

研究简报

微晶粘结成球的无机离子交换剂传质研究

岳廷盛 邱陵* 马永利

(兰州大学现代物理系, 兰州)

李纪泽

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁)

无机离子交换剂以其选择性、耐热及抗辐照性很高一直受到重视。但由于它的交换过程缓慢, 使其应用受到了限制, 为了克服这一障碍, 本文把十分之几微米的无机离子交换剂 $[\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 微晶粘结成球, 以减低对流体阻力, 同时大大增加交换表面。用这种交换剂研究了 $\text{H}^+ - \text{Li}^+$ 和 $\text{Li}^+ - \text{H}^+$ 互交换的动力学; 同时, 根据交换剂的几何模型, 解出了相应界面条件的扩散方程^[1]。实验显示了在这种无机离子交换剂中的交换速度比在 001×20 的聚苯乙烯凝胶磺酸型阳离子交换树脂中的快 3.5 倍, 它可能为提高无机离子交换剂的传质功能提供了新途径。

实 验

微晶粘结成球的无机离子交换剂 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 交换剂(简称 TIP), 内核是玻璃球, 直径为 $160 \sim 200 \mu\text{m}$ (占体积 85%), 核外粘结着 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 的 TIP, 成型体的平均半径为 $150 \mu\text{m}$, 每 100 g 成型体中含 TIP 24 g, 水溶胀 H 式交换容量为 $0.614 \pm 0.07 \text{ meq/mL}$ 。

实验方法 用浅床法^[2]求出交换度 F 。先取 0.2 g 恒重的 H(或 Li)式 TIP, 转入直径为 0.6 cm 的浅床中, 在 20 mL/min 的恒流流速下, H 床用 LiOAc 解吸, Li 床用 HOAc 解吸, 收集每一时间间隔的解吸液, 测定 c_i 。一直解吸到 n (这时 c_i 趋于零或恒定) 为止, $\sum_{i=1}^n c_i / \sum_{i=1}^n c_i$ t_i 时刻的交换度 F 。

F - Bt 关系推导 为了求解 TIP 这种实心球模型的扩散方程。用球坐标扩散方程:

$$\frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial r} \right) \quad (1)$$

初始条件 $\bar{c}_A|_{t=0} = \bar{c}_A^0 = \text{常数}$; 边界条件 $\frac{\partial \bar{c}_A}{\partial r} \Big|_{r=r_1} = 0$, $\bar{c}_A|_{r=r_2} = 0$; 式(1)中 \bar{c}_A 为扩散组分 A 在固相中的局部浓度; t 为扩散时间; r_1 为实心球半径; r_2 为成型体球半径 ($r_1 \leq r \leq r_2$); \bar{D} 为

TIP 内 A 的扩散系数; 由初始条件和边界条件解出方程(1)得 \bar{c}_A 的表达式, 并在区间 $[r_1, r_2]$ 内积分得 Bt 与 F 的关系式.

$$F = 1 - \frac{6(1-\lambda)^2}{\pi^2(1-\lambda^3)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\left(n - \frac{1}{2} + \beta_n\right)^2 (1-\lambda \cos^2 \beta_n \pi)} \exp \left[- \left(n - \frac{1}{2} + \beta_n\right)^2 Bt \right] \quad (2)$$

式(2)中 $B = [\pi/(r_2 - r_1)]^2 \bar{D}$; $\lambda = r_1/r_2$; β_n 由 $\text{ctg } \beta = [\lambda/(1-\lambda)] [n - (1/2) + \beta] \pi$, ($n=1, 2, 3, \dots$) 确定.

