

# 化 学 工 业 技术革新 技术革命 經驗

离子交换树脂应用第一輯

天津市化学工业局技术情报总站 編

(內部資料·注意保存)

化学工业出版社

內部資料 注意保存

# 化学工业 技术革新技术革命經驗

离子交換树脂应用第一輯

天津市化学工业局技术革新总站 編

化学工业出版社

本书是天津市化学工业1960年技术革命丛书之一。随着群众性技术革新和技术革命运动的不断发展，离子交换树脂在工业上的应用，已经日益引起人们的注意。由于它具有多种特殊性能和应用范围广泛等优点，因此，对促进工业生产，特别是化学工业生产的发展，具有非常重要的意义。

为了及时总结和推广这方面的经验，本书选辑了天津市化学工业有关离子交换树脂应用在提纯、分析、合成、转化、分离、回收、杂质去除等方面的十八个项目。可供读者参考其基本应用原理，予以交流推广，并使它不断提高和发展。

内部资料 注意保存

化学工业技术革新技术革命经验

离子交换树脂应用第一辑

书号：(内) 351

定价：0.17元

---

化学工业出版社(北京安定门外和平街)出版

北京市书刊出版业营业许可出字第099号

化学工业出版社印刷厂印刷 内部发行

1960年6月第1版

1960年6月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米1/32 字数：2317

印张：1  $\frac{4}{32}$

印数：7,000

## 目 录

I. 离子交换树脂之概述	(1)
II. 离子交换树脂之类型及性能	(2)
III. 离子交换树脂之应用	(4)
IV. 天津市化学工业中应用离子交换树脂部分情况	(9)
地霉素	天津市人民制药厂 (9)
乙酸乙酯的合成	天津染料厂 (12)
软化水	天津染料厂 (14)
墨水蓝	天津市染料化学第二厂 (17)
甲苯胺	天津市染料化学第五厂 (19)
氰胺水合制尿素	天津市综合化工一厂 (20)
由自来水制造纯水	天津市第二化工原料厂 (22)
测定钾、钠无机盐含量	天津市化学试剂总厂 (23)
处理磺基水杨酸	天津市化学试剂总厂 (25)
四氯化碳	天津市化学试剂总厂第一分厂 (26)
蔗糖	天津市化学试剂总厂第一分厂 (27)
甘油	天津市化学试剂总厂第一分厂 (27)
氢氧化钠提纯	天津市化学试剂总厂第三分厂 (28)
提纯氧化镁	天津市化学试剂总厂第三分厂 (29)
稀有元素	天津市化学试剂总厂第三分厂 (30)
甲醛	天津市化学试剂总厂第三分厂 (30)
醋酸提纯	天津市化学试剂总厂第三分厂 (31)
醋酸酯(乙、丁、戊)	天津溶剂厂 (32)

## I. 离子交换树脂之概述

近几年来，离子交换剂引起了人们的极大注意，这主要是由于离子交换剂在化学工业、化学分析及研究工作上获得了广泛的应用，并起到了巨大的作用。

早期的阳离子交换剂是硅酸盐，或者是天然产物，如蒙脱土或漂白土，或者是由铝化物和硅酸所制得的合成铝硅酸盐。

这些无机交换剂的应用，只局限于狭窄的 pH 范围内，因为它们碱性溶液中起胶溶作用，而在酸性溶液中则溶解。

1935年 Adams 及 Holmes 第一次合成了苯酚甲醛阳离子交换树脂。这种树脂的性能不太好，因此在工业上没被广泛应用。到了1944年 D. Alclio 首先合成交换量与稳定性均合乎理想的阳离子交换树脂。1949年又合成强碱性树脂，从此，树脂的应用领域便一天一天地扩大了。

离子交换树脂是怎么样的物质呢？它是一种带有能离解的功能团的高分子化合物，不溶解于任何溶剂，例如硫酸、稀硝酸、盐酸、苛性碱、石灰水、酒精、丙酮、乙醚等。由于它具有不溶解性能和带有酸基或盐基，因此它与周围溶液接触后，溶液里的离子便同树脂上的离子起交换作用。所谓交换作用，即与无机化学中的双分解作用意义相似。离子交换树脂应用之后，经过再生处理，可恢复其交换能力，所以它在各种不同的化学应用上是一种重要工具。

