

文章编号:1674-2869(2012)09-0009-04

# 离子交换树脂吸附稀硫酸中铁离子的热力学和动力学

周玉新<sup>1,2</sup>, 雷攀<sup>1,2</sup>, 费月秋<sup>1,2</sup>, 潘琴<sup>1,2</sup>, 刘祎<sup>1,2</sup>

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**采用静态实验法研究了 D001 树脂吸附铁离子的反应机理, 在实验条件下分别用朗格缪尔(Langmuir)和弗伦德利希(Freundlich)等温吸附模型分析了 D001 树脂对铁离子的吸附热力学过程. 结果显示: Langmuir 方程有更高的相关性, 能够更好地拟合树脂吸附铁离子的过程. 热力学函数  $\Delta G < 0$  表明 D001 树脂吸附铁离子过程能够自发进行;  $\Delta H > 0$  表明离子交换过程为吸热过程,  $\Delta S > 0$  表明吸附过程的熵变是增大的. 准二级动力学模型能够很好拟合 D001 树脂吸附铁离子的过程并且其相关系数在 0.99 以上, 树脂对铁离子的吸附过程主要速率控制过程为颗粒扩散.

**关键词:**稀硫酸; 吸附; 热力学; 动力学

**中图分类号:** TQ013

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.09.003

## 0 引言

硫酸厂生产过程中排放的稀酸酸度较高、色度比较大, 易造成资源浪费和污染. 不仅由于硫铁矿原料品位不一, 相差较大, 含有大量矿尘, 而且由于含有铁金属离子等有害物质, 若将含有大量铁离子的废酸直接排放而不经任何处理, 不仅会造成环境破坏, 而且大量硫资源被浪费. 因此利用较适合的方法, 对废物进行回收再利用, 实现节能减排, 对硫酸生产行业的意义重大<sup>[1]</sup>. 树脂法处理副产稀硫酸的主要优点有: 用途广泛, 处理效果好; 吸附以及再生过程都比较容易进行, 对环境产生的二次污染小; 树脂运行操作性能稳定, 能使用很长时间.

选用 D001 离子交换树脂进行了吸附副产稀硫酸中的铁离子的静态吸附实验, 对其吸附铁离子的热力学和动力学过程进行研究, 不仅是为了弄清楚离子交换的机理, 同时为其应用于工业上进行副产稀硫酸的综合利用提供可靠的理论基础和可行性依据.

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

D001 树脂(南开大学化工厂), 硫酸铁(分析纯), 硫酸(分析纯), 去离子水.

721 型可见分光光度计(上海佑科仪器仪表有限公司)、HZQ-F100 恒温振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司).

### 1.2 树脂的预处理

树脂预处理的方法主要有静态浸泡法和动态法两种, 本研究将采用动态法在流动状态下对树脂进行预处理, 使树脂内部杂质随着预处理试剂一起流出, 并转变树脂的型式. 新购回的树脂, 先用去离子水浸泡 24 h, 充分溶胀后用质量分数 7% HCl 进行预处理, 其用量为树脂体积的 3 倍即 3BV (稀盐酸与树脂的体积比  $V_r$ , 定义为 BV), 除去其中树脂生产过程中所用的致孔剂、催化剂及反应溶剂等杂质, 并对树脂进行转型, 然后用去离子水洗涤至中性备用<sup>[2]</sup>.

### 1.3 分析方法

稀硫酸中铁离子的含量测定, 采用邻菲罗啉分光光度法(GB/T 2091-2003 5.7).

### 1.4 实验步骤

**1.4.1 吸附热力学实验** 取 6 个 250 mL 的具塞锥形瓶, 每个瓶中加入等量的已预处理的 D001 树脂, 然后分别将不同浓度的稀硫酸溶液等体积加入其中. 分别在不同温度下, 在恒温振荡器中以一定的速度充分振荡到树脂吸附达到饱和. 测定吸附平衡时样品溶液的吸光度求得平衡浓度  $C_e$ , 并由式(1)计算 D001 树脂的平衡饱和吸附量  $Q_e$ .

收稿日期: 2012-07-01

基金项目: 武汉工程大学研究生创新基金资助项目(CX201122)

作者简介: 周玉新(1957-), 男, 湖北武汉人, 教授, 硕士研究生导师. 研究方向: 化学工程及化工环保.

(mg/mL):

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/V_R \quad (1)$$

式中,  $V$  为溶液体积 (mL),  $V_R$  为树脂体积 (mL),  $C_0$  和  $C_e$  分别为稀硫酸中 Fe 离子的初始浓度和平衡浓度 (mg/mL).

