



串级萃取理论在离子 交换固定床吸附过程中的应用

唐晓威, 赵中伟, 刘旭恒

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 通过对比固定床吸附过程与串级萃取过程, 发现固定床上的吸附过程相当于无穷多级溶剂萃取过程的串联。基于串级萃取的模型结构与树脂的等温吸附方程, 得到不同吸附类型下穿透曲线的描述公式。以 D850 树脂吸附 Cu(II) 离子的过程为例, 对建立的模型进行验证, 并且分析了各种初始参数的变化对模型精确度的影响。结果表明: 该模型可以很好地描述固定床吸附过程, 在不同流量与不同初始浓度条件下预测方程与穿透曲线之间的相关系数均可达到 0.99 以上。

关键词: 串级萃取; 穿透曲线; 固定床吸附; Cu(II) 离子; 树脂

文章编号: 1004-0609(2019)-01-0138-08

中图分类号: TF811

文献标志码: A

近 10 年来, 由于国内树脂种类的丰富、性能的提升、价格的逐步降低、以及人们对环境保护的重视^[1-4], 使得树脂逐渐被广泛运用于重金属工业废水处理、矿物浸出液富集、电解液循环净化^[5-10]等方面。固定床吸附是利用树脂进行除杂的重要步骤, 穿透曲线的预测则是固定床设计与操作的基础^[11], 因此建立一个吸附预测模型对于树脂的工业运用具有重要的指导意义。目前对于固定床穿透曲线模型的研究不少, 主要分为液固分离^[12-13]与气固分离^[14-15]两种体系。液固分离体系由于其机理复杂, 除温度、浓度外, 吸附剂和溶剂等都会对实验结果产生影响^[16]。对此研究者大多采用微分思想对固定床中的某一部分进行讨论后积分^[17-19], 该模型最早由 THOMAS^[20]在 1944 年提出, 此类模型以微元推导整体取得了很多应用成果^[21-23]。但是已有理论较为单一, 且推导较为复杂。因此本文作者希望换一个角度, 以串级萃取理论中分层和逐级递推的思想推导出一个新的理论。

在溶剂萃取方面, 早在 20 世纪 70 年徐光宪教授就提出串级萃取理论^[24]。运用该理论开发的技术作为分离获得单一元素的有效手段, 为我国稀土溶剂萃取分离领域工艺的优化和设计奠定了理论基础^[25]。固定床吸附过程与串级萃取过程十分类似, 可将固定床吸附过程看做无穷多级溶剂萃取过程的串联。实际上, 有人在模拟固定床吸附过程时, 就是将固定床切割成

许多单元片, 依次按全混流考虑各单元上的吸附过程^[26]。这样的理论模型与串级萃取理论本质是一样的, 区别在于串级萃取中萃取剂是流动的而固定床中树脂的运动状态是静止的。因此, 考虑到固定床吸附与串级萃取的相似性, 完全有可能将串级萃取理论进行合理的改造和修正, 用于描述离子交换过程。基于以上理论推导出的模型以及拟合公式, 本文作者以 D850 树脂在固定床内吸附 Cu(II) 离子的过程为例, 对建立的模型进行验证。

1 模型建立

在固定床的吸附过程中, 溶质逐渐进入树脂后形成吸附段。当树脂吸附饱和后, 吸附段在固定床内完全形成。由于传质阻力的影响, 一定时间后固定床内吸附段的长度趋于稳定不再变化, 并以一定的速度向下移动, 最后在出口处形成固定床的穿透曲线。

如图 1(a)所示, 在这一过程中主要有三部分的速度关系需要考虑。第一是溶液流动速度 v_a 与溶液进入固定床的流量 G_f 相等。第二是树脂的移动速度 v_b 在固定床内为零。第三是吸附段的移动速度 v_c 与溶液进入固定床的流量 G_f 以及树脂的特性有关可用式(1)表达^[27]:

$$u_c = \frac{G_f c_n}{\rho_r q_n} \quad (1)$$

式中: u_c 为吸附带移动速度, mL/min; G_f 为溶液流量, mL/min; c_n 为溶液初始浓度, mg/L; q_n 为 c_n 浓度下树脂饱和和吸附量, mg/g; ρ_r 为树脂密度, g/mL。

