

# 离子交换树脂的制造和应用

# II

## 离子交换树脂的制造和应用

### 目 录

一、引言	2
二、离子交换树脂的分类	2
三、树脂的合成	3
1. 强酸性阳离子交换树脂类	3
2. 弱酸性阳离子交换树脂类	5
3. 强碱性阴离子交换树脂类	6
4. 弱碱性阴离子交换树脂类	8
四、离子交换树脂的基本性能	8
五、离子交换树脂的操作技术	10
六、离子交换树脂的再生条件	11
七、离子交换树脂的应用	12
1. 水的处理	12
2. 制药工业上的应用	14
3. 分析化学上的应用	15
4. 分离稀土金属和同位元素	15
5. 应用离子交换剂由铜氨丝和人造丝的废液中回收铜	15
6. 冶金工业上的应用	15
7. 食品工业上精制食盐和甘油	15
8. 去除水中菌类等毒	15
9. 有机化学反应上的应用	16

## 一、引言

离子交换在化学上是一个重要的问题，十九世纪中叶，农业化学家和胶体化学家们曾研究过土壤对于离子交换的情况，并且将离子交换法应用到工业上去软化工业用水，如将天然和合成的硅酸盐应用为软水剂和处理糖液等，但是硅酸盐化合物的离子交换剂受到酸性和溶解度的限制，不能解决若干其他复杂问题。于是科学家们就将各种不同年代的煤，磺化为一种有良好物理性能的有机离子交换剂，1935年第一次发表了用合成方法做成离子交换剂后，于是各国竞相研究，随着高分子化学的发展，遂有各种良好性能的离子交换树脂合成。

## 二、离子交换树脂的分类

离子交换树脂，一般可分为两大类：一类是阳离子交换树脂，另一类是阴离子交换树脂。这二大类的交换树脂里，每一类再区分为强弱不同性能的交换树脂。在强酸性阳离子交换树脂中含有磺酸基团( $-\text{SO}_3\text{H}$ )或磷酸基团。弱酸性阴离子交换树脂中含有羧基( $-\text{COOH}$ )或苯酚基( $-\text{OH}$ )，强碱性阴离子交换树脂是一种含有季胺 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 的树脂。弱碱性阴离子交换树脂中有胺基( $-\text{NH}_2$ )和亚胺基( $-\text{NRH}$ )等基团。除上述两大类外，尚有特种需要时而有特种性能的交换树脂。例如对于某种离子有选择性的螯形树脂和具有氧化还原性能的电子交换树脂等。

### 三、树脂的合成

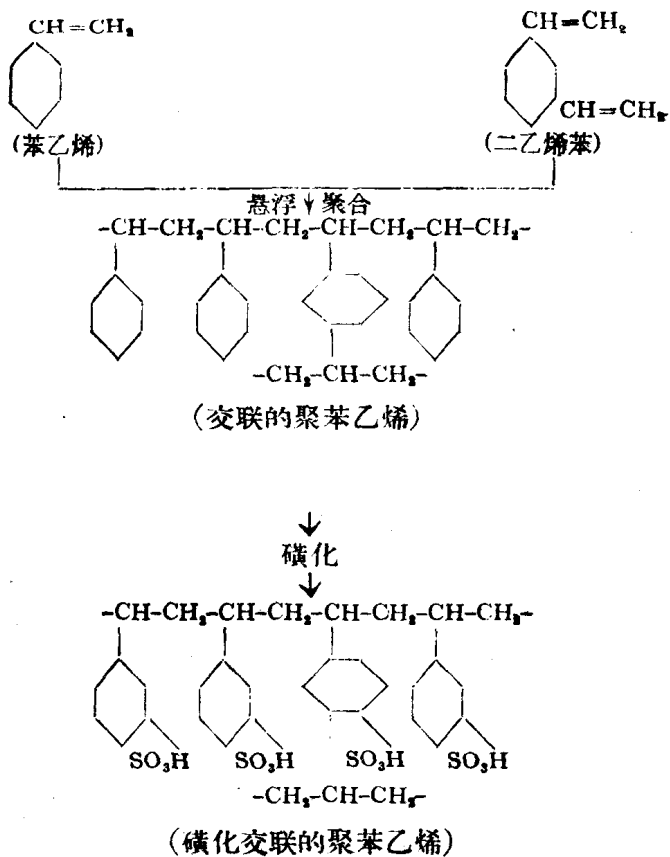
离子交换树脂主要是在网状交联聚合物中含有离子化或可离子化基团，在阳离子交换树脂中是酸性基团(即 $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ， $-\text{COOH}$ ，酚 $-\text{OH}$ )，在阴离子交换树脂中是碱性基团(即季胺，脂肪族或芳香族胺基团)。大多数早期离子交换树脂中含有二种或更多不同的活性基团，即多官能团。

