

离子交换膜技术 译文集

科学技术文献出版社

离子交换膜技术译文集

(限国内发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 10印张 256千字

统一书号: 15176 · 351 定价: 0.82元

1979年3月出版 印数: 6800册

54.2626083

194

C.2

前 言

离子交换膜是一种功能高分子材料，是新近得到迅速发展的薄膜分离技术的关键材料之一。目前，无论是在国内和国外，离子交换膜技术已经深入国民经济和国防事业各领域，并愈益发挥重要作用。

为了加快我国离子交换膜技术发展速度，为实现社会主义四个现代化多作贡献，在1977年6月于鹤壁市召开的全国第一次离子交换树脂和膜技术情报交流会上，根据各方面的意见，决定译编“离子交换膜技术译文集”供国内有关人员参考。为此，由杭州大学、厦门大学、太原工学院、中国科学院上海有机化学研究所、中国科学院上海原子核研究所、国家海洋局第二研究所、广西塑料研究所、锦西化工研究院、晨光化工研究院等单位从事离子交换膜技术工作的科研和教学人员翻译有关的国外技术文献，并经晨光化工研究院汇总整理。

由于时间匆促，翻译工作又是分散进行，汇总整理工作缺乏经验，工作中难免有错误，欢迎广大读者批评指正。

晨 光 化 工 研 究 院

中国科学技术情报研究所

2K543/27

目 录

离子交换膜在工业中的应用.....	(1)
离子交换膜在应用方面的最新进展.....	(6)
离子交换膜.....	(22)
离子交换膜的研究XVI.....	(29)
离子交换膜的研究 XXII	(34)
双轴取向多孔性离子交换膜.....	(39)
新型抗有机污染阴离子交换膜.....	(41)
离子交换膜母体的制造方法和装置.....	(46)
国外全氟羧酸型离子交换膜.....	(48)
用于电渗析过程的无机离子交换膜.....	(52)
全氟磺酸—羧酸型阳离子交换膜的制法.....	(55)
辐射化学法合成含羧基均相离子交换膜.....	(59)
辐射引发接枝.....	(61)
一种新奇的亲水膜的制备.....	(65)
电渗析用新的脂肪族阴离子膜制法和性能.....	(72)
制盐新工艺.....	(80)
钡盐水溶液液体萃取膜电渗析.....	(88)
电渗析装置.....	(90)
为改进电渗析用离子传导性网.....	(101)
电渗析中抑制阳离子交换膜对 2 价阳离子透过的研究.....	(104)
离子交换膜电渗析中的浓差极化与水解离现象.....	(120)
关于有提取富集产品程序的电渗析分离同位素的理论.....	(126)
离子交换膜在电解合成上的应用.....	(128)
电解用离子交换膜的发展现状和应用技术.....	(134)
离子交换膜法食盐电解的原理.....	(143)
用液体膜的分离与其应用.....	(148)
离子交换膜海水浓差电池.....	(154)

离子交换膜在工业中的应用

佐田俊胜 尾上康治

离子交换膜及其在电渗析和扩散渗析中的应用, 现在已经是比较成熟的技术。但从研究开始到现在的成功是经过漫长的发展阶段。从18世纪发现了离子交换现象及研究了生体膜的选择性开始, 直到1950年 W. Juda, W. A. McRae, W. R. J. Wyllie 等发表合成离子交换膜以来, 就有各种制造方法, 电化学测定, 理论解释, 应用研究的文章发表出来。欧美各国研究的主要方向是电渗析法盐水脱盐制造饮用水, 日本研究的目标是电渗析法海水浓缩制造食用盐。自从1972年日本食盐制造全面改用离子交换膜法后, 虽尚有各种其它的制造方法在竞争着, 但电渗析法浓缩制盐, 已被认定是稳定的技术。

电渗析法制盐工厂相继建造着。另一方面, 近年来功能性高分子研究非常活跃, 已从学术上推向实用。离子性的官能基膜状物有了新的发展, 如反渗透膜, 超过滤膜, 压渗透膜, 有机溶剂分离膜等, 用膜状物的分离技术, 成为无相变化的分离技术, 从节省能量消耗的角度具有着极大的意义。现在食盐电解工业中日本从公害问题决定全面改用离子交换膜法食盐电解制造高纯度的氢氧化钠。这里就离子交换膜的制备, 性能及应用等作简单的叙述。至于离子交换膜的基本内容已有书籍可参阅。

一、离子交换膜的制造

方法与性能

离子交换膜是溶剂不溶性的膜状高分子电解质, 其基本结构是与离子交换树脂相同。支配膜的功能者, 是结合的离子交换基的电荷与

其分布状态。大致有结合碳酸基, 羧酸基, 磷酸基等负电荷的阳离子交换膜, 结合伯、仲叔胺及季胺盐基等最高正价碱等正电荷的阴离子交换膜, 也有正离子交换基及负离子交换基在一张膜内均匀分布的两性离子交换膜, 也有正电荷与负电荷的膜二张贴合在一起的复合离子交换膜, 也有正电荷的部分与负电荷的部分并列存在于膜的厚度方向的镶嵌 (Mosaic) 交换膜等。但现在使用的离子交换膜多数是阳离子交换膜及阴离子交换膜, 主要是用于电渗析、扩散渗析、电极反应的隔膜等。某种组成的两性离子交换膜, 在电渗析中选择透过氢离子, 具有同电荷离子间的选择透过性等特性, 也有从压渗析方面研究着。又这些分类中聚离子复合 (Polyion complex) 膜用作超过滤膜, 成为新的高分子材料而被重视。蛇笼树脂 (Snakecage Resin) 做成膜状的蛇笼膜, 也属于这个范围。复合离子交换膜的特性是整流作用, 水的水解作用, 同电荷离子的分离作用等。但专利中报道, 在电渗析脱盐时用作 pH 调整, 镶嵌离子交换膜, 近年来有用于压渗析的研究。

