

# 离子交换树脂

R. 柯 宁 著

科 学 出 版 社

# 离子交换树脂

R. 柯宁著

朱秀昌等译

科学出版社

1960

ROBERT KUNIN

## ION EXCHANGE RESINS

John Wiley, 1958, 2nd ed.

### 內 容 簡 介

本书是离子交换树脂著作中的第一本,于1950年出版,譯本則系根据最新1958年第二版譯出。篇幅較第一版增添几乎一倍,內容理論与实用兼顧。有关合成方法,交换平衡与动力学以及对于离子交换树脂一般研究方法均有介紹敘述。在应用方面凡冶金、食品、医药与农业以及原子能与分析化学中的提取、分离与精制操作本书均有介紹,本书之特点在于离子交换設備設計問題与大規模使用离子交换树脂时实际应用中所发生的种种問題如寿命与性能变化等亦专章討論。本书可供科学研究与大专学校教学之参考或各工业部門与工厂医务单位等参考。

### 离 子 交 換 树 脂

R. 柯 宁 著

朱 秀 昌 等 譯

※

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

※

1960年3月第一版

书号: 2141 字数: 367,000

1960年3月第一次印刷

开本: 787 × 1092 1/27

(京) 0001—7,500

印张: 15 5/27 插頁: 23

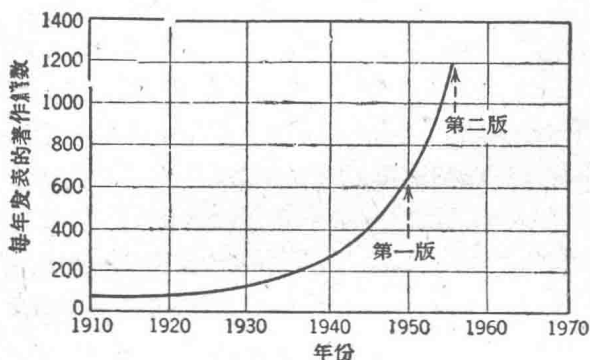
定价: 2.25 元

## 第一、二兩版原序摘要

很少有過這樣一種現象，它可以在不同的領域中如農業、生物、醫藥和化學等都有廣泛的應用，而近年來的離子交換卻就是這樣一種現象。雖然離子交換的知識可以追溯到十九世紀中葉，但是從前除了在土壤和淨水兩方面之外就很少注意它。主要原因是缺乏適宜的樹脂可以供許多離子交換技術能以解決的問題所應用。最近出現了高交換量及耐久的離子交換樹脂，在離子交換方面引起極大注意而促進了若干應用方面的廣闊利用。樹脂應用於治療胃潰瘍、水腫，用作人工腎臟、細菌吸着劑和催化劑，它與習用的方法一樣優良，這就擴展了樹脂的應用。這種對樹脂突然增加的興趣就需要搜集這個現象在各方面已經公布過的大批著作。不幸的事是有關離子交換的數據廣泛分散在許多科學刊物中，其中不少刊物是不易收集的，而且許多報導在許多刊物中是放在其他的題材之下的，如果欲獲得這些報導就需要加倍的努力。在我們從事於離子交換領域中時就着手於搜集、提要、分類了相當數量的報導，其目的是用以完成這一本書的著述。雖然我們完全了解這僅是第一次嘗試匯集離子交換方面材料的一本書，但希望我們的嘗試可以引起更進一步的搜集並且幫助那些想利用這個現象的人們。現在這個現象已經被認作為與蒸餾、吸着和過濾等古典的方法相同地位的一種單元操作。在寫這本書時我們利用了自己的相當多的未發表過的數據，而且限於敘述我們這個公司所生產的離子交換樹脂，但是我們並不是企圖使人們產生一種印象，好像只有這些樹脂可以供人們大量應用。

自從第一版刊印以來八年已經過去。在這期間，離子交換樹脂的應用獲得很大發展，其原理已被認為化學工程中單元操作之一。第一版中許多簡單敘述的內容現在已經很重要到以致需要整

