

离子交换树脂

[日] 清水博著



上海科学技术出版

离子交换树脂

〔日〕清水博著

許景文編譯

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书內容介紹强酸、弱酸、强硷、弱硷等类型离子交換树脂的制造方法和性能,对于应用範圍和用法也都作了較詳尽的敘述。每一章中分別地討論了各种反应的原理与实验,并附有实例。

本书可供純水制造、化学分析、医药生产及科学研究等有关单位技术人员作为参考用书。

离 子 交 換 树 脂

原著者 [日] 清水 博
原出版者 共立出版株式会社 1956年3版
編譯者 許 景 文

*

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海大众文化印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印張 7 16/32 字數 195,000

1960年5月第1版 1960年5月第1次印刷

印数 1⁺4,500

統一書号 15119 · 1451

定 价 · (十二) 1.05 元

編譯者序

离子交換樹脂是一門年青的科學技術，發明以來僅有二十餘年，應用於工業生產方面，還是在 1950 年左右才開始。由於離子、交換樹脂的使用簡便，故其使用範圍日益擴展，近年來更應用於尖端科學，如原子能化學，稀有金屬元素的分離等。

由於黨的正確領導，我國在 1951 年即開始研究和試製了離子交換樹脂。目前，不但已能大量生產主要的樹脂，而且有的已達到了國際水平，這是我國科學技術上的一項新的成就。

近幾年來各國更有電子交換樹脂、離子交換膜、離子交換布、離子交換紙等新型交換體的製造，並得到廣泛的重視。上述交換體我國也已有相應的發展，相信隨着祖國科學技術一日千里的飛躍猛進，今後在各種工業技術方面，它將占有相當重要的地位。

本書系參照日本清水博所著的“離子交換樹脂”一書，並結合實際試製中的一些體會編譯而成，主要內容是介紹強酸、弱酸、強鹼、弱鹼等四種離子交換樹脂的製造、性能和使用方法，所舉實例中象 Amberlite 及 Dowex 的各種牌號和類型的聚苯乙烯系的球狀樹脂，我國都有相當的產品生產，所以在選擇和使用上也是十分方便。

書中名詞都是根據中國科學院審定的“化學化工術語”一書譯出。文獻概用 [] 括號示於右上角。

限於本人學識淺薄，譯文錯誤在所不免，希望讀者不斷惠予批評指正。

許景文

1959 年 10 月

03631

目 录

翻译者序

第一章 绪论	1
1.1 离子交换树脂的发展概况	1
1.2 离子交换树脂的用途	2
第二章 种类与制造	4
2.1 离子交换体的分类	4
2.2 离子交换树脂的种类	5
2.3 阳离子交换树脂的制造	7
A. 制造原料	9
B. 制造方法	10
1. R—SO ₃ H 型(非苯酚系)	11
2. R $\begin{cases} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \end{cases}$ 型(苯酚系)	16
3. R $\begin{cases} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{COOH} \\ \text{OH} \end{cases}$ 型(碳系)	19
4. R—CH ₂ SO ₃ H 型	20
5. R—COOH 型	23
6. R—OH 型	28
2.4 阴离子交换树脂的制造	29
A. 制造原料	30
B. 制造方法	30
1. R≡NX 型	31
2. R—NH ₂ 、R—NH、R≡N 型	85
2.5 其他离子交换树脂	39
A. 多孔性树脂	39
B. 离子交换性的膜、织物、液体	40
C. 高选择性的离子交换树脂	41
D. 两性树脂	42
E. 电子交换树脂	43

