

C107e 树脂对重金属离子的吸附行为研究

王佳琳,付秋平*

(贵阳学院 材料科学与工程学院,贵州 贵阳 550005)

摘要:酸性废水对人类健康和环境安全构成严峻威胁。含特定官能团的离子交换树脂可与废水中重金属离子发生交换,从而减去其负面影响。目前,酸性官能团树脂在弱酸介质中对重金属离子的选择吸附性能及吸附动力学暂不明确,因此将含 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的乙酸溶液模拟酸性废水,通过固定床连续流动吸附的方式,考察弱酸阳离子树脂 C107e 的吸附性能和穿透曲线,并用 4 种经验模型进行拟合。结果显示,该树脂在弱酸介质中对 4 种重金属离子具有明显的选择性吸附效果,亲和力排序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。经过 48 h 的吸附, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 的总吸附容量分别为 39.83、38.98、32.00、29.99 mg/g。Thomas、Yoon-Nelson 和 Modified dose-response 模型均能很好地描述 4 种重金属离子的穿透曲线,但适用场景不同。

关键词:重金属;水处理;吸附;穿透曲线;模型拟合

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:0258-3283(2024)12-0062-09

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0310

Study on the Adsorption Behavior of C107e Resin on Heavy Metal Ions WANG Jia-lin, FU Qiu-ping* (School of Materials Science and Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China)

Abstract: Acidic wastewater poses a serious threat to human health and environmental safety. Ion exchange resins with specific functional groups can selectively adsorb and remove heavy metal ions in wastewater, thereby reducing their negative impacts. Currently, the selective adsorption performance and adsorption kinetics of resins with acidic functional groups for heavy metal ions in weak acid media are not clear. Therefore, the acetic acid solution containing Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} was simulated as acidic wastewater. The adsorption performances and breakthrough curves of weak acid cationic resin C107e were investigated by continuous flow adsorption in fixed bed, and four empirical models were used to fit. The results showed that the resin had obvious selective adsorption effect on the four heavy metal ions in weak acid media with the affinity as $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. After 48 hours, the total adsorption capacities of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} were 39.83, 38.98, 32.00 and 29.99 mg/g, respectively. The Thomas, Yoon-Nelson and Modified dose-response models all described the breakthrough curves of the four heavy metal ions well, but the application scenarios were different.

Key words: heavy metal; water treatment; adsorption; breakthrough curve; model fitting

全球人口的持续增长与工业化程度的快速提升,共同导致含重金属的工业废水污染问题日益严重,成为环境保护面临的重大挑战之一^[1-5]。加拿大、中国、南非、美国和澳大利亚进行了世界上大部分的采矿活动和作业^[6]。在进行采矿、选洗、矿渣处置等工序时,会产生一种酸性矿山废水,其中包含 Fe、Cu、Pb、Cd、Al、Ca、Mn、Mg、Zn 等重金属、类金属和硫酸盐,它们加剧了对环境的破坏,并对人类健康带来了不利影响^[7-9]。由酸性矿山废水流经的土壤、地表水不仅严重影响土壤结构、土壤肥力、农业灌溉,还会抑制动植物生存发育、微生物群落和扰乱周边生态环境^[8,10,11]。重金属离子不可被生物降解,会随着食物链在植物、动物、人体中富集,短时间内摄入过量可能导致贫血、神经系统紊乱、组织损伤等^[6,12,13]。

常见的酸性矿山废水处理技术主要有沉淀或混凝沉淀、离子交换、吸附、膜过滤、电化学处理等^[7,13]。这些方法可以有效地去除废水中的金属,但同时存在一定的局限性,如膜分离法中膜污染严重,渗透量低^[1];沉淀法对目标金属离子的选择性较差,得到的是含有多种金属离子的污

收稿日期:2024-05-26;网络首发日期:2024-10-08

基金项目:C107、MTS9100 树脂对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 的吸附行为研究项目(黔教合 KY 字[2022]003 号)。

作者简介:王佳琳(1996-),女,贵州贵阳人,硕士,讲师,主要研究方向为水处理技术。

通讯作者:付秋平,E-mail:taochao5@163.com。

引用本文:王佳琳,付秋平.C107e 树脂对重金属离子的吸附行为研究[J].化学试剂,2024,46(12):62-70。

泥^[14],需要进行进一步的化学稳定化和无害化处理;电化学法操作成本高,不适合分离大量废水中特定的金属离子。相比之下,吸附法由于成本低、操作简单、去除率高的优点受到人们的关注^[15-17]。

利用高效的吸附剂提取重金属对废水处理至关重要^[18]。离子交换树脂具有吸附容量高、吸附速率快、操作简单等特点^[19],利用其对溶液中的不同离子亲和力的差异,可实现选择性吸附^[20]。离子交换树脂通过其官能团(胺基、羧基、磺酸基等)中的阴、阳离子与水溶液中金属离子之间的相互替换,从而实现离子交换或螯合作用^[21],还可以通过静电吸引和配位作用与金属离子结合,从而对不同的金属离子表现出不同的亲和力,达到去除金属离子的效果。漂莱特 C107e 是一种多孔阳离子树脂,含有聚丙烯酸骨架。羧基官能团($-\text{COOH}$,图 1)能为去除金属离子提供吸附点位^[16],此外该树脂不溶于酸性废水,并且羧酸官能团与酸性废水中游离的酸根离子结构相似,在吸附特定金属离子时表现更为稳定,对金属离子的亲和力较高,可应用在实际的工业水处理过程中。目前,工业废水的处理研究一般侧重于强酸介质(如 H_2SO_4 、 HCl 等)中金属离子的提取^[22],利用含有酸性官能团的树脂去除酸性介质中离子的文献报道较少,树脂对弱酸介质中金属离子的选择性吸附性能暂不明晰,有必要开展相关研究。

