

第 1 章

离子交换树脂的性能及使用寿命

本章介绍离子交换树脂的基本概念、理化性能分析、工艺性能分析,着重介绍几十年来我国离子交换树脂的使用情况,对应用中出现的具有代表性的问题进行了详细分析,讨论离子交换树脂使用中遇到的问题及解决办法,并对诊断离子交换树脂使用寿命的方法作了综合论述,提出了针对性解决措施及离子交换树脂的报废规则。

1.1 离子交换树脂分类及命名

1.1.1 离子交换树脂分类

离子交换树脂品种很多,因其原料、制法和用途不同,分类方法各异。主要分类方法如下。

1. 按功能基类别分类

(1) 强酸性阳离子交换树脂

其功能基为:磺酸基— SO_3H 。

(2) 弱酸性阳离子交换树脂

其功能基为:羧酸基— COOH ,磷酸基— $\text{CHPO}(\text{OH})_2$ (有时称为中等酸性阳离子交换树脂)。

(3) 强碱性阴离子交换树脂,有两种功能基

I 型强碱基团— $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ (季胺基);

II 型强碱基团— $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{OH}$ (季胺基)。

(4) 弱碱性阴离子交换树脂

其功能基分别为:伯胺基— CH_2NH_2 ,仲胺基— CH_2NHR ,叔胺基— CH_2NR_2 (常用产品中 R 为— CH_3)。

2. 按结构类型分类

(1) 凝胶型树脂

凝胶型树脂包括均孔树脂及多次聚合的某些树脂。

(2) 大孔型树脂

凝胶型树脂与大孔型树脂的区别在于：前者无物理孔，后者有物理孔。

所谓物理孔，是指在树脂颗粒内形成的、与凝胶相相对的另一种相，即连续的孔穴，这种孔称为物理孔。凝胶型树脂内只有化学孔，即分子或链之间的间隙。

3. 按聚合物单体分类

(1) 苯乙烯系树脂

以苯乙烯作为主要原料生产的各种树脂。

(2) 丙烯酸系树脂

以丙烯酸衍生物为主要原料生产的各种树脂。

(3) 酚醛系

(4) 环氧系树脂

以环氧氯丙烷和各种胺为主要原料生产的树脂。

(5) 乙烯吡啶系树脂

以乙烯基吡啶为主要原料生产的树脂。

4. 按用途分类

(1) 工业级

指一般工业用的树脂。

(2) 食品级

指食品工业用的树脂。这种树脂必须经过一定处理，以防止食品受到污染。

(3) 分析级

指化学分析用的树脂。这种树脂要经一定处理，使杂质含量符合分析要求。

(4) 核工业级

指核工业用的树脂。这种树脂也要经特定处理，尽量降低树脂中残存的金属杂质和某些浸蚀性阴离子的含量，以提高树脂的耐辐射性能和降低树脂浸出物对核系统设备的腐蚀影响。

(5) 层床专用

指用于双层床、三层床的树脂，有时也包括浮床的树脂。其密度和粒度均有特殊要求。

(6) 混床专用

指用于混床的树脂，其粒径的配合有特殊要求。

1.1.2 离子交换树脂命名法则及型号

2008年国家颁布了《离子交换树脂命名系统和基本规范》(GB/T 1631—2008)，该标准的命名原则为：

离子交换树脂的全名称是由分类名称、骨架(或基团)名称、基本名称排列组成的。

离子交换树脂主要分为凝胶型和大孔型两种。凡具有物理孔结构的树脂称为大孔型树脂，在全名称前加“大孔”两字以示区别。

其命名原则为分类名称、基团名称、骨架名称和树脂两字排列组成。

基本名称：离子交换树脂。

分类属酸性的，应在基本名称前加一“阳”字；分类属碱性的，在基本名称前加一“阴”字。

根据以上原则来称谓四种基本离子交换树脂全名称为：强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂，弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂，强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂，弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂。

为了区别同一类离子交换树脂的不同品种，在全名称前必须有型号。这种型号主要以三位阿拉伯数字组成。左第一位数字代表产品的分类，第二位数字代表产品的骨架（代号见表 1.1 和表 1.2），第三位数字为顺序号，用于区别基团、交联剂等的差异。

