

大孔螯合树脂对 Pb^{2+} 的吸附行为及机理

王 菲, 王连军, 李健生, 孙秀云, 范晨曦

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 通过静态和动态吸附实验, 研究了 Pb^{2+} 在 D418 树脂上的吸附行为, 从热力学和动力学方面对吸附过程进行了分析, 并通过红外光谱探讨了吸附机理. 结果表明, 在所研究的条件范围内, Pb^{2+} 在 D418 树脂上的吸附是吸热过程, 同时符合 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程; 液膜扩散为 Pb^{2+} 在 D418 树脂上吸附速率的主要控制步骤, 随着溶液初始浓度的增大, 吸附速率逐渐减小; 313 K 温度下树脂的静态饱和和吸附容量为 375 mg/g, 在 298 K 下用 3 mol/L 的硝酸作为解吸剂, 解吸率可达 97%; 最佳的解吸剂用量为 5 倍床层体积. 该树脂吸附操作简单, 易再生, 不产生二次污染, 有望用于含铅废水的治理及铅的富集.

关键词: 铅离子; 大孔螯合树脂; 吸附; 解吸; 机理

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)03-0466-06

1 前言

铅是一种毒性很强的重金属, 对人体健康有严重危害^[1]. 化学沉淀法^[2]、生物吸附法^[3,4]和电解法^[5]对含铅废水的处理虽简单易行, 但都有一定局限性与缺点. 近年来, 大孔树脂对金属的吸附研究比较活跃^[6-8], 树脂吸附法不但能有效处理含铅废水, 而且可以对再生液进行回收, 不产生二次污染, 因此有望成为一种理想的处理含铅废水的手段.

目前, 国内对树脂吸附铅离子的研究报道尚少, 文献^[9]中报道了自制的二甲酚橙浸渍树脂对铅离子有较好的吸附性能. 本研究所用 D418 大孔螯合树脂对铅离子有较强的吸附能力, 不仅吸附容量高、解吸再生容易, 而且具有操作简单等优点, 有望作为一种较为理想的吸附剂用于含铅废水的处理. 本工作从吸附热力学、动力学等方面分析了 D418 树脂对 Pb^{2+} 的吸附过程, 并研究了其动态吸附解吸过程, 旨在为以后的工程实践提供可靠的理论依据与技术支持.

2 实验

2.1 实验仪器与材料

AA-320-CRT 原子吸收分光光度计(上海分析仪器总厂), MB-154S 型 FT-IR 光谱仪(加拿大 Bomem 公司), PHS-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), BT01-100 兰格蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司), 带保温夹套的玻璃吸附柱($\phi 19$ mm \times 350 mm).

D418 大孔螯合树脂(南开大学化工厂), 硝酸铅(分析纯, 中国医药集团化学试剂有限公司), 其他试剂均为分析纯.

用硝酸铅配制实验所需不同浓度的含铅溶液.

2.2 实验方法

2.2.1 树脂的预处理

树脂均用索氏提取器在乙醇回流下充分提取, 以除去树脂大孔内残留的溶剂及其他杂质. 提取后的树脂用去离子水、3% HCl、去离子水、3% NaOH 交替洗涤 3 次, 最后用去离子水洗至中性后, 滤出树脂, 于 50 °C 干燥箱内烘干, 放于干燥器中备用.

2.2.2 静态吸附平衡实验

准确称取 0.1 g 预处理过的树脂于 250 mL 锥形瓶中, 分别加入 100 mL 初始浓度(C_0)为 400, 500, 600, 700, 800 mg/L 的含铅溶液, 在 298 和 313 K 下, 于恒温振荡器中振荡至平衡, 测定吸附质的平衡浓度 C_e (mg/L), 并根据 $Q_e = V(C_0 - C_e)/W$ 计算平衡吸附量 Q_e (mg/g).

