

# 碳基溴离子选择渗透膜的构筑及其对溴的分离

王洁<sup>1</sup>, 张良<sup>1</sup>, 罗善霞<sup>2,3</sup>, 杜晓<sup>1</sup>, 郝晓刚<sup>1\*</sup>

(1. 太原理工大学 化学工程与技术学院, 太原 030024; 2. 河北省区域地质调查院, 廊坊 065000;  
3. 中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心, 廊坊 065000)

**摘要:** 以碳纳米管(CNTs)作为电子传递载体、溴氧铋(BiOBr)作为溴离子( $\text{Br}^-$ )传输通道、季铵化壳聚糖(QCS)作为成膜剂,通过真空抽滤法制备了碳基溴离子选择渗透膜(CNTs/QCS/BiOBr),并将其应用于电控离子选择渗透膜分离(ESIP)系统中分离回收 $\text{Br}^-$ ,探讨了ESIP体系中的操作参数对 $\text{Br}^-$ 渗透通量的影响,研究了CNTs/QCS/BiOBr膜在ESIP系统中的稳定性及其对 $\text{Br}^-$ 的选择性分离效果.结果表明,当ESIP系统的槽电压和脉冲电压分别为3.5 V和0/-2.5 V时,CNTs/QCS/BiOBr膜对 $\text{Br}^-$ 的渗透通量达到了3.00 g/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ).此外,CNTs/QCS/BiOBr复合膜在ESIP系统中不仅具有循环稳定性,还能实现 $\text{Br}^-$ 的选择性分离.

**关键词:** 溴离子; 电控离子选择渗透; 分离回收; 碳纳米管; 碳基膜

**中图分类号:** TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0064-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.008

溴工业的飞速发展以及溴资源的供需失衡正威胁着人类的可持续发展,而水环境中过量溴化物的存在会产生致癌物,因此开发对溴资源高效分离回收的新技术具有重要的意义<sup>[1-4]</sup>.电控离子交换(ESIX)技术凭借其分离速率快、无二次污染及高选择性的优势,已经成为离子分离回收领域的重要技术之一<sup>[5]</sup>.在ESIX过程中,通过调节电活性离子交换材料(EIXMs)的氧化还原状态,可以实现目标溴离子( $\text{Br}^-$ )的可逆置入与释放,但是该过程需要不断切换液路和电路系统等工序,造成分离过程的工作量大、分离繁琐等问题<sup>[6]</sup>.针对此问题,通过将ESIX技术与具有连续性分离特点的电渗析(ED)技术相结合,开发出了电控离子选择渗透(ESIP)技术,有望实现 $\text{Br}^-$ 的连续性分离<sup>[7]</sup>.

电控离子选择渗透膜(ESIPM)作为ESIP技术的核心,其电子和离子的传递能力制约着ESIP技术的发展,故ESIPM膜的制备成为了该技术研究重点.近年来,碳基膜如碳纳米管(CNTs)、石墨烯等作为一种新型的无机膜被广泛用于ESIP技术中,以实现目标离子的分离回收<sup>[8-9]</sup>.例如:Gao等<sup>[8]</sup>以多壁碳纳米管(MWCNTs)为前驱体,将其经过酸化处理后得到羧基化MWCNTs,采用真空抽滤法获得MWCNTs膜电极,将其用于ESIP系统中实现了 $\text{Pb}^{2+}$ 的分离. CNTs膜凭借其亚微米级的微孔结构实现离子的渗透,已经成为膜分离领域的研究热点<sup>[10-11]</sup>.但是单一CNTs中 $\text{Br}^-$ 的传输通道相对匮乏,阻碍了ESIP在分离回收Br<sup>-</sup>方面的发展,因此寻求一种具有特定 $\text{Br}^-$ 传递通道的CNTs

收稿日期: 2023-05-22; 修改稿收到日期: 2023-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(U21A20303, 22078217); 河北省地质矿产勘查开发局科研项目(13000022P00329410110T)

第一作者简介: 王洁(1995-),女,山西忻州人,博士生,主要从事电控膜分离研究. \* 通讯作者, E-mail: xghao@tyut.edu.cn

引用本文: 王洁, 张良, 罗善霞, 等. 碳基溴离子选择渗透膜的构筑及其对溴的分离[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 64-71.

Citation: Wang J, Zhang L, Luo S X, *et al.* Construction of carbon-based bromide ion permselective membrane and its separation property for bromide[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 64-71.

膜对于  $\text{Br}^-$  的分离回收具有重要意义。

溴氧铋 ( $\text{BiOBr}$ ) 作为一种层状材料, 层间由  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$  层板和  $[\text{Br}_2]$  层板通过范德华力连接, 这种较弱的分子间作用力促使层间的  $\text{Br}^-$  在外加驱动力的作用下极易从  $\text{BiOBr}$  晶体结构中释放, 从而形成对应的  $\text{Br}^-$  传递通道<sup>[12-13]</sup>。目前,  $\text{BiOBr}$  作为一种无机电活性材料已经被用于  $\text{Br}^-$  的分离回收中<sup>[14]</sup>。将  $\text{BiOBr}$  引入到 CNTs 中有望构建具有特定  $\text{Br}^-$  传递通道的 CNTs 膜, 实现  $\text{Br}^-$  在 ESIP 系统中的连续分离回收。鉴于 ESIP 系统对于电活性材料的成膜性要求较高, 而作为聚电解质的季胺化壳聚糖 (QCS) 具有良好的成膜性及传递电子的能力, 在离子交换和废水处理等领域得到了广泛的应用<sup>[15-17]</sup>。因此, 结合 CNTs 的导电性、 $\text{BiOBr}$  的  $\text{Br}^-$  传递通道以及 QCS 的成膜性所构建的碳基  $\text{Br}^-$  选择渗透膜在 ESIP 系统中回收  $\text{Br}^-$  具有较大的潜能。

