

海水中铜与针铁矿离子 交换的动力学研究*

刘莲生 张正斌 蔡卫君 张昊

(山东海洋学院, 青岛)

提要 本文较系统地研究了海水体系中 Cu(II) 与 α -FeOOH 间的离子/配位子交换动力学。实验测定反应级数 $n = 1$; 速率常数 $k(25^\circ\text{C}) = 6.12$ 、 $k(35^\circ\text{C}) = 8.40$; 活化能 $E_a = 2.43 \times 10^4 \text{J/mol}$ 。反应第一阶段的速率由固有液膜扩散所控制; 反应第二阶段的速率由递进液膜扩散所控制。反应全过程可统一地用固有液膜扩散和递进液膜扩散的复合模型、描述, 理论计算与实验测定相吻合。

关于常见的有机离子交换过程, 早在 1947 年 Boyd 等^[5]就提出了著名的扩散动力学方程(以下简称 B. A. M. 理论)。B. A. M. 理论将离子交换速率的控制步骤一般归结为扩散, 并进一步分为液膜扩散和粒内扩散。液膜扩散的公式为:

$$F = 1 - e^{-Rt} \quad (1)$$

无限浴粒内扩散公式则为:

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

式中 F 为达到平衡的分数。 R 和 B 分别为液膜扩散和粒子扩散常数, 其意义参见文献[5]。式中其他符号意义亦参见文献[5, 9]。

B. A. M. 理论仅表示了控制离子交换速率的两个极端。Grosoman 等^[8]在无限浴条件下导出了一个方程, 分别在 $\theta r_0 \rightarrow 0$ 和 $\theta r_0 \rightarrow \infty$ 时变成公式(1)和(2)。此后, Span^[13]和 Huang 等^[11]都指出, 离子交换过程一般皆为由液膜扩散和粒子扩散共同控制的, 液膜内的浓差可假设为线性亦可设为非线性的^[14, 15]。另一方面, Helfferich^[10]预示交换剂的固-液界面是移动的, 随交换反应的进行而向内部推进。Selim, Dana 和 Native 等^[7, 12]证明了移动界面假设的正确性。

张正斌等^[2]在处理海水中固-液离子/配位子交换动力学时, 认为海水中研究金属浓度很低, 不可能在无机交换剂表面上生成交换产物层, 因而不可能形成粒子扩散控制过程速率, 并可应用 B. A. M. 公式作图辅证^[2]过程速率由液膜扩散所控制。不过此时液膜不是固体粒子外的固有液膜, 而是多孔交换剂孔道中的溶液, 即随着交换反应而向粒内推

* 中国科学院科学基金资助课题。本文曾在 1986 年 5 月 18 日屯溪召开的全国第一次化学反应动力学会议上报告。

收稿日期: 1984 年 9 月 12 日。

进的递进液膜;同时提出了液膜递进模型和相应的公式,成功地处理了铀在钛吸附剂上的交换动力学数据。在此基础上,根据新的实验资料,本文进而提出“固有液膜和递进液膜的复合模型”。

同时,本文还实验测定了海水中 Cu(II) 与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 间的离子/配位子交换反应的反应级数、速率常数和活化能,迄今这方面的数据基本上属于空白。Bunzl^[6]、高广生^[3]虽分别使用粘土矿物为交换剂,研究了 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等二价离子与其反应的动力学,但未作系统的定量处理,未得上述动力学资料。Balistreri 和 Murray¹⁾ 对现场采得的海洋沉积物与 13 种金属的交换作用速率曲线作了研究,但亦未测得上述宏观动力学资料。

一、实验部分

1. 仪器和试剂

主要仪器为:(1)三颈烧瓶反应器,采用与文献[4]类似的装置;(2)721 型分光光度计(上海分析仪器三厂);(3)3030 型原子吸收分光光度计(美国 P-E 公司);(4)GS12 型恒速电子搅拌器(上海医疗器械厂);(5)LB801 型超级恒温水槽(辽阳市恒温仪器厂);(6)25mm 注射式塑料过滤器(上海医药工业研究院);(7)pHS-2 型酸度计(上海分析仪器二厂)。

主要试剂为:(1)自制针铁矿,制法同文献[1],制得样品经本院地质系 x-射线结构分析验证;(2)天然海水,取自青岛鲁迅公园涨潮时,经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤使用。 $s(\%) = 32.61$ 。

2. 测定方法

于 3000ml 的三颈烧瓶中加入 2000ml 海水和 0.5g 针铁矿,调 pH 至 7 左右,预平衡

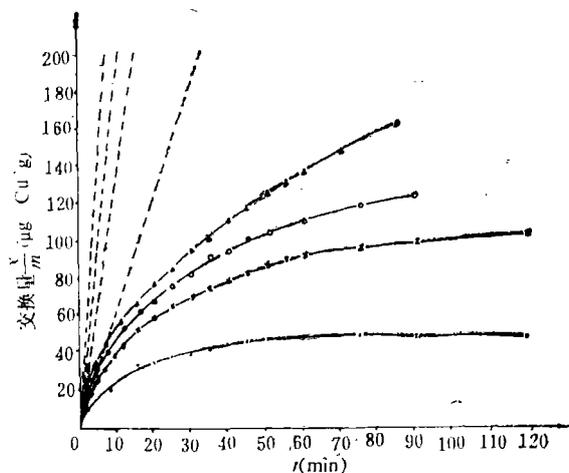


图 1 25°C 时铜与针铁矿体系的交换量-时间关系
●—● 1.00ppm; ×—× 2.00ppm; ○—○ 3.00ppm;
▲—▲ 4.00ppm; ---- 为四曲线对应的 $t = 0$ 时的切线。

