

# 二硫代氨基甲酸盐树脂的合成及其对废水中 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的吸附性能研究

姜国强, 贾铭椿, 门金凤

(海军工程大学 船舶与动力学院, 湖北 武汉 430033)

**摘要:**以 D309 树脂为原料, 采用甲醇-水溶液法合成二硫代氨基甲酸盐(DTCR)树脂, 利用红外光谱和扫描电镜对其结构进行了表征, 测试了合成树脂对废水中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的吸附性能, 并通过等温吸附实验和动力学实验考察了合成树脂对金属离子的吸附去除能力随接触时间的变化情况和吸附机理。研究表明, 该树脂对  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的吸附符合 Langmuir 等温线, 在 25 °C 下最大吸附量可分别达 25.07、20.58、41.87 mg/g, 吸附速率较快, 吸附 4 h 均可达到吸附平衡; 在二元金属离子混合体系中, 树脂对 3 种金属离子的吸附关系遵守  $\text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$  的基本关系;  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  干扰离子存在情况下, 树脂对  $\text{Co}^{2+}$  的去除率基本不变, 维持在 97% 左右, 树脂对  $\text{Fe}^{3+}$  的去除率得到提高, 由 50% 上升到 98%, 而树脂对  $\text{Mn}^{2+}$  的去除率反而下降, 由 92% 下降到 80%。

**关键词:**放射性废水; 去污; DTCR 树脂; 合成; 吸附性能

中图分类号: TQ424.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2013)11-1937-07

doi: 10.7538/yzk.2013.47.11.1937

## Synthesis and Adsorption Performance of Dithiocarbamate Resin Towards Waste Water Containing $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ and $\text{Mn}^{2+}$

JIANG Guo-qiang, JIA Ming-chun, MEN Jin-feng

(College of Naval Architecture and Power, Navy University of Engineering, Wuhan 430033, China)

**Abstract:** Dithiocarbamate (DTCR) resin was synthesized using primary amine resin D309 in methanol-water solution way and characterized by FTIR and SEM. Adsorption mechanism and ion removal ability of DTCR were investigated by isothermal adsorption experiments and kinetics experiments. The results obtained from the equilibrium isotherms adsorption studies on three metal ions of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  indicate that the adsorption conforms to the Langmuir isotherm equation. The maximal adsorption capacity for  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  reaches up to 25.07, 20.58 and 41.87 mg/g at 25 °C, respectively. The kinetics experiments show that DTCR has a high adsorption rate and the adsorption reaches equilibrium in 4 h. In the dual metal ions system, the order of the adsorption selectivity for the three metal ions is  $\text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ . In the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , the removal rate of  $\text{Co}^{2+}$  stays at 97%, and the removal

rate of  $\text{Fe}^{3+}$  rises from 50% to 98%, but the removal rate of  $\text{Mn}^{2+}$  declines from 92% to 80% under competitive conditions.

**Key words:** radioactive waste water; decontamination; dithiocarbamate resin; synthesis; adsorption performance

核设施在运行维护退役过程中会产生大量的中低放废水,如果未经处理排放到环境中,会对环境和人类造成危害。有分析表明,在燃料元件未发生破损的情况下,一回路排出的中低放废水中含有的长寿期核素主要是 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{54}\text{Mn}$  3种,其中危害最大的是 $^{60}\text{Co}$ 。它们在废水中主要以离子( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ )形式存在。目前常用的废水处理应用于大规模处理中低放废水存在很多不便<sup>[1-2]</sup>。

借助于活性基团和溶液中的离子进行反应,螯合型离子交换剂可选择性地去除溶液中以离子态存在的放射性核素,使废液得到净化<sup>[3]</sup>。二硫代氨基甲酸盐由于含有氮、硫配位原子,对过渡金属离子具有很强的络合能力,而与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等金属离子基本不反应,可作为选择性去除 $^{59}\text{Fe}^{3+}$ 、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 、 $^{54}\text{Mn}^{2+}$ 金属离子的特殊官能团使用<sup>[4]</sup>。