当 F 在 0.61~1.0 时, 式(2)只取第一求和项得

$$Bt = \frac{1}{\left(\frac{1}{2} + \beta_1\right)^2} \ln \left[\frac{6(1-\lambda)^2}{\pi^2(1-\lambda^3) \left(\frac{1}{2} + \beta_1\right)^2 (1-\lambda \cos^2 \beta_1 \pi)} \right] \frac{1}{1-F} \quad (3)$$

当 F 在 0~0.60 时, 由式(2)得

$$F = \frac{6(1-\lambda)}{\pi^{3/2}(1-\lambda^3)} \sqrt{Bt} + \frac{6(1-\lambda)^2}{\pi^2(1-\lambda^3)} \left[\frac{1 - e^{-(\frac{1}{2} + \beta_1)^2 Bt}}{\left(\frac{1}{2} + \beta_1\right)^2 (1-\lambda \cos^2 \beta_1 \pi)} + \frac{1 - e^{-(\frac{3}{2} + \beta_2)^2 Bt}}{\left(\frac{3}{2} + \beta_2\right)^2 (1-\lambda \cos^2 \beta_2 \pi)} - \frac{4}{1-\lambda} (1 - e^{-\frac{1}{4} Bt}) - \frac{4/9}{1-\lambda} (1 - e^{-\frac{9}{4} Bt}) \right] \quad (4)$$

将本实验条件中的 $r_1 = 90 \mu\text{m}$, $r_2 = 150 \mu\text{m}$ 代入, 则 $\lambda = r_1/r_2 = 0.60$, 解得 $\beta_1 = 0.1068$, $\beta_2 = 0.0436$.

由式(3)得

$$Bt = 2.7157 \ln [0.7245/(1-F)] \quad (5)$$

由式(4)得

$$F = 0.5498 \sqrt{Bt} - 0.7242 e^{-0.3682 Bt} - 0.1266 e^{-2.3827 Bt} + 1.240 e^{-0.2500 Bt} + 0.1378 e^{-2.250 Bt} - 0.5270 \quad (6)$$

由式(5)、(6)得出 $F \sim Bt$ 表(附表略), 由 F 可查出 Bt .

结 果

$\bar{\text{H}}^+ - \text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ 交换 17°、35°、60°C 时分别用 $0.09317 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiOAc 为解吸剂, 求出 $\bar{\text{H}}^+ - \text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ 交换的扩散常数 B . 作 $Bt \sim t$ 图, 得到过原点的直线(见图 1), 它表示过程始终为内扩散主控, 可用扩散常数 B 表征之, 求得的 B 及 \bar{D} 值列入表 1 中.

$\bar{\text{Li}}^+ - \text{H}^+(\text{OAc}^-)$ 交换 17°、35°、60°C 时分别用 $0.1071 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HOAc 解吸. 其 $Bt \sim t$ 关系见图 2, 所得 B 与 \bar{D} 值也列入表 1 中.

$\bar{\text{Li}}^+ - \text{H}^+(\text{X}^-)$ 交换时酸的性质及浓度对 $t_{1/2}$ 的影响 在 17°C 时用不同浓度的 HOAc 以及浓度相近的 HOAc、柠檬酸、 HNO_3 研究了 $\bar{\text{Li}}^+ - \text{H}^+(\text{X}^-)$ 交换, 各自的半交换期 $t_{1/2}$ 值列入表 2 中.

$\bar{\text{Li}}^+ - \text{H}^+(\text{OAc}^-)$ 交换和 $\bar{\text{H}}^+ - \text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ 交换活化能之比较 按表 1 数据作 $\log B \sim 1/T$ 图(见图 3), 求得 $\bar{\text{H}}^+ - \text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ 交换的活化能为 $3.4 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $\bar{\text{Li}}^+ - \text{H}^+(\text{OAc}^-)$ 交换的活化能为 $5.0 \times 10^3 \text{ J/mol}$.

