

现代离子交换专论

徐和德 陆乾生 译
杨辉荣 刘莽书

广东科技出版社

现代离子交换专论

徐和德 陆乾生 译
杨辉荣 刘舜书

[译自美国《离子交换和溶剂
萃取》高等丛书第七卷]

广东科技出版社

內 容 簡 介

本书是美国高等丛书《离子交换与溶剂萃取》第七卷的譯本，專門論述現代离子交換的理論和实践問題，这些論述基本上反映了离子交換領域的新成就。

全书分为五章，分別由国际上著名的有关专家撰写。每章都附有大量参考文献。

本书可供从事离子交换树脂的合成和应用、水处理及水分析、沸石催化和絡合物性質研究以及地質和土壤化学等部門的技术人員和教学人員閱讀参考。

ION EXCHANGE AND SOLVENT EXTRACTION A SERIES OF ADVANCES

Volume 7

(1977)

现代离子交换专论

徐和德 陆乾生 译
杨辉荣 刘彝书

广东科技出版社出版

广东省新华书店发行

华南师范学院印刷厂印刷

787×1092毫米32开本 9.5印张 20万字

1982年7月第1版 1982年7月第1次印刷

印数1—5,000册

统一书号 13182·84 定价 1.50元

譯 者 的 話

本书译自美国 MARCEL DEKKER 公司1977年出版的《离子交换与溶剂萃取》高等丛书第七卷。该卷专门论述现代离子交换的理论和实践问题，可以自成一书。本书书名是译者根据内容拟定的。全书共分五章，分别由国际上著名的有关专家撰写。内容新颖，附有大量参考文献。

第一章论述离子交换树脂的合成和吸着过程的动力学，提出了壳层反应等机理，对提高离子交换反应速度甚有指导意义。

第二章专门论述树脂的骨架结构与性能的关系，文中根据交联聚苯乙烯三维网络的形成条件，提出一个以最后产物划分类别的系统，其见解是可取的。又特别详细地论述了大网均孔树脂的合成及其优越性，这对解决较大有机离子的分离提纯是极有价值的。

第三章详细论述了离子交换树脂和沸石类交换剂的光谱研究法，介绍了核磁共振、电子自旋共振、红外光谱和激光拉曼光谱等现代技术在离子交换应用上的进展。特别是应用这些技术研究过渡金属离子在沸石类交换剂中存在状态，对于研究沸石催化性质极为重要。同时介绍了各种过渡金属离子在阴、阳及螯合离子交换树脂或膜中存在状态，以及交换基团与过渡金属离子间形成配位键的初步规律。此外还介绍 Cr、Fe、Co、Cu 等应用离子交换树脂在可见光范围内进行微量比色测定，使灵敏度大为提高的情况。

第四章介绍天然水系统中的离子交换物质。特别详尽地

讨论了粘土矿物对天然水组成的影响，并提出了适用于天然水系统中离子交换作用的各种物理化学描述方法。由此至少可以从定性角度来判断天然水系统中，各种可溶性物质在不同条件下可能发生变迁的程度。这对于地球化学和土壤化学工作者是很有价值的。

最后一章介绍热再生树脂。这种新型树脂用热能代替化学能予以再生，可使脱盐成本大为下降，并且可以避免环境污染，这是离子交换树脂发展的新方向。

本书对于从事离子交换树脂的合成和应用、沸石催化和络合物性质的研究、水处理及水分析、以及其他应用离子交换技术的有关人员，皆有参考价值。

原 序

在本丛书较早的一卷（卷2）发表的一篇评论，曾向读者介绍离子交换树脂合成的现状，介绍用交联聚苯乙烯的亲电取代来制备树脂的一般情况，强调必须采取各种各样的手段，以满足日益增加的各种专门应用对树脂性能的种种要求。

本卷开始的两章再次致力于这方面的课题。在第一章里，提出固-液体系中亲电试剂多相反应的动力学模型，以提供对界面质量转移现象中所包含的速度过程的较好了解。适当地应用这种知识，会有助于找到较好的合成方法，改善树脂产品。在第二章里，详细叙述不同聚合物结构的制备，以利于发展具有特殊性能和特殊应用性质的离子交换树脂。