本文以商业化伯胺树脂 D309 为原料,采用甲醇-水溶液法合成大孔二硫代氨基甲酸盐(DTCR)树脂,通过实验测试 DTCR 树脂在不同温度下对 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的去除效果;同时研究在二元体系下金属离子的分配系数及 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 存在下合成树脂的竞争吸附能力,探索该吸附剂应用于低放废水处理的可行性。

## 1 实验

### 1.1 试剂

D309 伯胺树脂,陕西西电电力树脂销售公司;去离子水,自制,25℃时电阻率 $>12\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ;硝酸,优级纯,淮河化学试剂有限责任公司;

司;甲醇、无水乙醇,分析纯,上海振兴化工厂;二硫化碳、氢氧化钠、氯化钴、氯化铁、氯化锰,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;甲苯,分析纯,天津天力化学试剂有限公司;丙酮,分析纯,天津天大化学试剂厂;氯化钙、氯化镁,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

三口烧瓶、冷凝管、恒压滴液漏斗、精密电动搅拌器、数控恒温水浴锅、SHA-C 水浴恒温振荡箱,江苏金坛市中大仪器厂;TAS-986 型原子吸收分光光度计,上海普析通用仪器有限责任公司;PH-3D 型 pH 计,上海精科;AL204 电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司(上海);Spectrum BX II 型红外光谱仪,Perkin Elmer 公司;JSM-5610LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司。

### 1.3 合成原理

有机胺(伯胺或仲胺)与 $\text{CS}_2$ 生成二硫代氨基甲酸盐的反应为亲核加成反应,反应剧烈放热。在二硫化碳分子中,双键由 1 个 $\sigma$ 键和 1 个 $\pi$ 键组成。由于硫的电负性较大,吸电子能力较强,而 $\pi$ 电子云的流动性又较大,因此 $\pi$ 电子云被强烈拉向硫原子一方,使硫原子带有部分负电荷,而硫羰基中的碳原子带有部分正电荷。带有部分正电荷的碳原子比带有部分负电荷的硫原子活性大,因而更易发生亲核加成反应。在碱性溶液中,仲胺或伯胺与 $\text{OH}^-$ 反应生成的仲胺或伯胺负离子,进攻硫羰基碳原子生成负离子中间体,此步骤决定反应合成速率;然后 $\text{Na}^+$ 与该硫负离子结合生成产物<sup>[5]</sup>。反应历程如图 1 所示。

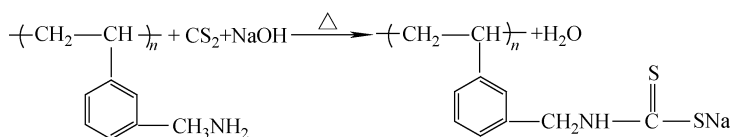


图 1 DTCR 树脂的合成反应历程

Fig. 1 Synthetic route of DTCR resin

## 1.4 合成实验

### 1) 大孔伯胺树脂的预处理

将树脂放入无水乙醇中浸泡抽提 24 h 后,用去离子水反复冲洗,过滤后放入真空干燥箱中于室温干燥 3 h。在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 500 mL 三口烧瓶中,按  $n(\text{NH}_2) : n(\text{NaOH}) = 1 : 3$  的比例,取一定量的大孔伯胺树脂在 25 °C 0.1 mol/L NaOH 溶液中溶胀 12 h。

### 2) 大孔二硫代氨基甲酸盐树脂的合成

综合文献[6-9]方法,按  $n(\text{NH}_2) : n(\text{CS}_2) = 1 : 3$  的比例,利用恒压滴液漏斗在 2 h 内缓慢加入  $\text{CS}_2$  和甲醇按照一定比例配制的混合溶液,同时升温至 30 °C 搅拌反应 12 h,升温至 45 °C 搅拌反应 6 h。所得产物经甲苯、丙酮、乙醇、去离子水反复洗涤至无  $\text{CS}_2$  气味后,置于 45 °C 真空干燥箱内干燥 12 h 得到灰白色树脂。

