

海水淡化

2

1977

总第6期

《海水淡化》1977年第2期 (总第6期)

目 录

膜的研制

- 氟化聚醚阴离子交换膜的研制初报.....晨光化工研究院 (1)
- 试制涂浆法氯纶均相离子交换膜初报.....涂浆法氯纶均相膜协作小组 (3)
- 甲基丙烯酸环氧丙脂型均相膜的合成研究.....张沛 葛道才 (6)
- 用羧酸型阳离子交换膜提纯KOH试剂初报.....锦西化工研究院 (9)
- 辊涂法制备均相阴、阳离子交换膜的研究初报.....张沛 葛道才 (12)
- 关于聚全氟乙丙烯薄膜辐射接枝苯乙烯过程中某些问题的探讨.....上海原子核研究所 (14)
- 离子交换膜的生产.....沈阳市红革塑料厂 周志 (17)

多级闪蒸

- 多效多级闪蒸 (MEMS) 设备的设计计算.....林纪方 张洪 (19)
- 用多级闪蒸法回收染织废碱液.....镇江市染织厂 柯寿义 (32)
- 利用多级闪蒸处理纱线络光碱液.....国营上海针织漂染一厂 (34)

电 渗 析

- 隔板流程长度对装置处理能力的影响.....北京化工厂 四川省给排水设计院 (35)
- 电渗析器的研制
- WDD $3 \times 3-240$ 型电渗析器的研制 (一)
- WDD $4 \times 2-360$
- WDD $6 \times 3-360$ 型电渗析器的研制 (二)
-无锡塑料三厂 北京电力设计院 (40)

反 渗 透

- 平行板间的流体力学实验.....国家海洋局第二海洋研究所 (56)

日产五吨反渗透苦咸水淡化器现场试验报告

.....胜利油田钻井指挥部攻关队 中国科学院海洋研究所四室淡化组 (61)

离子交换法

用离子交换法处理含铬废水.....广州市红阳电镀厂 广东省测试分析研究所 (66)

新 产 品

DD 90-5型电渗析淡化器.....上海塑料配件厂 (74)

附件: DD 90-5型电渗析器淡化苦咸水试验情况

.....上海塑料配件厂 中国人民解放军铁道兵某部 (79)

简 讯

电渗析法从造纸黑液中回收碱并制出有机化肥获初步成功

.....黑龙江省科委工业处供稿 (73)

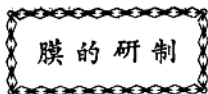
简讯四则.....(104)

译 文

美国目前淡化项目的发展情况..... (80)

反渗透脱盐工艺的现状..... (84)

B-9 Permasep 渗透器及其应用介绍..... (93)



编者的话: 本刊“膜的研制”一组稿件, 为全国第一次离子交换树脂和膜技术情报交流会上的部分报告和资料。

氯化聚醚阴离子交换膜的研制初报

晨光化工研究院

国内外工业生产的通用型离子交换膜主要是以苯乙烯为主的聚合型高分子电解质。这类阴离子交换膜制造时使用致癌物质氯甲甲醚。为了解决生产中革除氯甲甲醚的问题, 亦为了探索非苯乙烯型阴离子交换膜的特殊性质, 我们采用将工程塑料氯化聚醚化学改性的方法试制阴离子交换膜, 得到初步结果。

1. 氯化聚醚的胺化: 我们用二甲胺或三甲胺为胺化剂, 用N甲基吡咯烷酮等为溶剂进行试验。

用三甲胺为胺化剂时, 反应很难进行, 虽然胺化温度高达200℃, 还加有氯化亚铜催化剂, 在所有试验的胺化产物含氮量均不超过3% (完全胺化产物含氮量10.3%)。由于反应条件已很强烈, 反应物已有明显的焦化现象, 反应条件的加强, 对反应的影响不是很大, 因而未进一步试验。

用二甲胺为胺化剂时, 反应进行的很顺利, 可得含氮量为14.1%的胺化产物 (完全胺化产物含氮量16.4%)。但为了缓和胺化反应条件, 有利于工业化, 胺化产物的含氮量以10—11%为宜。

即含氮量3%的氯化聚醚的三甲胺季胺衍生物, 有相当大的水溶性, 不适合直接制造离

子交换膜。氯化聚醚的二甲胺衍生物溶于酸, 在盐和碱溶液中亦有很大的亲水性, 呈高度膨胀状态。因此, 亦不适宜用来直接制造离子交换膜。

2. 从氯化聚醚二甲胺衍生物 (下称胺化高聚物) 制离子交换膜: 我们曾用1,4-二碘丁烷为烷基化交联剂。制得膜的交换容量较高, 水份含量不高, 但膜中树脂成份与尼龙增强网布的粘合力不好, 在氯离子介质中脱离, 无法使用。

采用环氧树脂为交联剂, 成功地解决了膜中树脂成份和增强网布的粘合问题, 制得的膜在100℃的盐和碱溶液中不脱离。

膜的基本制法是将胺化高聚物和环氧树脂溶于丁酮或二氯乙烷等溶剂, 以尼龙网布浸渍此胶液。浸渍膜风干后在烘箱中120℃硬化8小时, 硬化膜在室温下以碘甲烷季胺化 (在40℃时, 溴甲烷亦可用为烷基化剂), 得到的碘型膜转成氯型膜后即可使用。

环氧树脂与胺化高聚物的配比对膜的性能影响很大, 环氧树脂较多时, 膜的浓缩特性较好, 外观平整, 强度和粘合性能好。但膜的电阻大, 适宜的环氧树脂与胺化高聚物配比为1。

无增强膜的强度很差, 极易脆裂, 无法使

用。丙纶增强网布与树脂成份粘合性不好，尼龙和聚酯网布的粘合性好，因此，用于中性和碱性体系的膜用尼龙增强。用于酸性体系的膜可用聚酯增强。

3. 阴离子交换膜的性能：膜的总交换容量1.5—2.5毫克当量/克(干)，强碱交换容量1.1—1.8毫克当量/克(干)，水份15—25%。交换容量变化较大，主要与配比和浸胶量有关。

