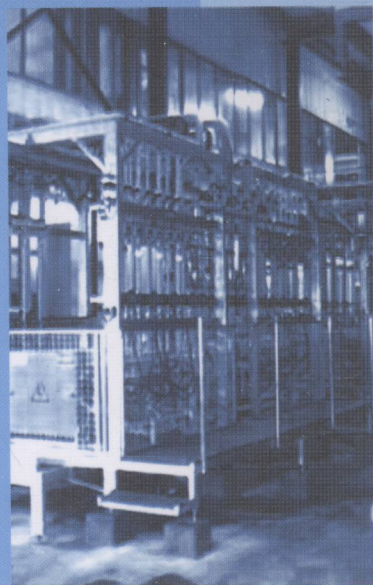


LIZI JIAOHUANMO  
DE ZHIBEI  
YU YINGYONG JISHU



徐铜文 黄川徽 编著

# 离子交换膜的制备 与应用技术

25.23



化学工业出版社

# 离子交换膜的制备与应用技术

徐铜文 黄川徽 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书侧重于离子交换膜及其电渗析技术的基本概念、操作和理论的介绍。在编著过程中注重新颖性、系统性，突出应用性的特点。全书共分八章、三个附录。第1章介绍电膜基础及其涉及的相关过程；第2章和第3章分别介绍单极膜和双极膜的制备和表征；第4章介绍电渗析基础理论和膜堆设计的基本原则；第5章和第6章分别介绍传统电渗析技术和双极膜电渗析技术的应用；第7章介绍电渗析的集成过程，本章既是对电渗析技术门类进行总结也是为电渗析技术的灵活运用提供指导；第8章对电膜研发和应用提出了展望。为了便于查阅，本书还收编了电膜技术术语、商品离子交换膜性能和电渗析器规格等三个附录。

本书适合于从事膜技术研究和应用的科研工作者，也可供相关专业院校师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

离子交换膜的制备与应用技术/徐铜文，黄川徽编著.  
北京：化学工业出版社，2008.5  
ISBN 978-7-122-02789-4

I. 离… II. ①徐…②黄… III. 离子交换膜  
IV. TQ425.23

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 064217 号

---

责任编辑：戴燕红  
责任校对：周梦华

文字编辑：刘莉珺  
装帧设计：朝圣设计

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）  
印 装：化学工业出版社印刷厂  
787mm×1092mm 1/16 印张12¼ 字数300千字 2008年9月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899  
网 址：<http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：38.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

离子交换膜是离子交换树脂的膜状物，也是在我国最早开展研究的膜品种之一，虽历经百年发展其技术门类仍在翻新，其应用领域也伴随着新技术门类的涌现而在不断拓展。由于离子交换膜独特的离子选择迁移功能和离子交换复合膜（双极膜）的水解离功能，以离子交换膜为基础的电渗析技术已经在食品加工、化工合成、环境保护等领域占据了不可或缺的地位，而且会在清洁生产/分离和可持续发展中发挥越来越重要的作用。

本书侧重于离子交换膜及其电渗析技术的基本概念、操作和理论的介绍，重点以编者所在课题组近年来在电膜的研究成果以及近年来涌现的大量应用实例来体现电渗析技术的特点和应用价值。在编著过程中注重新颖性、系统性，突出应用性的特点。全书共分八章、三个附录。第1章介绍电膜基础及其涉及的相关过程；第2章和第3章分别介绍单极膜和双极膜的制备和表征；第4章介绍电渗析基础理论和膜堆设计的基本原则；第5章和第6章分别介绍传统电渗析技术和双极膜电渗析技术的应用；第7章介绍电渗析的集成过程，这一章既是对电渗析技术门类进行总结也是为电渗析技术的灵活运用提供指导；第8章对电膜研发和应用提出了展望。为了便于查阅，本书还收编了电膜技术术语、商品离子交换膜性能和电渗析器规格等三个附录。

本书编著过程中，参考了国内外文献的相关研究工作，在此对作者的原创性贡献表示感谢。最后感谢国家自然科学基金（No. 20636050, 20576130, 20376079）的资助。

由于时间和水平有限，书中难免有疏漏和欠妥之处，敬请读者指正。

编著者

2008年8月于中国科学技术大学

# 目 录

<b>第 1 章 离子交换膜及其相关过程</b> .....	1
1.1 离子交换膜的定义、结构与分类 .....	1
1.2 离子交换膜发展的历史回顾 .....	3
1.3 离子交换膜基过程 .....	4
1.3.1 电渗析 .....	4
1.3.2 双极膜电渗析 .....	5
1.3.3 倒极电渗析 (EDR) .....	8
1.3.4 电去离子技术 (EDI) .....	9
1.3.5 液膜电渗析 .....	10
1.3.6 电解电渗析 .....	11
1.3.7 电离子置换 (EIS) .....	11
1.3.8 电离子注射提取 (EIE) .....	11
1.3.9 离子交换膜浓差渗析 .....	12
1.3.10 其他 .....	14
参考文献 .....	14
<b>第 2 章 离子交换膜的制备和表征</b> .....	18
2.1 引言 .....	18
2.2 非均相离子交换膜的制备方法 .....	18
2.3 半均相离子交换膜的制备方法 .....	20
2.4 均相离子交换膜的制备方法 .....	21
2.4.1 单体的聚合或缩聚 .....	22
2.4.2 在基膜上引入功能基团 .....	23
2.4.3 溶液浇铸法制备离子交换膜 .....	23
2.4.4 不使用氯甲醚的均相阴离子膜路线 .....	24
2.5 杂化离子交换膜 .....	30
2.5.1 杂化阳离子交换膜 .....	31
2.5.2 杂化阴离子交换膜 .....	32
2.6 特殊离子交换膜的制备 .....	35
2.6.1 一、二价离子选择性膜 .....	35
2.6.2 抗污染阴膜 .....	35
2.6.3 耐碱性阴膜 .....	36
2.6.4 全氟磺酸膜 .....	37
2.6.5 光敏离子交换膜 .....	39
2.6.6 温敏离子交换膜 .....	39
2.7 离子交换膜的主要性能表征 .....	40

