

离子交换膜的应用

五 所

一九七一年八月

毛主席语录

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

目 录

一、概 说	1
二、海水的浓缩	4
三、盐水的脱盐	30
四、电渗析的应用	38
五、其他的应用	94

[注]:本文译自1963年出版的小坂勇次郎和清水博编的《离子交换膜》一书的第四章。其中错误可能不少,仅供有关人员参考。

离子交换膜的应用

一、概说

在工业上为了提高稀溶液的浓度，需要极大的能量，多数情况下，这在经济上是不合算的。虽然日本四面临海，海水资源丰富，但是由于没有一个浓缩海水的经济方法，所需的工业原料盐全部从海外进口。海水中溶解有地球上存在的几乎全部的元素，然而工业生产的只不过仅仅是食盐，镁盐及碘等几种物质。为了使浓度起变化的最理想的方法是，只分离溶质并使其移动到别处电渗析则是这方面的唯一的方法，它能在连续的不添加其他第三成分的情况下，将电解质在近似原来状态下移到别处。

离子交换膜应用于电渗析方面是很多的，也就是利用它不论是阳离子或阴离子，使与少量的水分子同时透过的现象。

作为电解质溶液的溶剂——水和溶质的分离或浓缩有下述三个方法。

表1 电解质和溶剂的分离方法

方 法	分离的形态	连续性	适用浓度	分离时所 要的能量	应 用 范 围
蒸 发	去除溶剂	连 续	浓 溶 液	比 较 大	纯挥发性成分的分离
离子交换	离子的吸附	不连续 或连续	稀 溶 液	极 其 小	电解质之间相互分离
电 渗 析	溶质的移动	连 续	中间浓度溶液	比 较 小	电解质和非电解质的分离

利用离子交换膜的电渗析，大致应用在处理液 $0.1 \sim 1N$ ，被处理液 $0.01 \sim 4N$ 的中间浓度的范围内，低于该范围，由于溶液的电导性变低，经济上不合算。但高于 $4N$ 时，外液的浓度近于膜内的固定离子浓度，这样不仅选择透过性减退，而且由于接近于膜中移动的离子的浓度界限而失去浓缩效果。使用离子交换膜的电渗析，简单地说不~~仅仅~~是同一种离子的移动，而能进行不同电解质的复分解或电分解。但它有个特征，在对用其他的方法

经济上不合算的浓度较低的溶液进行浓缩或稀释的同时，在同一装置内还可进行其他的过程。因此，在不需浓缩或稀释过程时用该离子交换膜来渗析未必有利。由于要将极薄的离子交换膜配置于极窄的间隔中，故离子交换膜的应用技术，可以说是由下面三种技术的密切结合而成的。

- a. 有关离子交换膜的制造或构造的高分子化学的技术；
- b. 有关离子交换膜及处理液性质的电化学技术；
- c. 有关电渗析装置的化工技术。

这些技术在各个的领域里均是最新研究领域，为了发展这些技术，它们的基础知识是十分必要的，所以必须在各方面技术工作者的紧密配合下才能进行。

离子交换膜的应用，涉及到多方面，现将他们的应用按类型分类概述如下。

A. 多膜电渗析

将阳、阴离子交换膜交错地或适当地排列，在阳极和阴极之间分割成数个室，主要利用电泳在各个中间室里进行浓缩，脱盐，复分解及其他组成变化的方式。

a. 多膜泳动浓缩，主要用于浓缩海水，并已大规模实施。应用这种方法，为了使电力消费变小，要求原料溶液不经极度稀释而排出，因此，希望使用的原料溶液是大量存在而且价格低廉的溶液。故在天然资源的新开发，从工业废液中回收有用物质等方面期待着更多更有效的利用。

b. 泳动脱盐 该应用作为一个有效的脱盐方法已大规模实施，此法能有效地从海水或稀的天然盐水中，除去大部分盐。在应用中原料溶液的流速大，故在膜里用水电解去除障害是最重要的。为此，从电阻来说，膜要有平滑性和耐高速液流压的强度。该法也利用于非离子性物质的精制。

