

LYZJIAOHUAN SHUZH

离子交换树脂

化学工业出版社

离子交换树脂

夏笃祯 编译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书着重介绍国外六十年代以来离子交换树脂领域的概况。讨论了离子交换树脂物理、化学结构与各种性能的关系。介绍了各种不同孔结构离子交换树脂以及聚丙烯酸系、聚乙烯吡啶系、热再生等新型离子交换树脂的合成方法。在讨论离子树脂应用技术基本原理的基础上，详细介绍了离子交换树脂在水处理、制糖、工业废水处理、催化剂、制药、化工产品精制等方面的应用情况及应用实例。

本书可供科学研究、大专院校教学及有关工业生产部门同志参考。

离子交换树脂

夏笃祯 编译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{1/2}$ ，字数207千字 印数1-107110

1983年6月北京第1版1983年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3479定价1.00元

序

在五十到六十年代，我国离子交换树脂技术的研究和生产初期，何炳林等的大量研究论文，朱秀昌、许景文和钱庭保等分别翻译的R. 柯宁“离子交换树脂”、清水博“离子交换树脂”和F. C. 纳考德，J. 修伯特“离子交换技术”，使国内对离子交换树脂技术这一新的领域有了较系统和全面的了解。

六十年代以来，离子交换树脂技术在国外又有长足的进步和发展，开发了许多新型离子交换树脂品种，出现了许多离子交换树脂应用技术新工艺和应用的新领域。为了向国内读者介绍这方面情况，特编译了本书。编译时主要参考了（日）北条舒正“螯形树脂和离子交换树脂”，（苏）B. A. 达凡柯夫等“高聚物结构对离子交换树脂性能的影响”，K. 多夫纳“离子交换树脂”，（日）宫原昭三等“实用离子交换树脂，以及（澳大利亚）B. A. 波尔托，D. E. 韦斯“热再生离子交换树脂”等书和近期其他资料。

本书以介绍国外六十年代以来离子交换树脂技术的新发展为主，对于过去国内一些书籍中已涉及到的内容尽量避免重复。全书体例不拘参考书籍的格式，根据自己工作实践的体会，从离子交换树脂结构与性能关系（第二章）的讨论出发，研究离子交换树脂的合成（第三章），在讨论离子交换树脂应用技术基本原理（第四章）的基础上，介绍离子交换树脂的工业应用（第五章）。

在本书编译过程中得到徐信教授的指导和帮助，并审阅全书内容，在此谨表衷心感谢。

编译者水平有限，书中错误在所难免，希望读者批评指正。

编译者

一九八一年十月于成都

89.0606

目 录

序

第一章 绪论

一、离子交换树脂发展简史	1
二、离子交换树脂的分类	3
1. 强酸性阳离子交换树脂	4
2. 弱酸性阳离子交换树脂	4
3. 强碱性阴离子交换树脂	5
4. 弱碱性阴离子交换树脂	5
5. 按离子交换树脂的物理结构分类	6
6. 其他	8
三、离子交换树脂的功能	9
1. 离子交换	9
2. 吸附作用	10
3. 脱水作用	11
4. 催化作用	11
5. 脱色作用	12
四、离子交换树脂应用简介	13
参考文献	15

第二章 离子交换树脂的结构与性能

一、离子交换树脂的结构	16
1. 化学结构	16
2. 立体交联结构	18
3. 孔结构	19
二、离子交换树脂的结构与物理性能	22

1. 粒度	22
2. 水份含量	24
3. 密度	26
4. 膨胀度	26
5. 稳定性	31
三、离子交换树脂的结构与化学性能	38
1. 强型树脂与弱型树脂	38
2. 交换容量	40
3. 离子交换选择性	42
4. 离子交换动力学性质	47
5. 离子交换树脂在非水溶液中的离子交换行为	49
四、大孔型离子交换树脂的结构与性能	52
1. 结构	52
2. 一般特性	53
3. 结构与催化作用	56
4. 气体吸附作用	62
五、高分子吸附剂的结构与性能	64
1. 结构及分类	64
2. 结构与吸附性能	64
六、热再生离子交换树脂	68
1. 基本概念	69
2. 离子交换树脂的结构与平衡曲线特征	70
3. 热再生交换容量的影响因素	77
4. 热再生树脂的结构与动力学性质	81
参考文献	88
第三章 离子交换树脂的合成及性能测定	
一、共聚球粒的合成	93
1. 单体	93
2. 聚合方法	96
3. 凝胶型共聚球粒的合成	102

