



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114394637 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 26

(21) 申请号 202210196852.7

(22) 申请日 2022.03.01

(71) 申请人 山东第一医科大学(山东省医学科学院)

地址 271016 山东省泰安市长城路619号

(72) 发明人 秦坤 刘彩红

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 吕薇

(51) Int. Cl.

C02F 1/00 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

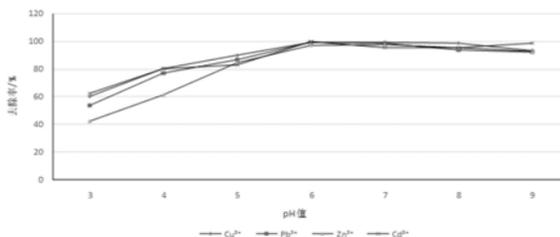
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种重金属离子废水处理剂和重金属离子废水处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种重金属离子废水处理剂和重金属离子废水处理方法,处理剂包括N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠、海藻酸钠和氯化钠。在用于处理重金属离子废水时,海藻酸钠与N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠共同吸附并与重金属离子结合形成螯合产物,将废水中重金属离子分离出来。在制备N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠时,通过调控二硫化碳过量,一方面得到较高含量和收率的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠,另一方面在后续的重金属离子处理过程中,过量的非极性的二硫化碳和氯化钠混合后,氯化钠形成细小颗粒从水中析出,包围并隔离螯合产物,将重金属离子快速分离出来。



1. 一种重金属离子废水处理剂,其特征在于,包括如下质量比例的成分:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠:海藻酸钠=1:(0.5~1)。

2. 根据权利要求1所述的一种重金属离子废水处理剂,其特征在于,还包括氯化钠,各组分质量比例如下:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠:海藻酸钠:氯化钠=1:(0.5~1):(0.05~0.5)。

3. 根据权利要求2所述的一种重金属离子废水处理剂,其特征在于,各成分质量比例为:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠:海藻酸钠:氯化钠=1:(0.8~1):(0.2~0.5)。

4. 根据权利要求3所述的一种重金属离子废水处理剂,其特征在于,各成分质量比例为:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠:海藻酸钠:氯化钠=1:0.8:0.2。

5. 一种重金属离子废水的处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)、制备N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠;

(2)、将海藻酸钠与步骤(1)制得的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠混合;

(3)、将重金属离子废水通入步骤(2)所得产物中,搅拌,滤过,得到处理后的重金属离子废水。

6. 根据权利要求5所述的一种重金属离子废水的处理方法,其特征在于,步骤(1)中所述N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠为固态或液态。

7. 根据权利要求5所述的一种重金属离子废水的处理方法,其特征在于,步骤(1)中,N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠制备包括如下步骤:以N-甲基苯胺、二硫化碳和氢氧化钠为原料,采用二硫化碳作为反应物和溶剂合成N-苯基-N-甲基二硫代氨基甲酸钠,将氢氧化钠配成浓度为40%的水溶液,向反应器中先加入二硫化碳,分批加入氢氧化钠溶液,搅拌下缓慢向反应器中滴加N-甲基苯胺,控制滴加速度在30min内滴加完,反应得到液态的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠溶液。

8. 根据权利要求7所述的一种重金属离子废水的处理方法,其特征在于,步骤(2)中,向步骤(1)制得的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠溶液中加入海藻酸钠,搅拌制得混合液体一;以干物质计,N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠与海藻酸钠质量比为1:(0.5~1);

步骤(3)中、将重金属离子废水通入步骤(2)制得的混合溶液一中,搅拌并调节pH值为6-9,得到混合液体二;

还包括步骤(4),与步骤(3)同时加入氯化钠,或者向步骤(3)搅拌所得的混合液体二中加入氯化钠,搅拌,得到沉淀,五分钟后,滤过,得到处理后的重金属离子废水。

9. 根据权利要求7所述的一种重金属离子废水的处理方法,其特征在于,步骤(1)反应结束后,对产物结晶、过滤、真空干燥制得固态的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠产品;步骤(2),将海藻酸钠与步骤(1)制得的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠混合;步骤(3),将氯化钠与步骤(2)所得混合物混合;步骤(4),将重金属离子废水通入步骤(3)所得产物中,搅拌,沉淀,滤过,得到处理后的重金属离子废水。

10. 根据权利要求7所述的一种重金属离子废水的处理方法,其特征在于,步骤(1)中,二硫化碳添加过量,优选的,二硫化碳与N-甲基苯胺物质的量之比为高于1.05:1,优选二硫化碳与N-甲基苯胺物质的量之比为3:1或为5:1。

