

离子交换剂的理论与实际应用

K. B. 契莫托夫 主編

科学出版社

01.1791
3

离子交换剂的理论与 实际应用

R. B. 契莫托夫 主編

刘崇志 水志良 譯

朱 秀 昌 校

210395/11

江苏工业学院图书馆
藏书章

科 学 出 版 社

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1955 г.

К. В. Чмутов 主編

內 容 簡 介

本書系論文集,包括离子交換的理論和規律,离子交換剂的合成、研究及应用等方面的文章共十七篇。各篇文章皆由苏联的学者和工程师执笔,由苏联科学院通訊院士 К. В. Чмутов 主編。

本書的特点是理論与实际相联系,所以对于分析化学家以及各种工业需应用离子交換法者極有帮助。

离子交換剂的理論与实际应用

К. В. 契莫托夫 主編

刘崇志 水志良 譯

朱 秀 昌 校

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)
北京市書刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1958 年 11 月 第 一 版

1958 年 11 月 第一次印刷

(京) 0001—4,150

書号: 1518 字数: 172,000

开本: 787×1092 1/16

印张: 7 1/2

定价: (10) 1.10 元

序 言

近年来,苏联在离子交换过程的理論基础方面,离子交换树脂的合成方面,及其在国民經济各部門的应用方面,广泛地开展了研究工作。

苏联学者根据分子层析过程的靜力学和动力学观念,并考虑到离子交换反应的特点,探討了离子交换动力学的理論問題。这时,創立离子交换柱和濾器一些簡易計算方法的任务就被提出来了。但是必須指出,虽然在这一方面已經得到显著成就,可是許多物理化学因素——吸附剂的溶胀性,离子(尤其是多价金属离子)吸附的选择性,进行实验的温度,过程的流体动力学——都对反应过程有影响,所以現在还不能提出交换柱和濾器的普遍的計算方法。本論文集包括了反映离子交换和离子交换层析理論現狀的著作,以及研究苏联产离子交换剂离子交换規律的著作(Е. А. Матерова, В. И. Паромонова, В. А. Клячко, К. В. Чмутов, Т. Б. Гапон, А. Т. Давыдов, В. В. Рачинский 等人)。

苏联許多科学研究机构正在进行新的离子交换剂合成方面的工作,苏联学者致力于寻求合成預定性質的离子交换剂的方法。在本論文集中,И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, А. А. Ваншейдта, А. А. Васильев, А. Б. Даванков 等人提出的論文是关于离子交换剂的合成和研究的。

尽管个别机构已經能够合成新型的高效能离子交换树脂,但是大規模工业生产至今尚未建立,这就阻碍了离子交换法在国民經济中的应用,在苏联合成高效能离子交换剂方面的科学成就与工业生产之間造成严重的脫节現象。

近年来,已經很清楚地查明在許多工业部門应用离子交换剂是适宜的,如热电站、化学工业、食品工业、制葯工业、冶金工业、公用事业等部門。在 Г. С. Бенин, Ф. Г. Прохоров, Б. О. Любин, С. М. Чернобров 等人的論文中,这方面的成就已經得到相当完全的闡明。

当国内的化学工业能够大規模生产許多品种高效能而經济的离子交换树脂之后,离子交换法在苏联国民經济中将得到更广泛的应用。

本論文集包括了苏联学者和工程师在离子交换的理論方面,及离子交换剂的合成、研究 and 应用方面綜合性的成就,无疑地,对于科学研究机构、高等学校、設計机构、工厂企业等的工作人员很有裨益。

苏联科学院化学部所屬色层分析委员会主席,苏联科学院通訊院士 К. В. Чмутов; 苏联科学院动力研究所所屬高参数委员会淨水部副主席,技术科学博士 М. С. Шклов 教授。

目 录

序 言	II
离子交换剂的物理化学特性	1
离子交换树脂物理化学性质的研究——为了编写说明书	
..... Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, К. В. Чмутов	10
阳离子交换剂	19
..... Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев	19
关于磺酸基酚醛离子交换剂的结构问题	24
..... И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Е. Б. Тростянская	24
论苏联产离子交换剂的离子交换规律	28
..... А. Т. Давыдов	28
关于从溶液中选择提取离子的問題	34
..... В. А. Клячко	34
离子交换剂的老化和化学淨水的问题	41
..... Ф. Г. Прохоров	41
腐殖质离子交换吸附剂的研究结果	59
..... О. Н. Григоров, И. В. Вольф	59
放射性层析法在研究吸附现象方面的应用	64
..... В. В. Рачинский	64
阳离子交换剂内磺酸基和羧基含量的定量测定方法(用滴定法)	
..... А. А. Ваншейдт, А. А. Васильев, О. И. Охрименко	79
镍离子在阳离子交换剂上的交换	82
..... С. М. Чернобров, В. Я. Зельдес, Е. М. Горелик	82
用阴离子交换树脂提取水溶液中的酚	91
..... А. Б. Даванков	91
用离子交换吸附法在合成树脂柱中分离氨基酸混合物	
..... Л. Т. Соловьев, С. С. Салазкина,	
..... В. А. Юрьев, В. Н. Офицерова, Н. И. Лопатина, Б. М. Крымская, М. С. Ушакова	98
离子交换剂在水解工业中糖溶液净化方面的应用	102
..... Б. О. Любин	102
在制糖工业中离子交换剂的应用	107
..... Г. С. Бенин	107
制取不含盐的水的实验室装置	112
..... И. П. Лосев, А. С. Тевлина	112
离子交换树脂去水中矿物质装置的运转	114
..... А. М. Итенберг	114

1469457

离子交换剂的物理化学特性

Е. А. Матерова, В. И. Парамонова

I. 概 論

在关于离子交换的文献中,常常叙述离子交换剂的特性,其中包括物理性质(粒度、密度、机械强度、溶胀能力等)和某些化学性质(交换容量、活性基的类型、对各种溶剂的稳定性等)。这些资料仅供工业中离子交换柱计算之用,也作为实验室条件下利用离子交换剂的参考。但是这些特性并未表明离子交换剂性质的全貌。此外,许多离子交换剂性质的测定,如交换容量,各研究者的数据也不一致。现在特别感到有必要以离子交换理论为根据,确定离子交换剂合理的物理化学特性。这个理论在静态条件下已经很好地创立了,当时对于离子交换的动力学我们还没有完善的、为实验所证实的理论;离子交换剂的动力学尚处于刚开始研究的阶段。因此,现在离子交换剂的特性只能根据静态理论。阳离子交换的理论基础是由苏联学者所奠定的,首先必须提到的是 К. К. Гедройц 院士^[1],他创立了土壤中离子交换的严整学说。由 Гедройц 确立的、在土壤中离子交换的一般原理,后来由 Б. П. Никольский^[2-10], Е. Н. Гапон^[11,12] 及其他学者的工作得到了进一步的发展,并建立了离子交换过程的定量理论。这个理论被铝硅酸盐类所验证,然后又成功地运用到其他阳离子吸附剂上。

