

# 铁碳微电解填料制备及其降解黄药研究

孙慧娜, 杨淑珍, 韩桂洪, 黄艳芳, 苏胜鹏

郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0008-08  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.01.002

**摘要** 微电解是一种有效、廉价、绿色的工业废水预处理技术。本研究以铁、碳、粘结剂、造孔剂为原料优化设计制备出了微电解填料,并考察了其用于降解去除异丁基黄药的效果,重点研究了反应时间、填料用量和模拟废水初始 pH 值对微电解降解异丁基黄药的影响,并用 GC-MS 测定异丁基黄药降解后产物。结果表明,填料最佳制备条件为:  $m(\text{Fe})/m(\text{C})=1:1$ 、粘结剂含量为 20%、造孔剂含量为 3%、煅烧温度为 900 °C、煅烧时间为 2.5 h。微电解降解异丁基黄药最佳条件为:模拟废水初始 pH=7、反应时间为 90 min、填料用量为 500 g/L,在此条件下溶液中异丁基黄药、COD、和 TOC 最终降解率分别为 89.91%、79.91%、和 35.87%。微电解降解异丁基黄药的最终产物是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ 。微电解可以用于净化降解选矿废水残留药剂。

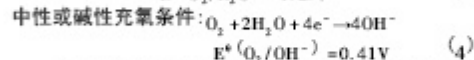
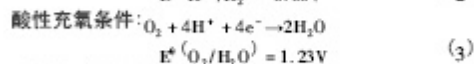
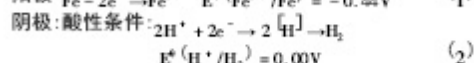
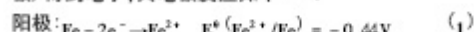
**关键词** 微电解; 填料; 异丁基黄药; 降解; 废水

## 引言

选矿废水是选矿工艺的排水、尾矿池溢流水以及矿厂排水的总称。废水中主要含金属离子、悬浮物、选矿药剂、化学好氧物等多种污染物<sup>[1-3]</sup>。有机浮选药剂是排放量最大、污染最严重的污染物。其中,黄药是典型的金属硫化矿物捕收剂<sup>[4]</sup>,应用最为广泛。黄药具有较强的生态毒性,对人和动物有较大的危害<sup>[5]</sup>,当其浓度高于 5 mg/L 时三天内可以杀死大部分的鱼类,黄药对土壤也有严重危害,当用含黄药的水灌溉农作物时会使其土质恶化,严重破坏土壤结构,并影响土壤中微生物的活动,导致农作物减产<sup>[6]</sup>。黄药作为矿区水体环境优先控制的污染物(GB3838—2002),最高允许浓度为 0.005 mg/L<sup>[7]</sup>。目前黄药主要处理方法有吸附法、混凝沉淀法、氧化法、生物法等多种方法,这些方法在实际中已有应用,但存在有机物难完全分解,出水不稳定难于实现浮选废水全部回用等问题<sup>[8]</sup>。

微电解技术起源于 20 世纪 70 年代,是在电化学

基础上发展而来的<sup>[9]</sup>,在众多预处理技术中,微电解技术被认为是有效、廉价、绿色的预处理技术<sup>[10]</sup>。微电解工艺主要以原电池氧化还原反应为基础,其工作原理与传统的电解非常相似,是基于铁、碳和废水之间形成电场的电化学氧化法处理难降解有机物的一种方法<sup>[10]</sup>。在原电池反应中铁(阳极)失电子,碳(阴极)得到电子,其电极反应如下<sup>[11]</sup>:



微电解过程还包括铁离子的絮凝沉淀作用、电化学富集作用和物理吸附作用<sup>[12]</sup>。微电解技术有使用范围广、工艺简单、成本低等特点,目前已用于丙烯酸-丁二烯-苯乙烯树脂废水<sup>[13]</sup>、甲基橙废水<sup>[14]</sup>、四环色素废水<sup>[15]</sup>等难处理废水的降解<sup>[16]</sup>。李昊等<sup>[17]</sup>研究

收稿日期: 2019-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(51974280)

作者简介: 孙慧娜(1994-),女,河南洛阳人,硕士研究生,化学工程专业, E-mail: shunhuan@126.com

通信作者: 韩桂洪(1981-),男,河北高县人,博士,教授,主要从事矿物资源加工、冶金矿山生态与环境研究工作, E-mail: hanguihong@zzu.edu.cn

了脉冲电强化微电解流化床技术去除铅锌浮选废水中的锌及丁基黄药,此方法提高了微电解的效果,但存在能耗高的缺点。与其相比,本研究主要制备了新型规整化的微电解填料,用其来降解异丁基黄药废水,在提高微电解效果的同时降低了反应能耗。

本研究以铁、碳、粘结剂、造孔剂为原料,采用高温厌氧法制备了规整化的微电解填料,以异丁基黄药降解率为指标,考察了填料制备条件和微电解降解条件对异丁基黄药降解效果的影响。本研究将为开发基于选矿过程水质调控的废水净化与资源化循环利用技术提供支撑。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验原料与装置

