

关于电渗析极限电流测定 方法的初步意见¹⁾

吴济华 刘禄声 陈光 夏恒荣

极限电流密度是电渗析器的主要技术参数，它对合理地设计、制造和使用电渗析器具有重要意义。

目前，国内极限电流的确定尚无统一的标准，测定方法也不一致。因此，测定结果出入很大。这给设计和使用单位造成了很大的困难。在电渗析技术应用已相当广泛的今天，很有必要制定统一的极限电流测定方法。

根据我们多年的试验和生产使用经验，结合“给水除盐电渗析技术”设计规范科研课题任务，总结出电渗析极限电流测定方法的初步意见。就以下几个方面谈谈我们的看法。

一、测定方法的理论基础

1. 极化现象

在电渗析水质除盐过程中，由于离子在离子交换膜中的迁移速度大于离子在水中的迁移速度，从而造成了淡水隔室中膜与水界面处离子的供不应求，膜面处水的含盐量低于水的主体部分，形成了浓度差。由于浓度差的存在，离子产生扩散迁移，以力图补充界面处离子的不足。当电流继续增大到某一个数值时，扩散迁移的离子速度达到最大值，界面处水的含盐量下降为“零”，便达到了“极限状态”。这时的电流称为极限电流，相应的电流密度称为极限电流密度。

当电流超过极限电流数值时，由于膜界面

处水的含盐量已经为零，于是迫使水分子(H_2O)离解，产生出大量的氢离子(H^+)和氢氧根离子(OH^-)。这些氢离子和氢氧根离子的迁移，形成了超过极限电流的那部分电流。这就是通常所说的极化现象。现以阴离子交换膜为例来说明。见图1。

“极化”给电渗析器带来一系列的危害。因此，为防止极化现象的发生，就必须准确地确定电渗析器的极限电流数值。

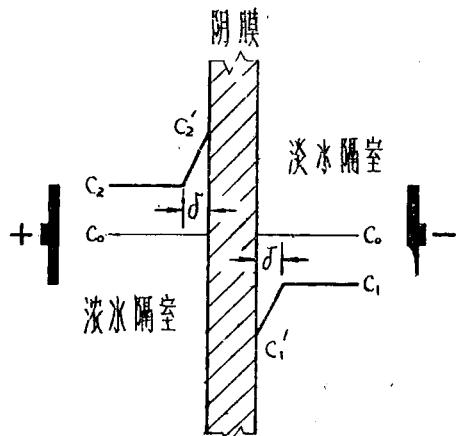


图1 极化示意图

C_0 为没有通电之前水的初始含盐量； C_1 为淡水隔室主体部分水的含盐量； C_2 为浓水隔室主体部分水的含盐量； δ 为浓差扩散层的厚度； C_1' 为膜和淡水界面处水的含盐量； C_2' 为膜和浓水界面处水的含盐量。

1) 在编写过程中，承许多电渗析技术专家，特别是杨宝林老师给以指导，谨致谢忱。

2. 极限电流的确定

确定极限电流的方法很多，常用的有电压-电流法、电阻-电流倒数法、pH-电流法。由于电压-电流法简便，仍在被广泛应用，故我们推荐这一方法，而把电阻-电流倒数法和pH-电流法作为校核极限电流的辅助手段。

电渗析的极化是一个非常复杂的物理化学过程。极限电流的确定受水质条件、设备因素和使用情况等直接影响。我们采用的原水有北京化工厂的自备井水（总含盐量5.3毫克当量/升，总硬度2.5毫克当量/升，重碳酸钙型）、北京市自来水（深井水，总含盐量8.4毫克当量/升，总硬度7.4毫克当量/升，重碳酸钙型）和人工食盐水（电渗析除盐水加入化学纯氯化钠配成，总含盐量2—60毫克当量/升）。还稀释过原水，进行了变化水质条件的试验。我们对十几种隔板型式的电渗析器进行了试验。包括不同的隔板厚度、不同的流程长度、不同的隔网、单回路和多回路等不同设备条件。并在试验和使用条件下进行了不同水流速度、不同水温、单级和多级串联组装等探索研究。

