

阳离子交换树脂对 NH_4^+ 的吸附热力学与动力学研究*

严伟峰¹ 呼晓明¹ 陈英文¹ 祝社民² 沈树宝^{1*}

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816;

2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要 采用静态吸附法,研究了 NH_4^+ 在阳离子交换树脂上的吸附行为,并从热力学和动力学两方面对吸附过程进行了分析。结果表明, NH_4^+ 为200~1 000 mg/L时,强酸性阳离子交换树脂001×7的 NH_4^+ 吸附容量大于D001、D113树脂;在实验温度下,采用Langmuir吸附等温模式能够更好地描述 NH_4^+ 在001×7树脂上的静态吸附行为,001×7树脂对 NH_4^+ 的交换吸附属于单分子层吸附;常温(25℃)时,001×7树脂吸附 NH_4^+ 过程的焓变(ΔH)大于零,说明 NH_4^+ 进入树脂后与 H^+ 的交换反应为吸热反应,升温有利于反应的进行,此吸附过程的熵变(ΔS)也大于零,说明该离子交换过程属于熵增的过程,此吸附过程的吉布斯自由能变(ΔG)小于零,说明该离子交换过程能够自发进行;吸附动力学研究表明,液膜扩散是001×7树脂对 NH_4^+ 吸附的限速步骤,吸附交换过程符合Lagergren准一级动力学方程;4%(质量分数)NaOH溶液较适合作为001×7树脂的再生液,经过5次再生后,001×7树脂的吸附量只下降了8.8%。

关键词 阳离子交换树脂 NH_4^+ 热力学 动力学

Investigation on kinetics and thermodynamics of removal of NH_4^+ adsorption on cation exchange resin YAN Weifeng¹, HU Xiaoming¹, CHEN Yingwen¹, ZHU Shemin², SHEN Shubao¹. (1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing Jiangsu 211816; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing Jiangsu 210009)

Abstract: The static adsorption experiments were conducted to study the behavior of NH_4^+ adsorption on cation exchange resin from thermodynamics and kinetics aspect. The experimental results showed that, when NH_4^+ ranged 200-1 000 mg/L, the NH_4^+ adsorption capacity of strong-acid cation exchange resin 001×7 was larger than that of D001, D113 resin. The experiment data of NH_4^+ adsorption on 001×7 resin could be well fitted by Langmuir isotherm; the adsorption process belonged to monolayer adsorption reaction; the positive enthalpy change (ΔH) consist with the endothermic ion-exchange process, so increasing the temperature could enhance NH_4^+ adsorption on 001×7 resin. The thermodynamics parameter ($\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$) showed that the adsorption was spontaneous running in which entropy was increased. Kinetic analysis showed that the adsorption rate was mainly governed by liquid film diffusion. The ion-exchange kinetics was tested with the Lagergren (pseudo) first-order and (pseudo) second-order reaction models. The (pseudo) first-order kinetic model provided the best correlation of the experimental data compared to the (pseudo) second-order model; 4% (mass ratio) NaOH was a appropriate solution for 001×7 resin regeneration, the adsorption capability of 001×7 resin reduced 8.8% after five times of regeneration.

Keywords: cation exchange resin; NH_4^+ ; thermodynamics; kinetics

氨氮是工业废水中常见的污染物,大量的含氮废水排入水体极易引起水体的富营养化,严重时还会使水中溶解氧下降,鱼类大量死亡,甚至会导致湖泊灭亡^[1]。目前常用的氨氮废水处理技术包括活性炭或沸石吸附法^[2-3]、空气吹脱法、生物脱氮法^[4-5]、化学沉淀法^[6-7]等,但在实际应用过程中,这些处理方法往往会受到种种因素的制约。如生物脱

氮工艺普遍存在对反应温度和 pH 要求较高、处理周期长等问题;吹脱法需要在较高的 pH 下进行,但当氨氮浓度较低(如<100 mg/L)时,采用该法不经济,且会产生大气污染;化学沉淀法成本高,会产生大量难处理的污泥,易形成二次污染。而离子交换法快速、稳定、容易调控,具有投资少、处理效率高、可对再生液进行回收等特点。

