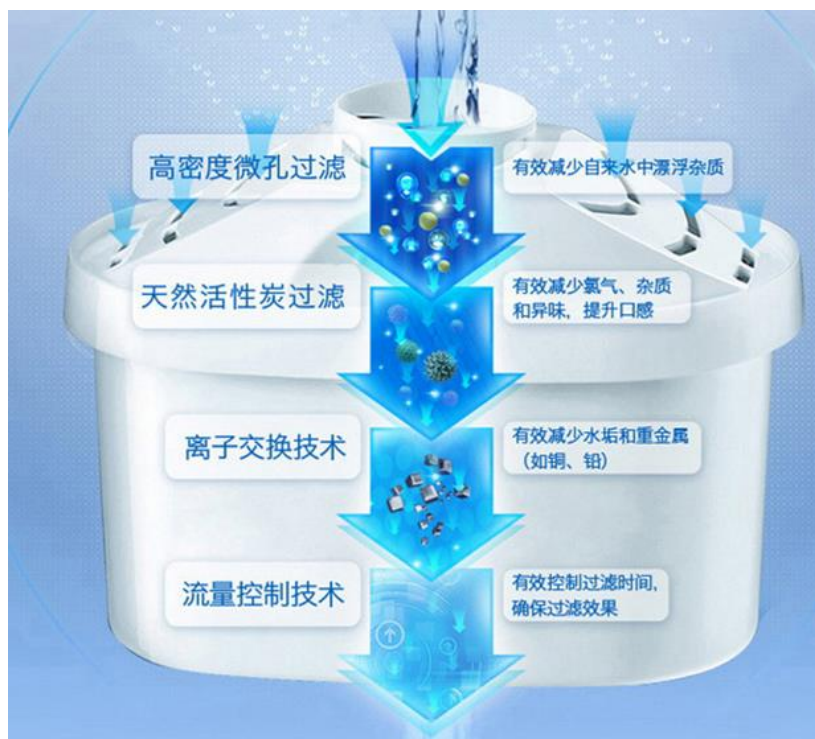
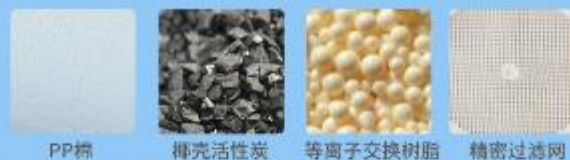


图 4-1 离子交换纯水装置

(I-阳离子交换柱；II-阴离子交换柱；III-阴、阳离子混合交换柱)



# 第五章 离子交换分离法

# 离子交换分离法

利用离子交换剂与溶液中的离子发生交换反应进行分离的方法称为离子交换分离法



# **5.1 离子交换树脂的概念**

---

**5.1.1 离子交换树脂的定义**

**5.1.2 离子交换树脂的理化性质**

**5.1.3 离子交换树脂的命名方式**

**5.1.4 离子交换树脂基体的组成**

## 5.1.1 离子交换树脂的定义

离子交换树脂是一类带有**功能基团**的**网状结构**的高分子化合物，它由不溶性的**三维空间网状骨架**、连接在骨架上的**功能基团**和功能基团上带有**相反电荷的可交换离子**三部分构成。

离子交换树脂可分为**阳离子交换树脂**、**阴离子交换树脂**和**两性离子交换树脂**。



## 5.1.2 离子交换树脂的理化性质

离子交换树脂不溶于水和一般溶剂。

大多数制成颗粒状，也有一些制成纤维状或粉状。树脂颗粒的尺寸一般在0.3 ~ 1.2mm 范围内，大部分在0.4 ~ 0.6mm之间。

它们有较高的机械强度(坚牢性)，化学性质也很稳定，在正常情况下有较长的使用寿命。





## 5.1.3 离子交换树脂的命名方式

离子交换树脂的全名称由**分类名称**、**骨架**（或基团）**名称**、**基本名称**组成。

我国化工部规定，离子交换树脂的型号由三位阿拉伯数字组成。

第一位数字代表**产品的分类**。

第二位数字代表不同的**骨架结构**。

第三位数字为**顺序号**。

**大孔树脂**在型号前加“D”。

**凝胶型树脂**的交联度值可在型号后用“×”号连接阿拉伯数字表示。

如:D011×7，表示大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂，其交联度为7%。



## 5.1.4离子交换树脂基体

离子交换树脂的基体，制造原料主要有**苯乙烯**和**丙烯酸(酯)**两大类。



强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂  
较先使用



弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂  
较后使用





## **5.2 离子交换树脂的基本类型**

---

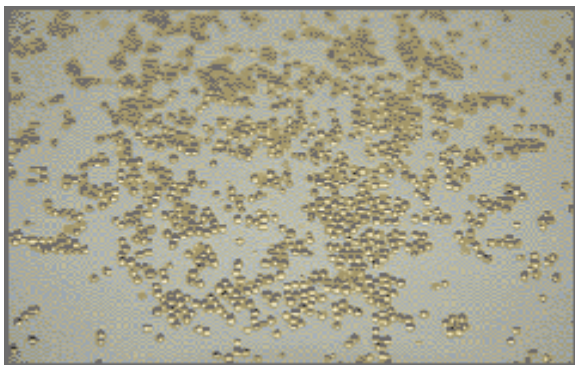
### **5.2.1 孔隙结构**

### **5.2.2 化学活性基团的种类**

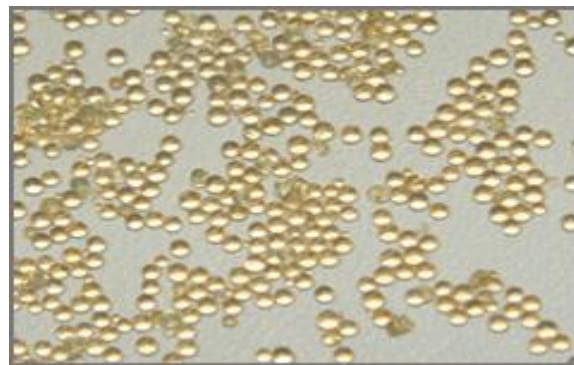
### **5.2.3 基体的种类**

## 5.2.1 按孔隙结构分类

离子交换树脂按孔隙结构分凝胶型和大孔型两种。



凝胶型树脂



大孔型树脂

## 5.2.1.1 凝胶型树脂

凝胶型树脂的高分子骨架，在干燥的情况下内部没有毛细孔。它在吸水时润胀，在大分子链节间形成很微细的孔隙，通常称为显微孔。湿润树脂的平均孔径为2 ~ 4 nm。



## 5.2.1.2 大孔型树脂

大孔树脂内部的孔隙又多又大，表面积很大，活性中心多，离子扩散速度快，离子交换速度也快很多，约比凝胶型树脂快约十倍。使用时的作用快、效率高，所需处理时间缩短。

大孔吸附树脂





## 5.2.2按树脂中化学活性基团的种类分类

---

按化学活性基团区分为阳离子树脂和阴离子树脂两大类。

阳离子树脂又分为强阳（酸）性和弱阳（酸）性两类。

阴离子树脂又分为强阴（碱）性和弱阴（碱）性两类。

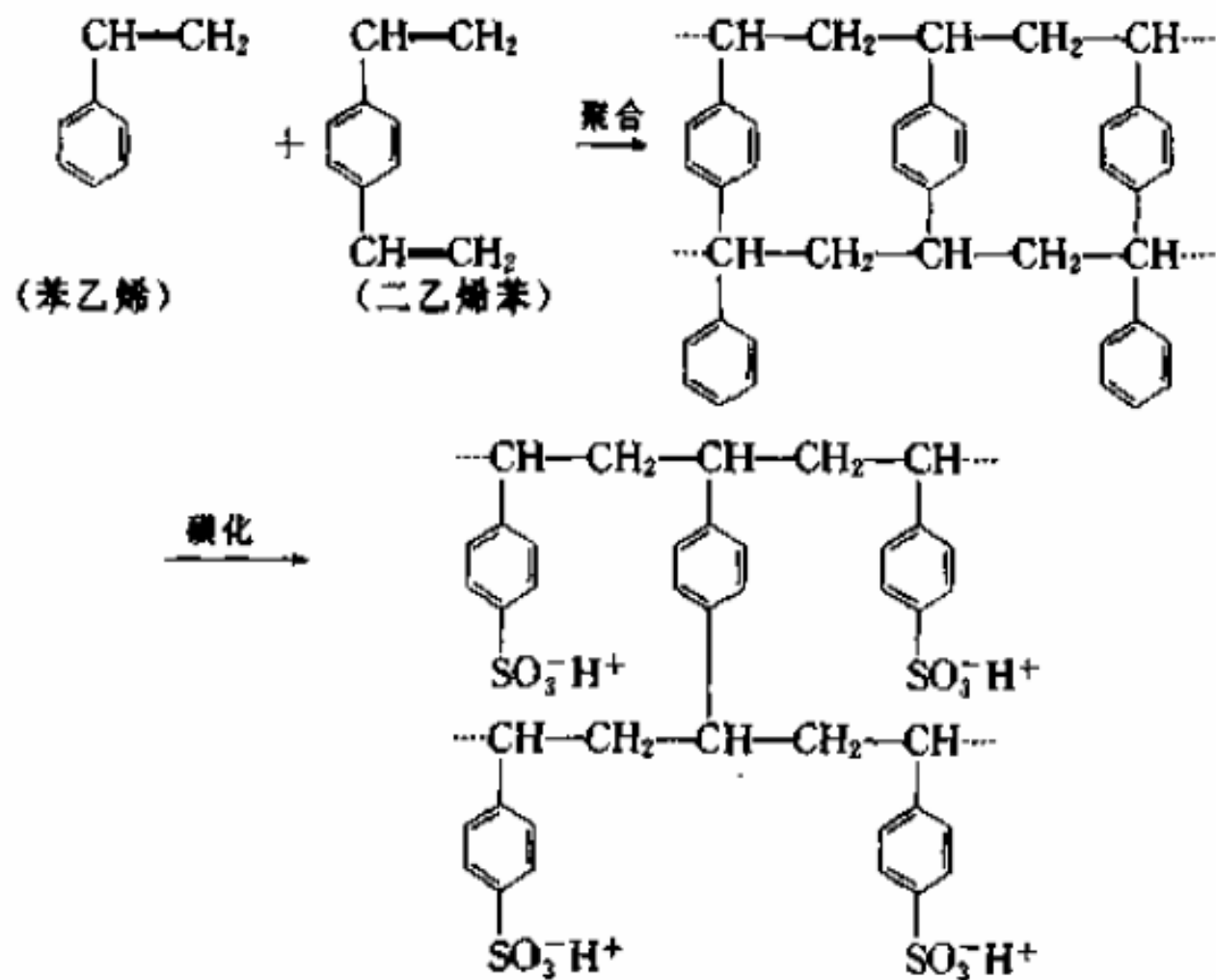
## 5.2.2.1 强酸性阳离子树脂

这类树脂含有大量的**强酸性基团**，容易在溶液中离解出 $\text{H}^+$ ，故呈强酸性。

树脂离解后，本体所含的负电基团，如 $\text{SO}_3^-$ ，能吸附结合溶液中的其他阳离子。这两个反应使树脂中的 $\text{H}^+$ 与溶液中的**阳离子**互相交换。

强酸性树脂的**离解能力很强**，在**酸性或碱性**溶液中均能离解和产生离子交换作用。





聚苯乙烯型离子交换树脂的形成

## 5.2.2.2 弱酸性阳离子树脂

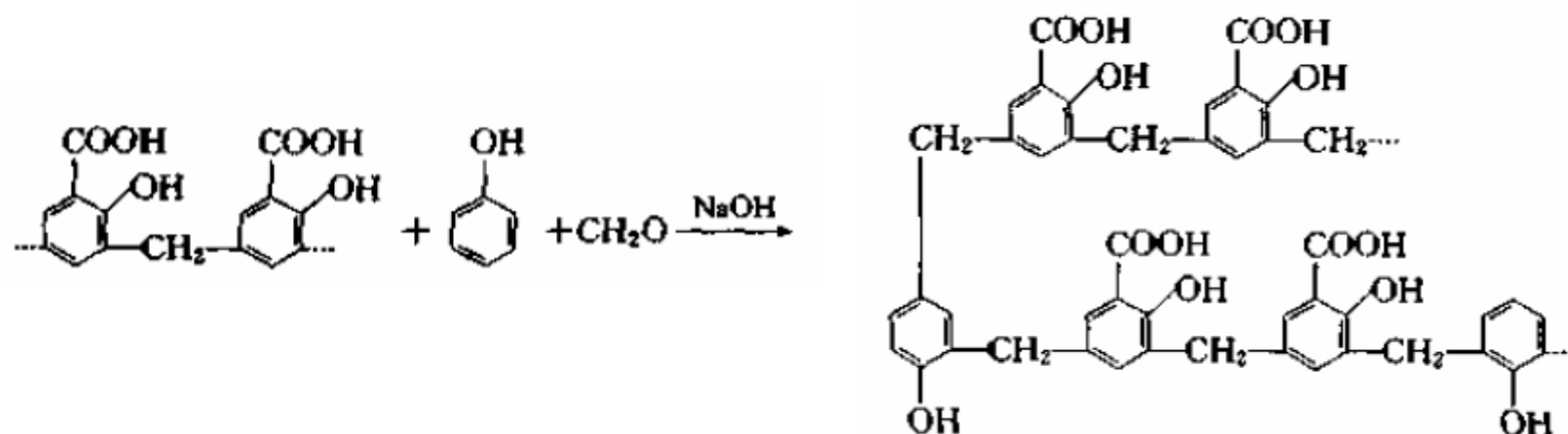
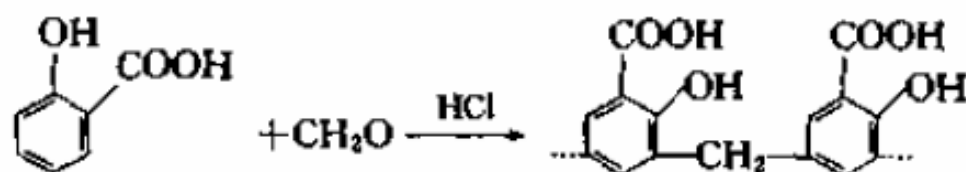
这类树脂含弱酸性基团，能在水中离解出 $\text{H}^+$ 而呈酸性。树脂离解后余下的负电基团，能与溶液中的其他阳离子吸附结合，从而产生阳离子交换作用。

这种树脂的酸性即离解性较弱，在低pH下难以离解和进行离子交换，只能在碱性、中性或微酸性溶液中(如pH5 ~ 14)起作用。





# 酚醛型离子交换树脂



### 5.2.2.3强碱性阴离子树脂

这类树脂含有**强碱性基团季胺基** ( $\text{N}^+\text{OH}^-$ ) , 能在水中离解出 $\text{OH}^-$  而呈强碱性。这种树脂的正电基团能与溶液中的阴离子吸附结合, 从而产生阴离子交换作用。

这种树脂的**离解性很强**, 在不同pH下**都能正常工作**。它用强碱(如 $\text{NaOH}$ )进行再生。



## 5.2.2.4 弱碱性阴离子树脂



这类树脂含有**弱碱性基团**:伯胺基 ( $-\text{NH}_2$ )、仲胺基 ( $-\text{NH}-$ ) 和叔胺基 ( $-\text{N}-$ )，它们在水中能离解出  $\text{OH}^-$  而呈弱碱性。这种树脂的正电基团能与溶液中的阴离子吸附结合，从而产生阴离子交换作用。

这种树脂在多数情况下是将溶液中的整个其他酸分子吸附。它只能在中性或酸性条件(如  $\text{pH} 1 \sim 9$ )下工作。



## 四种树脂性能的比较

性能	阳离子交换树脂		阴离子交换树脂	
	强酸性	弱酸性	强碱性	弱碱性
活性基团	磺酸	羧基、酚羟基	季胺	伯仲叔胺
pH影响	无	酸性中小	无	碱性中小
盐稳定性	稳定	洗涤时水解	稳定	洗涤时水解
再生*	3-4倍	1.5-2倍	3-5倍	1.5-2倍
交换速度	快	慢	快	慢

