

双极膜电渗析电解硫酸钠应用研究

卫海琴*

(陕西煤业化工技术研究院有限责任公司, 陕西 西安 710065)

摘要:探讨了双极膜电渗析电解硫酸钠制质量分数 4% 氢氧化钠和 5% 硫酸技术中双极膜电渗析电解装置组成, 电解硫酸钠制酸碱的原理, 电解工艺过程中主要影响因素及膜堆清洗维护注意事项。结果表明, 双极膜电渗析电解硫酸钠运行最佳工艺是硫酸钠质量分数 10%~11%, 盐室温度 25~30°C, 随着电解时间延长, 酸碱室浓度增大, 电解效率降低。双极膜使用过后用质量分数 2%~3% 盐酸清洗保养。

关键词:双极膜电渗析; 硫酸钠; 电解工艺; 制酸碱; 清洗保养

中图分类号:TQ151.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)09-0234-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.041

Study on application of bipolar membrane electro dialysis in sodium sulfate electrolysis

WEI Hai-qin*

(Shaanxi Coal Chemical Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: The composition of the bipolar membrane electro dialysis electrolysis device, which is applied in producing 4% sodium hydroxide and 5% sulfuric acid from sodium sulfate through bipolar membrane electro dialysis electrolysis technology, is explored. The principle for electrolyzing sodium sulfate to produce acid and base, the main influencing factors during the electrolysis process, and the precautions for cleaning and maintaining the membrane stack are also studied. Results show that the best process conditions for sodium sulfate electro dialysis with bipolar membrane electro dialysis include a sodium sulfate mass concentration of 10%~11%, and a salt chamber temperature at 25~30°C. The electrolytic efficiency decreases with the extension of electrolytic time, and the bipolar membrane used should be cleaned and maintained with 2%~3% hydrochloric acid.

Key words: bipolar membrane electro dialysis; sodium sulfate; electrolytic process; acid and base production; cleaning and maintenance

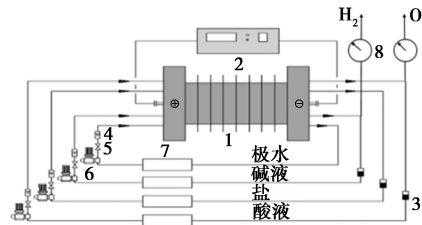
工业副产盐资源化处理成为了制约生产企业可持续发展的关键问题^[1]。双极膜电渗析电解硫酸钠制氢氧化钠和硫酸项目是基于某企业副产的硫酸钠废水未资源化回收利用问题而提出。原因一是企业副产的硫酸钠采用普通多效浓缩处理技术能耗高, 处理成本高; 二是下游产品硫酸钠市场的影响, 硫酸钠无销路, 且不能作为生产系统的原料进行回收利用。

双极膜电渗析双极膜是一种新型的离子交换膜, 由阳离子交换层、界面亲水层和阴离子交换层复合而成, 在直流电场作用下可将水解离, 在膜两侧分别得到氢离子和氢氧根离子。利用这一特点, 将双极膜与其他阴阳离子交换膜组合成的双极膜电渗析系统, 能够在不引入新组分的情况下将水溶液中的盐转化为对应的酸和碱, 集中了水解离和传统电渗析的优点, 可应用于多领域, 受到了研究者的青睐^[2]。针对某公司废水资源化处理中试工程中双极膜电渗析电解硫酸钠制酸和碱的应用研

究, 为双极膜电渗析电解硫酸钠工业化试验提供参考数据。

1 双极膜电渗析装置

双极膜电渗析装置由电解膜堆、流量计、电控系统、循环泵、循环储罐等部件组成, 如图 1 所示。核心部件电解膜堆由隔网、离子交换膜(包括双极膜、阴阳离子交换膜)、垫片、电极板、夹紧装置组装而成。双极膜电渗析膜堆通过将双极膜与阴、阳离子



