

戊二醛交联硫代氨基脲树脂的合成^①

徐元萍^{a,b} 王 琪^{②b} 陈智栋^a 周全法^b

^a常州大学石油化工学院 江苏省常州市高湖路 1 号 213164)

^b(江苏技术师范学院江苏省贵金属深加工技术及应用重点建设实验室 江苏省常州市中吴大道 1801 号 213001)

摘 要 鉴于含硫、氮的螯合树脂对贵金属 Au(III) 的优良亲和性,以硫代氨基脲为原料,与戊二醛直接交联合成了一种新的螯合树脂,并优化了合成条件。实验结果表明,达到最佳吸附效果的合成条件为:物料摩尔配比 $n(\text{硫代氨基脲}):n(\text{戊二醛})$ 为 5:4、pH 值为 3.3、反应温度为 80℃、反应时间为 6h,在优化的实验条件下合成的新型螯合树脂对金的吸附容量可达到 646.8mg/g 干树脂。

关键词 螯合树脂;金;硫代氨基脲;戊二醛

中图分类号:O657.33;O657.62

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2011)05-2484-05

1 引言

金是重要的贵金属,随着金矿资源的日益短缺,金的回收显得尤为重要。目前处理含金(AuCl₄⁻)废水常用方法主要是电解法和树脂吸附法。电解法适用于高浓度含金废水的处理,但出水仍含有一定浓度的金,不但会造成很大的浪费,直接排放还会造成污染^[1]。对低浓度含金废水采用树脂吸附法^[2]效果较好,该法的关键是要合成出具有优异吸附性能的树脂。目前主要的方法是在高分子链上枝接含硫、氮的基团^[3]。小分子硫脲对金的亲和力很高,文献大多报道的是支链上含有硫脲基团^[4],如果能合成出主链含有硫脲基团的树脂,对金的吸附将会更好。徐羽梧^[5]等用环硫氯丙烷和不同的含硫脲基的化合物反应,结果表明,硫代氨基脲对金的亲和力比硫脲更高。蒋翔^[6]等人的实验也验证了这一点。本文以硫代氨基脲为原料,采用戊二醛直接交联法制得一种新的螯合树脂,并考察了不同的合成条件下合成出的新型螯合树脂在固定的吸附条件下对金的吸附效果的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硫代氨基脲(济南伟都化工制药有限公司,分析纯);戊二醛(成都科龙化学试剂厂,50%,分析纯);海绵金(99.9%,用王水溶解,天津市德兰精细化工厂);HCl(上海达辉化工贸易公司,分析纯);NaOH(上海九鹏化工有限公司,分析纯)。实验用水为蒸馏水(自制)。

DF-1 集热式恒温加热磁力搅拌器(金坛中大仪器公司);SHZ-88-1 台式水浴恒温振荡器(太仓

① 国家科技支撑计划项目(2008BAC4B04);江苏省高校科研成果产业化推进项目(JH09-16);江苏省贵金属深加工技术及其应用重点建设实验室开放课题(SYGK0711)

② 联系人,电话:(0519)86953272;手机:(0)13861025500;传真:(0519)86953271;E-mail:qw_hgx@163.com

作者简介:徐元萍(1986—),女,江苏省扬州市人,在读硕士,主要研究方向为有机合成。

收稿日期:2010-12-24;接受日期:2011-01-11

光明实验分析仪器厂); Nicolet IR 200 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司); ICPS 7510 等离子体发射光谱仪(日本岛津公司); EX-250 能谱仪(日本 Horiba 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 戊二醛交联硫代氨基脲树脂的合成

称取 9.1g 的硫代氨基脲于带电动搅拌装置的三口烧瓶中,加入 100mL 蒸馏水,加热溶解后,控制反应温度,调节溶液 pH 值,然后从恒压滴液漏斗以 0.5—1 滴/秒的速度滴入一定体积的戊二醛,滴加完毕开始计时。反应一段时间后将产品滤出,用无水乙醇抽提 24h,真空干燥,测试产品静态吸附性能。

