



王振堃 编

离子交换膜

——制备、性能及应用

化学工业出版社

81.296
126
C.2

离子交换膜

——制备、性能及应用

王振堃 编

化学工业出版社

内 容 提 要

离子交换膜是近期膜分离技术领域中的重要新型材质之一，常被誉电渗析器的“心脏”，也是食盐电解槽和高能燃料电池的隔膜。目前正在扩大其应用范围，是反渗透和超过滤膜的一个新品种，还渗透到医用功能高分子和分析工具——高灵敏度的选择性电极新领域中。在化学、冶金、原子能、电子、医药、食品以及废液处理等工业方面正发挥愈来愈大的作用。

本书共分十二章，较系统地介绍了离子交换膜的制备方法，性能测定及其应用。可作为有关科技工作者和高等院校专业人员参考用书。

离 子 交 换 膜 ——制备、性能及应用

王振堃 编

责任编辑：龚浏澄

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版
(北京和平里七区十六号楼)
化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₃₂印张17¹/₂字数399千字印数1—3,170

1986年11月北京第1版1986年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3760定价3.70元

前 言

离子交换膜又称为选择透过性膜，它在近期膜分离技术领域占有重要地位，常被誉为海水淡化电渗析器的“心脏”，它又可作为防止汞害的食盐电解槽和高能燃料电池的隔膜，并开发为反渗透和超过滤设备的隔膜。不仅如此，现已渗透到医用功能高分子和高灵敏度分析工具——选择性电极的崭新领域中，愈益显示它的奇妙选择透过作用，它确是惰性多孔膜无法媲美的。目前，离子交换膜已广泛用于化学、冶金、原子能、电子、医药、食品以及废液处理等各个领域，为我国的国民经济发展、国防建设及环境保护作出巨大的贡献，足见其发展道路是非常广阔的。编者根据二十几年的工作实践及在查阅大量的国内外资料的基础上编成此书，以提供同行参考。

本书主要包括膜的制备、性能测定及其应用三个部分，共十二章。前四章主要介绍膜的选择透过性原理和制膜方法，并以较多的篇幅阐明各种特殊类型膜的特征性能及制备方法；第五章主要介绍膜的性能及测定方法，并结合我们的工作实践，详述了膜电导及膜电位的测定；第六章到第十二章为膜的应用部分。由于离子交换膜在电渗析方面的应用相当成熟，所以在六、七、八、九这四章中分别详述了电渗析的基本原理，在海(咸)水淡化、水处理、医药、食品、物质纯化以及废液处理等方面的应用；另将隔膜电解、电池、扩散渗析纳入第十章；考虑到离子交换膜是反渗透和超过滤膜的一个新品种，因而在第十一章中概括的介绍了这一分离技术的特点，并另列出一节，简

述组合工艺的新动向；最后一章编写一些医用功能高分子及离子选择性电极方面的内容。从此可以看出，选择性薄膜的光辉灿烂前景。

限于编者水平，错误难免，希望读者批评指正，并在此向关心和鼓励编写此书的领导和同行们致以衷心地感谢！

编者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
第二节 膜体结构和分类	2
一、膜体结构	2
二、膜的分 类.....	4
第三节 离子交换膜的选择透过现象	5
第四节 离子交换膜的选择透过原 理.....	8
第五节 离子交换膜的一般性能和用途	11
参考文献	14
第二章 离子交换膜的制备	15
第一节 异相离子交换膜	15
一、压延法	15
二、模压 法.....	24
三、溶剂（流延或浸胶）法	24
第二节 半均相离子交换膜	26
一、浸吸（含浸）法	26
二、涂（刮）浆法	36
第三节 均相离子交换膜	48
一、苯乙烯-二乙烯基苯共聚型膜	49
二、酚醛缩聚型膜	57
三、聚乙烯醇缩聚型膜	61
四、高聚物膜的直接化学处理法	65
参考文献	67
第三章 新型离子交换膜	70