第三章 性能与用法	46
3.1 物理性能	46
A. 外形与粒子的大小	46
B. 密度	49
1. 表观密度的测定法	50
2. 水中膨胀的树脂真密度测定法	51
3. 干燥树脂的真密度测定法	51
4. 空隙容积的计算法	52
5. 水分的测定法	52
C. 在水中的性能	53
D. 耐久性	57
E. 膨胀性	60
F. 溶解性	63
3.2 化学性能	64
A. 离子交换作用	64
B. 离子交换作用的测定法	75
1. 酸度与硷度	75
2. 离子交换总容量	77
(a) 仪器及试剂 (b) 磺酸型阳离子交换树脂的测定法	
(c) 强硷性阴离子交换树脂的测定法 (d) 羧酸型阳离子交换树脂的测定法	
(e) 弱硷性阴离子交换树脂的测定法 (f) 种类不明或中间型离子交换树脂的测定法	
(g) 注意事项	
3. 动态的交换能力	81
(a) 装置 (b) 基本性能的测定 (c) 测定中的注意事项	
4. 离子交换速度	85
C. 阳离子交换树脂的化学性能	86
1. 阳离子交换基的性能	86
2. 阳离子交换的选择性	89
(a) 金属阳离子 (b) 有机阳离子 (c) 相反阴离子的影响	
(d) 阳离子交换树脂的性能与影响 (e) 浓度、温度及溶剂等的影响	
3. 阳离子交换速度	97
4. 其他性能	102
(a) 催化作用 (b) 抗菌作用	
D. 阴离子交换树脂的化学性能	109
1. 阴离子交换树脂的性能	109
2. 阴离子交换树脂的选择性	112

(a) 弱硷性阴离子交换树脂的选择性	(b) 强硷性阴离子交换树脂的选择性	(c) 多价酸的交换吸附	(d) 弱酸的交换吸附	(e) 溶液浓度的影响	
3. 阴离子交换速度	123				
(a) 树脂粒子的大小	(b) 溶液浓度	(c) 温度	(d) 搅拌速度	(e) 交换吸附对阴离子的移动	(f) 树脂的性能
(g) 大的阴离子交换速度					
4. 其他性能	130				
(a) 催化作用	(b) 络络盐形成作用	(c) 细菌吸附作用			
3.3 一般用法	135				
A. 种类的选定	135				
1. 阳离子交换树脂与阴离子交换树脂	135				
2. 交换基的种类与型式	135				
3. 离子交换能力	139				
4. 粒子的形状、大小、多孔性及密度	140				
(a) 粒子的形状	(b) 粒子的大小	(c) 多孔性	(d) 密度		
5. 化学及物理的稳定性	143				
(a) 对化学药品的稳定性	(b) 耐热性	(c) 耐磨性			
6. 一般用的离子交换树脂	148				
7. 分析用的离子交换树脂	149				
8. 脱色用的离子交换树脂	149				
9. 医药用的离子交换树脂	149				
10. 混合床用的离子交换树脂	149				
11. 其他离子交换树脂	153				
(a) 催化剂用的树脂	(b) 胶体状离子交换树脂	(c) 离子交换膜	(d) 两性离子交换树脂	(e) 氧化还原树脂	
B. 离子交换的装置与使用方法	159				
1. 离子交换装置	159				
2. 离子交换树脂使用方法	162				
(a) 计量单位与商品树脂交换基的类型	(b) 离子交换容量的表示法	(c) 耐久性与贮存的注意事项			
3. 离子交换操作法	165				
(a) 离子交换的程序	(b) 离子交换树脂的充填方法	(c) 离子交换方法	(d) 离子交换树脂的再生法	(e) 离子交换操作中的测定	
第四章 离子交换树脂对水的处理	181				
4.1 水处理用的离子交换树脂	181				

4.2 水处理的方法.....	182
4.3 各种水处理的实例.....	183
A. 硬水的软化法.....	183
B. 脱盐硬水的软化法.....	187
1. H、Na 型离子交换法.....	187
2. H 型离子交换与用化学药品中和法.....	191
3. Na 型离子交换与用化学药品中和法.....	193
4. H 型离子交换处理与部分原水混合法.....	198
5. Cl、Na 型离子交换法.....	194
C. 脱盐水的制造.....	198
1. 复床式脱盐水制造.....	198
2. 混合床式脱盐水制造.....	201
D. 纯水的制造.....	203
1. 复床式纯水制造.....	204
(a) 2床2交换器式 (b) 2床3交换器式 (c) 3床4	
交换器式	
2. 混合床式纯水制造.....	211
E. 其他.....	223
附录	
I 各种单位换算表.....	224
II 符号.....	226
III 比重.....	227
IV 温度(摄氏对华氏)换算表.....	232

