

二混蜜中钾在离子交换柱上的吸附性质及动力学

蔡吉祥^{1,2}, 于淑娟¹, 杨永军², 朱思明^{1,*}

(1.华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640; 2.新疆绿翔糖业有限责任公司, 新疆 额敏 834601)

摘 要: 通过考察溶液温度、质量浓度及树脂粒径对K⁺在树脂上静态交换过程的影响, 研究BK001型离子交换树脂对二混蜜中造蜜剂K⁺的吸附性质及动力学。结果表明: 在温度分别为303K和333K时, BK001型离子交换树脂对K⁺吸附行为符合Langmuir吸附等温方程; 交换过程主要受颗粒扩散控制, 表观活化能为35.1kJ/mol, 反应级数为1.389, 表观频率因子为8439min⁻¹。

关键词: 离子交换树脂; 吸附性质; 动力学; 二混蜜; K⁺

Adsorption Properties and Dynamics of Potassium in Mother Liquor B on Ion Exchange Resin

CAI Ji-xiang^{1,2}, YU Shu-juan¹, YANG Yong-jun², ZHU Si-ming^{1,*}

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Xinjiang Lüxiang Sugar Co. Ltd., Emin 834601, China)

Abstract: Adsorption properties and kinetics for of the removal of K⁺ from mother liquor B on BK001 type ion exchange resin were investigated by studying the effects of temperature, concentration and resin particle size on K⁺ static exchange. At 303 K and 333 K, the adsorption behavior of K⁺ on the resin obeyed Langmuir isothermal adsorption. The exchange process was mainly dominated by particle diffusion; the apparent activation energy was 35.1 kJ/mol, the reaction order was 1.389, and the apparent frequency factor was 8439 min⁻¹.

Key words: ion exchange resin; adsorption property; kinetics; mother liquor B; K⁺

中图分类号: TS241

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)21-0043-04

二混蜜是制糖工艺中用于三砂煮糖的再制品, 其中含有大量的K⁺, 该离子是重要的造蜜剂, 影响糖分回收^[1-3]。近年的研究主要集中在除去糖蜜中的金属离子, 却未对这些金属离子加以利用。我国是钾资源严重缺乏的国家, 从2004年起就已成为世界上最大的钾盐消费国^[4], 因此如何利用二混蜜中的K⁺显得十分必要。

目前, 从二混蜜中除去K⁺的方法主要有离子交换法、化学沉淀法、电渗析法等^[5]。其中离子交换法因其自身的优势在制糖行业得到较好应用, 但国内外文献报道有关离子交换树脂交换二混蜜中K⁺的机理报道极少。而通过对树脂吸附性质及动力学的机理研究, 为选择合适的温度、质量浓度、树脂粒径优化工艺条件提供有力依据。本实验通过考察BK001树脂对K⁺吸附等温线得出其吸附性质, 并可采用Freundlich和Langmuir方程描述。采用动边界模型考察二混蜜中K⁺在树脂上的交换过程, 选取搅拌速率、溶液温度、溶液质量浓度、树脂粒径因

素研究其对交换过程的影响, 得出速度控制步骤、活化能、反应级数^[6], 并建立二混蜜中K⁺在树脂上的静态吸附动力学总方程, 为优化吸附工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

二混蜜(锤度为86°Bx, pH6.5左右, K⁺含量为39~43g/L) 新疆绿翔糖业有限公司。

BK-001树脂 杭州争光树脂有限公司。

HH-4数显恒温水浴 常州国华电器有限公司;
FP-640火焰光度计 上海精科实业有限公司。

1.2 方法

1.2.1 树脂预处理

将BK001树脂置于2倍树脂体积的质量分数为8% NaCl溶液中浸泡24h, 然后用蒸馏水冲洗树脂至出水

收稿日期: 2011-08-22

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2011BEA16B04); 广东省科技计划项目(2009A030209002; 2010A080403005);
中国博士后科学基金项目(20090450755); 科技部科技人员服务企业行动项目(2009GJG41011)

