

强酸性阳离子交换纤维吸附铟的热力学

李明愉, 曾庆轩, 李建博, 冯长根

(北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 采用自制强酸性阳离子交换纤维对水溶液中 In^{3+} 的吸附特性进行研究, 在温度为 293~323 K 和研究的浓度范围内, 强酸性阳离子交换纤维对 In^{3+} 吸附平衡数据采用 Langmuir、Dubini-Radushkevich(D-R)、Freundlich、Temkin、Redlich-Peterson(R-P)和 Koble-Corrigan(K-C)等 6 种等温吸附模型, 对在不同温度下 SACEF 吸附 In^{3+} 的等温实验数据进行线性和非线性拟合。结果表明: 除 Langmuir 非线性拟合及 Dubini-Radushkevich 模型之外, 其余模型的线性及非线性拟合结果均较好, 可以用于描述强酸性阳离子交换纤维吸附水中 In^{3+} 的等温吸附行为, 相关系数 R^2 值都在 0.9 左右。综合考虑相关系数来看, Langmuir 模型(线性拟合)最为适合。等量吸附焓表明: 强酸性阳离子交换纤维对 In^{3+} 吸附是吸热过程, 水合 In^{3+} 离子在强酸性阳离子交换纤维上的吸附焓大于 0, 是一个吸热、自发和熵增的过程, 并对吸附行为进行了合理解释。

关键词: 强酸性阳离子交换纤维; In^{3+} ; 等温吸附模型; 吸附热力学

中图分类号: TQ425.21+2

文献标志码: A

Thermodynamic of adsorption of indium on strong acidic cationic exchange fiber

LI Ming-yu, ZENG Qing-xuan, LI Jian-bo, FENG Chang-gen

(State Key Laboratory of Explosion and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Adsorption of In^{3+} from aqueous solution by strong acid cationic exchange fiber (SACEF) was studied using batch experiments. Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson(R-P) and Koble-Corrigan (K-C) models were applied to analyze the adsorption equilibrium data of In^{3+} on SACEF obtained with researching range of concentration at 293–323 K through linear fitting and nonlinear fitting methods. The results show that, except for Langmuir nonlinear fitting and Dubini-Radushkevich models, the adsorption equilibrium data can be well interpreted by both the linear fitting and nonlinear fitting of the models with the R^2 values about 0.9. Out of all the models, Langmuir linear fitting model is the suitable model with highest linear fitting R^2 value. The value of isosteric enthalpy indicates that the endothermic nature of the adsorption of In^{3+} on SACEF. The adsorption of In^{3+} on SACEF is an endothermic, spontaneous and entropy increase process with $\Delta H > 0$ and reasonable explanation is given to the adsorption behavior.

Key words: strong acidic cationic-exchange fiber (SACEF); In^{3+} ; isothermal adsorption model; adsorption thermodynamic

铟是一种稀散金属, 是电子、电信与光电产业不可缺少的关键材料之一, 铟的用途主要集中在半导体、透明导电涂层、电子器件、荧光材料、金属有机物等

方面。目前, 全球铟的生产包括原生铟和再生铟两部分, 再生铟又称回收铟, 属铟资源的二次回收利用。2005 年^[1], 全球铟的消耗量大约为 1 000~1 100 t, 其

中再生钢约为 500 t, 其余为原生钢。而 1991 年, 全球钢的消耗量仅为 133 t, 由此可见, 全球钢消耗量 15 年增长了 8 倍。我国钢出口占世界市场 50% 以上, 钢在地壳中的丰度特别低, 仅为 0.1 $\mu\text{g/g}$, 钢多数与其性质类似的锌、铅、铜和锡等共生^[2]。由于稀散金属离子在化学性质上有许多相似之处, 因此, 稀散金属离子在分离、富集、回收方面困难较多。近年来, 随着钢需求量不断增加, 对于钢的富集、回收进行了很多的研究。目前, 工业上传统的富集和回收钢的方法是溶剂萃取法, 但是采用传统的方法来富集和回收钢具有很多不足之处, 比如用 P204 作为萃取剂时, 反萃取难、萃取剂易老化、循环利用能力差、萃取过程中容易乳化, 造成了资源浪费, 工业成本太高, 难以广泛应用于工业生产^[3]。

离子交换纤维可一次或多次使用, 因此在贵金属、稀土元素及放射元素的提取和分离上具有独特的优势。从矿渣浸提液、矿水等稀溶液中回收金属效果很好。关于强酸性离子交换纤维(Strong acidic cationic exchange fiber, SACEF)的吸附 In^{3+} 的热力学研究未见文献报道。本文作者用自制苯乙烯系聚丙烯基强酸性离子交换纤维^[4]对水溶液中的 In^{3+} 的吸附热力学性能进行研究, 以期得到离子交换纤维吸附金属离子 In^{3+} 的有关规律和热力学参数。为湿法冶金中 In^{3+} 的分离和回收利用提供一种新的可能的途径。

