

# TC-348 捕集剂在湿法磷酸中 脱镉机理研究

韩敬瑞<sup>1</sup>, 王彦军<sup>1\*</sup>, 何晓波<sup>2</sup>, 张旗<sup>1</sup>

(1. 沈阳有色金属研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110141;

2. 铁岭选矿药剂有限公司, 辽宁 铁岭 112000)

**摘要:**研究了 TC-348 捕集剂在高镉磷矿石制酸工艺中的除镉机理。利用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM) 及毒性浸出程序 (TCLP) 测试, 结合配位价键和 Lewis 软硬酸碱理论, 考察 TC-348 捕集剂与镉的配位机制、共生金属竞争顺序及螯合物稳定性。结果表明: TC-348 通过—P(=S)—S—基团中的 S 电子供体与 Cd<sup>2+</sup> 形成 sp<sup>3</sup> 杂化螯合结构, 实现镉的高效脱除; 磷酸介质中共生金属脱除顺序为 Cu<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Fe<sup>3+</sup>, 后续脱镉工艺 TC-348 用量需考虑 Cu<sup>2+</sup> 干扰; 镉螯合物在中低浓度磷酸中稳定, 仅在 85% (质量分数) 磷酸中有少量镉浸出; TCLP 测试表明螯合物水稳定性高, Cd<sup>2+</sup> 浸出量为 0.075 mg/L 低于标准限值, 且 Cd 浸出率仅为 0.0004%, 可采取填埋方式进行处置。

**关键词:** 捕集剂; 磷酸; 螯合物; 稳定性; 镉

中图分类号: TQ126.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0370-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.064

## Research on mechanism of cadmium removal by TC-348 capturing agent in wet-process phosphoric acid process

HAN Jing-rui<sup>1</sup>, WANG Yan-jun<sup>1\*</sup>, HE Xiao-bo<sup>2</sup>, ZHANG Qi<sup>1</sup>

(1. Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals Co., Ltd., Shenyang 110141, China;

2. Tieling Flotation Reagent Co., Ltd., Tieling 112000, China)

**Abstract:** The mechanism of cadmium removal by TC-348 capturing agent in phosphoric acid production process with high-cadmium phosphate ore as raw material is researched. The coordination mechanism between TC-348 and cadmium, the competitive sequence of coexisting metals and the stability of chelate are studied by using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) characterization, combined with coordination valence bond and Lewis soft-hard acid-base theories. It is found that TC-348 capturing agent, through the sulfur electron donors in its —P(=S)—S— group, forms a sp<sup>3</sup> hybrid chelating structure with Cd<sup>2+</sup> to achieve cadmium removal. The removal sequence of coexisting metals in phosphoric acid follows the order of Cu<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Fe<sup>3+</sup>. TC-348 dosage in subsequent cadmium removal process shall consider Cu<sup>2+</sup> interference. Cadmium chelate exhibits high stability in low-moderate concentration of phosphoric acid, but a small amount of Cd is leached out in phosphoric acid with a mass fraction of 85%. TCLP test confirms the high water stability of the chelate, with Cd<sup>2+</sup> leaching amount of 0.075 mg/L, which is below the standard limit. Besides, Cd leaching rate is only 0.0004%, and the cadmium chelates can be disposed through landfill.

**Key words:** capturing agent; phosphoric acid; chelate; stability; cadmium

据统计, 全球每年约 1.6 亿 t 磷矿石用于磷酸及磷肥生产。磷矿以磷酸钙为主要成分, 常伴生镉、铜、锌、铁等重金属<sup>[1]</sup>。国外磷矿资源中普遍存在高镉特性, 如塞内加尔磷矿石平均镉含量达 75 mg/kg。在湿法磷酸生产工艺中<sup>[2]</sup>, 酸解过程使矿石中约 70% 的镉以离子形式溶出并迁移至磷酸中<sup>[3]</sup> 进而对后续产品质量及生态环境造成影响<sup>[4]</sup>, 必须采取有效措施脱除磷酸中镉等重金属。

磷矿湿法制酸工艺中脱镉技术主要有沉淀法<sup>[5]</sup>、溶剂萃取法<sup>[6]</sup>、离子交换法<sup>[7]</sup>和吸附法<sup>[8]</sup>等。

