



朱兴宝 著

离子交换树脂的污染

**lizi.jiaohuan
SHUZHÍ DE
WURAN**

山东科学技术出版社

离子交换树脂的污染

朱兴宝 著

编辑：宋永文 设计：陈 蔚 封面设计：陈蔚

审稿委员会：（以姓氏笔画为序）

高文惠 吴晓平 胡 敏 阎作刚

王 强 李 金 高 永金 周 克光 郭 文瑞

（按姓氏笔画为序）

责任编辑：宋永文

封面设计：陈蔚

版式设计：陈蔚

印刷：陈蔚

装订：陈蔚

发行：陈蔚

印刷：陈蔚

装订：陈蔚

发行：陈蔚

印刷：陈蔚

装订：陈蔚

发行：陈蔚

印刷：陈蔚

装订：陈蔚

发行：陈蔚

印刷：陈蔚

装订：陈蔚

发行：陈蔚

山东科学技术出版社

（济南）

离子交换树脂的污染

朱兴宝 著

山东科学技术出版社出版

(济南市玉函路)

山东省新华书店发行

山东人民印刷厂印刷

850×1168毫米32开本 6印张 127千字

1989年5月第1版 1989年5月第1次印刷

印数：1—1,300

ISBN7—5331—0495—1/TQ·5

定价 4.30元

“泰山科技专著出版基金”顾问、
评审委员会、编辑委员会

顾问 宋木文 伍 杰 苗枫林

评审委员会 (以姓氏笔画为序)

卢良恕 吴阶平 杨 乐 何祚庥

罗沛霖 高景德 唐敖庆 蔡景峰

戴念慈

编辑委员会

主任委员 杜秀明 石洪印

副主任委员 梁 衡 邓慧方 王为珍

委 员 (以姓氏笔画为序)

邓慧方 王为珍 卢良恕 石洪印

刘韶明 吴阶平 杨 乐 何祚庥

杜秀明 罗沛霖 林凤瑞 唐敖庆

高景德 梁 衡 梁柏龄 蔡景峰

戴念慈

1981年3月

我们的希望（代序）

进行现代化建设必须依靠科学技术。作为科学技术载体的专著，正肩负着这一伟大的历史使命。科技专著面向社会，广泛传播科学技术知识，培养专业人才，推动科学技术进步，对促进我国现代化建设具有重大意义。它所产生的巨大社会效益和潜在的经济效益是难以估量的。

基于这种使命感，自1988年起，山东科学技术出版社设“泰山科技专著出版基金”，成立科技专著评审委员会，在国内广泛征求科技专著，每年补贴出版一批经评选的科技著作。这一创举已在社会上引起了很大反响。

但是，设基金补助科技专著出版毕竟是一件新生事物，也是出版事业的一项改革。它不仅需要在实践中不断总结经验，逐步予以完善；同时，也更需要社会上有关方面的大力扶植，以及学术界和广大读者的热情支持。

我们希望，通过这一工作，高水平的科技专著能够及早问世，充分显示它们的价值，发挥科学技术作为生产力的作用，不断推动社会主义现代化建设的发展。愿“基金”支持出版的著作如泰山一样，耸立于当代学术之林。

泰山科技专著评审委员会

1989年3月

前 言

随着工农业生产的飞速发展，天然水受到的污染也日益严重，这给从事以离子交换树脂为材料的水处理工作者带来了困难。一方面，离子交换树脂的使用寿命减少，增加了成本费用；另一方面，恶化了离子交换树脂的出水水质，导致用水设备腐蚀受损。为了解决水处理和废水处理中离子交换树脂的污染问题，作者进行了多年的研究，找出了最佳的处理方案。这对提高水处理设备的经济效益，保证安全生产和产品质量，有着重要的理论和实用价值。

本书详细介绍了离子交换树脂的污染源、污染机理和防止污染的方法、复苏机理和复苏方法、污染废弃离子交换树脂的再利用等内容。可供电力工业、电子工业、化学工业、环境保护、医药工业等从事水处理离子交换树脂应用工作者及水处理专业师生阅读。

本书得到了清华大学王占生教授，武汉水利电力学院王杏卿教授，能源部西安热工研究所秦金藻、韩津传、何辉纯高级工程师，能源部情报研究所宋珊卿高级工程师，湖北省电力试验研究所肖明湘、郑言训高级工程师等师长的指教，并得到了徐生勇同志的大力支持，在此一并感谢。

