

# 重金属捕集剂 DTC(EDA) 处理含锌废水的应用研究

刘培,葛黎明,程智,刘显明,杨晓庆

(南京理工大学泰州科技学院,江苏泰州 225300)

**摘要:**利用乙二胺和二硫化碳为原料合成了重金属捕集剂 DTC(EDA),并将其应用于含锌废水的处理,系统考察了 DTC(EDA)投加量、反应时间、pH、絮凝剂投加量等因素对 DTC(EDA)处理含锌废水效果的影响。实验结果表明:在 DTC(EDA)投加量为 90 mg/L, pH 为 8, 反应时间为 35 min, PAC 投加量为 32 mg/L 的条件下,捕集率达到 97.3%, 锌离子残留质量浓度为 0.27 mg/L, 达到国家相应的排放标准;在其他重金属离子共存的条件下, DTC(EDA)对锌离子仍有较高的捕集效果,并且对其他重金属离子也有较好的捕集效果,具有良好的应用前景。

**关键词:**重金属捕集剂;含锌废水;DTC(EDA);捕集效果

**中图分类号:**X781.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)09-0100-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.024

## Treatment of Zn-containing wastewater by heavy metal capturing agent DTC(EDA)

LIU Pei, GE Li-ming, CHENG Zhi, LIU Xian-ming, YANG Xiao-qing

(Taizhou Institute of Sci. & Tech., NJUST, Taizhou 225300, China)

**Abstract:** The heavy metal capturing agent DTC(EDA) is synthesized by using ethylene diamine and carbon disulfide, which is then used to treat Zn-containing wastewater. The influences of DTC(EDA) dosage, reaction time, pH value, flocculants and other factors on the effect of wastewater treatment are systematically investigated. The results show that the capture rate of  $Zn^{2+}$  and the residual concentration of  $Zn^{2+}$  can reach 97.3% and 0.27 mg/L, respectively, which meet the wastewater discharge standard, under the following conditions: 90 mg/L of DTC(EDA), 8 of pH, 35 minutes of the reaction time and 32 mg/L of PAC flocculant. Even under the condition of coexistence of other heavy metal ions, the capturing effects of zinc ion or other heavy metal ions by DTC(EDA) are still higher, suggesting a good application prospect.

**Key words:** heavy metal capturing agent; Zn-containing wastewater; DTC(EDA); trapping effect

随着中国工业的不断发展而产生的重金属污染问题日益严峻,重金属污染已严重地制约了人类的发展以及影响了人类的生存。然而面对重金属废水的大量排放和越来越复杂的水质,常规的处理方法已经无法满足个人以及国家对重金属污染处理的要求<sup>[1]</sup>。所以人类迫切需要一种能降低工业废水中重金属含量,同时又不会造成二次污染的处理方法。DTC类重金属捕集剂具有反应条件温和,合成工艺相对简单,成本低,较宽的 pH 适用范围,能处理大多数重金属离子的优点,因此,该捕集剂在重金属废水处理领域得到了广泛的关注<sup>[2-5]</sup>。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验仪器与药品

**实验仪器:**循环水式多用真空泵、恒温水浴锅、

红外分光光度计、精密显微熔点测定仪、增力电动搅拌机、火焰原子吸收分光光度计、六联搅拌机、pH 计、电子天平、离心机。

**实验药品:**乙二胺、二硫化碳、甲醇、乙醇、丙酮、硫酸锌、聚合氯化铝、氢氧化钠、硝酸、硝酸镍、硫酸铜、硝酸铅、硝酸镉。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 DTC(EDA)的合成

将 10 mL 乙二胺加入到装有 40 mL 水的三颈瓶中,在电动搅拌器搅拌下,用分液漏斗缓慢滴加 20 mL 二硫化碳到三颈瓶中,控制反应温度为 20 ~ 25℃,用玻璃塞塞紧反应烧瓶。二硫化碳滴加完毕后搅拌 2.5 h,停止搅拌后,在室温下静置 2.5 h。静置结束后取出产物,用真空泵抽滤掉剩余的水,再用水和丙酮分别洗涤产物 2 次,得白色 DTC(EDA)粉

末,干燥所制得的产品。

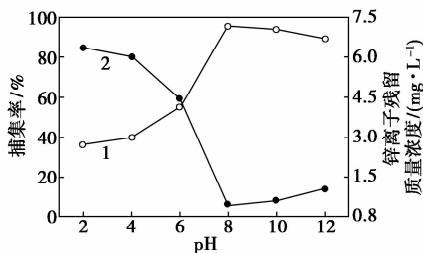
### 1.2.2 DTC(EDA)处理含锌废水

取一定量的锌离子溶液,调节溶液的 pH 后加入一定量的 DTC(EDA),用六联同步自动升降搅拌机快速搅拌一段时间后加入一定量的絮凝剂,然后慢速搅拌一段时间使其充分絮凝,静置一段时间,直到溶液澄清后取上清液用火焰原子吸收分光光度计检测溶液中剩余的  $Zn^{2+}$  浓度。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 pH 的影响

