



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202302113

中图分类号 X703

文献标识码 A

吴永明, 沈紫飞, 李昆, 等. 基于 O_3/AC 耦合工艺对丁基黄药与 COD 的同步去除性能及降解机理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 2899-2908. [WU Yongming, SHEN Zifei, LI Kun, et al. Performance and mechanism analysis of simultaneous removal of butyl xanthate and COD based on O_3/AC combined process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(9): 2899-2908.]

基于 O_3/AC 耦合工艺对丁基黄药与 COD 的同步去除性能及降解机理

吴永明^{1,2}, 沈紫飞¹, 李昆¹, 邓冕^{1,2,✉}, 邓利智¹, 周佳钰³, 李坊飞¹

1. 南昌大学资源与环境学院鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031; 2. 江西省科学院微生物研究所, 南昌 330096; 3. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063

摘 要 针对臭氧氧化技术处理含丁基黄药废水 COD 去除率低等问题, 提出了 O_3/AC 耦合工艺。在探讨单独、耦合工艺的丁基黄药去除率和 COD 去除率、反应影响因素和降解路径的基础上, 进一步发掘该耦合工艺对丁基黄药及 COD 的同步去除性能。结果表明: 臭氧 (O_3) 及活性炭 (AC) 的单独作用均对丁基黄药或 COD 有一定的去除效果, 通过 O_3/AC 的耦合作用则可使丁基黄药的去除率达 99.9%, 亦使 COD 的去除率由 O_3 单独作用下的 42.9% 显著提升至 77.2%, 且实现最高去除率的时间由 AC 单独处理所需的 80 min 缩减至 30~40 min; 拟一级反应动力学分析结果表明, 丁基黄药的反应速率常数表现为 $k_{(O_3/AC)} > k_{O_3} > k_{AC}$, COD 的反应速率常数表现为 $k_{(O_3/AC)} > k_{AC} > k_{O_3}$, O_3/AC 耦合工艺去除丁基黄药及 COD 的反应速率常数均大于两种单独处理工艺; 紫外-可见 (UV-vis) 光谱分析表明丁基黄药在 O_3 、 O_3/AC 作用下生成中间有机产物, 结合 GC-MS 对产物的鉴定结果表明其中间有机产物可能为丁酸等物质, 并以此对 O_3/AC 耦合工艺同步去除丁基黄药及 COD 的降解路径进行了初步推测。

关键词 O_3/AC 工艺; 丁基黄药; COD; 同步去除; 降解路径

丁基黄药 ($C_4H_9OCS_2Me$, Me 为 Na^+ 或 K^+) 是一种捕收能力较强的有机浮选药剂, 被广泛应用于各种硫化矿及硫铁矿的混合浮选中。浮选废水中残留的丁基黄药有一定的生物毒性和稳定性^[1], 并因其自身的还原性极易导致水体 COD 值超标, 若不进行有效处理, 将对受纳水体及其周边的生态环境造成严重影响。因此, 寻找可有效同步去除丁基黄药及 COD 的处理技术十分必要。

目前, 用于处理丁基黄药废水的工艺方法中, 相较于物化法 (化学沉淀法、吸附法^[2] 等) 易产生二次污染、生物法^[3] 反应周期长的缺点, 高级氧化法 (臭氧^[4]、Fenton 氧化法^[5] 等) 具有处理效率高、无二次污染等明显优势^[6]。臭氧作为高效氧化剂已常见于各类有机废水的降解处理过程中^[7], 但相关研究结果指出单一臭氧处理是无法进一步将氧化过程中产生的中间产物彻底氧化和矿化, 进而导致 COD 去除率不高^[8-9]。与此同时, 活性炭 (AC) 工艺因操作简便、成本低及无二次污染等优点在选矿废水处理中得到广泛应用^[10-11], 但活性炭也存在长时间使用处理效果易下降、吸附饱和后难以分离回收等缺陷^[12]。而 O_3/AC 耦合工艺可实现 AC 吸附和 O_3 氧化在系统中同时进行, 在反应过程中有机污染物首先通过吸附作用富集至 AC 表面, 而后通过 O_3 氧化作用得到降解, 在提升 O_3 处理的 COD 去除能力的同时, 使得 AC 吸附能力得到再生以延长其使用周期^[13]。因此, O_3/AC 耦合工艺逐渐受到有机废水处理领域的广泛关注^[14], 但基于 O_3/AC 耦合工艺处理含丁基黄药的选矿废水尚鲜见报道, 且以往同类研究主要关注于对丁基黄药的去除而未进一步研究对

收稿日期: 2023-02-21; 录用日期: 2023-08-14

基金项目: 江西省重点研发计划项目 (20202BBGL73082); 江西省科技创新基地计划 (20212BBG71002); 江西省科学院省级科技计划项目包干制试点示范项目 (2021YSBG10003, 2022YSBG22010); 江西省科学院项目 (2020-YZD-25)

第一作者: 吴永明 (1978—), 男, 博士, 研究员, 7086006@qq.com; ✉通信作者: 邓冕 (1989—), 男, 博士, 副研究员, dmi190816@163.com

COD 的同步去除且其降解路径也尚不明确。因此,本文以含丁基黄药废水为研究对象,通过探讨单独 O_3 氧化、AC 吸附和 O_3/AC 耦合工艺对丁基黄药及其 COD 的同步去除效果,并结合反应动力学、傅里叶红外 (FT-IR) 光谱、紫外-可见 (UV-vis) 光谱及 GC-MS 鉴定等多角度分析,揭示其表观反应过程及可能的降解路径,以期为今后类似废水的处理提供新的参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

丁基黄药,分析纯,武汉拉那白医药化工;椰壳活性炭,粒径 ≥ 60 目,河南中聚;硫酸、氢氧化钠,分析纯,汕头西陇科学;二氯甲烷,分析纯,天津恒兴试剂;无水硫酸钠,分析纯,上海阿拉丁试剂;聚醚砜 (PES) 滤头,成都摩尔科学仪器。FG-L 型臭氧发生器,广州飞歌环保科技。

1.2 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示,反应器为有机玻璃材质,有效容积 2.2 L (内径 85 mm, 高度 400 mm)。实验时在该反应器中加入 1.5 L $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (基于以往相关研究^[15]及前期预实验) 的人工配制丁基黄药废水,采用 1% H_2SO_4 或 5% $NaOH$ 溶液调节 pH。具体实验过程:通过单独投加定量的臭氧 (O_3)、活性炭 (AC) 进行实验以确定基础条件后,同步投加定量的臭氧-活性炭 (O_3/AC) 进行协同降解实验,在控制气体流量为 $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,反应 80 min,间隔 10 min 取上清液 8 mL 过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ PES 滤头 (分离待测液中少量的 AC 以减小其对实验结果的影响) 后测定丁基黄药和 COD 的同步去除率。多余臭氧通过后端 KI 溶液吸收以减少对周边环境的影响。

