

离子交换技术

ION EXCHANGE TECHNOLOGY

核工业部北京第五研究所
《湿法冶金》编辑部

54.1524

465

01

离子交换技术

32545/19



核工业部北京第五研究所

《湿法冶金》编辑部

1986年 北京

内 容 简 介

《离子交换技术》(Ion Exchange Technology)一书乃是第四次国际离子交换会议论文集,其中收集论文75篇,共分五部分:水处理、基础研究、特殊应用、离子交换技术的发展和湿法冶金。本书内容丰富,较为全面地总结了当今世界各地离子交换技术的现状以及近年来的发展;还详细地介绍了离子交换技术在各个经济领域中的研究工作和应用情况,为我们了解国际离子交换技术的现状、发展和今后的任务与方向提供了颇有价值的资料。本书可供从事水处理、化工、冶金、食品、医药卫生和固废治理等方面科研、设计、生产人员以及大专院校有关专业师生阅读。

离子交换技术

《湿法冶金》编辑部出版

(北京) (盖章)

北京通县印刷厂印刷

* * *

开本787×1092 1/16 32印张 字数 800千字

1986年10月北京第一次印刷 印数1—3000册

定价6.00元

编者的话

1984年7月15日—20日,在英国剑桥大学邱吉尔学院由英国化工学会组织召开了第四次国际离子交换会议。参加这次大会的有来自20多个国家和地区的高等院校、科研单位和有关公司代表300余人,我国也派专家出席了这次会议。

会上提出了75篇论文并汇集出版了《离子交换技术》(Ion Exchange Technology)一书,该书共742页,插图334张(内含照片15张)、表格163个。按中心内容分为五部分:水处理、基础研究、特殊应用、离子交换技术的发展和湿法冶金。

《离子交换技术》一书总结了当前国际上离子交换技术的现状和近年来的发展;反映了离子交换技术在水处理、超纯水制备、化工、冶金、食品、医药卫生、废水处理和环境保护等领域中的应用以及这一技术所显示出的优越性;讨论了离子交换剂的制备、工艺过程和设备等有关问题;并着重指出,目前离子交换技术的主要发展趋势是扩大应用范围,进一步从低浓度、低含量原料中回收和分离有用组分,诸如从矿坑水、工业外排水中提取有用物质将是化工或湿法冶金工业面临的一项极其繁重的任务。

为了及时传递有关离子交换技术方面的情报信息,核工业部北京第五研究所《湿法冶金》编辑部组织有关专业科技人员翻译出版了《离子交换技术》一书。该书可供从事水处理、化工、冶金、食品、医药卫生、三废治理等科研、设计、生产人员以及大专院校有关专业师生阅读。

为使读者便于查阅或与作者直接联系,书后以附录形式列出了原书作者姓名,单位和详细通讯地址,其编排次序均以文章顺序为准。此外,还附录了有关的专业英汉对照词汇,供读者参考。

张 鏞、赵百祥、祝振鑫三位同志担任了全书译稿的总审校工作。

参加本书编辑工作的有:赵 捷、乔繁盛、蒋士满同志。由于水平有限,加之时间仓促,书中欠妥和错误之处在所难免,广大读者批评指正。

在本书排印出版过程中,得到北京通县印刷厂的大力支持和协助,谨致谢意。

《湿法冶金》编辑部

1986年2月

序 言

近年来,人们经常提起1954年4月4日至7日在伦敦大学威廉·贝弗里奇会堂由化学学会召开的首次离子交换会议。会议论文集——《离子交换及其应用》一书于1955年出版。每当我们重新翻阅三十年前的这些论文时,都会对那一时期各方面所取得的成就以及许多著名学者的远见卓识产生深刻的印象。尽管那次会议还不能称为国际性的(会议上提出的20篇报告中只有16篇出自英国,其余4篇也出于两个欧洲国家),然而,那次会议所涉及的应用范围甚为广泛,其中包括离子交换在水处理、合成纤维、冶金工业、制药、制酒以及在医疗等方面的应用。当时, Hutcheon曾预言过连续离子交换等新技术的发展,这篇论文至今仍值得对这一课题历史背景感兴趣的人们一读。首次离子交换会议的某些参加者,如今仍然十分活跃。令人高兴的是, Roger Kressman和Tom Arden博士都是英国化学学会组织召开的本次会议的积极参加者。

第二次会议是1969年7月在伦敦帝国大学召开的,那是一次真正的国际性会议。会上提出了60篇论文,尽管会议主要兴趣集中在离子交换树脂的研制、水处理和离子交换设备方面,但论文涉及的课题仍然相当广泛。当时,连续离子交换技术已很盛行,许多文章提出了新型接触器的设计,报道了各种工艺流程的应用。

