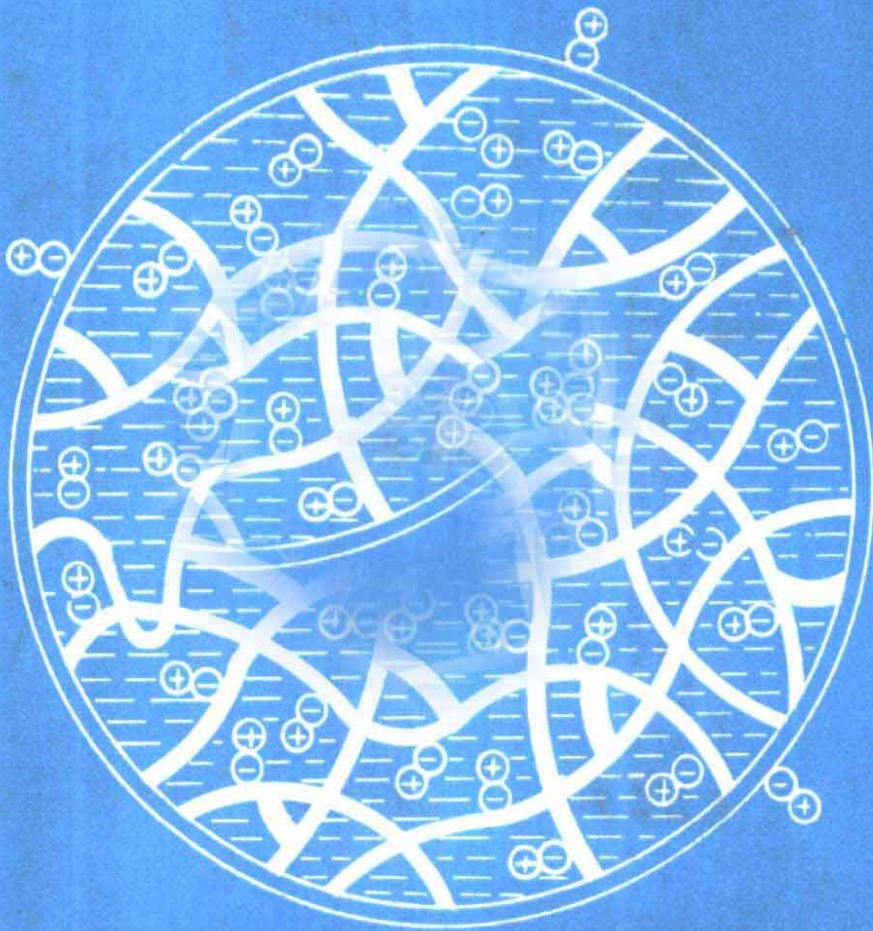


898837

# 离子交换树脂

王方编译



北京科学技术出版社

# 离子交换树脂

王方编译

北京科学技术出版社

# 离子交换树脂

王方编译



北京科学技术出版社出版

北京西直门外南路 19 号

---

新华书店首都发行所发行 各地新华书店经售

清华大学印刷厂印刷



787×1092毫米 32开本 1.75印张 40千字 2插页

1989年3月第一版 1989年3月第一次印刷

印数 1—3000册

---

ISBN7-5304-0361-3/Z·189 定价：0.85元

## 出版说明

离子交换树脂是一种机械强度高、化学性质稳定和具有离子交换性能的物质，它在工业、农业、医药等部门及日常生活中已经获得了愈来愈广泛的应用。

本书叙述了离子交换树脂的特性、离子交换过程的理论和进行这种过程的工艺方法，并详细地说明了在实践中应用离子交换剂的各个不同方面。书末还选编了沈阳有机化工厂和南京树脂厂离子交换树脂主要产品性能附表，供读者参考选用。

本书是根据苏联萨尔达泽同名科普著作编译而成。可供科学、工业、农业和医药等各方面有关人员阅读或培训用，也可供大学低年级和中学学生作为有关课程的辅助读物。

# 目 次

绪 言	1
第一章 离子交换树脂及其特性	5
阳离子交换树脂（阳离子交换剂）	11
阴离子交换树脂（阴离子交换剂）	16
离子交换膜	22
第二章 离子交换过程	23
第三章 离子交换树脂的应用	33
离子交换树脂在工业上的应用	33
离子交换树脂在科学上的应用	43
离子交换树脂在农业上的应用	44
离子交换树脂对于干旱地区的意义	45
离子交换树脂在日常生活和医学上的应用	49

