

电渗析技术资料选编

中国建筑工程出版社

电渗析技术资料选编

全国电渗析技术交流会秘书组 编

• 内 部 发 行 •

中国建筑工程工业出版社

本书是一九七五年全国电渗析技术交流会的资料选编，共28篇。重点介绍了我国电渗析技术在各方面的应用，特别是在水处理方面，如海水、苦咸水淡化和制备高纯水方面的经验等。

可供从事电渗析工作的工人、技术人员和给水排水、环境保护等专业人员参考。

电渗析技术资料选编

全国电渗析技术交流会秘书组 编

· 内 部 发 行 ·

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本：787×1092毫米^{1/16} 印张：21^{3/4} 字数：520千字
1977年12月第一版 1977年12月第一次印刷
印数：1—1,930册 定价：1.65元
统一书号：15040·3353

前 言

在毛主席无产阶级革命路线指引下，我国电渗析技术的群众性科学试验研究工作蓬勃开展。从事电渗析工作的广大工人、干部和科技人员坚持党的基本路线，贯彻“独立自主、自力更生”的方针，开展“三结合”科研活动，使电渗析的研制工作不断取得新的进展；电渗析技术的应用从海水、苦咸水淡化、工业用水脱盐，逐步扩大到其他领域，如电子、化工、轻工、冶金工业等方面。

为了及时交流和总结我国电渗析技术经验，中国科学技术情报研究所于一九七五年十月在上海召开了全国电渗析技术交流会。会议有十八个省、市、自治区的一百六十多个单位，二百二十多位代表出席。我们从各单位所提供的技术资料中选了二十八篇汇编成册，供参考。希望广大读者结合生产实践中的丰富经验，提出宝贵意见。

编 者

1976年7月

Handwritten: Audi 1169/02

目 录

前 言

关于电渗析工艺设计的几点意见	国家海洋局第二海洋研究所 (1)
水的电渗析法脱盐——提高装置生产能力的试验	北京化工厂四川省给水排水设计院 (19)
无回路薄隔板装置试验小结	北京化工厂四川省给水排水设计院 (57)
大容量电渗析器的研制工作	无锡塑料三厂北京电力设计院 (80)
电渗析器运行小结	上海市闸北发电厂 (87)
电渗析技术用于电厂水处理小结	上海市崇明发电厂 (106)
会宁县郭城公社电渗析淡化苦咸水总结	甘肃省科技局会宁苦水改良组 (112)
.....	兰州铁道学院甘肃省建筑勘察设计院
无回路冲模式电渗析器	上海无线电二十五厂 (125)
闸北发电厂电渗析中型试验	闸北发电厂 国家海洋局第二研究所 华东电管局中心试验所 (133)
聚丙烯大型电渗析器120对膜组装实验与试运转小结	上海汽水厂 国家海洋局第二海洋研究所 上海石油化工总厂化工二厂 (153)
.....	上海塑料配件厂 上海化工设计院 上海纺织设计院
地下水电渗析法脱盐	永红氮肥厂 (162)
用大型电渗析器制备无盐水的试验	四川省长征制药厂 (182)
高纯电渗析试验概况	四机部七四二厂 四机部第十设计院 四机部第十一设计院 (187)
薄隔板无回路电渗析器生产高纯水的实验	1417研究所 (195)
离子交换膜电渗析鉴定矿石中铀元素赋存状态的研究报告	成都地质学院 甘肃省地质局第十实验室 (207)
氯、溴、碘离子在离子交换膜电渗析过程中的浓缩特性与选择透过性的研究	中国科学院青海盐湖研究所 (242)
离子交换膜电解法制备试剂氢氧化钠	上海试剂四厂 (255)
F101阳离子交换膜在过氧化氢生产中的应用	江苏省江阴化工一厂 (262)
羧酸型阳离子交换膜的研制及其应用	锦西化工研究院 (268)
电渗析淡化技术应用于甘露醇生产	五四八三一部队化工厂 中国科学院海洋研究所 (271)
电渗析法制甘露醇试验小结	旅大市海藻综合利用厂 (276)
扩散渗析法、隔膜电解法处理硅钢片硫酸酸洗废液	上海硅钢片厂 上海有机化学研究所 上海冶金设计院 (282)

电渗析法处理含氰废水试验	天津市化学试剂二厂 (288)
电渗析法处理氰化镀镉废水小型试验小结	哈尔滨建筑工程学院 (295)
用电渗析法处理低水平放射性废水	上海原子核研究所 (301)
用电渗析法浓缩巫溪盐厂卤水中试小结	
..... 四川省巫溪盐厂	四川省盐务局设计研究所 (313)
电渗析在味精生产中的应用	济南酿造厂 国家海洋局第二海洋研究所 (323)
浓差渗析法处理钛白废酸小结	杭州硫酸厂 杭州市化工研究所 (332)

关于电渗析工艺设计的几点意见

国家海洋局第二海洋研究所

一、概 述

我国电渗析技术的研究开始于大跃进的一九五八年，在毛主席革命路线的指引下，十几年来得到了迅速的发展。经过一段实验室、中间试验的基础研究，现已在许多领域中使用，并发挥了一定的作用。但从经济上和运转可靠性方面考虑，在原材料、加工工艺、工艺设计、流程及设备标准化等方面还须作进一步的努力。

为适应我国国防建设现代化和国民经济高速发展的需要，这些年来我们主要开展了电渗析应用的研究，多是为完成某项特定的任务去做些实验，没有专门抽出时间和人力对电渗析装置的设计方面进行比较深入细致的研究。因此，认识难免有局限。现仅以我们的点滴体会，提出电渗析装置设计中的几个有关问题，以供参考。