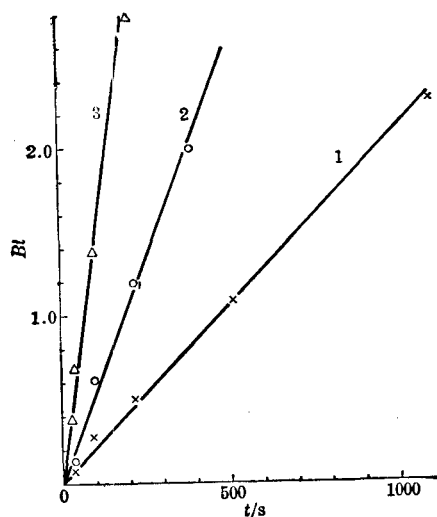


图1 $\text{H}^+-\text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ 交换的 Bt 对 t 的关系
1—17°C; 2—35°C; 3—60°C

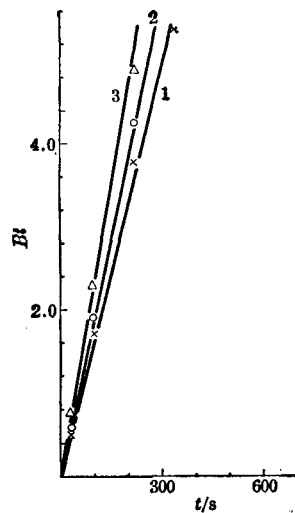


图2 $\text{Li}^+-\text{H}^+(\text{OAc}^-)$ 交换的 Bt 对 t 的关系
1—17°C; 2—35°C; 3—60°C

表1 不同温度下 $\text{H}^+-\text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ 和 $\text{Li}^+-\text{H}^+(\text{OAc}^-)$ 交换的扩散常数 B 和扩散系数 \bar{D}

温度(°C)		17	35	60
$B \times 10^3$ (s^{-1})	$\text{H}^+-\text{Li}^+(\text{OAc}^-)$	2.1	5.3	14
	$\text{Li}^+-\text{H}^+(\text{OAc}^-)$	17	20	24
$D \times 10^9$, ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\text{H}^+-\text{Li}^+(\text{OAc}^-)$	7.7	19	51
	$\text{Li}^+-\text{H}^+(\text{OAc}^-)$	62	73	88

表2 各种酸对 $\text{Li}^+-\text{H}^+(\text{X}^-)$ 交换的影响(17°C)

酸 类 型	柠檬酸	HNO_3	HOAc			
酸浓度($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	0.1062	0.1054	0.1071	0.6043	1.484	2.123
半交换期 $t_{1/2}(\text{s})$	30	14	54	30	24	18

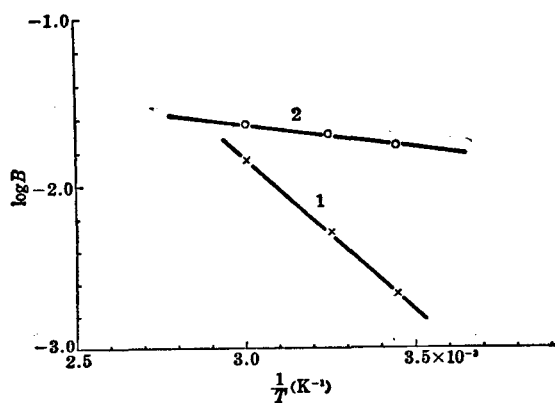
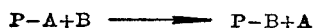


图3 $\text{H}^+-\text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ 与 $\text{Li}^+-\text{H}^+(\text{OAc}^-)$ 交换的 $\log B$ 对 $1/T$ 关系
1— $\text{H}^+-\text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ 交换; 2— $\text{Li}^+-\text{H}^+(\text{OAc}^-)$ 交换

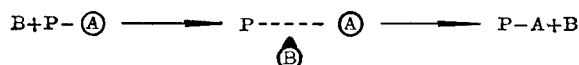
讨 论

为从理论上说明实验结果及其规律性,需要提出对过程中交换机制的概念.

在高流速的情况下,离子瞬时达到固相界面后,在有机胶中借浓差扩散到达无机离子交换剂的交换位附近而进行交换:



和通常的情况一样,交换以“解离”机制进行,即在 B 沿位能最低的途径向 P—A “进攻”, P—A 键首先发生断裂使 B 取代 A.



过程速度首先取决于 P—A 的解离速度: P—A 键越弱,则解离速度越快;同时 P—B 键强度和 B 的浓度也影响 P—A 的解离速度. P—A 键越弱, P—B 键越强, B 的浓度越高,则过程的活化能越小,频率因子越大,交换过程速度越快.

