

薄隔板(0.5 mm)电渗析装置

陈光 吴济华 夏恒荣

(北京化工厂) (中国市政工程西南设计院 成都)

通过不同隔板厚度和网型匹配的筛选试验,发现薄隔板较厚隔板、短流程较长流程除盐率高。1974年12月“全国海水淡化科研工作会议”召开前夕,试制了一台0.5 mm厚度的无回路隔板电渗析器,作为工业性装置投入生产运行。

薄隔板在北京化工厂电渗析——离子交换除盐系统中,经历了14年生产运行实践的检验,显示了明显的技术经济效果。目前,全国拥有4个生产厂家,生产该机型装置。国内销售已达900台套,在国内三种类型电渗析器(0.5 mm、0.9 mm网式隔板电渗析器、冲模式电渗析器)中,产量居第二位。产品应用于化工、电子、医药、食品、纺织、造纸以及锅炉给水处理等领域,在国民经济中发挥了作用。

一、薄隔板(0.5 mm)电渗析器性能

1. 试验样机性能测定

隔板: 400×1600×0.5 mm, 无回路, 流程长度1.46 m, 有效面积5100 cm²; 电极: 2 mm厚板状不锈钢电极; 离子交换膜: 聚乙烯型异相膜; 装置: 一级一段15对组装。

试验水源: 北京化工厂地下水, 含盐量5.16 meq/L, 重碳酸盐硬度占总盐的80%左右。

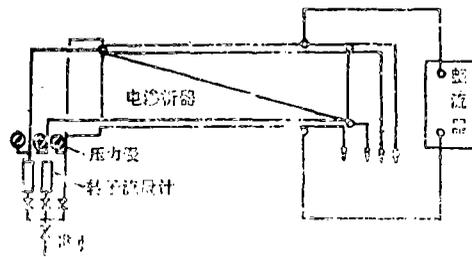


图1 试验流程

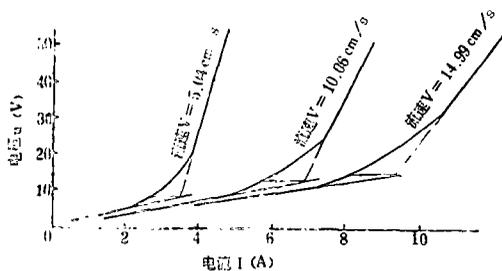


图3 电压与电流的关系

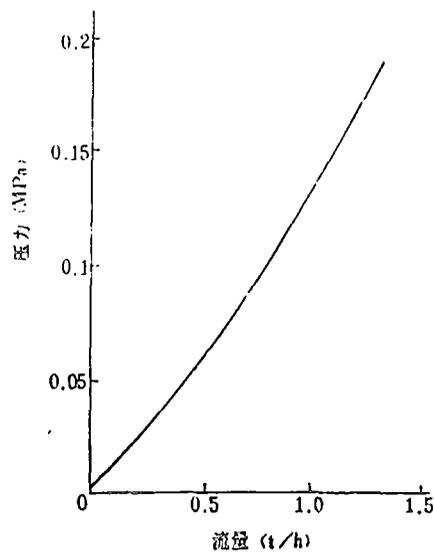


图2 流速与压力的关系

由图3可知,三种流速5、10、15 cm/s,在相应极限电流条件下,除盐率分别为69%、64.2%、61.2%。

2. 生产装置性能测定

(1) 设备

隔板: $400 \times 1600 \times 0.5$ mm, 无回路, 流程长度1.4 m, 有效面积 4900 cm^2 ; 电极: 离子交换膜及试验用原水与小试相同; 组装形式: 二级二段, 两种规格分别为150对、300对。

(2) 测定结果

图4表示一级一段和二级二段组装时流速与压力的关系。图5、图6分别表示单段与整机的电压—电流关系。生产装置的 VC 与 i 关系如图7, 经推算得: $i = 16.7(VCP)^{0.84}$, 式中: i ——极限电流密度(mA/cm^2); V ——流速(cm/s); CP ——平均浓度(meq/L)。

