(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 1 月 9 日 (09.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/007180 A1

(51) 国际专利分类号:
B01D 61/46 (2006.01) *B01D 61/44* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/091199

(22) 国际申请日: 2019 年 6 月 14 日 (14.06.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810729722.9 2018年7月5日 (05.07.2018) CN

(71) 申请人: 华东理工大学(EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 岛津企业管理(中国)有限公司 (SHIMADZU (CHINA) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区宜州路180号华鑫天地二期C801栋, Shanghai 200233 (CN)。

(72) 发明人: 杨丙成(YANG, Bingcheng); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 章飞芳(ZHANG, Feifang); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 陆逸菲(LU, Yifei); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 周丽婷(ZHOU, Liting); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 黄淑君(HUANG, Shujun); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: 上海翼胜专利商标事务所(普通合伙) (SHANGHAI ESSEN PATENT&TRADEMARK OFFICE); 中国上海市普陀区中山北路1958号2718室, Shanghai 200063 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

(54) **Title:** DUAL-MEMBRANE ON-LINE GENERATOR FOR ACID OR ALKALI SOLUTION

(54) **发明名称:** 双膜型酸或碱溶液在线发生器

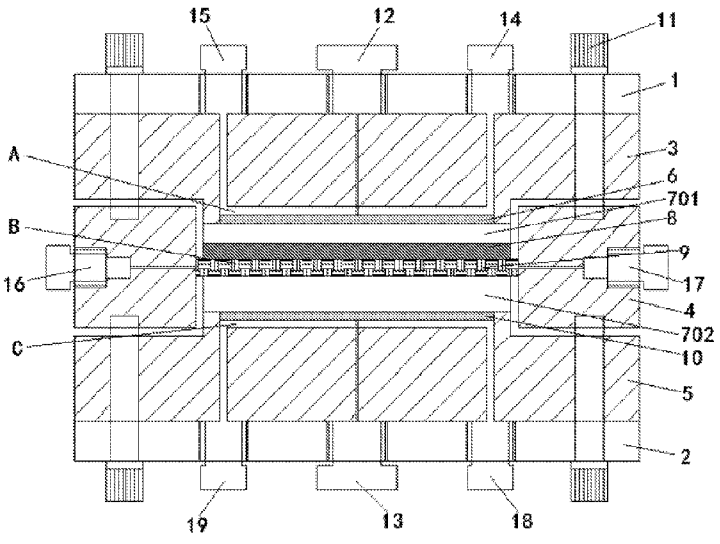


图 1

(57) **Abstract:** A dual-membrane on-line generator for an acid or alkali solution, comprising an upper electrolytic cell body (3), a middle electrolytic cell body (4), and a lower electrolytic cell body (5) which are clamped by an upper fastening steel plate (1) and a lower fastening steel plate (2), respectively; an upper regeneration liquid channel (A), a middle leaching liquid channel (B), and a lower regeneration liquid channel (C) being provided on the middle electrolytic cell body (4).

(57) **摘要:** 一种双膜型酸或碱溶液在线发生器, 含有用上层紧固钢板(1)与下层紧固钢板(2)夹持的上层电解池体(3)、中间电解池体(4)及下层电解池体(5), 在中间电解池体(4)上设有上层再生液通道(A)、中间淋洗液通道(B)和下层再生液通道(C)。

WO 2020/007180 A1

[见续页]

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) **指定国**(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明：

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))

— 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

双膜型酸或碱溶液在线发生器

技术领域

本发明涉及分析仪器设备设计与制造技术领域，具体的是一种在电场和离子交换膜共同作用下实现离子的定向迁移，将纯水转变成设定浓度的酸或者碱溶液的双膜型酸或碱溶液在线发生器。

背景技术

高纯碱或者高纯酸溶液是分析仪器特别是色谱仪器中常用的溶液，对纯度的要求极其苛刻。但是，高纯碱或高纯酸溶液很难实现人工配制，其主要原因是所得到的溶液含有很多杂质，所述杂质一方面是来自于溶液本身，另外一方面是来自于溶液会吸收空气中的组分，因此，很难保持高纯度。以配制高纯碱（KOH）溶液为例，人工配制高纯碱溶液不仅耗时，而且很难准确配制所需要的浓度。在配制过程中，高纯碱溶液极易吸收空气中的二氧化碳而使溶液遭到污染，二氧化碳溶解到高纯碱溶液中会变成 K_2CO_3。配制高纯酸溶液也存在类似的问题：高纯酸溶液中容易存在金属杂质，且易吸收空气中的微量氨气而转变成铵根离子从而污染高纯酸溶液。对之，目前主要是采用电渗析原理的电致淋洗液发生器来解决上述问题。

根据所用离子交换膜极性的不同，所述电致淋洗液发生器大致可分为单膜型和双膜型两种类型。所述单膜型结构，是用单一极性的离子交换膜将淋洗液通道和再生液通道隔离开来。在该结构中仅有一个再生液通道；所述单一极性的离子交换膜是指阳离子交换膜（阴离子型）或者阴离子交换膜（阳离子型），同一极性的离子交换膜可以采用多层进行叠加。在单膜型结构中，其中的一个电极是直接放置在淋洗液通道内，另外一个电极放置在再生液通道内。在单膜型电致淋洗液发生器工作过程中，放置在淋洗液通道的电极会产生与所加电流成正比的电解气，为避免所述电解气对下游分析系统的干扰，现在是采用一个特殊的脱气器来去除电解气。现有文献报道的绝大多数和目前所有商品化的电致淋洗液发生器均为单膜型结构。

所述双膜型结构，多是采用两种不同极性的离子交换膜分别将淋洗液通道与再生液通道隔离开来。在该结构中，再生液通道为两个，分别位于淋洗液通道的两侧。所述“两种不同极性”是指同时采用阳离子交换膜（阴离子型）和阴离子交换膜（阳离子型），在所述“两种不同极性”的离子交换膜中，相同极性的离子交换膜可以采用多层叠加的方式。在双膜型结构中，阴、阳电极分别设置在再生液通道内，与淋洗液通道不直接接触。也正是由于阴、阳电极与淋洗液通道不接触，在电致淋洗液发生器工作时产生的电解气不会进入淋洗液通道，所以不会对下游分析系统造成干扰。但是，双膜型结构的电致淋洗液发生器所用的阴离子交换膜在处于阴极区的碱性溶液中存在性能不稳定的固有缺陷，因此无法

