

功能化聚乙烯亚胺螯合树脂对 Co^{2+} 吸附性能研究

刘见祥^{1,2} 刘洪波^{3*} 张 岚³

(1.贵州省冶金化工研究所,贵阳 550002;2.贵州省纳米材料工程中心,贵阳 550002;
3.贵州省冶金科学研究所,贵阳 550002)

摘 要 在氢氧化钠碱性条件下采用二硫化碳(CS_2)与聚乙烯亚胺(PEI)链上的胺基反应,制得功能化 PEI 螯合树脂(PEIDT)。通过 FT-IR 对 PEIDT 进行评价;并研究不同 pH、钴(Co^{2+})离子初始浓度条件下,PEIDT 对硫酸钴(CoSO_4)水样中 Co^{2+} 离子螯合吸附性能的影响。研究结果表明:在 PEI 分子链上成功引入黄原酸基使其功能化后,能吸附去除 CoSO_4 水样中的 Co^{2+} 离子;在 $\text{pH}=6.0$, Co^{2+} 离子初始浓度为 25mg/L ,功能化 PEIDT 加入量为 300mg/L 条件下,PEIDT 对 Co^{2+} 离子的去除率达到 90% 。

关键词 聚乙烯亚胺,螯合树脂,硫酸钴

Stud on adsorption of functionalized polyethyleneimine chelating resin for Co^{2+}

Liu Jianxiang^{1,2} Liu Hongbo³ Zhang Lan³

(1.Guizhou Institute of Metallurgy and Chemical Engineering,Guiyang 550002;
2.Nanometer Material Engineering Center of Guizhou,Guiyang 550002;
3.Metallurgical Science Laboratory of Guizhou,Guiyang 550002)

Abstract Functional polyethyleneimine chelating resin(PEIDT) was obtained from the amine group on the molecular chain of polyethyleneimine with a carbon disulfide (CS_2) under alkaline condition of sodium hydroxide. PEIDT was evaluated by FT-IR and studied the effects of PEIDT on the adsorption performance for Co^{2+} in cobalt sulfate water samples under different pH values and Co^{2+} ion's initial concentration. The results showed that xanthate was successfully introduced to polyethyleneimine molecular chain to form the functionalization, the resin can adsorbing and remove Co^{2+} ions in the water solution of cobalt sulfate. When $\text{pH}=6.0$, the initial concentration of Co^{2+} ions was 25mg/L , the removal rate of Co^{2+} ion could reach more than 90% with the addition of PEIDT was 300mg/L .

Key words polyethyleneimine, chelating resin, cobalt sulphate

我国金属锌的生产基本上都采用湿法炼锌,而湿法炼锌电解液中含有较多杂质,如钴、镍、铜、镉和砷等,其中钴在锌冶炼中危害极大,当电解液中钴含量超过一定量时,会引起锌电解过程电流效率明显下降,严重影响产品品质^[1]。经过国内外学者的探索研究,重金属废水处理方法形式多样化,但总体可归纳为三大类,即化学处理法、物理化学处理法以及生物化学处理法^[2]。高分子螯合沉淀法是近年来发展起来的新型重金属捕集方法,是利用其分子结构上能与重金属离子发生螯合或配位反应,生成不溶

性螯合沉淀物,使废水中重金属离子得以去除的一种方法,具有处理方法简单、对重金属处理效率高、污泥量少和不易产生二次污染等优点^[3]。

聚乙烯亚胺(PEI)是一种高分子重金属离子捕捉剂,其分子中含有的胺基对某些重金属离子如钴、锌、铬和镍等有较强的络合能力^[4],科研人员对此做了大量的研究^[5-10],因其工艺简单,高效而又经济,因此在重金属离子回收和工业废水治理等领域有广泛的应用前景^[11-14]。本研究以 PEI 为原料,在氢氧化钠条件下,加入二硫化碳与 PEI 分子链上的胺基

基金项目:贵州科学院 2014 年度青年基金重点项目(黔科院 2014[04]号)

作者简介:刘见祥(1980-),男,本科,高级工程师,主要研究方向纳米材料的制备及应用研究。

联系人:刘洪波(1970-),男,本科,高级工程师,主要从事有色金属冶炼及应用研究。

反应,引入对重金属离子有强螯合作用的二硫代羧酸根,得到功能化的 PEI 螯合树脂(PEIDT)。并以含硫酸钴(CoSO_4)水样为处理对象,研究 PEIDT 对钴(Co^{2+})离子的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PEI, 攻必克新材料科技(上海)有限公司;氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl),均为分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司;二硫化碳(CS_2),分析纯,国药集团化学试剂有限公司; CoSO_4 ,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。

