

基于 PVA/EVOH/PEI 三元共混体系阴离子交换膜的制备及其性能研究

王中立^{1*}, 赵华²

- 安徽职业技术学院 环境与生命健康学院, 合肥 230061;
- 安徽建筑大学 材料与化学工程学院, 合肥 230009)

摘要: 酸性废水排放会导致土壤和环境问题, 因此有效处理酸性废水变得尤为重要。扩散透析(DD)是处理酸性废水的重要方法, 其核心在于阴离子交换膜(AEMs)的制备。本研究通过将聚乙烯醇(PVA)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)和聚乙烯亚胺(PEI)混合, 成功制备了一系列 AEMs。采用傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜和原子力显微镜等手段对膜的结构进行表征。并对其吸水率、溶胀率、热稳定性、化学稳定性和机械稳定性的性能进行测试。实验结果表明, 所制备膜的酸透析系数(U_{H^+})范围从 11.8 到 44.5×10^{-3} m/h。分离因子(S)值范围从 23 到 57, 均优于商业 DF-120B(U_{H^+} 为 4×10^{-3} m/h, S 为 24.3)和 DF-120(U_{H^+} 为 9×10^{-3} m/h, S 为 18)。本研究中所制备的膜在酸回收方面有着较好的应用前景。

关键词: 酸回收; 阴离子交换膜; 聚乙烯醇; 乙烯-乙烯醇共聚物; 聚乙烯亚胺

中图分类号: TQ021.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0145-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.015

在矿产资源的开采和加工过程中, 酸性废水的产生主要与含硫矿物的氧化反应紧密相关。这类废水中含有丰富的酸性物质及众多金属离子, 例如 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等。如酸性废水未经处理而随意排放, 会显著改变土壤的 pH 值, 引发土壤结构的破坏和土壤肥力的降低, 最终对植物的生长产生不利影响^[1-2]。处理酸性废水的常规方法包括蒸馏、结晶、中和及热分解。这些方法可以有效地去除废水中的酸性物质和金属离子, 从而减少对土壤和生态环境的损害。然而, 这些传统方法在成本、能源消耗及整体效率方面均显示出一定的局限性。膜分离技术作为一种卓越的处理方法, 展现了其便捷、环保、操作

简易以及高效资源回收的显著优势。基于不同的传输机制, 膜分离技术主要分为电渗析(ED)、超滤(UF)、纳滤(NF)和扩散透析(DD)等^[3]。

特别是作为膜分离技术之一的 DD, 在酸性废水的选择性分离处理中显示出巨大的应用潜力。在这一过程中发挥着关键作用的是由聚合物骨架、固定基团(阳离子)和可移动的反离子(阴离子)构成的 AEMs。其在酸性条件下能够有选择性地允许阴离子通过, 同时显著减少阳离子通过, 从而实现高效分离效果。目前, 商用膜 DF-120B 和 DF-120 在酸回收中得到了广泛应用。然而, 这些商用膜的 U_{H^+} 和 S 值较低。因此, 需要性能更优越的 AEMs 来满足

收稿日期: 2024-12-23; 修改稿收到日期: 2025-03-03

基金项目: 安徽省高校科研项目重大项目(2024AH040121, 2023AH040197)

第一作者简介: 王中立(1987-), 男, 安徽合肥人, 副教授, 硕士, 研究方向为功能型高分子材料与应用。* 通讯作者, E-mail: king370@126.com

引用本文: 王中立, 赵华. 基于 PVA/EVOH/PEI 三元共混体系阴离子交换膜的制备及其性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 145-154.

Citation: Wang Z L, Zhao H. Preparation and performance study of anion exchange membranes based on PVA/EVOH/PEI ternary blend system[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 145-154.

实际工业过程的要求。

为了提高酸性废水回收 AEMs 的性能,聚合物的主链结构是 AEMs 性能的关键,疏水性是膜稳定性和选择性的重要因素,同时,膜的溶胀率和机械稳定性也影响着膜在实际过程中的应用。基于上述要求,优质的 AEMs 表现出高阴离子渗透性、适当的吸水性、良好的机械稳定性和低溶胀率^[4]。因此,选择合适的材料来制备 AEMs 至关重要。聚乙烯醇(PVA)作为一种常见的聚合物材料,具有低成本、柔韧性良好和环境友好性的特点,是作为阴离子交换膜骨架材料的良好选择之一^[5]。PVA 的聚合物骨架带有大量羟基和氢键网络结构,有利于 H⁺ 传输。然而,PVA 具有高亲水性,基于纯 PVA 的 AEMs 在水中通常会过度溶胀,导致尺寸稳定性差^[6-7]。针对 PVA 膜的缺点,引入乙烯-乙醇共聚物(EVOH)来制备 PVA 膜。EVOH 包含乙醇和乙烯单元,乙烯单元的存在具有疏水性质,这限制了所制备膜的溶胀^[8-9]。此外,为了克服引入功能基团的困难,选择了具有高度特色的支链聚乙烯亚胺(PEI),其复杂的支链结构中含有丰富的胺基团种类(伯胺、仲胺和叔胺基团),这赋予了其优异的性能和广泛的应用潜力。一方面,PEI 上的叔胺基团可以与碘甲烷发生季铵化反应,形成季铵基团,有利于离子选择性通过;另一方面,伯胺可以与羟基形成氢键,有利于促进 H⁺ 的传输^[10]。

采用溶液浇铸法制备的 PVA/EVOH/PEI 三元共混体系 AEMs,具有良好的亲水性、尺寸稳定性和机械稳定性,以及 PEI 含有的用于季铵化反应叔胺位点。本研究通过制备不同 PEI 含量的 AEMs,对膜的性能进行测试和分析,结果表明所制备的膜在酸性废水回收中具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乙烯醇(PVA)由国药集团化学试剂有限公司提供。乙烯-乙醇共聚物(EVOH)由可乐丽有限公司提供。聚乙烯亚胺(PEI)由西基(上海)生物科技有限公司提供。甲醇(CH₃OH)、二甲基亚砜(DMSO)和碘甲烷(CH₃I),均由上海麦克林试剂有限公司提供。去离子水用于测试过程。