表 1 C107e 树脂性能参数

Tab.1 Performance parameters of the resin C107e			
项目	参数	项目	参数
类型	阳离子型	官能团	$-\text{COOH}$
骨架	多孔型交联聚丙烯酸	粒径分布	300~1 600 μm (>95%)
外观	球状颗粒	比重	1.17

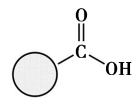


图 1 C107e 树脂官能团示意图

Fig.1 Functional group schematic diagram of the resin C107e

本文以含有羧基官能团的 C107e 树脂作为吸附材料,用含 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的乙酸溶液模拟弱酸性矿山废水进行实验,并通过数学模型对每种金属离子的穿透曲线进行拟合;验证含有酸性功能基团的离子交换树脂对酸性废水中重金属离子选择性吸附的可行性,分析其吸附穿透行为,筛选拟合效果更优的数学模型,提供一

种利用离子交换吸附重金属离子的有效方法,对降低酸性废水中金属污染物的风险有着理论价值和实践意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

S10-3 型数显恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);ES-J200 型分析天平、PHSJ-4F 型 pH 计(上海仪电分析仪器有限公司);BT300-2J 型蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司);BSZ-160 型自动馏分收集器(上海金鹏分析仪器有限公司);AA-7000 型原子吸收光谱仪(日本岛津公司)。

二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、三水合乙酸铅($\text{PbC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸(CH_3COOH)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、硝酸(HNO_3) (上海阿拉丁生化科技股份有限公司),所用试剂均为分析纯。

离子交换树脂 C107e 购自漂莱特公司。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

构建固定床连续流动吸附装置。配制含有 4 种金属离子(Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度分别为 100 mg/L)的乙酸溶液,将 pH 调节至 4.5,用该溶液模拟含有多种金属离子的酸性矿山废水。C107e 树脂经预处理后,量取 2 mL 的湿树脂(以干基计为 0.524 g)固定在柱中。将含有 4 种金属离子的乙酸溶液以 4.4 mL/h 的均匀流速通过充满树脂的固定床柱。柱流出液由自动馏分收集器每小时收集 1 管。用原子吸收光谱仪(AAS)检测流出液样品中各金属离子浓度。为便于原子吸收光谱分析,需要将柱流出液进行 10 倍稀释。

1.2.2 吸附性能评价

提取率($R, \%$)反映了多组分混合溶液中目标组分被有效去除的效率,定义为一段时间内吸附剂的吸附效率^[23,24],见式(1)。

$$R = [1 - (\int_0^t C/C_i dt)/t] \times 100\% \quad (1)$$

通过提取率计算某时刻下树脂的吸附容量 q ,如式(2)所示。

$$q = (C_i V_d R)/m = (1/m) \int_0^t Q(C - C_i) dt \quad (2)$$

式中, C_i 为金属离子初始浓度, mg/L ; C 为金属离子入口浓

度, mg/L ; V_d 为流经固定床的溶液体积, mL ; m 为固定床中树脂的质量(以干基计), g ; Q 为溶液的流速, mL/h ; t 为接触时间, h 。

当固定床流出液中目标组分的浓度接近于初始浓度($C/C_i \geq 0.95$), 视固定床达到吸附饱和, 该点即为吸附饱和点。饱和吸附容量 q_s (mg/g) 由式(3)计算得出。

$$q_s = (1/m) \int_0^{t_s} Q(C - C_i) dt \quad (3)$$

式中, t_s 为达到吸附饱和所需要的时间, min 。

1.2.3 穿透曲线

固定床柱的吸附穿透曲线是多组分混合溶液流经固定床后, 各个组分的出口浓度与入口浓度之比(C/C_i)随床层体积(BV)变化的曲线, 一般呈“S”型, 反映了动态吸附的动力学过程。

绘制穿透曲线可定性的了解树脂的穿透性能, 也可定量的计算出一些参数值。一般将 C/C_i 达到 0.05 时的点定义为穿透点, 穿透时间(Breakthrough time, t_b)为 C/C_i 达到 0.05 时所需的时间。流经固定床的溶液体积为穿透体积(Breakthrough volume, V_b), 穿透时间下吸附剂的吸附容量为穿透吸附容量(Breakthrough capacity, q_b)。穿透时间、穿透吸附容量决定了工业中固定床柱吸附的操作时间, 是评价固定床吸附过程的重要参数^[24]。

1.2.4 穿透曲线模型

用于预测吸附质在固定床上的动态吸附行为的经验模型被称为穿透曲线模型, 它为吸附柱结构参数的设计和优化以及工业生产提供数据支持^[24,25]。常见的模型有 Adams-Bohart 模型、Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型^[26-28]。本研究采用以上 3 种模型和一种改进的剂量响应模型进行拟合预测, 计算出树脂饱和吸附容量(q_m)、50%吸附质穿透所需时间(t_{50})和拟合优度(R^2)等参数, 分析吸附质吸附、穿透的行为。

Adams-Bohart 模型适用于描述本研究出水浓度穿透 WHO 安全饮用标准的过程^[25]。Adams 和 Bohart 在假设吸附等温线为矩形且不可逆, 吸附平衡为连续的前提下建立了该模型^[28,29]。该模型的线性性和非线性方程如式(4)、(5)所示。

$$\ln(C/C_i) = K_{AB} C_i t - (K_{AB} N_0 Z)/v \quad (4)$$

$$C/C_i = e^{K_{AB} C_i t / [e^{(K_{AB} N_0 Z)/v} - 1 + e^{K_{AB} C_i t}]} \quad (5)$$

