

# 双极膜电渗析制备高浓度无机碱工艺研究

孙旭, 梁铄, 吴亮\*

(中国科学技术大学, 合肥 230026)

**摘要:** 双极膜电渗析(BPMED)过程中存在同离子泄漏、水迁移等问题, 导致难以获得高浓度酸碱产品. 本文采用三隔室型双极膜电渗析膜堆装置, 以氯化钠溶液为原料, 通过优化操作工艺实现高浓度碱产物的制备. 对电流密度、膜面线速度、初始盐溶液浓度进行条件探究, 以产出酸碱能达到的浓度最高时的电流效率、能耗、收率和产率为评价指标探寻最优实验条件. 结果表明, 在常规操作条件下, 如电流密度  $50 \text{ mA/cm}^2$ 、膜面线速度  $2.0 \text{ cm/s}$ 、初始原料室盐浓度  $1.5 \text{ mol/L}$  时, 双极膜产碱的电流效率为  $50\%$ , 能耗为  $1.68 \text{ kWh/kg NaOH}$ , 收率为  $0.41$ , 产率为  $0.19 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ , 最高碱浓度为  $1.68 \text{ mol/L}$ . 为进一步提升产碱浓度, 采取施加高电流密度同时提高原料室与酸碱室溶液初始体积比的方式制备高浓度酸碱, 在  $100 \text{ mA/cm}^2$  电流密度条件下制得产品碱浓度最高达  $3.84 \text{ mol/L}$ . 随后采取溢流式饱和进料同时增大酸室初始料液体积的方法提升碱浓度, 在  $80 \text{ mA/cm}^2$  电流密度条件下, 制得产品碱浓度最高可达  $7.32 \text{ mol/L}$ . 以上结果凸显了通过 BPMED 工艺优化实现高浓度酸碱生产的潜力, 可为实际工业应用提供研究基础.

**关键词:** 双极膜电渗析; 双极膜; 盐制酸碱; 电流密度

**中图分类号:** TQ31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-096-11

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.012

双极膜是一种由阴离子交换层、中间催化层以及阳离子交换层构成的一种“三明治”结构的复合膜<sup>[1]</sup>, 当施加反向电压, 即阴阳膜层分别面向阳极和阴极时, 中间层的盐离子会在电场作用下迁移出中间层, 在此处形成一层很薄的耗尽层, 进而在外加电场的作用下产生高场强和高电势差, 使得在双极膜中间层发生水解离反应, 实现低外加电势下的水解离<sup>[2]</sup>. 由水解离反应生成的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  在电场驱动下分别穿过阳离子交换层和阴离子交换层向两极方向移动, 生成相应的酸碱产物或对 pH 环境进行调控<sup>[3]</sup>. 利用双极膜的这种特性, 双极膜电渗析(Bipolar membrane electrodialysis, BPMED)工艺使废

水处理和资源化得以实现, 且有着能耗低、费用低、污染少等优势<sup>[4-9]</sup>.

BPMED 技术是在传统电渗析技术的基础上, 利用双极膜的水解离特性通过与阴离子交换膜和阳离子交换膜交错排列, 实现盐向对应酸碱转化的一种高效膜反应过程<sup>[10-11]</sup>. BPMED 工作原理如图 1 所示, 其中三隔室构型的 BPMED 装置将原料室与产物酸碱室分隔开来, 可以同时盐分转换成对应的酸和碱, 而且由于隔室分开生产的酸碱液不会有杂质存在, 能够实现废水的有效净化及其资源化利用<sup>[12-14]</sup>. 由于 BPMED 膜堆所用的离子交换膜和双极膜的阴阳离子交换膜层存在同离子泄漏问题, 尤

收稿日期: 2024-03-15; 修改稿收到日期: 2024-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(22261132518)

第一作者简介: 孙旭(1999-), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 研究方向为双极膜过程. \* 通讯作者, E-mail: liangwu8@ustc.edu.cn

引用本文: 孙旭, 梁铄, 吴亮. 双极膜电渗析制备高浓度无机碱工艺研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 96-106.  
Citation: Sun X, Liang X, Wu L. Study on the production of high-concentration inorganic alkali by bipolar membrane electrodialysis[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 96-106.

其是  $\text{H}^+$  由于体积小且在溶液体系中传导阻力更小易发生泄漏,  $\text{H}^+$  进入原料室后在外加电场作用下进入碱室, 或者直接从双极膜侧泄漏进入碱室会导致酸碱室的产物浓度下降. 除此之外, 碱室的  $\text{OH}^-$  也会由于浓度梯度不断升高而出现泄漏, 由于其泄漏情况较轻, 会出现碱室浓度略大于酸室的情况<sup>[14]</sup>. 而在采用大膜堆进行 BPMED 产酸碱实验时, 由于有效面积的增加导致这一情况更为显著, 得到的酸碱产物浓度会受到限制. 杨建鑫等<sup>[15]</sup> 分析发现, 除了  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的泄漏之外, 对应的盐离子也存在泄漏情况, 造成电流效率下降和能耗增加的同时限制了酸碱产物浓度的上升. 董隽等<sup>[16]</sup> 研究高盐废水再生酸碱过程中发现, 酸碱浓度过高时, 由于浓度差较大,  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的泄漏严重, 导致实验后期  $\text{H}^+$  向碱室的迁移多于  $\text{Na}^+$  的迁移, 从而导致浓度下降.

笔者采用 BP-A-C 的三隔室构型 BPMED 开展双极膜电渗析盐制酸碱工艺研究, 探究操作参数对酸碱产物浓度的影响. 具体研究了在原料室与酸碱室的初始体积比为 1 200 : 300 的条件下改变电流密度、溶液膜面线速度和原料室初始浓度等条件对 BPMED 产酸碱过程电流效率、能耗、收率、产率和酸碱产物所能达到的最高浓度等评价指标的影响, 优化实验条件. 随后在保证离子交换膜不受损害且膜堆能正常运行的条件下, 进一步提高初始体积比为 4 000 : 200, 电流密度提高至  $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ , 对 BPMED 产酸碱过程所能达到的最高产物浓度进行测试. 最后采用溢流式饱和进料同时增大酸室体积

的方式, 进一步提升产碱浓度, 为实现 BPMED 制备高浓度酸碱、提升产物商业价值提供实验依据.

