

液体吸附与离子交换

本章的学习目的与要求

了解吸附的基本概念、吸附过程与吸附理论；了解吸附的操作方式与装置，掌握吸附操作的基本计算；重点掌握固定床吸附操作的计算；了解离子交换的基本概念、离子交换树脂与离子交换理论；了解离子交换过程机理、离子交换操作与设备；重点掌握固定床离子交换的计算。

吸附与离子交换现象普遍存在于自然界中，很久以前人们就已懂得利用吸附、离子交换技术进行净水、食品香味处理，但其机理直到19世纪才开始逐渐为人们所认识。

吸附与离子交换都是以相际传质理论为基础的单元操作，其过程复杂。吸附与离子交换的操作极限是达到相平衡，而真正相平衡需要两相经无限长时间接触方能达到，但实际操作中操作时间总是有限的。相平衡关系主要由热力学定律决定，传质速率由两相相对运动状态、物质在介质中的浓度、扩散速率及两相界面情况决定。

在食品工业中吸附是脱臭、脱色、沉淀、澄清、除杂等工艺操作常用的传统方法。近年来随着科学技术的进步、人们生活水平的提高及健康意识的加强，吸附技术又被用于回收、添加食品天然香味成分和分析检测食品及原料中的易挥发组分（SPME），另外吸附还是食品良好色香味形成的基础。

离子交换在食品加工中常用于水的软化、纯化；产品的提纯精制（如糖业、油品生产中的脱色、脱盐）；制品的浓缩分离（如蛋白质、氨基酸、核酸等制品的分离纯化）。

无论在生产操作还是理论计算上，吸附与离子交换虽有区别但又有不容忽视的共同之处，两者所用的设备均属于微分接触式设备，其主要机理均为扩散，所以其理论计算亦有类似性。

1 液体吸附

1.1 吸附作用和吸附剂

1.1.1 吸附作用

使气体或液体流动相与多孔固体颗粒相接触，流动相中的一种或多种组分被吸附于固体颗粒上，从而使流动相中的组分得以分离或纯化，这种利用各组分吸附力不同来分离、纯化流动相的单元操作称为吸附。其中具有吸附能力的固体颗粒相称为吸附剂；流动相中被吸附的组分称为吸附质。

根据流动相的不同，可以将吸附分为液体吸附和气体吸附两类，在食品工业

生产中用到的主要是液体吸附，因此本节只讨论液体吸附。

由于固相表面层组成与体相组成不同且表面不均匀，致使固体表面分子与体相内分子所处环境不同。体相内分子受邻近相同分子的作用力是对称的，可以彼此抵消；但表面分子不同，邻近分子对它的作用力是不对称的，不能彼此抵消，表面分子处在一个不平衡力场中，所以固相表面具有过剩能量，即表面能。任何表面都有自发降低表面能的倾向，由于固体表面难以收缩，很难通过降低表面积来降低表面能，只能通过吸附来降低界面张力以降低表面能，因此固相具有吸附能力。若升高温度，致使表面分子合力指向液相，则吸附质由固体表面解吸。实际上吸附和解吸是同时进行的互逆过程。当吸附速率大于解吸速率时，整个过程表现为吸附；当吸附速率小于解吸速率时，整个过程表现为解吸；当两者相等时，吸附质在两相中分配形成一定的平衡关系达到吸附平衡。显然吸附平衡是一个动态平衡。

若吸附剂与吸附质之间的作用力仅为分子间的引力，该吸附称为物理吸附。因分子间引力又称范德华引力，所以物理吸附又可称为范德华吸附。若吸附剂与吸附质之间的作用力为化学力，即两者已进行化学反应生成了某种化合物，这种吸附称为活性吸附。

物理吸附中，吸附质与吸附剂不发生化学反应，两者相互作用的强弱仅由分子间引力的大小决定，由于分子引力是普遍存在的，因此吸附剂对吸附质无选择性。所以在液体吸附中吸附剂吸附溶质时，通常溶剂本身亦会被吸附。另外，在电解质溶液中，吸附剂还可能吸附离子，离子很容易被带异性电荷的吸附剂吸附，这种吸附现象称为极性吸附。在极性吸附中，吸附剂与吸附质之间还可能发生离子交换现象，因此又称为交换吸附，即离子交换（关于离子交换问题将在下一节单独讨论）。这使得液体吸附过程变得十分复杂。

物理吸附过程很快，瞬间即可达到相际平衡，而活性吸附时固相表面会形成化合物薄层，吸附进行很慢，达到平衡需要较长时间。另外，在吸附过程中还会有热量放出，这部分热量称为吸附热。物理吸附类似于液体凝固，不需要活化条件，吸附热较小，与凝固热接近；而活性吸附需要温度、光等活化条件，吸附热亦较物理吸附大的多，接近一般化学反应热数值，因此活性吸附结合力强，解吸困难，且具有选择性。

在食品工业中遇到的吸附问题多为物理吸附，因此本节以讨论物理吸附为主。

1.1.2 常用吸附剂及其性能

工业上使用的吸附剂多为多孔固体颗粒，单位比表面积很大，如活性炭比表

面积可达 $1\ 000\sim 1\ 600\ \text{m}^2/\text{g}$ 。根据吸附剂的来源大致可将吸附剂分为两类：一类是来自天然矿产的，如活性白土、漂白土、硅藻土、凹凸棒等，它们价廉易得，一般不回收；另一类是人为加工制得的，如活性炭、硅胶、活性氧化铝、分子筛、吸附树脂等，它们吸附性能好，应用范围广。食品工业中常用的吸附剂有：

(1) 活性炭 将木材、核桃壳、椰壳等植物性原料和骨骼等动物性原料，除去挥发性物质和树胶物质，再经活化处理，即可得到活性炭。活化的方法一般有两种：一是在高压下用 900°C 的水蒸气或热空气活化，此法制得的活性炭多用于气-固吸附；二是用 ZnCl_2 等化学药剂活化，此法制得的活性炭多用于溶液脱色或精制。另外根据形状大小，又可将活性炭分为粉末活性炭和颗粒活性炭。

(2) 活性白土 将白土用酸或其他方法处理后，提高白土活性，即可制得活性白土。活性白土主要用于油脂精炼中的脱色。

(3) 硅胶 它是一种由氧化硅聚合物的微球堆积而成的多孔体。硅酸钠水溶液经酸处理生成凝胶，后经水洗、干燥便可制得硅胶，其分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。根据产品形状可将硅胶分为：球形、无定形、粉末状及加工成型的四种。它属于极性吸附剂，易吸附极性物质如水、甲醇等，因此常被用作干燥剂。

(4) 膨润土 它常用于果蔬汁的澄清，吸附能力较强。根据所带离子不同可分为 Na 型和 Ca 型两种，在果蔬汁澄清中，Na 型的效果优于 Ca 型。

(5) 分子筛 将合成沸石经煅烧除去结晶水后即可制得分子筛。它的孔道大小一致，只有进入细孔的分子才被吸附，且其具有极高的选择性，可用于分离沸点非常接近但分子大小有差异的混合物。另外它对水的吸附能力极高，故可用于脱水干燥。

(6) 吸附树脂 它是一些带功能团或不带功能团的有机高分子化合物的聚合物，其物化性能稳定，品种繁多，再生容易，吸附性好，但价格昂贵。

食品工业对吸附剂的性能要求主要有：①静活性要大，即单位质量（或体积）的吸附剂所能吸附的物质的量要大；②对不同溶质的选择吸附作用要好。影响吸附剂性能的主要因素有：比表面积、松密度、平均孔径和再生温度等因素。一些常用吸附剂的性能见表 8-1。

表 8-1 常用吸附剂的性能

吸附剂	松密度/ (kg/m)	相对密度	比表面积/ (m^2/g)	平均孔径/ (10^{-10}m)	再生温度/ $^\circ\text{C}$
活性炭	400~540	0.7~0.9	500~800	12~32	105~120
硅胶	610~780	0.7~1.3	600	10~40	150~180
活性氧化铝	750~850	1.5~1.7	200~350	40~100	170~300

续表

吸附剂	松密度/ (kg/m)	相对密度	比表面积/ (m ² /g)	平均孔径/ (10 ⁻¹⁰ m)	再生温度/℃
活性铁矾土	800~950	1.5~1.7	150~230	33~43	180~300
骨炭	660	1.5	110	51	550~600
分子筛	700	1.1	500~750	4.5	150~300

1.1.3 影响吸附的因素

(1) 吸附质浓度 吸附质浓度越大, 扩散推动力越大, 扩散速率越快, 扩散至吸附剂表面的吸附质就越多, 吸附量越大。

(2) 扩散与对流传质的速度 吸附剂吸附了吸附质后, 其周围吸附浓度降低, 若扩散与对流传质速度快, 吸附剂周围吸附质浓度很快提高, 使快速吸附得到保证。

(3) 吸附剂的表面积 当吸附质浓度和其他条件一定时, 单位面积吸附剂的吸附量一定, 其比表面积越大, 吸附剂与吸附质接触面积越大, 吸附量越大。

(4) 吸附剂的结构 吸附剂结构越疏松, 比表面积越大, 吸附能力越强, 吸附量越大。

(5) 吸附时间 理论上讲吸附时间越长, 吸附量越大直至达两相平衡。

(6) 环境温度 在一定的温度范围内, 升高温度, 扩散速度加快, 吸附速度加快。

1.2 吸附理论

1.2.1 吸附机理

液体吸附是吸附质在固-液两相之间的传质过程。固液两相接触, 经过一定的时间, 吸附质在两相中的分配达到平衡, 即吸附质在两相中的浓度形成一定的函数关系。液体吸附中, 由于吸附剂既要吸附溶质又要吸附溶剂, 且溶质和溶剂间还有相互作用, 所以液体吸附较为复杂, 迄今尚未形成完善的理论系统。但由于液体吸附具有重要的生产意义, 人们在长期实践中, 提出了一些经验规律。由于吸附剂为多孔性固体, 为了计算的方便, 在液体吸附计算中采用质量分数 ω 表示吸附质在固相中的浓度, 用质量浓度 c 表示其在液相中的浓度。

(1) 单组分吸附 液体吸附时溶质和溶剂均被吸附, 如果溶剂的吸附可以忽

略不计, 则可将该液体吸附看做单组分吸附, 如糖液和植物油的脱色吸附。

对于稀溶液, 参照亨利定律, 可以推得固相浓度与液相浓度之间成线性关系, 即:

$$\bar{w} = k \cdot c^* \quad (8-1)$$

式中: \bar{w} 为吸附质在固相中的质量分数, kg/kg; k 为与温度有关的吸附常数, m^3/kg ; c^* 为吸附质与固相浓度成平衡的液相质量浓度, kg/m^3 。

另外工业上还常用弗罗因德利希方程 (Freundlich) 解释吸附现象。

$$\bar{w} = k \cdot c^{*\frac{1}{n}} \quad (8-2)$$

式中 n 为与吸附剂性质、吸附温度有关的常数, 一般在 2~10 之间易吸附, 小于 0.5 时, 吸附有困难, 吸附质溶解度越小, 吸附越容易, 吸附温度越高, 吸附能力越小。

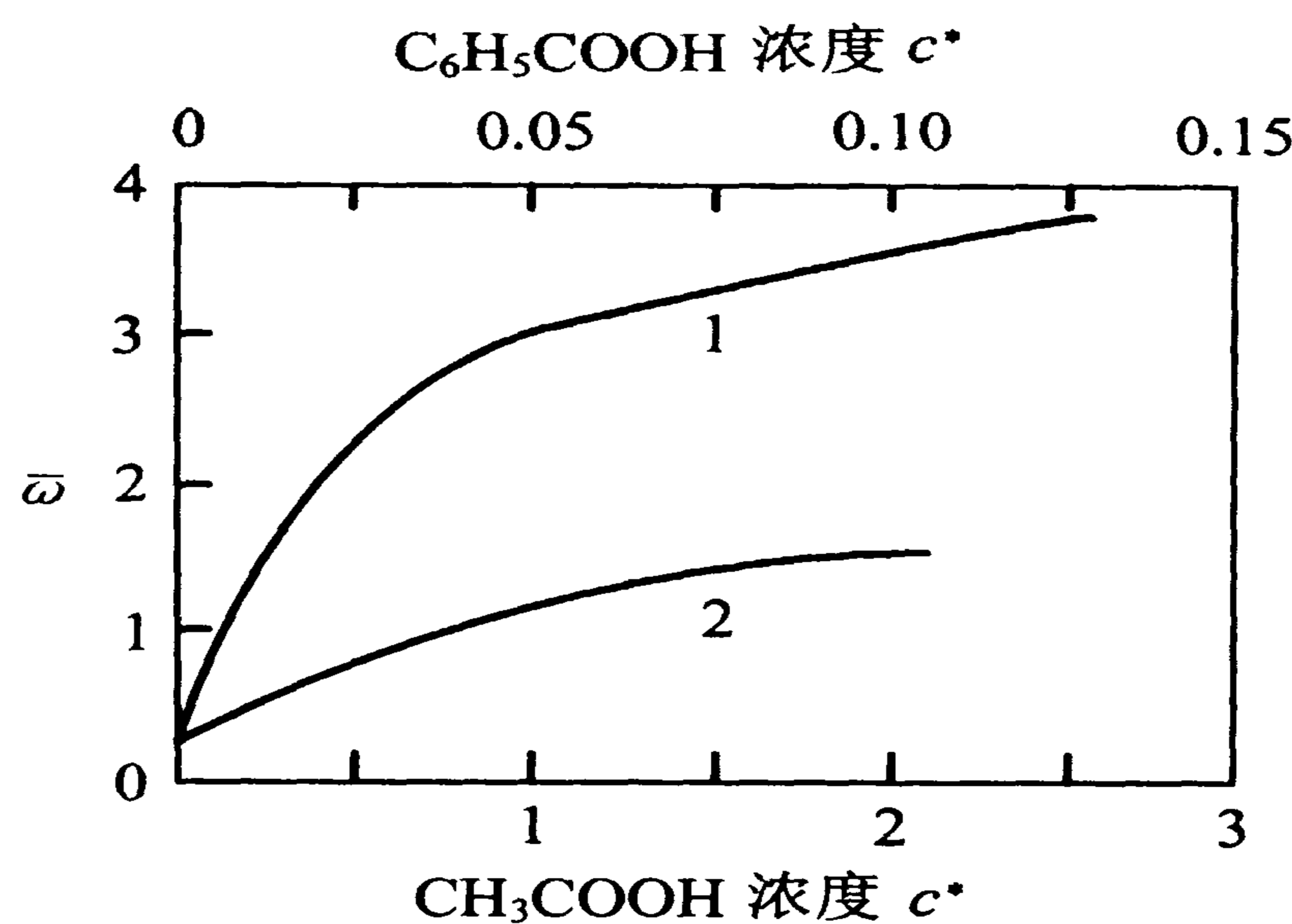
图 8-1 为活性炭在 25℃ 下分别从水溶液中吸附醋酸和从苯溶液中吸附苯甲酸时的吸附等温线, 基本符合弗罗因德利希方程, 在双对数坐标图中该方程为一直线, 斜率为 $\frac{1}{n}$, 截距为 $\ln k$ 。

实际生产中, 总的吸附量不能直接测定, 所以, 常用表观吸附量表示吸附剂的

吸附量。设质量为 m 的吸附剂与体积为 v 、浓度为 c_0 的溶液平衡后溶液浓度降为 c^* , 忽略吸附前后溶液体积的减少, 则表观吸附量为:

$$\bar{w}_s = \frac{v}{m} (c_0 - c^*) \quad (8-3)$$

(2) 双组分吸附 当吸附剂对溶剂的吸附不可忽略时, 即按双组分吸附的情况处理, 设液体中溶质的体积分数为 ϕ_x , 固体中溶质的体积分数为 ϕ_y , 以 $\phi_x - \phi_y$ 曲线表示其平衡关系, 如图 8-2 所示。其中 ϕ_y 为吸附剂细孔中液体的平均浓度, 细孔中的液体可分为两部分, 一部分是被吸附剂吸附住的, 其浓度大于 ϕ_x , 一部分是



1. 醋酸水溶液 2. 苯甲酸的苯溶液

图 8-1 单组分体系的吸附平衡
(25℃ 活性炭吸附)

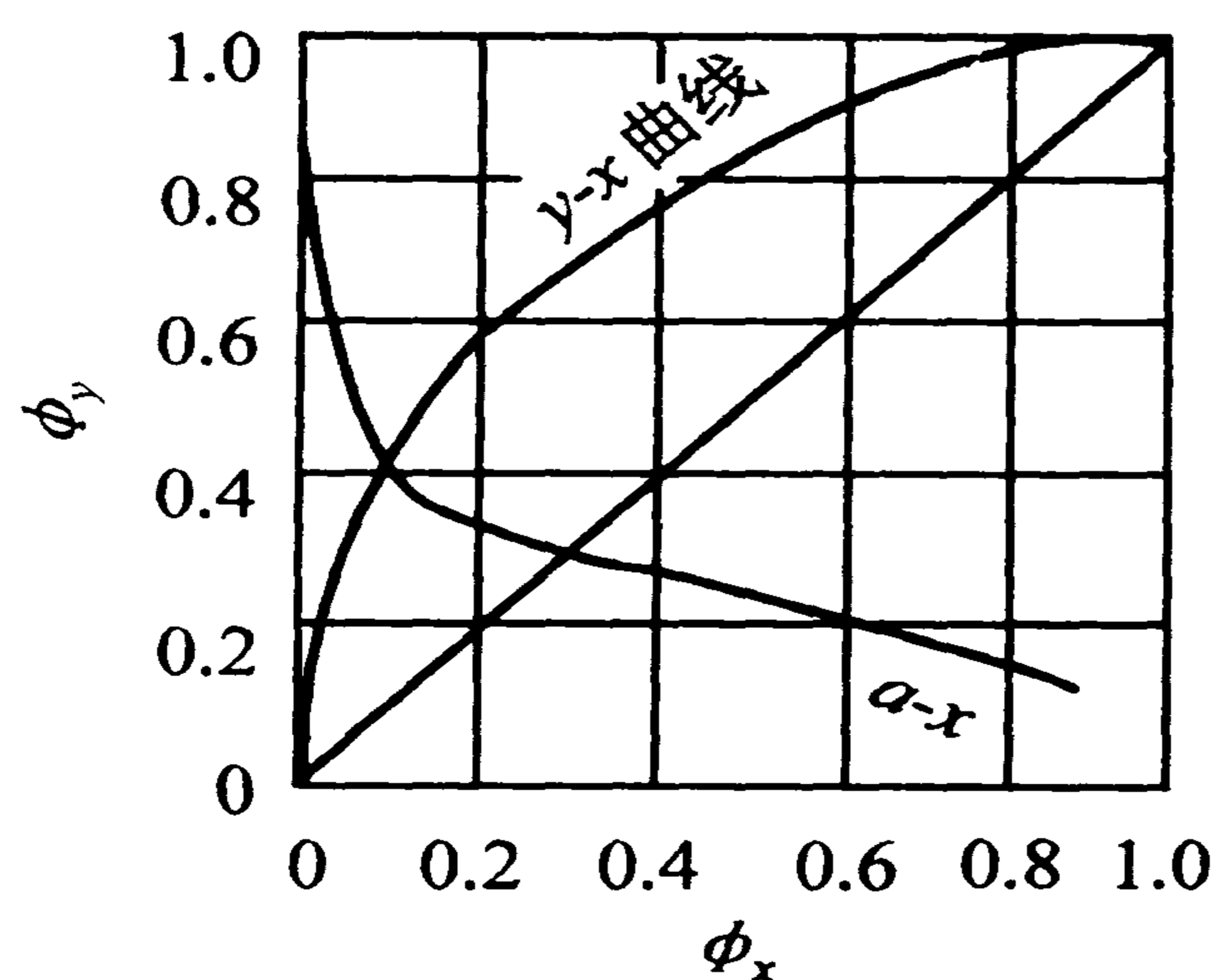


图 8-2 双组分体系的
吸附平衡

的液体可分为两部分, 一部分是被吸附剂吸附住的, 其浓度大于 ϕ_x , 一部分是

游离的，其浓度等于 ϕ_x ，两者的平均浓度为 ϕ_y 。

为了表示吸附剂的选择性，引入分离系数 α 。其物理意义为：固相细孔内液体中两组分的浓度比和液相中两组分的浓度比之比，即：

$$\alpha = \frac{\frac{\phi_y}{1-\phi_y}}{\frac{\phi_x}{1-\phi_x}} = \frac{\phi_y(1-\phi_x)}{\phi_x(1-\phi_y)} \quad (8-4)$$

