

# 海水淡化技术译文集

电渗析和反渗透部分

科学技术文献出版社

# 前 言

随着现代工业的迅速发展和城市人口的增加，许多国家和地区均感到水源不足。海水淡化和苦咸水淡化是开辟水源的一个重要途径。同时，淡化技术应用于工业用水的纯化制备、工业废水的净化处理以及有关工业生产的分离、提纯、浓缩等方面，也有广阔的前途。

为了更快地发展我国的淡化技术，以适应社会主义建设的迫切需要，遵照毛主席关于“洋为中用”的教导，我们在国家海洋局、海洋局情报所、天津合成材料工业研究所、天津化工研究院、北京工业大学、北京师范大学、清华大学等单位的大力协助下，选编了这本译文集。

本译文集选自“第四届国际海水淡化会议论文集”第三、四卷，共22篇，其中渗透膜3篇，电渗析7篇，反渗透12篇。内容包括：电渗析和反渗透新膜的研制，膜性能的改进，新的成膜工艺以及处理海水、苦咸水、河水等的运行经验。可供从事海水、苦咸水淡化、工业用水纯化制备和工业废水净化处理等方面的有关干部、工人、科技人员和高等院校师生参考。在参阅本书时，要遵照毛主席关于“批判地吸收外国文化”的教导，批判地吸取对我国社会主义建设有益的东西。

由于我们水平有限，错误和不当之处，请批评指正。

中国科学技术情报研究所

国家海洋局第二海洋研究所

北京市环境保护科学研究所

1975年11月

# 目 录

|                                                    |       |
|----------------------------------------------------|-------|
| 1. 水在多孔玻璃脱盐膜中的作用.....                              | ( 1 ) |
| 2. 电渗析用新膜的研制.....                                  | (11)  |
| 3. 新型抗有机污染的阴离子交换膜.....                             | (20)  |
| 4. 在电渗析脱盐过程中调节浓缩液的 pH 值 .....                      | (26)  |
| 5. 位于布林迪西日产5000米 <sup>3</sup> 由离子交换电渗析组合的淡化厂 ..... | (31)  |
| 6. 黑海水的电渗析法脱盐.....                                 | (42)  |
| 7. 高温电渗析.....                                      | (45)  |
| 8. 高能力电渗析脱盐装置.....                                 | (51)  |
| 9. 电渗析膜的中毒.....                                    | (58)  |
| 10. 电渗析隔板网湍流效果的实验研究.....                           | (63)  |
| 11. 反渗透膜用新型聚合材料.....                               | (67)  |
| 12. 使用玻璃空心纤维膜淡化海水.....                             | (75)  |
| 13. 用水力铸模法铸造的反渗透管式膜的特性.....                        | (81)  |
| 14. 从用统计方法设计的各种试验中优选醋酸纤维膜的浇铸可变量.....               | (89)  |
| 15. 一种新式反渗透模件的发展和现场试验的评价.....                      | (97)  |
| 16. 初生态期间干膜过程研究的新技术.....                           | (104) |
| 17. 应用反渗透法处理莱茵河水.....                              | (112) |
| 18. 某些醋酸纤维素反渗透膜的制备及其特点.....                        | (118) |
| 19. 反渗透单级海水脱盐的极薄复合膜.....                           | (123) |
| 20. 用于反渗透法脱盐改进了稳定性的薄膜.....                         | (131) |
| 21. 动态膜应用于咸水脱盐.....                                | (136) |
| 22. 用反渗透进行海水脱盐的最新经验.....                           | (144) |

# 水在多孔玻璃脱盐膜中的作用

Georges Belfort & Jan Scherflg

## 提 要

本文旨在阐述水在多孔玻璃脱盐膜中的作用,并解释孔内的水是否与孔外的水类似这一问题。这项研究由两项补充研究所构成:第一项研究为水在多孔玻璃脱盐膜中的宏观性质,并包括玻璃膜传递系数的测定;第二项研究为水在多孔玻璃脱盐膜中的微观性质,并涉及用脉冲核磁共振测定多孔内壁界面上水的质子松弛现象。各部分的研究结果证明,吸附到多孔玻璃多孔中的水的流动性受到了限制。

## I. 序 言

由于水通过脱盐膜有除盐作用,了解水对选择膜的体系这方面的作用为研制较好的膜具有重要意义。某些问题直接关系到这种作用,例如孔内的水与孔外的水状态是否一致?如不一致,是否多孔内的水颇近似于冰?是什么作用使水流过多孔而排除了盐的分子?表面化学家已普遍认为不同的表面可影响吸附体系如吸附进玻璃中的水的流动性。但这些(定向的)作用能延续到距多孔玻璃表面层多远的地方?由于反渗透体系涉及到强制水通过膜所需能量的经济性,一种将多孔内的水的平均粘度与多孔外的水的平均粘度相比较的估算方法是有实用上的重要意义的。对水粘滞性较大的多孔,在用于脱盐方面成本将是比较高的。

本文企图通过阐述水在多孔玻璃脱盐膜内的作用,而解答与多孔玻璃—水体系有关的一些问题<sup>(1,2)</sup>。此外,关于多孔玻璃的平均孔径对吸附在孔内的水的流动性的作用进行了测定。同时,为了有助于了解膜内的水和盐二者之间的运动情况,将能观察到的传递系数进行了测定,并与醋酸纤维素膜的传递系数进行了比较。

在第Ⅱ部分描述了多孔玻璃和它的表面之后,宏观的研究和与其有关的传递系数的测定与分析发表在第Ⅲ部分,用脉冲核磁共振测定多孔范围内界面上水的质子松弛现象的微观研究发表在第Ⅳ部分,最后,根据传递系数与脉冲核磁共振二者研究结果的计算发表在第Ⅴ部分。

## Ⅱ. 多孔玻璃体系的说明

多孔玻璃是由一种含硅96%的Vycor玻璃制成的半成品而制得的<sup>(3)</sup>,如同由原料二氧化硅相滤法加工成的多孔模型的结果<sup>(4)</sup>。其它的孔径分布不同和组份略有不同的多孔玻璃,可用添加少量百分比(2—10%)的氧化铝、氧化锂、氧化钛和氧化锆来制备。一种上述含3%氧化锌(叫做AG-39)的玻璃,在毛细管结构的反渗透池中已运转了3000小时以上。<sup>(1,5)</sup>还有,两种其它的多孔玻璃来自粒状微孔玻璃CPG-10系(色谱柱担体)选用于这项研究之中<sup>(5)</sup>,这两种多孔玻璃是CPG-10-125与CPG-10-240。

