

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.006

胺型腰果酚醛树脂对 Ag^+ 的吸附*

刘小英¹ 陈钦慧² 郑燕玉^{1**}

(1. 泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州, 362000; 2. 福建师范大学材料科学与工程学院, 福州, 350007)

摘 要 制备了 3 种胺型腰果酚醛树脂(二乙撑三胺型腰果酚醛树脂(PCD)、己二胺型腰果酚醛树脂(PCE)、己二胺型腰果酚醛树脂(PCH)),采用 XPS(X-射线光电子能谱仪)、EA(元素分析仪)、FTIR(傅利叶变换红外光谱分析仪)等手段研究了其结构特征,并考察了其对水溶液中 Ag^+ 的吸附行为和机理.结果表明,3 种树脂对 Ag^+ 有较高的吸附量和吸附作用;在 pH 值为 5.5 的条件下,树脂对 Ag^+ 的吸附效果最佳;2 h 内吸附达到平衡;吸附行为均符合 Lagergren 准二级速率方程;树脂对 Ag^+ 的吸附均符合 Langmuir 等温吸附方程;吸附反应为自发吸热和熵增的过程;可溶性无机盐对树脂吸附 Ag^+ 的影响不大;推测其吸附机理是树脂上胺基、羟基与 Ag^+ 发生较强的配位作用和较弱的离子交换作用的化学吸附为主.吸附 Ag^+ 后的树脂可用硝酸脱附再生;树脂循环使用 4 次后,吸附率和脱附率仍大于 90%.

关键词 胺型腰果酚醛树脂, Ag^+ , 吸附动力学, 吸附热力学, 吸附机理.

Adsorption of Ag^+ onto cardanol aldehyde-amine resins

LIU Xiaoying¹ CHEN Qinhu² ZHENG Yanyu^{1**}

(1. College of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, 362000, China;

2. College of Material Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou, 350007, China)

Abstract: Three types of cardanol aldehyde-amine resins, cardanol aldehyde-diethylenetriamine (PCD), cardanol aldehyde-1,2-ethanediamine (PCE), and cardanol aldehyde-1,6-hexanediamine (PCH), were prepared by the condensation of cardanol aldehyde resin with diethylenetriamine, 1,2-ethanediamine, and 1,6-hexanediamine, respectively. Their surface structure was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Elemental analysis (EA), and Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR). In addition, adsorption mechanism of Ag^+ in water was also studied by using these cardanol aldehyde-amine resins as adsorbents. Results indicated that the three cardanol aldehyde-amine resins had high adsorption capacity for Ag^+ . Specifically, the adsorption capacity of Ag^+ reached maximum at pH 5.5, and adsorption equilibrium was reached within 2 hours. Additionally, the adsorption behavior of the cardanol aldehyde-amine resins was well fitted with the Langmuir isotherm. Further results showed that the adsorption kinetics could be well described with the pseudo-second-order kinetic model. And thermodynamic studies revealed that the adsorption process of Ag^+ was endothermic ($\Delta H > 0$), entropy favored ($\Delta S > 0$), and spontaneous ($\Delta G < 0$). Inorganic salts in the solution had little effect on the adsorption capacities of Ag^+ . The adsorption mechanism of Ag^+ was mainly attributed to chemical adsorption, that is, Ag^+ would coordinate strongly with amino group or hydroxyl group, and exchanged weakly with amino group in resins. Moreover, the desorption and regeneration processes were easy to carry out using a nitric acid solution. The adsorption-desorption efficiency of the resin was over 90% after four recycle.

2014 年 1 月 7 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(51103024);福建省教育厅科技项目(JK2012039);泉州市科技项目(2013Z41)资助.

** 通讯联系人, Tel: 15906068818; E-mail: yy410529@163.com

Keywords: cardanol aldehyde-amine resin, Ag⁺, adsorption kinetics, adsorption thermodynamics, adsorption mechanism.

贵金属银被广泛应用于化工、医药、电子、摄影、航空以及科研等领域,然而生产过程中大量排放的含银废水和废渣,使得水体和土壤中银积累加剧.银本身的毒害性和不易降解性,使其被定性为环境优先污染物^[1-3].当前处理银污染的方法主要有化学沉淀法、电解法、置换法、离子交换法和吸附法等,其中吸附法具有操作简便、成本低廉、吸附容量大等优点^[4-6].目前,活性炭、硅胶、天然黏土矿物、螯合树脂、纳米材料和生物材料等作为吸附剂被广泛用于分离富集废水中银离子^[7-12].由于银自然资源缺乏,又是一种污染元素,因此研究开发廉价、高效的吸附剂在贵金属回收及环境保护等方面具有重要意义.

胺型酚醛树脂因其对贵金属离子及过渡金属离子具有较强的配位能力和较好的氢键作用,为优良的吸附材料,并在去除金属离子方面显示出优异的性能^[13-14],用于水处理、分析、冶金、海洋资源利用等领域.目前,该类树脂文献报道较多的是将含氮配位原子的功能基团悬挂于酚醛树脂高分子骨架,并对多种金属离子的吸附性能进行研究^[15-16],但关于吸附机理的报道较少.腰果壳液的主成分为腰果酚,其天然资源丰富,廉价易得.近期研究表明,由腰果酚与甲醛、乙二胺反应制得的乙二胺型腰果酚醛树脂对水中重金属离子 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺有良好的吸附性能,且易脱附^[17].

本文以 3 种胺型腰果酚醛树脂为吸附剂对水中贵金属离子 Ag⁺ 进行吸附研究,探讨了有机胺种类、溶液 pH 值、吸附时间、初始 Ag⁺ 浓度、吸附温度等因素对吸附性能的影响,并探究了其吸附机理,既为含银废水处理提供廉价方法,又为腰果酚利用开辟新途径.

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司),AVATAR-360 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),ESCA Lab250 型 X 射线光电子能谱仪(赛默飞世尔科技有限公司),WFX-110A 型火焰原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司),THZ-C 型恒温振荡器(上海衡平仪器仪表厂),PHS-3C 型酸度计(上海理达仪器厂);腰果酚(CNSL,市售品,福州土产品市场),Ag⁺ 标液(AgNO₃ 标准储备液 C_{Ag+} 为 1000 mg·L⁻¹,分析纯,上海睿齐实业有限公司),37% 甲醛、乙二胺、二乙撑三胺、己二胺、氨水和硝酸(分析纯,上海联试化工试剂有限公司).

