

废电池锰氧化物回收改性并用于高浓度含油废水处理的研究

蔡苗苗^{1,2*}, 杜金泽^{1,2}, 张思思³

(1. 天津大学浙江研究院, 浙江 宁波 315200;

2. 宁波市绿色石化碳减排技术与装备重点实验室, 浙江 宁波 315200;

3. 温州海关综合技术服务中心, 浙江 温州 325200)

摘要: 将废电池中提取的锰氧化物(MO)进行表面活性改性, 作为新型破乳剂(TA-MO)用于高浓度含油废水处理, 探究TA-MO浓度、破乳时间以及气浮助剂过氧化氢添加量对其破乳效果的影响。研究表明, 将破乳与气浮两者结合, 不仅提高了TA-MO的耐污效果以及再循环性, 还增强了其破乳效果。这项技术兼具资源化与环保优势, 为废电池资源化与含油废水处理提供了创新解决方案。

关键词: 回收; 废电池; 锰氧化物; 含油废水; 破乳

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)12-0160-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.027

Recovery of manganese oxide from spent batteries for oily wastewater treatment

CAI Miao-miao^{1,2*}, DU Jin-ze^{1,2}, ZHANG Si-si³

(1. Zhejiang Institute of Tianjin University, Ningbo 315200, China; 2. Ningbo Key Laboratory of

Green Petrochemical Carbon Dioxide Emission Reduction Technology and Equipment, Ningbo 315200, China;

3. Wenzhou Customs Comprehensive Technical Service Center, Wenzhou 325200, China)

Abstract: Manganese oxide (MO) is extracted from spent batteries, and modified by surfactant to become a novel demulsifier (TA-MO) for treating with high concentration of oily wastewater. The influences of TA-MO concentration, demulsification time and the dosage of air flotation assistant on the demulsification effect are studied. It is found that the combination of demulsification and air flotation improves the antifouling effect and recyclability of TA-MO, and also enhances its demulsification effect. This technology combines the advantages of recycling and environmental protection, which provides an innovative solution for the recycling of spent batteries and the treatment of oily wastewater.

Key words: recovery; spent battery; manganese oxide; oily wastewater; demulsification

随着工业化与现代化的快速发展, 含油废水排放量逐年上涨, 由于其存在乳化现象, 已成为废水治理的难点之一^[1-2]。与此同时, 废电池的规模化回收与资源化利用问题也日渐严峻。据统计, 我国每年会报废 50 万 t 锌锰电池, 锰氧化物约占废电池质量的 20%~30% 左右, 废锌锰电池中含有汞、锌、铜、锰等多种有害重金属化合物, 若随意处置将会对土壤和水体造成严重污染进而威胁人类健康^[3-4]。在此背景下, 探索废电池中锰氧化物的回收再利用技术, 并将其运用于含油废水处理, 符合当今绿色循环经济理念。

锰氧化物因其独特的氧化还原活性和吸附性能, 在污水处理领域具备独特优势。Wang 等^[5]提出了一种利用原位生成微气泡进行油水分离的新型

膜防污方法, 将二氧化锰负载到滤膜表面, 利用二氧化锰的催化活性实现膜防污, 从而提高滤膜处理含油废水的分离效率。Pan 等^[6]利用聚多巴胺的二次黏附性将二氧化锰负载到四氧化三铁表面, 利用二氧化锰与过氧化氢的氧化还原反应去除废水中的亚甲基蓝, 去除率可达 75% 以上。上述研究为锰氧化物的功能化应用提供了技术基础。

常见的处理含油废水方法有气浮法、沉降法、吸附法、化学破乳法等^[7-8]。其中气浮法具有快速、高效的分离效果, 引起了研究者广泛关注。气浮法分为电解气浮法、诱导气浮法、溶气气浮法、生物气浮法以及化学气浮法, 各有优劣。然而, 气浮法普遍存在运营成本高、设备操作复杂、处理高浓度乳化液效果不佳等缺陷^[9]。