1976年在剑桥大学邱吉尔学院召开了第三次会议,并出版了题为《离子交换理论与实践》的会议文集。由于会议试图使学术研究与工业实践联系起来,致使会议内容同上两次会议相比较狭窄一些。经过一定的努力,达到了上述目的,许多实际问题受到了重视,并提出了某些解决湿法冶金方面问题的新方案。

在以后的八年间,对离子交换的研究一直持续不懈地进行着,在经历某些挫折后有了新的进展,这点在本次会议上得到了反映。提交本次会议的论文数量显著增多,研究课题也较为集中。显而易见,研究和应用的最主要领域是水处理,但值得强调的是某些课题的研究已趋于成熟,诸如树脂的研制和湿法冶金工艺等。本次会议并未限制论文的范围,但有趣的是,某些领域的研究(如无机材料、制糖和废水处理)已不再占有重要的位置。

本次会议的全部论文(包括会议上未宣读的论文)均收集在本论文集集中,旨在使《离子交换技术》一书能反映出代表该书出版前世界离子交换技术发展的状况。

编者对会议组织委员; Morton Carlyle, Michael Hudson, Roger Kressman, Michael Slater和 Michael Verrall在该书编辑出版过程中所给予的帮助和支持表示衷心感谢。

David Naden
Michael Streat
1984年2月

目 录

编者的话

序言

第一部分 水处理

英国中央电业局系统离子交换净化锅炉水的现状和前景

.....J. Brown 等 (3)

微电子工业中高纯水的生产和使用.....T. Mottershead (11)

锅炉给水的去离子处理——用逆流再生的阴离子系统除去二氧化硅

.....E. Zaganjaris等 (19)

混合床深度净化冷凝水过程中阴离子交换树脂的动力学.....J. T. McNulty (26)

为英国核燃料公司废燃料贮存场废液处理车间的离子交换装置选择离子交换剂

.....M. Howden等 (35)

天然水中有机物的氧化预处理.....K. Tittle等 (40)

以二氧化碳作为再生剂用离子交换法除去水中的部分盐.....W. Hoell等 (47)

用SO₂水溶液再生强阳离子交换树脂及弱阳离子交换树脂.....F. Raiter等 (52)

冷凝水净化装置中铵型阳离子树脂的操作.....M. Ball等 (59)

1984年用Ammonex法深度净化冷凝水.....G. J. Grits (66)

使用提升床法和冲洗床法的经验资料.....F. Martinola (72)

超纯水生产中节约再生剂的新方法.....V. Kadlec等 (78)

一种新的处理矿坑水的连续填充床离子交换系统.....A. Himsley等 (82)

球状纤维素阴离子交换树脂在超纯水生产中的应用.....Z. Matejka等 (87)

给水中氯根与硫酸根之比对强碱性阴离子交换树脂容量的影响.....J. D. Nolan等 (91)

第二部分 基础研究

处理离子交换数据的实用方法.....E. Hogfeldt (99)

离子交换的选择性系数和交换剂相组分的活度系数与交换剂组成的关系

.....V. S. Soldatov 等 (106)

螯合离子交换树脂的某些热力学特性.....K. G. Ashurst (113)

研究离子交换动力学的新方法.....L. Libertini等 (121)

用微量热法测量铝硅酸盐矿物和土壤中的离子交换焓.....K. W. T. Goulding等 (127)

EXAFS谱法——监测离子交换材料中金属-基体相互作用的一项突破.....L. Alagna等 (133)

用于预测NH₄⁺/OH⁻型混合床钠泄漏的计算机模型(AMM LEAK)的研制

.....J. C. Bates 等 (138)

应用网络热力学模拟膜过程.....R. Paterson等 (146)

在等温线为凸形和凹形时某些成络离子交换树脂中的离子内扩散速率

.....T. D. Semenovskaya 等 (155)

电渗析法回收膜——膜对特性的研究.....Claudio Fabiani等 (160)

