

离子交换技术

F. C. 納考德 主編
J. 修伯特

科学出版社

离子交换技术

F. C. 納考德 主編
J. 修伯特
錢庭宝等譯

科学出版社

1960

F. C. NACHOD and J. SCHUBERT
ION EXCHANGE TECHNOLOGY

Academic Press, New York

1956

內 容 簡 介

本书包括离子交换的基本問題及应用技术两部分。第一部分首先概括地介紹了离子交换树脂的发展过程及类型,同时并介紹了离子交换所需的装备及其設計,討論了有关离子交换的质量轉移和平衡原理,另外也介紹了在电化学上的作用,以后还提 到了經濟核算問題。第二部分分为四个方面:第一方面介紹了水处理的技术;第二方面包括离子交换树脂在催化反应上的应用、湿法冶金上的应用、电镀溶液中鉻的回收、人造絲废液中銅的回收及定量地分离高純度的个别希土元素;第三方面包括放射性同位素离子交换操作过程及放射性废料的处理;第四方面分为糖的精制及副产品的回收、有机化合物的提純和葯物化学及生物化学上的应用等。

参加本书翻譯工作的尙有蕭緒玲、錢龙瑞、俞耀庭;翻譯工作在何炳林教授指导下进行。

离 子 交 換 技 术

F. C. 納考德 主編
J. 修 伯 特
錢 庭 宝 等譯

*

科 学 出 版 社 出 版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书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

*

1960 年 9 月第 一 版 书号: 2278 字数: 567,000

1960 年 9 月第一次印刷 开本: 787×1092 1/18

精: 1-4,300 印张: 25 2/9 插图: 26

(京) 平: 1-3,700

定价: 精装本 4.25 元
平装本 3.65 元

原書編者序

尽管离子交换现在已经成为一个单元操作，可是关于它的技术和工程問題尚无单独的书籍出版。离子交换过程的应用现在既然如此广泛，实用上就很需要有一个适合于工程技术人員和工科学生的要求和兴趣的可靠的技术資料书籍——包括原理和应用。

数年以来，作者之一(J. Schubert)曾在芝加哥大学担任离子交换夜班講課，而另一作者(F. C. Nachod)曾在 Rensselaer 高聚物工艺学院担任离子交换課程。我們的学生大多数都是在使用或計劃离子交换操作的工业单位工作的工程师或化学家。过去出現的有关离子交换书籍、會議紀錄和工业杂志只能部分地滿足他們的需要。

为了以上目的，我們計劃出版一本可以同时供作技术人員和工程师的参考文献和教科书的离子交换书籍。我們承認現在这本很突出例外的书籍，主要是根据在美国实用的离子交换資料編写的。可是我們的目的是在于提供一本有关基本問題和离子交换操作，例如質量轉移、裝置設計、离子交换树脂性質和除去离子适用的书籍。另外，我們觉得本书章节中包括两种类型的应用——在工业上規模地采用和尚未大規模应用但具有巨大发展前途的——是很重要的。同时基本原理和应用的章节里，我們认为必須叙述成功的离子交换操作。但是与认为描述存在的問題和离子交换过程使用以来所碰到的固有的复杂性也是要的。在任何可能的地方我們觉得應該真实地描述經濟的因素。

沒有单个的工作者能具有完全掌握整个的、作为一个单元操作的离子的經驗或能力。我們荣幸地得到对各个問題具有专门、实际和深湛知識的各界的編輯。几乎每章的作者中至少都有一个是对所討論的特殊操作具有工业經驗的专门工程师或化学家。

可以显然地看到，对于某些問題的处理，例如費用和树脂的稳定性几复出現。此种明显的重复不仅是不可避免，而且也是实际上需要的，因为必須在特殊的情况下个别估計。象我們在第一章里所述的一样，通过熟題，可以节省許多時間和精力。

为了将来，我們欢迎工业和研究单位等的讀者对本书提出評論和我們感謝各个作者和专利者的无私协作及出版者的重視和大力

F. C. Nachod

J. Schubert

一、基本問題

目 录

原书编者序.....	i
------------	---

一、基本问题

第一章 緒論.....	J. Schubert 和 F. C. Nachod (1)
第二章 离子交换树脂.....	E. B. Tooper 和 L. F. Wirth (6)
第三章 装置和过程的设计.....	J. W. Michener 和 H. E. Lundberg (21)
第四章 质量转移和平衡.....	W. A. Selke (40)
第五章 应用离子交换树脂除去离子的原理.....	R. Kunin 和 F. X. McGarvey (71)
第六章 电化学操作.....	K. S. Spiegler (87)
第七章 离子排斥.....	W. C. Bauman, R. M. Wheaton 和 D. W. Simpson (134)
第八章 经济核算.....	G. P. Monet (149)
第九章 计算机在固定床过程上的应用	Ascher Opler (161)