收稿日期: 2025-03-13; 修回日期: 2025-09-30

基金项目: 宁波市绿色石化碳减排技术与装备重点实验室开放基金项目(ZITJU2024-ZYDK018)

作者简介: 蔡苗苗(1997-), 女, 硕士, 初级工程师, 研究方向为含油废水处理, 通讯联系人, Cmm0344@163.com。

本研究从废弃锌锰电池中回收锰氧化物,并对锰氧化物进行表面活性改性使其具备破乳效果,利用锰氧化物对过氧化氢的催化氧化特性产生微气泡,结合锰氧化物自身破乳性能,用于高效处理高浓度含油废水。该技术具备破乳性能与微气泡生成性能一体化、无需依赖外部设备、适应高浓度含油废水处理以及绿色环保等优势。探究破乳剂浓度、破乳时间、过氧化氢浓度以及回收次数对 TA-MO 破乳效果的影响,并探讨气浮破乳的破乳机理,以推动该技术的工程化落地与产业化发展。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:十二烷基苯磺酸钠(SDBS, AR)、无水乙醇(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;鞣酸(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;柴油(DO),浙江石油化工有限公司生产;超纯水,实验室自制。所有化学产品均未经进一步纯化。

仪器:扫描电镜(SEM),日本电子株式会社生产;显微红外光谱仪(FT-IR),德国布鲁克公司生产;高分辨X射线衍射仪(XRD),日本理学公司生产;卡尔费休水分仪,瑞士梅特勒-托利多公司生产;纯水机,四川优普超纯科技有限公司生产;生物显微镜,宁波永新光学公司生产;超声清洗机,宁波新芝公司生产。

1.2 材料处理制备

1.2.1 MO 的处理制备

材料制备过程如图1所示。将废弃锌锰电池中的原始黑色物质 OB(二氧化锰、电极还原产物、炭粉、氯化铵和氧化锌等组成的混合物)与水按 1:10 比例混合搅拌,静置澄清后过滤收集得到滤渣。将滤渣用蒸馏水和无水乙醇各反复清洗 3 次后,100℃ 下干燥 8 h,用研钵研磨后经 150 目筛网筛分得到 MO,并装入样品瓶备用。

1.2.2 TA-MO 的制备

将 1 g 的 MO 加入 20 mg/mL 鞣酸水溶液中浸渍 10 min 后,抽滤并用超纯水多次洗涤后,100℃ 干燥 8 h,用研钵研磨后得到 TA-MO,并装入样品瓶备用(图1)。

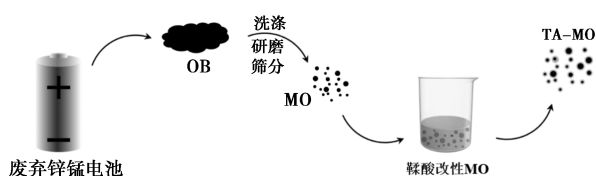


图1 TA-MO 的制备示意图

1.3 破乳测试

首先进行高浓度含油废水模拟制备。将 5 mL 柴油加入 500 mL 水中,并加入 1 mg/L 的 SDBS,在 2 000 r/min 下搅拌 30 min,得到水包油乳液。

将 100 mL 水包油乳液加入 100 mL 具塞比色管中,并投入一定量的 TA-MO,其中一组不加破乳剂作为空白对照。以 TA-MO 浓度、破乳时间、 H_2O_2 浓度为变量,记录不同状态的破乳效果,以式(1)计算乳状液的破乳效率。

$$R = (1 - C_1/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, $R(\%)$ 为破乳效率; $C_0(\%)$ 和 $C_1(\%)$ 分别为破乳前后的乳液含油量。