所有这些试验均采用电压-电流法作图。发现，在我们所采用各种试验条件的实用范围内，可以用一条典型的电压-电流曲线来概括，见图2。

典型的电压-电流曲线图形的特点是：在普通直角坐标纸上，纵座标为“膜对电压”，

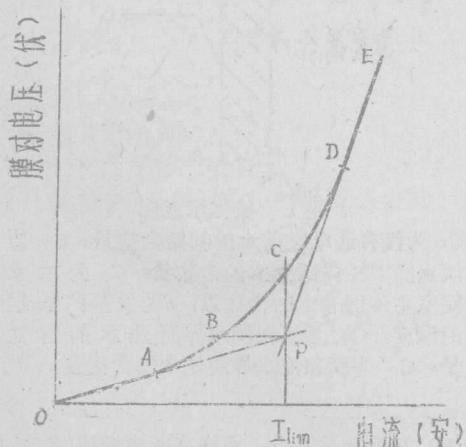


图2 典型的电压-电流曲线

即每个“膜对”的平均电压；横座标为电流。在实用范围内，电压-电流曲线由三部分组成：OA直线段、ABCD曲线段和DE直线段。

曲线的物理意义是：P点为理想条件下的极限电流点，P点所对应的电流即为理想条件下的极限电流 I_{lim} 。

在理想条件下，极化被认为是在淡水隔室中水和膜界面处水的含盐量 (C_1) 为零时发生的。这里必须满足的一个假定条件是 C_1 下降到零时水分子不发生离解。当 C_1 一旦等于零时，水分子就会突然地、大量地离解。这一过程反映在电压-电流曲线上为OPE折线。 C_1 等于零之前电压与电流的关系服从欧姆定律，电阻是常数，斜率不变，即OAP为直线。当 C_1 等于零后，极化电阻较大，也符合欧姆定律，斜率不变，PDE也为直线。

然而实际情况是，在未达到极限电流之前，即 C_1 还远大于零时，水分子就开始离解了。另外，膜的电化学性能不是绝对均匀的，水流在膜堆中各层隔室之间的分配是不相等的，在一个隔室内隔板水流横断面上的水流分布也不是均匀的，在隔板流程长度上出口处淡水含盐量比进口更低，更容易极化，天然水中的盐分往往是由多种离子组成的，各种离子的迁移速度也不相同。因此，由于这些实际因素的影响，电压-电流曲线上的状态点不是沿APE发展，而是由A为起点沿ABCD曲线发展了。这说明在实际情况下，极化的建立是一个发展过程，即由A点开始发生，到D点极化完全建立起来的过渡过程，因此把反映它的ABCD曲线称为极化过渡区。

由于极化过渡区的范围较大，为了便于比较和确定统一的技术标准，选取极化过渡区上的C点为“标准极化点”。C点的电流为 I_c ，C点的膜对电压为 u_c 。显然 $I_c = I_{lim}$ 。

3. 极限电流公式

根据理论推导和实验研究，得出极限电流公式的通用形式：

$$i_{lim} = KV^m C \quad (1)$$

式中， i_{lim} 为极限电流密度；V为淡水隔室中

水流的线性速度； K 为系数； m 为流速指数； C 为淡水含盐量，取对数平均值。

式（1）虽然是一个半理论半经验的公式，但是这个公式比较准确而又简单地反映了极化临界状态下电流、水流和含盐量之间的数量关系，比较实用，我们也推荐使用这一公式。公式（1）的 K 和 m 均为在标准极化点 C 处由实验求出的。