Никольский^[13] 及其同工作者用弱碱性阴离子交换剂的实例证明:阴离子交换也同样遵守阳离子交换的规律。后来实验又证明,在 ПЭК 和 ПЭ-9 阴离子交换剂(具有强碱性)上进行交换时,也同样遵守阳离子交换剂(具有强酸性)的规律。

下面简要论述一下离子交换的规律,以作为离子交换剂的物理化学特性的基础。不论哪种类型的离子交换剂,任何离子被吸附的量都是溶液中离子活度的离子价倒数的幂函数:

$$\Gamma_1 = f\left(\frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}\right) \quad (1)$$

式中 Γ_1 ——吸附剂吸收离子 1 的量;

a_1 和 a_2 ——溶液中离子的活度;

z_1 和 z_2 ——离子价。

Γ_1 值与交换容量 Γ 之间的关系如下:如果离子交换剂仅为一种离子所饱和,则 Γ_1 值等于离子交换剂的交换容量

$$\Gamma_1 = \Gamma.$$

如果溶液中含有两种或数种(n)离子,则 Γ 等于所有被吸附离子的总量:

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \dots + \Gamma_n$$

根据 Никольский 的建议,交换容量的数值以字母 Γ 表示(为了纪念 Гедройц),并表示

1 千克离子交换剂吸附的所有离子的当量数 (或 1 克离子交换剂吸附的毫当量数)。与 (1) 相似, 也可以写出第二种被吸附离子的方程。

如果假定两种离子在吸附状态下的活度系数之比保持不变, 则对于两种离子的交换, 方程 (1) 可以下式表示:

$$\frac{\Gamma_1^{1/z_1}}{\Gamma_2^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}, \quad (2)$$

式中 K ——交换常数, 表示固相与溶液间的离子平衡的分配。对于不同的一对离子, 交换常数表明了该离子交换剂吸附离子的选择性。对于此一对离子在不同离子交换剂上进行交换时, 交换常数表明吸附剂的活性基特性。

因此, K 是离子交换剂的最重要特性之一。通常由下列方程测定“表观的”离子交换常数:

$$\frac{\Gamma_1^{1/z_1}}{\Gamma_2^{1/z_2}} = K_c \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}}, \quad (3)$$

这与方程 (2) 的区别在于离子活度被浓度所代替。当溶液中各离子浓度为任何比例时, K_c 已不再是一常数。只有当溶液中各离子强度保持不变时, K_c 值才是常数, 因为这时在稀溶液中 (离子强度 $\mu < 0.1$) 各离子浓度比例变化时, 而离子活度系数的比值保持不变。只有当 $\mu = 0$ 时, 才能 $K = K_c$ 。

离子交换剂的第二个主要特性是交换容量 (Γ)。正如许多工作中得出的结论, 在通常条件下 (最复杂), 离子交换剂的交换容量取决于被吸附离子的活度 (浓度) 和性质, 也与溶液中氢离子的活度 (浓度) ——pH 值有关。

对于铝硅酸盐类吸附剂, 表示其交换容量与所列举因素间相互关系的方程已由 Никольский 提出^[2]:

$$\Gamma = B \text{pH} + \frac{B}{z} \lg a + \Gamma^0, \quad (4)$$

式中 Γ ——交换容量 (溶液中除氢离子外, 只有一种阳离子存在时);

$B = \frac{\partial \Gamma}{\partial \text{pH}}$; Γ^0 ——积分常数, 取决于被吸附离子的性质;

a ——溶液中离子的活度;

z ——离子价。

当 $\partial \Gamma / \partial \text{pH} = \text{常数}$ 时, 方程 (4) 是正确的。

当 Γ 不变时, 方程 (4) 具有下列形式:

$$\text{pH} = -\frac{1}{z} \lg a + c, \quad (5)$$

式中 c 合并了方程 (4) 中所有的常数。

如果从不同活度的溶液中比较同一离子的吸附, 当 Γ 值相同时则得:

$$\text{pH}'' - \text{pH}' = \frac{1}{z} \lg \frac{a'}{a''}, \quad (6)$$

式中 pH'' , pH' 及 a'' , a' 表示两种不同溶液中的 pH 及 a 。

我们引导出的离子交换剂的特性——交换容量 Γ 和交换常数 K ——都是在平衡条件

下的。对于在不平衡状态的离子交换剂的特性可以用流出曲线表示,这种曲线表示过程的相对速度。流出曲线描绘了离子交换剂外相溶液中的物质浓度与淋洗溶液体积之间的关系。流出曲线不仅可以决定离子吸附或洗脱过程的速度,而且还可以测定离子交换剂的交换容量。

不同两个离子间的交换常数,不同 pH 时的交换容量,以及表示相对交换速度的流出曲线,是离子交换剂的基本特性。下面列举若干离子交换剂的这些数值测定的实验资料。

II. 实验部分

1. 交换常数的测定

为了比较离子交换剂的特性,可以利用两种离子的表观交换常数 [方程式(3)],其测定方法如下:离子交换剂称样(2.25—1 克)置于小的交换柱中,把已经准确知道离子浓度、但比例不同的溶液流经交换柱。所取的离子浓度之比为 1:3, 1:1, 3:1 较为方便。这时溶液的离子强度必须保持不变,并不得超过 0.1。

当离子交换剂与溶液达平衡之后(由交换柱流出溶液的浓度应该等于原来的浓度),被吸附的离子以稀酸溶液(对阳离子交换剂而言)或稀硷溶液(对阴离子交换剂而言)洗脱,被机械地阻留其中的溶液按重量计算,而洗脱的离子用分析方法测定。

