

双极膜电渗析过程中阴离子迁移规律研究

范乐^{1,2}, 刘国昌¹, 王海涛³, 康权⁴, 常娜², 李浩^{1*}

(1. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192;

2. 天津工业大学化学工程与技术学院, 天津 300387;

3. 天津工业大学环境科学与工程学院, 天津 300387;

4. 山东海水淡化与综合利用产业研究院, 山东 济南 250000)

摘要:系统研究了阴离子在单一盐溶液、混合盐溶液中双极膜电渗析(BMED)过程的反离子迁移和同离子迁移现象,并比较了同离子迁移问题在不同膜中的严重程度。结果表明,反离子迁移过程中, NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 在阴离子交换膜上的通量差异较大,一价离子之间: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$,一价/二价离子之间: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$;同离子迁移过程中,阴离子在双极膜上通量高于在阳膜上,即阴离子的泄漏主要来源于酸室,酸室浓度越高,阴离子向碱室的泄漏越严重;相较于一价阴离子,二价阴离子更不易发生离子泄漏。

关键词:双极膜电渗析;阴离子迁移;同离子;离子交换膜

中图分类号:TQ021.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0187-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.035

Study on migration of anions in bipolar membrane electro dialysis process

FAN Le^{1,2}, LIU Guo-chang¹, WANG Hai-tao³, KANG Quan⁴, CHANG Na², LI Hao^{1*}

(1.The Institute Of Seawater Desalination And Multipurpose Utilization, Ministry of Natural Resources of China,

Tianjin 300192, China; 2.School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387,

China; 3.School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

4.Shandong Industrial Research Institute of Seawater Desalination and Comprehensive Utilization, Jinan 250000, China)

Abstract:This study systematically investigates the counter-ion and co-ion migration behaviors of anions in single-salt and mixed-salt solutions during the bipolar membrane electro dialysis (BMED) process, and co-ion migration on specific membranes is studied comparatively. Results show that the flux of NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} on the anion exchange membrane is quite different during the counter-ion migration process. As for monovalent anions, the flux of NO_3^- passing through the membrane is higher than that of Cl^- . Between monovalent anion and divalent anion, the flux of NO_3^- passing through the membrane is greater than that of SO_4^{2-} . In the process of co-ion migration, the flux of the anions on the bipolar membrane is higher than that on the cation exchange membrane, indicating that the leakage of anions mainly comes from the acid chamber. The higher the concentration in the acid chamber, the more serious the leakage of co-ion towards the base chamber. The leakage of divalent anions is more difficult to occur than that of monovalent anions.

Key words:bipolar membrane electro dialysis; anion migration; co-ion; ion exchange membrane

双极膜电渗析(BMED)以传统电渗析为基础,除阴离子交换膜(阴膜)和阳离子交换膜(阳膜)之外,额外添加了具有快速催化水解生成 H^+ 和 OH^- 功能的双极膜,由此可将盐溶液制备成酸碱^[1-3]。在BMED盐溶液制酸碱过程中,不仅存在反离子迁移的理想过程,同时存在着同离子迁移、水迁移等非理想过程(如图1)。反离子是指与膜的固定活性基团所带电荷相反的离子。在直流电场的作用下,反离子透过膜的迁移是电渗析唯一需要的过程且是主要过程。在这一过程中,离子迁移的方向与电场方向相同。如图1所示, Cl^- 透过阴离子交换膜向阳极

迁移, Na^+ 透过阳离子交换膜向阴极迁移,上述过程均为反离子迁移。同离子是指与膜的固定活性基团所带电荷相同的离子。在直流电场的作用下,同离子透过膜的迁移为同离子迁移^[4],即所谓的离子泄漏。同离子迁移的方向与电场方向相反,所以降低了电渗析过程的效率。同离子迁移量相对于反离子少很多。 Cl^- 透过阳离子交换膜向阳极迁移、 Na^+ 透过阴离子交换膜向阴极迁移,均为同离子迁移。在BMED制酸碱过程中,阴离子泄漏现象更为突出,其进入碱室造成碱产品纯度的下降,并损耗电能,降低生产效率,需要特别关注。

收稿日期:2025-01-03;修回日期:2025-03-10

基金项目:2022年山东省重点研发计划项目(2022CXGC020415)

作者简介:范乐(2000-),男,硕士研究生,研究方向为双极膜电渗析, fanleer22@163.com;李浩(1985-),男,硕士,工程师,研究方向为膜技术及应用,通讯联系人, lihao@isdmu.com.cn。

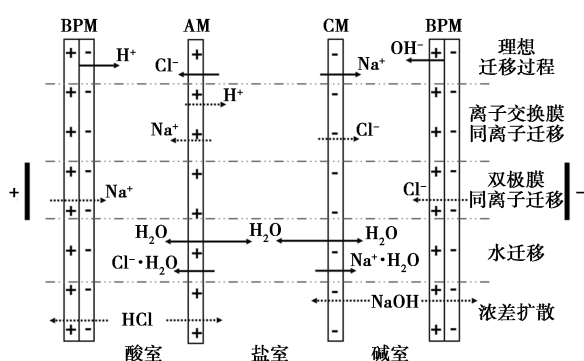


图 1 BMED 过程中的物料传递过程
(以 NaCl 为例)

同时,在 BMED 过程中,盐溶液不同离子之间存在竞争迁移现象,造成不同阴离子透过离子交换膜彼此不等量^[5]。因此,不同盐溶液制备酸碱过程中,存在生产速率、能耗和电流效率方面的差异。

对比研究了一价体系和一价/二价体系中阴离子的同离子、反离子迁移特征,并进一步分析了其在阳离子交换膜和双极膜中的渗漏问题。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

EX-3BT 双极膜电渗析装置,采购自杭州蓝然环境技术有限公司(以下简称为杭州蓝然);均相阳膜、均相阴膜、双极膜,均由杭州蓝然提供,单膜有效面积为 0.055 m²,膜堆采用三隔室排列,膜对数共 10 组,可根据具体的实验对膜堆进行拆卸,改变其膜对数;FE30 Plus 电导率仪,梅特勒-托利多仪器有限公司生产;DC-0510 低温恒温槽,上海汗诺仪器公司生产;ME2002T 电子天平,赛多利斯科学仪器北京有限公司生产;Dionex ICS-600 离子色谱仪,Thermo 公司生产。

