

国产水处理用离子交换树脂 性能及测试方法

四川省电力工业局
四川省电机工程学会

国产水处理用离子交换树脂 性能及测试方法

四川省电力工业局

四川省电机工程学会

编写：宗有仁

刘文通

王 晞

审核：杨纯龙

曾群英

批准：王龙陵

目 录

一、前言

二、国产离子交换树脂概况

(一) 国产树脂分类及型号表示方法

(二) 国产树脂新品种

(三) 树脂的选择与验收

三、离子交换树脂的性能指标

(一) 外观

(二) 粒度及均一系数

(三) 含水量

(四) 膨胀及转型体积改变率

(五) 密度

(六) 机械强度

(七) 化学稳定性

(八) 交联度

(九) 孔度、孔径和比表面积

(十) 交换容量

四、离子交换树脂性能试验方法

(一) 离子交换树脂取样方法(GB/T 5475—1985)

(二) 离子交换树脂预处理方法(GB/T 5476—1985)

(三) 离子交换树脂含水量测定方法(GB/T 5757—1986)

(四) 离子交换树脂粒度分布测定方法(GB/T 5758—1986)

(五) 氢氧型阴离子交换树脂含水量测定方法

(GB/T 5759—1986)

(六) 离子交换树脂湿真密度测定方法(GB/T 8330—1987)

(七) 离子交换树脂湿视密度测定方法(GB/T 8331—1987)

(八) 离子交换树脂转型膨胀率测定方法(GB/T 11991—1989)

(九) 离子交换树脂强度测定方法(GB/T 12598—1990)

(十) 阴离子交换树脂交换容量测定方法(GB/T 5760—1986)

(十一) 阳离子交换树脂交换容量测定方法(GB/T 8144—1987)

(十二) 氯型强碱性阴离子交换树脂交换容量测定方法

(GB/T 11992—1989)

五、离子交换树脂验收标准

(一) 火力发电厂水处理用离子交换树脂验收标准

(DL 519—1993)

(二) 001×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂

(GB/T 13659—1992)

(三) 201×7 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂

(GB/T 13660—1992)

六、国产离子交换树脂部份生产厂产品简介

(一) 皖东化工厂

(二) 西安电力树脂厂

(三) 鹤壁树脂厂

(四) 常州振兴化工厂

(五) 上海树脂厂

(六) 江阴有机化工厂

(七) 杭州争光化工集团公司

- (八) 丹东东方树脂厂
- (九) 山东东大化工公司
- (十) 南京第一精细化工公司
- (十一) 丹东化工三厂
- (十二) 沈阳有机化工厂
- (十三) 廊坊电力树脂有限公司
- (十四) 江都特种树脂厂

七、附录

- (一) 离子交换树脂分类、命名及型号 GB 1631—1979
1989 年复审确认
- (二) 电力部关于离子交换树脂产品质量验收工作有关规定的通知

一、前 言

火力发电厂锅炉补给水处理一般都采用离子交换除盐系统。由于凝汽器泄漏往往是引起机炉结垢、积盐和腐蚀等故障的一个重要原因,故在给水产品要求更高的超高压,亚临界及直流锅炉的机组中,凝结水也要求采用混床离子交换等净化处理。因而离子交换树脂就成为火力发电厂普遍采用的、重要的水处理材料。

我国自五十年代开始进行离子交换树脂的研制工作,目前,离子交换树脂的生产厂家已有近百家。无论是品种还是产量都已能基本满足各行业的需要。

近年来,各种水处理工艺发展迅速。不同的处理工艺对树脂性能要求各不一样,此外,随着工业的发展,江河水水质污染日趋严重,含盐量、有机物、胶体物质等都有明显增加,这对离子交换树脂更有了特殊的要求。

国产水处理用的树脂品种已有 20 多个,不少品种的主要性能指标已经达到国际上同类优质产品的水平,但也要看到国内有些厂家由于生产技术不够稳定,一些产品不同程度地存在某些质量问题,由于离子交换树脂性能不良,直接影响水处理设备正常运行的情况时有发生。有的出水品质长期达不到要求,有的工作交换容量太低,运行周期短,有的再生剂耗量大,有的树脂强度太差,或转型时碎裂率高等等问题还是不少,加上某些购销中间环节弄虚作假,以次充好,以旧充新,甚至还有将更换下来的废弃树脂封装后充新树脂出售的。发电厂树脂用量大,品种规格多,为了保证电厂的安全经济运行,电力部特别强调要重视新购树脂的质量检验,颁发了离子交换树脂验

