

强酸性阳离子交换树脂对铅的吸附行为及机理

王 菲, 王连军, 孙秀云, 李健生, 范晨曦

(南京理工大学 化工学院, 南京 210094)

摘 要: 通过静态吸附实验, 研究了 Pb^{2+} 在 001×7 强酸性阳离子交换树脂上的吸附行为, 并从热力学和动力学方面对吸附过程进行了分析, 用红外光谱的方法探讨了 001×7 树脂吸附 Pb^{2+} 的机理。结果表明: 在所研究的浓度范围内, Pb^{2+} 在 001×7 树脂上的吸附平衡数据符合 Freundlich 等温吸附方程, 吸附为自发进行的放热过程; 液膜扩散为 Pb^{2+} 在 001×7 树脂上吸附速率的主要控制步骤, 随着振荡频率的增加, 吸附速率会逐渐增大; 最佳的吸附 pH 在 4 左右, 用 3 mol/L 的硝酸对饱和树脂进行洗脱再生, 洗脱率可达 98% 以上; 298 K 温度下树脂的静态饱和吸附容量为 414 mg/g(湿树脂)。

关键词: 铅; 强酸性阳离子交换树脂; 吸附; 热力学; 动力学; 机理

中图分类号: O 647.3

文献标识码: A

Adsorption behavior and mechanism of lead on strong-acid cation exchange resin

WANG Fei, WANG Lian-jun, SUN Xiu-yun, LI Jian-sheng, FAN Chen-xi

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The adsorption behavior of Pb^{2+} on 001×7 strong-acid cation exchange resin was studied with the static method and the adsorption process was analyzed from thermodynamics and kinetics aspect. The adsorption mechanism of Pb^{2+} on 001×7 resin was discussed by IR spectra. The experimental results show that, in the studied concentration range, the equilibrium adsorption data fit to Freundlich isotherms. Adsorption is an exothermic process running spontaneously. Kinetic analysis show that the adsorption rate is mainly governed by liquid film diffusion and with the increment of surge frequency, the adsorption rate will increase. The pH value of best adsorption condition is 4. Saturated resin can be regenerated by 3 mol/L nitric acid, the elution percentage is over 98%. The maximal static saturated adsorption capacity is 414 mg/g (wet resin) in 298 K.

Key words: lead; strong-acid cation exchange resin; adsorption; thermodynamics; kinetics; mechanism

铅是一种对人体毒性很强的重金属。铅和可溶性铅盐都有毒性, 含铅废水对人体健康有着严重的危害^[1]。当儿童的血铅水平长期处于高浓度时, 会对其健康和智能造成严重的危害^[2]。正是由于铅对人体健康的严重危害和环境污染及资源短缺等问题日趋严重, 因此, 如何经济有效地处理含铅废水便成为重要的研究课题。

对于含铅废水, 常用的处理方法有化学沉淀法^[3]、生物吸附法^[4-6]、电解法^[7]以及树脂吸附法等。树脂吸附法具有投资少、处理效率高、可对再生液进行回收等特点。近些年来, 大孔树脂对铅的吸附研究比较活跃^[8-10], 但国内凝胶型强酸性阳离子交换树脂对铅的吸附研究报道尚少。本文作者选用 001×7 强酸性阳离子交换树脂对铅进行了吸附研究, 从热力学和动力学

基金项目: 2005 年民爆器材行业技术基础科研资助项目

收稿日期: 2007-05-24; **修订日期:** 2007-12-10

通讯作者: 王连军, 教授, 博士; 电话: 025-84315518; E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

方面对吸附过程进行分析,并用红外光谱法探讨了其吸附机理,以期为离子交换法在重金属废水处理技术中的应用提供理论指导与技术支持。

1 实验

1.1 主要仪器及试剂

AA-320-CRT 原子吸收分光光度计(上海分析仪器总厂); MB-154S 型 FTIR 光谱仪(加拿大 Bomem 公司); pH-3B 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); SHA-B 型恒温振荡器(常州国华电器有限公司)。

001×7 强酸性阳离子交换树脂(南开大学化工厂); 硝酸铅(中国医药集团化学试剂有限公司); 其他试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 树脂的预处理