在以微分思想为核心的模型中, 由于吸附段中的树脂不同位置的浓度不同且不断移动, 导致这一过程需要分别对树脂从时间以及空间两个角度进行分析, 运算过程较为复杂。因此可以通过调整参考系, 将吸附段的移动速度 v_c 视为零, 不考虑其移动过程, 只考虑其相对位置的浓度变化。此时溶液流动速度 v_a 变为 $G_f - u_c$, 树脂的移动速度 v_b 变为 u_c 且方向向上。吸附段中固定位置的溶液浓度与树脂吸附量保持动态平衡关系。最后将吸附段进行分层, 此时的固定床模型结构与串级萃取的结构相同。分层后的层序数与反应时间的关系可用式(2)表达:

$$i = \frac{t}{\bar{t}} = \frac{tn}{T} \quad (2)$$

式中: i 为层序数; n 为总层数; T 为流出曲线形成总时间, min; \bar{t} 为单层反应时间, min。

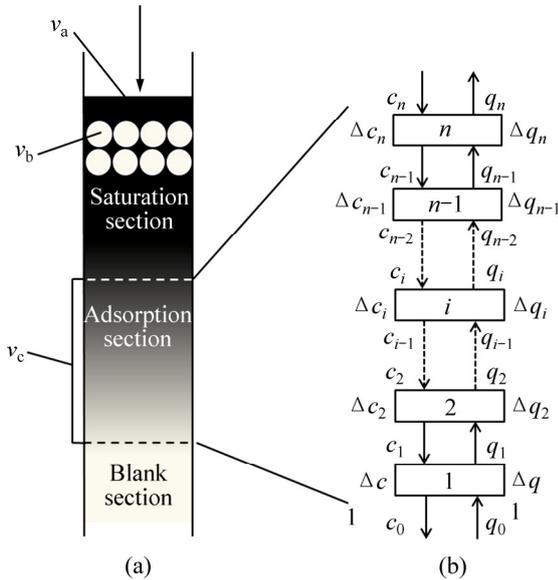


图 1 吸附与逆流的关系
Fig. 1 Relation between adsorption and countercurrent

如图 1(b)所示, 溶液浓度逐层递减, 树脂吸附量逐层递增, 对于每一层都有物料平衡:

$$(c_1 - c_{i-1})v = (q_i - q_{i-1})m \quad (3)$$

式中: v 为以吸附段为参考系时溶液的体积流量; m 为以吸附段为参考系时树脂的质量流量。两者表达式如下:

$$v = v_a = G_f - u_c = G_f \left(1 - \frac{c_n}{\rho_r q_n}\right) \quad (4)$$

$$m = u_c \rho_r = \frac{G_f C_n}{q_n} \quad (5)$$

对于吸附体系的平衡, 当吸附段长度稳定后可以假定每一层在 t_i 时间内达到平衡, 并使用吸附等温方程来描述, 由此可以得出每层浓度 c_{i-1} 与相应层吸附量 q_i 之间的关系。离子交换体系由于其单层吸附的特点, 其平衡一般呈现出“优惠等温线”^[27]的特点, 其等温平衡曲线向上凸起如图 2 所示, 平衡可用吸附等温方程来表达:

$$q_i = f(c_{i-1}) \quad (6)$$

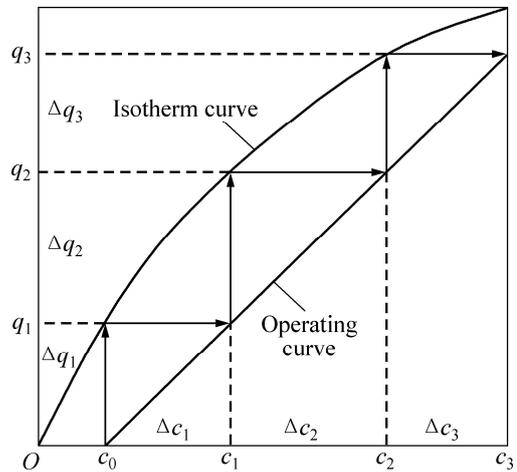


图 2 吸附等温线与操作曲线
Fig. 2 Adsorption isotherms and operating curves

任意末端浓度 c_1 均能通过吸附等温方程式(8)获得对应的平衡吸附量 q_1 , 进而通过式(3)推算获得 c_2 , 依次递推获得各层流出的浓度。由此过程形成的直线被称为阶梯式操作曲线, 分层 n 的值越大, c_1 越趋向于 0; 当 n 向于无穷时, 直线将经过原点, 此时式(3)将变为