1.3 分析方法

丁基黄药采用紫外分光光度法测定 (SP-1920 型紫外可见分光光度计,上海光谱仪器),测定波长为 301 nm; COD 采用快速消解紫外分光光度法测定 (5B-6C(V8) 型多参数水质测定仪,北京连华科技); pH 采用电极法测定 (pH 在线监测仪,杭州米科); FT-IR 光谱采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR-7600, Lambda Scientific) 进行测定,测试方法:将 1 mg 干燥后的 AC 样品与 200 mg KBr 混合,用压片机压成薄片维持 1 min 后测试,扫描范围为 $4\text{ }000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ^[13];反应中间产物采用 GC-MS (7890B-5977A, 美国安捷伦) 测定,测试条件:HP-5MS 弹性石英毛细管柱,柱始温 $40\text{ }^\circ\text{C}$,以 $4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$;以氦气为载气,流速为 $0.75\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;MS 为电子电离源 (EI),离子化能量 70 eV,源温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,接口温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$;质量扫描范围为全扫描;样品测定前进行预处理,用 100 mL 二氯甲烷分 3 次萃取 50 mL 水样,萃取液经装有无水硫酸钠 ($105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h) 的层析柱进行除水处理后待测^[16-17]。

2 结果与讨论

2.1 单独 O_3 、AC 处理实验

1) 单独 O_3 氧化实验。在丁基黄药初始质量浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (对应 COD 为 $(634.4\pm 33.8)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 溶液初始 pH 为 7.5 (未调节,自然状态), O_3 投加量分别为 0.9、1.2、1.5 和 $1.8\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下,考察单独 O_3 处理时其投加量对丁基黄药及 COD 的去除效果,结果如图 2 示。

由图 2(a) 可知,反应前期 (20 min 前), O_3 投加量与丁基黄药的去除率呈正相关;反应后期 (60 min 后),两者的相关性不明显,均能达到降解平衡状态 (去除率达 98.4%~99.5%)。说明 O_3 对丁基黄药有明显的去除效果。但达到平衡所用时间随着 O_3 投加量增加 ($0.9\sim 1.8\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$) 而降低 (60~30 min), 而平衡所需时间长短直接影响反应设施容量大小及产臭氧的能耗,因此,需从能源利用效率角度筛选合理 O_3 投加量。同时结

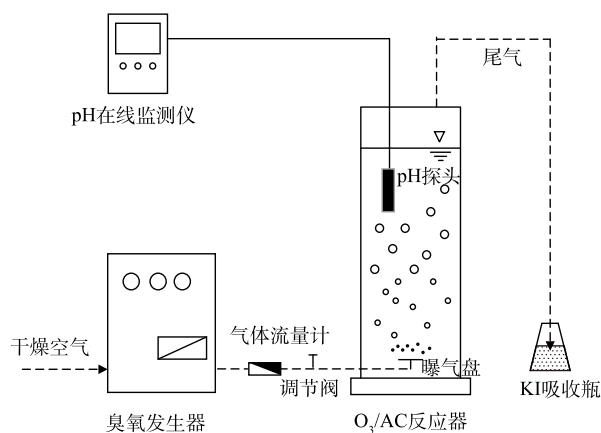
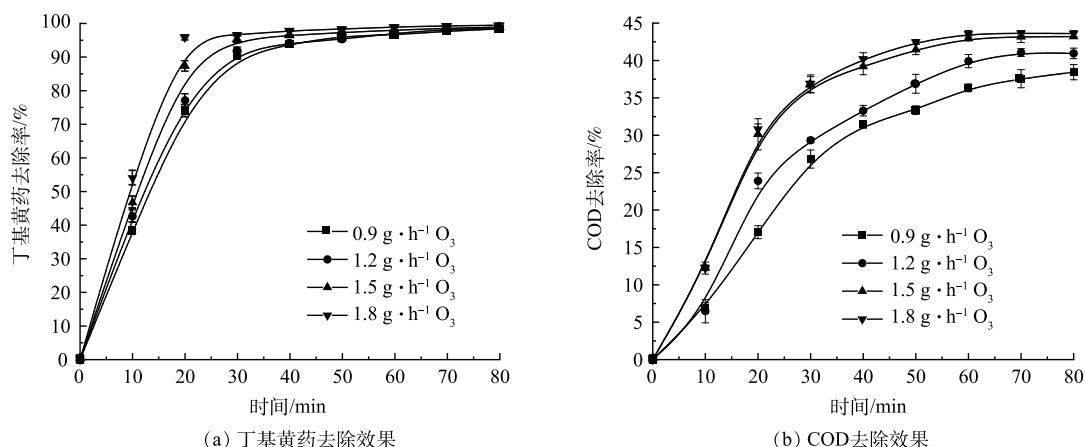


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the test device

图2 单独 O_3 处理对丁基黄药及COD的去除效果Fig. 2 Effect of O_3 treatment alone on butyl xanthate and COD removal

合COD去除率可见(图2(b)), COD的去除趋势与图2(a)中丁基黄药相似, 随着 O_3 投加量增加而增加。具体表现在, 当 O_3 投加量不高于 $1.5 g \cdot h^{-1}$ 时, 对COD去除率随着 O_3 投加量的增加呈明显上升趋势(由 $0.9 g \cdot h^{-1}$ 时的36.3%最大去除率提升至 $1.5 g \cdot h^{-1}$ 时的42.9%); 当 O_3 投加量高于 $1.5 g \cdot h^{-1}$, 随着 O_3 投加量增加, 其对应COD不在明显提升, 当 O_3 投加量为 $1.8 g \cdot h^{-1}$, COD去除率为43.6%, 较 $1.5 g \cdot h^{-1}$ 时(42.9%)仅提升0.7%。由此可见, 当达到降解平衡状态时, 高浓度 O_3 更有利于COD去除, 但当浓度高于一定值之后, 并不利于进一步提升对COD的去除, 究其原因可能是过高浓度 O_3 易发生淬灭反应进而消耗部分氧化剂(O_3 、各类自由基), 导致其氧化效率无法持续提升^[18]。据此可知, 从上述能效、丁基黄药及COD去除等多方面分析可知, 以 $1.5 g \cdot h^{-1}$ O_3 投加量开展后续试验是相对高效且经济的。另一方面, 基于 $1.5 g \cdot h^{-1}$ O_3 投加量在反应60 min达到丁基黄药去除平衡时的最大去除率98.0%, 而COD去除率仅为42.9%, 说明丁基黄药易被 O_3 氧化降解, 而其生成的有机中间产物却无法被进一步降解^[19]。因此, 有必要探索将 O_3 氧化同AC吸附相耦合以实现对丁基黄药及COD的高效同步地去除。