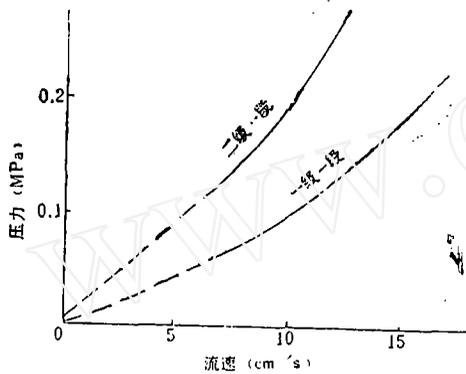


图4 $400 \times 1600 \times 0.5$ B型装置流速与压力的关系

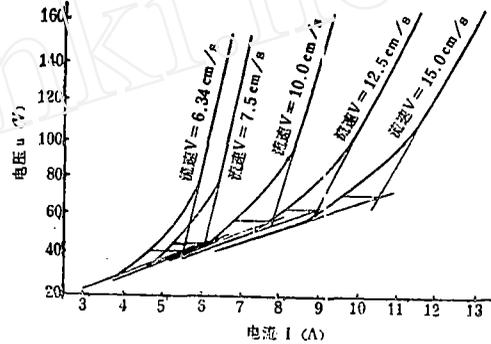


图5 $400 \times 1600 \times 0.5$ B型装置电压—电流曲线

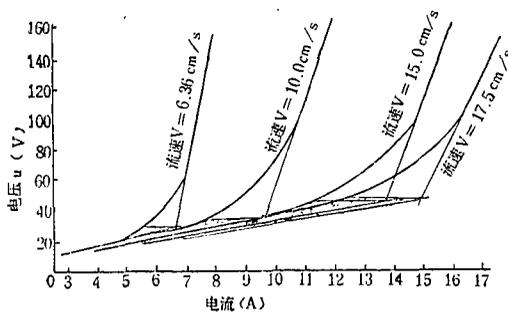


图6 $400 \times 1600 \times 0.5$ B型装置电压—电流曲线(整机)

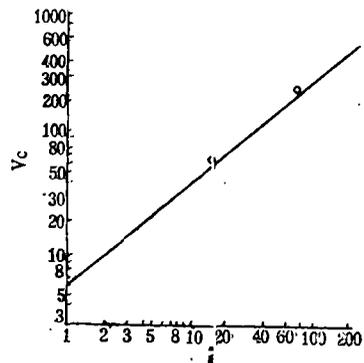


图7 $VC-i$ 关系曲线

3. 生产运行参数

1974年12月,二级二段(75对/75对)装置投入生产运行,1975年9月改为150对/150对组装,正式投产(表1)。1975年9月~1979年5月设备运行和拆装检查情况分析列于表2。通

过倒换电极(每隔4 h)及定期不拆槽酸洗,在整个运行周期内,流量和除盐率两项指标的相对波动率控制在允许范围内,班平均除盐率不低于92.5%(表3)。

表1 运行技术参数

项 目		400×1600×0.5 B型			800×1600×2型
流量(t/h)		5	10	12.5	3
流速(cm/s)		10.5	10.5	13.1	75~6.3
组 装 形 式	级数(级)	2	2	2	2
	段数(段)	2	2	2	2
	每段膜对数(对)	75	150	150	75
隔板形式		无回路	无回路	无回路	8回路
隔板厚度(mm)		0.5~0.55	0.5~0.55	0.5~0.55	2.0~2.4
处理总流量(m)		2.8	2.8	2.8	22.4
膜利用率(%)		76.5	76.5	76.5	64.8
工 作	电流(A)	10~10.5	9.5~10	11.5~12	7~7.5
	电压(V)	80	160	160	200
	每对膜电压(V)	1.06	1.06	1.20	2.66
原 水	水电阻($\Omega \cdot \text{cm}$)	2452	2452	2452	2452
	含盐量(meq/L)	5.27	5.27	5.27	5.27
淡 水	水电阻($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$)	41.9~46.77	40.3~48.39	>32.25	48.39~80.6
	含盐量(meq/L)	0.308~0.275	0.32~0.26	<0.4	<0.2
进水压力(MPa)		0.19~0.21	0.2~0.25	0.27~0.32	0.2~0.25
脱盐率(%)		94.3~94.8	>94	>92	>95
脱盐量(克当量/时)		24.8~24.9	49.5~50.1	>61	15.2
电耗(kW·h/t淡水)		0.16~0.168	0.152~0.16	0.165~0.17	0.45~0.54
膜对的产水量($\text{t}/\text{m}^2 \cdot \text{对} \cdot \text{日}$)		1.25	1.25	1.56	0.375

表2 装置拆装原因及相应运行参数

运转时间	拆装原因	运 行 参 数						
		电 压 (V)	电 流 (A)	流 量 (t/h)	压 力 (MPa)	水质($\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$)		除 盐 率 (%)
						原 水*	出 水**	
1975.9~1976.2	检查过氧铅—不锈钢 组合电极腐蚀情况	180—170	8.0—7.5	10.0—3.5	0.30—0.24	0.242	3.22—8.06	92.5—97.0
1976.2.13~ 1976.9.26	过滤器失效,引起阻 力上升、除盐率下降	180—170	10.0—3.5	10.0—3.5	0.30—0.20	0.242	1.61—5.8	92.1—95.8
1976.9~1977.7.4	隔板网受热阻力上 升、流量下降	180	8.5—5.5	10.0—7.5	0.31—0.27	0.242	3.88—6.45	92.8—96.3
1977.7~ 1977.12.21	阻力上升、流量下降	180—160	11.0—3.0	9.5—6.0	0.27—0.15	0.242	4.19—11.29	92.5—97.9
1977.12.23~ 1978.6.3	阻力大、流量下降	180	8.0—4.5	9.0—6.0	0.29—0.17	0.242	4.19—8.55	94.2—97.2
1978.6.5~ 1979.1.22	阻力上升、电流下降、 影响出水水质	180	8.0—7.5	8.0—7.0	0.23—0.17	0.242	4.35—8.89	94.4—97.1

