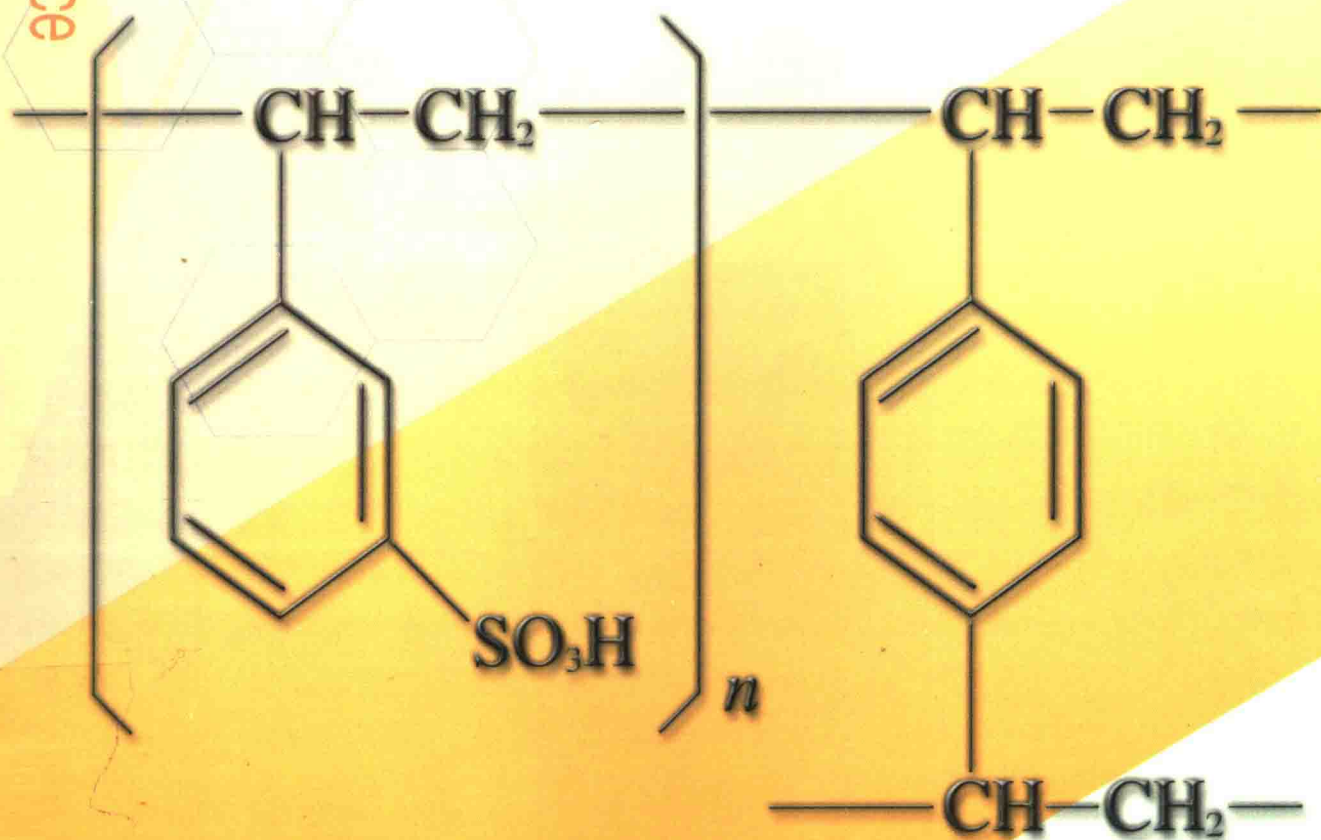


◎ 王方 编著

# 离子交换树脂 标准手册

Lizi Jiaohuan Shuzhi Biaozhun Shouce



中国标准出版社  
www.bzcbs.com

# 离子交换树脂标准手册

王 方 编著

中国标准出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

离子交换树脂标准手册/王方编著. —北京:中国标准出版社, 2003. 6

ISBN 7-5066-2846-5

I. 离… II. 王… III. 离子交换树脂-手册  
IV. TQ425-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 106001 号

中国标准出版社出版

北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码:100045

电话:68523946 68517548

~~中国标准出版社~~ 青岛印刷厂印刷

~~新华书店~~ 北京发行所发行 各地新华书店经售

开本 880 × 1230 1/16 印张:23 1/4 字数 640 千字

2003 年 8 月第一版 2003 年 8 月第一次印刷

\*

印数 1—2 000 定价 60.00 元

网址 www.bzcb.com

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533

# 前 言

离子交换技术这门学科经历了百余年的发展历程:1850年两位英国农业化学家 H.S.Thompson 和 J.T.Way 发现了土壤中的离子交换现象;1905年德国化学家 R.Gans 首先建议在工业上采用人造沸石来软化硬水和净化糖汁;1933年英国人 B.A.Admas 和 E.L.Holms 合成了酚醛类型的阴、阳离子交换树脂;1945年美国人 G.F.D'Alelio 发明了用苯乙烯和丙烯酸衍生物合成的质量比较优良的离子交换树脂,这种合成离子交换树脂产品使化学除盐制备纯水应用技术得到迅速发展;以后又开拓了均孔、均粒、大孔、惰性、两性、螯合、氧化还原、热再生等种种离子交换树脂,并相应产生了花样繁多的应用离子交换树脂的新技术。至今,离子交换技术已渗透于工农业、医药卫生和科学研究等国民经济的各个领域,得到了广泛的应用。