离子交换膜作为代表性的电渗析用膜的性能指标, 有电阻、迁移数 (不同电荷间的选择性)、交换容量、含水量、机械强度、尺寸稳定性、化学稳定性 (耐有机溶剂、耐化学药品) 等。更是按使用目的, 要求膜对同电荷离子间有选择性, 并要求膜对巨大有机离子的性能不变等等。所以现在已经提出了许多膜的制备方法和改性方法的研究。下面介绍离子交换膜的各种制备方法。

(一) 非均相离子交换膜

将离子交换树脂微粉末与粘合剂掺和压成

膜状物所用的离子交换树脂有聚合系, 缩聚系及无机物。又粘合剂可用热可塑性高分子、热硬化性高分子或无机物等。例如将热可塑性高分子与离子交换树脂微粉末均匀混和加热成型的方法。也有将离子交换树脂粉末分散在苯乙烯-丁二烯共聚物、聚碳酸酯、纤维素等的溶液中, 流延制膜的方法, 也有将离子交换树脂用水泥粘合的方法。这些离子交换膜在膜的发展初期研究者比较多, 现在作为特种用途的膜仍然是有效的。

(二) 均相离子交换膜

有缩聚系与聚合系离子交换膜。缩聚系均相膜一般是将有交换基而可能缩聚的单体与甲醛化合物, 在催化剂的存在下缩聚而得粘稠状的低缩聚物, 涂于网布上, 加热缩聚而成。这些离子交换膜由于耐久性差, 所以现在工业上改进用下面介绍的聚合系均相离子交换膜。

(1) 涂浆法——将热可塑性高分子分散或溶解在苯乙烯等, 可引入交换基的乙烯基单体, 交联剂等混合物中, 调成浆液, 涂在网布等增强材上加热聚合后得高分子薄膜, 然后引入交换基。也有将苯乙烯-丁二烯共聚浆液涂在网布等增强材上, 干燥后进行交联反应和引入交换基。这些方法适合于大型连续生产。

(2) 块状聚合切削法——先将苯乙烯等乙烯基单体进行部分聚合后, 加入交联剂再进行块状聚合, 然后将块状聚合物切成薄片, 引入交换基。这种膜电阻低, 膜中树脂结构的均匀性好。

(3) 交聚 (interpolymer) 法——将聚苯乙烯磺酸、聚乙烯咪唑 (Polyvinylimidazole) 等线状高分子电解质与无活性的线状高分子, 溶解于共溶剂中, 流延在平板上, 挥发掉溶剂后得膜状物或经交联处理制得离子交换膜。

(4) 含浸法——将聚烯烃、聚氯乙烯等的薄膜, 在室温或加温下, 含浸苯乙烯等可引入交换基的乙烯基单体, 或乙烯基单体与交联剂的混合液中, 聚合后, 引入交换

基。

(5) 高分子膜直接处理法——将聚乙烯、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯等高分子薄膜, 直接与有交换基的试剂反应, 制得离子交换膜。例如聚乙烯薄膜用氯磺酸处理后水解得阳离子交换膜等。

(6) 接枝法——在聚乙烯膜或粉末中, 加入苯乙烯等可引入交换基的乙烯基单体, 用放射线照射, 进行接枝聚合, 制成膜状物后引入交换基的方法。

(7) 浇注法——在二片平板模型之间注入乙烯基单体交联剂等, 聚合后, 引入交换基, 也可加入网布等以增加膜的强度。

以上是离子交换膜的各种制造方法。工业上应用的离子交换膜几乎都是采用交联剂 (DVB) 与苯乙烯、乙烯吡啶等反应性乙烯基单体共聚所得膜状物, 引入交换基而得的。

近年来从离子交换膜用于隔膜电解的观点, 对耐热性、耐氧化性好的离子交换膜引起了重视。最早有将四氟乙烯与苯乙烯接枝聚合后引入离子交换基, 有用三氟苯乙烯、三氟氯乙烯合成离子交换膜的报道, 又有用四氟乙烯与 $\text{CF}_2=\text{CFORfSO}_2\text{F}$ 结构的单体, 例如 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFCF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SOF}$ 溶液聚合或悬浊聚合得共聚物, 做成膜后进行水解, 得阳离子交换膜, 这种膜对氧化剂的稳定性极好。今后随着新的高分子材料的发展和新的制膜工艺的发展, 功能性高分子不仅在电渗析而且在反渗透、超过滤、压渗析等应用中, 采用结合离子性官能基的高分子膜也是很有发展前途的。

二、电渗析的应用

电渗析是发挥离子交换膜功能最典型的应用法。即阳离子交换膜与阴离子交换膜交互并列, 两端配置电极, 在各膜之间注入电解质溶液后, 一室、隔一室的发生电解质的浓缩、脱盐。按这原理可以进行盐水的浓缩、脱盐、电解质与非电解质的分离等。

(一) 离子交换膜电渗析

(1) 海水浓缩制造食用盐——是日本电渗析中规模最大的如图1。现在日本海水电渗析制盐有七家公司，年产120万吨以上，旭化成、旭硝子及德山曹达三家公司，取得了制造食用盐的技术许可证，离子交换膜的总量，占全世界的85%，这项技术在日本离子交换膜和应用中占重要地位，如所用的膜在盐浓度高时有迁移数高、电阻低、膜性能好和同电荷离子间的选择透过性，所用的电解槽和透析技术等也比较合理。特别是同电荷离子之间有选择透过性的离子交换膜，是在一般离子交换膜的表面层形成阻止不希望透过的离子的薄层是一种非对称离子交换膜。日本电渗析法制盐从自给开始向工业盐的目标发展着。估计今后离子交换膜与渗析技术，还将不断的向前发展（如图1）。

