

Na 型斜发沸石上  $\text{Na}^+$ - $\text{Cu}^{2+}$  离子交换过程动力学\*

李曼尼 杨文斌 新民

(内蒙古大学化学系, 呼和浩特 010021)

**摘要** 用静态离子交换法研究了 Na 型斜发沸石上  $2\text{Na}^+=\text{Cu}^{2+}$  离子交换动力学, 分别测定了液膜扩散常数  $R$ 、粒内扩散系数  $\bar{D}$  和滞留时间  $\tau_d$ 。实验发现, 离子交换起始为液膜扩散控制, 随后在交换的大部分时间内为粒内扩散控制。并就温度、浓度对离子交换过程速率、 $\text{Cu}^{2+}$  平衡交换数量以及滞留时间的影响进行了讨论。

**关键词:** 离子交换动力学, 钠型斜发沸石

研究 Na 型斜发沸石上  $2\text{Na}^+=\text{Cu}^{2+}$  离子交换动力学, 了解不同交换条件对交换速率、平衡交换数量以及扩散滞留时间的影响, 探索离子交换过程动力学控制步骤, 对认识改性天然沸石上金属离子交换过程的本质, 开拓天然沸石在治理重金属废水中的应用, 都是很有意义的。

## 1 实验部分

## 1.1 Na 型斜发沸石的制备和表征

以包头附近白庙子斜发沸石为母体, 粉碎筛分 20-40 目原矿样 (OrZ)。原矿样经  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液  $70^\circ\text{C}$  浸煮 4h, 洗涤干燥, 得铵型矿样 ( $\text{NH}_4\text{Z}$ )。铵型矿样再经 10%(质量分数)  $\text{NaCl}$  溶液  $70^\circ\text{C}$  浸煮 4h, 洗涤干燥, 得钠型矿样 ( $\text{NaZ}$ )。

常规化学分析得各矿样化学组成分别为

OrZ:  $\text{Ca}_{0.053}\text{Mg}_{0.023}\text{K}_{0.047}\text{Na}_{0.026}(\text{Al}_{0.244}\text{Fe}_{0.011}\text{Si}_{1.159})\text{O}_{2.814}\cdot 0.786\text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{NH}_4\text{Z}$ :  $\text{Ca}_{0.009}\text{Mg}_{0.008}\text{K}_{0.011}\text{Na}_{0.014}(\text{NH}_4)_{0.166}(\text{Al}_{0.237}\text{Fe}_{0.010}\text{Si}_{1.159})\text{O}_{2.783}\cdot 0.529\text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{NaZ}$ :  $\text{Ca}_{0.009}\text{Mg}_{0.008}\text{K}_{0.023}\text{Na}_{0.165}(\text{Al}_{0.247}\text{Fe}_{0.010}\text{Si}_{1.159})\text{O}_{2.816}\cdot 0.687\text{H}_2\text{O}$

从化学组成看, OrZ 属钙型斜发沸石, 比较 OrZ 和  $\text{NH}_4\text{Z}$  化学组成, 可得矿样阳离子交换容量为  $166\text{mmol}\cdot\text{NH}_4^+/100\text{g}$ , 矿体纯度为 59.9%(质量分数)。从各矿样的金属阳离子组成和 Al 含量比较, 可以推测各矿样中有少量非骨架铝存在。NaZ 中可交换的  $\text{Na}^+$  占阳离子交换容量的 91.0%。

用低温  $\text{N}_2(77\text{K})$  静态吸附法测得 NaZ 比表面  $S_{\text{BET}}$  为  $57.1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 总孔容积  $V$  为  $6.25\times 10^{-2}\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 微孔体积  $W_0$  为  $2.70\times 10^{-2}\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1996-07-04 收到初稿, 1996-11-19 收到修改稿。联系人: 李曼尼。\* 国家自然科学基金和内蒙古自然科学基金资助项目

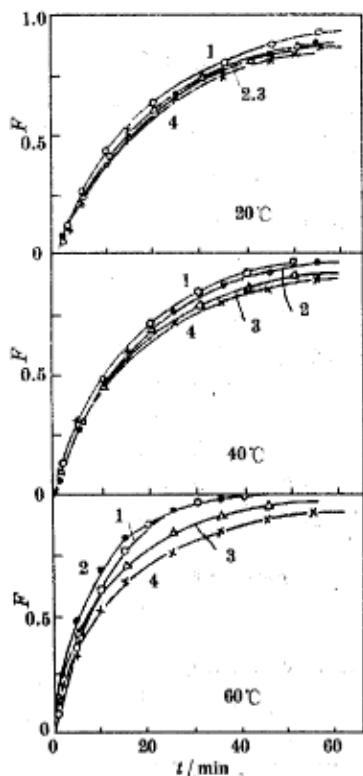


图 1  $F-t$  图

Fig.1 Relations between  $F$  and  $t$

- 1)  $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2)  $40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
3)  $60\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 4)  $80\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

的影响, 浓度较低和较高时交换速率都比较慢.