c. 泳动复分解 是用复分解和浓缩，从原料中制造价值

高的盐类的浓溶液的方法。原料是用泳动浓缩中浓缩阳离子供给液和浓缩阴离子供给液所组成的不同的低廉的溶液，虽然还没有大规模实施的例子，但离子交换膜是用于化工生产过程的可能性较大的应用方式之一。

d. 泳动加水分解 是泳动脱盐的一种变型，将水置于脱盐室，相当于脱盐室极度变窄的情况。特别是考虑了使用阴阳离子交换膜合并了的膜。从稀食盐水中能生成 HCl 及 $NaOH$ ，但工业上还没有实施。生成这些所需的能量，从理论上说，这比用电极生成酸或碱的能量来得小，故也为将来的应用开辟了道路。

e. 泳动分离 同一种离子交换膜排列数片，利用膜内离子移动速度的差而进行同符号离子分离的方法。该法除特殊情况外，认为不是特别适当的方法。

B. 渗析电解

这种方法的应用在于利用离子交换膜的选择透过性和浓缩性从比较稀的原料电解质中，使阳或阴离子成浓缩状态移至电极室，由于电极反应以生成酸碱，金属或氯等为目的的。故安置 1~4 片左右的离子交换膜于电极间，分隔成 2~5 室的电解槽。

渗析电解电极反应所要的能量大，所以远比电泳所要的电力大。另外，离子交换膜直接与电极室液接触的时候多，恐怕其寿命短，特别是接于阳极室的膜，性能显著变坏。但反过来也有有利的地方，即从比较稀的电解质溶液，能得到近似纯的生成物，并就这方面进行了很多研究。它们是，硫酸钠的电解、海水的直接电解、钢的酸洗废液的电解再生、碳酸钾的制造，亚硫酸钠的制造，从有机酸的盐制造游离酸或从有机碱制造游离碱，以及铀酰离子的电解还原等。其中一部份已进入中间规模试验，可望不久将来能工业化。该方式的应用，如再有耐热性优越的离子交换膜的合成成功的话，同食盐电解制造苛性钠一样，可在高电流密度下进行，能期望更多的新开展。

C、其他的应用

离子交换膜除上述应用于电渗析外，还有如下特色的应用。

a、扩散渗析 利用通过离子交换膜的电解质或非电解质的扩散，而进行电解质或非电解质的分离、精制回收。

b、逆渗析 是将电解质溶液置于离子交换膜的一侧，加压；由于离子交换膜的作用，盐类被沉降分开，而使水透过的方法。该法只有利用构造极密的离子交换膜或醋酸纤维膜等，才能有效地进行。

c、燃料电池的隔膜 利用与同型的电解质溶液相同性质的离子交换膜，可用于低温的燃料电池，特别是用氢燃烧的电池。

d、其他 应用于电泳色谱，电池离析器，环带方式的连续离子交换体，膜电极等。

概括以上离子交换膜的应用来说，离子交换膜应用于电渗析时，在工程上最重要的问题，是将离子交换膜配置于极窄的间隔中时电解槽的构造。通常1平方米左右厚度为0.1~0.4毫米的膜要平行装置在1~2毫米的间隔中，但这间隔必须是不使用隔离物而保持一样的距离。另外，在这样狭的间隔空间，也必须能通过流速很快的溶液。在处理海水中，膜若一接触必定引起加水分解生成碱，在膜面析出氢氧化镁，碳酸钙等，使电渗析的操作不能进行。为了排除障碍，使电渗析能顺利且高效率地进行，就为较多的装置和电解条件进行了研究和改进。

二、海水的浓缩

A、电解质的泳动浓缩法和理论

a、电解质的泳动浓缩方法 电解质的泳动浓缩大致有以下两个方法。即：

(1)、不同浓缩室给液，泳动来的离子和渗透进来的水刚好达

到目的浓度的方法¹⁾

(2). 向浓缩室流动的离子量与渗透水量的比例变小时, 就采取向浓缩室供给水或浓缩液这样的适当浓度溶液的方法。特征如下, 就前者而言。

1). 运转简单

2). 浓缩液量取自各室, 故各膜的好坏比较容易辨别, 由于浓缩液的接连不断, 电流的短路损失比较小。

3). 电流密度一定时, 浓缩浓度随着温度的变化而变化。一般随着温度的升高, 浓度下降。

对后者呢,

1). 调节浓缩液浓度时, 不必变化电流密度。

2). 由于防止了离子浓度在浓缩室内的膜面上的极度上升, 故即使在含有难溶性盐情况下, 也易得到高的电流密度。

对它们的具体说明改在后面进行。就以上两法做为基础, 将装置, 运转方法等作各种组合, 以供考虑适合各种目的的工厂参考。海水浓缩的情形亦是如此, 各研究机关均采用极其富于变化的装置²⁾但极少发表详细的技术内容。