$$c_i v = q_i m \quad (7)$$

由式(2)、(6)和(7)可得:

$$c_i v = f(c_{i-1}) m \quad (8)$$

式(8)为各层浓度的递推公式, 由通项公式可以依次推算出各层的浓度。由于各层反应时间相等, 即可得出浓度与时间的关系。图 3 所示为由等温吸附曲线到穿透曲线的转换过程。其中纵坐标 c_n 为溶液浓度, mg/L; 横坐标 q_n 为不同浓度下的吸附量, mg/g。通过操作线与等温线之间的逐级推导可以得出穿透曲线。

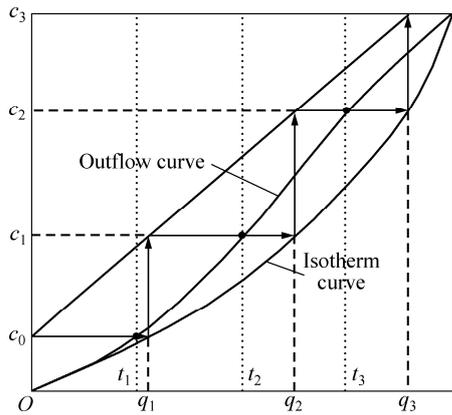


图3 从等温吸附线到流出曲线的转换图

Fig. 2 Conversion diagram from isothermal adsorption line to outflow curve

使用树脂作为固定床吸附质，其微观离子交换体系属于液固单层吸附，因此一般采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对其进行描述^[28]。

Langmuir 方程：

$$q_e = \frac{q_m c_e}{b + c_e} \tag{9}$$

Freundlich 方程：

$$q_e = K_f c_e^{1/n} \tag{10}$$

式中： q_e 为平衡吸附量，mg/g； c_e 为平衡时溶液浓度，mg/L； q_m 为最大饱和和吸附浓度，mg/g； b 为 Langmuir 常数， mg^{-1} ； K_f 和 n 为 Freundlich 常数。

当平衡关系为 Langmuir 型时，由式(8)和(9)可以得出其递推公式：

$$c_i v = \frac{q_m c_{i-1}}{b + c_{i-1}} m \tag{11}$$

求其通项公式可得：

$$c_i = \frac{1}{\left(\frac{1}{c_0} + \frac{1}{b - \varepsilon}\right) \left(\frac{b}{\varepsilon}\right)^i - \frac{1}{b - \varepsilon}} \tag{12}$$

其中， $\varepsilon = \frac{q_m m}{v}$ 。

当平衡关系为 Freundlich 型时，由式(8)、(10)可以得出其递推公式：

$$c_i v = K_f c_{i-1}^{1/n} m \tag{13}$$

求其通项公式可得：

$$c_i = A \frac{1 - \frac{1}{n^i}}{1 - \frac{1}{n}} c_0^{n^i} \tag{14}$$

其中， $A = \frac{k_f m}{v}$ 。

由上可知，液固吸附体系下不同平衡类型的树脂组成的固定床所形成的穿透曲线方程，其常数都可以通过静态实验获得，准确性可以通过实验进行验证。

2 实验

以铜在 D850 树脂固定床上的吸附过程为例对模型的准确性进行验证。吸附质由 Cu(II)溶液由分析纯氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)配制而成。吸附剂为 D850 大孔径亚氨基二乙酸基螯合树脂，购于杭州争光树脂销售有限公司。

2.1 树脂预处理

新买来的树脂需要通过以下处理，首先用清水反复清洗树脂，直至出水清澈、无气体、无细碎树脂为止。然后用约 2 倍树脂体积的 4%~5% HCl 溶液浸泡 4~8 h，之后用去离子水冲洗至中性。接下来用约 2 倍树脂体积的 2%~5% NaOH 溶液浸泡 4~8 h，之后用去离子水冲洗至中性。最后置于 50℃ 的烘箱内烘干至恒重，置入干燥皿内备用。