## 2.1 电子显微镜的研究

AG-21 多孔玻璃的电子显微镜的实验表明这种多孔玻璃是由半径350埃的微小硅球聚集所组成的, 半径的测定是与采用何种方式有关的<sup>(6·7)</sup>, 比起在圆筒形毛细管中封进三种紧密塞进的玻璃球, 用氮吸附等温线法所估算的 27 埃的半径, 有异乎寻常好的一致结果。显然, 大量的不规则的内腔与脱盐性能是有重要关系的<sup>(2)</sup>。Littman 等制成的 AG-系多孔玻璃与粒状Vycor C-13多孔玻璃在形状上是相似的(参见后面)。

## 2.2 表面积与孔径分布

多孔玻璃的表面积用BET氮吸附与解吸等温线法测定<sup>(8)</sup>, 继而用 Barrett 等的方法计算孔径分布<sup>(9)</sup>。关于两种CPG-10系玻璃的吸附分布曲线表明都出现在多层吸附 (Brunauer V型等温线) 的下面<sup>(11)</sup>, 而AG-39 玻璃的吸附等温线紧挨 Langmuir I型等温线, 这意味着多层吸附仅仅发生在达到饱和蒸汽压的条件下。

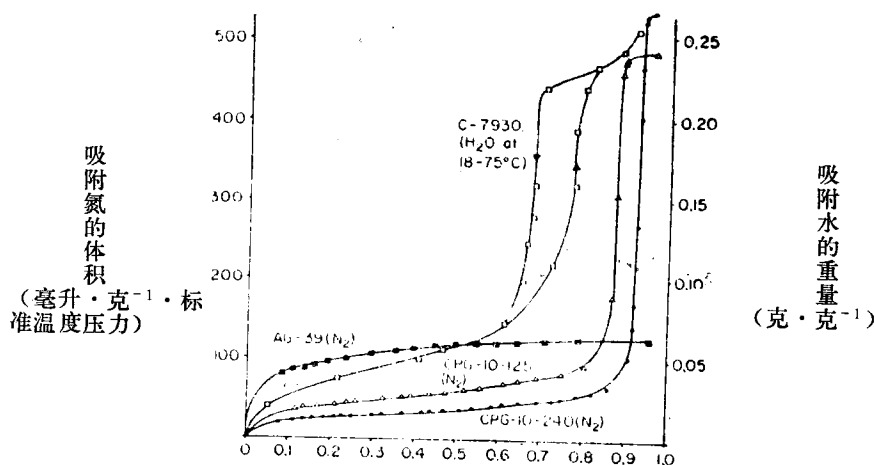


图1 几种多孔玻璃对氮和水的吸附等温线

关于C-7930 (或C-13) 多孔玻璃的迟后峰被解释为由于通过非均匀多孔, 如同具有球形扩大部分的圆筒形毛细管而引起的<sup>(10·12)</sup>。除去BET面积外, 水的吸附实验的结果列在表1 (最后两行) 中, 其意义将在后面讨论。

表1 吸附作用实验结果

| 样品名称                | 平均孔径<br>埃 | BET面积 <sup>1</sup><br>$S_{BET}$<br>米 <sup>2</sup> /克 | 圆筒形毛细管 <sup>2</sup><br>模型面积<br>$S_P$<br>米 <sup>2</sup> /克 | 孔率 <sup>3</sup><br>$\epsilon$ | 单位玻璃重量 $W_g$<br>吸附水的重量 $W_w$ |                    |
|---------------------|-----------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------|
|                     |           |                                                      |                                                           |                               | 100%<br>相对湿度<br>克/克          | 50%<br>相对湿度<br>克/克 |
| AG-39               | 24        | 330                                                  | 299                                                       | 0.201                         | 0.1792                       | 0.1663             |
| C-7930 <sup>4</sup> | 40        | 200                                                  | 223                                                       | 0.238                         | 0.2226                       | —                  |
| CPG-10-125          | 196       | 151                                                  | 128                                                       | 0.467                         | 0.6265                       | 0.0458             |
| CPG-10-240          | 252       | 96                                                   | 127                                                       | 0.528                         | 0.7985                       | 0.0299             |

1. 除去C-7930外, 皆用Richmond, CA-94802测出。

2. 作为圆筒形毛细管模型, 100%相对湿度下,  $S_p = 2V_p/R = 2/R (w_w/P_w) (1/W_g) 10^4 \text{米}^2/\text{克}$ 。

3.  $\epsilon$  = 空间分数体积 =  $1/(1 + W_g P_w / W_w P_g)$   
这里  $P_g = 1.4 \text{克/毫升}$ 。

4. 粒状Vycor玻璃

### 2.3 多孔玻璃的阳离子交换量

关于AG-39, CPG-10-125和CPG-10-240的阳离子交换量被测定依次为1.68, 0.062和0.030毫克当量/厘米<sup>3</sup>空间<sup>(13)</sup>。这意味着盐的除去是由于AG-39玻璃对离子的排斥起了一种重要作用。<sup>(2,14,15)</sup>然而,这不是解释选择性现象的最好机理,因为根据已有报导<sup>(16)</sup>,微小的分子如尿素和甲醇也能除去(即使微不足道),并且也证实盐能侵入膜内。

## III. 传 递 性 能

此处我们发表了关于平均孔径不同的两种多孔玻璃(C-13和AG-39)各自的传递系数的测定方法,以供与已知传递系数的标准醋酸纤维素膜进行比较。由积分传递方程式<sup>(17)</sup>:

$$J_v = -L_p[(\Delta P - \Delta\pi) + (1-\delta)\Delta\pi_s] \quad (1)$$

$$J_s = -D\Delta C_s + (1-\delta)J_v C_s \quad (2)$$

用来测定系数 $L_p$ ,  $\delta$ 和 $D$ 时,  $J_v$ 和 $J_s$ 为通过膜的盐的相应体积和流量(厘米秒<sup>-1</sup>)、 $\Delta P$ ,  $\Delta\pi$ 和 $\Delta\pi_s$ 分别为(全在大气压下)的外加压力,所有各种盐的渗透压和仅2一种盐的渗透压,  $C_s$ 是盐在溶液中的浓度(克分子·毫升<sup>-1</sup>)。水的渗透率 $L_p \equiv P_1/\Delta X$ , 溶液的渗透率 $\omega \equiv P/(2RT\Delta X) \equiv D/2RT$ ,  $\delta$ 是反射系数,而 $\Delta X$ 是平均膜厚,  $P_1$ 和 $P$ 是局部等效系数。

