

## 季铵盐型螯合树脂的合成及其对铅离子的吸附研究<sup>\*</sup>

张田林<sup>1\*\*</sup> 王佳佳<sup>1,2</sup> 朱彩艳<sup>1,2</sup> 马慧敏<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 淮海工学院化学化工学院 连云港 222005) (<sup>2</sup> 中国矿业大学化工学院 徐州 221116)

**摘 要** 合成了一种含有季铵盐结构的希夫碱型螯合树脂 (CPS-DMA-S-HCTA), 研究了其对 Pb(II) 离子的吸附和脱附行为. 树脂红外光谱分析和元素分析结果表明, 成功合成了 CPS-DMA-S-HCTA 螯合树脂; 树脂的热分析结果表明, CPS-DMA-S-HCTA 树脂的初始分解温度为 205 ℃, 具有良好的热稳定性; 静态实验结果表明, 在研究的浓度范围内, 吸附平衡数据符合 Freundlich 等温吸附方程, 且吸附为放热、混乱度减小的自发过程, 吸附过程以化学吸附为主, 298 K, Pb(II) 溶液的初始浓度为 600 mg/L 时, 适宜的吸附 pH 为 5~6, 平衡吸附量为 96.1 mg/g, 吸附达到平衡的时间约为 10 min. 采用 1.5 mol/L 的硝酸溶液作脱附剂, 脱附率可达 98% 以上, 解吸速率快, 10 min 左右流出液中重金属离子的浓度几乎为 0 mg/L. 经过 10 次吸附-解吸-吸附研究表明, 树脂可重复使用性强.

**关键词** 季铵盐, 希夫碱型螯合树脂, 5-氯甲基水杨醛, Pb(II), 吸附, 脱附

铅是工业中常用的元素之一, 也是一种对人体危害极大的重金属元素, 其主要随蓄电池、机械、印刷、冶金、涂料和电镀等工业部门的废水、废渣等排放入环境<sup>[1]</sup>. 由于其不被微生物降解且可以随食物链在人体内富集而导致人体贫血、神经机能失调和肾损伤等特点被各国列为水中优先控制的污染物<sup>[2,3]</sup>. 水体中重金属铅离子常用的去除方法包括化学沉淀、吸附法、离子交换法和生物法等<sup>[4~7]</sup>, 其中化学沉淀和离子交换法存在着二次污染和费用较高等缺点<sup>[8,9]</sup>, 生物法容易导致重金属离子回收困难, 而吸附法因为不引入新的污染物且能从水中富集分离回收重金属离子而受到广泛关注.

近年来, 随着高分子材料科学的迅速发展, 合成树脂<sup>[10~18]</sup> 因其可连接不同的特殊功能基、较好的吸附能力、易于脱附再生、使用寿命长等优点广泛应用于废水中重金属离子的回收分离. 但其吸附平衡时间长, 吸附容量小, 如果可以将亲水基团和特殊螯合基团嫁接到树脂表面, 便可以在大大缩短平衡吸附时间的同时提高吸附容量. 本文合成了一种新型季铵盐型螯合吸附树脂 CPS-DMA-S-HCTA (cross-linked polystyrene-dimethylamine-salicylaldehyde-hydrazinecarbothioamide), 结构

如图 1 所示. 这种树脂具有下列优点: (1) 具有亲水性的季铵盐基团使得树脂的吸附速率增强<sup>[19]</sup>; (2) 具有螯合基团使得树脂的吸附能力增强; (3) 具有较好的化学稳定性和酸碱稳定性; (4) 特殊的微球结构使得其易从废水中分离出来; (5) 从废水中吸附的重金属离子可以通过一定的洗脱液将其回收再利用; (6) 作为螯合树脂的同时也是一种阴阳离子交换树脂. 本文合成了该螯合树脂, 并探讨了它对水中铅离子的吸附规律, 从而为该树脂应用于处理重金属离子废水提供理论依据.

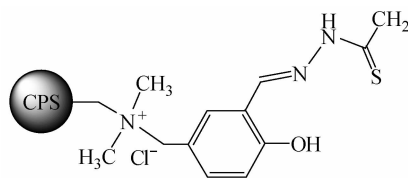


Fig. 1 The quaternary ammonium salt chelating resin (CPS-DMA-S-HCTA)

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Bruker tensor-27 型傅立叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司, 采用 KBr 压片; PE2400II 型元

<sup>\*</sup> 2013-01-11 收稿, 2013-04-03 修稿; 江苏省自然科学基金 (基金号 BK2011399) 资助项目.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: ldm654123@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12437

素分析仪,美国 Perkin-Elmer 公司;同步热分析仪,德国耐驰公司;TAS-990 原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;SHA-C 多功能水浴恒温振荡器,常州奥森电器有限公司.