在 DTC(EDA)投加量为 100 mg/L,聚合氯化铝投加量为 40 mg/L,反应时间为 30 min 的条件下,考察 pH 对捕集效果的影响,结果如图 1 所示。



1—捕集率;2—锌离子残留质量浓度

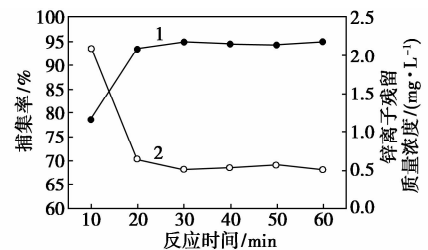
图 1 pH 对锌离子捕集效果的影响

由图 1 可知,当 pH 小于 8,  $Zn^{2+}$  的捕集率随着

pH 的增加而增加;当 pH = 8 时,捕集效果最好;当 pH 在 8 ~ 10 之间,捕集率基本不变;当 pH 大于 10,  $Zn^{2+}$  的捕集率随着 pH 的增加而下降,所以最佳的 pH 范围为 8 ~ 10,最佳 pH 为 8。因为在酸性条件下 DTC(EDA)不易解离,溶液中能与重金属离子结合的基团很少,所以捕集效果不佳;反之,在碱性条件下 DTC(EDA)易解离,溶液中有较多可与重金属离子结合的基团。因此,捕集效果在碱性条件下较好。

### 2.2 反应时间的影响

在 pH 为 8, DTC(EDA)投加量为 100 mg/L,聚合氯化铝投加量为 40 mg/L 的条件下,考察反应时间对捕集效果的影响,结果如图 2 所示。



1—捕集率;2—锌离子残留质量浓度

图 2 反应时间对锌离子捕集效果的影响

由图 2 可知,当反应时间在 10 ~ 20 min 时,  $Zn^{2+}$  的捕集率随着反应时间的增加而迅速增加;当反应时间在 20 ~ 30 min 时,  $Zn^{2+}$  的捕集率随着反应

(上接第 99 页)

- [8] Bai Xi, Shi Qingzhong. Removal of thiocyanate from industrial wastewater by microwave-Fenton oxidation method[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25 (suppl): 201 - 204.
- [9] Wang Nannan, Zheng Tong, Jiang Jiping, et al. Pilot-scale treatment of p-Nitrophenol wastewater by microwave-enhanced Fenton oxidation process; Effects of system parameters and kinetics study[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 351 - 359.
- [10] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84 - 94.
- [11] 林恒, 张晖. 电-Fenton 及类电-Fenton 技术处理水中有机污染物[J]. 化学进展, 2015, 27(8): 1123 - 1132.
- [12] 徐宏. 过碳酸钠在官能团氧化反应中的应用[J]. 化学试剂, 2000, 22(2): 93 - 97.
- [13] Qian H, Zhao Q H, Yang X D, et al. The degradation of organophosphorus pesticides by means of sodium percarbonate[J]. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2008, 2: 13 - 19.
- [14] 杨冰, Pignatello Joseph J, 曲东. 利用固体类 Fenton 试剂降解五氯酚的探讨[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(10): 1914 - 1920.
- [15] Ronald R Navarro, Hiroyasu Ichikawa, Kenji Tatsumi. Ferrite forma-

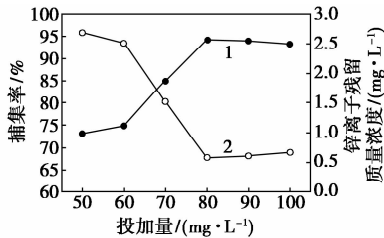
tion from photo-Fenton treated wastewater[J]. Chemosphere, 2010, 80: 404 - 409.

