

# 氯溴碘在离子交换膜上的选择透过性 研究报告

本所五室一组

## 一、绪 言

遵照伟大领袖毛主席“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”的教导，我组同志在无产阶级文化大革命中狠批了“洋奴哲学”、“爬行主义”、“技术第一”、“政治可以冲击其他”等谬论，在毛主席的无产阶级科技路线指引下，“自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想”，在总结了国内外离子交换膜电渗析技术现状的基础上，结合我国制碘工业不能满足国民经济各部门需要的实际情况，为探讨新的提碘工艺路线，开展了氯溴碘在离子交换膜上的选择透过性的研究工作。

利用选择性离子交换膜，从复杂的水盐溶液中分离特定离子是人们长期的理想。当前，自由控制离子选择透过性的离子交换膜的制备方法尚没有确定，这仍是今后的一项重要研究课题。长期以来，在日本<sup>[1-2]</sup>、法国<sup>[3-6]</sup>、美国<sup>[7-9]</sup>、西德<sup>[8]</sup>、苏联<sup>[11-14]</sup>等国，都根据实际需要及理论方面的探讨，对选择透过性离子交换膜的制备及同性离子间的分离进行了广泛的研究，发表的报告很多<sup>[15]</sup>。特别是日本，具有一价阴阳离子选择透过性的离子交换膜已成功地用于制盐工业<sup>[1,16]</sup>。但是，对于卤素离子间在离子交换膜上选择透过性的研究报告却很少见。上井

一郎等<sup>[17]</sup>对卤素各离子在阴离子交换膜上选择透过性的研究，只限于电流密度，pH及不同浓度等因素的少量试验。还有的作者在用选择性离子交换膜浓缩海水的同时，对溴的选择透过性进行了考察<sup>[18,19]</sup>。

氯溴碘离子在离子交换膜上的选择透过性问题在实际应用上是有重要意义的，本试验的目的，在于了解氯溴碘离子在直流电场下透过阴离子交换膜时的行为，求取溴碘离子对氯离子的选择透过性系数，同时对于浓缩特性有关的问题作了探讨，为电渗析选择性浓缩稀咸水中的溴碘和碘的提取提供依据。作为基础研究，我们使用均相阴、阳离子交换膜，对于氯溴碘离子在阴离子交换膜上的选择透过性及浓缩特性进行了电流密度、原液 pH、温度、不同的溶液浓度、各离子的不同组成比等主要影响因素的研究，对一些无机离子的影响作了初步的考察。

## 二、实 验

### (一)离子交换膜及其特性

实验用的离子交换膜是上海宏兴制革厂在一九七一年九月生产的。交联度为 3%，阳膜是强酸型 ( $R-SO_3H$ )，阴膜是强碱型 ( $R\equiv NOH$ )，制造方法已在资料上发表<sup>[20]</sup>。

离子交换膜的特性，我们的试验结果列

表1 离子交换膜性能

| 项 目                         | NaCl 溶液<br>浓 度(N) | 数 值   |       | 注          |
|-----------------------------|-------------------|-------|-------|------------|
|                             |                   | 阳 膜   | 阴 膜   |            |
| 水 分 (%)                     | 1.0               | 30.06 | 18.53 |            |
| 交换容量(毫克当量/克干膜)              |                   | 2.22  | 1.93  |            |
| 迁移数 ( $t$ )                 | 1.0               | 0.935 | 0.939 |            |
| 迁移数 ( $\bar{t}$ )           | 0.1               | 0.985 | 0.991 |            |
| 膜电阻(欧姆/厘米 <sup>2</sup> )    | 1.0               | 3.46  | 6.05  |            |
| 膜电阻(欧姆/厘米 <sup>2</sup> )    | 0.1               | 2.50  | 4.99  |            |
| 极限电流密度(毫安/厘米 <sup>2</sup> ) | 1.0               |       | 285   | 原液 pH 7.05 |
| 极限电流密度(毫安/厘米 <sup>2</sup> ) | 1.0               |       | 310   | 原液 pH 5.50 |
| 极限电流密度(毫安/厘米 <sup>2</sup> ) | 0.1               |       | 12.6  | 原液 pH 5.70 |
| 爆破强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )   |                   | 4 以上  | 3 以上  |            |
| 厚 度 (毫米)                    |                   | 0.3   | 0.3   |            |

于表(1)<sup>[21]</sup>。其中的爆破强度、厚度数值是摘自资料<sup>[20,22]</sup>。

(二)实验装置

如图 1 所示，用有机玻璃自制的五室槽型电渗析器。用石墨板作阴、阳极，各室间

装有阴离子交换膜(A<sub>1</sub> A<sub>2</sub>)和阳离子交换膜(C<sub>1</sub> C<sub>2</sub>)。膜间距为 1 厘米，有效膜面积为 48 厘米<sup>2</sup>。各室下部有进液管，上部有溶液流出管。

(三)实验流程及操作

流程如图 2 所示。

操作：将极室液和原料液分别注入高位瓶中，在电渗析器的 2、3、4 室定量加入原料液(43 毫升)。于 1 室加入 1 N 的 NaCl 溶液，于 5 室加入 1 N NaCl+0.05 NaOH 溶液。将电渗析器置入恒温槽内，保持需要的温度，原料液通过恒温水浴内的蛇管预热至需要的温度。通电后同时开通 1、2、4、5 室管路，使极室液和原料液均以约 30 毫升/分速度流入流出电渗析器的相应室。调至需要的电流密度，通电 100 分钟后，同时停电停液。