#### (1) 试验原料

试验所用还原铁粉(分析纯)购于上海麦克林生化科技有限公司,用作填料主要成分;活性炭粉(分析纯)购于天津市科密欧化学试剂有限公司,用作填料主要成分;膨润土(工业纯)购于河南义翔新材料有限公司,用作填料的粘结剂;碳酸氢铵(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司,用作填料的造孔剂;异丁基黄药(工业纯)购于烟台君邦选矿材料有限公司,用于配置异丁基黄药模拟废水;二氧化碳(分析纯)购于上海麦克林生化科技有限公司,用作异丁基黄药降解后产物的萃取剂。

#### (2) 试验装置

图 1 中显示了微电解采用的试验装置,试验装置主要包括空气压缩机、流量计、反应器。试验采用的反应器呈圆柱形,内径为 5 cm,柱高为 20 cm。

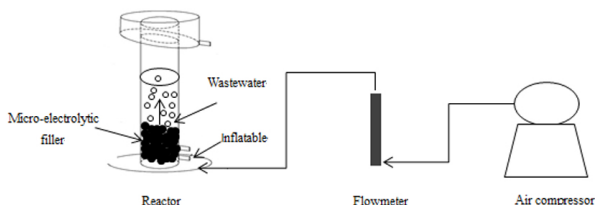


图 1 试验流程示意图

Fig. 1 Experimental flow diagram

### 1.2 试验方法

#### (1) 铁碳微电解填料制备

将一定量的还原铁粉、活性炭粉、粘结剂和造孔剂加入蒸馏水混合均匀后,人工造成 5~8 mm 的球型填料,放入管式炉在氮气保护下煅烧一段时间,并冷却至室温后得到微电解填料。

#### (2) 异丁基黄药降解

用蒸馏水配制 100 mg/L 的异丁基黄药模拟废水,取 80 mL 模拟废水用氢氧化钠与硫酸调节 pH 值,40 g 吸附饱和的微电解填料(将填料放入 1 g/L 的异丁基黄药中浸泡一段时间,在浸泡期间不时取出一定量的浸泡液检测丁基黄药的浓度,直至浓度变化不大视为填料吸附饱和。除探究填料用量对降解效果的影响外,其余条件下填料用量都为 40 g)放入图 1 反应器中,开启图 1 中曝气装置,曝气量固定为 0.3 L/min,反应一定时间后取样,用 0.22 μm 的水系滤头过滤,然后用紫外可见分光光度计测溶液吸光度,并计算溶液中异丁基黄药降解率  $\eta$ :

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: $\eta$  是异丁基黄药的降解率,%; $C_0$  是反应前异丁基黄药的初始浓度,mg/L; $C_t$  是反应后异丁基黄药的浓度,mg/L。

#### (3) 异丁基黄药降解产物的萃取

对在最佳降解条件下,降解后的水样用一定量的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取浓缩。用 GC-MS 对异丁基黄药降解产物进行分析测定。

### 1.3 分析方法

#### (1) 填料的宏观形态表征

参考 GB/T17431.2—2010《轻集料及其试验方法》<sup>[16]</sup>对填料的宏观形态进行表征。

#### (2) 异丁基黄药测定

采用紫外可见分光光度计(TU-1901,北京普析)测试模拟废水中的异丁基黄药浓度,测试波长为 300 nm。采用多参数水质测定仪(5B-6C,连华永兴科技),测定溶液中 COD 浓度。采用 TOC 测定仪(VarioTOC,德国 Elementar),测定溶液中 TOC 浓度。

#### (3) XRD 表征

采用荷兰帕纳科公司的 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪对不同煅烧温度下的铁碳微电解填料的物相组成进行分析。以  $\text{CuK}\alpha$  为辐射源,波长  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ,管压 45 kV,管流 40 mA,扫描角度范围( $2\theta$ ):  $20^\circ \sim 90^\circ$ ,扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ 。

#### (4) SEM 分析

采用聚焦离子束扫描电镜(Zeiss, Auriga FIB SEM)对煅烧的微电解填料的表面和截面进行分析。

#### (5) GC-MS 分析

采用 Gas mass spectrometer GCMS-QP2010 Ultra 对降解前后的异丁基黄药进行测试分析。测定条件为:载气为 99.99% 高纯氦气,流速为 9.5 mL/min,色

谱柱是 Rtx-5MS(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管柱, 质谱条件: EI 轰击源, 电子能量 70 eV; 离子源温度 200 °C, 接口温度 280 °C, 全扫描; 升温程序: 开始升温 40 °C 保持 5 min, 以 4 °C/min 升到 100 °C, 再以 10 °C/min 升至 250 °C, 保持 5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁碳微电解填料制备及其性能研究

(1) 铁碳比 ( $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ ) 对填料处理效果的影响

填料中所含原电池的数量是影响微电解填料性能的最显著因素, 而这一数量的增加又得益于合适的铁碳比。在造孔剂含量为 4%、粘结剂含量为 20%、煅烧温度为 900 °C、煅烧时间为 2.5 h、模拟废水初始 pH = 7、反应时间为 90 min、曝气量为 0.3 L/min 的条件下, 探究了铁碳比对填料处理效果的影响, 结果如图 2 所示。