第一作者:严伟峰,男,1988年生,硕士研究生,主要从事废水处理研究工作。* 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 51172107);国家自然科学基金青年基金资助项目(No. 21106072);国家科技支撑计划项目(No. 2012BAE01B03);江苏省环保科研计划项目(No. 2011023)。

近年来,关于离子交换树脂对氨氮的吸附研究还不多。LIN等^[8]研究了pH、初始氨氮浓度及温度对树脂交换容量的影响,并对吸附结果进行了吸附等温模型拟合;CHEN等^[9]研究了竞争性阳离子、腐殖酸及pH对树脂去除氨氮、磷的影响。而关于阳离子交换树脂吸附 NH_4^+ 的热力学与动力学方面的研究还鲜有报道。笔者选用D001、D113、001×7树脂对 NH_4^+ 进行了吸附研究,筛选出较优的树脂后,再从热力学和动力学方面对其吸附 NH_4^+ 的过程进行了分析,以期对树脂在氨氮废水处理技术中的应用提供理论指导与技术支持。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

选用D001、D113、001×7树脂,3者的物理特性见表1。氯化铵及其他试剂均为分析纯。

SHZ-82型水浴恒温振荡器;Lambda 25型紫外—可见分光光度计(美国PerkinElmer公司);DXF-6020型真空干燥箱;BS124S型分析天平。

表1 3种树脂的物理特性
Table 1 Physical characteristics of three resins

项目	D001	D113	001×7
骨架结构	大孔	大孔	凝胶
功能基团	磺酸基	羧基	磺酸基
湿视密度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.75~0.80	0.76~0.80	0.77~0.87
粒径/mm	0.65~0.90	0.45~0.60	0.50~0.60
体积交换容量 ($\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$)	1.7	1.6	1.9

1.2 实验方法

1.2.1 树脂的预处理

将树脂用去离子水浸泡24 h,然后用1 mol/L HCl溶液浸泡24 h,用去离子水洗涤至中性,再用1 mol/L NaOH溶液浸泡24 h,用去离子水洗涤至中性,最后用1 mol/L HCl浸泡24 h,将其转化为氢型,用去离子水洗涤至中性后于60℃真空干燥器中干燥至恒重,备用。

1.2.2 静态吸附实验

准确称取经预处理并干燥至恒重的树脂各0.1 g,置于250 mL的锥形瓶中,加入100 mL NH_4^+ 初始质量浓度(c_0 , mg/L)分别为100、200、500、800、1 000 mg/L的氯化铵溶液。在283、293、303 K下,于恒温振荡器中恒速振荡24 h以上,以确保达到吸附平衡。测定 NH_4^+ 的吸附平衡浓度(c_e , mg/L;用紫外—可见分光光度计在697 nm处测量,下同),按式(1)计算平衡吸附量:

$$Q_e = V(c_0 - c_e)/m \quad (1)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量,mg/g; V 为吸附溶液体积,L; m 为树脂干质量,g。

1.2.3 吸附动力学实验

准确称取0.6 g 001×7树脂,置于锥形瓶中,加入600 mL初始质量浓度为1 000 mg/L的氯化铵溶液,于293 K下恒温振荡,在不同时间段取样分析,测定 NH_4^+ 浓度,直至达到吸附平衡。

2 结果与讨论

2.1 树脂的筛选

考察3种不同型号的树脂对 NH_4^+ 的去除效果,结果见表2所示。

由表2可以看出,001×7树脂对 NH_4^+ 的吸附能力要远大于D113树脂,也略大于D001树脂,这是因为强酸型树脂上的磺酸基团在溶液中的离解能力很强,容易离解出 H^+ ,与溶液中的 NH_4^+ 进行离子交换。因此,以下研究选择001×7树脂,研究其对 NH_4^+ 的吸附行为。

表2 不同型号树脂对 NH_4^+ 的吸附效果比较
Table 2 NH_4^+ adsorption capacity of 3 resins

NH_4^+ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附容量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	D001	D113	001×7
200	27.73	20.30	31.30
500	35.40	25.10	39.00
1 000	41.40	29.90	44.70

2.2 静态吸附实验结果

本研究使用了Freundlich吸附等温模式和Langmuir吸附等温模式^[10-11]对001×7树脂的 NH_4^+ 静态吸附结果进行拟合。

2.2.1 Freundlich吸附等温模式

Freundlich吸附等温模式的函数表达式为:

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2)$$

方程两边同时取对数得:

$$\ln Q_e = (1/n) \ln c_e + \ln K_F \quad (3)$$

式中: K_F 为Freundlich吸附平衡常数; n 为Freundlich强度系数。

采用Freundlich吸附等温模式对001×7树脂的 NH_4^+ 静态吸附过程进行拟合,结果如图1所示,模型拟合参数见表3。

2.2.2 Langmuir吸附等温模式

Langmuir吸附等温模式可表达为:

$$Q_e = (K_L Q_m c_e) / (1 + K_L c_e) \quad (4)$$

整理后得:

$$c_e / Q_e = (1/Q_m) c_e + 1/K_L Q_m \quad (5)$$

表 3 2 种模型的拟合参数
Table 3 Freundlich and Langmuir isotherm parameters for NH_4^+ adsorption on 001×7 resin

温度/K	Freundlich 吸附等温模式			Langmuir 吸附等温模式		
	K_F	n	R^2	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
283	7.682	3.808	0.979 9	0.010 7	48.31	0.997 6
293	8.688	4.034	0.987 0	0.012 5	48.78	0.998 7
303	9.592	4.188	0.996 5	0.012 6	50.76	0.997 9

式中: Q_m 为饱和吸附量, mg/g ; K_L 为与吸附有关的常数, L/mg 。

采用 Langmuir 吸附等温模式对 001×7 树脂的 NH_4^+ 静态吸附过程进行拟合,结果如图 2 所示,模型拟合参数见表 3。

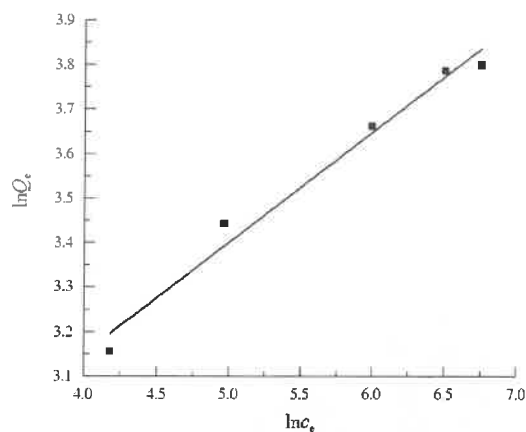


图 1 001×7 树脂吸附 NH_4^+ 的 Freundlich 吸附等温模式拟合

Fig. 1 Freundlich isotherm model of NH_4^+ adsorption on 001×7 resin

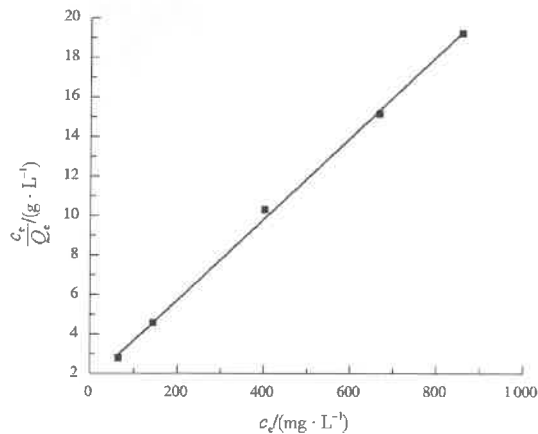


图 2 001×7 树脂吸附 NH_4^+ 的 Langmuir 吸附等温模式拟合

Fig. 2 Langmuir isotherm model of NH_4^+ adsorption on 001×7 resin

由表 3 可知,当温度分别为 283、293、303 K 时,采用 Langmuir 吸附等温模式拟合 001×7 树脂吸附 NH_4^+ 过程所得的 R^2 均比采用 Freundlich 吸附等温模式拟合所得的 R^2 大,前者所得的 R^2 均在 0.997 以上,所以在实验条件下采用 Langmuir 吸附

等温模式能够更好地描述 NH_4^+ 在 001×7 树脂上的静态吸附行为,说明 001×7 树脂对 NH_4^+ 的交换吸附属于单分子层吸附。

2.3 静态热力学性质

吸附过程的吉布斯自由能变($\Delta G, \text{kJ/mol}$)、等量吸附焓变($\Delta H, \text{kJ/mol}$)和熵变($\Delta S, \text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)可由以下热力学公式^[12]计算得出:

$$\lg(Q_e/c_e) = -\Delta H/(2.303RT) + \Delta S/(2.303R) \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

