



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202108152

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

易爽, 刘牡丹, 宋卫锋, 等. 高效重金属捕集剂 TDTC 对络合铜的去除性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(12): 3844-3853.

YI Shuang, LIU Mudan, SONG Weifeng, et al. The performance of highly-efficient dithiocarbamate-based heavy metal chelating agent on complex copper removal[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(12): 3844-3853.

高效重金属捕集剂 TDTC 对络合铜的去除性能

易爽^{1,2,3,4}, 刘牡丹^{2,3,4}, 宋卫锋^{1,✉}, 包炳钦^{1,2,3,4}, 冯嘉颖^{2,3,4}

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

2. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广州 510000

3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510000

4. 广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室, 广州 510000

第一作者: 易爽(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 重金属废水治理。E-mail: 597049335@qq.com

✉通信作者: 宋卫锋(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染治理。E-mail: weifengsong@gdut.edu.cn

摘要 传统化学沉淀法存在对酸性及低浓度的络合态重金属去除率低的问题, 为解决此问题, 以三乙烯四胺、二硫化碳为原料合成了重金属捕集剂 N,N-双(二硫代羧基)三乙烯四胺(TDTC), 并采用红外光谱等分析方法对其结构和主要官能团进行了表征。以酒石酸铜、柠檬酸铜和 EDTA 铜 3 种络合铜为去除对象, 研究了 TDTC 对络合铜的去除性能及去除机理。结果表明, 在 pH 为 3.0~9.0、TDTC 投加量为 1 mmol·L⁻¹、Cu 质量浓度为 50 mg·L⁻¹、PAM 投加量为 1 mg·L⁻¹ 条件下, Cu 去除率可达到 99.6% 以上。进一步的沉淀表征分析结果表明, TDTC 对络合 Cu 的去除过程存在螯合配位反应, 具有与相应络合剂的竞争优势, 能够把 Cu 从相应的络合剂中脱除并形成难溶的螯合沉淀, 从而实现废水中 Cu 的有效去除。以上研究结果可为利用特异重金属捕集剂去除重金属的工程实践提供参考。

关键词 重金属捕集剂; 络合 Cu; 螯合; 去除机理

电镀、化学镀等表面处理过程产生的废水中通常含有铬、锌、铜、镍等重金属及氰化物等污染物, 必须对其进行严格处理^[1]。铜是主要镀种之一, 含铜废水主要来自镀件漂洗, 其中含有大量铜和有机污染物^[2]。电镀过程中广泛使用的络合剂(乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸、酒石酸)会与铜形成稳定性高且形态复杂的络合铜^[3], 如 EDTA-Cu 稳定常数比 Cu(OH)₂ 高 5 个数量级^[4]。络合态重金属多数具有很高的水溶性, 且在广泛的 pH 范围内能够稳定存在, 使得铜难以从废水中有效去除^[5]。以碱沉淀法和硫化物沉淀法为代表的化学沉淀法是目前广泛使用且经济性较好的方法^[6-9], 但在铜浓度较低时效果不佳, 且沉淀物在酸性条件下不稳定。吸附法^[10-12]、电解法^[13]、离子交换法^[14-15]、高级氧化还原法^[16-18]等其他方法也存在成本较高、再生困难等问题。因此, 废水中络合铜的有效、经济去除是一个亟待解决的问题。

重金属捕集剂能与废水中的重金属或络合态重金属迅速发生螯合作用, 产生难溶的螯合沉淀, 具有反应速率快、沉淀物稳定、选择性好的优点, 已成为重金属污染处理领域关注的热点, 具有广泛的应用前景^[19-22]。在重金属捕集剂中, 二硫代氨基甲酸盐(DTC)类捕集剂使用广泛。谭聪

收稿日期: 2021-08-25; 录用日期: 2021-10-31

基金项目: 广东省科学院发展专项资金项目(2021GDASYL-20210103058)

等^[23]用二硫化碳、碳酰肼为原料, 合成了重金属捕集剂 DT-SC, 对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率均在 90% 以上。张翔等^[24]采用二并哌嗪、二硫化碳等在碱性条件下合成重金属捕集剂 TDDP, 在最佳反应条件下对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 去除率均超过 96%, 对 Zn^{2+} 去除率也超过 91%。二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC)、SDDC^[25] 等小分子螯合剂及二硫代羧基化羟甲基聚丙烯酰胺 (DTMPAM)^[26]、聚-二硫代氨基甲酸铵 (PADTC)^[27] 等高分子螯合剂, 对 Cu 具有良好的去除性能。其中高分子螯合剂沉降性能较好, 但其较大的空间位阻使得 DTC 基团利用率较低, 且存在成本较高的问题^[28]。同时, 小分子螯合剂 DTC 基团利用率相对较高, 但含有单个螯合基团的小分子螯合剂去除能力有限。分子质量大小适当并拥有多个 DTC 基团的螯合剂可提升捕集效率和去除性能。因此, 采用三乙烯四胺等为原料合成多硫代氨基羧基基团的重金属捕集剂, 一方面可提升二硫代羧基的数量, 去除能力显著增强; 另一方面具有适当分子链长, 可降低空间位阻, 使得基团利用效率进一步提升。综上所述, 本文以三乙烯四胺等为原料, 在操作简单、条件温和的条件下合成重金属捕集剂 N, N-双(二硫代羧基)三乙烯四胺 (TDTC), 对 EDTA-Cu 等具有优异的去除效果, 以为含铜废水的高效处理提供参考。