其中, 沉淀法因投资小、成本低、可规模化等优势应用最为广泛, 但处理过程生成镉沉淀物稳定性低, 易造成环境二次污染。而螯合捕集剂成功用于水处理领域的镉污染治理<sup>[9-11]</sup>, 但在磷酸体系中适用性研究不多。以 TC-348 为代表的二硫代磷酸盐类捕集剂具有良好的酸稳定性, 通过螯合作用与金属形成具有环状稳定构型的配合物, 可用于高效脱除磷酸介质中的重金属镉, 但目前针对湿法磷酸工艺中采用 TC-348 脱镉机理的系统研究较少。

本文以 TC-348 为捕集剂研究其在湿法磷酸中

收稿日期: 2025-03-28; 修回日期: 2025-07-07

作者简介: 韩敬瑞 (1996-), 男, 硕士, 研究方向为矿用药剂开发与应用, 869225950@qq.com; 王彦军 (1972-), 男, 本科, 教授级高级工程师, 研究方向为矿用药剂开发与应用, 通讯联系人, wyj\_asdf@sina.com。

的脱镉机理,通过结构与形貌表征,结合配位价键与 Lewis 软硬酸碱理论,探讨 TC-348 活性基团与镉的配位机制、共生金属竞争顺序及螯合物稳定性,为后续实际应用提供可靠的理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

试剂:硫酸镉 8/3 水合物( $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ )、五水硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、七水硫酸锌( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、溴化钾(KBr)、乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ),均为分析纯;TC-348 为工业合成品。

仪器:Nicolet™ iS20 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,赛默飞世尔科技公司)、ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo)、ICP-6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP,赛默飞世尔科技公司)、GeminiSEM 300 扫描电子显微镜(SEM,德国 ZEISS)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)和 HY-4 调速多用振荡器(金坛市医疗仪器厂)。

### 1.2 磷酸中 TC-348 脱镉实验

称取 0.46 g  $\text{CdSO}_4$  于三口瓶中,加入 100 mL 20% (质量分数)稀磷酸进行溶解,滴加 1.95 g TC-348 捕集剂,在室温下搅拌 20 min,生成白色沉淀物。经过滤分离,沉淀用去离子水洗涤后,置于 60℃ 烘箱中干燥 4 h,获得螯合物,记为 TC-Cd。

### 1.3 TC-Cd 螯合物浸出毒性实验(TCLP)

取 5 g TC-Cd 螯合物于锥形瓶中,按液固比 10:1(L/kg)加入浸提剂 50 mL 水,密封后垂直固定在水平震荡仪中,调节震荡频率 100 次/min,振幅 40 mm,室温下振荡 8 h 后取出,静置 16 h,取上清滤液测定水样中浸出的  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。

### 1.4 样品表征

通过 FT-IR 对捕集剂与官能团结构差异进行比对;利用 XPS 对捕集剂与螯合物中 S、P、Cd 元素状态进行分析;利用 ICP 对水样中重金属浓度进行测定;通过 SEM 考察不同浓度磷酸浸渍后的螯合物形貌变化。

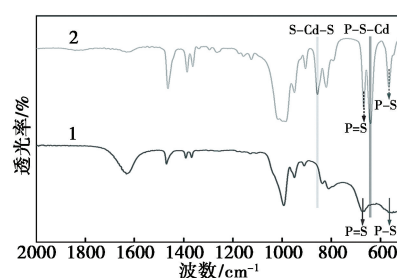
## 2 结果与讨论

### 2.1 磷酸中 TC-348 脱镉机制研究

#### 2.1.1 FT-IR 分析

TC-348 捕集剂与 TC-Cd 螯合物的 FT-IR 谱图,如图 1 所示。红外光谱中显示 TC-348 活性基

团—P(=S)—S—在 676.89  $\text{cm}^{-1}$  处呈现 P=S 键不对称伸缩振动峰,在 567.93  $\text{cm}^{-1}$  处对应 P—S 键对称伸缩振动峰。TC-348 在湿法磷酸脱镉过程中,活性基团 S 原子与  $\text{Cd}^{2+}$  配位,成键过程电子云向金属中心转移,导致原 P=S 键和 P—S 键电子密度降低,其对应的吸收峰分别向低波数红移至 668.51  $\text{cm}^{-1}$  和 556.31  $\text{cm}^{-1}$ 。同时,TC-Cd 中位于 856.54  $\text{cm}^{-1}$  和 641.52  $\text{cm}^{-1}$  处新出现两处强吸收峰,分别归属于 S—Cd—S 键对称伸缩振动及 P—S—Cd 键不对称伸缩振动,上述分析证实了脱镉过程中  $\text{Cd}^{2+}$  在 TC-348 中的结合位点及成键过程。