关于水合氧化物微晶离子交换的热力学.....	Russell paterson等	(166)
中间工厂的逆流离子交换筛板柱的流体动力学与传质.....	A. P. Van Der Meer等	(171)
凝胶型和大孔型离子交换树脂之间的密度关系.....	F. X. McGarvey	(179)
矿物在电解质溶液中相互作用引起的离子置换.....	P. Kaushansky	(184)
Nafion阳离子交换膜的结构及其迁移性能.....	Carla Heitner-wirguin	(190)
阴离子交换柱的pH波.....	Barbara J. Bennett等	(196)
三元体系中离子交换吸附的动力学.....	J. plicka等	(201)
用热重-差热-质谱法研究化学改性二氧化硅和选择性离子交换剂的热降解	A. Kettrup 等	(205)
离子交换表面电化学中的新技术.....	J. D. Reid 等	(209)
第三部分 特殊应用		
化学工艺过程——酸-碱-盐系统.....	Ruth Blumberg	(217)
用直接水合法从丙烯制备异丙醇.....	W. Neier	(221)
在碱性离子交换催化剂存在下丙酮与柠檬醛进行醛醇缩合反应时溶剂极性 对反应性的影响.....	V. Subramoni 等	(226)
甜菜制糖工业中脱矿质的新方法：“脱矿质新工艺——Demi法”.....	G. Rousseau	(231)
含双苯并18冠6的树脂和有机分子的相互作用.....	Angela F. Danil de Namor等	(237)
用于纯化蛋白质的离子交换树脂和吸附树脂.....	II. A. Chase	(242)
特种离子交换树脂的化学消毒作用.....	M. B. Kril等	(247)
可使干酪乳清脱去矿物质并能回收再生剂的一种新型离子交换法——SMR法	Hans Jönsson	(256)
氨基化的苯乙烯-二乙烯苯共聚物在现有工艺中的新用途.....	G. Kuhne等	(262)
双官能的苯乙烯-二乙烯苯催化剂.....	P. M. Lange	(267)
能改善催化活性和增强热稳定性的离子交换树脂催化剂.....	G. H. Beasley 等	(270)
用于离子色谱法中的阳离子交换树脂的制备、试验及参数最佳化.....	Peter Hajos等	(277)
用阳离子交换树脂催化丁烯与乙腈的里特反应——结合水的显著影响	N. Kalyanam 等	(281)
葡萄糖和果糖的分离——树脂特性对分离的影响.....	H. Welstein等	(284)
采用冲击试验测定离子交换树脂对渗透应力和流体力学应力的阻力	Kurt Hochmüller	(290)
第四部分 离子交换技术的发展		
卤甲基化的新方法.....	A. Warshawsky 等	(299)
聚(乙烯基咪唑)——一种制备复合树脂的通用骨架.....	B. R. Green 等	(303)
芳香族淋洗剂的水溶液在离子色谱分离中的效能.....	II. Hershovitz等	(309)
螯合型离子交换树脂XFS4195和XFS43084化学性能的改进.....	Robert R. Grinstead	(314)
天然镍碱沸石的离子交换性能.....	Z. B. Ahmad 等	(320)
聚电解质微凝胶的控制释放.....	Ming-Fu Tsai 等	(329)
磁性微粒树脂连续离子交换的现状.....	E. A. Swinton 等	(334)
离子交换剂和吸附剂用作预涂助滤剂的新进展.....	Robert Kunin等	(346)
可热再生的聚合冠醚(II)——合成及在电渗析中的应用.....	A. Warshawsky等	(356)

二价过渡金属离子的络合平衡和色谱分离中的离子交换特性.....	John M. Riviglio	(360)
测定金属的高灵敏度方法——离子交换树脂相分光光度法.....	H. Waki	(366)
第五部分 湿法冶金		
在氟化物介质中分离铂族金属的湿法冶金过程.....	Abraham Warshawsky	(375)
采用分别具有共价结合的2,5-二巯基-1,3,4-硫二氮茂基团和二硫代羧酸酯 基团的共聚物选择性回收某些铂族金属和贵金属.....	Michael J. Hudson	(380)
应用含有以硫连接的双硫脲和脱氢双硫脲官能团的离子交换剂分离贵金属	M. Grote 等	(385)
用于提取金属特别是金的特种弱碱性阴离子交换树脂.....	B. R. Green等	(391)
用离子交换树脂和逆流接触器从氟化物溶液中回收金.....	A. Mehmct等	(398)
连续离子交换参泵送法分离银和铜.....	G. Grevilliot等	(408)
南非连续离子交换提铀厂工程和工艺特点的比较.....	F. L. D. cloete	(412)
回收铀的NEMCIX塔的模拟和工艺设计.....	M. A. Ford	(417)
用选择性离子交换树脂从湿法磷酸中回收副产品铀.....	S. Gonzalez-Luque等	(424)
回收金属的矿浆接触器的研制.....	D. Naden等	(430)
从硝酸水溶液中除去钍同位素.....	H. Eccles	(436)
用支撑液膜处理矿山废水.....	D. Hebden	(443)
用离子交换法从水冶溶液中回收钨.....	J. Martins等	(448)
用于湿法冶金中的几种整合型离子交换树脂的比较.....	J. Melling等	(454)
用选择性树脂从磷酸中回收铀.....	S. Belfer等	(461)
附录(一) 作者姓名、单位和通讯地址.....		(466)
附录(二) 英汉对照词汇.....		(472)

第一部分

水 处 理



英国中央电业局系统离子交换净化锅炉水的现状和前景

J. Brown N. J. Ray

引言

二十多年来,在英国中央电业局系统内电站锅炉补水的脱盐处理中,离子交换技术业已取得了事实上的使用垄断权,它已取代了以蒸馏和沉淀为基础的传统方法,而且迄今尚未受到一些较新技术(如反渗透等)的严重挑战。此外,有些锅炉(主要是那些采用全流量冷凝水深度净化装置的直流核锅炉和用海水冷却的常规电站锅炉)虽然对水中的杂质特别敏感,但是,由于人们对离子交换技术已日益信赖,因而离子交换技术已直接用于这些锅炉的主给水回路冷凝水的净化处理。从冷凝水净化的角度看,虽然已逐渐对固定床离子交换树脂的性能提出了较严格的标准,但是,这方面的进展还不能与所用技术方面的进展相匹敌。