1.4 破乳剂回收测试

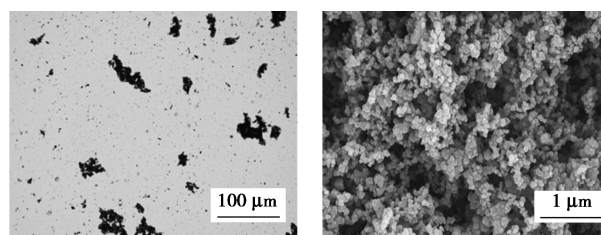
在每次破乳实验结束后,通过过滤回收 TA-MO,用无水乙醇对回收物进行超声清洗 1 min,之后同样通过过滤回收 TA-MO,洗涤 2~3 次后,将 TA-MO 置于 100℃ 真空烘箱干燥 8 h,重复下一次破乳实验。

2 结果与讨论

2.1 破乳剂的表征

2.1.1 表观形貌分析

破乳剂的分散程度直接影响到破乳剂与乳化液的接触效率^[10-11]。因此,首先通过生物显微镜大体观测了破乳剂的表面形貌和分散程度,再进行扫描电镜观测。MO 和 TA-MO 的生物显微镜图和扫描电镜图如图 2 所示。从图 2(a)可以看到,原始 MO 的分散程度较差,出现多处不规则块状聚集。但经过鞣酸改性的 TA-MO 分散性明显得到大幅度改善,整体分散均匀。通过 SEM 表征可以直观获得破乳剂的表面形貌和结构,从图 2(b)、(c)中可以看到,原始 MO 呈现堆积“骨骼状”且表面粗糙,整体排列成一个三维多孔结构。多孔粗糙结构可提供更大的比表面积和更多活性吸附位点,增强破乳剂在油水界面的锚定能力,并且可以更高效地吸附在液滴表面,缩短破乳时间^[12]。图 2(e)、(f)中可以看到,经过鞣酸改性后的 TA-MO 并未改变 MO 的原



(a) MO

(b) MO

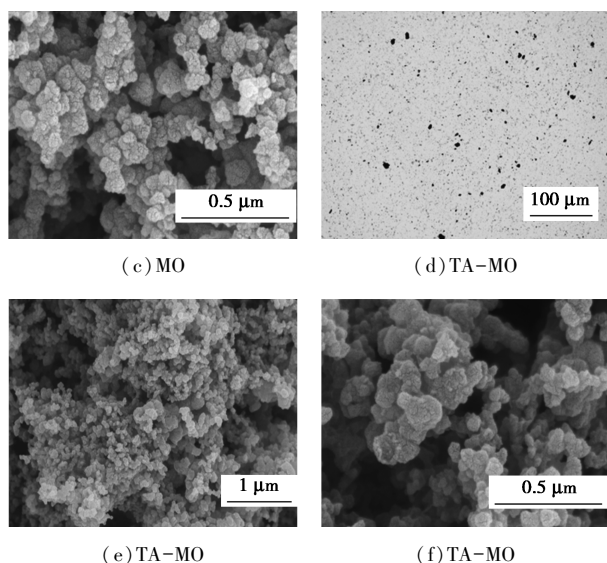


图 2 MO 和 TA-MO 的生物显微镜图和 SEM 图
有结构,但 TA-MO 表面相比原始 MO 变得更加光滑,说明鞣酸成功附着在 MO 表面。

2.1.2 FT-IR 分析

图 3 为破乳剂的 FT-IR 谱图。由图 3 可知, 575.67 cm^{-1} 处为 Mn—O 的伸缩振动峰, 3 433.67 cm^{-1} 处为羟基的伸缩振动峰^[13]。经过 TA 改性后, TA-MO 的 FT-IR 谱图上出现一些新的特征峰, 1 697.57 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动峰, 原 MO 的 3 433.67 cm^{-1} 处特征峰变为 3 435.62 cm^{-1} 处强特征峰, 表明 TA 成功附着在 MO 表面^[14]。