式中: R 为通用气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$,通常取 8.314; T 为热力学反应温度, K 。

以 $\lg(Q_e/c_e)$ 对 $1/T$ 作图,结果如图 3 所示。

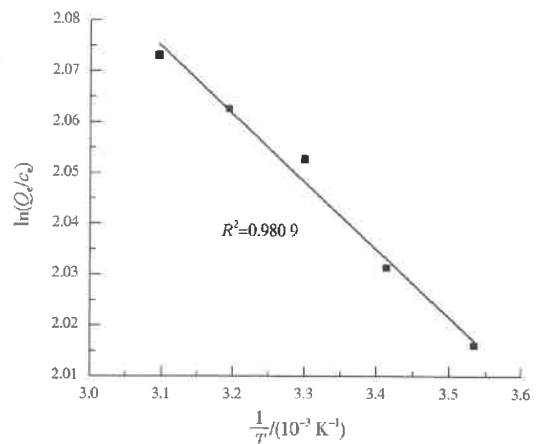


图 3 $\lg(Q_e/c_e)$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 3 Correlation between $\lg(Q_e/c_e)$ and $1/T$

根据图 3,求得常温时(25℃) $\Delta H = 2.554 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 4.764 6 \times 10^{-2} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $\Delta G = -11.64 \text{ kJ/mol}$ 。可见,001×7 树脂吸附 NH_4^+ 过程的 ΔH 大于零,说明 NH_4^+ 进入树脂与 H^+ 的交换反应为吸热反应,升温有利于反应的进行;此吸附过程 ΔS 也大于零,说明该离子交换过程属于熵增^[13]的过程;此吸附过程的 ΔG 小于零,说明该离子交换过程能够自发进行。

2.4 静态动力学性质

2.4.1 控速步骤的确定

动边界模型是目前广泛应用于描述离子交换吸

附行为的模型。强酸性阳离子交换树脂去除 NH_4^+ 的过程可分为3个步骤:(1) NH_4^+ 由溶液经液膜扩散到树脂表面;(2) NH_4^+ 由树脂表面向树脂内部扩散;(3) NH_4^+ 在树脂内活性基位置发生交换反应,即离子交换过程受液膜扩散、颗粒扩散和化学反应3个步骤速度的影响。液膜扩散、颗粒扩散和化学反应方程分别为^[14]:

$$\ln(1-F) = -k_1 t \quad (8)$$

$$1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F) = k_2 t \quad (9)$$

$$1-(1-F)^{1/3} = k_3 t \quad (10)$$

$$F = Q_t / Q_e \quad (11)$$

式中: F 为离子交换度; k_1 、 k_2 、 k_3 分别为某温度(实验中取20℃)下的液膜扩散、颗粒扩散和化学反应的速率常数, min^{-1} ; t 为吸附时间, min ; Q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g 。