1.2 基于 PVA/EVOH/PEI 阴离子交换膜的制备

以膜 A 的制备过程作为示例。首先,将 0.1 g EVOH 和 0.4 g PVA 溶解于 10 mL DMSO 中。将

所得的 PVA/EVOH/DMSO 溶液转移到圆底烧瓶内,并在 100 °C 下加热溶解 24 h 以确保聚合物完全溶解。溶解过程完成后,向 PVA/EVOH 混合物溶液中加入 0.1 g PEI 并在室温条件下持续搅拌,直至 PEI 完全溶解。之后,将制备好的混合溶液均匀涂布于平板玻璃表面,并将其置于 80 °C 的烘箱中干燥 24 h。为了进一步提升膜的性能,将干燥后的膜置于烘箱中进行热处理。设定温度为 120 °C,以 10 °C/h 的速率从 25 °C 升温至 120 °C,并在此温度下保持 4 h 以实现热交联。最后,小心地将膜从平板玻璃表面剥离,得到最终产品。

季铵化反应:将上述制备的膜置于 0.5 mol/L CH₃I/MeOH 溶液中 48 h 以进行季铵化反应。在后续步骤中,从溶液中提取膜。将膜浸入去离子水中 48 h,每 8 h 更新一次水。最后,将膜在 60 °C 的烘箱中干燥 24 h。具体的制备过程如图 1 所示。

膜 B~E 的制备过程与膜 A 相同。在制备过程中,PVA 和 EVOH 的量保持不变,而 PEI 从 0.1 g 逐渐增加到 0.3 g。通过调节 PEI 的含量制备了 5 种不同的膜,命名为 A~E。各组成如表 1 所示。膜结构示意图如图 2 所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific)对制备的膜进行红外光谱分析。该过程中使用的光谱仪分辨率为 2 cm⁻¹,可确保在 4 000~650 cm⁻¹ 的总范围内获得准确的光谱数据。

1.3.2 X 射线光电子能谱分析

使用 X 射线光电子能谱分析(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Scientific)制备膜、PVA 膜和 EVOH 膜的 XPS 光谱图。

1.3.3 微观形貌分析

使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi Regulus 8230, Hitachi)用于可视化膜的形态。利用原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension Icon)用于观察膜基质中的相分离。

1.3.4 吸水率与溶胀率

吸水率($W_R, \%$)的计算公式如式(1)。首先将样品浸泡在去离子水中 24 h 以吸收水分,然后轻压以去除表面水分并称量得到湿膜质量(W_{wet}, g)。接着,将湿膜在 60 °C 烘箱中干燥 24 h,蒸发水分后再称量得到干膜质量(W_{dry}, g)。

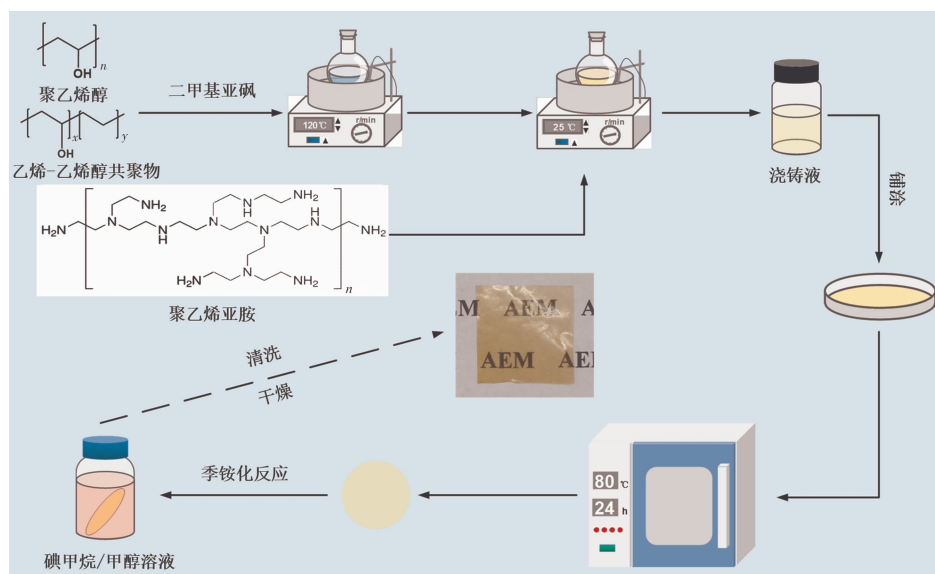


图 1 实验制备过程流程图

Fig. 1 Experimental preparation process flowchart

表 1 膜 A~E 的组成

Table 1 Composition of membranes A~E

膜编号	聚乙烯醇 质量/g	乙烯-乙醇共聚物 质量/g	二甲基亚砜 体积/mL	聚乙烯亚胺 质量/g	PEI 与 PVA/EVOH 的质量配比/%
A	0.4	0.1	10	0.1	20
B	0.4	0.1	10	0.15	30
C	0.4	0.1	10	0.2	40
D	0.4	0.1	10	0.25	50
E	0.4	0.1	10	0.3	60

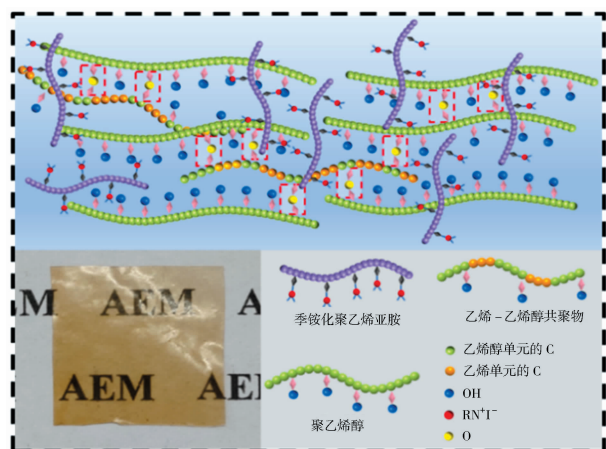


图 2 膜结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of membrane structure

$$W_R = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

离子交换膜的尺寸稳定性对其应用至关重要。

通过测量膜在干燥和水合状态下的长度变化,可以计算溶胀率(LER, %),公式如式(2)。这反映了膜在中性 pH 值下的结构稳定性。实验中,将膜切割成 2 cm×3 cm 的矩形,先在 60 °C 下干燥 24 h 得到干膜长度(L_{dry}, cm),再浸泡在室温去离子水中 24 h 后,用纸巾吸干表面水分,测量湿膜长度(L_{wet}, cm)。