经过多次改良，合成离子交换树脂已具备各种较好的物理性能，这样就提高了它的交换量，于是不同酸碱度的阳性或阴性离子和各种类型的交换树脂被大量地应用在新的化学工业上。

目前主要合成离子交换树脂是在聚苯乙烯型或酚醛型高聚

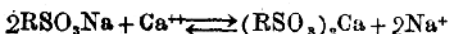
物的结构上，连接  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$  或酚基，以制成强酸或弱酸性阳离子交换树脂；连接  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ ，或  $=\text{NR}_3$  基以制成强碱性、中等碱性或弱碱性阴离子交换树脂。

## II. 离子交换树脂之类型及性能

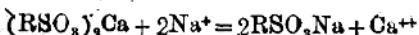
离子交换树脂主要有两类，一类是阳离子交换树脂，另一类是阴离子交换树脂，现在分别略述如下。

### 一、阳离子交换树脂

阳离子交换树脂是一种不溶解的化合物，含有活动性的阳离子，这种阳离子能与溶液中的阳离子互相交换，这可由下列方程式表示之：

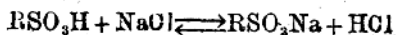


这是可逆反应，假如用含大量  $\text{Na}^+$  离子的溶液流过交换树脂， $\text{Ca}^{++}$  即能从树脂中脱离，而代之以  $\text{Na}$ ，因此恢复了树脂的原来状态。



阳离子交换树脂可分为强酸性和弱酸性二种：

1. 强酸性离子交换树脂，如磺化煤、磺化酚醛型树脂、磺化聚苯乙烯型树脂等，含有磺酸基 ( $\text{SO}_3\text{H}$ )。它对各种阳离子或  $\text{H}$  离子的交换量均相等，且不受  $\text{pH}$  的限制，假使有中性溶液流过  $\text{H}$  型磺酸型树脂时，即能产生等量的相当酸，其反应如下：



磺化煤是一种磺化碳质物质，其  $\text{Na}$  型可以软水，其  $\text{H}$  型可以去除水中矿质。它的交换量较低，全交换量为 1.8 克当量/千克，而且它不是纯净的化合物，所以不宜作特种用途。

磺化酚醛型树脂，含有一  $\text{SO}_3\text{H}$  及酚基二种主要交换基，但

在 pH10 以下溶液中应用时，酚基没有任何作用，一般制成 Na 型，潤湿紅色顆粒。Na 型或中性盐型在 95°C 以下时其化学性稳定。H 型在 40°C 以上时則短时期不能应用。它对各种有机溶剂的化学性稳定，凡有离子存在的任何溶剂中，它均能发生功能。

磺化聚苯乙烯型树脂，这是一种有高度交换量的磺化聚苯乙烯球形树脂，一般制成 Na 型的黄色圓珠，全交换量为 4.5~5 克当量/千克，而不受 pH 影响。密度为 750 克湿树脂/公斤。它对强氧化剂、还原剂，或热的碱液都保持非常稳定的化学性，所以它的 H 型或盐型树脂可应用于 100°C 溶液中，但并不溶于任何有机溶剂中。

2. 弱酸性阳离子交换树脂，如羧酸型树脂，含有羧酸基 ( $-\text{COOH}$ )，这种羧酸基只能在碱性溶液中游离而产生盐；在酸性溶液中它的游离程度很小，所以羧酸树脂在 pH 7 以下的溶液中，只有极微的作用。这种离子交换树脂不能使无机酸的盐变成游离的酸，但弱酸盐如醋酸盐可以被分裂成酸。羧酸型树脂对提純鏈霉素有特效。

## 二、阴离子交换树脂

最早的合成阴离子交换树脂含有  $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NHR}$ ， $-\text{HR}_2$  三种基混合物弱碱性树脂。

阴离子交换树脂是一种不溶解的碱和盐(也是不溶解的)，均具有充分的电离性。阴离子交换树脂也分强碱性、弱碱性二种。

1. 强碱性阴离子交换树脂，如季铵盐、脒离子和磷离子类等。这些树脂中以季铵盐类的稳定性较大，研究得比较多，也是比較重要的一种。我国现在只限于研究和生产前面的一种，后二种尚沒有被注意。