\*再生剂用量是指该树脂交换容量的倍数。



## 5.2.2.5 离子树脂的转型

---

树脂可转变为其他离子型式

例如常将强酸性阳离子树脂与NaCl作用，转变为钠型树脂再使用。工作时钠型树脂放出 $\text{Na}^+$ ，与溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等阳离子交换吸附，除去这些离子。反应时没有放出 $\text{H}^+$ ，可避免溶液pH下降和由此产生的副作用(如设备腐蚀等)。



### 5.2.2.6 特殊作用的离子交换剂

- **螯合树脂**：含有**特殊的活性基团**，可以有选择性地与某些金属离子进行交换。如：国产 #401 型是属于氨基羧基  $[-N(CH_2COOH)_2]$
- **大孔树脂**：比一般的树脂有更多、**更大的孔道**，**比表面积大**，离子容易迁移扩散，富集速度快，耐氧化、耐磨、耐冷热变化等，具有较高的稳定性。



### 5.2.2.6 特殊作用的离子交换剂

---

- **萃淋树脂**——一种含有液态萃取剂的树脂，如TBP（磷酸三丁酯）萃淋树脂，可用于处理工业废水中的六价铬离子等。
- 氧化还原树脂，纤维交换剂等。

## 5.2.3 按基体的种类分类

离子交换树脂还可以根据其基体的种类分为**苯乙烯系树脂**和**丙烯酸系树脂**。

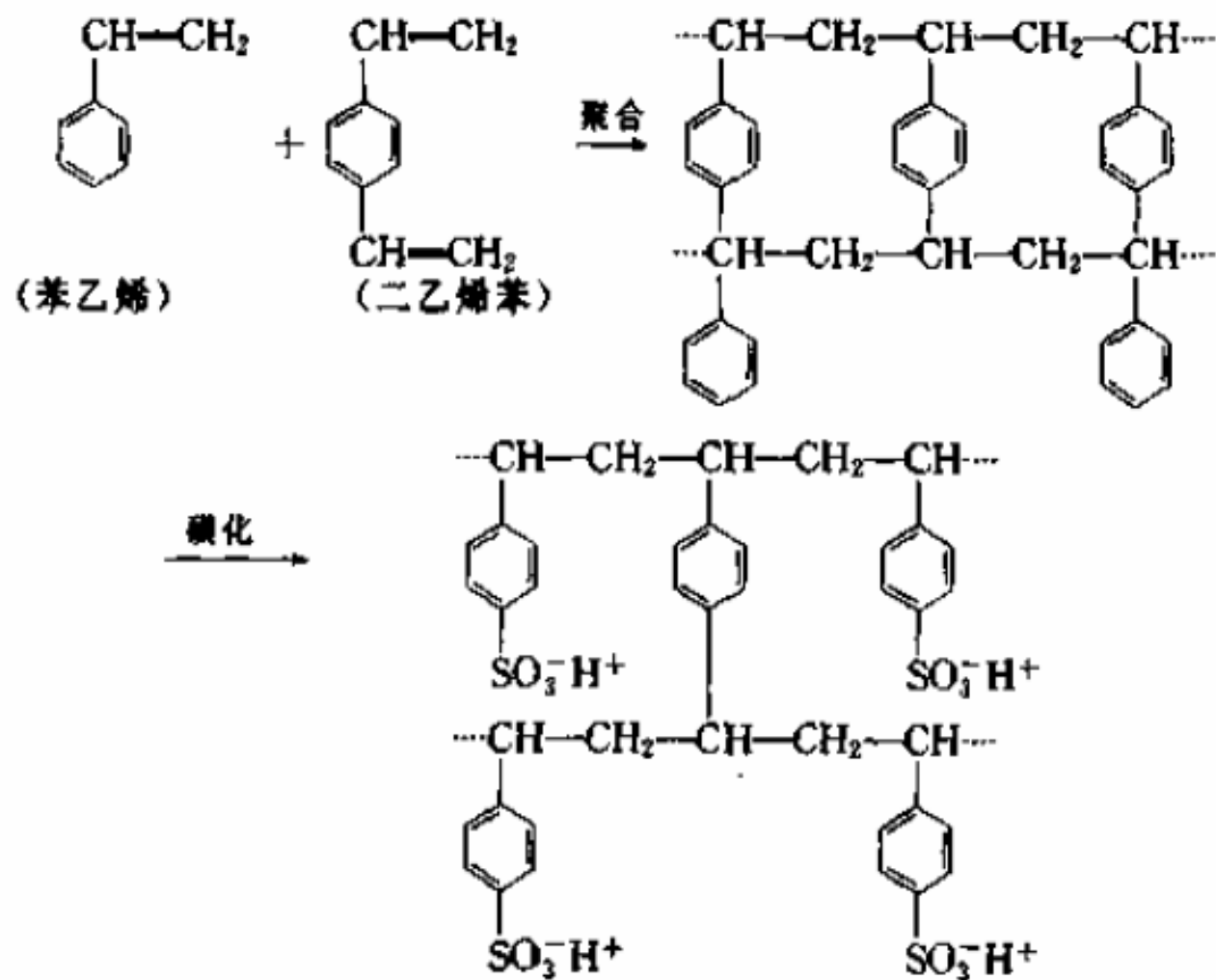


苯乙烯系树脂



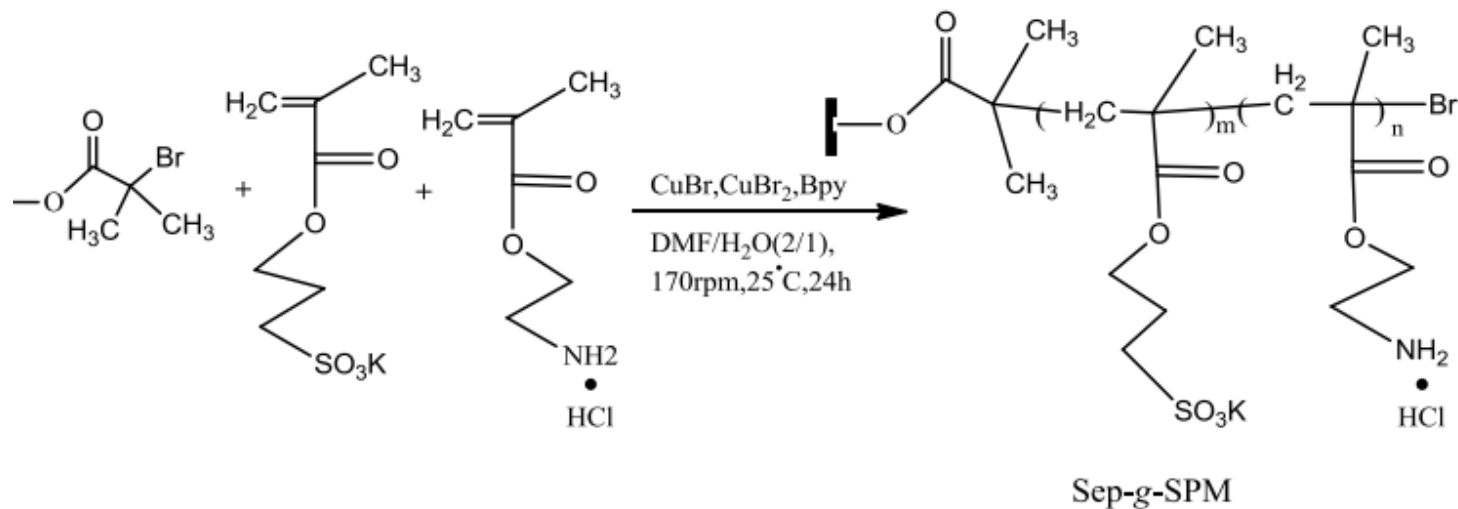
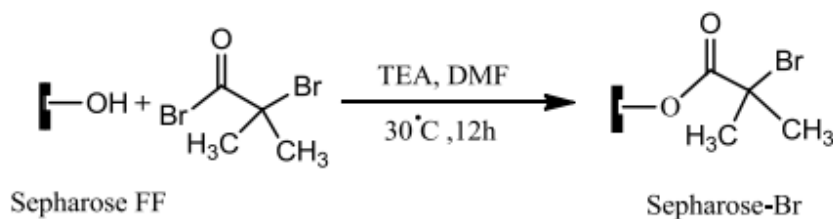
丙烯酸系树脂



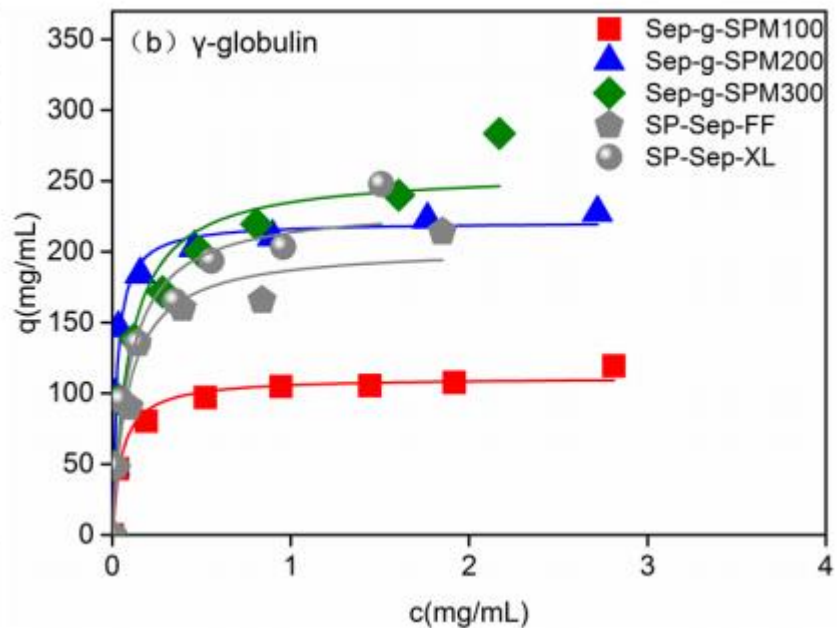
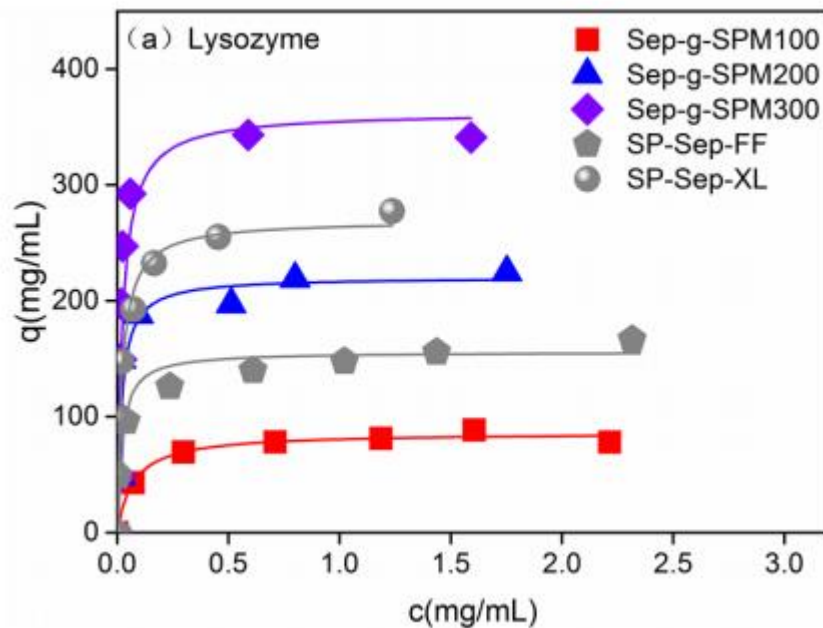


聚苯乙烯型离子交换树脂的形成

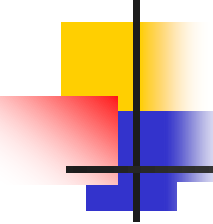
# 接枝方法对聚合物接枝离子交换剂合成及其吸附行为影响



制备 Sep-g-SPM 离子交换剂的合成工艺

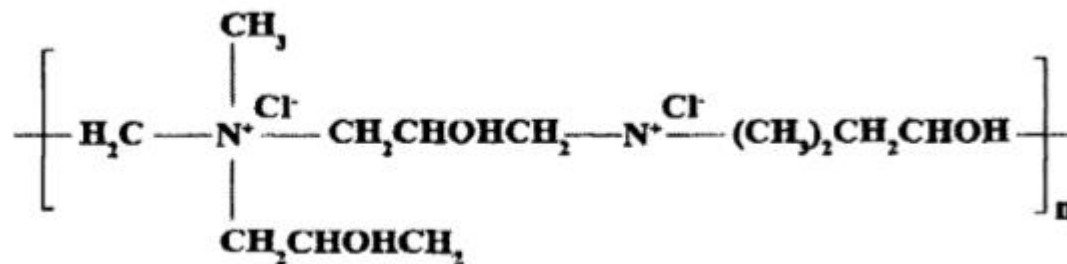


溶菌酶 (a) 和  $\gamma$  球蛋白 (b) 在 SP Sepharose FF、SP Sepharose XL 和 Sep-g-SPM 介质上的吸附等温线

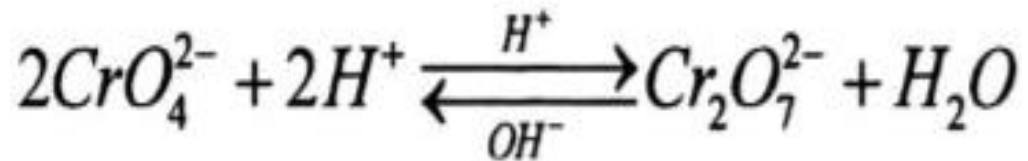
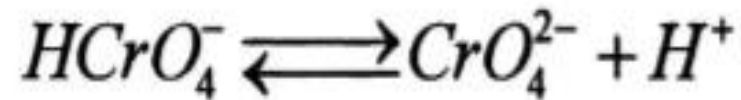
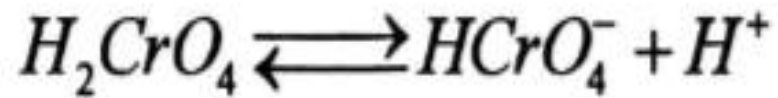
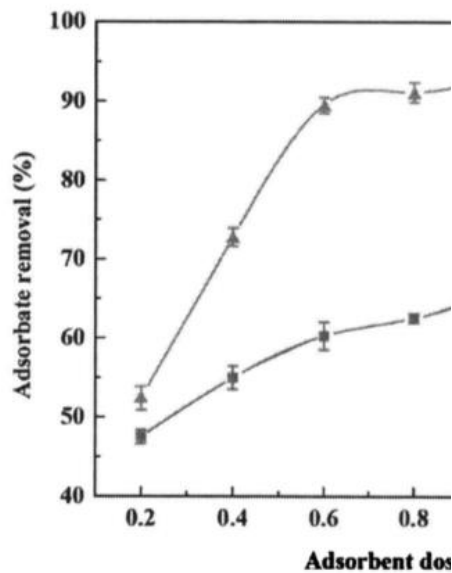