用离子交换技术对水作最后一级净化处理业已成为一种规范方法。在这一发展过程中,树脂制造厂家已研制出多种新类型树脂,以及现有类型的许多新树脂。此外,水处理装置的制造厂家也对装置进行了各种革新,其目的是为了改善装置的总性能,其中的某些改进已获得公认,可以解决以前提出的某些问题。在这期间,人们在离子交换系统的操作方面显然也已积累了丰富的经验。然而,在人们对其中所涉及的基本过程的认识方面却并没有取得相应的进展,而且,六十年代初就已明显存在的关于树脂使用方面的某些主要问题,今天不但依然明显存在,甚至还出现了若干新问题。特别是,目前还无法预测阴离子交换树脂的使用寿命,并且由于此类树脂的结垢问题其应用仍然受到明显限制。此外,树脂制造过程本身也还有许多不确定因素,因为人们常常买到许多不合格格的树脂。从机械的观点来看,再生-吸附循环的各阶段中树脂的分离和再混合不充分的问题,现在已变得愈来愈重要了,因为已变得很明显的事实是,在某些应用中要求使用水质标准较高的处理水。根据操作工使用不太熟练的那些装置的日常运行情况来看,目前所提供的装置并不是特别耐用的,或可重复生产的,因此,已加强了关于树脂分离技术的研究工作以改善这一状况。这也导致了对下述问题的重新争论,即在冷凝水净化的某些应用中,是选用混合床好还是选用分开的阳床和阴床好?

由于存在上述局限性,我们多半是以经验方式继续使用离子交换法的,而且,这样做需要保持高度的警惕性和进行监测。本文的目的就是阐明这些观点,以及考虑从实质上改善这一状况的前景是什么。在这一领域中正如在其它领域中那样,中央电业局通过发挥它自己的专长和研究它自己的检验方法已决定成为一个“消息灵通的用户”,而把研制树脂的实际工作留给树脂制造厂家去做。因此,本文也包括有关于在表征树脂的性能方面所业已取得的进展的评论,对树脂的性能进行表征的目的是,为了便于人们去选择适合于特定用途的树脂,特别是适合于超纯水生产的树脂。

阴离子交换树脂在使用过程中性能恶化的问题

基本情况

暂且不谈诸如结垢等特定问题,阴离子交换树脂的性能在使用过程中必然会恶化,这是

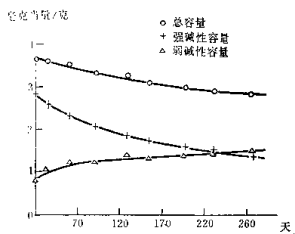


图1 Ⅱ类阳离子交换树脂性能恶化现象

已经研究了老化过程的物理化学问题和受控条件下的恶化速率，而且在理论上应当有可能预测树脂寿命的上限。实际的恶化速率可能与具体的基体材料、操作过程中温度的变化情况以及使用的时间有关。根据我们的经验，很显然，恶化速率与再生和吸附的频率无直接关系。然而，即使恶化速率与这些个别因素的关系是完全已知的，在没有进行大量监测的情况下，使用条件的连续变化也会使人们难以计算出任何特定时间点上树脂的可能残余寿命。因此，我们倾向于根据穿透点刚过后不久的水质和实际产水量来直接测量恶化效应。然后，再通过测量树脂样品的实际吸附容量来验证这一恶化效应，以保证所观察到的性能恶化现象不是由于装置操作不当的结果，而是由于树脂本身的状态造成的。

当图中的现象还存在其它原因时，那么，改善这一数据的基础和方法学的诱惑力就不大了。这些原因中最明显和最复杂的是树脂被可能存在于所处理水中的某些种类的有机物所结垢。

有机污垢

二十年前，主要的有机物结垢问题起因于取自地表水水源的城镇自来水中存在高分子量的有机酸。当城镇自来水已变得越来越贵，且越来越不能为发电厂提供充足的用水时，其它的原水水源就变得越来越重要了，特别是在许多处理河水的装置已投入使用的情况下。但是，这种进展反而增加了有机污垢形成的危险性和多样性，因为工业污染的河流可能含有许多组成不明的天然有机物和合成有机物（往往只有痕量水平）。对于任何关于结垢过程的基础研究来说，离析和鉴定这些有机物可能是必不可少的前提，但这一工作会是极其困难的，而且，迄今在这方面几乎没有取得什么进展，虽然已开展了一些以测量总有机碳为基础的非专业性研究。正如下文所述，这是一个重要的而且以后还会继续存在的限制因素，因为在流量较高的装置中，有机物缓慢积累的效应就会变得重要起来，且随有机物来源的不同而发生相当大的变化。