1 实验部分

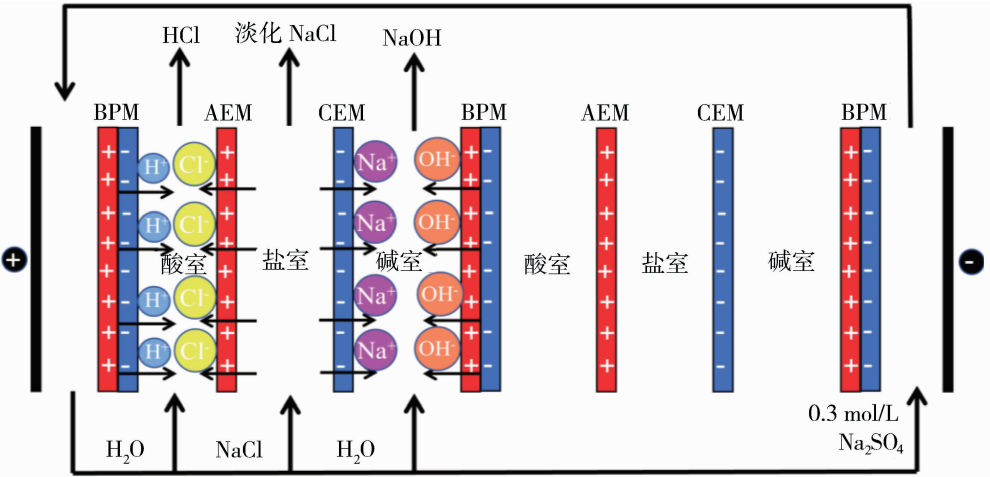
1.1 主要实验材料、仪器与试剂

使用实验室规模 BPMED 装置开展实验, 所用均相阴离子交换膜 SYMA、均相阳离子交换膜 SYMC 和双极膜 SYBPM 均为安徽中科莘阳膜科技有限公司生产. 所用仪器包括电导率仪, 雷磁 DD-BJ-350 型; 直流稳压电源, 汉晟普源 HSPY-50-20 型; 蠕动泵, 雷弗 BT100S 型; 磁力搅拌器, 驰久 85-1 型. 所用试剂主要包括无水氯化钠、无水硫酸钠、铬酸钾、硝酸银, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 酚酞指示剂、甲基红, 国药集团化学试剂有限公司生产; 纯水, 实验室自制.

1.2 BPMED 膜堆构型

如图 1 所示, 实验所用膜堆为 BP-A-C 三隔室构型, 由 1 张双极膜、1 张阴膜、1 张阳膜依次排列构成, 由双极膜封端. 双极膜阴膜面面向电源正极与阳膜构成碱室, 而阳膜面面向电源负极与阴膜构成酸室, 阴膜与阳膜之间则构成原料室. 这种三隔室构型能够避免所得酸碱液中杂质的存在. 在外加直流电场的作用下, 双极膜中间层发生水解离反应生成  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ , 同时原料室的阴阳离子分别通过阴阳离子交换膜进入酸室和碱室, 与之结合生成相应的酸碱. 使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为电极液, 避免在阴阳极室发生电极反应生成有害气体.

膜堆的有效面积为  $189\text{ cm}^2$  ( $9\text{ cm} \times 21\text{ cm}$ ),



AEM、CEM、BPM 分别代表阴离子交换膜、阳离子交换膜和双极膜

图 1 BPMED 制备酸碱过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the BPMED process for acid and alkali production

2 片膜之间放置 0.41 cm 厚的隔网,两侧放置聚丙烯垫片用以夹紧膜堆;电极材质为钛涂钉。

### 1.3 实验流程

BPMED 操作过程中,原料液采用一定浓度的氯化钠溶液,电极室采用 0.3 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,酸碱室初始溶液为去离子水。实验采用 5 组膜对,由 5 张阴离子交换膜、5 张阳离子交换膜、6 张双极膜构成。通过蠕动泵将 4 个隔室的溶液形成闭路循环,通过稳压直流电源提供外加电场。实验开始,通过蠕动泵循环溶液排净装置内的空气,待循环稳定无气泡时打开电源,同时开始计时并通过电源监测电压变化。通过电导率仪实时检测酸室碱室和原料室的电导率变化情况,每 10 min 记录 1 次并对酸碱室和原料室分别取样同时记录体积。以恒定电流的方式进行实验,分别研究了电流密度(40、50、

60  $\text{mA}/\text{cm}^2$ )、膜面流速(1.5、2、2.5  $\text{cm}/\text{s}$ )、初始盐浓度(1、1.5、2 mol/L)等因素对 BPMED 产酸碱过程的影响。增大原料室体积实验组的操作方法和膜堆构型与此相同,仅是将原料室与酸碱室料液的初始体积比设为 4 000 : 200。

溢流式饱和进料实验组在保持膜堆构型相同的基础上,采用饱和  $\text{NaCl}$  溶液作为初始原料液。其操作方式如图 2 所示,在大烧杯中放置小烧杯,原料液从大烧杯中进入膜堆,出液口在小烧杯中,在膜堆循环过程中令溶液充满小烧杯并向外溢流。通过补加  $\text{NaCl}$  固体令溶液维持为饱和溶液,通过向小烧杯中补加饱和  $\text{NaCl}$  溶液保证溢流式进料稳定运行。通过电导率仪对各室电导率进行监测,每 10 min 对酸碱室和原料室取样并记录碱室体积变化。

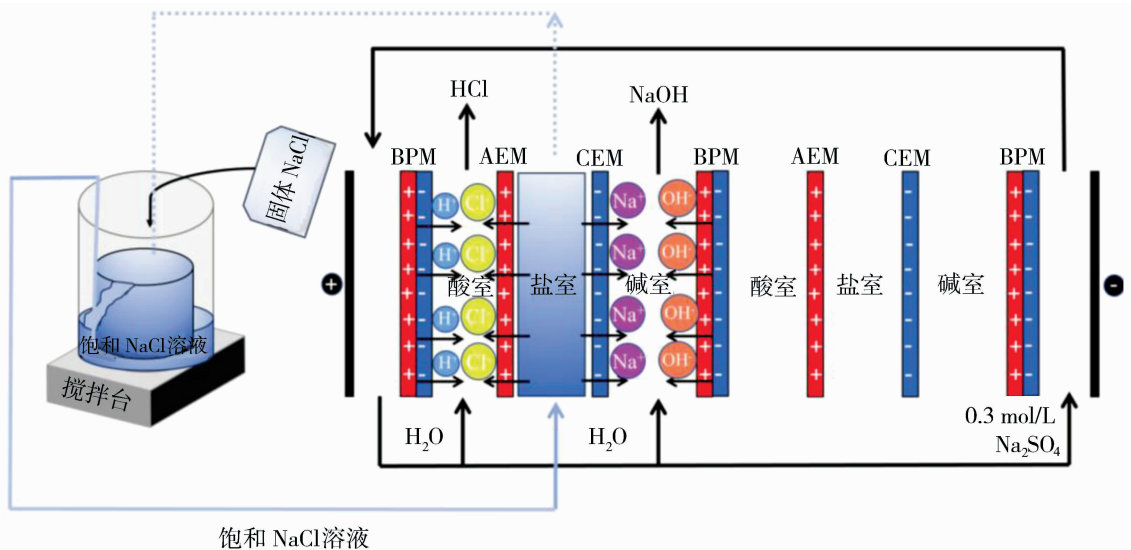


图 2 溢流式饱和进料操作模式示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the overflow-saturated solution injection operation

### 1.4 分析方法与数据处理

酸室、碱室和原料室的电导率通过电导率仪实时监测,所得 HCl 和 NaOH 的浓度分别以酚酞和甲基红为指示剂通过滴定的方式得到。

以电流效率  $\eta(\%)$ 、能耗  $E(\text{kWh}/\text{kg NaOH})$ 、产品收率  $R$ 、产率(产物生成速率)  $C[\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})]$  作为主要评价指标,计算方法如式(1)~式(4):

$$\eta = \frac{c_t V_t F}{nIt} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $c_t$  为  $t$  时刻碱浓度, mol/L;  $V_t$  为  $t$  时刻碱室体积, L;  $F$  为法拉第常数, 96 500 C/mol;  $n$  为重复单元数, 本实验为 5;  $I$  为膜堆电流, A。

$$E = \int \frac{UI dt}{c_t V_t M} \quad (2)$$

式中:  $U$  为膜堆电压, V;  $I$  为膜堆电流, A;  $c_t$  为  $t$  时刻碱浓度, mol/L;  $V_t$  为  $t$  时刻碱室体积, L;  $M$  为 NaOH 的摩尔质量, 40 g/mol。

$$R = \frac{c_t V_t}{c_0 V} \quad (3)$$

式中:  $c_t$  为  $t$  时刻碱浓度, mol/L;  $V_t$  为  $t$  时刻碱室体积, L;  $c_0$  为初始  $\text{NaCl}$  浓度, mol/L;  $V$  为原料室初始体积, L。

$$C = \frac{m}{At} \quad (4)$$

式中: $m$ 为 $t$ 时刻产品 NaOH 的质量,g; $A$ 为膜堆有效面积,189 cm<sup>2</sup>.

