

D412树脂对Pb²⁺的吸附性能研究

汪彦

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2025年3月3日; 录用日期: 2025年4月1日; 发布日期: 2025年4月9日

摘要

采用D412树脂吸附溶液中的Pb²⁺, 重点探究了初始浓度、反应时间、pH以及其他离子对该树脂吸附Pb²⁺的影响。结果表明: 该树脂最大吸附量约为186 mg/g, 且在960 min内达到吸附平衡, pH为5或6时吸附性能最佳, 且吸附性能几乎不受其他离子影响, 具有一定的选择性吸附效果。通过对吸附行为的研究, 该过程符合Langmuir吸附等温模型、准二级动力学模型。这为实际废水中Pb²⁺的分离富集提供了有益的理论参考。

关键词

Pb²⁺, D412, 吸附

Study on the Adsorption of Pb²⁺ by D412 Resin

Yan Wang

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Mar. 3rd, 2025; accepted: Apr. 1st, 2025; published: Apr. 9th, 2025

Abstract

This study utilized D412 resin for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions. The effects of initial concentration, reaction time, pH, and coexisting ions on the adsorption efficiency of Pb²⁺ were systematically investigated. The results indicated that the maximum adsorption capacity of the resin reached approximately 186 mg/g, with adsorption equilibrium attained within 960 minutes. Optimal adsorption performance was observed at pH 5-6. Notably, the adsorption capacity remained largely unaffected by the presence of other ions, demonstrating favorable selective adsorption characteristics. Further analysis revealed that the adsorption process followed the Langmuir isotherm model and pseudo-second-order kinetic model. These findings provide valuable

theoretical insights for the separation and enrichment of Pb^{2+} in practical wastewater treatment applications.

Keywords

Pb^{2+} , D412, Adsorption

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铅是一种极为重要的有色金属资源，在工业生产中发挥着不可替代的作用，广泛应用于化工、弹药、合金等多个领域[1]。然而，我国铅资源发展面临多重挑战，首先资源的过度开采导致保障年限显著缩短，资源循环利用效率不高，并且我国铅资源对外依存度高，一直保持在 20% 左右。与此同时，生产过程中的环境污染问题日益突出[2]。这些问题不仅严重制约着铅资源的可持续发展，长此以往更将影响我国经济建设。因此，亟需采取措施，在有效回收利用资源的同时进行对环境的保护，以确保国民经济健康稳定发展。

通过对废水中铅的高效回收和利用，可以大大减缓资源不足问题并解决环境污染影响。针对处理及回收废水中重金属，有以下几种常用的方法，包括沉淀法[3]-[5]、电化学法[6] [7]、物理吸附法[8] [9]、离子交换法[10]等。离子交换法中离子交换树脂具有成本低廉、分离效率高、材料可重复利用等显著优势[11]。杨秀培[12]等人用 D113 阳离子树脂将 Pb^{2+} 浓度为 84.0 mg/L 的废水降至 0.03 mg/L。蔡艳荣[13]等人使用 DK110 树脂分离富集蔬菜中的铅。徐晶晶[14]等人研究了 732 型阳离子交换树脂对铅吸附性能，在最佳条件下，铅的吸附率达到 94.5%。杜容山[15]等人用螯合离子交换树脂柱富集地表水中的痕量铅。

本文选用 D412 树脂对水溶液中的 Pb^{2+} 进行吸附，研究 D412 对 Pb^{2+} 的吸附性能，在静态条件下进行吸附实验，探究 Pb^{2+} 溶液初始浓度、吸附时间、溶液初始 pH 以及共存离子对 D412 吸附 Pb^{2+} 的影响，并使用吸附等温模型和动力学模型对其吸附行为进行拟合及研究，为吸附分离回收 Pb^{2+} 提供了有益的指导。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

