

離子交換

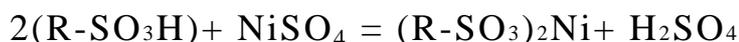
原文：USEPA EPA 625/-81-007 June 1981

翻譯：侯萬善

離子交換反應

離子交換是一個可逆的化學反應，讓一個溶液中的離子和固體顆粒上的相同電荷的離子交換。這種固體離子交換顆粒可能是自然生成的無機沸石，或是人工合成的有機樹脂。現在合成的有機樹脂使用廣泛，因為能夠視應用需求而調製。有機離子交換樹脂含有分子量高的聚合電解物，能夠以釋放活性離子方式來交換接觸媒體中的游離離子。每一種離子交換樹脂具備不同數量的活性離子點，也就是該樹脂每單位的最大離子交換量。

電鍍時鍍件表面的清洗需要用許多水，清洗效果要好，水的雜質要少。由鍍件清洗下來的溶液含有多種無機藥劑，溶於水中呈離子狀態，可以藉離子交換樹脂清除。在水純化處理中，樹脂以以氫離子交換吸附水中的金屬離子，以氫氧根離子交換吸附水中的酸根離子；釋放在水中的氫離子與氫氧根離子因反應平衡，形成水分子而完成純水作用。離子交換可以用一般可逆反應式來表示：



R 即樹脂的有機分子鏈，而 SO_3 是連接有機分子鏈的活性離子點。為了吸附正二價電荷的鎳離子，樹脂要提供兩個活性離子點；吸附三價電荷的鐵離子，樹脂要提供三個活性離子點。由於離子交換是可逆反應，完成交換反應的趨勢，受到樹脂對於離子的選擇性與親和性的影響。這種選擇性可以藉選擇系數 K 來表示；例如有反應式如 $\text{R-(A}^+) + (\text{B}^+) = \text{R-(B}^+) + (\text{A}^+)$ ，則定義 $K = (\text{樹脂 B}^+\text{的濃度} / \text{樹脂 A}^+\text{的濃度}) \times (\text{溶液 A}^+\text{的濃度} / \text{溶液 B}^+\text{的濃度})$ 。這裡 A^+ 是樹脂上的活性離子， B^+ 是溶液中的目標離子。

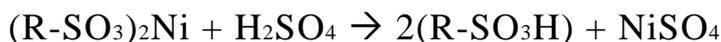
表 1 列有強酸與強鹼離子交換樹脂對於各種離子的選擇性，例如：強酸離子交換樹脂對於鎳離子的親和度就超過氫離子，所以樹脂可以釋出氫離子以吸附鎳離子。

表 1. 離子交換樹脂的選擇性優勢順序

強酸離子交換樹脂	強鹼離子交換樹脂
鋇 Barium	碘化物 Iodide
鉛 Lead	硝酸鹽 Nitrate
鈣 Calcium	亞硫酸氫鹽 Bisulfite
鎳 Nickel	氯化物 Chloride
鎘 Cadmium	氰化物 Cyanide
銅 Copper	碳酸氫鹽 Bicarbonate
鋅 Zinc	氫氧化物 Hydroxide
鎂 Magnesium	氟化物 Fluoride
鉀 Potassium	硫酸鹽 Sulfate
銨化鈉 Ammonia Sodium	

氫 Hydrogen

離子交換樹脂的飽和度達到後中止作業，然後利用濃硫酸的氫離子將鎳離子代換出來：



這個反應就是樹脂再生程序。通常樹脂與某一種離子的親和度愈大，交換效果愈好，但是再生過程中耗用的再生液愈多。現在的樹脂科技已發展出多樣的選擇性，因而應用廣泛。例如鈣離子與銅離子，於使用強酸樹脂的選擇度是 1.5 比 1，但使用重金屬選擇樹脂的選擇度反而是 2.3 比 1。

樹脂種類

如果樹脂是陽離子型，就可以交換陽離子；若是陰離子型，就可以交換陰離子。兩者均由相同的基本有機聚合物製成，只是聚合鏈上活性離子點的功能基不同，而由這些功能基來決定樹脂的特