1—电解膜堆; 2—电控系统; 3—电导率检测仪; 4—流量计; 5—调节阀; 6—循环泵; 7—循环储罐; 8—气量表

图 1 双极膜电渗析装置组成示意图

收稿日期: 2024-11-12; 修回日期: 2025-07-03

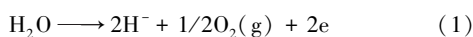
作者简介: 卫海琴(1989-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为化工工艺开发及设计, 通讯联系人, 861955433@qq.com。

交换膜适当组合,依据离子在电场作用下的定向运动和离子交换膜的选择透过性,以及双极膜特有的将水解离产生 H^+ 和 OH^- 的能力从而产酸碱。膜堆分隔为酸室(阴膜和双极膜之间的隔室)、碱室(阳膜和双极膜之间的隔室)、盐室(阴膜与阳膜之间的隔室)和极室(双极膜与电极板之间)。电极材料主要采用钛基材,经特制工艺涂覆有钉系或多元混合氧化物配方涂层,经过改进工艺,使涂层与基材结合更加均匀,结合网状特制结构,使电解效率更高^[3-4]。

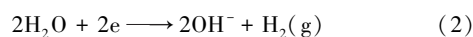
2 双极膜电渗析电解硫酸钠工作原理

双极膜是由阴阳离子交换膜复合而成的新型电驱动膜,离子交换膜具有选择通过性,阴离子交换膜只允许阴离子透过,而阳离子交换膜仅允许阳离子透过。在直流电场作用下,双极膜会发生水解离产生 H^+ 和 OH^- ,这2种离子连同料液中的离子在外加直流电场的作用下会向电极两端做定向迁移。双极膜电渗析电解硫酸钠原理如图2所示,电解硫酸钠发生的电极反应如式(1)~(3)^[5-6]:

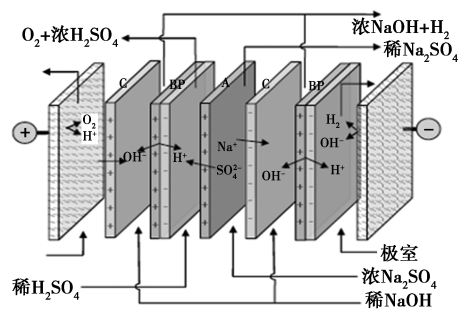
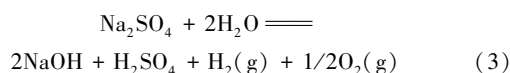
阳极反应



阴极反应



总反应



BP—双极膜;A—阴离子交换膜;C—阳离子交换膜

图2 双极膜电渗析电解硫酸钠原理示意图

由上式可以看出,电解硫酸钠在阳极可产生 H_2SO_4 和 O_2 ,阴极可生产 $NaOH$ 和 H_2 。具体过程是:盐室中的 SO_4^{2-} 在电场作用下向阳极迁移,能透过阴离子交换膜,而被阳离子交换膜所阻挡,所以 SO_4^{2-} 会在酸室中聚集。同时,双极膜在电场作用下水解离产生的 H^+ 也会到达酸室的溶液中, H^+ 在向阴极迁移过程会被阴离子交换膜阻挡,因而 H^+ 随时

间的增加而在酸室中大量聚集, SO_4^{2-} 和 H^+ 结合生产 H_2SO_4 。同理,盐室中的 Na^+ 在电场作用下会向阴极迁移, Na^+ 能透过阳离子交换膜,而被阴离子交换膜阻挡,因而会在碱室中大量聚集。双极膜水解离产生的 OH^- 在向阳极迁移过程中会被阳离子交换膜阻挡,因而也会在碱室中聚集,并与 Na^+ 结合生成 $NaOH$ 。随着盐室中离子的迁移,盐室中的离子浓度会逐渐降低。通过这样一个电渗析浓缩和双极膜水解离的过程,最终实现了 Na_2SO_4 向 $NaOH$ 和 H_2SO_4 的转化。