1 等温吸附模型

1.1 Langmuir 吸附等温模型

1916 年, LANGMUIR 首先提出单分子层吸附模型^[5]。LANGMUIR 假设的是一种理想的吸附过程, 每一个吸附点的能量不变; 吸附是均匀的单分子层吸附; 动态平衡时, 吸附和脱附速率相等。推导出平衡吸附量 q_e 与溶液平衡浓度 c_e 之间的关系为

$$q_e = \frac{q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (1)$$

转化成线性形式为

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \rho_e + \frac{1}{K_L q} \quad (2)$$

式中: ρ_e 代表平衡浓度, mg/L ; q_e 表示单位质量吸附剂的平衡吸附量, mg/g ; q_m 是饱和吸附量, mg/g ; K_L 是与结合能有关的系数, L/mg 。

1.2 Dubinin-Radushkevich(D-R)等温模型

Dubinin-Radushkevich 吸附模型^[6]描述的也是单

分子层的吸附, 但与 Langmuir 方程的区别是, 没有假设吸附表面是均一的。表达式如下:

$$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad (3)$$

式中:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{\rho_e}\right) \quad (4)$$

线性表达式为

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (5)$$

式中: q_e 是平衡吸附量, mg/g ; q_m 为最大吸附量, mg/g ; k 是吸附能力有关的常数, mg^2/kJ^2 。

1.3 Freundlich 吸附等温模型

Freundlich 等温方程是一个经验公式^[7], 用于描述高浓度吸附质在不均匀表面条件下的吸附。表示如下:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: K_F 是 Freundlich 吸附系数, 与吸附剂的性质和吸附条件有关; n 是 Freundlich 常数, 通常大于 1, 一般认为 $1/n=0.1\sim0.5$ 时, 易于吸附, 而 $1/n>2$ 时则难以吸附。将式(6)两边取对数可得

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg \rho_e + \lg K_F \quad (7)$$

以 $\lg q_e$ 对 $\lg \rho_e$ 作图, 直线的截距为 $\lg K_F$, 斜率为 $1/n$ 。

Freundlich 吸附方程与 Langmuir 方程不同的是, 它适合于分析非均匀表面的吸附过程, 在高浓度时不像后者那样趋于一定值, 在低浓度时, 也不会还原为直线关系。但缺点是无最大吸附量, 不能用来估计参数浓度范围以外的吸附作用。

1.4 Temkin 等温模型

Temkin 吸附等温式的形式为^[8]

$$q_e = A + B \ln \rho_e \quad (8)$$

或

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln a_t + \frac{RT}{b_t} \ln \rho_e \quad (9)$$

式(9)中 a_t 和 b_t 分别为方程的两个常数, q_e 和 ρ_e 的意义同前。以 q_e 对 $\lg \rho_e$ 作图为一曲线, 可确定该方程对实验数据的拟合程度。

根据吸附模型中有关能量的假设, 上面这 4 种吸附方程反映了吸附过程中不同的能量关系。Langmuir 方程所表示的能量关系是在吸附过程中吸附热不变, 是一种理想的吸附; Freundlich 方程所描述的能量关

系是吸附热随吸附量的增加呈对数形式降低;而 Temkin 方程所描述的是吸附热随吸附量的增大呈线性降低。因此, Freundlich 方程和 Temkin 方程适用于不均匀表面吸附行为。

1.5 Redlich-Peterson(R-P)等温模型

Redlich-Peterson 吸附方程式^[9]则是综合考虑了 Freundlich 等温吸附方程受低浓度的限制和 Langmuir 等温吸附方程受高浓度的限制的缺点而提出的较为合理的经验方程式,表示如下:

$$q_e = \frac{A\rho_e}{1+B\rho_e^g} \quad (10)$$

由式(10)可以看出,该方程式与 Langmuir 方程式很相似,只是多了一个 Freundlich 方程式中的指数,因此,该式同时具有 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的特征。其中, A 和 B 都是与吸附能力有关的常数;指数 g 为经验常数,介于 0 和 1 之间。

当 $g=1$ 时,式(10)转化为 Langmuir 形式:

$$q_e = \frac{A\rho_e}{1+B\rho_e} \quad (11)$$

当 $g=0$ 时,式(10)转化为 Henry 形式:

$$q_e = \frac{A\rho_e}{1+B} \quad (12)$$

将式(10)取对数可转化成线性形式:

$$\ln(A \frac{\rho_e}{q_e} - 1) = g \ln \rho_e + \ln B \quad (13)$$

式中的参数 A 、 B 和 g 可以根据式(13)的线性关系式通过数值模拟方法计算。

1.6 Koble-Corrigan(K-C)等温模型

Koble-Corrigan(K-C)等温模型的一般形式为^[10]

$$q_e = \frac{A\rho_e^n}{1+B\rho_e^n} \quad (14)$$

式(14)也是 Langmuir 和 Freundlich 模型的结合,其线性形式为

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{A} \frac{1}{\rho_e^n} + \frac{B}{A} \quad (15)$$