章的篇幅来研究。例如选择透过性膜、湿法冶金、糖的精制和特种交换树脂。离子交换之发展成为单元操作可以从几个方面来观察到。



到。主要的是，其发展是用其所引起的兴趣和种种活跃来判断而不是用多少錢或多少吨化学药品来判断。如果我们认为有关离子交换原理的著作

可以用作判断之一，则附图就足以说明第二版刊印的必要性。而且已有了八本有关离子交换的书籍出版，其中二本是在日本出版，二本是法国的，二本是美国的，其余二本是英国和瑞士的，其中有三本是最近出版而用英文写出，因此本书的第二版更需要刊印了。第二版与第一版相同，原为供初学离子交换的人们而写，此外还为着那些原在离子交换领域中很狭隘的方向上工作而现在需要在这领域的整个方面涉猎一下的人们。过去几年中收到各方面来信仍使我们相信这种目的是对的。

R. Kunin

1950年9月(第一版)

1958年2月(第二版)

## 譯 者 的 話

本書為離子交換樹脂方面第一本綜合性書籍，其第一版印行於 1950 年，嗣後陸續又有若干本其他離子交換樹脂書籍出版，但內容各有所偏，性質與目的均不同；八年內在離子交換樹脂方面的发展突飛猛晉，第一版的內容與今日所達到的水平相差甚大，故原書作者又於 1958 年重刊第二版，其內容增添幾及一半。本書之特點是凡離子交換樹脂領域內所涉及者無不包羅，雖有時過於簡略，但無所偏袒，足供從事這方面的學生及專家參考之用。但本書亦存在若干缺點，大致可得下列幾項：

1. 作者係在美國一家公司任職，本書內容取材大多數來自該公司實驗室，對於其他廣大研究者的豐富經驗並未盡量吸收，尤其象蘇聯等社會主義國家的著作只字不提，第一版俄文譯本曾指出這種重大缺點，譯者在表 37 中樹脂產品方面已略為增加。

2. 誠如第一版俄譯本譯者所指出的缺點之一，有關離子交換樹脂實際應用中裝置與設計的資料完全缺少，雖然本書作者已於第二版中增添設計一章，但其內容過於簡略，根據作者所屬公司的經驗應該有詳細豐富的資料可以發表供人參考。