利用式(8)至式(10)对001×7树脂吸附 NH_4^+ 过程进行拟合,结果如图4至图6所示。

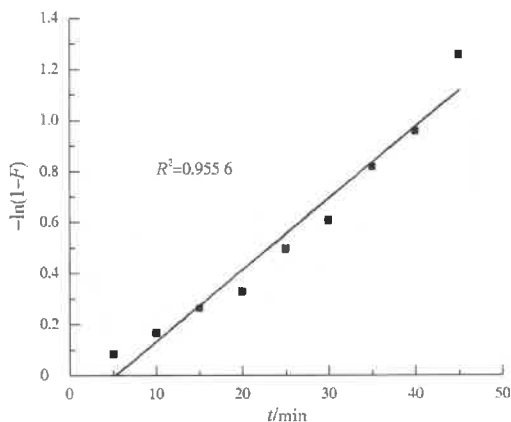


图4 液膜扩散拟合曲线

Fig. 4 Simulated curve of liquid film diffusion

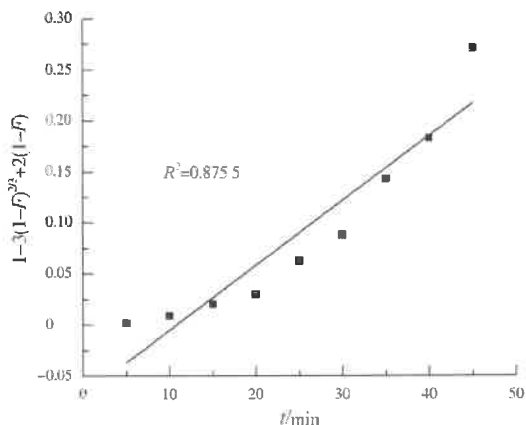


图5 颗粒扩散拟合曲线

Fig. 5 Simulated curve of intra-particle diffusion

从图4至图6可以看出, t 与 $-\ln(1-F)$ 、 $1-$

$(1-F)^{1/3}$ 都具有较好的线性关系,且液膜扩散线性拟合的 R^2 高于颗粒扩散,而由于化学反应一般都很快速,很难成为吸附反应的限速步骤,因此液膜扩散是001×7树脂吸附 NH_4^+ 的限速步骤。

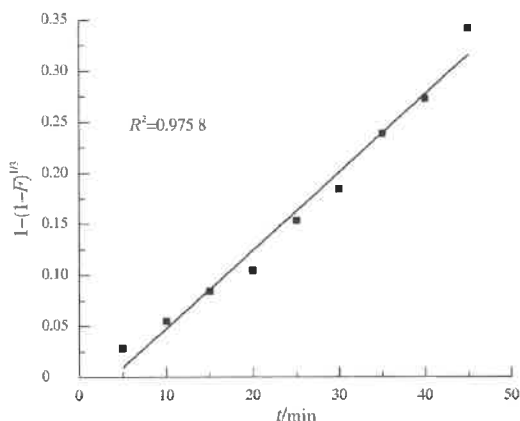


图6 化学反应拟合曲线

Fig. 6 Simulated curve of chemical reaction diffusion

2.4.2 离子交换动力学模型

通常用于描述吸附动力学方程的数学模型有 Lagergren 准一级动力学方程(式12)和准二级动力学方程(式13)^[15-16]:

$$\lg(Q_e - Q_t) / Q_e = -k_4 t / 2.303 \quad (12)$$

$$1 / (Q_e - Q_t) = 1 / Q_e + k_5 t \quad (13)$$

式中: k_4 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_5 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

利用式(12)、式(13)对001×7树脂吸附 NH_4^+ 的动力学过程进行拟合,结果如图7、图8所示。

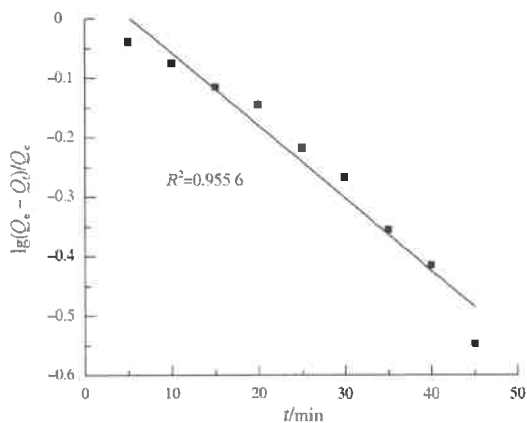


图7 001×7树脂吸附 NH_4^+ 的 Lagergren 准一级动力学方程拟合

Fig. 7 Lagergren pseudo-first-order kinetic mode for NH_4^+ adsorption on 001×7 resin

由图7和图8可见,001×7树脂吸附 NH_4^+ 的动力学过程按 Lagergren 准一级动力学方程的拟合效果($R^2=0.9556$)更好,而采用准二级动力学方程进

表 4 不同再生液对 001×7 树脂的再生效果
Table 4 Regeneration effect of different solution

项目	HCl		NaCl		NaOH	
	1	2	1	2	1	2
NH_4^+ 吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	35.46	32.85	33.7	34.48	34.98	32.46
再生液洗脱 NH_4^+ 量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	6.88	6.66	5.66	5.56	32.04	30.26
再生率/%	19.4	20.3	16.8	16.1	91.6	93.2

表 5 001×7 树脂的吸附、再生实验结果
Table 5 NH_4^+ adsorption capacity of regenerated 001×7 resin

再生次数/次	0	1	2	3	4	5
NH_4^+ 吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	34.87	33.62	32.84	32.46	32.05	31.79