第一章 緒 論

1.1 离子交換樹脂的發展概況

离子交換樹脂發見开始于 1935 年；英人阿登曼斯 (B. A. Adams) 和霍尔曼斯 (E. L. Holmes) 发表了利用苯酚-甲醛縮合物合成有机离子交換樹脂的研究報告^[1]。到 1937 年德国 (I. G.) 化学公司制成磺化苯酚-甲醛樹脂，应用于硬水的軟化、純水的制造及其他重要用途；它的交換容量較沸石类和苯酚-甲醛樹脂縮合物为高，且不溶于酸、硷和有机溶剂。1939 年德国化学公司又发表了系統的研究，而工业制造的离子交換樹脂烏符泰 (Wofatit) 初次被介紹出来了^[2]。其后美国樹脂化学公司 (Resinous Products and Chemical Co.) 也进行了研究^[4]。日本是在 1941 年，京都帝国大学工业部小田研究室才开始研究的。

第二次世界大战中，德国用烏符泰樹脂进行了水的精制，从銅氨人造絲工厂廢水中回收銅及氨、照相廢液中分离銀、糖液或胶质中脫盐^[3] 以及从二甲酯制造二丁酯时作为催化剂等^[5]。其中以水的精制，奎宁的抽提，稀土族元素的分离，特别是鉅 (Pm) 元素的单离等效果比較大。

第二次世界大战结束后，离子交換樹脂应用的研究，更向前推进了一步，并且出現了苯乙烯-二乙烯苯共聚物磺化而成的强酸性磺酸型的阳离子交換樹脂 [商品名 Dowex-50, Amberlite IR-120 (美)；Zeokarb 225 (英)；Wofatit KPS 200 (德)]。这一系列新型的樹脂，它的穩定性和交換容量均較上述几种樹脂为优。几年以后又有强硷性阴离子交換樹脂 [商品名 Dowex-1, Amberlite-400] 的出現，并且能从水中除去最难除去的二氧化硅。

我国自解放后，由于党的正确領導和重視，于 1951 年开始研

究。現在已經試制成功多种类型的树脂投入大量生产,有力地支援了我国抗菌素工业和其他方面的发展。

1.2 离子交换树脂的用途

离子交换树脂的最重要用途为純水的制造和硬水的軟化,这也就是离子交换树脂发展的开端。

其次它也应用于稀土元素、超鈾元素、維生素、生物硷提取、氨基酸及抗菌素等的提取与精制。

在医药上还有用它作制酸剂及脫鈉剂等。此外,尚有用于与离子交换无直接关系的作用,如离子交换树脂催化或抗菌作用。由于离子交换树脂是不溶性的多价酸或多价硷,它具有酸基或硷基,这些官能团都是导引化学反应的重要因素,所以用途特別广泛。

离子交换树脂,不論在工业或农业就是在科学研究上都有一定的作用,現在按其用途分別叙述如次:

(1) 不純物离子的除去

純水制造;硬水軟化;甲醛中蟻酸的除去;蔗糖、葡萄糖、液体葡萄糖、甘油、酒精、油脂及气体等的精制。

(2) 貴重离子的分离抽出回收

稀土元素的分离提取;生物硷的提取;鏈霉素及氨基酸的提取与精制等。

(3) 分析化学

稀土元素的分析;全电解質、硷金属及維生素类等的定量;牛奶中銅的定量,定量分析中妨害物質的除去或濃縮等。

(4) 离子的置换

蔬菜的无土壤栽培等。

(5) 酸、硷、盐的制造

硅酸胶的制造;从鏈霉素硫酸盐制造盐酸盐等。

(6) 緩冲剂

电解液、培养液及土壤的緩冲剂等。

(7) 气体的吸收

氨及酸性气体的吸收等。

(8) 催化

酯化、酯的水解、醇醛縮合、蔗糖轉化等的催化劑。

(9) 医药

胃酸的制酸剂；忌盐症的脫鈉剂及解毒剂等。

(10) 抗菌剂

大腸菌、黄色葡萄状球菌等的抗菌剂。

(11) 学术研究

离子交換現象、絡盐及酵素等的研究；原子序的决定；植物的代謝中微量元素或水的效果研究等。

参 考 文 献

- [1] B. A. Adams, E. L. Holmes: *J. Soc. Chem. Ind.*, 54 (1935).
- [2] R. Griessbach: *Angew. Chem.*, 52 (1939), 215, *Mell. Textilber.*, 20 (1939), 577.
- [3] British Intelligence Overseas Service Rept. 621, *Intern.* (1946), 22.
- [4] R. J. Myers, J. W. Easters, F. J. Myers: *Ind. Eng. Chem.*, 33 (1941), 697.
- [5] F. J. Myers: FIAT PB 42802 (1946).

