

含硫基团离子液体对含锌废水的萃取及促进机理*

周梁源^{1,2}, 师维江², 湛含辉^{2†}

(1. 江苏中建工程设计研究院有限公司, 江苏 连云港 222000; 2. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221000)

摘要: 针对含锌离子废水的选择性处理问题, 研究制备两种含有硫醚与硫脲基的功能性离子液体, 对含锌离子废水进行了萃取分析, 探讨重金属离子、溶液pH及超声波辅助等其他因素对萃取过程的影响. 结果表明两种基团较之传统咪唑离子液体对锌离子的萃取效果(30%~40%)均有着较大的促进作用, 其中硫脲基离子液体的萃取率可达75%, 硫醚基离子液体萃取率可达90%以上. pH的改变对Zn²⁺的萃取率影响不大, 超声波可加快萃取过程, 但对最终萃取率影响较小, 研究同时发现官能化离子液体中负离子与Zn²⁺之间的静电相互作用外, 硫醚基对Zn²⁺还存在较强的路易斯酸碱作用, 能够与Zn²⁺形成稳定配合物.

关键词: 含硫基团离子液体; 含锌废水; 萃取; 路易斯酸碱作用

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2020.08.17.0001

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2021)01-0049-05

引文格式: 周梁源, 师维江, 湛含辉. 含硫基团离子液体对含锌废水的萃取及促进机理[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2021, 38(1): 49-53.

英文引文格式: ZHOU L Y, SHI W J, ZHAN H H. Extraction of zinc containing waste water by sulfurous group ionic liquid and its promotion mechanism[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2021, 38(1): 49-53.

Extraction of Zinc Containing Wastewater by Sulfurous Group Ionic Liquid and Its Promotion Mechanism

ZHOU Liangyuan^{1,2}, SHI Weijiang², ZHAN Hanhui²

(1. Jiangsu Zhongjian Engineering Design & Research Institute Co.Ltd., Lianyungang Jiangsu 222000, Chian; 2. School of Environment Science and Spatial Informatics China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221000, Chian)

Abstract: Aiming at the selective treatment of zinc ion-containing wastewater, this study prepared two functional ionic liquids containing thioether and thiourea groups, extracted and analyzed the zinc ion-containing wastewater, and discussed the influence of other factors such as heavy metal ions, solution pH and ultrasonic assist etc on the extraction process. The results show that the two groups have a greater promotion effect on the extraction effect of zinc ions (30~40%) than traditional imidazole ionic liquids. Among them, the extraction rate of thiourea-based ionic liquids can reach 75%. The liquid extraction rate can reach more than 90%. The change of pH has little effect on the extraction rate of Zn²⁺. Ultrasound can speed up the extraction process, but has little effect on the final extraction rate. At the same time, it is found that the electrostatic interaction between the anion and Zn²⁺ in the functionalized ionic liquid has a sulfide group. It also has a strong Lewis acid-base effect on Zn²⁺ and can form stable complexes with Zn²⁺.

Key words: sulfurous group ionic liquid; zinc containing wastewater; extraction; Lewis acid base action

0 引言

针对化工废水中的锌、铜、镉等重金属离子^[1], 中外许多学者采取液液萃取^[2]、液相微萃取^[3]、固相分离^[4]、电沉积^[5]、离子交换^[6]等方法分离重金属离子. 其中, 萃取方法被广泛使用, 但因有机萃取剂的强毒性, 易造成二次污染^[7-9], 其应用受到严格限制^[10-12].

* 收稿日期: 2020-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(51574238); 大学生创新训练项目(201810290036).

作者简介: 周梁源(1988-), 女, 硕士, 工程师, 从事工业水处理研究, E-Mail: liangyuanzhou@126.com.

† 通讯作者: 湛含辉(1961-), 男, 教授, 博士生导师, 从事工业水处理研究, E-Mail: zhanhhh@263.net.

在进一步研究中,我们发现用于萃取的离子液体存在价格昂贵、粘度高、制备困难等问题,在实际应用中具有一定的局限性^[13-15].咪唑类离子液体的应用克服了上述问题,因此我们考虑将其拓展应用到含 Zn^{2+} 废水的萃取分离过程中.研究发现咪唑类离子液体对于Cu、Ni的萃取效果要强于对Zn的萃取^[16-19],所以为优化咪唑类离子液体对Zn的萃取效果,在咪唑离子液体上引入硫醚、硫脲等功能性基团来实现这一目标.

