



天津大學叢書

姜志新 湛竟清 宋正孝 編著

ION EXCHANGE
SEPARATION
ENGINEERING

離子交換分離工程

天津大學出版社

91137/24

内 容 简 介

本书系统阐述离子交换分离工程的基本概念、内容与规律。

全书共八章，分析了离子交换平衡、动力学及柱过程的基本规律与操作行为，讨论了离子交换过程的数学模型、测量技术与实验方法，介绍了离子交换树脂的基本知识、离子交换设备的类型与结构以及离子交换分离技术的各种工业应用与前景。

此书可供化工、冶金、环保、生物、食品、医药等专业技术人员与教师阅读使用，也可作有关大专院校本科生、研究生的教学参考书。

(津)新登字012号

离子交换分离工程

姜志新 湛竞清 宋正孝 编著

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本：850×1168毫米¹/32 印张：18¹/₄ 字数：476千字 插页：1

1992年6月第一版 1992年6月第一次印刷

印数：1—3000

ISBN 7-5618-0336-2

TQ·13

定价：11.60元

代 序

离子交换一般是指一种可逆的固-液化学反应，其中固体就是离子交换剂。

离子交换现象是自然界普遍存在的一种物质运动现象。很早就为人们发现和利用。1850年首先发现天然无机离子交换剂——泡沸石的作用。1903年合成了这种交换剂。1906年率先在工业上应用此种交换剂。1937年以后陆续合成多种有机离子交换剂。开始了近代离子交换工业的新篇章。离子交换技术在工业需要的推动下得到迅速发展，而此种发展又推动一些高新技术及基础工业的进展。因此在科学技术上受到全世界的关注，国际交流频繁进行，新资料不断涌现。

我国自50年代以来，离子交换科学技术取得了飞跃进展，建立了具有一定规模的离子交换树脂工业及应用系统，出版了一些有关书刊。目前，这些书籍一般侧重离子交换剂及其应用工艺，而从较高基点出发论述离子交换分离工程的专著，尚不多见。姜志新等同志根据多年的教学及科学研究所得，利用最新成果写出了《离子交换分离工程》一书，可以弥补这方面的空缺。我很高兴地加以推荐，并以此代序。

王金堂

于核工业北京化工冶金研究院

1989.10.22

前 言

一、离子交换技术的特点与发展

离子交换技术是一种新型化学分离技术。离子交换技术的科学幻想可追溯到中世纪，人们梦寐一种“化学过滤器”，苦鹹水通过后能直接变为饮用水，硬水变为软水，污水变为净水。岁月悠悠，梦想终成现实。然而，古老的神话与辉煌的现世已不可同日而语。今天，在离子交换剂、生产设备及工艺操作等方面的理论研究与实践上所取得的历史性进展，已使离子交换分离技术的新领域蔚为大观。

离子交换过程是被分离组分（即被提取、被纯化的离子）在水溶液与固体交换剂之间发生的一种化学计量分配过程。

离子交换操作是一个具有固-液非均相扩散传质普遍规律而不同于传统分离过程的新型化工单元操作。

离子交换技术作为一种液相组分独特的分离技术，具有优异的分离选择性与很高的浓缩倍数，操作方便，效果突出。因此，在各种回收、富集与纯化作业中得到广泛应用。特别是第二次世界大战后期，强碱性阴离子交换树脂在核燃料提炼过程中取得的历史性成功，以及作为换代技术，离子交换树脂继沸石、磺化煤之后，在核电站给水工程中的大规模应用，使离子交换技术很快推广到许多现代工业的分离工程中，发挥了卓越的技术功能。例如，在化工、医药、食品、水处理、湿法冶金、环境保护，以及核燃料后处理等方面，离子交换技术作为一种新型提取、浓缩、精制手段，得到广泛应用和迅速发展，展示了美好的前景。

在许多水溶液组分的分离过程中，如稀贵金属的回收，高值生物制品与产品的提取，高纯水的制备，以及污染控制等工艺中，所处理的工艺料液（或工艺流出液）一般说来体积庞大，成分复杂，杂质含

量很高，甚至含有大量悬浮固体，待分离、待提取的有用组分含量往往很低，而分离过程中却又常常要求很高的回收率和选择性。面对生产发展中这种苛刻的要求，常规分离方法往往难于奏效。因此，具有独特操作行为和分离性能的离子交换技术，便应运而生，技术先进，效益显著，成为一种颇引人注目的分离手段。今天，在应用的广度与研究的深度上，离子交换技术的发展潜力，日益引起人们的关注，不断更新人们的观念。离子交换技术已经获得广泛的新评价。