第二章 种类与制造

2.1 离子交换体的分类

凡具有离子交换能力的物质，一般都称为离子交换体 (Ion exchanger)。离子交换体大别有无机与有机质离子交换体二类。

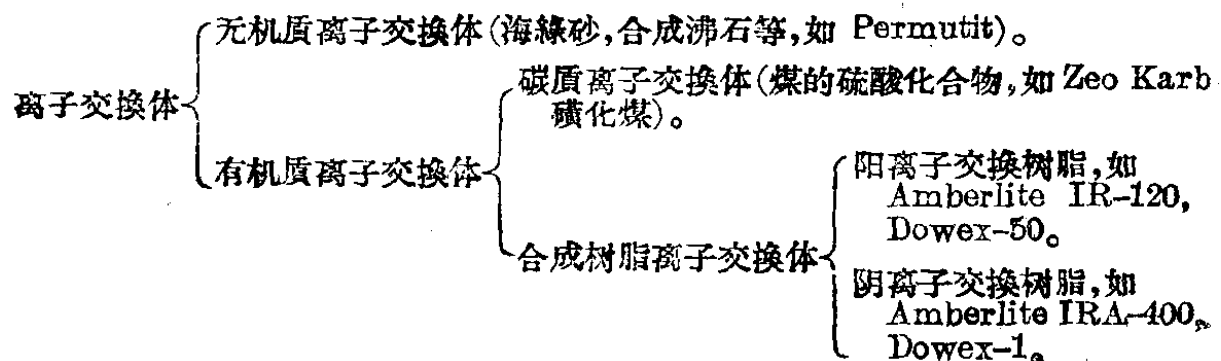
无机质离子交换体，如海绿砂 (Green sand) 的天然物质或合成沸石 (Synthetic zeolite)，虽是离子交换体中历史最久的，但能切合于实用者，仅有阳离子交换体，而没有阴离子交换体，同时离子交换能力非常小，缺乏耐酸性，所以在有机质离子交换体的合成树脂交换体出现以后，它们几乎没有实用的价值。