得到高纯碱或者高纯酸溶液。比如：Dasgupta 等人报道了“采用阳离子交换膜和阴离子交换膜构建的双膜型结构的电致淋洗液发生器”（Anal. Chem. 1991, 63, 480-486），报道中专门强调了其产生的高纯碱溶液不纯，且该装置耐压有限，无法承受色谱系统的压力而只能用于低压系统。中国专利（CN101377477A）公开了“一种类似的双膜型淋洗液自动发生器”，采用阳离子交换膜和阴离子交换膜分别将中间淋洗液通道和两测的再生液通道隔离开来，所述双膜型淋洗液发生器由于阴膜仍然与碱溶液接触，所以从原理上仍然存在产生的淋洗液不纯的缺陷。美国专利（US7632404）公开了“一种利用一个阴离子交换树脂和一个阳离子交换树脂替代上述阴、阳膜构建出一个用于毛细管系统的双膜型结构的电致淋洗液发生器”，但所述电致淋洗液发生器能产生的酸或碱溶液的浓度范围非常有限，适用的流速范围仅在微升级/min，仅能适用毛细管分离系统。

现在有一种“双极膜”，它是由阳膜与阴膜复合制成的一种特殊离子结构的离子交换膜。在直流电场的作用下，阴膜与阳膜复合层之间的 H_2O 易解离成 H^+和 OH^-并分别通过阳膜和阴膜进入到阴极区和阳极区。由于能同时提供 H^+和 OH^-，所以“双极膜”作为一种极性切换膜，与阴离子交换膜和阳离子交换膜组合成三种不同极性的膜，即双极膜通过隔离网放置在阳离子交换膜和阴离子交换膜之间构成膜堆电渗析器，被广泛用于海水淡化、化学品提纯、有机酸制备、废水处理等领域。但是，该膜堆中用到的阴离子交换膜仍然与阴极区直接接触，在强碱溶液不稳定的问题仍然存在，所以工业上常用无机盐溶液替代强碱溶液以避免此缺陷；另外，所述双极膜和阴、阳离子交换膜构成的膜堆电渗析器仅能工作在低压环境中，这是由于双极膜独立使用，它和阴离子交换膜、阳离子交换膜之间均为液体通道，其强度和耐压能力非常有限（比如<0.5MPa），因此所构成的膜堆无法承受典型色谱系统的压力（要求承受 > 20MPa 系统压力），因此其在色谱系统中的应用尚未见有报道。

发明内容

本发明的目的在于解决现有技术的不足，提供一种双膜型酸或碱溶液在线发生器，它采用阳离子交换膜+双极膜－中间通道－阳离子交换膜的三明治结构产生碱溶液；或者采用阴离子交换膜+双极膜－中间通道－阴离子交换膜的三明治结构产生酸溶液；在本发明中仅有阳离子交换膜和双极膜或者仅有阴离子交换膜和双极膜。

本发明的双膜型酸或碱溶液在线发生器是利用电场和离子交换膜的共同作用，实现离子的定向迁移，将纯水转变成设定浓度的酸或碱溶液（其设定浓度与所施加的电流有关）。具体地说，是通过阳离子交换膜+双极膜-阳离子交换膜分别将中间淋洗液通道与上层再生液通道和下层再生液通道隔离开来，该结构用于生成碱溶液；或者通过阴离子交换膜+双极膜－阴离子交换膜分别将中间淋洗液通道与上层再生液通道和下层再生液通道隔离开来，该结构用于生成酸溶液；将电极设置在两侧的再生液通道中与中间通道在空间上完全

隔离；再生溶液分别处于阴极区和阳极区；在电场的作用下，电解质离子分别从阴极区和阳极区电迁移到中间淋洗液通道，在线得到一定浓度的酸或碱溶液，其浓度与施加的电流成正比。

为实现以上目的，本发明采用了以下技术方案。

一种双膜型酸或碱溶液在线发生器，本方案为碱溶液在线发生器，含有上层紧固钢板、下层紧固钢板、上层电解池体、中间电解池体、下层电解池体，所述上层紧固钢板和所述下层紧固钢板将所述上层电解池体、中间电解池体和下层电解池体依次夹持在中间，所述上层紧固钢板和所述下层紧固钢板上下的角端用紧固螺钉紧固；其特征在于，在所述中间电解池体上设置上层再生液通道、中间淋洗液通道和下层再生液通道；在所述上层再生液通道的两侧设置两个开孔，分别作为上层再生液通道入口和上层再生液通道出口，所述上层再生液通道入口和上层再生液通道出口的开孔分别设置在所述上层紧固钢板上，在所述上层再生液通道中设有（与所述阳极电极相对应的）阴极电极，所述阴极电极的另一端设置在所述上层紧固钢板上（注：在酸碱溶液在线发生器中，这里是设置阳极电极）；所述中间淋洗液通道为中空状态的通道，在所述中间淋洗液通道两侧设置两个开孔，分别作为中间淋洗液通道入口和中间淋洗液通道出口，所述中间淋洗液通道入口和中间淋洗液通道出口的开孔分别设置在所述中间电解池体的两侧；在所述下层再生液通道两侧设置两个开孔，分别作为下层再生液通道入口、下层再生液通道出口，所述下层再生液通道入口和下层再生液通道出口的开孔分别设置在所述下层紧固钢板上，在所述下层再生液通道中设有（与所述阴极电极相对应的）阳极电极，所述阳极电极的另一端设置在所述下层紧固钢板上（注：在酸碱溶液在线发生器中，这里是设置阴极电极）；在所述上层再生液通道与所述中间淋洗液通道之间（由外向内逐层）设有多孔阴极片、第一阳离子交换膜和双极膜；在所述中间淋洗液通道与所述下层再生液通道之间（由外向内逐层）设有多孔阳极片和第二阳离子交换膜（注：在酸碱溶液在线发生器中，这里设置的是：多孔阴极片和第二阴离子交换膜）；上游纯水由中间淋洗液通道入口进入，经过中间淋洗液通道后从中间淋洗液通道出口流出；纯碱（KOH）再生液由上层再生液通道入口进入，经过上层再生液通道后从上层再生液通道出口流出，再由下层再生液通道入口进入，经过下层再生液通道后从下层再生液通道出口流出，回流到再生液中。