约 24 小时,再置于恒温水槽中恒温在 25°C 或 35°C ($\pm 0.2^\circ\text{C}$),开动搅拌器 ($180 \pm 5\text{r}/\text{min}$),用移液管移取一定量的 Cu^{2+} 标准液并加入反应器中(约 2—3s),加入 1/2 时开动秒表,记录反应时间。此后每隔一定时间用注射器吸出溶液约 15ml(需 1—2s),注入内装 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜的塑料过滤器,滤器下接已抽成真空的抽滤试管,快速过滤(约 2—3s)。然后测定过滤液中铜的浓度,进而求出 t 时刻的交换量和交换分数 F 。

3. 实验结果

本实验中 Cu^{2+} 的初始浓度分别为

1) Balistreri, L. S and J. M. Murray, 1984. Marine scavenging: Trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site H.

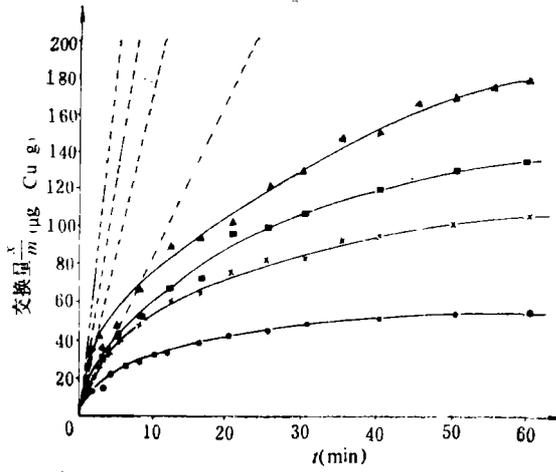


图2 35°C时铜与针铁矿体系的交换量-时间关系

●—● 1.00ppm; ×—× 2.00ppm; ■—■ 3.00ppm;
▲—▲ 4.00ppm; ---- 为四曲线对应的 $t=0$ 时的切线。

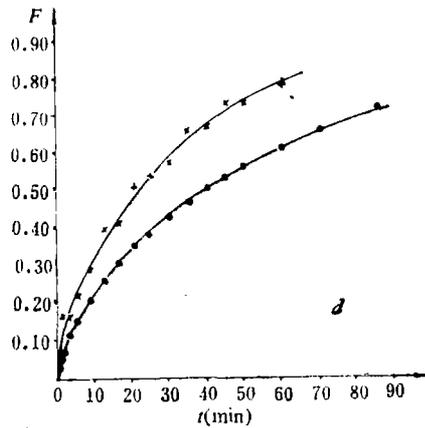
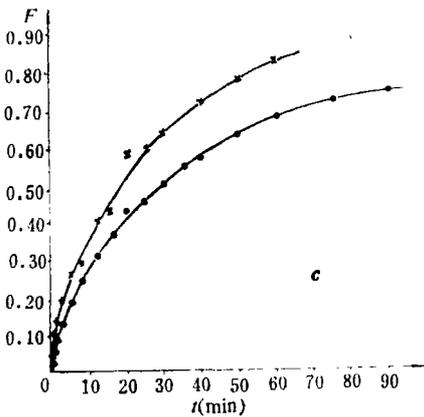
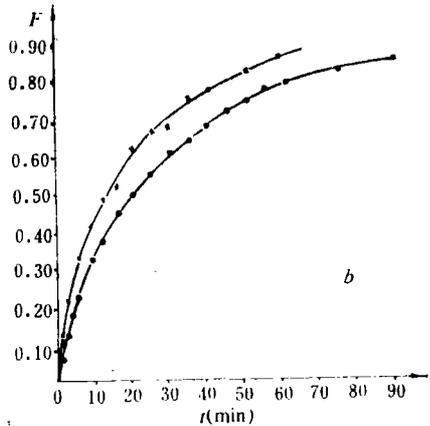
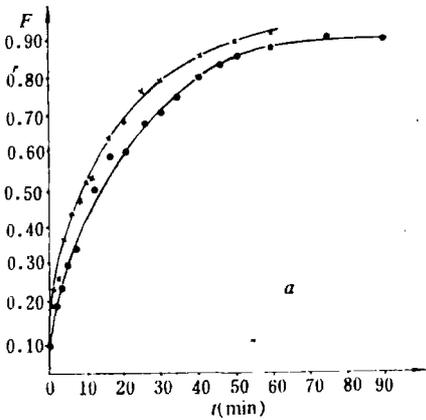


图3 海水中铜与针铁矿交换的 $F-t$ 图

a. $C^\circ = 1.00\text{ppm}$; b. $C^\circ = 2.00\text{ppm}$; c. $C^\circ = 3.00\text{ppm}$;
d. $C^\circ = 4.00\text{ppm}$; ×—× 为 35°C 时; ●—● 为 25°C 时。