若吸附剂对两组分的吸附亲和力相同，即 $\phi_x = \phi_y$ ，则 $\alpha = 1$ ，这种情况称为恒比吸附。

(3) 吸附机理 从表观分析，吸附过程可以分为3步。①外扩散过程：即吸附质从液相向吸附剂外表面扩散；②内扩散过程：吸附质经固体内部细孔扩散到吸附剂的内表面，简称内扩散过程；③吸附过程：吸附质在吸附剂内表面被吸附。

物理吸附阻力小、速度快、吸附热小，一般不能使体系温度有明显提高，故可作等温吸附处理。

1.2.2 吸附速率

吸附速率是指单位时间内，单位体积吸附剂吸附的吸附质的量。由于吸附过程是一个非定态过程，吸附速率可表示为：

$$u = \rho_a \frac{d\bar{\omega}}{dt} \quad (8-5)$$

式中： ρ_a 为吸附剂松密度， kg/m^3 ； u 为吸附速率， $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ； t 为时间， s 。

根据吸附过程可将吸附分为外扩散速率和内扩散速率。

(1) 外扩散速率

$$u_o = k_L a (c - c_i) \quad (8-6)$$

式中： u_o 为外扩散速率， $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ； k_L 为液相传质系数， m/s ； a 为单位体积吸附剂的表面积，称为比表面积 m^2/m^3 ； c 为液相中吸附质的质量浓度， kg/m^3 ； c_i 为液固界面上液相中吸附质的质量浓度， kg/m^3 。

联立式 (8-5) 和 (8-6) 得：

$$\rho_a \frac{d\bar{\omega}}{dt} = k_L a (c - c_i) \quad (8-7)$$

(2) 内扩散速率

$$u_i = k_s a (\bar{\omega}_i - \bar{\omega}) \quad (8-8)$$

式中： u_i 为内扩散速率， $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ； k_s 为吸附剂内扩散传质系数， $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ； a 为单位体积吸附剂的表面积， m^2/m^3 ； $\bar{\omega}_i$ 为液固两相界面上的吸附量， kg/kg ； $\bar{\omega}$ 为吸附剂内部的吸附量， kg/kg 。

联立式 (8-5) 和式 (8-8) 得：

$$\rho_a \frac{d\bar{\omega}}{dt} = k_s a (\bar{\omega}_i - \bar{\omega}) \quad (8-9)$$

(3) 总传质速率 稀溶液中，忽略界面上的吸附阻力，固相和液相的平衡关系分别为：

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_i &= k c_i \\ \bar{\omega} &= k c^* \end{aligned}$$

将以上两式代入式 (8-9) 得：

$$\frac{\rho_a}{k_s a k} \frac{d\bar{\omega}}{dt} = c_i - c^* \quad (8-10)$$

由式 (8-7) 得：

$$\frac{\rho_a}{k_L a} \frac{d\bar{\omega}}{dt} = c - c_i \quad (8-11)$$

将式 (8-10) 和式 (8-11) 两式相加并整理得：

$$\rho_a \cdot \frac{d\bar{\omega}}{dt} = \frac{a}{\frac{1}{k_s k} + \frac{1}{k_L}} (c - c^*) \quad (8-12)$$

$$\text{令 } \frac{1}{\frac{1}{k_s k} + \frac{1}{k_L}} = K_L$$

则式 (8-12) 为：

$$\rho_a \frac{d\bar{\omega}}{dt} = K_L a (c - c^*) \quad (8-13)$$

式中： K_L 为总传质系数，m/s； $\frac{1}{k_s a k}$ 为固相传质阻力，s； $\frac{1}{k_L a}$ 为液相传质阻力，s； $\frac{1}{K_L a}$ 为吸附传质总阻力，s。

液相传质阻力和固相传质阻力，何者是影响吸附的主导因素，取决于两者之比 r 。

$$r = \frac{k_s a k}{k_L a} = \frac{2\pi^2 D_i}{3k_L d_p} \quad (8-14)$$

式中： D_i 为内扩散系数， m^2/s ； d_p 为颗粒直径，m。

当 $r < 0.01$ 时，内扩散阻力为主导因素；

$r > 10$ ，外扩散阻力为主导因素。

由于吸附是一个复杂的传质过程，上述理论一般只用作定性分析，其中外扩散传质系数 k_L 与液体的物理性质、颗粒形状、两相相对运动状态、温度和压强等因素有关，可通过一些经验公式计算。内扩散系数 k_s 与吸附剂的微孔结构、吸附质的物理性质及吸附时间等因素有关， k_s 必须通过实验获取。

1.3 吸附操作

1.3.1 吸附操作步骤

- ①使溶液与吸附剂接触，完成吸附；
- ②分离吸附剂和吸附后的溶液；
- ③吸附剂再生或更换吸附剂。

1.3.2 吸附剂的选择

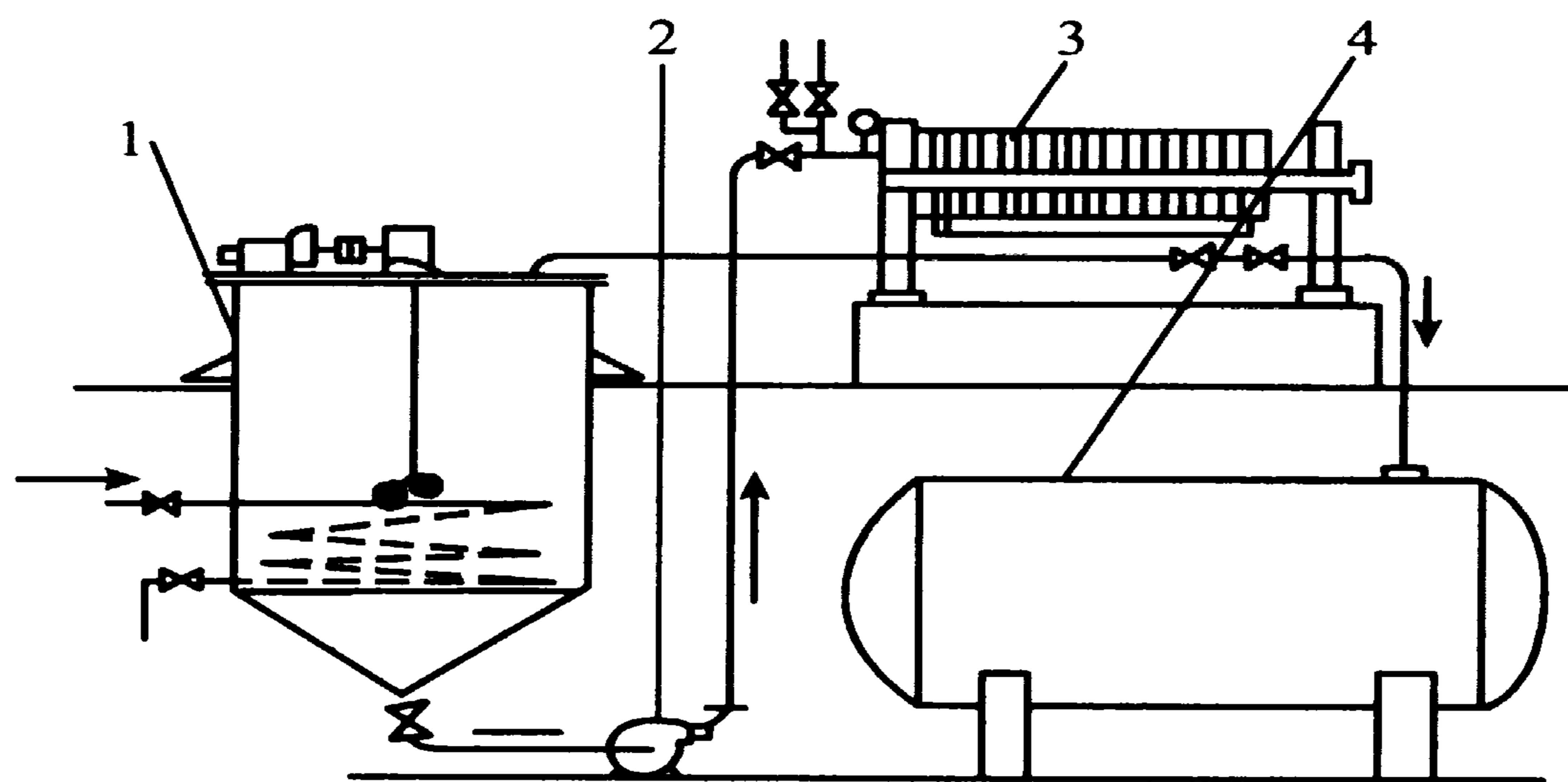
首先根据液相性质选择合适的吸附剂，一般用于水溶液的吸附剂应具有憎水性，用于有机溶液的吸附剂则应具有显著的亲水性，其次要根据吸附要求考虑吸附能力及其持液量，另外还要考虑经济性，以决定是否选择具有再生能力的吸附剂。

1.3.3 吸附操作装置类型

1.3.3.1 接触式吸附操作装置

接触式吸附操作装置如图 8-3 所示。该种设备为间歇式操作设备，主要有混

合桶、料泵、压滤机、贮桶四部分组成。首先原料液与吸附剂于混合桶中在搅抖状态下充分接触，达到吸附终点后，用泵打入压滤机压滤，滤液送入贮桶储存，如需多级吸附处理，可将贮液再打回混合桶进行多次吸附，否则可作为成品储存。



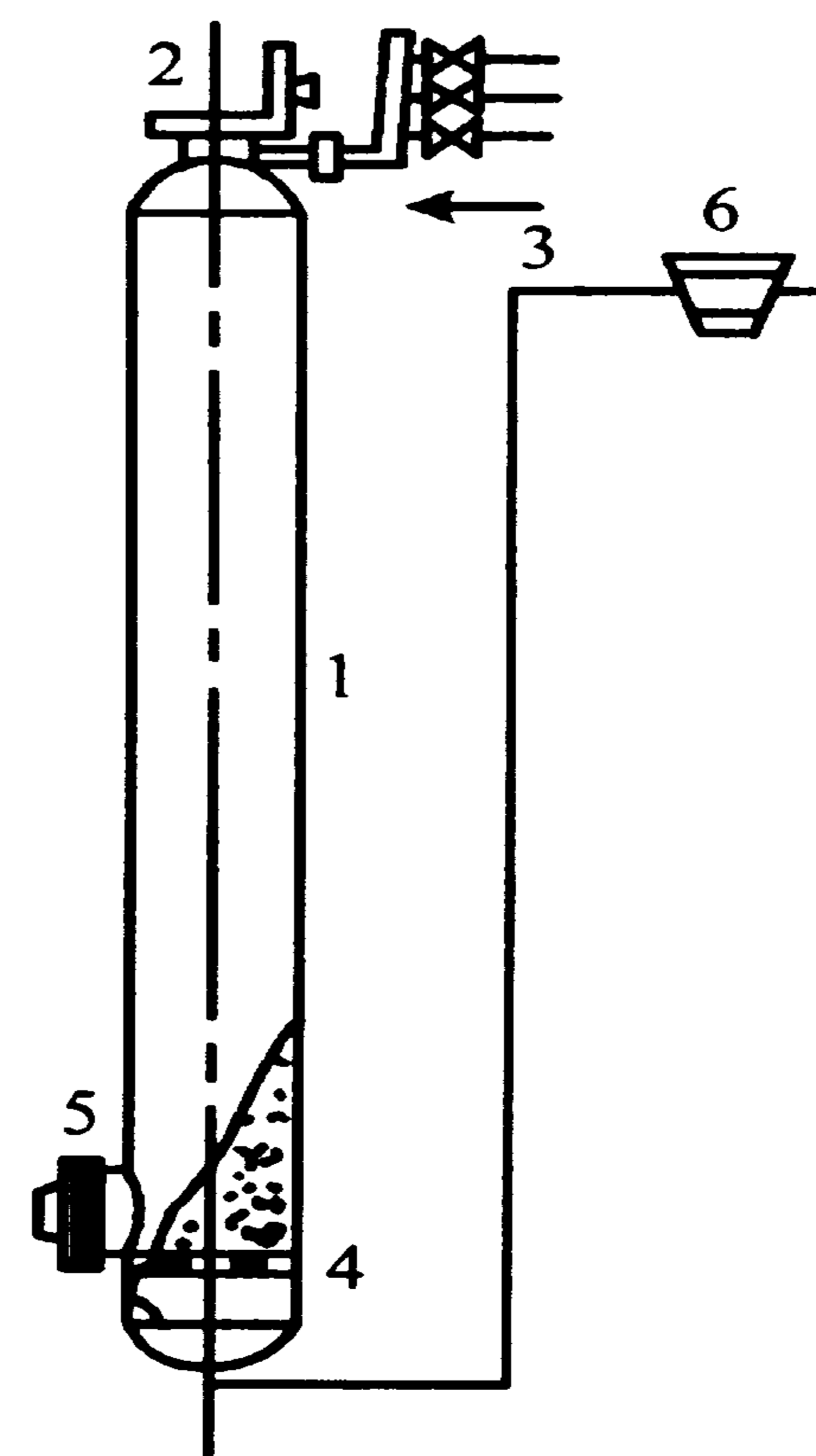
1. 混合桶 2. 料泵 3. 压滤机 4. 贮桶

图 8-3 接触式过滤吸附设备

吸附速率在一定温度范围内，随着温度的升高而加快，这是由于温度升高，液相分子布朗运动加快，分子间作用力降低，溶液粘度降低，有利于扩散吸附。但是，高温对吸附平衡有不良影响，此不良影响通常可被增加的速率抵消。

1.3.3.2 固定床吸附操作装置

固定床吸附操作装置如图 8-4 所示。主要有吸附柱和过滤器两部分组成，吸附柱一般长 6~10 m，直径 0.6~1.2 m，内装满吸附剂。类似于填料吸收塔，不同之处在于吸收塔中的填料只为汽液接触提供接触表面，本身不参与传质，而吸附柱中的吸附剂本身参与传质。料液一般由柱上方以一定压力加入，加料管往往联接若干带阀门的支管，可分别加入不同浓度的料液，以充分利用吸附剂的吸附能力。吸附结束后，料液由下方排出，通过一个过滤器，以滤去被料液带走的吸附剂。吸附剂饱和后，由吸附柱下方卸出，再重新装填，开始下一个操作循环。因此这种吸附实际上是一个不稳定的半连续操作。



1. 吸附柱 2. 吸附剂加入口
3. 料液进入 4. 支承
5. 吸附剂卸出 6. 过滤器

图 8-4 固定床吸附
操作设备

吸附操作中,吸附只在床层的一部分区域内进行,其余部分或已达到平衡,或尚未开始吸附。吸附正在进行的区域称为吸附区(或吸附带),它在床层内是逐渐移动的。吸附区内溶液的浓度和吸附剂的吸附量都是随位置而变化的,其前端吸附刚刚开始,而其后端已达饱和。严格的说吸附操作过程是一种非定态过程,但从溶液流动角度看仍具有稳定操作的特点,故有半连续操作之称,在计算上仍可按连续操作来处理。

1.3.3.3 移动床吸附操作装置

所谓移动床吸附操作是指吸附过程中吸附剂和含有吸附质的流动相均处于动态,吸附剂可连续再生循环输送进出吸附设备,以达连续吸附操作的目的。吸附剂和流动相可作同向运动亦可作逆向运动。

理论上移动床吸附法具有生产率高,劳动强度低等优点,但实际上要使固体颗粒匀速运动、连续进出和循环输送,技术上存在很大困难。

解决固体颗粒输送困难的方法之一是采用流态化技术,一般使流态化后的颗粒自上而下流动,在下部安排吸附剂再生室,然后将再生后的吸附剂再送回吸附塔上部循环使用。已有厂家将此技术用于生产,但实践中发现吸附剂粒子在流动过程中易磨损和破碎,造成成本大幅增加,所以该技术尚未被广泛采用。

近年又有一些公司如美国 UOP 公司和 AST 公司等开发了一种模拟流动床装置。他们将吸附剂仍做成固定床层,并将其分成若干段,每段设接口与旋转阀或分配头相连,当吸附时输入料液,吸附剂饱和后输入再生剂,进行再生过程,以达到连续操作的目的。

1.4 吸附计算

吸附有单组分吸附,亦有多组分吸附,本书以介绍单组分吸附为主,根据操作流程可将吸附分为分级接触式吸附(间歇式吸附)和连续逆流吸附(连续吸附)两类。

1.4.1 分级接触式吸附

分级接触式吸附是一种间歇式吸附方法。即使得吸附剂和吸附质接触一段时间,吸附质在固液两相中的分配达到平衡后,再将固液两相分开的吸附方法。此法可分为单级吸附法和多级吸附法两种。单级吸附法是在吸附过程中将所需的吸附

剂一次性加入液相中,直至达吸附平衡后分离。多级吸附法是在吸附过程中将所需求的吸附剂分批分次加入液相溶液中,根据吸附剂添加顺序的不同,又可将多级吸附分为平流式和错流式(逆流式)。

(1)单级式 将体积为 $V(\text{m}^3)$,质量浓度为 $c_0(\text{kg}/\text{m}^3)$ 的溶液与质量为 $m(\text{kg})$ 的吸附剂混合。经一段时间后,吸附质在液固两相中达到平衡,此时溶液浓度为 c ,吸附量由 $\bar{\omega}_0$ 变为 $\bar{\omega}$ (一般 $\bar{\omega}_0=0$),对吸附质进行物料衡算得:

$$m(\bar{\omega} - \bar{\omega}_0) = V(c_0 - c) \quad (8-15a)$$

$$\bar{\omega} = -\frac{V}{m}c + \frac{V}{m}c_0 + \bar{\omega}_0 \quad (8-15b)$$

该方程即为操作线方程,由方程可见, $\bar{\omega}$ 与 c 之间呈直线关系,其斜率为 $-\frac{V}{m}$,于 $\bar{\omega}-c$ 坐标图上作图,得操作线,如图 8-5 所示。由 Freundlich 方程,又可在 $\bar{\omega}-c$ 坐标图上作出平衡线,如图 8-5 所示。操作线与平衡线交点即为吸附终点,此时吸附剂达最大吸附量 $\bar{\omega}_{\max} = \bar{\omega}_1$,液相中吸附质达最低浓度为 $c_{\min} = c_1$,吸附质在两相中分配达到平衡。

若 $\bar{\omega}_0=0$, $\bar{\omega} = kc^n$

$$\text{则: } \left(\frac{c}{c_0}\right)^{\frac{1}{n}} = \frac{Vc_0^{1-\frac{1}{n}}}{km} \left(\frac{c_0-c}{c_0}\right) \quad (8-16)$$

该方程可用于计算吸附达到平衡后溶液的浓度,也可在同等条件下改变吸附剂的用量,得出一组试验数据,用于求取 n 值。

(2)多级式 在吸附率要求固定后,采用多级吸附操作可节省吸附剂用量,以三级为例,分别对各级吸附质进行物料衡算得:

①平流式:吸附剂按液相浓度由高到低的顺序依次与液相接触,称为平流式。

$$m_1(\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_0) = V(c_0 - c_1) \quad (8-17a)$$

$$m_2(\bar{\omega}_2 - \bar{\omega}_0) = V(c_1 - c_2) \quad (8-17b)$$

$$m_3(\bar{\omega}_3 - \bar{\omega}_0) = V(c_2 - c_3) \quad (8-17c)$$

操作线方程为:

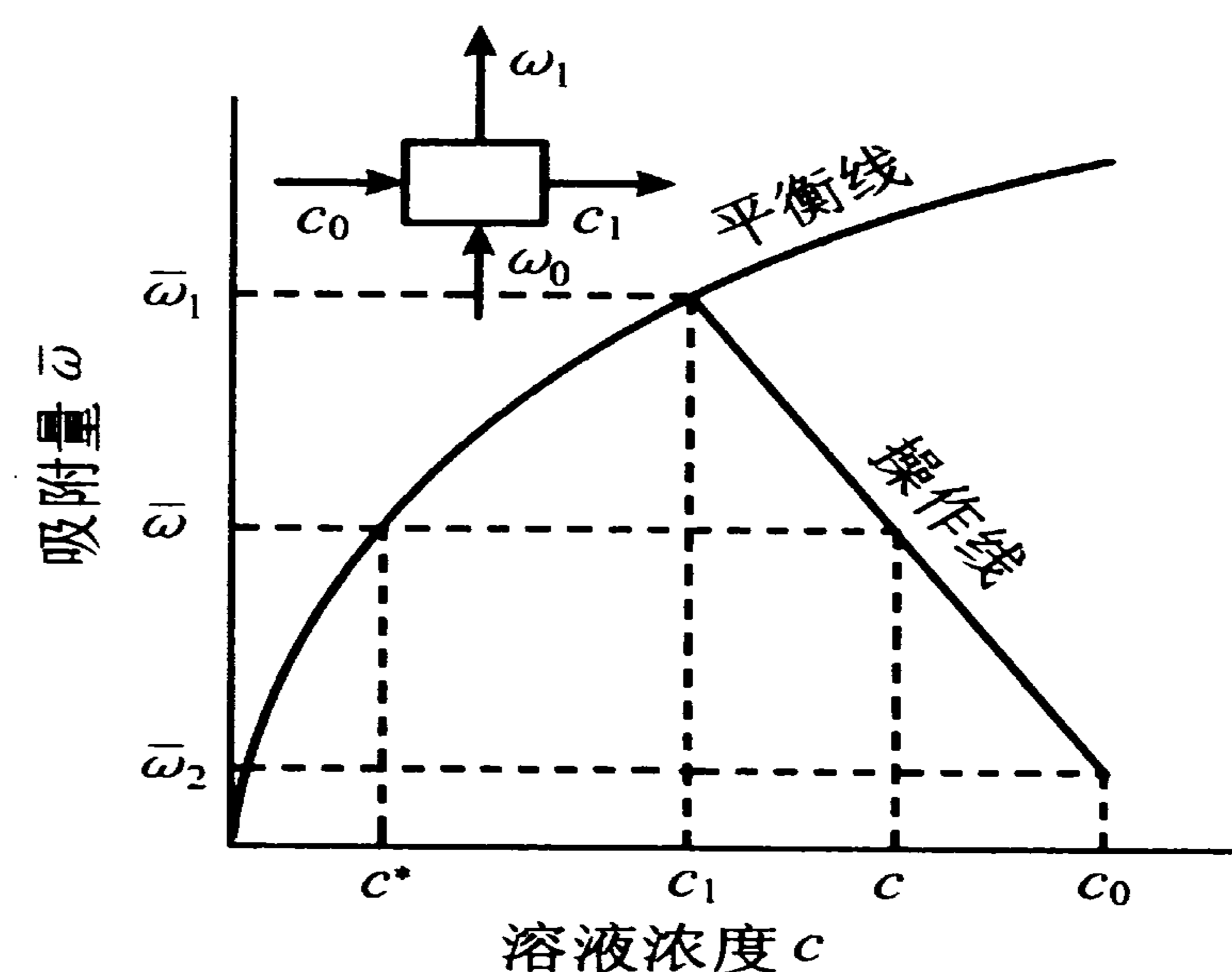


图 8-5 单级接触吸附图解

$$m_i(\bar{\omega}_i - \bar{\omega}_0) = V(c_{i-1} - c_i) \quad (8-17)$$

若 $\bar{\omega}_0 = 0, \bar{\omega} = kc^{\frac{1}{n}}$

$$\frac{m_1}{V} = \frac{c_0 - c_1}{kc_1^{\frac{1}{n}}} \quad (8-18a)$$

$$\text{则 } \frac{m_2}{V} = \frac{c_1 - c_2}{kc_2^{\frac{1}{n}}} \quad (8-18b)$$

$$\frac{m_3}{V} = \frac{c_2 - c_3}{kc_3^{\frac{1}{n}}} \quad (8-18c)$$

根据操作线方程和 Freundlich 方程在 $\bar{\omega} - c$ 坐标图上做曲线, 如图 8-6 所示。

吸附剂的总用量为:

$$m_1 + m_2 + m_3 = \frac{V}{k} \left(\frac{c_0 - c_1}{c_1^{\frac{1}{n}}} + \frac{c_1 - c_2}{c_2^{\frac{1}{n}}} + \frac{c_2 - c_3}{c_3^{\frac{1}{n}}} \right) \quad (8-19)$$

②逆流式: 吸附剂按液相浓度由低到高的顺序依次与液相接触, 称为逆流式。逆流式较顺流式更能节省吸附剂用量, 同理经物料衡算可得操作线方程:

$$m(\bar{\omega}_i - \bar{\omega}_{i-1}) = V(c_{i-1} - c_i) \quad (8-20)$$

在 $\bar{\omega} - c$ 坐标图上做出操作线和平衡线, 如图 8-7 所示:

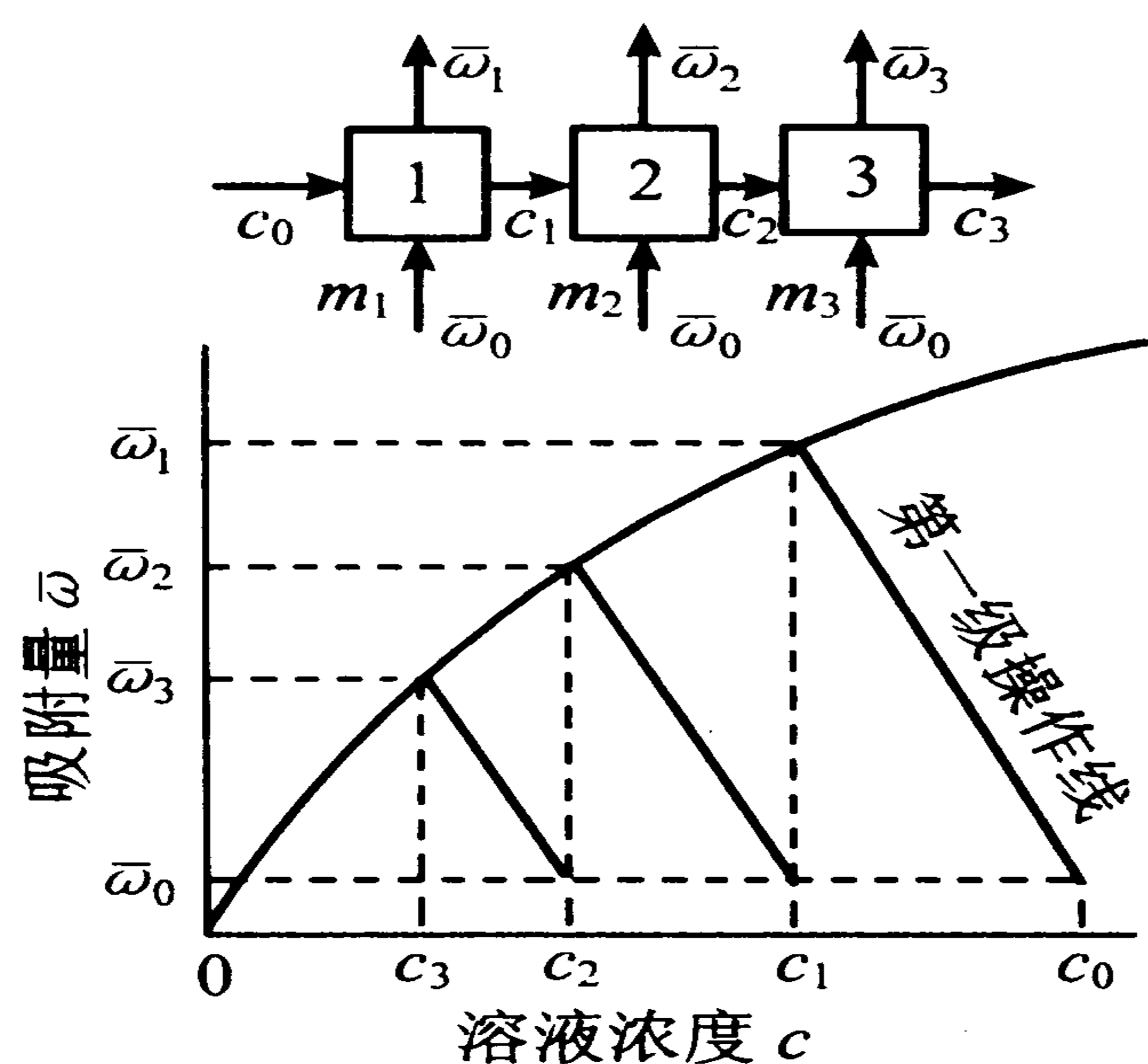


图 8-6 多级平流式吸附图解

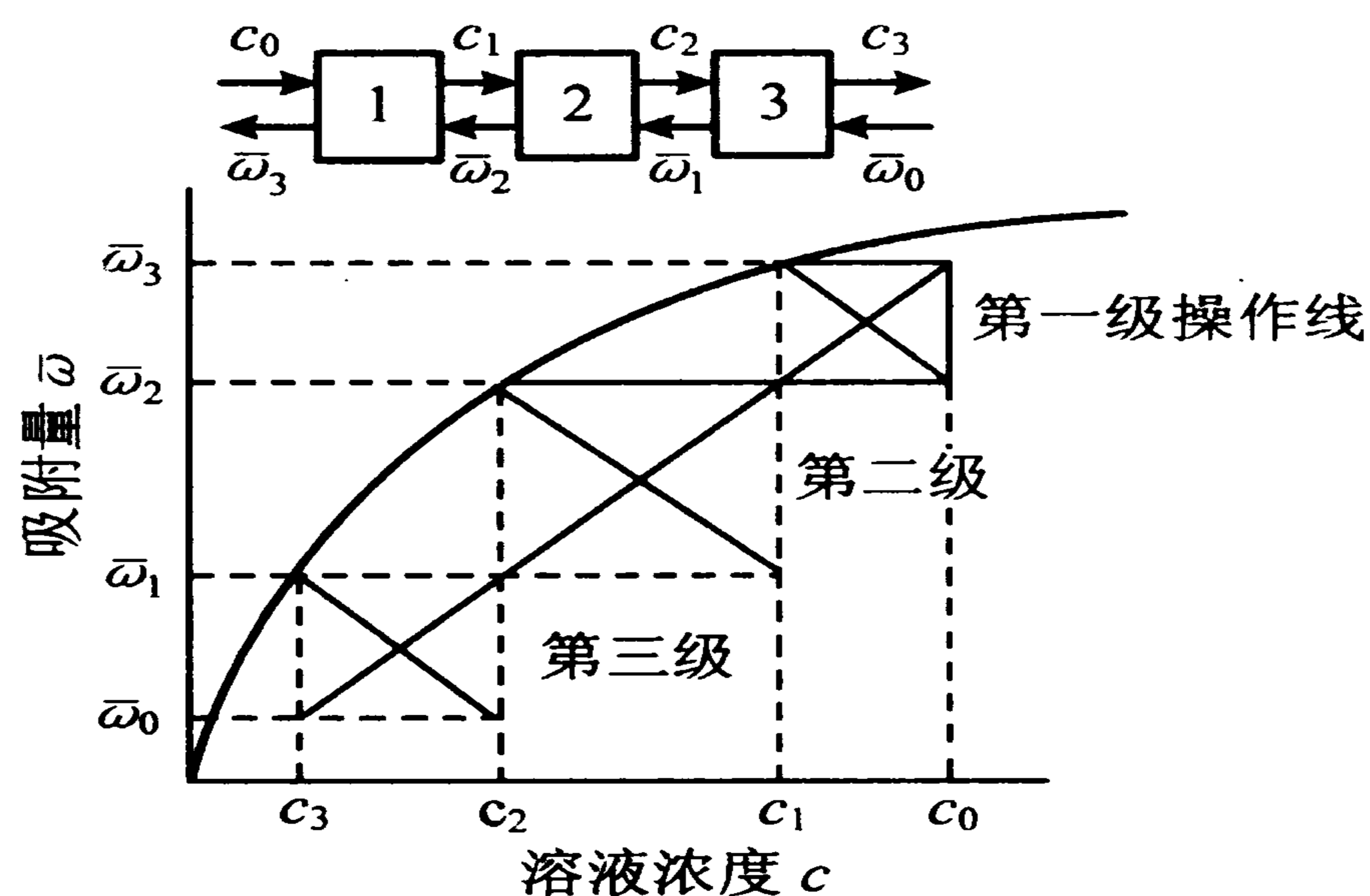


图 8-7 多级逆流式接触吸附图解

1.4.2 连续式吸附

(1) 连续逆流吸附 连续逆流吸附属于连续式定态操作。将吸附剂置于带筛网的栅条支撑上，形成吸附颗粒床层。操作中使吸附颗粒床层移动与液相流动呈逆向运动，即形成了连续逆流式操作。如图8-8所示。若溶液量为 q_L (m^3/s) 吸附剂流量为 q_s (kg/s)，溶液入塔时的溶液质量浓度为 c_0 (kg/m^3)，离开塔时的溶液质量浓度为 c_1 (kg/m^3)，吸附剂入塔时的吸附量为 $\bar{\omega}_0$ (kg/kg)。离开塔时的吸附量为 $\bar{\omega}_1$ (kg/kg)，塔任一截面处溶液浓度为 c ，吸附剂吸附量为 $\bar{\omega}$ ，取任一微元高度对吸附质作物料衡算得：

$$q_L dc = q_s d\bar{\omega} \quad (8-21)$$

若设吸附塔内截面积为 A ，则微元时间内吸附剂的量为：

$$q_s dt = \rho_a A dZ \quad (8-22)$$

式中： dZ 为微元高度， m ； ρ_a 为吸附剂的松密度， kg/m^3 ； dt 为微元时间， s 。

将式(8-13)和式(8-21)代入式(8-22)整理得：

$$q_L dc = K_L a (c - c^*) A dZ \quad (8-23)$$

在全塔范围内积分则得：

$$\int_0^Z dZ = \frac{q_L}{K_L a A} \int_{c_1}^{c_0} \frac{dc}{c - c^*} \quad (8-24a)$$

$$Z = \frac{q_L}{K_L a A} \int_{c_1}^{c_0} \frac{dc}{c - c^*} \quad (8-24b)$$

式中： $\frac{q_L}{K_L a A}$ 的单位为： $\frac{[\text{m}^3/\text{s}]}{[\text{m}/\text{s}] [\text{m}^2/\text{m}^3] [\text{m}^2]} = [\text{m}]$

m 是高度的单位，参考吸收过程可将其理解为由操作条件决定的一种单元高

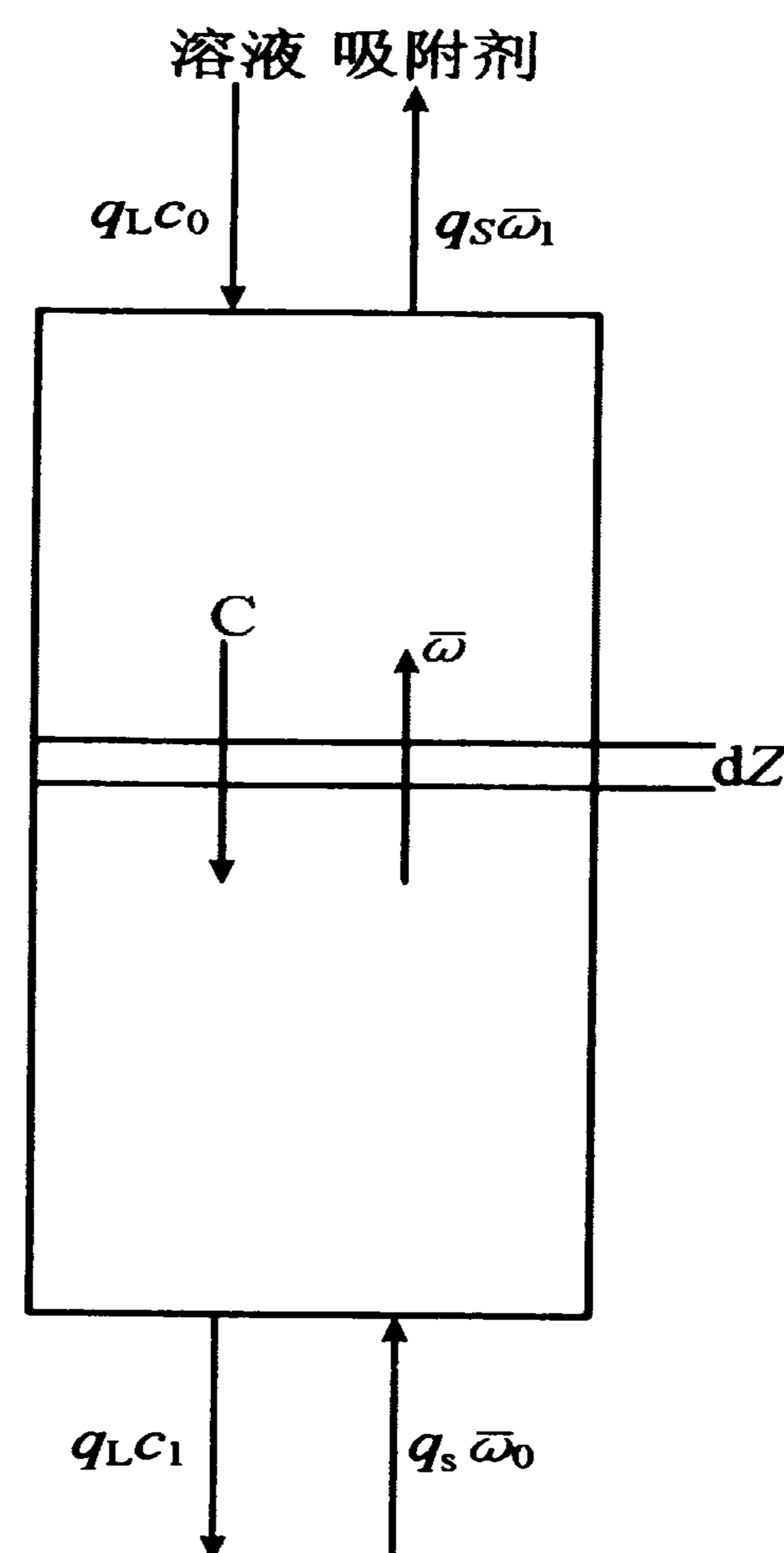


图 8-8 连续逆流吸附图示

度，称为传质单元高度以 N_{OL} 表示，即：

$$N_{OL} = \frac{q_L}{K_L a A} \quad (8-25)$$

式中积分号内的分子分母单位相同，整个积分应得到一个无因次的数值，可理解它为所需填料层高度 Z 相当于汽相总传质单元高度 H_{OL} 的倍数，可称其为传质单元数，以 N_{OL} 表示，即

$$N_{OL} = \int_{c_1}^{c_0} \frac{dc}{c - c^*} \quad (8-26)$$

$$\text{则： } Z = \frac{q_L}{K_L a A} \int_{c_1}^{c_0} \frac{dc}{c - c^*} = H_{OL} N_{OL} \quad (8-27)$$