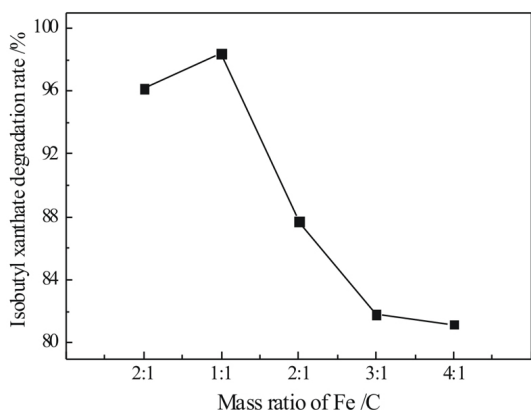


图 2  $m(\text{Fe})/m(\text{C})$  对异丁基黄药降解率的影响  
Fig. 2 Effect of  $m(\text{Fe})/m(\text{C})$  on the degradation rate of isobutyl xanthate

由图 2 可知, 随着铁碳比的增加, 异丁基黄药降解率先增加后降低; 当铁碳比为 1:1 时, 铁碳微电解填料对异丁基黄药降解效果达到最佳。这是因为当铁碳比大于或小于 1:1 时, 溶液中原电池的数量少, 异丁基黄药的降解效率较低<sup>[17]</sup>。当铁碳比为 1:1 时, 溶液中原电池的数量最多, 异丁基黄药的降解效率最高, 因此, 将铁碳质量比定为 1:1 时较为合适。

(2) 煅烧温度、煅烧时间对填料性能的影响

煅烧温度、煅烧时间会影响微电解填料的强度, 进而影响对异丁基黄药的作用效果。在  $m(\text{Fe})/m(\text{C}) = 1:1$ 、造孔剂含量为 4%、粘结剂含量为 20%、煅烧时间为 2.5 h、模拟废水初始 pH = 7、反应时间为

90 min、曝气量为 0.3 L/min 的条件下, 探究了煅烧温度对填料性能的影响。在  $m(\text{Fe})/m(\text{C}) = 1:1$ 、造孔剂含量为 4%、粘结剂含量为 20%、煅烧温度为 900 °C、模拟废水初始 pH = 7、反应时间为 90 min、曝气量为 0.3 L/min 的条件下, 探究了煅烧时间对填料性能的影响。结果分别如图 3、图 4 所示。

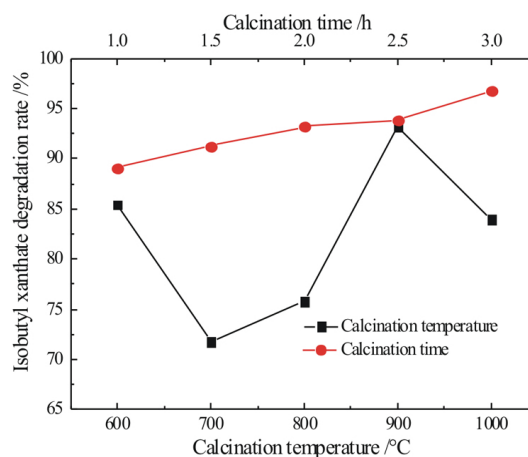


图 3 煅烧温度、煅烧时间对异丁基黄药降解效果的影响  
Fig. 3 Effects of calcination temperature and calcination time on the degradation effect of isobutyl xanthate

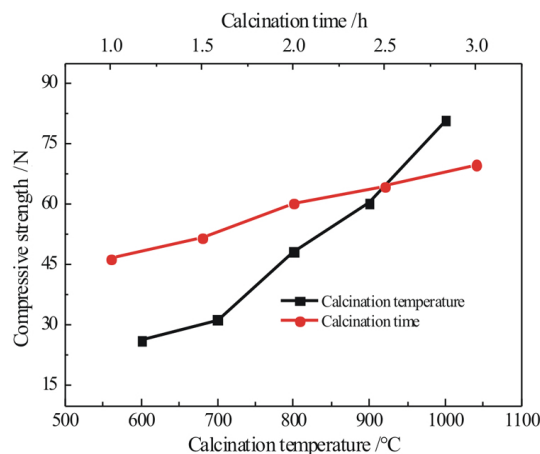


图 4 煅烧温度、煅烧时间对填料抗压强度的影响  
Fig. 4 Effect of calcination temperature and calcination time on compressive strength of filler

由图 3、图 4 可知, 随着煅烧温度的上升, 异丁基黄药降解率是先降低后升高再降低, 这是由于当煅烧温度为 600 °C 时, 填料强度较低, 在气流的冲刷下, 易出现破碎, 碎屑的存在增加了其与废水的接触面积, 降解效果较好, 此条件不利于填料的长期循环使用。当煅烧温度过高时, 异丁基黄药的降解率会降低。这是因为高温会使金属颗粒积聚长大, 导致废水与填料的有效接触面积减少, 降解效果变差<sup>[18]</sup>。另外, 随着煅

烧时间的增加,异丁基黄药的降解率不断升高,但随煅烧时间增长,填料制备能耗升高。综合考虑选择填料的煅烧温度为 900 ℃、煅烧时间为 2.5 h。

(3) 粘结剂含量、造孔剂含量对填料性能的影响

粘结剂通过影响填料的强度进而影响异丁基黄药的降解率,而造孔剂通过影响填料的比表面积进而影响异丁基黄药的降解效果。在  $m(\text{Fe})/m(\text{C}) = 1:1$ 、造孔剂含量为 4%、煅烧温度为 900 ℃、煅烧时间为 2.5 h、模拟废水初始 pH = 7、反应时间为 90 min、曝气量为 0.3 L/min 的条件下,探究了粘结剂膨润土含量对填料性能的影响。在  $m(\text{Fe})/m(\text{C}) = 1:1$ 、粘结剂含量为 20%、煅烧温度为 900 ℃、煅烧时间为 2.5 h、模拟废水初始 pH = 7、反应时间为 90 min、曝气量为 0.3 L/min 的条件下,探究了造孔剂碳酸氢铵含量对填料性能的影响,结果分别如图 5、图 6 所示。

