

# 大孔弱酸阳离子交换树脂对 Pb( II ) 的静态吸附性能

王 菲 王连军\* 李健生 孙秀云 徐一品  
(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘 要:** 通过静态吸附实验,研究了 Pb<sup>2+</sup> 在 D152 大孔弱酸阳离子交换树脂上的吸附行为,从热力学和动力学方面对吸附过程进行了分析,并通过红外光谱法探讨了吸附机理。结果表明,在所研究的条件范围内,Pb<sup>2+</sup> 在 D152 树脂上的吸附为自发进行的吸热过程,符合 Freundlich 等温吸附方程;液膜扩散为吸附速率的主要控制步骤;在所研究的浓度范围内,333K 温度下树脂的最大静态饱和吸附容量为 214mg/g,298K 温度下用 3mol/L 的硝酸作为解吸剂,解吸率可以达到 98%;该树脂吸附操作简单,易再生,重复使用性良好,可望用于含铅废水的治理及铅的富集。

**关键词:** Pb<sup>2+</sup>; 阳离子交换树脂; 大孔; 吸附

**中图分类号:** O647.3

## 引 言

铅是一种重要的有色金属资源,同时对人体健康也有着严重的危害<sup>[1]</sup>。对于含铅废水的处理,化学沉淀法<sup>[2]</sup>、生物吸附法<sup>[3-4]</sup>、电解法<sup>[5]</sup>虽简单易行,但都有着一定局限性与缺点。近年来,把性能优良的功能基团连接在树脂骨架上,并应用于环境保护、重金属的富集回收等方面,是树脂吸附法发展的一个重要趋势。树脂吸附法不但能有效的处理含铅废水,而且可以对再生液进行回收,不产生二次污染,因此可望成为一种理想的处理含铅废水的手段。

目前,大孔树脂对金属离子的吸附研究比较活跃<sup>[6-10]</sup>,学者们所使用的大孔树脂对某些金属离子的吸附实验均取得了较好的效果,也可应用于特定金属离子的分离与富集。D152 树脂是一种以丙烯酸-二乙烯苯为骨架结构,羧基(-COOH)为功能基团的大孔弱酸阳离子交换树脂,目前国内 D152 树脂主要集中在镉(III)<sup>[11]</sup>、铊(III)<sup>[12]</sup>、镧(III)<sup>[13]</sup>等稀有金属离子的吸附研究,而对铅(II)的吸附研究尚未见报道,本工作考察了 D152 树脂对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附性能,并从热力学、动力学、吸附机理等方面对吸附过程进行了分析,旨在为树脂吸附法在重金属

废水处理技术中的应用提供理论指导与技术支持。

## 1 实验方法

### 1.1 材料与仪器

大孔弱酸阳离子交换树脂(D152),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,市售。

AA-320-CRT 型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;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。

### 1.2 树脂预处理

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,置于干燥箱内在 50℃ 下烘干,放于干燥器中备用。

### 1.3 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 的锥形瓶中,分别加入 100 mL 初始质量浓度  $\rho_0$  为 300, 350, 400, 450, 500 mg/L 的含铅溶液。在 293, 313, 333 K 的温度下,于恒温振荡器中振荡至平衡。测定吸附质的平衡质量浓度  $\rho_e$ (mg/L),并根据下式计算平衡吸附量  $Q_e$ (mg/g):

$$Q_e = V(\rho_0 - \rho_e)/m$$

式中,  $V$  为溶液体积(L),  $m$  为树脂质量(g)。

收稿日期: 2008-09-09

基金项目: 2005 年国防基础科研项目

第一作者: 男, 1982 年生, 博士生

\* 通讯联系人

E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

### 1.4 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 的锥形瓶中,然后在每个锥形瓶中加入同样体积、同样浓度的含铅溶液,在 293 K 下恒温振荡,在不同的时间段进行取样分析,直到吸附达到平衡。测定溶液中吸附质的浓度,并根据下式计算即时吸附量  $Q_t$  (mg/g):

$$Q_t = V(\rho_0 - \rho_t)/m$$

式中,  $\rho_0$  为溶液中吸附质初始质量浓度(mg/L),  $\rho_t$  为  $t$  时刻溶液中吸附质的质量浓度(mg/L),  $V$  为溶液体积(L),  $m$  为树脂质量(g)。

