

〔美〕C. 卡尔蒙 H. 戈尔德 编著

污染控制中 的离子交换技术

Wuran
Kongzhi
Zhongde
Lizi
Jiaohuan
Jishu

原子能出版社

污染控制中的离子交换技术

〔美〕 C.卡尔蒙 H.戈尔德 编著

姜志新 田汝川 高平平 译
王茂林 向 华 秦忠宪

孙方玖 向 华 校

原子能出版社

Ion Exchange for Pollution Control

C. Calmon H. Goed

1979 by CRC Press Inc.

污染控制中的离子交换技术

[美]C.卡尔蒙 H.戈尔德 编著

姜志新 田汝川 高平平 译
王茂林 向 华 秦忠宪

孙方玖 向 华 校

责任编辑 汪忠明

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京昌平兴华印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ ·印张 19.875·字数 482千字

1989年9月北京第一版·1989年9月北京第一次印刷

印数1—1200

ISBN7-5022-0151-3

TQ·2 定价: 19.65元

内 容 简 介

本书共分六章：第一章简要介绍了离子交换法、离子交换剂、流程、设备和经济问题；第二章讨论了离子交换法如何从各种废液中去除重金属以及回收氨和硝酸盐；第三章介绍离子交换法在有机化学方面的应用，它涉及如何从亚硫酸溶液中回收碱，如何使木材纸浆废水脱色和高聚物吸附剂的应用；第四章论述离子交换法在厂、矿、核电站废水处理、市政污水处理、农业废水处理等方面的应用；第五章讨论带活性中心高聚物的应用，其中包括絮凝剂、脱水剂和分散剂；第六章介绍离子交换技术的最新进展，诸如特效离子交换剂、固定化酶、纤维素离子交换吸附剂等。本书内容丰富，实用性强。

本书可供从事化工、石油、纺织、造纸、冶金、食品、建筑、原子能等各行各业的科研、设计、生产的技术人员参考。

前 言

本书是关于水污染控制技术的专门学科丛书之一，是应用离子交换方法处理废水的综合性专著。

本书介绍了离子交换剂的实际应用，并通过深入阐述基本原理，为离子交换技术的开发提供理论基础。本书的所有著者都是在开发新型离子交换材料和促进离子交换技术方面做出过贡献的著名人物。

本书的诸章以及本丛书今后将陆续出版的各卷的目的是为设计工程师、环境规划工作者、工业界和政府管理部门的领导者提供一本参考手册，尤其是目前在实现水污染控制的关键时期，本书的问世就更为重要了。

R. 普罗伯*

于俄罗斯州克里夫兰市

1978年7月21日

* R. 普罗伯(Richard Prober)为水污染控制技术丛书的主编。——译者注

序

讨论离子交换技术的一般问题和诸如离子交换法在分析化学、有机化学和生物化学方面的应用等专题的书籍很多。这些著作虽然讨论了一些关于离子交换法应用于控制污染方面的问题，特别是关于去除有毒重金属、金属电镀液的净化和从电镀漂洗水中回收金属离子等问题，但是却没有对于离子交换技术这一课题作完整的论述。鉴于近年来人们重视污染的控制，而且离子交换技术在这方面的试验和应用已有所增长，因此出版一本有关这一课题的书籍是适时的。

本书的目的不在于罗列从一般著作中可以找到的所有关于离子交换的理论，不涉及文献中所提到的每种应用，也不给工程技术人员指出怎样才能在这一领域中成为“全能”专家的方法。本书的主要目的是向从事实际工作的工程技术人员指出离子交换法在污染控制方面的应用已达到了什么程度；如何开展实验室的试验工作；可能遇到的实际问题；熟悉离子交换技术方面的专家和机构；尤其重要的是着重介绍带活性中心的高聚物在废水处理方面所取得的新进展。

