

## 二酞二胍-甲醛树脂结合与捕获 $Zn^{2+}$ 能力的评价

陈明亮, 谢武华

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

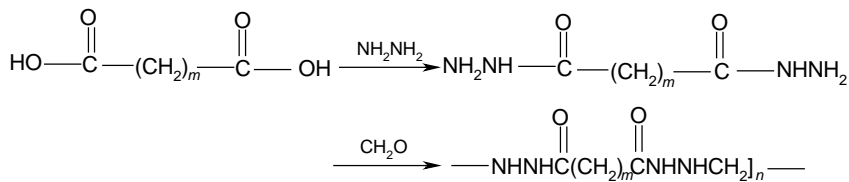
摘要: 以二羧酸、水合胍与甲醛为原料, 合成了3个含氮、氧官能团树脂: 乙二酞二胍-甲醛树脂、丙二酞二胍-甲醛树脂和丁二酞二胍-甲醛树脂. 用分批处理法评价了这3种树脂捕获  $Zn^{2+}$  的能力. 3种树脂捕获  $Zn^{2+}$  的捕获能力的大小为: 丁二酞二胍-甲醛树脂 > 丙二酞二胍-甲醛树脂 > 乙二酞二胍-甲醛树脂. 讨论了捕获时间、捕获温度、pH值对捕获  $Zn^{2+}$  能力的影响. 捕获能力随pH值不同而不同. 高温不利于捕获. 捕获时间为3h时, 吸附捕获达到平衡.

关键词: 二酞二胍-甲醛树脂;  $Zn^{2+}$ ; 结合与捕获; 评价

中图分类号: TD923.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2003)01-0014-04

### 1 前言

有多种重金属离子处理技术<sup>[1]</sup>, 如传统的沉淀法被用来从废水、海水中分离回收金属离子, 但所用沉淀剂如氢氧化物、碳酸盐及硫化物等并不能获得满意的结果, 且价格贵. 溶剂抽提也是有用的分离金属离子的方法, 但有机溶剂的挥发性和毒性使得工业上的实际应用受到限制. 含有氮、氧、磷、硫等原子的官能团高分子树脂对金属离子吸附快, 捕获容量大, 捕获选择性高, 可以重复使用, 是有效的分离提取金属离子的方法. 自从高分子树脂被用来分离、富集金属离子以来, 大量的高分子树脂被合成, 且对金属离子的结合与捕获能力的研究也较为充分, 但对  $Zn^{2+}$  的结合与捕获的研究较少<sup>[2,3]</sup>. 锌是一种对国民经济起重要作用的重金属, 且食品中存在锌浓度达  $1000 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$  以上时会引起呕吐、腹泻等. 过多地吸入锌冶炼或化工生产排出的氧化锌烟气时, 也会引起呕吐、咳嗽, 伴随头痛或体温升高<sup>[4]</sup>, 锌过多地遗留在废水、废物中对生态环境有毒, 因此分离与回收锌不仅对国民经济也对环保有重要意义. 既含有氧又含有氮的高分子树脂的结合与捕获重金属离子的研究也有一些报道, 如聚丙烯酰胺<sup>[5,6]</sup>与聚(N-羧乙基乙烯亚胺)<sup>[7]</sup>. 本文以乙二酸、丙二酸、丁二酸与水合胍反应合成乙二酞二胍、丙二酞二胍、丁二酞二胍, 再与甲醛缩合分别得到含有氮、氧元素的高分子乙二酞二胍-甲醛树脂、丙二酞二胍-甲醛树脂、丁二酞二胍-甲醛树脂, 反应式如下:



式中:  $m=0$  为乙二酞二胍-甲醛树脂(Ox-Fa resin);  $m=1$  为丙二酞二胍-甲醛树脂(Mda-Fa resin);  $m=2$  为丁二酞二胍-甲醛树脂(Su-Fa resin).

用分批处理法评价这3种树脂结合与捕获  $Zn^{2+}$  的能力, 讨论了捕获时间、捕获温度、溶液pH值对其捕获率的影响.