那末, 就(1)的方法, 加少许理论观瞻来看。

一般通过 / 对单位面积的膜, 在 $d\theta$ 时间内, 向浓缩室移去的盐类的当量数, 对电流 I 而言, 是

$$dQ(e_g) = \frac{1}{F} \cdot I_{eff} \cdot d\theta \quad (1)$$

F : 26.8 安小时/当量

$d\theta$: 小时

I_{eff} : 外观的电流效率

I_{eff} 中包含有各种各样的因素, 大致分。

I_{eff_1} = 膜的输率不完全是 1 而造成的电流效率

I_{eff_2} = 由于浓度差的原因, 浓度室内的盐扩散至稀释室为

原因的电流效率。

I_{eff3} = 从浓缩槽的洩漏电流为原因的电流效率。

I_{eff4} = 各稀释室由于连接的缘故短路电流为原因的平均电流效率等全部为

$$I_{eff} = I_{eff1} \cdot I_{eff2} \cdot I_{eff3} \cdot I_{eff4} \quad (2)$$

海水浓缩时的式(1), 在浓缩了盐类中的纯食盐时用下式表示。

$$d \text{NaCl} (\text{eg}) = \frac{1}{F} \cdot I_{eff} \cdot dQ \quad (3)$$

从而成这样的关系

$$I'_{eff} = I_{eff} \cdot \frac{d \text{NaCl}}{dQ} \quad (4)$$

通常 $d \text{NaCl} / dQ$ 是 0.8 左右, 但若 2 价阳离子非透过性的阳离子交换膜完成时, 也可能到 0.95 以上。

I_{eff1} 是由膜的性能决定的值,

$$I_{eff1} = \bar{t}_c + \bar{t}_a - 1 \quad (5)$$

(\bar{t}_c : 阳离子交换膜中的阳离子输率)

(\bar{t}_a : 阴离子交换膜中的阴离子输率)

对实用膜来说, $I_{eff1} = 0.9$ 以上。

I_{eff2} 是由和其他的 I_{effn} 的关系决定的值, 两膜中盐的扩散速度系数以 K_+, K_- ($\text{eg}/\text{m}^2/\text{小时}/\Delta c$) 表示的话, 则

$$I_{eff2} = 1 - \frac{(K_+ + K_-) d c}{\frac{1}{F} \cdot I_{eff1} \cdot I_{eff3} \cdot I_{eff4}} \quad (6)$$

($d c$: 浓缩室液和稀释室液的浓度差)
(这时的 I 是使用的每 1米^2 的电流)

根据定义 I_{eff3} 是 (1 - 洩漏率) 装入 1 组电极间的膜对数愈多, 电槽电压越高, I_{eff3} 越小。

就 I_{eff4} 要少许加以说明。如图 1 所示考虑, 在 1 组电极间

有数组膜，以 R_d' 表示浓缩槽底部的给液用连通管内的各部的电阻， R 为从连通管到各稀释室的入口的电阻， R_u 为稀释室中心间的电阻，以上述构成的电路，证明通过中心 R 的短路电流最大。电极间的膜对数越多，对流经两端的 R 的电流来说，流过中心 R 的电流变大，也就是说，中心的膜对中的电流效率远比两端膜对中的电流效率低，这就是对 I_{eff4} 使用了平均值的原因。