本书*共有六章，由美国、英国、澳大利亚、加拿大和波兰等国的工业界、学院界、科研界的研究人员、工程师所撰写：

第一章是概论，讨论离子交换法，离子交换剂、设备，流程和经济因素。

第二章介绍离子交换法在无机化学方面的应用，讨论如何从各种废水中去除重金属以及回收氨和硝酸盐。

第三章介绍离子交换法在有机化学方面的应用，它涉及如何从废亚硫酸溶液中回收碱，如何使木材纸浆废水脱色以及高聚物吸附剂的应用等。

第四章是论述离子交换法在其它各方面的应用，它包括厂、矿和核电站废水处理，城市污水处理，农业废水处理以及离子交换法用于实验室和分析方法的鉴定等。

第五章讨论带活性中心高聚物的应用，包括凝结剂，脱水剂，分散剂。

第六章介绍了离子交换技术的最新进展，它讨论了近十年来开发的离子交换方法和新型交换剂。

此外，本书还扩大了课题的范围，列入了高聚物聚电解质。我们认为，它是离子交换的发展，而且在废水处理领域中的应用将会与日俱增。

撰写本书各章的作者，在应用带活性中心高聚物于控制污染方面的贡献是众所周知的，感谢作者和他们所在机构对本书的支持，作者们经常是在业余时间来编写各章的。

* 为适合我国习惯和出版要求，本书的编目有所改动，与此有关内容略有修改，参考文献附在每节文章后面。——编辑注

我们希望本书的出版将对改善环境质量和节省我们日益枯竭的资源有所贡献。

C. 卡尔蒙

H. 戈尔德

于麻萨诸塞州坎布里奇

1978年8月

目 录

前言

序

第一章 概论	(1)
1. 离子交换法	(1)
2. 离子交换剂	(17)
3. 离子交换法的局限性和问题	(32)
4. 离子交换剂在硝酸溶液中的稳定性	(38)
5. 离子交换剂在电离辐射作用下的稳定性	(42)
6. 离子交换系统的类型	(52)
7. 设备、操作与设计	(62)
8. 离子交换系统的费用	(71)
9. 脱盐交换剂法处理微咸水和废水	(79)
10. 强化分离法	(87)
11. 热再生离子交换剂	(91)
12. 离子交换膜技术——电渗析法	(102)
第二章 无机应用	(112)
1. 金属离子的去除与回收	(112)
2. 金属表面精加工厂废液的处理	(120)
3. 从冷却塔排出物中去除和回收铬酸盐	(135)
4. 离子交换法除汞	(141)
5. 酸洗液中锌的回收	(146)
6. 贵金属的回收	(149)
7. 废水中氨和硝酸盐的去除	(151)
第三章 有机应用	(156)
1. 有机物的吸附	(156)
2. 从亚硫酸盐废液里回收碱	(164)
3. 木浆漂白污水的脱色	(169)
4. 用聚合吸附剂从废水里除去有机物	(173)
第四章 其他方面的应用	(180)
1. 核电站的水处理	(180)
2. 回收高浓度硫酸盐的灌溉污水以供电站冷却之用	(194)
3. 市政废水处理	(202)
4. 再生剂废物	(211)
5. 水作为离子交换过程中的淋洗剂	(215)
6. 离子交换法的实验室评价	(218)
7. 离子交换作为一种分析工具在治理污染中的应用	(225)

第五章 带活性中心聚合物的应用.....	(230)
1. 凝结剂与絮凝剂	(230)
2. 用聚合电解质进行污泥脱水	(239)
3. 聚合电解质分散剂	(244)
第六章 新进展	(252)
1. 特效离子交换剂	(252)
2. 固定化酶	(255)
3. 液体离子交换剂	(259)
4. 液膜法	(260)
5. 萃取用交换剂	(267)
6. 淀粉基产物用于去除重金属离子	(269)
7. 活性炭用于从水溶液中去除痕量金属	(281)
8. 纤维素离子交换吸附剂	(285)
9. 磁性微粒离子交换剂	(291)
10. 分子筛沸石在消除污染中的应用	(301)
附 录 单位换算表	(309)

第一章 概 论

1. 离子交换法*

I. 引 言

离子交换是一个单元操作过程, 在这个过程中, 通常涉及到溶液中的离子与不溶性聚合物(含有固定阴离子或阳离子)上的反离子之间的交换反应。如果所进行的过程是阳离子之间的交换反应, 那么所用的交换剂就是阳离子交换剂, 而固定在固体聚合物上的基团是阴离子性基团, 如 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 等。构成离子交换剂母体骨架的共聚合物, 有苯乙烯-二乙烯苯(DVB)、酚-甲醛、以及某些天然聚合物, 如煤等。