2.7.1	离子交换膜的结构和主要性能要求	40
2.7.2	离子交换膜的常规性能	41
2.7.3	离子交换膜的导电性能	42
2.7.4	离子交换膜的传质特性	43
2.7.5	选择透过系数	45
2.7.6	压差渗透系数和膜平均孔径	45
2.7.7	水的渗透	46
2.7.8	流动电位	47
2.7.9	离子交换膜性能之间的依存关系	48
	参考文献	49
<b>第3章</b>	<b>双极膜的制备与表征</b>	<b>54</b>
3.1	引言	54
3.2	双极膜的制备	55
3.2.1	双极膜的材料和组成	55
3.2.2	界面区域(接合区域或双极膜的中间层)	57
3.2.3	催化剂	59
3.2.4	双极膜制备工艺	64
3.2.5	双极膜制备示例	66
3.3	双极膜的表征	71
3.3.1	电流电压曲线	72
3.3.2	阻抗谱	73
3.3.3	膜电势	74
3.3.4	计时电势	75
3.3.5	与过程相关的表征	76
	参考文献	78
<b>第4章</b>	<b>电渗析基础理论和膜堆设计</b>	<b>82</b>
4.1	电渗析中的物种传质行为	82
4.1.1	物种存在形式	82
4.1.2	传质推动力和传质类型	83
4.1.3	离子竞争传质	84
4.2	电渗析传质模型	85
4.3	浓差极化	86
4.3.1	浓差极化概念	86
4.3.2	极限电流密度公式	86
4.3.3	极限电流密度的测定	87
4.3.4	浓差极化对电渗析的影响	87
4.3.5	极化的防治	88
4.4	能耗和效率分析	88
4.4.1	电解质和水分离的最低能耗	88
4.4.2	电渗析过程能耗	89

4.4.3	电渗析运行中的其他能耗	89
4.4.4	电流效率	89
4.5	电渗析膜堆设计	90
4.5.1	膜堆类型和构造	90
4.5.2	配水均匀性	94
4.5.3	新型膜堆结构	95
4.5.4	电渗析电极	96
4.5.5	电渗析设计	96
	参考文献	97
<b>第5章</b>	<b>传统电渗析技术的应用</b>	<b>99</b>
5.1	微咸水和咸水脱盐	99
5.1.1	微咸水和咸水的划分	99
5.1.2	微咸水和咸水脱盐的意义	99
5.1.3	世界脱盐应用概述	100
5.1.4	电渗析脱盐	100
5.2	准纯水制备	101
5.2.1	纯水的概念	101
5.2.2	准纯水制备方法概述	101
5.2.3	电渗析制备准纯水	101
5.3	化工分离	102
5.3.1	反应后分离	102
5.3.2	分离与反应同时进行	103
5.4	食品和医药生产	103
5.5	有机酸生产	104
5.5.1	有机酸概述	104
5.5.2	电渗析在有机酸生产中的应用	106
5.5.3	传统电渗析应用的过程经济性	108
5.6	环境保护	110
5.6.1	给水处理	110
5.6.2	废水处理	110
5.6.3	氯碱生产	111
5.6.4	其他	111
5.7	在有机-水体系或有机体系的应用	111
5.7.1	提高有机物的溶解度	111
5.7.2	赋予电渗析特定选择性	112
	参考文献	113
<b>第6章</b>	<b>双极膜电渗析与应用</b>	<b>116</b>
6.1	双极膜电渗析传质过程	116
6.1.1	水解离机理	117
6.1.2	双极膜的传质机理与过程建模	120

6.2	双极膜的应用 .....	122
6.2.1	双极膜电渗析在化工生产中的应用 .....	123
6.2.2	在污染控制/资源回收中的应用 .....	126
6.2.3	在生物技术中的应用 .....	129
6.2.4	双极膜在食品工业中的应用 .....	130
6.2.5	工业规模的双极膜电渗析应用 .....	134
6.3	双极膜电渗析器膜堆设计及过程操作模式 .....	137
6.3.1	膜堆结构及设计原则 .....	137
6.3.2	过程操作模式 .....	138
	参考文献 .....	140
<b>第7章</b>	<b>以电渗析为基础的集成分离过程 .....</b>	<b>145</b>
7.1	电渗析与传统化工单元操作之间的集成 .....	145
7.1.1	电渗析+络合 .....	145
7.1.2	双极膜电渗析+吸附 .....	146
7.1.3	双极膜电渗析+离子交换 .....	147
7.1.4	双极膜电渗析+离子交换+萃取 .....	149
7.1.5	双极膜电渗析+吸收+汽提或精馏 .....	149
7.2	电渗析与压力驱动膜技术的集成 .....	152
7.2.1	压力驱动膜作为预处理 .....	152
7.2.2	电渗析作为预处理 .....	153
7.2.3	压力驱动膜和电渗析一体化 .....	154
7.3	传统电渗析与双极膜电渗析的集成 .....	157
7.4	电渗析与膜生物反应器的集成 .....	158
7.5	综合集成过程 .....	159
	参考文献 .....	162
<b>第8章</b>	<b>离子交换膜基过程的发展与展望 .....</b>	<b>164</b>
8.1	离子交换膜基过程的发展现状 .....	164
8.2	离子交换膜基过程发展趋势 .....	165
8.2.1	大力发展均相膜并推进均相膜的规模化应用 .....	165
8.2.2	大力发展双极膜技术 .....	166
8.2.3	电膜成套装备的系统化、自动化和膜胞化 .....	166
8.2.4	新型电解质膜的开发 .....	166
8.2.5	膜的结构和性能的关联机理 .....	167
	参考文献 .....	167
<b>附录</b>	<b>.....</b>	<b>169</b>
附录一	电驱动膜过程常用术语 .....	169
附录二	当前主要商品离子交换膜和一些商业双极膜的属性及公司名称介绍 .....	183
附录三	电渗析器规格和性能 .....	185



