

文章编号:1671-6833(2019)03-0048-04

重金属捕集剂 TDDP 的合成及性能研究

张翔,冯修,耿红涛,马楠楠,韩双乔

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘要:以二并呋喃和二硫化碳为原料合成了一种四基配位重金属捕集剂 N,N,N,N-4(二硫代羧基)二并呋喃(TDDP),并考察了其在不同条件下对含铜锌铅废水处理效果.实验结果表明,处理 10 mg/L 的含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  废水,pH 值为 4~11, $n(\text{TDDP})/n(\text{重金属离子})=0.6$ ,反应时间 5 min,废水中重金属离子剩余浓度分别为 0.35、0.39、0.89 mg/L,达到国家工业污染物排放标准(GB 25466—2010).在混合离子溶液中,酸性条件下 TDDP 对重金属螯合能力大小排序为: $\text{Cu}^{2+}>\text{Pb}^{2+}>\text{Cd}^{2+}>\text{Zn}^{2+}$ .

关键词:重金属废水;捕集剂;二硫代氨基甲酸盐类;二并呋喃

中图分类号:X703 文献标志码:A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2018.06.014

0 引言

随着重金属废水的排放标准越加严格,广泛使用的氢氧化物或硫化物沉淀法难以满足废水的排放要求.其缺点在于:药剂用量大;需严格控制 pH;易造成二次污染<sup>[1]</sup>.而二硫代氨基甲酸盐类(DTC)因其具有极强的络合重金属能力,能与废水中重金属离子螯合形成稳定沉淀物,成为研究较多的一类重金属捕集剂.

DTC 重金属捕集剂可以分为高分子和小分子捕集剂.高分子捕集剂如刘立华等<sup>[2]</sup>制备的高分子螯合絮凝剂 ACPF,分子中含有大量螯合基团,沉淀效果好,但由于存在空间位阻,部分螯合基团不能与重金属配位.小分子捕集剂的螯合基团利用率高,但大多数小分子 DTC 捕集剂如二乙基二硫代甲酸钠<sup>[3]</sup>、N,N-双(二硫代羧基)乙二胺<sup>[4]</sup>、N,N-呋喃二硫代氨基甲酸钠<sup>[5]</sup>等,分子中螯合基团含量少,造成单分子捕集剂螯合重金属离子数量少,形成的螯合物体积小,不易于沉淀,需维持适当过量才能达到较好的沉降效果.而黄兰等<sup>[6]</sup>制备的二硫代氨基三聚氰酸钠(TDC)及 Fu 等<sup>[7]</sup>制备的六氢三嗪二硫代氨基甲酸钠(HT-DC),其分子中含有 3 个螯合基团,提高了单分子螯合重金属离子的数量,并且重金属离子可以与分子内不同位点或分子间的螯合基团进行配位,

使得螯合沉淀物体积不断增大,有助于絮凝沉降.在此基础上,笔者进一步提高了分子中螯合基团数量来加强沉降效果,采用二并呋喃和二硫化碳为原料合成了一种分子中含有 4 个二硫代羧基基团的化合物——N,N,N,N-4(二硫代羧基)二并呋喃(简称为 TDDP),并考察了其对废水中 Cu、Pb、Zn 离子的去除性能.

1 实验部分

1.1 实验试剂

二并呋喃(实验自制)<sup>[8]</sup>;二硫化碳;氢氧化钠;盐酸;硝酸铜;硝酸铅;硫酸锌;硝酸镉;聚丙烯酰胺(PAM);以上均为分析纯.

1.2 分析仪器和检测方法

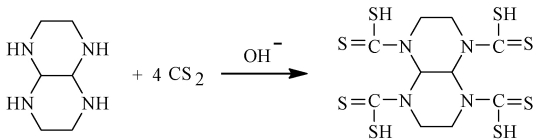
Elementar Vario ELIII 进行元素分析(CNSH);红外光谱仪 Nicolet Model 400D(KBr 压片)对产物结构表征;火焰原子吸收分光光度计(TAS-990)测定溶液中重金属的浓度;PHS-3C 型精密 PH 计调节溶液酸碱度.

