

综述与专论

离子交换与吸附研究方法

张绍成

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 81008)

摘 要 综合文献资料, 结合本人研究实践, 对离子交换与吸附研究的一些方法做专门介绍。

关键词 离子交换 吸附 分离技术

离子交换现象虽然早在 1850 年已由英国农业化学家 Thompson 和 Way 在土壤吸附硫酸铵或碳酸铵中的铵而析出钙盐的实验中被人们发现, 但只是到 1935 年合成了有离子交换能力的有机树脂以后才有了较快发展。半个世纪以来, 离子交换与吸附已在工业、农业、医药、化工、国防及日常生活等各个方面做为科学研究和实际生产的技术手段得以广泛应用。离子交换与吸附研究和应用, 有着广泛的前景和长远的意义。

离子交换与吸附操作方法

研究一个离子交换与吸附过程, 首先要使交换剂或吸附剂与含有被交换或吸附离子的溶液接触。按接触方法分为二种: 分批式(Batch)、柱式(Column)操作。

1 分批式操作

交换剂与溶液在一个合适的容器中于搅拌或振荡下呈悬浮液状相接触。在此封闭体系中, 交换剂与溶液中离子的交换反应达到平衡, 然后用过滤、离心分离或澄清分离等手段使固液相分离, 并对两相中要研究的离子浓度进行分析。要使溶液中的离子定量分离, 可以一次加入大大过量的交换剂, 这称为单级分批式。也可一次加入小部分交换剂, 平衡后分离掉交换剂固相, 再向此液相中加入小部分交换剂, 如此不断重复, 这称为多级串联分批式。人们一般习惯采用单级分批式, 因为多级分批式操作繁杂费时, 导致多次误差, 一般只限于在放出气体, 形成难溶盐或络合物的离子交换中被采用。分批式操作常用来测定各种物理化学参数, 特别适合于不需定量进行交换反应的过程, 如络合物结构和稳定性测定、选择系数测定等。由于操作简单, 广泛用于为柱式操作求取平衡数据。

上述多级分批式是使交换溶液“耗竭”(定量提取), 另一种多级分批式是使交换剂“耗竭”, 即一定量交换剂多次与新的交换溶液接触, 使交换剂逐步达到饱和, 这相当于将柱式法的过程机械地分成多个封闭体系。分次操作中分配系数 K_d 计算为: $K_d = \frac{m_s}{m_L} \frac{V_L}{V_E}^{[1]}$

m_s 、 m_L 分别为交换剂相与液相离子的质量;

m_E, V_L 分别为交换剂质量和液相体积.

$$\text{令 } K'_d = \frac{m_s}{m_L} \quad \text{转换上式得 } K'_d = \frac{m_s}{m_L} = K_d \frac{m_E}{V_L}$$

交换剂与原料溶液振荡接触达到第一级平衡时

$$m_s^1 + m_L^1 = m_L^0$$

平衡后交换剂相中离子占原料液中离子比率为

$$\frac{m_s^1}{m_L^0} = \frac{m_s^1}{m_s^1 + m_L^1} = \frac{1}{1 + 1/K'_d}$$

交换剂与新溶液振荡接触达到第二级平衡时

$$m_s^2 + m_L^2 = m_s^1 + m_L^0$$

$$\frac{m_s^2}{m_L^0} = \frac{1}{1 + 1/K'_d} + \left(\frac{1}{1 + 1/K'_d} \right)^2$$

对于 n 级平衡被交换离子占原料液中该离子的比率为

$$\frac{m_s^n}{m_L^0} = \frac{1}{1 + 1/K'_d} + \left(\frac{1}{1 + 1/K'_d} \right)^2 + \dots + \left(\frac{1}{1 + 1/K'_d} \right)^n$$

$$\text{或 } \frac{m_s^n}{m_L^0} = a \cdot \frac{a^n - 1}{a - 1} \quad \text{其中 } a = \frac{1}{1 + 1/K'_d}$$

$\frac{m_s^n}{m_L^0}$ 比率的极限是 K'_d , 如果 K'_d 较小, 此极限值较快达到. 如果 K_d 值一定, 采用的交换剂量

m_E 和交换液量 V_L 一定, 即可预计反复操作提取离子比率的极限.