综上所述, 笔者将 CNTs、QCS 及  $\text{BiOBr}$  三者复合, 采用真空抽滤法制备出具有离子交换作用协同电化学氧化/还原的电控离子选择渗透膜—CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$ 。通过调控 ESIP 过程中的操作参数 (如槽电压、脉冲电压等), 实现了 CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜对  $\text{Br}^-$  的分离回收。在此基础上, 考察了多种阴离子共存体系下 CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜对  $\text{Br}^-$  的选择性分离效果。本工作实现了  $\text{Br}^-$  的连续性、选择性高效分离, 对水环境中  $\text{Br}^-$  的分离回收具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与表征方法

碳纳米管 (CNTs)、壳聚糖 (CS)、异丙醇 (IPA)、2,3-环氧丙基三甲基氯化铵 (GTA)、戊二醛 (GA) 和醋酸均购自上海阿拉丁工业公司。硝酸铋  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、溴化钾 (KBr)、氢氧化钠 (NaOH) 和氯化钠 (NaCl) 均购自中国医药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析级, 无需进一步提纯。所有溶液均采用超纯水进行制备。

通过扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6510LV, JEOL, 日本) 和透射电子显微镜 (TEM, FEI TecnaiG220, 美国) 分析了 CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜的形貌和微观结构。通过 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku Smart Lab) 分析了 CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜的晶体结构。

### 1.2 CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$ 复合膜的制备

本研究使用的  $\text{BiOBr}$  通过水热法进行制备。首先, 将等摩尔量的 KBr 和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  分别分散在 60 mL 超纯水中, 室温下充分搅拌。然后将上述 2 个溶液混合搅拌 30 min 后转移至 80 mL 的聚四氟乙烯高压釜中, 在 160 °C 的温度下水热反应 24 h, 随后在室温下进行冷却、抽滤、洗涤、干燥得到鹅黄色  $\text{BiOBr}$ 。

QCS 通过将 CS 进行季铵化处理得到。将 2 g CS 加入到质量分数为 1% 的醋酸溶液中溶解, 随后向溶液中加入 10 mL 浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液中进行溶胀碱化, 碱化后的 CS 加入到 40 mL 的 IPA 中, 在 60 °C 下搅拌 1 h 后, 向上述溶液中滴加 8 mL 的 GTA 溶液并升温至 80 °C 反应 8 h, 最后加入无水乙醇沉淀、干燥后得到白色的 QCS 粉末。

CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜是在聚四氟乙烯 (PTFE) 微孔滤膜上采用循环水式真空泵抽滤而成的: 首先, 将 CNTs 和季铵化壳聚糖 (QCS) 按质量比为 5:1 加入到 100 mL 的超纯水中超声处理 1 h; 随后加入  $\text{BiOBr}$  (100 mg) 继续超声处理 30 min, 形成 CNTs、QCS 和  $\text{BiOBr}$  三者的混合溶液; 接着将混合溶液倒入真空过滤装置中抽滤成膜, 再将膜浸入体积分数为 0.1% 的 GA 溶液中 60 °C 下交联 12 h; 最后将膜在室温下干燥 24 h, 得到 CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜。

### 1.3 ESIP 性能测试

CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜的对  $\text{Br}^-$  的分离回收性能采用 ESIP 装置进行测试。如图 1 所示, ESIP 装置由原料室和接收室 2 个腔室组成, CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜置于腔室中间,  $\text{Br}^-$  的连续分离通过在槽电压和脉冲电压的双重作用下实现。其中, CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜的有效面积是 7.1 cm<sup>2</sup>, 原料液由  $\text{Br}^-$  质量浓度为 500 mg/L 的 KBr 溶液组成, 溶液体积为 20 mL。  $\text{Br}^-$  的通量  $[F, \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$  通过公式 (1) 进行计算:

$$F = \frac{(C_2 - C_1)V}{1000tS} \quad (1)$$

式中:  $C_1$  和  $C_2$  别代表初始和终止时刻  $\text{Br}^-$  的质量浓度 (mg/L);  $V$  是接收液的体积 (L);  $t$  是分离时间 (h);  $S$  是复合膜的有效面积 (m<sup>2</sup>)。

ESIP 过程中 CNTs/QCS/ $\text{BiOBr}$  复合膜对  $\text{Br}^-$  和  $\text{Cl}^-$  的分离因子  $\alpha$  通过公式 (2) 进行计算:

$$\alpha = \frac{F_{\text{Br}}}{F_{\text{Cl}}} \quad (2)$$

式中:  $F_{\text{Br}}$  和  $F_{\text{Cl}}$  分别代表 ESIP 过程中  $\text{Br}^-$  和  $\text{Cl}^-$  的  
 通量,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