$$LER = \frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.5 化学稳定性和厚度

化学稳定性影响所制备膜在酸性条件下的使用寿命和性能。为了模拟实际的酸性环境,使用了 2 mol/L HCl 溶液。首先用去离子水清洗制备的膜并在 25 °C 下干燥,记录其质量。然后将膜浸入模拟酸性溶液中,持续 7~14 d。之后,再次用去离子水清洗膜并进行干燥,记录其质量数据。通过计算膜在酸性溶液前后的质量差异,间接评估膜的酸稳定

性。

AEMs 的厚度对其性能有显著影响。使用高精度数字千分尺进行测量,精度达到 0.001 mm。

1.3.6 热稳定性分析和力学性能分析

使用热重分析仪(TGA, thermogravimetric analyzer)来评估膜材料的热稳定性。在氮气(N₂)环境中,样品的温度以 10 °C/min 的速率从 35 °C 升高至 700 °C。

通过拉伸试验机进行拉伸试验,以评估膜的力学性能。以 25 mm/min 的拉伸速率对干燥的膜样品进行测试。

1.3.7 离子交换能力

离子交换容量(IEC, mmol/g)量化干膜中可交换离子基团的数量。通常用莫尔法测定膜的 IEC。首先将膜样品放置在 1.0 mol/L NaCl 溶液中浸泡 48 h,以确保氯离子(Cl⁻)占据所有带电位点。随后,膜样品用去离子水彻底冲洗,以消除任何剩余的氯化钠。随后,将薄膜样本浸泡在 100 mL Na₂SO₄ 水溶液(0.05 mol/L)48 h。这一步骤促进了 Cl⁻ 从膜上的完全置换,使其能够与硫酸根离子(SO₄²⁻)交换。以 0.05 mol/L 硝酸银溶液(AgNO₃)和铬酸钾(K₂CrO₄)为指标,采用标准滴定法测 Cl⁻ 浓度。按照公式(3)计算 IEC。

$$IEC = \frac{CV}{W_{dry}} \quad (3)$$

式中:C 是 AgNO₃ 溶液的浓度, mol/L; V 是 AgNO₃ 的体积, L。

1.3.8 扩散渗析性能

AEMs 的分离性能用扩散渗析(DD)进行评估。图 3 展示了 DD 工艺实验装置和 DD 过程的离子分离过程。DD 实验装置由 2 个独立腔室组成。2 个

腔室之间被 AEMs 隔开,其两边分别为进料侧和渗析侧。实验前,需要将测试的膜放置在模拟废液中浸泡 24 h。实验过程中,进料侧加入 100 mL 的模拟废液(1 mol/L HCl 和 0.2 mol/L FeCl₂),渗析侧加入 100 mL 的去离子水。机械搅拌器在电动条件下不断搅拌液体以减轻浓差极化的影响。45 min 后,从 DD 装置的两侧取出 10 mL 的进料液和渗透液来测量其渗析后的 H⁺ 和 Fe²⁺ 的浓度。为了评估酸回收的效率,使用甲基橙作为 pH 值测量的指示剂。使用 0.05 mol/L Na₂CO₃ 水溶液滴定来测定两侧 HCl 的浓度。此外,通过滴定 0.002 mol/L KMnO₄ 水溶液来确定 FeCl₂ 浓度。所有实验程序均在 25 °C 下进行。渗析系数(U, m/h)可由公式(4)确定:

$$U = \frac{M}{At\Delta C} \quad (4)$$

式中:M 表示的是输送组物质的量, mol; A 表示膜的有效面积, m²; t 代表扩散过程的持续时间, h; ΔC 是 2 个腔室之间平均浓度的对数, mol/L, 使用公式(5)进行计算。

$$\Delta C = \frac{C_i^0 - (C_i^t - C_d^t)}{\ln[C_i^0 - (C_i^t - C_d^t)]} \quad (5)$$

在上述表达式中,C_i⁰ 表示的是在 0 时刻的进料浓度, mol/L; C_i^t 是在 t 时刻的进料浓度, mol/L; C_d^t 是 t 时刻的渗析浓度, mol/L。基于上述数据结果和解释,S 值可以通过以下公式(6)来确定。

$$S = \frac{U_{H^+}}{U_{Fe^{2+}}} \quad (6)$$

式中:酸渗析系数 U_{H⁺} 单位是 m/h, 亚铁离子渗析系数 U_{Fe²⁺} 单位是 m/h。

所制备膜的实验结果由多次测试结果的平均值来确定。

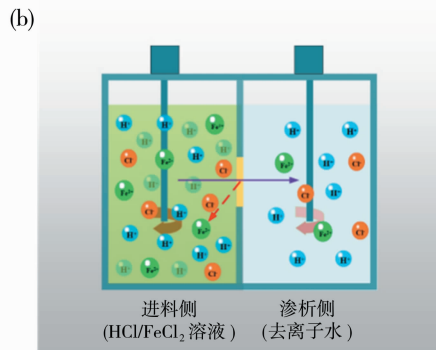
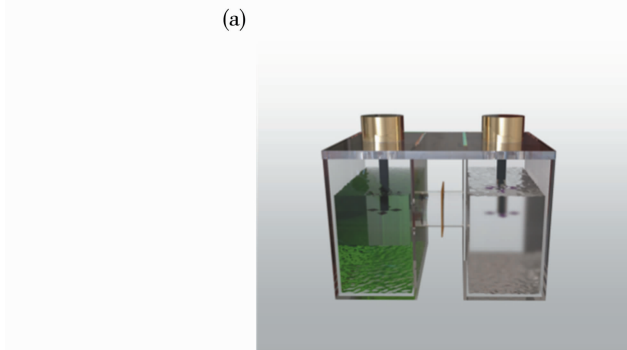


