

# 离子交换膜及其应用

科学出版社

# 离子交换膜及其应用

李基森 许景文 编译  
徐元耀 金小立

3K543/04

科学出版社

## 内 容 简 介

本书对离子交换膜的制备方法、测试方法、基本性能、应用及工艺方面的知识作了较详细的介绍。对从事离子交换膜生产和使用的工人、技术人员是一本入门书。本书各章均列有参考文献,可供从事这方面工作的研究人员参考。

## 离 子 交 换 膜 及 其 应 用

李基森 许景文 编译  
徐元耀 金小立

•  
科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

•  
1977年6月第一版 开本: 787×1092 1/32  
1977年6月第一次印刷 印张: 9 1/4 插页: 1  
印数: 0001—6,950 字数: 207,000

统一书号: 13031·558

本社书号: 819·13--4

定 价: 1.00 元

## 编译者的话

本书是以日本清水博、小坂勇次郎合编的“イオン交換膜”一书(1963年出版)为基础编译的,增补了1964年以后发表的比较重要的部分材料。其中第二章的内容作了必要的删节,增加了新发展的一些离子交换膜的制备情况;第三章基本上保存了原著的骨架;第四章应用部分,由于近些年来离子交换膜应用技术的飞速发展,新内容较多,所以作了较大的改动。其他部分也有不同程度的增删。由于我们水平有限,实践知识又少,在编译过程中一定存在不少缺点和错误,切盼读者批评指正。

本书的编译得到了许多同志的支持和帮助,特别是袁承业、唐斌荣同志在百忙中审阅了全书内容,并提出宝贵的修改意见,在此致以深切的谢意。

32742

# 目 录

第一章 绪言 .....	(1)
一、概述 .....	(1)
一、离子交换膜及其应用的发展 .....	(1)
二、离子交换膜 .....	(2)
二、膜现象的发展 .....	(7)
三、离子交换膜及其应用的今后 .....	(11)
参考文献 .....	(15)
第二章 离子交换膜的制造方法 .....	(16)
一、制造方法概述 .....	(16)
一、制造离子交换膜的必要工序 .....	(16)
二、制膜 .....	(17)
三、引入交换基团 .....	(19)
四、引入交联结构 .....	(21)
二、非均相离子交换膜的制造方法 .....	(22)
一、混合膜 .....	(22)
二、半均相混合膜 .....	(26)
三、半均相离子交换膜的制造方法 .....	(28)
一、含浸膜 .....	(28)
二、交聚物膜 .....	(32)
四、均相阳离子交换膜的制造方法 .....	(35)
一、缩聚型聚合物为母体的阳离子交换膜 .....	(35)
二、聚合型聚合物为母体的阳离子交换膜 .....	(41)
五、均相阴离子交换膜的制造方法 .....	(57)
一、缩聚型聚合物为母体的阴离子交换膜 .....	(57)

二、聚合型聚合物为母体的阴离子交换膜·····	(62)
六、一些比较特殊的离子交换膜·····	(87)
一、特定离子选择透过性膜·····	(87)
二、两极膜·····	(90)
三、两性膜·····	(91)
四、多孔性膜·····	(92)
五、螯合性离子交换膜·····	(93)
六、镶嵌膜·····	(93)
七、无机离子交换膜·····	(93)
参考文献·····	(94)
<b>第三章 离子交换膜的性能及其测定方法</b> ·····	<b>(102)</b>
一、概述·····	(102)
一、膜的化学结构对膜性能的影响·····	(102)
二、外界条件对膜使用性能的影响·····	(104)
三、其他·····	(106)
二、离子交换膜的一般性能·····	(106)
一、交换基的种类及滴定曲线·····	(106)
二、交换容量及含水率·····	(107)
三、Donnan 平衡·····	(109)
四、离子交换平衡·····	(111)
五、膨胀性·····	(112)
六、机械强度·····	(114)
七、化学稳定性·····	(115)
三、膜电阻·····	(117)
一、交换基浓度与导电性·····	(118)
二、相对离子的种类, 外液浓度以及温度的影响·····	(119)
三、水的电渗透的影响·····	(121)
四、测定法·····	(122)
四、扩散·····	(124)
一、电解质的浓度扩散及水的渗透·····	(124)