# 第 1 章

## 离子交换膜及其相关过程

### 1.1 离子交换膜的定义、结构与分类<sup>[1~5]</sup>

离子交换膜是膜状的离子交换树脂。它包括三个基本组成部分即高分子骨架、固定基团及基团上的可移动离子。因此和离子交换树脂一样, 按照其带电荷种类的不同, 主要分为阳离子交换膜和阴离子交换膜。阳离子交换膜(简称阳膜)膜体中含有带负电的酸性活性基团, 因此它能选择透过阳离子而阻挡阴离子的透过。阴离子交换膜(简称阴膜)膜体中含有带正电的碱性活性基团, 因此它能选择透过阴离子而阻挡阳离子的透过。凡是被膜阻挡的离子称为同离子(与膜所带的电荷相同), 反之为反离子。因此, 阴、阳膜的同离子和反离子是互为相反的。图 1-1 给出了阳膜的固定基团、同离子和反离子的示意图<sup>[5]</sup>。

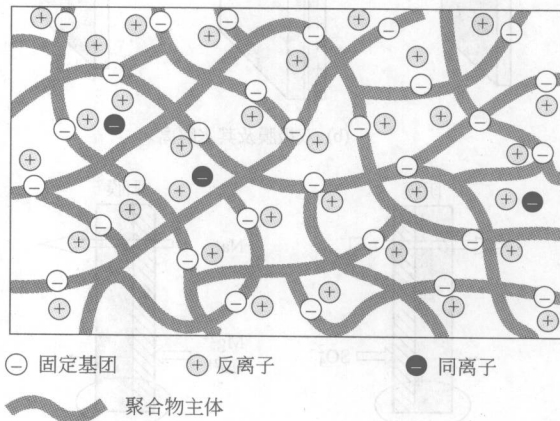
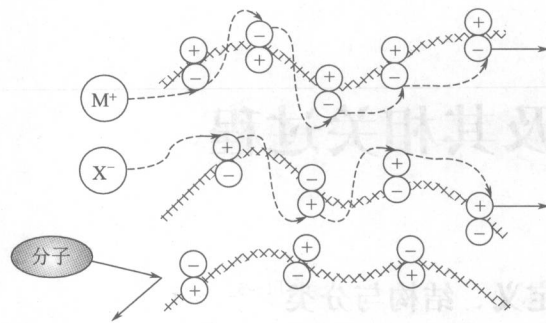


图 1-1 阳离子交换膜的固定基团、同离子和反离子的示意图<sup>[4]</sup>

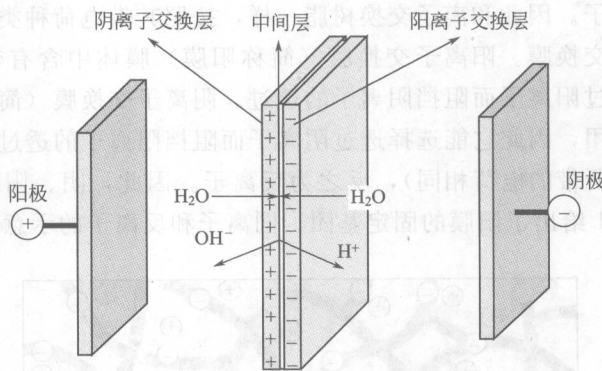
对于阳膜, 其固定基团主要有: 磺酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、磷酸基 ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ )、羧酸基 ( $-\text{COOH}$ )、酚基 ( $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) 以及砷酸基和硒酸基等; 而阴膜的固定基团主要有伯、仲、叔、季四种胺的氨基和芳氨基等, 如  $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{RNH}_2^+$ 、 $-\text{R}_2\text{NH}^+$ 、 $-\text{R}_3\text{N}^+$ 、 $-\text{R}_3\text{P}^+$ 、 $-\text{R}_2\text{S}^+$ 。

交换基团的种类不同对膜的电阻和选择性有很大的影响, 如磺酸基团在整个 pH 值范围均是离解的, 而羧基在  $\text{pH} < 3$  基本上是不能离解的。季氨基团在整个 pH 范围是离解的, 而其他基团只是弱离解的。因此商业运用的膜大都是磺酸基的阳膜和季氨基的阴膜。若膜体中同时含有带正电的碱性基团, 又含有带负电的酸性基团, 则称为两性离子交换膜; 若阴、阳离子基团交替排列则构成镶嵌膜 [图 1-2(a)]; 若阴、阳离子交换层直接复合起来, 则构成双极膜 [图 1-2(b)], 特别是当一交换层与另一交换层相比特别薄时, 则对二价或高价离

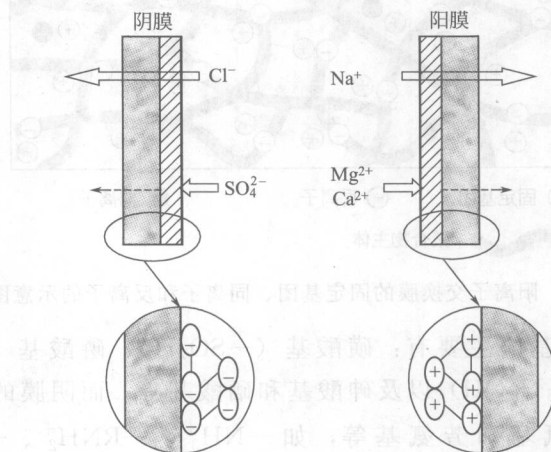
子具有阻挡作用或者优先渗透作用，称为 1-2 价离子选择性膜 [图 1-2(c)]。



(a) 镶嵌膜与压差渗析(Piezodialysis)



