

离子交换应用技术

王 方 编译

北京科学技术出版社

编 译 说 明

离子交换应用技术是近几十年内蓬勃发展起来的一门年青科学,已广泛地渗透于国民经济的各个部门中。在水处理、电力工业、金属冶炼、糖类精制、食品加工、化学及生物药剂的提纯制备、化工生产、分析化学、环境保护、医药卫生及科研探索等领域常采用离子交换技术来增加新品种、提高产品质量、改革工艺、简化流程、降低成本和改善劳动条件等。近代生产和科学研究的迫切需要,又大大加速了对离子交换过程理论和应用的研究。

我国自解放后开始进行离子交换树脂的试制工作,近年来,已发展到有近 60 个厂家生产、产量约数万立方米的规模,应用技术的发展也很快,为促进此项技术的进展,我国经常召开离子交换及其应用方面的学术会议,并有专刊——“离子交换与吸附”杂志出版。

本书是根据苏联近代在离子交换应用技术研究领域内的代表性著作编译的。目的是使广大读者了解离子交换剂合成和应用的现状,对离子交换过程的理论及各种不同研究领域内的应用有概括的了解。就现代离子交换技术研究领域的深度和广度而言,一个人很难深入、全面、熟悉地了解这项技术,甚至想了解其中某一支,也会感到有很大的困难。鉴于上述实际情况,编译了这本书,使读者对于离子交换应用技术有一概括的了解。这对于每一个与离子交换应用技术有关的科研工作者、工程技术人员、医务人员及学生是相当重要的,也会给利用离子交换的一些基本技术和方法来解决工作中的实际问题带来很大的方便。

本书的特点是偏重于实际应用,但对离子交换的基本理论也作了概括的介绍。

本书主要取材于苏联著名学者契穆托夫(К. В. Чмутов)编辑的“离子交换及其应用”一书,为了更充分地反映出近年来在离子交换应用技术方面的进展,填补原著在某些方面论述的不足,编译者特选译阿希罗夫(А. Аширов)专著“废水、废液和废气的离子交换法净化处理”(Л.: Химия, 1983)一书中部分章节和勃列斯列尔(С. Е. Бреслер)著“离子交换和电子交换树脂的合成及其应用”(Успехи Химии, No 8, 1960, 993~1010)论文分别作为本书的第六章和第九章。另外,还译录了阿希罗夫专著的全部附录,并列出国产离子交换剂(膜)及离子交换设备性能的有关附表,供读者参考。

在本书编译和出版过程中,曾得到南开大学钱庭宝教授的鼓励和支持,还得到沈阳有机化工厂、南京树脂厂、上海树脂厂、杭州争光化工厂、浙江临安有机化工厂和环保化工厂、浙江平湖树脂厂、哈尔滨化工十一厂、山东张店化工厂、丹东化工三厂、华东化工学院金山联营树脂化工厂、中国伟都涂料有限公司江都树脂厂、江都特种树脂厂、江都第五化工厂、鹤壁树脂厂、石家庄树脂厂、江阴有机化工厂、南开大学化工厂、武

进嘉泽树脂厂、华北制药厂淀粉分厂、济宁抗生素厂树脂分厂、上海化工厂、机械电子工业部第十二研究所南极新技术开发公司、湖州水处理设备厂、鞍山软水设备厂、北京化工厂化工设备分厂、北京丰台锅炉辅机厂、宜兴市芳庄水处理设备厂、北京东光水处理设备厂、北京京苑软化水设备厂、湖州市织里塑料电器厂、北京德贸有机玻璃厂、北京朝阳区水处理设备厂、北京化工三厂蓝海水处理设备分厂、通化市水处理设备厂等单位的支持，在此一并致谢。

由于编译者水平所限，译文中的不妥之处在所难免，希望读者批评指正。

编译者于清华园

1988.2

绪 论

从梅 (Way) 发现土壤中的离子交换过程至今已百余年。在这些年代里, 对土壤中离子交换过程的研究得到了迅速发展, 不仅大大扩大了我们的对于有效地参与植物生机的元素数的概念, 而且详细地了解了离子交换过程本身的各方面特性。在此, 应该特别注意格德鲁伊茨 (К. К. Гедройц) 的工作, 他多年来一直从事于离子交换本身的研究, 从而认为离子交换过程是土壤吸收能力学说的基础。在阿累尼乌斯 (S. Arrhenius) 的电离理论出现以后, 人们对离子交换过程的兴趣又更为迅速的增长, 这种理论使得人们可以按照一种新的观念来理解化学过程和物理化学过程的特点, 首先是在水溶液中进行的过程, 其次是在这些与非水溶剂有关的特殊物系中进行的过程, 其中包括明确了均相溶液中的化学平衡, 除了一系列其它因素以外, 主要取决于参与反应的物质的离解度。如果以前认为只有从反应域内除去反应产物中的一种 (形成气态产物或沉淀) 才能保证反应进行到底的话, 那么中和反应、强酸从弱酸盐中置换出弱酸的反应和络合反应在均相溶液中之所以能进行到底, 从电离理论的概念来看都是可以理解的, 这是由于从反应域内除去了相应的离子的缘故。同样也可以理解这样一类的许多反应是不能实现的, 即反应的最初产物和最终产物都是强电解质 (如硝酸钠和氯化钾之间的交换反应)。同时, 这类置换反应在化学工艺过程和许多其它研究领域内均起极重要的作用。只要提出这样一个例子就足以说明问题了, 如硫酸与氯化钠起反应就可比较简单地由硫酸制成盐酸 (因氯化氢较易挥发); 但在溶液中, 盐酸与硫酸钠起反应, 由盐酸制取硫酸的逆反应就不能实现 (因盐酸和硫酸的离解常数很接近)。