4. 极限电流测定方法的原则

（1）采用电压-电流法测定极限电流。

（2）存在“极化过渡区”，其曲线由OA、ABCD、DE三段组成。

（3）P点电流为极限电流 I_{lim} ，标准极化点电流 $I_c = I_{lim}$ 。

（4）直接测定“膜堆电压”，以排除电极区电压降的影响。

（5）用“膜对电压”作图，以排除膜对数目的影响以及减小绘图过程中的主观误差。

（6）OA直线通过坐标原点O。

（7）极限电流密度公式采用 $i_{lim} = KV^m C$ 的形式。

二、测定前的准备工作

为保证极限电流测定的顺利进行和数据的可靠性，在测定前要做好下列准备工作：

1. 进水检验

（1）检验进水水质是否符合电渗析器正常运行的要求。如不符合，应做相应的预处理。一般对电渗析装置的进水质量要求如下：

混浊度：最好小于1度，不宜大于3度。

耗氧量：小于2毫克/升（高锰酸钾法，以氧计）。

余氯：小于0.1毫克/升。

含铁量：小于0.3毫克/升。

含锰量：小于0.1毫克/升。

水温：5—40℃。

（2）进水的总含盐量与离子组成在测定过程中保持稳定。

（3）进水的温度在测定过程中保持稳

定。

（4）水中不得含有气泡。

2. 测试装置

（1）生产装置应对整机（多级多段组装）进行测定。试验装置的组装膜对数目一般以20对为宜。

（2）为便于计算，采用靠电极第一张膜为阳膜，一级结束时最后一张膜也是阳膜的组装方式，这样在一级之内除阳膜多一张外，其余阴膜、淡水隔板、浓水隔板的数目完全相等。

（3）直接测定膜堆电压用的金属箔导电片，组装时，应预先放在第一张阳膜外侧（包括这张阳膜的电压降）与最后一张阳膜内侧（不包括这张阳膜的电压降）。从隔板平面来看，应放在隔板长边的中部附近，深入隔板边框内缘2毫米左右，不要靠近电极。

（4）金属箔导电片一般为紫铜片或铂片，导电片的尺寸一般为 $50 \times 8 \times 0.1$ 毫米。

（5）接线柱与电极之间的接触要良好。

（6）检查装置各种部件及组装是否正确。

3. 管路系统

（1）测试装置的进水管路上应安装瞬时流量计（如浮子流量计、标准文吐里管流量计、标准孔板流量计等）和压力计（如管弹簧压力计、U型管压差计等）。最好在出水管路上也安装流量计与压力计。

表 1

仪 表 名 称	精 度 要 求
直 流 安培 表	0.5 级
直 流 伏 特 表	0.5 级
浮 子 流 量 计	±1.5%
压 力 计	1.5 级
温 度 计	
电 导 率 仪	<1.5%
酸 度 计	±0.2 pH/3 pH

(2) 进水流量和压力可以调节，并在测定过程中保持稳定。

(3) 测定前管路应冲洗干净，避免将污物冲入电渗析器之内。

4. 直流电源

(1) 检查电路接线是否正确。

(2) 试验用直流电源（一般为整流器）的输出电压应由零起平滑地调节。最大可调电压为实际操作电压的3倍左右。最低初始电压不为零的大型整流器不适于测定用。

(3) 电网电压及直流电源的输出电压应保持稳定。

5. 测量仪表

(1) 需要的测量仪表如表1。

(2) 仪表应进行校正。

(3) 仪器仪表的使用均应符合产品使用说明书中的规定。电导率仪和酸度计应该使用稳压电源设备。

6. 原始记录

极限电流测定的原始记录参考格式见表2。

三. 测定步骤与注意事项

1. 缓慢开启进水阀门，逐渐达到最大流量以排除管道和电渗析器中的空气。

2. 调节流量到某一数值，并使淡水、浓水的压力略高于极水（一般略高0.1公斤/厘米²，但不宜超过0.2公斤/厘米²）。稳定5分钟，测定试验条件，包括淡水、浓水、极水

