



移动扫码阅读

赵劫, 林孝锋, 张伟, 等. 基于改性离子交换膜的电渗析法脱硫芒硝资源化过程与性能 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(4): 147–157.

ZHAO Jie, LIN Xiaofeng, ZHANG Wei, et al. Process and Performance of Desulfurizing Thenardite Resource Utilization Based on Electrodialysis with Modified Ion Exchange Membranes[J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(4): 147–157.

基于改性离子交换膜的电渗析法脱硫芒硝资源化过程与性能

赵 劫^{1,2,3}, 林孝锋^{1,2,4}, 张 伟^{1,2,3}, 李 波^{1,3,5}, 李 凯^{1,2,3,*}

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 冶金及化工行业废气资源化国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650500; 3. 江西省(萍乡市)废物资源化技术产业研究院, 江西 萍乡 337000; 4. 重庆华峰化工有限公司, 重庆 404100; 5. 江西省蔚蓝环境工程技术有限公司, 江西 萍乡 337000)

摘要: 湿法脱硫过程中产生的芒硝(硫酸钠)副产物, 因化学性质稳定且资源化利用率低, 长期堆存对环境和土地资源造成了显著压力。为此, 通过改性离子交换膜在电渗析过程中的应用, 优化 SO_4^{2-} 和 Na^+ 的分离效率, 实现芒硝的资源化利用。分别采用吡咯和硅酸乙酯对阳离子交换膜进行改性, 以提升膜的机械强度和 Na^+ 迁移性能, 采用聚乙烯亚胺和多巴胺对阴离子交换膜进行改性, 优化膜的表面结构和 SO_4^{2-} 的选择性渗透能力。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 表征结果显示, 改性后的离子交换膜表面负电荷显著增强, 孔隙分布更为均匀, 整体结构致密性得到有效改善。此外, 接触角测试结果表明, 改性工艺提高了膜的亲水性, 有助于提升离子迁移效率。实验结果显示, 吡咯改性阳离子交换膜的 Na^+ 渗透率较原始膜提升了 0.36%, 多巴胺改性阴离子交换膜的 SO_4^{2-} 渗透率提高了 12.57%。进一步电渗析实验表明, 在电解电压为 50 V、室温条件下, 改性膜组合实现了对 SO_4^{2-} 和 Na^+ 的分离效能提升, 纯度分别达到 99%。经过 6 次循环测试, 改性膜在离子选择性和迁移效率方面表现出良好的稳定性, 满足了长期工业运行的需求。将多种改性方法结合并应用于离子交换膜的优化设计, 显著提升了电渗析技术在芒硝资源化过程中的分离效率和运行稳定性。研究结果不仅为芒硝副产物的绿色资源化提供了重要的技术支持, 还为复杂工业废水的处理及资源回收提供了参考。

关键词: 离子交换膜; 芒硝; 电渗析; 表面改性; 资源化利用

中图分类号: X78

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)04-0147-11

Process and Performance of Desulfurizing Thenardite Resource Utilization Based on Electrodialysis with Modified Ion Exchange Membranes

ZHAO Jie^{1,2,3}, LIN Xiaofeng^{1,2,4}, ZHANG Wei^{1,2,3}, LI Bo^{1,3,5}, LI Kai^{1,2,3,*}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,

收稿日期: 2024-12-22

修回日期: 2025-02-26

接受日期: 2025-03-03

DOI: 10.20078/j.eep.20250315

基金项目: 云南省科技厅基础研究专项面上资助项目 (202301AT070196); 云南省科技厅昆明理工大学“双一流”创建联合专项 (202201BE070001-033); 江西省自然科学基金青年基金资助项目 (20242BAB21020); 江西省赣鄱俊才支持计划-主要学科学术和技术带头人培养项目 (20243BCE51094)

第一作者: 赵 劫 (1990—), 男, 云南昆明人, 讲师, 主要研究方向为膜分离技术在多介质污染控制中的应用研究。

E-mail: zhaojie@kust.edu.cn

*通讯作者: 李 凯 (1986—), 男, 天津人, 教授, 主要研究方向为环境催化技术在多介质污染控制中的应用研究。E-mail: likaikmust@163.com

Kunming 650500, China; 2. National-Regional Engineering Center for Recovery of Waste Gases from Metallurgical and Chemical Industries, Kunming 650500, China; 3. Jiangxi Industrial Research Institute of Waste Recycling Technology, Pingxiang 337000, China; 4. Chongqing Huafon Chemical Co., Ltd., Chongqing 404100, China; 5. Jiangxi Weilan Environmental Engineering Technology Co., Ltd., Pingxiang 337000, China)

Abstract: The by-product thenardite (sodium sulfate), generated during wet flue gas desulfurization, poses significant environmental and land-use challenges due to its inherent chemical properties and low resource recovery efficiency. This study addresses this issue by developing a novel approach that leverages modified ion exchange membranes in the electrodialysis process to optimize the separation efficiency of sulfate and sodium ions, facilitating the resource utilization of thenardite. Cation exchange membranes were enhanced through modification with pyrrole and tetraethyl orthosilicate to improve their mechanical strength and sodium ion migration. Anion exchange membranes were treated with polyethyleneimine and dopamine to optimize their surface structure and increase selective permeability for sulfate ions. Characterization techniques, including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), revealed that the modified membranes exhibited a significantly enhanced surface negative charge, a more uniform pore distribution, and improved structural compactness. Contact angle measurements indicated that these modifications increased membrane hydrophilicity, thereby increasing ion migration efficiency. Experimental results demonstrated that sodium ion permeability increased by 0.36% for pyrrole-modified cation exchange membranes compared to unmodified membranes, while dopamine-modified anion exchange membranes achieved a 12.57% improvement in sulfate ion permeability. Further electrodialysis experiments showed that, under an applied voltage of 50 V at room temperature, the combination of modified membranes enabled efficient separation of sulfate and sodium ions, achieving a purity of 99%. Notably, after six testing cycles, the modified membranes exhibited excellent stability in ion selectivity and migration efficiency, meeting the requirements for long-term industrial operation. This study innovatively integrates multiple modification strategies to optimize ion exchange membranes, significantly enhancing the separation efficiency and operational stability of the electrodialysis process for thenardite resource utilization. The findings provide crucial technical support for the green resource recovery of thenardite and offer a reference for the treatment of complex industrial wastewater.