3 双极膜电渗析电解工艺过程与讨论

3.1 盐水及极水配制方法

某公司产生的硫酸钠废水经预处理去除杂质后,制得满足进水要求的十水硫酸钠 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)。双极膜电渗析进水要求:浊度 ≤ 2 mg/L,化学需氧量 ≤ 30 mg/L(高锰酸钾法);游离氯 ≤ 0.2 mg/L; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等2价及多价金属离子含量 ≤ 10 mg/L;电导率 ≥ 20 ms/cm。为保证电解效率,将处理后的十水硫酸钠配置成质量分数10%的硫酸钠溶液于盐储罐,以备电解使用。

极水储罐作为电解补水,需要配制质量分数3%硫酸钠稀溶液。在极水中加硫酸钠的作用是增强导电性,硫酸钠电解质在水溶液中完全解离,并不发生电解,在外电场作用下,能形成较强的带电离子流,实际上电解的是水,从而增强了水的导电性,使电解水能比较顺利进行。

3.2 双极膜电渗析电解硫酸钠工艺过程研究

双极膜电渗析电解硫酸钠试验工艺操作过程如下:①运行前检查双极膜电渗析装置的电路和水路是否正常,保证膜堆进水口和出水口的阀门处于打开状态,排空阀处于关闭状态,各储罐均有循环液,保证整个系统的循环性。②打开装置总电源,优先启动酸室泵和碱室泵,然后再启动极室泵和盐室泵。③根据膜堆处理量,通过调节阀调节进膜堆的各个流量,防止压力过大,损伤膜和隔网。④待膜堆内部液体循环正常之后,设置膜堆运行的电压和电流,确认并检查膜堆循环正常后,开启膜堆电源开关,开始硫酸钠的电解。⑤运行至盐室电导率无明显下降趋势的时候,取酸储罐(H_2SO_4 质量分数5%)和碱储罐($NaOH$ 质量分数4%)进行浓度达标测试。⑥电解结束之后,优先关闭酸室和碱室泵,然后再关闭极室和盐室泵,关闭总电源,打开主体框架上的出料阀,平衡膜堆内部压力,防止膜堆因负压内陷。

3.3 盐浓度对电解效率的影响

在其他条件一定的条件下,考察了盐室不同质量分数对电解效率的影响。根据盐室硫酸钠的质量分数与电导率呈正比,配制质量分数不同的硫酸钠,研究硫酸钠的质量分数对电解速率的影响。

由图 3 可知,平均每小时硫酸钠电解量随着盐室硫酸钠质量分数的升高先增加后降低。随着硫酸钠质量分数的升高,膜堆电阻下降,电解效率增加,但当硫酸钠质量分数超过 11% 时,电解效率开始降低,原因是膜堆电阻升高,此外盐室质量分数过高还会出现双极膜渗漏现象,因此配制硫酸钠质量分数在 10%~11% 最佳。

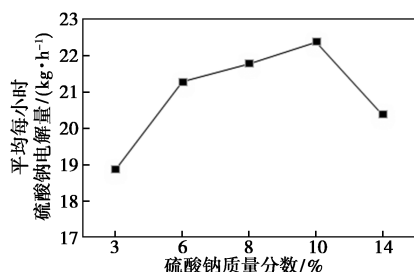


图 3 不同硫酸钠浓度对硫酸钠电解的影响

3.4 盐室温度对电解效率的影响

在其他条件一定的条件下,考察了不同盐室温度对电解电压的影响。

由图 4 可知,当盐室温度超过 30℃,电解电压下降明显,说明温度过高,使电解效率降低,电解单位质量硫酸钠所需的能耗增大。另外,温度过高还会使膜溶胀度进一步加大,膜堆存在加速破坏的可能。因此硫酸钠溶解度在适宜范围的前提下,电解过程盐室的温度可控制在 25~30℃。