在 TIP 结构中, H^+ 和 PO_4^{3-} 以较强的键相联系,而 Li^+nH_2O 的库仑力因水合数很大而很弱,它在晶体中的束缚能很低,因而使 $Li^++\bar{H}^+ \longrightarrow \bar{Li}^++H^+$ 过程进行较困难(活化能高达 $3.4 \times 10^4 J/mol$),而逆反应 $H^++\bar{Li}^+ \longrightarrow \bar{H}^++Li^+$ 则容易进行(活化能低到 $5.0 \times 10^3 J/mol$),其中包括有机胶中的扩散活化能,使得这两种过程的 B 或 \bar{D} 相差很大(表 1).

在进行 $H^++\bar{Li}^+ \longrightarrow \bar{H}^++Li^+$ 交换时, H^+ 浓度越大,则反应的频率因子越高,故 $t_{1/2}$ 随 H^+ 浓度增加而减小,这和实验结果是一致的.

为评价交换剂 TIP 的交换速度,进行了 001×20 阳离子交换树脂中的 $RLi-H^+$ 和 $RH-Li^+$ 交换,测定速度均列于表 3 中.

由表 3 看出,对 \bar{Li}^+-H^+ 或是 \bar{H}^+-Li^+ 交换, TIP 中的 \bar{D} 值均比 001×20 的大 3.5 倍以上.

表 3 无机离子交换剂 TIP 与 001×20 阳离子交换树脂交换速度之对比(17°C)

交 换 剂	成型体平均球半径 (μm)	内核平均球半径 (μm)	交 换 过 程	$B \times 10^3 (s^{-1})$	$\bar{D} \times 10^3 (cm^2 \cdot s^{-1})$
TIP	150	90	$\bar{Li}^+-H^+(NO_3^-)^*$	80	290
			$\bar{H}^+-Li^+(OAc^-)^{**}$	2.1	7.7
001×20	22.5		$\bar{Li}^+-H^+(NO_3^-)^*$	76	29
			$\bar{H}^+-Li^+(OAc^-)^{**}$	4.3	2.2

* HNO_3 为 $0.1054 mol \cdot dm^{-3}$; ** $LiOAc$ 为 $0.09317 mol \cdot dm^{-3}$.

参 考 文 献

- [1] Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers, L. S., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 2836.
- [2] Reichenberg, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 589.

Study on Material Transfer in Inert Glass Spherules Coated with Microcrystalline Inorganic Ion Exchanger

Yue Ting-Sheng Qiu Ling* Ma Yong-Li

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, Lanzhou)

Li Ji-Ze

(Qinghai Institute of Salt Lake, Academia, Sinica, Xining)

Abstract

The ion exchange process of $\bar{\text{H}}^+-\text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ and $\bar{\text{Li}}^+-\text{H}^+(\text{OAc}^-)$ proceeding in inert glass spherules coated with microcrystalline inorganic ion exchanger of $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ was studied.

The diffusion equation whose boundary conditions being satisfied by a core spheroid model was solved. Based on the equation solved and experimental data, the diffusion coefficients corresponding to $\bar{\text{H}}^+-\text{Li}^+(\text{OAc}^-)$ and $\bar{\text{Li}}^+-\text{H}^+(\text{OAc}^-)$ exchange process at 17°C are found to be 7.7×10^{-9} and $6.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ and the activation energy 3.4×10^4 and $5.0 \times 10^8 \text{ J/mol}$ respectively; The kind and the concentration of acid affect the rate of $\bar{\text{Li}}^+-\text{H}^+$ exchange. All the results was explained by dissociation mechanism. Compared with the gel type of styrene-divinylbenzene copolymer of strong acid exchanger with 20% cross linkage, it can be concluded that the rate of $\bar{\text{H}}^+-\text{Li}^+$ or $\bar{\text{Li}}^+-\text{H}^+$ exchange process proceeding in this kind of inorganic exchanger is three point five times faster than that in the organic exchanger.