## 聚环氧氯丙烷二甲胺改性离子交换树脂D301 及其对Cr(VI)的去除性能研究

---



采用聚环氧氯丙烷二甲胺对大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂D301进行改性研究



吸附剂投加量对Cr (VI)去除率的影响

溶液pH值对Cr(VI)吸附量的影响



## 5.3 离子交换剂的性能和作用

**5.3.1 交联度**

**5.3.2 溶胀度**

**5.3.3 离子交换容量**

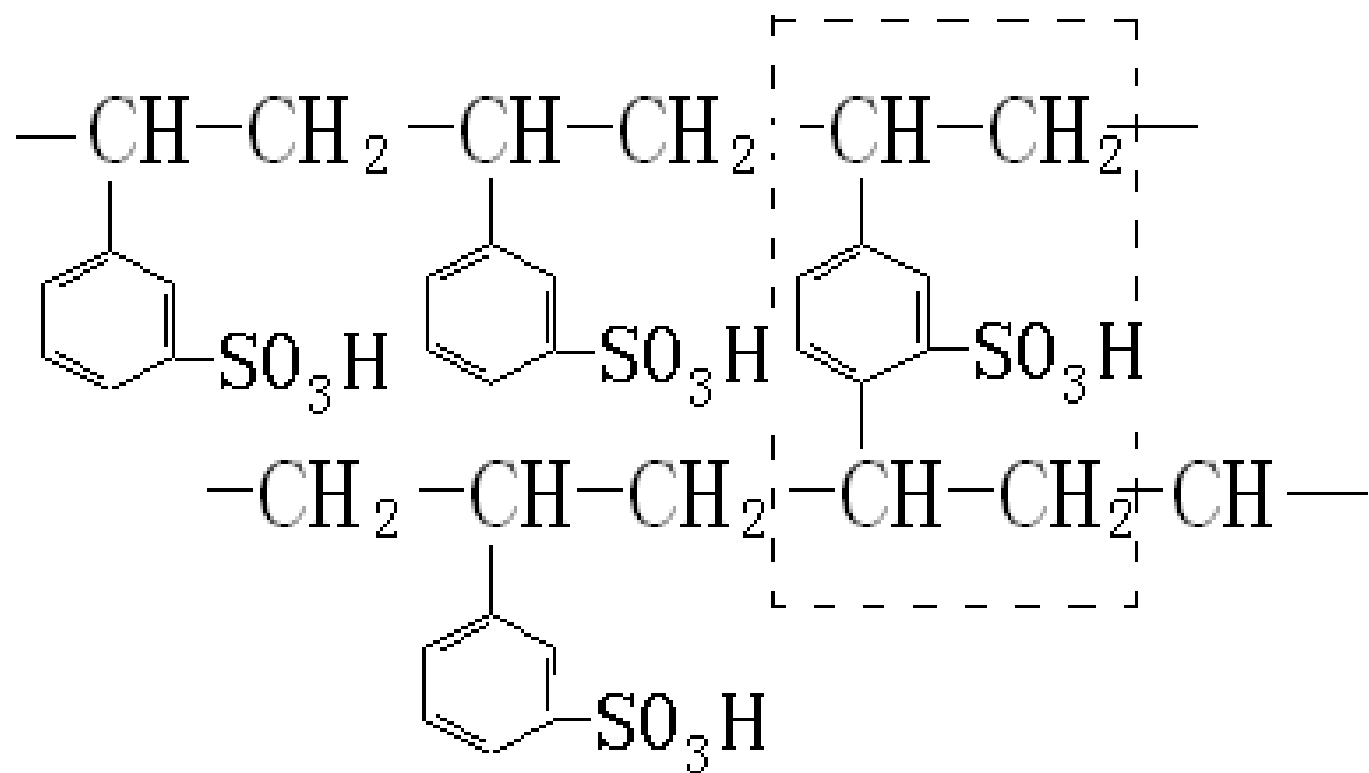
**5.3.4 离子交换作用**



### 5.3.1 交联度

---

离子交换剂的基质都是通过交联剂交联而制成多孔网状结构的基质，然后再引入亲水性官能团，在离子交换剂中含有**交联剂的质量百分数称为交联度。**







## 5.3.2 溶胀度

---

- 离子交换剂中亲水性官能团的引入使其具有亲水性，当离子交换剂与水溶液接触时，水分子能扩散渗入基质内部的多孔结构中，使离子交换剂吸水并溶胀。
- 影响因素：基质亲水性、外界溶液中离子浓度和pH值、交联度



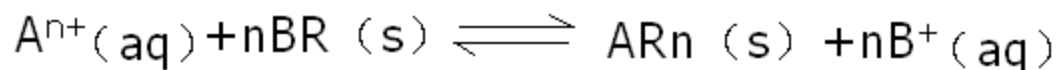
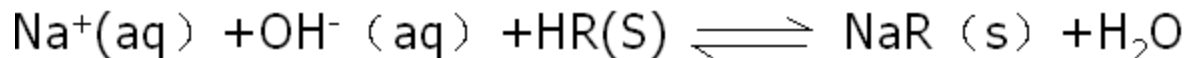
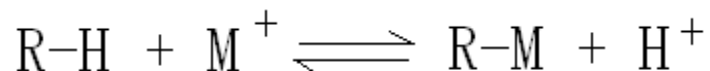
### 5.3.3 离子交换容量

---

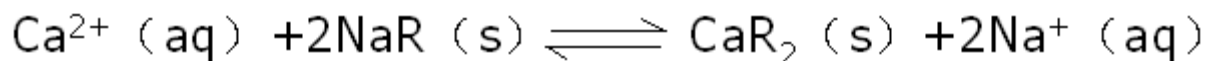
- 离子交换容量通常以每克干树脂或每毫升湿树脂上可交换的物质的量表示，单位为mmol/g干树脂，mmol/mL湿树脂。
- 总交换容量和有效交换容量



## 5.3.4 离子交换剂作用



### ■ 软化水的离子交换



- 离子交换是可逆的，不会造成固体离子交换剂结构上变化-----再生

## 练习题

某强酸性阳离子交换剂的交换容量为 $4.70\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  
计算 $3.50\text{g}$ 干树脂可吸附多少毫克 $\text{Ca}^{2+}$ ,多少毫克 $\text{Na}^{+}$ ?  
已知 $A_{\text{rCa}} = 40.08$ ,  $A_{\text{rNa}} = 23.00$ 。

解： $\text{Ca}^{2+}$ 带两个正电荷，因此与阳离子交换剂发生离子交换时， $1\text{mol}$ 交换下来 $2\text{molH}^{+}$ ；而 $\text{Na}^{+}$ 带一个正电荷，因此与阳离子交换剂发生的是等物质的量的交换。

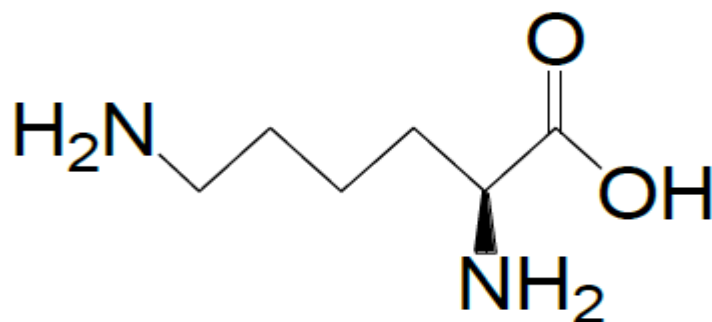
吸附钙的质量

$$m_{\text{Ca}} = 1/2 \times 4.70 \times 3.50 \times 40.08 = 329.7(\text{mg})$$

吸附钠的质量

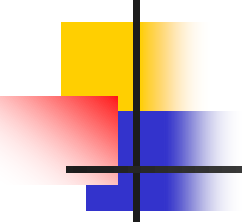
$$m_{\text{Na}} = 4.70 \times 3.50 \times 23.00 = 378.4(\text{mg})$$

# 赖氨酸的分离纯化



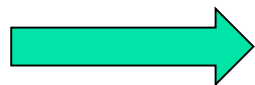
赖氨酸为碱性必需氨基酸，能促进人体发育、增强免疫功能，是人体必需氨基酸之一。赖氨酸有助于人体提高对谷类蛋白质的吸收。

人体或动物体内不能自行合成赖氨酸。



发酵法生  
产赖氨酸

分离

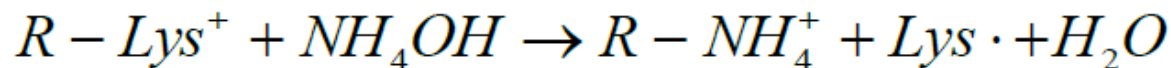
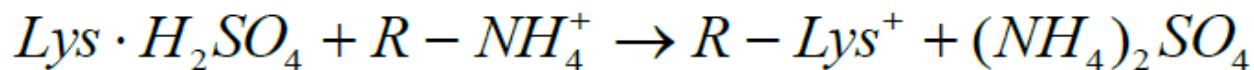
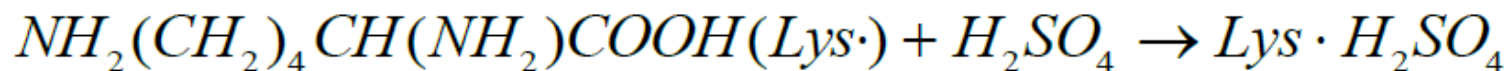


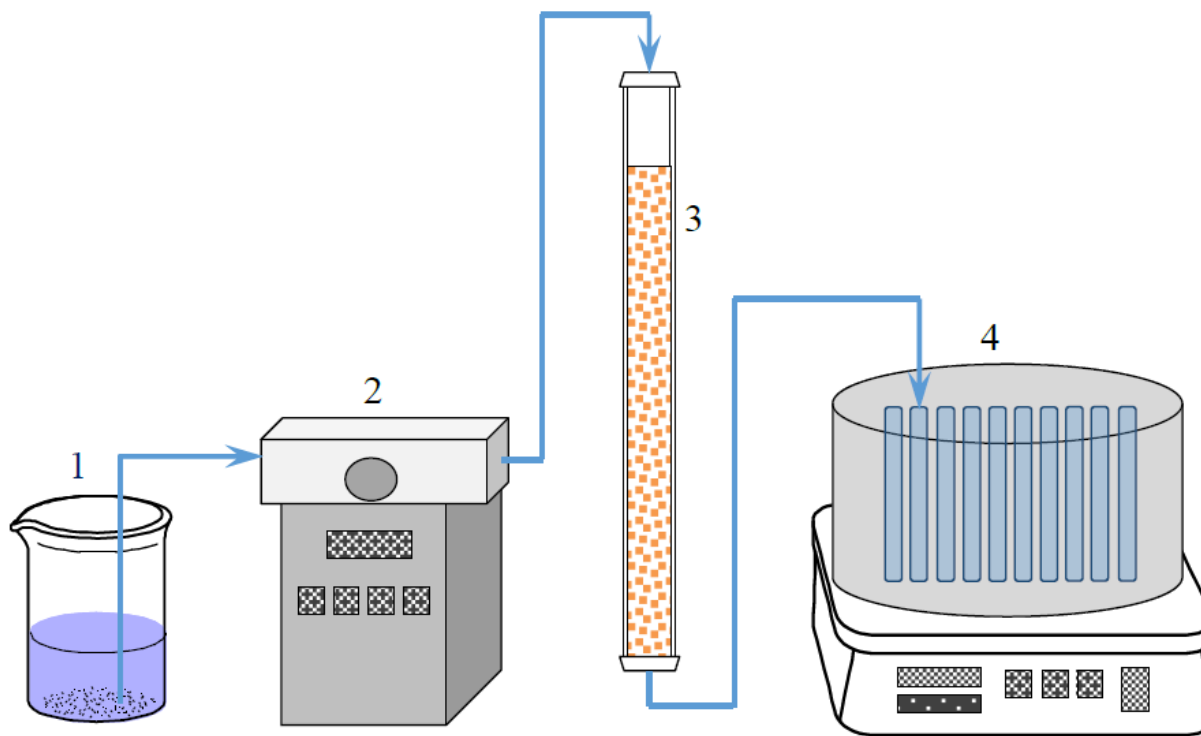
沉淀法

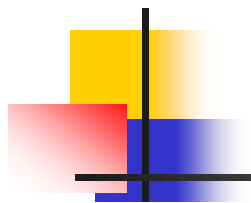
膜分离法

萃取法

离子交换法



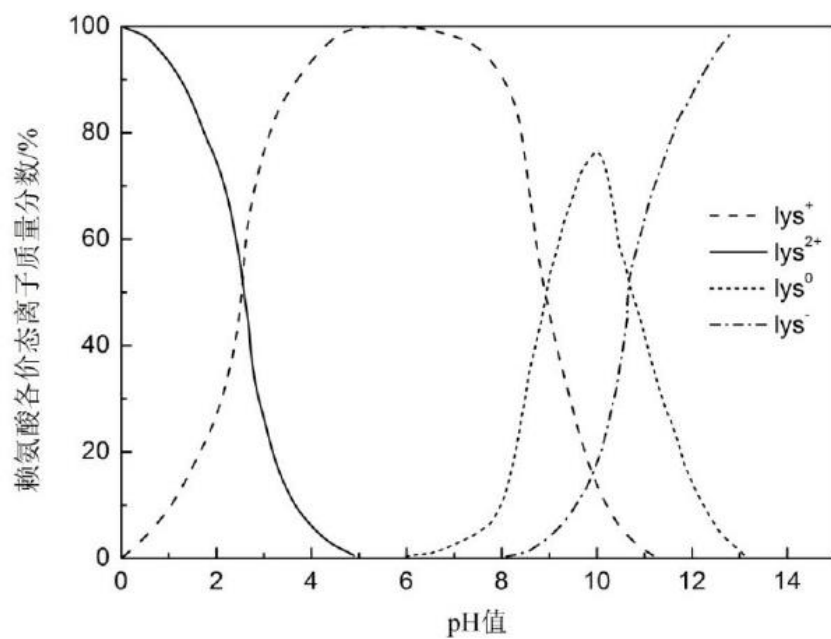
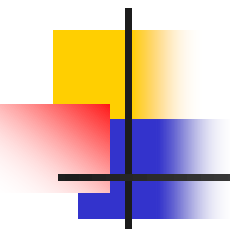




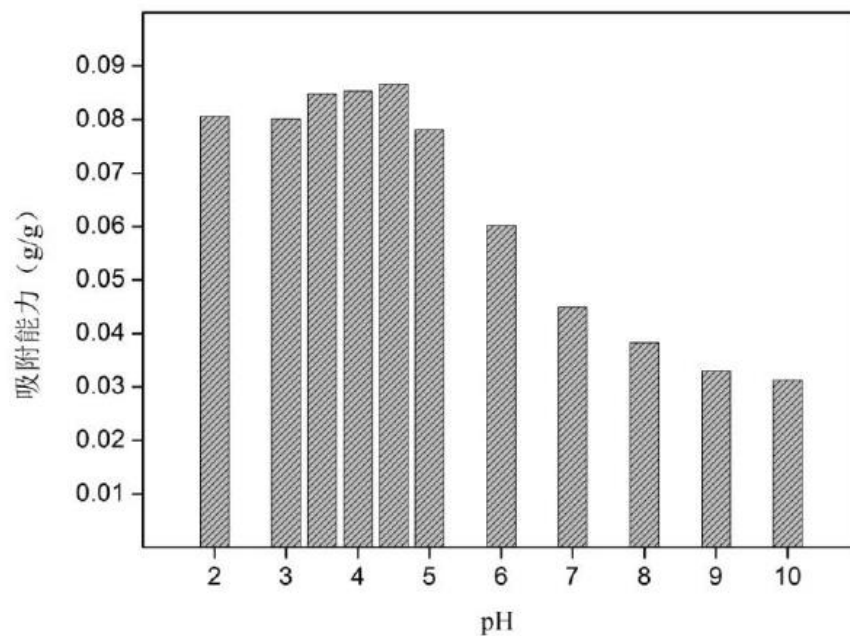
树脂型号	树脂来源（公司）	产品名称	$A_{LA}$ (g/g)	$D_{LA}$ (%)
001×7	天津波鸿树脂科技有限公司	强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	0.0751	96.33
001×14.5	天津波鸿树脂科技有限公司	强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	0.0744	91.71
D101	天津波鸿树脂科技有限公司	强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	0.0306	54.05
D061	天津波鸿树脂科技有限公司	强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	0.0285	74.21
D072	天津波鸿树脂科技有限公司	强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	0.0571	98.33
C106	杭州争光树脂有限公司	弱酸丙烯酸系阳离子交换树脂	0.0361	92.54
C108	杭州争光树脂有限公司	强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	0.0341	56.98

