

新型大孔弱酸树脂的合成及性能研究

唐树和

(盐城师范学院化学系, 盐城 224002)

摘 要 介绍了新型大孔弱酸树脂的合成方法。用该方法合成的树脂具有生产成本低, 物化性能优越等特点, 能更好地满足水处理工艺的要求。

关键词 弱酸树脂 水处理 工作交换容量

分类号 TQ325

弱酸树脂与强酸树脂比较具有交换容量大, 易再生等特点。主要用于纯水制备, 工业废水处理及回收重金属等。目前, 国内外常用的弱酸树脂是以二乙烯苯为交联剂与丙烯酸甲酯共聚, 制得交联聚丙烯酸甲酯, 然后水解制得。由于丙烯酸甲酯与二乙烯苯的活性不同, 聚合时生成部分线性丙烯酸甲酯, 这部分将在抽提或反应过程中流失, 使得聚合白球的得率较低。该树脂在使用及再生过程中经常出现轻度结块现象, 而且机械强度差, 转型膨胀率高, 工业上使用很不方便。因此人们在不断地研究与改进弱酸树脂的性能。以三烯丙基三聚异氰酸酯与二乙烯苯为混合交联剂, 与丙烯酸甲酯共聚, 然后水解制得的弱酸树脂^[1], 克服了由于丙烯酸甲酯与二乙烯苯的活性差异而引起的丙烯酸甲酯流失现象。以衣康酸烯丙酯为交联剂与丙烯酸甲酯共聚, 然后水解制得的弱酸树脂^[2], 克服了使用中结块等缺点。我们利用三烯丙基三聚异氰酸酯与二乙烯苯为混合交联剂与丙烯腈共聚, 然后用 H_2SO_4 水解, 制得大孔弱酸树脂。不仅使生产成本大为降低。同时又改善了树脂的骨架结构, 提高了树脂的得率。该树脂还具有工作交换容量大, 机械强度高, 转型膨胀率低等特点。而且粒度均匀, 使用中无结块和漂浮现象, 能更好地满足水处理工艺的要求。

1 实验部分

1.1 主要原料

三烯丙基三聚异氰酸酯; 丙烯腈, $>99\%$; 二

乙烯苯, 50% ; $200^\#$ 溶剂油; 过氧化苯甲酰; 偶氮二异丁腈; $NaCl$; H_2SO_4 , 60% 。以上均为工业品。

1.2 新型大孔弱酸树脂的合成

(1) 聚合及后处理

以三烯丙基三聚异氰酸酯与二乙烯苯为混合交联剂, 丙烯腈为单体, 加入单体重量 0.5% 的偶氮二异丁腈, 待溶解完全后, 加入 $200^\#$ 溶剂油, 此混合液为单体相。在反应器内, 首先加入 30% $NaCl$ 水溶液、 3% 明胶溶液、亚甲基蓝指示液。然后将单体相加入反应器中, 调节搅拌速度, 并以 $2\sim3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 在此温度下反应 2 h ; 再以同样的速度升温至 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 6 h ; 然后分别升温至 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 各反应 4 h 。将聚合白球用热水洗涤数次后, 水蒸汽蒸馏至无油滴为止。再将白球洗净、风干。筛取粒径为 $0.3\sim0.8\text{ mm}$ 的白球备用。

(2) 水解

称取一定量的上述白球, 用乙醇于 $50\sim60\text{ }^\circ\text{C}$ 下溶胀。倾出乙醇, 加入 $60\% H_2SO_4$, 在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下水解, 待水解完全后, 用水洗至中性, 即得新型大孔弱酸树脂。

1.3 性能测试

按离子交换树脂含水量测定方法 (GB5757-86)、阳离子交换树脂交换容量测定方法 (GB8144-87)、离子交换树脂转型膨胀率测定方法 (GB11991-89)、离子交换树脂强度测定方法 (渗磨法) (GB/T12598-90) 等标准测定各项指标。结果如下:

表 1 几种弱酸树脂主要性能对比分析结果

项目	树脂名称		
	D113	德国 Lewatit CNP-80	新型弱酸树脂
含水量, %	48.93	53.00	45.03
质量全交换容量, mmol/g	11.54	11.60	12.10
体积全交换容量, mmol/mL	4.25	4.50	4.92
湿视密度, g/mL	0.74	0.80	0.76
湿真密度, g/mL	1.16	1.20	1.16
转型膨胀率(H→Na 型), %	77.0	55.0	50.6
渗磨圆球率, %	90	—	98