自从本丛书在早些时期作过这些题目的讨论以来，离子交换树脂在理论和实际方面都已取得相当大的进展，故本卷回到这些课题上来是很合适的。

在第三章里，详细考察了研究沸石结构和性质所使用的光谱技术，同时讨论了它们在鉴别和检验被沸石和离子交换树脂所吸着的各种离子样品的应用。根据这样的鉴别和检验，从而推断离子键合的类型，确定它所在的位置及其几何形状。这种光谱技术，还可帮助鉴别所吸着的络离子样品，有助于对离子交换位置上的相互作用有更好的了解。

在第四章里，以粘土矿物为重点，详细考察了天然的离子交换物质的性质。它们对于天然水的组成的影响是无可争议的，文中对于了解这些物质中存在的离子交换过程的复杂性

找到了简化方法，至少能定量地预料溶解于天然水中的各式各样物质的动态。为了这个目的，文中还对天然水中离子交换各种物理化学过程的描述作了评价。

最后，在第五章里，讨论了平衡性质随温度而显著变化的离子交换树脂。这些树脂可以用热水代替化学药品，把它的盐式再生为酸式和硷式。在介绍过程中，作者恰如其份地说明基本物理化学因素对发展最合宜产品的重要作用。

本丛书的意图是以基础理论研究去考察离子交换现象。本卷第一、二、三章是继续为这种目的服务的。本丛书以前未有注意到天然过程中离子交换现象的重要性，本卷第四章详细叙述天然离子交换物质的性质，乃是本丛书首次的大胆尝试。这一方面，也是为了将来各卷进一步讨论作准备。在本卷最后一章，详细论述一种性能独特的有重要应用价值的离子交换树脂产品的发展。这是离子交换领域中孜孜不倦地进行研究和创造的一个优秀榜样。

正如本丛书较早的几卷一样，本卷着重讨论的问题是探求界限的扩展。本卷所选择的作者，是基于他们在一个特殊领域中具有专门的学识。鉴于考虑的是这样的着重点，希望每一章都能提供比技术论文有较广阔的理论基础和比评论文章有较多的情报。这是本丛书的一个持续的目标。

Jacob A. Marinsky.

目 录

原序

第一章 交联聚苯乙烯化学反应的相間传质速度	1
I. 引言.....	2
II. 按机理分类.....	2
III. 壳层反应的速度方程式.....	5
IV. 氯甲基化——均相反应的模型.....	17
V. 壳层反应模型在离子交换过程中的应用.....	22
参考文献.....	24
第二章 聚合物骨架结构对离子交换树脂性能的影响	27
I. 引言.....	28
II. 不同聚合物骨架结构的制备及其性质.....	30
III. 结语.....	71
参考文献.....	72
第三章 离子交换剂的光谱研究	90
I. 引言.....	91
II. 光谱测量用的样品制备和定量参数的评价.....	91
III. 沸石的光谱研究.....	96
IV. 有机离子交换树脂	121
V. 补遗	159
参考文献	162
第四章 天然水系统中的离子交换物质	173
I. 引言	174
II. 天然水中的离子交换反应	176

Ⅱ. 粘土矿物的结构与离子交换性质的相互关系	183
Ⅳ. 天然交换系统中各组分的离子交换平衡及选择性表达式	187
V. 天然水系统中各组分的离子交换选择性的测定 ...	199
Ⅵ. 摘要	220
参考文献	220
第五章 热再生离子交换树脂	229
I. 引言	230
Ⅱ. 树脂平衡	232
Ⅲ. 树脂动力学	260
Ⅳ. 运转方法	275
V. 工程方面	281
Ⅵ. 经济核算	287
Ⅶ. 发展前景	291
参考文献	292

第一章 交联聚苯乙烯化学反应的相间传质速度

[以色列] Gabriella Schmuckler

Shimon Goldstein

(以色列工学院化学系)

I. 引言

II. 按机理的分类

A. 壳层反应机理

B. 连续反应模型

III. 壳层反应的速度方程式

A. 扩散控制的磺化反应传质模型

a. 数学模型的检验

1. 膜扩散控制

2. 通过已反应层的扩散

B. 化学反应控制的氯乙酰化反应的模型

a. 数学模型

IV. 氯甲基化——均相反应的模型

a. 数学模型

V. 壳层反应模型于离子交换过程的应用

参考文献

I. 引 言

在这套丛书里，我们已经相当详细地讨论过由交联聚苯乙烯的亲电取代反应制备离子交换树脂的一般情形。⁽¹⁾但是，在共聚物中反应所遇到的化学动力学和传质速率的问题，却很少研究过。