但是, 看来, 强电解质的离子交换反应还有可能进行到底。若离子交换过程不是在均相介质中而是在异相介质中进行, 也就是在将能离子交换的物质——离子交换剂——构成的固相加入溶液中的情况下进行, 那么这种可能性就能实现。此外, 在一定程度上, 这与因反应产物之一生成沉淀析出而引起的平衡移动相类似, 离子中有一种离子被固相“吸收”, 有时确实能保证过程向所希望的方向顺利进行。采用这样一些工作作为例证来说明上述加入能进行离子交换的固相与沉淀生成作用之间的类似现象是很恰当的。例如, 这些工作中曾指出: 观察到硫酸锶甚至硫酸钡的沉淀, 在许多现代的高质量离子交换剂存在时产生溶解的现象, 也就是发生相应的阳离子由沉淀转向离子交换剂的现象。

异相物系中, 离子交换平衡移动的可能方向的确定, 给工程技术和科学研究方面利用离子交换过程开辟了广阔的远景。这种利用离子交换过程的工作是从水的软化开始, 也就是在异相介质中除去钙、镁离子是靠它们“被吸收”, 或更确切地说, 是靠它们与当量的钠相交换而达到的。从此时起, 离子交换剂在各种极不相同的科学和技术方面 (象从水的软化到核分裂产品和制药工业产品的研究等方面) 的应用工作获得更为迅速地扩大。此外, 在对离子交换剂, 无论是阳离子交换剂 (能交换阳离子的离子交换剂) 或是阴离子交换剂 (能交换阴离子的离子交换剂) 的研究和合成方面, 以及在异

相介质中离子交换过程的理论解释方面,都进行了广泛地研究。这方面的工作相互交叉,错综复杂,很难或也许不可能按年、月次序来阐明其中的主要工作。所以一般通用的是对主要工作作十分合理的、历史性的陈述,本书也采用这种方法。书中依次叙述离子交换剂的合成和性质问题,叙述异相离子交换过程的理论及其在分析化学、无机工艺学及复杂有机化合物(主要是有生物化学和药物方面的有机化合物)制造工艺过程方面,在水处理及其它工业部门方面,以及最后在医药方面的应用。

由于土壤学家的研究,发现了土壤具有高交换(吸收)能力的无机组分和有机组分。其中包括粘土质矿石(斑脱土、阿斯坎石、海绿石等)具有比较高的交换容量。所以在最初进行水软化工作时正是使用这种矿石,而且至今多半仍使用的这类天然矿石。

但是想要改善水处理(象从软化转变为脱盐,提高脱盐程度和改善技术经济指标等)以及扩大离子交换过程的应用范围,首先要大大地改善离子交换剂的质量。由于许多国家,首先是苏联、美国和德国,高分子化合物方面专家的积极努力,掌握了工业规模生产多种类型有机合成阳、阴离子交换剂的方法。这些离子交换剂在原料的成分、合成方法和离子化基团方面是各不相同的。在苏联全苏热工研究所(ВТИ)、莫斯科门捷列夫化工学院(МХТИ им. Д. И. Менделеев, 主要是高分子化合物教研组和塑料教研组)、弗伦泽塑料科学研究所(НИИЦМ им. М. В. Фрунзе)、国家应用化学研究所(ГИПХ)、全苏给水、排水、水工构筑物与工程水文地质科学研究所(ВОДГЕО)等单位,在拟制新牌号离子交换吸附剂方面的工作是很有成效的。由于离子交换剂——合成树脂——在进行离子交换过程中有极特殊的意义,所以把特罗斯强斯卡娅(Е. Б. Тросянская)的文章放在本书的开头来讨论,此文中提出了关于各种不同牌号阳、阴离子交换剂的合成、它们的性质及比较评定方面的详尽知识。离子交换剂的比较评定法对解决某种实际问题和正确选择离子交换剂来说具有很重大的意义。离子交换剂的正确选择,要根据所掌握的离子交换剂各种性能,其中包括离子交换剂在各种不同酸性介质中的交换容量、由其各离子化基团的本性和相互位置所决定的选择性,以及吸附剂的溶胀度、它们的化学稳定性(特别是在高温下)和机械强度等等。

除了合成新型离子交换剂外,由于离子交换剂应用范围的扩大也使其应用方法得到不断改进。就连从静态法到动态法(即使原溶液以一种方向通过吸附剂层的方法)这样极简单的转变都使得可以定量地除去原溶液中的离子,因为此时用彻底清除溶液流中的反应产物方式来加速离子向固相转移,而促使平衡产生移动所致。所以,水的离子交换软化和脱盐处理、回收废水中的贵重废物等过程正是在动态条件下进行的。本书中有阿杰利(И. Б. Алель)和德米特里也夫(С. А. Дмитриев)合著的文章来叙述这种过程在工业上应用时的原理和工程技术问题,其中还列举了一些用离子交换法解决工程技术实际问题的例子。

简单的动态离子交换法,在分析化学上也得到广泛的应用,这种方法可以简化许多重要数值的测定,如天然水溶液中总含盐量的测定,还可以进行带异号电荷离子的简单分离。但是兼有色谱法的离子交换过程(所谓离子交换色谱法)有极大的发展前途,由于无数个吸附—解吸单元的存在,使得这种方法可以保证混合物的定量分离,就连象氨基酸、抗生素、稀土元素以至于同位素这样性质近似的组分,亦都能做到定量分离。这

类巧妙的分离过程，在大多数情况下都是极有用的。在分析化学上，混合物的定量色谱预分离，使得可以用简单而普通的化学或物理化学的方法来确定各组分的含量。本书中有关离子交换过程在分析化学上的应用问题，在谢尼亚文（М. М. Сенявин）的文章中讨论，这篇文章基本上阐明有关门捷列夫周期系同类各元素混合物色谱分离方面的工作，这种处理办法虽有明显的局限性，但是它不仅提供了所有众多的各类工作中选出要阐明的工作的明显标准，而且叙述由各种性质最接近成分所组成的混合物的分离，这使读者可以评定任何具体混合物色谱分离的可能性及其发展前景。

