

电渗析工程 ELECTRODIALYSIS ENGINEERING

张维润等 著

科学出版社

电 渗 析 工 程 学

张维润 等著

科 学 出 版 社

1995

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书简明叙述了电渗析的基础理论、离子交换膜的性能与测试方法,而且着重讨论了电渗析装置、应用部件和工艺系统的设计。本书总结了我国在电渗析科研和生产应用方面的成果与经验,也概括了国外的最新发展,对我国正在发展中的电渗析领域的研究有重要意义,有助于天然水淡化、海水浓缩制盐、废水处理、水净化等领域各项技术的发展。

电渗析工程学

张维润 等著

责任编辑 赵徐懿 周 钢

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

上海人保印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1995 年 12 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1995 年 12 月第一次印刷 印张:26

印数:1—2400

字数:595 000

ISBN 7-03-004894-6/P·853

定价: 28.00 元

前 言

电渗析是以溶液中的离子选择性地透过离子交换膜为特征的高效分离技术,属当代高技术之一。我国电渗析技术的研究起始于 1958 年,迄今已有 30 余年的历史。在膜法分离技术中,我国的发展情况与国外先进国家相似,电渗析技术开发得较早,应用得较广泛。它在海水淡化、苦咸水淡化和纯水制备等领域应用获得成功以后,迅速扩展到废水处理和化工分离领域,同时工艺技术也日臻完善。为适应电渗析技术推广普及的需要,中国海水淡化和水再利用学会自 1982 年成立以来,每年都举办全国电渗析技术培训班。为此,学会办公室委托编写一本教材,这样由本书执笔者分章编写,最后由张维润统编而成的《电渗析工程基础讲义》便在 1984 年问世了。本书就是在此基础上,听取多方面的意见,增补章、节,后经主编反复修改而成的。

各章的编写者都是从事电渗析技术研究 20 余年的中年技术骨干,经验丰富,各有所长。本书主编张维润(第一章,第八章)是学会专聘电渗析培训班教师、聚丙烯编织网大型电渗析器研制组组长,对电渗析技术具有较全面的基础理论知识与实践经验;姚复宝(第七章)是 60 年代全国海水淡化科技攻关上海会战点主要技术骨干,后又对频繁倒极电渗析的工艺参数进行过较系统的研究,研究成果已投入工程应用;钟学文(第五章)从事电渗析流体力学的研究多年,为电渗析器的设计提供了依据;曲敬绪(第六章,第九章第四、五节)专门从事电渗析电极电化性能的研究,尤其经他改进后的钛涂钉电极已为我国电渗析厂家广为采用;薛德明(第四章,第九章第一—三节、六—十一节)对电渗析传质的国外文献掌握得较全面,并进行过大量的试验,目前还在进行重金属离子透过离子交换膜迁移规律的研究;李仲钦(第二章)是我国最早以涂浆法制备氯纶离子交换膜的少数科技人员之一;莫剑雄(第三章)长期进行膜性能测试的研究,曾建立了几种新的测试方法。

本书的最大特色是以总结自己的经验为主。它是编著者所在单位数十名电渗析专业人员 20 余年科研成果和实践经验的结晶。本书比较系统地叙述了电渗析基础理论和应用技术,对坚持多年研究的课题内容写得比较详尽。如电渗析传质、电渗析器流体力学、电渗析电极以及离子交换膜传质特性的测定方法等重要内容,在国内外已出版的电渗析书籍中仅有很少的叙述。为增加本书的实用性,在许多章节中,尽量举出了设计实例和应用实例。

我作为本书的主审,希望本书的出版能进一步促进我国电渗析技术的提高与普及,使这一高技术为我国四化建设发挥更大的效益。目前在世界范围内高性能离子交换膜的研制与电渗析技术的应用领域都在不断地发展,希望再版时能以更丰富的内容奉献给广大读者。