## 1.5 树脂结构分析及表征

采用 Spectrum BX II 型红外光谱仪分析合成树脂的化学结构,通过溴化钾粉末压片法制备样品。微观形貌观察分析采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜,样本在表面喷金后进行扫描,测试条件为:加速电压 20 kV,工作距离 6 mm。

## 1.6 树脂吸附量的测定

### 1) 吸附等温特性实验

按照 5、10、25、50、125、250、500 mg/L 的浓度分别配制  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  单金属离子溶液 100 mL,调节 pH 值为 6~7。每个浓度溶液分装 2 瓶,1 瓶作为初始基准浓度不加树脂,另 1 瓶加入 0.2 g 湿树脂,放入设定温度为 20、25、30 °C 的恒温振荡器中振荡吸附 12 h。稀释溶液,采用原子吸收分光光度计测定其浓度。其平衡吸附容量  $q_e$  (mg/g) 计算式为:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

其中: $C_0$  为溶液初始浓度,mg/L; $C_e$  为吸附平衡时溶液浓度,mg/L; $V$  为溶液体积,L; $m$  为吸附剂质量,g。

### 2) 双金属离子选择性吸附实验

在 50 mL 锥形瓶中,分别配制 5 mg/L 的  $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  双金属离子溶液。每个浓度离子溶液各取 2 瓶,1 瓶作为初始基准浓度的基准不加树脂,另 1 瓶加入 0.2 g 湿树脂。在 25 °C 恒温振荡器中振荡 12 h

后,利用火焰原子吸收分光光度法测定溶液中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的浓度。其选择性吸附系数  $\alpha_{A/B}$  通过下式计算得到:

$$\alpha_{A/B} = q_A/q_B \quad (2)$$

其中, $q_A$ 、 $q_B$  分别为 A、B 离子的平衡吸附容量,mmol/g。

### 3) 溶液 pH 值对吸附性能影响实验

配制含有 5 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  单金属离子的溶液,同时调节溶液 pH 值分别达 2~7。每个 pH 值离子溶液各取 2 瓶,1 瓶作为初始浓度的基准不加树脂,另 1 瓶加入 0.2 g 湿树脂。在 25 °C 恒温振荡器中振荡 12 h 后,用火焰原子吸收分光光度法测定溶液中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的浓度。其去除率  $\lambda$  通过下式计算得到:

$$\lambda = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% \quad (3)$$

### 4) $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 竞争性吸附实验

配制含有 5 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  单金属离子的溶液,同时向其中加入  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ ,使溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度达 25、50、100 mg/L。每个浓度离子溶液各取 2 瓶,1 瓶作为初始浓度的基准不加树脂,另 1 瓶加入 0.2 g 湿树脂。在 25 °C 恒温振荡器中振荡 12 h 后,用火焰原子吸收分光光度法测定溶液中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  浓度。其去除率  $\lambda$  通过式(3)计算得到。

### 5) 吸附动力学实验

配制浓度为 5 mg/L 的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  单离子溶液,装入若干 50 mL 锥形瓶中。将 0.2 g 湿树脂完全浸入配好的溶液中,在 25 °C 恒温振荡器中振荡吸附,每隔固定时间取出 1 个样品进行浓度测定。其  $t$  时刻吸附容量  $q_t$  (mg/g) 通过下式计算得到:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (4)$$

其中, $C_t$  为  $t$  时刻溶液浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂结构表征

#### 1) 红外光谱分析

红外光谱是鉴定有机官能团是否参与反应的重要手段之一。分别测试了聚苯乙烯白球、D309 伯胺树脂和合成的二硫代氨基甲酸盐树脂样品的红外光谱,对比结果如图 2 所示。