2 实验

2.1 试剂与仪器

硫酸铟(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司生产; HCl、NaOH、H₂SO₄、HNO₃、无水乙酸钠、乙醇

和乙酸(分析纯), 北京化工厂生产; 强酸性阳离子交换纤维^[4], 本实验室自制。强酸性阳离子交换纤维直径为 30~40 μm, 全交换容量为 3.5~4.2 mmol/g, 使用前用 1 mol/L 的 HCl 浸泡 24 h 后, 转成 H⁺型, 洗至中性, 低温干燥。

752 紫外可见分光光度计, 上海奥普勒仪器有限公司生产; SHA-B 型恒温振荡器, 常州国华电器有限公司生产; AR2140 型电子天平, Shimadzu 公司生产; KQ-300E 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司生产。

2.2 In³⁺浓度的测定方法

采用 5-Br-PADAP 分光光度法测定 In³⁺的浓度^[11]。In³⁺浓度在质量浓度为 0~500 μg/L 时与吸光度呈良好的线性关系, 标准曲线方程为: $A=0.748\rho-0.0106$, $R^2=0.9998$ 。 A 为吸光度; ρ 为 In³⁺浓度, mg/L。

2.3 SACEF 对水溶液中 In³⁺的吸附等温线的测定

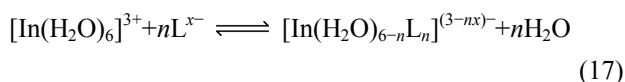
本研究采用瓶点法测定 SACEF 吸附 In³⁺的等温吸附线。准确称取一系列不同质量的 SACEF 于具塞锥形瓶中, 加入一定量相同浓度的 In³⁺标准溶液, 置于恒温振荡器中恒温振荡 24 h, 使吸附达到平衡, 经紫外-可见分光光度计测定溶液中 In³⁺的平衡浓度(ρ_e)。平衡吸附量 q_e (mg/L)根据下式计算:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (16)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; V 是 In₂(SO₄)₃ 溶液的体积, L; m 是干基离子交换纤维的质量, g; ρ_0 是 In³⁺溶液的初始浓度, mg/L; ρ_e 是 In³⁺溶液的平衡浓度, mg/L。由此绘出离子交换纤维在 293、303、313 和 323 K 的吸附等温线。

3 结果与讨论

铟在水溶液中应该是以水合离子的形式存在。在络合物的生成过程, 一般可以用以下的化学方程式进行描述^[12]



式中: L 代表与溶液中的 $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 配位的任意络合阳离子。

铟的水溶液化学受制于水解作用开始时溶液的 pH 值。在 pH 值 < 1.5 时, 溶液中铟的主要存在形式

为 In^{3+} ; 在 pH 值为 1.5~3.5 时, 溶液中钢的主要存在形式为 In^{3+} 、 InOH^{2+} 和 $\text{In}(\text{OH})_2^+$; pH>3.5 后, 溶液中的开始出现 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。为保证溶液中的钢能以阳离子形式存在, 故本文所研究溶液的 pH 值均控制在 1.5~3.5 之间, 因此溶液中钢的存在形式主要为 In^{3+} 、水合 InOH^{2+} 和水合 InOH_2^+ 。

3.1 等温吸附模型

本研究选用 Langmuir、Dubini-Radushkevich (D-R)、Freundlich、Temkin、Redlich-Peterson(R-P)和 Koble-Corrigan(K-C)等 6 种等温吸附模型, 分别在 293、303、313 和 323 K 等 4 个不同温度下用 SACEF 吸附 In^{3+} 的等温实验数据进行线性和非线性拟合, 比较这 6 种模型的特点和适用情况, 拟合结果如图 1~6 和表 1 所示。

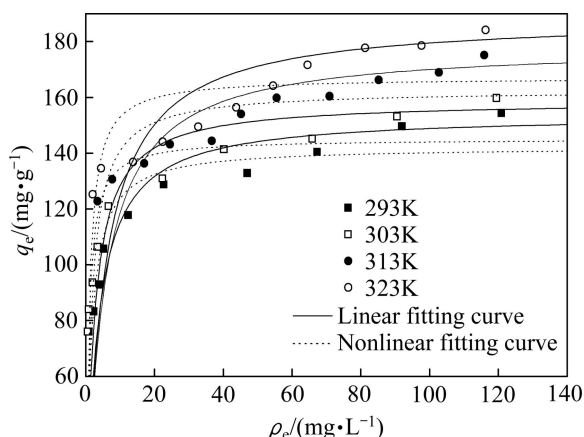


图1 SAAEF 吸附 In^{3+} 的 Langmuir 等温吸附模型拟合曲线
Fig. 1 Fitting curves of isothermal adsorption Langmuir model of SACEF adsorption In^{3+}

