

模拟磷矿脱镁废水中镁离子的交换动力学研究

文衍宣 王励生¹ 金作美¹(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; ¹ 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模拟磷矿脱镁废水中 Mg^{2+} 在 $001 \times 7 \times 7$ 型树脂上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 $23.45 kJ \cdot mol^{-1}$, Mg^{2+} 的表观反应级数为 0.68.

关键词: 磷矿脱镁废水, 离子交换, 动力学

中图分类号: TQ126.3, O643

由于质地构造的特殊性, 我国 80% 磷矿含镁偏高, 形成了物理法难选的胶磷矿. 原成都科技大学磷肥室开发的弱酸脱镁工艺可使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 吨磷矿约产生 4 吨含硫、磷、镁、钙、铁、铝、氟的废水. 废水如直接排放, 则污染环境和浪费资源. 为此研究了用阳离子交换树脂吸附废水中的 Mg^{2+} 制镁盐, 并使含磷和硫的余液返回磷酸系统. 废水中 Mg^{2+} 的交换反应是一有限浴过程, Mg^{2+} 浓度随交换反应的进行而下降, 其动力学比液相离子浓度不变的无限浴过程复杂^[1-2]. 液相离子浓度恒定的动边界方程可描述反应初始阶段的动力学, 但不能描述反应后期的动力学^[1-6]. 邢正等^[7]提出的模型虽可描述有限浴离子交换动力学, 但模型比较复杂, 不便于工程应用. 本文主要用动边界模型的积分方程研究废水中 Mg^{2+} 在 $001 \times 7 \times 7$ 型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, 得到了能描述整个交换动力学行为的方程. 本文采用的模型既有较好的理论基础, 能描述 Mg^{2+} 在 $001 \times 7 \times 7$ 型树脂上的有限浴离子交换动力学, 形式又比较简单, 便于工程应用.

1 原理^[1-2, 7]

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 是树脂的干基质量交换容量. 联立(1)式和(2)式可得

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

积分上式, 并代入 $1 - F = \left(\frac{r}{r_0} \right)^3$, 得

$$1 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - F) = \frac{6\bar{D}c_0}{aQ_0 r_0^2} \int_0^t \frac{c}{c_0} dt \\ = k \int_0^t \frac{c}{c_0} dt = kI \quad (4)$$

式中 F 是交换分数, k 是过程的表观速率常数, c_0 是溶液中交换离子的初始浓度, 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 . 方程(4)就是颗粒扩散控制的动边界模型的积分方程, 可描述有限浴交换过程的动力学, 且比较简单, 便于工程应用. 令 $g = 1 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - F)$, 则 g 与 I

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

t/s	F_{Mg}			F_{Ca}		
	$100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$	$315 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$	$550 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$	$100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$	$315 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$	$550 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
30.0	0.155	0.240	0.250	0.053	0.058	0.065
60.0	0.205	0.340	0.340	0.066	0.069	0.079
180.0	0.460	0.560	0.577	0.086	0.097	0.103
300.0	0.560	0.720	0.650	0.108	0.110	0.118
420.0	0.630	0.780	0.695	0.117	0.122	0.127
540.0	0.750	0.850	0.840	0.125	0.131	0.141

F_{Mg} and F_{Ca} are the exchange fraction of Mg^{2+} and Ca^{2+} , respectively.

成直线关系,从斜率可求得表观速率常数 k . 假设 k 与温度的关系符合阿仑尼乌斯公式,则 k 可表示为

$$k = \frac{6c_0}{aQ_0r_0^2} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot c_0 \quad (5)$$

由 k 可求得过程的活化能和交换离子的表观反应级数.