1.4.2 吸附动力学实验 采用有限浴法<sup>[3]</sup>进行动力学实验研究, 分别在 3 个 250 mL 的锥形瓶中加入等量的已预处理的 D001 树脂, 然后加入等体积与浓度的稀硫酸溶液于每个瓶中, 在不同温度下进行恒温振荡吸附, 并每间隔相同时间取 1 mL 样品对其分析溶液中铁离子的含量, 当树脂吸附达到平衡状态即停止取样分析, 并根据式(1)计算  $t$  时刻的吸附量  $Q_t$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附过程热力学分析

2.1.1 吸附等温线 当离子交换过程达到动态平衡, 树脂相内部的离子浓度  $Q$  同溶液中的离子浓度  $c$  成正相关关系, 当达到饱和时便不再发生变化. Langmuir 模型的基于以下假设<sup>[4-6]</sup>: **a.** 吸附时为均匀的表面单分子层吸附过程; **b.** 离子吸附结合位点是等量的; **c.** 被吸附在树脂表面的同种分子之间没有相互作用力; **d.** 吸附平衡是动态的, 被吸附在表面的物质相互之间没有影响.

$$\text{Langmuir 方程式可表达为: } Q_e = \frac{K_L C_e Q_m}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\text{整理后得: } \frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (3)$$

在式(3)中,  $Q_m$  为树脂的单分子层饱和吸附容量, 对实验数据线性回归拟合便可得到离子交换吸附平衡常数  $K_L$ .

Freundlich 模型是一种非均一性的基于假设其离子结合位点是否被占据的经验吸附模型, 能够很好的反应实际吸附过程<sup>[7-8]</sup>, 其表达式可为:

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\text{整理后可得到: } \ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

上式中的  $K_f$  和  $n$  为模型参量表示树脂对溶液中离子的吸附性能以及强弱的度量, 当  $n$  大于 1 表明此吸附过程容易发生, 是“优惠吸附”过程.

在吸附热力学实验中, 测得在不同温度下的平衡浓度  $C_e$  以及按式(1)计算出树脂达到饱和状态时的静态饱和吸附量  $Q_e$ , 以  $Q_e - C_e$  作图可得 D001 树脂在不同温度下吸附铁离子的等温吸附线.

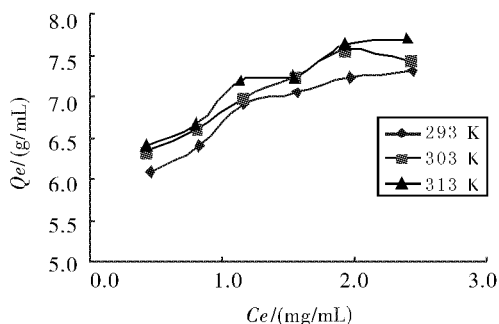


图 1 D001 树脂对铁离子的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm of D001 resin to iron ion

在 293, 303 和 313 K 温度下 D001 型树脂对稀硫酸中铁离子的吸附等温线如图 1 所示, 从图中可知温度增加时 D001 树脂对铁离子吸附量也不断增加, 因此温度升高有利于树脂的吸附. 当平衡达到一定程度时, 其最终溶液的浓度也不再发生变化, 吸附等温曲线上升的趋势慢慢就变得很平缓, 其饱和吸附量也基本上保持恒定不变.

表 1 Fe 离子在 D001 树脂上吸附的等温吸附方程拟合结果

Table 1 Fitting results of isothermal equation on adsorption of D001 resin to iron ion

T/K	Langmuir 模型				Freundlich 模型			
	Langmuir 拟合方程	$Q_m$	$K_L$	$R^2$	Freundlich 拟合方程	$n$	$K_f$	$R^2$
293	$C_e/Q_e = 0.1294C_e + 0.0184$	7.73	7.03	0.9995	$\ln Q_e = 0.1167 \ln C_e + 1.8930$	8.57	6.63	0.9850
303	$C_e/Q_e = 0.1266C_e + 0.0183$	8.13	6.72	0.9984	$\ln Q_e = 0.0983 \ln C_e + 1.9253$	10.17	6.85	0.9015
313	$C_e/Q_e = 0.1266C_e + 0.0166$	7.90	7.62	0.9985	$\ln Q_e = 0.1086 \ln C_e + 1.9500$	9.20	7.02	0.978

对 D001 树脂吸附铁离子的热力学行为进行分析, 分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对不同温度条件下的吸附等温线进行线性拟合, 其拟合结果见表 1 所示.