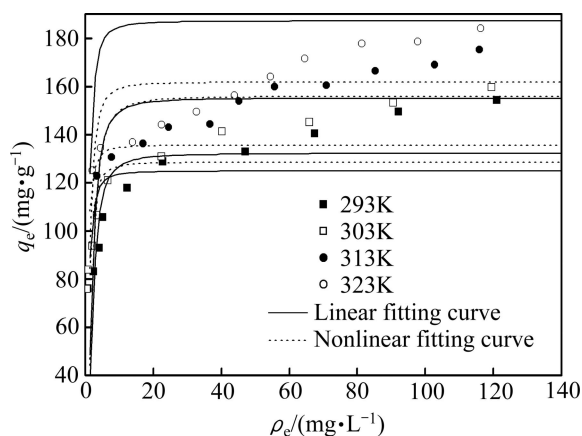


图2 SAAEF 吸附 In^{3+} 的 Dubinin-Radushkevich(D-R)等温吸附模型拟合曲线
Fig. 2 Fitting curves of isothermal adsorption Dubinin-Radushkevich model of SACEF adsorption In^{3+}

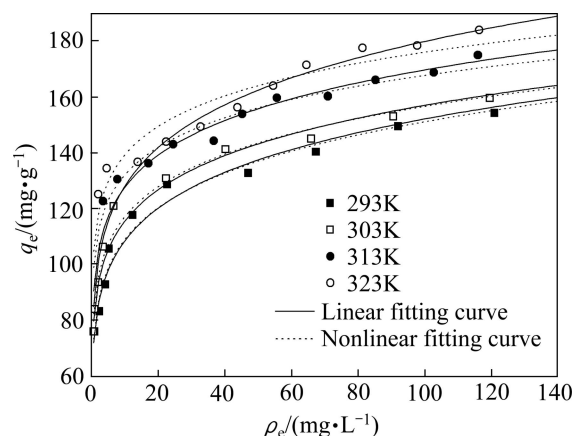


图3 SAAEF 吸附 In^{3+} 的 Freundlich 等温吸附模型拟合曲线
Fig. 3 Fitting curves of isothermal adsorption Freundlich model of SACEF adsorption In^{3+}

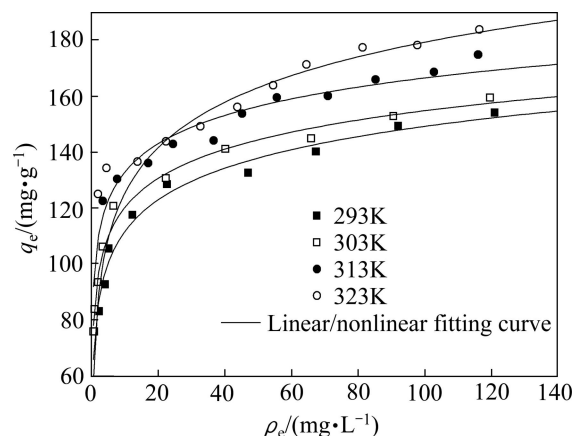


图4 SAAEF 吸附 In^{3+} 的 Temkin 等温吸附模型拟合曲线
Fig. 4 Fitting curves of isothermal adsorption Temkin model of SACEF adsorption In^{3+}

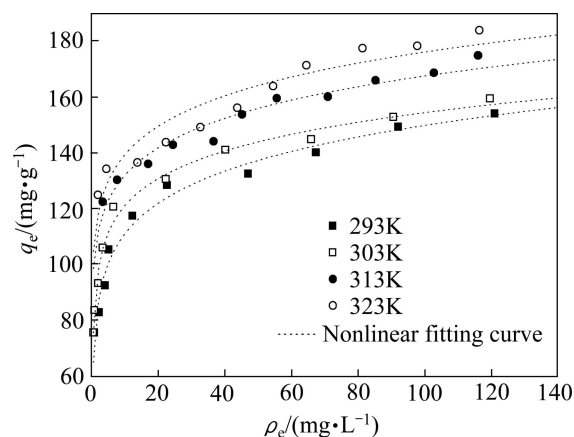


图5 SAAEF 吸附 In^{3+} 的 Redlich-Peterson(R-P)等温吸附模型拟合曲线
Fig. 5 Fitting curves of isothermal adsorption Redlich-Peterson model of SACEF adsorption In^{3+}

表 1 SACEF 吸附 In^{3+} 的等温吸附模型Table 1 Isothermal adsorption of SACEF adsorption In^{3+}