取下铜电量计，称量计算出实际电量。

从浓缩室 3 流出的电渗析液和室内的溶液计量体积并取样。

计量 1、2、4、5 室内流出液并取样。

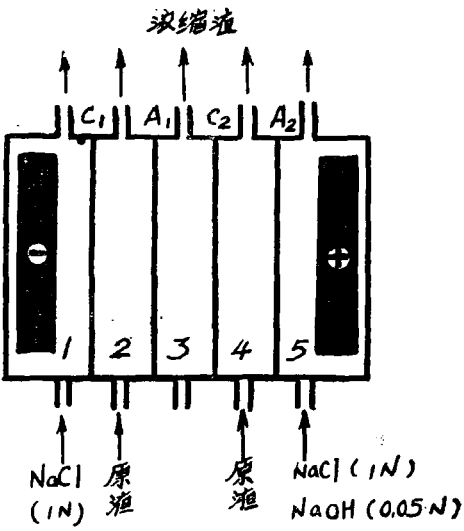


图 1 电 渗 析 器



表 2 不同电流密度对  $T_{Cl}$  的影响试验结果

| 组别  | 编 号    | 试 验 条 件            |                   |                                        | 原 液 组 成       |                 |                    | 浓 缩 液 量(毫升) |      |                                   | 浓 缩 液 组 成     |                 |                    | 结 果           |            |          | 总盐液<br>缩电流<br>效 率<br>(%) |
|-----|--------|--------------------|-------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------|--------------------|-------------|------|-----------------------------------|---------------|-----------------|--------------------|---------------|------------|----------|--------------------------|
|     |        | 电 量<br>(Q)<br>(库仑) | 电 压<br>(V)<br>(伏) | 电 流<br>密 度<br>(毫安<br>厘米 <sup>2</sup> ) | $Cl^-$<br>(N) | $Cl^-$<br>(克/升) | $I^-$<br>(毫克<br>升) | 渗析          | 总量   | $v$<br>(毫升/厘米 <sup>2</sup><br>小时) | $Cl^-$<br>(N) | $Cl^-$<br>(克/升) | $I^-$<br>(毫克<br>升) | $\gamma_{Cl}$ | $\gamma_I$ | $T_{Cl}$ |                          |
| I   | T-134  | 1616               | 3.6               | 5.6                                    | 0.9841        | 34.94           | 9.816              | 3.6         | 46.6 | 0.045                             | 1.249         | 44.29           | 24.54              | 1.27          | 2.50       | 5.56     | 94.81                    |
|     | T-133  | 2836               | 5.0               | 9.8                                    | 0.9841        | 34.94           | 9.816              | 7.0         | 50.0 | 0.088                             | 1.407         | 49.89           | 24.43              | 1.45          | 2.49       | 3.28     | 95.37                    |
|     | T-132  | 6189               | 6.8               | 21.5                                   | 0.9841        | 34.94           | 9.816              | 11.5        | 54.5 | 0.144                             | 1.867         | 66.20           | 30.41              | 1.90          | 3.10       | 2.34     | 92.67                    |
|     | T-131  | 8478               | 8.0               | 29.4                                   | 0.9841        | 34.94           | 9.816              | 16.5        | 59.5 | 0.206                             | 2.075         | 73.58           | 35.21              | 2.11          | 3.59       | 2.33     | 92.36                    |
|     | T-130' | 12505              | 9.5               | 43.5                                   | 0.9841        | 34.94           | 9.816              | 23.0        | 66.0 | 0.288                             | 2.427         | 86.06           | 37.03              | 2.47          | 3.77       | 1.88     | 91.43                    |
|     | T-128' | 15682              | 10.2              | 54.5                                   | 0.9841        | 34.94           | 9.816              | 29.2        | 72.2 | 0.366                             | 2.605         | 92.37           | 39.06              | 2.65          | 3.98       | 1.80     | 89.70                    |
| II  | T-117' | 1455               | 3.6               | 5.0                                    | 1.013         | 35.96           | 28.43              | 3.0         | 46.0 | 0.037                             | 1.272         | 45.10           | 53.36              | 1.26          | 1.88       | 3.48     | 95.21                    |
|     | T-103  | 3041               | 5.0               | 10.5                                   | 1.026         | 36.42           | 26.26              | 5.2         | 48.2 | 0.065                             | 1.521         | 53.93           | 56.91              | 1.48          | 2.09       | 2.27     | 92.64                    |
|     | T-107' | 5656               | 6.1               | 19.7                                   | 1.026         | 36.42           | 26.26              | 9.6         | 52.9 | 0.120                             | 1.846         | 65.46           | 74.49              | 1.80          | 2.84       | 2.30     | 90.14                    |
|     | T-111  | 8455               | 7.5               | 29.4                                   | 1.026         | 36.42           | 26.26              | 15.9        | 58.9 | 0.199                             | 2.150         | 76.24           | 82.51              | 2.10          | 3.14       | 1.95     | 94.27                    |
|     | T-120' | 12339              | 8.6               | 43.1                                   | 0.9760        | 34.65           | 25.01              | 22.6        | 65.6 | 0.282                             | 2.394         | 84.89           | 82.93              | 2.45          | 3.32       | 1.60     | 89.60                    |
|     | T-122' | 15305              | 10.0              | 53.1                                   | 1.001         | 35.57           | 26.37              | 28.4        | 71.4 | 0.366                             | 2.619         | 92.87           | 84.33              | 2.62          | 3.22       | 1.37     | 90.72                    |
| III | T-137  | 1507               | 3.9               | 5.2                                    | 0.9670        | 34.33           | 212.4              | 3.4         | 46.4 | 0.042                             | 1.200         | 42.55           | 350.0              | 1.24          | 1.65       | 2.68     | 84.31                    |
|     | T-136  | 3038               | 5.3               | 10.5                                   | 0.9670        | 34.33           | 212.4              | 5.7         | 48.7 | 0.071                             | 1.464         | 51.91           | 501.8              | 1.51          | 2.36       | 2.52     | 91.45                    |
|     | T-142  | 5771               | 6.0               | 20.0                                   | 0.9886        | 35.10           | 215.9              | 10.8        | 53.8 | 0.135                             | 1.810         | 64.13           | 579.7              | 1.83          | 2.69       | 2.04     | 91.76                    |
|     | T-139  | 8738               | 7.8               | 30.5                                   | 0.9670        | 34.33           | 212.4              | 15.9        | 58.9 | 0.199                             | 2.114         | 74.96           | 760.8              | 2.19          | 3.58       | 2.17     | 91.06                    |
|     | T-143  | 11344              | 8.6               | 39.4                                   | 0.9886        | 35.10           | 215.9              | 20.7        | 63.7 | 0.259                             | 2.456         | 87.09           | 742.1              | 2.48          | 3.44       | 1.65     | 96.93                    |

带'者为 2 次以上实验的平均值, 后同

I<sub>e</sub>% 为阳极室总氧化剂的电流效率。  
V<sub>0</sub>, N<sub>0</sub> 为原料液的体积 (毫升) 和浓度 (N)。  
V, N 为浓缩液的体积 (毫升) 和浓度 (N)。  
V<sub>1</sub>, N<sub>1</sub> 为阴极室液的体积 (毫升) 和碱浓度 (N)。  
V<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 为阳极室液的体积 (毫升) 和总氧化当量浓度 (N)。  
Q, 电量 (库仑)。  
v, 浓缩室单位膜面积电渗析液的速度 (毫升/厘米<sup>2</sup>·小时)。  
V<sub>w</sub>, 电渗析液量 (毫升)。

四、结 果

(一) Na<sup>+</sup> - Cl<sup>-</sup> - I<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O 体系

1.不同电流密度

溶液温度为 25℃, 原料液 pH 为 7 在不同电流密度下的实验结果见表 2。

2.不同温度

原液 pH 为 7, 在电流密度为 20 毫安/厘米<sup>2</sup>的条件下, 不同电渗析温度的实验结果见表 3。

表 3 不同温度对 T<sub>Cl</sub><sup>1</sup> 的影响试验结果

| 编 号    | 试 验 温 度<br>(t℃) | 原 液 组 成             |                          | 浓 缩 液 组 成                |         | 结 果                 |                          |                          | 总盐浓缩<br>电流效率<br>(%) |                 |                |                              |       |
|--------|-----------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|---------|---------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|----------------|------------------------------|-------|
|        |                 | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | 渗 析 总 量 | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) |                     | γ <sub>Cl</sub> | γ <sub>I</sub> | T <sub>Cl</sub> <sup>I</sup> |       |
| T—150′ | 40              | 1.030               | 36.57                    | 29.99                    | 11.7    | 54.7                | 1.882                    | 66.74                    | 96.73               | 1.83            | 3.23           | 2.69                         | 96.26 |
| T—110′ | 25              | 1.026               | 36.42                    | 26.26                    | 10.6    | 53.6                | 1.845                    | 65.42                    | 74.63               | 1.80            | 2.84           | 2.30                         | 92.64 |
| T—153′ | 10              | 1.030               | 36.57                    | 29.99                    | 8.8     | 51.8                | 1.901                    | 67.41                    | 83.50               | 1.85            | 2.78           | 2.09                         | 88.79 |

3.不同 pH

溶液温度为 25℃，在电流密度为 20 毫安/厘米<sup>2</sup>的条件下，原料液不同 pH 的实验结果见表 4。

表 4 原液不同 pH 对 T<sub>Cl</sub><sup>1</sup> 的影响试验结果

| 编 号    | 原 液 组 成 |                     |                          |                          | 浓 缩 液 组 成 |      |                     | 结 果                      |                          | 总盐浓缩<br>电流效率<br>(%) |                 |                |                              |
|--------|---------|---------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|------|---------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|----------------|------------------------------|
|        | pH      | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | 渗 析       | 总 量  | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) |                     | γ <sub>Cl</sub> | γ <sub>I</sub> | T <sub>Cl</sub> <sup>1</sup> |
| T—146' | 10      | 1.008               | 35.78                    | 30.17                    | 10.8      | 53.8 | 1.862               | 66.03                    | 92.15                    | 1.85                | 3.05            | 2.41           | 94.59                        |
| T—110' | 7       | 1.026               | 36.42                    | 26.26                    | 10.6      | 53.6 | 1.845               | 65.42                    | 74.63                    | 1.80                | 2.84            | 2.30           | 92.64                        |
| T—148' | 5       | 1.008               | 35.78                    | 30.17                    | 10.9      | 53.9 | 1.869               | 66.27                    | 93.76                    | 1.85                | 3.11            | 2.48           | 94.89                        |

4.不同 NaCl 浓度

溶液温度为 25℃，原料液 pH 为 7，电流密度为 20 毫安/厘米<sup>2</sup>条件下的实验结果见表 5。

表 5 不同 NaCl 浓度对 T<sub>Cl</sub><sup>1</sup> 的影响试验结果

| 编 号    | 原 液 组 成       |                     |                          | 浓缩液量(毫升)                 |      |      | 浓 缩 液 组 成           |                          |                          | 结 果             |                | 总盐浓缩<br>电流效率<br>(%) |                              |
|--------|---------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|------|------|---------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|----------------|---------------------|------------------------------|
|        | Cl/I<br>(克分子) | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | 渗 析  | 总 量  | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | γ <sub>Cl</sub> | γ <sub>I</sub> |                     | T <sub>Cl</sub> <sup>1</sup> |
| T—110' | 4959          | 1.026               | 36.42                    | 26.26                    | 10.6 | 53.6 | 1.845               | 65.42                    | 74.63                    | 1.80            | 2.84           | 2.30                | 92.64                        |
| T—176' | 2670          | 0.4972              | 17.65                    | 23.63                    | 12.6 | 55.6 | 1.417               | 50.25                    | 112.9                    | 2.85            | 4.78           | 2.04                | 94.89                        |
| T—176  | 1080          | 0.2026              | 7.19                     | 23.80                    | 13.9 | 56.9 | 1.180               | 41.84                    | 148.9                    | 5.80            | 6.22           | 1.08                | 96.20                        |