实验所用试剂包括:硝酸钠,天津市大茂化学试剂厂生产;硫酸钠,天津市津科精细化工研究所生产;氯化钠,阿法埃沙化学有限公司生产;碳酸钠,天津市风船化学试剂科技有限公司生产;碳酸氢钠,阿法埃沙化学有限公司生产;氢氧化钠,天津渤化化学试剂有限公司生产。以上试剂均为分析纯级,实验过程中所用水均为去离子水。

1.2 实验方法

实验开始前,将溶液在双极膜电渗析装置中循环 15 min,消除膜表面气泡。在相应的实验条件下,进行单一盐溶液、混合盐溶液 BMED 制备酸碱实验,每隔一段时间分别取 10 mL 酸室、碱室产液。待反应结束后,使用 Dionex ICS-600 离子色谱仪测定产液中离子浓度。在测定离子浓度前,绘制相应离

子的标准曲线,相关性大于 99.90%。

1.2.1 水传输数的测定

酸室水传输数(WT)计算公式如下:

$$WT = (V_t - V_0) / V_0 \quad (1)$$

式中 V_0 、 V_t 分别为初始时刻和 t 时刻酸室溶液体积, L。

1.2.2 离子含量比的测定

在研究混合盐溶液 BMED 过程的离子迁移时,为比较酸溶液中阴离子含量的构成比例,酸室阴离子含量采用摩尔百分比的形式表示,即酸室某种阴离子占总的阴离子的摩尔百分比,记为 k_i ($i = \text{Cl}^-$ 、 NO_3^-),计算公式如下:

$$k_i = C_i V_i / (C_i V_i + C_j V_j) \quad (2)$$

式中, C_i 、 C_j 分别为 i 、 j 离子的摩尔浓度, mol/L; V_i 、 V_j 分别为 i 、 j 离子相应的溶液体积, L。而在混合盐实验中 $V_i = V_j = V$ 。因此,式(2)可简化为下式:

$$k_i = C_i / (C_i + C_j) \quad (3)$$

1.2.3 离子平衡分配组分的测定

离子平衡分配组分可反映不同的阴离子在膜相和溶液相之间的平衡分配系数,并了解阴膜中的固定荷电基团对不同种类阴离子的亲和性差异^[6]。具体实验步骤如下^[6-7]:

将大小为 2×2 cm 的阴膜在 25℃ 下放入 100 mL 0.25 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液浸泡 48 h,期间更换 2 次溶液;之后在 100 mL 的 NO₃⁻、Cl⁻ 浓度比分别为 2:1、1:1、1:2 的混合离子溶液中浸泡 48 h,期间更换 3 次溶液。当阴膜内外的阴离子含量达到平衡后,将阴膜取出,用纯水冲洗多次,并用滤纸吸干表面水分,以确保阴膜表面没有盐溶液。然后将阴膜放入 100 mL 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中浸泡 48 h,期间更换 2 次溶液。当膜内原有的阴离子全部被 SO₄²⁻ 交换并转移到浸泡液中后,将阴膜取出,用纯水多次清洗,最后将浸泡液和清洗液全部转移到 1 000 mL 容量瓶中,用纯水标定至刻度线。测定其中 NO₃⁻、Cl⁻ 的含量,进而计算阴膜对不同阴离子的平衡分配系数。

以上实验步骤为测定 NO₃⁻、Cl⁻ 在阴离子交换膜中的离子平衡组分,NO₃⁻、SO₄²⁻ 的测定类似,Na₂SO₄ 溶液替换为 NaCl 溶液,混合离子溶液中的 NO₃⁻、SO₄²⁻ 的浓度比按当量浓度比进行配置。

2 结果与讨论

2.1 一价阴离子的反离子迁移

2.1.1 单一盐溶液 BMED 过程

实验过程中操作电压为 35 V,工作电流密度为

800 A/m², 酸、碱室均为 600 mL 的纯水, 极液为 3 wt% 的 NaOH 溶液, 盐溶液分别选用 1 L 1.5 mol/L 的 NaCl 溶液、1 L 1.5 mol/L 的 NaNO₃ 溶液。

图 2(a) 为两种盐溶液在 BMED 过程中酸室内的阴离子浓度随时间变化的关系。在两组实验中, 初始时刻 Cl⁻、NO₃⁻ 浓度均较低, 随着 BMED 实验的进行, 两种离子的浓度逐渐增加。可以注意到, 0~80 min 内, Cl⁻ 的浓度要高于 NO₃⁻, 说明在相同时间内, Cl⁻ 迁移进入酸室的速率更快一些。原因在于, Cl⁻ 的离子淌度更大^[8], 为 $7.912 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$, 而 NO₃⁻ 的离子淌度为 $7.404 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$; 且 Cl⁻ 比 NO₃⁻ 半径小, 更易于在溶液中迁移, 形成双电层^[9-10] (膜中带电荷的固定基团与溶液中带相反电荷的离子在膜/溶液界面处形成双电层), 完成跨膜迁移。在两组实验的最后阶段, 即 80 min 时, NaCl 组盐液电导率已降低至 2 mS/cm, 表明此时反应已临近终点, 之后的 20 min 内 Cl⁻ 浓度无明显变化, 而 NaNO₃ 组仍在反应, 故 100 min 时, NaNO₃ 组酸室的阴离子浓度更高。图 2(b) 为实验过程中酸室的水传输数, 80 min 内, NaCl 组和 NaNO₃ 组水传输数均随运行时间呈线性升高趋势, 但在 80~100 min 期间, NaCl 组水传输数升高速率加大。这与 NaCl 组实验末期 20 min 内 Cl⁻ 含量无明显变化一致。原因在于, NaCl 组达反应终点后, 水迁移主体为水的扩散迁移而非水合离子。