混合物的定量色谱分离不仅是色谱实验的目的，而且使色谱法的分析应用和制剂应用相互接近，因而使谢尼亚文有理由在文中简要地述及用离子交换法和离子交换色谱法制取一系列稀有金属的问题。但是近年来离子交换过程应用的范围也大大地扩大了，特别是已占领了有机化学的阵地。目前用色谱法分离的不仅是简单的能离解的有机化合物（如羧酸等）的混合物，而且更主要的是生物碱、氨基酸等的复杂混合物。本书在阐明这个问题时有萨姆索诺夫（Г. В. Самсонов）的文章，文中包含有关于有机物大分子离子交换特性方面的丰富资料，并在颇大程度上阐明了在离子交换分离各种个别纯态抗生素方面的现代研究，其中有许多是属于萨姆索诺夫本人的研究。

现代合成离子交换剂虽有较高的容量，远远高于天然无机吸附剂的容量，但是在许多情况下对它们的利用似乎也是不太合理的，例如，当进行高含盐量水如海水的脱盐处理时，由于阳、阴离子交换剂的容量很快地耗损，以致所获得的纯水的体积几乎等于洗塔所消耗的酸和水的体积。在这种情况下，使用具有电渗析作用的离子交换膜则是合理的。此时阳、阴离子交换膜在理想情况下分别对阴、阳离子是完全不可渗透的，因此当各种离子根据它们在恒定电场中的迁移率移动时，在没有对离子交换剂作任何再生操作下可很有效地制取脱盐水、浓缩溶液或清除溶液中的杂质如放射性物质。在本书中，由克利亚奇科（В. А. Клячко）的文章来讨论这个重要而有趣的问题，文中对离子交换膜性质和应用方面工作实际作了一个全面的概述，至于离子交换膜的合成问题则已在特罗斯强斯卡娅的文章中讨论过了。

对于离子交换作用进行详细而多方面的研究早已作出：不仅在植物根系方面（如同土壤学中所指出那样），而且在动物和人类方面，一系列生机过程都呈现离子交换作用的结论。况且，近年来曾确定，在许多情况下，人们患病是因机体中离子交换平衡移动所致。由此产生了关于离子交换剂能曾作为药剂来应用的想法。广义而言，能否利用离子交换剂淡化或净化过的水作为饮用水的问题和血液靠离子交换除去钙而储存问题等等也可以包括在这个范围之内。但是，本书中“离子交换树脂在医学上的应用”一文的作者德米特里也夫和阿杰利，他们大体上只限于阐明有关离子交换树脂对动物和人类机体直接影响方面工作的问题，以及阐明临床应用离子交换树脂来进行胃液的分析 and 医治胃液酸度过高病人及机体中钾与钠比例改变所引起的失调现象等等的某些结果方面的问题。可以相信，这篇文章虽然没有满足全面而详细阐明这方面问题的要求，但是也将会引起大体上想了解离子交换过程应用的读者以极大的兴趣来阅读，同样也会促使医务工作者对这种新的有发展前途的医疗方法加以注意。

上面已经提到过，对离子交换剂的合成及其应用方面的研究，不仅在历史上彼此紧

密地结合在一起，而且这也促进了在离子交换过程理论方面的研究。由于一切新发现事实的内容都非常丰富，所以这方面的理论至今在一定程度上还落后于实践，理论还不可能预定过程进行的最适宜条件，或者很快而足够精确地计算出某些实验的结果。虽然如此，在大大改进的吸附理论基础上建立起来的离子交换理论，仍然可以解释许多欲研究过程的某些重要特性。所以在本书中安排了一篇谢尼亚文的短文，该文没有对现代理论概念作严格的定量说明，但却帮助工程师、化学家、医生等广大读者认清所完成的或所观察的实验中的主要参数。

由此可见，本书目的在于阐明异相介质中离子交换过程的一切主要研究及其应用，本书应是离子交换应用技术方面内容完整、编排得当的基本教程。

目 录

编译说明

绪 论	I
第一章 离子交换树脂 (离子交换剂)	1
§1-1 离子交换吸附剂的分类法	2
一、无机离子交换吸附剂 (4); 二、有机离子交换吸附剂 (6)	
§1-2 对离子交换剂的一般要求	8
一、离子交换剂的处理 (10); 二、测定离子交换剂性能的试验方法 (11); 三、离子交换剂的电子交换性质 (16)	
§1-3 阳离子交换树脂	16
一、含磺基的阳离子交换树脂 (17); 二、含羧基的阳离子交换树脂 (24); 三、含苯氧基的阳离子交换树脂 (29); 四、含苯膦酸基的阳离子交换树脂 (31); 五、含硒酸基的阳离子交换树脂 (31); 六、含巯基的阳离子交换树脂 (32); 七、含磷酸基的阳离子交换树脂 (32); 八、含亚砷酸基和砷酸基的阳离子交换剂 (35); 九、含羧基和羟苯基的阳离子交换剂 (37); 十、含磺基和羟苯基的阳离子交换树脂 (38); 十一、含磺基和羧基的阳离子交换树脂 (43)	
§1-4 阴离子交换树脂	45
§1-5 络合离子交换剂	50
§1-6 离子交换剂的还原特性	52
§1-7 膜状吸附剂的制造	54
第二章 离子交换法和离子交换色谱法的理论基础	58
§2-1 离子交换静力学	59
§2-2 离子交换动力学	69
§2-3 离子交换动态学	75
§2-4 离子交换色谱法	81
§2-5 对选择最适宜的离子交换实验条件的某些看法	86
第三章 离子交换法和离子交换色谱法在分析化学和无机物工艺学中的应用	90
§3-1 静态法	90
§3-2 动态法	91
§3-3 离子交换色谱法	96
一、门捷列夫周期系的第一类 (97); 二、门捷列夫周期系的第二类 (107); 三、门捷列夫周期系的第三类 (113); 四、稀土元素类 (116); 五、门捷列夫周期系的第四类 (132); 六、门捷列夫周期系的第五类 (140); 七、门捷列夫周期系的第六类 (145); 八、门捷列夫周期系的第七类 (151); 九、门捷列夫周期系的第八类 (153)	
第四章 有机化合物离子吸附法	159
一、对离子吸附的选择性 (159); 二、强溶胀离子交换剂上的离子吸附法及离子交	