第一节 橡胶离子交换膜	70
一、硅橡胶膜	70
二、聚丙烯酸酯橡胶膜	72
三、氯醇橡胶膜	73
四、乙丙橡胶浸吸(单体)膜	74
第二节 工程塑料离子交换膜	77
一、聚砜膜	77
二、聚苯醚磺酸阳膜	81
三、氯化聚醚季铵阴膜	82
第三节 氟碳高聚物离子交换膜	83
一、压延法制备异相离子交换膜	84
二、流延法制备离子交换膜	85
三、直接化学处理法制备均相膜	86
四、浸吸单体制膜法	87
五、聚三氟苯乙烯阳膜及阴膜	90
六、全氟磺酸离子交换膜	92
七、全氟羧酸离子交换膜及其他	93
第四节 高能辐照接枝共聚离子交换膜	94
一、概述	94
二、聚乙烯-苯乙烯(或其衍生物)共聚膜	96
三、聚乙烯-丙烯腈与苯乙烯共聚膜	97
四、聚丙烯-丙烯酸共聚膜	97
五、聚全氟乙丙烯-苯乙烯共聚膜	98
六、聚四氟乙烯膜的辐照接枝共聚	99
七、高分子膜与三氟苯乙烯辐照聚合及其他	106
参考文献	107
第四章 特殊类型离子交换膜	110
第一节 特定离子选择性膜	110
一、海水浓缩制盐用离子交换膜	110

二、食盐电解膜的改性	121
三、螯合膜及两性膜	126
第二节 抗极化、抗污染膜	132
一、抗极化膜	132
二、抗污染膜	139
第三节 双极离子交换膜	153
一、双极膜制造酸、碱的基本原理	154
二、双极膜防止电渗析器沉淀的基本原理	155
三、双极膜的制造方法	158
第四节 嵌镶 (Mosaic) 离子交换膜	160
一、嵌镶膜脱盐的基本原理	160
二、嵌镶膜的制造方法	162
第五节 无机离子交换膜	168
一、无机离子交换膜 (剂) 的主要性质	169
二、无机离子交换膜的制造方法	171
第六节 多 (微) 孔离子交换膜	175
一、多 (微) 孔膜的性能及用途	175
二、多 (微) 孔膜的制造方法	175
参考文献	178
第五章 离子交换膜的性能与测定方法	181
第一节 离子交换膜的性能	181
一、离子交换膜的一般性能	181
二、扩散	189
三、膜电导	193
四、膜电位	197
五、实际迁移数	204
六、水的电渗透	204
七、极化与极限电流密度	207
八、选择透过系数	214

第二节	离子交换膜性能测定	214
一、	一般性能测定方法	214
二、	扩散(渗析)系数	221
三、	膜电导	222
四、	膜电位	226
五、	实际迁移数	234
六、	选择透过系数	235
参考文献	236
第六章	离子交换膜在电渗析方面的应用	238
第一节	电渗析的基本原理	239
一、	两槽电渗析器	239
二、	三槽电渗析器	240
三、	多层电渗析器	241
第二节	多层电渗析器的主要部件及组装方式	242
一、	主要部件	242
二、	对主要部件的要求	247
三、	组装方式	256
四、	电渗析一次脱盐示例	257
第三节	电渗析过程	258
第四节	极化	260
一、	膜堆极化	260
二、	极区极化	273
第五节	咸水淡化电渗析器的特性常数	276
第六节	电渗析效率	278
一、	电流效率	278
二、	耗电量	279
三、	其他	284
第七节	原水预处理	285
一、	曝气法及锰沸石过滤法	286

