

8

---

# 高 纯 水 资 料

---

上海市科学技术交流站

TQ413.1

目

录

TQ413.1

2

32986

离子交换的基本知识

序 言	离子交换剂原理与种类 .....	1
第一节	离子交换剂的制造 .....	2
一.	苯乙烯系离子交换树脂——现在应用 最广的一种 .....	2
二.	丙烯酸系离子交换树脂 .....	4
三.	聚巨孔型离子交换树脂 .....	4
第二节	离子交换的机理 .....	5
一.	交换作用 .....	7
二.	压缩作用 .....	7
第三节	离子交换树脂的性能 .....	11
一.	物理性能 .....	11
二.	离子交换树脂的化学性质 .....	14
第四节	各种树脂在使用中的一些问题 .....	19
一.	各种树脂交换性能的特点 .....	19
二.	关于交换带对操作交换容量的影响 .....	21
三.	再生操作中的一些问题 .....	22
第五节	制纯水时各种树脂的组合方式 .....	27
一.	关于复床和混合床 .....	27
二.	关于双层床 .....	27
三.	关于脱气塔 .....	29
四.	几种组合方式可得到的水质范围 .....	29
五.	几种树脂组合系统及其特点 .....	29

预 处 理

一.	对原水预处理的认识 .....	33
二.	原水成份 .....	34
三.	处理系统 .....	35
四.	预处理系统的改进 .....	37
五.	关于经济运转问题 .....	39

六.	存在的问题及今后的打算 .....	39
----	-------------------	----

## 离子交换树脂的再生及水质测定

第一节	离子交换树脂的逆流再生 .....	43
一.	逆流再生工艺概况 .....	43
二.	逆流再生的优点 .....	45
三.	逆流再生的操作 .....	55
四.	影响树脂再生效果的几个因素 .....	62
五.	污染树脂的复苏处理 .....	64
六.	混合床的再生操作 .....	65
第二节	水质测定及试剂配制 .....	69
一.	氯化钠的测定原理, 方法及计算 .....	69
二.	硬度的测定原理, 方法及计算 .....	69
三.	硷度的测定原理, 方法及计算 .....	71
四.	酸度的测定原理, 方法及计算 .....	72
五.	二氧化硅的测定原理, 方法及计算 (大硅酸根) .....	73
六.	小硅酸根测定原理, 方法及计算 .....	74
七.	游离二氧化碳的测定原理, 方法及 计算 .....	75
八.	PNa 电极法测定的原理及其方法 .....	76
九.	试剂的配制 .....	83

## 离子交换膜电渗析法脱盐

一.	前 言 .....	88
二.	离子交换膜电渗析脱盐的基本原理 .....	89
三.	电渗析脱盐的工艺流程 .....	92
四.	电渗析器的构造 .....	93
1.	离子交换膜 .....	93
2.	隔板 .....	96
3.	电极和电极框 .....	100
4.	压紧装置 .....	100

五.	电渗析器的组装	100
1.	部件的排列顺序	100
2.	组装时注意事项	101
3.	组装方式	102
六.	电渗析器的运行	103
1.	操作步骤及注意事项	103
2.	运行中的一些问题	104
七.	结束语	107

### 反渗透法除盐技术介绍

一.	反渗透法除盐的作用原理	108
二.	反渗透脱盐装置	112
三.	半渗透膜的制备与贮存	118
四.	反渗透技术在水处理中的应用	122

### 纯水制备预处理

序 言		127
第一节	水质概论	129
一.	天然水中的杂质分类	129
二.	预处理的任务和内容	131
三.	纯水制取的水质指标	134
第二节	纯水制备预处理方法	136
一.	纯水制备方法概述	136
二.	机械过滤法	138
(一)	机械过滤净水原理	140
(二)	机械过滤器	142
(三)	复盖过滤器	148
(四)	滤膜型精密过滤器	155
三.	活性炭吸附过滤法	156
(一)	固体表面的吸附作用	156
(二)	活性炭的吸附性能	161
(三)	活性炭过滤器	164

(四)	活性炭的再生 .....	166
四.	水的杀菌处理 .....	169
(一)	氯杀菌 .....	169
(二)	臭氧杀菌 .....	171
(三)	紫外线杀菌 .....	172
1.	紫外线为什么能够杀菌 .....	172
2.	紫外线杀菌设备 .....	173
3.	影响紫外线杀菌效果的主要因素 .....	181
4.	选用紫外线杀菌设备中的几个问题 .....	182

