

离子交换膜 基本原理及应用

**ION EXCHANGE MEMBRANES
FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS**

[日] 田中良修 (Yoshinobu Tanaka) 著

葛道才 任庆春 译



化学工业出版社

离子交换膜 基本原理及应用

**ION EXCHANGE MEMBRANES
FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS**

[日] 田中良修 (Yoshinobu Tanaka) 著

葛道才 任庆春 译



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面系统地介绍了离子交换膜的制备、性能测定及其应用。全书分为基本原理卷和应用卷，内容新颖、翔实。基本原理卷部分概念清晰，图文并茂，易于理解；应用卷借助大量已成功应用的工业规模化的实例，介绍了离子交换膜特别是双极膜的应用。

离子交换膜是膜技术的一种，主要用于电渗析技术处理水、电解隔膜、分离等，在食品工业、电子工业、化工、环境保护等领域有广泛的应用。

本书适用于从事化工、环保、医药、食品、电力、膜研究、电子半导体等技术人员及科研工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

离子交换膜：基本原理及应用/[日]田中良修著；葛道才，任庆春译。—北京：化学工业出版社，2010.3

书名原文：Ion Exchange Membranes Fundamentals and Applications
ISBN 978-7-122-07581-9

I. 离… II. ①田…②葛…③任… III. 离子交换膜 IV. TQ425.23

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 004423 号

Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications/edited by: Yoshinobu Tanaka.

ISBN 978-0-444-51982-5

Copyright ©2007 by Elsevier B. V. All rights reserved.

Authorized simplified Chinese translation edition of English Edition jointly published by Chemical Industry Press and Elsevier (Singapore) Pte Ltd., 3 Killiney Road, # 08-01 Winsland House I, Singapore 239519.

ISBN: 978-981-272-232-4

Copyright © 2010 by Elsevier (Singapore) Pte Ltd.

Copyright © 2010 by Chemical Industry Press.

All rights reserved.

This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本书中文简体字翻译版由化学工业出版社与 Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 在中国大陆境内合作出版。本书仅限在中国境内（不包括香港特别行政区及台湾地区）出版及标价销售。未经许可，不得随意向其他国家和地区出口。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2008-3744

责任编辑：李晓红

装帧设计：关 飞

责任校对：王素芹

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 24 1/2 字数 464 千字 2010 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：78.00 元

版权所有 违者必究

译序

田中良修先生是日本著名的离子交换膜电渗析方面的专家，他在电渗析脱盐和浓缩领域的造诣很深，特别对于电渗析极化的研究，有独到的见解。他积四十余年研究和实践经验，写就了《离子交换膜：基本原理及应用》(Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications)一书。该书分为基本原理卷和应用卷两部分，在基本原理卷中有实验的支持，在应用卷中有理论的指导，理论和实践结合得很紧密。

近年来，由于超滤和反渗透膜技术的迅速发展，在水处理领域有取代离子交换膜电渗析的趋势，使得电渗析技术显得有些落伍。田中良修先生这本著作的问世，给离子交换膜电渗析技术带来生机，本书详细地介绍了离子交换膜，特别是双极膜的新应用，如制备电子工业和半导体工业用的高纯水和超纯水的EDI技术，以及从盐溶液直接制备酸和碱的双极膜电渗析技术，拓宽了离子交换膜的应用范围，使人们能重新认识离子交换膜电渗析技术的优势。

《离子交换膜：基本原理及应用》(英文版)一出版，田中良修先生就来信告知译者之一的葛道才。葛道才通过有关途径迅速获得此书，经通读和反复思考后，认为此书将会对我国离子交换膜电渗析技术的研究以及在工业废水的浓缩与提取方面的应用大有帮助。因此，决定邀请任庆春一起将其译成中文，以飨国内读者。

本书的不足之处是原著者对中国离子交换膜电渗析技术的研究成果介绍甚少，所引文献不多。另外，在基本原理卷中，数学公式较多，这对有些读者的阅读可能会带来一定困难，但由于作者用了大量的图、表来说明，使理论表达直观具体，易于读者理解。读者在阅读时可跳过数学公式，直接参看图和表。

