

D113 弱酸性树脂对锌(II)的吸附性能

熊春华, 姚彩萍

(浙江工商大学 应用化学系, 杭州 310035)

摘要: 研究用D113弱酸性树脂吸附锌(II)的过程。结果表明: D113树脂对锌离子的吸附在pH=6.20的HAc-NaAc介质中最佳, 每克树脂在298 K下静态饱和和吸附容量为172 mg; 用2~3 mol/L的盐酸溶液进行洗脱, 一次洗脱率可达100%。不同温度下, 树脂吸附锌的表现吸附速率常数分别为: $k_{288\text{ K}}=1.82 \times 10^{-5}/\text{s}$ 、 $k_{298\text{ K}}=2.34 \times 10^{-5}/\text{s}$ 、 $k_{308\text{ K}}=2.81 \times 10^{-5}/\text{s}$ 、 $k_{313\text{ K}}=3.26 \times 10^{-5}/\text{s}$; 表现吸附活化能 $E_a=17.0\text{ kJ/mol}$ 。测得热力学参数分别为: $\Delta H=30.3\text{ kJ/mol}$, $\Delta S=160\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, $\Delta G=-17.4\text{ kJ/mol}$; 等温吸附服从Freundlich和Langmuir经验式。

关键词: 弱酸性树脂; 锌; 吸附; 热力学; 动力学

中图分类号: TQ 028.15; TF 813; TF 804.3

文献标识码: A

Sorption behavior of weak acid resin (D113) for Zinc(II)

XIONG Chun-hua, YAO Cai-Ping

(Department of Applied Chemistry, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

Abstract: The sorption of Zn(II) with macroporous weak acid resin (D113 resin) was investigated. The results show that D113 resin has a good sorption ability for Zn(II) at pH=6.20 in the HAc-NaAc medium. The statically saturated sorption capacity is 172 mg per gram of resin at 298 K. Zn(II) adsorbed on D113 resin can be eluted by using over a range of 2.0–3.0 mol/L HCl quantitatively. The sorption rate constants are $k_{288\text{ K}}=1.82 \times 10^{-5}/\text{s}$, $k_{298\text{ K}}=2.34 \times 10^{-5}/\text{s}$, $k_{308\text{ K}}=2.81 \times 10^{-5}/\text{s}$, $k_{313\text{ K}}=3.26 \times 10^{-5}/\text{s}$, respectively. The apparent activation energy is 17.0 kJ/mol. The sorption parameters of thermodynamic are $\Delta H=30.3\text{ kJ/mol}$, $\Delta S=160\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ and $\Delta G_{298\text{ K}}=-17.4\text{ kJ/mol}$, respectively. The sorption behavior of D113 resin for Zn(II) obeys the Freundlich and the Langmuir isotherms.

Key words: weak acid resin; zinc; sorption; thermodynamics; kinetics

锌应用很广, 许多日常用品中都含有锌^[1]。锌是人体正常发育中的必需元素, 可参与碳酸酐酶、碱性磷酸酶、DNA聚合酶等多种酶的合成^[2]。同时锌又是一种重金属, 进入人体或环境超过一定限量就会引起中毒或环境污染。离子交换树脂可以有效地除去废水中的各种金属离子, 其高分子配位体保留了低分子配位体的各种优良性能, 且由于高分子效应而具有分离方便、可重复使用等优点, 这就大大降低了使用成本, 因此是高分子配位化学发展的一个重要方向^[3-5]。本文作者及有关研究者曾对锌的吸附进行了研

究^[6-8], 但所采用的吸附材料存在吸附容量较低之不足。D113弱酸性树脂是有大孔结构并带有羧基(—COOH)的弱酸性阳离子交换树脂, 具有力学强度高优点。羧基上的氢离子能与溶液中的金属离子或其他阳离子进行交换, 同时羧基中的氧原子与金属离子直接配位, 因此该树脂在一定酸度下能与多种金属离子形成比较稳定的配合物。本文作者系统地研究了商品化D113树脂对锌的吸附性能, 发现D113树脂对锌有高的吸附容量(每克树脂吸附量172 mg)和易再生等特点, 有望应用于湿法冶金和环境保护等领域。