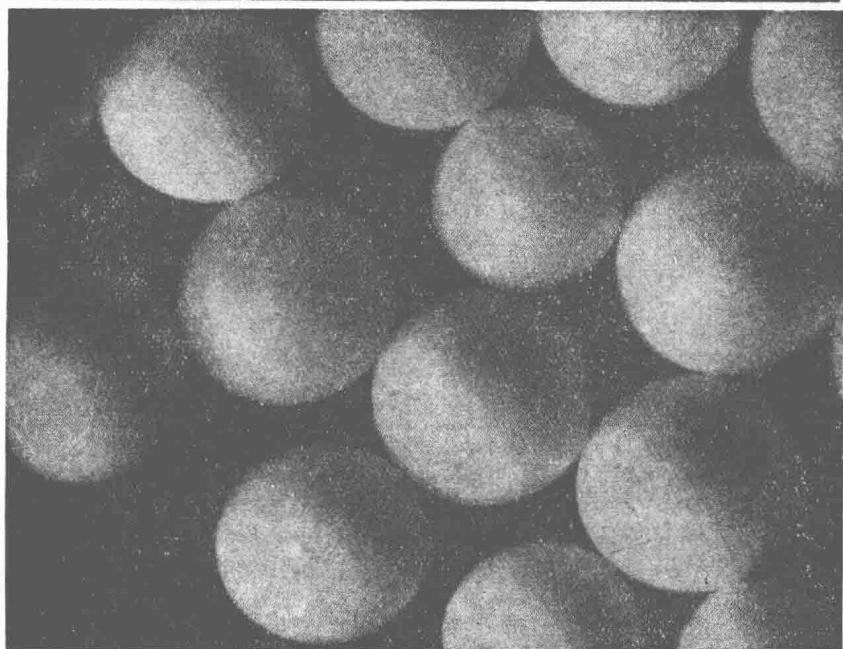
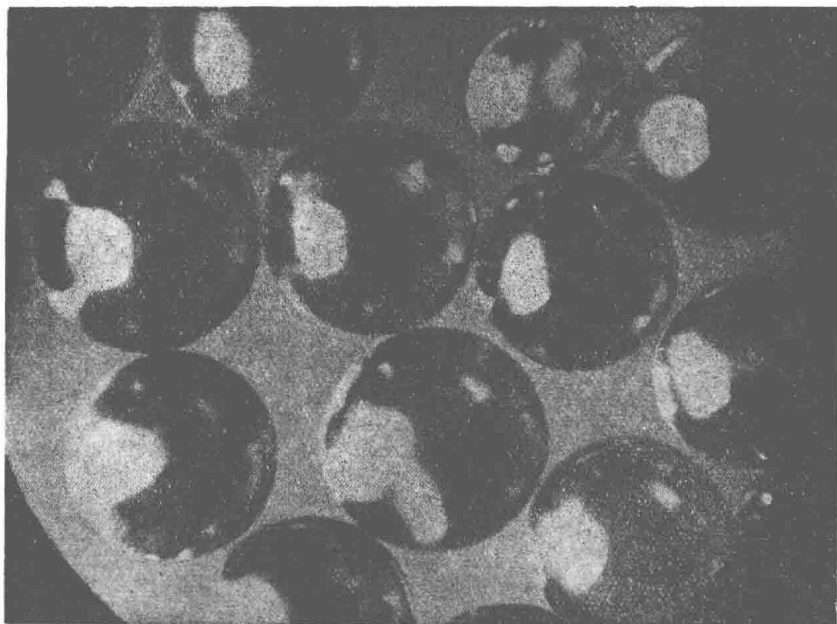
3. 原書文字詞句欠流利通順，若干地方甚至易使人誤解。如原書 355 頁 commercial stability 一詞意義含糊，當係該公司習用的詞句，其他類似的新創字匯為其他離子交換樹脂著作所未見過者極多。因此譯文有時不免使讀者費解，為此，在譯本之前附一名詞淺釋表，雖不能盡將書中專用名詞一一加以解釋，但略可協助讀者一二。