材料与试剂：D412 树脂(郑州和成新材料科技有限公司)，硝酸铅、四水合硝酸钙、九水合硝酸铁、六水合硝酸镁等分析纯试剂购于国药集团化学试剂有限公司。

仪器：原子吸收分光光度计(赛默飞世尔科技公司)，智能恒温摇床(上海优普实业有限公司)，超声清洗仪(昆山美美超声仪器有限公司)。

2.2. 树脂的预处理

D412 树脂作为阳离子树脂，是一款氨基磷酸型螯合树脂，其功能基团为氨基以及磷酸基。将 D412 树脂用 4% 的 HCl 溶液浸泡 4 h 后，用去离子水洗至约中性；再通入质量分数为 3% 的 NaOH 溶液并用去离子水洗至中性；最后用质量分数为 4% 的 HCl 溶液浸泡 4 h，再用去离子水洗至中性后将树脂滤干备用。

2.3. 静态吸附实验

于离心管中称取 0.02 g 活化后的 D412 树脂，将其加入 40 mL 配置好的一定浓度的 Pb^{2+} 溶液中，并

使用盐酸或者氢氧化钠调节 pH，在恒温 25℃，转速 250 r/min 的条件下震荡吸附反应一段时间后，取吸附后溶液，用火焰原子吸收分光光度计测定 Pb^{2+} 浓度。并计算吸附量，如下列公式(1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

其中， q_e 为 D412 的平衡吸附量(mg/g)， C_0 为溶液中最初的 Pb^{2+} 质量浓度(mg/L)， C_e 为吸附完成后溶液中 Pb^{2+} 的质量浓度(mg/L)， V 为溶液最初的体积(mL)， m 为称取的吸附剂的质量(g)。

2.3.1. 等温吸附实验

称取等量活化后的 D412 树脂分别加入到初始浓度为 50、100、150、200、400 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中，恒温恒速震荡 24 h，取吸附后上清液，用火焰原子吸收光谱测定溶液中 Pb^{2+} 浓度并计算吸附量，探究 Pb^{2+} 的初始质量浓度对吸附量的影响。

2.3.2. 吸附动力学实验

称取等量活化后的 D412 树脂加入到初始质量浓度为 150 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中，间隔时间取样，取吸附 60、120、300、600、750、960、1440 min 的溶液，并用火焰原子吸收光谱对溶液中的 Pb^{2+} 浓度进行测定，计算吸附量，探究吸附时间对吸附量的影响。

2.3.3. pH 对吸附量的影响

称取等量活化后的 D412 树脂加入到初始质量浓度为 150 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中，分别用 HCl、NaOH 将 pH 调至 2、3、4、5、6，吸附完成后，用火焰原子吸收光谱测定溶液中 Pb^{2+} 浓度并计算吸附量，探究 pH 对吸附量的影响。

2.3.4. 吸附竞争实验

分别配制 Pb^{2+} 与 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 摩尔比为 1:1 的混合溶液，取同等体积溶液加入等量活化后的 D412 树脂，用火焰原子吸收光谱测定吸附后溶液中各离子的浓度，探究其他金属离子对吸附量的影响及其选择吸附性能。

3. 结果与分析

3.1. 等温吸附实验

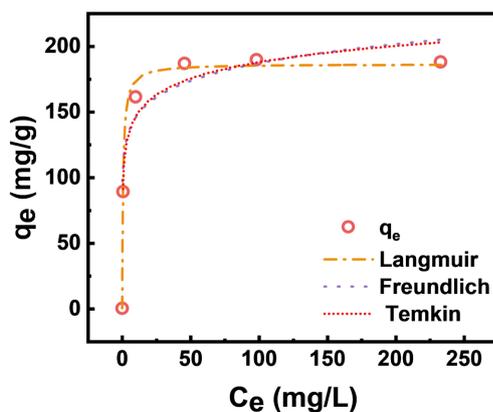


Figure 1. Adsorption isotherm line

图 1. 等温吸附曲线

图 1 为 D412 树脂对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线。由图可知，在 Pb^{2+} 初始浓度逐渐增大的情况下，D412 树

脂对 Pb^{2+} 的吸附量也随之增大, 并在一定浓度下达到吸附饱和状态, 此时的吸附量即为最大吸附量, D412 树脂对 Pb^{2+} 最大吸附量约为 186.9 mg/g。

