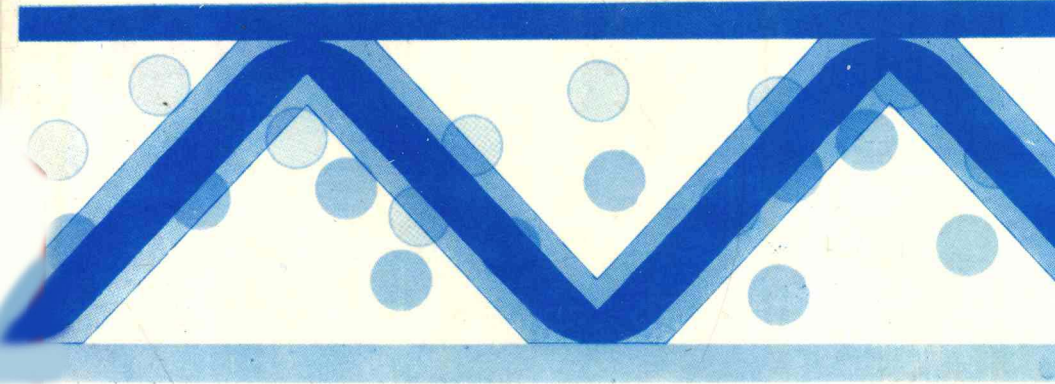


應用化學工程

離子交換膜工學

基本理論及應用實務

依日光編著

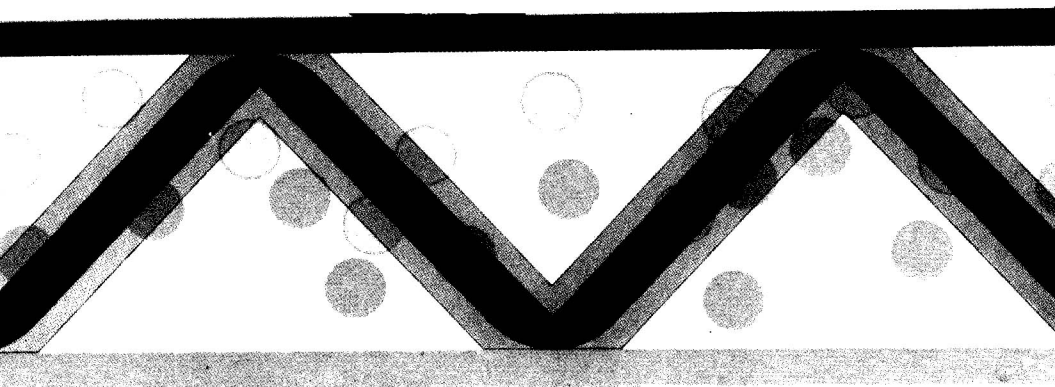


復漢出版社印行

離子交換膜工學

基本理論及應用實務

依日光編著



復漢出版社印行

中華民國七十九年三月一日出版

離子交換膜工學

著者：依 日 光

出版者：復 漢 出 版 社

地址：台南市德光街六五一號
郵政劃撥〇〇三二五九一三號

發行人：沈 岳 林

印刷者：國 發 印 刷 廠

版權所有
翻印必究

元〇〇二裝平^B

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

把水精製用球形粒狀離子交換樹脂作成薄膜狀的技術已發明 30 多年，分爲只使陽離子通過的陽離子交換膜與只使陰離子通過的陰離子交換膜。組合這些膜開發新電透析製程。缺乏天然水的地域以此製程可經濟地把含鹽分的水脫鹽變成真水。日本的製塩以此電透析法把海水濃縮，全國的塩田已改用此方式。脫塩與濃縮的電透析原理不變，但工業製程技術相差很大。