4. 原書錯誤之處不少，已一一在譯本中更正。

5. 本書第十七章以及其他幾章中有涉及經濟費用部分；原作者完全根據美國資本主義觀點及經濟水平來加以論述，不適合於

我国情况，但譯者并未予以删除，希望讀者在遇到此种情况必須加以批判选择。

参加本书翻譯工作者有朱秀昌、梁璧成、刘定荣、梁文忠、笄有仙等，校正者朱秀昌。

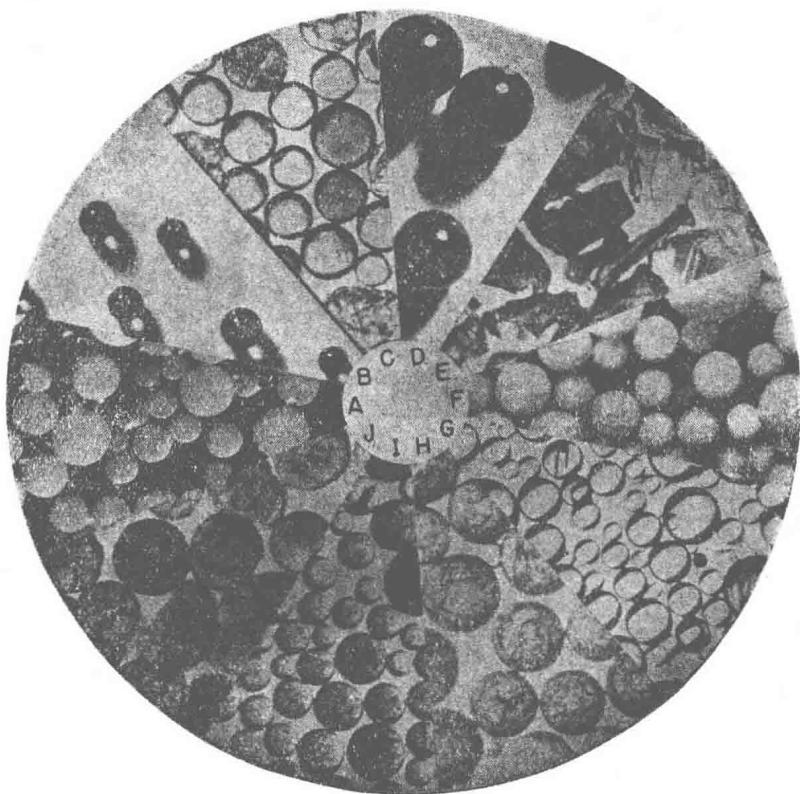


### 离子交换树脂的圆球

上图为苯酚亚甲基磺酸交换树脂圆球(20到40筛孔)的显微照相。

下图为羧酸阳离子交换树脂的圆球(20到40筛孔)的显微照相。





一羧离子交换树脂：A. 羧酸阳离子交换树脂； B. 羧酸磺酸阳离子交换树脂； C. 磺酸阳离子交换树脂； D. 苯酚磺酸阳离子交换树脂； E. 弱硷性苯酚聚胺阴离子交换树脂； F. 弱硷性聚胺阴离子交换树脂； G. 中等硷性聚胺阴离子交换树脂； H. 强硷性季铵阴离子交换树脂； I. 多孔性季铵阴离子交换树脂； J. 极强硷性季铵阴离子交换树脂。

## 名詞淺釋

**流入液** Infwent 通入交換柱的種種溶液稱做流入液。

**流出液** Effluent 從交換柱流出的種種溶液稱做流出液，流出液中  
離子濃度可能發生變化。

**漏泄** Leakage 當溶液通入交換柱後，流出液中可能仍有少量離子  
未被吸收而遺留流出液中，這現象稱做漏泄，漏泄計量方法是流  
出液離子濃度除以流入液同一離子的濃度。

**再生液** Regenerant 樹脂吸收離子達一定量後失去再吸收離子的  
能力，需要用 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (對陽離子樹脂而說) 或 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
NH<sub>4</sub>OH (對陰離子樹脂而說) 或有時用中性鹽類如 NaCl 等溶液  
洗滌樹脂使之恢復吸收離子能力，此種溶液稱做再生液。

**再生程度** Regeneration level 用再生液使樹脂恢復吸收離子能力  
時因種種經濟條件考慮而並不是用逾量再生液使樹脂完全恢復  
能力，而是用有限量的再生液使樹脂恢復絕大部分能力，這時所  
能恢復的程度稱做再生程度，再生程度的計量方法依實用經驗  
辦法是單位體積的樹脂所用的再生劑量。

**洗脫液** Eluant 在離子交換柱上吸飽離子後，需要用種種溶液如  
各種酸或鹼或中性鹽溶液通入使離子從柱上洗脫下來或分次序  
洗脫下來，這種溶液稱做洗脫液。

**洗脫溶液** Eluate 洗脫液經過交換柱流出來後含有離子，稱做洗  
脫溶液。

**耗竭液** Exhausting solution 欲使某一溶液中離子除去而準備通過  
交換柱俾樹脂吸收其中離子，此時溶液稱做耗竭液。

**穿過，穿過點，穿過曲綫** Breakthrough, -points, -curves 含離子的  
溶液通過交換柱後，起始的流出液中並不含有某一離子(因已被  
吸收)，待通過一定體積溶液後，樹脂上此離子濃度漸近飽和而

开始在流出液出现此一离子，此现象称做穿过(与漏泄相同，但用法不同)，流出液刚开始出现此一离子的体积称做穿过点，描绘流出液的体积与其所含这一个离子浓度的关系的曲线称做穿过曲线。