性。又因為活性離子點功能基不同的結合力，再分類為強酸陽離子交換樹脂、弱酸陽離子交換樹脂、強鹼陰離子交換樹脂、弱鹼陰離子交換樹脂。

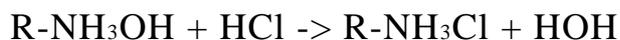
強酸陽離子交換樹脂：可以將金屬鹽轉化成酸，如下式：



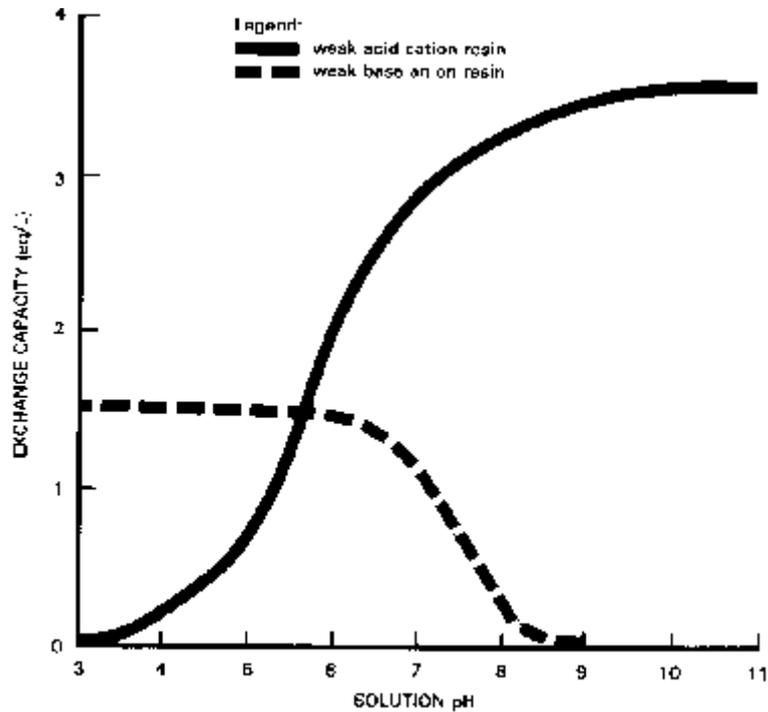
強酸陽離子交換樹脂活性離子點的功能基是磺酸根(SO_3H)，可代換離子包括 Na^+ 與 H^+ ，應用範圍幾乎不受酸鹼值的影響。可代換離子是 H^+ 的交換樹脂可用來生產去離子水，然後用強酸溶液再生；可代換離子是 Na^+ 的交換樹脂可用來生產軟化水(去除鈣與鎂離子)，然後用氯化鈉溶液再生。

弱酸陽離子交換樹脂：弱酸陽離子交換樹脂活性離子點的功能基是羧酸根(COOH)。雖然完全再生可以充分達到，但因為弱酸解離度深受溶液酸鹼值的影響，交換能力也受限於酸鹼值。圖 1 顯示弱酸陽離子交換樹脂在 pH 值小於 6 的時候，交換能力有限，因此不適合用在酸性含金屬廢水的去離子處理。

強鹼陰離子交換樹脂：就像強酸陽離子交換樹脂，應用範圍幾乎不受酸鹼值的影響。可代換離子是 OH^- 的交換樹脂可用來生產去離子水，然後用氫氧化鈉濃溶液再生：



弱鹼陰離子交換樹脂：就像弱酸陽離子交換樹脂，深受溶液酸鹼值的影響，在 pH 值大於 7 的時候，交換能力有限(見圖 1)，最多是吸收強酸，無法代換鹽類。



SOURCE: Adapted from Schweitzer, P. A., *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, New York NY, McGraw-Hill, 1979.