从图 2 可看出,在 3 100~3 300  $\text{cm}^{-1}$  处的 2 个伯胺峰谱带明显减弱,变成 N—H 吸收峰,证

明基团发生了移动和衍生化反应。在  $1477\text{ cm}^{-1}$  处出现的  $\text{N}-\text{C}=\text{S}$  吸收峰为二硫代氨基甲酸盐中的碳氮键收缩振动吸收峰,此峰处在  $1300\text{ cm}^{-1}$   $\text{C}-\text{N}$  单键和  $1600\text{ cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{N}$  双键之间,具有相当大的双键性质。在  $1071\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}=\text{S}$  吸收峰,  $900\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{SH}$  的吸收峰,这都证明了二硫代氨基甲酸盐基团成功接枝到伯胺树脂上<sup>[10-11]</sup>。

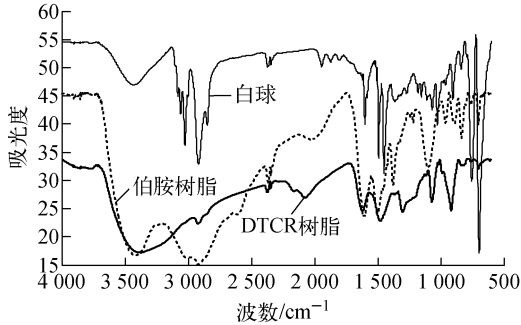


图2 聚苯乙烯白球、伯胺树脂、二硫代氨基甲酸盐树脂红外光谱

Fig. 2 IR spectra of ST-DVB resin, primary amine resin and dithiocarbamate resin

## 2) 电镜分析

树脂样品对金属离子的选择吸附性能不仅与接枝的特定官能团有关,还与大孔树脂的微观结构有关。一般地,大孔树脂的比表面积越大,越有利于对金属离子的选择吸附。伯胺树脂与 DTCR 树脂的 SEM 照片示于图 3。

在  $100\ \mu\text{m}$  尺度下观察,反应前后树脂表面发生了明显的变化,树脂球原来较平滑的表面变得较为粗糙;  $10\ \mu\text{m}$  尺度下发现表面出现大量的颗粒状物,分布比较均匀;进一步可发现

颗粒状物为大量的鳞片状凸起,这使得树脂的微观空间结构变得复杂,更加有利于对金属离子的吸附;也证明了二硫代氨基甲酸盐基团确实接枝到了树脂上。

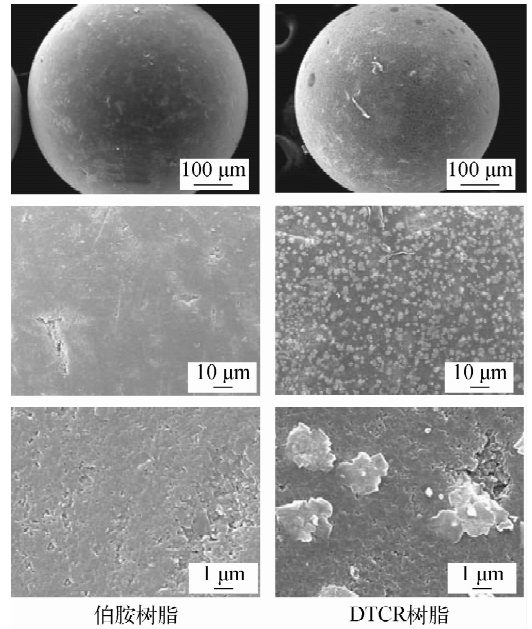


图3 伯胺树脂、二硫代氨基甲酸盐树脂 SEM 照片  
Fig. 3 SEM photographs of primary amine resin and dithiocarbamate resin

