

编号

密级

科研成果报告

1 × 1 0 树脂生产工艺的补充报告

北 京 第 五 研 究 所

1974年3月5日

序 言

- 一、生产各阶段的物料平衡
 - 1、制白球阶段
 - 2、磺化和水解阶段
 - 3、树脂的淋洗
- 二、氯磺酸用量对树脂交换容量的影响
- 三、二氯乙烷对树脂性能的影响
- 四、不同膨胀剂对树脂性能的影响
- 五、改善树脂强度的试验
- 六、副流程
- 七、材料选择试验
- 八、生产1吨含水4.5%的氢型树脂所需原料
- 九、交换容量的测定
 - 1、树脂的淋洗
 - 2、重量交换容量的测定
 - 3、体积交换容量的测定
- 十、1×10树脂基本性能

1 × 10 树脂生产工艺的补充报告

经过我所与北师大、401 所的研究，我部某厂已决定采用 1 × 10 树脂来处理 07 放射性废水。为了提供所需数量的 1 × 10 树脂，我所遵照毛主席关于“要大力协同”的指示，发扬“自力更生、艰苦奋斗”的革命精神，接受了部下达的生产 1 × 10 树脂的任务，决定自己生产这种树脂。

我国现有磺化树脂的生产均采用硫酸磺化法，对用氯磺酸磺化的工艺流程还缺乏认识，我们在根据“1 × 10 树脂试验报告”进行生产准备的过程中，感到缺乏某些数据，为此，进行了 1 × 10 树脂工业生产条件的补充试验，现将试验结果和有关工艺参数综合于下。

二、生产各阶段的物料平衡

1、制白球阶段：投料 700 克

(1) 配料比

有机相	二乙烯苯 (42%)	166.7 克	} 784 毫升
	苯乙烯	533.3 克	
	过氧化苯甲酰	7.0 克	
水相	水	1750 克	} 总体积
	明胶	14 克	
	次甲基兰	少量	

(2) 过滤、筛分

上述投料的白球制成后，进行过滤、烘干和筛分，得：

滤液 1 5 3 3 毫升 (占原水相体积的 8 7 %)

白球 0.3 ~ 0.8 8 毫米 9 1 0 毫升，烘干后重 6 2 1.5 克

0.8 8 毫米以上 3 3 毫升，烘干后重 3 4 0 克

成球率为 9 3 %，合格率一般为 8 8 %。

2、磺化和水解阶段

(1) 磺化配料比：

白球 6 2 4 克

二氯乙烷 1 5 6 0 克

氯磺酸 1 7 4 7 克

氯磺酸滴加完毕时

总体积 2 5 5 0 毫升

(2) 磺化后过滤，得暗棕色滤液 8 3 0 毫升 (其中大部分是二氯乙烷，一部分氯磺酸或硫酸)，将滤液蒸馏，取 7 9 - 8 7 °C 馏分，得二氯乙烷 8 9 4 克 (7 0 5 毫升)，所以二氯乙烷回收率为 5 7 %。这种回收的二氯乙烷经试验可重复使用。

(3) 水 解：

将磺化后的树脂滤干，慢慢滴加苯 (每 1 公斤白球加入 5 0 0 毫升苯)，然后滴加水 (每 1 公斤白球加 2 7 0 毫升水。滴加苯和水均在搅拌和冷却下进行)，过滤，将滤液分层，可回收 6 0 % 的苯。将树脂用大量水冲洗。

(4)磺化产率,

每一公斤白球磺化后生成3~3.4公斤磺化树脂(含水4.5%~5.0%),在水中体积约3.5~3.6升。

(5)关于磺化与水解时的冷却和加料速度

在1×10树脂的研究阶段,一直采用冰浴冷却(指滴加氯磺酸、苯、水等三个阶段),经试验,采用水冷能接近采用冰冷时所相应的指标

冷却类型	交 换 容 量	颜色	破球率*	机械强度**
冰 浴	5.37(毫当量/克)	金黄	18±5%	81.6%
水 浴 (20℃)	5.30(毫当量/克)	金黄	18±5%	71.6%

*显微镜下任意观察100个树脂球,其中所含破球的个数(观察三次)

**将树脂烘干后,用钢球滚磨一小时,保持原有粒度区间的百分数。

註:冷却浴对比试验的其它条件均相同(指原料,配料比,反应温度与时间,试剂滴加方法)。但使用水浴时,必须控制加料速度,一般使内温不超过35℃。在小试验时(1~5升三口瓶),在一小时内加完氯磺酸,20分钟内加完苯,45分钟内加完水。