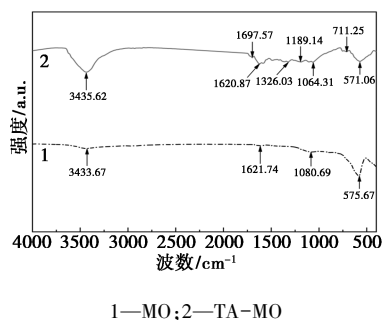


图 3 MO 和 TA-MO 的 FT-IR 谱图

2.1.3 XRD 分析

MO 和 TA-MO 的 XRD 图谱如图 4 所示。MO 的衍射峰出现在 21.6°、37.10°、42.4°、56.90° 处, 分别对应 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的 (120)、(131)、(300)、(160) 晶面, 所得结果与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的标准卡片 JCPDS14-0644 一致, 且图中基本没有其他杂峰出现, 表明从废弃电池中回收得到的锰氧化物结晶度良好, 纯度很高^[15-16]。TA-MO 的 XRD 图谱上 25.6° 处出现了新的衍射峰, 该衍射峰是由附着在 MO 表面的有机物

TA 引起的^[17]。此外, MO 的衍射峰强度高于 TA-MO, 说明 TA 成功附着在 MO 表面的同时一定程度上屏蔽了 MO 的特征峰^[18]。

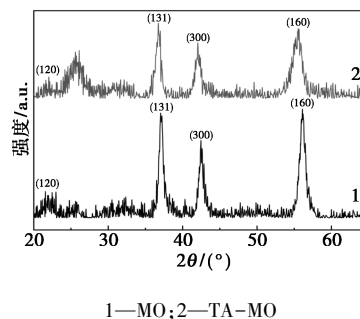


图 4 MO 和 TA-MO 的 XRD 图谱

2.2 破乳影响因素

2.2.1 TA-MO 浓度

图 5 为室温下、破乳时间 80 min、浓度为 30% 的 H_2O_2 水溶液添加量为 8 mL 时, 不同 TA-MO 质量浓度对破乳效率的影响。由图 5 可以看出, TA-MO 质量浓度在 0~800 mg/L 时, 破乳效率从 86.92% 线性提升至 95.68%, 说明 TA-MO 添加量的增加显著加速破乳进程。TA-MO 表面的多孔粗糙表面增大了比表面积, 暴露出更多 Mn 活性位点, 促进 H_2O_2 分解生成羟基自由基, 有效氧化乳液中的表面活性剂和油滴。鞣酸亲水改性增强了颗粒在油水界面的分散性, 结合锰氧化物自身的催化 H_2O_2 生成 O_2 作用, 促进乳液液滴聚合、破乳并上浮。TA-MO 质量浓度在 800~1 200 mg/L 时, 破乳效率先升后降, 可能是 H_2O_2 过量分解产生的 O_2 气泡裹挟微小油滴形成二次乳化。由于 TA-MO 质量浓度为 1 000 mg/L 相比 800 mg/L 的破乳效率增长不多, 所以选择 800 mg/L 为最佳 TA-MO 添加量。

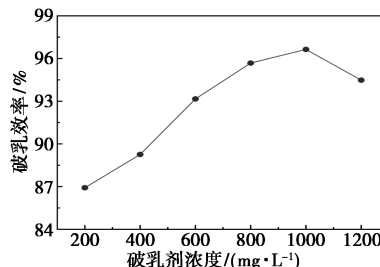


图 5 不同浓度 TA-MO 的破乳效率

2.2.2 破乳时间

图 6 是以破乳时间作为变量, 在室温下固定 TA-MO 质量浓度 800 mg/L 和 30% H_2O_2 水溶液添加量为 8 mL 时, TA-MO 破乳效率的变化趋势。如图 6 所示, TA-MO 的破乳效率随着破乳时间的增加

而上升;在破乳时间 20~60 min 时,TA-MO 的破乳效率从 66.71% 快速提升至 90.04%;在破乳时间 60~80 min 时,破乳效率提升速度有所放缓,80 min 时 TA-MO 的破乳效率为 95.68%;在破乳时间 80~100 min 时,破乳效率趋于平稳。说明在前期,在 TA-MO 表面鞣酸亲水改性以及自催化产生微气泡的作用下,破乳效率提升迅速。而时间延长后,因 H_2O_2 可分解量逐渐耗尽,自由基生成速率降低;同时氧化产物在 TA-MO 表面堆积可能部分覆盖活性位点,限制催化效率,导致后期破乳效率趋于平稳。