Wheaton 和 Harrington⁽²⁾ 强调指出，共聚物的溶胀性，在制备均匀的高交换容量产物方面有重要作用。通常，我们也习惯于添加溶胀剂到反应体系中去，以提高反应剂进入刚性的共聚物基体里去的迁移速率。

对于在固体共聚物中进行亲电取代反应的体系，总的反应速率不仅取决于在固体内部或表面进行的化学反应速度的大小，还取决于液体反应剂穿过固体共聚物，以及穿过围绕着该固体共聚物的那层液体膜的传质速率的大小⁽³⁾。

在这一章里，动力学模型被应用到固—液体系中亲电试剂的非均相反应中来。对这些反应中遇到的相间传质的动力学过程的进一步了解，将可提供更合理的合成工艺流程，按照这种工艺流程，就能制备兼有高交换容量和高均匀度的产品。

II. 按 机 理 分 类

非均相固—液反应机理的分类，依赖于体系的下列条件：共聚物的内部结构，化学反应的相对速率、反应物的扩散，以及固体的几何形状。下面，我们研究两种机理。

A. 壳层反应机理

有一种情况，由于固体共聚物的内部结构，或是由于它的溶胀性的原因，固体的孔隙度很小。这样的共聚物，对于液体反应物来说，实际上是不能透过的。最初的反应，可以视为仅在珠体的外表面上进行。随后，反应位置才往里移动，在未反应核的表面上继续进行。