精密增力电动搅拌器(JJ-1 型),常州国华电器有限公司;数显电子恒温水浴锅(HH-4 型),金坛市双捷实验仪器厂;真空干燥箱(DZ-2A 型),天津市泰斯特仪器有限公司;pH 计(PHS-2C 型),上海驰唐实业有限公司;电子天平(FA2104B 型),上海越平科学仪器有限公司;原子吸收光谱仪(AA-6880 型),日本岛津公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型),德国布鲁克公司。

1.2 功能化 PEIDT 的制备

称取 3.0g PEI, 1.4g NaOH 和 14.6g 蒸馏水,采用精密增力电动搅拌器(JJ-1 型,常州国华电器有限公司)室温条件下搅拌至 NaOH 完全溶解后移至 50mL 三口烧瓶中,浸入 35°C 的水浴中。在搅拌条件下缓慢滴加 2.5mL CS_2 ,采用数显电子恒温水浴锅(HH-4 型,金坛市双捷实验仪器厂)恒温水浴搅拌 1.5h,至 CS_2 完全消失,得到红棕色混合溶液。加入无水乙醇,得到的絮状物用蒸馏水反复洗涤数次,然后采用真空干燥箱(DZ-2A 型,天津市泰斯特仪器有限公司) 50°C 真空干燥至恒重,即制得功能化 PEIDT。

1.3 对 Co^{2+} 去除率的测试

用二次蒸馏水配制 400mL CoSO_4 溶液(25mg/L),在不同 pH(2.0、3.0、4.0、5.0、6.0)条件下分别加入不同量的 PEIDT 溶液,快速(150r/min)搅拌 5min,慢速(50r/min)搅拌 10min,然后静置 15min,用移液管移取距液面 2cm 处的上清液采用原子吸收光谱仪(AA-6880 型,日本岛津公司)进行原子吸收光谱分析,测定 Co^{2+} 的含量,并重复进行 3 次,最后取其平均值,计算出 PEIDT 对水样中 Co^{2+} 的去除率。

1.4 FT-IR 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR

27 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试, KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PEI、PEIDT 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,经过接枝反应后,PEIDT 在 1471.63cm^{-1} 、 1180.39cm^{-1} 、 964.37cm^{-1} 出现新的特征峰,分别为硫代酰胺($\text{N}-\text{C}=\text{S}$)中 $\text{C}=\text{S}$ 的伸缩振动峰、硫代酰胺($\text{N}-\text{C}=\text{S}$)中 $\text{N}-\text{C}$ 的伸缩振动峰、二硫代羧基 $[-\text{C}(\text{S})-\text{S}^-]$ 中 $\text{C}-\text{S}$ 的伸缩振动峰^[15-16]。由此证明 CS_2 在碱性条件下与 PEI 分子链上的胺基反应引入了硫代羧基。

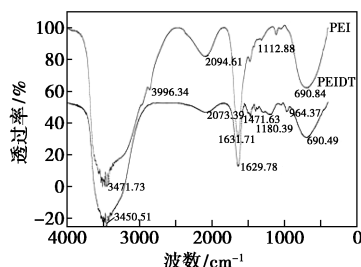


图 1 PEI、PEIDT 的 FT-IR 谱图

2.2 pH 对 PEIDT 吸附 Co^{2+} 的影响

pH 对 PEIDT 去除 Co^{2+} 的影响见图 2。从图可以看出,在不同 pH 条件下,随着 PEIDT 加入量的增加,对 CoSO_4 溶液中 Co^{2+} 的去除率呈增加态势,在 $\text{pH}=2\sim 3$ 条件下,即使 PEIDT 加入量增加到 300mg/L,对 Co^{2+} 的去除率也仅约 50%;在 CoSO_4 溶液的 $\text{pH}=6.0$ 条件下,随着 PEIDT 加入量增加,对 Co^{2+} 具有很好的去除,PEIDT 加入量增加到 300mg/L 条件下,对 Co^{2+} 的去除率达到约 90%。

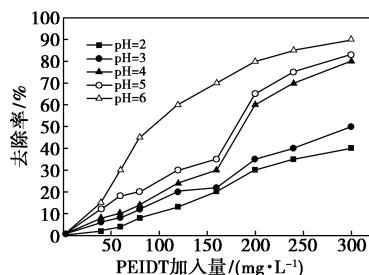


图 2 pH 对 PEIDT 去除 Co^{2+} 的影响

2.3 Co^{2+} 离子初始浓度对 PEIDT 吸附 Co^{2+} 离子的影响

Co^{2+} 离子初始浓度对 PEIDT 去除 Co^{2+} 离子的影响见图 3。从图可以看出,在 Co^{2+} 离子初始浓度

较低(10mg/L)条件下,加入约 35mg/L 的 PEIDT, Co^{2+} 离子的去除率能达到 45% 以上;而在 Co^{2+} 离子初始浓度增大,则需加入较多的 PEIDT,在 Co^{2+} 离子初始浓度为 25mg/L, PEIDT 加入量为 300mg/L 条件下,PEIDT 对 Co^{2+} 离子的去除率达到 90%。

