

电渗析用离子交换膜改性及抗污染性能研究

张小虎¹, 郭晓羽¹, 薛健², 张岩^{1,3*}, 郝晓坪¹, 霍梦欣¹, 张娴¹

(1. 山东航空学院, 滨州 256600; 2. 滨化集团股份有限公司, 滨州 256600;

3. 浙江工业大学, 杭州 310014)

摘要: 阴离子交换膜(AEMs)的有机污染严重地影响了离子交换膜的工业安全应用, 对其进行表面改性是有效的解决办法。本文选用两种天然物质多巴胺(DA)和壳聚糖(CTS)作为改性剂, 研究了电渗析用离子交换膜的抗污染性能。采用富含酚羟基的 DA 对阴离子交换膜表面进行接枝改性作为膜中间层, 同时利用天然材料壳聚糖(CTS)进行改性制备磺化壳聚糖(PCS), 将 PCS 涂覆在 DA 接枝改性的膜表面, 构建膜抗污染层。通过傅里叶红外光谱、扫描电镜、水接触角、脱盐率等表征膜结构与性能。结果表明, 水接触角由原始膜的 99.1°降低至 45.08°, 动态接触角 20 s 时降低至 33.8°。对改性膜进行性能测试, 在被十二烷基苯磺酸钠(SDBS)污染 190 min 后, M-PCS-48(磺化壳聚糖二次改性 48 h)脱盐率为 73.3%。在 200 min 的污染实验中 M-PCS-48 两侧的跨膜电压几乎不变, 证明其抗污染稳定性很好。通过探究改性条件对改性膜性质的影响发现, 4 g/L 的 DA 和 PCS 改性 48 h 改性效果最佳, 该改性条件下获得的 M-PCS-48 修饰阴离子交换膜抗污染能力明显提高, 稳定性良好且不影响其脱盐性能。

关键词: 表面改性; 阴离子交换膜; 抗污染性能

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0127-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.015

电渗析法具有脱盐浓度高、水排放浓度低、人工调节脱盐速率等优点^[1-2], 常用于常温常压工业废水的脱盐。然而, 工业废水中的有机物和高价离子容易引起膜污染, 特别是带负电荷的有机污染物在电场驱动下容易与阴离子交换膜(AEMs)中带正电荷的季胺基团结合, 导致膜污染严重, 抑制了电渗析在工业废水处理中的广泛应用^[3]。

表面改性是缓解膜污染的基本和关键途径^[4]。通过提高亲水性和负电荷密度, 降低 AEMs 表面的粗糙度, 可以有效地降低有机膜的污染。许多改性

材料具有较强的亲水性和带负电荷的基团。多巴胺(DA)是一种儿茶酚类天然物质, 表面具有丰富的氨基和邻苯二酚基等活性官能团, 是两亲性分子, 因其多功能性和强反应性而广泛用于表面改性。在碱性溶液中, 具有功能性邻苯二酚和氨基的 DA 可自聚合成具有强黏附性的聚多巴胺(PDA)涂层, PDA 具有很强的黏附性, 几乎可以黏附在大部分有机或无机物表面, 具有极大的应用潜力^[5-6]。在 DA 氧化和自聚合过程中, 由于官能团(如胺基、儿茶酚、醌结构和钢结构)的多样化, 贻贝启发的 PDA 涂层对几

收稿日期: 2024-10-16; 修改稿收到日期: 2025-02-27

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2022MB101, ZR2021ME218); 山东省大学生创新创业训练计划项目(S202410449050)

第一作者简介: 张小虎(1998-), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 研究方向为阴离子交换膜的有机污染及性能。* 通讯作者, E-mail: yanzhang19@163.com

引用本文: 张小虎, 郭晓羽, 薛健, 等. 电渗析用离子交换膜改性及抗污染性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 127-137.

Citation: Zhang X H, Guo X Y, Xue J, et al. Research on modification and anti-pollution performance of ion exchange membrane for electrodialysis[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 127-137.

乎所有膜材料表面都具有很强的黏附性。PDA 被广泛用作具有黏性固定的原始膜的中间层和表面改性层^[7-9]。PDA 还被用于提供均匀和亲水的膜表面,PDA 涂层表现出高度均匀性和很强的稳定性,赋予分离膜优异的防污能力^[10-13]。此外,PDA 涂层的膜具有优异的亲水性、抗氧化性能和抗菌性能,这些特性使其在功能材料设计与实际工程应用中展现出独特的优势^[14-15]。因此,PDA 涂层可以作为坚固的生物激发胶,类似于贻贝中的黏附蛋白,可以将一些材料固定在膜表面而没有任何损伤^[16-18]。

壳聚糖(CTS)是天然高分子物质,广泛应用于各个领域,比如化妆品、饮食、农业、生物制药和水处理等。利用壳聚糖含有较多的化学位点的优势逐渐开发了壳聚糖衍生物,应用范围也更加的广泛^[19-20]。如对壳聚糖分子进行磺化使其引入磺酸基团,可以提高其水溶性;引入了负电荷,与有机污染物带有相同电荷,从而相互排斥,提高抗污能力。研究表明,多巴胺在溶解氧作用下可以在水溶液中进行自聚合反应,具有很强的黏附性,附着于固体材料表面,因此可以解决抗污层不稳定的问题。现有研究表明,壳聚糖既有亲水基团又有疏水基团,在水中的溶解度较低,通过将壳聚糖进行磺化改性,增强了其亲水性、对离子的选择性和成膜性。磺酸基团带有负电荷,有机污染物大多数也带有负电荷,可以互相排斥,从而减少了有机物的污染^[21]。本文选用两种天然物质聚多巴胺(PDA)和磺化壳聚糖(PCS)作为改性剂,研究了电渗析用离子交换膜的抗污染性能,为离子交换膜的工业化应用提供了有意义的参考。

1 实验

1.1 实验试剂与材料

商业膜(相关参数见表 1)购自日本 Aston 公司;氢氧化钠(ACS, 97%, 片状)、氯化钠(AR, 99.5%)均购自上海麦克林生化科技股份有限公司;盐酸(AR)购自烟台远东精细化工有限公司;三(羟甲基)氨基甲烷(标准缓冲物质, $\geq 99.9\%$)、盐酸多巴胺(98%)、壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 95\%$, 黏度 100~200 mPa·s)、1,3-丙磺酸内酯(99%)、冰乙酸、无水乙醇(药用级, 99.5%)均购自上海麦克林生化科技股份有限公司;丙酮(AR, $\geq 99.5\%$)购自莱阳经济技术开发区精细化工厂;甲醇(99.5%)、硝酸银标准溶液(0.100 0 mol/L)、十二烷基苯磺酸钠(AR, 90.0%)、硫酸钠(AR)均购自上海麦克林生化科技