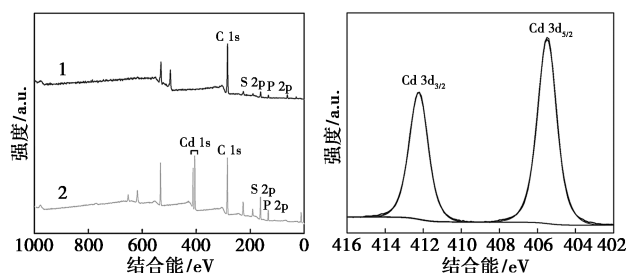


1—TC-348 捕集剂;2—TC-Cd 螯合物

图 1 TC-348 与 TC-Cd 的 FT-IR 谱图

#### 2.1.2 XPS 分析

TC-348 捕集剂与 TC-Cd 螯合物的 XPS 谱图分析,如图 2 所示。图 2(a)、(b)显示,相较于 TC-348,TC-Cd 在 405.61 eV 和 412.18 eV 结合能处显著出现新的强双峰,分别对应  $\text{Cd}^{2+}$  的特征结合能 Cd 3d<sub>5/2</sub> 和 Cd 3d<sub>3/2</sub> 轨道,直接证实磷酸体系中  $\text{Cd}^{2+}$  向螯合物的定向迁移。图 2(c)、(d)的 S 2p 精细谱显示,TC-348 中 161.34 eV 和 162.58 eV 处的双峰分别归属于活性基团中的 S—P 键和 S=P 键的自旋轨道分裂峰。在脱镉过程中,捕集剂 S 原子与磷酸中  $\text{Cd}^{2+}$  配位成键,导致磷硫键电子密度降低,进而在 TC-Cd 中 S 2p 特征峰分别向高能偏移至 162.21 eV 和 163.42 eV。同理,图 2(e)、(f)中 P 2p 精细谱显示,TC-348 中 P 2p<sub>3/2</sub> 和 P 2p<sub>1/2</sub> 处结合能峰经螯合反应



1—TC-348 捕集剂;

2—TC-Cd 螯合物

(a)XPS 全谱图

(b)TC-Cd 的 Cd 3d XPS

精细谱图

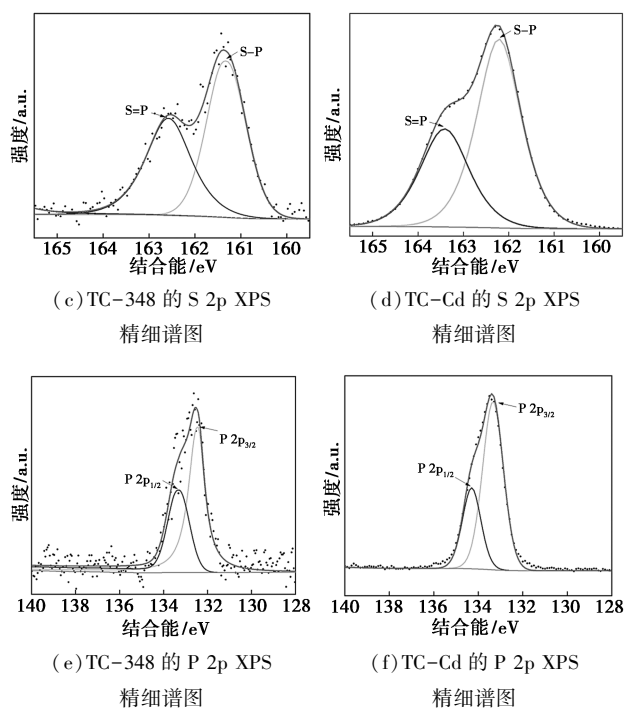


图 2 TC-348 与 TC-Cd 的 XPS 谱图

后分别从 132.44 eV 和 133.35 eV 向高能位移至 133.32 eV 和 134.43 eV, 与 S 2p 谱图变化呈现同步性, 共同指向—P(=S)—S—基团中磷硫键的电子云重排, 形成稳定的 P-S-Cd 配位结构。