$\frac{m_s^n}{m_L^0}$ 是分离后的测定值. 如果 $\frac{m_s^n}{m_L^0} = n$, 则操作的分离效率为 100%, 一般分离效率为

$$P = \frac{1}{n} \cdot \frac{m_s^n}{m_L^0} \cdot 100$$

2 柱式操作

通常是在水或合适的溶剂中溶胀的离子交换剂装入合适尺寸的柱子里, 溶液通过交换剂床. 柱式法可将溶液中离子定量交换, 以最大效率将离子混合物分离. 其分离过程包括: 吸附, 用合适的溶剂或溶液(大多用水)洗涤; 再生(淋洗被吸附的离子). 柱式法的分离效率由选用柱子的塔板数决定. 塔板数由以下呈高斯分布的淋洗曲线方程计算:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{V_{\max}}{\Delta V} \right)^2 \quad [2]$$

N : 塔板数

$V_{\max}$: 达到最大浓度所需淋洗液体积

$C_{\max}$: 某离子在淋洗带中最大浓度

β : 淋洗液浓度为 $C_{\max}/e$ 之间淋洗带宽(体积)

ΔV : 淋洗线切线与横轴截得的宽度 $\Delta V = \sqrt{2} \cdot \beta$

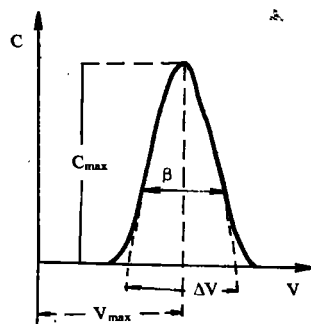


图 1 淋洗曲线

分步收集淋洗液, 分析某离子浓度做出如图 1 的淋洗线, 从上述各数据求得 N 值. N 值也可由以下经验公式求得

$$N = \frac{V_{0.5} \cdot V_{0.159}}{(V_{0.5} - V_{0.159})^2} \quad [3]$$

$V_{0.159}$ 和 $V_{0.5}$ 分别为通过柱子的吸附液中离子浓度与原始浓度之比 (C/C_0) 为 0.159 和 0.5 时, 流出溶液的体积。

$$N = 16 \cdot \left(\frac{V_{\max}}{\Delta V} \right)^2 = 8 \cdot \left(\frac{V_{\max}}{\beta} \right)^2$$

因为 $V_{\max} = (K_d + \epsilon)V_0$ [4]

$$\text{则有 } N = \frac{8V_0^2}{\beta^2} \cdot (K_d + \epsilon)^2$$

V_0 为柱中交换剂体积, K_d 分配系数, ϵ 为单位体积交换剂所带溶液体积。

上式说明, 交换柱的塔板数与所装填交换剂的分配系数的平方呈正比, 如果交换剂对某离子分配系数 K_d 值高, 则装填较少交换剂 (V_0) 允许通过较大溶液体积, 达到所要求的分离。

分配系数

离子交换或吸附反应达到平衡后两相中某离子浓度之比即为交换剂对该离子的分配系数。 $K_d = C_s/C_L$, C_s 、 C_L 分别为固液相中离子浓度。

因为固相离子浓度表示方法不同, 分配系数分重量分配系数和体积分配系数, 分别代表固相浓度以单位重量计 $K_d = D_s = \text{mL/g}$ 和以单位体积计 $K_d = D_v = \text{mL/mL}$, 两者可以依下式互换:

$$D_v = D_s \cdot Q \quad (Q \text{ 为交换剂比重})$$

离子交换反应, 特别是有 H^+ 参与的反应, 分配系数总是随溶液 pH 值变化而变化。 [5]

金属阳离子与 H^+ 之间的交换反应可表示为



$\bar{H}$ 和 $\bar{M}$ 分别代表交换剂上 H^+ 和金属离子;

H^+ 和 M^{n+} 分别代表溶液中 H^+ 和金属离子;

反应平衡常数

$$K_c = \frac{[\bar{M}][H^+]^n}{[\bar{H}]^n[M^{n+}]} \quad \text{将 } K_d = \frac{[\bar{M}]}{[M^{n+}]} \text{ 代入}$$

$$\text{则 } K_c = K_d \frac{[H^+]^n}{[\bar{H}]^n} \quad K_d = \frac{[\bar{H}]^n}{[H^+]^n} K_c \quad \lg K_d = \lg K_c [\bar{H}]^n - n \lg [H^+]$$