剖开部分反应了的一个共聚物珠体并观察其横剖面，可以发现，未反应核的界面清晰可辨。与此相类似的非均相反应，有煤碳的燃烧⁽⁴⁾和金属球在空气中的氧化⁽⁵⁾。

对于这种体系，可以用一组带有适当的初始条件和界面条件的偏微分方程，来描述反应过程中固体反应物的消耗。图1和图2是这种模型的示意图。

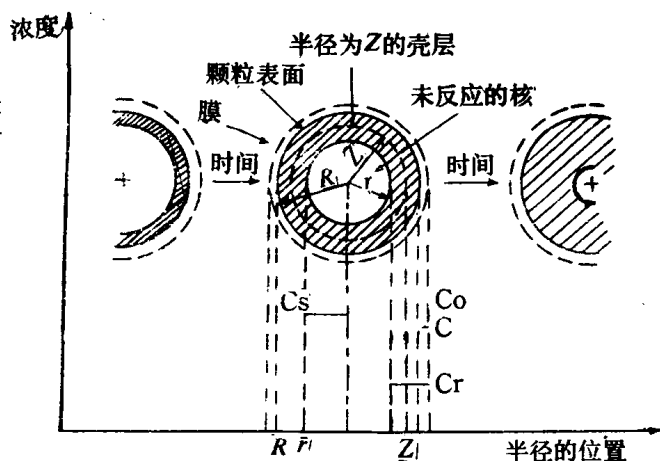


图1 部分磺化的共聚物珠体的浓度剖面图

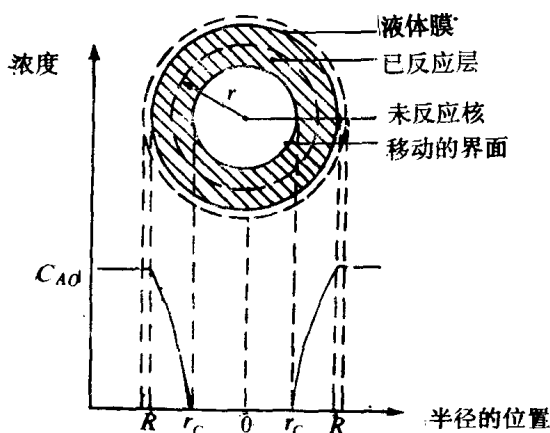


图2 球形离子交换珠体的壳层反应机理示意图

B. 連續反应模型

如果固体有足够的孔隙度可让液态反应剂自由地通过，则有理由假定该液固两相之间的反应，是在整个固相内均匀地进行的。这样，固态反应物就如图3所示，被连续不断地

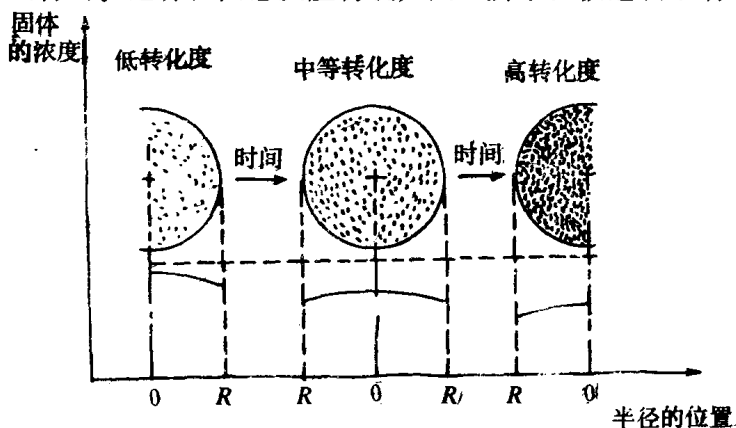


图3 连续反应模型(氯甲基化)

加以转化。我们把适用于均相体系的偏微分方程，运用到这个体系中来，以便分析它的反应动力学。

Ⅲ．壳层反应的速度方程式

壳层反应的基本假定是：在未反应区和反应区之间存在着一个“移动的界面”。例如，进行着亲电取代反应的共聚物珠体中，就有着一个明显的界面⁶⁾。在这个例子中，该移动界面向里移动的速度受三个连贯过程所控制：

(1) 反应物从液相部分到达固相共聚物珠体外表面的相间传质过程；

(2) 反应物在颗粒内扩散：从固相共聚物外表面穿过已反应区域到达起反应区域；

(3) 反应物和共聚物之间的化学反应。

测定珠粒的反应速度，可以绘出表示珠粒取代反应程度的“时间—转化率”的特征曲线。同时，反应依次为下列因素所控制：首先是反应物通过珠体的界面膜的传质过程，其次是穿过已反应区域的扩散过程，最后是化学反应过程。这些不同的控制方式，是由扩散速度和共聚物中苯核位置上的反应速度的相对大小所决定。

A．扩散控制的磺化反应传质模型

磺化壳层的存在，可以由部分磺化了的交联聚苯乙烯的单个珠体的显微镜检验得到确证。Gilliland和McMaster⁶⁾首先做了这项工作。现在，有理由认为，壳层反应模型能够提供一个人满意的关于磺化过程的定量图示。这个模型，可以用图1所示的共聚物珠体内部的反应物浓度的剖面图来解

释。例如，由含有 6 % 发烟硫酸的二氯甲烷和硝基甲烷组成的亲电试剂扩散到珠体内部时，它在与共聚物基体的最初接触中就完全消耗光了。这样，在反应开始后的任何给定时间内，当试剂通过已反应层而到达未反应核表面时，就立刻和它起反应。根据得到的实验数据，提出了一个恰当的研究模型。由这个模型，可以推导出关于所生成的磺酸离子交换树脂的转化率 X ，与时间、温度（图 4）及粒子大小（图 5）各有关变量之间的相互关系曲线。

在图 4 和图 5 中，标出从反应开始到反应进行 400 分钟这一段时间内的转化率。在这段时间以后，反应显著地减慢，以至于在 25°C 的温度下需要 10 天左右才能转化完全，在 60°C 以下也要用 $2\frac{1}{2}$ 天才能转化完全。这可以用生成的磺化产