2.2.3 吸附动力学实验

准确称取 0.1 g 树脂若干份, 分别置于 250 mL 锥形瓶中, 然后在每个锥形瓶中加入同体积、同浓度的铅溶液, 在 298 K 下恒温振荡, 在不同的时间段取样分析, 直到吸附达到平衡. 测定溶液中吸附质的浓度, 并根据 $Q_t = V(C_0 - C_t)/W$ 计算即时吸附量 Q_t .

2.2.4 动态吸附实验

在一定温度下, 在带保温夹套的玻璃吸附柱内装入 10 mL(床层体积)预处理过的 D418 树脂, 将水样以一定的流速通过树脂床层. 分批次收集柱底流出液, 直至吸

附饱和, 测定每批次收集液中的 Pb²⁺浓度, 绘制穿透曲线.

2.2.5 动态解吸实验

在一定温度下, 将 3 mol/L 的稀硝酸以一定的速度流经饱和树脂层, 分批次收集柱底解吸液, 测定每批次解吸液中 Pb²⁺浓度.

3 结果与讨论

3.1 温度对吸附的影响

吸附等温线描述的是一定温度下平衡吸附量与平衡浓度之间的关系. 根据静态平衡吸附实验测得的平衡浓度 C_e 计算其平衡吸附量 Q_e, 得到 D418 树脂在不同温度下的吸附等温线, 如图 1 所示.

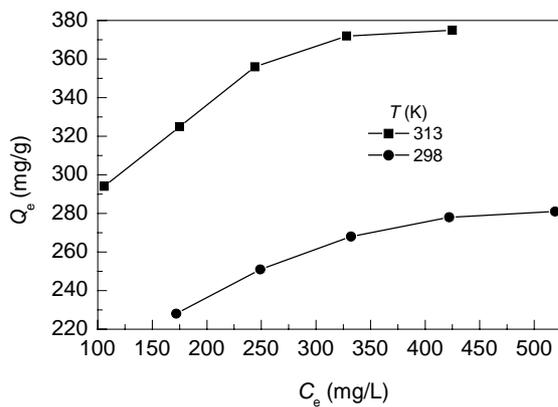


图 1 D418 树脂对铅的吸附等温线
Fig.1 Equilibrium adsorption isotherms of D418 resin to Pb²⁺ at 298 and 313 K

从图 1 可以看出, D418 树脂对 Pb²⁺的平衡吸附量随着温度的升高而增大, 表明吸附为吸热过程, 升高温度有利于吸附的进行, 且在研究的浓度范围内平衡吸附量随平衡浓度的增大而增加. 多次实验表明, 313 K 温度下树脂的饱和吸附容量约为 375 mg/g, 是二甲酚橙浸渍树脂饱和吸附容量^[9]的 4 倍左右. 可见 D418 树脂对铅离子有较高的吸附容量.

经过 5 次重复吸附、解吸实验后, D418 树脂对铅离子的吸附量仅下降了 2% (从 375 mg/g 减少到 368 mg/g), 由此看出, D418 树脂在重复使用多次后, 其对铅离子的吸附量变化不大, 重复使用性强.

采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程^[10]对上述等温线进行拟合, Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程简化如下:

Freundlich 等温方程式

$$\ln Q_e = \ln K_f + n^{-1} \ln C_e,$$

Langmuir 等温方程式

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + (K_1 Q_m)^{-1},$$

拟合结果见表 1 和 2.

表 1 Pb²⁺在 D418 树脂上吸附的 Freundlich 等温吸附方程拟合结果

Table 1 Correlated parameters of Freundlich isotherm for the adsorption of Pb²⁺ on D418 resin

T (K)	Fitting equation	K _f	n	R ²
313	ln Q _e = 0.191 ln C _e + 4.799	121.389	5.237	0.9847
298	ln Q _e = 0.195 ln C _e + 4.441	84.860	5.128	0.9811

表 2 Pb²⁺在 D418 树脂上吸附的 Langmuir 等温吸附方程拟合结果

Table 2 Correlated parameters of Langmuir isotherm for the adsorption of Pb²⁺ on D418 resin