二、应用技术

(一) 水处理

第十章 水处理中的离子交换技术.....	C. Calmon 和 A. W. Kingsbury (171)
----------------------	-----------------------------------

(二) 催化与冶金

第十一章 离子交换树脂在催化作用上的应用.....	F. X. McGarvey 和 R. Kunin (203)
第十二章 湿法冶金中的应用.....	A. B. Mindler (213)
第十三章 电镀溶液中铬的回收.....	W. S. Morrison (240)
第十四章 人造丝废液中铜的回收.....	Franz Gerstner (255)
第十五章 高纯度个别稀土的离子交换定量分离法.....	F. H. Spedding 和 J. E. Powell (269)

(三) 放射化学

第十六章 放射性同位素的离子交换处理.....	G. W. Parker, I. R. Higgins 和 J. T. Roberts (293)
第十七章 放射性废物的处理.....	H. G. Swope (346)

(四) 有机及生物化学过程

第十八章 糖的精制和副产物的回收.....	S. M. Cantor 和 A. W. Spitz (396)
第十九章 有机化合物的离子交换提纯.....	A. C. Reents 和 D. M. Stromquist (421)
第二十章 药物化学和生物制品.....	R. G. Denkwalter 和 L. A. Kazal (431)
内容索引.....	(477)

第一章

緒論

J. Schubert 和 F. C. Nachod

1.1 离子交换剂的业务	(1)	1.3 离子交换的应用	(4)
1.2 历史发展	(2)	参考文献	(5)

1.1 离子交换剂的业务

离子交换的业务近年来日益扩大，可是以年銷售的离子交換物質和設備仍然不能全面地估計离子交换在工艺学上的真实价值，例如，用一个一万元*的离子交换单元可以处理产生数十万元价值的产品。

以 1954 年一年美国所銷售的离子交换物質和設備的价值作較保守的估計就超过四千万美元。銷售量中約 95 %^[M1] 是用于水处理** (軟化、去礦物質、硅的分离、碱性的降低——按照应用的多少为序^[H2])。在用作軟化水的銷售中大約有 75 % 是用作家庭用水的軟化剂。曾經估計通过离子交换方法軟化的水每天約相当于分离 300 火車車皮的 CaCO_3 ^[M1]。离子交换在工艺学上其他不同程度的重要应用,包括了糖的精制、金属的回收、酸和碱的回收、催化作用以及无机物的色层分离。但离子交换在医药上的应用仍然較小,粗略估計每年銷售約为十万美元。

为了再生和制备离子交换树脂每年消耗的化学藥品如表 1.1 所示。从这些材料和其他数字可以知道有机离子交换剂在美国每年的总产量接近 300,000 呎³ (湿重), 有趣的是 Wofatit 的离子交换树脂产量是經常地增加,甚至在第二次世界大战的紧张期間,在 1944 年 (見图 1.1) 产量仍高达 60,281 呎³ (2,820,000 磅)。含碳交换剂 (Permutit S) 在德国是以每月 120,000 磅的速度生产的。在这个时候仅生产小量的阴离子交换剂 (見参考文献[M2]中第 6 頁)。

* 本书中币制均从原书以美元为单位——譯者注。

** 曾經公布 1946 年德国 Wolfen 的 I. G. Farben 工厂生产的各种 Wofatit 离子交换剂每月是在 500—600 吨,其中只有五分之一是用于淨化水,其他是供給特殊的应用 (見参考文献[M2]中第 9 頁)。

表 1.1 美国有关离子交换剂操作的化学药品消耗量*

商 品	消耗量(吨/年)
再生离子交换剂用的化学药品	
盐	200,000
硫酸	50,000
纯碱	50,000
苛性钠	15,000
盐酸	5,000
用作制备离子交换树脂的化学药品	
苯乙烯	2,500
二乙烯苯	250
磺化试剂	10,000
有机胺	250

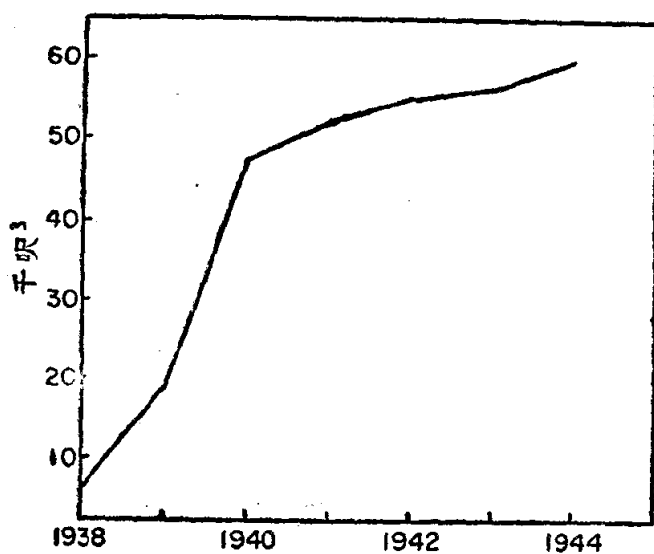
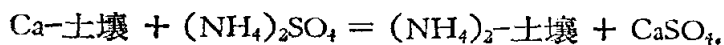
* Mindler 和 Paulson 1954 年的粗略估计^[M4]