这样,便得到计算交换常数的全部数据。

表 1 列举一系列离子交换剂对于三对离子的交换常数。表中所列的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子的交换常数是属于硷性不同的阴离子交换剂的。其中硷性最弱的是 Wofatit M 和 N, 这是由芳香族胺(M)或芳香族胺与脂的混合物(N)合成的,具有一 NH_2 活性基。中等交换容量的阴离子交换剂是由三聚氰胺、尿素及胍合成的离子,含有一 NH_2 和 $=\text{NH}$ 活性基(MMГ-1, H, MM-2H, TH 阴离子交换树脂)。强硷性阴离子交换剂以 ПЭ-9 和 ПЭ-K 为代表,这两种树脂是由聚胺和聚乙烯胺合成的,含有 $\text{N} \equiv$ 和 $=\text{N} =$ 。

表 1. 离子交换常数

阴离子交换剂牌号	$K_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-} = \frac{\sqrt{\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{Cl}^-}}}{\Gamma_{\text{Cl}^-} \cdot \sqrt{C_{\text{SO}_4^{2-}}}}$	阳离子交换剂牌号	$K_{\text{Na}^+/\text{NH}_4^+} = \frac{\Gamma_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{NH}_4^+}}{\Gamma_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{Na}^+}}$	阳离子交换剂牌号	$K_{\text{Ni}^{2+}/\text{Na}^+} = \frac{\sqrt{\Gamma_{\text{Ni}^{2+}} \cdot C_{\text{Na}^+}}}{\Gamma_{\text{Na}^+} \cdot \sqrt{C_{\text{Ni}^{2+}}}}$
MMГ-1	6.84	Эспатит-1	0.63	Эспатит-1	1.28
MM-2H	7.00	СБС	0.61	СБС	1.21
H	7.65	Wofatit P	0.59	Wofatit C	3.82
TH	8.95	Wofatit K	0.64		
Wofatit M	3.79				
Wofatit N	3.36				
ПЭ-9	11.12				

SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子的交换常数测定结果证明:任何阴离子交换剂对于 SO_4^{2-} 离子都具有显著的选择性。对于同一类型的阴离子交换剂, $K_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-}$ 是不变的,而阴离子交换剂硷性增加时,则 $K_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-}$ 也增加。

表 1 中所列的阳离子交换常数,表明钠和铵离子对于磺酸基树脂没有特殊的亲合力。对于羧基阳离子交换剂,两价离子(如 Ca^{++}) 的优先吸附现象也被其他作者发现^[14]。镍离

子在磺酸基阳离子交换剂上的优先吸附比钠大得不多。

对于许多有机离子交换剂,当固相中离子浓度之比变化时,表观的交换常数的数值也随着有规律地变化,即常数具有一种“行程”。在图1中可以看到, Wofatit P 上铵和钠离子的表观交换常数的变化。当 $\frac{C_{Na^+}}{C_{NH_4^+}}$ 之比增加到10倍时,交换常数约减少20%。当同一离子在磺酸基树脂 CEC 上进行交换时,这种交换常数的“行程”也可以出现。当溶液中离子浓度之比变化时,表观交换常数的“行程”是很有用处的,因为这就有可能选择分离离子的最合适的条件,也就是最大选择性时溶液中的离子浓度。当离子价不同时,价数大的离子的选择性将因溶液稀释而达到,这一事实可以从交换等温线的方程中推论出来, E. H.

Гапон 等人^[12] 用实验证实了一价和两价离子的交换情形。

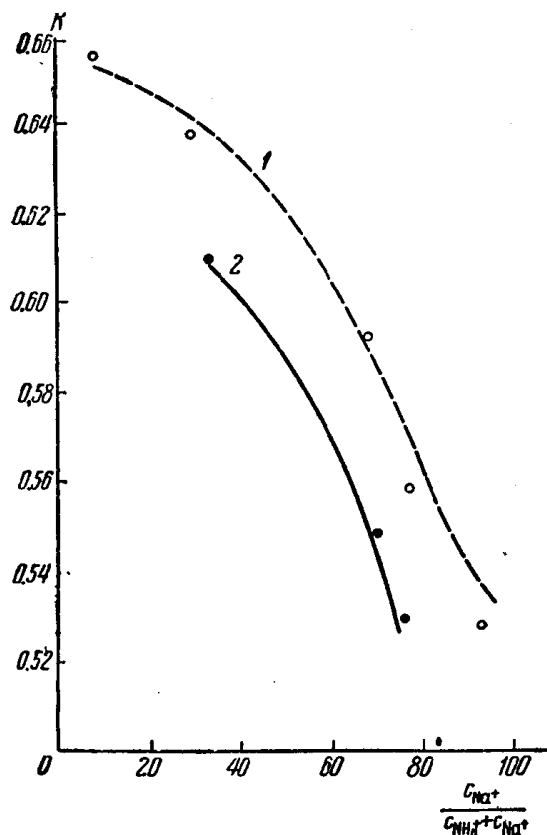


图1. 在 Wofatit P(1)和磺酸基阳离子交换剂CEC (2) 上, 钠和铵离子的表观交换常数 (K) 的变化与 $\frac{C_{Na^+}}{C_{Na^+} + C_{NH_4^+}}$ 之比的关系

交换剂)的量,按重量计算。交换容量以在1克离子交换剂上所洗脱离子的毫克当量来表示。

各种离子交换剂交换容量的实验数据列于表2内。阴离子交换剂中, ПЭК 具有最大的交换容量,当 $pH = 1.5-2.0$ 时,在1克交换剂上能吸附6.15毫克当量的氯离子。在中性介质中($pH = 7-8$),它的交换容量还是相当大的。Wofatit M 在酸性介质中交换容量不大(1.33毫克当量/克),而在中性溶液中实际上完全不吸附阴离子。当 pH 由1.5—2

2. 离子交换剂交换容量的测定

在一般情况下,交换容量是溶液 pH 离子(离子交换剂被这种离子所饱和)的活度和性质的函数。因此,为了比较各种离子交换剂的交换容量,这些数值必须严格地保持一致。由于考虑到这种情况,为了比较离子交换剂的特性,最好用下法测定交换容量。

称取氢式或羟式吸附剂*(2—5克),置于交换柱中,以离子浓度一定和 pH 值固定的缓冲液饱和。对于阳离子交换剂,通常取0.1N $BaCl_2$,以丁烯二酸作缓冲剂,调整 $pH = 6.5$; 对于阴离子交换剂,取0.05N HCl 。交换柱达饱和之后(当流出溶液与原来溶液的 pH 相等时即达饱和),被吸附的离子以稀酸溶液(对于阳离子交换剂)或稀硷溶液(对于阴离子交换剂)洗脱,溶液进行分析,而被交换柱机械地阻留的阳离子交换剂(或阴离子交换剂)的量,按重量计算。