此種電透析法用膜專用碳化氫系離子交換膜，實用上有充分的性能，但若用爲電解製程用隔膜，化學安定性常嫌不夠。

氟素系離子交換膜的問世比碳化氫系離子交換膜晚了約 20 多年，氟素系聚合物特性有優秀的化學安定性，可用爲氫、氧燃料電池、水電解用固體電解質。

此膜對氯、苛性鈉濃溶液也有優秀的耐久性，曾用爲食塩電解用密隔膜，陽離子交換膜對 OH^- 離子的遮斷性也不充分，電解的電流效率低，製品純度差，能量消費多。

本書綜觀離子交換膜應用分野，一般性解說膜的性質和應用。碳化氫系膜與氟素系膜有不少共通理念，但也有相當不同的特性。

1 章簡述離子交換膜問世過程。2 章敘述膜性質的基礎理論，條件及數學都已盡量簡化，不過，仍嫌麻煩的讀者可跳讀過去，無礙於後章的瞭解。

爲在理論上究明離子交換膜的性質，以盡量單純的邊界條件，用均質膜爲試料，但這在實用上不能提供滿意的情報。4章討論膜的實用性質，在理論上雖不十分嚴密，却敘述實用上重要的膜特性。3章說明膜的製法。

5章敘述實用離子交換膜時——特別是電透析製程很重視的濃度分極及與此有關的界限電流密度，這關連膜的性質與使用條件。

6章、7章敘述離子交換膜在電透析法的應用，6章爲脫鹽，7章爲濃縮，除了原理外，都着重爲使這些製程在經濟上可實用化所須克服的技術問題與對策。脫鹽法還介紹以環境問題等爲對象的新用途。

8章是氟素系離子交換膜對食鹽電解槽的應用，主要敘述離子交換膜法出現的歷史經緯與在離子交換膜的問題，此分野正快速研究改良膜，電解槽的設計也進步神速。

9章以下爲離子交換膜對燃料電池、水電解、氧化還原電池等的應用，都關連能源轉換問題。

以上各章的內容分別獨立，未必要通讀，也可分別研讀。欲在專門分野求得詳細具體情報的讀者或難由本書尋得充分的資料，但總可概觀離子交換膜全貌。

1989年11月

編者

目 次

| | |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 序論 | 1 |
| 第 2 章 經由離子膜的物質移動 | 8 |
| 2.1 經由離子膜的物質流束 | 8 |
| 2.2 經由膜的擴散 | 11 |
| 2.3 電位梯度所致離子的移動 | 18 |
| 2.4 滲透壓所致水的移動 | 23 |
| 2.5 電滲透所致水的移動 | 25 |
| 2.6 1 價離子與 2 價離子共存的情形 | 27 |
| 第 3 章 離子交換樹脂膜的製法 | 31 |
| 3.1 碳化氫系離子交換樹脂膜的製法 | 32 |
| 3.2 氟素系離子交換樹脂膜 | 39 |
| 第 4 章 離子膜的實用性質 | 44 |
| 4.1 含水率與固定離子濃度 | 44 |
| 4.2 離子交換樹脂 (膜) 的固定離子濃度圖 | 47 |
| 4.3 選擇性—遷移數 | 50 |
| 4.4 電滲透所致的水移動 | 58 |

| | | |
|----------------------------------|------------------------|------------|
| 4.5 | 電解質及水的擴散 | 60 |
| 4.6 | 電阻 | 61 |
| 4.7 | 機械性性質 | 67 |
| 4.8 | 耐久性 | 68 |
| 第5章 濃度分極與水的離子分裂 | | 70 |
| 5.1 | 濃度分極 | 71 |
| 5.2 | 水的離子分裂 | 75 |
| 5.3 | 包括分極層的膜—液系之電壓降 | 79 |
| 第6章 用離子膜的電透析—其 1 脫塩 | | 83 |
| 6.1 | 電透析槽 | 83 |
| 6.2 | 電透析槽的性能 | 85 |
| 6.3 | 分批法與連續法 | 88 |
| 6.4 | 最適電流密度與界限電流密度 | 90 |
| 6.5 | 電流效率與洩漏電流 | 96 |
| 6.6 | 膜的髒污 | 101 |
| 6.7 | 升溫電透析 | 106 |
| 6.8 | 鹹水的脫氯 | 107 |
| 6.9 | 應用於金屬表面處理排水 | 109 |
| 6.10 | 用於都市下水或工廠排水的高度處理 | 111 |
| 6.11 | 在食品工業的應用 | 112 |
| 第7章 用離子膜的電透析— | | |
| 其 2 海水的濃縮 | | 114 |
| 7.1 | 海水濃縮用電透析槽 | 114 |
| 7.2 | 濃縮濃度 | 117 |
| 7.3 | 濃縮的電流效率與電力原單位 | 120 |
| 7.4 | 1 價離子選擇透過性的離子膜 | 122 |