表 2 极限电流测定原始记录

日期 年 月 日				编 号 _____								
时 刻	膜堆电压 (伏)	膜对电压 (伏/对)	电 流 (安)	出 口 处 的 淡 水				试 验 条 件				
				电 导 率 (微姆欧/厘米)	含 盐 量 (毫克当量/升)	pH	水 温 (℃)	备注	流 量 (米 ³ /小时)	淡	浓	极
										压 力 (公斤/厘米 ²)	淡	
										浓		
										极		
										电 导 率		
										含 盐 量		
										p H		
										水 温		
										膜 对 数 目		
										试 验 参 加 人		
										记 录 人		

的流量和压力。测定原水的温度、pH 和电导率，同时取原水水样以供测定总含盐量。

3. 选择适当的电流表和电压表的量程，避免在测定过程中换挡而造成误差和损坏仪表。

4. 接通电源，从零开始递次增加电压。

(1) 在电压-电流曲线的 OA 直线段及 ABCD 曲线段。每次电压以 0.1—0.2 伏/膜对的数值递增。当隔板厚度小、流速低时取低值。

例：电渗析试验装置，一级内膜对数目为 20 对，每次电压升高值为 $20 \times 0.1 = 2$ 伏，即按 2、4、6、…… 2^n 升高电压。

又例：电渗析生产装置一级内膜对数目为 150 对，每次电压升高值为 $150 \times 0.2 = 30$ 伏，即按 30、60、90、…… 30^n 调节电压。

(2) 在电压-电流曲线的 DE 直线段。每次电压以 0.2—0.3 伏/膜对的数值递增，作出 4—6 个点可连成直线时为止。

5. 每次升高电压后的时间间隔应等于水流在电渗析器内停留时间的 3—5 倍左右。因为在 OA 及 ABCD 段稳定时间过短电流数值偏高；在 DE 段间隔时间不宜过长，否则电流数值偏低，且不稳定。

6. 最好边测定边绘制电压-电流曲线，以便尽早发现问题，及时更正。

7. 为整理出极限电流密度公式中的系数 K 和流速指数 m，每台装置应至少测定 4 个流速，试验顺序最好由高流速到低流速，并重复测定一次。

(1) 对于一级一段组装的试验设备建议包括以下流速（在进水压力不大于 3 公斤/厘米² 的条件下）：

填网式隔板：20、15、10、5 厘米/秒。

冲格式隔板：30、20、15、10 厘米/秒。

(2) 对于整台生产性装置，如流程较长，宜取较低流速，同时选取电渗析器最大容许进水压力所对应的流速。

8. 测定一次后，为消除极化结垢对下次试验测定的影响，应倒换电极极性运转一段时

间。一般可选择“标准极化点” C 的电压，运转 10—15 分钟左右。

9. 为避免电极极性的影响，测定应在同一极性内进行。

四、测定数据的整理

1. 极限电流密度的确定

(1) 电压-电流曲线的绘制：①在直角坐标纸上，以电流为横坐标，单位为安培。以膜对电压为纵坐标，单位伏/膜对。点出膜对电压-电流的对应点。②通过坐标原点 O 和膜对电压较低的 4—6 个点作直线 OA。通过膜对电压较高的 4—6 个点作直线 DE。把 OA 和 DE 延长相交于 P 点。将 AD 间各点连成平滑曲线，得出拐点 A 和拐点 D。③由 P 点作垂线与曲线相交于 C 点，即标准极化点。由 P 点作水平线与曲线相交于 B 点（参见图 2）。④为便于观察不同流速下极限电流的规律性，把几个流速的电压-电流曲线最好集中划在一张直角坐标纸上。为使曲线不相互交叉和图形清晰，低流速在左，高流速在右，依速度的大小顺次排列，每条曲线的坐标原点递次间隔 5 厘米。

(2) 极限电流密度按下式计算：

$$i = 1000 \frac{I}{S} \quad (2)$$

式中，I 为电流（安培）。S 为隔板的有效面积（厘米²）。i 为电流密度（毫安/厘米²）。

2. 流速由下式确定

$$V = 278 \frac{Q}{n \cdot B \cdot t} \quad (3)$$

式中，V 为淡水隔室内水流的线速度（厘米/秒）。Q 为淡水流量（米³/时）。n 为并联淡水隔板的数目。B 为淡水隔板流水道宽度（厘米）。t 为淡水隔板厚度（厘米）。