基金项目: 浙江省高校中青年学科带头人基金资助项目; 浙江省自然科学基金资助项目(Y404279)

收稿日期: 2007-07-22; **修订日期:** 2007-12-24

通讯作者: 熊春华, 教授; 电话: 0571-88932083; E-mail: xiongch@163.com

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

1) 试剂

D113弱酸性树脂由南开大学化工厂提供,经预处理后备用;锌标准溶液由ZnO(分析纯,广东省化学试剂工程技术研究开发中心)用一定量的体积比为1:2的HCl溶解,由二次蒸馏水配制;pH=5.02~6.20的缓冲液由HAc-NaAc配制;pH=9.00的缓冲液为盐酸-硼砂水溶液;显色剂为0.1%的PAR乙醇溶液;其他试剂均为分析纯。

2) 仪器

实验所用仪器为:UV-2550型分光光度计,DELTA 320型酸度计,THX-C-1型台式冷冻恒温振荡器,DSHZ-300A型旋转式恒温振荡器,AL204型电子天平,Thermo 380 FT-IR, Vario EL型元素分析仪。

1.2 吸附和分析方法

1) 吸附平衡实验

称取一定量的D113树脂,加入一定体积的缓冲溶液,浸泡24h后加入一定量的 Zn^{2+} 标准液,在恒温振荡器中恒温振荡至平衡,分析水相中 Zn^{2+} 的平衡浓度,用下列式计算吸附量(Q),分配比(D)及吸附率(E)。

$$Q=(c_0-c_e)V/m$$

$$D=Q/c_e$$

$$E=(c_0-c_e)/c_0 \times 100\%$$

式中 Q 为每克树脂的吸附量,mg; c_0 和 c_e 分别为水相中 Zn^{2+} 的起始浓度和平衡浓度,mg/mL; m 为树脂质量,g; V 为液相体积,mL。

2) 分析方法

Zn^{2+} 的分析用0.1%的PAR乙醇溶液显色剂和pH=9.00的盐酸-硼砂作缓冲液,在波长500nm处,以试剂空白作参比,测定吸光度,从而求得分配比。

3) 解吸实验

称取一定量树脂,加入一定体积pH=6.20的HAc-NaAc缓冲液和一定量的 Zn^{2+} 标准液,平衡后测定水相浓度,求得树脂对 Zn^{2+} 的吸附量。分离出剩余水相,然后用缓冲液洗涤树脂3次,再加入解吸剂,振荡平衡后测得水相 Zn^{2+} 的含量,求得解吸率。

2 结果与讨论

2.1 介质pH对分配比的影响

准确称取15.0mg树脂4份,在 $T=298$ K、pH=5.02~6.20、 $c_0=0.102$ mg/mL的实验条件下,振荡至平衡,测定在HAc-NaAc缓冲体系中树脂吸附 Zn^{2+} 的性能^[9-10],结果如图1所示。由图1可知,锌的分配比随pH值增大而增大,当pH=6.20时, Zn^{2+} 在HAc-NaAc体系中的分配比达到最大, $\lg D=3.7$;pH值大于6.20时,实验体系发生水解。所以以下实验均在pH=6.20的HAc-NaAc体系中进行。

