

# 离子交换分离磷矿脱镁废水中镁离子的动力学

文衍宣<sup>1,2</sup>, 王励生<sup>3</sup>, 金作美<sup>3</sup>

(1. 华南理工大学材料学院, 广州 510640; 2. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004; 3. 四川大学化工学院, 成都 610065)

**摘要:** 用动边界模型积分方程描述了 001×7 树脂脱除磷矿脱镁废水中的  $Mg^{2+}$  的有限浴交换动力学, 得到了动力学总方程.  $Mg^{2+}$  的交换过程属颗粒扩散控制, 表观活化能为 24.11 kJ/mol,  $[Mg^{2+}]$  的表观反应级数为 1.0.

**关键词:** 磷矿脱镁废水; 离子交换; 动力学

**中图分类号:** TQ126.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2003)06-0523-06

## 1 前言

弱酸脱镁工艺可使我国磷矿中氧化镁含量降到 0.5% 以下, 达到酸法加工一类用矿标准. 但该工艺每处理 1 t 磷矿约产生 4 t 含硫、磷、镁、钙、氟的废水, 如直接排放则污染环境和浪费资源. 为此研究了用交换树脂吸附其中的  $Mg^{2+}$  制镁盐, 并使含硫磷的余液返回磷酸系统.  $Mg^{2+}$  的交换是一个有限浴过程, 液相  $Mg^{2+}$  浓度随交换反应的进行而下降, 其动力学比无限浴交换过程复杂<sup>[1,2]</sup>. 浓度恒定的动边界方程不能描述该反应的中后期动力学<sup>[1-8]</sup>; 对数经验方程可描述整个反应的动力学, 但参数没有明确的物理意义<sup>[9]</sup>. 邢正等<sup>[10]</sup>提出的模型可描述有限浴离子交换动力学, 但比较复杂, 不便于工程应用. 本文用动边界模型的积分方程研究磷矿脱镁废水中的  $Mg^{2+}$  在 001×7 树脂上的有限浴离子交换动力学, 测定了搅拌速率、 $Mg^{2+}$  浓度、粒径和温度对交换过程的影响, 确定了控制步骤和活化能, 得到了可描述整个交换过程的动力学方程. 本文采用的模型理论基础较好, 形式较简单, 便于工程应用.

## 2 原理<sup>[1,2,11]</sup>

在动边界模型的基本假设下, 溶液中交换离子减少的速率  $dn/dt$  可表示为

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi\bar{D}\frac{rr_0}{r_0-r}C, \quad (1)$$

式中  $\bar{D}$  是交换离子在树脂中的有效扩散系数, 假设在交换中保持恒定;  $r_0$  是树脂的初始粒径, 假设在交换中保持恒定;  $r$  是未反应区域界面半径,  $C$  是溶液中交换离子的浓度.

溶液中交换离子减少速率与未反应区域界面半径  $r$  之间存在以下关系:

$$\frac{dn}{dt} = aQ_0 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}, \quad (2)$$

式中  $a$  是比例系数,  $Q_0$  是树脂的质量交换容量. 联立式(1)和(2)可得:

$$-aQ_0 \int_{r_0}^r \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) r^2 dr = \bar{D} \int_0^t C dt. \quad (3)$$

积分上式, 并代入  $1-F=(r/r_0)^3$ , 得:

$$1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)=\frac{6\bar{D}C_0}{aQ_0r_0^2}\int_0^t\frac{C}{C_0}dt=k\int_0^t\frac{C}{C_0}dt=kI, \quad (4)$$

式(4)就是颗粒扩散控制的动边界模型的积分方程. 式中  $k$  是过程的表现速率常数;  $C_0$  是溶液中交换离子的初始浓度;  $I$  表示 0 到  $t$  时间内无因次浓度变化的大小(s), 根据不同时间溶液中交换离子浓度和数值积分法可计算  $I$ . 在式(4)中  $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$  与  $I$  成直线关系, 从斜率可求得表现速率常数  $k$ . 假设  $k$  与温度的关系符合阿伦尼乌斯公式, 则  $k$  可表示为

$$k=\frac{6C_0}{aQ_0r_0^2}A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)=k_0\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{1}{r_0^2}C_0. \quad (5)$$

由  $k$  可求得过程的活化能和表现反应级数.