新型离子交换分离技术的兴起与发展，也像其它新技术一样，是以生产发展的需要为基础的。

生产规模与设备大型化，是近代工业技术进步的重要标志之一。离子交换技术的发展适逢其盛，堪称范例。目前，离子交换生产设备的直径已达4—6 m，日处理能力达1—2万m³。离子交换分离技术已跻身于成熟化工单元过程之列，成为继蒸馏、萃取、吸收等典型化工过程之后，新崛起的一种高效化工分离技术。

离子交换树脂，这种功能型高分子材料，是进行离子交换分离操作的物质基础。树脂性能的优劣，对于分离效果的成败，起着决定性的作用。适合于各种工艺目的，应用于各种操作条件的工业树脂（专用的与通用的），我国已能大量生产。目前，国内各种商品离子交换树脂，琳琅满目，种类繁多，规格齐全，品质优良。

我国老一辈科学家开创了我国离子交换科技事业，为我国离子交换科学与工程的发展作出了重要贡献。离子交换树脂的合成技术、结构测试、工艺应用、基础理论等方面的研究，已经进入一个新的发展阶段。我国已具备研制、生产各种功能树脂的雄厚力量与条件。从事离子交换事业的科技队伍，人材济济、硕果累累。离子交换学术会议频年举行。离子交换分离技术的工艺应用具有相当的工业规模。因此，我国离子交换分离工程的研究与发展，具有深厚的基础与广阔的前景。

二、离子交换分离工程的概念、范围与意义

离子交换分离工程以工业离子交换过程的开发为研究对象。一个具体的离子交换过程，即用选定的离子交换树脂处理给定体系中的分离目的物，总是在一定参数的工艺条件下，于一定结构的生产设备中进行。因此，离子交换分离工程研究的内容是在离子交换反应知识的基础上，主要就离子交换过程的工程行为展开讨论，包括离子交换热力学，离子交换动力学，及生产设备中进行的反应、传递与分离等过程，特别是和交换系统流动场中树脂颗粒与水溶液的随机性流动行为相关联的速度分布、浓度分布以及停留时间分布等工程因素。既研究设备结构与设计，又考虑工艺操作与优化。这就涉及许多工程问题。可以说，离子交换分离工程不仅涉及微观尺度上化学体系的离子交换行为，而且更涉及宏观尺度上工程系统的离子交换规律。因此，离子交换分离工程研究的范围包括交换工艺、生产设备与过程模拟三个方面。既讨论硬件（树脂颗粒与设备结构）又讨论软件（数学模型与模拟计算）。

离子交换过程的基础理论研究，已有三、四十年的历史。F. Helfferich与G.E. Boyd奠基性的工作，首开近代离子交换基础研究之先河。领域广阔，学者踴跃，迄今已取得长足进展。一些新的离子交换工艺体系，新的离子交换工程系统至今仍在不断发展中。

在离子交换分离工程中，提高离子交换树脂的利用率，提高分离目的物的回收率，以降低试剂消耗，降低成本，是提高经济效益的重要技术措施。离子交换树脂的价格目前还比较昂贵，在操作过程中也不允许有较多的损耗、磨蚀与流失。对离子交换树脂充分、有效地利用，使树脂与溶液进行合理的接触和适宜的分离，以及连续离子交换过程中树脂的定量转移与精确计量，都是离子交换分离技术中一些关键的工程问题。采用适宜型式的离子交换设备结构，选择最佳的操作模式，创造有利的工艺条件，充分发挥离子交换树脂应有的交换作用，以获得最高的回收率，达到最佳的分离效果，是离子交换分离工程师面临的一系列工程课题。

卓有成效地完成离子交换分离操作，除需要大容量高选择性及

一定机械强度的适宜树脂外，尚需要有结构合理、操作简便、运行可靠、处理能力大、分离效果好的设备型式。

目前，国内外已投入生产运行的工业规模离子交换装备与尚处于研究、开发阶段的实验型离子交换装置，种类繁多，设计各异。有间歇式、周期式与连续式；有罐型、槽型与塔型；有固定床、移动床与流化床；流化床又有液流流化床、气流流化床与机械搅拌流化床；固定床有单床、复床与混合床。运行模式有顺流与逆流之分，操作方式又有升流与降流之别。结构不同，性能迥异，竞相发展，各有短长。通过分类、对比，固然可以窥见离子交换分离技术发展之端倪，同时也为适宜的设备选型、合理的结构设计提供必要的借鉴与参考。离子交换分离工程在此基础上，研究其分离行为与操作规律，从而为设备设计与放大，优化与强化，以及开发新型结构提供理论依据。