D113 为大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂,由盐城市东闸化工厂生产。由衣康酸烯丙酯与丙烯酸甲酯共聚后水解制得。从表中数据可看出,新型弱酸树脂主要性能优于大孔弱酸树脂 D113,也优于德国拜耳公司生产的大孔弱酸树脂 Lewatit CNP-80 的性能。新型树脂具有交换容量大,渗磨圆球率高,转型膨胀率低等优点。

离子交换树脂的粒度是应用于水处理工艺上的主要指标之一。粒度小交换容量可相应增大,但交换器阻力大,影响水压及送水量。如粒度过大,又会降低交换容量。对新型弱酸树脂进行筛分,并以筛上树脂体积累积百分数为横坐标,筛孔孔径为纵坐标作图,可得树脂的粒度分布曲线,见图 1。

由图 1 可知:新型弱酸树脂粒度适中且均匀。有效粒径 0.49 mm,均一系数 1.6,且 0.45 mm 以

上树脂体积累积百分数高达 91.2,这对水处理工艺是很有利的。既有利于减小运行阻力,增大系统出力,又易于反洗松动。

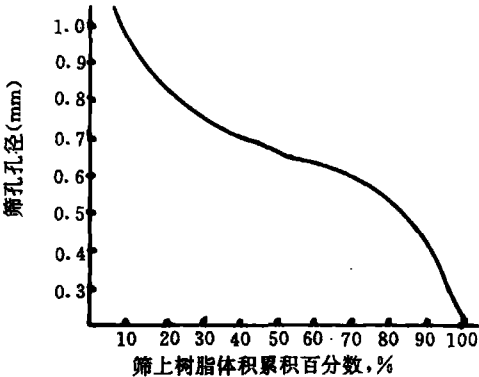


图 1 粒度分布曲线
 $d_{45}=0.785$ 有效粒径 $d_{50}=0.490$
均一系数 $K=d_{45}:d_{50}=1.60$

表 2 新型弱酸树脂与 D113 各项指标比较

项目		名称			新型弱酸树脂
		D113			
		优等品	一等品	合格品	
含水量, %		45~52		45~55	45.03
质量全交换容量, mmol/g	≥	11.0	10.8	10.5	12.10
体积全交换容量 mmol/mL	≥	4.5	4.2	3.9	4.92
湿真密度, g/mL		1.15~1.20			1.16
湿视密度, g/mL		0.76~0.80	0.74~0.80	0.72~0.80	0.76
转型膨长率(H→Na 型), %	≤	65	75	80	50.6
粒度(0.315~1.25 mm), %	≥	95		90	95
有效粒径, mm		0.35~0.55			0.49
均一系数	≤	1.7			1.6
渗磨圆球率, %	≥	90	75	60	98

表内 D113 各项指标为化工部 1991 年标准 (HG2164-91)。从表中数据可看出,新型大孔弱酸树脂各项性能均超过化工部规定的优等品标准。

1.4 应用研究
新型大孔弱酸树脂与 D113 实筛性能对比结果见表 3。

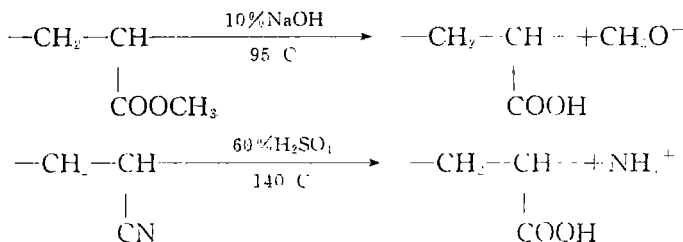
表 3 新型大孔弱酸树脂与 D113 实筛对比结果

		D113	新型弱酸树脂
运行水温, (		27.5	27.5
运行流速, L/H.LR		30	30
树脂体积(H 型), mL		200	200
树脂层高(H 型), mm		314	315
失效树脂体积增长(H→Ca、Mg), %		9.5	7.3
周期制水量, L		214.5	217
工作交换容量(运行水温), mmol/L		1600	1650
树脂运行状态		局部轻度结块	无结块, 无漂浮
		出水水质	
进水水质		D113	新型弱酸树脂
总硬度, mmol/L	1.61	0.12	0.09
总碱度, mmol/L	1.79	0.26	0.25
钙离子, mmol/L	0.96	0.01	0
镁离子, mmol/L	0.65	0.11	0.09
电导率(25℃), μs/cm	750	505	500
pH 值(25℃)	7.3	6.1	6.2