二、药剂处理法	286
三、离子交换树脂法	287
四、电渗析软化法	287
第八节 原水中的杂质对膜的影响及解决方法	288
参考文献	289
第七章 海(咸)水电渗析淡化及浓缩	291
第一节 海(咸)水电渗析淡化	291
一、海水淡化	293
二、苦咸水淡化	303
三、初级纯水制备	312
四、高级纯水制备	316
五、医药及食品工业用水	321
第二节 海水、盐泉卤水电渗析浓缩	324
一、海水浓缩制造食盐	324
二、盐泉卤水浓缩制造食盐	335
第三节 海水综合利用	335
参考文献	337
第八章 电渗析法在医药和食品工业方面的应用	339
第一节 在医药工业方面的应用	342
一、从海带浸(泡)液中分离甘露醇	342
二、氨基酸的分离和精制	346
三、从淀粉水解液中分离葡萄糖	356
四、从发酵液中分离柠檬酸	359
五、酶催化法制备葡萄糖酸	363
六、某些药物及血清的脱盐精制	365
第二节 在食品工业方面的应用	367
一、牛乳脱盐	367
二、乳清脱灰	368
三、糖的精制	370

四、酒及果汁的质量提高	371
参考文献	372
第九章 电渗析法在物质纯化及废液处理方面的应用	374
第一节 物质的纯化、分离及制备	374
一、无机酸、碱或盐的精制	374
二、碱性氯化铝的制备	377
三、在冶金工业方面的应用	380
四、有机物的纯化及浓缩	388
第二节 废水及废液处理	389
一、城市污水	392
二、含有酸、碱或盐的废水	396
三、电镀废水(液)	399
四、纤维工业废水	403
五、造纸工业废水	406
六、含氰废水	410
七、低水平放射性废水	413
八、其他废液处理	416
九、废气及废渣处理	419
参考文献	424
第十章 离子交换膜在电解、电池及渗析方面的应用	427
第一节 离子交换膜在电解方面的应用	427
一、食盐电解制备酸、碱	427
二、盐类的电解	435
三、工业碱的纯化	435
四、阳极氧化制备过硫酸铵(水解产物为过氧化氢)	438
五、阴极还原	439
六、电解液的净化或再生	449
七、电泳涂漆及电镀	453
第二节 离子交换膜在电池方面的应用	455

一、氢-氧燃料电池	455
二、微生物燃料电池	459
三、银-锌电池	461
第三节 离子交换膜在渗析方面的应用	462
一、扩散渗析基本原理	464
二、渗析效率计算公式	466
三、多层渗析器的主要部件及组装方式	469
四、工艺流程	471
五、应用方面示例	472
参考文献	479
第十一章 离子交换膜在反渗透、超过滤及其他方面的应用	481
第一节 反渗透	481
一、反渗透脱盐基本原理	482
二、反渗透膜	483
三、反渗透器	490
四、工艺流程	497
五、反渗透的用途	500
第二节 超过滤	500
一、超滤膜	501
二、超过滤器及其用途	504
第三节 几种分离方法的组合	505
一、咸水淡化	505
二、食品工业	506
三、废液处理	509
参考文献	514
第十二章 膜在生物医学、离子选择性电极方面的应用	516
第一节 生物医学方面	516
一、概况	516
二、人工肾	518

三、人工肺	526
四、人工角膜	527
五、生物燃料电池	528
六、天然原料生物膜	530
第二节 离子选择性电极	531
一、工作基本原理	532
二、选择性电极和参比电极的类型	534
三、制备选择性电极的材料	538
四、离子选择性电极的应用	541
参考文献	544

第一章 绪 论

第一节 概 述

早在1890年，人们就曾假设许多细胞膜的作用，即某种细胞膜只允许透过阳离子而不透过阴离子，另一种细胞膜则恰好相反。为此，曾利用动物膀胱膜或改性的火棉胶膜进行膜拟试验，发现这类膜能对离子具有一些选择透过作用，还发现油母页岩呈现膜电位的特性^[1,2]。直到五十年代合成离子交换树脂取得成功之后，就利用粘合剂把离子交换树脂细粉粘合起来制成膜形，从而为制备具有实用价值的选择透过性膜提供了条件。由于制膜的主要原料是离子交换树脂，故称为离子交换（树脂）膜。但在实际应用中，膜的作用并不象离子交换树脂那样对某种离子（或物质）起交换或吸附作用，而是起选择透过作用。例如，阳离子交换膜（简称阳膜）只允许阳离子透过，而阻止阴离子透过；但阴离子交换膜（简称阴膜）的作用恰好相反，所以这类膜又称为离子选择透过性膜。