1.2 胺型腰果酚醛树脂的制备

参照文献[17]的制备方法,将腰果酚、37% 甲醛按物质的量比 1:1.1 加至附有搅拌器、温度计和冷凝管的三颈烧瓶中,氨水催化剂作用下,于 80—90 °C 下反应 50 min 后,再逐滴加入一定量的有机胺(胺与酚物质的量比为 0.35:1),回流脱水 1 h 后,继续升温至 130—135 °C 反应 1 h 为终点,冷却,得棕红色黏稠液;产物水洗至中性,150 °C 烘 2 h 后,得 3 种棕褐色树脂即二乙撑三胺型腰果酚醛树脂(PCD)、乙二胺型腰果酚醛树脂(PCE)和己二胺型腰果酚醛树脂(PCH).所得树脂经水洗、无水乙醇抽提 10 h 后,真空干燥 24 h(102 °C,0.09 MPa),用于光电子能谱和元素分析测定.树脂溶胀度测定方法见参考文献[20].

1.3 吸附实验

分别称取一定量的 3 种树脂置于碘量瓶中,加入一定浓度的 Ag⁺ 标液,于设定的温度下进行振荡吸附后移取溶液,用火焰原子吸收分光光度法测定剩余的 Ag⁺ 浓度.按照下式计算吸附量 Q (mmol·g⁻¹).

$$Q = (C_0 - C) \times V / M$$

式中, Q 为树脂对 Ag⁺ 的吸附量 (mmol·g⁻¹); C 为吸附后溶液中 Ag⁺ 浓度 (mmol·L⁻¹); C_0 为吸附前溶液中 Ag⁺ 浓度 (mmol·L⁻¹); V 为溶液的体积 (L); M 为树脂的质量 (g).

1.4 吸附机理研究

红外光谱分析 (FTIR): 吸附 Ag⁺ 后的树脂,经过滤、洗涤、无水乙醇抽提和真空干燥后,用 KBr 压片法进行红外光谱分析.

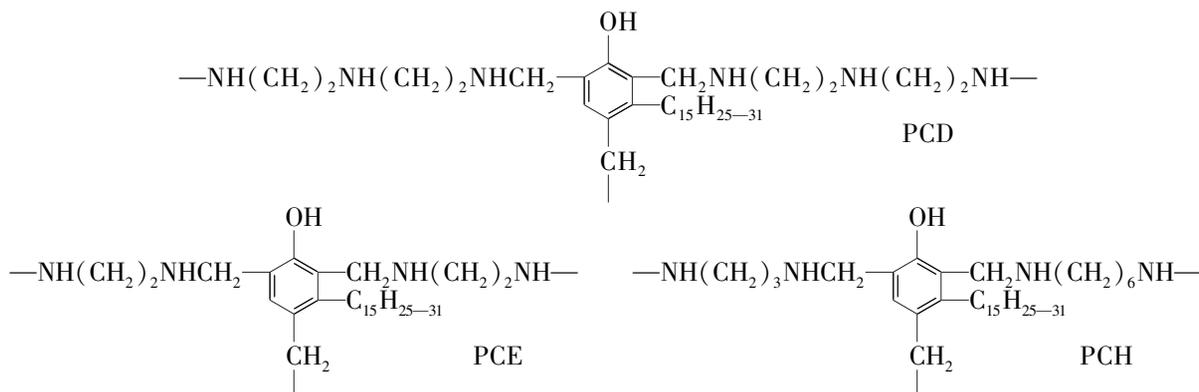
X 射线光电子能谱分析 (XPS): 吸附 Ag⁺ 后的树脂,经过滤、洗涤、无水乙醇抽提和真空干燥后,采

用 X 射线光电子能谱仪进行分析.测试条件:激光源 Al 靶,光斑为 500 μm ,功率 15 kV \times 150 W,分析室本底真空度 10^{-7} Pa.

2 结果与讨论

2.1 树脂的物化特征

胺型腰果酚醛树脂由腰果酚、甲醛与多元有机胺缩聚反应所制得,是一类含有胺基、羟基基团的交联型^[18]吸附树脂.本文制备的胺型腰果酚醛树脂的化学结构式如下:



通过 XPS 研究 PCD、PCE 和 PCH 树脂的表面化学组成和表面能态,结果见图 1.XPS 谱图分析表明,各树脂的主要组成元素是 C、N 和 O,并且 C_{1s} 、 N_{1s} 和 O_{1s} 电子在 XPS 谱上都只有 1 个峰,说明各树脂表面所有的 C、N 和 O 原子基本是处于同一化学环境中.元素分析(EA)结果显示,PCD、PCE 和 PCH 树脂的 N(O)含量分别为 1.64%(9.55%)、1.51%(7.87%)和 1.42%(7.72%),可得胺基(羟基)基团含量分别为 $1.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($6.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $1.1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($4.9 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)和 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($4.8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

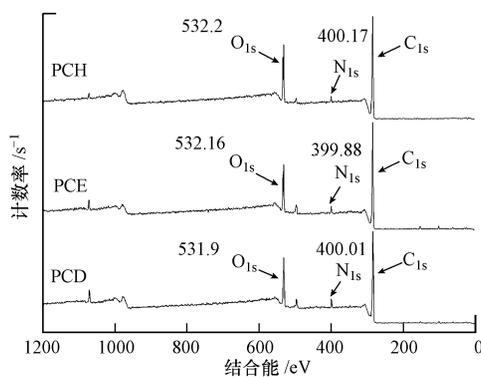


图 1 PCD、PCE 和 PCH 的 XPS 全谱图

Fig.1 XPS spectra of PCD, PCE, and PCH resins

2.2 树脂的溶胀性能

高分子吸附树脂的溶胀性能是影响吸附性能的重要因素^[19],溶胀可以增大树脂大分子骨架间的空隙,使得溶剂小分子易扩散入树脂内部,可提高金属离子在树脂内的吸附速率,有利于提高树脂功能基团的利用率,从而提高树脂对金属离子的吸附性能.胺型腰果酚醛树脂在溶剂中的溶胀性能与其结构密切相关,3 种树脂在各溶剂的溶胀性能(用溶胀度衡量)如表 1 和表 2 所示.从表 1 可以看出,同一温度下 3 种树脂在有机溶剂中的溶胀性能不同,树脂在无水乙醇中的溶胀度最大,在正己烷中的溶胀度最小,即同一树脂在极性溶剂中的溶胀度比在非极性溶剂中的大,这是由于树脂结构中含有胺基、羟基等极性基团,与极性溶剂有更好的亲和作用所致.从表 2 可知,随着温度的升高,3 种树脂在水中的溶胀度增大.因为温度越高,溶剂水的分子运动越激烈,有利于溶剂小分子向树脂内部扩散,从而提高了树脂的溶胀性能.此外,3 种树脂在同一溶剂的溶胀性能为 PCD>PCE>PCH,可能是树脂的分子结构不同所致.

