

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.019

硫脲改性 D301 树脂的制备及其对 AuCl_4^- 的吸附性能

蒋彩娜¹, 马献力¹, 李敏², 安富强²

(1. 桂林医学院, 广西桂林 541004; 2. 中北大学理学院, 太原 030051)

摘要: 使用硫脲对一种苯乙烯系阴离子交换树脂——D301 树脂进行改性, 先在 D301 树脂大分子链上接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA), 然后通过硫脲与 PGMA 的环氧基的开环反应制得硫脲改性 D301 树脂 (TD301)。对 TD301 进行了扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、元素分析等表征, 研究了硫脲改性条件对 TD301 吸附性能的影响, 并考察了 TD301 对 AuCl_4^- 的吸附动力学行为。结果表明, TD301 适宜的硫脲改性条件为硫脲用量 2 g, 反应温度 90℃, 反应时间 8 h; 在环境温度 25℃, 氯金酸溶液 pH 值为 2 的情况下, 所制得的 TD301 对 AuCl_4^- 的吸附量可以达到 300.4 mg/g; 此外, TD301 具有优良的再生与重复使用性能。

关键词: 吸附; 金; D301 树脂; 硫脲; 改性

中图分类号: TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0096-05

Synthesis of Thiourea Functionalized D301 Resin and Its Adsorption Performances for AuCl_4^-

Jiang Caina¹, Ma Xianli¹, Li Min², An Fuqiang²

(1. Guilin Medical University, Guilin 541004, China; 2. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The thiourea was used for modifying a kind of styrene anion exchange resin——D301 resin, firstly, the poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) was grafted to the macromolecule chains of D301 resin, then, the thiourea modified D301 resin (TD301) was prepared through the ring-opening reaction of the thiourea with epoxy groups of D301 resin. TD301 was characterized by SEM, FTIR and EA, the influences of thiourea modifying reaction conditions on adsorption performance of TD301 were studied, and its adsorption kinetics behavior was also investigated. The results show that the appropriate thiourea modifying reaction conditions are that the content of thiourea is 2 g, reacting temperature and time is 90℃ and 8 h respectively. The adsorption capacity of TD301 for AuCl_4^- can reach 300.4 mg/g when the pH of auric chloride acid solution is 2 at 25℃. Additionally, TD301 possesses excellent reproducibility and reusability.

Keywords: adsorption; gold; D301 resin; thiourea; modification

D301 树脂是一种以苯乙烯-二乙烯苯共聚体为骨架的大孔弱碱性阴离子交换树脂, 具有再生效率高、抗污染能力强、强度好等优点。其骨架中包含一定数量的含氮基团——叔胺基 $[-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, 这些含氮基团在酸性或弱酸性条件下容易被质子化, 从而实现 D301 树脂对阴离子的吸附^[1]。

黄金具有优良的物理化学性能, 广泛应用于国民经济建设的各个领域。黄金的消耗日益剧增, 但是黄金资源极为有限, 因此非常有必要从二次资源中回收金 (Au)。置换法、溶剂萃取法和吸附法是目前提取回收 Au 的主要方法^[2-4]。吸附法由于效率高, 操作简单等优点广泛应用于 Au 的提取回收过程^[5-6], 活性炭和阴离子交换树脂是最常用的吸附剂, 其中阴离子交换树脂的性能更加优良。

由于 D301 树脂本身结构的局限性, 含氮量较低,

使得其吸附性能有限, 通常采用化学改性的途径提高其功能基团的含量, 以实现高的吸附性能。聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA) 为一种常用的功能大分子, 在分子链中不仅含有可供聚合的双键, 还具有可以与胺基等基团反应的环氧键。通过双键的聚合反应, 可以实现 PGMA 大分子链在载体上的接枝聚合, 通过环氧键的反应活性即可以实现接枝载体的化学改性。

在氯化法冶金产生的浸出液中, Au 主要以 AuCl_4^- 的形式存在, 因此, 研究 D301 树脂对 AuCl_4^- 的吸附性能对其实际应用具有重要的意义。在前期研究过程中, 笔者用乙二胺对 D301 进行了改性, 研究了乙二胺改性 D301 树脂对 AuCl_4^- 的吸附^[7]。相比

