

離子交換法製去離子水(電導水)

劉定榮 梁文忠 朱秀昌

(中國科學院化學研究所)

純水在常溫下，介離度極小而比電阻極大，當含有電介質時，比電阻便相應降低。所以可用水的比電阻來表示其雜質之含量。表 1 是比較幾種不同處理方法所得水之純度。

要得到接近絕對純度的水非常困難，因為水的溶解能力很強；從空氣中、流經的管道、容器壁等處都容易溶入雜質。Kohlrausch 與 Heydweiller^[2]曾用石英器皿低溫減壓重覆蒸餾 42 次，在極小心的操作下，得到極少量比電阻為 $23.3 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ 的純水。

表 1^[1]

天然水(河水、井水等)	$0.002—0.003 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$	18°C
普通蒸餾水	$0.04—0.1 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$	
玻璃儀器中二次蒸餾水	$1.0 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$	
石英儀器中二次蒸餾水	$2.0 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$	
完全純水的理論計算值	$26 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$	

而 Nernst^[3]未能重覆他的結果。

1939 年 Adam 與 Holmes^[4]開始用離子交換法淨水使含 330 ppm 固體物質之水降低至含 10 ppm。到 1949 年自強碱性的聚苯乙烯季胺型樹脂被應用於淨水後^[5]，便能使過去弱碱性樹脂所不能吸附之弱酸性陰離子如 CO_2 、 H_2S 、 SiO_2 、 HBO_3^- 等得以除去。使製備比電阻 $10^7 \Omega\text{cm}^{-1}$ 級的純水極為簡便。

用離子交換法淨水有雙柱法、多柱法、及混合柱法等。用混合柱法所製得的水純度最高而設備體積最小。如應用 2 厘米內徑之有機玻璃柱裝入約 160 克混合陰陽離子交換樹脂，每小時流過 6—8 升水，出水的純度可維持在比電阻 $22 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ 左右 (18°C 之計算值)。連續出水 800 升以上尚未降低水之純度。

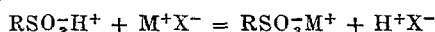
用離子交換樹脂淨水不僅操作簡便，純度極高，而且出水量大而快速，可以大規模而經濟地進行製備純水。有人計算用離子交換法淨水費用只及普通蒸餾水 $1/10$ 以下^[6]。

淨 水 機 理

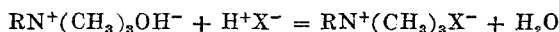
離子交換法淨水的原理可簡述如下：

設以 RSO_3-H^+ 表示氫式強酸型離子交換樹脂； $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ 表示氫氧式強鹼型離子交換樹脂；MX 表示水中溶解之電解質。

當水通過陽離子交換樹脂時，



水繼續通過陰離子交換樹脂時，



從以上二式可見含有電解質之水連續通過陽陰離子交換樹脂時，其中電解質即被留住。如將含電解質的水先通過陰離子交換柱再通過陽離子交換柱時作用亦相似。我們可以看到水在第一柱通過陽離子交換樹脂時，水之酸度逐漸增大，由於交換作用是平衡反應，酸度增大便對平衡起了影響。在有限長度之第一柱中不能使全部水中之陽離子交換成氫離子，而保留部分電解質鹽分。進入第二柱陰離子交換樹脂後此部分未交換陽離子仍然存在水中。要將電解質完全除盡，便需連續通過無數對陰陽離子交換樹脂分成許多階段交換。但假使將陽離子交換樹脂與陰離子交換樹脂均勻混合起來而使水通過時，水便連續地與陽陰離子交換樹脂交替接觸，以每一粒樹脂作為一柱看，便彷彿是通過無數對交換柱。所以用一支混合柱淨水，其作用與串聯無數對交換柱相當，可以獲得極純的水。

如用弱酸性離子交換樹脂或弱碱性離子交換樹脂在混合柱中，所得水之純度便較低，不同類型樹脂的組合方式其出水純度的比較見表 2^[7]。

因此，欲獲得極純的水必須用強酸性及強碱性離子交換樹脂。

表 2

方式	陽離子交換脂	陰離子交換脂	水 Ωcm^{-1}
1	強	強	10^7
2	強	弱	10^5-10^6
3	弱	強	10^6
4	弱	弱	10^3-10^4