收标准,1994年5月还以电力部安全技字34号文《关于离子交换树脂产品质量验收工作有关规定的通知》要求各级电力部门加强树脂质量管理工作,严格新购树脂的质量检验验收。为使专业人员对国产离子交换树脂的性能指标和检测方法有较全面的了解,开展好离子交换树脂的质量检查验收,我们搜集整理出这本资料。

二、国产离子交换树脂概况

(一)国产树脂分类及型号表示方法

用于净水处理的国产离子交换树脂按强酸、弱酸、强碱、弱碱分为四大类,这四类树脂同时有凝胶型和大孔型两种。强酸性阳离子交换树脂都以苯乙烯及二乙烯苯为骨架,具有磺酸功能基团。强碱性阴离子交换树脂,有的以苯乙烯为骨架,也有以丙烯酸为母体。后者抗有机物性能优于苯乙烯系树脂,但因其氢氧型不够稳定,故在很多方面还不能替代苯乙烯系树脂。弱碱性阴离子交换树脂与强碱性阴离子交换树脂一样,骨架除用苯乙烯外,也有采用丙烯酸的。弱酸性阳离子交换树脂则全为丙烯酸系树脂。

国产离子交换树脂产品型号主要以三位阿拉伯数字表示。

第一位数字代表产品的分类,如:

“0”表示强酸性阳离子交换树脂;

“1”表示弱酸性阳离子交换树脂;

“2”表示强碱性阴离子交换树脂;

“3”表示弱碱性阴离子交换树脂。

第二位数字代表树脂骨架差异,如:

“0”表示苯乙烯系;

“1”表示丙烯酸系；

“2”表示酚醛系；

“3”表示环氧系；

“4”表示乙烯吡啶系；

“5”表示脲醛系；

“6”表示氯乙烯系。

第三位数为顺序号，用以区别基团、交联剂等。

在三位数字前冠有“D”者为大孔型树脂。凝胶型树脂的交联度值，常在三位数后用乘号连接数字来表示。如交联度为7的强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂，型号即为001×7。

（二）国产树脂新品种

近十多年来，随着离参数大容量发电机组对汽水品质的更高要求，我国离子交换树脂生产科研人员，在学习和吸收国外先进技术的基础上，创造性的研制出了一些新的树脂品种，不仅树脂的工作交换容量、强度等性能有了明显提高，还研制出了一些专用型的树脂，以适应各种不同类型的水处理需要。

如专门用于高速混床系统的大孔强酸阳树脂D031—TR、大孔强碱阴树脂D231—TR及惰性树脂TS—TR的粒径范围和比重如下表：

树脂	D031—TR	D231—TR	S—TR
粒径范围	0.7—1.25	0.45—0.90	0.7—0.9
湿真比重	1.25—1.27	1.06—1.08	1.14—1.16

这三种树脂联合使用于三层床,由于粒径、比重分布合理,使得混床在再生时阴阳树脂能清晰地相互分离,惰性树脂介于其间,克服了一般混床再生时树脂受到的“交叉污染”,使运行时离子泄漏量大大降低,提高了混床出水品质。

又如在弱碱阴树脂 D354 的基础上开发出粒度较粗的 D354—FC 与强碱树脂 221—SF 配套使用于阴双室床、阴双室双层浮床、变径阴双室双层浮床系统;粒度较细的 D354—SC 与强碱树脂 221—SF 配套使用于阴双层床系统,均能达到强弱树脂分层清晰,使水处理系统出水水量提高,排废减少,减轻了对环境的污染,延长了强碱树脂使用寿命,提高水处理系统经济效益。

再如近年来开发的均一筛份树脂,或称均匀粒度树脂(如阳树脂 001T,阴树脂 201T)这种树脂 90%属于单一筛份,均一系数可达到 1.1,用于混床,反洗后分层清晰,可避免再生时交叉污染,由于均一筛份树脂层有相对较大的孔隙度因而运行中的压降较低,由此,在同样压降下就可以采用较小的颗粒以增加表面积,改善交换性能。均一筛份树脂清洗水耗亦可降低。这是因为过量再生剂在清洗过程中必须从树脂颗粒内部扩散出来,所以清洗时间受床层中存在的最大颗粒所影响,均匀筛份树脂取消了较大颗粒的存在,因此缩短了清洗时间,降低了水耗。