5.不同碘含量

溶液温度为25℃，原料液 pH 为 7，电流密度为 20 毫安/厘米<sup>2</sup>条件下的实验结果见表 6。

表 6 不同碘含量对 T<sub>Cl</sub><sup>-</sup>的影响试验结果

| 编 号   | 原 液 组 成       |                     |                          | 浓 缩 液 组 成                |      |      | 结 果                 |                          |                          | 总盐浓缩<br>电流效率<br>(%) |                 |                |                 |
|-------|---------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|------|------|---------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|----------------|-----------------|
|       | Cl/I<br>(克分子) | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | 渗 析  | 总 量  | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) |                     | γ <sub>Cl</sub> | γ <sub>I</sub> | T <sub>Cl</sub> |
| T—142 | 578           | 0.9886              | 35.10                    | 215.9                    | 10.8 | 53.8 | 1.810               | 64.18                    | 579.7                    | 1.83                | 2.69            | 2.04           | 91.76           |
| T—108 | 4522          | 1.026               | 36.42                    | 26.26                    | 9.9  | 52.9 | 1.846               | 65.46                    | 73.89                    | 1.80                | 2.81            | 2.26           | 91.69           |
| T—132 | 12714         | 0.9841              | 34.94                    | 9.816                    | 11.5 | 54.5 | 1.867               | 66.20                    | 30.41                    | 1.90                | 3.10            | 2.34           | 92.67           |

6.不同无机离子的影响

溶液温度为25℃，原料液 pH 为 7，电流密度为 20 毫安/厘米<sup>2</sup>条件下的实验结果见表 7。

表 7 不同无机离子对 T<sub>Cl</sub><sup>-</sup>的影响试验结果

| 编 号      | 原 料 液 组 成 (N)   |                          |                                                        | 浓 缩 液 (毫升) |      |                 | 溶 液 组 成 (N)              |                                                        |                 | 结 果            |                              |                 |                                                  |                                                                |
|----------|-----------------|--------------------------|--------------------------------------------------------|------------|------|-----------------|--------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------|----------------|------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
|          | Cl <sup>-</sup> | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | Ca <sup>+</sup>                                        | 渗 析        | 总 量  | Cl <sup>-</sup> | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | Ca <sup>+</sup>                                        | γ <sub>Cl</sub> | γ <sub>I</sub> | T <sub>Cl</sub> <sup>-</sup> | γ <sub>Na</sub> | γ <sub>Ca</sub>                                  | T <sub>Na</sub> <sup>Ca</sup>                                  |
| T—182 c' | 1.095           | 25.81                    | 0.09771                                                | 11.4       | 54.4 | 1.907           | 83.69                    | 0.2036                                                 | 1.74            | 3.25           | 3.04                         | 1.71            | 2.08                                             | 1.52                                                           |
| T—184 c' | 1.061           | 23.72                    | Mg <sup>+</sup><br>0.1012                              | 11.4       | 54.4 | 1.886           | 76.56                    | Mg <sup>+</sup><br>0.1908                              | 1.78            | 3.23           | 2.86                         | 1.77            | γ <sub>Mg</sub><br>1.89                          | T <sub>Na</sub> <sup>Mg</sup><br>1.16                          |
| T—186 c' | 0.9651          | 22.83                    | K <sup>+</sup><br>0.00216                              | 11.3       | 54.3 | 1.813           | 77.93                    | K <sup>+</sup><br>0.005440                             | 1.88            | 3.42           | 2.75                         | 1.88            | γ <sub>K</sub><br>2.56                           | T <sub>Na</sub> <sup>K</sup><br>1.77                           |
| T—188 c' | 0.9539          | 23.13                    | B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup><br>0.004606 | 11.7       | 54.7 | 1.799           | 79.04                    | B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup><br>0.004262 | 1.89            | 3.42           | 2.71                         |                 | γ <sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></sub><br>0.926 | T <sub>Cl</sub> <sup>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><br/>0.49</sup> |
| T—191 c  | 0.9768          | 26.23                    | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>0.002418              | 11.3       | 54.3 | 1.798           | 83.00                    | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>0.002379              | 1.84            | 3.16           | 2.57                         |                 | γ <sub>HCO<sub>3</sub></sub><br>0.983            | T <sub>Cl</sub> <sup>HCO<sub>3</sub><br/>0.53</sup>            |
| T—193 c  | 1.010           | 24.14                    | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup><br>0.003958               | 11.2       | 54.2 | 1.830           | 78.88                    | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup><br>0.003496               | 1.81            | 3.26           | 2.79                         |                 | γ <sub>SO<sub>4</sub></sub><br>0.883             | T <sub>Cl</sub> <sup>SO<sub>4</sub><br/>0.49</sup>             |
| T—210 c' | 0.9951          | 24.69                    | 0.02215                                                | 11.1       | 54.1 | 1.864           | 77.56                    | 0.01862                                                | 1.88            | 3.14           | 2.43                         |                 | 0.841                                            | 0.45                                                           |

(二)  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^- - \text{H}_2\text{O}$  体系

1.不同电流密度

溶液温度为 25℃，原料液 pH 为 7 组成是： $\text{Cl}^-$  36.94 克/升， $\text{Br}^-$  17.72 毫克/升， $\text{I}^-$  24.80 毫克/升不同电流密度下的实验结果见表 8。

表 8 不同电流密度对  $\text{T}_{\text{Cl}}^{\text{BrI}}$ 、 $\text{T}_{\text{Cl}}^{\text{I}}$  的影响试验结果

| 编 号    | 试 验 条 件   |           |                               | 浓 缩 液 量(毫升) |      |                                                 | 浓 缩 液 组 成              |                          |                           |                          | 结 果                  |                      |                     |                              | 总盐浓缩<br>电流效率<br>(%) |                               |       |
|--------|-----------|-----------|-------------------------------|-------------|------|-------------------------------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|-------------------------------|-------|
|        | 电量<br>(Q) | 电压<br>(V) | 电流密度<br>(毫安/厘米 <sup>2</sup> ) | 渗析          | 总量   | $\frac{v}{\text{厘米}^2 \cdot \text{小时}}$<br>(毫升) | Cl <sup>-</sup><br>(N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | Br <sup>-</sup><br>(毫克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | $\gamma_{\text{Cl}}$ | $\gamma_{\text{Br}}$ | $\gamma_{\text{I}}$ | T <sub>Cl</sub> <sup>I</sup> |                     | T <sub>Cl</sub> <sup>Br</sup> |       |
| T-161c | 1804      | 3.6       | 6.3                           | 3.2         | 46.2 | 0.04                                            | 1.338                  | 47.44                    | 30.33                     | 45.79                    | 1.28                 | 1.71                 | 1.85                | 2.54                         | 3.04                | 2.79                          | 91.06 |
| T-160c | 2961      | 5.0       | 10.3                          | 5.6         | 48.6 | 0.07                                            | 1.515                  | 53.71                    | 34.47                     | 57.32                    | 1.45                 | 1.95                 | 2.31                | 2.11                         | 2.91                | 2.51                          | 93.97 |
| T-159c | 5788      | 5.8       | 20.1                          | 10.8        | 53.8 | 0.135                                           | 1.887                  | 66.90                    | 45.30                     | 73.37                    | 1.81                 | 2.56                 | 2.96                | 1.93                         | 2.42                | 2.18                          | 94.56 |
| T-158c | 9127      | 7.2       | 31.6                          | 16.2        | 59.2 | 0.203                                           | 2.201                  | 78.03                    | 52.23                     | 83.66                    | 2.11                 | 2.95                 | 3.37                | 1.76                         | 2.14                | 1.95                          | 90.40 |
| T-157c | 11435     | 8.0       | 39.7                          | 22.0        | 65.0 | 0.275                                           | 2.384                  | 84.52                    | 53.20                     | 83.25                    | 2.29                 | 3.00                 | 3.36                | 1.55                         | 1.85                | 1.70                          | 92.96 |
| T-156c | 15093     | 9.3       | 52.4                          | 27.9        | 70.9 | 0.349                                           | 2.648                  | 93.88                    | 55.40                     | 92.61                    | 2.54                 | 3.13                 | 3.73                | 1.38                         | 1.77                | 1.58                          | 91.39 |

2.不同 pH

溶液温度为 25℃，电流密度为 20 毫克/厘米<sup>2</sup>条件下的实验结果见表 9。

表 9 原液不同 pH 对  $\text{T}_{\text{Cl}}^{\text{BrI}}$ 、 $\text{T}_{\text{Cl}}^{\text{I}}$  的影响试验结果

| 编 号    | 原 液 组 成 |                        |                          | 浓缩液量<br>(毫升)              |                          | 浓 缩 液 组 成 |      |                        |                          | 结 果                       |                          |                 |                 | 总盐浓<br>缩电<br>流效<br>率 |                |                               |                              |                              |
|--------|---------|------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------|------|------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|----------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|        | pH      | Cl <sup>-</sup><br>(N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | Br <sup>-</sup><br>(毫克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | 渗析        | 总量   | Cl <sup>-</sup><br>(N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | Br <sup>-</sup><br>(毫克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | γ <sub>Cl</sub> | γ <sub>Br</sub> |                      | γ <sub>I</sub> | T <sub>Cl</sub> <sup>Br</sup> | T <sub>Cl</sub> <sup>I</sup> | T <sub>Cl</sub> <sup>O</sup> |
| T-168c | 5       | 0.9996                 | 35.44                    | 17.82                     | 23.27                    | 10.5      | 53.5 | 1.852                  | 65.66                    | 44.06                     | 71.41                    | 1.85            | 2.47            | 3.07                 | 1.73           | 2.44                          | 2.09                         | 92.74%                       |
| T-159c | 7       | 1.042                  | 36.94                    | 17.72                     | 24.80                    | 10.8      | 53.8 | 1.887                  | 66.90                    | 45.30                     | 73.37                    | 1.81            | 2.56            | 2.96                 | 1.92           | 2.42                          | 2.18                         | 94.56%                       |
| T-163c | 10      | 1.000                  | 35.45                    | 17.70                     | 23.75                    | 11.3      | 54.4 | 1.839                  | 65.20                    | 45.36                     | 75.12                    | 1.84            | 2.56            | 3.16                 | 1.86           | 2.57                          | 2.22                         | 93.89%                       |