表 1 3 种树脂在不同溶剂中的溶胀性能(298 K)

Table 1 Swelling properties of three resins in different solvents

树脂	CHCl_3	THF	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	C_6H_{12}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
PCD	1.16	1.17	1.08	1.12	1.00	1.24
PCE	1.12	1.14	1.06	1.08	1.00	1.18
PCH	1.08	1.10	1.04	1.07	1.00	1.12

表 2 不同温度下 3 种树脂在水中的溶胀性能

Table 2 Swelling properties of three resins in water at different temperatures

树脂	293 K	298 K	303 K	313 K
PCD	1.04	1.07	1.13	1.18
PCE	1.02	1.04	1.08	1.12
PCH	1.00	1.02	1.05	1.08

2.3 溶液 pH 值对树脂吸附 Ag^+ 的影响

称取 50.0 mg 各树脂 7 份置于碘量瓶中,分别加入 100 mL Ag^+ 标液($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),在 pH 值分别为 2、3、4、5、5.5、6、7,298 K 下振荡至吸附平衡,测定 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附量,结果见图 2。从图 2 可以看出,溶液酸度对吸附量影响较大,吸附量随着 pH 值的增加先增加后降低,当 pH 值为 5.5 时 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附量达到最大;pH 值大于 5.5 时吸附量有所降低。pH 值较低时,氢离子易与 Ag^+ 竞争树脂上的活性吸附位点^[21],减少了树脂对 Ag^+ 的吸附。pH 值增大时,树脂上胺基质子化作用降低,且羟基易解离成氧负离子,提高了吸附位点的活性,促进了树脂对 Ag^+ 的吸附。pH 值过高时,金属离子易水解形成沉淀^[22],不利于吸附,树脂对 Ag^+ 的吸附量反而减少。

2.4 吸附时间对树脂吸附 Ag^+ 的影响及吸附动力学

称取 50.0 mg 树脂置于碘量瓶中,加水充分溶胀后,再加入 Ag^+ 标液,溶液 pH 值为 5.5 下 298 K 恒温振荡,通过改变吸附时间,研究 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附动力学行为,实验结果见图 3。

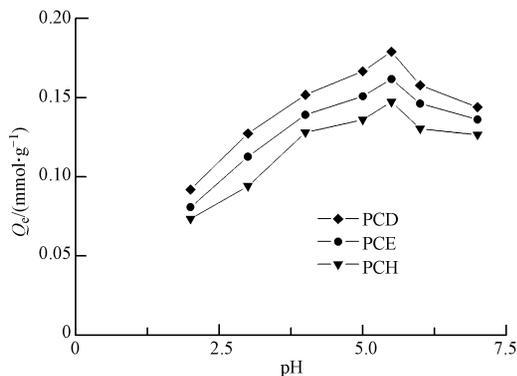
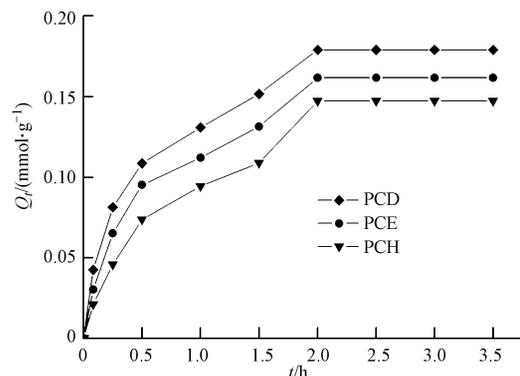
图 2 pH 值对 3 种树脂吸附 Ag^+ 的影响Fig.2 Effect of pH on adsorption of Ag^+ onto three resins图 3 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附动力学曲线Fig.3 Adsorption kinetics curves of Ag^+ onto three resins

图 3 显示,3 种树脂对 Ag^+ 的吸附动力学曲线的吸附特征相似,吸附前 30 min,吸附量迅速增加,其值超过总吸附量的 50%,吸附速率较快;30 min—2 h 之间吸附量增加较为缓慢,吸附速率较慢;2 h 后吸附量不再增加,说明吸附已达到平衡。这些现象可能是由于开始阶段树脂中含有大量的胺基、羟基基团,使其对 Ag^+ 的吸附量迅速增加;而随着树脂上的可用功能基团含量不断减少,吸附量缓慢增加且逐渐趋于平衡。同时看出,3 种树脂对 Ag^+ 均具有较高的吸附量,且吸附量为 $\text{PCD} > \text{PCE} > \text{PCH}$,这与 3 种树脂所含的羟基、胺基基团数目及它们的溶胀度依次减少一致。

为研究树脂的吸附行为,分别通过 Lagergren 准一级吸附动力学方程(式 1)、Lagergren 准二级吸附动力学方程(式 2)和液膜扩散方程(式 3)、颗粒内扩散方程(式 4)拟合实验数据,结果见表 3 和表 4。

$$\text{Lagergren 准一级吸附动力学方程: } \lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (1)$$

$$\text{Lagergren 准二级吸附动力学方程: } t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad h = k_2 Q_e^2 \quad (2)$$

$$\text{液膜扩散方程: } -\ln(1 - Q_t/Q_e) = k_3 t \quad (3)$$

$$\text{颗粒内扩散方程: } Q_t = k_4 t^{1/2} \quad (4)$$

式中, t 为吸附时间 (min); Q_e 为树脂对 Ag^+ 的平衡吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_t 为吸附时间 t 时树脂对 Ag^+ 的吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), k_3 (min^{-1}), k_4 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) 为吸附速率常数; h ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 为初始吸附速率常数。

表 3 3 种树脂吸附 Ag^+ 的动力学方程

Table 3 Kinetic equations of adsorption of Ag^+ onto three resins

树脂	准一级吸附动力学方程	准二级吸附动力学方程	液膜扩散方程	颗粒内扩散方程
PCD	$\lg(Q_e - Q_t) = -0.829 - 0.0084t$	$t/Q_t = 100.6 + 5.639t$	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0178t + 0.289$	$Q_t = 0.0144t^{1/2} + 0.0197$
PCE	$\lg(Q_e - Q_t) = -0.862 - 0.0076t$	$t/Q_t = 136.7 + 6.233t$	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0162t + 0.247$	$Q_t = 0.0134t^{1/2} + 0.0095$
PCH	$\lg(Q_e - Q_t) = -0.881 - 0.0063t$	$t/Q_t = 210.6 + 6.908t$	$-\ln(1 - Q_t/Q_e) = 0.0136t + 0.174$	$Q_t = 0.0121t^{1/2} - 0.0010$

表 4 3 种树脂吸附 Ag^+ 的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of adsorption of Ag^+ onto three resins