进一步，在所述中间淋洗液通道中填充有离子交换网屏或宽 pH 工作量程的惰性颗粒或整体柱或纤维。

进一步，在所述上层再生液通道与所述中间淋洗液通道之间（由外向内逐层）设有多层重叠的第一阳离子交换膜以及双极膜。

进一步，在所述中间淋洗液通道与所述下层再生液通道之间（由外向内逐层）设有多

层重叠的第二阳离子交换膜。

进一步，所述第一阳离子交换膜、第二阳离子交换膜和双极膜在形状上为离子交换平板膜。

进一步，所述阴极电极和所述阳极电极采用多孔铂电极结构。

一种双膜型酸或碱溶液在线发生器，本方案为酸溶液在线发生器，含有上层紧固钢板、下层紧固钢板、上层电解池体、中间电解池体、下层电解池体，所述上层紧固钢板和所述下层紧固钢板将所述上层电解池体、中间电解池体和下层电解池体依次夹持在中间，所述上层紧固钢板和所述下层紧固钢板上下的角端用紧固螺钉紧固；其特征在于，在所述中间电解池体上设置上层再生液通道、中间淋洗液通道和下层再生液通道；在所述上层再生液通道的两侧设置两个开孔，分别作为上层再生液通道入口和上层再生液通道出口，所述上层再生液通道入口和上层再生液通道出口的开孔分别设置在所述上层紧固钢板上，在所述上层再生液通道中设有（与所述阴极电极相对应的）阳极电极，所述阳极电极采用多孔铂电极结构，其另一端设置在所述上层紧固钢板上；所述中间淋洗液通道为中空状态的通道，在所述中间淋洗液通道两侧设置两个开孔，分别作为中间淋洗液通道入口和中间淋洗液通道出口，所述中间淋洗液通道入口和所述中间淋洗液通道出口的开孔分别设置在所述中间电解池体的两侧；在所述下层再生液通道两侧设置两个开孔，分别作为下层再生液通道入口和下层再生液通道出口，所述下层再生液通道入口和下层再生液通道出口的开孔分别设置在所述下层紧固钢板上，在所述下层再生液通道中设有（与所述阳极电极相对应的）阴极电极，所述阴极电极采用多孔铂电极结构，其另一端设置在所述下层紧固钢板上；在所述上层再生液通道与所述中间淋洗液通道之间（由外向内逐层）设有多孔阳极片、第一阴离子交换膜及双极膜；在所述中间淋洗液通道与所述下层再生液通道之间（由外向内逐层）设有多孔阴极片和第二阴离子交换膜；上游纯水由中间淋洗液通道入口进入，经过中间淋洗液通道后从中间淋洗液通道出口流出；纯酸再生液由上层再生液通道入口进入，经过上层再生液通道后从上层再生液通道出口流出，再由下层再生液通道入口进入，经过下层再生液通道后从下层再生液通道出口流出，回流到再生液中。

进一步，在所述中间淋洗液通道中填充有离子交换网屏或者宽 pH 工作量程的惰性颗粒或整体柱或纤维。

进一步，在所述上层再生液通道与所述中间淋洗液通道之间（由外向内逐层）设有多层重叠的第一阴离子交换膜及双极膜。

进一步，在所述中间淋洗液通道与所述下层再生液通道之间（由外向内逐层）设有多层重叠的第二阴离子交换膜。

本发明双膜型酸或碱溶液在线发生器的积极效果是：

（1）本发明采用了类似双膜型的结构，但在膜的选择上又与传统的双膜型不同，采用了阳离子交换膜+双极膜（注：阳离子交换膜与双极膜直接接触，二者之间并无任何隔离网）和阳离子交换膜产生碱溶液，即：阳离子交换膜+双极膜—中间通道—阳离子交换膜的结构；或者，采用了阴离子交换膜+双极膜（注：阴离子交换膜与双极膜直接接触，二者之间并无任何隔离网）和阴离子交换膜产生酸溶液，即：阴离子交换膜+双极膜—中间通道—阴离子交换膜的结构。

（2）通过多孔铂电极施加电流后，电解气仅存在于两个再生液通道（上层再生液通道和下层再生液通道）内而不会进入中间淋洗液通道内，这一结构保证了淋洗液通道中产生的淋洗液不含电解气，能省略掉脱气装置，保证了产生的溶液的纯度，提高了双膜型淋洗液发生器运行的稳定性。

（3）本发明的双膜型酸或碱溶液在线发生器能用于液相色谱、离子色谱领域中高纯酸或高纯碱溶液的在线制备。

附图说明

图 1 为本发明双膜型酸或碱溶液在线发生器实施例 1 的结构示意图。

图 2 为本发明双膜型酸或碱溶液在线发生器实施例 1 的工作原理示意图。

图 3 为本发明实施例 1 的双膜型碱溶液在线发生器产生 KOH 浓度与电流的相关性。

图 4 为本发明双膜型酸或碱溶液在线发生器实施例 3 的结构示意图。

图 5 为本发明实施例 3 的双膜型酸溶液在线发生器产生酸的运行重复性示意图。

图中的标记分别为：

A、上层再生液通道，　　B、中间淋洗液通道；

C、层再生液通道；

1、上层紧固钢板；　　2、下层紧固钢板；

3、上层电解池体；　　4、中间电解池体；

5、下层电解池池体；　　6、多孔阴极片；

701、第一阳离子交换膜；　　702、第二阳离子交换膜；

703、第一阴离子交换膜；　　704、第二阴离子交换膜；

8、双极膜　　9、离子交换网屏；

10、多孔阳极片；　　11、紧固螺钉；

12、阴极电极；　　13、阳极电极；

14、上层再生液通道入口；　　15、上层再生液通道出口；

16、中间淋洗液通道入口；　　17、中间淋洗液通道出口；

18、下层再生液通道入口；　　19、下层再生液通道出口。

具体实施方式

以下结合附图具体解释本发明双膜型酸或碱溶液在线发生器的具体实施方式。需要说明的是：本发明的实施不限于以下的实施方式。此外，实施例中所使用的实验方法如无特殊说明的均为常规方法；同样，实施例中所使用的材料、结构件、试剂等如无特殊说明的均为可从商业途径得到的。

实施例 1

参见图 1。一种双膜型酸或碱溶液在线发生器，本方案为碱溶液在线发生器，含有上层紧固钢板 1、下层紧固钢板 2、上层电解池体 3、中间电解池体 4、下层电解池体 5。用所述上层紧固钢板 1 和所述下层紧固钢板 2 将所述上层电解池体 3、中间电解池体 4 和下层电解池体 5 依次夹持在中间，在所述上层紧固钢板 1 和所述下层紧固钢板 2 上下的角端用紧固螺钉 11 紧固。这是整体结构的连接形式。但是，在这之前需要做以下的操作。