表中， $A_{LA}$  指树脂对赖氨酸的吸附量， $D_{LA}$  指树脂对赖氨酸的解吸率。





赖氨酸在不同 pH 下的电荷分布



pH 值对树脂 001×7 吸附能力的影响



## **5.4 离子交换的基本理论**

---

**5.4.1 离子交换的热力学过程**

**5.4.2 离子交换动力学过程**

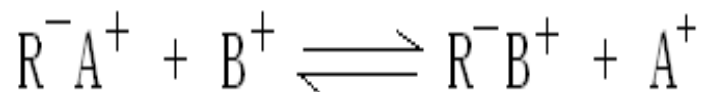
**5.4.3 离子交换层析理论**

**5.4.4 离子交换分离方式**



## 5.4.1 离子交换的热力学过程

- 平衡常数 $K$ （选择系数）



$$K = \frac{[B^+]_r [A^+]}{[A^+]_r [B^+]}$$

$[A^+]_r$  ,  $[B^+]_r$  分别表示离子交换剂中两种离子的浓度;

$[A^+]$  ,  $[B^+]$  分别表示溶液中两种离子的浓度。

一定条件下,  $K$ 值的大小表示离子交换剂对 $B$ 离子的交换能力的强弱, 既树脂对离子亲和力的大小。



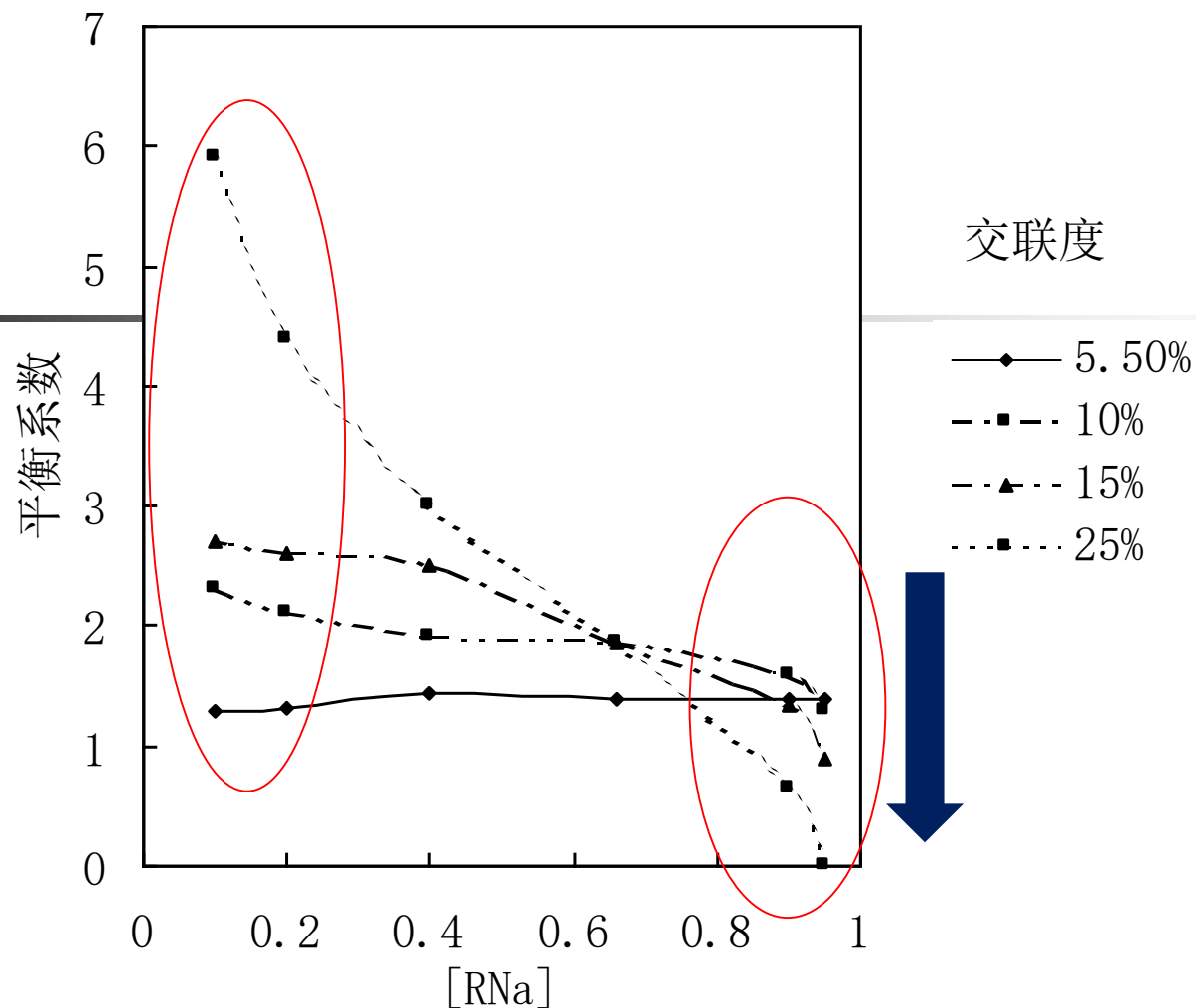
## 5.4.1 离子交换的热力学过程

---

分配系数  $D$

某离子 $B^{n+}$ 和离子交换剂进行交换反应达到平衡后， $B^{n+}$ 离子在离子交换剂相浓度和液相中浓度之比值称为该离子的分配系数

$$D = \frac{[B^{n+}]_r}{[B^{n+}]}$$



各种不同离子对于同一种离子交换树脂选择系数或平衡系数大小不同，也就是说与树脂间亲和力不同，因此离子交换具有一定选择性，这是离子交换分离法的基础



## 5.4.1 离子交换的热力学过程

---

分离因子  $\alpha$

两种离子的分配系数之比

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1}$$

## 练习题

2.0 g  $\text{H}^+$ 式离子交换剂，与100 mL  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 并含有 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 的溶液一起震荡，计算交换达到平衡时，钙残留于溶液中的百分率。已知交换平衡常数 $K_c = 3.2$ 。交换剂上浓度用 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 表示，溶液浓度用 $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 表示，交换剂交换容量为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解： $\text{Ca}^{2+}$ 带两个正电荷，因此与阳离子交换剂发生离子交换时，1 mol 交换下来2 mol  $\text{H}^+$ ，假定大部分 $\text{Ca}^{2+}$ 都进入离子交换剂，设 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{H}^+$ 在交换剂和溶液中的浓度分别为 $[\text{Ca}^{2+}]_r$ ,  $[\text{H}^+]_r$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{H}^+]$ 。

交换剂中 $[\text{H}]_r$ 为

$$[\text{H}^+]_r = (5.0 \times 2.0 - 0.0010 \times 100 \times 2) / 2.0 = 4.9 (\text{mmol} / \text{g})$$

溶液中的 $\text{H}^+$ 浓度为

$$[\text{H}^+] = 0.10 + 2 \times 0.0010 = 0.102 (\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1})$$

已知交换平衡常数 $K_c = 3.2$ ，即

$$K_c = [\text{Ca}^{2+}]_r [\text{H}^+]^2 / [\text{Ca}^{2+}] [\text{H}]_r^2 = 3.2$$

$\text{Ca}^{2+}$ 在交换剂相和溶液相间的分配系数 $D$ 为

$$D = [\text{Ca}^{2+}]_r / [\text{Ca}^{2+}] = K_c [\text{H}]_r^2 / [\text{H}^+]^2 = 3.2 \times (4.9)^2 / (0.102)^2 = 7.4 \times 10^3$$

溶液体积为100mL，交换剂质量为2.0g，因此残留于溶液中Ca的百分率为

$$\text{溶液中钙} / \text{交换剂上钙} = 1 \times 100 / (7.4 \times 10^3 \times 2.0) = 1/148$$

$$\text{钙残留在溶液中百分率} = 1 / (148 + 1) \times 100\% = 0.67\%$$

# 离子交换选择性

## 离子半径

- 碱金属离子 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ )
- 强阳离子交换树脂  $-\text{SO}_3^-$  --- 弱静电场引力  
 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
- 弱阳离子交换树脂  $-\text{COO}^-$  --- 强静电场引力  
 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$



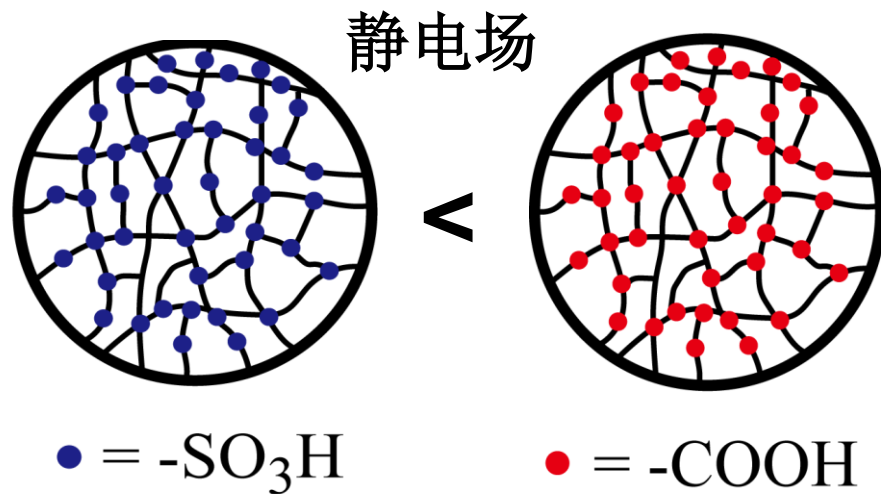
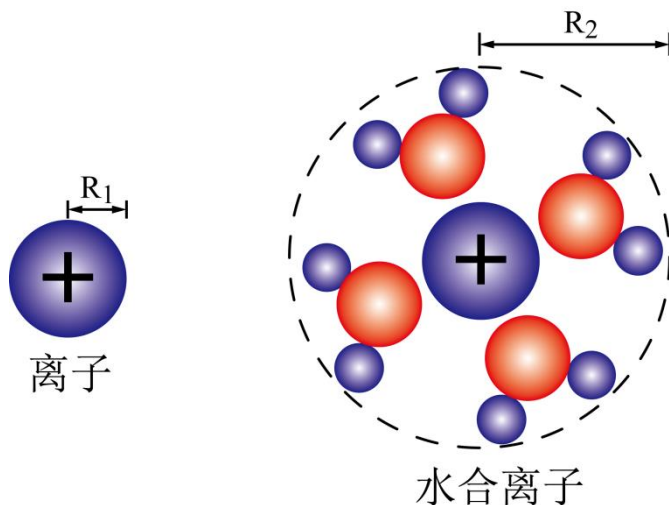
# 离子半径

- 离子裸半径  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$

$\text{Li}^+$  静电场引力最强

- 水合离子半径  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

水合 $\text{Cs}^+$  静电场引力最强





# 交换的选择性

---

## ■ 离子半径

**弱酸性**阳离子交换剂中交换基团上的**静电场引力强**，它将和水分子竞争阳离子，结果它从水合离子中夺取阳离子并与之结合，离子裸半径最小的离子结合能最大，离子交换亲和力最大

**强酸性**阳离子交换剂中交换基团上的**静电场引力较弱**，水合离子最小的离子结合能最大，离子交换亲和力最大。



# 离子交换选择性

---

## 离子化合价

- 离子交换剂与各种水合离子的结合力是与离子的电荷量成正比
- 离子所带电荷增加，亲和力强，离子交换剂的选择性高。



## 交换的选择性

---

### ■ 离子交换剂的交联度

当交联度增加时，离子交换剂的膨胀度降低，水的含量也降低。结果，离子交换剂相的浓度增加。

对于无机离子交换，当交联度增加时，使平衡常数 $k$ 增大，选择性提高。

对于有机离子交换，对交联度较低的离子交换剂具有正常的亲和力顺序，但是，对交联度高的交换剂，由于空间位阻作用，这种顺序就反转过来。

# 离子交换选择性

## 离子交换剂与样品的分子间力

- 离子与离子交换剂的活性基团形成分子间力的能力越强，亲和力越强，选择性高；
- 有机碱 $pK_b$ 愈大，对阳离子交换剂亲和力愈大；
- 有机酸 $pK_a$ 愈大，对阴离子交换剂亲和力愈大；
- 有机酸、碱分子存在愈多，交换亲和力就愈大。