Model and parameter	293 K	303 K	313 K	323 K
Langmuir linear fit	$q_e = \frac{45.66\rho_e}{1+0.2968\rho_e}$	$q_e = \frac{67.11\rho_e}{1+0.4228\rho_e}$	$q_e = \frac{35.34\rho_e}{1+0.1979\rho_e}$	$q_e = \frac{36.90\rho_e}{1+0.1956\rho_e}$
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	153.8	158.7	178.6	188.7
K_L	0.296 8	0.422 8	0.197 9	0.195 6
R^2	0.996 9	0.997 4	0.996 4	0.995 2
$q_{m-e}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	154.3	159.7	175.2	184.1
Langmuir nonlinear fit	$q_e = \frac{95.49\rho_e}{1+0.6715\rho_e}$	$q_e = \frac{185\rho_e}{1+1.275\rho_e}$	$q_e = \frac{105.5\rho_e}{1+0.6487\rho_e}$	$q_e = \frac{180.7\rho_e}{1+1.082\rho_e}$
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	142.2	145.1	162.6	167.0
K_L	0.671 5	1.275	0.648 7	1.082
R^2	0.829 0	0.860 3	0.655 1	0.524 7
Dubinin-Radushkevich linear fit	$\ln q_e = 4.827 - 2 \times 10^{-7} \varepsilon^2$ $\ln q_e = 4.884 - 1 \times 10^{-7} \varepsilon^2$ $\ln q_e = 4.884 - 1 \times 10^{-7} \varepsilon^2$ $\ln q_e = 4.884 - 1 \times 10^{-7} \varepsilon^2$			
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	124.8	132.1	155.1	187.1
R^2	0.540 4	0.698 0	0.489 1	0.424 8
Dubinin-Radushkevich nonlinear fit	$\ln q_e = 4.884 - 1 \times 10^{-7} \varepsilon^2$ $\ln q_e = 4.884 - 1 \times 10^{-7} \varepsilon^2$ $\ln q_e = 4.884 - 1 \times 10^{-7} \varepsilon^2$ $\ln q_e = 4.884 - 1 \times 10^{-7} \varepsilon^2$			
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	128.6	135.6	155.9	161.8
R^2	0.469 5	0.432 7	0.403 6	0.329 3
Freundlich linear fit	$q_e = 77.50\rho_e^{0.1465}$	$q_e = 85.17\rho_e^{0.1330}$	$q_e = 96.25\rho_e^{0.1233}$	$q_e = 91.36\rho_e^{0.1473}$
K_F	77.50	85.17	96.25	91.36
n	6.820	7.519	8.110	6.789
R^2	0.973 0	0.989 8	0.988 0	0.980 1
Freundlich nonlinear fit	$q_e = 78.77\rho_e^{0.1416}$	$q_e = 87.69\rho_e^{0.1261}$	$q_e = 104.2\rho_e^{0.1035}$	$q_e = 110.3\rho_e^{0.1017}$
K_F	78.77	87.69	104.2	110.3
n	7.060	7.929	9.658	9.832
R^2	0.972 4	0.975 6	0.954 3	0.902 8
Temkin linear fit	$q_e = 74.14 + 16.36 \ln \rho_e$	$q_e = 85.74 + 15.06 \ln \rho_e$	$q_e = 99.38 + 14.64 \ln \rho_e$	$q_e = 107.74 + 14.49 \ln \rho_e$
R^2	0.979 8	0.990 3	0.939 7	0.868 1
Model of Redlich-Peterson	$q_e = \frac{572.7\rho_e}{1+6.695\rho_e^{0.8773}}$	$q_e = \frac{654.1\rho_e}{1+6.634\rho_e^{0.9017}}$	$q_e = \frac{2.126 \times 10^6 \rho_e}{1+20407\rho_e^{0.8965}}$	$q_e = \frac{2.45 \times 10^7 \rho_e}{1+221788\rho_e^{0.8984}}$
g	0.877 3	0.901 7	0.896 5	0.898 4
R^2	0.975 2	0.989 6	0.948 0	0.890 7
Model of Koble-Corrigan	$q_e = \frac{110.3\rho_e^{0.2917}}{1+0.4771\rho_e^{0.2917}}$	$q_e = \frac{146.5\rho_e^{0.3184}}{1+0.7208\rho_e^{0.3184}}$	$q_e = \frac{15.87\rho_e^{0.0119}}{1-0.8526\rho_e^{0.0119}}$	$q_e = \frac{16.19\rho_e^{0.01177}}{1-0.8561\rho_e^{0.01177}}$
n	0.291 7	0.318 4	0.011 9	0.011 77
R^2	0.977 5	0.987 7	0.964 5	0.920 8

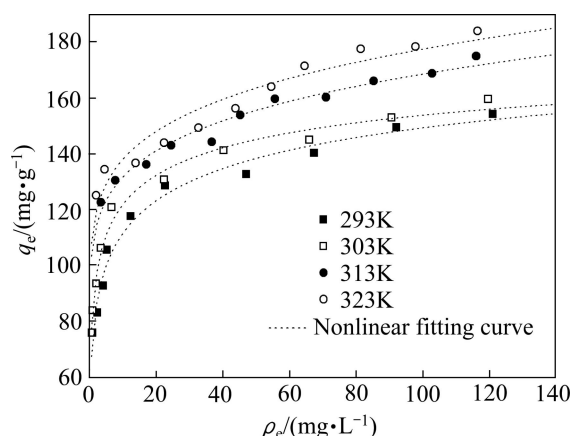


图 6 SAAEF 吸附 In^{3+} 的 Koble-Corrigan 等温吸附模型拟合曲线

Fig. 6 Fitting curves of isothermal adsorption Koble-Corrigan models of SACEF adsorption In^{3+}

