

聚乙烯醇杂化三乙烯二胺阴离子交换膜的制备及酸回收性能研究

庞美晶¹, 张立卿^{1*}, 马衍栋¹, 王佳¹, 袁志明²

(1. 济南大学 土木建筑学院, 济南 250022; 2. 山东省环科院环境工程有限公司, 济南 250109)

摘要: 阴离子交换膜(AEMs)是扩散渗析技术的核心组件。本研究利用聚乙烯醇(PVA)和季铵盐材料羧基侧基三乙烯二胺(DABCO-COOH),制备了新型 AEMs,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)等表征手段测试了膜的理化性质,并评估了其在酸回收中的应用。研究结果显示,膜 M2(即 DABCO-COOH 添加量为 0.4 g 时)综合性能最佳,此时膜的含水量(W_R)为 91.55%,线性溶胀率(LER)为 25.43%,离子交换容量(IEC)为 1.054 mmol/g,拉伸强度(TS)值为 53.4 MPa,断裂伸长率(E_b)值为 158.5%,酸渗析系数(U_{H^+})和分离系数(S)值分别为 21.1×10^{-3} m/h 和 44.5。所制备的新型离子交换膜性能优于商用 DF-120 膜,并且在酸回收领域展现出较大的应用潜力。

关键词: 阴离子交换膜; 酸回收; 扩散渗析; DABCO-COOH

中图分类号: TQ021.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0088-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.009

钢铁工业中酸洗废液具有产量大、金属离子含量高、pH 低等特点,对环境与人体健康危害显著^[1-2]。目前,蒸发浓缩^[3]、离子交换^[4]等传统处理方法存在能耗高或操作复杂等问题。相比之下,扩散渗析(diffusion dialysis, DD)膜技术凭借其能耗低、操作条件温和和运行成本低等优势,成为废酸资源化的重要技术路径^[5]。DD 的核心是阴离子交换膜(AEMs)。在处理酸洗废液时,AEM 阻止阳离子通过并具有低渗透率,而对阴离子(如 Cl^- 、 OH^- 等)具有高选择性和高渗透率,同时为维持电中性使 H^+ 随阴离子一同迁移,以实现高效酸回收。

在高分子膜材料领域,聚乙烯醇(PVA)高分子链上的羟基官能团($-OH$)高密度分布, $-OH$ 可与

游离 H^+ 形成氢键,显著促进质子的传导,是阴离子交换膜研究的理想基材^[6]。然而,PVA 的极端亲水性易导致膜溶胀甚至溶解,严重影响其尺寸稳定性及离子选择性。针对这一问题,有研究者采用硅烷偶联剂[如正硅酸四乙酯(TEOS)]与 PVA 交联以增强膜结构稳定性,通过 TEOS 水解产物($\equiv Si-OH$)与 PVA 羟基发生缩合反应,可形成稳定的 $Si-O-C$ 共价键^[7]。Ashraf 等^[8]基于 PVA-季铵化丁烷(QDAB)-TEOS 体系开发的 AEM 亦展现出致密的膜表面结构和良好的热稳定性。研究证实,TEOS 交联可有效抑制 PVA 溶胀,为高性能 AEM 制备提供基础。

进一步研究表明,在 AEM 中引入如羟基、羧基

收稿日期: 2025-07-25; 修改稿收到日期: 2025-10-15

基金项目: 西部绿色建筑国家重点实验室开放项目(LSKF201807); 横向研究项目(w2021169)

第一作者简介: 庞美晶(2001-),女,山西阳曲人,硕士研究生,主要研究方向为膜法水处理理论与技术。* 通讯作者, E-mail: cea_zhanglq@ujn.edu.cn

引用本文: 庞美晶,张立卿,马衍栋,等. 聚乙烯醇杂化三乙烯二胺阴离子交换膜的制备及酸回收性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 88-95.

