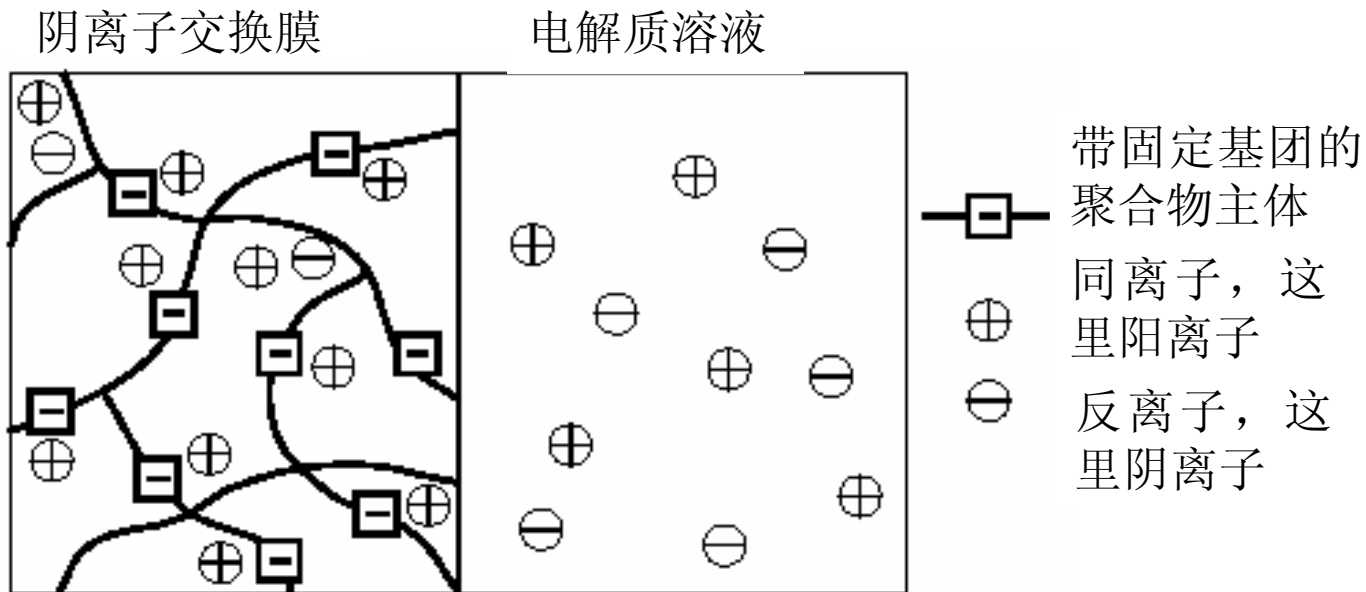


# 第六章 电膜过程

- ✓离子交换膜的定义及分类
- ✓离子交换膜的制备与表征
- ✓电渗析原理
- ✓特殊电渗析
- ✓浓差渗析：扩散渗析、Donnan渗析、中和渗析
- ✓离子交换膜应用
- ✓双极膜及其水解离

# 定义

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



# 分类

## 电荷分

- 阳离子膜：活性基团主要有：磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、磷酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）、麟酸基（ $-\text{OPO}_3\text{H}$ ）、羧酸基（ $-\text{COOH}$ ）、酚基（ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ）以及砷酸基（ $\text{AsO}_3^{2-}$ ）和硒酸基（ $-\text{SeO}_3^-$ ）等；
- 阴离子交换膜：活性基团主要有伯、仲、叔、季四种胺的胺基和芳胺基等，如： $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{RNH}_2^+$ 、 $-\text{R}_2\text{NH}^+$ 、 $-\text{R}_3\text{N}^+$ 、 $-\text{R}_3\text{P}^+$ 、 $-\text{R}_2\text{S}^+$ 。
- 两性膜、嵌段膜、双极膜

## 按活性基团与骨架的结合方式进行划分

- 均相膜
- 半均相膜
- 异相膜

# 离子交换膜的制备

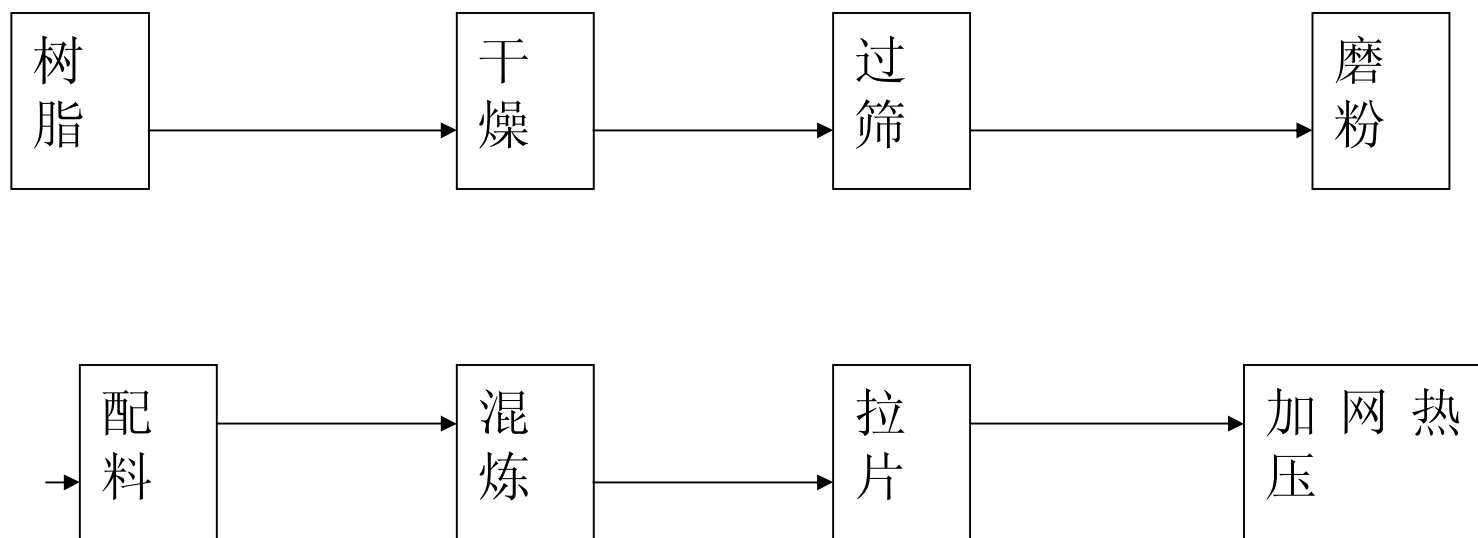
- 主要过程：

- (1) 基膜制备；
- (2) 引进交联结构；
- (3) 引入功能基团

- 制膜途径：

- 先成膜后导入活性基团；
- 先导入活性基团再成膜；
- 成膜与导入活性基团同时进行。

# 非均相离子交换膜的制备

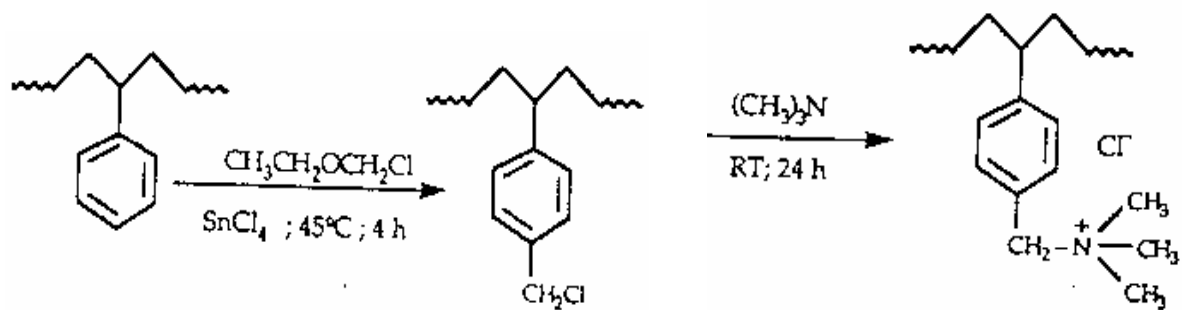
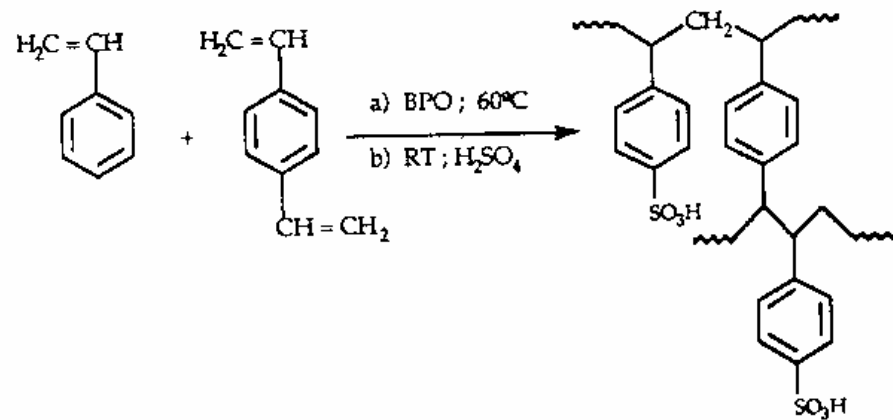