著 者

一九八九年二月

目 录

第一章	离子交换树脂的概况	1
第一节	离子交换树脂的种类	2
第二节	离子交换树脂的合成	3
第三节	离子交换树脂的应用	7
第二章	离子交换树脂的污染源	9
第一节	自然界的无机污染物	11
第二节	自然界的有机污染物	15
第三节	生产与生活废水污染物	24
第四节	水处理设备、水处理药品和离子交换树脂本身 排出物的污染	32
第五节	有机物污染程度的判断	34
第六节	有机物的测定	37
第三章	离子交换树脂的污染	40
第一节	阳离子交换树脂的污染	40
第二节	阴离子交换树脂的污染	42
第三节	强碱阴离子交换树脂污染后除盐水水质的恶化	75
第四节	除盐水污染后对锅炉与汽轮机的危害	90
第四章	离子交换树脂污染后的复苏	99
第一节	阳离子交换树脂的复苏	99
第二节	阴离子交换树脂的复苏	105
第三节	离子交换树脂复苏后的效果	118
第五章	离子交换树脂污染的预防	120

第一节	沉淀处理法去除水中污染杂质	120
第二节	过滤处理法去除水中污染杂质	128
第三节	离子交换系统采用新品种树脂	157
第六章	离子交换树脂污染报废后的综合再利用	167
第一节	强酸阳离子交换树脂废弃后的再利用	167
第二节	废弃强碱阴离子交换树脂的再利用	168
参考文献		174

第一章 离子交换树脂的概况

离子交换现象的发现至今已有100余年的历史了。最早为18世纪中期(1848年)汤普森(Thompson)所发现,后为J·托马斯·韦(J·Thomas way)全面研究。开始时,人们仅仅限于天然的钠沸石、磺化煤等材料的应用,随着工农业的迅猛发展,这些天然材料已无法满足应用的要求。1935年,英国人B·A·亚当斯(Adams)和E·L·霍姆斯(Holmes)开始了合成树脂的研究。到1937年,德国化学公司制成了磺化苯酚——甲醛树脂。1939年,德国化学公司又初步制造出了离子交换树脂乌符泰(Wofatit),其后美国树脂化学公司(Resinous products and chemical co.)也进行了研究。日本在1941年由京都帝国大学工业部小田研究室开始研究。1945年前后,G·F·达莱利奥(d'Alelio)发明了用苯乙烯和丙烯酸衍生物合成出质量比较好的离子交换树脂。60年代开始,离子交换树脂的发展又取得了重要突破,R·柯宁(R·Kunin)等采用E·F·梅特兹南(Meitzner)和J·A·奥林(Oline)发明的聚合新方法,合成了大孔结构离子交换树脂,为离子交换树脂的广泛应用开辟了新的前景。

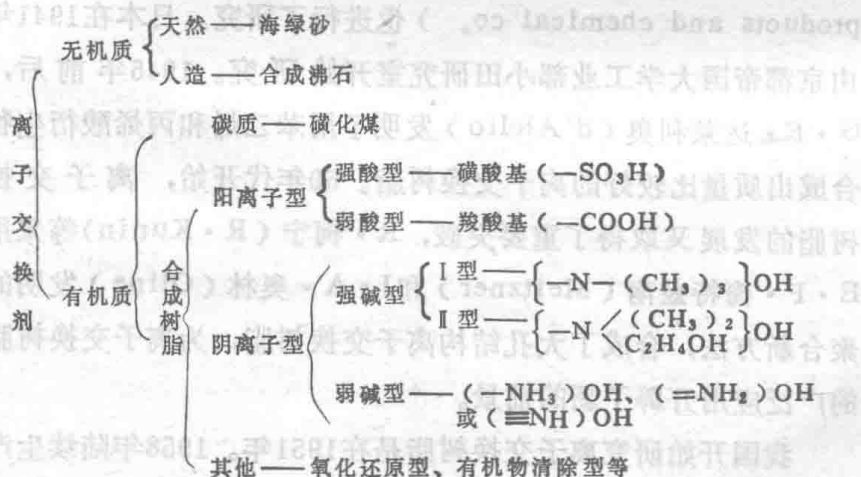
我国开始研究离子交换树脂是在1951年。1958年陆续生产出产品,至今全国已有60余家离子交换树脂的生产工厂,产量约数万立方米。现在,离子交换树脂正得到越来越广泛的研究和推广应用〔1, 2, 3, 4, 5, 6〕。

第一节 离子交换树脂的种类

具有离子交换能力的物质（即离子交换剂）分为两大类：无机离子交换剂和有机离子交换剂。有机离子交换剂又分为碳质离子交换剂和有机合成离子交换剂两种。有机合成离子交换剂按其加工成的形状不同，分为不同的几种名称：离子交换树脂；离子交换膜；离子交换纤维；离子交换纸；离子交换液；离子交换块等〔7〕。本书着重论述和分析应用最广泛的离子交换树脂的污染。

