

全氟离子交换膜

——制法、性能和应用

方度 杨维驿 主编



F



F

化学工业出版社

全氟离子交换膜——制法、 性能和应用

方 度 杨维驿 主编

化学工业出版社

(京) 新登字039号

内 容 提 要

全书共分七章。书中较全面系统地介绍了全氟离子交换膜的开发、特点、膜法电解原理；全氟磺酸树脂和羧酸树脂的合成与特性、六氟环氧丙烷的制法；全氟离子膜的构型、增强技术、成膜和水解转型工艺、表面改性工艺等。重点阐述了各种全氟离子膜的特性参数和性能测定，膜电解技术在氯碱工业中应用时的基础理论、生产工艺技术条件的优化，以及膜在其他方面的应用和展望。

本书可供从事电化学工业、氯碱工业工作的科技人员和大专院校有关专业师生阅读参考。

全氟离子交换膜——制法、性能和应用

方 度 杨维驿 主编

责任编辑：王士君

封面设计：郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号)

煤炭工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092¹/₃₂ 印张9³/₂ 字数205千字

1993年6月第1版 1993年6月北京第1次印刷

印 数 1—3,360

ISBN 7-5025-1101-6/TQ·638

定 价7.00元

前 言

离子交换膜法电解食盐水溶液制造氯碱是70年代中期发展起来的新技术。近10年来，离子膜技术取得了惊人的迅速发展。离子膜法烧碱产量已占世界总产量的17~18%。是很有发展前途的新技术。

早在20世纪50年代和60年代初，一些公司、单位就着手研究开发此项全新技术。开始时由于所选择的制膜材料不耐电解产物尤其是氯的浸蚀而未实现工业化生产。直到1966年美国Du Pont公司开发出化学稳定性较好用于燃料电池的全氟磺酸离子交换膜即Nafion膜。此膜首先用于氯碱电解槽。之后日本旭化成公司首先发现全氟羧酸离子交换膜能够在生产浓碱液的电解过程中取得较高的电流效率。1975年首先建成了年产4万吨烧碱离子膜法工业生产装置。

上述两项技术难题突破之后，为离子交换膜电解技术发展奠定了重要基础。现在世界各地一些公司都在积极开发进一步扩展新应用领域的离子交换膜。低能耗，长寿命，高浓碱，高电流密度等方面的新型离子交换膜技术，将会有突破性新发展。

实践表明，离子膜法与传统的水银法和隔膜法相比较，具有能耗低，烧碱质量高于隔膜法、接近水银法，无石棉和汞对环境污染等优点，已被人们所共识，是今后氯碱工业的发展方向。

中国早在50年代中期就积极开发、制造出了用于咸水淡

化、初级纯水和高级纯水等方面的离子膜。60年代中期开始开发用于氯碱电解的离子交换膜技术，终因化学稳定性等原因未能取得应用成果。70年代中期进一步加强了膜的开发和应用试验，随后又组织了离子膜开发小组。从树脂合成、制膜工艺和膜改性，以及电槽考核、工业性试验，现在已取得了突破性进展，并正加速开发步伐，不久将取得工业化应用成果。

离子交换膜已在膜分离技术领域占有重要地位，可以预言离子膜技术将在更广泛的领域里具有应用的可能性。例如在食品、医药和生物化学等方面广为应用。它将对我国实现四个现代化建设起着愈来愈重要的作用。

我们组织编写此书，旨在介绍与全氟离子交换膜的开发、制造和应用等方面有关的原理、性能、工艺技术、检测方法以及电解最佳化条件等，力求理论结合实际。同时还介绍了膜的发展展望等。

本书共分七章，第一章介绍离子膜概况，膜的特点，膜法电解原理以及发展过程和展望。第二章，全氟离子交换树脂的合成，包括磺酸树脂和羧酸树脂的制备。第三章，全氟离子膜的成型加工技术，膜体结构与技术特性，加工工艺条件，增强技术，成膜工艺及其水解转型工艺，膜改性以及改进膜性能的途径等。第四至第七章，各种离子膜的特性和测试方法，膜在生产应用过程中的技术条件和优化指标，膜的其他方面应用和发展。