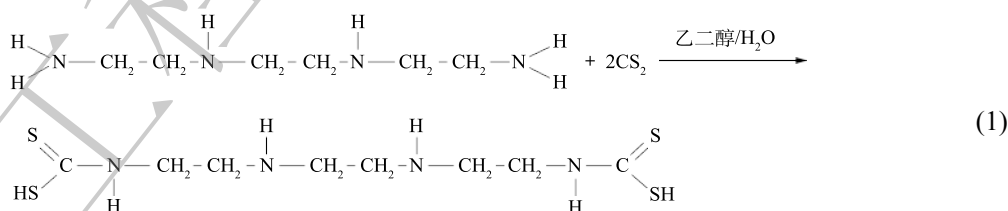
1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用聚丙烯酰胺 (PAM, MW 300 万) 购于天津市大茂化学试剂厂, 氢氧化钠 (NaOH)、乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酒石酸钾钠 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 均购于广州化学试剂厂, 三乙烯四胺 (TETA)、二硫化碳 (CS_2) 均购于上海阿拉丁公司, 试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1) TDTC 的合成。向有冷凝和搅拌装置的 250 mL 三颈烧瓶中加入一定量的混合溶剂 ($V_{\text{乙二醇}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1$), 加入 TETA 0.1 mol (14.98 mL), 冰水浴条件下中慢速滴加 CS_2 0.23 mol (13.86 mL), 滴加完成后升至室温, 恒温水浴条件下反应 2 h, 抽滤, 用无水乙醇和去离子水洗涤产品 2~3 次, 干燥至恒重, 得到微溶于水的淡黄色粉末 N, N-双(二硫代羧基)三乙烯四胺, 即 TDTC。重金属捕集剂 TDTC 制备反应如式 (1) 所示。



2) 模拟废水的配制。按照络合剂与 Cu 摩尔比为 1:1 称取适量的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA) 与酒石酸钾钠 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, TA) 与五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 配制乙二胺四乙酸二钠络合铜 (EDTA-Cu)、柠檬酸络合铜 (CA-Cu)、酒石酸络合铜 (TA-Cu) 3 种模拟废水。

3) 络合 Cu 去除实验。在室温条件下, 在 150 mL 烧杯中分别加入 100 mL Cu 质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA-Cu、CA-Cu、TA-Cu 溶液, 调节 pH, 添加一定量 TDTC 固体, 置于搅拌器中快速 ($300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 搅拌, 然后液体投加 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PAM, 慢速 ($70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 搅拌一定时间, 静置 10 min, 取液面下 2 cm 处上清液, 上清液中残留的 Cu 浓度用原子吸收分光光度计测定, Cu 去除率根据式 (2) 进行计算。

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为去除率, %; C_0 为溶液中 Cu 的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_1 为处理后溶液中 Cu 的剩余质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 分析方法

pH 采用酸度计 (雷磁 pHs-25) 测定; Cu 浓度采用火焰原子吸收分光光度计 (WFX-110B, 检出限 $0.006 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 北分瑞利) 测定; TDTC 及其沉淀表面形态观察使用扫描电子显微镜 (Hitachi S4800, 日本日立); TDTC 捕集重金属前后红外光谱采用 KBr 压片法在傅立叶红外光谱仪 (Nicolet 670, 美国 Thermo Fisher) 上完成; XPS 测试使用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Scientific K-Alpha+, 美国 Thermo Fisher); 捕集剂与螯合产物元素分析采用有机元素分析仪 (Vario MACRO cube, 德国 Elementar) 测定碳、氢、氮、硫含量。

2 结果与分析

2.1 TDTC 投加量对络合 Cu 去除效果的影响

在 PAM 添加量为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间 5 min、静置 10 min、溶液 pH 为 4.0、Cu 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 加入不同量的重金属捕集剂, 络合 Cu 的去除率变化如图 1 所示。由图 1 可知, 当 TDTC 投加量 $< 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 3 种络合 Cu 的去除率随 TDTC 投加量增加而持续增加; 当捕集剂达到 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 络合 Cu 去除率基本稳定, 达到 99.6% 以上, 此时反应体系中的 Cu 质量浓度均在 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。此外, TDTC 对 3 种络合态 Cu 均有较好的去除效果, 二硫代羧基对于 Cu 的络合能力强于 TA、CA、EDTA。在 TDTC 投加量相同的情况下, Cu 去除率由高到低为 TA-Cu > CA-Cu > EDTA-Cu。

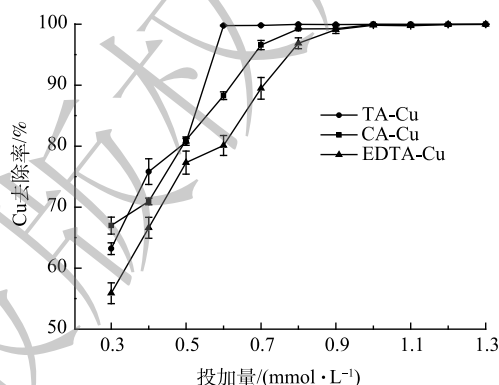


图 1 TDTC 投加量对络合 Cu 去除的影响

Fig. 1 Effect of TDTC dosage on complex copper removal capacity

这是因为 3 种络合剂与 Cu 形成络合物的稳定常数由低到高为 TA-Cu < CA-Cu < EDTA-Cu^[29], TDTC 在与络合剂的配位竞争中络合剂的稳定常数越小, TDTC 竞争越占优势, 螯合沉淀效率越高, 因此, 同等投加量的 TDTC 对稳定常数小的络合 Cu 去除效果更好。继续增加投加量, 去除率有一定上升, 但幅度不大, 投加量过高造成水中 COD 由 $170 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $407.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 同时会导致处理成本的上升, 所以选定 TDTC 最佳投加量为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2 初始 pH 对络合 Cu 去除效果的影响

初始 pH 对 TDTC 捕集重金属离子效果影响较大。在 PAM 投加量为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TDTC 投加量为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间 5 min、静置 10 min、Cu 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl/NaOH 调节体系初始 pH, 初始 pH 对络合 Cu 去除率影响结果如图 2 所示。投加捕集剂之前