式中, K_{AB} 为 Adams-Bohart 速率常数, $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{h})$; t 为接触时间, h ; Z 为树脂在柱中的床层深度, cm ; N_0 为最大吸附量, mg/L ; v 为空塔流速, cm/h 。

Thomas 模型假设吸附剂对吸附质的吸附等

温线符合 Langmuir 等温吸附模型, 吸附动力学符合伪二级可逆方程, 吸附不受化学反应的限制, 而是受界面传质控制, 溶质在床层中不涉及轴向扩散^[23,25,27]。该模型的线性性和非线性方程如式(6)、(7)所示。

$$\ln(C_i/C - 1) = (K_{TH}/Q)(q_0 m) - K_{TH} C_i t \quad (6)$$

$$C/C_i = 1/[1 + e^{(K_{TH}/Q)(q_0 m) - K_{TH} C_i t}] \quad (7)$$

式中, K_{TH} 为 Thomas 速率常数, $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{h})$; q_0 为饱和吸附容量, mg/g ; m 为树脂在柱中的质量, g ; Q 为流量, mL/h 。

Yoon-Nelson 模型是对 Thomas 模型的简化, 它不涉及体系中加入的吸附剂、溶液或固定床的相关参数, 假设吸附速率的下降与吸附质被吸附的概率和在吸附剂上的穿透概率成正比, 它可以预测固定床吸附的运行时间^[23,25,27]。该模型所使用的线性性和非线性方程如方程(8)、(9)所示。

$$\ln(C_i/C - 1) = K_{YN} t_{50} - K_{YN} t \quad (8)$$

$$C/C_i = 1/[1 + e^{K_{YN}(t_{50} - t)}] \quad (9)$$

式中, K_{YN} 为 Yoon-Nelson 模型速率常数, h^{-1} ; t_{50} 为 50% 吸附质穿透所需时间, h ; t 为接触时间, h 。

MDR 模型 (Modified dose-response model, MDR) 是由 Thomas 模型修正改良而来的^[24]。与传统的 Thomas 模型或 Adams-Bohart 模型相比, 该模型在穿透曲线中较低或较高时间段上的误差较小, 它可以更好的描述固定床吸附柱的动力学^[30]。该模型所使用的线性性和非线性方程如式(10)、(11)所示。

$$\ln(C_i/C - 1) = a \ln(q_0 m) - a \ln(C_i Q_i) \quad (10)$$

$$C/C_i = 1 - 1/[1 + (C_i Q_i / q_0 m)^a] \quad (11)$$

式中, a 为 MDR 模型无量纲指数; m 为吸附材料的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 吸附性能评价

根据吸附实验结果, 绘制 C107e 树脂在乙酸溶液中吸附 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的穿透曲线, 如图 2 所示。

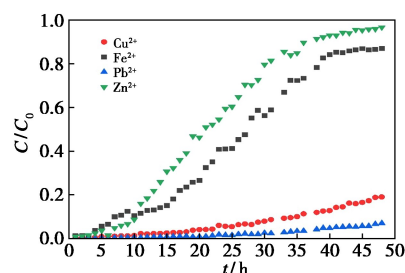


图 2 C107e 吸附重金属离子的穿透曲线

Fig.2 Breakthrough curves of heavy metal ions adsorption by C107e

在床层体积(BV)超过 30.8 mL 之前,即树脂与混合溶液接触时间约 7 h 内,4 种金属离子出口浓度与入口浓度之比(C/C_i)上升缓慢,均小于 0.1。在床层体积<44 mL,即接触时间<10 h,树脂对金属离子的亲和力顺序为 $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Fe^{2+}$ 。当床层体积>44 mL 时,即接触时间>10 h 后, Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 的浓度比迅速上升, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的浓度比仍然缓慢,此时树脂对金属的亲和力大小为 $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Fe^{2+}>Zn^{2+}$ 。

有研究表明,电负性对金属离子的吸附起着优先性;电负性越大,亲和力越强;当电负性相近时,离子半径越小,越优先吸附^[31]。已知 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 的电负性分别是 2.20、1.90、1.83、1.65,电负性大小顺序为 $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Fe^{2+}>Zn^{2+}$,亲和力顺序为 $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Fe^{2+}>Zn^{2+}$,与本实验所得结果一致。

Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 亲和力的变化说明两种离子之间存在竞争吸附,总体而言,树脂对 Fe^{2+} 的亲和力强于对 Zn^{2+} 的亲和力。由于树脂上的吸附点位有限, Fe^{2+} 离子半径和电荷密度均与 Zn^{2+} 的相似,它们会竞争吸附点位。最初, Zn^{2+} 的亲和力强于铁离子,这可能是因为 Zn^{2+} 的电荷密度更高,与树脂上的负电荷之间的静电吸引力更强。然而,随着吸附过程的进行,树脂上的吸附位点逐渐被 Zn^{2+} 占据,导致剩余的 Zn^{2+} 与树脂之间的静电吸引力减弱。同时, Fe^{2+} 增加,它与树脂之间的静电吸引力也随之增强。因此,在吸附后期, Fe^{2+} 的亲和力会逐渐超过 Zn^{2+} ,最终导致 Fe^{2+} 的吸附量大于 Zn^{2+} 。 Pb^{2+} 的离子半径和电荷密度均大于 Cu^{2+} ,结合电负性大小顺序,预测随着吸附时间增加, $Pb^{2+}>Cu^{2+}$ 的这一亲和力顺序不会变化,因此二者不会出现竞争吸附现象。