此计算方法称为传质单元法。

若将塔顶至任意截面（溶液浓度为 c ，吸附剂的吸附量为 $\bar{\omega}$ ）间的床层列为衡算范围，对吸附质进行物料衡算得：

$$q_L(c_0 - c) = q_s(\bar{\omega} - \bar{\omega}_0) \quad (8-28)$$

此方程即为连续逆流吸附操作线方程，操作线及平衡线见图 8-9。

(2) 固定床吸附 固定床吸附是一种吸附剂床层固定，液相在一定压力下以一定速度流过吸附剂床层达到吸附目的的方法。液相在吸附床层中流动时，吸附只在床层的一部分区域进行，其余部分，或已达到平衡，或尚未开始吸附。其中，正在进行吸附的区域称为吸附区（或吸附带）。

用固定床吸附时，吸附区在床层中是逐渐移动的，其移动速度类似于逆流吸附中的吸附剂移动速度，不同之处在于，吸附区每向下移动一段距离，其后就会出现一段饱和层，而这段饱和层并不立即排出，因此物料衡算中应计入这段饱和层空隙中溶液将被吸附的量。

尽管理论分析固定床吸附是非定态过程，但从吸附区移动的角度看，它又具

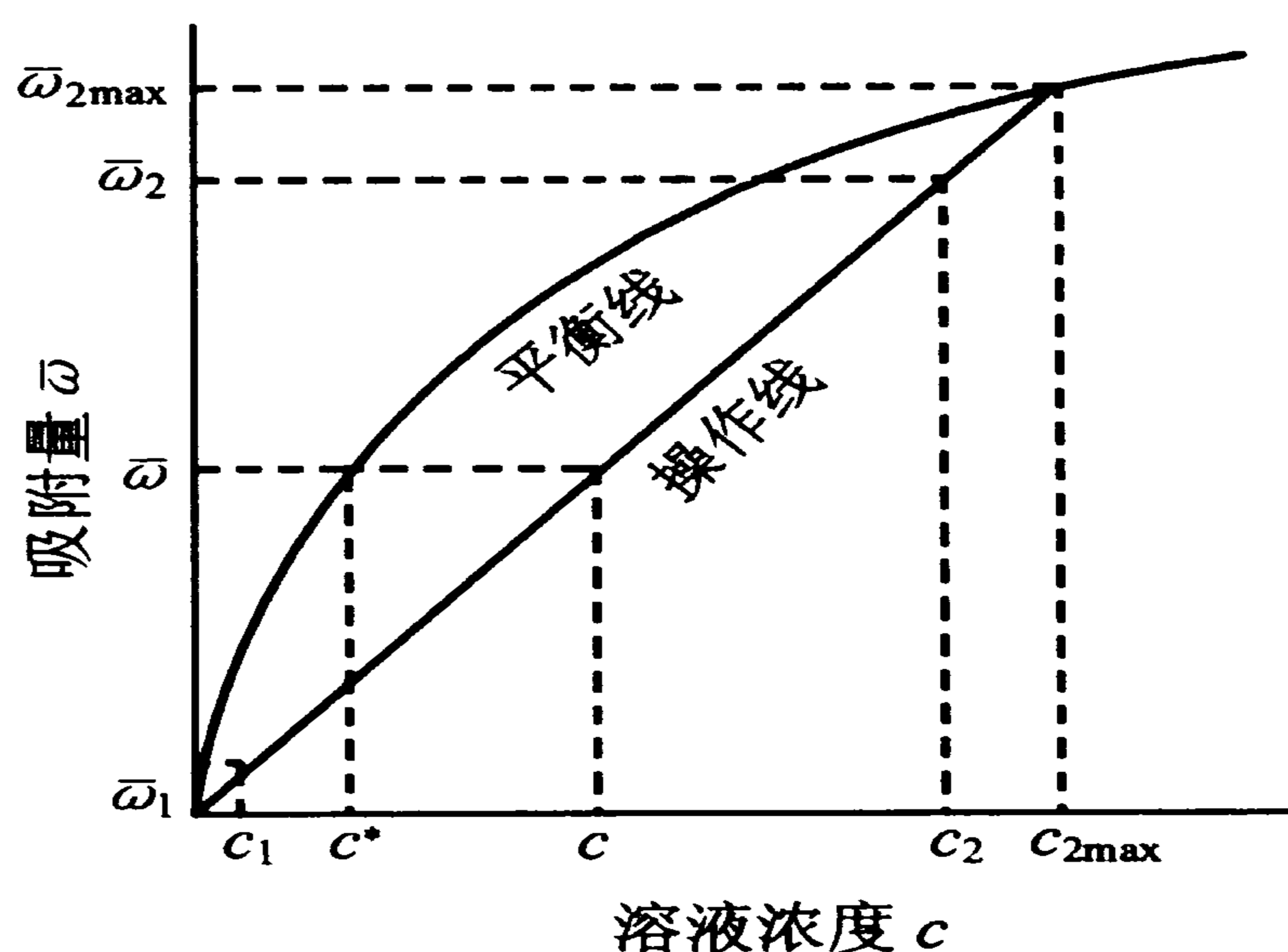


图 8-9 连续逆流吸附填充床操作线图示

有定态过程的特点，故有半定态操作之称。计算上亦可采用单元传质法。

一般设初始吸附量 $\bar{\omega}_0 = 0$ ，同时要求溶质充分被吸附，即 $c_1 = 0$ ，则由物料衡算知：

$$\text{稳定逆流吸附： } q_L c_0 = q_s \bar{\omega}_1 \quad (8-29)$$

$$\text{吸附剂移动速度： } u_G = \frac{q_s}{A \rho_a} \quad (8-30)$$

联立二式，消去 q_s ，设为线性吸附，则：

$$u_G = \frac{q_L c_0}{A \bar{\omega}_1 \rho_a} = u_L \frac{c_0}{\omega_1 \rho_a} = \frac{u_L}{k \rho_a} \quad (8-31)$$

式中： u_L 为溶液流速，m/s； ρ_a 为吸附剂的松密度，kg/m³。 k 为吸附量和吸附质浓度的比值，m³/kg。

u_G 实际上是固定床层中吸附区的移动速度，因此物料衡算中应计入其后饱和和层空隙中溶液将被吸附的量。

设饱和床层空隙率为 ϵ ，则由物料衡算知：

$$q_L c_0 = u_G A (\rho_a \bar{\omega}_1 + \epsilon c_0) \quad (8-32)$$

将式 (8-32) 等号两边同除以 A 得：

$$u_L c_0 = u_G (\rho_a \bar{\omega}_1 + \epsilon c_0) \quad (8-33)$$

则：

$$u_G = \frac{u_L c_0}{\rho_a \bar{\omega}_1 + \epsilon c_0} = \frac{u_L}{\rho_a k + \epsilon} \quad (8-34)$$

则式 (8-27) 应修正为：

$$Z = \frac{q_L}{K_L a A \left(1 + \frac{\epsilon}{\rho_a k}\right)} \int_{c_1}^{c_0} \frac{dc}{c - c^*} \quad (8-35)$$

[例 8-1] 欲用活性炭对某糖液进行脱色。首先进行两组脱色实验，实验中每单位糖液中固形物含量与所用活性炭量的比值分别为 0.3，0.6 时，脱色率分别为 66.9%，77.9%，其他实验条件均相同，求 n 值为多少？

解：由公式 (8-16) 知：

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)^{\frac{1}{n}} = \frac{Vc_0^{1-\frac{1}{n}}}{km} \left(\frac{c_0-c}{c_0}\right) \quad (1)$$

等式两边同时取对数得：

$$\frac{1}{n} \ln \frac{c}{c_0} = \ln \frac{V}{km} + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \ln c_0 + \ln \frac{c_0-c}{c_0} \quad (2)$$

设糖液中每单位固形物含量用活性炭的量为 q ，

则， $q = \frac{m}{V\rho_s}$ ， $\frac{m_1}{m_2} = \frac{q_1}{q_2}$ （其他实验条件相同）

另设脱色率为 y ，

则 $y = 1 - \frac{c}{c_0}$ ， $\frac{c}{c_0} = 1 - y$

由 (2) 式知

$$\frac{1}{n} \ln \frac{c_1}{c_0} = \ln \frac{V}{km_1} + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \ln c_0 + \ln \frac{c_0-c_1}{c_0} \quad (3)$$

$$\frac{1}{n} \ln \frac{c_2}{c_0} = \ln \frac{V}{km_2} + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \ln c_0 + \ln \frac{c_0-c_2}{c_0} \quad (4)$$

(3) - (4) 得：

$$\frac{1}{n} \ln \left(\frac{c_1}{c_0} \cdot \frac{c_0}{c_2}\right) = \ln \left(\frac{V}{km_1} \cdot \frac{km_2}{V}\right) + \ln \left(\frac{c_0-c_1}{c_0} \cdot \frac{c_0}{c_0-c_2}\right)$$

$$\frac{1}{n} \ln \frac{c_1}{c_2} = \ln \frac{m_2}{m_1} + \ln \frac{c_0-c_1}{c_0-c_2} \quad (5)$$

$$\text{由 } \frac{c}{c_0} = 1 - y, \text{ 知： } \frac{c_1}{c_2} = \frac{1-y_1}{1-y_2} \quad (6)$$

$$c_1 = (1-y_1)c_0 \quad (7)$$

$$c_2 = (1-y_2)c_0 \quad (8)$$

将式 $m_1/m_2 = q_1/q_2$ 及式 (6) (7) (8) 代入式 (5) 得：

$$\frac{1}{n} \ln \frac{1-y_1}{1-y_2} = \ln \frac{q_2}{q_1} + \ln \frac{y_1 c_0}{y_2 c_0}$$

代入已知条件求 n 得:

$$n = 1.34$$

2 离子交换

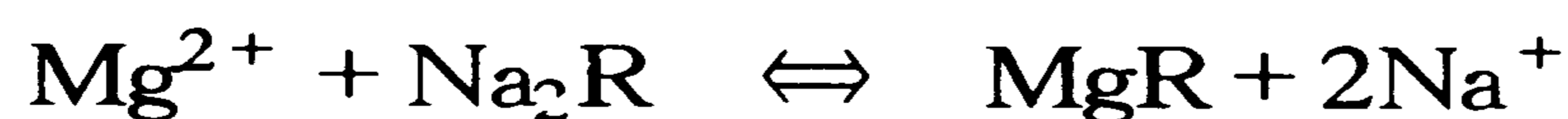
2.1 离子交换概念和离子交换树脂

2.1.1 基本概念

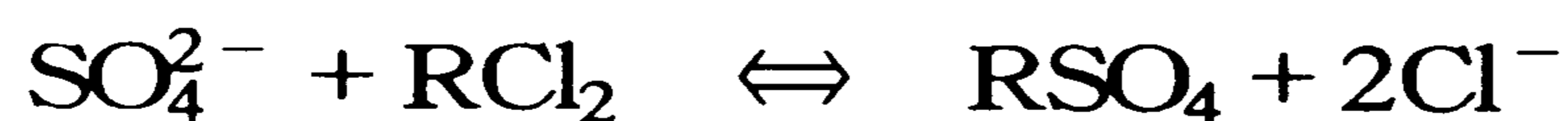
前节已述及当吸附剂在电解质溶液中进行吸附时, 不仅吸附中性分子, 还会吸附带电荷的离子, 即极性吸附, 如果被吸附离子与吸附剂中的离子进行交换, 则称为离子交换过程。因此离子交换过程实际上是一种特殊的吸附过程, 但它又不同于吸附, 离子交换是一个化学过程。

在食品工业生产中离子交换是分离提纯某些产品的一种单元操作技术。其中提供可交换离子的不溶性固体称为离子交换剂。可交换离子为阳离子的交换剂称为阳离子交换剂; 可交换离子为阴离子的交换剂称为阴离子交换剂。

离子交换剂一般由一个大分子量的带电集团和一个可置换离子组成, 若带电集团用 R 表示, 则阳离子的交换反应可表示为:



阴离子的交换反应可表示为:



与吸附过程相同, 离子交换也是一个可逆过程, 正反应和逆反应同时进行。当正反应速率大于逆反应速率时, 过程表现为生产中所需的离子交换; 当正、逆反应速率相等时, 离子交换过程达到终点; 而当逆反应速率高于正反应速率时, 整个过程称为离子交换剂的再生。

2.1.2 离子交换剂

前已述及, 根据离子交换剂提供的可交换离子所带电荷的不同, 可以将其分

为阴离子交换剂和阳离子交换剂。另外，还可根据带电基因的性质将离子交换剂分为有机离子交换剂和无机离子交换剂两大类。无机离子交换剂以沸石最具代表性。有机离子交换剂可分为碳质和有机合成离子交换剂两类，碳质离子交换剂主要是磺化煤；有机合成离子交换剂又称为离子交换树脂，是目前应用最多的一种离子交换剂。

离子交换树脂是一种带有活性基团的不溶性高分子化合物，它由两部分组成。

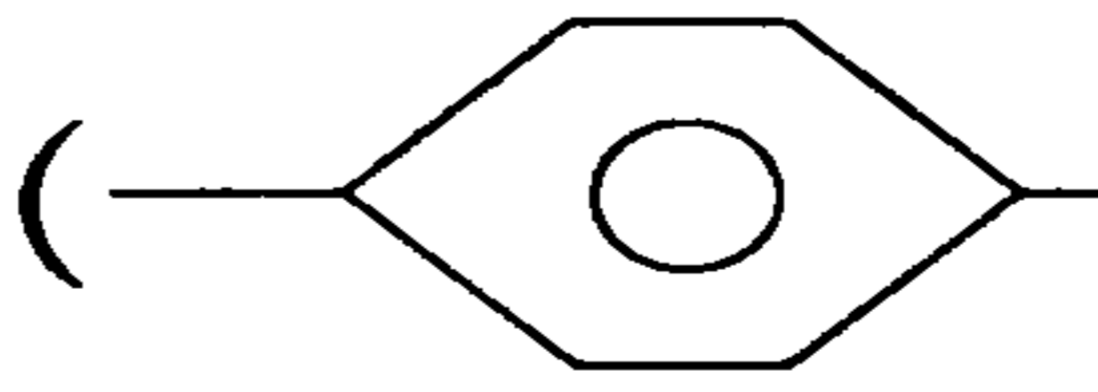
①离子交换剂本体：它是由高分子化合物和交联剂组成的高分子共聚化合物，其中交联剂的作用是使高分子化合物聚合形成一定网状结构的不溶性固体。

②活性基团：它是与离子交换剂本体连接的官能团，其上带有可游离的离子称为反离子，如活性基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ ，其中 H^+ 是可游离的阳离子，即反离子，而 $-\text{SO}_3^-$ ，则和交换剂本体联结在一起形成大分子带电基团。若用R表示离子交换剂本体，则该离子交换树脂可表示为 RSO_3H ，其中只有 H^+ 游离参与交换，因此离子交换实际上是反离子的交换。

离子交换树脂可根据活性基团的性质，分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两类，每一类根据其不同的交换性能又可分为强型和弱型离子交换剂两种。

(1) 阳离子交换树脂 此类离子交换树脂的活性基团一般呈酸性，其反离子为阳离子，可与液相中的阳离子发生交换。按其所带活性基团酸性强弱的不同可将其分为强酸型和弱酸型两种阳离子交换树脂。

①强酸型：以带磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）活性基团的最具代表性。交换剂本体常为苯乙烯—二乙烯苯的共聚体。其酸性强弱相当于硫酸、盐酸等无机酸，它性质稳定，可以在酸碱及大部分中性介质中工作。

②弱酸型：以带有羧酸基（ $-\text{COOH}$ ）或酚基（）活性基团的离子交换树脂最具代表性，其中含羧酸基的树脂用的较多。此种离子交换树脂在水中电解能力较低，因此离子交换速度慢，交换能力弱，一般只能用于中性和碱性介质中，且不能分离中性盐，不能交换 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等强酸根离子，而只与 HCO_3^- 等弱酸根离子交换。其优点是离子交换剂本体结合的羧酸基团多、交换容量大、且易再生、再生率高、经济性强等。

(2) 阴离子交换树脂 此类树脂活性基团一般为碱性基团，反离子为阴离子，根据碱性的强弱也可将其分为强碱型和弱碱型两种阴离子交换树脂。

①强碱型：以带季胺基 [$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$] 的阴离子交换树脂最具代表性。其

碱性一般相当于季胺碱，性质稳定，在酸性、中性及碱性介质中都可工作。

②弱碱型：以带伯胺 ($-\text{NH}_2$)、仲胺 ($=\text{NH}$) 等活性基团的交换树脂最具代表性。交换能力弱，只能与 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等强酸根离子交换，且只能用于中性和酸性介质中。但此种交换剂交换容量大、再生容易、再生率高、经济性强。

其次根据树脂的物理结构，离子交换树脂又可分为凝胶型和大孔型两类。

凝胶型树脂为外观透明的均相高分子凝胶结构，没有毛细孔。通道是分子链间的间隙，该通道称为凝胶孔，孔径一般在 3 nm 以下。

大孔型树脂具有与一般吸附剂一样的毛细孔径，孔径从几纳米到几千纳米，且孔隙结构稳定。

2.1.3 离子交换树脂的性能

2.1.3.1 物理性质

(1) 色泽、形状 离子交换树脂外观上表现为黑、黄、白等颜色的透明物质，形状一般呈球形。因为球形比表面积大，利于离子交换剂与液相充分接触，以便充分交换，且球形颗粒形成的床层填充状况好，流量均匀，流体通过床层的阻力小，压降也小。

(2) 交联度 树脂通过交联剂形成了热固性可以与塑料比拟的分子网，树脂的这种交联程度称为交联度。树脂的交联结构和性质与交联剂的使用量有关，所以交联度用单体中添加的交联剂的质量分数表示。交联度是树脂的重要商品指标之一。

交联度对树脂物化性质的影响表现为：交联度大，树脂空隙率小、含水率高、密度大、选择性好、机械强度高、性质稳定。但交换速度慢，交换容量小。

(3) 粒度 树脂粒度一般为 16~50 目，即直径一般为 0.3~1.2 mm。其粒度大小与离子交换速度、床层中流速分布的均匀性、液体流动时的压降及交换柱反洗时树脂的流失等有关。

(4) 含水率 树脂的含水率可以间接反映交联度的大小，含水率低，则交联度大。树脂含水率的测定要在树脂充分膨胀的情况下测定，树脂一般含水量为 50% 左右。

含水率对强酸（碱）型树脂影响较小，对弱酸（碱）型的树脂影响则较大。

(5) 密度 树脂的密度有湿真密度、装载密度（视密度）和表观密度 3 种表示方法。树脂吸水膨胀后，树脂颗粒的密度，称作湿真密度，单位为 kg/m^3 。树

脂的湿真密度对离子交换柱反洗强度的大小和混合床再生前分层的好坏影响较大。一般阳离子交换树脂的湿真密度约为 $1\ 300\ \text{kg}/\text{m}^3$ ，阴离子交换树脂的湿真密度约为 $1\ 100\ \text{kg}/\text{m}^3$ 。

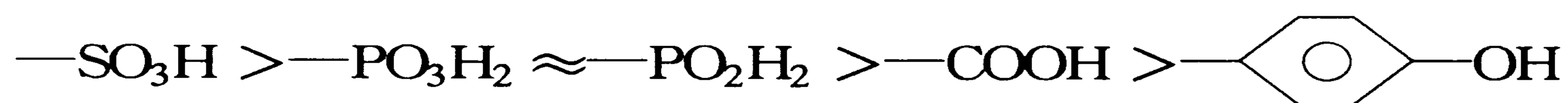
树脂在水中充分膨胀后湿树脂的质量与树脂层所占体积的比值称为装载密度或视密度，单位为 kg/m^3 。装载密度（视密度）的测定一般采用比重瓶法，实际应用中常用该值计算离子交换柱中所需装填湿树脂的质量。一般阳离子交换树脂的视密度多为 $700\sim 850\ \text{kg}/\text{m}^3$ ，阴离子交换树脂的视密度多为 $600\sim 750\ \text{kg}/\text{m}^3$ 。