2 结果与讨论

2.1 电流密度对 BPMED 产酸碱的影响

提高电流密度能加快 BPMED 过程离子传输速率,加快双极膜水解离速率,是影响 BPMED 产酸碱的重要因素之一. 实验研究了不同电流密度对以 1 mol/L NaCl 为原料液运行 BPMED 产酸碱过程的影响. 由图 3(a)可知,在实验过程中膜堆电压呈现先下降后上升趋势,原因是初始酸碱溶液采用纯

水,电阻过大,随着外加电流的施加,双极膜界面层发生水解离反应,所产生的 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 分别进入酸室和碱室,使电阻大大减小. 与此同时,原料室的 Cl<sup>-</sup> 和 Na<sup>+</sup> 分别透过阴阳离子交换膜进入酸室和碱室,原料室电阻上升. 实验之初,酸碱室的电阻下降更为明显,膜堆电压呈下降趋势;而随着实验持续进行,原料室电阻上升成为主要影响因素,膜堆电压开始上升,直至原料室的离子消耗殆尽,膜堆电压迅速增加至初始值. 由于其他条件均相同,膜堆电阻相差不大,所以更高的电流密度会带来更高的电压.

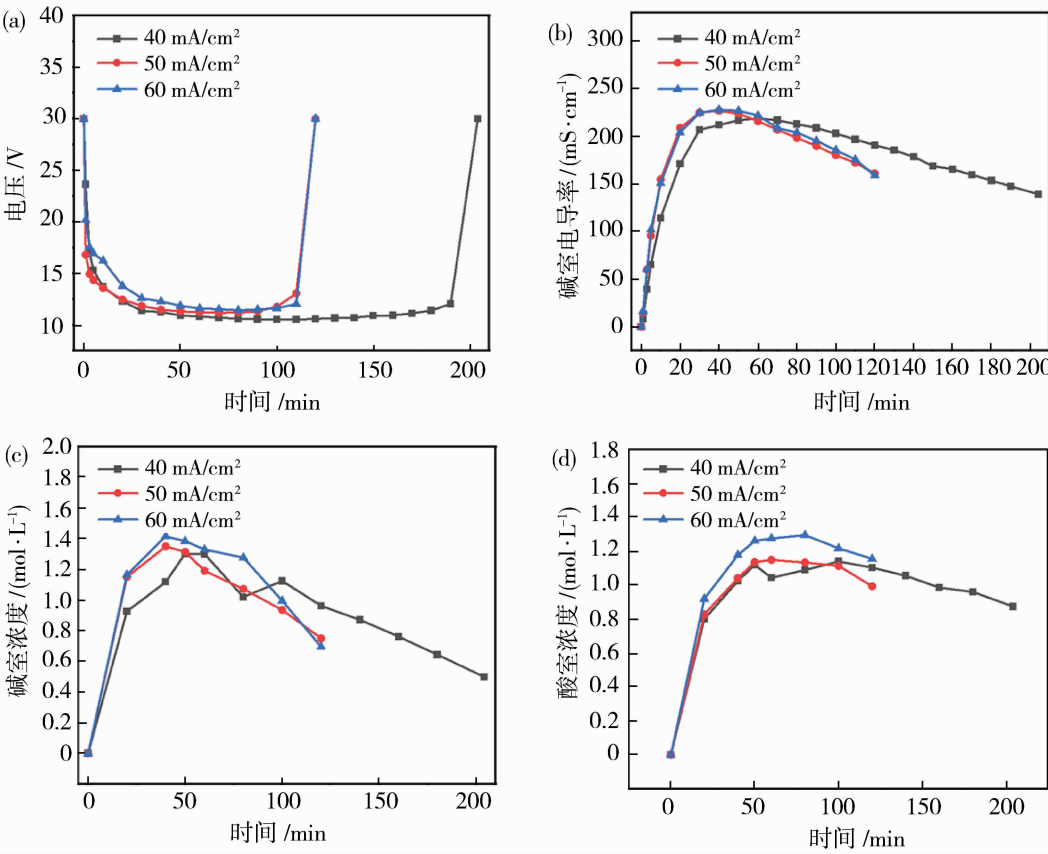


图3 原料室初始浓度为 1 mol/L,原料室与酸碱室的初始体积比为 1 200 : 300,膜面线速度为 1.5 cm/s 时, 电流密度对 BPMED 产酸碱性能的影响:(a) 电压;(b) 碱室电导率;(c) 碱室浓度;(d) 酸室浓度

Fig. 3 When the initial salt concentration is 1 mol/L, the initial volume ratio of the feed chamber to the acid/alkali chamber is 1 200 : 300, and the flow rate is 1.5 cm/s, effect of current density on BPMED performances:(a) voltage; (b) conductivity of alkali chamber; (c) concentration of alkali chamber; (d) concentration of acid chamber

如图 3(b)、(c)、(d)所示,在监测碱室电导率时发现,碱室电导率和酸碱室浓度均呈先增加后降低的趋势.这是由于随时间推移,酸室 H<sup>+</sup> 浓度增高使得浓差扩散的驱动力增强,同时 H<sup>+</sup> 本身的体积小且在水中的传导阻力小,使得 H<sup>+</sup> 会部分透过阴离子交换膜进入原料室,随后在外加电场的作用下进

入碱室.再者,由于原料室盐浓度下降,单位时间内迁移入酸碱室的相应盐离子数量随之降低,且双极膜水解离主要在靠近阴极侧发生<sup>[17]</sup>,使得部分 H<sup>+</sup> 会直接透过双极膜泄漏至碱室.同样,OH<sup>-</sup> 也有此泄漏情况发生,但泄漏情况相对较轻.而与此同时,原料室的离子以水合离子形式迁移进入酸碱室使其



体积增大,离子泄漏和体积增加共同导致了碱室浓度的下降.同时可以观测到,酸室浓度由于这两种作用也出现下降趋势,而酸碱室的浓度开始下降的时间与碱室电导率开始下降的时间一致,在此之后电流效率会显著下降,所以实验可以在此刻结束,以获得高浓度酸碱,并计算相关评价指标.