2) 单独AC吸附实验。在丁基黄药初始质量浓度为 $400 mg \cdot L^{-1}$, 溶液初始pH为7.5, 曝气条件与 O_3 处理相同时, 控制AC投加量分别为1.00、1.25、1.50和1.75 $g \cdot L^{-1}$, 考察单独AC处理时其投加量对丁基黄药及相应COD同步去除效果, 结果如图3所示。

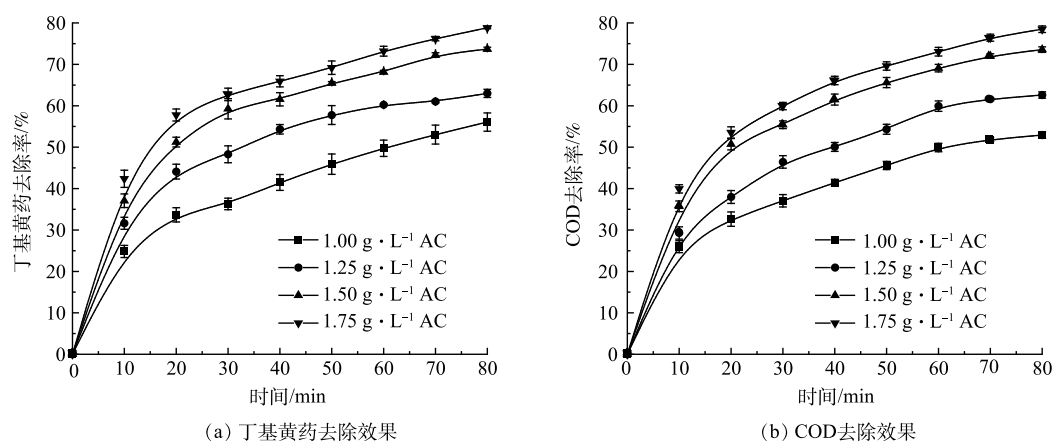


图3 单独AC处理对丁基黄药及COD的去除效果

Fig. 3 Effect of AC treatment alone on butyl xanthate and corresponding COD removal

由图3可知, 丁基黄药和COD的去除率均随着AC投加量的增加而逐渐升高, 且表现出明显的正相关关系及时间效应, 但二者直至反应80 min也未达到吸附平衡, 其原因可能为单位时间内AC的吸附效率受制于其表面活性位点的数量^[20]。当AC投加量由 $1.00 g \cdot L^{-1}$ 增至 $1.50 g \cdot L^{-1}$ 时, 反应80 min, 丁基黄药的去

除率由 56.1% 显著提升至 73.7%，对应 COD 的去除率也由 53.0% 显著提升至 73.5%，而继续增加 AC 投加量至 $1.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，丁基黄药和对应 COD 的去除效果分别为 79.0% 和 78.4%，较 $1.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下均仅有小幅提升。其原因同 2.5 中 AC 处理过程中紫外-可见光谱(分析所述：该体系中 COD 的去除是基于 AC 对丁基黄药的吸附作用，这也表明 AC 可有效协同去除丁基黄药及 COD，但要获得较理想的去除效果需基于 AC 投加量相对较大的基础之上。因此，在保证丁基黄药和 COD 高效同步去除效果及 AC 投加量经济合理的前提下，需进一步探索将 AC 吸附同 O_3 氧化相耦合以缩短反应达到平衡所需时间，从而提升整个反应体系的处理效率。

2.2 O_3/AC 耦合处理实验

1) AC 投加量的影响。基于上述实验结果，将 AC 吸附与 O_3 氧化二者联用对丁基黄药进行处理，在丁基黄药初始质量浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，溶液初始 pH 为 7.5， O_3 投加量为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 时，控制 AC 投加量分别为 1.00、1.25、1.50 和 $1.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，考察 AC 投加量对于 O_3/AC 耦合工艺对丁基黄药及 COD 同步去除效果的影响，结果如图 4 所示。

由图 4(a) 可知，单独 O_3 处理丁基黄药显示了出较理想的降解效果(平衡时最大去除率达 98.0%)，而通过同步投加 AC 则可进一步提升对丁基黄药的处理效率。在整个反应过程中，尤其是在反应初期(前 10 min)，单独 O_3 处理仅达 46.7%，随着 AC 的增加，丁基黄药去除也显著提升，当 AC 投加量达到 $1.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，去除率增至 78.0%，提升约 31.3%，可见该阶段主要是 O_3/AC 耦合作用的结果；在反应后期， O_3/AC 耦合作用对丁基黄药的去除，整体趋势和最终去除效率与图 2(a) 反应出的单独 O_3 作用相似，但达到平衡的时间得到明显缩短(较单独 O_3 作用的 40 min，缩短至 20~30 min) 且最大去除效率也得到一定提升(较单独 O_3 作用的 98.0%，提升至 99.9%)，而这充分说明是 O_3/AC 耦合作用所致。结合图 4(b)，对 COD 的去除， O_3/AC 耦合作用试验组的去除效果均明显高于单独 O_3 处理组，且表现出随着 AC 投加量的增加而提升(较单独 O_3 作用的 42.9%，分别提升约 24.9%、27.6%、34.3% 和 36.3%)。究其原因，可能是在 AC 表面活性位点进行的吸附和催化等共同作用促进了臭氧的氧化^[21-22]，从而实现 O_3/AC 耦合工艺对丁基黄药及 COD 的高效同步去除。相较于“ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ”工艺处理同类废水仅能达到 60.25% 的 COD 去除率^[15]，这将更大限度提升 COD 的去除效果。