基于上述，我们认为本书是近年来在离子交换膜的专著方面不可多得的一本好书。

由于译者的学识浅陋，译作中谬误在所难免，敬请读者批评指正。

葛道才
核工业北京化工冶金研究院

任庆春
中国石油大学·中国节能减排工程研究中心
2010年3月

中译本序

离子交换膜有将电解质溶液脱盐或浓缩的功能。

1940 年, Meyers 和 Straus 曾应用赛璐玢 (Cellophane) 阳离子交换膜和人造肠壁阴离子交换膜将 0.001mol/L KCl 溶液电渗析, 注意到了这个现象。1950 年, Juda 和 McRae 合成了离子交换膜, 并且, 该发明开创了离子交换膜的工业应用。在脱盐领域方面的最大规模应用是盐溶液的脱盐, 其它应用是污水或工业废水的脱盐、氨基酸溶液的精制以及乳清和糖液的脱盐等。在浓缩领域方面的应用是回收来自工业废液或金属表面处理过程的有用组分、无机化学品的生产以及海水浓缩等。电渗析 (ED) 被认为是基于离子交换膜的基本技术。此后, 它被应用到相应的技术, 诸如倒极电渗析 (EDR)、双极膜电渗析 (BP)、电去离子 (EDI)、电解 (EL)、扩散渗析 (DID)、氧化还原流动电池 (RFB)、燃料电池 (FC) 等。本书分成基本原理卷和应用卷来阐述离子交换膜的技术, 作者力图在基本原理卷讨论由离子交换膜呈现的各种现象和在应用卷评述离子交换膜在 ED、EDR、BP、EDI、EL 等方面的应用。

综观离子交换膜的历史, 我们了解半个多世纪前, 就开始了基本原理的研究和工业应用。通过持续的研究和发展, 该技术现在已应用到许多领域并对我们生活标准的提高做出了贡献。而且, 目前该技术正在中国广泛地发展。如果本书中的资料对在中国该技术的研究和发展有用的话, 我将感到荣幸。本书于 2007 年由 Elsevier 出版公司出版, 我非常高兴本书由葛道才教授将其译成中文。他是一位离子交换膜技术方面的专家, 并且是我在学术上交往多年的朋友。最近, 我感到离子交换膜最具吸引力的功能是“分离”, 并认为由于注意到分离这个功能, 该技术必须进一步发展。为了使该技术的基本原理和应用取得进展, 国际合作必定会有效果的。

田中良修

2009 年 8 月 31 日

序

离子交换膜具有使电解质溶液浓缩或脱盐的功能。1940年，Meyers 和 Straus 就注意到此现象，他们应用赛璐玢阳离子交换膜和人造肠壁阴离子交换膜将 0.001mol/L KCl 溶液电渗析浓缩到一倍的浓度 (Meyer 和 Straus, 1940)。1950 年，Juda 和 McRae 合成了离子交换膜 (Juda 和 McRae, 1950)。该项发明开始了离子交换膜的工业应用。1952 年，美国离子公司开发了一种用合成的离子交换膜组装成的试验性电渗析器，并进而于 1954 年，规模化的脱盐工厂投入运行。后来，离子交换膜技术被应用在电解质溶液的脱盐和浓缩领域。脱盐领域的最大规模应用就是盐溶液的去矿化；其它的应用有污水或工业废水的脱盐和回用，放射性废水的处理，氨基酸溶液的精制以及牛奶、乳清和糖液脱盐等。浓缩领域的应用有回收来自工业废水或金属表面处理过程中的有用组分、海水浓缩、无机化学品的生产以及有机酸浓缩等。电渗析 (ED) 被认为是基于离子交换膜的基本技术。其后，它相继被应用到诸如倒极电渗析 (EDR)、双极膜电渗析 (BP)、电去离子 (EDI)、电解 (EL)、扩散渗析 (DID)、氧化还原流动电池 (RFB)、燃料电池等技术上。