## 2.2 温度和浓度对平衡交换数量 $Q_\infty$ 的影响

图 3 表示不同温度不同浓度时 NaZ 矿样上  $\text{Cu}^{2+}$  的平衡交换数量  $Q_\infty$ , 表 1 为不同温度不同浓度时 NaZ 矿样对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的交换效率  $\eta$ . 可以看出, 温度对低浓度时  $Q_\infty$  影响很小, 因为这时溶液  $\text{Cu}^{2+}$  交换效率接近极限值; 温度对高浓度时  $Q_\infty$  影响较大, 这时的溶液  $\text{Cu}^{2+}$  交换效率离极限值较远. 本实验  $Q_\infty$  最大值为  $54.3\text{mmolCu}^{2+}/100\text{g}$ ,  $\eta$  为 86.3%, 仅为本矿样阳离子交换容量的 65.4%. 因此, 仍有交换  $\text{Cu}^{2+}$  的潜力.

## 2.3 离子交换过程动力学分析

### 2.3.1 粒内扩散控制过程

根据 Boyd 粒内扩散方程<sup>[1]</sup>

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt)$$

$$B = \pi^2 \bar{D}/r^2$$

## 1.2 $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{2+}$ 离子交换实验

在磨口三颈瓶中盛一定体积、一定浓度的  $\text{CuCl}_2$  溶液 ( $20, 40, 60, 80\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 在中速搅拌下加热至交换温度 ( $20, 40, 60^\circ\text{C}$ ). 加入一定量 20-40 目 NaZ 矿样, 固液比  $1\text{g}/500\text{mL}$ , 并开始计时. 定时抽取溶液, 分析  $\text{Cu}^{2+}$  浓度, 直至达到离子交换平衡. 整个交换过程保持固定的中速搅拌和恒定的交换温度.  $\text{Cu}^{2+}$  浓度用日本岛津 AA-646 型原子吸收分光光度计分析.

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 温度、浓度对离子交换速率的影响

根据交换过程溶液  $\text{Cu}^{2+}$  浓度随时间的变化, 计算出  $t$  时刻和交换平衡时 NaZ 矿样上  $\text{Cu}^{2+}$  交换数量  $Q_t$ 、 $Q_\infty$ , 以及离子交换分数  $F = Q_t/Q_\infty$ . 做  $F-t$  图 (图 1). 通常用  $F=0.50$  的时间  $t_{1/2}$  来表征离子交换速率. 图 1 显示,  $20^\circ\text{C}$  时  $t_{1/2} = 13 \sim 15\text{min}$ ,  $40^\circ\text{C}$  时  $t_{1/2} = 10.5 \sim 11.5\text{min}$ ,  $60^\circ\text{C}$  时  $t_{1/2} = 6 \sim 9.5\text{min}$ .  $t_{1/2}$  受温度影响比较明显 (图 2). 低温时  $t_{1/2}$  较大, 交换速率较慢; 高温时  $t_{1/2}$  较小, 交换速率较快. 浓度对  $t_{1/2}$  的影响, 图 2 显示高温时比较显著. 这时由于质量作用定律和正负离子相互作用的

表 1 NaZ 对溶液  $\text{Cu}^{2+}$  离子交换效率  $\eta(\%)$

Table 1 The exchange efficiency  $\eta$  of NaZ for  $\text{Cu}^{2+}$  in solution

$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\eta(\%)$		
	20 °C	40 °C	60 °C
20	97.5	95.0	98.0
40	88.0	98.2	98.0
60	76.8	88.8	96.3
80	62.8	77.5	86.3