股份有限公司;重铬酸钾($\geq 99.8\%$)购自西安化学试剂厂;过氧化氢(AR, 30%)购自天津市天力化学试剂有限公司。

表 1 商业离子交换膜

Table 1 Commercial ion exchange membranes		
日本富士商业膜	商业阴离子交换膜	商业阳离子交换膜
外观/颜色	淡黄色	白色
反离子类型	氯离子	氢离子
膜电阻/($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	1.3	2.7
pH 稳定性	2~10	2~10
厚度/ μm	125	135

1.2 实验步骤

1.2.1 多巴胺改性膜的制备

首先配制 Tris-HCl 缓冲液,使用盐酸将 Tris-HCl 缓冲液的 pH 调节至 8.5。称取不同含量的多巴胺分别溶解在 100 mL 缓冲液中,在溶解过程中溶液从透明色变成浅棕色、深棕色最后变成黑色,呈现黑色的物质称为 PDA,自聚合过程如图 1 所示。溶解后缓慢倾倒至装置内,在常温环境下以恒定转速搅拌 24 h,使 PDA 沉积到膜的表面。完成沉积后,对膜表面进行清洗。将原膜标记为 M-0,改性商业膜分别标记为 M-3(3 g/L 多巴胺改性)、M-4(4 g/L 多巴胺改性)、M-5(5 g/L 多巴胺改性)、M-6(6 g/L 多巴胺改性)和 M-7(7 g/L 多巴胺改性),将其晾至半干状态后放入密封袋待用。

1.2.2 改性壳聚糖的制备

称取 1.0 g 的壳聚糖加入含 80 mL 冰乙酸溶液的烧瓶中搅拌 1 h,至完全溶解,再加入 2 mL 的 1,3-丙磺酸内酯,在水浴锅(40 $^{\circ}\text{C}$)中反应 6 h 之后,将溶液冷却到室温,缓慢地加入丙酮溶液,有白色沉淀析出。过滤后,使用无水甲醇进行洗涤,目的是除去没有反应的 1,3-丙磺酸内酯,将白色沉淀在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥 24 h,得到白色固体磺化壳聚糖(PCS),如图 2 所示。PCS 的开发引入了带电性基团,极大地提升了壳聚糖的溶解度,使其能够在纯水中溶解,同时改变了壳聚糖的带电性,进一步拓展了壳聚糖的应用范围。

1.2.3 PDA-PCS 改性膜的制备

以 PDA 为黏合剂,PCS 与 PDA 之间发生迈克尔加成交联反应或席夫碱反应制备 PDA-PCS 改性膜。如图 3 及图 4 所示,首先将多巴胺改性后的膜浸泡在质量分数 0.5% 的双氧水(H_2O_2)中氧化 30 min,之后将氧化的改性膜置于自制改性装置中;称

取质量为 0.4 g 的 PCS 溶解到 100 mL 去离子水中,利用 NaOH 调节到 pH=6.8,配置 PCS 改性溶液,将配置好的 PCS 改性液加入料液室中,在恒定转速的膜堆中使得 PCS 与 PDA 发生反应,从而将

PCS 以共价键的形式固定在阴离子交换膜的表面。改性时间 12 h 的改性膜标记为 M-PCS-12,改性时间 24 h 的改性膜标记为 M-PCS-24,改性时间 48 h 标记为 M-PCS-48。

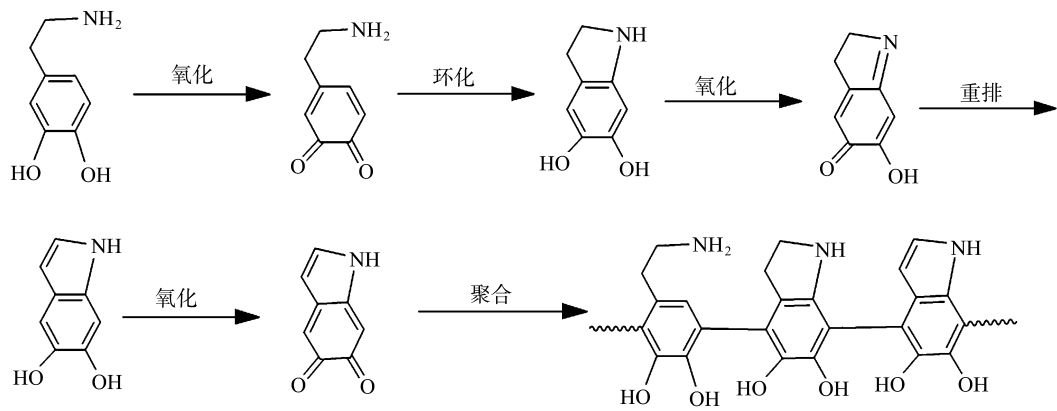


图 1 多巴胺的自聚合过程
Fig. 1 Self-polymerization process of dopamine

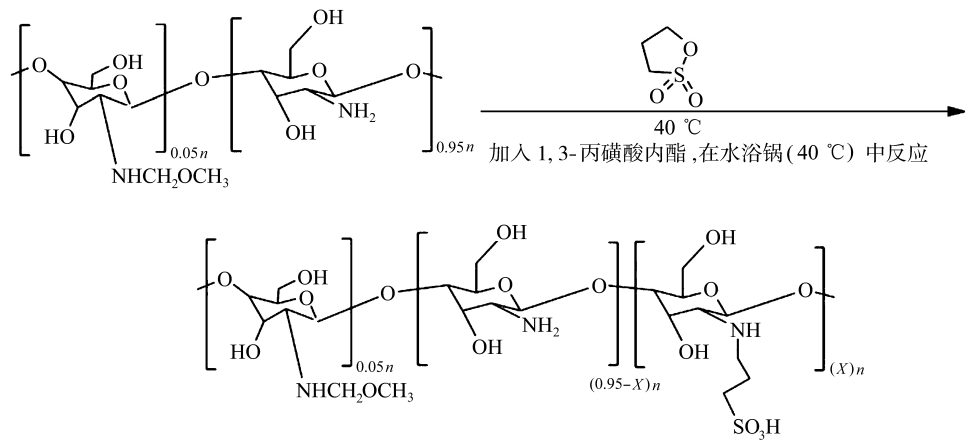


图 2 磺化壳聚糖的制备路线
Fig. 2 Preparation route of sulfonated chitosan

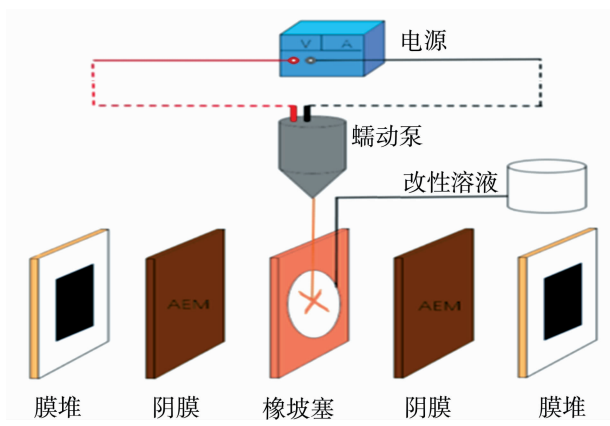


图 3 实验室自制膜改性装置图
Fig. 3 Diagram of the laboratory-made membrane modification device