## 一种重金属离子废水处理剂和重金属离子废水处理方

### 技术领域

[0001] 本发明涉及重金属捕集剂及离子废水处理技术领域,特别是涉及一种重金属离子废水处理剂和重金属离子废水处理方

### 背景技术

[0002] N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠(简称PMDTC-Na)是一种重要的二硫代氨基甲酸盐,可作为硫化剂和抗氧化剂应用于石油工业、橡胶工业、环境保护、塑料工业、农业、矿业、医药、分析化学等领域中。该化合物分子极性基团中的硫原子半径较大、带负电、易与金属离子成键,生成难溶的二硫代氨基甲酸盐,因此可作为有效去除重金属离子的螯合剂,应用于铅锌矿浮选、含重金属废水处理及垃圾焚烧飞灰中重金属的去除等领域。

[0003] 二硫代氨基甲酸盐的合成路线通常有仲胺-二硫化碳法、硫光气法等。仲胺-二硫化碳法以仲胺、二硫化碳和金属氧化物或氢氧化物为原料,通过一步反应制得二硫代氨基甲酸盐,该方法原料廉价易得、工艺简单、收率高、反应过程中副产物少,是二硫代氨基甲酸盐类化合物生产常用方法。硫光气法是通过硫光气与硫化氢和金属氢氧化物反应制得二硫代氨基甲酸盐,该方法所用原料硫代光气毒性较强,反应过程中有废盐酸产生,对环境造成污染,在实际生产中很少采用,只有在废物处理时才会采用此方法。

[0004] 二硫代氨基甲酸盐类化合物作为重金属离子捕集剂,能与水溶液中的大多数重金属离子 $Ni^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 等形成稳定的化合物而沉淀出来,从而达到去除重金属离子目的。

[0005] 公开专利“一种重金属捕集剂N-甲基-N-苯基氨基二硫代甲酸钠的合成方法及应用”(申请号:CN202010453982.5)中提供了通过分阶段控制反应温度制备N-甲基-N-苯基氨基二硫代甲酸钠产品的方法,其产品收率和含量较高;然而该方法通过三次温度调控,三次反应从而实现反应的精确控制,对于控制的精度要求很高,产品适用于纯度要求较高的实验室使用;另外,其产品为液体状态,不便于运输和储存;对于工业化大生产的瞬时大量废水处理来说,使用成本较高,对于高浓度重金属离子的去除效果尚待验证,该方案应用范围受限。

[0006] 可见,如能提供一种使用成本低、能够快速去除高浓度重金属离子的试剂,将更适用于工业废水的重金属处理要求。

### 发明内容

[0007] 为了解决现有技术的不足,本发明提供了一种高效的重金属离子处理剂,以及重金属离子废水的处理方法,能够快速、高效得起到去除废水中多种重金属离子的效果。

[0008] 作为本发明的第一个方面,在于提供一种重金属离子废水处理剂,包括如下质量比例的成分:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠:海藻酸钠=1:(0.5~1)。

[0009] 优选的,所述一种重金属离子废水处理剂,还包括氯化钠,各组分质量比例如下:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠:海藻酸钠:氯化钠=1:(0.5~1):(0.05~0.5)。

[0010] 进一步地,所述重金属离子废水处理剂,各成分质量比例为:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠:海藻酸钠:氯化钠=1:(0.8~1):(0.2~0.5)。

[0011] 更进一步地,所述重金属离子废水处理剂,各成分质量比例为:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠:海藻酸钠:氯化钠=1:0.8:0.2。

[0012] 作为本发明的第二个方面,在于提供一种重金属离子废水的处理方法,包括如下步骤:

[0013] (1)、制备N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠;

[0014] (2)、将海藻酸钠与步骤(1)制得的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠混合;

[0015] (3)、将重金属离子废水通入步骤(2)所得产物中,搅拌,沉淀,得到处理后的重金属离子废水。

[0016] 优选的,步骤(1)中所述N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠为固态或液态。

[0017] 进一步地,步骤(1)中,N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠制备包括如下步骤:以N-甲基苯胺、二硫化碳和氢氧化钠为原料,采用二硫化碳作为反应物和溶剂合成N-苯基-N-甲基二硫代氨基甲酸钠,将氢氧化钠配成浓度为40%的水溶液,向反应器中先加入二硫化碳,分批加入氢氧化钠溶液,搅拌下缓慢向反应器中滴加N-甲基苯胺,控制滴加速度在30min内滴加完后,25℃下反应1.5h,得到液态的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠溶液。

[0018] 步骤(2)中,向步骤(1)制得的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠溶液中加入海藻酸钠,搅拌制得混合液体一;以干物质计,N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠与海藻酸钠质量比为1:(0.5~1);

[0019] 步骤(3)中、将重金属离子废水通入步骤(2)制得的混合溶液一中,搅拌并调节pH值为6-9,得到混合液体二;