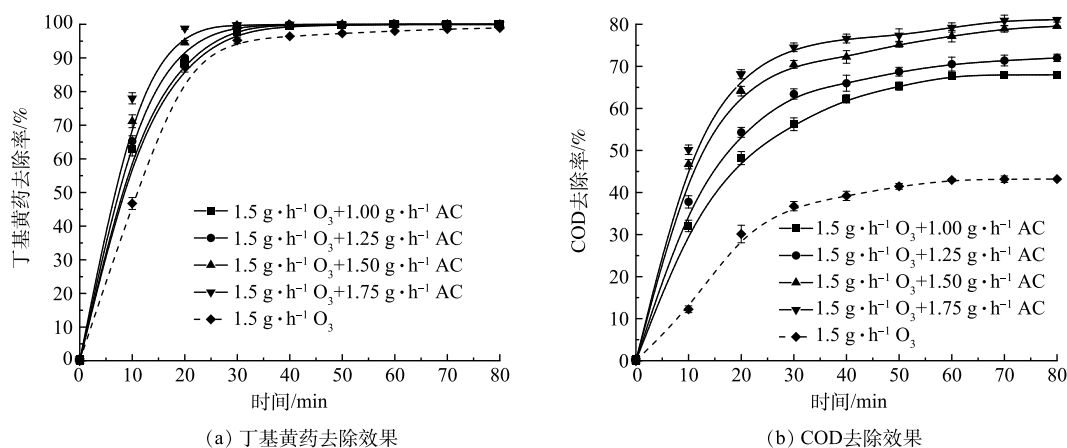
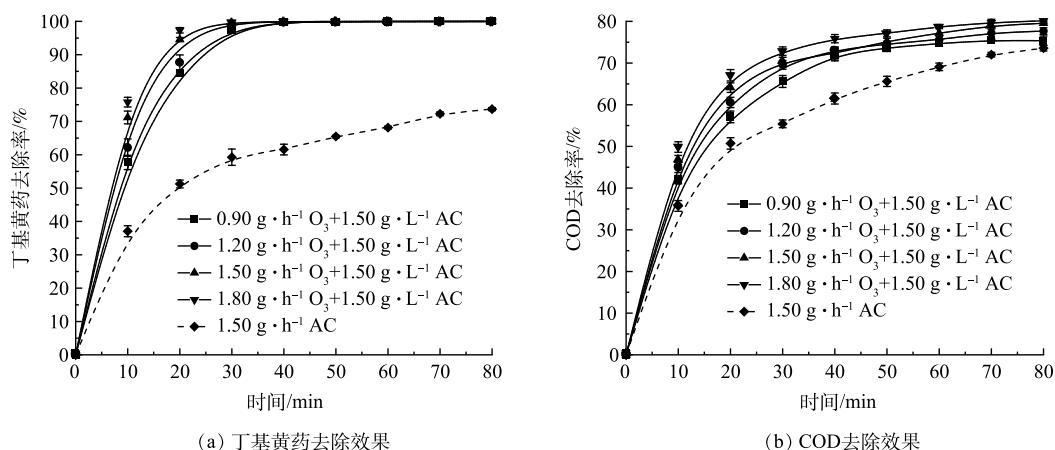


图 4 AC 投加量对 O_3/AC 耦合工艺同步去除效果的影响

Fig. 4 Effect of AC dosage on the co-removal effect by the O_3/AC coupling process

2) O_3 投加量的影响。在丁基黄药初始质量浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，溶液初始 pH 为 7.5，AC 投加量为 $1.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，考察了 O_3 投加量 (0.9、1.2、1.5 和 $1.8 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$) 对 O_3/AC 耦合工艺同步去除丁基黄药和 COD 效果的影响，结果如图 5 示。

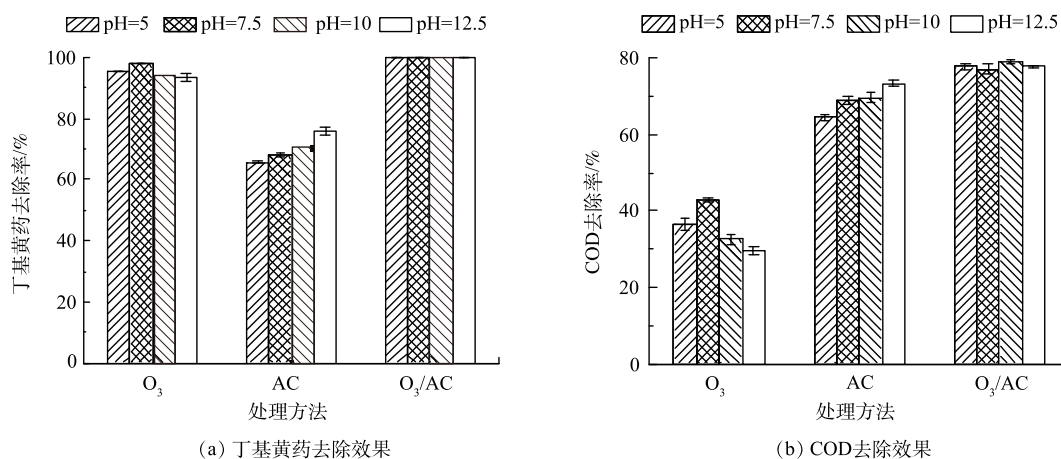
由图 5(a) 可知， O_3/AC 耦合作用对丁基黄药的去除效果显著高于单独 AC 处理，其最终的去除率处于 99.9%，较单独 AC 处理的 73.7% 高出 26.2%，且在反应的前 20 min 内，丁基黄药去除率表现出与 O_3 投加量呈明显正相关，随着反应的持续进行，所有 O_3 组中的丁基黄药均被快速、高效地去除；在反应时间方

图5 O_3 投加量对 O_3/AC 耦合工艺同步去除效果的影响Fig. 5 Effect of O_3 dosage on the co-removal effect by the O_3/AC coupling process

面, O_3/AC 耦合体系达到最大去除效果的时间为 30~40 min, 较单独 AC 处理所需的 80 min 明显缩短, 极大地提升了整个体系的反应效率。由图 5(b) 可见, O_3/AC 耦合作用较单独 AC 处理, 其最大的去除率由 73.5% 提升至 74.7%~78.7%。可见其在一定程度上可继续提升对 COD 的去除效果, 且达到较佳去除效果的时间由原来的 80 min 缩减至 60 min, 去除率提升约 25%。而分析其原因可能是 AC 表面活性位点吸附富集的丁基黄药被其固-液相、液相中的氧化剂 (O_3 、 $\cdot OH$ 等) 氧化分解从而提升了 AC、 O_3 的吸附、氧化效率^[23-24], 并体现出对丁基黄药及 COD 的同步高效去除。