4. 大孔型共聚球粒的合成	104
二、交换基团的引入	110
1. 磺化反应	110
2. 氯甲基化反应	112
3. 胺化反应	114
三、其他离子交换树脂的合成	116
1. 聚丙烯酸系离子交换树脂	116
2. 聚乙烯吡啶系离子交换树脂	117
3. 热再生离子交换树脂	119
四、离子交换树脂的性能测定	123
1. 孔结构的测定	123
2. 强度测定	128
3. 化学稳定性的测定	129
参考文献	131
第四章 离子交换树脂应用技术基础	
一、概述	135
1. 离子交换树脂应用工艺的分类	135
2. 离子交换树脂类型的选择	138
3. 离子交换过程中的工艺问题	141
二、固定床离子交换工艺	146
1. 固定床离子交换	146
2. 不同类型固定床工艺	147
3. 固定床再生方式的比较	156
4. 离子交换树脂的污染及复活处理	162
5. 离子交换装置能力的下降及调整	163
6. 固定床装置的初步设计计算	164
三、连续式离子交换工艺	168
1. 几种连续式离子交换工艺简介	168
2. 连续式和固定床的比较	173
3. 连续式工艺的技术要求	175

参考文献	177
------------	-----

第五章 离子交换树脂的工业应用

一、离子交换树脂处理水	178
1. 概述	178
2. 水处理工艺	180
3. 离子交换法处理水新技术	187
二、离子交换树脂法净化糖	187
1. 蔗糖生产中的应用	188
2. 甜菜糖生产中的应用	190
3. 葡萄糖生产中的应用	196
三、离子交换树脂处理工业废水	199
1. 含汞废水的处理	199
2. 含铬废水的处理	203
3. 含铜废水的处理	205
4. 放射性废液的处理	208
四、离子交换树脂作催化剂	212
1. 离子交换树脂作催化剂的特点	212
2. 离子交换树脂催化的化学反应	212
3. 离子交换树脂催化剂的工业应用实例	218
五、离子交换树脂在制药工业中的应用	221
1. 一般应用情况	221
2. 抗菌素及生化药物的分离提纯	222
六、其他方面的应用	242
1. 甲醛水溶液的精制	242
2. 离子交换法提碘	245
参考文献	248
附录	250

附表 1 常用 Amberlite 牌离子交换树脂一览表

附表 2 常用 Dowex 牌离子交换树脂一览表

附表 3 常用 Diaion 牌离子交换树脂一览表

- 附表4 常用Lewatit牌离子交换树脂一览表
- 附表5 常用 Duolite 牌离子交换树脂一览表
- 附表6 常用Zerolite牌离子交换树脂一览表
- 附表7 苏联各典型牌号离子交换树脂一览表
- 附表8 离子交换树脂常用单位换算系数
- 附表9 水的硬度单位换算
- 附表10 化学等效值
- 附图1 酸、碱溶液浓度与pH
- 附图2 电解质溶液浓度与导电率

第一章 绪 论

一、离子交换树脂发展简史

离子交换现象虽早在十八世纪中期就为汤普森 (Thompson) 所发现, 后为 J. 托马斯·韦 (J. Thomas Way) 全面研究, 而在离子交换剂的发展进程中的最重要事件, 乃是1935年B. A. 亚当斯 (Adams) 和 E. L. 霍姆斯^[1] (Holmes) 研究合成了具有离子交换功能的高分子材料, 即第一批离子交换树脂——聚酚醛系强酸性阳离子交换树脂和聚苯胺醛系弱碱性阴离子交换树脂。后来, 由霍姆斯和当时德国 I. G. 染料工业公司对以上离子交换树脂进行了改进并投入工业生产^[2]。随后的几年内, 还发展了多种类别的缩聚型离子交换树脂并在水处理方面得到应用。