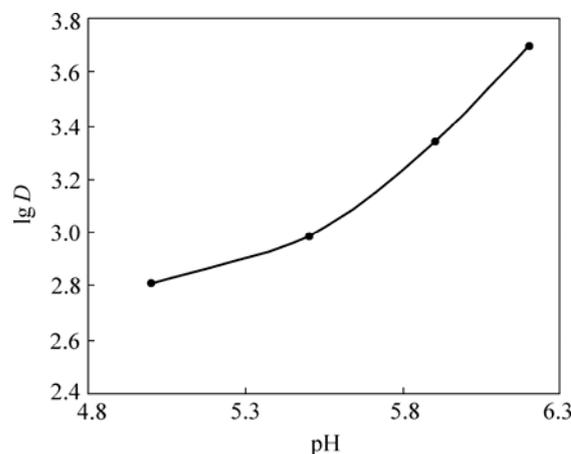


图1 pH对分配比的影响

Fig.1 Influence of pH on distribution ratio

2.2 不同温度等温吸附曲线

2.2.1 Freundlich等温吸附曲线

准确称取10.0、15.0、20.0、25.0、30.0mg树脂5份,在 $T=298$ K, pH=6.20, $c_0=0.200$ mg/mL的实验条件下,按吸附平衡实验进行,测得平衡浓度 c_e ,换算成相应吸附量 Q ,根据Freundlich等温式 $Q=ac_e^{1/b}$,即 $\lg Q=1/b \lg c_e + \lg a$ 处理数据,式中 a 、 b 为Freundlich常数。由图2可知, $\lg Q$ 与 $\lg c_e$ 有良好线性关系,直线相关系数 $R^2=0.9992$ 。由此可求得常数 $b=2.28$, b 值在2~10之间,表示在该实验条件下,D113树脂吸附 Zn^{2+} 的反应容易进行^[11]。改变温度,其他条件与上述相同,分别作288、308和313K的Freundlich等温吸附曲线,如图2所示,结果显示线性关系都较好,相关系数为:

$$R_{288K}^2 = 0.9996, R_{308K}^2 = 0.9994, R_{313K}^2 = 0.9991.$$

2.2.2 Langmuir等温吸附曲线

准确称取5份15.0mg的树脂,在 $T=288$ K、pH=

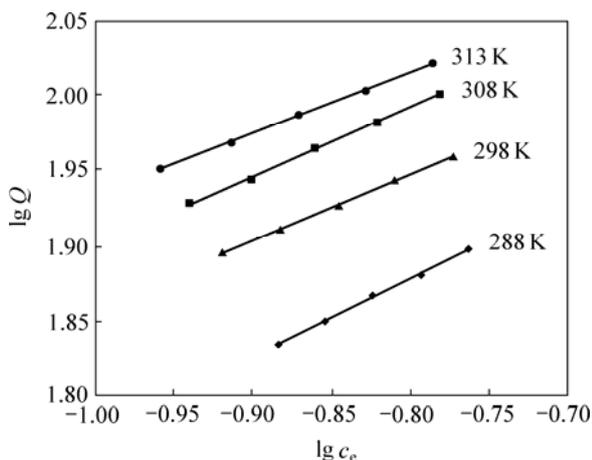


图 2 不同温度下 Zn²⁺ 的 Freundlich 等温吸附曲线
 Fig.2 Freundlich isotherm curves at various temperatures

6.20、*c*₀ 分别为 0.067、0.100、0.133、0.167 和 0.200 mg/mL 的实验条件下, 按吸附平衡实验进行, 测得平衡浓度 *c*_e, 换算成相应吸附量 *Q*。

将实验数据按 Langmuir 吸附等温式处理:

$$c_e/Q = c_e/Q^0 + (Q^0 \times b)^{-1}$$

式中 *Q* 为实验所测的树脂的吸附量; *Q*⁰ 为理想的饱和和吸附量; *b* 为常数以 *c*_e/*Q* 对 *c*_e 作 288 K 时树脂对锌的 Langmuir 吸附曲线(图 3)。改变温度, 其他条件与上述相同, 分别作 298、308 和 313 K 的 Langmuir 等温吸附曲线(图 3)。结果显示, 在上述实验条件下, 树脂对锌的吸附均符合 Langmuir 等温吸附规律。直线方程即为 Langmuir 等温式, 由图可见随着溶液初始浓度的增加, 树脂的吸附容量也相应增加。