3.不同 NaCl 浓度

溶液温度为 25℃，原料液 pH 为 7，电流密度为 20 毫安/厘米<sup>2</sup>条件下的实验见表 10。

表10 不同 NaCl 浓度 对 T<sub>Cl</sub><sup>Br</sup>、T<sub>Cl</sub><sup>I</sup> 的影响 试验 结 果

| 编 号     | 原 液 组 成             |                          |                           |                          | 浓缩液量<br>(毫升) |      | 浓 缩 液 组 成           |                          |                           |                          |                 | 结 果             |                |                               |                              |                  |
|---------|---------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------|------|---------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|
|         | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | Br <sup>-</sup><br>(毫克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | 渗析           | 总量   | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | Br <sup>-</sup><br>(毫克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | γ <sub>Cl</sub> | γ <sub>Br</sub> | γ <sub>I</sub> | T <sub>Cl</sub> <sup>Br</sup> | T <sub>Cl</sub> <sup>I</sup> | 总盐浓<br>缩电流<br>效率 |
| T—175 c | 0.1973              | 6.99                     | 15.35                     | 23.46                    | 13.6         | 56.6 | 1.178               | 41.76                    | 95.58                     | 131.1                    | 5.97            | 6.23            | 5.59           | 1.05                          | 0.92                         | 95.47%           |
| T—173 c | 0.5038              | 17.86                    | 16.28                     | 23.07                    | 12.5         | 55.5 | 1.428               | 50.63                    | 57.07                     | 98.48                    | 2.83            | 3.50            | 4.27           | 1.37                          | 1.79                         | 95.10%           |
| T—159 c | 1.042               | 36.94                    | 17.72                     | 24.80                    | 10.8         | 53.8 | 1.887               | 66.90                    | 45.30                     | 73.37                    | 1.81            | 2.56            | 2.96           | 1.93                          | 2.42                         | 94.52%           |

4. Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>不同含量

溶液温度为 25℃，原料液 pH 为 7，电流密度为 20 毫安/厘米<sup>2</sup>条件下的实验结果见表 11。

表11 Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>不同含量 对 T<sub>Cl</sub><sup>Br</sup>、T<sub>Cl</sub><sup>I</sup> 的影响 试验 结 果

| 编 号     | 原 液 组 成             |                          |                           |                          | 浓缩液量<br>(毫升) |      | 浓 缩 液 组 成           |                          |                           |                          |                 | 结 果             |                |                               |                              |                  |
|---------|---------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------|------|---------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|
|         | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | Br <sup>-</sup><br>(毫克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | 渗析           | 总量   | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | Br <sup>-</sup><br>(毫克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | γ <sub>Cl</sub> | γ <sub>Br</sub> | γ <sub>I</sub> | T <sub>Cl</sub> <sup>Br</sup> | T <sub>Cl</sub> <sup>I</sup> | 总盐浓<br>缩电流<br>效率 |
| T—171 c | 1.000               | 35.45                    | 10.89                     | 12.22                    | 10.8         | 53.8 | 1.838               | 65.16                    | 29.22                     | 40.65                    | 1.84            | 2.68            | 3.33           | 2.00                          | 2.77                         | 91.13%           |
| T—159 c | 1.042               | 36.94                    | 17.72                     | 24.80                    | 10.8         | 53.8 | 1.887               | 66.90                    | 45.30                     | 73.37                    | 1.81            | 2.56            | 2.96           | 1.93                          | 2.42                         | 94.56%           |
| T—164 c | 1.032               | 36.59                    | 154.1                     | 234.8                    | 10.5         | 53.5 | 1.872               | 66.37                    | 351.2                     | 673.0                    | 1.81            | 2.28            | 2.87           | 1.58                          | 2.31                         | 91.13%           |

(三)多种离子共存的溶液电渗析浓缩溴碘试验

实验温度为 25℃，原料液 pH 为 7，实验结果见表 12。

表12 多种离子共存的溶液中  $T_{Cl}^{Br}$ 、 $T_{Cl}^{I}$  的结果

| 编 号      | 试 验 条 件    |            |                               | 原 料                 |                          |                 |                |                              |                               |                               |                |                 |                 | 液 组 成 |  |  |  | (毫克/升) |  |  |  |
|----------|------------|------------|-------------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-------|--|--|--|--------|--|--|--|
|          | 电 量<br>(Q) | 电 压<br>(V) | 电流密度<br>(毫安/厘米 <sup>2</sup> ) | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | Br <sup>-</sup> | I <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>+</sup> | Mg <sup>+</sup> |       |  |  |  |        |  |  |  |
| T--197 c | 5794       | 6.6        | 20.1                          | 0.5958              | 21.12                    | 8.21            | 11.77          | 59.23                        | 61.04                         | 69.6                          | 39.1           | 970.4           | 566.2           |       |  |  |  |        |  |  |  |
| T--199c' | 11904      | 9.7        | 41.3                          | 0.6088              | 21.58                    | 6.68            | 11.87          | 53.47                        | 61.04                         | 69.6                          | 39.1           | 960.4           | 574.7           |       |  |  |  |        |  |  |  |
| T--202c' | 5877       | 5.8        | 20.4                          | 1.167               | 41.37                    | 39.97           | 24.03          | 103.7                        | 122.0                         | 139.2                         | 78.2           | 1896            | 1126            |       |  |  |  |        |  |  |  |
| T--205c' | 11667      | 8.3        | 40.5                          | 1.167               | 41.37                    | 39.37           | 24.03          | 103.7                        | 122.0                         | 139.2                         | 78.2           | 1896            | 1126            |       |  |  |  |        |  |  |  |

| 浓缩液量(毫升) |      | 浓 缩 液 组 成 (毫克/升)    |                          |                 |                |                              |                 | 结 果             |                 |                |                              |                               | 总盐浓缩<br>电流效率<br>(%) |      |
|----------|------|---------------------|--------------------------|-----------------|----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|------|
| 渗 析      | 总 量  | Cl <sup>-</sup> (N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | Br <sup>-</sup> | I <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | Ca <sup>+</sup> | γ <sub>Cl</sub> | γ <sub>Br</sub> | γ <sub>I</sub> | T <sub>Cl</sub> <sup>I</sup> | T <sub>Cl</sub> <sup>Br</sup> |                     |      |
| 12.1     | 55.1 | 1.477               | 52.36                    | 24.60           | 49.10          | 36.20                        | 2784            | 2.48            | 3.00            | 4.17           | 1.35                         | 2.14                          | 1.75                | 92.9 |
| 24.2     | 67.2 | 2.039               | 72.29                    | 28.90           | 57.60          | 90.39                        | 3252            | 3.34            | 4.33            | 4.85           | 1.42                         | 1.65                          | 1.54                | 96.0 |
| 11.5     | 54.5 | 1.966               | 69.70                    | 85.57           | 65.48          | 66.94                        | 3796            | 1.69            | 2.14            | 2.73           | 1.65                         | 2.51                          | 2.08                | 93.5 |
| 21.8     | 64.8 | 2.410               | 85.44                    | 92.17           | 83.01          | 82.26                        | 4456            | 2.07            | 2.31            | 3.45           | 1.23                         | 2.29                          | 1.76                | 87.7 |