# 半均相离子交换膜的制备

- 半均相离子交换膜主要用含浸膜。有两条路线，一是用粒状粘结剂浸吸单体进行聚合，制成含粘结剂的热塑性离子交换树脂，再按异相膜那样制备相应的膜（不需要磨粉）；二是用粉状粘结剂浸吸单体、增塑剂等，然后涂在网布上进行热压聚合再功能基化(糊状法)。

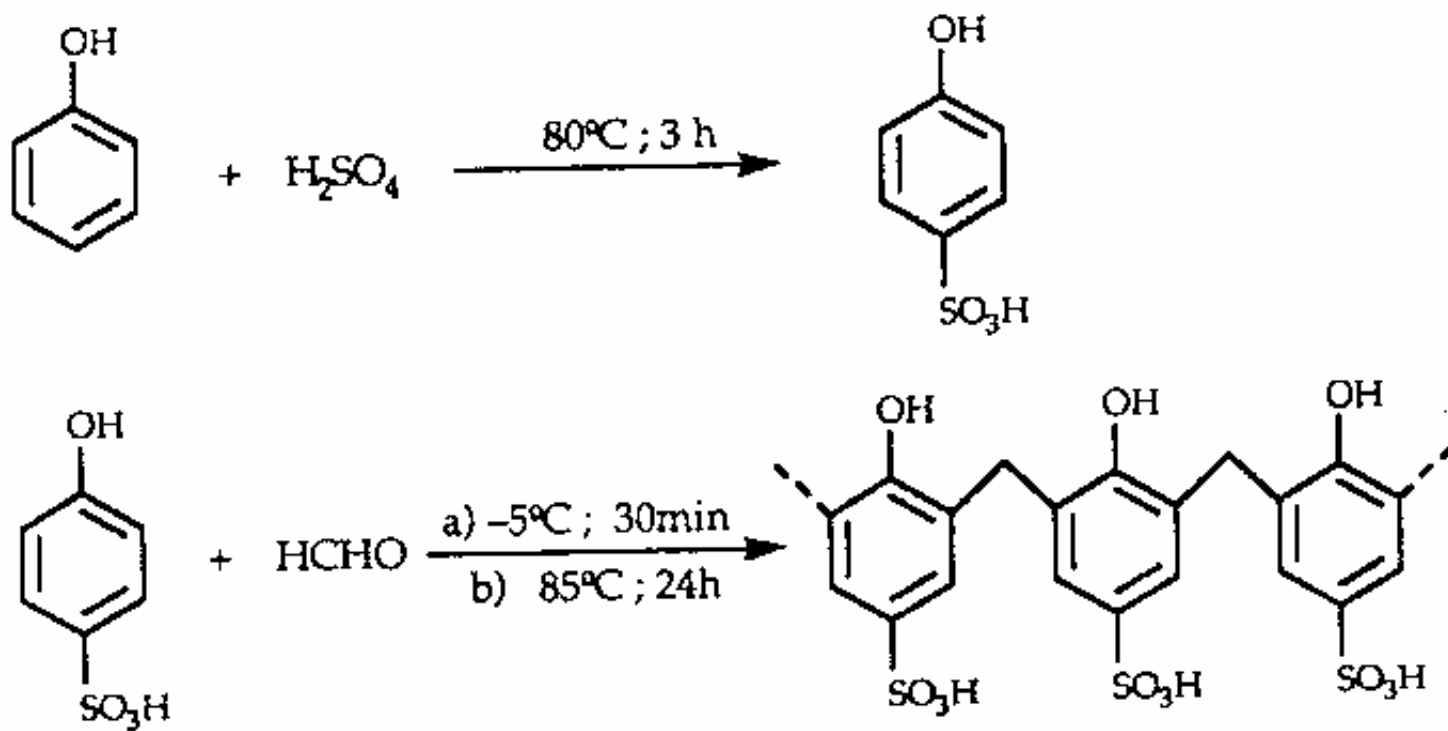
# 均相离子交换膜的制备

- (1)单体的聚合或缩聚，其中至少有一个单体必须含有可引如阴离子或阳离子交换基团的结构；
- (2)在预先制备的基膜中引入功能基团
- (3)聚合物先功能基化，然后溶解流涎（浇铸）成膜

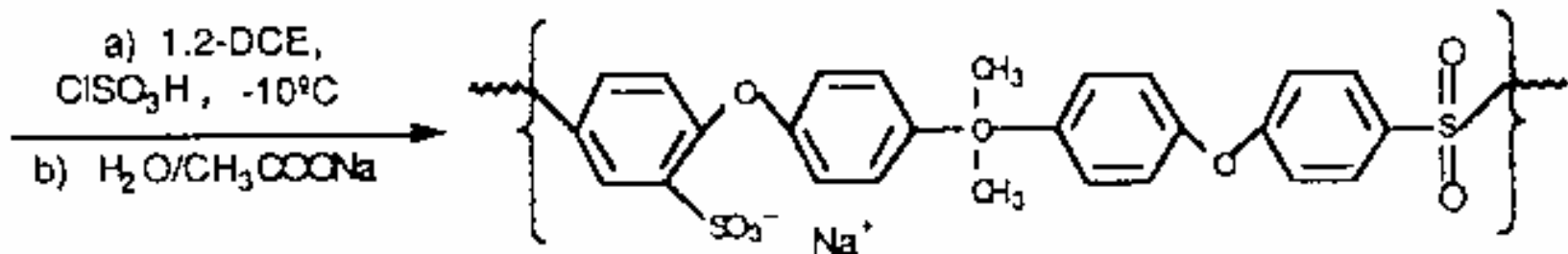
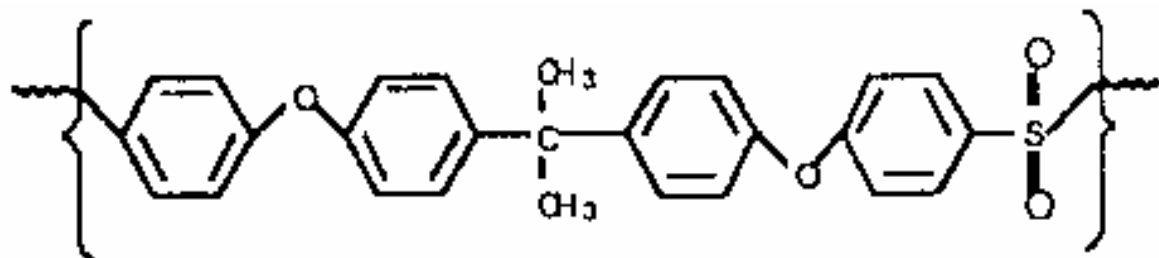