联系人: 安富强, 副教授, 博士, 主要从事功能高分子材料方向的研究

收稿日期: 2017-03-20

于乙二胺, 硫脲分子中除了含有两个胺基以外, 还具有 S 原子, 根据软硬酸碱理论, 软碱 S 原子更容易与软酸氯金酸 (HAuCl_4) 中的 Au 形成较为稳定的相互作用。因此, 使用硫脲对 D301 树脂进行改性, 制得硫脲功能化树脂 TD301, 研究了 TD301 对 AuCl_4^- 的吸附动力学行为, 以期为实际应用提供理论支持。

1 实验部分

1.1 主要原料

D301 树脂: 工业级, 安徽皖东化工厂;

N,N-二甲基甲酰胺: 分析纯, 国药集团化学试剂北京有限公司;

甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA): 苏州南航化工有限公司, 使用前需减压蒸馏进行提纯;

过硫酸铵: 分析纯, 国药集团化学试剂北京有限公司;

硫脲: 分析纯, 北京化工厂;

HAuCl_4 : 分析纯, 南京化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

恒温振荡器: THZ-82 型, 金坛市富华仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 1700 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

ICP 发射光谱仪: prodigy 型, 美国 Leeman Labs 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4800 型, 日本 Hitachi 公司;

元素分析仪: Vario EL 型, 德国 Elementar 公司。

1.3 TD301 的制备

将 1 g 预先用蒸馏水清洗过的 D301 树脂, 100 mL *N,N*-二甲基甲酰胺和 10 mL 单体 GMA 加入到烧瓶中, 用氮气排空 0.5 h 后升温, 升至反应温度 50℃ 时加入 0.156 g 引发剂过硫酸铵, 18 h 反应结束, 产物用丙酮抽提 24 h, 60℃ 真空烘干, 制得表面接枝有 PGMA 的 D301 树脂 D301-g-PGMA。

将 0.1 g D301-g-PGMA 在 *N,N*-二甲基甲酰胺中浸泡 24 h, 然后加入一定质量的硫脲, 升温至某一温度下继续反应一定时间, 产物用蒸馏水洗涤至中性, 80℃ 真空烘干, 制得硫脲改性的 D301 树脂, 记为 TD301。制备过程如图 1 所示, 首先, 过硫酸铵与 D301 表面的叔胺基构成氧化还原引发体系, 使 GMA 在 D301 表面发生接枝聚合反应, 制得接枝材料 D301-g-PGMA, 然后硫脲分子中的胺基与 PGMA 大分子链中的环氧键发生开环反应, 实现了硫脲对 D301 树脂的表面改性。

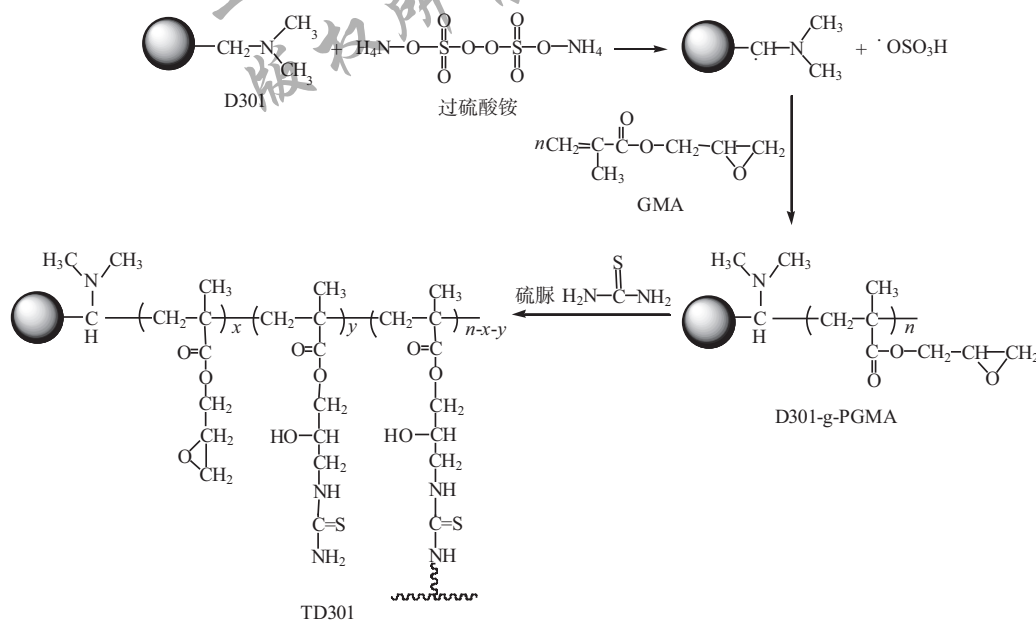


图 1 TD301 的制备过程

1.4 TD301 的形貌与结构表征

利用 SEM 在 2000 与 5000 放大倍数下观察树脂的表面形貌并拍照;