强碱性阴离子交换树脂是一种完全电离的季铵( $=\text{NR}_3$ )化

合物，具有 OH 式及盐式二种树脂，它们均能与各种阴离子交换。

2. 弱碱性阴离子交换树脂，如弱碱 301 号、320 号、330 号、340 号、350 号、间苯二胺甲醛、间苯二胺多乙烯多胺甲醛、三聚氰胺胍甲醛、硫酸铵甲醛、硫酸铵甲醛苯酚、双（对羟基苯）丙烷多乙烯多胺甲醛、氯代环氧丙烷多乙烯多胺双（对环氧丙氧基苯）丙烷等。这些树脂中比较重要的为弱碱 301 号、320 号、330 号、350 号。

弱碱性树脂没有 OH 式，以碱处理，它们转变为碱式，电离极少。虽然在酸溶液中，它们和强碱树脂有同样作用，但在碱溶液中，它们只有很少的作用。它们能吸收无机酸，但不能吸收弱酸，因为此种酸仅能在碱溶液中电离。所以弱碱性阴离子交换树脂的酸吸收反应是一种加合反应。

### III. 离子交换树脂之应用

自从合成离子交换树脂成功以来，由于它具有多种优良性能，因此它的应用范围愈来愈广泛。特别近二十年来科学工作者对离子交换树脂的研究和应用有了长足的发展。在 1940 年世界各国发表有关离子交换树脂方面的资料只有 300 篇，到了 1950 年，各国发表这方面的资料文献达 600 篇左右。尤其经过 1955 年日内瓦原子能会议，发现它在原子能工业上的作用后，更受到人们的注意。现在每年发表有关离子交换树脂方面的文献在两千篇以上。

用离子交换树脂处理水制取无离子水，质量非常优良。一般用蒸馏方法制备的蒸馏水不但不经济，而且纯度也不高，同时经过一次蒸馏的水电阻最高达每厘米十五万欧姆。而通过一次离子交换树脂可俾水的纯度达到电阻每厘米二千万欧姆以上。



这种无离子水可以用于塑料制造、合成纤维、橡胶、造纸、纺织、漂染、药物、饮料、电解及电镀等工业方面。

此外，离子交换树脂处理水还可以用于饮水去污，海水淡化等制造饮水方面。现代化军队也需要装备这些离子交换树脂，以便急需时，将海水通过这些树脂就可以把海水变成可口的淡水了。海军远航，虽可用蒸馏法制备淡水，但速度太慢，而且不方便，用离子交换膜将海水淡化，这在军舰上是比较合适的办法。

最后，用离子交换树脂处理水还可以得到超纯水，供应半导体、电子管、原子能工业的应用。而在医药上也可以用离子交换树脂来制备无菌水和注射水。

由于离子交换树脂的应用范围愈来愈广泛，因此已把它列入化学工业单元操作流程内。目前已可用为提纯、回收、分离、杂质去除、浓缩、分析等方面。

离子交换树脂净化溶液。被无机盐沾污的染料净化是从有价值的溶液中除去不需要的离子，如棉花的直接染料粗制品溶液通过磺酸型树脂和弱碱型树脂，则无机盐类均被树脂所吸附而酸性染料流出。如以氢氧化钠稀溶液中和之，再经过羧酸型树脂除去其中残余的钠离子可不损失钠盐染料。

果汁中含有电解质，所以味道不美，但可用离子交换树脂纯化之，如菠萝蜜汁经过交换剂则其味变得更为可口了。桔子汁、葡萄汁中的柠檬酸也可用离子交换剂去除之，使其味变得甜美。用石灰沉淀苹果汁中的果胶时，同时会产生苹果酸钙而使苹果汁发苦味，所以在加石灰之前，先用交换树脂除去苹果酸。

甜菜、糖、葡萄糖、乙二醇、甘油等均可用离子交换树脂进行净化。

氨式季胺型交换树脂，对  $6\text{NHCl}$  溶液中存在的高铁络离子  $\text{FeCl}_4^-$ ，有很高的亲和力而吸附之，再用水洗之，则络合物

分解而恢复树脂的氯式。

氢式磺酸型离子交换树脂可用以除去酒和乳酸及其他天然物中的铁。

煤气厂炼焦炉洗水中的  $\text{CN}^-$  及  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  均可用氢式弱碱型树脂去除之。电镀厂的废水中含有微量的铜、锌及其他金属，这都可用钠式阳离子交换树脂去除之。电镀液中的铬酸逐渐被铬酸盐所沾污，因此影响电解进行，但可用磺酸型树脂使此种盐质恢复为游离酸。