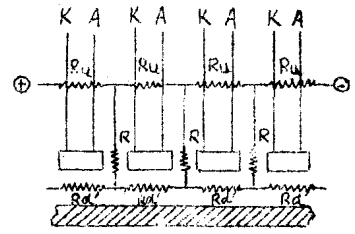


图1 浓缩槽内的电流回路

在海水浓缩的实际装置中， I_{eff} 对全因素而言，最大约是 0.85，随着电流密度的增加，有少许上升的倾向。并且根据作者的经验认为，海水的温度几乎没有影响。

b. 浓缩所需能量

就多膜式泳动浓缩槽中的 1 组膜为中心进行了研究试验。图 2 是其构成模型。

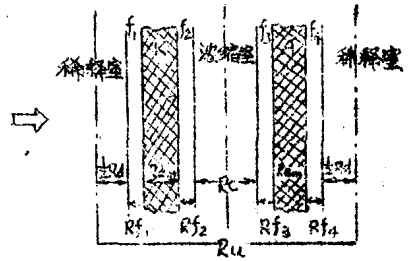


图2 单元的构成

图所表示的是扩大的存在于 2 个稀释室中心间的主要构成要素，但现在考虑的是贯通各部的、断面面积为 1 平方米的筒状部分，若要求出在该处通过电流 i 时的必要电压 e 时，则如下式所示。

$$e = i \cdot R_u + E_m \text{ (Volt)} \quad (7)$$

但 $R_u = (R_d + R_c) + (R_{f1} + R_{f2} + R_{f3} + R_{f4}) + (R_{cm} + R_{am}) \quad (8)$

R_d, R_c : 稀释液和浓缩液的电阻 (欧-米²)

$R_{f1}, R_{f2}, R_{f3}, R_{f4}$: 各境界膜的电阻 (")

R_{cm}, R_{am} : 各膜的电阻 (")

(都包含有各个的厚度的值)

$$E_m: E_{cm} + E_{am} \text{ (Volt)} \quad (9)$$

E_{cm} : 阳离子交换膜的膜电位

E_{am} : 阴离子交换膜的膜电位

另外, 浓缩槽全部电压 E 用下式表示。

$$E = n(2R_u + E_m) + E_e \quad (\text{volt}) \quad (10)$$

(E_e : 两端洗净室, 为克服电极和电极室的电阻的电压 + 电解电压)

要具体地求出式(8), (9)中的各值, 是很有趣的, 但因相当复杂, 故这里是简单的概念的汇集。

原液和浓缩液的比电阻是 ρ_d, ρ_c (欧-厘米), 从境膜到境膜的各个厚度为 L_d, L_c (厘米) 的话, 则

$$R_d = \rho_d \cdot L_d / 10000 \quad (11)$$

$$R_c = \rho_c \cdot L_c / 10000 \quad (12)$$

海水的情况下, 在 15°C 时的比电阻以下式表示³⁾

$$K_{15} = 1.465 \times 10^{-3} S - 0.978 \times 10^{-5} S^2 + 0.876 \times 10^{-7} S^3 \quad (13)$$

S : 盐浓度

$$S (\%) = 0.030 \times 1.805 \text{ } \mathcal{C} / \%$$

境膜 f_2, f_3 中的盐浓度, 比浓缩液的平均浓度 C_c 来得高, 故电阻 R_{f_2}, R_{f_3} 极其小, 从全体来看可达忽视程度。 R_{f_1}, R_{f_4} 则相反, 由于 f_1, f_4 中的盐浓度比稀释液的平均浓度 C_d 来得低, 而不能忽视。因此, 一般来说, E_{cm} 和 E_{am} 比用通常的膜电位测定法测得的值大。

ρ 或是 E , 在很大的程度上, 受温度。电解质的种类和浓度的支配, 但更甚者, R_{fn}, R_m 及 E_m 全是 i 的函数, 所以成了各电流密度固有的值。并且因为 R_{fn} 与溶液流动状态, 电解质的扩散系数, 膜表面粗糙状态全成函数关系, 所以越发复杂, 而且装置在工业单位大的情况下, 一般稀释室内的膜间隔变大, 浓缩

室则缩短距离。不仅如此，在浓缩槽的上部和下部，由于液浓度的差，而使电流密度分布不均匀。

在有较多膜的浓缩槽内在总电流 I 时，所得盐的每单位量的浓缩电力 W 是

$$W = \frac{E \cdot I}{n \cdot \frac{1}{F} \cdot I_{eff} \cdot \frac{M}{1000}} \quad (\text{瓦小时/公斤}) \quad (14)$$

(n : 1槽中的膜对数)