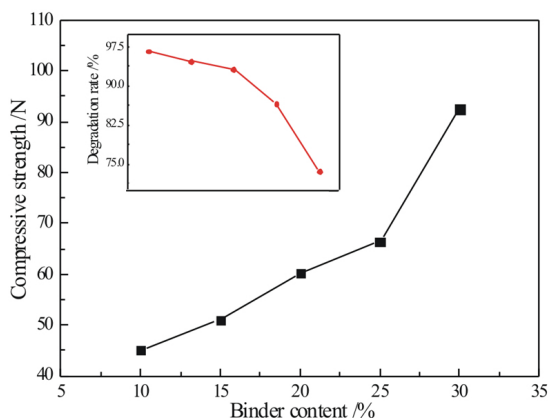


图 5 粘结剂含量对填料抗压强度及异丁基黄药降解率的影响  
**Fig. 5** Effect of binder content on compressive strength of filler and degradation rate of isobutyl xanthate

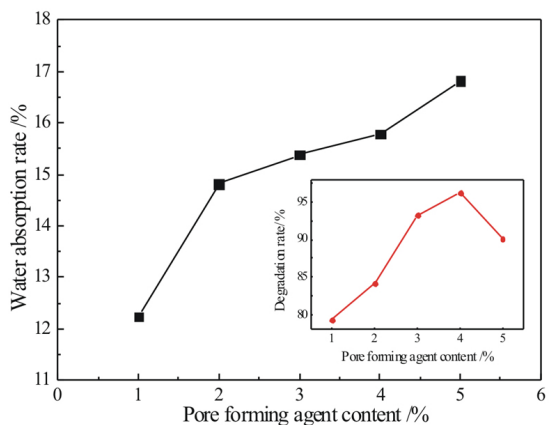


图 6 造孔剂含量对填料吸水率及异丁基黄药降解率的影响  
**Fig. 6** Effect of pore-forming agent content on water absorption and isobutyl xanthate degradation rate of filler

由图 5 可知,随着粘结剂含量的增加,异丁基黄药降解率不断降低,这是由于填料中的活性组分铁和碳的含量随着粘结剂含量的增加而降低,微电解时形成的原电池数量不断减少,不利于异丁基黄药的降解,而粘结剂含量少使填料难以成型,强度不够<sup>[19]</sup>。从图 6 可以发现,随着造孔剂含量的增加,异丁基黄药的降解率先增加后降低,这是由于随着造孔剂含量的增加,填料中微孔的数量也随之增多,在反应过程中增加了异丁基黄药与微电解填料的接触面积,使异丁基黄药降解效果较好。当造孔剂含量增加到 4% 时,填料形成的微孔数量过多,导致微电解填料中微孔的坍塌和堵塞<sup>[20]</sup>,使填料的强度降低,反应中耗损较大。综合考虑选择填料粘结剂膨润土含量为 20%、造孔剂碳酸氢铵含量为 3%。

(4) 填料循环次数对异丁基黄药降解效果的影响

随着填料的循环使用,填料中铁在不断消耗,碳也在不断的脱落。填料的循环次数主要考察填料在稳定性、耐用性、有效性和运行周期上的表现。在反应时间为 90 min、填料投加量为 500 g/L、模拟废水初始 pH = 7、曝气量为 0.3 L/min 的条件下,探究填料循环次数对异丁基黄药降解效果的影响,结果如图 7 所示。

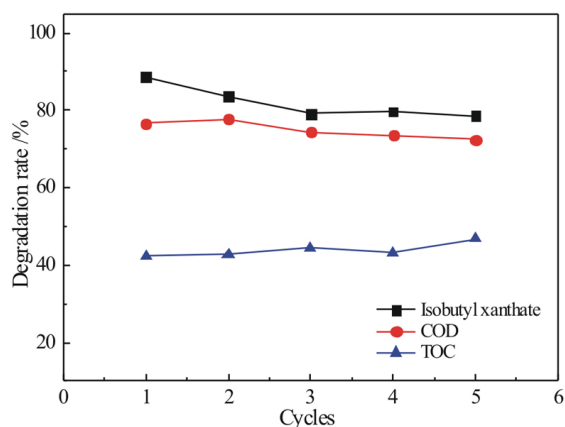


图 7 填料循环次数对异丁基黄药降解的影响  
**Fig. 7** Effect of the number of filling cycles on the degradation of isobutyl xanthate

由图 7 可知,微电解填料循环 5 次后,异丁基黄药、COD 和 TOC 降解率均未出现大幅下跌,第五次循环时三项降解率也分别保持在 78%、62% 和 36% 以上。表明填料可长期循环使用。

(5) 微电解填料表征

a. 填料的宏观特性表征

填料的宏观物理参数如表 1 所示。

表 1 填料的宏观物理参数

Table 1 Macroscopic physical parameters of filler

Name	Particle size (mm)	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Voidage (%)	Water absorption (%)	Wear rate (%)	Compressive strength (N)
Micro-electrolytic filler	5~8	2.658	1.008	62.08	18.75	4.8	64.49