在合成离子交换树脂时，这种可离子化基团先联接在单体上或中间体上，或在预成的聚合物上。为了制造树脂体，可以采取缩聚或乙烯型聚合作用。下面叙述四种主要类型离子交换树脂的制法：

#### 1. 强酸性阳离子交换树脂类

早期的强酸性树脂是由缩聚反应制成的，例如将酚，酚磺酸和甲醛以氢氧化钠为催化剂经缩合而成，此反应物经蒸发成胶体，再经干燥而磨碎之，交换剂的交联程度，可以改变酚和酚磺酸的比例而改变之，德国 I. G. Farben 厂为了制造各种不同型的阳离子交换树脂，曾经发展了若干制造方法。例如将苯甲醛—2:4 二磺酸，酚，间苯二酚和甲醛在碱性溶液中缩合而得 Wofatit K，在酸性溶液中缩合而得 Wofatit KS。将甲酚—W—磺酸(由酚，甲醛和亚硫酸钠制成)与酚及甲醛缩合而得 Wofatit P。树脂中含有次甲基磺酸基团的比在苯核上含磺酸基团的较稳定，但酸性较弱。

阳离子交换树脂中最重要的是由苯乙烯与二乙烯苯的共聚物经磺化而成的强酸性树脂。具有良好的稳定性和较高的交换量，且有完美解释的化学结构：



苯乙烯与二乙烯苯的共聚反应普通是应用悬浮法，这样所生成的球形物比由整体聚合物分裂而成的不规则颗粒，易于磺化，且可制成预定颗粒大小，不如在磨碎整体聚合物损失重大。悬浮聚合法犹如整体聚合法，只将单体在溶液中分散为小球状而维持恒温。应用悬浮稳定剂如聚乙烯醇，皂土，淀粉，滑石粉等可以防止单体小滴在聚合时粘起来。

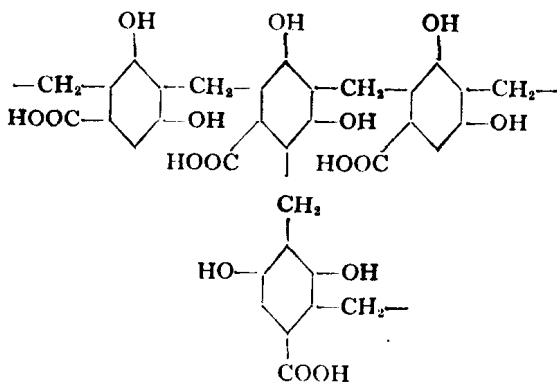
产物颗粒的大小是依靠着机械搅拌速度，悬浮稳定剂性质，溶液粘度等因素而决定的。

商业上的树脂所含二乙烯苯一般都在 8~12% 间。苯乙烯—二乙烯苯的共聚物是不溶解的，但在若干有机溶剂中膨胀，膨胀度成为交联度的标准。

为了磺化交联的聚苯乙烯，可用各种磺化剂如氯磺酸，发烟硫酸或浓硫酸等。当交联度和颗粒大小增加时，则磺化速度减小。应用膨胀剂如二氯甲烷，三氯乙烯等可以增加磺化速度而有利于珠形完整和免除破裂。此种树脂中含硫量和交换量是与理论上计算非常一致，因此树脂是单官能的。磺化的交联聚苯乙烯是十分稳定而可在 120°C 工作，能抗强酸和强碱，与大多数氧化和还原剂的，交换量一般在 5 毫克当量/克(干树脂)

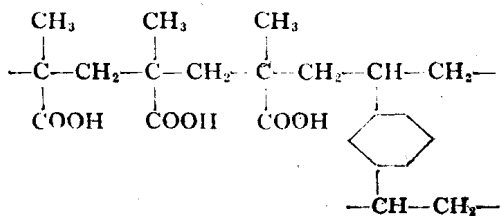
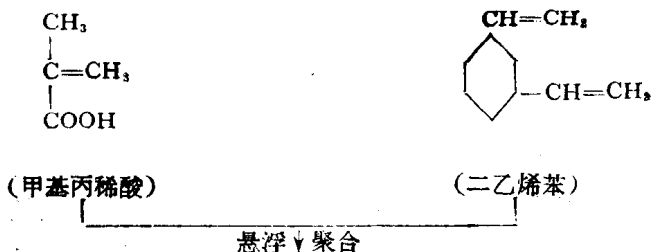
## 2. 弱酸性阳离子交换树脂类