# 离子交换的基本知识

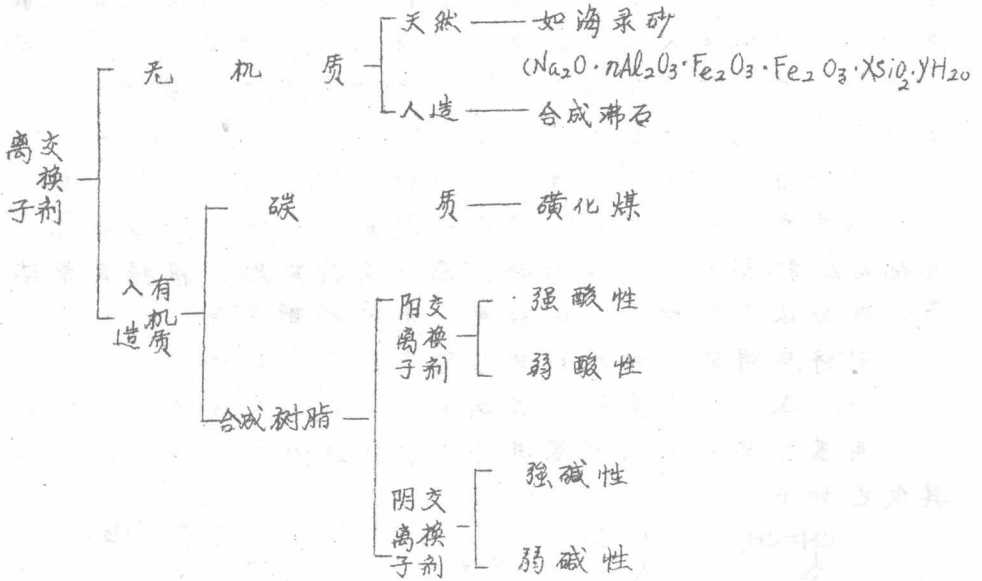
## 序言 离子交换剂原理与种类

离子交换处理必须用一种称做离子交换剂的物质。这种物质遇水时可以将其本身所具有的某种离子和水中间符号的离子相互交换。例如：



其结果，水中  $Ca^{++}$  被吸着在离子交换剂上，而交换剂上原有的  $Na^{+}$  跑入水中，这样水中的  $Ca^{++}$  就被除去了。此转变成  $Ca$  型的离子交换剂还可以用钠盐溶液再变成  $Na$  型，重新使用。

离子交换剂的种类很多一般为：



在离子交换过程被发现和应用的初期，采用的只有天然的无机质离子交换剂，目前已被合成树脂质离子交换剂所代替。目前市场上树脂编号均未统一，要求逐渐做到统一编号。强酸性离子交换树脂从 1 到 100 号，弱 " " " 101 到 200 号



强碱性离子交换树脂从 201 到 300 号  
 弱碱性离子交换树脂从 301 到 400 号  
 螯合型离子交换树脂从 401 到 500 号  
 两性离子交换树脂从 501 到 600 号  
 电子离子交换树脂从 601 到 700 号

为了能更好地了解离子交换剂的本质，这里先简述常用离子交换剂的制造过程。

### 第一节 离子交换剂的制造

在离子交换剂的结构中，根据其承担作用的不同，可以人为地分为两个部分。一部分承担不溶于水或其他溶剂的作用，称为离子交换剂的骨架，从化学的观点来说，它是一种由千千万万低分子化合物键合起来的大分子，称为高分子化合物；另一部分是带有可交换离子的基团，它化合在高分子骨架上，承担离子交换的作用。所以常用的离子交换剂制造法就是制备高分子化合物和引入可交换离子基团（称活性基团）的过程。

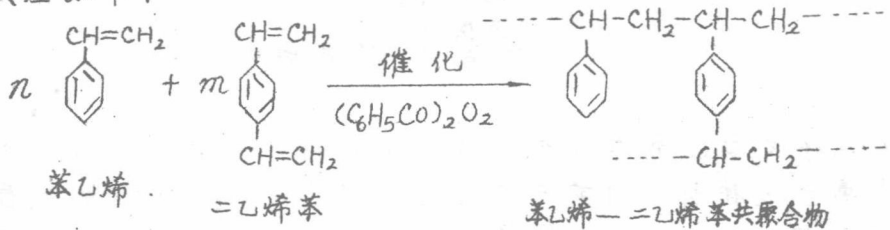
用化学合成法制成的离子交换剂是具有树脂状结构的有机高分子化合物，所以称为离子交换树脂。