续表

运转时间	拆装原因	运行参数						除盐率 (%)
		电压 (V)	电流 (A)	流量 (t/h)	压力 (MPa)	水质($\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$)		
						原水*	出水**	
1979.1.28~ 1979.5.8	更换隔板网,大检修	180	9.0~8.0	8.0	0.30~0.29	0.242	4.03~5.48	94.0~95.6
1980.10.28	隔板网检修后投产时 数据	180	14.3	10.0	0.24	0.145	4.0~5.0	95.0~96.2

*原水电阻随季节略有变化, **班平均值。

表3 运行周期内流量、除盐率的相对波动率

拆装次序	相对波动率 (%)	
	流量	班平均除盐率
1	0~-15	-1.5~+3.0
2	0~-20	-1.9~+1.8
3	0~-25	-1.5~+2.3
4	-5~-40*	-1.5~+3.9
5	-10~-40*	+0.2~+3.2
6	-20~-30*	+0.4~+3.1
7	0~-20	+0.0~+1.6

*第三次后因隔网意外受热变形。

表4 试验结果

流速 (cm/s)	流量 (m ³ /h)	压力降 (kPa)	水温 (°C)	极限电压 (V/对)	极限电流 (A)	进水电导率 (μs)	出水电导率 (μs)	电流效率 (%)	除盐率 (%)	
									实测	校正
400×800×0.5mm/100对性能试验										
6.6	4.0	30	20.5	0.9	23	3300	1500	95.6	54.5	57.69
8.66	5.2	40	22.7	1.05	28.5	3400	1650	95.6	51.4	52.94
10	6.0	60	23.5	1.05	31.7	3400	1800	92.5	47.6	47.92
12	7.2	75	24.6	1.05	33.2	3600	2100	98.5	41.6	41.76
400×1600×0.5mm/100对性能试验										
6	3.6	55	17.5	0.84	29.1	3050	550	94.4	81.9	89.88
8	4.8	80	20	0.9	39	3250	700	95.8	78.4	83.50
9.33	5.6	110	21.8	0.9	44.5	3400	850	97.9	75	78.12
10.66	6.4	130	24.5	0.9	47.5	3400	1020	97.9	70	70.46
800×1600×0.5mm/100对性能试验										
6	8.0	60	6.5	41.5	0.85	2500	1125	95	55	69.85
8	9.6	90	8.5	49	0.9	2600	1300	93.3	50	61.88
10	13	105	7	56.5	0.975	2550	1450	92.7	43.1	54.38

温度校正: $e_{25} = 1.013^{\Delta t} e_t$, e_{25} 和 e_t 分别为25°C和t度时的除盐率, $\Delta t = 25 - t$ 。

4. 根据《电渗析技术》国家标准,对0.5 mm隔板电渗析器技术参数的测定

根据国家标准要求,对 $400 \times 800 \times 0.5$ mm、 $400 \times 1600 \times 0.5$ mm、 $800 \times 1600 \times 0.5$ mm三型隔板进行测定,装置要求一级一段100对组装,试验水型NaCl浓度2000~2200 mg/L。试验结果见表4。向国家标准推荐的性能参数见表5。

表5 0.5mm隔板电渗析器样机性能参数

项 目	400×800	400×1600	800×1600
极限电流(A)	>23	>30	>60
电流效率(%)	≥90	≥90	≥90
除盐率(%)	≥50	≥75	≥70
进出口压降(kPa)	<30	<70	<70
6 cm/s流速时流量(m ³ /h)	4	4	8
极限电流时出口浓度(mg/L)	1000	500	500

二、薄隔板电渗析器性能特点

国内1974年以前加工的电渗析器,板框均属有回路长流程隔板,厚度大多约2 mm。1974年开始研制生产无回路薄隔板(厚度<1 mm)电渗析器。当时,国外隔板厚度也在向薄型化方向发展,如日本旭化成公司生产的 $1115 \times 1115 \times 0.75$ mm型无回路电渗析装置。

试验表明,对隔板厚度为3.0、2.5、2.0、1.5、1.0、0.5 mm,在相同试验条件下进行测试,结果表明,隔板厚度越薄,除盐率越高, $400 \times 1600 \times 0.5$ mm型隔板,流程长度1.4 m,除盐率相当于 $800 \times 1600 \times 2$ mm型流程长度11.2 m八回路隔板,实践证明,薄隔板较厚隔板具有除盐率高,直流电耗低、产水量大的特点。

1. 薄隔板较厚隔板除盐率高

薄隔板较厚隔板具有较高的除盐率,其主要原因则是在薄隔板隔室中,主体溶液中阴、阳离子迁移至膜界面的距离比厚隔板短,因此完成迁移所需时间少。以0.5 mm和2 mm隔板为例,离子迁移的距离厚隔板为薄隔板的四倍。假设离子在主体溶液中迁移速度相同,厚隔板中离子完成迁移至膜界面所需的时间,为薄隔板的四倍,即在相同的时间内,厚隔板中离子迁移数量,只有薄隔板的四分之一。离子扩散迁移所需时间 t 是隔板厚度 d 的函数,所以隔板越薄离子迁移所需时间越少。

