

电渗析过程膜堆极化成因分析

吴济华 夏恒荣

(成都市政工程设计院)

离子交换膜电渗析过程的极化问题,早已引起许多学者的注意。他们从不同角度研究了极限电流密度,结论虽有所不同,但一般都停留在浓差极化和水解离的研究上。由于这些研究,大部份是以人工配制的单一电解质——NaCl溶液为对象,忽略了天然水中有机物等的吸附作用,以及由于化学反应发生表面转化作用等重要现象,从而未能全面揭示电渗析过程膜堆极化的机理。

实际上,电渗析膜堆过程中离子交换膜——溶液界面层的极化现象是由浓差,表面吸附和表面转化等多种因素引起的。

一、浓差极化

在离子交换膜电渗析过程中,由于膜内反离子的迁移数大于溶液中反离子的迁移数,因而随着外加电压的增加,膜两侧的膜—溶液界面层中的离子浓度逐渐减小(或增大)。当电流密度达某一值时,除盐侧膜—溶液界面的离子浓度趋近于零,此时,

$$\frac{t-t}{FD} i_{Lim} = \frac{C}{\delta_{Lim}} \quad (1)$$

式中 t ——膜中希望的反离子迁移数;

t ——同一离子在溶液中的迁移数;

F ——法拉第常数;

D —— A^+ 、 B^- 电解质的扩散系数;

i_{Lim} ——浓差极限电流密度;

δ_{Lim} ——临界状态时的界面层厚度;

C ——隔板进、出水的对数平均含盐量式(1)是理想条件下推导的浓差极化公式。

扩散传质作用引起的浓差极化,与电渗析装置的隔板结构关系极大,见表1。表中数据说明在相同隔板框下,仅仅改变隔板网类型,(改变搅拌条件)就可以压缩膜—溶液界面层的厚度,增进扩散传质作用,提高极限电流密度和除盐率。

二、吸附作用引起的极化现象

人们在讨论电渗析极化现象时,往往以式(1)的浓差极化作为电渗析极化全机理的解析,显然是不妥当的,其一、膜—溶液界面层中的液体并非处于仅有分子扩散传质的“静止”状态,界面层中除了分子扩散内层外,其它区域的传质机理和浓度分布均非线性关系,见表2;其二,界面层中除浓差极化外,还存在其它的极化现象。

此外,何种膜先极化的问题也引起许多学者的争论。仅从理论计算,阳膜极化应先于阴膜,日本、荷兰等国一些学者的试验证明了这一点。但B.C.Cooke, G.S.Soft, E.Korngold[1]等都指出阴膜先极化,“和实验结果相一致,极化通常首先发生于阴离子交换膜,这是因为结垢和污染问题,通常与这种膜相联系。”

表1 不同隔板网对扩散传质的影响

隔板网		测定和计算项目						
网 型	层 数	流 速 (厘米/秒)	膜堆电压 (伏)	极限电流 (安)	含 盐 量 (毫克当量/升)		除 盐 率 (%)	电 耗 (度/吨)
					进 水	出 水		
5 #聚 氯乙烯 鱼鳞网	1	5.08	13.8	0.85	5.16	3.07	40.5	0.089
		10.15	18.0	1.60		3.15	39.0	0.122
		14.92	22.3	2.25		3.38	34.5	0.141
		20.03	25.0	2.60		3.52	31.8	
丝 径 Φ0.35 毫米的 聚氯乙 烯编织 网	1	5.08	12.2	1.05	5.10	2.00	60.8	0.117
		10.15	16.6	1.60		2.77	45.7	0.120
		14.92	21.4	2.34		2.92	42.3	0.161
		20.03	24.6	2.90		3.07	39.8	0.180

注: 隔板厚度 $d_0 = 1.0$ 毫米, 水温 17°C

表2 扩散边界层中各区域的传质机理及浓度分布

区域序号	坐 标	区域名称	物质传质机理	浓 度 分 布 定 律
I	$x < d$	发展的湍流	湍 流	$C_I = \text{Const}$
II	$\delta_0 < x < d$	湍流边界层	湍 流	$C_{II} = \frac{\Pi}{\beta r_0} l_n \frac{x}{d} + C_0$
III	$\delta < x < \delta_0$	粘滞内层	湍 流 分子扩散	$C_{III} = \frac{\Pi \delta}{D} + \frac{\Pi^3 \delta_0}{3 r v_0} \left(\frac{1}{\delta^3} - \frac{1}{x^3} \right)$
IV	$0 < x < \delta$	扩散内层	分子扩散	$C_{IV} = \frac{\Pi}{D} x$