在用来进行阴离子交换反应的一些阴离子交换剂中, 其极性固定基团通常是一些胺类, 如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3\text{X}^-$ 。进行交换反应的反离子有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和一些有机阴离子如 CH_3COO^- 等。

虽然早在1850年Spence、Thompson^[1]与Way^[2]就发现了阳离子交换过程, 但是直到1950年Gans^[3]证实该过程可用于水的软化或从水中除去Fe、Mn时, 离子交换法才得到实际应用。离子交换法的应用系由于以下两个因素: 首先, Gans把离子交换法应用于很容易与杂质离子分离的稀溶液中, 而且用普通盐类就可以把所交换的离子置换下来, 使交换剂**再生; 其次, 新兴的电力工业要求锅炉供水不结垢, 这就需要离子交换法。同样, 铁路运输业与纺织工业由于日益向水质差的地区发展, 为了减少水质差造成的经济损失, 从而也需要离子交换法。例如, 纺织厂, 为节约肥皂、减少疵斑, 要求使用不含Fe、Mn的软水。

虽然水的软化过程并非经常是为了控制污染, 但是有必要指出: ①离子交换法确实使水资源的充分利用在技术上成为可能, 否则那些低质水是不可能被利用的; ②离子交换过程可以代替那些能耗大的单元过程, 如成本比较高的蒸发过程; ③离子交换法可有助于减少生产中的材料消耗, 例如, 纺织厂可减少肥皂用量, 锅炉供应软化水可以减少除垢药剂的用量等。关于水的处理问题, 许多书刊都有详尽介绍, 本书只着重于讨论工业排出废水的处理问题。诸如, 离子交换剂可以用来浓缩、富集某些微量组分, 使这些微量组分重新得到利用, 而不致丢弃它们; 如果工业废水要排入河流或注入地下, 则离子交换法可以用来防止天然资源的污染。由于废液体积可以减少, 并排送到受监控的场所, 所以离子交换法使有控制的排污成为可能。

关于工业废液的处置, 一般存在着两个问题: 一是, 浓溶液被稀释后, 体积太大, 不宜用蒸发法处理, 或者由于离子浓度太低, 不易回收, 而输送到受监控场所的运费又太贵; 二

* 本节文章作者为C. Calmon. ——译者注

** 为了统一名词, 本书中的离子交换树脂统改为离子交换剂。——译者注

是, 浓缩溶液可能被微量污染物污染, 从而导致只有废弃这些溶液, 或者不得不应用昂贵的处理方法, 借以除去微量污染离子而净化这些溶液。今天, 离子交换法可以很经济地解决这两个问题。

如果离子交换后的淋洗液不能回收, 而随意排入河流、下水道或注入地下, 那么必须注意, 这时离子交换过程本身也是一个污染过程。离子交换法的经济性, 在很大程度上决定于所回收的产物的价值, 换句话说, 在考虑把回收过程应用于工厂生产中的时候, 经济性是一个重要因素。

I. 历史背景

虽然很早以前人们就提出了离子交换法可以应用于控制污染, 特别是可以应用于金属离子的回收领域, 但是由于当时只有阳离子交换剂可以利用, 而且这些阳离子交换剂只在中性溶液中才稳定, 即必须用中性盐溶液进行再生与淋洗, 因而离子交换法的应用受到许多限制。Gans^[3] 原想用锰沸石从海水中提取金, 但结果, 他却把离子交换法的技术应用到水的软化过程中来了。不过他建议采用盐转化法, 因为这是重金属回收的基础。

历史上人们曾提出了许多关于从溶液中回收Au、Ag、Ra、Ni和NH₃的专利^[4-8]。Austereuil与Jeanpost^[8] 用绿砂交换剂从水溶液中吸附铜, 而后用盐溶液对吸附了铜的绿砂进行淋洗, 以回收铜。Syrkin与Krynkina^[9] 用铵型无机交换剂从铜铵废液中回收了铜。

由于当时能用的无机交换剂存在一些十分明显的缺点, 因此, 在用于氢循环中的阳离子交换剂(如磺化煤、磺酸型聚合物)出现之前, 离子交换法在工业上几乎没有什么实际应用。