1.00, 2.00, 3.00, 4.00ppm。由各时刻的浓度求出交换量, 并作交换量-时间关系图(见图 1, 2)。根据平衡分数 F 的定义换算并绘成 $F-t$ 图(图 3), 由图 3a—d 可见, 随着浓度的增大, 温度对 $F-t$ 曲线的影响亦增大。

二、反应级数、反应速率常数和活化能

本文采用微分法测定反应级数, 对交换量-时间曲线作 $t \rightarrow 0$ 时切线(镜像法)求出斜率, 即初始离子交换速率 $\left(\frac{dC_{\text{F}}}{dt}\right)_{t=0}$ (见图 1, 2)。设初始反应遵循下式:

$$\frac{dC_{\text{F}}}{dt} = kC_{\text{R}}^n \quad (3)$$

取对数则有

$$\ln\left(\frac{dC_{\text{F}}}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_{\text{R}} \quad (4)$$

以 $\ln\left(\frac{dC_{\text{F}}}{dt}\right)$ 对 $\ln C_{\text{R}}$ 作图, 若得到一条直线, 则由直线的截距可得反应速率常数 k , 由直线的斜率可得反应级数 n 值。

据不同温度下的实验结果, 利用 Arrhenius 公式:

$$\ln \frac{k_2(T_2)}{k_1(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5)$$

可求得活化能 E_a , 结果如表 1 所示。

表 1 作图法处理动力学数据的结果

铜初始浓度 C_{R} (ppm)		1.00	2.00	3.00	4.00
$\ln C_{\text{R}}$		0.000	0.693	1.099	1.386
$\frac{dC_{\text{F}}}{dt}$, $\left(\frac{\mu\text{g Cu}}{\text{g 交换剂} \cdot \text{分}}\right)$	25°C	6.12	12.50	18.92	27.66
	35°C	8.40	17.46	25.97	36.36
$\ln \frac{dC_{\text{F}}}{dt}$	25°C	1.81	2.53	2.94	3.32
	35°C	2.13	2.86	3.26	3.59
速率常数 $k(\text{min}^{-1})$	25°C	6.12			
	35°C	8.40			
活化能 E_a		$2.43 \times 10^4 \text{ J/mol}$			
反应级数 n	25°C	1.05			
	35°C	1.04			

应用作图法求反应级数 n 。作 $\ln\left(\frac{dC_{\text{F}}}{dt}\right) - \ln C_{\text{R}}$ 图, 得 25°C, 35°C 的两条平行直线(图 4), 斜率均为 1。从而说明在本文工作条件下, 海水介质中 Cu^{2+} 与针铁矿作用的表现反应级数为一级反应 ($t = 0$ 时)。所得反应方程式为:

$$\frac{dC_p}{dt} = 6.12 C_{反} \quad (298^\circ\text{K})$$

$$\frac{dC_p}{dt} = 8.40 C_{反} \quad (308^\circ\text{K})$$

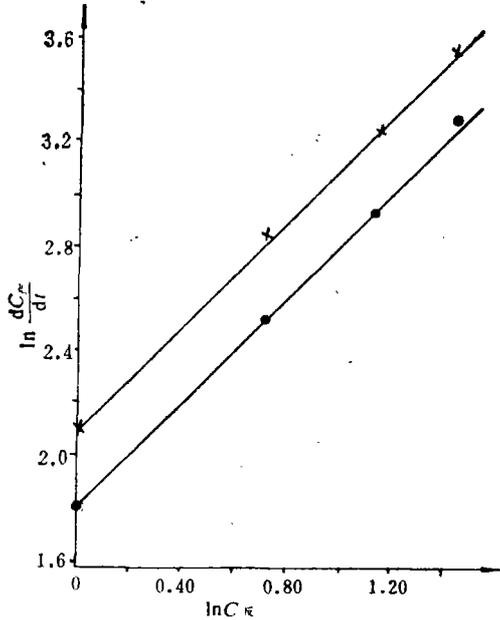


图 4 $\ln\left(\frac{dC_p}{dt}\right)$ 与 $\ln C_{反}$ 的关系
(横坐标为 $\ln C_{反}$)

三、固有液膜扩散和递进液膜扩散的复合模型及其实验验证

铜与针铁矿进行离子/配位子交换反应的产物为强结合态,即铜离子或其络离子是交换在针铁矿表面的羟基上而生成较稳定的交换产物。结果在交换剂粒子上出现一个已交

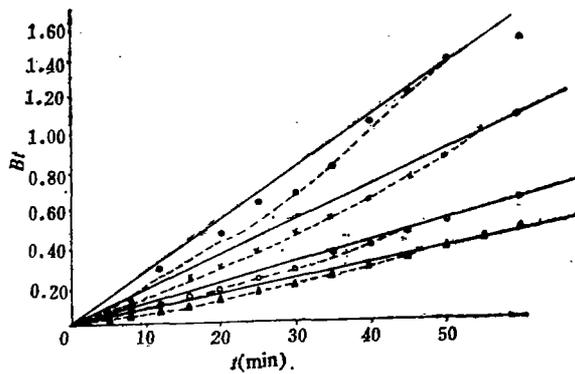


图 5 粒内扩散机理考察
●—● $C^0 = 1.00\text{ppm}$; ×—× $C^0 = 2.00\text{ppm}$;
○—○ $C^0 = 2.00\text{ppm}$; ▲—▲ $C^0 = 4.00\text{ppm}$ 。