电渗析过膜中,离子迁移过程,一是主体溶液中离子的电迁移;二是离子穿过溶液—膜间的滞流层;三是穿过膜的迁移。离子穿过离子交换膜的迁移,由于离子交换膜具有离子交换基团和导电性能,反离子穿过膜时,几乎不受阻力,其迁移速度远大于离子在主体溶液中的迁移速度;而离子在主体溶液中的迁移速度又远大于离子在滞流层中的迁移速度,因此电渗析过程的离子迁移速度受滞流层所控制,其滞流层越薄,离子迁移所需时间就减少,或者说在同样时间内离子迁移数量就越多。

在主体溶液中,离子的迁移以电迁移为主,同时伴随着扩散迁移,其迁移速度与电场力有关;与水流速度也即搅拌作用有关;与溶液的导电性也即溶液的离子浓度、离子成份有

关,与离子迁移的距离也即隔板厚度有关。当隔板厚度减薄,离子迁移的距离变小、离子迁移至膜界面滞流层所需时间就减少,或者说在相同时间内,离子迁移的数量就相对地增多,所以单位流程长度,薄隔板的除盐率比厚隔板高。

在滞流层,随着隔板厚度减薄,支撑网丝径变细、网眼变小、搅拌效果提高、滞流层减薄。由于溶液——膜间的滞流层减薄、水电阻减小,有利于离子向膜界面的迁移。增加隔室内的搅拌作用,减少滞流层的厚度,是电渗析技术中水力学研究的重要课题。随着隔板减薄、搅拌效果提高、滞流层厚度相应减薄,离子穿透滞流层的速度相对加快,或在相同时间内离子迁移透过滞流层而进入离子交换膜,完成离子迁移的数量增加。实验表明,薄隔板(0.5 mm无回路)流程长度仅1.4 m,其脱盐率相当于厚隔板(2 mm、八回路)流程长度11.2 m(表1)。薄隔板无回路和厚隔板八回路除盐率相当。扣除离子在主体溶液中的迁移距离即隔板厚度的影响,厚隔板为薄隔板的四倍,假设离子在主体溶液中的迁移速度相等,因此在提高的八倍效率中至少有一半的效率是由于滞流层的减薄所获得的。薄隔板电渗析器较厚隔板电渗析器具有较高的除盐率,主要是由于离子迁移距离变短和滞流层减薄的结果。

2. 薄隔板较厚隔板直流电耗低

电渗析器的直流电耗,主要取决于膜堆的电压降和极室的电压降。膜堆电压降决定于膜对的电阻和由浓室水电阻、淡室水电阻、阳膜、阴膜的电阻构成,由于阴膜、阳膜的电阻,相对于浓室、淡室的水电阻要小得多(膜受到污染中毒除外),浓室水电阻与淡室水电阻相比,前者比后者小得多,特别是在除盐率高的装置,因此膜对电阻主要取决淡室。

隔板厚薄是影响膜对电阻的主要因素(隔板中填充网的搅拌作用,有利于电阻的降低),膜对电阻是构成电渗析器电能消耗的主要因素,其值大小取决于扩散层的厚度及其电阻(与溶液中离子浓度、搅拌作用有关)。从理论分析,隔板减薄、扩散层的距离随之减薄、膜对电阻及电压降相对减少,因此直流电耗下降。在深度脱盐情况下,隔板厚薄对直流电耗的影响尤为突出,表1数据表明,2 mm隔板电渗析器膜对电压2.5 V、直流耗电在0.45~0.54 kW·h/h,0.5 mm隔板电渗析器膜对电压1 V,直流耗电仅0.16~0.17 kW·h/h,节电三分之二。

3. 薄隔板较厚隔板产水量大

薄隔板电渗析器具有产水量大的特点,400×1600×0.5 mm隔板电渗析器与800×1600×2 mm隔板电渗析器,前者膜面积仅为后者的50%,而前者的水流通道过水断面面积比后者大20%,如在相同的流速下,则薄隔板产水量为厚隔板产水量的2.4倍。运行数据表明,400×1600×0.5 mm,300对二级二段组装的电渗析器除盐率大于90%,长期运行(一般检修周期一年)流量在6.0~8.0 m³/h(检修后调试时仍可达10 m³/h)。800×1600×2 mm、150对二级二段组装的电渗析器除盐率大于90%,长期运行(当时一般检修周期3~6个月)运行流量在2.0~3.0 m³/h。在同样膜面积的条件下,薄隔板装置产水量为厚隔板装置(经长期运行考验)的3倍左右。

4. 设备制造简便,经济效益及社会效益明显

薄隔板加工制造简便,省工省料,造价低,设备出力大(除盐率高、产水量大),同样规模的水站,选用设备体积小、占地面积少、管理方便,直流耗电少、膜损坏率低、运行管理费用省。