表 1.1 离子交换树脂分类代号（左第一位数字）

代号	分类名称
0	强酸性
1	弱酸性
2	强碱性
3	弱碱性
4	螯合性
5	两性
6	氧化还原

表 1.2 离子交换树脂骨架代号（左第二位数字）

代号	分类名称
0	苯乙烯系
1	丙烯酸系
2	酚醛系
3	环氧系
4	乙烯吡啶系
5	脲醛系
6	氯乙烯系

大孔型离子交换树脂，采用在型号前加“D”（大写的汉字拼音首位字母）来表示。

凝胶型离子交换树脂的交联度值，采用在型号后加“×”号连接阿拉伯数字表示，如 201×7 表示其交联度为 7。如遇到二次交联或交联度不清楚时，可采用近似值表示或不予表示。

对于专用树脂一般附有说明，采用在树脂型号后加设备要求的符号表示。例如：在水处理中浮床、层床、混床等专用树脂，采用在其型号后分别加 FC、SC、MB 等符号表示。详见表 1.3 和表 1.4 所示。

表 1.3 离子交换树脂专用符号

用途	离子交换树脂标号	阳离子交换树脂标号	电力部标准
核工业用	IRN 前置	KR 后置	
药用	IRP 前置		
试制品	XE 前置		
色层分析	CG 前置		
液体树脂	LA 前置		
吸附剂	XAD 前置		
非水溶液用	大孔树脂前置		
层床用	层床前置	ST 后置	SC
混床用	MB 前置	MB 后置	MB
高流速	C		
浮动床			FC
三层床			TR

表 1.4 同型号不同用途的离子交换树脂的牌号

用途	牌号	举 例
通用	型号	001×7,002,D001,D113,201×7,201×4,D202,D201,D301
双层床	型号+SC	002SC,D001SC,D113SC,201×7SC,D201SC,D202SC,D301SC
浮动床*	型号+FC	001×7FC,D001FC,D113FC,201×7FC,D201FC,D202FC,D301FC
混合床	型号+MB	001×7MB,201×7MB,D001MB,D201MB
凝结水混床	型号+MBP	001×7MBP,201×7MBP,D001MBP,D201MBP
凝结水单床	型号+P	001P,201P,D001P,D201P
三层床混床	型号+TR	D001TR,D201TR
惰性树脂		FB(浮床白球),YB(压脂层白球),S-TR(三层床隔离层惰性白球)

* 表示浮动床技术指标适用于双室床。

1.2 离子交换树脂结构概述

1.2.1 化学结构

组成离子交换树脂的元素,一般是碳、氢、氧、氮、硫。其组成单元是高聚物骨架、连接在骨架上的功能基和功能基中可交换的离子。

离子交换树脂是一种不溶于酸、碱溶液、有机溶剂的高分子化合物。它有高度的物理、化学稳定性。其高聚物骨架是一种具有立体的多维网状结构,高分子链之间相互联结并缠结,在 高分子链上接有各种功能基,这种功能基或者带有电荷或者带有自由电子对。带电荷的功能基结合有带相反电荷的离子,这种离子称为反离子,它可以和外界带有同种

电荷的离子相互交换。不带电荷仅有自由电子对的功能基通过自由电子对结合极性分子、离子和离子化合物。

功能基连接在骨架上不能自由移动,反离子和功能基之间的连结类似于电解质内部的连结或极性分子与电解质之间的连接,因此在一定条件下可以发生解离或解吸。这一结构决定了树脂的离子交换性能。

1.2.2 物理结构

离子交换树脂的物理结构由下列三部分组成:交联的高分子链(带功能基和反离子),凝胶相中高分子链之间的空隙(在含水时,空隙中充满结合水),凝胶相间的孔穴(只有大孔树脂有这种孔穴)。

交联的高分子链,在不带功能基时是不亲水的。因此在干态和浸于水中时,其内部都不含水,链间的空隙很小。当它浸于有机溶液中时,由于其亲油性,链间会渗入有机溶剂,使空隙增加。但由于交联结构限制了有机溶剂的渗入量,故空隙增加是有限的。当干态的离子交换树脂浸于水中时,骨架的亲油性不会使它吸收水分,而亲水的功能基却能大量地结合水。当水被结合到树脂结构内部时,使链间的空隙增加,也使树脂发生一定程度的膨胀。同样,由于交联结构限制了树脂结合的水量,使链间的空隙也只有一定程度的增加。

