

双极膜技术手册

[荷兰] A.J.B. 肯佩曼 编著

徐铜文 傅荣强 译

Chemical Industry Press



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

双极膜技术手册

[荷兰] A. J. B. 肯佩曼 编著

徐铜文 傅荣强 译



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

双极膜技术手册/[荷] 肯佩曼 (Kemperman, A. J. B.) 编著;
徐铜文, 傅荣强译. —北京: 化学工业出版社, 2004. 5
书名原文: Handbook on Bipolar Membrane Technology
ISBN 7-5025-5573-0

I. 双… II. ①肯…②徐…③傅… III. 膜技术-手册
IV. TQ320.72-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 045310 号

Handbook on Bipolar Membrane Technology/Edited by A. J. B.
Kemperman.

ISBN 9036515203

Copyright © 2000 by University of Twente. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition
published by University of Twente.

本书中文简体字版由 University of Twente 授权化学工业出版社
独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2003-7150

双极膜技术手册

[荷兰] A. J. B. 肯佩曼 编著

徐铜文 傅荣强 译

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 丁建华

责任校对: 李 林 靳 荣

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 17½ 字数 314 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5573-0/TQ·1992

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

‘Handbook on Bipolar Membrane Technology’

中文版译序

作为《双极膜技术手册》英文版的编者，能为其中文版作序，我感到非常自豪。2002年夏天，位于中国合肥的中国科学技术大学徐铜文教授回答我一个有关他文章中的问题，问题涉及的是他关于双极膜很多出色科技论文中的一篇。也就是在这封邮件中，他建议翻译这本手册。该手册最初是在2000年由欧洲项目网络内13个欧洲伙伴组成的团队编著的。

徐铜文教授认为尽管全世界上有大量的以汉语为母语的科学家，但是双极膜并不为多数人所知。因此将该手册译成中文将帮助更多的人克服语言上的障碍而了解双极膜。我认为这是翻译这本手册的最好的理由。这本手册涉及了双极膜的方方面面，例如所有的基本原理及一些实际应用示例以及其他的一些有用信息如过程经济性、膜堆设计、膜制造等。对于任何一个想从事该领域的研究和学习的人来说都是个很好的起点，对想应用该技术的中国人来说当然也是。该手册是英文第一版的中译本，也就意味着可能存在一些错误，我因此而表示歉意。

我衷心地感谢徐铜文教授和他的研究梯队为翻译和发行这本书所做的诸多努力，你们做了一个伟大的工作。也要感谢中国的化学工业出版社为本书翻译、发行和印刷所做的工作。最后要感谢您作为本书的读者，我希望本手册能使您在从事双极膜的研究工作中获得很多的乐趣。

2004年2月于荷兰恩斯赫德

Antoine Kemperman

a. j. b. kemperman@utwente. nl

译者的话

编者按：本书是荷兰吐温大学 Antoine Kemperman 博士来信询问关于我们课题组发表在国际刊物 Desalination 的文章中的一个问题，同时提及他主编了一本双极膜手册《Handbook on Bipolar Membrane Technology》，这本手册是欧洲的 13 个相关双极膜技术的核心团体（包括 7 个工业界代表，4 所大学和 2 个研究院）的合作研究成果，也是迄今为止惟一的详细介绍双极膜

膜技术作为当代新型高效分离技术，是多学科交叉的产物，是化学工程学科发展新的增长点。与传统的技术比较，它具有高效、低能耗、过程简单、操作方便、不污染环境、便于放大、便于与其他技术集成等突出优点。它最适合于现代工业对节能、低品位原材料再利用和控制环境污染的需要。作为共性技术，在近三十多年来获得了极其迅速的发展，已广泛而有效地应用于化工、制药、生化、环境、能源、冶金等领域，不仅形成了独立新兴的技术产业，而且有力地带动了相关行业的科技进步，成为实现经济可持续发展战略的重要组成部分。特别是近年来发展比较迅速的由阴、阳离子交换层而复合起来的双极膜，其独特的性能成为膜技术领域中的一朵娇艳的奇葩。由于两种不同膜之间的“联姻”，给双极膜的传质带来了很多新的特性，正如半导体工业中由于 p-n 结的发现，导致了許多新型半导体器件的发明，同样用荷有不同电荷密度，具有不同厚度和性能的阴阳膜层在不同的条件下进行“联姻”，可制成不同性能和用途的双极膜如脱硬膜、抗污染膜、质子分离膜、水/醇解离膜等，而以双极膜水/醇解离为基础的电渗析技术又成为控制环境污染源最有效的工具，在清洁生产和资源回收方面发挥着越来越重要的作用，对人类社会的可持续发展具有非常重要的意义。