德国于1939年建立了从铜铵废液中回收铜的第一个中间工厂, 1941年建成了生产厂。铜与水都得到了回收利用。铜的回收率达到90%以上。氨也被回收, 以循环使用。表1-1中列出了1939年Griessbach所总结的各种离子交换剂回收铜时的吸附容量^[10]。

表1-1 各种离子交换剂对铜的容量

交 换 剂	穿透容量(重量, %)	最大容量(重量, %)
绿 砂	2 ~ 3	—
碳 质 岩	7 ~ 10	9 ~ 13
酚型合成交换剂	9 ~ 12	10 ~ 20
改进的合成交换剂	16.4	—

1945年以前, 德国就已经应用阴离子交换剂回收金属离子, 例如, 从照像底片漂洗废液中回收银。其吸附银的容量达到8克/升交换剂。所用的阴离子交换剂是由间苯二胺、聚乙烯二胺与甲醛制得的^[10]。

1946年以前所完成的大部分早期研究工作表明, 离子交换过程对于有用金属离子的回收来说, 是一个重要的单元操作过程。离子交换剂的性能目前已得到很大的改进, 并有了很大的变化。有关离子交换技术方面的大量资料不断发表, 使许多科技人员对离子交换技术都有了认识, 并着手把这一技术应用于废水处理工程。离子交换剂的生产厂家也有了增加。为了增加离子交换剂的销售额, 一些技术杂志发表了大量的有关离子交换技术实际应用方面的研究成

果。特别是当市场上出现了苯乙烯-二乙烯苯共聚物型交换剂以后,美国原子能委员会进行了回收、分离稀土元素方面的一些理论研究工作,从而开辟了新的前景。这些共聚型交换剂的性能大大优于以前所有的各种交换剂。

II. 工 艺 过 程

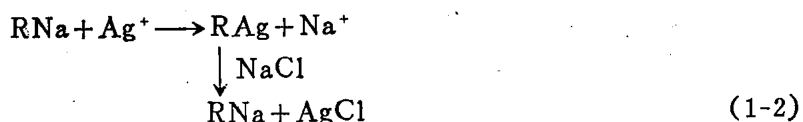
A. 反应

如前所述,离子交换过程通常总是涉及到溶液中的一些有关离子。这些离子可以是无机离子,也可以是有机离子。一些非电解质化合物也能被吸附、淋洗^[11]。某些非电解质化合物可以通过所谓“配位交换”过程而进行交换^[12]。一些离子交换剂可以用来作为一种过滤介质,以除去溶液中的颗粒物质和胶体物质。有关固体电解质的一些反应是大家所熟悉的,所有这些反应将由本书予以介绍。但是,水溶液中离子的交换过程是大家最熟悉的。离子交换过程中,离子半径的大小非常重要,因为半径很大的离子不可能扩散进入具有微孔结构的交换剂骨架内部中去,而被排斥在交换剂颗粒之外。

通常情况下,离子交换反应是可逆的。在一定时间和一定再生剂用量的条件下,可逆反应的程度与交换剂对交换离子的亲和力大小有关。某些离子可以与交换剂的固定极性基团形成稳定的离子对,结合牢固,从而在交换剂进行再生的过程中,这些离子就不容易被淋洗下来。最普通的离子交换反应是水的软化。在这一反应中,水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子与交换剂上的 Na^+ 离子发生交换反应,而 Na^+ 是无害的。当交换剂用过之后,可以用普通的盐,例如用 NaCl 对交换剂进行再生,其反应如下:



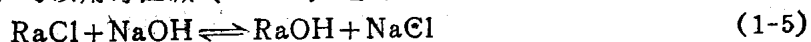
这里,R代表交换剂母体, M^{2+} 代表两价阳离子。浓的 NaCl 溶液可以使该反应逆向进行。对于那种含有磺酸、羧酸基团的交换剂来说,上述反应向右进行。对于含有羧酸基团的一些交换剂,如果节省 NaCl 的用量,而且反应时间只为通常离子交换反应所用的时间,则逆反应就不能进行。但是,若交换反应中有沉淀生成,则含有羧酸基团的交换剂就很容易进行逆反应,例如,当含有羧酸基团的交换剂是以银型存在时,羧酸型交换剂对两价阳离子和银的亲和力是非常高的:



酸式(氢型)阳离子交换剂与碱式(氢氧型)阴离子交换剂,可用于除去水中的杂质离子,其反应方程式如(1-3)、(1-4)所示:



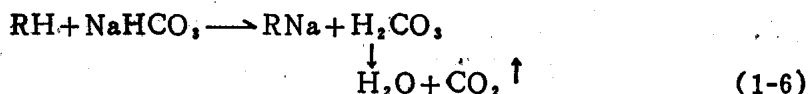
盐型阴离子交换剂(RaCl)可以用苛性碱(NaOH)进行再生:



在向右进行的反应方程式(1-3)中,交换剂是强酸性阳离子交换剂。这一过程称为中性盐的分离。强酸性交换剂的交换容量,可以用 NaCl 溶液通过一定体积的交换剂后所产生的酸量来衡量。强碱性交换剂的交换容量,可以用 NaCl 溶液通过一定体积的、强碱再生后的阴离子交换剂时所生成的碱量来衡量。

为了使弱酸性的羧酸交换剂由钙型转变为钠型，该过程需要进行两步操作：①因为弱酸性阳离子交换剂对氢离子的亲和力非常强，所以人们可以用酸溶液对其进行再生，以使钙型交换剂转变为氢型交换剂，②用碱（如NaOH）中和所生成的酸性交换剂。与此类似，弱碱性阴离子交换剂对氢氧离子有很高的亲和力，用相应的酸进行中和，可以使弱碱性交换剂转变为盐型交换剂。

能够生成弱电解质、水、气体产物的一些反应，其反应过程很容易进行到底，而且这些反应一般都是按化学计量关系进行的。例如，酸性交换剂与重碳酸盐的反应：



由于弱酸性交换剂与弱碱性交换剂分别对 H^+ 与 OH^- 有很高的亲和力，因此水中存在的 H^+ 或 OH^- 足以使交换剂的盐发生水解，所以钠型羧酸交换剂在与蒸馏水接触以后，可按下列反应方程式进行反应而生成NaOH：



如果使水连续通过一个装有盐型弱酸性交换剂的柱子，那么该离子交换剂就可以转变为氢型。同样，盐型弱碱性交换剂也可按下列方程式进行反应：



具有季铵基团的阴离子交换剂，既可以与强酸进行反应，也可以与 H_2SiO_3 、 H_2CO_3 等弱酸按方程式（1-4），以同样方式进行反应。结果得到 HSiO_3^- 型与 HCO_3^- 型交换剂，而不是 Cl^- 型交换剂。弱碱性阴离子交换剂不能从溶液中除去弱酸。若产品液中允许含有一定量的弱酸，则可以应用弱碱性阴离子交换剂进行操作，因为弱碱性阴离子交换剂具有较高的再生效率。

B. 工艺步骤

固定床离子交换系统有四步操作程序：①反洗交换剂床层，以除去其中积累的固体颗粒和有机物，因为交换剂床层对它们起一种过滤器的作用，反洗时，反洗操作还可以使交换剂床层得到重新排布，从而防止操作中交换剂床层产生沟流；②淋洗吸附有离子的交换剂床层，或对交换剂床层进行再生，使其恢复原来的状态；③漂洗交换剂床层，以除去剩余的淋洗液或再生液；④料液通过固定床，以除去特定的金属离子。

① 反洗 交换剂床层进行反洗时的液流速度，应使已积累的固体颗粒能被冲洗除去，而交换剂却不被冲走，仍保留在固定床设备中。反洗周期决定于原始料液的混浊度。若原始料液中所含有的悬浮固体量超过了规定值，则通常在离子交换设备之前还要设置过滤设备，以防止交换剂床层很快被堵塞。

② 再生 在对交换剂床层进行再生，或把吸附设备运行中所吸附的离子进行淋洗时，选择适宜的再生剂或淋洗剂是非常重要的。通常情况下，酸、碱、盐溶液可以用作再生剂或淋洗剂，而在某些情况下，水就可作为一种再生剂或淋洗剂。再生剂溶液的浓度与再生操作的接触时间是非常重要的。通常宜在湍流条件下进行再生操作。