2 实验部分

001 × 7 × 7 型强酸树脂是南开大学化工厂产品,经酸碱浸泡后转为铵型,用分析纯的 $MgSO_4$ 溶液测定 25 °C 下的干基质量交换容量为 2.25 mmol · g⁻¹. 实验用的溶液是模拟磷矿脱镁废水,用 H_2SO_4 (CP)、 H_3PO_4 (CP)、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (CP)、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (CP)、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (CP)、 $Al_2(SO_4)_3$ (CP) 和 HF(CP) 配制,其中 P_2O_5 为 4.963 g · L⁻¹、 SO_3 为 10.412 g · L⁻¹、 Fe_2O_3 为 15×10^{-6} (w)、 Al_2O_3 为 130×10^{-6} (w) 和 F 为 192×10^{-6} (w). 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+} 浓度(GB80-1971 EDTA 容量法), t 时刻 Mg^{2+} 的交换分数用下式计算,

$$F = \frac{c_0 V_0 - \left(c_t V_t + \sum_{i=1}^{i=n-1} c_i V_i\right)}{M_0 \cdot Q_0} \quad n \geq 2 \quad (6)$$

式中 c_0 、 V_0 、 c_t 、 V_t 是初始时刻和 t 时刻溶液摩尔浓度和体积; c_i 、 V_i 是第 i 次取样时取出溶液的摩尔浓度和体积; M_0 是树脂的质量(g); Q_0 是 25 °C 下树脂的干基质量交换容量 (mmol · g⁻¹).

3 实验结果与讨论

3.1 搅拌速率的影响

取 Ca^{2+} 浓度为 0.013 31 mol · L⁻¹、 Mg^{2+} 浓度

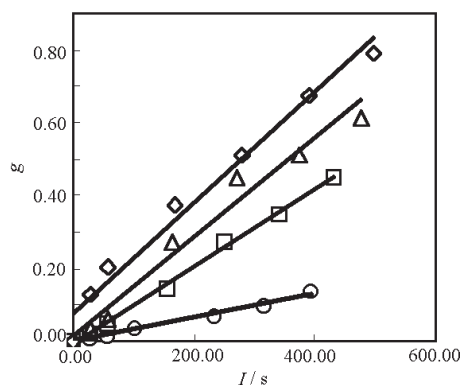
为 0.129 3 mol · L⁻¹ 的模拟废水 150 mL、平均粒径 1.17 mm 的树脂 3.00 g、温度 25.0 °C,分别在 3 种搅拌速率下实验. 不同搅拌速率下 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的动力学数据见表 1.

由表 1 数据可见,当搅拌速率达 315 r · min⁻¹ 后, 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,选择搅拌速率 315 r · min⁻¹ 进行下面的实验.

3.2 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(4)式处理,结果见图 1.

从图 1 可知,镁离子的交换速率随液相镁离子

图 1 不同浓度下 Mg^{2+} 的动力学数据Fig. 1 Kinetic data of Mg^{2+} at different initial concentrations

Mg^{2+} initial concentration (mol · L⁻¹): ○-0.05673,

□-0.1293, △-0.2663, ◇-0.4825, temperature: 25.0 °C

$g = 1 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - F)$; F: exchange fraction (equ. 6)

初始浓度的提高而增加,在整个离子交换反应中 $1 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - F)$ ($=g$) 与 I 成直线关系, 4 条直线的相关系数分别为 0.981、0.996、0.973 和 0.979, 均在 0.900 以上, 说明(4)式可以很好地描述不同浓度下 Mg^{2+} 在 $001 \times 7 \times 7$ 型树脂上的有限浴离子交换动力学.

从图 1 可求得各直线的斜率, 即 Mg^{2+} 交换过程的表观速率常数, 分别为: 0.000 380、0.001 00、0.001 42 和 0.001 65. 假设表观速率常数与 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+} 的表观反应级数. 用(7)式拟合相应的 $\lg k$ 和 $\lg[Mg^{2+}]$ 数据可得:

$$\lg k = -2.498 + 0.681 \lg c_0 \quad (8)$$

方程的相关系数为 0.909. 由此得 Mg^{2+} 的表观反应级数为 0.68.

3.3 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(4)式处理, 结果见图 2.