* 阴离子交换剂以碳酸钠或氢氧化钠溶液处理使转变为羟式,而阳离子交换剂以稀酸溶液处理使成为氢式。

增加到 7—8 时,其他阴离子交换剂的交换容量变化约达四倍。

表 2. 阳离子交换剂对钠离子及阴离子交换剂对氯离子的交换容量

阴离子交换剂牌号	Г, 毫克当量/克		阳离子交换剂牌号	Г, 毫克当量/克		
	pH=1.5—2.0	pH=7—8		pH = 3	pH = 6	pH = 9
ПЭК	6.16	3.38	Эспатит-1	1.80	1.88	2.16
Эспатит ТН	3.86	0.776	МСФ	1.70	1.94	2.08
ММГ-1	4.95	1.060	СВС	2.14	2.23	2.36
Н	4.34	0.952	СМ-12	3.21	3.40	3.54
ММГ	2.62	0.832	Wofatit P	1.82	2.16	2.76
Wofatit M	1.33	0.00	Wofatit K	1.92	2.18	2.38
			Wofatit C	0.94	3.94	5.00

在酸性范围内,羧基阳离子交换剂 Wofatit C 的交换容量不大,但当 pH 提高到 9 时,即迅速增加。当 pH 增加时,各种牌号的磺酸基阳离子交换剂的交换容量变化相当大。例如,当 pH 从 3 变到 9 时, Wofatit P 的交换容量仅增加 30%。在同样 pH 范围内,阳离子交换剂 СВС, МСФ, Эспатит-1 和 Wofatit K 的交换容量都改变 10—15%。

离子交换剂的交换容量与 pH 的关系,也可以从滴定曲线得到,由滴定曲线可以决定离子交换剂的酸性或硷性,以及活性基的性质。滴定曲线表示离子交换剂和溶液处于平衡状态时的 pH 与滴定时加入的酸或硷的体积之间的关系。离子交换剂的滴定曲线可以由分别取样法来得到,这在文献中已有叙述,并且在 Никольский 及其同工作者的工作中得到广泛的应用。这个方法的实质在于:在一系列同重的氢式阳离子交换剂或羧式阴离子交换剂中,加入一定量的中性盐(随酸量或硷量的增加而增加),并加蒸馏水至一定体积。当达到平衡之后,溶液的 pH 用玻璃电极 pH 计测定。根据实验数据绘制滴定曲线,在横轴上标记酸或硷加入的毫升数,而纵轴上为溶液的 pH。当被吸附的离子浓度不变并严格处于平衡状态时,由分别取样法可以得到滴定曲线。

Wofatit 和国产离子交换剂的滴定曲线如图 2—4 所示。当阳离子或阴离子浓度一定

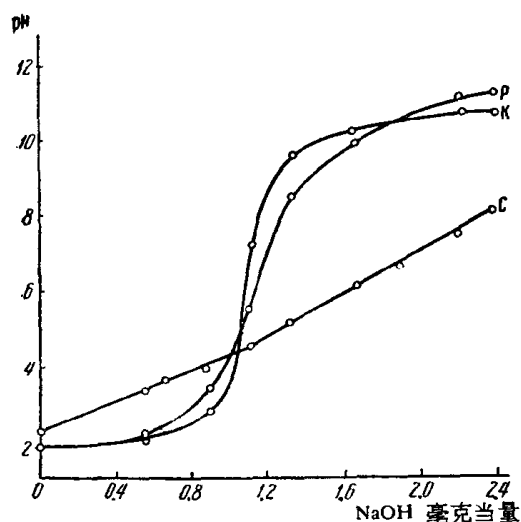


图 2. Wofatit P, K 和 C 的滴定曲线

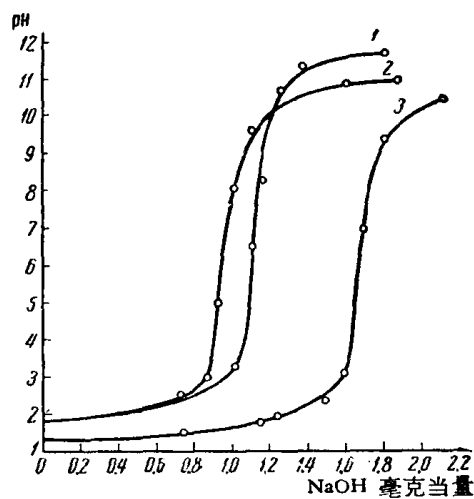


图 3. СВС (1), Эспатит-1 (2), СМ-12 (3) 阳离子交换剂的滴定曲线

时(0.1N),以氢氧化钠或盐酸滴定离子交换剂可得到滴定曲线。图2为 Wofatit C, P 和 K 的曲线。根据 Wofatit 的酸性,得到不同类型的滴定曲线:曲线 C——弱酸性型,曲线 P——中等酸性型,曲线 K——强酸性型。根据国产树脂 Эспатит-1, СБС, СМ-12 的滴定曲线特性(图3),可以作出这样的结论:СБС 树脂是酸性最强的阳离子交换剂,СМ-12 阳离子交换剂酸性最弱,而 Эспатит-1 居于它们的中間。