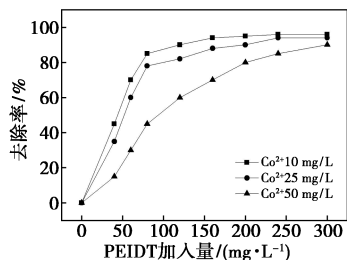


图3 Co^{2+} 离子初始浓度对 PEIDT 去除 Co^{2+} 离子的影响

3 结论

(1)以 PEI 为原料,在氢氧化钠条件下,加入二硫化碳与 PEI 分子链上的胺基反应,引入对重金属离子有强螯合作用的二硫代羧酸根,成功制得功能化 PEIDT。

(2)不同 pH 条件下,功能化 PEIDT 对 Co^{2+} 的吸附性能有较大影响,在 $\text{pH} \leq 3.0$ 条件下,对 CoSO_4 溶液中 Co^{2+} 离子的去除率较低;在 Co^{2+} 离子初始浓度较低时,只需加入少量的功能化 PEIDT 就能较好去除 Co^{2+} 离子;在 $\text{pH} = 6.0$, Co^{2+} 离子初始浓度为 25mg/L, 功能化 PEIDT 加入量为 300mg/L 条件下,功能化 PEIDT 对 Co^{2+} 离子的去除率达到 90%。

(3)功能化 PEIDT 具有较好的性能,在环境保护、污水治理领域具有较好的市场前景。

参考文献

- [1] 范桂芳,邓洪民.硫酸锌溶液除钴的技术分析[J].中国有色金属,2015,34(2):64-65.
- [2] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [3] 张永智,常青,郝学奎,等.高分子重金属絮凝剂 CSAX 除铬性能研究[J].净水技术,2008,27(2):36-38.
- [4] 范海明,张琴,郭绪涛,等.交联聚乙烯亚胺螯合树脂对二价铜

离子的吸附性能研究[J].舰船科学技术,2003,25(12):18-20.

- [5] Owlad M, Ardua M K, Daud W M A W. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14): 5098-5103.
- [6] 贾晋,栾胜基,吴爱华.聚乙烯亚胺对重金属离子的吸附和应用[J].高分子通报,2014(11):34-44.
- [7] 韩晓婷,常青,王刚,等.重金属絮凝剂 PEX 对水中铅的去除性能研究[J].环境科学与技术,2013,36(1):43-47.
- [8] Wang Gang, Chang Qing, Zhang Mingyue, et al. Effect of pH on the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by modified polyethyleneimine[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73: 1439-1446.
- [9] Sun Xitong, Yang Liangrong, Li Qian, et al. Polyethyleneimine-functionalized poly(vinyl alcohol) magnetic microspheres as a novel adsorbent for rapid removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262(2): 101-108.
- [10] Nicola Gargiulo, Francesco Pepe, Domenico Caputo. Modeling carbon dioxide adsorption on polyethyleneimine-functionalized TUD-1 mesoporous silica[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 367(5): 348-354.
- [11] Kobayashi S, Hiroishi K, Tokunoh M, et al. Cheating properties of linear and branched poly(ethylenimines) [J]. Macromolecules, 1987, 20(7): 1496-1500.
- [12] Kobayashi S, Tokunoh M, Saehusa T. Poly(allylamine): chelate properties and resins for uranium recovery from seawater [J]. Macromolecules, 1985, 18(12): 2357-2361.
- [13] Liu Yueli, Shen Shigang, Fan Haiming. Study on PAN based cross-linking resin as zinc ion(II) absorbent [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(11): 56-58.
- [14] 刘立华,刘星,李艳红,等.两性高分子重金属螯合絮凝剂的合成及其对 Cu(II) 的去除性能[J].环境工程学报,2015,9(3): 1049-1056.
- [15] 卢涌泉,邓振华.实用红外光谱解析[M].北京:电子工业出版社,1989,45-49.
- [16] 廖强强,王中媛,李义久,等.三乙烯四胺基双(二硫代甲酸钠)及其重金属配合物的光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2009, 29(3): 829-832.

收稿日期:2017-05-22

修稿日期:2018-06-19