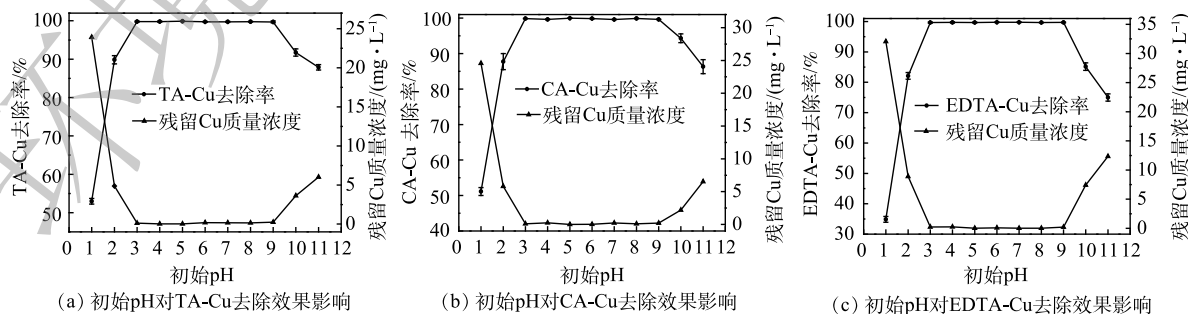
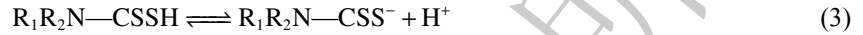


图 2 初始 pH 对络合 Cu 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of system initial pH on complex copper removal capacity

先分别调节反应体系 pH 为 1.0~11.0, 没有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀物的形成, 表明 TA-Cu、CA-Cu、EDTA-Cu 在酸性和碱性条件下处于稳定状态, 碱沉淀法不能处理含络合铜废水。由图 2 可知, 当 pH 为 3.0~9.0 时, 残留 Cu 质量浓度均在 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 达到排放标准要求; 当 $\text{pH}<3.0$ 或 $\text{pH}>9.0$, 即强酸或强碱情况下去除效果明显下降。初始 pH 会影响 TDTC 的电离平衡, 当 $\text{pH}>11.0$ 时, 3 种络合态 Cu 的去除率均有下降, 处于在 90% 以下。这是因为 pH 的持续上升会使式 (3) 中的平衡向右移动, 可使更多的二硫代羧基失去质子而呈离子化状态, 更容易与 Cu^{2+} 螯合, 但在强碱情况下, 络合剂与 Cu^{2+} 的配合物稳定性更强, 不利于捕集。



如柠檬酸在溶液中有 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 4 种形态, 对应的电离常数分别为 $\text{p}k_1=3.13$ 、 $\text{p}k_2=4.76$ 、 $\text{p}k_3=6.40$ 。在碱性条件下, 柠檬酸的酸效应减弱, 与 Cu^{2+} 形成的络合物更加稳定, 导致去除效率下降; 当 $\text{pH}<3.0$ 时, 式 (3) 中的电离平衡左移, 产生的离子化二硫代羧基减少, 不利于对 Cu^{2+} 的捕集, 且基团中的螯合位点相较于 Cu^{2+} 更易与 H^+ 结合, 带正电荷的 $-\text{N}^+\text{HR}_2$ 与二硫代羧酸形成内盐, 导致 Cu^{2+} 去除率下降^[30-31]。实际重金属废水多为酸性, TDTC 处理含铜废水无需调节 pH 至中性或碱性, 处理后的溶液也便于回用, 适用范围广, 比传统化学沉淀法具有明显优势。

2.3 反应时间对络合 Cu 去除效果的影响

采用 100 mL 络合 Cu 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验废水, TDTC 投加量为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节 $\text{pH}=4.0$, PAM 添加量为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节搅拌速度为慢搅 ($70 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 搅拌 0~10 min, 以探究反应时间对络合 Cu 去除效率的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 前 30 s 时间段内络合 Cu 的去除率为 70%~90%。这可能因为该阶段捕集剂与络合剂处于对 Cu^{2+} 的螯合竞争, Cu^{2+} 从络合物中释放出来并立即形成螯合物。在前 3 min, Cu 去除率随反应时间的延长而提高, 然后去除率逐渐趋于稳定, TDTC 与络合 Cu 的反应基本完成, Cu 去除率在 99.8% 以上; 在反应时间大于 10 min 后, Cu 去除率稍有下降, 这可能是因为长时间搅拌会导致已形成的絮体破碎, 从而影响出水水质。考虑到实际应用中的成本因素, 选取反应时间为 3 min。

2.4 絮凝剂对络合 Cu 去除效果的影响

取 100 mL、 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 3 种络合 Cu 模拟废水, 在 pH 为 4.0, TDTC 投加量为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 5 min, 静置 10 min 的条件下, 加入不同量的絮凝剂 PAM, 以探究絮凝剂 PAM 在对络合 Cu 去除的影响。由图 4 可知, 在不添加絮凝剂 PAM 的情况下, EDTA-Cu、CA-Cu 与 TA-Cu 的去除率分别为 95.63%、96.17% 和 96.32%, 沉降性能较没有添加絮凝剂 PAM 时弱。随着絮凝剂用量的增加, 3 种络合铜的去除率随之

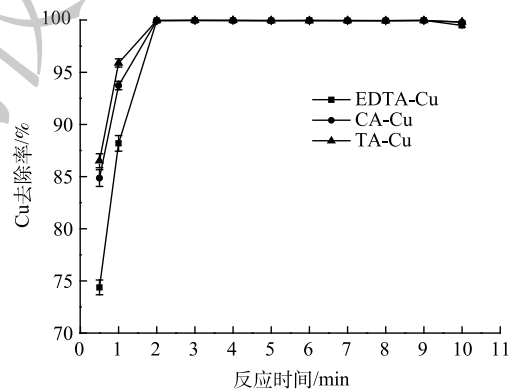


图 3 反应时间对络合 Cu 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on complex copper removal capacity