离子交换树脂的大发展主要是在二次世界大战以后。当时美国和英国一些公司广泛进行了合成离子交换树脂的研究工作, G. F. 达莱利奥^[3] (d'Allelio) 成功地合成了聚苯乙烯系阳离子交换树脂, 在此基础上又陆续开发了交换容量高、物理-化学稳定性好的其他聚苯乙烯系离子树脂, 相继又开发了聚丙烯酸系阳离子树脂。这时, 离子交换树脂已经成为一类新型高分子材料, 人们认识到, 用它可以比较简单地达到离子性物质的分离、纯化和浓缩的目的, 而不求助于结晶和消耗热能的蒸发等工艺^[4]。

六十年代, 离子交换树脂的发展又取得了重要突破, 柯

1105153

宁等采用E. F. 梅特兹南(Meitzner)和J. A. 奥林^[5](Oline)发明的聚合新方法,合成了一系列物理结构和过去完全不同的大孔结构离子交换树脂^[6~9],该类树脂很快在美国罗姆-哈斯公司(Rohm and Hass)和西德拜耳公司(Bayer)投入生产。这类树脂除具有普通离子交换树脂的交换基团外,同时还有像无机和碳质吸附剂及催化剂那样的大孔型毛细孔结构,使离子交换树脂兼具了离子交换和吸附的功能,为离子交换树脂的广泛应用开辟了新的前景。

离子交换树脂和它的应用技术的发展一直是相互促进、互相依赖的。随着离子交换树脂的发展,树脂应用技术也在不断改善,开始是间歇式工艺,很快就发展到固定床工艺,六十年代后逆流技术及连续式离子交换工艺,双层床技术等获得了很快的发展,这些新的应用技术和工艺的开发,使离子交换树脂在许多领域的应用更加有效和经济。七十年代后,人们正以极大的兴趣,注意着热再生离子交换技术的

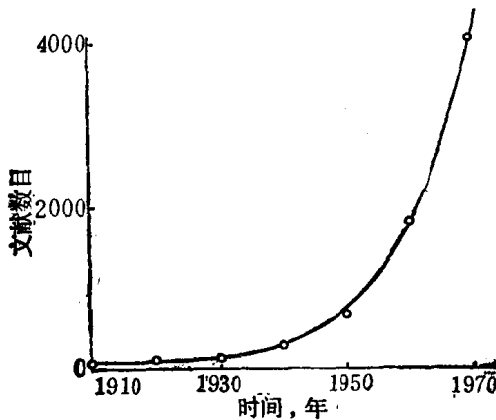


图 1-1 离子交换方面研究报告的年增长情况

发展^[10]。

统计一下近年来世界各国在离子交换树脂方面所发表的资料，可以对这一科学技术领域的发展作出正确估计。情况如图1-1所示^[11]，它不仅表明六十年代以来离子交换树脂方面的迅速发展，而且预示它今后的发展可能会更快。

二、离子交换树脂的分类

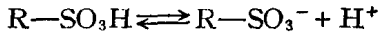
离子交换树脂是一类能显示离子交换功能的高分子材料。它是由在交联结构的高分子基体上以化学键结合着许多交换基团的所谓固定离子和以离子键及固定离子结合的符号相反的离子组成。反离子在溶液中可以解离，并在一定条件下可与其他符号相同的离子发生交换反应。因离子交换反应一般是可逆的，在一定条件下被变换的离子可以解吸，使离子树脂又恢复到原来的离子式，所以，离子交换树脂通过交换和再生可以反复利用。