Citation: Pang M J, Zhang L Q, Ma Y D, et al. Preparation and acid recovery of polyvinyl alcohol hybridized triethylene diamine anion exchange membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(1): 88-95.

等亲水性辅助基团,可通过 Grotthuss 机制有效促进 H^+ 传输。Wang 等^[9]通过溴甲基化、叠氮化和 $Cu(I)$ 催化点击化学合成的季铵和羧酸基团的混合电荷聚苯醚(PPO)膜,证明了 AEM 中的羧酸基团可通过离子交换和与氢键协同作用促进 H^+ 的渗析。Cheng 等^[10]以季铵化溴化聚苯醚和羟基叔胺为原料,制备了带有羟基基团的 AEM,在回收酸的 DD 试验中,酸渗析系数(U_{H^+})提高到 $33 \times 10^{-3} \text{ m/h}$,分离系数(S)大于 35.6,显著优于商用 DF-120 膜($9 \times 10^{-3} \text{ m/h}$,18.5)。研究证明,亲水性辅助基团可有效提升 H^+ 传输效率。

此外,季铵化改性也被证明是提升酸回收效率的有效策略。季铵基团可通过 Donnan 排斥效应,优先允许 H^+ 透过膜,同时排斥高价金属阳离子(如 Fe^{2+} 、 Zn^{2+}),进而增强离子选择性。Chen 等^[11]制备了一系列季铵化聚环氧氯丙烷(QPECH)/PVA 复合 AEM,其 U_{H^+} 范围在 $11.1 \times 10^{-3} \sim 30.1 \times 10^{-3} \text{ m/h}$ 之间,S 值为 24.79~42.24;Gong 等^[12]以吡啶和聚环氧氯丙烷(PECH)为原料,通过季铵化反应合成季铵化聚环氧氯丙烷(PyPECH),并与 PVA、乙烯-乙炔醇共聚物(EVOH)、TEOS 等材料共混制备 AEM。DD 试验中 U_{H^+} 为 $11 \times 10^{-3} \sim 35.5 \times 10^{-3} \text{ m/h}$,S 值 35~50;Pawar 等^[13]将自制 NMPi-甲醛基聚合物通过热退火处理与 PVA 反应,并进行季铵化处理制备 AEM,获得 S 值为 112 的优异选择性。众多研究表明,对 AEM 进行季铵化改性可大幅度提高酸回收效率。

基于上述分析,多数研究侧重于提高酸渗析系数,而对膜的机械强度、尺寸稳定性及长期运行性能的综合评估不足,并且单一改性策略往往难以兼顾膜的稳定性与传质效率。因此,本研究提出以 PVA 为基体,引入自制的季铵盐材料羧基侧基三乙烯二胺(DABCO-COOH),并掺入少量盐酸(HCl)和正硅酸四乙酯(TEOS),成功制备出一系列聚乙烯醇杂化三乙烯二胺阴离子交换膜。其中:1)以含氨基的三乙烯二胺(DABCO)作为催化剂或交联剂,利用氨基基团($-NH_2$)与 PVA 的羟基基团($-OH$)反应促进交联过程,同时增强膜的化学和酸稳定性;2)在 DABCO 结构中设计羧酸侧基(DABCO-COOH),通过 Grotthuss 机制提升 H^+ 传输效率;3)结合 TEOS 交联与 HCl 掺杂优化膜微观结构。利用扩散渗析技术,考察了该系列 AEMs 对含 Fe^{2+}

酸洗废液的酸回收效果,重点分析季铵盐含量对 U_{H^+} 、S 值及机械稳定性的影响,为工业废酸回收提供新型膜设计思路。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

聚乙烯醇(PVA,平均聚合度 1750 ± 50 ,纯度 $\geq 99\%$)、二甲基亚砜(DMSO,分析纯)、正硅酸四乙酯(TEOS,分析纯)、盐酸(HCl,分析纯)和氯化亚铁由国药集团化学试剂有限公司提供;三乙烯二胺(DABCO,98%)、溴乙酸(纯度 98.5%)、乙酸乙酯(分析纯)由上海麦克林生化科技股份有限公司提供。