如图 4(a)所示,当电流密度从 40 mA/cm<sup>2</sup> 增加至 50 mA/cm<sup>2</sup> 时,电流效率提升较为明显,而能耗增加较少;当继续增大至 60 mA/cm<sup>2</sup> 时,电流效率有所下降且能耗明显增加.这是由于增大电流密度加快了水解离反应,使得产生酸碱浓度在短时间

酸浓度已经达到较高水平,出现离子泄漏情况的时间更早,使得泄漏情况较之前更为严重,导致电流效率降低,同时能耗明显增加.从图 4(b)可得,在电流密度增大之初 NaOH 收率有所下降,而随着电流密度的进一步提高收率呈增加趋势.这是由于电流密度增大使得酸碱浓度达到峰值的时间提前,转化为酸碱的原料离子相对减少;而随着电流密度进一步增大,在所得酸碱浓度达到峰值时转换的盐分更多,使得收率升高.由于增大电流密度能促进水解离反应,所以 NaOH 产率随电流密度增大而不断提高.因此选择 50 mA/cm<sup>2</sup> 作为工作电流密度较为合适.

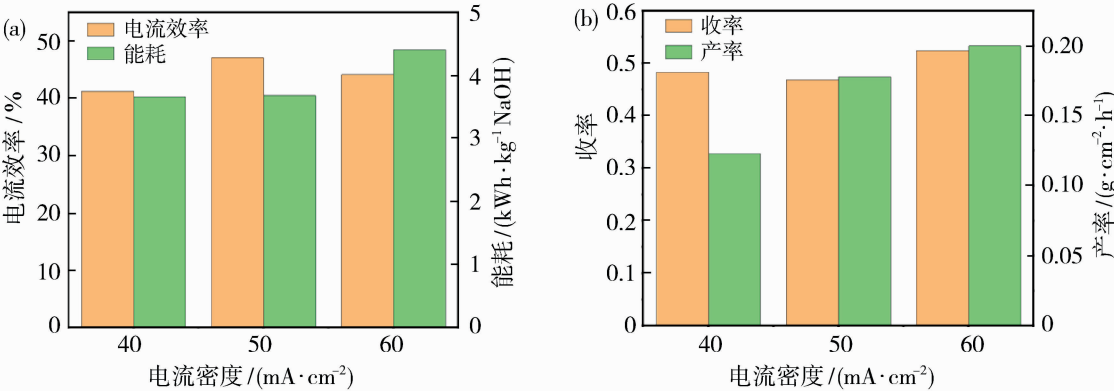


图 4 原料室初始浓度为 1 mol/L,原料室与酸碱室的初始体积比为 1 200 : 300,膜面线速度为 1.5 cm/s 时,电流密度对 BPMED 过程评价指标的影响:(a)电流效率和能耗;(b)收率和产率

Fig. 4 When the initial salt concentration is 1 mol/L, the initial volume ratio of the feed chamber to the acid/alkali chamber is 1 200 : 300, and the flow rate is 1.5 cm/s, effect of current density on evaluation indexes of BPMED process: (a) current efficiency and energy consumption; (b) yield and productivity

2.2 溶液膜面线速度对 BPMED 产酸碱的影响

溶液的膜面线速度反映了溶液流经离子交换膜表面的速度,提高流速能够及时补充离子,促进离子交换的进行,使膜表面与溶液之间的界面层更薄,能够减小传质阻力.而过高的流速会使得离子交换不充分,导致同离子泄漏加剧.从图 5(a)可见,当膜面流速过大时膜堆电压变大,原因是流速过快导致离子交换不充分,使得膜堆电阻反而增大.

如图 5(b)、(c)、(d)所示,改变膜面线速度对所得酸碱产物的浓度影响较小,提高流速能略微提高所得酸碱的最高浓度,原因是提高流速加快了离子传输的速率,使得短时间内酸碱浓度能够达到一个较高水平.从图 4(d)可以看出,高流速下酸室浓度在实验后期下降较快,能够反映出过快的流速使得原料室溶液停留时间变短,致使原料室的盐离子交换不充分,与双极膜水解离生成的 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 数量

不匹配,离子泄漏更加突出<sup>[18]</sup>.

如图 6(a)所示,随着膜面线速度从 1.5 cm/s 增大到 2.5 cm/s, BPMED 产酸碱达到浓度最高点时的电流效率逐渐下降,且能耗逐渐升高.原因是流速过大,导致离子交换不够充分,使得同离子泄漏情况加重,造成电能消耗增大.

从图 6(b)可以得出,当膜面线速度从 1.5 cm/s 增大到 2.5 cm/s 时,NaOH 收率先增大后降低,而 NaOH 产率逐渐降低.原因是高流速减小了浓度扩散层厚度,使原料室离子能够得到及时补充,在酸碱产品浓度达到最高时能够迁移更多的离子.而流速过快同样会带来交换不充分导致的同离子泄漏问题,使得产率呈下降趋势.综合来看,液体流经膜面的线速度带来的影响并不突出,从产出高浓度酸碱的角度考虑,选择 2 cm/s 作为工作条件最为适宜.

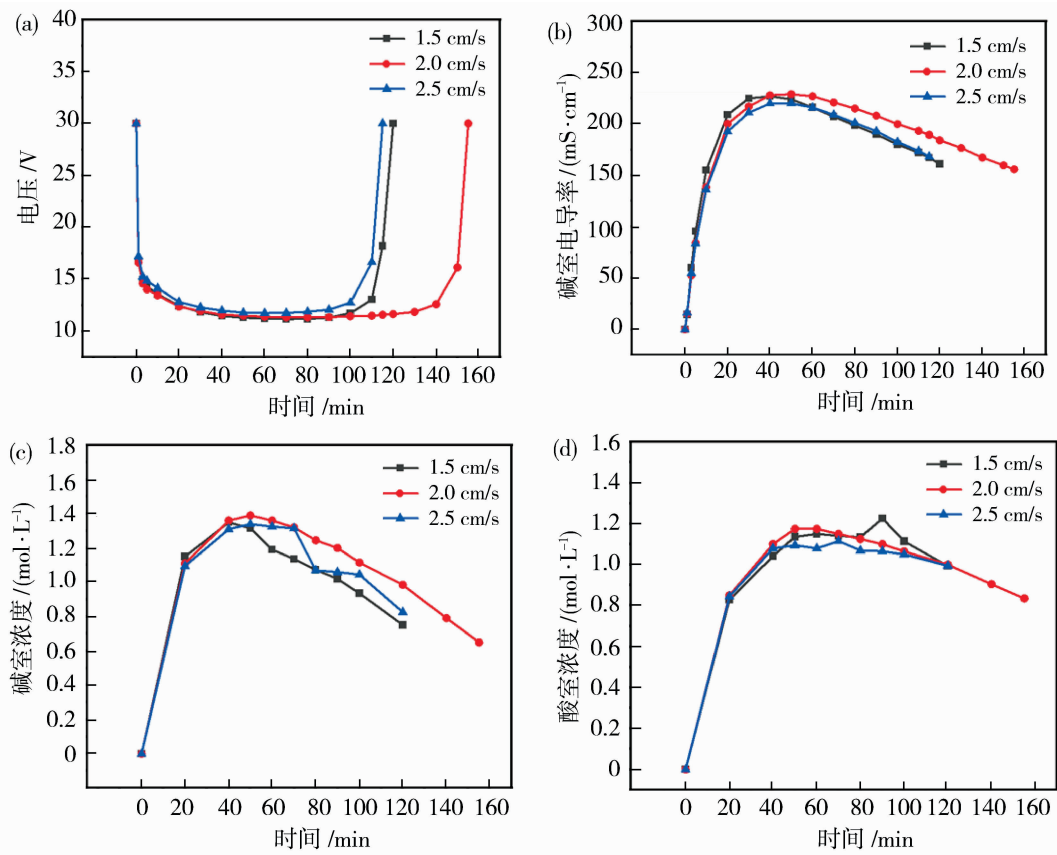


图 5 原料室初始浓度为 1 mol/L,原料室与酸碱室的初始体积比为 1 200 : 300,电流密度为 50 mA/cm² 时,膜面线速度对 BPMED 产酸碱性能的影响:(a) 电压;(b) 碱室电导率;(c) 碱室浓度;(d) 酸室浓度