当被交换量不太大时, $[\bar{H}]^n$ 可看做常数, 则上式可表示成 $\lg K_d = \text{常数} + n\text{pH}$, 同样对阴离子交换可以有 $\lg K_d = \text{常数} - n\text{pH}$ 。阳离子交换反应 K_d 值随 pH 增加而增加, 阴离子交换反应 K_d 值随 pH 增加而减少, 近似呈直线变化, 直线的斜率近似为被交换离子的价态。图 2 为 Dowex 50 树脂对一些阳离子交换 $K_d \sim \text{pH}$ 关系 [5]。

分批式操作求 K_d (一般 K_d 即意为 D_s)

一定量交换剂与溶液于封闭体系中在一定温度下振荡或搅拌, 起始加入离子量为交换容量的 10% (阳离子) 或 5% (阴离子) [5], 振荡或搅拌时间至少应为动力学实验求得的达到平衡的时间, 分析平衡后固液相浓度则求得 K_d 值。

柱式操作求 D_v

一定量交换剂装入 $10 \times 100\text{mm}$ 交换柱, 用已知组份的溶液通过柱子吸附, 再用合适淋洗液淋洗, 分步收集淋洗液并分析其中某离子浓度得到如图 1 的淋洗曲

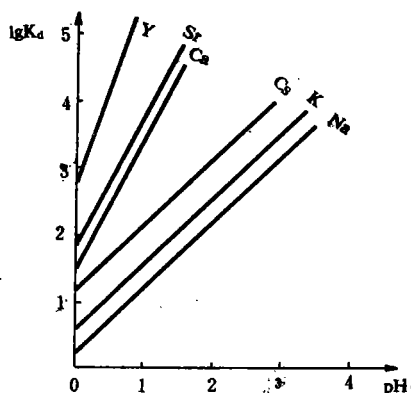


图 2 Dowex50 $K_d \sim \text{pH}$ 关系

线,由 $V_{\max}$ 据下式求 D_v ,

$$D_v = \frac{V_{\max}}{AL} - \varepsilon \quad [8]$$

A 柱子横截面积 (cm^2), L 柱中交换剂高度 (cm), $V_{\max}$ 淋洗液浓度达最大时所用淋洗液体积 (cm^3), ε 为柱子空体积系数 $\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{Q}$

Q 为溶胀交换剂比重

ρ = 柱中湿溶胀交换剂重量 / 柱中溶胀交换剂体积

选择系数

在离子交换与吸附反应中,交换剂对某离子的优先吸附性能即选择性,如在下面反应中

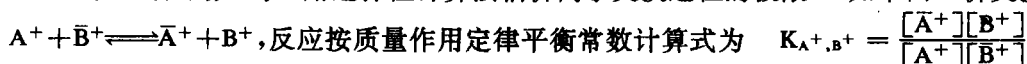


选择系数 $K_{BA} = \frac{[RB]^a [A]^b}{[RA]^b [B]^a} \quad [3]$

$[RB]$ 、 $[RA]$ 为交换剂相 A、B 离子浓度, $[A]$ 、 $[B]$ 为溶液相 A、B 离子浓度, a 、 b 为 A、B 离子电荷绝对值. 在一封闭体系中,一定量合适离子形式(A)的交换剂 RA 与一定量含第二种离子(B)的交换溶液振荡或搅拌达到平衡,测定平衡溶液中离子浓度则可计算选择系数.

如果已知两种离子对同一种离子的选择系数,则可算出这两种离子之间的相对选择性. 如某交换剂性能为 $K_{CS,H} = 3.17$, $K_{NH_4,H} = 2.27$ 则 $K_{CS,NH_4} = K_{CS,H} / K_{NH_4,H} = 3.17 / 2.27 = 1.39$.