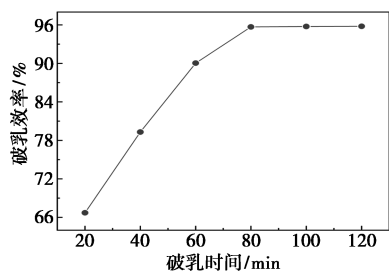


图 6 不同破乳时间下 TA-MO 的破乳效率

2.2.3 H_2O_2 浓度影响

图 7 是以 30% H_2O_2 水溶液添加量作为变量,在室温下固定 TA-MO 破乳剂质量浓度为 800 mg/L 和破乳时间为 80 min 时,TA-MO 破乳效率的变化趋势。如图 7 所示,在 H_2O_2 水溶液添加量为 0~8 mL 时,TA-MO 的破乳效率从 62.15% 迅速增长至 95.68%,说明 H_2O_2 的加入显著激活 TA-MO 自催化活性;在 H_2O_2 水溶液添加量为 8~10 mL 时,TA-MO 的破乳效率从 95.68% 缓慢涨至 95.92%;并在 H_2O_2 水溶液添加量为 12 mL 时,TA-MO 的破乳效率下降至 93.46%。说明在 H_2O_2 添加量为 8 mL 时,体系已经基本达到氧化-破乳平衡, H_2O_2 过量时还会导致破乳效率下降,可能是因为 H_2O_2 分解产生过量 O_2 气泡,裹挟微小油滴形成二次乳化。

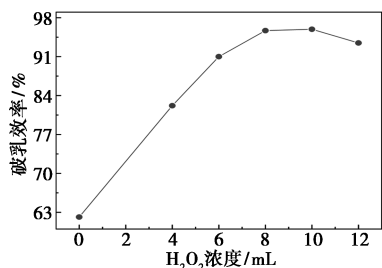


图 7 不同 H_2O_2 浓度下 TA-MO 的破乳效率

2.2.4 循环利用性

循环利用性实验在 TA-MO 投加量(质量浓度)为 800 mg/L、处理时间为 80 min、30% H_2O_2 水溶液添加量为 8 mL 条件下进行,TA-MO 循环 10 次处理

乳液的破乳效果如图 8 所示。在循环利用 8 次及之前,TA-MO 破乳效率均保持在 95% 以上。然而,在循环利用 8 次之后,TA-MO 破乳效率呈“断崖式”下降,这可能是因为鞣酸修饰层因自由基氧化作用部分降解,颗粒分散性下降,导致油水界面吸附能力减弱,以及 TA-MO 表面受油污污染导致活性位点覆盖和孔道堵塞。因此,TA-MO 可循环使用最高为 8 次,此时 TA-MO 的破乳效率为 95.27%。

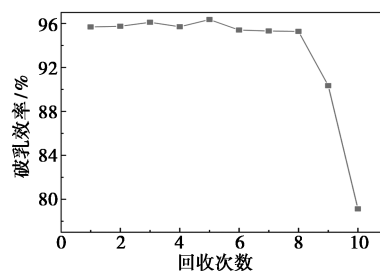


图 8 TA-MO 的回收次数

2.2.5 破乳机理

MO 本身自带催化效果但分散性较差,影响到其与乳化液的接触效率。经过鞣酸改性的 TA-MO 不仅保留了原有的自催化效果,还增强了分散性以及表面亲水性。润湿性强的 TA-MO 破乳剂能快速覆盖油滴表面,降低乳液液滴界面张力并削弱乳化膜的稳定性,同时 TA-MO 表面生成的微气泡使油滴更易聚集成大颗粒油滴后破乳上浮,加速油水分离。