石 松

目 录

前 言

第一章 总论	(1)
第一节 电渗析工程概述	(1)
一、电渗析工程概述	(1)
二、电渗析工程的特点	(2)
三、电渗析工程发展概况	(3)
第二节 电渗析基本原理	(4)
一、非选择性膜电渗析	(5)
二、离子交换膜电渗析	(5)
三、电渗析器工作原理	(6)
第三节 电渗析基本过程与伴随过程	(7)
第四节 常用淡化方法的比较	(9)
一、能量消耗	(9)
二、适用水质的浓度范围	(10)
三、适于分离的范围	(11)
第五节 电渗析工程的发展前景	(11)
一、建造大型装置	(11)
二、改进运行方式与清洗措施	(12)
三、开发天然能源装置	(12)
四、以咸水淡化为中心扩展到其他应用领域	(13)
五、发展最佳工艺组合	(14)
六、关于高温电渗析	(14)
参考文献	(16)
第二章 离子交换膜	(18)
第一节 离子交换膜的基本概念	(18)
一、离子交换膜与离子交换树脂	(18)
二、离子交换膜的定义	(19)
三、离子交换膜的名称	(19)
第二节 离子交换膜的组成和结构	(22)
一、基本组成	(22)

■

二、化学结构	(22)
三、物理结构	(24)
第三节 离子交换膜的功能与作用机理	(27)
一、离子交换膜的基本功能	(27)
二、离子交换膜选择透过的机理	(27)
三、离子交换膜选择透过性的理论解释	(28)
第四节 离子交换膜的分类	(32)
一、按膜体基材分类	(32)
二、按膜体宏观结构分类	(32)
三、按膜机能分类	(34)
四、按用途分类	(36)
第五节 离子交换膜的制备方法和工艺	(37)
一、离子交换膜的基本制造方法	(37)
二、离子交换膜的基本制造工艺	(37)
三、离子交换膜的制造方法实例	(39)
第六节 实用离子交换膜的要求	(42)
第七节 离子交换膜的存放和使用	(44)
第八节 国内离子交换膜科研和生产发展的现状	(45)
参考文献	(46)

第三章 离子交换膜的性能及测试方法 (47)

第一节 离子交换膜的主要性能	(47)
第二节 离子交换膜的常规性能及其测试方法	(47)
一、含水量(率)	(48)
二、交换容量	(49)
三、电导率	(51)
四、膜电位	(55)
五、迁移数	(59)
六、选择透过性	(61)
七、溶胀度	(62)
八、机械强度	(63)
九、厚度	(64)
第三节 改进的膜电阻和膜电位测试方法	(65)
一、改进的膜电阻测试方法	(65)
二、改进的膜电位测试方法	(67)
第四节 离子交换膜的传质特性参数对电渗析过程的影响	(70)
一、几种膜的传质特性参数数据	(70)
二、 K 、 $\bar{i}$ 对电流效率的影响	(71)
三、水的迁移对浓缩率的影响	(74)
第五节 含水量和交换容量与膜其他性能的关系	(76)
一、含水量对膜其他性能的影响	(76)

二、含水量和交换容量与膜其他性能关系图	(79)
三、实验结果	(80)
第六节 膜的传质特性参数的测定	(81)
一、电解质扩散系数的测定	(81)
二、水电渗透系数的测定	(85)
三、水的浓差扩散系数的测定	(88)
四、用小型电渗析器测定膜的传质特性参数	(89)
五、压差渗透系数和膜平均孔径的测定	(92)
第七节 膜性能综合测试装置及其应用	(95)
一、膜性能综合测试装置	(95)
二、膜脱盐性能的比较	(96)
三、膜选择透过系数的测定	(97)
四、进行电渗析分离的可行性实验	(100)
五、膜污染和极化试验中的应用	(101)
参考文献	(104)
第四章 电渗析过程理论基础	(105)
第一节 离子透过膜的迁移行为	(105)
一、离子透过膜的选择性迁移	(105)
二、影响选择透过系数的因素	(106)
三、反离子间的选择浓缩性与选择吸附性	(112)
第二节 电渗析传质过程基本方程式	(113)
一、电渗析过程基本传质方程	(113)
二、能斯特-普朗克方程	(115)
第三节 电渗析过程中的浓差极化现象	(117)
一、浓差极化现象的一般描述	(117)
二、浓差极化的特性	(120)
三、影响极限电流密度的诸因素	(124)
四、浓差极化的危害与防治	(129)
第四节 膜中毒和污染引起的异常极化现象	(133)
一、引起异常极化的原因	(133)
二、防治阴膜污染的措施	(135)
第五节 水解离起因及其危害	(136)
一、影响离子交换膜水解离的因素	(137)
二、水解离现象的后果	(142)
第六节 极限电流密度的测定	(142)
第七节 水型对电渗析操作参数的影响	(146)
一、海水型水质	(147)
二、硫酸盐型水质	(148)
三、碳酸氢盐型水质	(150)
参考文献	(152)

