电渗析的分离机理及应用

黄万抚 叶 茜

(江西理工大学环境与建筑工程学院,赣州 314000)

摘 要: 简述了电渗析的分离机理,并对电渗析技术在水处理、医药卫生、食品和化工等领域的应用研究进行综述.

关键词: 电渗析; 膜分离; 应用

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A

膜分离法是利用特定膜材料的透过性能,在一定驱动力的作用下,实现对水中颗粒,胶体,分子或离子的分离.电渗析则是在直流电场的作用下,利用阴,阳离子交换膜对溶液中阴,阳离子的选择透过性(即阳膜只允许阳离子通过,阴膜只允许阴离子通过),以电位差作为驱动力,使溶液中的溶质与水分离的一种膜技术[1].

电渗析在膜分离领域中是一种比较成熟的技术,是从1950年试制成功具有实用价值的离子交换膜后,才迅速发展起来的.电渗析以许多出色的应用实例证实了其在技术上,具有能量消耗低、使用寿命长、药剂耗量少、经济效益高、无污染、对原水水质变化适应性强、系统应用灵活、操作维修方便、易于实现机械化和自动化、预处理简单、原水率高等优点.

1 电渗析分离机理[1]

电渗析系统由一系列阴、阳膜交替排列于两极之间组成许多由膜隔开的小水室.当原水进入这些小室时,在直流电场的作用下,溶液中的离子作定向迁移.阳离子向阴极迁移,阴离子向阳极迁移.但由于离子交换膜具有选择透过性,结果使一些小室离子浓度降低而成为淡水室,与淡水室相邻的小室则因富集了大量离子而成为浓水室.从淡水室和浓水室分别得到淡水和浓水.原水中的离子得到了分离和浓缩,水便得到了净化.

2 电渗析的应用

我国是从1958年开始进行电渗析技术的研究开发工作,虽落后于个别国家,但仍属于世界上起步较早的国家之一,并在较短的时间内就将这项技术应用于海水和苦咸水的淡化,工业初级纯水的制备和高纯水制取的前级处理等方面.随着时间的推移,在工程技术人员的不懈努力下,电渗析在应用过程中迅速崛起并不断完善,由于其在技术上的先进性和其它分离方法所不能替代的若干优异特点,已广泛地应用于能源,食品,医药卫生,生物技术,冶金,化工,环保和人民的生活领域.

2.1 电渗析技术在水处理方面的应用

2.1.1 工业废水的处理

2.1.1.1 氨氮废水

杨晓奕,蒋展鹏等[2]采用电渗析法和聚丙烯(PP)中空纤维膜法处理高浓度氨氮无机废水可取得良好的效果.电渗析法处理氨氮废水,浓度2 000~3 000 mg/L,氨氮去除率可在85%以上,同时可获得89%的浓氨水.此法工艺流程简单、投资省、不消耗药剂、运行过程中消耗的电量与废水中氨氮浓度成正比.PP中空纤维膜法脱氨效率≥90%,回收的硫酸铵浓度在25%左右.此法工艺流程短、技术先进、省电,无二次污染,运行中需加碱,加碱量与废水中氨氮浓度成正比.

2.1.1.2 重金属废水处理

重金属废水会使河流、湖泊中的生物大量死亡,甚至危害人类的健康.电渗析技术可以与离子交换法相结合,废液先进入离子交换系统,除去重金属离子.程祥杉[3]进行了电渗析处理铜铁废水实验,对含HNO_3和HF的废水进行处理,实验取得了较好

作者简介:黄万抚(1962-),男,教授,主要从事矿业废水治理和矿物加工技术的研究.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

效果.通过电渗析法从酸洗废液中回收重金属和酸已在工业上应用.美国 TamV.Tran 等研究了自动倒极电渗析过程回收镍盐,取得良好的经济效益.

2.1.1.3　造纸废水

有人利用单阳膜等从造纸黑液中回收碱[4],结果表明该法回收 1 t 纯碱的电耗可稳定在 3 000 kW·h 左右,比氯碱厂生产烧碱和黑液燃烧法回收碱的能耗都低.当回收终点黑液 pH 为 7 时,Na^+ 回收率为 50%,阳极黑液含 Na^+ 5 000～7 000 mg/L,可直接回用于工段.Davy[5]、Paleologon 等[6]提出了电渗析与传统碱回收系统相结合的生产流程,处理稀黑液得到碱和木质素.在国外,日本用电渗析法进行黑液的浓缩;原苏联用多膜式电渗析器处理黑液回收硫酸钠.在国内上海轻工设计院曾采用回转式阳极单阳膜电渗析槽进行草木浆碱法蒸煮黑液的实验;北京造纸一厂、四川西泉造纸厂等也进行过碱法和硫酸盐法造纸黑液的电渗析实验.