血液中去钙而代以钠是阻止血液凝结的有效方法，也可用离子交换树脂将牛乳中的钙除去，以免在胃中凝结。

钹式磺化聚苯乙烯树脂可以去除骨中的钙质，使骨的脱钙甚速，这有助于组织学和细胞学工作。

离子交换树脂在提取和回收方面有如下的应用：

抗菌素在医药上很重要，但一般在发酵液内的含量颇少，不易提纯，故可用离子交换树脂使之分离，这样可以大大减少繁复的操作。羧酸型阳离子交换树脂分离与提纯链霉素应用得很成功，而且已经大规模工业化。其他如土霉素、红霉素、四环素、新霉素等提取与提纯亦可用离子交换树脂。

人造丝工厂铜氨废液中的铜，可用阳离子交换树脂提取和回收，这已经成为正规的方法了。

贫铀矿物内含铀量较低，而铀为原子能工业所必需的原料，因此对它的提取很重要。将铀氧化为六价与硫酸或碳酸钠作用成为阴离子络合物以强碱型离子交换树脂交换吸附，再用硝酸盐或氯化物淋洗树脂，即能将铀洗出。

贫金矿内含有大量的铜、铁、镍及其他矿物，一般不能用普通方法提取纯金，但可用阴离子交换剂提取之。将金矿溶于氰化钙溶液内，以离子交换树脂进行吸附，然后用氰化钠溶液淋洗，使大量的铜、铁及锌洗去，最后用盐酸淋洗，这样即能

将金及銀洗出。

离子交换树脂在分离及浓缩方面有如下的应用：

稀有金属具有耐高温特性，易与其他金属生成合金，在原子能工业上很有用，但这些元素在自然界中为量很少，而且又分散，同时化学性能极相似，不易分离，例如铍-铅、铜-铈、铀和銀等，但均可用交换树脂分离，能够达到光谱純。目前国外已应用交换树脂大规模生产光谱純稀土族元素。

蛋白质的水解产物含有各种氨基酸，利用离子交换树脂先将氨基酸分离为酸性、碱性及中性三类，然后再将各种氨基酸一一分离。

一磷酸、二磷酸、三磷酸腺甙的混合物也可用强碱性阴离子交换树脂分离。

酵母核糖核酸水解时产生的細胞嘧啶核甙和二氧嘧啶核甙，这也可用阳离子交换树脂分离。

离子交换树脂也可在非水溶液中应用，情况与在水溶液中相似，但交换速率較低，交换速率在旋光性溶剂中比在非极性溶剂中較高。

离子交换树脂在分析方面有如下的应用：

利用离子交换树脂操作簡便、迅速，用于工业上尤为适宜。当盐类溶液通过氢式阳离子交换剂时，盐类的阳离子被吸附而等量的氢离子被释出，此时滴定生成酸的量，即可計算出溶液中盐的总量，这就可作为定量分析。其他如磷酸盐的分析也可用此法測定。

此外溶液內往往因有干扰离子的存在，这使分析发生困难，但也可用离子交换树脂去除之，例如分析鈉时的磷酸根离子，以及測定銅、鉄、鋁、鈣、鎂时的草酸根和酒石酸根等干扰离子，均可用离子交换树脂去除之。

离子交换树脂可用作鈉、鉀、鉍、鎂、鈣、鋅等的定量分

析。如硫化氢飽和强碱型树脂可用作第二組金属的沉淀剂，可用作第三組部分阳离子与浓盐酸生成絡合物而进行分离。用离子交换树脂分解不溶解的物质，进行滴定分析，例如氟化鈣和碳酸鈣的混合物也可用此法进行测定。

离子交换树脂在化学接触剂方面有如下的应用：

氢式强酸性阳离子交换树脂，如象一个不溶解的高度电离碱，而OH式强碱性阴离子交换树脂好象一个不溶解的高度电离碱，所以用 $H^+$ 及 $OH^-$ 离子做触媒的化学反应均可能用交换树脂代之，如酯化、酯交换、水解、醇解、脱水、水合、縮合、皂化、轉化、重排、聚合、解聚、环氧化等反应，都可用离子交换树脂作触媒，其优点如下：

- ① 容易将触媒剂与产品分开；
- ② 可以繼續使用，不需要再生处理，并可进行連續化反应操作；
- ③ 触媒剂可以回收；
- ④ 增强接触选择性；
- ⑤ 副产物极少。