双极膜的研究最早开始于 20 世纪 50 年代中期，而 80 年代中期在双极膜的制备技术和工作过程机理的研究中取得了重大突破，基于双极膜的技术在个别领域中有了工业化（或接近工业化）的应用。然而国内对双极膜的研究起步很晚，20 世纪 90 年代后才有少数几家单位进行这方面的研究，作为双极膜领域的工作者，我们一直想把国外的技术引进到国内，以便多数人能够了解这一非常重要的技术。恰在此时，荷兰吐温大学 Antoine Kemperman 博士来信询问关于我们课题组发表在国际刊物 Desalination 的文章中的一个问题，同时提及他主编了一本双极膜手册《Handbook on Bipolar Membrane Technology》，这本手册是欧洲的 13 个相关双极膜技术的核心团体（包括 7 个工业界代表，4 所大学和 2 个研究院）的合作研究成果，也是迄今为止惟一的详细介绍双极膜

技术的手册。我们顿时感到这是一个很好地引进国外双极膜技术的时候，经与主编 Antoine Kemperman 和该书的主要著者商量，他们十分同意由我们来翻译该手册，以便使双极膜技术在不同国度且以不同语言文字进行传播，于是这样一本中文《双极膜技术手册》在您面前出现了。

这本手册涉及了双极膜技术的各个方面，如第 2 章介绍了双极膜电渗析的应用，第 3 章介绍了双极膜的离子传输和水解离理论，第 4 章介绍了双极膜的制备，第 5 章介绍了双极膜的表征，第 6 章介绍了双极膜技术中的池设备及装置设计，第 7 章介绍了电渗析水解离制备酸和碱的过程经济性，还在第 8 章汇总了电驱动膜过程常用术语以及第 9 章对商品离子膜和双极膜及其装备的生产厂家的介绍。这确实是关于双极膜技术迄今为止的最完整的“手册”，弥补了现有国内手册对双极膜介绍的空缺。我们期望这一中译本能对双极膜技术在我国推广起着有益的作用，也望该书成为我国对该领域感兴趣的人员的一本较好的参考书，并希望本手册能引领更多的有志之士进入双极膜这个神圣的殿堂。

在我们翻译的过程中，Antoine Kemperman 博士始终给予了热情的关心和支持，并特意为中译本作序，而且对本书的第 9 章进行了更新；荷兰吐温大学出版社和中国的化学工业出版社的相关人员为本书能够顺利地翻译、出版和发行做了很多有益的工作；中国科学技术大学化学系功能膜研究室的张亚萍、张绍玲和程义云参与了部分章节初稿的翻译工作，在此对这些团体和个人一并表示感谢。

在翻译本书期间，我们正在执行两项电膜方面的国家自然科学基金课题 (No. 20376079, No. 20106015) 和一项双极膜方面的高校博士点基金课题 (No. 20030358061)，本手册在翻译、出版过程中所发生的费用和这些基金不无相关，对资助这些基金的部门、团体表示衷心的感谢！

尽管我们做了诸多努力，但由于水平的限制，中译本中欠妥之处在所难免，敬望专家和读者予以批评指正。

徐铜文 傅荣强
(Xu Tongwen) (Fu Rongqiang)
2004 年 2 月 19 日

序 言

继 Kees Smolders 教授之后，Heiner Strathmann 先生加入到荷兰吐温大学的膜技术研究小组，从那时起，电膜过程的研究工作就在吐温大学开始了。作为当时还是该小组博士研究生的我，是第一次接触荷电膜尤其是双极膜。很快我就对这种由阴阳离子交换层而复合起来的双极膜的性能而着迷。由于两种不同膜之间的“联姻”，一种具有神奇功能的新膜诞生了。近年来，我越来越清楚地认识到这种膜在（无机或有机）酸和碱的生产和回收方面具有广阔的应用前景，但是一个重要的问题是潜在用户和研究机构对这种新技术不了解而限制了这种新技术的工业应用。