无水乙醇、乙酸乙酯、硝酸、硝酸铅和氨基硫脲均为分析纯,国药化学试剂公司;交联聚苯乙烯叔胺树脂(cross-linked polystyrene-dimethylamine, CPS-DMA,也称 D-301 树脂),乳白色球状颗粒,市售,含 N 量 5.58%;5-氯甲基水杨醛(5-chloromethylsalicylaldehyde, 5-CS),自制<sup>[20, 21]</sup>;缓冲溶液:(1)  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  (pH = 2), 甲液,取 16.6 mL 磷酸,加水至 1000 mL,摇匀. 乙液,取 71.60 g 磷酸氢二钠,加水使溶解成 1000.0 mL. 取上述甲液 72.5 mL 与乙液 27.5 mL 混合,摇匀;(2)  $\text{HCl-KH}_2\text{PO}_4$  (pH = 3), 取 100.00 g 磷酸二氢钾,加水 800.0 mL,用盐酸调节 pH 至 3.0,用水稀释至 1000.0 mL;(3)  $\text{HAc-NaAc}$  (pH = 4), 取 120.0 mL 乙酸和 32.00 g 乙酸钠,加水稀释至 1000.0 mL;(4)  $\text{HAc-NaAc}$  (pH = 5), 取 60.0 mL 乙酸和 160.00 g 乙酸钠,加水稀释至 1000.0 mL;(5)  $\text{HAc-NaAc}$  (pH = 6), 取 54.60 g 醋酸钠,加 1.0 mol/L 醋酸溶液 20.0 mL 溶解后,加水稀释至 500.0 mL;(6)  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  (pH = 7), 取 10.70 g 氯化铵,加去离子水溶解成 1000.0 mL,再加稀氨水调节 pH 至 7.

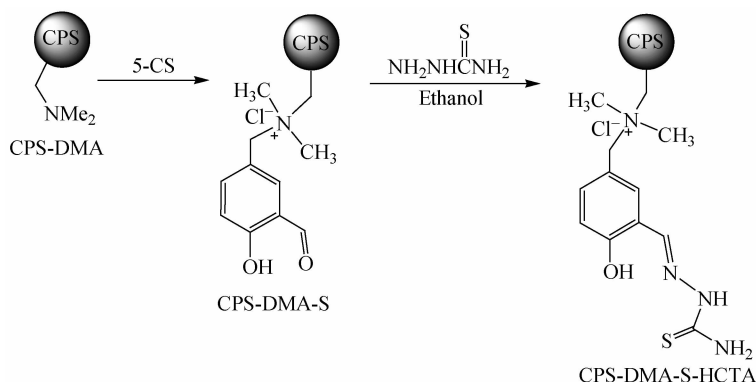


Fig. 2 The synthetic route of CPS-DMA-S-HCTA

### 1.3.2 静态吸附平衡试验

称取相应份数的 0.1000 g CPS-DMA-S-HCTA 树脂分别置于 100 mL 的离心管中,加入 20.0 mL  $\text{Pb}(\text{II})$  溶液,溶液初始浓度分别为 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/L. 将 pH = 6 一定温度 (298, 308, 318, 328 K) 的溶液或 298 K 时不同 pH 值的溶液置于水浴恒温振荡器中,以 150 r/min

## 1.2 分析方法

铅离子的测定采用火焰原子吸收分光光度计,在波长 283.3 nm 处测定. 绘制标准工作曲线,并拟合得到校正方程:

$$c = 44.698A + 0.0445, R^2 = 0.9998$$

其中  $c$  为铅离子浓度 (mg/L),  $A$  为吸光度.

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 CPS-DMA-S-HCTA 的制备

称取 10 g 干燥好的 D-301 树脂在 35.0 mL 乙酸乙酯中溶胀 2 h. 将溶于 20.0 mL 乙酸乙酯的 8.02 g 5-CS 加入到溶胀好的 D-301 树脂的乙酸乙酯溶液中,室温 (25 °C) 搅拌反应 24 h 后升温至 50 °C 搅拌反应 24 h, 过滤, 产品用乙酸乙酯洗涤, 干燥, 称重为 14.70 g, 得到的 CPS-DMA-S 树脂 (cross-linked polystyrene-dimethylamine-salicylic aldehyde) 含水杨醛基团的量为 1.89 mmol/g.