## 附 表

## 绪 言

很久以前人们就已经发现有很多砂子和粘土具有吸附各种不同物质的能力。早在亚里斯多德<sup>①</sup>时代人们就已采用砂滤器来净化饮水。

19 世纪初人们已经知道了土壤和粘土在与溶液接触时有吸附各种碱和盐的性能,然而对这种性能的起因还不了解。到了 19 世纪中叶(1848—1854 年)才确定,土壤与溶液接触时会发生土壤和溶液之间的物质交换,也就是说,溶液中的带正电的阳离子,如钙或镁阳离子,被土壤吸附,而土壤成分中含有的带正电的钾或钠阳离子就进入溶液中去。

土壤和溶液之间发生的这种钙和镁阳离子与钾和钠阳离子的交换,正如英国化学家韦依所指出的那样,是以当量进行的。所以这个交换过程被看作是离子交换化学反应。

德国化学家李比希反对韦依的这个观点,他把土壤从盐或碱溶液中吸收物质的现象看作是一种物理现象——物理吸附。这个争论引起了许多研究者对土壤中所发生的现象的注意。因此,在 19 世纪的后半世纪,为探讨土壤、粘土、砂子和其他天然吸附剂具有吸附能力的原因进行了广泛的研究。

其中,范贝墨伦(1888 年)的工作特别值得我们注意,

---

<sup>①</sup> 古代希腊哲学家,公元前 384—322 年。——译者

他首先把土壤看作胶体，并研究了土壤胶体和溶液间的阳离子交换过程。他确定了土壤成分中的铝硅酸盐（又称沸石，是土壤成分中的无机部分）是土壤和粘土具有吸附能力的原因。

俄国的研究者扎洛曼诺夫(1874年)和伊万诺夫(1877年)曾首先在动态条件下(使溶液流经某一数量的土壤)从本质上研究了土壤中的物质交换过程，并作出了重要结论。这些研究加上其他一些研究工作，使土壤学家证实了，植物的营养是取决于土壤吸附基团的成分和交换能力的；土壤的物理结构和农艺性质也同样取决于吸附基团的成分。

自然界中的离子交换作用不只限于上述范围。根据舒卡列夫的研究，天然水的化学成分不仅取决于附近岩石的成分，而且取决于离子交换过程。纯碱湖、硫酸钠盐湖和泥疗地的形成也是离子交换过程所致。

在确定了土壤成分中沸石和腐殖质具有吸附能力以后，摆在研究者面前的是离子交换过程在工程技术上利用的问题。

20世纪初，用合成法制成了人造沸石。1905年，德国化学家汉斯建议在工业上采用人造沸石来软化硬水，纯化糖汁，即除去糖汁蒸发时在真空蒸发器内引起腐蚀和形成水垢的钙和镁。但是，无机离子交换剂（各种人造沸石、天然沸石等等）在其他工程技术部门里没有得到采用，因为在化学上它们对酸、碱是不稳定的。在酸性和碱性介质中，铝硅酸盐化合物的晶格被破坏了，交换剂的离子交换能力也降低了，实际上这些化合物已变成可溶的了。这些原因迫使研究者去寻找其他类型的离子交换剂。

20 世纪 20 年代，根据土壤成分中含有腐殖质这一例子，曾研究了各种不同的有机物：泥煤、褐煤、无烟煤等等。发现这些物质在酸性介质中具有吸附能力，并且比铝硅酸盐要稳定。这类吸附剂的缺点是：在溶液中，特别是在碱性介质中，具有胶溶化的性质；它们的机械强度很低，交换能力也不够大。由于具有这些缺点，在工程技术上它们就没有得到广泛的采用。

在 30 年代，人们以褐煤为主要原料制成了磺化煤，无论在化学稳定性或机械强度上，它都优于无机吸附剂，在交换能力方面也并不比它们差。磺化煤首先被用来软化水，实际上代替了人造沸石。用磺化煤可从水中除去在锅炉中会形成不溶盐类或胶体的钙、镁和其他元素，如锰、铁、铝等等。磺化煤作为离子交换剂的缺点是交换能力太低和对碱极不稳定。