## 交换的选择性

---

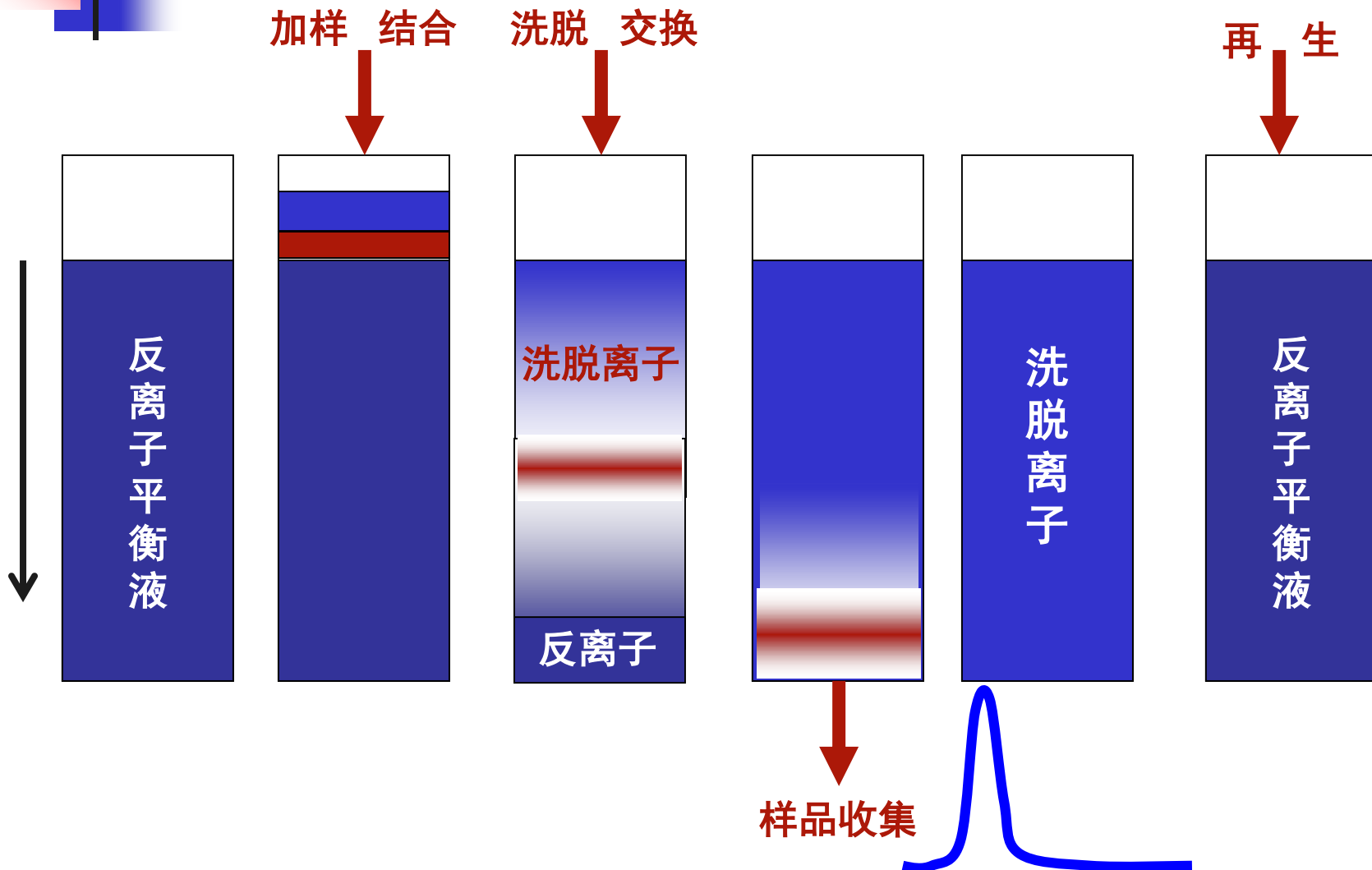
- 溶液中有有机溶剂

离子交换树脂在水和非水体系中的行为是不同的。有机溶剂的存在会使树脂收缩、结构变紧密、降低吸附有机离子的能力而相对提高吸附无机离子的能力。

- 有机溶剂使离子溶剂化程度降低、易水化的无机离子降低程度大于有机离子；
- 有机溶剂会降低物质的电离度，对有机物的影响更明显。

洗脱液中加适当有机溶剂洗脱难洗脱的有机物质。

## 5.4.2 离子交换动力学过程



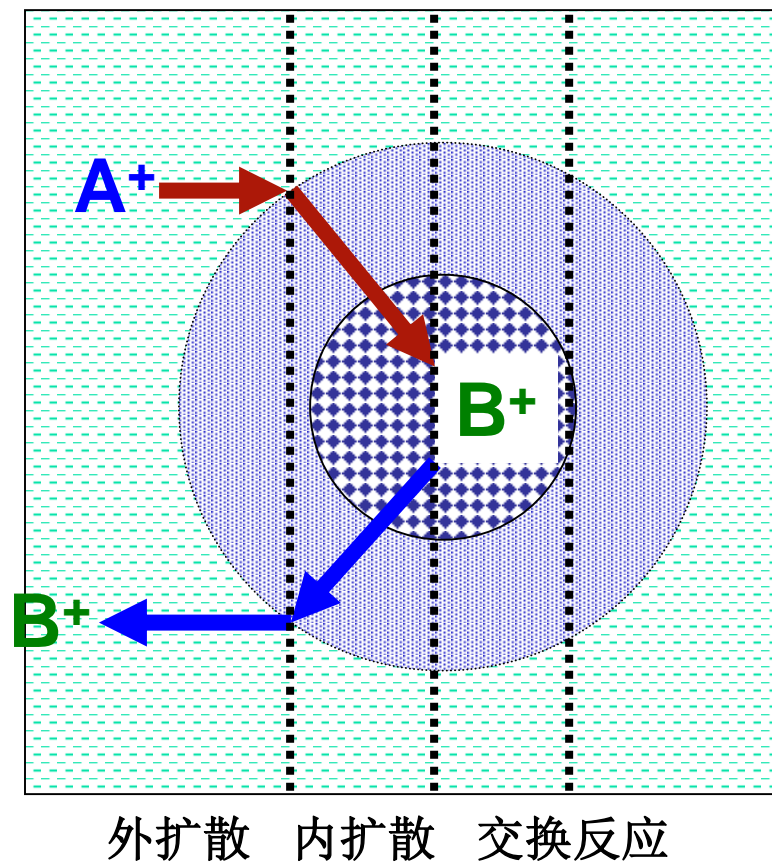
# 离子交换速度



## (1) 交换机制

交换过程应包括下列五个步骤：

- ①  $A^{+}$  离子自溶液中扩散到树脂表面；
- ②  $A^{+}$  离子从树脂表面再扩散到树脂内部的活性中心；
- ③  $A^{+}$  离子与  $RB$  在活性中心上发生复分解反应；
- ④ 解吸离子  $B^{+}$  自树脂内部的活性中心扩散到树脂表面；
- ⑤  $B^{+}$  离子再从树脂表面扩散到溶液中。







## (2)影响离子交换速度的因素

---

- 离子交换剂的粒度

交换剂颗粒愈小，膜扩散和颗粒扩散就愈快



### (3)影响离子交换速度的因素

---

- **离子交换剂的交联度**

低交联度的离子交换剂在水中易于溶胀，交换剂内部通路大，内扩散系数较大，可提高交换速率。



### (3)影响离子交换速度的因素

---

#### ■ 离子的种类

高价离子由于所受到的交换剂网状结构中固定离子静电引力较大，行动受到阻碍，内扩散变慢；  
水合程度高的离子或体积较大的离子，内扩散速率慢；

在低浓度溶液中，外扩散是起决定作用的因素，离子水合程度增加，离子价数增加都使外扩散系数变小，交换过程变慢，其影响不如内扩散明显。



### (3)影响离子交换速度的因素

---

- 外界条件

在一定溶液浓度下，交换速率由外部扩散控制，**加大溶液浓度**，交换速率逐渐转向**内部扩散控制**，与外部溶液浓度无关。

**升高温度**可使内外扩散系数迅速增大，从而使交换过程**变快**。

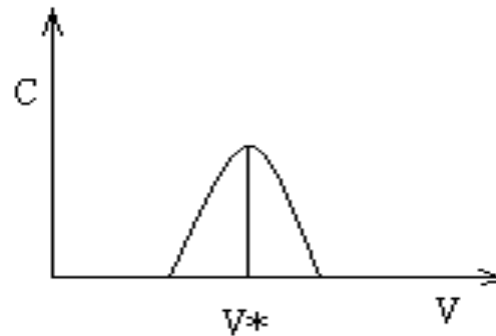
**搅拌**可使树脂颗粒表面的静止液膜层变薄，使外扩散**变快**。

### 5.4.3 离子交换层析理论

- 少量样品在交换柱中被洗脱液洗脱，不同组分经过无数次交换、洗脱、再交换、再洗脱的分配过程而分离。

- 塔板理论

$$V^* = V + DV$$



$V^*$ :洗脱曲线最高峰时的洗脱体积;

$D$ :分配比;

$V$ :交换柱中离子交换剂颗粒间的空隙体积。



## 速率理论

---

- 交换剂颗粒大小  $H_{\text{粒径}} = 2\lambda dp$  ( $\lambda$ : 装填因子,  $dp$ : 粒径);
- 溶质在交换剂颗粒内的粒扩散

$$H_{\text{粒扩散}} = 0.142 dp^2 \mu D / (D+i)^2 D_m$$

$i$  空隙体积分数;  $\mu$  洗脱液流速;

$D_m$ : 溶质在交换剂颗粒内的扩散系数;

---



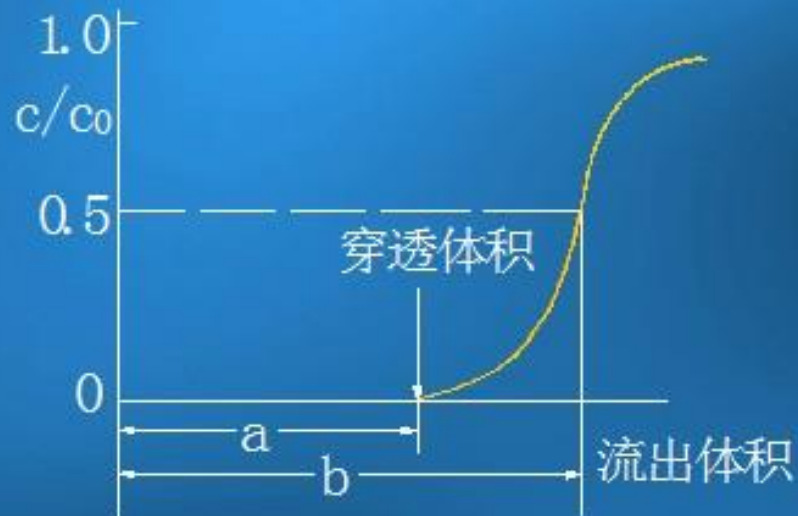
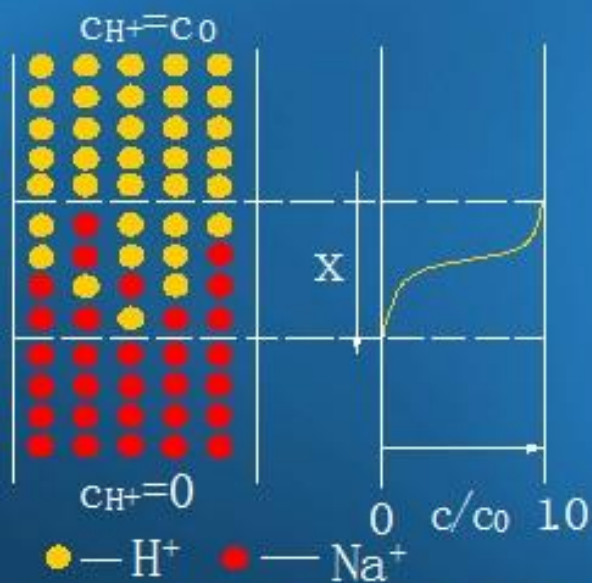
## 速率理论

---

- 溶质的膜扩散  $H_{\text{膜扩散}} = 0.266dp^2\mu \frac{D^2}{(D+i)^2D_m(1+70dp\mu)}$   
 $D$ : 溶质在流动相中的扩散系数;
- 流动相内溶质沿柱方向的分子扩散  $H_{\text{流纵}} = Di\sqrt{2}/\mu$ ;
- 交换剂相内, 溶质沿柱方向的分子扩散  
 $H_{\text{固纵}} = 2rs.D_m.D/\mu.I(rs\text{:阻滯因子})$

## 5.4.4 离子交换分离方式

- 静态法
- 动态法（柱滤法）







## 5.5 离子交换实验技术

---

**5.5.1 离子交换剂的选择**

**5.5.2 仪器装置**

**5.5.3 洗脱展开技术**

**5.4.4 离子交换分离方式**



# 离子交换剂的选择

---

## (1) 阴阳离子交换剂的选择

分析目的

例：去除阴离子——强碱性离子交换树脂

## (2) 不同离子型交换剂的选择

—H型/—OH型——高离子交换剂交换容量

—Na型/—Cl型——不改变溶液pH

# 离子交换剂的选择



---

## (3) 强弱离子交换剂的选择

强性离子交换剂适用的pH范围很广

弱性离子交换剂适用的pH范围较窄

## (4) 不同粒度离子交换剂粒选择

颗粒小——平衡快，始漏量大

细颗粒树脂——均匀性

## (5) 基质、交联度等

# 树脂预处理

- 研磨、过筛

筛取所需粒度，必要时可用浮选法

- 浸泡、净化

阳离子交换树脂  $\xrightarrow{\text{饱和食盐水}}$   $\xrightarrow{2\% \sim 4\% \text{ 的 NaOH}}$   $\xrightarrow{2\% \sim 4\% \text{ 的 HCl}}$

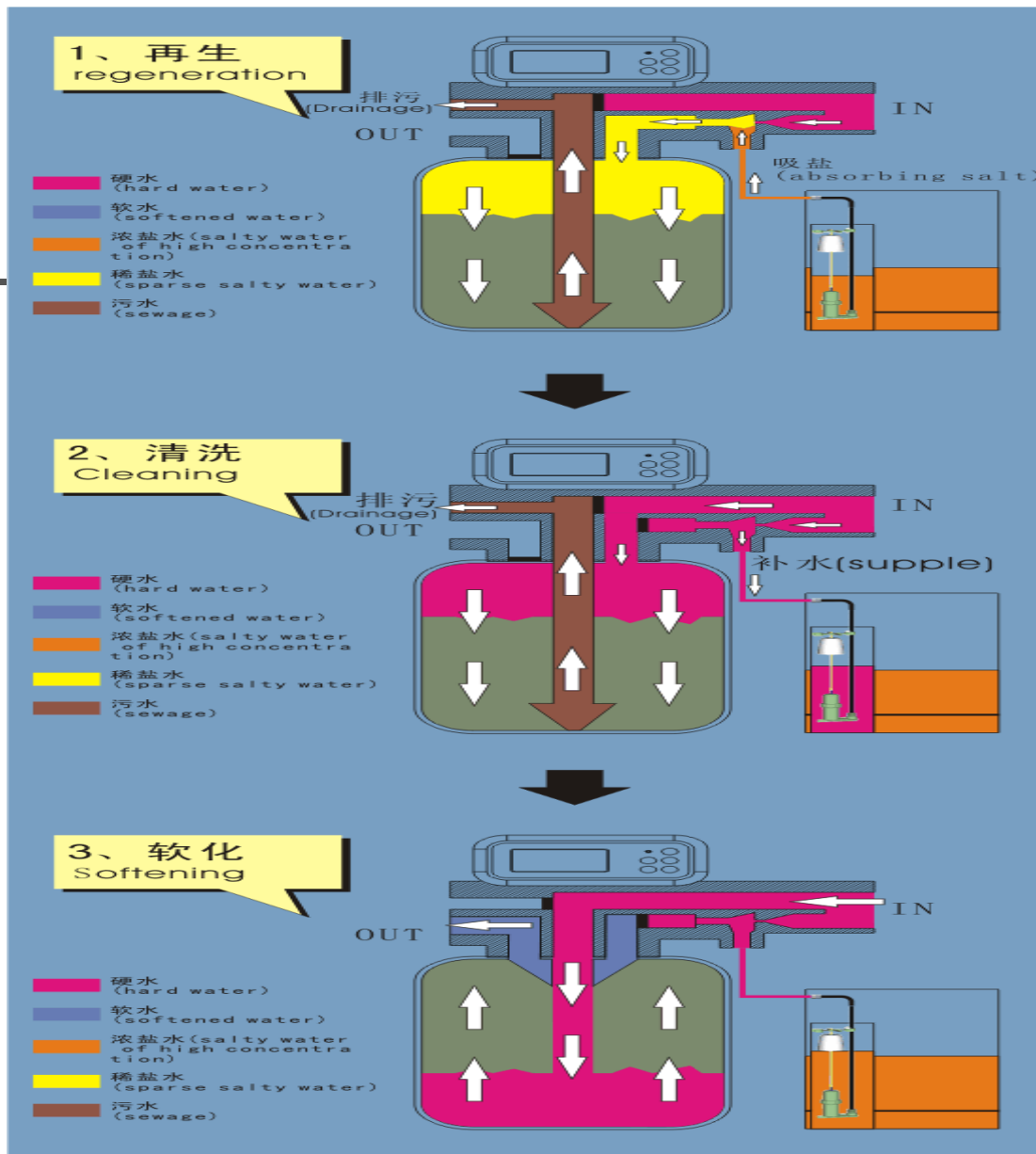
阴离子交换树脂  $\xrightarrow{\text{饱和食盐水}}$   $\xrightarrow{2\% \sim 4\% \text{ 的 HCl}}$   $\xrightarrow{2\% \sim 4\% \text{ 的 NaOH}}$

除去残留溶剂、低聚物和少量重金属等杂质

- **动态预处理**：装入交换器后，反洗

- **静态预处理**：效率较低

# 离子交换树脂的再生



再生剂的种类应根据树脂的离子类型来选用酸、碱或盐



# 离子交换树脂的再生

## 阳离子交换器再生

- 采用顺流和逆流方式均可，最好采用**逆流法**；
- 反洗：先打开进水和下进阀门，打开排气阀门，水自下而上通过树脂层，目的是松动树脂层，当出水澄清透明时停止；
- 配酸液（HCl）：用量为树脂体积的**5倍**，浓度为**4%-6%**；时间为**1小时**；
- 正洗：洗净再生物和残余酸液，排水pH =**6.5**左右时，正洗结束，再生完毕。

# 离子交换树脂的再生

## 阴离子交换器再生

- 采用顺流和逆流方式均可，最好采用逆流法；
- 反洗：用阳床的水；
- 配碱液（NaOH）：用量为树脂体积的5倍，浓度为4-6%，进碱时间为1.5小时；
- 正洗：洗净再生物和残余酸液，排水pH =7.5左右时，正洗结束，再生完毕。