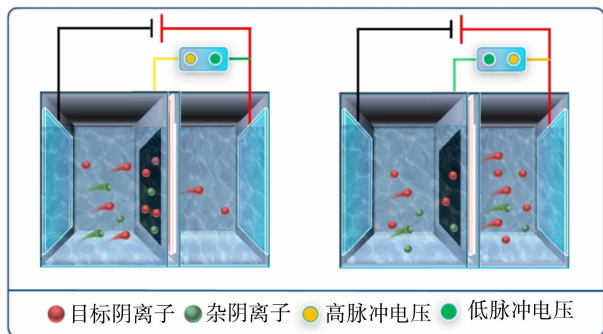


图1 ESIP 系统的装置图

Fig. 1 The diagram of ESIP system

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的结构表征

图 2(a)、2(b) 和 2(c) 分别是 CNTs、BiOBr 和  
 CNTs/QCS/BiOBr 的 SEM 图. 从图 2(a) 可以看  
 出, 单一的 CNTs 呈现柔性长条状结构, 彼此之间

相互缠绕形成了三维网络结构, 并在网络结构中形  
 成相应的微孔. 图 2(b) 显示水热合成的 BiOBr 呈  
 现出较为规则的矩形结构, 且纳米片较薄<sup>[18]</sup>. 将  
 CNT 和 BiOBr 进行混合抽滤成膜后形成的 CNTs/  
 QCS/BiOBr 复合膜的形貌如图 2(c) 所示, 从图中可  
 以看出复合膜既维持了 CNTs 的三维网络结构, 又  
 将 BiOBr 纳米片均匀嵌入在 CNTs 网络中. 进一  
 步比较图 2(b) 和 2(c) 可以发现, CNTs/QCS/  
 BiOBr 复合膜中 BiOBr 纳米片的尺寸变小, 这  
 是在复合膜的制备过程中的超声处理造成的.

图 3 利用 XRD 测试了 CNTs/QCS/BiOBr 复  
 合膜的晶体结构. 如图所示, CNTs/QCS/BiOBr 复  
 合膜在  $25.79^\circ$  处的衍射峰对应于石墨的 (002) 晶  
 面, 其在  $10.90^\circ$ 、 $21.90^\circ$ 、 $31.72^\circ$ 、 $44.65^\circ$  和  
 $50.64^\circ$  处的强衍射峰能够与 BiOBr 的标准卡片  
 PDF # 52-0084 的 (001)、(002)、(102)、(004) 和  
 (104) 晶面很好地对应<sup>[19]</sup>. 这一结果表明了  
 CNTs 及 BiOBr 被成功地引入到 CNTs/QCS/  
 BiOBr 复合膜中, 且经过超声处理后 BiOBr 的  
 晶体结构未被破坏, 即超声处理只对 BiOBr 纳  
 米片起物理粉碎的作用.

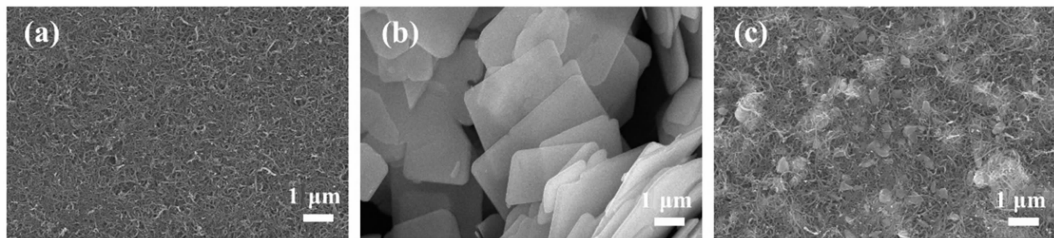


图2 (a)CNTs、(b)BiOBr 和(c)CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of (a) CNTs, (b) BiOBr and (c) CNTs/QCS/BiOBr composite membrane

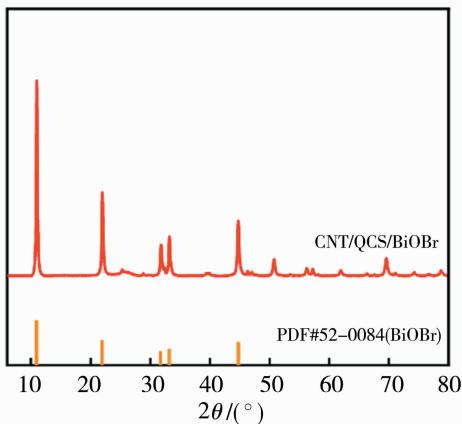


图3 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的 XRD 图

Fig. 3 The XRD pattern of CNTs/QCS/BiOBr  
 composite membrane

SEM 及 XRD 的测试结果均证实了 CNTs/  
 QCS/BiOBr 复合膜中 CNTs 及 BiOBr 的成功引入,  
 但是未能有效地验证 QCS 的存在. 通过 TEM 表征  
 了交联前后 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的微观结  
 构, 如图 4 所示, 旨在观察 CNTs/QCS/BiOBr 复  
 合膜中 QCS 的分布状态<sup>[20]</sup>. 如图 4(a) 所示, 交  
 联后的 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的 TEM 图像存在  
 微相分离, 其中亮区代表 BiOBr 的疏水结构, 暗  
 区代表 QCS 的亲水结构, 表明具有亲水性的 QCS  
 富集在了疏水的 BiOBr 表面. 相比之下, 图 4(b)  
 的未交联的 CNTs/QCS/BiOBr 的 TEM 图像中并未  
 观察到明显的微相分离形态. TEM 的测试证实了  
 QCS 在 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜中的成功引入,  
 表明了 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的成功制备.