| | | |
|--|---|------------|
| 7.5 | 海水濃縮裝置 | 129 |
| 第 8 章 以離子膜爲隔膜的食塩電解 | | 132 |
| 8.1 | 食塩電解技術的變遷 | 132 |
| 8.2 | 離子膜電解的物質收支 | 137 |
| 8.3 | 電流效率 | 145 |
| 8.4 | 槽電壓與能量效率 | 149 |
| 8.5 | 塩水中不純物的影響 | 152 |
| 8.6 | 電解槽的構造與佈置 | 154 |
| 8.7 | 製品的品質 | 160 |
| 8.8 | 次亞氯酸鈉液製造裝置 | 161 |
| 8.9 | SPE (Solid Polymer Electrolyte) 電解槽 | 162 |
| 8.10 | 利用 SPE 槽電解 HCl | 166 |
| 第 9 章 用離子膜的燃料電池與水電解槽 | | 169 |
| 9.1 | 氫電極反應與氧電極反應 | 169 |
| 9.2 | 燃料電池 | 170 |
| 9.3 | 水電解 | 173 |
| 9.4 | SPE 槽的其他應用 | 177 |
| 第 10 章 Donnan 平衡的利用—稀薄離子的抽出、除去或分離 | | 179 |
| 10.1 | Donnan 透析 | 179 |
| 10.2 | 鈾酰離子 UO_2^{2+} 的抽出濃縮 | 181 |
| 第 11 章 利用離子膜的透析 | | 186 |
| 11.1 | 透析用膜 | 186 |
| 11.2 | 透析係數 | 187 |

| | |
|-----------------|-----|
| 11.3 透析裝置 | 189 |
| 11.4 透析製程 | 190 |

第12章 氧化還原流電池的隔膜—電能的貯藏 191

| | |
|-------------------------|-----|
| 12.1 鐵—鉻系氧化還原電池 | 191 |
| 12.2 陰離子交換膜的開發 | 193 |
| 12.3 活性電極 | 195 |
| 12.4 電池 Stack | 196 |
| 12.5 鐵—鉻氧化還原電池的特色 | 199 |

第 1 章 序 論

離子交換樹脂膜、離子交換膜等名詞的意義差不多，日本當初把離子交換樹脂膜用於工業上時，工廠人習用離子膜稱呼，最近已普及為一般用語，Teorell 認為 ionic membrane 一詞是 1947 年首由 Dean 使用。

這些稱呼在一般都不大區別，不過，嚴格說來，各有不同的內容。離子交換樹脂膜是指把合成聚合物的離子交換樹脂作成膜狀。離子交換膜更廣泛，包括天然物或無機物而有離子交換性的膜。離子膜包括一切含有離子的膜，雖未必為離子交換體。

本書的一般性總稱採用離子膜，但陽離子膜或陰離子膜的稱法可能與膜的固定離子為陽離子或陰離子的情形混淆，所以，有必要指定陰陽時，寫成陰離子交換膜、陽離子交換膜。

離子膜的研究是從本世紀初由生理學家、生物學家推進。認為各種生物機能與生物膜的物質透過性有關係，嚐試以物理化學、電化學、熱力學等的知識求解。例如 Teorell 為究明造成胃潰瘍的原因，為瞭解胃中如何製造塩酸，調節酸性度的胃粘膜機能如何，開始研究膜現象。海草植物細胞所含鉀塩濃度遠高於海水也求解於細胞的膜機能。

此項研究有時也用動植物膜本身，不過，為使條件單純而易得再現性起見，最常用人造膜——特別是膠棉（collodion）膜。離子膜的基礎研究因此膜而進步，在現行工業用樹脂膜問世之

前，已奠定離子膜基礎理論的大綱。

基礎理論先有瞭解一般界面電化學現象的 Helmholtz-Smoluchowski 界面電氣二重層說，把膜視為毛細玻璃管之類微細孔的集合體。

1926 年由 Michaelis 提倡，1935 年由 Teorell 及 Meyer、Sievers 獨立提出的理論是電荷成膜構造的一部份固定於膜內部，將之中和的對離子（counter ion，反離子）在膜內容媒（水）中解離，此觀念建立離子膜與離子交換體——特別是離子交換樹脂的關係。

