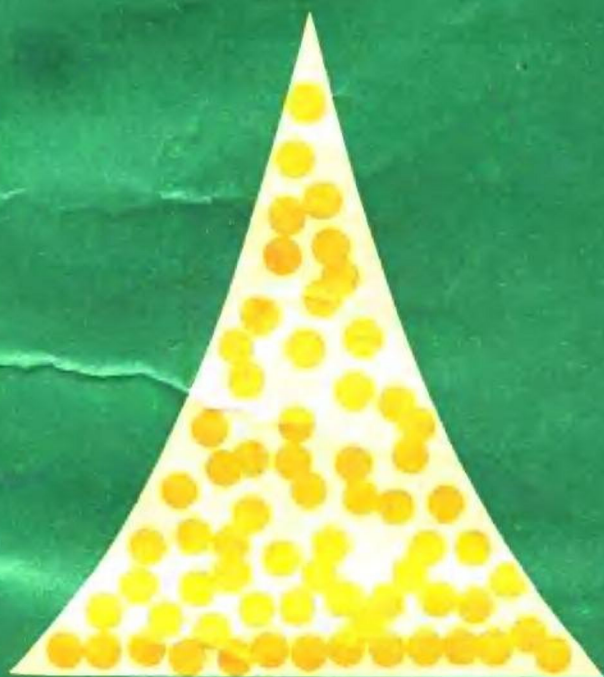


吸附树脂及其应用

钱庭宝 刘维琳 李金和 编



化学工业出版社

吸附树脂及其应用

钱庭宝 刘维琳 李金和 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是一本综合性的应用技术书, 主要介绍吸附树脂的制备方法、性能测定及各种应用实例。全书用主要篇幅着重介绍吸附树脂的应用原理、应用方法、影响吸附效率的因素及大量具体应用实例, 特别对环境保护、色谱分离、抗生素及维生素的提纯分离、生化及有机物质的分离、在医疗药剂和食品工业方面的应用、酶的分离提纯和固定化、浸渍树脂分离提纯稀有金属、各种气体的净化等都做了详细地叙述。书末还附有国内外各种树脂的牌号供参考。

本书可供有关树脂生产及应用部门的工人、技术人员阅读, 也可供科研、生产、教学人员参考。

吸附树脂及其应用

钱庭宝 刘维琳 李金和 编

责任编辑: 侯奎荣

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(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经销

*

开本 850×1168¹/₃₂ 印张25¹/₈ 字数693千字

1990年10月第1版 1990年10月北京第1次印刷

印 数 1—2,100

ISBN 7-5025-0483-4/TQ·305

定 价17.20元

2k-23/06

编者前言

吸附树脂是一种新的聚合物吸附剂 (polymer adsorbents), 是一类以吸附为特点的树脂而有些带功能基的吸附树脂很难与离子交换树脂严格区分。吸附树脂广泛应用于物质的提纯、分离、浓缩、脱色、催化化学反应, 也是化学药剂、酶、药物、化肥、杀菌剂的很好载体, 在环境保护、生化分离、化学物质的分离分析、色谱载体、食品工业、冶金、核能、制药及自然科学研究探索上都起重要作用。国内外许多离子交换树脂生产单位都有吸附树脂产品, 很多科研单位也有批量生产, 目前已有商品牌号 200 多种, 并且仍在不断增加中。

吸附树脂的应用技术涉及化工、环境保护、医药、生化、食品、水电、核能、冶金等部门。文献资料散见于各行业的期刊、书籍、会议录、科研报告中, 迄今国内外未见成书。

本书是在何炳林教授指导下, 在 30 多年大量的工作基础上, 总结整理编写成的, 内容包括制备、性能及应用, 而侧重于应用技术及实例。但作者水平有限, 尚希读者对书中不当之处多加指正。

本书在编写中承黄家贤、陈洪彬、孙君坦、李强、王补森、张全兴等教授的关怀鼓励; 许凤楼、陈秀宜、张政朴、茅以玲、刘维琪、成桂萍、谭点杰、姜炜、陈少马、朱常英等同志的热情帮助, 作者在此深表谢忱。