编写人员分工：第一章方度，第二章江建安，第三章郭逢治，第四至第七章杨维驿。在编写此书的过程中得到锦西化工研究院、中国氯碱工业协会、上海市有机氟材料研究所、南通合成材料实验厂等单位领导的大力支持，以及有关

同志的热情帮助，在此表示衷心感谢。

在编写中编者尽量收集国内外一些技术资料和生
产实绩，力求论理准确，理论结合实际，深入浅出。但
由于知识水平和实际经验不足，书中错误难免，恳请
读者批评指正。

方度

1991年于北京

目 录

第一章 全氟离子交换膜概述	1
第一节 离子交换和离子交换膜	1
第二节 全氟离子交换膜	3
第三节 氯碱的三种电解方法	4
第四节 离子膜法的原理及其发展	7
第五节 电化学工业对离子膜的要求	13
参考文献	14
第二章 全氟离子交换树脂的合成	16
第一节 主要含氟原材料的特性及其工业制备	16
一、四氟乙烯	16
二、六氟环氧丙烷	22
第二节 全氟磺酸离子交换树脂	27
一、概述	27
二、对全氟磺酸离子交换树脂的基本要求	28
三、带磺酰氟基团的全氟烯醚单体的合成	31
四、全氟磺酸离子交换树脂共聚物的合成	35
五、表征全氟磺酸离子交换树脂质量的部分主要参数 及其相互关系	40
第三节 全氟羧酸离子交换树脂	43
一、概述	43
二、对全氟羧酸离子交换树脂的基本要求	44
三、全氟羧酸离子交换树脂的合成	45
四、合成全氟羧酸离子交换树脂的聚合和后处理 过程	50

五、表征全氟羧酸离子交换树脂质量的主要参数及相互关系	53
参考文献	58
第三章 全氟离子膜的成型加工工艺	60
第一节 全氟离子膜的发展与改进	61
一、全氟离子膜的发展沿革	61
二、全氟离子膜的主要系列与构型 (示意)	67
第二节 对成型加工用的全氟碳树脂的技术要求	67
一、用于熔融加工的特种全氟碳聚合物	67
二、对成型加工用的全氟碳树脂的一些基本要求	69
第三节 全氟离子膜用的增强骨架材料	80
一、全氟离子膜增强的必要性	80
二、全氟离子膜常用的增强骨架材料及基本技术要求	82
第四节 全氟离子膜成膜工艺概述	90
一、全氟磺酸与全氟羧酸树脂的成膜工艺	90
二、增强复合工艺	92
三、全氟磺酸膜-M (金属原子) 微复合膜工艺	104
第五节 全氟离子膜水解转型工艺	107
一、全氟磺酸膜、全氟羧酸膜及其增强复合膜水解转型的工艺过程	107
二、检测单膜与增强复合膜水解转型程度的切片染色试验手段	108
三、水解转型体系及其工艺条件的选择	109
四、膜的水解转型完全程度质量检测	112
第六节 全氟离子膜的表面改性涂层工艺	114
一、零极距 (Zero gap) 膜表面涂层工艺的发展	114
二、亲水性无机涂层及其技术要求	116
三、亲水性无机涂层的涂覆工艺	118
第七节 改进全氟离子膜抗剥离性能的初步探讨	119

一、在全氟磺酸/羧酸增强复合膜层间发生起泡(Blister) 及剥离的原因浅析	120
二、增进全氟磺酸/羧酸增强复合膜抗剥离性能的初步 探讨	125
参考文献	130
第四章 全氟离子膜特性参数及测试方法	132
第一节 全氟离子膜的主要特性	132
第二节 膜的表现尺寸及测试方法	134
一、外观及针孔检查	134
二、溶胀度测试	134
三、离子膜厚度的测试	136
四、孔径	136
第三节 膜的机械强度	138
一、膜的机械强度的意义	138
二、膜的机械强度的测定方法	139
三、全氟离子交换膜的机械强度测定数据	139
第四节 膜的离子交换容量	142
一、离子交换容量的定义	142
二、IEC值的测定方法	143
三、离子交换容量对膜性能的影响	144
第五节 离子交换膜的含水率	147
一、含水率的定义	147
二、膜的含水率的测定方法	147
三、影响膜中含水率的因素	148
第六节 离子膜的电导度(或膜电阻)	151
一、膜电导的定义	151
二、膜电导(或膜电阻)的测定	152
三、影响膜电导(电阻)的因素	153
第七节 水在膜中的电渗透	157
一、水的电渗透定义	157