离子交换树脂按功能基团分类，可分为强酸阳树脂、强碱阴树脂、弱酸阳树脂、弱碱阴树脂、两性树脂等不同种类。不同功能基团的树脂将会发生不同的污染。

离子交换剂的分类〔1〕如下：



按树脂的结构类型，可分为凝胶型和大孔型。一般来说，凝胶型容易发生污染，大孔型不易发生污染。

按聚合物单体，可分为苯乙烯系、丙烯酸系、酚醛系、环

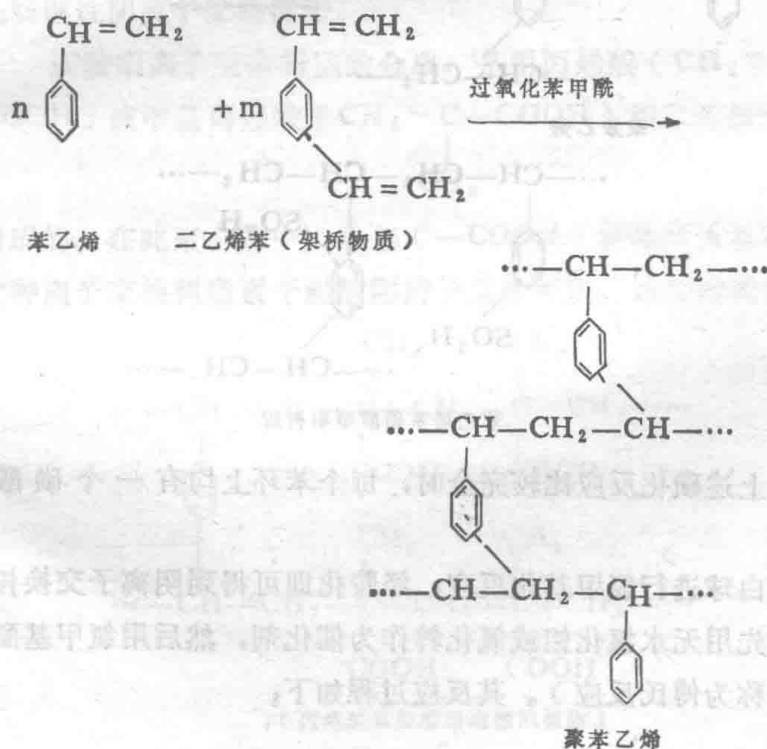
氧系、乙烯基吡啶系等。

按用途不同，可分为工业级、食品级、分析级、核子级、层床用树脂、高流速混合床用树脂、移动床用树脂、覆盖过滤器用树脂等。

第二节 离子交换树脂的合成

研究表明，离子交换树脂的污染与树脂本身结构有很大关系。因此，了解离子交换树脂的合成是很有必要的。

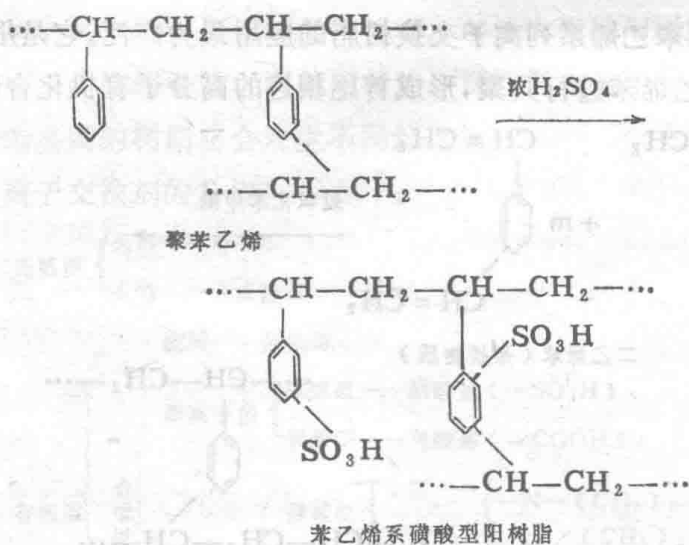
人工合成的离子交换树脂已在水处理中得到越来越广泛的应用，其中苯乙烯系列离子交换树脂的应用最为广泛。它是用苯乙烯和二乙烯苯进行共聚，形成首尾相连的高分子有机化合物：