换筛法 (159)	
§4-1 多电荷大型离子吸附法	161
一、强溶胀离子交换剂的离子交换等温线 (162); 二、离子吸附选择性是离子交换剂溶胀度的函数 (165); 三、离子的吸附选择性与溶液中离子浓度的关系 (167); 四、有机物离子的吸附选择性及其化学结构 (168); 五、溶剂性质对离子吸附选择性的影响 (169)	
§4-2 偶极离子吸附法	169
氢型羧基树脂对离子的吸附 (173)	
§4-3 离子交换吸附动态学	175
一、洗脱色谱法 (175); 二、排代色谱法和离子区带清晰边界的形成 (177)	
第五章 离子交换剂在工业上的应用	185
§5-1 离子交换法在水处理过程中的应用	185
一、Na 型阳离子交换软水法 (186); 二、H—Na 型阳离子交换软水法 (188); 三、水中铁和锰的清除 (189); 四、水的彻底脱盐法 (191); 五、离子交换剂在净化饮用水方面的应用 (195)	
§5-2 离子交换剂在提取和浓缩少量金属方面的应用	197
一、银、金和铂组金属的提取 (198); 二、铜的提取 (201); 三、能生成阴离子的金属(铬、钼、钒、钨、锡、锑)的提取 (202); 四、镍和钴的提取 (203)	
§5-3 离子交换法在食品工业上的应用	204
一、制糖工业 (204); 二、水解工业 (206); 三、酵母工业 (206)	
第六章 废水、废液和废气的离子交换法净化处理	208
§6-1 生活污水和城市污水的净化	208
一、清除生物源化合物 (208); 二、用离子交换软水设备净化城市污水 (212); 三、生活污水的脱盐处理 (216)	
§6-2 工业废水和废液的净化	220
一、排放废水和地表废水的净化 (220); 二、循环给水系统补充水的净化 (230); 三、矿坑水和洗涤水的净化 (231); 四、凝结水净化 (242); 五、清除废水中放射性污染物的净化 (247)	
§6-3 废气净化	251
一、用粒状离子交换剂进行气体净化(251); 二、用离子交换纤维进行气体净化 (255)	
第七章 离子交换膜	258
§7-1 离子交换膜及其性质	258
§7-2 离子交换膜的制造	263
§7-3 离子交换膜的应用	264
一、水的脱盐、淡化和软化 (264); 二、溶液提纯和有机盐类的分离 (267); 三、有机酸的分离 (270); 四、浸渍液中酸的再生 (271); 五、离子交换膜在其它各种科学和工程技术领域内的应用 (272)	
第八章 离子交换剂在医学上的应用	274
§8-1 对树脂毒性的研究	275
§8-2 治疗胃及十二指肠溃疡的试验	277
§8-3 利用阳离子交换剂作为阻凝剂	280

§8-4	机体中毒物的去除	280
§8-5	胃液 pH 值的测定	282
§8-6	治疗高血压的试验	283
第九章	离子交换和电子交换树脂的合成及其应用	284
§9-1	离子交换法和色谱法	285
§9-2	制造无机离子分离用离子交换剂	287
§9-3	有机物提纯问题	295
§9-4	利用聚合树脂进行化学反应	297
附 录		301
附表一	苏联产离子交换剂(膜)性能表	302
附表 1	强酸性阳离子交换剂的物理化学性质	303
附表 2	磷酸阳离子交换剂的物理化学性质	303
附表 3	弱酸性阳离子交换剂的物理化学性质	304
附表 4	强碱性阴离子交换剂的物理化学性质	304
附表 5	各种牌号弱碱性阴离子交换剂的物理化学指标	305
附表 6	阳离子交换剂的使用特性	305
附表 7	阴离子交换剂的使用特性	306
附表 8	聚两性电解质的物理化学性能	307
附表 9	粉末状合成有机离子交换剂的性质	308
附表10	合成离子交换纤维 ВИОН 的性质	308
附表11	离子交换纤维 ВИНО 制成的非织品针孔布的性质	309
附表12	异相离子交换膜的性质	309
附表13	异相膜的密度和水分	310
附表14	0.1 mol/l 电解质溶液中异相膜的电导率 (10^5 S/m)	310
附表15	均相离子交换膜 МК-100 和 МА-100 在电解质溶液中的电化学活性	310
附表二	我国某些厂离子交换树脂(膜)产品性能表	311
附表 1	沈阳有机化工厂离子交换树脂主要产品性能表	312
附表 2	南京树脂厂离子交换树脂主要产品性能表	314
附表 3	上海树脂厂离子交换树脂产品性能表	316
附表 4	杭州争光化工厂离子交换树脂产品性能表	319
附表 5	临安有机化工厂离子交换树脂主要产品性能表	321
附表 6	平湖树脂厂离子交换树脂主要产品性能表	322
附表 7	临安环保化工厂离子交换树脂主要产品性能表	322
附表 8	山东张店化工厂离子交换树脂产品性能表	323
附表 9	哈尔滨化工十一厂离子交换树脂主要性能表	325
附表10	江阴有机化工厂离子交换树脂产品性能表	325
附表11	丹东化工三厂离子交换树脂产品性能表	326
附表12	武进嘉泽树脂厂离子交换树脂产品性能表	327
附表13	鹤壁树脂厂离子交换树脂产品性能表	328
附表14	华东化工学院金山联营树脂化工厂离子交换树脂产品性能表	329
附表15	中国伟都涂料有限公司江都树脂厂离子交换树脂产品性能表	330