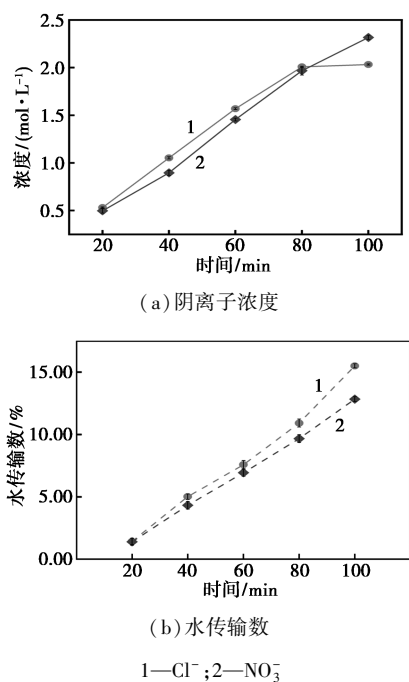


图 2 BMED 过程中酸室内阴离子浓度、水传输数随时间的变化

综上, Cl⁻ 比 NO₃⁻ 具有更快的跨膜迁移速率, 即 Cl⁻ 的反离子迁移速率大于 NO₃⁻。

2.1.2 混合盐溶液 BMED 过程

与单一盐溶液的 BMED 过程相比, 混合盐溶液 BMED 过程中阴离子迁移过程较为复杂, 不同种阴离子在溶液相、膜相以及溶液-膜交界处的迁移有所差别^[11], 进而导致不同阴离子之间形成竞争迁移, 造成每种阴离子透过阴离子交换膜的数量不等。

实验过程中操作电压为 35 V, 工作电流密度为 800 A/m², 酸、碱室均为 600 mL 的纯水, 极液为 3 wt% 的 NaOH 溶液, 盐溶液为具有不同摩尔比的 1 L 1.5 mol/L 的 NaCl-NaNO₃ 混合盐溶液。考察了混合盐溶液中 NaCl、NaNO₃ 摩尔比分别为 2:1、1:1、1:2 时, 阴离子的反离子迁移现象, 结果如图 3、图 4。

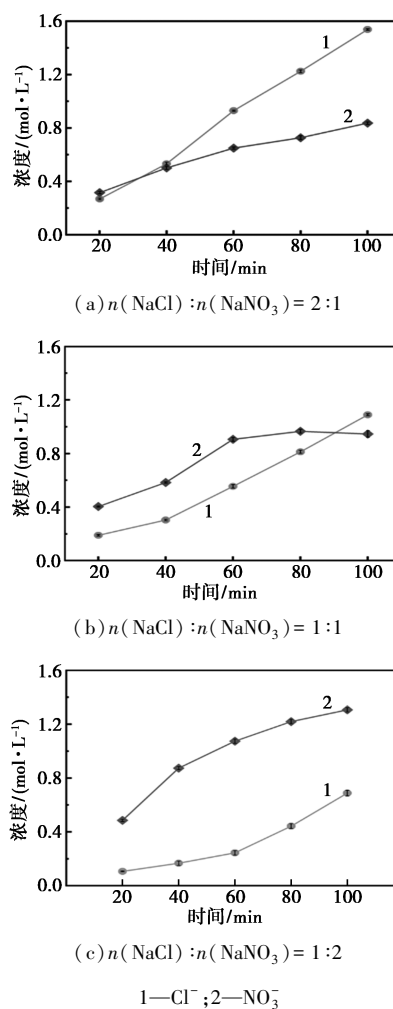


图 3 酸室内 Cl⁻、NO₃⁻ 浓度随时间的变化

图 3、图 4 所示分别为三组实验过程中酸室内 Cl⁻、NO₃⁻ 浓度、含量百分比随时间的变化关系。尽管三组混合盐溶液中 NaCl、NaNO₃ 含量为严格的

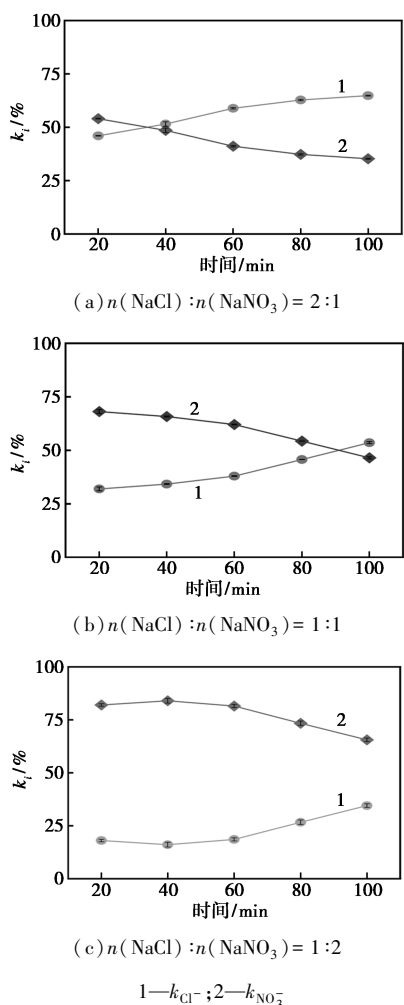


图 4 酸室内 Cl^- 、 NO_3^- 含量百分比随时间的变化

2:1、1:1、1:2 摩尔比,但实验伊始,酸室内 NO_3^- 含量百分比高于其在混合盐溶液中的配比值。以图 4 (a) 为例,混合盐溶液组成为 NaCl 、 NaNO_3 摩尔比 2:1,但反应开始 20 min 后酸室内 NO_3^- 含量百分比高达 54%。随着实验的进行, NO_3^- 含量百分比逐渐下降并趋于理论值; Cl^- 含量变化恰好相反。图 4 (b)、图 3 (c) 也出现了类似的情况。这表明,混合盐溶液 BMED 过程的反离子迁移过程中,离子间竞争迁移显著, NO_3^- 在阴离子交换膜内的反离子迁移通量大于 Cl^- 。

图 5 为不同反离子 Cl^- 、 NO_3^- 在膜相(m)和溶液相(s)的分配平衡图。 x_i^m 为膜相中反离子 i 占膜相所有反离子的浓度比, x_i^s 为溶液相中反离子 i 占溶液相所有反离子的浓度比。虚线将图分为两部分,虚线上方的部分表示阴离子 i 在膜相中的含量占比大于其在溶液相中的含量占比,虚线下方表示阴离子 i 在溶液相中的含量占比大于其在膜相中的含量占比。与溶液相相比, NO_3^- 在膜相中的含量占比更