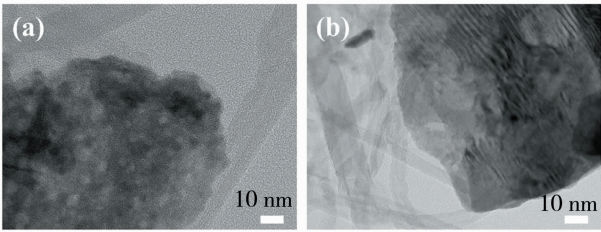


图 4 (a)交联和(b)未交联的 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的 TEM 图

Fig. 4 The TEM images of (a) cross-linking and (b) uncross-linking CNTs/QCS/BiOBr composite membranes

在 ESIP 系统中,渗透膜的均一性对离子的分离回收性能至关重要,为了验证 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的均一性,图 5 对 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的表面及断面分别进行了 EDS 测试.图 5(a)和 5 (b)显示,无论是在膜的表面还是在断面结构中,BiOBr 纳米片都均匀分布于 CNTs 网络结构中,对应的元素分布图也表明 C、Br、Bi 和 O 4 种元素均匀地分布于复合膜中,证实了 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的均一性.

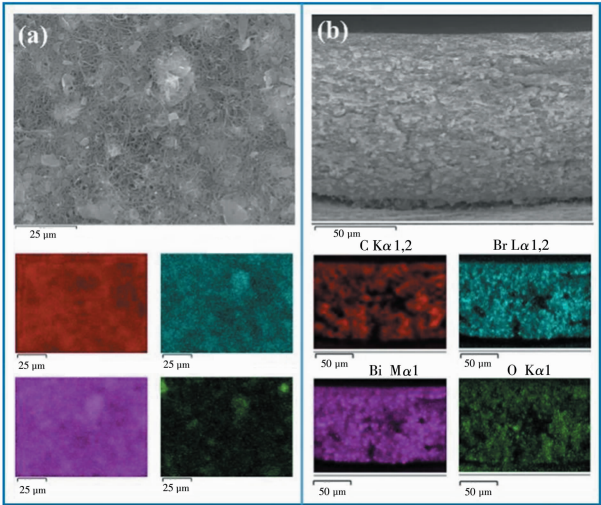


图 5 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的 EDS 图:  
(a)表面、(b)断面

Fig. 5 The EDS images of CNTs/QCS/BiOBr composite membrane for (a) surface and (b) cross-section

2.2 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的电性能

在 ESIP 系统中,ESIP 膜需要具备一定的导电性才能实现电子的传递,进一步触发离子的分离回收.测试了 CNT/QCS/BiOBr 复合膜的电阻并将其与其他阴离子交换膜的电阻进行对比,结果列于表 1,以评估 CNT/QCS/BiOBr 复合膜在 ESIP 系统中

的适用性.从表 1 可以看出,与其他膜材料相比,CNTs 复合膜均具有较低的电阻.对于 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜来说,其较低的电阻表明其具有优良的电子传递性能.与传统的商业离子交换膜相比,CNT/QCS/BiOBr 复合膜电子传导率提高了约 7 个数量级,表明 CNT/QCS/BiOBr 复合膜可以在 ESIP 系统中实现电子的高效传递.

表 1 不同膜材料的导电性能

Table 1 The conductivity of different membranes	
膜电极	电阻/ $\Omega$
CNTs/QCS/BiOBr	$8 \pm 2$
CNTs/CNF	$8 \pm 2$
SPS/CNTs/CNF	$9 \pm 5$
AMI-7001	$>2 \times 10^8$
IONAC MA-3475	$>2 \times 10^8$
CM1700	$>2 \times 10^8$
FKB-PK-130	$>2 \times 10^8$

2.3 ESIP 工艺条件

在 ESIP 系统分离回收  $\text{Br}^-$  的过程中, $\text{Br}^-$  的渗透过程主要由 3 种作用协同完成:(I)原料液和接收液之间的浓差推动力;(II)在槽电压的作用下发生的电渗析过程;(III)在脉冲电压的作用下,复合膜内的电活性离子交换材料对目标离子的捕获及释放.由此可见,ESIP 系统中的槽电压和脉冲电压直接影响着 CNT/QCS/BiOBr 复合膜对  $\text{Br}^-$  的分离回收能力.图 6 以 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜为膜电极,固定脉冲电压为 0/-2.5 V,通过施加不同的槽电压(2.5、3.5 和 4.5 V)测试了 ESIP 系统对

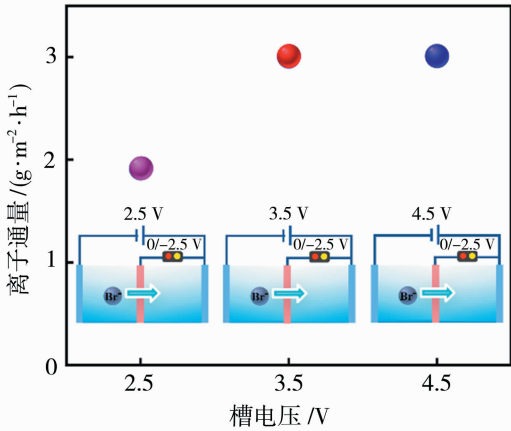


图 6 ESIP 系统中不同的槽电压(2.5、3.5 和 4.5 V)对  $\text{Br}^-$  通量的影响

Fig. 6 The effect of different cell voltages (2.5, 3.5 and 4.5 V) on the flux of  $\text{Br}^-$



Br<sup>-</sup> 的分离回收性能,其中 Br<sup>-</sup> 的初始质量浓度为 500 mg/L. 从图中可以看出,当施加的槽电压为 2.5、3.5 和 4.5 V 时,Br<sup>-</sup> 的通量分别达到 1.91、3.00 和 3.01 g/(m<sup>2</sup> · h),即 Br<sup>-</sup> 的通量随着槽电压的增加而得到提升,这是由于较高的槽电压加速了 Br<sup>-</sup> 的迁移. 然而当槽电压为 4.5 V 时,Br<sup>-</sup> 的通量仅有少许提升,因此选择 3.5 V 为槽电压进行后续研究.

