



浮选废水中烷基黄药的电催化内 电解降解特征及机制

聂蕊^{1*}, 李天国^{2*}, 徐晓军¹, 段正洋¹, 何昌华¹, 解道雷¹, 刘树丽¹

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 昆明 650500;

2. 云南农业大学 资源与环境学院, 昆明 650201)

摘要: 浮选废水中残留烷基黄药因其臭味、生物毒性、中碱性下稳定及残留回水对浮选工矿选别指标的影响而受到严格控制。研究开发电催化内电解技术(ECIME)协同电化学和内电解特点, 可实现废水中烷基黄药的有效去除。因此, 以丁基黄药(BX)为模板污染物, 采用电化学表征和光谱分析等方法对烷基黄药在 ECIME 体系的降解去除特征、反应机制和产物途径进行探究。循环伏安扫描(CV)表明 BX 在碳微电极上能够直接发生氧化还原反应, 在电解池的阳极和阴极室均能被降解去除。而复极化粒子电极和内电解效应降低 BX 分解对较低 pH 的依赖, 使其在中性或偏碱性条件下可实现高效降解。电化学直接氧化还原和新生态 $\cdot\text{OH}$ 、 Fe^{2+} 和 $[\text{H}]$ 类等高活性物质间接裂解协同作用是 ECIME 降解 BX 的主要机制。BX 的主要降解历程为 BX 及双黄药 \rightarrow 正丁醇或碳酸二异丁酯和 $\text{CS}_2 \rightarrow$ 有机酸和 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 、 CO_2 和 SO_4^{2-} , 正丁醇和碳酸二异丁酯降解应是 BX 降解控制环节。

关键词: 丁基黄药; 电催化; 内电解; 降解机制; 降解历程

文章编号: 1004-0609(2018)-03-0594-10

中图分类号: X751

文献标志码: A

矿物浮选伴随着大量浮选废水产排, 过去人们认为浮选废水中可溶态重金属含量分布低、有机浮选剂可自然降解去除, 因此其危害和净化未受到重视。近年来, 随浮选废水的排放和污染物累积, 矿区周边环境受到不同程度污染, 引发的环境问题日益显露, 重大环境事件频发, 浮选废水得到重新审视^[1-2]。浮选废水是污染组分复杂的重金属有机复合污染废水, 重金属和有机浮选剂是其中排放量最大、危害最严重的两类污染物。而浮选药剂种类庞杂, 回水中残留的不同浮选药剂组分对矿物浮选分离的影响差别较大^[3]。浮选废水经有效处理并循环回用有利于水资源及环境的保护, 是社会经济与环境和谐发展的必然产物。目前, 应用于浮选废水净化处理的方法虽种类繁多, 但由于浮选废水组分众多, 处理方法缺乏针对性, 难免顾此失彼, 难以实现浮选废水中复合污染物综合去除^[2-4]。实际中, 矿区浮选废水仍采取排入尾矿库进行自然处理的方式, 无法满足回用和达标排放的要求, 重金属离子和浮选药剂多次累积及外排存在较大的环境风险^[3-4]。其中, 黄药是典型的金属硫化矿物捕收剂, 应用最为广泛。一方面, 残留黄药不经有效去除, 浮

选废水循环回用会破坏浮选制度, 明显降低金属矿物的选别指标, 造成矿物分离紊乱^[3-5]。另一方面, 黄药具有刺激性气味, 嗅味阈值为 0.005 mg/L, 具有较强的生态毒理性, 使鱼虾等水生生物带有黄药臭味, 对人和温血动物的毒性较大, 是浮选废水中 COD 的主要贡献者, 排放对区域生态环境造成严重影响^[5-6]; 黄药作为矿区水体环境优先控制的污染物(GB8978—1996), 最高允许浓度为 0.005 mg/L, 浮选废水中黄药的净化及降解研究有重要的理论和实践意义^[6-10]。

浮选废水中黄药以单体、重金属络合物、双黄药、黄原酸根及表面化合物等多种形态存在, 偏酸性环境下易分解, 而中碱性则较稳定^[5-7]。目前发展的黄药废水治理方法包括自然降解法(尾矿库)^[8-9]、生化降解^[10-12]、吸附法^[13-14]、化学及高级氧化法^[15-19]和电化学法^[21-24]等。自然降解、混凝沉淀、普通氧化等成本适宜, 对低浓度黄药废水效果显著, 实际中已有应用, 但存在有机物难完全分解(分解产物为 ROCOS、ROH、S、 CS_2 等), 出水不稳定难于实现浮选废水全部回用^[4, 8-9]。烷基黄药(乙基、异丙基、丁基等)的可生化性指标(BOD_5/COD)均小于 0.25, 属于难生物降解有机

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金项目(2013Y327)

收稿日期: 2016-11-09; 修订日期: 2017-04-07

* 聂蕊和李天国对研究工作具有同等贡献

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

物,如乙基黄药生物降解28 d的生物降解度仅为39.54%^[10]。姜彬慧等^[25]MBR处理COD含量1000 mg/L左右的黄药废水,MBR出水COD和黄药的去除率分别大于94.0%、99.7%。共存重金属离子对黄药的生物降解影响显著,抑制作用与含量正相关,Zn²⁺(≥30 mg/L)和Pb²⁺(≥4 mg/L)对生物降解黄药显现出了抑制性^[11]。黄药生化降解具有较大开发潜力和适用范围,目前研究也取得了一定效果,但浮选废水生化性差、复杂组分生物毒性、水量变动大等应用尚需进一步研究^[21-23]。吸附、Fenton氧化、O₃氧化和电催化氧化法等氧化活性高,对烷基黄药降解彻底,如O₃可将其分解为正丁醇、SO₄²⁻、气态硫和CO₂等,较适宜处理高浓度黄药废水,但较高成本和苛刻条件仍是限制其生产应用的关键^[15,17-18]。总体而言,存在传统方法二次污染较大缺点,处理二次污染物是新的难题,新兴技术处理成本和限制条件较多,重金属有机复合污染的有色浮选废水的综合处理仍面临着巨大的问题和挑战。因此,开展能同时去除重金属及浮选药剂组分,兼顾效果及成本的适宜技术研究依然比较迫切。

