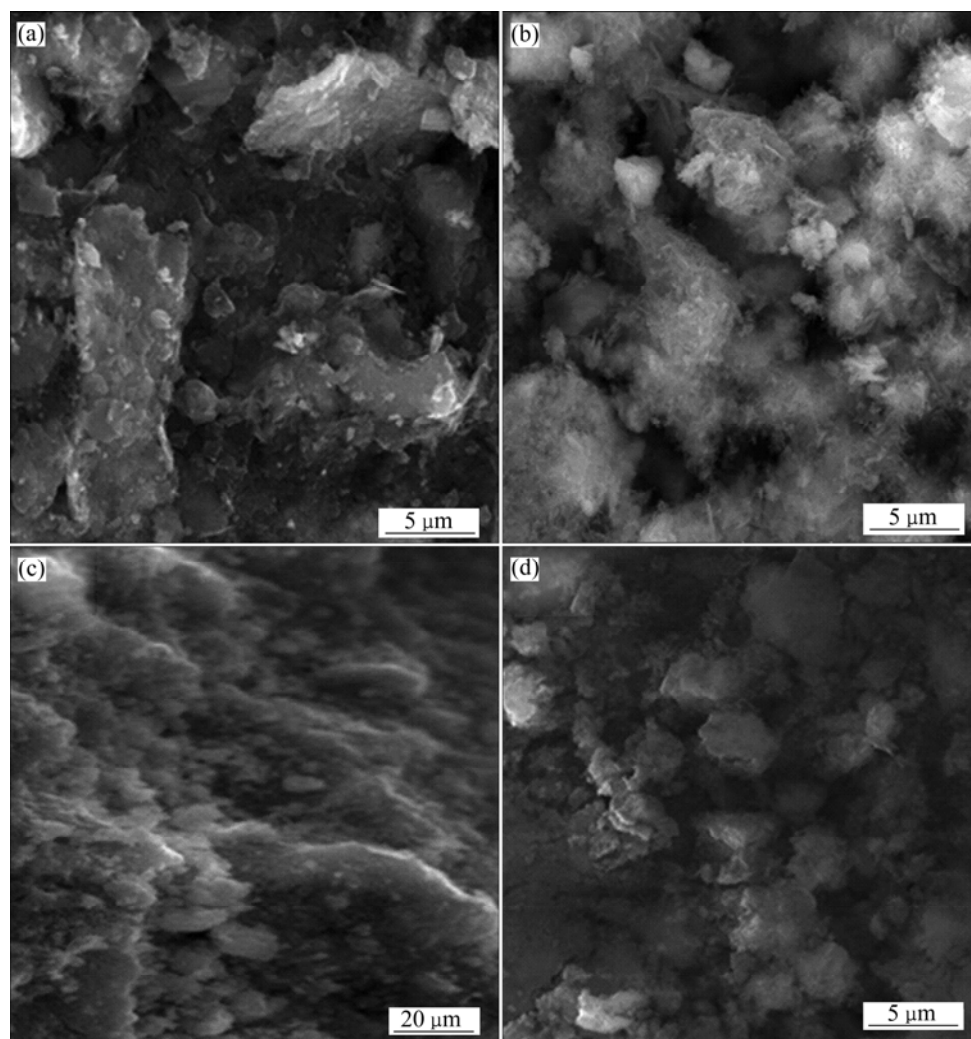


图 8 铁碳填料表面反应前后的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of surface of iron/carbon filters and flocs before and after processing: (a) Iron/carbon filters before treatment; (b) Iron/carbon filters after treatment; (c), (d) Flocs under different magnifications

表 2 铁碳填料反应前后及絮体表面 XPS 分析结果

Table 2 XPS analysis results of iron/carbon filters before and after processing and flocs