# 离子交换树脂的再生

---

## 离子交换树脂再生的注意事项

- 进完酸或碱时一定要把酸碱经过的管道冲洗干净，以防存酸存碱，影响电导率；
- 冲洗干净再生泵，以备下次使用。



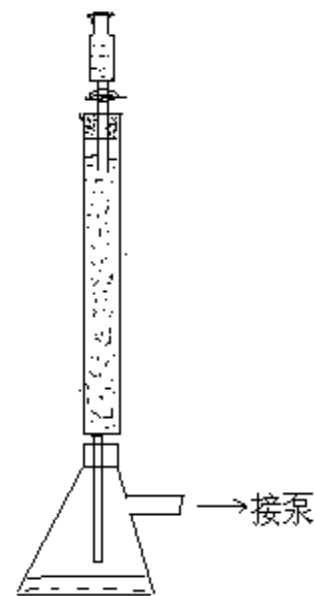
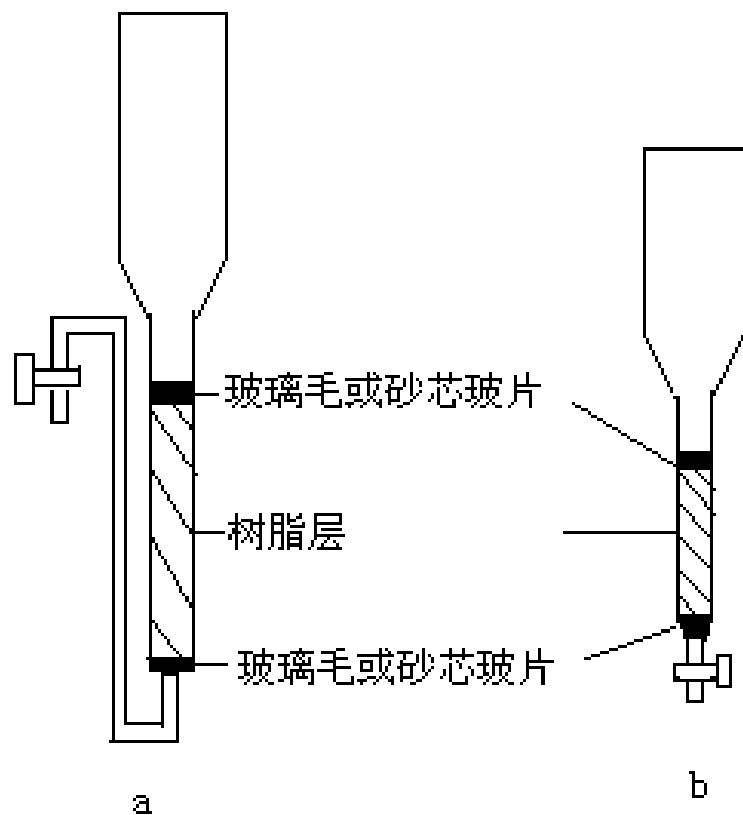
# 仪器装置

- 静态法
- 动态法（柱滤法）



# 仪器装置

- 不同类型的离子交换柱
- 在柱上加压或减压的不同类型的装置



# 交换过程

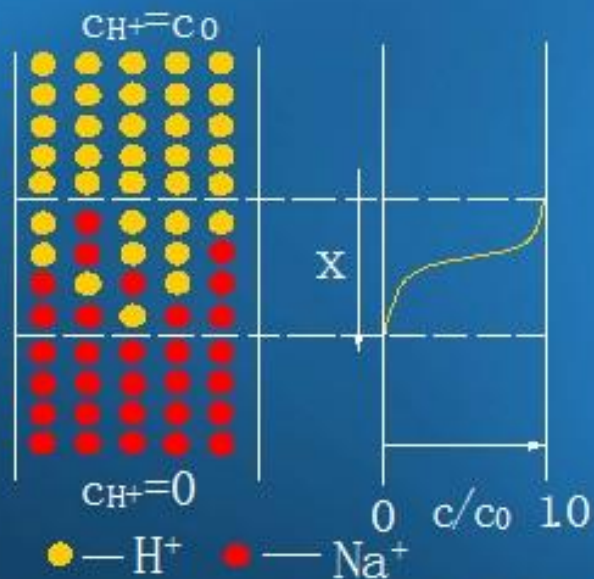


图5-1  $H^+$ 与 $Na^+$ 发生交换示意图

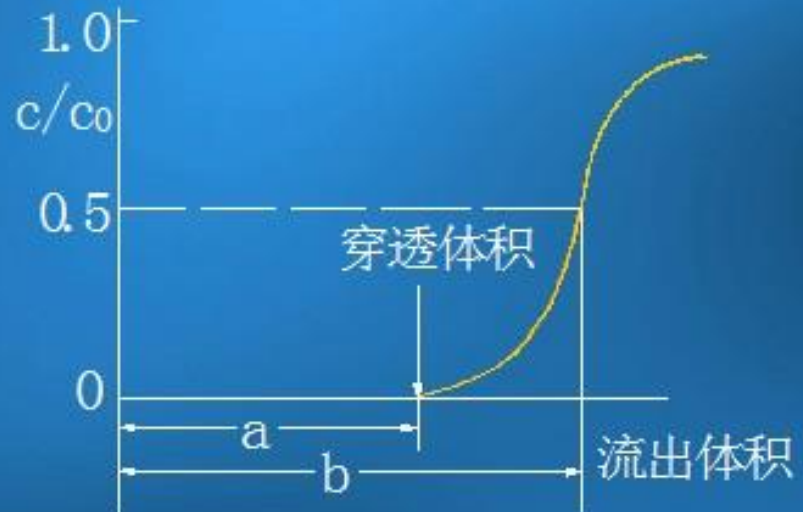


图5-2 离子交换柱的穿透曲线

当交界层底部到达交换层底部的这一点称为**始漏点**，此时的交换量为**始漏量**

# 交换条件的选择

## 影响始漏量的因素

### ■ 离子种类

离子交换亲和力大，交界层较薄，始漏量较大；

### ■ 树脂颗粒大小

交换剂颗粒较细，交换速度快，交换过程达到平衡较快，始漏量较大；

### ■ 流速

流速大，平衡难到达，交界层厚，始漏量小；

### ● 温度

温度较高，交换作用进行较快，始漏量较大；

### ● 交换柱形状

树脂量一定，交换柱直径小，交界层厚，但交界层中树脂量少，始漏量大；

### ● 溶液酸度

对于H<sup>+</sup>型离子交换树脂，溶液酸度越高，始漏量越小。

# 洗脱展开技术

## 影响洗脱因素

### ■ 颗粒大小

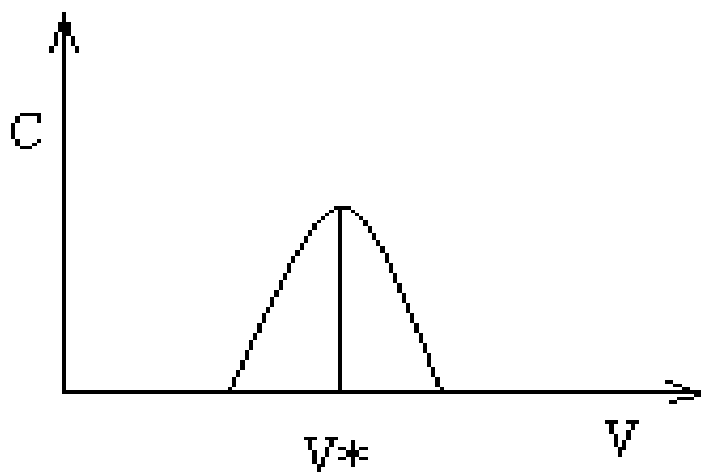
颗粒越粗，要获得同样洗脱效率，洗脱体积较大

### ■ 洗脱剂浓度

浓度太低，洗脱效率较差；

### ■ 流速

流速过大，来不及达到平衡，洗脱效率过低



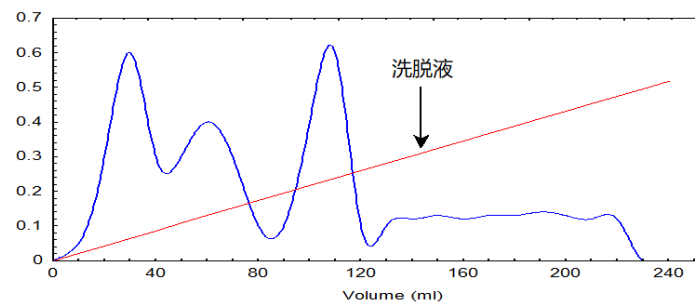
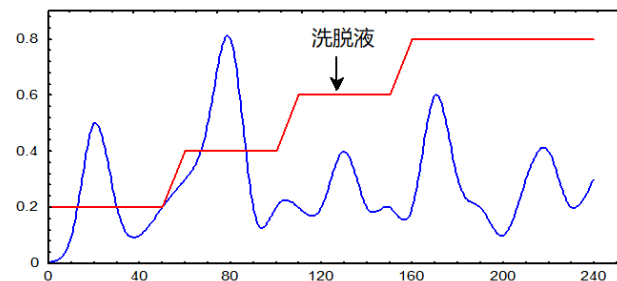
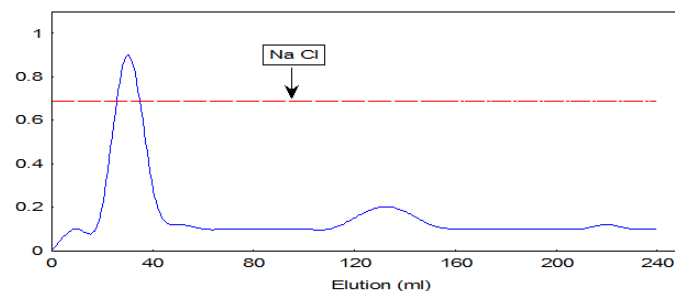
洗脱曲线

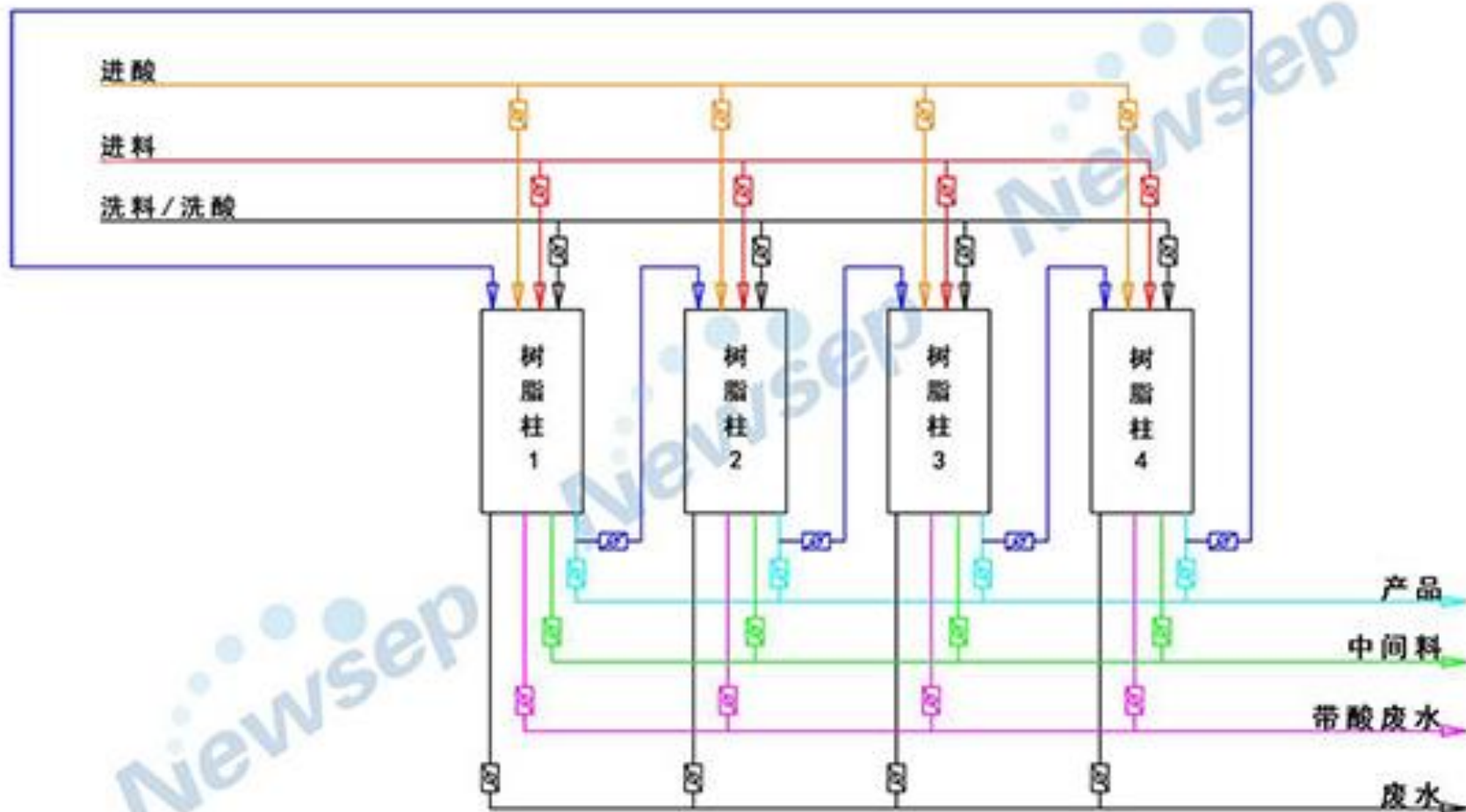
细颗粒，洗脱液浓度适当，流速不能太快

# 离子交换分离方式

## 洗脱方式

- 简单洗脱
- 分步洗脱
- 梯度洗脱





固定床工艺原理图

## 连续离子交换技术



## 5.6 应用

---

- 水的净化





# 1.无盐水制备

是利用 H 型阳树脂和 OH 型阴树脂的组合,除去水中绝大部分的离子得到合乎一定质量标准的无盐水(去离子水),其反应式为:

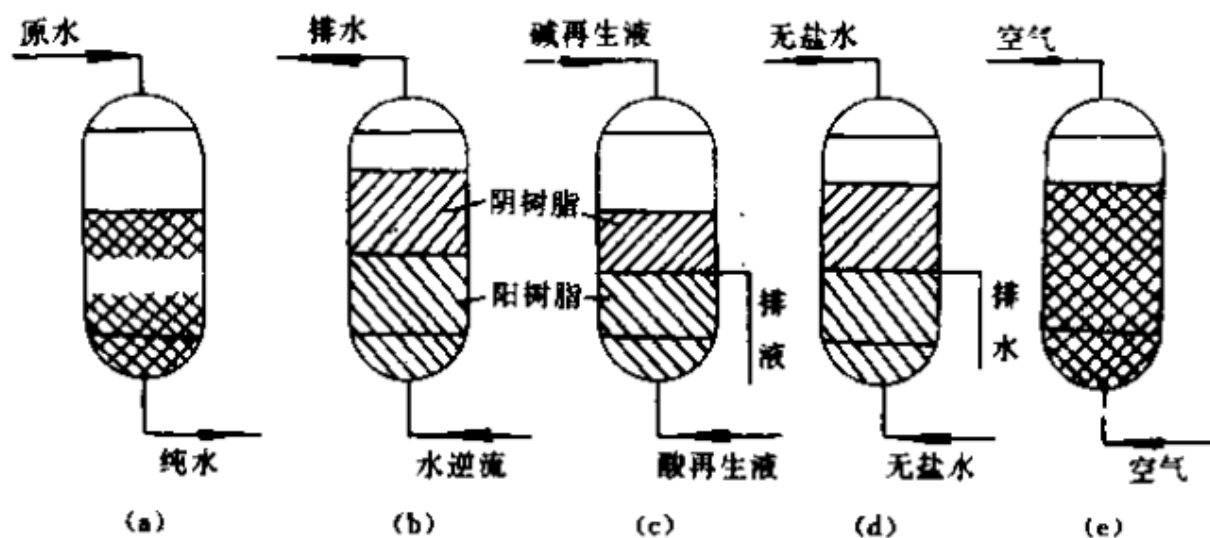
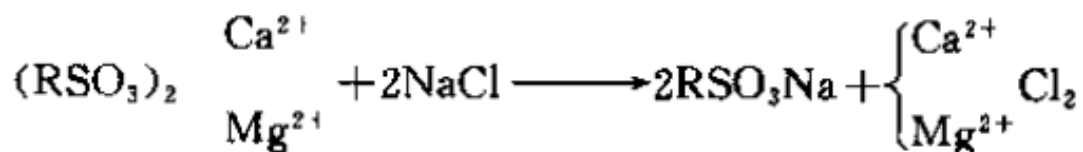
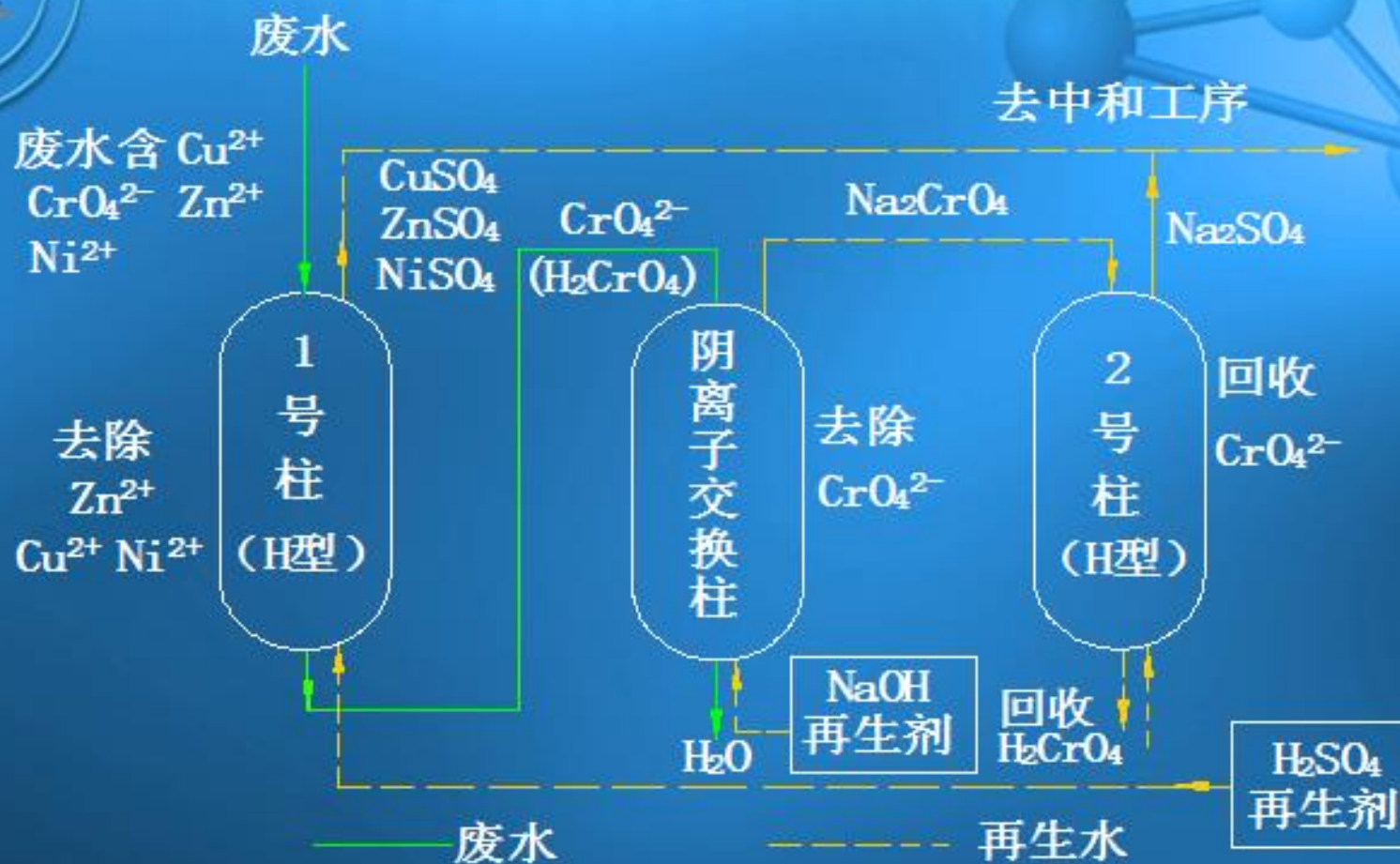


图 6-21 混合床的操作

(a)制水;(b)树脂分层;(c)再生;(d)洗涤;(e)混合

## 2. 含铬废水的处理



1, 2号柱再生剂都是5%的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 阴离子交换柱再生剂是10%的 $\text{NaOH}$

图6-4 废水中铬酸回收流程示意图



### 3. 氨基酸的分离

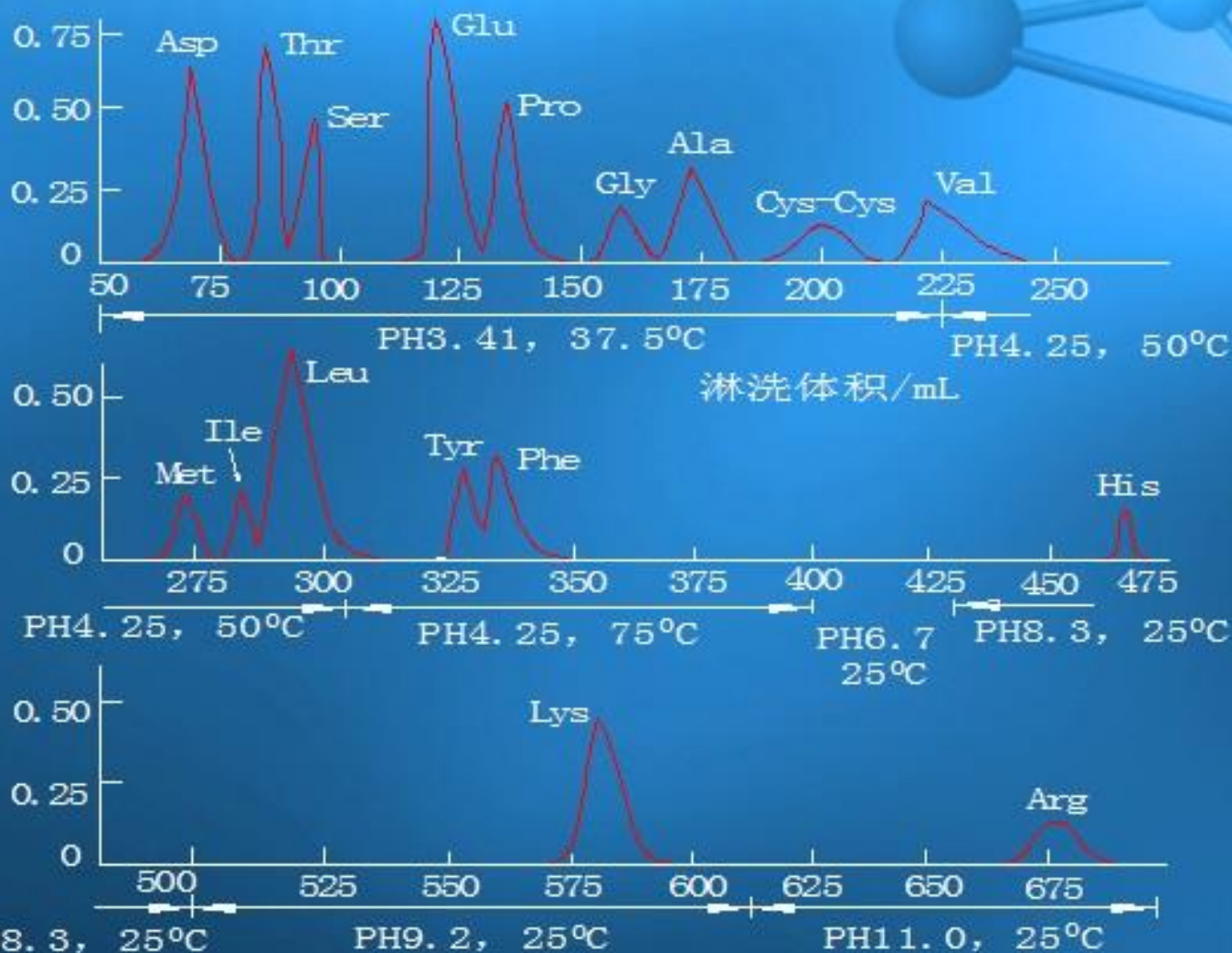


采用交换树脂为Dowo × 50, 柱长100cm, 柱径0.9cm, Na<sup>+</sup>型树脂淋洗剂采用pH值逐步提高的柠檬酸钠缓冲液。

(其中Asp天冬氨酸, Thr苏氨酸, Ser丝氨酸, Glu谷氨酸, Pro脯氨酸, Gly甘氨酸, Ala丙氨酸, Cys-Cys胱氨酸, Val缬氨酸, Met蛋氨酸, Ile异亮氨酸, Leu亮氨酸, Tyr酪氨酸, Phe苯丙氨酸, His组氨酸, Lys赖氨酸, Arg精氨酸。)



# 氨基酸分离的淋洗曲线





# 实例一、蛋白水解液分离纯化氨基酸

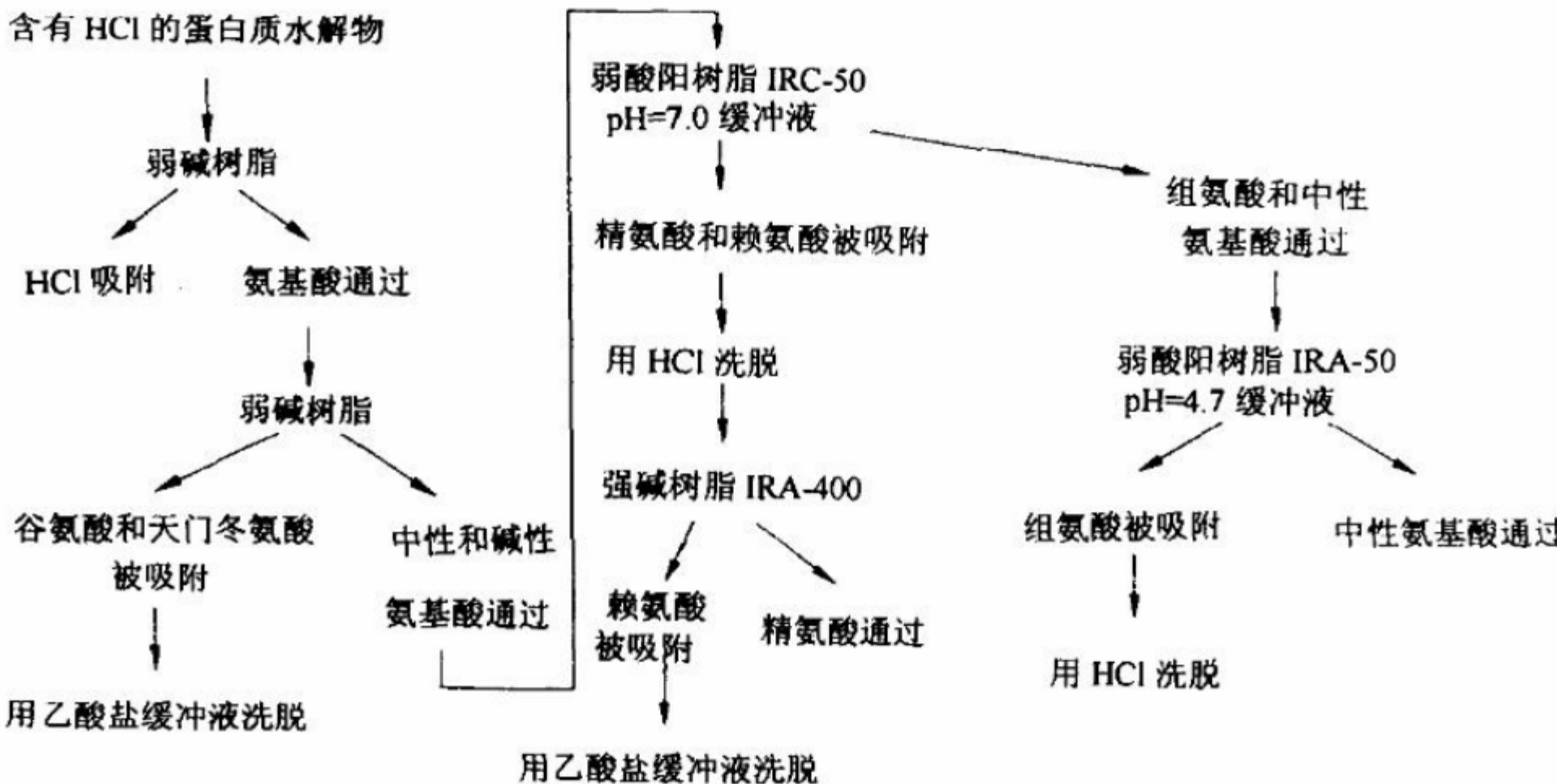
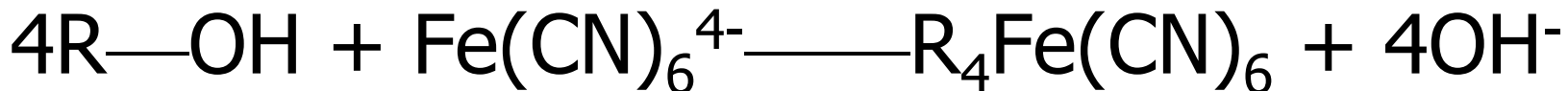
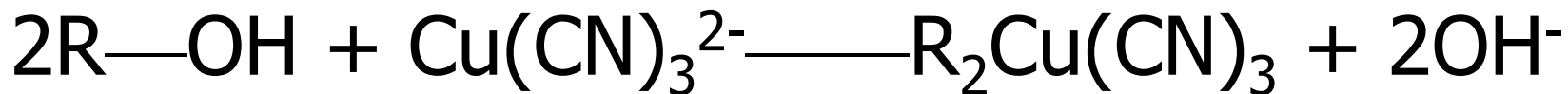
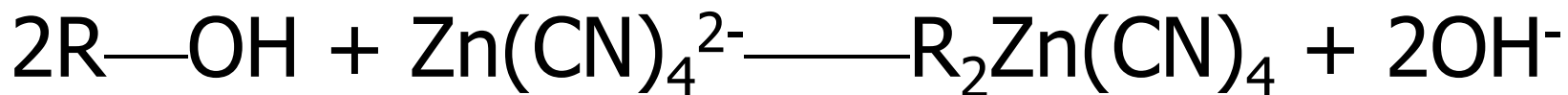
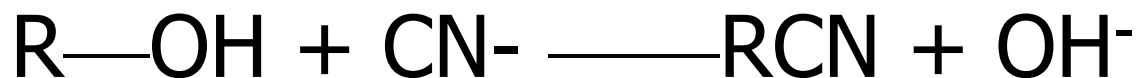