Keywords: Ion-exchange membrane; Mirabilite; Electrodialysis; Surface modification; Resource utilization

0 引 言

湿法脱硫技术作为一种高效的工业烟气脱硫方法,已在钢铁、冶金和化工等行业广泛应用,能有效去除烟气中的 SO_2 。该技术有效降低了我国 SO_2 的排放量,从 2005 年的 2 500 万 t 下降至 2020 年的 870 万 t^[1-2]。然而,湿法脱硫在去除 SO_2 的同时,其产生的大量副产物芒硝(硫酸钠)逐渐成为新的环境治理难题。芒硝作为一种典型的工业固体废弃物,年排放量超过 300 万 t,其中 75% 以上采用填埋或堆存方式处理^[3]。这种处理方式不仅

占用大量土地资源,还可能造成土壤和地下水的污染^[4]。

针对芒硝的资源化利用,研究者提出了多种技术路径,包括蒸发结晶法、冷冻蒸发结晶法、复分解法和电渗析技术等^[5-6]。蒸发结晶法通过蒸发获得硫酸钠,虽然可以实现高纯度分离,但该法能耗高达 $5.2 (\text{kW}\cdot\text{h})/\text{m}^3$,设备投资较大,限制了其工业化应用^[7-8]。冷冻蒸发结晶法虽然成本较低,但其适用范围有限,仅适用于特定浓度范围的废水处理^[9]。复分解法需要引入大量酸碱试剂,处理成本约为 500 元/t,经济性较差^[10]。相比之下,电

渗析技术以能耗低($1.5\sim 2.5\text{ (kW}\cdot\text{h)/m}^3$)、分离效率高和绿色环保的优势受到广泛关注^[11-12]。

电渗析技术通过外加电场驱动阳离子和阴离子分别迁移至阳极和阴极,实现溶液中离子的分离与浓缩^[13]。该技术已广泛应用于海水淡化、废水资源化和盐分回收等领域,并逐步被引入芒硝资源化的研究中^[13-15]。离子交换膜作为电渗析技术的核心组件,其性能直接决定了电渗析过程的分离效率和经济性^[16]。现有离子交换膜存在化学稳定性差、离子选择性低和机械强度不足等问题,导致 SO_4^{2-} 和 Na^+ 的透过率分别仅为50%~60%和65%左右^[17-18]。

针对这些问题,研究者开发了多种离子交换膜的改性技术。膜表面改性是在膜表面引入功能性涂层,可以显著提高膜的选择性和抗污染性能^[19-21];掺混改性是将功能性纳米材料(如二氧化钛、石墨烯)掺入膜基体中,有效提升膜的机械强度和化学稳定性^[22];结构优化是通过调整膜的孔隙结构,改善离子的迁移路径,从而提高分离效率^[23-25]。

基于上述背景,本研究以湿法脱硫产生的芒硝为研究对象,结合电渗析技术,通过优化离子交换膜的改性工艺,提升其对 SO_4^{2-} 和 Na^+ 的选择透过性和分离效率。研究内容包括阳离子交换膜和阴离子交换膜的改性工艺优化、改性膜的结构与性能表征以及改性膜在电渗析过程中的应用评估。通过优化改性工艺,旨在提升芒硝的资源化利用率至90%以上,为工业副产物的绿色资源化提供理论支持和技术路径。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与材料

本研究所用主要试剂:吡咯($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, $\geq 99\%$,阿拉丁公司),硅酸乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\geq 98\%$,天津市光复科技),聚乙烯亚胺(PEI, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, $\geq 99\%$,阿拉丁公司),多巴胺($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$, $\geq 98\%$,阿拉丁公司),三氯化铁(FeCl_3 , $\geq 99\%$,国药集团),盐酸(HCl , $\geq 36\%$,国药集团)。实验用水为经超纯水系统处理的去离子水,电导率 $\leq 0.055\text{ }\mu\text{S/cm}$ 。

本实验使用的4种离子交换膜均购于杭州华膜科技有限公司,其型号分别为HMED-1680(异相阳离子交换膜)、HMTECH-E17270(均相阴离子交换膜)、HMED-02315(异相阴离子交换膜)、HMTECH-17313(异相特种阴离子交换膜),其厚

度均为 $150\text{ }\mu\text{m}$,其他特征参数见表1。双极膜(LJ-BP-20)购自浙江蓝极膜技术有限公司。

表1 离子交换膜参数表

Table 1 Parameters of ion exchange membranes

膜型号	接触角/(°)	含水率/%	溶胀度/%	Zeta电位/mV
HMED-1680	100.40	25	14	16.0
HMTECH-E17270	95.60	25	14	-11.0
HMED-02315	100.40	25	14	-8.8
HMTECH-17313	109.30	25	14	-19.7

1.2 离子交换膜改性

1.2.1 阳离子交换膜改性

阳离子交换膜采用吡咯改性和硅酸乙酯改性2种方法。

(1) 吡咯改性

将阳离子交换膜裁剪成直径3 cm的圆形膜片,并在去离子水中浸泡12 h以清除表面杂质。改性时,膜片先在0.2 mol/L吡咯溶液中浸泡,然后加入质子酸(如盐酸)和 FeCl_3 作为催化剂,促进吡咯的聚合反应。反应完成后,用去离子水冲洗膜片数次,去除残留物质,并保存在4 mol/L盐酸中备用。

(2) 硅酸乙酯改性

将阳离子交换膜在80℃下进行真空干燥处理,随后依次浸泡于体积比为10:1的乙醇/水溶液(1 h)和硅酸乙酯溶液(8 h)。改性完成后,膜片用去离子水冲洗干净并在室温条件下干燥,保存备用。

1.2.2 阴离子交换膜改性

阴离子交换膜采用聚乙烯亚胺改性和多巴胺改性2种方法。

(1) 聚乙烯亚胺改性

将阴离子交换膜裁剪成圆形膜片,分别浸泡于聚乙烯亚胺(PEI)和戊二醛(GA)溶液中。通过交替浸泡和清洗的方式形成交联结构,并提高膜的表面稳定性和选择性。

(2) 多巴胺改性

多巴胺改性通过氧化聚合反应在膜表面形成聚多巴胺(PDA)涂层。将阴离子交换膜浸泡于10 g/L的多巴胺溶液中(pH 8.5,使用Tris缓冲液调节),在室温下反应3 h后取出,用去离子水冲洗干净并干燥保存备用。