二、水通过离子膜的电渗透系数的测定法	157
三、影响膜中水的电渗透速度的主要因素	159
第八节 离子膜中的扩散	163
一、扩散定律	163
二、膜中扩散系数的测定方法	164
三、影响扩散速度的因素	165
第九节 膜的离子迁移数	167
一、离子迁移数的定义	167
二、离子迁移数的测定方法	168
三、迁移数的测定举例	170
参考文献	171
第五章 全氟离子交换膜在氯碱电解工业中的应用	172
第一节 离子膜电解槽中的电化学反应过程及物料平衡	172
一、离子膜电解槽中的电化学反应	172
二、离子膜电解槽中的物料平衡	173
三、工业电解槽中的物料平衡	176
第二节 离子膜电解槽中的电流效率	178
一、电流效率的计算	178
二、影响电流效率的因素	179
第三节 离子膜电解槽的槽电压	191
一、槽电压的构成	191
二、影响槽电压的主要因素	192
第四节 电解电耗	200
一、电解电耗的意义	200
二、影响电解电耗的主要因素	201
第五节 离子膜法制烧碱时的产品质量	204
一、产品质量的概况	204
二、影响产品质量的主要因素	204
第六节 盐水中不纯物的影响及控制	211

一、盐水中不纯物的影响	211
二、盐水中杂质含量的控制——盐水二次精制	217
第七节 离子膜电解的工艺流程	222
一、离子膜电解的工艺流程	222
二、离子膜电解流程的简要说明	222
第八节 离子膜电解槽	224
一、离子膜电解槽的结构设计	224
二、膜电解槽的分类及性能	225
三、膜电解槽技术的进步	229
第九节 离子膜性能劣化的原因及其经济寿命	235
一、操作条件不当对膜性能的伤害	236
二、离子膜电解槽的结构对膜劣化的影响	244
三、离子膜的适时更换	246
参考文献	248
第六章 全氟离子交换膜在其他方面的应用	250
第一节 全氟离子膜在盐类等电解方面的应用	250
一、由氯化钾电解制造碳酸钾	250
二、由氯化钠电解制造碳酸钠	251
三、由氯化钠电解制造亚硫酸钠	252
四、由硫酸钠电解制烧碱和硫酸	252
五、阳极氧化法制造过硫酸铵	252
六、阴极还原法由二氧化氯气体制造亚氯酸钠	253
七、丙烯腈电解还原二聚制己二腈	254
第二节 全氟离子膜在次氯酸钠溶液制造中的应用	255
一、概况	255
二、几种不同的次氯酸钠生产工艺	256
第三节 全氟离子膜在SPE电解装置中的应用	261
一、SPE电解法	261
二、SPE法电解盐酸	264
三、用SPE电解法电解水	266

四、SPE电解法在其他方面的应用	267
第四节 全氟离子膜在氢氧燃料电池方面的应用	268
一、概况	268
二、SPE型氢-氧燃料电池	269
第五节 全氟离子膜在其他方面的应用	271
一、铬酸溶液的再生	271
二、阳极溶解法制备电镀用药品	272
三、从电镀液中回收金	272
四、由盐类制造酸	273
参考文献	274
第七章 全氟离子交换膜的发展展望	275
第一节 新型高性能膜的研制	275
一、Nafion PX膜——预扩张膜 (Preexpomded)	275
二、高电流密度下使用的膜	276
三、制造高浓度烧碱用的离子膜的研制	276
第二节 高温高压离子膜电解技术的开发	281
第三节 全氟阴离子交换膜的开发	282
一、概况	282
二、全氟阴离子膜的结构	283
三、全氟阴离子膜的种类和性质	283
四、全氟阴离子膜的应用	284
第四节 氧阴极技术的开发	285
一、氧阴极技术的原理	285
二、氧阴极的结构及性能	286
参考文献	288

第一章 全氟离子交换膜概述

第一节 离子交换和离子交换膜

使用选择透过性离子交换膜作为隔膜的氯碱电解槽的开发、应用，是电化学技术的一个巨大进展，也是新材料在工业上应用，推进技术进步的体现。

众所周知，电解食盐水溶液的氯碱电解槽的隔离体，其理想性能要求是：两极产物分隔程度要高；耐电解质溶液和电解产物的浸蚀；电压低，电流效率高即电能效率好；成本低等。全氟离子交换膜比石棉隔膜对上述理想隔离体要求具有较好的性能，基本上可以满足上述要求。