树脂干燥时，其质量与体积的比称为表观密度。

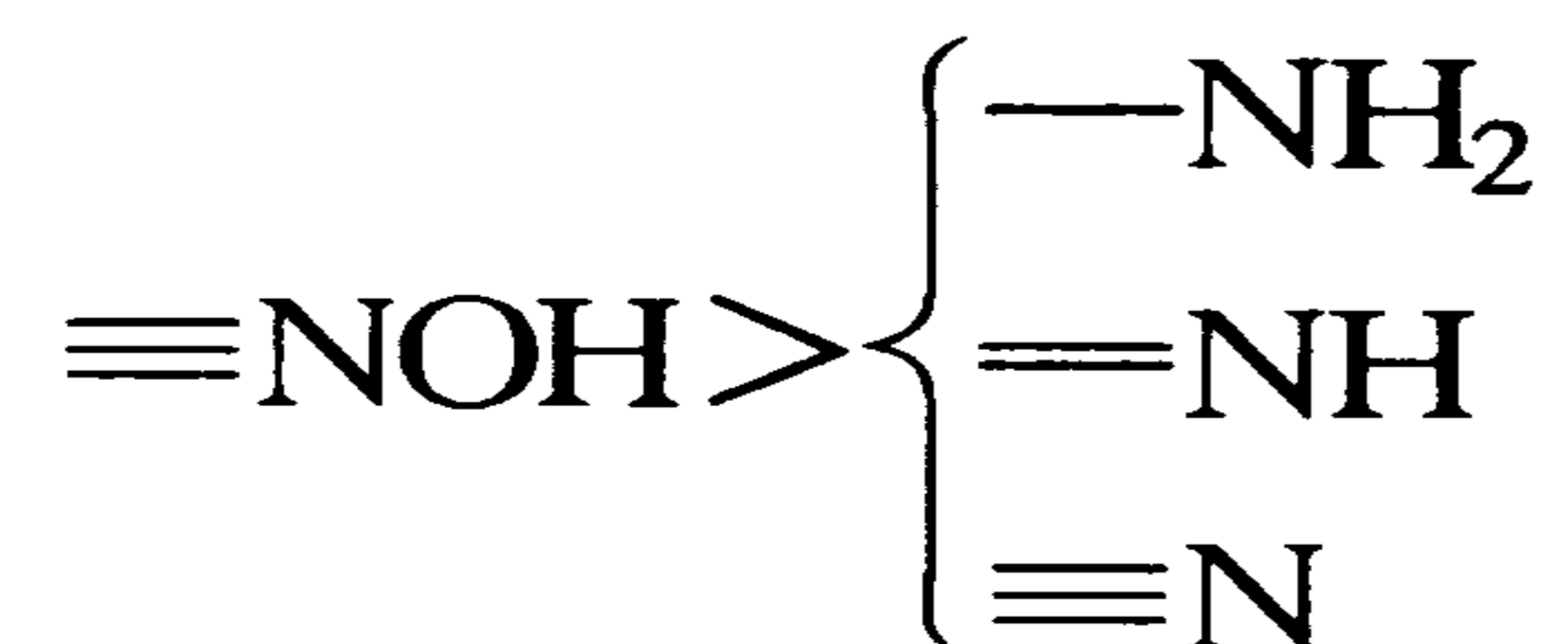
(6) 溶胀性 干的离子交换树脂浸入液相后，树脂活性基团解离，并与溶剂作用，使树脂交联网孔增大，导致树脂体积增大，称为树脂的溶胀。树脂溶胀程度一般用溶胀率表示，溶胀率一般用干树脂所吸取的水分百分率表示。溶胀率的大小与下列因素有关：交联度越大，溶胀率越小；交联功能基团越多，溶胀率越大；可交换离子价数越高，溶胀率越小；同价离子，水合能力强，则溶胀率高；溶液中离子浓度愈大，溶胀率愈小。

2.1.3.2 化学性质

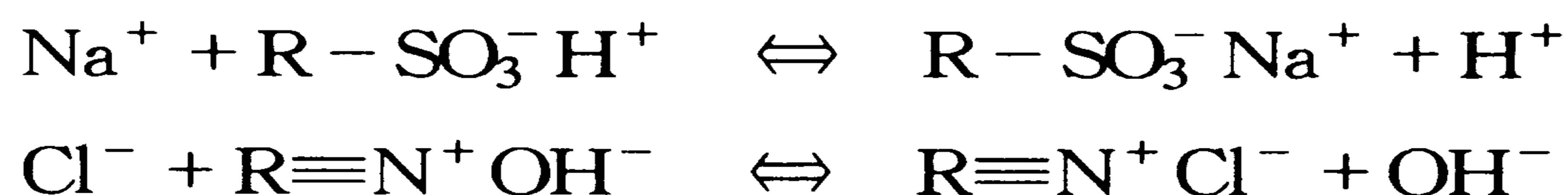
(1) 酸碱性 离子交换树脂可以被看做是带有不溶性基团的多价酸或碱，因为它们具有酸、碱的物化性质。阳离子交换树脂带的活性基团是酸性的，因而树脂具有酸的性质，其活性基团的酸性强弱次序如下：



同理，阴离子交换树脂带的活性基团是碱性的，因而它具有碱的性质，其活性基团碱性强弱次序如下：



离子交换树脂的交换反应可用下列反应式表达：



根据化学反应的规律可知，反应物浓度增加会促进正反应进行，反之产物浓

度增加会抑制正反应进行。同理，在离子交换反应中，若游离的反离子浓度增加，离子交换就会受抑制。这种抑制作用对强酸（碱）型树脂影响小，对弱酸（碱）型树脂影响大。

(2) 交换选择性 同一种树脂对溶液中各种不同离子的交换作用不同，这称作树脂的交换选择性。该特性与溶液中离子的浓度及溶液温度密切相关。一般在常温低浓度的溶液中，离子价数愈高，静电引力越大，亲和力越大，其被选择性越强；价数相同时，离子水合半径越小，原子序数越大，亲和力也越大，被选择性越强。

阳离子的被交换选择性强弱规律可归纳为：



此规律几乎适用于所有阳离子交换树脂，但 H^{+} 有其特殊性，它的交换选择性与活性基团的酸性强弱有关。

同样阴离子交换树脂的被选择性强弱规律表现为：



阴离子中 OH^{-} 亦具有特殊性，它的交换选择性与活性基团的碱性强弱有关。

另外，离子交换树脂的选择性还与交联度及其自身的酸碱性强的有关，一般交联度越大，选择性越强，弱酸、碱性离子交换树脂的选择性较强。

(3) 交换容量 离子交换树脂的交换容量是指树脂交换能力的大小，是离子交换树脂的质量指标之一。其表示方法有3种：

①全交换容量或理论交换容量：指离子交换树脂活性基团中所有可交换离子全部被交换时的交换容量，亦是交换基团（活性基团）的总数，可用滴定法测定。

②工作交换容量：指动态工作状态下的交换容量，其值因操作条件的不同而不同，即在一定工作条件下，操作达终点时的交换容量，其值小于理论交换容量。

③有效交换容量或再生交换容量：即再生后树脂交换容量，其值也小于理论交换容量。

交换容量的单位一般用单位质量干树脂或单位体积湿树脂所能交换的一价离子量表示，即 mol/kg 或 mol/m^3 。

国产的主要离子交换树脂的型号与性能见表 8-2。

表 8-2 国产离子交换树脂的牌号与性能

产品牌号	活性基团	出厂离子形式	粒 度	松密度/ (kg/m ³)	全交换容 量/(ml/ kg)
701 [#] (弱碱 330)	—NH ₂ =NH ≡N	OH ⁻	10~50 目占 90% 以上	650~750	≥9
704 [#] (弱碱 311×4)	—NH ₂ =NH	Cl ⁻	16~50 目占 95% 以上	650~750	≥5
711 [#] (强碱 201×7)	—N(CH ₃) ₃ ⁺	Cl ⁻	16~50 目占 90% 以上	650~750	≥3.5
717 [#] (强碱 201×7)	—N(CH ₃) ₃ ⁺	Cl ⁻	16~50 目占 95% 以上	650~750	≥3
724 [#] (强碱 101×12.8)	—COO ⁻	H ⁺	20~50 目占 80% 以上		≥9
732 [#] (强碱 1×7)	—SO ₃ ⁻	Na ⁺	16~50 目占 95% 以上	750~850	≥4.5
强酸 1 [#]	—SO ₃ ⁻	Na ⁺	0.3~1.2 mm	760~800	≥4.5
强碱 201 [#]	—N(CH ₃) ₃ ⁺	Cl ⁻	0.3~1.0 mm	640~680	2.7
732 [#] (强酸 010)	—SO ₃ ⁻	Na ⁺	0.3~1.2 mm	760~800	4~5
717 [#] (强碱 201)	—N(CH ₃) ₃ ⁺	Cl ⁻	0.3~1.2 mm	640~680	2.7

2.2 离子交换机理

2.2.1 离子交换平衡

离子交换过程实质上是可交换离子与溶液中同性电荷离子进行置换反应的过程。若以 A 表示树脂相上可交换的离子，以 B 表示溶液中的被交换离子，且 A、B 同价，则交换过程可表示为：



置换反应是一个可逆反应，在一定的操作条件下，经过一定的时间将会达到一个反应平衡，即正逆反应速率相等。平衡时，各离子浓度在树脂相和溶液相中达到平衡浓度，其平衡浓度与树脂的交换选择性及操作条件有关，影响平衡及平衡浓度的主要因素有：

(1) 交换离子的性质 稀溶液中，离子电荷愈大，吸附交换能力愈强，吸附速度愈快；大离子与树脂亲和能力较小离子强，吸附速度快，但交换容量低，因

大离子只能吸附在树脂表面，不能通过树脂网状结构。水合能力大的离子与树脂亲和能力也强，吸附速度亦快。

(2) 树脂的性质 树脂活性基团的酸碱性以及交联度对交换速度、平衡浓度及选择性都有影响。

(3) 溶液的性质 溶液中交换离子的浓度和非交换离子及溶质的性质对离子交换的交换速度、平衡浓度及选择性亦有影响。

总之影响离子交换平衡的因素是多样的，其作用是综合的，当离子交换达平衡后，溶液中的离子浓度和树脂中的离子浓度不再发生变化，且形成一定的平衡关系，若以 c (mol/m^3) 表示液相中离子浓度， $\bar{\omega}'$ (kg/kg) 表示树脂中离子的浓度，则平衡时 c 与 $\bar{\omega}'$ 之间形成一定的平衡关系，且液相中总的离子浓度 c_0 为一常数，离子交换树脂的交换容量 $\bar{\omega}_0$ 亦为常数。因此离子交换计算中常以平衡时液相和树脂相中离子的浓度分别比上液相总离子浓度和树脂交换容量表示两相中的浓度。即：

$$x = \frac{c}{c_0} \quad y = \frac{\bar{\omega}}{\bar{\omega}_0}$$

在一定操作条件测得几组数据，以 y 为纵坐标， x 为横坐标作图，所得曲线称为离子交换等温线，其意义与吸附等温线相似。

由于影响离子交换的因素复杂多样，很难确切将各种因素的影响函数化。但也有一些理论可以用于推导离子交换平衡，如吸附平衡理论，膜理论和质量作用定律等。另外离子交换原理类似于化学反应中的离子交换反应，故可将其作为一种有相变的化学反应处理。

理论上，恒温恒压时，当系统内部发生相变或化学变化时，平衡状态下任何物质在两相中的化学势相等，由此可推得离子交换达平衡状态时，任一离子在两相中的化学势相等。若将一强酸树脂浸没在 NaOH 溶液中，树脂活性基团上的 H^+ 解离， Na^+ 和 OH^- 随着水分扩散进入树脂空隙，其中 Na^+ 与树脂活性基团解离的 H^+ 交换被吸附，当 Na^+ 在固液两相中的化学势相等时，离子交换达到平衡，操作亦达到终点。其反应式为：



当树脂交联度不高，溶液浓度也不太高时，其平衡系数可表示为

$$K_{AB} = \frac{y_{\text{Na}^+}}{y_{\text{H}^+}} \cdot \frac{x_{\text{H}^+}}{x_{\text{Na}^+}}$$

在离子交换中我们称 K_{AB} 为选择性系数，它表明了树脂对两种离子的相对亲和力和分离的难易程度，用一个通式表达为：

$$K_{AB} = \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A} \quad (8-36)$$

当溶液中只有一种可被交换的离子且与树脂活性基团的反离子等价时，则

$$y_A + y_B = 1 \quad (8-37)$$

$$x_A + x_B = 1 \quad (8-38)$$

所以将式 (8-37) 和式 (8-38) 代入式 (8-36) 并去掉角标得：

$$\frac{y}{1-y} = K_{AB} \frac{x}{1-x} \quad (8-39)$$

此式即为等价离子交换等温线方程。

对于非等价离子交换，可根据上述原理推导。

如 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{MgR}_2 + 2\text{H}^+$

其等温线方程为：

$$\frac{y}{(1-y)^2} = \frac{K_{AB} \bar{\omega}_0 \rho_a}{c_0} \cdot \frac{x}{(1-x)^2} \quad (8-40)$$

式中 ρ_a 为树脂的表观密度， kg/m^3 。

此方程仅适于二价离子与一价离子之间的交换，由方程式 (8-40) 可知，树脂对二价离子的选择性不仅与平衡系数 K_{AB} 有关，还与树脂交换容量 $\bar{\omega}_0$ 和溶液离子总浓度 c_0 有关，可见离子交换树脂对二价离子的选择性较单价离子强。

由式 (8-39) 和式 (8-40) 还可知 K_{AB} 愈大，离子交换愈容易，平衡时树脂所吸附的离子量愈多。

若溶液中存在多种离子时，要比较各离子之间的相对选择性，需要选一种离子作为比较基准。表 8-3 列出了酚醛树脂以 NH_4^+ 为比较基准时对一系列阳离子选择性的差异和苯乙烯磺酸型树脂以 H^+ 为基准时对阳离子的选择性的差异。

表 8-3 树脂对阳离子的选择性系数值

酚醛树脂	选择性	苯乙烯磺化树脂	选择性
$\text{Li}-\text{NH}_4$	0.40	$\text{Na}-\text{H}$	1.33
$\text{H}-\text{NH}_4$	0.47	NH_4-H	1.56

续表

酚醛树脂	选择性	苯乙烯磺化树脂	选择性
Na—NH ₄	0.67	Ag—H	5.4
K—NH ₄	1.0	Ti—H	5.3
Rb—NH ₄	1.7	Ti—NH ₄	3.3
Cs—NH ₄	2.4		
Ag—NH ₄	3.2		
Ti—NH ₄	10		

2.2.2 离子交换机理

离子交换过程既有与吸附机理类似之处，又有其自身的特点。离子交换过程包括 5 个步骤：①交换离子由溶液主体扩散至树脂表面；②交换离子由外表面经颗粒中的微孔扩散到活性基团上；③交换离子与树脂活性基团上的反离子进行交换；④交换下来的反离子由树脂内部经微孔扩散至树脂外表面；⑤交换下来的反离子由树脂表面扩散至溶液主体。

其中步骤①和⑤为互逆步骤，属外扩散。步骤②和④为互逆步骤，属内扩散。交换机理示意图如图 8-10 所示。

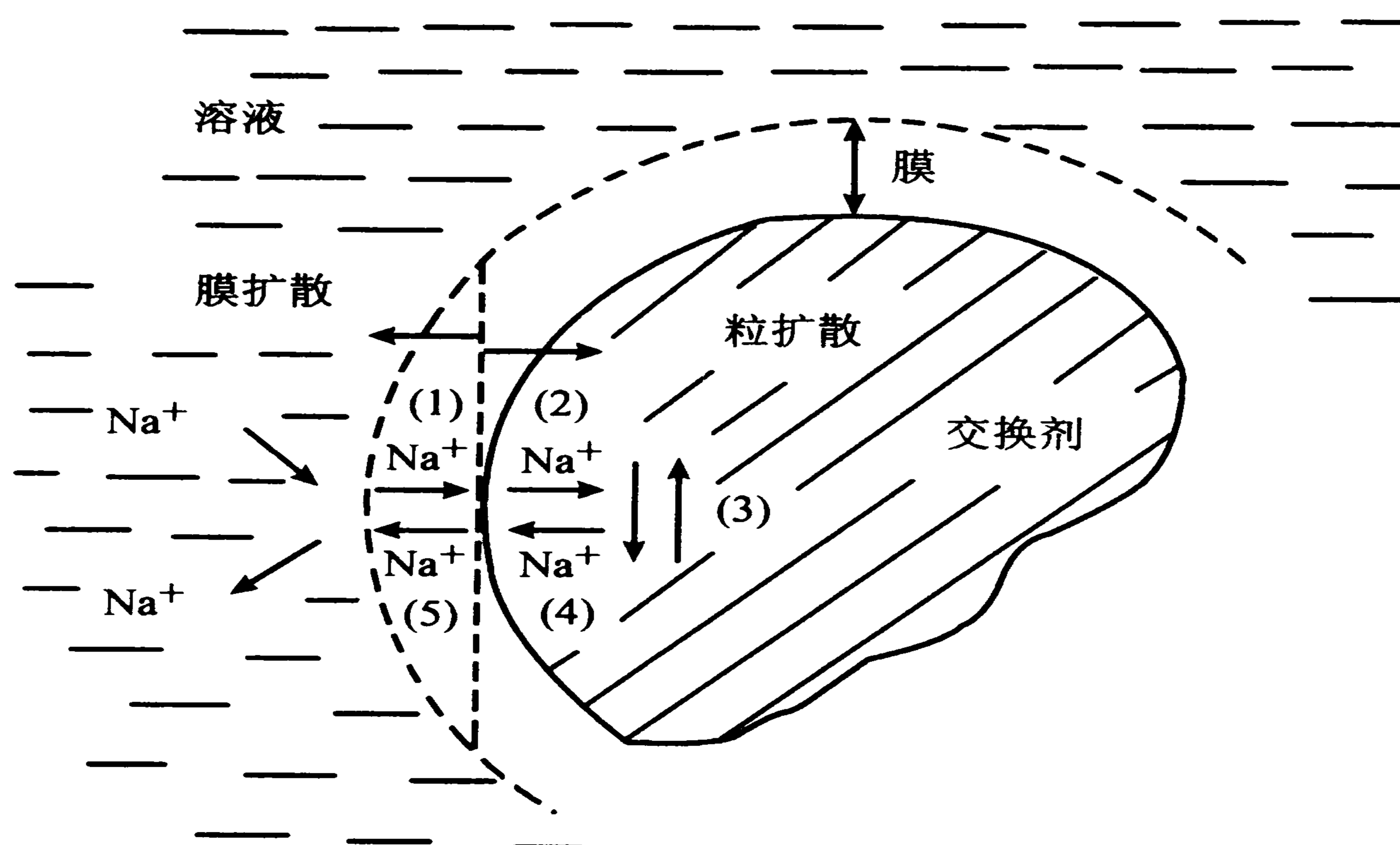


图 8-10 交换机理示意图

理论上讲上述 5 个步骤都会影响到交换速率，但实际上只有最慢的一步控制着总交换速率。一般而言，交换反应很快。

由离子交换过程可知，离子交换速率的控制属于动力学问题，即离子交换速率是由内扩散速率控制；还是由外扩散速率控制的问题。实验证明，一般稀溶液中交换速率受外扩散速率控制，浓溶液中交换受内扩散速率控制，理论分析原因如下：

理论上分析，扩散的推动力是物质的浓度差，在稀溶液中，溶液与树脂表面浓度差小，交换后树脂表面反离子浓度亦小，其与溶液之间的浓度差也小，所以外扩散速率较内扩散速率低，总交换速率受外扩散速率控制。对于稀溶液，适当增加浓度，可以提高交换速率。反之，在浓溶液中，外扩散推动力大，速率高，而树脂内部浓度差小，推动力小，内扩散速率相对较低，则总交换速率受内扩散速率控制。

从流体力学的角度分析，加强树脂和液体间的相对运动，可提高外扩散速率，而内扩散速率不受影响。当总离子交换速率受外扩散速率控制时，加强树脂与溶液间的相对运动，可以强化交换速率。但当强化至外扩散速率大于内扩散速率时，交换过程转为受内扩散速率控制，此时继续增加两相相对运动，对交换速率的提高无助。