由表 1 可知, 当温度升高时 Freundlich 等温吸附方程中的参数  $K_f$  也会不断变大, 说明高温对于

吸附过程的进行有利, 且参数  $n$  大于 1 说明 D001 树脂对铁离子的吸附过程很容易进行. 在本实验条件下, 比较两种拟合方程的拟合相关系数  $R^2$  的大小可知, Langmuir 等温方程要优于 Freundlich 等温方程, 对 D001 树脂对铁离子吸附过程进行拟合且其相关系数均在 0.99 以上, 即在实验条件下,

Langmuir 等温吸附方程能较好地反映 D001 树脂对铁离子的吸附平衡关系。

## 2.2 热力学函数计算

根据 van't Hoff 方程<sup>[9]</sup>可知:

$$\ln D = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (7)$$

上式中  $D$  为平衡分配常数,其定义为  $D = Q_e/C_e$ ,  $R$  为气体常数,  $T$  为温度(K)。在 303 K 温度下,以  $\ln D - 1/T$  作图并进行拟合得到一条直线,根据热力学方程(6),(7)计算得到热力学参数见表2。

表2 吸附热力学参数

Table 2 Adsorption thermodynamic parameters

$T/K$	$\Delta G/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$R^2$
293	-4 994.41			
303	-5 165.64	0.023	0.076	0.993 2
313	-5 517.51			

从表2中可知:由于  $\Delta G < 0$ ,说明 D001 树脂吸附铁离子的过程是能自发进行,铁离子倾向于从硫酸溶液中被吸附到树脂的表面。 $\Delta H > 0$  表明该 D001 树脂对铁离子的吸附过程是吸热的,当温度升高时离子交换吸附就越容易进行,这与静态吸附实验中温度对吸附效果的影响得出的结论相吻合<sup>[2]</sup>。 $\Delta S > 0$  表明树脂吸附铁离子的过程中混乱度是不断增加的,在固-液吸附交换反应中铁离子从液相中被交换到固液界面时其自由度会变小,直接结果就是导致体系中的熵减少了,但与树脂中具有交换功能基团结合的水分子便会转移到液相中,而水分子从树脂上面转移出来进入液相的过程是使熵增大的过程,离子交换吸附过程中熵的变化是两个过程的总和,故反应体系中的溶剂为水时,吸附水分子的熵增加要大于离子吸附所引起的熵减少,所以 D001 树脂吸附铁离子过程的  $\Delta S > 0$ 。

## 2.3 吸附过程动力学分析

离子交换反应工程中吸附动力学模型主要有 Lagergren 准一级动力学方程,见式(8)所示;HO 准二级动力学方程,见式(9)所示。准一级动力学方程模型的表达式为:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (8)$$

式中  $Q_t$  是吸附过程中某时刻的吸附量(单位为:  $\text{mg/mL}$ ),  $k_1$  是准一级动力学速率常数 ( $1/\text{min}$ ),  $t$  为吸附反应时间( $\text{min}$ ),当初始条件  $t = 0$ ,

$Q_t = 0$ ,可对上式积分可得:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (9)$$

用 McKay 方程将准二级动力学方程式进行表达其形式为:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (10)$$

上式中,  $k_2$  为准二级吸附反应的速率常数 [ $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ]。

以  $t/Q_t - t$  对实验数据作图,所得到的若是直线则表明能用此模型方程,求出截距和斜率,可计算出  $k_2$ 。

从表3中可知,准二级动力学模型对吸附动力学过程拟合的相关系数  $R^2$  在 0.99 以上,相比较准一级动力学模型的相关性则要好很多。所以准二级动力学模型对 D001 树脂吸附铁离子反应动力学过程拟合精度更高,故 D001 树脂对铁离子的吸附动力学行为采用准二级动力学方程模型描述更加合适。

表3 D001 树脂对铁离子吸附的动力学参数

Table 3 The kinetic parameters of adsorption of D001

resin to iron ion

准一级动 力学模型	$k_1/(1/\text{min})$	$Q_e/(\text{mg/g})$	$R^2$
	0.011 9	4.35	0.976 7
准二级动 力学模型	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	$Q_e/(\text{mg/g})$	$R^2$
	0.010 9	4.37	0.992 7

## 2.4 控速步骤的确定

液膜扩散、颗粒扩散和化学反应三个过程对离子交换反应速率有较大的影响,其主要控制步骤即为速度较慢的那个过程。运用数学模型对动力学实验数据进行处理,可间接判断出其主要控速步骤,根据所得的数据计算出交换度  $F$ ,其中  $F = Q_t/Q_e$ ,液膜扩散、颗粒扩散和化学反应控制方程的表达形式分别为<sup>[10]</sup>:

$$\text{液膜扩散方程: } F = kt \quad (11)$$

$$\text{颗粒扩散方程: } 1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = kt \quad (12)$$

$$\text{化学反应控制方程: } 1 - (1 - F)^{1/3} = kt \quad (13)$$

根据实验数据按  $F - t$ ,  $1 - 3(1 - F)^{2/3} - t$  关系绘图,结果见图2,3,4所示。

由图1~3可知:颗粒扩散和化学反应模型两者的相关系数较接近,表明铁离子在 D001 树脂吸附上的吸附速率受到了颗粒扩散和化学反应两个步骤共同控制,但图3中颗粒扩散拟合曲线的线性关系较好且  $R^2 = 0.987 3$ ,故 D001 树脂对铁离子的吸附主要控速过程为颗粒扩散。