T (K)	Fitting equation	K _L	Q _m (mg/g)	R ²
313	C _e /Q _e = 0.0024 C _e + 0.112	0.021	416.667	0.9995
298	C _e /Q _e = 0.0032 C _e + 0.202	0.016	312.500	0.9997

一般情况下, Freundlich 等温吸附方程中的 K_f 可反映吸附量的大小^[11]; n > 1 时, 表明为“优惠吸附”^[12,13]. 从表 1 可以看出, K_f 随着温度的升高而增大, 表明升高温度有利于吸附, 在所研究的温度范围内为吸热过程, 与图 1 得到的结论相吻合. 计算得到的 n 值均大于 1, 表明 D418 树脂对 Pb²⁺的吸附为“优惠吸附”. 由表 1 和 2 可以看出, 拟合的相关系数均大于 0.98, 表明 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程均能很好地描述 Pb²⁺在 D418 树脂上的吸附过程.

3.2 pH 对吸附的影响

配制相同初始浓度、不同 pH 的含铅溶液 6 份, 在 298 K 温度下于恒温振荡器中振荡至吸附平衡, 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.

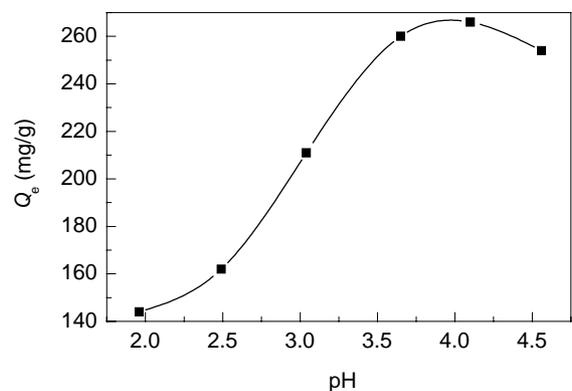


图 2 pH 对 Pb²⁺吸附的影响
Fig.2 Effect of pH on adsorption of Pb²⁺

从图2可以看出,在pH<4的范围内,随着溶液pH减小,吸附量逐渐减少;当pH>4时,随pH增加,吸附量也逐渐减少;在pH=4左右,吸附量达到最大.这是因为在pH<4的范围内,随着溶液中H⁺的浓度增大,降低了树脂中可交换基团的解离度,减少了H⁺与Pb²⁺之间的交换量,从而吸附量减少;同时溶液中H⁺浓度增大降低了Pb²⁺与功能基团形成的配位物的稳定性,使一部分Pb²⁺脱附下来,因此吸附量减少.

在pH>4的范围内,Pb²⁺在水中会逐步发生水解反应,首先形成Pb⁺(OH)络合物,随着pH的继续增大,会形成Pb(OH)₂沉淀,因而pH>4的范围内,吸附量随着溶液pH的增加而减少.因此最佳的吸附pH在4左右.

3.3 吸附过程热力学分析

在298与313 K温度下,D418树脂吸附Pb²⁺的热力学参数见表3.

表3 吸附热力学参数

Q _e (mg/g)		ΔH ⁰ (kJ/mol)		ΔG ⁰ (kJ/mol)		ΔS ⁰ [J/(mol·K)]	
298 K	313 K	298 K	313 K	298 K	313 K	298 K	313 K
220	220	92.04	92.04			351.5	337.6
250	250	90.96	90.96	-12.70	-13.63	347.9	334.2
280	280	89.96	89.96			344.5	331.0

3.3.1 吸附焓变ΔH⁰

吸附焓变与吸附量密切相关,当吸附量在某一特定值时,所推导出的吸附焓称为等量吸附焓,可通过下式计算^[14]:

$$\log C_e = \Delta H^0 / (2.303RT) - \log K_0$$

ΔH⁰可由logC_e对T⁻¹作图所得直线的斜率求得.从表3可以看出,Pb²⁺在D418树脂上的等量吸附焓变为正值,说明在实验范围内,吸附为吸热过程,升高温度有利于吸附.