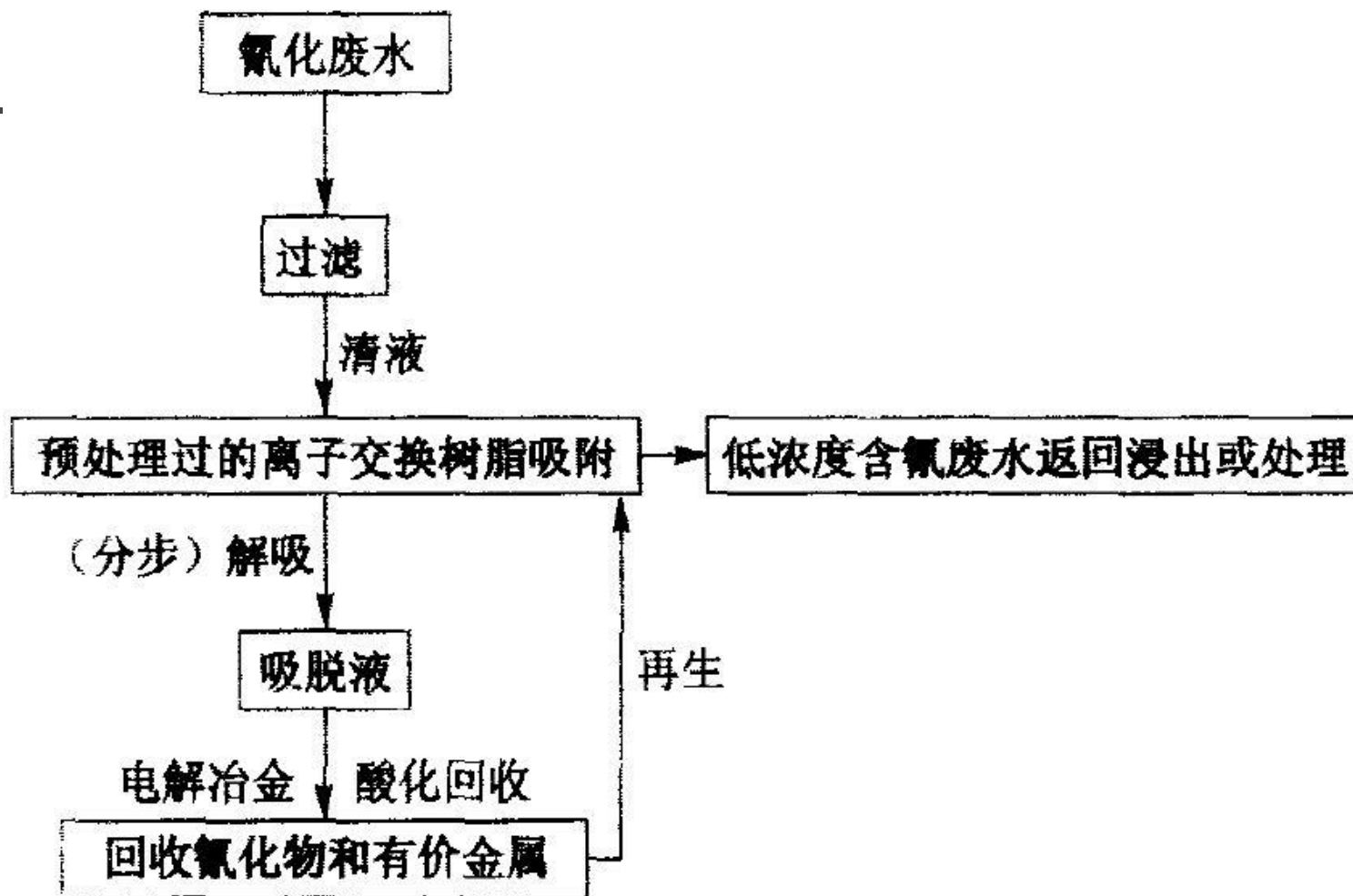
图 31.5 从蛋白质水解液中分离氨基酸<sup>[2]</sup>

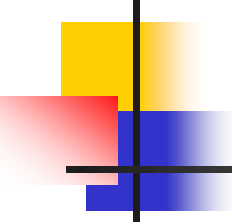
## 4. 含氰废水的处理

- 氰化水中多种金属氰化络合物对阴离子交换树脂有很强的亲和力,用  $R-OH$  代表处理的阴离子交换树脂
- 交换反应过程如下:



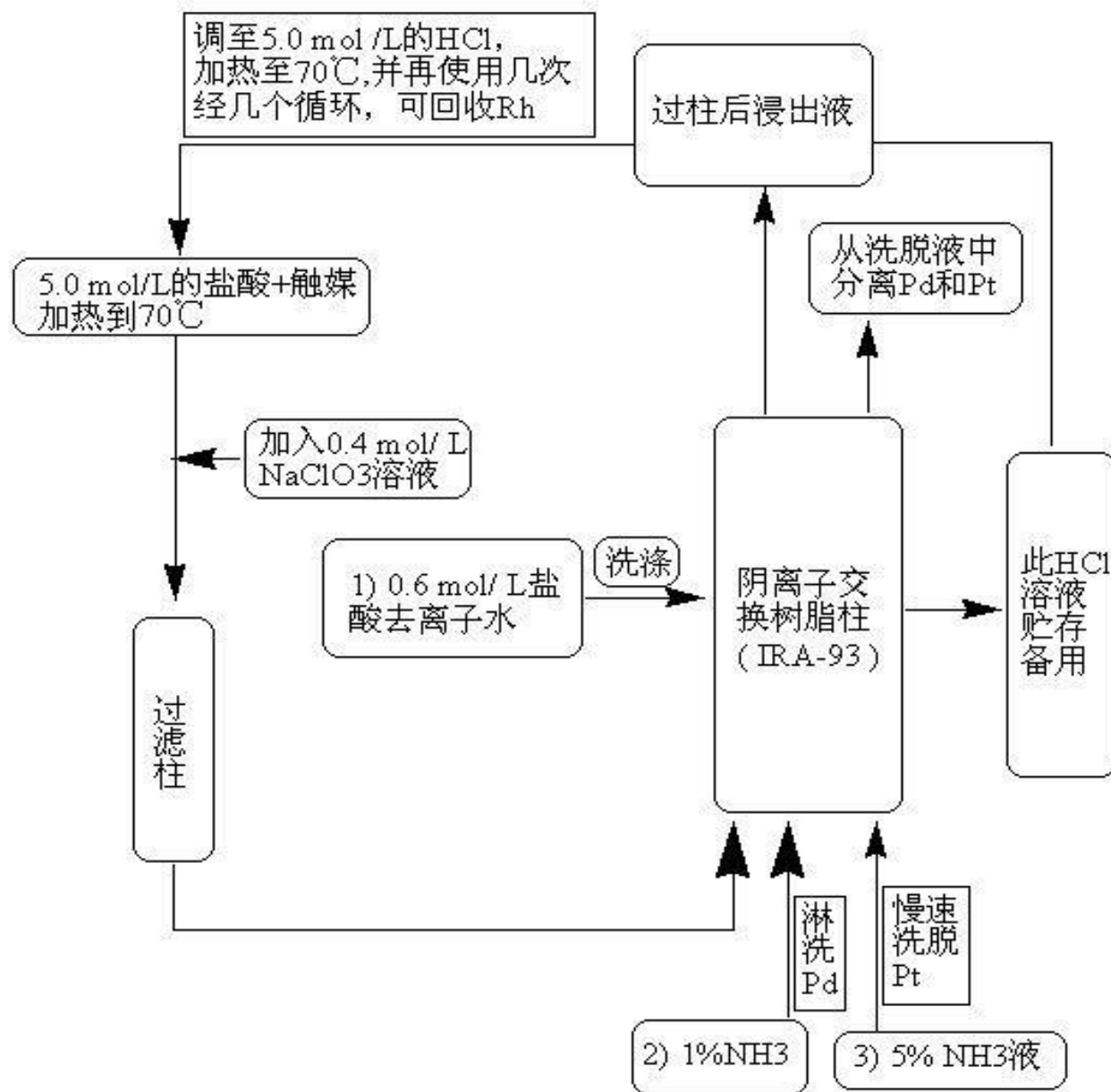
■ 处理流程如下：



- 
- $\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 等吸附与上述类似。
  - 在强碱性阴离子交换树脂上,含氰废水中几种阴离子的吸附能力为:  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} > \text{SCN}^- > \text{CN}^- > \text{SO}_4^{2-}$
  - 再选取合适的酸度和解吸剂,将其分别解吸,就可达到回收的目的,大大降低含氰废水的危害。



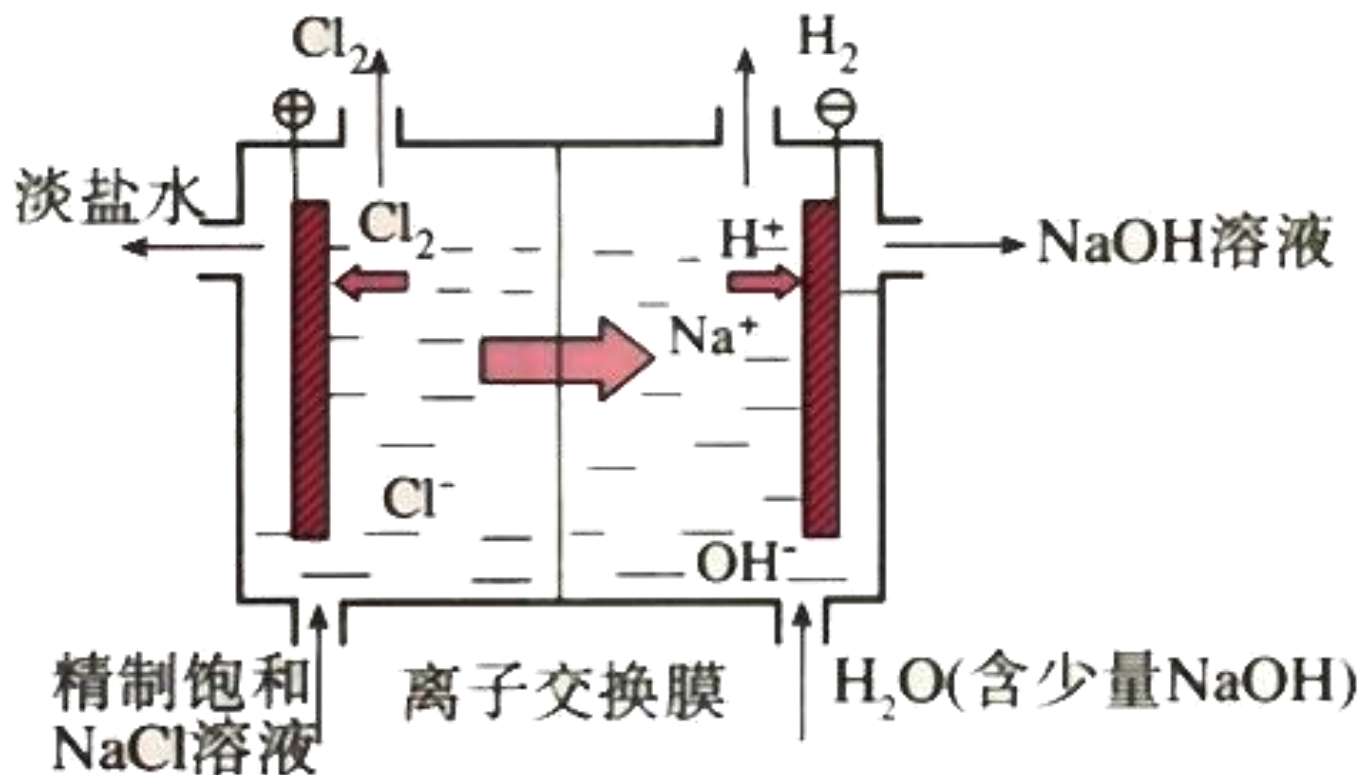
汽车触媒  
中常含有  
数量不等  
的贵金属,  
主要是Pt  
Pd和Rh。

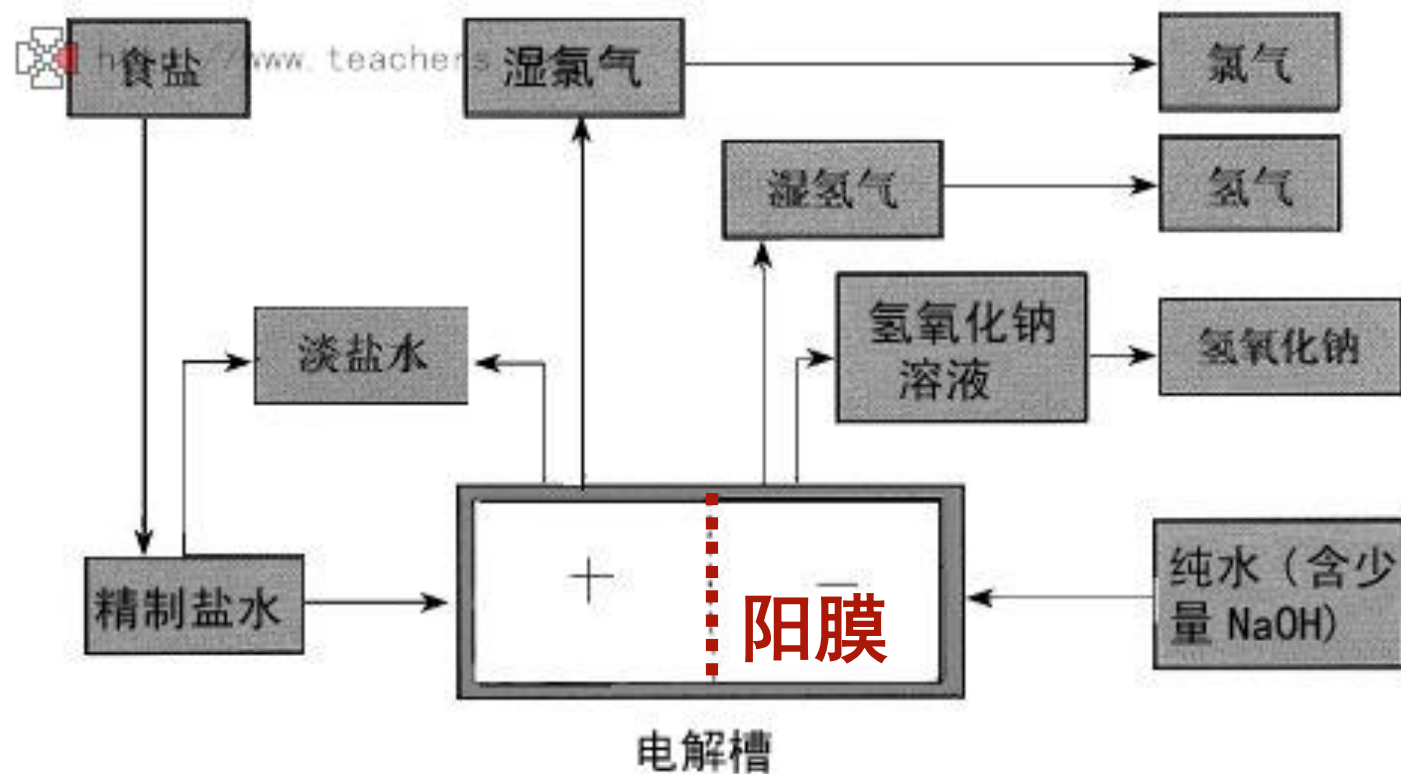


## 5.7 离子交换膜和电渗析

### ■ 5.7.1 离子交换膜

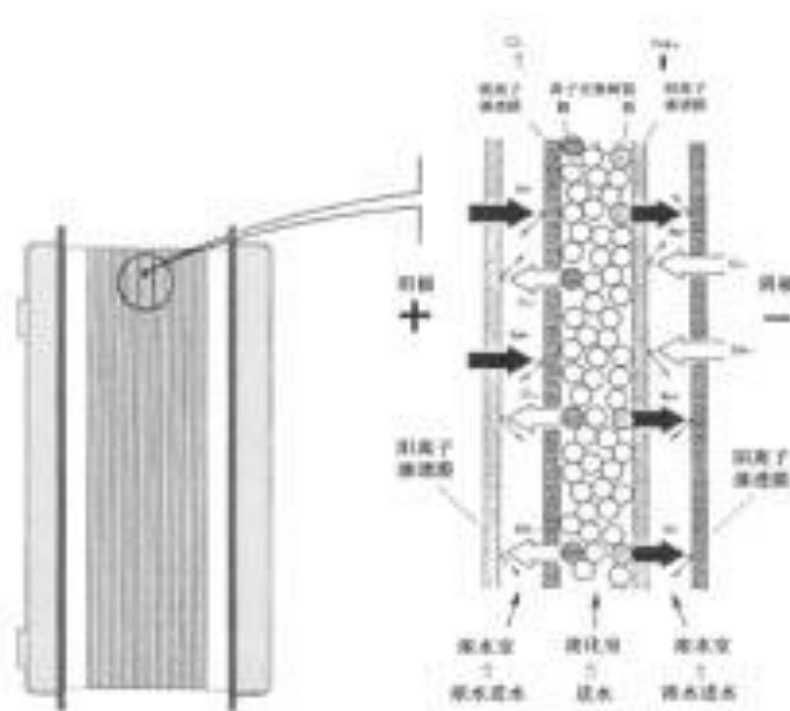
#### ■ 离子交换膜法电解原理示意图





离子交换膜法电解制碱的主要生产流程

114







## 作业

---

- 1 始漏量和总交换容量的含义各是什么？为什么始漏量总是小于总交换容量？哪些因素影响二者的差距？
- 2、什么是离子交换树脂的交联度？他对树脂的性能有何影响？交联度如何表示？
- 3称取干燥的H-型阳离子交换树脂1.00g, 置于干燥的锥形瓶中，准确加入100mL0.1000 mol/L NaOH标准溶液，塞好，放置过夜。吸取上层溶液25 mL, 用0.1000 mol/L HCl 标准溶液14.88 mL滴定到终点（酚酞为指示剂），计算树脂的交换容量，以mmol/g表示。