内电解法以零价铁和电化学氧化还原反应原理等为基础,具有适用污染范围广、工艺简单、易与其他方法联合使用等特点^[3]。但也存在废水处理时间较长、效率不够高、易于板结钝化等问题。课题组结合电化学和内电解优势特点,将两者有机结合提出电催化内电解技术。该技术通过在内电解填料间引入外电场,填料电化学复极化为新的三维颗粒粒子电极,合理调控外电场极化效应,可有效克服传统内电解法污染物去除率不够高,受水体pH、内电解填料活性和溶解氧等影响较大等问题,拓展了内电解的应用,尤其是废铁屑、铁刨花等废料的资源再利用。以ECIME体系处理浮选废水,取得了较理想的效果,在实现浮选废水的重金属和浮选药剂等的综合治理和控制方面潜力较大^[20,23-24]。但相关污染物的降解去除特征、反应机制、产物和途径尚未进行详细研究,本文作者以最典型的丁基黄药为代表,借助光谱分析及电化学表征,重点探究浮选废水中丁基黄药在电催化内电解体系的反应特征和降解的机制及可能的途径,为含黄药浮选有机复合污染废水净化提供参考。

1 实验

1.1 实验材料及试剂

零价铁(Fe⁰)为机床加工废铁屑,取自昆明机床加工厂,活性炭(C)为粒径180~550 μm椰壳颗粒活性炭,

购自国药集团化学试剂有限公司,电极为3 mm厚石墨电极板,购自河南一帆碳素制品有限公司。铁屑、活性炭和石墨电极依次经热NaOH(1 mol/L, 50 °C)、稀H₂SO₄(0.5 mol/L)、去离子水清洗预处理,去除表面氧化物、油污和其他杂质等;为考察非活性炭吸附对丁基黄药的降解,活性炭使用前用模拟废水浸泡3次,每次浸泡12 h,使活性炭吸附饱和,以消除活性炭净吸附作用干扰。水样采用中速定性滤纸过滤,形态等分析采用针孔过滤器,滤膜为有机相0.45 μm滤膜(色谱级),购自北京思齐生物技术有限公司。丁基黄药(C₄H₉OCSSNa)、Pb(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂·6H₂O、双氧水(30%, H₂O₂)、Ag₂SO₄、HgSO₄、邻苯二甲酸氢钾(C₈H₅KO₄)、叔丁醇((CH₃)₃COH)和N,N-二甲基对亚硝基苯胺(N,N-dimethyl-p-nitroaniline, RNO, C₈H₁₀N₂O)等试剂均为分析纯,二氯甲烷(CH₂Cl₂)为色谱纯。试验所用丁基黄药废水采用丁基黄药溶解于超纯水配制,丁基黄药初始含量为50 mg/L, COD值118 mg/L,丁基黄药浓度对COD实验拟合关系为 $y=1.987x+36.48$ 。

1.2 实验装置及原理

ECIME反应器是在Fe⁰/C填料间引入外电场,通过外电场的电极化作用于Fe⁰/C填料,Fe⁰/C填料复极化成为新的三维颗粒粒子电极。Fe⁰/C填料具有较大的比表面积,电催化作用下,Fe⁰/C内电解体系反应及污染物降解去除速率将大大提高。图1所示为电催化内电解实验装置示意图,实验装置主要包括ECIME反应器、电极板、Fe⁰/C填料、曝气设施和直流电源等。

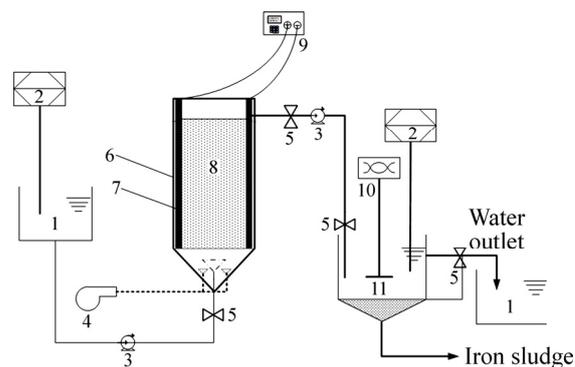


图1 实验装置流程示意图

Fig. 1 Flow diagram of experimental device: 1—Water storage tank; 2—pH meter; 3—Peristaltic pump; 4—Aeration fans; 5—Water valve; 6—ECIME reactor; 7—Graphite electrode; 8—Iron/carbon grain fillers; 9—DC power supply; 10—Stirring apparatus; 11—Flocculation sedimentation basin

ECIME 反应器由有机玻璃材料制成, 上部矩形尺寸: 长×宽×高=100 mm×50 mm×200 mm, 下部梯形尺寸, 下底长方形: 长×宽=100 mm×50 mm, 上底正方形: 宽=20 mm, 高=30 mm, 反应器总容积为 1.6 L。下部设有椎形曝气设施, 顶部设置预分布孔板(孔径 150 μm)。ECIME 反应器中设有 9 个卡槽, 每个卡槽间距为 10 mm, 用于安装石墨电极板和带孔隔板(位于两电极板中间防止出现短路电流), 电极板中间填充混合均匀的 Fe^0/C 填料和惰性玻璃小球(直径 1~2 mm), 保持填充高度为 100 mm。电极板为惰性石墨电极板, 平行单极布置, 厚度为 3 mm, 单面电极面积为 0.0068 m^2 。

1.3 分析方法

丁基黄药测定采用高效液相色谱(HPLC, Agilent 1200 series)测定, HPLC 测定条件: 色谱柱 CQUITY UPLC BEH C_{18} (2.1 mm×50 mm×1.7 μm), V (流动相乙腈): V (水)(0.05 mol/L 乙酸铵溶液)=2:8, 用氨水调 pH 至 9.5 左右, 流速 0.2 mL/min, 进样量 10 μL , 特征吸收峰 300 nm。COD_{Cr} 参照 HJ/T 399-2007 采用快速消解分光光度法, 紫外光谱仪(岛津 UV-2600)测定。RNO 具有较好的电化学惰性的同时与 $\cdot\text{OH}$ 反应活性和速率极高, 反应速率为 $K=1.2\times 10^{10}$ M/s, $\cdot\text{OH}$ 含量分析采用 RNO 捕捉羟基自由基($\cdot\text{OH}$), RNO 在 440 nm 有最大吸收峰, 当 RNO 与生成 $\cdot\text{OH}$ 反应使得 440 nm 处吸收峰消失, 则 RNO 的褪色率就对应着 $\cdot\text{OH}$ 的生成率^[26]。丁基黄药 ECIME 降解中间产物采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 7890 A/ 5975C 型), GC-MS 测定条件: 载气为 99.99%高纯氦气, 流速为 0.75 mL/min, 色谱柱采用 DB-SMS 毛细管柱, 进样量 5 μL ; 质谱条件: EI 轰击源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 全扫描; 升温程序: 初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 100 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