为了进一步深入探究 D412 树脂对 Pb^{2+} 的吸附方式及其吸附机理, 分别使用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Temkin 模型 3 种吸附模型对测得实验数据进行非线性拟合[16] [17], 其方程分别见公式(2)~(4)。

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$q_e = (RT/b_T) \ln(A_T C_e) \quad (4)$$

式中, q_e 为 D412 在吸附平衡时的 Pb^{2+} 吸附量(mg/g), q_m 为吸附剂的饱和吸附量(mg/g), K_L 为 Langmuir 吸附常数(L/mg), C_e 为吸附平衡时溶液中 Pb^{2+} 的浓度(mg/L); K_F 为 Freundlich 的吸附容量常数, n 为 Freundlich 的吸附强度常数, A_T (L/mg)为最大结合能对应的平衡常数, b_T (g/mg)为 Temkin 的等温相关常数, T 为温度(K), R 为理想气体常数(8.3145 J/mol/K)。

表 1 是三种模型的拟合参数, 由表格中的内容可知, D412 吸附 Pb^{2+} 的吸附行为更符合 Langmuir 模型, 拟合度均高于 Freundlich 模型和 Temkin 模型, 拟合度良好, 得到的 R^2 为 0.99, 说明 D412 树脂吸附 Pb^{2+} 是单分子层的化学吸附, 树脂的功能基团磷酸基上的 H^+ 与溶液中 Pb^{2+} 进行了离子交换作用, 并且 D412 树脂对 Pb^{2+} 的理论最大吸附量为 186.5 mg/g, 与实验结果相吻合。

Table 1. Fitted isothermal parameters for Pb^{2+} absorption by D412

表 1. D412 对 Pb^{2+} 的等温吸附线拟合结果

模型	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$1/K_L$	q_m	R^2	K_F	$1/n$	R^2	A_T	b_T	R^2
	L/mg	mg/g		$\text{mg}^{(n-1)/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$			L/mg	J/mol	
	0.7	186.5	0.9919	113.6	0.1	0.7939	330.3	137.7	0.9000

3.2. 吸附动力学实验

图 2 是 D412 树脂吸附 Pb^{2+} 吸附动力学曲线, 由图可知随时间增加吸附量逐渐增大至平衡状态, 0~300 min 时为第一阶段, 吸附速率较大; 300~960 min 时为第二阶段, 吸附速率逐渐缓慢, 960~1440 min 时为第三阶段, 吸附达到了平衡, 为达到最快的吸附效率, 吸附时间可以控制在 960 min。

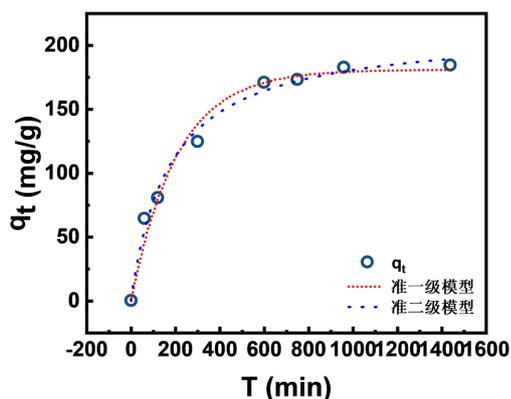


Figure 2. Adsorption kinetics curves

图 2. 吸附动力学曲线

为进一步分析,用准一级模型、准二级模型拟合吸附动力学曲线,方程分别为公式(5)(6)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1' t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

式中 k_1 (min^{-1})为一级吸附速率常数, k_2 ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$)为二级吸附速率常数。

拟合参数见表 2,由拟合结果可知,相较于准一级模型,准二级模型对动力学曲线拟合更好, R^2 约为 0.99 大于准一级的 0.98。拟合结果表明 D412 树脂对 Pb^{2+} 的吸附是化学吸附, D412 对 Pb^{2+} 吸附速率的大小受其自身表面的活性位点数和溶液中 Pb^{2+} 的浓度影响。