目前，使用的离子交换树脂绝大多数都是以苯乙烯-二乙烯苯共聚体和丙烯酸及其衍生物与二乙烯苯的共聚体为基体。为使离子交换树脂在酸、碱及有机溶剂中不溶和在加热时不熔，高分子基体中必须含有一定量的起交联作用的交联剂、如二乙烯苯。共聚基体中交联剂的百分含量称离子交换树脂的交联度。使高分子基体进行化学反应、引入可交换基团后即成为离子交换树脂。因交换基团性质的不同，把离子交换树脂分成了两大类：可与溶液中的阳离子进行交换反应的称阳离子交换树脂，阳离子交换树脂的可解离反离子是氢离子及金属阳离子；可与溶液中的阴离子进行交换反应的称阴离子交换树脂，阴离子树脂的可解离反离子是氢氧根离子及其他酸根离子等。因此，离子交换树脂实际上是不溶不熔

的高分子酸、碱或盐。和低分子酸、碱一样，根据它们解离程度的不同，离子交换树脂又分为强酸性的、弱酸性的、强碱性的、弱碱性的等。

1. 强酸性阳离子交换树脂

这是指在交联结构高分子基体上带有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)的离子交换树脂。若以R代表高分子基体，这种树脂可用 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 表示，它在水溶液中解离如下：

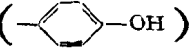


其酸性相当于硫酸、盐酸等无机酸，它在碱性、中性、甚至酸性介质中都显示离子交换功能。

以苯乙烯-二乙烯苯共聚球体为基础的强酸性阳离子交换树脂，是用途最广、用量最大的一种离子树脂，它是用浓硫酸或发烟硫酸、氯磺酸等磺化以上共聚球体而得，因通常只能获得5毫克当量/克左右的交换容量，证明在每个苯环上只引入了一个磺酸基。磺化后的树脂是 H^+ 式，为贮存和运输方便、生产厂家都把它转变成 Na^+ 式。

此外，尚有早期发明的以苯酚-甲醛缩聚物磺化而得的强酸性树脂，这种树脂后来也可以作成球状。因它的综合性能不如聚苯乙烯系强酸性树脂，目前很少用它。

2. 弱酸性阳离子交换树脂

这是指含有羧酸基($-\text{COOH}$)，磷酸基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)，酚基()的离子交换树脂，其中以含羧酸基的弱酸性树脂用途最广。含羧酸基的阳离子树脂和有机羧酸一样在水中解离程度较弱，在 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 之间，所以显弱酸性，其解离如下：

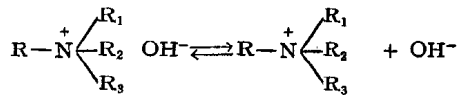


它仅能在接近中性和碱性介质中才能解离而显示离子交换功

能。含羧酸基的弱酸性离子树脂常用甲基丙烯酸或丙烯酸与二乙烯苯进行悬浮共聚合、亦或甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯与二乙烯苯悬浮共聚合而后水解的方法制得。过去，聚丙烯酸系弱酸性树脂以对链霉素的特殊选择交换吸附性能而主要用于链霉素的分离提炼。近年来，根据它的高达9毫克当量/克左右的交换容量、容易再生、以及对二价金属离子具有较好选择性的特点，已广泛用于水处理及工业废水处理等方面。

3. 强碱性阴离子交换树脂

以季胺基为交换基团的离子交换树脂称强碱性阴离子交换树脂。这种树脂在水中解离如下：

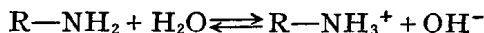


其碱性较强而相当于一季胺碱，它在酸性、中性、甚至碱性介质中都可显示离子交换功能。

常用的强碱性离子交换树脂，是用苯乙烯-二乙烯苯共聚球粒经氯甲基化和叔胺胺化而得。当用三甲胺胺化时，得到Ⅰ型强碱性阴离子树脂；用二甲基乙醇胺胺化，得到Ⅱ型强碱性阴离子树脂。它们的碱性都很强，不仅可交换一般无机酸根阴离子，也可交换吸附硅酸，醋酸那样的弱酸。Ⅰ型强碱性树脂的碱性比Ⅱ型更强，用途更广泛。OH⁻式强碱性阴离子树脂热稳定性较差，限于60℃以下使用。