已知选择系数,可以用选择性计算法估价离子交换过程的极限^[7]. 如下面一价交换反应



这里, K_{A^+,B^+} 为 A^+ 离子离开液相进入交换剂相的离子交换反应的选择系数. 设液相总离子浓度为 C , 交换剂相总离子浓度为 $\bar{C}$, 体系只有二种组份. 液相中两种离子摩尔比份为 $X_A = \frac{[A^+]}{C}$

和 $X_B = \frac{[B^+]}{C}$, 交换剂相为 $\bar{X}_A = \frac{[\bar{A}^+]}{\bar{C}}$ 和 $\bar{X}_B = \frac{[\bar{B}^+]}{\bar{C}}$, $X_A + X_B = 1$, 将 $[\bar{A}^+]$ 、 $[A^+]$ 、 $[\bar{B}^+]$ 、

$[B^+]$ 代入质量作用定律得到 $\frac{\bar{X}_A}{1 - \bar{X}_A} = K_{A^+,B^+} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}$.

这里 $\bar{X}_A$ 就是交换剂与组份为 X_A 的溶液接触时能够转化成 A^+ 型的极限. 例如用强碱性阴离子交换树脂去除饮用水中的 NO_3^- , 若总交换容量为 1.3 mol/L , 选择系数 $K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} = 4$, 原水组份为 $\text{Cl}^- = 3.0 \text{ mmol/L}$, $\text{C}_{\text{NO}_3^-} = 1.5 \text{ mmol/L}$, 预算一升树脂最多一次循环处理水量. 用上式计算:

$$\frac{\bar{X}_{\text{NO}_3^-}}{1 - \bar{X}_{\text{NO}_3^-}} = K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} \cdot \frac{X_{\text{NO}_3^-}}{1 - X_{\text{NO}_3^-}} = 4 \times \frac{0.33}{1 - 0.33} = 1.97$$

得到 $\bar{X}_{\text{NO}_3^-} = 0.66$, 树脂对 NO_3^- 最大可用交换容量为 $1.3 \times 0.66 = 0.86 \text{ mol/L (树脂)}$, 一升树脂最多一次处理水量为 $0.86 \div (1.5 \times 10^{-3}) = 5.7 \times 10^2$ 升水/升树脂.

根据交换剂对各种离子选择性的不同,可以利用选择性吸附和选择性洗脱进行离子分离.

选择性吸附是选择合适的吸附条件,使一种或少数几种离子从混合物中分离. 常采用加入合适的络合剂使干扰离子转化成足够稳定的不被吸附的络合物. 例如 Zn-Cd 混合物中吸附 Zn, 可使 Cd 与 I 络合, 此络合物在强酸性阳离子交换树脂上不被吸附. 选择性洗淋是选择合适的洗脱条件,使被吸附离子中的某一种从交换剂上解吸而其它离子仍吸附在交换剂上,这是利用各种络合物稳定常数的差异达到分离的. 例如利用不同浓度的盐酸可以使被吸附在阴离子交换树脂上的复杂离子混合物按以下顺序淋洗分离: $\text{Ni} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn}$, 选择性吸附

和选择性淋洗相结合,可使复杂混合物的分离大大简化。

交换剂对离子的选择性一般有如下规律^[3]:

- 1 离子交换树脂的选择性随其交联度的增加而增加。
- 2 具有较小水合离子半径的离子优先吸附。
- 3 能与交换剂上的无机功能团进行反应的离子,生成难溶物或难解离络合物的离子优先吸附。例如:含银吸附剂从稀溶液中吸附碘,或含碘吸附剂从稀溶液中回收银。
- 4 温度增加选择性降低。这可以解释为随温度的增加离子的水合层降低而不同离子之间的差异变小。

离子交换速率

离子交换速率的研究,对探求交换机理、交换剂制备和改进性能有指导作用,对实际应用中的生产周期和成本有决定作用,在离子交换与吸附的研究中有很重要的意义。

离子交换过程包括被交换离子在交换剂表面包敷的液膜层的扩散,在交换剂颗粒内的扩散及与交换剂功能团的交换或吸附反应。其中交换或吸附可以认为是很快的。所以交换速率决定于膜扩散或颗粒扩散,而其中的慢者是决定步骤。具体一个反应的速率到底由哪种扩散控制,与很多因素有关。例如:溶液浓度、液膜厚度、颗粒半径、交换剂及被交换离子性质。F. Helfferich 提出了如下判别公式:

$$\eta = \frac{X\bar{D}\delta}{CDr}(5 + 2\alpha\delta) \quad [2]$$

式中 X 为交换剂内功能团浓度, δ 为液膜厚度, C 为溶液中离子浓度, r 为颗粒半径, $\bar{D}$ 、 D 分别为离子在颗粒、液膜的扩散系数, $\alpha\delta$ 为交换剂的分离因数。 δ 值一般在 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{cm}$ 之间,具体可由下式求得: $\delta = \frac{0.2r}{1 + 70rF} \quad [8]$