另外树脂的粒度对交换速率亦有一定影响，粒度增大，内外扩散速率都会下降，但程度不同，外扩散速率与树脂直径成反比，内扩散速率与树脂直径的平方成反比。因此粒度增加，交换速率趋于受内扩散速率控制；反之则趋于受外扩散速率控制。

除上述因素外，树脂的结构、化学性质以及交换离子的价数等因素也都会影响交换速率。将所有因素综合分析并函数化后，可用 Helfferich 准则判别。

$$\text{当 } \frac{c'_s D_i \delta_L}{c' D r_0} \left(5 + \frac{2}{K_{AB}}\right) \ll 1 \quad (8-41)$$

交换速率受内扩散控制；

$$\text{当 } \frac{c'_s D \delta_L}{c' D r_0} \left(5 + \frac{2}{K_{AB}}\right) \gg 1 \quad (8-42)$$

交换速率受外扩散控制。

式中： c'_s 为活性基团在离子交换树脂中的浓度，它等于活性基团物质的量浓度 (mol/m^3) 乘以离子价数， mol/m^3 ； δ_L 为液膜厚度，一般为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{m}$ ，可用

经验公式 $\delta_L = \frac{0.2r_0}{1 + 70ur_0}$ 估算, m; D_i 为颗粒内离子的有效相互扩散系数, m^2/s ;

$$D_i = \frac{A_{Ai} - D_{Bi} (Z_A + Z_B)}{Z_A D_{Ai} + Z_B D_{Bi}}, m^2/s; D \text{ 为溶液中离子的相互扩散系数, } m^2/s; \quad (8-43)$$

$$D = \frac{D_A - D_B (Z_A + Z_B)}{Z_A D_A + Z_B D_B} \quad (8-44)$$

式中: Z_A, Z_B 分别为 A, B 两种离子的价数; u 为流体的空床速度, m/s; r_0 为树脂颗粒半径, m。

2.3 离子交换速率

2.3.1 外扩散速率

离子交换的外扩散速率类似于吸附的外扩散速率, 不同之处在于吸附属于吸附质单向扩散, 而离子交换则是交换离子与反离子的双向扩散。若离子交换为等价交换, 则交换离子的外扩散速率可沿用吸附的外扩散速率公式, 即:

$$\rho_a \frac{d\bar{\omega}'}{dt} = k_L a (c - c'_1) \quad (8-45)$$

或
$$\frac{d\bar{\omega}'}{dt} = k_L s (c - c'_1) \quad (8-46)$$

式中: a 为单位体积离子交换树脂的比表面积, m^2/m^3 ; s 为单位质量离子交换树脂的表面积, m^2/kg ; ρ_a 为树脂的装载密度, kg/m^3 ; c' 为液相主体的交换离子质量浓度, kg/m^3 ; c'_1 为界面处液相的交换离子浓度, kg/m^3 ; $\bar{\omega}'$ 为树脂相中交换离子的质量分数, kg/kg ; k_L 为液相中传质膜系数, m/s。

固定床中离子交换的 $k_L a$ 可用下式计算:

$$\frac{k_L a d_p}{u} = K Re^{-m} S_c^{-n} \quad (8-47)$$

式中: Re 为溶液在交换柱中流动的雷诺数, $Re = \frac{d_p u \rho}{\mu}$; S_c 为溶液的施密特准数, $S_c = \frac{\mu}{\rho D}$; d_p 为树脂的粒径, m; ρ 为溶液密度, kg/m^3 ; u 为溶液的流速;

μ 为溶液的粘度, Pa·s; K, m, n 为常数。

低浓度溶液中, S_c, ρ, μ 基本不变

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad k_L &\propto u^{1-m} \\ \text{通常} \quad m &\approx 0.5 \end{aligned} \quad (8-48)$$

2.3.2 内扩散速率

在多孔性颗粒内, 具有大量的毛细孔, 孔内充满液体, 离子在孔内扩散, 其扩散情况类似于吸附的内扩散。参照吸附的相应公式, 离子交换内扩散速率为:

$$\rho_a \frac{d\bar{\omega}}{dt} = k_s a (\bar{\omega}'_i - \bar{\omega}') \quad (8-49)$$

$$\text{或} \quad \frac{d\bar{\omega}}{dt} = k_s s (\bar{\omega}'_i - \bar{\omega}') \quad (8-50)$$

式中: $\bar{\omega}'_i$ 为界面处树脂的交换离子质量分数, kg/kg; $\bar{\omega}'$ 为树脂相主体交换离子的平均质量分数, kg/kg; k_s 为树脂相中传质膜系数, kg/(m²·s)。

若树脂是直径为 d_p 的球体, 树脂相内浓度分布呈线性, $\bar{\omega}$ 与 c' 平衡线斜率为 K_{AB} , 则:

$$a = \frac{6}{d_p \rho_a} \quad (8-51)$$

$$k_s = \frac{2\pi^2 D_i}{3K_{AB} d_p} \quad (8-52)$$

由上式可见, k_s 与 d_p 成反比。若要减小内扩散阻力提高内扩散速率, 减小颗粒直径 d_p 是有效的方法之一。

内扩散系数 D_i 一般比液体中外扩散系数 D 小得多, $\frac{D_i}{D}$ 一般在 0.1~0.2 范围内。 D_i 因树脂种类和交联度而异, 随着离子水化半径增大而减少, 随离子电荷增加而减小。

2.3.3 总传质速率和总传质系数

若用当量分数 x, y 分别替代 $c', \bar{\omega}'$ 表示浓度, 则式 (8-46) 和 (8-50) 为:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{c'_0}{\omega'_0} k_L s (x - x_i) \quad (8-53)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{s's}(y_i - y) \quad (8-54)$$

若设定：①等价交换；②两相浓度分布呈直线；③界面处处于平衡状态。

由加比定律可推得：

$$\frac{dy}{dt} = \frac{x - x^*}{\frac{\omega'_0}{c'_0} \frac{1}{k_{L's}} + \frac{1}{m'} \frac{1}{k_{s's}}} \quad (8-55)$$

$$\text{令} \quad \frac{1}{K_{L's}} = \frac{1}{k_{L's}} + \frac{c'_0}{\omega'_0} \cdot \frac{1}{m' k_{s's}} \quad (8-56)$$

$$\text{则} \quad \frac{dy}{dt} = \frac{x - x^*}{\frac{\omega'_0}{c'_0} \cdot \frac{1}{K_{L's}}} \quad (8-57)$$

式中： m' 为 $y-x$ 平衡线的斜率； K_L 为液相总传质系数。

由式 (8-56) 可知，当溶液的总浓度 $c'_0 \rightarrow 0$ 时， $K_{L's} \rightarrow k_{L's}$ ，即总交换传质率由外扩散速率控制，结论与前面的理论分析相同。

2.4 离子交换操作及设备

2.4.1 离子交换操作

离子交换通常在交换柱内进行，目前使用最多的工艺操作是固定床操作。生产时溶液自上而下通过树脂床，进床溶液称为流入液，出床溶液称为流出液。离子交换工艺操作一般包括两步：吸附交换阶段和淋洗再生阶段。

(1) 吸附交换阶段 以离子交换生产纯水为例，当水中只含一种盐（如 CaCl_2 ）时，水中 Ca^{2+} 先与上层树脂层接触交换，此时与吸附相似，交换柱内只有部分树脂层内在进行交换，正在进行交换的区域称为交换区。交换区的高度取决于原料的含盐量和流入液的流速，一般为 100~150 mm。随着交换过程的继续进行，交换区逐渐下移。生产中任一时刻，交换区上方已被交换离子饱和，而其下方树脂尚未开始离子交换。一般而言，交换层很薄，且交换速度很快，但交换区下移速度较液相流速小的多。当交换区的下缘抵至树脂层底部时，流出液中还会含有未被交换的 Ca^{2+} ，此时系统到达漏点。为了保证流出液的质量，一般不等系统出现漏点即停止进液，而在交换区下部留有一定厚度的树脂保

护层。

交换柱内离子交换区的高度 Z 和移动速度 u_{ci} 的计算，与吸附类似，即：

$$Z = \frac{q}{K_L a A \left(1 + \frac{\epsilon}{\rho_a k}\right)} \int_{c'_1}^{c'_2} \frac{dc'}{c' - c'^*} = H_{OL} \cdot N_{OL} \quad (8-58)$$

$$u_{ci} = \frac{u_L c'_0}{\rho_a \omega_1 + \epsilon c'_0} = \frac{u_L}{\rho_a k + \epsilon} \quad (8-59)$$

式中： q 为流入液的流量， m^3/s ； $K_L a$ 为总传质系数， $1/s$ ； A 为床层截面积， m^2 ； ϵ 为固定床的空隙率； u_L 为溶液的空管流速， m/s 。

通常生产中对交换区的高度定义为：在交换区内使溶液中交换离子浓度从 $95\% c_0$ 降至 $5\% c_0$ 。

根据离子交换的使用情况，可将其分为两类操作：一是提纯，它是指一种或一种以上的溶质与溶剂分离；二是分离，它是指两种以上的溶质相互分离。

当溶液中含有多种盐类离子时（以含 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的溶液为例），由于树脂具有选择性，它对 3 种离子的亲和力就有差别，因此通过交换柱后就会发生如图 8-11 所示的情况。

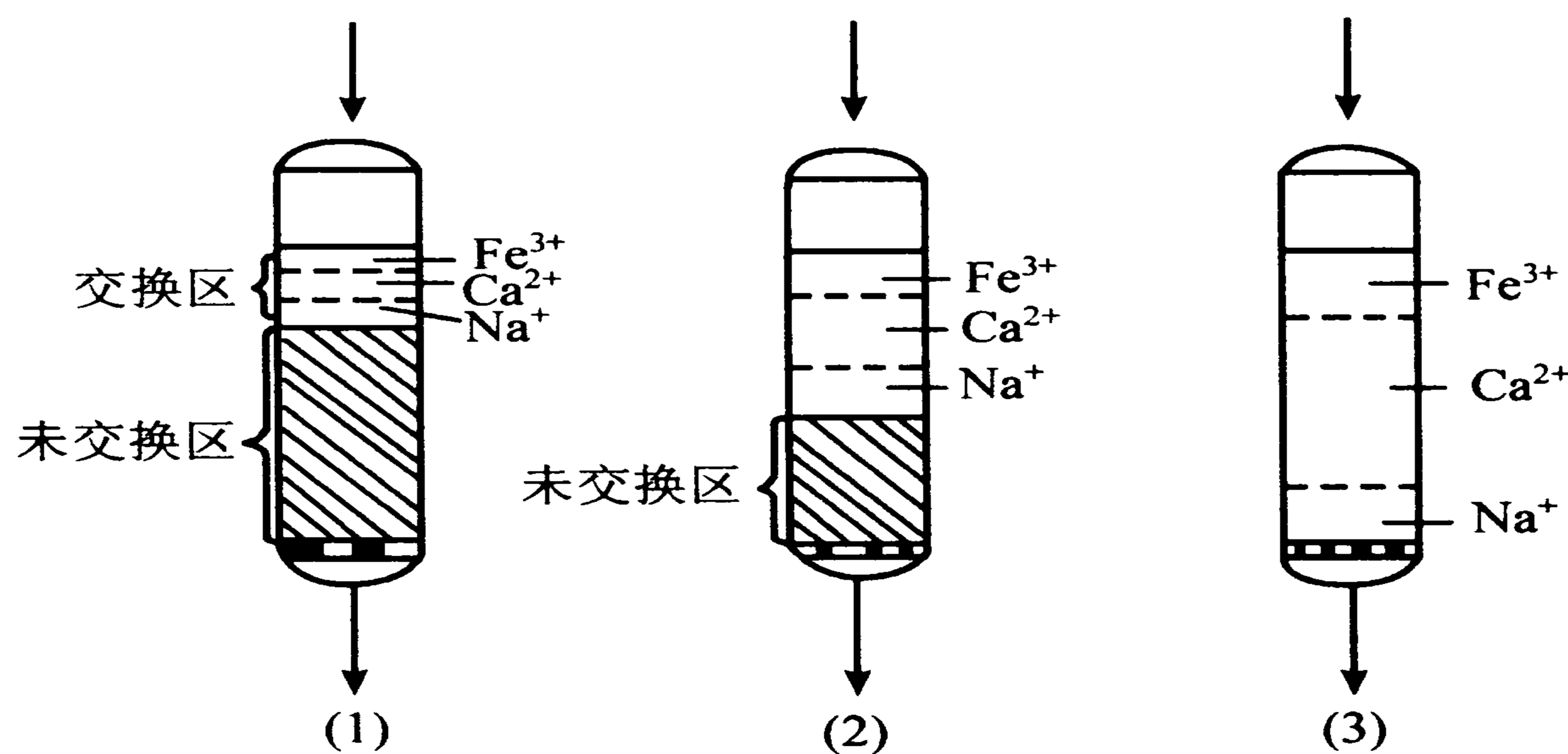


图 8-11 交换柱中多种离子的分离

开始时，所有离子都被顶部交换区的树脂层吸附，其吸附的次序按被吸附能力的大小进行，即按 $Fe^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$ 次序分层，如图 8-11。当原料液进入后， Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 按被吸附能力的大小依次被吸附交换，随着原料液不断进入，

被吸附交换的 Ca^{2+} 、 Na^+ 又被新进入的 Fe^{3+} 交换。 Fe^{3+} 被吸附达到平衡后， Ca^{2+} 开始被吸附交换并置换已被吸附交换的 Na^+ 。 Ca^{2+} 吸附达到平衡后， Na^+ 开始进行吸附交换至交换区达保护层上缘，离子交换达终点。完成离子交换的树脂按所交换的离子的不同分层如图 8-11 所示。

离子对树脂亲和力的差异愈大，交换柱内树脂上的分层愈明显。一般，各种离子在树脂层中的分布，按其亲和力由大到小依次自上而下分布，上部以亲和力大的离子居多，下部以亲和力小的离子居多，若离子间相对亲和力差异小则分层现象不明显。

(2) 淋洗再生阶段 当离子交换结束后，交换柱内树脂达到饱和而失效，就须对树脂进行淋洗再生。再生前必须先进行强烈的反洗，反洗的主要目的有：①松动压紧的树脂层，使床层膨胀松散，以便再生操作；②清除残留在树脂层内的悬浮物和杂质，以提高再生速度，降低压损，充分恢复树脂的交换容量；③若为混合床，反洗兼有使阴阳离子交换树脂分层的作用；④冲走散落的树脂碎粒，降低损失。

常用的离子交换树脂有以下两种。

①酸碱再生法：此法是目前应用最广泛的一种方法，它是将一定浓度的酸、碱溶液通入饱和树脂，利用酸、碱中的 H^+ 或 OH^- ，将饱和树脂吸附的阳离子或阴离子置换下来，用于再生的酸碱溶液称为再生剂。

②电解再生法：此法是在电场作用下将水解离为 H^+ 或 OH^- 以置换饱和树脂中的阳离子或阴离子。

工业上普遍使用的是酸碱再生法。

离子交换树脂再生过程实质上就是离子交换反应的逆反应。理论上说，再生可以完全恢复树脂的交换容量，而实际上，由于树脂种类、再生剂种类、浓度、流速、温度等因素的影响，完全恢复交换容量是不可能的，即再生树脂的交换容量会降低。影响因素中以再生剂耗量最为重要。再生剂耗量是指一定体积（或质量）失效树脂的交换容量恢复到一定程度时所耗的再生剂总量，单位通常用 kmol/L 或 kmol/kg 。理论上再生剂耗量只要与吸附离子量相等，树脂便可完全再生，此耗量称为理论耗量。但实际生产中，再生剂消耗量要比理论耗量大好几倍。主要影响因素为：①交换离子与被交换离子活性有差异；②交换反应的可逆程度；③再生剂的解离程度的强弱；④再生方法选择不当。

再生后的树脂，再以洗涤水正洗，排出树脂层中残留的再生剂后，交换操作循环终止。

2.4.2 离子交换装置分类

2.4.2.1 固定床离子交换设备

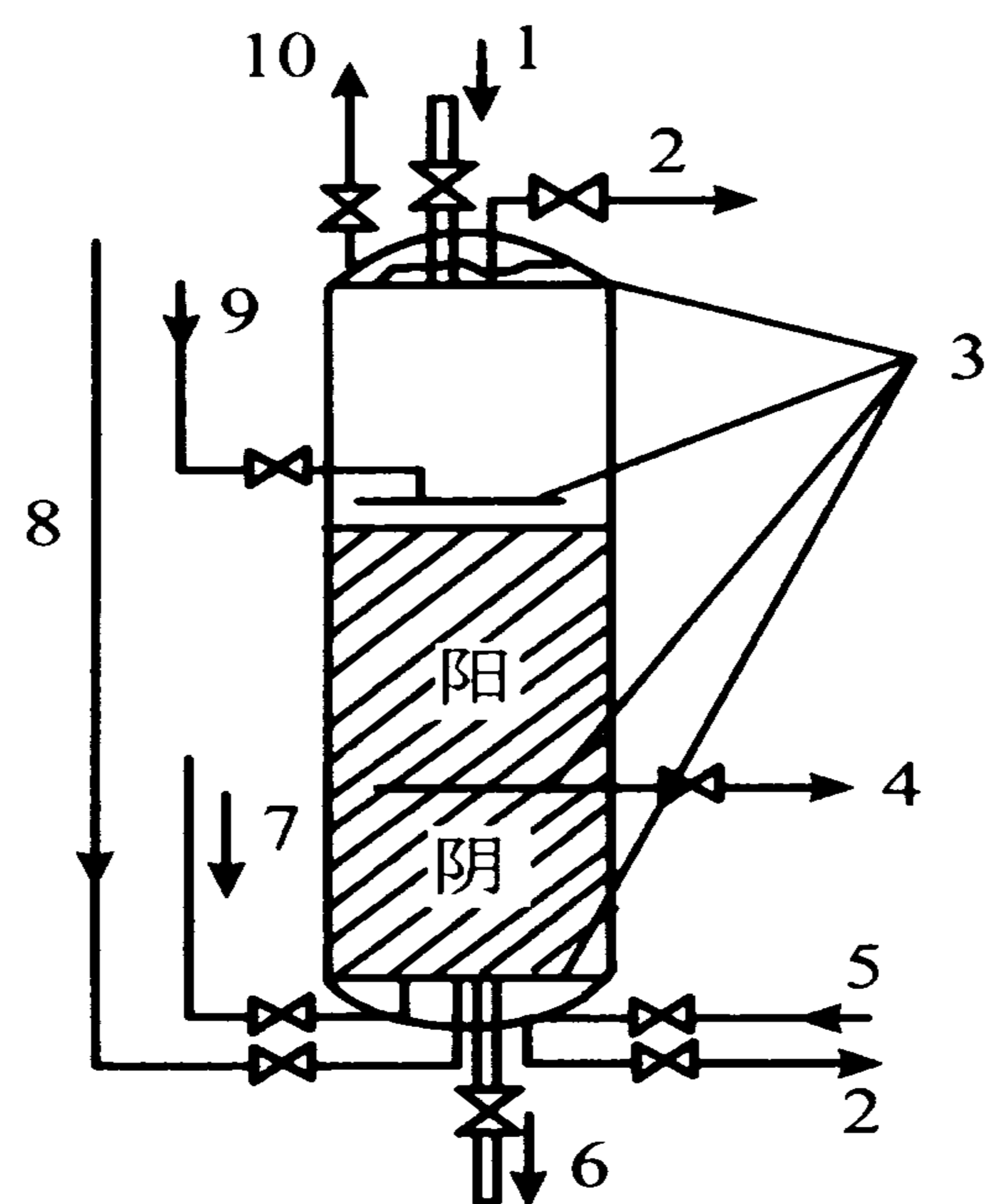
离子交换操作是一种动态操作，离子交换是在树脂与溶液相对运动的状态下进行的。根据交换树脂的运动状态可将其分为固定床式、半连续移动床式和流动床式 3 种。