## 单体的聚合





单体的缩聚

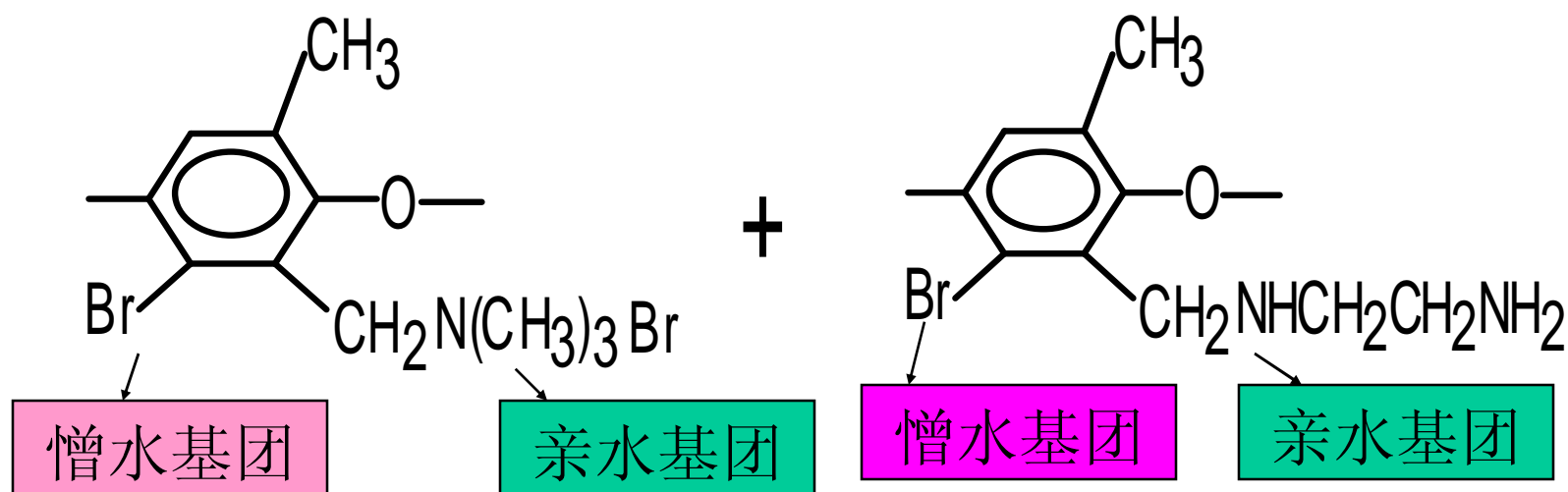


溶液浇铸法制备离子交换膜

# 不使用氯甲醚的阴离子膜路线

- 环氧基团与胺交联反应生成膜
- 利用聚合物侧链的氯甲基基团
- 利用聚合物侧链的甲基基团
- 芳香烃进行不使用氯甲醚的氯甲基化如用甲醛或氯甲基烷基醚等

# 利用聚合物侧链的甲基基团



官能团部分

强度保持部分

# 我国离子交换膜的研制

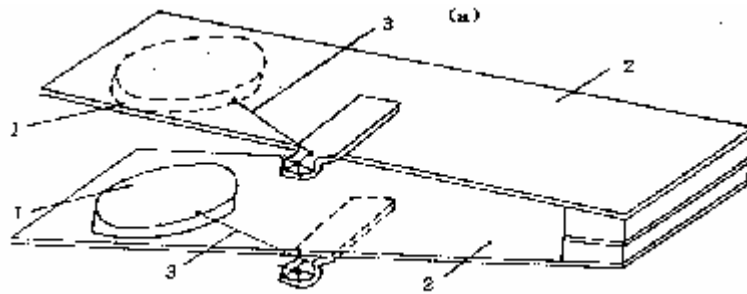
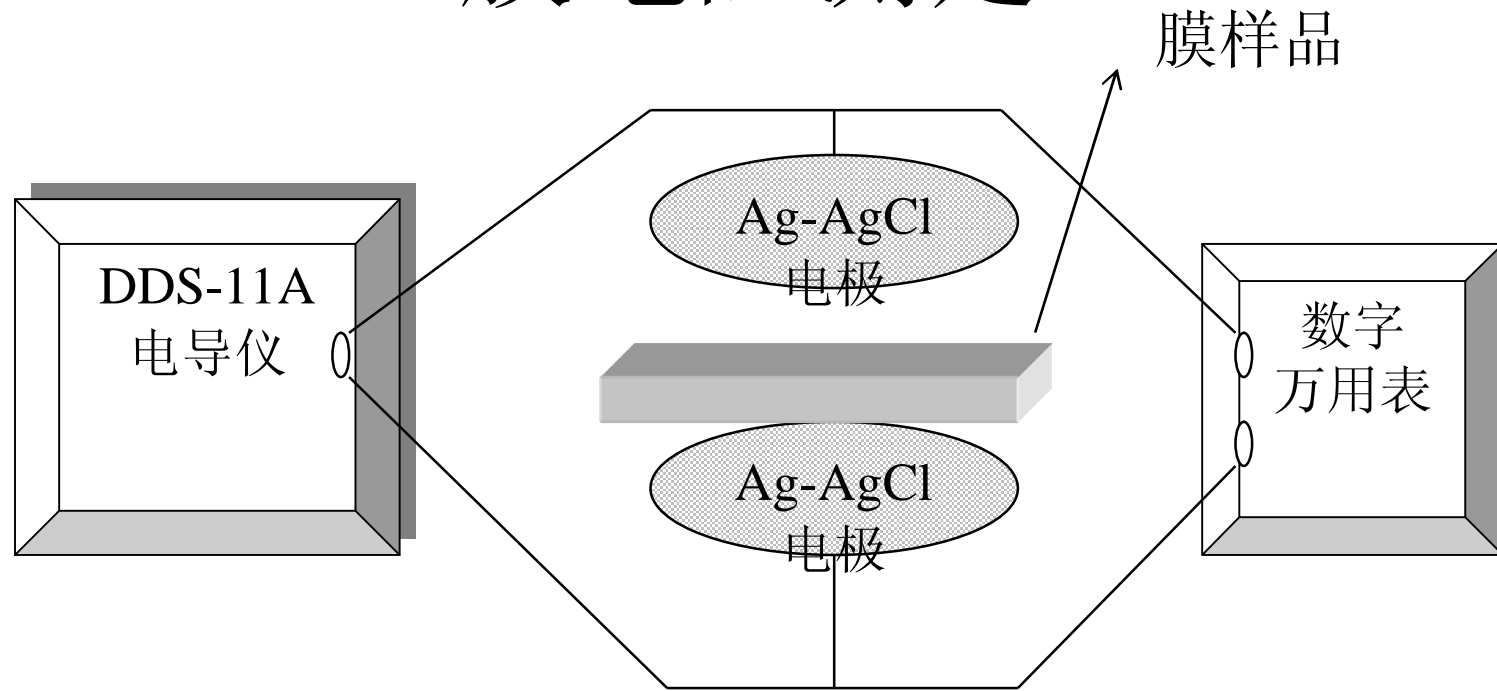
# 离子交换膜的主要性能表征