## 2.2 吸附剂吸附性能实验

1) 浓度和温度对 DTCR 树脂吸附性能的影响

在一定条件下测定不同平衡浓度时 DTCR 树脂对  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的吸附量,得到的吸附等温曲线如图 4 所示。利用 Langmuir 方程进行拟合,得到吸附系数  $K_L$  和最大吸附量  $q_{\infty}$  (表 1)。

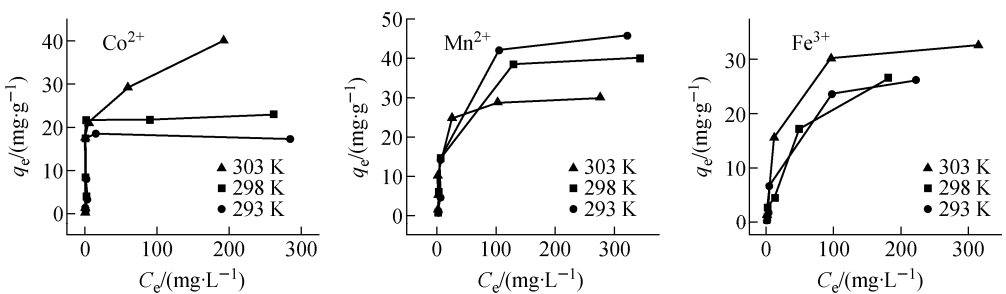


图4  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的吸附等温曲线

Fig. 4 Isothermal absorption curves of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$

由图 4 和表 1 可知,合成树脂对  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的吸附符合 Langmuir 方程,但  $K_L$  的变化趋势并不一致,造成上述现象是温度、溶液浓度和吸附方式 3 种主要因素综合作用的结果<sup>[12]</sup>。

表 1 等温吸附方程拟合结果

Table 1 Fitting result of isothermal adsorption equation

金属离子	T/K	$K_L$	$q_{\infty}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
$\text{Co}^{2+}$	293	0.303 3	18.925	0.945 5
	298	0.162 5	20.58	0.999 4
	303	0.058 4	43.81	0.956 9
$\text{Mn}^{2+}$	293	0.046 68	49.38	0.971 6
	298	0.079 34	41.87	0.989 2
	303	0.175 5	30.39	0.962 1
$\text{Fe}^{3+}$	293	0.045 96	28.85	0.976 5
	298	0.029 27	25.07	0.995 7
	303	0.069 65	34.34	0.997 3

2) 二元金属离子混合体系中 DTCR 树脂的选择吸附性

根据等温吸附实验结果选定溶液浓度均为 5 mg/L,实验温度为 25 °C 条件下进行二元金属离子混合体系中 DTCR 树脂的选择吸附性实验,结果列于表 2。由表 2 可看出,在二元金属离子混合体系中,DTCR 树脂对 3 种金属离子的吸附遵守  $\text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$  的基本关系,合成树脂表现出一定的选择吸附性。

表 2 二元金属离子混合体系的选择吸附系数

Table 2 Selective adsorption coefficients of dual metal ions system

二元体系	金属离子	pH 值	吸附量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	选择性 吸附系数
$\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Co}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	7.0	0.012	$\alpha_{\text{Co}/\text{Fe}} = 1.25$
	$\text{Co}^{2+}$		0.015	
$\text{Co}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	7.0	0.008	$\alpha_{\text{Mn}/\text{Co}} = 1.125$
	$\text{Mn}^{2+}$		0.009	
$\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	7.0	0.010	$\alpha_{\text{Mn}/\text{Fe}} = 1.4$
	$\text{Mn}^{2+}$		0.014	

3) 溶液 pH 值对吸附性能的影响

选定溶液浓度均为 5 mg/L,实验温度为 25 °C 条件下进行 pH 值对吸附性能影响实验。由实验结果(图 5)可见,溶液 pH 值对树脂吸附性能的影响并不相同。树脂对  $\text{Co}^{2+}$  的吸附受 pH 值影响很小,在很宽的 pH 值范围内都有很好的吸附效果,去除率保持在 90% 以上。而树