在确定了合适的槽电压后,进一步研究了施加在 CNT/QCS/BiOBr 复合膜上的脉冲电压对于 Br<sup>-</sup> 传递通量的影响. 采用 3 种不同的脉冲电压: 2.5/0 V、2.5/-2.5 V、0/-2.5 V 进行 ESIP 分离回收 Br<sup>-</sup> 的实验,槽电压为 3.5 V. 如图 7(a) 所示,

不同脉冲电压下接收液中 Br<sup>-</sup> 的浓度在前 30 min 内没有明显变化,这是由于在 ESIP 前期 Br<sup>-</sup> 主要是从原料液迁移到 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜中进行 Br<sup>-</sup> 的累积. 在 30 min 后,CNTs/QCS/BiOBr 复合膜中累积的 Br<sup>-</sup> 从膜上释放,并在槽电压的作用下迁移到接收液中,致使接收液中的 Br<sup>-</sup> 浓度大幅提升. 通过对比发现,脉冲电压为 0/-2.5 V 时,接收液中 Br<sup>-</sup> 的浓度最高,并且在 120 min 左右基本达到了平衡. 根据图 7(a) 计算了不同脉冲电压下 Br<sup>-</sup> 的通量,结果如图 7(b) 所示,可以看出脉冲电压为 0/-2.5 V 时 Br<sup>-</sup> 的通量最高,因此选择 0/-2.5 V 作为脉冲电压.

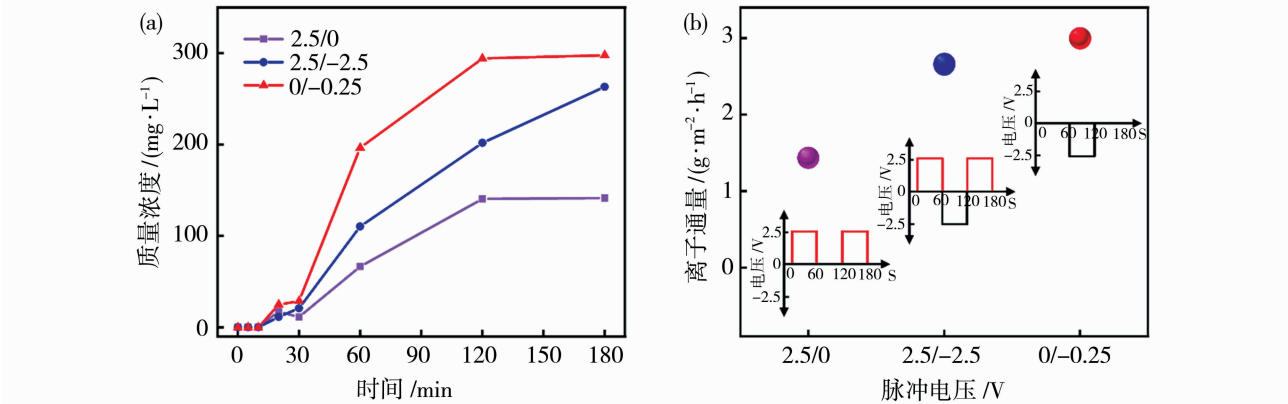


图 7 不同脉冲电压下(a)接收液中 Br<sup>-</sup> 浓度随时间变化曲线;(b)Br<sup>-</sup> 的通量

Fig. 7 (a) The changes of Br<sup>-</sup> concentration in the receiver solution and (b) the flux of Br<sup>-</sup> at different pulse voltages

针对不同脉冲电压下 Br<sup>-</sup> 分离能力的差异,探讨了在槽电压为 3.5 V,脉冲电压为 0/-2.5 V 时,CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对 Br<sup>-</sup> 呈现较高的离子通量的原因. 如图 8(a) 所示,当脉冲电压为 2.5 V 时,测得在原料液侧形成了 5.9 V(理论值为 6.0 V)的正向电位差,表明 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜处于氧化状态,能够将原料液中的 Br<sup>-</sup> 捕获到膜内;在接收液侧形成了 2.4 V(理论值为 2.5 V)的反向电

位差,表明该复合膜仍处于氧化状态,即 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对原料液和接收液中的 Br<sup>-</sup> 均进行捕获. 当脉冲电压变为 0 V 时[图 8(b)],在原料液侧,形成 3.4 V(理论值为 3.5 V)的正向电位差,复合膜处于氧化状态;在接收液侧,复合膜和电极板之间无电势差,表明原料液中的 Br<sup>-</sup> 被捕获到 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜上且不会释放到接收液侧. 当 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜上所施加的电压