在硬水软化过程的钠循环操作中，对于高容量的阳离子交换剂，需要用10~15%浓度的盐溶液进行再生，而对于那些低容量的交换剂，6~10%浓度的盐溶液即可。

在氢循环操作中，所用再生剂 H_2SO_4 的浓度决定于 Ca^{2+} 与床层中总离子之比。交换剂

中 Ca^{2+} 的浓度越高, 则再生操作开始时所用的酸浓度就应该越低, 之所以这样, 目的是为了防止产生 CaSO_4 沉淀。再生时产生沉淀的反应如下:



沉淀速度决定于所生成的 CaSO_4 浓度。因此, 当钙离子浓度高时, 开始先用 2% 的 H_2SO_4 进行再生, 随后用 5% 的 H_2SO_4 , 最后用 10% 的 H_2SO_4 进行再生。酸浓度低时, 操作流速可以快一些。

析出 CaSO_4 沉淀时, 由于再生操作接触时间是一个关键因素, 因此在用 H_2SO_4 进行再生时, 最好是以单位体积的交换剂来计算流速, 而不是以单位表面积来进行计算。虽然人们推荐使用一些阻沉剂, 但由于操作成本太高, 这些阻沉剂并没有得到广泛应用。

在欧洲, 人们采用 HCl 作为再生剂, 再生时, 一开始就可用高浓度 HCl 进行操作。当所回收的离子要被重新使用时, 那么再生剂的浓度就显得非常重要了。再生剂浓度高时, 废液可以得到浓缩, 或者废液体积可以减小, 因此如果要得到固体形式的产物, 则再生剂浓度高时, 蒸发费用就可降低, 如果废液是要运往他处进行处理, 则浓度高的再生剂可以减少处置费用。

再生效率也是非常重要的, 因为再生操作的效率越高, 则该工艺过程的经济效益越佳。在过去, 再生效率是以“公斤(再生剂)/公斤(容量)”表示的。因此, 若一个交换容量为 54.96 公斤(以 CaCO_3 计)/米³ 交换剂(1099 毫克当量/升)的软水器, 在用 96.17 公斤(盐)/米³ 交换剂(96.17 克/升)的条件下进行再生时, 则其再生效率为 $96.17/54.96 = 1.75$ 公斤(盐)/公斤(以 CaCO_3 计), 其理论值为 1.19 公斤(盐)/公斤(以 CaCO_3 计), 即 58.5 克/克当量。

目前, 再生效率以“实际再生剂用量与化学计量值之比”来表示, 其比值越接近于 1, 表示再生效率越高。在上述例子中, 再生效率为 $0.25/0.17 = 1.47$, 即表示再生剂的实际用量比理论计算需要量多 47%。

弱酸性交换剂与弱碱性交换剂所用的再生剂用量约为 110%, 接近于化学计量值, 而对于强酸性、强碱性交换剂, 这一比值是比较高的, 其数值取决于操作的循环次数和所涉及的有关离子的性质。为此, 后面将要讨论减少再生剂用量的各种方案。

③ 漂洗 漂洗操作的目的是为了置换交换剂床层中剩余的再生剂, 因此这是离子交换过程中的一个重要操作步骤。为此, 其开始时的操作流速要控制得与再生操作时的流速相等。当漂洗达到床层底部时, 增加流速, 以除去从交换剂颗粒中继续扩散出来的残余离子。

在糖的精制工业中, 要处理的溶液是以浓溶液的形式被得到的, 即未被床层水所稀释。在床层中的水被排放以后, 所要处理的溶液自下而上以升流方式被引入床层中, 把床层中的空气排掉。至于吸附操作中, 溶液究竟是自下而上以升流方式还是自上而下以降流方式流动, 则决定于所采用的工艺流程。糖浆液的吸附这一操作步骤, 可称为“增甜”。当交换剂床层饱和以后, 首先将床层中的糖液排出, 再用少量水漂洗, 漂洗液可用于下一次循环操作中, 这一步操作可称为“去甜”。