固定床式交换柱的树脂处于静止状态，原料液处于流动态。其优点是：设备简单、管理方便，是目前食品生产中应用最广泛的一种方法。常用于工业用水的处理、溶液精制、有用成分的分离提纯等操作。其缺点是：树脂交换容量利用率低；再生成本高；流速提高，流过树脂层的压损增加。

固定床离子交换设备的交换柱根据树脂种类可分为阳离子交换柱、阴离子交换柱及混合离子交换柱（即混合床）3 种。

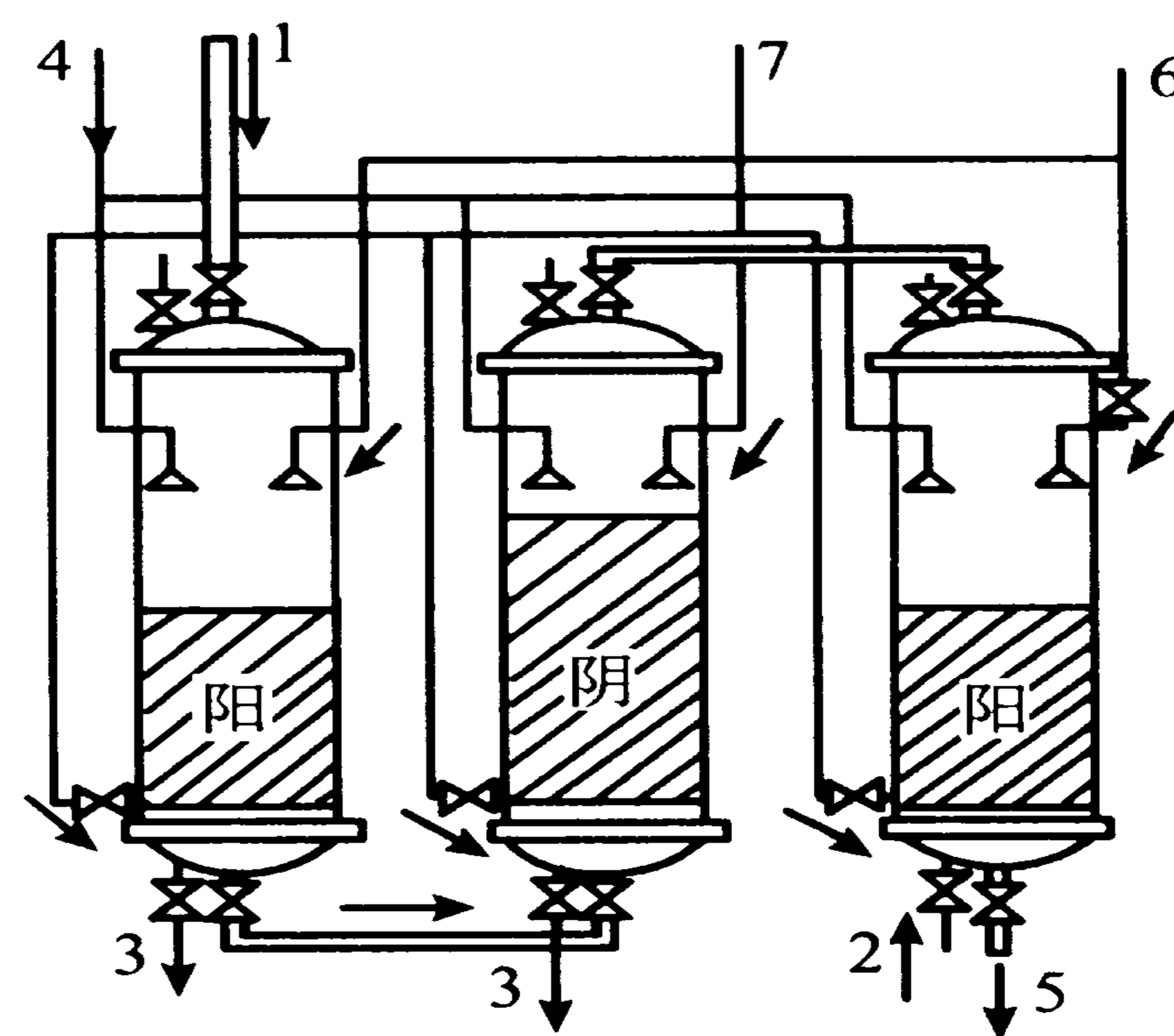
食品生产中，混合床常用于糖液的脱盐精制，装置如图 8-12 所示。混合床装置具有设备少，装置集中，便于操作等优点。缺点是：树脂交换容量利用率低，树脂损耗大，再生要求高。

固定床离子交换设备根据设备结构又可分为单床式和复床式两种。复床式一般指阴阳交换柱串联使用，如图 8-13 所示。混合床多用单床式，也可将复床式与混合床串联使用，称为复-混系统。



1. 原液 2. 废水 3. 分配器 4. 废液 5. 水
6. 精制液 7. 压缩空气 8. HCl 再生剂
9. NaOH 再生剂 10. 放空

图 8-12 混合床蔗糖脱盐装置

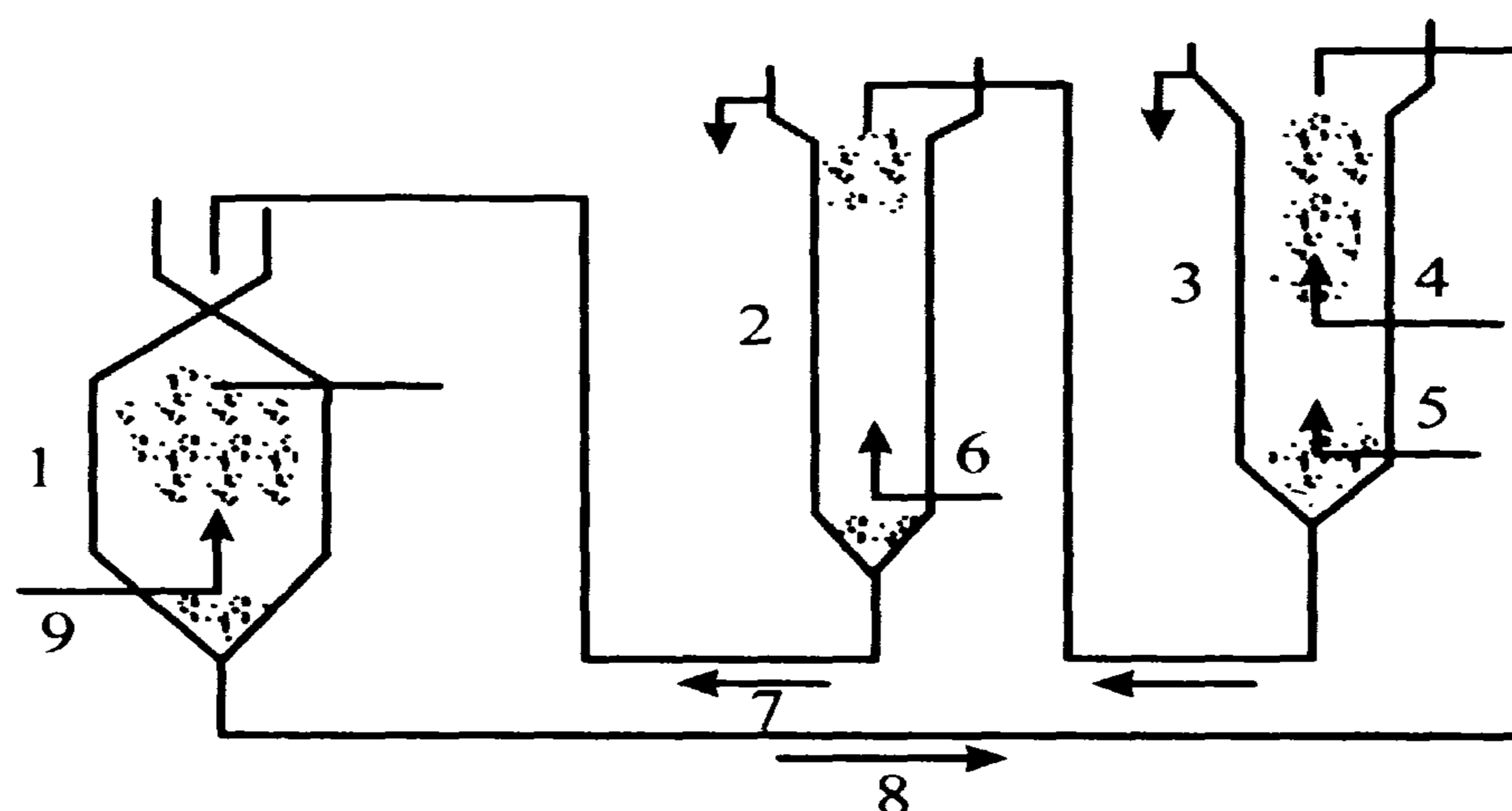


1. 原液 2. 废水 3. 废液 4. 水 5. 精制液
6. HCl 7. NaOH

图 8-13 复床式淀粉脱盐装置

2.4.2.2 半连续移动床离子交换设备

半连续移动床离子交换设备,如图 8-14 所示。其基本原理为:将树脂的交换、再生、清洗分别置于不同的设备内进行,即树脂在交换柱内经过充分交换后,由交换柱底部排出送入再生柱再生,然后,树脂再由再生柱底部排出送入清洗柱清洗,清洗后的树脂再送回交换柱循环使用。此法常用于水的软化。



1. 交换柱 2. 清洗柱 3. 再生柱 4. 再生剂 5. 水
6. 清洗水 7. 洗净树脂 8. 饱和树脂 9. 原水

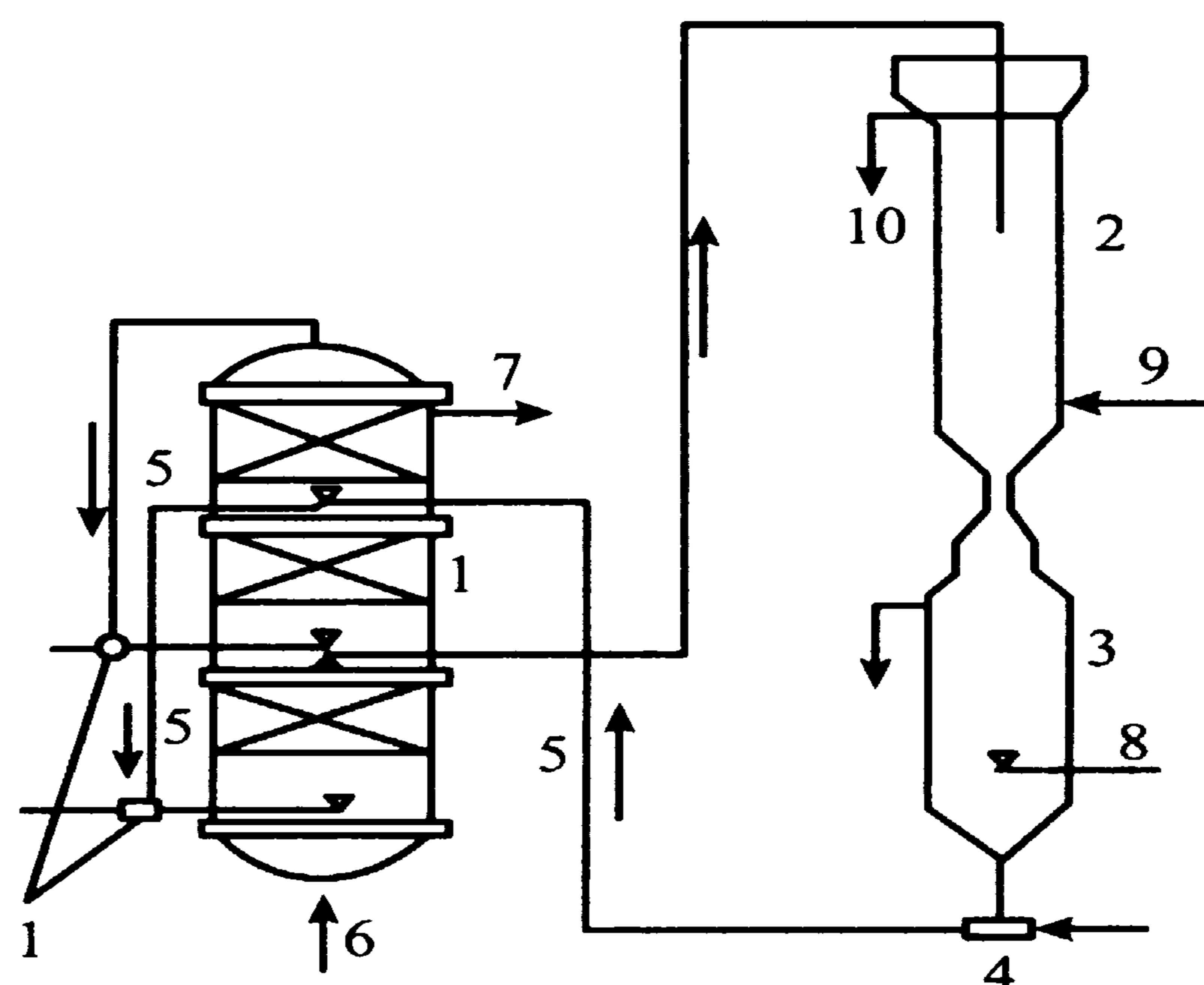
图 8-14 半连续移动床水处理装置

半连续移动床的主要优点有:①树脂利用率高,如软水生产中,同样的产量,所需树脂仅为固定床的 $1/2 \sim 2/3$;②再生剂利用率高;③树脂饱和程度高;④产品纯度高,质量均匀。缺点是:所用设备多,设备投资大,管理复杂。

2.4.2.3 流动床离子交换设备

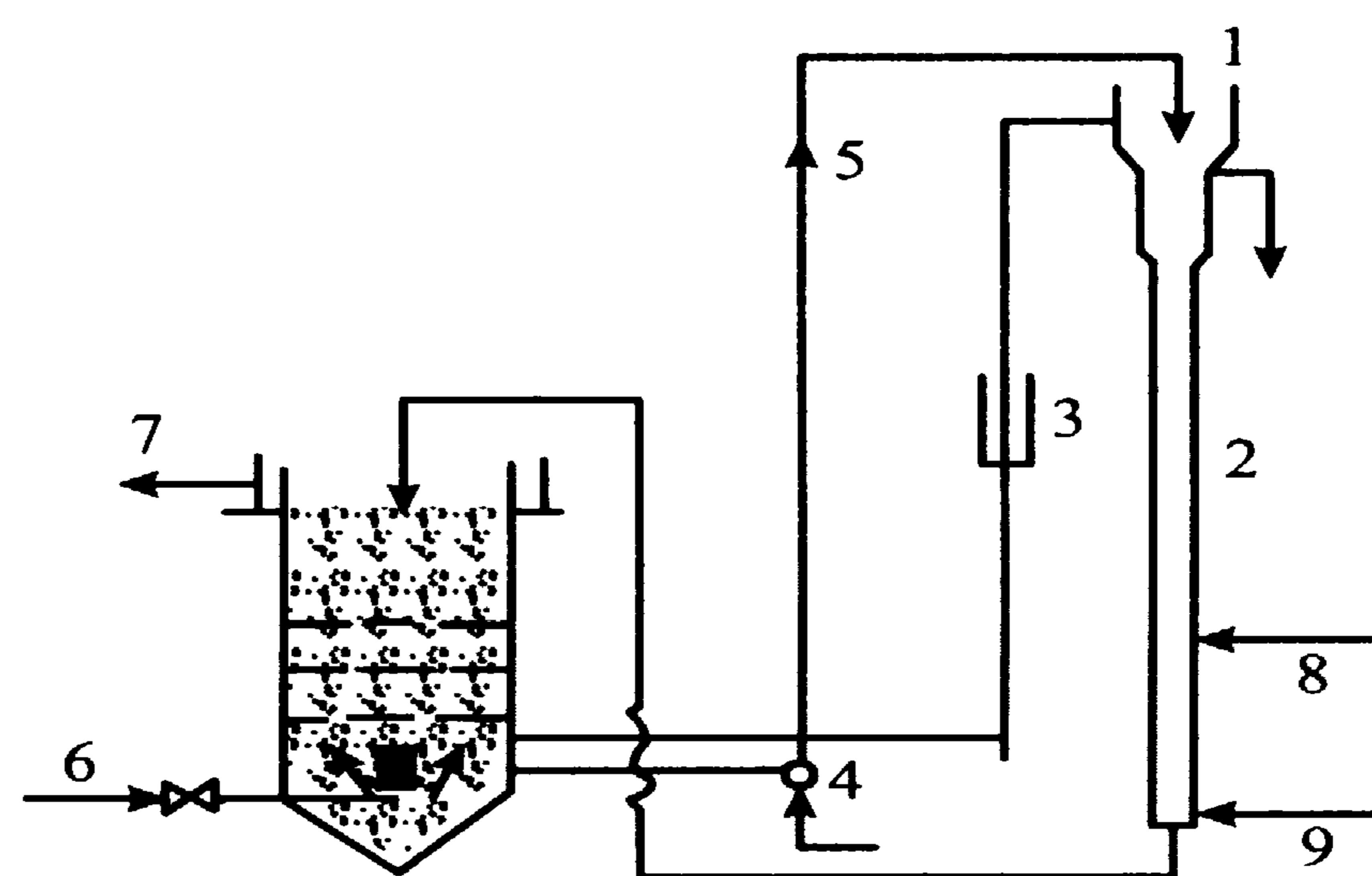
流动床离子交换的特点是树脂与原料液均处于流动状态,属于连续逆流式交换。再生清洗过程中树脂和溶液也都始终处于流动状态。

流动床离子交换根据操作原理的不同可分为压力式和重力式两种,如图 8-15、图 8-16 所示。压力式流动床交换装置主要由交换塔、再生塔和洗涤塔 3 部分组成。交换塔可以为多室,每室树脂与溶液呈顺流,但整体看两者为逆流。再生液,洗涤水在再生塔、洗涤塔内分别与树脂呈逆流状态运动。交换过程中,树脂始终处于运动态,但由于交换塔被分隔为多室,交换塔内又形成了相对稳定的交换层,因此其具有固定床离子交换的作用。此外,树脂在交换过程中呈沸腾状态,所以又有沸腾式离子交换的作用。该设备的主要优点有:生产连续,效率高,树脂利用率高。缺点是:树脂磨损大。



1. 交换塔 2. 再生塔 3. 洗涤塔 4. 喷射器
5. 树脂 6. 进水 7. 出水 8. 洗涤水
9. 再生液 10. 再生废液

图 8-15 压力式流动床水处理装置



1. 交换柱 2. 再生柱 3. 溢流 4. 喷射点
5. 树脂 6. 原水 7. 出水
8. 再生剂 9. 水

图 8-16 重力式流动床水处理装置

重力式流动床离子交换装置主要是由交换柱和再生洗涤柱两部分组成。树脂由柱上方加入,依靠自身重力自上而下运动,液相自下方压入,使两者呈逆流运动。其特点是:生产连续,效率高,设备简单,能耗小。

【例 8-2】 用一种强酸氢离子交换树脂的固定床进行糖液的脱盐精制,床层高 0.5 m,空隙率为 0.35。床层截面积为 $6.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$,树脂粒度为 $7 \times 10^{-4} \text{ m}$ 。将浓度为 10 mol/m^3 的 NaCl 溶液由交换柱上方通入,流量为 $0.025 \text{ m}^3/\text{h}$ 。树脂交换容量为 $\rho_a \bar{\omega}'_0 = 2.01 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$, $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ 系统平均传质系数 $K_{La} = 0.86 (100u_L)^{0.5} \text{ L/s}$,平衡常数 $K_{AB} = 1.58$ 。试计算:①交换区高度;②交换区移动速度;③固定床可能的最长操作时间。