高分子化合物一般是由许多低分子化合物头尾相结合，连成一大串而成的。组成此高分子的基本低分子化合物称为单体。此化合过程称为聚合或缩合。离子交换树脂，根据其单体的种类，可分做苯乙烯系，酚醛系，和丙烯酸系等。

现将用得较广的几种树脂的制法简述如下：

一、苯乙烯系离子交换树脂——现在应用最广的一种。

用苯乙烯和二乙烯苯进行共聚，这样便形成高分子骨架，其反应如下：



二乙烯苯称架桥物质。商品离子交换树脂上所标称的交联度（简写 DVB）是指聚合时所用架桥物质二乙烯苯的克分子百

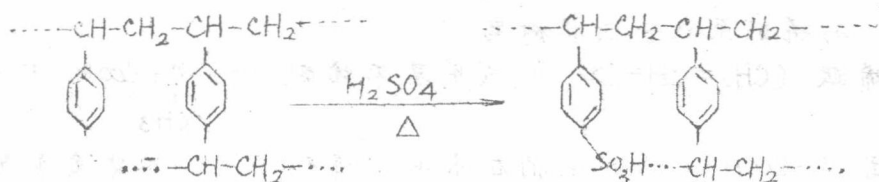
分率。

这样制得的高分子化合物聚苯乙烯亦称白球。但它还没有可交换离子的基团，是半成品。它可制成阳离子交换剂，也可制成阴离子交换剂。

### 1. 苯乙烯系磺酸型阳离子交换剂的制造。

将上述白球进行磺化处理，即可引入活性基团  $-SO_3H$ ，制得磺酸型阳离子交换剂。

磺化反应如下：



通过研究得知：如果磺化的程度足够，则每个苯环上均有一个磺酸基；至于磺化的部位主要是在对位。

这种树脂，其磺酸基的离子能力最高，是酸性最强的一种，相当于硫酸的酸性。它对酸、碱及各种溶剂都比较稳定，可以在  $\text{pH}=12$  的强碱溶液中正常运行，对弱氧化剂也较稳定。

国产 732# 强酸 1# 和强酸 0/0 离子交换树脂均属这一种。

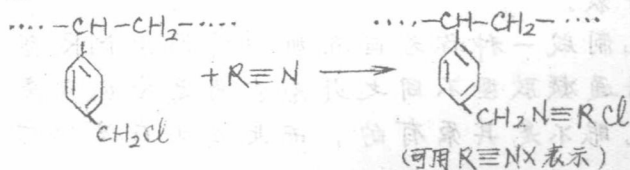
### 2. 苯乙烯系阴离子交换剂的制造。

聚苯乙烯也可加工成阴离子交换剂。最常用的制法为先将聚苯乙烯氯甲基化，即以无水氯化铝或氧化锌为催化剂，用氯甲基醚处理。

反应式如下：



然后用叔胺 ( $\text{R} \equiv \text{N}$ ) 处理此反应产物，即得季胺型 ( $\text{R} \equiv \text{N}^+\text{X}^-$ ) 强碱性阴离子交换剂，反应如下：





如不用叔胺处理，而是用仲胺（ $R=NH$ ）或伯胺（ $R-NH_2$ ）则生成的是弱碱性阴离子交换剂。

强碱性阴离子交换树脂有 I 型和 II 型的区别。如果用三甲胺  $(CH_3)_3N$  胺化则得 I 型，用二甲基乙醇基胺  $(CH_3)_2NC_2H_4OH$  胺化，则得 II 型。I 型碱性比 II 型强，所以除  $SiO_2$  的效力较大。