作者简介: 蔡吉祥(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事制糖综合利用研究。E-mail: cjxjosom1286@163.com

*通信作者: 朱思明(1976—), 男, 讲师, 博士, 主要从事制糖综合利用研究。E-mail: lfsmzhu@scut.edu.cn

不带黄色、出水澄清透明为止,用4%盐酸溶液浸泡3h,再用蒸馏水冲洗至中性;用质量分数4%氢氧化钠溶液浸泡3h,再用蒸馏水冲洗至中性^[7]。

1.2.2 树脂静态吸附等温曲线

称取经处理的BK001树脂约5g置于250mL的锥形瓶中,分别加入K⁺的质量浓度为0.225、0.483、0.775、1.538、3.050、5.820g/L的二混蜜200mL。分别在303K和333K条件下振荡24h,平衡后,测定平衡质量浓度。按照公式(1)计算与平衡质量浓度相对应的平衡吸附量 Q_e 。以 ρ_e 为横坐标, Q_e 为纵坐标绘制等温吸附线^[8]。

$$Q_e(\text{mg/g}) = V \times (\rho_0 - \rho_e) / m \quad (1)$$

式中: ρ_0 、 ρ_e 分别为吸附前后二混蜜中K⁺的质量浓度/(mg/mL); V 为二混蜜的体积/mL; m 为树脂的质量/g。

1.2.3 树脂吸附动力学实验

准确称取经处理的BK001树脂5g置于250mL三角瓶中,加入一定量的二混蜜于恒温水浴锅,期间不断振荡,每隔3min取样测定其中K⁺含量。某一时刻树脂的交换分数 F 可用式(2)计算^[9]。

$$F = \frac{\rho_0 V_0 - (\rho_n V_n + \sum_{i=1}^{n-1} \rho_i V_i)}{mQ}, n \geq 2 \quad (2)$$

式中: F 表示交换分数; ρ_0 表示初始时刻溶液质量浓度/(mg/mL); ρ_n 表示 t 时刻溶液质量浓度/(mg/mL); ρ_i 表示第 i 次取样时取出溶液的质量浓度/(mg/mL); V_0 表示初始时刻溶液体积/mL; V_n 表示 t 时刻溶液体积/mL; V_i 表示第 i 次取样时取出体积/mL; m 表示树脂质量/g; Q 表示树脂质量交换容量/(mg/g)。

目前描述离子交换过程的模型大多采用动边界模型,交换过程主要受液膜扩散、颗粒扩散和化学反应等3个步骤速率的影响,其中速率最慢的一步是该交换过程的速率控制步骤^[10]。动边界模型的膜扩散、颗粒扩散和化学反应控制方程式如式(3)~(5)^[11-12]。

$$\text{膜扩散: } \ln(1-F) = -kt \quad (3)$$

$$\text{颗粒扩散: } 1 - 3(1-F)^{2/3} + 2(1-F) = k_0 r^{-2} \rho_0^n \exp\left\{-\frac{E_a}{RT}\right\} \int_0^t \frac{\rho_0}{\rho_0} dt = kt \quad (4)$$

$$\text{化学反应: } 1 - (1-F)^{1/3} = \frac{k_0 \rho_0 t}{r} = kt \quad (5)$$

式中: k_0 表示表观频率因子/ min^{-1} ; r 表示树脂粒径/

mm; E_a 表示反应活化能/(kJ/mol); R 为气体常数; T 为热力学温度/K。

用上述模型对实验数据进行验证,确定交换反应过程的速度控制步骤。

2 结果与分析

2.1 BK001树脂对K⁺的静态吸附等温线

在303K和333K时,BK001树脂对K⁺的吸附等温线如图1所示。随温度升高树脂吸附量减少。

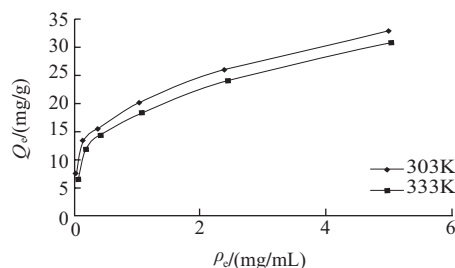


图1 K⁺在BK001树脂的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of K⁺ on BK001 resin