[0020] 还包括步骤(4),与步骤(3)同时加入氯化钠,或者向步骤(3)搅拌所得的混合液体二中加入氯化钠,搅拌,得到沉淀,五分钟后,滤过,得到处理后的重金属离子废水。以干物质计,N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠与氯化钠质量比为1:(0.05~0.5);

[0021] 进一步地,步骤(1)反应结束后,对产物结晶、过滤、真空干燥制得固态的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠产品;步骤(2),将海藻酸钠与步骤(1)制得的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠混合;步骤(3),将氯化钠与步骤(2)所得混合物混合;步骤(4),将重金属离子废水通入步骤(3)所得产物中,搅拌,沉淀,滤过,得到处理后的重金属离子废水。

[0022] 进一步地,步骤(1)中,二硫化碳添加过量,优选的,二硫化碳与N-甲基苯胺物质的量之比为高于1.05:1,优选二硫化碳与N-甲基苯胺物质的量之比为3:1,更优选,二硫化碳与N-甲基苯胺物质的量之比为5:1。

[0023] 本申请通过在制备N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠溶液时,使二硫化碳过量,在用于处理重金属离子废水时,海藻酸钠与N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠共同吸附并与重金属离子结合形成螯合产物,将废水中重金属离子分离出来。

[0024] 本申请提供了一种N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠制备方法,通过过量添加二硫化碳,一方面得到较高含量和收率的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠,另一方面在后续的重金属离子处理过程中,N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠作为捕集剂与重金属离子结合形成螯合产物,同时,过量的非极性的二硫化碳和氯化钠混合后,氯化钠形成细小颗粒从水中析出,包围并隔离螯合产物,与此同时,混合液体的稳定性被破坏,氯化钠细小颗粒与

螯合产物共同沉淀,将重金属离子分离出来。氯化钠的加入,进一步提升了螯合产物的沉降速率,提升了N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠对重金属的吸附效果。

[0025] 本申请的技术方案在短时间内迅速生成不溶物,实现快速、高效去除重金属的效果。

[0026] 同时,本申请还研究了不同pH值对于重金属离子去除效果的影响,发现,本申请提供的技术方案可在较宽pH范围内,达到较高的去除率。

[0027] 本申请提供的一种重金属离子废水的处理方法,相比其他的现有技术,可去除更高浓度的重金属离子,在捕集剂投加量在6mg时,在废水中重金属离子初始浓度低于30mg/L时,对重金属离子 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 去除率接近100%;在50mg/L的高浓度的 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 水样中,去除率均可达到97.5%以上,剩余 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度约为0.40mg/L,达到排放标准( $\leq 0.5\text{mg/L}$ )要求,剩余 $\text{Pb}^{2+}$ 的浓度约为0.40mg/L,达到排放标准( $\leq 1.0\text{mg/L}$ )要求,剩余 $\text{Cd}^{2+}$ 的浓度约为0.09mg/L,达到排放标准( $\leq 0.1\text{mg/L}$ )要求,剩余 $\text{Zn}^{2+}$ 的浓度约为1.25mg/L,达到排放标准( $\leq 1.5\text{mg/L}$ )要求。在初始浓度达到100mg/L时,仍能保证55~60%去除率;由此可知,重金属捕集剂PMDTC-Na对低浓度含重金属离子废水有较好的效果,对于浓度较高的含重金属离子废水,在增加投加量的情况下,也能得到较好的处理效果。

[0028] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明制备工艺过程简单,对多种重金属离子吸附率高;所用原料采用海藻酸钠和氯化钠,对生物和环境友好;可广泛应用于包括 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 的高浓度重金属离子废水的处理和土壤修复,在整治环境污染领域具有较好的应用前景。

## 附图说明

[0029] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0030] 图1为不同溶液pH值条件下重金属捕集剂对各重金属离子去除率曲线图;

[0031] 图2为不同投加量的重金属捕集剂对各重金属离子去除率曲线图;

[0032] 图3为重金属捕集剂对不同初始浓度的各重金属离子去除率曲线图;

[0033] 图4为体现反应时间对去除重金属离子影响的去除率曲线图。

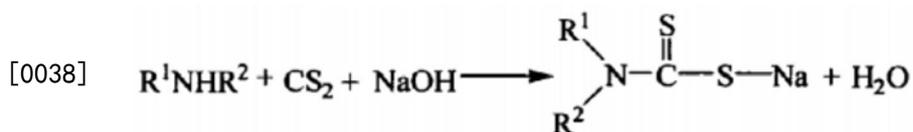
## 具体实施方式

[0034] 应该指出,以下详细说明都是示例性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

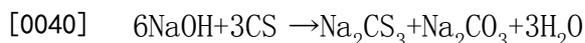
[0035] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0036] 以N-甲基苯胺、二硫化碳和氢氧化钠为原料合成N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠,反应方程式如下:

[0037] 主反应:



[0039] 副反应:



[0042] 其中,  $R^1 = CH_3 -$ ,  $R^2 = C_6H_5 -$ 。

[0043] 该反应属于亲核加成反应,反应过程中放热剧烈,温度过高易发生副反应,生成硫代碳酸盐和硫化物等杂质,影响产品的纯度,需要控制好反应温度。由于反应生成的产物为固体,反应在固相中进行不彻底,影响产品含量和收率,因此需要加入合适的溶剂,利于反应的进行。

[0044] N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠能与水中的金属离子结合生产沉淀,从而能去除废水中的金属离子。本申请利用金属离子的吸光度与浓度的关系,绘制吸收曲线,测定试样溶液中金属离子在去除前后的吸光度,确定溶液中金属离子的浓度,计算金属离子的去除率。实施例研究了溶液的pH值、捕集剂的用量及反应时间对重金属捕集效果的影响,以确定最佳的重金属离子废水处理的条件。

[0045] 实施例1:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠的合成

[0046] 以N-甲基苯胺、二硫化碳和氢氧化钠为原料,采用二硫化碳作为反应物和溶剂合成N-苯基-N-甲基二硫代氨基甲酸钠。

[0047] 物料配比为n(N-甲基苯胺):n(NaOH):n( $CS_2$ ) = 1:1.05:1.05,将NaOH配成浓度为40%的水溶液,在装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗的反应器瓶中先加入 $CS_2$ ,分批加入NaOH溶液,搅拌下缓慢往反应器中滴加N-甲基苯胺,控制滴加速度在30min内滴加完后,25℃下反应1.5h。反应结束后,对产物结晶、过滤、真空干燥制得产品。

[0048] 结果,得到N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠固态产品含量为78.4%,收率为75.5%。

[0049] 二硫化碳在反应过程中既作为反应物,又作为溶剂,能充分利用原料过量使反应进行彻底,并发挥溶剂效应,提高产品收率;另外,基于重金属捕集剂的产品,其中所产生的副产物及剩余的二硫化碳对于含重金属废水处理也起到捕集作用,产物不用分离即可用于废水的处理。因此,可适当调整二硫化碳过量。

[0050] 实施例2:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠液态产品的合成

[0051] 以N-甲基苯胺、二硫化碳和氢氧化钠为原料,采用二硫化碳作为反应物和溶剂合成N-苯基-N-甲基二硫代氨基甲酸钠,物料配比为n(N-甲基苯胺):n(NaOH):n( $CS_2$ ) = 1:1.05:3,将NaOH配成浓度为40%的水溶液,在装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗的反应器瓶中先加入 $CS_2$ ,分批加入NaOH溶液,搅拌下缓慢往反应器中滴加N-甲基苯胺,控制滴加速度在30min内滴加完后,25℃下反应1.5h。结果,得到N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠液态产品收率为76%。

[0052] 实施例3:N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠液态产品的合成

[0053] 以N-甲基苯胺、二硫化碳和氢氧化钠为原料,采用二硫化碳作为反应物和溶剂合成N-苯基-N-甲基二硫代氨基甲酸钠,物料配比为n(N-甲基苯胺):n(NaOH):n( $CS_2$ ) = 1:

1.05:5,将NaOH配成浓度为40%的水溶液,在装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗的反应器瓶中先加入CS<sub>2</sub>,分批加入NaOH溶液,搅拌下缓慢往反应器中滴加N-甲基苯胺,控制滴加速度在30min内滴加完后,25℃下反应1.5h。结果,得到N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠液态产品收率为78%。

[0054] 实施例4:含混合重金属离子废水处理

[0055] 1、含Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>模拟废水配制

[0056] 称取一定量的CuCl<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O,分别溶于一定量的去离子水后定容于1000mL容量瓶中,配制1000mg/L的Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>储备液,根据需要去离子水稀释成一定浓度的含混合重金属离子水样。各物质用量见表1。

[0057] 表1浓度为1000mg/L的Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>水样配制

[0058]	含重金属水样	含 Cu <sup>2+</sup> 水	含 Pb <sup>2+</sup> 水	含 Zn <sup>2+</sup> 水	含 Cd <sup>2+</sup> 水
[0059]	原料	CuCl <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O
	用量/g	2.105	1.357	2.118	2.060

[0060] 2、含混合重金属离子废水处理

[0061] 分别取一定体积的含单一重金属离子的水样置于同一1L容器中,配制成浓度为各重金属离子浓度50mg/L的混合溶液,调节pH值后,投加约6~10mg含N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠(PMDTC-Na)的重金属捕集剂,进行螯合反应,以150r/min转速搅拌2min后,再以50r/min转速搅拌下反应5min,静置沉降后用原子吸收光谱仪测定上清液中重金属离子浓度。