- [16] Pignatello J J, Oliveros E, Mac Kay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(1): 1 - 84.
- [17] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [18] Luo Wei, Zhu Lihua, Wang Nan, et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO<sub>3</sub> as a reusable heterogeneous fenton-like catalyst[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(5): 1786 - 1791.
- [19] 赵红坤. 过碳酸钠分解动力学研究[D]. 郑州: 郑州工业大学硕士学位论文, 1998.
- [20] Fu Xiaori, Gu Xiaogang. Benzene depletion by Fe<sup>2+</sup>-catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 267: 25 - 33.
- [21] 高迎新. Fenton 体系氧化吸附机理研究及在采油污水处理中的应用[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心博士学位论文, 2003.
- [22] Chou Y C, Lo S H, Jeff Kuo, et al. A study on microwave oxidation of landfill leachate—Contributions of microwave-specific effects[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 79: 246 - 247. ■

时间的增加而缓慢增加;当反应时间达到 30 min 后,  $Zn^{2+}$  的捕集率基本保持不变。因此, DTC(EDA) 捕集  $Zn^{2+}$  的最佳反应时间为 30 min。

### 2.3 DTC(EDA) 投加量的影响

在 pH 为 8, 聚合氯化铝投加量为 40 mg/L, 反应时间为 30 min 的条件下, 考察 DTC(EDA) 投加量对捕集效果的影响, 结果如图 3 所示。



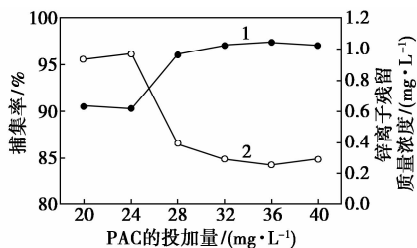
1—捕集率;2—锌离子残留质量浓度

图 3 DTC(EDA) 投加量对锌离子捕集效果的影响

由图 3 可知, 当 DTC(EDA) 投加量小于 80 mg/L 时, 随着 DTC(EDA) 投加量的增加, 捕集率显著地增加; 当 DTC(EDA) 投加量大于 80 mg/L 时, 捕集率基本保持不变。由此可知, DTC(EDA) 的最佳投加量为 80 mg/L。

### 2.4 絮凝剂的影响

在 pH 为 8, DTC(EDA) 投加量为 80 mg/L, 反应时间为 30 min 的条件下, 考察 PAC 投加量对捕集效果的影响, 结果如图 4 所示。



1—捕集率;2—锌离子残留质量浓度

图 4 聚合氯化铝的投加量对锌离子捕集效果的影响

由图 4 可知, 当聚合氯化铝的投加量小于 28 mg/L 时, 捕集率随着聚合氯化铝投加量的增加而明显增加; 当聚合氯化铝的投加量在 28 ~ 32 mg/L 之间时, 投加量为 32 mg/L 时的捕集率优于投加量为 28 mg/L 的捕集率; 当聚合氯化铝的投加量大于 32 mg/L 时, 捕集率基本保持不变。因此, 聚合氯化铝的最佳投加量为 32 mg/L。

### 2.5 正交实验

根据单因素实验所得结论, 选取 DTC(EDA) 的

投加量为 70、80、90 mg/L, pH 为 7、8、9, 反应时间为 25、30、35 min, 以及聚合氯化铝的投加量为 28、32、36 mg/L, 采用 4 因素 3 水平的  $L_9(3^4)$  正交表进行正交实验, 正交实验结果如表 1 所示。

表 1 正交实验结果

试验号	DTC(EDA)的投加量/( $mg \cdot L^{-1}$ )	pH	反应时间/min	PAC的投加量/( $mg \cdot L^{-1}$ )	锌离子残留质量浓度/( $mg \cdot L^{-1}$ )
1	70	7	25	28	1.05
2	70	8	30	32	0.71
3	70	9	35	36	0.84
4	80	7	30	36	1.01
5	80	8	35	28	0.64
6	80	9	25	32	0.78
7	90	7	35	32	0.47
8	90	8	25	36	0.33
9	90	9	30	28	0.67
均值 1	0.87	0.84	0.72	0.79	
均值 2	0.81	0.56	0.80	0.65	
均值 3	0.49	0.76	0.65	0.73	
极差 R	0.38	0.28	0.15	0.14	

由表 1 可得出以下结论:

由极差可以看出, 各因素对捕集效果影响程度的顺序为: DTC(EDA) 投加量 > pH > 反应时间 > 絮凝剂投加量。

最佳反应条件是: DTC(EDA) 的投加量为 90 mg/L, pH 为 8, 反应时间为 35 min, PAC 的投加量为 32 mg/L。在此条件下, DTC(EDA) 对锌离子的捕集率可达 97.3%, 残留的锌离子质量浓度为 0.27 mg/L, 满足电镀污染物排放标准 (GB 21900—2008) 中规定的排放标准。

### 2.6 锌离子初始质量浓度的影响

在 pH 为 8, 按锌离子质量浓度投加相应质量浓度的 DTC(EDA), 反应时间为 35 min 的条件下, 考察锌离子初始质量浓度对捕集效果的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 5 组实验的捕集效果差别不大, 基本保持在一个较高的水平。由此可以得出, 锌离子的初始质量浓度不影响 DTC(EDA) 对锌离子的捕集效果。这意味着 DTC(EDA) 可以处理不同质量浓度的含锌废水, 为应用于实际工业废水提供