目 录

第一章 概述	1
一、吸附树脂的概念	1
二、制法	2
三、类型	2
四、应用	8
第二章 吸附树脂的制备	10
第一节 结构的设计	10
一、骨架结构	10
二、孔结构的设计	35
第二节 制备实例	55
一、加聚方法制备树脂	55
二、缩聚方法制备树脂	65
三、炭化树脂制备	110
第三章 吸附树脂的性能测定	117
第一节 吸附树脂的性能	118
一、基本性能	119
二、孔分布	128
第二节 吸附树脂的测定	136
一、外观	136
二、基本性能测定	137
第四章 吸附树脂的应用原理	158
第一节 应用原理	158
一、离子交换与吸附	158
二、树脂的吸附作用	159
第二节 影响使用效率的因素及操作方法	175
一、树脂结构的影响	175
二、吸附质的影响	202
三、吸附条件的影响	220

四、解吸条件·····	250
五、操作方法·····	257
第五章 应用各论 ·····	265
第一节 环境保护·····	265
一、含酚废水的处理·····	265
二、TNT酸性废水的处理·····	270
三、农药废水的处理·····	271
四、水中某些有机物的去除·····	276
五、印染废水的处理·····	286
六、表面活性剂废水的处理·····	290
七、合成纤维生产废水的处理·····	292
八、纸浆脱色及去除有机物·····	303
九、石油去铅·····	304
十、气体污染的治理·····	306
第二节 色谱分离·····	313
一、概述·····	313
二、应用技术·····	325
三、色谱浓集上应用实例·····	335
四、色谱固定相·····	394
第三节 抗生素、维生素提纯·····	417
一、吸附树脂法精制抗生素树脂用量的计算·····	417
二、青霉素的吸附·····	424
三、抗生素 M462 的探索·····	431
四、合成青霉素的精制·····	433
五、芳香糖苷类抗生素的分离及精制·····	437
六、头孢霉素的吸附·····	444
七、赤霉素的提取·····	447
八、先锋霉素的提纯·····	457
九、酶法生产抗生素的精制·····	465
十、林古霉素的分离·····	468
十一、柱晶白霉素的精制·····	469
十二、新抗 104 的提取·····	470
十三、硫酸链霉素的脱色·····	471

十四、平阳霉素脱盐	472
十五、争光霉素脱盐	473
十六、半合成卡那霉素(BB-K8)的制取——6'-N-酰基卡那的 分离	477
十七、洁霉素的提取	478
十八、四环素的提取	479
十九、红霉素的提取	479
二十、抗菌素B-5050G的分离	481
二十一、6-N-酰基卡那霉素的分离	481
二十二、粘杆菌素和多粘菌素的组分分离	481
二十三、佐尔博霉素的脱盐精制	481
二十四、发酵液多粘菌素AK的提高	481
二十五、链霉素的色谱脱Ca ²⁺	482
二十六、其它抗生素	482
二十七、维生素B ₁₂ 的CAD-45A吸附树脂的提取	488
二十八、维生素B ₁₂ 的其它树脂提取	496
二十九、维生素B ₂ 的提纯	497
第四节 生化、有机物质的分离	497
一、生化物质的分离	497
二、氨基酸、蛋白质、肽的分离	505
三、生物碱、植物激素的分离	527
四、中草药成分的分离	532
五、有机化学物质的分离	538
第五节 医疗方面的应用	545
一、内服	546
二、外用	552
三、灌血疗法中的应用	554
四、医疗用其它聚合物	568
五、其它应用	582
第六节 食品工业中的应用	587
一、糖类	587
二、酒类	601
三、奶制品	613