早在19世纪末，人们就曾设想利用一些细胞膜作为隔膜，只允许阳离子透过而不让阴离子透过，或者只允许阴离子透过不让阳离子透过。实验发现动物膀胱膜对离子具有一定的选择透过作用^[1]。直到20世纪50年代合成树脂的开发问世，从而推动了离子交换膜技术的进展。由于利用离子交换树脂作为隔离材料，故称之为离子交换（树脂）膜。但是在实际应用中，膜的作用并不像离子交换树脂那样对某种离子起吸附作用，而是起选择透过作用。例如电解食盐水溶液所使用的阳离子交换膜的膜体中设有活性基团，它是由带负电荷的固定离子如 SO_3^- 、 COO^- ，同一个带正电荷的对离子 Na^+ 形成静电键，在膜体内这个活性基团中的对离子 Na^+ 可与阳极液中的同电荷的 Na^+ 进行交换，又能进行电流传导。

在外部电场作用下，膜内只允许 Na^+ 向阴极室迁移，膜外阳极液中的 Cl^- 和阴极液中的 OH^- 的通过即受到排斥。故这种膜称之为离子选择透过性膜。在电解食盐水溶液中所使用的离子交换膜是阳离子交换膜，即只允许阳离子透过，而排斥阴离子透过。相反，阴离子交换膜只允许阴离子透过，而排斥阳离子透过。

离子交换膜技术的应用范围很广。国内外早已在电渗析海水淡化和海水浓缩制盐方面进行了工业化生产。例如日本旭化成公司，1961年开始建设了年产食盐5万吨的离子膜法制盐工厂。同年建设了能力为2万吨/年，用离子膜法电解丙烯腈生产己二腈的工厂^[2]。此外还用于铀的电解还原，废水、废热处理等。但是在工业上首先大规模的实际应用还是在氯碱电解槽内作为隔膜进行食盐水溶液电解。现在不少公司和单位在积极开发新的应用领域，例如将导电物质和电催化剂等加入到离子膜表面上，在膜表面上形成阴极层和阳极层而进行电解的SPE (Solid Polymer Electrolyte) 法，即固体聚合物电解质法。北美各国将离子膜组装到燃料电池中，开发了使用氯碱厂副产氢气来浓缩烧碱的技术^[3]。还进行了离子膜电解制造碳酸钾的应用研究。并且正在开发用于人工肾及人造心脏起搏器电源生物燃料电池的隔膜等。

我国早在50年代就积极开展了这方面的工作，开展了海水淡化，初级纯水和精纯水制备工作，氯碱电解所用离子膜也开始了探索。在70年代后期，加强了离子膜的研制和应用，现在离子膜的开发研究工作已经取得了阶段性积极成果。离子膜技术将在我国经济建设中起着越来越重要的作用。离子膜的应用领域也必将越来越广泛。

第二节 全氟离子交换膜

离子交换膜法制造氯碱技术经历了漫长的历史。早在1950年就提出了用离子膜作为氯碱电解槽的隔膜^[4]，直到60年代中期美国Du Pont公司第一次技术突破开发出了化学稳定性好的全氟磺酸离子交换膜，即Nafion膜。才为离子膜技术发展奠定了基础。

在这个期间从事离子膜开发过程中，突破了两个主要技术难题。首先是离子膜的耐氧化性问题。50年代末60年代初期，当时人工制备的离子膜，从化学结构上讲是带有磺酸基团的烯烃，不耐电解过程中阳极的初生态氯及次氯酸的侵蚀，绝大部分由合成高分子制成的离子交换膜，使它们降解，交换容量下降，含水量增加，性能很快劣化。由于以上原因使离子膜法氯碱技术一直未能实现，直到60年代中期美国Du Pont公司为宇宙技术所用的燃料电池开发了全氟磺酸阳离子交换膜，并成功地将这种离子膜用于氯碱电解，才为离子膜法电解发展铺平了道路。从化学结构讲，由于氟碳聚合物，其氟—碳链的键能高，不易被电解初生态氯破坏，也由于氟原子半径大，它构成了一道屏障使C—C键受到了保护，因此具有较好的化学稳定性。