将实验数据分别与Langmuir和Freundlich吸附等温方程式拟合(式(6)和式(7))^[13-14],拟合结果见表1。

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{\rho_e}{Q_m} \quad (6)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (7)$$

式中: K_L 为Langmuir吸附平衡常数; K_F 为Freundlich吸附平衡常数; n 为经验常数; Q_m 为单分子层饱和吸附量。

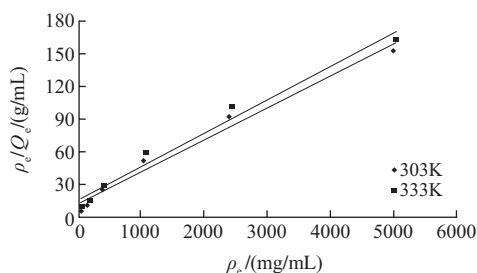


图2 Langmuir方程线性拟合曲线

Fig.2 Langmuir isotherm curves

由表1可知,该吸附能较好的拟合Freundlich方程和Langmuir方程,相关系数 R^2 都在0.97以上。其中Langmuir

表1 吸附等温线参数及相关系数R

Table 1 Isotherm parameters and correlation coefficient R

温度/K	Freundlich方程				Langmuir方程			
	回归方程	K_F	n	R	回归方程	Q_m	b	R
303	$\ln Q_e = 0.924 + 0.302 \ln \rho_e$	2.5193	3.3113	0.975	$\rho_e / Q_e = 12.59 + 0.029 \rho_e$	34.4828	0.0023	0.981
333	$\ln Q_e = 0.569 + 0.337 \ln \rho_e$	1.7665	2.9674	0.976	$\rho_e / Q_e = 16.21 + 0.030 \rho_e$	33.3333	0.0019	0.979

等温方程式对数据拟合的相关性更好,表明在实验范围内该吸附为单分子层吸附,Langmuir线性拟合结果见图2。在不同温度下, n 都大于1,表明BK001树脂对 K^+ 的吸附是优惠吸附^[15]。

2.2 BK001树脂对 K^+ 的吸附动力学

2.2.1 温度对离子交换过程的影响

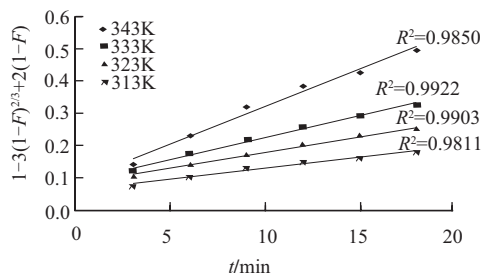


图3 不同温度条件下时间 t 与 $[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]$ 模型的验证

Fig.3 Model validation for the relationship between $[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]$ and time (t) at different temperatures

考察在温度313、323、333、343K条件下BK001树脂吸附 K^+ 的动力学,分别用模型公式(3)~(5)对实验数据进行拟合,结果表明, $[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]$ 与 t 有更好线性相关。由图3可知,反应的速率控制步骤由颗粒扩散控制;随着温度升高,扩散速率提高较大。

由图3各直线斜率可知,不同温度下 K^+ 吸附过程的表观速率常数 k ,将其代入阿伦尼乌斯公式对数形式:

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + A \quad (8)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 拟合作图,结果如图4所示,得到方程为 $\ln k = 8.416 - 4.214 \times 10^3/T$,相关系数为0.958。对比式(10)得到表观活化能 E_a 为35.1kJ/mol,表明该吸附过程较容易进行;表观频率因子 k_0 为 $4.52 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$,其表示除 K^+ 浓度以外其他因素相互作用下的反应速率常数。