图 3 DD 工艺实验装置(a); DD 的离子转移(b)

Fig. 3 DD process experimental apparatus (a); ion transfer of DD (b)

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 4 为膜 A~E 和纯 PVA/EVOH 膜的 FTIR 光谱,以确认 PEI 是否被有效地引入。在图 4 中, $3\ 100\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 的宽带归因于 PVA 和 EVOH 中都存在羟基($-\text{OH}$)^[11-12]。 $2\ 800\sim 2\ 910\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的峰值对应于 PVA、EVOH 和 PEI 中 $-\text{CH}_2-$ 基团的拉伸振动^[13-14]。在 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到的峰值归因于 PVA 和 EVOH 中羟基脱水反应引起的 C—O—C 键的拉伸振动^[13]。在 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到特征性的 C—N 键吸收,这归因于 PEI 和 CH_3I 之间的反应^[15]。 $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是 PEI C—N 键的特征吸收峰^[11]。 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰表明存在叔胺结构,这证实了支化 PEI 被成功共混^[16]。

2.2 XPS 结果分析

XPS 光谱揭示了膜 A~E 的元素组成。C(1s)、N(1s)和 O(1s)的元素特征峰被记录在图 5 中。将高分辨率 N(1s)核心级光谱拟合为 2 个不同的峰,以评估 AEM 的功能化程度(图 6)。

根据图 5 和图 6 的数据,膜 A、C、E、纯 PVA 膜和纯 EVOH 膜在 $528\ \text{eV}$ (O 1s)和 $280\ \text{eV}$ (C 1s)处出现峰值。与纯 PVA 膜和纯 EVOH 膜相比,膜 A~E 在 $399.0\ \text{eV}$ (N 1s)处显示出额外的峰值,这表明存在 PEI。此外,对高分辨率 N 1s 核心级光谱进行了详细分析。 $399.0\ \text{eV}$ 的峰值来自 PEI 中的 C—N 键;位于 $402.4\ \text{eV}$ 的峰来自于季铵化反应的 C—N⁺^[17];观察到的峰高增加表明 PEI 含量增加。基于这些数据,成功证明了季铵化 PEI。

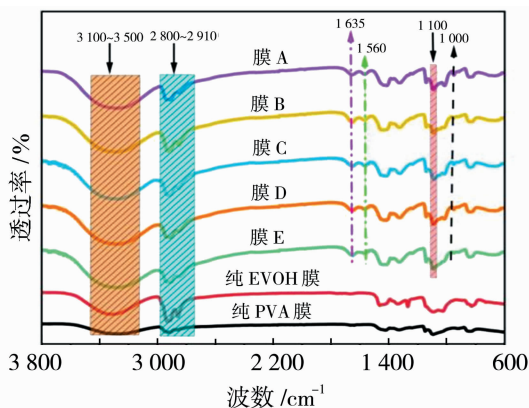


图 4 膜 A~E 和纯 PVA/EVOH 膜的红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectra of membranes A~E and pure PVA/EVOH membranes

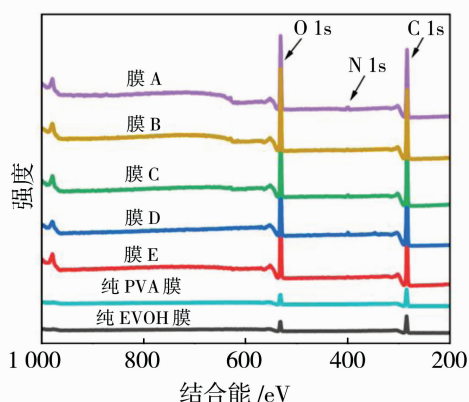


图 5 膜 A~E 和纯 PVA/EVOH 膜的 XPS 光谱
Fig. 5 XPS spectra of membranes A~E and pure PVA/EVOH membranes

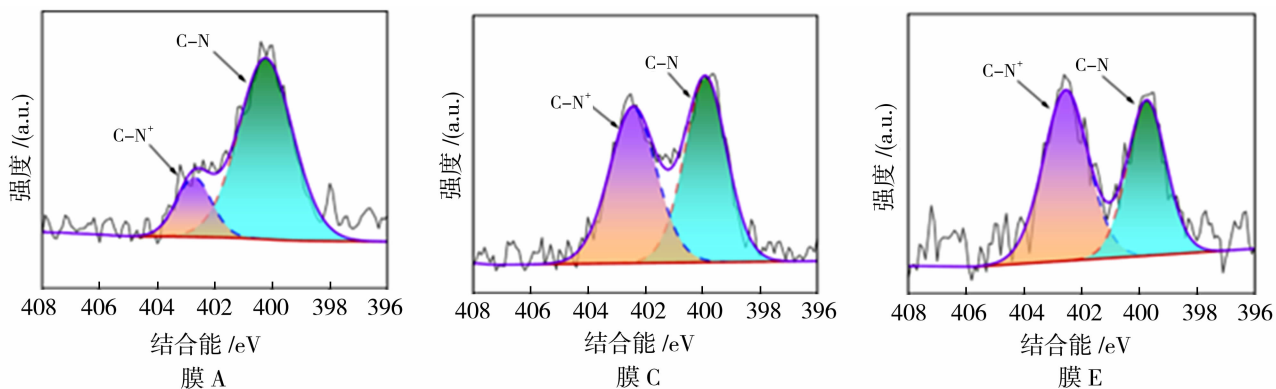


图 6 膜 A、C 和 E 的高分辨率 N 1s 光谱
Fig. 6 High resolution N 1s spectra of membrane A, C and E

2.3 热稳定性

TGA 用于分析膜的热稳定性,如图 7 所示。从

图 7 可以看出,制备膜的质量损失有 3 个不同的阶段^[18]。在第一阶段, $100\sim 200\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内的质

量损失是由于膜中残余水分的蒸发,这些水分来自制备膜的结构水和吸收水。在第二阶段,270~350 °C 温度下的质量损失归因于季铵基团的降解。在第三阶段,温度高于 400 °C 时的质量损失与聚合物骨架断裂有关。