### 3 实验

001×7 树脂是宜宾化工厂产品, 经酸碱浸泡后转为铵型, 用分析纯  $MgSO_4$  溶液测定  $25^\circ C$  下的质量交换容量为 2.30 mmol/g. 实验用溶液是模拟磷矿脱镁废水, 用  $H_2SO_4$ (C.P.),  $H_3PO_4$ (C.P.),  $MgSO_4\cdot 7H_2O$ (C.P.)和  $CaSO_4\cdot 2H_2O$ (C.P.)配制. 采用搅拌反应瓶法实验, 在规定时间内取出一定体积溶液分析其中  $Mg^{2+}$  的浓度(GB80-1971 EDTA 容量法),  $t$  时刻  $Mg^{2+}$  的交换分数用下式计算:

$$F=\frac{C_0V_0-\left(C_nV_n+\sum_{i=1}^{n-1}C_iV_i\right)}{M_0Q_0}, \quad n\geq 2, \quad (6)$$

式中  $C_0, V_0, C_n, V_n$  是初始时刻和  $t$  时刻溶液浓度和体积;  $C_i$  和  $V_i$  是第  $i$  次取样时取出溶液的浓度和体积,  $M_0$  是树脂的质量,  $Q_0$  是  $25^\circ C$  下树脂的质量交换容量.

## 4 实验结果与讨论

### 4.1 搅拌速率的影响

取  $Ca^{2+}$  浓度为 0.01346 mol/L,  $Mg^{2+}$  浓度为 0.1318 mol/L 的模拟废水 150 ml, 平均粒径 1.17 mm 的树脂 3.00 g, 温度  $25.0^\circ C$ , 分别在 3 种搅拌速率下实验,  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的动力学数据见表 1.

表 1 不同搅拌速率下  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  的动力学数据  
Table 1 Kinetic data of  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  at different stirring speeds

$t$ (s)	$F_{Mg}$			$F_{Ca}$		
	100 r/min	315 r/min	550 r/min	100 r/min	315 r/min	550 r/min
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
30.0	0.350	0.340	0.350	0.049	0.054	0.060
60.0	0.402	0.389	0.404	0.057	0.060	0.071
180.0	0.598	0.604	0.598	0.075	0.079	0.085
300.0	0.722	0.740	0.753	0.083	0.092	0.098
420.0	0.736	0.755	0.759	0.087	0.101	0.116
540.0	0.781	0.796	0.778	0.091	0.109	0.118

表 1 说明,  $Mg^{2+}$  的交换速率基本上不受搅拌速率的影响, 而  $Ca^{2+}$  的交换速率随搅拌速率的提高而增加. 为了减少  $Ca^{2+}$  的吸附, 降低后续镁盐制备中  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  的分离难度, 选择搅拌速度为 100 r/min 进行下面的实验.

#### 4.2 镁离子浓度的影响

为了考察镁离子浓度对  $Mg^{2+}$  交换动力学的影响, 分别在 4 种  $Mg^{2+}$  浓度下测定了  $Mg^{2+}$  的交换动力学数据, 并用式(4)处理, 结果见图 1. 由图可知, 在整个离子交换反应中  $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$  与  $t$  成直线关系, 相关系数分别为 0.993(0.05746 mol/L), 0.992(0.1318 mol/L), 0.960(0.2634 mol/L) 和 0.947(0.4786mol/L), 均在 0.900 以上, 说明式(4)可以较好地描述不同粒径下  $Mg^{2+}$  在 001×7 树脂上的有限浴离子交换动力学. 从图可求得各直线的斜率, 即  $Mg^{2+}$  交换过程的表现速率常数分别为 0.0003, 0.0008, 0.0013 和 0.0021. 假设表现速率常数与  $Mg^{2+}$  浓度的幂函数成正比, 即:

$$\lg k = b + n \lg C_0, \quad (7)$$

式中  $n$  是  $Mg^{2+}$  的表现反应级数. 用式(7)拟合相应的  $\lg k$  和  $\lg C_0$  数据可得:

$$\lg k = -2.3449 + 0.99 \lg C_0, \quad (8)$$

方程的相关系数为 0.923.  $n$  为 0.99, 则  $Mg^{2+}$  的表现反应级数为 1.0.

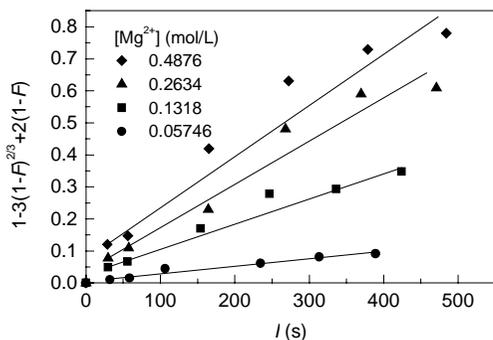


图 1 不同浓度下  $Mg^{2+}$  的交换动力学  
Fig.1 Kinetics of  $Mg^{2+}$  at different concentrations