实验借助电化学工作站(RST 5000 型), 采用循环伏安法(CV)分析不同条件下丁基黄药的电催化氧化还原特征。测试以 L 型铁、碳微电极(直径为 3 mm, 面积为 0.07 cm^2)模拟 Fe^0/C 填料为工作电极, 15 mm×15 mm 铂片为辅助电极, 218 型饱和甘汞电极为参比电极, 以 0.1~0.2 mol/L 的 NaCl 为支持电解质。

2 结果与讨论

2.1 丁基黄药的降解特征

2.1.1 环境因子对丁基黄药去除重要性分析

单因素试验研究表明, 在 Fe^0/C 质量比为 2:1、 Fe^0/C 填料负荷 100 g/L、pH=7、电解质 NaCl 浓度 0.2 mol/L、曝气量 2 L/min, 极化电极间距 20 mm, 电压为 12 V 时, ECIME 处理丁基黄药 70 min 的去除率达到 90.8%。选择 99 组有代表性的实验数据, 运用排序分析对环境因子与丁基黄药去除率(物种参数)两组数据进行冗余分析。

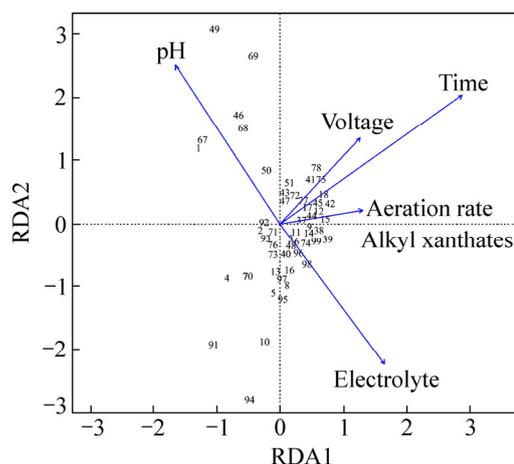


图 2 不同环境因子对浮选药剂去除效率影响的 RDA 排序图

Fig. 2 RDA analysis of effect of flotation reagents removal in function of different factors

分析之前计算数据的排序轴特征根最大值为 1.31(小于 3), 表明数据具有显著的线性关系, 因此选用线性模型(RDA)进行分析。由 RDA 排序结果可知, 环境因子与丁基黄药去除效率相关系数较高, 共解释总方差的 62.93%。在 RDA 排序图(见图 2)中, 箭头代表环境因子, 数字编号代表了样方, 黄药位置代表丁基黄药的去除效率, 箭头越长表示某一因子对目标污染物去除率的影响越大, 箭头连线和排序轴夹角表示某一因子与排序轴相关性大小, 夹角越小相关性越高。由此可看出, 丁基黄药的去除与 pH 呈负相关, 与其他环境因子呈正相关; 时间、pH 和电解质浓度 3 个因子对丁基黄药的去除率的解释量最大, 随着时间和电解质浓度的增加, 丁基黄药的去除率显著提高, 随 pH 升高去除率减小。

2.1.2 共存金属离子对丁基黄药去除的影响

共存金属离子络合作用对 BX 去除的影响结果详见图 3(电压 18 V)。由图 3(a), (b)可知, 重金属离子对 BX 的降解去除影响显著, 总体起到抑制的作用, 但随着反应时间的延长影响作用基本逐渐削弱。在 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 离子存在下, BX 去除随反应时间表现出不同的规律, Pb^{2+} 的络合作用使得 BX 迅速下降, 但在

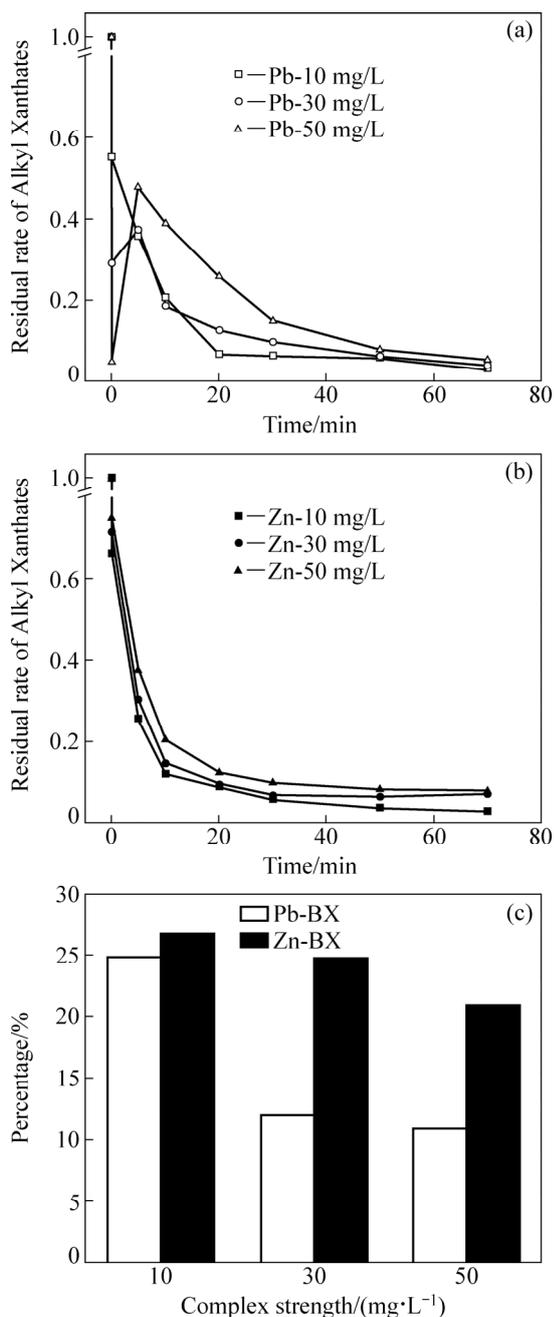


图 3 共存重金属离子对丁基黄药去除的影响

Fig. 3 Effects of co-existing heavy metal ions on removal of BX: (a) Influence of Pb²⁺; (b) Influence of Zn²⁺; (c) Influence of Pb²⁺, Zn²⁺ on removal of BX by Fe(II)-Fe(III)-OH flocculation