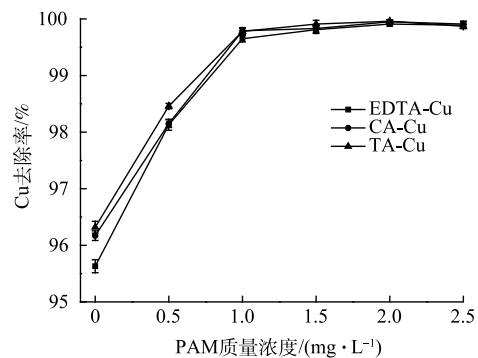


图 4 絮凝剂投加量对络合 Cu 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of PAM dosage on complex copper removal capacity

增大,这可能是部分捕集剂在将Cu从络合剂中捕集出来后,形成的细小微粒没有与絮体一同沉降去除,而PAM与细小悬浮颗粒物通过架桥作用连接形成大絮体从而使该部分得以去除。当PAM添加量为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,3种络合Cu的去除率均在99.6%以上,且趋于稳定。综合考虑经济成本,选用PAM最佳用量为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.5 TDTC与Cu螯合机理

1) TDTC及其捕集产物的表面形态。通过扫描电镜观察TDTC及其捕集产物的表面形态。图5(a)为TDTC固体的SEM图,图5(b)、图5(c)和图5(d)为3种螯合沉淀的SEM图。由图5(a)可看出,捕集剂形态不规则,其表面光滑,比表面积大,结构紧密,层次堆积明显。由图5(b)、图5(c)与图5(d)可看出,相较于图5(a)中的TDTC,反应后生成的螯合沉淀形态不规则,表面变得相对粗糙,颗粒之间结合更加紧密。这是由TDTC将络合Cu中的Cu有效捕集出来所致。而3种沉淀形态的差异可能是由于TDTC在与不同络合Cu反应过程中,因不同络合剂络合能力大小不一,用于争夺Cu所用的TDTC量会有差异,导致形成沉淀的形态不同。

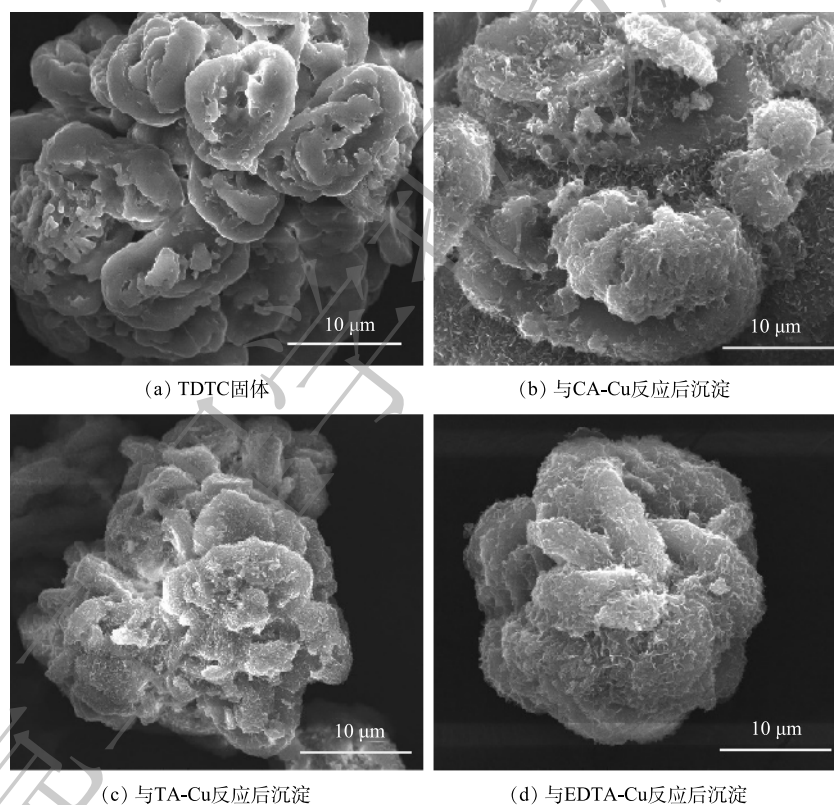


图5 TDTC和螯合物的表面形态

Fig. 5 SEM images of TDTC and chelate precipitates

2) TDTC元素分析。由表1中数据计算可得,TDTC中C、H、N和S的摩尔比接近于4:9:2:2的理论比值。结合上述分析结果,可以认为有效合成了TDTC,化合物为 $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2$ 。产品中C、S超过理论值,说明产品不纯,还含有一定量杂质,推测其可能是 CS_2 等反应物。

3) 红外光谱分析。在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 对TDTC

表1 TDTC的元素分析

Table 1 Elementary analysis of TDTC

元素	比例/%	物质的量相对值
C	33.97	1.91
H	3.28	3.96
N	18.64	0.9
S	40.75	1.1

进行红外光谱扫描, 结果如图 6 所示。2937 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动, 低于 3000 cm^{-1} , 该吸收峰为 C—H 的饱和吸收峰^[32]; 2854 cm^{-1} 处为 —CH₂ 的对称伸缩振动峰^[33]; 2557 cm^{-1} 处为 —SH 的振动伸缩峰^[34]; 1633 cm^{-1} 处为 N—H 的变形振动峰^[31]; 1459 cm^{-1} 处为 N—CS₂ 的伸缩振动吸收峰, 此峰介于 C—N 单键 (1300 cm^{-1}) 和 C=N 双键 (1600 cm^{-1}) 之间, 具有部分双键性质^[35]; 1243 cm^{-1} 处有 C=S 特征吸收峰; 在 1110、993、941 cm^{-1} 处有 C—S 的振动伸缩峰, 低于 C=S 双键的特征吸收 (1501~1200 cm^{-1}), 高于 C—S 单键的特征吸收 (600~700 cm^{-1}), 且为强吸收峰, 具有部分双键性质^[36-37]。以上结果说明反应产物含有二硫代氨基羧基基团。