图 2 说明, 在整个离子交换反应中, 不同粒径树脂所得的 $1 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - F)$ 与 I 成直线关系, 相关系数 0.996 ($r_0 = 1.17$ mm)、0.977 ($r_0 = 0.74$ mm) 和 0.956 ($r_0 = 0.63$ mm), 均在 0.900 以上, 说明(4)式可以很好地描述不同浓度下 Mg^{2+} 在 $001 \times 7 \times 7$ 型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(4)式可知: 表观速率常数随树脂平均粒径的减少而增加. 因此, 减少树脂平均粒径, 增大了表观速率常数. 故交换速率增加.

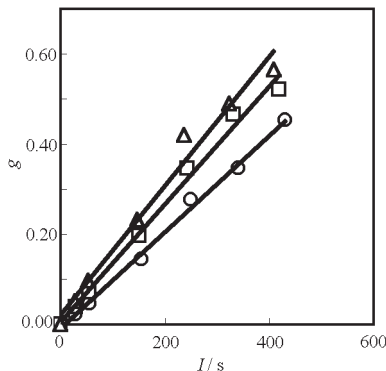


图 2 不同粒径下 Mg^{2+} 的动力学数据

Fig. 2 Kinetic data of Mg^{2+} at different particle radii particle radius (mm): (○) 1.17, (□) 0.74, (△) 0.63, temperature: 25.0 °C

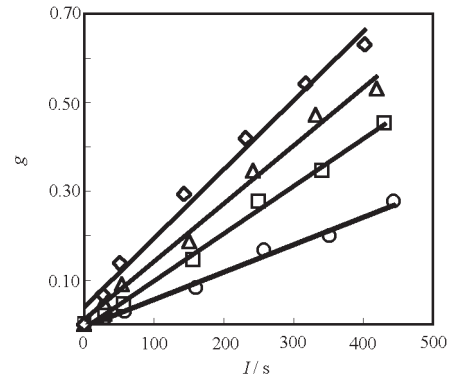


图 3 不同温度下 Mg^{2+} 的动力学数据

Fig. 3 Kinetic data of Mg^{2+} at different temperatures temperature (°C): (○) 15.0, (□) 25.0, (△) 35.0, (◇) 47.0

3.4 温度的影响

研究了 4 个不同温度下 Mg^{2+} 的交换动力学, 得到了相应的动力学数据. 用修正的动边界模型方程(4)式处理所得 Mg^{2+} 离子交换动力学数据皆为直线关系(见图 3), 相关系数分别为 0.990 (15 °C)、0.996 (25 °C)、0.991 (35 °C) 和 0.987 (47 °C), 说明 Mg^{2+} 在 $001 \times 7 \times 7$ 型树脂上的交换过程为颗粒扩散控制. 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. 从图 3 可得不同温度下 Mg^{2+} 交换过程的表观速率常数 k , 将其代入阿伦尼乌斯公式的对数形式.

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

将 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 结果见图 4. 拟合图中数据得

$$\ln k = 2.478 - 2.821 \frac{1}{T} \quad (10)$$

方程的相关系数为 0.941. 从(9)式和(10)式可求得 Mg^{2+} 交换过程的表观活化能为 23.46 kJ·mol⁻¹.

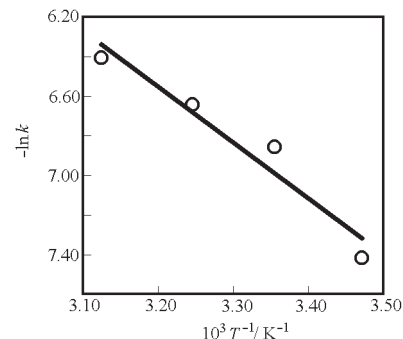


图 4 阿伦尼乌斯图

Fig. 4 Arrhenius plot

3.5 速率常数

根据 3.2 和 3.4 的结果及(5)式, 可将速率常数 k 表示为

$$k = k_0 r_0^{-2} \cdot c_0^{0.68} \cdot \exp\left[-\frac{23450}{RT}\right] \quad (11)$$

将 3.2 和 3.4 得到的 k 代入(11)式, 求得 k_0 的平均值为 6.58×10^{-5} .

