

上海科技教育出版社

离子交换

何炳林 黄文强 主编

与吸附树脂

Lizi Jiaohuan
Xifu Shuzhi

SHANGHAI KEJI JIAOYU CHUBANSHE

81.296

304

何炳林

黄文强

主 编

离子交换与 吸附树脂

上海科技教育出版社

36192/27

离子交换与吸附树脂

何炳林 黄文强 主编

上海科技教育出版社出版发行

(上海冠生园路393号)

各地新华书店经销 上海市印刷三厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 18.375 字数 478000

1995年2月第1版 1995年2月第1次印刷

印数 1—3000

ISBN 7-5428-0974-1/G·871

定价：26.20元

(沪)新登字116号

内 容 提 要

本书系统介绍了离子交换树脂和吸附树脂的合成、结构和性能标定方法以及这两类树脂在水处理、合成化学、物质纯化和分离及生物学工程中的应用，涉及化工、电力、电子、环境科学、湿法冶金、分析化学、食品加工、医疗药物等领域。最后对具有吸附分离功能的高分子材料的发展前景进行了展望。

本书可供从事分离功能高分子材料的研制和应用方面的科研人员、工程技术人员及大专院校有关专业的师生阅读参考。

序

有机离子交换树脂自1935年问世以来，已经历了近六十年的发展过程。现在，离子交换树脂、吸附树脂及其他新型树脂已成为具有吸附分离功能高分子材料最重要的组成部分。尤其是最近二十多年来，离子交换树脂和吸附树脂已由一般的水处理用材料发展成为广泛应用于工业、农业、高科学技术、国防建设诸领域的功能高分子材料。

本书总结了80年代在离子交换树脂和吸附树脂的合成和应用方面的技术进展，尤其对我国科技工作者的研究成果作了较为详尽地评述。本书第一至三章和第七章叙述了离子交换树脂和吸附树脂的合成、结构及其性能的标定方法，其他各章分别论述了这两种树脂在水处理、环境保护、混合物纯化和分离、合成化学和生物医学工程方面的应用，还介绍了最近十多年发展起来的配体交换树脂的合成及其在光学拆分和分离方面的应用。各章均开列了数目可观的文献资料。我们相信，本书对从事这一领域研究的专家学者、科研人员和工业生产的工程技术人员将有所裨益，对其他领域的读者也有一定的参考价值。

本书由何炳林、黄文强主编。参加编著的有孙君坦、史作清、车荣睿、马建标、王补森、张全兴、杨德富、童明容、袁直。

由于编写时间较仓促及作者的学术知识水平所限，书中错漏之处诚请读者指正。

编者

1992年7月

43037

目 录

第一章 绪论	1
第一节 发展简史.....	1
第二节 离子交换树脂的组成、分类和命名.....	4
一、离子交换树脂的组成	4
二、离子交换树脂的分类	4
三、离子交换树脂的名称及命名方法	6
第三节 离子交换树脂的作用原理及应用概述.....	8
一、离子交换树脂的作用原理	8
二、离子交换树脂的应用概述	9
参考文献.....	11
第二章 离子交换树脂的合成	14
第一节 概述.....	14
一、高聚物与试剂的亲合性	15
二、高聚物的立体结构	15
三、高聚物的微观结构	16
四、高分子的构象及立构的规整性	16
第二节 苯乙烯系离子交换树脂的合成.....	16
一、交联聚苯乙烯球体的制备	17
二、强酸性阳离子交换树脂	37
三、阴离子交换树脂	43