在所述中间电解池体 4 上设置上层再生液通道 A、中间淋洗液通道 B 和下层再生液通道 C——在所述上层再生液通道 A 的两侧设置两个开孔，分别作为上层再生液通道入口 14 和上层再生液通道出口 15，可以将所述上层再生液通道入口 14 和上层再生液通道出口 15 的开孔分别设置在所述上层紧固钢板 1 上的两侧；然后，在所述上层再生液通道 A 中设置（与所述阳极电极 13 相对应的）阴极电极 12，所述阴极电极 12 可采用多孔铂电极结构，可将所述阴极电极 12 的一端设置在所述上层紧固钢板 1 上的中间。

所述中间淋洗液通道 B 可采用中空状态的通道，或者在所述中间淋洗液通道 B 中填充有离子交换网屏 9 或宽 pH 工作量程的惰性颗粒或整体柱或纤维；在所述中间淋洗液通道 B 两侧设置两个开孔，分别作为中间淋洗液通道入口 16 和中间淋洗液通道出口 17，所述中间淋洗液通道入口 16 和中间淋洗液通道出口 17 的开孔可分别设置在所述中间电解池体 4 的两侧；具体实施中，可将所述中间淋洗液通道入口 16 设置在所述中间电解池体 4 的左侧，将所述中间淋洗液通道出口 17 设置在所述中间电解池体 4 的右侧（按图 1 的方向描述）。

在所述下层再生液通道 C 两侧设置两个开孔，分别作为下层再生液通道入口 18、下层再生液通道出口 19，将所述下层再生液通道入口 18 和下层再生液通道出口 19 的开孔分别设置在所述下层紧固钢板 2 上的两侧；然后，在所述下层再生液通道 C 中设置（与所述阴极电极 12 相对应的）阳极电极 13，所述阳极电极 13 采用多孔铂电极结构，可将所述阳极电极 13 的一端设置在所述下层紧固钢板 2 上的中间。

在所述上层再生液通道 A 与所述中间淋洗液通道 B 之间由外向内逐层（按图 1 的方向描述）设置多孔阴极片 6、第一阳离子交换膜 701 及双极膜 8。

在所述中间淋洗液通道 B 与所述下层再生液通道 C 之间由外向内逐层（按图 1 的方向

描述）设置多孔阳极片 10 和第二阳离子交换膜 702。

本发明在实施中采用的第一阳离子交换膜 701、第二阳离子交换膜 702 和双极膜 8 在形状上都为离子交换平板膜。

将实施例 1 的双膜型碱溶液在线发生器按上述步骤和图 1 进行组装，所述中间淋洗液通道 B 与和两个再生液通道（上层再生液通道 A 和下层再生液通道 C）是相互独立的。这样的结构使得实施例 1 的双膜型碱溶液在线发生器不会产生含有电解气的淋洗液，且碱溶液浓度与施加的电流成正比，稳定性和重复性良好。

实施例 1 的双膜型碱溶液在线发生器的工作模式为（参见图 2）：上游纯水由中间淋洗液通道入口 16 进入，经过中间淋洗液通道 B 后从中间淋洗液通道出口 17 流出；纯碱（KOH）再生液由上层再生液通道入口 14 进入，经过上层再生液通道 A 后从上层再生液通道出口 15 流出，再由下层再生液通道入口 18 进入，经过下层再生液通道 C 后从下层再生液通道出口 19 流出，回流到再生液中。实施例 1 的双膜型碱溶液在线发生器利用了双极膜 8 与电场和碱溶液在空间上的隔离，避免了其稳定性的不足而导致产生的碱溶液纯度不够的缺陷。

实施例 1 的双膜型碱溶液在线发生器产生的碱溶液与电流的相关性参见图 3：实施例 1 的双膜型碱溶液在线发生器可以在线将从中间淋洗液通道入口 16 进入到淋洗液内的纯水转化为 KOH 溶液，产生的 KOH 溶液的浓度与施加在多孔阴极片 6 和多孔阳极片 10 的电流成正相关。由图 3 可以看出，产生的 KOH 浓度与施加的电流成线性相关；因此，通过控制电流可以方便地控制产生碱溶液的浓度。

实施例 2

一种双膜型酸或碱溶液在线发生器，其结构基本同实施例 1。所不同的是：

在所述上层再生液通道 A 与所述中间淋洗液通道 B 之间由外向内逐层（按图 1 的方向描述）设有多层重叠的第一阳离子交换膜 701 及双极膜 8。

在所述中间淋洗液通道 B 与所述下层再生液通道 C 之间由外向内逐层（按图 1 的方向描述）设有多层重叠的第二阳离子交换膜 702。

实施例 3

参考图 4。一种双膜型酸或碱溶液在线发生器，本方案为酸溶液在线发生器，其结构基本同实施例 1。所不同的是：在所述上层再生液通道 A 与所述中间淋洗液通道 B 之间由外向内逐层（按图 4 的方向描述）设有多孔阳极片 10、第一阴离子交换膜 703 和双极膜 8。

在所述中间淋洗液通道 B 与所述下层再生液通道 C 之间由外向内逐层（按图 4 的方向描述）设有多孔阴极片 6 和第二阴离子交换膜 704。

在所述上层再生液通道 A 中设置（与所述阴极电极 12 相对应的）阳极电极 13；在所

述下层再生液通道 C 中设置（与所述阳极电极 13 相对应的）阴极电极 12。

上游纯水由中间淋洗液通道入口 16 进入，经过中间淋洗液通道 B 后从中间淋洗液通道出口 17 流出；纯酸再生液由上层再生液通道入口 14 进入，经过上层再生液通道 A 后从上层再生液通道出口 15 流出，再由下层再生液通道入口 18 进入，经过下层再生液通道 C 后从下层再生液通道出口 19 流出，回流到再生液中。

将实施例 3 的双膜型酸溶液在线发生器按实施例 3 的步骤和图 4 进行组装，所述的中间淋洗液通道 B 与和两个再生液通道（上层再生液通道 A 和下层再生液通道 C）是相互独立的。这样的结构使得实施例 3 的双膜型酸溶液在线发生器不会产生含有电解气的淋洗液，且酸溶液浓度与施加的电流成正比，稳定性和重复性良好。

实施例 3 的双膜型酸溶液在线发生器在线产生酸溶液的重复性参看图 5：控制从入口 16 进入的纯水的流速，改变电流可以从中间淋洗液通道出口 17 得到与电流相关的不同浓度的酸溶液。酸溶液浓度可通过商业化电导检测器（所述电导检测器因可以直接从商业化渠道购得，不属于本发明保护的范畴，仅是用来间接评价本发明的性能的，因此，在这里未直接画出）进行在线测量。如果在多孔阴极片 6 和多孔阳极片 10 之间分别施加不同电流，例如：10mA、30mA 和 50mA，这时不同电流下产生的酸溶液在所述电导检测器上产生的信号值是不同的，但同一电流下信号值几乎完全相同。由图 5 可以看出：分别重复上述电流三次，得到的酸溶液的电导检测值非常吻合，这说明：实施例 3 的双膜型酸溶液在线发生器的运行具有良好的重复性。