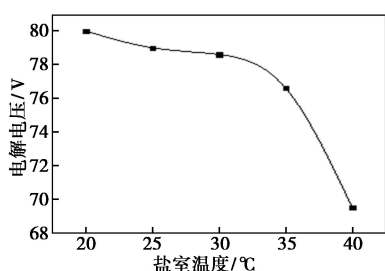


图 4 不同盐室温度对电解电压的影响

3.5 电解时间对电解效率的影响

在其他条件一定的条件下,考察了不同电解时间对电解电压的影响。

由图 5 可知,随着电解时间的增加,酸室和碱室浓度不断增大,增加至一定浓度后,离子间相互作用力增强,离子运动速率减小,盐的电导率不断下降,

电解电压降低,所以当电解液浓度达标后及时排至下一工段,保证电解效率。

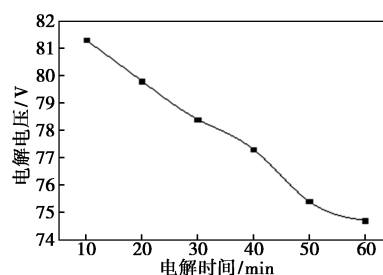


图 5 不同电解时间对电解电压的影响

4 双极膜电渗析装置的清洗保养

4.1 双极膜电渗析装置清洗

双极膜电渗析装置一般运行 1 个月(也可视结垢情况而定),需要清洗膜堆内部。一般采用酸洗,配制质量分数 2%~3% 的盐酸水溶液作为清洗液。若原水硬度高,可采用正、反 2 个方向进酸洗液,进行清洗。清洗时,开启清洗回路开关,清洗过程中将膜堆内部残留的料液及时排出;清洗结束后,关闭清洗回路,保持膜堆内部湿润。如若酸洗效果不明显,可根据物料特性,加入合适的清洗剂进行清洗。酸洗结束后,可继续正常投入运行。

4.2 双极膜电渗析装置保养措施

双极膜电渗析装置可连续,也可间歇性运行。如果间歇运行时,试验结束需要冲水,使膜保持湿润状态,防止干燥后收缩变形。若膜堆需要存放的时间较长,可以在每个罐配制低浓度的盐水进行打循环。按照电解操作进行冲水,循环清洗约 0.5 h。冲洗结束后,按照电解停止运行流程关闭所有的泵后,关闭总电源,打开主体框架上的出料阀,平衡膜堆内部压力,防止膜堆因为负压内陷。若设备长时间闲置,最好将双极膜电渗析器膜堆拆卸后进行保养。在装、拆、清洗过程中注意保护各水路接管,防止碰断。拆卸后将离子膜全部清洗干净,如果膜面较脏,可用质量分数 2%~3% 的盐酸浸泡几小时后洗涤,再用清水漂洗,用聚乙烯薄膜包盖湿润保存。但不宜在死水中长期浸泡。夏天防止发霉,冬季严防冻裂,不能在阳光下暴晒。严防膜面外来损伤,存放时切忌折叠,以防止断裂或出现裂痕,造成膜渗漏水。

5 结论

在研究结果与讨论的基础上得出以下结论:

(下转第 241 页)

析出电压=6 V(运行方式为间歇开启 20 min),还原电压=8 V(持续运行), H_2O_2 (7.5%)投加比例 4%。

(2)采用自主研发的电芬顿-紫外一体化设备处理垃圾渗滤液,可以达到较好的 COD 去除率,蒸发产水、混合产水、DTRO 产水的 COD 去除率分别可以达到 60%、71%、78%。