在有机质离子交换体中，又有碳质与合成树脂离子交换体之分。如果从其离子交换作用这一点分类，大别有阳与阴离子交换体。

碳质离子交换体如磺化煤 (Sulfonated coal) 是煤经磨碎后用硫酸处理制造，其性能比无机质离子交换体好，但仍远不及合成树脂离子交换体。

合成树脂的离子交换体，是所有离子交换体中性能最优的一类，其中不仅有阳离子交换树脂，而且也有阴离子交换树脂。它们所具的性能是随着制造方法不同而异。

表 1 离子交换体的分类



1850年威依 (Way) 第一次提出离子交换现象, 其后如图 1 所示; 先由无机质离子交换体 → 碳质交换体 → 合成树脂离子交换体, 而进步到今天的情况。

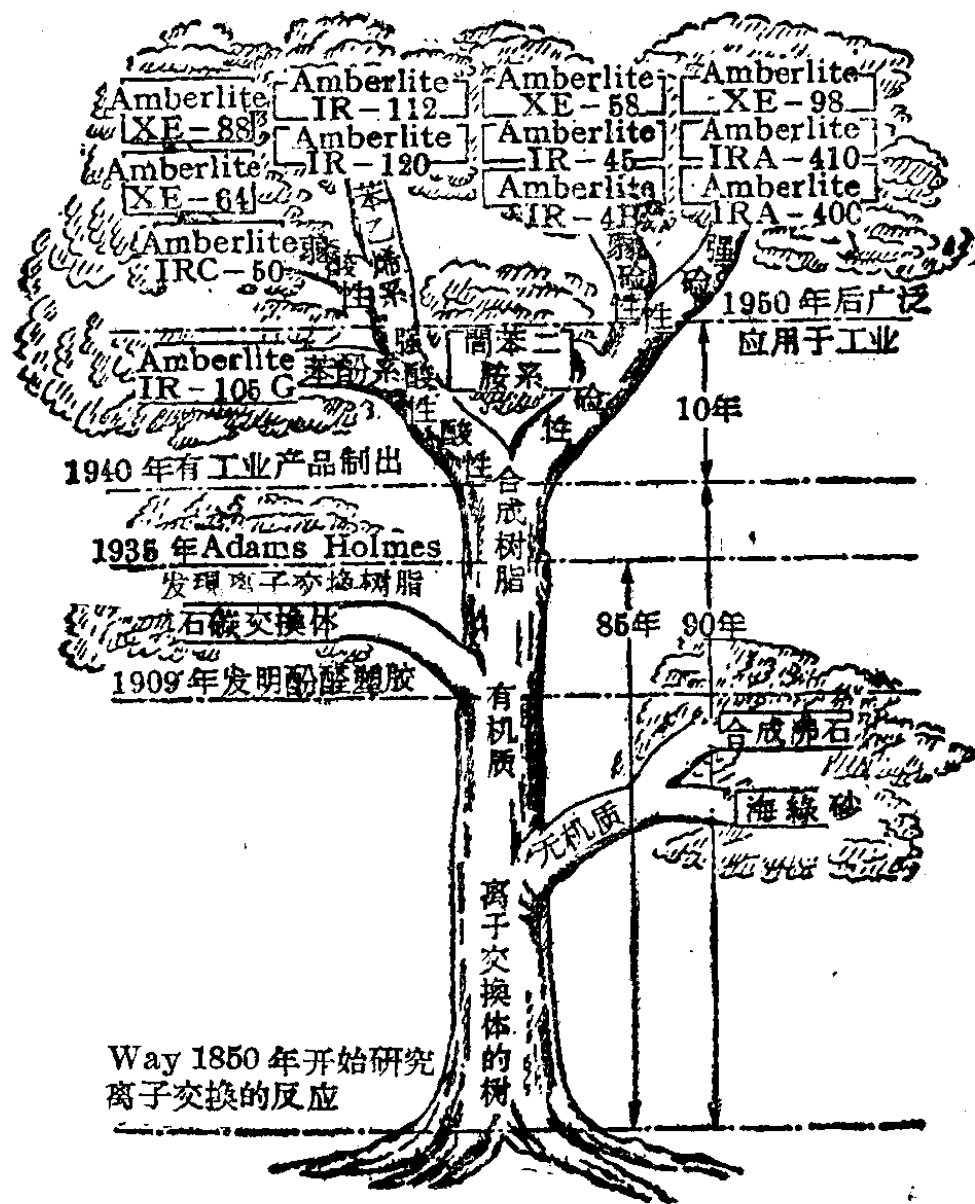


图 1 离子交换体的发展过程

2.2 离子交换树脂的种类

离子交换树脂的商品约达 100 种, 归纳起来大别可分四种类型。

- | | | |
|--------|---------|------------|
| 离子交换树脂 | 阳离子交换树脂 | 强酸性阳离子交换树脂 |
| | | 弱酸性阳离子交换树脂 |
| | 阴离子交换树脂 | 强碱性阴离子交换树脂 |
| | | 弱碱性阴离子交换树脂 |

表 2 常見的商品离子交换树脂

交换基	名 称	交换总容量及备考	
		毫当量/克	毫当量/毫升
阳离子交换树脂			
-SO ₃ H 最强酸性 (非苯酚系)	Amberlite IR-120	4.2	2.0
	Amberlite IR-112	4.5	1.4
	Dowex-50 (Nalcite HCR)	4.5	2.1
	Permutit Q	4.9	2.3
	Zeo Karb 225	5.0	—
	神胶 1	—	2.0
SO ₃ H OH 强酸性 (苯酚系)	Amberlite IR-105	2.7	1.0
	Amberlite IR-105G		
	Dowex-30 (Nalcite MX)	4.00	1.35
	Wofatit K	2.5	0.9
	Wofatit KS	2.5	0.9
	Wofatit P	1.4	0.5
	Zeo Rex	2.7	0.9
-P(OH) ₂ OH (中等弱酸性)	Duolite C-60	6.0	2.5
-COOH (弱酸性)	Amberlite IRC-50	10.0	4.26
	Amberlite XE-64	H 型干燥粉末 (医药用)	
	Amberlite XE-88	K 型干燥粉末 (医药用)	
	Wofatit C	7.0	2.5
-OH 最强酸性	Wofatit R		
阴离子交换树脂			
≡NOH (强硷性)	Amberlite IRA-400	3.0	1.1
	Amberlite IRA-410	3.0	1.1
	Amberlite XE-93	3.0	0.7
	Dowex-1 (Nalcite SBR)	2.5	1.1
	Dowex-2 (Nalcite SAR)	2.5	1.1
	Permutit S	3.3	1.1
	Zeo Karb FF	3.5	
	神胶 800	—	1.0以上
	神胶 801	—	1.0以上
-NH ₂ -NH ≡N 弱硷性	Amberlite IR-4B	10.0	2.1
	Amberlite IR-45	5.5	2.0
	Amberlite XE-58	OH 型干燥粉末 (医药用)	
	Dowex-3 (Nalcite WBR)	6.0	2.7
	De Acidite	7.0	1.9
	Wofatit M	7.0	1.2