我国自上世纪 50 年代开始陆续生产出各种类型的离子交换树脂。目前,我国的离子交换树脂生产厂约 50 家,总计年生产能力达到 10 万 t 以上,实际年生产量为 6 万 t 左右。除国内自用外,尚有少量出口,我国已成为世界上主要的离子交换树脂生产国家之一。

我国离子交换树脂的生产厂家比较分散,生产规模大小不一,生产技术参差不齐,结果造成各厂产品质量差别很大。这样,为确保树脂质量,加强树脂质量监督和管理,规范市场,制定出衡量树脂质量的统一标准就显得非常有必要。为此,我国首先制定了离子交换树脂型号标准,以后陆续制定了离子交换树脂性能测定方法国家标准 12 项和离子交换树脂产品质量国家标准 4 项。这一系列标准都是针对水处理用的离子交换树脂制定的,因为水处理是离子交换树脂最主要的应用领域。正由于这个原因,对水处理用离子交换树脂产品需求量最大的我国电力行业和石油化工行业自上世纪 90 年代开始都分别专门成立了树脂质量监测和监督的机构,还制定了本行业内的树脂采购验收行业标准,努力使本行业内的树脂市场规范化。因此,我国有关离子交换树脂性能及其测定方法的国家标准和行业标准对监督树脂质量和规范树脂市场起了很重要的作用。

由于有关离子交换树脂性能及其测定方法的标准是在不同年份陆续颁布的,又分属不同的行业,也没有专门的这类标准汇编公开出版过,所以这给离子交换树脂用户和生产厂都带来诸多不便。几年前,本人在编撰《国际通用离子交换技术手册》(科学技术文献出版社,2000年)时就力图将关于离子交换树脂性能及其测定方法的标准收集汇总起来,好多从事这一领域的工程技术人员都期望将这部分标准单独付印,方便携带和查阅。本书的出版就满足了这种愿望。

至本书出版前,在离子交换树脂性能及其测定方法方面,我国已颁布的国家标准和行业标准共有 30 项,其中有国家标准(GB)17 项(4 项为树脂产品标准,其余为树脂性能测定方法标准),化工行业树脂产品标准(HG)7 项,电力行业标准(DL)5 项,以及石油化工行业树脂采购验收标准(SH)1 项(含 9 种树脂产品)。

应当注意到,离子交换树脂性能测定方法是制定离子交换树脂产品质量标准的基础,只有确定了统一的重复性好的测定树脂性能的方法,才能制定出衡量树脂质量高低的准

确标准。同时,一般认为,作为行业标准提出的质量要求要比国家标准高,而企业标准又比行业标准高。这是因为制定国家标准要考虑到各行业对树脂质量的统一最低要求,而具体行业或企业对树脂质量除提出统一的最低要求外还可提出一些特殊的附加的要求。

为了给新参加工作的人员或对本书所述领域不熟悉的读者查阅这类相应标准提供方便,在本书开篇中概述了10项离子交换树脂性能及其测定方法。希望这类读者通过阅读概论篇就能基本了解各项树脂性能及其测定方法,然后再根据需要查阅书后标准中的具体规定。本书的开篇中,对各国离子交换树脂性能及其测定方法标准作了简要分析对比。

我国已加入国际世贸组织,离子交换树脂贸易一定更为频繁,应更加注重对树脂质量的监督。离子交换树脂性能及其测定方法的标准,也应与国际接轨。国际上这类标准中以ASTM标准最有权权威性,为供我国修订标准或制定新标准借鉴或参考,编者根据最新版本ASTM标准(2002 Annual book of ASTM standards)中的这类标准摘译了相应标准12项,在本书的附录一中刊出,至于前苏联和德国有关离子交换树脂性能及其测试方法方面的国家标准目录,在开篇中列出介绍。国外其他的这类标准目录,因受篇幅及其他原因的限制,恕不一一列出,望读者见谅。

从数量和水平看,我国有关离子交换树脂性能及其测定方法的标准已初具规模,我国的离子交换树脂的质量不错,也可与作为世界上主要的离子交换树脂生产国相称。按国际先进标准来看,我国的树脂生产过于分散,生产条件不够先进,生产能力过剩,工厂开工不足,树脂的质量和品种不如一些发达国家,树脂市场不够规范,对树脂质量的监督不是由全国性的机构而是由行业机构进行监督。离子交换树脂性能及其测定方法的标准也常超过实施年限而未能及时修订或重审确认。本书的出版除了将这类标准汇集起来为读者查阅提供方便外,期望引起人们对这类标准的关注,能及时制、修订标准与国际接轨,使标准在质量监督中起到更重要的作用,使我国离子交换树脂的质量和生产能更上一层楼。

最后,对支持本书出版的下列工厂企业表示感谢:山东东大化学工业集团公司、河北华美·廊坊电力树脂有限公司、沧州市冀中化工厂、苏青集团江阴有机化工厂、丹东化工三厂、上海振光树脂厂、江都特种树脂厂、河光新河新光化工有限公司等。