50年代，固定床离子交换设备的大量应用，曾被誉为离子交换技术发展的“黄金时代”；70年代以后，离子交换分离技术与流态化技术相结合，出现的塔型多级流化床连续逆流离子交换设备，则被认为是离子交换技术发展史上的丰碑。

M·Streat等人在连续离子交换分离工程研究中具有开创意义的工作，是值得称道的。其关于连续离子交换操作机制的构思，可以说是今天工业连续离子交换设备发展之滥觞。在离子交换分离过程模型化方面的研究中，他们也作出了有益的贡献。

三、本书的特点与内容

为了深刻理解与描述离子交换分离过程中，树脂与水溶液两相间的扩散传质行为，本书对离子交换分离工程中的离子交换平衡、离子交换动力学、柱过程与操作等基本概念、过程行为与数学表达进行系统、深入的阐述，以期通过理论分析揭示离子交换过程的基本规律，从而指导工艺操作与设备设计。

本书以化学工程的角度与高度全面论述离子交换分离技术的基础理论、操作过程与设备结构，并讨论离子交换分离过程的模型化

方法、测试技术与实验方法。离子交换分离技术的各种工业应用及前景，也是本书重点介绍的内容之一。此外，为合理选、用交换剂，本书还简要介绍了离子交换树脂的基本结构、分类与性能。

主要取材于80年代以来文献中的上述诸方面内容，反映了当前离子交换分离技术发展的现状、水平与趋势。书中也不乏作者多年来在离子交换分离工程的教学、科研实践中，特别是在连续逆流离子交换领域研究中的工作与体会。

本书第一、二、三、四、五、七章及前言由姜志新撰写，第六章由宋正孝撰写，第八章由湛竟清撰写。另外，第二章第一节离子交换热力学及热力学函数部分由宋正孝撰写。

在参加天津大学丛书的评选中，作者十分感谢学部委员汪德熙先生给予的热情鼓励与推荐。

囿于作者学术水平与工作经验，书中论述失当与谬误在所难免。能够就教于学术界与工程界先辈与同仁，是作者由衷的企望。

作者

于天津大学

1990.10.

符 号 表

- A ——常数；截面积 (m^2)
 a ——常数；比表面积 ($1/\text{m}$)；化学计量系数
 a_{ij} ——相互作用系数 (m^2/h)
 B ——常数
 b ——常数
 c ——水相离子浓度 (mol/m^3)
 c_0 ——水相原始浓度 (mol/m^3)
 c^* ——水相平衡浓度 (mol/m^3)
 c_p ——树脂孔隙中离子浓度 (mol/m^3)
 $\bar{c}$ ——树脂相离子浓度 (mol/m^3)
 $\bar{c}^*$ ——树脂相平衡浓度 (mol/m^3)
 D ——水相离子扩散系数 (m^2/h)；床直径 (m)
 D_p ——树脂孔隙中离子扩散系数 (m^2/h)
 D_s ——树脂孔隙表面扩散系数 (m^2/h)
 $\bar{D}$ ——树脂相离子扩散系数 (m^2/h)
 D_{AB} ——树脂相离子相互扩散系数 (m^2/h)
 d ——树脂颗粒直径 (m)
 $d_{3.2}$ ——树脂颗粒沙特直径 (m)
 E ——返混系数 (m^2/h)；提取因数
 E_{1x} ——交换效率 (mol/m^3)
 E ——单位质量功率消耗系数 (m^2/h^3)
 $E(t)$ ——停留时间分布密度函数
 F ——法拉弟常数；面积 (m^2)
 F ——转化率 ($\%$)；累积分布函数
 $F(\tau)$ ——停留时间分布函数
 F ——转化率分布密度函数