四、油脂处理	614
五、味精	616
六、香料提取	617
七、咖啡的分离提取	617
八、其它	618
第七节 酶的分离提纯及固定化	631
一、分离提纯	631
二、酶的固定化	639
三、树脂固定化酶的应用	651
第八节 浸渍树脂	655
一、一些浸渍树脂的使用效果	663
二、浸渍树脂CL-5401分离贵、贱金属和铂族金属	674
三、X-5-5208浸渍树脂法测定岩石中铀	683
四、甲基磷酸二甲庚酯(P350)-吸树脂萃取色层分离联合测定矿 石中铀和钍	685
五、磷钼酸铵(LAMP)包埋树脂的制备和应用	685
第九节 气体的净化	734
一、碱性气体	734
二、SO ₂ 、SO ₃ 的吸收	738
三、CO ₂ 、CO和CN的吸收	741
四、卤素化合物的吸收	743
五、H ₂ S的吸收	744
六、NO _x 的吸收	746
七、O ₃ 的吸收	748
八、Hg及其它金属盐蒸气的吸收	749
九、醇蒸气的吸收	749
十、乙酸气的吸收	749
十一、气体醛的吸收	751
十二、氯乙烯气体的吸收	751
十三、CS ₂ 的吸收	752
十四、硫醇、硫醚的吸附	753
十五、其它杂类有机气体的吸收	757
十六、混合气体的吸收	759

第十节 其它应用	763
一、树脂在石油化工上的应用	763
二、树脂消毒剂	770
三、载体方面的应用	771
附(一)吸附树脂牌号性能表	776
附(二)吸附树脂牌号性能表	777

第一章 概 述

一、吸附树脂的概念

吸附树脂就是树脂吸附剂，是利用树脂能发生吸附—解吸作用，以达到物质的分离、净化目的的一类可以反复使用的树脂。

日常所说的树脂，一般是指人工合成的高分子物质。树脂是塑料制品、橡胶制品及纤维织物的原料。吸附树脂和离子交换树脂都是具有多孔性海绵状立体结构的小颗粒，在整个颗粒内部及外部都具有表面活性，不溶于一般的酸碱和溶剂，为不熔不溶的热固性物质，可在150℃以下使用，它们都能与外界物质进行可逆的吸附—解吸或离子交换而达到化学平衡。

吸附树脂一般不含有能简单地按化学计量精确计算的化学功能基团，而主要的是以范德华力为基础的分子间吸附，在吸附性能上与活性炭很相似，大都可以定量地解吸，重复使用。而活性炭的吸附性能虽然很好，可是再生往往是很困难的。

吸附树脂是在离子交换树脂的基础上发展起来的，一般也是按照制备大孔型离子交换树脂骨架的方法制得，未经功能基反应，不带交换功能基的多孔树脂骨架，外观多半是直径不到1mm的白色小颗粒，也叫多孔小白球。它在干燥及润湿状态下体积有明显变化。有些是由带极性基团单体制成的，也就是离子交换树脂，两者很难严格分开。

人们早已发现带有表面活性物质的吸附现象，如活性炭和催化剂的吸附过程人们都很熟悉。而聚苯乙烯类离子交换树脂强烈吸附芳香族化合物的现象，使人们逐渐认识到聚苯乙烯类阴离子交换树脂可交换、吸附芳香酸类化合物，具有离子交换和吸附的双重机理。这就导致了无离子交换功能基的多孔性聚苯乙烯树脂作为吸附剂的出现，继而又研制了聚丙烯酸酯类、聚丙烯酰胺等极性吸附

树脂。

二、制法

人们通过使用致孔剂，以特殊共聚或缩聚的方法选用带有不同功能基的单体及交联剂，按照使用要求，人为地调节、控制树脂的孔径、孔容、比表面等结构特点，制备出各种各样的多孔树脂；也可以在聚合物骨架上进行特定的功能基反应，制得带有特殊功能基的树脂，达到控制树脂性能的目的，使树脂的选择性与专一性在很大范围内可以人为地控制。

吸附树脂是以普通石油化工原料的单烯类单体（如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等）与作为交联剂的双烯类单体（如二乙烯苯等），通过悬浮共聚反应得到的。为了获得多孔结构的树脂，在聚合时配合使用不带双键、不参加共聚、又能与单体混溶，使共聚体溶胀或沉淀的有机溶剂，如汽油、苯类、脂肪烃、石蜡、醇类等作为致孔剂（或叫做稀释剂），在带有分散剂的水中，搅拌加热控制颗粒的大小。共聚时单体在引发剂的作用下生成大分子，大分子链逐渐增长、粘度增高，出现相分离，逐渐由粘稠过渡到固化成球，聚合后对存在球体内部的致孔剂用蒸馏或溶剂提取等方法去除，使树脂内部形成空隙，造成多孔结构的乳白色小圆球。随着单体及致孔剂分子结构性质的选择调节，配合聚合反应的条件，可以得到适合于各种要求的树脂。