换的外层与未被交换的内层,其间有一个随交换反应进行而逐渐向内递进的边界,或除固有液膜外同时存在一个向内递进的液膜。因此,可期望在液膜递进模型^[2]基础上发展成“固有液膜扩散和递进液膜扩散的复合模型”来处理本文的新的实验结果。

首先,用式(2)来近似处理我们的实验结果。以 Bt 对 t 作图,得图 5,为一组下弯的曲线,且随浓度增大逐渐趋向于直线。根据理论分析和文献结果^[2,9],说明不属粒内扩散控制。

其次,应用 B. A. M. 的液膜扩散公式[公式(1)]来处理上述实验数据,即作 $-\ln(1-F)-t$ 图,得图 6,为上凸的两段交叉直线,且初始的第一段通过原点。这表明初始时交换过程的速率为固体粒子表面固有液膜扩散所控制。

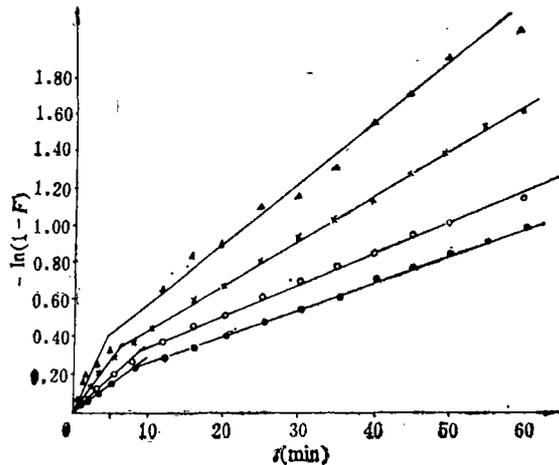


图 6 液膜扩散机理考察

▲—▲ $C^{\circ} = 1.00 \text{ ppm}$; ×—× $C^{\circ} = 2.00 \text{ ppm}$;
○—○ $C^{\circ} = 3.00 \text{ ppm}$; ●—● $C^{\circ} = 4.00 \text{ ppm}$ 。

进而再用液膜递进模型公式^[2]处理上述实验数据,即作 $[1 - 3(1-F)^{2/3} + 2(1-F)]-t$ 图,则如图 7a—d 中 $\phi = \infty$ 时的线所示,基本上为一曲线,但直线不通过原点,且初始阶段的几个点不在直线上。表明除初始阶段外,整个交换过程(特别是后面的交换过程)仍由离子/配位在递进液膜中的扩散来控制反应速率。

综合上述两种作图法的结果可见,约在 4—8min 内(注意,不同体系分别有不同的时间),交换过程速率的控制机理发生了改变。初始阶段或第一阶段由交换剂表面的固有液膜内的扩散控制;第二阶段则由离子/配位在交换剂内孔道溶液即递进液膜中的扩散所控制。这里我们将递进液膜定义为:由固体交换剂表面开始,通过有铜离子扩散的交换剂的孔道,到与 R-Cu (R 代表交换剂本体及其作用基团)相接触的那部分液体。不同孔道中液膜厚度不同,故谈到递进液膜的厚度时是统计平均意义而言的。同时,随着交换反应的进行,液膜向内推进而变厚,是不断递进的,故称递进液膜。总之,我们认为,在本实验条件下, Cu(II) 与针铁矿交换的速率控制机理可分成两个阶段,第一阶段由固有液膜扩散控制,第二阶段由递进液膜扩散控制。整个交换过程的速率是由固有液膜扩散和递进液膜扩散复合的模型所控制。

根据液膜递进模型^[2]进而再作几点假设,应用类似 Dana^[7]的数学处理¹⁾,即可得如下的固有液膜扩散和递进液膜扩散复合模型的理论公式(详见附录):

$$\tau = \frac{1}{\alpha + \beta} \{-\alpha \ln(1 - F) + \beta[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)]\} \quad (6)$$

此处

$$\tau = \frac{t}{T_{\text{平衡}}}$$

$$\alpha = \frac{2\delta}{r_0 D}$$

$$\beta = \frac{1}{D} \left(\frac{C}{\bar{C}} \right)$$

$r_0, \delta, D, \bar{D}, C, \bar{C}$ 等的意义与文献[5, 9]同。

令

$$\phi = \frac{\beta}{\alpha}$$

则

$$\tau = \frac{1}{1 + \phi} \{-\ln(1 - F) + \phi[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)]\} \quad (7)$$