Atom	Mass fraction/%		Content of flocs, w/%
	Before reaction	After reaction	
C1s	50.22	16.05	11.51
O1s	19.87	65.00	73.97
N1s	2.51	3.93	—
P2p	—	1.45	0.39
S2p	0.70	0.96	4.73
Fe2p3	26.58	11.46	7.00
Zn2p3	—	0.46	2.00
Cu2p3	—	0.65	0.42
Pb4f	—	0.04	0.02

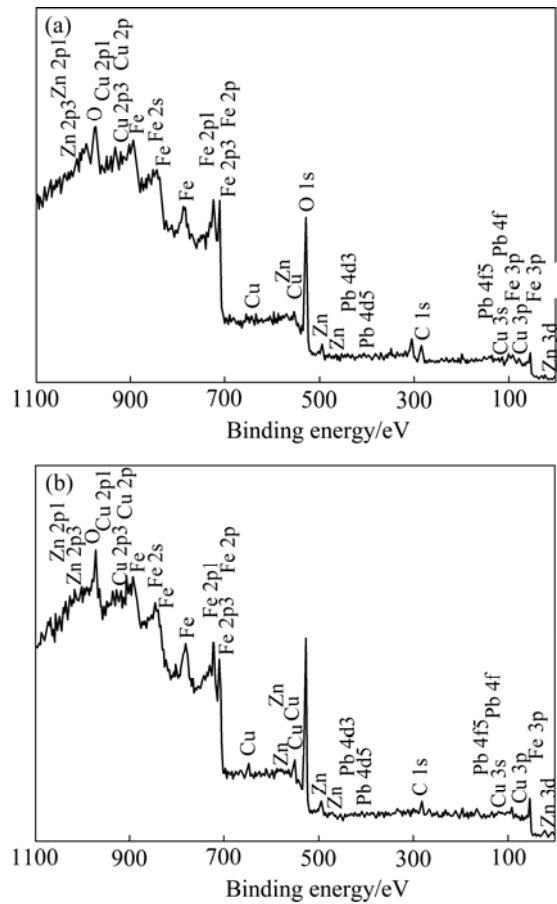
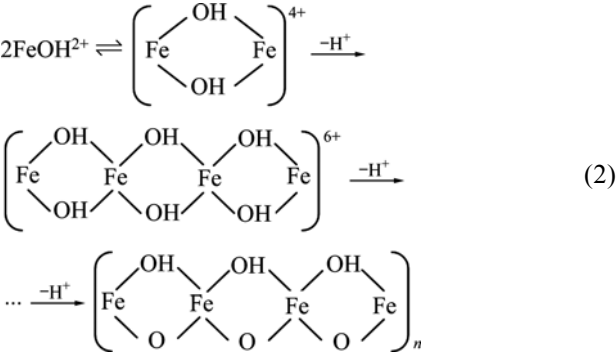
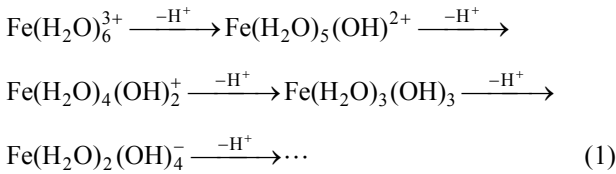


图 9 铁碳填料反应后及絮体的 XPS 谱
Fig. 9 XPS spectra of iron/carbon filters after processing(a) and flocs(b)

活化能,增加了晶核形成速率,导致形成的铅等金属晶体分布极细。如此,说明铅等重金属离子在铁碳颗粒表面发生了吸附、还原电沉积,脉冲电催化强化的该反应过程的进行。苯胺黑药特征元素 N、P、S 在铁碳颗粒表面含量一致增加,但含量与结构式不相吻合,