此实验的结果将在下面详细说明的过程中被提到,而测定方法可在参考文献13中找到。

因为膜的溶解作用,微孔的结构和此后的 $P_1$ ,实验的顺序是从由高到低的压力(C-13A)和由低到高的压力(C-13B)来完成的。表示在图2下面的 $P_1$ 有微小的变化,可能是由于膜的轻微溶解作用所造成的。

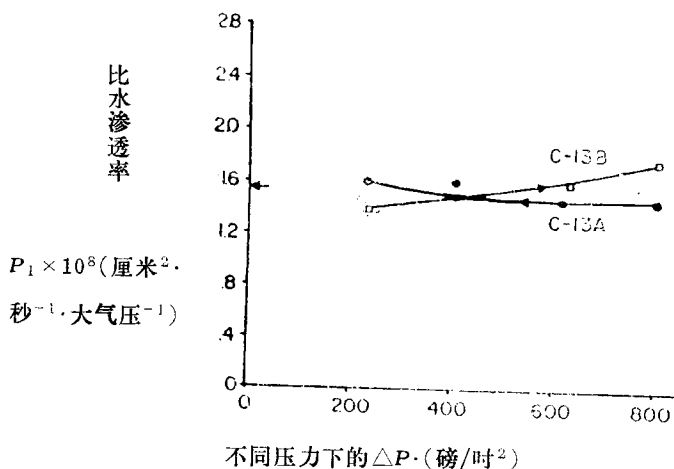


图2. 关于两种粒状Vycor (C-7930) 多孔玻璃采用不同压力时的比水渗透率的变化

于是得到C-13系玻璃的平均 $P_1 = 1.53 \times 10^{-8}$ 厘米<sup>2</sup>秒<sup>-1</sup>大气压<sup>-1</sup>。

关于AG-39系,在图3下面随不同压力 $\Delta P$ 而变化的 $P_1$ 的行为当 $\Delta P$ 递降时是反常的, $P_1$ 是降低而无视由于膜的轻微溶解作用被预料会增高。当实验颠倒顺序时(AG-39C)可观察到迟后现象。

关于图3中AG-39系玻璃的行为的一种可能性的解释,是假定水是以凝固层或结构层(或二者兼有)衬在毛细管内壁中而存在的\*。这样,由于下面的可能性的机理, $P_1$ 能随 $\Delta P$ 的增高而递增:

1a) 由于多孔模型提高了压强,实际上毛细孔是扩大了。

1b) 由于膜的溶解作用随着时间而进行,实际毛细孔是扩大了。

2) 由于堵在毛细孔内的水迫使其通过毛细孔,而扩大了毛细孔直径,实际上有效毛细孔扩大了。

当 $\Delta P$ 递减时,有效孔径(或 $P_1$ )降低(AG-39A和AG-39B),解释了机理2的反常现象。当 $\Delta P$ 增高时,然而(AG-39C)  $P_1$ 的增高较快于以前的情况,并同时解释了机理1和机理2。

比较两种(AG-系和C-13系)玻璃的局部平均水渗透率 $P_1$ ,我们相应得到为 $4.9 \pm 3.0 \times 10^{10}$ 厘米<sup>2</sup>秒<sup>-1</sup>大气压<sup>-1</sup>和 $1.6 \pm 0.3 \times 10^{-8}$ 厘米<sup>2</sup>秒<sup>-1</sup>大气压<sup>-1</sup>(见表2和表3)。关于AG-系的 $P_1$ 要比C-13系的 $P_1$ 低1至2个数量级之间。根据平均孔径理论(见表1),关于毛细管的有效横截面C-13系约比AG-39系大4至5倍,至少这一不同部分必须另找解释。

水在AG-39多孔玻璃中的平均粘度要比大孔径的多孔玻璃(CPG-10系列)大1个数量级。这在以后的部分核磁共振实验中同样可以见到。

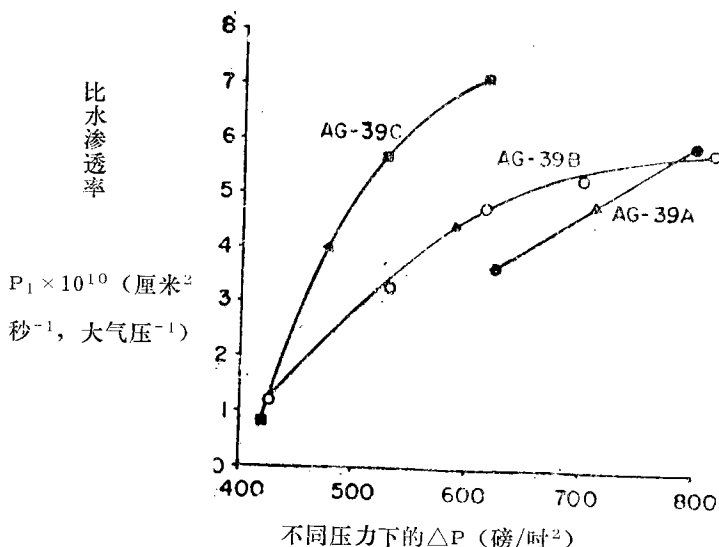


图3 关于三种特制多孔玻璃AG-39系采用不同压力时的比水渗透率曲线

将上述两种系列的多孔玻璃与经70、80°C和90°C处理过的醋酸纤维素膜的比溶液渗透率进行比较,我们看到AG-39和C-13系的数据范围相当于好的“绷紧的”醋酸纤维素膜<sup>(18)</sup>。关于两种系列的 $P$ 值似乎是在同一数量级。

当试图测定反射系数 $\delta$ 时,得出零时的体积流量( $J_v = 0$ )经尝试是有困难的, Matz等曾归因于膜的缺陷\*。

因此,根据 $P_1$ 和 $P$ 的值与醋酸纤维膜的这些数据比较,看来似乎此处所讨论的多孔玻璃的脱盐性应该是好的,但这是实验性的,实际并非如此。同时当采用不同多孔玻璃时,水流过多孔膜的情况可能是不一样的。