第五章 电渗析器	(154)
第一节 电渗析器的结构	(154)
一、电渗析器结构类型	(154)
二、电渗析器主要部件及其作用	(156)
三、电渗析器结构应具备的条件	(163)
第二节 电渗析器流体力学特性	(164)
一、流体力学基础	(164)
二、隔室内流体动力学特性	(170)
第三节 电渗析器设计	(175)
一、隔室结构最佳化	(175)
二、提高膜堆配水均匀度途径	(178)
三、电渗析器设计要则	(191)
第四节 电渗析器安装	(193)
一、电渗析器的组装形式	(193)
二、电渗析器的组装方法	(195)
三、电渗析器的放置形式	(195)
四、电渗析器直流电路类型	(197)
第五节 电渗析装置的漏电与节能途径	(198)
一、漏电成因	(199)
二、降低能耗的途径	(201)
参考文献	(202)
第六章 电渗析电极	(203)
第一节 电极的作用及电极反应	(203)
一、电极的作用	(203)
二、电极反应	(204)
三、阴极沉淀物的产生及其消除	(206)
第二节 电极电位	(207)
一、电极电位产生的原因	(207)
二、平衡电极电位	(208)
三、电极电位与 pH 值之间的关系	(210)
四、过电位	(212)
五、氢、氧、氯的过电位	(215)
六、海水作极水的电极反应	(218)
第三节 电渗析电极应具备的条件	(220)
第四节 二氧化钨电极	(221)
一、基本理论	(221)
二、二氧化钨电极的特点	(222)
三、电极的性能	(223)
四、二氧化钨电极寿命的快速测定	(225)

五、适合应用的水质范围	(227)
第五节 石墨电极	(227)
一、腐蚀机理	(227)
二、石墨电极的浸渍处理	(228)
三、加工和应用时应注意的事项	(229)
第六节 不锈钢电极	(229)
一、耐腐蚀机理	(229)
二、简单的腐蚀实验方法	(230)
第七节 其他一些电极材料	(230)
一、钛镀铂电极	(230)
二、铅电极	(231)
三、二氧化铅电极	(232)
四、银-氯化银电极	(232)
五、活性阴极	(233)
第八节 根据不同水质选择电极材料	(234)
第九节 电渗析电极的结构	(235)
一、电极在设计 and 应用中应考虑的因素	(235)
二、电极的主要形式	(237)
三、电极框的主要结构形式	(239)
四、复合电极	(240)
参考文献	(241)

第七章 电渗析工艺设计参数的确定

第一节 概述	(243)
第二节 基础计算式	(243)
一、流速与流量的计算	(243)
二、脱盐率	(244)
三、脱盐能耗	(244)
四、电流效率	(245)
五、电渗析器脱盐系统水流压力降计算式	(247)
第三节 极限状态下诸参数的确定	(247)
一、极限电流密度经验式	(248)
二、极限电流时膜对电压计算式	(250)
三、极限电流及操作电流下脱盐率计算式	(250)
四、极限电流时单位膜对电阻计算式	(252)
五、极限电流的测定及常用计算式整理	(253)
第四节 系统经济设计	(256)
一、最佳操作电流密度方程式的推导	(256)
二、脱盐流程形式的选择	(258)
第五节 各种脱盐流程工艺设计计算	(261)
一、脱盐级数的确定及流程压降计算	(261)