在 250 mL 三口烧瓶中加入 20.00 g 上述所得树脂, 用 100.0 mL 无水乙醇充分溶胀. 将溶于 20.0 mL 无水乙醇的 5.07 g 氨基硫脲加入到上述溶液中, 滴加 1 mL 冰乙酸, 50 °C 搅拌反应 10 h, 反应完毕后将树脂以无水乙醇为溶剂用索氏抽提器抽提 4 h. 将树脂用蒸馏水洗涤后置于真空干燥箱内 50 °C 干燥 5 h 以上, 制得 CPS-DMA-S-HCTA 树脂, 备用, 反应方程式如图 2 所示.

的转速振荡 3 h 后过滤, 滤液用原子吸收分光光度计进行分析. 分别测定平衡时吸附质中  $\text{Pb}(\text{II})$  离子的吸附量.

$\text{Pb}(\text{II})$  离子的吸附量根据下式计算:

$$Q_e = (c_0 - c_e) \times V \times 10^{-3} / W$$

其中,  $Q_e$  是每克螯合树脂在平衡时吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的量 (mg/g);  $c_0$  和  $c_e$  分别为初始浓度和平衡浓度

(mg/L); $V$  为  $\text{Pb(II)}$  溶液体积 (mL);  $W$  为树脂质量 (g).

1.3.3 吸附动力学实验

称取若干份 0.1000 g CPS-DMA-S-HCTA 分别置于 100 mL 离心管中, pH = 6 时, 加入 20.0 mL  $c_0$  为 600 mg/L 的  $\text{Pb(II)}$  溶液, 置入 298 K 的水浴恒温振荡器中以 150 r/min 的转速振荡, 每隔 2, 4, 6, 8, 16, 32, 64, 128 min 取样分析, 做出吸附时间与吸附量的关系曲线.

1.3.4 静态解吸与重复使用性

在室温条件下, 将吸附过  $\text{Pb(II)}$  离子的树脂湿法装入规格为  $\phi 15 \times 350$  的层析柱中, 分别选用 1.0, 1.5, 2.5 mol/L 的硝酸溶液对饱和树脂进行解吸实验, 分批接收流出液, 测定流出液中  $\text{Pb(II)}$  离子的浓度, 直至流出液中  $\text{Pb(II)}$  离子的浓度为 0 mg/L 为止, 收集所有流出液, 测定  $\text{Pb(II)}$  离子浓度并计算洗脱出  $\text{Pb(II)}$  离子的量, 选定最佳脱附溶液. 并同时进行了吸附—解吸—吸附重复实验, 测定

CPS-DMA-S-HCTA 螯合树脂对  $\text{Pb(II)}$  离子的吸附量变化, 从而判断其重复使用性.

2 结果与讨论

2.1 CPS-DMA-S-HCTA 树脂性质

2.1.1 IR 分析

如图 3 所示, 由 CPS-DMA-S 的谱图与 CPS-DMA 的谱图比较可知, CPS-DMA-S 谱图中存在  $1728\text{ cm}^{-1}$  和  $2713\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C=O}$  和  $\text{C-H}$  伸缩振动吸收特征峰, 说明 CPS-DMA-S 中有一  $\text{CHO}$  存在. 由此可以判定, 生成的 CPS-DMA-S 树脂连接上了含有  $\text{—CHO}$  的基团, 与预期的结构相符. 在 CPS-DMA-S-HCTA 的红外图谱中,  $2713\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{—CHO}$  的特征峰消失, 而增加了  $1730\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{—C=N—}$  伸缩谱带, 且  $1680\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C=N}$  伸缩振动峰和  $738\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{N—H}$  面外变形振动吸收峰的存在均表明,  $\text{—CHO}$  已转换为  $\text{—C=N—}$ , 螯合基团已经成功接到树脂上.