1.3 膜的表征与性能测试

1.3.1 全反射-傅里叶红外光谱表征(ATR-FTIR)

利用 NICOLET380 傅里叶红外光谱对膜的结构进行了红外光谱的扫描。将所得到的试样放入光谱仪中,扫描次数为 32 次,分辨率 4 cm⁻¹,扫描范围 500~4 000 cm⁻¹。

1.3.2 形貌分析

采用扫描电镜 HITACHI Regulus 8100 对样品的表面形态进行了研究。采用电子枪检测被测物的表面,再通过对被测物与被测物相互作用过程中的次级电子等信息进行处理,实现对被测物的成像。利用原子力显微镜(AFM)分析膜表面的粗糙度,每个样品进行 5 次测试取平均值。

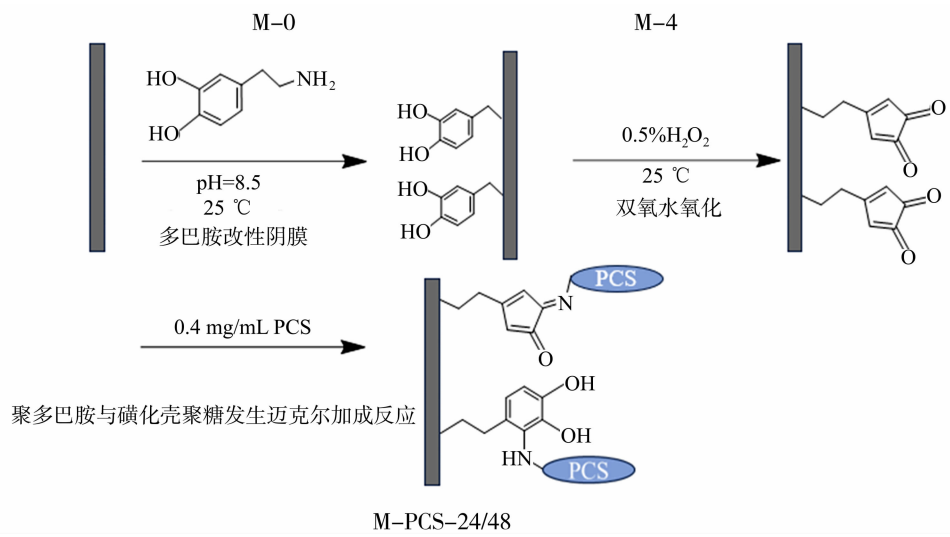


图 4 PDA-PCS 改性膜的制备路线

Fig. 4 Preparation route of PDA-PCS modified membrane

1.3.3 膜表面性质表征

用膜表面电阻测定法测定膜表面电阻,是衡量离子交换膜电导率的重要指标,用单位膜面积上的电阻(Ω/cm^2)来表达。在实验室自行设计的实验设备上,分别用 0.5 mol/L NaCl、0.3 mol/L Na_2SO_4 作电极液,电流密度为 20 mA/cm^2 。将参比电极尽可能地接近膜面后开始测量,通过万能表读出 V_1 。测试膜取出后使装置恢复原状,测试没有测试膜时的空白电压,通过以下公式计算膜面电阻 R (Ω/cm^2)。

$$R = \frac{(V_1 - V_0) \times A}{I} \tag{1}$$

式中: V_1 为跨膜两侧电压, V; V_0 为空白电压, V; A 为离子交换膜有效面积, cm^2 ; I 为恒定电流, A。

利用光学法接触角仪测量原始膜和改性膜 (M-0、M-3、M-4、M-5、M-6、M-7) 的接触角来获取膜表面的亲水情况,通过座滴法在膜表面滴加 6 μL 去离子水并捕捉图像,基于图像分析测定水接触角。每个膜接触角至少测量 5 次,取平均值。

1.3.4 离子交换容量测试(IEC)

IEC 的大小可以直接影响膜的电导率、膜电阻和离子选择透过性,一般 IEC 越高的膜,表示膜内部离子交换基团数目越多,膜传导反离子的能力越强,使得膜的电导率增大。

首先称量干燥的膜,记其质量为 M_{dry} 。将干燥之后的膜转化为 Cl^- 型,在 0.1 mol/L NaCl 溶液中浸泡,反复清洗膜,以便去除膜表面的 Cl^- ,直至洗

涤水呈现中性。再将膜浸泡在 Na_2SO_4 (0.1 mol/L) 溶液中 24 h,使 Cl^- 与 SO_4^{2-} 交换,从而使得 Cl^- 释放到溶液中去。再用 AgNO_3 溶液 (0.1 mol/L) 对浸泡液中 Cl^- 进行滴定,以铬酸钾作为指示剂,判断颜色从黄色变为砖红色为滴定终点。IEC (mmol/g) 的计算公式为:

$$\text{IEC} = \frac{0.1 L_3 \times L_1 / L_2}{M_{\text{dry}}} \tag{2}$$

式中: M_{dry} 为干燥膜质量, g; L_1 为浸泡液总体积, mL; L_2 为量取的浸泡液体积, mL; L_3 为滴定的 AgNO_3 溶液体积, mL。

1.3.5 电渗析抗污染性能和脱盐性能测试

原始膜和改性膜在电渗析过程中的抗污染性能和脱盐性能测试都是使用一张阴离子交换膜和两张阳离子交换膜组成的实验室自制电渗析装置。在电渗析过程中,膜的多巴胺改性面朝向淡室,各室料液均为 75 mL,并由蠕动泵带动以某一速率在各个室中循环,极室循环的 Na_2SO_4 浓度为 0.3 mol/L,浓室溶液浓度为 0.5 mol/L NaCl 溶液。在防污试验中,用 0.5 mol/L NaCl 与 800 mg/L SDBS 的混合溶液,其它条件相同。污染实验和脱盐实验都在常温下进行,电流密度恒定为 20 mA/cm^2 进行,并且在线监测淡室中料液电导率与时间关系,考察阴离子交换膜的抗污染性能和脱盐性能。

可用淡室中 NaCl 溶液的浓度变化来表示脱盐率,其计算公式如下:

$$\text{脱盐率} = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中: λ_0 为 NaCl 溶液初始电导率, mS/cm; λ_t 为测试中 t 时的电导率, mS/cm。

1.3.6 膜的抗污染稳定性和污染之后的膜面电阻测试

改性膜的抗污染稳定性测试采用实验室自制的电渗析装置进行,该装置由一张阴离子交换膜和两张阳离子交换膜构成。与脱盐及抗污染实验相比,本实验的淡室与浓室料液均取自同一料液罐(含 0.5 mol/L NaCl 和 800 mg/L SDBS),并在恒定电流密度 20 mA/cm² 条件下运行。通过实时监测阴离子交换膜两侧的跨膜电压差变化,评估改性膜的长期稳定性。

2 结果与讨论

2.1 多巴胺改性商业膜结果分析

2.1.1 傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)