Table 2. Fitted kinetic parameters for Pb^{2+} absorption by D412

表 2. D412 对 Pb^{2+} 的吸附动力学拟合结果

模型	准一级模型			准二级模型		
	k_1 min^{-1}	q_e mg/g	R^2	k_2 $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$	q_e mg/g	R^2
	0.005	181.1	0.9791	0.00003	205.0	0.9891

3.3. pH 对吸附量的影响

如图 3 所示为 pH 对吸附量的影响,为防止产生氢氧化铅沉淀,实验将 pH 设定在 2~6 之间。由图可知,当 pH 在 2.0~3.0 范围内,树脂的吸附量大幅度降低,在 pH 为 2.0 时吸附量最低,为 47.6 mg/g ; 当 pH 在 5.0~6.0 之间时,吸附量达到最大,约为 188.0 mg/g 。说明该树脂在极酸的情况下,吸附量会有所下降,这可能是由于溶液中的 H^+ 阻碍了基团中的 H^+ 与 Pb^{2+} 这个离子交换。所以在进行吸附时应将 pH 控制到 5 或 6。

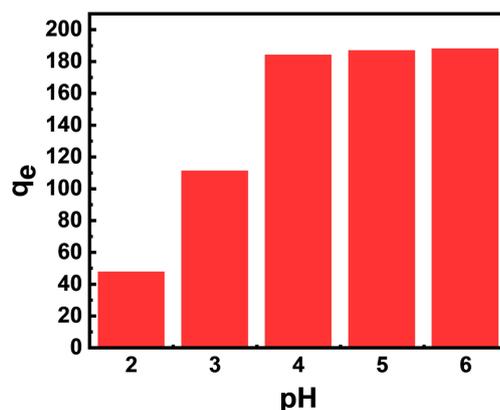


Figure 3. Adsorption isotherm line

图 3. 等温吸附曲线

3.4. 吸附竞争实验

在实际含金属离子的废水中,成分往往更复杂,可能还有其它金属离子和铅离子共存。所以为了进一步探究其他离子对吸附过程的影响,配置复合离子溶液,在其它金属离子与 Pb^{2+} 为 1:1 的情况下对其进行探究。

由图4可知, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 Pb^{2+} 的吸附几乎没有任何影响, 吸附量仍然保持在180 mg/g左右, 并且在吸附过程中树脂几乎不吸附 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。虽然 Fe^{3+} 对D412吸附 Pb^{2+} 的吸附量的影响较大。在pH的探究过程中, 将吸附的最佳pH设定在5或6, 而 Fe^{3+} 在pH为4的时候, 就已经完全沉淀, 所以在实际操作过程中, 调节pH值时, 废水中的 Fe^{3+} 已经形成沉淀。所以D412能够在其他离子如 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在的情况下, 对 Pb^{2+} 进行分离和富集, 达到资源回收利用的目的。

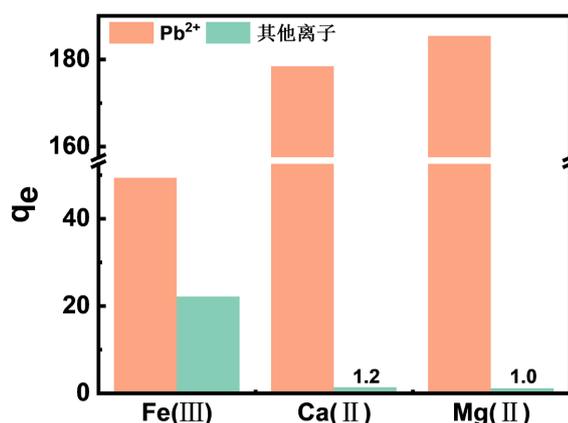


Figure 4. Competitive adsorption experiments
图4. 竞争吸附实验

4. 结论

(1) 以阳离子树脂D412为吸附剂, 对水溶液中的 Pb^{2+} 进行吸附, 用吸附等温模型和动力学模型对其实验结果进行拟合, 得到的吸附等温曲线符合Langmuir模型, 动力学曲线符合准二级动力学模型, 表明该吸附过程为化学吸附, 并且得到最大吸附量约186 mg/g, 在960 min时达到吸附平衡, 初始pH为5或6时最佳的实验结果。