Fig. 5 When the initial salt concentration is 1 mol/L, the initial volume ratio of the feed chamber to the acid/alkali chamber is 1 200 : 300, and the current density is 50 mA/cm², effect of flow rate on BPMED performances:(a) voltage;(b) conductivity of alkali chamber;(c) concentration of alkali chamber;(d) concentration of acid chamber

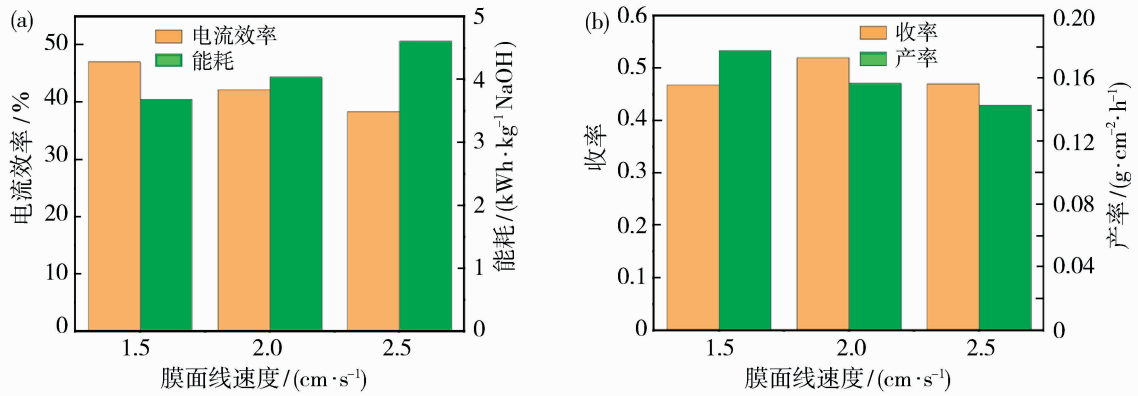


图 6 原料室初始浓度为 1 mol/L,原料室与酸碱室的初始体积比为 1 200 : 300,电流密度为 50 mA/cm² 时,膜面线速度对 BPMED 过程评价指标的影响:(a)电流效率和能耗;(b)收率和产率

Fig. 6 When the initial salt concentration is 1 mol/L, the initial volume ratio of the feed chamber to the acid/alkali chamber is 1 200 : 300, and the current density is 50 mA/cm², effect of flow rate on evaluation indexes of BPMED process:(a) current efficiency and energy consumption;(b) yield and productivity

2.3 初始原料液浓度对 BPMED 产酸碱的影响

重要影响因素之一. 固定电流密度为 50 mA/cm², 以不同浓度 NaCl 溶液为初始原料液进行 BPMED

初始原料液浓度同样是 BPMED 产酸碱性能的

产酸碱实验,考察不同初始原料液浓度的影响.如图 7(a)所示,增加初始原料液浓度会使膜堆电压有所降低.原因是离子浓度增高,减小了溶液电阻,同时更高的浓度梯度增大了传输效率,同离子泄漏的影响相对不明显.

从图 7(b)、(c)、(d)中可以看出,增加初始原料液浓度可以有效提高所得碱液的浓度,而所得酸室浓度并没有明显提高.原因在于所施加电流密度下,酸浓度在达到一定浓度后开始出现较多泄漏,而原料室盐分浓度的提高有效减少了  $H^+$  进一步向碱室的泄漏,使所得碱液浓度随原料室盐浓度增大而增大.同时可以看到,碱室电导率与酸碱室浓度的上升下降趋势仍然相符,所以选择此处作为实验结束点进行相关指标计算.

如图 8(a)所示,随着原料液浓度提高,电流效

率逐渐升高且能耗下降.原因是更高的原料液浓度提高了离子传输的浓度梯度,加快了离子传递速率,使在达到最高浓度时产酸碱的量提升且同离子泄漏被有效抑制.

从图 8(b)可以得出,随着原料液浓度的提高,NaOH 收率呈下降趋势而产率逐渐升高.因为几组实验达到最高浓度的时间相近,即使酸碱产量提高转换率仍然下降.且从中可以看出,原料室 NaCl 溶液初始浓度从 1 mol/L 增加到 1.5 mol/L 时,NaOH 收率下降较少;而原料室 NaCl 溶液初始浓度进一步增大到 2 mol/L 时,NaOH 收率大幅下降的同时其产率并无显著增加.根据图 7(c)原料室 NaCl 溶液初始浓度从 1.5 mol/L 增加到 2 mol/L 时,所得碱液浓度并无太大提升,因此选用 1.5 mol/L NaCl 溶液作为初始原料液最为适宜.

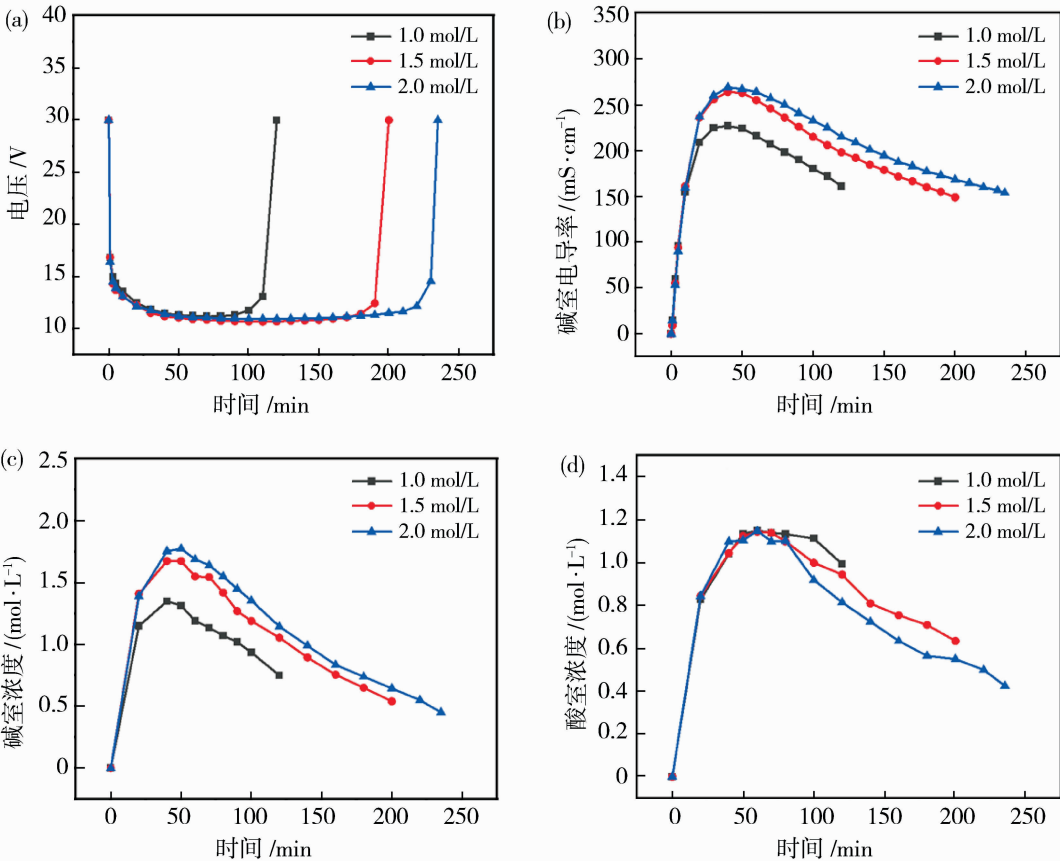


图 7 电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup>,原料室与酸碱室的初始体积比为 1 200 : 300,膜面线速度为 2 cm/s 时,