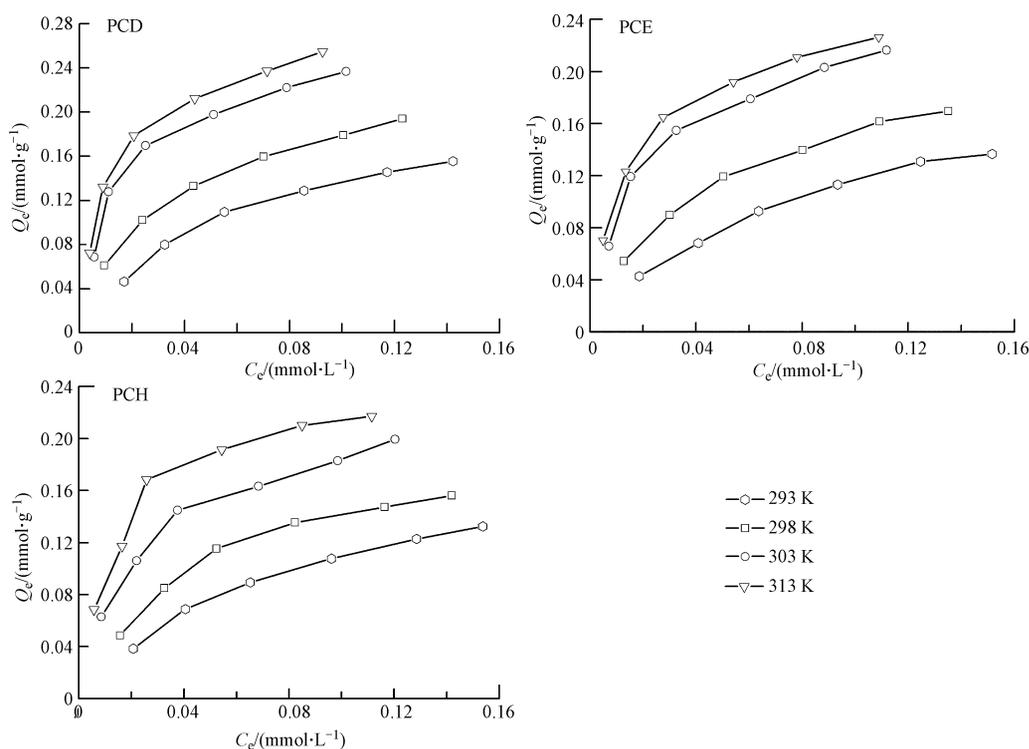
树脂	准一级吸附动力学方程				准二级吸附动力学方程			液膜扩散方程			颗粒内扩散方程	
	$Q_0/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$Q_e/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$Q_e/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	$h/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$k_3/$ min^{-1}	R^2	$k_4/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	R^2
PCD	0.179	0.148	0.0193	0.966	0.177	0.316	0.995	0.00994	0.0178	0.982	0.0144	0.967
PCE	0.161	0.138	0.0175	0.959	0.160	0.284	0.996	0.00731	0.0162	0.968	0.0134	0.956
PCH	0.147	0.132	0.0145	0.967	0.145	0.227	0.998	0.00475	0.0136	0.973	0.0121	0.976

从表 3 和表 4 可以看出, Lagergren 准二级吸附动力学方程对 3 种树脂吸附 Ag^+ 动力学过程拟合的相关性最好 ($R^2 > 0.99$), 且吸附量的计算值 (Q_e) 与实验值 (Q_0) 非常接近, 可以看出 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附行为主要遵从 Lagergren 准二级吸附动力学方程。另外, 对于同一金属离子, 3 种树脂的 Q_e 及 k 大小均为 $\text{PCD} > \text{PCE} > \text{PCH}$, 这与实验测得的吸附动力学结果一致, 说明 3 种树脂对 Ag^+ 均有较高的吸附量, 吸附性能 $\text{PCD} > \text{PCE} > \text{PCH}$ 。

吸附过程包括 3 个步骤: 吸附质穿过液膜到达树脂的表面 (液膜扩散); 吸附质从树脂表面进入树脂内部 (颗粒内扩散); 吸附质在吸附位点被树脂吸附 (吸附反应)。吸附过程中吸附反应速率较快, 不会成为吸附过程的控制步骤, 因此总吸附速率取决于液膜扩散和颗粒内扩散^[23]。由表 3 和表 4 得知, 液膜扩散方程、颗粒内扩散方程拟合过程中, 拟合线的线性良好, 但不通过原点, 表明树脂对 Ag^+ 的吸附过程并非由液膜扩散或颗粒内扩散单独控制^[24], 而是受二者的共同影响。

2.5 初始 Ag^+ 浓度对树脂吸附 Ag^+ 的影响及吸附等温线

称取 50.0 mg 各树脂 6 份置于碘量瓶中, 分别加入 100 mL 的 Ag^+ 标液 (4、8、12、16、20、24 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 分别控制温度为 293 K、298 K、303 K 和 313 K, 溶液 pH 值为 5.5 下恒温振荡直至吸附平衡, 进一步研究 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附行为。图 4 是各树脂对 Ag^+ 的吸附等温线, 可以看出, 一方面随着初始 Ag^+ 浓度的增加, 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附量随之增加, 这可能由于较高的初始 Ag^+ 浓度有利于溶液中更多的 Ag^+ 扩散到树脂表面^[25], 胺基、羟基基团与 Ag^+ 接触几率增大, 同时平衡向有利于吸附的方向移动, 故吸附量增加。另一方面随着吸附温度的升高, 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附量皆增加, 由于该吸附过程是吸热过程^[26-27], 因此吸附温度升高有利于吸附过程的进行; 另外, 吸附温度越高树脂的溶胀性能越好 (表 2), 树脂大分子骨架间的空隙越易增大, Ag^+ 更易进入树脂内部, 其吸附量增加。同时看出, 相同条件下 PCD 、 PCE 、 PCH 对 Ag^+ 的吸附量依次减小, 导致吸附量差异的原因可能是 3 种树脂的分子结构和溶胀性能不同。

图 4 PCD、PCE 和 PCH 对 Ag^+ 的吸附等温线Fig.4 Adsorption isotherms of Ag^+ onto PCD, PCE, and PCH resins

采用 Langmuir (式 5)、Freundlich (式 6) 和 Dubinin-Radushkevich (式 7) 吸附等温方程拟合实验数据(图 4), 结果见表 5。

$$\text{Langmuir 等温吸附方程: } C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(K_L Q_m) \quad (5)$$

$$\text{Freundlich 等温吸附方程: } \lg Q_e = 1/n \lg C_e + \lg K_F \quad (6)$$

$$\text{Dubinin-Radushkevich 吸附等温方程: } \ln Q_e = \ln Q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad E = (-2\beta)^{-0.5} \quad (7)$$