(2) 海水脱盐制造饮料用水——电渗析法脱盐，欧美等国家采用较早并与蒸发、冷冻、离子交换、反渗透等脱盐技术相互竞争着，电渗析一般适用于500—2000 ppm的盐水脱盐为200ppm的脱盐水。近年来日本用于解决海岛用水的不足、船舶用水及地下水处理为锅炉水中作离子交换的预处理。此外美国在研究高温电渗析技术，但问题之一是膜的有机污染，随着电渗析法、原水预处理和离子交换膜的改进，这些问题都是可以得到解决的。

(3) 环境保护中的应用

城市排水一般是经一次二次处理后排放。

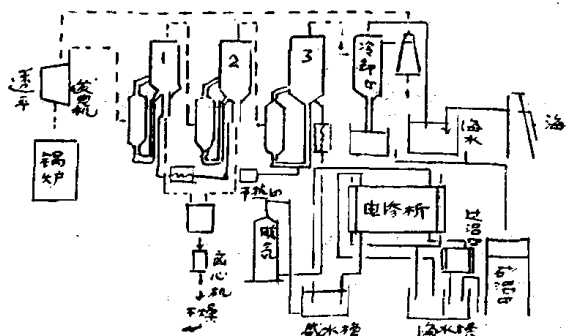


图1 离子交换膜电渗析制盐工厂

电渗析法脱盐能除去氨性氮磷酸盐，防止海水污浊的同时，用于工业用水的回用。现在各种处理技术在竞争着，但电渗析是很有希望的。

电镀工业的电镀水洗过程中生成含重金属离子废水，按照有毒废水排放标准中规定，有害物严禁排放。原来采用中和沉淀法，电解处理法，离子交换法等。电渗析法可从水洗水中浓缩回收有效成分，回到电镀槽。镍电镀时不仅废液处理回收效果也极大。这里存在的问题是，电镀液中添加了各种微量的光泽剂，如萘三碳酸钠，分子量比较大，使阴膜电阻显著增大，电流效率下降。由于多价的萘三磺酸离子在阳离子交换膜的细孔内浸入滞留，使阴离子交换膜成为复合膜层，成为两性膜。所以废液在通入电渗析之前，要先经阴离子交换树脂预处理，或用特殊结构的阴离子交换膜，或选用对膜无毒害的光泽剂等。图2为含镍电镀废液的处理装置。今后随着排放标准的控制，电渗析法处理电镀工业废水将逐渐得到推广。此外，放射性废液的处理，造纸工业废液的回收有效成分等也将研究采用电渗析法。而且今后从环境保护的角度及水资源有效利用的角度，城市排水，各工厂的废水的处理回收，电渗析法是有很大的价值和发展前途。

(4) 分离

化学工业反应终了后，离子性物质与非离子性物质混在必需使两者分离。例如甲醛与丙酮反应得季戊四醇时应生副产物蚁酸。这里可

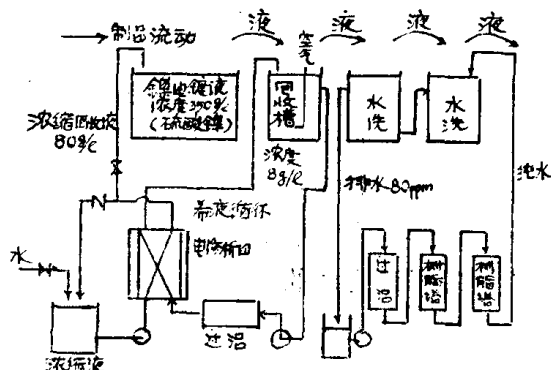


图2 镍电镀废液处理装置

用离子交换膜有效的精制季戊四醇。在医药工业、食品工业中有利用于乳清的脱盐、无盐酱油的制造、糖液的精制、橡枸酸的分离、果汁的脱酸味等。

三、电极反应的隔膜

电极反应中为避免阳极液与阴极液的混和时就要用隔膜，特别是希望隔膜对离子有选择性时，就要用离子交换膜，现在已有许多方面应用着。

(一) 食盐电解

日本由于汞法食盐电解制氢氧化钠，造成了严重的公害，所以政府规定要在1980年3月全面消灭汞法生产。如改用隔膜法生产，则所得NaOH纯度差，含大量NaCl。日本每年耗用NaOH380万吨，其中约30%为高纯NaOH。为了这目的，目前是将隔膜法制得的NaOH用液精制氨抽提法、芒硝共析法、水和物析出法等进行精制，所以费用很高。为了要制得质量与汞法相当的高纯NaOH，因此离子交换膜法食盐电解制造NaOH就被人们所重视了。即以紧密结构的阳离子交换膜代替一般的多孔隔膜的方法。图3为离子交换膜法食盐电解的原理。这原理早年就有人提出，但没有得到工业化，主要原因是技术上难关较多，没有得到解决。主要是有机高分子化合物的离子交换膜对还原剂是稳定的，但对氧化剂不稳定，在电解过程中极容易氧化而变劣，同时对阻止OH⁻从阴极室向阳极室透过的阳离子交换膜制造技术上有困难。为防止膜迂氧化剂后质量变劣的缺点，一般采用中性膜作为保护膜。在接触高浓度NaOH时能阻止OH⁻从阳极室漏过膜。但电流效率明显下降，取得20%NaOH时电耗与隔膜法相同，且所得NaOH中NaCl含量换算成50%NaOH时为200ppm以上。日本德山曹达公司采用该公司的离子交换膜法食盐电解的工艺，从试验工场经过半工业化试验，向着工业化发展着，计划在1980年3月全面改变为离子交换膜法。从公害问题世界上已有10几家

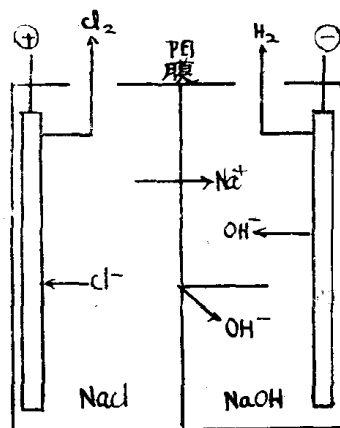
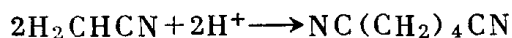