我们没有好的测定膜的电性能的设备。亦由于用静态方法使膜从碘型转成氯型很不完全，碘型膜与氯型膜的电阻差别很大，因此，仅粗测出膜的室温下，0.5N NaCl中的面积电阻约为10欧姆·厘米²。

膜的电渗析性能与聚乙烯薄膜含浸法苯乙烯阴膜相似。用有效面积为3平方厘米的小电渗析槽，以聚乙烯薄膜含浸法苯乙烯阳膜与本膜配对使用。淡室通入0.5N NaCl溶液，线速度为2厘米/秒，电流密度为2.5安/厘米²进行电渗析浓缩试验，每对膜槽电压为0.5—0.6伏。浓室不注入原液。溢流得到的浓缩液浓度为4.5N，电流效率80%以上。

(上接第16页)

共聚物溶胀，单体分子继续向基膜的內层扩散(2,4,5)。

第二、接枝层不断由膜的表面向内部深入，已接枝的侧链继续增长。当接枝层尚未抵达膜的中心处以前，中心层不被单体所溶胀，而接枝层则已有显著的溶胀，因而产生了內应力，使接枝膜出现褶皱现象。

第三、终止阶段：当接枝层由基膜两侧向内部推进而抵达中心处之后，原有自由基浓度已经很低，即使有足够的单体分子扩散过来，也不会引起反应速率的显著增长，何况当单体分子本身具有相当的均聚速率之后，能扩散到膜內中心处的单体浓度已经很低了，这就更抑制了接枝反应速率。同时，已接枝的链段由于逐渐增长而加速了链终止反应，这几个因素综合起来，就使接枝反应趋于停滞状态。当接枝反应进入此阶段之后，由于中心层也与苯乙烯

膜在碱性介质中热老化试验，表明膜的耐碱性不好。在60℃、2N NaOH介质中浸泡100小时，虽未降解，但膜的水份显著增高。在100℃、2N NaOH介质中热降解现象十分严重。膜在100℃、2N NaCl介质中经100小时浸泡，化学性能无变化，表明在中性介质中是稳定的。

4. 基本认识：我们研制了非苯乙烯型强碱阴离子交换膜。膜的使用性能良好，适用于中性介质的电介质溶液电渗析浓缩和淡化，膜的耐热性好，渗透性小，电阻不大，可望开发成为海水高温电渗析制盐或制淡水用膜。我们的工作做的不够，还要对此膜的应用性能进一步研究。

制膜的主要原料氯化聚醚产量不大，价格较高。制膜过程比较长。条件比较苛刻，要用压力反应设备，要用生产量少、价格较高的烷基化剂碘甲烷或溴甲烷，因此，膜的成本较高。应进一步完善制膜工艺，减少消耗，同时要充分发挥膜的特殊性能，使膜的应用过程得到较好的经济效益，弥补制膜过程的不足。

接枝共聚而被溶胀，原先产生的內应力因而基本消除，所以，接枝膜又恢复平整。此时的接枝率也已趋于稳定。

基于试验结果和上述考虑，我们认为选定下列接枝膜的制备条件较为合适：

辐照剂量为 2×10^5 拉特；

接枝反应温度为50℃；

接枝反应时间为20—24小时。

参 考 文 献

- (1) Adolphe Chapiro et al. European Polymer Journal. 1971, 1595.
- (2) P. J. F. Kaitg et al. J. Appl. Polym. Sci. 1971.
- (3) 葛道才等. 原子能科学技术资料选编(第二辑), 133—42.
- (4) Adolphe Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems. 1962.
- (5) Adolph Chapiro R. G. C. P., 1973.

试制涂浆法氯纶均相离子交换膜初报

涂浆法氯纶均相膜协作小组

为了加速涂浆法氯纶均相离子交换膜的研制，并尽快推向生产和应用，1974年8月由上海化工厂、国家海洋局第二海洋研究所和上海医药工业研究院组成了“三结合”协作小组，在上海化工厂党委和车间党支部的领导下，在海洋二所原来工作的基础上，继续进行深入的研制。经过同志们的努力，很快于1975年6月取得了阴阳膜在实验室内的满意结果。与此同时，协作小组自行设计和制造了刮膜机等试生产设备，开始了中型放大的实验工作，在毛主席革命路线指引下，工人师傅一马当先，充分发挥了在“三结合”中的主力军作用，与工程技术和科研人员，紧密合作，协同奋战，克服了一个又一个的困难，终于取得了涂浆法成膜放大实验的基本成功。在粉碎“四人帮”以后的半年多来，在英明领袖华主席的领导下，在以华主席为首党中央抓纲治国的重大战略决策的推动下，我们的工作又不断取得了新的进展。现在，产品的合格率在80%左右，质量符合要求，正在进一步定型设备，完善工艺，稳定和提高质量，以尽快实现连续化的工业生产而努力。

现就我们放大试验的基本情况，该膜的性能，初步试用效果以及主要认识和体会初报于下。

一、试验部分

(一) 主要原料

氯纶网布：增强材料。保证离子膜有足够的机械强度和一定的尺寸稳定。

玻璃纸：覆盖材料。浆液涂层的隔离物，

保护涂层免受粘结。

苯乙烯 (St)：基本单体。经聚合组成离子膜主链，并提供离子交换基团的导入。

二乙烯苯 (DVB)：交联剂。与单体共聚合，并使离子膜成三元网状结构。

顺丁烯二酸二丁酯 (DBM)：辅助单体。可提高磺化效果，并增加离子膜的柔顺性。

聚氯乙烯树脂 (PVC)：可形成连续膜片而作为离子膜骨架并赋膜以柔顺性。

邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)：增塑剂。使PVC易于溶胀和塑化。

过氧化苯甲酰 (BPO)：引发剂。诱发并加速单体的聚合。

浓硫酸 (H_2SO_4 , 98%)：磺化剂。导入阳离子交换基团—— SO_3H 于基膜而成阳膜。

(二) 主要设备

球磨机：配制浆液用。

刮膜机：制备基膜用。

双辊转动反应缸：磺化或氯甲基化和胺化反应应用。(由染缸改装)