利用 FTIR 仪在波数 400~4000 cm^{-1} 范围内对树脂的功能团进行表征;

利用元素分析仪测试树脂中各元素的含量。

1.5 TD301 对 AuCl_4^- 的吸附性能

(1) 吸附实验。

称取一定质量的 TD301 于塑料瓶中, 加入 50 mL 一定浓度的 HAuCl_4 溶液, 用盐酸调节 pH 值

为2,置于恒温振荡器中在25℃下振荡,在不同时间用ICP发射光谱仪测量溶液中剩余的 AuCl_4^- 的浓度,按照式(1)计算TD301对 AuCl_4^- 的吸附量,研究吸附时间对吸附性能的影响。

$$Q_t = V(C_0 - C_t) / m \quad (1)$$

式中: Q_t ——吸附量,mg/g;

V —— HAuCl_4 溶液的体积,L;

C_0, C_t ——溶液的初始浓度与时间 t 时的浓度,mg/L;

m ——吸附剂的质量,g。

(2) 重复使用性能。

具有良好的可再生性与重复使用性是吸附剂具有实际应用价值的一个重要表现。将饱和吸附 AuCl_4^- 后的TD301置于100 mL 1 g/L的硫脲(用盐酸调节pH=0)中,搅拌下脱附0.5 h,然后用蒸馏水洗涤至中性,60℃真空烘干,再进行吸附实验。循环进行吸附-脱附实验5次,考察TD301的重复使用性能。

2 结果与讨论

2.1 硫脲改性条件的确定

将硫脲改性反应的温度定为90℃,反应时间定为8 h,研究了硫脲用量对TD301吸附量的影响,如图2所示。从图2可以看出,随着硫脲用量的增多,TD301的吸附性能明显提高,当硫脲用量为2 g时,吸附量达到最高,此后随着硫脲用量的继续增加,吸附量基本不再变化。这是因为,随着硫脲用量的增加,PGMA大分子链中的环氧键被硫脲开环的数量增多,使得改性树脂对 AuCl_4^- 的吸附性能提高。当硫脲用量达到一定量时,环氧键的开环反应达到平衡,硫脲基团的键合量不再增加,吸附性能也就基本保持不变。

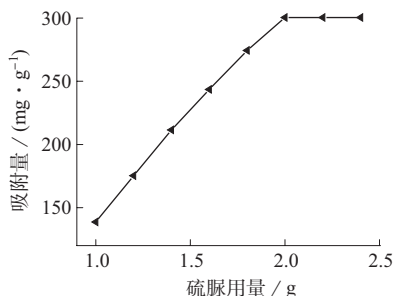


图2 不同硫脲用量下 TD301 的吸附量

将硫脲改性反应的温度定为90℃,硫脲用量定为2 g,研究了反应时间对TD301吸附量的影响,如图3所示。从图3可以看出,随着反应时间的延长,TD301对 AuCl_4^- 的吸附量呈先升高后略微降低

的变化规律,在8 h达到最大值,这符合一般反应的规律。反应时间过长,接枝在树脂表面的聚合物在搅拌的作用下会有所损失,导致功能基团含量降低从而使得吸附量有所降低。

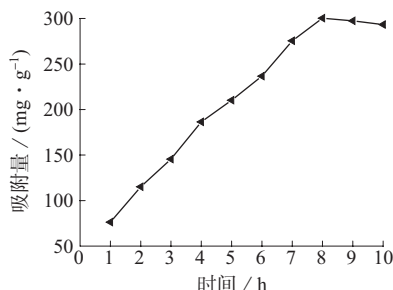


图3 不同反应时间下 TD301 的吸附量

将硫脲改性反应的时间定为8 h,硫脲用量定为2 g,研究了反应温度对TD301吸附量的影响,如图4所示。由图4可知,随着反应温度的升高,TD301对 AuCl_4^- 的吸附量随之增大,在90℃达到最高,随后发生略微下降。这是因为温度升高,分子运动加剧,硫脲分子很容易与接枝的PGMA大分子发生反应,但由于PGMA为非水溶性大分子,温度过高不利于PGMA大分子链的舒展,因此在过高的温度下TD301的吸附量反而降低。