3 结论

对废弃锌锰电池中回收得到的 MO 进行表面改性,制备得到新型多功能破乳剂 TA-MO。实验表明,在室温、TA-MO 质量浓度 800 mg/L、破乳时间 80 min 以及 H_2O_2 (30% 质量浓度) 添加量 8 mL 时,TA-MO 对高浓度含油废水的破乳效率最高可达 95.68%。TA-MO 表面丰富的羟基官能团可破坏乳化膜稳定性,其自催化产气特性无需依赖外部气浮设备,能显著降低能耗。此外,TA-MO 循环利用 8 次依然保持 95% 以上的破乳效率,表面活性位点未显著衰减。本研究通过“以废治废”策略实现破乳-催化功能一体化,为高浓度含油废水处理提供了绿色、低成本的创新方案。

参考文献

- [1] 刘亚丹,顾超,李玉宽,等.含油废水处理工艺与流程研究[J].工程抗震与加固改造,2024,46(2):184.

(下转第 172 页)

- [2] Lin Q, Ding X, Hou Y, *et al.* Adsorption and separation technologies based on supramolecular macrocycles for water treatment [J]. *Eco-Environment & Health*, 2024, 3(3): 381-391.
- [3] Zhou X, Almatrafi E, Liu S, *et al.* Insight into the selection of oxidant in persulfate activation system; The effect of the target pollutant properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132363.
- [4] Liang C, Yin S, Huang P, *et al.* The critical role of minerals in persulfate-based advanced oxidation process: Catalytic properties, mechanism, and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148969.
- [5] 宗一超, 张富青, 郭丽瑞, 等. 氧化锌量子点敏化氧化铈的制备及可见光催化降解罗丹明 B [J]. *精细化工*, 2024, 41(11): 2380-2388, 2396.
- [6] Sun H Q, Liu S Z, Liu S M, *et al.* A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146: 162-168.
- [7] Bai C B, Guo W J, Liu Q, *et al.* Cu₂O/BiVO₄ heterostructure controllably triggers radical and non-radical persulfate activation via light "on-off" for efficient organic contaminants degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 344: 123606.
- [8] Peng J, Chang Y, Xu L, *et al.* Insights into the enhanced removal of sulfamethoxazole via peroxymonosulfate activation catalyzed by bimetallic (Co/Cu) doped graphitic carbon nitride; Reaction kinetics, mechanisms, and pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146692.
- [9] Wang S, Tian J, Wang Q, *et al.* Development of CuO coated ceramic hollow fiber membrane for peroxymonosulfate activation; A highly efficient singlet oxygen-dominated oxidation process for bisphenol A degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117783.
- [10] Leverett J, Tran-Phu T, Yuwono J, *et al.* Tuning the coordination structure of Cu-N-C single atom catalysts for simultaneous electrochemical reduction of CO₂ and NO₃- to Urea [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(32): 2201500.
- [11] Li T, Li M, Jiang J, *et al.* Bimetallic (Cu, Zn) ZIF-derived S-scheme heterojunction for efficient remediation of aqueous pollutants in visible light/peroxymonosulfate system [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122539.
- [12] 杨又鸣, 王焦飞, 张玉洁, 等. 氮掺杂技术在碳基材料中的应用进展 [J]. *环境化学*, 2025, 44(1): 41-52.
- [13] Wang G, Liu Y, Zhang X, *et al.* Mechanistic investigation into single-electron oxidative addition of single-atom Cu(I)-N₄ site; Revealing the Cu(I)-Cu(II)-Cu(I) catalytic cycle in photochemical hydrophosphinylation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(12): 8668-8676.
- [14] 夏梓文, 梁平, 冯扬, 等. 不同水热制备条件对 ZnO 纳米材料性能的影响 (英文) [J]. *材料导报*, 2025, 39(16): 1-18.
- [15] Ma S, Chen D, Zhong Y, *et al.* Oxygen vacancy simultaneously inducing peroxymonosulfate activation and photocatalytic reaction for highly efficient ciprofloxacin degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143385.
- [16] Zhou J, Gao B, Wu D, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of lead-free Cs₂TeBr₆/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst and its mechanism [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(3): 2308411.
- [17] Wang R, Yu W, Fang N, *et al.* Constructing fast charge separation of ZnIn₂S₄@CuCo₂S₄ p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen energy recovery from quinolone antibiotic wastewater [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 341: 123284.
- [18] Fu H, Wu Y, Guo Y, *et al.* A scalable solar-driven photocatalytic system for separated H₂ and O₂ production from water [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 990.
- [19] Liu Y, Liu H, Li Z, *et al.* N-doped CuFe-MOF-919 derivatives in activation of peroxymonosulfate for enhanced degradation of organic pollutants: ¹O₂ dominated non-radical pathway [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 345: 127324. ■