大,这说明相较于 Cl^- ,阴离子交换膜内的荷电基团对 NO_3^- 更具亲水性,一是因为 NO_3^- 的水合自由能小于 Cl^- ,水合自由能越小则离子越容易进入膜相^[12-13];二是因为 NO_3^- 的表面电荷密度更小^[13],其与膜相聚合物主链之间更容易发生相互作用。

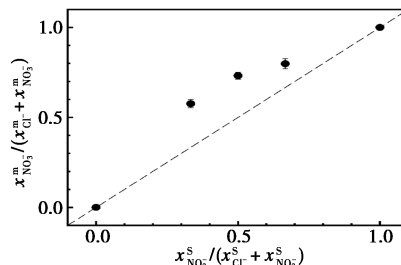


图 5 不同反离子 Cl^- 、 NO_3^- 在膜和溶液两相的平衡分布

基于离子在膜内的迁移过程为选择性吸附-交换解吸-传递转移^[4],其分离机制主要与离子的吉布斯水合自由能有关,水合自由能越大,越不利于离子被膜选择吸附^[14]。 NO_3^- 的水合自由能为 306 kJ/mol,小于 Cl^- 的水合自由能(347 kJ/mol)。由空穴传导-双电层理论可知^[15],不同溶液在膜表面形成的双电层的差异会影响溶液中离子的跨膜迁移。在溶液中 Cl^- 具有更快的迁移速率, Cl^- 的存在有助于双电层的形成,进而加快了阴离子的跨膜迁移。然而,相较于 Cl^- , NO_3^- 有更小的水合能,更易完成跨膜迁移,见图 6。

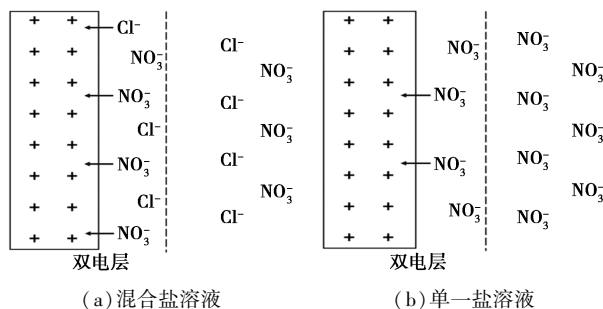


图 6 混合盐溶液、单一盐溶液在离子交换膜双电层处的迁移模型

2.2 一价阴离子的同离子迁移

在 BMED 资源化盐溶液制酸碱过程中,除了反离子迁移过程外,还存在着同离子迁移过程,见图 7。在电场作用下, NaCl 溶液中 Na^+ 和 Cl^- 进行定向迁移, Cl^- 经阴膜定向迁移至酸室,但进入酸室的 Cl^- 还会经双极膜泄漏进入相邻的碱室;同时,盐室的 Cl^- 也会经阳膜部分泄漏进入碱室。这种阴离子经阳膜或双极膜进入碱室的非理想过程即为同离子迁

移,即离子泄漏。而在 BMED 制酸碱过程中,阴离子泄漏进入碱室会造成碱产品的纯度下降,并损耗电能,降低生产效率。因此,对 BMED 过程中阴离子的同离子迁移现象进行了研究。

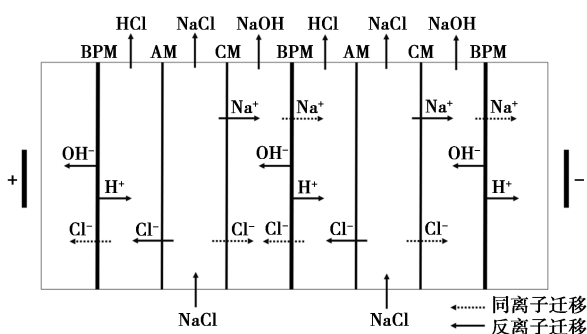


图7 BMED过程中离子跨膜过程示意图
(以NaCl为例)

2.2.1 单一盐溶液 BMED 过程

实验过程中操作电压为 35 V,工作电流密度为 800 A/m^2 ,酸、碱室均为 600 mL 的纯水,极液为 3% 的 NaOH 溶液,盐溶液分别选用 1 L 1.5 mol/L 的 NaCl 溶液和 1 L 1.5 mol/L 的 NaNO_3 溶液。

图 8 为两种盐溶液在 BMED 过程中碱室内的阴离子浓度随时间变化的关系。与反离子迁移规律类似,初始时刻碱室内 Cl^- 、 NO_3^- 浓度均较低;随着 BMED 过程进行,两种离子泄漏进入碱室的量逐渐增加。然而,80 min 后,与反离子迁移规律不同, Cl^- 的同离子迁移现象持续进行,最后 20 min 内 Cl^- 增加量为 25.88%。这说明,当反应临近结束时,酸室阴离子浓度增长较慢时,泄漏进入碱室的阴离子浓度仍在大幅增加,同离子迁移现象并不随 BMED 过程的结束而停止。

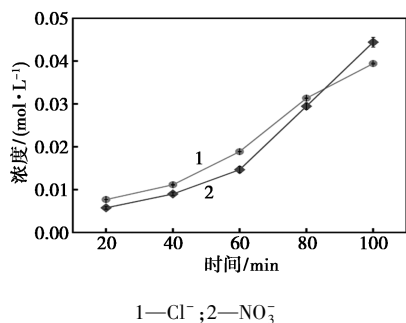
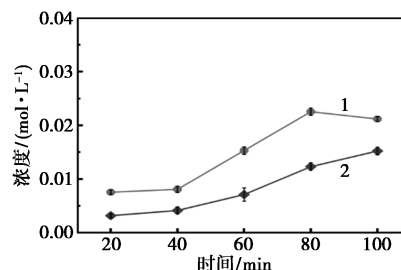


图8 BMED过程中碱室内阴离子浓度随时间的变化

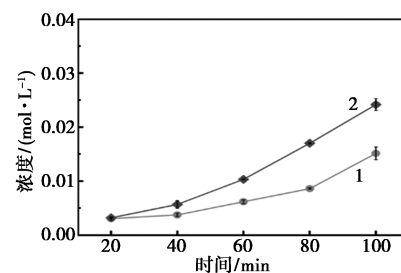
2.2.2 混合盐溶液 BMED 过程

实验过程中操作电压为 35 V,工作电流密度为 800 A/m^2 ,酸、碱室均为 600 mL 的纯水,极液为 3% 的 NaOH 溶液,盐溶液选用 1 L 1.5 mol/L 的 NaCl-