对于固液体系的吸附行为, 常用 Langmuir 吸附等温式来描述。Langmuir 模型假设吸附是单分子层的, 常数 q_m 表示单分子层吸附饱和时的吸附量; K_L 表示 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的结合力的大小。由图 1 和表 1 看出, 线性分析的回归系数大于非线性回归分析方法, 但由于处理方法不同, 两种回归系数没有可比性。随着温度的升高, K_L 值和 q_m 值均增大, 这说明温度的升高有利于 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附, 该吸附过程是吸热的, 这与吸附热力学计算的结果是相符合的。

Dubinin-Radushkevich 模型描述的也是单分子层的吸附, 但与 Langmuir 模型不同的是它没有假设吸附表面是均一的。从表 1 和图 2 中可以看出, 虽然最大吸附量 q_m 随着温度的升高而增大, 但与实际的实验值 q_{m-e} 相差较大, 相关系数也不高, 拟合程度也不好, 所以不适合用来描述 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附行为。

Freundlich 方程可用于对非均匀表面的吸附剂和高浓度溶质的吸附过程进行描述。从图 3 和表 1 可以看出, 线性拟合和非线性拟合分析得到的 $1/n$ 值都小于 0.2, 说明在实验的温度下 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附是优惠吸附, 吸附较容易进行^[13]。Freundlich 吸附系数 K_F 值在线性拟合和非线性拟合中均随温度的升高而增大, 说明随着温度的升高, SACEF 与水合 In^{3+} 离子间的作用力增强, 吸附强度随着活化温度的升高而升高, 温度的升高有利于 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附。从图 1 和图 3 中也可以看出, Freundlich 方

程和 Langmuir 线性拟合方程对实验数据的拟合程度都比较好, 区别只是在高浓度时, Freundlich 方程不像 Langmuir 方程那样趋于一定值, 在低浓度时, 也不会还原为直线关系。

Temkin 方程和 Freundlich 方程一样, 也适用于描述不均匀表面吸附。它的线性拟合形式和非线性拟合形式相同, 故两种形式的参数也都相同。参数 A 和 B 值均随温度的升高而增大, 相关系数 R^2 值也均在 0.90 左右, 说明可以用 Temkin 方程来描述 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附行为。

Redlich-Peterson 模型和 Koble-Corrigan 模型都是 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的结合。从表 1 可以看出, 参数 A 值和 B 值变化均无规律, g 值均介于 0 和 1 之间, 且接近于 1, 可见 Redlich-Peterson 方程趋近于 Langmuir 方程, 其相关系数 R^2 值较大, 表明 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附等温线与 Redlich-Peterson 等温模型符合即较好, 说明吸附剂存在的非均匀空隙或 SACEF 主要为表面吸附位, 对水合 In^{3+} 离子的吸附并不是均匀的单层吸附。而 Koble-Corrigan 模型拟合结果中, 指数 n 值介于 0 和 1 之间, 且与 1 相差较大, 所以 Koble-Corrigan 方程与 Langmuir 方程相差较远。从拟合的相关系数来看, 在 293~313 K 时, Redlich-Peterson 模型和 Koble-Corrigan 模型的 R^2 值都在 0.95 以上, 说明在这个温度范围内可以用这两种模型来描述 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附行为。

从这 6 种模型综合来看, 除了 Langmuir 非线性拟合和 Dubinin-Radushkevich 模型以外, 其它模型的拟合程度都较好, 相关系数 R^2 值都在 0.9 左右。综合考虑相关系数来看, Langmuir 模型(线性拟合)最适合用来描述 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附行为。

3.2 吸附热力学公式

3.2.1 吸附焓 ΔH 的计算

由 Van't Hoff 方程^[14]:

$$\ln \rho = \frac{\Delta H}{RT} + K \quad (18)$$

式中: ρ 为吸附平衡时的平衡浓度, mg/L ; T 为绝对温度, K ; R 为摩尔气体常数; ΔH 为等量吸附焓, kJ/mol ; K 为常数。通过测定各种温度下 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附等温线, 再由吸附等温线绘出不同等吸附量时的吸附等量线 $\ln \rho_e - 1/T$, 如图 7 所示。用线性回归法求出各吸附等量线所对应的斜率, 计算

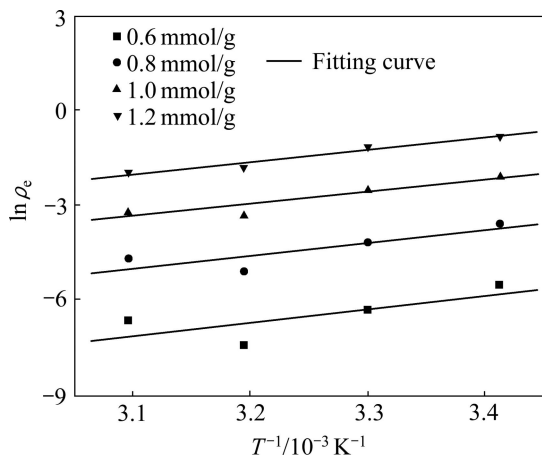


图 7 SACEF 吸附 In^{3+} 的等量吸附线

Fig.7 Estimated of thermodynamic parameters of system tested (for In^{3+} on SACEF)