将树脂用去离子水浸泡 24 h, 然后用体积为树脂体积的 2 倍、浓度为 3% 的盐酸浸泡 24 h, 用去离子水洗涤至中性; 接着用体积为树脂体积的 2 倍、浓度为 3% 的 NaOH 浸泡 24 h, 用去离子水洗涤至中性; 最后用体积为树脂体积的 2 倍、浓度为 3% 的盐酸浸泡 24 h, 将其转化为氢型, 用去离子水反复洗涤至中性后备用。

1.2.2 静态吸附平衡

准确称取 0.1 g 预处理过的并吸干表面水分的湿树脂(以下均为湿树脂)于 250 mL 的锥形瓶中, 分别加入 100 mL 初始浓度 c_0 为 400、500、600、700 和 800 mg/L 的铅溶液。在 298 和 313 K 温度下, 以 132 r/min 的振荡频率于恒温振荡器中振荡 24 h, 以确保吸附达到平衡。测定吸附质的平衡浓度 c_e (mg/L), 并按以下公式计算平衡吸附量 Q_e (mg/g):

$$Q_e = V(c_0 - c_e)/w$$

式中 V 为溶液体积; w 为湿树脂质量。

1.2.3 吸附动力学

准确称取 0.1 g 树脂于 250 mL 的锥形瓶中, 然后加入一定浓度的铅溶液, 在 303 K 温度下恒温振荡, 在不同时间段取样分析, 并测定溶液中吸附质的浓度, 直到吸附达到平衡。

1.2.4 洗脱

把吸附饱和的树脂分出水相后, 用去离子水洗涤 2~3 次, 在锥形瓶中加入一定量的洗脱液于 298 K 温

度下以 132 r/min 的振荡频率在恒温振荡器中振荡 24 h, 以确保洗脱达到平衡, 并测定溶液中铅的含量, 求得洗脱率。

1.3 检测条件

AA-320-CRT 型原子吸收分光光度计检测溶液中铅离子浓度的工作条件为: 分析波长为 283.3 nm; 灯电流为 5 mA; 空气流量、乙炔流量和通带宽分别为 0.3 m³/h、0.06 m³/h、0.4 nm。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附等温线

吸附等温线描述的是在恒定温度下, 平衡吸附量与平衡浓度间的关系曲线。图 1 所示为不同温度下 Pb²⁺ 在 001×7 树脂上的吸附等温线。

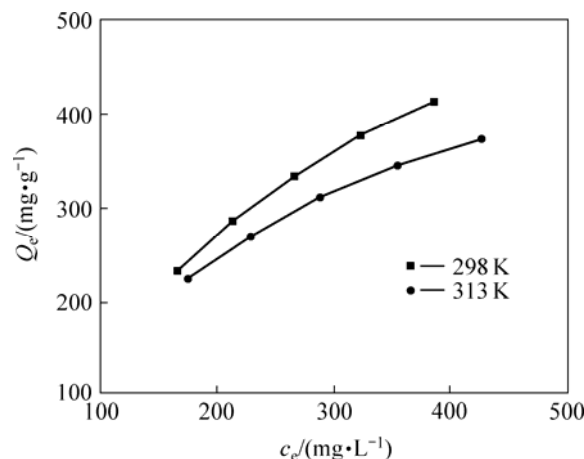


图 1 Pb²⁺ 在 001×7 树脂上的吸附等温线

Fig.1 Equilibrium adsorption isotherms of Pb²⁺ on 001×7 resin at 298 and 313 K

由图 1 可以看出, Pb²⁺ 在 001×7 树脂上的平衡吸附量随着温度的升高而减少, 表明吸附是一个放热过程。采用 Freundlich 等温方程^[11] 对上述等温线进行拟合, 方程简化后为

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln c_e$$

式中 K_F 和 n 均为 Freundlich 等温方程式中的常数。拟合结果如表 1 所列。

从表 1 可以看出, n 值均大于 1, 表明 001×7 树脂对 Pb²⁺ 的吸附为优惠吸附^[12-13]。此外, 拟合相关系数均大于 0.99, 说明 Freundlich 等温方程式能很好地描述 001×7 树脂对 Pb²⁺ 的吸附过程。

表 1 Pb^{2+} 在 001×7 树脂上吸附的 Freundlich 等温方程拟合参数

Table 1 Correlated parameters of Freundlich isotherm for adsorption of Pb^{2+} on 001×7 resin