实施例 4

一种双膜型酸或碱溶液在线发生器，其结构基本同实施例 3。所不同的是：

在所述上层再生液通道 A 与所述中间淋洗液通道 B 之间由外向内逐层（按图 4 的方向描述）设有多层重叠的第一阴离子交换膜 703 及双极膜 8。

在所述中间淋洗液通道 B 与所述下层再生液通道 C 之间由外向内逐层（按图 1 的方向描述）设有多层重叠的第二阴离子交换膜 704。

以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理和结构的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

1. 一种双膜型酸或碱溶液在线发生器，含有上层紧固钢板（1）、下层紧固钢板（2）、上层电解池体（3）、中间电解池体（4）和下层电解池体（5），所述上层紧固钢板（1）和所述下层紧固钢板（2）将所述上层电解池体（3）、中间电解池体（4）和下层电解池体（5）依次夹持在中间，所述上层紧固钢板（1）和所述下层紧固钢板（2）上下的角端用紧固螺钉（11）紧固；其中，

在所述中间电解池体（4）上设置上层再生液通道（A）、中间淋洗液通道（B）和下层再生液通道（C）；在所述上层再生液通道（A）的两侧设置两个开孔，分别作为上层再生液通道入口（14）和上层再生液通道出口（15），所述上层再生液通道入口（14）和上层再生液通道出口（15）的开孔分别设置在所述上层紧固钢板（1）上，在所述上层再生液通道（A）中设有阴极电极（12），所述阴极电极（12）的另一端设置在所述上层紧固钢板（1）上；

所述中间淋洗液通道（B）为中空状态的通道，在所述中间淋洗液通道（B）两侧设置两个开孔，分别作为中间淋洗液通道入口（16）和中间淋洗液通道出口（17），所述中间淋洗液通道入口（16）和中间淋洗液通道出口（17）的开孔分别设置在所述中间电解池体（4）的两侧；

在所述下层再生液通道（C）两侧设置两个开孔，分别作为下层再生液通道入口（18）、下层再生液通道出口（19），所述下层再生液通道入口（18）和下层再生液通道出口（19）的开孔分别设置在所述下层紧固钢板（2）上，在所述下层再生液通道（C）中设有阳极电极（13），所述阳极电极（13）的另一端设置在所述下层紧固钢板（2）上；

在所述上层再生液通道（A）与所述中间淋洗液通道（B）之间设有多孔阴极片（6）、第一阳离子交换膜（701）和双极膜（8）；

在所述中间淋洗液通道（B）与所述下层再生液通道（C）之间设有多孔阳极片（10）和第二阳离子交换膜（702）；

上游纯水由中间淋洗液通道入口（16）进入，经过中间淋洗液通道（B）后从中间淋洗液通道出口（17）流出；纯碱再生液由上层再生液通道入口（14）进入，经过上层再生液通道（A）后从上层再生液通道出口（15）流出，再由下层再生液通道入口（18）进入，经过下层再生液通道（C）后从下层再生液通道出口（19）流出，回流到再生液中。

2. 根据权利要求 1 所述的双膜型酸或碱溶液在线发生器，其中，在所述中间淋洗液通道（B）中填充有离子交换网屏（9）或者宽 pH 工作量程的惰性颗粒或整体柱或纤维。

3. 根据权利要求 1 所述的双膜型酸或碱溶液在线发生器，其中，在所述上层再生液通道

（A）与所述中间淋洗液通道（B）之间设有多层重叠的第一阳离子交换膜（701）以及双极膜（8）。

4. 根据权利要求 1 所述的双膜型酸或碱溶液在线发生器，其中，在所述中间淋洗液通道（B）与所述下层再生液通道（C）之间设有多层重叠的第二阳离子交换膜（702）。

5. 根据权利要求 3 所述的双膜型酸或碱溶液在线发生器，其中，所述第一阳离子交换膜（701）、第二阳离子交换膜（702）和双极膜在形状上为离子交换平板膜。

6. 根据权利要求 1 所述的双膜型酸或碱溶液在线发生器，其中，所述阴极电极（12）和所述阳极电极（13）采用多孔铂电极结构。

7. 一种双膜型酸或碱溶液在线发生器，含有上层紧固钢板（1）、下层紧固钢板（2）、上层电解池体（3）、中间电解池体（4）、下层电解池体（5），所述上层紧固钢板（1）和所述下层紧固钢板（2）将所述上层电解池体（3）、中间电解池体（4）和下层电解池体（5）依次夹持在中间，所述上层紧固钢板（1）和所述下层紧固钢板（2）上下的角端用紧固螺钉（11）紧固；其中，

在所述中间电解池体（4）上设置上层再生液通道（A）、中间淋洗液通道（B）和下层再生液通道（C）；

在所述上层再生液通道（A）的两侧设置两个开孔，分别作为上层再生液通道入口（14）和上层再生液通道出口（15），所述上层再生液通道入口（14）和上层再生液通道出口（15）的开孔分别设置在所述上层紧固钢板（1）上，在所述上层再生液通道（A）中设有阳极电极（13），所述阳极电极（13）采用多孔铂电极结构，其另一端设置在所述上层紧固钢板（1）上；

所述中间淋洗液通道（B）为中空状态的通道，在所述中间淋洗液通道（B）两侧设置两个开孔，分别作为中间淋洗液通道入口（16）和中间淋洗液通道出口（17），所述中间淋洗液通道入口（16）和所述中间淋洗液通道出口（17）的开孔分别设置在所述中间电解池体（4）的两侧；

在所述下层再生液通道（C）两侧设置两个开孔，分别作为下层再生液通道入口（18）、下层再生液通道出口（19），所述下层再生液通道入口（18）和下层再生液通道出口（19）的开孔分别设置在所述下层紧固钢板（2）上，在所述下层再生液通道（C）中设有阴极电极（12），所述阴极电极（12）采用多孔铂电极结构，其另一端设置在所述下层紧固钢板（2）上；

