

文章编号:1671-6833(2013)06-0044-04

新型重金属捕集 DTC-U 处理含铅废水的研究

张浩勤¹, 黄满满¹, 张晓飞², 张翔¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 中国核电工程有限公司, 河南 郑州 450001)

摘要:合成了一种新型二硫代氨基甲酸盐重金属捕集剂(DTC-U),考察其对含铅废水的处理效果.实验结果表明:处理10 mg/L的含Pb²⁺废水,pH值范围3~10,DTC-U投加量为26 mg/L,聚合氯化铝为絮凝剂,搅拌反应8 min,去除率达到95%以上,废水中Pb²⁺浓度可降至0.5 mg/L以下,达到国家排放标准(GB 25466—2010)要求.在Pb²⁺、Cd²⁺共存的情况下,Pb²⁺比Cd²⁺优先反应;投加量适当时,可使废水中两种离子浓度均小于国家排放标准的要求.该新型重金属捕集DTC-U适用的pH值范围宽,使用效果好,有良好的应用前景.

关键词:二硫代氨基甲酸盐;重金属捕集剂;重金属废水

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2013.06.011

0 引言

随着工业的发展,废水排放标准日趋严格,传统的化学法处理重金属废水已逐渐不能满足废水排放要求.化学法处理重金属废水存在以下缺点:操作复杂;药剂量大;需严格控制pH值;随着pH值升高,锌、铅等两性金属有再溶倾向^[1].因此,重金属捕集剂作为一种高效的水处理药剂已经越来越广泛地应用于重金属废水行业,其分子结构包含的官能团能够有效地与重金属离子发生螯合反应,并通过沉淀从水中分离^[2].

二硫代氨基甲酸盐(DTC:dithiocarbamate)是目前应用最多的重金属捕集剂^[3].DTC中二硫代羧基带负电荷的硫原子半径较大,易极化变形产生负电场,能捕捉阳离子并趋向成键,生成难溶、稳定的DTC螯合物,通过沉淀去除重金属离子^[4].DTC类重金属捕集剂常用的合成方法是用低分子量的多胺或乙二胺与二硫化碳在强碱条件下反应制得^[5].反应物不同会导致DTC对重金属捕集效果的差异,为此,笔者制备一种新型重金属捕集剂(称为DTC-U),主要讨论DTC-U对含铅废水的处理效果.

1 新型重金属捕集剂(DTC-U)的合成与表征

1.1 合成方法简介

在带有冷凝和搅拌的三口烧瓶中加入一定量溶剂和实验原料,在冰水浴中缓慢滴加二硫化碳,滴加结束后升至一定温度,恒温反应若干小时可得红色液体.该液体经过滤、洗涤、脱水、真空干燥,得橙色固体重金属捕集剂.

1.2 DTC-U的表征

在500~4 000 cm⁻¹范围内对干燥DTC-U进行红外光谱(KBr压片)扫描,结果见图1.

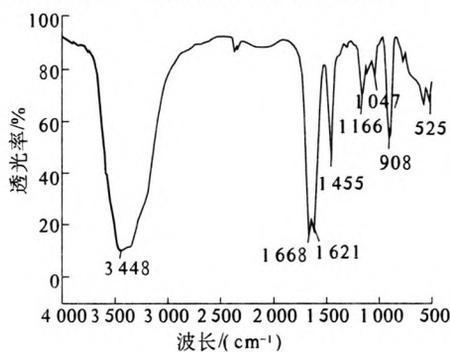


图1 DTC-U的红外光谱

Fig.1 Infra red spectrogram of DTC-U

由图1可知,3 100 cm⁻¹~3 600 cm⁻¹处主要

收稿日期:2013-05-24;修订日期:2013-07-26

基金项目:科技部科技人员服务企业项目(2009GJD00048)

通信作者:张翔(1970-),男,河南夏邑人,郑州大学副教授,博士,主要从事污水处理研究, E-mail: zhangxiang68@zzu.edu.cn.