编 者

2003年4月于北京清华园

# 目 录

## 第一篇 概 论

一 离子交换树脂性能及其测定方法 .....	3
(一) 外观 .....	3
(二) 粒度分布 .....	4
(三) 含水量 .....	5
(四) 密度 .....	7
(五) 溶胀性及转型膨胀率 .....	9
(六) 交换容量 .....	10
(七) 化学稳定性 .....	15
(八) 强度 .....	16
(九) 孔度、孔径和比表面积 .....	17
(十) 交联度 .....	18
二 各国离子交换树脂性能及其测定方法标准对比 .....	19
(一) 中华人民共和国国家标准和行业标准 .....	19
(二) 美国材料与试验协会(ASTM)标准 .....	20
(三) 前苏联国家标准 .....	20
(四) 德国国家标准 .....	21
(五) 各国标准对比 .....	21
(六) 对我国离子交换树脂标准制定和修订工作的展望 .....	24

## 第二篇 国内离子交换树脂性能及其测定方法标准

GB/T 1631—1979(1989) 离子交换树脂分类、命名及型号 .....	27
GB/T 5475—1985 离子交换树脂取样方法 .....	35
GB/T 5476—1996 离子交换树脂预处理方法 .....	37
GB/T 5757—1986 离子交换树脂含水量测定方法 .....	41
GB/T 5758—2001 离子交换树脂粒度、有效粒径和均一系数的测定 .....	43
GB/T 5759—2000 氢氧型阴离子交换树脂含水量测定方法 .....	51
GB/T 5760—2000 氢氧型阴离子交换树脂交换容量测定方法 .....	56
GB/T 8144—1987 阳离子交换树脂交换容量测定方法 .....	62
GB/T 8330—1987 离子交换树脂湿真密度测定方法 .....	66
GB/T 8331—1987 离子交换树脂湿视密度测定方法 .....	69
GB/T 11991—1989 离子交换树脂转型膨胀率测定方法 .....	74
GB/T 11992—1989 氯型强碱性阴离子交换树脂交换容量测定方法 .....	77
GB/T 12598—2001 离子交换树脂渗磨圆球率、磨后圆球率的测定 .....	81
GB/T 13659—1992 001×7强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂 .....	87
GB/T 13660—1992 201×7强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂 .....	92

GB/T 16579—1996	D001 大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	96
GB/T 16580—1996	D201 大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	102
HG/T 2163—1991	201×4 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	106
HG/T 2164—1991	D113 大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂	110
HG/T 2165—1991	D301 大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	113
HG/T 2166—1991	116 弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂	117
HG/T 2623—1994	三层混床专用离子交换树脂	120
HG/T 2624—1994	D301-FC 大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	124
HG/T 2754—1996	D202 大孔强碱Ⅱ型苯乙烯系阴离子交换树脂	128
DL/T 519—1993	火力发电厂水处理用离子交换树脂验收标准	132
DL/T 673—1999	火力发电厂水处理用 001×7 强酸性阳离子交换树脂报废标准	155
DL/T 771—2001	火力发电厂水处理用离子交换树脂选用导则	164
DL/T 772—2001	火力发电厂水处理用离子交换树脂标准工作交换容量测定方法	175
DL/T 807—2002	火力发电厂水处理用 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废标准	185
SH/T 2605.01—1997	001×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	195
SH/T 2605.02—1997	D001 大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	202
SH/T 2605.03—1997	002SC 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	209
SH/T 2605.04—1997	D111 大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂	216
SH/T 2605.05—1997	D113 大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂	222
SH/T 2605.06—1997	201×7 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	228
SH/T 2605.07—1997	D201 大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	235
SH/T 2605.08—1997	D202 大孔Ⅱ型强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	242
SH/T 2605.09—1997	D301 大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	249

## 附录一 美国材料与试验协会 (ASTM) 发布的 离子交换树脂性能测定方法标准介绍

一 ASTM D 1782: 1995 (2001 年复审确认)	
粒状阳离子交换剂工作交换容量的测定方法	257
二 ASTM D 2187: 1994 (1998 年复审确认)	
粒状离子交换树脂理化性能的测定方法	264
三 ASTM D 2687: 1995 (2001 年复审确认)	
粒状离子交换剂取样的操作方法	293
四 ASTM D 3087: 1991 (1998 年复审确认)	
阴离子交换剂去除强酸工作交换容量的测定方法	302
五 ASTM D 3375: 1995a	
混合床粒状离子交换剂柱交换容量的测定方法	306
六 ASTM D 4266: 1996	
粉末离子交换树脂预覆盖层交换容量的测定方法	310
七 ASTM D 4456: 1999	
粉末离子交换树脂理化性能的测定方法	316
八 ASTM D 4548: 1991 (1996 年复审确认)	
混合床离子交换树脂阴-阳离子平衡的测定方法	320

九 ASTM D 5042: 1990 (1998 年复审确认)	
评估粒状阴离子交换树脂有机污染的测定方法 .....	324
十 ASTM D 5217: 1991 (1998 年复审确认)	
检测粒状离子交换剂污染和降解的导则 .....	327
十一 ASTM D 5627: 1994 (1998 年复审确认)	
粒状离子交换树脂中可提取的水溶残余物的测定方法 .....	334
十二 ASTM D 6302: 1998	
评估离子交换树脂动力学性能的操作方法 .....	337