### 1.5 静态解吸实验

把吸附饱和的树脂分出水相后,用去离子水洗涤 2~3 次,298 K 温度下在锥形瓶中加入一定量、一定浓度的解吸剂于恒温振荡器中振荡 24 h,确保解吸达到平衡,并测定溶液中  $Pb^{2+}$  的含量,求得解吸率。

### 1.6 检测方法

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:分析线为 283.3 nm;灯电流为 5 mA;空气流量、乙炔流量、通带宽分别采用  $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $0.4 \text{ nm}$ 。

红外光谱的测定采用 KBr 压片法,扫描范围为  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对吸附的影响

配制相同初始质量浓度(350 mg/L)、不同 pH 的含铅溶液 6 份,在 293 K 温度下采用静态吸附法,考察溶液 pH 对吸附效果的影响,结果如图 1 所示。

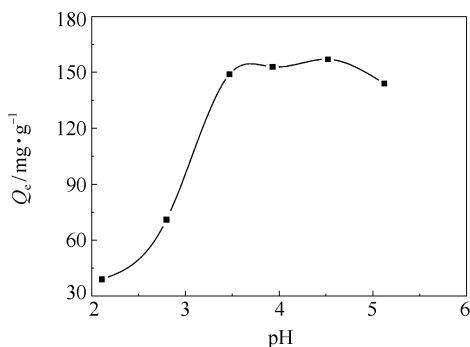


图 1 pH 对  $Pb^{2+}$  吸附的影响

Fig.1 Effect of varying pH on adsorption of  $Pb^{2+}$

从图 1 可以看出,当 pH 值在 4.5 时,吸附量达到最大,在  $\text{pH} < 4.5$  的范围内,随着溶液 pH 的减

小,吸附量逐渐减少;在  $\text{pH} > 4.5$  时,随着 pH 的增加,吸附量也逐渐减少。这是因为在  $\text{pH} < 4.5$  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  $Pb^{2+}$  之间的交换量,从而吸附量减少;同时随着溶液中  $H^+$  浓度增大,降低了  $Pb^{2+}$  与功能基团形成的配位物的稳定性,使一部分  $Pb^{2+}$  脱附下来,吸附量也会减少。

当  $\text{pH} > 4.5$  时,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 值为 4.5。

### 2.2 静态吸附等温线

吸附等温线描述的是一定温度下平衡吸附量与平衡质量浓度之间的关系曲线。根据静态平衡吸附实验测得的平衡质量浓度  $\rho_e$ ,计算其平衡吸附量  $Q_e$ ,得到 D152 树脂在不同温度下的吸附等温线,如图 2 所示。

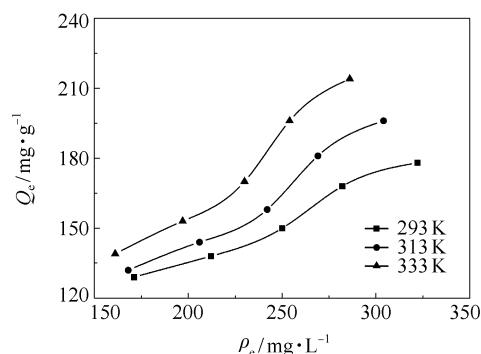


图 2 D152 树脂吸附铅的吸附等温线

Fig.2 Equilibrium adsorption isotherms of  $Pb^{2+}$  on D152 resin

从图 2 可以看出,D152 树脂对  $Pb^{2+}$  的平衡吸附量随着温度的升高而增大,表明为吸热过程,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  $Q_e$  随平衡质量浓度  $\rho_e$  的增大而增加。在所研究的质量浓度与温度范围内,D152 树脂的最大静态饱和吸附容量为 214 mg/g。