行拟合的偏离相对较大($R^2 = 0.8569$)。因此, 001×7 树脂对 NH_4^+ 的吸附近似于一级反应。

也验证了 NaOH 溶液很适合作为 001×7 树脂的再生液。

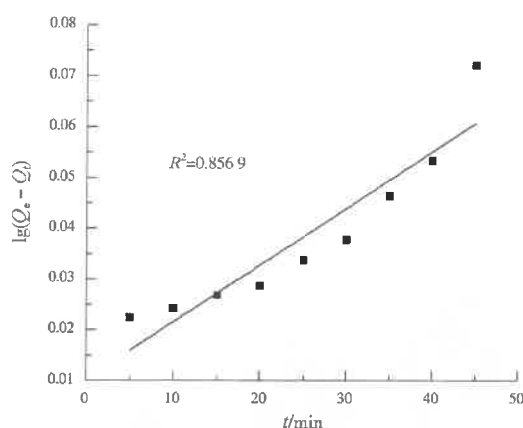


图 8 001×7 树脂吸附 NH_4^+ 的准二级动力学方程拟合
Fig. 8 Pseudo-second-order kinetic mode for NH_4^+ adsorption on 001×7 resin

2.5 树脂的再生实验

称取 5.0 g 001×7 树脂,加入 500 mL 质量浓度为 500 mg/L 的氯化铵溶液,于 293 K 恒温振荡 1 h,取样测定溶液中 NH_4^+ 浓度,计算树脂的 NH_4^+ 吸附量。此后,用砂芯漏斗分离出树脂,水洗后将其转移至锥形瓶中,加入 100 mL 均为 4% (质量分数,下同)的 HCl、NaCl 或 NaOH 溶液,室温振荡 30 min 后,考察 3 种溶液对 001×7 树脂的再生效果(各设 2 组实验),结果如表 4 所示。

由表 4 可看出,HCl、NaCl 溶液对 001×7 树脂的再生效果较差,而 NaOH 溶液的再生效果较好,这是因为 001×7 树脂上吸附的 NH_4^+ 能与 NaOH 溶液中的 OH^- 发生 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应,从而达到树脂的再生目的。因此选择 4% NaOH 溶液作为 001×7 树脂的再生液,进行吸附—再生—吸附实验,实验结果如表 5 所以。

由表 5 可见,经过 5 次再生后,001×7 树脂的吸附量只下降了 8.8%,具有较好的重复使用性能,

3 结 论

(1) NH_4^+ 为 200~1 000 mg/L 时,强酸性的阳离子交换树脂 001×7 的 NH_4^+ 吸附容量大于 D001、D113 树脂。

(2) 在实验温度下,采用 Langmuir 吸附等温模式能够更好地描述 NH_4^+ 在 001×7 树脂上的静态吸附行为,001×7 树脂对 NH_4^+ 的交换吸附属于单分子层吸附。

(3) 常温(25℃)时,001×7 树脂吸附 NH_4^+ 过程的 ΔH 大于零,说明 NH_4^+ 进入树脂后与 H^+ 的交换反应为吸热反应,升温有利于反应的进行;此吸附过程 ΔS 也大于零,说明该离子交换过程属于熵增的过程;此吸附过程的 ΔG 小于零,说明该离子交换过程能够自发进行。

(4) 吸附动力学研究表明,液膜扩散是 001×7 树脂对 NH_4^+ 吸附的限速步骤,吸附交换过程符合 Lagergren 准一级动力学方程。

(5) 4% NaOH 溶液较适合作为 001×7 树脂的再生液,经过 5 次再生后,001×7 树脂的吸附量只下降了 8.8%,具有较好的重复使用性能。

参考文献:

- [1] 赵金香,王兆林,刘燕青. 浅析水体富营养化[J]. 环境科学动态,2003,21(1):28-30.
- [2] 张新颖,吴志超,王志伟,等. 天然斜发沸石粉对溶液中 NH_4^+ 的吸附机理研究[J]. 中国环境科学,2010,30(5):609-614.
- [3] THORNTON A, PEARCE P, PARSONS S A. Ammonium removal from solution using ion exchange on to MesoLite, an equilibrium study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,147(3):883-889.

(下转第 19 页)