说明苯胺黑药在铁碳颗粒表面吸附的同时,在界面发生了氧化还原反应,被部分或全部降解矿化,其可能降解途径详见下文分析。

絮体的 SEM 分析(见图 8(c)和(d))表明,絮体形态疏松,极不规则,为云朵状,絮体表面空隙率较高;XPS 分析(见图 9(b)和表 2)可以看出,絮体主要为 Fe、O 元素组成,即主要铁氢氧化物聚合物,C、S、P 和 Cu、Pb、Zn 同样被检测到少量分布于絮体中,表明电催化强化铅等重金属还原沉积和苯胺黑药降解的同时,加速了铁的腐蚀,由于一系列电化学反应,尤其是存在曝气时,溶液中的 H⁺逐渐被消耗,而则不断的生成,使得 pH 值升高,逐渐由偏酸性环境向中性和弱碱性环境移动,在大量铁离子存在条件下,高电荷密度 Fe³⁺的水合能可以达到几千 kJ/mol,在水体环境中铁离子常常以 Fe(H₂O)₆³⁺ 的形态存在,能强烈地引起水的水解反应,它首先跟水分子相配合,使得水分子的电子云层发生很大偏移,然后进行逐步多级水解,生成各种不同的水合配合物(见式(1)):铁离子在水溶液中能水解并发生各种聚合反应,能生成各种(如 Fe₃(OH)₄⁵⁺、Fe₅(OH)₉⁶⁺、Fe₅(OH)₈⁷⁺ 等)多核聚合物(见式(2))。



而在脉冲电催化的作用下可分散 Fe 和 O 原子核外的电子云,降低了电子云密度,并向远离原子核方向移动,促进 Fe、O 外层电子云的自旋耦合成键作用,进而形成的 Fe(OH)₃ 聚合物聚合度比单一内电解更高。高聚合度的铁氢氧化物多核聚合物比低聚合度的能更好地消除水体中胶体的 Zeta 电位,强化了吸附、网捕、架桥及卷扫等作用,深度去除废水中残留的重金属、苯胺黑药及有机小分子,进一步提高出水水质。

2.5.2 苯胺黑药降解途径

根据苯胺黑药的结构特征和化学性质、内电解机理、电催化的强化作用及 Fenton 效应,苯胺黑药的降

3) 铅及重金属离子的去除得益于在脉冲电催化下的还原沉积或高聚合度铁氢氧化物的絮凝沉淀作用;苯胺黑药的去除或降解则由于电化学体系的电催化、原电池及 Fenton 效应产生的新生态 Fe^{2+} 、 $[\text{H}]$ 、 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 的催化还原加氢去除二硫代磷酸基生成苯胺,苯胺在 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用下脱氨,苯环开环断裂降解为有机小分子和无机物。