3.3.2 吸附自由能变ΔG⁰

当平衡吸附数据符合Freundlich等温方程时,ΔG⁰可通过ΔG⁰=-nRT计算^[15],表中ΔG⁰<0,表明D418树脂对Pb²⁺的吸附过程可自发进行.

3.3.3 吸附熵变ΔS⁰

吸附熵变ΔS⁰=(ΔH⁰-ΔG⁰)/T.表3中吸附过程的熵变ΔS⁰均大于0,这是因为,对于固-液交换吸附体系,溶质由液相吸附交换到固-液界面时会失去一些自由度,运动受到更大的限制,因此熵会减少;但在吸附交换过程中,与树脂相中功能基团结合的水分子会释放到溶液相中,水分子从有序、限制性运动变成相对无序的状态,使吸附体系熵增加.而这两种熵变的总和即为吸附过程的总熵变.D418树脂的苯环骨架上含有亲水性功能基团-NHCH₂PO₃H₂,孔道内的水分子通过氢键与功能基团结合.虽然Pb²⁺被吸附到树脂相后运动受到更大限制,熵减少,但水分子释放到溶液相中重新恢复到相对自由的状态,使熵增加,这也导致整个吸附过程ΔS⁰>0.

3.4 静态吸附动力学分析

3.4.1 吸附速率的控制步骤

采用液膜扩散^[16]和颗粒内扩散^[17]分别对吸附动力学数据进行拟合,方程如下:

液膜扩散方程

$$-\ln(1-F) = k_1 t$$

颗粒内扩散速率方程

$$Q_t = k_2 t^{0.5}$$

式中,F=Q_t/Q_e,代表t时刻的吸附分数,拟合结果见图3.拟合结果显示,液膜扩散拟合曲线的线性关系最好,而Q_t与t^{0.5}的线性关系较差,表明液膜扩散为D418树脂对Pb²⁺吸附速率的主要控制步骤.

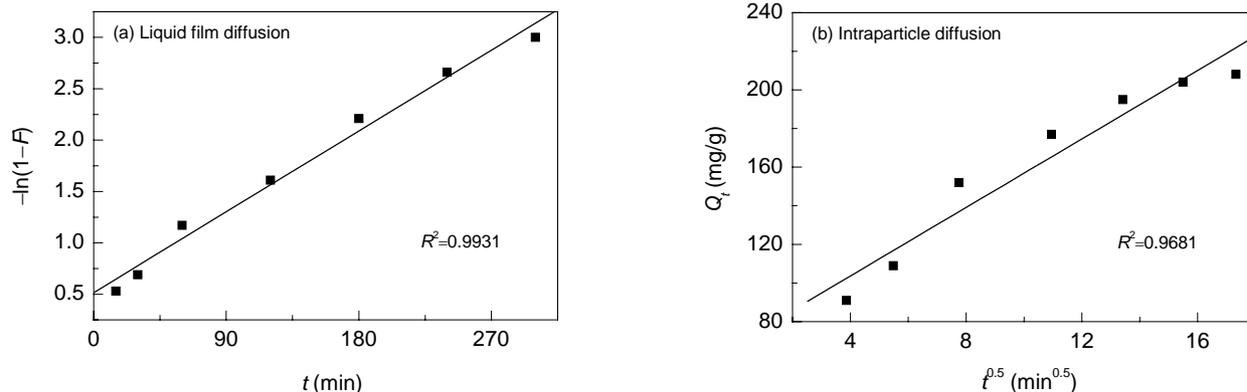


图3 液膜扩散和颗粒内扩散的拟合曲线

Fig.3 Correlation lines of liquid film diffusion and intraparticle diffusion

3.4.2 溶液初始浓度对吸附速率的影响

实验考察了溶液不同初始浓度对吸附速率的影响, 用液膜扩散控制方程对数据进行拟合, 结果见图 4.