1.3 性能测试与表征

采用接触角测量仪(OCA20, Dataphysics)表征改性前后离子交换膜的亲疏水性。测试条件为

室温(25 ℃),液滴体积为 3.25 μL,每个样品测试 3 次并取平均值。使用电位分析仪(SurPASSTM 3 Eco, Anton Paar),通过流动电位法测定改性膜在不同 pH 条件下的表面 Zeta 电位。实验溶液采用 KCl 溶液,浓度为 1 mmol/L。改性膜的表面形貌使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F, 日本电子公司)进行表征。样品需经过真空干燥处理(DHG-70A, 上海何亦仪器有限公司),并喷金以增强导电性。机械强度测试采用拉伸试验方法,使用电子万能材料试验机(Instron 3365 型)进行测量。实验前所有膜样均在 40 ℃ 的真空干燥箱中预处理 12 h,以消除样品中的残余水分对机械性能的影响。将未改性和改性后的离子交换膜裁剪为标准尺寸的矩形试样(长 50 mm、宽 10 mm、厚度约 0.2 mm),并在室温条件下以 10 mm/min 的拉伸速度进行测试。测试过程中记录膜的最大拉伸应力和应变数据,并通过公式计算弹性模量。为了确保测试结果的准确性,每种膜在相同条件下重复测试 5 次,取平均值作为最终结果。膜样在去离子水中浸泡 24 h 后,进行溶胀率(式(1))和含水率(式(2))测试。用滤纸吸去表面水分,称取湿重 W_t ,然后在 40 ℃ 真空干燥箱中干燥至恒重,称取干重 W_o 。

$$S = (W_s - W_o) / W_o \times 100\% \quad (1)$$

$$\omega = (W_t - W_o) / W_t \times 100\% \quad (2)$$

式中: S 为溶胀率,%; W_s 为饱和吸水状态下膜的质量, g; W_o 为干燥状态下膜的质量, g; ω 为含水率,%; W_t 为膜的湿重, g。

电渗析装置在 20 mA/cm² 电流密度下测试 7.065 cm² 膜样品的选择渗透性。如图 1 所示,该电渗析装置由浓缩室、淡化室、阳极室和阴极室,商业双极膜和测试膜(阴离子交换膜和阳离子交换膜)组成。淡化室和浓缩室分别用 200 mL 0.1 mol/L NaCl 和 0.1 mol/L Na₂SO₄ 混合溶液、200 mL 0.01 mol/L NaCl 和 0.01 mol/L Na₂SO₄ 混合溶液填充。同时,用 300 mL 0.3 mol/L Na₂SO₄ 填充电极室作为电极冲洗液。4 个隔室中的 3 种盐溶液以 12 L/h 的流速连续循环,以抑制浓差极化效应。所有性能测试结果均基于 6 次循环后的数据,循环测试条件为电压 50 V、时间 12 h,并在相同实验条件下重复 6 次,以确保测试数据的稳定性和准确性。通过离子色谱仪(ICS-600, 赛默飞世尔科技公司)测定 SO₄²⁻ 和 Na⁺ 的浓度变化,以评

价改性膜的离子选择性和分离效率。

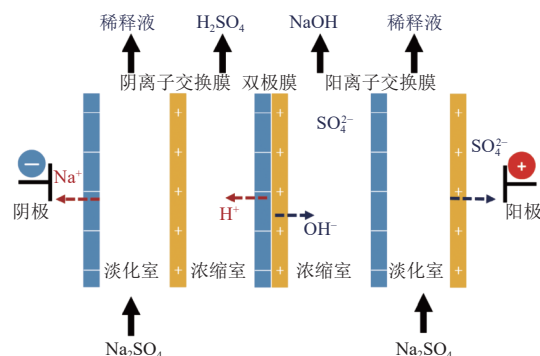


图 1 电渗析装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electrodialysis device

SO₄²⁻ 和 Na⁺ 的透过率计算公式:

$$R = (C_o - C_e) / C_o \times 100\% \quad (3)$$

式中: R 为透过率,%; C_o 为初始浓度, mg/L; C_e 为电渗析后浓度, mg/L。

回收纯度计算公式:

$$P = (M_e / M_t) \times 100\% \quad (4)$$

式中: P 为纯度,%; M_e 为目标离子的实际回收质量, g; M_t 为总回收质量, g。

2 结果与讨论

2.1 离子交换膜筛选

在离子交换膜筛选实验中,比较了异相阳离子交换膜与阴离子交换膜的不同组合,即异相阳-均相阴、异相阳-异相特种阴及异相阳-异相阴等,研究了各膜组合在芒硝溶液中对 SO₄²⁻ 和 Na⁺ 的透过性能。结果如图 2 所示,在电解电压为 50 V、溶液浓度为 1.4 g/L、室温 25 ℃、电解时间为 12 h 的条件下,异相阳离子交换膜与异相特种阴离子交换膜的组合表现出最佳的离子透过性能。SO₄²⁻ 和 Na⁺ 的透过浓度分别达到 645.99 mg/L 和 740.12 mg/L,对应的透过率分别为 48.45% 和 55.51%。

通过扫描 SEM 观察不同膜组合的表面形貌(图 3),结果显示异相阳离子交换膜与异相特种阴离子交换膜组合后的膜表面形貌较为完整,未出现明显的损伤。Zeta 电位分析如图 4 所示,该组合的阳膜和阴膜表面电荷最高。这有助于增强离子的迁移能力,提高 Na⁺、SO₄²⁻ 透过性。

2.2 异相阳离子交换膜改性对渗透性能的影响

图 5 是异相阳离子交换膜改性前后的傅里叶变换红外光谱图。图 5(a) 是异相阳离子交换膜吡咯改性前后的傅里叶变换红外光谱图,可以看到

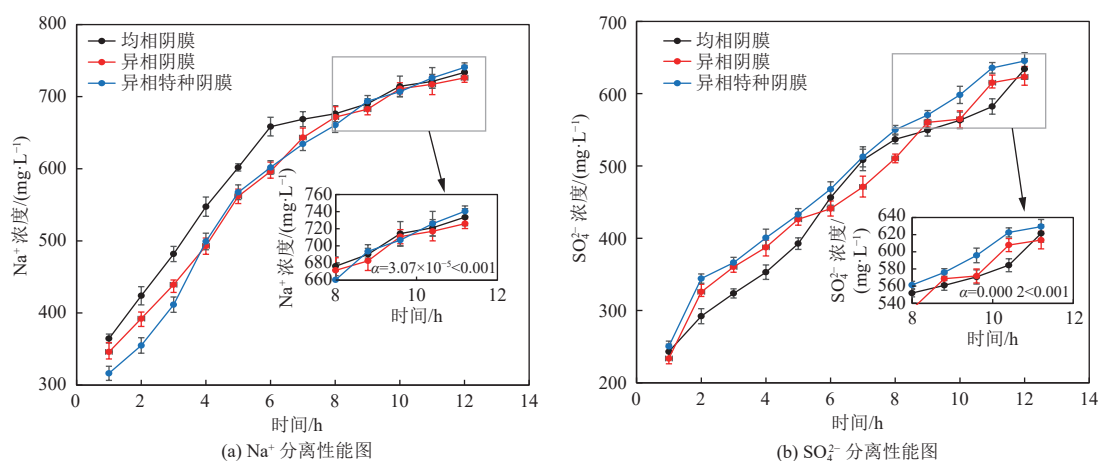
图 2 异相阳离子交换膜搭配不同阴膜对 Na^+ 和 SO_4^{2-} 分离性能图