5~20 min 范围内出现了反增现象, Zn²⁺的络合作用似乎影响差异不大。分析表明, 共存重金属离子的络合对 BX 在溶液中的形态分布影响显著, 络合对可溶态 BX 形态分布(降幅 40%~80%)要强于 Zn²⁺(降幅 20%~35%), Pb²⁺较强的络合作用使得开始浓度下降剧烈, 随 ECIME 处理进行, Pb—BX 络合键的破坏和

Pb²⁺电化学去除而 BX 表现出反增, 且反增强度与共存 Pb²⁺浓度相关。同时, 以 300 mg/L 亚铁离子、调节 pH=8 和搅拌曝气 2 L/min 模拟 ECIME 体系电化学原位生成的 Fe(II)-Fe(III)-OH 化合物的絮凝作用对 BX 的去除, Pb²⁺、Zn²⁺络合强度对 Fe(II)-Fe(III)-OH 絮凝去除 BX 的影响归纳于图 3(c), 随共存 Pb²⁺、Zn²⁺的增加, BX 被 Fe(II)-Fe(III)-OH 化合物絮凝作用去除的量也相应增加, 表明铅锌与 BX 的络合, 有利于 BX 的铁基絮凝去除。

2.1.3 丁基黄药在电化学阴、阳极室的降解作用

为探索 BX 在该体系的降解特征和机制, 构建阳极室和阴极室分隔的电解池和 ECIME 反应器(阴阳两室以盐桥联通), 研究 BX 分别在单一电解池和 ECIME 反应器阴、阳极室的降解效率, 结果详见图 4。如图 4(a)所示, BX 在单一电解体系阳、阴极室均能降解去除, 但阳极室的氧化去除效果明显强于阴极的还原去除, 表现出氧化条件较有利于 BX 基团的断裂分解, 同时也解释了增加溶解氧有利于 BX 的降解。从 BX 降解去除率对电压响应看, 阴、阳极室显现出截然相

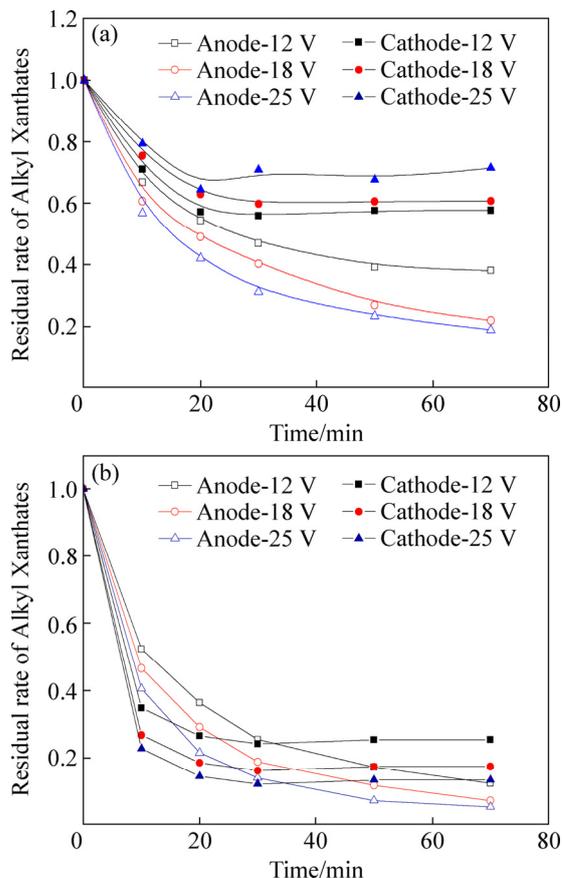


图 4 BX 在单一电解池和 ECIME 阳极和阴极室中的降解效应

Fig. 4 Degradation effects of BX in compartment of anode and cathode: (a) Single electrolysis; (b) ECIME

反的变化规律, 阳极氧化反应效果与电压呈正相关, 而阴极还原反应效果与电压却呈负相关。即电压由 12 V 提高至 25 V, 阳极室 BX 去除效率明显提升, BX 最大去除率约达 78%(25 V), 而阴极室 BX 去除反而下降, 最大反应去除率保持于 40%左右。比较而言, 在 ECIME 反应体系(见图 4(b)), 无论在添加 Fe⁰/C 填料的阳极室, 还是阴极室, BX 均表现出很好的降解去除, 与电压正相关, 且阴阳室间没有显著的差别。与单一电解体系相比, BX 去除率得到了极大的提高, 此时阴、阳极室分别对 BX 的去除率与 ECIME 体系整体的差异也不胜明显。说明分隔的阴阳室中引入 Fe⁰/C 填料后, 在外电场极化作用下的 Fe⁰/C 填料有效充当了电化学降解 BX 的活性位点。从极化作用层面来说, 阴、阳极室之间应该并没有差别, 因此, BX 降解去除在阴、阳极室之间的变化趋势类似。

2.2 丁基黄药的降解机制

2.2.1 丁基黄药的氧化还原特征分析

碳微电极上 BX 的循环伏安特征(-600~2000 mV) 详见图 5。由图 5 可以看出, 正向扫描时, 分别在 950 mV 和 1250 处出现 2 氧化峰, 表明 BX 在碳表面发生了氧化反应, 第一氧化峰为 BX 氧化为双黄药(见式(1)), 氧化起始电位约为 150 mV, 氧化过电位较大, 第二氧化峰应为双黄药的进一步氧化裂解。由 2000 负向扫描时, BX 在-400 mV 出现还原峰, 说明 BX 在碳微电极的反应不可逆; 总体来看, BX 在碳微电极上能够发生电化学氧化还原反应, 氧化峰峰形显著, 峰电流为 0.147 mA, 但还原峰不明显, 峰电流较弱(仅为 0.045 mA), 暗示 BX 在碳电极上失去电子或得到氧原子被氧化, 较难发生还原反应, 也充分解释了 BX

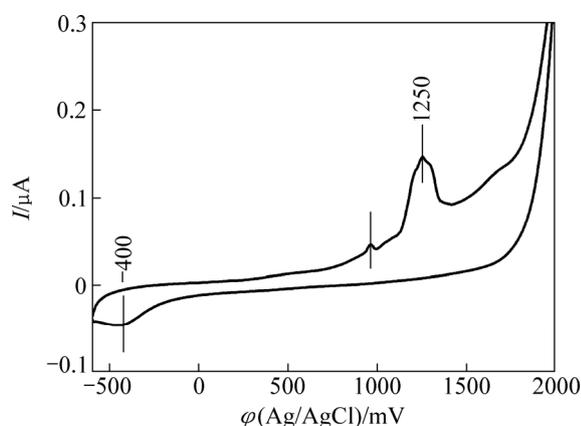
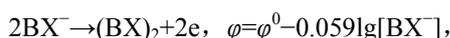