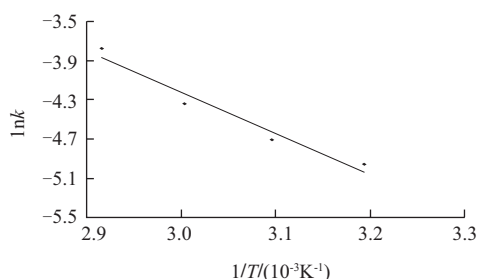


图4 阿伦尼乌斯关系图
Fig.4 Arrhenius plot

2.2.2 K^+ 浓度对离子交换过程的影响

考察二混蜜中的 K^+ 浓度分别为0.047、0.071、0.156 mol/L时, K^+ 在树脂上的交换反应过程,并用式(4)对实验数据进行验证,结果如图5所示,相关系数 R^2 都在0.96以上,同时进一步证明了离子交换过程主要受颗粒内扩散

控制。由图5可知,随二混蜜中 K^+ 浓度的增加,交换反应的速率也随之增加。

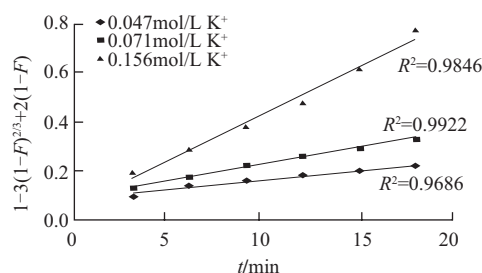


图5 不同 K^+ 浓度下时间 t 与 $[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]$ 模型的验证

Fig.5 Model validation for the relationship between $[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]$ and time (t) at different K^+ concentrations

由图5中各直线的斜率可得到不同二混蜜 K^+ 浓度条件下的离子交换反应的表观速率常数,二混蜜 K^+ 浓度与表观速率常数的关系如表2所示。

表2 二混蜜 K^+ 浓度与表观速率常数

Table 2 Concentrations of mother Liquor B and corresponding apparent rate constants

K^+ 浓度/(mol/L)	$\lg c(K^+)$	$k \times 10^3$	$\lg k$
0.047	-1.328	7	-2.15
0.071	-1.149	13	-1.89
0.156	-0.807	37	-1.43

由图5可算出各直线的斜率,即表观速率常数 k ,由于表观速率常数与浓度幂函数成正比,即:

$$\lg k = b + n \lg c(K^+) \quad (9)$$

其中: n 是吸附反应的反应级数,拟合实验数据于式(9)可得 $\lg k = 1.389 \lg c(K^+) - 2.514$ 。其线性相关系数为0.999,该吸附过程反应级数为1.389,表明提高 K^+ 浓度可提高交换反应速率。

2.2.3 树脂粒径对离子交换过程的影响

考察在树脂粒径为0.4mm和0.85mm条件下, K^+ 在树脂上的交换反应过程,并用式(4)对实验数据进行验证,结果如图6所示,相关系数 R^2 都在0.98以上,表明不同粒径能较好地拟合式(4)。随粒径的减小,交换反应的速率反而增加。因此减小粒径有利于该吸附反应。

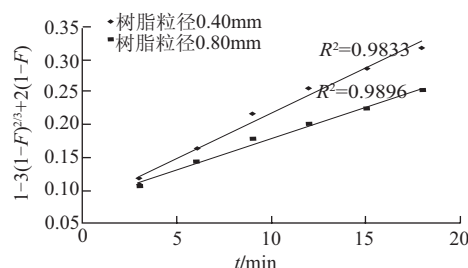


图6 不同树脂粒径条件下时间 t 与 $[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]$ 模型的验证

Fig.6 Model validation for the relationship between $[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]$ and time (t) at different resin particle sizes

2.2.4 树脂交换动力学总方程

综和上述可得, K^+ 交换反应的表现速率常数 k 可用式(10)表示:

$$k = k_0 r_0^{-2} \rho_0^{1.389} \exp\left[-\frac{35100}{RT}\right], k_0 = 8439 \quad (10)$$