二、相互扩散 .....	(129)
三、自扩散 .....	(131)
四、非电解质的扩散 .....	(134)
五、膜内扩散系数与溶液中扩散系数的比较 .....	(134)
五、膜电位 .....	(137)
一、浓差膜电位与表观迁移数 .....	(137)
二、双离子电位 .....	(143)
三、特种离子交换膜的膜电位 .....	(147)
六、实际迁移数及水的电渗透 .....	(148)
一、实际迁移数 .....	(148)
二、实际迁移数的测定法 .....	(149)
三、水的电渗透 .....	(150)
四、水的电渗透的测定法 .....	(155)
七、膜界面现象与极限电流密度 .....	(158)
一、浓差极化 .....	(158)
二、浓差极化的害处 .....	(159)
三、浓差极化的实际情况 .....	(159)
八、同电荷符号异种离子间的选择透过 .....	(162)
一、离子种类的影响 .....	(163)
二、电流密度的影响 .....	(164)
三、搅拌的影响 .....	(165)
参考文献 .....	(166)
<b>第四章 离子交换膜的应用 .....</b>	<b>(172)</b>
一、离子交换膜应用的概况 .....	(172)
二、离子交换膜电渗透法的应用 .....	(172)
一、离子交换膜电渗透法浓缩与脱盐的原理和设备 .....	(172)
二、海水浓缩制造食盐 .....	(180)
三、咸水脱盐制造淡水 .....	(194)
四、离子交换膜电渗透法在处理工业废水中的应用 .....	(207)
五、离子交换膜电渗透法用于物质的纯化 .....	(213)

六、利用离子交换膜电渗透进行复分解反应	(216)
七、利用离子交换膜电渗透进行水解反应	(225)
八、离子交换膜电渗透法作为分离技术的应用	(231)
三、离子交换膜作为电极反应隔膜的应用	(240)
一、丙烯腈电解还原二聚制备己二腈	(240)
二、铀的电解还原	(242)
三、电泳涂装	(244)
四、从盐电解制造酸和碱	(246)
五、十六二酸的合成	(250)
四、离子交换膜作为渗透膜的应用	(251)
一、作为扩散渗透的渗透膜	(251)
二、作为反渗透的半渗透膜	(256)
五、其他方面的应用	(258)
一、燃料电池	(258)
二、在电池上的应用	(262)
三、在分析化学中的应用	(263)
参考文献	(265)
附表 1 离子的当量电导	(270)
附表 2 难溶物质在室温下的溶解度和溶度积	(274)
附表 3 海水的组成	(276)
附表 4 海水、咸水、盐卤的比电阻	(278)
附表 5 水溶液中的阳离子的迁移数	(280)
附表 6 电解质的平均活度系数	(281)
附表 7 国外商品离子交换膜品种表	



# 第一章 绪 言

## 一、概 述

### 一、离子交换膜及其应用的发展

自 1950 年 W. Juda<sup>[1]</sup> 报道了离子交换膜的选择透过现象以来,二十余年中,离子交换膜已从初期的性能差的非均相膜发展到适合于工业生产的、性能良好的均相离子交换膜,以及多种具有特殊性能的离子交换膜。并且已在工业生产中得到了广泛的应用(参见表 4·1)。大量的商品离子交换膜的出现,就反映了工农业生产对其迫切需要的情况。

在离子交换膜问世后的前十年中,可以认为是离子交换膜的萌芽阶段。直至 1956 年,国外才有商品的离子交换膜出现。并且离子交换膜的制造大多是以离子交换树脂为母体的非均相离子交换膜。在其应用方面,仅限于海水浓缩制盐(日本)以及咸水淡化(美国)等。到六十年代初期,海水浓缩及咸水淡化方面已建成工厂。此后,离子交换膜的工业应用飞速发展。随着工业应用的发展,新型的性能优良的均相离子交换膜以及具有特殊性能的离子交换膜也得到了发展。数十种商品牌号的离子交换膜相继出现(参见附表 7)。应用方面除了海水浓缩制盐和咸水淡化以外,还开展了丙烯腈电解还原二聚制造己二腈,铀的电解还原,牛乳及其他食品的脱盐,作为食盐电解的隔膜,以及用于回收处理工业废液等等方面的应用。在此期间发表的关于离子交换膜的制造及应用的专利

