

二硫代氨基甲酸盐重金属捕集剂对废水中镉捕集的研究

曹 阳¹, 黄 娟¹, 纪晓红¹, 马 攀^{1,2}

(1. 湖北省黄石环境监测站, 湖北 黄石 435000; 2. 兰州大学生命科学学院, 甘肃 兰州 730000)

摘 要:采用二硫代氨基甲酸盐对含镉 37.00 mg/L 的废水进行了镉捕集效果的实验, 研究其对废水中镉离子的吸附特性; 并考察了时间、加入捕集剂的量、pH 值以及多种金属共存条件下对捕集性能的影响. 结果表明: 每克镉离子加入捕集剂量为 40 mg, pH 值为 5~11 时处理效果较好, 多种金属离子(铜、铅)共存对捕集效果没有明显的影响. 37.00 mg/L 的含镉废水, 在 pH 值为 7~9 时去除效率可达 99.9% 以上, 处理后废水中镉的浓度能达到国家排放标准.

关键词:二硫代氨基甲酸盐; 废水; 镉; 捕集

中图分类号:X758

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.05.011

0 引 言

长期以来, 镉作为原料或催化剂广泛使用于电池制造业^[1]、电镀工业、塑料工业等, 有色金属采选和冶炼、镉化合物工业更是镉的主要污染源. 镉最大的毒害在于它会通过食物链而积累、富积, 以致直接作用于人体而引起严重的疾病或促使慢性病的发生. 所以含镉废水在排放前必须进行处理, 实行达标排放, 含镉废物也必须妥善堆放, 以免造成土壤水体污染^[2].

处理含镉废水传统采用的方法是加入石灰乳中和^[2], 产生重金属氢氧化物沉淀, 这种方法不仅成本较高, 而且产生了大量的化学污泥^[3-4].

二硫代氨基甲酸可有效去除各种金属离子^[5], 以及各种形式共存的重金属离子. 二硫代氨基甲酸盐的强络合力可直接沉淀化合或络合的重金属离子. 其络合物的强稳定性避免了二次污染. 所以采用二硫代氨基甲酸盐沉淀取代传统的氢氧化物沉淀处理方法具有显著的社会效益和环境效益. 近年来, 研究较多的为利用金属捕集剂来处理含重金属离子的废水^[6]. 本实验在前人研究的基础上, 通过合成的金属捕集剂, 利用其与金属反应生成具有较高稳定性且不溶于水的螯合物的性质, 进行了模拟废水中镉的去除实验.

1 实验部分

1.1 实验方法

在含有单一金属镉的废水中, 控制废水的 pH

值, 加入金属捕集剂, 搅拌反应一段时间后, 静置, 待絮体形下沉成后清夜后过滤, 用原子分光光度计测定滤液中残存重金属质量浓度.

1.2 仪器与试剂

WFX-1F2B2 原子吸收分光光度计, 检出限 0.05 mg/L; AASZEEnit700 原子吸收分光光度计, 检出限 0.000 01 mg/L; PHS-25 酸度计; THZ-82 摇床.

配制重金属废水试剂所用试剂为: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯)、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、聚合二硫代甲酸的氨盐. 原子分光光度计所用标准溶液取自中国环境监测总站; 聚合二硫代甲酸的氨盐溶液的质量浓度约为 500 mg/L; 实验中镉溶液的质量浓度模拟某冶炼厂车间废水最大产生质量浓度 37.00 mg/L.

1.3 实验原理

重金属捕集剂为聚合二硫代甲酸的氨盐, 活性基团(给电子基团)为二硫代甲酸, 因活性基团中的硫原子电负性小、半径较大、易失去电子并易极化变形产生负电场, 故能捕集阳离子并趋向成键, 生成难溶于水的二硫代氨基甲酸盐. 当捕集剂与某一金属离子结合时, 均通过其结构中的 2 个硫原子形成四元环, 故形成的化合物为螯合物^[7]. 捕集剂与重金属离子形成共价螯合物, 给电子基团在中心离子周围的空间配布决定于金属离子成键轨道的配布角度. 捕集剂与价键轨道为 dsp^2 型的金属离子形成平面正方形结构, 与价键轨道为 sp^3 的金属离子形成正四面体型结构, 与 d^2sp^3 型

金属离子形成八面体型结构,由于捕集剂与不同价键轨道的金属离子形成张力较小的空间构型,因此捕集剂与金属离子反应生成的螯合物具有较高的稳定性^[8].