脂对  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的吸附受 pH 值影响很大,在 pH=4 时对  $\text{Fe}^{3+}$  的吸附效果最好,在 pH=6 时对  $\text{Mn}^{2+}$  的吸附效果最好,去除率达到最高。这是因为在很宽的 pH 值范围内, $\text{Co}^{2+}$  在水溶液中可稳定形成八面体和四面体结构的络合物; $\text{Mn}^{2+}$  形成络合物的倾向很弱,只有在偏中性以上的 pH 值范围内才能较为迅速地与硫原子结合;而  $\text{Fe}^{3+}$  在水溶液中水解产生如下 3 种络合物: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ ;当 pH>4 时,会形成更为复杂的缩合离子<sup>[13]</sup>。根据实验结果推测, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$  双核结构较为稳定,更易与周围的含硫、氮原子的功能基团形成稳定的络合物。当 pH 值进一步升高时,会形成体积更大的胶体粒子,降低树脂的吸附效果。pH 值的大小决定了溶液中  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的形态,进而影响树脂对其的吸附能力;这种影响对易水解、形态多样、化学行为复杂的  $\text{Fe}^{3+}$  更为明显。

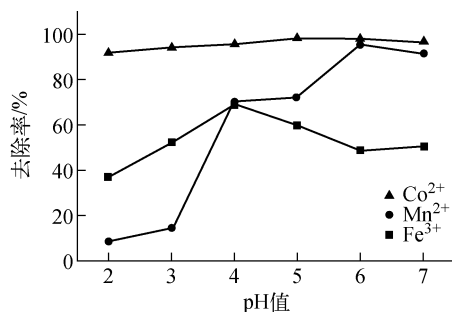


图 5 溶液 pH 值对树脂吸附性能的影响

Fig. 5 Influence of pH on DTCR resin adsorption performance

4) 干扰离子对 DTCR 树脂吸附性能的影响

根据实际情况,为检验吸附剂抗干扰能力,本实验选定不同浓度  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  混合溶液(质量浓度比为 1:1)进行对比研究,其中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  单离子浓度分别为 0、25、50、100 mg/L。

干扰离子对 DTCR 树脂吸附性能的影响示于图 6。可见,干扰离子的加入对  $\text{Co}^{2+}$  的吸收无明显影响,去除率可达 97% 以上。而对于  $\text{Mn}^{2+}$ ,干扰离子的加入具有明显的抑制作用,去除率由 92% 下降到约 80%,这与  $\text{Mn}^{2+}$  的电荷结构和干扰离子相近有关<sup>[13]</sup>;而对于  $\text{Fe}^{3+}$ ,加入干

扰离子后,去除率由 50% 升到约 98%,这是因为电解质浓度升高时,会压缩  $\text{Fe}^{3+}$  水解形成的稳定胶体的扩散层,使得扩散层变薄,斥力势能降低<sup>[14]</sup>。由于干扰离子的加入,DTCR 树脂对 3 种金属离子的吸附关系变为  $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$ ,对  $\text{Co}^{2+}$  的选择性得到进一步加强。

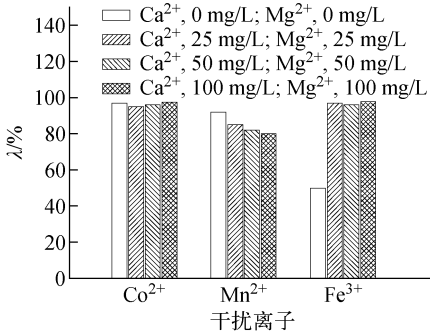


图 6 干扰离子对树脂吸附性能的影响  
Fig. 6 Influence of disturbing ions on DTCR adsorption performance