(三) 工艺流程

涂浆法聚氯乙烯离子交换膜的制备方法是把St, DVB, PVC等配制成糊状浆液，均匀地刮到增强材料上，再经加热聚合得到基膜，最后经磺化或者氯甲基化和胺化导入离子交换基团分别成阳膜和阴膜，其工艺流程可表示为：

配浆 $\xrightarrow{1}$ 刮膜 $\xrightarrow{2}$ 聚合 $\xrightarrow{3}$ 基膜 $\xrightarrow{4}$ 后处理 $\rightarrow$ 阴或阳膜

现分别介绍如下：

1. 配浆：根据所确定的浆液组成配比，把St, DVB, PVC, DOP, BPO和DBM等混

合，通过球磨机或其它搅拌装置在一定温度下打磨适当时间，使PVC充分溶胀和分散，从而得到均匀和粘稠度合适的浆液。

2. 刮膜：在一定的温湿度下，通过刮膜机将浆液均匀刮涂在增强材料上，连同覆盖材料一起缠绕在滚筒上。此过程需控制适当的车速，并保证增强材料和覆盖材料有足够的张力，刮膜完毕后还需要将膜两端夹紧，以防止受热时的严重收缩。目前每次单筒刮膜50—70米。

3. 聚合：聚合是把已缠绕好涂膜的滚筒推入烘房中，在一定温度下，通过足够的时间保证来完成，温度时间可视浆液的组成和涂层的多少来决定。

4. 后处理：后处理是将离子交换基团导入基膜，从而制得阴膜或阳膜的反应过程。因为缺乏氯甲基醚，所以我们只进行了阳膜的放大试验。它是通过双辊转动设备，用98%浓 H_2SO_4 进行磺化而制得。经试验摸索，在70℃下，反应约10小时能获得满意的结果。

(四) 性能指标

厚度：0.35—0.42毫米

水份：30—35%

交换容量：1.5—2.0毫克当量/克（干）

面电阻：5—10欧姆·厘米²左右

迁移数：0.95—0.98

选择透过性：95—98%

二、试用效果

为了考察氯纶膜实际性能，我们一方面在厂里把膜组装成400×800毫米（二级二段，150对）电渗析器自行运转，同时提供给有关单位进行水处理和废液回收等试用。

根据自行运转结果表明，用氯纶阳膜与氯乙醇阴膜（上海医药工业研究院与上海化工厂试制）配对组装成均相膜淡化器，其脱盐率和电流效率都优于异相膜。

根据试用单位已经运转所提供的数据，也表明氯纶膜具有一定的实用价值。例如苏州造漆厂，在从环己烷一步法氧化制备己二酸过程中试用电渗析法回收具有强氧化性的催化剂醋酸钴和醋酸铅，获得了良好效果，证明氯纶膜是符合要求的。与异相膜比较，情况如下：

品 种	试 验 次 数	平 均 回 收 率	电 性 能	平 均 每 料 需 用 小 时	现 象
异 相 膜	14	93.9%	一 般	30	膜 变 形
氯纶均相膜	30	95.5%	好	23	不 变 形

三、认识和体会

（一）聚氯乙烯离子交换膜是我国采用涂浆法新工艺的一种均相膜。我们认为涂浆法与含浸、浸胶、流延、辐照接枝、切割、本体聚合等其它成膜工艺相比较，各有特点。使用涂浆法的氯纶均相膜具有如下突出的优点：

1. 工艺简单，操作方便。
2. 原料便宜，来源方便。
3. 品种多样，用途宽广。
4. 电化性能良好。

5. 耐化学腐蚀性好。

6. 具有较好的形稳性，特别是在容易实现工业上机械化和连续化生产方面，涂浆法是一种很有发展前程的成膜工艺，现在还需要解决覆盖材料的回收或重复使用的问题。

（二）涂浆法的关键问题在于基膜的平整，物料分布均匀，收缩小，不起皱和无针眼，为此目的，我们觉得必须满足如下条件：

1. 造成一种具有适当粘稠度，不分层和无沉积现象的浆液，如果过于粘稠，容易造成刮膜不均匀和起皱，甚至会使树脂脱落，过于稀薄，势必造成大量针孔。为要配制成良好的

浆液，重要的就是要控制好单体配比和配浆条件。

2. 如果使用短纤维氯纶网布作增强材料，下面第（三）点的预处理（见本页）是不应忽视的。

3. 严格涂浆条件。应保证增强材料和覆盖材料有足够的张力，并给涂膜以相当压力，同时，浆液和操作环境要求维持在 25°C 左右的温度，掌握适当的速度和采取两端夹紧的措施也很重要。

4. 聚合的温度和时间应适当。在我们的试验中，聚合反应一般分两次进行的：

第一次加热（ $100-120^{\circ}\text{C}$ ）是使PVC树脂形成连续膜片，同时使单体发生共聚合；

第二次加热（ 80°C ）起固化作用，保证聚合反应的完成。这里我们觉得第一次反应的加热温度尤为重要，如果温度过高（其实，膜中层温度再加上反应放出的热，大大超过了烘室实际温度）一方面会使基膜和离子膜的机械强度下降，容易收缩起皱，而且经后处理容易膨胀，严重的还会使膜断裂，甚至发生暴聚，容易引起燃烧。