二、操作电流的确定	(261)
三、所需膜面积的计算	(266)
四、所需总功率的计算	(268)
第六节 设计实例	(269)
一、设计依据	(269)
二、多级一次连续式脱盐的设计计算	(270)
三、各级实际工作参数的计算	(272)
四、同例按等电压操作工艺参数的计算	(274)
五、同例按一级多段脱盐工艺参数的计算	(275)
六、应用现场实测数据与设计计算值的比较	(275)
参考文献	(277)
第八章 电渗析脱盐场地	(278)
第一节 原水的利用	(278)
一、设计水量	(278)
二、浓水排放量	(279)
三、极水	(283)
第二节 电渗析进水水质指标及预处理系统	(284)
一、电渗析进水水质指标	(284)
二、常见电渗析预处理系统	(288)
第三节 电渗析脱盐场地的布置	(293)
一、脱盐场地的总体布置	(293)
二、设备平面布置实例	(295)
第四节 海水淡化站	(303)
一、西沙电渗析海水淡化站	(303)
二、野岛海水淡化站	(309)
第五节 苦咸水脱盐场地	(312)
一、大型苦咸水脱盐场地	(312)
二、中型苦咸水脱盐场地	(316)
第六节 纯水制备	(322)
一、低含盐量原水电渗析深度脱盐	(322)
二、纯水站设计流程	(324)
第七节 EDR 装置	(327)
一、几种电渗析运行方式	(327)
二、EDR 装置工艺流程	(329)
三、EDR 装置处理多菌水的效果	(331)
参考文献	(332)
第九章 电渗析在化工分离和废水处理中的应用	(334)
第一节 在海水浓缩方面的应用	(334)
一、浓缩海水制盐	(334)

二、海水化学资源综合利用	(341)
第二节 废水处理与水再生利用	(343)
一、含重金属离子废水的处理	(344)
二、从纺织和合成纤维工业废液中回收硫酸盐	(349)
三、造纸黑液处理	(349)
四、电镀废水的处理	(350)
五、城市污水的三级处理	(352)
六、放射性废水的处理	(353)
第三节 在食品工业中的应用	(353)
一、牛奶和乳清除盐	(353)
二、应用于甘露醇生产	(356)
三、果汁脱酸	(360)
四、用于味精生产	(361)
第四节 季戊四醇和甲酸钠的分离	(361)
一、分离原理	(362)
二、季戊四醇母液分离的工艺流程	(362)
三、季戊四醇和甲酸钠产品质量	(365)
第五节 丙烯磺酸钠和氯化钠的分离	(366)
一、选择透过系数	(366)
二、选择透过系数的测定及诸因素对它的影响	(367)
三、SAS 和 NaCl 分离结果	(369)
第六节 特殊化工分离和物质纯化	(370)
一、同位素的分离	(371)
二、性质相近离子的分离	(371)
三、纯化硫氰酸钠回收液	(372)
四、液体葡萄糖纯化	(372)
第七节 离子交换膜作电解隔膜的应用	(374)
一、电解食盐制碱	(374)
二、丙烯腈电解还原二聚制备己二腈	(375)
三、在过氧化氢生产中的应用	(376)
第八节 利用水解离效应制取酸、碱	(377)
一、由强酸、强碱盐制取强酸、强碱	(377)
二、由弱酸盐制取弱酸、强碱	(378)
三、由弱碱盐制取弱碱、强酸	(379)
第九节 浓差扩散渗析	(379)
第十节 其他方面的应用	(382)
一、渗析电池	(382)
二、燃料电池	(382)
三、冶金工业中应用	(383)
第十一节 液膜电渗析	(385)
一、液膜电渗析提铍	(385)

二、制取高纯度的铈酸铵	(386)
参考文献	(386)
附表 1 部分国产离子交换膜的性能	(388)
附表 2 国产电渗析器规格和性能	(389)
附表 3 我国生活饮用水标准(GB5740-85)	(391)
附表 4 世界卫生组织饮用水水质标准(1982)	(392)
附表 5 欧洲共同体委员会暂定饮用水标准(1975)	(393)
附表 6 难溶物质在室温下的溶解度和溶度积	(396)
附表 7 水溶液中阳离子的迁移数	(397)
附表 8 工业用水水质参考标准	(398)
附表 9 工业废水最高容许排放浓度	(399)
附表 10 硬水与硬度换算	(400)
附表 11 原子量表(1981 年国际原子量)	(401)
后 记	(402)