### 5) 时间对金属离子去除率的影响

反应时间对金属离子吸附量的影响示于图 7。可见,在吸附的初始阶段,吸附量迅速上升,随着吸附时间的延长,吸附量的上升逐渐减缓,最后吸附基本趋于平衡。用 Lagergeren 一、二级速率方程对吸附动力学数据进行拟合得到表 3 所列结果<sup>[15]</sup>。

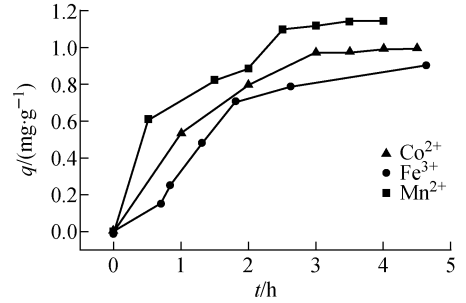


图 7 反应时间对金属离子吸附量的影响  
Fig. 7 Influence of time on adsorption capacity of metal ions

表 3 吸附动力学方程参数

Table 3 Parameters of absorption kinetics equations

金属离子	拟合方程	$k$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
$\text{Co}^{2+}$	$t/q=0.9841t+0.4593$	$0.45 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$	1.414	0.9896
$\text{Mn}^{2+}$	$t/q=0.7151t+0.6110$	$0.835 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$	1.40	0.9755
$\text{Fe}^{3+}$	$\ln(1-q_t/q_e)=1.006t-0.4583$	$1.006 \text{ h}^{-1}$	0.925	0.9702

由表 3 可见,DTCR 树脂对  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  两种金属离子的吸附均能用 Lagergeren 二级速率方程拟合,吸附过程符合二级动力学方程,说明吸附速率受金属离子浓度变化的影响较大,即 DTCR 树脂吸附  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  金属离子过程的速率对  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  金属离子的初始浓度较为敏感。DTCR 树脂对铁离子的吸附能用 Lagergeren 一级速率方程拟合,吸附过程符合一级动力学方程,说明液膜扩散为吸附过程的主要控制步骤,这是因为三价铁离子水解吸附较多水合离子,限制了其扩散速度。

## 3 结论

1) 以伯胺树脂为原料,采用甲醇-水溶液法制备得到 DTCR 树脂,通过红外光谱分析和扫描电镜证实二硫代氨基甲酸盐基团已接枝到

树脂基体上,证明合成路线是正确的。

2) DTCR 树脂对金属离子的吸附符合 Langmuir 等温方程,属于单分子层吸附。25 °C 下对  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的最大吸附量可分别达 25.07、20.58、41.87 mg/g。吸附动力学实验表明,DTCR 树脂能在 4 h 内达到吸附平衡; $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  离子吸附过程符合二级动力学方程,证明合成树脂吸附金属离子过程的速率对金属离子的初始浓度较为敏感; $\text{Fe}^{3+}$  离子吸附过程符合一级动力学方程,说明液膜扩散为吸附过程的主要控制步骤。

3) 在二元金属离子混合体系中,合成树脂对 3 种金属离子的吸附遵守  $\text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$  的基本关系,表明 DTCR 树脂具有一定的选择吸附性。

4) 干扰离子的存在对  $\text{Co}^{2+}$  的吸附基本无

影响,去除率保持在 97%;对  $\text{Mn}^{2+}$  的吸附具有抑制作用,去除率由 92% 下降到 80%;而对  $\text{Fe}^{3+}$  的吸附具有促进作用,去除率由 50% 上升到 98%。DTCR 树脂对 3 种金属离子的吸附关系变为  $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$ ,对  $\text{Co}^{2+}$  的选择性得到进一步加强。

5) 树脂对  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的吸附效果受 pH 值的影响各不相同。pH 值在 2~7 范围内,树脂对  $\text{Co}^{2+}$  的吸附基本不受影响,pH=4 时对  $\text{Fe}^{3+}$  的吸附效果最好,pH=6 时对  $\text{Mn}^{2+}$  的吸附效果最好,去除率达到最高。

6) DTCR 树脂在有高浓度  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  存在的情况下,对  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  仍具有较好的去除效果,去除率较高,在高含盐量低放废水处理中具有一定的应用价值。

## 参考文献:

[1] 罗上庚. 放射性废物处理与处置[M]. 北京:中国环境科学出版社,2007:58-72.