4. 弱碱性阴离子交换树脂

这是指以伯胺（—NH₂）或仲胺（—NHR）、叔胺（—NR₂）为交换基团的离子交换树脂。这种树脂在水中解离程度很小而呈弱碱性：



它只在中性及酸性介质中才显示离子交换功能。

这种树脂可通过聚合或缩聚的方法而得。而常用的弱碱性阴离子树脂是使苯乙烯-二乙烯苯共聚球粒经氯甲基化而后伯胺或仲胺胺化制得的。因这种树脂碱性很弱，只能交换盐酸、硫酸、硝酸这样的无机酸阴离子，而对硅酸等弱酸几乎没有交换吸附能力。较高的交换容量和容易再生是这种阴离子交换树脂的重要特点。

近年来，还开发了聚丙烯酸系的弱碱性阴离子交换树脂。

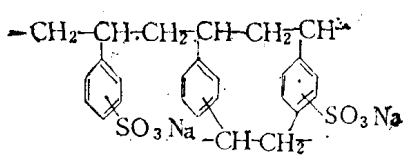
目前市售的主要强酸性、弱酸性、强碱性、弱碱性离子交换树脂的化学结构如图1-2所示。

5. 按离子交换树脂的物理结构分类

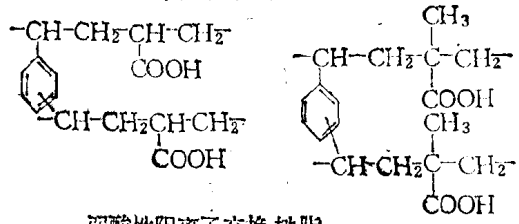
根据树脂物理结构的不同，可把离子交换树脂分成凝胶型，大孔型和载体型三类。

(1) 凝胶型离子交换树脂 外观透明的均相高分子凝胶结构的离子交换树脂统称凝胶型树脂。这类离子树脂的球粒内没有毛细孔，离子交换反应是离子通过被交联的大分子链间距离扩散到交换基团附近进行，大分子链间距离决定于交联程度，因此，离子交换树脂合成时交联剂的用量对树脂性能影响很大。

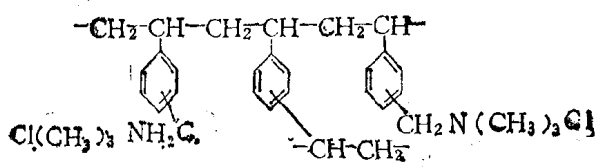
(2) 大孔型离子交换树脂 在树脂球粒内部具有毛细孔结构的离子交换树脂统称大孔型树脂。因为毛细孔道的存在，树脂球粒是非均相凝胶结构。这类树脂的毛细孔体积一般为0.5毫升(孔)/克(树脂)左右，也有更大的，比表面积从几到几百米²/克，毛细孔径从几十埃到上万埃。由于这样的孔结构，使其适宜于交换吸附分子尺寸较大的物质及在非水溶液中使用。



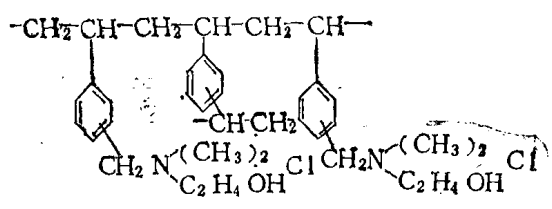
强酸性阳离子交换树脂



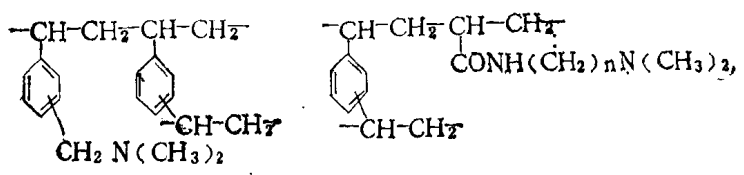
弱酸性阳离子交换树脂



I型强碱性阴离子交换树脂



II型强碱性阴离子交换树脂



弱碱性阴离子交换树脂

图 1-2 市售主要品种离子交换树脂的化学结构