1.3 TDDP 的合成

反应物的摩尔比是  $n(\text{二并呋喃}):n(\text{CS}_2)=1:4$ ,先将 1.5 g 二并呋喃溶于 15 mL 水中倒入三口烧瓶,加入少许 NaOH 溶解并搅拌冷却,然后在冰水浴下滴加  $\text{CS}_2$  和乙醇混合溶液,保持温度在 10 ℃ 以下.30 min 滴加完毕后,将水浴升温至

收稿日期:2018-03-09;修订日期:2018-07-12  
基金项目:国家自然科学基金项目(21206151)  
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.

30 ℃,冷凝回流 3~4 h.出现黄色沉淀物,抽滤水洗.在真空干燥箱中 40 ℃干燥 24 h,得到黄色固体粉末 TDDP.反应式如下:



1.4 单一重金属离子去除实验

将 TDDP 溶于氢氧化钠溶液中,调节 pH=8,在室温条件下分别配制浓度为 10 mg/L 的 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>溶液,调节溶液 pH,取 50 mL 于锥形瓶中作为水样.加入不同剂量的 TDDP,搅拌一定时间,然后再加入质量分数 1‰ PAM 搅拌 5 min.静置一段时间,取上层清液测重金属含量.实验研究了 TDDP 的用量、溶液的 pH 值、反应时间对单一重金属去除的影响.

1.5 混合离子去除实验

配制浓度为 0.1 mmol/L 的 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>溶液,调节 pH 为 5.5.分别加入不同剂量的 TDDP,反应 5 min 后加入质量分数 1‰的 PAM,搅拌 5 min 后静置.取上层清液测量重金属含量,研究 TDDP 对重金属离子整合能力的大小.

2 实验结果与讨论

2.1 TDDP 的结构表征

TDDP 的红外光谱见图 1.从图 1 可以看出,在 TDDP 的光谱中原料二并哌嗪在 3 183.9 cm<sup>-1</sup>处的 N—H 伸缩振动峰消失,并在 1 467 cm<sup>-1</sup>和 1 014 cm<sup>-1</sup>出现新的吸收峰,分别是一NCS<sub>2</sub>的伸缩振动吸收峰和 C—S 的吸收峰,说明产物分子中确实含有二硫代氨基甲酸基团.

TDDP 产物提纯后进行元素分析(表 1).根据分

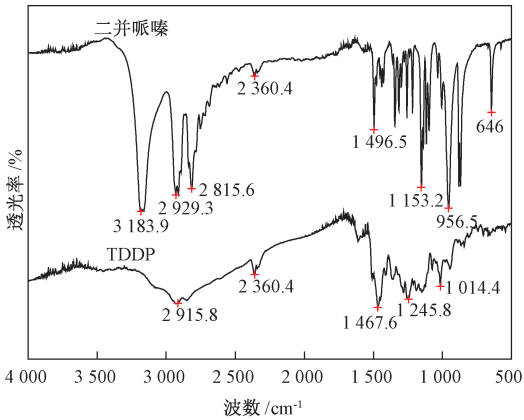


图 1 TDDP 和二并哌嗪的红外光谱图  
Fig.1 FT IR spectra of TDDP and dipiperazine

子结构可知,C、N、S 和 H 的原子比为 2.5:1:2:3.5,与 TDDP 的理论值非常接近,因此可推断产物结构与目标结构相同.

表 1 TDDP 的元素分析  
Tab.1 Elemental analyses of TDDP

元素	C	N	S	H
质量分数/%	27.13	12.46	57.30	3.11
原子比	2.5	1	2	3.5

2.2 TDDP 与重金属整合产物结构

为了确定 TDDP 与重金属的整合产物的结构,研究了产物与重金属离子最佳去除效果时的比例关系(图 2).从图 2 可以看出,溶液中剩余的 Cu<sup>2+</sup>浓度随着 n(TDDP)/n(Cu<sup>2+</sup>)增大而逐渐减小,当 n(TDDP)/n(Cu<sup>2+</sup>)达到 0.5 时,Cu<sup>2+</sup>浓度几乎不再变化,这说明一个 TDDP 分子可以与两个 Cu<sup>2+</sup>进行配位.