2.1.1.4　电镀废水

电镀废水中常含有锌、镉、镍、铜等重金属离子及氰化物等毒性较大的物质,既造成资源浪费又严重污染环境[7].1981 年铁道部北京二七工厂用电渗析法处理电镀含镍废水,废水电导率达 1 650 S/cm,处理后降至 400 S/cm,可回用于漂洗工艺.徐传宁[8]用电渗析技术处理含铬电镀废水,有效地净化了漂洗废水,使 Cr^{6+} 离子得到回收,废水中的 Cr^{6+} 浓度达到国家废水排放标准.Kizim 等[9]用电渗析从电镀废液中去除铬盐,脱盐率达 85%以上.

2.1.1.5　放射性废水

放射性废水包括核工业产生的废水和有色冶金工业及同位素研究时产生的废水.这一类废水危害极大,它们中均含有大量的放射性元素,不仅对人身体产生辐射危害,对农作物生长也产生极大影响,处理这类废水必须比处理一般性废水严格,一般采取多级处理,而且处理方法要安全可靠[7].前苏联莫斯科放射性废物处理站在 1971 年正式建成处理能力为 1.5～4.5 m^3/h 的 ED－EDI 放射性废水处理工程.而我国在中科院上海原子核所对这类废水也进行了 ED－EDI 生产性试验,处理能力为 500 L/h.Shukla[10]等也用电渗析处理放射性废水,结果显示此项技术完全可行的.

2.1.2　在净水处理中的应用

2.1.2.1　锅炉补给水

我国已采用电渗析—离子交换工艺在山东潍坊建成 100 m^3/h 电厂锅炉补给水示范工程.其后在河南巩义又建成 240 m^3/h 电厂锅炉补给水供应站[11].这两个工程在提高电渗析水回收率,延长电渗析器清洗周期,改善电厂锅炉给水水质,防止结垢,节水和节煤以及节酸碱方面取得了满意结果.

未来的发电厂锅炉补给水制造工艺应该是全膜工艺,即俗称的三膜处理工艺(UF－RO－EDI).这种工艺不再需要离子交换,可避免离子交换的缺点.它的出水水质可以达到混床出水水质,不需要酸碱再生,无废液排放,自动化程度较高.我国最早的一套 RO＋EDI 的纯水处理系统于 2001 年建成并投运(四川某酒厂的自备热电厂),随后在电子及医药行业制取水量小的纯水系统中迅速被采用.该设备在电力行业大规模的纯水制备系统中目前尚未正式采用.当前影响该设备使用的主要障碍仍是经济问题设备价格太高.随着价格的进一步降低以及环保水平要求的提高,RO－EDI 必将成为电力行业纯水制备的主流技术.

2.1.2.2　苦咸水淡化

电渗析脱盐的最佳浓度范围是几百至几千 mg/L,一般苦咸水大多在此范围,而海水含盐量是苦咸水的 10～20 倍.1987 年 10 月在山东长岛县大钦乡建起了苦咸水淡化饮水站,采用部分循环脱盐工艺,将含盐量为 5 000 mg/L 的苦咸水淡化为含盐量为 800～500 mg/L 的饮用水,淡化 1 m^3 海水耗电量为 5 kW·h;1988 年 4 月山东潍坊在渤海湾地区建成一座电渗析苦咸水淡化站,将含盐量为 3 500 mg/L 的苦咸水淡化到含盐量为 500 mg/L 的饮用水,淡化 1 m^3 海水总耗电量为 2.4 kW·h.塔里木石油勘探开发指挥部净水站即电渗析为主体工艺,将苦咸水净化为优质的饮用水.

2.1.2.3　纯水的制备

纯水的制备一般多采用离子交换树脂法.其原水中盐的浓度越低越适于用离子交换法,而原水盐浓度高时,离子交换树脂再生频繁,这样不但要消耗大量酸、碱,还会形成大量酸、碱再生废液污染环境.若采用电渗析法作离子交换的前处理,可脱除原水中大部分盐分,因而可大大减轻后面离子交换的负荷,延长使用周期.把两者的优点结合起来,就产生了很好的技术效果和经济效果.常见的方式有:(1)原水—预处理—电渗析系统;(2)原水—预处理—电渗析—离子交换系统.我国电子工业也开始研究用填充床电渗析制取高纯水,首先用电渗析把含盐量

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

为500 mg/L的原水降至蒸馏水的水平，再用电渗析制取高纯水，这种方法比原来用离子交换法简单，而且水质纯度高，前景很好.