## 五、考察与讨论

### (一)阴、阳极反应电流效率的考察

为了了解在各电流密度下,阴极室产生碱和阳极室产生氧化剂的量及其电流效率,对各级室液进行了定量分析,结果见表13。

表13 不同电流密度与阴、阳极室液碱及氧化当量的关系

| 编 号      | 试 验 条 件   |           |                                                | 极室<br>液量<br>(毫升) | 溶液浓度(N) |         | 极 室 电 流 效 率                       |                                   |                                         |      |      |
|----------|-----------|-----------|------------------------------------------------|------------------|---------|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|------|------|
|          | 电量<br>(Q) | 电压<br>(V) | 电 流 密 度<br>( $\frac{\text{毫安}}{\text{厘米}^2}$ ) |                  | 碱       | 氧化剂     | 电化当量<br>$\times 10^{-2}\text{eq}$ | 总碱当量<br>$\times 10^{-2}\text{eq}$ | 总氧化<br>当 量<br>$\times 10^{-2}\text{eq}$ | 阴极%  | 阳极%  |
| T-135(+) | 1482      | 4.2       | 5.1                                            | 2730             |         | 0.0039  | 1.54                              |                                   | 1.07                                    |      | 69.3 |
| (-)      | 1482      | 4.2       | 5.1                                            | 3080             | 0.0045  |         | 1.54                              | 1.39                              |                                         | 90.2 |      |
| T-136(+) | 3038      | 5.3       | 10.5                                           | 3020             |         | 0.0089  | 3.15                              |                                   | 2.69                                    |      | 85.4 |
| (-)      | 3038      | 5.3       | 10.5                                           | 3110             | 0.0096  |         | 3.15                              | 2.99                              |                                         | 94.8 |      |
| T-100(+) | 5618      | 6.2       | 19.5                                           | 2950             |         | 0.0123  | 5.82                              |                                   | 3.63                                    |      | 62.3 |
| (-)      | 5618      | 6.2       | 19.5                                           | 2840             | 0.0200  |         | 5.82                              | 5.68                              |                                         | 97.6 |      |
| T-112(+) | 8490      | 7.5       | 29.4                                           | 3100             |         | 0.01895 | 8.79                              |                                   | 5.38                                    |      | 66.9 |
| (-)      | 8490      | 7.5       | 29.4                                           | 2780             | 0.02959 |         | 8.79                              | 8.23                              |                                         | 93.6 |      |
| T-120(+) | 12519     | 8.7       | 43.5                                           | 3290             |         | 0.02686 | 12.98                             |                                   | 8.84                                    |      | 68.1 |
| (-)      | 12519     | 8.7       | 43.5                                           | 3090             | 0.04087 |         | 12.98                             | 12.63                             |                                         | 97.2 |      |
| T-123(+) | 15213     | 10.4      | 52.3                                           | 2770             |         | 0.04269 | 15.76                             |                                   | 11.83                                   |      | 75.1 |
| (-)      | 15213     | 10.4      | 52.8                                           | 2820             | 0.05506 |         | 15.76                             | 15.53                             |                                         | 98.5 |      |

从结果看出,阴极反应的电流效率高,阳极反应的电流效率较低。由于阴极室通入稀碱液,主要产物是次氯酸盐及少量氯酸盐。阴、阳极室的反应产物均可做为提取碘的辅助原料,是值得重视的问题。

### (二)实验中对电渗析器的各室溶液的组成及 pH 进行了考察

为了了解各室 pH 的变化,阴阳极室内都通入近于中性的 NaCl 溶液,原料液也是中性的。从各室流出之溶液用 pH 计测定 pH 值,分析各室溶液的组成。溶液温度为25℃,

电流密度 20 毫安/厘米<sup>2</sup>的条件下,实验结果见表14。

从结果可以看出,由于电极反应的存在,在阴极室(-)产生碱液, pH 值 达 到 10 以上,而阳极室(+)则变为酸性、相邻室由于受极室液影响, pH 也有变化。但对浓缩室(c)液的影响则较小。

### (三)卤素离子的透过性

#### 1. 电流密度对卤素离子的透过性影响很大。

从表 2 图 3 和表 8 图 4 的结果看出:

表14 电渗析器各室溶液情况(以T-107为例)

| 编 号     | 原 料 液 组 成              |                          |                          | 溶 液 量(毫升) |      | 溶 液 组 成 |                        |                          |                          | 结 果        |               |          | 总盐浓<br>缩电效率<br>(%) |
|---------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|------|---------|------------------------|--------------------------|--------------------------|------------|---------------|----------|--------------------|
|         | Cl <sup>-</sup><br>(N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | 渗析        | 总量   | pH      | Cl <sup>-</sup><br>(N) | Cl <sup>-</sup><br>(克/升) | I <sup>-</sup><br>(毫克/升) | $\gamma_I$ | $\gamma_{Cl}$ | $T_{Cl}$ |                    |
| T-107 C | 1.026                  | 36.42                    | 26.26                    | 9.8       | 52.8 | 6.90    | 1.840                  | 65.25                    | 75.09                    | 2.860      | 1.79          | 2.35     | 90.1               |
| A       |                        |                          |                          |           | 3020 | 8.20    | 1.003                  | 35.57                    | 25.04                    |            |               |          |                    |
| K       |                        |                          |                          |           | 3040 | 4.20    | 1.004                  | 35.60                    | 24.84                    |            |               |          |                    |
| +       | 0.9871                 | 35.00                    |                          |           | 2830 | 2.25    | 1.008                  | 35.74                    | 2.16                     |            |               |          |                    |
| -       | 0.9871                 | 35.00                    |                          |           | 3100 | 10.55   | 1.014                  | 35.96                    | 2.09                     |            |               |          |                    |

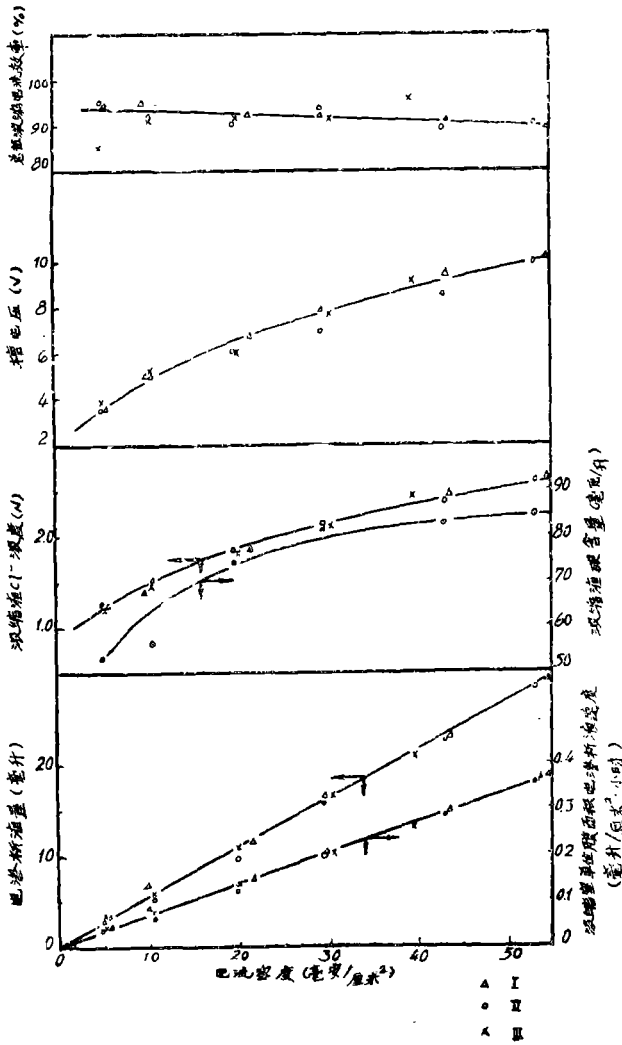


图3 电流密度与浓缩特性

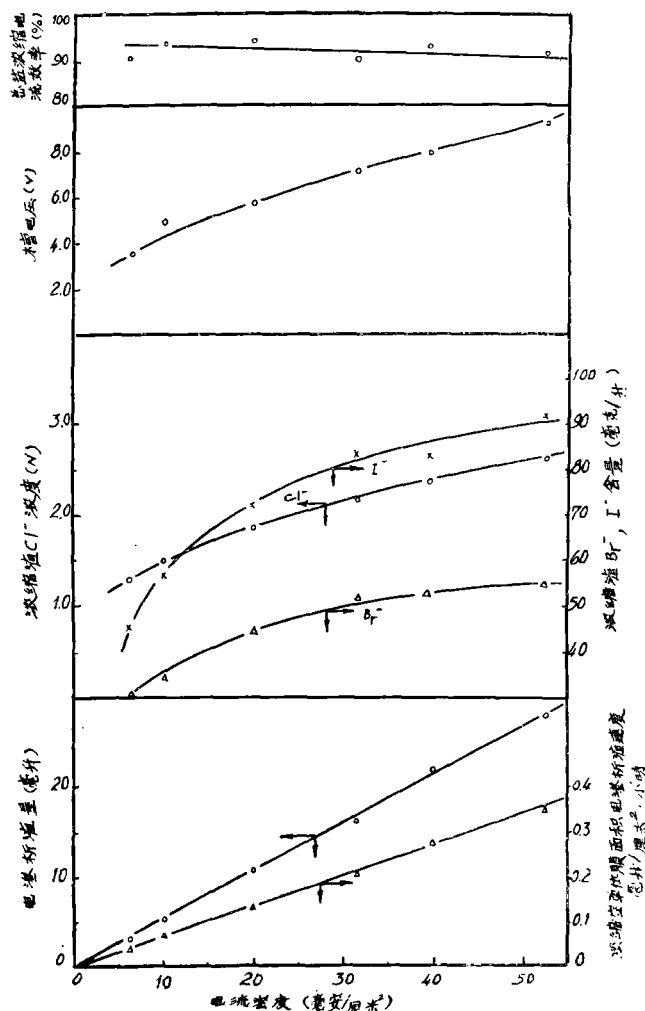


图4 电流密度与浓缩特性

从表2图3和表8图4的结果看出:

(1)随着电流密度的增大,电渗析液量成直线的增加。

(2)随着电流密度的增大,浓缩液中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的含量增加。

(3)随着电流密度的增大,槽电压成比例的增加,总盐浓缩电流效率略有降低。

## 2. 溶液不同温度的影响较大

从表3和图5可以看出:

(1)随着温度的提高,电渗析液量增加,但对电渗析液浓度的影响较小。

(2)随着温度的增高,槽电压显著降低,总盐浓缩电流效率有所提高。

## 3. 原液不同 NaCl 浓度的影响显著

从表5图6和表6图7可以看出:

(1)随着原液中 NaCl 浓度的提高,电渗析液量成比例的减少。浓缩液中  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  含量亦低。而  $\text{Cl}^-$  浓度成比例增高。

(2)随着原液中 NaCl 浓度的提高,槽电压降低,电流效率亦低。

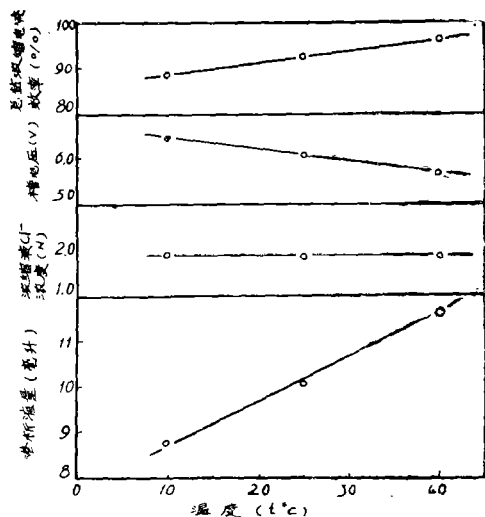


图5 温度与浓缩特性

#### 4. 从表4表9可以看出, pH 对浓缩特性影响不显著

从表6表11可以看出, 由于  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  含量较少, 对总盐浓缩的特性影响小。

从上述全部结果可以看到渗透性顺序是  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 。

对于  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{I}^- - \text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^- - \text{H}_2\text{O}$  体系的浓缩特性, 有关影响因素具有相同的效果。

#### (四) 卤素离子间的选择透过性

##### 1. 电流密度影响很大

从表2图8和表8图9可以看出:

(1) 随着电流密度的增高,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  的浓缩比 ( $\gamma$ ) 在增大, 但在电流密度达到 40 毫安/厘米<sup>2</sup> 以上,  $\text{I}^-$  浓缩比增长缓慢。

(2) 随着电流密度的增加,  $T_{\text{Cl}^-}^{\text{Br}^-}$  和  $T_{\text{Cl}^-}^{\text{I}^-}$  都降低。

(3) 在原液中  $\text{NaCl}$  浓度相同, 而随着碘含量的增高,  $T_{\text{Cl}^-}^{\text{I}^-}$  降低。

电流密度的变化, 对  $T_{\text{Cl}^-}^{\text{Br}^-}$ 、 $T_{\text{Cl}^-}^{\text{I}^-}$  的影响, 考虑其主要原因是<sup>[25,26]</sup>: 电流密度对膜中

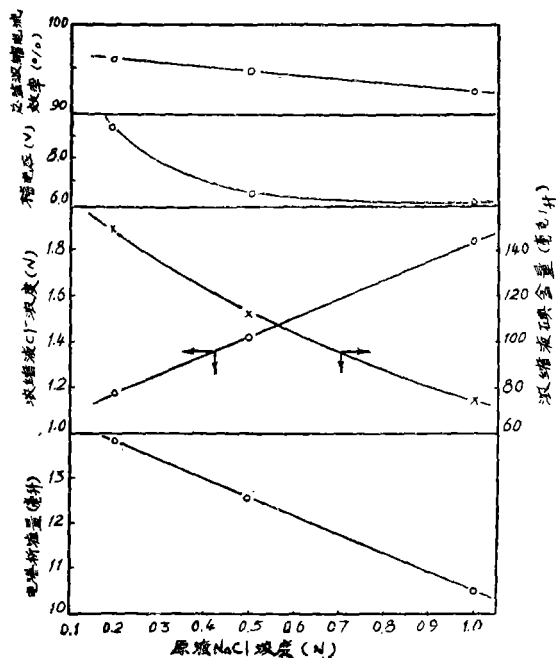


图6 原液  $\text{NaCl}$  浓度与浓缩特性

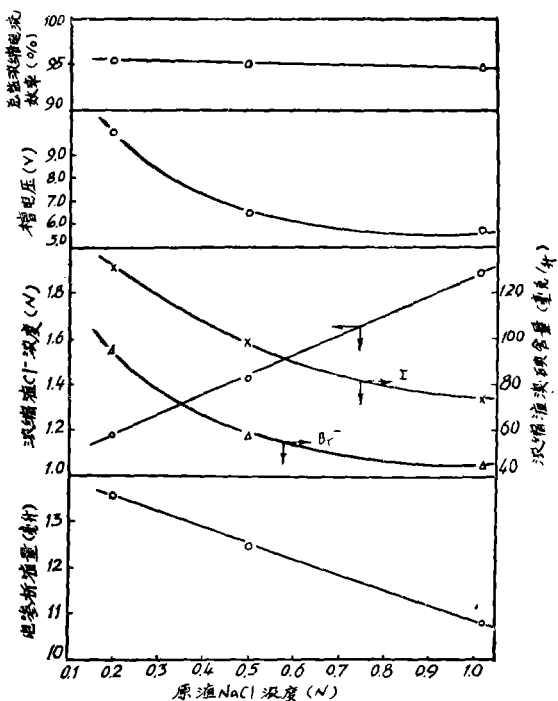


图7 原液  $\text{NaCl}$  浓度与浓缩特性

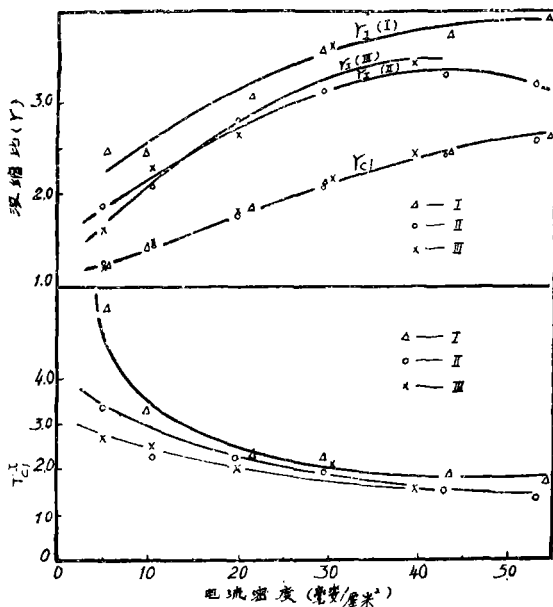


图8 电流密度与选择透过性

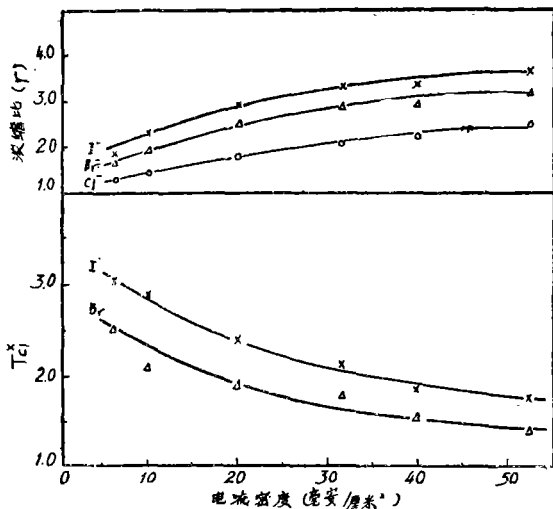


图9 电流密度与选择透过性

离子的迁移率几乎没有影响,对浓度影响显著。在  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  共存的混合体系中,由于各在膜上的迁移数不同,而造成扩散层中与原液中两离子的浓度比不同。这个关系可用下式表示:

$$\frac{C'_I}{C'_{Cl}} = \alpha \frac{C_{oI}}{C_{oCl}} \dots \dots \dots (1)$$

式中,  $C'_I$ 、 $C'_{Cl}$  为扩散层中  $\text{I}^-$  和  $\text{Cl}^-$  的浓度。  
 $C_{oI}$ 、 $C_{oCl}$  为原料液中  $\text{I}^-$  和  $\text{Cl}^-$  的浓度。

$\alpha$  为相对偏差率。

两离子在膜上的迁移数不变,在扩散层中两离子的浓度比如下式:

$$\frac{t_I}{t_{Cl}} = K \frac{C'_I}{C'_{Cl}} \dots \dots \dots (2)$$

$t$  为离子迁移数

$K$  表示离子交换膜交换平衡的选择系数。

(2) 式可改写成

$$\frac{t_I}{t_{Cl}} = \alpha K \frac{C_{oI}}{C_{oCl}} \dots \dots \dots (3)$$

选择透过性系数

$$T_{Cl}^I = \frac{t_I}{t_{Cl}} \bigg/ \frac{C_{oI}}{C_{oCl}} = \alpha K \dots \dots \dots (4)$$