本书分成基本原理卷和应用卷来阐述离子交换膜技术。作者试图在基本原理卷讨论由离子交换膜呈现出的各种现象，并在应用卷评述离子交换膜在 ED、BP、EDI、EL 等方面的应用。然而，这种分卷法是极其大胆的，以致作者要预先说明在应用卷中的一些例子会在基本原理卷中讨论，并且在基本原理卷的其它例子会在应用卷中评述。

在基本原理卷，第 1 章介绍制造离子交换膜的一般方法。第 2 章确切地评述膜性能的测定方法。第 3 章讨论通过膜的离子迁移和选择透过性。第 4 章 (Teorrell、Meyer 和 Sievers 理论) 和第 5 章 (不可逆过程热力学) 都是离子交换膜迁移现象经典的基本理论。第 6 章 (总传质过程) 描述关于基于不可逆热力学的迁移现象的实用概念，并可用该概念分析电渗析现象。第 7 章是关于在膜表面上形成的并被广泛地研究过的边界层中产生的浓差极化。第 8 章讨论由浓差极化引起的水的离解，然而该现象的机理尚未搞清楚。电流密度分布 (第 9 章) 是出现在实际设备中的必然现象，可是对该现象的研究却相当少。水力学 (第 10 章) 尽管在该领域也被讨论不多，但它却是一个极其重要的现象。极限电流密度 (第 11 章) 到目前为止已被广泛地讨论过，在本书中讨论这个现象时要注意到在运行的设备中环境分布的影响。第 12 章包括漏电和漏液，并且它们在设备中是不

可避免的现象，后者应用第6章的总传质过程讨论之。第13章是基于第6、9、10和11章的能耗计算(ED程序)的简化解释，本章中的概念必须被进一步发展。第14章包括膜性能恶化、表面污染和有机污染。离子交换膜的工业应用首先开始于电渗析领域，并由它引发基本理论的发展。因为这个事实，所以在基本原理卷中讨论的许多现象都是以考虑电渗析来描述的。作者在基本原理卷中提出了基于他的研究的若干看法。感谢对这些看法进行评论。

在应用卷中，第15章包括脱盐、浓缩和分离技术在电渗析中的各种应用。许多叙述是参考了电渗析和膜分离技术研究组的会议所提出的资料。第16章阐述一种经过改进的电渗析技术(倒极电渗析)，借助间歇倒换极性以防止污垢的形成。资料是由美国离子公司提供的。第17章阐述双极膜电渗析，它是由阳离子交换层和阴离子交换层组成的双层膜起的作用，可用来回收或生产酸或氢氧化物等。第18章叙述了包括离子交换膜和离子交换树脂的电去离子系统，该系统也被用于纯水的生产。本叙述是参考了前述研究组在EDI专题会议上讨论过的资料。第19章着眼于用氟化的阳离子交换膜以电解氯化钠来生产氯气和苛性碱。此法是氯碱工业的基本技术。第20章讨论扩散渗析，它应用H⁺通过阴离子交换膜的高迁移率，被用于从电解质溶液中回收酸。第21章阐述由离子扩散和电中性引起的独特过程(Donnan渗析)，它被用于回收、提取或去除溶液中的离子性组分。第22章包括渗析电池、氧化还原流动电池和燃料电池。燃料电池和氧化还原电池为发电或贮电，正发展得愈来愈先进。作者感激提供上述资料的有关人士。

离子交换膜现象常用方程式来表示。方程式有助于解释，但有时使理解困难。为了避免这种麻烦，在本书中尽可能采用图和表来解释现象。因此，读者可跳过方程式，仅阅读有图和表的文字就能理解本书所阐述的内容。我们注重实验并尽力用实验结果解释现象。同时，我们也力图解释该技术的工厂运行性能和经济价值。

离子交换膜的应用即使在今天还在广泛地扩展和普及中。因此，我认为在许多领域的基础研究要进一步发展。尽管离子交换膜的应用领域大大地扩展，但已出版的离子交换膜的书籍却相当少。作者感到要确切地阐述这样一种离子交换膜技术是很困难的，因此本书的内容是不完备的，必须在未来增补。参考文献是按照作者个人的参考而被引用的，必须注意有许多极好的研究未被引用。