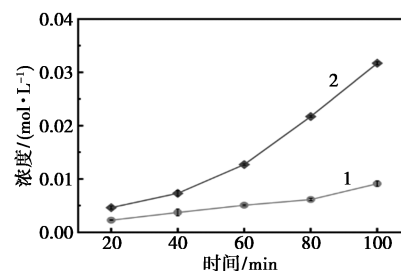
NaNO_3 混合溶液。分别考察了盐溶液中 NaCl、 NaNO_3 摩尔比 2:1、1:1、1:2 时,阴离子的同离子迁移现象,结果如图 9。



(a) $n(\text{NaCl}) : n(\text{NaNO}_3) = 2 : 1$



(b) $n(\text{NaCl}) : n(\text{NaNO}_3) = 1 : 1$



(c) $n(\text{NaCl}) : n(\text{NaNO}_3) = 1 : 2$

1— Cl^- ; 2— NO_3^-

图9 碱室内的 Cl^- 、 NO_3^- 浓度随时间的变化

同离子迁移过程实际上是由离子交换膜的不完全选择性 (<100%) 造成的。由 Donnan 平衡理论可知,膜的选择性随膜外溶液浓度的增加而降低^[16],而在 BMED 过程中,离子交换膜两侧的溶液浓度不断变化,当 BMED 进行到中段时,各隔室内的溶液均处于较高的浓度,即离子交换膜两侧的溶液浓度较高,此时膜的选择性降低。图 9(a) 中,盐溶液主体为 NaCl,反应中段时(40~80 min) Cl^- 泄漏进入碱室速度较快;同理,图 9(c) 中阴离子主体 NO_3^- 在反应中段(40~80 min) 离子泄漏进入碱室的速度较快。图 9(b) 盐溶液中 Cl^- 、 NO_3^- 含量比为 1:1,在碱室内 NO_3^- 浓度增加速度高于 Cl^- ,即二者相比, NO_3^- 的同离子泄漏量较大。与反离子迁移过程中酸室 NO_3^- 含量高于盐溶液中的配比值这一现象类似,碱室内也出现了 NO_3^- 含量高于盐溶液中的配比值的现象,以 NaCl、 NaNO_3 摩尔比为 1:1 组为例,酸室内

的 NO_3^- 含量高于 Cl^- 含量时,同时碱室内 NO_3^- 离子泄漏量也高于 Cl^- 的泄漏量,见图 9(b)。

2.2.3 特定膜中阴离子的同离子迁移

BMED 过程中阴离子的同离子迁移发生在碱室和盐室之间的阳离子交换膜上以及碱室和酸室之间的双极膜上。阴离子可通过以上 2 种膜发生离子泄漏进入碱室。为更准确分析阴离子在阳离子交换膜与双极膜上的同离子迁移差异,将膜堆的膜组数由 10 对减少为 1 对,如图 10。

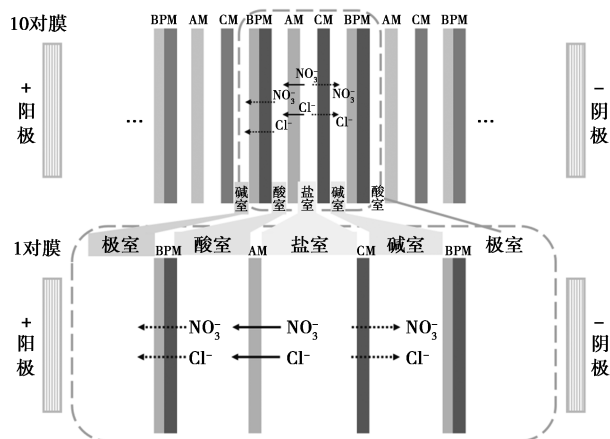
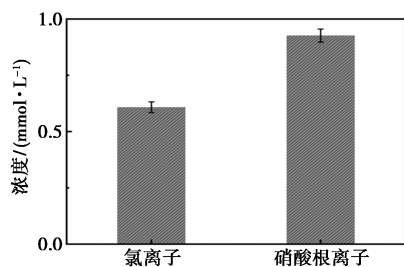


图 10 阴离子的同离子迁移在 10 对膜与 1 对膜中的对应关系示意图

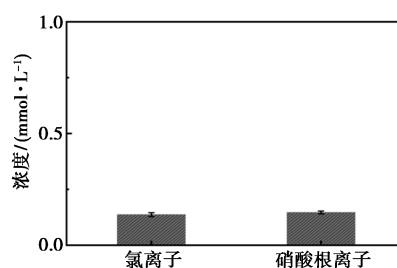
有别于 10 对膜的 BMED 实验,在 1 对膜的实验过程中,需要记录测定极室内阴离子的含量;同时,为避免酸室的阴离子泄漏进入极室与电离后的极液反应,极液需改用 Na_2SO_4 溶液。具体实验条件为:盐溶液为 1 L 0.1 mol/L 的 $\text{NaCl}-\text{NaNO}_3$ 混合溶液,酸、碱室均为 500 mL 的纯水,极液为 3 wt% 的 Na_2SO_4 溶液,工作电流密度为 800 A/m^2 。

在使用 1 对膜进行实验时,生产效率会降低,故在实验进行 1.5 h 时便结束实验,以防对膜堆造成不可逆的损伤。实验结束后,分析极室、碱室的阴离子含量,结果如图 11 所示。

图 11 中,极室内 NO_3^- 、 Cl^- 含量分别为 0.926 mmol/L、0.607 mmol/L,碱室则为 0.146 mmol/L、0.136 mmol/L。两种阴离子在极室中浓度均明显高



(a) 极室



(b) 碱室

图 11 一对膜 BMED 实验极室和碱室阴离子浓度

于各自在碱室中浓度,表明阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 在双极膜上的同离子通量高于在阳离子交换膜上的。