2.2 等温吸附实验

将干燥至恒重的树脂 0.5 g 置入 500 mL 的 5 个烧杯中，并分别加入 400 mL 浓度为 0.5、0.4、0.3、0.2 和 0.1 g/L 的 Cu(II)溶液，室温下水浴锅中恒温搅拌 12 h，使之吸附达到平衡。测定平衡时溶液浓度，绘制等温吸附曲线，其中平衡吸附量的计算如下：

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \tag{15}$$

式中： q_e 为平衡吸附量，mg/g； c_e 为平衡时溶液浓度，mg/L； c_0 为溶液初始浓度，mg/L； V 为溶液体积，L； m 为树脂质量，g。

2.3 固定床穿透曲线实验

采用固定床吸附器吸附 Cu(II)溶液，使用蠕动泵控制流量，溶液由下向上流动，吸附柱为直径 22 mm 的玻璃柱，柱长 20 cm。用自动部分收集器收集并测定流出液中铜的含量(ICP)，并绘制穿透曲线。

3 结果与讨论

3.1 吸附等温线

D850 树脂对溶液中铜离子的等温吸附曲线如图 4

所示, 在温度为 293、313 和 333 K 的条件下, 分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程其进行曲线拟合其中实线为 Langmuir 方程的曲线拟合虚线为 Freundlich 方程的曲线拟合。其中具体参数如表 1 所示, 通过表 1 可以看出 Langmuir 方程能更好地描述 D850 树脂对溶液中铜的吸附过程, 当温度为 293 K 时 q_m 为 117.58, b 为 3.418。

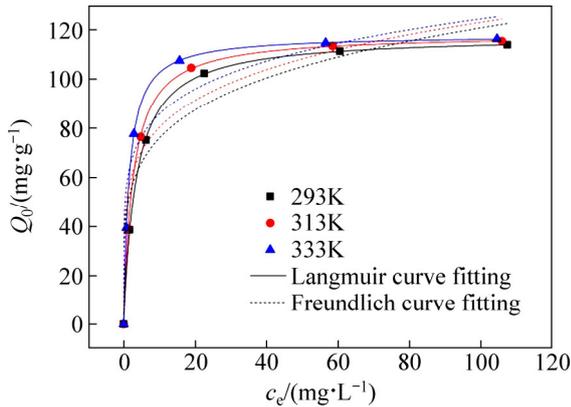


图 4 等温吸附曲线拟合图

Fig. 4 Isothermal adsorption fitting curves

表 1 不同温度条件下 D850 树脂吸附 Cu(II) 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程参数

Table 1 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm model at various temperature

T/K	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(mg \cdot L^{-1})$	R_L^2	K_f	n	R_F^2
293	117.58	3.418	0.9988	47.78	4.964	0.9429
313	117.94	2.549	0.9984	52.36	5.387	0.9354
333	118.30	1.484	0.9998	59.04	6.172	0.9258

R_L : Correlation coefficient for Langmuir; R_F : Correlation coefficient for Freundlich

3.2 穿透曲线方程的计算

由式(2)、(4)、(5)和(12)可以得出穿透曲线的计算方程:

$$\frac{c_{t/\bar{t}}}{c_n} = \frac{1}{\left(\frac{c_n}{c_0} + \frac{c_n}{b - \frac{q_m}{b+c_n} - \frac{1}{\rho_r}} \right) \left(\frac{b}{q_m} - \frac{1}{b+c_n} - \frac{1}{\rho_r} \right)^{t/\bar{t}}} - \frac{c_n}{b - \frac{q_m}{b+c_n} - \frac{1}{\rho_r}} \quad (16)$$

将固定的实验条件参数带入式(16), 由于 $c_n \gg b$,

且 $\frac{q_m}{b+c_n} \gg \frac{1}{\rho_r}$ 由此可简化方程得:

$$\frac{c_{t/\bar{t}}}{c_n} = \frac{1}{\left(\frac{c_n}{c_0} - 1 \right) \left(\frac{b}{c_n} \right)^{t/\bar{t}} + 1} \quad (17)$$