純水的比電阻與溫度的關係

根據 Kohlrausch^[8]數據，純水的比電阻受溫度影響很大，這是由於水之解離度 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 及離子活動度受溫度影響所致。將其關係作圖見圖 1。

可以用一經驗方程式來表示二個溫度間的比電阻關係。

$$R_{t_2} = R_{t_1}[1 + 5.21 \times 10^{-2}(t_1 - t_2) + 1.63 \times 10^{-3}(t_1 - t_2)^2] \quad (1)$$

t_2, t_1 表示水溫 ($^\circ\text{C}$)； R_{t_2}, R_{t_1} 表示該溫度時之比電阻值 ($\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$)。

此式適用於溫度範圍 $18^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$ 。

設

$$r = R_{t_2}/R_{t_1}, \Delta t = t_1 - t_2.$$

則

$$r_t = 1 + 5.21 \times 10^{-2} \Delta t + 1.63 \times 10^{-3} \Delta t^2 \quad (2)$$

圖 2 表示 r 與 Δt 之關係曲線。

應用圖 2 可以非常迅速從純水在一個溫度的比電阻換算在另一個溫度時之比電阻。

例如純水在 28°C 時之比電阻是 $13 \text{ M}\Omega/\text{cm}^{-1}$ ，在 18°C 之比電阻值為：

$$\Delta t = 10^\circ\text{C} \text{ 從圖 2 得 } r = 1.69$$

$$R_{18} = R_{28} \times 1.69 = 22.0 \text{ M}\Omega/\text{cm}^{-1}$$

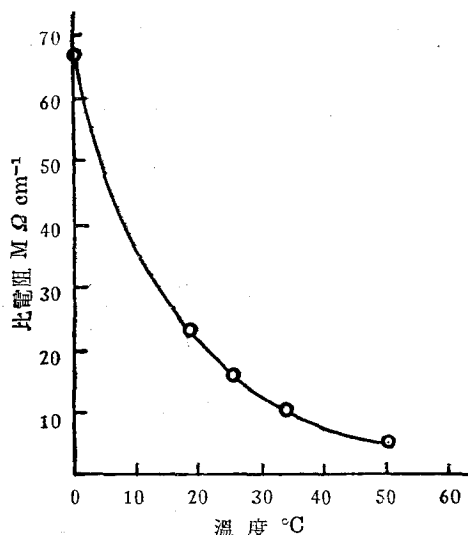


圖 1 純水的比電阻值與溫度的關係

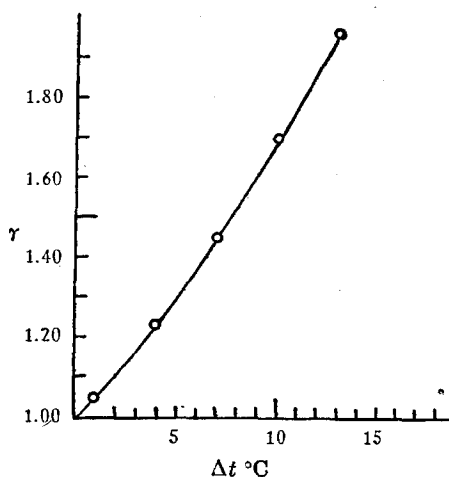


圖 2 溫度差與比電阻比的關係

實 驗 部 分

儀器裝置 全套裝置包括高位貯水槽、交換柱、測量池、電導儀、承受器五部分。水自高位貯水槽流經交換柱，測量池而流入承受器。從電導儀測出電阻值。見圖 3。

交換柱具頂蓋一，及連三通塞之底蓋一，均以有機玻璃製成（不能用玻璃），各個零件連接處可用螺旋紋或用單體混合漿黏合，單體混合漿係將有機玻璃溶於甲基丙烯酸甲酯內，再溶入 1% 過氧化苯甲醃而製成粘液，用作膠合劑，膠合後再在 50°C 加熱 4 小時， 100°C 加熱 4 小時即可。所有連接管均用聚乙烯製。交換柱，通管，接縫處黏合劑均不能用解釋出微量離子之材料製造。