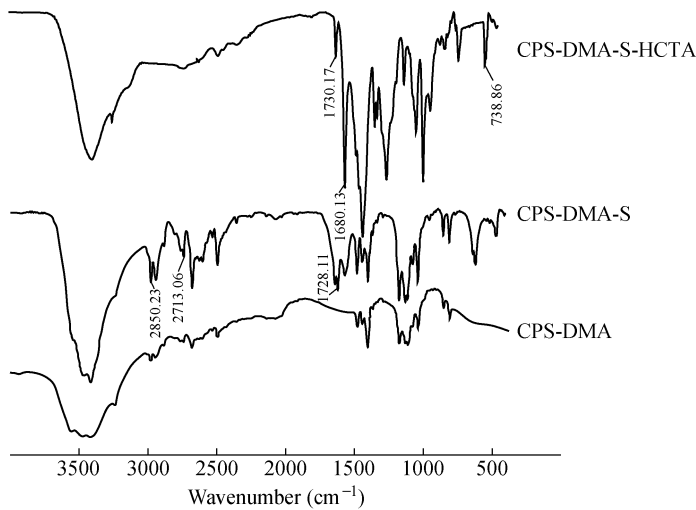


Fig. 3 The IR spectra of resins

2.1.2 树脂元素分析

经元素分析仪测试, CPS-DMA 含 C, H, N 分别为 85.32%, 9.13% 和 5.55%; CPS-DMA-S 含 C, H, N, O 分别为 75.21%, 7.16%, 3.32% 和 7.53%; CPS-DMA-S-HCTA 含 C, H, N, O, S 分别为 65.24%, 6.69%, 11.27%, 3.22%, 6.45%. 由元素分析数据对比可知, CPS-DMA-S 的 C, H, N 的含量较 CPS-DMA 明显降低, 可能是由于 CPS-DMA-S 分子结构上较 CPS-DMA 多连接了 5-亚甲基水杨醛结构; CPS-DMA-S-HCTA 在元素分析结果中出现硫元素, 可能是由于分子结构上较 CPS-

DMA-S 多连接了缩氨基硫脲结构导致的, 并且元素分析测得 CPS-DMA 的 N 含量为 5.55% 与厂家给出的含氮量 5.58% 相符.

2.1.3 树脂热分析

升温速率 10 K/min,  $\text{N}_2$  氛围, 差热-热重分析从室温升温到 500  $^{\circ}\text{C}$ . 从图 4 可以看出, CPS-DMA-S-HCTA 的 TG 曲线上的 3 个平台或 DSC 曲线上的 3 个峰分别对应 CPS-DMA-S-HCTA 树脂热降解的 3 个阶段. 第一阶段为 CPS-DMA-S-HCTA 树脂在 54 ~ 100  $^{\circ}\text{C}$  左右失重, 失重率为 4.7%, 这是由于 CPS-DMA-S-HCTA 树脂失去分

子中存在的自由水造成的,说明 CPS-DMA-S-HCTA 树脂具有较强的亲水性,即使真空干燥后,其分子中仍含有 4.7% 左右的水分. 第二阶段为 205 ~ 300 ℃,失重率约为 33%,属于携带亚胺的季铵盐热分解所致;第三阶段为 375 ~ 450 ℃,属于交联聚苯乙烯高分子链热分解,至 500 ℃ 试验结束时,式样的保留率约为 32%,由此可知,CPS-DMA-S-HCTA 树脂的初始分解温度为 205 ℃,具有良好的热稳定性.

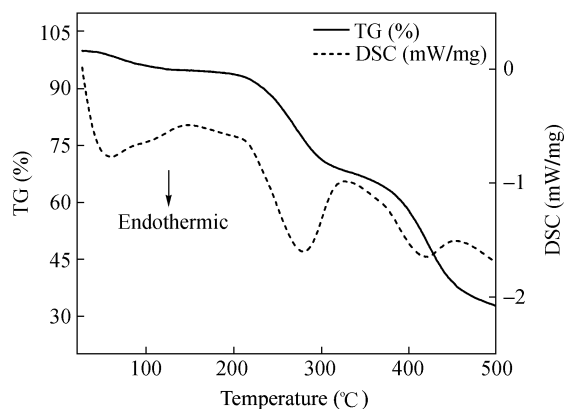


Fig. 4 DSC and TG curves for CPS-DMA-S-HCTA

## 2.2 pH 值对吸附容量的影响

按照 1.3.2 节实验方法,测定 298 K、不同 pH 值时,树脂对初始浓度为 600 mg/L 的 Pb(Ⅱ) 离子溶液的吸附量,绘制出其吸附量随溶液 pH 的

变化曲线(如图 5 所示).