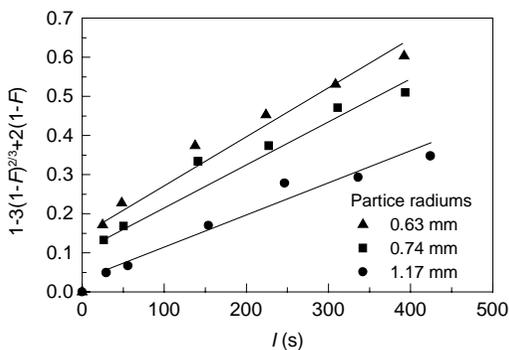


图 2 不同粒径下  $Mg^{2+}$  的动力学  
Fig.2 Kinetics of  $Mg^{2+}$  at different particle radii

#### 4.3 粒径的影响

为了考察树脂平均粒径对  $Mg^{2+}$  交换动力学的影响, 分别测定了 3 种粒径下的  $Mg^{2+}$  的交换动力学数据, 并用式(4)处理, 结果见图 2. 由图可知, 在整个离子交换反应中, 不同粒径树脂所得的  $1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)$  与  $t$  成直线关系, 相关系数分别为 0.992(1.17 mm), 0.921(0.74 mm)和 0.912(0.63 mm), 均在 0.900 以上, 说明式(4)可以很好地描述不同浓度下  $Mg^{2+}$  在 001×7 树脂上的有限浴动力学.  $Mg^{2+}$  的交换速率随树脂平均粒径的降低而明显增加. 因为从式(4)可知, 表现速率常数随树脂平均粒径的增加而降低. 因此, 减小树脂平均粒径, 增加了表现速率常数  $k$ , 故交换速率增加.

#### 4.4 温度的影响

研究了 4 种温度下  $Mg^{2+}$  的交换动力学, 得到了相应的动力学数据. 用式(4)处理所得  $Mg^{2+}$  离子交换动力学数据皆得直线关系, 相关系数分别为 0.968(15°C), 0.962(25°C), 0.947(35°C)和 0.953(47°C). 因为随着温度的提高,  $Mg^{2+}$  的扩散速率和交换反应速率均加快, 所以  $Mg^{2+}$  的交换速率随反应温度的增加而增加, 说明  $Mg^{2+}$  在 001×7 树脂上的交换过程为颗粒扩散控制.

从图 3 可得不同温度下  $Mg^{2+}$  交换过程的表现速率常数  $k$ , 将其代入阿伦尼乌斯公式的对数形式:

$$\ln k = A - \frac{E}{RT}, \quad (9)$$

并以  $\ln k$  对  $1/T$  作图, 结果见图 4. 拟合图中数据得:

$$\ln k = 2.572 - 2.899 \frac{1}{T}, \quad (10)$$

方程的相关系数为 0.987. 从式(9)和(10)可求得  $\text{Mg}^{2+}$  交换过程的表观活化能为 24.11 kJ/mol.

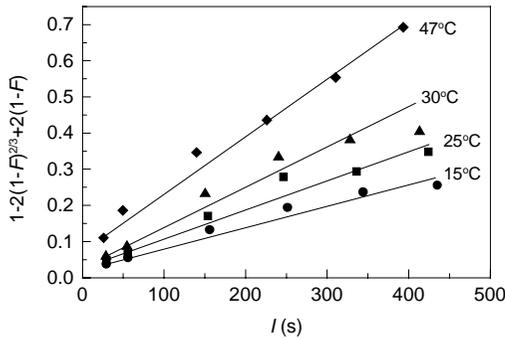


图3 不同温度下  $\text{Mg}^{2+}$  的动力学  
Fig.3 Kinetics of  $\text{Mg}^{2+}$  at different temperatures

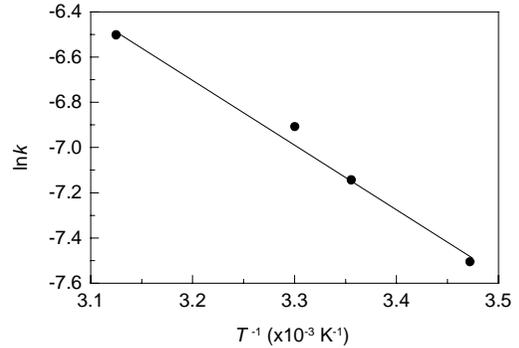


图4 阿伦尼乌斯图  
Fig.4 Diagram of Arrhenius

#### 4.5 动力学总方程

综合上述结果,  $\text{Mg}^{2+}$  交换过程的表观速率常数  $k$  可用下式描述:

$$k = k_0 r_0^{-2} C_0 \exp\left[-\frac{24110}{RT}\right], \quad k_0 = 1.39 \times 10^4. \quad (11)$$

磷矿脱镁废水中的  $\text{Mg}^{2+}$  在  $001 \times 7$  树脂上的有限浴交换动力学总方程为

$$1 - 3(1-F)^{2/3} + 2(1-F) = 1.39 \times 10^{-4} r_0^{-2} C_0 \exp\left[-\frac{24110}{RT}\right] \int_0^t \frac{C}{C_0} dt. \quad (12)$$

## 5 结论

(1) 研究了搅拌速率、浓度、粒径和温度对  $\text{Mg}^{2+}$  的有限浴交换过程的影响. 在实验条件下,  $\text{Mg}^{2+}$  的交换速率不受搅拌速率的影响, 但随浓度和温度的提高及粒径减小而增加.