四、功能基化对树脂孔结构的影响	51
第三节 丙烯酸系离子交换树脂的合成	53
一、弱酸性阳离子交换树脂	54
二、丙烯酸系阴离子交换树脂	57
第四节 缩聚型离子交换树脂的合成	58
一、强酸性阳离子交换树脂	59
二、弱酸性阳离子交换树脂	60
三、阴离子交换树脂	61
第五节 螯合树脂的合成	63
一、N,O配位基螯合树脂	64
二、N,N配位基螯合树脂	68
三、O,O配位基螯合树脂	69
四、含硫螯合树脂	71
五、含磷螯合树脂	72
六、冠醚型螯合树脂	74
第六节 特种离子交换树脂的合成	75
一、氧化还原树脂	75
二、两性树脂	78
三、离子交换膜	81
四、离子交换纤维	83
五、液体离子交换剂和萃淋树脂	87
参考文献	90
第三章 离子交换树脂的结构标定和性能测定	93
第一节 树脂基本参数的标定	93
一、树脂颗粒大小的测定	94
二、密度的测定	96
三、树脂的交联度及其测定	100
四、比表面积测定	104
五、孔度和孔容及其测定	109
六、孔径的测定	111
七、孔分布的测定	112

第二节	离子交换树脂性能的标定	122
一、	树脂含水量的测定	122
二、	离子交换容量的测定	123
三、	离子交换树脂的选择性及其测定	127
四、	树脂的稳定性能	129
参考文献		133
第四章	离子交换树脂在水处理及环境科学中的应用	136
第一节	基本原理——离子交换	136
一、	离子交换平衡	136
二、	离子交换选择性	141
三、	离子交换动力学	145
第二节	工业用水处理	147
一、	锅炉用水的软化	148
二、	脱盐纯水的制备	155
三、	电子工业用超纯水的制备	158
第三节	废水处理	165
一、	含酚废水的处理	166
二、	含镍废水的处理	168
三、	含铬废水的处理	172
四、	含铅废水的处理	175
五、	含钒废水的处理	177
六、	含汞废水的处理	179
七、	含铜废水的处理	181
参考文献		184
第五章	离子交换树脂在合成化学中的应用	187
第一节	概述	187
一、	离子交换树脂在合成化学中应用简况	187
二、	离子交换树脂的催化性能	188
三、	离子交换树脂催化剂的优缺点	190
第二节	阳离子交换树脂催化的反应	191
一、	水解反应	199

二、水合反应	202
三、醚化和醚键裂解反应	202
四、脱水和缩醛(酮)化反应	204
五、酯化反应	205
六、烷基化和异构化反应	208
七、缩合和环化反应	211
八、其他反应	215
九、强酸离子交换树脂在石油化学工业中的应用	216
十、阳离子交换树脂催化剂在工业应用中需考虑的问题	220
第三节 阴离子交换树脂催化的反应	223
一、加成反应	223
二、缩合反应	225
三、酯化反应和酯水解反应	226
第四节 阴离子交换树脂支载的试剂	231
一、卤化剂	231
二、硝化剂	234
三、阴离子试剂	234
四、氧化剂	238
五、还原剂	240
第五节 阴离子交换树脂的相转移催化作用	240
一、相转移催化作用的基本原理	241
二、季胺型阴离子交换树脂的相转移催化作用	242
三、聚合物固载的相转移催化剂的稳定性	246
第六节 离子交换树脂支载的金属络合物催化剂	247
一、金属络合物催化剂的固载化	247
二、固载化的金属络合物催化的反应	248
第七节 树脂超强酸催化剂	252
一、磺酸树脂- BF_3 体系	252
二、磺酸树脂- AlCl_3 体系	253
三、树脂超强酸的催化活性	254
参考文献	255

第六章 离子交换树脂在混合物分离与化合物纯化中的	
应用	265
第一节 离子交换树脂法分离原理简介	265
一、离子交换反应	265
二、离子交换平衡与离子交换选择性	266
三、离子交换容量与离子交换动力学	268
四、离子交换树脂的溶胀行为及其对离子交换性能的影响 ...	269
五、离子交换工艺	270
第二节 离子交换树脂在分析化学中的应用	270
一、离子交换树脂预富集技术在痕量离子分析中的应用	271
二、离子交换树脂相分光光度法测定微量离子	272
三、离子色谱在无机分析中的应用	274
四、离子交换树脂在有机分析与生化分析中的应用	277
第三节 离子交换树脂在湿法冶金和无机化工中的应	
用	279
一、离子交换树脂法提取分离贵金属	279
二、离子交换树脂法提取分离稀有金属和稀土金属	283
三、离子交换树脂法提取铀及其他放射性核素	286
四、离子交换树脂法从海水中富集金属离子	288
五、离子交换树脂在无机化工中的应用	291
第四节 离子交换树脂在天然产物提取分离中的应用	292
一、离子交换树脂法提取分离氨基酸	293
二、离子交换树脂法提取纯化抗生素	296
三、离子交换树脂法提取分离生物碱	298
四、离子交换树脂法提取分离天然酸性有机化合物	300
五、离子交换树脂法提取分离多肽、蛋白质和酶	303
六、离子交换树脂法分离纯化核苷酸及核酸	303
七、离子交换树脂法分离纯化糖类化合物	305
第五节 离子交换树脂在有机物纯化中的应用	306
一、阴离子交换树脂脱酸	306
二、阳离子交换树脂脱碱、脱金属离子	307