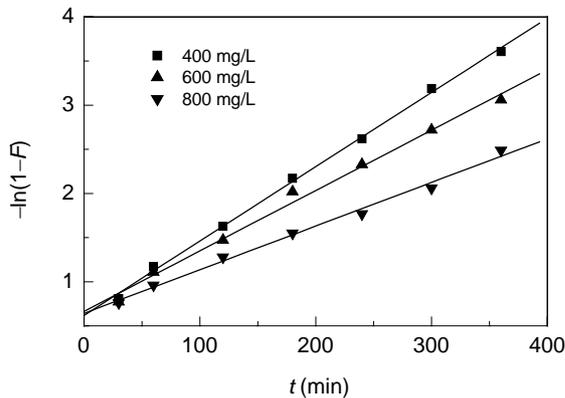


图 4 不同浓度下的颗粒扩散方程拟合曲线
Fig.4 Correlation lines of liquid film diffusion equation at different concentrations

根据图 4 直线的斜率, 可以计算出不同初始浓度下液膜扩散吸附速率常数, 结果列于表 4. 从表可以看出, 随着初始浓度的增大, 膜扩散速率常数逐渐减小, 吸附速率也逐渐减小. 这是因为随着溶液中 Pb²⁺浓度的增加, 增大了离子之间的碰撞几率, 抑制了 Pb²⁺在颗粒外的液膜层扩散, 从而液膜扩散速率常数逐渐减小.

表 4 不同初始浓度下的吸附速率常数
Table 4 Adsorption rate constant at different initial concentrations

Pb ²⁺ concentration (mg/L)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
400	0.0084	0.9991
600	0.0069	0.9963
800	0.0050	0.9964

3.5 动态吸附-解吸研究

3.5.1 动态吸附穿透曲线

图 5 为 298 K 温度下, 浓度为 3000 mg/L 的含铅溶液以不同的流速流经树脂吸附柱时的穿透曲线. 当流出液中的 Pb²⁺浓度达到进样液浓度的 3%~5%时^[18], 可认为交换柱已穿透, 该点即为穿透点, 对应的流出体积为穿透体积. 当穿透曲线平缓时, 流出体积为树脂的饱和体积^[19]. 从图 5 可看出, 流速对吸附有较大影响, 流速越慢, 树脂交换柱内的离子交换作用越充分, 穿透点与饱和点出现得越迟, 吸附效果越好. 但流速也不宜过慢, 否则会增加树脂吸附柱的高度和延长操作周期, 从而增加投资与运行成本.

3.5.2 动态解吸再生研究

解吸率是解吸下来的吸附质与动态吸附饱和时吸

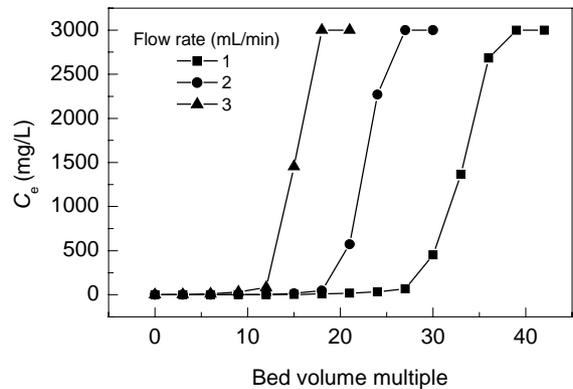


图 5 不同流速下的穿透曲线
Fig.5 Breakthrough curves at different solution flow rates

附总量的比值. 298 K 下将 3 mol/L 的硝酸以 1 mL/min 速度流经树脂层, 对每一床层体积的解吸液分批收集, 并测定解吸液浓度, 直到解吸液中 Pb²⁺浓度为 0. 解吸效果如图 6 所示. 结果表明, 解吸液小于 5 倍床层体积时 Pb²⁺浓度较高, 解吸率达到 97.2%, 此后随解吸剂用量的增加, 解吸效果没有显著变化, 因此解吸剂的最佳用量为 5 倍床层体积.