此处 ϕ 为固有液膜与递进液膜扩散速率之比。当 $\alpha \gg \beta$ 时,有

$$\tau = -\ln(1 - F) \quad (1')$$

此即 B. A. M 的液膜扩散公式(1)。

当 $\alpha \ll \beta$ 时,有

$$\tau = 1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) \quad (8)$$

此即为液膜递进模型理论^[2]公式。

在用理论模型模拟实验结果时, ϕ 可作为一个拟合参数来用。从图 7a 可见,随着 ϕ 值的增大,图形从两条直线逐渐转变成一条直线;若 ϕ 值再增大,则初始阶段下垂,又变成两条直线组成的下凹折线。

根据前面的理论公式(7)作图,由图 7a—d 可见,从 1.00—4.00ppm 4 条曲线均可用公式(7)处理成直线,直线通过原点,且 ϕ 值基本上一致 ($\phi \cong 8$)。这就初步验证了固有液膜扩散和递进液膜扩散复合模型理论的正确。此外,对海水中 Cu(II)-am·FeOOH 体系, Cu(II)-水锰矿体系等,也都证明本文提出的复合理论与实验结果很好相符²⁾。

四、小 结

本文较系统地研究了海水中 Cu(II) 与针铁矿液-固间离子/配位子交换动力学,实

1) 推导理论公式时虽应用了与 Dana 类似的方法,但两者的物理意义显然不同。Dana 公式是粒内扩散和液膜扩散的联合公式。但在海水条件下,对微量元素,不可能生成交换产物层,故不可能粒内扩散控制(参见图 5)。如本文所论证,可能是递进液膜扩散控制,故本文公式是描述固有液膜扩散和递进液膜扩散复合模型的方程。

2) 蔡卫君,1985。海水中重金属离子与固体粒子交换动力学研究。山东海洋学院海洋物理化学方向硕士论文。

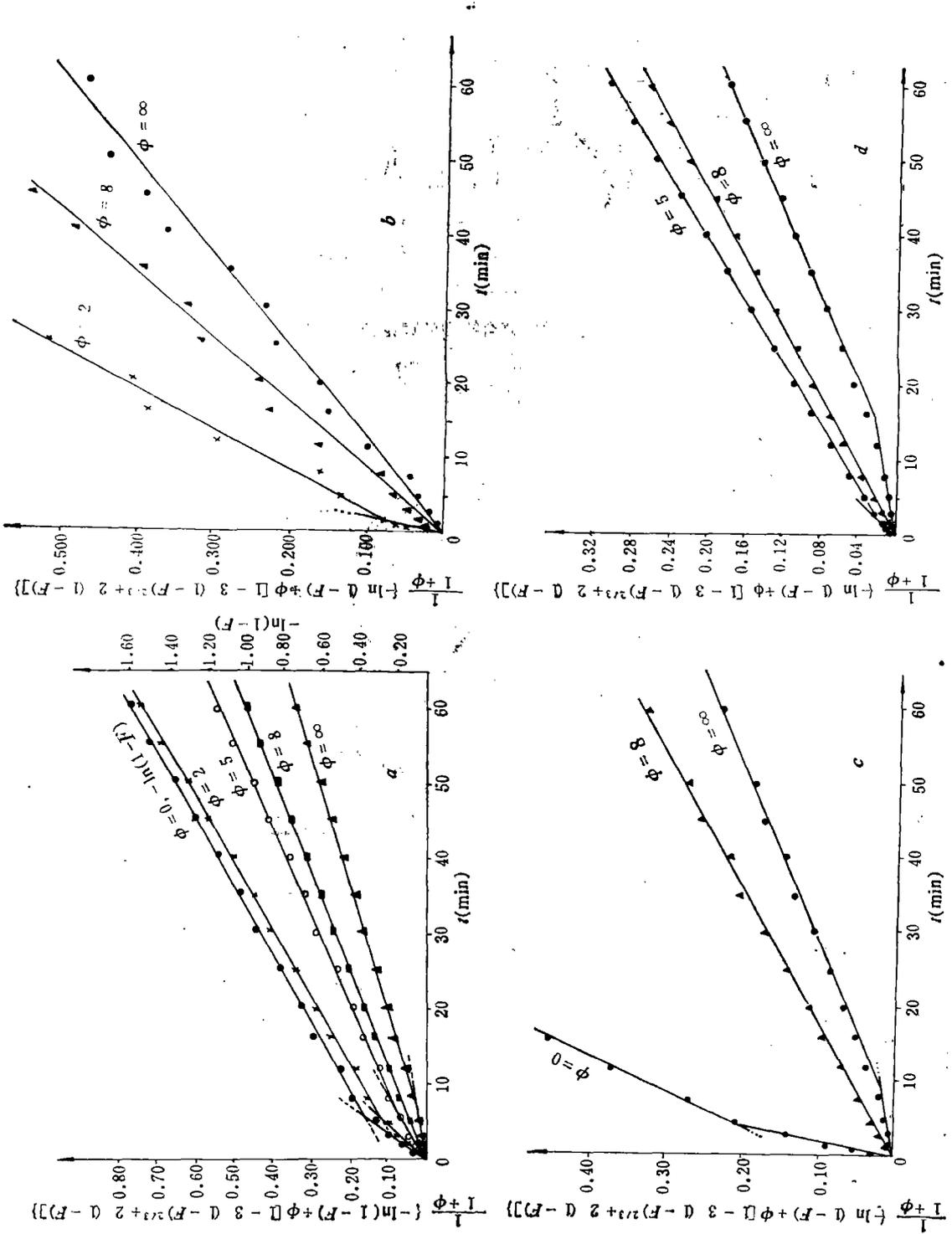


图 7 公式(7)对 1.00—4.00ppm Cu(II) 在针铁矿上交换的处理
 a. 2.00ppm; b. 1.00ppm; c. 3.00ppm; d. 4.00ppm。

