

BMED 解离硫酸盐高效清洁制酸碱工艺

侯震东¹, 林溪¹, 阮慧敏¹, 厉红弟², 沈江南¹, 高从塔¹

1. 浙江工业大学海洋学院, 杭州 310014,

2. 浙江浩普环保工程有限公司, 杭州 310012

摘要 随着工业生产的快速发展,工业废水的排放量迅猛增加,其中大部分工业废水中都含有硫酸盐,硫酸盐的过量排放会对环境水体造成严重的污染与破坏。本研究以硫酸钠废液为原料,采用双极膜电渗析(BMED)新型工艺,实现含硫酸盐废水的回收再利用,高效、清洁地制取酸、碱。实验主要考查了电流密度、原料液浓度及初始酸碱浓度对膜堆性能的影响,并对两种离子交换膜的性能进行对比。结果表明,实验范围内,氢氧化钠的收率高达84.08%,平均电流效率为54%,能耗为5.29 kW·h/kg;氢氧化钠收率和过程能耗均随电流密度的增大而增加;电流密度恒定时,较高的原料液浓度可使膜堆电阻维持在较低的水平,进而降低能耗;适量加入初始酸碱能够降低能耗,但也会降低电流效率。

关键词 双极膜;电渗析;废液

中图分类号 TQ114.2

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.010

High efficiency cleaning system of acid-base technology based on sulphate salt in bipolar membrane electro dialysis system

HOU Zhendong¹, LIN Xi¹, RUAN Huimin¹, LI Hongdi², SHEN Jiangnan¹, GAO Congjie¹

1. Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

2. Zhejiang Hope Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Hangzhou 310012, China

Abstract With the rapid development of massive industrial productions, the emission amount of the industrial wastewater is increasing sharply, most of which contains sulfate. The excessive emission of sulfate will cause serious pollution and damage to the environment water body. To solve this problem, in this paper, the sodium sulfate waste is used as the raw material, a new technology of the bipolar membrane electro dialysis is adopted, thus, the wastewater containing sulfate is reasonably reutilized and converted efficiently into the corresponding acid and alkaline. In the experiment, the effects of the current density, the feed concentration and the initial pH concentration on the membrane reactor are investigated, and the performances of the two ion-exchange membranes are compared. It is shown that in the experimental range the yield of the sodium hydroxide reaches 84.08%, the average current efficiency of the process reaches 54%, the energy consumption reaches 5.29 kW·h/kg, and the sodium hydroxide yield and the process energy consumption rise with the increase of the current density. When the current density is constant, a higher raw material concentration can make the membrane reactor stay at a relatively lower level during the experiment, which reduces the energy consumption. The right amount of the initial acid and alkali can reduce the energy consumption, but the current efficiency will decrease.

Keywords bipolar membrane; electro dialysis; waste water

收稿日期:2015-05-03;修回日期:2015-05-26

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2015AA03A601);浙江工业大学通识教育课程建设项目(201301)

作者信息:侯震东,硕士研究生,研究方向为膜分离技术,电子信箱:15869163965@163.com;沈江南(通信作者),教授,研究方向为膜分离技术,电子信箱:shenj@zjut.edu.cn

引用格式:侯震东,林溪,阮慧敏,等. BMED解离硫酸盐高效清洁制酸碱工艺[J]. 科技导报, 2015, 33(14): 59-64.

随着工业化的快速发展,石油化工、制药、食品、造纸等领域在生产过程中排放出大量含高浓度的硫酸盐的废水造成了水体的严重污染^[1-3]。硫酸盐废水可以分为两类:第一类硫酸盐废水,含有大量的硫酸根离子和有机物质;第二类是指含有大量的硫酸根离子,但有机物质含量较少,如矿山废水^[4]。硫酸盐废水流入水体中会造成接纳水体酸化,危害水生生物。因大多数硫酸盐溶解度较大,性质稳定,大自然的自身净化作用很难处理^[3-5],因此,寻求有效的硫酸盐废水的处理工艺已成为研究人员普遍关注的问题。