图 5 展示了 M-0、M-3、M-4、M-5、M-6 和 M-7 的 ATR-FTIR 谱图。与未改性膜(M-0)相比,所有改性膜均在 1 373 cm⁻¹ 处出现伯羟基—OH 的特征吸收峰,且 1 610 cm⁻¹ 处芳香环 C=C 键的伸缩振动峰强度显著增强。此外,1 531 cm⁻¹ 处观察到聚 PDA 仲胺键—N—H 的弯曲振动峰,这是由于 PDA 在膜表面形成黏附层,证实了 PDA 的成功沉积^[22]。

2.1.2 形貌分析

图 6 是 M-0 和质量浓度为 4 g/L DA 改性阴离子交换膜的膜表面,通过对比可以得出 DA 可以使得膜表面的微观形貌发生变化。M-0 膜表面较光滑,M-4 表面出现了少量的 PDA 颗粒,是由于

糙度 R_a 为 21.2 nm。涂覆 DA 后,改性膜外表面形成大量微纳米颗粒,导致膜表面 R_a 增大至 25.0 nm,这是由于引入 DA 后,膜外表面出现少量团聚现象,使原始膜表面的粗糙度进一步增加。

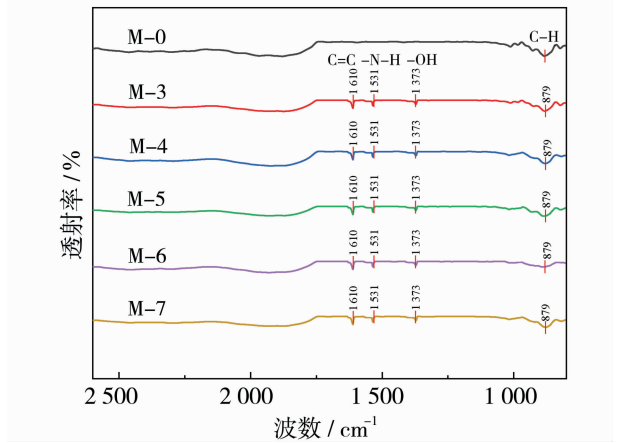


图 5 原始膜和不同浓度多巴胺改性膜的红外光谱
Fig. 5 FTIR spectra of the original membrane and the dopamine-modified membrane at different concentrations

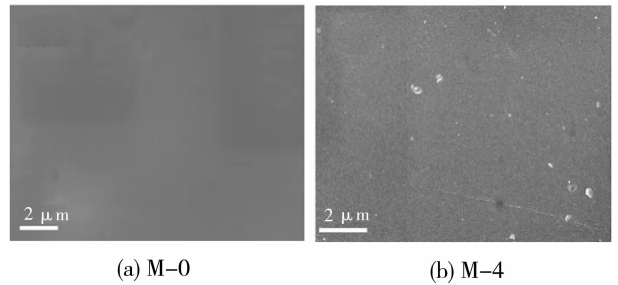


图 6 阴离子交换膜表面 SEM 图
Fig. 6 SEM image of anion exchange membrane surface

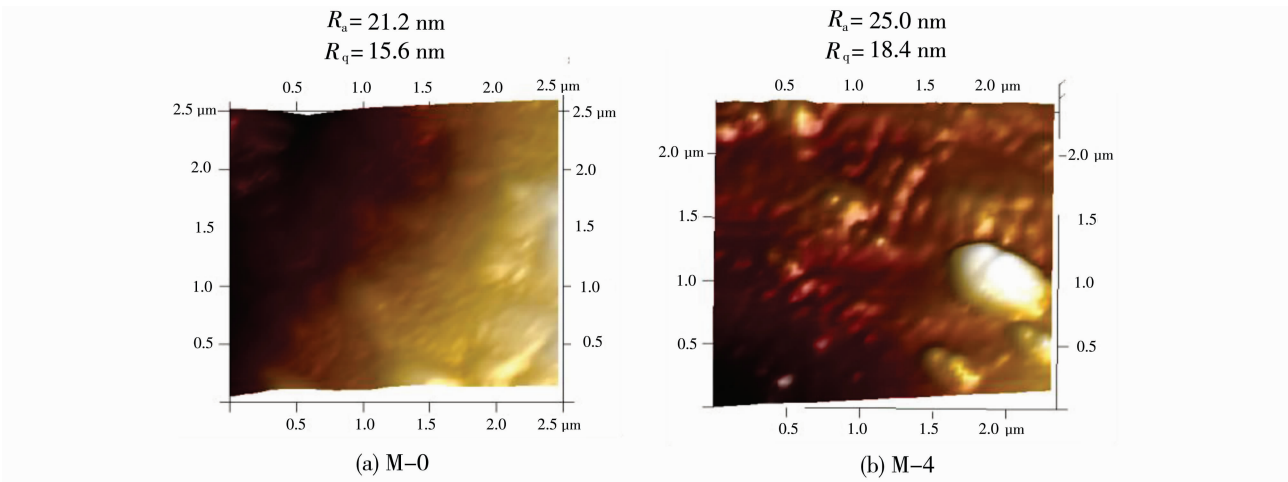


图 7 阴离子交换膜表面 AFM 图
Fig. 7 AFM image of anion exchange membrane surface

2.1.3 膜表面性质分析

M-0 和不同改性膜的膜面电阻如图 8(a)所示,污染前 M-0 的膜面电阻约为 $1.24\ \Omega/\text{cm}^2$,由于沉积在膜表面的改性层增加了膜的厚度,不同浓度的 DA 改性膜的膜面电阻有一定程度的增加,随浓度的增加不断增加。

多巴胺改性会改变膜的表面形貌和粗糙度,从而会影响其表面接触角。适量 PDA 沉积,4 g/L 可在膜表面引入足够的亲水基团如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$,显著降低接触角。过量 PDA 沉积,5 g/L 及以上可能导致 PDA 层过厚,部分在 PDA 层内部的亲水基团无

法有效发挥作用,同时 PDA 的自聚合可能形成疏水性更强的致密层,导致接触角升高。多巴胺改性膜的表面接触角具体变化如图 8(b)所示,与 M-0 相比改性膜的水接触角都小于 90° ,表现为亲水性。图 8(c)为动态接触角情况,M-0 与改性膜均随时间的延长而缓慢下降,改性膜的接触角随时间下降较快,M-4 初始接触角为 59.4° ,25 s 时降至 48° 。这是由于 DA 是一种亲水性的物质,并且在弱碱条件下氧化成为 PDA 黏附在阴离子交换膜的表面,PDA 中含有很多亲水基团,如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等,从而提高了阴离子交换膜的亲水性。