由表 1 可知,填料的空隙率为 62.08%,有利于废水与填料的充分接触,吸水率为 18.75%,说明填料与废水接触面大,填料的磨损率较低、抗压强度较高,有利于填料长期循环使用。

b. X 射线分析

用 X 射线衍射仪对不同煅烧温度下的铁碳微电解填料的物相组成进行分析,结果如图 8 所示。

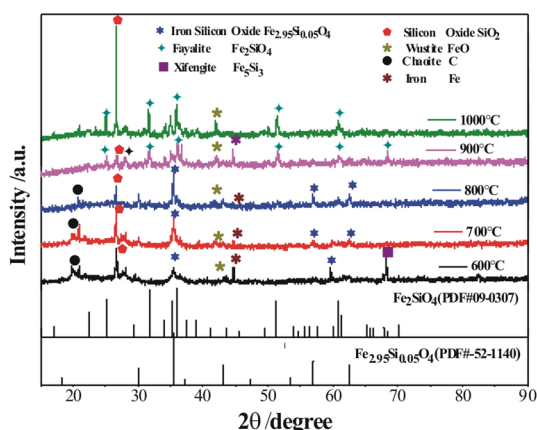


图 8 不同煅烧温度下铁碳微电解填料 XRD 图  
Fig. 8 XRD pattern of iron-carbon micro-electrolytic fillers at different calcination temperatures

图 8 为不同煅烧温度下的微电解填料的 XRD 图,对比标准物质的 PDF 卡片分析发现,当煅烧温度从 600 °C 逐渐升高到 1 000 °C 时铁碳微电解填料各元素存在形态发生了改变。煅烧温度为 600 ~ 800 °C 时,填料的主要成分是 C、SiO<sub>2</sub>、Fe 及 Fe<sub>2.95</sub>Si<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>。煅烧温度为 900 °C、1 000 °C 时填料的主要成分是 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>。

c. 扫描电镜分析

用扫描电镜对最佳条件下制备的微电解填料,反应前后填料的表面、截面进行分析。对比得出填料反应前后的形貌变化,结果如图 9 所示。

由图 9 可以看出,反应前填料表面凹凸不平,有一些不规则裂缝。填料截面有较多的孔隙结构,提高了填料的比表面积,有利于废水与填料的充分接触,增加了反应活性位点,进而提高废水的降解效率。微电解后填料表层部分脱落,而填料截面无明显变化,孔洞也未被堵塞,填料未出现钝化现象,说明填料可

长期循环使用<sup>[21]</sup>。

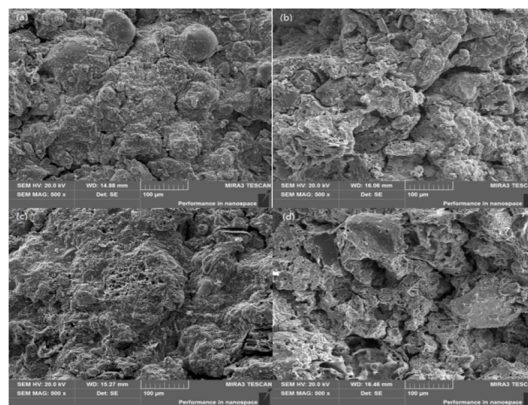


图 9 填料反应前后扫描电镜图(放大倍数为 500 倍):(a) 反应前表面,(b) 反应前截面,(c) 反应后表面,(d) 反应后截面  
Fig. 9 SEM before and after reaction of filler (magnification is 500 times): (a) surface before reaction, (b) cross section before reaction, (c) surface after reaction, (d) cross section after reaction

2.2 工艺条件对异丁基黄药降解效果的影响

(1) 反应时间对废水处理效果的影响

反应时间是化学反应的一个重要因素,反应时间越长,异丁基黄药的降解效果越好,但反应时间过长,化学反应速率慢,影响填料的使用率。在填料用量为 500 g/L、模拟废水初始 pH=7、曝气量为 0.3 L/min 的条件下,探究了反应时间对异丁基黄药降解效果的影响,并用一级动力学模型  $\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = kt$  (式中:  $c_0$  是溶液初始浓度,mg/L;  $c_t$  是反应进行到  $t$  时刻溶液的浓度,mg/L;  $k$  是一级动力学常数  $\text{min}^{-1}$ ;  $t$  是反应时间, min)。对反应过程进行动力学拟合,结果如图 10、图 11 所示。

从图 10 可以看出,反应初始阶段,微电解对异丁基黄药降解速率和废水中 COD 的去除速率较快,随着时间的延长,微电解对异丁基黄药的降解速率逐渐减慢。这是因为微电解过程中,阳极铁不断腐蚀流失,使得填料中活性位点的数量逐渐减少,微电解反应的速率逐渐下降<sup>[22]</sup>。溶液中异丁基黄药降解率要高于 COD 的去除率,说明电解降解的异丁基黄药没有被完全矿化,而是一部分被降解为小分子有机物存在溶液中。综合考虑降解效果与经济性,最终选取反应时间为 90 min。由图 11 可知,微电解降解异丁基黄药符合