2.2.2 静态吸附实验

准确称取 0.10g 干燥树脂,加入 500mL 浓度约为 150mg/L(用 0.1mol/L 的 HCl 定容)的金(AuCl₃)试液,放入恒温振荡器,控制温度为 35℃,振荡 24h,静置 2h,过滤,以 ICP 测定溶液中剩余的 AuCl₃ 浓度,分别按照公式(1)和(2)计算吸附率和吸附容量。

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: E ——吸附率,%; C_0 ——吸附前金的浓度,mg/L; C_e ——吸附后金的浓度,mg/L; m ——树脂质量,g; V ——加入金试液的体积,mL; Q ——吸附容量,mg/g。

3 结果与讨论

3.1 合成条件对树脂吸附金效率的影响

在初步实验的基础上,通过以下实验探讨了合成条件对树脂吸附金效率的影响。

3.1.1 合成时间的影响

固定溶液 pH 值在 3.3,控制体系温度为 80℃,加入戊二醛的量为 12.5mL(此时物料物质的量之比为 5:4),在不同的反应时间下进行交联反应。不同的反应时间对树脂吸附金效率影响实验结果如图 1 所示。

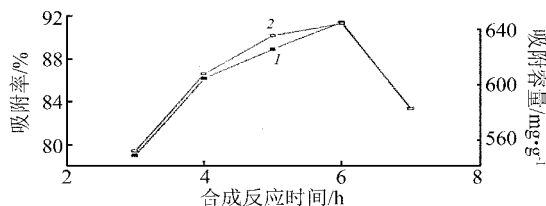


图 1 反应时间对吸附率的影响

1——吸附率; 2——吸附容量。

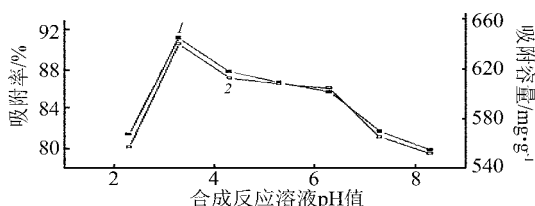


图 2 合成 pH 值对吸附率的影响

1——吸附率; 2——吸附容量。

从图 1 可以看出,反应时间对吸附率的影响较大,反应 6h 时树脂对金的吸附效率最高,为 90.7%,此时的吸附容量为 644.4mg/g 干树脂。这可能是因为 6h 之前,反应还没有进行完全,6h 之后,发生的其他副反应消耗了生成的有效吸附基团,所以本实验选定的时间为 6h。

3.1.2 pH 值的影响

固定反应温度为 80℃,用稀 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 值在 2.3—8.3 之间,再滴加 12.5mL 戊二醛反应 6h,在不同的 pH 值下进行交联反应的实验结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 反应 pH 值对树脂吸附率的影响较大。pH 值在 3.3 左右树脂对金的吸附率最高, 为 91.2%, 此时的吸附容量为 640.5mg/g 干树脂。这可能是由于 pH 值太低时不利于交联反应的进行, 而交联反应的 pH 高时, 反应体中絮凝物的强度增大, 合成的树脂结构过于紧密, 以至于金离子不易接近树脂中的有效吸附基团, 从而导致吸附率下降, 所以确定反应 pH 值为 3.3。

3.1.3 反应温度的影响

固定体系 pH 值为 3.3, 调节反应温度为 70—100℃, 滴加 12.5mL 戊二醛反应 6h, 在不同的反应温度下进行交联反应。实验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 反应温度为 80℃时树脂对金的吸附率最高, 为 91.3%, 此时的吸附容量为 641.3mg/g 干树脂。这可能是在温度低时, 分子运动缓慢, 交联反应不完全; 温度过高时, 分子运动过于激烈, 造成交联时出现错乱^[7], 生成的有效基团减少。所以确定交联反应温度为 80℃。