我们认为Korngold等人指出的现象值得重视。因为上述所指的理论计算和日本、荷兰等国学者的试验均建筑在单纯的浓差极化基础上, 所以与生产设备中出现的实际现象有矛盾。事实上, 进水中有机物含量对极限电流值影响很大, 一台设备在总含盐量和其它条件基本相同的两地进行测定, 可以得到如图1所示的极限电流值。图中曲线A是以北京化工厂深井水为试验进水, 属重碳酸盐型; 曲线B试验用水取自被各种有机物污

染的山溪水。利用电泳仪测得水中有机胶体的Zeta电位一般是带负电荷, 它吸附在阴膜表面上, 形成一层相对溶液的负电荷层(扩散屏障)。其形成的快慢与有机胶体所带Zeta电位高低相关, Zeta电位越高扩散屏障越快。

有机物等的污染分物理和化学两方面。悬浮性有机物等的污染属物理性, 它附着在膜表面; 带电粒子(包括胶体、离子)除形成负电荷层的物理性吸附外, 还存在:

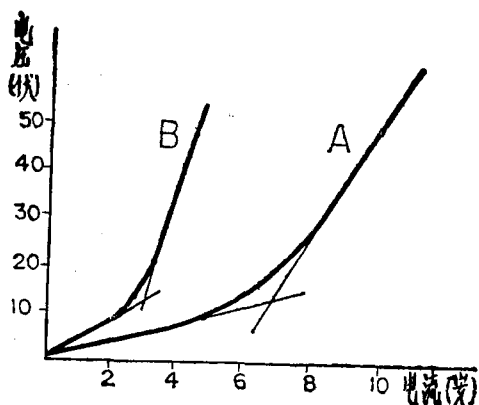


图 1

1. 与表面固体(即膜)发生某种化学作用的化学吸附(一般称为膜的化学污染作用)。

2. 进入膜中微细曲折通道, 与固定基团发生化学作用——称吸收作用(例如多价金属离子的“中毒”作用)。

离子交换膜的物理吸附、化学吸附及吸收三种过程往往同时存在, 而其中膜表面的物理吸附作用占主要地位。它们除与溶质的组分、溶剂的性质有关外, 与离子交换膜的性质, 化学单位和结构也有关。

例如, 1444研究所等单位的电渗析装置受到有机物等污染, 造成膜电阻、槽电压上升, 电流效率、除盐率下降, 使淡化室阴膜面在较低的电流密度下发生水解离, OH^- 通过阴膜进入浓缩室; 又因 HCO_3^- 的电离常数比水大, 在极化、水解离前, $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ 通过阴膜进入浓缩室。当 $\text{PH} > 8$ 时, 就发生沉淀结垢。若在“超极限”工况下运行, 这种沉淀结垢现象更为迅速和严重。

通过对人工配制水和天然水的混凝试验知: 控制投加的药剂剂量, 使絮凝颗粒的 Zeta 电位在 ± 5 毫伏之间时, 就能有效地去除水中有机物及胶体颗粒。

由上分析显见, 有机物等的吸附作用及

由此引起的负电荷层, 将影响淡水室中阴离子从主体溶液到阴膜的迁移速度; 阳膜面上的附着层也影响着阳离子的迁移透过。它们阻碍了电渗析过程膜堆的正常扩散传质和电迁移传质作用, 甚至取代由浓差引起的极化现象, 成为电渗析膜堆过程的控制步骤, 此即称为表面吸附极化现象。

三、表面转化极化现象

电渗析膜过程的表面转化是一种化学反应过程, 主要发生在阴膜浓缩侧, 因为在普通的电渗析淡化厂中, 阴膜的许可电流密度比阳膜小。表面转化现象来自以下三方面:

1. 进水水质不稳定。众所周知, 水的稳定性由兰格里尔 (W. F. Langlier) 指数 ($S.i = \text{PH} - \text{PH}_s$) 来判断, 它是与水中硬度、碱度、PH值、水温、含盐量等有关的综合性指标。随着主体溶液的浓度 (C_0) 递增, 扩散传质流增大, 阴膜—溶液界面中富集的离子渡度增高, 使其中的 PH 值远远超过 PH_s 值。因此, 在电渗析浓缩室的主体溶液尚未达到某些难溶化合物的溶度积时, 在阴膜表面上却早已达到。于是阴膜面上的 HCO_3^- , OH^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等离子相互组合, 形成难溶化合物沉积在阴膜表面上, 此时 $S.i > 0$ 。例如, 甘肃会宁地区的高硬度、高矿化度水, 采用电渗析淡化, 在低于极限电流下运行 200 小时后, 若要维持装置的产量和质量, 淡化器的进水压力须由 1.89 公斤/厘米² 增加到 2.87 公斤/厘米², 工作电压将上升 78%。拆槽分析膜面上沉垢的成份百分比为: $\text{CaCO}_3 > 50\%$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 17—37%, CaSO_4 1—7%。