原料室初始浓度对 BPMED 产酸碱性能的影响:(a)电压;(b)碱室电导率;(c)碱室浓度;(d)酸室浓度

Fig. 7 When the current density is 50 mA/cm<sup>2</sup>, the initial volume ratio of the feed chamber to the acid/alkali chamber is 1 200 : 300, and the flow rate is 2 cm/s, effect of initial salt concentration on BPMED performances;

(a) voltage;(b) conductivity of alkali chamber;(c) concentration of alkali chamber;(d) concentration of acid chamber

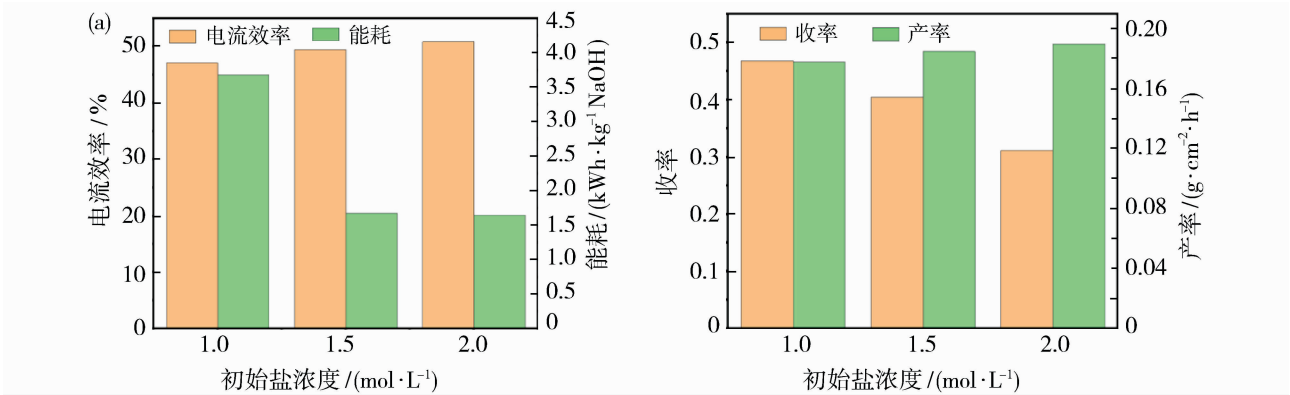


图 8 电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup>,原料室与酸碱室的初始体积比为 1 200 : 300,膜面线速度为 2 cm/s 时,原料室初始盐浓度对 BPMED 过程评价指标的影响:(a)电流效率和能耗;(b)收率和产率

Fig. 8 When the current density is 50 mA/cm<sup>2</sup>, the initial volume ratio of the feed chamber to the acid/alkali chamber is 1 200 : 300, and the flow rate is 2 cm/s, effect of initial salt concentration on evaluation indexes of BPMED process:(a) current efficiency and energy consumption;(b) yield and productivity

2.4 高电流密度条件下的 BPMED 产酸碱实验

上述实验探究了在原料室和酸碱室料液的初始体积比为 1 200 : 300 的高比值下的最佳实验条件. 为了探究本实验所用双极膜产酸碱所能达到的极限浓度,调整实验条件为原料室 NaCl 初始溶液浓度 1.5 mol/L,膜面线速度 2 cm/s,电流密度 100 mA/cm<sup>2</sup>,原料室与酸碱室料液的初始体积比相应调整为 4 000 : 200. 因电流密度较大,分别采用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 作为酸碱室的初始溶液,防止前期酸碱室离子过少出现极化现象对膜造成损坏.

如图 9(a)所示,膜堆电压仍旧呈现先降低后增

加的趋势且 60 min 后趋于稳定,由于原料室的离子含量足够多,实验前期的电压变化主要是由酸碱室的浓度变化造成的,实验之初膜堆电压迅速下降代表酸碱室浓度在此条件下迅速升高. 而随着实验持续进行,原料室的盐离子浓度逐渐下降且从酸室泄漏而来的 H<sup>+</sup> 浓度也较低,造成原料室的电阻提升. 此时原料室的电阻上升成为主要影响因素,因此膜堆整体电阻呈现上升趋势. 在 60 min 后,膜堆中的离子迁移基本达到平衡状态,而由于盐离子的进一步减少导致 H<sup>+</sup> 向碱室泄漏的数量增多,加之水迁移的影响,酸碱室浓度开始下降,造成膜堆电压的缓慢上升. 从图9(b)中可以看出,碱室浓度的变化趋

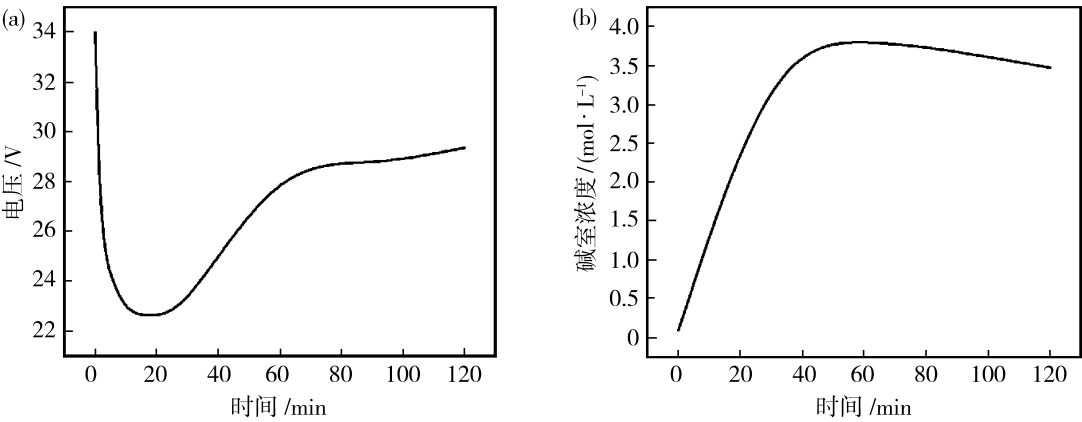


图 9 原料室初始溶液浓度 1.5 mol/L,膜面线速度 2 cm/s,电流密度 100 mA/cm<sup>2</sup>,原料室与酸碱室料液初始体积比 4 000 : 200 条件下 BPMED 制备酸碱性能:(a)电压;(b)碱室浓度

Fig. 9 When the initial salt concentration is 1.5 mol/L, the flow rate is 2 cm/s, the current density is 100 mA/cm<sup>2</sup>, and the initial volume ratio of feed chamber to acid/alkali chamber is 4 000 : 200, the BPMED performances of acid/alkali preparation: (a) voltage; (b) concentration of alkali chamber



势为先上升,在 60 min 后缓慢下降,与膜堆电压的变化趋势相符合,在 60 min 时达到最大浓度,依据此刻数据计算相关指标.