$F(p)$ ——传递函数
 f ——摩擦系数
 f ——转化率分布密度函数
 f ——交换区内有交换能力的树脂分数 (%)
 G ——液相质量流量 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)
 ΔG ——自由焓变 (J/mol)
 g ——重力加速度 (m/h^2) ; 活度因数
 H ——高度 (m)
 H_R ——树脂床层高度 (m)
 H_E ——交换区高度 (m)
 ΔH ——焓变 (J/mol)
 $I(t)$ ——年龄密度函数
 i ——组分
 J ——传递通量 ($\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$) ; 级数
 J_p ——孔隙中的传递通量 ($\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$)
 J_s ——孔表面的传递通量 ($\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$)
 $\bar{J}_D$ ——树脂相中的扩散通量
 $\bar{J}_E$ ——树脂相中的电势通量
 K_a ——表观解离常数
 K ——平衡常数; 传质系数 ($1/\text{h}$)
 K_s ——固相传质总系数 (m/h)
 K_l ——液相传质总系数 (m/h)
 K_c ——反应速率常数 ($\text{m}^4/\text{mol}\cdot\text{h}$)
 k_l ——液膜传质分系数 (m/h)
 k_s ——固相传质分系数 (m/h)
 k_1, k_2 ——动力学常数
 $\tilde{K}$ ——平衡系数
 K_X ——平衡系数
 K_B^A ——选择系数

K_d ——分配系数
 L ——柱长 (m)
 l ——系数; 长度 (m)
 l_c ——涡流尺寸 (m)
 M ——离子量 (mol/h)
 m ——离子量 (mol/h); 系数; 摩尔浓度
 N ——传递量 (mol/m²h); 级数
 n ——系数; 流化指数
 N_j ——液相传质单元数
 P ——概率; 压力
 Δp ——压力降
 Q ——离子量 (mol); 树脂容量 (mol/m³); 交换量 (mol/h)
 q ——吸附量 (mol); 树脂相离子浓度 (mol/m³)
 R ——气体常数; 树脂半径 (m)
 R ——树脂相流量 (m³/h); 两相流化
 R ——交换速率 (mol/m³h)
 r ——树脂半径 (m); 提取因数
 r_a ——传质速率 (mol/m³h)
 $\hat{r}$ ——未反应核半径 (m)
 r_o ——未反应核半径 (m)
 S ——水相体积流量 (m³/h); 变换参数
 ΔS ——熵变 (J/mol)
 T ——温度; 通量参数
 t ——时间
 t_R ——保留时间 (h)
 t_z ——交换区形成时间 (h)
 t_{st} ——化学计量时间 (h)
 u ——流速 (m/h); 电化学滴度

u_0 ——实际流速 (m/h)
 u_s ——水相流速 (m/h)
 u_R ——树脂相流速 (m/h)
 u_T ——极限流化速度 (m/h)
 u_{mf} ——起始流化速度 (m/h)
 V ——体积 (m^3)
 V_L ——水相体积 (m^3)
 V_s ——湿树脂体积 (m^3)
 V_R ——树脂体积 (m^3)
 V_B ——床层体积 (m^3)
 V_p ——树脂孔隙体积 (m^3)
 V_I ——树脂间隙体积 (m^3)
 $\bar{V}_R$ ——保留体积 (m^3)
 V_0 ——死体积 (m^3)
 v ——交换区移动速度 (m/h)
 W ——重量 (kg); 树脂含水量 (%)
 W_s ——水相体积流量 (m^3/h); 湿树脂重量
 W_r ——树脂相体积流量 (m^3/h)
 X ——树脂量 (kg); 树脂相转化率 (%); 摩尔分数; 水相浓度
 (无因次)
 x ——距离坐标 (m); 树脂量
 Y ——树脂相浓度 (无因次)
 Z ——电荷数; 高度坐标 (m)
 α ——分离因数; 开孔率; 增值系数; 水相浓度变化率
 β ——常数; 相比; 回收率; 形状因子
 γ ——活度系数; γ_1 —偏态系数; γ_2 —峰态系数
 δ ——液膜厚度 (m)
 ϵ ——空隙率; ϵ_p —孔隙率; ϵ_0 —固定床空隙率
 ζ ——阻力系数

η —— 树脂利用率; η_m —— 墨夫里效率
 θ —— 时间参数
 λ —— 分配比
 μ —— 粘度(kg/mh); 化学位
 μ'_K —— 原点矩
 μ_K —— 中心矩
 ν —— 运动粘度(m²/h); 偏摩尔体积
 ξ —— 容量参数: 积分变量
 π —— 溶胀压
 ρ —— 密度(kg/m³); ρ_s —— 湿树脂真密度(kg/m³); ρ_a —— 湿树脂表观密度(kg/m³); ρ_R —— 干树脂真密度(kg/m³)
 σ^2 —— 方差
 τ —— 时间(h); 空间时间(h); 实际停留时间(寿命)(h)
 $\bar{\tau}$ —— 平均停留时间(h)
 τ_A —— 轴向弯曲度