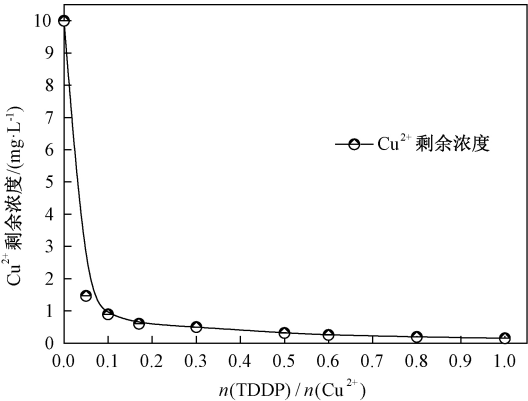


图 2 n(TDDP)/n(Cu<sup>2+</sup>)对剩余 Cu<sup>2+</sup>浓度的影响  
(pH=5.5)

Fig.2 The effect of residual Cu<sup>2+</sup> concentration by molar ratio of TDDP and Cu<sup>2+</sup>(pH=5.5)

2.3 TDDP 用量对重金属离子去除率的影响

各取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>溶液,在室温环境和 pH=5.5 的条件下,加入不同剂量的 TDDP,搅拌 5 min,然后加入一定量 1‰ PAM 继续搅拌 5 min.静置 15 min,取上层清液滤纸过滤后测量.观察 TDDP 用量对重金属离子处理效果的影响,结果如图 3 所示.图中 TDDP 用量换算成与废水中重金属离子(Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>)的摩尔比.

从图 3 可知,各重金属离子的去除率随着 TDDP 用量的增加而增大,在 n(TDDP)/n(重金属离子)=0.5 处趋于平缓.当 n(TDDP)/n(重金属离子)=0.6 时,Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>的去除率可达 96%以上,Zn<sup>2+</sup>的去除率达到 91%以上,剩余浓度分别为

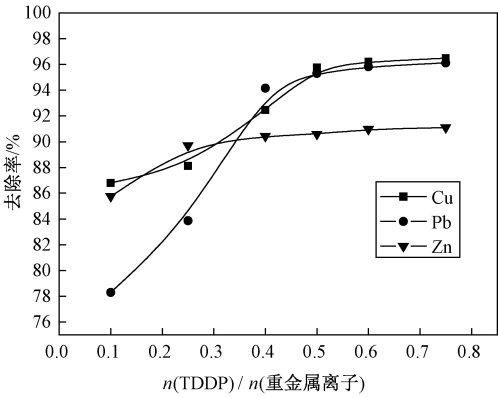


图3 TDDP 用量对重金属离子的去除影响 (pH=5.5)

Fig.3 Effect of TDDP dosage on removal efficiency (pH=5.5)

0.35 mg/L、0.39 mg/L、0.89 mg/L,均达到国家排放标准 $[c(\text{Cu}^{2+}) \leq 0.5 \text{ mg/L}, c(\text{Pb}^{2+}) \leq 0.5 \text{ mg/L}, c(\text{Zn}^{2+}) \leq 1.5 \text{ mg/L}]$ .故本实验 TDDP 最佳用量为 0.6 倍废水中各重金属离子摩尔量,即  $n(\text{TDDP})/n(\text{重金属离子}) = 0.6$ .

2.4 溶液 pH 对重金属离子去除率的影响

在  $n(\text{TDDP})/n(\text{重金属离子}) = 0.6$  和反应时间为 5 min 的条件下,调节各溶液的 pH 值为 3~11,观察 pH 值对去除效果的影响.

从图 4 可以看出,在 pH 值为 4~11 内 TDDP 对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  都有良好的去除效果,其中  $\text{Zn}^{2+}$  的去除率在 pH=3 就能达到 85%,剩余浓度小于国家排放标准 1.5 mg/L.因此,TDDP 可以直接用于处理酸性废水,弥补中和沉淀法 pH 适用范围窄的不足.