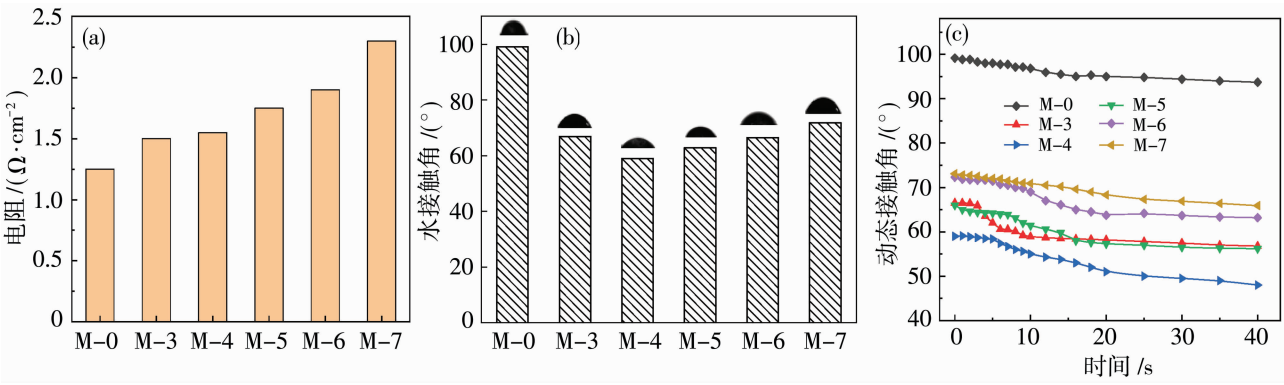


图 8 原始膜和不同改性阴离子交换膜的膜面电阻(a); 水接触角(b); 动态接触角(c)

Fig. 8 The original membranes and different modified anion exchange membranes; surface resistance (a); water contact angle (b); dynamic contact angle (c)

2.1.4 离子交换容量测试(IEC)

图 9 为原始膜和不同改性膜的离子交换容量,原始膜(M-0)和改性膜的离子交换容量(IEC)如表 2 所示。可以看出,多巴胺改性膜与原始膜相比,IEC 有不同程度变小,由于 DA 的自聚合沉积在膜的表面堵塞了部分膜孔,PDA 本身具有一定的正电性富含氨基和酚羟基,可能会与阴离子交换膜中的阴离子交换基团发生相互作用,导致部分交换基团被占据或失活,从而减少了可用于离子交换的活性位点。但与原始膜相比相差较小,因此多巴胺沉积的膜对离子交换容量影响不大,可以忽略不计。

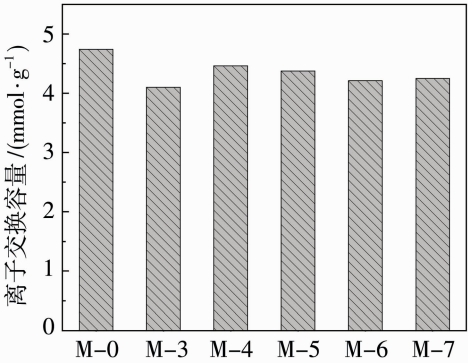


图 9 原始膜和不同改性膜的离子交换容量

Fig. 9 Ion exchange capacity of the original membrane and the different modified membranes

表 2 原始膜和不同改性膜的 IEC

Table2 IEC of the original membrane and the different modified membranes

膜种类	M-0	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
IEC/(mmol · g ⁻¹)	4. 74	4. 10	4. 46	4. 37	4. 21	4. 15

2.2 PDA-PCS 改性膜结果分析

2.2.1 傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)

根据图 10 可知,磺化壳聚糖的红外谱图与壳聚糖相比,磺化壳聚糖的红外谱图 $1\ 025$ 和 $1\ 124\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $-\text{SO}_3\text{H}$ 中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的对称伸缩振动峰和 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动峰,在 $1\ 518\ \text{cm}^{-1}$ 处是 PCS 的支链上 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 弯曲振动峰,在 $1\ 629\ \text{cm}^{-1}$ 处是酰胺基团中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,从红外谱图的结果可知,说明壳聚糖成功进行磺化反应^[23]。

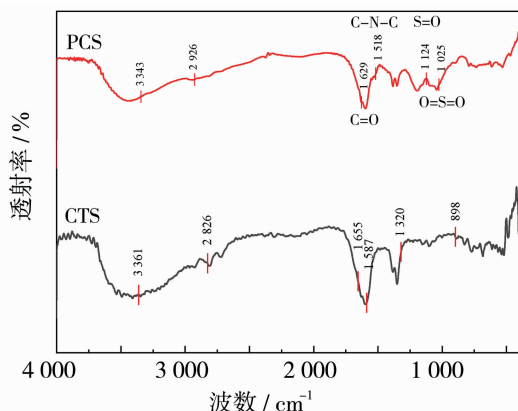


图 10 壳聚糖和磺化壳聚糖的红外光谱图

Fig. 10 FTIR spectra of chitosan and sulfonated chitosan

采用 ATR-FTIR 对原膜和经过表面改性的膜进行表征,如图 11 所示,与 M-0 和 M-4 相比,经过二次 PCS 修饰的膜在 $1\ 025$ 和 $1\ 124\ \text{cm}^{-1}$ 处都出现了 PCS 的特征峰,这是 $-\text{SO}_3\text{H}$ 中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的对称伸缩振动峰和 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动峰。并且 PCS 支链上的 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 弯曲振动峰和酰胺基团中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动在 $1\ 518$ 和 $1\ 629\ \text{cm}^{-1}$ 出现了新的信号峰,这是由于 PCS 上 $-\text{NH}_2$ 与 PDA 中的酰基发生席夫碱反应或迈克尔加成交联反应,PCS 中未被磺化的氨基($-\text{NH}_2$)作为亲核试剂,攻击 PDA 中的羰基碳,形成席夫碱键^[24]。磺化壳聚糖中的氨基或羟基作为亲核试剂,进攻 PDA 的 β 位碳,形成共价键^[25],说明二次修饰成功。

2.2.2 形貌分析

图 12 是 M-0 与改性膜表面 SEM 图,与原膜 M-0[图 12(a)]相比,改性膜 M-4[图 12(b)]表面不均匀,这是由于在膜表面黏附了一层 PDA 层,出现了大小不一的颗粒。经 PCS 修饰的膜[图 12(c)、12(d)],随时间的增加表面颗粒减少,这是由于 PCS 表面带有负电荷亲水基团,从而使膜面负电荷密度有所改善,使得膜面变光滑,这是因为磺酸基团

的引入可以降低团聚的发生,进一步提高了膜的亲水性、降低污染和结垢。

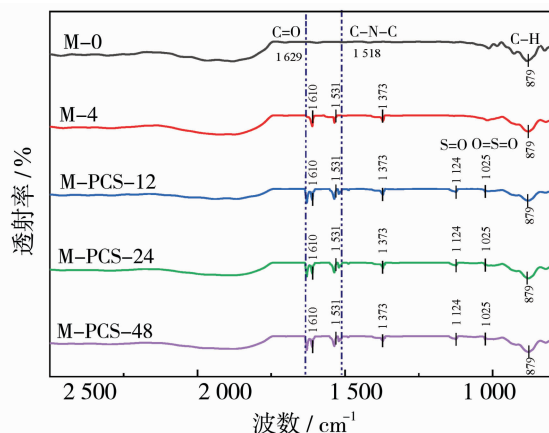


图 11 原始膜和不同改性膜红外光谱图

Fig. 11 FTIR spectra of the original membrane and the different modified membranes