3.1.4 物料配比的影响

固定体系反应温度为 80℃, 固定 pH 值为 3.3, 滴加不同体积的戊二醛反应 6h, 在不同的物料配比下进行交联反应。实验结果如图 4 所示。

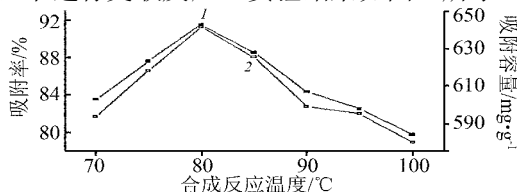


图 3 合成反应温度对去除率的影响

1——吸附率; 2——吸附容量。

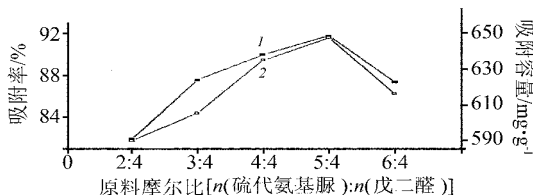


图 4 原料摩尔比对吸附率的影响

1——吸附率; 2——吸附容量。

从图 4 可以看出, 当原料摩尔配比为 $n(\text{硫代氨基脲}) : n(\text{戊二醛})$ 为 5 : 4 时对金的吸附率最高, 为 91.7%, 此时的吸附容量为 646.8mg/g 干树脂, 这是因为交联剂戊二醛的比例增大时, 交联可显著改变树脂的组成、结构和强度, 使生成的树脂的网络空间变的致密, 树脂的稳定性增强, 吸附效果好^[8]; 但在交联剂过量时, 又使结构中的有效吸附基团减少, 吸附效果降低, 所以确定实验的原料配比 $n(\text{硫代氨基脲}) : n(\text{戊二醛})$ 为 5 : 4。

3.2 产品的表征

综合以上, 得到树脂合成的最佳条件为: pH 为 3.3, 温度为 80℃, 反应时间为 6h, 摩尔配比 $n(\text{硫代氨基脲}) : n(\text{戊二醛})$ 为 5 : 4, 在最佳反应条件下的产物结构表征图如图 5、图 6。