3、树脂的淋洗

水解后的树脂，用大量水冲洗4~5次，装柱冲洗，以洗去树脂中包含的大部分杂质，使树脂颜色变浅，同时将树脂转成Na型。装柱后先用自来水冲洗，至流出液接近中性时，进行下列淋洗试验：

柱号	树脂体积	淋洗液	淋洗速度	体 积 (床体积)	淋洗时间
1	148毫升	1% NaOH	3.1 床/时	14	4.5 小时
2	123毫升	0.4% NaOH	7 "	40	5.7 小时
3	150毫升	7% NaCl	2.1 "	34	1.7 小时
4	150毫升	7% NaCl	4 "	47	1.2 小时

由于用NaOH淋洗后树脂颜色比用NaCl淋洗的浅，同时工业NaOH比三级NaCl价廉，故选用NaOH淋洗，在试验中曾采用4%的NaOH淋洗，脱色效果不好。

从淋洗效果看1号柱的条件较好（时间短，脱色好，消耗淋洗剂较少）

二、氯磺酸用量对树脂交换容量的影响

白球与氯磺酸的克分子比	1:1.5	1:2.0	1:2.5
重量交换容量（毫当量/克）	5.05	5.09	5.14

註：白球与二氯乙烷重量比为1:2，反应温度40℃，磺化时间1.5小时。

由此可以看出，当配比为1 : 1.5时，树脂的交换容量就已超过5.0毫克当量/克，随着氯磺酸用量的增加，树脂的交换容量略微增加。

三、二氯乙烷对树脂性能的影响

二氯乙烷与白球重量比	交换容量(毫克当量/克)
0.25 : 1	1.9
0.75 : 1	2.0
1.50 : 1	2.1
2.0 : 1	2.1

註：白球与氯磺酸分子比1 : 2.5，反应温度40℃，反应时间14小时。

随着膨胀剂二氯乙烷用量的增加，树脂的机械强度增加，树脂的交换容量也稍有增加，但当二氯乙烷重量为白球的1.7倍时，白球的膨胀已达极限，再增加二氯乙烷用量就失去了意义。一般采用1 : 1.5的配比，这样树脂的机械强度较好，但为降低成本，必须认真进行二氯乙烷的回收工作。

四、不同膨胀剂对树脂性能的影响

膨 胀 剂	膨胀剂与白球 重 量 比	交 换 容 量 (毫克当量/毫升)
工业二氯乙烷	2 0 : 1	2 1
回收二氯乙烷(1)*	2 5 : 1	2 0
二氯乙烷高沸物***	2 0 : 1	2 1
•	1 5 : 1	2 0
回收二氯乙烷(2)***	2 0 : 1	2 1

*磺化滤液经蒸馏，取79~87℃馏分。

**北京农药二厂的二氯乙烷高沸物，经蒸馏取84~90℃馏分，经分析，二氯乙烷含量为95%。

***磺化滤液加水分层所取得的二氯乙烷(含少量水)。

从上表可见，这几种二氯乙烷都是良好的膨胀剂。

还做过这样的试验：用北京农药二厂的二氯乙烷下脚料(经色谱分析其中含：二氯乙烷占40%，其余为一氯乙烷)用作膨胀剂，所得树脂容量也较高，但机械强度很差。

五、改善树脂强度的试验

磺化树脂随着交换容量的增加，强度减小，一些较大颗粒的树脂产生裂痕，甚至变成半球。经观察，小部分破球是磺化阶段产生的。而大部分破球是在水解阶段产生的。

为了减少磺化阶段的破球率，我们采用较好的二氯乙烷(用量

为白球重量的1.5倍)，减慢氯磺酸滴加速度（1小时滴完），氯磺酸滴加完后慢慢升温（1小时升到40℃）。

为了减少水解阶段的破球率，我们进行了各种水解条件试验，发现加苯水解是比较理想的。但操作较困难，因加苯时有大量HCl气体逸出。

水解方法对树脂强度的影响(一)

白球直径0.3~0.6毫米，冰浴

水 解 方 法	破球率 *
磺化后不过滤，直接往反应釜中滴加水	80%以上
磺化后过滤，将球投入冰水中	30%以上
磺化后过滤，将球投入13%NaCl+2%HCl中	30%以上
磺化后过滤，用50%、40%、30%、20%、10%硫酸逐级水解	30%以上
磺化后抽干，加苯（相当于白球重量的1/2）后再水解	8±5%

水解方法对树脂强度的影响(二)