1949 年 Willie 發表不均質離子交換樹脂膜，同年 Juda 發明均質離子交換樹脂膜，它們是離子膜應用於工業分野的開端。

膠棉膜 目前連研究用也幾不採用，不過，在樹脂膜出現前曾用為離子膜的試料。膠棉是從硝酸纖維素的醚醇溶液作成，醫療上用於創口的包覆等。Sollner 報告膠棉膜的製法是把硝酸纖維素溶於醚酒精（50：50）液，將其 4% 溶液澆於以水平狀態旋轉的試管外面，均勻塗於表面。反覆數次後乾燥，投入蒸餾水中，以 NaOH 溶液將之氧化。此時，若增強氧化，膜的活性度會增大，電阻減少，此種膜厚 30～40 μm ，含水率 14～23%，如此作成的膠棉膜為負性膜，carboxyl 基成固定活性基，為陽離子透過性，易破損，須小心處置。

以膠棉膜作成陰離子透過性要用其他物質吸着法，可用分子量約 3000 的塩基性蛋白質精蛋白（protamine）。膠棉膜在硫酸精蛋白溶液中浸漬 2 日，容易吸着於膠棉膜，此吸着為不可逆，所得膜在 pH 2～9 的範圍為強正性膜（陰離子透過性）。oxyhemoglobin（氧絡血紅蛋白）吸着膜呈強選擇性，但局限於 pH 2～4。

Sollner 將此種離子電荷符號所致的選擇透過性稱為 permselective。

膠棉系膜的缺點是 carboxyl 基爲弱酸性，其在膜物質中的濃度低，爲求改善，曾試吸着分子量 10000 ~ 120000 的磺化聚苯乙烯，但離子交換樹脂膜已等不及問世。

電氣二重層說 例如在膠棉膜之類通水性膜兩側置電解質溶液，把電極插入各液中，通直流電壓，則液經膜移動。反之，對膜的一方施加壓力，液經膜移動的話，兩電極間發生電位差，爲瞭解此種膜現象，設想膜內部的固-液界面有電氣二重層存在。Helmholtz 設電荷均勻分佈於膜內部的固體表面，與此隔一定距離，在液中有相反符號的電荷存在，亦即如圖 1.1 (a) 所示，

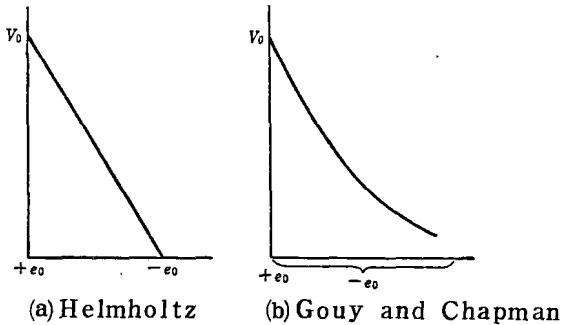


圖 1-1 界面電氣二重層

細孔表面有 $+e_0$ 的電荷，液中有 $-e_0$ 的電荷，其間有 V_0 的電位梯度，成電容器狀態。後來 Gouy 修正此觀念，液中相反符號電荷因熱運動成擴散狀態（圖 1.1 (b)）。

所有界面動電現象（electrokinetic phenomena）以此二重層說爲基礎立式，與實驗結果比較，例如經膜的電滲透速度有 Helmholtz-Smoluchowski 的下式

$$D_i = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon \cdot \zeta}{\eta \cdot \kappa} \quad (1.1)$$

D_i 是對單位膜面積，單位時間通單位電流時的電氣滲透量， ϵ

是二重層的介電常數， κ 為溶液的比電導度， η 為溶液的粘度， ζ 為存在二重層的電位差，稱為界面動電位（electrokinetic potential）或 ζ 電位，為界面動電現象的重要特性值。