电渗析是利用电流作用在膜有效面积上进行的分离过程^[6],与其他分离过程相比,电渗析是在低电流作用下进行分离,而不是通过压力作用进行分离,能够节约成本。电渗析在资源回收利用中有很大的应用价值,如海水淡化、生活用水的净化处理^[7-11]、废液的回收再利用等^[12,13]。双极膜的出现促使电渗析的应用范围更加广泛,双极膜是由高强度的阴离子与阳离子交换膜构成^[14],在加上反向电压的情况下,阴阳离子交换膜中间的水分子解离生成 H^+ 和 OH^- ,形成了中间反应层^[15,16]。与传统的电渗析过程相比,双极膜电渗析(BMED)是通过双极膜水解离生成 H^+ 和 OH^- ,与原料液中的阴、阳离子分别生成相应的酸碱,不仅可以实现对废水的纯化、浓缩,同时可获得高利用价值的酸、碱副产品^[17-19],如对含 Na_2SO_4 、 $NaCl$ ^[3]等废水的回收利用。

本实验采用双极膜电渗析技术处理硫酸钠废液制备得到氢氧化钠、硫酸,以期实现硫酸钠废液的回收利用,并且实现酸、碱的清洁生产。解决该工艺中膜堆构型、双极膜选型、离子交换膜选型、物料浓度、电流密度等关键性技术参数,得到优化生产工艺,为其工业化应用提供技术借鉴、支持。

1 实验部分

1.1 材料、仪器与试剂

BPM-I型双极膜;JCM-II-05型、FAB型德国阴离子交换膜;JCM-II-05型、FKB型德国阳离子交换膜。

稳压稳流电源(WYL1703×2,杭州四岭电器有限公司);电导率仪(DDSJ-308A,上海INESA仪器有限公司);pH计(HI 8424NEW,意大利HANNA仪器有限公司)。

无水硫酸钠:AR;硫酸:AR;去离子水;电导率 $< 10 \mu S/cm$,由实验室统一提供。

1.2 BMED膜堆构型

BMED膜堆为三隔室构型,由2张双极膜、1张阴离子交换膜和1张阳离子交换膜交替排列组成,依次构成酸室、原料室和碱室,由泵与外界的储槽相连,然后通过膜堆回到外界的储槽,形成一个密闭的循环。

靠近阳极侧的双极膜与阴离子交换膜构成了碱室,而靠近阴极侧的双极膜与阳离子交换膜构成酸室,阴、阳离子交换膜之间的隔室为原料室。在外加电场的作用下,原料液中的正、负离子分别定向透过阳离子交换膜和阴离子交换膜,与双极膜水解离产生的 OH^- 和 H^+ 结合生成氢氧化钠和硫酸。用电极冲洗液连通正极室与负极室,则双极膜水解离产生的未

迁移的 OH^- 和 H^+ 在极液室中结合生成水,避免了 H_2 、 O_2 等气体生成,大大提高了装置的稳定性和安全性。

1.3 实验流程

实验装置如图1所示。原料液硫酸钠置于原料室中,经泵送入膜堆后流回原料室进行闭路循环;酸室和碱室中的初始溶液均为去离子水,在泵的作用下进入膜堆后进行闭路循环;极室采用质量分数为3%的硫酸钠溶液,依次通入阳极室和阴极室后进行闭路循环。加料方式为:在酸室、碱室、原料液室和极液室中加入一定量的初始溶液后,启动蠕动泵运行实验,实验的流量比为1:1:1,由直流稳压稳流电源供电。

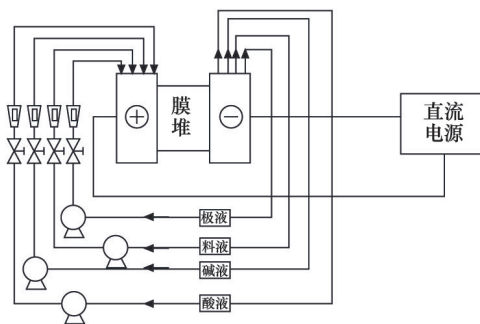


图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

1.4 分析方法与数据处理

原料室的电导率及pH值分别采用电导率仪和pH计进行测量;产品氢氧化钠浓度使用硫酸标准液进行滴定测量。在操作过程中,前期每隔5 min取1 mL NaOH滴定测其浓度,待电流、电压稳定后,每隔10 min进行滴定测量,在结束阶段每隔5 min取样滴定测量,同时记录相应时刻的电压、电流、料液的电导率、pH值,酸室、碱室和原料室的体积。