- IEC
- 含水量
- 膜电阻
- 膜电位
- 迁移数
- 扩散系数

# 实用离子交换膜的主要性能要求

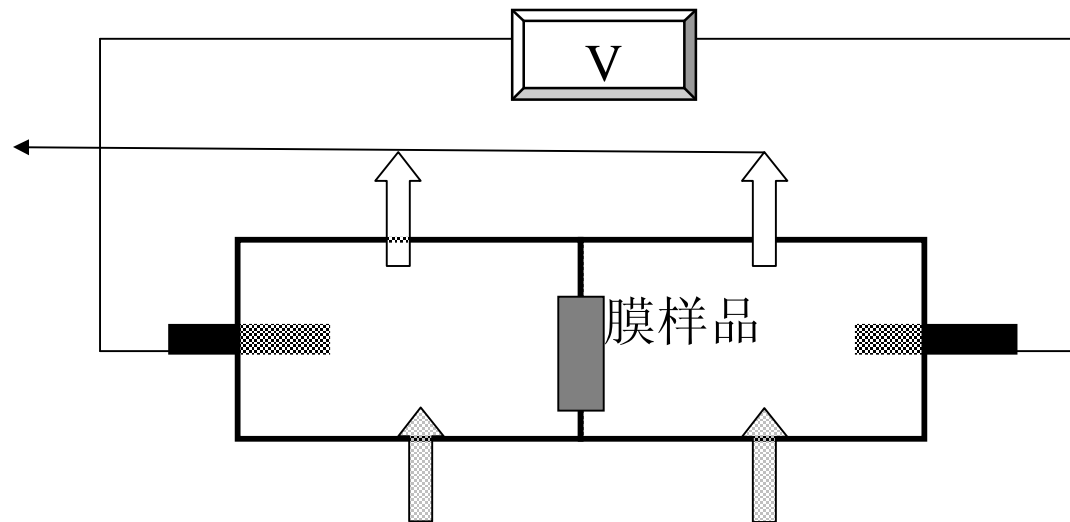
- u 膜对离子的选择性高，一般要求迁移数 $>0.9$ ；
- u 膜的导电性能好，电阻低，膜的电阻不应大于溶液的电阻。一般要求膜面积电阻在 $15\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，极膜的电阻由于只有一对，可稍大些；
- u 适宜的交换容量，交换容量越高，荷电密度越大，这有利于膜的电化学生性能的提高，但过高的交换容量会引起膜的机械强度及尺寸稳定性，一般控制在 $1.5\text{--}3.0\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 干膜为宜；
- u 较小的盐扩散系数和水的渗透通量。在普通电渗析操作中，存在淡室里的水向浓室渗透以及浓室的盐向淡室渗透过程，这是电渗析过程的反效应，会降低电流效率，因此应该控制膜的含水量，增加膜的交联度；
- u 具有良好的物化稳定性。离子交换膜在使用过程中，不可避免地要接触到如酸、碱、氧化剂等化学试剂，特别是在用于化工生产和工业废水处理时，料液的成分更加复杂，这就要求膜具有耐酸、碱和氧化剂的能力。对操作介质的性能稳定性包括：活性基团不脱落、膜无变形、无腐蚀、机械、化学和电性能不变或变化很小。一般要求膜的使用寿命 $1\text{--}3$ 年为宜；
- u 膜的外观平整，厚度均匀，没有针孔