交換柱內徑 2 厘米，長 90 厘米，壁厚 0.5 厘米在二頭車螺旋紋。頂蓋上有二個通管，一與高位貯水槽相通，另一連接鈉石灰管通到空氣中，可用以排除交換柱內空氣泡，以橡皮管夾司啓閉。

底蓋有圓錐形孔，孔之出口部粘接三通塞，孔之上端置有機玻璃隔板一片，片上有直徑約 0.3 厘米之孔數個，片上粘附聚乙烯薄膜，膜上刺滿 0.05 厘米直徑之小孔，使樹脂不致漏出而水仍可流通。

測量池身是用一有機玻璃圓環製成，厚 1 厘米外徑 2.5 厘米內徑 1.13 厘米池二側各具一位置相對之有機玻璃管作進出水用。環之兩端各以白金片封閉之，白金片外用厚 0.5 厘米之有機玻片粘封之白金片用銅螺一枚導出聯接到電導儀，用標準濃度 KCl 液測出池之常數。高位貯水槽亦具二通口，其中之一聯接鈉石灰管與空氣相通，另一用聚苯乙烯管與交換柱相接。

樹脂先經精製處理，倘控制不善，不能製得極高純度之水，精製目的係除去可溶性雜質及轉變型式，成 OH^- 及 H^+ 型式。

精製 聚苯乙烯磺酸型樹脂(交換容量 4—5 毫克當量/克, 直徑 0.4—0.5 厘米之圓球) 先在 1N NaOH 中浸 4 小時, 不時攪拌即有黃色物溶於水中, 濾出樹脂, 再在新的 NaOH 中浸 4 小時, 如此更易 2—3 次後, 樹脂中可溶物幾全部洗去(碱液無混濁或色質生成)。再用蒸餾水洗至中性(以石蕊試紙試之)。此時樹脂轉變成 Na 型(即 $\text{RSO}_3\text{-Na}^+$)。

聚苯乙烯季胺型樹脂(交換容量 1.7—3 毫克當量/克)在 1N HCl 中依上法同樣處理 2—3 次。除去樹脂中可溶性雜質。此時樹脂轉變成 Cl^- 型(即 $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$)。

變型 交換柱內先注入 2N HCl 將已經精製之陽離子交換樹脂倒入柱中, 使液面高於樹脂約 2—3 厘米, 柱頂與 2N HCl 貯瓶相連, 控制流速約為 150 毫升/升樹脂/分鐘, 每升樹脂約需 2N HCl 5 升。再用比電阻 1 MΩ 以上之純水洗至中性(石蕊試紙試之)。此時樹脂從 Na 型轉變成 H 型(即 $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{-H}^+$)。轉變必須完全, 即樹脂中無 Na^+ 。

陰離子交換樹脂用 2N NaOH 液(須用已除去 CO_2 之水配製)。依上述相同方法處理, 每公升樹脂約需 2N NaOH 7.5 升, 再用比電阻 1 MΩ 以上之純水洗至中性(石蕊試紙試之)。此時樹脂從 Cl^- 型完全轉變成 OH^- 型。轉變必須完全, 即樹脂中不應再含 Cl^- 。

混合裝柱 用 2 體積上述 OH^- 型陽離子交換樹脂與 1 體積 H^+ 型陽離子交換樹脂在聚乙燒杯中均勻混和後(不能用玻棒攪拌), 再以 1 MΩ cm^{-1} 之純水沖入交換柱中, 注意水面應高於樹脂, 柱內不應有氣泡存在。

本文中所指樹脂體積均為在水中之視體積。已經精製轉型之樹脂一概避免從空氣中及器皿中吸收 CO_2 , Na^+ 等陽陰離子。

所用樹脂類別(見表 3)。

表 3

牌 號	型 式	粒 度 (網目)	交換容量 (毫克當量/克乾脂)	含 水 (%)
神膠 1 號(日)	強陽	16—60	5	8
自製強陽	強陽	60—100	4.2	3.3
神膠 800 號(日)	強陰	16—60	2	8.2
Zerolitff(英)	強陰	20—60	1.7	7.6