早期的弱酸性阳离子交换树脂是由缩聚制成的。例如弱酸树脂 Wofatit C 由 3:5 二羟基苯甲酸与甲醛缩合而成



一种单官能团的羧基树脂可由甲基丙烯酸与二乙烯苯共

聚而成

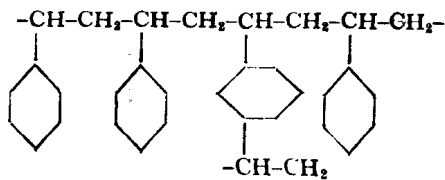


(交联的聚甲基丙烯酸)

此項产品的交換量不問顆粒大小，可由其单体組成中混合物的計算量相一致。

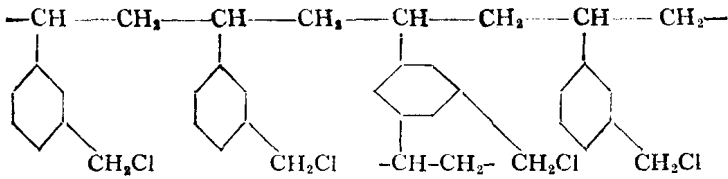
3. 強碱性陰离子交換树脂类

將交联的聚苯乙烯在一种 Friedel-Craft 催化劑下与氯甲醚处理得氯甲基化产物，再与叔胺如三甲胺处理即得強碱性季胺型树脂。



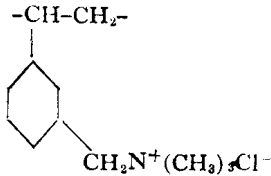
(交联的聚苯乙烯)

(氯甲基化)



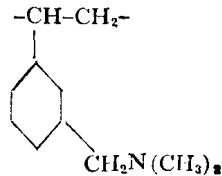
(氯甲基化的交联聚苯乙烯)

(三甲胺)



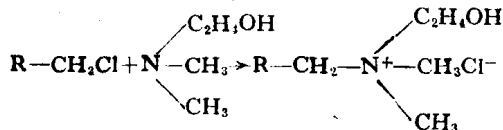
(强碱性树脂)

(二甲胺)



(弱碱性树脂)

商业上的树脂，一般都是应用含有6~8%二乙烯苯的共聚物。在季胺基团中联接氮原子的各个取代基的性质是直接影响碱性强度的，在若干商业上的树脂中，有用氯甲基化的共聚物与二甲基2-羟基乙胺化合而成：



这种树脂比用三甲胺所成树脂的碱性较弱。一般强碱性阴离子的交换量在3~3.5毫克当量/克。在盐形时，可热至50°C不会分解，但游离碱时则于室温较为稳定。



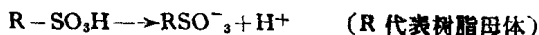
#### 4. 弱碱性陰离子交换树脂类

早期的弱碱性树脂是与早期阳离子树脂的制法相仿。例如由簡苯二胺与多乙烯多胺和甲醛縮合而成 Wofatit M, 或将酚, 多乙烯多胺和甲醛縮合而成的树脂, 有着較高的交换量和良好的稳定性。

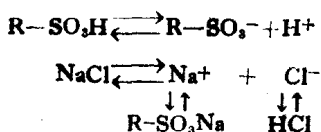
虽然由縮聚反应制成的弱碱性树脂仍广泛地应用着, 但逐渐由稳定性高的交联聚苯乙烯树脂所替代着。即由氯甲基化的交联聚苯乙烯与氨, 伯胺或仲胺处理而成。

### 四、离子交换树脂的基本性能

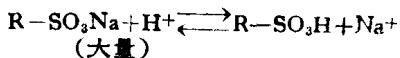
离子交换树脂中的活性基团, 在水溶液中是离子化的, 例如磺酸类型树脂:



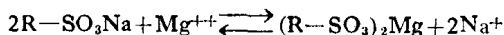
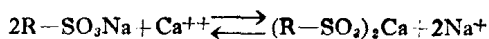
树脂中放出的氢离子遇到金属离子或其他阳离子团就发生相互交换:



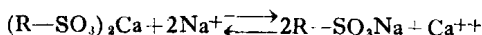
这种离子相互的交换是与阳离子或阳离子团的质量和原子价数有着密切的关系, 例如溶液中的钠离子所以能与树脂中氢离子发生交换, 因为钠离子的自由能量比氢离子为大, 相反地当树脂活性基团的四周有着大量氢离子存在时, 那末钠盐形态的树脂就服从“质量作用”定律轉为氢形树脂。



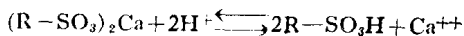
又当钠形树脂，遇到比钠原子量大的金属离子如钙、镁等又起着相互交换：



这些钙盐和镁盐形树脂遇到大量的钠离子或氢离子时又转为钠盐或氢形树脂。

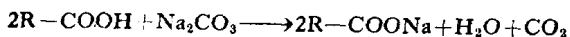


(大量)



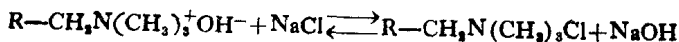
(大量)

弱酸性的羧基型树脂，因为没有大量氢离子产生，所以不能与中性溶液中的金属离子交换，只有与碱性盐如纯碱或烧碱起着中和作用而成为钠盐羧基树脂。

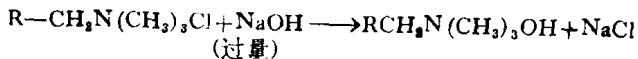


成为钠盐的羧基树脂，有着如磺酸盐树脂的交换性能，可以和各种金属离子起着交换作用，遇着稀酸很容易恢复为氢形树脂。

含有季胺基团的阴离子交换树脂，有如季胺一样的强碱性性能，这类季胺树脂在水中发生羟基离子，羟基离子可以和各种负离子起着交换作用。



盐型的强碱性阴离子交换树脂恢复羟形时必须用过量的烧碱液处理。



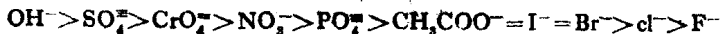
在洗去过量烧碱时，最好用不含  $\text{CO}_2$  的纯水，如通过强酸性和强碱性离子交换树脂的脱盐水最为理想。如果用普通蒸馏水洗滌，則蒸馏水中含有一定量的  $\text{CO}_2$ ，因此使部分球形树脂变为碳酸盐而受到交换量的損失。



弱碱性阴离子交换树脂中，一般含有胺或亚胺等基团，但因碱性太弱，不能与中性盐的負离子起交换作用，只能吸收溶液中的游离酸。



阴离子的一般交换次序如下：



## 五、离子交换树脂的操作技术

商业上的离子交换树脂除注明为化学純粹或分析用外，一般树脂中都含有低聚物或其他可溶性杂质，因此在第一次应用时必须经过充分用酸碱反复处理和洗滌，在处理树脂中最有效的方法是采用离子交换柱的装置，交换柱的取材須能耐酸碱腐蝕，試驗室用玻璃质为佳，工业上采用塑胶管或金属管中涂以耐酸碱涂料，交换柱的大小，一般采取直径与长度之比 1 : 6—1 : 10 为宜。交换柱必须要保持垂直，当树脂管中添加树脂时，必须与水混和加入，如此可以避免树脂床中有空隙发生，在使用过程中，必须保持液体面在树脂之上，否则树脂床中有发生空气泡的情况，上述各种条件，均

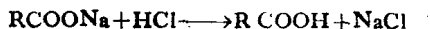
是避免发生树脂床短路的措施。

## 六、离子交换树脂的再生条件

离子交换树脂的再生是应用上的一个重要步骤，每一种树脂的再生条件各不相同。并且再生得适当与否，直接影响到一个离子交换的经济价值，这里只能将四类树脂的一般再生条件介绍于下：

1. 强酸性(磺酸类型)阳离子交换树脂可以用 2N 溶液的合成盐酸或硫酸处理，至于用酸量的多少视树脂的交换量来决定，例如树脂的交换量为每毫升树脂二毫克当量时，即每 ml 树脂理论上需 2N HCl 1ml，但金属盐形的树脂转变为 H 形时，须依靠着氢离子的大量增加而进行的，因此必须增加三至五倍，才能使金属离子与氢离子进行交换，即每 ml 树脂需要 2N HCl 3~5ml。然后用蒸馏水冲洗，冲洗速度维持 10ml/平方厘米/分钟，直至全部盐酸洗尽为止。