图 1.1 德国 Wolfen 的 I. G. Farben 工厂 Wofatit 离子交换剂的总产量(根据参考文献 [M1] 第 16 页的数据)

1.2 历史发展

英国的农学家和创始人 H. S. Thompson^[T1] 首先观察到并发表了关于离子交换现象的叙述。Thompson 发现硫酸铵被土壤吸收后不能用水洗出来而许多硫酸铵转变为硫酸钙。然而,这个早在两年前 Thompson 已发现的现象后来透露给皇家农学会化学顾问 Way^[W1]。他彻底探索,并论证了在含有络合硅酸盐的土壤中所发生的反应机理是离子交换的一种。Thompson 所

发现的和 Way 所提出的过程可用下式表示:



首先企图将离子交换应用商业上的是 1896 年 Harm^[H1]。他请求了一个成功的方法的专利,利用天然存在可交换阳离子的硅酸盐由甜菜糖汁中分离钠和钾。但是,成功地大量应用阳离子交换是 Gans^[G1] 所发展的,他合成了 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 型的无机物,其中 Na^+ 是可交换的。还应提到的是 Way 自己也合成了若干类似型式的无机硅酸盐。

Gans 成功地将他所合成的无机阳离子交换剂应用在工艺规模的软化水和处理糖。在很大的范围内他所合成的交换剂代替了天然存在的交换剂或如人们所称的

泡沸石。

无机交换剂的一个决定性的缺点就是它們对酸敏感和它們自己不能在氫离子参与下进行任何交换反应。曾經发现腐植质与天然有机产物也具有交换的性质^[B1]。改善这种物质的結果引导了粗糙与低廉的磺化煤^[L1, S4]的应用。

仅仅是在过去的十年中离子交换才达到了这一点，就是能够和应该成为一个可与原有的如蒸馏、沉淀和吸附等具有同样价值的单元操作。离子交换过程应用的突飞猛进是与 Adams 和 Holmes^[A1] 所发现和鉴定的关于合成树脂的离子性质的离子交换势有直接的重要关系。他們是英国的化学家，后来任职于 Teddington 的化学研究室。Adams 对于水处理很有經驗，在他的鼓舞下，Holmes 同时合成了阴离子和阳离子交换树脂，这样才有可能第一次在冷的情况下除去水中离子。

接着，Holmes 和 I.G. Farben 工厂就开始了商业上的生产，并改进了合成的树脂。自 1944 年通用电气公司 (General Electric Company) 的 Pittsfield 实验室的 D'Alelio 由預先得到的聚苯乙烯^[D1]制出了合成树脂以后，才开始了真正的现代离子交换技术的时代。这些树脂是現在出現的、比以前树脂具有更好交换量的、更好的化学和机械稳定性的聚苯乙烯树脂中的先驅。膨胀后的苯乙烯和二乙烯苯的乳液聚合物經磺化后生成具有“可調整”的交联度的稳定的磺化聚苯乙烯。球状树脂的制得使它在大规模工程上得到新的应用。氯甲基化和胺基化后生成了强碱性的季胺盐类的阴离子交换树脂而 2-甲基丙烯酸和二乙烯苯共聚的結果得到了酸性較弱与交换量較高的阳离子交换树脂。在大规模工业应用上，現在出現了具有高度化学和机械稳定性，以各种有用的结构形式存在的“裁制(tailor made)”的树脂，例如：膜状和棒形等。

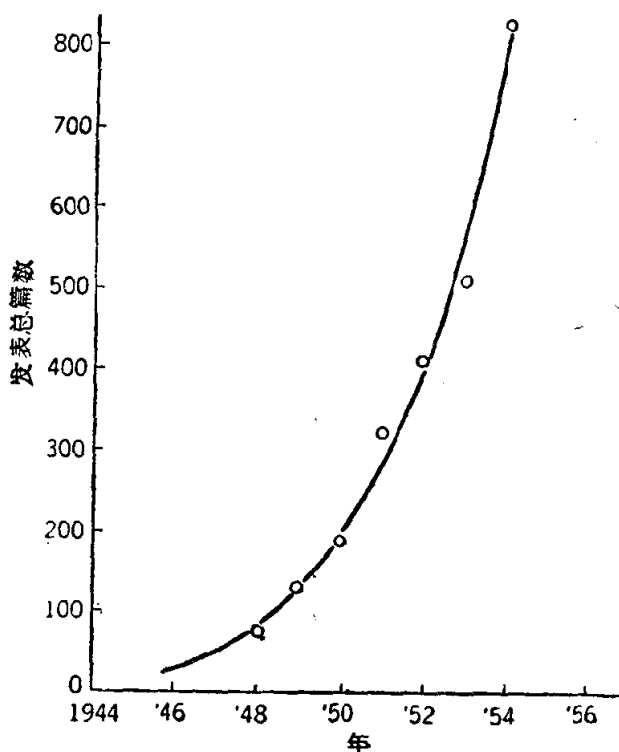


图 1.2 关于离子交换文献发表数目和时间的关系
(自 Chem. Eng. 61, 161 [1954])