T/K	K_F	n	R^2
298	7.535	1.479	0.996 6
313	11.868	1.744	0.995 4

2.2 溶液 pH 值对吸附的影响

准确称取 0.1 g 树脂 7 份于 250 mL 的锥形瓶中, 然后, 加入 100 mL 初始浓度为 400 mg/L、不同 pH 值的铅溶液 7 份, 在 298 K 的温度下以 132 r/min 的振荡频率于恒温振荡器中振荡 24 h, 以确保吸附达到平衡。然后, 测定溶液中的平衡浓度 c_e , 并计算平衡吸附量 Q_e , 结果如图 2 所示。

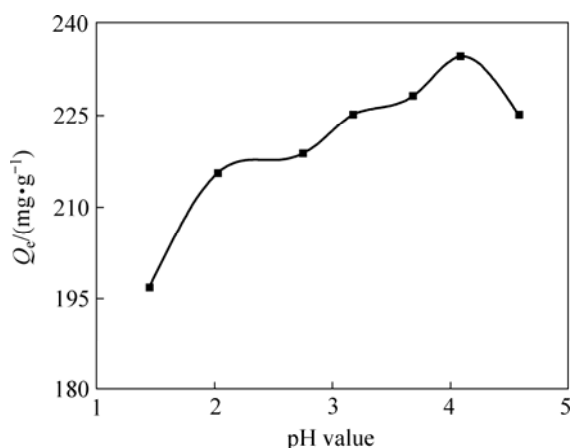


图 2 pH 值对吸附的影响

Fig.2 Effect of pH value on adsorption

从图 2 可以看出, 在 $\text{pH} < 4$ 时, 随着溶液酸度的增强, 吸附量逐渐减少。这是由于酸度增强, 溶液中的 H^+ 浓度增大, 降低了树脂中可交换基团的解离度, 减少了 H^+ 与 Pb^{2+} 间的交换量, 从而吸附量减少; 当 $\text{pH} > 4$ 时, 随着 pH 值的增加, 由于 Pb^{2+} 的水解效应, 降低了溶液中自由 Pb^{2+} 的浓度, 从而吸附量会相应减少。因此, 最佳的吸附 pH 值约为 4。

2.3 吸附热力学性质

吸附过程的吉布斯自由能变 ΔG 、等量吸附焓变 ΔH ^[14] 和吸附过程的熵变 ΔS , 可由以下热力学公式计算得出:

- 1) $\Delta G = -nRT$
- 2) $\ln(c_e) = \Delta H / (RT) - \ln K_0$
- 3) $\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$

式中 c_e 为对应某一平衡吸附量 Q_e 下的平衡浓度; K_0 为常数。 ΔH 可由 $\ln c_e$ 对 $1/T$ 作图所得直线的斜率求得。计算结果如表 2 所列。

表 2 吸附热力学参数

Table 2 Adsorption thermodynamics parameters

T/K	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	250	-6.20		-8.52
298	280	-7.75	-3.66	-13.72
298	300	-9.31		-18.96
313	250	-6.20		-4.98
313	280	-7.75	-4.64	-9.94
313	300	-9.31		-14.92

从表 2 可以看出, Pb^{2+} 在 001×7 树脂上的吸附焓变为负值, 表明吸附为放热过程, 升高温度不利于吸附的进行; 吸附自由能变均小于零, 表明 001×7 树脂对 Pb^{2+} 的吸附具有较强的推动力, 吸附过程可自发进行。

2.4 静态吸附动力学性质

2.4.1 吸附速率的控制步骤

离子交换过程的吸附速率往往取决于液膜扩散、颗粒内扩散还有化学反应, 其中扩散较慢者为吸附速率的控制步骤。动边界模型的液膜扩散、颗粒内扩散和化学反应控制方程可分别表示如下^[15]。

膜扩散: $-\ln(1-F) = kt$

粒扩散: $1 - 3(1-F)^{2/3} + 2(1-F) = kt$

化学反应扩散: $1 - (1-F)^{1/3} = kt$

式中 F 为离子交换度; k 为速率常数。用吸附动力学实验数据与动边界模型的 3 个方程进行拟合, 结果如图 3~5 所示。

从图 3~5 可看出, 液膜扩散拟合曲线的线性关系最好, 表明液膜扩散为 Pb^{2+} 在 001×7 树脂上吸附速率的主要控制步骤。

2.4.2 振荡频率对吸附速率的影响

选用初始浓度为 400 mg/L 的铅溶液, 在 303 K 的温度下, 通过改变振荡频率考察其对吸附速率的影响。用液膜扩散控制方程对实验数据进行拟合, 结果如图 6 所示。