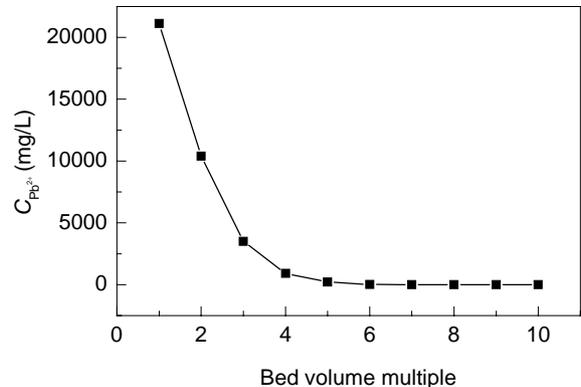


图 6 动态解吸曲线
Fig.6 Elution curve of dynamic desorption

3.6 吸附机理分析

图 7 为 D418 树脂吸附 Pb²⁺前后的红外光谱. 分析谱图可知, 树脂吸附 Pb²⁺后, 3420 cm⁻¹处 N—H 键的特征吸收峰位移至 3414 cm⁻¹, P=O 键特征吸收峰从 1175 cm⁻¹位移到 1169 cm⁻¹, 说明树脂功能基团中的 N 和 O 原子(P=O 键)参与了配位, 与 Pb²⁺以配位键相结合; 976 cm⁻¹处出现了—PO₃²⁻特征吸收峰, 同时 P—OH 键的吸收峰从 928 cm⁻¹位移至 918 cm⁻¹, 表明 P—OH 基团离解出的 H⁺与 Pb²⁺发生了离子交换. 这与文献[6]报道的吸附机理一致.

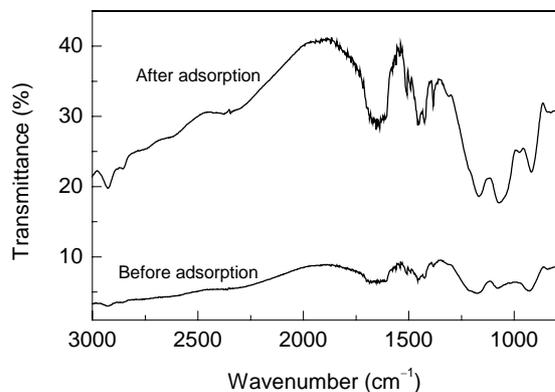


图7 D418树脂吸附 Pb^{2+} 前后的红外光谱
Fig.7 FT-IR spectra of blank and Pb^{2+} loaded D418 resin

4 结论

(1) D418树脂对 Pb^{2+} 的吸附符合Freundlich和Langmuir等温吸附方程,属于“优惠吸附”。

(2) 液膜扩散是D418树脂吸附 Pb^{2+} 的主要控制步骤,吸附速率随着溶液初始浓度的增大而减小。

(3) 最佳的吸附pH在4左右,用3 mol/L的硝酸作为解吸剂,解吸率可达97%以上,最佳的解吸剂用量为5倍床层体积。

(4) 红外光谱表明,树脂功能基团中的N和O原子与 Pb^{2+} 以配位键结合,同时 Pb^{2+} 与功能基团电离出的 H^+ 发生了离子交换。

D418树脂对 Pb^{2+} 的吸附、解吸性能良好,吸附过程容易进行,重复使用性好,且具有操作简单、不会产生二次污染等特点。因此,D418树脂有望作为一种较为理想的吸附剂用于含铅废水的处理与铅的富集。

符号表:

C_0	初始质量浓度 (mg/L)
C_e	平衡质量浓度 (mg/L)
C_t	t 时刻溶液中吸附质的质量浓度 (mg/L)
F	t 时刻的吸附分数
ΔH^0	等量吸附焓变 (kJ/mol)
ΔG^0	吸附自由能变 (kJ/mol)
k_1	液膜扩散速率常数 (min^{-1})
k_2	颗粒内扩散速率常数 [$\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$]
K_0	常数
K_f	Freundlich等温方程式的常数
K_L	Langmuir等温方程式的常数
n	Freundlich等温方程式的常数
Q_e	静态平衡吸附量 (mg/g)
Q_m	Langmuir等温方程式的常数 (mg/g)
Q_t	t 时刻的吸附量 (mg/g)
R	气体常数 [8.314 J/(mol·K)]
ΔS^0	吸附熵变 [J/(mol·K)]
t	吸附时间 (min)
T	绝对温度 (K)
V	溶液体积 (mL)
W	树脂质量 (g)