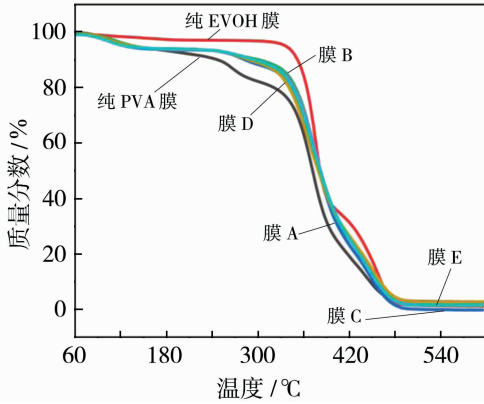


图 7 膜 A~E 和 PVA/EVOH 膜的 TGA

Fig. 7 TGA of membranes A~E and PVA/EVOH

在这项研究中,热降解温度(T_d)被定义为 10% 质量损失的温度。根据 TGA 曲线分析,制备膜的

T_d 约为 330 °C。相比之下,PVA 和 EVOH 的 T_d 分别为 245 °C 和 350 °C,EVOH 的加入可以很好地提高制备膜的热稳定性。该结果表明,所制备的膜材料展现出优异的热稳定性能,足以应对实际工作环境的要求。

2.4 微观形貌分析

为了研究相分离对酸回收的影响,对膜 A~E 进行了 SEM 测试,如图 8 所示。PEI 含量的增加导致膜形态的变化。由图 8 可以看出,膜表面有一些聚集,但膜的整体表面致密均匀,没有孔或裂纹。此外,在膜 A~E 中观察到的轻微相分离现象,有利于提升膜的酸性回收性能^[19]。

采用 AFM 分析对膜 A~E 进行了研究,如图 9 所示。图中黄色部分代表亲水区域,蓝色部分代表疏水区域。亲水区域对应于聚合物中的亲水侧链,来源于季铵基团、PVA 和 EVOH 中的亲水乙二醇单元以及 PEI 中的氨基。这些亲水侧链产生了许多亲水离子通道用于离子传输^[20]。疏水区域代表了聚合物中的疏水单元,来源于 PVA、EVOH 和

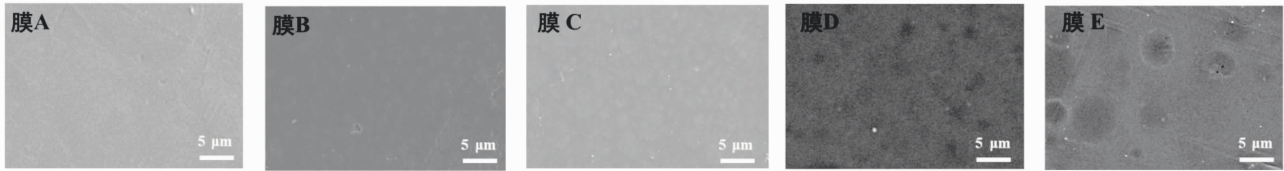


图 8 膜 A~E 的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of membranes A~E

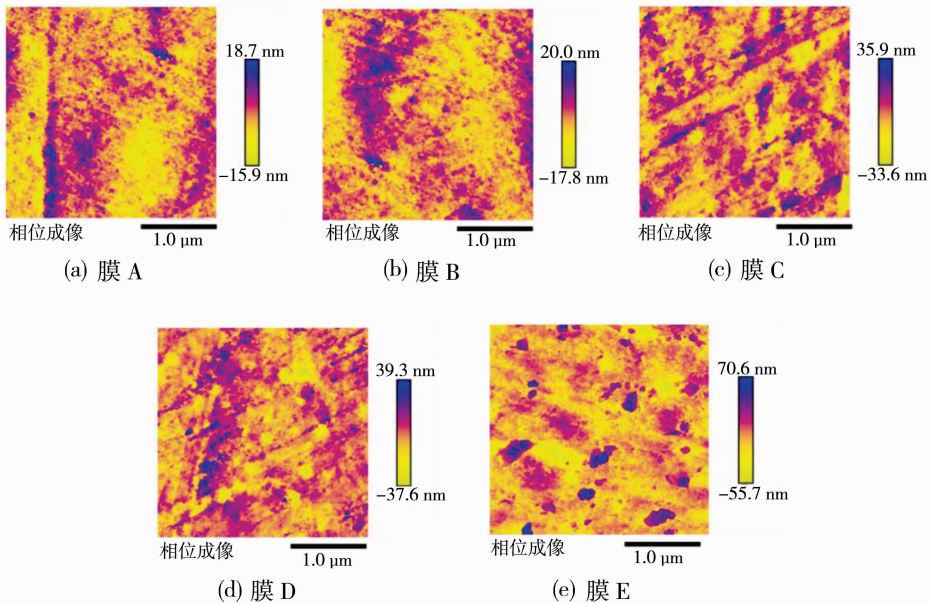


图 9 膜 A~E 的 AFM 图像

Fig. 9 AFM images of membranes A~E

PEI中的乙烯单元。这些部分维持了膜的尺寸和结构稳定性^[21]。当PEI质量比例超过40%时,膜会出现明显的相分离现象,这一现象进一步得到了扩散渗析实验结果的证实。通过利用相分离结构,可以增强H⁺和金属离子的渗透能力,进而提升膜的酸回收效率。

2.5 力学性能

采用拉伸强度(T_s)和断裂伸长率(E_b)来评估制备膜的机械特性,如图10所示。通常, T_s 和 E_b 成反比,这表现为随着拉伸强度的降低,断裂伸长率增加^[22]。由图10可以看出,膜A~E的 T_s 值为28.2~14.41 MPa,而 E_b 值为145.8%~176.0%。说明PEI的加入对膜的机械性能产生了显著影响。由于PEI含有许多氨基(-NH₂),提供了许多亲水位点^[23-24]。当将PEI与PVA和EVOH混合时,这些亲水位点可能减弱PVA和EVOH分子链之间的相互作用^[25]。因此,随着PEI添加量的增加,膜的 T_s 呈现出下降趋势,而 E_b 逐渐增加,表明其柔韧性增强。