上述加粘合剂制成的膜，因为离子交换树脂分布不均，故称为异相（或不均质）离子交换膜。随着膜的应用技术日新月异的发展，又促进了均相（或均质）离子交换膜的研制。十余年来，膜的品种不断增加，商品牌号达数十种。

离子交换膜的用途很广，国外在电渗析海（咸）水淡化和海水浓缩制盐方面，都已达到工业水平，即使不久前开辟的新用途，例如电解食盐，丙烯腈电解还原二聚反应制备巴二腈，

铂的电解还原，物质的纯化、分离，废水、废液处理以及电解隔膜等，也都在工业上得到推广应用，并且正在开拓新的应用范围，例如作为反渗透，超过滤，压渗析，人工肾及人造心脏起搏器电源生物燃料电池的隔膜，以及作为选择性膜电极等。

用离子交换膜组装的海水淡化器具有体积小，耗电少，操作方便的特点，安装在海船上能够提高续航力，安装在海岛上能解决居民生活用水问题，所以我国早在1957年前后，就积极开展这方面的研究工作，又陆续开展苦咸水淡化、初级纯水和高级纯水制备工作，为国防建设和国民经济发展起到重要作用。用离子交换膜组装的各种设备，对技术革新、环境保护的作用也很突出，例如水银法制碱会造成汞害，采用离子交换膜代替石棉隔膜，不但能直接制备高品位碱，还能节约电能。此外，在食品、医药工业中采用离子交换膜电渗析法，可以提纯谷氨酸、柠檬酸。由此可见，离子交换膜技术将会为我国实现四个现代化起着越来越大的作用。

离子交换膜已在膜分离技术领域占有重要的地位，不仅在工业应用中具有现实意义，而且正在朝着仿生膜更高的阶段发展，这在为探索生物细胞膜的奇妙选择透过作用和造福于人类方面，将具有极为深远的意义。

第二节 膜体结构和分类

一、膜体结构

在异相和半均相离子交换膜中，因为含有粘合剂之类的材料，所以离子交换基团分布不均匀，见图1-1。均相膜中的交换基团分布比较均匀。例如用苯乙烯和二乙烯基苯共聚的磺酸型阳膜和季铵型阴膜，其膜体为网状结构，在苯乙烯母体的环

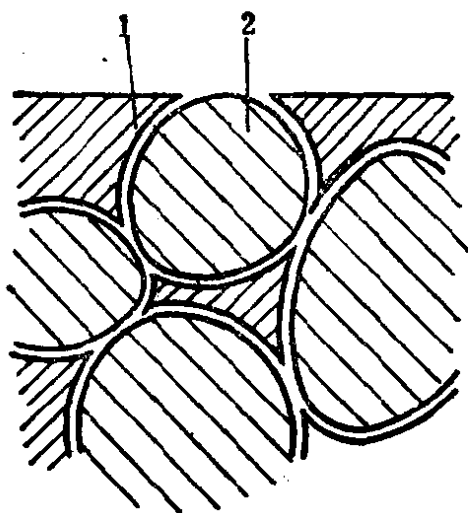
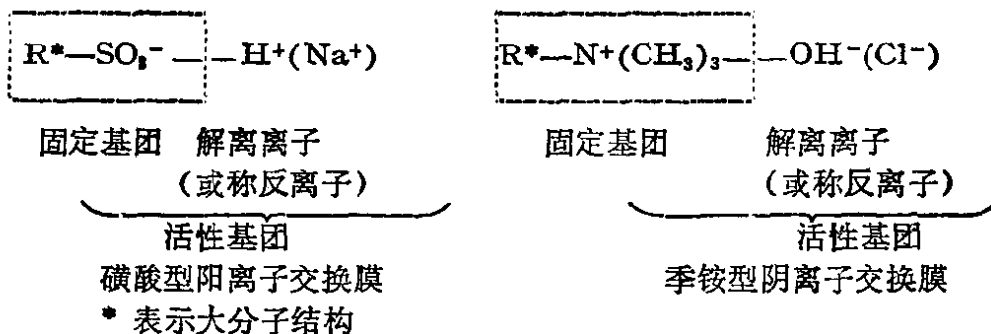