在離子膜研究初期，試圖專以電氣二重層的觀念解明，但不久即發見此理論有缺陷。

如式 (1.1) 所示，表示電滲透量的式中含有二重層的介電常數 ϵ ，通常將之當成無異於外部液中的數值而計算，但在二重層之類極小距離的電容器令人懷疑。 η 及 κ 也用外部溶液的特性值會有問題，以電滲透量為例，在界面動電現象的表示式中， ζ 必以與 ϵ 成積的形式存在，由實際測定的界面動電現象數值求 ζ 電位時， ϵ 的數值若有疑問， ζ 電位的數值也可疑。

電氣二重層的比電導度也常用外部溶液的數值，這是不對的，離子膜的電導度是與此平衡的外部溶液濃度愈低時，與外部液電導度之差愈大（後述）。例如 1 / 500N KCl 溶液中，離子膜呈外部液 20 倍的電導度。在稀 KCl 溶液中置 2 個電極，測定其間的電導度時，若中間有膠棉膜，電導度會增大。Heymann 以電氣二重層的觀念測定離子交換樹脂的 ζ 電位，但即使與蒸餾水平衡，樹脂的電導度也大，無法用 Helmholtz-Smoluchowski 公式。

在早期的研究，對象膜內細孔徑較大者——例如陶瓷隔膜時，可有效利用電氣二重層理論，隨細孔徑的減小，凸顯上述問題。二重層也從設電荷均勻分佈於相向兩平面上的觀念，轉變為液中電荷擴散的構造，所用膜內孔徑更小而接近擴散二重層厚度的話，液相中的電荷均質分佈。

固定電荷理論 在孔徑較大的陶瓷隔膜等，可較合理適用電氣二重層的觀念。在孔徑減小到分子大小數百倍的生物膜、膠棉膜起先也試用同樣的理論。

在膜（主為生物膜）研究的初期，測定把膜置於不同濃度的

2液間時的電位差（膜電位），嚐試理論說明。

1935年頃，Teorell、Meyer、Sievers分別獨立發表在膜內部的液中，陽離子與陰離子濃度不同會發生膜電位的觀念。在此以前，Michaelis認為有陽離子易通過的負性膜、易通陰離子的正性膜。Teorell認為在負性膜，陽離子濃度高於陰離子，在正性膜相反。認為原因是離子成膜物質構成要素的一部份固定於膜孔內的壁，此稱固定離子（fixed ion），例如KCl溶液中，負性膜成平衡狀態時，膜孔內的 K^+ 與 Cl^- 濃度有下式的關係。

$$X = \bar{C}_K - \bar{C}_{Cl} \quad \text{或} \quad \bar{C}_K = X + \bar{C}_{Cl} \quad (1.2)$$

X 為膜內溶液單位容積固定離子的當量濃度， \bar{C}_K 與 \bar{C}_{Cl} 分別為膜內溶液中 K^+ 與 Cl^- 的當量濃度（固定離子濃度的表示法有對膜物質單位體積表示的方法、對膜中溶液單位體積表示的方法）。式(1.2)是保持電中性的必要條件，由此式可知在有負固定離子的膜——亦即負性膜，陽離子濃度高於陰離子濃度。

Teorell依據固定離子的觀念，在膜接觸外部溶液的2界面考慮Donnan平衡所致的電位差，在膜內部考慮濃度電位差，以它們的和求膜電位。

Schmid提出以固定離子濃度表示界面動電現象諸量的式子

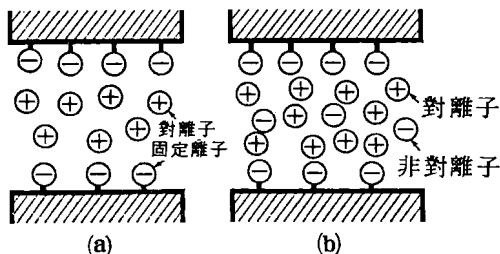


圖 1-2 離子膜內部的離子分布

，例如電滲透量表成下式

$$D_i = \frac{1}{8} \cdot \frac{F \cdot X}{\eta \cdot \kappa} \cdot r^2 \quad (1.3)$$