第一章 总 论

第一节 电渗析工程概述

一、电渗析工程概述

电渗析工程是新兴的膜法分离工程之一,属当代高技术范畴。本书主要论述电渗析脱盐工程。

在直流电场的作用下,离子透过选择性离子交换膜而迁移,从而使电解质离子自溶液中部分分离出来的过程称为电渗析。欲将电渗析过程用于生产实践,首先要具有性能优良的离子交换膜,还必须设计经济、高效的电渗析器与稳定可靠的生产工艺系统。为此,需要依照动量传递、质量传递、热量传递和电化学反应的基本原理,深入研究电渗析过程的规律,强化传质过程,提出降低过程能耗的途径;在各种工艺参数实验研究的基础上,合理确定电渗析器的设计参数与系统的设计参数,发展工程放大计算式;此外,还要解决在生产运行过程中出现的各类实际问题。研究并解决诸如上述的问题,都属于电渗析工程学的内容。

电渗析工程与正在迅速发展的超滤和反渗透工程,以及尚处于研究开发阶段的液膜技术、渗透汽化和膜蒸馏等,同属于膜法分离工程。相比而言,由于电渗析工程开发研究较早,应用时间较长,所以比其他膜法分离工程成熟。目前,就它在世界范围内的发展情况来看,已成为一种完善的化工单元操作,达到了先进的工业化程度。

电渗析工程自本世纪 50 年代确立以来,在工程技术上迅速提高,在各种天然水淡化、海水浓缩制盐、废水处理以及食品、医药工业等行业中所起的作用与日俱增。它以许多出色的应用实例,证实了其在技术上的先进性以及其他分离方法所不能替代的若干优异的特点。现在正在开发和将着手开发的若干神功妙用,更是绚丽多采。因此这门新兴的工程学问世以后,随即引起了世界上众多国家的注意。我国从 1958 年开展电渗析工程的研究工作,也属世界上起步较早的国家之一。

就过程基本原理而言,电渗析工程至少有以下四方面的用途。

(1)从电解质溶液中分离出部分离子,使电解质溶液的浓度降低。如海水、苦咸水淡化制取饮用水与工业用水;工业用初级纯水的制备;放射性废水的处理等。这是目前电渗析技术最成熟、应用最广泛的领域。

(2)把溶液中部分电解质离子转移到另一溶液系统中去,并使其浓度增高。海水浓缩制盐是这方面成功应用的典型例子。又如化工产品的精制、工业残液中有用成分的回收等也属于这方面的应用。

(3)从有机溶液中去除电解质离子。目前主要用于食品和医药工业。在乳清脱盐、糖类脱盐和氨基酸精制中应用得比较成功。

(4)电解质溶液中,同电性但具有不同电荷的离子的分离和同电性同电荷离子的分离。使用只允许一价离子透过的离子交换膜浓缩海水制盐,是前者工业化应用的实例;后者因无

实用的膜,目前尚无应用实例,处于研究开发阶段。

离子交换膜素称电渗析器的“心脏”,其性能优劣对过程效率影响很大。开拓新的应用领域有赖于特殊性离子交换膜的研制。就电渗析工艺来说,目前电渗析器设计最佳化与系统设计最佳化的研究还在继续,从降低能耗出发,对电渗析过程与其他分离过程工艺组合的实验研究仍在进行。所以电渗析工程在节能、高效方面还存在不少潜力,继续深入研究仍然大有可为。

电渗析工程学是人们长期科学实验与生产实践的总结。我们研究电渗析工程,必须认真从事实践。它又是一门综合性的工程技术,涉及到化工原理、流体力学、电化学、高分子与工程学等若干学科,这就需要各方面的科技人员、广大操作管理人员的共同努力,以期使这项工程技术得以更迅速地发展。

二、电渗析工程的特点

1. 能量消耗少,经济效益显著

电渗析为无相变过程。从热力学分析可知,无相变过程比相变过程耗能要低。在电渗析过程中,所耗电能主要用于迁移溶液中的电解质离子,所以耗电与溶液浓度成正比。根据国内外部分应用实例汇总的耗电数据,列在表 1-1 中。从节能的观点出发,可以看出电渗析有一个较为适宜的应用浓度范围。综合国内外发表的资料,从 1000—10 000mg/L 的苦咸水脱至 200—500mg/L 的产水,都有资料认为是经济可行的。但是较为集中的看法是,将 2000—5000mg/L 的苦咸水脱盐至 500mg/L 的饮用水是最经济的^[1,2]。国内大量的应用是将电渗析法代替离子交换法,或将电渗析法作为离子交换法的前处理步骤,以制取锅炉用水或生产工艺用水。许多技术报告提出^[3],采用上述方法比单一离子交换法可节约生产费用 50%—90%,而且电渗析工程上马快,投资费用回收时间短,运行周期长,出水水质稳定,故经济效益明显。