和资料达数百篇之多。因此，六十年代的十年是离子交换膜的发展时期。基本上确立了离子交换膜技术在工业中的应用的基础，展现了这一新技术在工农业生产中的巨大潜力，引起了人们的重视。

## 二、离子交换膜

### (一) 离子交换膜的名称

“离子交换膜”这一名称的来源是由于人们最初的制备方法是把离子交换树脂做成膜状物。并且在开始的研究中，往往运用离子交换树脂的已知知识来说明离子交换膜的行为。但是正如图 1.1 所示那样，粒状离子交换树脂的作用机理是树脂和溶液中的离子之间进行交换，即离子之间的交换是它的主要机理；而离子交换膜的行为是对溶液中的离子具有选择透过的特性，即离子选择透过是它的主要机理。由此可见，在作用的机理上存在着很大的差异。另外，在应用方法上也不相同。例如，离子交换树脂的使用过程包含着处理、交换、再生等步骤；而离子交换膜在应用时可以连续地进行作用，而不必再生。因此，离子交换膜从其化学组成来说，与离子交换树脂几乎相同；可以称之为“离子交换膜”或“离子交换树脂膜”；但就其作用机理而言，则应称之为“离子选择透过膜”。不过，从发现它以来人们就习惯地称之为“离子交换膜”，本书也沿用这一名称。但是必须指出，这一名称与其作用的实质是不完全相符的。

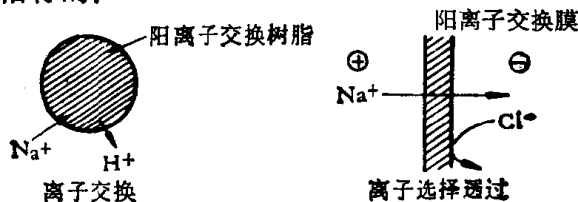


图 1.1 离子交换树脂和离子交换膜的作用机理

## (二)离子交换膜的分类

由于离子交换膜本身结构和性能的多样性,再加之制造方法的多变性,致使离子交换膜的品种繁多。但是,通常可按下述三个方面将离子交换膜分成几类。

### 1. 按离子交换膜膜体结构分类。

(1) 非均相离子交换膜。通常是指由离子交换树脂粉末和起着粘合作用的高分子材料经加工制成的离子交换膜。作为粘合剂本身有带有离子交换基团和不带有离子交换基团的。往往为了提高膜的机械强度在膜中引入增强材料。这类膜从结构上来讲,是离子交换树脂分散在粘合剂中,因而具有不连续的特征。如果粘合剂是绝缘体,则膜的电阻较大。为了改进膜的导电性,在粘合剂中可引入交换基团。但由于离子交换树脂和作为粘合剂的高分子材料是性质上不同的物质,因而由于膨胀收缩不一样,在两者的接触面上容易脱开,产生间隙,从而导致离子选择透过性的下降。所以必须选用粘合性能良好的粘合剂。这类膜的优点在于制造容易,机械强度也比较高。缺点是电化学性能差,在使用中易受污染。

(2) 半均相离子交换膜。这类膜从宏观方面来看好象是均匀的,膜中成膜材料和聚电解质混合得十分均匀,但是它们之间并没有化学结合,这类膜称为半均相离子交换膜。例如,用含浸法将具有离子交换基团的聚电解质引入成膜材料之中而构成的离子交换膜;以及将可溶性线形聚电解质与成膜材料溶解在同一溶剂中,然后经流延法制成交聚物(interpolymer)型离子交换膜等,都属于半均相离子交换膜。这类膜的优点是制造方便,电化学性能较非均相膜为好。其缺点是膜中聚电解质和成膜材料之间没有化学结合,长期使用有发生脱离的可能,从而影响均匀性和电化学性能。