2 结果与讨论

2.1 反应时间对 Cd 处理效果的影响

通常情况下反应时间是影响处理效果的一个重要因素^[8],本实验通过反应时间的长短来测试捕集剂的捕集效果.实验废水中镉质量浓度为 37.00 mg/L,捕集剂加入量为 0.30 mL,水样体积为 100 mL. pH=6.16(根据某冶炼公司废水中镉的质量浓度和 pH 值).

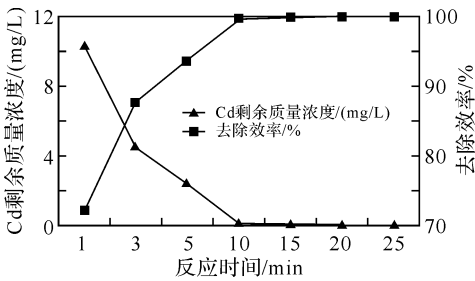


图 1 反应时间对 Cd 处理效果的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on Cd removal rate

从图 1 可知,重金属捕集剂的效果较好,去除率高.随着反应时间的增加,处理后浓度依次降低,去除率增大;反应时间 10 min 之前,废水中镉的质量浓度下降明显,反应时间 10 min 之后,废水中镉的质量浓度下降缓慢;当反应时间达到 10 min 时,废水中镉的质量浓度低于《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中的 0.1 mg/L 的限值要求.

2.2 捕集剂加入量对 Cd 处理效果的影响

捕集剂的加入量在实际操作中相当重要,它关系到投入费用的多少,如果加入量太大,显而易见,不适合在实际中应用.针对这种情况,笔者进行了捕集剂加入量实验.本实验废水中镉质量浓度为 37.00 mg/L,反应的搅拌时间 20 min,水样体积 100 mL, pH=6.16.

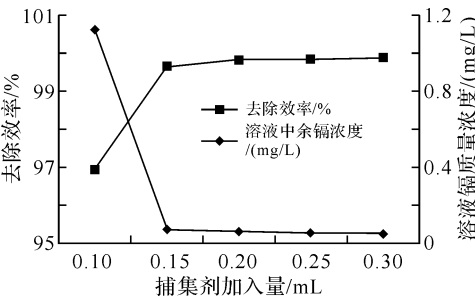


图 2 捕集剂加入量对 Cd 处理效果的影响

Fig. 2 Effect of chelant dosage on Cd removal rate

图 2 的结果说明,捕集剂的加入量对废水中的镉的处理有比较大的影响,当捕集剂加入量为 0.25 mL 时,废水可以达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中的 0.1 mg/L 的限值要求.因此在实际应用时应视具体情况确定捕集剂的加入量.

2.3 pH 对 Cd 处理效果的影响

为了使金属捕集剂有效的捕集去除废水中的重金属离子,必须调整废水 pH 值到最佳范围.近年来,随着废水种类的增多,酸、碱性废水排放日益增多,本实验将 pH 控制在 3~11 范围内,以测试 pH 对原水处理效果的影响.实验废水中镉质量浓度为 37.00 mg/L,反应的搅拌时间 20 min,捕集剂的加入量为 0.30 mL,水样体积 100 mL, pH=6.16.

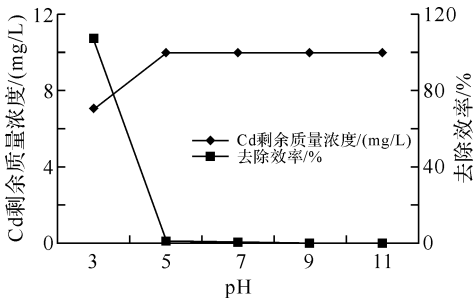


图 3 pH 值对 Cd 处理效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on Cd removal rate

图 3 的结果表明, pH 值为 5~11 时处理效果较好,在 pH 值为 7~9 时去除效率可达 99.9% 以上.故只要 pH 值在弱酸性或碱性条件下则不必调整或仅仅稍微调整 pH 即可,克服了传统方法的不足.

2.4 金属离子共存对处理效果的影响

通常情况下,废水中含有多种金属离子^[7],本实验研究了多种金属离子共存对处理效果的影响,进行了多种离子共存情况下的捕集实验.本实验的原水中二价铜离子质量浓度为 37.00 mg/L,二价铅离子的质量浓度为 37.00 mg/L.反应时间为 20 min, pH=6.16.