经过 48 h 的固定床动态吸附实验, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 的浓度比分别为 0.071、0.190、0.870、0.967。实验结束时 Zn^{2+} 的出口浓度接近于初始浓度($C/C_i \approx 0.967$),树脂已被穿透,几乎不具有吸附 Zn^{2+} 的效果。当 Zn^{2+} 的 $C/C_i = 0.95$ 时,吸附接触时间为 43.60 h、流经固定床的体积为 191.85 mL,根据本文定义,此点为吸附饱和点,视为达到吸附饱和。通过式(1)、(2)、(3)计算饱和点下 Zn^{2+} 的吸附饱和参数如表 2 所示,饱和吸附量为 29.90 mg/g,提取率为 76.75%。在有限的流出体积下,除 Zn^{2+} 外的其余金属离子未达到吸附饱和。

表 2 锌离子的吸附饱和参数

Tab.2 Adsorption saturation parameters of zinc ions				
	t_s/h	V_s/mL	$R_s/\%$	$q_s/(mg \cdot g^{-1})$
Zn^{2+}	43.60	191.85	76.75	29.90

穿透点(C/C_i 达到 0.05)如图 3 所示。穿透时间(t_b)、穿透体积(V_b),以及穿透点的提取率(R_b)、吸附容量(q_b)见表 3。 Fe^{2+} 在最短的时间内,吸附 4.64 h 后就达到穿透,穿透吸附量最少,仅为 3.85 mg/g。 Pb^{2+} 达到穿透的时间最长,为 40.57 h,相应地穿透体积最高。同时, Pb^{2+} 穿透时的吸附容量最大,达 33.81 mg/g,约是 Fe^{2+} 的 9 倍。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的穿透吸附容量分别为 18.62、5.91 mg/g。4 种金属离子在穿透点的提取率很高,均超过 98%。

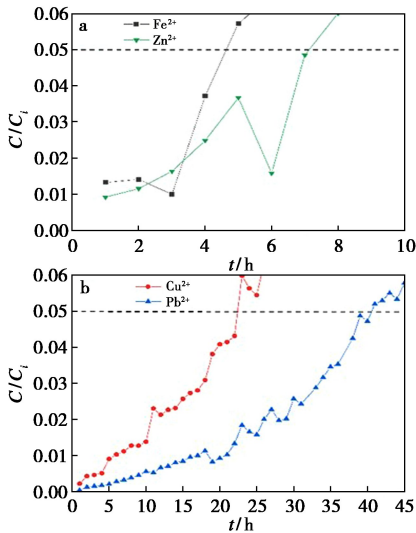


图 3 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} (a)、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} (b) 的提取率随时间变化图

Fig.3 Plot of extraction rates of iron and zinc(a), copper and lead(b) ions over time

表 3 铜、铁、铅、锌离子的吸附穿透参数

Tab.3 Adsorption breakthrough parameters of copper, iron, lead and zinc ions				
	t_b/h	V_b/mL	$R_b/\%$	$q_b/(mg \cdot g^{-1})$
Cu^{2+}	22.41	98.60	98.94	18.62
Fe^{2+}	4.64	20.41	98.82	3.85
Pb^{2+}	40.57	178.52	99.24	33.81
Zn^{2+}	7.13	31.34	98.81	5.91

由于树脂吸附性能有限,随着吸附时间增加,金属离子的提取率会逐渐下降,见图 4。固定床经过 48 h 的吸附后, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 的提取率分别下降了 1.08%、3.18%、19.95%、25.05%。从最终提取率可以看出,树脂对 Pb^{2+} 的吸附效率最高,达到 98.90%,其次分别是 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 。

Pb^{2+} 的总吸附量最高, 为 39.83 mg/g, 与达到吸附饱和的 Zn^{2+} 相差了 9.84 mg/g。

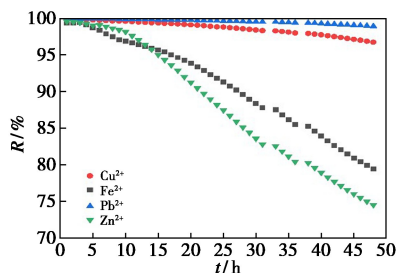


图 4 铁、锌、铜、铅离子的穿透点

Fig.4 Breakthrough points of iron, zinc, copper, lead ions

表 4 铜、铁、铅、锌离子的最终提取率和总吸附容量

Tab.4 Final extraction rate and total adsorption capacity of copper, iron, lead and zinc ions

	$R/\%$	$q_t/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
Cu^{2+}	96.71	38.98
Fe^{2+}	79.39	32.00
Pb^{2+}	98.90	39.83
Zn^{2+}	74.49	29.99

根据式(2), 同一时刻的提取率越高, 吸附容量就越高, 48 h 的提取率及总吸附容量 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。该离子交换树脂对乙酸介质里的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附性能较好, 对 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附性能较差。C107e 含有羧酸官能团, 与乙酸溶液的酸性结构相似, 预测会对重金属离子显示出相似的亲和力^[32], 选择性吸附能力较弱, 但实验结果显示亲和力具有明显差异。重金属离子的提取率随接触时间的增加而降低, 亲和力差的金属离子的提取率将降低得更快。因此在采用离子交换树脂流动吸附重金属离子的实际过程中, 应控制亲和力差的金属离子与树脂的接触时间以达到较高的提取率。