Fig. 2 Separation performance of sodium ions and sulfate ions with different anion exchange membranes coupled to heterogeneous cation membranes

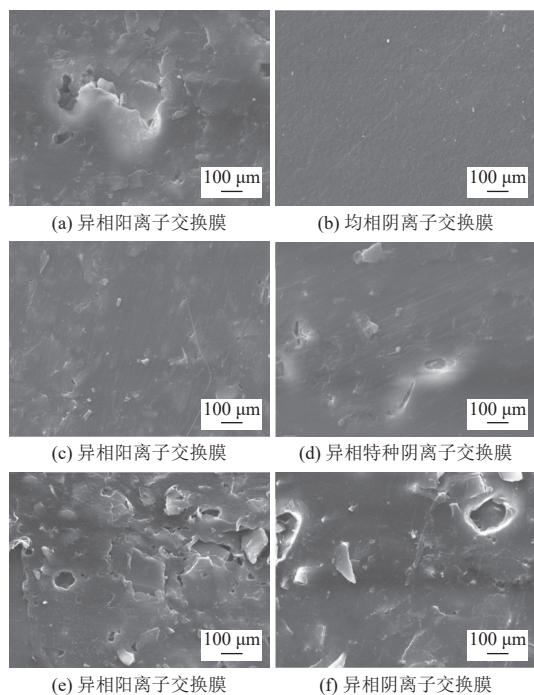


图 3 异相阳离子交换膜组合阴离子交换膜实验后形貌图

Fig. 3 Morphological images after experiments of heterogeneous cation exchange membranes combined with anion exchange membranes

在 794 cm^{-1} 处出现的吸收峰, 是聚吡咯中的 C—H 面外弯曲振动峰; 在 $1\ 168\sim 1\ 230\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 是聚吡咯中的 C—N 伸缩振动峰。这表明了聚吡咯较好地接枝在异相阳离子交换膜上。图 5(b) 是异相阳离子交换膜硅酸乙酯改性前后的傅里叶变换红外光谱图, 可以看到在 929 cm^{-1} 处的吸收峰是硅酸乙酯中的 Si—OH 弯曲振动特征峰; 在 $1\ 135\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为硅酸乙酯中 Si—O—Si 的不对称振动吸收特征峰; 在 $1\ 693\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收

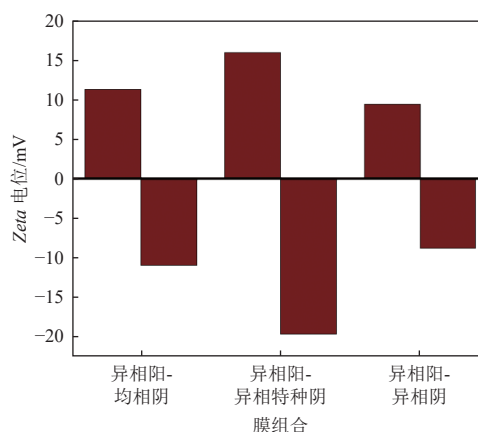


图 4 最佳组合膜的 Zeta 电位

Fig. 4 Zeta potential of the optimized membrane combinations

峰为酯类中 C=O 的伸缩振动特征峰。这标志着硅酸乙酯成功接枝在异相阳离子交换膜上。经傅里叶变换红外光谱表征证实了吡咯改性和硅酸乙酯改性是成功的。

如图 6(a)(b) 所示, 吡咯改性对异相阳离子交换膜的渗透性能提升显著。在改性时间为 12 h、温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, Na^+ 透过浓度达到 744.95 mg/L , 透过率为 55.87% 。相比未改性膜, Na^+ 透过率仅提高 0.36% 。如图 7 所示, SEM 图像显示改性后膜的表面更加均匀和致密, 减少了孔隙的无效泄漏, 进一步提高了离子的选择透过性能。然而, 过度聚合的聚吡咯层可能引起膜孔径减小, 影响离子的扩散。此外, 吡咯聚合形成的聚吡咯层带正电荷, 使得膜电位上升。Zeta 电位的实验数据支持该结论(图 8), 改性后膜的 Zeta 电位为 18.5 mV , 高于未改性膜。因此, 改性时间与温度