由上述反应可见，二乙烯苯可将苯乙烯长链交联起来，使其机械强度增大，所以二乙烯苯又称为架桥物质。

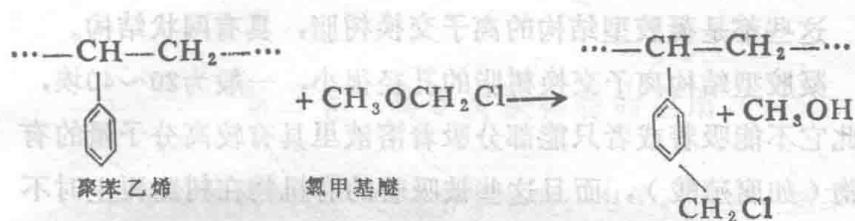
根据水处理工艺的具体要求，厂家通常将离子交换树脂直接制成小球状。这种小球是将单体（低分子化合物）放在水溶液中，使其在悬浮状态下聚合而成。由苯乙烯和二乙烯苯制得的是高分子化合物聚苯乙烯，它没有可交换离子的基团，是半成品，称为白球。将这些白球作进一步处理，即可得到阴、阳离子交换树脂。

将白球进行浓硫酸处理（磺化反应），可引入活性基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ ，即可制得磺酸型阳离子交换树脂。磺化反应如下：

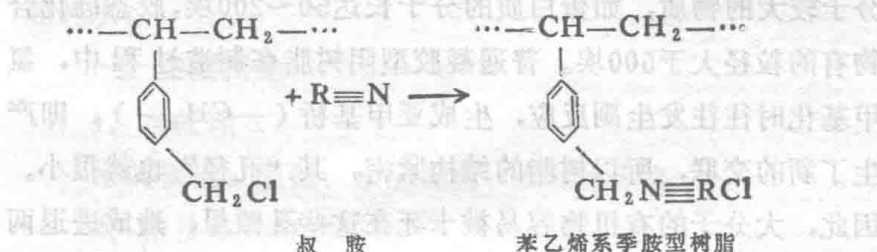


当上述磺化反应比较完全时，每个苯环上均有一个磺酸基。

将白球进行氯甲基化反应，经胺化即可得到阴离子交换树脂。首先用无水氯化铝或氧化锌作为催化剂，然后用氯甲基醚处理（称为傅氏反应）。其反应过程如下：

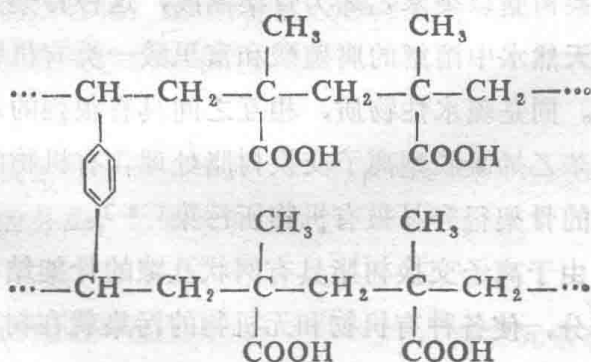


如果用叔胺 ($\text{R} \equiv \text{N}$) 处理上述反应产物 即可得到季胺型 ($\text{R} \equiv \text{NCl}$) 强碱阴离子交换树脂:



若用仲胺 ($\text{R} = \text{NH}$) 或伯胺 ($\text{R} - \text{NH}_2$) 处理, 则生成的是弱碱性阴离子交换树脂。

弱酸阳离子交换树脂的合成, 是用丙烯酸 ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$) 或甲基丙烯酸 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$) 和二乙烯苯共聚而成的。在此聚合物中, 羧基 ($-\text{COOH}$) 就是活性基团, 故这种离子交换树脂属于弱酸阳离子交换树脂。其结构式如下:



(丙烯酸系羧酸型弱酸阳树脂)

这些都是凝胶型结构的离子交换树脂，具有网状结构。

凝胶型结构离子交换树脂的孔径很小，一般为20~40埃，因此它不能吸着或者只能部分吸着溶液里具有较高分子量的有机物（如腐殖酸），而且这些被吸着的有机物在树脂再生时不能被置换出来。因为无机化合物离子的直径仅为3~7埃，所以普通凝胶型树脂完全可以将它们除去。但污染源中常含有分子较大的物质，如蛋白质的分子长达50~200埃，胶态硅化合物有的粒径大于500埃。普通凝胶型阴树脂在制造过程中，氯甲基化时往往发生副反应，生成亚甲基桥（ $-\text{CH}_2-$ ），即产生了新的交联，所以树脂的结构紧密，其“孔径”也就很小。因此，大分子的有机物容易被卡死在这些孔隙里，造成进退两难的局面，又不容易清洗下来，使得树脂很快就被有机物所污染。