二、电渗析膜堆的能量消耗

电能消耗既涉及到生产成本，又反映了工作效率。海水和苦咸水的淡化能否推广到工农业生产中去应用，其关键之一就在于生产成本。因此，对电渗析能量消耗的各个因素要深入研究，以便揭露并设法解决这些矛盾，降低成本。

(一) 理论耗电量

海水淡化是将海水中的溶质和溶剂分离的过程，显然，这是反自动过程，故必然耗能，其耗能量可按下式计算：

$$W = 2RT \left(n' \ln \frac{C'}{C^0} + n'' \ln \frac{C''}{C^0} \right) \quad (1)$$

式中 W ——过程能耗（焦耳/公斤淡水）；

R ——通用气体常数（8.314焦耳/度·克分子）；

T ——绝对温度（°K）；

n' ——淡水出口盐的克分子数；

n'' ——浓水出口盐的克分子数；

C^0 ——原水重量克分子浓度；

C' ——淡水重量克分子浓度；

C'' ——浓水重量克分子浓度。

设在25°C时将35000毫克/升的NaCl水溶液淡化到500毫克/升的饮用水，浓水浓度按

原水浓缩了一倍，即70000毫克/升处理，那么由(1)式计算出的每吨淡水的理论耗电量为 $W=1.07$ 度/吨。

我们研制的陆用定型海水淡化器DHD-02型，其耗电量比日本三公司的船用淡化器低29~46.6%，在25°C时，电渗析本体耗电（不包括动力耗电）可达10.8度/吨，是理论耗电量的10倍。这说明在电渗析淡化海水中降低能耗还有很大潜力可挖。理论耗电量虽然是不可能达到的，但是，它毕竟是我们实际工作的极限指标。

(二)膜堆电阻

目前，用于淡化和浓缩的电渗析装置，其主要能耗在克服膜堆电阻上。运用法拉第和欧姆定律可推算出单位产量的能耗：

$$\begin{aligned} W_i &= I^2 R = I A_p i \gamma_s & (\text{瓦}) \\ &= \frac{i A_p \gamma_s C_{di} f_0 F}{1000 n \eta} & (\text{瓦/升}) \\ &= \frac{i A_p \gamma_s C_{di} f_0 F}{3600 \times 10^3 n \eta} & (\text{千瓦·时/吨}) \\ &= 268 \times 10^{-10} \frac{i A_p \gamma_s C_{di} f_0}{n \eta} & (\text{千瓦·时/吨}) \quad (2) \end{aligned}$$

式中 I ——电流强度（安）；

R ——膜堆电阻（欧姆）；

γ_s ——膜堆面电阻率（欧姆·厘米²）；

A_p ——每对膜的有效迁移面积（厘米²/每对膜）；

i ——电流密度（毫安/厘米²）；

C_{di} ——原淡水进口浓度（克当量/升）；

F ——法拉第常数（96500库仑）；

f_0 ——每级脱盐率（%）；

n ——膜对数；

η ——电流效率（%）。

从方程式(2)来看，在产量不变的情况下增加膜对数(n)可相应减小操作电流，或单位产量的能耗可大大降低。如果采用低电流密度，电能消耗可做到2.1度/吨。但是由于目前离子交换膜的价格较贵，为了在能耗和装置折旧成本之间的合理平衡，还是尽量减少离子交换膜的面积，而今天电渗析淡化海水国外实际能耗在21~42千瓦·时/吨，就方程式(2)所示，要想降低单位产量的能耗，只有在工艺设计中尽量降低膜堆面电阻率 γ_s 的值。

在一对膜之间的面电阻率如图1所示：

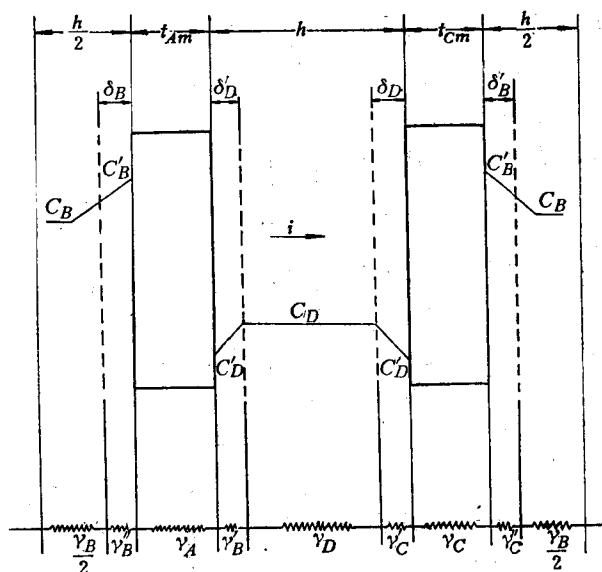


图1 一对膜之间的面电阻率示意

从上图来看, $\gamma_s = \underbrace{\gamma_D + \gamma'_D + \gamma''_D}_{\text{淡水层}} + \underbrace{\gamma_B + \gamma'_B + \gamma''_B}_{\text{浓水层}} + \underbrace{\gamma_A + \gamma_C}_{\text{膜}}$

$$\begin{aligned}
 &= \rho_D(h - \delta'_D - \delta_D) + \int_0^{\delta'_D} \rho'_D d_y + \int_0^{\delta_D} \rho''_D d_y + \rho_B(h - \delta_B - \delta'_B) \\
 &\quad + \int_0^{\delta_B} \rho'_B d_y + \int_0^{\delta'_B} \rho''_B d_y + \rho_{Am} t_{Am} + \rho_{Cm} t_{Cm} \\
 &= \rho_D(h - \delta'_D - \delta_D) + \rho'_D \delta'_D + \rho''_D \delta_D + \rho_B(h - \delta_B - \delta'_B) \\
 &\quad + \rho'_B \delta_B + \rho''_B \delta'_B + \rho_{Am} t_{Am} + \rho_{Cm} t_{Cm} \quad (3)
 \end{aligned}$$