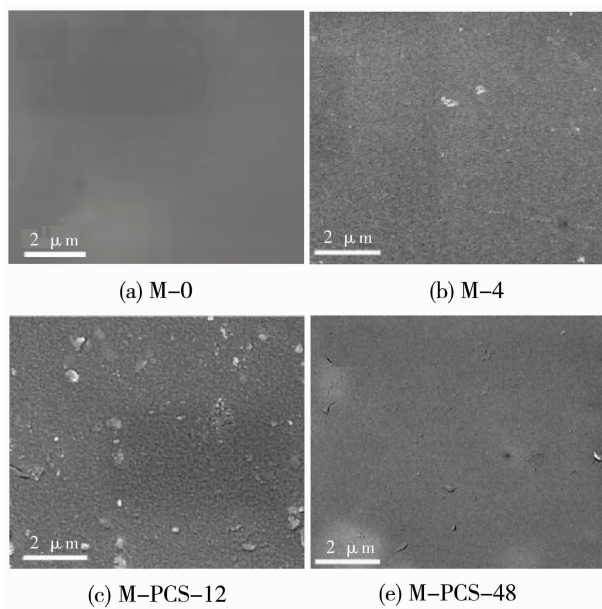


图 12 阴离子交换膜表面 SEM 图

Fig. 12 The SEM images of the surface of the anion exchange membrane

2.2.3 膜面性质分析

结合图 13(a)可知,经 PCS 修饰膜的膜面电阻比 DA 修饰的膜面电阻大,这是由于改性层在一定程度上增加膜的厚度所致。可以看出,随着 PCS 反应时间的提高,膜面电阻逐渐增大,PCS 中含有的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团使改性层具有更大的负电性,并对溶液中的阴离子交换膜产生了更明显的阻力从而使得膜电阻增大。

利用水接触角测试表征不同膜的亲水性,如图

13(b)所示,改性膜与原膜 M-0 相比,初始接触角都有所降低,经多巴胺修饰过膜的接触角在 60°左右,而经过 PCS 二次修饰的膜的接触角再次降低,M-PCS-12 的初始接触角与 M-4 相近,这是因为接枝时间较短,M-PCS-24 的接触角为 49.73°,M-PCS-48 的为 45.08°。根据动态接触角图 13(c),原始膜的动态接触角随时间变化不明显,而 M-PCS-48 变化最明显,从最初的 45.08°降至 20 s 时的 33.8°。这是由于膜表面的 PCS 分子链密度增加,从而导致表面的亲水基团(—NH₂、—OH、—NH—和

—SO₃H)密度也相应增加,因此膜的亲水性进一步增强,有机污染物带有负电荷,可与污染物有更好的排斥作用。

2.2.4 离子交换容量测试(IEC)

原始膜和不同改性膜的 IEC 如表 3 所示,原始膜的离子交换容量比改性膜略大,其中 PCS 改性膜随 PCS 接枝时间的增加离子交换容量增加,这是由于 PCS 接枝时间增加,使得磺酸基团增加,磺酸基团带有负电荷具有强电离作用,从而提高了 IEC。

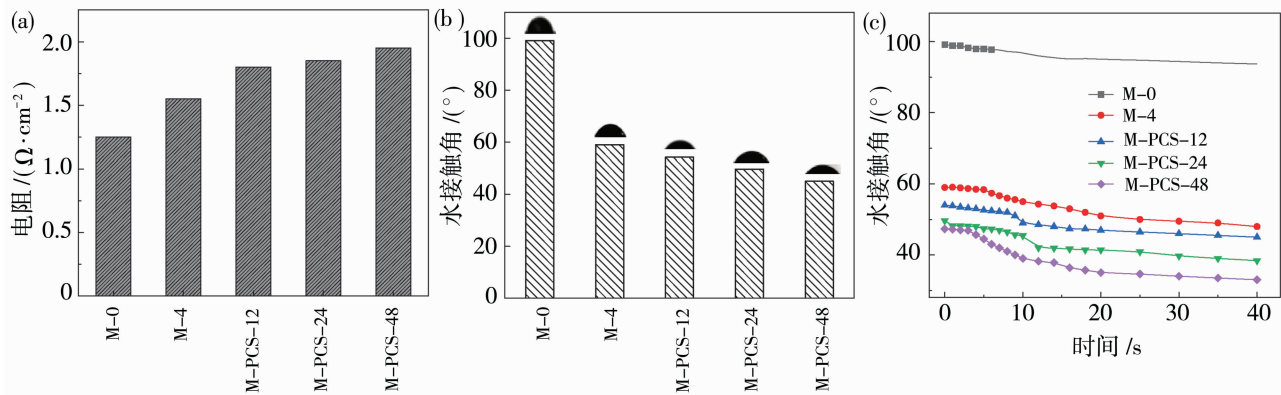


图 13 原始膜和不同改性阴离子交换膜的膜面电阻(a);水接触角(b);动态接触角(c)

Fig. 13 Surface resistance (a), water contact angle (b), dynamic contact angle (c) of the original membrane and different modified anion exchange membranes

表 3 原始膜和不同改性膜的 IEC

膜种类	M-0	M-4	M-PCS-12	M-PCS-24	M-PCS-48
IEC/(mmol·g ⁻¹)	4.74	4.46	4.31	4.39	4.50

2.2.5 电渗析脱盐性能和抗污染性能测试分析

为验证改性在提高膜的抗污染性能的同时是否会对膜的分离性能产生影响,选择对原始膜和改性膜进行电渗析脱盐性能测试。如图 14 所示,在恒定电流密度(20 mA/cm²)下,分别对浓室及淡室的溶液电导率值进行测量,淡室的溶液电导率将不断下降,浓室的溶液电导率将不断上升。当离子交换膜发生污染时,淡室内离子迁移通道受阻,料液电导率变化率也随之降低更快,因此可以通过在线监测淡室内料液的电导率变化来表征离子交换膜的污染程度。

由图 14(a)可知,原始膜和改性膜在没有目标污染物的情况下进行电渗析脱盐实验时,各个淡室

电导率的变化趋势几乎相同,各个浓室增加的情况略有差别,脱盐率都在 74%以上(由电导率计算脱盐率,计算公式见 1.3.5),因此改性膜对脱盐性能没有明显的影响。由图 14(b)可知,相同浓度的目标污染物对不同改性膜的污染程度有所差别,目标污染物的浓度为 800 mg/L 时,原始膜在 190 min 后脱盐率降低为 45.7%,各改性膜污染之后变化趋势几乎相同,淡室的电导率比原始膜降低速度快,因此目标污染物易污染原始膜。在相同条件下,改性膜污染实验中 M-PCS-48 和 M-PCS-24 脱盐率分别为 73.3%和 71.9%,对膜进行表面改性对于其抗污染性能来说是有利的,并且其抗污染性能的高低依次为:M-PCS-48>M-PCS-24>M-4。