M : 电解质的当量

对海水食盐的浓缩电力是

$$W = \frac{E \cdot I}{n \cdot \frac{1}{F} \cdot I_{eff} \cdot \frac{M}{1000}} = \frac{26800 E}{58.5 n \cdot I_{eff}} \cdot \frac{E}{n} \quad (15)$$

1槽中的膜对数越多， E/n 近于 e 。

c. 温度的影响。溶液温度升高，浓缩用电量减少，其主要原因是溶液和膜的电导增加，电阻即减少。在3.3节中叙述膜电阻随温度变化的情况。从式(14)得

$$W = \frac{26800 E}{n \cdot M \cdot I_{eff}} \quad (16)$$

浓缩电力的减少与电槽电压的减少成比例如先头所述单纯的 $E=IR$ 是不能成立的， R 的构成也是复杂的，它包含 R_u 中的 R_c, R_d, R_h ，一般自由溶液电阻的温度系数是 -2.3% 左右， R_m 的温度系数约为 -3% ，图3表示了海水，浓缩海水的电导性能随温度的变化情况，图4表示有关 E/n 的温度变化的实际测定例。

溶液温度高时，在同一电流密度下的浓缩电力下降，浓缩液浓度也下降。这时 I_{eff} 对温度没有影响，浓缩液浓度的下降是由渗透水量的增加判断出的。在制造食盐的情况下，浓缩电力和煎蒸法费用一起占原价的主要部分，但温度高时，对一定量食盐来说，

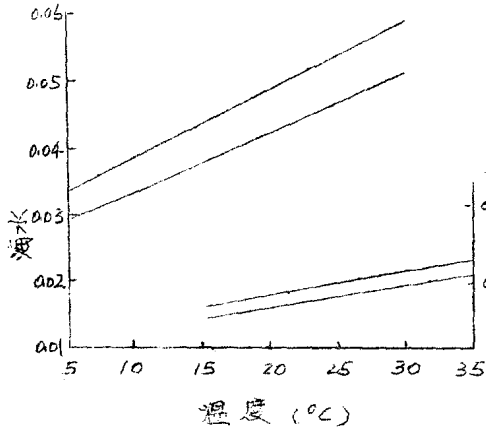


图 3

海水，浓缩海水的电导性能 ($\Omega m^{-1} cm^{-1}$)

(摘自专壳公司中央研究所
编「制造用图表集」P.58)

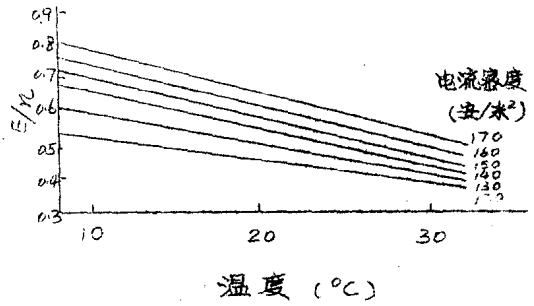


图 4

E/n 实际例

蒸发水量增加，煎熬法费用增大。图 5 表示海水浓缩试验中得到的浓缩液浓度的温度变化例⁴⁾。图的关系可用下式表示。

$$C_l^- (\text{克/升}) = 93.3 + 0.16(i - 100) - 0.54(T - 15) \quad (17)$$

i : 电流密度 (安培/米²)

渗透水表示下面这三种水的总和:

- (1) 由于电渗析进入浓缩室的水
- (2) 由于溶液浓度差而产生的渗透压致使进入浓缩室的水
- (3) 由于浓缩室溶液和稀释室溶液的动压差而挤入浓缩室的水。

从图 5 所求出的全渗透水量的温度变化示于图 6。该关系作为电流密度的函数来处理，姑且看作一次式，直到电流密度为零的外插值，考虑为电渗析水以外的渗透水量。该情况示于表 1。