阳与阴离子交换树脂的区别,是按合成树脂母体中含酸性基或是硷性基来决定。它們中又有强酸性、弱酸性、强硷性及弱硷性等之分,这是按其酸性或硷性反应基的强度(或平均解离常数)来决定的。

常见的商品离子交换树脂商品如表 2。

2.3 阳离子交换树脂的制造

阳离子交换树脂的制造方法有二种。

(1) 在粒状高分子化合物母体的最后处理阶段导入磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)或羧基($-\text{COOH}$)等。

(2) 将具有磺酸基、羧基或羟基($-\text{OH}$)的化合物聚合成高分子化合物后,再制成粒状。

树脂的粒度通常为 16~50 筛孔(特别的制品有 300 筛孔以上者),是球形或不定形的粒状(如图 2~7)。阳离子交换树脂必须在硷中不溶,对氧化剂、有机溶剂及其他化学药品或对热都很稳

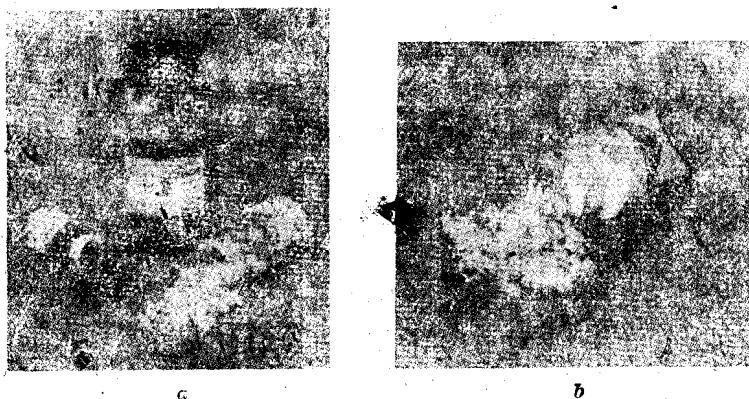


图 2

a—强酸性阳离子交换树脂 Amberlite IR-120 (左) (16~50 筛孔), 强硷性阴离子交换树脂 Amberlite IRA-400 (右) (20~50 筛孔), 混合床用交换树脂 Amberlite MB-1 (中) (为强酸性阳离子交换树脂 Amberlite IR-120 与强硷性阴离子交换树脂 Amberlite IRA-400 的混合物); b—弱酸性阳离子交换树脂 Amberlite IRC-50 (16~50 筛孔)

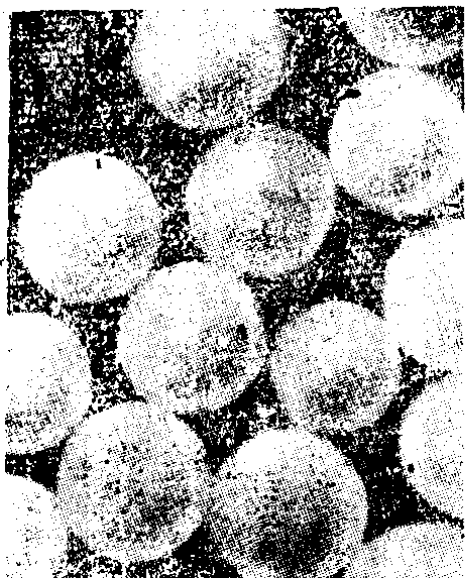


图 3 弱酸性阳离子交换树脂
Amberlite IRC-50 在显微
镜下的照片 (20~40 筛孔)