(b) 双极膜及其水解离



(c) 1-2价离子选择透过性膜及其电渗析

图 1-2 特殊结构离子交换膜结构及其过程示意图

离子交换膜也可按照其固定基团与骨架的结合方式进行划分<sup>[1,2]</sup>。凡是固定基团以物理方式与膜状高分子母体结合的称为异相膜；反之，固定基团以化学键与膜状高分子母体相结合的称为均相膜。若膜中一部分固定基团以物理方式与高分子母体结合而另一部分固定基团以化学键与高分子母体相结合的则称为半均相膜。

## 1.2 离子交换膜发展的历史回顾

最早的离子交换膜基过程可以追溯到1890年，当时Ostwald<sup>[6]</sup>研究一种半渗透膜的性能时发现如果该膜能够阻挡阴或阳离子时，该膜就可截留这种阴阳离子所构成的电解质。为了解释当时的实验现象，他假定了在膜相和其共存的电解质溶液之间存在一种所谓的膜电势(membrane potential)来解释膜相和溶液主体中离子浓度的差异。这种假设在1911年被Donnan<sup>[7]</sup>所证实，并发展为现在所公认的描述电解质溶液与膜相浓度的Donnan平衡模型，即Donnan排斥电势(Donnan exclusion potential)。这些早期的理论和实验研究为离子膜的发展奠定了基础。不过，真正与离子膜有关的基础研究起源于1925年，Michaelis和Fujita用均相弱酸胶体膜做了一些基础研究<sup>[8]</sup>。1932年，Sollner提出了同时含有荷正电基团和荷负电基团的镶嵌膜和两性膜的概念，同时发现了通过这些膜的一些奇特的传递现象<sup>[9]</sup>。大概在1940年，工业需求促进了合成酚醛缩聚型离子膜的发展<sup>[10]</sup>。几乎与此同时，Meyer和Strauss发明了电渗析过程，在该过程中，阴阳离子交换膜交替排列在两电极之间形成许多平行的隔室，这就是最早的电渗析<sup>[11]</sup>。这时，由于商品高性能离子膜的缺乏，工业应用仍是空白，直到1950年离子公司的Juda和McRae<sup>[12]</sup>、1953年Rohm公司的Winger等<sup>[13]</sup>发明了性能优良的离子交换膜(当时异相膜)，以离子交换膜为基础的电渗析过程才开始快速应用于工业电解质料液的脱盐和浓缩。从那时起，无论是离子交换膜或是电渗析都进入了快速发展期，并得到了诸多改进。例如，20世纪60年代，日本旭化成公司实现了用一价离子选择性膜从海水制盐的工业化<sup>[14]</sup>；1969年，开发出倒极电渗析(EDR)，避免电渗析器运行过程中膜和电极的污染实现了电渗析器的长期稳定运行<sup>[15]</sup>；20世纪70年代，Dupont公司开发出了化学非常稳定的全氟磺酸和羧酸复合膜(Nafion®系列)，实现离子交换膜在氯碱电解工业和能量储存系统(燃料电池)的大规模应用<sup>[16]</sup>；1976年Chlanda等将阴阳膜层复合在一起制备出了双极膜<sup>[17]</sup>，它的出现大大改变了传统的工业制备过程，形成了电渗析技术新的

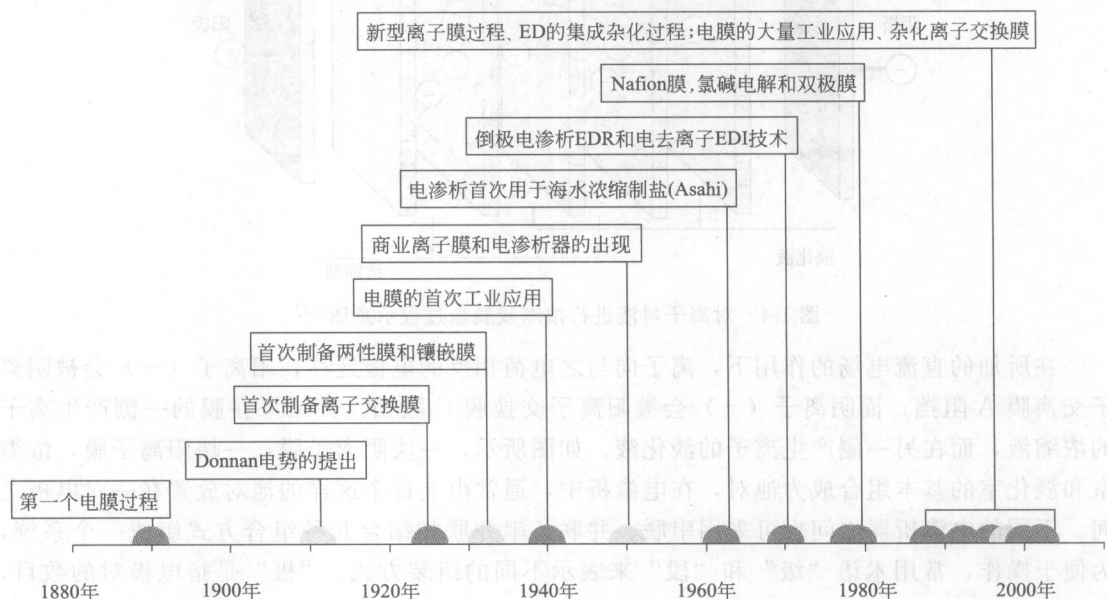


图 1-3 离子交换膜及其相关过程发展时间表

增长点，在当今的化学工业、生物工程、环境工业和食品工业领域中有着重要的应用<sup>[18]</sup>。

除了聚合物基离子交换膜外，也先后出现了以无机材料为基础的离子交换膜，这些无机材料包括沸石、硼酸盐和磷酸盐等<sup>[19~21]</sup>。尽管无机离子交换膜具有耐高温的特性，但它们的电化学性能很差，结构也不均匀，因此与有机离子交换膜相比应用几乎空白。为了赋予离子交换膜的耐热性，人们想起如果在有机离子交换膜中以某种方式结合一些无机材料，有望获得一种兼有有机材料的柔韧性和无机材料的耐高温性能的新型膜品种，于是无机-有机杂化离子交换膜在 20 世纪 90 年代应运而生<sup>[22~24]</sup>。这种膜的制备方法与通常的杂化材料制备相同，sol-gel 也是最常用的方法。因此，离子交换膜从它发展的初期到现在，已经形成了包括杂化离子膜、两性膜、双极膜、镶嵌膜等门类众多、应用广泛的一个大的膜家族，图 1-3 汇总了离子交换膜及其相关过程的发展的时间表<sup>[25]</sup>，对这些过程的简单描述参见 1.3 节。