由图 2 和 3 可知, 在实验条件下, 树脂对锌的吸附既能符合 Freundlich 等温吸附曲线, 又能遵循 Langmuir 等温吸附规律。

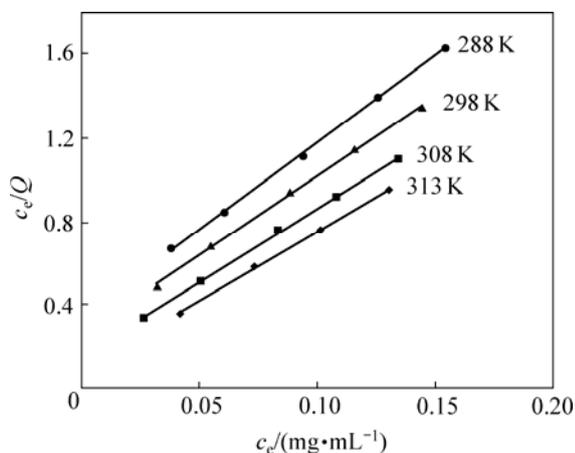


图 3 不同温度下 Zn²⁺ 的 Langmuir 等温吸附曲线
 Fig.3 Langmuir isotherm curves in various temperature

2.3 吸附速率及表观活化能的测定

准确称取 4 份 20.0 mg 树脂, 在温度分别为 288、298、308 和 313 K, pH 为 6.20, *c*₀ 为 0.134 mg/mL 的实验条件下, 按吸附平衡实验, 测定不同时间树脂吸附量, 直至达到平衡, 将测得的一系列数据经体积校正后换算成相应的吸附量, 以 *Q* 对 *t* 作图得到图 4 所示的曲线。将实验数据用公式 $-\ln(1-F) = kt^{12}$ 处理, 式中 $F = Q_t/Q_\infty$, *Q*_{*t*} 和 *Q*_∞ 分别为反应时间 *t* 和平衡时每克树脂的吸附量, *k* 即吸附速率常数。以 $-\ln(1-F)$ 对 *t* 作图, 结果表明吸附阶段为一直线(图 5), 即在该条件下, 吸附动力学行为符合该方程。由直线斜率求得 D113 树脂在 298 K 时吸附 Zn²⁺ 的表观速率常数 *k*_{298 K} = 2.34 × 10⁻⁵/s, 相关系数 *R*² = 0.999 0。BOYD 等^[13]认为若 $-\ln(1-F)$ 对 *t* 呈线性关系, 说明液膜扩散为吸附过程的主控步骤。改变温度, 保持其他条件与上述相同, 同

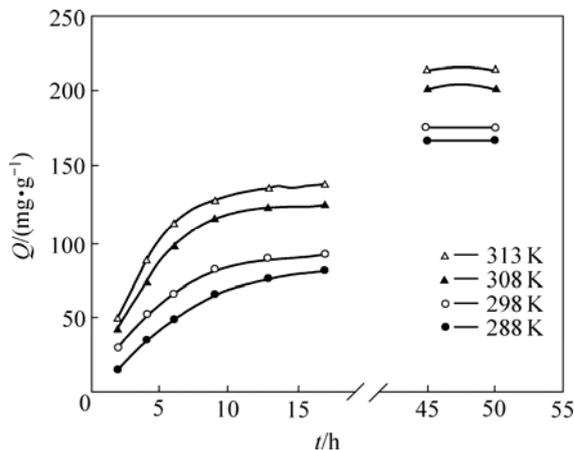


图 4 不同温度下 D113 树脂对锌的吸附速率曲线
 Fig.4 Sorption rate curves for adsorption of Zn²⁺ on D113 resin at various temperatures