表Ⅱ 反射作用和溶液 (NaCl) 的传递系数的数据

| 样品名称 <sup>1</sup> | 扩散系数<br>D<br>厘米·秒 <sup>-1</sup> | 溶液渗透率<br>$\omega$<br>克分子·达因 <sup>-1</sup> 秒 <sup>-1</sup> | 比溶液渗透率<br>P<br>厘米 <sup>2</sup> ·秒 <sup>-1</sup> | 反射系数<br>$\delta$ |
|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------|
| AG-39B            | $3.03 \times 10^{-7}$           | $0.599 \times 10^{-17}$                                   | $7.15 \times 10^{-9}$                           | —                |
| AG-39D            | $11.18 \times 10^{-7}$          | $2.403 \times 10^{-17}$                                   | $22.66 \times 10^{-9}$                          | —                |
| AG-39E            | $21.69 \times 10^{-7}$          | $4.660 \times 10^{-17}$                                   | $36.51 \times 10^{-9}$                          | —                |
| AG-39F            | $24.76 \times 10^{-7}$          | $5.324 \times 10^{-17}$                                   | $41.12 \times 10^{-9}$                          | —                |
| C-13B             | $14.21 \times 10^{-7}$          | $3.06 \times 10^{-17}$                                    | $38.88 \times 10^{-9}$                          | —                |
| C-13C             | $3.53 \times 10^{-7}$           | $0.762 \times 10^{-17}$                                   | $9.70 \times 10^{-9}$                           | —                |
| C-13D             |                                 |                                                           |                                                 | 0.250            |
| CA (70℃)          | $1.95 \times 10^{-5}$           | $3.96 \times 10^{-16}$                                    | $2.0 \times 10^{-7}$                            |                  |
| CA (80℃)          | $2.64 \times 10^{-6}$           | $5.32 \times 10^{-17}$                                    | $2.6 \times 10^{-8}$                            | $> 0.94$         |
| CA (90℃)          | $0.978 \times 10^{-7}$          | $1.97 \times 10^{-18}$                                    | $1.0 \times 10^{-9}$                            |                  |

(a) AG--39系玻璃的数据由参考文献(1)所得到。

(b) C—13系为粒状玻璃

(c) CA为醋酸纤维素膜、高于或低于此温度处理的数据可从参考文献18中找到。

#### IV、脉冲核磁共振的研究

吸附在孔径大小不同的三种玻璃 (AG-39, CPG-10-125, 和CPG-10-240) 上的水的核磁共振弛豫时间是在温度函数范围在-91至92℃之间和相对湿度(RH) 分别在 50 % 和 100 % 下测出的。图 4 是随温度倒数而变化的两种弛豫时间  $T_1$  和  $T_2$  的曲线。实验的详细情况, 包括样品制备, 核磁共振仪以及操作方法在其它地方叙述<sup>(18)</sup>。

虽然详细叙述了理论模型的应用和它的分类, 然而当我们讨论和说明图 4 中的结果, 如联系到水的流动性时, 这种理论将不能在这里适用。

##### 4.1 磁力松弛的测定

下面的由图 4 观察的结果直接指出:

(a) 在 100 % 相对湿度下, 仅仅 AG-39 系多孔玻璃同时存在  $T_1$  和  $T_2$  典型的吸附体系分布曲线<sup>(19,20)</sup>。在此分布曲线上, 象征了一个浅的  $T_1$  最低值, 同时包含一个突变效应, 即当随温度变化而增高时出现的最高值。关于多孔玻璃 CPG-10-125 和 CPG-10-240, 这个  $T_1$  最低值正如被 Bloembergen, Purcell 和 Pound (BPP) <sup>(21)</sup> 的理论所断言的那样, 是深深地意味着液态行为具有一种单独的双射时间。然而, 两者的  $T_2$  在 -6 至 -16℃ 这一区间, 险些地要低落 2 个数量级, 这表明发生了冻结现象。

(b) 在 50 % 相对湿度下, 关于 AG-39 多孔玻璃的  $T_1$  和  $T_2$  二者的分布曲线, 实际上可与 100 % 相对湿度的曲线相重叠, 这就说明在这两种相对湿度下, 被吸附的水的流动性是不同还是相同, 用这种实验方法是无法鉴别的。多孔玻璃 CPG-10-125 和 CPG-10-240 的  $T_1$  曲线在低温时 ( $< 250^\circ\text{K}$ ) 变得较为平直, 这种作用可能是在低温下除了偶极子与偶极子发生偶联作用外, 还存在另外的松弛机理的结果。顺磁性的杂质, 例如低浓度的铁离子存在于多孔玻璃的表面可能是有影响的。关于图 4c 和 4f 中的  $T_2$  曲线的最高值与图 4d 中 AG-39 在 50 % 相对湿度下的  $T_2$  曲线的最高值出现在相同的温度下 (-17℃), 并具有同样的数据 (大约千分之



二秒)。显而易见,除去可能的顺磁效应以外,被吸附在三种多孔玻璃上的水的流动性,在50%相对湿度下是相似的。

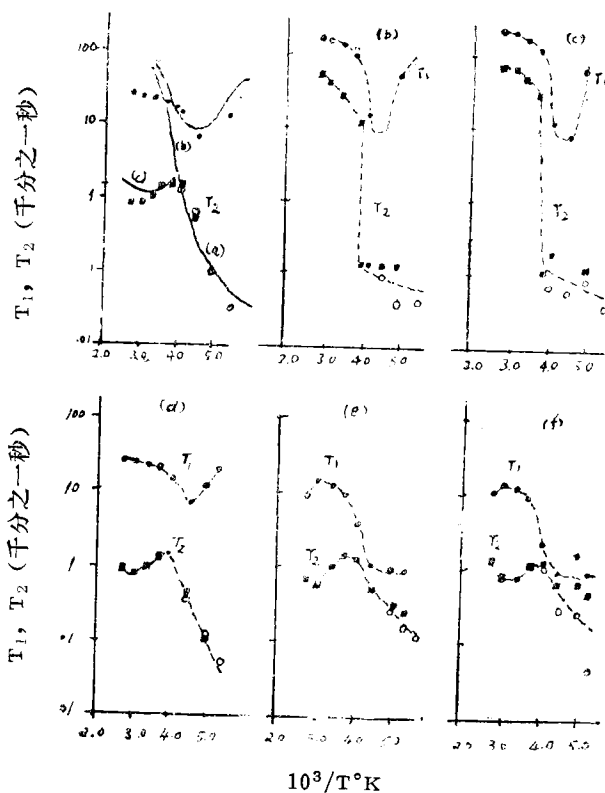


图4 吸附在多孔玻璃上的水的核磁共振弛豫时间

- 只代表 $T_2$ 由 $90-180^\circ$ 脉冲顺序
- 只代表 $T_1$ 由 $180-90^\circ$ 脉冲顺序
- 由自由感应衰减光谱得出的 $T_2$
- .....实验的
- 理论的
- (a) AG-39多孔玻璃—水100%相对湿度
- (b) CPG-10-125多孔玻璃—水100%相对湿度
- (c) CPG-10-240多孔玻璃—水100%相对湿度
- (d) AG-39多孔玻璃—水50%相对湿度
- (e) CPG-10-125多孔玻璃—水50%相对湿度
- (f) CPG-10-240多孔玻璃—水50%相对湿度