REFERENCES

- [1] 刘见峰,宋卫锋.铅锌硫化矿浮选废水处理研究进展[J].科技导报,2010,28(10):111-115.
LIU Jian-feng, SONG Wei-feng. Advance in the water treatment of Pb-Zn sulfide ores floatation wastewater[J]. Science & Technology Review, 2010, 28(10): 111-115.
- [2] 张萌,柳建设.臭氧降解选矿药剂丁基黄药的实验研究[J].环境工程学报,2011,5(12):2712-2716.
ZHANG Meng, LIU Jian-she. Study on degradation of flotation reagents butyl xanthate by ozone[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(12): 2712-2716.
- [3] 米丽平,孙春宝,周峰,孙伟昌.某铜铅锌硫化矿浮选废水特性研究[J].金属矿山,2010(5):161-164.
MI Li-ping, SUN Chun-bao, ZHOU Feng, SUN Ti-chang. Research on the floatation wastewater's property of copper-lead-zinc minerals[J]. Metal Mine, 2010(5): 161-164.
- [4] 彭新平,陈伟,吴兆清.硫化铅锌矿选矿废水处理与回用技术研究[J].湖南有色金属,2010,26(2):40-43.
PENG Xin-ping, CHEN Wei, WU Zhao-qing. Research on lead-zinc sulfide ore dressing wastewater treatment and reuse technologies[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2010, 26(2): 40-43.
- [5] 艾光华,魏宗武.矿山选矿药剂对生态环境的污染与防治探讨[J].新疆环境保护,2008,30(2):31-34.
AI Guang-hua, WEI Zong-wu. Study on flotation reagents prevention and control of ecological environmental pollution[J]. Environmental Protection of Xinjiang, 2008, 30(2): 31-34.
- [6] 顾泽平,孙水裕,肖华花.Fenton试剂处理选矿废水的试验研究[J].水资源保护,2006,22(4):82-85.
GU Ze-ping, SUN Shui-yu, XIAO Hua-hua. Experimental study on treatment of beneficiation wastewater by Fenton reagent[J]. Water Resources Protection, 2006, 22(4): 82-85.
- [7] SONG Wei-feng, CHEN Xiao-qing, YAN Ming, TANG Tie-zhu, LI Shen-yong. Processing of aniline aerofloat wastewater with SBR system and its biodegradation mechanism[J]. Agricultural Science & Technology, 2013, 14(7): 1032-1036.
- [8] 雷鸣,田中干也,廖柏寒,铁柏清,秦普丰.硫化物沉淀法处理含EDTA的重金属废水[J].环境科学研究,2008,21(1):150-154.
LEI Ming, TANAKA M, LIAO Bo-han, TIE Bai-qing, QIN Pu-feng. Treatment of heavy metals from wastewater containing EDTA with sulfide precipitation[J]. China Research of Environmental Sciences, 2008, 21(1): 150-154.
- [9] 郭朝晖,姜智超,刘亚男,王硕.混凝沉淀法处理钨多金属矿选矿废水[J].中国有色金属学报,2014,24(9):2393-2400.
GUO Zhao-hui, JIANG Zhi-chao, LIU Ya-nan, WANG Shuo. Coagulation and sedimentation treating wastewater from W containing multi-metal ore dressing process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2393-2400.
- [10] 邓景衡,余侃萍,肖国光,杨国超,曾娟,谢建国,李俊.复杂选冶重金属废水处理技术的研究进展[J].广州化工,2013,41(23):11-14.
DENG Jing-heng, YU Kan-ping, XIAO Guo-guang, YANG Guo-chao, ZENG Juan, XIE Jian-guo, LI Jun. Research progress of treatment techniques for complex heavy metal wastewater from mineral processing and hydrometallurgy[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(23): 11-14.
- [11] 柴立元,尤翔宇,舒余德,杨杰,王云燕,赵娜.三维电极电化学反应器降解有机废水中的EDTA[J].中南大学学报(自然科学版),2012,41(4):11-13.
CHAI Li-yuan, YOU Xiang-yu, SHU Yu-de, YANG Jie, WANG Yun-yan, ZHAO Na. Electrochemical degradation of organic wastewater containing EDTA with three-dimensional electrode reactor[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 41(4): 11-13.
- [12] 宋卫锋,严明,孙水裕.浮选废水中苯胺黑药与外加基质的共代谢特性[J].中国有色金属学报,2012,22(7):2090-2097.
SONG Wei-feng, YAN Ming, SUN Shui-yu. Co-metabolism characteristics of aniline aerofloat with different substrates in flotation wastewater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2090-2097.
- [13] 罗志勇,张胜涛,郑泽根,邓银.电化学法处理重金属废水的研究进展[J].中国给水排水,2009,25(16):6-10.
LUO Zhi-yong, ZHANG Sheng-tao, ZHEN Ze-gen, DENG Yin. Research progress in electrochemical methods for treatment of heavy metal wastewater[J]. China Water and Wastewater, 2009, 25(16): 6-10.
- [14] AKBAL F, CAMCI S. Copper chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation[J]. Desalination, 2011, 269: 214-222.
- [15] YIN Ke, LO I, DONG Hao-ran, RAO Pin-hua, MAK M S H. Lab-scale simulation of the fate and transport of nano zero-valent iron in subsurface environments: Aggregation, sedimentation and contaminant desorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188: 118-125.
- [16] ZHOU Ya-fei, LIU Mao, WU Qiong. Water quality improvement of a lagoon containing mixed chemical industrial wastewater by micro-electrolysis contact oxidization[J]. Journal of Zhejiang University Science A (Applied Physics & Engineering), 2011, 12(5): 390-398.
- [17] ZHANG Xian-Bing, DONG Wen-Yi, SUN Fei-Yun, YANG Wei,