图3 离子交换隔膜电解原理

公司进行着，日本旭化成公司研究较早。杜邦(Dupont)公司研制了全氟磺酸膜(Naftion)，耐氧化性极好，只是电性能稍差。但通过膜的改性和电解方法的改进，预期离子交换膜隔膜电解制造氢氧化钠新技术将有更大发展。

(二) 有机电解

利用电极反应进行有机合成的研究报告很多，但工业化的尚不多。其中尼隆66原料丙烯腈电解二聚氢化制造己二腈的工艺。1965年美国Monsanto公司投入工业生产，日本旭化成公司1971年也采用阳离子交换膜作为阳极液中对丙烯腈及McKee盐的阳极的隔膜，同时将H⁺从阳极液(稀酸液)供给阴极液中的隔膜的作用。



又有人用类似的方法进行癸二酸的制造。

(三) 其它

铈的提炼有干法与湿法。美国采用干法。但湿法的优点是常温水溶液反应。6价铈还原为4价时用离子交换膜。有用一张阳离子交换膜分隔为2室的Excer法，与用阴阳离子交换膜的隔为3室的Flurex法。日本动力炉核燃料采用Excer法。

钢铁酸洗废液是代表性的含金属离子的废酸处理之一。废酸流入阴极室用阴离子交换膜为隔膜在阳极液中回收酸，同时在阴极上电附金属离子的方法。但这种方法尚有某些技

术问题，所以没有得到工业化。用阴阳离子交换膜的三室电解法，从中间室流入废酸进行脱酸，阴极室流入芒硝液，阳极室生成 NaOH，中间室析出 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，通过阴离子交换膜在阳极室回收 H_2SO_4 。又同样三室电解法，用 2 张阴离子交换膜，中间室流入废酸，阳极室流入稀酸，阴极室流入 NaOH 液，中间室析出 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，阳极液回收 H_2SO_4 。

类似的应用例，有隔等电解液处理时生成

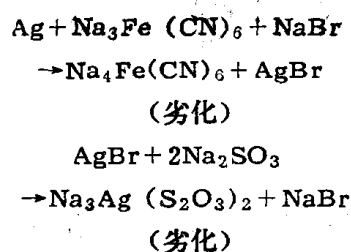
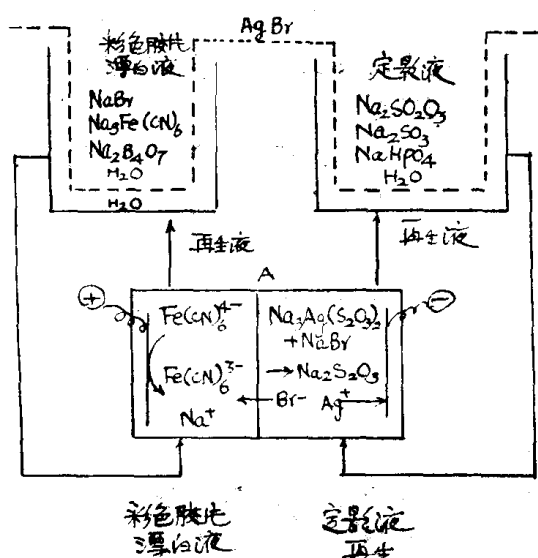


图 4

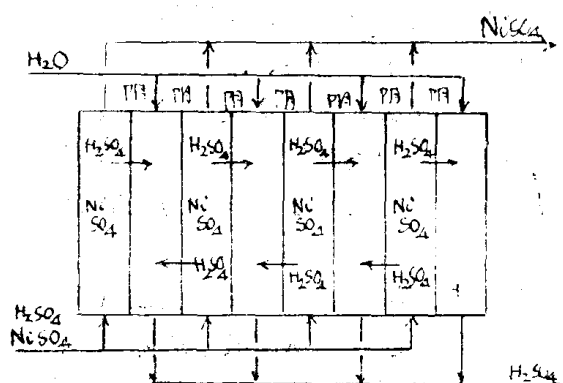


图 5 扩散渗析的原理

的铬酸盐废液处理，又彩色胶片漂白液，定影液的再生与银回收（如图 4）。阳极漂白液再生，阴极上银析出回收，同时通过阴离子交换膜，回收漂白液中的臭氧离子这方法中。离子交换膜必需对溴离子具有选择透过性。电泳涂装也可用阳离子交换膜，也可用二膜三室有各种用法。

四、扩散渗析

扩散渗析是通过浓差进行物质移动的扩散方法。最早有用植物羊皮纸，从人造纤维（Viscose）工厂回收 NaOH。但纸在酸中水解，所以废酸处理宜用亲水性多孔乙稀基聚合系膜。但阴离子交换膜对酸，阳离子交换膜对碱，是浓度愈高透过效果愈好。利用这特性应用于含金属废酸处理。图 5 为含 NiSO_4 与 H_2SO_4 中分离 H_2SO_4 的原理。这时希望酸的透过量多，金属盐透过量尽量少的离子交换膜，但一般酸透过量高的离子交换膜，它的分离系数差。从阴离子交换膜组成的研究，按使用目的要选用最适当的膜组成。从钢铁废液中回收酸，铝表面处理废酸中回收酸，含微量金属的硫酸的精制，氯甲烷制造中付产物盐酸的精制，也有利用于有机物制造过程中酸与生成物的分离等。一般电渗析对酸的浓缩，除去电流效率低是不利之处。

五、反渗透、压渗析等的问题

醋酸纤维膜是代表性的反渗透、非对称性的膜，也有研究为荷电膜。持有正或负电荷的膜，即离子交换膜的固定离子基浓度高的时候由于 Donnan 排斥阻止盐透过。但离子交换膜结构是密致的水透过量少。在分子电解质的高分子非对称性结构的膜中有将聚苯醚（ppo）磺化后可得阴离子性高分子电解质，用流延法可制成阳离子交换膜。聚乙烯膜辐照接枝，苯乙烯，4 乙烯吡啶，丙烯酸等接枝聚合后，引入