式中 γ_s ——每对膜的面电阻率(欧姆-厘米²/每对膜);

γ_D ——淡水层面电阻率(欧姆-厘米²/每对膜);

γ_B ——浓水层面电阻率(欧姆-厘米²/每对膜);

γ'_D ——扩散层 δ'_D 的面电阻率(欧姆-厘米²/每对膜);

γ''_D ——扩散层 δ_D 的面电阻率(欧姆-厘米²/每对膜);

γ'_B ——扩散层 δ_B 的面电阻率(欧姆-厘米²/每对膜);

γ''_B ——扩散层 δ'_B 的面电阻率(欧姆-厘米²/每对膜);

γ_A ——阴膜面电阻率(欧姆-厘米²/每对膜);

γ_C ——阳膜面电阻率(欧姆-厘米²/每对膜);

ρ_D ——淡水层主体溶液电阻率;

ρ'_D ——扩散层 δ'_D 内溶液电阻率;

ρ_B ——浓水层主体溶液电阻率;

ρ'_B ——扩散层 δ_B 内溶液电阻率;

ρ_{Am} ——阴膜电阻率;

ρ_{Cm} ——阳膜电阻率;

h ——隔板厚度(厘米);

t_{Am} ——阴膜厚度(厘米);

t_{Cm} ——阳膜厚度(厘米);

d_y ——电流方向 y 坐标微分变量。

由图1和式(3)可以看出,膜对电阻主要由膜电阻和溶液电阻构成。我们发现,在用电测膜对电阻时,改变流量,电阻变化甚微,而用直流电测定时,改变流量,电阻变化明显。这是因为流量变化引起了浓度扩散层厚度的变化。这说明,溶液电阻的主要部分是浓度扩散层的电阻。从图2中NaCl溶液及膜电阻率随溶液浓度变化的情况可以看出,浓度高于0.06N时,溶液电阻率低于膜电阻率,而低于这个浓度时,膜电阻率则低于溶液电阻率。所以在淡化苦咸水的时候,膜电阻在整个膜对电阻中的比例是小的,引起主要电位降的基本因素是淡水层间的溶液欧姆电阻。相反,淡化海水的时候,膜对电位降主要来自膜电阻。为此,我们研制了两种电阻较低的适宜海水脱盐的离子交换膜。国内电渗析广泛用于工业用水处理和苦咸水淡化,这就需要注意适当减薄隔板厚度 h 和尽量减少扩散层厚度 δ 的值。

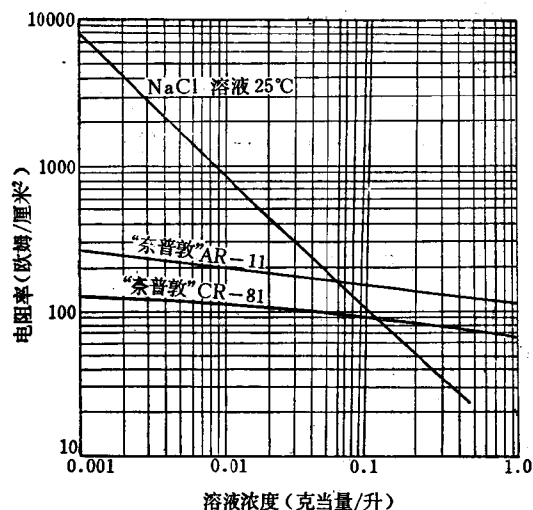


图 2 离子交换膜和 NaCl 溶液电阻率与溶液浓度的关系

将隔板厚度适当减薄，是隔板工艺设计的一个发展方向。但是随着隔板的减薄，加工难度及其精度要求就相应提高，过薄的隔板，由于严格的水质预处理要求和过高的阻力损失，在实践中难于付之实现。据报导，美国等曾设计了一种新的电渗析单元，采用使水流分布更均匀的浓、淡水系统交叉流动，浓水隔板厚度保持 1.0 毫米不变，淡水隔板减薄到 0.25 毫米。用于淡化 2000 毫克/升左右的苦咸水，可将原需要 6 米长的流程缩减到 0.6 米，就可脱到 500 毫克/升，原来需要 3~4 级串联，现在只需要一级就可达到同样的出口水质和产量。进水压力并没有升高，但至今尚未见实际应用的报导。而目前实际使用的电渗析装置，为了在脱盐效果和动力消耗之间的经济平衡，国外广泛应用的隔板厚度在 1.0~0.75

(三)降低膜对电阻的几点措施

1.适当减薄隔板厚度

为完成上海闸北电厂用电渗析器制备锅炉用水的任务，上半年我们同上海闸北电厂、华东电管局中试所一起对三种不同厚度隔板进行了性能对比实验。这三种隔板的外形尺寸为 400×1600 毫米，有效面积相同。具体结构见表 1。在原水浓度等实验条件相同的情况下，实验结果如表 2 所示。