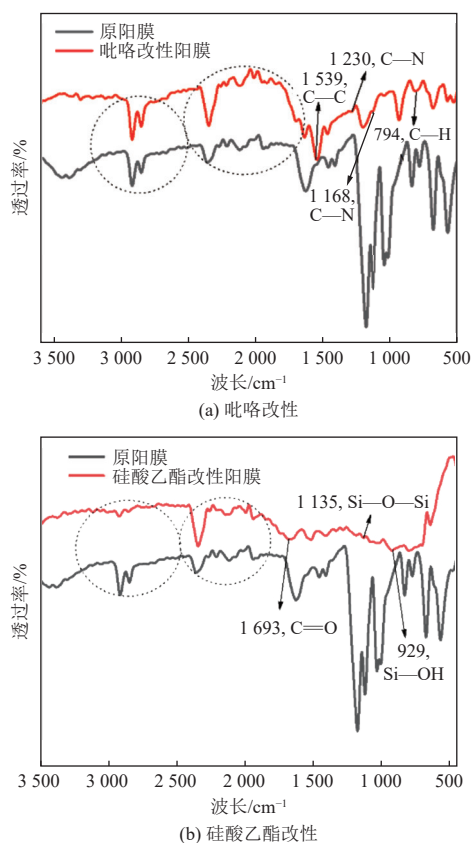


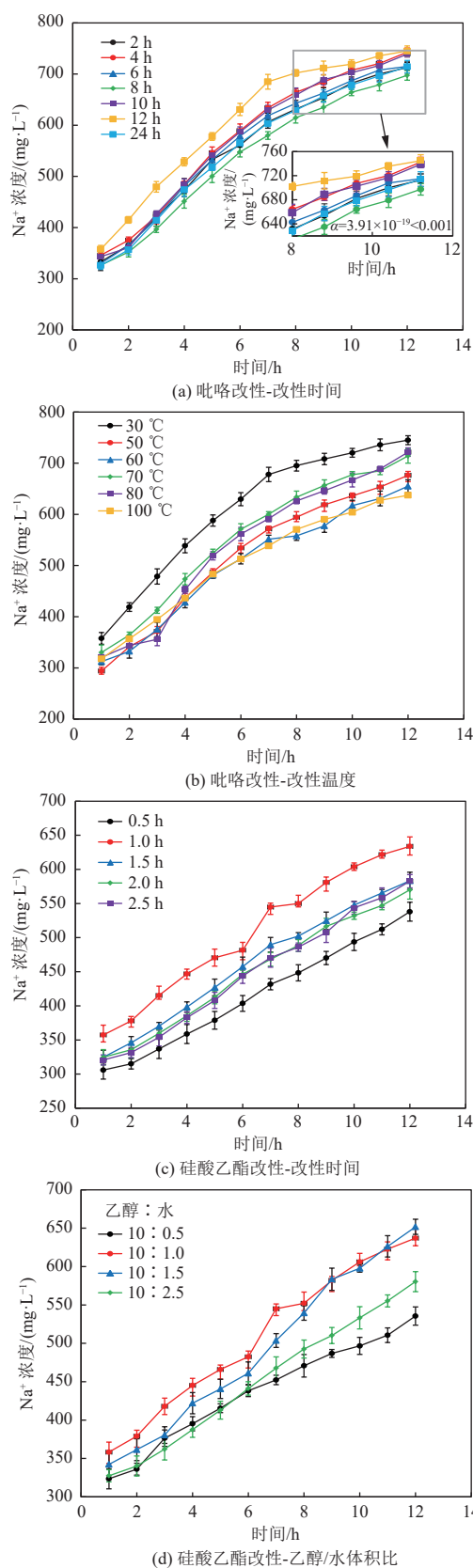
图5 异相阳离子交换膜改性前后红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of heterogeneous cation exchange membranes before and after modification

的优化是实现最佳透过性能的关键。

硅酸乙酯对异相阳离子交换膜性能改性有限,如图6(c)(d)所示。在乙醇/水体积比为10:1、浸渍时间为1.0 h、随后在硅酸乙酯溶液中浸渍8 h的条件下,Na⁺透过浓度达到637.05 mg/L。图7((c)~(f))为异相阳离子交换膜在吡咯改性和硅酸乙酯改性后的表面与截面形貌。改性后的膜表面更为致密,截面显示了均匀的改性层,有助于优化离子迁移路径。此外,硅酸乙酯改性通过水解形成Si—OH基团和Si—O—Si网络,从而在膜表面形成一层薄的SiO₂涂层。这种涂层增强了膜的机械强度,但其惰性特性导致膜表面的静电吸引力降低,Zeta电位降低(图8)。

综合对比吡咯和硅酸乙酯改性方法,前者在改性时间12 h、温度30℃条件下表现出最佳性能。其机制主要在于吡咯改性增强膜表面正电荷(Zeta电位从原始膜的16.0 mV提升至18.5 mV),有效提高了对Na⁺的选择性,同时表面聚合形成的致密层显著减少了泄漏路径,提高了离子迁移效率。相比之下,硅酸乙酯改性尽管通过交联作用

图6 不同阳离子交换膜改性条件对Na⁺渗透性的影响Fig. 6 Effects of different modification conditions of cation exchange membranes on permeability of Na⁺

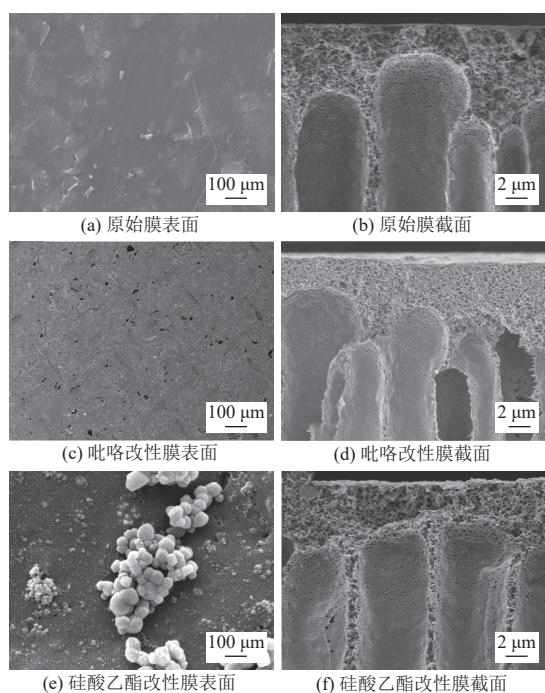


图7 异相阳离子交换膜改性前后表面和截面形貌图
Fig. 7 Surface morphological images of heterogeneous cation exchange membranes before and after modification

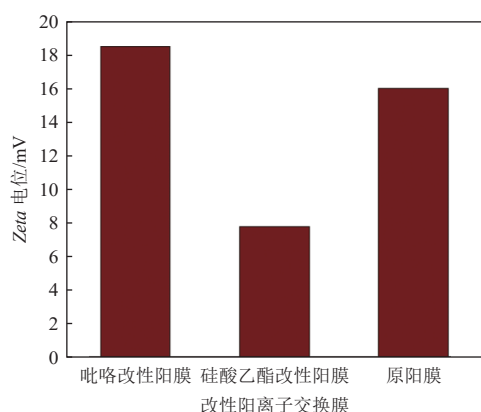


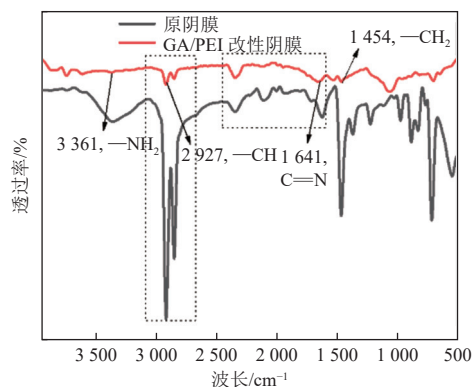
图8 改性阳离子交换膜 Zeta 电位
Fig. 8 Zeta potential of modified cation exchange membranes

增强了膜的机械强度(拉伸强度从 4.5 MPa 提升至 6.2 MPa),但对表面电荷特性和离子选择性提升相对有限,其 Na^+ 选择性均低于吡咯改性膜。因此,在以透过性能和选择性为主要需求的应用场景中,吡咯改性膜因更优异的离子分离性能和结构稳定性显示出显著优势,硅酸乙酯改性更适用于对机械强度要求较高的工况。