交换基可得离子交换膜，为除去烷基苯碳酸钠，有用聚丙烯薄膜与丙烯酸接枝的聚合膜，离子性非对称性膜中有将吡啶等 in 多孔支持板上等离子 (Plasma) 聚合制得的阴离子交换膜，聚丙烯酸流延在多孔支持板上制得的膜，聚丙烯酸高分子电解质等附于多孔支持材上，做成动态 (Dynamic) 膜。这些都是有均匀的阳离子交换基，阴离子交换基或有非对称性的离子交换膜。

阳离子交换基与阴离子交换基併在一起的两性离子交换膜、镶嵌膜用于压渗析的研究。反渗透是将大量水透过膜，而压渗析是将微量盐分透过膜，所以压渗析是有许多优点。这种膜的制造方法，最早有阳阴树脂埋入无活性的高分子中，阴阳离子交换膜粘合，膜面垂直方向切断的方法。其后有研究块状共聚物微孔结构的镶嵌膜。

Ionics公司积极研究成功橡乳 (Latex)

系膜，操作压力1500psi，原水NaCl2860ppm，6—7gfd时得240ppm的去盐水。又进行了荷电膜超过滤的研究，在多孔膜上形成聚离子复合物，就是其中的一个例子。这种结合极性基膜，用于研究混合有机溶剂的分离。

展 望

现在为止离子交换膜主要的应用是电渗析与扩散渗析。用于电解质的浓缩、脱盐、电解质与非电解质分离等，但随着商品膜的制造和应用技术的不断发展。特别是食盐电解用隔膜的进步，预期今后荷电性高分子膜状物的研究 (例如反渗透、超过滤、压渗析等新高分子材料) 在工业上的应用将会更加活跃。

许景文译自“石油学会志”，1975，18，№5，p. 371

离子交换膜在应用方面的最新进展 ——以盐水脱盐为主的离子交换膜

垣花秀武 挟间义文 日村纪义

前 言

钢铁、石油精制、石油化学、纤维、纸浆一直是日本经济的基础。这些都是用水型的工业，但随着它们的迅速发展和人口往城市的集中，已造成了工业用水，生活用水的不足，以及水质的恶化。

另一方面，从环境保护措施来看，也要迅速加强工业排水的水质管理。

为确保这样大量地必要的工业用水，迫切需要解决过去未被利用的已受恶化的水 (特别是盐浓度高的水：盐水) 的处理使用，还有，

对未被利用的工业废水的回收利用，同时可以从回收有用物质 (主要是金属)，而且对减少工业用水量来说也是很有意义的。

做为制造工业用水、生活用水的水处理方法，研究开发了蒸馏法、冷冻法、离子交换膜法、反渗透膜法、离子交换树脂法、萃取法等，不过，它们各有优缺点，所以需要各种方法的互相配合，这样才能够获得更有效的水处理技术。

在这些方法中，离子交换膜法 (又叫电渗析法) 是能够连续地从溶液中去掉和浓缩离子，而且是没有相变的一项分离技术。特别是使盐浓度从数百ppm到数千ppm的盐水脱盐，

表一 各公司的有代表性的离子交换膜

公司名	膜名	加固物	交换基	厚度 (mm)	交换容量 (meq/g)*a	含水量 (%)*a	电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	迁移数	破裂强度 (kg/cm ²)	化学的稳定性			用途
										耐氧化性	耐酸性	耐碱性	
德 山 曹 达	Neosep'a	有	磺酸	0.15~0.17	1.5~1.8	30~40	(0.5NNaCl中) 2.7~3.2	0.98<*	3~5	较好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
	CL-25T	有	磺酸	0.15~0.17	1.5~1.8	30~40	(0.5NNaCl中) 2.7~3.2	0.98<*	3~5	较好	良好	良好	海水浓缩, 一价阳离子, 选择性
	CH-45T	有	磺酸	0.15~0.17	1.8~2.3	35~45	(0.5NNaCl中) 1.8~2.5	0.98<*	3~5	良好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
	C66-5T	有	磺酸	0.15~0.20	2.2~2.6	35~45	(0.5NNaCl中) 1.3~1.8	0.98<*	2~4	良好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
	AV-4T	有	季胺	0.14~0.16	1.5~2.0	20~30	(0.5NNaCl中) 2.7~3.5	0.98<*	6~7	较好	在pH10以下稳定	在pH10以下稳定	浓缩, 脱盐, 其他
	AF-4T	有	季胺	0.15~0.20	1.8~2.5	25~35	(0.5NNaCl中) 1.8~2.5	0.98<*	6~7	较好	在pH10以下稳定	在pH10以下稳定	浓缩, 脱盐, 其他
	AFS-4T	有	季胺	0.15~0.20	1.8~2.5	30~40	(0.5NNaCl中) 2.5~3.2	0.98<*	3~5	较好	在pH10以下稳定	在pH10以下稳定	海水浓缩, 一价阳离子, 选择性
	ACH-45T	有	季胺	0.15~0.20	2.2~2.5	30~40	(0.5NNaCl中) 1.7~2.2	0.98<*	3~5	良好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
	CSV	有	两性	0.15~0.17	—	30~40	(0.5NNaCl中) 7.0~10.0	—	2~4	良好	良好	良好	氢离子选择透过性
	DFM	有	季胺	0.15~0.20	—	—	—	—	6~7	较好	在pH10以下稳定	在pH10以下稳定	酸扩散参析用
旭 化 成	Aciplex	没有	磺酸	0.23	2.8	38	(海水中) 3.3	0.91**	2.0	良好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
	CK-1	没有	磺酸	0.23	2.8	38	(海水中) 3.3	0.91**	2.0	较好	良好	良好	海水浓缩, 一价阳离子, 选择性
	CK-2	有	磺酸	0.21	2.8	38	(海水中) 3.0	0.91**	6~9	较好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
	KA-1	没有	季胺	0.21	2.0	37	(海水中) 2.1	0.97**	1.4	良好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他