式中: t 为溶液流出时间, min; \bar{t} 为单层反应时间, min; $c_{t/\bar{t}}$ 为 t 时刻流出溶液浓度, mg/L; c_n 为溶液初始浓度, mg/L; c_0 为开始穿透时溶液浓度, mg/L; b 为 Langmuir 等温吸附曲线参数, mg/L。其中, b 为固定床工作温度条件下相应 Langmuir 等温吸附曲线参数, c_n 为固定床工作时的流出浓度, 这两者为拟合前就可获得的条件值。 c_0 为溶液开始穿透时的浓度, 在拟合方程中与 c_n 共同决定了曲线的起点, \bar{t} 为模型中单层反应的时间是固定床中单层树脂到达饱和吸附量时所需要的时间, 在拟合方程中决定了曲线的上升幅度, 这两者为拟合后得到的参数值。拟合方法为对离散点进行插值, 逐个点进行逼近绘制最后得出最小二乘拟合曲线。

3.3 穿透曲线的预测

根据表 2 调整不同实验条件, 考察其对固定床穿透曲线的影响规律。其中在 T 为 293K 时, Langmuir 等温吸附曲线参数 b 为 3.418 mg/L。

表 2 D850 树脂吸附固定床操作条件

Table 2 Operating conditions of D850 resin adsorption fixed bed

No.	Flow rate/ (mL·min ⁻¹)	Initial concentration/ (mg·L ⁻¹)	Height- diameter ratio	Temperature/ K
Run1	22.0	500	1.590	293
Run2	16.5	500	1.590	293
Run3	11.0	500	1.590	293
Run4	16.5	250	1.590	293
Run5	16.5	750	1.590	293
Run6	16.5	500	0.795	293
Run7	16.5	500	2.385	293

3.3.1 流量对穿透曲线的影响

图 5 所示为不同流量固定床的流出溶液浓度变化情况与穿透曲线模型的拟合。通过表 3 可见, 该方程很好地拟合了不同流速的吸附, 拟合度均达到 0.99 以上。从中可以发现随着流速的逐渐降低, 在 c_n 的值固定为 500 mg/L 时, c_0 的值也在不断降低。这说明曲线

上升的起点也就是穿透点在不断延后, 从侧面反映出流速对穿透点的影响。流速降低的同时 \bar{t} 在不断上升, 说明在低流速下单层树脂需要更多的吸附时间才能到达饱和和吸附量。

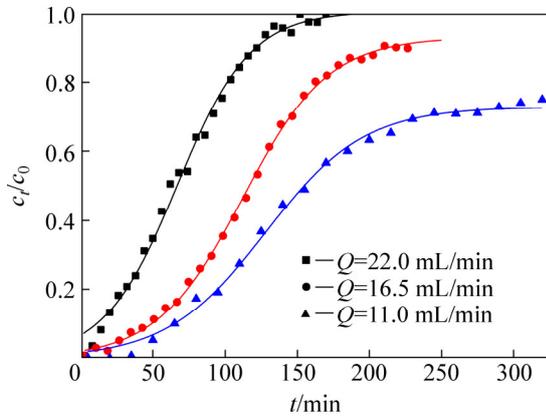


图5 流量对穿透曲线的拟合图

Fig. 5 Effect of flow rate on breakthrough curve

表3 不同流量下拟合方程的参数

Table 3 Parameter of fitting equation on different flow rates

No.	Flow rate/ (mL·min ⁻¹)	c ₀ / (mg·L ⁻¹)	\bar{t} /min	R ²
1	22.0	35.7	133.85	0.9910
2	16.5	10.8	156.27	0.9971
3	11.0	8.7	179.77	0.9988

3.3.2 高径比对穿透曲线的影响

图6所示为不同柱高(Z)的固定床流出溶液的浓度变化情况与穿透曲线模型的拟合。从表4中可以看出, 从中可以发现随着高径比(Z/d)的升高, c₀在降低, \bar{t} 在升高, 这说明高径比的升高使得穿透点延后以及单层吸附至饱和时间的增加。特别的, 当高径比减小到