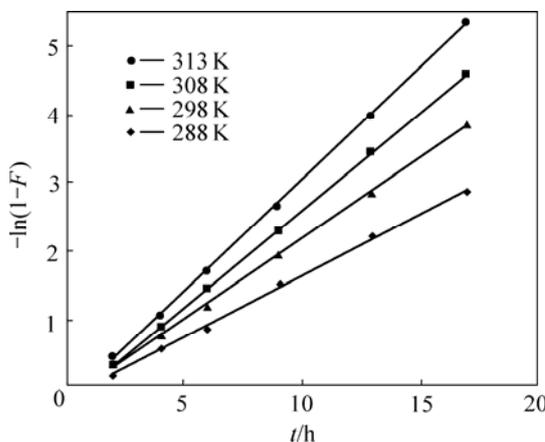


图 5 不同温度下 D113 树脂对锌的吸附速率常数曲线
 Fig.5 Curves of rate constants for adsorption of Zn²⁺ on D113 resin at various temperatures

理可分别得 288、308 和 313 K 时 $-\ln(1-F)$ 对 t 的线性关系图(见图 5), 从而求得 $k_{288\text{K}}=1.82 \times 10^{-5}/\text{s}$, $k_{308\text{K}}=2.81 \times 10^{-5}/\text{s}$, $k_{313\text{K}}=3.26 \times 10^{-5}/\text{s}$ 。根据 Arrhenius 公式 $\lg k = -E_a/2.303RT + \lg A$, 以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图, 得图 6 所示的直线, 相关系数 R^2 为 0.994 7。根据直线斜率 $K = -0.888 3$, 得表观吸附活化能 $E_a = 17.0 \text{ kJ/mol}$ 。

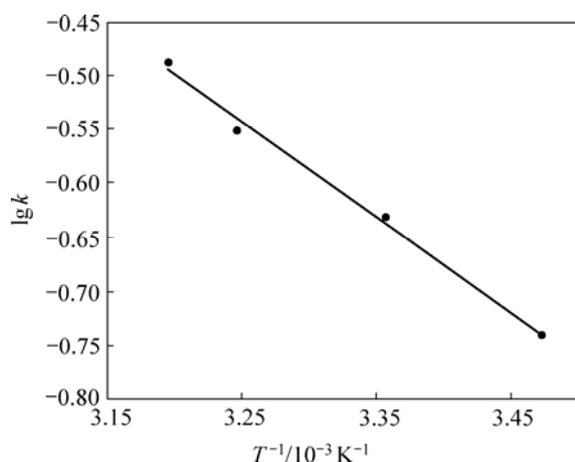


图 6 D113 树脂吸附锌的活化能的测定

Fig.6 Determination of activation energy for adsorption of Zn^{2+} on D113 resin

2.4 振荡频率对吸附的影响

准确称取 20.0 mg 树脂 3 份, 在温度为 298 K, c_0 为 0.134 mg/mL, pH 为 6.20, 振荡频率分别为 50、100 和 150 r/min 条件下进行实验, 测定不同振荡频率时的吸附速率。结果表明, 吸附速率随振荡频率增加而加快, 吸附达到平衡所需时间也随频率的增加而减少, 这是由于振荡频率越大, 金属离子与树脂碰撞机会越多, 吸附速率也就越快, 但树脂平衡吸附总量不受频率快慢的影响。综合考虑到实验过程及实际生产过程中对设备的要求等, 实验一般在振荡频率为 100 r/min 的条件下进行。

2.5 温度的影响

准确称取 15.0 mg 树脂 4 份, 在 c_0 为 0.133 mg/mL、pH 为 6.20 条件下, 分别测得温度在 288、298、308 和 313 K 时树脂吸附 Zn^{2+} 分配比的变化^[14]。以 $\lg D$ 对 $1/T$ 作图, 结果如图 7 所示。直线相关系数 R^2 为 0.999 0。由图可知, 升高温度对吸附有利, 因而吸附过程是吸热过程, 亦提示 D113 树脂对锌的吸附属于化学吸附作用。根据图 7 所示, 直线斜率 $K = -0.393$, 截距为 3.62。