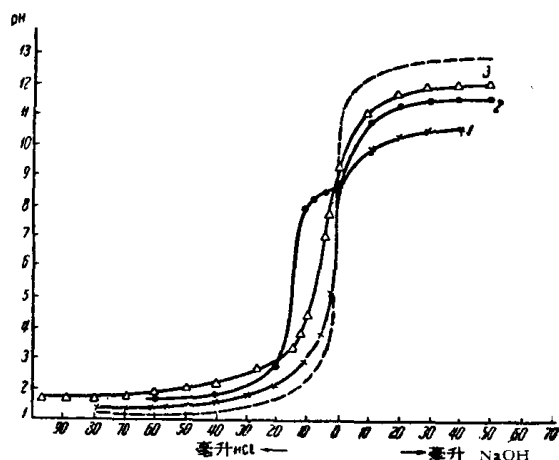


图4. 阴离子交换剂 TM(1), MMГ-1 (2), ПЭ-9(3) 的滴定曲线
点线——中性盐溶液(无离子交换剂)的滴定曲线

在图4中,表示阴离子交换剂 TM, MMГ-1, ПЭ-9 以酸或碱滴定的曲线。为了更明显起见,在同一个图上,用点线表示当用酸或碱滴定中性盐溶液(无离子交换剂)时所得到的曲线(理论曲线)。离子交换剂的滴定曲线与理论曲线的交点很高,表明阴离子交换剂根本不吸收阴离子。阴离子交换剂 ПЭ-9 和 MMГ-1 的滴定曲线在 pH 分别等于 9 和 8.5 时与理论曲线相交。因此在中性和弱碱性介质中*,这些树脂能吸收一定程度的阴离子。MMГ-1 树脂滴定曲线与理论曲线交点附近的地方,明显地表示出另一活性基也参加交换。阴离子交换剂 TM

的滴定曲线与 ПЭ-9 和 MMГ-1 的不同点在于它在 $\text{pH} = 5$ 时与理论曲线相交。这表明 TM 树脂不能在中性溶液中吸收阴离子,而只能在酸性溶液中进行交换。

从滴定曲线所得离子交换剂交换容量的数值,可用图解法表示为 pH 的函数。图5为各种类型的阳离子交换剂的 Γ 与 pH 之间的关系,而图6则属于弱碱性和强碱性阴离子交换剂的 Γ 与 pH 之间关系的特性取决于离子交换剂活性基的类型。

3. 流出曲线

得到流出曲线的方法如下:含有被吸收离子的离子交换剂,置于交换柱中,将一种或某种电解质通过它。取出离子交换剂层下部等容积或等重量的滤液,测定其中交换离子的浓度。然后绘出交换离子的浓度与淋洗溶液体积之间的关系图。对于 Эспатит-1,以铵离子洗脱氢离子过程中所得的流出曲线如图7所示。在纵轴上,标记铵离子和氢离子的浓度(毫克当量/克),在横轴上标记通过交换柱的淋洗溶液的毫升数。铵离子的流出曲线正是氢离子流出曲线的镜中象。

根据流出曲线的图解,可以测定离子交换剂的“穿过”和达完全饱和时之动态交换容量。当 NH_4^+ 离子“穿过”时,吸附剂的交换容量由 ABDE 的面积来决定。流出曲线 BF 的特性决定了交换过程的动力学,在理想情况下,两种离子的交换,瞬息间就完成,则“穿过”和完全饱和同时达到,这时 $V_{\text{穿过}} = V_{\text{饱和}}$ 或 $\Delta V = 0$ 。 $V_{\text{穿过}}$ ——穿过前流经交换柱溶液的体积(毫升), $V_{\text{饱和}}$ ——完全饱和前流经交换柱溶液的体积(毫升), $\Delta V = V_{\text{饱和}} - V_{\text{穿过}}$ 。

* 某些阴离子交换剂,如 Wofatit M 具有两性,能在碱性溶液中吸收阳离子。

在图 7 中, $\Delta V = 0$ 的流出曲线可用直线 BD 表示。但事实上, 交换过程需要经过一些时间, 因此, V 穿过 $< V_{\text{饱和}}$, 即 $\Delta V > 0$ 。很容易看出, ΔV 值愈大, 则相对的交流速度愈小, 流出曲线就愈斜(理想流出曲线 BF 如图 7 所示)。饱和吸附剂所需 NH_4^+ 离子的总量(它的交换容量), 由 $ABFE$ 的面积来测量。