公司名	膜名	加固物	交换基	厚度 (mm)	交换容量 (meq/g) [°]	含水量 (%) [°]	电阻 (Q·cm ²)	迁移数	破裂强度 (kg/cm ²)	化学的稳定性			用途
										耐氧化性	耐酸性	耐碱性	
旭化成	CA-2	没有	强碱性 交换基	0.21	1.6	24	(海水中) 2.3	0.98 ^{*2}	2.2	较好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
	CA-3	没有	强碱性 交换基	0.21	1.6	24	(海水中) 2.3	0.98 ^{*2}	2.2	较好	良好	良好	海水浓缩, 一价阳 离子, 选择性
	A101	有	强碱性 交换基	0.21	1.6	24	(海水中) 1.9	0.98 ^{*2}	5~8	较好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
旭硝子	Selemtion CMV	有	磺酸	0.12~0.15	2.2	25	(0.5N KCl)中 2.5~3.5	0.91~0.93 ^{*3}	6~8	良好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
	CSV	有	磺酸	0.26~0.31	—	—	(0.5N KCl)中 8.0~12.0	0.91~0.93 ^{*3}	6~8	良好	在pH4—9 稳定	在pH4—9 稳定	一价阳离子选择性
	AMV	有	季胺	0.11~0.14	—	—	(0.5N KCl)中 3.0~4.5	0.94~0.96 ^{*3}	4~7	良好	良好	良好	浓缩, 脱盐, 其他
	ASV	有	季胺	0.11~0.15	2.1	21	(0.5N KCl)中 3.5~5.0	0.94~0.96 ^{*3}	4~7	良好	良好	良好	海水浓缩, 一价阴 离子, 选择性
	DMV	有	第二级, 第三级胺	0.15~0.23	—	—	—	—	4~7	较好	良好	较好	酸扩散析用
三菱油化	Uniflex XYC-30 XYA-51	没	磺酸	0.40±0.03	2.0~2.5	35~40	6.0~8.0 (0.5N NaCl)中	0.9< ^{*2}	60~100 [°]	良好	良好	良好	浓缩, 脱盐用 耐酸, 耐碱用
		没	第三级, 第四级胺	0.40±0.03	1.0~2.0	40~45	4.0~6.0 (0.5N NaCl)中	0.9< ^{*2}	50~80 [°]	良好	良好	良好	浓缩, 脱盐用 耐酸, 耐碱用
AMF 公司 ^{*7}	Amflon C-60 C-300	没	磺酸	0.30	1.5	35	(0.6N NaCl)中 5.0	0.80 ^{*4}	3.1	中等	良好	良好	良好
		没	磺酸	0.15	0.6	17	(0.6N NaCl)中 5.0	0.85 ^{*4}	3.9	良好	良好	中等	中等
	A-60	没	季胺	0.30	1.6	28	(0.6N NaCl)中 6.0	0.82 ^{*4}	3.1	中等	良好	良好	良好
	A-300	没	季胺	0.30	0.6	17	(0.6N NaCl)中 4.6	0.86 ^{*4}	7.7	良好	良好	中等	中等

公司名	膜名	加固物	交换基	厚度 (mm)	交换容量 (meq/g)* ⁵	含水量 (%)* ⁶	电阻 (Ω·cm ²)	迁移数	破裂强度 (kg/cm ²)	化学的稳定性			用途
										耐氧性	耐酸性	耐碱性	
Ionac 公司**	Ionac MC-3142	有	不明	0.15	1.06	不明	(0.1N NaCl)中 9.1	0.94**	13.0	不良	较好	较好	电极室隔膜用
	MC-3470	有	不明	0.30	1.05	不明	(0.1N NaCl)中 9.6	0.96**	13.4	良好	良好	良好	
	MA-3148	有	不明	0.18	0.96	不明	(0.1N NaCl)中 10.1	0.90**	13.4	不良	较好	较好	
	MA-3475	有	不明	0.30	0.743	不明	(0.1N NaCl)中 18.0	0.94**	14.4	良好	良好	良好	
Ionac 公司**	Nepton CR61AZL183	有	磺酸	0.60	2.7	46.0	(0.1N NaCl)中 12.0	0.91**	8.0	中等	在pH10 以下稳定	在pH10 以下稳定	脱盐用
	CR61AZL06.6	有	磺酸	1.30	2.3	48.0	(0.1N NaCl)中 26.0	—	28.0	中等	在pH10 以下稳定	在pH10 以下稳定	电极室隔膜用
	AR111BZL183	有	第三级, 第四级胺	0.60	1.8	43.0	(0.1N NaCl)中 12.0	0.96**	8.0	不稳定	在pH3~9 稳定	在pH3~9 稳定	脱盐用
	AR111BZL06.5	有	第三级, 第四级胺	0.90	1.8	43.0	(0.1N NaCl)中 30.0	—	28.0	不稳定	在pH3~9 稳定	在pH3~9 稳定	电极室隔膜用

*1: 从0.5N NaCl溶液的电渗析求得25.0°C, 20A/dm²; *2: 用0.5~0.25N NaCl的膜电位计算, *3: 用0.5~1.0N NaCl的膜电位计算;
 *4: 0.5~1.0N KCl的膜电位计算; *5: 从0.1N NaCl的电渗析求得; *6: NEOSEPTA, Selemion, Nepron是每克干燥膜的交换容量
 及含水量, Aciplex, Amfion是每克湿润膜的交换容量及含水量; *7: Amfion, Ionac, Nepton只表示了代表性的膜的种类; *8: 拉伸强度