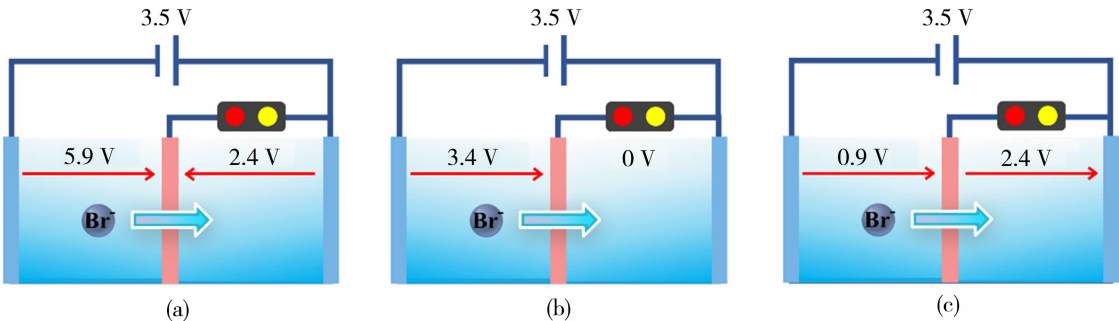


图 8 脉冲电压/V:(a)2.5;(b)0;(c)-2.5

Fig. 8 The different pulse voltages/V: (a) 2.5; (b) 0; (c) -2.5

为-2.5 V 时[图 8(c)],在原料液侧形成 0.9 V(理论值为 1.0 V)的正向电位差,复合膜处于氧化状态;在接收液侧形成 2.4 V(理论值为 2.5 V)的正向电位差,即此时的复合膜处于还原状态, $\text{Br}^-$  被 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜从原料液侧吸附进而释放到接收液侧,实现了 ESIP 体系下  $\text{Br}^-$  的较高离子通量。

比较了不同的离子传递系统中,CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对  $\text{Br}^-$  的分离回收效果,如图 9(a)所示. 由于传统的离子交换技术(IX)仅由原料液和接收液之间的浓度差来推动  $\text{Br}^-$  的迁移,因此在该技术中  $\text{Br}^-$  的质量浓度变化较小( $500 \rightarrow 288.1 \text{ mg/L}$ ),CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对  $\text{Br}^-$  表现出较低的迁移量和迁移速率. 当引入一个外加电场形成电渗析技术(ED)时,浓度差和外加电场双重作用来推动  $\text{Br}^-$  的迁

移,从而提升了  $\text{Br}^-$  的迁移量和迁移速率( $\text{Br}^-$  质量浓度  $500 \rightarrow 185.4 \text{ mg/L}$ ). 在 ESIP 系统中,通过对 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜施加脉冲电压,促进了  $\text{Br}^-$  的连续迁移,大幅度地加快了  $\text{Br}^-$  的迁移速率,提高了  $\text{Br}^-$  的迁移量( $\text{Br}^-$  质量浓度  $500 \rightarrow 122 \text{ mg/L}$ ). 进一步比较了不同的离子传递系统中接收液侧  $\text{Br}^-$  的浓度随时间的变化曲线,如图 9(b)所示. 由图可知 IX 技术中接收液侧  $\text{Br}^-$  的质量浓度( $197.4 \text{ mg/L}$ )远低于同等条件下 ED 和 ESIP 中  $\text{Br}^-$  的质量浓度( $284.4$  和  $297.7 \text{ mg/L}$ ). 进一步观察发现,尽管 180 min 时  $\text{Br}^-$  在 ED 和 ESIP 过程中的浓度相近,但是在 120 min 时 ESIP 过程中的  $\text{Br}^-$  便可达到接近的质量浓度( $294.2$  和  $297.7 \text{ mg/L}$ ),即  $\text{Br}^-$  在 ESIP 技术中比 ED 技术更快达到渗透平衡,因此 ESIP 技术更利于  $\text{Br}^-$  的迁移。

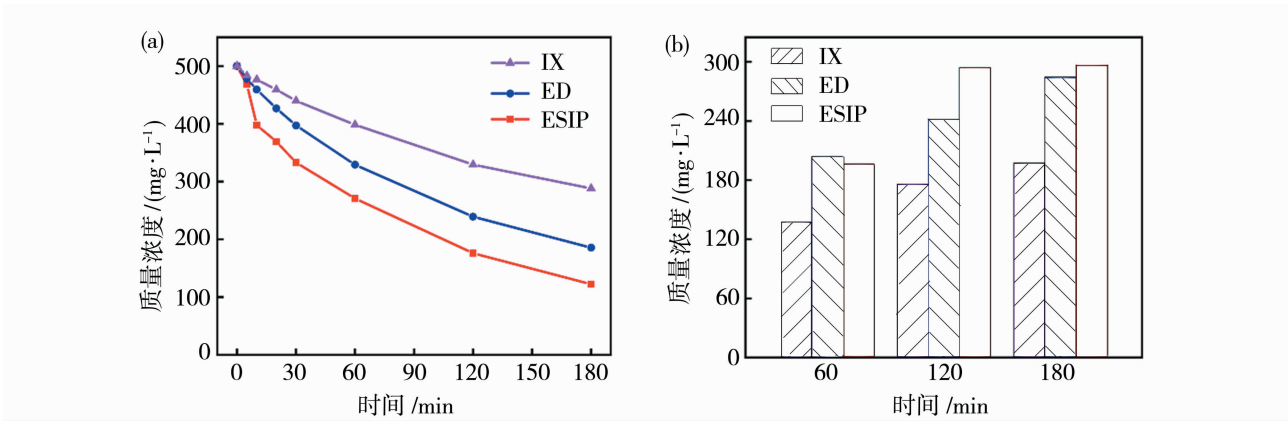


图 9 不同的离子传递系统中(a)原料液中  $\text{Br}^-$  浓度随时间变化曲线;(b)  $\text{Br}^-$  的通量  
Fig. 9 (a) The curves of  $\text{Br}^-$  concentration curves with time in feed solution and (b) the flux of  $\text{Br}^-$  in different separation technologies