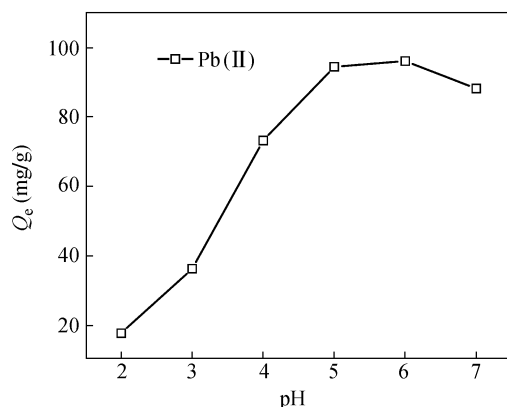


Fig. 5 Effect of pH on the absorption capacity of Pb(Ⅱ)

从图 5 可以看出,在 pH = 5 ~ 6 时,CPS-DMA-S-HCTA 螯合树脂对 Pb(Ⅱ) 离子的吸附量最大. 当 pH < 5 时,吸附量随 pH 的降低迅速减小,这是由于 pH < 5 时,树脂表面三齿配体中的胺基被质子化(如图 6 所示),故吸附量随 pH 的降低而减小;pH = 7 时,已有少量 Pb(Ⅱ) 离子形成氢氧化物沉淀导致 Pb(Ⅱ) 离子的初始浓度降低,故吸附量降低;当 pH > 7 时溶液 pH 值过高会导致重金属离子以氢氧化物沉淀,造成二次污染,过高的 pH 值不予考虑. 因此,试验确定 Pb(Ⅱ) 溶液的 pH 值为 5 ~ 6 为适宜吸附条件.

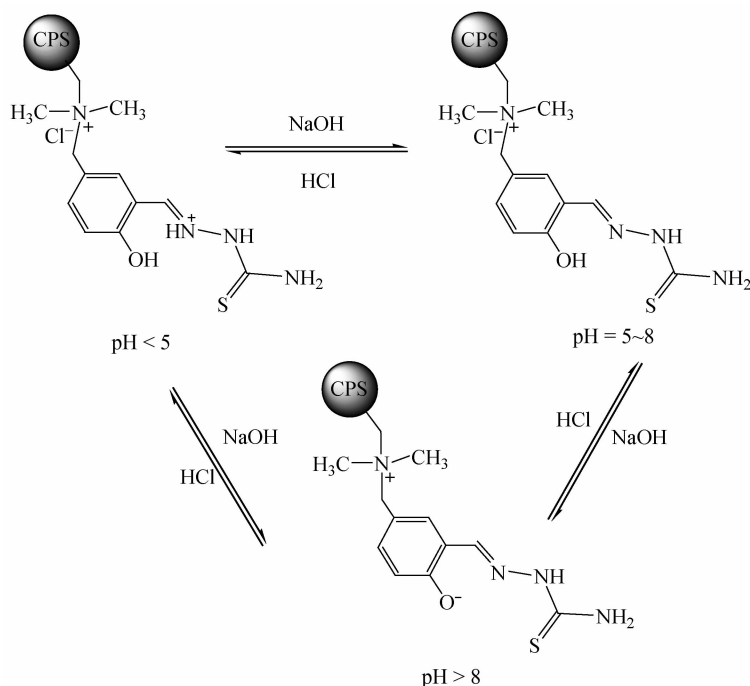


Fig. 6 Reactions of CPS-DMA-S-HCTA with base and acid

2.3 吸附等温线

298 K, pH = 6 时, CPS-DMA-S-HCTA 树脂对 Pb(Ⅱ) 离子的等温吸附曲线见图 7, 由图可知, 吸附量随 Pb(Ⅱ) 溶液浓度的增加而增加. 根据 Freundlich 等温方程  $\lg Q_e = 1/n \lg c_e + \lg K$  对树脂的吸附数据进行拟合, 其中  $K$  和  $1/n$  是 Freundlich 常数, 分别代表吸附能力和吸附强度<sup>[22]</sup>. 通过拟合得到一条直线  $\lg Q_e = 0.4669 \lg c_e + 0.99$ ,  $R^2 = 0.9902$  (如图 8 所示). 说明树脂对 Pb(Ⅱ) 的吸附, 能很好的符合 Freundlich 型吸附,  $n = 2.14$ ,  $n$  值在 2 ~ 10 之间, 表明该吸附过程容易进行, 初始浓度  $c_0$  为 600 mg/L 时, CPS-DMA-S-HCTA 树脂对 Pb(Ⅱ) 离子的平衡吸附量为 96.1 mg/g.