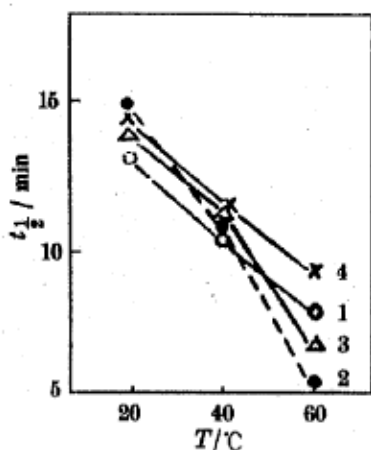


图 2  $t_{1/2}-T$  图

Fig.2 Relations between  $t_{1/2}$  and  $T$

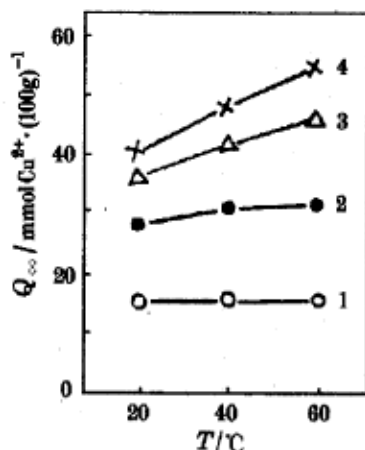


图 3  $Q_{\infty}-T$  图

Fig.3 Relations between  $Q_{\infty}$  and  $T$

表 2  $2\text{Na}^+=\text{Cu}^{2+}$  离子交换动力学参数

Table 2 The parameters of  $2\text{Na}^+=\text{Cu}^{2+}$  ion exchange kinetics

$c_0$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	20 °C				40 °C				60 °C			
	$\bar{D}\times 10^6$	$R\times 10^2$	$\tau_d$	$t_{1/2}$	$\bar{D}\times 10^6$	$R\times 10^2$	$\tau_d$	$t_{1/2}$	$\bar{D}\times 10^6$	$R\times 10^2$	$\tau_d$	$t_{1/2}$
20	1.39	6.3	3.5	13.0	2.18	7.2	5.3	10.2	4.50	9.3	5.5	7.8
40	1.36	6.0	5.3	15.0	1.83	6.7	4.3	10.8	3.90	13.9	2.5	5.5
60	1.32	5.9	3.8	14.0	1.58	7.0	3.8	11.3	2.28	14.3	2.0	6.8
80	1.19	5.4	3.8	14.5	1.40	7.7	2.5	11.3	1.65	10.8	1.3	9.3

Annotation:  $\bar{D}$   $\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $R$   $\text{min}^{-1}$ ,  $\tau_d$ 、 $t_{1/2}$  min.

$\bar{D}$  的数据说明,  $\text{Cu}^{2+}$  在沸石孔内扩散与溶液相  $\text{Cu}^{2+}$  浓度、交换温度都有关系 (图 5)。一定温度下,  $\bar{D}$  随  $\text{Cu}^{2+}$  浓度增大呈线性降低趋势。这与溶液中正负离子相互作用增强, 降低了  $\text{Cu}^{2+}$  在孔道中的迁移速率有关。  $\bar{D}$  随温度升高而增大, 且温度变化对低浓度时  $\bar{D}$  的影响更显著。这与温度升高对低浓度溶液的离子水合层变薄, 溶液粘度降低的效应更显著有关。 滞留时间  $\tau_d$  的数据表明, 随着温度升高, 浓度增大呈降低趋势。 本文后面有详细讨论。

### 2.3.2 液膜扩散控制过程

式中  $B$  为粒内扩散常数,  $\bar{D}$  为粒内扩散系数,  $r$  为固相粒子半径。从  $F-Bt$  关系 [2], 做  $Bt-t$  图 (图 4)。图 4 显示, 在离子交换经历的大部分时间内  $Bt-t$  为线性关系, 属粒内扩散控制过程, 即  $\text{Cu}^{2+}$  在沸石粒子孔道内的迁移为交换过程的控制步骤。交换过程开始的一小段时间为非线性关系, 可能是液膜扩散控制。由  $Bt-t$  图中直线的斜率、截距可求得粒内扩散系数  $\bar{D}$  和滞留时间  $\tau_d$  (表 2)。