2.2 模型拟合

2.2.1 Adams-Bohart 模型

根据 Adams-Bohart 模型的线性方程式(4), t 为自变量, $\ln(C/C_i)$ 为因变量, $K_{AB} C_i$ 是斜率, 计算所得的参数值如表 5 所示。 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的线性回归系数 R^2 超过 0.9, 而 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 的 R^2 分别为 0.839 和 0.758, 说明实验数据与该模型的拟合结果相关性较差。通过图 5 可以看出, 该模型拟合的曲线呈指数型趋势, 与完整的吸附穿透曲线的“S”型有差别, 不能准确地描述如本实验条件下 Zn^{2+} 浓度比逐渐变化直至接近于 1 的穿透曲线。因此 Adams-Bohart 模型适用于拟合穿透曲线浓度比较低、变化缓慢的部分, 描述吸附穿透的初始

过程, 这与文献中报道的功能化材料固定床吸附饮用水中的 Pb^{2+} 的模型拟合规律一致^[25]。

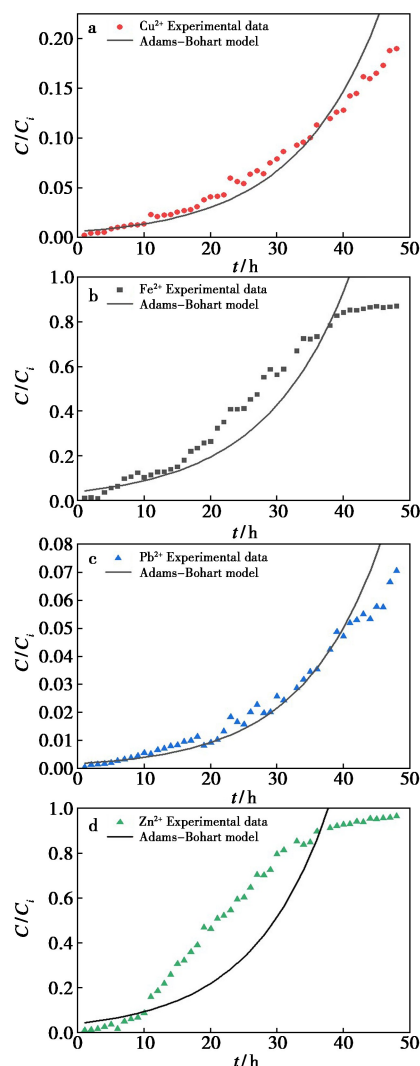


图 5 Adams-Bohart 模型拟合的吸附穿透曲线

Cu^{2+} (a)、 Fe^{2+} (b)、 Pb^{2+} (c)、 Zn^{2+} (d)

Fig.5 Adsorption breakthrough curves Cu^{2+} (a), Fe^{2+} (b), Pb^{2+} (c), Zn^{2+} (d) fitted by Adams-Bohart model

表 5 重金属离子在 Adams-Bohart 模型中的参数值

Tab.5 Parameter values for Adams-Bohart model of heavy metal ions

Ion	R^2	$K_{AB}/(10^{-5} \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{h})^{-1})$	$(N_0 Z/v)/(\text{mg} \cdot \text{h} \cdot \text{L})^{-1}$
Cu^{2+}	0.931	78.58	6 434.01
Fe^{2+}	0.839	77.84	4 086.74
Pb^{2+}	0.919	84.53	7 536.89
Zn^{2+}	0.758	85.63	3 769.59

2.2.2 Thomas 模型

根据 Thomas 模型的线性方程(6) 构建一次函数, t 为自变量, $\ln(C_i/C-1)$ 为因变量, 计算所得的参数值汇总如表 6 所示。Thomas 模型对 4 种金属离子穿透曲线拟合的线性回归系数均超过

0.92,且图 6 显示该模型拟合的穿透曲线与 4 种金属离子实验所得的数据都比较相近。在 Zn^{2+} 的拟合中,模型拟合的穿透曲线的“S”型特征较明显,而在浓度比变化较慢的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的拟合中,该模型拟合的曲线呈指数型,说明该模型的拟合效果较好,可以较为准确的描述不同金属离子各个吸附阶段的穿透曲线。

表 6 重金属离子在 Thomas 模型中的参数值

Tab.6 Parameter values for Thomas model of heavy metal ions

Ion	R^2	$K_{\text{TH}}(10^{-4} \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{mg}))^{-1}$	$q_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
Cu^{2+}	0.942	8.28	51.53
Fe^{2+}	0.962	12.74	23.70
Pb^{2+}	0.923	8.59	62.33
Zn^{2+}	0.962	16.30	19.91

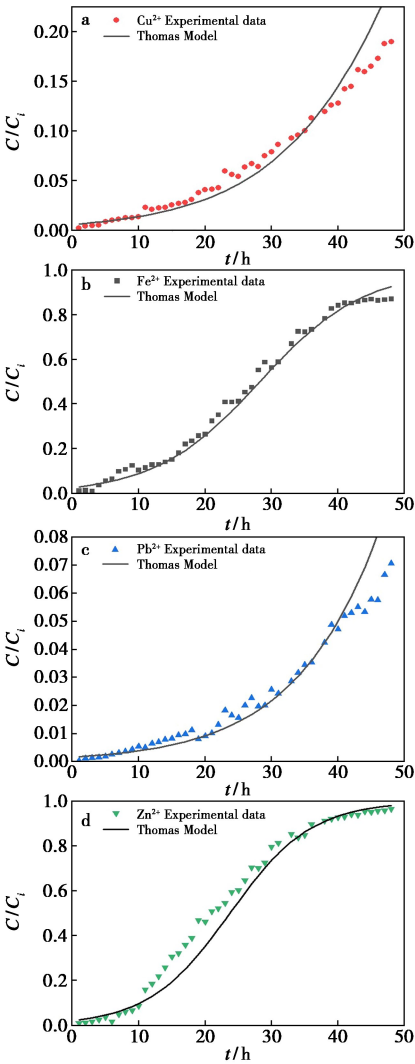


图 6 Thomas 模型拟合的吸附穿透曲线 Cu^{2+} (a)、 Fe^{2+} (b)、 Pb^{2+} (c)、 Zn^{2+} (d)