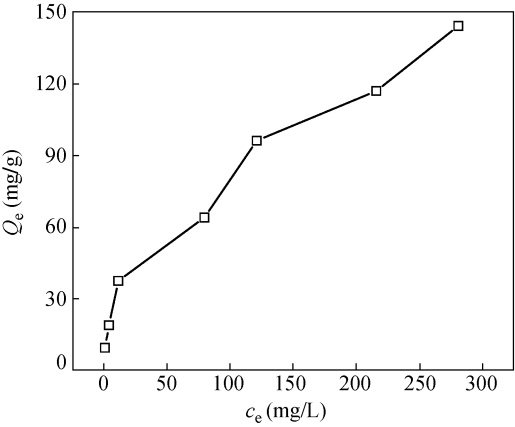


Fig. 7 Adsorption isotherm curve of CPS-DMA-S-HCTA resin

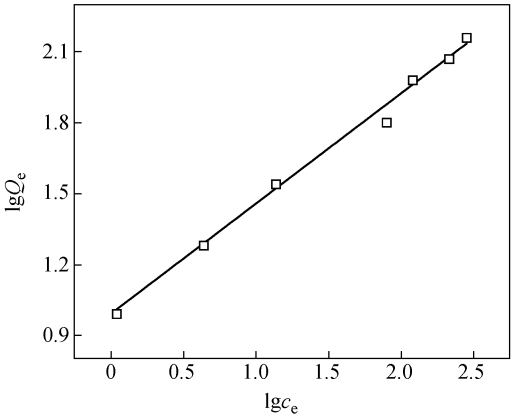


Fig. 8 Logarithmic adsorption isotherm curve of CPS-DMA-S-HCTA resin

2.4 温度对吸附的影响

在不同的温度, pH = 6, 初始浓度为 600 mg/L 时, 测定分配比  $D$ ,  $D = Q_e/c_e$ , 其中  $Q_e$  是每克螯合树脂在平衡时吸附金属离子的量 (mg/g),  $c_e$  是重金属离子溶液的平衡浓度 (mg/L), 以  $\lg D$  对  $1/T$

作图,  $D$  与温度  $T$  存在如下关系<sup>[23]</sup>:

$$\lg D = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

式中,  $\Delta H$  为吸附热,  $R$  为常数 8.314 J/(K·mol),  $\Delta S$  为反应熵变. 假设  $\Delta H$  和  $\Delta S$  几乎不受温度变化的影响, 由直线  $\lg D-1/T$  的斜率和截距可求得  $\Delta H$  和  $\Delta S$ , 再结合热力学公式  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , 可求得 298 K 时的  $\Delta G$ .

在 298 K 时, CPS-DMA-S-HCTA 螯合树脂对 Pb(Ⅱ) 离子的  $\lg D-1/T$  曲线如图 9 所示, 吸附焓变、熵变和吸附自由能变分别为  $\Delta H = -47.01$  kJ/mol、 $\Delta S = -64.68$  J/(K·mol)、 $\Delta G = -27.74$  kJ/mol,  $\Delta H$  为负值, 表明吸附反应为放热过程, 且  $\Delta H$  的绝对值大于 42 kJ/mol, 这表明吸附过程以化学吸附为主.  $\Delta G$  为负值说明吸附过程为自发进行, Pb(Ⅱ) 离子倾向于从溶液中吸附到螯合树脂表面. Pb(Ⅱ) 离子在螯合树脂上吸附的熵变为负值, 说明 Pb(Ⅱ) 离子被吸附到树脂上后运动受到限制.

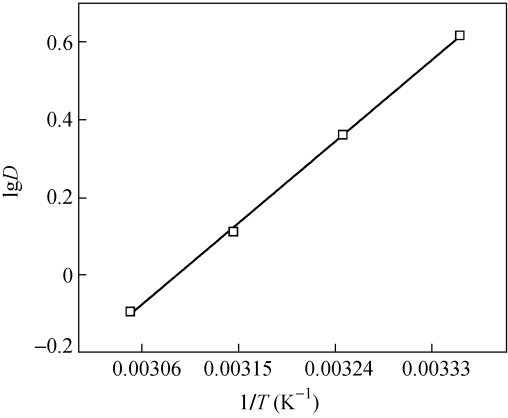


Fig. 9 Relation between temperature and distribution ratio on CPS-DMA-S-HCTA resin

2.5 吸附动力学

按照 1.3.3 节的操作条件, 做该树脂的吸附量随时间  $t$  的变化曲线, 如图 10 所示. 大约 10 min 吸附便可达到平衡, 而文献<sup>[10-18,24]</sup>报道的树脂吸附所需的时间较长. 主要原因是, 季铵盐结构使得树脂亲水性增强, 缩短了 Pb(Ⅱ) 离子由树脂表面向树脂内部扩散的时间; Pb(Ⅱ) 离子和聚合物之间的络合作用大大缩短了吸附平衡的时间.