式中, C_e 为吸附平衡时 Ag^+ 浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_e 为平衡时树脂的吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_m 为树脂的饱和吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 常数 ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$); K_F 和 n 是 Freundlich 常数, 分别与吸附剂的吸附量和吸附强度有关; β 为常数, 与吸附能有关 ($\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$); ε 为 Polanyi 活化能 [$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$]; R 为气体常数 [$8.314 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$]; T 为绝对温度 (K); E 为平均吸附能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。当 $E > 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附过程遵循化学吸附; 而 $E < 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附过程则为物理吸附^[28]。

由表 5 数据可知, 不同温度下 Langmuir 吸附等温方程的相关系数 ($R^2 > 0.99$) 均比 Freundlich 吸附等温方程 ($R^2 > 0.91$)、D-R 吸附等温方程 ($R^2 > 0.96$) 拟合得好, 说明 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附均为单分子层吸附, 且 Q_m 随着吸附温度升高而增大的趋势与实验结果一致。同时表 5 数据显示, D-R 吸附等温方程拟合所求出的 E 值均大于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附过程主要是化学吸附。

2.6 温度对树脂吸附 Ag^+ 的影响及吸附热力学

吸附热力学特性与温度关系式(式 8、式 9)如下^[29]:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/(RT) \quad (9)$$

式中, K 为热力学平衡常数; R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为绝对温度 (K)。以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图后进行线性拟合求得热力学参数列于表 6。

表 6 数据显示, ΔG 均为负值, 说明 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附为自发过程, 且温度越高吸附的自发趋势越大。 ΔS 为正值表明树脂对 Ag^+ 的吸附是个熵增过程, 即吸附选择性良好。 ΔH 均为正值表明 3 种树脂对 Ag^+ 的吸附为吸热过程, 升温有利于吸附, 这与温度升高导致吸附量增加的结果相一致; 3 种树脂吸附 Ag^+ 的 ΔH 值均在 35.06 — $44.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 表明吸附以化学吸附为主^[30]。另外, 比较表 6 数据可知,

同一温度下 3 种树脂吸附 Ag^+ 时 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 值不同,这可能是树脂的功能基团含量和溶胀性能不同所致.

表 5 3 种树脂吸附 Ag^+ 的 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附方程及常量

Table 5 Equations and constants of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm for adsorption of Ag^+ onto three resins

树脂	T/K	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
		$Q_m/$ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$)	R^2	K_F	n	R^2	$Q_m/$ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$E/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2
PCD	293	0.221	16.72	0.997	0.491	1.808	0.967	0.0379	11.11	0.994
	298	0.238	31.71	0.995	0.512	2.196	0.989	0.0473	13.46	0.993
	303	0.267	67.12	0.997	0.620	2.579	0.917	0.0795	15.32	0.963
	313	0.280	86.56	0.998	0.659	2.712	0.940	0.0893	16.76	0.979
PCE	293	0.207	12.97	0.993	0.424	1.756	0.991	0.0270	10.89	0.993
	298	0.222	23.44	0.997	0.472	2.077	0.987	0.0382	12.51	0.995
	303	0.250	50.81	0.996	0.557	2.480	0.945	0.0625	14.70	0.979
	313	0.252	69.61	0.998	0.553	2.714	0.962	0.0641	16.39	0.994
PCH	293	0.206	11.54	0.996	0.434	1.659	0.977	0.0264	10.40	0.995
	298	0.211	20.72	0.996	0.473	1.918	0.954	0.0376	11.71	0.989
	303	0.235	39.05	0.995	0.510	2.364	0.969	0.0501	14.10	0.992
	313	0.248	64.85	0.998	0.566	2.581	0.929	0.0664	15.68	0.973

表 6 3 种树脂吸附 Ag^+ 的热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters of adsorption of Ag^+ onto three resins

树脂	K				$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$				$\Delta H/$	$\Delta S/$
	293 K	298 K	303 K	313 K	293 K	298 K	303 K	313 K	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
PCD	1.52	2.53	35.06	124.5	-1.01	-2.30	-3.17	-3.58	35.06	124.5
PCE	1.21	2.05	41.30	143.9	-0.46	-1.76	-2.93	-3.38	41.30	143.9
PCH	1.03	1.70	44.33	152.8	-0.06	-1.32	-2.56	-3.14	44.33	152.8

2.7 可溶性无机盐对树脂吸附 Ag^+ 的影响

可溶性无机盐通常存在于水体中,可能会影响吸附剂对 Ag^+ 的去除效果.分别将 3 种树脂加入 100 mL 含 0.001、0.005、0.01、0.05、0.10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 的 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 溶液中, pH 值为 5.5 下 298 K 恒温振荡 2 h 后,分析无机盐浓度对树脂吸附 Ag^+ 的影响.同时按照该方法,考察了水体中常见的无机盐阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} ($0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 对树脂吸附 Ag^+ 的影响,实验结果见表 7 和表 8.从表 7 可以看出, NaNO_3 浓度在 0.001—0.10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内树脂对 Ag^+ 的吸附影响不大.表 8 数据表明,酸性条件下,水中常见的无机阴离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-}) 均显示出对树脂吸附 Ag^+ 的干扰效应不大.

表 7 无机盐 NaNO_3 浓度对 3 种树脂吸附 Ag^+ 的影响 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 7 Effect of concentration of inorganic salt NaNO_3 on adsorption of Ag^+ onto three resins

$C_{\text{NaNO}_3}/$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	PCD	PCE	PCH
0	0.179	0.161	0.147
0.001	0.178	0.160	0.146
0.005	0.177	0.158	0.143
0.01	0.175	0.156	0.142
0.05	0.173	0.155	0.141
0.10	0.171	0.154	0.140

表 8 无机盐阴离子对 3 种树脂吸附 Ag^+ 的影响 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 8 Effect of inorganic salts anions on adsorption of Ag^+ onto three resins

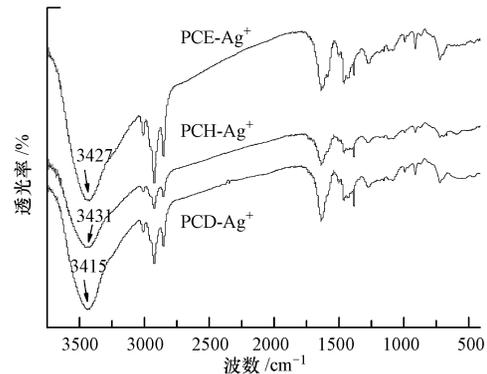
阴离子	PCD	PCE	PCH
NO_3^-	0.178	0.160	0.146
Cl^-	0.170	0.153	0.141
SO_4^{2-}	0.175	0.157	0.144
CO_3^{2-}	0.177	0.159	0.145
PO_4^{3-}	0.173	0.155	0.143