3.6 动力学总方程

从上述实验结果可得磷矿脱镁废水中的 Mg^{2+} 在 $001 \times 7 \times 7$ 型树脂上的有限浴交换动力学总方程为

$$1 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - F) = 6.58 \times 10^{-5} r_0^{-2} \cdot c_0^{0.68} \cdot \exp\left[-\frac{23450}{RT}\right] \cdot \int_0^t \frac{c}{c_0} dt \quad (12)$$

4 结论

在实验范围内, 可得如下主要结论:

(1) 在实验条件下, 当搅拌速率达 $315 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 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少而增加;

(2) 模拟磷矿脱镁废水中 Mg^{2+} 在 $001 \times 7 \times 7$ 型树脂上的有限浴交换动力学受颗粒扩散控制, 表现活化能为 $23.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Mg^{2+} 的表现反应级数为

0.68;

(3) 动边界模型的颗粒扩散控制的积分方程(4)式可以较好地描述 Mg^{2+} 在 $001 \times 7 \times 7$ 型树脂上的有限浴交换动力学, 其动力学总方程为(12)式.

References

- Jian, Z. X. Ion exchange separation engineering. Tianjian: Tianjian University Press, 1992: 75 [姜志新. 离子交换分离工程. 天津: 天津大学出版社, 1992: 75]
- Tao, Z. Y.; Zhao, A. M. Ion exchange kinetics and equilibrium. Beijing: Atomic Energy Press, 1989: 81 [陶祖贻, 赵爱民. 离子交换平衡及动力学. 北京: 原子能出版社, 1989: 81]
- Jian Z. X. *Ion Exchange and Adsorption*, 1989, 5(1): 54 [姜志新. 离子交换与吸附 (*Lizi Jiaohuan Yu Xifu*), 1989, 5(1): 54]
- Song, Y. J.; Zhao A. M. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 1994, 16(3): 151 [宋胤杰, 赵爱民. 核化学与放射化学 (*He Huaxue Yu Fangshe Huaxue*), 1994, 16(3): 151]
- Liu, H. Z.; Yang, H. W.; Chen, X. Q. *Ion Exchange and Adsorption*, 1992, 8(6): 485 [刘怀振, 杨彦文, 陈星渠. 离子交换与吸附 (*Lizi Jiaohuan Yu Xifu*), 1992, 8(6): 485]
- Son, Z. X.; Qi, H. W.; Wang, G. S. *Ion Exchange and Adsorption*, 1995, 11(3): 223 [宋正孝, 齐红卫, 王国生. 离子交换与吸附 (*Lizi Jiaohuan Yu Xifu*), 1995, 11(3): 223]
- Xing, Z.; Chen, X. Q.; Tao, Z. Y. *Acta Chimica Sinica*, 1983, 41(11): 1005 [邢正, 陈星渠, 陶祖贻. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), 1983, 41(11): 1005]
- Tao, Z. Y.; Niu, J. L. *Solu. Extn. and Ion. Exch.*, 1990: 1: 99

Simulation Study on Ion Exchange Kinetics of Magnesium Ion in Demagging Liquor of Phosphate Ore

Wen Yan-Xuan Wang Li-Sheng¹ Jin Zou-Mei¹

(College of Materials Science and Engineer, South China University of Technology, Guangzhou 510640; ¹College of Chemical Engineer, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The ion exchange kinetics with changing bulk concentration of Mg^{2+} on strong acid resins ($001 \times 7 \times 7$) was studied. Increasing the initial concentration of Mg^{2+} and reducing the particle radius can accelerate the exchange rate of Mg^{2+} . After reaching $315 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, the stirring speed has little effect on the exchange rate. An integrating equation of moving boundary model was used to describe the kinetics with changing bulk concentration of Mg^{2+} , and the overall 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 $23.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and apparent reaction order of Mg^{2+} is 0.68.

Keywords: Demagging waste solution of phosphate ore, Ion exchange, Kinetics