在写本书时，作者对日本烟草和盐业公营公司(Japan Tobacco & Salt Public Corporation)(前身为日本垄断公司)(Japan Monopoly Corporation)的同事们在研究中的合作深表感谢。作者对日本海水科学协会(The Society of Sea Water Science Japan)的电渗析和膜分离技术研究组、旭化成公司、德山曹达公司和旭硝子公司等有关人士提供资料和讨论表示感谢。本书是作者40年来在离子

交换膜经验积累的基础上写成的。我感谢 Elsevier B. V. 校对、核查和出版本书。最后，我感谢我的妻子 Satsuko 对我的研究、生活的支持。

参考文献

- Meyer, K. H., Straus, W., 1940, La permeabilite des membranes VI. Sur le passage du courant electrique a travers des membranes selectives, *Helv. Chim. Acta*, 23, 795-800.
Juda, W., McRae, W. A., 1950, Coherent ion-exchange gels and membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1044.

田中良修

目 录

基本原理卷

第1章 离子交换膜的制备方法	3
1.1 离子交换膜的发明	3
1.2 夹层法	3
1.3 胶乳法	4
1.4 块状聚合法	6
1.5 涂浆法	8
1.6 辐照接枝聚合法	9
1.7 非均相膜	10
参考文献	12
第2章 膜性能的测定	13
2.1 膜的取样和预处理	13
2.2 电阻	13
2.3 离子交换容量和含水量	15
2.4 迁移数	15
2.5 溶质透过系数	18
2.6 电渗透系数	18
2.7 水透过系数	20
2.8 溶胀比	21
2.9 机械强度	21
2.10 电渗析	25
参考文献	27
第3章 膜的特性和迁移现象	28
3.1 具有不同电荷符号离子之间的选择透过性	28
3.2 具有相同电荷符号离子之间的选择透过性	31
3.3 电导	32
3.4 膜电位	34
3.5 浓差扩散	34
3.6 降低两价离子透过性的机理	36
3.7 关于膜处理对降低两价离子透过性的研究	40

参考文献	41
第4章 Teorell、Meyer 和 Sievers 理论 (TMS 理论)	42
4.1 膜电位	42
4.2 扩散系数	43
4.3 电导	45
4.4 迁移数	45
参考文献	46
第5章 不可逆过程热力学	47
5.1 唯象方程和唯象系数	47
5.2 反射系数	51
5.3 电渗析现象	51
5.4 电渗析法分离盐和水	54
参考文献	55
第6章 总传质过程	56
6.1 总膜对的特性和通过膜对的传质	56
6.2 总传质方程和唯象方程	60
6.3 反射系数 σ 、水力传导度 L_p 和溶质透过率 ω	61
6.4 压力反射系数和浓度反射系数：切断电流概念	62
6.5 不可逆过程热力学的膜对特性	64
参考文献	66
第7章 浓差极化现象	67
7.1 电流-电压关系	67
7.2 浓差极化电位	70
7.3 计时电位法	71
7.4 折射率	72
7.5 自然对流	74
7.6 波动	76
7.7 超极限电流	77
7.8 边界层的传质	81
7.9 在离子交换膜浓缩表面上的浓差极化	95
参考文献	96
第8章 水解离	98
8.1 电流-pH关系	98
8.2 扩散模型	99
8.3 排斥区	100
8.4 膜表面电位	101
8.5 Wien 效应	103