④ 吸附操作周期 吸附操作的开始与结束, 决定于所要求的溶液纯度。吸附过程的穿透点一般是很明显的。

IV. 影响离子交换反应的因素

A. 选择性

离子交换反应通常是一个可逆反应。该可逆反应的难易程度决定于交换剂对所要进行交换的某一特定离子的亲和力，即选择性。交换剂的选择性不同于其特定性（即专一性）。交换剂特定性的概念是只涉及与某一特定离子有关的反应，而与其它离子无关。交换剂选择性的概念则指的是交换剂对许多离子（这些离子都能与交换剂发生反应）的相对亲和力。在一定意义上说，阳离子交换剂只适合于阳离子，并且对水中的多价阳离子，如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等的选择性，要比对 K^{+} 、 NH_4^{+} 等的选择性要高，而在一定的操作条件下，这些离子都可以与 Na^{+} 相交换。相对来说，交换剂对 Ca^{2+} 的亲和力最大（参见表1-2、1-3、1-4）。

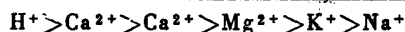
表1-2 以钡为基准的磺化苯乙烯-二乙烯苯共聚物 (DVB=8%)
对各种离子的相对选择性系数

反 离 子	相对选择性系数	反 离 子	相对选择性系数
Li^{+}	1.00	Co^{2+}	3.74
H^{+}	1.27	Cu^{2+}	3.85
Na^{+}	1.98	Cd^{2+}	3.88
UO_2^{2+}	2.45	Ni^{2+}	3.93
NH_4^{+}	2.55	Ca^{2+}	5.16
Mn^{2+}	2.75	Sr^{2+}	6.51
K^{+}	2.90	Ag^{+}	8.51
Rb^{+}	3.16	Hg^{2+}	9.31
Cs^{+}	3.25	Pb^{2+}	9.91
Mg^{2+}	3.29	—	—
Fe^{2+}	—	Ba^{2+}	11.55
Zn^{2+}	3.47	Tl^{+}	12.4

表1-3 磺化苯乙烯-二乙烯苯共聚物对某些离子的定性亲和力

$\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+}$
 $\text{La}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Ba}^{2+}$
 $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Sc}^{3+} > \text{Al}^{3+}$
 $\text{Th}^{4+} > \text{La}^{3+} > \text{Ce}^{2+} > \text{Na}^{+}$
 $\text{Th}^{4+} > \text{Hf}^{4+} > \text{Zn}^{2+}$
 $\text{Ac}^{3+} > \text{La}^{3+}$
 $\text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$
 $\text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{H}^{+} > \text{Er}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Lu}^{3+}$

表1-4 磺酸型交换剂对阳离子的相对选择性



一种交换剂对某一离子的选择性, 可以简单地由质量作用定律所确定的选择性系数 K 来度量:



$$K = \frac{\text{交换剂中 } B^+ \text{ 的浓度}}{\text{交换剂中 } A^+ \text{ 的浓度}} \times \frac{\text{溶液中 } A^+ \text{ 的浓度}}{\text{溶液中 } B^+ \text{ 的浓度}} \quad (1-11)$$

当A型离子交换剂被溶液中的 B^+ 离子置换后, 选择性系数 K 的数值表示了这些离子的相对分布情况。然而, 这只是一粗略的估计, 因为选择性系数并不是一个常数, 而是随交换剂的不同条件而异。因此这里所给出的一些数值, 只是在相对的基准上有各种离子存在时一个所能期望的指示值。有关离子交换平衡与选择性系数的问题, 在Helfferich所著的《离子交换》^[13]一书中以及Boyd等人的论文中^[14, 15]都有详尽的论述。

Deuel与Hutschneker^[16]总结了影响离子交换过程中离子选择性的一些因素:

① 外部因素 温度、压力、溶液中离子的总浓度、交换剂中各种反离子浓度之比、溶剂介质、溶液中的其它物质, 如络合剂的存在等。

② 反离子的性质 离子的大小、形状、电荷以及一些特殊因素, 诸如离子的电子构形、极性、溶剂化、络合能力等。

③ 离子交换剂的性质 极性基团的种类、交换容量、极性基团的分布、吸附程度、交联度、孔隙大小与分布、颗粒大小、骨架结构成分等。

④ 反应时间与预处理。

表1-2至表1-7列出了各种交换剂对不同离子的选择性系数的相对实验值^[17-19]。

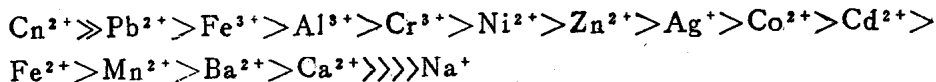
表1-5 螯合型交换剂 (Chelex-A-Dowex A-1) 对各种阳离子的相对选择性