根据BPP理论预测 $\theta_m$ (绝对温度下 $T_1$ 的最低值)为1.6时的 $T_1/T_2$ 的方法,由图4,得到AG-39多孔玻璃在相对湿度为100%和50%的条件下, $T_1/T_2$ 的比率相应为15.88和14.58。这些在 $\theta_m$ 下 $T_1/T_2$ 的大的比值与较深的 $T_1$ 最低值在一起,可归因于被假定的双射(或分子振动)时间的宽广分布的结果。这是根据Oda jima's<sup>(23)</sup>和Resing<sup>(22)</sup>的形态(多态体系)连续分布理论的发展,即各态是各向同性的,并表示了核子双射时间 $\tau^*$ 的特征。

#### 4.2. 水在多孔玻璃中的冻结

上述CPG-系多孔玻璃的 $T_2$ 在-6和-16 $^\circ\text{C}$ 之间急剧降低大约2个数量级(图4b和4c),被认为最主要原因是由于发生了冻结现象。已知当多孔外的水发生冻结时, $T_2$ 的降低要超过

5个数量级。在上述两种大孔径玻璃中(参见图4b和4c),存在四方面的事实有助于冻结理论的存在:

(1) 由于 $T_1$ 和急剧降落前的 $T_2$ 二者都远低于多孔外水的数据,这样均匀的孔内的水导孔外的水具有不同的运动特征就成了合理的假定。此外,关于很小孔径的多孔玻璃AG-39由于实际存在的急剧降落的 $T_2$ 与随温度倒数而变化的平坦下降的 $T_2$ 是不一致的,这似乎像是多孔外的水与有序排列的水的一种混合物。

(2) 关于多孔Vycor玻璃C-7939采用差别扫描量热法测出了降低的冰点为 $-12^{\circ}\text{C}$ <sup>(24)</sup>。根据这一结果,CPG-系玻璃与C-7939系玻璃是极为相似的,这就支持了冻结理论的存在<sup>(5)</sup>。

(3) 在颠倒CPG-10-240多孔玻璃的实验温度时,在 $T_2$ 中可观察到一种明显的滞后效应,证明冻结作用是核子受到限制,而不是热力学平衡的特征。

(4) 关于CPG-10-240和CPG-10-125,其相对湿度由100%降为50%以后,相应的吸附的水大约保持在3%和7%之间(表I最末两行)。在50%相对湿度下, $T_2$ 曲线(图4c和4f)没有急剧的降落而实际是典型的吸附体系如AG-39多孔玻璃的特征,这就是我们为什么主张要将相对湿度由100%降为50%,使多孔外的水的大部分被除去的原因。

总的意义在于,我们采取使样品的相对湿度由100%降至50%从而除去多孔外的绝大部分的水,我们就能计算出保留着凝固的或是有序的水的一束毛细孔的横截面层的平均厚度 $\tau$ (以埃为单位)。由下面的公式:

$$\tau = \frac{V_{50} \times 10^4}{S_{BET}} \quad (3)$$

此处 $V_{50}$ =相对湿度50%下所吸附水的体积厘米<sup>3</sup>/克玻璃

$S_{BET}$ =由BET方法计算的多孔的表面积 平米/克玻璃

由表I得到 $V_{50}$ 和 $S_{BET}$ ,我们就可得出关于CPG-10-125和CPG-10-240多孔玻璃的 $\tau$ 相应为3.05埃和3.2埃,大约为一层水的厚度。由于上述两种玻璃产生了如图1中所表示的多层吸附的吸附分布图这一事实,这种定性的粗略的探讨方法似乎是合理的。

至于多孔玻璃AG-39,由于明显的相传递效应\*,以及在图4a中没有观察到 $T_2$ 曲线上有急剧降落这个事实,关于冻结作用的理论在这里就缺少依据且不明显。

#### 4.3被吸附水的流动性

在AG-39多孔玻璃中的水是冰状的还是与多孔外的水完全相似?一种简便的测定流动性的方法即流动性是双射或振动时间平均值的倒数,而根据BPP的理论这一平均值等于 $(3\tau^*)^{-1}$ 。关于几种吸附体系和纯水(理论上的)以及冰的随温度倒数而变化的以 $(3\tau^*)^{-1}$ 为单位的流动性曲线表示在图5中<sup>(25)</sup>。

应用下面的热活化定律:

在这里

$$\tau^* = \tau_0 \exp\left[\frac{H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (4)$$

$$\tau_0 = 1.63 \times 10^{-13} \text{秒}$$

$$H = \text{活化能} = 1645 \text{卡} \cdot \text{克分子}^{-1}$$

$$T = \text{绝对温度}^{\circ}\text{K}$$

$$T_0 = \text{水的玻璃化温度} = 140^{\circ}\text{K} \quad (\text{见参考文献26})$$

关于参数 $\tau_0$ 和 $H$ 是以最附合理论模型的数据为基础的<sup>(13)</sup>。

从图5中可见吸附在AG-39多孔玻璃上的水的流动特征是与滤菌多孔板相似的。

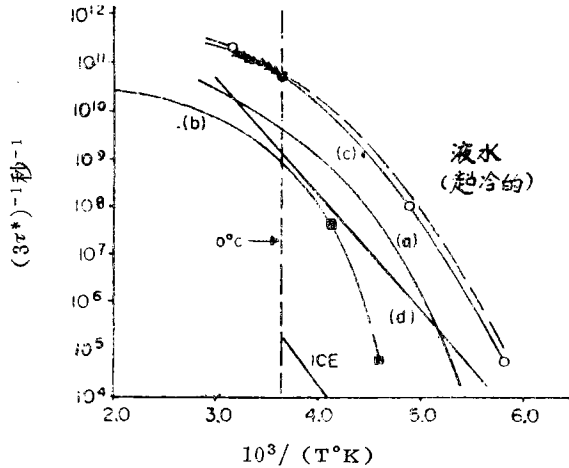


图5 关于水、冰和吸附在 (a) 多孔玻璃 AG-39 (b) 沸石13-X<sup>(26)</sup> (c) 木炭<sup>(25)</sup>和 (d) 滤菌多孔板<sup>(27)</sup>上的水以  $(3\pi^*)^{-1}$  为单位的流动性与温度倒数的变化关系 (来自参考文献25中)。