3. 含盐量的确定

(1) 我们建议采用查电导率-含盐量曲线的方法确定含盐量。因为此法简便，但须注意温度影响并进行校正。

为了加深对进水水质的了解，最好同时也

测定水中的总硬度、重碳酸根和其它离子的含量。

根据实测数据作出含盐量与电导率（或电阻率）的关系曲线（或关系式）。如果没有条件作此关系曲线时，可以参照给水排水设计手册第五册《水质处理与循环水冷却》第440页，图4—29含盐量与水电阻率计算图，近似地进行计算，但可能产生较大的误差。

(2)由电导率测定含盐量的方法：①作淡水电导率-膜对电压曲线：在直角坐标纸上，以出口处淡水的电导率为横坐标，以膜对电压为纵坐标，点出电压-电导率对应点，把这些点连成平滑的曲线，见图3。按照习惯也可以以电阻率为横坐标。②根据电压-电流曲线上标准极化点C所对应的膜对电压 u_c ，从图3的膜对电压-电导率（或电阻率）曲线上找出相应的电导率 γ_c （或电阻率 ρ_c ）。③由 γ_c 查图4电导率-总含盐量关系曲线，求出水的含盐量，单位为毫克当量/升。

(3) 对数平均含盐量可按下式计算。

$$C = \frac{C_1 - C_{ch}}{\ln \frac{C_1}{C_{ch}}} \quad (4)$$

式中，C为淡水隔室进口处与出口处水的对数平均含盐量。 C_1 、 C_{ch} 分别为淡水隔室进口处与出口处水的含盐量。

(4) 流速指数m与系数K的确定

将不同流速各次试验的流速、极限电流密

度、对数平均含盐量列成下表，以方便作图和计算。

表 3

试验 编号	流速 V	极限电流密度 i_{lim}	对数平均含盐量 C	i_{lim}/C
1	V_1	i_1	C_1	i_1/C_1
2	V_2	i_2	C_2	i_2/C_2
3	V_3	i_3	C_3	i_3/C_3
4	V_4	i_4	C_4	i_4/C_4
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

把极限电流密度公式(1)改写并取对数得：

$$\lg \frac{i_{lim}}{C} = \lg K + m \lg V \quad (5)$$

式(5)表明： $\lg(i_{lim}/C)$ 与 $\lg V$ 成直线关系，在双对数坐标纸上作图，各点成一条直线。

在双对数坐标纸上作图，（如一时找不到双对数坐标纸，可将上表数值取对数，把 $\lg V$ 和 $\lg(i/C)$ 点在普通坐标纸上）横坐标为V，纵坐标为*i/C*。将表3各对应值点在图上，然后近似地连接成直线。见图5。

当 $V=1$ 厘米/秒时，纵坐标即为系数K，而直线的斜率即为流速指数m或 $m=\tan\alpha$ 。这种用作图的方法确定m和K，比较方便和直观，但是有精确度稍差和主观误差较大的缺点。