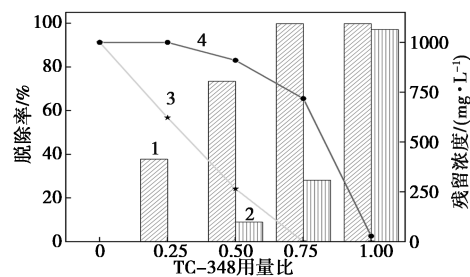
### 2.1.3 TC-348 捕集剂脱镉机制

根据配位价键理论, TC-348 活性基团—P(=S)—S—的 S 原子具有 [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup> 电子构型, 其 3p 轨道中存在两对孤对电子。在湿法磷酸介质中, 镉以 Cd<sup>2+</sup> 形态存在, 其电子排布式为 [Kr]4d<sup>10</sup>。在配位过程中, Cd<sup>2+</sup> 外层 5s 与 5p 轨道发生 sp<sup>3</sup> 杂化, 形成 4 个能量简并的空轨道, TC-348 中 S 原子的孤对电子作为电子供体进入 Cd<sup>2+</sup> 的 sp<sup>3</sup> 杂化轨道, 形成四配位结构 P-S-Cd 螯合单元, 进一步诱导分子内环化形成稳定的四元环螯合物, 实现 Cd<sup>2+</sup> 从湿法磷酸中脱除。

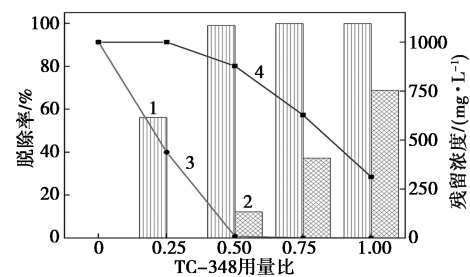
### 2.2 磷酸中共生重金属竞争顺序研究

磷矿石中除重金属镉外, 通常伴生铜、锌、铁等金属, 需进一步探究多金属竞争脱除规律。3 种模拟体系中各重金属浓度均为 1 000 mg/L, 通过调节 TC-348 用量, 各金属脱除结果如图 3 所示。

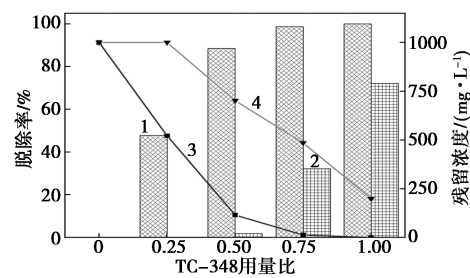
在 Cu-Cd 体系中, 当 TC-348 用量为 0.75 倍理论值时, Cu<sup>2+</sup> 率先脱除, 磷酸中残留浓度低于 0.01 mg/L; 而当 TC-348 用量为理论值时, Cd<sup>2+</sup> 脱除率才达到 97.2%, 仍有 28 mg/L 残留于磷酸。在 Cd-Zn 体系中, 当 TC-348 用量为 0.5 倍理论值时, 即可实



1—Cu<sup>2+</sup> 脱除率; 2—Cd<sup>2+</sup> 脱除率; 3—Cu<sup>2+</sup> 残留浓度; 4—Cd<sup>2+</sup> 残留浓度  
(a) Cu-Cd 体系



1—Cd<sup>2+</sup> 脱除率; 2—Zn<sup>2+</sup> 脱除率; 3—Cd<sup>2+</sup> 残留浓度; 4—Zn<sup>2+</sup> 残留浓度  
(b) Cd-Zn 体系



1—Zn<sup>2+</sup> 脱除率; 2—Fe<sup>3+</sup> 脱除率; 3—Zn<sup>2+</sup> 残留浓度; 4—Fe<sup>3+</sup> 残留浓度  
(c) Zn-Fe 体系

图 3 共存金属脱除率及残留浓度随 TC-348 用量变化

现 Cd<sup>2+</sup> 高效脱除; 而 Zn<sup>2+</sup> 在 TC-348 用量为理论值时, 脱除率仅为 68.8%, 磷酸中残留量为 312 mg/L。在 Zn-Fe 体系中, Zn<sup>2+</sup> 在 TC-348 为理论值时, 近乎完全脱除; 而此时 Fe<sup>3+</sup> 脱除率仅为 72.17%, 仍大量残留于磷酸中。因此, 上述 4 种金属离子在磷酸中的竞争脱除顺序为: Cu<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup>。