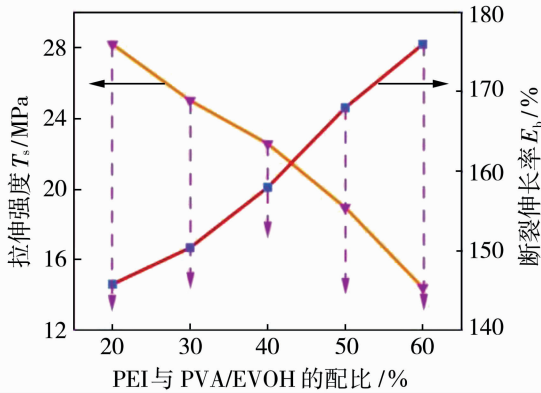
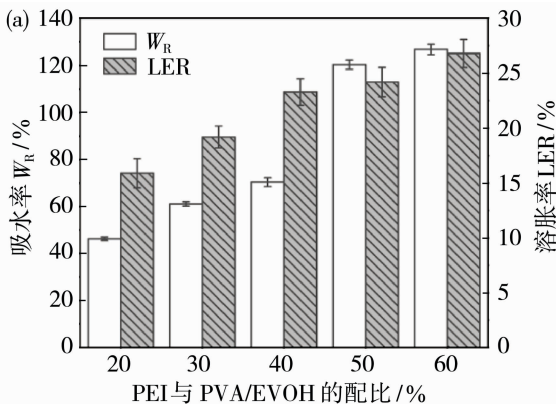


图10 膜A~E的拉伸强度(T_s)和断裂伸长率(E_b)

Fig. 10 Tensile strength (T_s) and elongation at break (E_b) of membranes A~E



2.6 酸稳定性

膜在酸性条件下的化学稳定性对于膜的使用寿命至关重要。考察了膜在25℃、2.0 mol/L的盐酸水溶液下膜质量保持情况,结果列于表2。由表2可以看出,在14 d后,各膜质量保持率仍高达为97%。这主要是由于选择了PVA和EVOH材料,其具有出色的化学稳定性。在HCl酸性环境下,膜出现了一定程度的失重现象。其原因在于PVA、EVOH和PEI在酸性条件下发生降解,同时其紧密的交联结构遭到破坏,进而导致膜整体质量的减少。

表2 膜A~E的质量保持率

时间/d	A	B	C	D	E
7	98.1	97.9	98.7	99.5	98.4
14	97.0	97.5	97.8	98.2	98.3

2.7 W_R , LER, IEC和厚度

考察了 W_R 和LER对膜性能的影响,如图11所示。可以看出,随着PEI在PVA/EVOH中的质量比例增加, W_R 值从46.29%变化到126.78%。LER值从15.9%变化到26.8%, W_R 和LER都保持了增长趋势。这种趋势的原因是PEI具有良好的亲水性。在PVA和EVOH含量保持不变的情况下,PEI的质量分数从20%增加到60%,导致 W_R 和LER值增加。此外,PVA和EVOH中的疏水性乙烯单元对膜的膨胀起到了限制作用,这一特性有助于满足DD过程的要求。

IEC是AEMs的一个基本特性,它代表了可交换基团的数量。当制备膜中PEI的质量分数从20%增加到60%时,IEC值从0.68增加到2.14 mmol/g。这是由于在制备膜的过程中引入了季铵

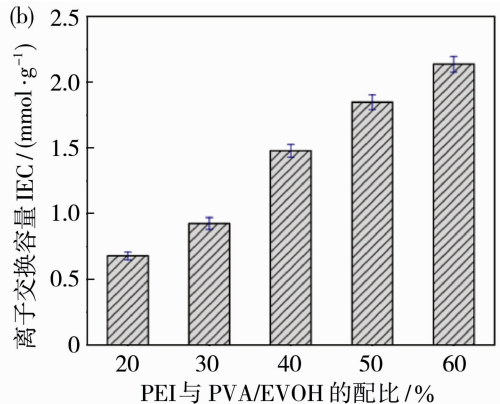


图11 膜A~E的 W_R 和LER(a);膜A~E的IEC(b)

Fig. 11 W_R and LER of membranes A~E (a); IEC of membranes A~E (b)

化基团,这些基团为膜提供了丰富的离子交换位点^[26]。同时,制备膜的厚度控制在大约 100 μm(表 3)。

表 3 膜 A~E 的厚度

Table 3 Thickness of membranes A~E μm

A	B	C	D	E
89	95	97	102	106

2.8 扩散渗析性能

在酸回收过程中,AEMs 的透析系数和选择性是最重要的目标。将 5 种不同的膜置于模拟酸性废水溶液中,评估其酸回收能力,结果见图 12。由图 12(a)可以看出, U_{H^+} 值区间范围在 $11.8 \sim 44.5 \times 10^{-3} \text{ m/h}$ 。如下原因可以很好地解释数值变化趋势^[27-28]:首先,IEC 值的增加和更多的可交换阴离子基团有助于 Cl^- 在 DD 过程中更轻松地移动。为了保持电中性, H^+ 和 Fe^{2+} 能够通过膜中的氢键网络和微孔通道进行移动。其次,羟基(-OH)

之间的连接创建了水通道,帮助 H^+ 更自由地移动。最后,图 8 和图 9 展示的分相现象同样促进了 U_{H^+} 值的增加。相分离程度的提高意味着膜中存在更多的微孔通道,这些微孔通道可以为离子提供更多的传输路径,使得离子的移动更为容易。

$U_{\text{Fe}^{2+}}$ 值在 $0.2 \sim 1.93 \times 10^{-3} \text{ m/h}$ 之间变化。 $U_{\text{Fe}^{2+}}$ 浓度的变化可以归因于以下因素:一方面, Fe^{2+} 的高电荷密度和较大的离子半径使其在 AEMs 中的传输受到显著限制。高电荷密度导致 Fe^{2+} 与膜中的固定电荷位点(如季铵化基团)之间的相互作用较强,增加了传输的阻力。较大的离子半径则意味着 Fe^{2+} 在膜中的扩散会受到更多的物理限制。因此,这表明 AEMs 对 Fe^{2+} 具有较好的选择性分离能力。另一方面, Fe^{2+} 浓度的变化与 H^+ 的数值波动密切相关。