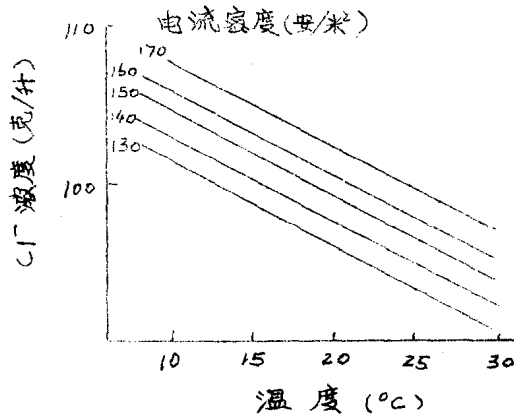


图5. 浓缩海水浓度的温度变化

表1 电流密度为0时的渗透水量

温度 (°C)	10	15	20	25	30
渗透水(克水/小时/米²)	358	372	393	406	409

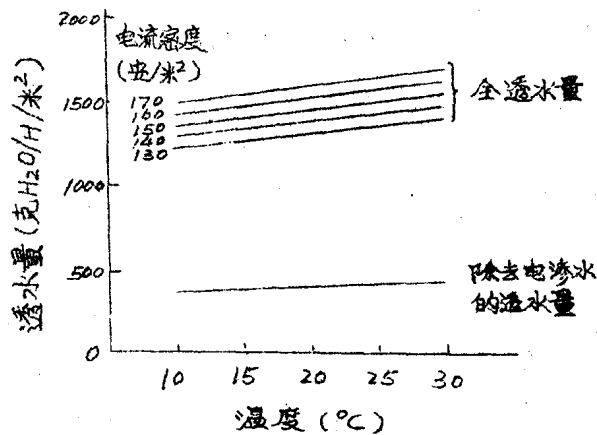


图6 渗透水量随温度的变化

将表1的值绘成图6，比较总透水量随温度变化的倾斜情况可看出，总透水量的增加给电渗析水增加以强烈的影响。

就电渗析水已在3.6节中叙述了，但如果知道各膜的电渗析水量及其他渗透水量随温度的变化，能求出在指定了的温度电流密度下的浓缩液浓度。如上所述，溶液温度给浓缩电力及浓缩液浓度的影响是极大的，考虑到膜的装置情况，有必要结合考虑以后

的过程进行慎重的研究。通过为时一年所进行的海水浓缩情况将在后面叙述。

B、海水浓缩的实践

a、海水的组成和预处理 溶解于海洋中的主要无机成分如表2所示，但接触过陆地的海水，根据各地方的状况，而不一样。

表3是作者主要用来研究的。山口县德山湾的标准海水组成⁶⁾。该资料是1956年4月~1957年10月间每天分析值的平均值，并且在不发生大雨等特别情况下，误差不超过1%。

表2 海水中的主要无机成分

阳离子		阴离子	
成分	PPM (毫克/公斤溶液)	成分	PPM (毫克/公斤溶液)
Na^+	10560	Cl^-	18980
K^+	380	HCO_3^-	140
Ca^{2+}	400	Br^-	65
Mg^{2+}	1270	SO_4^{2-}	2650
Sr^{2+}	13	—	—

表3 沿岸海水的组成例

阳离子		阴离子	
成分	克/升	成分	克/升
Na^+	10.33	Cl^-	18.68
K^+	0.395	Br^-	0.065
Ca^{2+}	0.417	SO_4^{2-}	2.63
Mg^{2+}	1.24	—	—

海水中的无机成分如能廉价浓缩的话，那将成为有用的资源。但棲息在海水中的微生物，游游悬浊物、溶存气体和有机物等成了膜装置的障碍物。微生物以所谓叫浮游生物的为主体。有鱼卵。

稚魚等，浮游生物是多种多样的总共约20多种，从大的海哲这样的到小的 5μ 左右的東西，1升中约存在 $10^4\sim 10^6$ 个。根据克罗等的报道，有机性碳为 $2\sim 2.5$ 毫克/升，有机性氮约是它的 $1/10$ 。有机物中对膜特别不好是色素体。它在阴离子交换膜的组织内有沉淀不出的情况。溶存气体 O_2 在 $0\sim 8.5$ 毫升/升左右， N_2 约是 $8.4\sim 14.5$ 毫升/升⁸⁾，这些气体在稀释室内，当水温上升时，就成微细的气泡吸附于膜表面，而成为电化学障碍的原因。