(上接第 163 页)

- [2] 王宇晶. 含油废水乳化稳定性及处理工艺研究 [D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [3] 赵忠, 杜欢, 徐乐, 等. 利用废旧锌锰电池制备光催化剂净化甲苯 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(12): 3982-3991.
- [4] 刘磊, 张静文, 赵刚, 等. 废旧锌锰干电池回收利用研究 [J]. *广州化工*, 2021, 49(16): 89-91.
- [5] Wang Y, Wang J, Ding Y, *et al.* In situ generated micro-bubbles enhanced membrane antifouling for separation of oil-in-water emulsion [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 621: 119005.
- [6] Pan X, Cheng S, Su T, *et al.* Fenton-like catalyst Fe₃O₄@polydopamine-MnO₂ for enhancing removal of methylene blue in wastewater [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 181: 226-233.
- [7] 杜国勇, 杨月, 王永红. 含油废水吸附处理技术研究综述 [J]. *应用化工*, 2021, 50(9): 2490-2495.
- [8] 杨瑞, 张翻. 含油废水处理技术进展 [J]. *当代化工*, 2018, 47(8): 1695-1697, 1701.
- [9] 林焱. 气浮法处理含油污水的工艺优化研究 [J]. *企业技术开发*, 2019, 38(3): 67-69.
- [10] 贾新磊, 李哲, 常小妮, 等. CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂的制备及性能研究 [J]. *油田化学*, 2022, 39(2): 360-365.
- [11] 刘梅, 薛代惠美, 郭玉超, 等. 磁性生物炭材料在含油废水处理中的应用研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(3): 149-153.
- [12] 黄世杰, 赵春霞, 王硕, 等. 聚苯乙烯/ α -磷酸铝多孔材料制备及油水乳液分离研究 [J]. *材料导报*, 2023, 37(16): 251-259.
- [13] Ali S, Ismail M, Zulfiqar S, *et al.* Study of an enhanced photocatalytic hybrid MnO₂@SnO₂ core-shell Z-scheme nano heterojunction for efficient H₂ production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 89: 424-433.
- [14] Gao J, Cai M, Nie Z, *et al.* Superwetting PVDF membrane prepared by in situ extraction of metal ions for highly efficient oil/water mixture and emulsion separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119174.
- [15] 刘卓玥. 不同晶型二氧化锰吸附去除地下水中氟化物的性能与机理研究 [D]. 西安: 长安大学, 2023.
- [16] Chen L, Hou X, Zhang J, *et al.* Constructing γ -MnO₂ with abundant oxygen vacancies by a chelating agent-assistant strategy to achieve high-efficient conversion of NO to NO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143270.
- [17] 赖小娟, 呼早霞, 沈一丁. 单宁酸改性水性聚氨酯的制备及其性能 [J]. *石油化工*, 2017, 46(1): 83-89.
- [18] 单广波, 徐佰青, 蒋广安, 等. 鞣酸钠米铁去除六价铬的反应动力学研究 [J]. *当代化工*, 2024, 53(3): 577-581, 586. ■