对  $Bt-t$  图中交换初始的非线性部分, 按照 Boyd 液膜扩散方程<sup>[1]</sup>

$$-\ln(1-F) = Rt$$

作  $-\ln(1-F)-t$  图 (图 6), 式中  $R$  为液膜扩散常数. 图 6 显示离子交换的初始阶段呈线性关系, 说明这段时间内交换过程为液膜扩散控制步骤. 从直线斜率得液膜扩散常数  $R$ (表 2).  $R$  数据说明,  $R$  随  $\text{Cu}^{2+}$  浓度和交换温度变化 (图 5). 同一浓度, 温度升高,  $R$  值增大. 低温时,  $R$  值随浓度的变化不及高温时显著; 且高温时中等浓度的  $R$  有比较大的数值, 即  $\text{Cu}^{2+}$  浓度较低或较高时,  $\text{Cu}^{2+}$  在液膜内的迁移都比较慢. 这与  $\text{Cu}^{2+}$  在液膜内较小的浓度梯度或较强的正负离子作用有关.

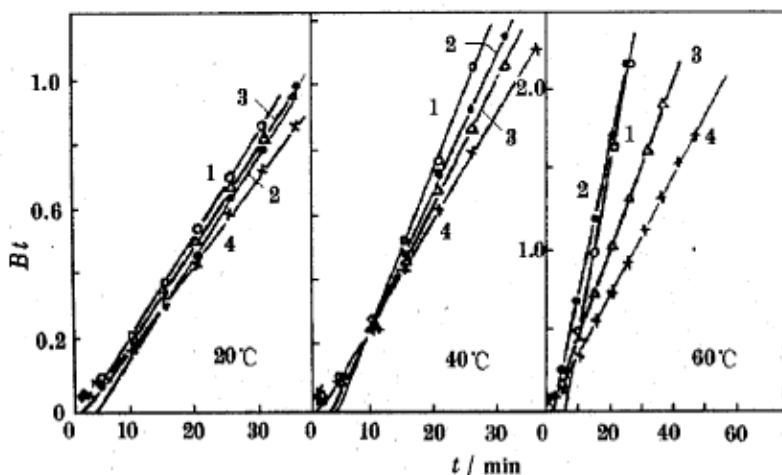


图 4  $Bt-t$  图

Fig.4 Relations between  $Bt$  and  $t$

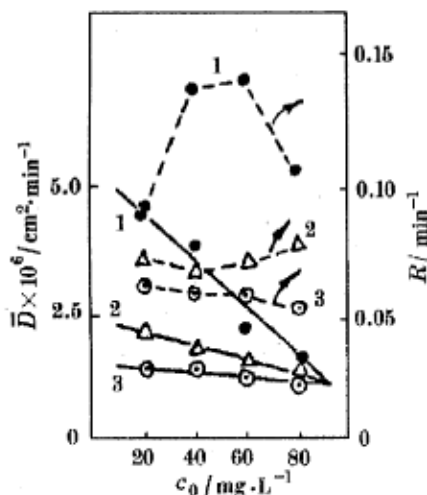


图 5  $\bar{D}$ 、 $R-c_0(\text{Cu}^{2+})$  图

Fig.5 Relations between  $\bar{D}$ ,  $R$  and  $c_0(\text{Cu}^{2+})$

(1)60 °C, (2)40 °C, (3)20 °C

### 2.3.3. 关于滞留时间 $\tau_d$

滞留时间  $\tau_d$  是指固液两相接触后, 离子的互交换暂时不能开始的那一段时间. 其原因归结于界面上的某些特殊现象<sup>[3]</sup>. 它由  $Bt-t$  图中直线在  $t$  轴上的截距获得.

在沸石相和溶液相接触后, 液膜有其产生和消失的过程. 由于固相粒子对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的迅速吸附, 瞬间在固液界面处形成了包围固相粒子的液膜. 液膜内的金属离子保持有一定的浓度梯度. 随着分子热运动和实验中不断搅拌, 该浓度梯度逐渐减小, 液膜逐渐变薄, 以至最后消失.

液膜存在时,  $\text{Cu}^{2+}$  穿过液膜向固相孔内扩散, 必然受到液膜内过剩负电荷离子的静电作用, 因而明显降低了扩散速率, 即滞留. 这就使液膜内离子的扩散成为交换过程的速率