在上述最佳处理条件下, 将捕集剂与 3 种模拟络合 Cu 废水反应得到棕红色沉淀, 对其进行红外光谱表征, 结果见图 7。由图 7 可知, 3 种沉淀的红外谱图在强度及峰位上的表现差异不大, 表明产生的 3 种沉淀在官能团类型大体上是一致的, 而 TA、CA、EDTA 3 种络合剂官能团并不完全一致。由此可以推断, 在螯合反应过程中产生的最终沉淀物不含各种络合剂, 也可能是由于捕集剂和络合剂中部分官能团吸收峰重叠所致。

比较图 6 与图 7 结果可见, 捕集剂在 1459 cm^{-1} 处的 N—CS₂ 的伸缩振动吸收峰发生位移至 1463 cm^{-1} 处且吸收峰强度减小, 2557 cm^{-1} 处的 —SH 特征吸收峰在与络合 Cu 反应之后消失, 1110、993、941 cm^{-1} 处的 C—S 振动伸缩峰与 1243 cm^{-1} 处的 C=S 特征吸收峰强度有所降低。以上峰变化的结果表明, 反应的主要基团 —CSS 与络合剂上的 Cu 发生螯合反应, S 的电负性减小, —CSS 的共轭体系发生改变。同时, 1459 cm^{-1} 处的 N—CS₂ 的伸缩振动吸收峰的位移与 1633 cm^{-1} 处的 N—H 峰强的变化可能是由于 N 与 Cu 形成配位键所致。

4) XPS 分析。利用 XPS 来分析 TDTc 及其捕集 3 种不同络合 Cu 前后表面化学组成与结构变化及键合机理。图 8 为 TDTc 及 3 种螯合沉淀的 XPS 谱图, 图 9 和图 10 为 TDTc 及 3 种螯合沉淀的 S2p、N1s 的 XPS 高分辨能谱图。由图 8 可知, 在 TDTc 与 CA-Cu、TA-Cu 与 EDTA-Cu 反应形成沉淀的宽谱扫描能谱中均出现 Cu2p3 峰信号, 而 TDTc 固体没有相应的峰, 表明 TDTc 在与络合剂对 Cu 的竞争中成

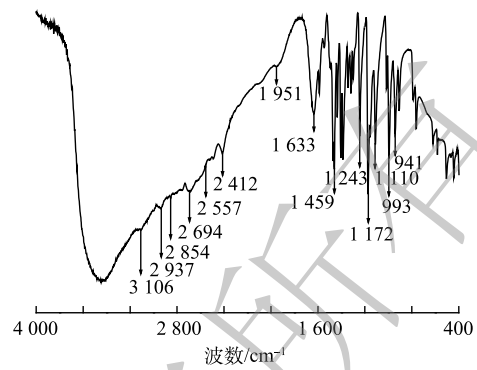


图 6 TDTc 红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectrum of TDTc

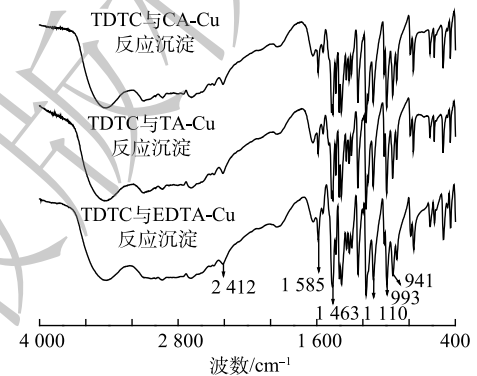


图 7 3 种螯合沉淀物的红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectra of TDTc and chelate precipitations