2.2 在气体净化中的应用

随着工业的发展，排放越来越多的有害酸性气体如CO_X、NO_X、SO_X和HF等，会引起温室效应、光污染和酸雨，对人们的生存环境已构成了极大的威胁，若不有效进行治理，后果不堪设想.双极膜电渗析过程对这类酸性气体的处理是十分有效简单的，易于连续化操作.例如从燃料气中回收SO_2[12]，可先用碱液(NaOH)进行吸收，吸收液(主要成分$NaHSO_3$)通过双极膜电渗析器，则在酸室里得到H_2SO_3溶液，很容易通过气提富集SO_2，碱室里主要含Na_2SO_3和NaOH液，可返回初始工序进行吸收尾气，整个过程实现了零排放.对于CO_X、NO_X的治理，原理类似.保积庆[13]用国产双极膜和阴、阳离子交换膜组成二室双极膜电渗析器，考察了双极膜的性能，得出在高电流密度96.09 mA/cm^{2}和1.2～1.7 V的膜电压下，能获得较高的电流效率(80%～100%)和较快的转化速率.

2.3 在医药卫生方面的应用

目前膜技术日臻成熟，已开始应用于医药领域.如临床用于血透、血液净化、亲和过滤、肾透等.为医药生产的提取、分离、浓缩、纯化一体化工程技术的解决提供了保证，对于提高医药生产企业的整体水平奠定了基础.

2.3.1 氨基酸废水的处理

电渗析技术可用于蛋白质的分离和氨基酸废水的处理.刘跃进等[14]即采用电渗析技术来处理制药厂酸性氨基酸废水，结果显示废水中的氨基酸和COD脱除率均可达80%，淡化端废水经一级处理后即可达标排放，浓缩端的氨基酸浓度是淡化端的20倍，并已接近其饱和浓度.

2.3.2 甘露醇的提取

从海带浸泡液中提取甘露醇通常采用电渗析除盐精制[15].而采用膜法组合先进技术制取甘露醇是对旧工艺的一次突破性改造.在该工艺中，系采用新的絮凝和固液分离技术对海带浸泡水预处理，除去糖胶、有机物和悬浮物等杂质；离子交换膜电渗析脱除料液中的无机盐；超滤作为反渗透的预处理手段，进一步净化海带浸泡水；反渗透进行甘露醇浓缩.结果表明，在严格控制工艺条件下可将甘露醇浓缩到3.5%～4.0%，而透过液不含甘露醇.透过液可回用作为工艺用水浓缩液进一步浓缩后结晶制取甘露醇，实现了清洁生产.

该项目被列入《2000年国家重点环境保护实用技术项目》(2000－B－014).以年产甘露醇1 000 t的规模为例采用该技术后每生产1 t甘露醇较原工艺节约用水75%，省汽65%，省电30%～40%，提高得率1%，降低生产成本2 000元两年内新增效益回收工程投资成本废水回用率75%，渣可进行综合利用制取化肥、饲料等.

2.4 在食品工业的应用

电渗析的出现，彻底地改变食品工业的分离和制备过程，解决该领域长期存在的技术难题，有望形成无污染食品生产工艺.由制酪厂的漂洗液制取乳酸、脱除葡萄酒中的钾盐、果汁脱酸、糖蜜脱盐精制、对脱蛋白后的乳清进行脱盐等，均可采用电渗析技术.

2.4.1 蛋白质的沉淀分离[16]

大豆分离蛋白是将脱脂的大豆进一步去除所含非蛋白质成分后所得到的一种精制大豆蛋白产品.双极膜电酸化可用于沉淀大豆蛋白.这种双极膜电酸化法分离蛋白相比于传统的化学法等电点沉淀，虽然需要更长的时间，但是不需要额外地加酸和加碱，所需要的酸和碱可以通过现场水解离产生并能精确控制，从而使蛋白质不易变性；同时产生的酸和碱可以在过程的不同阶段被充分利用，从而大大地减少了水的消耗.此外每千克分离蛋白电能的消耗只有0.3～0.7 kW·h.乳酪以其营养和功能特性广泛地应用于食品工业，酸析干酪素即可用电渗析法酸化制得.