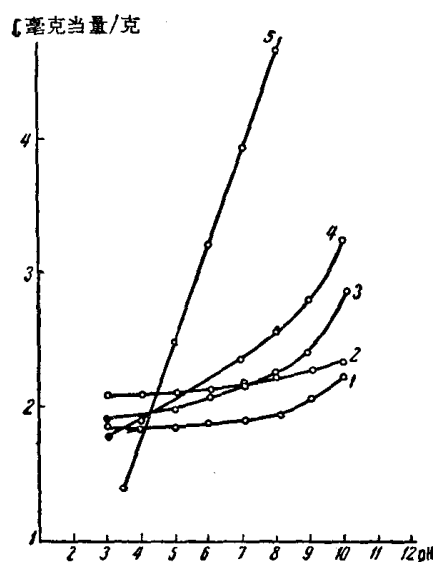


图 5. 某些阳离子交换剂的交换容量 (Γ) 与介质 pH 之间的关系
1—Эспатит-1; 2—СБС;
3, 4, 5—Wofatit K, P, C

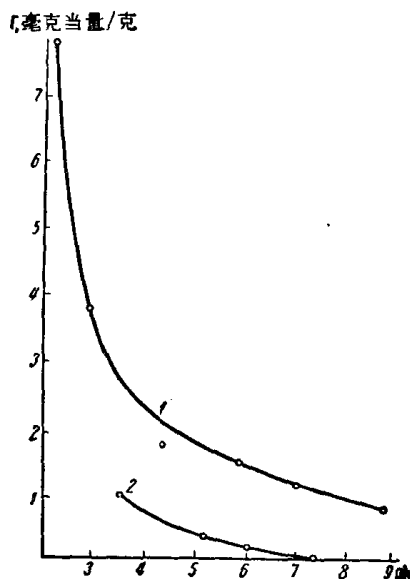


图 6. 阴离子交换剂 ПЭ-9 (1) 和 М (2) 的交换容量与介质 pH 之间的关系

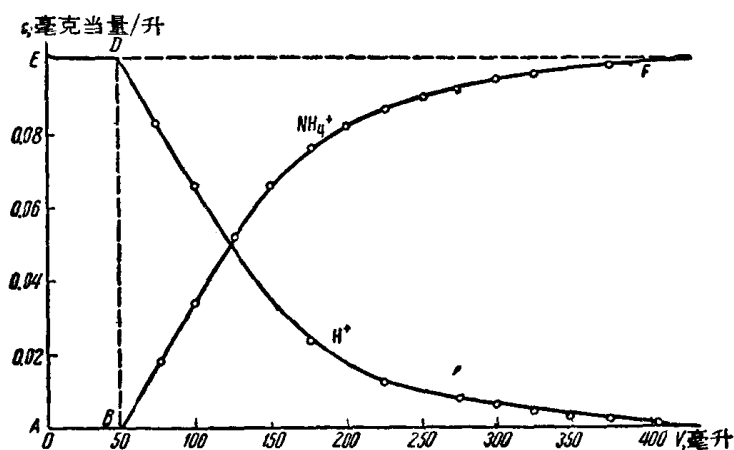


图 7. 氢离子洗脱和铵离子被 Эспатит-1 吸收的流出曲线

图 8 表示 Wofatit N (弱碱性阴离子交换剂) 吸收的氯离子流出曲线。氯离子浓度在两种情况中一致, 溶液经过交换柱的速度也一样。当 SO_4^{2-} 离子被 Cl^- 离子交换时, $\Delta V = 700$ 毫升; OH^- 与 Cl^- 的相对交换速度比从中性盐溶液中交换阴离子要小得多。甚至当 $\Delta V = 1,100$ 毫升时, 还没有达到完全饱和。流出曲线反映了阳离子的不同的交换速度, 这可参看图 9 中所举的例子。在这个图中, 表示了 в СБС 树脂上氢离子被 NaCl 水溶液或酒精溶液 (0.05N) 洗脱的流出曲线。溶液中酒精的含量为 30, 60 和 80%。在水溶液中洗

脱时,交换速度最小,因此流出曲线就更斜。在这种场合,被洗脱离子的曲线向下转弯时的点与被洗脱离子浓度为零时的点,其間体积之差即可衡量相对的交换速度。例如曲线4,相当于80%酒精溶液, $\Delta V = 150$ 毫升,而当溶液中酒精含量为30%时(曲线2), $\Delta V = 350$ 毫升。随着溶液中酒精含量的增加,流出曲线变得更圆一些,即交换速度也随之增加。

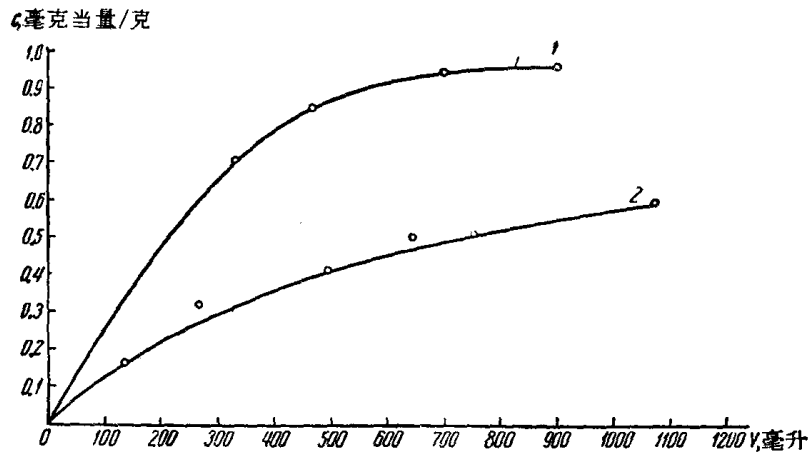


图8. 被 Wofatit N 所吸收的氯离子的流出曲线

曲线 1——以 SO_4^{2-} 离子饱和的阴离子交换剂; 曲线 2——以 OH^- 离子饱和的阴离子交换剂。

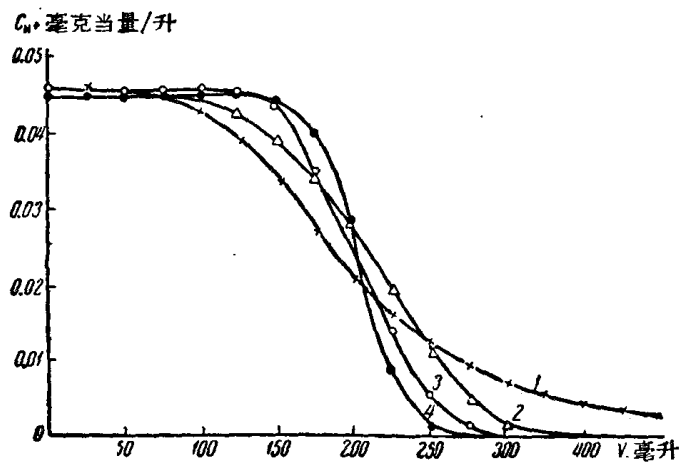


图9. 以 0.05 N NaCl 水溶液或酒精溶液洗脱氢离子的流出曲线

曲线 1——水溶液; 曲线 2——30%酒精溶液;
曲线 3——60%酒精溶液; 曲线 4——80%酒精溶液。

图10为氯离子被强碱性阴离子交换剂 $\Pi\text{ЭK}$ 吸收过程中的流出曲线。型式 $\Pi\text{ЭK}$ 被氯离子浓度相同而 pH 值不同 (pH 2.3—10.95) 的溶液饱和时即可绘制这种曲线。曲线表明,所有 pH 值的相对交换速度都一样,但交换容量却不同(当 pH = 2.3 时为最大,然后随溶液酸度的减小而减小)。

所列举的某些吸附剂的交换容量、离子交换的热力学常数和离子交换的相对速度等实验数据表明了这些数值对于离子交换物质特性和工作的意义,并且表明了由苏联学者所发展的离子交换理论的实用价值。