2.8 树脂吸附 Ag^+ 的机理研究

3 种胺型腰果酚醛树脂吸附 Ag^+ 的吸附等温线及其热力学数据初步表明,树脂对 Ag^+ 的吸附主要是化学吸附。为了更进一步研究树脂吸附 Ag^+ 的机理,考察了吸附 Ag^+ 前后的溶液 pH 值,以及树脂的 FTIR 谱图和 XPS 谱图的变化情况。分别测定了吸附前后溶液的 pH 值,发现胺型腰果酚醛树脂吸附 Ag^+ 后溶液 pH 值均降低,说明吸附过程中发生了 H^+ 与 Ag^+ 的离子交换作用,原因可能是弱酸性 (pH 值为 5.5) 条件下树脂上部分胺基质子化并与 Ag^+ 发生离子交换所致;同时测得 PCD、PCE、PCH 树脂的离子交换吸附量分别为 0.005 、 0.004 、 0.003 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,即离子交换作用大小为 $\text{PCD} > \text{PCE} > \text{PCH}$,并且该结果与实验测得静态饱和吸附量 (0.179 、 0.161 、 0.147 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) 相差甚大,表明树脂对 Ag^+ 的离子交换作用较弱。树脂吸附 Ag^+ 后 FTIR 谱图见图 5,与吸附前 FTIR 谱图^[18] 比较得知,树脂吸附 Ag^+ 后,树脂中 3444 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{N-H}}$ 、 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰明显变宽,且向低波数移动; 1384 、 1269 cm^{-1} 处酚羟基的 $\beta_{\text{O-H}}$ 、 $\nu_{\text{C-O}}$ 吸收峰出现位移,以及 1080 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C-N}}$ 吸收峰、 721 cm^{-1} 处的 N—H 变形振动吸收峰^[31] 被削弱; 650 — 400 cm^{-1} 区域内还出现了 N—M、O—M 的特征吸收峰,这些都说明了树脂中胺基和羟基基团的 N、O 原子与 Ag^+ 发生配位作用。另外,树脂中 1650 — 1500 cm^{-1} 处苯环骨架的 $\nu_{\text{C=C}}$ 吸收峰呈单一吸收峰,表明树脂上的 N、O 原子与 Ag^+ 配位成键后,影响了苯环面内骨架振动^[32-33]; 同时在 1000 — 650 cm^{-1} 区域的 $\gamma_{\text{C=C-H}}$ 也发生了相应的变化。FTIR 分析结果说明了树脂上胺基、羟基的 N、O 原子为 Ag^+ 的主要吸附位。

树脂吸附 Ag^+ 后的 XPS 谱图 (图 6) 显示,吸附 Ag^+ 后的树脂不仅含有 C、N 和 O 元素,还出现 Ag 元素,可推断 Ag^+ 已成功吸附于树脂。分析吸附 Ag^+ 前后的 XPS 谱图发现,吸附后各树脂的 C_{1s} 谱峰几乎不发生位移,说明吸附 Ag^+ 前后树脂表面 C 原子的化学环境基本相同,即 C 原子不参与吸附反应;而 N_{1s} 、 O_{1s} 谱峰发生化学位移,说明 N、O 原子参与吸附反应,推测吸附 Ag^+ 过程中树脂的胺基、羟基参与了配位过程^[34]。

另外,弱酸性 (pH 值为 5.5) 条件下,当树脂加入 Ag^+ 溶液中,胺基上配位作用与质子化作用发生竞争,发生配位作用的胺基越多,发生质子化作用的胺基越少,故吸附 Ag^+ 后树脂表面 N_{1s} 谱峰发生化学位移,这与吸附后溶液 pH 值降低的实验结果相符。根据 N、O 原子结构,发现它们失去外层电子的可能性较小,但易提供孤对电子对;对于 Ag^+ 离子,其次外层是 d^{10} 结构,外层空轨道极易接受孤对电子对,所以认为是树脂中胺基和羟基基团的 N、O 原子的孤对电子部分向 Ag^+ 的空轨道转移后,形成了 N—Ag、O—Ag 配位键,致使 N、O 原子外层电子密度降低,屏蔽作用减弱,其内层电子的结合能增加,表现为 N_{1s} 、 O_{1s} 谱峰向高结合能发生位移^[35-36]; 反之, Ag^+ 外层电子密度增加,屏蔽作用增强,其内层电子的结合能减小, Ag^+ 的 $3d^3$ 、 $3d^5$ 谱峰向低结合能发生位移,故吸附后树脂上 Ag^+ 的 $3d^3$ 、 $3d^5$ 电子结合能比游离态 Ag^+ 的 $3d^3$ 、 $3d^5$ 电子结合能 (374.2 eV、 368.2 eV) 降低。显然,这与 FT-IR 分析结果一致。此外,比较吸附 Ag^+ 前后树脂中 N_{1s} 、 O_{1s} 及 Ag^+ 的 $3d^3$ 、 $3d^5$ 电子结合能的变化值,可以看出,树脂上胺基、羟基与 Ag^+ 的配位作用是

图 5 树脂吸附 Ag^+ 后的 FTIR 谱图Fig. 5 FTIR spectra of three resins after Ag^+ adsorption

PCD 较强, PCE 次之, PCH 较弱, 这可能是树脂的功能基团含量和溶胀性能的不同所导致的. 由此可见, 胺型腰果酚醛树脂对 Ag^+ 的吸附机理主要是化学吸附, 树脂上的胺基、羟基是与 Ag^+ 的主要作用位点, 通过较强的配位作用和较弱的离子交换作用结合 Ag^+ . 根据以上分析, 树脂吸附 Ag^+ 的示意图如图 7 所示.