## 2 实验

### 2.1 试剂

水合草酸、丙二酸、丁二酸、乙醇、50%水合肼、37%甲醛、甲醇为化学纯,  $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ , NaOH, HCl 溶液为分析纯.

### 2.2 合成<sup>[8]</sup>

乙二酐二胍 :取水合草酸 6.3 g(0.05 mol)溶于装有 50 ml 乙醇的 250 ml 圆底烧瓶中,放入 70°C 恒温槽中,待溶液达到 70°C 后,20 min 内滴下 13 g(0.13 mol)50%水合肼,不搅拌,反应 6 h,室温放置一夜,过滤析出物并用冷乙醇洗净.于 70°C 减压干燥得白色块状结晶 4.534 g.

丙二酐二胍 :取丙二酸 5.2 g(0.05 mol),按前述步骤操作,得白色针状结晶 5.142 g.

丁二酐二胍 :取丁二酸 5.9 g(0.05 mol),按前述步骤操作,得白色针状结晶 5 g.

乙二酐二胍-甲醛树脂 :取乙二酐二胍 5 g(0.042 mol)溶于 100 ml 水中,边剧烈搅拌,边慢慢滴加 37%甲醛溶液 20.6 g(0.254 mol),在 30°C 恒温槽中反应 8 h,室温放置 24 h,过滤析出物,用水充分洗涤,再用甲醇洗净,然后在 40°C 下减压干燥,得黄色粉末 5.3 g.

丙二酐二胍-甲醛树脂 :取丙二酐二胍 5.544 g(0.042 mol),按前述步骤操作,得淡黄色粉末 5.6 g.

丁二酐二胍-甲醛树脂 :取丁二酐二胍 6.132 g(0.042 mol),按前述步骤操作,得淡黄色粉末 5.8 g.

用于研究的 3 种树脂粒径在 100 目以下.

### 2.3 $Zn^{2+}$ 的捕获

100 ml 容量瓶中放入 0.2 g 树脂,加入调节好 pH 的水溶液 50 ml,室温放置 24 h,将树脂膨胀.加入 20 ml 含  $25 \times 10^{-6}$  mg/L  $Zn^{2+}$  的标准溶液,稀释至刻度,  $Zn^{2+}$  浓度为  $5 \times 10^{-6}$  mg/L. 所配溶液振荡一定时间后,用漏斗过滤除去树脂,测定滤液中的残留  $Zn^{2+}$  浓度,其捕获率可通过下式计算 :

$$\text{捕获率}(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%,$$

式中 :  $C_0$  为原始  $Zn^{2+}$  的浓度,  $C$  为滤液中残留  $Zn^{2+}$  的浓度.

### 2.4 $Cu^{2+}$ 与 $Zn^{2+}$ 选择性捕获

100 ml 容量瓶中放入 0.2 g 树脂,加入调节好 pH 的水溶液 50 ml,室温放置 24 h,将树脂膨胀.加入 10 ml 含  $50 \times 10^{-6}$  mg/L 铜离子和 20 ml 含  $25 \times 10^{-6}$  mg/L 锌离子的标准溶液,稀释至刻度,含  $Cu^{2+}$  与  $Zn^{2+}$  各 5 mg/L. 将所配溶液振荡 3 h 后,用漏斗过滤除去树脂,测定滤液中的残留金属离子浓度.

### 2.5 测定

$Zn^{2+}$  浓度的测定条件为 :波长 213.9 nm,灯电流 4 mA,夹缝宽度 2 nm,用 WFX-110 原子吸收光度计测定.

$Cu^{2+}$  浓度的测定条件为 :波长 324.75 nm,灯电流 6 mA,夹缝宽度 2 nm,用 WFX-110 原子吸收光度计测定.

## 3 结果与讨论

### 3.1 捕获时间对捕获率的影响

表 1 为 pH=8.5、捕获温度为室温时捕获时间对  $Zn^{2+}$  捕获率的影响.捕获时间在 3 h 之前,随着捕获时间增加,树脂对  $Zn^{2+}$  的捕获率增加.捕获时间 3 h 后,树脂对  $Zn^{2+}$  的捕获吸附基本上达到

平衡, 捕获率基本上显示一定值.