三、类型

按照单体的基本结构，吸附树脂大体可以分为四类（见表1-1）。

1. 非极性 不带任何功能基，典型的例子是苯乙烯与二乙烯苯的共聚体，单体的偶极矩为 $\mu=0.3$ ，最适用于由极性溶剂（如水）中吸附非极性物质。

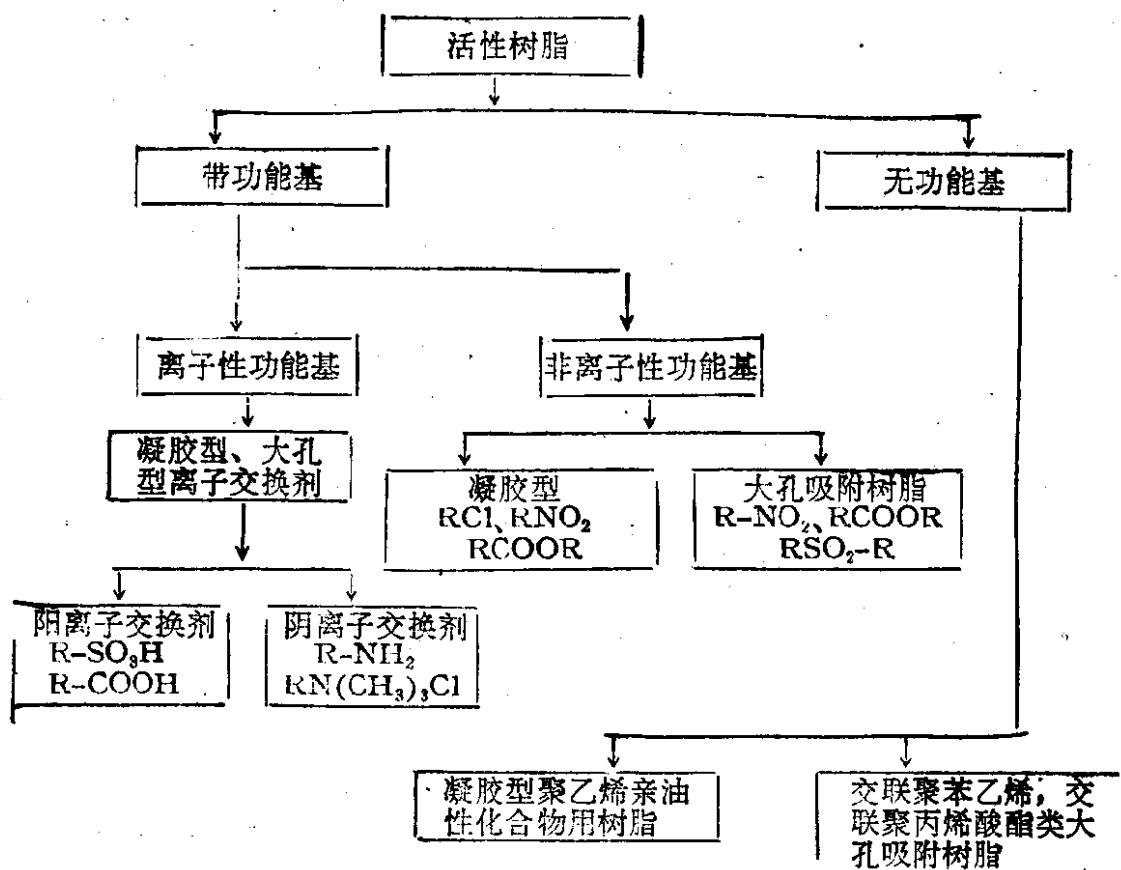
2. 中极性 这是指使用带酯基的化合物，例如聚丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类，与甲基丙烯酸乙二酯等交联的一类带中极性的共聚物，单体的偶极矩 $\mu=1.8$ 。