Fig.6 Adsorption breakthrough curves Cu^{2+} (a), Fe^{2+} (b), Pb^{2+} (c), Zn^{2+} (d) fitted by Thomas model

2.2.3 Yoon-Nelson 模型

Yoon-Nelson 模型是对 Thomas 模型的简化,它可以表达为式 (12) [33]。

$$C/C_i = 1/[e^{(b-dt)} + 1] \quad (12)$$

式中, b 对应 Thomas 模型中的 $K_{\text{TH}} q_0 m/Q$ 和 Yoon-Nelson 模型中的 $K_{\text{YN}} t_{50}$; d 对应 Thomas 模型中的 $K_{\text{TH}} C_i$ 和 Yoon-Nelson 模型中的 K_{YN} 。

因此如表 7、图 7 所见,两者的参数具有不同

表 7 重金属离子在 Yoon-Nelson 模型中的参数值

Tab.7 Parameter values for Yoon-Nelson model of heavy metal ions

Ion	R^2	$K_{\text{YN}}(10^{-2}/\text{h})$	t_{50}/h
Cu^{2+}	0.942	8.29	61.38
Fe^{2+}	0.962	12.75	28.23
Pb^{2+}	0.923	8.60	74.24
Zn^{2+}	0.962	16.32	23.72

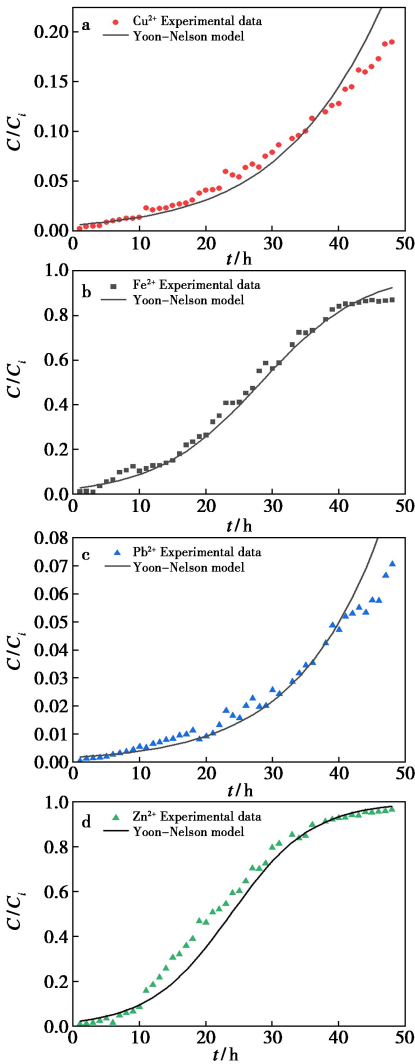


图 7 Yoon-Nelson 模型拟合的吸附穿透曲线 Cu^{2+} (a)、 Fe^{2+} (b)、 Pb^{2+} (c)、 Zn^{2+} (d)

Fig.7 Adsorption breakthrough curves Cu^{2+} (a), Fe^{2+} (b), Pb^{2+} (c), Zn^{2+} (d) fitted by Yoon-Nelson model

的物理意义,但两者的 R^2 相同^[34],说明两种模型的拟合结果是一致的。Yoon-Nelson 模型可以预测出口浓度达初始浓度一半 (50 mg/L) 时所需的时间 (t_{50})。在固定床吸附工艺中,可以通过 t_{50} 来预测在不同出口浓度时可处理的含金属离子的混合溶液体积,为实际吸附工艺的设计提供帮助。

2.2.4 MDR 模型

表 8 重金属离子在 MDR 模型中的参数值

Tab.8 Parameter values for MDR model of heavy metal ions

Ion	R^2	a	$q_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
Cu^{2+}	0.955	1.32	160.69
Fe^{2+}	0.905	1.95	20.12
Pb^{2+}	0.961	1.38	346.07
Zn^{2+}	0.918	2.47	15.22

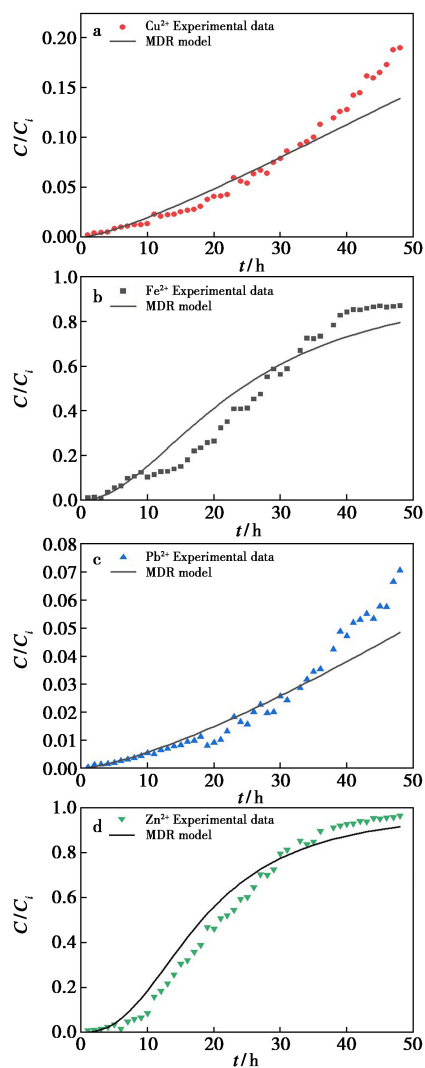


图 8 MDR 模型拟合的吸附穿透曲线 Cu^{2+} (a)、 Fe^{2+} (b)、 Pb^{2+} (c)、 Zn^{2+} (d)