表 1-1 处理不同水质的耗电参考数据

处理水质	脱盐范围(mg/L)		耗电(kW·h/m ³)		
	原水	产水	直流	动力	合计
海水	35 000	500	12.0—14.0	4.0—6.0	16.0—20.0
苦咸水	10 000—30 000	500	4.0—13.5	3.0—5.0	7.0—18.5
苦咸水	1000—10 000	500	0.3—6.0	0.4—3.0	0.7—9.0
自来水	500—1000	200—500	0.2—0.6	0.3—0.6	0.5—1.2
自来水	500	20—50	0.2—0.4	1.2—1.6	1.4—2.0

2. 装置设计与系统应用灵活,操作维修方便

电渗析器从构型上看,是片状构件的紧固形式。这样便容易设计成不同尺寸的构件或叠加组装成不同级、段形式的电渗析器。因此,在单台电渗析器上也能方便地进行产水量与脱盐率的调节。大型制水场地一般应用多台电渗析器。根据不同条件和要求,可以灵活地采用多种不同形式的系统设计。电渗析器并联可以增加产水量,串联可以提高脱盐率,循环或部分循环的运行方式可以缩短工艺流程。因此电渗析工程适应性较强。即使原水浓度有一定程度的波动,仍能达到所要求的产水质量。

电渗析装置的操作管理也比较方便。在运行过程中,控制电压、电流、浓度、流量、压力与

温度等几个重要的工艺参数,便可保证稳定运行。一个比较稳定的生产系统,通常采用恒流量、定电压的操作方式,允许其他工艺参数值有一定范围的波动。所以,容易实现装置的自动化操作。在运行过程中,通过仪表的参数指示,结合检测与水质分析,就能准确判断故障发生的部位,并能迅速调换部件,投入正常运行。

3. 不污染环境

对生产过程中的公害与二次公害,现在世界上都普遍重视。在这种情况下,日本曾宣称电渗析为无三废的化工单元操作,是有道理的。首先,电渗析使用洁净能源——电力,不污染环境。其次,在运行过程中可以不需要投加化学药品。部分装置仅在定期清洗时使用少量的酸和碱,以清洗内部沉积的无机和有机物质。美国发明的频繁调换电极极性的生产装置(EDR),可以不用酸、碱,保证稳定运行。因此,与离子交换法不同,不存在大量废酸、碱液的排放问题;与反渗透法相比,没有高压泵的强烈噪声。电渗析的电极产物,可以回收,也可以通过极水单独循环或稍加处理得以解决。从我国目前应用水平来看,可以说电渗析工程环境污染很小。但是,从电渗析过程的特点来看,是可以做到没有环境污染的。不仅如此,它还能在环境保护中发挥重大作用。

4. 装置使用寿命长

电渗析器除紧固件用金属制作外,离子交换膜用高分子材料制成。隔板一般用聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和橡胶制成,其他部件与输液系统也多用工程塑料制成。这些材料绝缘性与抗腐性都很好,不存在如蒸馏法那样的装置严重腐蚀问题。一般认为,离子交换膜比反渗透膜抗污染性能强,机械强度大,一般保用期3—5年。电极是容易损坏的部件,采用良好的耐腐蚀材料可以使用多年。国产聚乙烯异形离子交换膜与二氧化钨电极,已有连用七八年以上的实例。隔板可连用15年左右,且损坏多为机械原因。所以电渗析装置为一次性投资设备,一般保持每年5%—10%的离子交换膜更换率就可以维持正常生产。