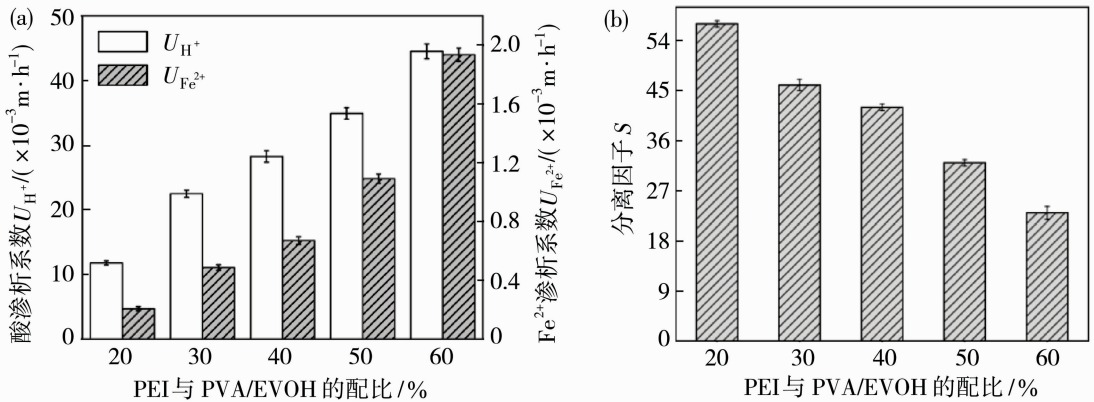


图 12 膜 A~E 的 U_{H^+} 和 $U_{\text{Fe}^{2+}}$ (a);膜 A~E 的 S 值(b)

Fig. 12 U_{H^+} and $U_{\text{Fe}^{2+}}$ of membranes A~E (a); S value of membrane A~E (b)

表 4 PVA/EVOH/PEI 膜与文献中报道的 AEM 膜的扩散渗析性能比较

Table 4 Comparison of PVA/EVOH/PEI membrane with some AEMs reported in the literature

膜类型	离子交换容量/(mmol · g ⁻¹)	酸渗析系数/($\times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$)	分离因子
PVA/EVOH/PEI	0.68~2.14	11.8~44.5	23~57
PVA-QUDAP	0.23~0.75	2.8~9.3	42~54
PVA-g-EPTAC	0.58~1.15	11~18	19~21
PVA/AESP	1.34~1.86	18.70~48.30	12.72~52.5
DF-120	1.96	9	18
DF-120B	0.83	4	24.3
BPPO/PECH	1.81~2.08	17.3~26.2	24.6~27.0
PVDF based copolymer AEMs	1.08~1.67	21~28	19~25
Quaternized PPO based hybrid membranes	1.7~2.2	5~11	17.0~32.0
Quaternized poly(VBC-co-γ-MPS) membranes	0.6~0.9	24~43	22~26

分离因子 S 是 U_{H^+} 与 $U_{\text{Fe}^{2+}}$ 的比值。由图 12 (b)可以看出,S 值的变化范围在 23~57。说明所

制备的膜比商业阴离子交换膜具有更高的分离值。S 值的趋势是由于膜结构中的相分离所致。相分离

对提高 Fe^{2+} 传输速率的影响超过了 H^+ , 导致 $U_{\text{Fe}^{2+}}$ 的速率比 U_{H^+} 更快地增加^[7]。因此, S 值呈现出下降趋势。

表4为所制备PVA/EVOH/PEI膜与文献中报道的AEM膜的扩散渗析性能比较。可以看出, 所制备的膜具有更好的 S 值。说明这项工作取得了更好的改进, 这归功于所选PEI材料在DD性能上的优良表现。

3 结论

成功制备了基于PVA/EVOH/PEI三元共混体系的阴离子交换膜。所制备的膜具有较高的热分解温度约为 $330\text{ }^\circ\text{C}$, LER 介于 $15.9\% \sim 26.8\%$, T_s 范围从 $28.2 \sim 14.41\text{ MPa}$, E_b 介于 $145.8\% \sim 176.0\%$ 。将膜置于酸性废水中进行连续14天的测试, 显示出 97% 的质量保持率。对膜的性能进行了全面评估, 其中 W_R 介于 $46.29\% \sim 126.78\%$, IEC 介于 $0.68 \sim 2.14\text{ mmol/g}$ 。在DD测试中, 所制备膜的 U_{H^+} 值介于 $11.8 \sim 44.5 \times 10^{-3}\text{ m/h}$, S 值介于 $23 \sim 57$, 均优于商业膜DF-120B和DF-120的性能指标。因此, 本研究中所制备的膜展现出卓越的性能, 表明其在相关领域具有巨大的应用潜力。

参考文献:

[1] 徐欣如. 酸性矿业废水对农田土壤剖面孔隙水化学组成的影响及机理探讨[D]. 合肥: 安徽大学, 2018.

[2] 杨涛涛, 朱冉冉. 酸性废水污泥在重金属矿业废弃地生态修复中的应用[J]. 节能与环保, 2020, (5): 95-96.

[3] 秦松岩, 方玉倩, 赵立新. 无机废酸分离回收技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(1): 204-209, 216.

[4] Guan X, Wei H, Lu S, *et al.* Assessment on the urbanization strategy in China: Achievements, challenges and reflections[J]. Habitat International, 2018, 71: 97-109.

[5] Wang C, Wu C, Wu Y, *et al.* Polyelectrolyte complex/pva membranes for diffusion dialysis[J]. J Hazard. Mater, 2013, 261: 114-122.

[6] Emmanuel K, Cheng C, Erigene B, *et al.* Imidazolium functionalized anion exchange membrane blended with pva for acid recovery via diffusion dialysis process[J]. J Membr Sci, 2016, 497: 209-215.

[7] Mondal A N, Cheng C, Yao Z, *et al.* Novel quaternized aromatic amine based hybrid PVA membranes for acid recovery[J]. J Membr Sci, 2015, 490: 29-37.

[8] Gong Y, Shen H, Zhao H, *et al.* Excellent dimensional

stability anion exchange membrane based on PVA/EVOH/PyPECH for acid recovery by diffusion dialysis [J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(2): 112315.