[2] 杜志辉,贾铭椿,王晓伟. 复合反渗透膜对模拟放射性核素的截留性能研究[J]. 武汉理工大学学报:交通科学与工程版,2012,36(1):180-183. DU Zhihui, JIA Mingchun, WANG Xiaowei. Study on rejection performance of composite reverse osmosis membrane to simulated radionuclide[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Transportation Science & Engineering, 2012, 36(1): 180-183(in Chinese).

[3] ZAGORODNI A A. Ion exchange materials: Properties and applications[M]. 北京:科学出版社,2007:55-82.

[4] 方景礼. 电镀配合物-理论与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007:640.

[5] 李丽,刘伟. 一种有机硫类絮凝剂 DTC 的合成及性能评价[J]. 油田化学,2007,24(1):48-52. LI Li, LIU Wei. Synthesis and performance evaluation of dithiocarbamate flocculant[J]. Oilfield Chem, 2007, 24(1): 48-52(in Chinese).

[6] 陈义镛,任幸民,程信良,等. 聚乙烯苄胺二硫代甲酸类大孔型螯合树脂的合成及其螯合性[J]. 化学试剂,1986,8(2):80-84. CHEN Yiyong, REN Xingmin, CHENG Xinliang, et al. Syntheses and properties of macroporous chelate resins of crosslinked dithiocarbox-

ylated polyvinylbenzylamine and its oxidized product[J]. Chemical Reagents, 1986, 8(2): 80-84(in Chinese).

- [7] 相波,李义久,封盛. DTC 改性壳聚糖的合成及其对重金属捕集性能的研究[J]. 水处理技术,2006,32(1):11-13. XIANG Bo, LI Yijiu, FENG Sheng. Synthesis of dithiocarbamate-modified chitosan and its properties for heavy metals adsorption[J]. Technology of Water Treatment, 2006, 32(1): 11-13 (in Chinese).
- [8] ROY P K, RAWAT A S, RAI P K. Synthesis, characterization and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene-divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions[J]. Talanta, 2003, 59(2): 239-246.
- [9] McCLAIN A, HSIEH Y L. Synthesis of polystyrene-supported dithiocarbamates and their complexation with metal ions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(1): 218-225.
- [10] 郑怀礼,陈春艳,岳虎秀,等. 重金属离子捕集剂 DTC(EDA)合成及其应用[J]. 环境化学,2006,25(6):765-767. ZHENG Huaili, CHEN Chunyan, YUE Huxiu, et al. Synthesis and application of the heavy metal capturing agent DTC(EDA)[J]. Environ Chem, 2006, 25(6): 765-767(in Chinese).
- [11] 胡皆汉,郑学仿. 实用红外光谱学[M]. 北京:科学出版社,2011:292,362-363.
- [12] 党明岩,张延安,王娉. 交联壳聚糖树脂[M]. 北京:化学工业出版社,2009:216.
- [13] 杨卫华,林华建,黄婷婷. 分光光度法测定  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  对水中  $\text{Mn}(\text{II})$  的去除效能[J]. 光谱实验室,2005,22(6):1 223-1 226. YANG Weihua, LIN Huajian, HUANG Tingting. Spectrophotometric determination of removal efficiency of  $\text{Mn}(\text{II})$  from water by  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2005, 22(6): 1 223-1 226(in Chinese).
- [14] 肖繁衍,李文斌. 物理化学[M]. 天津:天津大学出版社,2007:449-455.
- [15] 曲荣军. 金属离子吸附材料:制备、结构、性能[M]. 北京:化学工业出版社,2009:333-336.