其中 r 为颗粒半径, F 为流动相线性流速,当 $\eta \ll 1$ 则为颗粒扩散, $\eta \gg 1$ 则为膜扩散, $\eta \approx 1$ 为两种扩散同时起作用

以上判别式表明,交换剂功能团浓度愈大即其交换容量愈高,交联度愈低,交换剂颗粒愈细,溶液浓度愈低,搅拌速度愈慢,则液膜扩散过程将成为整个交换速率的决定步骤。反之则是颗粒扩散成为决定步骤。许多实验结果都很好地验证了这些推论。

一般情况下,如果溶液中离子浓度较高,交换剂颗粒半径较大(0.1mm),常为颗粒扩散控制^[5]。如果溶液中离子浓度较低(0.001mol),功能团分布于交换剂表面或交换剂颗粒小于0.01mm,常为膜扩散控制^[5,9]。

判别离子交换反应的控制机理,除了测定各种数值代入上式计算之外,还可通过实验判别^[9]。改变搅拌速度,测定对交换速率的影响。如果加快搅拌(使液膜厚度减小),交换速度加快,则为膜扩散控制,搅拌速度对交换速率没有影响则是颗粒扩散。改变交换剂粒度。如果粒度对交换速率影响不大,则属膜扩散控制。做间断交换实验。在交换未达到平衡时取出交换剂,经过一段间歇后再放入溶液里继续测定交换速率,如果速率不变,则属膜扩散机理。如果重新反应后反应速率加快,则为颗粒扩散控制。这是因为中断的间歇时间内可使颗粒扩散控制的交换剂内部浓度梯度减小或消失,从而使再度反应时交换速率加快^[10]。

离子交换速率一般由扩散常数 D , 半交换期 $t_{1/2}$ 来表示, $t_{1/2}$ 是交换一半所用的时间。

半交换期 $t_{1/2}$ 常由分批法实验求得。

一定量交换剂与一定量交换溶液在封闭体系中振荡或搅拌,初始溶液中给定被交换离子

量为交换容量的 10%^[6],甚至 2%^[11],以一定时间间隔取液样测定剩余离子浓度,以浓度衰减对时间 $C_t/C_0 \sim t$ 作图,由 $\frac{C_t - C_\infty}{C_0}$ 对 t 的直线关系可求得 $t_{1/2}$,有时还存在 $\frac{C_t - 2C_\infty}{C_0}$ 对 t 的直线,这时反应分二步进行. 第一步反应在交换剂表层进行,第二步扩散到交换剂内层,第二步反应较慢并决定反应速度^[12]. 图 3 为水合氧化钛对铈酰离子的吸附曲线^[13].

在颗粒扩散时半交换期 $t_{1/2} = 0.03 \frac{r^2}{D}$ ^[2],即速率与颗粒半径平方成反比,与粒扩散系数成正比. 在膜扩散时 $t_{1/2} = 0.23 \frac{r\delta\bar{C}}{DC}$ ^[2],即速率与颗粒半径 r ,膜厚度 δ ,反离子在交换剂浓度 $\bar{C}$ 成反比,与膜扩散系数 D ,液相离子浓度 C 成正比.

研究离子交换速度,常对颗粒扩散更感兴趣. 颗粒扩散同样符合扩散定律,只是交换剂性质起很大作用. 如孔隙度、粒径等. Boyd 等认为颗粒扩散控制交换速率时遵从以下方程:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2) \quad [14], \text{其中 } B = \pi^2 \bar{D}/r^2$$

在膜扩散控制交换速率时,遵从下式:

$$-\lg(1 - F) = 3Dt/r\delta K \quad [14]$$

式中 F 为吸附饱和度, $F = Q_t/Q_\infty$.