由实验结果可知，将隔板由 1.5 毫米减薄到 1.0 毫米，在极限状态下，膜堆电阻大大下降。这就有效地降低了能耗，同时还使淡化器本体体积减小了将近 1/3。脱盐效果和产量也有明显提高。这就说明，

不同厚度的隔板结构

表 1

隔板框		隔 板 网			布 水 槽	
材 料	厚度 (毫米)	材 料	厚度 (毫米)	型 式	材 料	型 式
硬聚氯乙烯	1.5	硬聚氯乙烯	1.5	φ0.36毫米的单丝编织网,经线垂直放两层	硬聚氯乙烯	铣出的沟槽式
聚 丙 烯	1.0	聚 丙 烯	0.94	φ0.25毫米的单丝编织网,经线垂直放两层	聚 丙 烯	编织网式
硬聚氯乙烯	0.8	聚 丙 烯	0.94	φ0.25毫米的单丝编织网,经线垂直放两层	聚 丙 烯	编织网式

不同厚度隔板极限状况下每对膜的面电阻率

表 2

层流速度(厘米/秒)	6			8			10			12			14		
隔板厚度(毫米)	1.5	1.0	0.8	1.5	1.0	0.8	1.5	1.0	0.8	1.5	1.0	0.8	1.5	1.0	0.8
极限电流状态下每膜对面电阻率(欧姆/厘米²)	0.115	0.083	0.087	0.110	0.084	0.099	0.100	0.080	0.096	0.098	0.078	0.093	0.098	0.074	0.091
实验时水温(°C)	25.8	29.5	26.2	26.1	29.7	26.2	27.0	29.7	26.5	27.5	29.7	26.8	26.5	29.7	27.0

毫米之间。国内广泛采用的有2.0和1.5毫米两种。去年我们在金山工程脱氯水电渗析装置的样机上,首次采用1.0毫米厚的聚丙烯编织网隔板,试验效果良好。今年陆续对几种不同厚度的隔板进行了实验研究,从阻力损失、极限电流密度、每对膜的出水能力和脱盐率等方面进行综合评价,我们认为在目前工艺条件下,隔板厚度在0.8~1.0毫米左右是比较适宜的。

2. 隔板框和隔板网的厚度匹配要适当

这一点对无回路短流程隔板非常重要。去年我们设计的DKD-01型电渗析淡化器,隔板尺寸为400×1600×1.5毫米,使用0.72毫米厚的隔板网时,超过一定流速(5厘米/秒)其极限电流密度非但不增加,且有逐渐下降和电阻升高的趋势。组装的膜对数超过20对,膜面就发现明显下陷现象。后改用双层隔板网($2 \times 0.72 = 1.44$),即和隔板框的厚度比较接近,情况就恢复正常了。如果使网的厚度比框的厚度大得多,其效果同样不佳。从表2可以看出,按理,厚度为0.8毫米的隔板膜对电阻应低于1.0毫米的隔板,但由于前者匹配的网过厚,而后者相对适当,所以就出现了这种反常现象。据我们的实践体会,隔板框、网厚度应一致或网略微厚于框。目前国内多数是有回路长流程隔板,其隔板网都比框薄得多,并没有发现DKD-01型那样的问题,且有降低操作压力的好处,所以框、网厚度如何匹配最好,要根据实际情况决定。

3. 选择良好的隔板网

要有效地降低扩散层的厚度 δ ,必须加强层间液流的搅拌效果,使其呈良好的紊流状态,并尽量使水流分布均匀,防止产生滞流区。隔板网和布水槽的合理设计与选择是很重要的一环。近几年来,国内开始着重这方面的探索研究。目前,广为应用的还是聚氯乙烯鱼鳞网和编织网。二者各有其优缺点。鱼鳞网有较好的搅拌作用,可获得较高的极限电流密度和较高的脱盐率,但水流阻力大,造成较高的操作压力及动力耗电。其棱角容易损伤离子交换膜。框网粘接时拉伸度不易控制。编织网单丝直径较细,水流阻力小,比较柔软,对膜不易损伤。若设计和编织合理,亦可获得较高的极限电流密度与脱盐率。但热缩性较大,易收缩变形和脱丝,且编织比较麻烦。为了寻求加工方便,效果较好的隔网形式,上半年我们与上海有关单位一起对表3所列的几种隔网进行了对比实验,其结果见表4和表5。

实验对比的几种隔网形式 表 3

编 号	厚 度 (毫米)	材 料	形 式	配隔板框厚度(毫米)
1*	1.5	聚 氯 乙 烯	单丝 ϕ 0.36毫米双层编织网	1.5
2*	1.35	聚 丙 烯	上海塑料廿厂挤压网	1.5
3*	1.55	聚 丙 烯	天津双层编织网	1.5
4*	0.73	聚 氯 乙 烯	鱼 鳞 网	0.8
5*	0.94	聚 丙 烯	单丝 ϕ 0.25毫米双层编织网	0.8

按上表结果,如果考虑到温度对膜对电阻的影响,将3*电阻加以校正,那么在膜对电阻方面2*最高,1*与7*接近。与脱盐效果一起进行综合性能评价,其优劣顺序为1*→2*→3*。

框厚 1.5 毫米配不同隔板网膜对面电阻率测定结果

表 4

流速(厘米/秒)	6			8			10			12			14		
隔板序号	1*	2*	3*	1*	2*	3*	1*	2*	3*	1*	2*	3*	1*	2*	3*
极限状况下每对膜面电阻率(欧姆/厘米 ²)	0.115	0.134	0.101	0.109	0.125	0.095	0.110	0.120	0.083	0.098	0.118	0.089	0.098	0.113	0.088
实验时水温(°C)	25.8	28.5	28.8	26.1	28.5	29.0	27.0	28.5	29.2	27.5	28.5	29.5	26.5	28.5	29.5