Heiner Strathmann 先生到达吐温大学几年之后，便开始着手名为“电膜过程研究主题网络：双极膜技术在环境污染控制和清洁生产领域中的应用”项目计划的准备。该主题网络的主要目的是为欧洲的相关研究机构、膜设备生产厂家和终端用户之间提供有效的合作和技术上的交流。换句话说，该主题网络意在改善欧洲双极膜技术市场的地位，赶上或超过当时在该领域中处于领先地位的美国和日本。十分幸运的是，布鲁塞尔的欧洲执行委员会认识到这种主题网络的重要性并资助了该项目（合同编号 BRRT-CT97-5038）。

从 1998 年 1 月 1 日起，从欧洲国家选出的 13 个核心团体（7 个工业界代表，4 所大学和 2 个研究院）开始了该项目为期三年的合作研究。在该网络的框架内，举行了三次论坛（泰尔托，斯图加特和蒙彼利埃），两个高级课程（斯图加特）和一个结题会议（恩斯赫德），而且每隔半年出版一期双极膜快讯。所获得的资助还提供给网络内部的人员交流。最终建立了所谓的国家间（或地方）网络，能为地域之间的知识传递服务，并提供了关于双极膜技术研讨的平台，实现了建网络时的初衷。

该网络的主体目标之一是准备一本关于双极膜技术的手册，因为至今为止，还没有一本以双极膜技术为主的手册。没有这样的一本书，就很难让科研人员、终端用户了解这种技术的应用上的可能性、局限性和可能存在的困难。因此网络内的几个伙伴从 1998 开始了这部手册的写作。经过合作伙伴两年多

的写作、审定，摆在大家面前的这本手册完成了。对于任何（潜在的）感兴趣的人，这部手册都将是一部可贵的资源。因为它清楚而又全面地反映了双极膜的整个领域，即双极膜制备、表征、应用、水解离理论、装置和池的设计、过程经济性、膜制造等。我深信这是一部令人印象深刻的著作，它在双极膜制备、表征、模型及应用方面，都有望上一个新的台阶。网络研究结束了，但这并不意味着人们对双极膜的关心告一段落。我期盼这部手册能够开启和激发对双极膜新技术、新问题的研究。

作为本手册的编者我很高兴，我要感谢每一个帮助我准备和编辑这部手册的人。首先，我对给予网络资助的欧洲执行委员会和 M. Douka 女士表示诚挚的谢意，没有他们的资助，网络研究乃至本手册都不会存在。然后，我要感谢本手册的所有作者，他们花了很多的时间和精力准备本手册的各个章节，他们的名字已经在相应的章节中一一列出。为了获得一部高质量的手册，网络内的合作伙伴精心地检查了手册的各个章节，并给予了改进意见，对于他们的工作我深致谢意。我还要感谢吐温大学出版社的 Hans van Eerden 和 Henny Leferink，他们在本手册出版发行中做了很多工作。最后，我要感谢吐温大学膜技术研究组先前和现在的所有同事，是他们为本手册的编辑提供了一个很好的外部环境并使我对双极膜产生了浓厚的兴趣。

尽管我们做了诸多努力，本手册也非尽善尽美，欢迎读者提出宝贵的意见和建议，以便今后作为本手册新版本的参考。最后，我希望双极膜能带给您很多（科技）快乐，也同时希望本手册能帮助您实现这种快乐。

2000 年 11 月于荷兰恩斯赫德

Antoine Kemperman

目 录

目录

Sven Thate, Gerhart Eigenberger, Hans-Juergen Rapp

1 引言	1
1.1 本手册的目的——主题网络	3
1.2 手册的主要内容	4
1.3 离子交换膜	5
1.4 电渗析	5
1.5 双极膜	6
1.6 双极膜电渗析	7
1.7 参考文献	9

Gérald Pourcelly, Claude Gavach

2 电渗析水解离——双极膜电渗析 (EDBM) 的应用	11
2.1 背景	13
2.2 BPM 的特性、与传统电解的差异及其局限性	16
2.3 BPM 技术的放大和开发参数	18
2.4 双极膜电渗析的应用	18
2.4.1 在污染控制/资源回收中的应用	19
2.4.2 在化工过程中的应用	23
2.4.3 水解离技术的其他应用	26
2.5 结论	27
2.6 参考文献	28
附录：双极膜电渗析的应用汇总	28

Salvador Mafé, Patricio Ramírez, Antonio Alcaraz, Vicente Aguilera

3 双极膜的离子传输和水解离——理论背景	41
3.1 引言	43

3.2	水解离机理	45
3.2.1	第二 Wien 效应	45
3.2.2	化学反应模型	47
3.3	双极膜的离子迁移与水解离的建模	51
3.3.1	通用方程	51
3.3.2	电流-电压曲线	53
3.3.3	膜电势	58
3.3.4	阻抗谱	60
3.4	参考文献	64
3.5	符号说明	68