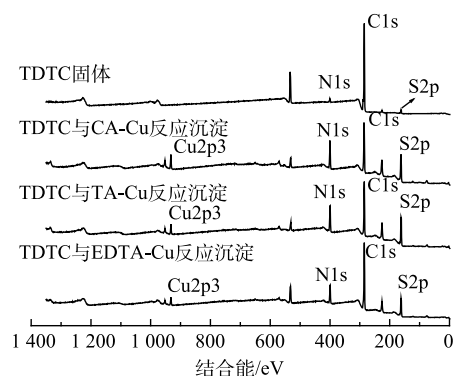


图 8 TDTc 及 3 种螯合沉淀的 XPS 能谱图

Fig. 8 XPS spectra of TDTc and chelate precipitates

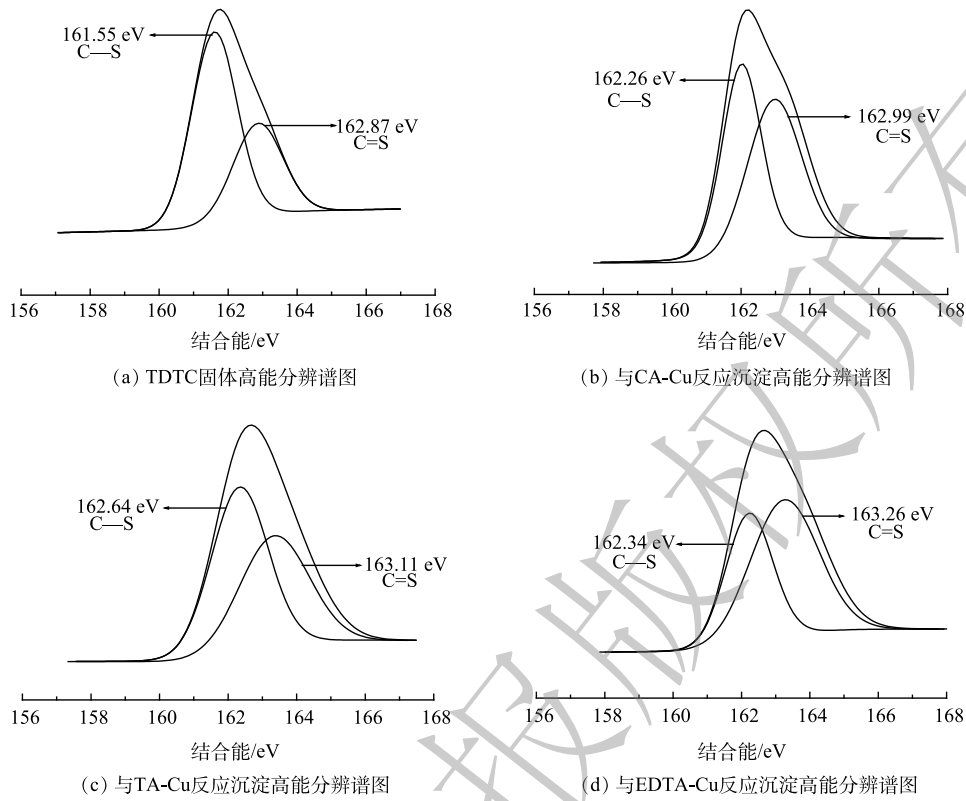


图9 S2p的XPS高分辨能谱图

Fig. 9 The high-resolution core-level spectra of S2p

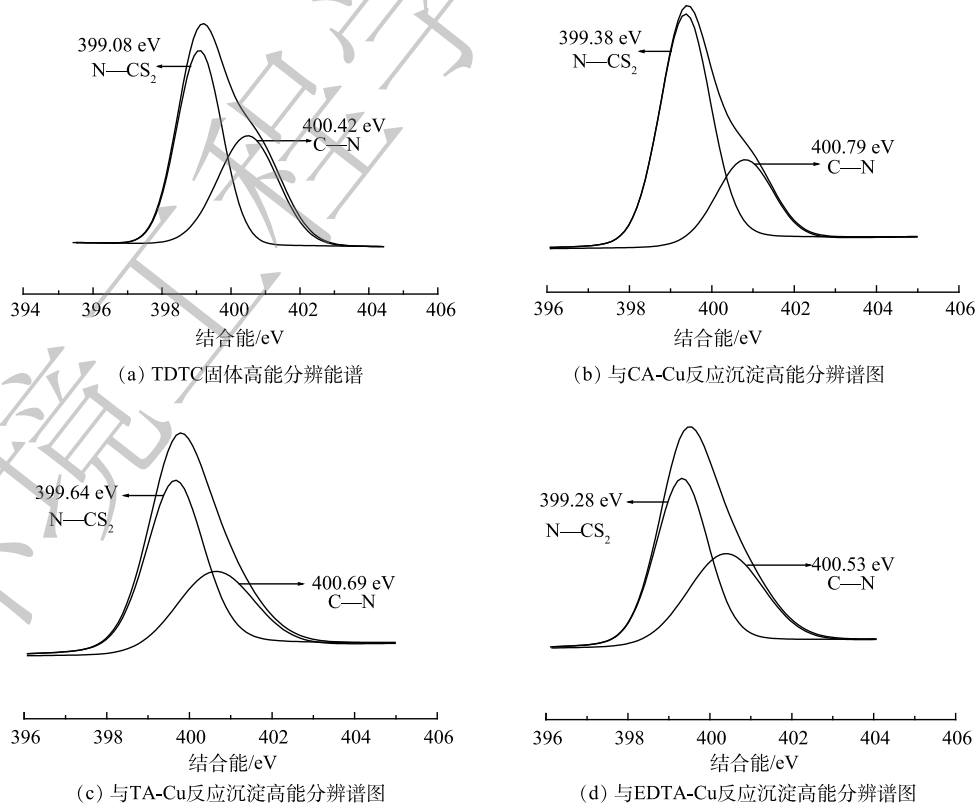


图10 N1s的XPS高分辨能谱图

Fig. 10 The high-resolution core-level spectra of N1s

功将 Cu 螯合。由图 9 可知, TDTC 与 TDTC-Cu 中二硫代羧基基团 C—S 键的 S2p 结合能分别为 161.55 eV 和 162.64、162.26、162.34 eV, 捕集后产生的 3 种沉淀 S2p 的结合能都大于前者。这是因为 TDTC-Cu 中二硫代氨基羧基中 C—S 的 S 原子螯合过程中向 Cu 贡献了电子, 使反应后结合能升高^[38]。TDTC 和 TDTC-Cu 中二硫代羧基中 C=S 的 S2p 结合能分别为 162.87 eV 和 163.11、162.99、163.26 eV, 变化很小, 说明 DTC 中 C=S 键也较微弱地参与了与 Cu 的螯合过程。图 10 中 N1s 高分辨率能谱图由 N—CS₂ 和 C—N 2 个峰组成, TDTC 与 TDTC-Cu 中 N—CS₂ 键的结合能分别为 399.08、399.64、399.38 和 399.28 eV, TDTC 与 TDTC-Cu 中 C—N 键中 N1s 结合能分别为 400.42、400.79、400.69 与 400.53 eV, 后者结合能相较于前者稍有增加。这表明 DTC 基团中的 N 原子与 Cu 之间可能存在一定的配位作用, 致使 N 原子上的电子向 Cu 移动。以上结果表示 TDTC 在与络合 Cu 反应过程中 S、N 与 Cu 存在配位作用, 并主要通过二硫代羧基的螯合配位作用将 Cu 捕集, 与红外光谱分析结果基本一致。