**穿过容量** Breakthrough capacity 树脂在一定再生程度下，当其除去溶液中某一离子达穿过点时所表现出的交换容量称做穿过容量。

**流体化** Fluidization 树脂放在柱中本来是固定不动，但有时因大规模操作的需要而使之在流动状态下应用，这时称做流体化。

**相对离子** Counter ion 阳离子树脂上带负电的酸根基团固定不动，而有可移动的带正电的离子与之中和成盐，这种带不同电荷的离子即相对离子。

**转圈子式离子交换** Ion exchange Merry-go-round 因交换柱尚未吸足离子时在流出液中即有漏泄发生。如欲使交换柱充分吸足离子则流出液中漏泄已达非常严重程度，对于回收较稀少贵重的离子而论，如照顾损失即不能照顾交换柱的充分利用。为谋两方均能照顾而运用转圈子式的离子交换法，即用一系列的交换柱，从第一根柱出来的流出液再使之经过第二根柱，如此可使第一根柱充分吸足离子而不必顾虑流出液的漏泄，因为有第二根柱帮助吸收，待第一根柱完全饱和后，即可截断溶液通道，溶液直接从第二根柱流，再经过第三根柱出来而同时将已吸饱离子的第一根柱洗脱。第二根柱吸饱时，第一根柱刚好洗脱完毕，于是使溶液直接通入第三根柱经过第一根柱出来而同时使第二根柱洗脱，如此往返循环轮流吸收与洗脱，宛如转圈子游戏，故称做转圈子式离子交换法。

**Hofmeister 序或 lyotropic 序** 各种离子依某一特性依次排列起来的次序称做 Hofmeister 序或 lyotropic 序，例如依树脂与离子间吸附力大小的次序排列起来的次序。

**爆玉米花聚合物** Popcorn polymers 某一些单体如丁二烯、苯乙烯等在一定条件下，不用过氧化物引发即能自行进行聚合，而聚合

产物成为高度交联,不透明多孔的固体,脆而硬,宛如爆过的玉米花,故称做爆玉米花聚合物或 $\omega$ -聚合物。

操作流速 Exhaust flow 即溶液通入交换柱中的速度。

逆洗 Backwash 交换柱中树脂在再生或交换时,变更离子浓度,树脂体积同时变化(溶胀),为避免树脂溶胀时受压挤而破损起见故必须使溶液自柱之底部向上流入将树脂冲上浮起,称做逆洗,在混合层中逆洗有时是为了使阴阳两种离子交换树脂依比重不同而分层次。

层 Bed 离子交换树脂装填在交换柱中称做层(或床)阴阳两种离子交换树脂混合装填在一根交换柱中时就称做混合层或单层。

附注:本书所用单位译名:

克林 (grain) = 0.064 克。

密耳 (mil) = 千分之一吋。

插图中之百万分即为原文之 ppm. (parts per million 之缩写)。

# 目 錄

第一、二兩版原序摘要 .....	i
譯者的話 .....	iii
名詞淺釋 .....	v
第一章 引言及歷史概述 .....	1
第二章 離子交換理論與机理 .....	5
第三章 陽離子交換樹脂的特性 .....	33
第四章 陰離子交換樹脂的特性 .....	52
第五章 離子交換樹脂的合成 .....	69
第六章 應用及一般概念 .....	103
第七章 離子交換法用於水的軟化 .....	117
第八章 水中離子的去除 .....	143
第九章 糖和甘油的離子交換處理 .....	170
第十章 濕法冶金中的應用 .....	179
第十一章 選擇透過性膜及其應用 .....	198
第十二章 離子交換樹脂的催化作用 .....	231
第十三章 分析化學中的離子交換樹脂 .....	243
第十四章 其他方面的應用 .....	269
第十五章 離子交換樹脂的研究方法 .....	298
第十六章 離子交換樹脂的穩定性 .....	326
第十七章 離子交換裝置之設計與經濟價值 .....	360
參考文獻 .....	383
附錄 .....	417
內容索引 .....	429