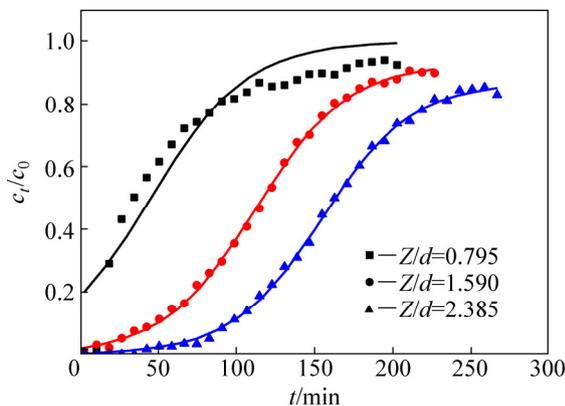


图6 高径比对穿透曲线的拟合图

Fig. 6 Effect of height-diameter ratio on breakthrough curve

表4 不同高径比下拟合方程中的参数变化

Table 4 Parameter of fitting equation on different height-diameter ratio

No.	Z/d	c ₀ /(mg·L ⁻¹)	\bar{t} /min	R ²
1	0.795	116.27	209.01	0.8930
2	1.590	10.8	230.57	0.9971
3	2.385	5.68	253.42	0.9983

0.795时, 穿透曲线的拟合值下降到0.8930, 这是由于树脂层长度太短, 使得溶液流动过程中产生的紊流影响到了吸附段的稳定, 整体上不能视为平推流, 因此拟合效果不好。

3.3.3 初始浓度对穿透曲线的影响

图7所示为不同初始浓度溶液流的固定床出浓度变化情况与穿透曲线模型的拟合。从表5中可以发现, 该方程很好地拟合了D850对不同初始浓度的穿透曲线。由于初始浓度c_n的变化因此需要考察c_n/c₀对穿透点的影响, 可以发现随着初始浓度的减少c_n/c₀的值在不断增加, 这说明穿透点随着初始浓度的减少在延后。同时浓度的减少时 \bar{t} 在升高, 说明单层吸附至饱和的时间也在增加。

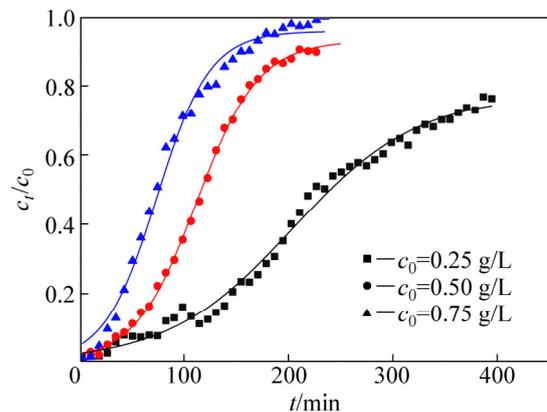


图7 初始浓度对穿透曲线的拟合图

Fig. 7 Effect of initial concentration on breakthrough curve

表5 不同初始浓度下拟合方程中的参数变化

Table 5 Parameter of fitting equation on different initial concentration

No.	c _n /(mg·L ⁻¹)	c ₀ /(mg·L ⁻¹)	c _n /c ₀	\bar{t} /min	R ²
1	250	4.5	55.5	318.2	0.9917
2	500	10.8	46.3	156.2	0.9971
3	750	150	20.0	144.4	0.9901

4 结论

1) 针对目前固定床穿透曲线模拟运算与分析过程较为复杂且方法较为单一的现状, 通过调整固定床内溶液流动的描述方式并将串级萃取理论运用固定床吸附过程, 从而得出新的描述吸附曲线的方法。

2) 当吸附类型为 Langmuir 时, 穿透曲线为

$$c_i = \left[\left(\frac{1}{c_0} + \frac{1}{b - \varepsilon} \right) \left(\frac{b}{\varepsilon} \right)^i - \left(\frac{1}{b - \varepsilon} \right) \right]^{-1}。当吸附类型为$$

Freundlich 时, 穿透曲线为 $c_i = A^{(1-n^{-i})/(1-n^{-1})} \cdot c_0^{n^{-i}}$ 。

3) 使用 D850 树脂对铜的吸附实验对公式进行验证, 发现模型可以很好地拟合不同流量、初始浓度以及高径比的固定床吸附过程流出曲线, 且其中各个参数物理意义明确符合事实。