5. 原水的回收率高

苦咸水淡化制取饮用水,一般要求达到65%—80%的原水回收率,国外甚至出现了原水回收率达到90%—94%的工程设计^[4]。因此,在干旱缺水地区应用电渗析工程是完全可行的。就是海水与高硬度苦咸水淡化,原水回收率也可以达到60%以上。我国电渗析装置多用于低浓度的苦咸水淡化与自来水脱盐,较大幅度地提高原水回收率是不难做到的。提高原水回收率,可以节约水源、减少动力耗能与预处理设施的投资。

三、电渗析工程发展概况

电渗析是从对“膜”现象的研究发展而来的。初期的研究可以追溯到两个世纪以前。大多数历史性的报道,都是从1784年法国学者A. Nollet首次采用膀胱膜分离水和乙醇的实验开始的。这项实验发现和证实了水能透过动物膜的渗透现象。1863年Dubrunfaut制成了第一个膜渗析器,成功地进行糖与盐类的分离,从此就开创了膜分离的历史纪元。1903年Morse和Pierce把两根电极分别置于透析袋内部与外部的溶液中,发现带电的杂质能更迅速地从凝胶中除去。1924年Pauli采用化工设计的原理,改进Morse的试验装置,力图减轻极

化,增加传质速率。虽然他们都是采用非选择性透过膜,但这些开拓性的工作,为以后实用电渗析的开发产生了启迪性的作用。

科学技术的发展从来都是相互影响、相互促进的。电子显微镜与原子示踪等现代技术的出现,使膜的研究进入了一个新的阶段。从本世纪 40 年代起,人们进入了对膜理化性能与传递机理的深入研究,试图解释膜现象的各种理论相继而出。人们已经了解到,动物组织的膜具有使离子选择透过的现象,更重要的是,从对生物膜的研究转向人工合成高分子膜,开始向工程开发迈进。1940 年 Meyer 和 Strauss 提出了具有实用意义的多隔室电渗析装置的概念。特别是 1950 年 Juda^[5] 试制成功了具有高选择透过性的阳、阴离子交换膜以后,便奠定了电渗析工程的实用基础。

从 50 年代初期以来,开始了对电渗析工艺与离子交换膜开发研究并重的时代,并确定了这门崭新的电渗析工程学。

世界上第一台电渗析装置于 1952 年由美国 Ionics 公司制成,用于苦咸水淡化,接着便投入商品化生产。随后美、英均制造并应用电渗析装置淡化苦咸水,制取饮用水与工业用水,并陆续输送到其他国家。在 1954—1960 年间,便输送到北非、南非和中东等一些干旱缺水地区。日本在 50 年代末就注重这一技术的开发、研究方向主要在于海水浓缩制盐。由于性能优良的单价离子选择性透过膜的研究成功与工艺技术的精湛,使日本在电渗析海水浓缩制盐技术方面至今保持领先地位。1970 年后,日本亦将电渗析工程用于苦咸水淡化。1974 年在野岛建造了日产饮用水 120t 的海水淡化装置^[6],为当时世界上最大的海水淡化装置。现在世界上研究电渗析的国家有美国、日本、前苏联、英国、法国、意大利、德国、加拿大、以色列、荷兰、中国和印度等。在技术上,美国和日本领先。日本产的膜几乎占国际市场的 80%^[7]。70 年代以后,前苏联发展也很快。

随着电渗析技术的发展,单台电渗析器的产水量与脱盐率有大幅度的增加,淡化工厂的规模越来越大。目前国外有千台以上的大型装置在运转。

我国开展电渗析技术研究以来,已取得了很大的成绩。在 60 年代初,小型电渗析装置便投入海上试验。1965 年,在成昆铁路上安装了第一台苦咸水淡化装置。1967 年异相离子交换膜投入生产,为电渗析技术的推广应用创造了条件。70 年代以来,电渗析技术发展较快。理论研究逐渐深入,装置容量迅速增加,应用范围逐渐扩大。近几年来,在离子交换膜、隔板、电极等主要装置部件与本体结构的研究方面都有所创新,装置在向定型化、标准化发展,在系统工程设计和装置的运行管理方面也积累了比较丰富的经验。离子交换膜的产量稳定在 350 000m² 左右,约占世界离子交换膜产量的 $\frac{1}{3}$ ^[8]。现在日产数千吨级的苦咸水淡化装置与 200t 的海水淡化装置已投入运转。同时,电渗析技术在废水处理、食品工业与化工产品的精制中也发挥着越来越大的作用。在技术日趋成熟的基础上,电渗析技术国家标准业已制定,这将有助于促进我国电渗析技术的提高与推广。