Q_t 、 Q_∞ 分别为时间 t 和饱和时的吸附量, $\bar{D}$ 、 D 分别为粒扩散、膜扩散系数, B 为颗粒扩散常数, K 为分配系数, r 为吸附剂球粒半径, δ 扩散膜层厚度, t 为吸附时间.

对于给定时间 t , $F = Q_t/Q_\infty$ 由实验测定离子浓度求得,而 F 值是以 Bt 为函数的可计算数学式,由 F 值可根据 Reichenberg 法算出 Bt 值^[15], Bt 对 t 作图得一直线,则是颗粒扩散控制,直线斜率是 B ,以 $B = \pi^2 \bar{D}/r^2$ 可求得颗粒扩散系数 $\bar{D}$. 若 $-\lg(1 - F)$ 对 t 作图是一直线,则是液膜扩散控制. 图 4 为 MnO_2 —聚丙烯酰胺粒状吸附剂对高化度卤水中锂的吸附^[16],由图可见在 $F < 0.7$ 范围内 $Bt \sim t$ 成直线,属颗粒扩散控制.

离子交换热力学

离子交换反应平衡受温度影响,探求反应的热力学行为,对揭示反应机理,改善反应的进行很有意义.

在理论研究中常用在标准状态下反应引起系统的自由能变化 ΔG° ,它与反应平衡常数 K 的关系式为: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$,通过测定反应的平衡常数 K ,则可计算 ΔG° .

在有 H^+ 参加的离子交换反应中,常用 pH 滴定曲线求得选择常数 K_c 与交换剂上被交换离子的摩尔份数 $\bar{x}_m$ 之间的关系,利用公式 $PK = -\log K = \int_0^1 PK_c d\bar{x}_m$ 求得 PK 值,再由公式 $\Delta G^\circ = 2.3RTPK$ 求得 ΔG° ^[17].

等压状态下离子交换平衡与温度的关系为 $\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ 积分后得 $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + \text{常数}$ 根据不同温度下的平衡常数对温度 T 的关系图得到曲线,由曲线在 25℃ 时的切线的斜率则可算出 ΔH° ,由得到的 ΔH° 和 ΔG° ,由公式 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 可以计算出 ΔS° . 在离子交换与吸附反应中,计算 ΔH° 的公式中平衡常数可用分配系数代替^[18],分配系数与温度之间遵从温度系数关系^[19],则有 $\lg K_d = -\frac{\Delta H}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + \text{常数}$. 由实验很容易得到在不同温度下的 $\lg K_d$,从 $\lg K_d$ 对 T 的关系可以得到 ΔH° .

吸附反应和其它反应一样,同样需要一定的活化能,活化能可由反应的速率常数(或扩散

常数)计算^[18,19].

吸附反应速率遵从以下方程:

$$dc/dt = K(C_{\infty} - C_t)$$

将此式积分并用 $F = C_t/C_{\infty}$ (饱和度)代入,得到

$$\ln \frac{1}{1-F} = Kt, \text{ 将 } \ln \frac{1}{1-F} \text{ 对时间 } t \text{ 作图,}$$

得到直线斜率即为 K . 求得 K 值后,根据

$$\text{Arrhenius 公式 } d\ln K/dT = \frac{E}{RT^2}, \text{ 将 } \lg K \text{ 对}$$

$1/T$ 作图,由得到直线的斜率可得反应的活化能 E .

测定反应的热力学常数,可以帮助判断反应机理. 热焓下降是离子交换反应的重要动力. 热焓变化主要由被吸附离子与交换剂形成键的强弱决定,形成共价键、配位键、离子的水合、交换剂的收缩等都会引起焓值下降. 一般离子交换反应的 ΔH° 仅为 $-2 \sim -3$ 千卡/摩尔^[20].

熵值增大和自由能降低是吸附反应的推动力^[9]. 熵值代表体系无序的混乱度. 体系混乱度增加即 $\Delta S > 0$, 吸附作用就能自动进行, ΔS 越大即熵增加越大, 吸附就越容易进行. 熵值变化的大致原因有: 高价离子取代低价离子, 水

合半径大的离子取代水合半径小的离子, 有机离子对有机树脂骨架的相互作用及某些离子对水的聚态结构的破坏作用等^[21]. 吸附剂对离子的吸附可看成是吸附剂与溶剂对溶质作用力平衡的结果, 即要求吸附剂对溶质离子的作用力大于溶剂对离子的作用力, 这可用离子由溶液吸附到吸附剂表面产生的自由能减少来衡量. 自由能 ΔG° 降低越小, 越有利于吸附.