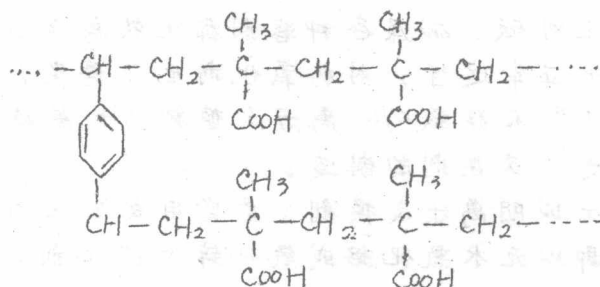
国产 717# 和 711# 都属于 I 型强碱性阴离子交换剂。

聚苯乙烯系离子交换剂所以得到广泛应用的原因为它对于化学试剂和温度的作用都很稳定。这是由于它的苯核上不含  $-OH$  和  $-NH_2$  的关系。

## 二、丙烯酸系离子交换树脂

丙烯酸  $(CH_2=CH-COOH)$  或甲基丙烯酸  $(CH_2=C(CH_3)-COOH)$  中有

羧基团  $(-COOH)$ ，因此它们在水中溶解度很大，不能象聚苯乙烯那样在水中悬浮聚合。而需先加入一定量甲醇使它们转化成酯。然后才能如上法，加适量二乙烯苯作交联剂和进行悬浮聚合。其生成物的结构如下：



在此聚合物中已带有活性基团，无需另用化学处理引入。

这里生成的离子交换剂是弱酸性阳离子交换剂。当丙烯酸和多胺进行共聚时也可生成阴离子交换剂。

## 三、兼巨孔型离子交换树脂

以上制得的这些离子交换树脂具有凝胶型的结构。当它浸入水溶液中对产生溶胀现象，体积变大。此种膨胀的性能在实用上是不利的，因为它膨胀时机械强度就差，而是反复地膨胀和收缩易使颗粒碎裂。

为此，近年来已制成一种称为巨孔型（简称为 MR 型）离子交换树脂。它和普通凝胶型不同之处在于：普通凝胶型离子交换剂在水溶液中的孔眼不是其原有的，而是发生在溶胀过程中。

即当离子交换树脂浸入水中时，其可动离子和水发生水合过程从而使孔眼胀大。而巨孔型的多孔结构是其结构中原有的，并非由于溶胀而产生的。所以它在水溶液中不会溶胀，这样就消除了以上这些缺点。

此种离子交换树脂的制法在苯乙烯与二乙烯苯的聚合过程中，加入适量的惰性填充剂，此种填充剂（如汽油等）可溶介聚合的单体但不能溶介聚合物。待聚合成后，将此惰性物质从其聚体中赶走。所以它的多孔结构，和矾土，炭类相似是迭接在凝胶结构上的。其网孔直径为几百~1400埃，而普通凝胶树脂网孔直径仅为20~40埃。

巨孔型离子交换树脂在水处理技术上最大的优点是它具有能清除有机物的性能。它所吸收的有机物在还原的过程中易于被除去。

国产 763# 是巨孔 II 型强碱性阴离子交换剂。

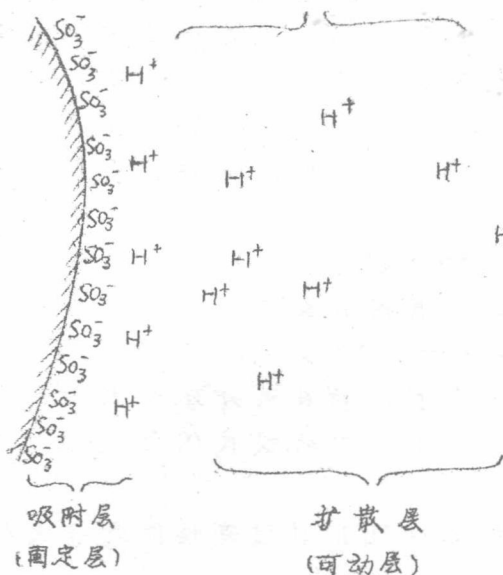
## 第二节 离子交换机理

离子交换剂必须是多孔的，即在交换颗粒中必须存在着许多溶剂能渗入的微小孔眼。这样才能保证交换剂和溶液有很大的界面。如离子交换局限于交换剂外表面，则交换容量微小，无实用价值。

如上所述，合成的有机离子交换剂是一种带有交联的高分子化合物，具有许多溶剂能渗入的网眼如下图：

关于离子交换过程的机理，现尚无定论。通常，将离子交换剂看作具有胶体型结构的物质。这个观点认为在离子交换剂的高分子表面上有许多和胶体表面相似的双电层。也就是说，在离子交换剂的高分子表面有两层离子——内层和外层。紧挨着表面的内层离子称为电位形成离子，其外层是一层符号相反的离子层。下图为其示意图：