实践证明在 100°C 左右温度下5小时的聚合反应也能得到较好的结果。

（三）我们认为使用氯纶网布作为增强材料，具有和树脂之间牢固的粘着性，耐化学腐蚀，电化学性能良好，而且价格较锦纶、涤纶、丙纶等其它合成纤维网布便宜，因而是一种理想的增强材料，特别是使用氯纶长纤维的网布成膜更有其独特的优点。但是，因为国内尚无长纤维网布，因此，我们采用了短纤维网布代

替。当然，这样一来，成膜的条件要求更为严格。通过两年多来的反复探索，使用氯纶短纤维网布成膜已获成功。在这里，我们认为，对网布采取刮膜前热定型和表面处理的措施是这一成功的重要因素，通过热定型既可以使网布预收缩，同时也促使高分子的规则排列，因而能够在一定程度上防止因加热聚合时严重收缩所造成的起皱现象。进行表面处理如浸渍水溶性胶乳等办法，目的保护纤维并保证网布的增强作用不受破坏。

（四）两年多来，在如何使基膜磺化，能满足于工业生产上连续化的要求方面，我们从方式方法到设备上作了不少工作，通过种种比较和反复试验，我们初步确定了目前使用的双辊转动反应缸来进行磺化。这是利用染织行业的铸铁染缸改装而成的。反应时，使基膜始终保持一定的张力，在一对转辊上来回复卷与磺化剂进行充分的接触，这种方式工艺简单，操作方便，便于磺化试剂的自动排放和反应后的水冲洗。利用来回复卷的过程还使磺化剂得到充分搅拌，保证温度的均匀一致，既可以成卷作业满足连续化的工业生产要求，所得阳膜又十分平整，既适合于磺化同时也可以适用于氯甲基化和胺化。因此，我们觉得这种方法和设备是理想的。

我们的工作还是初步的，虽然取得了一点成绩，但还存在不少问题，比起兄弟单位尚有很大差距，我们决心认真学习马列和毛主席著作，进一步提高产品合格率和膜性能，为实现华主席为首的党中央抓纲治国的战略决策，发展我国离子交换膜事业而积极奋斗。

甲基丙烯酸环氧丙脂型均相膜的合成研究*

张 沛 葛 道 才

随着离子交换膜电渗析技术的发展,新型离子交换膜不断出现。近年来,国外出现了环氧树脂——多元胺类阴膜^[1-6],国内最近首次报道了氯乙醇橡胶脂族型强碱性阴膜^[7],这些膜均具有优良的机械和电化学性能。

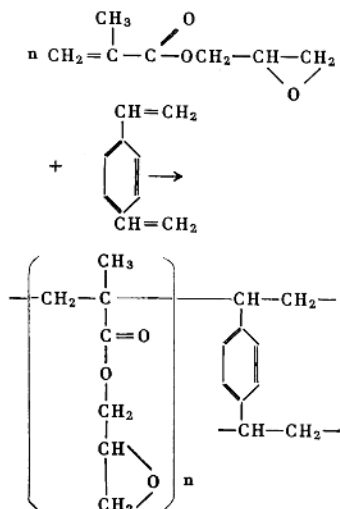
以往制备强碱性阴膜多是苯乙烯类型,需用剧毒物质氯甲醚作为氯甲基化试剂,对工人健康带来一定的影响。离子交换的一个重要用途是电渗析处理废水,消除环境污染,保护人民健康。我们遵照毛主席的教导,一切从人民利益出发和打破洋框框,走独立自主、自力更生的道路,初步试制成功不用氯甲醚的脂族甲基丙烯酸环氧丙脂型强碱性阴离子交换膜。

一、甲基丙烯酸环氧丙脂类型均相膜的制备

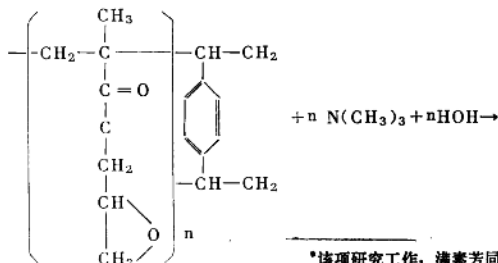
均相强碱性阴膜是以甲基丙烯酸环氧丙脂为主要原料,其制备方法可分两步:

(一) 基膜的制备: 甲基丙烯酸环氧丙脂同二乙烯苯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、邻苯二甲酸二辛脂和过氧化苯甲酰等制成均相浆液后涂布在氯纶布上加压加热聚合制成基膜,其

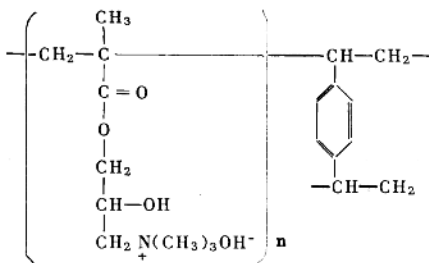
主要反应为:



(二) 基膜的胺化: 将上述基膜用三甲胺水溶液胺化即成强碱性阴离子交换膜。其反应如下:



*该项研究工作, 满素芳同志参加了化验分析。



所得的强碱性阴膜，其交换容量、机械强度、电化学性能均很好。

这种类型的膜制作工艺简单，便于工业化。

二、试验部分

(一) 原料和设备：

1. 原料：

甲基丙烯酸环氧丙脂 (GMA)，沸点76—80°C/5毫米汞柱，参照文献〔8〕自制，70份。

二乙烯苯 (DVB) (上海高桥化工厂) 10份

氯乙烯-醋酸乙烯共聚物 (简称氯-醋共聚物) (北京化工二厂) 15份

邻苯二甲酸二辛脂 (DOP) (北京化工厂) 10份

过氧化苯甲酰 (BPO) (金山化工厂) 0.2份

氯纶布 (短纤维) (上海化工厂提供)

三甲胺水溶液 (含量25—30%)