[0062] 3、分析测试与表征

[0063] (1) N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠的含量分析

[0064] 参照有色金属行业标准YS/T 270-2001,采用碘量法分析产品N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠的含量,游离碱用盐酸中和法测定。

[0065] (2) 红外光谱分析

[0066] 采用KBr压片法,利用傅里叶变换红外光谱仪对合成的N-苯基-N-甲基二硫代氨基甲酸钠进行结构表征,扫描范围:4000~400cm<sup>-1</sup>,扫描时间:32s,分辨率:4cm<sup>-1</sup>。

[0067] (3) 废水中重金属离子含量的分析测定

[0068] 废水中Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的含量采用火焰原子吸收光谱仪进行分析测定,使用标准曲线法确定其质量浓度。相关测定的基本参数见表2所示。

[0069] 表2原子吸收光谱法测定Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的基本参数

[0070]	离子类别	测定范围 /mg/L	火焰种类	燃气流量 /mL/min	工作电流 /mA	波长 /nm
	Cu <sup>2+</sup>	0-10	乙炔火焰	1000	3.0	324.7
	Pb <sup>2+</sup>	0-10	乙炔火焰	1500	2.0	283.31
	Zn <sup>2+</sup>	0-2	乙炔火焰	1000	3.0	213.86
	Cd <sup>2+</sup>	0-1	乙炔火焰	1000	2.0	228.80

[0071] 根据处理前后废水中重金属离子浓度计算去除率(K)。去除率的计算公式:K=[(C<sub>0</sub>-C)/C<sub>0</sub>]×100%,式中C<sub>0</sub>和C分别是处理前后废水中金属离子的浓度。

[0072] 实施例5:固态重金属离子捕集剂的制备和应用:

[0073] 将实施例1制得的固态的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠与海藻酸钠和氯化钠混合,N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠:海藻酸钠:氯化钠质量比为=1:(0.5~1):(0.05~0.5)。

[0074] 使用时,向制得的固态重金属离子捕集剂混合物通入含重金属离子的废水,调节pH值至 $7.0 \pm 0.2$ ,五分钟后,滤过。

[0075] 实施例6:液态重金属离子捕集剂用于处理重金属离子废水:

[0076] 向实施例3制得的液态的N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠分别加入海藻酸钠,搅拌,制得混合溶液一,N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠(以干物质计)与海藻酸钠质量比为1:(0.5~1);将重金属离子废水通入步骤(2)制得的混合溶液一中,同时加入氯化钠(以干物质计,N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠与氯化钠质量比为1:(0.05~0.5))搅拌并调节pH值为 $7.0 \pm 0.2$ ,五分钟后,滤过。

[0077] 分别取一定体积的含单一重金属离子的水样置于同一1L容器中,配制成浓度为各重金属离子浓度20mg/L的混合溶液,调节pH值为6,投加约6~10mg(以干物质计)含N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠(PMDTC-Na)的重金属捕集剂,进行螯合反应,以150r/min转速搅拌2min后,再以50r/min转速搅拌下反应5min,静置沉降后测定上清液中重金属离子浓度,计算各重金属离子去除率。

[0078] 实施例5和实施例6应用的重金属离子捕集剂具体质量配比见下表1,对于混合重金属离子废水中不同重金属离子的去除效果见表2:

[0079] 表1实施例5和实施例6应用的重金属离子捕集剂的配制(质量,mg/L)

实施例	状态	N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠	海藻酸钠	氯化钠	总重合计
5-1	固态	4.01	2.01	0.20	6.22
5-2	固态	5.10	3.04	1.04	9.18
6-1	液态	3.22	1.72	0.51	5.45
6-2	液态	4.07	2.03	0.21	6.31
6-3	液态	4.03	3.00	1.04	8.07
6-4	液态	4.50	3.04	2.01	9.55
6-5	液态	4.00	4.02	2.03	10.05

[0081] 表2实施例5和实施例6对重金属离子处理结果(mg/L)

		Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
处理前		20.54	20.12	20.37	20.17
处理后	5-1	0.01	0.01	0.01	0.01

[0082]

[0083]	5-2	<0.01	0.01	0.01	0.01
	6-1	<0.01	<0.01	0.01	0.01
	6-2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	6-3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	6-4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	6-5	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

[0084] 实施例7:溶液pH值对去除重金属离子的影响

[0085] 分别取一定体积的含单一重金属离子的水样置于同一1L容器中,配制成浓度为各重金属离子浓度50mg/L的混合溶液,调节pH值后,投加约10mg含N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠(PMDTC-Na)的重金属捕集剂,进行螯合反应,以150r/min转速搅拌2min后,再以50r/min转速搅拌下反应5min,静置沉降后测定上清液中重金属离子浓度,探索pH值对捕集剂去除重金属离子效果的影响。采用实施例6-5制备的重金属离子捕集剂进行试验,结果如图1所示。