(3) 均相离子交换膜。这类膜是由具有离子交换基团的高分子材料直接制成连续的薄膜。在这类膜中，聚电解质和成膜高分子材料之间发生了化学结合，而成为一体；或者是高分子成膜材料本身具有离子交换基团而构成膜状聚电解质。这类膜的组成是完全均一的。它具有优良的电化性能 and 物理性能。成为离子交换膜近年来发展的重要方面。

## 2. 按离子交换膜的作用分类。

(1) 阳离子交换膜。简称阳膜，阳膜与阳离子交换树脂一样，带有阳离子交换基团。并按其交换基团离解度的强弱，分别称为强酸性或弱酸性离子交换膜。如带有磺酸基团的属于强酸性阳离子交换膜。带有羧酸、磷(膦)酸等基团的属于弱酸性阳离子交换膜。阳离子交换膜主要对溶液中的阳离子具有选择透过的特性。

(2) 阴离子交换膜。简称阴膜，阴膜与阴离子交换树脂一样，具有阴离子交换基团。并按其交换基团离解度的强弱，分别称为强碱性或弱碱性离子交换膜。如带有季胺基团的属于强碱性离子交换膜。带有仲胺、叔胺、芳香胺等基团的属于弱碱性阴离子交换膜。阴离子交换膜对溶液中的阴离子具有选择透过的特性。

## (3) 具有特种性能的离子交换膜。

i. 两极膜(bipolar membrane)，又称阴、阳复合离子交换膜。这种膜系由阳膜为一面，阴膜为另一面复合而成。电渗透时，当复合膜的阳膜面对向阴极，阴膜面对向阳极时，相对离子不能透过，而发生水分子的离解，由  $H^+$  和  $OH^-$  离子输送电荷。利用复合膜的这一特性，可以进行盐的水解反应生成对应的酸和碱，以及其他诸如净化、分离或回收物质的应用。

ii. 两性膜。在两性膜中，阳离子交换基团和阴离子交换

基团同时存在。这种膜对某些离子具有高的选择性。可用作分离用膜。迄今，这种膜还没有在工业上获得实际的应用。

iii. 表面涂层膜。其结构为在阳膜或阴膜的表面再涂上一层阳或阴离子交换膜。如在苯乙烯磺酸型阳离子交换膜的表面再薄薄地涂上一层酚醛磺酸树脂膜，则该膜对一价阳离子有较好的选择透过性，而有阻止二价阳离子透过的性能。

iv. 其他。如螯合型膜、镶嵌膜等等。这些膜都还处于研究之中，还没有达到在工业上应用的阶段。

### 3. 按离子交换膜的应用分类。

对于不同的应用要求，即使同一类型的离子交换膜也在性能和结构上有很大的差异。所以因应用的不同，对离子交换膜也有不同的要求。大致可以分为下述几个方面。

(1) 电渗透浓缩用膜。要求膜电阻小。在高浓度电解质溶液中对相对离子的选择透过性要好。并且水的渗透量要小。

(2) 电渗透脱盐用膜。要求膜的表面要平滑，水的渗透量要小，机械强度要大。如果膜的电阻即使稍大一些或在高浓度电解质溶液中膜对相对离子的选择透过性稍差一些也影响不大。

(3) 电解隔膜。因为电解隔膜常常接触电极室的溶液，所以除一般要求以外，还要求用作电解隔膜的离子交换膜具有较好的耐酸性、耐碱性以及抗氧化性等。

(4) 对特定离子具有选择透过性的离子交换膜。

(5) 扩散渗透用的离子交换膜。

(6) 反渗透用的离子交换膜。

在离子交换膜的分类中，习惯上按“结构”和“作用”分类的较多。

### (三) 适合工业应用的离子交换膜所必须具备的条件

离子交换膜是构成电渗透和扩散渗透等设备中的重要组成部分。离子交换膜性能的好坏直接影响到应用的成败。特别是大规模的工业应用，对离子交换膜的要求更高。一般而言应具有下列各项要求：