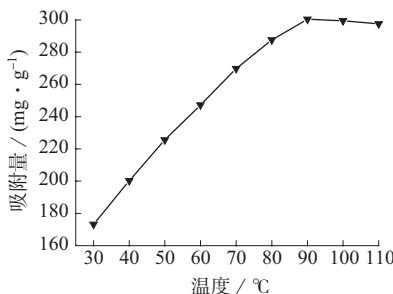


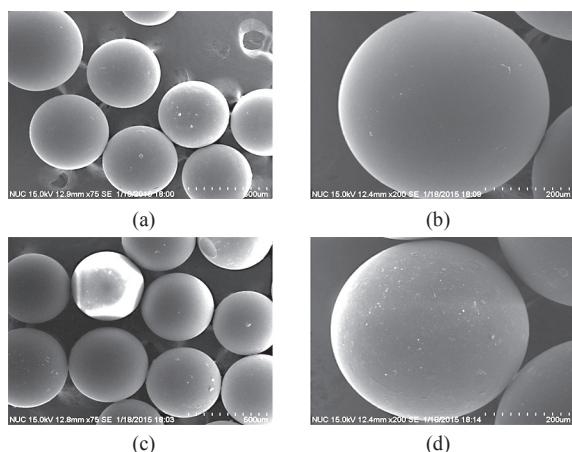
图4 不同反应温度下 TD301 的吸附量

综合上述情况,可以得到硫脲改性TD301适宜的反应条件,即硫脲用量为2 g,反应温度为90℃,反应时间为8 h。

2.2 形貌与结构表征

图5为D301与TD301的SEM照片。从图5可以看出,D301经过PGMA接枝以及硫脲改性之后,使得原先D301光滑的表面变得比较粗糙,这是由D301表面接枝PGMA所导致的。

图6为D301, D301-g-PGMA和TD301的FTIR谱图。从图6可以看出,D301-g-PGMA谱图中,在1743 cm^{-1} 处出现了C=O的吸收峰,在1143 cm^{-1} 处出现了环氧键的吸收峰,这说明PGMA已经接枝到D301表面,形成了接枝材料D301-g-PGMA。TD301图谱中,环氧键在1136 cm^{-1} 处的吸收峰明显



a—D301,放大 2 000 倍; b—D301,放大 5 000 倍;
c—TD301,放大 2 000 倍; d—TD301,放大 5 000 倍

图 5 D301 与 TD301 的 SEM 照片

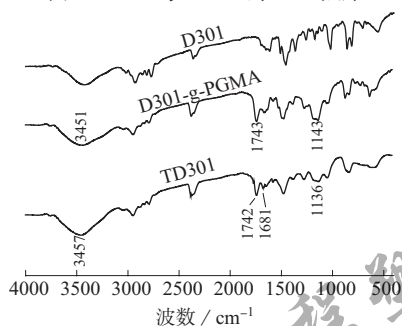


图 6 D301、D301-g-PGMA 和 TD301 的 FTIR 谱图

减弱,而在 1681 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{S}$ 键的吸收峰,这说明环氧键与硫脲发生了反应,实现了 D301 树脂的硫脲改性,制得了 TD301。

表 1 为 D301 以及 TD301 的元素分析结果。从表 1 可以看出, TD301 具有较高的含氮量与含硫量,同样可以说明实现了 D301 的硫脲化改性。

表 1 D301 以及 TD301 元素分析结果 %

样 品	各元素含量				
	N	C	H	S	O
D301	6.13	69.93	8.73		14.94
TD301	9.89	55.43	7.44	8.22	18.90

2.3 TD301 的吸附性能

(1) 吸附动力学曲线。

图 7 为 D301 及 TD301 对 AuCl_4^- 的吸附动力学曲线,其中溶液 pH 值为 2,环境温度为 25°C 。由图 7 可知, D301 树脂经硫脲改性后,对 AuCl_4^- 的吸附量有着大幅的提升,表现出较好吸附效果。这主要是由于 D301 硫脲改性之后,表面含有大量的胺基与 $\text{C}=\text{S}$ 基团,这些基团可以与 AuCl_4^- 形成强烈的相互作用,使得 TD301 对 AuCl_4^- 表现出了良好的吸附性能。表 2 列出了笔者制得的 TD301 与其他文献制备的吸附剂的吸附性能。