对上述共存金属竞争脱除顺序进行理论阐释。首先, 基于配位场理论: Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 外层 3d 轨道电子构型分别为 d<sup>9</sup> 和 d<sup>10</sup>, 二者与 TC-348 配位时分别发生 dsp<sup>2</sup> 和 sp<sup>3</sup> 杂化, 前者形成平面四方形内轨配合物, 因配位电子占据内层能量较低的 d 轨道, 稳定性较高; 而后者形成正四面体外轨配合物, 仅有能量较高的外层轨道参与反应, 稳定性相对较差, 因此

Cu 比 Cd 形成的配合物更稳定。其次,  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  外层 d 轨道电子均处于全充满或半充满稳定状态, 外层电子被原子核束缚较大, 需依据 Lewis 软硬酸碱理论进行分析:  $\text{Cd}^{2+}$  属于软酸,  $\text{Zn}^{2+}$  属于交界酸,  $\text{Fe}^{3+}$  属于硬酸, 含 S 捕集剂 TC-348 归属于软碱, 因软酸与软碱更易形成稳定配合物, 因此 Cd 比 Zn 配合物稳定, Zn 比 Fe 配合物稳定。综合考虑上述因素, 配合物稳定性越高越先参与配位, 因此各金属离子竞争脱除顺序满足  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$  结论。进一步在实际湿法磷酸脱镉时, TC-348 用量需考虑  $\text{Cu}^{2+}$  的干扰。

### 2.3 TC-Cd 螯合物稳定性研究

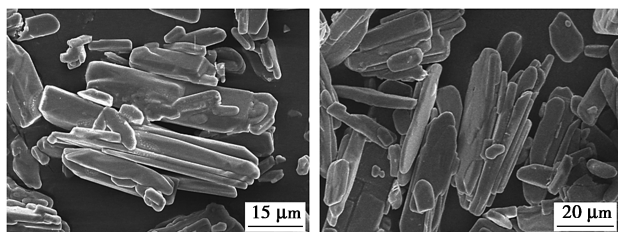
#### 2.3.1 湿法磷酸中 TC-Cd 稳定性研究

通过配制质量分数分别为 25%、45%、65% 和 85% 的磷酸溶液, 考察 TC-Cd 在磷酸介质中的化学稳定性, 如表 1 所示。在质量分数分别为 25%、45% 和 65% 磷酸介质中, TC-Cd 表现出优异的抗酸解离特性, Cd 浸出浓度检测值均低于 0.01 mg/L, 说明螯合物在中低浓度磷酸中稳定性较高; 而在质量分数为 85% 磷酸介质中, Cd 浸出浓度显著升高至 6 mg/L, 归因于强质子化环境中  $\text{H}^+$  与  $\text{Cd}^{2+}$  与 S 原子竞争结合, 导致部分 S-Cd 配位键断裂使 Cd 重新溶入磷酸中。结合实际磷矿制酸生产工艺, 粗磷酸质量分数控制在 20%~40% 之间, TC-Cd 在此浓度下具备良好的稳定性, 能够确保  $\text{Cd}^{2+}$  从磷酸中高效脱除。

表 1 TC-Cd 经磷酸处理后 Cd 的浸出浓度

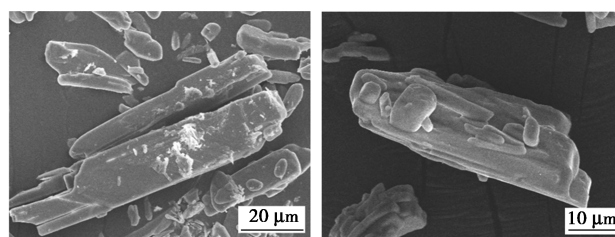
$\text{H}_3\text{PO}_4$ 质量分数/%	25	45	65	85
Cd 浸出浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	<0.01	<0.01	<0.01	6.00

TC-Cd 在不同浓度磷酸介质浸渍后的 SEM 形貌变化, 如图 4 所示。TC-Cd 形貌由微米尺度的矩形片组成, 表面平整光滑。经质量分数分别为 25%、45% 和 65% 磷酸浸渍后, 样品仍保持完整片状形貌, 且表面未出现明显破损, 证实 TC-Cd 在中低浓度磷酸介质中优异的稳定性。然而在质量分数为