2.4 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜的选择性和稳定性

鉴于共存阴离子的存在会对  $\text{Br}^-$  的分离性能产生影响,考察了  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  共存时 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对  $\text{Br}^-$  的选择性渗透效果,如图 10 所示. 由图 10 可以看出,当原料液中含有相同浓度的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  时,CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的渗透通量分别达到了  $0.40$ 、 $0.53$ 、 $1.27$  和  $0.73 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . 通过计算得到了 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对  $\text{Br}^-/\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-/\text{NO}_3^-$  的分离因子分别是  $3.21$ 、 $2.42$  和  $1.74$ (见表 2),表明 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜在 ESIP 系统中能够实现对  $\text{Br}^-$  的选择性分离。

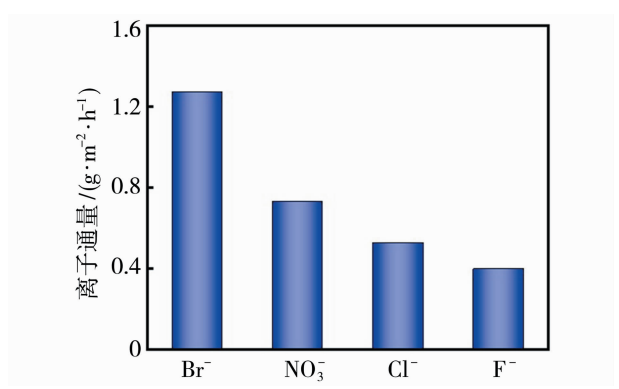


图 10 在 ESIP 系统中 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对不同离子的通量

Fig. 10 The fluxes of CNTs/QCS/BiOBr composite membrane for different anions in ESIP system

表 2 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对不同  
阴离子的通量及分离因子

Table 2 Fluxes and separation factors of  
CNTs/QCS/BiOBr membrane for different anions

离子类型	离子通量/( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$ )	分离因子
$\text{Br}^-$	1.27	1.00
$\text{NO}_3^-$	0.73	1.74
$\text{Cl}^-$	0.53	2.42
$\text{F}^-$	0.40	3.21

在评估了 ESIP 系统中 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜对  $\text{Br}^-$  的选择性分离效果后,测试了复合膜分离回收  $\text{Br}^-$  的循环稳定性.图 11 是 10 圈循环过程中,每个循环分离前后原料液和接收液中的  $\text{Br}^-$  浓度.如图所示,在前 2 圈的循环中原料液中的  $\text{Br}^-$  浓度变化较大,这可能是由于在进行分离前 BiOBr 层间的  $\text{Br}^-$  全部被释放出去以构建  $\text{Br}^-$  传递通道,造成了原料液中大量的  $\text{Br}^-$  被复合膜捕获.在后 8 个周期中,原料液和接收液的  $\text{Br}^-$  浓度较为接近,表明 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜在 ESIP 工艺中分离回收  $\text{Br}^-$  时具有一定的循环稳定性.

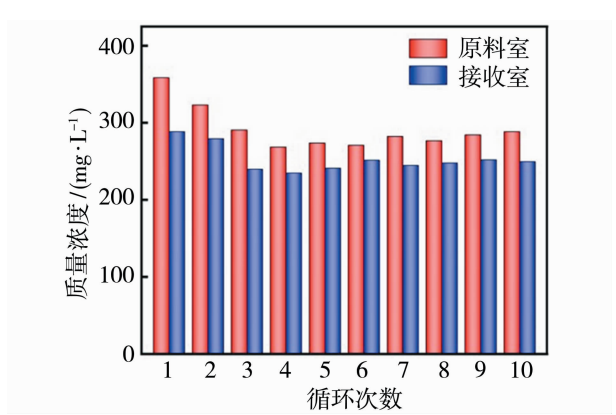


图 11 10 圈循环过程中 ESIP 系统的原料液  
和接收液中  $\text{Br}^-$  的浓度变化

Fig. 11 The changes of  $\text{Br}^-$  concentrations within  
10 cycles in feed solution and receiver solution  
during ESIP system

3 结论

以 CNTs 为电子传输载体、QCS 为成膜剂、BiOBr 为离子传输通道,采用真空抽滤法制备了兼具电子及  $\text{Br}^-$  传输通道的三维网状 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜,与传统的离子交换膜相比,该复合膜呈现出更高的导电性.将 CNTs/QCS/BiOBr 复合膜应用在 ESIP 工艺

中实现了对  $\text{Br}^-$  的连续性分离.在槽电压为 3.5 V、脉冲电压为 0/−2.5 V 的最佳操作参数下, $\text{Br}^-$  的通量达到 3.00  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,高于同等条件下 IX 和 ED 技术对  $\text{Br}^-$  的传递通量.此外,CNTs/QCS/BiOBr 复合膜在 ESIP 系统中实现了对  $\text{Br}^-$  的循环稳定回收和选择性分离.CNTs/QCS/BiOBr 复合膜与 ESIP 工艺的耦合为  $\text{Br}^-$  的高效、选择性及连续性分离回收提供了一种新的方法,对于水环境中  $\text{Br}^-$  的富集具有重要的意义.

参考文献:

[1] 管若伶,王海增. 溴资源与主要化工品[J]. 无机盐工业, 2018, 50(4):6–10.

[2] 柴子华,李明明. 我国溴工业生产技术与展望[J]. 盐科学与化工, 2018, 47(6):1–4.