圖 1.弱酸陽離子交換樹脂與弱鹼陰離子交換樹脂，交換能力受酸鹼值的影響

一套廢水去離子處理交換樹脂單元，廢水先通過強酸陽離子交換樹脂槽，因為廢水中金屬陽離子(如 Ni^{+2} 、 Cu^{+2}) 遭代換，釋出的氫離子使廢水酸鹼值降低。然後陰離子(如 SO_4^{-2} 、 Cl^{-})就可以透過弱鹼陰離子交換樹脂去除，因為反應條件適合；然後再生時應用弱鹼，如氨水或碳酸鈉即可。

重金屬選擇性螯合樹脂：螯合樹脂性如弱酸陽離子交換樹脂，但是對重金屬陽離子顯現高度選擇性，因為聚合鏈上的功能基，就是像乙烯二胺四乙酸(EDTA)的活性離子點。這種專選特性，才能自溶液中由鈣、鎂、鈉等離子分別出特定的金屬離子。

螯合樹脂功能基的活性離子點，若是有鈉鹽和酸兩種型態，那麼鈉鹽的型態選擇性較強。螯合樹脂再生的特性與弱酸陽離子交換樹脂頗為相似，用適量的酸即可完成，因為重金屬複合物在酸性狀

況下較不穩定。螯合樹脂可用來作廢水經沉澱處理後的精製處理，或將水中特定的金屬離子去除。表 2 顯示某一應用的螯合樹脂的選擇性，該數據是以對鈣離子的選擇度為比較值。

表 2.螯合樹脂的選擇性

金屬離子	在 pH = 4 的選擇性系數
汞 Hg ⁺²	2,800
銅 Cu ⁺²	2,300
鉛 Pb ⁺²	1,200
鎳 Ni ⁺²	57
鋅 Zn ⁺²	17
鎘 Cd ⁺²	15
鈷 Co ⁺²	6.7
鐵 Fe ⁺²	4.7
錳 Mn ⁺²	1.2
鈣 Ca ⁺²	1

螯合樹脂的成本較高，影響應用的推廣；表 3 將各類樹脂相關成本作一比較。

表 3.樹脂市場價格的比較(1997 年幣值)

樹脂類別	成本(\$美元/ft ³)	(\$美元/公升)
強酸陽離子交換樹脂	70-120	2.47-4.24
弱酸陽離子交換樹脂	150-200	5.30-7.06
強鹼陰離子交換樹脂	180-250	6.36-8.83
弱鹼陰離子交換樹脂	180-200	6.36-7.06
螯合陽離子樹脂	330-600	11.65-21.19