在室温下, 图5中在多孔玻璃中的水的流动性比多孔外的水至少要低1个数量级。

## V. 結 論

两项补充研究已用来阐明了水在多孔玻璃脱盐膜中的作用。由这些各部分的研究结果可以证实吸附在多孔玻璃中的水的流动性受到限制的理论。

(1) 多孔玻璃的平均孔径对吸附在多孔内部的水的结构是有影响的。关于微小孔径 (关于AG-39系多孔玻璃大约为10到20埃) 估计占多孔容积80 (V/V) %的水的流动性受到限制<sup>(16)</sup>, 并且比多孔外的水的粘度大约要大1个数量级, 而比冰要小4个数量级。当平均孔径在100埃左右时, 多孔中运动受限制的水就降低到只占多孔容积的10 (V/V) %, 这里运动受限制的水好象3埃左右厚的一种薄层被吸附在多孔的表面上。

(2) 在此项研究中虽发现多孔中的水液态多于冰态, 但所表现出的有序程度则与吸附在滤菌多孔板和其它体系上的水是相似的<sup>(28, 29)</sup>。

(3) 发现盐的分子 (NaCl) 能够穿过AG-39多孔玻璃中紧密地被凝固的或运动受到限制的水层和阳离子交换中心以外的地方。在低粘度区间 (可能为多孔外的水), 当全部被阳离子交换中心占领后, 盐的离子就出现聚集现象。因此, 盐被很小孔径 (大约10至40埃) 的多孔玻璃膜脱除, 极大可能是由于水的有序结构现象和电动现象联合的排除作用的结果。关于平均孔径大的膜 (100埃左右), 运动受限制的水是微不足道的, 排除盐的作用很可能完全由于电动现象。

(4) 大的不规则的内腔存在于多孔玻璃模型之中, 可能是造成双粘度和散射流的原因, 会影响到膜的降级和溶质的泄漏。

(5) 根据盐和水的比渗透率的测定, 多孔玻璃具有固有的良好的实用上的脱盐性能, 然而, 要达到它最完美的应用上的潜在能力, 大的内腔和各种缺陷将有待于在制造过程中加以改进。

## 参 考 文 献

1. (a) Littman, F., Research on Porous Glass Membranes for Reverse Osmosis, Office of Saline Water Research and Development Progress Report No. 379, and (b) Littman, F. E., and Guter, G.A., Final Report DAC-59867-F for OSW Contract No. 14-01-0001-1282 (Aug, 1968), (c) Littman F. E., Kleist, F. D. Croopnick, G. A. Research on Porous Glass Membranes for Reverse Osmosis, Final Report for OSW, SRI, SCU-1069, (1971).
2. (a) Ballou, E. V., Wydeven T., and Leban, M.I., Solute Rejection by Porous Glass Membranes Hyporfiltration of Sodium Chloride and Area Food Solutions. *Ev. Sci & Tech*, 5, 1032 (1971) (b) Wydeven, T., and Ballou, E. V., Solute Rejection by Glass Membranes, 11 Pore size distribution and membrane permeabilities, 161st National ACS Meeting, Los Angeles. CA (March 28 Apr.2,1971) (c) Ballou, E. V., Leban, M. E., and Wydeven, T., *Nature Phys. Science*, 229, 123 (1971).
3. Hood, P., and Nordbert, M. E., U.S. Patent, 2,106,744 (1938); 2,215,039 of (1940); 2,221,709 (1940); 2,286,275 (1942). See also M.E. Nordberg, "Properties Some Vycor-Brand Glasses" *J. Am. Ceramic Soc.*, 27, 299 (1944).
4. Elmer, T. H., Nordberg, M. E., "Vycor Brand Porous Glass, Code 7930-A Unique Drying Agent," Res. and Dev. Div. Report, Corning Glass Works, Corning, N. Y. (June 29, 1961).
5. Munier, J., private communication.
6. Carrier, G. B., *J. of Am. Cer. Soc.*, 50, 686 (1967).
7. Schultz R. D., and Asunmaa, S. K., Recent Progress in Surface Science, ed., Danielli, J., Pankhurst, K. G. A. and Riddiford, A. C., 291, Academic Press, 1970.
8. Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E., *JACS*, 62, (1940)
9. Barrett, E. P. Joyner, L. G., Halenda, P. P., *JACS*, 73309 (1938)
10. Amberg C. H., and McIntish, R., *Can. J. of Chem*, 30, 1912 (1952).
11. Brunauer. S., Emmet, P. H., Teller, E., *JACS*, 70, 309 (1938).
12. Basmadjian, D. and Chu. K. P., On the Pore Structure of Vycor Glass. *Can. J. of Chem.*, 42, 964, (1964).
13. Belfort, G., Ph.D. Dissertation, The Role of Water in Porous Glass Desalination Membranes. University of California, Irvine (1972).
14. Jacazio, G., Probst, R. F., Sonin, A.A., and Yung, D., Presented at Third OSW Conference on Reverse Osmosis, May 7-11, 1972 Las Vegas, Nevada, MIT Fluid Mechanics Laboratory Publication No. 72-5.
15. Kedem, O., Tanny, G., Hoffer. E. and Sinnreich, J. Transport in Changed Hyperfiltration Membranes presented at Third OSW Conference on Reverse Osmosis. May 7-11, 1972. Las Vegas. Nevada.
16. Belfort, G. *Nature* 237, 6-61 (1972).
17. Elata, D. Desalination 6, 1-12 (1969) and OSW R&D, 291 (1968).
18. Mats. R. and Elata. C. Hydrodynamic Aspects of Desalination by Reverse Osmosis. OSW R&D 543 (1970).
19. Woessner. D. E., *J. Chem. Phys.*, 39, 11, 2783 (1973).
20. Resing. I.A., Thompson. J.K. "NMR Relaxation of Water in Zeolite 13-X" *Adv. in Chem. Series No. 101*. p. 473 (1971).
21. Bloembegen, N., Purcell. E. M., Pound. R. V., *Phys. Rev.* 73679, (1948).
22. Resing. H. A., *J. Chem. Phys.* 43, 669, (1965).
23. Odajima. A., *Orig. Theoret. Phys.*, (Poyoto) Suppl. 10, 142 (1959).
24. Antomon A. A., J., *Phys. Chemc.*, 68, 2755 (1964).
25. Resing. H. A., A paper entitled NMR Relaxation of Adsorbed Molecules with

- Emphasis on Adsorbed Water presented at the 7th Colloquium on NMR Spectroscopic. Aachen, Germany, April (1971) .
26. Brummer. S. B., and Gancy, A.B., Chap.10 of Water and Aqueous Solutions. Structure. Thermodynamics and Transport Processes. Ed. Home.R. A., Published by Wiley-Interscience. N. Y. (1972) .
  27. Resing. H. A. and Neihof. R. A., J. Coll. & Intf. Science 34480, (1970) .
  28. Frommer, M. A. and Shporer. M. "Properties of Water in Polymeric Membranes" presented to 163rd. ACS National Meeting in Boston April 9114. (1972).
  29. Horne, R. A. and Young, R. P., Electrochimica Acta, 17, 763 (1972) .
  30. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., and Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940) .