在开发过程中，另一个难题是，在开发初期电流效率较低。大部分的阳离子交换膜虽大都有阻挡 Cl^- 的能力，但由于 OH^- 传质中的特殊跃迁原理，一般离子膜对它阻挡作用差，阴极生成的 OH^- 反渗到阳极室，因而电流效率较低。在近10多年中，由于通过膜的种种特殊改性，采用不对称膜和引入各种弱酸基。日本旭化成公司70年代初，通过实验发现各种弱酸中羧酸基显示特别卓越的阻挡性能。1974年提出了

专利申请^[5]。

日本旭化成公司使用Nafion315离子膜于1975年首先建成年产4万吨烧碱离子膜法氯碱工厂。1976年冬开始全部使用旭化成公司自己开发的全氟磺酸、羧酸膜取代了原Nafion315膜。通过膜体结构的改进,电解槽和电解条件的合理设计等,从而使离子膜法的电流效率由过去80%左右提高到目前95%,槽电压也有很大降低。电耗由70年代末2700kWh/tNaOH,降到目前2200kWh/tNaOH,电解槽碱液浓度也由过去23%提高到30~35%。

降低能耗仍是今后氯碱电解用全氟离子膜开发、制造和应用研究的主攻课题。离子膜法在提高碱液浓度、增大电流密度、延长膜的使用寿命方面,许多公司、单位都在积极进行新的探索。适应各种使用领域的专用膜的开发工作也都取得了积极成果,如食品、医药采用离子膜法提纯谷氨酸等。膜的高效选择透过作用将有更新的进展。

第三节 氯碱的三种电解方法

离子膜法是70年代发展起来的新技术,近年来发展很快,是氯碱工业老厂技术改造和新建电解装置的发展方向已被人们所公认。

很明显,离子膜法把水银法和隔膜法两者的长处结合起来,又消除了它们的短处。改进了电解槽的结构,制造出高纯烧碱的产品质量与水银法相似,又无水银法可能造成环境汞污染的缺点,同时也节约了隔膜法浓缩稀碱液的蒸汽消耗。

就三种方法的总能耗而言,离子膜法比水银法和隔膜法都低。如果以生产50%NaOH商品计,如表1-1所示,离子膜法比水银法和隔膜法可以节约20~25%。在技术和操作管理

方面离子交换膜同石棉隔膜相比，具有许多不同点。即阳离子交换膜对阳离子具有选择透过性而不能透过气体，水的迁移量也小；孔径小，机械强度大；成型为膜状，容易处理。但膜的价格比石棉隔膜要高。

表 1-1 三种方法的能耗比较①(t, 折为100%NaOH计)

项 目	单 位 (AC)	离子膜法	隔膜法③	水 银 法
电解用电②	度	2350	2460	3200
电力电	度	50	70	50
蒸 汽	吨	0.8~1.0	3~3.5	0.2
总能耗	度	2650	3405	3300

① 每吨蒸汽按250度电折算。

② 表中所列电解用电，随电解槽的电流密度的变化而升降，因此，只是参考数据。

③ 隔膜法碱液浓缩用蒸汽是按采用三效逆流蒸发计。

由于离子膜具有选择性，理论上只允许 Na^+ 带少量水分子透过膜， Cl^- 被阻挡，所以阴极产物氢氧化钠溶液中 NaCl 含量低，一般30% NaOH 溶液中 NaCl 含量小于50ppm。而隔膜电解法中的石棉隔膜是渗透性膜，因此氢氧化钠溶液中 NaCl 含量高，一般在50% NaOH 溶液中 NaCl 含量1%左右，见表1-2，由于隔膜法碱液中含 NaCl 高，不能直接用于化学纤维等部门。经过氨萃取精制的隔膜液碱，虽然可以满足化学纤维等需要，但其经济性差，缺乏竞争力。

保持离子膜良好性能的技术要求是比较复杂的。但当装置的设计合理又制订有严格的操作规程，就会发现离子膜法电解的实际操作是比较简单，这也是离子膜法的特点之一。水银法和隔膜法电解槽在操作管理上需要经常进行调节以维持其最佳性能，而离子膜法却不一样，只要电流稳定，需要