本实验主要以NaOH的收率 R 、电流效率 η 和能耗 E 作为评价指标:

$$R = \frac{C \times V}{C_0 \times V_0 \times 2} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\int C \times V \times F}{n \times I \times dt} \quad (2)$$

$$E = \frac{\int U \times I \times dt}{C \times V \times M} \quad (3)$$

式中, C 为氢氧化钠的即时浓度, mol/L; V 为氢氧化钠的即时体积, mL; C_0 为硫酸钠溶液的初始浓度, mol/L; V_0 为初始时刻原料室的料液体积, mL; F 为法拉第常数, 96500 C/mol; n 为膜堆单元数,本实验中 n 为5; U 为膜堆电压, V; I 为膜堆电流, A; M 为氢氧化钠的摩尔质量 g/mol。

2 结果与讨论

2.1 操作系数对膜堆性能的影响

2.1.1 电流密度

在原料液硫酸钠的质量分数为10%,各个隔室流量比为1:1:1,初始酸碱浓度均为0,分别在30、40、50、70 mA/cm²的电流密度下运行,所得膜堆电压、能耗、NaOH浓度和电流效

率分别如图2所示。

如图2(a)可知,实验电流密度为 30 mA/cm^2 时,膜堆电压先骤降,然后进入平缓期,且在结束阶段无显著变化;实验电流密度为 $40、50\text{ mA/cm}^2$ 时,膜堆电压先骤降,随后进入一个平缓期,结束前急剧上升,实验电流密度为 70 mA/cm^2 时,膜堆电压在实验中期呈现上升趋势。造成这种现象的原因是由于随着反应进行,原料室中的硫酸钠含量降低,使其膜堆电阻增大;同时,因离子向酸室、碱室迁移,产品室内液体的电阻降低。在低电流密度下,原料室的硫酸钠的解离较慢,料液浓度的下降缓慢,其产品室的电阻减小效应占主导地位,所以膜堆总电阻仍然表现为持续降低。当外加较高电流密度时,使原料室内的离子迁移加剧,造成原料室的电阻增大效应在实验中期就超过了酸碱产品室的电阻减小效应,占据主导地位,膜堆电压表现为在中期就开始上升。

由图2(b)和(c)可以看出,电流密度由 30 mA/cm^2 升至 70 mA/cm^2 ,实验结束时相应的氢氧化钠浓度由 1.12 mol/L 增加至 1.23 mol/L ,收率由 81.75% 增加至 86.03% ,能耗由 $5.29\text{ kW}\cdot\text{h/kg}$ 上升至 $5.95\text{ kW}\cdot\text{h/kg}$,即氢氧化钠的最终浓度、收率和过程能耗均随电流密度的提高而增大;从图2(d)可知,在稳流的操作条件下,随着实验的进行,电流效率持续下降,在相同的操作时间内,外加电流的电流密度越大,该过程的总

体电流效率就越低。在实验中,原料的加入均采用间歇式操作,将所需原料一次性加入双极膜电渗析系统中,经操作一定的时间后,当原料液的电导率达到反应结束的标准后,便停止实验并取出全部的物料,其中原料室的残液主要是少量未被转化的原料和绝大部分的水,酸碱产品室是反应产物。因此,对硫酸钠原料而言,其料液浓度随实验的进行而持续性减小,这就导致了氢氧化钠和硫酸产品的浓度不能保持线性增大。在实验后期,由于原料的减少,造成部分电流消耗在对水的解离上,引起电流效率持续降低。由图2(d)可知,对于相同的运行时间,电流密度越高,过程的电流效率就越低,这表明以更高的电流密度运行时,虽然能够提高产品的收率,但是酸、碱产品量提高有限。造成这种现象的原因是:实际操作中,离子交换膜的选择透过性并非是理想状态,如果存在其他的推动力,多少会产生渗透现象。由于存在浓度差,阳离子交换膜并不能彻底阻挡阴离子的穿透,阴离子交换膜也不能彻底阻挡阳离子穿透,所以双极膜生成的 H^+ 和 OH^- 会部分迁移进入原料室,并在原料室中重新结合为 H_2O ,因为电流消耗在了其他离子的迁移上,引起电流效率会降低;当通入的直流电电流密度越大,生成的 H^+ 和 OH^- 浓度越高,因浓度差进入原料室生成 H_2O 的离子也就越多,过程电流效率就越低,能耗则越高。