张建华译自 Proceedings of the fourth international Symposium  
on fresh water from the sea, 1973, vol. 3, 69—79

# 电渗析用新膜的研制

E. Korngold

## 提 要

我们研究了各种不同渗透选择性的阴离子膜的行为,以便用这类膜代替电渗析中常用的一般阴离子膜,电渗析中生产流速式电流密度由于阴离子膜上的结垢和污染问题而受到限制,由我们实验室研制的没有结垢和污染作用的新阴离子膜可获得较高的电流密度和流速,这类膜生产每单位淡化水较一般电渗析需要较高的电力,但是这个额外增加的费用,可以由工作于较高的电流密度而得到更高的补偿。

## 导 言

在水的电渗析的一般过程中用两种膜即阴离子膜和阳离子膜。由于在阴离子膜上产生沉淀而引起严重的结垢和污染作用,显著地降低了电渗析过程的效率。为减小这种作用,通常在电渗析前用离子交换将水进行预处理。这种预处理不仅是浪费而且也给过程付加了额外的阶段。

结垢通常是由于碳酸钙或硫酸钙在阴离子膜上沉淀的结果,污染通常是由于为腐殖酸盐之类的有机淀积造成的。

用中性膜代替阴离子膜,在中性膜中进行全迁移过程 (Transport depletion process)<sup>(1-4)</sup>,借这种交替进行的方法以减少结垢和污染。这种中性膜,例如赛璐玢,不是离子选择型的,阴离子和阳离子均可渗透。然而赛璐玢膜在低 pH 值时不稳定,因而在需要于盐水槽加酸以中和盐水的碱性的预处理时,不能用它。

一种新型的两性膜 Neginsf-P. E. N. 已研制成功。它适用于如电渗析,全迁移等各种膜过程,并且在低 pH 值时是稳定的,这种中性膜包括一个渗透选择性的阴离子聚合物模型,在其中放入了阳离子交换树脂颗粒,这样实质上就改变了聚合物的电学特性。在这种膜中,阳离子的迁移是通过彼此紧密接触的树脂颗粒进行的。而阴离子的迁移则是通过聚乙烯模型的连续相进行的。这样制成的膜较电渗析中常用的典型阴离子膜具有较低的电效率,但是这是为结垢和污染的显著降低,从而消除了预处理的必要补偿。

## 膜 的 制 备

将 1 公升三氯乙烯中含 100 克低密度的聚乙烯溶液加热至 60°C,通入二氧化硫和氯气,直至氯磺化作用达到硫的重量含量为 5%,由 320 毫升三氯乙烯中的聚乙烯(磺酸树脂)制备 165 克 400 目的 Amberlite-120 或 400 目的阳离子交换树脂泥糊,并与氯磺化的聚乙烯溶液相混合。浇铸成 0.3 毫米厚的薄膜。溶剂于 40°C 的温度留置过夜蒸发掉,把薄膜放入二甲基丙胺中一天进行胺化作用,使膜干燥并把它放入为甲基溴所饱和的丙酮中一天进行季铵化作用。最后将膜在 1N NaOH 溶液中洗涤以清除胺的痕迹。这样制成的阴离子膜具有 +2.7 毫伏

的渗透选择性，在0.1N KCl中的电阻 $R=4.5$ 欧姆/厘米<sup>2</sup>。

根据以上方法按不同比例的组成成分制成三种其他膜名为：

| 类 型 | 膜中树脂 | 三氯化乙烯/树脂 |
|-----|------|----------|
| I   | 60   | 2        |
| II  | 42   | 2        |
| III | 33   | 2        |

表 I 列出三种两性膜的渗透选择性和电阻。

表 I. 两 性 膜 的 电 学 特 性

| 类 型 | 渗 透 选 择 性 毫 伏 | 电阻 0.05N KCl 欧姆/厘米 <sup>2</sup> |
|-----|---------------|---------------------------------|
| I   | +5.1          | 12.7                            |
| II  | +8.9          | 9.3                             |
| III | +10.2         | 4                               |

为了改进膜的机械性能，把它浇铸在聚乙烯屏幕上 (Fyltis Co.)，应用了：喷雾、浸渍和清刷三种技术。喷雾使材料在屏幕上均匀分布，但是损失了大部分材料。清刷得到了好的结果，但是花费时间太多。浸渍是在克服了获得溶液在屏幕上均匀分布的原始困难之后，最终采取的办法。<sup>(6)</sup>

为了改进膜的弹性，在氯磺化聚乙烯溶液中加入橡胶。还加入了其他溶剂以便产生膜的良好预期性质。最终配方是：

|                                  |          |
|----------------------------------|----------|
| 氯磺化聚乙烯溶液                         | 1 公升     |
| 阳离子交换树脂 (由聚乙烯粉制成) <sup>(7)</sup> | 125—200克 |
| 丁醇                               | 50毫升     |
| 氯苯                               | 50毫升     |
| 丙酮                               | 50毫升     |
| 三氯乙烯                             | 500毫升    |
| 橡胶溶液                             | 225毫升    |

经过补充实验和改变参数之后，发现不加入橡胶也能获得弹性和较低的电阻。

在某种情况下，屏幕经过氯磺化和水能作用可改进膜的附着力和降低膜的渗透选择性。氯磺化作用和水解作用是否真正能改进膜的附着力还未确定，因为不经过氯磺化作用也可以获得良好的结果。

## 电渗析的极限电流密度和全迁移

在电渗析中与阴离子膜相联系的极限电流密度由FICR-Aernst方程给出：

$$i_{\text{极限}} = \frac{F \cdot C \cdot D}{(T_m - T_s)} \quad (1)$$

$i_{\text{极限}}$  = 极限电流密度 (毫安/厘米<sup>2</sup>)