阴离子交换过程，不同于阳离子交换过程，在 1935 年以前工程技术上还没有采用过。虽然在这个时期内已经知道，某些含有大量倍半氧化物的粘土具有吸附带负电荷离子——强酸阴离子的能力。铁、铝、铋和某些其他金属的氢氧化物胶体也能与氯及其他阴离子进行交换，但是这些阴离子交换剂在工程技术上没有得到采用，因为它们在化学上不稳定，机械强度也不高。因此，利用金属氢氧化物来清除物质中不良阴离子杂质的尝试都没有获得良好的结果：已净化的物质常被吸附剂本身产生的可溶物所染污。

由此可见，如果不计及阳离子交换过程在水软化方面的应用，那末在 40 年代以前，由于缺乏具有高交换能力、高化学稳定性和高机械强度的吸附剂，离子交换过程在工程技



术上的应用是极其有限的。所以许多研究者的注意力就集中到制造在运用时不溶于水和电解质溶液中的高级离子交换剂。从1900年到1935年进行的大量研究工作促成了这种离子交换剂的产生。其中具有特别重大价值的研究工作有：盖特罗依茨所作的有关土壤吸附能力问题的一些基本工作，维格纳和玛特逊所进行的关于土壤胶体及土壤有机和无机部分离子交换作用的工作；卡尔钦关于粘土吸附过程的研究以及拉科夫斯基（1912年）、汉斯（1913年）、尼科尔斯基（1932年）、加朋（1932—1935年）、安契波夫-卡拉塔也夫（1935年）、温斯拉伏（1934年）和其他一些研究者所作的有关土壤和其他天然吸附剂中离子交换过程的规律的研究。

雷达尔斯基和季宪科在1927年确定了土壤的有机部分在其成分中含有羧基（ $-\text{COOH}$ ）和羟基（ $-\text{OH}$ ）。原来，由于这些基团的存在，有机物才有了离子交换性质。所以，1935年英国化学家阿达姆斯和霍尔姆斯以各种酚和甲醛为主要原料人工合成了一种具有离子交换性质、高化学稳定和高机械强度的类似产品，并不是偶然的。此后三年内，许多国家的化学家都检验了阿达姆斯和霍尔姆斯的配方，得到的结果完全证实了这种观点的正确性。

在40年代，人造有机交换树脂得到很快的发展与应用。迄至这个时期，德国已经以工业规模生产了六种阳离子交换树脂和两种阴离子交换树脂（被命名为Wofatit）。美国自1939年起在离子交换树脂合成和应用方面也作了广泛的研究。到1953年为止，美国已经出产大约75种阳离子和阴离子交换树脂，这些树脂都是借缩合作用和聚合作用合

成的，它们的商品名称是 Amberlite、Dowex、Duolite 等等。

在战争时期，德国和美国曾把离子交换剂看作是军事原料；在热动力工程和其他工业部门中离子交换剂被应用来从各种生产用水和废液中提取有色金属和贵重材料。

在美国新兴的原子工业中，离子交换剂也起了不小作用，它被用来分离和提取各种元素。

苏联开始进行离子交换剂合成和应用方面的研究工作比较晚一些。虽然早在 1939 年斯米尔诺夫已改善了原先由阿达姆斯和霍尔姆斯提出的制取离子交换剂的方法，但是在战争时期这些工作中断了。从 1946 年以来，苏联学者差不多合成了一切类型的离子交换树脂，其中多数离子交换树脂已进行工业生产。

## 第一章 离子交换树脂及其特性

合成离子交换树脂——离子交换剂——是分子量极大的巨型分子组成的高分子化合物。

离子交换剂是一种机械强度高、化学性质稳定、具有离子交换性能的不可溶的固体物质。

离子交换剂的离子交换能力是由固定在质点（颗粒）体积内高分子化合物骨架上的活性基团的性质决定的。所以从电化学观点来看，一切离子交换剂都是带正电荷或负电荷的不溶的多价离子，并被带相反电荷的活性离子所包围。