8.6 质子化和去质子化反应	104
8.7 镁离子的水解	105
8.8 关于水解离的实验研究	106
8.9 在海水电渗析中出现的水解离	120
8.10 水解离的机理	123
参考文献	132
第 9 章 电流密度分布	134
9.1 在电渗析器中电流密度的分布	134
9.2 环绕绝缘体和电流屏蔽的电流密度分布	138
参考文献	144
第 10 章 水力学	145
10.1 溶液流动和 $I-V$ 曲线	145
10.2 隔板对溶液流动的影响（理论的）	146
10.3 隔板对溶液流动的影响（实验的）	151
10.4 在流道内的局部流动分布	158
10.5 溶液流动对极限电流密度和在流道 内静压头损失的影响	160
10.6 空气泡清洁法	161
10.7 隔板的摩擦因子和每个脱盐室的溶液分布	162
10.8 电渗析器中管道内的压力分布	167
参考文献	172
第 11 章 极限电流密度	173
11.1 浓差极化、水解离和极限电流密度	173
11.2 扩散层和边界层	173
11.3 由 Nernst-Planck 方程推得的极限电流密度方程	174
11.4 极限电流密度对电解质浓度和溶液速度的依赖性	176
11.5 基于脱盐室中传质的极限电流密度分析	179
11.6 在膜堆中脱盐室之间溶液速度分布	185
11.7 电渗析器的极限电流密度	187
参考文献	192
第 12 章 泄漏	194
12.1 漏电	194
12.2 漏液	199
参考文献	203
第 13 章 能耗	204
13.1 在电渗析系统中的能量要求	204
13.2 在膜堆中的能耗	204

参考文献	208
第 14 章 膜恶化	209
14.1 膜的性能随着运行时间而变化	209
14.2 表面污染	216
14.3 有机污染	220
参考文献	225

应 用 卷

第 15 章 电渗析	229
15.1 技术概览	229
15.2 电渗析器	229
15.3 电渗析流程	233
15.4 能耗和最佳电流密度	242
15.5 周边的技术	243
15.6 实践	245
参考文献	272
第 16 章 倒极电渗析	275
16.1 技术概览	275
16.2 隔板	276
16.3 水的回收率	279
16.4 垢形成的防止	281
16.5 抗有机污染	282
16.6 在膜面上胶体沉积的形成及其除去	283
16.7 硝酸盐和亚硝酸盐的除去	284
16.8 实践	285
参考文献	291
第 17 章 双极膜电渗析	292
17.1 技术概览	292
17.2 双极膜的制备	295
17.3 双极膜的性能	299
17.4 实践	309
参考文献	314
第 18 章 电去离子	316
18.1 技术概览	316
18.2 EDI 系统中的传质	318
18.3 EDI 装置的结构和能耗	322

18.4 在 EDI 过程中的水解离	323
18.5 在 EDI 过程中弱电离组分的除去	325
18.6 实践	328
参考文献	334
第 19 章 电解	335
19.1 技术概览	335
19.2 离子交换膜	337
19.3 在电解系统中的物料流动和电极反应	340
19.4 电解器及其性能	344
19.5 在电解过程中盐水的纯化	348
参考文献	352
第 20 章 扩散渗析	353
20.1 技术概览	353
20.2 在扩散渗析中的迁移现象	353
20.3 扩散渗析器及其运行	355
20.4 实践	356
参考文献	359
第 21 章 Donnan 渗析	360
21.1 技术概览	360
21.2 在 Donnan 渗析中的质量迁移	361
21.3 实践	362
参考文献	365
第 22 章 能量转换	366
22.1 渗析电池	366
22.2 氧化还原流动电池	369
22.3 燃料电池	373
参考文献	378

Fundamentals

基本原理卷

第1章

离子交换膜的制备方法

1.1 离子交换膜的发明

1953年，在美国离子公司任职的W. Juda和W. A. MacRae申请了一项专利“Ion-exchange materials and method of making and using the same”（离子交换材料及其制造和应用法）(Juda和MacRae, 1953)。该专利引起人们极大的关注并对今后膜合成技术的发展做出了贡献。在此，我们浏览一下首先在专利中出现的实例“苯酚磺酸-甲醛膜的制法”。

用于浸渍的低分子量聚合物的制备如下：苯酚磺酸水溶液(65%)，50份；甲醛水溶液(35.4%)，24.7份。将酸和甲醛一起摇动并在密闭容器里（为了保持水汽和甲醛）于50℃下部分聚合。该预固化需要1.5~2.0h。此后，该黏稠混合液可被用于浸渍增强网布，如赛纶（聚偏氯乙烯）、维荣（氯醋纤维）、玻璃布以及类似的耐强酸材料。将黏稠混合液倒入一模子中形成铸盘，在密闭系统中并在水汽存在下于100℃固化，直至聚合物变成棕黑色，该过程需要2h至2d，取决于聚合物质的数量和几何形状。发现该膜在与1mol/L盐酸平衡后的电导($1.4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)大于1mol/L盐酸本身的电导($0.36 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^①。