此外,还有处理凝结水的高流速混床用的 D002MB 阳树脂及 D201MB 阴树脂;专用于中压凝结水处理用的 D001TZ 阳树脂,和 D201TZ 阴树脂;专用于浮动床的 EFS 轻型惰性白球等。

(三)树脂的选择与验收

树脂的选型,主要根据对原水中欲去除离子及其他杂质的性质、

组成,结合净化处理工艺、出水水质要求来决定。离子交换树脂的每一项技术指标都有实用意义,在选择树脂时,不可片面追求某一、二项指标,要综合权衡。购置的树脂到货后,一定要坚持做好质量验收。同一厂家的同一型号产品、质量波动是常有的事。验收时,要按标准规定的方法采样,不能随便打开一袋取样测定。检测也要按标准规定的方法进行测定。测定方法不同,其测定结果就可能有一定差别甚至很大的差别。另外树脂的级别分优等品、一等品、合格品,其指标、价格都不同,要防止以次充好的现象发生。总之要认真选购、验收。

为了保证电厂安全运行,电力部以安生技(1995)63号文,印发了《电力系统离子交换树脂产品质量管理办法》,要求进入电力系统的离子交换树脂产品质量必须符合电力部颁发的:DL519—93《火力发电厂水处理用离子交换树脂验收标准》。对自愿申请进网、产品质量经部热力发电设备及材料质量检验测试中心检测合格并对生产厂质量管理及生产条件进行考察的产品颁发《进网许可证》,作为离子交换树脂订货、供货的依据。各设计部门、电厂应选择使用有《进网许可证》的产品。经电力部安生司、建协司、物资局审核批准进网的104种产品已于96年4月1日及10月13日公布。

四川电力试验研究院曾对我省一些局属火电厂、地方电厂、自备电厂来样树脂进行了理化性能测试,并按电力行业标准 DL519—93规定的技术要求判定来样树脂是否合格。测试过的树脂型号有 001×7、210×7、732、717、D354、D113、D111、D301 等。测试结果可知,大多数新树脂的理化性能指标(含水量、全交换容量、体积交换容量、湿视密度、湿真密度、有效粒径、均一系数、粒度、及磨后圆球率或渗磨圆球率等。)都能满足电力行业标准 DL519—93 的要求,也有一些新树脂的理化性能指标(主要是交换容量、磨后圆球率或渗磨圆球

率)达不到电力行业标准所要求的技术指标。

另外,有相当一部分运行后的来样树脂的理化性能不能满足电力行业标准 DL519—93 所要求的技术指标。特别是一些大孔型树脂的全交换容量、体积交换容量达不到要求,渗磨圆球率太小,强度太差。

因此,我们在购买新树脂时,应严格进行验收,把握住质量关。此外,在树脂运行过程中,应对树脂的全交换容量、体积交换容量、磨后圆球率或渗磨圆球率等理化性能进行评价分析,及时掌握树脂运行工况。

三、离子交换树脂的性能指标

离子交换树脂的基本性能指标有外观、粒度、溶胀及转型体积改变率、水分、密度、交换容量、化学稳定性、机械强度、孔度和孔径、比表面积、交联度及可溶性物质含量等。

(一)外观

1 色泽。离子交换树脂因母体结构、交换基因和离子类型、生产工艺及操作条件、以及污染变质等情况不同,而有白、黄、褐、棕、灰、红、黑等各种颜色。水处理中常用树脂一般规律如下:

凝胶型树脂一般是透明或半透明的,而大孔树脂则为不透明或呈现微透明的乳浊状,有时也含少量致孔不够充分的半透明状颗粒。

聚丙烯系树脂为乳白色或淡黄色。凝胶型聚苯乙烯树脂则为淡黄色至棕褐色,大孔聚苯乙烯型阳树脂一般为淡灰褐色,大孔聚苯乙烯型阴树脂可为白色至各种淡黄褐色。

树脂的颜色还会因交换基团的离子型式不同而变化,在树脂的功能基上生成络合物后,颜色也可发生变化。

交联度高或原材料杂质多,树脂颜色略深,树脂受铁或有机物污染,颜色也会变深。受到氧化剂破坏而发生解联时,随交联度的下降颜色会变浅。

新购树脂通过观察色泽,可以了解树脂的一般情况,树脂在使用过程中,定期观察比较色泽的变化,可以辅助了解树脂性能变化情况。

2 形状。除了为特殊应用而制造的离子交换膜、片、粉、带、棒外,绝大多数用于水处理的离子交换树脂都通过悬浮聚合的方发制成 0.3—1.6 毫米的球型颗粒。

球型颗粒有以下优点:

- ①表面光滑,流体阻力小,液流分布均匀。
- ②表面积大,交换速度快,而且体积小,节省容积。
- ③树脂无裂口和尖锐棱角,不易出现碎片细粉,耐磨损性能好。
- ④不易污染,表面污物容易在反洗中清除。

树脂中呈球状颗粒的树脂占总量的百分数,称为园球率。对水处理工艺来说,园球率越大越好。因为这有利于树脂层中水流分布均匀,减少水流阻力损失,减少树脂反洗的损失。对于混合床或双层床则有利于树脂的分离。

园球率的测定可采取显微镜观察计数统计法。也有将干态树脂慢慢倒在倾斜 10° 的玻璃板上端让树脂分散地向下自由滚动,然后收集滚下的树脂,称重计算的办法。新树脂园球率均应在 90% 以上,使用后,由于碎裂,园球率会下降,尤其是强度差的树脂。

(二) 粒度及均一系数

离子交换树脂颗粒的大小及均匀性,对其应用有着较大的影响,尤其是对水处理的工艺过程,影响极为显著。

颗粒愈小,水通过树脂层的压力损失就愈大。但离子交换的速度加快,这是由于在粒内扩散控制作用降低的结果,因此颗粒愈大交换速度就愈慢。如果各个颗粒的大小相差很大,小颗粒会堵塞大颗粒间的孔隙,使水流不匀和阻力增大;另外,在反洗时流速过大会冲走小颗粒树脂,而流速过小,又不能松动大颗粒。因此,树脂产品性能指标中除了标明颗粒范围外,还要标注均一系数,《火力发电厂水处理用离子交换树脂验收标准》中还小于低限粒径的量规定了标准。国家标准 GB5758—86 是通过测定树脂的粒度分布,求出保留 90%树脂样品的筛孔孔径与有效粒径之比值称为均一系数。

离子交换树脂由干态变为湿态,会因吸水而膨胀。由于树脂通常是在湿态下使用的,因此要进行树脂粒度分布测定时,也应在湿态下进行。

从有利于水处理运行工况出发,粒径范围愈窄愈好,均一系数愈小愈好。国产树脂一般品种的粒径范围在 0.315—1.25mm 之间,均一系数一般 ≤ 1.6 —1.7,但也有粒径超过此范围,均一系数达到 1.2 以下的。如用于三层混床及用于凝结水高速混床处理的阴树脂 D201TR, D201MB 粒径范围为 0.45—0.9,阳树脂 D001TR, D001MB 为 0.63—1.25,均一系数达到 1.4,双层床专用阳树脂如 D001SC, D002SC 粒径范围为 0.63—1.25, D111SC、D113SC 粒径范围为 0.315—0.63;阴树脂 D201SC、D202SC 粒径范围为 0.63—1.25, D301SC 的粒径范围为 0.315—0.6,均一系数达到 ≤ 1.4 。专用于

中压凝结水处理的阳树脂(D001TZ)粒度范围为 0.63—0.9,阴树脂(D201TZ)粒度范围为 0.45—0.7,均一系数达 1.2。国产均球大孔型树脂(如 001T,201T)粒度范围为 0.71—0.9,均一系数达 1.19。

树脂的有效粒径、均一系数和粒度测定方法,电力行业标准 DL519—93 树脂验收标准中另有规定,这个规定在国家标准的基础上做了一些改进。

(三)含水量

由于离子交换树脂的亲水性,它总是含有一定数量的水化水(或称化合水分),这称之为它的“含水量”(有时即称为水分)。此外,树脂中也有游离水或表面水,但这种并非化合水分,能用离心法除掉,这种水分与树脂的性能无关。

含水量是离子交换树脂的重要性能指标之一,主要由树脂的骨架结构,如交联度和功能基的数量所决定。树脂的含水量是指吸收平衡时树脂所含水量的百分数。通常以每克湿树脂(去除表面水分后)所含水分的百分数来表示(一般在 50%左右),也可折算成相应于每克干树脂的百分数表示。