和电位形成离子符号相同的离子称做同离子，符号相反的反离子称做反离子。

根据胶体结构的观念，双电层中的离子按其活动性的大小可划分为吸附层和扩散层。那些活动性较差，紧紧地被吸附在分子表面的离子层称为吸附层或固定层，它包括内层及外层中不活动的部分。在吸附层外侧，那些活动性较大，向溶液中逐渐扩散的反离子层称为扩散层。它象地球上大气一样，笼罩在分子表面上。

内层离子依靠化学键和分子骨架相结合。反离子吸附层依靠异电荷的吸引力被固定着。而在扩散层中，由于受到异电荷的吸引力较小，所以热运动比较显著，这样就形成了反离子自分子表面至溶液中渐渐扩散的现象。

根据胶体结构理论，这里再申述一点，吸附层和扩散层的概念是建立在固体和液体发生错动的情况下，此时吸附层随着固相胶核运动，扩散层随液体运动。当它们不发生错动时，吸附层中的反离子和扩散层中的反离子就无明显的界限；也无本质上的区别。且还应认识到什么事物都不是静止的，不变的，吸附层和扩散层中的反离子也是这样，它们可以因热运动而互换位置，成动平衡状态。

当离子交换剂通含有电解质的水溶液时，电解质对其双电层有以下几种作用。

### 一、交换作用

扩散层中的反离子在溶液中活动较自由，离子交换过程即发生在扩散层中的反离子和溶液中其他反离子之间。

但离子交换过程并不局限于扩散层中，如上面已经提到的，因动平衡的关系，可以有一些交换上的反离子进入吸附层。

在扩散层中处于不同位置的离子的能量是不等价的，那些和内层离子最远的反离子具有最大的能量，它们的活动性最大，最易和其他反离子交换。离得较近的能量就小，活动性较差。这和多元酸或多元碱的多级电离情况相似。

### 二、压缩作用

当溶液中盐类浓度增大时，可以使扩散层压缩，即扩散层中部分反离子变成吸附层中的反离子，以及扩散层的活动范围变小，这将不利于离子交换过程。

这一现象可以说明为什么还原液的浓度太高时不仅不能提高还原效果，有时反使效果降低。

离子交换剂有电离和形成扩散的现象可以用实验证明：

① 干燥的离子交换剂和纯质的蒸馏水都是电的不良导体。可是当将此蒸馏水冲洗此干的离子交换剂后，它就能导电。这说明此种导电是离子型，不是电子型。故离子交换剂在水中必有电离现象。

② 当将阳离子交换剂用  $H_2SO_4$  还原洗净，干燥后，放在交换柱中，用稀盐酸通过，则开始的滤出液中  $H^+$  和  $Cl^-$  的浓度均会升高。

这说明干交换剂遇水时，其表面上有  $H^+$  跑入溶液中形成扩散层。在此扩散层中排斥  $H^+$  和  $Cl^-$  的进入，所以开始的滤出液中  $H^+$  和  $Cl^-$  的浓度升高了。

离子交换反应与溶液中的化学反应基本相似，它们同样也是可逆的反应过程。只不过前者是在非均相（固相与液相）介质中进行，反应前后，树脂的本身结构并不发生任何变化；而后者则是在均相（液相—液相）介质中进行的。离子交换反应的平衡常数 (K) 可用下式表示：

$$K = \frac{[RNa] \cdot [H^+]}{[RH] \cdot [Na^+]}$$

式中：  
 $[RNa]$  反应平衡时树脂中  $Na^+$  离子的浓度。  
 $[RH]$  反应平衡时树脂中  $H^+$  离子的浓度。  
 $[H^+]$  反应平衡时溶液中  $H^+$  浓度。  
 $[Na^+]$  反应平衡时溶液中  $Na^+$  浓度。

在离子交换反应过程中，如果平衡时交换反应的主导是向右进行，为有利的交换平衡；如果主导是向左进行（即通向反应），则是不利的交换平衡，但对再生来说则是有利的交换平衡。在交换反应过程中，要使交换不断进行，不致达到交换的平衡，就必须把交换反应的生成物不断排除，利于交换反应向右进行（再生过程则相反），这就是通常采用动态交换制取纯水的主要原因。