淨水試驗在室溫 28—32°C 進行, 因溫度對水的比電阻值影響極大(每 °C 約差 5%)故實驗結果均依公式(1)或(2)換算到 18°C 之值以便相互比較, 換算所得之曲線以虛綫表之。

流速對水純度的影響 用神膠 1 號與 Zerolitff 體積比為 1:2 在聚苯乙烯杯中混合後放入交換柱內, 通入比電阻為 10 萬歐姆之蒸餾水, 變動流速測定流出水之比電阻值, 結果見表 4 及

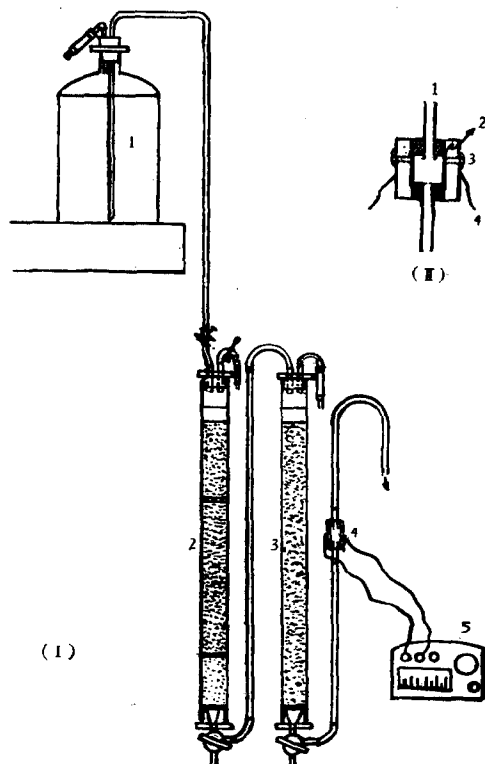


圖 3 離子交換法淨水裝置圖及測量池放大圖
(I) 1. 高位貯水槽; 2. 複柱; 3. 混合柱; 4. 測量池; 5. 電導儀
(II) 1. 通水管; 2. 白金片; 3. 銅螺絲; 4. 導線

圖 4. 樹脂柱內徑 2 厘米內裝混合樹脂 137 毫升.

表 4

流 速	升/小時	20.7	15.7	8.67	8.55	6.08	5.06	3.69	3.54	1.20
	升/100毫升樹脂/小時	15.1	11.5	6.33	6.24	4.43	3.70	2.61	2.58	0.88
比電阻	30°C $M\Omega cm^{-1}$	8.3	8.9	10.5	11.9	11.8	11.7	11.9	10.0	8.5
	18°C (計算值)	15.4	16.6	19.5	22.1	22.0	21.8	22.1	18.6	15.8

在另一個實驗中,用神膠 1 號與神膠 800 號混和(體積 1:2)共 332 毫升,在內徑 3 厘米交換柱中作流速試驗.結果見表 5.

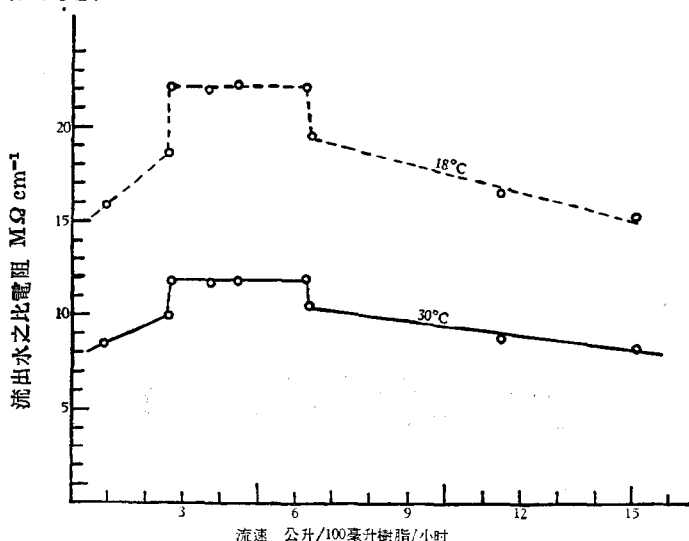


圖 4 水之流速與水之純度的關係

表 5

流 速	升/小時	25.18	12.59	5.70	3.37
	升/100毫升樹脂/小時	7.65	3.8	1.7	1.2
比電阻	31°C $M\Omega cm^{-1}$	11.3	11.5	11.2	10.5
	18°C (計算值)	22.1	22.5	21.9	20.5

從以上結果中可看到水之流速對出水純度有影響,在一定流速範圍內,能保持水達最高純度,在此範圍外過高過低之流速均使水之純度下降.流速以每小時每 100 毫升樹脂流過 2—6 升水為最適宜.