早先研究大孔树脂的目的是为了解决有机物结垢问题，而不是因为它们的强度高（在当时，强度是一个次要得多的优点，而且在大部分补给水应用中并不是绝对需要）。假设这些树脂的孔径较大，容许有机大分子较容易从离子交换树脂的表面扩散进去和出来，那么，这等于在树脂的吸附周期里增加了吸附速率，而在再生周期里又减少了有机物的保留机会。另外，树脂球中的微粒是高度交联的，这使树脂对有机物具有较高的选择性。然而，在实际使用中OH型的大孔树脂在哪一方面都没有显示出有任何优于凝胶树脂的突出优点。而且，现在人们倾向于把它应用于那些能充分发挥其高强度的优点，从而克服其低容量的弱点的领域。

由于下述诸因素综合作用的结果，即热力学上不稳定的碱性基团会逐渐水解；基团会普遍消失；以及会发生尚不清楚的老化过程，导致丧失交换速率，其原因或许是由于自结垢作用。可以预期的使用寿命是与树脂的类型和所处理的水的类型有关的，而且，Ⅱ类强碱性树脂（因为其再生效率高而研制约的）的性能特别容易恶化（图1）。然而，实际上该树脂是以较低的再生水平使用的，因此，尽管树脂的性能会逐渐恶化，但通过逐渐增加再生剂的用量以维持产水量，仍可延长树脂的使用寿命。当然，这样做是要花费一定代价的。

中。在研制各种丙烯酸系树脂期间所进行的研究表明, 这些树脂虽然对有机大分子的选择性较差, 但它们要比聚苯乙烯系树脂反应快[1]。虽然关于丙烯酸系树脂在除去水中有机物方面, 可能要优于其它类型树脂的论断在实践中并未得到证实, 但它们可能兼有吸附速率快和容易除去这两种特点。由于这个原因, 人们应当记住, 选择性数据都是从长期平衡的研究中得来的, 因而未必能反映装置中的动力学状况。

在处理较脏的原水时, 虽然大量有机物在它们到达树脂之前就已用预处理装置从水中除去了, 但是对Trent河的河水所进行的总有有机碳研究表明, 仍然有相当数量的未表征过的有机物从预处理装置中通过去了, 其中的某些为树脂所保留, 而且使树脂结垢(表1)。少量有机物(估计是非离子性的)则不为树脂所截留而进入到锅炉给水中。然而, 最近在阴离子交换树脂主处理段中使用丙烯酸系树脂的经验表明, 这种树脂吸附和释出有机物的速率基本上是平衡的。

表1 从处理Trent河河水的去离子装置中通过去的总有有机碳含量

取 样 点	总有有机碳, 毫克/千克	去除率, %
河 水	16	0
预处理段之后	7	56
阴离子交换树脂主处理段出口	2~3	81~87
混合床出口	1	93

总之, 对对污物的表征来看, 以及对对交换和(或)吸附机理及其可逆性所进行的研究来看, 阴离子交换树脂的有机物结垢问题在很大程度上依然是一个尚未仔细研究过的问题。因为用户已经知道这个问题是避免不了的, 即使花了一定代价也是如此, 所以, 唯一有限的前景是, 需要进行异常艰巨的工作, 以增加我们对有机物结垢过程的了解。另外一个原因是, 从商业的观点来看, 即使人们对结垢过程已充分了解, 也不能保证这种了解会导致我们生产出一种抗结垢的树脂。既要做到把有机物从水中除去, 又要做到树脂并不因此而结垢, 这或许是不可能的。现在, 要把有机物的总可提取量与树脂容量或性能的恶化联系起来是不可能的。当树脂从两种水源的原水中截留有机物时, 截留的有机物对硫酸根离子泄漏量的影响是不同的, 这种影响随流量的增加而变化的情况示于图2。这使下述观点变得更加有力了, 即只有详细表征所含有的污物, 才会导致这方面的研究工作取得重大的进展。

阴离子交换树脂的动力学性能

在不增加设备的尺寸和费用的情况下, 为了达到高的产水量, 人们倾向于在水处理装置中采用较高的流量, 特别是对于冷凝水净化来说则更是如此。这就使阴离子交换树脂性能恶化的

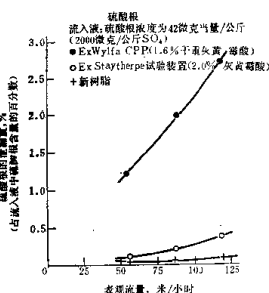


图2 硫酸根离子的泄漏量随树脂含有机物而变化的情况(Harris和Ray(8))