图 5 BX 在碳微电极上循环伏安扫描曲线

Fig. 5 CV curve of BX on carbon microelectrode in NaCl solution (concentration of BX: 100 mg/L, pH=7, concentration of NaCl: 0.1 mol/L, scanning speed: 30 mV/S)

在阴、阳极室的降解去除数据差异^[26-29]。



$$[\text{BX}^-] = 10^{-1} \text{ mol/L}, \quad \varphi = -0.069 \text{ V} \quad (1)$$

2.2.2 ECIME 原位产生·OH 与 BX 去除关系分析

以电化学惰性的 0.2 mmol/L RNO 作为·OH 捕捉剂, 研究 ECIME 反应体系(电压 12~25V) 是否有·OH 产生以及产生速率。RNO 含量及换算的·OH 生成量变化关系见图 6(a)。由图 6(a)可知, RNO 褪色率随反应时间和电流密度的增加而提高, 在 25V 时, 反应 50 min 后, 0.2 mmol/L RNO 基本完全褪色, 低电压下褪色时间延长, 证明研究体系中可能产生了·OH。图中·OH 生成速率随时间有一定减小, 这可能是由于预先添加的 RNO 捕捉剂是有限的, 浓度减小效应造成的。但可推测, 浮选药剂的降解可通过从电极及 Fe⁰/C 粒子电极中获得电子或氢氧原子而直接电化学降解, 也可经由体系原位形成的 H₂O₂、·OH 化学氧化降解。同时, 为探究体系中 BX 降解去除与·OH 等自由基的关系, 结合叔丁醇是经济较好的·OH 等自由基捕收剂, 且相对于 RNO, 由于在水中易溶解、价廉和适用性广等特

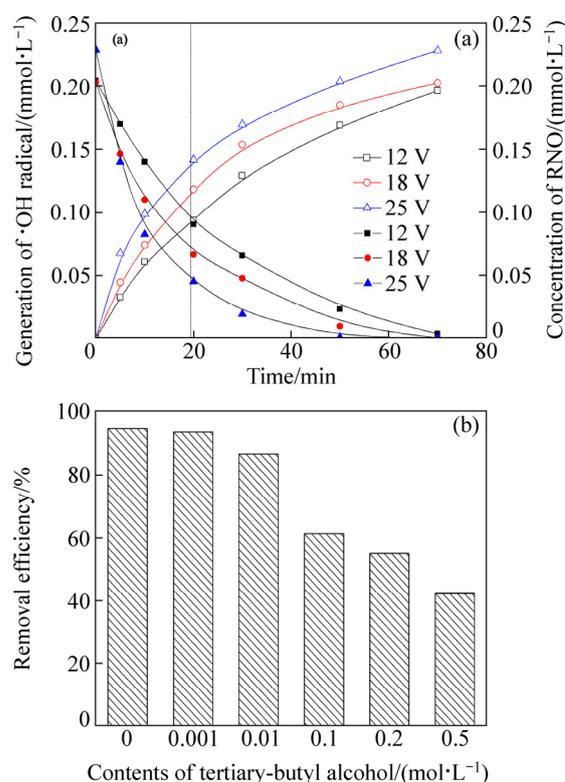


图 6 RNO 褪色率及·OH 原位产生量以及 BX 去除与废水中所加叔丁醇含量的关系

Fig. 6 Decolorization rate of RNO and cumulative production of ·OH (a) and relationship of removal efficiency of BX and adding content of tertiary butyl alcohol (b)

点,在自由基产生体系中通常用来间接反映某污染物降解与自由基的依赖关系。同理,在提出的优化条件下,向浮选药剂废水体系预加不同浓度(0~0.5 mol/L)的叔丁醇,在 ECIME 体系处理 70 min 测试 BX 去除率与废水中叔丁醇含量的关系(见图 6(b)),BX 的降解效率随着预加叔丁醇的浓度增加而显著下降,呈负相关,当叔丁醇浓度达到 0.1 mol/L 时, BX 去除率基本低于 60%,下降幅度达 33.3%,充分表明, BX 在 ECIME 体系的降解与 $\cdot\text{OH}$ 关系密切。

2.2.3 丁基黄药的降解途径

综合分析可知,直接电化学氧化还原和原位生成新生态 $\cdot\text{OH}$ 、 Fe^{2+} 和 $[\text{H}]$ 等高活性物质的间接裂解是 ECIME 体系降解去除 BX 的主要机制,而 $\cdot\text{OH}$ 的形成机制主要包括 O 元素的电催化氧化还原和新生态 Fe^{2+} 、 H_2O_2 的类 Fenton 效应。为探索 BX 在 ECIME 体系中的降解途径以及控制步骤,在优化条件下,对 ECIME 处理水样采用 CH_2Cl_2 萃取浓缩,以 GC-MS 对 BX 降解可能中间产物进行分析测定。BX 经 ECIME 体系处理 0 min、5 min 后水样的 GC-MS 总离子图谱如图 7 所示,总离子流图谱主要为以有机酸、酯、醚类物质为主,总离子流图的后端主要为 BX 及与其相似的物质或长链烷烃(但大多可信度较小)等极性较小的物质为主,总离子流图最前端(没有标出编号的峰)及尾端物质(没有标出编号的峰)为流动相或色谱柱成分的溶剂峰。根据测试结果,表 1 整理识别峰面积大

且置信度高的 BX 氧化过程可能产物数据,由表 1 中数据可知,除 BX 的本体分子外,最有可能生成号为 CAS 号为 71-35.3 的正丁醇和 CAS 号为 539-92-4 的碳酸二异丁酯,其次是 CAS 号为 544-40-1 的二丁基硫醚和 CAS 号为 142-82-5 的庚烷。另外,也能生成 CAS 号为 37322-06-0 的 3-甲基硫代丁酸的和 CAS 号为 6295-06-3 的乙醛酸正丁酯。

根据 GC-MS 数据分析和 BX 常规的合成、分解特征推测 BX 在 ECIME 体系处理过程中反应和降解的途径如图 8 所示。首先, BX 可直接在电极和粒子电