REFERENCES

- [1] 金博书. 中国高端离子交换树脂产业现状与发展趋势[J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(8): 5-7.
JIN Bo-shu. Status quo and development trend of high performance ion exchange resin industry in China[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2017, 25(8): 5-7.
- [2] 黄艳, 章志昕, 韩倩倩, 曹顺安. 国内离子交换树脂生产及应用现状与前景[J]. 净水技术, 2010, 29(5): 11-16, 29.
HUANG Yan, ZHANG Zhi-xin, HAN Qian-qian, CAO Shu-nan. Present situation and prospect of production and application of domestic ion exchange resin[J]. Water Purification Technology, 2010, 29(5): 11-16, 29.
- [3] MILCHERT E, MALARCZYK-MATUSIAK K, MUSIK M. Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: A review[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2016: 18(3).
- [4] AHMAD A, AKHTER SIDDIQUE J, ASADUDDIN LASKAR M, KUMAR R, MOHD-SETAPAR S H, KHATOON A, AHMAD SHIEKH R. New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions: A review[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015: 31.
- [5] 邹涛, 刘明远. 离子交换法处理工业废水中重金属的现状与发展[J]. 山东化工, 2017, 46(10): 190-192.
ZOU Tao, LIU Ming-yuan. Present status and development of ion exchange method for treatment of heavy metals in industrial waste water[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(10): 190-192.
- [6] 黎秀苑, 李斯杰, 陈永亨, 张平, 李伙生, 李珂珂. 改性离子交换树脂去除工业废水中高浓度氯离子[J]. 广东化工, 2017, 44(20): 1-3.
LI Xiu-wan, LI Si-jie, CHEN Yong-heng, ZHANG Ping, LI Ho-sheng, LI Ke-ke. Removal of high concentration chloride ion in industrial wastewater by modified ion exchange[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(20): 1-3.
- [7] ALHARATI A, SWESI Y, FIATY K, CHARCOSSET C. Boron removal in water using a hybrid membrane process of ion exchange resin and microfiltration without continuous resin addition[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017: 17.
- [8] 鲁雪梅, 熊鹰, 张广之. 树脂在重金属水处理中的应用[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2012, 48(6): 1030-1038.
LU Xue-mei, XIONG Ying, ZHANG Guang-zhi. Application of resins on the treatment of waters polluted by heavy metals[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2012, 48(6): 1030-1038.
- [9] 周天潇. 大孔树脂吸附法处理二氯甲烷废气研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
ZHOU Tian-xiao. Study on the adsorption treatment of dichloromethane gas by macroporous resin[D]. Zhejiang University, 2014.
- [10] GOMES H I, JONES A, ROGERSON M, GREENWAY G M, FERNANDEZ LISBONA D, BURKE I T, MAYES W M. Removal and recovery of vanadium from alkaline steel slag leachates with anion exchange resins[J]. Journal of Environmental Management, 2017: 187.
- [11] 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础与设计[M]. 鹿政理, 译. 北京: 化学工业出版社, 1983.
KITAGAWA H, SUZUKI I. The fundamentals and designs for adsorption[M]. LU Zheng-li, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 1983.
- [12] XAVIER A L P, ADARME O F H, FURTADO L M, FERREIRA G M D, SILVA L H M D, GIL L F, GURGEL L V A. Modeling adsorption of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 516: 431-445.
- [13] LANDRY K A, BOYER T H. Fixed bed modeling of nonsteroidal anti-inflammatory drug removal by ion-exchange in synthetic urine: Mass removal or toxicity reduction?[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(17): 10072-10080.
- [14] 范军. 甲苯甲醇烷基化固定床反应器的模拟研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
FAN Jun. Research on a fixed bed reactor of alkylation of toluene with methanol[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [15] 杨霞, 梁真强, 吕玮, 郑世清. 乙炔法氯乙烯合成固定床反应器的建模及分析[J]. 计算机与应用化学, 2015, 32(1):