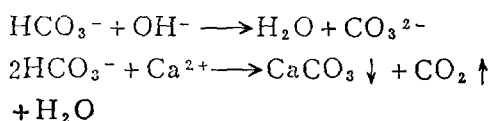
所以, 对采用浓水循环的电渗析装置, 特别要注意浓缩倍率的限制, 否则将可能使沉淀结垢速度加快。

2. 带电胶体颗粒及离子的表面吸附现象, 可导致膜—溶液界面层在低电流密度下发生水解离, 继而引起在“未超极限”下形成难溶沉垢。例如, 128研究所, 在比相同含盐量的处理装置还要低的电压下运行, 膜面上仍有沉淀结垢现象; 相反, 与它相比较的装置却未出现沉垢。其主要原因是, 该研究所电渗析器的进水中, 带负电荷的有机胶体含量高。

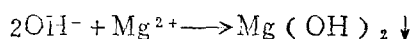
3. 改变操作条件。当通过膜堆的电流超过极限电流并继续加大时, 沉垢将在阴膜—溶液界面层中迅速形成和发展。处理高硬度水, 超极限运行半小时, 就使电渗析器完全丧失处理能力; 就是处理低矿化度水(如北京化工厂含盐量300--500毫克/升的地下水), 超电压操作5小时以上, 也出现极室堵塞, 极水管胀裂, 电流大幅度下降, 淡水水质严重恶化的现象。

虽然, 电渗析过程中, 阴膜浓缩侧 OH^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 等离子的绝大部分自膜—液界面层向主体溶液扩散而离去, 但是

$\text{PH} > 8$ 时,



$\text{PH} > 10$ 时,



的反应仍在进行, 从而使离子交换膜的选择性能随使用时间增加而逐渐下降。其机理是: 首先, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 沉淀在阴膜上, 使其电阻、电位增加, 除盐率下降, 单位电耗上升; 其次, 在膜面上的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 等“惰性”电解质的浓度增加, 使膜—液界面层的电迁移效应降低。

当以上各种因素造成的沉淀结垢反应速度占电渗析膜过程的控制地位时, 就称之为表面转化极化。它阻碍电渗析传质速度, 使装置的电流效率下降, 也是造成电渗析器不

能长期稳定运行的关键因素之一。

四、结束语

电渗析技术中的核心问题之一——膜堆极化, 虽已受到各国电渗析工作者的普遍重视, 但看法很不一致, 通过以上分析, 我们认为:

1. 电渗析膜堆过程的“极化”不能单纯地理解为浓差极化。因此, 基于浓差推导的极化公式, 严格地说, 不能作为其它情况下的极化计算公式。

2. 膜堆极化过程受三方面因素控制: 液—膜界面层的浓差作用; 液—膜界面层表面吸附作用(有时还涉及膜内的吸收作用); 液—膜界面层的表面转化作用。

在电渗析的实际过程中, 往往仅是其中一个因素占主导地位。

3. 当引起极化现象的因素发生相互变化时, 极化过程能相互转化。所以, 国内外文献资料, 对阳膜、阴膜极化先后问题发表不同的论述是完全可以理解的。关键在于离子交换膜的性能, 处理溶液的性质和 操作条件。即使用同一种阳膜和阴膜, 在处理不同性质的溶液时, 就可能出现各种极化现象, 即包括浓差转化; 同样当用同一种膜处理溶液时, 若操作条件改变也能出现不同的极化转变过程, 例从“浓差”转变为“表面吸附”, 或从“表面吸附”转变为“表面转化”。

因此, 给研究电渗析膜堆极化过程的工作者提出了更复杂的课题; 不仅要研究离子交换膜电渗析过程中正都情况下的“浓差极化”现象, 同时也要研究不同情况下的“表面吸附极化”和“表面转化极化”现象, 以及它们之间相互转化关系。

参 考 资 料

- [1] E. Korngold et al., Decalination, (8) P. 195 (1970)