问题更加突出了。在中央电业局中部区和西南区对冷凝水净化装置所进行的研究工作表明,在低流量补给水装置中,从某些水源的原水中截留的有机物勉强才能积累到可觉察的量;但在高流量装置中,有机物的积累可以对树脂的动力学性能具有破坏性的影响。这些高流量装置大部分都在对水的净化标准要求极高的直流锅炉的主给水回路中运行。结果使树脂很快就变得不能供给质量合格的水,每隔一、二年就必须把它取出废弃。此外,即使该装置还能正常运行,它或许已不能对付由于冷凝器泄漏引起的氯离子的侵入,因而存在着潜在的危险性。这一效应的典型例子示于图2。该图画出了硫酸根离子的泄漏量随流量的提高而变化的关系。使用的树脂有三种,其中一种是新树脂,另二种是已用了一段时间、因而已积累了少量有机物的树脂。

正如上面所指出的,如果在短期至稍长时期内改善树脂抗有机物结垢性能的前景均不妙的话,则关于水处理装置的设计和操作的结论是清楚的。从设计的角度来看,在装置的尺寸和流量以及操作时因再生和更换树脂而停机的时间之间需要找到一种新的折衷方案。应当考虑到有达不到所希望的水质的危险性。如果进行比较的结果并不是有利的,也就是说,投资费用可能太高,则可以考虑通过较好的预处理来改善有机物的去除效率,例如,在补给水净化系统中增加澄清、氧化和(或)吸附阶段。然而,这也会使费用增加,因而,制造一些尺寸较大、运行在流量不太高的条件下的、较耐用的离子交换装置,可能会是较简单可行的,而且,或许在费用上也是行得通的。或者,根据经验来看,或许有可能研制出或选择一种新树脂,这种树脂对无机离子的动力学性能并不因为积累有少量有机物而过分受到损害。然而,正如下面我们将会看到的那样,可能不得不作出此种选择,以对付其它一些也会对无机阴离子从混合床中泄漏产生影响的约束条件。

混合床的状况

基本情况

混合床的理论,特别是以H/OH型进行工作的混合床的理论,是相当完善的;它在一个较紧凑的体积中提供了大量的理论分离段,并给出了纯度很高的中性处理水。至于固定床下流型装置,它已经满意地用于全世界无数的水处理装置中,而且,要是没有它,大功率电厂的运行就会困难得多。尽管如此,这类装置在应用中还存在不少问题,操作人员在操作时必须对此保持警惕,而且,在当前这些问题正是造成那些装备有全流量冷凝水净化装置的直流锅炉蒸汽——水循环中污染的主要原因。

这些问题大部分是机械方面的,其起因是需要把树脂分离以便再生,并重新把它们混合均匀。这些要求在混合床的基本原理中就已经很明显的了,但是,其局限性只有等到化学分析取得种种进展(这些进展是与对锅炉水的纯度要求越来越高、必须达到一个容许的残剩离子水平有关)才暴露出来。

经验表明,拆装频繁的装置决不会生产出水质符合要求的水来。其现象是产水的电导率高、pH低和树脂床的操作容量降低。粗略地说,其原因(这些原因现在已得到充分证实)是:

(1)由于在再生段前阳、阴离子交换树脂分离不完全,致使树脂与不相应的再生剂发生交叉污染。这种情况对于下述两类树脂床均适用:一类是以原地(in-situ)分离和再生方式补给的树脂床,另一类是在冷凝水净化装置中使用、但在工作容器外进行树脂分离和再生的树脂床。

(2)阴离子交换树脂性能恶化导致动力学不平衡。

(3)再生后从阳离子交换树脂中慢慢地释出硫酸根离子。

其中第一种原因会导致处理过的水中或存在过剩的钠离子，或存在过剩的氯离子和硫酸根离子。到底存在何种过剩离子取决于哪一种树脂在分离后被另一种树脂所沾污。第二种和第三种原因必然会导致处理过的水带酸性，而且，如果树脂也被再生剂——硫酸交叉污染的话，则原因(2)的影响要大些。

关于树脂分离不完全及其影响问题，许多工作者^[2-4]都已作了研究，而且Harriesc^[5]已推导出一个分离模型。该模型为选择供特殊应用使用的阴阳树脂对提供了基础，以致把树脂分离开是有保障的，条件是要遵循正确的操作规程。然而，这也需要在实践中保证做到再生剂的分配和除去是严格地以界面为准进行的。