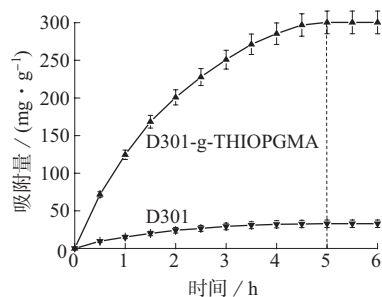


图 7 D301 和 TD301 的吸附动力学曲线

表 2 不同吸附剂对 Au(III) 的吸附情况

序号	吸附剂	温度 / $^\circ\text{C}$	pH 值	吸附量 / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	文献
1	D301-g-EDAPGMA	25	2.0	276.0	[7]
2	IIP-PEI-g- SiO_2	30	3.8	23.6	[8]
3	TIGC	60	1.0	29.0	[9]
4	O-MWCNTs	25	2.0	62.3	[10]
5	Th-PVDF 膜	25	3.0	17.2	[11]
6	TD301	25	2.0	300.4	本文

为了研究 TD301 对的 AuCl_4^- 吸附行为,使用一级动力学模型和准二级吸附动力学模型对实验数据进行了拟合,拟合公式如式 (2) 和式 (3) 所示,结果列于表 3。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t / Q_t = 1 / (k_2 Q_e^2) + t / Q_e \quad (3)$$

式中: Q_e ——平衡吸附量, mg / g ;

Q_t ——时间 t 时的吸附量, mg / g ;

k_1 ——一级速率常数, min^{-1} ;

k_2 ——二级速率常数, $\text{g} / (\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$ 。

表 3 吸附动力学拟合数据

模型	拟合方程	平衡吸附量 / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	速率常数	R^2
一级	$\ln(326 - Q_t) = \ln 326 - 0.49t$	326	0.49	0.998 3
二级	$t / Q_t = 0.005 3 + t / 439$	439	0.000 98	0.985 2

注: R 为线性相关系数。

从表 3 的数据可以看出,一级吸附动力学模型的 R^2 接近于 1,且拟合得到的平衡吸附量也更接近于实验测定值 ($300.4\text{ mg} / \text{g}$),说明 TD301 对 AuCl_4^- 的吸附行为服从一级动力学模型,即 AuCl_4^- 在 TD301 的 PGMA 聚合物层中的扩散速率决定着吸附的快慢。

(2) 重复使用性能。

图 8 为 TD301 对 AuCl_4^- 的吸附量随循环使用次数的变化情况。由图 8 可以看出,吸附 AuCl_4^- 后的 TD301 用 $1\text{ g} / \text{L}$ 的硫脲进行脱附,再生后的 TD301 树脂对 AuCl_4^- 依然表现出良好的吸附性能,说明 $1\text{ g} / \text{L}$ 的硫脲可以使改性树脂再生,且再生性能良好。在 5 次吸附-脱附循环实验过程中,TD301 对 AuCl_4^- 的吸附量基本保持不变,仅仅从第 1 次的 $300.4\text{ mg} / \text{g}$ 降至第 5 次时的 $295.6\text{ mg} / \text{g}$,

降幅仅为 1.6%,这充分说明 TD301 具有优良的重复使用性能。

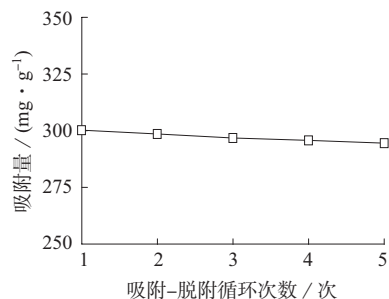


图8 TD301 对 AuCl_4^- 的吸附量随循环使用次数的变化情况

3 结论

(1) 通过化学接枝与改性的方法成功制得了硫脲改性 D301 树脂——TD301,其较为适宜的硫脲改性反应条件为硫脲用量 2 g,反应温度 90℃,反应时间 8 h。