2.4.2 提取乳酸新技术

乳酸是一种重要的有机酸，食用和医用乳酸一般都采用发酵法制备，由于发酵液组分比较复杂，从发酵液中提取含量较低的产品相当困难.目前采用乳酸钙结晶—硫酸酸化工艺[17]，其工艺流程长，消耗化工原料多，污染环境，产率低(一般40%左右).而四室电渗析器提取乳酸工艺[18]是利用离子交换膜和电场力的作用，将乳酸等电解质离子和发酵液中其他大分子糖以及中性物质等分开，节约原材料，降低成本，改善劳动条件，提高产率(一般80%以上).该技术还被用于柠檬酸[19]、苹果酸[20]等其他有机酸分离.

2.4.3 海水浓缩制盐

电渗析技术被广泛的应用于浓缩海水制盐领

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

域.电渗析法制盐与常规盐田法制盐相比有许多优点,如占地面积少,约为盐田法的4%～6%,投资仅为盐田法的20%,常备人员为盐田法的5%～10%,而且不受地理环境、气候的影响,易于实现自动化.制盐用的离子交换膜对Na^+离子必须具有高的选择性和耐氧化性,并且价格适宜,日本旭硝子公司就提供了这种膜.我国在西南地区利用盐泉卤水制盐,盐泉卤水冬浓夏淡,采用电渗析浓缩卤水,使NaCl含量稳定提高到120 g/L,与原来采用的单纯熬盐法比较,其产量增加而成本降低.

2.4.4 果汁脱酸

西番莲是一种名贵的热带和亚热带水果,果汁风味独特,营养丰富,是很多食品和饮料的调味剂.然而,由于果汁酸性较高,这限制了果汁在食品和饮料中的加入量.采用双极膜法电渗析法,水解离生成的OH^-调整果汁的pH时,不会对果汁的组分、色泽和风味有明显的影响[16].

例如,在柠檬酸的脱酸工艺中就使用了由阴离子交换膜装备的叠式膜组件装置[21,22],用KOH溶液来对果汁进行电渗析处理,柠檬酸根离子就被氢氧根离子所取代,从而实现脱酸目的.

2.5 电渗析技术在化学工业的应用

2.5.1 酸碱的生产[23]

双极膜电渗析的最早功用便是进行水解离生产酸和碱,采用最简单的两室形式,当双极膜反向加压后,在电场的作用下,膜内盐离子快速迁移完毕,阴阳膜层的界面就会发生水的解离,离解的H^+、OH^-分别通过阳膜层和阴膜层反向扩散,外界水不断补充,于是在双极膜两侧的碱室和酸室分别得到酸和碱,这就是双极膜水解离过程制酸碱的基本原理.后来发展到三室结构,除了碱室和酸室外,中间是电解质溶液脱盐室,用了两张双极膜,具有对称性.还可单独进行纯酸、纯碱和盐的制备.骆广生等[24]采用渗析电解法提浓甲酸,可以达到较高的浓缩比,在实验研究范围内均具有较高的表观电流效率,在高浓度条件下,表观电流效率可以大于100%.

2.5.2 海洋化工领域中离子分离[23]

海洋化工涉及的分离如K^+和Na^+,I^-和Br^-、Cl^-是十分棘手的问题,分离难度相当大,产品得率低,一直制约着盐化工的发展.目前用斜方沸石能有效的富集K^+和I^-,但脱附难度大,且沸石很容易破碎,分离效率低.若把双极膜过程与吸附过程结合起来,可望改进现行的工艺,同时富集K^+和I^-.

2.5.3 金属元素[25,26]的分离

.利用电渗析分离金属元素的方法有两种,一种是采用电渗析与配位化学结合的方法分离金属离子,如加入EDTA分离Co－Ni离子,现处于实验研究阶段.有报道表明,利用配位剂使稀土类金属部分配位化合,调整它们对电渗析膜的透过性,可以对镧和钇,镨和钕等达到较高的分离效果[27,28].

另一种是利用离子迁移速度的不同来进行分离,如采用Nafion 417阳膜对Na－Cs进行分离,分离系数为2～3,该研究也处于实验探索阶段.

3 结束语

虽然反渗透等其它膜分离技术的出现冲击到电渗析的应用,但技术的发展是无止境的.由于各种技术都具有不同的适应范围和优缺点,且电渗析独特的分离方法是其它技术所无法替代的,它仍具有广阔的市场发展前景.研究开发具有高化学和热稳定性、高选择渗透性、抗污染强的离子交换膜仍是电渗析技术发展的重要方向,膜性能的提高才会使电渗析技术恢复活力.在当今世界能源短缺,水资源匮乏和环境污染日益严重的情况下,电渗析等膜科学与技术更是得到世界各国的高度重视,已成为推动国家支柱产业发展,改善人类生存环境,提高人们生活质量的共性技术.