### 1.3 离子交换膜基过程

#### 1.3.1 电渗析

电渗析是利用离子交换膜对阴阳离子的选择透过性能，在直流电场作用下，使阴阳离子发生定向迁移，从而达到电解质溶液的分离、提纯和浓缩的目的，因此，离子交换膜和直流电场是电渗析过程必备的两个条件。电渗析最常见的用途也是最基本的用途是用于水溶液脱盐或浓缩，其工作原理如图 1-4 所示。

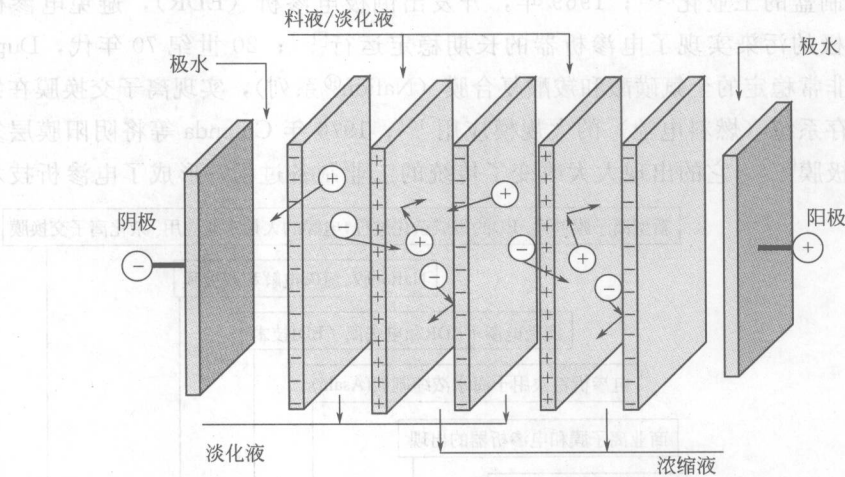


图 1-4 对离子料液进行浓缩或脱盐过程示意图<sup>[26]</sup>

在所加的直流电场的作用下，离子向与之电荷相反的电极迁移，阳离子 (+) 会被阴离子交换膜 A 阻挡；而阴离子 (-) 会被阳离子交换膜 C 阻挡。其结果在膜的一侧产生离子的浓缩液，而在另一侧产生离子的淡化液。如图所示，一块阴离子膜，一块阳离子膜，浓缩室和淡化室的基本组合成为池对，在电渗析中，通常由上百个这样的池对放置在一对电极之间。不同的电渗析器之间也可采用串联、并联及串并联相结合几种组合方式组成一个系统，为便于操作，常用术语“级”和“段”来表示不同的组装方式。“极”是指电极对的数目，一对电极称为一极；“段”是指水流方向，每改变一次水流方向称为一段。所谓“一极一段”是指在一对电极之间装置一个水流同向的膜堆，“二极一段”是指在两个电极之间装置两个

膜堆，前一级水流和后一级水流并联，其余类推，参阅图 1-5。

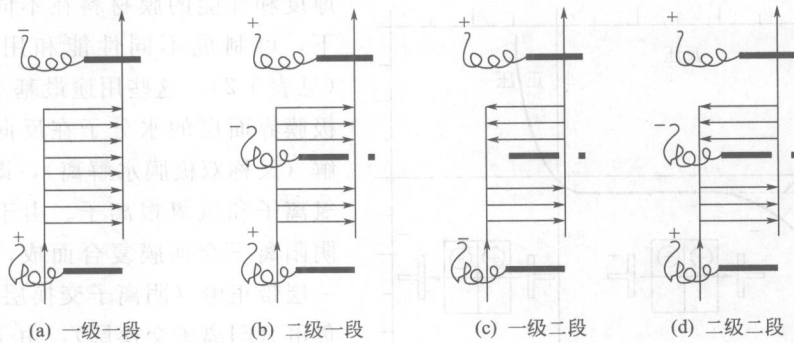


图 1-5 电渗析器组装方式示意图

根据需要，电渗析器可常用多种操作模式，表 1-1 对这些操作模式和适用范围进行了汇总<sup>[27,28]</sup>。

表 1-1 常见电渗析器操作模式及过程特点<sup>[27,28]</sup>

运行方式		特点	适用规模
连续式	一级多段一次脱盐	在一对电极间，利用换向隔板构成多段串联	可连续制水，脱盐率高；但内部压力损失大
		在一对电极间，串联几个小膜堆	规模比上面稍大
	多级多段一次脱盐	一级一段电渗析器多台，进行多段串联，在各台之间配置水泵，升高水流压力，若有一台水泵供水，压力逐渐下降	可连续制水，每级脱盐率约在 25%~60%，但是一旦电阻增大，工作性能迅速恶化
		在一台电渗析器中设置公共电极，构成多级多段串联	中、小规模
循环式	分批循环式	浓水和淡水分别通过体外循环槽进行循环	适用于浓盐水脱盐，可达到任意脱盐率，但不能连续制水，辅助设备多
	连续部分循环	一台电渗析器的淡水和(或)浓水进行部分循环	淡水产量和水质稳定，可连续制水，容易达到脱盐要求，但淡水产量低，辅助设备多
	循环式	多台电渗析器连续部分循环，多级串联	淡水产量和水质稳定，可连续制水，容易达到脱盐要求，淡水产量大，但辅助设备多，投资大