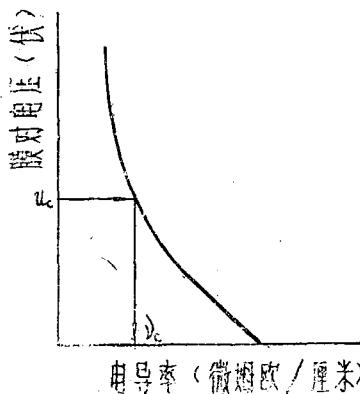


图3 膜对电压-电导率曲线

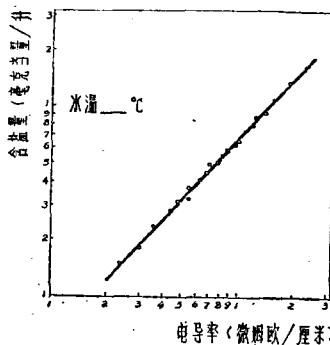


图4 含盐量与电导率曲线

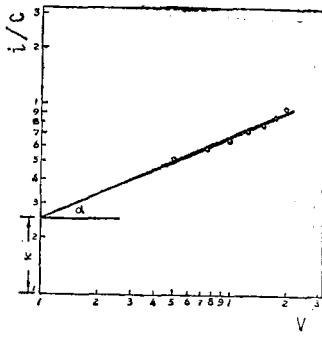


图5 i/C -V关系

如果需要准确地确定 m 和 K ，可采用“回归分析法”，但计算比较复杂。采用多组二元联立方程式的方法来确定 m 和 K 是不适用的，因为往往效果很差。

当提出 m 和 K （即极限电流密度公式 $i_{lim} = KV^m C$ ）时，应注明测定时的水温。

五、讨 论

1. 几种不正确的方法

国内普遍采用电压-电流法测定极限电流，由于理解不同，出现了各种确定极限电流的方法，但归纳起来可以有两类：在实际应用范围内，一种认为只有一个折点，即 P' 点， P' 点所对应的电流认为是极限电流。见图6(a)。另一种则认为存在两个折点，即Ⅰ和Ⅱ两点，分别

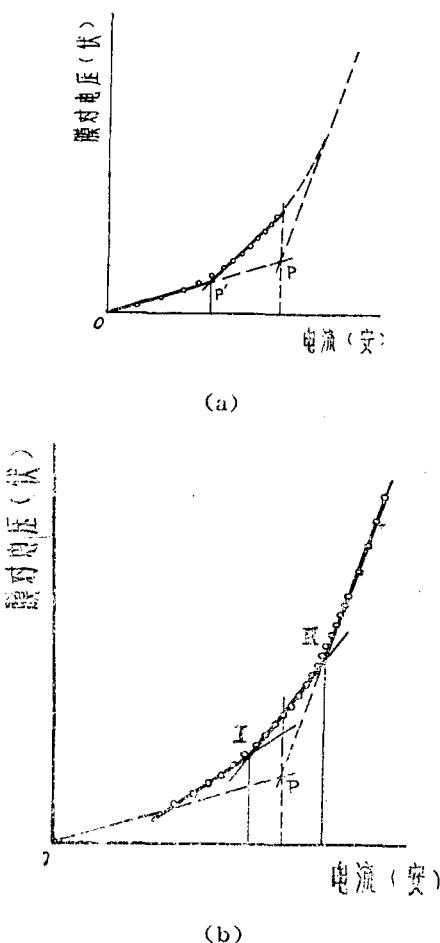


图6 两种不正确的极限电流确定方法

称为第一、第二拐点，并取Ⅱ为极限电流点。见图6(b)。

我们认为以上两种极限电流的确定方法都是不正确的，都没有正视存在极化过渡区这一事实。

第一种做法如图6(a)，认为 OP' 段是直线，继而再顺序选取3—5个点，近似地把这3—5个点连成直线，两直线的交点即认为是极限电流点。然而电压-电流曲线的全部图形并没有反映出来，极化过渡区只作出一部分，更没有作出上部的DE段直线，仅把部分曲线当成了直线。所作出的 P' 点的电流要比 P 点电流小。这样确定极限电流虽然不正确，但还偏于安全。电渗析器运行比较稳定，还具有一定的除盐潜力，没能发挥出来。

第二种做法如图6(b)，主观地认为存在两个折点Ⅰ及Ⅱ。Ⅰ点处电渗析器的除盐效能低，而不测定。这样一来，测定是从某个电压值、甚至是比较高的电压值开始，也把一部分的过渡区曲线当成了直线，并且这个直线不通过原点。Ⅰ-Ⅱ直线和上段直线相交于Ⅱ点，显然Ⅱ点的电流一般要比 P 点电流大。这样做，一般极化和结垢比较严重，短时间虽可使用，然而长时间运转时，除盐效能显著下降，不能稳定运转。