如果离子交换剂的高分子骨架上，固定有大量带负电荷的多价阴离子，而其电荷又被带正电荷的活性阳离子所平衡，

当它与电解质溶液接触时，活性阳离子能与外部阳离子交换，那末这种离子交换剂称为阳离子交换剂，具有酸性。反之，如果在离子交换剂的高分子骨架上，固定有带正电荷的多价阳离子，而其电荷又被带负电荷的活性阳离子所平衡，当它与电解质溶液接触时，活性阴离子能与外部阴离子交换，那末这种离子交换剂称为阴离子交换剂，具有碱性。

离子交换剂的活性基的离解程度决定了其酸性或碱性的强弱。在本身结构中，含有活性磺基的阳离子交换剂比含有活性羧基的阳离子交换剂，能较多地离解出多价阴离子和活性阳离子。因此，前者称为强酸性阳离子交换剂，而后者称为弱酸性阳离子交换剂。

阴离子交换剂也就是用类似的方法来进行分类的。如果阴离子交换剂在其树脂结构中有季铵碱或吡啶基存在时，就会强烈地离解成多价阳离子和活性阴离子，那末这种交换剂就具有强碱性；如果阴离子交换剂离解很弱，则具有弱碱性。

这样，根据离子交换剂的化学成分和离解程度，离子交换剂可分成下列四类：

1. 强酸性阳离子交换剂，含有活性磺基和磷酸基；
2. 弱酸性阳离子交换剂，主要含有羧基；
3. 强碱性阴离子交换剂，含有季铵碱活性基或吡啶基；
4. 弱碱性阴离子交换剂，含有仲、叔氨基。

为要进行离子交换过程，不是具有吸附能力的任何类型的离子交换剂都是适用的，所以应对它们提出一些相应的要求：离子交换剂应具有很高的交换能力（交换容量）；有很好的动态性能（很大的离子交换速度）；很高的机械强度；

对酸、碱、氧化剂和还原剂的高度化学稳定性；在水、有机溶剂和电解质溶液中应不溶解；溶胀度不应太大。

上述离子交换剂的一切性质主要取决于巨型分子骨架中链间键<sup>①</sup>的数量，取决于固定在离子交换剂骨架上的多价离子（活性基）的键合强度，取决于活性基的离解程度。

离子交换剂的机械强度和化学稳定性既取决于该巨型分子骨架本身的稳定性，又取决于活性基同它键合的强度。巨型分子骨架的稳定性决定于两有机单体分子间的横键数。

离子交换聚合物是借缩聚作用和聚合作用制成的，如KY-1 阳离子交换剂是由对位磺酸酚单体与甲醛借缩聚作用制成的，即最初用硫酸使酚磺化，以使活性磺酸基固定在苯核上，然后借甲醛使单体分子彼此联结（交联）起来。因而，由可溶的液态物质制得了具有离子交换性质的、机械强度相当高的固体产品。

在制取阴离子交换剂时，缩聚过程也按上述方式进行。

KY-2 阳离子交换剂是由苯乙烯与二乙烯苯及氯磺酸借聚合作用制成的。最初制成苯乙烯与二乙烯苯的互聚物，这里二乙烯苯是“架桥剂”（交联剂），用它进行苯乙烯单体分子的链间联结。这时制成的固态互聚物还不具有离子交换性质，所以要用氯磺酸使它磺化，以活性磺酸基与它联结起来。

目前用这种方法合成了许多聚合型的离子交换剂。

离子交换剂的机械强度和溶胀度密切相关。离子交换剂的机械强度随着横键数的增加而增高，而溶胀度随之减小，

---

① 链间键就是联结两个单体分子的键。——译者

动态性能也随之恶化。离子交换剂的溶胀度还取决于交换剂成分中含有的活性基的数量，取决于介质（酸性、中性、碱性），取决于溶液中被吸入离子的浓度和化合价。

从理论上来说，不溶于水和电解质溶液的单塑料<sup>①</sup>是良好的合成离子交换剂；但是在实际上，当用电解质溶液处理新制备的离子交换剂时，常使溶液染色的可溶物质却会从离子交换剂中跑出来。