目 录

前言	(1)
一、离子交换技术的特点与发展	(1)
二、离子交换分离工程的概念、范围与意义	(2)
三、本书的特点与内容	(4)
符号表	(6)
第一章 离子交换剂	(1)
第一节 离子交换剂的种类	(1)
一、概述	(1)
二、分类	(1)
三、各类交换剂简介	(1)
第二节 离子交换树脂的结构与特点	(5)
一、离子交换树脂的结构模型与型号	(5)
二、惰性骨架	(13)
三、活性基团	(18)
第三节 离子交换树脂的制备	(23)
一、骨架的制备	(23)
二、功能基反应	(26)
第四节 离子交换树脂的性能与选用	(27)
一、概述	(27)
二、容量	(27)
三、交联度	(29)
四、溶胀性	(30)
五、密度	(33)
六、稳定性	(35)
七、树脂的选用	(37)
参考文献	(40)
第二章 离子交换平衡	(42)

第一节 基本概念	(42)
一、平衡方程式	(42)
二、离子交换热力学及热力学函数	(43)
三、表征交换平衡的工艺参数	(53)
四、离子交换平衡图	(65)
第二节 平衡关系表达式	(67)
一、概述	(67)
二、线性平衡关系	(69)
三、双曲线型 (Langmuir) 平衡关系	(69)
四、幂函数型 (Freundlich型) 平衡关系	(71)
参考文献	(73)
第三章 离子交换动力学	(75)
第一节 离子交换过程的动力学特点	(75)
一、离子交换动力学研究的内容	(75)
二、推动力模型——唯象方程	(76)
三、离子交换过程进行的步骤	(77)
第二节 控制机理的判断	(79)
一、概述	(79)
二、Helfferich准数(He)	(80)
三、Vermeulen准数(Ve)	(81)
四、Biot 准数 (Bi)	(82)
五、中断接触法	(82)
六、间接判断法	(83)
七、比较	(83)
第三节 离子交换动力学模型表达式	(84)
一、扩散模型	(84)
二、缩核模型	(102)
三、Stefan-Maxwell 模型	(112)
四、经验模型	(114)
第四节 动力学参数	(121)
一、扩散系数	(121)

二、传质系数.....	(128)
三、液膜厚度.....	(138)
四、树脂粒度.....	(139)
参考文献.....	(144)
第四章 柱过程与操作	(147)
第一节 流出曲线与贯穿函数	(147)
一、流出曲线.....	(147)
二、影响流出曲线的因素.....	(152)
三、贯穿函数.....	(155)
第二节 交换区及其计算	(157)
一、交换区的概念.....	(157)
二、交换区内物料平衡.....	(160)
三、交换区的移动速度.....	(163)
四、交换区高度.....	(170)
第三节 固定床离子交换过程的计算	(194)
一、物料平衡方程式.....	(194)
二、离子交换过程的计算.....	(197)
三、接触时间.....	(205)
四、固定床离子交换设备的放大.....	(209)
五、固定床离子交换柱的床层阻力.....	(212)
第四节 连续逆流离子交换过程的计算	(217)
一、概述.....	(217)
二、分离级数.....	(218)
三、设备高度.....	(224)
四、流化床中树脂层的膨胀.....	(229)
五、流化床离子交换过程的操作稳定性.....	(236)
第五节 制备色谱技术——模拟移动床	(237)
一、概述.....	(237)
二、模拟移动床SMB的基本过程.....	(239)
三、色谱分离的理论基础.....	(247)
第六节 离子交换操作系统	(260)

一、概述	(260)
二、吸附过程	(262)
三、洗脱过程	(267)
四、漂洗与冲洗	(271)
五、再生	(272)
参考文献	(274)
第五章 离子交换过程的数学模型	(278)
第一节 柱过程信息及信息的取得	(279)
一、概述	(279)
二、点观测	(280)
三、两点观测 (有限间隔观测)	(284)
四、停留时间分布函数的特征值	(292)
第二节 轴向返混与停留时间分布	(297)
一、基本概念	(297)
二、实际流动系统	(300)
第三节 离子交换过程的数学模型	(302)
一、概述	(302)
二、Thomas模型	(303)
三、Rosen模型	(306)
四、多级连续逆流离子交换过程的模拟	(311)
五、概率分布模型	(321)
第四节 参数估计	(327)
一、概述	(327)
二、矩法	(328)
三、传递函数法	(336)
参考文献	(341)
第六章 测量技术和试验方法	(344)
第一节 物理性质测定	(344)
一、粒度分级与测定	(344)
二、含水量	(347)
三、密度	(348)