2. 对极化点A、B、C、D的理解

为什么从极化过渡区内单单选取A、B、C、D这四个极化点呢？我们认为这四个点具有特殊的物理意义。

A点是极化过渡区的下限点。淡水隔室膜界面处水的含盐量虽然没有等于零，但是极化开始发生，水分子开始离解，膜堆电压升高，电压-电流曲线开始上翘。可以认为在A点以下工作，一般是不发生极化的。A点是极化开始发生的标志点。

D点是极化过渡区的上限点，是极化全面建立起来的标志。超过D点以后，大量的氢离子和氢氧根离子和盐类离子一起，随电压的升高而成比例地提高迁移数量，极化和结垢严重。

C点是标准极化点，它的横坐标与理论极

限电流数值相同。然而C点的纵座标却比P点的电压值高。这表明，要达到理论的极限电流值，由于水离解提前发生，实际需要的电压要比理论电压高。

B点的电压同于理论极限电流点P的电压，而B点的电流要比理论电流小，这也表明，在同样电压下，由于水离解提前发生而使得实际电流小于理论值。

C点和B点的位置都是由P点决定的，然而对除盐起直接作用的因素是电流而不是电压，因此选择C点。

3. 关于运行操作点

对于不同性能的电渗析器，在不同含盐量、离子组成、水温和流速等条件下，应该通

表 4

硬 度 (德度)	运 行 操 作 范 围	适 用 范 围
<0.5	DE直线段	小型装置
0.5—3	CD曲线段	
3—25	BC曲线段	
25—40	AB曲线段	苦咸水淡化
>40	OA直线段	海水和苦咸水淡化

过极限电流的测定选择合理的运行操作点。考虑到极化结垢的因素，我们建议主要根据电渗析进水硬度来选择运行操作点。见表4。

在设计时，除按硬度选择运行操作点外，还应考虑进水的总含盐量及浓水的总含盐量等因素。此外，电渗析器在长期连续的使用过程中，由于污染、结垢等原因还会引起除盐性能的下降。因此在选择操作点时不宜过高，要留有适当的余地。在一般情况下也可以标准极化点C为依据，考虑0.7—0.9的安全系数。

在北京化工厂生产运行中曾采用过D点附近的运行操作点，由于进水硬度在7(德度)左右，造成了电渗析器运行不稳定，结垢多，水质下降快，倒电极频繁，需要勤酸洗，电渗析解体拆洗的周期短。当发现电渗析器运行操作点选择不合适的情况下，改为大体上在B点或略高于B点附近运行，多年来运行稳定，效果较好。

(本文由刘禄声执笔)

主要参考文献

北京市环境保护科学研究所、北京化工厂、四川省给水排水设计院，1978年6月，《电渗析器极限电流的测定方法(初步意见)》。

高 温 电 渗 析

杨 海 林

(北京市环境保护科学研究所)

高温电渗析是将电渗析的进水温度加热到80℃左右，降低电阻、减少液体的粘滞度、提高产水量并减少电耗的一种新方法。

七十年代以来，高温电渗析作为一项新技术，已充分显示出它在经济上和技术上的优越性。近年来，高温电渗析已成为国际上电渗析技术的主要发展方向之一，越来越被重视。有的学者认为，高温电渗析的使用，可能比闪蒸等法进行海水淡化更为经济。

目前国外高温电渗析尚处于由实验室进入生产实用的阶段，存在着一些技术问题，特别是阴离子交换膜在长时间的高温条件下使用时，基团降价的问题还需进一步研究解决。

高温电渗析具有如下特点：

1. 电阻下降、电耗省：当溶液无限稀释时，离子的当量电导随着温度的升高而增加。其关系可用下式近似地表示：

$$\lambda_t = \lambda_{25} (1 + \alpha(t - 25))$$