验测得反应级数 $n = 1$; 反应速率常数 $k(25^\circ\text{C}) = 6.12\text{min}^{-1}$, 和 $k(35^\circ\text{C}) = 8.40\text{min}^{-1}$; 活化能 $E_a = 2.43 \times 10^4\text{J/mol}$ 。宏观动力学数据初步表明, 交换过程的速率由扩散步骤所控制(例如交换过程的活化能 E_a 与一般扩散过程活化能相近)。

进一步分析扩散步骤, 又可分成液膜扩散控制和粒内扩散控制以及液膜扩散和粒内扩散联合控制等模型。1979 年我们又提出了液膜递进模型理论和相应的方程。但以上诸模型都无法描述本文测得的动力学新资料, 然而又与固有液膜扩散方程和液膜递进模型的理论方程分别在不同范围内有较好的直线关系, 故而提出过程初始阶段的速率由固有液膜扩散所控制; 过程的第二阶段由递进液膜扩散所控制, 反应全过程可统一地用固有液膜扩散和递进液膜扩散的复合模型来描述, 理论计算与实验测定相吻合。

附录 固有液膜扩散和递进液膜扩散的复合模型的理论公式之推导

根据本文实验体系所得结果的特点, 以张正斌等^[12]的液膜递进模型为基础, 并吸取 Dana 等^[7] Native 等^[12]的若干数学处理方法, 我们提出图 8 所示的模型。

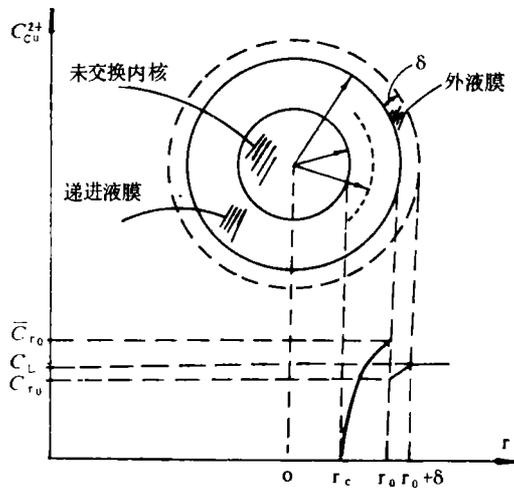


图 8 固有液膜扩散和递进液膜扩散的复合模型

模型的要点如下:

1. 交换剂粒子是具有离子/配位子交换性能的多孔性球体。

2. 微量金属离子 A 与交换剂表面和孔道内的作用基团反应生成较稳定结合的产物 RA (例如静电结合为离子交换产物, 配位结合为配位子交换产物)。随着交换反应的进行, 交换剂内孔道溶液不断向内推进, 形成递进液膜。递进液膜外界是固体粒子表面, 内界是一个明显的向内递进的界面(如果 A 可显色, 则存在一个明显的有色界面)。在 $r < r_c$ 处, $\bar{C}_A = 0$ 。

3. 交换反应的速率由固有液膜扩散和递进液膜扩散复合控制的。在交换的初始阶段, 过程速率由微量金属离子在固有液膜中的扩散所控制。交换反应进行到一定程度后, 过程速率主要由微量金属离子在递进液膜中的扩散所控制。整个交换过程由上述两者复合控制。

4. 将液膜视为平面层, 液膜内扩散按稳态处理, 并设液膜内呈线性浓差。微量金属离子在递进液膜层中的扩散也满足稳态条件, 即:

$$\frac{\partial \bar{C}(t, r)}{\partial t} = 0$$

5. 设海水体系中微量金属量维持一定数值, 近似满足无限浴条件。

根据以上模型假设, 得到层中的扩散方程为:

$$\bar{D} \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right] = \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

由假设 4 和 5, 交换剂表面的边界条件为:

$$\bar{D} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right)_{r=r_0} = k_f \left[C_L - \frac{\bar{C}_{r_0}}{\kappa} \right] \quad (2)$$

式中 $\kappa = \bar{C}_{r_0}/C_{r_0}$, $k_f = D/\delta$, 上式是固有液膜中应满足的 Fick 第一定律, 右边括号内为固有液膜上的浓差。由假设 2 和 3 移动边界的条件为:

$$(\bar{C})_{r=r_c} = 0 \quad (3)$$

以及

$$\bar{D} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right)_{r=r_c} = -\bar{C}_s \frac{dr_c}{dt} \quad (4)$$

其中 \bar{C}_s 为交换剂作用基团的浓度。固有液膜与本体溶液间的边界条件为:

$$C_{r_0+\delta} = C_L \quad (5)$$

及初始条件为:

$$C_L|_{t=0} = C^0 \quad (6)$$

在上述式(2)至式(6)条件下解方程式(1)。积分公式(1)得:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} = Ar^{-2} \quad (7)$$