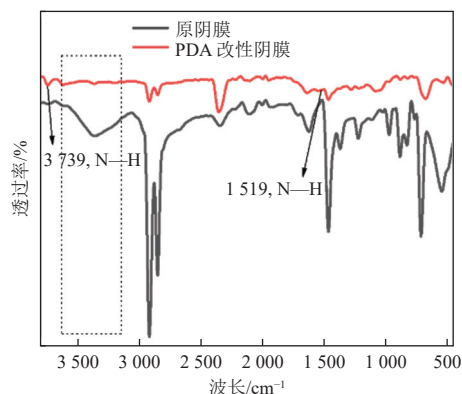
2.3 异相特种阴离子交换膜改性对渗透性能的影响

图9为异相特种阴离子交换膜改性前后的傅里叶红外光谱图。图9(a)为异相特种阴离子交换膜聚乙烯亚胺改性前后的红外光谱图,从图中可

以看到 3361 cm^{-1} 处的吸收峰是聚乙烯亚胺中伯胺和仲胺与戊二醛发生反应后 $-\text{NH}_2$ 的特征峰; 2927 cm^{-1} 处的吸收峰为与戊二醛反应后 $-\text{CH}$ 的特征峰; 1641 cm^{-1} 处的吸收峰为戊二醛与聚乙烯亚胺发生反应后产生的 $\text{C}=\text{N}$ 的特征峰;在 1454 cm^{-1} 处的吸收峰属于苯乙烯上 $-\text{CH}_2$ 的拉伸振动特征峰,这些吸收峰的出现表明聚乙烯亚胺在异相特种阴离子交换膜上接枝较好。图9(b)展示了异相特种阴离子交换膜多巴胺改性前后的红外光谱图。可以观察到,在 3739 cm^{-1} 处出现了一个明显的吸收峰,属于聚多巴胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动特征峰;在 1519 cm^{-1} 处的吸收峰,归属于聚多巴胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动特征峰。这表明多巴胺分子已成功接枝在异相特种阴离子交换膜表面。在多巴胺改性后膜的红外光谱中未出现显著的基团分解峰,进一步证实了改性过程的化学稳定性。此外,聚乙烯亚胺改性膜在 3280 cm^{-1} 处出现了 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,以及在 1641 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{N}$ 键的特征峰,表明聚乙烯亚胺成功交联到膜表面。这些表征结果充分证明了2种改性方法



(a) 聚乙烯亚胺改性



(b) 多巴胺改性

图9 异相特种阴离子交换膜改性前后红外光谱图
Fig. 9 Infrared spectra of heterogeneous anion exchange membranes before and after modification

(聚乙烯亚胺和多巴胺)在化学链接方面的成功性,为改性膜在提高离子迁移性能和化学稳定性方面奠定了基础。

聚乙烯亚胺改性后,阴离子交换膜对 SO_4^{2-} 的透过性能有所提升,如图 10(a)(b)所示。未改性异相特种阴离子交换膜的接触角为 109.30° ,在聚乙烯亚胺浓度为 5 g/L 、改性时间 1.5 h 的条件下, SO_4^{2-} 的透过浓度为 667.71 mg/L ,接触角降低至 82.06° (图 11),表明改性后膜的亲水性显著提高。聚乙烯亚胺中含有大量带负电荷的胺基,这些胺基通过静电作用吸附在膜表面,增强了膜的表面电荷密度,进而提高了对 SO_4^{2-} 的选择透过能力。相比多巴胺改性,聚乙烯亚胺改性后的膜表面电荷更均匀,但涂层的稳定性稍差,可能在长期使用中产生脱落现象(图 12)。此外,过高的聚乙烯亚胺浓度会导致涂层过厚,从而限制离子的扩散。

多巴胺改性对异相特种阴离子交换膜的改性效果显著。在多巴胺浓度 10 g/L 、改性时间 3 h 、室温条件下, SO_4^{2-} 的透过浓度达到 671.25 mg/L ,透过率为 50.34% ,相比未改性膜提高了 12.57% ,如图 10(c)(d)所示。多巴胺通过氧化自聚合形成聚多巴胺涂层,该涂层带有负电荷,使得改性膜表面的 Zeta 电位降低至 -20.1 mV ,增强了对 SO_4^{2-} 的静电排斥作用,如图 13 所示。这种静电作用有效抑制了 Na^+ 的泄漏,从而提高了 SO_4^{2-} 的选择透过性。此外,改性后膜的孔隙形态和分布更规则,截面结构显示了聚乙烯亚胺和多巴胺改性对膜的层次结构优化效果显著。

结合多巴胺改性异相特种阴离子交换膜与吡咯改性异相阳离子交换膜的性能,表明该组合在芒硝资源化利用中表现出最佳性能。在电解电压 50 V 、芒硝浓度 1.4 g/L 的条件下, Na^+ 和 SO_4^{2-} 的纯度均达到 99% (表 2 和表 3)。这得益于 2 种改性方法的互补作用:吡咯改性增强了阳离子选择透过性,而多巴胺改性显著提高了阴离子的选择透过性。此外,吡咯和硅酸乙酯改性均显著提升了膜的机械强度。吡咯改性膜的硬度达到 7.1 MPa ,弹性模量达到 250 MPa ,相较未改性膜分别提高约 30% 和 40% 。该组合不仅提高了离子的迁移速率,同时保证了电渗析过程的机械稳定性和化学耐受性。改性膜在 Na^+ 和 SO_4^{2-} 的透过率、长期稳定性、机械强度等方面表现优异。相比常规膜