框厚 0.8 毫米配不同隔板网膜对面电阻率测定结果

表 5

流 速 (厘米/秒)	6		8		10	
隔板序号	4*	5*	4*	5*	4*	5*
极限状况下每对膜面电阻率(欧姆/厘米 ²)	0.048	0.065	0.049	0.064	0.050	0.065
实验水温(°C)	30.0	29.5	30.0	28.5	30.0	29.5

从表 5 可以看出, 鱼鳞网膜对电阻较小。挤压网由于结构呈不对称形, 水流分布不均匀, 流速越高, 该现象越严重。这就是其膜对电阻最高的原因。但是挤压网成型简单, 平整性好, 不易变形。若能将此网做成对称形式, 并与框取得合理的厚度匹配, 还是很有采用价值的。

4. 重视布水系统的合理设计

要减小扩散层厚度 δ 的值, 降低膜堆电阻, 尽量使层间水流分布均匀也是电渗析工艺设计的一个重要问题。保证在每个膜面上水流分布均匀, 在很大程度上取决于布水槽的合理设计, 而保证膜堆各层间配水均匀则还与隔板厚度的均匀性、加工精度、配水形式及管道设计有关。布水槽是电渗析隔板的关键部件。多年来一直引起人们的重视。其性能优劣直接关系到脱盐效果。目前国内大量采用的多回路长流程隔板, 采用铣出的沟槽式布水槽, 对防止溶液互漏是有保证的。但随着隔板的减薄, 其加工越来越困难。去年我们在金山脱氯水淡化器样机上, 首次采用编织网布水槽, 取得了良好的直观效果, 但当时由于缺乏合适的聚丙烯粘合剂, 布水槽区编织网没有封口, 估计到拆洗时会有脱丝现象。如果采用合适的挤压网做布水槽, 这个问题并不难解决。网式布水槽, 加工简便, 有利于减薄隔板厚度。上海塑料配件厂制作的冲轧式布水槽, 经实验, 脱盐效果良好。在目前情况下可以选用。

隔板厚度不均匀, 膜堆各层间配水不均显然是显然的。所以在隔板加工方面应切实注意其精度要求, 尽量使其厚度均匀。

实践证明, 进出淡化器的外管道, 水流反向的配水均匀性, 略优于同向的, 而层间水流进出口在膜堆同侧的要优于异侧的。相应的极限电流密度、脱盐率及膜对电阻方面的性能优劣也按此规律变化。

淡化器的放置形式, 对其性能有明显影响, 对无回路短流程隔板形式的淡化器而言, 实验证明, 立放的效果最好, 平放的最差。表 6 是立放和侧放的对比实验结果。

淡化器放置形式对其性能的影响

表 6

对比项目 放置形式	极限电流密度 (毫安/厘米 ²)	极限电压 (伏)	极限状况下膜 对面电阻率 (欧姆/厘米 ²)	层间流速 (厘米/秒)	脱盐范围 (毫克/升)	脱盐率 (%)	实验 水温 (°C)
立 放	20.02	60	0.094	5	5018~3994	20.4	17.8
侧 放	17.84	58	0.102	5	5010~4116	18.0	18.8

我们的淡化器是立式放置。国内许多单位是多回路长流程隔板，采用平放是可行的。但应考虑膜液界面内浓度的重力影响，注意离子透过膜向上和向下迁移的差异。一般把阳极放在下面会减轻阴膜的极化。

5. 合理运行操作

应当注意的是，上述讨论是在正常安全运行的基础上，来探讨关于降低膜堆电阻方面的工艺设计的。但是，构成电能消耗最可怕、最危险的则是来自于超极限电流的非正常状况的运行。在这种情况下，不仅扩散层布满了整个隔室，界面层的离子浓度趋近于零，电阻率变得相当大，而且要耗费一定的电能用于强迫水分子解离，在浓水层伴随形成了欧姆极化沉淀，使膜堆电阻极大增加。一般正常运行的电渗析膜堆，每个膜对电压降小于二伏，而在这种非正常状况下可达十几伏以上。为此，要降低海水淡化的能耗，还必须特别注意合理运行操作。

三、极限电流和操作电流

极限电流密度是电渗析装置的重要参数之一。对其正确的测定和合理的运用是关系到装置能否正常运行及决定生产成本的一个关键。

(一) 极限电流密度的实验测定

由于影响极限电流密度的因素很多，例如，膜的种类，隔室的几何形状以及不同离子的溶液体系都对极限电流有明显影响，而且所有的影响因素至今并没有被完全控制。所以对各种溶液、各种装置， $(i/C_a)_{lim}$ 的实验测定还是目前设计产量和所需膜面积间相互关系的最可靠的方法。对金山脱氯水的任务，我们就是先在中型的 400×1600 毫米隔板，20 对膜的装置上，先求得 $(i/C_a)_{lim}$ 和设计所需膜对数、产量间的相互关系，来设计 800×1600 毫米的大型装置。中型和大型装置所不同之处，仅在改变隔板宽度，而长度、厚度及其所用隔板网均不变。这样中型与大型的 $(i/C_a)_{lim}$ 及脱盐率均相似，只是装同样的膜对数时，产量就增加了一倍。

美国艾尼克 (Ionic) 公司，用定型的玛克 (Mark I, II, III) 型隔板，按罗森贝尔格 (Rosenberg) 所报导的七层装置 (参看图 3) 进行设计参数的实验测定。