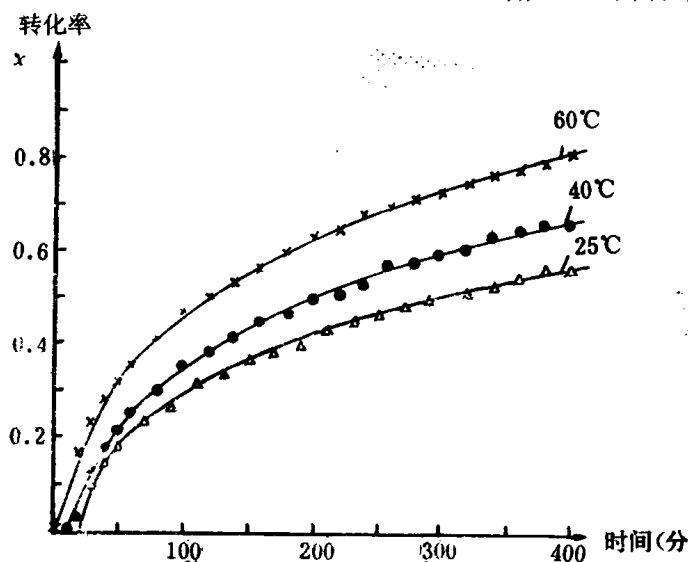


图 4 温度对磺化反应动力学的影响 ($\bar{R}=0.0083\text{cm}$)

物的高极性来解释。它在试剂的混合物中不容易溶胀,因此,试剂扩散到未反应区域的速度就减慢了。

a. 数学模型的检验

由于发烟硫酸与共聚物苯核的化学反应是非常迅速的,所以,在这种情况下,反应速度的控制步骤不是膜扩散的速度,就是穿过已反应层的扩散速度。对这两种可能性,可用下述方法进行检验。

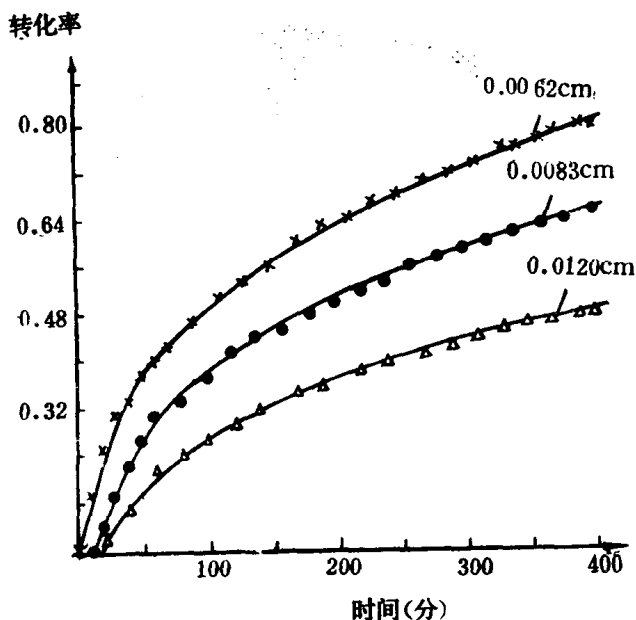


图5 温度恒定时颗粒大小对磺化反应动力学的影响

1. 膜扩散控制

在分析通过珠体表面的液膜的扩散问题时,可以忽略膜的极微小的曲率⁽¹⁾。单位时间内试剂分子穿过膜的数量,可

由下式求出:

$$dN/dt = 4 \pi R^2 (C_0 - C) \frac{D}{b} \quad (1)$$

式中 D : 膜扩散系数

C_0 : 试剂总浓度

C : 试剂在珠体表面的浓度

b : 膜的厚度

由于有大量的剩余试剂存在, 所得到的遍及整个液膜的浓度梯度是不变的。同时, 还可以合理地假定试剂分子一达到珠体表面, 就即刻被消耗完。这样, C 就等于零, 因而方程 (1) 可改写成

$$dN/dt = 4 \pi R^2 C_0 \frac{D}{b} \quad (2)$$

至于在单位时间内穿过液体膜的试剂数量, 它或者等于随着液态反应物的消失造成的液体体积的减少, 或者等于未反应核的半径的减小:

$$dN/dt = -C_s 4 \pi r^2 (dr/dt) \quad (3)$$

把方程 (2) 代入方程 (3), 积分, 得

$$t = \frac{C R b}{3 D C_0} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] \quad (4)$$

转化率 X 和未反应核半径 r 的关系, 可由下式给出:

$$1 - X = \left(\frac{r}{R} \right)^3 \quad (5)$$

将方程 (5) 代入方程 (4), 就得出转化率 X 和时间 t 之间的关系:

$$t = \frac{C_s R b}{3 D C_0} X \quad (6)$$

根据方程 (6) 作出的 X 和时间 t 的关系图应是一条直