采用 Freundlich 等温吸附方程<sup>[14]</sup>对上述等温线进行拟合,Freundlich 等温吸附方程简化如下:

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln \rho_e$$

式中  $K_f$ 、 $n$  为 Freundlich 等温方程式中的常数。拟合结果见表 1。

从表 1 可以看出,计算得到的  $n$  值均大于 1,表明 D152 树脂对  $Pb^{2+}$  的吸附为“优惠吸附”<sup>[15-16]</sup>,拟合的相关系数均大于 0.98,表明 Freundlich 等温吸附方程能较好的描述  $Pb^{2+}$  在 D152 树脂上的吸附

过程。

表 1 Pb<sup>2+</sup> 在 D152 树脂上吸附的 Freundlich 等温吸附方程拟合结果

Table 1 Correlated parameters of the Freundlich isotherm for the adsorption of Pb<sup>2+</sup> on D152 resin

T/K	拟合方程	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>
293	lnQ <sub>e</sub> = 0.5317lnρ <sub>e</sub> + 2.103	8.191	1.881	0.9831
313	lnQ <sub>e</sub> = 0.6836lnρ <sub>e</sub> + 1.353	3.868	1.463	0.9813
333	lnQ <sub>e</sub> = 0.7716lnρ <sub>e</sub> + 0.983	2.673	1.296	0.9817

### 2.3 吸附热力学研究

293 K、313 K 和 333 K 温度下, D152 树脂吸附 Pb<sup>2+</sup> 的热力学参数如表 2。

表 2 D152 树脂的吸附热力学参数  
Table 2 Thermodynamic parameters for adsorption on the D152 resin

Q <sub>e</sub> / mg·g <sup>-1</sup>	ΔH/ kJ·mol <sup>-1</sup>	ΔG/kJ·mol <sup>-1</sup>			ΔS/J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>		
		293 K	313 K	333 K	293 K	313 K	333 K
140	4.31				30.34	25.94	23.72
155	5.27	-4.58	-3.81	-3.59	33.62	29.01	26.61
170	6.70				38.50	33.58	30.90

#### 2.3.1 吸附焓变

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<sup>[17]</sup>:

$$\log \rho_e = \Delta H / (2.303RT) - \log K_0$$

ΔH 可由 logρ<sub>e</sub> 对 T<sup>-1</sup> 作图所得直线的斜率求得。

从表 2 可以看出, Pb<sup>2+</sup> 在 D152 树脂上的吸附焓变均为正值, 表明吸附为吸热过程, 升高温度有利于吸附的进行。

#### 2.3.2 吸附自由能变

当平衡吸附数据符合 Freundlich 等温方程时, ΔG 可通过 ΔG = -nRT 计算<sup>[17]</sup>, 计算结果显示吸附自由能变均小于 0, 表明 D152 树脂对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附具有较强的推动力, 吸附过程可自发进行。

#### 2.3.3 吸附熵变

吸附熵变 ΔS 可通过 ΔS = (ΔH - ΔG)/T 进行计算<sup>[17]</sup>, 式中 T 是绝对温度(K)。吸附熵变 ΔS 均大于 0, 这是因为 Pb<sup>2+</sup> 被吸附到树脂上的同时, 置换了树脂上的水分子, 即所谓的“溶剂置换作用”, 因水分子的摩尔体积较小, 故在置换作用中, 被置换的水分子较多, 导致熵增加<sup>[18]</sup>。

### 2.4 静态吸附动力学性质

采用液膜扩散<sup>[19]</sup>和颗粒内扩散<sup>[20]</sup>分别对吸附动力学数据进行拟合, 方程表示如下:

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<sub>t</sub>/Q<sub>e</sub> 代表 t 时刻的吸附分数; k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub> 分别为液膜扩散、颗粒内扩散的速率常数; Q<sub>t</sub> 和 Q<sub>e</sub> 分别代表 t 时刻和吸附达到平衡的吸附量(mg/g)。拟合结果见图 3 和 4。

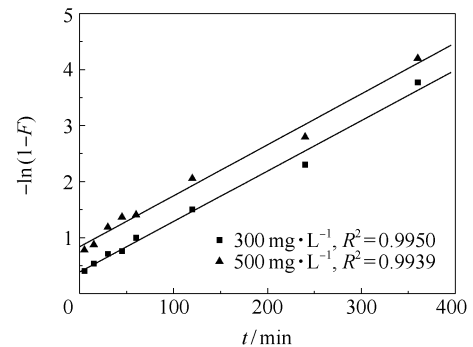


图 3 液膜扩散拟合曲线

Fig. 3 Correlation plot for liquid film diffusion

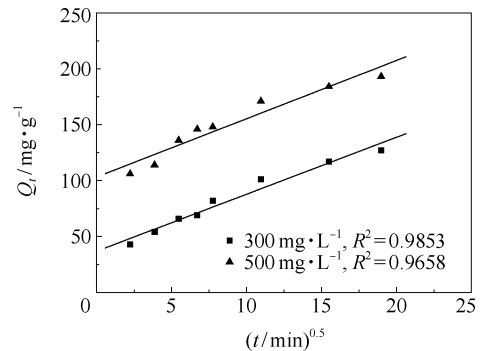


图 4 颗粒内扩散拟合曲线

Fig. 4 Correlation plot for intraparticle diffusion

拟合结果显示, 液膜扩散拟合曲线的线性关系较好, 相关系数均大于 0.99, 而 Q<sub>t</sub> 与 t<sup>0.5</sup> 的线性关系较差, 表明液膜扩散为 D152 树脂对 Pb<sup>2+</sup> 吸附速率的主要控制步骤。

### 2.5 静态解吸与重复使用性

D152 树脂是弱酸性阳离子交换树脂, 在 298 K 的温度下, 选用 3 mol/L 的硝酸对饱和树脂进行解吸实验, 解吸率可以达到 98% 以上, 表明 D152 树脂易于再生。

D152 树脂重复使用 5 次后,其对  $Pb^{2+}$  的吸附量变化见表 3。

从表 3 可以看出,D152 树脂对  $Pb^{2+}$  的吸附量从 214 mg/g 减少到 208 mg/g,D152 树脂在使用多次后,仍具有较好的吸附性能。

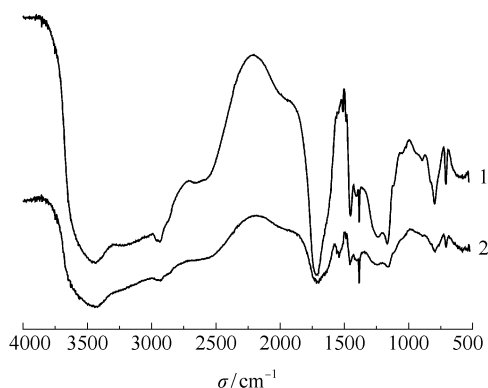
表 3 D152 树脂重复使用结果

Table 3 Results for reuse of D152 resin

重复使用次数	吸附量/mg·g <sup>-1</sup>	重复使用次数	吸附量/mg·g <sup>-1</sup>
1	214	4	210
2	213	5	208
3	212		

## 2.6 吸附机理研究

图 5 为 D152 树脂吸附  $Pb^{2+}$  前后的红外光谱。通过对谱图分析可知,D152 树脂吸附  $Pb^{2+}$  后,1718  $cm^{-1}$  处,功能基团—COOH 中 C=O 键的特征吸收峰明显减弱,表明 C=O 键中的氧原子与  $Pb^{2+}$  发生了配位作用<sup>[11]</sup>;C—OH 键的吸收峰从 3433  $cm^{-1}$  移至 3441  $cm^{-1}$  处,同时 1541  $cm^{-1}$  处,产生了 COO—基团的反对称伸缩振动峰<sup>[21]</sup>,表明 C—OH 键中的  $H^+$  与  $Pb^{2+}$  发生了离子交换<sup>[9]</sup>。