由于某些离子可以形成络合物 (如氯化物溶液中的 Hg^{2+}) 所以溶液类型是影响离子选择性的一个重要因素。下面是以 Zn^{2+} 作为1的螯合型交换剂对各种阳离子的相对亲和力

离 子	Hg^{2+}	Cu^{2+}	UO_2^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
相对亲和力	1060	126	5.70	4.40	3.88	1.00	0.62	0.39	0.130	0.024	0.016	0.013	0.013	0.009	10.7

螯合型交换剂对各种离子的选择性与交换体系的pH值、离子强度、体系中存在的络合剂等因素有关。

在硝酸盐、氯化物溶液中螯合型交换剂对阳离子选择性的相对次序为:



在醋酸盐缓冲溶液中其相对次序为:

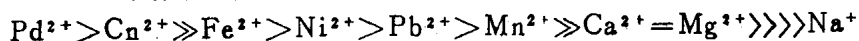


表1-6 苯乙烯-二乙烯苯的聚甲基丙烯酸酯(强碱性阴离子交换剂)以OH型作基
准时对各种阴离子的选择性系数

离 子	相 对 亲 和 力		离 子	相 对 亲 和 力	
	I 型	II 型		I 型	II 型
羟 基	1.0	1.0	亚硫酸氢盐	27	3
苯基磺酸盐	7500	75	溴 酸 盐	27	3
水杨酸盐	450	65	亚硝酸盐	24	3
柠檬酸盐	220	23	氯化物	22	2.3
碘 化 物	175	17	碳酸氢盐	6.0	1.2
酚 盐	110	27	碘 酸 盐	5.5	0.6
硫酸氢盐	85	15	甲 酸 盐	4.6	0.5
氯 酸 盐	74	12	醋 酸 盐	3.2	0.5
硝 酸 盐	65	8	丙 酸 盐	2.6	0.3
溴 化 物	50	6	氟 化 物	1.6	0.3
氰 化 物	28	3			

注: $\text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^-$

表1-7 弱碱性阴离子交换剂对各种阴离子的选择性次序:

$\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- \gg \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

B. 孔隙率

在离子交换剂中,具有交换能力的活性基团是均布于整个共聚物骨架中的。为了使大部分的活性基团在交换过程中都能发挥离子交换作用,溶液中的离子必须能够渗透到共聚物的骨架中去,而交换下来的离子必须能够从骨架结构中扩散出来。

凝胶型交换剂,由于变湿时颗粒要发生溶胀,而溶胀的程度决定于交换剂骨架结构的交联度。交换剂的这种溶胀性或水化性,造成了交换剂的开放性结构,使水溶液中的离子很容易通过扩散作用而进入或离开交换剂的骨架。然而,如果交换离子太大,则交换反应只能在交换剂颗粒的表面上进行。有时,虽然某些离子可以进入交换剂骨架结构内部,但却不能扩散出来。这种现象称为交换剂的“沾污”(fouling)*。为了解决这一问题,人们开发了一些具有固定大孔结构的交换剂。

离子交换剂的溶胀度与许多因素有关, Helfferich曾列举了如下一些因素^[20]: ①共聚物骨架具有较低的交联度; ②比较高的极性基团浓度; ③较高的极性基团解离度; ④反离子具有比较低的价态; ⑤固定离子基团具有较强的水化作用; ⑥反离子具有较高的溶剂化作用; ⑦溶液介质具有较低的浓度; ⑧溶液介质具有较高的介电常数。因此在处理一些大离子时,可以采用低交联度的凝胶型交换剂,也可以采用大孔型交换剂。

C. 动力学与颗粒度

离子交换法的一些早期应用都是在0.61~0.76米高的小型交换柱中进行的,所用交换剂

• 本书作者对于交换剂的中毒,习惯用fouling(沾污)一字,而不用Poisoning。因此凡原文中的fouling实际为“中毒”——译者注