第 IV 层泵入测试液，II、III、V、VI 层泵入的辅助溶液，其浓度几倍于第 IV 层。所以当

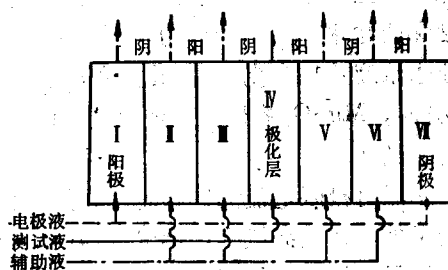


图 3 罗森贝尔格报导的七层测试装置示意

逐渐增加电流密度时,极化就局限在第Ⅳ层,Ⅰ、Ⅵ电极室泵入第三种溶液,电极反应产物就不会干扰实验。测 $(i/C_a)_{lim}$ 时,调至规定流量,逐渐增加电流密度,测Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ层的pH变化,由第Ⅲ层pH值的变化就可确定阴膜的极限电流密度。用这个装置可

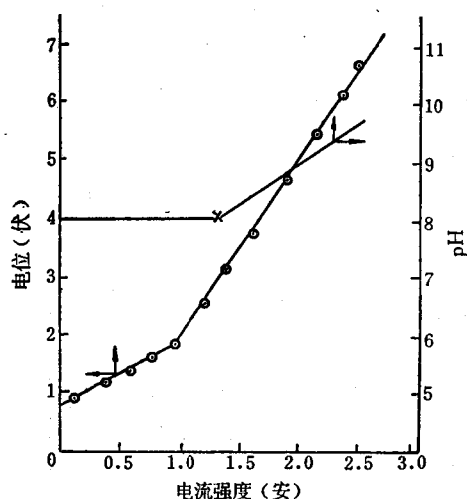


图4 两种极限电流测定法的比较

测定不同流量(或流速)、不同浓度下的极限电流密度。一九六〇年我们曾仿罗森贝尔格所报导的七层装置,进行了定性观察(以pH变化确定极限电流密度),觉得此法比较方便。一九六一年我们与山东海洋学院化学系协作,将罗森贝尔格的测试装置与柯温(Cowan)报导的在通电突然切断电路时,迅速测定剩余电位来确定极限电流密度的方法进行了比较,其结果示于图4。由图4可看出,当从电位变化确定极限电流为0.9安培时,此时pH值毫无变化,而由pH变化所观测出的极限电流为1.3安培。说明,柯温法要比电流—pH法灵敏得多,一般是在电流变化上已可确定出极限电流值时,溶液的pH值可以完

全没有变化,或有微小变化而使用我们现有的pH计无法测定出来。后来,我们在此基础上改为用电流—电压法测定极限电流。十几年来,对极限电流的测定虽然报导过数种方法,但据我们的实际体会,电流—电压法还是较之简便易行而又灵敏可靠的方法,现已广为国内外电渗析技术工作者所熟用。

(二) 极限电流测定中的几个问题

1. 不同溶液体系的极限电流

业已发现,不同离子体系的溶液电渗析行为是不同的。我们为大同煤矿设计的DKD-02型淡化器,为便于水质浓度分析,曾在实验室内,于室温下,以同样浓度的NaCl水溶液代替原水,测定了极限电流,其值远比在大同煤矿井下测出的高得多。分析其原因,温度影响固然是重要的(实验室内水温30°C左右,而矿井下水温11°C左右),但也与以硫酸盐为主要成分的矿井水质有关。这样便不能把实验室内测出的参数应用于实际。为了进一步探索不同离子的电渗析行为,今年6~7月,我们同厦门大学海洋系来我所实习的革命师生一起,对三种不同电解质体系进行了实验对比。发现在浓度基本相同的情况下,极限电流密度和脱盐率的大小顺序为 $\text{NaCl} > \text{NaCl} + \text{MgSO}_4 > \text{MgSO}_4$,即随溶液硬度升高而下降。在原水浓度为10毫克当量/升左右时, MgSO_4 的极限电流仅为NaCl的81.3%,在50毫克当量/升时, MgSO_4 的极限电流仅为NaCl的42.5%(具体数据可参考我们和厦门大学合作的实验总结)。

水温对极限电流的影响是明显的。但是对其影响之严重性还有必要强调。除上述提及的例子外,在上海汽水厂调试过程中,也曾遇到过类似的情况。去年十一月在60对膜上测出的极限电流和脱盐率,均比第二次于120对膜上测出的高得多。其中原因之一就是第一次的进水温度比第二次高5~6°C。为便于安全运行,在上海汽水厂800×1600毫米的大型

装置上实地测定了温度对极限电流和脱盐率的影响关系。并在实验室测出了如图5所示的极限电流 I_{lim} —温度 t 曲线。据此,我们认为,要使实验测出的极限电流值对设计有实际指导意义,还必须模拟原水水质和尽可能创造类似于实用现场的条件。

2. 关于两个拐点的问题

在极限电流的测定中,经常出现所谓两个拐点(即两个极限电流值)的现象。我们与厦门大学海洋系革命师生协作实验发现,在 $V_m-(i/A)$ 曲线上由曲线变直线的起点恰巧对应于伏—安曲线的第二拐点(详见我们和厦大海洋系革命师生协作实验总结)。这里, V_m 是每对膜的平均电压降, i , A 是该电压值时对应的平均电流密度和淡水层进出口的对数平均电导率。初步认为,第二拐点是强烈极化起点,第一拐点极化较弱。日本有人曾分别对阴、阳离子交换膜的极化现象做过单张膜的实验研究。他们用0.05N的NaCl溶液以电流—电压法测试极限电流,发现阴膜的极限电流密度为7.5毫安/厘米²,阳膜的极限电流密度为4.5毫安/厘米²。