附表16	江都特种树脂厂离子交换树脂产品性能表.....	330
附表17	江都第五化工厂离子交换树脂产品性能表.....	330
附表18	西安电力树脂厂离子交换树脂主要产品性能表.....	331
附表19	南开大学化工厂离子交换树脂产品性能表.....	332
附表20	石家庄有机化工厂离子交换树脂主要产品性能表.....	333
附表21	济宁抗生素厂树脂分厂离子交换树脂产品性能表.....	334
附表22	华北制药厂淀粉分厂离子交换树脂产品性能表.....	335
附表23	上海化工厂异相离子交换膜性能表.....	335
附表24	临安有机化工厂异相离子交换膜性能表.....	335
附表三	我国某些厂离子交换设备性能表.....	336
附表 1	鞍山软水设备厂离子交换器性能表.....	337
附表 2	北京市丰台锅炉辅机厂钠离子交换器性能表.....	338
附表 3	宜兴市芳庄水处理设备厂离子交换设备性能表.....	339
附表 4	湖州水处理设备厂电渗析器及离子交换柱性能表.....	340
附表 5	北京化工厂化工设备分厂电渗析器及纯水装置性能表.....	341
附表 6	机械电子工业部第十二研究所南极新技术开发公司氧化还原树脂除氧技术 参数表.....	341
附表 7	北京市东光水处理设备厂电渗析器和电导率仪性能表.....	342
附表 8	湖州市织里塑料电器厂电渗析器和阴离子扩散渗析器性能表.....	343
附表 9	北京德贸有机玻璃厂离子交换纯水装置及软水器性能表.....	344
附表10	北京市京苑软化水设备厂钠离子交换器性能表.....	345
附表11	北京市朝阳区水处理设备厂离子交换软水装置和纯水装置性能表.....	346
附表12	通化市水处理设备厂电渗析器和全自动钠离子交换器性能表.....	347
附表13	北京化工三厂蓝海水处理设备分厂电渗析器、钠离子交换器和组合软水装 置性能表.....	349

第一章 离子交换树脂（离子交换剂）

特罗斯強斯卡娅

离子交换过程在吸附技术内应用的可能性受对于吸附物和吸附剂所提出的一定要求的限制。吸附物应在溶液内，也就是处于离解状态。吸附剂应是一种不溶固体，其结构中含有能进行离子交换反应的离子化基团。

为进行阳离子交换，吸附剂在其结构中应含有酸性基团，这种基团的氢离子易与溶液中电解质的阳离子进行交换（这称为阳离子交换吸附剂或阳离子交换剂）。

在阴离子吸附的情况下，吸附剂在其结构中应含有碱性基团，即这种基团的羟离子应与溶液中电解质的阴离子进行交换（这称为阴离子交换吸附剂或阴离子交换剂）。

离子交换吸附属于高分子化合物类，其大分子系网状或立体结构，且多半是无定形物。这些大分子的各个原子彼此以共价键结合。离子交换剂大分子结构内的各个链节可以按不同的方式相互连接：或是不能加以调整变形的不定的无规律的连接——即所谓“立体的”或“三度的”大分子结构，或是与疏密程度不同的网格相类似的有规律的连接——网状大分子结构。这都使这类高分子化合物结构的研究遇到很大的困难。

绝大多数离子交换吸附剂都有立体或网状结构，因而不溶，这在某种程度上违反了通常关于电解质及其相互间离子交换过程的概念。可溶于水的酸和碱的离解会使氢离子浓度发生变化。离子交换吸附剂也含有酸性或碱性的基团，但把它们浸入纯水内，不能使纯水中的氢离子浓度发生变化。离子交换剂的这种反常行为使得在当时就产生了对离子交换过程的各种不同解释，但佩斯科夫（Н. П. Песков）的观点得到了公认，他早在 1932 年就发表了这样的观点：“对许多硅酸盐（如人造沸石）来说，以下这样方式的交换吸附作用已被充分证明了：即它们从溶液中吸收阳离子，而又把其分子中的另一种离子给予溶液。在此，我们必须作这样的设想：硅酸盐本身是电解质，其中阳离子能多少移动一些，而阴离子是不能移动的惰性离子，好象是硅酸盐分子的“骨架”。

再晚一些，由沃兹涅先斯基（С. А. Вознесенский）对离子交换吸附剂发表了与上述相类似的观点：“把沸石和人造沸石，可以看作是固态电解质。可以说，其阴离子是固相“骨架”，而阳离子则是游动地分配在这种“骨架”中。

尼科利斯基（Б. П. Никольский）研究了玻璃电极上进行的这类过程后曾得出结论：玻璃电极也可看作是离子交换剂。当玻璃电极与水介质接触时，它就参与了离解过程，因而在玻璃—溶液的界面上形成了双电层，其中就进行着离子交换过程。

普罗霍罗夫（Ф. Г. Прохоров）和杨科夫斯基（К. А. Янковский）发展了佩斯科夫把离子交换吸附剂看作是不溶电解质的观念，发展了尼科利斯基把玻璃电极作用机理看作是双电层形成结果的观念，提出如下的阳离子交换吸附作用的定义：

“阳离子交换剂是一种按其阳离子一般性质结合起来的特殊盐类或酸类，其阴离子

则以多价为特征，具有笨重的结构，实际上丧失了游动性。但是，离子交换剂成分中的游动阳离子，除受静电引力作用外，不受其他因素的影响，它们分离在某一限定范围内的溶剂中，因而在吸附剂的周围形成了离子气氛，离子气氛中的阳离子与吸附剂阴离子之间的静电内聚力是不等价的，所以离子交换过程是一个多级反应”。