如表 1 所示,增大原料室与酸碱室的初始体积比导致由浓度差带来的影响提升,离子从原料室迁

表 1 100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度条件下的 BPMED 产酸碱过程评价指标

Table 1 Evaluation indexes of BPMED process under the current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>

电流效率/%	能耗/(kWh · kg <sup>-1</sup> NaOH)	产率/(g · cm <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> )	最高碱浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	最高酸浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )
32.69	10.14	0.244	3.84	2.12

2.5 溢流式饱和进料条件下的 BPMED 产酸碱实验

通过饱和进料的方式将原料液维持在高浓度,同时酸室与碱室为纯水进料,初始料液体积比设为 2 000 : 200,膜面线速度为 2 cm/s,分别在 60、80 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度条件下进行 BPMED 盐制酸碱实验. 每 10 min 对酸碱室溶液取样滴定产品浓度,当碱浓度达到最高值时停止实验. 结果如图 10 (a)所示,电压呈先降低后缓慢增加的趋势,这是因为实验之初酸碱室浓度迅速升高使得膜堆电阻下

移进入酸碱室的效率大幅下降,同时由于浓度差的增大,H<sup>+</sup> 的泄漏更加严重,使得酸室浓度(2.12 mol/L)明显低于碱室浓度(3.84 mol/L). 同时由于电流密度较高,膜堆运行过程中产热增加,能耗也相对较高.

降. 随后酸室率先出现下降的趋势使得膜堆电阻上升导致电压升高,也导致碱室的浓度上升受到限制,开始有下降趋势. 由于在膜堆运行过程中发热比较严重,采取冰浴的方式进行降温以对离子交换膜进行保护,故而膜堆整体电阻较大,基于此,实验所用电流密度没有进一步加大. 另外,图 10(c)显示,在整个膜堆运行过程中,原料室的盐浓度一直维持在 5.5 mol/L 左右,说明实验过程中原料室浓度几乎不变,溶液保持在饱和状态.

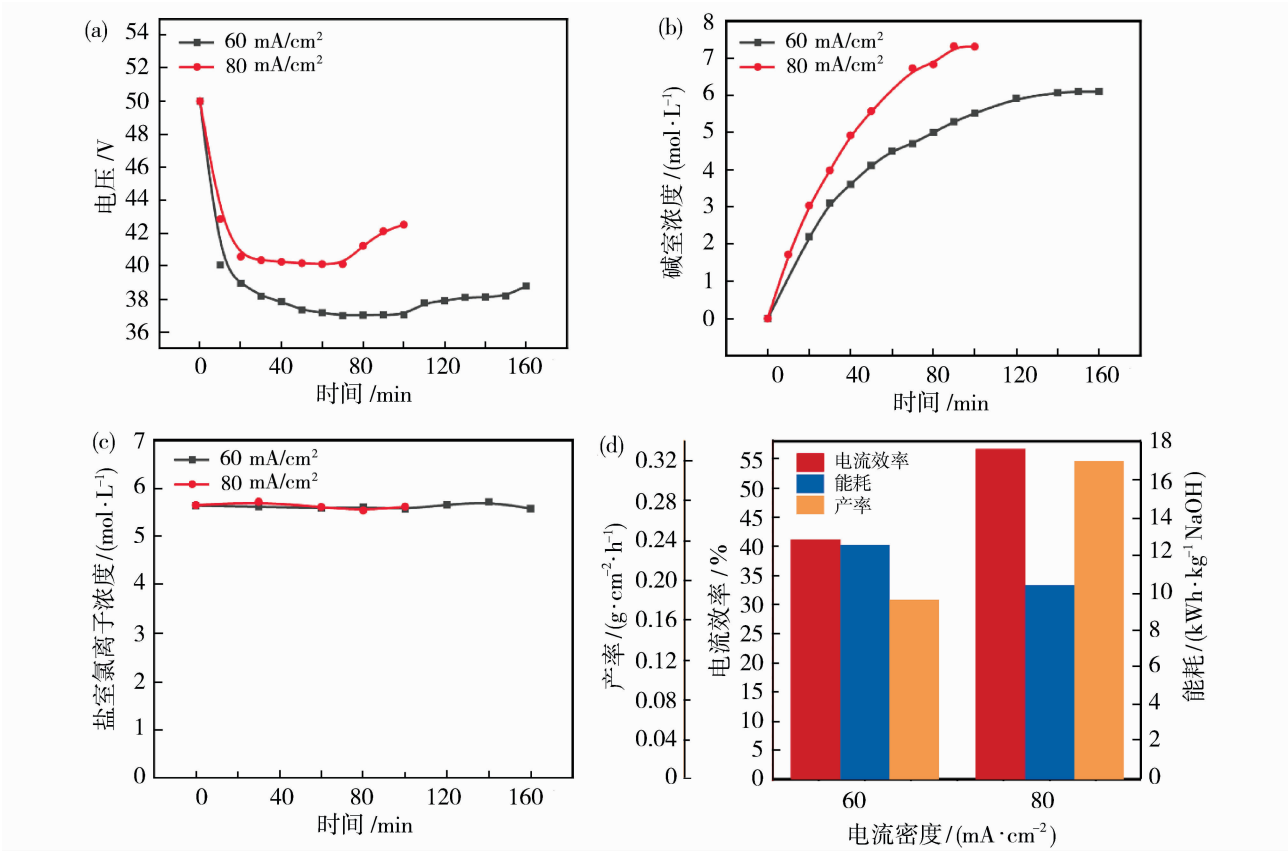


图 10 溢流式饱和进料条件下 BPMED 制备酸碱性能:(a)电压;(b)碱室浓度;(c)盐室氯离子浓度;(d)评价指标  
Fig. 10 BPMED performances of acid/alkali preparation under overflow-saturated solution injection operation:(a) voltage;  
(b) concentration of alkali chamber;(c) concentration of Cl<sup>-</sup> in salt chamber;(d) evaluation indexes

图 10(d)所示为碱浓度最高时的评价指标,包括电流效率、能耗和产率.可以发现,在保证了盐离子供应量的情况下,提高电流密度由于加速了 NaOH 产物生成速率,使得膜堆运行有着更高的产率,同时获得最大碱浓度的时间缩短,也对 H<sup>+</sup>泄漏量和产热量进行了抑制,因此有更高的电流效率和更低的能耗.其具体数值如表 2 所示.