为了改善机械本身在树脂分离方面的容许范围，水处理装置的制造厂家提出了各种方案。三层床法(Triobed)和树脂隔离法(Ambersep)均采用具有中间密度的惰性树脂，放在阴、阳离子交换树脂之间，以提供一个缓冲区。如果要使该方法充分有效，则必须仔细选择惰性材料和阴、阳离子交换树脂的性质。Clarke Chapman提出的锥形隔离法(Conesep)虽采用了三层树脂原理，但也注意了分离容器的几何结构以进一步降低交叉沾污。相反，Permutit提出的三极床(Tripol)系统，把阴、阳离子交换树脂完全分隔开了，因而它已不再是一个真正的混合床系统。然而，他声称已提供了纯度可与混合床相比较的水，因而重新引起了对下述问题的争论：在避免沾污是头等重要的现代装置中，混合床是不是要比阳、阴离子交换树脂顺序排列的床好？正如Ball, Jenkins和Burrows的著作(第九章)所表明的那样，把树脂永远分离开大大有利于该周期中的操作。在该装置中，阳离子交换树脂的再生程度必须很高，以便使其初始钠含量降到很低，而初始钠含量低是生产出具有所希望纯度的水所要求的。

装置和树脂的改进

装置

假设水处理装置的所有制造厂家和用户都可得到同样的树脂，那么，提出装置的新设计方案就可以获得经济效益。此类改进的基本原理通常是很合理的，并且在早期也很吸引用户。但是，根据我们的经验，新设计的装置在刚开始生产时是很难完全取得成功的。因此，为了达到所预期的性能，用户必须随后进行改进。由于这个原因，各种连续离子交换方法在上次会议之前曾一度流行起来，但是，似乎并没有产生什么永久性影响。或许，在实际使用中人们所了解的优点并没有能够补偿其缺点——操作的复杂性增加了。另一方面，逆流再生系统在原理上有着如此坚实的基础，以致随后为改进早期对于固定系统的不完善设计而提出的研制计划已证明是完全正当的^[6]。类似地，前面已提到的各种改善树脂分离状况的系统也都有它们的拥护者，而且，如果它们能因其比较可靠而提供明显的好处的话，则估计还会继续存在下去。新颖的系统周期性地出现，而且能在成长或短的一段时期里受到欢迎，这就是有时制造厂家过份于观的原因。

树脂的研究和制造

按照类似的思路，大孔树脂的研制和使用历史表明，一种产品在它的真正价值和最佳用途还没有被人们所完全了解时就可能投放市场。然而，更换一种技术规格标定得不准确的树脂要比更换一种设计得不合理的装置容易得多。当前，人们对凝胶树脂重新有了兴趣，其原因部分是由于受到下述倾向的鼓励：装有冷凝水净化系统的装置，其给水系统是在较高pH下操作的。凝胶树脂容量较大，再生效率较高，这是人们早已公认的优点。但是，对凝胶树脂产生新的兴趣是由于想研制出较耐磨的树脂。虽然凝胶树脂不如大孔树脂耐磨，但是，当给定了

上面已提到的限制寿命的其它因素时,其耐磨性可能是足够好的。

甚至当一种树脂已被研制成功,且已投入使用的情况下,从制造厂家那里买来的产品,其粒度分布、物理强度、甚至物理外观也会有很大变化。由于这个原因,我们花了几年时间已逐渐研究出一套评价树脂的检验方法,借此既可估价每批新树脂,亦可帮助确定正在使用的树脂的更换时间。检验方法的细节已在文献中介绍过,检验项目有:化学容量、操作容量,抗渗透震动和磨损性以及粒度。可为英国国内单位提供检验服务,而且偶而也为外国厂商(包括树脂制造厂家)提供检验服务。最近已研究出一套特殊的检验方法^[7],以评价树脂的动力学性能;而且,就在本文定稿时,一套较通用的标准检验方法也已研究成功了。

在进行检验服务过程中,我们已经知道了哪些因素最为重要。例如,在渗透磨损试验中发生破裂几乎必然会导致一颗树脂的报废,因为这是一颗粒度不符合要求的树脂;相反,一颗由于存在细裂纹和包裹着微颗粒,因而外表不好看的树脂如果在其它项目的检验中都能很好通过的话,则反而会被认为是合格的。或许,制造厂家本身在树脂刚生产出来时就已评价了树脂中各种缺陷的相对重要性,以便决定把什么树脂寄送出去。

然而,人们还是不时地收到完全不符合技术规格的、应废弃的树脂,从而说明,树脂的制造厂家也有自身的问题。至于这些问题是由于质量控制中周期性的偏离(工艺本身则是很成熟的)造成的呢?还是由于料想不到的和不知道的原因所造成的呢?这是不清楚的。但是,这些问题使下述印象加深了,即我们的知识还是不够的。