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂包括1-溴辛烷(99%),1-(3-氨基丙基)咪唑($\geq 97\%$),1-丁基咪唑(97%),1-溴丁烷(99%),1-溴己烷(99%),氯化锌(AR)以及乙腈(HPLCgrade).使用的仪器包括见光分光光度计PTS2000,旋转蒸发仪RE52-A,等离子体发射光谱仪,Material Studio软件.

1.2 离子液体合成

离子液体是通过离子交换两步法合成的.首先使用1-(3-氨基丙基)咪唑、乙腈、异硫氰酸甲酯制得纯中间体,再使[MPSM]和溴己烷混合,乙腈作为溶剂制备功能性离子液体[HMPMSM][PF6].

按照[HMPMSM][PF6]硫脲基离子液体的合成方法,用硫醚代替硫脲来合成硫醚基离子液体.

1.3 Zn^{2+} 萃取及检测方法

称取一定量的 $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$,用去离子水溶解至恒定体积,并将其配置为一系列浓度为4~101 mg/L的 Zn^{2+} 溶液.使用等离子体发射光谱仪分析上层溶液中的金属离子含量.萃取率=(金属离子的初始浓度-萃取相中金属离子浓度)/金属离子初始浓度,单位为mg/L.

2 结果与讨论

2.1 功能性离子液体对 Zn^{2+} 的萃取作用

实验中使用硫脲基和硫醚基两种功能性离子液体来研究 Zn^{2+} 的萃取效果.1 mL [HMPMSM][PF6]和50 mL 20 mg/L氯化锌溶液在室温下混合一定时间后分离,然后测量水中的残留离子浓度.

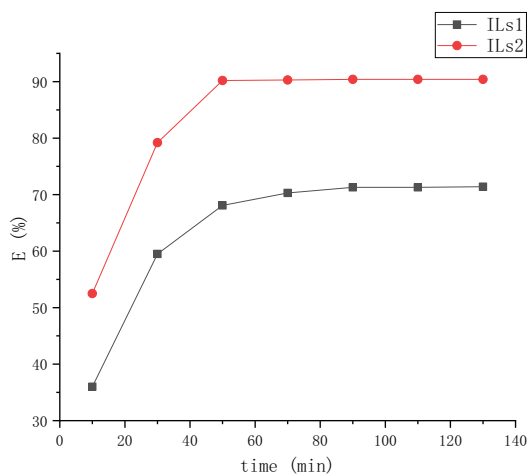


图 1 硫脲基离子液体(ILs1)、硫醚基离子液体(ILs2)对 Zn^{2+} 的萃取效果

Fig 1 Extraction effects of thiourea based ionic liquids (ILs1) and thioether based ionic liquids (ILs2) on Zn^{2+}

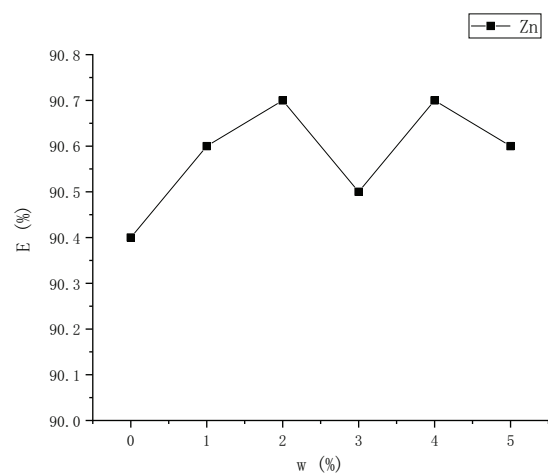


图 2 NaCl的对 Zn^{2+} 萃取率的影响

Fig 2 Effect of NaCl on extraction rate of Zn^{2+}

如图1所示,两种含硫功能性离子液体对废水中的 Zn^{2+} 有一定的萃取效果,在10 min后便出现了对于锌离子的萃取,之后萃取率不断提高,到90 min后,基本达到平衡.其中硫脲基离子液体对 Zn^{2+} 最终萃取效果大概在75%左右,而硫醚基离子液体最终萃取率达到90%以上.因此,由于工作量有限,本文后续研究主要以效果较好的硫脲基离子液体作为主要研究对象.

2.2 不同因素对金属离子萃取效果的影响

在重金属废水的实际萃取过程中,离子液体的萃取效果可能受到多种因素的影响,包括无机盐离子、pH值、超声波等.能否在不同因素影响下保持良好萃取效果即是否具有适应性是衡量一个萃取体系的重要指标.