近年来，对离子交换剂提出了一个要求，就是要它能在高温的情况下純化在核子反应堆内用作減速剂或冷却剂的水。为了这个需要，除非有机交换剂对温度的稳定性得到彻底的改良以前，很可能就是发展改良的无机离子交换剂。

为了满足对資料日益增加的需要，涌現了大批关于离子交换的原理及应用的文

獻,它的增加趨勢几乎是双曲綫型的上升(图 1.2)。这方面已經出版有三本书 [K1, S1, N1], 第四本也即將完成^[S3], 若干其他著作也正在准备出版中。許多关于离子交換的討論会已經到处出現,它們的記錄也已經出版。关于这方面的参考文献將分別在本书的各章中提出。

1.3 离子交換的应用

如上所述, Adams 和 Holmes 指出的关于离子交換树脂的若干可能的应用包括以下各种 [A1]:

1. 自飲用水和鍋炉用水中除去不需要的阳离子和阴离子。
2. 去离子水的生产。
3. 商品性流出液的处理, 包括提純此种溶液和經濟地回收少量的无机和有机物质。
4. 有机化合物和无机化合物的提純。
5. 分析化学上的应用。
6. 离子性混合物的分离。

不在本书內討論的离子交換的应用尚有溶液中物质性質的測定, 例如, 絡合离子稳定性及在各处总结的其他性質的測定^[S2] 和离子交換在医学上的应用, 例如在处理潰瘍中用阴离子交換树脂以中和过量的酸以及从人体中除去鈉^[M3]。

所有离子交換的应用, 基本的原理都是根据一些包括交換反应的簡單事实:

1. 等当量交換。
2. 离子交換剂对于某一种离子及其他有关离子之間的选择性或亲合力, 这里包括使用絡合剂或螯合剂改进的离子之間亲合力的差別。
3. Donnan 排斥——在大多数情况下, 树脂具有排斥离子的能力, 但是对不解离的物质, 一般是不排斥的。
4. 篩选效应——极大的离子或者聚合物不能够被大量吸收 (一部分是因为換出的速度較慢)。
5. 吸收的物质在柱中迁移速度的差別——亲合力差別的基本反映。
6. 只限于可交換离子及其相对离子的离子淌度(ionic mobility)。
7. 其他——溶胀、表面积及其他机械性能。

离子交換剂的許多奇妙的应用是由离子交換剂的化学和物理的性質以及物质在溶液中的化学知識得到的。熟悉这些基本原理可以节省許多時間和精力——特別在考虑特殊应用的时候。

参 考 文 献

- [A1] Adams, B. A., and Holmes, E. L., *J. Soc. Chem. Ind.* **54**, 1T. (1935).
- [B1] Borrowman, G., *U. S. Patent* 1,793,670 (1931).
- [D1] D'Alelio, G., *U. S. Patents* 2,366,007 (December 26, 1944); 2,366,008 (December 26, 1944).
- [G1] Gans, R., *Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt (Berlin)* **26**, 179 (1905); **27**, 63 (1906); *Centr. Mineral Geol.* **22**, 728 (1913); *German Patent* 197,111 (1906); *U. S. Patents* 914,405 (March 9, 1909), 943,535 (December 14, 1909), 1,131,503 (March 9, 1915).
- [H1] Harm, F., *German Patent* 95,447 (June 2, 1896).
- [H2] Hiester, N. K., and Phillips, R. C., *Chem. Eng.* **61**, 161 (1954).
- [K1] Kunin, R., and Myers, R. J., "Ion Exchange Resins." Wiley, New York, 1950.
- [L1] Liebknecht, O., *U. S. Patents* 2,191,060 (1940); 2,206,007 (1940).
- [M1] Mindler, A., and Paulson, C. F., *Chem. Week* **75**, 43 (1954).
- [M2] Myers, F. R., "Ion Exchangers, Coatings, and Plywood Resins at I. G. Farbenindustrie, Th. Goldschmidt A. G., Permutit A. G., and Chemische Werke Albert," Fiat Final Report No. 715. Office of Military Government for Germany (U. S.) Field Information Agency, Technical, February 4, 1946.
- [M3] Martin, G. J., "Ion Exchange and Adsorption Agents in Medicine." Little, Brown, Boston, 1955.
- [N1] Nachod, F. C. (ed), "Ion Exchange-Theory and Application," Academic Press, New York, 1949.
- [S1] Samuelson, O., "Ion Exchangers in Analytical Chemistry." Wiley, New York, 1953.
- [S2] Schubert, J., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **5**, 413 (1954).
- [S3] Schubert, J., "Principles of Ion Exchange." Academic Press, New York, Probable publication date 1956.
- [S4] Smit, P., *U. S. Patents* 2,191,063 (1940); 2,205,635 (1940).
- [S5] Sobotka, H., and Gregor, H. P. (consulting ed.) *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **57**, 63 (1953).
- [T1] Thompson, H. S., *J. Roy. Agr. Soc. Engl.* **11**, 68 (1850).
- [W1] Way, J. T., *J. Roy. Agr. Soc. Engl.* **11**, 313 (1850).