是由 N—H 和 O—H 伸缩振动引起的吸收峰;1 600 cm^{-1} ~ 1 800 cm^{-1} 处是 C=O 伸缩振动引起的吸收峰;1 047 cm^{-1} 的吸收峰为 C=S 的特征吸收峰^[6];1 453 cm^{-1} 处的 C—N 振动吸收峰处在 C—N 单键(1 300 cm^{-1})和 C=N 双键(1 600 cm^{-1})之间,具有相当大的双键性质,908 cm^{-1} 处的 C—S 伸缩振动吸收峰以及 C—N 振动吸收峰表明 DTC-U 是双齿配体^[7];525 cm^{-1} 处左右对称峰为 S—Na 伸缩振动吸收峰,表明产物为目标产物。

2 废水处理实验

2.1 仪器与试剂

实验仪器:北京普析通用 TAS-986F 原子分光光度计,意大利 HANNA pH-211 精密 pH 计,河南豫华 HJ-6 六联磁力搅拌器,梅特勒-托利多 AB204-N 分析天平。

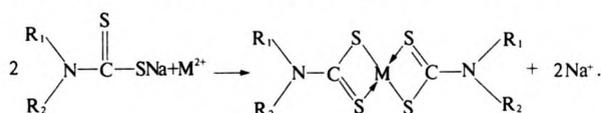
主要试剂: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), HNO_3 (分析纯), NaOH (分析纯), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (分析纯), 聚合氯化铝(工业品), 自制重金属捕集剂 DTC-U。

2.2 实验方法

取一定量模拟废水置于反应器中,调节 pH 值,调整搅拌转速至 300 r/min,投加一定量的 DTC-U,投加结束后快速搅拌 1 min,随后加入一定量的絮凝剂,继续快速搅拌 1 min,调整转速至 60 r/min 搅拌反应一定时间,静置 30 min,取上清液,用原子吸收分光光度计测定上清液中重金属离子浓度,计算去除率。

2.3 实验原理

DTC 中二硫代羧基的硫原子有孤电子对,易极化从而产生负电场,捕捉阳离子趋向成键,生成难溶于水的二硫代氨基甲酸盐。反应方程式为:



式中: M^{2+} 为二价金属离子(如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等)。DTC 与杂化方式为 dsp^2 和 d^2p^2 型的金属离子形成平面正方形结构,与杂化方式为 sp^3 型的金属离子形成正四面体结构。由于 DTC 与杂化方式不同的金属离子形成了张力较小的空间构型,使 DTC 的螯合物具有较高的稳定性。

3 结果与讨论

3.1 DTC-U 投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响

取 10 mg/L 含 Pb^{2+} 废水 200 mL,调节 pH =

5,加入不同量的 DTC-U 以聚合氯化铝(PAC)为絮凝剂,投加量为 40 mg/L,考察投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响结果如图 2 所示。

实验发现投加 DTC-U 后废水颜色变红,伴随搅拌反应开始析出红色沉淀,投加量较小时,反应不完全,去除率较低;随着投加量的增加去除率逐渐上升,投加量为 26 mg/L 时, Pb^{2+} 去除率为 96.4%,剩余 Pb^{2+} 浓度为 0.36 mg/L,达到国家排放标准(GB 25466—2010,0.5 mg/L)的要求。投加量继续增加则去除率基本维持不变。

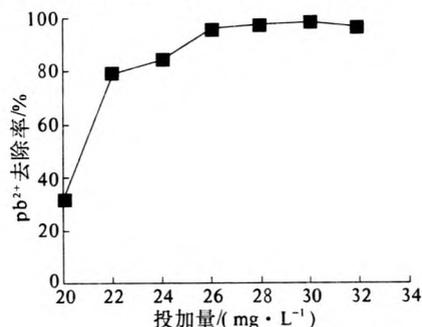


图 2 DTC-U 投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 2 Effect of DTC-U dosage on Pb^{2+} removal rate

3.2 反应时间对 Pb^{2+} 去除率的影响

配制 10 mg/L Pb^{2+} 废水,调节 pH = 5, DTC-U 的投加量为 26 mg/L,絮凝剂 PAC 投加量 40 mg/L,调整慢搅反应时间 2 ~ 16 min,考察反应时间对去除率的影响,结果如图 3 所示。

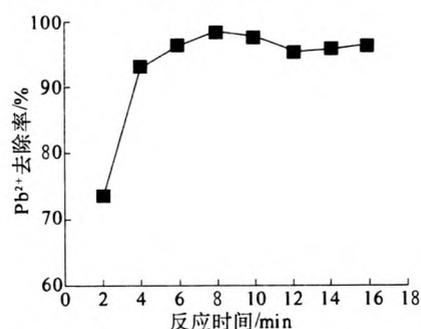


图 3 反应时间对 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on Pb^{2+} removal rate

可以看出,反应时间为 2 min 时, Pb^{2+} 去除率仅为 73%;延长反应时间, Pb^{2+} 去除率提高,当反应时间为 6 min 时, Pb^{2+} 去除率达 96.5%;反应时间为 8 min 时, Pb^{2+} 去除率达到 98.7%;继续延长反应时间, Pb^{2+} 去除率则略有下降。原因主要是延长搅拌时间虽可使反应继续进行,但随搅拌时间延长会导致絮体颗粒破碎变小,沉降不完全。故选最佳反应时间为 8 min。

3.3 pH 值对 Pb^{2+} 去除率的影响

配制 10 mg/L 含 Pb^{2+} 废水,控制 pH 值范围

2~10, DTC-U 投加量为 26 mg/L, 絮凝剂 PAC 投加量 40 mg/L, 考察 pH 值对 Pb^{2+} 去除率的影响, 结果如图 4 所示.