大孔树脂是在苯乙烯与二乙烯苯的聚合过程中，加入一定量的溶剂（这种溶剂可以溶解单体，但不能溶解其聚合物），待聚合完成后，将溶剂从聚合物中赶走即成。大孔树脂的孔径为200~1000埃以上，所以能够顺利地去除各种大分子的有机物〔1, 2, 3〕。

离子交换树脂以聚苯乙烯为骨架制成，这种骨架是一种疏水性物质。天然水中溶解的腐殖酸和富里酸一类有机物，也是疏水性物质。同是疏水性物质，相互之间具有很强的范德华吸引力。因此，苯乙烯凝胶型离子交换树脂处理含有机物的天然水时，该树脂的骨架很容易被有机物所污染〔8〕。

总之，由于离子交换树脂具有网状孔隙的骨架结构和功能基团两大部分，使各种有机物和无机物的污染就在树脂骨架和功能基团上发生。

第三节 离子交换树脂的应用

离子交换树脂已广泛应用于电力、电子、冶金、造纸、纺织、石油、食品、铁路、化工、医药、原子能、环境保护等各个领域的水处理工艺中，用以制取各种要求的软化水、纯水和超纯水。

一、主要用途

1. 水处理

水的软化、脱碱；水的脱盐；高纯水制备。

2. 糖及多元醇的处理

葡萄糖的脱色精制；蔗糖、甜菜糖浆的软化、脱色精制；甘油的纯化；山梨糖的纯化。

3. 工业废水处理

含铬、汞、铜废水的处理；含金、银废水的处理及回收。

4. 原子能工业

铀、钍的提炼；反应堆用水的净化；放射性废水的处理。

5. 催化剂

蔗糖的转化；酯化反应；水解反应；水合反应；脱水反应；烷基化反应；缩合反应。

6. 制药工业

抗菌素的分离提炼精制；生化药物的分离精制；氨基酸、蛋白质的分离；生物碱的分离；药物添加剂。

7. 其他

石油化工产品的纯化；分析化学；稀有元素色层分离；缓冲剂；气体吸收；原子序的确定等〔4〕。

二、主要应用形式

1. 阳床

阳离子交换树脂主要用来去除水中的阳离子，一般置于水处理系统的前面，称为“阳床”。强酸阳离子交换树脂和弱酸阳离子交换树脂，能够根据处理水水质的不同和用途的不同要求，可以单独使用，也可以联合使用。

2. 阴床

阴离子交换树脂主要用来去除水中的阴离子，一般置于水处理系统的后面，称为“阴床”。强碱阴离子交换树脂和弱碱阴离子交换树脂可以单独使用，也可以联合使用。

3. 混床

强酸阳离子交换树脂和强碱阴离子交换树脂可以联合应用构成混床，安装于一级除盐系统之后，制取高纯水。

应用离子交换树脂，目的是去除天然水中的各种离子态的杂质。因此，随着使用时间的增长，虽然可以通过每一周期的再生而反复使用，但是那些不易再生下来的离子态的、有些甚至是分子态的杂质，会逐渐积聚于树脂的骨架和基团之上，形成对离子交换树脂的污染。

第二章 离子交换树脂的污染源

离子交换树脂主要用来处理各种各样的水，以满足不同的用途，所以污染物主要也就来自水源中。水有地下水和地表水，包括井水、江河、湖泊、水库等天然水。

地球上水的总量约有136000万立方公里，海洋中聚集着绝大部分水，占地球总水量的97.2%，它覆盖着70%以上的地球表面。陆地上江河纵横交错，湖泊沼泽星罗棋布，地面水的总量大约为23万立方公里，其中淡水占50%左右，仅为地球上总储水量的万分之一。地球表面下的土壤和岩层中所含多层地下水，其总量估计有840万立方公里。在高山和永冻地区还积存有大量的冰雪和冰川，它们占去陆地水总量的3/4。天空大气中总是流动着大量的水蒸气和云。

正是因为水在地球的表面、地下的土壤以至岩石中和天空中到处都存在，所以水在自然循环和社会循环过程中必然会混入多种多样的杂质，其中包括自然界各种地球化学和生物过程的产物，也包括人类生活和生产的各种废弃物。

在水的自然循环中，雨雪的形成和降落过程中就已溶解和混入了各种各样的杂质。因为大气中除了有二氧化碳、氧气、氮气等气体成分外，还有大风送到高空的盐类、尘埃。尤其是在大陆上空，特别是工业区和城市上空，降雪降雨中进一步溶入盐酸、硫酸、二氧化硫等气体成分，并混入更多的工业烟尘、有机物和细菌等杂质，最后落到地面。例如，在一些工业发达