电渗析一个最主要的应用是从海水和地表水脱盐制取饮用水和食盐。仅在 1992 年，日本就用电渗析技术从海水浓缩制盐，产量高达 140 万吨<sup>[29,30]</sup>。对于氯化钠的浓缩必须选择特殊的离子交换膜，该膜能让一价离子（如氯离子）透过而截留同种电荷的多价离子如硫酸根离子。在这种应用中膜的使用寿命高达 17 年<sup>[31]</sup>。电渗析也能用来对食品或化学品进行脱盐或者用来处理纸浆工业的废水<sup>[32]</sup>等，相关应用可以参考后面的有关章节。

### 1.3.2 双极膜电渗析

双极膜是一种新型离子交换复合膜<sup>[33]</sup>，它通常由阳离子交换层（N 型膜）和阴离子交换层（P 型膜）复合而成，由于阴、阳膜的复合，给这种膜的传质性能带来了许多新的特

性，正如由于P-N结发现导致了許多新型半导体器件的发明一样，用荷有不同电荷密度、

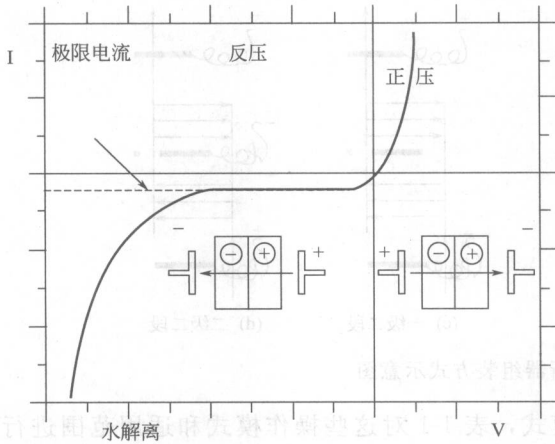


图 1-6 典型的双极膜电流-电压关系曲线 (极限电流密度的末端是水解离的开始)<sup>[26]</sup>

厚度 and 性能的膜材料在不同的复合条件下，可制成不同性能和用途的双极膜 (见表 1-2)，这些用途最基本的原理是双极膜界面层的水分子在反向加压时的离解 (又称双极膜水解离)，即将水分解成氢离子和氢氧根离子。由于双极膜是由阴阳离子交换膜复合而成，因此双极膜一层带正电 (阴离子交换层)，另一层带负电 (阳离子交换层)，由于这种电荷的不对称性，因此用双极膜代替前述的电渗析组成双极膜电渗析时，其行为与电场的方向有关。如图 1-6 所示，当双极膜正向加压 (forward bias) 时，即正极在双极膜的阳离子交换层一侧，负极在

双极膜的阴离子交换层一侧，由于阴阳膜层对离子的选择性透过，这样在电场的作用下，溶液中的阳离子会透过阳膜层、阴离子会透过阴膜层到达双极膜的界面，结果双极膜界面部分电解质浓度会增加，膜的电阻不会发生显著的变化；而当双极膜反向加压 (reverse bias) 时，双极膜界面预先吸附的阳离子会透过阳膜层到达阴极，阴离子会通过阴膜层到达阳极，结果双极膜界面部分电解质浓度会降低，膜的电阻增大，当电压足够大时，因电迁移从界面迁出的离子会比因扩散从外相溶液中进入界面层的离子多，会使界面层的离子耗尽，发生水的解离，使溶液的 pH 值发生变化。

表 1-2 双极膜的一些实验室研究和工业应用实例<sup>[35]</sup>

应用	规模	过程特征	经济性
回收 HF 和 HNO <sub>3</sub>	工业化, Aqualytics 系统	三隔室双极膜电渗析;膜面积:3×10 <sup>5</sup> m <sup>2</sup> ;双极膜寿命:2年;回收率:90%(HF),95%(HNO <sub>3</sub> );运行时间:8000h/a	总投资:2950000美元;运行收益:1620000美元;总运行费用:750000美元;收益:870000美元/年
回收 NaOH	半工业化中试规模	膜面积:0.5m <sup>2</sup> ;料液流速:5L/h;料液浓度:Na 22g/L;电流密度:900A/m <sup>2</sup> ;电流效率:82%;产品浓度:NaOH 1mol/L	能耗:5.0kW·h/kgNaOH
回收 NH <sub>3</sub> 和 HNO <sub>3</sub>	半工业化、中试规模	膜面积:120m <sup>2</sup> ;料液浓度:NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 250g/L;电流密度:1000A/m <sup>2</sup> ;脱盐率:97%;运行时间:8000h/a	总成本:0.34美元/kg NaNO <sub>3</sub>
回收二甲基异丙醇胺	半工业化中试规模	膜面积:0.3m <sup>2</sup> ;料液浓度:硫酸胺盐 1mol/L;电流密度:800A/m <sup>2</sup> ;电流效率:30%~70%;运行时间:8000h/a	能耗:2.5~5.0kW·h/kg胺
排烟脱硫	工业化, Soxal <sup>TM</sup> 工艺	三隔室双极膜电渗析;膜面积:560m <sup>2</sup> ;膜堆电压:2.0V at 1000A/m <sup>2</sup> ;电流效率:86%;7200h/a 二隔室双极膜电渗析;膜面积:5000m <sup>2</sup> ;膜堆电压:1.7V at 1000A/m <sup>2</sup> ;电流效率:92%;7200h/a	能耗:1400kW·h/t NaOH 能耗 1120kW·h/t NaOH
再生热稳定性脱硫剂废液	实验规模	膜面积:7.07cm <sup>2</sup> ;电流密度:600A/m <sup>2</sup> ;生产能力:5.55kg Pz/年(Pz, 哌嗪)	总成本:0.96美元/kg Pz;能耗:5.4kW·h/kg Pz;市场价格:31美元/kg Pz.