在所述上层再生液通道（A）与所述中间淋洗液通道（B）之间设有多孔阴极片（10）、第

一阴离子交换膜（703）和双极膜（8）；在所述中间淋洗液通道（B）与所述下层再生液通道（C）之间设有多孔阴极片（6）和第二阴离子交换膜（704）；上游纯水由中间淋洗液通道入口（16）进入，经过中间淋洗液通道（B）后从中间淋洗液通道出口（17）流出；纯酸再生液由上层再生液通道入口（14）进入，经过上层再生液通道（A）后从上层再生液通道出口（15）流出，再由下层再生液通道入口（18）进入，经过下层再生液通道（C）后从下层再生液通道出口（19）流出，回流到再生液中。

8. 根据权利要求 7 所述的双膜型酸或碱溶液在线发生器，其中，在所述中间淋洗液通道（B）中填充有离子交换网屏（9）或者宽 pH 工作量程的惰性颗粒或整体柱或纤维。

9. 根据权利要求 7 所述的双膜型酸或碱溶液在线发生器，其中，在所述上层再生液通道（A）与所述中间淋洗液通道（B）之间设有多层重叠的第一阴离子交换膜（703）及双极膜 8。

10. 根据权利要求 7 所述的双膜型酸或碱溶液在线发生器，其中，在所述中间淋洗液通道（B）与所述下层再生液通道（C）之间设有多层重叠的第二阴离子交换膜（704）。