鲍曼 (W. Bauman)、格雷戈尔 (Gregor) 和布雷格曼 (Bregman) 等作者的研究指出，高分子不溶化合物成分中的酸性和碱性基团，若是作为一个结构单位进入不溶于水介质内的物质中，则它们的原有电化学性质不会改变。氢离子和羟基能在吸附剂相内自由扩散。这种不可溶电解质的其余所有部分，也就是它的各个原子和原子团，它们彼此以共价链连接成巨大的阴离子（阳离子交换剂的情况下）或阳离子（阴离子交换剂的情况下）而丧失了游动性。由此可见，离子交换过程可以看作是两种电解质的相互作用，其中之一（吸附剂）含有实际上不能游动的阴离子的（或阳离子的）复合体。

离子交换吸附剂与低分子酸、盐和碱的区别仅在于离子化基团电离结果形成的氢离子或羟基不能向溶液自由扩散，因为它们处在不能游动的阴离子（或阳离子）基团的静电引力作用下。离子交换过程由这样四个作用组成：①已溶电解质的离子向吸附剂颗粒表面的扩散作用；②已溶电解质的离子在吸附剂内的扩散作用；③吸附剂游动离子脱离吸附剂阴离子（或阳离子）复合体作用范围的取代作用；④从吸附剂相中取代出的游动离子向溶液的扩散作用。

既然离子交换吸附作用是介于可溶和不可溶电解质之间的过程，那么，它的动态特性在很大程度上使扩散现象复杂化，可是静态特性却完全遵守化学热力学的普遍定律。

§ 1-1 离子交换吸附剂的分类法

离子交换剂内的离子化基团是其主要的特性指标。应该认为这个指标就是这些吸附剂的分类基础。根据这种分类法，可把所有的离子交换吸附剂分成两类：

- 1) 本身结构中含有酸性基团的离子交换吸附剂——阳离子交换剂（不可溶的酸）。
- 2) 本身结构中含有碱性基团的离子交换吸附剂——阴离子交换剂（不可溶的碱）。

离子交换剂虽划分为酸和碱两类，但仍有中间形式的两性电解质存在的可能，它的离子化基团能根据介质 pH 值而呈酸性或碱性。另外，还有制造出同时含有酸性和碱性基团的混合式离子交换吸附剂（两性离子交换吸附剂）的可能。这种混合式离子交换吸附剂依介质 pH 值而呈现酸性离子、两性离子或碱性离子的性质。

离子交换吸附剂的许多性质都由其成分确定，即取决于跟离子交换基团系结在一起的主要“骨架”的成分。如果把这个指标作为分类基础，则离子交换吸附剂应分成①无机离子交换吸附剂；②有机离子交换吸附剂。

属于无机离子交换吸附剂的有：多数的铝硅酸盐、硅酸盐、氢氧化铝、磷酸铝等物质。

有机离子交换吸附剂或是煤或木质素经化学处理的产品，或是用合成法制得的含离子化基团的高分子有机化合物——离子交换树脂或离子交换剂。根据这种合成树脂的方

法就可能制得形形色色的一系列离子交换吸附剂。各种离子交换树脂，无论是按大分子主要“骨架”的结构来说，还是按与这种大分子连接的离子化基团的型式来说，都是不同的。

阳离子交换树脂中得到最普遍推广的有这样两类：酚和甲醛的缩聚产物——**酚醛阳离子交换剂**和由苯乙烯与各种二烯共聚而得的聚合物——**聚苯乙烯阳离子交换剂**。酚醛和聚苯乙烯阳离子交换剂都可含有各种不同的离子化基团。

绝大多数的阴离子交换树脂是：胺与甲醛或 3-氯-1, 2-环氧丙烷的缩聚产物——**氨基甲醛阴离子交换剂**或**聚胺阴离子交换剂**和碱性基团连接在苯乙烯共聚物上的产物——**聚苯乙烯阴离子交换剂**。

还应该从每种离子交换吸附剂内部结构对被吸附离子的渗透性的观点来说明它们的特点。根据此，可把已知的某些离子交换吸附剂分成：①对被吸附离子不可渗透的吸附剂；②对被吸附离子可渗透的吸附剂。

在第一种情况下离子交换过程仅在吸附剂——溶液界面上进行，而吸附作用的最终效果取决于离子化基团的特性、吸附剂的孔隙度和颗粒大小。对可渗透的离子交换吸附剂来说，可作为特征的是所有的离子化基团都参与离子交换过程而与它们在大分子结构中的位置无关。吸附作用的最终效果与吸附剂的孔隙度和颗粒大小无关。离子交换动力学在相当大的程度上由在离子交换吸附剂相内离子扩散速度来确定。

有机阳(或阴)离子交换剂可分为下列两类：

- 1) 具有同型离子化基团的阳(或阴)离子交换剂——本身结构中含有同类酸性(或碱性)离子基团的离子交换剂；
- 2) 具有异型离子化基团的阳(或阴)离子交换剂本身结构中含有异类酸性(或碱性)离子化基团的离子交换剂。

目前已知的单官能阳离子交换树脂结构中含有下列酸性基团之一：①磺基；②磷酸基；③羧基；④硒酸基；⑤巯基；⑥羟苯基；⑦苯膦基；⑧砷酸基。

具有异型离子基团的各种各样阳离子交换树脂中，最普遍的离子化基团的组合方式有：①磺基和羟苯基；②磺基和羧基；③磷酸基和羟苯基；④砷酸基和羟苯基；⑤羧基和羟苯基。

具有同型离子化基团的阴离子交换树脂含有下列离子化基团之一：①季铵碱；②叔胺；③仲胺；④伯胺；⑤季鎓碱。

具有异型离子化基团的阴离子交换树脂以具有不同取代程度的氨基为特征。

离子交换树脂按其电离度大小分为：①强酸性的和②弱酸性的阳离子交换剂，以及①强碱性的和②弱碱性的阴离子交换剂。

强酸性阳离子交换剂能在中性和酸性介质中与溶于水的强酸盐进行离子交换反应。含磺酸和磷酸的阳离子交换剂就是这种离子交换剂。含羧基或羟苯基的弱酸性阳离子交换剂本身的氢离子只能在中性溶液内与弱酸盐的阳离子进行交换，且交换的完全程度随介质 pH 值的增大而增加。