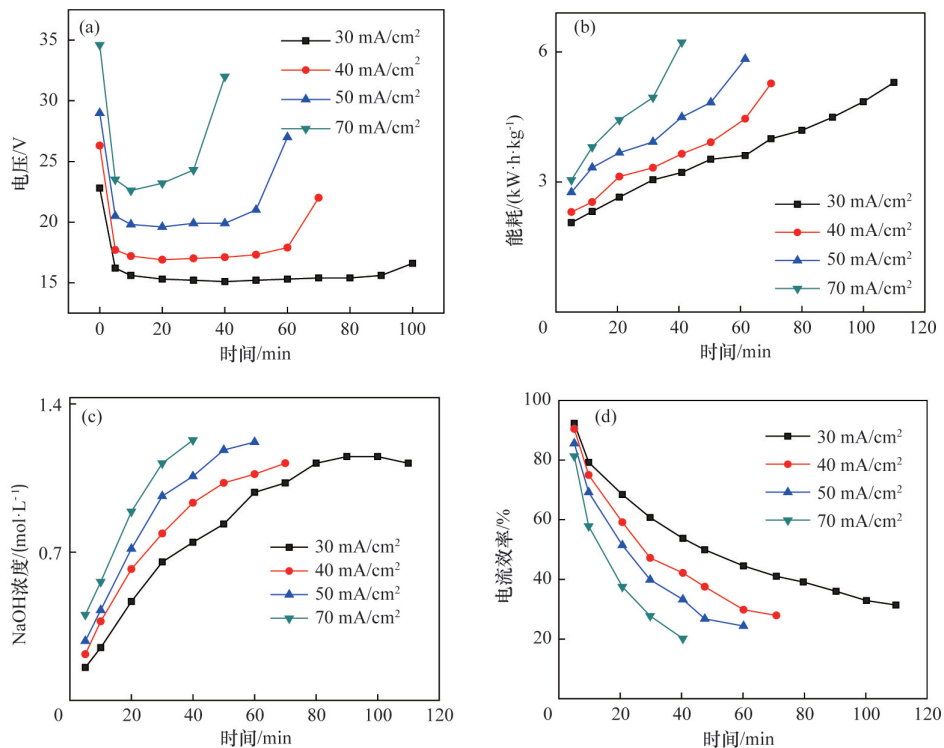


图2 不同电流密度对膜堆电压(a)、能耗(b)、NaOH浓度(c)和电流效率(d)的影响

Fig. 2 Influence of different current density on voltage across the stack (a), energy consumption (b), NaOH concentrations (c) and current efficiency (d)

2.1.2 原料液质量分数

在电流密度为 50 mA/cm^2 的条件下,控制各隔室流量比为 $1:1:1$,酸碱初始浓度为0,分别采用质量分数为 $5\%、7\%$,

$10\%、15\%$ 的硫酸钠原料液,考查原料液质量分数对NaOH浓度、电流效率和能耗的影响,结果如图3所示。

由图3(a)可知,原料液质量分数由 5% 增加至 15% 时,产

物浓度从 0.56 mol/L 升至 1.32 mol/L, 但是收率却从 83.0% 降至 76.3%。其原因主要有: 1) 离子交换膜的透过性是有极限的; 2) 在实验后期, 酸、碱浓度远高于原料液质量分数。此时, 离子迁移的推动力除了外加直流电场外, 还有原料室和酸碱产品室之间的巨大渗透压存在, 造成原料室中的离子迁移能力的降低, 阻碍酸碱的生成。由图 3(a) 和 (b) 可知, 原料

液质量分数越高, 电流效率越高, 能耗也越小。其原因是, 高质量分数原料液条件下, 更多的 Na^+ 透过阳离子交换膜, 与双极膜水解离产生的 OH^- 结合生成氢氧化钠, 所以电流效率相应增大, 而高质量分数的原料液使得原料室溶液的导电性较高, 膜堆电阻相对较低, 其能耗也较低。