续表

应用	规模	过程特征	经济性
回收葡萄糖酸	中试	二隔室双极膜电渗析;膜面积:0.19m <sup>2</sup> ;膜堆电压:2.2V at 415A/m <sup>2</sup> ;转化率:98.3%;电流效率:85.4%	对于10000t/a工厂:总成本:2.5M美元 膜更换:0.03美元/kg葡萄糖酸钠;回收试剂:NaOH:0.5mol/L;葡萄糖酸钠:未知
回收甲磺酸(MTA)	工业化	三隔室双极膜电渗析;膜面积:64m <sup>2</sup> ;膜堆电压:2.26V在800A/m <sup>2</sup> ;甲磺酸转化率:95%;浓度:MTS 250g/L,MTA 100g/L,NaOH 80g/L	Total investment:700000美元;总成本:354美元/t MTA;市场价格:5500美元/t MTA
回收氨基酸	工业化 Aqualytics 系统	三隔室双极膜电渗析;膜面积:3×180m <sup>2</sup> ;双极膜寿命:2年;有机酸浓度:4~6mol/L;运行时间:8000h/a	—
生产乳酸	工业化	二隔室双极膜电渗析;膜面积:280m <sup>2</sup> ;电流效率:60%;转化率:96%	双极膜成本:0.12美元/kg;能耗:1kW·h/kg酸
再生樟脑磺酸	中试	三隔室双极膜电渗析;BM面积:0.14m <sup>2</sup> ;电流密度:500A/m <sup>2</sup> ;电流效率:7%;转化率:98.5%;产品酸浓度:0.8mol/L	能耗:3000kW·h/t酸
生产维C(抗坏血酸)	实验室规模、半工业化中试规模	二隔室双极膜电渗析;电流密度:1000A/m <sup>2</sup> ;电流效率:75%;酸浓度:1mol/L	能耗:1.4~2.3kW·h/kg酸
生产柠檬酸铵	中试	二隔室双极膜电渗析;BM面积:0.004m <sup>2</sup> ;电流密度:1000A/m <sup>2</sup> ;电流效率:70%;酸浓度:30g/L	能耗:2~5kW·h/kg酸
生产水杨酸	实验室中试	三隔室双极膜电渗析;Tokuyama BM;膜堆电压:30V at 750A/m <sup>2</sup> ;电流效率:80%~90%在40℃;最大酸浓度:4.5g/L	能耗:15~20kW·h/kg
醋酸钠转化	中试	五隔室双极膜电渗析;BM面积:0.008m <sup>2</sup> ;0.5mol/L醋酸钠:电流效率99.9%,酸浓度1mol/L;1.0mol/L醋酸钠:电流效率96.8%,酸浓度1.5mol/L	能耗:1.3~2.0kW·h/kg(0.5mol/L醋酸钠)和1.5~2.2kW·h/kg(1mol/L醋酸钠)
再生甲苯磺酸	实验室规模	二隔室双极膜电渗析;电流效率:50%	能耗:1.2kW·h/kg酸
再生甲酸	实验室规模	三隔室双极膜电渗析;电流效率:80%;电流密度:500A/m <sup>2</sup> ;酸浓度:7mol/L	能耗:2.6kW·h/kg酸
回收硫酸	实验室规模	六隔室双极膜电渗析; 三隔室双极膜电渗析	能耗:3.3kW·h/kg酸; 能耗:2.4kW·h/kg酸
回收Mg <sup>2+</sup> 和蛋白质	实验室规模	双极膜电渗析	能耗:1.7kW·h/kg Mg <sup>2+</sup> ; 0.6kW·h/kg蛋白质

双极膜电渗析就是基于上述的水解离和普通的电渗析原理的基础上发展起来的,它是用双极膜代替普通电渗析的部分阴、阳膜或者在普通电渗析的阴、阳膜之间加上双极膜构成的。双极膜电渗析的最基本应用是从盐溶液(MX)制备相应的酸(HX)和碱(MOH),如图1-7所示,料液进入如图所示的三室电渗析膜堆,在直流电场的作用下,盐阴离子(X<sup>-</sup>)通过阴离子交换膜进入酸室,并与双极膜离解的氢离子生成酸(HX);而盐阳离子(M<sup>+</sup>)通过阳离子交换膜进入碱室,在那里与双极膜离解的氢氧根离子形成碱(MOH):



(1-1)

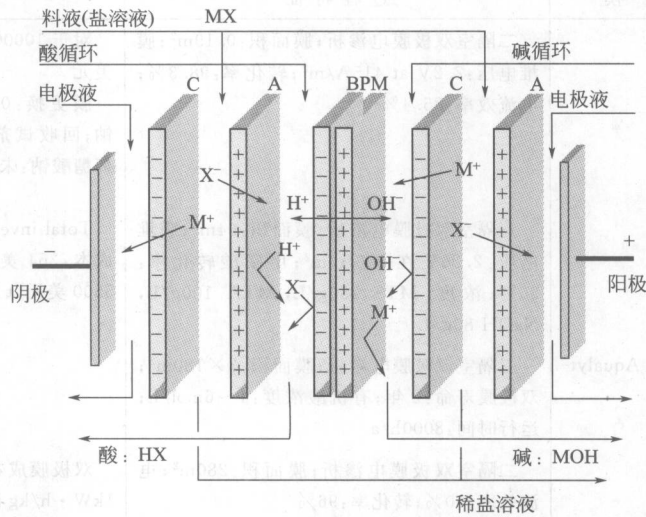


图 1-7 双极膜电渗析将盐 MX 转化成相应的酸 HX 和碱 MOH 示意图

图 1-7 是双极膜电渗析制酸碱的基本三隔室结构，即由阴离子交换膜、阳离子交换膜、双极膜、盐室、酸室和碱室组成，一对电极之间可以安置多个这样的三隔室单元构成双极膜电渗析膜堆。

与普通电渗析相比，双极膜电渗析有更多的组合方式，并可根据不同的对象进行选择<sup>[34]</sup>。利用双极膜生成酸或碱的原理，使电渗析具有很多的应用，如有机酸的生产、酸性气体的脱除、食品和化工中的清洁生产与分离等<sup>[35~38]</sup>，因此这一技术对社会的可持续发展具有非同寻常的意义，表 1-2 列出了双极膜的一些实验室研究和工业应用实例<sup>[35]</sup>。