樹脂柱之再生週期 高純度水之產量與輸入水之純度有關,在內徑 2 厘米交換柱內裝入神膠 1 號與 Zerolitff (1:2) 之混合樹脂 137 毫升,通入比電阻為 10 萬歐姆之蒸餾水,流速 3—6 升/100 毫升樹脂/小時,開始時電阻為 1—2 $M\Omega cm^{-1}$ 數分鐘後即驟升至最高值, 30°C, 12 $M\Omega cm^{-1}$ (相當於 18°C 22 $M\Omega cm^{-1}$).

以後維持此數值共流過 60 升後即驟降至 1—2 $M\Omega cm^{-1}$. 見圖 5.

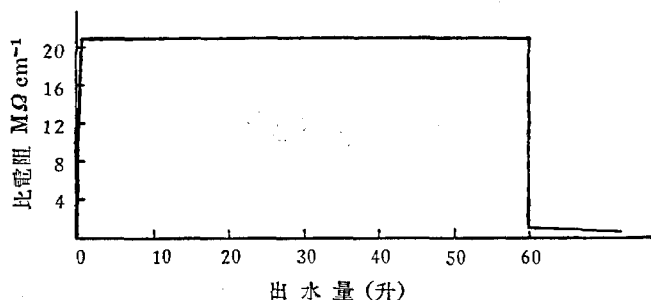


圖 5 混合柱之再生週期

複柱法 欲獲得極高純度的水必須應用混合柱,但因混合柱再生手續較繁,如水之純度要求並不太高時可用複柱法,再生時可免除樹脂分開手續.其出水質量,最高亦可達 10 $M\Omega cm^{-1}$ 左右.

用內徑 3 厘米之交換柱,內裝三層樹脂,上層是自製強酸性陽離子交換樹脂 137 毫升中層是 Zerolitff 280 毫升,下層自製強陽離子交換樹脂 65 毫升。使水先流經陽離子交換樹脂,除去陽離子,再流過陰離子交換樹脂,除去陰離子,因陰離子交換樹脂不穩定,常有微量可溶性胺化合物溶入水中,故使再經過陽離子交換樹脂而得高純度水。在此複柱中,通入比電阻為 10 萬歐姆之蒸餾水,變更流速結果如表 6 所示。

表 6

流 速	升/小時	16.0	13.3	10.91	10.7	9.65	8.33	7.95	5.94	4.30	2.62	0.65
	升/100毫升樹脂/小時	3.3	2.75	2.25	2.22	2.00	1.73	1.65	1.23	0.89	0.54	0.14
比電阻	28°C $M\Omega cm^{-1}$	8.6	9.4	8.9	9.9	10.0	9.7	9.2	9.4	7.9	6.7	3.55
	18°C (計算值)	14.5	15.8	15.0	16.7	16.9	16.3	15.5	15.8	13.0	11.3	6.0

流速在 1.23—2.75 升/100 毫升樹脂/小時之間可得最高純度的水。

串聯法 為保持混合柱中進水之純度於較高之值,使混合柱之再生週期放長。在混合柱前聯接一支複柱,作為混合柱的保護柱,使水先通過複柱除去絕大部分雜質後(主要為 CO_2 , NH_3 等)再通入混合柱,以得較高純度之水,從複柱流出之水,可保持在(28°C) 8—10 $M\Omega cm^{-1}$,再經混合柱可進一步純化,可保持水之純度在最高值,用前述混合柱及複柱串聯使用後流經 800 升以上之水尚未見其純度下降,於是混合柱之再生週期延長 10 倍以上。