Fig.8 Adsorption breakthrough curves Cu^{2+} (a), Fe^{2+} (b), Pb^{2+} (c), Zn^{2+} (d) fitted by MDR model

根据 MDR 模型的线性方程 (10) 构建 $\ln(C_i/Q_i)$ 为自变量, $\ln(C_i/C-1)$ 为因变量的一次函数, 计算所得的参数值汇总如表 8 所示。4 种金属离子的 R^2 均超过 0.9, 图 8 显示该模型拟合的穿透曲线与 4 种金属离子实验所得的数据都较相近, 且对于 Zn^{2+} 的拟合曲线有较明显的“S”型, 说明该模型拟合效果较好。MDR 模型预测的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 饱和吸附容量远大于 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 。 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的线性相关度分别为 0.955 和 0.961, 比 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 的相关度高 5% 左右, 意味着该模型对低浓度比的穿透曲线拟合效果略优于高浓度比的穿透曲线。

Thomas 模型和 MDR 模型均能通过线性方程预测饱和吸附容量 q_0 。对于本实验条件下视为达到吸附饱和的 Zn^{2+} , Thomas 模型预测的饱和吸附量为 19.91 mg/g, MDR 模型的预测值为 15.22 mg/g, 均与实验测得的饱和吸附量 29.90 mg/g 误差较大。

对比 Adams-Bohart、Thomas、Yoon-Nelson 及 MDR 模型拟合的线性相关系数及拟合的穿透曲线可知: Thomas、Yoon-Nelson 以及 MDR 模型拟合的线性回归系数 $R^2 > 0.9$, 且拟合的曲线与实验条件下的曲线较符合, 均能较好地描述 4 种重金属离子的穿透曲线。Adams-Bohart 模型拟合 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附穿透曲线时效果相对较差, 不适合拟合浓度比变化较快的穿透曲线。Thomas、Yoon-Nelson 模型拟合的 R^2 一致, 拟合的穿透曲线的“S”型特征较明显, 可以更好地描述吸附穿透行为, 因此适用于拟合实验所得的浓度比最终接近于 1、较为完整的穿透曲线。MDR 模型拟合 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的穿透曲线的 R^2 高于 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 的 R^2 5% 左右, 且拟合的曲线与实验所得的曲线更符合, 因此该模型与 Adams-Bohart 模型更适用于拟合吸附穿透曲线的初始部分。Yoon-Nelson 模型能预测给定出口浓度下可处理的含金属离子的废水体积, 可为吸附工艺过程的设计提供帮助。Thomas 和 MDR 模型预测的饱和吸附容量均与实验所得数值的误差较大, 不具备参考价值。

3 结论

C107e 树脂在乙酸介质中吸附 4 种重金属离子的亲和力排序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。经过 48 h 的吸附, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 的总吸附容量达到 39.83、38.98、32.00、29.99 mg/g, 说明该树

脂对以上离子具备良好的选择吸附性能,为后续酸性废水治理提供了新思路。Thomas、Yoon-Nelson 和 MDR 模型均能较好地描述 4 种重金属离子的穿透曲线,但适用场景不同,其中 Yoon-Nelson 模型可预测给定出口浓度下可处理的含金属离子的废水体积,可用于实际吸附工艺设计;MDR 模型适用于拟合穿透曲线的初始部分;Thomas 和 MDR 模型预测的饱和吸附容量均与实验所得数值有较大误差,不具备参考价值。

参考文献:

- [1] 高利亚. 重金属水污染处理方法的研究进展[J]. 化学工程师, 2022, **36**(4): 56-60.
- [2] CHU S, FENG X, LIU C, et al. Advances in chelating resins for adsorption of heavy metal ions[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, **61**(31): 11 309-11 328.
- [3] 董佳伟, 刘雪虎, 张丹丹, 等. 聚马来酸二钠树脂的合成及其对重金属离子的吸附行为和机制[J]. 离子交换与吸附, 2020, **36**(6): 505-519.
- [4] 曹文庚, 王妍妍, 张栋, 等. 工业废水去除重金属技术的研究现状与进展[J]. 中国地质, 2023, **50**(3): 756-776.
- [5] 马立群, 李爽, 王雅珍, 等. 污水中重金属离子吸附材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, **48**(10): 290-293.
- [6] GAIKWAD R W, SONAWANE A V, HAKKE V S, et al. Application of apophyllite and thomsonite natural zeolite as modified adsorbents for the removal of zinc from acid mine drainage[J]. *Chemosphere*, 2024, **350**: 141 095.
- [7] 张浩然, 王士凡, 朱文友, 等. 基于丙烯酸-丙烯酰胺-对苯乙烯磺酸钠的新型磁性水凝胶吸附重金属的研究[J]. 分析试验室, 2022, **41**(3): 273-277.
- [8] 孙锐, 张云云, 花文鑫, 等. 基于 SRB 的升流式厌氧反应器处理 AMD 的探究[J]. 水处理技术, 2024, **50**(1): 100-104.
- [9] CHEN H, AI Y, JIA Y, et al. Effective and simultaneous removal of heavy metals and neutralization of acid mine drainage using an attapulgite-soda residue based adsorbent[J]. *Sci. Total Environ.*, 2022, **843**: 157 120.
- [10] FU W, JI G, CHEN H, et al. Molybdenum sulphide modified chelating resin for toxic metal adsorption from acid mine wastewater[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **251**: 117 407.
- [11] DARAZ U, LI Y, AHMAD I, et al. Remediation technologies for acid mine drainage: Recent trends and future perspectives[J]. *Chemosphere*, 2023, **311**: 137 089.
- [12] 魏婕, 徐铭, 李宏伟. 木质素磺酸钠接枝聚丙烯酸钠树脂的制备及其吸附[J]. 工业水处理, 2021, **41**(10): 72-77.
- [13] 梁莹, 王红梅, 张玲玉, 等. 五种常见重金属的电化学检测研究进展[J]. 分析试验室, 2022, **41**(5): 600-608.
- [14] 徐超, 韩飞, 于世涛. 系列多胺类螯合树脂的合成及其对重金属离子选择性吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2017, **33**(3): 245-259.
- [15] 付秋平, 张海润, 石登红, 等. ZIF-8@SA 对 Pb(II) 的吸附性能和机理研究[J]. 化学试剂, 2022, **44**(5): 697-702.
- [16] 付秋平, 张海润, 罗云, 等. 海藻酸钠/聚乙烯亚胺复合材料对 Pb(II) 的吸附性能研究[J]. 化学试剂, 2022, **44**(10): 1 457-1 462.
- [17] EBERLE S, SCHMALZ V, BÖRNICK H, et al. Natural zeolites for the sorption of ammonium: Breakthrough curve evaluation and modeling[J]. *Molecules*, 2023, **28**(4): 1 614.
- [18] ELFEGHE S, ANWAR S, JAMES L, et al. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions using ion exchange resins with different functional groups[J]. *Canadian J. Chem. Eng.*, 2023, **101**(4): 2 138-2 148.
- [19] 陈宗艺, 张勇, 任嗣利, 等. 离子交换树脂回收酸性溶液中钨的试验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, **51**(6): 8-15; 22.
- [20] 王大铮, 孙懿芮, 徐志坤, 等. 缩聚型 8-羟基喹啉螯合树脂的制备及其 Cu²⁺ 吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2022, **38**(6): 528-537.
- [21] 王佳, 刘建宇, 刘彩琴, 等. 金属氧化物改性离子交换树脂去除水中重金属的研究进展[J]. 化学工程师, 2023, **37**(10): 75-78.
- [22] BEZZINA J P, AMPHLETT J T M, OGDEN M D. Extraction of heavy metals from simulant citrate leachate of sewage sludge by ion exchange[J]. *J. Ion Exchang.*, 2018, **29**(3): 53-59.
- [23] 陈君, 钟静, 林森, 等. 铝基吸附剂固定床分离卤水锂资源过程研究[J]. 无机盐工业, 2023, **55**(1): 64-73.
- [24] 盛冰纯, 于建国, 林森. 铝基锂吸附剂分离高钠型地下卤水锂资源过程研究[J]. 化工学报, 2023, **74**(8): 3 375-3 385.
- [25] 张煜, 左琪, 王宁宁, 等. Fe₃O₄@ZIF-8-DMTD 与 PDA/H-ACF 掺混固定床吸附去除饮用水中的 Pb(II)[J]. 环境科学学报, 2023, **43**(12): 268-275.
- [26] TESFAGIORGIS K, NAVARRO A E, CHEN B M, et al. Simulations of breakthrough curves for fixed-bed column

- adsorption of Cobalt(II) ions on spent tea leaves[J]. *Water Sci. Technol.*, 2020, **81**(**11**) : 2 410-2 421.
- [27] AMPHLETT J T M, SHARRAD C A, FOSTER R I, et al. Ethylenediamine-funtionalized ion exchange resin for uranium recovery from acidic mixed sulphate-chloride media: Initial column loading studies[J]. *J. South African Institute Min. Metal.*, 2018, **118**(**12**) : 1 251-1 257.
- [28] TAVAKOLI H, SEPEHRIAN H, SEMNANI F, et al. Recovery of uranium from UCF liquid waste by anion exchange resin CG-400: Breakthrough curves, elution behavior and modeling studies[J]. *Ann. Nuclear Energ.*, 2013, **54**: 149-153.
- [29] CHU K H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **177**(**1**) : 1 006-1 012.
- [30] YAN G, VIRARAGHAVAN T, CHEN M. A new model for heavy metal removal in a biosorption column[J]. *Adsorp. Sci. Technol.*, 2001, **19**(**1**) : 25-43.
- [31] 戴振茜. 官能团修饰聚合物水凝胶对 Pb(II) 的选择性去除[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2022.
- [32] 关亚铭, 李青云, 唐爱星, 等. 塔宾曲霉 F12 胞外聚合物的提取及其吸附 Pb^{2+} 特性[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2023, **48**(**4**) : 997-1 008.
- [33] BEZZINA J P, RUDER L R, DAWSON R, et al. Ion exchange removal of Cu (II), Fe (II), Pb (II) and Zn (II) from acid extracted sewage sludge-Resin screening in weak acid media[J]. *Water Res.*, 2019, **158**: 257-267.
- [34] CHU K H. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model[J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **380**: 122 513.