1—吸附前;2—吸附后

图 5 D152 树脂吸附  $Pb^{2+}$  前后的红外光谱

Fig. 5 IR spectra of blank and  $Pb^{2+}$  loaded D152 resin

## 3 结论

(1)在所研究的条件范围内(温度为 293~333 K,质量浓度为 300~500 mg/L), $Pb^{2+}$  在 D152 树脂上的吸附为自发进行的吸热过程,吸附过程符合 Freundlich 等温吸附方程;液膜扩散为  $Pb^{2+}$  在 D152 树脂上吸附速率的主要控制步骤;最佳的吸附 pH 值为 4.5。

(2)在所研究的质量浓度范围内(300~500 mg/

L),333 K 温度下树脂的最大静态饱和吸附容量为 214 mg/g;用 3 mol/L 的硝酸对饱和树脂进行解吸再生,解吸率可以达到 98% 以上。

(3)通过红外光谱分析可知,C=O 键中的氧原子与  $Pb^{2+}$  发生了配位作用,C—OH 键中的  $H^+$  与  $Pb^{2+}$  发生了离子交换。

(4)D152 树脂对  $Pb^{2+}$  具有较好的吸附能力,且易再生,重复使用性良好,可望用于含铅废水的治理及铅的富集。

## 参考文献:

- [1] 张少峰,胡熙恩. 含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 in Biotechnology, 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]. Journal of Hazardous Materials, 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 Research, 2000, 34(9): 2517-2524.
- [6] 谢发之,张俊,唐海鸥. 硫代乙酰胺-聚苯乙烯树脂吸附剂制备及其对铅、镉、铜、镍、铁的萃取[J]. 分析化学, 2006, 34(10): 1429-1432.
- [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]. Journal of Colloid and Interface Science, 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]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275(2): 398-402.
- [9] 王永江,熊春华,吴香梅,等. 功能高分子亚氨基二乙酸树脂对铈的吸附行为研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 200-203.
- [10] 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.
- [11] 孙静亚,王惠君. D152 树脂对镉的吸附及机制[J]. 稀有金属, 2006, 30(1): 65-68.
- [12] 施林妹,王惠君. D152 树脂对铈(III)的吸附作用[J].

- 矿物学报, 2008, 28(1): 89–92.
- [13] Xiong C H. Sorption behavior of D152 resin for lanthanum[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(S1): 104–109.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 魏瑞霞, 陈连龙, 陈金龙. 硫辛酸在三种不同树脂上的吸附热力学和动力学研究[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(2): 193–199.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 37.

## Adsorption properties of Pb( II ) ions on a macroporous weakly acidic cation exchange resin

WANG Fei WANG LianJun LI JianSheng SUN XiuYun XU YiPin

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

**Abstract:** The adsorption behavior of  $Pb^{2+}$  ions on D152 resin has been studied by static methods. The adsorption process was analyzed from both thermodynamic and kinetic aspects, and the adsorption mechanism was analyzed by infrared spectroscopy. The experimental results showed that under the range of conditions studied, the equilibrium adsorption data could be fitted to a Freundlich isotherm. The adsorption of  $Pb^{2+}$  ions on the resin was found to be a spontaneously endothermic process. Kinetic analysis showed that the adsorption rate was mainly governed by liquid film diffusion. The maximum static saturated adsorption capacity was 214 mg/g (resin) at 333 K in the concentration range studied and the desorption efficiency reached as high as 98% using 3 mol/L nitric acid at 298 K. Such high desorption efficiencies mean that the resin can be reused many times and it can be used in wastewater treatment and for enrichment of lead.

**Key words:**  $Pb^{2+}$ ; cation exchange resin; macroporous; adsorption