(1) 荷兰有人也进行过类似的研究,特别对一对膜的极化曲线的研究结果,清楚地说明阳膜首先极化,接着阴膜极化,如图6所示。但是若用电流—pH法来测定极限电流,由于阳膜极化时 H^+ 透过阳膜较困难,相反,阴膜极化时, OH^- 透过阴膜容易,所以极化层pH值升高并不明显,而一旦阴膜开始极化,pH值便明显下降,如图7所示。在多层电渗析中也发现有类似现象。从这些研究结果来看,在单一电解质体系中,第一拐点对应于阳膜的极化,第二拐点对应于阴膜的极化。对其机制虽然有人曾系统地研究过,但至今尚不十分清楚。今后我们应在这方面加强研究。

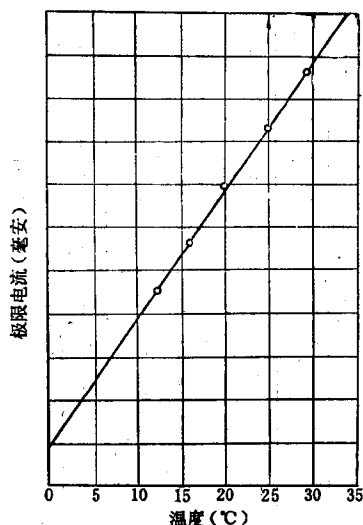


图5 温度对极限电流的影响

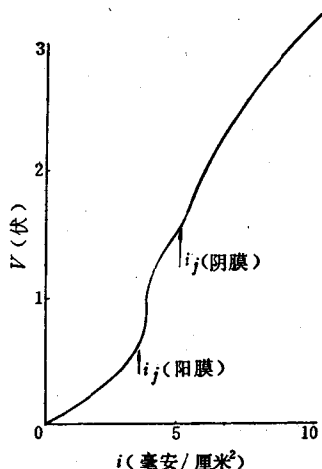


图6 一对膜的极化曲线

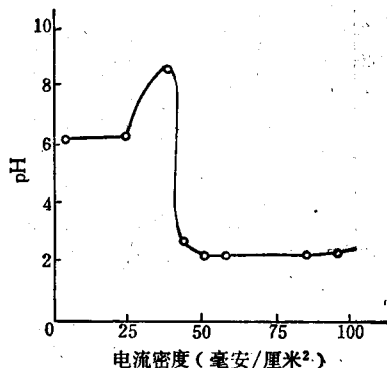


图7 在多层电渗析中淡水层pH值随电流密度的变化情况

3. 极限电流与流量、浓度的关系

在海水淡化研究中, 极限电流与流量关系的对数直线系列的延长线及极限电流与淡水进口浓度关系的直线系列的延长线, 分别有交于一点的趋势。如图 8 和 9 所示。

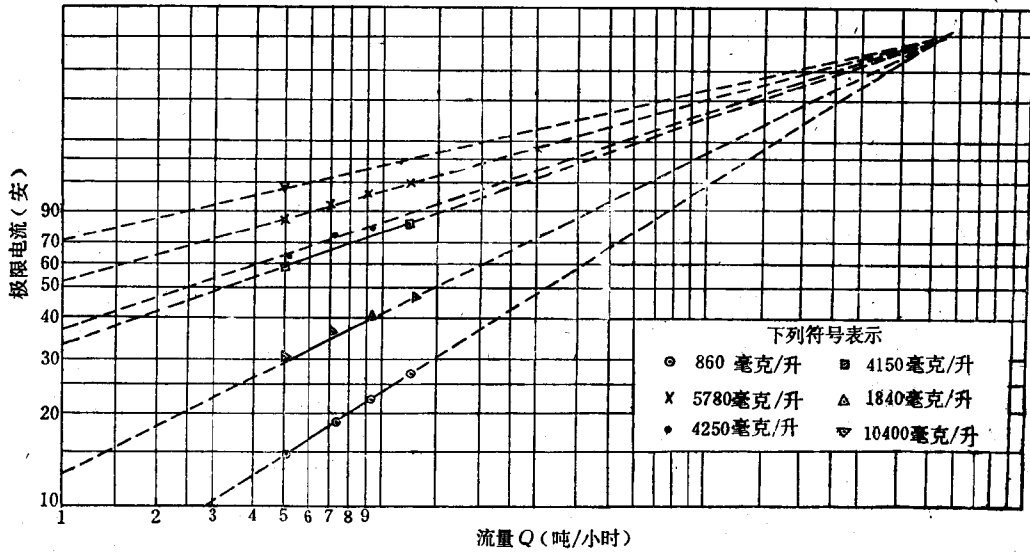


图 8 极限电流和流量的关系

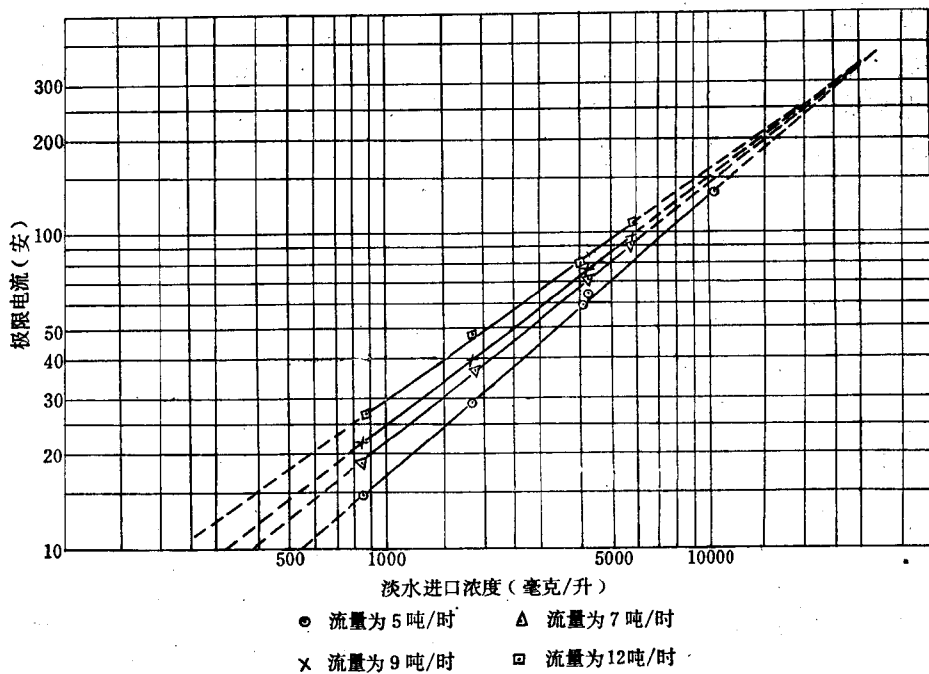


图 9 极限电流和淡水进口浓度的关系

以极限电流与流量的关系为例, 其数学表达式为:

$$I_{lim} = aQ^a$$

$$a_j = a_i^{\frac{\alpha_k - \alpha_j}{\alpha_k - \alpha_i}} \cdot a_k^{\frac{\alpha_j - \alpha_i}{\alpha_k - \alpha_i}}$$

$$\left(\frac{a_i}{a_j}\right)^{\frac{1}{\alpha_j - \alpha_i}} = \text{常数}$$