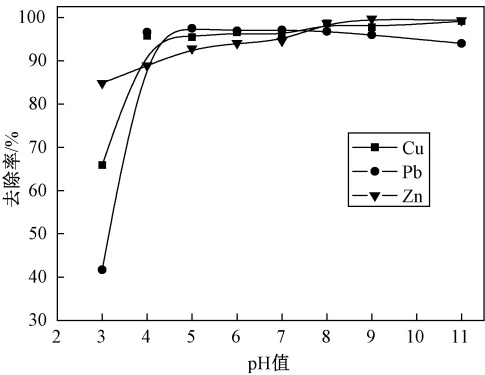


图4 pH 对重金属离子去除率的影响  
Fig.4 Effect of pH on removal efficiency

2.5 反应时间对去除效果的影响

各取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  溶液, $n(\text{TDDP})/n(\text{重金属离子}) = 0.6$ ,搅拌反应不同时间,观察反应时间对重金属离子处理效果的影响.由图 5 得出,随着时间的增加,去除率先增大而后趋于平缓.不同的重金属离子趋于平缓的时间也不同, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  基本在 1 min 后就

可以达到较高的去除率,3 min 后去除率基本不变. $\text{Zn}^{2+}$  在 5 min 后去除率稳定.因此 TDDP 可以快速去除废水中的重金属,且螯合速率大小排序为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

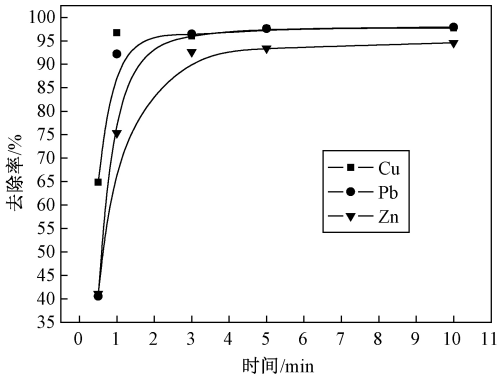


图5 反应时间对重金属离子去除率的影响 (pH=5.5)  
Fig.5 Effect of reaction time on removal efficiency (pH=5.5)

2.6 TDDP 对混合离子溶液的去除效果

为了考察 TDDP 对多种重金属离子的螯合性顺序,配置等摩尔浓度的混合溶液进行实验.取 50 mL 浓度为 0.1 mmol/L 的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的混合溶液,调节 pH=5.5,加入不同剂量的 TDDP,观察对多种重金属离子去除的效果,结果如图 6 所示.从图 6 可以看出,随着 TDDP 用量的增加,各金重属离子的去除率变大;当  $n(\text{TDDP})/n(\text{重金属离子}) = 0.5$  时, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的去除率分别为 99.6%、98.7%、97.7%、87.5%,剩余浓度除  $\text{Cd}^{2+}$  外均可达到排放标准.因此 TDDP 可以共同去除混合重金属离子.

在摩尔浓度相同的混合体系中,重金属离子间存在复杂的竞争关系,根据软硬酸碱理论可知:TDDP 为软碱, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  属于交界酸, $\text{Cd}^{2+}$  属于软酸,理论上优先去除  $\text{Cd}^{2+}$ ;但根据配位场理

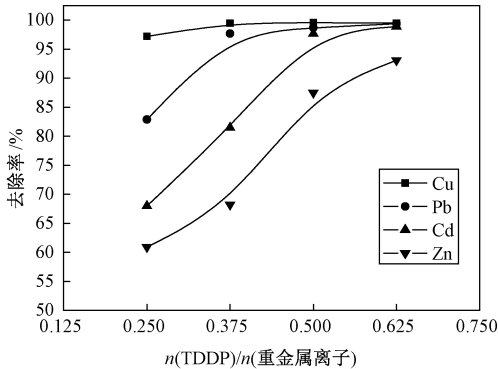


图6 TDDP 对混合离子溶液的去除效果  
Fig.6 Effect of TDDP on removal of mixed heavy-metal ions

论,d 轨道全空的  $\text{Pb}^{2+}$  形成的螯合物比 d 轨道全满的  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  稳定,综合考虑 TDDP 对 4 种重金属离子的选择性顺序为:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ,与实验结果一致.相似的结论在王刚制备的聚乙烯亚胺基黄原酸钠(PEX)文献[9]中也有报道,PEX 去除各种重金属离子的选择性为:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ;而在 LI 的文献[10]中,其制备的 CDTC 对多种金属的选择性为:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .这与重金属捕集剂官能团连接的基体结构有关,不同的基体结构对重金属离子的螯合性存在差异.