解:①交换区高度

由式(8-39)得平衡时树脂相的浓度为:

$$y = \frac{\bar{\omega}'}{\omega'_0} = \frac{K_{AB}x}{1 + (K_{AB} - 1)x} = \frac{K_{AB}c'^*}{c'_0 + (K_{AB} - 1)c'^*} \quad (1)$$

操作线方程:

$$\frac{\bar{\omega}'}{\omega'_0} = \frac{c'}{c_0} \quad (2)$$

联立 (1) (2) 式得:

$$\begin{aligned}
 c'^{*} &= \frac{c'_0 c'}{K_{AB} c'_0 - (K_{AB} - 1) c'} = \frac{10 c'}{1.58 \times 10 - 0.58 c'} \\
 &= \frac{10 c'}{15.8 - 0.58 c'} \\
 N_{OL} &= \int_{0.05}^{0.95} \frac{dc'}{c' - c'^{*}} = \int_{0.05}^{0.95} \frac{15.8 - 0.58 c'}{5.8 c' - 0.58 c'^2} dc' \\
 &= \int_{0.05}^{0.95} \frac{2.72}{c'} dc' + \int_{0.05}^{0.95} \frac{1}{5.8 - 0.58 c'} dc' = 13.1
 \end{aligned}$$

(1) 体积流量

$$q = \frac{0.025}{3600} = 6.9 \times 10^{-6} (\text{m}^3 / \text{s})$$

$$u_L = \frac{q}{A} = \frac{6.9 \times 10^{-6}}{6.0 \times 10^{-4}} = 1.15 \times 10^{-2} (\text{m} / \text{s})$$

$$K_L a = 0.86 \times (100 u_L)^{0.5} = 0.86 \times (1.15)^{0.5} = 0.92 (1 / \text{s})$$

$$H_{OL} = \frac{q}{K_L a A} = \frac{u_L}{K_L a} = \frac{1.15 \times 10^{-2}}{0.92} = 0.0125 (\text{m})$$

$$\therefore Z = H_{OL} N_{OL} = 0.0125 \times 13.1 = 0.164 (\text{m})$$

(2) 交换区移动速度

$$u_G = \frac{u_L c'_0}{\rho_a \bar{\omega}_0 + \epsilon c'_0} = \frac{1.15 \times 10^{-2} \times 10}{2.01 \times 10^3 + 0.35 \times 10} = 5.7 \times 10^{-5} (\text{m} / \text{s})$$

(3) 可能最长操作时间

$$t = \frac{H}{u_G} = \frac{0.5}{5.7 \times 10^{-5}} = 8.77 \times 10^3 (\text{s})$$

$$t = 2.44 (\text{h})$$

2.5 离子交换操作计算

离子交换操作计算主要包括交换柱的大小、树脂用量、交换柱工作周期、反洗和正洗的洗涤液用量以及再生剂的耗量等。

离子交换是纯净水制取的常用有效方法，所以在离子交换操作计算的介绍中以水的离子交换为例。

水中的成分主要包括悬浮粒子、胶体物质和溶解物质三类，去除不同的杂质

应选择不同的方法，所以纯净水生产常为若干操作的组合，离子交换是去除可溶性离子的最有效方法。

通常水中的可溶性离子包括 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等阳离子和 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等阴离子，这些离子会导致水的总矿化度和硬度高。总矿化度指水中各种阴、阳离子含量的总和，亦称为总含盐量，单位 mg/L 。硬度主要是由水中钙、镁的碳酸盐、硫酸盐、氯化物及硝酸盐形成。铁、锰、锌等离子亦会导致硬度升高。水的硬度可分为碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度两类，它们的总和称为总硬度。单位常用德国度 ($^\circ\text{d}$)， 1°d 相当于 $10 \text{ CaO} (\text{mg/L})$ ，硬度的法定单位为 mol/m^3 (或 mmol/L)， $1 \text{ mmol/L} = 2.8^\circ\text{d}$ 。硬度的大小间接反映了水中的总含盐量及部分离子的含量。除硬度外，还可用电导率衡量含盐量，电导率越低，含盐率愈低；反之愈高，纯水不导电。

2.5.1 交换柱的直径和高度

(1) 交换柱直径 设需处理水流量为 q_v ， m^3/s ，交换柱空床流速为 u_L ， m/s ，交换柱数目为 n ，且各交换柱直径相等，则截面积为：

$$A = \frac{q_v}{nu_L} \quad (8-60)$$

则交换柱直径为 $D_c = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$ (8-61)

式中： u_L 一般根据经验选定，选择依据有原水含盐量，产品质量要求，操作经济性等因素。一般在 $2.7 \times 10^{-3} \sim 8.5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ 范围内，常用的 u_L 见表 8-4。

表 8-4 交换柱滤水速度的范围

原水硬度 / (mol/m^3)	1~2	2~3	3~6	>6
$u_L / (10^{-3} \text{ m/s})$	6.95~8.34	5.55~6.95	4.17~5.55	2.78~4.17

直径算出后，就可根据直径选择与其最接近的型号。若自行设计，需将结果圆整。

(2) 交换柱高度 交换柱的高度 H 为树脂床层厚度 H_1 和反洗膨胀增加高度 H_2 之和，即：

$$H = H_1 + H_2 \quad (8-62)$$

树脂层高度对出水水质有很大影响。当 u_L 在 $2.7 \times 10^{-3} \sim 8.5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ 范围内时，交换区高度一般在 $0.1 \sim 0.15 \text{ m}$ 范围内取。出水水质随树脂层厚度增加而提高，一般 H_1 最小取 0.6 m ，常用范围 $1.2 \sim 1.8 \text{ m}$ 。

树脂层反洗增加高度与原树脂层高度之比称为反洗膨胀率 e ， e 取值范围一般为 $(30\% \sim 50\%)$ 。

交换柱的有效高度还应考虑树脂保护层高度，故交换柱高度多用 $1.8 \sim 3.0 \text{ m}$ 。

2.5.2 树脂用量、正洗水用量和时间

(1) 树脂用量 若树脂密度为 ρ_a ，则树脂用量为：

$$m = \rho_a V = \rho_a A H_1 \quad (8-63)$$

设单位体积树脂的正洗水耗用量 a_w ， m^3/m^3 ，可参考表 8-5 选取，则正洗水量为：

$$V_w = a_w V = a_w A H_1 \quad (8-64)$$

表 8-5 正洗水耗用量 a_w

树脂牌号	701#	704#	711#	717#	732#	强酸 1#	强碱 201#
$a_w / (\text{m}^3/\text{m}^3)$	10~15	10~15	12~16	12~16	5~8	5~20	~10

为了节约再生剂用量，保持再生效果，一般分两段正洗，第一阶段一般采用的流速 $9 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ 的速度，洗涤 15 min ，耗水量为 V_{w1} ，第二阶段采用与交换操作相同 u_L ，第二阶段的洗涤时间为：

$$t_2 = \frac{V_w - V_{w1}}{A u_L} \quad (8-65)$$

2.5.3 树脂的工作交换容量和有效工作容量

树脂的工作容量须根据全交换容量计算，全交换容量 q'_T 可以由产品说明中查得，其值是在特定试验条件下得到的，所以使用时须根据具体工作条件确定。工作交换容量 q'_0 有些亦会在产品说明中查得，亦可按下式计算，即：

$$q'_0 = \beta q'_T \quad (8-66)$$

若按湿树脂计公式为：

$$q'_{oh} = \beta q'_{Th} \quad (8-67)$$

式中： β 为校正系数，一般可取 0.7，其值也可根据原水的温度 T_0 ($^{\circ}\text{C}$)，pH，总硬度 H_0 ($^{\circ}\text{d}$) 及树脂粒径 d_p 计算。

$$\text{阳离子交换树脂 } \beta = 0.7 + 0.001T_0 + 0.05(\text{pH} - 7) - 150d_p \lg H_0 \quad (8-68)$$

$$\text{阴离子交换树脂 } \beta = 0.7 + 0.001T_0 - 0.1\text{pH}_1 + 0.1\lg C_{AO} - 0.15d_p \quad (8-69)$$

式中 pH_1 为第一级阳离子交换柱出水时的 pH，一般为 3~4； c_{AO} 为水中总阴离子浓度 (mmol/L)。

树脂的有效工作容量 q'_{eh} 计算式为：

$$q'_{eh} = q'_{oh} - 0.5a_w c_{iw} \quad (8-70)$$

式中 c_{iw} 为正洗水中阳离子（或阴离子）的浓度 (mmol/L)。

当用弱碱性阴离子交换树脂或用纯水正洗阴离子交换树脂时：

$$q'_{eh} = q'_{oh} \quad (8-71)$$

2.5.4 交换柱工作时间和反洗水的用量

通过物料衡算可得交换柱工作时间为：

$$t = \frac{Vq'_{eh}}{qv c'_0} \quad (8-72)$$

阳离子交换柱中 c'_0 等于原水中阳离子总浓度减去 Na^+ 、 K^+ 的浓度。阴离子交换柱中， c'_0 为原水中的阴离子的总浓度。

交换柱的反洗水量为：

$$V_R = u_R A t_R \quad (8-73)$$

式中： u_R 为反洗水流速，一般为 0.003~0.004 m/s； t_R 为反洗时间，一般为 10~20 min。

2.5.5 再生剂用量

$$m_1 = \frac{Vq'_{oh} BM}{z} \times 10^{-3} \quad (\text{kg}) \quad (8-74)$$

式中： B 为再生剂实际用量超过理论用量倍数，选择依据为再生剂的种类、浓度、出水水质要求以及原水水质等，一般取 2.0~5.0； z 为再生剂的离子价数， M 为再生剂的相对分子质量。

[例 8-3] 用一阳离子交换柱处理原水，树脂为强酸 1# 阳离子树脂，水的处理量为 $6 \text{ m}^3/\text{h}$ 。原水中 K^+ 、 Na^+ 的总浓度为 $0.42 \text{ mol}/\text{m}^3$ ，阳离子总浓度为 $5.77 \text{ mol}/\text{m}^3$ ，硬度为 15°d 。pH=7.3，温度为 17°C 。交换柱用 HCl 再生，再生后用原水正洗，拟用 2 台交换柱。试计算：①每台交换柱的直径和高度。②每台交换柱的树脂用量。③树脂的有效工作交换容量。④交换柱操作时间。

解：①交换柱的高度和直径

原水硬度： $15^\circ\text{d} = 15/2.8 = 5.36 \text{ mol}/\text{m}^3$

选 $u_L = 5.5 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{s}$

则交换柱截面积为：

$$A = \frac{q_1}{u_L n} = \frac{6}{3600 \times 5.5 \times 10^{-3} \times 2} = 0.152 (\text{m}^2)$$

交换柱直径：

$$D_c = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = 0.44 (\text{m})$$

树脂层高度取 $H_1 = 1.5 \text{ m}$ ， $e = 0.5$ ，则交换柱高度为：

$$H = H_1(1 + e) = 1.5(1 + 0.5) = 2.25 (\text{m})$$

故取 $H = 2.5 (\text{m})$ 。

②交换柱所需树脂量：查表 8-2 知，强酸 1# 树脂

$$\rho_a = 780 (\text{kg}/\text{m}^3)$$

故树脂用量为 $m = \rho_a v = \rho_a A H_1 = 780 \times \frac{\pi}{4} \times 0.44^2 \times 1.5 = 177.8 (\text{kg})$

③有效工作交换容量：查表 8-2 知，强酸 1# 树脂的全交换容量最小值为 $q'_T = 4.5 (\text{mol}/\text{kg})$ ，设湿树脂含水率为 50%（体积分），则：

$$q'_{Tn} = 4.5 \times 780 \times 0.5 = 1755 (\text{mol}/\text{m}^3)$$

又查得：

$$d_p = 7.6 \times 10^{-4} (\text{m})$$

$$\begin{aligned}\beta &= 0.7 + 0.001 T_0 + 0.05(\text{pH} - 7) - 150 d_p \lg H_0 \\ &= 0.7 + 0.001 \times 17 + 0.05(7.3 - 7) - 150 \times 7.6 \times 10^{-4} \lg 15 = 0.598\end{aligned}$$

则工作交换容量 $q'_{\text{oh}} = \beta q'_{\text{Th}} = 0.598 \times 1\,755 = 1\,049.5 \text{ (mol/m}^3\text{)}$

查表 8-5, 取 $a_w = 12$

$$c_{\text{iw}} = 5.77 \text{ (mol/m}^3\text{)}$$

则有效工作量:

$$q'_{\text{eh}} = q'_{\text{oh}} - 0.5 a_w c_{\text{iw}} = 1\,049.5 - 0.5 \times 12 \times 5.77 = 1\,014.9 \text{ (mol/m}^3\text{)}$$

4) 交换柱操作时间:

$$c'_0 = 5.77 - 0.4 = 5.35 \text{ (mol/m}^3\text{)}$$

操作时间:

$$t_1 = \frac{V q'_{\text{eh}}}{q c'_0} = \frac{(\frac{\pi}{4} \times 0.44^2 \times 1.5) \times 1\,049.5}{\frac{6}{3\,600 \times 2} \times 5.35} = 2.68 \times 10^4 \text{ (s)}$$

$$t_1 = 7.45 \text{ h}$$

习题

1. 用活性炭对某糖液脱色, 糖液原色值为 4.26, 脱色率要求达 80%。弗罗因德利希公式中常数 n 的值为 0.77, K 值为 4.95。试求: ①用两级平流接触吸附法脱色, 单位体积原料需活性炭的用量; ②用两级逆流吸附法脱色, 单位体积原料活性炭的用量。

2. 在混浊苹果汁的澄清实验中, 分别将 6 份 100 mL 的苹果浊汁加入 6 个 200 mL 的三角瓶, 然后分别加入粉末状活性炭, 于常温下摇动足够长时间使其达到吸附平衡。然后过滤分离出清液, 分析其中果胶浓度, 结果如下:

活性炭加入量/mg	900	800	600	400	200	0
胶含量/(mg/100 mL)	12.1	26.6	42.0	61.7	82.4	100.3

试求: ①弗罗因德利希方程中的常数 n 。②若要求果胶最终含量降至

20 mg/100 mL, 采用两级平流吸附法, 求单位体积原料所需活性炭的用量。

3. 含糖量 62% 的糖浆于 90℃ 下进行活性炭脱色试验, 平衡时, 测得实验数据如下:

活性炭用量 / (g/kg)	0	5	10	15	20	25	30
脱色率 / %	0	48	72	86	90	92	96

若要求糖液最终脱色率达到 98%, 试求: ①弗罗因德利希公式中的常数 n 。②单级固定床吸附时每 1 000 m³ 原糖浆所需活性炭的用量; ③两级逆流操作时每 1 000 m³ 原糖浆所需活性的炭用量; ④两级平流操作每 1 000 m³ 原糖浆所需活性炭的用量。

4. 用明胶吸附除去苹果汁中的单宁, 取 6 个 100 mL 的样分别加入不同量明胶试验, 2 h 后, 测得平衡数据如下:

明胶用量 / mg	0	5	10	15	20	30
单宁含量 / (mg/100 mL)	43.6	37.5	31.4	25.7	20.8	13.4

试求弗罗因德利希公式中的常数 n 。

5. 用粒度为 0.7 mm 的强酸离子树脂固定床处理浓度为 3 mol/m³ 的 NaCl 溶液, 床层高 1.2 m, 床径为 0.03 m, NaCl 溶液空管流速为 0.01 m/s。试求: ①交换区高度。②该固定床最长能使用多长时间? 已知平衡系数 $K_{AB}=1.58$, 传质系数按 $K_L a = 8.6 u_L^{0.5}$ (1/s) 计算, 树脂交换容量 $\rho_a q'_0 = 2.5 \times 10^3$ mol/m³, 床层空隙率为 0.35。

6. 用粒度为 0.76 mm 的 732[#] 阳离子树脂处理质量分数为 30% 的 CaCl₂ 溶液, 流量为 3 m³/h, pH 值为 7.1, 处理温度 25℃。交换柱用 HCl 溶液再生, 再生后用原水正洗, 拟用 2 台交换柱, 试求: ①每台交换柱的直径和高度; ②每台交换柱的树脂量; ③树脂的有效工作容量; ④交换柱的操作时间。

7. 用粒径为 0.8 mm 的 701[#] 弱碱性阴离子交换柱去除水中的阳离子, 原水中阳离子总浓度为 5.8 mol/m³, pH=3, 水的处理量为 6 m³/h。当采用柱径为 0.32 m 的两台交换柱处理时, 试求: ①每台交换柱的阴离子树脂用量; ②采用纯水正洗的用水量; ③有效工作交换容量; ④每台交换柱的工作时间, 设树脂含水率为 50%。

8. 用连续逆流接触球形树脂床处理法除去水中的 Mg²⁺, 树脂由交换柱顶部加入, 底部排出, 原水由底部通入顶部排除, 原水中 Mg²⁺ 浓度为 5 mol/m³, 流量为 0.4 m³/h, 总传质单元数 $N_{OL}=5.72$, 要求出水中 Mg²⁺ 含量为 100 mg/L。

试求：①树脂的出口浓度；②树脂床层的质量。

已知溶液的空床流速为 $21 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 树脂进口浓度为 0.4 mol/kg ，质量流量为 2 kg/h ，总传质系数 $K_{Ls} = 2 \text{ m}^3 / (\text{kg} \cdot \text{h})$ 。

思考题

1. 试分析影响吸附速率的因素。
2. 试比较离子交换和吸附的相似点和不同点。

本章重点符号说明

符号	含义	计量单位
a	比表面积	m^2 / m^3
c	质量浓度	kg / m^3
	浓度	kmol / m^3
c^*	平衡质量浓度	kg / m^3
c'	离子浓度	mol / m^3
d_p	粒度	m
D	离子的相互扩散系数	
D_c	交换粒直径	m
e	反洗膨胀率	
H	交换柱内床层高度	m
H_0	硬度	$^\circ\text{d}$
H_{OL}	液膜总传质单元高度	m
k_L	外扩散传质系数	m / s
k_s	内扩散传质系数	$\text{kg} / (\text{m}^3 \cdot \text{s})$
K_L	液相总传质系数	m / s
m	树脂用量	kg
m_L	再生剂耗量	kg
n	指数常数	
N_{OL}	液相传质单元数	
q_L	液相流量	m^3 / s
q_m	质量流量	kg / s
q_s	固相流量	kg / s
q_v	体积流量	m^3 / s
q'	工作容量	mol / m^3

续表

符号	含义	计量单位
s	树脂总表面积	m^2/kg
t	时间	s
T	温度	K
u	流速	m/s
	吸附速度	$\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
V	体积	m^3
	洗涤水用量	m^3
x	液相摩尔分数	
y	固相摩尔分数	
Z	高度	m
z	离子价数	
a	分离系数	
a_w	单位体积正洗水用量	m^3/m^3
β	校正系数	
ρ	密度	kg/m^3
$\bar{\omega}$	质量分数	kg/kg

参考文献

- [1] 姚玉英主编. 化工原理. 第1版. 天津: 天津科学技术出版社, 1992
- [2] 王彩云主编. 食品工程原理. 第1版. 北京: 中国农业科学出版社, 1995
- [3] 高福成主编. 食品工程原理. 第1版. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- [4] 孙君社主编. 现代食品加工学. 第1版. 北京: 中国农业出版社, 2000
- [5] 段长青主编. 园艺产品加工学. 第1版. 西安: 世界图书出版公司, 1997
- [6] 姚玉英主编. 化工原理例题与习题. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 1998
- [7] 王绍亭等编. 化工传递过程基础. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 1987
- [8] Z. Zhang J. Pawliszyn, Headspace Solid Phase Microextraction. Anal. chem. 1993, 65
- [9] J. Bery, "Practical Use of Automated solide Phase Microextraction" Amer, Lab, 1993, 11; 1993, 18
- [10] T. Kaneko and M. Nakada, "Forensic application of the solid-phase microextraction method to the analysis of gasoline and kerosine" Kagaku keisatsu kenkyusho Itokokn, Hokagaku-hen. 1995, 48; 1995, 107