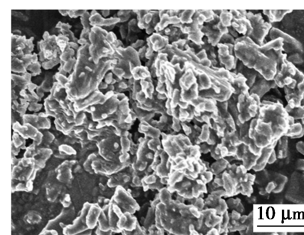
(a) TC-Cd

(b) TC-Cd 浸渍于 25% 磷酸



(c) TC-Cd 浸渍于 45% 磷酸

(d) TC-Cd 浸渍于 65% 磷酸

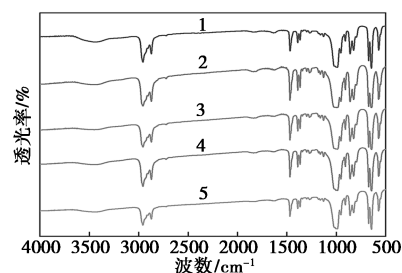


(e) TC-Cd 浸渍于 85% 磷酸

图 4 TC-Cd 及其分别浸渍于不同质量分数磷酸中的 SEM 图

85% 磷酸介质中, SEM 图显示矩形片显著解离破碎, 形成纳米级不规则颗粒, 说明高浓度磷酸对 TC-Cd 形貌造成破坏, 这与上述 TC-Cd 浸出浓度变化规律相一致。

通过 FT-IR 对 TC-Cd 在不同浓度磷酸浸渍下的官能团结构进行比对, 如图 5 所示。FT-IR 谱图中显示, TC-Cd 经磷酸处理后结构变化不大, 甚至在质量分数为 85% 磷酸中结构仍能够保持, 641.52  $\text{cm}^{-1}$  处 P-S-Cd 伸缩振动峰和 856.54  $\text{cm}^{-1}$  处 S-Cd-S 伸缩振动峰仍存在, 证实 TC-Cd 在磷酸介质中具有较好的化学结构稳定性。



1—TC-Cd; 2—TC-Cd 浸渍于 25% 磷酸;

3—TC-Cd 浸渍于 45% 磷酸; 4—TC-Cd 浸渍于 65% 磷酸;

5—TC-Cd 浸渍于 85% 磷酸

图 5 TC-Cd 及其分别浸渍于不同质量分数磷酸中的 FT-IR 谱图

#### 2.3.2 水介质中 TC-Cd 稳定性研究

利用水平振荡法对 TC-Cd 进行 TCLP 测定, 以水为浸提剂, 模拟固体废弃物在自然环境中的浸渍过程, 验证 TC-Cd 在水介质中的稳定性, 结果如表 2 所示。由于 TC-Cd 中  $\text{Cd}^{2+}$  与 TC-348 结合比较牢

固,经水浸沥后 Cd 浸出浓度仅为 0.075 mg/L,低于 Cd<sup>2+</sup>标准限值,且 Cd 浸出率极低仅为 0.0004%,进一步证实 TC-Cd 具有出色的水稳定性,因此后续处理螯合物时可采取填埋方法作为末端处理方式。

表 2 TC-Cd 螯合物在水中的 TCLP 测试

螯合物	螯合物中 Cd 含量/%	Cd <sup>2+</sup> 浸出浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	Cd <sup>2+</sup> 标准限值/(mg·L <sup>-1</sup> )	Cd 浸出率/%
TC-Cd	17.75	0.075	<0.1	0.0004

### 3 结论

(1)对 TC-348 和 TC-Cd 进行结构分析,揭示 TC-348 通过—P(=S)—S—活性基团 S 电子供体与 Cd<sup>2+</sup>形成 sp<sup>3</sup> 杂化螯合结构,实现湿法磷酸中镉的高效脱除。

(2)共存金属离子在磷酸介质中的竞争脱除顺序为:Cu<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Fe<sup>3+</sup>,因此在实际脱镉工艺中,TC-348 用量需考虑 Cu<sup>2+</sup>的干扰。

(3)TC-Cd 在中低浓度磷酸中稳定性高,仅在 85%(质量分数)磷酸中,Cd 会有少量浸出,但经 FT-IR 分析螯合物结构仍能保持稳定。

(4)TC-Cd 经 TCLP 测试,Cd<sup>2+</sup>浸出量为 0.075 mg/L 低于标准限值,且 Cd 浸出率仅有 0.0004%,证实其水稳定性较高,后续可采取填埋方式进行处置。