这些性质有很多是互为矛盾的,要完全满足上述性质的离子交换膜还未问世,现在市面出售的离子交换膜各有其优缺点。不过,有关离子交换,离子交换膜基础的理论解释都有优秀书籍和论文,可请大家参考。

1—2 离子交换膜的种类

离子交换膜从机能方面可分为阳离子交换膜、阴离子交换膜、复合膜、嵌镶离子膜等。阳离子交换膜又可分为强、中、弱酸型,而阴离子交换膜即便没有匹敌于强酸性阳离子交换膜磺酸基团的那种强碱性交换基,但它仍能分为强、中、弱碱型。作为特殊膜的交换基有两性基团和螯合基团。

从结构上可分为均相膜、半均相膜、异相膜等。

从制法上可分为流延膜、涂浆膜、含浸膜、块状聚合膜、夹套聚合膜等。

第1表汇总并展示了现在市面出售的各公司具有代表性的离子交换膜及其性能。由于离子交换膜的研制在日新月异地发展,例如在开发初期曾一度处于被淘汰的异相膜,后来因高分子科学的发展,如今又开始受到应有的重视。可以肯定,具有特异性能的独特的新离子交换膜必将相继诞生。

1—3 电渗析的原理

第3图表示了使用离子交换膜的电渗析装置进行盐水(NaCl)脱盐和浓缩的原理。把只选择透过阳离子(Na^+)的阳离子交换膜(C膜)和只选择透过阴离子(Cl^-)的阴离子交换膜(A膜)用隔板将它们隔开而相互交替地

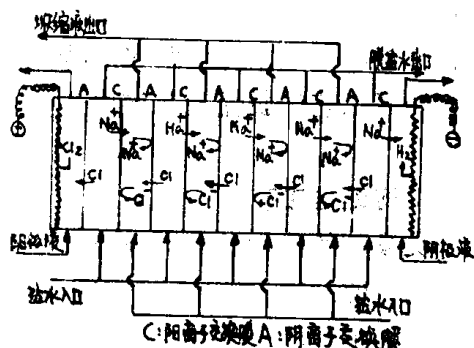


图3 离子交换膜电渗析的原理

排列,分成很多隔室,再往这些隔室中分别导入盐水。

然后,通入直流电于两端电极,这样一来,阳离子(Na^+)就从C膜靠阳极方面的室(脱盐室)移入靠阴极方面的室(浓缩室),直至被靠阴极方面的A膜阻止于浓缩室内为止。

另一方面,阴离子(Cl^-)从A膜靠阴极方面的脱盐室移入隔壁的浓缩室,同样停留在浓缩室内。

其结果是在用离子交换膜隔开的每个隔室里形成了NaCl浓度低的室(脱盐室)和NaCl浓度高的室(浓缩室),如连续地排出脱盐室里的水,就能够汲取脱盐水。

如上所述,在进行电渗析时,由阳离子交换膜与阴离子交换膜而导致离子移动的状况可用第4图表示。

施于电流 I (A/dm^2), 而在时间 dt (hr) 之内移入浓缩室 (conc) 的 NaCl 量 dm_e (ep/dm^2) 可用 $\langle 1 \rangle$ 式表示。

$$dm_e = (t_{\text{Na}} + t_{\text{Cl}} - 1) I \cdot dt / F \dots (1)$$

$t_{\text{Na}}, t_{\text{Cl}}$: 阳离子交换膜的迁移数, 阴离子交换膜的迁移数。

F: 法拉第常数

还有, 在浓度差为 ΔC (N) 的情况下, 经过 dt (hr) 时间, 移入浓缩室的 NaCl 量 dm_c (cp/dm^2) 如 $\langle 2 \rangle$ 式所示。

$$dm_c = -K_s \cdot \Delta C \cdot dt \dots \dots \dots (2)$$

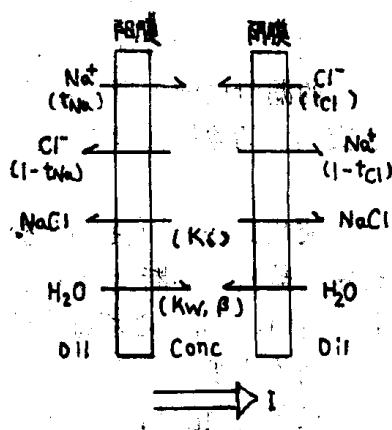


图4 在电渗析的物质移动

$$K_s = (D_{sc}/\delta c + D_{sA}/\delta A) \cdot (eq/dm^2 \cdot hr \cdot N)$$

D_{sc}, D_{sA} : 在阳离子交换膜及阴离子交换膜中NaCl的扩散常数 ($eq/dm \cdot hr \cdot N$)

$\delta s, \delta A$: 阳离子交换膜及阴离子交换膜的厚度 (cm)。

因此, 移入浓缩室的NaCl量用第(3)式表示。

$$dm_e + dm_c = \{t^+Na + t^-Cl - 1\}I/F - K_s \cdot \Delta C\}dt \dots\dots\dots (3)$$

电流效率 (η) 用第(4)式表示。

$$\eta = (dm_e + dm_c)F/I \cdot dt \\ = (t^+Na + t^-Cl - 1) - K_s \cdot \Delta C \cdot F/I \\ \dots\dots\dots (4)$$

同样, 在电流I和时间dt下由于电移动至浓缩室的渗透水量 (不管哪一个离子都具有水合作用, 所以离子移动时水也移动) dV_e (l/dm^2) 用第(5)式表示。

$$dV_e = \beta I dt \dots\dots\dots (5)$$

β : 电渗系数 ($l/A \cdot hr$)

在浓度差 ΔC (N) 下和在时间dt之内移入浓缩室的渗透水量 dV_c (l/dm^2) 用第(6)式表示。

$$dV_c = Kw \cdot \Delta C \cdot dt \dots\dots\dots (6)$$

$$Kw = (D_{wc}/\delta c + D_{wA}/\delta A) \cdot (l/dm^2 \cdot hr \cdot N)$$

D_{wc}, D_{wA} : 阳离子交换膜及阴离子交换膜中水的扩散常数 ($l/dm \cdot hr \cdot N$)