2. 设备：100吨油压机一台，工作台面 积600×600毫米。不锈钢抛光板二块，面积 600×500毫米。电加热。

(二) 操作步骤：

1. 基膜的制备：将GMA，DVB，DOP 和BPO按上述比例配成浆液，然后将浆液刮 涂在氯纶布上，两面复以聚酯薄膜，用胶辊辊 压，挤去多余浆液，得一均匀涂层，接着将涂

布后的膜置于压机中，加压加热聚合，先在80 —85°C保持两小时，然后升温至95—100°C保 持3小时，得一光滑透明淡黄色基膜。

2. 基膜的胺化：将所得基膜置于三甲胺 水溶液中，在一定温度下胺化一定时间后，取 出，置于20% NaCl水溶液中并用盐酸调至pH = 2，静置24小时，使其转成Cl型，即得黑色 强碱性阴膜。

三、讨 论

(一) 基膜的制备：

1. 线型高分子增柔材料的选择：甲基炳 烯酸环氧丙脂与二乙烯苯的共聚物为体型结 构，质硬。因此，制成膜后性脆。为了得到柔 而强韧的离子交换膜，必须要添加线型高聚物 以起增柔作用。选择线型高聚物的原则是该高 聚物在甲基丙烯酸环氧丙脂中能溶解或溶胀并 且同甲基丙烯酸环氧丙脂不发生作用。我们曾 试验过氯-醋共聚物、氯化聚乙烯、氯磺化聚 乙烯、乙丙橡胶和丁苯橡胶等，发现除了氯- 醋共聚物外，其它高聚物均不溶解和溶胀。

2. 增塑剂DOP的影响：最初我们未添 加增塑剂DOP，制出来的膜有些脆，为了增 加膜的柔韧性，于是添加增塑剂DOP，发现 基膜的性能大为改善，制成的膜柔韧。由于工 作刚开始不久，关于DOP的用量及其它原料 的用量尚未进行系统的研究。

(二) 基膜的胺化：在甲基丙烯酸环氧丙 脂型基膜中，分子含有非常活泼的环氧基团，

因此可以与不同类型的胺化剂诸如二甲胺、三甲胺、吡啶、多乙烯多胺、多元胺以及苯胺等进行胺化，制成不同类型的强、弱碱性阴离子交换膜。目前，我们先采用三甲胺水溶液胺化制成了强碱性阴离子交换膜。

基膜用三甲胺胺化与温度很有关系。不同的温度，胺化速度是不一样的，我们曾做过时间和时间的条件试验，结果示于表1，表2中。

表1 胺化温度与容量的关系
(胺化时间：6小时)

温 度 (°C)	容量 (毫克当量/克干膜)
20	0.7
25	1.0
30	1.7
35	1.7

表2 胺化时间与容量的关系 (温度：35°C)

时 间 (小时)	容量 (毫克当量/克干膜)
1	1.0
2	1.1
3	1.4
4	1.6
5	1.7
6	1.7
7	1.6
8	1.7

由表1知离子交换膜的容量是随着胺化温度增加的。30—35°C下胺化已达到满意的结果。

由表2知，容量是随着胺化时间而增加的。如在35°C下胺化5—6小时就能达到一般要求的容量。

表3 甲基丙烯酸环氧丙脂型强碱性阴离子交换膜性能

膜 型	厚 度 (毫米)	容 量 (毫克当量/克)	含水量 (%)	面 电 阻 (欧姆·厘米 ²)	迁移数 (%)	爆破强度 (公斤/厘米 ²)	备 注
均相甲基丙烯酸环氧丙脂型强碱膜	0.35—0.37	1.7—1.8	37—39	3—10	95—97	4—5	
均相氯乙醇型强碱性阴离子交换膜	0.25—0.28	1.2—1.8	25—50	2—4	94	4—6	引自上海医药工业研究院的报告 ^[7]

表3列出了我们制得的甲基丙烯酸环氧丙脂型强碱性阴离子交换膜的性能，并同上海医药工业研究院的氯乙醇型强碱性阴膜的性能^[7]进行比较。

迁移数95—97%。爆破强度：4—5公斤/厘米²。

参 考 文 献

- [1] 特公昭 40—15092
- [2] 特公昭 42—27061
- [3] 特公昭 42—26940
- [4] 特公昭 45—7874
- [5] 化学工业 (日) 24, 1973, (2): 235.
- [6] Jan. Plastics Age, 10, 1972, (12): 28—30.
- [7] 上海医药工业研究院。制备均相氯乙醇型强碱性阴离子交换膜的试验报告。1975.
- [8] Hwa, J. C. H., U. S. P. 2, 1951, 537, 981.

四、结 论

初步制成甲基丙烯酸环氧丙脂类型均相强碱性阴离子交换膜，其性能为：容量1.7—1.8毫克当量/克。厚度：0.35—0.37毫米。含水量37—39%。面电阻：3—10欧姆·厘米²。迁

用羧酸型阳离子交换膜提纯KOH试剂初报

锦西化工研究院

北京化工厂为了解决过去用水银法生产试剂KOH所带来的汞害和环境污染问题,根据毛主席“尽量采用先进技术”的教导,决定用电渗析法生产试剂KOH。我院了解到这一情况后,从1975年9月至1976年初先后与北京化工厂一起进行了小试和大试工作,取得了工业生产采用羧酸离子交换膜的依据。北京化工厂领导决定采用羧酸膜进行工业生产,由北京化工厂二车间进行基建安装工作,由我院和北京中越人民友好公社化工二厂进行制大膜的工作,并于1976年9月10日正式进行投产试验。经过几个月的试验,初步取得了可喜的成果。

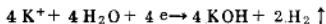
一、电渗原理及膜性能

本法是用羧酸型阳离子交换膜将工业级KOH提纯至试剂级KOH的电渗析方法。采用1膜2室式电渗槽,极液有外部循环系统。其原理如下:

阳极区:



阴极区:



所用之膜为我院所试制以苯乙烯、二乙烯苯和甲基丙烯酸之三元共聚均相阳离子交换膜,膜性能如下:

1. 膜电阻: 以我所提出测试条件,测得数据为 $1 - 2 \times 10^3$ 欧姆·厘米²。

2. 耐腐蚀性: 在50℃以下运转三个月以上未坏。

3. 选择透过性: 正常运转时能使工业KOH提纯至试剂1级。

4. 尺寸稳定性: 本膜碱缩较大,由325克/升KOH放至520克/升KOH中可缩1.8%。

5. 机械强度: 干膜较脆,湿膜在电渗条件下使用尚好。

二、电渗槽结构及工艺性能

1. 电渗槽结构: 电渗槽是由槽体支架、电极板、极室橡胶框、离子交换膜、辅助极室框、盲板等组成,为一膜两室,一部分辅助阴、阳极室共用。四膜所成的四个单槽并联一组,五组串联成一个电渗槽。共20张膜,采用板框压滤机式组装。

电极: 阴、阳极都相同,是一毫米厚的usu-291Cr, 18Ni, 9Ti的不锈钢制成830×640大小。板上钻孔,贴网,上端有一导电条与外导线联接。

极室: 为7毫米厚、宽24及32的640×800的橡胶垫框,以502胶粘于电极上。

辅助极室: 为640×795的硬聚氯乙烯框,有液体进出口和气流导槽,中部有横条。

盲板: 为硬聚氯乙烯板。

2. 电渗槽的工艺性能:

(1) 膜有效面积: 约40分米²

(2) 膜电流密度: 9—10安/分米²

(3) 极间距: 12—14毫米

(4) 槽电压: 4—5伏

(5) 电流效率: 90—95%

(6) 电耗: 约2,600度/吨KOH

(7) 生产能力: 340公斤/台槽·日
(1,500安时)

(8) 产品质量: 试剂 1 级 (HGB 3006-

阳极平衡罐温度: $35-45^{\circ}\text{C}$

阴极平衡罐温度: $35-45^{\circ}\text{C}$

满负荷电流: 1,500 安

1,500 安时槽电压: < 5 伏

阳极液流量: 30 升/时·每张膜。

三、电渗工艺条件及流程

1. 工艺条件:

阳极液浓度: 350—450 克/升

2. 工艺流程: 见图 1。

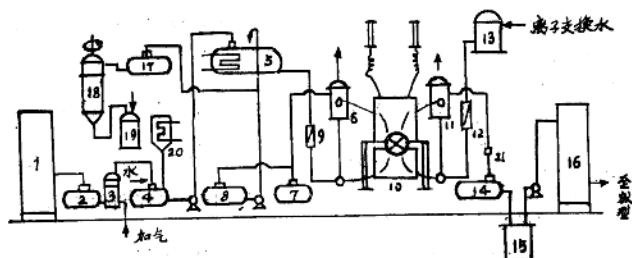


图 1

- | | | | |
|---------------------|-----------|--------------|------------|
| 注: 1. 工业KOH缸 | 2. 原料中间缸 | 3. 压滤缸 | 4. 对料缸 |
| 5. 350—450克/升KOH高位缸 | 6. 阳极液循环缸 | 7. 低位循环缸 | |
| 8. 退料缸 | 9. 阳极液流量计 | 10. 电渗槽 | 11. 阴极液循环缸 |
| 12. 清水流量计 | 13. 清水高位槽 | 14. 成品KOH分离缸 | 15. 成品低位缸 |
| 16. 成品贮缸 | 17. 退料高位缸 | 18. 离心薄膜蒸发器 | 19. 压料缸 |
| 20. 冷却盐析缸 | 21. 视盅 | | |

四、结 论

从以上运转情况可以看出羧酸膜在电渗析制KOH中有以下几方面特点:

1. 基本上可以适用于电渗析法制KOH试剂的工业生产, 产品质量符合化工部标准 1 级试剂指标。

2. 寿命较长, 在大试验中曾达 3 个月以上, 在本试验中膜寿命可达 3 个月。

3. 产品质量稳定, 膜可经受长时期的停电考验, 再送电产品质量基本不受影响, 这给设备临时维修带来很大方便。

4. 槽电压较高, 但大试和 5* 槽曾达到 4 伏以下, 因此膜质量进一步提高是可以降到 4

伏以下的。

5. 目前电槽结构、附属设备、工艺条件基本上符合电渗析生产试剂KOH的要求, 运转稳定。电渗设备和膜都已达到设计生产能力的要求。

6. 5* 槽曾两次停电, 中间膜放在 200 克/升KOH中保存 17 天之久, 由此可见膜是许可在运转中间下槽保存一定时间的。这对生产过程中长期停电、解决生产问题带来了便利。

五、存 在 问 题

1. 槽电压高, 未达到大试 3.1—3.7 伏的水平, 主要是制膜工业生产不稳定, 模具、操作条件等方面还存在一定问题。

2. 膜遇浓碱收缩较大, 造成槽压上升和膜的撕裂, 后来在转型后进行了缩碱处理, 有所改进。

3. 由于液体不能断电, 漏电极严重。铁杂质多, 阳极液脏, 沉积在膜上, 造成槽压

升高。

4. 膜破不能及时准确地查出。

5. 膜不能分离 K^+ 和 Na^+ , 制不出特纯 KOH 。

试验经过及所得数据详见表1。

表1 试生产试验数据及情况

试验编号	槽号	开停槽日期	运转天数(日)	电流(安)	电压(伏)	阳极液浓度(克/升)	阴极液浓度(克/升)	阳极室温度(℃)	阴极室温度(℃)	成品阴极液质量(试剂级数)
1	1*	9月10日—9月15日	5	200—500	5	561—720	110—250	30—35	40—45	1级
2	1*	9月23日—10月17日	24	1,500	4.8	336—633	280	40—45	40—43	1级
3	5*	10月5日—10月8日 10月25日从新装槽送电	2个月以上继续运转	500—1,500	4.0—4.2	350—450	250—300	40—43	38—40	1级
4	1*	10月23日送电	2个月以上	1,300	4.6	350—450	250—300	37—44	35—42	1级
5	7*	11月4日送电	继续运转	1,000—1,200	4.5—5	350—450	250—300	40—43	42—40	1级
6	3*	11月26日送电	继续运转	1,000	4.5	350—450	250—300	30—35	31—40	1级