# 膜电阻测定



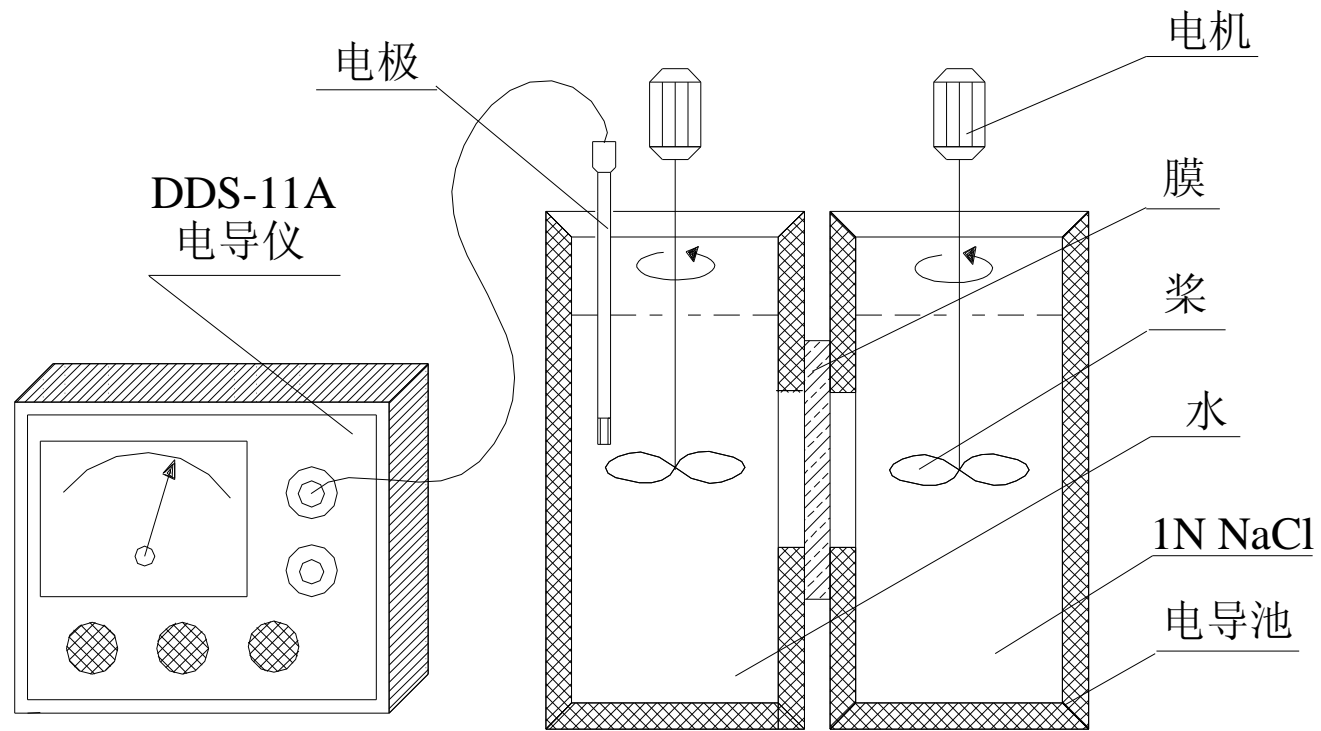


# 膜电位、迁移数测定

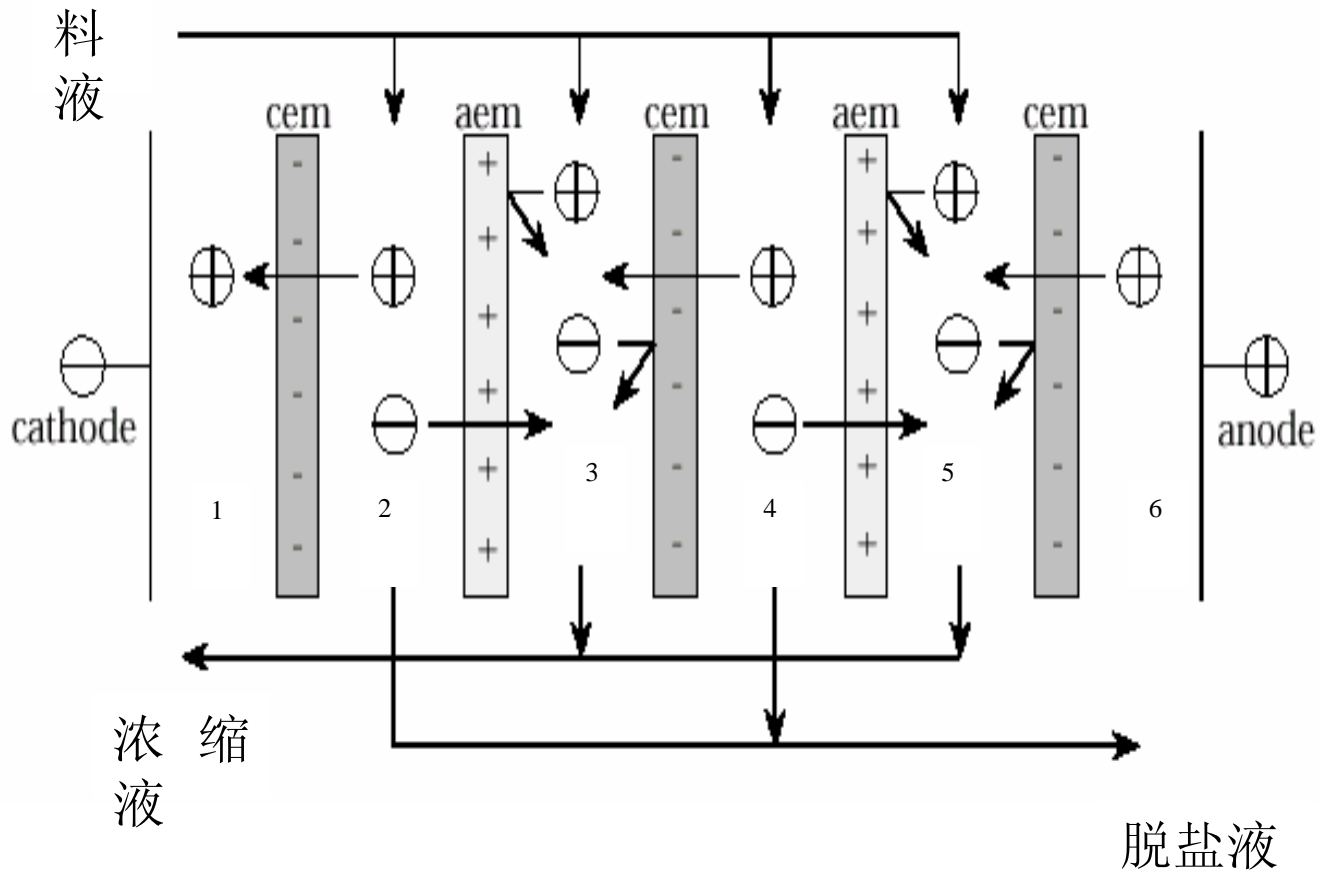


$$t_- = 1 - t_+ = 1 - \frac{E_{\text{测}}}{2E_0} \qquad t_+ = \frac{E_{\text{测}}}{2E_0}$$

# 扩散系数测定



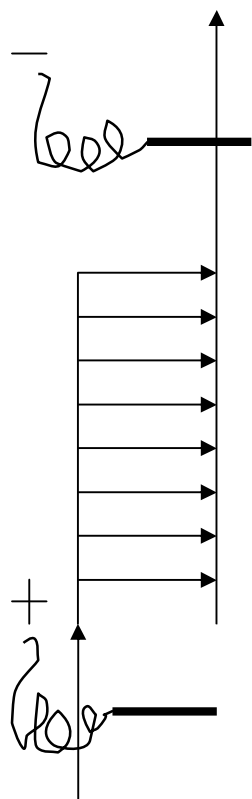
# 电渗析原理



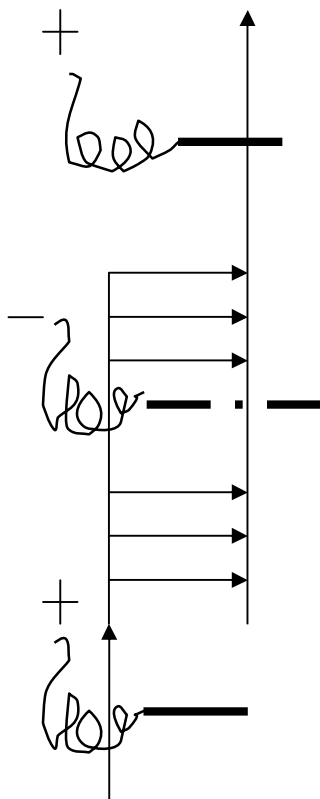


# 电渗析器的结构和操作模式

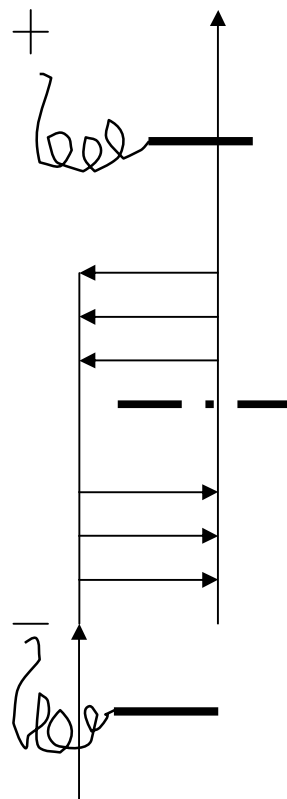
- 电渗析器的组装方式由串联、并联及串并联相结合几种方式，常用术语“级”和“段”来表示。“极”是指电极对的数目，一对电极称为一极；“段”是指水流方向，每改变一次水流方向称为一段。所谓“一极一段”是指在一对电极之间装置一个水流同向的膜堆，“二极一段”是指在两个电极之间装置两个膜堆，前一级水流和后一级水流并联，余类推。



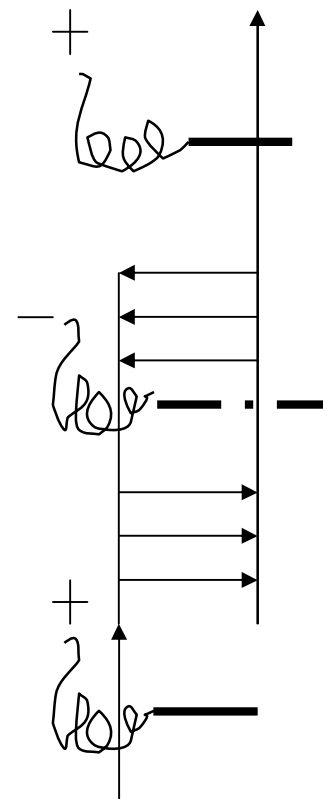
(a) 一级一段



(b) 二级一段



(c) 一级二段



(d) 二级二段

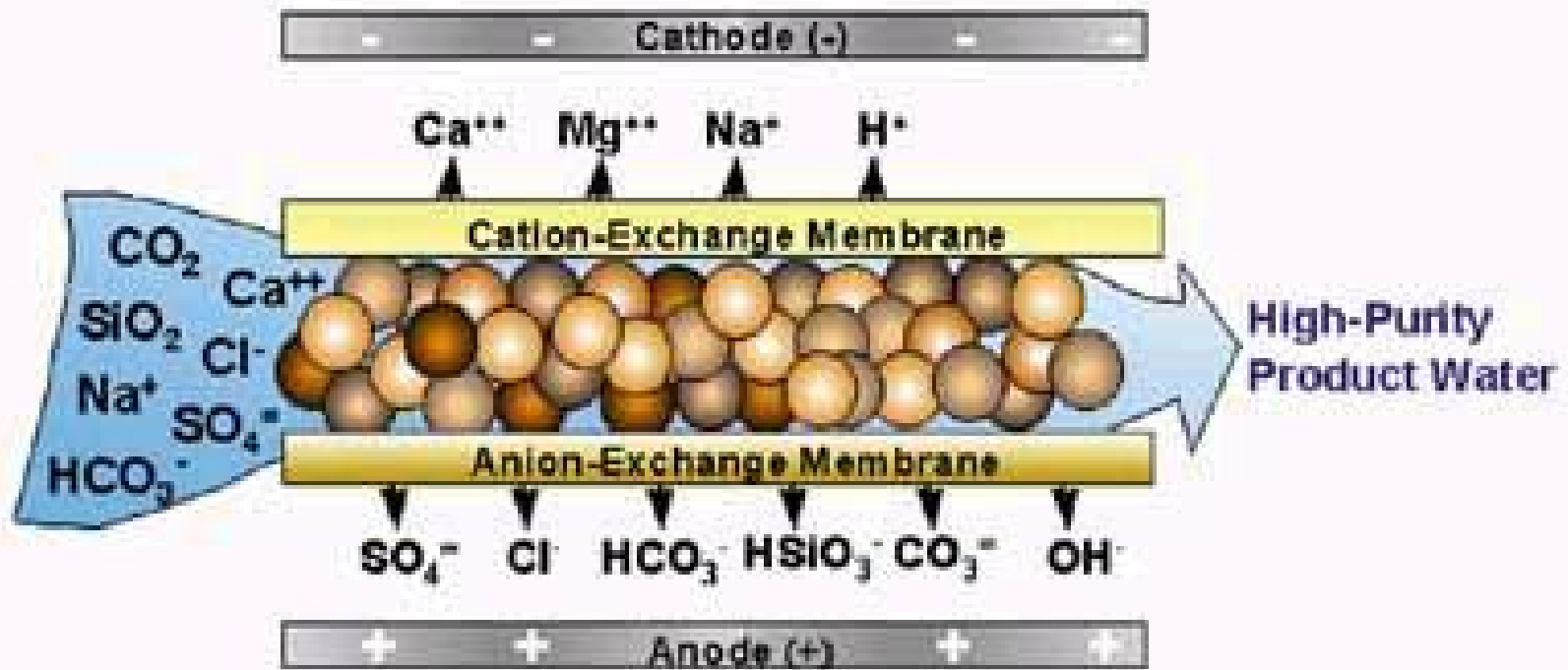
# 特殊电渗析简介-- EDR

- 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。
- **u**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；
- **u**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，减轻了粘性物质在膜面上的附着和积累；
- **u**可以避免或减少向浓水流中加酸或防垢剂等化学药品；
- **u**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