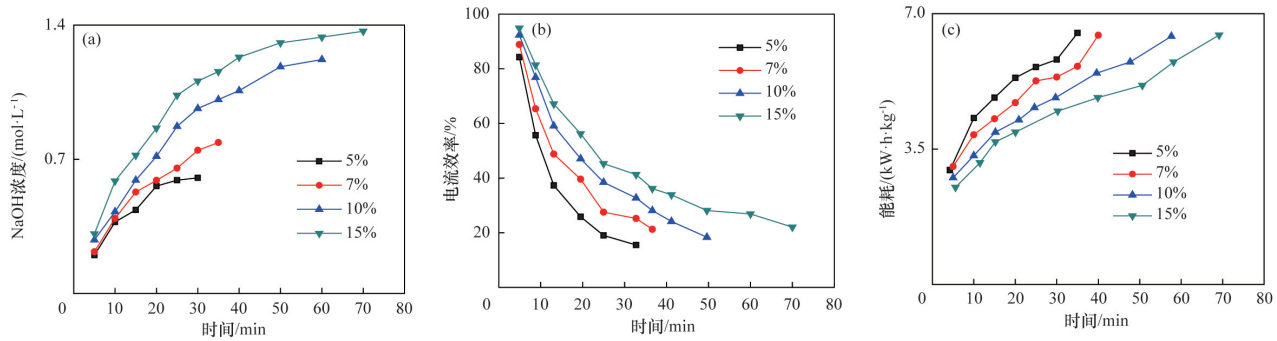


图3 原料液质量分数对 NaOH 浓度 (a)、电流效率 (b) 和能耗 (c) 的影响

Fig. 3 Influence of Na_2SO_4 concentration on NaOH concentrations (a), current efficiency (b) and energy consumption (c)

2.1.3 初始酸碱浓度

在电流密度为 50 mA/cm^2 的条件下, 采用质量分数 10% 的硫酸钠原料液, 在酸室、碱室和原料液室的流量比为 1:1:1

的条件下, 分别控制初始酸碱浓度为 0、0.4、0.8 mol/L, 考查初始酸碱浓度对膜堆电压、NaOH 浓度、过程电流效率和能耗的影响, 实验结果如图 4 所示。

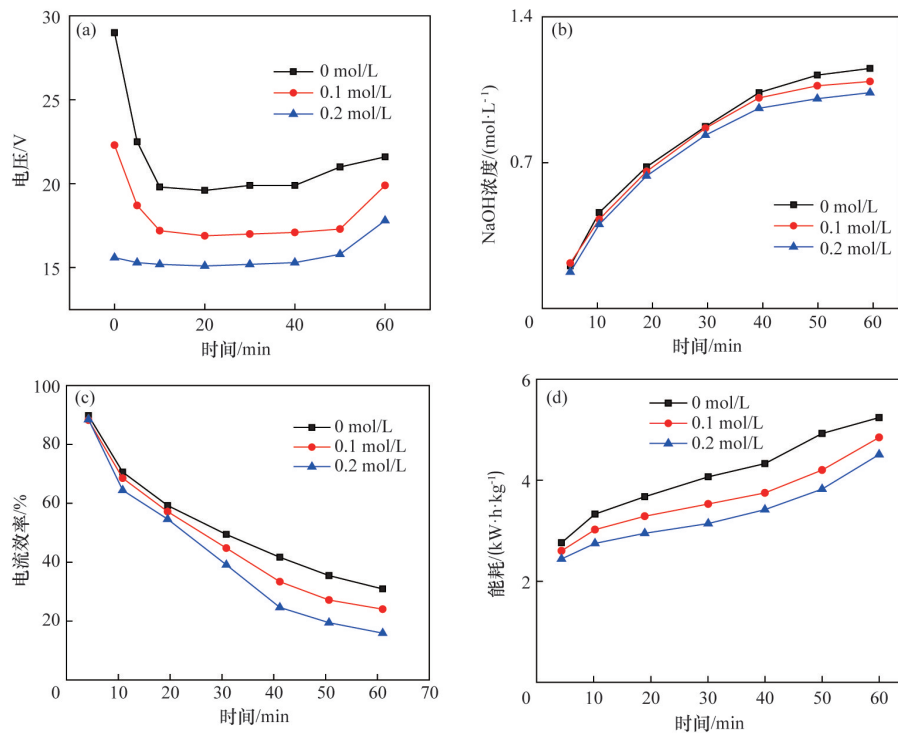


图4 初始酸碱浓度对膜堆电压 (a)、NaOH 浓度 (b)、电流效率 (c) 和能耗 (d) 的影响

Fig. 4 Influence of initial acid and alkali concentration on voltage across the stack (a), NaOH concentrations (b), current efficiency (c) and energy consumption (d)

由图 4(a) 可知, 当初始酸碱浓度在 0.1 mol/L 以下时, 膜堆电压先随着反应时间的增加而降低, 随后进入平缓期, 最后又稍有升高。这是由于反应开始后, 酸碱产品室产生大量的 H^+ 和 OH^- 降低了膜堆电阻, 电压因此下降, 但随着反应时

间的延长, 原料室中的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 越来越少, 因此膜堆电阻又开始上升, 电压也随之上升。当初始酸碱浓度达到 0.2 mol/L 时, 膜堆电压在初始时就降至 15.4 V, 且一直平缓上升, 到实验结束阶段升至 17.5 V, 表现为随着反应时间的延长而升