参考依据。

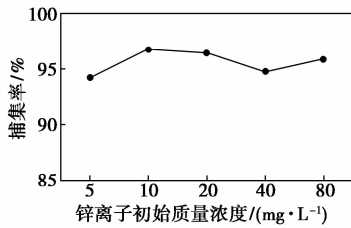


图5 不同锌离子初始质量浓度对捕集效果的影响

## 2.7 其他重金属离子的影响

在 pH 为 8, DTC(EDA) 投加量为 90 mg/L, 絮凝剂投加量为 32 mg/L, 反应时间为 35 min 的条件下, 考察其他重金属离子对捕集效果的影响, 结果如表 2 所示。

表2 其他重金属离子共存条件下对锌离子捕集效果的影响

废水种类	重金属离子	初始质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	处理后残留离子质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	捕集率/%
单一重金属废水	Zn <sup>2+</sup>	10	0.31	96.9
混合重金属废水	Cu <sup>2+</sup>	10	0.91	90.9
	Pb <sup>2+</sup>	10	0.51	94.9
	Ni <sup>2+</sup>	10	0.31	96.9
	Zn <sup>2+</sup>	10	0.44	95.6
	Cd <sup>2+</sup>	10	0.52	94.8

由表 2 可以看出, 在其他重金属离子共存和单一锌离子 2 种条件下, DTC(EDA) 对锌离子的捕集效果基本相同。其他重金属离子共存的条件下, DTC(EDA) 不仅对锌离子有较高的捕集效果, 而且对其他重金属离子也有较高的捕集效果。由此可以得出: 其他重金属离子基本不对 DTC(EDA) 捕集锌离子产生干扰, 并且在共存条件下, 捕集剂对其他重金属离子也有较高的捕集效果。

## 2.8 Zn-DTC 沉淀物在不同 pH 条件下的稳定性实验

在 pH 为 8, DTC(EDA) 投加量为 90 mg/L, PAC 投加量为 32 mg/L, 反应时间为 35 min 的条件下, 考察 Zn-DTC 沉淀物在不同 pH 条件下的稳定性, 结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出, 在酸性条件下锌离子溶出量比在碱性条件下大; 在 pH = 8 时, 锌离子溶出量最小。说明 Zn-DTC 沉淀物在碱性条件下比在酸性条

件下稳定, 且在 pH = 8 时, Zn-DTC 沉淀物的稳定性最好。

表3 锌离子的溶出性

溶液的 pH	溶出的锌离子质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	锌离子溶出量/(mg·g <sup>-1</sup> )
2	1.69	0.085
4	1.66	0.083
6	1.59	0.080
8	0.17	0.009
10	0.90	0.045
12	1.36	0.068

## 3 结论

各因素对 DTC(EDA) 捕集效果影响程度的顺序为: DTC(EDA) 投加量 > pH > 反应时间 > PAC 投加量。DTC(EDA) 处理含锌废水的最佳反应条件是: DTC(EDA) 投加量为 90 mg/L, pH 为 8, 反应时间为 35 min, PAC 投加量为 32 mg/L。在此条件下, DTC(EDA) 对锌离子的捕集率可达 97.3%, 残留的锌离子质量浓度为 0.27 mg/L, 满足电镀污染物排放标准(GB 21900—2008)中规定的排放标准。

DTC(EDA) 对一定质量浓度范围(5 ~ 80 mg/L) 内的锌离子均有较高且基本相同的捕集效果, 由此可知, 锌离子的初始质量浓度基本不影响 DTC(EDA) 对锌离子的捕集效果。

在其他重金属离子共存的条件下, DTC(EDA) 对锌离子仍然具有较高的捕集效果, 且对其他重金属离子也有较好的捕集效果。

Zn-DTC 沉淀物在碱性条件下比在酸性条件下稳定; 在 pH = 8 时, Zn-DTC 沉淀物的稳定性最好。

## 参考文献

- [1] 朱明亮. 重金属离子捕集剂合成及其在含铜废水处理中的应用研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2012.
- [2] 郑怀礼, 陈春艳, 岳虎秀, 等. 重金属离子捕集剂 DTC(EDA) 的合成及其应用[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 765-767.
- [3] 张浩勤, 黄满满, 张晓飞, 等. 新型重金属捕集剂 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.
- [4] 李清峰, 赖水秀, 杨岳平. DTC 类重金属捕集剂对 Cu<sup>2+</sup> 去除的实验研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2014, 41(1): 78-81.
- [5] 曹阳, 黄娟, 纪晓红, 等. 二硫代氨基甲酸盐重金属捕集剂对废水中镉捕集的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(5): 38-40. ■