- DONG Jiao. Degradation efficiency and mechanism of azodye RR2 by a novel ozone aerated internal micro-electrolysis filter[J]. Journal of hazardous materials, 2014, 276: 77–87.
- [18] SUN Liang, WANG Can, JI Min, WANG Fen. Achieving biodegradability enhancement and acute biotoxicity removal through the treatment of pharmaceutical wastewater using a combined internal electrolysis and ultrasonic irradiation technology[J]. Frontiers Environmental Science & Engineering in China, 2011, 5(3): 481–487.
- [19] LUO Jing-huan, SONG Guang-yu, LIU Jian-yong, QIAN Guang-ren, XU Zhi-Ping. Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at the powdered zero-valent iron/activated carbon interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 435: 21–25.
- [20] YING Di-wen, XU Xin-yan, LI Kan, WANG Ya-lin, JIA Jin-ping. Design of a novel sequencing batch internal micro-electrolysis reactor for treating mature landfill leachate[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(12): 2278–2286.
- [21] LEI Qin, ZHANG Guo-liang, MENG Qin, XU Lu-sheng, LÜ Bo-sheng. Enhanced MBR by internal micro-electrolysis for degradation of anthraquinone dye wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 575–584.
- [22] 杨津津, 徐晓军, 王刚, 王盼, 韩振宇, 管堂珍, 田蕊. 微电解-絮凝耦合技术处理含重金属铅锌冶炼废水的研究[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2125–2132.
- YANG Jin-jin, XU Xiao-jun, WANG Gang, WANG Pan, HAN Zhen-yu, GUAN Tang-zhen, TIAN Rui. Treatment of zinc and lead smelting wastewater containing heavy metals by combined process of micro-electrolysis with flocculation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2125–2132.
- [23] 王刚, 徐晓军, 杨津津, 高琨阳, 聂蕊, 李鑫, 管堂珍, 王凯瑞. 电解-强化微电解耦合处理含铜废水[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 2936–2941.
- WANG Gang, XU Xiao-jun, YANG Jin-jin, GAO Kun-yang, NIE Rui, LI Xin, GUAN Tang-zhen, WANG Kai-rui. Treatment of cupric wastewater by electrolysis-enhanced microelectrolysis coupled method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 2936–2941.
- [24] 董晓清, 李继, 邵培兵. 微电解处理含十二烷基苯磺酸钠废水的研究[J]. 环境工程学报, 2014, 32(S1): 23–27.
- DONG Xiao-qing, LI Ji, SHAO Pei-bing. Study on treatment of sodium dodecylbenzene sulfonate wastewater by micro-electrolytic method[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 32(S1): 23–27.
- [25] CHEN Run-hua, CHAI Li-yuan, WANG Yun-yan, LIU Hui, SHU Yu-de, ZHAO Jing. Degradation of organic wastewater containing Cu-EDTA by Fe-C micro-electrolysis[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 983–990.
- [26] 肖祖峰, 明东, 韩光泽. 电磁场作用下的强化传质研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(12): 1911–1916.
- XIAO Zu-feng, CHEN Ming-dong, HAN Guang-ze. Research progress of mass transfer enhancement by electromagnetic field[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(12): 1911–1916.
- [27] ZHAO Li-hua, ZHAN Li, BAI Hao, CANG Da-qiang. Effect of electric pulse on the crystal structure of solidified copper ingots[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2013, 20(6): 556–562.
- [28] 周绍民. 金属电沉积-原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- ZHOU Shao-min. The principle and research methods of metal electrodeposition[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publisher, 1987.

(编辑 李艳红)