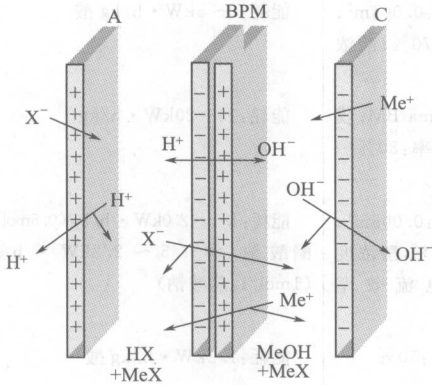


图 1-8 双极膜电渗析过程可能的同离子迁移示意图

双极膜电渗析过程具有集成度高、节能等优点，但也有不足和局限，这从图 1-8 可以看出，离子交换膜的选择性也即其阻挡同离子透过的能力往往低于 100%，而且随着外界浓度的增加选择性还会下降。由鉴于此，最终的产品（酸或碱）会因盐

通过双极膜的迁移而受到污染，由于质子和氢氧根离子通过阴膜和阳膜的迁移（同离子迁移）会造成额外的电流效率的损失，因此，在进行规模化应用之前需要解决一些技术难题。

### 1.3.3 倒极电渗析 (EDR)

EDR 是英文 Electrodialysis Reversal 的缩写，它是美国 Ionics 公司开发的 15~30min 自动倒换电极极性并同时自动改变浓、淡水水流流向的电渗析，为与我国开发的倒极电渗析区别，将其称为频繁倒极电渗析。

EDR 是在直流脉冲电源电渗析和倒极电渗析的基础上发展起来的。直流脉冲电源电渗析仍属于单向电渗析，在 1s 的时间内不可能倒换电渗析装置的浓淡水水流系统，电流反向期间，淡水室变为浓水室，出水流入淡水池，使淡水水质有所下降。普通的倒极电渗析也有



可能在膜面上出现沉淀物的积累，有的电渗析装置在倒极周期内，仍出现操作电流降低、出水水质变差的现象，EDR克服了上述技术的缺点，在脱盐应用方面显示了其独特的优势，归纳为以下几点：

- ① 每小时3~4次破坏极化层，可以防止因浓差极化引起的膜堆内部沉淀结垢；
- ② 在朝阳极的阴膜面上生成的初始沉淀晶体，在没有进一步生长之前，便被溶解或被液流冲走，不能形成运动障碍；
- ③ 由于电极极性频繁倒转，水中带电胶体或菌胶团的运动方向频繁倒转，减轻了黏性物质在膜面上的附着和积累；
- ④ 可以避免或减少向浓水流中加酸或防垢剂等化学药品；
- ⑤ 在运行过程中，阳极室产生的酸可以自身清洗电极，克服阴极面上的沉淀；
- ⑥ 比常规倒极电渗析操作电流高，原水回收率高，稳定运行周期长。

### 1.3.4 电去离子技术 (EDI)

EDI是近年来发展的电去离子技术 (electrodeionization)，又称连续去离子技术 CDI (continuous deionization) 或填充床电渗析，它是在普通电渗析的基础上发展起来的，广泛地应用于纯水和超纯水的制备<sup>[39,40]</sup>。装置构型同普通电渗析类似：阴阳离子交换膜交替排列在两电极之间，构成不同的隔室 (脱盐室或浓缩室)，并在其中的一个隔室 (淡室) 中填充混合树脂 (图 1-9)。相关原理早在 30 年前就已经提出<sup>[41~43]</sup>，直到最近几年才商业化。

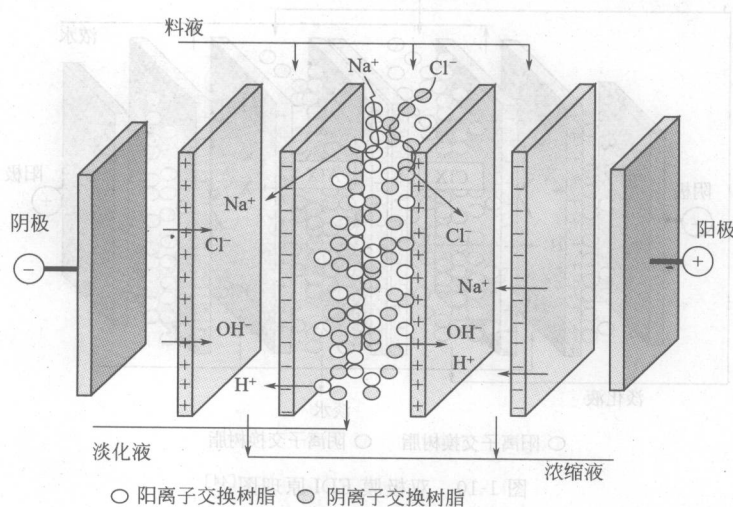


图 1-9 EDI 装置及其离子透过树脂链的迁移过程示意图<sup>[5]</sup>

由于在淡室里填充离子交换树脂，既克服了电渗析过程离子含量很低时导电性差的缺点，又克服了离子交换过程中树脂需要不断再生的缺点。EDI 装置的工作原理包括除盐和再生两步。其除盐机理既具有电渗析器的脱盐作用，又有树脂对离子的吸附作用，同时还有离子沿树脂的迁移作用。在淡室填入树脂后，离子的迁移可通过溶液、通过相互接触的离子交换树脂颗粒以及既通过溶液也通过具有相同电性的离子树脂颗粒等路径进行迁移，从而降低了隔室的电阻，因此与普通 ED 相比，可在高得多的极限电流下运行，使离子迁移的总量增加。在相同的进水条件下，其出水水质要比未填树脂的装置有所提高。填入树脂后，出水水质的提高，一方面是由于极限电流提高的结果，同时还有树脂对水中残留微量电解质的离子交换吸附作用，从而实现了水质的深度脱盐；EDI 装置的电再生机理可简单地描述为：当装