3. 极性 是指聚丙烯酰胺类带极性功能基的共聚物，单体的

偶极矩 $\mu=3.3$ 。

4. 强极性 是指交联的聚乙烯吡啶或苯乙烯类弱碱阴离子交换树脂用过氧化氢或次氯酸盐等氧化后，得到的含氧化氮 ($\equiv N \rightarrow O$) 基团的树脂，也包括表面磺化的聚苯乙烯阳离子交换树脂，单体的偶极矩 $\mu=3.9 \sim 4.5$ 。实际这一类吸附树脂也就是特殊性能的离子交换树脂，例如 Amberlite XAD-12 是弱碱性离子交换树脂，Amberlite IRA-94 这类树脂最适用于由非极性体系中去除极性杂质，如酸、碱等。

表 1-1 活性树脂分类



吸附树脂是人工合成的，它是按使用要求人为地设计的，目前在国际上已有数百种。它是按照大孔型树脂的骨架制备方法制得的。大多数生产离子交换树脂的厂家及化学试剂厂都生产吸附树脂，牌号有 D14、D16、D3520、D4006、D4020、H103、H107、NKA、NKA9、M-35、X-5、TW；D101、DA201GDX—101~105、201~203、301、401、403、501、601、401~404、CD601；

表 1-2 等孔树脂牌号性能表

树脂牌号 (1)	结构 (2)	交联 % (3)	出售 型式 (4)	水分 % (5)	交换量 meq		粒度		密度 g/ml		耐温最高 ℃ (12)	使用范 围pH (13)	转型溶胀 % (14)	应用特点 (15)
					g (6)	ml (7)	目 (8)	mm (9)	湿 (10)	真 (11)				
JK006	IP, SA													上海金山松隐 树脂化工厂
JK008	IP, SA		Na	44~48			16~50							同上
JK010	IP, SA													同上
JK012	IP, SA													同上
Duolire A101	IP													
Duolite A101D	IP SBI	4	Cl	47~5	4.2	1.3	20~50	0.3~1.2	0.69~0.70	1.08 (Cl)	60(OH) 100(Cl)	6~9	OH→Cl 12	乳白色粉状, 非二乙烯苯交 联
Duolite A101DNuClear	IP SBI		OH	47~53	4.2	1.3 (Cl)	20~50	0.3~1.2	0.69~0.70		60(OH) 100(Cl)		OH→Cl 12	后交联 同上高稳定性
Duolite A102D	IP SBI		Cl	45~50	3.8~4.2	1.3	16~50	0.3~1.2	0.70		35(OH) 75(Cl)		OH→Cl -6	后交联 同上高稳定性

续表

树脂牌号 (1)	结构 (2)	交联出售 型式 (3)	水分 (4) %	交换量 meq		粒度		密度 g/ml		耐温最高 °C (12)	使用范围 pH (13)	转型溶胀 % (14)	应用特点 (15)
				g (6)	ml (7)	目 (8)	mm (9)	湿 (10)	真 (11)				
Duolite A121	IP SBI		54~57	4.0	1.3	16~50	0.3~1.2			60(OH) 100(Cl)		OH→Cl 12	后交联 同上高稳定性
Duolite A140	IP SBI			3.4	1.0	16~50	0.3~1.2		1.06	60(OH) 100(Cl)		OH→Cl 12	后交联 同上高稳定性
Duolite A161	IP SBI		53~58	3.4 (Cl)	1.0 (Cl)	16~50	0.3~1.2			60(OH) 100(Cl)		OH→Cl 17	后交联 同上高稳定性
Duolite A161C	IP SBI			3.4 (Cl)	1.0 (Cl)					60(OH) 100(Cl)		OH→Cl 17	后交联 同上高稳定性
Duolite A162	IP SBI		48~53	3.35	1.0					35(OH) 75(Cl)		OH→Cl 10	非二乙烯苯 交联, 均孔
Duolite A162C	IP SBI			3.35 (Cl)	1.0 (Cl)	16~50	0.3~1.2			35(OH) 75(Cl)			大粒, 同A161 非二乙烯苯交 联
Duolite A162D	IP SBI			3.15 (Cl)	1.0 (Cl)	16~50	0.3~1.2			35(OH) 75(Cl)		OH→Cl 10	非二乙烯苯 交联, 均孔
Duolite A171P	IP SBI		63~68		0.8	16~50				35(OH) 75(Cl)		OH→Cl 23	非 DVB交联 后交联等孔吸 附剂