2.2.1 无机盐(NaCl)对Zn²⁺萃取效果的影响

向含Zn²⁺的溶液中添加一定量的NaCl,制备盐含量为1%~5%的水溶液.萃取后,观察无机盐对Zn²⁺萃取效果的影响.

如图2所示,溶液中的NaCl对金属离子的萃取效果几乎没有影响,并且萃取前后水溶液中的Na⁺含量保持不变.本研究中无机盐NaCl的添加对硫脲基离子液体体系中对Zn²⁺的萃取效果影响极小,因此可用于处理一定盐度的重金属废水,达到将膜处理浓缩液等杂盐分离回收的目的.

2.2.2 溶液pH对Zn²⁺萃取效果的影响

本研究使用盐酸在1~7范围内调节不同pH条件,讨论硫脲基离子液体体系对Zn²⁺等重金属萃取效果的变化,结果如图3所示.

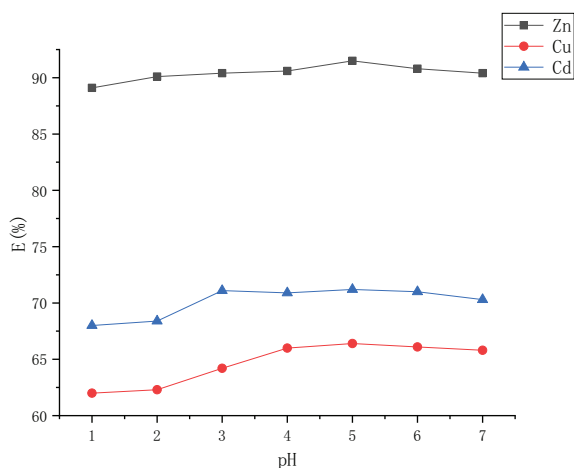


图 3 不同pH条件下硫脲基离子液体的萃取效果

Fig 3 Extraction effect of thiourea based ionic liquids under different pH conditions

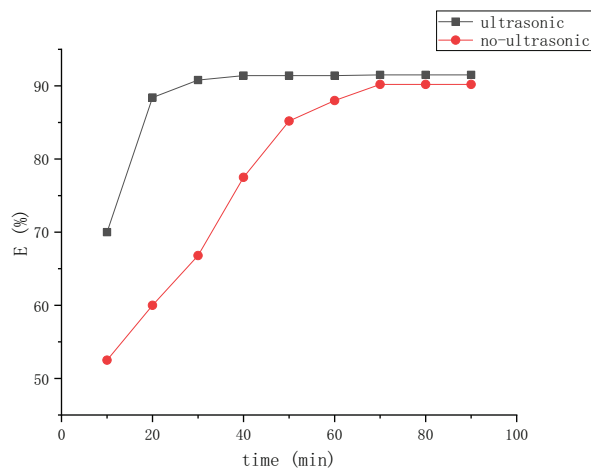


图 4 超声波对Zn²⁺萃取率的影响

Fig 4 The effect of ultrasound on the extraction rate of Zn²⁺

对于基于硫脲的功能性离子液体,金属离子的萃取效果通常会随着pH的升高而略有提高,但萃取速率不会急剧增加.通常,当添加螯合剂后,pH的升高将增加离子液体对金属离子的萃取率,有时会先升高然后降低,主要原因是pH值的差异会改变螯合剂的形式及其与金属离子形成络合物的性质.

2.2.3 超声波对Zn²⁺萃取效果的影响

因为超声波独特的空化作用,在传统萃取剂的萃取过程中可作为辅助手段.使用0.5W/cm²的超声波辅助萃取,研究了硫脲基离子液体复合萃取体系在超声波条件下对Zn²⁺萃取效果的影响.