如用二支混合柱串聯使用,出水純度並未能提到更高值,由第一個混合柱流出之水之比電阻值,在流經第二個混合柱後並無變動。

純水之比電阻與溫度關係已於前節詳加討論,現在從實驗中瞭解離子交換法所得純水之比電阻與溫度關係,在混合柱出水口連接一根極長的聚乙烯管再接到測量池,聚乙烯管浸在水浴中;測定測量池流出之水溫。流速保持在 4 升/100 毫升樹脂/小時。結果見表 7。

表 7

溫度 °C	32°C	31°C	28.5°C	22°C
比電阻 { $M\Omega cm^{-1}$	10—11	11—12	12—13	18—19
	18°C (計算值)	21—22	22—23	21—22

在各溫度測出之比電阻用公式(2)計算在 18°C 時平均均在 22 $M\Omega cm^{-1}$ 左右,故溫度與比電阻關係完全可用公式(2)表示之。

樹脂的再生 當混合柱使用達一定出水量後,出水純度開始從最高值下降,如下降值仍在 1 $M\Omega cm^{-1}$ 以上時,仍可供其他要求水純度不大之應用。如下降值已達 1 $M\Omega cm^{-1}$ 以下而不能應用時,樹脂必須經再生。混合柱中陰陽離子交換樹脂必須先行分離而後才能分別再生。

陰離子交換樹脂比重為 1.15,陽離子交換樹脂比重為 1.35—1.38。因此可利用陰陽離子交換樹脂比重的不同而分離之。將混合樹脂倒入比重為 1.2 的 NaCl 溶液中。陰離子交換樹脂較輕而上浮,陽離子交換樹脂重而下沉,即可分開。分開後先用蒸餾水沖洗,除去鹽水再依上述樹脂處理方法中變型步驟處理後應用。

討 論

用離子交換法製高純度水,裝置簡單而方便,交換柱過長(樹脂量多)對出水純度並無提高,但再生週期較長。在混合柱前串聯一支複柱優點很多。除混合柱的再生週期延長 10 倍以上外,製高純度水的流速範圍擴大很多,在 1 升/100 毫升樹脂/小時—10 升/100 毫升樹脂/小時的流速範圍內,水的純度均達 18°C 時為 20 $M\Omega cm^{-1}$,通常蒸餾水中的電解質是 CO_2 , NH_3 , S^{2-} 等還有玻璃容器上溶解下來的 SiO_2 , Na^+ 等,用離子交換法可全部除去。水的純度與流速有一定的關係。流速過高過低均不適宜,水之純度均相應下降。最適宜之流速範圍與所用樹脂的本質、粒

度、再生程度、交換柱的大小、進水的純度、及所含雜質的組成均有關，使用時需加以調正。用天然水(河水、井水等)作為進水時，因水中雜質太多將使樹脂再生週期極短。可先使水在進柱前，經氯化(除微生物)、凝結(有除機物)、過濾(除懸浮物)等處理，然後通過保護柱進行初步純化後進入混合柱，以延長混合樹脂使用時間。絕大部分雜質均被保護柱吸收，而保護柱因係陰陽離子交換樹脂分柱裝置，再生容易。用混合柱法可將水中極微量之電解質完全去掉，因而獲得純度極高的水，但不能去除水中非電解物質。

參 考 文 獻

- [1] "Ion Exchange & Its Applications" April 1954, p. 60.
- [2] Kohlrausch, Ann. Physik Ergänzungsb., 8, 1, (1878); Kohlrausch & Heydweiller, Ann. Physik., 53, 209 (1894); Kohlrausch, Z. Physik. Chem., 42, 193 (1902).
- [3] Taylor, H. S. "Treatise of Physical Chemistry" 2nd ed. Vol. 1, p. 630.
- [4] Adams, B. A. & Holmo, E. L., I. Soc. Chem. Ind. 541 1—6 (1935).
- [5] Kuniu, R., & McGarvey, F. X., I. E. C. 41, 1265 (1949).
- [6] R. V. Skold & I. F. Wilkes, I. E. C. p. 90 (1955).
- [7] R. Kunin & R. I. Myers, "Ion Exchange Resins" 3rd Printing, 1952, p. 114.
- [8] Glasstone, "Intro. to Electrochemistry" p. 340.