注: 1. 锦西化工研究院与北京中越人民友好公社化工二厂第一批膜(7月份)。厚薄不均, 皱纹, 亮点, 气泡少。开车7组串联。停槽大破。运转时电压分布不均, 最高5.5伏, 最低4.2伏。电流分布也有60到20安之差。因地震转型一个多月后上槽。阳极液换缸时未注意液差影响。

2. 从北京中越人民友好公社化工二厂124张膜中选出, 外观与1*差不多, 转型7天上槽。阳极液浓度未控制, 阳极液浓度骤变对槽电压影响较大, 使电压升高很多。停车再开车对 Cl^- 无影响。停车时(下槽时)有两张膜上边和侧边裂开, 其它膜也很糟, 大鳞片脱落。

3. 电流效率97%。为10月初锦西化工研究院与北京中越人民友好公社化工二厂共同制膜。膜薄、匀、透明度高。厚尼龙布作增强网。于10月8日停车, 有几张边缘裂口, 所有膜均与阳极相贴而“印花”。后于10月25日将所剩好膜从新装槽送电, 槽压低, 18—19伏(1,000安), 22伏(1,500安), 阳极液浓度控制。

4. 电流效率82.6%。8月份北京中越人民友好公社化工二厂制膜, 厚薄不均, 厚尼龙布增强网。槽压较高。11月26日破一张膜, 甩掉一组, 继续运转正常。

5. 电流效率88.5%。8月份北京中越人民友好公社化工二厂制膜, 与4号试验膜同, 槽压高。继续运转正常。

6. 电流效率85.2%。北京中越人民友好公社化工二厂自制膜(11月份)。薄、匀、透明好。厚尼龙布增强网。继续运转正常。

辊涂法制备均相阴、阳离子 交换膜的研究初报*

张 沛 葛道才

我们曾经进行过涂浆法制备苯乙烯-二乙烯苯型均相阴、阳离子交换膜的研究工作。在该项研究中,我们曾提出了用氯化聚乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、氯磺化聚乙烯等线型高聚物作增柔材料的均相浆液涂布法,制得了性能优良的均相阴、阳离子交换膜。

本文是在过去工作的基础上,进行辊涂法的扩大试验研究,制得了较大面积的均相阴、阳离子交换膜,并采用国产乙丙橡胶作增柔材料,进一步改善了膜的机械性能和电化性能。

一、试验方法

(一) 原料

苯乙烯、二乙烯苯、氯化聚乙烯、过氧化苯甲酰、氯纶网布及其它化学试剂的级别,供应厂家及用量均同涂浆法制备的苯乙烯-二乙烯苯型均相阴、阳离子交换膜。

乙丙橡胶,规格(7)=24, C_3 38%,含钒量0.009—0.01%,二元胶,北京化工研究院提供,用量为苯乙烯-二乙烯苯总量的10%。

(二) 设备

自制 $\phi 900$ 毫米 $\times 1,100$ 毫米的辊筒(碳钢)及缠绕钢丝的辊筒,管式电加热炉等。

二、试验步骤

(一) 基膜的制备

将苯乙烯、二乙烯苯、氯化聚乙烯(或乙

丙橡胶),过氧化苯甲酰等按一定比例配成均相浆液,然后将浆液刮涂在800毫米 $\times 2,000$ 毫米的氯纶网布上,其中一面复以聚酯薄膜。接着将覆盖聚酯薄膜的上浆后氯纶布卷在辊筒上(辊筒事先包绕二、三层聚酯薄膜),外再包绕若干层聚酯薄膜,再用钢丝从辊筒一端密绕至另一端。把绕在辊筒上的膜卷置加热炉中加热聚合,在110—115°C保持5小时得均匀基膜。

(二) 离子交换膜的制备

1. 将基膜在浓 H_2SO_4 中于80°C加热反应8小时取出,冷却,置硫酸水溶液(1:1)中,最后置饱和硝酸钾水溶液中转成钾型即得阳离子交换膜。

2. 将基膜在氯甲醚、四氯化碳(体积比1:1)、四氯化锡(为氯甲醚重的5%)混合溶液中,于35°C氯甲基化反应8小时,取出,用甲醇洗涤,接着置25—30%三甲胺水溶液中,在室温反应24小时,取出,置20%食盐水中,用盐酸调节 $pH=2$ 左右,静置24小时,得强碱性阴离子交换膜。

三、讨 论

(一) 基膜制备部分

1. 钢丝捆扎的作用:辊涂后的膜卷,如不加钢丝捆扎,则在加热聚合时膜卷收缩,制得的基膜不均匀。我们发现,如在膜卷外捆扎

* 满素芳同志参加了该项研究的试验分析工作。

以钢丝,可制得平整、均匀的膜。

2. 不同线型高聚物增柔材料的对比: 由不同线型高聚物增柔材料配成的浆液制成的膜,其性能是不同的。我们观察到乙丙橡胶、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物在氯甲醚中的溶解性能是不一样的,除了乙丙橡胶在氯甲醚中不溶外,其余的线型高聚物均能溶解,我们还观察到除了用乙丙橡胶增柔的基膜制成的阴离子交换膜无针孔外,其它线型高聚物增柔的基膜所制成的阴膜有易出现针孔的现象,这可能是由于在氯甲基化时,这些基膜中的线型高聚物部分溶在氯甲醚中所致。