(2) 模拟磷矿脱镁废水中  $\text{Mg}^{2+}$  在  $001 \times 7$  树脂上的交换动力学受颗粒扩散控制, 表观活化能为 24.11 kJ/mol,  $[\text{Mg}^{2+}]$  的表观反应级数为 1.0.

(3) 颗粒扩散控制的动边界模型积分方程式(4)可以较好地描述  $\text{Mg}^{2+}$  在  $001 \times 7$  树脂上的有限浴交换动力学, 其动力学总方程为

$$1 - 3(1-F)^{2/3} + 2(1-F) = 1.39 \times 10^{-4} r_0^{-2} C_0 \exp\left[-\frac{24110}{RT}\right] \int_0^t \frac{C}{C_0} dt.$$

符号表:

$a$	比例系数	$F$	交换分数	$r$	未反应区域界面半径 (mm)
$b$	常数	$k$	表观速率常数	$r_0$	树脂初始粒径 (mm)
$C, C_0, C_i, C_n$	$\text{Mg}^{2+}$ 浓度 (mol/L)	$M_0$	树脂质量 (g)	$t$	时间 (s)
$\bar{D}$	有效扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$n$	表观反应级数	$T$	温度 (K)
$E$	活化能 (kJ/mol)	$Q_0$	质量交换容量 (mmol/g)	$V_0, V_i, V_n$	溶液体积 (L)

## 参考文献：

- [1] 陶祖贻, 赵爱民. 离子交换平衡及动力学 [M]. 北京: 原子能出版社, 1989. 81.
- [2] 姜志新. 离子交换分离工程 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1992. 75.
- [3] 姜志新. 离子交换动力学及其应用 [J]. 离子交换与吸附, 1989, 5(1): 54-73.
- [4] 宋胤杰, 赵爱民. 用三种模型处理二元离子交换动力学的对比研究 [J]. 核化学与放射化学, 1994, 16(3): 151-159.
- [5] 刘怀振, 杨彦文, 陈星渠, 等. 离子交换平衡及动力学研究 [J]. 离子交换与吸附, 1992, 8(6): 485-489.
- [6] 宋正孝, 齐红卫, 王国生.  $Zn^{2+}$ - $Na^+$  离子交换动力学 [J]. 离子交换与吸附, 1995, 11(3): 223-220.
- [8] 文衍宣, 金作美, 王励生, 等. 离子交换法脱除磷矿废水中  $Mg^{2+}$  的动力学 [J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(6): 572-575.
- [9] 文衍宣. 磷矿脱镁废水中  $Mg^{2+}$ - $NH_4^+$  交换动力学研究 [J]. 四川大学学报(工程科学版), 2000, 23(1): 101-104.
- [10] 邢正, 陈星渠, 陶祖贻. 层进机理离子交换反应动力学 [J]. 化学学报, 1983, 41(11): 1005-1021.
- [11] Tao Z, Niu J L. Shell-progressive Model with Changing Bulk Concentration and Exchanging Volume [J]. Solu. Extn. & Ion. Exch., 1990, 1: 99-112.

## Kinetics of Separating Magnesium Ions from Demagging Liquor of Phosphate Ore by Ion Exchange

WEN Yan-xuan<sup>1,2</sup>, WANG Li-sheng<sup>3</sup>, JIN Zuo-mei<sup>3</sup>

(1. Col. Mater. Sci. Eng., South China Univ. Technol., Guangzhou, Guangdong 510641, China;

2. Col. Chem. Chem. Eng., Guanxi University, Nanning, Guangxi 530004, China;

3. Col. Chem. Eng., Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

**Abstract:** An integrating equation of moving boundary model was used to describe the kinetics with changing bulk concentration of removing  $Mg^{2+}$  from demagging waste solution of phosphate ore by 001×7 resins. The general kinetical equation was obtained. The ion exchange process of  $Mg^{2+}$  is controlled by ion diffusion through particles. The apparent activation energy is calculated to be 24.11 kJ/mol, and the apparent reaction order of  $Mg^{2+}$  is 1.0.

**Key words:** demagging waste solution of phosphate ore; ion exchange; kinetics