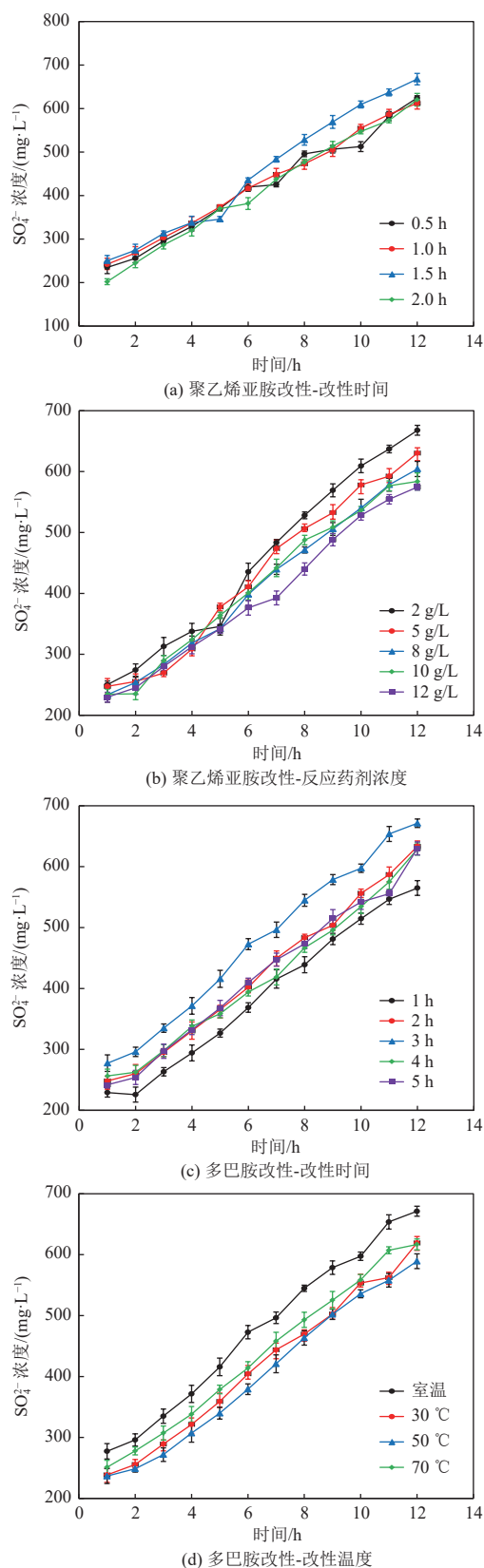


图 10 不同异相特种阴离子交换膜改性时间和温度对 SO_4^{2-} 渗透性的影响

Fig. 10 Effects of different modification times and temperatures of anion exchange membranes on SO_4^{2-} permeability

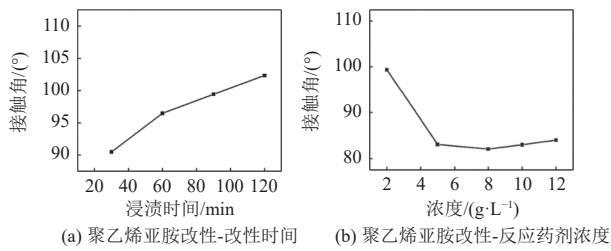


图 11 异相特种阴离子交换膜改性条件对接触角的影响
Fig. 11 Effects of modification conditions on the contact angle of heterogeneous special anion exchange membranes

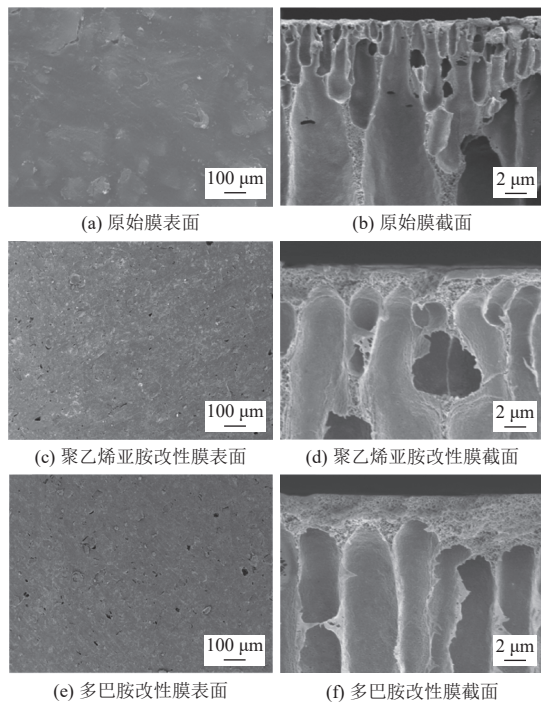


图 12 异相特种阴离子交换膜改性前后表面形貌图
Fig. 12 Surface morphological images of heterogeneous special anion exchange membranes before and after modification

(如 Neosepta CMX 和 Selemion AMV), 吡咯改性膜和硅酸乙酯改性膜分别提升了 SO_4^{2-} 透过率和机械强度, 接触角降低至 60.85° , 显示出更强的润湿性和选择性。此外, 改性膜的硬度和弹性模量显著提升, 表明其在工业应用中的耐久性更强, 为脱

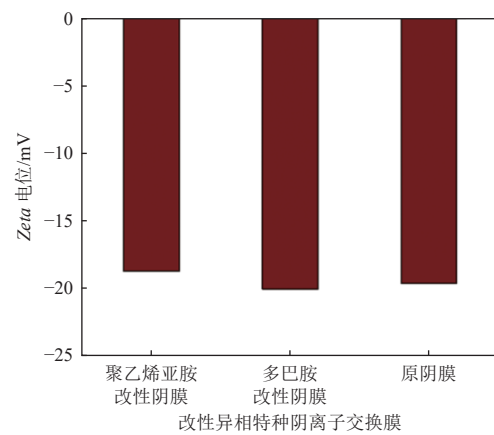


图 13 改性异相特种阴离子交换膜 Zeta 电位
Fig. 13 Zeta potential of modified anion exchange membranes

表 2 电渗析法芒硝资源化性能
Table 2 Performance of electrodialysis for mirabilite resource utilization

膜组合	Na ⁺ 纯度/%	SO ₄ ²⁻ 纯度/%
异相特种阴离子交换膜与 异相阳离子交换膜	75.6 ± 0.8	66.2 ± 1.1
多巴胺改性异相特种阴离子 交换膜与吡咯改性异相 阳离子交换膜组合	99.2 ± 0.2	99.2 ± 0.2

硫酸资源利用提供了重要的技术支持。

3 结 论

(1)通过筛选 3 种国产阳离子交换膜和阴离子交换膜的组合, 研究各膜组合对芒硝溶液中 SO_4^{2-} 和 Na^+ 的透过性能, 发现异相阳离子交换膜与异相特种阴离子交换膜的组合在电解电压 50 V、电解时间 12 h 的条件下表现出最佳的离子透过性能。 SO_4^{2-} 和 Na^+ 的透过浓度分别为 645.99 mg/L 和 740.12 mg/L, 透过率分别为 48.45% 和 55.51%。

(2)采用吡咯和硅酸乙酯对异相阳离子交换膜进行改性, 吡咯改性的膜透过性能最佳。在吡

表 3 改性膜与常见商业膜性能对比

Table 3 Performance comparison between modified membranes and common commercial membranes

膜类型	SO ₄ ²⁻ 透过率/%	Na ⁺ 透过率/%	长期稳定性(循环次数)/次	接触角/(°)	机械强度/MPa	参考文献
Neosepta CMX(常规膜)	52~58	62~66	3~4	90~95	4.5	[5]
Fujifilm Type 10(常规膜)	55~60	64~68	4~5	85~90	4.8	[6]
Selemion AMV(常规膜)	50~55	60~63	3~4	100	3.8	[12]
本文改性膜(吡咯改性)	61.02	55.87	6次循环稳定	60.85	6.2~7.1	本工作