(2) 当有其他离子同时存在时, 如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在对 Pb^{2+} 的吸附几乎没有任何影响, Fe^{3+} 对D412吸附 Pb^{2+} 的吸附量的影响相对较大。但在实际操作过程中, 调节至最佳吸附pH值时, Fe^{3+} 已完全沉淀。所以D412能够在其他离子如 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在的情况下, 对 Pb^{2+} 进行分离和富集, 达到资源回收利用的目的。

基金项目

湖北省自然科学基金创新团队项目(2021CFA032)。

参考文献

- [1] 奚牲. 铅的储量、生产、消费、贸易基本状况[J]. 中国金属通报, 2007(15): 31-32.
- [2] 顾亚, 王建平, 王修, 等. 我国铅资源开发现状和可持续发展建议[J]. 资源与产业, 2018, 20(1): 39-46.
- [3] 王绍文. 中和沉淀法处理重金属废水的实践与发展[J]. 环境工程, 1993, 11(5): 13-18.
- [4] 刘唯衡, 刘劲松. 氢氧化钙-石英砂共沉淀处理含铜废水集成系统研究[J]. 轻工科技, 2019, 35(1): 88-89, 111.
- [5] 楼江鹏. 探究化学沉淀法处理含重金属废水[J]. 冶金与材料, 2019, 39(5): 40, 42.
- [6] 赵诚, 张天芳, 彭铮, 等. 高效催化电解法处理酸性重金属废水工艺的研究[J]. 湖南有色金属, 2020, 36(3): 51-55.
- [7] 魏喆, 魏立安, 张秋根. 铁碳微电解法处理有机硅单体合成中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 废水的研究[J]. 材料保护, 2020, 53(2): 144-147, 166.

-
- [8] 胡智涛. 吸附法处理重金属废水污染的研究进展[J]. 当代化工研究, 2023(7): 21-23.
- [9] Paulino, A.T., Santos, L.B. and Nozaki, J. (2008) Removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Fe^{3+} from Battery Manufacture Wastewater by Chitosan Produced from Silkworm Chrysalides as a Low-Cost Adsorbent. *Reactive and Functional Polymers*, **68**, 634-642. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.10.028>
- [10] 胡海华, 韩玉, 钟世华. 离子交换与吸附树脂对重金属废水处理的研究进展[J]. 精细化工中间体, 2019, 49(4): 1-4, 40.
- [11] 蔡艳荣, 刘鑫. 大孔螯合树脂 HZ401 吸附去除废水中的铅[J]. 化学研究, 2018, 29(1): 43-48.
- [12] 杨秀培, 晋玉秀, 蔡铎昌. 大孔阳离子交换树脂治理实验室废水中铜和铅的研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2008, 45(5): 1199-1202.
- [13] 蔡艳荣, 孙全敏. 大孔树脂富集-火焰原子吸收法测定蔬菜中的铅和镉[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(4): 265-268, 277.
- [14] 徐晶晶, 张岩. 732 型大孔阳离子交换树脂对铅吸附性能的研究[J]. 食品与机械, 2012, 28(2): 48-51.
- [15] 杜容山, 王咏梅, 宋笑飞. 螯合树脂在线富集火焰原子吸收法测定痕量铅和镉[J]. 分析科学学报, 2012, 28(4): 564-566.
- [16] Langmuir, I. (2002) The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **40**, 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [17] Duan, Y., Liu, F., Liu, X. and Li, M. (2024) Removal of Cr(VI) by Glutaraldehyde-Crosslinked Chitosan Encapsulating Microscale Zero-Valent Iron: Synthesis, Mechanism, and Longevity. *Journal of Environmental Sciences*, **142**, 115-128. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.07.005>