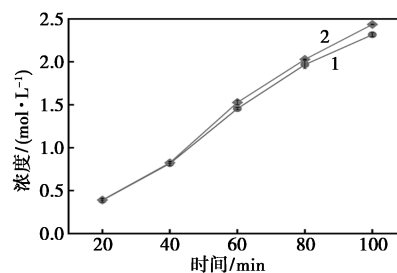
分析原因,在实验过程中,极室、碱室内阴离子的来源不同。极室内阴离子来自酸室,经双极膜泄漏而来;碱室内阴离子来自盐室,经阳膜泄漏而来。由 Donnan 平衡理论可知,膜的选择性随膜外溶液浓度的下降而提高^[16]。实验过程中,酸室浓度增加,盐室浓度降低;膜的选择性差异也导致了来自酸室和盐室的阴离子泄漏程度不同。同时,双极膜作为一种复合膜同时含有阳离子交换层和阴离子交换层,其在 BMED 生产过程中的主要作用是电解水提供 H^+ 、 OH^- ,无法有效地阻断同名离子(同离子)的迁移,这也导致酸室的阴离子可以更轻易地在双极膜上完成同离子迁移^[17]。此外 BMED 过程中的电场也会影响同离子迁移,来自酸室的阴离子,其同离子迁移方向符合外加电场方向,而阴离子从盐室迁移至碱室与外加电场方向相反。

综上,极室和碱室中阴离子含量差异,表明阴离子在双极膜上的离子泄漏程度甚于在阳膜上。对应至 10 对膜的 BMED 过程,更多的离子泄漏来自酸室,即发生在双极膜上的同离子迁移。

2.3 一价/二价阴离子的反离子迁移

2.3.1 单一盐溶液 BMED 过程

实验过程中,操作电压为 35 V,工作电流密度为 800 A/m^2 ,酸、碱室均为 600 mL 的纯水,极液为 3% 的 NaOH ,盐溶液分别选用 1 L 0.75 mol/L 的 NaNO_3 溶液和 1 L 0.75 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液,结果如图 12。



(a) 阴离子浓度

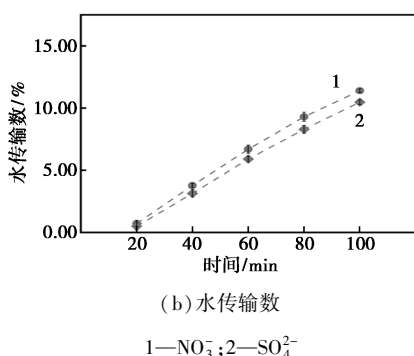


图 12 BMED 过程中酸室内的阴离子浓度、水传输数随时间的变化

由图 12(a) 可知,两种阴离子在酸室内的浓度随实验的进行而增加,SO₄²⁻ 的浓度略高于 NO₃⁻ 的浓度。分析认为,一方面在于单一盐溶液中,SO₄²⁻ 的离子淌度更大,为 $8.27 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ ($1/2 \text{ SO}_4^{2-}$),在溶液中的迁移速率更快,可以更快地完成跨膜传输;另一方面 SO₄²⁻ 的水传输数更小,其离子半径较大,电荷相对分散,形成键合强度较弱的水合离子。由于水化结构弱的离子通过膜迁移时会使离子脱水^[18],所以在迁移过程中,携带进入酸室的水分子较少,SO₄²⁻ 离子的电迁移特性对酸浓度的影响较小。

2.3.2 混合盐溶液 BMED 过程

实验过程中,操作电压为 35 V,工作电流密度为 800 A/m²,酸、碱室均为 600 mL 的纯水,极液为 3 wt% 的 NaOH 溶液,盐溶液为 1 L 1.5 mol/L 的 NaNO₃-Na₂SO₄ 混合盐溶液(摩尔比为 1:1),实验结果如图 13。

由图 13 可知,在实验初始阶段,酸室内阴离子主要为 NO₃⁻,而 SO₄²⁻ 含量较少;随着实验的进行,NO₃⁻ 所占比例逐渐下降,而 SO₄²⁻ 所占比例逐渐增加。此现象证明,反离子迁移过程中,NO₃⁻ 在阴离子交换膜内的通量比 SO₄²⁻ 的通量大。结合章节 2.1.2 可知,阴离子交换膜对不同阴离子对(NO₃⁻/Cl⁻、NO₃⁻/SO₄²⁻) 的选择性的差异不同,这种差异在

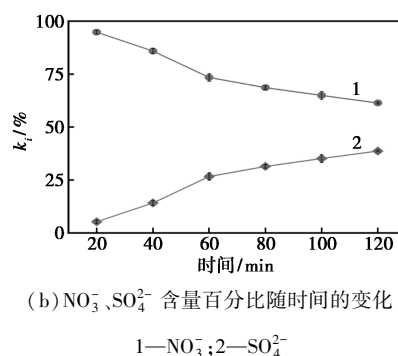
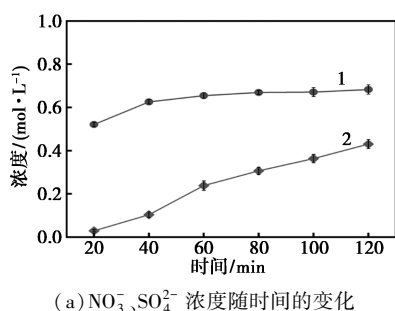


图 13 酸室内 NO₃⁻、SO₄²⁻ 浓度及 NO₃⁻、SO₄²⁻ 含量百分比随时间的变化

NO₃⁻/SO₄²⁻ 之间表现更为明显。结合 NO₃⁻、SO₄²⁻ 在膜相(m)和溶液相(s)的分配平衡图(图 14),SO₄²⁻ 在溶液相中的含量比在膜相中的更大,SO₄²⁻ 被膜排斥。说明相较于二价阴离子 SO₄²⁻,NO₃⁻ 与膜内的荷电基团(季胺基团)之间的亲和性更强,更易进入膜内^[19]。分析可知,SO₄²⁻ 的水合半径(3.79 Å)、水合自由能(1 145 kJ/mol)大于 NO₃⁻ 的水合半径(3.4 Å)、水合自由能(328 kJ/mol)^[20],导致 SO₄²⁻ 在进行跨膜传输时的阻力更大^[21]。在混合溶液的 BMED 过程中,SO₄²⁻ 的存在有利于双电层的形成^[15],可以加速阴离子在溶液相与膜相之间的跨膜迁移。然而 SO₄²⁻ 受到更大的传质阻力,使其在与 NO₃⁻ 的离子竞争迁移中,表现出了较慢的跨膜传质速率。