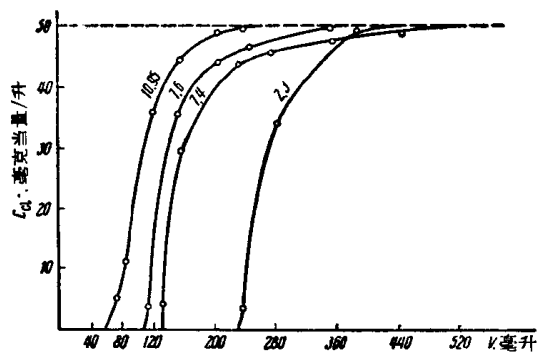


图 10. 在不同 pH 的溶液中被阴离子交换剂 ПЭК 吸收过程中的氯离子的流出
曲线曲线上的数字为 pH 值

参 考 文 献

- [1] К. К. Гедройц. Учение о поглотительной способности почв. Сельхозгиз, 1932.
- [2] Б. П. Никольский и В. И. Парамонова. Усп. хим., 1939, 8, 1535.
- [3] В. И. Парамонова, О. Н. Григоров и Б. П. Никольский. Колл. журн., 1940, 6, 249.
- [4] Б. П. Никольский и О. Н. Григоров. ДАН СССР, 1945, 50, 325.
- [5] Б. П. Никольский, Ю. А. Битенаж и Е. А. Матерова. Уч. зап. ЛГУ, 1949, вып. 8, 138.
- [6] Б. П. Никольский и П. М. Чулков. Уч. зап. ЛГУ, 1949, вып. 8, 144.
- [7] Б. П. Никольский и В. И. Парамонова. Уч. зап. ЛГУ, 1945, вып. 7, 3.
- [8] Б. П. Никольский и В. И. Парамонова. Хим. соц. земледелия, 1940, 56.
- [9] Б. П. Никольский. ЖФХ, 1934, 5, 266.
- [10] В. И. Парамонова и Е. А. Матерова. Почвоведение, 1940, № 6, 65.
- [11] Е. Н. Гапон. ЖОХ, 1933, 3, 144, 660; Хим. соц. земледелия, 1932, II, 18.
- [12] Е. Н. Гапон и А. Э. Прянишникова. Колл. журн., 1937, 3, 347; Е. Н. Гапон и А. Н. Иванов. Колл. журн., 1937, 3, 443.
- [13] Б. П. Никольский и В. И. Парамонова. Уч. зап. ЛГУ, 1953, 163, № 12, 112.
- [14] Сб. «Ионный обмен», ИЛ, 1951, стр. 66.

离子交换树脂物理化学性质的研究——为了编写说明书

Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, К. В. Чмутов

I. 离子交换剂交换容量的测定

近年来,许多新的合成离子交换剂应用到实验室和工业的实际工作中去。新吸附剂的应用就引起了有必要来研究和说明它,不然的话,当解决一项具体实际任务时,就很困难选择哪种吸附剂。

离子交换剂主要的特性是动态总交换容量 (ПДОВ), 以毫克当量/克表示, 动态总交换容量等于吸附剂中所有被交换离子的总量。其值不依赖于吸入离子的性质, 交换柱的大小, 溶液的 pH, 以及强烈影响“穿过”前动态交换容量的其他偶然因素。

在动态情况下, 测定总交换容量以得出流出曲线后, 该吸附剂交换过程的特征立刻就能以若干数值表示出来。这个方法是 Е. Н. Гапон 和 Е. С. Жупахина 在 1950 年提出的^[1]。

我们来研究一下吸附柱的厚度与离子交换等温方程的常数 (K_{12}) 之间的关系。对于十七层的吸附柱, 被吸附离子在吸附剂和滤液中的分布, 根据理论计算如图 1 和图 2 所示。吸附柱中被吸收离子的分布曲线与流出曲线一样, 为离子交换常数的函数。

因此, 不可能直接研究被吸收离子沿吸附柱高的分布的情况下, 这时必须利用流出曲线。测定总交换容量动态方法, 就是使吸入离子的溶液流过交换柱, 直至原来溶液与吸附剂之间达到吸附平衡。测定各份滤液中吸附离子的量, 就可以绘出流出曲线。

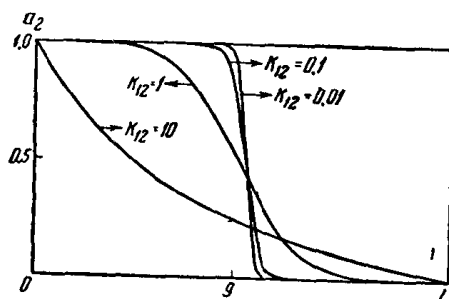


图 1. 在不同交换常数 (K_{12}) 时, 离子 M_2 被吸收部分沿吸附柱的高度的变化
 L ——吸附柱的高度, a_2 ——在吸收相中离子 M_2 的份数

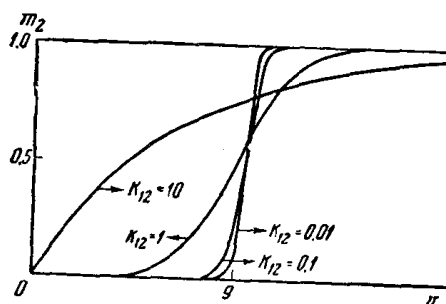


图 2. 在不同交换常数 (K_{12}) 时, 在滤液中离子 M_2 的克分子份数 (m_2) 的变化
 V ——滤液的体积

从流出曲线可以测定下列数值, 以表征离子交换剂的特性。

1. 离子交换剂的总交换容量 (S_m 毫克当量/克), 等于流出曲线上部的面积除以交换剂的重量 (图3)。 S_m 与交换柱的大小和形状无关。曲线上部坐标原点附近的未画斜线的面积, 等于吸附溶液开始流过之前交换柱中存在水的体积, 流入第一部分的滤液中。计算

中不要这个体积。

2. 穿过前动态交换容量比总交换容量小, 并与交换柱的大小和形状以及吸入离子的特性有关(图4)。当交换柱相当高和吸入离子的被吸收速度相当大($K_{12} \ll 1$)时, 穿过前动态交换容量接近总交换容量。

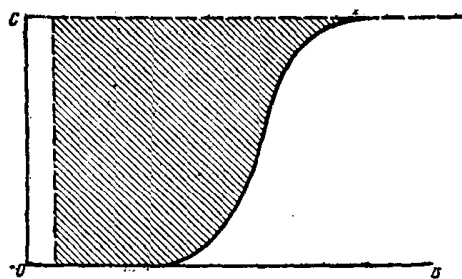


图3. 测定总交换容量图解

V ——滤液体积; C ——滤液中离子浓度。

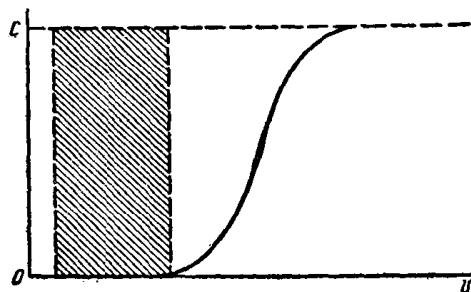


图4. 测定穿过前动态交换容量的图解

V ——滤液体积; C ——滤液中离子浓度

3. 离子交换常数的近似值如图2所示。

此外, 流出曲线可以判断离子交换过程的动力学。

为了测定总交换容量, 必须选择吸收速度大而易于分析的离子作为吸入离子。

显然, 由于 S_m 与吸入离子的特性及其浓度, 以及交换柱的大小均无关, 所以 S_m 值是离子交换物质的最客观的特性。

现在, 离子交换剂的特性常以静态交换容量表示。由于一系列原因, 用这个数值来说明离子交换剂, 比用动态总交换能力来得不方便。

举数个关于研究离子交换剂动态总交换容量的例子。

ΠДОЕ的测定法: 经过高度为3—5厘米, 直径为1.5—2厘米, 粒度小于0.25毫米的吸附剂紧密层, 流过吸入离子的溶液, 直至原来溶液与吸附剂之间达到吸附平衡。对于阳离子交换剂, 应用 Cu^{2+} 离子作为吸入离子, 而对于阴离子交换剂, 则应用 Cl^- 离子。滤液收集在25毫升的容量瓶中, 并分析每份滤液中离子的含量。根据实验的数据, 制成流出曲线, 并计算 S_m 值。