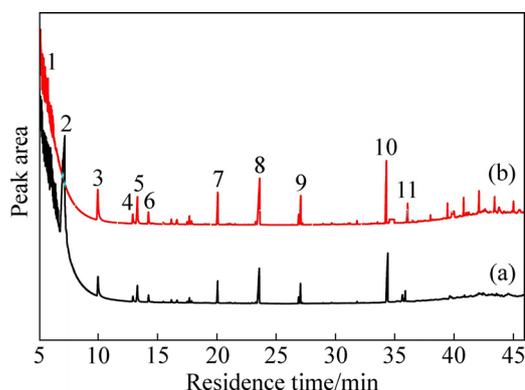


图 7 ECIME 不同处理时间 BX 产物的 GC-MS 总离子图谱
Fig. 7 GS-MS total ions chromatogram of BX oxidation production of ECIME in different oxidation time: (a) 0 min; (b) 5 min

表 1 BX 经 ECIME 氧化产物的分析数据表

Table 1 Degradation products list of BX in ECIME system

No.	Time/min	Area %	CAS	Prob.	Chemical name	Molecular formula	Molecular weight	Structural formulas
1	4.291	1.302	431-03-8	48.4	2,3-Butyl	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	86.09	
2	7.321	1.576	71-35.3	98.3	Diketone	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74.12	
3	9.965	5.005	539-92-4	93.1	Dibutyl carbonate	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$	174.24	
4	12.916	1.059	626-85-7	24.1	Dibutyl sulfite	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$	194.29	
5	13.212	3.21	1679-53-4	37.5	10-hydroxy decanoic acid	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$	188.26	
6	13.308	1.381	544-40-1	85.1	Butyl sulfide	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$	146.29	
7	14.238	1.213	96-14-0	9.8	3-methyl pentane	C_6H_{14}	86.18	
8	23.618	7.045	37322-06-0	74.8	3-methyl thiobutyric acid	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_\text{s}$	160.28	
9	27.078	2.338	142-82-5	81.2	Heptane	C_7H_{16}	100.2	
10	34.461	10.496	6295-06-3	71.5	N-butyl glyoxylate	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	130.14	
11	35.911	1.606	110-50-9	91.6	BX	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}_2$	150.26	

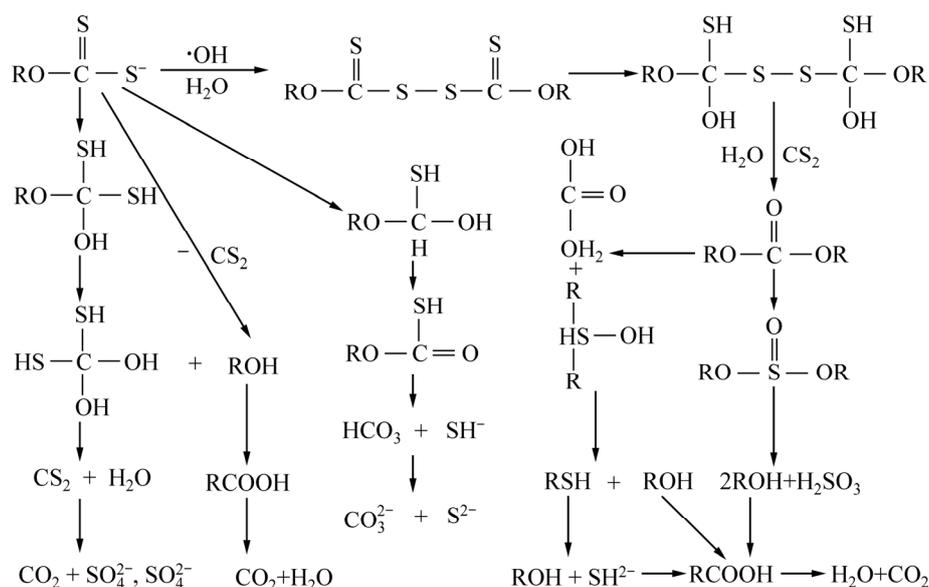


图 8 BX 在 ECIME 体系中可能的反应及降解历程

Fig. 8 Possible reaction and degradation pathways of BX in ECIME system

极上水解氧化脱氢为双黄药, 或还原加氢裂解为正丁醇和 CS_2 ; 其次, ECIME 体系原位形成的 $\cdot\text{OH}$ 、 $[\text{H}]$ 作为 BX 氧化还原降解电子受体或质子供体, $\cdot\text{OH}$ 对电子具有强烈的亲和力, 非常容易攻击 BX 电子云密度较大的位点(如: $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{A}-\text{OH}$ 和 $\text{B}-\text{OR}$ 等), 如此, BX 或其水解产物双黄药被 $\cdot\text{OH}$ 先降解为醇类、有机酸和碳酸等; 在 $\cdot\text{OH}$ 、 $[\text{H}]$ 的作用下, 双黄药可实现双键断裂形成羟基和巯基, 进而一个碳原子上的羟基、巯基不稳定分子重组, 脱出 H_2O 和 C 生成碳酸二异丁酯(主要产物)或亚硫酸二丁酯, 也可以在 S^{2-} 的作用下, 脱出碳酸分子形成二丁基硫醚, 或 $\cdot\text{OH}$ 进一步氧化脱出 CO_2 分子形成庚烷、正丁醇等, 再被进一步矿化为 H_2O 、 CO_2 和 SO_4^{2-} 等。其中可推断正丁醇和碳酸二异丁酯是 BX 降解主要中间产物, 而其进一步分解矿化应是 BX 降解的控制环节。

3 结论

1) ECIME 体系可有效地降解碱性浮选废水中 BX 等烷基黄药, pH、外电场电极电位和溶解氧等环境因子是影响其降解去除的关键因素。

2) BX 在碳电极上能够直接进行不可逆的氧化还原反应, 在电解池的阴、阳极室均能被降解, 但似乎氧化更有利于 BX 的基团的断裂分解, 阳极室的氧化去除效果明显强于阴极的还原去除。

3) ECIME 体系通过复极化粒子电极和电催化效

应强化了 BX 的降解, 同时减弱 BX 分解对溶液低 pH 的依赖, 使其在中性或偏碱性条件下可实现高效降解。共存金属离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 存在及络合显著影响溶液中 BX 的形态分布, 进而抑制 ECIME 体系 BX 的降解, 抑制强度与共存金属离子浓度呈正相关。