高。这是由于酸碱初始浓度较高时,抑制了水解离过程,此时原料液室中的硫酸钠浓度的变化对膜堆电阻的变化起主导作用。

由图4(b)可知,实验开始前在酸、碱产品室的去离子水中加入适量的硫酸和氢氧化钠,会影响碱的产量。在没有加入初始酸碱时,最终碱浓度能达到1.1 mol/L,随着初始酸碱的加入,碱的产量出现了明显降低,当加入0.1 mol/L,最终碱浓度降至1.05 mol/L,加入0.2 mol/L,最终碱浓度降至1.0 mol/L。这是由于初始酸碱浓度较高时,抑制了双极膜的水解离;且离子交换膜的选择透过性并非理想状态,在酸碱产品室中有初始加入的酸碱时,原料液室和酸、碱产品室存在浓度差,在浓度差的推动作用下,OH⁻透过阳离子交换膜,H⁺透过阴离子交换膜向原料液室迁移,当初始酸碱浓度增大后,H⁺和OH⁻向原料液室的迁移增多,并结合为H₂O,达到一定程度后,就会阻碍碱的生成。

由图4(c)可知,当初始加入的酸碱由0增加至0.2 mol/L时,电流效率下降了20%左右。电流效率随着初始酸碱浓度的增加而降低,这与碱浓度的变化趋势是相符的。在实验初

期,3组的电流效率相差不大,其差值大约在3%左右,40 min后,差值达到10%左右。这是由离子交换膜的自身性能造成。实验所使用的阳离子交换膜有着较好的阻隔OH⁻的能力,而阴离子交换膜对H⁺的阻隔一般。在实验中后期时酸室中H⁺浓度过高,出现H⁺透过阴离子交换膜进入碱室,抑制碱的生成。

由图4(d)可知,当加入0.1 mol/L的初始酸碱时,能耗比不加降低0.5 kW·h/kg,其最大的差值达到0.8 kW·h/kg;加入0.2 mol/L的初始酸碱,能耗继续下降0.4 kW·h/kg。能耗是随着初始酸碱浓度的升高而降低的,因为膜堆电阻随着酸碱浓度的升高而降低,初始酸碱的存在有效降低了膜堆的初始电阻,所以能耗更加小。

2.2 两种离子交换膜的对比

2.2.1 两种离子交换膜的性能参数

为考查不同膜种类对膜堆性能的影响,分别选用型号为JCM-II-05和JAM-II-05的阴、阳离子交换膜(J系离子交换膜)以及型号为FAB和FKB阴、阳离子交换膜(F系离子交换膜)进行实验。所选用的离子交换膜其性能参数见表1。

表1 实验中所用离子交换膜的性能参数

Table 1 Properties of the ion exchange membranes used in experiments

膜种类	厚度/mm	交换容量/ (mmol·kg ⁻¹)	含水量/%	面电阻/(Ω·cm ⁻²)	迁移数
JCM-II-05 阳离子交换膜	0.16~0.23	4.6×10 ⁻² ~5.3×10 ⁻²	35~43	1~3	95~99
JAM-II-05 阴离子交换膜	0.16~0.23	6.4×10 ⁻² ~7.8×10 ⁻²	24~30	4~8	90~95
FAB 阴离子交换膜	0.11~0.13	3.9×10 ⁻²	25~30	3	98
FKB 阳离子交换膜	0.11~0.13	4.3×10 ⁻² ~4.6×10 ⁻²	25~30	5	96

2.2.2 离子交换膜对膜堆性能的影响

在电压为20 V的条件下,采用质量浓度为5%的硫酸钠为原料液,各个隔室的流量比为1:1:1,在初始酸碱浓度为0的条件下操作,考查离子交换膜对NaOH浓度、过程电流效率和能耗的影响,实验结果如图5所示。

由于双极膜电渗析装置生成氢氧化钠和硫酸的效率同时受到Na⁺透过阳离子交换膜、SO₄²⁻透过阴离子交换膜与双极膜水解离产生的OH⁻和H⁺三方面作用的影响,所以离子交换

膜的性能对整个过程中有着至关重要的影响。结果表明,F系离子交换膜明显比J系离子交换膜效率高。如图5(a)所示,F系离子交换膜构筑的膜堆30 min即可结束实验,最终碱浓度达到0.73 mol/L,而J系离子交换膜需要60 min才能结束实验,最终碱浓度为0.70 mol/L。