批式與筒柱式離子交換系統

離子交換的應用分為批式與筒柱固定式。受限於可逆的交換反應，批式應用效果不佳；筒柱固定式的應用遠較普遍。

離子交換程序設備與操作

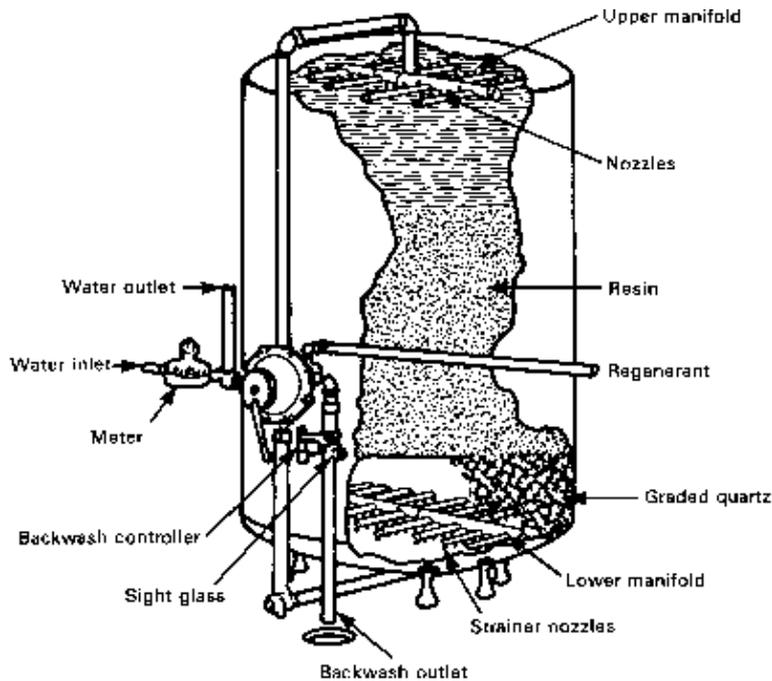
筒柱固定式的離子交換樹脂系統如圖 2 所示：

筒柱用來盛裝與支撐離子交換樹脂；
操作時水流分佈要能夠均勻；
逆洗反沖雜質時，筒柱內要有多餘的空間容許膨脹；
為適當導流，需要設計妥當的導管、開關閥與測量儀。

再生步驟

當離子交換容量飽和時，樹脂必需進行再生；對於酸性陽離子的系統，樹脂先用酸液處理，然後再用鈉鹽活化。步驟如下：

- 1.筒柱逆洗反沖以除掉累積的懸浮雜質，並將樹脂粒重新分佈。穩定逆洗時，大的、重的粒子會均勻沉降底部，較小、較輕的粒子逐漸向上分佈，這樣一來會使液體流動更為均勻。
- 2.樹脂床注入再生液；以酸性陽離子而言，酸液先將所吸附的金屬離子代換出來，然後緩慢加水以除掉殘留的酸。
- 3.樹脂床注入氫氧化鈉溶液，以活化酸性陽離子樹脂，然後緩慢加水以除掉殘留的鹼。



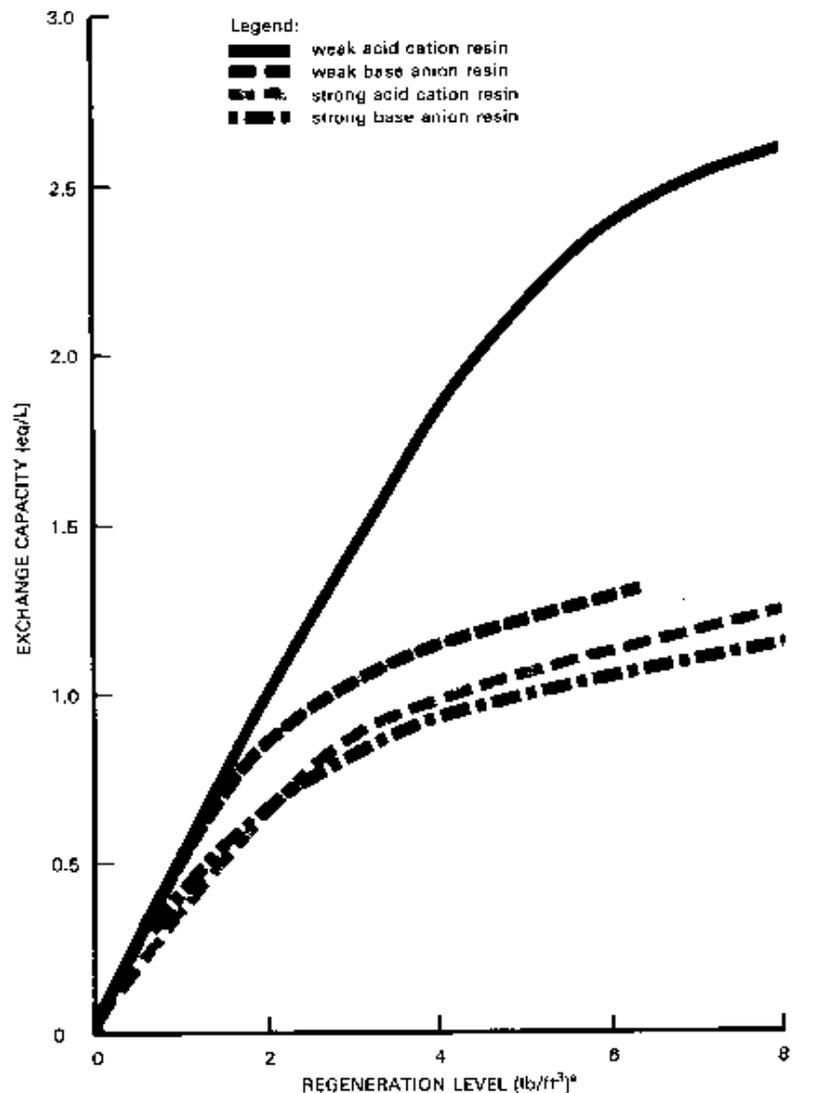
SOURCE: Kunin, R. "Ion Exchange for the Metal Products Finishers," (3 pts.), *Products Finishing*, Apr.-May-June 1969.