三、离子交换树脂复合床或混合床脱盐、脱色	308
四、离子交换树脂法脱水	309
参考文献	310
第七章 吸附树脂的合成和性能	319
第一节 概述	319
一、吸附树脂的发展	319
二、吸附材料和吸附树脂的分类	321
第二节 吸附树脂的合成	324
一、非极性大孔吸附树脂的合成	325
二、中极性大孔吸附树脂的合成	338
三、极性大孔吸附树脂的合成	340
第三节 吸附树脂的性能	342
一、大孔吸附树脂的孔结构	343
二、大孔吸附树脂的物理性质	347
三、大孔吸附树脂的吸附性质	350
第四节 大孔吸附树脂的应用方法	352
一、吸附树脂的预处理	352
二、树脂吸附操作	354
第五节 碳化树脂	356
一、碳化树脂的制备	356
二、碳化树脂的结构及特性	362
三、影响碳化树脂孔结构的因素	369
四、碳化树脂的应用	379
参考文献	385
第八章 吸附树脂在物质分离和提纯中的应用	389
第一节 概述	389
一、应用原理	389
二、影响吸附作用的各种因素	399
第二节 吸附树脂的分离作用	410
一、酶的分离提纯	410

二、氨基酸、蛋白质、肽的分离	413
三、生物碱、植物激素的分离	417
四、中草药成分和天然产物的分离	418
五、有机化学物质的吸附分离	421
第三节 提纯与精制	422
一、抗生素的提纯	422
二、维生素的提取和精制	430
三、食品的精制	431
第四节 吸附树脂的脱色应用	436
一、纸浆脱色和有机物的去除	436
二、硫酸链霉素的脱色	437
第五节 在环境保护中的应用	439
一、含酚废水的处理	440
二、农药废水的处理	453
三、含有机酸和芳香胺废水的处理	463
四、染料中间体废水的处理	466
第六节 色谱应用	468
一、基础理论	468
二、色谱的分离和富集技术	470
三、色谱固定相	471
参考文献	482
第九章 吸附材料在生物医学工程中的应用	490
第一节 概述	490
第二节 医用吸附剂	491
一、医用吸附剂的吸附过程	491
二、医用吸附材料的必备条件	494
三、血液相容性	495
第三节 疾病的治疗	498
一、血液透析与血液灌流	498
二、人工肝与人工肾	506
三、人体中内源性毒物的清除	508

四、人体中外源性毒物的清除	514
参考文献	516
第十章 配体交换树脂	519
第一节 概述	519
一、发展简史	519
二、配体交换色谱	519
第二节 手性配体交换树脂的合成及其在分离光学 异构体方面的应用	522
一、手性配体交换树脂的合成与结构	522
二、手性配体交换树脂对DL-氨基酸的拆分	530
三、手性配体交换树脂拆分氨基酸的机理和结构模型	532
四、色谱条件对拆分氨基酸的影响	536
五、反相配体交换色谱法拆分DL-氨基酸	544
第三节 配体交换树脂在其他方面的应用	545
一、配体交换树脂用于分离有机物质	545
二、配体交换树脂用于分离生化物质	549
参考文献	550
第十一章 离子交换树脂及吸附树脂的近期研究与发展	553
第一节 离子交换树脂及吸附树脂的近期研究	553
一、大网孔离子交换树脂	554
二、大网均孔离子交换树脂	555
三、模板聚合物	556
四、环糊精(CD)固载化高分子	558
五、冠醚类树脂	561
六、螯合树脂	563
七、常见的有机阳离子交换树脂	565
八、其他	565
第二节 离子交换树脂及吸附树脂的发展	565
一、水处理	565
二、制药及药物	566
参考文献	572