离子交换反应除了遵循交换平衡规律外，同样亦遵循质量守恒定律。因此在交换过程中，离子间是等当量的交换。再生过程也是一样。

离子交换的平衡是某种具体条件下离子交换能达到的极限情况，在实际使用上，因受时间的限制，不可能让离子交换达到平衡状态，而希望离子交换树脂都具有很高的离子交换速度。为此讨论影响离子交换速度的因素是非常重要的。

离子交换过程是水中离子和离子交换树脂的可交换基团间进行的，树脂的可交换基团不规则地分布在每一个颗粒中，它不仅处于树脂颗粒的表面，而且大量是在树脂颗粒的内部，所以离子交换过程实际上是一个复杂过程。离子交换化学反应本身的速度属于离子间的反应，是很快的，通常说的离子交换速度是指和离子交换树脂相接触的水溶液中离子组成改变的总速度。

一般可把离子交换动力学过程分为如下五步，以H型强酸性阳离子交换树脂对水中  $Na^+$  进行交换为例：



① 水中  $Na^+$  首先在水中扩散，到达树脂颗粒表面的边界水膜，并扩散通过此膜。

②  $Na^+$  扩散到树脂颗粒内部的交换网孔，并进行扩散。

③  $\text{Na}^+$  与树脂内交换基团接触，并与交换基团上可交换的  $\text{H}^+$  进行交换。

④ 被交换下来的  $\text{H}^+$  在树脂颗粒内部交联网孔中向树脂表面扩散。

⑤ 被交换下来的  $\text{H}^+$  扩散通过树脂颗粒表面的边界水膜进入水溶液中。

如前面已提到的，上述③步属于离子间的化学反应，是很快的。所以整个离子交换过程主要决定于扩散过程，第①和⑤步是离子在水溶液中的扩散（主要是在水膜中的扩散），性质相同，而且交换是等当量的，我们可以将它看作同一问题，称之为膜扩散。同理②和④步也可看作同一问题，这是在树脂颗粒内部交联网孔中的扩散，称之为颗粒内扩散或简称内扩散。

在某种具体条件下，整个过程可能有某一步的速度特别慢，以致大部分时间都消耗在这一阶段上，我们称这种阶段为决定性阶段。离子交换的决定性阶段是膜扩散或内扩散。

究竟是膜扩散或内扩散是决定性阶段，对于一定的离子交换树脂主要决定于溶液主要交换离子的浓度，当溶液中离子浓度增大时，由于膜扩散的速度迅速加快而对内扩散速度的影响不甚显著，所以内扩散变成决定性阶段；反之，当浓度小时，膜扩散就是决定性阶段；而当离子浓度介于两者之间时，离子交换的速度同时受两种扩散支配。

下面我们讨论影响阳离子交换速度的因素：

### ① 树脂交换基团：

磺酸型阳离子交换树脂的交换速度非常快，且对各种阳离子间的交换速度的差别也非常小。如反应



仅2分钟就可达到平衡，羧酸型阳离子交换树脂中离子的种类对阳离子交换速度有极大的差别，反应：



达到平衡需7天但反应：





达到平衡也只需 2 分钟。

### ② 树脂的交联度

交联度越大，其网孔越小，则其颗粒内扩散越慢，当水中有较大离子存在时，这一点尤为重要。

### ③ 树脂的颗粒

颗粒越小，交换速度越快，这是由于树脂颗粒小，内扩散的距离短，同时也扩大了膜扩散的表面积，但在使用上树脂颗粒太小，会造成水流通过树脂层的阻力增大。

### ④ 溶液的浓度

由于阳离子在强碱性阳离子交换树脂颗粒内部的自扩散速度仅为溶液中的  $1/3 \sim 1/10$  左右，所以水溶液中离子浓度的不同将影响到阳离子交换是受内扩散支配还是受膜扩散支配。在碱金属的阳离子交换中，水溶液中电解质浓度在  $0.1 \text{ M}$  以上时，交换速度受内扩散支配，这相当于树脂还原时的情况。若水溶液中电介质的浓度在  $0.003 \text{ M}$  以下时，交换速度受膜扩散支配，这相当于阳离子交换树脂进行软化时的情况。当溶液中电介质浓度变化时，树脂因膨胀或收缩使内扩散也受影响。