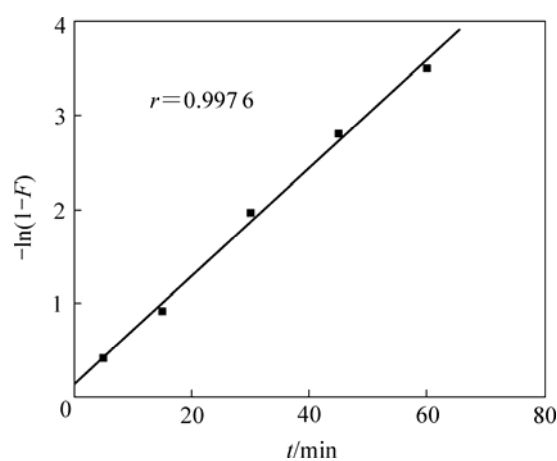


图 3 液膜扩散拟合曲线

Fig.3 Correlated curve of liquid film diffusion

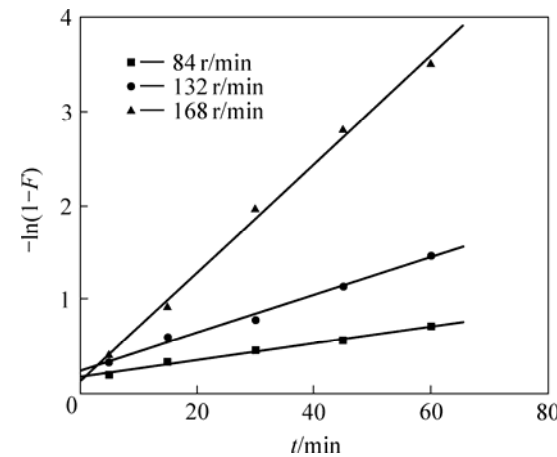


图 6 不同振荡频率下的膜扩散方程拟合曲线

Fig.6 Correlated curves of liquid film diffusion equation at different surge frequencies