3) 初始 pH 的影响。由于初始 pH 是影响 O_3 氧化与 AC 吸附效果的重要因素^[25]。因此, 在丁基黄药初始质量浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 控制初始 pH 分别为 5.0、7.5、10 和 12.5, 反应 60 min, 分析对比初始 pH 对 O_3 ($1.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$)、AC ($1.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 及 O_3/AC ($1.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}/1.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 3 种处理工艺同步去除效果的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 当反应体系初始 pH 由 5 升至 7.5 时, O_3 处理丁基黄药和 COD 的去除率逐渐升高, 其主要归因于酸性条件下 O_3 处理是以直接氧化为主, 当体系中 OH^- 升高至一定浓度时则以氧化能力更强的羟基自由基 ($\cdot OH$) 氧化为主^[26]; 但当初始 pH 继续升高至 12.5 时, 二者的去除率均逐渐下降, 造成该现象的主要原因可能是 pH 过高时生成各类自由基也会过多, 其相互之间易发生淬灭反应而导致氧化效率降低^[15]; 对于 AC 处理而言, 丁基黄药及其对应 COD 的去除率与溶液初始 pH 呈正相关关系, 其原因可能主要在于 AC 表面的碱性官能团对阴离子的吸附能力随 pH 的升高而增强^[27]; 当采用 O_3/AC 耦合工艺进行处理时, 体系初

图6 初始 pH 对 O_3 、AC 及 O_3/AC 工艺同步去除效果的影响Fig. 6 Effect of initial pH on the co-removal effect by O_3 , AC and O_3/AC process

始 pH 的变化对于丁基黄药与 COD 的去除率无明显影响,其主要是由于在酸性、中性条件下 O_3/AC 耦合去除丁基黄药及 COD 是以 O_3 氧化作用为主导,而碱性条件下则以 AC 吸附作用为主导,这进一步说明在酸性至较强碱性条件下 (5~12.5) O_3/AC 耦合工艺对于同步去除丁基黄药及 COD 均具有较强的处理性能。

2.3 反应动力学分析

为进一步探讨表观反应过程以对比 O_3 、AC 及 O_3/AC 耦合工艺的处理性能,在丁基黄药初始质量浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液初始 pH 为 7.5,反应趋于平衡 (50 min) 的条件下,对 $O_3(1.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1})$ 、AC ($1.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 及 $O_3/AC(1.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}/1.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$ 3 种工艺进行反应动力学分析。同时结合相关研究可知,当污染物初始浓度大于臭氧初始浓度时可近似将反应过程中污染物浓度视为常数,可将二级反应转化为拟一级反应^[28],其反应式由式 (1) 表示。因此,为便于比较,AC、 O_3/AC 工艺亦采用拟一级反应进行拟合,具体拟合图和参数表,如图 7 和表 1 所示。

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (1)$$

式中: C_0 表示丁基黄药或 COD 的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, C_t 表示 t 时刻丁基黄药或 COD 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, k 表示表观反应速率常数, min^{-1} 。

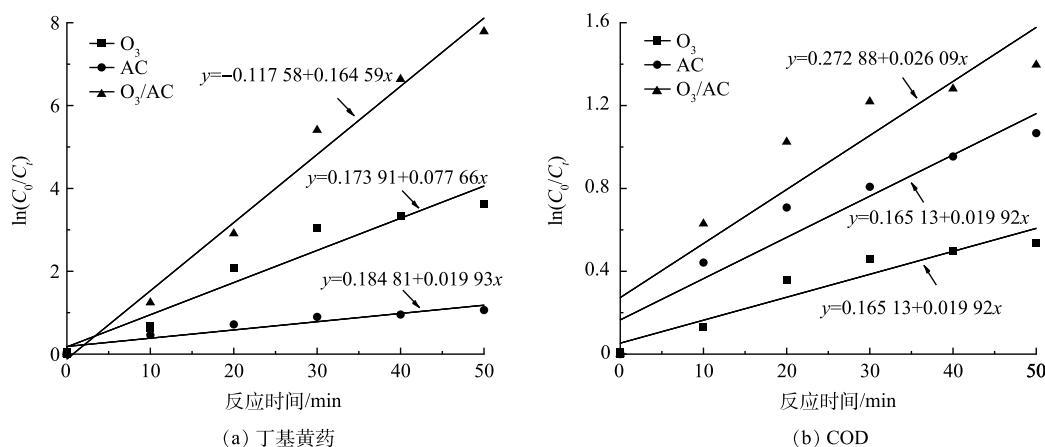


图 7 O_3 、AC 及 O_3/AC 处理丁基黄药与 COD 的拟一级反应动力学拟合图

Fig. 7 Fitting curve of quasi-first-order reaction kinetics of O_3 , AC and O_3/AC treating butyl xanthate and COD

由图 7 及表 1 可知,三种工艺处理丁基黄药及 COD 的线性拟合相关系数 R^2 、调整后 R^2 均大于 0.8,说明其反应过程较符合拟一级动力学模型。对丁基黄药去除, O_3 、AC 及 O_3/AC 耦合工艺的反应速率常数分别为 0.078、0.020 及 0.165 min^{-1} ,表现为 $k_{(O_3/AC)} > k_{O_3} > k_{AC}$;对 COD 去除, O_3 、AC 及 O_3/AC 的反应速率常数分别为 0.011、0.020 及 0.026 min^{-1} ,表现为 $k_{(O_3/AC)} > k_{AC} > k_{O_3}$;整体而言, O_3/AC 耦合工艺去除丁基黄药及 COD 的表观反应速率常数均大于两种单独处理工艺,说明 O_3/AC 耦合工艺可更直接高效地同步去除丁基黄药及 COD。

2.4 FT-IR 光谱分析

为了探讨反应前后 AC 表面化学特性变化,对初始 AC、单独处理丁基黄药 80 min 后的 AC 以及 O_3/AC 耦合处理丁基黄药 80 min 后的 AC 进行 FT-IR 光谱分析,结果如图 8 所示。由图 8 可见,初始 AC 在 3 400、1 500~1 800、1 250 cm^{-1} 处存在特征吸收峰,3 400 cm^{-1} 处的吸收峰归属于羧基中的 O—H 键

表 1 反应动力学参数表

Table 1 Reaction kinetics parameter table

处理方法		k/min^{-1}	R^2	调整后 R^2
O_3	丁基黄药	0.078	0.935	0.919
	COD	0.011	0.910	0.887
AC	丁基黄药	0.020	0.889	0.862
	COD	0.020	0.914	0.893
O_3/AC	丁基黄药	0.165	0.987	0.983
	COD	0.026	0.858	0.823