如图5(b)所示,F系离子交换膜构筑的膜堆电流效率下降较快,最终电流效率为25%,而J系离子交换膜电流效率下降速度较慢,但最终电流效率仅有23%左右。电流效率的变

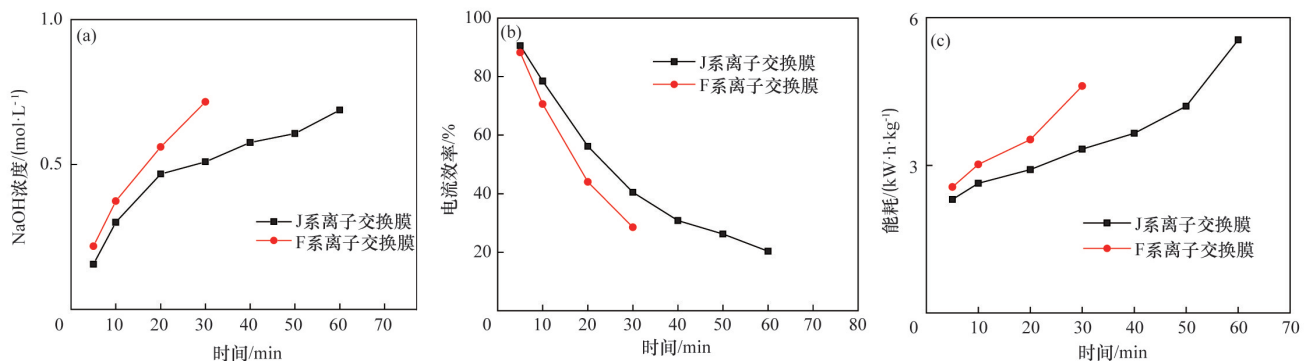


图5 不同离子交换膜对NaOH浓度(a)、电流效率(b)和能耗(c)的影响

Fig. 5 Influence of different types of membrane on NaOH concentrations (a), current efficiency (b) and energy consumption (c)

化趋势和碱浓度的趋势相符合,由于F系离子交换膜的效率更高,料液室里的原料消耗更快,电流效率会更早呈现下降趋势。

如图5(c)所示,F系离子交换膜构筑的膜堆能耗上升得较快,30 min时的最终能耗为4.62 kW·h/kg,而J系的离子交换膜在前期的能耗上升速度较慢,但60 min时的最终能耗高达5.51 kW·h/kg,远高于F系。由于F系离子交换膜的产率更高,初期能够交换更多的离子,电能的消耗更大;J系的生产效率较低,虽然初期交换的离子少,不会消耗大量的电能,但由于需要通电更长的时间,能耗必然会随着通电时间的延长而增加,实验后期处于电阻较大情况的时间也更加长,能耗会大幅度上升。

造成这些现象的原因有以下几点。首先,F系离子交换膜的选择透过性相对较好,在相同条件下,相同时间内的酸碱产量更高。开始时,两者的电流效率并没有太大差别,因为此时离子迁移的推动力以外加电场为主导。由于其优良的选择透过性,F系离子交换膜构筑的膜堆在实验中后期酸碱产品室里的浓度增大时,不容易产生酸碱室产品渗透回原料液室或是原料液室的水渗入酸碱室的情况,相对于J系离子交换膜更不容易受到其他推动力的影响,能保证较高的产率。J系离子交换膜则容易受到浓度差的影响而导致效率下降,在实验中后期,受到浓度差的阻碍,原料液室中 Na^+ 和 SO_4^{2-} 的迁移受到限制,在中后期酸碱产品的生成速度开始变缓。此外,F系离子交换膜面电阻较J系离子交换膜要低,从而在相同条件下的膜堆电压相应更低,因而在同个反应阶段下,能耗较小。

3 结论

为研究高效利用钠盐清洁制酸碱工艺,实验采用双极膜电渗析技术,硫酸钠为原料,以膜堆电压、电流效率和能耗作为评价指标,对原料液浓度、电流密度、酸碱的初始浓度进行考查。

1) 随BMED的工作电流密度越高,氢氧化钠的收率提高,但是电流效率会下降,过程能耗也随之增大。在30~70 mA/cm²的电流密度范围内,对于质量分数10%的硫酸钠原料液,氢氧化钠的收率保持在74.3%~86.03%。当电流密度为70 mA/cm²时,氢氧化钠的收率达到最高的86.03%,过程平均能耗为5.88 kW·h/kg。