- 114-117.
- YANG Xia, LIANG Zhen-qiang, LU Wei, ZHENG Shi-qing. Modeling and analysis of fixed bed reactor for vinyl chloride synthesized from acetylene method[J]. Computers and Applied Chemistry, 2015, 32(1): 114-117.
- [16] 叶振华. 吸着分离过程基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- YE Zhen-hua, Sorption separation process basis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988.
- [17] 杨 骏, 陈诵英. 固定床吸附废水中 Cr(VI)离子的数学模型[J]. 化学反应工程与工艺, 1996, 12(2): 171-176.
- YANG Jun, CHEN Song-ying. A fixed-bed adsorption model of Cr(VI) on activated carbon[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1996, 12(2): 171-176.
- [18] 赵天涛, 张丽杰, 全学军, 赵由才, 王富平. 矿化垃圾固定床吸附过程和穿透曲线预测[J]. 环境科学学报, 2008, 28(8): 21599-1603.
- ZHAO Tian-tao, ZHANG Li-jie, QUAN Xue-jun, ZHAO You-cai, WANG Fu-ping. Adsorption of Phenols on an aged-refuse fixed-bed and models for prediction of breakthrough curves[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(8): 21599-1603.
- [19] 孟凡伟, 朱元洪, 肖 勇, 王 涛, 贾伟玲, 潘丙才. 树脂固定床吸附含酚废水预测模型研究[J]. 油气田环境保护, 2012, 22(4): 15-19.
- MENG Fan-wei, ZHU Yuan-hong, XIAO Yong, WANG Tao, JIA Wei-ling, PANG Wei-cai. Study on a prediction model of resin fixed-bed adsorption of phenol wastewater[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2012, 22(4): 15-19.
- [20] THOMAS H C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system[J]. Journal of the American Chemical Society, 1944, 66(10): 1664-1666.
- [21] GARCÍA-SÁNCHEZ J J, SOLACHE-RÍOS M, MARTÍNEZ-MIRANDA V, ENCISO-PÉREZ R, ARTEAGA-LARIOS N V, OJEDA-ESCAMILLA M C, RODRIGUEZ-TORRES L. Experimental study of the adsorption of fluoride by modified magnetite using a continuous flow system and numerical simulation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 109: 130-139.
- [22] MILLAR G J, COUPERTHWAITTE S J, DE BRUYN M, CHUN W L. Ion exchange treatment of saline solutions using Lanxess S108H strong acid cation resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 525-535.
- [23] CHRISTOFORIDIS A K, ORFANIDIS S, PAPAGEORGIOU S K, LAZARIDOU A N, FAVVAS E P, MITROPOULOS A C. Study of Cu (II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277: 334-340.
- [24] 徐光宪. 稀土串级萃取理论[J]. 化学试剂, 1979(4): 1-4.
- XU Guang-xian. Theory of counter current extraction for rare earth[J]. Chemical Reagents, 1979(4): 1-4.
- [25] 廖春生, 程福祥, 吴 声, 严纯华. 串级萃取理论的发展历程及最新进展[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(1): 1-8.
- LIAO Chun-sheng, CHENG Fu-xiang, WU Sheng, YAN Chun-hua. Review and recent progresses on theory of countercurrent extraction[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(1): 1-8.
- [26] 赵中伟. 钨冶炼的理论与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2013.
- ZHAO Zhong-wei. Tungsten metallurgy: Fundamentals and applications[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2013.
- [27] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科学教育出版社, 1995.
- HE Bing-ling, HUANG Wen-qiang. Ion exchange and adsorption resin[M]. Shanghai: Shanghai Technical and Educational Press, 1995.
- [28] 姜志新, 谌竟清, 宋正孝. 离子交换分离工程[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.
- JIANG Zhi-xin, CHEN Jing-qing, SONG Zheng-xiao. Ion exchange separation engineering[M]. Tianjing: Tianjing University Press, 1992.

Application of countercurrent extraction theory in ion exchange fixed bed adsorption process

TANG Xiao-wei, ZHAO Zhong-wei, LIU Xu-heng

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: By comparing the fixed-bed adsorption process and countercurrent extraction process, it is found that the adsorption process on a fixed-bed is equivalent to an infinite series of solvent extraction processes in series. Based on the model structure of the countercurrent extraction and the isothermal adsorption equation of the resin, the description formula of the penetration curve under different adsorption types was obtained. Taking the adsorption of Cu (II) ion on D850 resin as an example, the established model was validated and the influence of various initial parameters on the accuracy of the model is analyzed. The results show that the correlation coefficient can reach more than 0.99 under different flow rates and different initial concentrations, and the correlation coefficient can reach 0.99 when the height-diameter ratio is greater than 1.59.

Key words: countercurrent extraction; breakthrough curve; fixed-bed; Cu(II) ion; resin

Foundation item: Project(2014CB643405) supported by the National Basic Research Development Program of China

Received date: 2017-12-18; **Accepted date:** 2018-04-11

Corresponding author: ZHAO Zhong-wei; Tel: +86-731-88830476; E-mail: zhaozw@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)