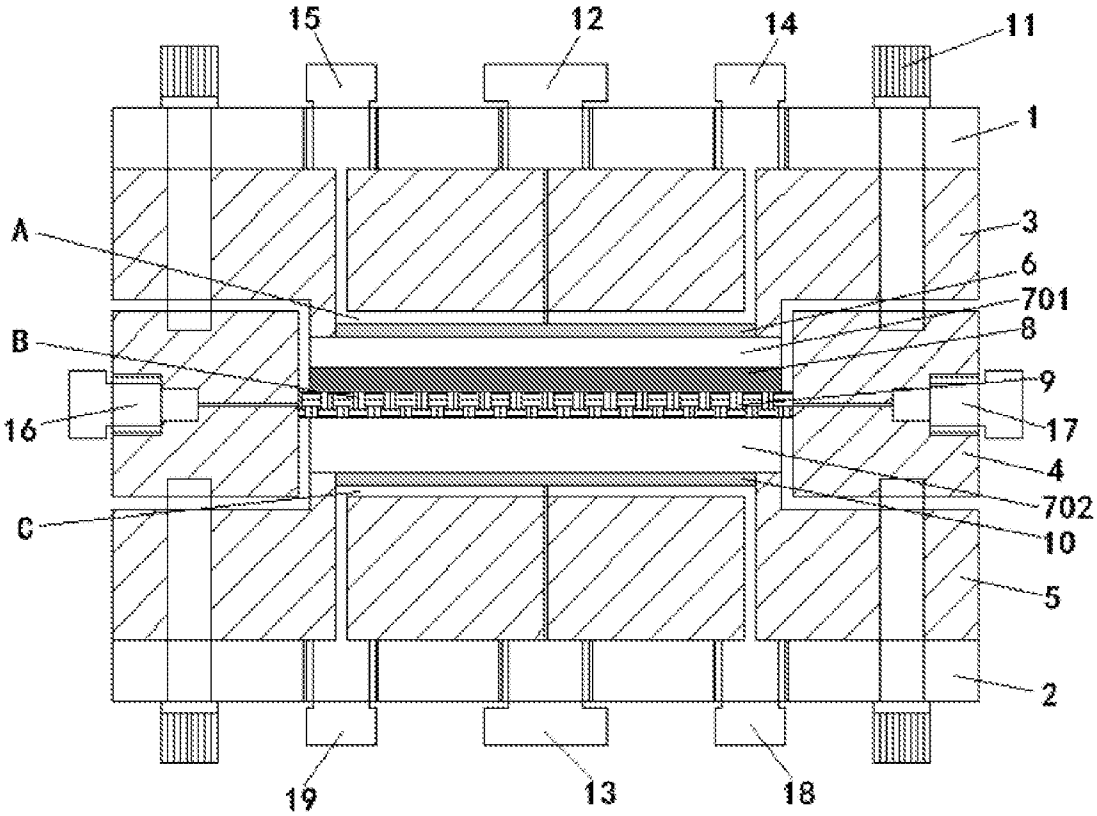

15
12
14
11
1
A
3
6
701
B
8
9
16
17
4
702
C
10
5
2
19
13
18

图 1

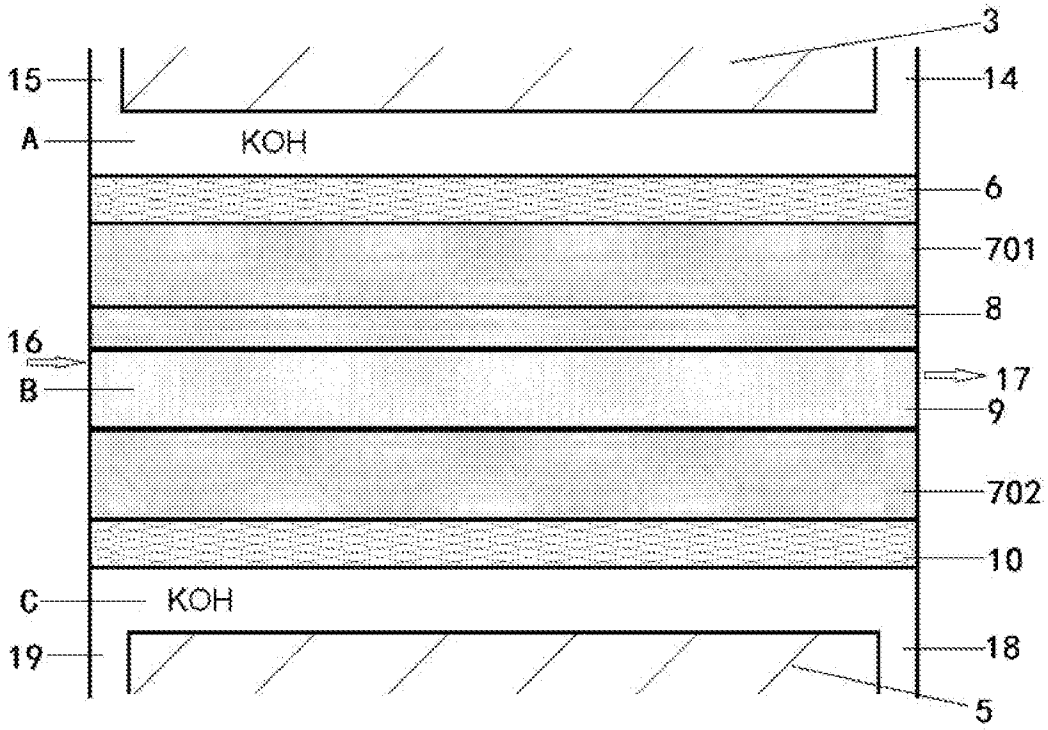

3
15
14
A
KOH
6
701
8
16
17
B
9
702
10
C
KOH
19
18
5

图 2

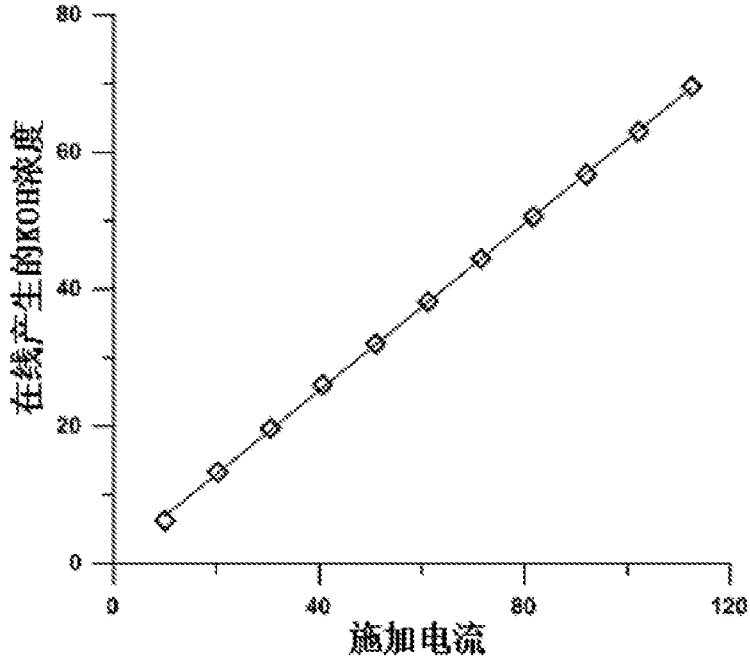

在线产生的OH浓度
施加电流
0
20
40
60
80
0
40
80
120

图 3

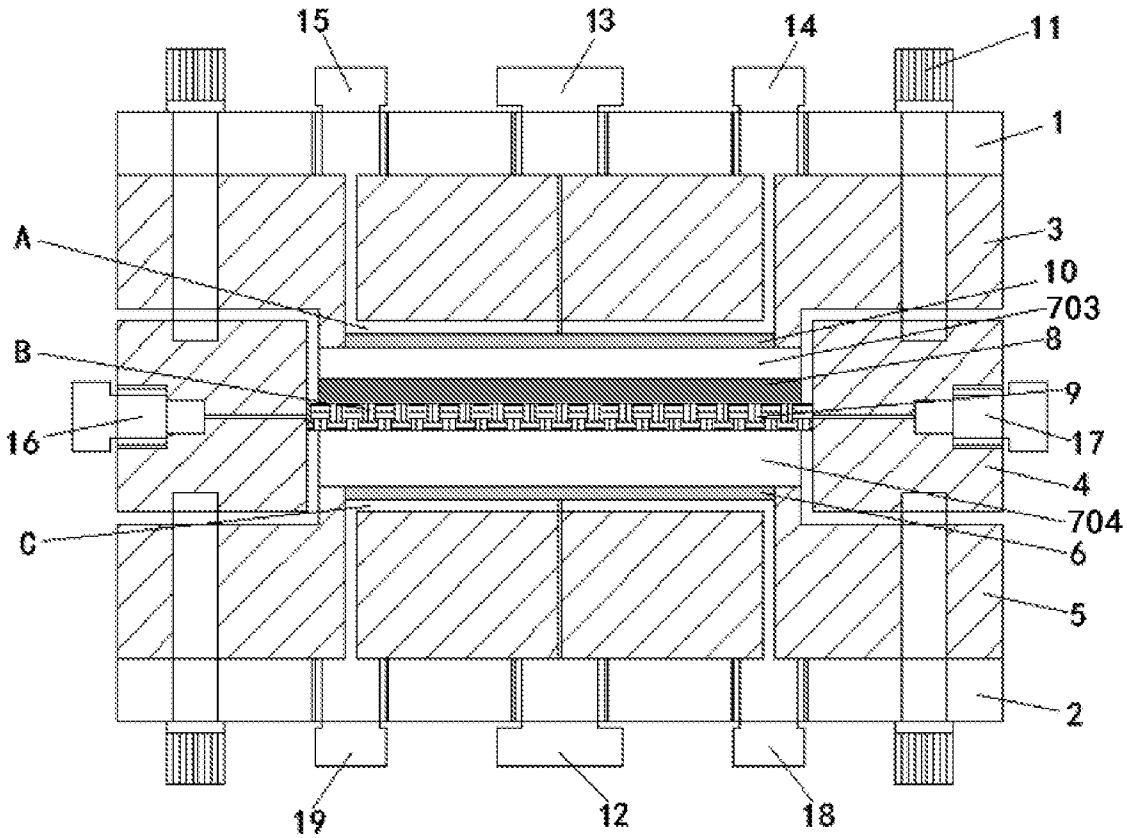

15
13
14
11
1
A
3
10
703
B
8
9
16
17
4
704
C
6
5
2
19
12
18

图 4

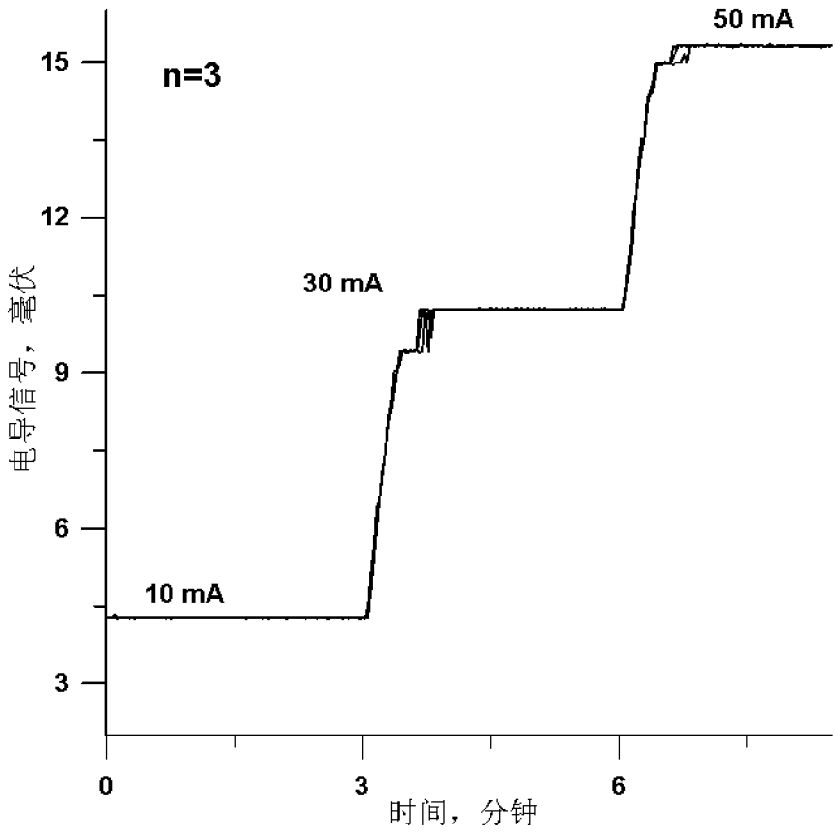


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/091199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 61/46(2006.01)i; B01D 61/44(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D61,C02F1,G01N30,C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC; DWPI; CNABS; CNTXT: 双极膜, 双极性膜, 阳膜, 阳离子交换膜, 阳膜, 阳极膜, 离子交换, 膜, 阴离子交换膜, 阴膜, 阴极膜, 淋洗, 洗脱, 酸, 碱, 色谱, 电极, 阴极, 阳极, bipolar, membrane+, BP, BPM, cation, ion, exchang+, anion, CEM, AEM, acid, base, alkal+, anode, cathode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109136975 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 January 2019 (2019-01-04) claims 1-10	1-10
PX	CN 109704444 A (SUZHOU MINGHAO CHROMATOGRAPHY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 May 2019 (2019-05-03) see description, paragraphs [0005] and [0040]-[0047], and figures 1 and 2	1-10
A	JP 2015223566 A (KUMAMOTO UNIVERSITY) 14 December 2015 (2015-12-14) see description, paragraph [0036] and figure 2	1-10
A	CN 103842053 A (BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM; DIONEX CORPORATION) 04 June 2014 (2014-06-04) see description, paragraphs [0081] and [0082], and figures 19 and 20	1-10
A	CN 102234813 A (ZHANG, CHENGUANG) 09 November 2011 (2011-11-09) see description, paragraphs [0033]-[0035], and figures 6 and 7	1-10
A	WO 2017158493 A1 (TERRA CO2 TECHNOLOGIES LTD.) 21 September 2017 (2017-09-21) see entire document	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 September 2019	**12 September 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/091199

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 201793755 U (ZHANG, CHENGUANG) 13 April 2011 (2011-04-13) see entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/091199

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109136975 A	04 January 2019	None	
CN 109704444 A	03 May 2019	None	
JP 2015223566 A	14 December 2015	None	
CN 103842053 A	04 June 2014	US 2017130345 A1	11 May 2017
		CN 103874535 B	12 January 2018
		CN 103874535 A	18 June 2014