2.6 静态解吸与重复使用性

按照 1.3.4 节的操作条件, 在 298 K 时, 浓度为 1.5 mol/L 的硝酸溶液对饱和吸附 Pb(Ⅱ) 离子的 CPS-DMA-S-HCTA 螯合树脂的脱附效果最

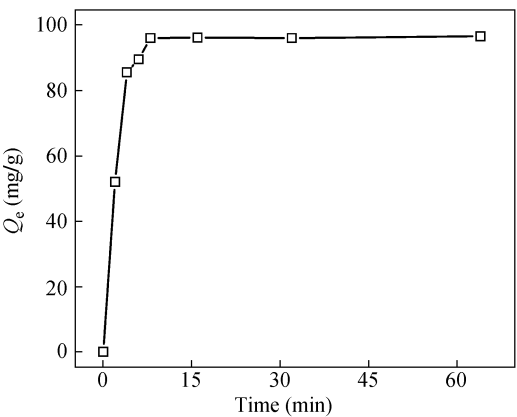


Fig. 10 Relation between adsorptive capacity and time of CPS-DMA-S-HCTA

佳,解吸率都在98%以上,并且解吸速率快,10

min 左右流出液中 Pb(Ⅱ)离子的浓度几乎为 0 mg/L. 用去离子水将脱附后的 CPS-DMA-S-HCTA 螯合树脂洗涤至中性,再用于 Pb(Ⅱ)离子的吸附,经过脱附—吸附—脱附循环 10 次,按照 1.3.4 节实验方法考察 CPS-DMA-S-HCTA 螯合树脂对初始浓度为 600 mg/L、pH = 6 的 Pb(Ⅱ)离子溶液的吸附量变化,结果见表 1 所示.

实验表明,用浓度为 1.5 mol/L 的硝酸溶液进行脱附再生后的 CPS-DMA-S-HCTA 螯合树脂经过 10 次重复吸附—解吸—吸附循环实验后,对 Pb(Ⅱ)离子的吸附量仅下降了 1% 左右,由此看出,CPS-DMA-S-HCTA 螯合树脂在重复使用多次后,其对 Pb(Ⅱ)离子的吸附量变化不大,表明其重复使用性强.

Table 1 Stability of CPS-DMA-S-HCTA

| Cycle index              | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Adsorption amount (mg/g) | 96.1 | 96.0 | 96.1 | 96.0 | 95.9 | 95.9 | 94.8 | 94.7 | 94.7 | 94.6 |

3 结论

本文合成了一种新型季铵盐型螯合吸附树脂,其具有良好的热稳定性,对水中 Pb(Ⅱ)离子的吸附数据用 Freundlich 方程能够很好的拟合,吸附过程为放热、混乱度减小的自发过程,吸附过程以化学吸附为主;吸附热力学研究表明,298 K、Pb(Ⅱ)离子的初始浓度为 600 mg/L 时的适宜吸

附 pH 为 5~6,由于吸附过程为放热反应,故适当降低温度有利于树脂对 Pb(Ⅱ)离子的吸附;吸附动力学研究表明,吸附达到平衡的时间为 10 min;使用 1.5 mol/L 的硝酸溶液对 CPS-DMA-S-HCTA 可达到 98% 以上的脱附率,10 min 左右流出液中 Pb(Ⅱ)离子的浓度几乎为 0 mg/L,解吸速率快;经过 10 次吸附—解吸—吸附研究表明,树脂可重复使用性强.