控制步骤。

液膜消失后,  $\text{Cu}^{2+}$  直接从溶液相向沸石粒子微孔内迁移。由于微孔孔道狭窄, 加之孔道内正、负离子间多重静电作用(正离子间、正负离子间)增强, 致使  $\text{Cu}^{2+}$  在孔道内的迁移速率减慢, 使粒内扩散成为离子交换的速率控制步骤。因此, 笔者认为, 邱陵等<sup>[3]</sup>所指的 Boyd 扩散模型中的滞留现象, 对沸石交换体系来说, 是由液膜的存在引起的。其滞留时间  $\tau_d$  实质上正是液膜存在的寿命。所谓“界面上某些特殊现象”, 对沸石交换体系来说, 正是这种液膜产生和消失的过程。本实验中, 粒内扩散的滞留时间正对应于液膜扩散阶段, 验证了这种论断的正确性。

由以上分析可见, 温度是影响液膜扩散的主要因素。升高温度, 既降低了溶液粘度, 又加快了离子热运动速率, 使浓度梯度降低, 液膜变薄, 寿命缩短,  $\text{Cu}^{2+}$  在其中的滞留时间也随之缩短。溶液浓度对液膜扩散的影响, 高温时特别敏感。这是随着浓度增大, 液膜内较大的浓度梯度产生的离子扩散速率在高温时得到了加强, 因而导致液膜显著变薄, 寿命显著缩短。显然, 浓度较小, 温度较低时, 离子交换必趋向于液膜扩散为主的控制过程, 且滞留时间增长。本实验中  $\tau_d$  的数值反映出这种变化趋势。但是,  $20^\circ\text{C}$ 、 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  反应体系  $\tau_d$  值偏低, 待进一步探索。

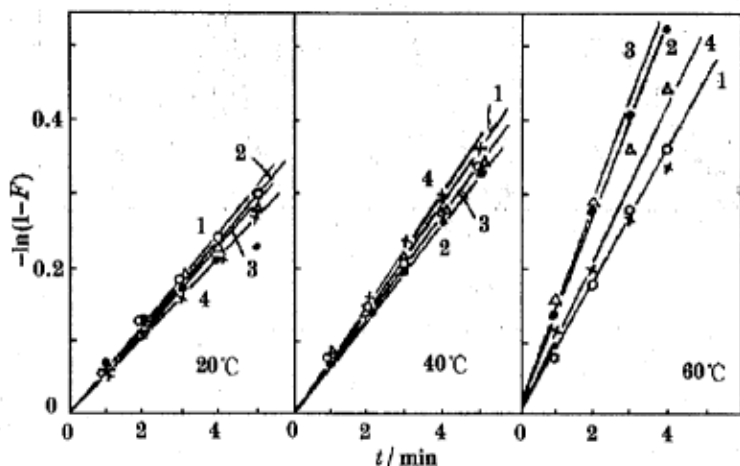


图 6  $-\ln(1-F)-t$  图

Fig.6 Relations between  $-\ln(1-F)$  and  $t$

### 3 结论

(1) Na 型斜发沸石上  $2\text{Na}^+=\text{Cu}^{2+}$  离子交换的初始阶段是液膜扩散为控制步骤。随后, 在交换的大部分时间内为粒内扩散为控制步骤。由 Boyd 扩散方程计算出液膜扩散常数  $R$  为  $5.4 \sim 14.3 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ , 粒内扩散系数  $\bar{D}$  为  $1.19 \sim 4.50 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) 对沸石-金属离子交换体系, 粒内扩散的滞留现象是由固液界面处液膜的存在引起的, 滞留时间实质上是液膜存在的寿命, 温度和浓度对其都有影响。

### 参 考 文 献

- 1 Boyd G E, Adamson A W, Myers JR L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69(9): 2836
- 2 Reichenberg D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75(1): 589
- 3 邱 陵, 贾东方. 化学学报, 1984, 42(11): 1139

### Kinetics of the $\text{Na}^+$ - $\text{Cu}^{2+}$ Ion Exchange on the Na-form Clinoptilolite

Li Manni Yang Wenbin Xin Min

(Department of Chemistry, Inner Mongolia University, Hohhot 010021)

**Abstract** The  $\text{Na}^+$ - $\text{Cu}^{2+}$  ion exchange on the Na-form clinoptilolite was studied by the batch reaction method. The film diffusion constants  $R$ , the particle-internal diffusion coefficients  $\bar{D}$  and the delay time  $\tau_d$  were determined, respectively. The results showed that the exchange rate is controlled by the film diffusion at the start of the reaction, and is controlled by the particle internal diffusion in the rest time of the ion exchange. The influences of temperature and concentration on the exchange rate, the exchanged amount in the equilibrium and delay time in the diffusion process were discussed also.

**Keywords:** Ion exchange kinetics, Clinoptilolite