2. 弱酸性(羧基型)阳离子交换树脂，可以用 1/2N HCl 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 再生，由于弱酸性阳离子树脂中的羧基离解度很小，所以这个反应是不可逆的：



因此用酸量只需较树脂理论交换量增加 30~50%。

3. 强碱性阴离子交换树脂可以用 2N NaOH 溶液再生，用碱量一般也为树脂交换量的 3~5 倍，唯在洗去余碱时，不用含有 CO<sub>2</sub> 的蒸馏水冲洗，因要损失一部分交换量，最好用通过强酸强碱的脱盐水最为适宜。

4. 弱碱性阴离子交换树脂的再生，只需用 5% 纯碱或氢氧化铵溶液，即可达到目的，用量也是超过树脂交换量 50%。

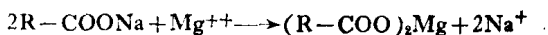
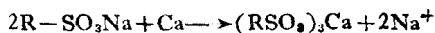
为度。

## 七、离子交换树脂的应用

### 1. 水的处理

#### 甲、硬水软化

去除硬水的硬度、主要是去除硬水中钙、镁、铁等离子，强弱两种阳离子交换树脂都可能使硬水中的钙、镁、铁等离子去除而代以钠离子，如：

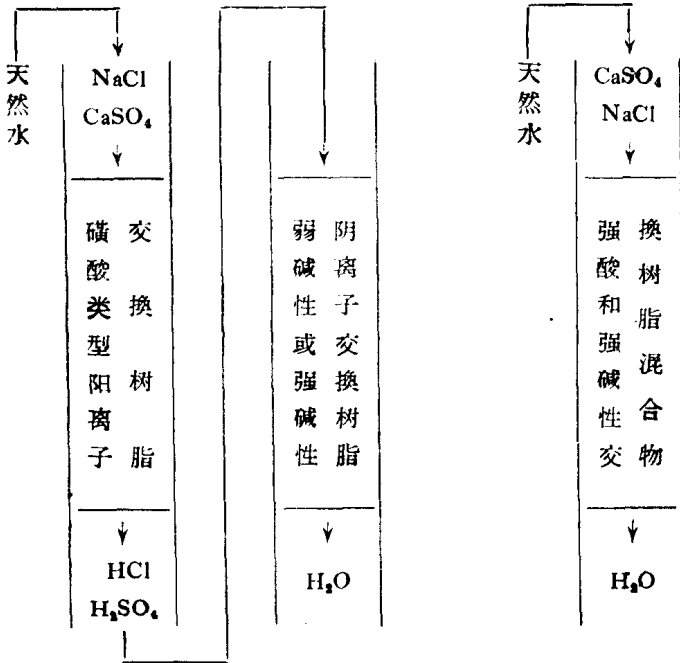


如果水中有大量  $Ca(HCO_3)_2$ 、 $Mg(HCO_3)_2$  存在时，那末当  $Ca(HCO_3)_2$  与树脂中的钠离子交换后便产生  $NaHCO_3$  或  $Na_2CO_3$ ，这样使软水的氯离子值升高，有许多工业上也不合适的，要解决这样一个问题，可以将部分硬水通过氯形强酸型树脂，使水中发生游离酸，然后将这二种水适当地会合起来，便得到中性软水。

#### 乙、脱盐水——去除普通水中一切矿物质

普通水中含有一定量的矿物质如  $NaCl$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $CaSO_4$ 、 $Ca(HCO_3)_2$  等应用阴阳离子交换树脂，可以把这些矿物质无须经过蒸馏手续去除掉，如果要求不高，可以用强酸和弱碱二种树脂串联起来，水先经过强酸性 H 形树脂，水中所有阴离子全部地与树脂的  $H^+$  相互交换而生成游离酸，次通过碱式的弱碱树脂，水中游离酸便全部被阴离子交换树脂吸住。尚有  $CO_2$  及  $SiO_2$  因酸性太弱，弱碱性树脂不能吸收，这样处理的水，它的矿物质含量都在百万分之五以下。

## 二种离子交换处理水法



如果改用强碱性阴离子交换树脂则可以使水中的 CO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 全部去除再如果将强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂混合使用时，则可使水的纯度达到二次蒸馏的水还要高。

下表说明混合床树脂的效力

自来水..... 2,400 欧姆/c. c.