2.6 与其他 DTC 类捕集剂对铜去除效果的比较

本研究中合成的 TDTC 与其他研究中的重金属捕集剂的比较见表 2。由表 2 可见, 虽然本研究中初始铜浓度较高, 但捕集剂与铜的质量比较低, 质量比也更能说明其捕集性能。TDTC 表现出更突出的捕集性能, 在较宽 pH 范围内 TDTC 对络合 Cu 的去除率达 99.6% 以上, 而表中其他捕集剂均在 90% 以下。

表 2 TDTC 与其他重金属捕集剂去除效果对比

Table 2 Comparison of heavy metal removal effect between TDTC and other sulfur-containing heavy metal chelation agents

捕集剂种类	Cu 形态	Cu 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	pH	投加质量比	去除率/%	文献来源
DDTC	EDTA-Cu	5	3.0	DDTC/Cu=5.4:1	30~35	[39]
DTMPAM	EDTA-Cu	25	3.0	DTMPAM/Cu=9:1	65~70	[26]
DTC-S	EDTA-Cu	5	9.0	DTC-S/Cu=6:1	85~90	[40]
TDTC	EDTA-Cu	50	3.0~9.0	TDTC/Cu=6:1	>99.6	本研究

二硫代羧酸盐与铜配位时, 1 个 Cu²⁺需要 2 个二硫代羧基。DDTC 与 DTC-S 属于小分子螯合剂, 螯合基团数量为 1。以 DDTC 为例, 与铜形成 C₉H₂₀N₂S₄Cu 的类双环结构, 其中 C=S 中的 S 也会微弱参与螯合, 在质量比接近情况下, TDTC 较 DDTC 二硫代羧基相对量增加, 与 Cu 发生螯合作用的官能团变多, 更利于 Cu 的去除。此外, 拥有多个螯合官能团比只含有单个螯合团的捕集剂产生的絮体更大, 提升了去除效率。DTMPAM 为高分子螯合剂, 聚合长链上有多个螯合基团, 但在投加量大于 TDTC 情况下去除率只有 70% 左右。这可能是其部分螯合基团因空间位阻未能与金属螯合, 没有充分反应, 导致利用率不高。相比之下, 1 个 TDTC 分子可以提供 2 个二硫代羧基参与螯合成环, 捕集性能得以提高。在 TDTC 与铜原子螯合时, 推测其两端的二硫代羧基分别与 2 个 Cu²⁺配位, 这一点尚需进一步深入研究。

3 结论

1) 采用三乙烯四胺和 CS₂ 为原料, 在混合溶剂中 ($V_{\text{乙二胺}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1$) 合成重金属捕集剂 TDTC, 产物为淡黄色粉末固体。TDTC 分子中含有多个二硫代氨基羧基基团, 可有效提高重金属捕集效率。

2) 在 pH 为 3.0~9.0、TDTC 为 1 mmol·L⁻¹、PAM 为 1 mg·L⁻¹、反应时间为 3 min 的条件下, 3 种初始质量浓度为 50 mg·L⁻¹ 的络合 Cu 溶液中, Cu 去除率达到 99.6% 以上, 络合态 Cu 可被 TDTC 有效去除, 残留 Cu 质量浓度均小于 0.2 mg·L⁻¹, 符合水污染物特别排放要求中关于 Cu 的排放限值要求。

3) TDTC 捕集络合 Cu 主要通过与其原有络合剂竞争及二硫代羧基与 Cu 螯合, 将可溶性的络合 Cu 变为难溶的沉淀物而去除。

参考文献

- [1] NGAH W S W, HANAFIAH M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 3935-3948.
- [2] 王蓬勃, 李金花, 周保学, 等. 电镀含铜废水的资源化回收利用[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(S2): 184-187.
- [3] 杨世迎, 薛艺超, 王满倩. 络合态重金属废水处理: 基于高级氧化技术的解络合机制[J]. *化学进展*, 2019, 31(8): 1187-1198.
- [4] SHAN C, Xu Z, ZHANG X L, et al. Efficient removal of EDTA-complexed Cu(II) by a combined Fe(III)/UV/alkaline precipitation process: Performance and role of Fe(II)[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 1235-1242.
- [5] 曹海峰. 络合态重金属废水处理技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2015, 35(11): 14-17.
- [6] FU F L, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92: 407-418.
- [7] HU H M, LI X W, HUANG P W, et al. Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 203: 1-7.
- [8] 刘金燕, 刘立华, 薛建荣, 等. 重金属废水吸附处理的研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(9): 2016-2024.
- [9] LIU J, LUO X W, SUN Y Q, et al. Thallium pollution in China and removal technologies for waters: A review[J]. *Environment International*, 2019, 126: 771-790.
- [10] ABDOLALI A, NGO H H, GUO W S, et al. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 229: 78-87.
- [11] 蒲生彦, 肖雨婷, 马慧, 等. CS-EGDE/Fe₃O₄凝胶微球对水中重金属离子的吸附性能及机理研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(7): 2172-2181.
- [12] LIU Q M, LI Y Y, CHEN H F, et al. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121040.
- [13] KAZEMINEZHAD I, MOSIVAND S. Elimination of copper and nickel from wastewater by electrooxidation method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 422: 84-92.
- [14] MA A, ABUSHAIKHA A, ALLEN S J, et al. Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1-10.
- [15] 杨海, 黄新, 林子增, 等. 离子交换法处理重金属废水的研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(7): 1675-1680.
- [16] 王开峰, 彭娜, 李鑫, 等. UV/Fenton法处理EDTA-Cu-Ni络合废水[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6524-6528.
- [17] LI S L, WANG W, LIANG F P, et al. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 163-171.
- [18] NGUYEN M K, TRAN V S, PHAM T T, et al. Fenton/ozone-based oxidation and coagulation processes for removing metals (Cu, Ni)-EDTA from plating wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 39: 101836.
- [19] 王刚, 王志科, 常青, 等. 改性聚乙烯亚胺捕集和回收水中的Cu²⁺[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(6): 953-959.
- [20] DING X P, LI M, YANG W Z, et al. Experimental and theoretical studies of sodium acetyldithiocarbamate for the removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 579: 330-339.
- [21] POHL A. Removal of heavy metal ions from water and wastewaters by sulfur-containing precipitation agents[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2020, 231: 503.
- [22] LACHOWICZ J I, DEPIANO G R, ZANDA D, et al. Adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on SBA-15 mesoporous silica functionalized with triethylenetetramine chelating agent[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7: 103205.
- [23] 谭聪, 刘妮, 王双飞, 等. 重金属捕集剂DTC-SC处理含Cu²⁺、Cd²⁺和Mn²⁺废水研究[J]. *水处理技术*, 2015, 41(9): 46-48.
- [24] 张翔, 冯修, 职红涛, 等. 重金属捕集剂TDDP的合成及性能研究[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2019, 40(3): 48-51.
- [25] KIM T K, KIM T, CHOE W S, et al. Removal of heavy metals in electroplating wastewater by powdered activated carbon (PAC) and sodium diethyldithiocarbamate-modified PAC[J]. *Environmental Engineering Research*, 2018, 23(3): 301-308.
- [26] 袁海飞, 王刚, 徐敏, 等. 重金属絮凝剂DTMPAM去除水中Cu²⁺和EDTA-Cu的性能[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(12): 3985-3993.
- [27] CHEN H, ZHAO Y, YANG Q Y, et al. Preparation of poly-ammonium/sodium dithiocarbamate for the efficient removal of chelated heavy metal ions from aqueous environments[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6: 2344-2354.
- [28] 令玉林, 周建红, 李国斌, 等. 高效重金属螯合剂RDTCC的研制及处理含铜废水性能[J]. *环境化学*, 2011, 30(8): 1390-1395.
- [29] 陈展灼, 王梓健. 电镀废水中常见铜镍络合物的紫外-可见光谱初步探讨[J]. *化工管理*, 2018(30): 182-183.
- [30] TOKUYAMA H, HISAEDA J, NII S, et al. Removal of heavy metal

- ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71: 83-88.
- [31] XIANG B, FAN W, YI X W, et al. Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 30-37.
- [32] SHA X S, XIANG Z J, BIN L, et al. Preparation and physical characteristics of resistant starch (type 4) in acetylated indica rice[J]. *Food Chemistry*, 2012, 134: 149-154.
- [33] 祁宗, 孙传尧. 脂肪酸作捕收剂白云石浮选规律及其机理研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2013, 42(3): 461-465.
- [34] 曾燕君, 周志军, 赵秋香. 蒙脱石-OR-SH复合体材料对土壤镉的钝化及机制[J]. *环境科学*, 2015, 36(6): 2314-2319.
- [35] SHAABAN A F, FADEL D A, MAHMOUD A A, et al. Synthesis and characterization of dithiocarbamate chelating resin and its adsorption performance toward Hg(II), Cd(II) and Pb(II) by batch and fixed-bed column methods[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1: 208-217.
- [36] GAO T T, YU J G, ZHOU Y, et al. The synthesis of graphene oxide functionalized with dithiocarbamate group and its prominent performance on adsorption of lead ions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 71: 426-432.
- [37] 刘立华, 吴俊, 李鑫, 等. 四乙烯五胺多(二硫代甲酸钠)的合成及其对重金属的去除性能[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(3): 332-339.
- [38] BAI L, HU H P, FU W, et al. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 261-275.
- [39] XIAO X, YAN P F, YE M Y, et al. Disodium N, N-bis-(dithiocarboxy)ethanediamine: Synthesis, performance, and mechanism of action toward trace ethylenediaminetetraacetic acid copper (II)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(19): 19696-19706.
- [40] FU H, LV X S, YANG Y P, et al. Removal of micro complex copper in aqueous solution with a dithiocarbamate compound[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 39(1/2/3): 103-111.

(责任编辑: 曲娜)

The performance of highly-efficient dithiocarbamate-based heavy metal chelating agent on complex copper removal

YI Shuang^{1,2,3,4}, LIU Mudan^{2,3,4}, SONG Weifeng^{1,*}, BAO Bingqin^{1,2,3,4}, FENG Jiaying^{2,3,4}

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Guangdong Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangzhou 510000, China

3. State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510000, China

4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resources Development and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510000, China

*Corresponding author, E-mail: weifengsong@gdut.edu.cn

Abstract Wastewater containing complex heavy metal in acid and low-concentration is difficult to be treated effectively by traditional chemical precipitation. Triethylenetetramine and carbon disulfide were taken as raw materials to prepare a heavy metal chelating agent of N, N-bis(2-mercaptoethyl) triethylene-tetramine (TDTC) in a mixing solvent of ethylene glycol and deionized water. Fourier transform infrared spectra, scanning electron microscopy and elemental analysis were used to characterize the structure of TDTC. The removal performance and mechanism of TA-Cu(tartaric acid, TA), CA-Cu(citric acid, TA-Cu) and EDTA-Cu by TDTC were discussed. The experimental results show that at pH of 3.0 to 9.0, TDTC dosage of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, reaction time of 3 min and PAM dosage of $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, over 99.6% Cu could be removed from a simulated wastewater containing complex Cu with initial concentrations of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. IR, XPS and SEM analysis on the chelate precipitate showed that the chelating reaction occurred between TDTC and Cu. The competitive edge on Cu chelating by TDTC could withdraw Cu from other complexing agents and led to the occurrence of insoluble chelated precipitate. Thus, Cu could be efficiently removed from wastewater. This research can provide theoretical guidance for removing heavy metal by heavy metal chelation in engineering practice.

Keywords heavy metal chelating agent; complex copper; chelate; removal mechanism