交联结构中链间空隙增加形成的分子和离子的通道,一般都小至 5nm,均称为化学孔。凝胶相间的孔穴是物理孔。这种孔的大小和数量是可以人为控制的,一般都大于 1nm,也可以达到几千纳米或更大。这有利于大分子进出离子交换树脂,这种树脂称大孔离子交换树脂。

大孔树脂内部的孔是由许许多多大小不等、形状各异的孔道组成的。它们相互交叉并相通,构成了一个通道网状结构(所以也称大孔网状结构树脂)。要描述这种孔结构是十分困难的。由于这些孔十分微小,在一般显微镜下观察不到,只有用电子显微镜才可以观察到。

通常用三个孔结构参数来描述离子交换树脂孔结构状况,它们是比表面积、孔容(或孔度)、孔径(平均孔径或孔径分布)。

从性能上讲,对大孔树脂一般有三种描述:

(1) 孔径在 20nm 以上。

(2) 有永久性孔穴,其特点是在干态时用电子显微镜透视能看到明显的孔穴,而在相同条件下,凝胶树脂是不显孔穴的。

(3) 符合下列四个条件:湿态树脂不透明,比表面积大于 $5\text{m}^2/\text{g}$,孔径大于 5nm,树脂密度和视密度之差大于 0.5g/mL 。

1.3 离子交换树脂的物理性能

1.3.1 离子交换树脂外观

离子交换树脂的外观包括:颗粒的形状、颜色、完整性以及树脂中的异样颗粒和杂质等。目前各种产品标准外观指标见表 1.5。

一般情况下,树脂产品的外观应该保持:

(1) 整齐的圆球形,无破裂的颗粒;凝胶型树脂颗粒应光滑透亮。

表 1.5 水处理用离子交换树脂外观

树脂类别	常见外观	树脂类别	常见外观
001×7	棕黄色至棕褐色透明球状颗粒	D201	乳白色或浅灰色不透明球状颗粒
002	棕黄色至棕褐色透明球状颗粒	D202	乳白色或浅灰色不透明球状颗粒
D001	浅棕色不透明球状颗粒	D301	乳白色或浅黄色不透明球状颗粒
D111	乳白色或浅黄色不透明球状颗粒	FB	乳白色不透明球状颗粒
D113	乳白色或浅黄色不透明球状颗粒	YB	无色透明球状颗粒
201×4	浅黄色或金黄色透明球状颗粒	S-TR	黄色或浅褐色球状颗粒
201×7	浅黄色或金黄色透明球状颗粒		

(2) 颜色均一。若有杂色颗粒,说明混入了其他品种树脂或质量不一的树脂。当树脂发生霉变时,可能表现出青绿色和红色。

(3) 无异样颗粒(如不定形颗粒和“软球”)。软球是低聚物颗粒或未聚合好的颗粒。一般弱酸性阳离子交换树脂中易出现“软球”。软球较轻,且容易粘夹在树脂层中,会给运行带来困难。

(4) 无杂质。杂质包括金属腐蚀产物、橡胶老化后的碎块和包装材料的碎片等。使用前应将杂质除去。

注意,不能单从树脂的颜色来判断树脂的型号和类别。如 001×7、001×10 强酸性阳离子交换树脂和 Duolite CC3 弱酸性阳离子交换树脂都是棕色,尤其是大孔树脂,如大孔强碱性阴离子交换树脂、大孔弱碱性阴离子交换树脂和大孔弱酸性阳离子交换树脂都可能是乳白色的。

1.3.2 离子交换树脂的水溶性浸出物

将新树脂样品浸泡在水中,经过一定时间以后,可以在水中发现从树脂中浸出许多水溶性杂质,最明显的是聚苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂。一般只要有几天时间,浸泡树脂的水就呈棕色,时间越长颜色越深。水的颜色一般是由生产中残留的低聚物和化工原料造成的。

浸出物的性质一般表现如下:

(1) 阴离子交换树脂的浸出物呈阳离子性质,其中主要有胺类和钠。

(2) 强酸性阳离子交换树脂的浸出物为低分子磺酸盐,这已为色谱法测定(浸出物的氧化物是硫酸根)所证明。低分子硫酸盐可溶于水中,不断从阳离子交换树脂中释放出来,它会污染阴离子交换树脂,因此必须控制浸出物的含量。

食品工业、核工业等对树脂的水溶性浸出物有一定的限制。随着人们对水质要求的不断提高,对一般工业所使用的树脂的水溶性浸出物允许量也会有所限制。

近年来,人们愈来愈重视强酸性阳离子交换树脂水溶性浸出物的危害,并要求对其进行定量测定。因此,在新树脂投入使用初期,最好先进行 1~2 周期的试运行,尽量清洗树脂中的水溶性浸出物,在使用一段时间后,可取出阳离子交换树脂,进行水溶性浸出物的测定,以了解对阴离子交换树脂的污染状况。

1.3.3 离子交换树脂的含水量

指单位质量离子交换树脂所含的非游离水分的多少,一般用百分数表示。

离子交换树脂颗粒内的含水量是树脂产品固有的性质之一。它用单位质量的、经一定方法除去外部水分后的湿树脂颗粒内所含水分的百分数来表示。离子交换树脂的含水量与树脂的类别、结构、酸碱性、交联度、交换容量、离子形态等因素有关。树脂在使用中如果发生链的断裂、孔结构的变化、交换容量的下降等现象,其含水量也会随之发生变化。因此,从树脂含水量的变化也可以反映出树脂内在质量的变化。

将干态的离子交换树脂颗粒放在水中,它就会不断地汲取水分,一定时间后,其吸收的水量达到稳定值,此时的含水量称为平衡含水量。平衡含水量和树脂本身的状态有关,通常称平衡含水量为“含水量”。吸收了平衡含水量的树脂颗粒离开水环境置于空气中,颗粒表面还会附有一薄层水膜,树脂颗粒内仍含平衡水量。显然,水膜是树脂颗粒离开水环境时的机械携带,其厚度主要取决于树脂表面性质、水的黏度、颗粒和水相对运动的速度,另外树脂颗粒之间的空隙也会夹带水分。但是当树脂的水膜不断蒸发,水膜的完整性遭破坏时,内部水分就要逸出,久之就变为干树脂。由于树脂颗粒内外水分无法分离,如何除去膜外水及水膜水,而又能保持内部水分不损失是测定树脂含水量的关键。

(1) 常用凝胶型强酸性阳离子交换树脂的含水量波动较小,各地产品大致相同,工艺较稳定。

(2) 国产苯乙烯系阴离子交换树脂 201×4、201×7 含水量的差别比较大,这是各厂产品交换容量相差较大、反应时形成的副交联程度不同等原因所致。

(3) 大孔树脂含水量要比相同交联度凝胶型树脂的含水量高。大孔树脂的孔隙度没有明确规定,因此含水量有较大的差别。如特大孔的 Amberlite IRA-938 强碱性阴离子交换树脂的含水量可达 80%(氢氧型)左右,而同类的凝胶型树脂含水量为 56%左右。含水量越高,越有利于离子扩散;含水量越低,体积全交换容量越高。

(4) 同种树脂含水量随离子形态的不同而不同。一种基团带有不同离子时,其结合水的能力不同,树脂含水量就不同。因此在表示树脂含水量时,必须指明离子形态。常用国产离子交换树脂的含水量如表 1.6 所示。

表 1.6 常用国产离子交换树脂的含水量

树脂牌号	离子形态	含水量/%
001×7	Na ⁺	49±2
001×7	H ⁺	55±2
001×10	Na ⁺	43±2
001×10	H ⁺	48±2
D001×16	H ⁺	53±2
D113	H ⁺	49±2
201×7	Cl ⁻	46±2
201×7	OH ⁻	56±2
D301	OH ⁻	55±2