图 4 强酸性阳离子交换树脂
Amberlite IR-105 在显微
镜下的照片 (20~40 筛孔)



图 5 强酸性阳离子交换树脂 Dowex-50 (Nacite HCR)
在显微镜下的照片

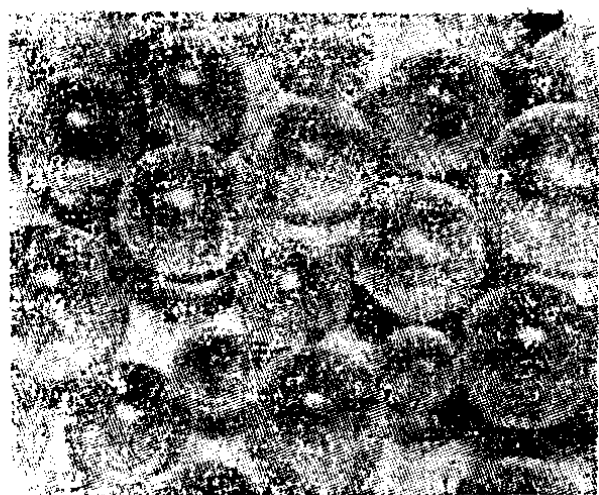


图 6 强硷性阴离子交换树脂
Dowex-2 (Nacite SAR) 在显
微镜下的照片 (20~40 筛孔)



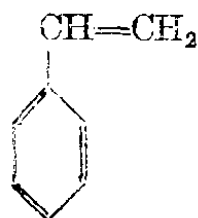
图 7 弱硷性阴离子交换树脂(酚醛
系) Amberlite IR-4B 在显微
镜下的照片 (20~40 筛孔)

定,同时膨胀性要小,耐磨性要大,而且能耐长期反复使用。树脂的商品有白色、褐色、黑色等种。

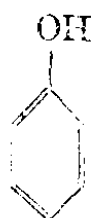
A. 制造原料

(1) 生成高分子化合物母体的原料

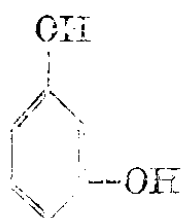
苯乙烯、苯酚、间苯二酚、酚磺酸、酚- ω -磺酸及甲基丙烯酸等。



苯乙烯



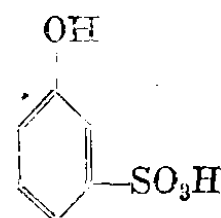
苯酚



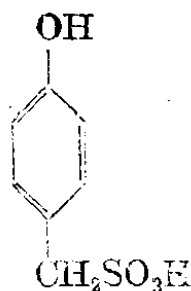
间苯二酚



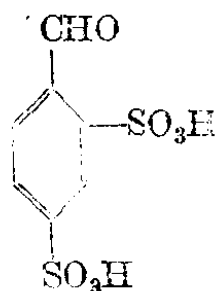
对苯酚磺酸



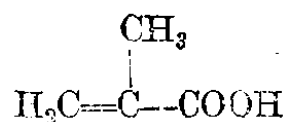
间苯酚磺酸



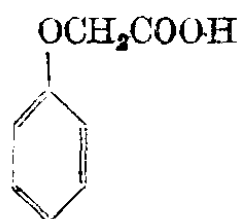
p-酚- ω -磺酸



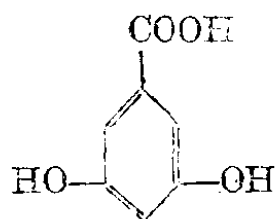
2,4-磺酸苯甲醛



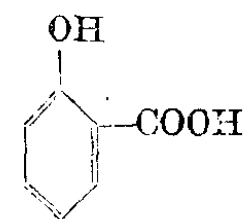
甲基丙烯酸



苯氧基乙酸

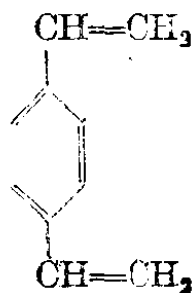


3,5-二羟基苯甲酸



水杨酸

此外,共聚合剂及聚合的架桥物质是用二乙烯苯、苯酚、间二苯酚及甲醛等。



二乙烯苯



甲醛