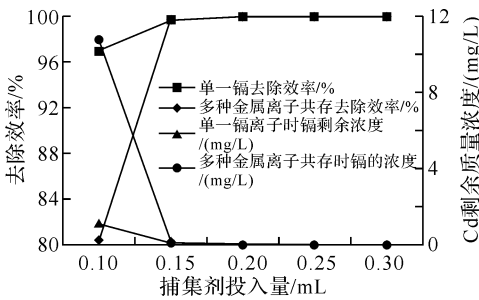


图 4 金属离子共存的影响

Fig. 4 Effect of metal ions co-existing

图 4 列出了重金属捕集剂在单一条件下和多种金属离子共存条件下 Cd 的处理效果的影响,并

对其进行了比较. 结果表明, 在捕集剂充足的情况下捕集剂的效果不受共存离子的影响, 当加入量为大于 0. 20 mL 时, 捕集效率高于单一离子条件下的去除率, 含镉废水达到国家排放标准. 这就克服了传统沉淀法在多种离子共存条件下需要调整 pH 值的不足, 且由于 Cd 的特殊性质, 如果调整不当, 化合物会再度溶解.

3 结 语

- a. 二硫代氨基甲酸盐作为重金属捕集剂, 处理含镉废水效果非常明显.
- b. 每克隔离子加入捕集剂量为 40 mg, pH 值为 5~11 时处理效果较好, 对碱性或弱酸性废水而言无须调整 pH 值.
- c. 多种金属离子共存对捕集效果没有明显的影响, 捕集效果依然很好.
- d. 处理后废水中镉的浓度能达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996) 中的 0. 1 mg/L 的限值要求.

参考文献:

[1] 程振华, 王振玉, 黄巍. 东日电源厂镉镍废水处理工

艺总结[J]. 工业用水与废水, 1999, 30(2): 28—29.

[2] El-Sheekh M M, El-Shouny W A, Osman M E H. Growth and heavy metals removal efficiency of *Nostoc muscorum* and *Anabaena subcylindrica* in sewage and industrial wastewater effluents [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2005, 19(2): 357—365.

[3] 修 莎, 周 勤, 林 冰, 等. 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.

[4] 马 前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究发展[J]. *环境工程学报*, 2007, 1 (7): 10—13.

[5] 相 波, 刘亚菲, 李义久. DTC 类重金属捕集剂研究的进展[J]. *电镀与环保*, 2003(6): 1—2.

[6] 庄明龙, 柴立元, 闵小波, 等. 含砷废水处理研究进展[J]. *工业水处理*, 2004, 24(7): 13—17.

[7] 蒋建国, 王 伟, 赵翔龙, 等. 重金属螯合剂在废水治理中的应用研究[J]. *环境科学*, 1999, 20(1): 65—67.

[8] 魏广艳, 徐 颖. 重金属捕集剂对废水中铅捕集效果的研究[J]. *水处理技术*, 2006(3): 32—37.

[9] 邱廷省, 成先雄, 郝志伟, 等. 含镉废水处理技术现状及发展[J]. *四川有色金属*, 2002(4): 38—41.

[10] 王 进, 孙家寿, 余训民, 等. 冶炼厂水处理污泥提铜除砷研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2008(4): 54—57.

Research about capture efficiency of DTC on cadmium in waste water

CAO Yang¹, HUANG Juan¹, JI Xiao - hong¹, MA Pan^{1, 2}

(1. Huangshi environment monitoring station, Huangshi 435000, China;
2. School of life science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Dithiocarhamates (DTC) have a strong ability of chelating heavy metals. In order to see the adsorptivity of DTC to Cd, this thesis conducts experiments using DTC to capture cadmium in waste water that contains Cd 37. 00 mg/L; meanwhile, it also explores the influence of several factors such as reaction time, the content of capturing agent, pH value and coexistence of other heavy metals on DTC’s capture efficiency. The conclusion is that it has the best capture effect when pH is 5—11 and cadmium (Cd) per gram using 40 mg capturing agent. There is no significant influence when cuprum (Cu) and plumbum(Pb) coexist with cadmium. The removal rate of waste water containing Cd 37. 00 mg/L can be more than 99. 9% when pH is 7—9 , which can reach national wastewater discharge standard after treatment.

Key words: dithiocarbamate (DTC); waste water; cadmium(Cd); adsorption

本文编辑: 张瑞