#### 1. 具有高的离子选择透过性。

在电渗透过程中，对于非相对离子（即与膜的固定离子具有相同电荷符号的离子）的透过性应很小。因而溶液的导电作用主要依靠相对离子（即与膜的固定离子具有相反电荷符号的离子）来输送电荷。通常可以用相对离子在膜内的迁移数来表示膜对于相对离子的选择透过性。随着溶液电解质的浓度增加时，由于 Donnan 效应的影响，选择透过性就会降低。对于适用的离子交换膜，要求在高浓度电解质溶液中仍能保持较高的离子选择透过性。

#### 2. 具有好的导电性。

膜的导电性差时，电渗透过程中由于膜的电位降，将带来不必要的电耗。适用的离子交换膜的膜电阻越小越好。

#### 3. 电解质的扩散量要小。

在电渗透浓缩时，浓缩室的电解质由于浓度差有向淡化室扩散的趋势。这一作用与电渗透过程相反，因而要求膜的电解质扩散量要小。

#### 4. 水的迁移量小。

在电渗透过程中，由于水的迁移（包括电渗透和渗透的量）往往对浓缩液的浓度和淡化时的淡水产量等有较大的影响，因而希望水的迁移量尽量要小。

#### 5. 具有一定的机械强度。

#### 6. 化学稳定性要好。

要求能耐较高强度的酸碱腐蚀。作为电解隔膜还要求有一定的抗氧化性。在实际应用中有较长的寿命。

7. 要求即使在大面积情况下，膜的全部结构应均匀一致，表面光滑。

8. 膨胀性小，在使用条件下尺寸稳定。

9. 价格便宜。

上述所要求的条件，有些是互相矛盾和互相制约的。例如要求具有高的离子选择透过性，往往膜的电阻就要增大（这些情况在本书后面的章节中还要详述）。所以，实际上对膜的要求不可能十全十美。一般应用时，对离子交换膜只要求在具备一般性能之外，针对应用的实际情况对某些性能有比较高的要求。

## 二、膜现象的发展

人们对膜现象的研究远较合成离子交换膜的研究要早。早期的膜现象的研究是和生物膜紧密结合在一起的。比如利用动物的膀胱等动物膜来研究渗透现象等。动植物体中的细胞膜是一种理想的半透膜。这种膜对生物体的生命现象起着极其重要的作用。生物体也正是通过细胞膜进行着新陈代谢的生命过程。大约从1890年开始，在生物化学工作者中就试图用一种假定来解释许多细胞的作用。这种假定就是某种细胞膜只能允许阳离子透过而不让阴离子透过，而另一些细胞膜则相反。到本世纪初，通过研究了解到红血球的外皮以及肌肉纤维的膜只能让阴离子通过。同时也明了了在生物体的生理过程中离子的选择透过性的作用。这种离子的选择透过性被解释为：这些膜是由许多带有正电荷或负电荷的大小孔径所组成的，并由于电荷的静电效应以及孔径的大小而表现

出离子的选择透过现象。

这段时期内，在这方面从事研究的人为数极多。有些人研究了细胞膜的性质，而多数人是从小人工合成膜去研究这个问题。他们认为合成膜较之天然膜研究起来简单一些。其中 Michaelis<sup>[21]</sup> 等人基于上述的假设研究人工合成膜，并认为极性膜的离子选择透过现象主要是由于细微孔径的分子筛效应，再加以电荷的影响。虽然当时研究中使用的是以火胶等进行改性后制得的两性的极性膜，和现代的强电解质型的合成离子交换膜有着显著的不同，但是从人工合成离子选择透过性膜，并研究了其性质这一点而言，可以说是现代合成离子交换膜的发展起点。

Meyer 和 Sievers<sup>[81]</sup> 以及 Teorell<sup>[41]</sup> 在前人研究的基础上首先提出了选择透过性膜的基本理论和其电化学性质。这就是 Donnan 膜平衡的理论。根据这个理论，某些天然的和合成的膜的选择透过性可以被解释为由于膜中存在着容易离解的离子，它们并不很紧地连接在具有相反电荷的固定基团上。如果固定基团是阴离子，则迁移离子是阳离子，这样的膜就对阳离子具有选择透过性；固定基团是阳离子，迁移离子是阴离子，