第二节 电渗析基本原理

离子交换膜电渗析迁移过程的基本原理,是建立在自由溶液中离子迁移的理论基础上的。本节对电渗析基本原理的简单描述,将着重从膜现象说起。

一、非选择性膜电渗析

所谓渗析是指溶质透过半透膜的现象。自然渗析的动力是半透膜两侧溶质的浓度差。在直流电场的作用下,离子透过半透膜的现象才称为电渗析。

电渗析过程的早期研究是用非选择透过膜进行的。图 1-1 示出了在非选择性膜三室电渗析器中 NaCl 溶液的电渗析过程。如图所示,由膜 1、膜 2 与两块电极便构成了三室电渗析

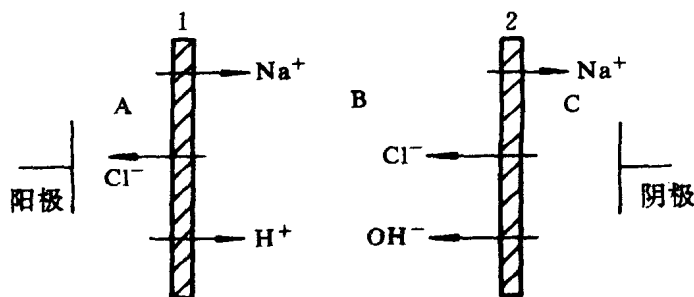
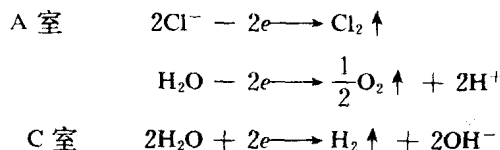


图 1-1 非选择性膜三室电渗析器

器。如果 A,B,C 三室开始都充满了浓度相同的 NaCl 溶液,膜 1 和膜 2 为非选择性透过膜。

有离子都能透过,同时能保持浓度梯度。若阳、阴极与直流电源接通,则产生一直流电场,离子便作定向迁移。B 室内的 Na^+ 进入 C 室,而 Cl^- 进入 A 室,同时在通电开始时,A 室的 Na^+ 与 C 室的 Cl^- 也以相等的数量进入 B 室。由于电极反应,向 B 室迁移的离子逐渐减少,结果使 B 室的 NaCl 浓度逐渐下降,同时在 A 室得到 HCl 并放出 Cl_2 和 O_2 ,在 C 室得到 NaOH 并放出 H_2 。我们称 A 室为阳极室、C 室为阴极室。在 A 室与 C 室中的电极/溶液界面上分别发生了下列氧化与还原反应:



由于上述氧化、还原反应所产生的 H^+ 与 OH^- 相应地在 A 室与 C 室聚集,其向 B 室迁移的速率逐渐增大,并在 B 室结合成水。由于 H^+ 的运动速度大于 OH^- 的运动速度,所以在 B 室会聚集过量的 H^+ ,这样,B 室虽然 NaCl 浓度降低了,但溶液却呈酸性。

从上述对三室电渗析器的简单分析可以看出,非选择性膜在其中仅起了位垒的作用,防止了电渗析产物的混合,对离子没有任何选择作用。这一过程也可以看作一般电解。虽然在 B 室发生了电渗析过程,但由于各种离子同时透过膜,所以电流效率极低。

二、离子交换膜电渗析

用阴离子交换膜 AM 与阳离子交换膜 CM 代替图 1-1 中的膜 1 和膜 2,便构成了离子交换膜三室电渗析器,如图 1-2 所示。该图示出了,在理想离子交换膜三室电渗析器中 NaCl 溶液的电渗析过程。

图 1-2 中,AM 和 CM 可以看作是理想的选择性离子交换膜。AM 只能让 Cl^- 通过,而不允许 Na^+ 通过;CM 只允许 Na^+ 通过,而不允许 Cl^- 通过。电极与直流电源接通,系统中便有电流流动。若电流效率能确定,则每种离子迁移都可根据法拉第定律进行精确的化学计算。