# 特殊电渗析简介-- EDR

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。EDI是一种在电渗析器淡室隔板中装填阴、阳树脂的新型水处理装置，是离子交换与电渗析的有机结合，这种结合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。

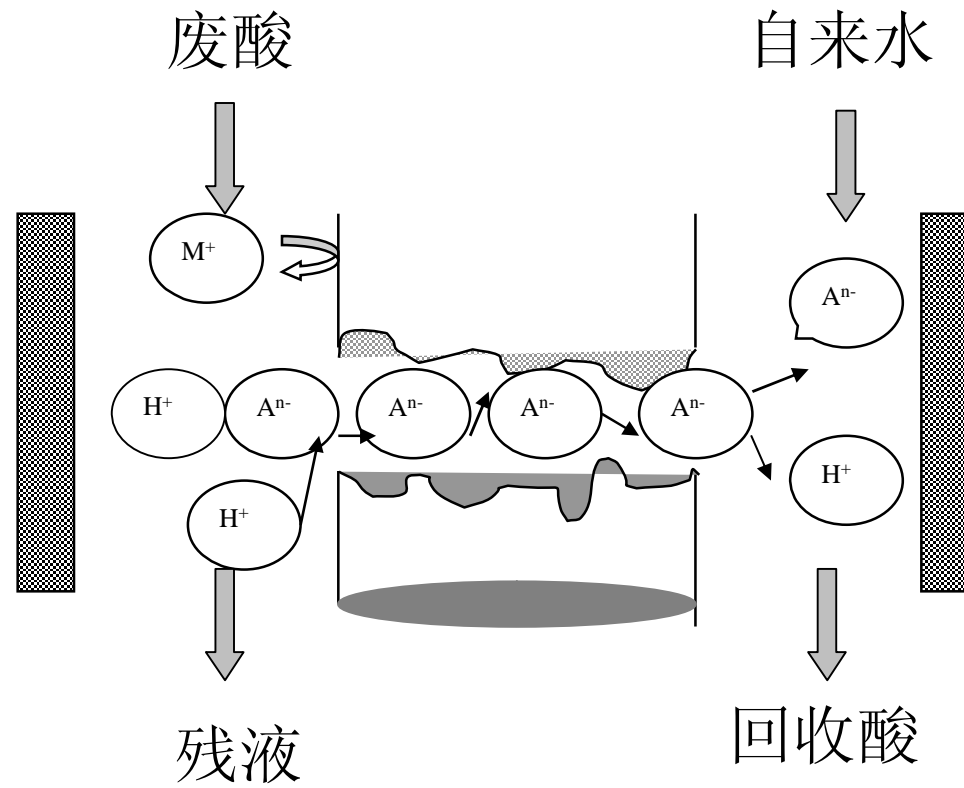


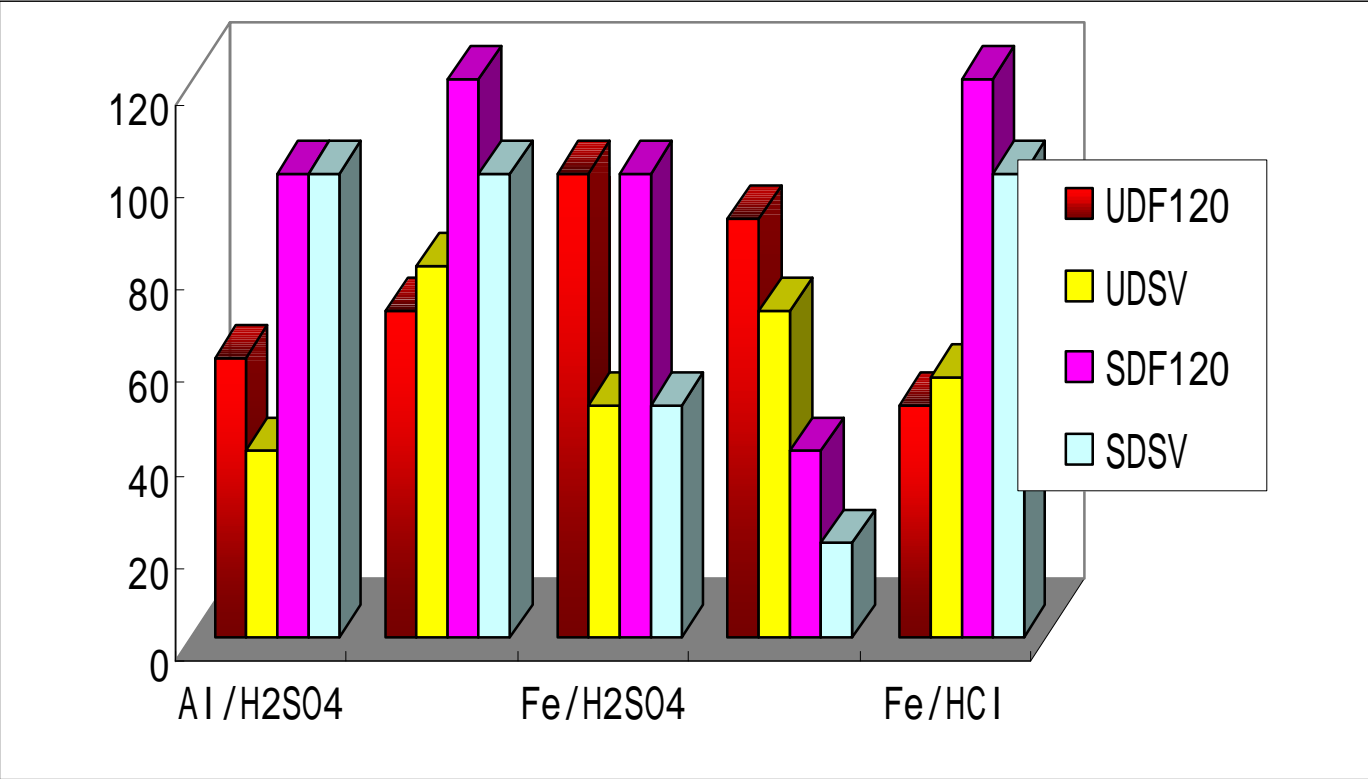


# EDI优点

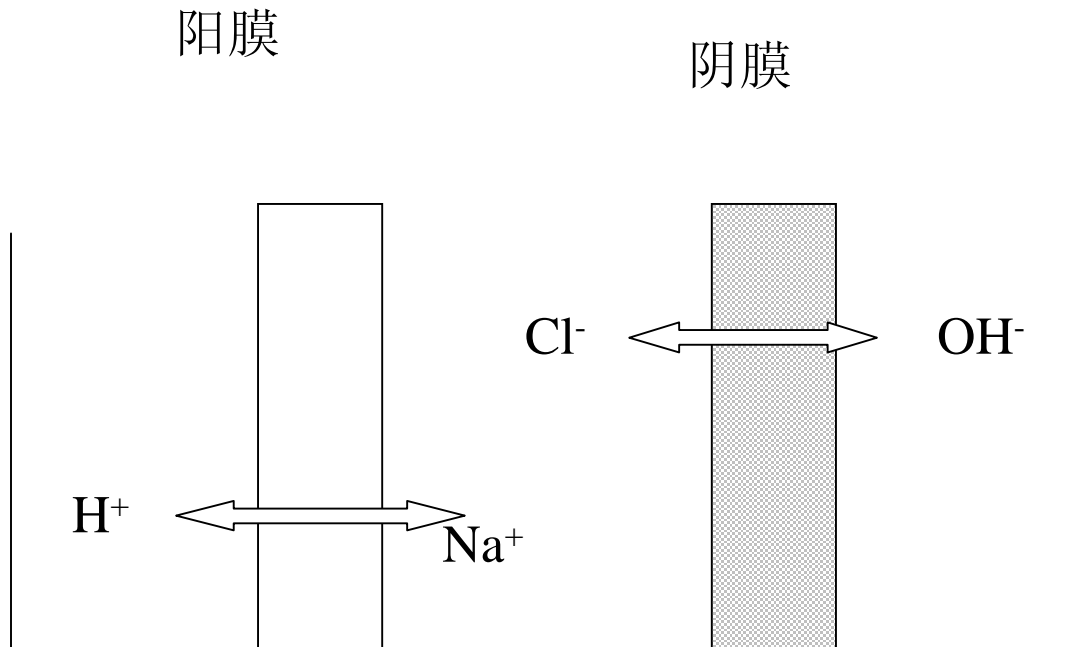
- 丨 过程安全可靠；
- 丨 能耗低
- 丨 不需酸碱再生，过程可连续进行；
- 丨 无环境污染
- 丨 装置紧凑，空间大大节省
- 水的回收率高可达95%，质量好（可去除水中99.5%的盐类、95-99%的硅、96%的硼及99%的CO<sub>2</sub>）。