式中 a ——比例系数，即对数直线的斜率；

a ——流量 Q 的指数；

i, j, k ——相应不同流量的下角。

对于极限电流与淡水进口浓度的关系可类似表达。我们与厦门大学海洋系协作的小实验于NaCl体系中以及与上海有关单位协作的制备锅炉用水的实验，也发现有类似现象（分别见实验总结）。初步分析认为，此非偶然巧合。它反映了某一内在规律。但其确切关系及其机理尚待进一步以大量实验证实与揭示。如果此现象成立，就将给我们今后实验以很大方便。例如，若测定某一装置在不同淡水进口的浓度，不同流量下的极限电流值，只要任意做两种浓度下不同流量的 I_{lim} ，然后分别延长 $I_{lim}-Q$ 线得交点 P ，再于低流量下求某一浓度的极限电流点 M ，则 PM 连线上的所有点即为该浓度下不同流量对应的极限电流值。某流量下不同淡水进口浓度对应的极限电流值也可同样预测。这样，只要求得低流量或低浓度下的极限电流值，对应的高流量或高浓度的极限电流值便可从图中找出，或由公式算出。从而克服了进行大流量、高浓度实验时设备条件的限制。

四、恒定极化参数与操作电流密度的选定

如前所述，极化参数，即电流密度与淡水层电解质浓度的比率 i/C_d 是衡量极化可能性的尺度。实验证明，极限电流密度及单位膜面积脱盐量随隔板流程长度呈指数律下降。如图10, 11所示。但一般情况下，电流密度 i 随流程（或随脱盐率）的下降速率要比 C_d 缓慢，所以 $(i/C_d)_{lim}$ 的最大值在隔室出口端。例如，在流程长为1007.6厘米时的 $(i/C_d)_{lim}$ 值是流程长为445.6厘米时 $(i/C_d)_{lim}$ 值的近9倍。这就意味着在一张隔板上，

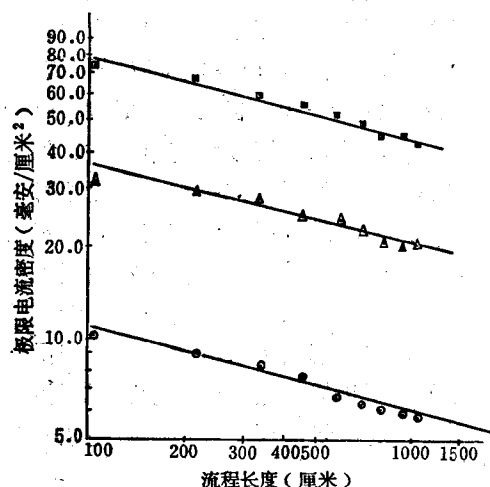


图 10 极限电流密度与隔板流程的关系

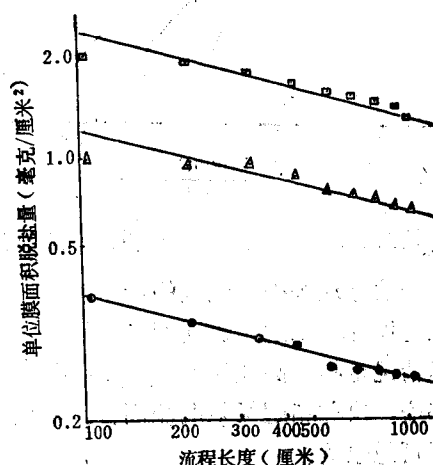


图 11 单位膜面积脱盐量与隔板流程的关系