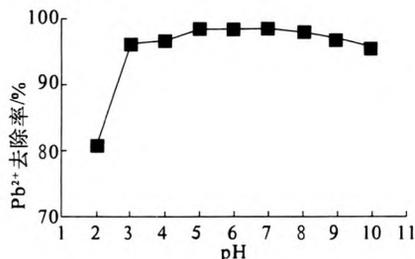


图 4 pH 值对 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH on Pb^{2+} removal rate

可以看出, 原水 pH 值对 Pb^{2+} 去除率影响较大, pH = 2 时去除率为 80.8%; 随着 pH 值增大, 去除率逐渐升高, pH = 3 时, Pb^{2+} 去除率为 96.3%, Pb^{2+} 浓度为 0.37 mg/L, 已能达到国家排放标准; pH = 7 时去除率达到最高为 98.7%; 但 pH 值达 9 以上时去除率略有下降, pH = 10 时, 去除率为 95.8%, Pb^{2+} 浓度为 0.42 mg/L, 仍能符合国家排放标准. 由 $Pb(OH)_2$ 的溶度积常数(K^0_{sp}) 计算可知, 10 mg/L 含铅废水在 pH > 9 时开始出现 $Pb(OH)_2$ 沉淀. 为考察 pH > 9 时 DTC-U 对 Pb^{2+} 的捕集效果的影响, 实验采用同种废水, 在其他条件相同而不投加 DTC-U 情况下分别调节 pH = 9 和 pH = 10, 测得处理后 Pb^{2+} 浓度分别为 3.16 mg/L 和 1.35 mg/L, 远高于加入 DTC-U 时的去除效果. 因此, 实验制备的 DTC-U 的适用范围为 pH = 3 ~ 10, 接近中性时具有更好的使用效果. 考虑实际废水为酸性 (pH 值在 5 左右), 均采用 pH 值为 5 作为实验条件.

3.4 絮凝剂种类及投加量对 Pb^{2+} 去除率影响

取浓度 10 mg/L 含 Pb^{2+} 废水, 控制 pH = 5, 搅拌速度为 300 r/min, 投加浓度为 26 mg/L 的 DTC-U, 搅拌 1 min; 随后加入一定量的絮凝剂, 快速搅拌 1 min, 再以 60 r/min 的速度慢搅 8 min, 静置 30 min, 观察絮凝剂的种类及投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响, 实验结果如图 5 所示.

由图 5 可知, 不投加絮凝剂时 DTC-U 与重金属离子产生的沉淀颗粒细小, Pb^{2+} 去除率仅为 47%; 随着絮凝剂投加量的增加, 去除率也随之上升, 絮凝剂投加量小于 40 mg/L 时, 硫酸铝的絮凝效果略优于 PAC, 投加量达到 40 mg/L 时, 硫酸铝对 Pb^{2+} 去除率为 97.6%, PAC 对 Pb^{2+} 去除率为 96.7%, 均可达到国家排放标准; 絮凝剂投加量继续增大, 二者去除率变化都不大. 从经济角度考虑, PAC 价格较低, 且 pH 使用范围较广, 故采用

PAC 作为絮凝剂, 投加量 40 mg/L 为宜.

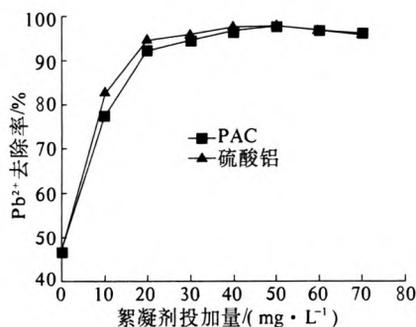


图 5 絮凝剂种类及投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 5 Effect of flocculant type and dosage on Pb^{2+} removal rate

3.5 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 共存对去除率的影响

配制 10 mg/L Pb^{2+} 和 10 mg/L Cd^{2+} 的混合模拟废水, 调节废水 pH = 5, 投加不同量 DTC-U, 搅拌 10 min, 观察 DTC-U 对混合重金属离子废水去除效果的影响, 结果如图 6 所示.