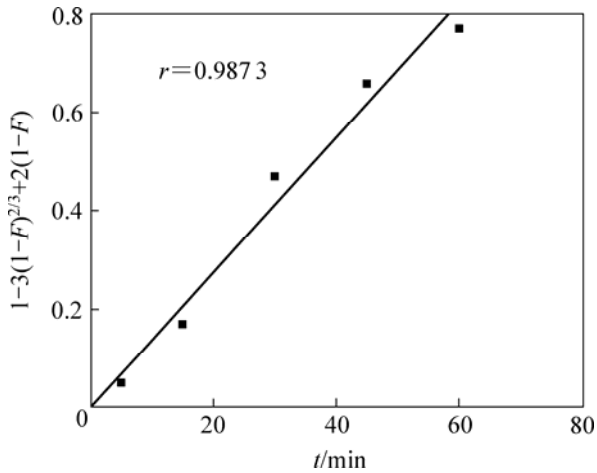


图 4 颗粒内扩散拟合曲线

Fig.4 Correlated curve of intraparticle diffusion of particles

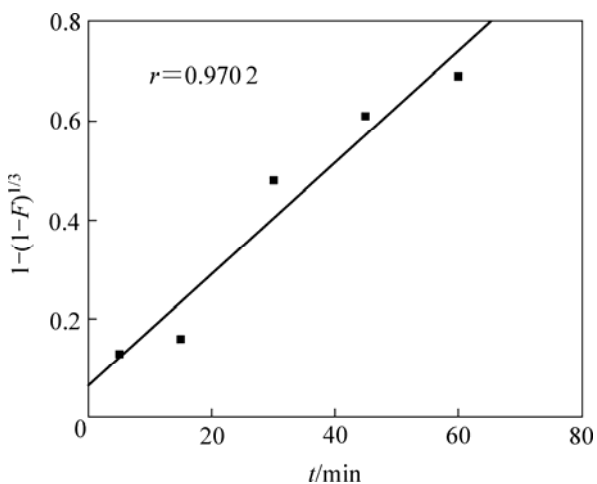


图 5 化学反应扩散拟合曲线

Fig.5 Correlated curve of chemical reaction diffusion

由图 6 中直线的斜率可以求得不同振荡频率下吸附过程的速率常数, 结果如表 3 所列。其中: k 为速率常数。从表 3 中可明显看出: 随着振荡频率的改变, 吸附速率常数有着较大的变化, 在 168 r/min 振荡频率下, 吸附速率常数分别为 132 和 84 r/min 振荡频率下吸附速率常数的 2.9 倍和 6.4 倍, 且吸附速率随着振荡频率的增加而增大, 进一步证实了液膜扩散为 Pb^{2+} 在 001 \times 7 树脂上吸附速率的主要控制步骤^[16]。

表 3 不同振荡频率下的吸附速率常数

Table 3 Adsorption velocity constant at different surge frequencies

$c_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Surge frequency/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	$K/$ (10^{-3}min^{-1})	R^2
400	84	9.0	0.994 2
400	132	20.1	0.995 0
400	168	57.6	0.997 6

2.5 静态饱和和吸附容量的测定

准确称取 0.1 g 树脂若干份于 250 mL 锥形瓶中, 分别加入 100 mL 不同初始浓度的铅溶液, 在 298 K、pH=4 的条件下, 以 132 r/min 的振荡频率于恒温振荡器中振荡 24 h, 以确保吸附达到平衡。结果表明: 树脂的平衡吸附量随着溶液初始浓度的增大而增大, 但当铅的初始浓度大到一定程度时, 平衡吸附量不再增大, 测得其 298 K 温度下的静态饱和和吸附容量为 414 mg/g(湿树脂)。

2.6 树脂洗脱再生实验

001×7 树脂是一种以磺酸基($\text{—SO}_3\text{H}$)为功能基团的阳离子交换树脂, 选用 3 mol/L 的硝酸在 298 K 的温度下对其进行洗脱再生实验, 结果表明, 树脂的洗脱率可以达到 98% 以上。因此, 选用稀硝酸对已吸附饱和的 001×7 树脂进行洗脱再生是一种适宜的选择, 并可对铅进行富集和回收。

2.7 吸附机理研究

图 7 所示为 001×7 树脂吸附 Pb^{2+} 前后的红外光谱。通过对图 7 的谱图分析可知, 001×7 树脂吸附 Pb^{2+} 后, 其功能基团磺酸基 $\text{—SO}_3\text{H}$ 中的 S—OH 键的伸缩振动吸收峰从 $1\,007\text{ cm}^{-1}$ 移到 $1\,005\text{ cm}^{-1}$, 磺酸基 $\text{—SO}_3\text{H}$ 中的 S=O 键的伸缩振动吸收峰从 $1\,038\text{ cm}^{-1}$ 移到 $1\,034\text{ cm}^{-1}$, 表明 001×7 树脂功能基团离解出的 H^+ 与 Pb^{2+} 发生了离子交换, 从而对 Pb^{2+} 进行吸附。

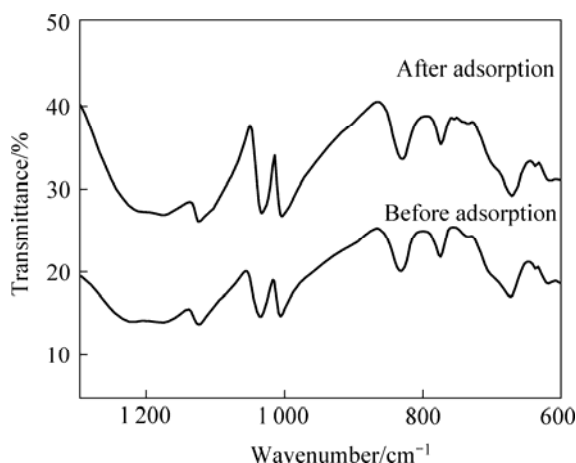


图 7 001×7 树脂吸附 Pb^{2+} 前后的红外光谱

Fig.7 IR spectra of blank and lead-loaded 001×7 resin

3 结论

1) 在所研究的浓度范围内, Pb^{2+} 在 001×7 树脂上的吸附为自发进行的放热过程, 且吸附过程符合 Freundlich 等温吸附方程。

2) 液膜扩散为 Pb^{2+} 在 001×7 树脂上吸附速率的主要控制步骤, 吸附速率随着振荡频率的增加而增大。

3) 在 $T=298\text{ K}$, $\text{pH}=4$ 时, 001×7 树脂对铅的静态饱和吸附容量为 414 mg/g (湿树脂); 用 3 mol/L 硝酸对饱和树脂进行洗脱再生, 洗脱率可以达到 98% 以上。