### 参考文献

- [1] 曾美云,刘金,邵鑫,等.磷矿石化学成分分析标准物质研制[J].岩矿测试,2017,36(6):633-640.
- [2] 杨文娟,何宾宾,朱贵华,等.磷矿制湿法磷酸技术综述[J].磷肥与复肥,2022,37(8):26-28.
- [3] 赵瑞祥.从湿法磷酸中去除重金属镉的工业技术综述[J].化肥设计,2020,58(5):13-18.
- [4] 肖光辉,卢红玲,彭新德.土壤镉污染对农作物的危害研究进展[J].湖南农业科学,2015,(9):83-86.
- [5] Ennaassia E, Kacemi K E, Kossir A, et al. Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na<sub>2</sub>S[J]. Hydrometallurgy, 2002, 4(2):101-109.
- [6] Mellah A, Benachour D. The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2006, 45(8):684-690.
- [7] Hinojosa R L, Saucedo M I, Navarro M, et al. Extraction of cadmium from phosphoric acid using resins impregnated with organophosphorus extractants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(5):1422-1433.
- [8] Monser L, Amor M B, Ksibi M. Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 1999, 38(3):267-271.
- [9] 谭聪,刘妮,王双飞,等.重金属捕集剂 DTC-SC 处理含 Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>废水研究[J].水处理技术,2015,41(9):46-48.
- [10] 刘泽,何厚华,陆瑶瑶,等.重金属捕集剂 KS-101 脱除冶炼废水中镉的研究[J].南方金属,2016,(1):6-9.
- [11] 冯修,马楠楠,职宏涛,等.重金属捕集剂 UDTC 对低浓度镉废水的处理研究[J].广西师范大学学报(自然科学版),2018,36(3):63-67. ■
- [5] Radeaglia R, Andersch J, Schroth W. On the dynamic structure behaviour of the dimethylamine-carbon dioxide complex (dimcarb) [J]. Naturforsch, 1989, 44:181-186.
- [6] Adeppa K, Rupainwar D C, Misra K, et al. Improved method for the preparation of 1,1-dimethyl-3-arylureas using chlorocarbonylsulfonyl chloride [J]. Synthetic Communications, 2012, 42(5):714-721.
- [7] Chen G E, Liu Y J, Xu Z L, et al. Fabrication and characterization of a novel nanofiltration membrane by the interfacial polymerization of 1,4-diaminocyclohexane (DCH) and trimesoyl chloride (TMC) [J]. RSC Advances, 2015, 5(51):40742-40752.
- [8] Fischer A, Mallat T, Baiker A. Synthesis of 1,4-diaminocyclohexane in supercritical ammonia [J]. Journal of Catalysis, 1999, 182(2):289-291.
- [9] Brandner J J, Anurjew E, Bohn L, et al. Concepts and realization of microstructure heat exchangers for enhanced heat transfer [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2006, 30(8):801-809.
- [10] Tang Y M, Li L, Ma K, et al. Transparent and organosoluble cardo polyimides with different trans/cis ratios of 1,4-diaminocyclohexane via aromatic nucleophilic substitution polymerization [J]. Polymer International, 2018, 67(5):598-605.
- [11] Stark A, Kressirer S, Sellin M, et al. Microwave-assisted kolbeschmitt synthesis using ionic liquids or dimcarb as reactive solvents [J]. Chemical Engineering & Technology, 2009, 32(11):1730-1738.
- [12] Zhang J, Bhatt A I, Bond A M, et al. Voltammetric studies of polyoxometalate microparticles in contact with the reactive distillable ionic liquid dimcarb [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(12):1283-1290.
- [13] Kreher U, Raston C L, Strauss C R, et al. N,N'-Dimethylammonium N',N'-dimethylcarbamate [J]. Acta Crystallographica Section E, 2002, 58:948-949.
- [14] Maschmeier C P, Krahnstover J, Matschiner H, et al. Electrochemical study of a dimethylamine-CO<sub>2</sub> addition compound-A new electrolyte [J]. Electrochimica Acta, 1990, 35(4):769-770.
- [15] Fournier J, Bruneau C, Dixneuf P H, et al. Ruthenium-catalyzed synthesis of symmetrical N,N'-dialkylureas directly from carbon dioxide and amines [J]. Journal of Organic Chemistry, 1991, 56(14):4456-4458. ■

(上接第 369 页)