第二章

离子交换树脂

E. B. Tooper 和 L. F. Wirth

I. 前言.....(6)	C. 举例(10)
2.1 本章的范围.....(6)	D. 再生(11)
2.2 历史概况.....(6)	2.5 循环使用所需要的操作.....(11)
A. 早期的发展(6)	A. 前言(11)
B. 天然产物(7)	B. 返洗(11)
C. 合成阳离子交换剂(7)	C. 再生(12)
D. 阴离子交换剂(7)	D. 淋洗(14)
II. 发展.....(7)	E. 交换(15)
2.3 聚苯乙烯型树脂的合成与结构.....(7)	2.6 树脂的计算.....(16)
A. 聚合反应(7)	A. 洗脱法(16)
B. 离子性基团的引入(8)	B. 循环法(17)
a. 阳离子交换剂(8)	C. 方法的比较(17)
b. 阴离子交换剂(8)	D. 长期间的研究(17)
c. 孔率(9)	E. 树脂的破坏与分析(17)
C. 阴离子交换剂的类型(9)	a. 物理的(17)
2.4 原理.....(10)	b. 化学的(17)
A. 前言(10)	参考文献.....(20)
B. 典型的反应(10)	

I. 前 言

2.1 本章的范围

合理地使用离子交换树脂与其过程需要了解许多因素。这些因素包括:(1)交换剂的结构和它对树脂性能的影响;(2)离子交换平衡;(3)动力学;(4)某些基本处理和操作技术如返洗、再生等等;(5)操作条件对操作的进行和树脂寿命的影响;和(6)树脂和离子交换过程的限制。

2.2 历史概况

A. 早期的发展

离子交换现象的认识一般归功于 Thompson^[11] 和 Way^[12]。他们在 1850 年报告了当土壤用硫酸铵或碳酸铵处理时,大多数的铵被吸附而钙释放出来。此后 Eichorn^[13] 证明了泥土吸附地下水中的离子是属于可逆的反应。离子交换反应能使土壤储藏矿物质以供将来植物生长应用。

B. 天然产物

约经 60 年以后商业上开始发展,当时 Gans^[14] 从泥土、沙子和碳酸钠合成了离子交换物质。然而,天然的沸石如绿沙(greensand)是首先被广泛地在工业规模上应用。离子交换第一次应用的目的是软化水,把钙从水中分离出来并释放出等当量的钠。因为天然沸石的交换量限制,在软化高度硬水时,需要很大的设备和频繁的再生次数。天然沸石经过各种方法处理改进以后,对软化低硬度的水仍有很大用处。

C. 合成阳离子交换剂

随后从硫酸铝和硅酸钠制备了合成硅铝盐沸石。它的交换量比天然沸石更高,但是它们仍然只限于在一定的范围内用于水的软化。首先能用酸再生和能在低 pH 时操作的阳离子交换剂是用烟煤磺化制成的有机物质^[15, 16]。Adams 和 Holmes^[17] 首先在 1935 年用苯酚和甲醛合成了树脂状的阳离子交换产物。虽然这种类型的高聚物是良好的离子交换树脂,可是后来发展的苯乙烯类型的树脂占据了大部分的市场。苯乙烯型的产物可以在很大程度上改变它的组成,能够做成球状的,对热和氧化剂比较稳定,在大多数情况下具有较高的交换量。

D. 阴离子交换剂

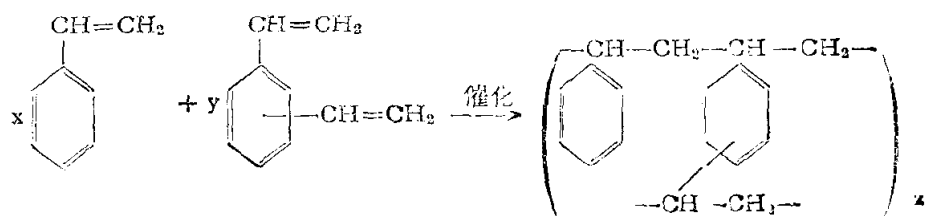
最早的阴离子交换剂是从芳香胺和甲醛制成的^[18],是具有弱碱性的性质。以后曾制备了含脂肪胺的碱性较强的,用处较大的阴离子交换剂,但是也仅能分离溶液中的强酸^[19]。在所有 pH 范围内都能离子化的季胺盐阴离子交换剂的发展可以用于除去给水中的弱酸如碳酸和硅酸^[20, 21]。应用这种交换剂与应用弱碱性的阴离子交换剂相比较,它是能够将水中的离子完全除去。