D_i , η , κ 與式 (1.1) 相同, F 為法拉第常數, r 為膜內細孔半徑, X 為固定離子濃度。

此式不含電氣二重層介電常數之類不確實的特性值, 固定離子濃度的觀念以膜內液的均質性前提, 也可實測比電導度。

圖 1.2 為負性膜內部的離子分佈模型, 斜線部份為膜物質構成部, 溶液進入其所夾部份。陰離子成構成要素固定於膜的基體。在膠棉膜, 這成為 carboxyl 基 (羧基)。(a) 圖是外部溶液濃度低的情形, 表示有固定離子及電荷符號相反的對離子 (counter ion, 反離子) 陽離子存在。與固定離子同符號的陰離子因電荷的反斥力, 不便滲入膜內, 此時, 膜內的陽離子濃度 (當量濃度) 與固定離子濃度相等。

在膜兩側的溶液中置電極, 施加電位梯度, 則因陰離子被固定而不移動, 不直接參與電導, 只陽離子往陰極 (cathode) 方向移動, 在此方向通電流, 此時, 膜的離子選擇透過性很理想。

外部溶液的濃度增加的話, 滲入膜內的電解質濃度增加, (b) 圖表示此狀態。此時, 從保持電氣中性的條件, 滲入者必為當量的陽離子與陰離子, 成中性之對, 此時與陰離子 (固定離子) 同符號的離子稱為非對離子 (coion)。

外部溶液濃度與膜內離子濃度的關係以下示的 Donnan 平衡式表示, 此平衡式本應用活量而不是濃度, 但在此為簡單起見在以濃度表示

$$\bar{C}_+ \cdot \bar{C}_- = C^2 \quad (1.4)$$

\bar{C}_+ , \bar{C}_- 為膜內陽離子、陰離子的濃度, C 表示外部溶液的

濃度。

固定離子理論促進離子膜的開發，因在此以前無明確的指針，純靠實驗求選擇性良好的膜。

膠棉膜有相當好的選擇透過性，但其有效濃度域為 $1 / 10$ 規定以下，羧基為弱酸性，很受溶液的 pH 影響，在酸性域失去選擇性，機械性性質也不理想。為改善這些弱點，根據固定離子理論，可增高羧基固定基的濃度，導入強酸性磺基，符合此要求的在當時只有離子交換樹脂，離子交換樹脂是聚合物的一部份有高濃度的可解離離子交換基，通常用磺基，具備有離子選擇性的膜素材必要的性質。

但是，離子交換樹脂常作成粒狀，性脆，不易作成膜狀物質，Wyllie、Juda 分別獨立開發對策（3 章）。

起初當成生物膜的模型，以供研究，導致離子交換樹脂膜的出現。比起生物膜，人造膜太單純，無法充分模仿複雜的生物機能，却在工業應用分野大有斬獲。

離子交換樹脂後來進步神速，開發新膜及各種工業應用，本書將敘述其經過及離子膜的利用。

第 2 章 經由離子膜的物質移動

在電化學製程，電解槽內部在陽極與陰極中間常用隔膜，隔離陽極的電化學反應與陰極的電化學反應，防止生成不理想的副反應物，也可防止陽極與陰極接觸，造成電氣短路。隔膜阻礙陽極液與陰極液自由混合，但須容許通電流的離子移動，因而，有離子通過的通路孔，包括食鹽電解初期所用陶瓷材料之類極微細者乃至今天隔膜法電解槽所用石棉纖維糾合的間隙成通路的較粗物。它們都防止兩側的電解質溶液混合，但只是有離子通路，並無更特別的性質。

離子膜是陰或陽離子成膜物質的一部份固定於內部的微細孔，含有與固定離子成當量的相反電荷離子——亦即對離子（反離子）。固定離子使離子膜有普通隔膜所無的特性，最顯著的是離子的選擇透過性（permionic selectivity）。有固定陰離子的膜容許陽離子通過，陰離子却不易通過。有固定陽離子的膜相反。此外，電解質經由膜的擴散、滲透壓等舉動異於無電荷的膜。

2-1 經由離子膜的物質流束

討論離子膜的物質移動時有各種膜模型，最簡單的是當成微細管的集合，不過，實際上，砂的堆積物、魚網糾纏狀態較接近實況。工業上實用的離子交換樹脂膜可視為陰或陽離子固定於聚