		WO 2013028922 A1	28 February 2013
		US 2013048498 A1	28 February 2013
		US 10023965 B2	17 July 2018
		WO 2013028924 A1	28 February 2013
		EP 2747879 A1	02 July 2014
		CN 108889133 A	27 November 2018
		EP 2747880 A1	02 July 2014
		US 10208387 B2	19 February 2019
		US 2018274111 A1	27 September 2018
		US 2013220814 A1	29 August 2013
		US 9580822 B2	28 February 2017
CN 102234813 A	09 November 2011	None	
WO 2017158493 A1	21 September 2017	None	
CN 201793755 U	13 April 2011	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/091199

A. 主题的分类

B01D 61/46(2006.01)i; B01D 61/44(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01D61,C02F1,G01N30,C25B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

EPODOC;DWPI;CNABS;CNTXT:双极膜，双极性膜，阳膜，阳离子交换膜，阳膜，阳极膜，离子交换，膜，阴离子交换膜，阴膜，阴极膜，淋洗，洗脱，酸，碱，色谱，电极，阴极，阳极，bipolar, membrane+, BP,BPM, cation, ion, exchang+, anion, CEM, AEM, acid, base, alkal+,anode, cathode

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109136975 A (华东理工大学) 2019年 1月 4日 (2019-01-04) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 109704444 A (苏州明昊色谱技术有限公司) 2019年 5月 3日 (2019-05-03) 参见说明书[0005], [0040]-[0047], 图1-2	1-10
A	JP 2015223566 A (UNIV KUMAMOTO) 2015年 12月 14日 (2015-12-14) 参见说明书第[0036]段，图2	1-10
A	CN 103842053 A (得克萨斯州大学系统董事会 戴安公司) 2014年 6月 4日 (2014-06-04) 参见说明书第[0081]-[0082]段，图19-20	1-10
A	CN 102234813 A (张晨光) 2011年 11月 9日 (2011-11-09) 参见说明书第[0033]-[0035]段，图6-7	1-10
A	WO 2017158493 A1 (TERRA CO2 TECH LTD) 2017年 9月 21日 (2017-09-21) 参见全文	1-10
A	CN 201793755 U (张晨光) 2011年 4月 13日 (2011-04-13) 参见全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 9月 6日	2019年 9月 12日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 曹东方 电话号码 86-(010)-62084555

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/091199

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109136975	A	2019年 1月 4日	无			
CN	109704444	A	2019年 5月 3日	无			
JP	2015223566	A	2015年 12月 14日	无			
CN	103842053	A	2014年 6月 4日	US	2017130345	A1	2017年 5月 11日
				CN	103874535	B	2018年 1月 12日
				CN	103874535	A	2014年 6月 18日
				WO	2013028922	A1	2013年 2月 28日
				US	2013048498	A1	2013年 2月 28日
				US	10023965	B2	2018年 7月 17日
				WO	2013028924	A1	2013年 2月 28日
				EP	2747879	A1	2014年 7月 2日
				CN	108889133	A	2018年 11月 27日
				EP	2747880	A1	2014年 7月 2日
				US	10208387	B2	2019年 2月 19日
				US	2018274111	A1	2018年 9月 27日
				US	2013220814	A1	2013年 8月 29日
				US	9580822	B2	2017年 2月 28日
CN	102234813	A	2011年 11月 9日	无			
WO	2017158493	A1	2017年 9月 21日	无			
CN	201793755	U	2011年 4月 13日	无			