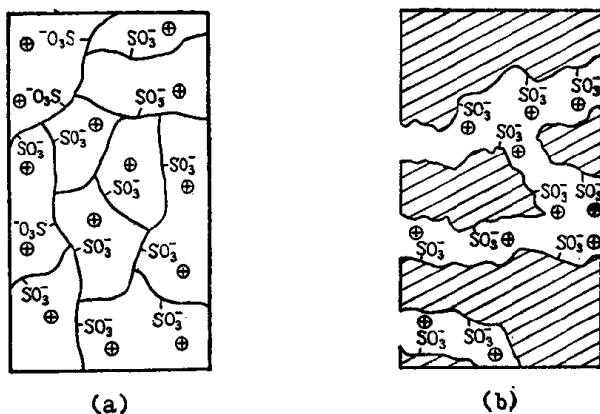


图 1.2 离子交换膜结构示意图



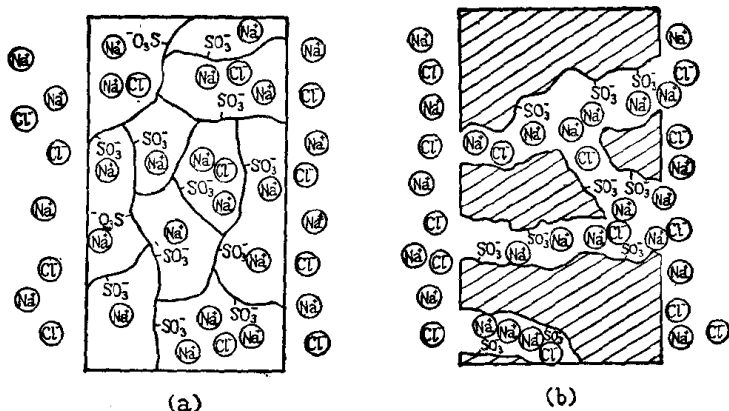


图 1.3 离子交换膜在电解质溶液中平衡示意图

子, 这样的膜就对阴离子具有选择透过性. 下面用磺酸型阳离子交换膜的情况加以说明. 如果此膜的钠型状态在浓度为  $C$  (当量数/升) 的食盐溶液中建立如图 1.3 所示的 Donnan 平衡, 设膜内固定离子的浓度为  $\bar{C}_{R-}$  (系膜内含有水份为 1 升时所含有固定离子的当量数. 此时的固定离子为磺酸根阴离子), 渗入膜内过量的氯化钠浓度为  $y$  (当量数/升), 则膜内相对离子 (即为  $\text{Na}^+$ ) 的浓度应为  $y + \bar{C}_{R-}$ . 此时:

$$C^2 = y(y + \bar{C}_{R-}) \quad (1.1)$$

因为膜内离子的选择透过性是以膜内相对离子和非相对离子 (即为  $\text{Cl}^-$ ) 的迁移数的比值来表示. 所以,

$$\frac{\bar{t}_{\text{Na}^+}}{\bar{t}_{\text{Cl}^-}} = \frac{\bar{l}_{\text{Na}^+}(y + \bar{C}_{R-})}{\bar{l}_{\text{Cl}^-}y} \quad (1.2)$$

式中:  $\bar{t}$  为离子在膜内的迁移数;  $\bar{l}$  为离子在膜内的滴度.

从式(1.1)及(1.2)可以得下式:

$$\frac{\bar{t}_{\text{Na}^+}}{\bar{t}_{\text{Cl}^-}} = \frac{\bar{l}_{\text{Na}^+}(\sqrt{4C^2 + \bar{C}_{R-}^2} + \bar{C}_{R-})}{\bar{l}_{\text{Cl}^-}(\sqrt{4C^2 + \bar{C}_{R-}^2} - \bar{C}_{R-})} \quad (1.3)$$

因膜内阴、阳离子的滴度的比值与外液浓度无关, 所以膜内离子的选择透过性取决于外液的浓度. 当  $C$  高,  $y$  变大, 则离