## 附录二 国内离子交换树脂产品性能表

附表 1 山东东大化学工业集团公司离子交换树脂主要产品性能(飞龙牌) .....	347
附表 2 河北华美·廊坊电力树脂有限公司离子交换树脂主要产品性能(华美牌) .....	350
附表 3 沧州市冀中化工厂离子交换树脂主要产品性能(BAMA 牌) .....	352
附表 4 苏青集团江阴有机化工厂离子交换树脂主要产品性能(苏青牌) .....	354
附表 5 丹东化工三厂离子交换树脂主要产品性能(明珠牌) .....	356
附表 6 上海振光树脂厂离子交换树脂主要产品性能(振光牌) .....	358
附表 7 江都特种树脂厂离子交换树脂主要产品性能(金珠牌) .....	359
附表 8 河北新河新光化工有限公司离子交换树脂等主要产品性能(新光牌) .....	360



第 一 篇  
概 论



# 一 离子交换树脂性能及其测定方法

表征离子交换树脂性能的指标有外观、粒度分布、含水量、密度、溶胀性及转型膨胀率、交换容量、化学稳定性、强度、孔度、孔径、比表面积、交联度等。这些性能指标与离子交换树脂的应用密切相关。各树脂生产厂都提供其所生产各类树脂的性能指标供用户应用参考，而这些性能指标应符合标准中相应类别树脂规定的技术要求。

## (一) 外观

离子交换树脂的外观包括：颜色、形状、颗粒完整性以及树脂中的异样颗粒和杂质等。

质量优良产品的外观应该是：

① 圆球形规整，碎粒极少；凝胶型树脂颗粒应光滑透亮；

② 颜色均一，若有杂色颗粒，说明混入了其他品种树脂或不同质量的树脂。要注意树脂发生霉变时会带青绿色；

③ 无异样颗粒（如不定形颗粒和“软球”），软球是低聚合物颗粒或未聚合好的颗粒。一般弱酸性阳树脂中易出现“软球”。软球较轻，带粘性，夹在树脂层中，会给使用带来麻烦。

④ 无杂质，杂质包括金属腐蚀产物、橡胶老化后的碎块和包装材料的碎片等，树脂使用前应将杂质除去。

### 1 颜色

离子交换树脂因母体结构、交换基团和离子类型、生产工艺与操作条件以及污染变质等情况不同，而有白、黄、褐、棕、灰、红、黑等种种颜色。

常用树脂的颜色一般如下：

凝胶型树脂一般是透明或半透明的，而大孔树脂则为不透明或微透明的。

聚丙烯酸系树脂为乳白色或淡黄色，凝胶型聚苯乙烯树脂则为淡黄色至棕褐色，大孔聚苯乙烯型阳树脂一般为淡灰褐色，大孔聚苯乙烯型阴树脂可为白色至各种淡黄褐色。

树脂的颜色还因交换基团上离子型式不同而变化，在树脂的功能基团上生成配合物后，颜色也可发生变化。

交联度高或原材料杂质多，树脂颜色就略深，树脂受铁或有机物污染时颜色也会变深。受到氧化剂破坏发生解联时，随着交联度的下降树脂颜色变浅。

对离子交换色谱分析专用树脂，要求颜色较淡，以便于观察色谱带。有时，为了在使用中观察方便，在树脂加工过程中，特意加入色素或染料或指示剂，使树脂具有某种颜色。

新购树脂时观察树脂颜色，可初步了解树脂纯正程度等一般情况。在树脂使用中，定期观察树脂颜色的变化，可以辅助了解树脂性能变化情况。

### 2 形状

除了为特殊应用而制造的离子交换棒、带、片、膜、粉及纤维外，常用树脂都制成 0.3 mm ~ 1.2 mm 的球形颗粒。

球形颗粒的树脂有以下优点：

① 加工容易。无论是采用悬浮聚合，还是采用喷孔成型，把树脂制成小球粒最方便。省去破碎操作，也无碎末损失。

② 表面光滑，流体阻力小，液流分布均匀，树脂层中压降小。

③ 表面积大，交换速度快，而且体积小，节省容积。

④ 树脂无裂口和尖锐棱角，不易出现碎片细粉，耐磨损性能好。

⑤ 不易污染，表面污物容易在反洗中清除。

树脂中呈球状颗粒的树脂量占总量的百分数，称为圆球率。对于水处理工艺来说，圆球率越大越好，因为这有利于树脂层中水流分布均匀，减少水流阻力损失，减少树脂反洗的损失。对于混合床或双层床，则有利于树脂的分离。

圆球率的测定可采用显微镜观察计数法。通常是取几百颗树脂，在 20 倍的显微镜下数出破球数，然后再算出圆球率。这种方法可在保持树脂湿态下进行，对已发生裂纹而仍保持球型的未破碎的树脂颗粒，也可以观察到。该方法的缺点是误差较大，且测定结果也不是以质量为基础计算的。另一种测法是，取自然风干或在 80℃ 烘箱中烘干 2 h 的干态树脂 10 g，慢慢地倒在倾斜 10° 的玻璃板上端 [玻璃板面积不小于 (45 × 30) cm<sup>2</sup>]，让树脂分散地向下自由流动，然后收集滚入玻璃板下大搪瓷盘中的树脂，称量后算出圆球状树脂的质量百分数\*。