REFERENCES

1 Li Zhan(李战),Li Kun(李坤). Modern Agricultural Sciences and Technology(现代农业科技),2010,16:18~20

2 Xu Jin(徐进),Xu Lihong(徐立红). Journal of Environmental & Occupational Medicine(环境与职业医学),2005,22(3):271~274

3 Jin Meihua(金玫华),Zhang Peng(张鹏),Liu Tao(刘弢). Journal of Environmental & Occupational Medicine(环境与职业医学),2010,27(10):641~644

4 Babel S,Kurniawan T A. J Hazard Mater,2003,97(1):219~243

5 Al-Zboon K,Al-Harashsheh M S,Hani F B. J Hazard Mater,2011,188(1):414~421

6 Sari A,Tuzen M. J Hazard Mater,2009,164(2/3):1004~1011

7 Jacques R A,Lima E C,Dias S L P,Mazzocato A C,Pavan F A. Sep Purif Technol,2007,57(1):193~198

8 Islamoglu S,Yilmaz L,Ozbelge H O. Sep Sci Technol,2006,41(15):3367~3385

9 Xu Y,Xie Y,Liu J,Yan L,Yang R. Hydrometallurgy. 2009,95(1/2):28~32

10 Chen Yiyong(陈义镛),Dai Zhenao(戴振韬). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1989,(2):146~151

11 Dong Shihua(董世华),Zong Zhengang(宗振刚),Hu Yunhua(胡运化). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1990,(4):399~405

12 Chen C Y,Chiang C L,Chen C R. Sep Purif Technol,2007,54(3):396~403

13 Duran C,Senturk H B,Elci L,Soylak M,Tufekci M. J Hazard Mater,2009,162(1):292~299

14 Topuz B,Macit M. Environ Monit Assess,2011,173(1-4):709~722

15 Dong Qigong(董琦功),Zhang Junping(张军平),Li Yarong(李亚荣),Jia Yingqi(贾雯琦). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2003,24(4):719~723

16 Jing X S,Liu F Q,Yang X,Ling P P,Li L J,Long C,Li A M. J Hazard Mater,2009,167(1):589~596

17 Ling P, Liu F, Li L, Jing X, Yin B, Chen K, Li A. *Talanta*, 2010, 81(1): 424 ~ 432

18 Gao B, Gao Y, Li Y. *Chem Eng J*, 2010, 158(3): 542 ~ 549

19 Zhang T L, Ma H M, Wang J J, Zhu C Y, Wang B B. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31(8): 1108 ~ 1116

20 Zhang Tianlin(张田林), Wang Jiajia(王佳佳), Ni Jingtao(倪镜涛). *China patent A*, CN102180779. 2011-09-14

21 Wang Jiajia(王佳佳), Ma Huimin(马慧敏), Ni Jingtao(倪镜涛), Zhang Tianlin(张田林). *Fine Chemicals(精细化工)*, 2012, 29(5): 510 ~ 512

22 Freundlich H M F. *J Chem Phys*, 1906, 57: 385 ~ 470

23 Xiong Chunhua(熊春华), Yang Liquan(杨丽群), Yao Caiping(姚彩萍). *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities(高校化学工程学报)*, 2012, 26(1): 43 ~ 48

24 Wang C C, Chang C Y, Chen C Y. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(6): 882 ~ 890

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES FOR Pb(II) OF A  
CHELATING RESIN CONTAINING QUATERNARY AMMONIUM SALT

Tian-lin Zhang<sup>1</sup>, Jia-jia Wang<sup>1,2</sup>, Cai-yan Zhu<sup>1,2</sup>, Hui-min Ma<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, HuaiHai Institute of Technology, Lian Yungang 222005)

(<sup>2</sup> School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116)

**Abstract** A novel chelating resin containing quaternary ammonium salt (CPS-DMA-S-HCTA) was synthesized to recycle heavy metals from waste water, and the behavior of adsorption and desorption of Pb(II) was discussed. The infrared spectra and elemental analysis of the chelating resin showed that CPS-DMA-S-HCTA synthesized successfully. TGA result showed that the initial temperature of decomposition was 205 °C and CPS-DMA-S-HCTA was good in thermal stability. The static test showed that the equilibrium adsorption data fitted to Freundlich isotherms. The adsorption is an exothermic process which decreases the confusion and occurs spontaneously. The chemical and physical adsorption processes (mainly chemical process) in metal ions adsorption occur concurrently. The best adsorption conditions at 298 K were obtained: the initial concentration of Pb( II ) was 600 mg/L, pH = 5 ~ 6, the equilibrium adsorption uptake time was 15 min and the adsorption capacity of Pb( II ) was 96. 1 mg/g. The resin was stable in structural and performance after 10 times of adsorption-desorption-adsorption test, which indicated that the resin can be used repeatedly while more than 98% regeneration efficiency for CPS-DMA-S-HCTA was achieved by using 1. 5 mol/L HNO<sub>3</sub>.

**Keywords** Quaternary ammonium salts, Schiff base chelating resin, 5-Chloromethylsalicylaldehyde, Pb( II ), Adsorption, Desorption