略浓度为 0.2 mol/L、改性时间为 12 h、改性温度为 30 ℃ 的条件下, Na^+ 透过浓度提升至 744.95 mg/L。改性后的阳离子交换膜表面均匀, 表面带正电荷, 有助于提高 Na^+ 迁移效率。

(3) 采用聚乙烯亚胺和多巴胺改性异相特种阴离子交换膜, 结果表明多巴胺改性膜的性能优于聚乙烯亚胺改性膜。在多巴胺浓度为 10 g/L、改性时间为 3 h、改性温度为室温的条件下, SO_4^{2-} 的透过浓度提升至 671.25 mg/L, 改性膜表面带负电荷, 增强了 SO_4^{2-} 的选择透过能力。

(4) 在最佳改性条件下, 改性后的阳离子交换膜与阴离子交换膜组合表现出优异的电渗析性能。在室温条件下, 电解电压为 50 V、芒硝浓度为 1.4 g/L 的情况下, Na^+ 和 SO_4^{2-} 的纯度均达到 99%, 实现了芒硝的高效转化。

本研究为湿法脱硫副产物芒硝的绿色资源化提供了新思路, 优化了离子交换膜的改性工艺, 提升了电渗析过程的分离效率, 为芒硝资源化的工业化应用提供了理论依据和技术支持。

参考文献 (References):

- [1] 国家生态环境部. 《中国环境统计年鉴 2020》[M]. 北京: 中国环境出版社, 2021.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. China Environmental Statistics Yearbook 2020[M]. Beijing: China Environmental Publishing Group, 2021.
- [2] KAMCEV J, PAUL D R, FREEMAN B D. Equilibrium ion partitioning between aqueous salt solutions and inhomogeneous ion exchange membranes[J]. *Desalination*, 2018, 446: 31–41.
- [3] JIANG Shanxue, SUN Haishu, WANG Huijiao, et al. A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes[J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 130817.
- [4] MIN K J, KIM J H, PARK K Y. Characteristics of heavy metal separation and determination of limiting current density in a pilot-scale electrodialysis process for plating wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757: 143762.
- [5] HONARPARVAR S, ZHANG Xin, CHEN Tianyu, et al. Frontiers of membrane desalination processes for brackish water treatment: A review[J]. *Membranes*, 2021, 11(4): 246.
- [6] GONZALEZ A, GRÁGEDA M, USHAK S. Assessment of pilot-scale water purification module with electrodialysis technology and solar energy[J]. *Applied Energy*, 2017, 206: 1643–1652.
- [7] SIM G, PISHNAMAZI M, SEO D, et al. Recent advances in electrodialysis technologies for recovering critical minerals from unconventional sources[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154640.
- [8] TIAN Wende, WANG Xue, FAN Chenyang, et al. Optimal treatment of hypersaline industrial wastewater via bipolar membrane electrodialysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019: accsuschemeng.9b01778.
- [9] ZHANG Chengyi, ZHANG Wen, WANG Yuxin. Diffusion dialysis for acid recovery from acidic waste solutions: Anion exchange membranes and technology integration[J]. *Membranes*, 2020, 10(8): 169.
- [10] ALKHADRA M A, GAO Tao, CONFORTI K M, et al. Small-scale desalination of seawater by shock electrodialysis[J]. *Desalination*, 2020, 476: 114219.
- [11] ZHANG Xian, YE Chunsong, PI Kewu, et al. Sustainable treatment of desulfurization wastewater by ion exchange and bipolar membrane electrodialysis hybrid technology[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 330–339.
- [12] HASHIM M A, MUKHOPADHYAY S, SAHU J N, et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(10): 2355–2388.
- [13] XU Longqian, XU Xiaojun, CAO Guangzhu, et al. Optimization and assessment of Fe-electrocoagulation for the removal of potentially toxic metals from real smelting wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 218: 129–138.
- [14] WEI Kajia, SHEN Chenyang, HAN Weiqing, et al. Advance treatment of chemical industrial tailwater by integrated electrochemical technologies: Electrocatalysis, electrodialysis and electro-microfiltration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 13–21.
- [15] CHEN Tianyi, BI Jingtao, JI Zhiyong, et al. Application of bipolar membrane electrodialysis for simultaneous recovery of high-value acid/alkali from saline wastewater: An in-depth review[J]. *Water Research*, 2022, 226: 119274.
- [16] BANACH J L, HOFFMANS Y, APPELMAN W A J, et al. Application of water disinfection technologies for agricultural waters[J]. *Agricultural Water Management*, 2021, 244: 106527.
- [17] WEI Xinlai, WANG Yaoming, YAN Haiyang, et al. A sustainable valorization of neopentyl glycol salt waste containing sodium formate via bipolar membrane electrodialysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117563.
- [18] GU Mengqin, HAO Liying, WANG Yigan, et al. The selective heavy metal ions adsorption of zinc oxide nanoparticles from dental wastewater[J]. *Chemical Physics*, 2020, 534: 110750.
- [19] CUSICK R D, KIM Y, LOGAN B E. Energy capture from thermolytic solutions in microbial reverse-electrodialysis

- cells[J]. [Science](#), 2012, 335(6075): 1474–1477.
- [20] MOSCETTI R, MASSANTINI R, FIDALEO M. Application on-line NIR spectroscopy and other process analytical technology tools to the characterization of soy sauce desalting by electrodialysis[J]. [Journal of Food Engineering](#), 2019, 263: 243–252.
- [21] KIM J, YOON S, CHOI M, et al. Metal ion recovery from electrodialysis-concentrated plating wastewater via pilot-scale sequential electrowinning/chemical precipitation[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2022, 330: 129879.
- [22] SHASTRI D V, RAJ J J D, ARUNACHALAM K D. Feasibility of ZrSiO_4 as reference signature in naturally-occurring radioactive elements for the application of radioactivity monitoring[J]. [Chemosphere](#), 2022, 286: 131942.
- [23] CHEN G Q, ESCHBACH F I I, WEEKS M, et al. Removal of lactic acid from acid whey using electrodialysis[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2016, 158: 230–237.
- [24] MERKEL A, ASHRAFI A M. An investigation on the application of pulsed electrodialysis reversal in whey desalination[J]. [International Journal of Molecular Sciences](#), 2019, 20(8): 1918.
- [25] NIELSEN E N, SKIBSTED L H, YAZDI S R, et al. Effect of calcium-binding compounds in acid whey on calcium removal during electrodialysis[J]. [Food and Bioprocesses](#), 2022, 131: 224–234.