相对偏差率  $\alpha$  是由膜的性质决定的。

当原液浓度非常大,电流密度非常小时,

则

$$\alpha = 1$$

$$T_{Cl}^I = K \dots \dots \dots (5)$$

随着电流密度的增高,由于  $\text{I}^-$  比  $\text{Cl}^-$  容易通过膜,在扩散层中引起了  $\text{I}^-$  浓度的降低超过了  $\text{Cl}^-$  的浓度:

$$\frac{C'_I}{C'_{Cl}} > \frac{C_{oI}}{C_{oCl}} \dots \dots \dots (6)$$

则  $\alpha < 1$ 。因此,通过阴离子交换膜的  $\text{I}^-$  的相对量减少,而表现出随着电流密度增大,选择透过系数  $T_{Cl}^I$  变小。当电流密度非常大时,选择透过性系数近似于溶液中离子迁移率的比

$$(T_{Cl}^I)_{i \rightarrow \infty} = \frac{U_I}{U_{Cl}} \dots \dots \dots (7)$$

表15  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  离子交换选择系数、迁移率和选择透过性系数

| 离子<br>X       | $K_{\text{Cl}}^{\text{X}}$ | 迁 移 率 |       | 迁 移 率 比 |      | $T_{\text{Cl}}^{\text{X}}$ (表 2、8 值) |                              |                              |
|---------------|----------------------------|-------|-------|---------|------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|               |                            | 18℃   | 25℃   | 18℃     | 25℃  | 电流密度<br>5毫安/厘米 <sup>2</sup>          | 电流密度<br>20毫安/厘米 <sup>2</sup> | 电流速度<br>50毫安/厘米 <sup>2</sup> |
| $\text{Cl}^-$ | 1.00                       | 65.5  | 76.32 | 1.00    | 1.00 | 1.00                                 | 1.00                         | 1.00                         |
| $\text{Br}^-$ | 2.80                       | 67.6  | 78.4  | 1.03    | 1.03 | 2.54                                 | 1.93                         | 1.38                         |
| $\text{I}^-$  | 8.72                       | 66.5  | 76.9  | 1.02    | 1.01 | 3.38                                 | 2.30                         | 1.37                         |

把本实验的结果与离子交换平衡选择系数K及在水溶液中无限稀释的迁移率及其比值相比较列于表15。

由上述比较可以看出， $K_{\text{Cl}}^{\text{X}}$  值大小顺序与在离子交换膜上的选择透过性的顺序是一致的。实验结果证明，影响  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  在离子交换膜上透过性的主要因素是离子浓度和迁移率。 $K_{\text{Cl}}^{\text{I}}$  值非常大，而  $T_{\text{Cl}}^{\text{I}}$  并没有成比例增大，其原因是由于离子与膜交换基还有静电效果以外的亲合力。 $\text{I}^-$  在苯乙烯系交换剂上具显著的亲和力，膜中  $\text{I}^-$  浓度特别高，活性系数变小，在膜中的迁移率变小，则使得  $T_{\text{Cl}}^{\text{I}}$  比  $K_{\text{Cl}}^{\text{I}}$  值低得多。随着电流密度的增大， $T_{\text{Cl}}^{\text{I}}$  及  $T_{\text{Cl}}^{\text{Br}}$  都将趋近于 1。

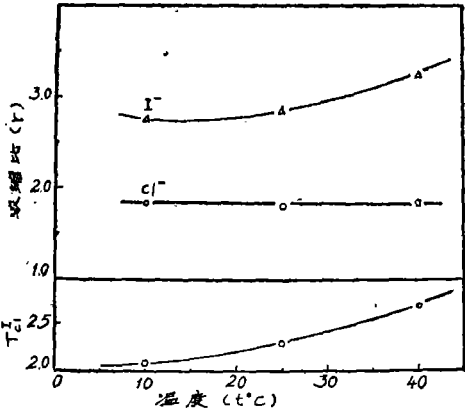


图10 温度与选择透过性

2.不同温度的影响

从表 3 图 10 的结果可以看出：

(1)随着温度的增高， $\text{I}^-$  的浓缩比增大，而  $\text{Cl}^-$  的浓缩比变化不显著。

(2)随着温度的增高，选择透过性系数( $T_{\text{Cl}}^{\text{X}}$ )增大。

温度的影响主要表现在电解质溶液动力学方面。发生显著变化的因素是扩散常数  $D_{\text{Cl}}$ ， $D_{\text{I}}$  及扩散层厚度  $\delta$  [29]。由于温度提高，溶液粘度降低， $D$  增大， $\delta$  变小，有利于  $T$  的提高。无限稀释的  $i$  离子(指  $\text{Cl}$ ， $\text{Br}$  和  $\text{I}$  的离子)的扩散系数有下式关系：

$$D_i = \frac{RTL_i}{Z_i F^2}$$

式中， $Z_i$  为  $i$  离子电荷； $L_i$  为无限稀释的当量电导； $F$  为法拉第常数； $R$  为气体常数； $T$  为绝对温度。

$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^+$ 、 $\text{Na}^+$  的扩散常数值见表 16 [30]。

3.原料液不同 NaCl 浓度及不同含  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  量的影响

从表 5 图 11 和表 10 图 12 的结果 可以看出：

(1)随着原液浓度的增高， $\text{I}^-$  的浓缩比成比例地降低， $\text{Cl}^-$  的浓缩比降低显著。 $\text{Br}^-$  的浓缩比降低趋势与  $\text{Cl}^-$  相似。在低浓度下， $\gamma_{\text{Br}} > \gamma_{\text{I}}$ 。

(2)随着  $\text{NaCl}$  浓度的增高， $T_{\text{Cl}}^{\text{I}}$ ， $T_{\text{Cl}}^{\text{Br}}$  显著增大。

从表 16 表 11 的结果中可以看出：(1)随着  $\text{I}^-$  和  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  含量的增加， $\text{I}^-$  浓缩比

表16 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 的扩散系数D(10<sup>-6</sup>厘米<sup>2</sup>·秒<sup>-1</sup>)

| C<br>NaCl | D<br>Na <sup>+</sup> | D<br>Cl <sup>-</sup> | C<br>NaI                             | D<br>Na <sup>+</sup> | D<br>I <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> |
|-----------|----------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 无限稀释      | 1.35                 | 2.03                 | 无限稀释                                 | 2.03                 | 2.05                | 无限稀释 2.08       |
| 0.05      | 1.30                 | 1.96                 | 5×10 <sup>-4</sup> —10 <sup>-3</sup> |                      | 2.035               |                 |
| 0.10      | 1.31                 | 1.94                 | 0.10                                 | 1.274                | 1.87                |                 |
| 1.00      | 1.25                 | 1.77                 | 1.00                                 | 1.264                | 1.735               |                 |
| 2.00      | 1.13                 | 1.61                 | 2.00                                 | 1.24                 | 1.63                |                 |
| 3.00      | 1.02                 | 1.44                 | 3.50                                 | 1.239                | 1.567               |                 |

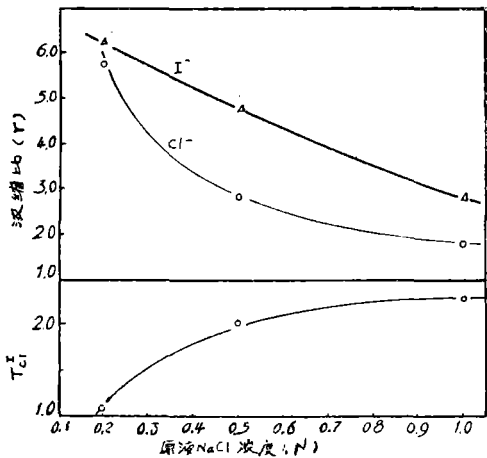


图11 原液浓度与选择透过性

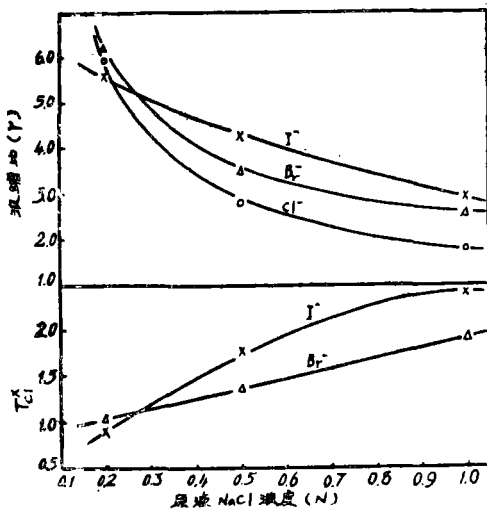


图12 原液 NaCl 浓度与选择透过性

略有降低，Br<sup>-</sup> 浓缩比降低较显著。(2) 随着 I<sup>-</sup> 和 Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 含量的增加，选择透过性系数 T<sub>Cl</sub><sup>I</sup> 略有降低，T<sub>Cl</sub><sup>Br</sup> 降低较显著。

溶液浓度及组成对选择透过性系数的影响，考虑主要是由于迁移率和浓度的变化所造成。

4.原液 pH 的影响不明显

从表 4 表 9 上的结果可以看出，原液 pH 值在 5—10 的范围内，对浓缩比及选择透过性系数都无显著影响。这与使用强酸强碱性离子交换膜本身的特性有关。pH 对弱酸弱碱性离子交换膜的选择透过性影响很大，这已被许多实验所证实。