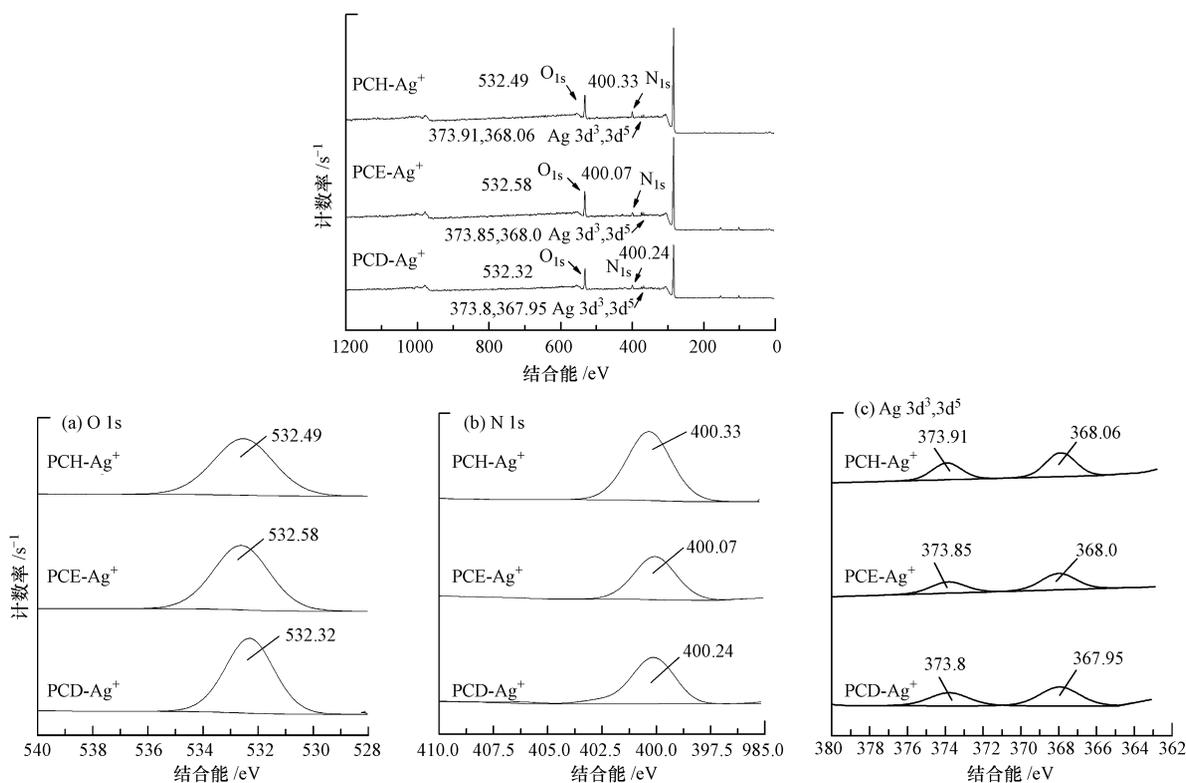


图 6 树脂吸附 Ag^+ 后的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of three resins after Ag^+ adsorption

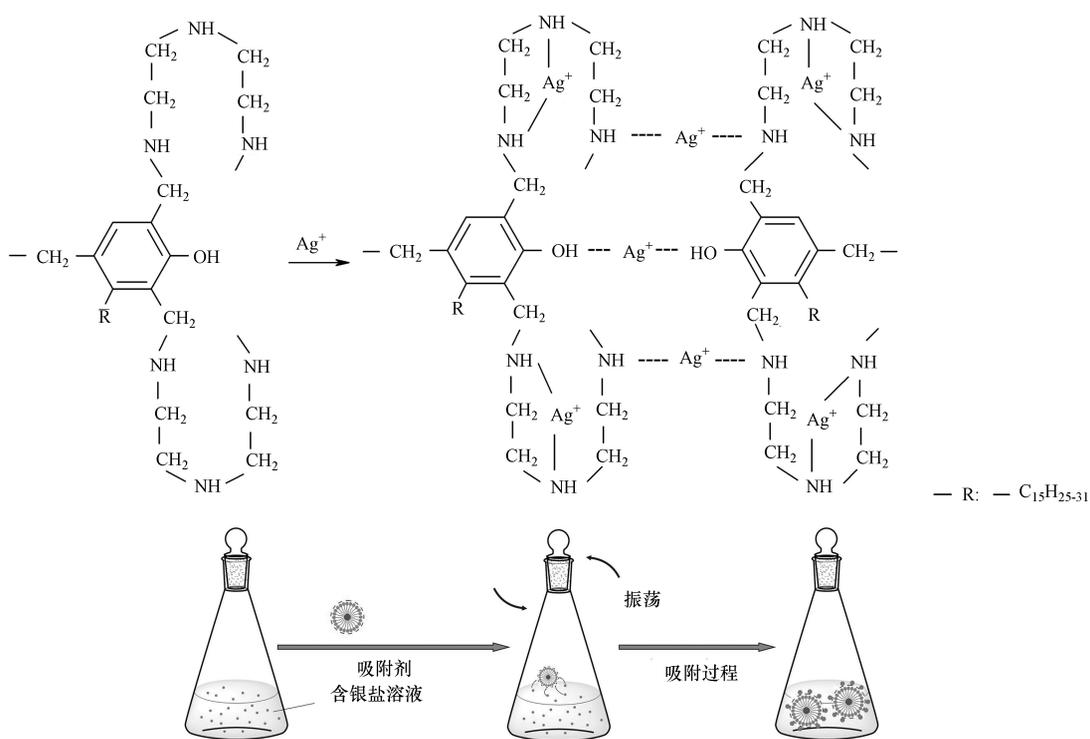


图 7 树脂吸附 Ag^+ 的示意图(以 PCD 为例说明)

Fig.7 Schematic process of Ag^+ adsorption onto resin (PCD as an example)

2.9 脱附及循环使用

分别将吸附 Ag⁺ 后的 3 种树脂过滤、洗涤,放入不同浓度的 HNO₃ 溶液中(0.05、0.10、0.15、0.20、0.30 mol·L⁻¹),25 °C 下恒温振荡 2 h 后,测定溶液中 Ag⁺ 的脱附量,并将脱附后的树脂经洗涤、烘干后,考察树脂的再生和循环使用效果,实验结果见表 9 和表 10.表 9 数据表明,酸性条件下,吸附在树脂上的 Ag⁺ 易于脱附,且随着 HNO₃ 浓度的增加,其脱附率也增大.由表 10 得知,随着循环次数的增加,树脂的吸附-脱附能力虽有所下降,但其吸附率、脱附率仍达 90% 以上.可见,胺型腰果酚醛树脂是一类制备简单,原料廉价,可重复使用的吸附材料.

表 9 HNO₃ 浓度对 3 种树脂脱附率的影响(%)

Table 9 Effect of HNO₃ concentration on desorption efficiency of Ag⁺ on three resins

C _{HNO₃} /(mol·L ⁻¹)	PCD	PCE	PCH
0.05	86.11	88.26	89.80
0.10	92.33	92.91	93.12
0.15	94.01	94.15	94.56
0.20	95.89	96.22	96.65
0.30	97.07	97.36	97.78

表 10 循环次数对 3 种树脂吸附率/脱附率的影响(%)

Table 10 Effect of recycle times on adsorption-desorption efficiency of Ag⁺ on three resins

循环次数	PCD	PCE	PCH
1	98.32/96.04	97.52/96.57	96.60/97.03
2	95.53/95.01	95.03/95.49	93.88/95.96
3	92.18/93.33	91.91/93.74	91.84/94.10
4	91.06/90.85	90.68/91.43	90.48/91.61

3 结论

(1) 3 种胺型腰果酚醛树脂对 Ag⁺ 具有良好的吸附性能,吸附量为二乙撑三胺型腰果酚醛树脂(PCD) > 乙二胺型腰果酚醛树脂(PCE) > 己二胺型腰果酚醛树脂(PCH).