1.2 夹层法

该法是由美国离子公司开发的，下列的实例可在专利中找到(MacDonald等, 1992)。参看图1.1和图1.2，数字10表示连续基衬，它是从基衬辊10A引出的。基衬10通过辊10B并继续向下垂直地通过水平辊11B和11'B之间的间隙。数字11和11'表示柔韧膜，该膜成分在聚合液中既不会溶解，也不会溶胀。此外，该膜应很容易地从完成的聚合物膜片中分离出来。

聚合液是由下列形成聚合物的组分和聚合引发剂一起混合制成的：

① 形成聚合物的组分 54.6%的二乙烯苯(16.6L)、乙烯基甲苯(5.5L)和二(甲苯基)乙烷(18.9L)。

② 聚合引发剂 过氧二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯(650g)、过氧化二月桂酰(410g)和过氧化二苯甲酰(410g)。

① 原文为 $0.36 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，可能为 $0.36 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之误。——译者注

4 基本原理卷

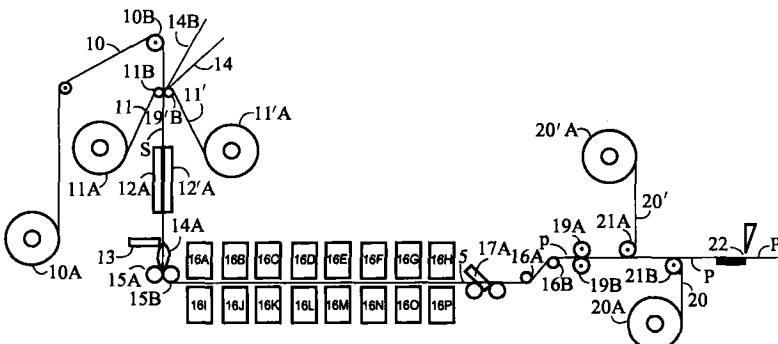


图 1.1 膜合成装置（离子公司）（MacDonald 等，1992）

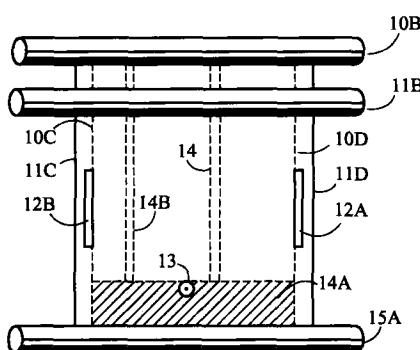


图 1.2 膜合成装置（离子公司）
(MacDonald 等, 1992)

层 S 的温度从元件 16I 的约 60℃ 增加到元件 16N 的约 110℃。元件 16A 到 16E 和元件 16I 到 16M 可由固定在装置上的聚酰亚胺粘接膜与夹层 S 隔开。12A 和 12B (图 1.2) 以及 12'A 和 12'B (图 1.2) 都是热焊元件 (12'B 位于图 1.1 中 12'A 后面和图 1.2 中 12B 后面)。元件 13 是电容传感器。辊 15A 和 19A 是用硬度 30 的橡胶包裹至少达到 1cm 的厚度。辊 15B 和 19B 都是铬钢。夹层的边被元件 17A 和 17B 切掉。薄膜 20 和 21' (即 11 和 11') 分别被辊 20A 和 20'A 占据。聚合物膜片 P 被剪切机 22 切成长度约 101.6cm 的膜片，将所得到的膜片浸在二氯甲烷中以除去二羟基乙烷并进行磺化，所得到的阳离子交换膜的交换容量约为 $2.8 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 干膜，其含水量约为湿膜的 50%。该膜可应用于电渗析从苦咸水生产饮用水。

1.3 胶乳法

该法是由日本旭硝子公司提出的，用来生产苯乙烯-丁二烯膜 (Hani 等，试读结束：需要全本请在线购买：www.ertongbook.com)