参 考 文 献

[1] 唐受印.废水处理工程[M].北京:化学工业出版社,2004.

[2] 杨晓奕,蒋展鹏,潘咸峰.膜法处理高浓度氨氮废水的研究[J].水处理技术,2003,29(2):85－88.

[3] 程祥杉.电渗析处理钢铁废水实验[J].水处理技术,1982,8(3):36－38.

[4] 陈长春,刘　健,方建敏,等.电渗析法处理造纸黑液回收碱的试验研究[J].环境污染与防治,1997,19(2):7－10.

[5] Davy M F. Economic evaluation of black liquor treatment processes for incremental kraft pulp production[J]. Pulp Paper Canada,1998,99(2):35－37.

[6] Metal P. Membrane technologies for pulp and paper application[J]. Pulp Paper Canada,1994,95(10):36－40.

[7] 赵瑞华,凌开成,张永奇.电渗析废水处理技术[J].太原理工大学学报,2000,31(6):721－724.

[8] 徐传宁.电渗析处理含铬废水[J].净化技术,1993(2):25－27.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[9] Kizim N F, Lar'kov A P, Sharaova E. Electrodialytic regeneration of chromium-containing solutions[J]. Zh Prikl khim, 1987, 60(4): 949-952.
[10] Shukla J P, Singh R K, Divakar D S. Development of electrochemical membrane process for low level radioactive effluent treatment[J]. Electrochem, 1996, 12(7,8): 391-394.
[11] 张 慧, 朱淑飞, 鲁学仁. 膜技术在水处理中的应用与发展[J]. 水处理技术, 2002, 28(5): 256-259.
[12] Liu K J, Chlanda F P, Nagsubramanian K. Application of bipolar membrane technology: A novel process for control of sulfur dioxide from flue gases[J]. J Membr Sci, 1988, 3: 57-70.
[13] 保积庆, 张启修. 二室双极膜电渗析器在低浓度二氧化硫净化工艺中应用的可行性[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(2): 32-36.
[14] 刘跃进, 施亚均, 黄颂安. 电渗析法处理制药厂酸性氨基酸废水[J]. 化学工程, 1991, 19(1): 49-54.
[15] 马建虹, 薛德明. 海藻工业中电渗析除盐技术的改进[J]. 水处理技术, 1991, 17(6): 69-73.
[16] 徐铜文, 傅荣强, 杨伟华. 食品工业中的双极膜技术[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 190-196.
[17] 金其荣. 有机酸发酵工艺学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1989.
[18] 王传怀, 张国宝, 余 宏. 电渗析提取乳酸的新技术[J]. 南京大学学报, 1991, 27(4): 715-720.
[19] 王方堃. 电渗析和反渗析——水处理[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
[20] Sridhar, S. J Membr Sci, 1988, 36: 489-495.
[21] Rickles R N. Membranes, Technology and Economic. Noyes Development. corp. Park Ridge, N. Y: 07656, USA 1967.
[22] Zang J. Membrane Processes[J]. Ind. Proc. Symp. Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, 1985, 18(5): 35-36.
[23] 徐铜文, 杨伟华. 双极膜电渗析的组装方式及其功用[J]. 膜科学与技术, 2000, 20(1): 53-59.
[24] 骆广生, 伍方勇, 朱慎林. 渗析电解法提浓甲酸的研究[J]. 膜科学与技术, 2000, 20(4): 1-4.
[25] 莫剑雄, 张冬生, 朱红斌. 配位化合物在电渗析分离 Co-Ni 离子过程中的应用[J]. 水处理技术, 1992, 18(3): 173-179.
[26] Nortion J D, Buehler M F. Sep Sci Technol, 1994, 29(12): 1553-1566.
[27] 高桥博, 三轮广治, 菊地贤一. 化学工学论文集, 1993, 19(3): 418.
[28] 三轮广治, 高桥博, 菊地贤一. 化学工学年会研究发表讲演要旨集, 1990, 55: 571.

Separation mechanism and applications of electrodialysis technology

HUANG Wanfu, YE Qian

(Faculty of Environment and Construction Engineering, Science and Technology of Jiangxi University, Ganzhou 341000)

Abstract: The separation mechanism of the novel electrodialysis was expounded. The applications of electrodialysis in water treatment, Medical, foodstuff and chemical industry was briefly illustrated, and the study of electrodialysis were discussed.

Key words: electrodialysis; membrane separating; applications

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net