(2) pH 值为 5.5 时,3 种树脂的吸附效果最好;反应 2 h 后,吸附达到平衡;吸附动力学过程适宜用 Lagergren 二级吸附速率方程来描述;等温吸附过程符合 Langmuir 吸附模型,升温有利于吸附的进行,且吸附过程为熵增的自发过程.

(3) 吸附是化学吸附主导,通过树脂上的胺基、羟基与 Ag⁺ 发生较强的配位作用和较弱的离子交换作用.

(4) 采用硝酸作为脱附剂,树脂脱附效果好,易再生,可作为一类高效除银的吸附材料.

参 考 文 献

- [1] Blaser S A, Scheringer M, MacLeod M, et al. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles[J]. Science of the Total Environment, 2008, 390:396-409
- [2] Jacobson A R, McBride M B, Baveye P, et al. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils[J]. Science of the Total Environment, 2005, 345:191-205
- [3] Hou H, Takamatsu T, Koshikawa M K, et al. Migration of silver, indium, tin, antimony and bismuth, and variations in their chemical speciation on addition to uncontaminated soils[J]. Soil Science, 2005, 170:624-639
- [4] 孟祥和,胡国飞.重金属废水处理[M].北京:化学工业出版社,2000:142-146
- [5] 缪爱园,李志健,彭涛,等.废定影液提银技术研究进展[J].黄金,2010,31(11):54-57
- [6] 黄美荣,李振宇,李新贵.含银废液来源及其回收方法[J].工业用水与废水,2005,36(1):9-12
- [7] Omri A, Benzina M. Adsorption characteristics of silver ions onto activated carbon prepared from almond shell[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(11/12):2317-2326
- [8] Yin P, Xu Q, Qu R, et al. Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption onto a novel silica gel matrix composite

- adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/3): 228-232
- [9] Geyikçi F, Büyükgüngör H. Factorial experimental design for adsorption silver ions from water onto montmorillonite[J]. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 2013, 10(3): 363-370
- [10] Song S H, Ji C N, Wang M, et al. Adsorption of silver(I) from aqueous solution by chelating resins with 3-aminopyridine and hydrophilic spacer arms; equilibrium, kinetic, thermodynamic, and mechanism studies[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2011, 56(4): 1001-1008
- [11] Song X, Gunawan P, Jiang R, et al. Surface activated carbon nanospheres for fast adsorption of silver ions from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 194: 162-168
- [12] Liang X, Luo X G, Lin X Y, et al. The behaviors of removing silver ions by low-cost expanded rice husk, nature diatomite and nature bentonite as sorbents[J]. *Materials Science Forum*, 2012, 724: 472-475
- [13] Ghosh S, Acharyya M, Manna R, et al. Removal of azo dye molecules from aqueous solution using novolac resin based network polymer [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2011, 84(3): 349-351
- [14] Singru R N. Synthesis and batch equilibrium adsorption chromatographic study of p-cresol-melamine-formaldehyde terpolymer resin [J]. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2012, 4(1): 67-71
- [15] 刘春萍, 曲荣君, 刘庆俊, 等. 多胺型螯合树脂对重金属离子的吸附研究[J]. *离子交换与吸附*, 1998, 14(6): 548-553
- [16] 刘春萍, 刘淑芬, 孙琳, 等. 胺固化环氧酚醛树脂对 Hg^{2+} 的吸附性能[J]. *化学研究与应用*, 2003, 15(2): 257-259
- [17] 刘小英, 郑燕玉, 江松渊. 胺型腰果酚醛树脂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附与解吸[J]. *武汉理工大学学报*, 2013, 35(1): 124-130
- [18] 刘小英, 郑燕玉. 腰果酚醛胺聚合物的制备及其性能测试[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2013, 34(1): 63-67
- [19] 刘春萍, 孙洪彬, 徐强, 等. 酚醛型苯基硫脲树脂对 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 的吸附性能[J]. *化学研究与应用*, 2004, 16(6): 867-869
- [20] 何炳林, 黄文强. *离子交换与吸附树脂*[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1995: 101
- [21] Gode F, Pehlivan E. Sorption of Cr(III) onto Chelating b-DAEG-sporopollenin and CEP-sporopollenin resins[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(4): 729-970
- [22] Juang R S, Chung J Y. Equilibrium sorption of heavy metals and phosphate from single- and binary-sorbate solutions on goethite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(1): 53-60
- [23] 黄文强, 李晨曦. *吸附分离材料*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 52
- [24] 李鹏飞, 雷福厚, 严瑞萍, 等. 松香基功能高分子对 $\text{Cu}(\text{II})$ 吸附性能的研究[J]. *离子交换与吸附*, 2010, 26(6): 533-541
- [25] Dursun A Y. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 28(2): 187-195
- [26] 张青梅, 郑寿荣, 王家宏, 等. 胺基树脂的合成及对水中重金属离子的吸附特征[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(12): 2657-2661
- [27] 李晓丽, 王雪艳, 李彦峰. H_3PO_4 改性 PS-EDTA 树脂对水相中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附性能研究[J]. *离子交换与吸附*, 2012, 28(3): 193-203
- [28] Anayurt R A, Sari A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*lactarius scrobiculatus*) biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1/3): 255-261
- [29] Fan T, Liu Y G, Feng B Y, et al. Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by penicillium simplicis-simum: Isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2/3): 655-661
- [30] Deng L P, Su Y Y, Su H, et al. Sorption and desorption of lead(II) from waste water by green algae *Cladophora fascicularis*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1): 220-225
- [31] 胡皆汉, 郑学仿. *实用红外光谱学*[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 287
- [32] 唐洁渊, 章文贡, 高锋. 电化学聚合漆酚-镧配合物的合成及其表征[J]. *中国稀土学报*, 2000, 18(3): 198-202
- [33] 林金火, 刘小英. 腰果酚醛铁聚合物的特性与表征[J]. *材料导报*, 2004, 18(10): 100-102
- [34] 季君晖. Cu^{2+} -壳聚糖螯合物及壳聚糖吸附 Cu^{2+} 机理的 XPS 研究[J]. *应用化学*, 2000, 17(1): 115-116
- [35] 许光眉, 施周, 邓军. 石英砂负载氧化铁吸附除镉、磷的 XRD、FTIR 以及 XPS 研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(3): 402-407
- [36] Liu F Q, Li L J, Ling P P, et al. Interaction mechanism of aqueous heavy metals onto a newly synthesized IDA-chelating resin: Isotherms, thermodynamics and kinetics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173: 106-114