# 扩散渗析





# 中和渗析

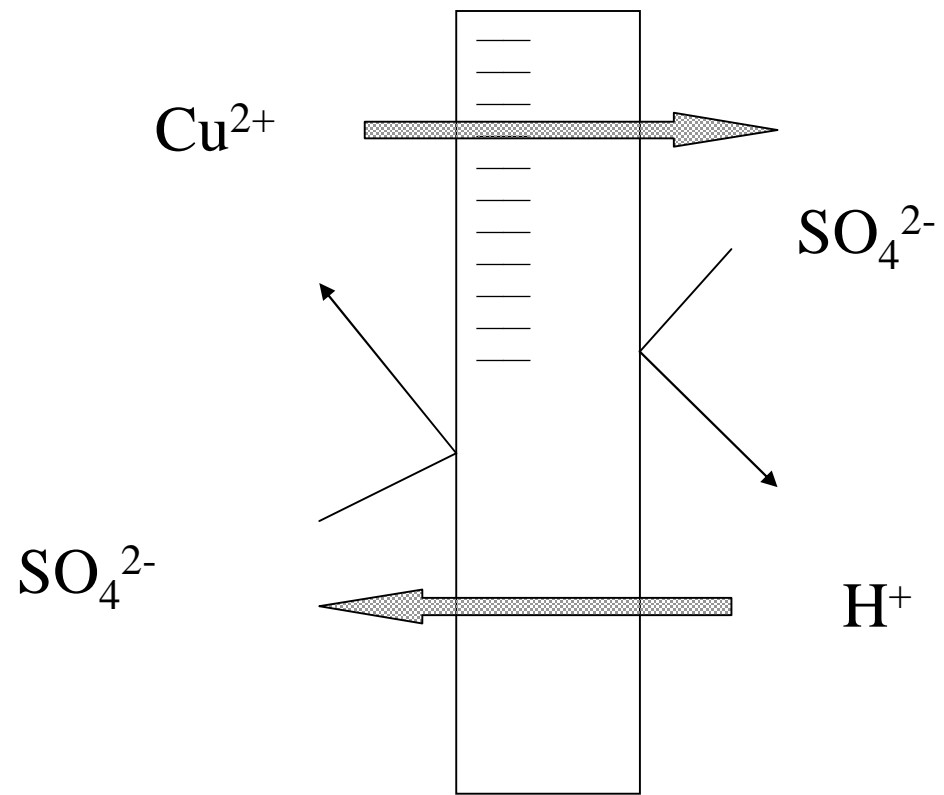


# Donnan 渗析

Donnan 渗析是利用离子交换膜的选择性而使两种反离子进行相互扩散而达到分离的目的，其理论基础是反离子在离子交换膜两侧达到如下的Donnan平衡：

$$(a_{i1})^{1/z_i} = (a_{i2})^{1/z_i} = K$$

# Donnan 渗析电池



# 离子交换膜的应用

- q 1. 从电解质溶液中分离出部分离子，使电解质溶液的浓度降低，如海水、苦咸水淡化制取饮用水；工业用初级纯水的制备、放射性废水的处理等，这是应用离子交换膜最多的领域，也是电渗析应用最成熟的领域。
- q 2. 把溶液中部分离子转移到另一溶液中去，并使其浓度增高，如海水浓缩制盐、化工产品精制、工业废液中有用成分的回收等。
- q 3. 从有机溶液中除电解质离子，目前主要用于食品和医药工业，如乳清脱盐、糖类脱盐、氨基酸精制等。
- q 4. 电解质离子的分离，如一、二价离子的分离等。
- q 5. 利用电解质离子的定向迁移完成产品的生产或进行某种反应，如复分解反应、隔膜电解。
- q 6. 衡量元素的富集与分析，主要用于稀有金属离子、原子能工业与分析等。
- q 7. 导电电解质，如电池隔膜等。