所以二混蜜中 K^+ 在树脂上的交换反应动力学总方程为:

$$[1-3(1-F)^{\frac{2}{3}}+2(1-F)] = 8439 \times r^{-2} \rho^{1.389} \exp\left[-\frac{35100}{RT}\right] \int_0^t \frac{\rho}{\rho_0} dt \quad (11)$$

3 结 论

3.1 在实验条件范围内, K^+ 在BK001吸附树脂上的平衡吸附能较好的拟合Langmuir和Freundlich吸附等温方程式, 其中Langmuir拟合的更好, 该反应为优惠吸附。

3.2 考察处理温度、二混蜜 K^+ 浓度、树脂粒径对 K^+ 吸附反应的影响, 发现在实验条件范围内, K^+ 吸附速率随温度、浓度的升高而增加, 随粒径的减小而增大。

3.3 二混蜜中 K^+ 在BK001树脂上的交换过程主要受颗粒扩散控制, 表观活化能 E_a 为35.1kJ/mol, 反应级数为1.389, 表观频率因子 k_0 为 $4.52 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ 。

3.4 由颗粒扩散控制的动边界模型式(4)可以较好地描述BK001树脂吸附 K^+ 的动力学反应, 有助于二混蜜分离 K^+ 生产工艺的确定, 其动力学总方程为:

$$[1-3(1-F)^{\frac{2}{3}}+2(1-F)] = 8439 \times r^{-2} \rho^{1.389} \exp\left[-\frac{35100}{RT}\right] \int_0^t \frac{\rho}{\rho_0} dt$$

参考文献:

- [1] KHATTABI M O E, HAFIDI M R A, MIDAOU I A E. Reduction of melassigenic ions in cane sugar juice by electrodialysis[J]. Desalination, 1996, 107: 149-157.
- [2] ELMIDAOU I A, CHAY L, TAHA I K T M, et al. Demineralisation of beet sugar syrup, juice and molasses using an electrodialysis pilot plant to reduce melassigenic ion[J]. Desalination, 2004, 165: 435.
- [3] ZHU Siming, YU Shujuan, FU Xiong, et al. A modified quentin method for desalting thin juice and mother liquor B in beet sugar industry[J]. Desalination, 2011, 8: 214-220.
- [4] 汪家铭. 硫酸钾镁肥生产现状与市场前景[J]. 无机盐工业, 2009(1): 8-11.
- [5] ELMIDAOU I A, CHAY L, TAHA I K T M, et al. Demineralisation for beet sugar solutions using an electrodialysis pilot plant to reduce melassigenic ions[J]. Desalination, 2006, 189: 209-214.
- [6] RENGARAJ S, JOO C K, KIM Y H, et al. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H [J]. Hazard Mater, 2003, 102(2/3): 257-275.
- [7] 童桂华, 彭昌盛, 贾永刚, 等. 离子交换树脂去除水中硝酸盐的研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(4): 73-76.
- [8] 杨克迪, 田在福, 田友维, 等. HPD-100树脂吸附小檗碱的热力学及动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(1): 75-80.
- [9] 杨莉丽, 康海彦, 李娜, 等. 离子交换树脂吸附镉的动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(2): 138-143.
- [10] 马红梅, 朱志良, 张荣华, 等. 弱碱性环氧阴离子交换树脂去除水中铜的动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(6): 519-526.
- [11] 张平军, 于淑娟, 李丹. 阳离子交换树脂静态脱除糖蜜酒精废液中钾离子的动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(5): 439-446.
- [12] 李稳宏, 唐璇, 李新生, 等. 黄姜黄色素在大孔树脂上的吸附动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(6): 526-533.
- [13] XU Zhigao, WU Yanke, ZHANG Jiandong, et al. Equilibrium and kinetic data of adsorption and separation for zirconium and hafnium onto MIBK extraction resin[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2010, 20: 1527-1533.
- [14] 赵宇, 阮文辉, 汤佳鹏, 等. SH15树脂吸附胞二磷胆碱的热力学及动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(3): 208-217.
- [15] 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.