II. 发 展

2.3 聚苯乙烯树脂的合成与结构

A. 聚合反应

经过数年以后曾经合成了数百种不同类型的离子交换树脂,从这些树脂中可以选出一部分具有商业价值的物质。这部分中最重要的一类就是苯乙烯加不同量作为交联剂的二乙烯苯经共聚作用得到的树脂。下面的方程可以表示这个反应:



这种聚合体是从苯乙烯和二乙烯苯用悬浮聚合方法制成的。它的颗粒是球状的，而产品是 20—50 筛孔的。在更高的费用下和较小的范围内可以得到颗粒更细的树脂。典型的苯乙烯-二乙烯苯树脂见图 2.1。

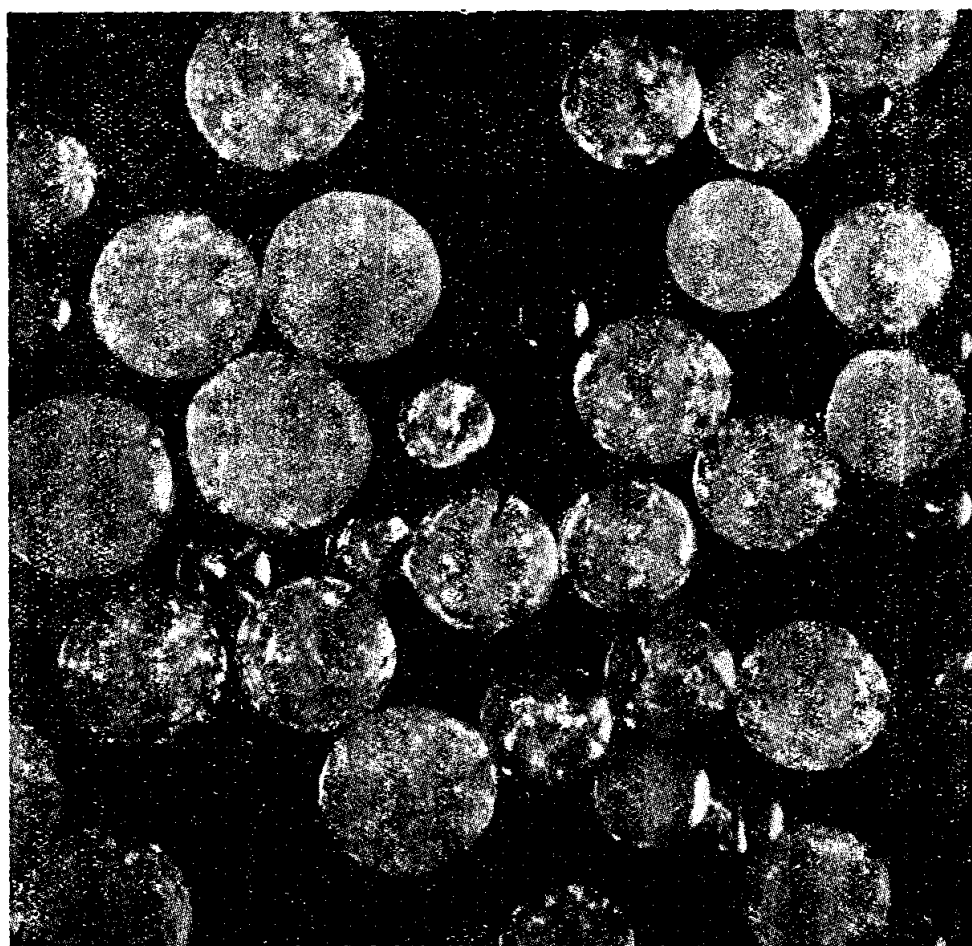
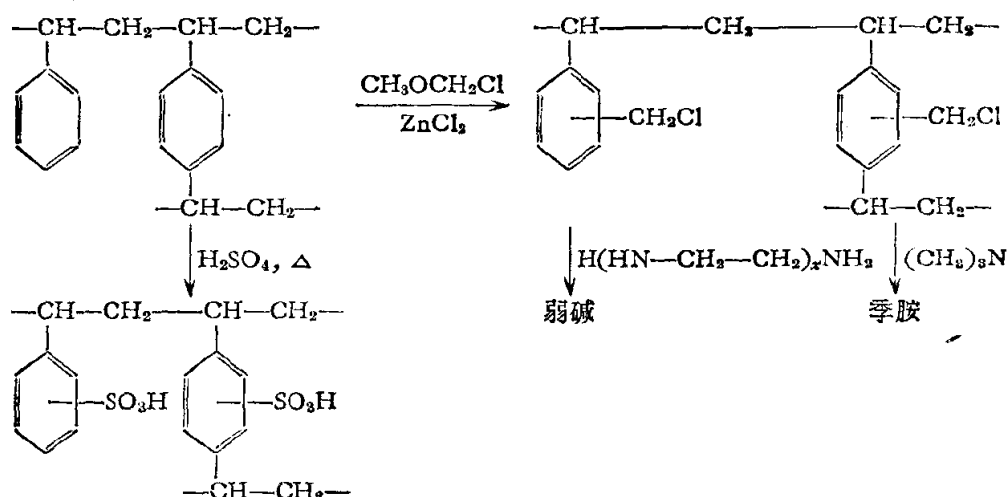