新树脂的圆球率均应在 90% 以上。树脂使用后，由于碎裂，圆球率会下降，尤其是强度差的树脂。

## (二) 粒度分布

离子交换树脂球粒大小不一，一般不能简单地用一个粒径这一指标来表示，必须引入粒径分布，用它来表明树脂颗粒所占有的粒径范围及各种粒径颗粒的含量。

离子交换树脂颗粒的大小及均匀性对其应用有着较大的影响。在由不同树脂组成的混合床、双层床、三层床中，它会直接影响到运行中分离操作的分离效果。

树脂颗粒大，交换速度就慢；颗粒小，水通过树脂层的压力损失就大。各个颗粒的大小相差太大，不利于水处理工艺过程的进行。一则，小颗粒堵塞了大颗粒间的孔隙，会使水流不匀和阻力增大；再则，反洗时流速过大会冲走小颗粒树脂，而流速过小又不能松动大颗粒。因此，常用树脂的粒径一般为 0.3 mm ~ 1.2 mm。在生产中，常用“目数”来表示树脂颗粒的大小。目数与毫米之间的对应关系如表 1-1 所示。

表 1-1 用目数和毫米表示颗粒大小的关系

目 数	粒径/mm	目 数	粒径/mm
10	2.00	80	0.177
20	0.841	90	0.155
30	0.595	100	0.149
40	0.420	120	0.125
50	0.297	140	0.105
60	0.250	200	0.074
70	0.210	400	0.037

树脂颗粒的均匀性，也可影响水处理中的一些操作和计算。由于在水中大颗粒的沉降速度大于小颗粒，因而，当树脂层面上有水层存在时，搅动树脂就会破坏原有按自然沉降规律得到的树脂层。为此，为取代表性树脂样品，应尽量去掉树脂层面上的水，并将树脂上下翻动均匀，然后取样。另外，有关计算中往往要考虑到，树脂在量筒中经敲实而大小颗粒无规律排列时所具有的体积，与交换

\* 本书中提及的质量百分数和以 % 表示的现都通称为质量分数。

柱中经反洗、沉降后所得到的体积之间的差别。

由于树脂通常是在湿态下使用的，所以，树脂粒度分布测定是用完全水化了的树脂在湿态下进行筛分分析。要注意树脂失水变干粒径收缩，会影响测定结果。具体操作是将 100 mL 湿态树脂用一系列试验筛依次湿筛，测出不同筛孔孔径的筛子上累积保留树脂的百分数，在坐标纸上绘出粒度分布曲线，再依据该曲线，求出能保留 40% 和 90% 树脂的试验筛筛孔孔径。

设试样颗粒按直径由大至小排列至排完 90% 体积的颗粒，规定其中最小颗粒的直径为有效粒径 (mm)，用符号  $d_{90}$  表示。该值也就是保留 90% 树脂样品的相应试验筛筛孔孔径。

设试样颗粒按直径由大至小排列至排完 40% 体积的颗粒，规定其中最小颗粒的直径为  $d_{40}$ 。该值也就是保留 40% 树脂样品的相应试验筛筛孔孔径。

规定  $d_{40}$  与有效粒径  $d_{90}$  的比值，称为均一系数，用符号  $K$  表示。即：

$$K = \frac{d_{40}}{d_{90}} \quad (1-1)$$

显然，均一系数  $K$  越小，则颗粒粒径范围越狭窄，颗粒也就越为均匀。

离子交换树脂粒度分布的测定结果，用有效粒径  $d_{90}$  和均一系数  $K$  这两个指标表示。

有关树脂粒度分布的测定步骤、实例与一些规定，请参看 GB/T 5758—2001 标准。

表 1-2 列出某些树脂粒度分布测定结果供参考。

表 1-2 某些树脂的粒度分布

树脂牌号	有效粒径 $d_{90}$ /mm	均一系数 $K$	树脂牌号	有效粒径 $d_{90}$ /mm	均一系数 $K$
001 × 7	0.487	1.66	D301	0.416	1.46
201 × 7	0.431	1.63	D301FC	0.61	1.28
D001	0.469	1.43	D301SC	0.42	1.22
D111	0.362	1.59			

在 GB/T 5758—2001 标准中，还规定了以下几种粒度的定义如下：

- ① 下限粒度：小于指定下限粒径试样颗粒的体积占全部试样颗粒体积的体积分数；
- ② 上限粒度：大于指定上限粒径试样颗粒的体积占全部试样颗粒体积的体积分数；
- ③ 范围粒度：指定粒径范围（小于上限粒径至大于和等于下限粒径）内试样颗粒的体积占全部试样颗粒体积的体积分数。

有关这三项粒度的测定和计算可查阅相关标准，在此不再赘述。

### (三) 含水量

一定离子型的离子交换树脂颗粒内所含的平衡水量是产品树脂固有的性质。它用单位质量的、经一定方法除去外部水分后的湿树脂颗粒内所含水分的百分数表示，一般在 50% 左右。树脂的含水量主要由树脂的骨架结构（如交联度）和功能基团的数量及离子型态所决定。因此，同种树脂离子型态不同，含水量也不同。对于非纯型树脂，在测定其含水量时，应在测定结果上注明其各种离子型所占的比例。