C 溶液浓度 (克当量/公升)  
D 扩散系数 (厘米<sup>2</sup>/秒)  
F 法拉第常数 96,500 (库伦/克当量)  
 $\delta$  界面层厚度 (厘米)

$T_s^-$  阴离子在溶液中的迁移数

$T_m^-$  阴离子在阴离子膜中的迁移数 (近于 1)

对于阳离子膜上的电流密度可用相似的表示方法, 只是要用  $T_s^+$  和  $T_m^+$  分别地代替  $T_s^-$  和  $T_m^-$ 。

界面层的厚度  $\delta$  不能精确地确定, 它的大小主要是膜堆中溶液的线速度和局部湍流程度的函数, 这种湍流的特性是由隔板决定的<sup>[8]</sup>。

一个比较实用的方程主要得自于经验的结果, 并为某些作者所支持。<sup>[8-11]</sup>

$$\frac{i}{C} = KV^a \quad (2)$$

$\frac{i}{C}$  极限电流密度和浓度的比率 (毫安/厘米<sup>2</sup>/克当量/公升)。

V 膜堆中溶液的线性速度 (厘米/秒)

K 经验数, 通常在 50 和 200 之间,

a 经验数, 通常在 0.5 和 0.9 之间,

方程 (2) 可近似地表示为<sup>[12]</sup>

$$\frac{i}{C} = 145V^{0.6} \quad (3)$$

和实验结果相一致, 极化通常首先发生于阴离子膜。由于结垢和污染问题通常和这种膜相联系<sup>[13]</sup>, 因而阴离子膜上的极限电流密度有效地决定着膜堆的极限电流密度。很显然, 增加膜堆的电流密度的有效途径就是增加阴离子膜的极限电流密度。参照方程 (1) 这可由降低  $T_m^-$  值来完成, 这可由中性膜 ( $T_m^- = T_s^-$ , 全迁移过程) 取代阴离子膜, 或用较低的渗透选择性阴离子膜而有效地达到。在这种条件下膜堆的极限电流密度取决于阳离子膜的极限电流密度。

## 膜 测 试

### 电 阻

Neginst-P. E. N. 膜的电阻决定于氯磺化聚乙烯的含硫量和浇铸膜的厚度。作加固用的屏幕在决定膜的最终厚度和电阻中是一个重要因素。含有 4.8% 的硫和屏幕厚 0.7 毫米已获得良好的结果。显然, 较薄的屏幕可以获得较低的电阻。

一个渗透选择性为 +1.5 毫伏, 厚为 0.7 毫米的加固两性膜在有效表面面积为 3 厘米<sup>2</sup>, 池宽为 12 毫米的实验室膜堆中进行了测试。用 Neosepta (德特山) 和 Ionac-MA-3475 阴离子膜作为对照时作为电位差函数的电流是有变化的, 阳离子膜是 Neosepta Cl 2.5T。结果见表 II



表 II 电流是电位差的函数

| 阴 离 子 膜         | 膜堆电位差、伏特 |      |      |      |      | 交 流 电 阻<br>欧/厘米 <sup>2</sup><br>(0.1N KCl) |
|-----------------|----------|------|------|------|------|--------------------------------------------|
|                 | 12.5     | 25   | 50   | 75   | 100  |                                            |
| Neosepta AV-47  | 10毫安     | 20毫安 | 34毫安 | 50毫安 | 66毫安 | 6                                          |
| Ionac-MA-3475   | 10       | 19   | 34   | 53   | 70   | 16                                         |
| Neginst-P. E. N | 10.5     | 20   | 36.5 | 54   | 74   | 13                                         |

盐水的比电阻——127欧厘米

淡水的比电阻——420欧厘米

从表 II 所示电流的相对数值可以清楚地看出, 在 Neosepta 和 Ionac 中极化程度比在两性膜中高。尽管 Neosepta 的交流电阻较低, 它较其他两种膜中的任一种, 导致膜堆较高的电阻。

### 电 效 率

I、II、III型, AMF-63, Neginst-P. E. A 及赛璐玢膜和阳离子膜 Neginst-P. E. C 进行效率测试发现效率因浓度 ( $i=20$  毫安/厘米<sup>2</sup>,  $V=2$  厘米/秒) 而变化。

表 III 电效率是  $i/C$  值的函数

| KCl 浓度 (毫克当量)                      | 25    | 20    | 15    | 10    | 5     | 2      |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $i/C$ (毫安/厘米 <sup>2</sup> /克当量/公升) | 800   | 1,000 | 1,300 | 2,000 | 4,000 | 10,000 |
| A. M. F.                           | 90.5% | 76%   | 69.5% | 56%   | 33%   | 16     |
| Neginst-P. E. A.                   | 100   | 100   | 90    | 72    | 43    | 26     |
| I 型                                | 75    | 68.5  | 67    | 59    | —     | —      |
| II 型                               | 104   | 96.5  | 85    | 69.5  | 52.5  | 40     |
| III 型                              | 99    | 95    | 82    | 60    | 45    | 38     |
| 赛 璐 玢                              | 60    | 34    | 14    | 5     | —     | —      |

表 III 表明, 在上述工作条件下, AMF 膜的极化作用开始于  $i/C=800$ , Neginst-P. E. A, II 型和 III 型的极化作用开始于  $i/C=1,000$ , I 型的极化作用开始于  $i/C=1,300$ 。众所周知效率随  $i/C$  的增加而降低。 $i/C$  值一定时渗透选择性较低的膜降低的量较小, 通常在电渗析过程中当用部分软化了的水时, 在速度为 9 厘米/秒的情况下  $i/C$  值约为 400。

只有 I 型和赛璐玢膜当实验终了时淡水流的 pH 为中性。所有其他膜由于在淡水流动中阴离子膜上的极化作用 pH 值均低 (2.5—3.5)。

### 抗 污 染 作 用

用表面面积为 3 厘米<sup>2</sup> 的膜堆进行了加速污染的测试<sup>[13]</sup>, 池宽为 12 毫米。因而每个池可放入两个铂电极以测量电位差。共用了四个膜对, 即一个 A. M. F-A63 与 Neginst-I、II、III 型膜, 盐水和淡水的浓度均为

|                  |            |                              |            |
|------------------|------------|------------------------------|------------|
| Na <sup>+</sup>  | 21 毫克当量/公升 | Cl <sup>-</sup>              | 28 毫克当量/公升 |
| Ca <sup>++</sup> | 10 毫克当量/公升 | SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 2 毫克当量/公升  |