三、预处理在电渗析除盐系统中的地位

电渗析器内部隔室具有狭窄的水流通道,颗粒杂质容易沉积、堵塞,离子交换膜容易受到各种杂质侵袭,使其效能降低,所以进入电渗析器的水应该是清洁、透明的,悬浮颗粒物质、胶体物质、有机物质及其它有害物质含量低。地面水通常不能满足这些条件,深层地下水虽然洁净,由于可能含有粉砂、微生物及其它对离子交换膜有害的物质,也必须将它们去除。六十年代末,电渗析技术进入工业领域,作为水的除盐新技术,得到推广应用,然而多数电渗析装置效能,没有得到很好地发挥,运行状况不佳,停用者不少,其原因很多,预处理就是其中问题之一。

1. 预处理在薄隔板电渗析除盐系统中的地位和作用

薄隔板电渗析对预处理要求,比厚隔板电渗析器严格,即使进水采用深层地下水,也难以维持长期稳定运行。北京化工厂在无预处理设施时,厚隔板电渗析器一般3~4个月检修一次,而薄隔板电渗析器投入运行时,仅一周时间就出现阻力上升、电流下降、除盐率降低(图8)。拆机检查,发现在膜的表面积有一层极薄的粉砂,经清洗后,设备性能立即得到恢复。通过试验选用了短纤维维尼纶布管式过滤器。原水经过预滤,对电渗析器的稳定运行、延长运行周期起了重要作用,电渗析运行周期一般可延长达半年之久。布袋管式过滤器,经过多年的运行考验,暴露了不少弱点,如:易受悬浮物、胶体物的堵塞,阻力上升,高达0.2 MPa,清洗困难(反洗效率低,则一般3~4个月拆洗一次);长期经水流冲刷纤维磨损、孔隙增大、泄漏现象日益突出。为此在八十年代初,变一级过滤为两级过滤器,前级采用机械过滤器,后级采用蜂房过滤器,电渗析进水水质得到明显改善。目前电渗析运行周期一般都可达一年以上。

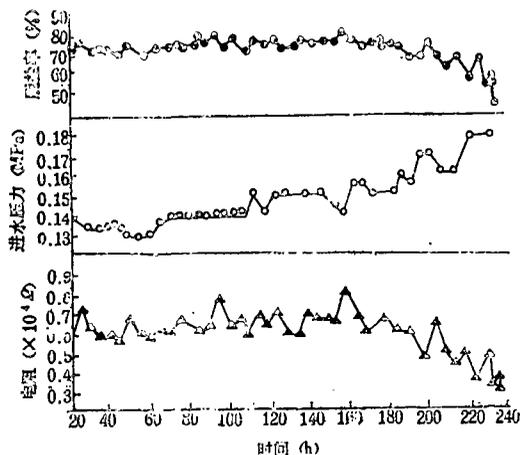


图8 原水未经过滤池时对出水电阻、电压损失和脱盐率的影响

因为电渗析器起着“电滤器”的作用,在电场作用下加速了这些杂质的沉降。

(2) 水中有机物(特别是大分子)和胶体物质容易在膜内和膜表面形成沉淀,使膜污染,

大量情况表明,国内电渗析器运行工况好的、较好的、一般都有预处理装置,运行不好的,带病运转的大都无预处理设施或设施不够完善,或管理不当,而造成布水槽、流水道堵塞,膜受到污染、中毒,致使电渗析器阻力上升或流量下降、电压上升(或电流下降)、除盐率降低、电耗量增加,为恢复设备性能,而导致倒极、酸洗、检修频繁。

2. 水中杂质对电渗析器的危害

(1) 水中的悬浮物(特别是泥沙)、胶体、以及安装、检修时设备管道内残留的机械杂质很容易在电渗析器内沉淀、堵塞水流通道。在过滤池中不能滤掉的悬浮物、胶体物的极小微粒子,在电渗析器内沉积,这是

增加水流阻力、增加膜堆电阻。有机物种类繁多,分子有大有小,有能离解的和不能离解的,有处于真溶液状态的和处于胶体状态的,在电场作用下,能够进行迁移的只是能够离解的那部分有机物,它们通常带有负电荷,并不是所有的有机物都对膜产生污染,小分子量的有机酸、氨基酸等能自由地通过离子交换膜,从淡室进入浓室。大分子量的有机物及其胶体物质,能够沉淀在膜的表面或积蓄在膜内,造成膜的污染。

细菌也能使膜受到污染,在膜表面生长繁殖、腐烂形成粘膜层,同样增加水流阻力、增大膜堆电阻,使电渗析器性能降低。

有机污染造成膜堆阻力增大、电阻增加,导致工作电压上升,工作电流下降、水流阻力上升、流量下降、除盐率降低,使得装置运行工况处于恶性循环状态,极限电流实际处于不断下降的趋势。极化现象导致极限点电流、电压向着降低的方向发展,也即发生过渡极化。防止过渡极化是电渗析器运行管理中的一个十分重要课题。

(3) 水中无机离子,主要是高价离子(如 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 等),能与膜牢固结合,使膜中毒,降低膜的工作性能,主要是增加膜电阻和降低选择性能。有机大分子也能引起膜的中毒。用倒换电极的方法不能消除膜的中毒现象。