### ⑤ 水的温度

提高温度能同时加快内扩散和膜扩散，所以离子交换设备运行时将水温提高到  $30 \sim 35^\circ\text{C}$  是适宜的。

### ⑥ 搅拌或提高流速

能加快膜扩散，但不能影响内扩散。

### ⑦ 离子的本性

离子水合半径越大，扩散越慢；离子电荷越高，扩散越慢。根据实验结果，对于阳离子每增加一个电荷，其扩散速度约慢十倍。

影响阴离子交换树脂对阴离子交换的因素与阳离子交换现象十分类似。虽然对于阴离子交换树脂膜扩散的问题了解得很少，但我们仍然可以推测，在很稀的溶液中，对于强碱性树脂，膜扩散是重要的；而在浓的溶液中颗粒内扩散是主要的。树脂交联度和离子电荷对阴离子在树脂颗粒内部的扩散速度影响比对阳离子的影响小得多，如阴离子电荷每增加一个电荷对其自扩散的影响要比阳离子少 2 或 3 倍。树脂的交联度从 5% 增加到 15% 时，一价阳离子的自扩散速度降低十倍，而一价的阴

离子自扩散速度仅降低两倍。

巨孔型树脂，其内扩散的速度要比普通树脂快得多。

### 第三节 离子交换树脂的性能

在化学除盐中，离子交换树脂性能的好坏，是个重要问题。它对交换装置的大小，出水的质量，再生周期，再生剂的耗量都有很大的影响。因此，使用离子交换树脂的同志，对树脂的性能应有一定的了解。

下面，仅将评定树脂的物理化学性能的几个主要指标及其在生产中的应用，作一些简要介绍。

#### 一、物理性能：

##### 1. 外形：

##### (1) 颜色：

离子交换树脂是一种透明或半透明的物质，其颜色有白、黄、黑及赤褐等数种。一般来说，树脂的颜色与其性能的关系不大，出厂的每一批树脂其颜色也略有不同。一般，交联物质加入多的，原料中杂质多的，制出的树脂颜色稍深。将近失效的树脂比再生好的树脂颜色往？稍深一些。树脂被有机物污染后，颜色也会变深。

##### (2) 形状：

树脂一般多为球状。因为球状树脂的制造较为简单（悬浮聚合时可直接成球状），而且，球状树脂单位体积的表面积大，有利于交换。在使用中，球状树脂填充状态好，流量容易均匀，水通过树脂层的压力损失小，树脂磨损的可能性亦小。

树脂成球状的百分数，通常用圆球率表示，一般可达90%以上。

##### 2. 粒度：

树脂颗粒的大小，对树脂交换能力，树脂层中水流分布的均匀程度，水通过树脂层的压力降以及交换和反洗时树脂的流失等，都有很大的影响。

树脂颗粒的大小，一般用筛孔目数或颗粒直径（毫米）两种方法表示，二者之间的换算关系如下表：

筛目	孔径(毫米)	筛目	孔径(毫米)
8	2.38	25	0.71
10	2.00	30	0.59
12	1.68	35	0.50
14	1.41	40	0.42
16	1.19	45	0.35
18	1.00	50	0.297
20	0.84	60	0.25

一般树脂厂产品说明中所列树脂的颗粒度，是树脂在出厂时制成的，交换基团的型式，在水中充分溶胀的颗粒直径。国产树脂颗粒度为16~50目。

树脂的颗粒愈小，其交换速度愈快，但其水力损失也大，树脂的细小颗粒与越出的悬浮物质反洗分离也更困难。

### 3. 含水率：

树脂交联网孔内，都含有一定的水份。树脂交联度愈小，内部孔隙率则愈大，含水率亦愈大。因此，含水率可以间接地反映树脂交联度的大小。

树脂含水率是在树脂充分膨胀情况下测定的，一般为50%左右。

### 4. 比重：

树脂的比重，在实际使用中有很大的意义。

#### (1) 干真比重：

即在干燥状态下，树脂合成材料本身的比重。

$$\text{干真比重} = \frac{\text{树脂的干燥重}}{\text{减去树脂内空隙的真体积}} \quad (\text{克/毫升})$$

此值一般为1.6左右，实用上，此值意义不大。

#### (2) 湿真比重：

有时也称真比重。是指在水中充分膨胀后（即按产品要求的含水率的商品树脂）树脂颗粒本身的比重。