4) ECIME 体系降解 BX 的主要机制为电化学直接氧化还原和原位生成的新生态 $\cdot\text{OH}$ 、 Fe^{2+} 和 $[\text{H}]$ 类等高活性物质间接裂解的有机结合, 在两者的协同作用下 BX、双黄药先后分解转化为正丁醇碳酸二异丁酯(或亚硫酸二丁酯)、正丁醇、二丁基硫醚和 CS_2 , 而后氧化为有机酸和碳酸等, 最终被分解矿化为 H_2O 、 CO_2 和 SO_4^{2-} 等。正丁醇和碳酸二异丁酯是 BX 降解中间产物, 其进一步分解矿化应是控制 BX 降解主要环节。

REFERENCES

- [1] 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): 2090-2096. 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.
- [2] 陈港权, 孙水裕, 梁嘉林, 陈楠纬, 黄绍松, 李磊, 林伟雄, 楼匡宇, 刘敬勇. 铅锌硫化矿浮选废水及尾矿库外排水中 VOSCs 的组成特征及其来源解析[J]. 环境科学学报, 2015, 35(7): 2136-2142. CHEN Gang-quan, SUN Shui-yu, LIANG Jian-lin, CHEN

- Nan-wei, HUANG Shao-song, LI Lei, LIN Wei-xiong, LOU Kuang-yu, LIU Jing-yong. Composition and source apportionment of volatile organic sulfur compounds in both flotation wastewater and tailing reservoir effluent of Pb-Zn sulfide mine[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(7): 2136–2142.
- [3] 李天国, 占强, 徐晓军, 凤世林, 李昊, 刘树丽, 武英魁. 脉冲电催化内电解去除浮选废水中的铅和苯胺黑药[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1694–1704.
- LI Tian-guo, ZHAN Qiang, XU Xiao-jun, FENG Shi-lin, LI Hao, LIU Shu-li, VO Anh-khue. Lead and dianilino dithiophosphoric acid removal by electro-catalytic internal micro-electrolysis from flotation wastewater[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(6): 1694–1704.
- [4] 杨飞, 汤玉和, 周晓彤. 铜硫矿选矿废水对浮选的影响及处理现状[J]. *材料研究与应用*, 2016, 10(1): 5–9.
- YANG Fei, TANG Yu-he, ZHOU Xiao-tong. Influence to flotation and current status of treatment for copper-sulfur ore wastewater[J]. *Materials Research and Application*, 2016, 10(1): 5–9.
- [5] QIN Wen-qing, WANG Xing-jie, MA Li-yuan, JIAO Fen, LIU Rui-zeng, GAO Ke. Effects of galvanic interaction between galena and pyrite on their flotation in the presence of butyl xanthate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(9): 3111–3118.
- [6] 邱波, 刘金凤, 刘耀驰, 杨兆光, 李海普. 紫外-可见光谱法分析难溶性黄药重金属配合物[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014(11): 3025–3029.
- QIU Bo, LIU Jin-feng, LIU Yao-chi, YANG Zhao-guang, LI Hai-pu. Ultraviolet-visible spectrometry analysis of insoluble xanthate heavy metal complexes[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014(11): 3025–3029.
- [7] 曾艳, 唐琳, 张明青. 选矿废水中残留黄药处理技术及机理研究进展[J]. *工业水处理*, 2010, 30(7): 8–11.
- ZENG Yan, TANG Lin, ZHANG Ming-qing. Progress research on the treatment technology of residual xanthate in mineral concentration wastewater and its mechanism[J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(7): 8–11.
- [8] XIAO Qi, OUYANG Lin-li. Photocatalytic photodegradation of xanthate over C, N, S-tridoped TiO₂ nanotubes under visible light irradiation[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2011, 72(72): 39–44.
- [9] 刘勇, 孙体昌, 邹安华, 徐承焱, 徐承, 毛香菊. 乙基黄药自然降解的影响因素研究[J]. *矿冶工程*, 2016, 36(1): 36–40.
- LIU Yong, SUN Ti-chang, ZOU An-hua, XU Cheng-yan, MAO Xiang-ju. Analysis of factors affecting natural degradation of ethyl xanthate[J]. *Mineral Processing*, 2016, 36(1): 36–40.
- [10] 陈绍华, 龚文琪, 梅光军, 陈晓东, 鄢恒珍. 烷基黄药捕收剂的生物降解性评价[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(2): 546–554.
- CHEN Shao-hua, GONG Wen-qi, MEI Guang-jun, CHEN Xiao-dong, YAN Heng-zhen. Evaluation of biodegradability of alkyl xanthates flotation collectors[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(2): 546–554.
- [11] 夏丽娟, 胡学伟, 张雅琳, 靳松望, 王亚冰. 选矿废水中黄药的生化处理[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 21–26.
- XIA Li-juan, HU Xue-wei, ZHANG Ya-lin, JIN Song-wang, WANG Ya-bing. Biological treatment of xanthate in floatation wastewater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(1): 21–26.
- [12] 鄢恒珍, 陈绍华. 烷基黄药类捕收剂生物降解性能及其结构相关性研究[J]. *安全与环境学报*, 2015(6): 242–245.
- YAN Hang-zhen, CHEN Shao-hua. On the biodegradability and its correlation with its quantitative structure of the alkyl xanthates flotation collectors[J]. *Journal of Safety & Environment*, 2015(6): 242–245.
- [13] XIE De-long, ZHANG Xin-ya, MORBIDELLI M, WU Hua. Competitive adsorption of xanthates with different chain lengths on chalcopyrite particles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(5): 1461–1468.
- [14] 尹龙, 王雪, 王雪梅, 孙忠溪. 铁尖晶石的合成及其对丁基黄药的吸附[J]. *济南大学学报(自然科学版)*, 2014, 28(1): 6–9.
- YIN Long, WANG Xue, WANG Xue-mei, SUN Zhong-xi. Synthesis of spinel ferrite and its adsorption behavior for butyl xanthate in aqueous solution[J]. *Journal of University of Jinan (Science and Technology)*, 2014, 28(1): 6–9.
- [15] YAN Ping-fang, CHEN Gang-quan, YE Mao-you, SUN Shui-yu, MA Hong-tao, LIN Wei-xiong. Oxidation of potassium n-butyl xanthate with ozone: Products and pathways[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139: 287–294.
- [16] 廖河东, 欧阳林莉, 肖奇. 可见光光催化剂 CuWO₄ 吸附降解黄药动力学研究[J]. *湖南有色金属*, 2014, 30(6): 54–59.
- LIAO He-dong, OUYANG Lin-li, XIAO Qi. Photocatalytic degradation kinetics and adsorption isotherms of xanthate with visible-light-responsive photocatalyst CuWO₄[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2014, 30(6): 54–59.
- [17] 翟平, 郭耀广, 柳建设, 钱瑜, 方引. CuO/γ-Al₂O₃ 类 Fenton 试剂降解丁基黄药[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(3): 1073–1078.
- ZHAI Ping, GUO Yao-guang, LIU Jian-she, QIAN Yu, FANG Yin. Degradation of butyl xanthate by CuO/γ-Al₂O₃ Fenton-like[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(3): 1073–1078.