水中的致硬离子,例如钙、镁等,能够在某些情况下,在电渗析器形成结垢沉淀,附着在膜、隔网及电极表面,极大的影响设备的工作性能,和有机污染相似,使装置运行工况处于恶性循环状态,出现过渡极化,即导致运行参数不断下降。

(4) 水中氧化还原物质,主要有 O_2 、 Cl_2 等氧化剂,能对膜进行氧化,使树脂降解、断链,造成不可逆膨胀而使膜受到损坏。

水中如有 H_2S 、 S^{2-} 、 Fe^{2+} 等还原物质,他们可能被氧化,生成沉淀物,沉淀在膜上,它们并能对膜产生毒害作用。

3. 预处理的任务

(1) 预处理装置是电渗析除盐系统的一个重要组成部分。设置必要的预处理设备,严格运行管理,是保证电渗析器安全稳定、经济运行的必要条件。

(2) 水的预处理通常包括除去机械杂质、悬浮物、胶体物、微生物和细菌,以及某些对离子交换膜有害的物质(如 Fe 、 Mn 、 H_2S 、 Cl_2 等)。

(3) 原水不同,含有杂质不同,预处理所采用的手段也应不同,随具体情况而定,不能千篇一律。

(4) 深井水一般水质透明,悬浮物含量较少,采用简单的过滤即可。有些地区地下水含有特殊成分,需要采取相应的处理措施。自来水虽然经过凝聚、沉淀、过滤和消毒处理,仍然有一定量的悬浮物、有机物、游离氯等,所以需要采取过滤或吸附过滤处理。地面水质比较复杂,直接使用地面水为水源时,预处理系统就不应过于简单。

(5) 在电渗析器前设置 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 微孔过滤器,(如聚乙烯、聚氯乙烯微孔烧结管过滤器,陶瓷管微孔过滤器、蜂房过滤器等),可保证电渗析器免受悬浮杂质的影响,对电渗析器的正常工作,有重要的作用。

(6) 电渗析器进水水质应符合《电渗析技术》(送审稿)国家标准规定的各项指标:水温: $5 \sim 40^\circ\text{C}$;耗氧量(高锰酸钾法): $< 3 \text{ mg/L}$;游离氯: $< 0.1 \text{ mg/L}$;铁: $< 3 \text{ mg/L}$;锰: $< 0.1 \text{ mg/L}$;浊度(1.5~2 mm隔板): $< 3 \text{ mg/L}$, (0.5~0.9 mm隔板): $< 1 \text{ mg/L}$,

污染指数(SDI): <10

四、防垢、除垢措施在电渗析器长期稳定运行中的作用

六十年代末,我国电渗析技术的研究走出实验室,进入工业生产领域,主要总结三条防垢、除垢措施,即低于极限电流运行,定期倒换电极、定期酸洗。

1. 低于极限电流条件下运行,是防止极化结垢的有效措施

二十年来,我国从事电渗析技术的科技工作者,进行了大量的研究和实践活动,证明超极限运行的危害性,不利于装置的长期、稳定经济运行。但是人们在追求出水水质(即高除盐率)的前提下,使用较高的工作电压而超极限运行。早期的电渗析器、超极限运行是非常普遍的。一些制造厂和使用单位,往往不顾原水水质情况、含盐量高低、硬度大小、水温、流速、离子成份等因素,片面追求出水水质而超极限运行,以致造成装置运转工况每日俱下,设备效能不能发挥,不少设备因极化结垢,造成内部堵塞,因而增加倒极、酸洗、检修次数。有的甚至陷入三天两头一拆洗的困难境地。

75~80年间,国家建委组织《给水处理电渗析技术的研究》并列入国家设计标准规范的重点研究项目。该项研究成果之一,是统一了极限电流的测试方法和选用原则。工作电流的选择,一般应低于极限电流,并以实践检测。在进水水质、流量、工作电压(或电流)、水温等条件下,如工作电流(或电压)、出水水质(即除盐率)波动不大,通过倒换电极可以得到恢复或基本恢复,则可认为选择该工作电压是适宜的,通过长时间倒换电极运行,出水水质(除盐率)会有所下降,如果通过不拆槽酸洗或化学药剂清洗,清洗后仍能恢复脱盐性能,则可认为该装置选择的倒换电极、酸洗的间隔时间是适宜的,否则应作出调整或检查其它原因。

2. 倒换电极和酸洗是消除结垢沉淀的有效措施

倒换电极极性和酸洗(或化学药剂清洗)是保证电渗析器稳定运行的有效方法。在我国得到普遍推广应用。1967年建工部市政工程研究所(现称北京市环境保护科学研究所)和北京化工厂在进行试剂用水电渗析处理试验中,为延长电渗析器的运行时间、消除膜堆结垢沉淀,进行了倒换电极极性的研究,以第七组试验386、387循环为例(表6)。

表6 倒换电极极性的试验结果

试验号	脱盐时间 (分/循环)	电压 (V)		电 流 (A)						备 注	
		起 始	终 止	起 始	30 (min)	60 (min)	90 (min)	102 (min)	120 (min)		155 (min)
386	155	52	60	2.5	1.4	1.4	1.3	—	1.2	1.0	倒极前
387	102	44	53	2.5	2.4	1.8	1.3	1.1	—	—	倒极后