圖 2.典型的筒柱固定式的離子交換樹脂系統

若是樹脂再生過程中有明顯的脹縮現象，那麼再生完成後還要進行一次逆洗，以調勻粒子的分佈。通常再生過程約需時 1 至 2 小時，至於多久就要進行再生，要看樹脂用量、重金屬含量以及廢水中其他相關的離子含量。交換容量通常用每公升樹脂的當量數 (eq/L) 來表示；一當量就是原子量或分子量除以負電荷或價數。例如：每公升 1 當量表示每公升樹脂可以自溶液中吸收 37.5 公克的二價鋅 (Zn^{+2})，因為鋅的原子量是 65。由於離子交換樹脂用在水的軟化相當廣泛，所以，交換容量常用每立方英尺樹脂吸收的碳酸鈣公斤數量來表示；與每公升樹脂的當量數關係為 $1 \text{ KgCaCO}_3/\text{ft}^3 = 0.0458 \text{ eq/L}$ 。圖 3 顯示一些陽離子與陰離子交換樹脂的交換容量，但是，再生所用的酸或鹼之量直接影響樹脂的交換容量。弱酸與弱鹼系統再生效果最好，其交換容量與再生液的用量成正比。

同流式與對流式再生

筒柱固定式的系統可藉同流式或對流式的模式再生；同流式是指廢水進料與再生液進料均是由上往下的方式，設備成本較低，但是再生效果較差，而且滲漏濃度較高。再生效果是強酸陽離子與強鹼陰離子樹脂系統的要點，弱酸陽離子與弱鹼陰離子樹脂系統就比較不受同流式或對流式的影響。



*lb NaOH/ft³ for weak and strong base anion; lb HCl/ft³ for weak and strong acid cation.
SOURCES: Dow Chemical Company, *Dowex WGR-2 Weakly Basic Anion Exchange Resin*, T.D. Index 330.1, Midland MI, Dow Chemical Company, undated. Dow Chemical Company, "Anion Resins: Selection Criteria for Water Treatment Applications," *Idea Exchange* 5(2), undated. Rohm and Haas Company, *Amberlite® 200*, Philadelphia PA, Rohm and Haas Company, Nov. 1976.

圖 3.樹脂交換容量

再生液再利用

對於強酸陽離子與強鹼陰離子樹脂系統的再生，若能將部份用過的再生液再利用，可以改善再生液的使用效率。如圖 4 所示，要回復 42% 的交換容量，需要消耗 1.4 倍化學計量的再生液(2 磅鹽酸/ft³，即 32 公克鹽酸/L)。要回復 60% 的交換容量，需要消耗 2.45 倍化學計量的再生液(5 磅鹽酸/ft³，即 80 公克鹽酸/L)，但是廢再生液中未使用到的成份相當高。如果這等量的(5 磅鹽酸/ft³，即 80 公克鹽酸/L)再生液分兩次使用，那麼第一次使用的 50%(2.5 磅鹽酸/ft³，即 40 公克鹽酸/L)，其廢再生液含 29% 的未使用成份；但是第二次使用的 50%(2.5 磅鹽酸/ft³，即 40 公克鹽酸/L)，其廢再生液含 79% 的未使用成份。若是下次再生時，先將這第二部份的廢再生液拿來使用，然後才使用新的 5 磅鹽酸/ft³(80 公克鹽酸/L)，其交換容量可回復到 67%。當然，再生液再利用並不是那麼簡單，但是如果再生液成本高，再利用就值得考慮；某些案例顯示廢再生液經過再利用五次之後才廢棄。