(3)电芬顿对比传统芬顿,在运行上具有无需投加硫酸亚铁、铁泥量少、絮凝剂加少、COD 去除效果高等优势,可显著降低运行成本 15%~20%。

(4)将紫外与电芬顿耦合处理垃圾渗滤液,可以显著提升废水 COD 的去除效果,从而突出该组合工艺的优势,具有较好的应用前景,同时也为今后的研究提供了指导方向。

参考文献

- [1] 吴莉娜,徐莹莹,史泉,等.短程硝化-厌氧氨氧化组合工艺深度处理垃圾渗滤液[J].环境科学研究,2016,29(4):587-593.
- [2] Bai X, Yang G. Treatment of refractory organics in biologically treated landfill leachate by a zero valent iron enhanced Peroxone process: Degradation efficiency and mechanism study [J]. Waste Management & Research, 2023, 41(3): 594-607.
- [3] 刘婉莹,吕凡,仇俊杰,等.非膜技术处理生物稳定渗滤液的效果及成本[J].中国环境科学,2022,42(2):644-653.
- [4] 侯韦竹,丁晶,赵庆良,等.响应面法优化电氧化-絮凝耦合工艺

深度处理垃圾渗滤液[J].中国环境科学,2017,37(3):948-955.

- [5] 于玉彬,宋灿辉,蒋文化.生活垃圾转运站渗滤液处理新工艺及其应用[J].环境科技,2023,36(4):39-41.
- [6] 朱新良,童祯恭,李俊,等.高级氧化技术降解垃圾渗滤液研究进展[J].现代化工,2021,41(5):24-29.
- [7] 叶秀雅.过硫酸盐高级氧化技术降解垃圾渗滤液研究进展[J].山东化工,2021,50(18):56-57,60.
- [8] Casada J, Fornaguera J, Galan M I. Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted electro-Fenton technology in a pilot reactor[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(6): 1843-1847.
- [9] Benitez F J, Acero J L, Real F J, et al. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions[J]. Water Res, 2001, 35: 1338-1343.
- [10] Wang A M, qU J H, Ru J, et al. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode[J]. Dyes and Pigments, 2005, 65: 227-233.
- [11] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2002, 98: 33-50.
- [12] Xu X R, Zhao Z Y, Li X Y, et al. Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent[J]. Chemosphere, 2004, 55: 73-79.
- [13] Casada J, Fornaguera J, Galan M I. Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted electro-Fenton technology in a pilot reactor. Environ[J]. Sci Technol, 2005, 39(6): 1843-1847. ■

(上接第 236 页)

①双极膜电渗析装置核心部件电解膜堆,由双极膜和阴阳离子交换膜组装而成。②在直流电场作用下电解硫酸钠可制得质量分数 4% 的氢氧化钠和 5% 的硫酸。③电解工艺过程是先在盐水罐配制质量分数 10%~11% 硫酸钠溶液和在极水罐配制质量分数 3% 硫酸钠稀溶液作为补水,盐室温度控制在 25~30℃,随着电解时间延长电解效率降低,所以电解浓度达标后及时排出至下一工段,保证电解效率。④电解膜堆一般运行 1 个月(也可视结垢情况而定),需要用质量分数 2%~3% 盐酸清洗膜堆内部,若膜堆长时间闲置,需要冲水或浸泡使膜堆保持湿润进行装置的维护保养。

参考文献

- [1] 高润,殷进,张楠,等.化工行业废盐产生现状及资源化利用研究进展[J].无机盐工业,2022,54(11):25-31.
- [2] 董隽,刘春红,薛上峰,等.双极膜电渗析应用于高盐废水再生酸碱的影响因素[J].膜科学与技术,2023,43(1):116-126.
- [3] 朱云,郭淑仙.膜电解硫酸钠再生酸的研究[J].昆明理工大学学报:理工版,2006,(3):9-11.
- [4] 刘松霖.双膜三室电解硫酸钠溶液制备正极材料的研究[D].长沙:中南大学,2022.
- [5] 田雨,张宇峰,张文娟,等.双极膜电渗析电解硫酸钠高盐废水资源化研究[J].天津城建大学学报,2020,26(4):284-289.
- [6] 杜海燕.电解硫酸钠的电解槽[J].氯碱工业,1999,(8):14-17. ■