Friedrich Wilhelm, Nico van der Vegt,
Matthias Wessling, Heiner Strathmann

4	双极膜的制备	71
4.1	摘要	73
4.2	引言	73
4.3	双极膜的组成	75
4.3.1	离子选择渗透层	76
4.3.2	界面区域（接合区域或双极膜的中间层）	79
4.3.3	其他多层结构的离子选择渗透膜	85
4.3.4	商业化双极膜的组成	88
4.4	双极膜制备工艺	90
4.4.1	制备步骤	90
4.4.2	步骤集成	92
4.4.3	可使用的双极膜制备技术	93
4.5	总结与展望	94
4.6	参考文献	95

Klaus Richau

5	双极膜的特征	99
5.1	引言	101
5.2	电流-电压曲线和直流电阻	103
5.3	与过程相关的表征	106
5.3.1	双极膜的同离子渗透	106
5.3.2	双极膜电渗析的电流效率	111

5.3.3 一个确定变化趋势的简化模型	113
5.3.4 小结	117
5.4 阻抗谱	118
5.5 计时电势分析法	118
5.5.1 引言	118
5.5.2 理论	119
5.5.3 典型的膜属性	124
5.5.4 方法	125
5.5.5 小结	129
5.6 浓差电势	129
5.6.1 引言	129
5.6.2 取向依赖的浓差电势的测量	130
5.6.3 取向依赖的电势测量的结果与讨论	131
5.6.4 可选的取向电势测定装置及操作规程	135
5.7 稳定性	136
5.8 参考文献	137
5.9 符号说明	139

Bernd Bauer, Hans Holdik, Anna Velin

6 双极膜技术中的池设备及装置设计	143
6.1 电渗析及双极膜电渗析原理	145
6.2 双极膜电渗析设备	146
6.2.1 引言	146
6.2.2 双极膜电渗析池设计原理	146
6.2.3 经济因素	147
6.2.4 双极膜电渗析装置构件	149
6.2.5 通过计算机模拟使双极膜电渗析池设计最优化	153
6.2.6 主要商业双极膜电渗析池的技术指标	155
6.3 实际装置设计需要考虑的事项	160
6.3.1 实际电渗析系统	160
6.3.2 双极膜电渗析池的可能排布方式	163
6.3.3 影响水解离效率的因素	163
6.3.4 单极离子交换膜的选择	165
6.3.5 操作模式的选择	169
6.4 实际应用中的装置系统设计范例	172

6.5 结论	175
6.6 参考文献	175
6.7 符号说明	176

Heiner Strathmann, Geert-Henk Koops

7 电渗析水解离制备酸和碱的过程经济性	179
7.1 摘要	181
7.2 引言	181
7.3 过程的概念及一般考虑	182
7.3.1 电渗析装置的设计	184
7.3.2 电渗析过程的运行	184
7.3.3 相关的过程参数以及对过程费用的影响	184
7.3.4 工作电源以及其他仪器	185
7.3.5 膜污染的控制以及预处理程序	185
7.4 电渗析水解离过程中的成本	186
7.4.1 投资成本	186
7.4.2 电渗析水解离过程中的能量需求	189
7.4.3 电流效率	194
7.4.4 操作	196
7.4.5 电渗析水解离过程的总成本	197
7.5 成本核算实例：电渗析水解离制备盐酸和氢氧化钠	198
7.6 参考文献	205
7.7 符号说明	205

Geert-Henk Koops

8 电驱动膜过程常用术语	209
8.1 引言	211
8.2 定义	211
8.3 参考文献	228

Antoine Kemperman

9 膜和装置的制造业者	229
9.1 引言	231

9.2	膜的制造业者	231
9.3	装备的制造业者	244
9.4	膜的属性	251
索引		261

1 引言

Sven Thate[†], Gerhart Eigenberger[†],
Hans-Juergen Rapp[#]

[†] Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Universität Stuttgart, Böblinger Strasse 72, D-70199 Stuttgart, Germany, fax: + 49-711-641-2242, e-mail: icvt@icvt.uni-stuttgart.de

[#] OSMOTA Membrantechnik GmbH, Gutenbergstr. 16, D-71273 Rutesheim, Germany, fax: + 49-7152-991350, e-mail: OSMOTA_GMBH@compuserve.com