溶液的染色是因离子交换剂中含有杂质所致。如果用碱和酸溶液对离子交换剂作相应处理，杂质就可以洗除，离子交换剂就可以成为具有动态离子交换性能良好的纯净物质。

如上所述，离子交换剂的离子交换容量决定于固定在离子交换剂巨型分子结构上的活性基的数量及其离解程度。因为离子交换剂有各种不同的化学成分，尤其是有不同的活性基，它们又在各种不同的条件下离解，所以使用离子交换剂时的总交换容量和工作交换容量都取决于外部溶液的介质反应。例如，如果把含羧基的弱酸性阳离子交换剂投入微酸化的食盐溶液中，那末在阳离子交换剂的活性氢阳离子和溶液中的钠阳离子之间是不会进行交换的，因为活性羧基在酸性介质中不能离解。但是如果把同样的阳离子交换剂投入碱溶液中，则离子交换过程就比较迅速而完全地进行了。又如，若把含有活性仲、叔氨基的弱碱性阴离子交换剂投入中性或弱碱性的食盐溶液中，则氯根离子和羟离子的交换很弱，因为阴离子交换剂在中性或碱性介质中差不多不能离解，虽然上述活性基在酸性介质中能完全发挥它的作用。

---

苏联商品名称，成分为苯酚甲醛和木粉。——译者

至于强酸性和强碱性的离子交换剂，则情况完全不同。例如，含有单一活性磺基的阳离子交换剂能在酸性、中性和碱性介质中运用，因为其活性基的离解实际上与溶液介质反应无关。

对强碱性阴离子交换剂的活性基离解来说，需要酸性和中性介质。在碱性介质中它们不能离解。

在研究离子交换剂的交换能力时，无论是它们的吸附作用或是再生（还原）作用，都是常常受人注意的性质。离子交换剂有很高的再生能力，这是它必不可缺的性质，这种性质与被吸附离子的离解程度有关。因此，只有具有良好吸附和再生性质的离子交换剂才能在工业上得到应用。

离子交换剂的品种每年都有增加，因为要解决众多的实际问题不可能只采用一种类型的离子交换剂。在许多情况下，考虑到离子交换剂应用的具体条件，制造了具有特殊性质的专用的离子交换树脂，如能选择吸附离子的选择性树脂、高温下所采用的热稳定树脂等等。

不管离子交换剂的用途如何，其质量特性都可以用离子交换树脂产品技术规范所规定的试验方法来测定。

离子交换剂的离子交换能力（交换容量）可用如下三个指标说明：

1. 离子交换剂的静态交换容量，它是用一定量的离子交换剂（1—5g）在烧瓶中与盐或酸溶液（100—250ml）接触 24—48h 的方法测得的。离子交换剂的静态交换容量是基于离子交换反应确定的，它说明了在平衡条件（并考虑到溶液的浓度和 pH 值的影响）下离子交换剂所吸附的离子数量。静态交换容量用 me/g 干树脂来表示。

2. 离子交换剂的动态（工作）交换容量，它是用一定浓度的盐或酸溶液，以固定流速流经装在圆柱中的一定量的离子交换剂的方法测得的。

动态交换容量的测定也是基于离子交换反应，但这是在非平衡条件下。动态交换容量说明了滤液内有吸附离子“穿过”前被离子交换剂所吸附的离子的数量，用  $\text{me/l}$  或  $\text{eq/m}^3$  溶胀离子交换剂来表示。

由于动态交换容量与许多因素——离子交换剂的性质、溶液的浓度、液流通过离子交换剂层的速度、介质 pH 值、离子交换剂再生的完全程度，以及其他流体动力学因素有关，因此在这种条件下它是一个不定值，然而它却清楚地说明了离子交换剂的工作容量及其动态性能。

3. 离子交换剂的全（总）交换容量，它可用两种方法来测定，也就是在静态和动态两种条件下分别根据苛性碱（ $\text{NaOH}$  或  $\text{KOH}$ ）溶液中和酸性阳离子交换剂的反应和酸（硫酸或盐酸）溶液中和阴离子交换剂的反应来测定。

不管测定离子交换剂全交换容量的条件如何，交换反应必须进行到底，即至酸与阴离子交换剂的活性基或碱与阳离子交换剂的活性基完全反应为止。离子交换剂的全交换容量的数值是不变的，用  $\text{me/g}$  干树脂或  $\text{me/l}$  溶胀树脂来表示。