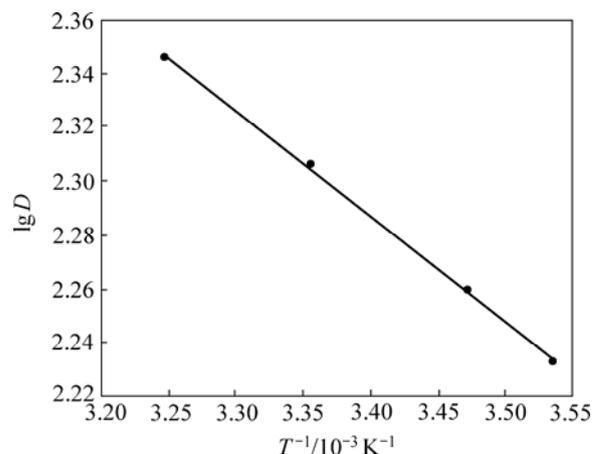


图 7 温度对 D113 树脂吸附锌的分配比影响

Fig.7 Influence of temperature on distribution ratio for adsorption of Zn^{2+} on D113 resin

根据 $\lg D = -\Delta H/(2.303RT) + \Delta S/(2.303R)$ ^[15], 求得 $\Delta H = 30.3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 160 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。根据吉布斯方程, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -17.4 \text{ kJ/mol}$ 。热力学数据表明自由能的减小和熵值的增大是 D113 树脂吸附锌的推动力。

2.6 锌的解吸与回收

解吸方法如 1.2 节文中所述, 将吸附等量 Zn^{2+} 的 D113 树脂加入等体积 (0.5~3.0 mol/L) HCl 进行解吸, 振荡平衡后测定水相含 Zn^{2+} 量, 结果见表 1, 其中 HCl 浓度为 2~3 mol/L 时洗脱效果较佳, 一次性解吸率均达 100%。

表 1 不同浓度的盐酸的解吸率

Table 1 Elution rates of different concentrations of HCl

$c(\text{HCl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Elution rate/%
0.5	82.7
1.0	92.9
2.0	100
3.0	100

2.7 D113 树脂重复使用性能的考察

树脂吸附 Zn^{2+} 后, 用 2 mol/L 的盐酸洗脱和二次蒸馏水洗涤数次, 进行多次重复使用实验^[16]。结果表明, 树脂的吸附率未见变化, 说明 D113 树脂具有较强的再生能力和较好重复使用效果。为进一步证明上述效果, 又进行树脂氧元素分析和红外光谱实验, 树脂中氧元素的含量和红外光谱图显示树脂使用前后结果是一致的。

3 结论

1) 吸附条件实验表明, pH=6.20 时吸附最佳, 每克树脂静态饱和吸附容量为 172 mg。用浓度为 2~3 mol/L 以上的 HCl 溶液作解吸剂, 一次性解吸率为 100%。

2) 树脂吸附 Zn^{2+} 的过程符合 Freundlich 等温曲线, 且 b 值在 2~10 之间, 说明吸附反应容易进行, 同时又较好的遵循 Langmuir 等温吸附规律。

3) 树脂吸附 Zn^{2+} 热力学参数 $\Delta H=30.3$ kJ/mol, $\Delta S=160$ J/(mol·K), $\Delta G=-17.4$ kJ/mol。

4) 表观速率常数为 $k_{288K}=1.82 \times 10^{-5}$ /s、 $k_{298K}=2.34 \times 10^{-5}$ /s、 $k_{308K}=2.81 \times 10^{-5}$ /s、 $k_{313K}=3.26 \times 10^{-5}$ /s, 表观吸附活化能 $E_a=17.0$ kJ/mol。