- [9] Sun Z, Yang Z, Wang Z, *et al.* The role of pre-evaporation in the preparation process of EVOH ultrafiltration membranes via TIPS[J]. J Membr Sci, 2018, 563: 238-46.
- [10] Dehshahri A, Oskuee R K, Shier W T, *et al.* Gene transfer efficiency of high primary amine content, hydrophobic, alkyl-oligoamine derivatives of polyethylenimine[J]. Biomaterials, 2009, 30(25): 4187-94.
- [11] Chen W, Shen H, Gong Y, *et al.* Anion exchange membranes with efficient acid recovery obtained by quaternized poly epichlorohydrin and polyvinyl alcohol during diffusion dialysis[J]. J Membr Sci, 2023, 674: 121514.
- [12] Afsar N U, Yu D, Cheng C, *et al.* Fabrication of cation exchange membrane from polyvinyl alcohol using lignin sulfonic acid: Applications in diffusion dialysis process for alkali recovery[J]. Sep Sci Technol, 2017, 52 (6): 1106-1113.
- [13] Patel G, Sureshkumar M B. Preparation of PAM/PVA blending films by solution-cast technique and its characterization: A spectroscopic study[J]. Iran Polym J, 2013, 23 (2): 153-162.
- [14] Hasan M K, Staack D, Pillai S D, *et al.* Connecting radiation-driven changes in structural, thermal, and mechanical properties in several medical device polymers [J]. Polym Degrad Stabil, 2024, 221: 110677.
- [15] Kahlouche K, Jijie R, Hosu I, *et al.* Controlled modification of electrochemical microsystems with polyethylenimine/reduced graphene oxide using electrophoretic deposition: Sensing of dopamine levels in meat samples[J]. Talanta, 2018, 178: 432-440.
- [16] 郭辉, 庄玉伟, 庞海岩, 等. 合成季铵盐阳离子双子表面活性剂反应机理的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38 (S1): 3-4.
- [17] Li Z, He X, Jiang Z, *et al.* Enhancing hydroxide conductivity and stability of anion exchange membrane by blending quaternary ammonium functionalized polymers[J]. Electrochim Acta, 2017, 240: 486-494.
- [18] Upadhyay P, Mishra S, Sharma J, *et al.* Quaternized poly(vinyl toluene-co- α -methyl styrene)/poly(vinyl alcohol) interpenetrating anion exchange membrane for efficient acid reclamation[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(2): 112252.
- [19] Lan Y, Zhou D, Lai L, *et al.* A monovalent selective

- anion exchange membrane made by poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyl oxide) for bromide recovery[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 305:122377.
- [20] Zhang Q G, Liu Q L, Zhu A M, *et al.* Pervaporation performance of quaternized poly(vinyl alcohol) and its crosslinked membranes for the dehydration of ethanol [J]. *J Membr Sci*, 2009, 335(1/2):68-75.
- [21] Bai T, Wang M, Zhang B, *et al.* Anion-exchange membrane with ion-nanochannels to beat trade-off between membrane conductivity and acid blocking performance for waste acid reclamation[J]. *J Membr Sci*, 2019, 573:657-667.
- [22] Gao Y, Song F, Qiao J, *et al.* Imidazolium-functionalized anion exchange polymer electrolytes with high tensile strength and stability for alkaline membrane fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 177:201-208.
- [23] Cheng C, Yang Z, Pan J, *et al.* Facile and cost effective PVA based hybrid membrane fabrication for acid recovery[J]. *Sep Purif Technol*, 2014, 136:250-257.
- [24] Liu B, Duan Y, Li T, *et al.* Nanostructured anion exchange membranes based on poly(arylene piperidinium) with bis-cation strings for diffusion dialysis in acid recovery [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 282:120032.
- [25] Wu Y, Gu J, Wu C, *et al.* PVA-based cation exchange hybrid membranes with multifunctional groups prepared from ternary multisilicon copolymer [J]. *Sep Purif Technol*, 2013, 104:45-54.
- [26] Guo R Q, Wang B B, Jia Y X, *et al.* Development of acid block anion exchange membrane by structure design and its possible application in waste acid recovery [J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 186:188-96.
- [27] Du X, Wang Z, Zhang H, *et al.* Prepared poly(aryl piperidinium) anion exchange membranes for acid recovery to improve dialysis coefficients and selectivity[J]. *J Membr Sci*, 2021, 619:118805.
- [28] Naik N S, Padaki M, Déon S, *et al.* Novel poly (ionic liquid)-based anion exchange membranes for efficient and rapid acid recovery from industrial waste [J]. *Chem Eng J*, 2020, 401:29-37.

Preparation and performance study of anion exchange membranes based on PVA/EVOH/PEI ternary blend system

WANG Zhongli¹, ZHAO Hua²

(1. College of Environment and Life Health, Anhui Vocational and Technical College, Hefei 230061, China; 2. School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230009, China)

Abstract: The discharge of acidic wastewater poses significant threats to soil and environmental quality, underscoring the urgent need for effective treatment strategies. Among various methods, diffusion dialysis (DD) is an important method for treating acidic wastewater, and its core lies in the preparation of anion exchange membranes (AEMs). This study successfully prepared a series of AEMs by mixing polyvinyl alcohol (PVA), ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH), and polyethyleneimine (PEI). The structure of the membrane was characterized using techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and atomic force microscopy. In addition, its water absorption rate, swelling rate, thermal stability, chemical stability, and mechanical stability were tested. The experimental results showed that the acid dialysis coefficient (U_{H^+}) of the prepared membrane ranged from 11.8 to 44.5 $\times 10^{-3}$ m/h. The range of separation factor (S) values was from 23 to 57, all of which were superior to commercial DF-120B (U_{H^+} is 4 $\times 10^{-3}$ m/h, S is 24.3) and DF-120 (U_{H^+} is 9 $\times 10^{-3}$ m/h, S is 18). The membrane prepared in this study has good application prospects in acid recovery.

Key words: acid recovery; anion exchange membrane; polyvinyl alcohol; ethylene-vinyl alcohol; polyethyleneimine