离子交换剂的化学稳定性可按各种化学药剂（酸、碱、氧化剂）对离子交换剂主要性能的影响来试验。它是用比较离子交换剂以化学药剂处理前及处理后的静态交换容量的方法测定出来的，用百分数来表示。

离子交换剂的溶胀度说明了离子交换剂内活性离子的水

合能力，也说明了离子交换剂内有游离水，游离水在离子交换时能起很大的作用。离子交换剂的相对溶胀度用百分数来表示，它说明了离子交换剂从风干状态转变到溶胀状态时体积的相对增加。离子交换剂的绝对溶胀度用 ml/g 或 l/kg 来表示，它说明了单位重量的干离子交换剂在溶胀状态下所占的体积。

机械强度和颗粒级配说明了离子交换剂的使用性质。离子交换剂的使用期限和使用消耗以及被净化溶液的净化程度都是由它们所决定的。

机械强度按离子交换剂在密闭容器中(在溶液内或水内)长期摇振前后组分变化情况来确定。离子交换剂的颗粒级配用一般筛分析来确定。

散重说明了离子交换剂颗粒的相对密度和装填密度，用测量离子交换剂的体积的方法来确定，以 g/ml 或 kg/l 表示。

### 阳离子交换树脂 (阳离子交换剂)

工业上用各种不同方法所制得的强酸性阳离子交换剂中，KY-1 和 KY-2 磺化型阳离子交换剂值得我们特别注意。

KY-1 离子交换树脂是在酸性介质中用对位磺酸酚与甲醛缩聚的方法制成的。它的产品是颗粒大小为 0.3—2.0 mm 的黑色粒状物质。KY-1 具有活性磺酸基-SO<sub>3</sub>H 和酚羟基-OH。在阳离子交换剂与溶液接触时，磺酸基比较容易离解，它在酸性、中性和碱性介质中都能参与交换反应，而离解较弱的羟基仅在碱性介质中才能参与离子交换反



应。

KY-1 的交换容量以磺酸基计等于  $2.1\text{me/g}$ ，这相当于直接跟  $1\text{g}$  树脂中的磺酸基系定的吸附阳离子为  $2.1\text{me}$ 。KY-1 的交换容量以酚羟基计为  $2.5\text{me/g}$ ，即  $1\text{g}$  树脂中含有的羟基能从碱溶液（苛性钠、苛性钾等）中吸附  $2.5\text{me}$  钠或钾的阳离子。KY-1 树脂的总交换容量（或称总容量）为  $4.6\text{—}4.9\text{me/g}$ 。例如， $1\text{g}$  氢型阳离子交换剂能从  $0.1\text{mol/l}$  苛性钠溶液中吸收  $4.6\text{—}4.9\text{me}$  的钠离子，在动态条件下一般 KY-1 的工作交换容量比总交换容量低得多，若使  $1\text{l}$  溶胀好的氢型阳离子交换剂与  $1.75\text{mmol/l}$  氯化钙溶液接触至有吸附离子穿过为止（当滤液内有痕量的钙和镁离子时），则其工作交换容量为  $450\text{me/l}$ 。KY-1 有这些不同交换容量，是由于在中性介质的条件下只有活性磺酸基才能参与离子交换反应。在动态条件下（溶液滤经用 KY-1 充实的圆柱至有吸附离子穿过为止），阳离子交换剂总共只有  $60\text{—}70\%$  被利用。

KY-1 阳离子交换剂对水溶液是化学稳定的，但对碱和氧化剂，特别在高温时，就不够稳定。它的机械强度极高，在动态条件下工作时能良好地忍受流体动力的冲击。KY-1 树脂在水和电解质的水溶液中能溶胀： $1\text{g}$  干树脂投于水中在溶胀状态下的体积有  $2.5\text{—}3.1\text{ml}$ ，而其在干燥状态下的散重只有  $0.6\text{g/ml}$ 。

KY-1 阳离子交换剂的特点有：除了能吸附金属阳离子外，还能很好地吸附有机物（染料和有机胶体、氨基酸等等）的阳离子。所以这种阳离子交换剂除用于软化水外，还在制取多元醇时用它来提纯糖汁和水解液。