[0086] 由图1可知,溶液的pH值对含PMDTC-Na的去除重金属捕集剂去除重金属离子效果影响较大。在强酸环境中捕集剂对 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 的去除效果不理想,随着溶液pH值的增加,金属离子的去除率明显提高。重金属离子浓度50mg/L时, $\text{Cu}^{2+}$ 的去除率在pH值为6时为99.3%, $\text{Pb}^{2+}$ 的去除率在pH值为6时达到最高99.2%, $\text{Zn}^{2+}$ 的去除率在pH值为7时达到最高97.5%,随后两种离子的去除率有下降趋势,原因是 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 是两性重金属离子,在较高pH值下,已经螯合沉淀的PMDTC-Pb、PMDTC-Zn又重新以游离态 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 的形式存在于溶液中,从而导致去除率降低; $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率在pH值为8时已达到95.7%,继续升高pH值时,去除率仍然升高,但溶液中出现白色悬浮物,此时部分 $\text{Cd}^{2+}$ 应以 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 形式析出。

[0087] 实施例8:重金属捕集剂投加量对去除重金属离子的影响

[0088] 分别取一定体积的含单一重金属离子的水样置于同一1L容器中,配制成浓度为各重金属离子浓度约50mg/L的混合溶液,调节pH值至6.0后,投加实施例5~实施例6制备和应用的不同的质量的重金属捕集剂,进行螯合反应,以150r/min转速搅拌2min后,再以50r/min转速搅拌下反应5min,静置沉降后测定上清液中重金属离子浓度,探索捕集剂投加量对去除重金属离子效果的影响。结果如图2所示。

[0089] 结果表明,投加重金属捕集剂后,废水中随即出现沉淀。由图2可知,投加量较小时,螯合反应不完全,重金属离子去除率不高,随着投加量的增加,金属离子的去除率逐渐升高。当捕集剂投加量为9.18mg时, $\text{Cu}^{2+}$ 的去除率达到99.3%,剩余 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度约为0.40mg/L,达到排放标准( $\leq 0.5\text{mg/L}$ )要求; $\text{Pb}^{2+}$ 的去除率达到99.2%,剩余 $\text{Pb}^{2+}$ 的浓度约为0.40mg/L,达到排放标准( $\leq 1.0\text{mg/L}$ )要求;当投加量为9.55mg时, $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率达到99.8%,剩余 $\text{Cd}^{2+}$ 的浓度约为0.09mg/L,达到排放标准( $\leq 0.1\text{mg/L}$ )要求;当投加量为9.55mg时, $\text{Zn}^{2+}$ 的去除率达到97.5%,剩余 $\text{Zn}^{2+}$ 的浓度约为1.25mg/L,达到排放标准( $\leq 2.0\text{mg/L}$ )要求。

[0090] 实施例9:重金属离子初始浓度对去除重金属离子的影响

[0091] 分别取一定体积的含单一重金属离子的水样,配制各重金属离子浓度在20~

100mg/L范围内的混合溶液,相同浓度的重金属置于同一250ml容器中,分别调节水样的pH值至6,分别投加10mg的重金属捕集剂(按照实施例6-5配比),进行螯合反应,以150r/min转速搅拌2min后,再以50r/min转速搅拌下反应5min,静置沉降后测定上清液中重金属离子浓度,探索重金属离子初始浓度对去除重金属离子效果的影响。结果如图3所示。

[0092] 由图3可知,当废水中重金属离子初始浓度低于30mg/L时,对重金属离子去除率接近100%;随着初始浓度的增大,重金属离子的去除效果下降,当初始浓度达到100mg/L时, $Pb^{2+}$ 的去除率只60%左右, $Zn^{2+}$ 的去除率不到50%, $Cd^{2+}$ 的去除率只有55.1%;若继续增加重金属捕集剂的投加量,100mg/L含重金属废水中残留的金属离子的浓度进一步降低。由此可知,重金属捕集剂对低浓度含重金属离子废水有较好的效果,对于浓度较高的含重金属离子废水,在增加投加量的情况下,也能得到较好的处理效果。

[0093] 实施例10:反应时间对去除重金属离子的影响

[0094] 分别取一定体积的含单一重金属离子的水样置于同一1L容器中,配制成浓度为各重金属离子浓度50mg/L的混合溶液,调节pH值至6.0后,投加实施例6-4制备和应用的金属捕集剂,进行螯合反应,以150r/min转速搅拌2min后,再以50r/min转速搅拌下反应不同时间,静置沉降后测定上清液中重金属离子浓度,探索反应时间对去除重金属离子效果的影响。结果如图4所示。