白球直径 0.3 ~ 1.0 毫米, 冰浴

水 解 方 法	破球率 *
磺化后未水解前	$12 \pm 5\%$
磺化后抽干, 用二氯乙烷洗四次, 然后把球投入冰水中	$11 \pm 5\%$
磺化后抽干, 直接把球投入冰水中	$27 \pm 5\%$
磺化后抽干, 加苯 (相当于白球重量 $\frac{1}{4}$), 滴加水到球上	$13 \pm 5\%$
磺化后抽干, 加二氯乙烷 (相当于白球重量 $\frac{1}{4}$), 滴加水到球上。	$23 \pm 5\%$
磺化后抽干, 减压蒸馏 (釜温 40°C , 2 mm Hg) 1 小时, 然后把球投入冰水中	50% 以上

* 用显微镜数三百个球, 其中破球占的百分数。

由此可见, 在磺化阶段就引起了 $12 \pm 5\%$ 的破球, 而加苯水解或用二氯乙烷洗去剩余氯磺酸再进行水解的方法能维持破球率不再显著增加。

加苯水解的树脂与直接水解的树脂有一样的交换容量:

水 解 方 法	交 换 容 量 (毫克当量/毫升)
加 苯 水 解	2.07
直 接 水 解	2.04

六、副流程

磺化与水解过程中产生的氯化氢，可以用来生产浓盐酸或氯甲醚。

1、制盐酸（一级吸收）

416克白球 $\xrightarrow{\text{磺化与水解}}$ 560毫升盐酸（9.4 N）

$$\text{所以，HCl气回收利用率} = \frac{0.56 \times 9.4}{4 \times 2.5} = 5.2\%$$

根据这样的回收利用率，1公斤白球磺化和水解时可产生1.06公斤浓盐酸（37%）

2、制氯甲醚（一级吸收）

312克白球 $\xrightarrow{\text{磺化及水解}}$ HCl
 甲醇 87.5克
 甲醛（38%）166.7克 } 258毫升
 氯甲醚（粗）141克
 水液 235毫升 } 373毫升

$$\text{所以，HCl气回收利用率} = \frac{141}{80.5 \times 3 \times 2.5} = 2.3\%$$

根据这样的回收利用率，1公斤白球磺化及水解时可生产0.45公斤氯甲醚（粗）

七、材料选择试验

为了掌握磺化反应各阶段对各种材料的腐蚀情况，进行了如下

试验:

1、对碳钢的腐蚀

将碳钢垫圈浸泡于磺化反应各阶段的液体中，在室温下保持一个月后腐蚀情况如下

浸泡液体	浸泡前垫圈重量	一个月后损失重量
工业氯磺酸	6.7268克	0.25%
氯磺酸+二氯乙烷	4.3011克	0.17%
磺化滤液	3.7602克	0.58%
加苯水解滤液	3.7461克	2.23%
二氯乙烷+水	6.3543克	0.08%

由上表可以看出，加苯水解滤液和磺化滤液对碳钢的腐蚀最厉害，这主要是稀盐酸的作用。在设计过滤水解工序的设备时要特别注意腐蚀问题。

2、对各种垫圈材料的腐蚀试验（浸泡一个月，室温）

浸泡液体	耐腐蚀性	现象
工业氯磺酸	(3)X(4)X(2)X(1)X(5)	(3)完整,(4)较完整,其它均成碎片
氯磺酸+二氯乙烷	(3)>(1)>(4)>(2)	(3)完整,(1)(4)较完整,(2)成碎片
磺化反应滤液	(3)X(4)X(5)X(2)X(1)	(3)完整,(4)较完整,其它均成碎片
加苯水解滤液	(2)X(3)X(4)X(1)X(5)	(2)(3)完整,(4)较完整,其它均成碎片
二氯乙烷+水	(3)X(4)X(1)X(2)X(5)X(6)	(3)完整, 其它均较完整

註：(1)——橡胶，(2)——聚氯乙烯塑料，(3)——石棉，

(4)——橡胶石棉板，(5)——环氧树脂，(6)——耐酸水泥。

以上结果表明，在磺化反应各阶段中，只有石棉耐腐蚀，其次是橡胶石棉板，而聚氯乙烯塑料仅在加苯水解一步耐腐蚀。另外的试验表明，玻璃布在磺化反应各阶段中也是耐腐蚀的。

3、材料腐蚀对树脂性能的影响

磺化时，于加白球的同时，加入碳钢屑或不锈钢屑，磺化反应温度40℃，时间14小时，白球与二氯乙烷重量比1:1.5，白球与氯磺酸克分子比1:2.5。

加入材料量	磺化后剩余量	树脂外观	交换容量
碳钢10克	3.7克	黑，臭鸡蛋味	4.5毫当量/克
不锈钢10克	8.4克		4.2毫当量/克

由于加入的金属屑表面积大，腐蚀快，明显地影响树脂的外观和交换容量。磺化反应必须在搪瓷釜里进行。另外的试验表明，二氯乙烷和氯磺酸的计量槽和输送管道可以采用碳钢材料，但必须注意保持干燥和减少停留时间。