对于具有相同功能团的聚合型新离子交换树脂而言,含水量较高表示有效交联度较低。使用过的离子交换材料与新离子交换材料相比较,若含水量增加则说明原聚合物交联度降解,这种降解或者说说明功能团脱落,或者是离子交换受到污染。

同种树脂,离子型态不同,含水量也不同。一般地说,强酸性阳离子交换树脂含水量的顺序为:氢型>钠型>铵型>钾型。强碱性阴离子交换树脂含水量顺序为:



因此,含水量是对一定离子型而言的。如果不能制备成纯离子型的样品,就不能准确测定出其单一离子型态下的含水量,所以必须按照预处理方法中的要求,将新的及使用过的树脂样品转换成已知型态,以便作比较。对于在 105—110℃ 下连续干燥不发生化学变化的离子交换树脂的含水量可按国际 GB5757—86 的方法测定,而 OH 型阴离子交换树脂,在 105℃ 这样的高温条件下会发生分解,故不能直接用烘干法测定其含水量,需按国标 GB5759—86 的方法进行测定。

(四)溶胀及转型体积改变率

当树脂由一种离子型态转变为另一种离子型态时所发生的体积变化称为溶胀或称膨胀,溶胀度按其性质可分两种:绝对溶胀度是指已溶胀的湿树脂在不同盐型下所发生的体积变化。工业中通常指的溶胀性,实际上是指体积溶胀度,或称转型体积改变率。

体积溶胀度在离子交换器的实用中是相当重要的。一般,强酸阳离子交换树脂由钠型转变成氢型时,其体积约增加 5%—8%;由钙型转为氢型,体积大约膨胀 12—13%。强碱阴离子交换树脂由氯型转变成氢氧型时,其体积约增大 10—15%;弱酸阳离子交换树脂在氢型时体积较小,氢型转为钠型,可膨胀 60—80%,个别树脂可膨胀 100% 以上。而由氢型转为钙型时,可膨胀 20—40%。弱碱阴离子交换树脂在氯型时体积较大,而在氢氧型时较小,其体积变化经常为 15—30%。大孔型强酸、强碱树脂的溶胀度可小于 5%。此外,交换容量高的溶胀度较大,树脂上活性基团的电离度大则其溶胀度也大,在极性溶剂中的溶胀度比在非极性溶剂中的大。树脂交联度越大,溶胀系数越小。树脂在使用中,如交联度变化,则溶胀性能也会产生相应

的改变。例如阳离子交换树脂受进水或再生剂中活性氯等氧化剂作用,可发生交联度下降,并导致树脂体积增加。

树脂的溶胀会对其应用带来许多不利的地方。首先,树脂溶胀后机械强度要降低;其次,因树脂在不同型态时其体积要改变,所以,运行中树脂要反复地膨胀和收缩,而频繁的胀缩会引起树脂破碎。当树脂产生很大的收缩性时,还会在床层中产生偏流,导致水流分布不均匀。

(五)密度

离子交换树脂的密度根据其含意不同有干真密度、湿真密度和湿视密度三种表示方法。

干真密度表示树脂在干燥情况下的真实密度,如下式所示:

干真密度 = 干树脂重量 / 树脂颗粒的真体积 (g/ml)

所谓真体积是指树脂本身所占的体积,颗粒内的孔眼和颗粒间孔隙的体积均不应计入。干树脂的重量可以用烘干的办法来测定,树脂的真体积应该用一种不会使树脂溶胀的溶剂,例如用二甲苯来测定其排液体积。干真密度值一般为 1.5 左右。它常用于理论探讨方面,例如研究树脂的结构与性能间的关系。由于在水处理中树脂都是在湿状态下使用的,所以,最常用的是湿真密度和湿视密度两项指标。它们是指树脂在水中经过充分膨胀后,树脂颗粒的密度。

湿真密度是指单位真体积湿态离子交换树脂的质量,单位是 g/ml。这里所说的真体积,是指离子交换树脂颗粒本身的固有体积,它不包括颗粒间空隙的体积。

对任何已知树脂来说,其湿真密度随交换基团的离子型式不同而改变(见前述转型体积改变率),因此,对任一湿真密度测定结果,