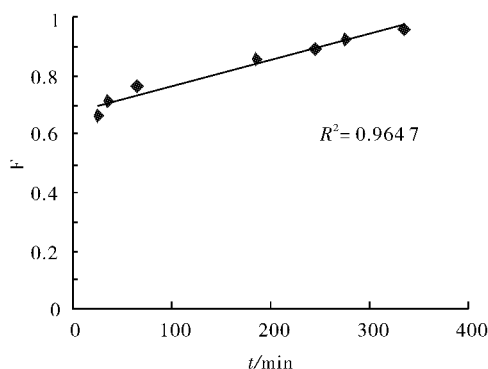


图 2 液膜扩散拟合曲线

Fig. 2 The fitting curve of liquid film diffusion

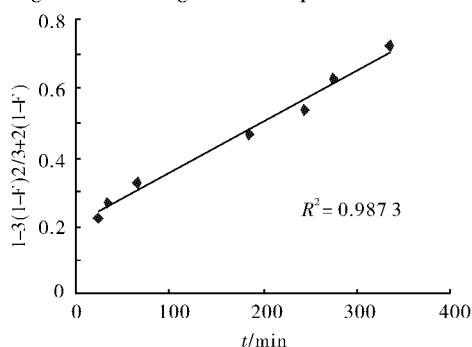


图 3 颗粒扩散拟合曲线

Fig. 3 The fitting curve of particle dispersion

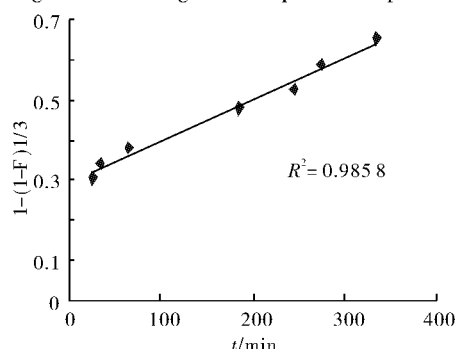


图 4 化学反应拟合曲线

Fig. 4 The fitting curve of chemical reaction

### 3 结 语

a. 对 D001 树脂吸附铁离子的反应机理进行了静态吸附实验研究,在实验条件下用等温吸附模型分析 D001 树脂对铁离子的吸附热力学过程,Langmuir 和 Freundlich 方程均对树脂吸附铁离子的吸附等温线进行很好地拟合,但 Langmuir 模型方程有更高的相关性,能够更好地拟合树脂吸附铁离子的过程, Freundlich 模型方程回归拟合得到

的参数  $n > 1$ ,表明吸附过程很容易进行,D001 树脂对铁离子进行选择性吸附;

b. 根据实验数据计算热力学函数  $\Delta G, \Delta H$  和  $\Delta S$ ,D001 树脂吸附铁离子过程能够自发进行 ( $\Delta G < 0$ ),伴随吸热 ( $\Delta H > 0$ ),熵变 ( $\Delta S > 0$ ) 为正值,进一步从理论上证明了 D001 树脂对铁离子的交换过程是吸热的,增加温度有利于树脂对铁离子的吸附;

c. 准二级动力学模型能够很好拟合 D001 树脂吸附铁离子的过程并且其相关系数在 0.99 以上,根据动边界模型可知 D001 树脂对铁离子的吸附过程主要速率控制过程为颗粒扩散。

### 参考文献:

- [1] 魏而宏.我国硫铁矿制酸现状、存在问题及建议[J].硫酸工业,2002(6):1-4.
- [2] 周玉新,费月秋,宣爱国,等.大孔树脂对副产稀硫酸中铁离子的吸附研究[J].河南化工,2011,23(11):40-43.
- [3] Garcia-delgado R A, Cotoruelo L M, Separ. Equilibrium study of single-solute adsorption of Anionic surfactants with polymeric XAD Resins [J]. Sci Tec, 1992, 27(7): 975.
- [4] Yao Chun Cai. Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data[J]. Separation and Purification Technology,2000,19:237-242.
- [5] 冯孝庭.吸附分离技术[M].北京:化学工业出版社,2000:81-82.
- [6] 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):21-24.
- [7] 郭卓,袁悦介.介孔碳 CMK-3 对苯酚的吸附动力学和热力学研究[J].高等学校化学学报,2007(2):289-292.
- [8] 王宜辰.吸附等温式的理论推导[J].烟台师范学院学报:自然科学版,1993,9(4):77.
- [9] 张绍成.离子交换与吸附方法研究[J].盐湖研究,1994,2(1):74-81.
- [10] 赵坤.离子交换树脂对钼离子的吸附行为及其应用[D].长沙:中南大学化学化工学院,2009.

(下转第 74 页)