图 2.1 典型的苯乙烯-二乙烯苯离子交换树脂

B. 离子性基团的引入

a. 阳离子交换剂。用热浓硫酸处理以上得到的共聚体，使在苯环上导入磺酸基即成阳离子交换树脂。然后用纯碱中和并洗涤，反应过程即已完成。

b. 阴离子交换剂。用同样聚合体制备阴离子交换剂，首先需要用氯甲醚在傅氏 (Friedel-Crafts) 反应所用的催化剂的存在下进行氯甲基化，然后用不同的胺进行胺化。用叔胺所得的是强碱性的季胺树脂；而用多胺胺化的便生成弱碱性的产物。



c. 孔率(porosity). 树脂的孔率是通过改变所含的二乙烯苯成分控制的。离子交换树脂的交联愈少就愈能在水介质中溶胀。溶胀的结果使它的密度接近于水的密度。同时容积交换量也相应地降低。图 2.2 说明了这个性质。树脂球粒或颗粒变为更软,也愈不能抵抗变形和氧化。它们在再生与交换中也愈能溶胀和收缩。相反地,含有交联较多的树脂就具有更大的容积交换量,稳定性、密度以及抵抗变形和颗粒的破裂的性能。

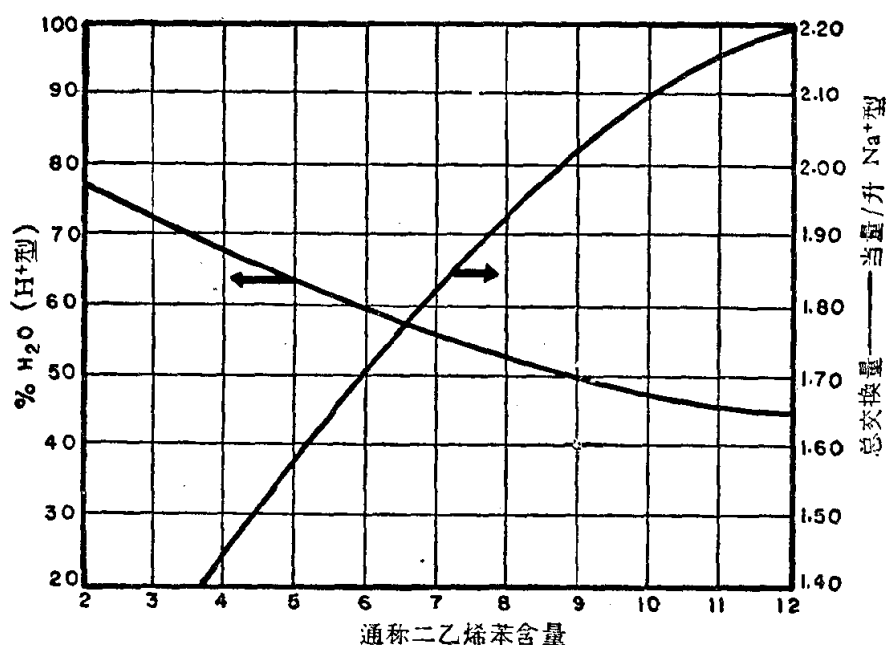


图 2.2 磺化聚苯乙烯树脂中二乙烯苯含量对交换量与水含量的影响

C. 阴离子交换剂的类型:

如果使用三甲胺则最后的产物是属于第 I 类的强碱性阴离子交换剂。如果用二甲基乙醇基胺则最后的产物属于第 II 类交换剂。如果用多胺例如二次乙基三胺则得到的是弱碱性阴离子交换树脂。第 I 类的树脂具有较好的热稳定性和氧化稳定性,

并且这个季胺基能在相当长的時間內保持安定。当使用氫氧基型第Ⅱ类树脂的时候最高温度是在 105°F 左右,并且不能在氧化的条件下使用。这一类型的树脂会逐渐失掉季胺基的交換能力,在工业上仅有 3—5 年的有用寿命。常常使用第Ⅱ类树脂是因为它的操作費用較低。它們的再生比較容易,而且比第Ⅰ类树脂具有更大的操作交換量。在本章末的表中概述了工业上最常用的一些离子交換树脂的重要性質。