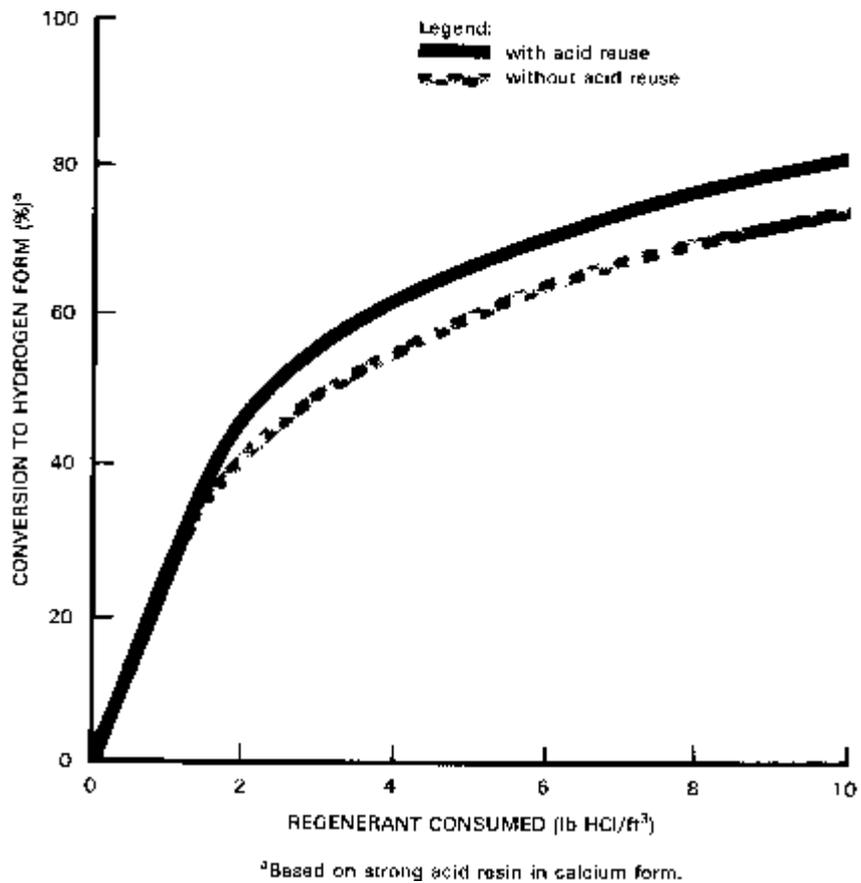


圖 4.酸性再生液再利用的效果

文獻來源：

Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry – Ion Exchange USEPA EPA 625/-81-007 June 1981 pp 4-10

參考文獻：

Heavy Element and Separation Science; <http://chemistry.anl.gov/heavy-element/sepsci.html>

Industry Canada; Canadian Environmental Solutions; <http://virtualoffice.ic.gc.ca/CES/e/qc/es40492e.htm>; McGill University; Office of Technology Transfer (Environment); 3550, rue

University; Montreal, Quebec; H3A 2A7; Tel: (514) 398-4200; Fax:
(514) 398-8479; e-mail: annick_b@ott.lan.mcgill.ca

Heavy Metal Ion Removal from Contaminated Water: A
Recommendation Report; Rieth, Topper, and Park Consulting, Inc.;
Ryan Rieth; Fred Topper; Sewon Park; [http://
www.personal.psu.edu/staff/s/x/sxp258/report.htm](http://www.personal.psu.edu/staff/s/x/sxp258/report.htm); October 23,
2000

電鍍業應用循環過濾法減少脫脂槽液廢棄量與重金屬廢水離子交
換法資源化回收案例；1994 工程實務技術研討會論文集；陳瓊
龍、陳見財、鄭建南等；<http://eta.moeaidb.gov.tw/eng/E94012.htm>

DIAION 技術手冊；<http://www.diaion.com.tw/techno/book1.htm>

REMOVAL OF HARMFUL METALS FROM METAL PLATING
WASTE WATERS USING SELECTIVE ION EXCHANGERS;

Heikki Leinonen; December, 1999;

[http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/vk/leinonen/removal.h
tml](http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/vk/leinonen/removal.html)