再积分得

$$\bar{C} = -Ar^{-1} + B \quad (7')$$

用边界条件和初始条件确定系数 A , B , 由(3)有

$$\bar{C} = -A(r^{-1} - r_c^{-1})$$

代人(2)式得

$$\bar{D}Ar_0^{-2} = k_f \left[C_0 + \frac{A}{\kappa} (r_0^{-1} - r_c^{-1}) \right]$$

故

$$A = \frac{k_f C_0}{\bar{D}r_0^{-2} - \frac{k_f}{\kappa} (r_0^{-1} - r_c^{-1})} \quad (r_c < r < r_0) \quad (8)$$

将(8)式代入式(7), 再代入式(4)中, 得:

$$\frac{\bar{D}k_f C_0 r_c^{-2}}{\bar{D}r_0^{-2} - \frac{k_f}{\kappa} (r_0^{-1} - r_c^{-1})} = -\bar{C}_s \frac{dr_c}{dt}$$

令 $\xi = \frac{r_c}{r_0}$, 整理后得:

$$dt = \frac{r_0^2 \bar{C}_s}{C_0} \left[-\frac{\xi^2}{r_0 k_f} + \frac{\xi^2 - \xi}{\kappa \bar{D}} \right] d\xi \quad (9)$$

积分之

$$\int_0^t dt = \int_1^\xi \left[\frac{r_0^2 \bar{C}_s}{C_0} \left(-\frac{\xi^2}{r_0 k_f} + \frac{\xi^2 - \xi}{\kappa \bar{D}} \right) \right] d\xi$$

$$= \frac{r_0^2 \bar{C}_s}{C_0} \left[\left(\frac{-\frac{1}{3} \xi^3}{r_0 k_f} + \frac{\frac{1}{3} \xi^3 - \frac{1}{2} \xi^2}{\kappa \bar{D}} \right) - \left(\frac{-\frac{1}{3}}{r_0 k_f} + \frac{\frac{1}{3} - \frac{1}{2}}{\kappa k_f} \right) \right]$$

故

$$\tau = \frac{r_0^2 \bar{C}_s}{6C_0} \left[\frac{2(1 - \xi^3)}{r_0 k_f} + \frac{1 - 3\xi^2 + 2\xi^3}{\kappa \bar{D}} \right] \quad (10)$$

一般认为平衡时 $\xi = 0$ (即 $r_c = 0$)。由海水体系的特点,平衡时 r_c 可不等于零。令

$$\xi_c = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)_{eq}$$

则

$$r_{eq} = \frac{r_0 \delta \bar{C}_0}{3DC_A^0} \left[(1 - \xi_c^3) + \frac{Dr_0}{2\bar{D}\delta\kappa} (1 - 3\xi_c^2 + 2\xi_c^3) \right] \quad (11)$$

令

$$\phi = \frac{Dr_0}{2\bar{D}\delta\kappa} = \frac{1}{2} \left(\frac{D}{\bar{D}} \right) \left(\frac{r_0}{\delta} \right) \left(\frac{C}{\bar{C}} \right)_{r_0} \quad (12)$$

则有

$$\tau = \frac{\tau}{r_{eq}} = \frac{1}{R} [(1 - \xi^3) + \phi(1 - 3\xi^2 + 2\xi^3)] \quad (13)$$

其中

$$R = [(1 - \xi_c^3) + \phi(1 - 3\xi_c^2 + 2\xi_c^3)] \quad (14)$$

定义平衡时液层体积与交换剂总体积之比为平衡交换度 β , 即

$$\beta \equiv V_{液层}^{eq} / V_T \quad (15)$$

并因有 $\xi_c = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)_{eq}$ 而得:

$$1 - \xi_c^3 = \beta$$

或

$$\xi_c^3 = 1 - \beta \quad (16)$$

同理

$$\xi^3 = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 = \frac{V_{液}}{V_T} = \frac{V_T - V_{液层}}{V_T} = 1 - \frac{V_{液层}}{V_{液层}^{eq} / \beta}$$

即

$$\xi^3 = 1 - \beta F \quad \left(\text{和 } F = \frac{V_{液层}}{V_{液层}^{eq}} \right) \quad (17)$$

则式(13)变成:

$$\tau = \frac{1}{R} \{ \beta F + \phi [1 - 3(1 - \beta F)^{2/3} + 2(1 - \beta F)] \} \quad (18)$$

其中

$$R = \beta + \phi [1 - 3(1 - \beta)^{2/3} + 2(1 - \beta)] \quad (18')$$

因其中 ϕ 表示液膜扩散与液层扩散速率之比,从模型假设和边界条件可知,当 $\phi \rightarrow 0$ 时,式(18)变为 B. A. M. 的液膜扩散公式。但由式(18)在 $\phi \rightarrow 0$ 时的极值却是 $\tau = F$ 。然而,正文中已指出固有液膜扩散控制一般是在反应初始阶段,此时 $F \ll 1$, 故有

$$-\ln(1 - F) \cong F \quad (19)$$

结果与 B. A. M. 的液膜扩散公式一致。同理有

$$-\ln(1 - \beta F) \cong \beta F \quad (20)$$

故最后式(18)变成:

$$\tau = \frac{1}{R} \{-\ln(1 - \beta F) + \phi[1 - 3(1 - \beta F)^{2/3} + 2(1 - \beta F)]\} \quad (21)$$