续表

树脂牌号 (1)	结构 (2)	交联 % (3)	出售 型式 (4)	水分 % (5)	交换量 meq		粒度		密度 g/ml		耐温最高 °C (12)	使用范 围 pH (13)	转型溶胀 % (14)	应用特点 (15)
					g (6)	ml (7)	目 (8)	mm (9)	湿 (10)	真 (11)				
Duolite ES104	IP, SBI II		Cl				16~50	0.3~1.2						同上
Duolite ES109	IP, SBI		Cl				16~50	0.3~1.2						同上
micro-Io A-OH	IP, SB II, 核		OH ≥ 95%	70	4.2									同上
Zerolite FF-iP	IP, SBI	3~5	Cl	52~58	4.0	1.2	14~52	0.3~1.2	0.69	3.3	60(Cl)		OH→Cl -(6~14)	后交联
Zerolite FX-iP	IP, SB	3~5	Cl			1.2	14~52	0.3~1.2	0.69		60(Cl)		OH→Cl -(6~14)	同上
Zerolite G-iP	IP, SB	7~9	Cl		4.0	1.5	14~52	0.3~1.2	0.68	2.7	100			同上
Zerolite H-iP	IP, WB	7~9	Cl	52~58	3.8	1.3	14~52	0.3~1.2		2.9	70			同上
Zerolite HX-iP	IP, SB	7~9	Cl			1.3	14~52	0.3~1.2	0.74		70		+(5~10)	同上

续表

[illegible]

TXF; YJX-01; A101、102; B101、102 C-101、102; D101、D102等。国外吸附树脂有美国的Amberlite XAD系列、日本的Diaion及Organo HP系列等,见表1-2。

四、应用

对于常用的以聚苯乙烯为骨架的吸附树脂,主链上的苯环是一个电子云均匀分布的平面。它对一些性质相近的分子(如苯酚等)具有很强的吸附能力。具有非极性“长尾巴”,又带有极性的结构,即不溶于水而极易溶于有机溶剂的分子最容易吸附。树脂的吸附能力一般是随着被吸附分子亲油性的增加而增加,特别适用于废水的脱酚、去油、去除水中三硝基甲苯(TNT)、含氯农药废水的净化等,也可以用于天然产物、生物制品、有机化合物的分离提纯、放射性元素等的浓缩、分离等,还可以作为医疗药剂、酶、农药、化学反应催化剂的载体。吸附树脂的另一重要应用是作为气相、液相色谱及薄层纸层析的载体和凝胶渗透色谱(GPC)柱的填料。

吸附树脂对分子的吸附作用力微弱,只要改变体系的亲水—疏水平衡条件,就可以引起吸附的增加或解吸。吸附了物质的树脂,一般是用甲醇等低沸点有机溶剂进行解吸,特别适用于活性炭不易再生的情况下,分离回收吸附的物质。

吸附树脂在应用上的特点是介于活性炭、硅胶、硅藻土等天然吸附剂与离子交换剂之间,既有类似于活性炭的吸附能力,又比离子交换剂更容易再生。在环境保护上的应用特点是减少二次污染,可以概括为吸附选择性特殊、再生简便、稳定性高、颜色浅等。

吸附树脂在使用中对盐、酸、碱等杂质影响不大,吸附质被树脂吸附后,再从树脂上洗脱而得到的产品纯度很高。它的缺点是吸附选择性差,受流速及浓度的影响比较大。

参 考 文 献

- 〔1〕 何炳林等“X-5, H系列、NKA鉴定资料”, 1985.9。
- 〔2〕 何炳林等“树脂法取甜叶菊苷鉴定资料”, 1985.9。
- 〔3〕 何炳林指导于燕生、王槐三、张政朴、王寿亭、于占如硕士研究生论文, 1983-~1985。