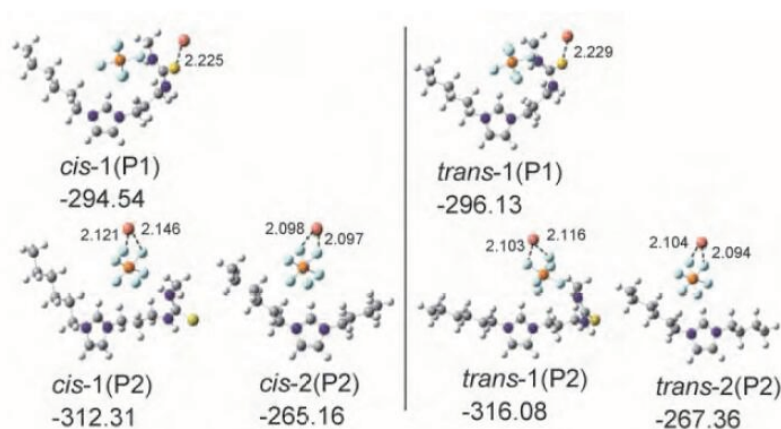
如图4所示,有超声波辅助的功能性离子液体体系达到萃取平衡的时间相较于单独的离子液体减少了40 min,不仅能大幅度减少萃取达到平衡所需的时间,而且Zn²⁺的萃取率也从88%提高到了91%.分析其原因可能是超声波的空化作用削弱了金属离子的水化半径,使其更容易进入离子液体相完成萃取,同时也提高了对Zn²⁺的萃取率.

2.3 含硫基团离子液体对锌离子的萃取机理

2.3.1 含硫官能团与Zn²⁺的静电作用

通过计算分析了官能团对离子液体正负离子之间结合能以及离子液体与Zn²⁺之间结合能的影响.

如图5所示,本实验中离子液体萃取Zn²⁺的过程表明离子液体中正负离子结合能越小,萃取效果越好.含硫基团的引进不仅增加了离子液体中正负离子的结合能,也增加了离子液体中阴离子对水中Zn²⁺的结合能,从而提升了对含锌废水中Zn²⁺萃取的效果.

图 5 含硫基离子液体对 Zn^{2+} 结合能Fig 5 Binding energy of sulfur based ionic liquids to Zn^{2+}

2.3.2 含硫官能团与 Zn^{2+} 的路易斯酸碱作用

官能团的给电子能力可以使离子液体与金属更好地配位. 本实验使用Multiwfn软件计算四个离子对的Fukui方程 f -的电子密度差, 以分析官能团对离子液体电子给电子能力的影响^[20]. 对没有官能团的离子液体阳离子硫醚和硫脲基离子液体阳离子分别进行检测和分析, 发现硫脲具有最强的给电子能力, 因此萃取率最高. 可以通过高斯09程序等方法分析离子液体的电子对结构, 如图6所示.

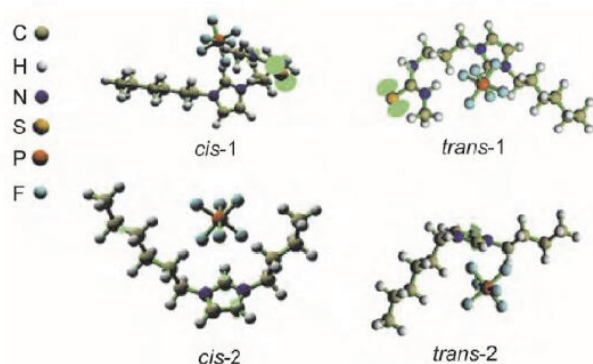


图 6 离子对结构示意图

Fig 6 Schematic diagram of ion pair structure

通过量子化学理论计算, 对离子对的顺式和反式结构进行理论优化. 图6中列出了这四个稳定的结构, $[PF_6]^-$ 与咪唑环上的氢和侧链上的氢相互作用形成多氢键结构, 使得负离子 $[PF_6]^-$ 位于咪唑环上方, $[PF_6]^-$ 与咪唑环上及侧链上的氢形成多氢键结构. 硫原子周围有一个较大的给电子区(图中的绿色区), 可以吸引 Zn^{2+} 并与其形成配位效应, 大多数 Zn^{2+} 可以被捕集在离子液相中, 这表明含硫基团具有与 Zn^{2+} 形成复合结构的能力.

3 结论

与传统离子液体相比, 两种基团较之传统咪唑离子液体对锌离子的萃取效果(30%~40%)均有着较大的促进作用, 其中硫脲基离子液体的萃取率可达75%, 硫醚基离子液体萃取率可达90%以上, 可用于一定盐浓度下 Zn^{2+} 的选择性分离. pH的改变对 Zn^{2+} 的萃取率影响不大, 超声波可加快萃取过程, 但对最终萃取率影响较小, Zn^{2+} 的萃取率维持在90%左右.

经分析, 即存在官能化离子液体中, 负离子与 Zn^{2+} 之间的静电相互作用, 又存在 Zn^{2+} 与官能团上的S形成路易斯酸碱作用的现象. 因此, 硫醚基和硫脲基的两种含硫官能离子液体对金属离子的萃取率较高. 本实验对化工废水的处理提出了新的解决思路.