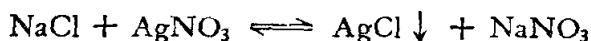
2.4 原理

A. 前言

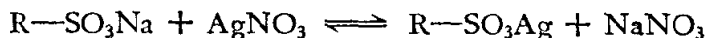
离子交換树脂是具有高分子量的多元酸或多元碱,不溶于大多数的水溶液与非水的介质中。它們的结构可以看做是含有很大的极性交換基团的海綿体,而此种基团是通过三度空間的碳氫网状结构联結起来的。阴离子交換剂可以含有伯、仲和叔胺基以及季胺基。

B. 典型的反应(参閱第四章):

将离子交換反应与相类似的液相反应相比較离子交換的現象可以很容易地得到理解,例如:



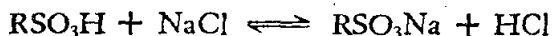
这个反应可以看作是銀离子交換了氯化鈉分子中的鈉离子。同样地,鈉型阳离子交換树脂的流动鈉离子是可以和溶液中的銀离子相交換的,其反应如下:



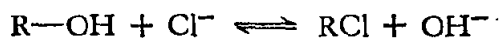
离子交換可以定义为固体与液体之間离子的可逆性交換,而在交換中固体的结构不发生实质的变化。在离子交換树脂中有一种离子基团通常是固定于高聚物的网状结构中,所以成为不溶解或不流动的固相。带有相反电荷的离子是流动的,能与周围的溶液中其他阳离子进行交換或“互換”。

C. 举例

这些原理可以說明水經過离子交換树脂的特殊处理后变成无离子水的过程。对于除去水中的离子或同时除去阳离子及阴离子,必須同时应用阳离子及阴离子交換树脂。阳离子交換树脂是用氫型的。这种树脂如与含盐例如含氯化鈉的水相接触就能发生如下的反应:



因此,当一个装有氫型阳离子交換树脂的柱,用氯化鈉溶液洗滌时,其流出液中就含有盐酸。同样地,其他盐溶液就变成相对应的酸。假如柱的流出液遇到氫氧基型阴离子交換树脂床,就发生下面的反应:



这里离开树脂相的氢氧离子迅速地与氢离子相结合生成水。应当指出的是每一当量的阴离子被树脂吸去后,便放出同一当量的氢氧离子。于是,溶液中的盐或离子就被除去。

D. 再生

逆向的反应。当离子交换剂换完以后可用适当的溶液洗涤使其再生。当使用氢型阳离子交换树脂的时候,可用硫酸或盐酸溶液洗涤树脂分离钠及其他离子。阴离子交换树脂就可以用氢氧化钠溶液来洗涤使转变为氢氧基型。在再生的情况下,就发生以上的逆向反应。

这些个别的例子,说明了一般的概念。几乎任何构成离子的物质都能被离子交换树脂所吸去或取代。构成阳离子的物质是与阳离子交换树脂相交换,而构成阴离子的物质则与阴离子交换树脂相交换。这些原理基本上是很简单的,可是要充分了解离子交换的机理仍有待于以后的研究。

2.5 循环使用所需要的操作

A. 前言

离子交换树脂有各种不同的使用方法,最普通的两种就是反应器操作与柱操作。其中柱操作法是一个比较满意的方法,因为可以获得较好的接触与较高的效率。这是一种最常用的离子交换操作。为了在循环的柱操作中应用离子交换剂就需要采用如返洗、再生、淋洗和交换等一系列的基本操作。

B. 返洗(backwashing)

返洗通常认为是在离子交换剂准备再生前的第一个步骤。这个往上流的洗涤通常是用于离子交换剂完成一个操作或换完以后。然而,在某些场合下也有将这一步操作省略,或放在再生处理的后面。返洗可以完成数种效果。首先在物理上可以使树脂床松弛、扩大,和重新调整,这样可以使以后往下流的液体分配得更为均匀。其次往下流操作所滤出分离的污物与外来物质可由床中及操作单元中洗出。第三,趋向于在床中分布成带的离子可以在整个床高度中均匀地混合。交换剂的密度、粒子的大小和溶液的粘度都对洗清粒子和去掉悬浮废物的返洗效力有影响。因为大量的水可以较低价格获得,所以通常是用它来返洗。树脂密度与溶液密度的影响可见图 2.3,图中表明了磺化聚苯乙烯类阳离子交换剂在不同温度时用水返洗的情况。图 2.4 是有关低密度季胺阴离子交换剂的类似数据^[N1, N2]。

在某些迫切需要的情况下,离子交换剂可以用来过滤大量高密度的悬浮固体。在某些情况下,例如在软化经石灰处理的水时,床的顶部就会有一层沉淀的壳生成。在这种情况下,必须使用一种澈底的清除手续。可以使用表面或副表面洗涤器或空