- [18] FU Ping-feng, FENG Jie, YANG Tian-wen, YANG Hui-fen. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O_3 , and UV/ O_3 , processes: Efficiency, mineralization and ozone utilization[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 81(1): 128–134.
- [19] CUI Kui-xin, HE Yue-hui, JIN Sheng-ming. Enhanced UV-visible response of bismuth subcarbonate nanowires for degradation of xanthate and photocatalytic reaction mechanism[J]. *Chemosphere*, 2016, 149: 245–253.
- [20] 李昊, 占强, 徐晓军, 李天国, 岳秀林, 彭瑞昊. 脉冲电强化微电解对铅锌浮选废水中锌和丁基黄药的去除[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3664–3670.
- LI Hao, ZHAN Qiang, XU Xiao-jun, LI Tian-guo, YUE Xiu-lin, PENG Rui-hao. Micro-electrolysis enhanced by pulse electrolysis to treat zinc and butyl xanthate in Pb-Zn floatation wastewater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(7): 3664–3670.
- [21] CHANG Huang, LIN Hai, HUO Han-xin, DONG Ying-bo, XUE Qiu-yu, CAO Li-xia. Continuous removal of ore floatation reagents by an anaerobic-aerobic biological filter[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114(2): 255–261.
- [22] KEMPPINEN J, AALTONEN A, SIHVONE T, LEPPINEN J, SIRÉN H. Xanthate degradation occurring in flotation process waters of a gold concentrator plant[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 80(470): 1–7.
- [23] VO Anh-khue, XU Xiao-jun, LI Tian-guo, PENG Rui-Hao, LIU Shu-Li, YUE Xiu-Lin. Research on a new electrochemical method combined with chemical coagulation in removal of lead, zinc and copper from wastewater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(33): 1–10.
- [24] LI Tian-guo, WANG Gang, XU Xiao-jun, NIE Rui, VO Anh-khue, ZHAN Qiang, ZHAO Jing. Importance of external electric field in development of electrocatalysis promotion internal micro-electrolysis for copper(II) removal[J]. *Oxidation Communication*, 2016, 39(1): 291–304.
- [25] 姜彬慧, 黄娅琼, 王宇佳, 李亮, 张黎, 胡筱敏. 采用膜生物反应器处理丁基黄药废水[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(7): 3072–3079.
- JIANG Bin-hui, HUANG Ya-qiong, WANG Yu-jia, LI Liang, ZHANG Li, HU Xiao-min. Treatment of butyl xanthogenate wastewater by membrane bioreactor[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(7): 3072–3079.
- [26] COMNINELLIS Christos. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11): 1857–1862.
- [27] QIN Wen-qing, QIU Guan-zhou, XU Jing. Electrodeposition of dixanthogen on surface of pyrrhotite electrode[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000(S1): s61–s63.
- [28] LI Wei-zhong, QIN Wen-qing, SUN Wei, QIU Guan-zhou. Electrodeposition of dixanthogen(TETD) on pyrite surface[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(1): 154–158.
- [29] 刘三军, 覃文庆, 孙伟, 袁水平, 陈波. 黄铁矿表面黄药氧化还原反应的电极过程动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 1114–1118.
- LIU San-jun, QIN Wen-qing, SUN Wei, ZHONG Shui-ping, CHEN Bo. Electrode redox reaction kinetics of xanthate on pyrite surface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 1114–1118.

Degradation characteristics and mechanisms of alkyl xanthates from flotation wastewater by ECIME process

NIE Rui^{1*}, LI Tian-guo^{2*}, XU Xiao-jun¹, DUAN Zheng-yang¹, HE Chang-hua¹, XIE Dao-lei¹, LIU Shu-li¹

(1. Faculty of Environmental Science and Technology,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: The mineral flotation wastewater containing residual alkyl xanthates have to be strictly controlled because of its stench, biotoxicity, stable in the pH conditions of neutral or alkaline, and greatly influence on mineral separation indexes when residual in reuse water. Treatment with the proposed electrocatalytic internal micro-electrolysis (ECIME) which cooperates the characteristics of electrochemical and internal micro-electrolysis (IME) is an effective approach to remove alkyl xanthates from wastewater. Therefore, the degradation characteristics, reaction mechanism and pathways of this pollutant toward the remediation technology must be considered deeply. In this work, butyl xanthate (BX) was used as the template of pollutant, electrochemical characterization and spectroscopy analysis methods was conducted to explore this key point. Cyclic voltammetric (CV) indicates that BX can be generated redox reaction directly at the carbon microelectrode and degraded in anode and cathode chamber of the electrolysis cell. The effects of repolarization particle electrode and IME reduce the dependence of BX decomposition on low pH and can realize high degradation efficient in the neutral or alkaline conditions. The dominant degradation mechanism of BX in ECIME system is the electrocatalytic redox directly and mineralization by $\cdot\text{OH}$ indirectly which generates in situ. The main pathways of BX in ECIME system are followed by BX, dioxanthogen \rightarrow N-butyl alcohol or diisobutyl carbonate, $\text{CS}_2\rightarrow$ organic acid, $\text{H}_2\text{CO}_3\rightarrow\text{H}_2\text{O}$, CO_2 , SO_4^{2-} . The further degradation N-butyl alcohol or diisobutyl carbonate should be the controlling reaction.

Key words: butyl xanthate; electrocatalytic; internal micro-electrolysis; degradation mechanism; pathway

Foundation item: Project(2013Y327) supported by Yunnan Educational Scientific Research Foundation, China

Received date: 2016-11-09; **Accepted date:** 2017-04-07

* NIE Rui and LI Tian-guo contributed equally to this work

Corresponding author: XU Xiao-jun; Tel: +86-13577132038; E-mail: xuxiaojun88@sina.com

(编辑 王超)