在一般情况下,凝胶型树脂的含水量取决于交联度,大孔型树脂的含水量取决于交联度和孔隙度。可以从凝胶型树脂的含水量推算其交联度,这对了解其结构是有意义的。表 1.7 列举了强酸性阳离子交换树脂交联度和含水量的关系。随交联度的提高,含水量明显减少。如果这一类树脂的含水量发生了变化,可以推断其交联结构也发生了变化。一般说来,在使用中强酸性阳离子交换树脂因氧化(如受水中游离氯的侵害)发生交联结构断裂时,含水量就增加。氧化试验前后树脂含水量的变化情况,如表 1.8 所示。

表 1.7 交联度对 001 系列强酸性阳离子交换树脂含水量的影响(氢型树脂,离心法测定)

	%			
交联度	7	10	12	14.5
含水量	55.75	48.21	44.19	40.22

表 1.8 氧化试验前后离子交换树脂含水量的情况

	%	
样品	试验前含水量	试验后含水量
1	53.4	57.2
2	54.0	57.6

阴离子交换树脂受氧化的情况比阳离子交换树脂少得多,在使用中主要发生的问题是基团降解、脱落和被有机物污染。这会使阴离子交换树脂含水量降低,如表 1.9 所示。

表 1.9 使用中阴离子交换树脂含水量降低情况(氢氧型Ⅱ型强碱性阴离子交换树脂)

样品来源	新树脂含水量/%	旧树脂含水量/%	使用时间/a
安庆化肥厂	49.21	34.31	~6
栖霞山化肥厂	49.21	40.46	~6
赤水化肥厂	51.64	33.95	~6

1.3.4 离子交换树脂的密度

离子交换树脂的密度分为湿真密度、湿视密度和装载密度。

湿真密度是指单位真体积湿态离子交换树脂的质量(单位: g/mL)。湿视密度是指单位视体积湿态离子交换树脂的质量(单位: g/mL)。装载密度是指容器中树脂颗粒经水力反洗自然沉降后单位树脂体积湿态离子交换树脂的质量(单位: g/mL)。

所谓湿态离子交换树脂,是指吸收了平衡水量并除去外部游离水分后的树脂。为使各种密度的测定结果有可比性,在测定样品时都应使之处于这种湿状态。真体积是指离子交换树脂颗粒本身的固有体积,它不包括颗粒间的空隙体积。视体积是指离子交换树脂以紧密的无规律排列方式在量器中占有的体积,它包括颗粒间的空隙体积和树脂颗粒本身的固有体积。

通常,离子交换树脂是球状小颗粒,它的真体积和样品占有的容器体积是不同的。树脂占有空间体积包括两部分:一部分是颗粒本身的体积,称为真体积;另一部分是树脂颗粒间的空隙体积。真体积只和树脂本身性质有关,空隙体积和颗粒的排列堆积方式有关,

不同的排列方式空隙体积也不同。颗粒堆积时,常常会发生“搁住”现象,颗粒间排列得不紧密,如不断振动容器,这种“搁住”现象会渐渐减少,树脂颗粒间空隙体积即可趋于最小值。大小不同的颗粒堆积在一起,小颗粒可以充填在大颗粒之间而使空隙体积减小,也就是说,颗粒越均匀,空隙率就越大。在容器壁处的空隙率显然比树脂层中心处大,这种现象称为器壁效应。在内径较小的容器中,树脂空隙率就较大。随着容器内径和颗粒粒径的比值增大,空隙率就趋于一最小值,器壁效应可忽略不计。根据以上所述,一定的湿树脂的样品占有的空间体积是一个可以变动的值。它由下列因素决定:

- (1) 颗粒直径和容器内径的比值;
- (2) 颗粒的排列方式;
- (3) 颗粒的均匀程度;
- (4) 有无“搁住”现象。

常用离子交换树脂密度测定结果见表 1.10。

表 1.10 常用离子交换树脂密度测定值 g/mL

树脂牌号	离子形态	湿真密度	湿视密度
001×7	Na ⁺	1.26	0.83
	H ⁺	1.19	0.78
201×7	OH ⁻	1.08	0.71
	Cl ⁻	1.08	0.71
	SO ₄ ²⁻	1.12	0.84
D111	H ⁺	1.16	0.76
	Ca ⁺	1.28	0.84
D301	HOH	1.05	0.66
	HCl	1.07	0.69
	H ₂ SO ₄	1.12	0.72