表 1 不同的捕获时间树脂对  $Zn^{2+}$  的捕获率

Capturing time (h)	1	2	3	4	5
Ox-Fa resin	42.9	58.3	64.1	64.2	64.2
Mda-Fa resin		47.2	76.3	76.5	76.7
Su-Fa resin		78.8	82.0	82.4	82.3

### 3.2 捕获温度对捕获率的影响

表 2 为 pH=9、捕获时间为 3 h 时, 捕获温度对  $Zn^{2+}$  的捕获率的影响. 对于 3 种树脂来说, 随着温度的提高, 其捕获率都下降, 这可能意味着 3 种树脂与  $Zn^{2+}$  的吸附反应为放热过程.

表 2 不同温度下 3 种树脂对  $Zn^{2+}$  的捕获率

Temperature ( $^{\circ}C$ )	25	50	70	90
Ox-Fa resin	64.5	58.5	43.0	38.8
Mda-Fa resin	77.6	76.5	47.2	37.9
Su-Fa resin	86.7	76.9	55.6	42.8

### 3.3 pH 值对捕获率的影响

表 3 为 pH 值对树脂捕获  $Zn^{2+}$  能力的影响. 在 pH 值很小时, 捕获率也小, 这可能由于 pH 值较低时, 树脂中的氮、氧原子易被质子化而失去或降低其结合金属离子的能力. 随着 pH 值升高, 捕获率先是增大, 然后下降. 对于乙二酰二胍-甲醛树脂与丁二酰二胍-甲醛树脂, pH=9 时显示最佳捕获率, 而丙二酰二胍-甲醛树脂在 pH=7.5 时显示最佳捕获率, 其最佳捕获率分别为 63.8%, 87.2% 和 80.2%. 从表 1 也可以看出, 树脂的结构不同, 其捕获  $Zn^{2+}$  的能力不同. 在较高的 pH 值范围内, 其捕获  $Zn^{2+}$  能力的顺序为丁二酰二胍-甲醛树脂 > 丙二酰二胍-甲醛树脂 > 乙二酰二胍-甲醛树脂. 进入高分子链的二羧酸残基的长度愈长, 其捕获率愈高. 可能羧酸的碳链愈长, 生成的高分子网络结构愈大, 愈易被水溶胀, 捕获  $Zn^{2+}$  的能力愈强.

表 3 树脂对  $Zn^{2+}$  的捕获率随 pH 值的变化

pH	3	4	7.5	9.0	10.0
Ox-Fa resin	41.2	44.2	47.0	63.8	63.6
Mda-Fa resin	43.5	44.0	80.2	76.7	73.0
Su-Fa resin	40.0	45.2	82.0	87.2	82.0

根据表 1, 2 和 3 可知, 树脂捕获  $Zn^{2+}$  的能力在不同的环境下表现是不同的, 只有在最佳的条件下, 树脂捕获  $Zn^{2+}$  的能力才能充分表现出来. pH、捕获时间与捕获温度都是影响树脂捕获  $Zn^{2+}$  能力的重要因素. 表 4 列出了 3 种树脂在最佳捕获条件下的最高捕获量.

表 4 树脂的最佳捕获条件与最高捕获量

Resins	pH	Time (h)	Temperature ( $^{\circ}C$ )	Best capturing value ( $\mu g/g$ )
Ox-Fa resin	9.0	3	25	1605
Mda-Fa resin	8.0	3	25	2005
Su-Fa resin	9.0	3	25	2180