为排除这些障碍，海水的稳妥处理法通常是：海水→**添加氯**→**凝集沉淀**→**过滤**→**脱气**→净海水这样的方法，但这些理应兼顾产品成本来决定向题。要使海水中的各成分的廉价产品多，就要多省略凝集沉淀及脱气。添加氯时，有必要在膜装置前将游离氯消费尽，添加 1ppm 时，消费的必要时间约30分钟，就氯源来说，从电解槽阳极室排出的氯已足够。

对海水的过滤材料而言，从过滤效果，过滤延长时间，沉淀物的浮上分离效果等点来看，有效直径 0.6 毫米左右的硅砂最好。过滤水的浊度能达到 1 度以下。

对难溶性盐沉淀的前处理法另外叙述。

b. 海水的利用率和使用量 在以前的盐田和枝条架併用的制盐法中，取入的海水中的盐分几乎是有效地被利用了，包括由于渗透、飞散等的损失在内，其利用率也在 80% 以上。然而用离子交换膜制盐法时，由于

(1). 废海水的浓度过分下降时，稀释室液的电阻变大，浓缩电力增大。

(2). 由于对膜面的盐类供给不足，容易产生极化， $Mg(OH)_2$ 等的生成也就是这个缘故。

等理由，废海水的浓度不能极度下降。到目前为止，各研究机关进行的试验中，海水中的 Cl^- 的利用率约是 $15\sim 50\%$ ，但海水使用量，由于受直接取入设备和前处理设备等的影晌，有必要联

系前述诸条件，选择最佳的使用量。

图7表示变化废海水浓度时，使用海水量与浓缩海水量之比的变化，图8表示海水中 Cl^- 的利用率和废海水中 Cl^- 浓度的关系。

这些关系可由下式求出。即

$$V_d = \text{原海水使用量} \quad [米^3]$$

$$V_c = \text{浓缩海水量} \quad [米^3]$$

$$C_d = \text{原海水 } Cl^- \text{ 浓度} [N] = 0.526$$

$$C_c = \text{浓缩海水 } Cl^- \text{ 浓度} [N]$$

$$C_w = \text{废海水 } Cl^- \text{ 浓度} [N]$$

$$Cl_{eff} = \text{海水中 } Cl^- \text{ 的利用率} [\%]$$

简单的计算

$$1000 C_d \times V_d = 1000 \times \{C_c \times V_c + C_w (V_d - V_c)\}$$

$$\therefore V_d (C_d - C_w) = V_c (C_c - C_w)$$

根据上式得

$$\frac{V_d}{V_c} = \frac{C_c - C_w}{C_d - C_w} \quad (18)$$

$$Cl_{eff} = \frac{C_c \cdot V_c}{C_d \cdot V_d} \times 100 = \frac{C_c (C_d - C_w)}{C_d (C_c - C_w)} \times 100 \quad (19)$$

可以计算。

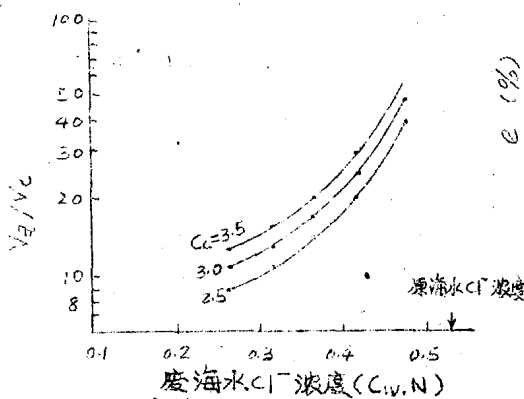


图7. 废海水 Cl^- 浓度和 V_d/V_c

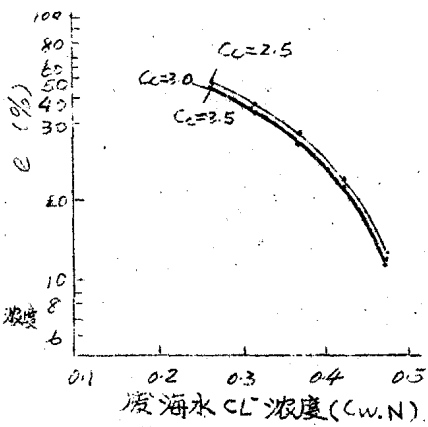


图8. Cl^- 利用率和废海水浓度