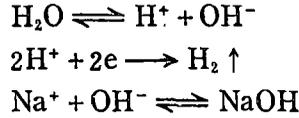
采用倒极操作后,起止电压降低13%,脱盐时间(循环脱盐批量制水)减少34%,显示了倒换电极消除极化沉淀的作用。1969年建成并投产的一套日产100m³的倒极式电渗析——离子交换除盐装置。

由于电渗析过程的极化作用,在电渗析器内部出现单向性结垢沉淀,即由于极化而产生的沉淀,一般出现在阴极表面及浓水室的阴膜向阳极表面。随着沉淀的产生和积累,脱盐率

降低、工作电压升高(或电流下降)、脱盐时间延长,变换电极极性及浓、淡水管可使运行参数得到恢复或基本恢复。

(1) 阴极室的电极反应及其沉淀的形成

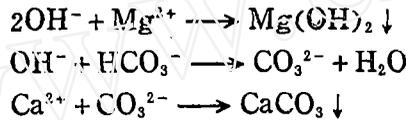
当电渗析器通入直流电流时,则在阴极上发生:



由于阴极室大量 OH^- 的浓集,致使阴极室 pH 值上升,过量的 OH^- (特别是在电极表面) 与水中的 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 离子作用,生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ 、 $\text{CaCO}_3 \downarrow$ 沉淀,电渗析器采取单向操作,特别是处在长期、连续运行,阴极表面的极化、沉淀现象不能避免。

(2) 极化导致膜堆内部结垢沉淀的形成

膜堆在直流电场作用下,通过水中离子迁移来传导电流,由于离子在离子交换膜中的迁移数大于溶液中的迁移数,因而在淡室中的阳膜和阴膜界面上出现离子耗竭,以致出现离子亏空,并由溶液中离子电迁移和扩散作用得以补充。当操作电流超过一定值(即极限电流)时,就产生极化作用,使水分解为 OH^- 和 H^+ 。大量的 OH^- 通过阴膜达到浓室,在阴膜的向阳极表面,产生和阴极表面相类似的反应:



从图 9 不难看出,当阴膜向阳极面的 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 、 OH^- 浓度超过其溶度积时,便形成沉淀,如膜表面、支撑网表面已有沉淀作为晶核,则加速结垢沉淀的形成。阴膜表面出现沉淀,膜电阻增加,从而导致膜堆电阻上升,电流下降或电压上升,除盐率降低,由于结垢沉淀的出现还会使水流阻力上升,流量下降。

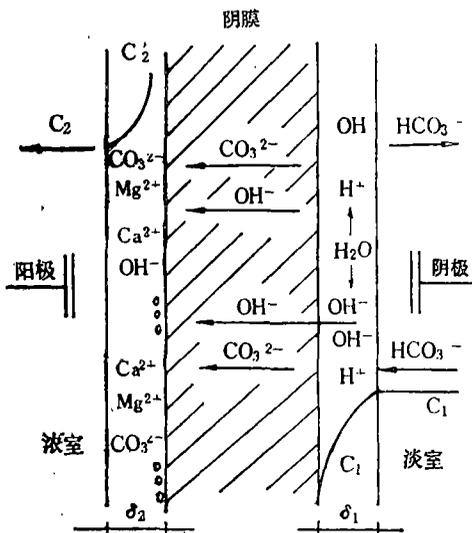


图 9 极化时阴膜形成极化沉淀过程示意图

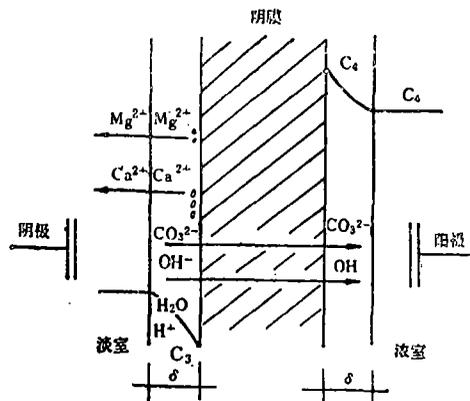
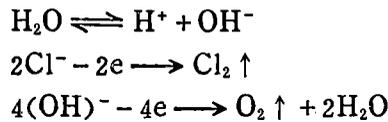


图 10 倒极后阴膜界面层淡侧沉淀溶解过程

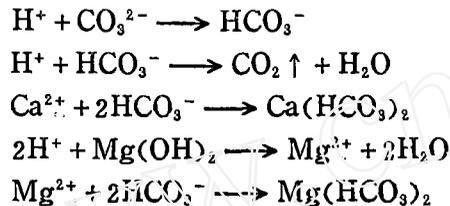
不少资料认为,极化和膜的性质有关,阴、阳膜并非同时达到极化。当阴膜先发生极化时,淡水室变为酸性,浓水室变为碱性,并在浓水室阴膜表面生成沉淀物。若阳膜先发生极化时,水解离子的迁移与阴膜极化时相反,由于 OH^- 留在淡水室中,则在淡水室阳膜表面形成氢氧化物和碳酸盐沉淀。