表内数据为同等条件下平行测定的结果。失效终点控制在出水总碱度等于 0.50 mmol/L。若测定条件不同(如温度、流速等), 则工作交换容量不同。结果表明: 新型弱酸树脂工作交换容量高于同类产品。在运行过程中无结块和漂浮现象, 出水水质稳定。

2 结果与讨论

(1) 用三烯丙基三聚异氰酸酯与二乙烯苯为



另外, 水解所用 60% H_2SO_4 可用生产强酸树脂的废酸, 既降低生产成本, 又减少污染。水解废液中含有大量铵盐, 可用来生产复合肥。

(3) 新型大孔弱酸树脂理化性能优越, 工作交

混合交联剂与丙烯腈共聚, 然后用 60% H_2SO_4 水解, 制备新型大孔弱酸树脂是切实可行的。

(2) 新型大孔弱酸树脂生产成本低, 得率高。这是由于丙烯腈的市场价格仅为丙烯酸甲酯的一半左右, 而且酯类水解是减量反应, 树脂出率与白球的比率为 1.8 左右; 丙烯腈水解是增量反应, 树脂出率与白球的比率为 2.4 左右。反应式如下:

换容量大, 出水水质稳定, 周期制水量大, 运行中无结块、无漂浮, 能更好地满足水处理工艺的要求。选用时可与强酸树脂配合使用, 使其优越性得到充分发挥。

参 考 文 献

- 1 钱庭宝, 廉聪明, 陈小马. 弱酸树脂性能的改进. 离子交换与吸附. 1989, 5(6): 418
- 2 范培萍, 徐荣南, 严俊等. 几种双烯丙脂交联剂的交联性能研究. 离子交换与吸附. 1990, 6(1): 9

(下转第 21 页)

3 结论

在系统物性和气液负荷确定的条件下, 根据设计操作条件(包括 u_1 和 a_2)由负荷性能图中各性能曲线计算式, 可直接确定塔板各主要结构尺寸。板式塔塔板主要结构尺寸的这种新设计方法——负荷性能图法能保证操作弹性(包括 a_1 和 a_2)符合设计要求; 能保证负荷性能图尽可能由 5

根性能曲线组成。本文仅通过浮阀单溢流塔板负荷性能图中各性能曲线与塔板各主要结构尺寸关系作简要分析, 阐述了其设计步骤。对于其它板式塔, 可作类似的处理。负荷性能图法设计计算简单, 克服了以前在板式塔设计过程中, 反复调整塔板各结构尺寸也难以达到要求的困难, 从而为板式塔的快速、准确和优化设计提供了更完善的设计技术。

参 考 文 献

- 1 天津大学化工原理教研室. 化工原理. 天津: 天津科学出版社, 1985
- 2 陈敏恒, 丛德滋, 方图南. 化工原理. 北京: 化学工业出版社, 1986
- 3 《化学工程手册》编辑委员会. 气液传质设备. 化学工程手册(第 13 篇). 北京: 化学工业出版社, 1979
- 4 蒋维钧, 雷良恒, 刘茂林. 化工原理. 下册. 北京: 清华大学出版社, 1993
- 5 上海化工学院《基础化学工程》编写组. 基础化学工程. 上海: 上海科学技术出版社, 1979

A New Design Method of the Trays in plate Columns ——Capacity Graph Method

Song Xiaoyong

(Department of Chemical Engineering of Yancheng
Institute of Technology, Yancheng 224003, PRC)

Abstract This paper puts forward a new design method, i. e. Each major structural size of the trays is determined directly from the formulas of performance curve in the capacity graph. The design steps are expounded through the brief analyses of the relation between each performance curve in the capacity graph of valve tray column and each major structural size of the tray.

Keywords plate column; design method; capacity graph

(上转第 18 页)

PS Studies on the Properties and Synthesis of new Macroporous Weakly Acidic Resins

Tang Shuhe

(Department of Chemistry Yancheng Teachers College, Yancheng 224002, PRC)

Abstract the properties and synthesis of new macroporous weakly acidic resins have been studies. The results showed that this new resins have superior physical-chemical properties and low production cost. This resins are way suitable for water treatment.

Keywords Weakly acidic resins; water treatment; working exchange capacity