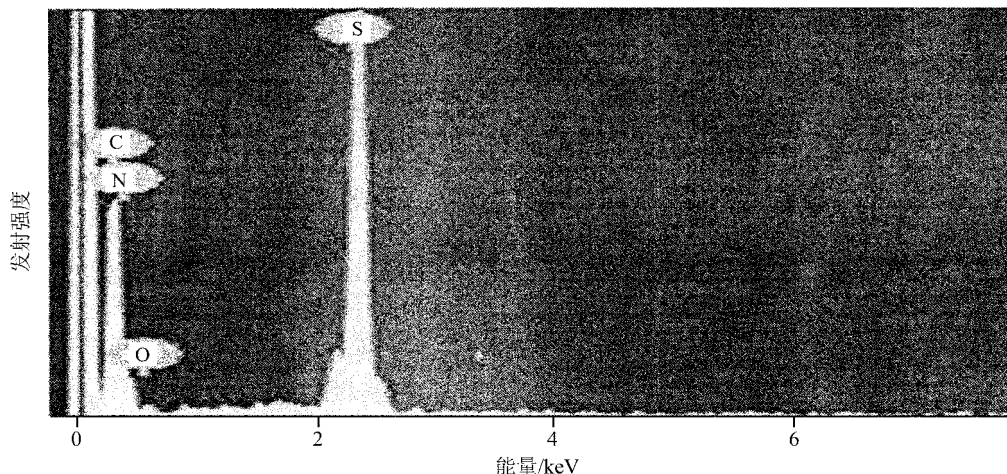


图 5 产物能谱图

3.2.1 能谱分析

为进一步确定产品的成分, 采用 EDS 能谱测试分析其元素的含量, 结果如图 5 所示。

3.2.2 红外光谱分析

产物红外光谱图如图 6 所示。

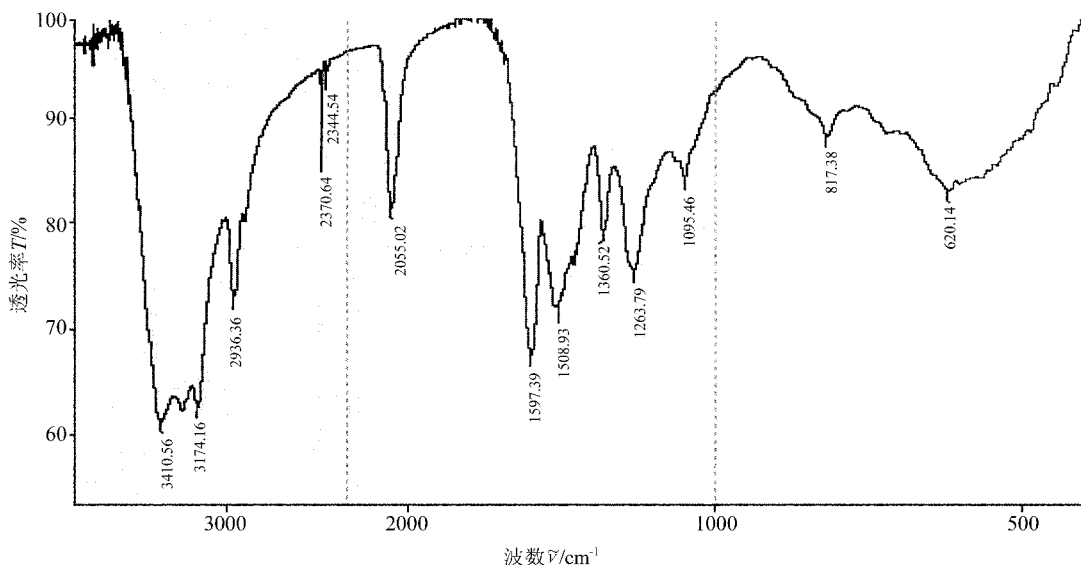
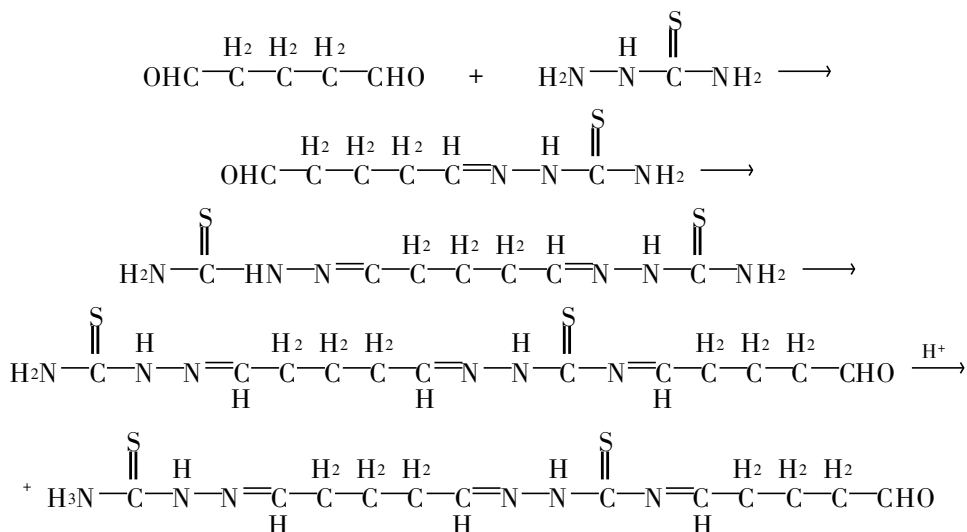