可以看出, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 两种离子竞争捕集剂中的配位基, Pb^{2+} 与 DTC-U 形成的螯合物相对稳定, 优先占有配位基, 投加量较小时 Pb^{2+} 去除率较高, 投加量为 32 mg/L 时, Pb^{2+} 浓度为 0.36 mg/L, 去除率达 96.4%, 达到国家排放标准, 此时 Cd^{2+} 去除率仅为 89%; 随着投加量增加, 溶液中已经有足够的配位基与 Cd^{2+} 配位, 此外, 生成的沉淀对重金属离子也有一定的吸附作用, 在投加量为 40 mg/L 时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 分别为 0.1 mg/L 和 0.04 mg/L, 均能达到排放标准.

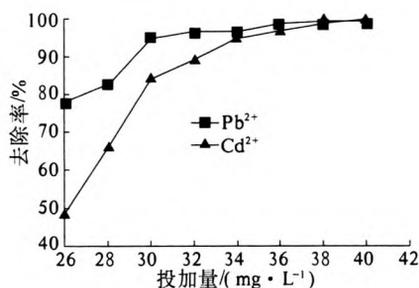


图 6 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 共存对去除率的影响

Fig. 6 Effect of Pb^{2+} 、 Cd^{2+} co-exist on removal rate

4 结论

实验制备了一种二硫代氨基甲酸盐重金属捕集剂 DTC-U, 红外表征证明其为目标产物, 该重金属捕集剂处理含 Pb^{2+} 废水在较宽 pH 值范围内对 Pb^{2+} 具有良好的去除效果. 优化工艺条件为: 处理 10 mg/L 含 Pb^{2+} 废水, DTC-U 投加量为 26 mg/L, pH 值范围 3 ~ 10, PAC 为絮凝剂, 反应

时间 8 min, 剩余 Pb^{2+} 浓度小于 0.5 mg/L. 对于 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 混合废水, Pb^{2+} 比 Cd^{2+} 竞争能力更强, 在投加量适当时, 能使两种重金属离子都达到国家排放标准. 实验所制备的重金属捕集剂 DTC-U 适用的 pH 值范围宽, 重金属脱除率高, 有良好的应用前景.

参考文献:

- [1] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(12): 9-13.
- [2] MALTLOCK M M, HENKE K R, ATWOOD D A. Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(2): 129-142.
- [3] HOU Jia-ai, LU Rong-jie, SUN Ming-yang, et al. Effect of heavy metals on the stabilization of mercury (II) by DTCR in desulfurization solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217/218: 224-230.
- [4] 修莎, 周勤, 林冰. 重金属捕集剂的合成与应用研究[J]. 化学与生物工程, 2009, 26(3): 62-64.
- [5] TIWARI S, BAJPAI A. Metal ion extraction by dithiocarbamate function supported on polyacrylamide [J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 64(1): 47-54.
- [6] ZHEN Hao-bo, XU Qian, HU Yong-you, et al. Characteristic of heavy metals capturing agents dithiocarbamate (DTC) for treatment of ethylene diamine tetraacetic acid-Cu (EDTA-Cu) Contaminated wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209: 547-557.
- [7] 贾玉岩, 高宝玉, 卢磊, 等. 二硫代氨基甲酸盐的絮凝作用机理及除油性能 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(2): 18-20.

Study on the New Heavy Metal Capturing Agent DTC-U Treatment of Wastewater Containing Pb^{2+}

ZHANG Hao-qin¹, HUANG Man-man¹, ZHANG Xiao-fei², ZHANG Xiang¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. China Nuclear Power Engineering Co. Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this study, a new heavy metal capturing agent DTC-U containing dithiocarbamate was synthesized, and the treatment efficiency of Pb^{2+} wastewater was researched. The results showed that: for wastewater containing 10 mg/L Pb^{2+} , the residual dosage of Pb^{2+} was below 0.5 mg/L by added 26 mg/L DTC-U, pH 3~10, using PAC as flocculant and slower stirring for 8min. The removal rate of Pb^{2+} from wastewater can be achieved over 95% which was enough to meet the request of the GB25466—2010. For the co-existence of Pb^{2+} and Cd^{2+} in wastewater, Pb^{2+} was preferentially reaction compared to Cd^{2+} . And the residual dosage of Pb^{2+} and Cd^{2+} can meet the requirements of the GB25466—2010. The DTC-U is suitable for use in wide pH, has the favorable effect and has a good application prospect.

Key words: dithiocarbamate(DTC); heavy metal capturing agent; heavy metal wastewater