第一章 绪论

第一节 发展简史

离子交换剂是一类能发生离子交换的物质，分为无机离子交换剂(如沸石)和有机离子交换剂。有机离子交换剂又称离子交换树脂。无机离子交换剂早在一百多年前就已发现并应用，但有机离子交换树脂直到1935年才在英国的 Chemical Research Laboratory (Teddington Middlesex) 诞生。Adams 和 Holmes^[1] 首先报道了酚类-甲醛缩聚物、苯胺类-甲醛缩聚物的合成及其在脱盐、提取分离等方面的应用。随后，德国 I. G. Farbenindustrie A. G. (I. G. 公司) 工业生产 Wofatit 离子交换树脂^[2]；法国 ACFI 公司的磺化煤阳离子交换剂与芳香胺阴离子交换树脂组合而成的复床式脱盐水制造装置开始运转^[3]。美国 Resinous Products & Chemical Co. (现在的 Rohm & Haas Co.) 根据 Adams 和 Holmes 的专利开始工业生产 Amberlite 系列离子交换树脂。

在第二次世界大战中，美国 General Electric Co. (G. E. 公司) D'Alelio 获得了化学与物理性能较缩聚型离子交换树脂稳定而且经济的苯乙烯系及丙烯酸系加聚型离子交换树脂合成的专利^[4]。这个发明开创了当今离子交换树脂制造方法的基础。德国 I. G. 公

司 Griessbach 发明具有除去水中氧的能力的多元酚（对苯二酚）和甲醛的缩聚物^[5]，这是氧化还原树脂的开始。德国 I. G. 公司还用离子交换树脂 Wofatit 进行水的精制，从铜氨人造丝工厂废水中回收铜和氨，从洗像废液中回收银，给蔗糖溶液脱盐^[6]。在此期间美国将离子交换树脂除用于水的精制、奎宁的提取精制^[7]外，还用于铀的核裂变产物^[8~12]、超铀元素、稀土元素^[13~15]的分离提取，特别是第61号元素钷(Promethium)的分离^[16]也取得了成果。

二次大战后，挪威 Skogseid 研制出了对钾具有选择性的树脂，可从海水中提取钾^[17]，这是螯合树脂研究的开始。Rohm & Haas 公司苯乙烯系季铵型强碱性阴离子交换树脂 Amberlite IRA400 和甲基丙烯酸系弱酸性阳离子交换树脂 Amberlite IRC-50 开始工业生产^[18]。

50年代是离子交换树脂合成和工业应用飞速发展的时期。1950年美国塔径为1m的混合床式纯水制备装置开始实用化^[19]。采用羧酸型弱酸性阳离子交换树脂 Amberlite IRC-50来提取精制链霉素也实现了工业化^[20,21]。1952年采用强碱性阴离子交换树脂的大型固定床提取精制铀的装置在南非 West Rand Consolidated Mines Ltd. 开始运行^[22]。美国 Ionic 公司开始生产离子交换膜 Permionic (Nepton)用于锅炉用水电渗析处理脱盐^[23]。随后，日本 Organo 公司大型高性能混合床式葡萄糖脱盐脱色精制装置实用化^[24]。美国 Michigan Chemical Corp. 强酸性阳离子交换树脂大型稀土元素分离精制装置开始运转^[25]。Dow Chemical 公司开始生产苯乙烯系亚胺二羧酸型螯合树脂^[26]。

从1960年 Rohm & Haas 公司开始生产苯乙烯系 Macroreticular 型(MR型)离子交换树脂^[27]起，离子交换树脂的合成和工业应用进入了一个新的时期。1962年 Rohm & Haas 公司非水溶液用及催化用离子交换树脂 Amberlyst 开始生产^[28]，离子交换树脂作为催化剂开始进入化学加工业。其后，澳大利亚 Weiss 和 Bolto 等