出不同吸附量时 In^{3+} 的等量吸附焓。

3.2.2 吸附自由能 ΔG 的计算

吸附自由能 ΔG 的值可以通过 Gibbs 方程从吸附等温线衍生得到^[15]

$$\Delta G = -RT \int_0^x q \frac{dx}{x} \tag{19}$$

式中： q 为吸附量，mol/g； x 为溶液中吸附质的摩尔分数。

如果 q 和 x 的关系符合 Freundlich 方程，即

$$q = kx^{1/n} \tag{20}$$

将式(20)代入式(19)得到的吸附自由能与 q 无关。

$$\Delta G = -nRT \tag{21}$$

式中： n 为 Freundlich 方程指数

3.2.3 吸附熵 ΔS 的计算

吸附熵可按 Gibbs-Helmholtz 方程计算^[16]：

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \tag{22}$$

由于图 1 所示吸附等温线符合 Freundlich 等温方程，所以本研究按式(7)计算吸附焓 ΔH ，按式(21)求算吸附自由能 ΔG ，吸附熵 ΔS 按式(22)计算。表 2 为不同吸附量下的等量吸附焓 ΔH 、吸附自由能 ΔG 以及吸附熵 ΔS 的热力学参数的数据计算结果。

从表 2 的数据可以看出， ΔH 大于 0，表明此 SACEF 对水合 In^{3+} 离子(包括 In^{3+} 、水合 InOH^{2+} 和水合 InOH_2^+ 离子 3 种状态)的吸附过程是吸热的，且 ΔH 的绝对值随着吸附量的增加逐渐降低，其原因可能是 SACEF 中含亲水性很强的磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)基团，使 SACEF 吸附有许多水分子。当该离子交换纤维要吸附水合 In^{3+} 离子时，实际上就是要先解吸水分子，然后再再吸附水合 In^{3+} 离子。由于水合 In^{3+} 离子的分子量比水分子大很多，而其体积相应也比水分子大很多，因此吸附一个水合 In^{3+} 离子到纤维上就需要占据较大的空间，必须解吸较多的水分子。解吸过程是一个吸热的过程，而通常吸附过程是一个放热过程^[17-18]。由于吸附一个水合 In^{3+} 离子需要解吸多个水分子，这就导致解吸过程吸收的热量大于吸附过程放出的热量，最终导致吸附水合 In^{3+} 离子的全过程为吸热过程。

吸附焓 ΔH 随吸附量的增加而略有降低，这可能是由于 SACEF 表面的不均匀性引起的。因为在较低浓度时，吸附质与吸附剂之间的作用主要是吸附质与吸附剂之间的直接作用，纤维表面的不均匀性使水合 In^{3+} 离子优先占据能量有利的位置，并且水合 In^{3+} 离子的分子量和体积比水分子的大很多，所以随着吸附量的增加，纤维的表面被覆盖的程度也增大，吸附质与吸附剂之间的作用逐渐被吸附在纤维上的水合 In^{3+} 离子与溶液中的水合 In^{3+} 离子的作用所取代，吸附焓 ΔH 逐渐下降。

吸附自由能 ΔG 是吸附驱动力和吸附优惠性的体现。从表 2 的数据可以看出，吸附自由能都为负值，说明 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附过程是自发进行

表 2 SACEF 吸附 In^{3+} 的热力学参数

Table 2 Thermodynamics parameters for adsorption In^{3+} onto SACEF from water

$q_e/$ (mmol·g ⁻¹)	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$				$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$			
		293 K	303 K	313 K	323 K	293 K	303 K	313 K	323 K
0.6	35.68	-16.63	-18.94	-21.10	-18.23	181.9	180.3	181.4	166.9
0.8	34.30	-16.63	-18.94	-21.10	-18.23	173.8	175.7	177.0	162.6
1.0	33.23	-16.63	-18.94	-21.10	-18.23	170.2	172.2	173.6	159.3
1.2	32.36	-16.63	-18.94	-21.10	-18.23	167.2	169.3	170.8	156.6

的,即水合 In^{3+} 离子容易被 SACEF 吸附。而吸附熵 ΔS 总是正值,这是因为水的分子量和分子体积比水合 In^{3+} 离子的小很多,离子交换纤维在吸附水合 In^{3+} 离子后,使水合 In^{3+} 离子的运动比在水溶液中的运动更规则,即水合 In^{3+} 离子在纤维上的运动不如在水溶液中的运动自由。因此,对于离子交换纤维吸附水合 In^{3+} 离子来说应是一个熵变减少的过程。但在离子交换纤维吸附水合 In^{3+} 离子的同时有大量水分子被解吸下来,对水分子来说,其解吸过程就是由原来在纤维上的整齐、紧密排列的水分子解吸后变成在水溶液中自由运动的水分子,因此,这是个熵增的变化,其熵变很大,最终导致该离子交换纤维吸附水合 In^{3+} 离子全过程的总熵变为正值。