一级动力学特征。

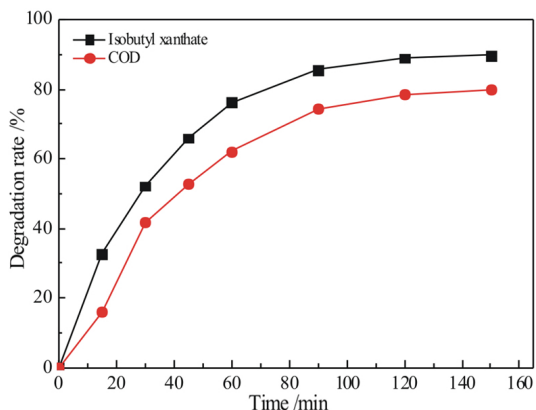


图 10 反应时间对异丁基黄药、COD 降解效果的影响  
Fig. 10 Effect of reaction time on degradation effect of isobutyl xanthate and COD

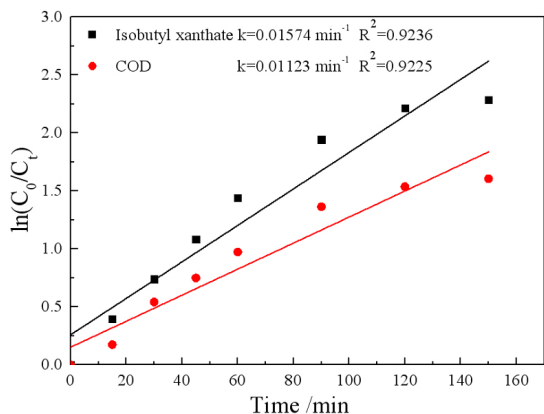


图 11 反应过程中动力学拟合  
Fig. 11 Kinetic fitting during the reaction

(2) 填料用量对废水处理效果的影响

填料用量关系到微电解降解效果的好坏及其运

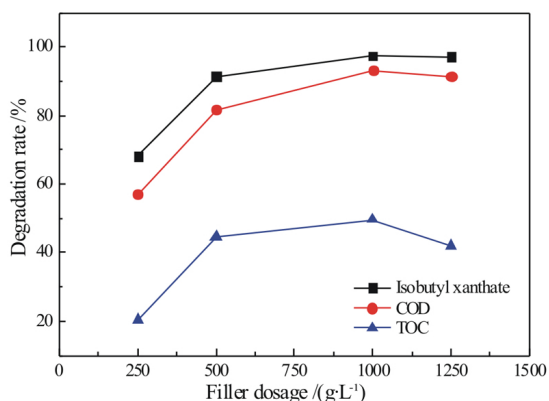


图 12 填料用量对异丁基黄药降解效果的影响  
Fig. 12 Effect of dosage of filler on the degradation effect of isobutyl xanthate

行费用的高低。在模拟废水初始 pH = 7、反应时间为 90 min、曝气量为 0.3 L/min 条件下, 探究了填料用量对异丁基黄药降解效果的影响, 结果如图 12 所示。

由图 12 可知, 随着填料用量的增加异丁基黄药降解率、COD 去除率及 TOC 去除率都是先升高后降低, 这是由于较大的用量提供了较多的活性位点<sup>[23]</sup>, 使整体去除效果较好, 但过高的用量给填料层带来了较大的传质阻力, 使反应物与生成物均不能及时扩散到流体主体中, 加剧了浓差极化, 阻碍了反应快速进行。综合考虑, 最终选定填料用量为 500 g/L。

(3) 初始 pH 值对废水处理效果的影响

在反应时间为 90 min、填料用量为 500 g/L、曝气量为 0.3 L/min 的条件下, 探究了模拟废水初始 pH 值对异丁基黄药降解效果的影响, 结果如图 13 所示。

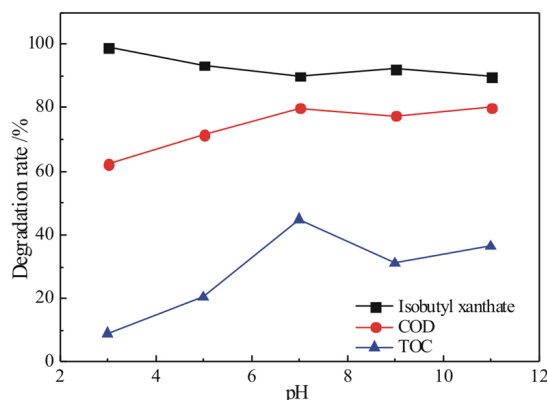


图 13 pH 值对异丁基黄药降解效果的影响  
Fig. 13 Effect of pH on the degradation effect of isobutyl xanthate

由图 13 可知, 当初始 pH = 3 时异丁基黄药的降解效果最好, 但 COD、TOC 的去除效果最低。这是由于在 pH = 3 时异丁基黄药没有被完全降解, 而是分解为 CS<sub>2</sub> 和异丁醇, 微电解难以降解<sup>[24]</sup>, 且在 pH = 3 时 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 难以形成 Fe(OH)<sub>2</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体絮凝剂, 无法对污染物产生捕集、卷扫作用, 增加了后续处理的难度<sup>[21]</sup>。对比试验结果可知, 异丁基黄药降解率随 pH 值的变化不明显, 当 pH = 7 时 COD、TOC 去除率最高。综合考虑, 最终选择反应初始 pH 值为 7。