用弱酸性阳离子交换树脂和弱碱性阴离子交换树脂的混合床进行锅炉用水脱盐，用80℃热水再生离子交换树脂，提出新的离子交换树脂热再生脱盐方法(Sirotherm Process)^[29,30]。1966年Rohm & Haas公司以苯乙烯-二乙烯苯共聚体为母体的MR型多孔树脂合成了非极性吸附剂^[31]，从而开始了有机吸附剂在混合物分离方面的应用。随后，Rohm & Haas公司又推出直径为0.5~1.5 μm的超微粒离子交换树脂并合成了新的吸附剂样品^[32]。

1973年Du Pont公司^[33]研究成功全氟磺酸树脂(Nafion H树脂)。用全氟磺酸树脂制成的离子交换膜在电解工业、燃料电池方面已得到应用。同时，作为有机合成中的酸性催化剂，受到了广泛的重视。

解放前，我国的离子交换树脂的科研和生产完全空白，解放后，从50年代初期开始，我国在北京、上海和天津的一些科研单位和高等学校分别开始了离子交换树脂的研究^[34]。1953年酚醛磺化树脂产生，1958年凝胶型苯乙烯系树脂投入生产，并得到初步应用^[35]。1959年南开大学何炳林用聚苯乙烯作致孔剂合成孔径大、强度高和交换速度快的大孔型交联聚苯乙烯离子交换树脂^[36,37]。60年代我国生产了大孔型苯乙烯系、丙烯酸系离子交换树脂。到70年代中、后期又合成了多种吸附树脂、碳化树脂并已先后投产。

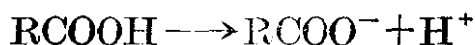
经过40年的努力，我国离子交换树脂的生产和工业应用得到了迅速的发展。目前，我国从事离子交换树脂和吸附树脂研究的主要单位已有四十多个，生产厂家已达六十多个。生产的品种已超过六十种，产品的种类和产量日益增多，质量不断提高，在我国四个现代化建设中正起着越来越重要的作用。

第二节 离子交换树脂的组成、分类和命名

一、离子交换树脂的组成

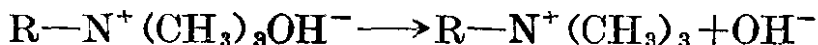
离子交换树脂是一类带有功能基的网状结构的高分子化合物，其结构由三部分组成：不溶性的三维空间网状骨架，连接在骨架上的功能基团和功能基团所带的相反电荷的可交换离子。根据树脂所带的可交换的离子性质，离子交换树脂可大体上分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。

阳离子交换树脂是一类骨架上结合有磺酸（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）和羧酸（ $-\text{COOH}$ ）等酸性功能基的聚合物。将此树脂浸渍于水中时，交换基部分可如同普通酸那样发生电离。以R表示树脂的骨架部分，阳离子交换树脂 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $\text{R}-\text{COOH}$ 在水中时的电离如下：



RSO_3H 型的树脂易电离，具有相当于盐酸或硫酸的强酸性，称为强酸性阳离子交换树脂。而 RCOOH 型的树脂类似有机酸，较难电离，具有弱酸的性质，因此称为弱酸性阳离子交换树脂。

阴离子交换树脂是一类在骨架上结合有季铵基、伯胺基、仲胺基、叔胺基的聚合物。其中，以季铵基上的羟基为交换基的树脂具有强碱性，称为强碱性阴离子交换树脂。用R表示树脂中的聚合物骨架时，强碱树脂在水中会发生如下的电离：



具有伯胺、仲胺、叔胺基的阴离子交换树脂碱性较弱，称为弱碱性阴离子交换树脂。强碱性阴离子交换树脂一般以化学稳定的Cl盐型出售，应用时其碱型要用 NaOH 溶液进行转型。

二、离子交换树脂的分类

按骨架结构不同，离子交换树脂可分为凝胶型和大孔型树脂两大类。