### 3.4 $Cu^{2+}$ 与 $Zn^{2+}$ 的选择性捕获

在同样浓度的  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  混合液中分别加入丙二酰二胍-甲醛树脂、丁二酰二胍-甲醛树脂, 将

pH 值调于 8~9 之间,在室温下搅拌 3 h 后,用漏斗过滤除去树脂,原子吸收光度计测定的结果显示:丙二酞二胍-甲醛树脂捕获  $Cu^{2+}$  的捕获率为 80%,而捕获  $Zn^{2+}$  只有 1%。丁二酞二胍-甲醛树脂表现更明显,它捕获  $Cu^{2+}$  达 86%,捕获  $Zn^{2+}$  只有 0.6%, $Zn^{2+}$  绝大部分留在滤液中。尽管单独对  $Zn^{2+}$  捕获时捕获率较高,但对  $Cu^{2+}$  捕获要优先。由此可见,应用这两种树脂基本上可以达到铜、锌离子的分离。

## 4 结论

(1) 3 种树脂捕获  $Zn^{2+}$  的能力为:丁二酞二胍-甲醛树脂>丙二酞二胍-甲醛树脂>乙二酞二胍-甲醛树脂。

(2) 3 种树脂中吸附快、捕获量最大的是丁二酞二胍-甲醛树脂,在 pH=9.0、温度为 25°C 时获最高捕获量 2180  $\mu\text{g/g}$ 。捕获温度升高不利于捕获,且捕获时间应在 3 h 为宜。

(3) 尽管树脂单独对  $Zn^{2+}$  的捕获率较高,但优先捕获  $Cu^{2+}$ ,可基本达到  $Cu^{2+}$  与  $Zn^{2+}$  的分离。

### 参考文献:

- [1] 蒋建国,吴学龙,王伟,等. 重金属废物稳定化处理技术现状及发展 [J]. 新疆环境保护, 2000, 22(1): 6-10.
- [2] 陈明亮,邓庐沙,李晓茹,等. 含氮高分子结合与捕获金属离子的能力 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(2): 218-224.
- [3] 陈明亮. 聚羧酸及其衍生物结合与捕获金属离子的能力 [J]. 有色金属, 2000, 52(3): 92-96.
- [4] 钟应厚,吕云阳,萧文锦,等. 无机化学丛书, Vol.6 [M]. 北京: 科学出版社, 1995. 671.
- [5] Rivas B L, Pooley S A, et al. Water-soluble Copolymers of 1-Vinyl-2-Pyrrolidone and Acrylamide Derivatives: Synthesis, Characterization, and Metal Binding Capability Studied by Liquid-phase Polymer-based Retention Technique [J]. J. Appl. Polymer Sci., 1999, 72: 724
- [6] Rivas B L, Pooley S A, et al. Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-acrylic Acid): Synthesis, Characterization and Application for the Removal and Separation of Inorganic Ions in Aqueous Solution [J]. J. Appl. Polymer Sci., 1998, 67: 93.
- [7] 陈明亮,小林四郎. 聚(N-羧乙基乙烯亚胺)与重金属离子的配位性能的评价 [J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(3): 296-.
- [8] 今井弘,盐见浩之,吉富恒弘,等. Collection of Metal Ions on Chelate Resins of Malonic Acid Dihydrazides-formaldehyde Series [J]. 日本化学会志, 1995, 3: 198-200.

## Evaluation of Binding and Capturing Ability of Dicarboxylic Acid Dihydrazide-formaldehyde Resins for $Zn^{2+}$

CHEN Ming-liang, XIE Wu-hua

(Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

**Abstract:** The chelate resins of dicarboxylic acid dihydrazides-formaldehyde were synthesized by polycondensation of dicarboxylic acid dihydrazides with formaldehyde. The collecting ability for  $Zn^{2+}$  was investigated by batch tests. The collecting efficiency of these three resins decreased in the order of succinic acid dihydrazides-formaldehyde resin>malonic acid dihydrazides-formaldehyde resin>oxalic acid dihydrazides-formaldehyde resin. The influences of pH value, capturing time and temperature were investigated. It is found that the collecting efficiency is dependent on pH value, and high temperature is unfavorable to collecting  $Zn^{2+}$ . The resins reach the highest capacity of  $Zn^{2+}$  capture after 3 h of adsorption.

**Key words:** dicarboxylic acid dihydrazides-formaldehyde resin;  $Zn^{2+}$ ; binding and capturing ability; evaluation