所以, 移入浓缩室的渗透水量用(7)式表示。

$$dV_e + dV_c = (\beta I + Kw \cdot \Delta C)dt \dots (7)$$

在上述考察中没考虑漏泄电流, 但在实际设备中有一定的漏泄电流, 所以不能忽视它。在采用离子交换膜的渗析法时有必要加以认真考虑。

其次, 在使用离子交换膜法的盐水脱盐时, 因脱盐室的盐浓度不断变低 (总阳离子浓度是300到500ppm), 所以必须特别注意在脱盐室中膜表面的浓度极化现象。

所谓浓度极化现象即如下的情况: 离子交换膜内的迁移数比(盐)水溶液中的迁移数

大, 因此通过离子交换膜移去的离子的数量比在离子交换膜表面上因电泳而从水溶液中得到补充的离子的数量要多, 所以膜表面的离子浓度变得比水溶液中的更低, 膜就形成界层, 通过这种界层由于扩散而往膜表面供给离子。在稳定状态下浓度极化的现象可以用(8)式表示。

$$(t^- - t) \cdot I/F = D_s(C_o - C)/\rho \dots\dots\dots (8)$$

t^- : 膜中的迁移数

t : 溶液中的迁移数

D_s : 扩散常数

C_o : 水溶液中的离子(盐)浓度

C : 膜表面的离子(盐)浓度

ρ : 膜的厚度

此时, 如增大电流, 膜表面的离子浓度就进一步降低, 最终降到零。

此时的电流密度称为极限电流密度。如通过极限电流密度以上的电流, 就会在膜表面产生水的解离 (中性紊乱现象), 这时所使用的电流就不完全用于离子的电渗析了, 因此使电流效率下降。由于水的解离而产生的 H^+ 离子和 OH^- 离子大大地改变了溶液的 pH, 也成为发生沉淀的原因。

因此, 电渗析必须要在极限电流密度以下进行操作。

极限电流密度 I_{lim} 可用(9)式表示。

$$I_{lim} = FDC/\rho(t^- - t) \dots\dots\dots (9)$$

2. 离子交换膜(ED)法与反渗透膜(RO)法的比较

ED法与RO法作为使数千ppm盐水脱盐的方法可相互竞争。以下比较两者的特征, 同时探讨在前处理工艺、脱盐工艺等中的经济效果。

2-1 前处理工艺

离子交换膜的基材是有机合成高分子, 它的重要机能是使从水溶液中往膜表面移动的阳离子 (或阴离子) 浸入, 在离子膜中进行离子交换和电泳等。所以, 理想的情况是只使离子

表2 对离子交换膜及反渗透膜的原水中不纯物的影响和处理措施

	原水中不纯物的影响		处 理 措 施	
	离子交换膜	反 渗 透 膜	离子交换膜	反 渗 透 膜
悬 浮 物 (ss)	孔洞堵塞较少	孔洞堵塞严重	反 冲	在前处理必须经过精密的过滤
有 机 物	膜劣化程度较低	膜劣化和孔堵塞	活性炭过滤	同 上
可溶性二氧化硅	孔洞堵塞较少	在浓缩过程中易在膜面上析出；孔洞堵塞	反 冲 (酸洗*)	反 冲
微生物，藻类	孔 洞 堵 塞	膜 劣 化 (再生可能性大) 孔 洞 堵 塞	反 冲 (必要时用碱洗...但只是对耐碱性的膜)	在前处理时必须经过精密过滤 反 冲
pH	几乎无影响	在碱性介质中膜被加水分解	—	需要严格控制pH

* 在UNILEX膜中能够用酸洗去除二氧化硅。

有选择性地透过膜，而不让水透过。

而反渗透膜的基材是醋酸纤维素或有机合成高分子的芳香族聚酰胺。它的重要机能是在膜表面的活性层中排除盐分而使水透过。由此，两种膜的机能完全相反，所以不纯物对膜的影响不同，必然除去不纯物的程度，操作也都不同。在原水中所含的各种不纯物对膜的影响及对不纯物的处理措施由第2表汇总表示。

一般地说，不纯物对电渗析离子交换膜的影响小，所以在ED法中用砂过滤，活性炭过滤等简便的前处理就足够了。

而不纯物对反渗透膜的影响很大。所以，在RO法中，除了用砂过滤、活性炭过滤外，微孔过滤器过滤、超滤器过滤那样精密的前处理也是不可缺少的。因此，提高了前处理的费用。

2—2 脱盐工艺

ED法是以电渗析通过离子交换膜除去盐水中的少量盐类(数千ppm)为特征的。

而RO法不是除去盐水中的盐类，是向原水加高于其渗透压以上的压力，只是使水反向渗透通过膜为特征的。

所以，在ED法中脱盐的动力是直流电(需有整流器)，在RO法中脱盐的动力是压力(需

有高压泵)。

如关于ED法的脱盐成本(总成本)再稍加详细说明的话，那么总成本可用(10)式综合表示。

$$C_{\text{总成本}} = \frac{C_i - C_o}{C_1 I \eta N_s} (Y_1 + C_{AC} - C_2 I \frac{E_g}{N_s} + E_m + E_p + R I^2 N_s)$$

C_i : 原水的盐浓度

C_o : 淡水的盐浓度

η : 总电流效率

C_1 : 法拉第常数等的常数

I : 电流

N_s : 膜对数

Y_1 : 固定费(补偿费+劳务费+膜更换费+杂动力)

C_{AC} : 电力单价

C_2 : 包括变流、变压损失的常数

E_g : 电极电压

E_m : 膜电位

E_p : 极化电压

R : 一对膜和溶液的电阻(K/T)

如(10)式明确的那样，由此可知脱盐成本在 $C_i - C_o$ (脱盐量)小， I (电流密度)大，