4 结论

1) 采用瓶点法测定了 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的等温吸附平衡曲线。平衡数据采用 Langmuir、Dubini-Radushkevich(D-R)、Freundlich、Temkin、Redlich-Peterson(R-P)和 Koble-Corrigan(K-C)等 6 种等温吸附模型进行线性和非线性拟合。

2) 除 Langmuir 非线性拟合及 Dubini-Radushkevich 模型之外,其余模型的线性及非线性拟合结果均较好,可以用于描述强酸性阳离子交换纤维吸附水中 In^{3+} 的等温吸附行为,其中 Langmuir 模型(线性拟合)最为适合。

3) 通过对 SACEF 吸附水合 In^{3+} 离子的等量吸附热力学函数的计算得知,水合 In^{3+} 离子在 SACEF 上的吸附焓总是大于零的,强酸性离子交换纤维对水合 In^{3+} 离子的等量吸附焓随着吸附量增大而增大,表明吸附过程是一个吸热过程。

4) SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附自由能为负值,表明 SACEF 对水合 In^{3+} 离子的吸附具有较强的驱动力,水合 In^{3+} 离子较容易被 SACEF 吸附, SACEF 吸附水合 In^{3+} 离子的总吸附过程是熵增的。

REFERENCES

[1] 冉俊铭, 伍永田, 易健宏. 铜产业发展现状及展望[J]. 世界有色金属, 2008(1): 26-28.
RAN Jun-ming, WU Yong-tian, YI Jian-hong. Present situation and development of indium industry[J]. World Nonferrous Metals, 2008(1): 26-28.

[2] 周智华, 莫红兵, 徐国荣, 唐安平. 稀散金属镉富集与回收技术的研究进展[J]. 有色金属, 2005, 57(1): 71-76, 80.
ZHOU Zhi-hua, MO Hong-bing, XU Guo-rong, TANG An-ping. Progress in indium recovery and pre-concentration technology[J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(1): 71-76, 80.
[3] 邹家炎. 铜的提取、应用和新产品开发[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(9): 16-20.
ZOU Jia-yan. Extraction and application of indium and development of its new products[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals. 2002, 12(9): 16-20.
[4] 李凯, 曾庆轩, 李明愉. 强酸性离子交换纤维的制备及其吸附性能研究[J]. 精细石油化工进展, 2005, 5(10): 38-41.
LI Kai, ZENG Qing-xuan, LI Ming-yu. Preparation of strong acidic cation exchange fibers and study on sulfonation and adsorption properties[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2005, 5(10): 38-41.
[5] LANGMUIR I. The constitution and fundamenial properties of solids and liquids[J]. Journal of America Chemistry Society, 1916, 38: 2221-2295.
[6] UNLU N, ERSOZ M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2): 272-280.
[7] FREUNDLICH H M F. Uber die adsorption in lasungen[J]. Physical Chemistry, 1906, 57: 385-470.
[8] GUIBAL E, SANEEDO I, ROUSSY J. Uptake of urallylions by new sorbing Polymers: discussion of adsorption isotherm and pH effet[J]. Reactive Polymers, 1994, 23(2/3): 147-156.
[9] REDLICH O, PETERSON D L. A useful adsorption isotherm[J]. Physical Chemistry, 1959, 63: 1024.
[10] LANGUMIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. Journal of America Chemistry Society, 1916, 38: 2221-2295
[11] 朱晓华, 叶菊林. 巯基棉富集分离—5-Br-PADAP 分光光度法测定铜[J]. 冶金分析, 1984(4): 15-17.
ZHU Xiao-hua, YE Ju-lin. Determination indium by spectrophotometry with 5-Br-PADAP with separating and enriching of sulfhydryl cotton[J]. Metallurgical Analysis, 1984(4): 15-17.
[12] 张启运, 徐克敏. 铜化学手册[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005: 159.
ZHANG Qi-yun, XU Ke-min. Indium chemical manual[M]. Beijing: Beijing University Press, 2005: 159.
[13] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995.
HE Bing-lin, HUANG Wen-qiang. Ion exchange and adsorption resin[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995.

- [14] 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.
- KITAGAWA H, SUZUKI I. The fundamentals and designs for adsorption[M]. LU Zheng-li, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 1983.
- [15] 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]. Sep Sci Technol, 1992, 27(7): 975-987.
- [16] LONG Chao, LU Zhao-yang, LI Ai-min, LIU Wei, JIANG Zhen-mao, CHEN Jin-long, ZHANG Quan-xing. Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties[J]. Separation and Purification Technology, 2005, (44): 91-96
- [17] 姜志新, 湛竞清, 宋正孝. 离子交换分离工程[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.
- JIANG Zhi-xin, CHEN Jing-qing, SONG Zheng-xiao. Ion exchange separation engineering[M]. Tianjing: Tianjing University Press, 1992.
- [18] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990.
- (编辑 李艳红)