所谓平衡含水量是指干态的纯离子型树脂颗粒放到纯水中，经 24 h 后，使其吸收的水量基本达到稳定不变时的含水量。这样的树脂颗粒离开水环境而处在空气中时，颗粒表面还会附有一薄层水膜，树脂颗粒内仍含有平衡水量。显然，水膜是树脂离开水环境时的机械携带，其厚度主要取决于树脂表面性质、水的粘度、颗粒和水相对运动的速度等。当表面水膜水不断蒸发，水膜的完整性遭破坏时，内部水就会逸出蒸发，这给测定内部含水量带来很大困难。因此，如何除去外表水而又能保持内部水不损失是测定树脂含水量前的重要步骤。

常用的除去外表水的方法有：离心法、抽滤法和吸干法。

离心法：将预处理转成所需离子型的样品置于离心过滤管内，在转速为  $(2\ 000 \pm 200)$  r/min 下，

离心 5 min, 脱去表面水分。

抽滤法: 用湿空气来排除树脂颗粒之间及颗粒表面的水分。湿空气用一般空气通过二级水塔制备, 以使空气净化和增加湿度。此法受通过空气量的大小、时间、空气的湿度, 树脂层高度的影响。

吸干法: 用滤纸轻轻地搓动树脂, 吸去外部水分, 至滤纸上不见水痕为止。此法最简单, 但由于无法固定操作条件, 除去外表水的程度受空气的温度、湿度和搓动次数及时间的影响。

这三种方法的对比试验表明, 离心法测定结果介于其他两种测定结果之间, 可能更接近于真值; 离心法所用设备及操作均较简单, 操作时的人为误差较小, 测定结果不受环境条件的影响, 方法的重现性和再现性好, 测定精度较高。因此, 在制定我国标准方法时, 采用了离心法。

对在 105℃ ~ 110℃ 下连续干燥而不发生化学变化的树脂, 采用如下方法测定其含水量: 取 0.9 g ~ 1.3 g 除去外表水的湿树脂, 置于  $\phi 50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  的称量瓶中, 于  $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$  的烘箱中烘 2 h, 除去内部水分, 取出后在干燥器内放 20 min ~ 30 min 冷却至室温, 由质量的减少计算出树脂的含水量。

OH 型阴离子交换树脂, 在 105℃ 的温度下会发生分解, 不能直接用烘干法测定其含水量。这时, OH 型阴离子交换树脂含水量是指用氢氧化钠溶液将阴离子交换树脂的全部强碱基团转成 OH 型, 全部弱碱基团转为游离胺型后的离子交换树脂颗粒内所含的平衡水量。

OH 型阴离子交换树脂含水量的测定方法简述如下:

① 用过量 NaOH 溶液处理该种树脂, 使全部强碱基团转成 OH 型, 全部弱碱基团转为游离胺型。

② 称取 1 g 左右用离心法除去外表水的 OH 型阴树脂, 置于已知质量的专用交换柱中, 用天平称得 OH 型湿树脂质量。

③ 用 250 mL 1 mol/L HCl 溶液通过交换柱, 使树脂转为 Cl 型。通过分液漏斗用无水乙醇洗去多余的酸, 然后抽去多余的乙醇, 再将树脂连同交换柱一起在  $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$  烘箱中烘 3 h。取出冷却后称量, 求得 Cl 型干树脂质量。

④ OH 型阴离子交换树脂的含水量  $x$  (%) 按下式计算:

$$x = \left\{ 1 - \left[ \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} - \left( 365 - \frac{E_2}{E_1} \times 18 \right) \times E_1 \times 10^{-3} \right] \right\} \times 100 \quad (1-2)$$

式中:  $m_1$ ——空的含水量测定器的质量, g;

$m_2$ ——烘前含水量测定器和样品的质量, g;

$m_3$ ——烘后含水量测定器和样品的质量, g;

$E_1$ ——阴离子交换树脂湿基全交换容量, mmol/g;

$E_2$ ——阴离子交换树脂湿基强碱基团交换容量, mmol/g。

有关测定树脂含水量的试验步骤及规定, 请参看 GB/T 5757—1986 和 GB/T 5759—2000。

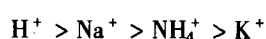
测定数据表明:

① 常用凝胶型强酸性阳树脂含水量波动较小, 各地产品大致相同, 工艺较稳定; 国产聚苯乙烯系阴树脂 (201 × 4, 201 × 7) 含水量的差别较大, 这是各企业产品交换容量相差较大, 反应时形成的副交联程度不同等原因所致。

② 大孔树脂含水量比相同交联度凝胶型树脂的含水量高。含水量越高, 越有利于离子扩散, 而相应的体积全交换容量也就越低。

③ 同种树脂, 离子型态不同, 含水量也不同。因此, 在表示树脂含水量时, 必须指明离子型态。不同型态树脂含水量的顺序如下:

对强酸性阳离子交换树脂为



对强碱性阴离子交换树脂为



④ 强酸性阳树脂在使用中因氧化发生交联结构断裂时, 含水量会增加; 阴树脂受氧化的情况比

阳树脂少得多，在使用中主要发生的问题是基团降解、脱落和被有机物污染，这会使含水量降低。

离子交换树脂的含水量范围一般为 30% ~ 70%。

#### (四) 密度

为使离子交换树脂密度的测定结果有可比性，树脂测定样品应处于湿态，即指在水中充分溶胀而吸收了平衡水分，并采用离心法等适当方法除去了树脂颗粒外表水的湿态。

常用的树脂密度指标有湿真密度和湿视密度两种。

##### 1 湿真密度

湿真密度是指单位真体积湿态离子交换树脂的质量，单位为 g/mL。

这里所说的真体积，是指离子交换树脂颗粒本身的固有体积，它不包括颗粒间的空隙体积。

对任何已知的树脂来说，其湿真密度随交换基团的离子型式不同而改变。因此，对任一湿真密度测定结果，都应说明其离子型式。

试验研究表明，对同一批树脂，湿真密度的测定结果与树脂粒径无关。这说明同一批树脂中，不同粒径树脂的内在结构是相同的。所以，湿真密度测定时，对试样在颗粒上的代表性无严格要求。

树脂在水中的沉降速度与湿真密度有关。在选择混合床、三层混合床和双层床用的树脂时，对树脂的湿真密度差，都有严格的要求。

##### 2 湿视密度

湿视密度是指单位视体积湿态离子交换树脂的质量，单位为 g/mL。

视体积又称堆积体积或表观体积，是指离子交换树脂以紧密的无规律排列方式在量器中占有的体积，它包括树脂颗粒固有体积及颗粒间的空隙体积。

对一定数量的湿态离子交换树脂来说，其视体积并非一固定值，许多因素都可能造成视体积的变化。这些因素主要有：离子型式、树脂的堆积状态和量器直径。

树脂的堆积状态与大、小颗粒混合的程度以及树脂堆积紧密程度有关。试验研究和生产实践中常遇到的堆积状态有：

① 量筒中混匀敲实体积。在这种状态下，小颗粒树脂可填充于大颗粒空隙中，因此所得体积最小。

② 交换柱中反洗筛分体积。具体操作条件是在室温条件下，用纯水反洗 10 min，展开率为 50%，然后排水沉降，测定树脂层体积。在设备内树脂层作投产前预处理过程中，测得体积基本上是单一离子型态的树脂层的反洗筛分体积。

显然，混匀敲实体积小于反洗筛分体积，一般后者比前者大 3% ~ 10%，树脂粒度的均匀性越差，则二者相差越大。由于两种体积测定结果不同，就必然会影响到湿视密度计算结果的不同（见表 1-3）。

表 1-3 混匀敲实密度与反洗筛分密度的比较

树脂牌号	001 × 7	201 × 7	D001	D201	111	D111
混匀敲实密度/(g/mL)	0.845	0.730	0.778	0.700	0.802	0.784
反洗筛分密度/(g/mL)	0.798	0.685	0.747	0.664	0.781	0.722
差值/(g/mL)	0.047	0.045	0.031	0.036	0.021	0.062

反洗（或其他方法）筛分后的树脂层，在敲击、振动或水流压差作用下，还可发生一定的收缩，收缩程度与外力作用条件有关。这种收缩后可能达到的最小体积仍然大于混匀敲实体积。经测定，商品离子交换树脂在量筒（直径大于 25 mm）中混匀敲实状态下，空隙率约为 0.326，而在同样量筒中筛分敲实状态下，空隙率为 0.350。

我国国家标准中的树脂密度测定方法，是以量筒中混匀敲实体积为计算标准的。因此，当实际树脂层不是处于混匀敲实状态而采用国标湿视密度数据时，就应进行相应的换算。

影响树脂视体积的另一个主要因素是量器直径。由于处于容器壁处树脂颗粒的堆积状态要比在树脂层内部的疏松一些，所以容器直径越小，紧贴器壁的树脂所占的比例就越大。因此，对一定数量的树脂来说，所测得的体积越大，而所算出的湿视密度则越小。当量筒内径大到 25 mm 时，这种影响不再造成湿视密度测定结果的明显变化，因而国标规定测定树脂湿视密度应在内径 25 mm 的专用密度计中进行。试验研究中量取树脂体积也应使用内径大于 25 mm 的量筒或交换柱。

### 3 测定方法

测定离子交换树脂的湿真密度和湿视密度均用专用密度计进行。由于在 10℃ ~ 30℃ 范围内温度对树脂密度测定结果没有明显影响，所以测定可在室温条件下进行。

测定主要步骤及有关计算公式如下：

① 在密度计内加入纯水约 15 mL ~ 20 mL，擦干外壁及磨口部位，盖上磨口塞，在分析天平上称得质量  $m_1$  (g)。

② 取 25 mL ~ 30 mL 在纯水中充分溶胀的树脂样品，用离心法除去外表水分后，加入该密度计中，盖上磨口塞，用分析天平称得质量  $m_2$  (g)。

以上两次称量之差 ( $m_2 - m_1$ )，即为试样量。

③ 用玻璃棒轻轻搅动树脂层，除去气泡，玻璃棒不得带出树脂。

④ 用橡皮管敲击密度计，并轻轻踏实至树脂体积不变为止，读取树脂体积  $V'$  (mL)，再按有关校正和计算，求得视体积  $V_b$ 。

⑤ 离子交换树脂湿视密度  $d_b$  (g/mL) 按下式计算：

$$d_b = \frac{m_2 - m_1}{V_b} \quad (1-3)$$

⑥ 再向该密度计中加入纯水至磨口部位中间，盖严磨口塞，使水慢慢溢出，保证密度计内无气泡，擦干外壁，在分析天平上称得质量  $m_4$  (g)。

⑦ 将该密度计中树脂倒净，重复上面⑥的操作，并在分析天平上称得加满纯水的密度计的质量  $m_3$  (g)。

⑧ 离子交换树脂湿真密度  $d_T$  (g/mL) 按下式计算：

$$d_T = \frac{(m_2 - m_1) \times d_w}{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)} \quad (1-4)$$