八、生产1吨含水4.5%的氢型树脂所需原料

设：1吨白球生产3吨磺化树脂（含水4.5%）

白球合格率为88%

二乙烯苯含量为 3.8 %

制白球时水相与有机相之体积比为 2 : 1

磺化时配料比:

白球:二氯乙烷 = 1 : 1.7 (重量比)

白球:氯磺酸 = 1 : 2 (克分子比)

二氯乙烷回收率为 50 %

苯回收率为 60 %

则生产 1 吨含水 4.5 % 的氢型磺化树脂大约需要

二乙烯苯	1 0 0.0 公斤
苯乙烯	2 8 0.0 公斤
过氧化苯甲酰 (已重结晶)	3.8 公斤
明胶	6.1 公斤
氯磺酸	7 4 3.0 公斤
二氯乙烷	3 7 8.0 公斤
苯	1 0 4.0 公斤
氢氧化钠	7.6 公斤

九、交换容量的测定

1、树脂的淋洗

取水解好的磺化树脂约 10 毫升, 装入内径 1 厘米的玻璃柱中, 用蒸馏水洗至流出液为中性。然后用 600 毫升 2 % NaOH 将树

脂淋洗並转为Na型，流速每分钟1毫升。再用蒸馏水洗去剩余碱（洗至流出液为中性），用1200毫升1N HNO₃将树脂淋洗並转为H型，流速每分钟1毫升，最后，用去离子水彻底洗去剩余酸（至流出液确实为中性）。

淋洗次序	淋洗液	淋洗体积	流速	淋洗时间	要 求
1	蒸馏水	约300毫升	1毫升/分	5 小时	至流出液为中性
2	2% NaOH	600 "	"	10 "	
3	蒸馏水	约200 "	"	3.5 "	至流出液为中性
4	1N HNO ₃	1200 "	"	20 "	
5	去离子水	约200 "	"	3.5 "	至流出液为中性

2、重量交换容量的测定

将上述淋洗好的树脂放在滤纸上风干（大约10小时），使树脂颗粒有均匀的含水量，准确称取约1克（W₁）风干的树脂测定容量，同时称取约5克（W₂）风干树脂测定含水量。将测容量的树脂置于——300毫升磨口锥形瓶中，加入浓度为0.1N的NaOH（含5%NaCl）200毫升（用50毫升移液管

加), 静止放置 8 小时, 用 50 毫升移液管取出 50 毫升澄清液体, 用 0.1 N 的硫酸溶液滴定, 测含水量的树脂置于烘箱中, 在 110°C 烘 8 小时, 再称重 (W_3)。根据下式计算树脂的交换容量 Q_w :

$$Q_w = \frac{4 \times N \times (V_0 - V)}{W_1 \times \frac{W_3}{W_2}} \quad \text{毫克当量/每克干树脂}$$

式中: $N-H_2SO_4$ 的当量浓度

V_0 ——50 毫升标准 NaOH 所消耗的 H_2SO_4 毫升数

V ——50 毫升澄清液所消耗的 H_2SO_4 毫升数

W_1 ——准备测容量的风干树脂重量(克)

W_2 ——准备测含水量的风干树脂重量(克)

W_3 ——烘 8 小时以后的重量(克)

3、体积交换容量的测定

准确量取 50 毫升(浸沉于水中)已淋洗好的树脂, 抽干, 置于 110°C 的烘箱中烘 8 小时, 称其重量 W (精确到 0.1 克), 则树脂的膨胀系数 E 及体积交换容量 Q_v 由下式计算:

$$E = \frac{50}{W} \quad \text{毫升/克}$$

$$Q_v = \frac{Q_w}{E} \quad \text{毫克当量/毫升树脂}$$

十、 1×10 树脂基本性能

外观：金黄色园球，直径 $0.3 \sim 1.2 \text{ mm}$

含水量： $47 \pm 2\%$

真密度： 1.23 克/毫升

膨胀系数（于水中）： $2.3 \pm 0.1 \text{ 毫升/克}$

体积交换容量： $2.2 \pm 0.1 \text{ 毫克当量/毫升湿树脂}$

重量交换容量： $5.2 \pm 0.1 \text{ 毫克当量/克干树脂}$

註：含水量、真密度的测定见R.柯宁：《离子交换树脂》一书。

参加工作人员：吴柏华、吴充实、范明仙、高桂英、
黄金新、董玉荣。

执 笔 人： 吴柏华。