醋酸和甲醇、乙醇、丁醇或辛醇可用阳离子交换树脂进行酯化。不飽和脂酸，如油酸，也可用交换树脂作触媒，加以酯化，則其顏色比較淡。淀粉水解、葡萄糖水解、蔗糖轉化、酯的交换、醇的脱水、氰胺的水合，均可用阳离子交换树脂作触媒，进行反应。在强碱性树脂的触媒作用下，烟碱腈轉变为烟碱脲胺。碱性树脂可用于醇醛縮合及安息香縮合，乙醇的氰乙基合成氰醇化合物等。

离子交换树脂在医药治疗方面有如下的应用：

患有肾脏及心脏病者，体内鈉量增加，水分的渗透平衡失調，形成水肿。但用离子交换树脂可以消除浮肿，降低血压，同时改进心肌活动。

离子交换树脂还可治疗解毒和胃溃疡、十二指肠溃疡等。服奎宁式树脂还可以测定胃液。

离子交换现象虽然发现较久，但只是在最近一、二十年才引起人们注意。从它的种种特性以及广泛的应用范围看来，这门年轻的科学将要有一个飞跃的发展。

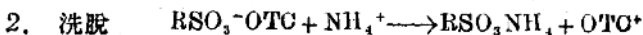
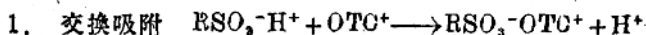
## IV. 天津市化学工业中应用离子 交换树脂部分情况

### 地 霉 素

天津市人民制药厂

工序 提取

反应方程式



(OTC表示地霉素)

树脂类型 苯乙烯磺酸型，D.V.B含量3%

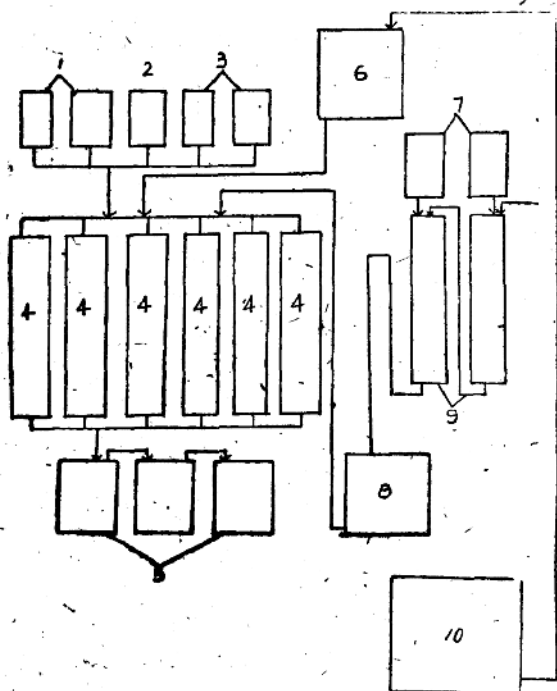
设备 玻璃制交换柱直径23厘米，高130厘米，每6根为一组。装置如图。

规模 中型生产，月产500公斤。

操作方法 地霉素是一种两性化合物，在酸碱情况下均能与树脂的离子进行交换（吸附或洗脱），因此只须选择适当的树脂、吸附液和洗脱液，以及适当的pH使用范围，就能达到预期的目的。

先将树脂以盐酸处理成氢式后，用蒸馏水洗至pH 3~4。发酵液用草酸酸化至pH=2，过滤，滤液便依次通过离子交换

柱，空间流速  $SV=6$  (每小时通过 6 倍树脂体积的发酵滤液)。当树脂达到 90% 饱和度后，即停止交换并进行洗脱。树脂先以



1—洗液贮槽；2—洗脱剂贮槽；3、7—再生剂贮槽；4—离子交换柱；  
5—洗脱液贮槽；6—发酵液高位槽；8—无盐水贮槽；9—制取无盐水交  
换柱装置；10—发酵滤液贮槽

无盐水洗涤，继以树脂体积 2 倍的  $1\text{N}\text{HCl}$  洗涤，最后以 2 倍于树脂体积的  $1\text{N}\text{NH}_4\text{Cl}$  洗涤。然后用  $0.4\text{N}\text{H}_3\text{BO}_3$  和  $0.6\text{N}\text{NH}_4\text{OH}$  混合， $\text{pH}$  为 12 的洗脱液洗脱。空间流速  $SV=0.6$ 。收集洗液，取平均单位 3 万  $\text{r/ml}$  的洗液进行结晶。洗脱液先以