一次蒸餾水.....	150,000 欧姆/c. c.
二次蒸餾水(在玻璃器皿中).....	1,000,000 欧姆/c. c.
三次蒸餾水(在石英器皿中).....	2,000,000 欧姆/c. c.
自混合床处理的水.....	20,000,000 欧姆/c. c.
根据 Kohl-rausch 在石英器皿中經過	
28次蒸餾的水.....	23,000,000 欧姆/c. c.
理論上計算值.....	26,000,000 欧姆/c. c.

## 2. 制藥工业上的应用

### 甲、鏈霉素的提取

应用鈉形羧基阳离子交換树脂直接从发酵液中吸附鏈霉素，次用稀硫酸洗脫得酸性鏈霉素硫酸盐，再用弱碱性阴离子处理，即得鏈霉素硫酸盐。

### 乙、其他抗生素的提取

其他抗生素如土霉素，四圓素等提煉，均可用离子交換树脂来提取。

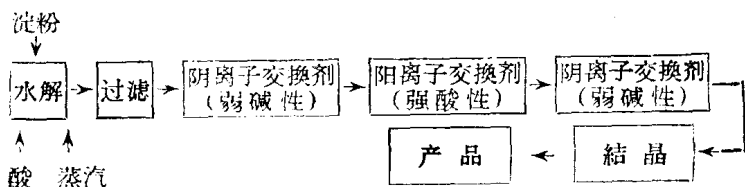
### 丙、生物硷的提取

各种生物硷的提純，天然維生素的濃縮都可以应用离子交換法而获得迅速成功。

### 丁、葡萄糖工业上的应用

用盐酸水解后的淀粉液不必用純碱中和，只要通过弱碱性阴离子交換树脂，即可将盐酸全部去除，次經强酸性氫阳离子交換树脂将淀粉和水中的金属离子除去，再通过一次阴离子交換树脂便可得到純糖液，且可将糖液中各种有机杂质有色体等全部除尽，只要一次結晶的葡萄糖已可达到藥典規格，不但質量提高了，产量也由一般80%提高到90%以上。

## 葡萄糖工业上应用离子交换顺序



### 3. 分析化学上应用

- (1) 溶液中总盐分测定。
- (2) 在无机分析中去除干扰离子。
- (3) 微量物质的提取。
- (4) 色层分离各种无机离子。
- (5) 分离氨基酸。

### 4. 分离稀土金属和同位元素

稀土金属和同位元素在近代工业上，原子能研究上都是迫切需要的东西，过去要把稀土金属元素分离开，至少要经过几百次的重结晶，如果应用离子交换法，先把这些元素做成可溶性盐，经强酸性阳离子交换树脂吸附后，用不同氢离子值的缓冲溶液洗脱，即可将各种元素分开。

5. 应用离子交换剂由铜氨丝和人造棉的废液中回收铜。

6. 冶金工业上应用离子交换树脂，去除杂质或由电涂废液中回收金属。

7. 食品工业上精制食糖和甘油，可以提高收得率，提高质量，降低成本。

8. 离子交换树脂尚可除去水中葡萄球菌、大肠菌、部分热原，放射性物质等。



## 9. 离子交换树脂在有机化学反应上的应用有

- (1) 酯化
- (2) 水解
- (3) 酯的交换
- (4) 醇的脱水及烯烴的加水
- (5) 縮醛的生成
- (6) 羧醛縮合作用
- (7) 氰醇的生成
- (8) 安全香縮合反应
- (9) 硝基醇的生成
- (10) 氰乙基化反应
- (11) Knoevenagel 縮合反应
- (12) Michael 縮合反应
- (13) 酚的烷基化
- (14) 炔烴的水化

唯上述各种应用，除蔗糖轉化和各种脂化反应已在日本、德国、美国等工业化外，大多数尚在实验室阶段，应用离子交换剂为催化剂有六大优点：

1. 去除催化剂，只須通过简单过滤步骤；
2. 催化剂可以回收；
3. 可以用作連續反应；
4. 可能有选择性能；
5. 可以减少副反应；
6. 不需用耐腐蝕性設備。

总之离子交换树脂的发展，已經使若干分离，回收，去除杂质，接触作用和水处理等問題得到了完美解决。