(2) TD301 对 AuCl_4^- 表现出了优良的吸附性能。在环境温度 25℃,氯金酸溶液 pH 值为 2 的条件下,静态吸附量可以达到 300.4 mg/g。此外,TD301 具有优良的再生与重复使用性能。

参考文献

- [1] Xiao Guqing, Wen Ruimin. Comparative adsorption of glyphosate from aqueous solution by 2-aminopyridine modified polystyrene resin, D301 resin and 330 resin: Influencing factors, salinity resistance and mechanism [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 411:1-6.
- [2] 付光强,范兴祥,董海刚,等. 贵金属二次资源回收技术现状及展望 [J]. 贵金属, 2013, 34(3):75-81.
Fu Guangqiang, Fan Xingxiang, Dong Haigang, et al. Recovery technique and prospect on secondary resources of precious metals [J]. Precious Metals, 2013, 34(3):75-81.
- [3] Li Xiang, Zhang Chengcheng, Zhao Rui, et al. Efficient adsorption of gold ions from aqueous systems with thioamide-group chelating nanofiber membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229:420-428.
- [4] Dong Zhen, Liu Junzi, Yuan Weijin, et al. Recovery of Au(III) by radiation synthesized aminomethyl pyridine functionalized adsorbents based on cellulose[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283:504-513.
- [5] Behbahani M, Najafi F, Amini M M, et al. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3, 4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold(III), palladium(II), copper(II) and silver(I)[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20:2 248-2 255.
- [6] 季杰,刘晓宁,陈怡露,等. 一种柔性链状 L-Phe 树脂的合成与对铜离子的吸附 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3):6-10.
Ji Jie, Liu Xiaoning, Chen Yilu, et al. Synthesis of L-Phe resin with flexible chain and copper ion adsorption of Cu^{2+} [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(3):6-10.
- [7] 安富强,岳晓霞,郭旭东,等. 胺基化改性 D301 树脂对 AuCl_4^- 的吸附及识别性能 [J]. 功能材料, 2016, 47(9):9 220-9 225.
An Fuqiang, Yue Xiaoxia, Guo Xudong, et al. Adsorption and recognition performance of amino modified D301 resin for AuCl_4^- [J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(9):9 220-9 225.
- [8] 岳晓霞,张栋,杜瑞奎,等. 硅胶表面 AuCl_4^- 印迹聚乙烯亚胺的制备及识别特性研究 [J]. 贵金属, 2015, 36(2):1-8.
Yue Xiaoxia, Zhang Dong, Du Ruikui, et al. Preparation of AuCl_4^- imprinted polyethyleneimine on silica gel surface and recognition capability for gold ions[J]. Precious Metals, 2015, 36(2):1-8.
- [9] Banu K, Shimura T, Sadeghi S. Selective detection and recovery of gold at tannin-immobilized non-conducting electrode[J]. Anal Chim Acta, 2015, 853:207-213.
- [10] Shaheen H A, Marwani H M, Soliman E M. Selective adsorption of gold ions from complex system using oxidized multi-walled carbon nanotubes[J]. J Mol Liq, 2015, 212:480-486.
- [11] Li H, Wang X, Cao L, et al. Gold-recovery PVDF membrane functionalized with thiosemicarbazide[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280:399-408.

(上接第 89 页)

- [7] 蒋新萍,徐自明. 周向内凹槽两步抽芯注射模设计 [J]. 制造业自动化, 2015, 37(8):130-132.
Jiang Xinping, Xuziming. Design of two-step core-pulling injection mold for inner circumferential groove[J]. Manufacturing Automation, 2015, (37)8:130-132.
- [8] 陈兵. 典型脱模结构和异向分型的汽车塑件模具设计 [J]. 模具技术, 2015(6):17-22.
Chen Bin. The mould design of typical mould release structure and special shaped parting of automobile plastic parts[J]. Die and Mould

- Technology, 2015(6):17-22.
- [9] 温瑞,肖国华. 吸尘器开关扣盖复合式二次斜顶脱模机构及其注塑模设计 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(12):85-90.
Wen Rui, Xiao Guohua. Design for compound second inclined ejecting mechanism and injection mould of vacuum cleaner switch cover[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(12):85-90.
- [10] 刘杰民. 材料力学教程 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2015:60-64.
Liu Jiemin. Materials mechanics course[M]. Beijing:China Electric Power Press, 2015:60-64.