2.3 微电解降解异丁基黄药的降解路径探究

为探究微电解降解异丁基黄药的降解路径, 用 GC-MS 测定在最佳降解条件下, 异丁基黄药降解产物, 结果如图 14 所示。

图 14 为异丁基黄药降解前后的 GC-MS 总离子图, 异丁基黄药降解前总离子图中存在少量的黄原酸

根及大量的二硫化碳,主要是因为测试过程中仪器在不断升温,最终温度为 250 °C 而黄药受热易分解为 CS<sub>2</sub>。由图 14 及降解后的产物(表 2)推测了异丁基黄药在微电解作用下可能降解路径如图 15 所示。首先异丁基黄药在原电池作用下被氧化为双黄药<sup>[25]</sup>,或者还原加氢裂解为异丁醇和 CS<sub>2</sub>。其次,微电解过程中形成的 OH 亲电性较强,会攻击电子密度较高的位置<sup>[9]</sup>如(C—O 和 C=S 等),使异丁基黄药还原加氢裂解的异丁醇和 CS<sub>2</sub> 被降解为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。双黄药在 ·OH 作用下部分先断裂 C=S 后脱去 H<sub>2</sub>O、

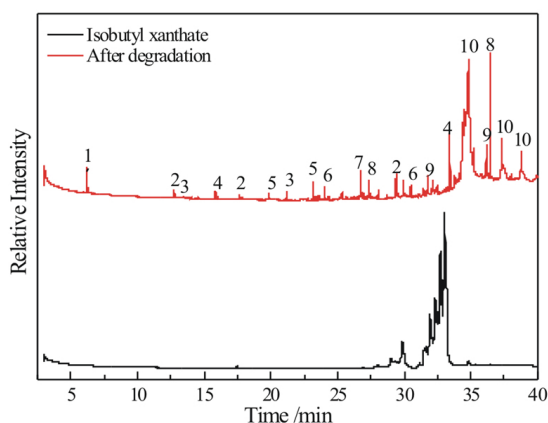


图 14 异丁基黄药降解前后的 GC-MS 总离子图谱  
Fig. 14 Total ion chromatogram of GC-MS before and after degradation of isobutyl xanthate

表 2 微电解降解异丁基黄药产物分析  
Table 2 Analysis of micro-electrolytic degradation products of isobutyl xanthate

Serial number	Product	Molecular formula	Structural formula
1	Isobutane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	
2	Isobutanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	
3	Diisobutyl sulfide	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> S	
4	Carbon disulfide	CS <sub>2</sub>	$S=C=S$
5	Isovaleric acid	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
6	2,4-dimethylpentane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	
7	Isobutyric acid	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	
8	3-methylthiobutyric acid-S(1-methylethyl) ester	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> OS	
9	Xanthate	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	
10	Diisobutyl carbonate	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	

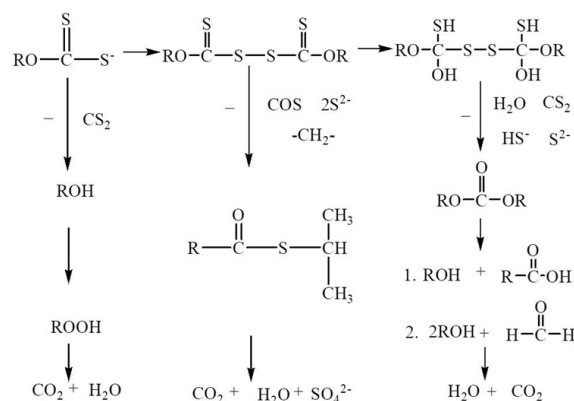


图 15 异丁基黄药可能降解路径推测(R 为异丁基)  
Fig. 15 Isobutyl xanthate potential degradation path speculation (R is isobutyl)

CS<sub>2</sub>、HS<sup>-</sup>和 S<sup>2-</sup>生成碳酸二异丁酯,之后被降解为异丁醇和异戊酸或者异丁醇和甲醛,最终被降解为二氧化碳和水。另一部分双黄药在 ·OH 作用下脱去 COS、2S<sup>2-</sup>及 -CH<sub>2</sub><sup>-</sup>片段生成 3-甲基硫代丁酸-S(1-甲基乙基)酯,·OH 进一步作用使其降解为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

### 3 结论

(1) 铁碳微电解填料的最佳制备条件为: m(Fe) / m(C) = 1 : 1, 粘结剂含量为 20%, 造孔剂含量为 3%, 煅烧温度为 900 °C, 煅烧时间为 2.5 h。

(2) 微电解降解异丁基黄药最佳条件为: 模拟废水初始 pH = 7, 反应时间为 90 min, 填料用量为 500 g/L, 在此条件下溶液中异丁基黄药降解率为 89.91%, COD 去除率为 79.91%, TOC 去除率为 35.87%。

(3) 微电解降解异丁基黄药的主要中间产物是异丁醇、碳酸二异丁酯以及 3-甲基硫代丁酸-S(1-甲基乙基)酯, 最终产物是 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