强碱性阴离子交换剂能在中性甚至弱碱性的介质中与盐溶液进行交换反应，弱碱性的阴离子交换剂仅能在酸性介质中进行交换反应，且阴离子交换剂羟基与已溶的电解质

阴离子交换的完全程度随介质的酸度的增大而增加。

季铵碱或季铈碱是强碱性阴离子交换剂中的离子化基团，而伯、仲或叔胺是弱碱性阴离子交换剂中的离子化基团。

在离子交换树脂结构内离子交换基团会受到某些基团的影响，使它的电离度改变。例如，若酸性基团直接与苯环连接，则它的电离度增加了，可是胺的电离度在这种情况下却降低了；同一个苯环上具有两个或三个羟基，在相当大的程度上会使离子交换剂的电离度增加；同一个苯环上有羰基与氨基并列，会使后者的电离度明显地下降等等。

大多数无机吸附剂都是具有两性电解质性质的离子交换剂，它们的结构中都有铝或硅的氢氧化物基团（如硅铝酸盐吸附剂）存在。

混合机能的离子交换剂——两性离子交换剂，是由含有氨基和磺基，氨基和羧基，氨基和羟苯基的物质制成的。

按应采用某种离子交换吸附剂来解决研究课题的性质，又将离子交换剂分为：

- 1) 供从非电解质中除去电解质杂质用的离子交换剂；
- 2) 供从溶液中萃取电解质用的离子交换剂；
- 3) 供色谱法分离电解质混合物用的离子交换剂。

在许多情况下，同一种离子交换剂还能有上述三种机能，但对它们性质的评定将根据它们被利用的情况给予不同的评价。

一、无机离子交换吸附剂

对阳离子交换吸附作用来说，可采用下列无机物：①合成的无机物——起阳离子交换的氧化铝、碱性硅胶、人造沸石、磷酸铝；②天然的硅铝酸盐——漂白土、粘土、斑脱土、海绿石、沸石。

对阴离子交换吸附作用来说，可利用起阴离子交换的氧化铝或氢氧化铝。

绝大多数的无机吸附剂都是弱酸性阳离子交换剂或弱碱性阴离子交换剂。

天然无机吸附剂中最受人注意的有两种物质：沸石和海绿石。沸石是晶体结构的物质，一般化学成分为 Na_2O 、 CaO 、 Al_2O_3 、 $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。由于对许多大离子来说这种交换过程主要在沸石——溶液的分界面上进行，所以这就是这种吸附剂交换容量极其微小的原因。这种情况迫使人们采用细粒状的吸附剂，但这就很难进行液体的过滤。由于沸石在中性和酸性介质中的交换容量低，使它的应用仅限于实验室范围内。沸石的化学稳定性低，又使它的离子交换过程只能在窄小的 pH 值范围内进行。沸石明显的晶体结构，决定了它的颗粒对彼此大小不同的离子有不同渗透性。也就是说，它对小离子和大离子的渗透性绝然不同。利用沸石的这种性质来进行阳离子的选择性提取。

海绿石的使用较普遍，到目前为止，它仍被应用于某些软水装置中。

海绿石不同于沸石，它具有无定形结构，是由硅酸及其盐胶结而成的铝酸盐细末，颗粒大小在 0.5 mm 以下。

海绿砂带绿色，色度深浅由砂子中海绿石矿物含量多少而定。海绿石是用个别浸散的方法不均匀地分配在胶结剂中，所以海绿砂成分中，各个成分的含量会在下列范围内变化： K_2O ——3~12%； MgO ——1~6%； FeO 和 Fe_2O_3 ——3~24%； SiO_2 ——43

~58%。

这种胶结剂易溶于水成胶体溶液，并且衰变度由海绿石的化学成分而定。海绿石中钾或钠离子含量的增高使它在水中的溶胀度增大；而二价元素含量的增高使吸附剂的耐水性也就增大。在软化水时，只有钾离子能参与离子交换反应，它可与水中任何多价带正电荷的离子交换。耐水最好的海绿砂，钾离子含量最少，以致使它在离子交换过程中吸附能力降低了。

由于海绿石的颗粒很小（0.5~0.2 mm）和散重很大（1.5 g/ml），这就表示过滤阻力很大。增大颗粒是不容许的，因为海绿石只有微小的孔隙度，且离子交换主要是在外表面上进行的。海绿砂的吸附能力（以钙离子计）为1g 吸附剂吸附 2~5 mg。

合成无机物“硅胶”和“人造沸石”也被用作离子交换吸附剂。它与天然硅酸盐不同，合成无机吸附剂在水溶液中有相当大的溶胀度，这使参与离子交换过程的离子化基团的数量大大地增加了。

亚罗斯拉夫斯基（Н. Г. Ярославский）曾借红外区内的吸收光谱确定硅胶颗粒表面上有与主要“骨架”化学结合的羟基。西尼岑（П. Г. Синицын）曾进行了确定用硅胶从氯化钡的水溶液中吸附钡离子的数量与介质 pH 值的关系的研究。他曾得到了这两数之间的线性关系，即吸附量平缓上升的直线段在 pH 值从 4 到 8.8 范围内，吸附量的急转点和急剧上升段在 pH 值从 8.8 到 12 的范围内。这些观察完全符合帕拉莫诺娃（В. И. Парамонова）和玛捷娃（Е. А. Матерова）对各种介质 pH 值下用硅胶吸附钡离子的研究结果。西尼岑解释了上述结果，认为无论是在人造沸石内或是硅胶内，都含有 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 基团，它的酸性在碱性介质中才开始显示出来。