2) 对于恒定的工作电流密度,提高原料液浓度有助于降低膜堆电阻,降低能耗,但氢氧化钠的收率也会下降,实验时间也会延长。在50 mA/cm²的电流密度下,质量分数5%~15%的硫酸钠原料液,氢氧化钠的收率可达76%~84%,反应时间低于100 min。当料液浓度为10%时,过程平均能耗最低,为5.18 kW·h/kg,此时的反应时间为60 min。

3) 实验开始前加入适量酸碱,可有效降低过程能耗,但其电流效率会下降。在2 V的电压下,质量分数10%的硫酸钠原料液,酸碱产品室溶液加入0.1 mol/L的初始酸碱,可有效降低能耗,由原来的5.2 kW·h/kg降至4.8 kW·h/kg,但碱的

收率也从80.2%下降至75.8%。

4) 采用面电阻低,选择透过性好的FAB阴膜和FKB阳膜可获得较好的氢氧化钠收率、更高的电流效率和较低的过程能耗,对双极膜电渗析过程更有利。

参考文献(References)

- [1] Lefebvre O, Moletta R. Treatment of organic pollution in industrial saline waste water: A literature review[J]. Water Research, 2006, 40(20): 3671-3682.
- [2] Ghyselbrecht K, Silva A. Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electrodialysis[J]. Journal of Environmental Management, 2014, 140(1): 69-75.
- [3] 蒋永荣, 胡明成. 硫酸盐废水生物脱硫研究进展[J]. 环境科学与技术, 2008(9): 67-71.
Jiang Yongrong, Hu Mingcheng. Biological desulfurization of sulfate containing wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2008(9): 67-71.
- [4] 王浩源, 缪应祺. 高浓度硫酸盐废水治理技术的研究[J]. 环境导报, 2001(1): 22-25.
Wang Haoyuan, Miao Yingqi. Research of high-sulfate wastewater treatment technology[J]. Environment Herald, 2001(1): 22-25.
- [5] 王爱杰, 王丽燕. 硫酸盐废水生物处理工艺研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(11): 1446-1501.
Wang Aijie, Wang Liyan. Bio-treatment of sulfate-laden wastewater[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(11): 1446-1501.
- [6] Tanaka Y. Ion exchange membranes: Fundamentals and applications [M]. Netherlands: Elsevier, 2007.
- [7] Xu T. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection: A review[J]. Resource Conservation and Recycling, 2002, 37(1): 1-22.
- [8] Bukhovets A, Eliseeva T, Dalthrope N. The influence of current density on the electrochemical properties of anion-exchange membranes in electrodialysis of phenylalanine solution[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(27): 10283-10287.
- [9] Wiśniewski J, Wiśniewska G, Winnicki T. Application of bipolar electrodialysis to the recovery of acids and bases from water solutions [J]. Desalination, 2004, 169(1): 11-20.
- [10] Huang C, Xu T, Zhang Y, et al. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State of the art and recent developments[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 288(1): 1-12.
- [11] Rodrigues M A S, Dalla C R F, Zoppas F J. Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electrodialysis[J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(5): 753-758.
- [12] Sadrzadeh M, Mohammadi T. Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 54(2): 147-156.
- [13] Le X T, Viel P, Sorin A, et al. Electrochemical behaviour of poly-acrylic acid coated gold electrodes: An application to remove heavy metal ions from waste water[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 6089-6093.
- [14] Aritomi T, Nago S, Hanada F. Performance of an improved bipolar membrane[J]. Membrane Technology, 2001, 2001(135): 11-13.
- [15] Kang M S. Enhancement of water splitting in bipolar membranes by optimized composite anion-exchange layer and alkali-treated polyacrylonitrile catalytic junction[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 229: 137-146.
- [16] Hwang U, Choi J. Changes in the electrochemical characteristics of a bipolar membrane immersed in high concentration of alkaline solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 48(1): 16-23.
- [17] Wilhelm F G, Pünt I, van der Vegt N F A. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid-base electrodialysis[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 182(1-2): 13-28.
- [18] Franken T. Bipolar membrane technology and its applications[J]. Membrane Technology, 2000, 2000(125): 8-11.
- [19] Ilhan F, Kabuk H A, Kurt U, et al. Evaluation of treatment and recovery of leachate by bipolar membrane electrodialysis process[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2014, 75: 67-74.

(责任编辑 吴晓丽)