### 参考文献:

[1] 张雅潇. 选矿废水处理技术及其应用[J]. 内蒙古科技与经济, 2017 (13): 88-89.  
[2] 袁珊珊. 混凝沉淀法处理多金属选矿废水研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.  
[3] Guo Y J, Cui K X, Hu M Y, et al. Fe(III) ions enhanced catalytic properties of (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanowires and mechanism study for complete degradation of xanthate[J]. Chemosphere, 2017, 181: 190-196.  
[4] Shao L H, Wei G T, Wang Y Z, et al. Preparation and application of acidified/calced red mud catalyst for catalytic degradation of butyl xanthate in Fenton-like process[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(15): 15202-15207.  
[5] 王瑞菲. 水体中黄原酸盐及二丁基二硫代磷酸盐的分析方法研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.  
[6] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量

- 标准: GB3838—2002[S]. 2002—04—28.
- [7] 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(1): 5—9.
- [8] Cui X Q, Li N, Chen G D, et al. Sludge based micro-electrolysis filler for removing tetracycline from solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 534: 490—498.
- [9] Liu R Q, Sun W, Yang K O, et al. Decomposition of sodium butyl xanthate (SBX) in aqueous solution by means of OCF: ozonator combined with flotator[J]. Minerals Engineering, 2015, 70: 222—227.
- [10] Yi-zhong J, Yue-feng Z, Wei L. Experimental study on micro-electrolysis technology for pharmaceutical wastewater treatment [J]. Journal of Zhejiang University—Science A, 2002, 3(4): 401—404.
- [11] Lai B, Zhou Y X, Qin H K, et al. Pretreatment of wastewater from acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin manufacturing by microelectrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 179: 1—7.
- [12] 王毅博, 冯民权, 刘永红, 等. 铁碳微电解技术在难治理废水中的研究进展[J]. 化工进展, 2018(8): 3188—3196.
- [13] Li P, Liu Z, Wang X, et al. Enhanced decolorization of methyl orange in aqueous solution using iron-carbon micro-electrolysis activation of sodium persulfate[J]. Chemosphere, 2017, 180: 100—107.
- [14] 柴豆. 铁碳微电解法处理有机废水试验研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2018.
- [15] 李昊, 占强, 徐晓军, 李天国, 等. 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了[J]. 环境工程学报, 2016(7): 3664—3670.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 轻集料及其试验方法第2部分: 轻集料试验方法: GB—T 17431.1—2010[S]. 2010—09—02.
- [17] 陈万堂. 多元微电解处理垃圾渗滤液浓缩液的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [18] 唐琼瑶, 黄磊, 刘浩, 等. 铜渣制备微电解填料及其处理甲基橙废水的研究[J]. 金属矿山, 2018(1): 183—186.
- [19] Kang M M, Chen Q G, Li J J, et al. Preparation and study of a new type of Fe—C microelectrolysis filler in oil-bearing ballast water treatment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(11): 10673—10684.
- [20] 曹蓓蓓. 铁碳微电解法处理硝基苯废水的试验研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [21] 盛超. 锰炭微电解填料的制备及在有机工业废水处理中的应用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [22] 刘立恒. Fe—C/Fe—Cu 内电解处理二硝基重氮酚废水研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [23] Vlyssides A G, Papaioannou D, Loizidou M, et al. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater [J]. Waste Management, 2000, 20(7): 569—574.
- [24] Shen Y, Nagaraj D R, Farinato R, et al. Study of xanthate decomposition in aqueous solutions [J]. Minerals Engineering, 2016, 93: 10—15.
- [25] 聂蕊, 李天国, 徐晓军, 等. 浮选废水中烷基黄药的电催化内电解降解特征及机制[J]. 中国有色金属学报, 2018(3): 594—603.

## Preparation of Iron—carbon Micro—electrolytic Filler and Its Application for Degradation of Xanthate

SUN Huina, YANG Shuzhen, HAN Guihong\*, HUANG Yanfang, SU Shengpeng

School of Chemical Engineering Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

**Abstract:** Micro-electrolysis is an effective, inexpensive, green industrial wastewater pretreatment technology. In this study, micro-electrolytic fillers were prepared by using iron, carbon, binder and pore-forming agent as raw materials, and the effects of degrading and removing isobutyl xanthate were investigated. The reaction time, filler amount, and the effect of initial pH of simulated wastewater were mainly studied on the micro-electrolysis degradation of isobutyl xanthate, the product after degradation of isobutyl xanthate were determined by GC—MS. The results show that the optimum preparation conditions of the filler are:  $m(\text{Fe})/m(\text{C}) = 1:1$ , binder content 20%, pore former content 3%, calcination temperature 900 °C and calcination time 2.5 h. The optimum conditions for micro-electrolysis degradation of isobutyl xanthate are: simulated wastewater initial pH = 7, reaction time is 90 min, and the amount of filler is 500 g/L. Under these conditions, the final degradation rates of isobutyl xanthate, COD, and TOC were 89.91%, 79.91%, and 35.87%, respectively. The final products of micro-electrolytic decomposition of isobutyl xanthate are  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . Micro-electrolysis can be used to purify and remove residual xanthate in beneficiation wastewater.

**Key words:** micro-electrolysis; filler; isobutyl xanthate; degradation; wastewater

引用格式: 孙慧娜, 杨淑珍, 韩桂洪, 黄艳芳, 苏胜鹏. 铁碳微电解填料制备及其降解黄药研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 8—15.  
Sun HN, Yang SZ, Han GH, Huang YF and Su SP. Preparation of iron-carbon micro-electrolytic filler and its application for degradation of xanthate[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(1): 8—15.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kebh@chinajournal.net.cn](mailto:kebh@chinajournal.net.cn)