4) 通过对红外光谱分析可知, 001×7 树脂的功能

基团磺酸基 $\text{—SO}_3\text{H}$ 离解出的 H^+ 与 Pb^{2+} 发生了离子交换, 从而对 Pb^{2+} 进行吸附。

5) 001×7 树脂对铅的吸附容量大, 易于再生, 且相比于大孔树脂其价格低廉, 因此, 可望作为一种较为理想的吸附剂来处理含铅废水。

REFERENCES

- [1] 张少峰, 胡熙恩. 铅废水处理技术及其展望[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(11): 68–71.
ZHANG Shao-feng, HU Xi-en. The treatment technology for wastewater containing Pb^{2+} and its prospect[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(11): 68–71.
- [2] Committee on Measuring Lead in Critical Populations. Measuring lead exposure in infants, children and other sensitive population[M]. Washington DC: National Academy Press, 1993: 1–72.
- [3] 郑容光, 张丽梅. 白云石灰乳处理含铅废水的研究[J]. 环境与开发, 2000, 15(4): 35–36.
ZHENG Rong-guang, ZHANG Li-mei. The research of treatment of wastewater containing lead by dolomite milk[J]. Environment and Exploitation, 2000, 15(4): 35–36.
- [4] KRATOCHVIL D, VOLESKY B. Advances in the biosorption of heavy metals[J]. Trends Biotechnol, 1998, 16(7): 291–300.
- [5] DENG Li-ping, SU Ying-ying, SU Hua, WANG Xin-ting, ZHU Xiao-bin. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae cladophora fascicularis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 220–225.
- [6] HAN Run-ping, LI Hong-kui, LI Yan-hu, ZHANG Jing-hua, XIAO Hui-jun, SHI Jie. Biosorption of copper and lead ions by waster beer yeast[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1569–1576.
- [7] MAKHLOUFI L, SAIDANI B, HAMMACHE H. Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron[J]. Water Research, 2000, 12(6): 38–42.
- [8] MEMON S Q, HASANY S M, BHANGER M I, KHUHAWAR M Y. Enrichment of Pb(II) ions using phthalic acid functionalized XAD-16 resin as a sorbent[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291(11): 84–91.
- [9] GUPTA V K, SINGH P, RAHMAN N. Adsorption behavior of Hg(II) , Pb(II) , and Cd(II) from aqueous solution on Duolite C-433: a synthetic resin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275(2): 398–402.
- [10] 王永江, 熊春华, 张启伟, 王桂林. 氨基磷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-lin. 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.
- [11] TRACI P, GAIL M B, MARIT J, FRANK D. Investigating the effect of carbon shape on virus adsorption[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(13): 2779–2783.
- [12] SALEM I A, EI-MAAZAWI M S. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces[J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1173–1180.
- [13] CARMO A M, HUNDAL L S, THOMPSON M L. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: Application of unit equivalent Freundlich coefficients[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(20): 4363–4369.
- [14] GARCLA-DELGADO R A, COTOUELO-MINGUEZ L M, RODRIGUEZ J J. Equilibrium study of single-solute adsorption of anionic surfactants with polymeric XAD resins[J]. Separ Sci Technol, 1992, 27(7): 975–987.
- [15] 马红梅, 朱志良, 张荣华, 林建伟, 赵建夫. 弱碱性环氧阴离子交换树脂去除水中铜的动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(6): 519–526.
- MA Hong-mei, ZHU Zhi-liang, ZHANG Rong-hua, LIN Jian-wei, ZHAO Jian-fu. Kinetics of adsorption of copper from water by weak base epoxy anion-exchange resin[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2006, 22(6): 519–526.
- [16] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1995: 146–147.
- HE Bing-lin, HUANG Wen-qiang. Ion Exchange and adsorption resin[M]. Shanghai: Shanghai Technology and Education Press, 1995: 146–147.

(编辑 李艳红)