图 6 产物红外谱图

3.2.3 谱图解析

从红外谱图 6 可以看出, 3410.56cm^{-1} 和 3174.16cm^{-1} 是 —NH_2 的裂分双峰, 2055.02cm^{-1} 和 2370.64cm^{-1} 是 —NH_3^+ 的振动峰 (溶液 pH 为酸性), 1597.39cm^{-1} 是 —C=N 的裂分峰, 1360.52cm^{-1} 是 —C=S 振动峰, 1263.79cm^{-1} 和 1095.46cm^{-1} 是 —C—C—N 振动峰, 817.38cm^{-1} 和 620.14cm^{-1} 是 —N—H 摇摆振动峰, 而 1508.93cm^{-1} 为典型的硫脲基吸收峰。从以上图谱推断, 树脂的可能反应过程为:



将该结构进行氮、硫含量的计算, 得到理论含氮量为 24.7%, 含硫量为 18.5%, 将能谱图通过

指标化计算, 可以得出, 实际含氮量为 23.8%, 含硫量为 19.5%。

4 结论

通过实验确定了实验的优化条件为: 反应物摩尔配比 $n(\text{硫代氨基脲}) : n(\text{戊二醛})$ 为 5 : 4; pH 值为 3.3; 反应温度为 80℃; 反应时间为 6h。经计算, 在该条件下合成的树脂对金的最高吸附容量可达到 646.8mg/g。

参考文献

- [1] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 241—242.
- [2] Gomes C P, Almeida M F, Loureiro J M. Gold Recovery with Ion Exchange Used Resins[J]. *Purif. Technol.*, 2001, **24**(1—2): 35—57.
- [3] Atia A A. Adsorption of Silver (I) and Gold (III) on Resins Derived from Bisthiourea and Application to Retrieval of Silver Ions from Processed Photo Films[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, **80**: 98—106.
- [4] 王帅, 钟宏, 李婷等. 聚酯基硫脲树脂对金离子的吸附性能研究[J]. 黄金, 2007, **28**(7): 34—37.
- [5] 徐羽梧, 杨亚核, 李汉平. 螯合树脂研究—硫脲型树脂的合成及其吸附性能[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1999, **45**(2): 129—134.
- [6] 蒋翔, 倪才华, 朱昌平等. 氨基硫脲—甲醛螯合树脂的合成及吸附性能[J]. 离子交换与吸附, 2008, **24**(2): 118—123.
- [7] 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. 166—167.
- [8] 赵宝秀, 王鹏, 郑彤等. 新型重金属吸附树脂的微波合成及性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, **14**(4): 432—435.

Synthesis of Chelating Resin of Glutaraldehyde Crossing Thiosemicarbazide

XU Yuan-Ping^{a, b} WANG Qi^b CHEN Zhi-Dong^a ZHOU Quan-Fa^b
a(Institute of Petrochemical Technology, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, P. R. China)
b(Jiangsu Province Key Laboratory for Deep Processing and Application of Precious Metals,
Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou, Jiangsu 213001, P. R. China)

Abstract In view of excellent compatibility of chelating resin containing sulfur, nitrogen ion on precious metals gold (III), and a new chelating resin was synthesised from thiosemicarbazide and glutaraldehyde by direct cross-linking method, and the synthetic conditions were optimized, while the best conditions was $n(\text{thiosemicarbazide}) : n(\text{glutaraldehyde}) = 5 : 4$ with pH of 3.3, and the temperature of reaction was 80℃, the time of reaction was 6h. The maximum adsorption capacity of gold was 646.8mg/g dry resin under the optimal experimental conditions.

Key words Chelating Resin; Gold; Thiosemicarbazide; Glutaraldehyde

投稿须知

作者来稿一经交付, 即被认为作者这份稿件没有投寄其他期刊; 并且一旦录用则视为作者同意将该论文以书面形式、光盘形式和以网络形式发表的权利转让给了本刊编辑部, 任何文摘刊物都可免费刊登摘要。若不同意上述意见, 请另投他刊。

光谱实验室编辑部