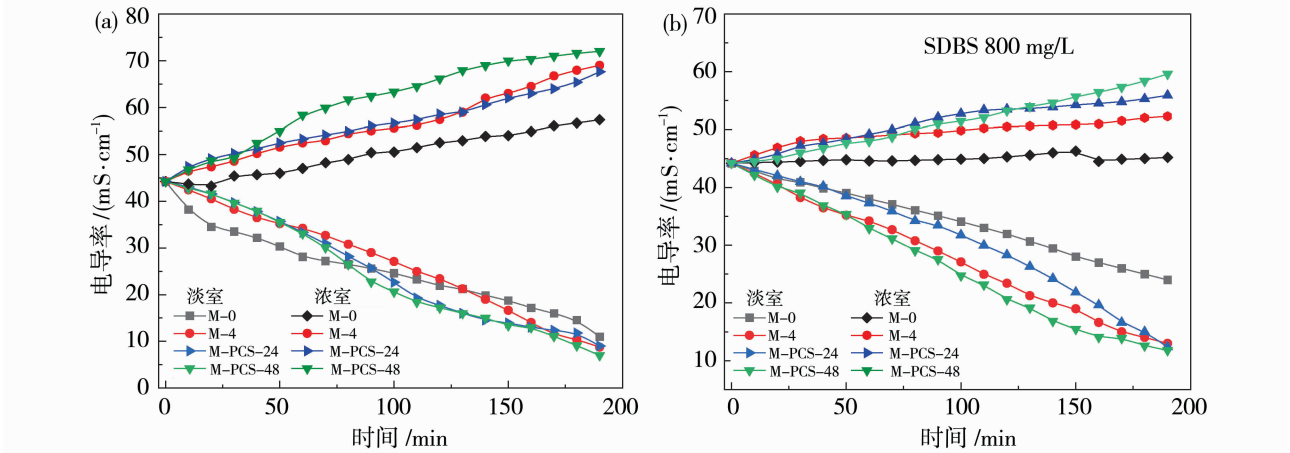


图 14 原始膜和不同改性膜在脱盐实验(a)和污染实验(b)不同时间下淡室和浓室中电导率的变化

Fig. 14 The conductivity changes of the original membrane and different modified membranes in the desalination experiment (a) and the pollution experiment (b) at different times in the dilute chamber and the concentrated chamber

2. 2. 6 膜的抗污染稳定性分析

据文献报道,利用电压随时间的变化情况来评价离子膜的抗污染性能^[26]。在电渗析过程中,膜两侧的电压在没有受到污染物污染的情况下会基本保持恒定。在受到污染的过程中,污染物会黏附在离子膜的表面甚至堵塞膜的内部离子通道,电压会发生明显地升高。由图 15(a)可知,恒定电流密度 20 mA/cm^2 ,目标污染物的浓度为 800 mg/L 条件下,根据跨膜电压随时间的变化趋势评估其抗污染能力和稳定性能。原始膜(M-0)在 70 min 左右跨膜电压迅速增加到 0.9 V ,说明原始膜在该实验条件下容易受到 SDBS 污染,但改性膜在前期保持稳定,在

80 min 左右 M-PCS-24 跨膜电压略有增加,这是由于 PCS 接枝时间不够长。M-4 与 M-PCS-48 相比,M-PCS-48 跨膜电压一直保持稳定,表明具有较强的抗污染能力。图 15(a)中跨膜电压变化曲线与时间轴围成的面积可以代表电渗析脱盐实验的能耗,通过对比发现 M-PCS-48 具有很大的节能潜力,而且膜的稳定性好。

如图 15(b)污染之后的膜电阻比污染前的更大,但经 PCS 改性的膜膜面电阻增加的较小,这是由于 PCS 分子链带有负电基团与污染物具有排斥作用。在综合抗污染稳定性实验中改性膜的稳定性与抗污染能力更好。

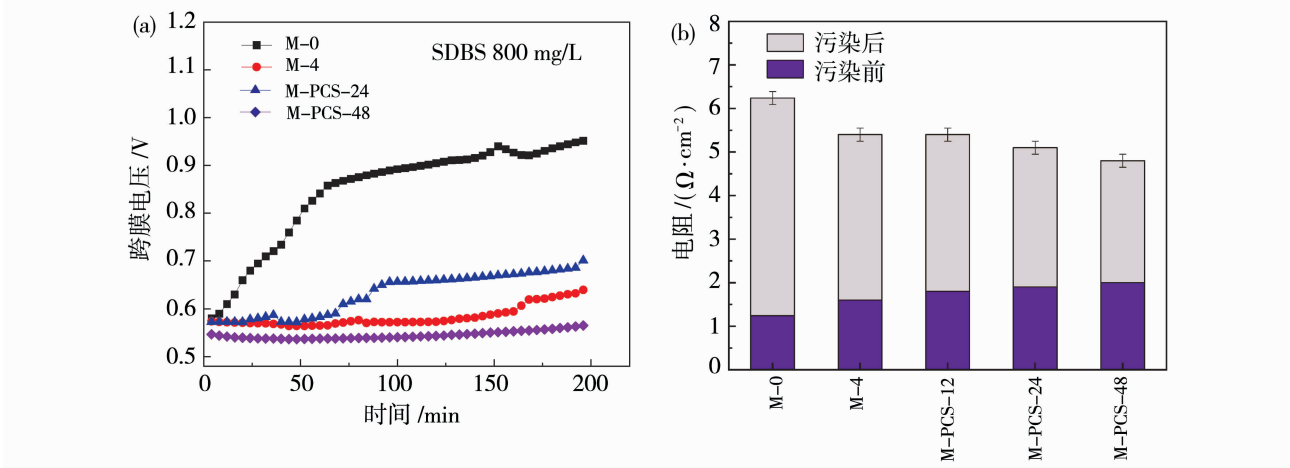


图 15 原始膜和不同的改性膜跨膜电压随时间变化趋势(a)和污染之后膜面电阻(b)

Fig. 15 The transmembrane voltage of the original membrane and different modified membranes changed with time (a) and the membrane surface resistance after fouling (b)

3 结论

本研究通过构筑聚多巴胺(PDA)-磺化壳聚糖(PCS)复合改性层,显著提升了阴离子交换膜的抗有机污染性能。PDA作为中间反应界面,通过共价键合将PCS稳定锚定于膜表面,赋予改性膜超亲水性(水接触角由 99.1° 降至 45.08°)、高负电荷密度及表面光滑化特性,有效抑制污染物吸附。动态污染实验表明,PCS修饰时间延长可强化抗污效果,M-PCS-48膜在190 min污染后脱盐率较原膜提升27.6%,且跨膜电压在200 min内保持稳定,证实其长效抗污稳定性。该策略通过简易界面工程同步优化膜表面理化性质,为开发高效抗污染离子交换膜提供了新思路,在废水处理及电驱动分离领域具有应用潜力。

参考文献:

- [1] An W, Zhao J, Lu J, *et al.* Zero-liquid discharge technologies for desulfurization wastewater: A review[J]. *J Environ Manage*, 2022, 321: 115953.
- [2] Shah K M, Billinge I H, Chen X, *et al.* Drivers, challenges, and emerging technologies for desalination of high-salinity brines: A critical review[J]. *Desalination*, 2022, 538: 115827.
- [3] Zhao Z, Shi S, Cao H, *et al.* Comparative studies on fouling of homogeneous anion exchange membranes by different structured organics in electrodialysis [J]. *J Environ Sci*, 2019, 77: 218-228.
- [4] Mikhaylin S, Bazinet L. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control[J]. *Adv Colloid Interfac*, 2016, 229: 34-56.
- [5] Zhao Z J, Li Y J, Jin D, *et al.* Modification of an anion exchange membrane based on rapid mussel-inspired deposition for improved antifouling performance [J]. *Colloids Surf A*, 2021, 615: 126267.
- [6] Zhao C, Yang G, Luo Q X. Plasma etching assisted fabrication of PDA/PEI modified PVDF membranes for oil/water emulsion separation[J]. *J Mater Sci*, 2024, 59(20): 9165-9181.
- [7] Al Khatib M, Costa J, Spinelli D, *et al.* Homogentisic acid and gentisic acid biosynthesized pyromelanin mimics: Structural characterization and antioxidant activity [J]. *Int J Mol Sci*, 2021, 22(4): 1739.
- [8] Wang Y, Yang Y, Zha Z, *et al.* Porous organic cage supramolecular membrane showing superior monovalent/divalent salts separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 659: 120782.
- [9] Yang Y, Li Y, Goh K, *et al.* Dopamine-intercalated polyelectrolyte multilayered nanofiltration membranes: toward high permselectivity and ion-ion selectivity[J]. *J Membr Sci*, 2022, 648: 120337.
- [10] Chew N G P, Zhao S, Malde C, *et al.* Polyvinylidene fluoride membrane modification via oxidant-induced dopamine polymerization for sustainable direct-contact membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2018, 563: 31-42.
- [11] Wang Y, Yang Y, Zha Z, *et al.* Porous organic cage supramolecular membrane showing superior monovalent/divalent salts separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 659: 120782.
- [12] Yang Y, Li Y, Goh K, *et al.* Dopamine-intercalated polyelectrolyte multilayered nanofiltration membranes: toward high permselectivity and ion-ion selectivity[J]. *J Membr Sci*, 2022, 648: 120337.
- [13] 李玉懂,张晶,李妍妍,等.基于多巴胺亲水改性的聚丙烯中空纤维膜及油水分离性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(5): 20-31.
- [14] Zhang C, Ou Y, Lei W X, *et al.* $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -induced rapid deposition of polydopamine coatings with high uniformity and enhanced stability [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(9): 3054-3057.
- [15] Zhang C, Li H N, Du Y, *et al.* $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -triggered polydopamine/poly (sulfobetaine methacrylate) coatings for antifouling membrane surfaces[J]. *Langmuir*, 2017, 33(5): 1210-1216.
- [16] Li G, Liu B, Bai L, *et al.* Improving the performance of loose nanofiltration membranes by poly-dopamine/zwitterionic polymer coating with hydroxyl radical activation[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 238: 116412.
- [17] Seidi F, Yazdi M K, Jouyandeh M, *et al.* Chitosan-based blends for biomedical applications[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 183: 1818-1850.
- [18] 田欣欣,王暄,彭维,等.多巴胺氧化聚合膜表面改性技术研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(1): 152-159.
- [19] Iqbal Y, Ahmed I, Irfan M F, *et al.* Recent advances in chitosan-based materials; The synthesis, modifications and biomedical applications [J]. *Carbohydr Polym*, 2023, 321: 121318.
- [20] Gao Y, Wu Y. Recent advances of chitosan-based nanoparticles for biomedical and biotechnological

- applications[J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 203: 379-388.
- [21] 李福勤, 王绍州, 郭彦夫. 聚吡咯-壳聚糖改性制备单价选择性阳离子交换膜[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(3): 106-112.
- [22] Zhan Y, Wan X, He S, *et al.* Design of durable and efficient poly(arylene ether nitrile)/bioinspired polydopamine coated graphene oxide nanofibrous composite membrane for anionic dyes separation[J]. *Chem Eng J*, 2018, 333: 132-145.
- [23] Atkar A, Sridhar S, Deshmukh S, *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated chitosan (SCS)/sulfonated polyvinyl alcohol (SPVA) blend membrane for microbial fuel cell application[J]. *Mat Sci Eng B*, 2024, 299: 116942.
- [24] Yang Z, Sun P. Compare of three ways of synthesis of simple Schiff base[J]. *Molbank*, 2006, 2006(6): M514.
- [25] Huang G, Li X. Applications of Michael addition reaction in organic synthesis[J]. *Curr Org Synth*, 2017, 14(4): 568-571.
- [26] Vasselbehagh M, Karkhanechi H, Takagi R, *et al.* Effect of polydopamine coating and direct electric current application on anti-biofouling properties of anion exchange membranes in electrodialysis[J]. *J Membr Sci*, 2016 515: 98-108.

Research on modification and anti-pollution performance of ion exchange membrane for electrodialysis

ZHANG Xiaohu¹, GUO Xiaoyu¹, XUE Jian², ZHANG Yan^{1,3},
HAO Xiaoping¹, HUO Mengxin¹, ZHANG Xian¹

(1. Shandong University of Aeronautics, Binzhou 256600, China;

2. Binhua Group Co., Ltd., Binzhou 256600, China;

3. Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China)

Abstract: The organic fouling of anion exchange membranes (AEMs) significantly compromises their industrial safety applications, and surface modification has been proven to be an effective solution. In this study, two natural substances, dopamine (DA) and chitosan (CTS), were selected as modifiers to investigate the antifouling properties of ion exchange membranes for electrodialysis. The AEM surface was first graft-modified with DA, rich in phenolic hydroxyl groups, as an intermediate layer. Subsequently, sulfonated chitosan (PCS) was prepared using the natural material CTS and coated onto the DA-grafted membrane surface to construct an antifouling layer. The structure and properties of the membrane were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, water contact angle, and desalination rate. The results showed that the water contact angle was reduced from 99.1° to 45.08° for the pristine membrane, and the dynamic contact angle was reduced to 33.8° at 20 s. The performance of the modified membrane was tested, and the desalination rate of M-PCS-48 (sulfonated chitosan secondary modified for 48 h) was 73.3% after 190 min of contamination by sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS). The transmembrane voltage on both sides of M-PCS-48 was almost unchanged in the 200 min fouling performance, which proved its good stability against fouling. By exploring the effects of modification conditions on the properties of modified membrane, it was found that the best modification effect was achieved by 4 g/L of DA and PCS modification for 48 h. Under these conditions, the M-PCS-48 modified anion exchange membrane enhanced significantly antifouling capability, excellent stability, and maintained desalination performance.

Key words: surface modification; anion-exchange membranes; anti-contamination properties