从表 2 可见,在溢流式饱和进料操作模式下,同时增大酸室初始料液体积所获得的最高碱浓度提升

表 2 溢流式饱和进料条件下的 BPMED 产酸碱过程评价指标  
Table 2 Evaluation indexes of BPMED under overflow-saturated solution injection operation

电流密度/(mA · cm <sup>-2</sup> )	电流效率/%	能耗/(kWh · kg <sup>-1</sup> NaOH)	产率/(g · cm <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> )	最高碱浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )
60	41.1	12.48	0.18	6.1
80	56.65	10.32	0.32	7.32

### 3 结论

构建了三隔室类型的双极膜电渗析装置,进行产酸碱实验分析,考察了电流密度、膜面线速度、初始原料室盐浓度对 BPMED 产酸碱过程性能的影响,并分别考察了在高电流密度搭配高初始体积比条件下,以及溢流式饱和进料操作模式搭配更大的酸室初始料液体积的操作条件下,该双极膜所能达到的产酸碱最高浓度.结果表明,当原料室与酸碱室的初始料液体积比为 1 200 : 300 的情况下,在电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup>、膜面线速度为 2.0 cm/s、初始原料室盐浓度为 1.5 mol/L 时,电流效率为 50%,能耗为 1.68 kWh/kg NaOH,收率为 0.41,产率为 0.19 g/(cm<sup>2</sup> · h),最高碱浓度为 1.68 mol/L.在高电流密度和高初始体积比的条件下,BPMED 所能生产的最高碱浓度可以提升至 3.84 mol/L,同时膜堆电流效率为 32.69%,能耗为 10.14 kWh/kg NaOH,收率为 0.288,产率为 0.244 g/(cm<sup>2</sup> · h).在溢流式饱和进料和更大的酸室初始料液体积的条件下,所能获得的最高产物碱浓度可达 7.32 mol/L,电流效率为 56.65%,能耗为 10.32 kWh/kg NaOH,产率为 0.32 g/(cm<sup>2</sup> · h).

### 参考文献:

[1] 马洪运, 吴旭冉, 王保国. 双极膜分离技术及应用进展[J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2274—2278.

[2] Miesiac I, Rukowicz B. Bipolar membrane and water splitting in electrodialysis[J]. Electrocatalysis, 2022, 13: 101—107.

至 7.32 mol/L,同时电流效率为 56.65%,能耗为 10.32 kWh/kg NaOH,产率为 0.32 g/(cm<sup>2</sup> · h).相较之前增大电流密度至 100 mA/cm<sup>2</sup> 所得的实验结果,所得产物最大碱浓度显著提升,电流效率和产率也有较大提高.这是由于削弱了 H<sup>+</sup>从酸室向原料室泄漏,并进一步迁移到碱室的情况;同时充足的盐离子供应加速了产物的生成速率.但能耗仍然较大,这与操作规程中的冰浴降温致使膜堆电阻升高有关.

[3] 李海宇, 宋卫锋. 膜处理技术在废酸回收中的应用[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(3): 136—141.

[4] 孙 哲, 徐春艳, 韩洪军, 等. 双极膜电渗析煤化工浓盐水资源化利用试验研究[J]. 给水排水, 2020, 56(S2): 225—230, 236.

[5] 夏 敏, 操 容, 叶春松, 等. 双极膜电渗析技术在工业高含盐废水中的应用[J]. 化工进展, 2018, 37(7): 2820—2829.

[6] Melnikov S S, Mugtarnov O A, Zabolotsky V I. Study of electrodialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electrodialysis [J]. Sep Purif Technol, 2020, 235: 116198.

[7] Pärnamäe R, Mareev S, Nikonenko V, *et al.* Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications [J]. J Membr Sci, 2021, 617: 118538.

[8] 夏子君. 电渗析技术在零排放中的应用[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(4): 129—137.

[9] 高艳荣, 王建友, 刘红斌. 双极膜电渗析解离 NaCl 清洁制备酸碱的实验研究[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(3): 96—103.

[10] Jiang G, Li H, Xu M, *et al.* Sustainable reverse osmosis, electrodialysis and bipolar membrane electrodialysis application for cold-rolling wastewater treatment in the steel industry[J]. J Water Process Eng, 2021, 40: 101968.

[11] Sun X, Lu H, Wang J. Recovery of citric acid from fermented liquid by bipolar membrane electrodialysis [J]. J Clean Prod, 2017, 143: 250—256.

[12] Hung W C, Horng R S, Tsai C H. Effects of process conditions on simultaneous removal and recovery of bo-

- ron from boron laden wastewater using improved bipolar membrane electrodialysis (BMED) [J]. *J Water Process Eng*, 2022, 47:102650.
- [13] Faucher M, Henaux L, Chaudron C, *et al.* Electromembrane approach to substantially improve the ecoefficiency of deacidified cranberry juice production: Physicochemical properties, life cycle assessment and ecoefficiency score [J]. *J Food Eng*, 2020, 273: 109802.
- [14] Fu R, Wang H, Yan J, *et al.* Asymmetric bipolar membrane electrodialysis for acid and base production [J]. *AIChE*, 2023, 69(3): e17957.
- [15] 杨建鑫, 王建友, 张振辉, 等. 双极膜电渗析处理精制浓海水制备酸碱[J]. *水处理技术*, 2016, 42(5): 17—22.
- [16] 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.
- [17] Abdu S, Sricharoen K, Wong J E, *et al.* Catalytic polyelectrolyte multilayers at the bipolar membrane interface[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(21): 10445—10455.
- [18] Zheng Y, Jin Y, Zhang N. Recovery of *N*, *N*-dimethylglycine (DMG) from dimethylglycine hydrochloride by bipolar membrane electrodialysis [J]. *Chem Eng Process*, 2022, 176: 108943.

## Study on the production of high-concentration inorganic alkali by bipolar membrane electrodialysis

SUN Xu, LIANG Xian, WU Liang

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Bipolar membrane electrodialysis (BPMED) is a promising method for producing acids and alkalis. However, the process is often hindered by co-ion leakage and water molecule migration, which complicates the attainment of high-concentration acid and alkali products. This study explored the optimization of operational parameters in a three-compartment BPMED reactor, using sodium chloride solution as the raw feed, without altering membrane performance. The research investigated the effects of current density, solution flow rate, and initial salt solution concentration on the BPMED process to identify optimal operating conditions. Key performance metrics such as current efficiency, energy consumption, and product yields were calculated at the highest achieved concentrations of acid and alkali. Under typical industrial conditions — specifically, a current density of 50 mA/cm<sup>2</sup>, a flow rate of 2.0 cm/s, and an initial salt concentration of 1.5 mol/L — the BPMED process demonstrated enhanced performance. The process achieved a current efficiency of 50%, an energy consumption of 1.68 kWh/kg NaOH, a yield of 0.41, a productivity of 0.19 g/(cm<sup>2</sup> · h), and a maximum alkali concentration of 1.68 mol/L. To further increase the alkali concentration, experimentation with a higher current density of 100 mA/cm<sup>2</sup> was conducted, alongside an increase in the initial volume ratio between the raw feed chamber and the acid/alkali chambers. Under conditions ensuring stable BPMED operation, an alkali concentration of up to 3.84 mol/L was achieved. Subsequently, the alkali concentration was further augmented by integrating overflow-saturated solution injection and increasing the initial liquid volume of the acid chamber. Under conditions of 80 mA/cm<sup>2</sup> current density, the maximum alkali concentration reached 7.32 mol/L. These findings highlight the potential for optimizing BPMED processes to achieve high-concentration acid and alkali production, providing valuable insights for industrial applications.

**Key words:** bipolar membrane electrodialysis; bipolar membrane; acid and alkali production from salt; current density