伸缩振动, 而 $1\ 500\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 250\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则分别是由 $C=O$ 键和 $C-O$ 键伸缩振动所产生^[29]。AC 单独处理丁基黄药 80 min 后 $O-H$ 键吸收峰强度有一定程度的减弱, 而 O_3/AC 耦合处理丁基黄药 80 min 后 $O-H$ 键、 $C=O$ 键、 $C-O$ 键的吸收峰强度均显著增强。其原因可能是 O_3 和其在 OH 和 AC 的作用下快速分解形成的各类氧化剂 ($\cdot OH$ 等), 对 AC 进行氧化使得其表面酸性官能团增多^[13]。

2.5 反应降解路径推测

1) 紫外-可见 (UV-vis) 光谱分析。为进一步探究 3 种不同处理工艺对丁基黄药去除的降解路

径, 针对 2.3 中相同反应条件下的 3 种处理方法, 分别提取前 50 min 的反应水样, 稀释 20 倍后进行 UV-vis 光谱扫描, 结果如图 9 示。由图 9(a) 可看出, 丁基黄药有 2 个吸收峰, 分别在 227 nm 和 301 nm (特征峰) 处, 与相关研究结果相似^[30]。随着 O_3 处理时间的延长, 特征峰强度明显减弱直至消失, 且均在 345 nm 处出现新的吸收峰, 说明在 O_3 的作用下丁基黄药可能被快速降解为其他中间产物, 这也与图 2 中丁基黄药及 COD 的降解趋势相吻合。由图 9(b) 可见, 在 AC 的作用下, 其特征峰亦随着反应时间的延长快速减弱但并未消失, 且未出现移动, 说明 AC 对丁基黄药及 COD 的去除为单纯吸附作用。由图 9(c) 可知, 在 O_3/AC 的耦合作用下, 其特征峰减弱的速度明显快于单独 O_3 和 AC 处理, 且反应 10 min 时于 345 nm 处出现明显吸收峰而后随着时间延长快速消失, 结合 COD 的去除趋势 (图 4(b)) 表明丁基黄药在处理过程中可能先生成了过黄药 ($C_4H_9OCS_2O^-$)^[1, 31-32], 而后转化为其他有机中间产物。因此, 需采用其它方法对其进一步鉴定分析。

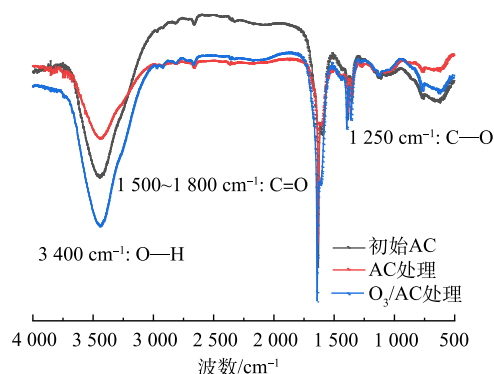


图 8 不同处理方法中 AC 的傅里叶红外光谱图

Fig. 8 FT-IR spectra of AC in different processing methods

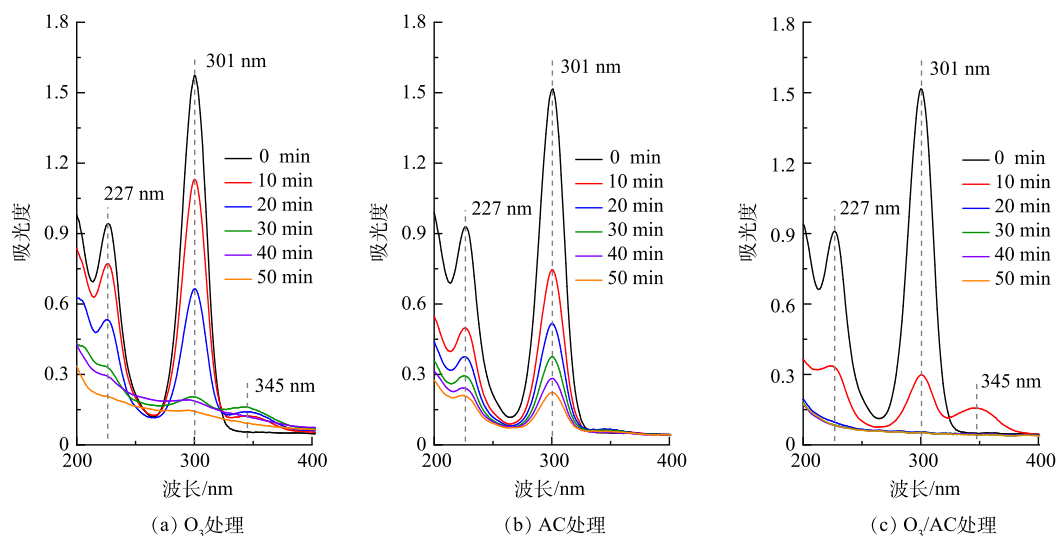


图 9 不同方法处理丁基黄药过程中紫外-可见光谱

Fig. 9 UV-Vis spectra during butyl xanthate removal by different methods

2) 中间有机产物的 GC-MS 分析。采用 GC-MS 对 O_3/AC 耦合工艺处理丁基黄药所产生的有机中间产物进行定性分析, 总离子色谱图共分离出 5 个峰, 结果表明, 除溶剂峰外其他 3 个峰未核对出可能的物质, 其中 1 个峰可能为丁酸 (C_3H_7COOH), 该峰的质谱扫描分析结果如图 10 所示。

3) 降解路径推测。在以往研究者提出的臭氧氧化黄药的反应路径^[33] 和吸附-臭氧氧化法处理硝基酚的反应模型^[34-35] 基础上, 结合上述结果 (单独 O_3 处理、 O_3/AC 耦合工艺对丁基黄药和 COD 去除率分别为

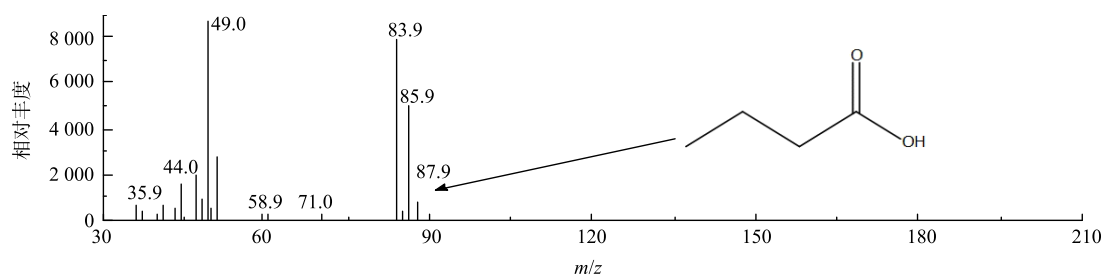


图 10 O_3/AC 耦合工艺处理丁基黄药反应中间产物质谱扫描分析图

Fig. 10 Scanning analysis of mass spectrum of intermediate production of butyl xanthate reaction treated by O_3/AC coupling process