REFERENCES

- [1] 肖松文, 马荣骏. 生态环境友好锌材料及其清洁生产: 我国锌工业的发展方向[J]. 有色金属, 2000, 52(3): 84-86.
XIAO Song-wen, MA Rong-jun. Environmental friendly zinc materials and its cleaner production: The development direction of zinc industry in China[J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(3): 84-86.
- [2] 陈文强. 微量元素锌与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(4): 62-65.
CHEN Wen-qiang. The trace element zinc and human body's health[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2006, 23(4): 62-65.
- [3] GODE F, PEHLIVAN E. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B136: 330-337.
- [4] WEI J F, WANG Z P, ZHANG J, WU Y Y, ZHANG Z P, XIONG C H. The preparation and the application of grafted polytetrafluoroethylene fiber as a cation exchanger for adsorption of heavy metals[J]. Reactive & Functional Polymers, 2005, 65: 127-134.
- [5] CHEN Y Y, ZHAO Y. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-2-thiazoline resin and its sorption behavior for noble metal ions[J]. Reactive & Functional Polymers, 2003, 55(1): 89-98.
- [6] PEHLIVAN E, ALTUN T. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B134: 149-156.
- [7] 熊春华, 徐银荣. 甲壳素对锌(II)的吸附性能[J]. 有色金属, 2007, 59(1): 72-76.
XIONG Chun-hua, XU Yin-rong. Sorption behavior of chitin for zinc[J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(1): 72-76.
- [8] 施林妹, 莫建军, 舒增年. 氨基吡啶树脂对锌的吸附及解吸性能的研究[J]. 浙江海洋学院学报: 自然科学版, 2002, 21(2): 133-135.
SHI Lin-mei, MO Jian-jun, SHU Zheng-nian. Studies on the sorption of 4-the structures of aminopyridine resin for zinc[J]. Journal of Zhejiang Ocean University Natural Science, 2002, 21(2): 133-135.
- [9] 莫建军, 熊春华. 亚胺基二乙酸树脂对镉的吸附性能及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 924-928.
MO Jian-jun, XIONG Chun-hua. Sorption behavior and mechanism of iminodiacetic acid resin for cadmium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 924-928.
- [10] GODE F, PEHLIVAN E. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, B100: 231-243.
- [11] 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础与设计[M]. 鹿政理, 译. 北京: 化学工业出版社, 1983: 33-36.
KITAGAWA H, SUZUKI K. Adsorption basis and design[M]. LU Zheng-li, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 1983: 33-36.
- [12] BRYKINA G D, MARCHAK T V, KRYSINA L S. Sorption-photometric determination of copper by using AV-17 anion exchanger modified with 1-(2-thiazolyl-azo)-2-naphthol-3, 6-disulphonic acid[J]. Zh Anal Khim, 1980, 35(12): 2294-2299.
- [13] BOYD G E, ADAMSON A W, MYERS L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites: II Kinetics[J]. J Am Chem Soc, 1947(69): 2836-2848.
- [14] 熊春华, 舒增年, 王永江. 4-氨基吡啶树脂吸附铅(VI)[J]. 化工学报, 2005, 56(7): 1267-1270.
XIONG Chun-hua, SHU Zheng-nian, WANG Yong-jiang. Sorption of Mo (VI) by 4-aminopyridine resin[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2005, 56(7): 1267-1270.
- [15] XIONG C H, YAO C P, WANG Y J. Behaviour and mechanism of ytterbium(III) on imino-diacetic acid resin[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3/4): 190-194.
- [16] 王永江, 熊春华, 张启伟, 王桂仙. 氨基膦酸树脂对铅的吸附性能及机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 832-836.
WANG Yong-jiang, XIONG Chun-hua, ZHANG Qi-wei, WANG Gui-xian. Adsorption behavior and mechanism of amino methylene phosphonic acid resin for Pb^{2+} [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 832-836.

(编辑 何学锋)