## 第一章 引言及历史概述

从人类文化远古的时代起,就知道使用固体吸附剂,例如用砂粒来淨水。远在亚里斯多德时代<sup>[755]</sup>,就有使用沙滤器来淨化海水和不洁的飲水的記載。在这現象中所有的各种关系逐渐被人們重視起来,这一課題曾使历来許多学者发生了兴趣。現在,世界許多地区的給水問題很紧张,有些国家的政府已在单独地或是通过联合国經濟科学文化合作总署(UNESCO)来相互合作研究应用离子交換法使咸水或海水适合于飲用的可能性。

关于摩西(Moses)领导以色列人平安地通过曠野的神話故事現在有了新的解释,那就是可能利用了离子交換。在他們的旅途中为了使瑪拉(Marah)地方的“苦”水适于飲用,摩西找到了一颗树,“当他把它抛进水里后,水就变甜了”。曾經认为树上氧化了的纖維素与水中苦的电解质进行了交換反应因而使水适于飲用。1623年在《大西洋杂志》上 Francis Bacon 描述过某种幻想的池塘:“我們有一些水池,它們有的能使水失去盐分,而其他的却能使淡水变为咸水。”

在 *Sylva Sylvarum* 杂志上, Bacon 写道:“曾經看到过这样的事实,試使咸水流过地下的十根相互套着的管道,但水並沒有失去盐分以适于飲用,而当流过二十根管道后水就变为淡水了”,显然 Bacon 在除去离子的操作成为现实約几个世紀以前就想象了这样的操作,以后在 Hales<sup>[1104]</sup> 所叙述的实验中表明海水流过石砌的水池后可以失去盐分。十九世紀初 Humphry Davy, Lambuschini, Huxtable<sup>[1104]</sup> 以及其他等人广泛地研究过粘土和土壤能吸收粪便中的某些成份。1819年 Gazzari<sup>[1104]</sup> 观察到粘土能褪去粪水的顏色,并吸附一些可溶性而逐渐进入土壤中的物质。Liebig<sup>[660]</sup> 及 Thompson<sup>[1038]</sup> 发现粘土有吸附氨的能力。

虽然在 1833 年 Fuchs<sup>[660]</sup> 就已报导过某种泥土經過石灰处理

后就释出鈉离子和鉀离子，但确实离子交换的现象通常归功于两个英国农业化学家 Thompson<sup>[1033]</sup> 和 Way<sup>[1104]</sup>。1848年 H. S. Thompson<sup>[1033]</sup> 向 J. Thomas Way 报导了当用硫酸铵或碳酸铵处理土壤时绝大部分的氨均被吸附而析出钙盐。从1850年到1854年，Way 在伦敦皇家农学会报告了他对这个现象所作的多方面的研究结果，得出下面的结论：

1. Thompson 所注意到的土壤中钙离子与铵离子的交换被证实了。

2. 土壤中离子交换是按当量进行的。

3. 某些离子较其它离子更易于交换。

4. 交换的程度随离子的浓度而增高，达某一极限值。

5. 交换速度的温度系数较低于真正化学反应的温度系数。

6. 土壤中的硅酸铝担负了离子交换。

7. 加热能使硅酸盐的离子交换性能受到破坏。

8. 交换剂可由可溶性的硅酸盐与明矾合成。

9. 离子交换不同于真正的物理吸附。

Way 的工作是第一个系统地研究了离子交换，在以后的数十年中对于了解这一反应并没有其他进一步的贡献。

虽然发现离子交换反应的荣誉属于 Way 和 Thompson，但也应注意胶体化学之父 Graham<sup>[821]</sup> 在廿年前就已经查明碳能从硝酸银溶液中吸附银离子。Esprit<sup>[821]</sup> 发现当一种中性的盐类与碳接触时，它的阳离子被吸附而释出酸来。

虽然在 Way 的早期工作以前，人们已经知道溶解了的电解质与某种离子的固体接触时就有离子交换发生，但 Way 的实验却鼓舞了很多他同时代的和后继的科学家。

Boedeker<sup>[1116]</sup>，Peters<sup>[839]</sup>，Wolff<sup>[1116]</sup>，Frank<sup>[347]</sup>，Sestini<sup>[945]</sup>，及 Eichorn<sup>[301]</sup> 等人十分广泛地继续 Way 的工作。1876年 Lemberg<sup>[602, 603]</sup> 发现白榴子石 ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) 被氯化钠溶液处理后，能转变成方沸石 ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ )，这一作用是可逆的，当用氯化钾溶液处理方沸石时，它又能变为白榴子石。Lemberg 的实