人造铝硅酸盐(泡沸石)是离子交换剂的一例, 对于这种交换剂, 几乎瞬间达到吸附平衡, 因为应用这种交换剂操作时可以发现, 理论计算(未考虑动力学的因素)的流出曲线与实验流出曲线完全符合(图5)。

对于 CEC 树脂, 也可得到这种速度达到饱和极限状态的特征的流出曲线(图6)。流出曲线的斜度是指 $K_{12} \sim 1$ 的情况而论。可以认为, 当 CEC 阳离子交换剂进行工作时, 达到吸附平衡的速度很快, 而动力学的因素并不十分重要。

此曲线最好与磺化煤的流出曲线(图7)作一比较, 对于磺化煤的流出曲线, 在头四份滤液中就出现了急剧上升, 随后却非常缓慢地接近饱和极限, 但饱和极限甚至当滤液总体积为800毫升时也未达到。

当 HCΦ 和 ΦCΦ 阳离子交换树脂进行工作时, 动力学的因素表现得十分突出。对于这些吸附剂, 吸收离子慢慢地扩散到吸附剂粒子的内部, 因此溶液与吸附剂的接触时间对实验结果有很大影响。由流出曲线的图形(图8)可以明显地看出, 吸入中断数小时后, 就表现出滤液中吸入离子的浓度降低了。显然, 在中断过滤时, 被吸附离子继续向吸附剂粒

子内部扩散,因此,中断过滤时吸附剂层中那部分滤液的离子浓度降低了。当以大粒吸附剂吸收离子时,这种效应更加明显。

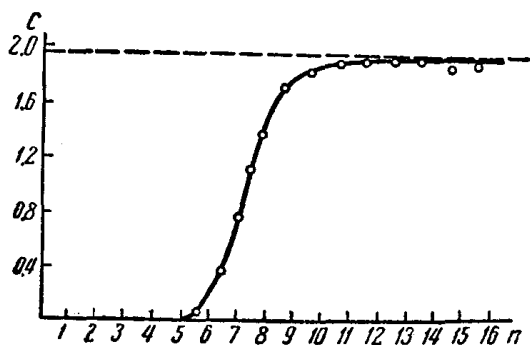


图5. 被 Cu^{2+} 饱和的泡沸石的流出曲线
实线——计算得到的曲线;小圆圈——实验得到的点。

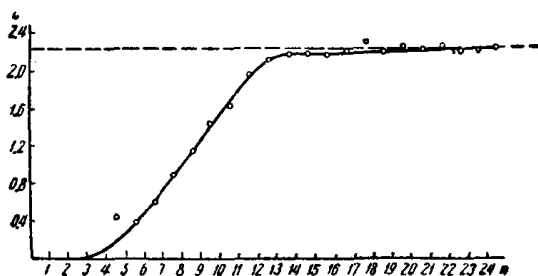


图6. 当阳离子交换树脂 CBC 以 Cu^{2+} 离子饱和时, Cu^{2+} 离子的流出曲线

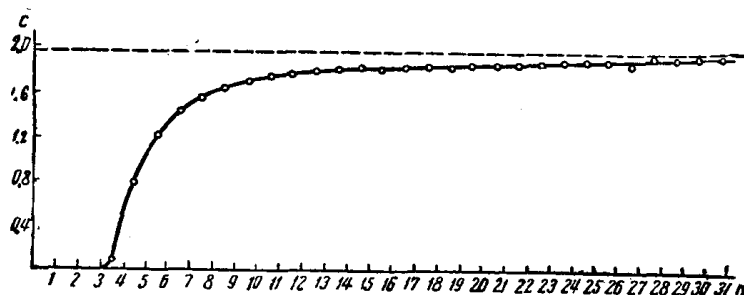


图7. 当磺化煤以 Cu^{2+} 离子饱和时, Cu^{2+} 离子的流出曲线

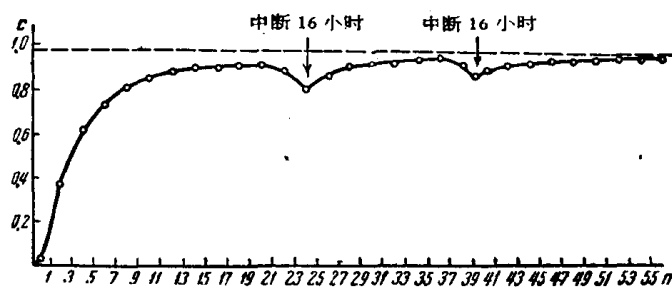


图8. 当阳离子交换树脂 HCΦ 以 Cu^{2+} 离子饱和时, Cu^{2+} 离子的流出曲线

这些树脂再生能力的研究证明,当再生时析出离子的量在后几个循环中有降低的倾向(图9),但这对离子交换的总交换容量却增加了(图10)。这个现象也可以说是经过一些时间之后,离子逐渐扩散到吸附剂的内部,而与流过的溶液不易互相作用。

阴离子交换树脂 TH, MMГ-1 和 H 的交换容量相近,并具有大致同一个类型的很陡峭的流出曲线。这些树脂具有很好的再生能力,可以循环工作很多次而性质没有很大变化。

树脂 TH 被 Cl^- 所饱和的流出曲线,可作为一个例子(图11)。

交换容量很好的树脂 MH,具有斜的流出曲线,非常缓慢地达到吸入离子的极限浓度(图12)。这种吸附剂亦很易再生。

在所研究的离子交换剂当中, MM2H 牌号的树脂占有特殊的地位。对于这类吸附