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 劼^{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 SO₄⁻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SO₄⁻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SO₄⁻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SO₄⁻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。创新性 地将多种政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

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,

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

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); 江西省贛鄱俊才支持计划-主要学科学术和技 术带头人培养项目(20243BCE51094)

第一作者:赵 劼(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

Technology Co., Ltd., Pingxiang 337000, China)

Abstract: A by-product thenardite (sodium sulfate), generated during wet flue gas desulfurization, poses significant environmental and land-use challenges due to its stable 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 performance. 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 by-product 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 SO₂。该技术有效降低了我国 SO₂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 SO₂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,年排放量已超过 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,但其能耗 高达 5.2 (kW·h)/m³,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(1.5~2.5 (kW·h)/m³)、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,并逐步被引入到芒 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,近年来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 人功能性涂层,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SO₄²⁻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^[23-25]。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与材料

本研究中所用主要试剂: 吡咯(C_4H_5N , \geq 99%, 阿拉丁公司), 硅酸乙酯($Si(OC_2H_5)_4$, \geq 98%, 天津市光复科技), 聚乙烯亚胺(PEI, C_2H_5N , \geq 99%, 阿拉丁公司), 多巴胺($C_8H_{11}NO_2$, \geq 98%, 阿 拉丁公司), 三氯化铁(FeCl₃, \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 µS/cm。

本实验所使用的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 µm,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。

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

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	100.4	25	14	16.0
HMTECH-E17270	95.6	25	14	-11.0
HMED-02315	100.4	25	14	-19.7
HMTECH-17313	109.3	25	14	-8.8

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 FeCl₃ 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(1h)和硅酸乙酯溶液(8h)。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 KCI 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。试验前所有膜样均在 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24h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,,然后在 40 ℃ 真空干燥箱中干燥至恒重, 称取干重 W。。

$$S = (W_{\rm s} - W_{\rm o}) / W_{\rm o} \times 100\%$$
 (1)

$$\omega = (W_t - W_o) / W_t \times 100\% \tag{2}$$

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·cm⁻²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



图1 电渗析装置示意图



据,循环测试条件包括电压 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。

SO₄²⁻和 Na⁺的透过率计算公式:

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

$$P = (M_{\rm e}/M_{\rm t}) \times 100\%$$
 (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SO₄⁻⁻和 Na⁺的透 过性能。实验结果如图 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。SO₄⁻⁻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%。

通过扫描电子显微镜(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 在 794 cm⁻¹处所出现的吸收峰,是聚吡咯分子中 的 C—H 面外弯曲振动峰;在 1 168~1 230 cm⁻¹处 的吸收峰,是聚吡咯分子中的 C—N 伸缩振动 峰。这表明了聚吡咯分子中的 C—N 伸缩振动 峰。这表明了聚吡咯分子较好的接枝在异相阳离 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





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





弯曲振动特征峰;在1135 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 1693 cm⁻¹处的吸收峰为酯类中 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 ℃ 的条件下, Na⁺透过浓度达到 744.95



combinations

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 带负电荷,增加了膜表面电荷密度,从而增强了对 Na⁺的静电吸引力(阳离子的选择透过性显著提 升)。Zeta 电位的实验数据支持这一结论(图 8), 改性后膜的 Zeta 电位为+18.5 mV,显著高于未改 性膜。因此,改性时间与温度的优化是实现最佳 透过性能的关键。

硅酸乙酯改性表现出对异相阳离子交换膜性能的有限改善,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显著增强膜表面正电 荷(Zeta 电位从原始膜的 12.3 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 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



图 6 不问阳离于父视膜以性余件刈钢离于渗透性的影响 Fig. 6 Effects of different modification conditions of cation exchange membranes on permeability of sodium ions



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



Fig. 8 Zeta potential of modified cation exchange membranes

构稳定性显示出显著优势, 而硅酸乙酯改性更适 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 3 361 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—NH₂ 的特征峰; 2 297 cm⁻¹处的吸收峰为与戊二醛反应后—CH 的 特征峰; 1 641 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 C=N 的特征峰;在1454 cm⁻¹处的吸收峰属于苯乙烯上—CH,的拉伸振动 特征峰,这些吸收峰的出现表明聚乙烯亚胺分子 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 N-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 N-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 N—H 的伸缩振动峰,以及在 1 641 cm⁻¹ 处出 现了 C==N 键的特征峰,表明聚乙烯亚胺分子成 功交联到膜表面。这些表征结果充分证明了2种 改性方法(聚乙烯亚胺和多巴胺)在化学键接方面 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SO₄²⁻的





Fig. 9 Infrared spectra of heterogeneous anion exchange membranes before and after modification

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 109.26°,在聚 乙烯亚胺浓度为 5 g/L、改性时间 1.5 h 的条件下, SO²⁻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。聚乙烯亚胺分子中含有大量带正电荷的胺 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SO²₄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, SO²⁻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 10% 以 上,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 SO²⁻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 SO²⁻ 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SO₄⁻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 SO₄⁻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 (如 Neosepta CMX 和 Selemion AMV), 吡咯改性 膜和硅酸乙酯改性膜分别提升了SO₄-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





Fig. 10 Effects of different modification times and temperatures of anion exchange membranes on sulfate ion permeability







Fig. 12 Surface morphological images of heterogeneous special anion exchange membranes before and after modification

著提升,表明其在工业应用中的耐久性更强,为脱 硫芒硝资源化利用提供了重要的技术支持。



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

结 3 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 SO₄²⁻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。SO42-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%。

	表 3	改性膜与常见商业膜性能对比
Table 3	Performance comparison be	tween 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

(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 咯浓度为 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,表面带负电荷, 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、改性温度为室温条件下, SO₄²⁻的 透过浓度提升至 671.25 mg/L, 改性膜表面带正电 荷,增强了SO₄²⁻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SO₄²⁻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):

- 国家环境保护部.《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. Opti-

mal treatment of hypersaline industrial wastewater *via* bipolar membrane electrodialysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019: acssuschemeng. 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 indepth 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,

10

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 ZrSiO₄ 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 Bioproducts Processing, 2022, 131: 224-234.