装载密度的测定要比湿真密度、湿视密度困难得多,这要求有一套交换柱装置(包括泵、管道、阀门、流量计、恒温装置等),且操作困难、误差大。湿真密度测定的方法及仪器十分简单,而球状颗粒树脂的湿视密度和装载密度之间有一定的关系,所以用湿真密度来计算装载密度将是十分方便的。

测定了一系列树脂的湿视密度和装载密度结果列于表 1-11 中。

表 1.11 一些离子交换树脂的湿视密度和装载密度 g/mL

树脂牌号	001×7	201×7	D001	D201	111	D111
湿视密度	0.845	0.730	0.778	0.700	0.802	0.784
装载密度	0.798	0.585	0.747	0.664	0.781	0.722
差值	0.047	0.045	0.031	0.036	0.021	0.062

表 1.11 数据表明两种密度差值平均为 0.04g/mL。由于装载密度测定比较麻烦,所以可以根据这一差值由湿视密度计算装载密度:

$$d_{\text{装}} = -0.04 + d_{\text{视}} \quad (1.1)$$

这一计算可用于工业设计中。

离子交换树脂的真密度决定了树脂在水中的沉降速度、离子交换设备的反洗强度,并对两种树脂分层状况有很大的影响。离子交换树脂的视密度和装填密度是用来计算交换器需装入的树脂数量的,因此它们都是离子交换树脂重要的物理性能。

1.3.5 离子交换树脂的粒度和粒度分布

一般用悬浮法制得的球状颗粒的粒径并不一致,大体上处在 0.2~1.5mm 范围内(经筛分取 0.3~1.2mm 的颗粒用于制造树脂),其中 0.3~0.6mm 的占 60%左右,0.6~1.0mm 的占 30%左右。未经筛分的样品中,各种粒径的白球所占体积百分数一般呈正态分布函数关系(分布曲线是对称的)。如果在正态概率坐标纸上作图,其粒径和体积累计百分数的关系是一直线。经过筛分的树脂,其粒径分布就不呈正态分布函数形式(在正态分布概率坐标纸上,其粒径和体积累计百分数的关系就不是直线)。

在一般情况下,树脂颗粒的粒径是连续分布的,不能用一个简单的数来描述这种粒径的大小。仅规定粒径范围(如 0.3~1.2mm 的颗粒体积占全部体积的 95%以上)是不合理的。因为在这样粒径范围内可能有大部分树脂的颗粒粒径为 0.3~0.6mm,也可能为 0.6~1.0mm,这两种情况都符合规定的范围,但颗粒大小相差甚远。

为了正确说明商品用离子交换树脂的颗粒大小,应该用 4 个指标:范围粒度、下限粒度(或上限粒度)、有效粒径和均一系数。

1. 范围粒度

为了表示在规定粒径范围内树脂颗粒占全部颗粒的百分数,采用了范围粒度这一概念。如通用树脂,规定其范围粒度为 0.315~1.25mm 内的颗粒体积占全部颗粒的 95%,它表示小于 0.315mm 的颗粒和大于 1.25mm 的颗粒的体积不得超过全部树脂体积的 5%。但是这 5%的树脂如果偏在某个范围之内,如全部超过上限或全部小于下限,则也会使用带来很大困难。如浮床离子交换器,由于水流自下而上,细颗粒树脂正好直接接触到通水部位,若颗粒太小则易造成堵塞;为此应对小于下限粒径的颗粒加以限定。同时为了使阴、阳离子交换树脂(在混床内)分层良好,则对阴离子交换树脂限制大于上限粒径的颗粒,对阳离子交换树脂限制小于下限粒径的颗粒。

2. 上限粒度,下限粒度

为了表示大于上限粒径的颗粒(或小于下限粒径)占全部树脂体积的百分数,采用了上限粒度(或下限粒度)的概念。例如,对于通用树脂,规定其下限粒度应小于 1%,它表示全部树脂中小于 0.315mm 颗粒的树脂体积不得大于全部体积的 1%;对于混床用阴离子交换树脂,规定其上限粒度小于 1%,它表示全部树脂中小于 0.90mm 颗粒的树脂体积不得大于全部体积的 1%。