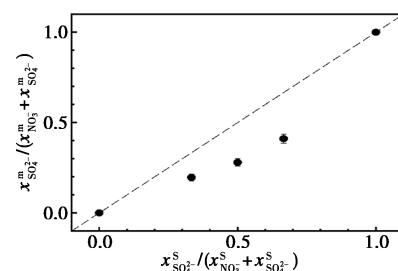


图 14 不同反离子 NO₃⁻、SO₄²⁻ 在膜和溶液两相间的平衡分布

2.4 一价/二价阴离子的同离子迁移

2.4.1 单一盐溶液 BMED 过程

实验过程中,操作电压为 35 V,工作电流密度为 800 A/m²,酸、碱室均为 600 mL 的纯水,极液为 3 wt% 的 NaOH 溶液,盐溶液分别选用 1 L 0.75 mol/L 的 NaNO₃ 溶液和 1 L 0.75 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液。两种盐溶液在 BMED 过程中碱室内阴离子含量随时间的变化关系如图 15。

分析图 15,初始时刻碱室内 NO₃⁻、SO₄²⁻ 浓度均较低。随着 BMED 过程进行,泄漏进入碱室的离子

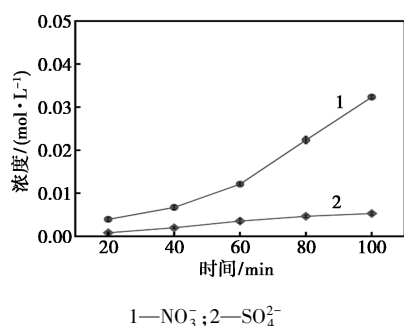


图 15 BMED 过程中碱室内阴离子浓度随时间的变化

逐渐增加。相比下,碱室内 NO_3^- 浓度显著高于 SO_4^{2-} 浓度。分析认为,当离子泄漏发生时,阴离子受到膜中带有相同电荷固定基团的排斥,这种排斥力随电荷数的增加而变大。 SO_4^{2-} 会受到较大的斥力,比 NO_3^- 更难进入膜中^[22]。

2.4.2 混合盐溶液 BMED 过程

实验过程中,操作电压为 35 V,工作电流密度为 800 A/m^2 ,酸、碱室均为 600 mL 的纯水,极液为 3 wt% 的 NaOH 溶液,盐溶液为 1 L 1.5 mol/L 的 $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液(摩尔比为 1:1)。实验过程中碱室内 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含量随时间变化关系如图 16。

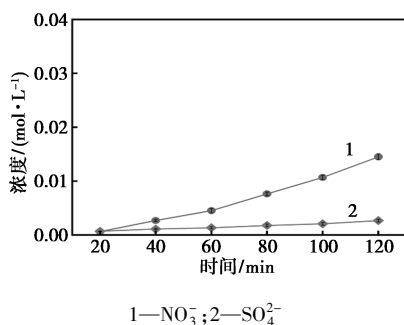


图 16 碱室内 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化

由图 16 可知,两种阴离子浓度变化与其在单一盐溶液含量变化一致。碱室中, NO_3^- 含量高于 SO_4^{2-} , 且 NO_3^- 含量的增长速率较快。分析认为, BMED 过程中,阴离子泄漏更多是来自酸室,而酸室阴离子含量的增加势必会导致泄漏进入碱室的阴离子增多,因此造成了碱室内 NO_3^- 含量更多。根据离子交换膜的交换机理可知, SO_4^{2-} 自身携带 2 个电荷,难以进入带有相同负电荷的阳离子交换膜或阳离子交换层。同时,与 NO_3^- 相比, SO_4^{2-} 较大的水合半径、较高的水合自由能,使其跨膜迁移受到的阻力更大,以上因素共同导致了混合盐 BMED 过程中 SO_4^{2-} 不易发生离子泄漏。

3 结论

阴离子的反离子迁移与阴离子的半径、水合自由能有关。阴离子半径越小,在溶液和膜中更易迁移,其反应速率更快;阴离子水合自由能越小,越容易通过膜完成迁移,其迁移速率越快。

混合盐溶液 BMED 的反离子迁移过程中,具有同种同价电荷的不同离子之间存在竞争关系,迁移顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$; 阴膜对一价阴离子、二价阴离子的选择性差异更大, $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。

对于一价阴离子,同离子迁移量与反离子迁移量相关,酸室内阴离子含量越高,碱室内阴离子含量也越高;二价阴离子 SO_4^{2-} 不易发生离子泄漏。同离子迁移作为 BMED 过程的非理想过程并不随 BMED 反应的完成而结束。

对比双极膜上的同离子迁移与阳离子交换膜上的同离子迁移,阴离子的离子泄漏主要发生在双极膜上,即 BMED 过程中碱室内阴离子主要来源于酸室。

参考文献

- [1] Chen Y, Wrubel J A, Klein W E, et al. High-performance bipolar membrane development for improved water dissociation [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11): 4559-4569.
- [2] Culcasi A, Ktori R, Pellegrino A, et al. Towards sustainable production of minerals and chemicals through seawater brine treatment using eutectic freeze crystallization and electrodialysis with bipolar membranes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 368: 133-143.
- [3] León T, López J, Torres R, et al. Describing ion transport and water splitting in an electrodialysis stack with bipolar membranes by a 2-D model: Experimental validation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 660: 120835.
- [4] 徐铜文, 黄川徽. 离子交换膜的制备与应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 82-85.
- [5] Jaroszek H, Lis A, Dydo P. Transport of impurities and water during potassium nitrate synthesis by electrodialysis metathesis [J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 158: 87-93.
- [6] 邹中强. 阴离子交换膜对不同阴离子传质选择性的评价方法研究 [D]. 成都: 四川大学, 2021.
- [7] 田中良修. 离子交换膜基本原理及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 28-32.
- [8] Zhao C, Ge R, Zhen Y, et al. A hybrid process of coprecipitation-induced crystallization-capacitive deionization-ion exchange process for heavy metals removal from hypersaline ternary precursor wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122136.
- [9] 崔震珍. 荷电高分子膜界面选择性及透过机理的研究与应用 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.