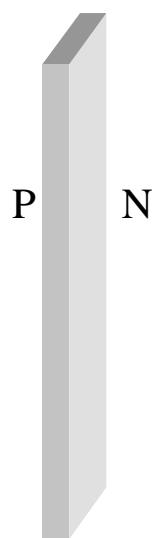
# 双极膜

双极膜简介

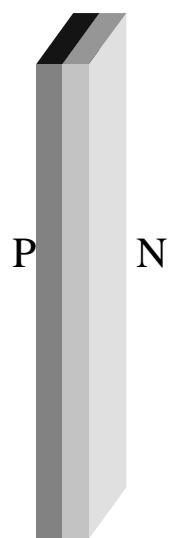
双极膜的制备

双极膜水解离特性曲线的研究

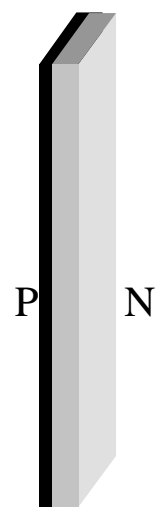
双极膜应用



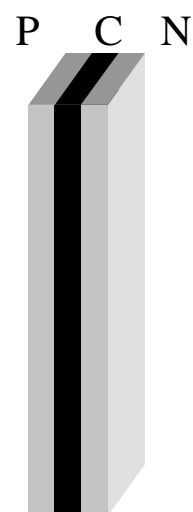
(a) 单片型



(b) 双层型



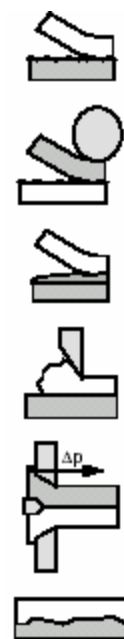
(c) 涂层型



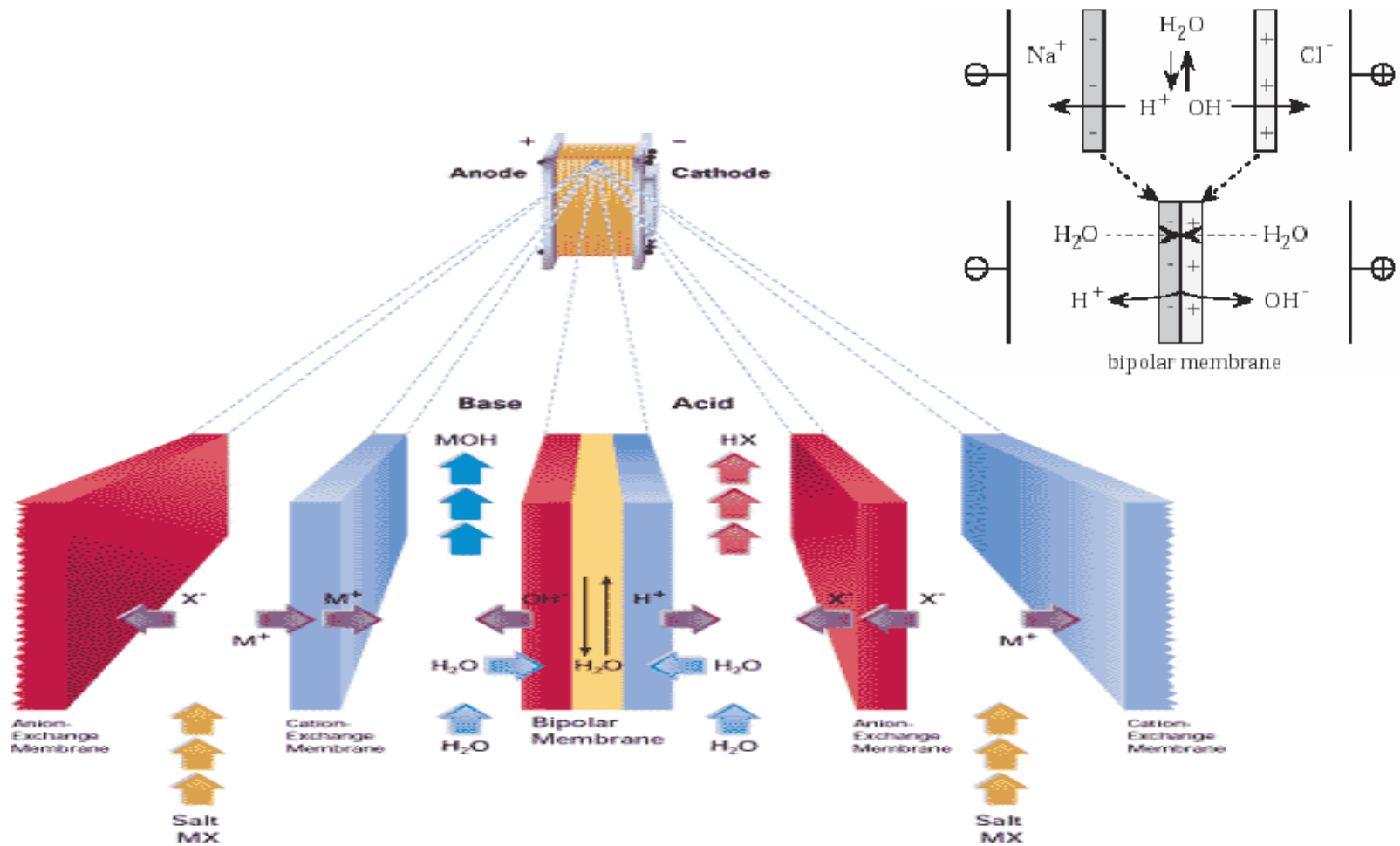
(d) 催化型

# 双极膜的制备

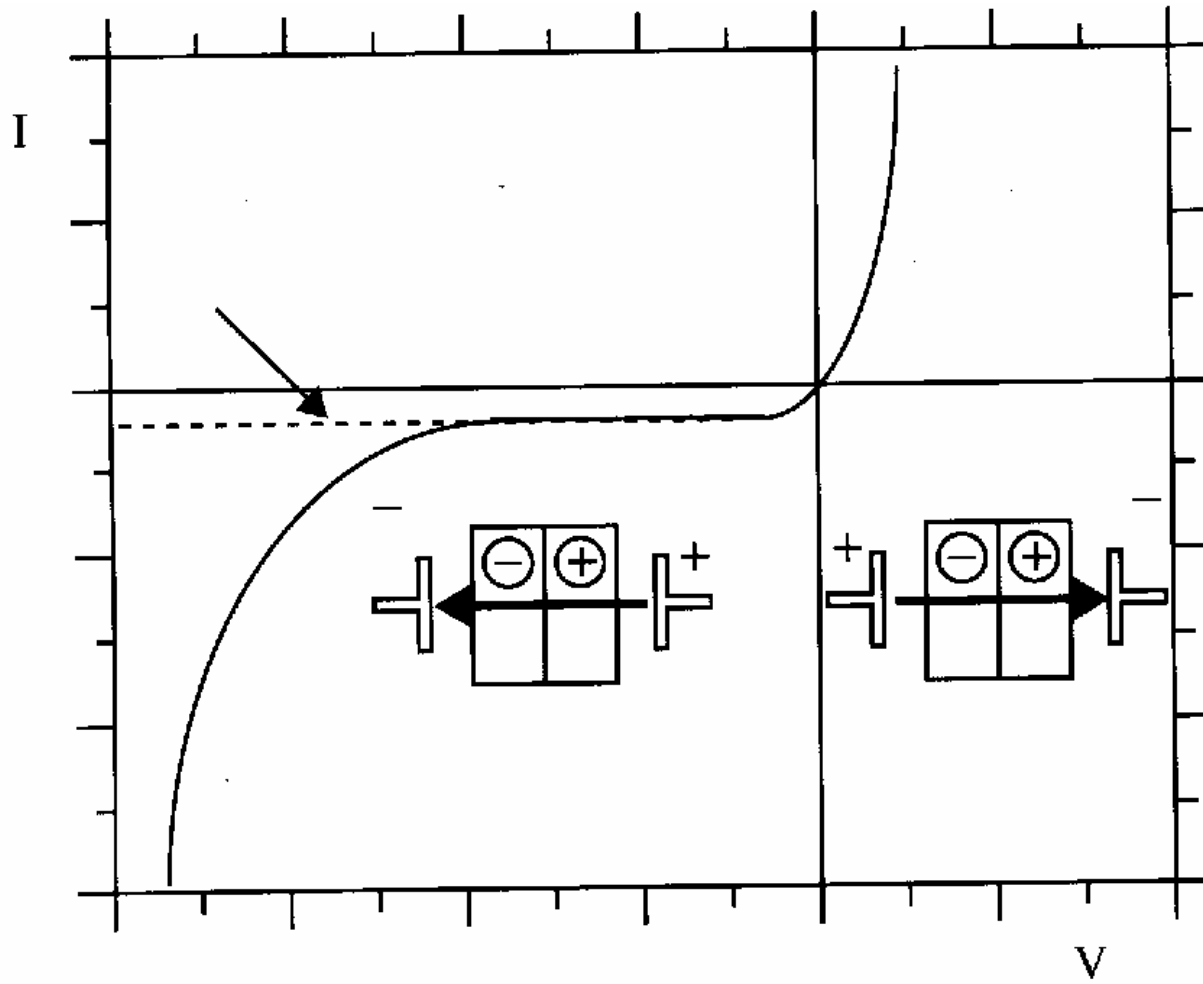
- ✓ 阴、阳离子交换膜疏松层压法
- ✓ 阴、阳离子交换膜层热压成型法
- ✓ 阴、阳离子交换膜层粘合成型法
- ✓ 一膜层在另一膜层上流延成型法
- ✓ 阴、阳离子交换膜共挤压成型法
- ✓ 单层膜表面修饰法



# 双极膜水解离



# 双极膜I-V曲线



# 双极膜的应用

- 在清洁生产中的应用
- 在清洁分离方面的应用
- 在环境保护领域中的应用
- 在能源领域中的应用
- 应用实例

# 本章要点

- 离子交换膜结构、分类和制备、表征
- 电渗析原理及应用
- 双极膜的结构及水解离机理
- 双极膜应用

# 本章习题

1. 带负电的膜通过Donnan排斥机理可以截留离子。计算膜对浓度为1 mmol/L的氯化钠、硫酸钠和氯化钙溶液的选择性（即膜内阴离子浓度与溶液中阴离子浓度之比：）。聚合物中固定电荷浓度为0.02 eq/L（溶胀膜）。
2. 在0.1/0.2N KCl溶液的体系中，测得阳膜和阴膜的电位值分别为15.6和15.3 mV，计算阴膜和阳膜的迁移数各是多少？若电位值不变，而KCl溶液的浓度变为0.5/1.0 和0.1/0.5 时，阴、阳膜的迁移数又是多少？



3. 用于灌溉的地表水通过电渗析脱盐，使NaCl浓度从1.2g/l降至200ppm,系统共有100个室，每个腔室的平均电阻为0.04W,若处理量为10 m<sup>3</sup>/h,计算所需功率。已知电流效率为92%。
4. 简述双极性膜及其水解离机理。
5. 双极膜电渗析与普通电渗析有什么差别与联系？