98.0% 和 42.9%、99.9%、77.2%) 和紫外-可见光谱及 GC-MS 分析结果, 推测 O_3/AC 耦合工艺同步去除丁基黄药及 COD 的潜在路径可能为: 一部分丁基黄药 ($C_4H_9OCS_2^-$) 可通过臭氧氧化作用被直接矿化为 CO_2 、 H_2O 等无机物 (R_1); 另一部分则被氧化降解为过黄药、丁酸 ($C_4H_9OCS_2O^-$ 、 C_3H_7COOH) 等对 COD 值产生贡献的有机中间产物 (R_2), 而后少部分继续被矿化降解 (R_3); 与此同时, $C_4H_9OCS_2^-$ 和生成的 $C_4H_9OCS_2O^-$ 、 C_3H_7COOH 等中间产物也会通过吸附作用被吸附至活性炭表面 (R_4 、 R_5), 而后通过吸附-氧化作用被进一步降解去除 (R_6 、 R_7)。综上所述, 丁基黄药及其在反应过程中生成的中间产物在臭氧氧化、活性炭吸附以及吸附-臭氧氧化多种作用途径下被降解, 可能的降解路径如图 11 所示。

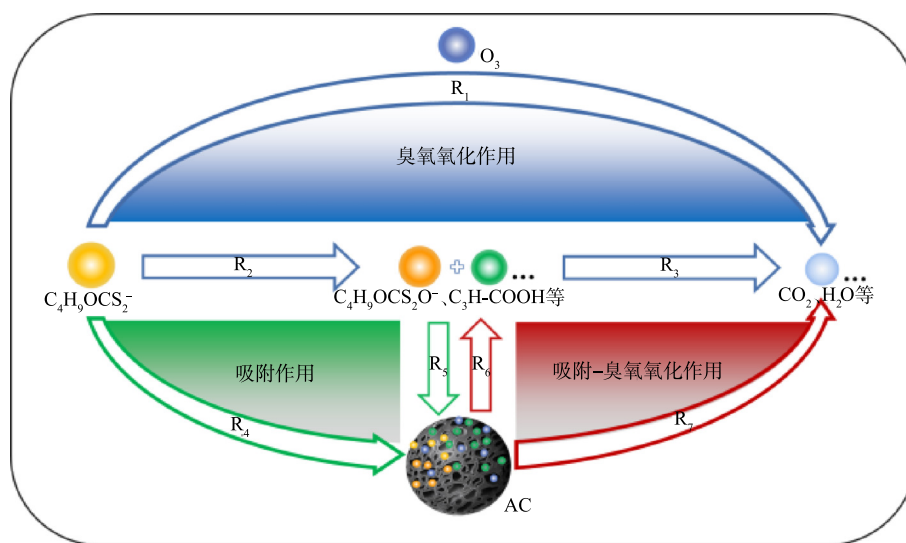


图 11 O_3/AC 耦合工艺处理丁基黄药降解路径推测图

Fig. 11 Estimation of degradation pathway of butyl xanthate treated by O_3/AC coupling process

3 结论

1) 臭氧 (O_3) 单独作用可有效去除丁基黄药但 COD 去除率不佳, 活性炭 (AC) 单独作用对丁基黄药及其 COD 同步去除效果好但整体去除率偏低, 两种单独处理工艺均不能同时对二者的高效同步去除。而将二者耦合形成 O_3/AC 耦合工艺, 在丁基黄药初始质量浓度 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 7.5, O_3 、AC 投加量分别为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $1.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 60 min 时, O_3/AC 耦合工艺处理丁基黄药和 COD 的去除率便可达 99.9%、77.2%, 其 COD 去除率较单独 O_3 处理提升了 34.3%, 丁基黄药和 COD 去除率较单独 AC 处理提升 31.8%、8.1%。与此同时, 其达到最大去除效果所用的反应时间也由单独 AC 处理所需的 80 min 缩减至 30~40 min, 在保证去除率的同时极大地提升了反应效率, 展现了 O_3/AC 耦合工艺高效同步去除丁基黄药及 COD 的性能。

2) O_3 、AC 及 O_3/AC 耦合工艺处理丁基黄药的反应过程满足拟一级反应动力模型, 丁基黄药及 COD 去

除的线性拟合相关系数 R^2 及调整后 R^2 均大于 0.8, 且丁基黄药的反应速率常数表现为 $k_{(O_3/AC)} > k_{O_3} > k_{AC}$, COD 的反应速率常数表现为 $k_{(O_3/AC)} > k_{AC} > k_{O_3}$ 。综合而言, O₃/AC 耦合工艺去除丁基黄药及 COD 的反应速率常数均优于两种单独处理法。

3) AC 表面酸性官能团在 O₃ 的作用下有所增加。AC 对丁基黄药的去除为单纯吸附作用; 而其在 O₃、O₃/AC 的作用下可能生成了过黄药等其他对 COD 值产生贡献的中间有机产物, GC-MS 鉴定该中间有机产物为丁酸等物质。

4) O₃/AC 耦合工艺去除丁基黄药及 COD 的潜在路径可能为: 丁基黄药和生成的有机中间产物在臭氧氧化、活性炭吸附以及吸附-臭氧氧化多种作用途径下被反应降解, 最终实现 O₃/AC 耦合工艺对丁基黄药及 COD 的高效同步去除。