式中： $d_w$ ——测定温度下水的密度，g/mL。

有关测定树脂湿真密度和湿视密度的试验步骤、规定及计算，包括体积校正的计算，请参看 GB/T 8330—1987 和 GB/T 8331—1987。

表 1-4 列举了常用离子交换树脂的湿真密度和湿视密度的测定值。

表 1-4 常用离子交换树脂的密度

g/mL

树脂牌号	离子型态	湿真密度	湿视密度
001 × 7	Na <sup>+</sup>	1.26	0.83
	H <sup>+</sup>	1.19	0.78
201 × 7	OH <sup>-</sup>	1.08	0.71
	Cl <sup>-</sup>	1.08	0.71
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.12	0.84
D111	H <sup>+</sup>	1.16	0.76
	Ca <sup>2+</sup>	1.28	0.84
D301	OH <sup>-</sup>	1.05	0.68
	Cl <sup>-</sup>	1.07	0.69
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.12	0.72



## (五) 溶胀性及转型膨胀率

### 1 不可逆膨胀和转型膨胀

新的离子交换树脂其体积起初不稳定，这是由于生产过程时间短，高分子链缠结，所以未能充分膨胀。经过几个周期的使用，高分子骨架才充分膨胀开，树脂体积才稳定下来。装入交换器的新树脂层的高度，在使用几个周期后会增加。新树脂发生这种体积增加现象是不可逆的，故称为不可逆膨胀。

这种不可逆膨胀的大小，主要取决于树脂制造工艺中后处理时间的长短，如后处理时间较长，转型和清洗又比较充分，则不可逆膨胀就较小。

树脂的离子型态不同，其体积也不相同。当树脂从一种单一离子型转为另一种单一离子型时体积会发生变化，这种变化称为转型膨胀。它是一种可逆膨胀，当恢复成原来的离子型时，树脂的体积又恢复到原来的值。各种离子的体积不同，树脂中离子交换基团结合的能力不同以及亲水能力不同等，这些都是引起树脂转型体积变化的原因。如果树脂骨架上某种离子能形成氢键和离子架桥等作用时，那么这会使树脂体积发生较大的变化。

### 2 溶胀性

将干态离子交换树脂浸入水中，其体积往往要变大，这种现象称为溶胀。离子交换树脂发生溶胀的基本原因是其功能基团具有强烈吸水的能力。离子交换树脂颗粒内部存在着很多极性功能基团，在水中与外围水溶液之间，由于浓度的差别产生渗透压。这种渗透压可使之吸收水分或溶剂来降低离子浓度。因为整个交换体是不溶的，所以这种渗透压力被交换体骨架网络弹性张力抵消而达到平衡，表现出溶胀现象。

影响树脂溶胀度的有如下因素：

- ① 交联度。交联度越大，树脂在水中的溶胀度就越小。
- ② 交换容量。可交换功能基团越多，交换容量越大，吸水性越强，溶胀度也就越大。
- ③ 可交换离子。可交换离子的价数越高，溶胀度就越小；对于同价离子，水合能力越强，溶胀度就越大。
- ④ 溶液中离子浓度。溶液中离子浓度越大，则交换树脂内部与外围溶液之间的渗透压差越小，树脂溶胀也就小。

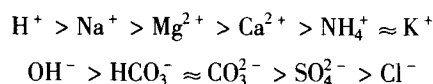
### 3 转型膨胀率

已溶胀的湿树脂，从一种单一离子型转为另一种离子型时体积发生变化的百分率，称为转型膨胀率。

影响树脂转型膨胀率大小的主要因素是抗衡离子的种类和交联度。树脂交联度越大，转型膨胀就越小。因此，转型膨胀率反映了树脂结构的紧密程度。改变树脂的交联度就可以改变其转型膨胀率。

此外，树脂交换容量越高，转型膨胀率也越大。无交换基团的树脂骨架，转型时没有膨胀或收缩现象。因此，树脂在使用一段时间后，转型膨胀率的变化反映了其结构和交换容量的变化。对于阴树脂来说，转型膨胀率的降低可能是基团脱落、交换容量降低的结果；对于阳树脂来说，转型膨胀率增加，可能是由于高分子链断裂而引起的。

由于可交换离子的水合离子半径不同，不同的离子型溶胀度也不同。对强酸性和强碱性树脂，其离子型溶胀度大小顺序为：



对弱型树脂，不同离子型的溶胀度也有明显差别。因此，在树脂转型时体积有很大的变化，即树脂转型膨胀率很大。对水处理用各类树脂转型膨胀率的要求列于表 1-5 中，供参考。