图 1-1 异相离子交换膜的膜体结构示意图

1—粘合剂；2—离子交换树脂粒

上，以静电荷连接着与固定离子（或称固定基团）电荷相反的且可解离的离子（见图1-2），化学结构简式为：



膜中的解离离子，既可与膜外同电荷的离子进行交换，又能进行电流传导和起离子选择透过作用。由于磺酸基团和季铵基团具有亲水性能，而使膜在水中溶胀，膜体结构变松，从而造成微细、弯曲和贯通膜两面的通道，见图1-3。

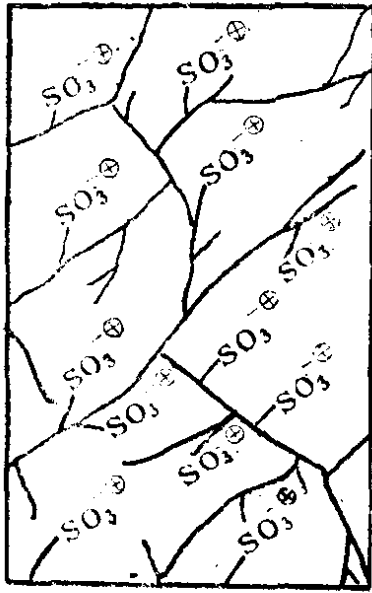


图 1-2 磺酸型阳离子交换膜的膜体结构示意图

$R-SO_3^-$ —固定基团； \oplus —解离离子

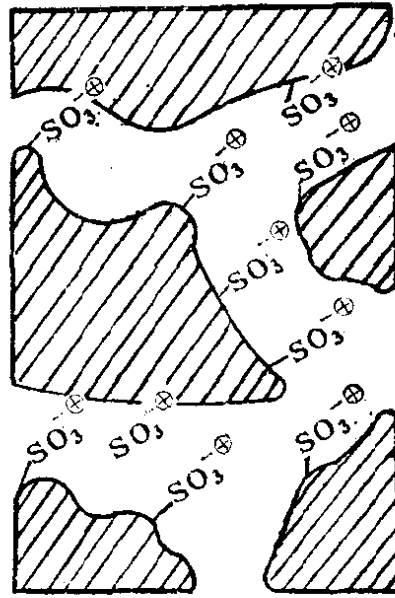


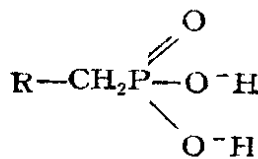
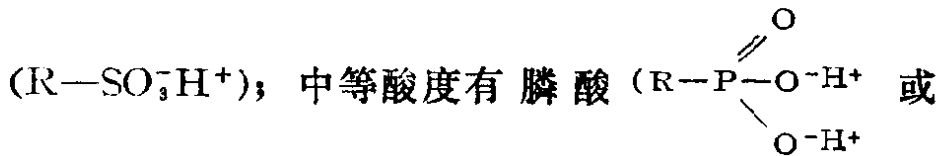
图 1-3 磺酸型阳离子交换膜的曲折通道示意图

$R-SO_3^-$ —固定基团； \oplus —解离离子

二、膜 的 分 类

离子交换膜可以按照膜中离子交换基团的特性分类。

阳离子交换膜有强酸膜、中等酸度膜和弱酸膜三种，这是根据交换基团的解离度来确定的。强酸膜的交换基团为磺酸基



羧酸 ($R-COO^-H^+$), 酚基 ($R-O^-H^+$)。还有强酸和弱酸基团混合的膜，如苯酚磺酸膜（式中的R表示高聚物的简式，以下均同）。