我们又发现,用乙丙橡胶增柔制成的阳离子交换膜的机械性能比其它线型高聚物增柔的

阳膜的要好,不易折裂。

(二) 离子交换膜制备部分

用氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯增柔的基膜在磺化时,交联度低(二乙烯苯含量在6%以下)的易破裂。但对于乙丙橡胶增柔的基膜,即使交联度低的,磺化时也未发现破裂。强度仍很好。

下表列出了用本法制得的以乙丙橡胶增柔的均相苯乙烯-二乙烯苯型阴、阳离子交换膜的性能。

四、结 论

用辊涂法制得了以乙丙橡胶增柔的均相阴、阳离子交换膜,所得膜性能优良。

均相苯乙烯-二乙烯苯型阴、阳离子交换膜的性能表

膜别	膜号	交联度(%)	厚度(毫米)	容量(毫克当量/克干膜)	含水量(%)	面电阻(欧姆·厘米 ²)	迁移数(%)	爆破强度(公斤/厘米 ²)	备注
阳膜	1	6	0.45—0.50	2.5—3.0	33—34	5—6	98—99	5—6	磺酸型
阳膜	2	8	0.45—0.50	2.9—3.0	32	6	99	5—6	磺酸型
阳膜	3	10	0.45—0.50	2.7—2.8	29	13	98	5—6	磺酸型
阳膜	4	14	0.45—0.50	2.5—2.6	18—19	14—17	95	5—6	磺酸型
阴膜	1	9	0.45—0.50	2.5—2.6	26	13	92	4—5	三甲胺胺化
阴膜	2	11	0.45—0.50	2.3—2.4	21	24	91	4—5	二甲胺胺化

(上接104页)

膜的一种单元操作设备。它的主要设计参数为: 镍去除率98—99%, 当原水含镍浓度为2—12克/升时, 管膜透水速度为2.0—0.88毫升/厘米²·时。到会代表一致认为, 在电镀工艺中首次应用反渗透技术的试验研究是成功的。它具有占地少、操作简便、经济价值高等优点。会上, 代表们还怀着“科学有险阻, 苦战能过关”的必胜信念, 展望了反渗透技术发展的前景, 决心为科技大干快上贡献力量。

▲ 四机部所属单位七四二厂、第十设计院、第十一设计院, 于1977年10月26日至30日在无锡召开了“高纯电渗析试验总结交流会”。

高纯电渗析“三结合”试验小组, 六年来, 克服了“四人帮”的干扰, 坚持不懈, 初步探讨和摸索了一些高纯电渗析的机理及技术条件, 试验工作取得较大进展。在小型试验中, 百分之九十五的水质达到5MΩ·cm以上, 其中百分之八十六点四达到了8MΩ·cm以上, 运行结束时仍保持在8MΩ·cm(34°C), 稳定运行1848小时。大家一致认为, 电渗析制高纯水是一项新工艺, 它具有节省大量酸碱, 减少污染, 有利于环境保护等优点。

(本刊编辑部综合稿)

关于聚全氟乙丙烯薄膜辐射接枝苯乙烯过程中某些问题的探讨

上海原子核研究所

以聚全氟乙丙烯为基膜辐射接枝苯乙烯，并由该接枝膜制得离子交换膜的研究工作已作过总结。在扩大试验中，为了制备较大面积、性能较稳定的离子交换膜，我们着重对辐射接枝过程的动力学继续进行探讨，因为离子交换膜质量在很大程度上取决于接枝反应过程及其合适工艺条件的选定。

本文拟根据聚全氟乙丙烯基膜厚度，辐照剂量、接枝反应时间对苯乙烯接枝率的影响进行讨论。

一、试验部分

(一) 原料和试剂

1. 聚全氟乙丙烯薄膜：聚全氟乙丙烯粒料由山东省济南化工厂提供，承上海塑料研究所吹塑加工成 0.20 ± 0.05 毫米之基膜。（一部分0.070，0.12，0.25毫米薄膜由上塑所提供）

2. 苯乙烯：由上海高桥化工厂供应，不加阻聚剂，粘度控制在 $\eta^{20}=0.8$ 厘泊左右。

3. 氮气：经焦性没食子酸等除氧脱水系统净化处理。

(二) 辐射接枝条件及操作过程

1. 辐射源：范德格拉夫静电加速器。（电子最大能量1.5Mev，最大束流100 μ A）。

2. 辐照装置：小平板车，（500 $\times$ 300毫米）一端系有细镍丝，绕于直径为6毫米的

转轴上，转轴由2转/分的同步小马达带动。聚全氟乙丙烯薄膜辐照完毕时，小平板车触动限位微电开关，马达自停转，同时向静电加速器操纵台发出讯号。

3. 辐照条件：室温限量空气预辐照和室温充氮预辐照。

4. 接枝操作：经预辐照的聚全氟乙丙烯薄膜用滤纸衬垫，卷成筒形置于立管式反应器中，注入苯乙烯单体，用机械真空泵抽空20—30分钟，然后充以氮气。反应管移入50 $^{\circ}$ C之恒温槽中，反应完毕后，用热苯洗除膜上之均聚物。接枝膜经烘干，称重，求得接枝率。

二、试验结果和讨论

(一) 聚全氟乙丙烯薄膜厚度对接枝率的影响

试验结果示于图1及表1。

表1 不同厚度的聚全氟乙丙烯薄膜辐射接枝苯乙烯，反应时间及厚度对接枝率的影响*

膜厚 度(毫米)	反应时间 接枝率		
	3小时	3.5小时	4小时
0.07	49	60	63
0.12	46.5	70	79
0.25	26	47	86

* 辐照剂量 $D = 2 \times 10^6$ rad.

接枝反应温度 $T = 50^{\circ}$ C.