参考文献:

- [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.
- [2] 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.
- [3] Kratochvil D, Volesky B. Advances in the Biosorption of Heavy Metals [J]. Trends Biotechnol., 1998, 16(7): 291-300.
- [4] Deng L P, Su Y Y, Su H, et al. Sorption and Desorption of Lead(II) Form Wastewater by Green Algae *Cladophora Fascicularis* [J]. J. Hazard. Mater., 2007, 143(1/2): 220-225.
- [5] Makhloufi L, Saidani B, Hammache H. Removal of Lead Ions from Acidic Aqueous Solutions by Cementation on Iron [J]. Water Res., 2000, 12(6): 38-42.
- [6] 王永江, 熊春华, 张启伟, 等. 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.
- [7] Memon S Q, Hasany S M, Bhangar M I, et al. Enrichment of Pb(II) Ions Using Phthalic Acid Functionalized XAD-16 Resin as a Sorbent [J]. J. Colloid Interface Sci., 2005, 291(1): 84-91.
- [8] 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]. J. Colloid Interface Sci., 2004, 275(2): 398-402.
- [9] 胡永祥, 马桂云. 二甲酚橙浸渍树脂对铅和镉的吸附性能研究 [J]. 化学工程师, 2006, (9): 8-10.
- [10] Traci P, Gail M B, Marit J, et al. Investigating the Effect of Carbon Shape on Virus Adsorption [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(13): 2779-2783.
- [11] 陈一良, 潘丙才, 孟凡伟, 等. 苯酚及对硝基酚在大孔树脂上吸附等温线的研究 [J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(3): 205-213.
- [12] Salem Ibrahim A, EI-Maazawi Mohamed 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, Rodfiguez J J. Equilibrium Study of Single-solute Adsorption of Anionic Surfactants with Polymeric XAD Resins [J]. Sep. Sci. Technol., 1992, 27(7): 975-987.
- [15] 李爱民, 张全兴, 刘福强, 等. 一种亲水的酚羟基修饰聚苯乙烯树脂对酚类化合物的吸附热力学 [J]. 离子交换与吸附, 2001, 17(6): 515-525.
- [16] 马红梅, 朱志良, 张荣华, 等. 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.
- [17] 王学江, 张全兴, 李爱民, 等. NDA-100大孔树脂对水溶液中水杨酸的吸附行为研究 [J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 658-660.
- [18] 李鑫, 曾庆轩, 冯长根, 等. 离子交换纤维对偏二甲肼的吸附性能 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 23-27.
- [19] 谢祖芳, 陈渊, 戴艳菊, 等. 717阴离子交换树脂吸附磺基水杨酸 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(2): 278-282.

Adsorption Behavior and Mechanism of Pb^{2+} on Macroporous Chelating Resin

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

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

Abstract: With the static and dynamic experiments, the adsorption behavior of Pb^{2+} on D418 resin was studied, and the adsorption process analyzed from the aspects of thermodynamics and kinetics, and the adsorption mechanism analyzed by infrared spectroscopy. The experimental results showed that in the studied condition range, the equilibrium adsorption data fitted to both Langmuir and Freundlich isotherms. The adsorption of Pb^{2+} on the resin was an endothermic process. Kinetic analysis showed that the adsorption rate was mainly governed by liquid film diffusion, with the increment of initial solution concentration, the adsorption rate would decrease. The static saturated adsorption capacity was 375 mg/g (based on resin) at 313 K, and the desorption rate could reach 97% by 3 mol/L nitric acid at 298 K. The optimal quantity of regenerant was five bed volumes. The resin can be used in wastewater treatment and enrichment of lead.

Key words: lead ion; macroporous chelating resin; adsorption; desorption; mechanism