驗是一个早期的里程碑，因为它明确地说明了离子交换过程的可逆性及其当量关系。

虽然 Way 和 Lemberg 的工作鼓舞过很多土壤学家和地质化学家，但是直到二十世纪初叶离子交换才被应用到工业用水的软化上去。Gans<sup>[362-4]</sup> 对离子交换的早期研究工作可以说是有意義的，就是第一次尝试把离子交换应用在工业目的。Gans 应用了天然的和合成的硅酸铝盐到软化水和糖类处理方面去。到了本世纪以后，对于粘土、土壤和其他硅酸盐中离子交换现象本质的研究又开始了新的推进。Wiegner 和他的学生们<sup>[1130-39]</sup>，Gansen<sup>[365]</sup>，Rothmund 和 Kornfeld<sup>[888]</sup>，Günther-Schulze<sup>[1116]</sup>，Ramann 和 Spengel<sup>[1116]</sup>，Gedroiz<sup>[372,373]</sup>，Tendeloo<sup>[1029-31]</sup>，Mattson 同他的学生们<sup>[710-3,1142]</sup>，Hissink<sup>[501]</sup>，和其他人等十分广泛地研究了硅酸盐中离子交换的胶体化学。虽然如此，一直要等到 Pauling<sup>[822,823]</sup> 和 Bragg<sup>[569]</sup> 做了云母和粘土的晶体结构工作，接着又有 Hendricks<sup>[477]</sup>，Kelley，Dore 和 Brown<sup>[510-15]</sup>，Bray<sup>[153-748]</sup>；Grim<sup>[433]</sup>，Gapon<sup>[366-8]</sup>，Gieseking<sup>[376]</sup>，Hofmann<sup>[505]</sup>，Edelman<sup>[298]</sup>，Marshall<sup>[687-97]</sup>，Favejee<sup>[325]</sup>，Alten<sup>[17]</sup>，Bacon<sup>[65]</sup>，和其他等人<sup>[69,258,273,399,504,772,1028]</sup> 的关于晶体结构和离子交换间关系的研究完成之后，才对离子交换有了较为清楚的了解。

随着硅质离子交换剂在工业上的利用，它的缺点也就逐渐明显起来，就因为认识了这种缺点之后，从事于离子交换树脂工作的人们就发现了磺化煤阳离子交换剂，Adams 和 Holmes<sup>[4,9,25]</sup> 的工作是他们的先驱。1935 年 Adams 和 Holmes 观察到某些合成树脂有交换离子的能力。他们更进一步阐明可用磺酸树脂作为稳定而交换量高的阳离子交换剂，而聚胺型树脂表现出阴离子交换性能。这些树脂的可逆交换性能很快的被科学研究机构以及工厂中化学家们所认识，其结果就是离子交换许多新的和独一无二的用途被发现了，同时作了许多改进这些树脂性能的努力。美国 D'Alelio<sup>[244-5]</sup> 继承了 Adams 和 Holmes 的先驱工作而获得了令人高兴的发明，这些发明就是用苯乙烯和丙烯酸衍生物合成非常稳定而



可逆的离子交换树脂。具有离子交换性能的树脂的合成成功后，就提供了一种方法用以制出为各种特殊用途而具有某种物理和化学特性所谓“裁制”的树脂。这种树脂的“裁制”业已完成了实验室工作。这种“裁制”的交换树脂的实际应用已经实现了。工业上专为回收链霉素和精炼糖类而“裁制”的树脂是这种发展的卓越例子。近十年来应用离子交换树脂于分离、回收、离子的去除、催化、以及软化水等方面都已具有工业规模，这些事实说明了这些树脂的重要性，同时也指出了它们将来的可期待的用途。