[3] Dong H, Xiao K J, Xian Y P, *et al.* A novel approach for simultaneous analysis of perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) and bromate ( $\text{BrO}_3^-$ ) in fruits and vegetables using modified QuEChERS combined with ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2019, 270:196–203.

[4] 冯国卿,张璐颖,王诗涵,等. NiCoP/炭电催化膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(3):16–23.

[5] Du X, Hao X G, Wang Z D, *et al.* Electroactive ion exchange materials: current status in synthesis, applications and future prospects[J]. J Mater Chem A, 2016, 4:6236–6258.

[6] 郝晓刚. 电控离子交换膜技术:从电控离子交换到电控离子选择渗透膜[C]//第五届全国膜分离技术在冶金工业中应用研讨会. 中国膜工业协会, 2016.

[7] 武晓岗,王洁,张良,等. 碳纳米管基电子-离子双传递功能复合膜的构筑及电驱动离子分离性能[J]. 太原理工大学学报, 2023, 54(1):17–23.

[8] Gao F F, Du X, Hao X G, *et al.* Electrical double layer ion transport with cell voltage-pulse potential coupling circuit for separating dilute lead ions from wastewater[J]. J Membr Sci, 2017, 535:20–27.

[9] Gao F F, Du X, Hao X G, *et al.* A potential-controlled ion pump based on a three-dimensional PPy@GO membrane for separating dilute lead ions from wastewater[J]. Electrochim Acta, 2017, 236:434–442.

[10] Myriam B, Maurizio P. Carbon nanotube membranes in water treatment applications[J]. Adv Mater Interfaces, 2021, 9:2101260.

[11] 章海,徐莉莉,穆荣,等. 导电膜的分类、制备及应用[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(2):164–172.

- [12] Xiong X Y, Ding L Y, Wang Q Q, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of BiOBr nanosheets with tunable exposed (010) facets[J]. Appl Catal B, 2016, 188:283—291.
- [13] Di J, Xia J X, Li H M, *et al.* Bismuth oxyhalide layered materials for energy and environmental applications[J]. Nano Energy, 2017, 41:172—192.
- [14] Wang J, Zhang L, Hu Y S, *et al.* Intrinsic facet-dependent electrochemical activities of BiOBr nanosheets for  $\text{Br}^-$  exchange in electrochemically switched ion exchange process[J]. Chem Eng J, 2023, 460:141798.
- [15] Zeng X R, Wang L L, Wang J L, *et al.* Construction of ordered  $\text{OH}^-$  migration channels in anion exchange membrane by synergizes of cationic metal-organic framework and quaternary ammonium groups[J]. Int J Energy Res, 2021, 45:10895—10911.
- [16] Khan M A, Kumar M, Allothman Z A. Preparation and characterization of organic-inorganic hybrid anion-exchange membranes for electrodialysis[J]. J Ind Eng Chem, 2015, 21:723—730.
- [17] Xie Y H, Li S Y, Liu G L, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on perchlorate adsorption by cross-linked quaternary chitosan[J]. Chem Eng J, 2012, 192:269—275.
- [18] Wu D, Yue S T, Wang W, T. An, *et al.* Boron doped BiOBr nanosheets with enhanced photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*[J]. Appl Catal B, 2016, 192:35—45.
- [19] Fu T, Huang G F, Liu K, *et al.* Multifunctional magnetic bentonite induced hierarchical BiOBr coupling Bi nanoparticles and oxygen vacancies for enhanced photocatalytic performance[J]. Sep Purif Technol, 2023, 306:122555.
- [20] Wang S, Wang Z, Xu J M, *et al.* Construction of *N*-spirocyclic cationic three-dimensional highly stable transport channels by electrospinning for anion exchange membrane fuel cells[J]. J Membr Sci, 2022, 660:120852.

## Construction of carbon-based bromide ion permselective membrane and its separation property for bromide

WANG Jie<sup>1</sup>, ZHANG Liang<sup>1</sup>, LUO Shanxia<sup>2,3</sup>,  
DU Xiao<sup>1</sup>, HAO Xiaogang<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Regional Geological Survey Institute of Hebei Province, Langfang 065000, China; 3. Langfang Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Langfang 065000, China)

**Abstract:** The carbon-based  $\text{Br}^-$  permselective membrane (CNTs/QCS/BiOBr) was constructed by vacuum filtration using carbon nanotubes (CNTs) as the transfer carrier for electrons, bismuth oxybromide (BiOBr) as the transport channels for  $\text{Br}^-$  and quaternized chitosan (QCS) as the membrane forming agent. Subsequently, the CNTs/QCS/BiOBr membrane was assembled in the electrochemically switched ion permselective (ESIP) system for the separation of  $\text{Br}^-$  and the influence of different operating parameters on the separation effect of  $\text{Br}^-$  was investigated. The stability of CNTs/QCS/BiOBr membrane in the ESIP system and their selective separation effect on  $\text{Br}^-$  were researched. The results indicate that the flux of CNTs/QCS/BiOBr composite membrane for  $\text{Br}^-$  reaches  $3.00 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  when the cell and pulse voltages in the ESIP system are 3.5 V and  $0/-2.5 \text{ V}$ , respectively. In addition, the CNTs/QCS/BiOBr composite membrane possesses cycling stability and selectivity for  $\text{Br}^-$ .

**Key words:** bromine ion; electrochemically switched ion permselective; separation and recovery; carbon nanotubes; carbon-based membrane