[0095] 由图4可知,反应时间对重金属离子去除率影响较大。当反应时间低于3min时,重金属离子的去除率低于90%,随着反应时间的延长,重金属离子的去除率逐渐升高,当反应时间达到5min时, $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的去除率分别达到99.2%、99.4%、97.5%、99.8%,之后继续增加反应时间,重金属离子去除率若有上升但升幅较小。因此,选择反应时间约为5min左右,即可达到较好的去除效果。

[0096] 本发明提供了一种包含N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠、海藻酸钠和氯化钠的重金属离子捕集剂和利用该捕集剂用于含重金属离子废水的处理方法,该方法用于含有 $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的重金属离子废水处理,去除率高、去除时间短,同时可适用于更宽pH值范围环境下的高效离子去除;该方法包括N-甲基-N-苯基二硫代氨基甲酸钠,制备方法简单、容易操作,制备成本低,虽该产品的收率低,但可利用副产物对重金属离子的吸附作用,同样可以达到较高的重金属离子去除效果;另外,本申请提供的重金属捕集剂可在更低浓度下实现更高浓度重金属离子的良好去除效果,优于现有技术其他方案。

[0097] 所用原料采用海藻酸钠和氯化钠,对生物和环境友好;可广泛应用于高浓度重金属离子废水的处理和土壤修复,在整治环境污染领域具有较好的应用前景。

[0098] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

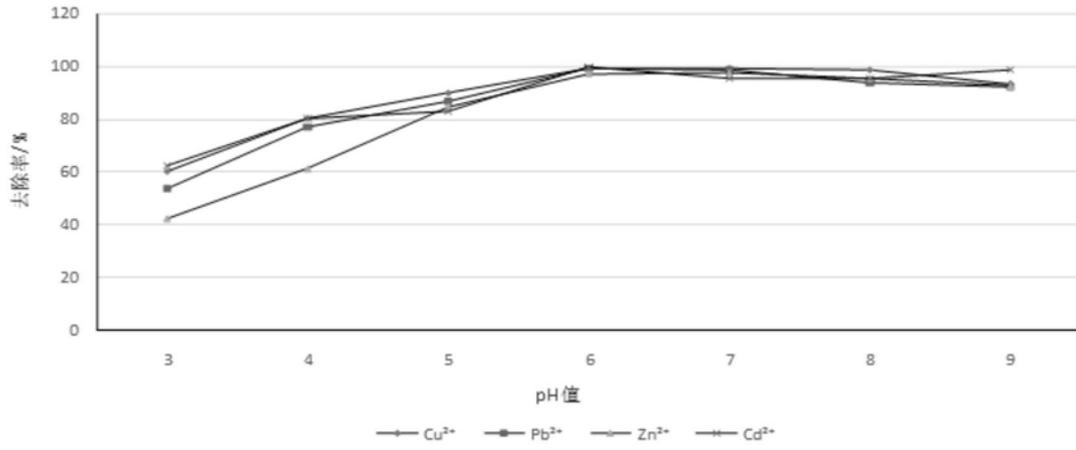


图1

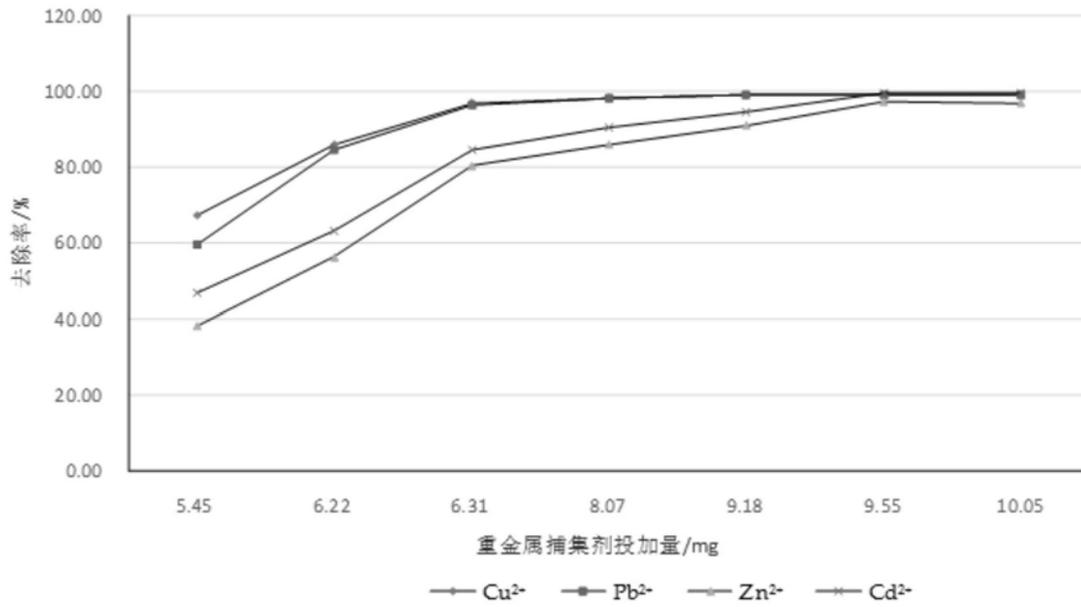


图2

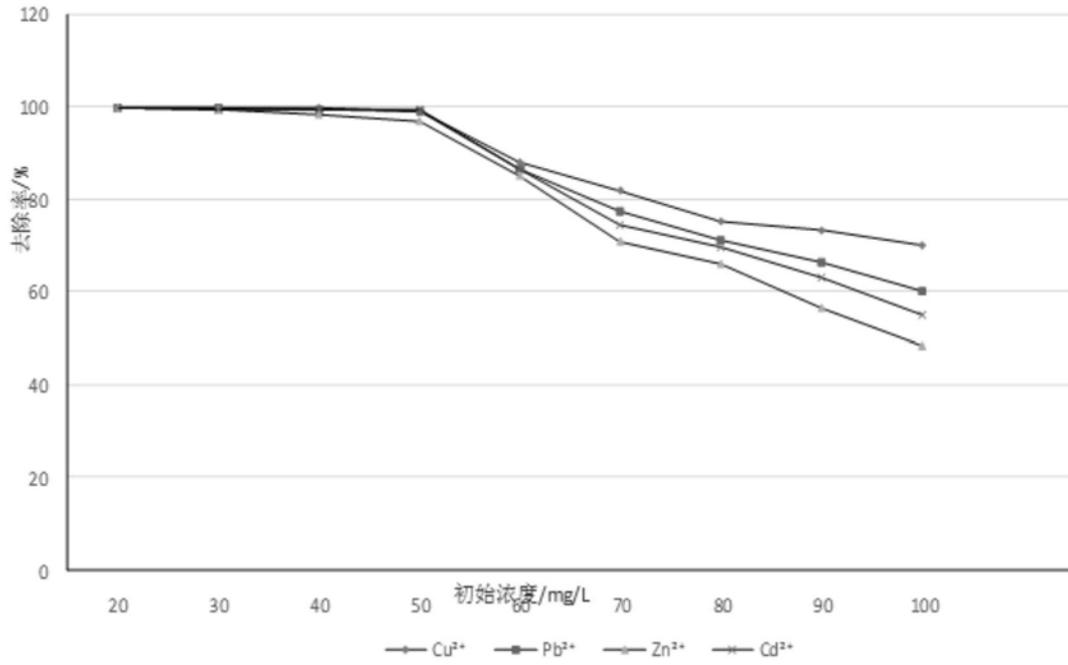


图3

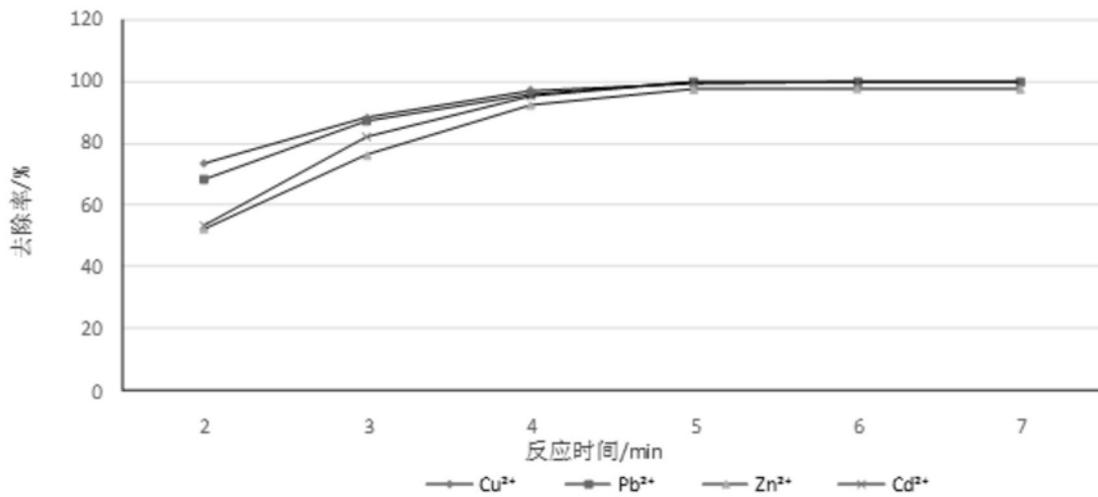


图4