参考文献:

- [1] REVELLI A L, SPRUNGER L M, GIBBS J, et al. Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide using inverse gas chromatography [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 54(3): 977-985.
- [2] ISHIDA Y, SASAKI D, MIYAUCHI H, et al. Synthesis and properties of a diastereopure ionic liquid with planar chirality[J]. *Tetrahedron Letters*, 2016, 47(45): 7973-7976.
- [3] WINKEL A, REDDY P V G, WILHELM R. Cheminform abstract: recent advances in the synthesis and application of chiral ionic liquids [J]. *Cheminform*, 2008, 39(25): 999-1016.
- [4] LETHESH K C, VAN H K, VAN M L, et al. Nitrile-functionalized pyridinium, pyrrolidinium, and piperidinium ionic liquids[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(26): 8424-8438.
- [5] GIEMOTH R. Task-specific ionic liquids[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(16): 2834.
- [6] LEE S G. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications[J]. *Chemical Communications*, 2006, 37(31): 1049-1063.
- [7] 廖依依, 徐畅, 张英霞, 等. 离子液体在样品前处理领域中的研究进展[J]. *广东化工*, 2017, 44(14): 132-134.
LIAO Y Y, XU C, ZHANG Y X, et al. Research progress of ionic liquids in the field of sample pretreatment[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(14): 132-134. (in Chinese)
- [8] 寇元, 杨雅立. 功能化的酸性离子液体[J]. *石油化工*, 2004, 33(4): 297-302.
KOU Y, YANG Y L. Functionalized acidic ionic liquid[J]. *Petrochemical*, 2004, 33(4): 297-302. (in Chinese)
- [9] 寇元, 何玲. 离子液体与绿色化学:为了今天还是为了未来?[J]. *化学进展*, 2008, 20(1): 5-10.
KOU Y, HE L. Ionic liquids and green chemistry: for today or for the future?[J]. *Chemical Progress*, 2008, 20(1): 5-10. (in Chinese)
- [10] YANG Y L, KOU Y. Determination of the lewis acidity of ionic liquids by means of an ir spectroscopic probe [J]. *Chemical Communications*, 2004, 10(2): 226-227.
- [11] HAMILL N A, HARDACRE C, MCMATH S E J. In situ xafs investigation of palladium species present during the heck reaction in room temperature ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(2): 139-142.
- [12] 王丽, 刘红芝, 刘丽, 等. 离子液体在食品加工领域中应用研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(14): 200-204.
WANG L, LIU H Z, LIU L, et al. Research progress in the application of ionic liquids in food processing[J]. *Food Research and Development*, 2017, 38(14): 200-204. (in Chinese)
- [13] 孙晓杰, 丁海燕, 谭杰, 等. 离子液体在萃取分析领域的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015 (12): 4857-4864.
SUN X J, DING H Y, TAN J, et al. Research progress of ionic liquids in extraction analysis[J]. *Journal of Food Safety Quality Inspection*, 2015(12): 4857-4864. (in Chinese)
- [14] BARA J E, CARLISLE T K, GABRIEL C J, et al. Guide to cosub 2 separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(6): 2739-2751.
- [15] BATES E D, MAYTON R D, NTAI I, et al. Co (2) capture by a task-specific ionic liquid [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 926-927.
- [16] MORENO M, ABOUDZADEH M A, BARANDIARAN M J, et al. Facile incorporation of natural carboxylic acids into polymers via polymerization of protic ionic liquids[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2012, 50(6): 1049-1053.
- [17] MARTINS M A R, COUTINHO J A P, PINHO S P, et al. Measurements of activity coefficients at infinite dilution of organic solutes and water on polar imidazolium-based ionic liquids [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2015, 91: 194-203.
- [18] GENISSON Y, LAUTH N, ANDRE C, et al. *Tetrahedron*[J]. *Asymmetry*, 2005, 16: 1017 -1023.
- [19] 韩光辉, 黄玉代, 王省超, 等. 高砷酸性浸出液中回收铜的试验研究[J]. *新疆大学学报(自然科学版)(中英文)*, 2021, 38(1): 29-36.
HAN G H, HUANG Y D, WANG X C, et al. Experimental study on recycle of copper from high arsenic acid leaching solution[J]. *Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English)*, 2021, 38(1): 29-36. (in Chinese)
- [20] WELTON T. Ionic liquids in catalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248(21): 2459-2477.

责任编辑: 闫新云