1.1 本手册的目的——主题网络

在过去的几年里,商品双极膜(BPM)及其装备开始出现,双极膜相关技术的工业应用也取得了很大的发展,(在这种情况下)愿我们编写的这本《双极膜技术手册》能给在双极膜领域中工作的人们提供一个有用的工具和一本很方便的参考书。本书最主要的宗旨是展望双极膜最新的技术,并分析双极膜技术的可行性和经济性。

本手册是在关于“电膜过程和双极膜技术”主题网络的框架内编写的,该网络是由荷兰吐温大学 H. Strathmann 教授和他的同事们发起的,并得到了 Brite-EuRam III 项目框架内经费的资助(合同编号 BRRT-CT97-5038),资助期限为 1998. 1. 1~2000. 12. 31。主题网络是由欧共体将一些相关的厂商、用户、大学和科研院所召集起来而建立的。在所有的电膜过程[如电渗析(ED)、扩散渗析、膜电解、聚合物电解质膜燃料电池、双极膜技术]中,本主题网络的重点放在双极膜技术在环境污染控制和清洁生产领域中的应用。

下列 13 个主要合作伙伴参加了“电膜过程和双极膜技术”的主题网络(按字母顺序排列):

- Akzo Nobel (荷兰);
- DSM (荷兰);
- EA Technology (英国);
- Electricité de France, DRD (法国);
- ElectroCell AB/Vattenfall Utveckling (瑞典);
- ENEL/CISE SpA (意大利);
- FuMA-Tech GmbH (德国);
- GKSS, Teltow (德国);
- Solvay s. a. (比利时);
- University of Montpellier, LMPM (法国);
- University of Stuttgart, Institute for chemical process engineering (德国);
- University of Twente, Membrane Technology Group (荷兰);
- University of Valencia, Departament de Termodinàmica (西班牙)。

不同网络伙伴对本手册的贡献已在手册中的不同章节中注明,作者的联系地址也在每章中一并给出,除了编著这本手册外,先后主持

了三次关于双极膜“基本原理”、“应用”和“膜堆设计与应用”方面的研讨会，还举办了两个关于“电膜过程的高级课程”和一个关于“电膜过程和双极膜技术”的座谈会。更多的信息参见网络主页：

<http://www.membrane.nl/serve/ed-network/home.html>

通过该网页，可以看到一些双极膜方面的信息，并可订购本手册。

1.2 手册的主要内容

在对双极膜电渗析（EDBM）的基本术语和基本概念进行简要叙述以后，本手册将对双极膜的各个方面进行较为详尽的描述。

第2章主要介绍双极膜在污染控制、资源回收、化工生产和生物技术方面的应用，并介绍了双极膜技术的一些最新进展。该章最后以表格形式对双极膜电渗析的应用实例进行了汇总，详细地介绍了操作条件、过程特性、前处理和后处理特性以及过程经济性。

有关双极膜的理论背景见第3章。该章对水解离的理论和文献进行了详细的介绍和评价，这些理论包括离子传递模型、电流-电压特性曲线模型、膜电位和阻抗谱等，并用实验结果对模型的有效性进行了验证。

第4章主要讲述双极膜材料及制备，对文献和专利中介绍的主要双极膜材料及其制备方法进行了汇总和深入的讨论。重点介绍双极膜材料应具备的条件以及如何对聚合物进行改性以适应双极膜材料的要求。尤其是对双极膜水解离催化剂的催化机理、双极膜中间界面层的改性方法、多层结构双极膜的优势进行了探讨和解释，此外，还解释了双极膜不同的制备步骤和可能的组合。

第5章介绍了双极膜的一些表征方法，汇总了双极膜表征的一些实验技术，而且这些技术有助于对电流传递过程中发生的一些理化现象进行了解。除了介绍双极膜电流-电压特性曲线的测定方法外，还对膜电阻的交流（阻抗）法和直流法、用于双极膜动态表征的电位响应曲线方法进行了介绍和解释，并且还介绍了双极膜的同离子泄漏的测定方法、浓差电位的测定方法和化学稳定性的测定方法。

双极膜实际应用方面的内容参见本书的第6章，主要介绍双极膜电渗析膜堆和装置的组成、设计、膜池组合方式、操作模式及影响过程效率的主要因素，如寄生电流和适当的预处理方式。对一些商品双极膜电渗析膜堆的性能指标也做了具体的介绍。