关于离子交换树脂模型的基本知识

离子交换领域中正在进展的问题之一是:关于树脂和离子交换过程的物理模型是不精确的,而且,与溶液中或气相中关于腐蚀过程的模型或处理反应的模型相比,该模型先天就是复杂的。凝胶树脂的显微照片表明它往往类似于相当稠密的干酪,而且我们还必须设法把树脂材料想象成一只实际上充满水的塑料袋,这只塑料袋具有某些骨架材料,由它们提供构架和离子交换基团的部位。我们还必须进一步设想:该结构具有相当高的空隙率,而且,我们还必须设法去想象:如果吸附和沉淀是结垢机理的要素的话,则各种尺寸的离子及较大的有机分子如何才能够与活性基团或基体材料本身发生相互作用呢?在大孔树脂的情况下,我们看到一个具有明显的微孔或孔隙(它们是在制备树脂时引入的)的基体,以及一个由一些具有与凝胶树脂本身相似的基本特性的微粒组成的次级基体。然后,再把关于所研究离子及其平衡离子溶剂化和脱溶剂化的热力学和活化能等其它一些问题加到该模型中去,其中还包括空间因素和离子如何能深入到树脂中去的问题。在我们对有机物的性质及结垢过程所涉及的络离子和分子状态毫无所知的情况下,将其与这些因素联系起来,那么要在不太长的时间内在根据基本数据来预测树脂的动力学性能和结垢性能方面,取得重大突破似乎是不大可能的。

根据一种较为乐观的意见,业已进入对研究树脂球的物理性质的工作已经可以为混合床的最佳操作奠定一个科学的基础;或者(可能是相互矛盾的)已经可以证明为达到同样的效果把两种树脂完全隔开是合理的。

未来的要求和可供选择的方案

把已经取得的一系列进展(例如,较耐磨的凝胶树脂的研制成功,丙烯酸系树脂的使用,以及包括混合床树脂分离方法的改进方法和把树脂分隔开的方法在内的各种方法)暂且搁置一边,目前,尤其需要一种能快速吸附和释放硫酸根的阴离子交换树脂。在使用直流锅炉时希望

能避免出现阴、阳离子的去除不平衡的情况,这种不平衡可能会导致锅炉水中呈现潜在的酸性或碱性状况。假如有可能研制出一种对两价离子有极佳的动力学性能的树脂的话,则现代发电厂运行中遇到的许多问题就可得到解决。此种树脂也可能是抗有机结垢的,而且,倘若有有机物能有效地吸附在树脂上,而不是仅从树脂中通过进入到产水中去的话,则各种树脂是会有明显的好处的。

关于有机结垢问题,根据现有技术有可能设计出一种装置,虽然这种装置的造价较贵,但其操作的灵活性极大。该装置由三个阴床后接一个混合床所组成。第一个阴床应当装填氮型的大孔树脂,虽然其选择性较差,但可以期待它容易交换和释放大分子。第二个阴床应当装填弱碱性丙烯酸系树脂,这种树脂可吸附较多的物质,并且也可以较容易地把它再释放出来。而第三个阴床应当装填强碱性丙烯酸系树脂,它可以捕获电离性能较差的电离粒种,而且在再生时还可以相当容易地把它释放出来。最后的混合床应当装填凝胶 I 型强碱性树脂,它可用来提供最终的高纯水。它应当进一步除去痕量有机物,但是,任何残留的有机物在该床上的积累速率都应当很缓慢,以保证树脂具有满意的使用寿命。

另外,由于生产超纯水的离子交换科学,在某种程度上正处于停滞不前的状态。因此,有可能出现下述情况,即其它分离技术或者将单独得到应用,或者与终端的离子交换段结合起来使用。在这方面,反渗透提供了另一种类型的阻挡有机物的壁垒,且在技术上已取得了许多进展,根据费用和可靠性来看,它可能会进入到较普遍使用的阶段。

结 论

最近二十年来离子交换技术已得到了较大发展,特别是在我们对混合床再生中各种机械因素的了解方面(这些因素对混合床树脂再生后的性能有很大影响);而且,已经提出了若干种新颖的装置配置方案,其使用效果良好。与此相关的离子交换的主要进展已为我们提供了一种既有合适密度、又有适宜的粒度的树脂。在离子交换理论方面(阐明有机物结垢过程,并使我们可以限制它对操作的影响,或使我们对硫酸根等两价离子的交换有更好的了解以帮助进行混合床的操作)则并未取得任何可比较的进展。因此,如果存在着我们对离子交换基本原理的了解取得重大进展的前景的话,则很可能可通过某种特定的进展而使离子交换技术在短期至不太长的时间内获得种种进展,但是,这些前景并不是马上能看得清楚的。

参 考 文 献

- [1] Gustafson, P. L. and Lirio, J. A., *Ind. Eng., Chem., Prod. Res. Dev.*, 1968, 7, 2, 116-125.
- [2] Harries, R. R. and Ray, N. J., *Effluent and Water Treatment J.*, Oct. 1978, 487-495.
- [3] Sadler, M. A. and Bates, J. C., *Internat. Conf. on the Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Bournemouth, Oct. 1977; London, Brit. Nuclear Energy Soc.
- [4] Emmett, J. R. and Grainger, P. M., 40th Annual Meeting Internat. Water Conf., Pittsburgh, Oct. 1979, No. IWC-79-11.
- [5] Harries, R. R., 1983, to be published.
- [6] Jackson, E. W. and Smith, J. H., 38th Annual Meeting, Internat. Water