(下转第 199 页)

表 1 不同前驱体浓度 ZrO₂ 涂层的氢渗透性能

锆醇摩尔比	1:5	1:10	1:20	1:40
$I_{ss}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	13.82	12.36	15.90	16.96
$J_{\infty}/[\times 10^{-6}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})]$	1.43	1.28	1.64	1.75

3 结论

本研究通过溶胶-凝胶法在 Q235 基体上成功制备了 ZrO₂ 阻氢涂层,并探究了不同前驱体浓度对涂层的阻氢性能及其他综合性能的影响。随着前驱体浓度的增加,ZrO₂ 涂层结晶度逐渐提升,连续性和完整性也有所改善,因而具有更为优异的硬度等级和附着力等级,抗氧化性能和阻氢性能也得到提升。然而当前驱体浓度过高时,即锆醇摩尔比为 1:5 时,溶胶黏度过大,造成涂层涂覆厚度增加,涂层结构松散,出现较大开裂,除硬度外各项性能均有所降低。在锆醇摩尔比为 1:10 时,涂层较为致密均匀,综合性能最佳,其中硬度等级为 4H,附着力测试等级达 4B 级;且达到最优阻氢性能,稳态氢渗透电流密度低至 12.36 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

参考文献

- [1] 邵志刚,衣宝廉.氢能可与燃料电池发展现状及展望[J].中国科学院院刊,2019,34(4):469-477.
- [2] 赵永志,蒙波,陈霖新,等.氢能源的利用现状分析[J].化工进展,2015,34(9):3248-3255.
- [3] Midilli A, Ay M, Dincer I, et al. On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: Current status and needs[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, 9(3): 255-271.
- [4] 李玉星,张睿,刘翠伟,等.掺氢天然气管道典型管线钢氢脆行为[J].油气储运,2022,41(6):732-742.
- [5] Li X, Ma X, Zhang J, et al. Review of hydrogen embrittlement in metals: Hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020, 33(6): 759-773.
- [6] 周池楼,何默涵,肖舒,等.不锈钢表面阻氢涂层研究进展[J].化工进展,2020,39(9):3458-3468.
- [7] 黄秋荣,邓柏权,黄锦华,等.不锈钢及其镀膜复合材料气相氢渗透研究[J].真空科学与技术,1994,(6):418-425.
- [8] Hatano Y, Zhang K, Hashizume K. Fabrication of ZrO₂ coatings on ferritic steel by wet-chemical methods as a tritium permeation barrier[J]. Physica Scripta, 2011, 2011(T145): 014044.
- [9] 奚思生,杨晓东,刘光明.溶胶-凝胶法制备杂化材料的研究进展[J].表面技术,2012,41(3):120-123.
- [10] 崔锦峰,董辉,杨保平,等. Sol-Gel 纳米无机/有机复合材料的研究进展及其应用[J].中国涂料,2011,26(4):27-30.
- [11] Wang T, Pu J, Bo C, et al. Sol-gel prepared Al₂O₃ coatings for the application as tritium permeation barrier[J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85(7/8/9): 1068-1072.
- [12] Yao Z, Suzuki A, Levchuk D, et al. Hydrogen permeation through steel coated with erbium oxide by sol-gel method[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386: 700-702.
- [13] 樊新民,任小敏.316L 不锈钢表面耐高温氧化涂层的制备与性能[J].材料科学与工艺,2014,22(1):105-109.
- [14] 董娟娟,同帆,崔双科,等.溶胶-凝胶法制备 Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ 薄膜工艺参数探讨[J].膜科学与技术,2015,35(4):44-48.
- [15] 闫国庆,陈伟东,范秀娟,等.前驱体溶胶浓度对 ZrH₂ 表面膜层性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2015,44(2):447-451.
- [16] Voloshchuk I, Zakroczymski T. Hydrogen entry and absorption in ZrO₂ coated iron studied by electrochemical permeation and desorption techniques [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1826-1835.
- [17] 张华,李帅,何迪,等.厚度对氧化铝涂层氢渗透性能的影响[J].功能材料,2016,11(47):11141-11150. ■
- [18] Celik A, Hasar H. Effect of same chloromethylation and sulfonation process on the ion exchange membranes in terms of polymer types and ionic properties[J]. Ionics, 2021, 27(3): 1-12.
- [19] 杨晓琪.双极膜水解离催化层构筑与性能调控[D].合肥:中国科学技术大学,2023.
- [20] Chen Z B, Hu C Z, Lu C H, et al. Steric hindrance-induced dehydration promotes cation selectivity in trans-subnanochannel transport[J]. ACS Nano, 2023, 17(13): 12629-12640.
- [21] Luo T, Abdu S, Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 555: 429-454.
- [22] Tansel B. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86: 119-126.
- [23] 张会圆.离子自主跨膜机制的分子动力学研究[D].上海:上海交通大学,2018.
- [24] Jiang S X, Sun H S, Wang H J, et al. A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes[J]. Chemosphere, 2021, 282: 130817. ■

(上接第 194 页)

- [10] Zhu Y, Zhou Y, Chen Q, et al. Waste acid recovery utilizing monovalent cation permselective membranes through selective electro-dialysis[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 71(7): 45-57.
- [11] Pärnamä E R, Mareev S, Nikonenko V, et al. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 617: 118538.
- [12] Razi E, Evyatar S, Mohan Q, et al. Activation behavior for ion permeation in ion-exchange membranes: Role of ion dehydration in selective transport[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 580: 316-326.
- [13] Chen G Q, Wei K, Hassanvand A, et al. Single and binary ion sorption equilibria of monovalent and divalent ions in commercial ion exchange membranes[J]. Water Research, 2020, 175: 115681.
- [14] Han L, Galier S, Balmann H R. Ion hydration number and electro-osmosis during electrodialysis of mixed salt solution[J]. Desalination, 2015, 373: 38-46.
- [15] 陈志华,周键,王三反.离子交换膜选择透过机理的研究进展[J].应用化工,2021,50(5):1366-1371.