当 $\beta = 1$ 时, 式(21)简化为 $\tau = 0$ 的情况, 得:

$$\tau = \frac{1}{1 + \phi} \{-\ln(1 - F) + \phi[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)]\} \quad (22)$$

此即正文中的公式(7)。

参 考 文 献

- [1] 刘莲生, 张正斌, 郑士淮, 1984. 海水中铜在针铁矿、赤铁矿、无定形水合氧化铁上分配的分级离子交换等温线. 海洋学报 6(2): 186—196.
- [2] 张正斌, 李子江, 1979, 海水中微量元素无机离子交换动力学研究—液膜递进模型 I. 天然海水条件下, 海洋学报 1(1): 77—89.
- [3] 高广生, 陈静生, 1983. 我国主要河流悬浮物对镉离子的吸附作用. 环境化学 2: 28—35.
- [4] 裘家奎, 都恒华, 邹公伟, 1965. 离子交换动力学的研究 I. 钴式树脂与氯化钙溶液交换的扩散机理. 化学学报 31(4): 325—331.
- [5] Boyd, G. B., A. W. Adamson and L. S. Myers, 1947. Kinetics of ionic exchange adsorption processes. *J. Amer. Chem. Soc.* 69: 2836—2848.
- [6] Bunzl, K., 1976. Kinetics of ion exchange in soil organic matter IV. Adsorption and desorption of pb, Cu, Cd, Zn and Ca by peat. *J. Soil Sci.* 27: 32—41.
- [7] Dana, P. R. and Wheellock, T. D., 1974. Kinetics of moving boundary ion-exchange process. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 13: 21—26.
- [8] Grossman, J. J. and A. W. Adamson, 1952. The diffusion process for organolite exchangers. *J. Phys. Chem.* 56: 97—100.
- [9] Helfferich, F., 1962. Ion exchange. McGraw-Hill Co. Inc, New York, pp. 250—322.
- [10] Helfferich, F., 1965. Ion exchange kinetics V. *J. Phys. Chem.* 69: 1178—1187.
- [11] Huang, T. C., K. Y. L., 1973. Ion exchange kinetics for calcium radiotracer in a batch system, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12: 50—55.
- [12] Native, M., S. Goldstein and G. Schmuckler, 1975, Kinetics of ion-exchange processes accompanied by chemical reactions *J. Inorg. Nucl. Chem* 37: 1951—1956.
- [13] Spán, J., 1970. Self-diffusion of iodide ions into ion exchange resin Dowex 1×8, *J. Chem. Phys.* 52: 3097—3100.
- [14] Tsai, F. N., J. S. Liu and T. C. Huang, 1981, Combined film diffusion and surface mass action-controlled kinetics in heterogeneous isotopic exchange reaction, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43: 265—270.
- [15] Tsai, F. N., 1982. Kinetics of ion exchange with combined film and particle diffusion in a finite batch. *J. Phys. Chem.* 86: 2339—2344.

A KINETICAL STUDY OF THE INORGANIC ION EXCHANGE OF COPPER-GOETHITE SYSTEM IN SEA WATER

Liu Liansheng, Zhang Zhengbin, Cai Weijun and Zhang Hao
(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

The kinetics of ion exchange between Cu(II) and α -FeOOH in seawater system has been investigated systematically.

1. We determined the orders and rate constants of the ion/coordination particle exchange reaction at time $t = 0$ by means of differentiation (using four different initial concentrations). According to Arrhenius equation we can obtain the activation energy at two temperatures (Fig. 4). The results are listed in table 1.

Table 1 The values of n , k and E_a

initial concentration C_r (ppm)		1.00	2.00	3.00	4.00
$\ln C_r$		0.000	0.693	1.099	1.386
$\frac{dC_p}{dt}$ ($\mu\text{g Cu/g}_{\text{ex}} \cdot \text{min}$)	25°C	6.12	12.50	18.92	27.66
	35°C	8.40	17.46	25.97	36.36
$\ln\left(\frac{dC_p}{dt}\right)$	25°C	1.81	2.53	2.94	3.32
	35°C	2.13	2.86	3.26	3.59
rate constants (min^{-1})	25°C	6.12			
	35°C	8.40			
order of reaction n	25°C	1.05			
	35°C	1.04			
activation energy E_a		$2.43 \times 10^4/\text{mol}$			

From table 1, we conclude that the reactions are of first order reactions and the reactions are controlled by diffusion initially.

2. On the bases of B. A. M's and Zhang's theory, we proposed a "composite model of inherent liquid film diffusion and progressive liquid layer diffusion control". According to Fick's second and first laws, we first established and then solved the diffusion equation, a mathematical expression was finally obtained as follow:

$$\tau = \frac{1}{1 + \phi} \{-\ln(1 - F) + \phi[1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)]\}$$

According to this equation, for suitable ϕ , we should obtain a straight line which passes through the origin if the suggested model is proper for our reaction system. The theory and the experiment are coincident.