人造沸石在大多数情况下有如下成分： Na_2O 、 Al_2O_3 、 $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。1 mol 的氧化钠与 1 mol 的氧化铝相结合，而 SiO_2 的摩尔数（ n 值）是在 2 到 15 以上变动，氧化钠的百分含量为 4~20%，氧化铝为 7~30%，硅酸为 36~80%。

人造沸石的交换能力随着氧化钠和氧化铝含量的增加而增大，但交换能力不是成比例的增长，最初增长快一些，以后逐渐减慢。交换能力在氧化钠含量为 8~9% 时达最佳值，1 g 人造沸石能吸附 30 mg 钙离子，即比交换活性比较好的海绿砂提高了 5 倍。

人造沸石中的某些物质可溶解在软水中，而使铝和硅的化合物以胶体形式析出。这种分解随着氧化钠含量和水温的增高而加速。因此，工业用的人造沸石，其吸附能力（以钙离子计）只等于 10~15 mg/g。

人造沸石是由 2 体积的铝酸钠和 3 体积的硅酸钠、浓度各为 2% 的稀溶液混合而成。铝酸钠用金属铝溶解在 30% 的氢氧化钠溶液中的方法制得（取 10 g 金属铝溶解在 1 l 30% 的氢氧化钠溶液中）。把铝溶液和硅酸盐溶液混合，促使溶胶的生成，除去液相，将溶胶在常温下晾干，此后用水洗去多余的碱。

在实验室离子交换吸附实践中，还广泛地采用氧化铝作为吸附剂，这种氧化铝是氢氧化铝在 300~400℃ 下煅烧 1 h 或在 900~1000℃ 下煅烧 4~5 min 制得的。

在中性和酸性介质中吸附能力较低，离子化基团属同型，以及化学和机械稳定性均低，这些都限制了氧化铝、硅胶和人造沸石的广泛应用。

磷酸锆是一种具有强酸性离子化基团的合成无机离子交换吸附剂。吸附剂是由锆盐

溶液与磷酸混合制成，再把混合所形成的磷酸锆沉淀分离出来，并加以烘干。这种吸附剂甚至在 200℃ 下也不致使自己的离子交换性质改变。离子交换剂还明显地表现出对单电荷离子的选择性，这是极有价值的。如用磷酸锆能很容易地把铷离子和铯离子分开。

起阴离子交换的氧化铝是由硝酸与普通的氧化铝作用而成。

耐水的两性电解质，如氢氧化锆，为无机阴离子交换剂的利用开辟了广阔的前景。氢氧化锆是氯化锆是在氨水溶液中再结晶制成的。将沉淀在 300℃ 下加热烤干，并加以粉碎。氢氧化锆是具有网状结构的不可溶的聚合物，与氢氧化铝的结构相类似。它对酸、碱、氧化剂溶液具有很高的稳定性。氢氧化锆能在酸性溶液中参与同氯、溴等离子的离子交换反应，且它的吸附能力随介质酸性的增高而增加。在 pH 值大于 7 时，氢氧化锆可作为阳离子交换剂使用。

二、有机离子交换吸附剂

格德鲁伊茨曾对第一种有机离子交换吸附剂进行研究，他指出，含有羧基的不可溶的天然物质——腐殖酸盐，也可作为离子交换剂。腐殖酸盐是土壤“吸附复合体”的有机组成部分。根据现在的观点来看，腐殖酸盐是不溶于水的钙、镁腐殖酸盐。用盐酸溶液对腐殖酸盐进行处理，可使其中全部阳离子被氢离子所取代，也就是盐转变成了酸。人们又确定了，一切土壤，其吸附复合体中含有的阳离子（也包括氢离子在内）都能与电解质的任何阳离子（也包括氢离子在内）进行交换，且土壤吸附的阳离子当量数等于排往溶液内的阳离子当量数。格德鲁伊茨首先指出并论证了土壤吸附复合体中有可交换氢存在这一规律。

当时大多数土壤学家都曾否定了这种氢离子参与阳离子交换过程的可能性，认为土壤的离子交换仅与其中铝化合物的存在有关。这样，只有无机组成部分才能当作土壤的吸附复合体，腐殖酸盐的作用完全被“抹杀”了。以后，人们更详细地研究了腐殖酸的结构后确定了腐殖酸是含有羧基的高分子不溶物。这种基团的氢能参与离子交换反应，并且这种反应的效能会随着介质 pH 值的升高而增长。

在离子交换反应中，当介质 pH 值较低时，羧基的活性不够，硅铝酸盐复合体的机械强度又很低，且耐水性也较差，所有这一些都使得在实际上不能采用土壤作为吸附剂。吸附复合体最多（达 75%）的土壤的阳离子交换容量（以钙离子计）为 1 g 土壤吸附 15 mg。

为了寻找实用的有机离子交换剂，建议利用褐煤或粘结性煤的磺化产物，这是在制造有机阳离子交换吸附剂方面相当大的进步。煤的磺化是使它的结构富有附加的酸性基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。磺基中的氢，与酚基或羧基的氢不同，具有很高的离解度，这就提供了阳离子交换过程在强酸性（pH 值为 2）介质中进行的可能性，并大大地提高了吸附剂的交换能力，交换能力的数值随进入煤中磺基数目的增加而增大。

磺化煤的制造是：将煤粉碎到直径为 0.3~1.5 mm 的颗粒进行磺化处理。一般将煤末与 4 倍于煤末重量 20% 浓度的发烟硫酸混合，在 150~160℃ 下使反应进行 3~4 h。

磺化煤在潮湿状态下的散重等于 0.36~0.47 g/cm³，溶胀系数为 1.24~1.55，吸附容量（以从氯化钙溶液中吸附钙离子计）为 1 g 干磺化煤吸附 20~30 mg，或 1 l 湿