参考文献

- [1] 陈运双, 马瑞雪, 蒋潇宇, 等. TiO₂/蒙脱土复合材料光催化降解丁基黄药性能研究[J]. 金属矿山, 2022(5): 212-220.
- [2] AMROLLAHI A, MASSINAEI M, MOGHADDAM A Z. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using bentonite modified by magnetic nano-particles[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 134: 142-155.
- [3] HAI L, KANGJIA Q, YINGBO D, et al. A newly-constructed bifunctional bacterial consortium for removing butyl xanthate and cadmium simultaneously from mineral processing wastewater: Experimental evaluation, degradation and biomineralization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316: 115304.
- [4] FU P, FENG J, YANG H, et al. Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O₃) in comparison with ozone and VUV photolysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 102: 64-70.
- [5] GARCÍA-LEIVA B, TEIXEIRA L A C, TOREM M L. Degradation of xanthate in waters by hydrogen peroxide, fenton and simulated solar photo-fenton processes[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(6): 5698-5706.
- [6] 梁锐, 李明月, 高翔鹏, 等. 选矿废水中残留黄药光催化处理及降解效率改进方式研究进展[J]. 过程工程学报, 2022, 22(1): 1-13.
- [7] JUDITH G, MICHAEL S, PATRICK B. Influence of chemical structure of organic micropollutants on the degradability with ozonation[J]. *Water Research*, 2022, 222: 118866.
- [8] 马宏涛, 孙水裕, 许明鑫. 臭氧联合混凝沉淀法去除浮选废水中有机磷[J]. 环境工程学报, 2017, 11(1): 285-290.
- [9] 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.
- [10] 付凯, 刘志红, 耿超, 等. 活性炭吸附磷矿浮选废水中十二胺的研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(3): 93-96.
- [11] 程伟, 张覃, 马文强. 活性炭对浮选废水中黄药的吸附特性研究[J]. 矿物学报, 2010, 30(2): 262-267.
- [12] 刘楚玉, 黄自力, 袁晨光, 等. 磁性活性炭的制备及其对选矿废水中丁基黄药的去除研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 70-75.
- [13] 刘冰, 郑煜铭, 陈燕敏, 等. 臭氧-活性炭处理高浓度制药废水作用机制研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(2): 122-130.
- [14] 杜明辉, 毕莹莹, 董莉, 等. 活性炭粒径对O₃-AC处理有机废水的影响机制[J]. 环境工程, 2022, 40(4): 22-28.
- [15] 彭然, 张汉泉, 张亚平, 等. O₃/H₂O₂去除选矿废水中丁基黄药的研究[J]. 金属矿山, 2011(11): 155-158.
- [16] 张萌, 田世恒, 张斌, 等. O₃/H₂O₂法去除浮选药剂丁基黄药[J]. 环境工程学报, 2012, 6(3): 729-733.
- [17] 陈港权. 丁基二硫代碳酸钾臭氧氧化过程中C与S迁移特征的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- [18] 邓磊, 蒋姝, 黄文章, 等. 臭氧—Fenton联合氧化处理钴并液废水研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(2): 44-47.
- [19] YAN P, CHEN G, YE M, et al. Oxidation of potassium n-butyl xanthate with ozone: Products and pathways[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139: 287-294.
- [20] ALEJANDRO A E, IRENE S G, JOSÉ V G P, et al. Efficacy of atrazine pesticide reduction in aqueous solution using activated carbon, ozone and a combination of both[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 144301.
- [21] 操家顺, 赵俊宇, 李超. 碳基材料在臭氧催化氧化法中的研究应用[J]. 应用化工, 2019, 48(12): 2951-2956.
- [22] 王雪清, 赵越, 蒋广安, 等. 改性活性炭复合催化剂催化臭氧氧化处理石化污水的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(2): 172-176.
- [23] 朱秋实, 陈进富, 姜海洋, 等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 1010-1014.
- [24] 李根, 朱雷, 陈天翼, 等. 粒径与前驱体对活性炭催化臭氧氧化的影响[J]. 环境科学学报, 2018, 38(4): 1494-1500.
- [25] 张静, 杜亚威, 茹星瑶, 等. pH对微气泡臭氧氧化处理染料废水影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(2): 742-748.
- [26] MALIK S N, GHOSH P C, VAIDYA A N, et al. Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 35: 101193.
- [27] 曹龙. 臭氧-活性炭-超滤工艺去除水源水邻苯二甲酸酯的效能研究[D]. 广州: 广州大学, 2019.
- [28] 张萌, 柳建设. 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, 2011, 31(3): 511-517.
- [29] 孙秋红. 吸附—臭氧氧化处理对硝基苯酚废水[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [30] ARACELI E M, ALEJANDRO U, SIMÓN B. Chemical stability of xanthates, dithiophosphates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207: 111509.
- [31] CHEN X, HU Y, PENG H, et al. Degradation of ethyl xanthate in flotation residues by hydrogen peroxide[J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(2): 495-501.
- [32] 杨艳娟. 机械活化改性膨润土基铁铈氧化物高级氧化技术催化处理黄药废水[D]. 南宁: 广西大学, 2021.
- [33] LIU R, SUN W, OUYANG K, 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.

[34] 吉励. 吸附—催化臭氧氧化协同降解液相有机污染物的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.

[35] GU L, ZHANG X, LEI L. Degradation of aqueous p-nitrophenol by ozonation integrated with activated carbon[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(18): 6809-6815.

(责任编辑: 曲娜)

Performance and mechanism analysis of simultaneous removal of butyl xanthate and COD based on O_3/AC combined process

WU Yongming^{1,2}, SHEN Zifei¹, LI Kun¹, DENG Mi^{1,2,*}, DENG Lizhi¹, ZHOU Jiayu³, LI Fangfei¹

1. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, School of Resources & Environment, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. Institute of Microbiology, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China; 3. College of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, 330063, China

*Corresponding author, DENG Mi, E-mail: dmi190816@163.com

Abstract Aiming at low COD removal rate from butyl xanthate-containing wastewater by ozone oxidation process, a combined O_3/AC process was proposed for its treatment. On the basis of exploring the removal rates of butyl xanthate and COD, reaction influencing factors and degradation pathway of the single or coupling process, the simultaneous removal performance of the system on butyl xanthate and COD was further explored. The results showed that: ozone (O_3) and activated carbon (AC) alone had certain removal effects for butyl xanthate or COD, and the coupling O_3/AC process could remove 99.9% of butyl xanthate, and lead to the increase of COD removal rate from 42.9% under O_3 alone to 77.2%, and the time to achieve the maximum removal effect decreased from 80 min under AC alone to 30~40 min. The pseudo-first order kinetic analysis showed that the reaction rate constants of butyl xanthate were $k_{(O_3/AC)} > k_{O_3} > k_{AC}$, and the reaction rate constants of COD were $k_{(O_3/AC)} > k_{AC} > k_{O_3}$, and the reaction rate constants of the O_3/AC coupling process for the removal of butyl xanthate and COD were greater than those of the two processes alone. UV-visible spectroscopy analysis showed that the butyl xanthate produced intermediate organic products under the action of O_3 and O_3/AC , and the GC-MS analysis showed that the intermediate organic products might be butyric acid and other substances, which was used to make a preliminary speculation on the degradation pathway of simultaneous removal of butyl xanthate and COD by O_3/AC coupling process.

Keywords O_3/AC process; butyl xanthate; COD; simultaneous removal; degradation pathway