结束语

有关离子交换与吸附的理论及实验方法已有很多专门论述, 这里仅就本人工作中的体会做了部分概括, 希望它对从事这方面工作的同志有益处.

参 考 文 献

- 1 K. H. Lieser and B. Gleitsmann, Fresenius Z. Anal. Chem. 1982, 313, 203
- 2 F. Helfferich, "Ion exchange" McGraw-Hill New York, 1962, 456, 255, 261
- 3 M. Marhol, "Ion Exchange in analytical chemistry", Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, Oxford, New York, 1983, 65, 112
- 4 E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 1955, 51, 34
- 5 K. H. Lieser, "Sorption and Filtration methods for gas and water purification" edited by M. Bonnevie-Svendsen, Noordhoff-Leyden, 1975, 120, 144

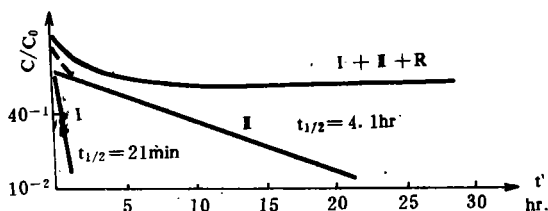


图3 水合氧化钛对铈酞的吸附

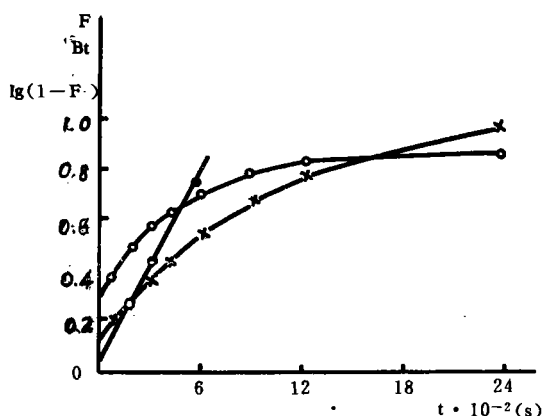


图4 MnO_2 -聚丙烯酰胺对锂的吸附

• $F \sim t$ • $Bt \sim t$ × $\lg(1-F)$

- 6 K. H. Lieser and D. Thybusch, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1981, 306, 100
- 7 R. E. Anderson, *Aiche (American institute of chemical Engineers) Symposium Series, Adsorption and ion exchange*, 1975, 71 (152): 236
- 8 E. Glueckauf, "Ion exchange and its application", *Society for chemical industry*, London, 1955, 34
- 9 钱庭宝, "离子交换剂应用技术", 天津科学技术出版社, 1984 (12): 84
- 10 陶祖貽, 离子交换与吸附, 1990, 6 (3): 232
- 11 K. H. Lieser, *Pure and Appl. chem.* 1979, 51, 1503
- 12 K. H. Homann, "Grundzuege der physikalischen chemie", BdIV. *Reaktionskinetik*, D. Steinkopff verlag, Darmstadt, 1975, 10
- 13 张绍成, 盐湖研究, 1986, (2): 24
- 14 G. E. Boyd et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 1947, 69, 2836
- 15 D. Reichenberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 1953, 75, 589
- 16 张绍成等, 盐湖研究, 1990, (2): 28
- 17 张绍成等, 离子交换与吸附, 1990, 6 (2): 100
- 18 Hisao Yamashita et. al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980, 53, 1
- 19 王耐冬等, 离子交换与吸附, 1989, 5 (4): 263
- 20 秦启宗等, 化学分离法, 北京原子能出版社, 1984, 147
- 21 徐和德, 全国第二次离子交换与吸附科学技术讨论会论文预印集, 泉州, 1986, 10, 15

Study Methods for Ion Exchange and Adsorption

Zhang Shaocheng

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

This paper based on some relevant data, combined with the study practice, introduced some study methods for ion exchange and adsorption.

Keywords adsorption, ion exchange, Separation technology