5.不同无机离子对 T<sub>Cl</sub><sup>I</sup> 的影响

从表(7)上的结果可以看出，由于第三种离子的存在均使 T<sub>Cl</sub><sup>I</sup> 值有所增加。特别是阳离子影响显著。

从表(12)上结果可以看出，多种离子共存的情况下，T<sub>Cl</sub><sup>Br</sup> 有较显著的降低，而 T<sub>Cl</sub><sup>I</sup> 则无显著变化。

表(7)的结果，对有关无机离子的选择透过性系数进行了考察。T<sub>Na</sub><sup>Ca</sup>，T<sub>Na</sub><sup>Mg</sup>，T<sub>Na</sub><sup>K</sup> 的值与有关资料介绍的情况是相近的<sup>[31]</sup>。但发现，阴离子 B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 几乎没有透过阴离子交换膜。对此，曾换过新的样品膜对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的透过性进行验证，仍得到同样的结果。根据我们使用的是季胺盐型阴离

子交换膜, 作为交换基没有阻滞  $\text{SO}_4^{2-}$  透过的特性, 因此使  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等难透过的作用, 认为主要是来自筛分效果。这在制膜技术和实际应用都是非常重要的问题, 有待深入的研究。

实验所得的结果, 证明了同一族同价离子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  在阴离子交换膜上的透过性是有较大差异的。对于同性离子间的选择透过性的机理, 有筛分效果学说, 有电荷密度效果及静电反应力等解释。但是, 同性离子间的选择透过性, 是多方面因素影响的复

杂问题, 真正从理论上得到认识, 有待积累更多的资料深入探讨。洼地昭二<sup>[29, 32]</sup>根据实验资料及理论分析, 提出了同性离子选择透过性物质迁移的模拟计算, 导出了  $T_A^B$  的关系式。有关因素是膜中离子的迁移率  $\bar{U}_A$ 、 $\bar{U}_B$ ; 原液中离子浓度  $C_{oA}$ 、 $C_{oB}$ ; 分离系数  $K_A^B$ ; 电流密度  $i$ ; 扩散层厚度  $\delta$ ; 原液中离子的扩散常数  $D_A$ 、 $D_B$ ; 膜中的 A 离子和 B 离子的迁移数  $t_{\pm}$ ; 原液中离子的迁移数  $t_A$ 、 $t_B$ ; 法拉第常数  $F$  等。

$$T_A^B = \frac{\bar{U}_B}{\bar{U}_A} \cdot \frac{C_{oA}}{C_{oB}} \cdot K_A^B \cdot \frac{C_{oB} - \frac{i\delta}{FD_B} \left( \frac{T_A^B C_{oB}}{1 + T_A^B \frac{C_{oB}}{C_{oA}}} - t_B \right)}{C_{oA} - \frac{i\delta}{FD_A} \left\{ \left( 1 - \frac{T_A^B C_{oB}}{1 + T_A^B \frac{C_{oB}}{C_{oA}}} \right) \bar{t}_{\pm} - t_A \right\}} \dots\dots (8)$$

式中的影响因素, 有些是离子交换膜本身特性所表现出来的, 不少是受工艺条件制约的。这些因素也并不是全面的。在国外, 有在脱盐室溶液中添加微量特殊药剂, 使离子交换膜提高了某些离子的选择透过性, 这是离子选择透过性研究的新发展<sup>[33, 34]</sup>。

## 六、结 语

1. 实验证明, 在所用的阴离子交换膜和电渗析条件下,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  电渗析透过性顺序是  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 。有关因素对  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{I}^- - \text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^- - \text{H}_2\text{O}$  体系溶液的浓缩特性的影响, 具有相似的效果。电渗析液的量与电流密度、温度、原液  $\text{NaCl}$  浓度成直线关系。

2. 实验证明, 卤素间的选择透过性与卤素离子的离子交换平衡选择系数  $K_{Cl}^X$  的顺序是一致的, 即  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 。选择透过性系数  $T_{Cl}^I$ 、 $T_{Cl}^B$  随着电流密度的降低, 原液  $\text{NaCl}$  浓度的增加和温度和增高而增大。在

$\text{NaCl}$  浓度为 1 N 左右时, 随着  $\text{Cl}^-/\text{I}^-$ 、 $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  克分子比增大, 而  $T_{Cl}^I$  略有增大,  $T_{Cl}^B$  增加显著。

3. 实验证明, 溶液中总盐浓缩电流效率高, 随着电流密度增大、原液  $\text{NaCl}$  浓度增大, 电流效率略有降低。随着温度升高, 电流效率提高。总盐浓缩电流效率, 一般为 92—96%。

4. 有关无机离子的存在, 对  $T_{Cl}^I$  无不良影响。在 10 种离子共存的条件下,  $T_{Cl}^I$  值无显著变化, 而  $T_{Cl}^B$  值略有降低。在实验条件下, 没有发现石膏等沉淀产生。但在阴极室的膜表面上有氢氧化物产生<sup>[28, 35]</sup>。

实验证明, 所用阴离子交换膜具有  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  难透过的特性, 这对海水类型咸水的浓缩是非常有意义的, 需要今后着重进行深入研究。

## 七、参考文献

[1] 佐田俊胜, 尾上康治, 《表面》,

- 9 (9), 534(1971)。
- [2] Sata T., «Kolloid-Z. Z. Polym», 243(2), 157(1971)。
- [3] Eric Selegny, «Bull. Soc. Chem. Fr.», 5, 2245(1968)。
- [4] Eric Selegny, «Bull. Soc. Chem. Fr.», 9, 3609(1968)。
- [5] Eric Selegny, «Bull. Soc. Chem. Fr.», 9, 3615(1968)。
- [6] Eric Selegny, «Bull. Soc. Chem. Fr.», 9, 3620(1968)。
- [7] U. S. 3, 013, 995(1961)
- [8] U. S. 3, 382, 164(1968)
- [9] H. C. Hershey, «J. Inprg. Nucl. Chem.», 28, (2), 645(1966)。
- [10] J. Roamer, «Isotopenpraxis», 3, (4), 127(1967)。
- [11] Г. К. Каплан, С. Д. Моисеев, А. К. Маланичев, «Ионообменные Сорбенты в промышленности», 183-187(1963)。
- [12] Л. Г. Колзунова, «Изв. Сиб. ОТД. АН. СССР, Сер. Хим. Наук.» 3, 26(1969)。
- [13] Н. Я. Коварский, «Ионный обмен. Иониты», 199-203 (1970)。
- [14] Н. П. Гнисин, «Хим. актив. полим. Их. примен.», 180-186 (1969)。
- [15] 中国科学院青海盐湖研究所五室一组, «盐湖科技资料», 第一、二辑, 第 52 页(1973)。
- [16] 中山道夫, «化学と工业», 24, (11), 1083(1971)。
- [17] 上井一郎, 田中竜夫, 山迈武郎, «日本化学杂志», 83, 1161(1962)。
- [18] 白子忠男, 堂野礼三, 高田英资, 安积敬嗣, 高嶋四郎, «日本海水学会志», 20, (3), 140(1966),
- [19] 堂野礼三, 白子忠男, 安积敬嗣, 高嶋四郎, «日本海水学会志», 23, (1), 26(1969)。
- [20] 上海宏兴制革厂, 上海轻工业研究所, «上海轻工业», 第十五期, 1971 年。
- [21] 中国科学院青海盐湖研究所五室一组, “离子交换膜主要性能的试验报告”, 1973 年 7 月 21 日。
- [22] 上海酵母厂, «上海轻工业», 第十七期(1971)。
- [23] «卤水和盐的分析方法», 中国科学院青海盐湖研究所, 科学出版社, (1973)。
- [24] 中国科学院青海盐湖研究所五室一组, “盐水中微量碘溴的连续分析法”(资料), (1973)。
- [25] 安积敬嗣, 白子忠男, 堂野礼三, «日本盐学会志», 16 (5), 234 (1963)。
- [26] 山迈武郎, 妹尾学, «イオン交換樹脂膜», 138, 193, 技堂报(1964)。
- [27] R. M. Wheahon, W. C. Bauman, «Ind. Eng. Chem.», 43, 1088 (1951)。
- [28] 化工部第一设计院编《氯碱工业理化常数手册», 232, 化学工业出版社(1969)。
- [29] 哇地昭二, «日本海水学会志», 24, (2), 54(1970)。
- [30] 日本化学会《化学便览》基础编 II, 1046丸善(1966)。
- [31] 妹尾学, 山迈武郎, «生产研究», 13, 433, (1961)。
- [32] 哇地昭二, «日本海水学会志», 24, (1), 24(1970)。
- [33] 哇地昭二, 山木秀夫, 永塚敏, 秋山政夫, 伊丹良夫, «日本海水学会志», 26, (1), 38(1972)。
- [34] 武本长昭, «日本海水学会志», 27, (2), 101(1973)。
- [35] 山本正夫, 平野武藏, 冈俊平, «日本海水学会志», 19, (3), 164 (1965)。