(3) 倒换电极是消除沉淀抑制沉淀增长的有效方法

由于电极反应在阴极产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 沉淀,当改变电极极性作为阳极时,电极反应为:



因此在阳极表面产生大量的 H^+ ,使溶液pH值大幅度下降,当 H^+ 存在时, CO_3^{2-} 迅速转变为 HCO_3^- ,其反应为:



因此在倒换电极后,原阴极表面的沉淀得以溶解。

在膜堆倒换电极极性后,浓水室变为淡水室,使得原来聚集在阴膜界面上的离子,由于电场方向的改变,而迅速改变运动方向,因而浓度迅速降低,浓差极化开始消失(图10)。

随着淡室膜界面上的离子大量向淡侧迁移,膜界面的离子浓度进一步下降,当低于难溶盐的溶度积时,沉淀(原作为浓室时留下的沉淀)便会开始溶解,淡室膜界面的离子浓度越低,沉淀的溶解速度越快,从而使沉淀得到部分溶解或者消除。

随着淡室膜界面上离子浓度进一步降低,新的极化作用开始,由于极化水分子大量离解,产生的 OH^- 向浓室迁移, H^+ 留在淡室,而使得阴膜界面上的pH值下降,由于 H^+ 的作用,沉淀物得到不断溶解,沉淀的溶解反应与阴极室相同。

倒换电极极性的方法,是利用极化过程的两重性,即既作为浓室(阴极)时形成沉淀,又作为淡室(阳极)时能消除沉淀。倒换电极极性则是利用这一特性,作为除垢和抑制沉淀增长的手段和方法。

(4) 过渡极化与运行工况

极化产生的沉淀附着在膜的表面,而使膜的导电性能降低,也即电阻增加,电流下降或电压上升、除盐率因之降低、电耗上升。如对新投产或拆洗后的设备进行极限电流测定,测得的极限点的电压、电流值和对应的除盐率等参数。比经过运行出现极化沉淀后的性能参数低。这就是极化沉淀引起的过渡极化。

极限电流的数值受过渡极化的影响,在电渗析器的试验和运行中是常见的,通常所说这个设备性能,如膜对工作电压、除盐率等都是指新安装时的测试数据。又如测定极限电流时,常规定由低电压到高电压,超极限后,测试时间尽可能缩短,测试一组数据后,接着测定第二组数据时,要先倒换电极消除沉淀,否则所测数据不准,往往出现前后两次测得的数据重

现性不好,后测的数据不如前一次测定的好,这就是过渡极化现象。电渗析器在运行时,运行工况或者说极限电流数值随时都有可能改变,倒极前与倒极后不会一样,酸洗前和酸洗后也不会一样。电渗析器工作时,如不采取防垢除垢措施,是无法实现长期稳定运行的。就是说,过渡极化导致运行工况的恶性循环。

影响过渡极化的因素很多,除极化沉淀外,膜和隔板本身的不均匀性、进水中的杂质物质等等,都可能造成过渡极化。一个膜堆内隔室间水流分配不均(隔板厚薄不等,或布水槽、流水道有沉积堵塞物等),流量小的隔室首先极化沉淀而导致过渡极化。膜表面积有沉淀、油污或本身电性能差,在电性能降低或者本身就差的这些膜,首先发生极化而引起沉淀,导致过渡极化。原水中带入的悬浮物、胶体物及其它机械杂质、高价无机离子、有机物、微生物细菌等,前者会沉积在膜的表面或堵塞布水槽、流水道。后者使膜污染、中毒、细菌繁殖都会使膜电阻增高、电性能下降并导致过渡极化。

电渗析器运行中,出现极化沉淀是不可避免的,过渡极化也是难以避免的(除非进水质、操作管理诸因素全部处于理想化状态),关键在于掌握其规律性,加以控制,让过渡极化或者说运行参数在一定范围内波动,让其处于良性循环工况,避免恶性循环。

(上接第118页)

3. 推广应用频繁倒极电渗析工艺,有条件的用户可推广微机控制的自动化工艺。
4. 开展利用新能源的电渗析技术研究,如利用太阳能、风能等。
5. 开展简便、有效、经济的提高水利用率的研究,使水利用率达到80—90%,甚至95%。
6. 研究与其它脱盐技术的最佳组合脱盐工艺。
7. 发展外向型经济,参加国际大循环。

相信,在深入开展上述工作后,电渗析在今后相当一段时间内,仍将保持一定发展势头,其前景是十分乐观的。

八、说 明

本文是在1985年中国海水淡化与水再利用学会电渗析专业委员会发表的“我国电渗析技术的发展”一文基础上,参考“我国离子交换膜和树脂技术的发展”、“我国电渗析技术的进展与经济效益”、“电渗析经济效益调查报告”及有关已发表的文章修改编写而成的。本文在撰写过程中得到老一辈的专家、学者、同行们的指导和帮助,笔者一并致谢。