### 3 结论

(1)以二并哌嗪和  $\text{CS}_2$  制备了一种 DTC 类重金属捕集剂 TDDP,产物是黄色固体粉末.TDDP 分子中含有 4 个单键— $\text{CS}_2$  基团,能高效螯合重金属离子,有利于处理含重金属离子的废水.

(2)处理 10 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的废水,当  $n(\text{TDDP})/n(\text{重金属离子}) = 0.6$  时,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的去除率可达 96% 以上,  $\text{Zn}^{2+}$  的去除率达到 91% 以上.TDDP 处理重金属废水时适应的 pH 值范围较宽,pH 为 4~11 都有较高的去除效果;并且沉淀快,5 min 内处理后的溶液可达国家标准.

(3)TDDP 可以共同去除混合重金属离子,且对 4 种重金属离子的选择性顺序为:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

### 参考文献:

[1] 张浩勤,黄满满,张晓飞,等. 新型重金属捕集 DTC-U 处理含铅废水的研究[J]. 郑州大学学报(工学

版),2013,34(6):44-47.

[2] 刘立华,周智华,吴俊,等. 两性高分子螯合絮凝剂与  $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$  的螯合稳定性[J]. 环境科学学报,2013,33(1):79-87.

[3] ABU R, ZABIN S A. Removal efficiency of Pb, Cd, Cu and Zn from polluted water using dithiocarbamate ligands[J]. Journal of taibah university for science, 2017,11(1):57-65.

[4] 肖晓,孙水裕,严苹方,等. 高效重金属捕集剂 EDTC 的结构表征及对酸性络合铜的去除特性研究[J]. 环境科学学报,2016,36(2):537-543.

[5] FU F, CHEN R, XIONG Y. Application of a novel strategy-coordination polymerization precipitation to the treatment of  $\text{Cu}^{2+}$ -containing wastewaters [J]. Separation and purification technology, 2006, 52(2): 388-393.

[6] 黄兰,付丰莲,陈润铭,等. 沉淀剂 TDC 的合成及其性能研究[J]. 广州化工,2006,34(4):1-4.

[7] FU F, ZENG H, CAI Q, et al. Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant [J]. Chemosphere,2007,69(11):1783-1789.

[8] 陈静. 二并哌嗪合成工艺和反应动力学及热力学性质的研究[D].上海:华东理工大学化工学院,2012.

[9] 王刚. 重金属絮凝剂聚乙烯亚胺基黄原酸钠的制备及性能研究[D].兰州:兰州交通大学环境与市政工程学院,2013:142-163.

[10] LI Z L. Synthesis of a carbamide-based dithiocarbamate chelator for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2014,20(2): 586-590.

## Synthesis of Heavy Metal Capturing Agent TDDP and Investigation on Its Performance

ZHANG Xiang, FENG Xiu, ZHI Hongtao, MA Nannan, HAN Shuangqiao

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** A new kind of four-group coordination agent tetra(dithiocarbamate)dipiperazine (TDDP) was synthesized by dipiperazine and carbon disulfide, And the treatment efficiency of TDDP as a capturing agent on heavy metal waste water under different conditions was investigated. The experimental results showed that: for 10 mg/L mass concentration of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , the residual concentration could be reduced to 0.35 mg/L, 0.39 mg/L, 0.89 mg/L in the conditions of  $n(\text{TDDP})/n(\text{metal ions}) = 0.6$ , pH 4-11 and 5 min of reaction time. Besides TDDP was selective for removing heavy metal ions, the chelating ability of TDDP for heavy metal ions is  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  in acidic condition.

**Key words:** heavy metal wastewater; precipitant; dithiocarbamates; dipiperazine