0.5%草酸溶液(W/V)，再用浓盐酸酸化至 $\text{pH}=2$ ，过滤，滤液以氢氧化钠溶液将 $\text{pH}$ 调节至4.5~5，结晶即析出。过滤，干燥，即得地霉素成品，质量一般在850r/ml以上。

### 效果

1. 方法简便，流程短，可以连续操作，生产周期由七天缩短至三天，工序由14个减至8个。

2. 设备简单，可节省碱化罐、粉碎机、钙盐过滤机等设备，人力可节省30%，厂房面积减少 $\frac{1}{3}$ ，以年产12吨地霉素计算，全年可节约甲醇204吨，盐酸108吨，氯化钙11吨，氯化钠540吨，碳酸钠90吨，成本降低20~30%。

3. 不用任何有机溶剂，生产安全，无须防火、防爆等要求，改善了劳动条件。

4. 成品质量易于控制，钙盐法制成的地霉素盐酸盐吸水性强，易变质，单位含量一般在835r/ml左右，而离子交换法制成的地霉素碱水分完全合格，质量在850r/ml以上。

5. 收率提高，由钙盐法的50%提高至69%。

### 讨论

1. 树脂的选择对交换结果有着显著的影响，试验表明，含3%D.V.B.的苯乙烯磺酸型阳离子交换剂能获得较好的结果，其对地霉素的吸附能力约8~10万r/ml树脂。

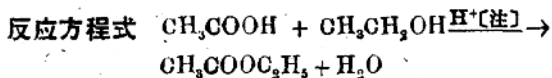
2. 在对吸附液和洗脱剂浓度的专门考察中发现，在一定范围内浓度愈大吸附和洗脱效果也愈佳。

调查日期 1960年5月6日。

## 乙酸乙酯的合成

天津染料廠

工序 合成



树脂类型 聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂及酚醛磺酸型阳离子交换树脂。

设备及流程 参看图

规模 小型试制

操作方法 用适当的电解质洗涤树脂，使其转变为指定的形式。再洗去留在树脂内的过剩电解质，同时将树脂干燥，再用适当的有机溶剂洗涤树脂，以除去可溶性的有机杂质。

在离子交换柱最下部添加一厚层玻璃毛，然后以交换树脂和玻璃毛间隔加入，最上层盖以玻璃毛后，再放上玻璃管填充物。

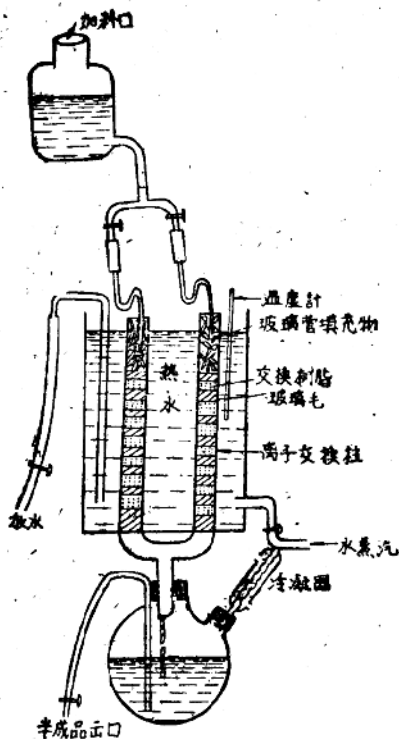
乙醇与乙酸的配料之比为1.3比1，1.2比1，1.1比1三种。根据我们的实验结果，认为1.3比1的配料为宜，得到的产率较高。

温度保持在94° C（以蒸汽热水加热）。加料控制速度为每柱内4毫升/分。

将半成品以1/2体积的饱和CaCl<sub>2</sub>溶液洗二次。酯分出后，用无水CaCl<sub>2</sub>或无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥，放置12小时左右。最后，将干燥后的酯经蒸馏即可得到纯的乙酸乙酯。

效果比较





名 称	以 树 脂 作 触 媒	以 $H_2SO_4$ 作触媒
原 料	严 格	不 严 格
设 备	简 单	复 杂
生 产 周 期	短	长
生 产 过 程	连 续	不 连 续
生 产 率	高	低
催 化 剂 的 消 耗	可 以 再 生 反 复 使 用	需 要 消 耗 大 量 $H_2SO_4$