1.2 季铵盐材料 DABCO-COOH 的制备

季铵盐材料 DABCO-COOH 由 DABCO 和溴乙酸合成,图 1 为制备反应式。具体制备方法参考文献[14]。

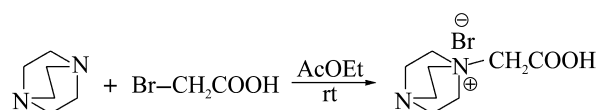


图 1 季铵盐材料 DABCO-COOH 制备反应式

Fig. 1 Reaction formula for the preparation of quaternary ammonium salt material DABCO-COOH

1.3 聚乙烯醇杂化三乙烯二胺阴离子交换膜的制备

以 DMSO 为溶剂,配制 20 g 5%(质量分数)的 PVA 溶液。将 PVA 溶液加热至 60°C ,按照与 PVA 溶液的比例加入不同质量分数的 DABCO-COOH(1%、2%、3%、4%),并加入 0.2 g TEOS 和少量 1 mol/L HCl 搅拌 24 h。反应结束后,取 10 g 的铸膜液,均匀流延在 $8 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 的干净玻璃板上,并将其放入 60°C 的真空烘干箱中进行烘干处理以去除溶剂。将干燥膜以 10°C/h 的速率从 60°C 升到 130°C ,并在 130°C 下持续热处理 4 h 以实现交联反应,提高膜稳定性。最终得到羧基侧基修饰聚乙烯醇三乙烯二胺阴离子交换膜(PVA-DABCO-COOH),并依次命名为 M1、M2、M3、M4。

1.4 PVA-DABCO-COOH 膜性质表征与性能测试

1.4.1 膜物化特性表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet is50)对干燥膜样品进行化学结构分析;采用扫描电子显微镜(SEM, EVOLS15)对膜表面微观形貌进行

表征,采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,Gemini300)对膜断面形貌进行表征;采用热重分析仪(TGA,STA2500)在 30~700 °C 范围内、N₂ 环境下,按照 10 °C/min 的加热速率评估膜材料热稳定性。

1.4.2 膜离子交换容量(IEC)表征

离子交换容量采用莫尔(Mohr)法滴定测得^[5]。IEC (mmol/g)的计算见式(1)。

$$IEC = \frac{C_{Ag} \times V_{Ag}}{W_{dry}} \quad (1)$$

式中: C_{Ag} 为 AgNO₃ 溶液的浓度, mol/L; V_{Ag} 是指滴定时 AgNO₃ 溶液的体积, mL; W_{dry} 表示干膜的质量, g。

1.4.3 膜含水量(W_R)、尺寸稳定性及机械性能测试

膜的含水量(W_R)为每克干膜所吸附水分的质量,用来评估膜的湿润性和水解性能,具体测试方法参照文献^[15]。

膜尺寸稳定性采用线性溶胀率(LER)反映,具体测试方法参照文献^[16]。

膜的机械性能通过拉伸试验机进行拉伸实验来评估。以 25 mm/min 的恒定拉伸速率对膜进行拉伸测试。

1.4.4 膜扩散渗析酸回收性能测试

采用自制扩散渗析装置对 AEM 的酸回收性能进行评估,用酸渗析系数(U_{H^+})和分离系数(S)作为关键指标。测试前,需将待测试的膜放入模拟废酸溶液(1.0 mol/L HCl+0.2 mol/L FeCl₂)中预处理 2 h。测试时,将膜放置在扩散渗析装置的两腔室之间,膜有效面积为 7.065 cm²,两侧腔室体积均为 250 mL。进料侧注入模拟废酸溶液,渗透侧注入去离子水,两侧以相同转速进行搅拌来减轻浓差极化的影响,室温下测试 1 h。具体分析方法参照文献^[17]。

渗析系数(U_{H^+} , m/h)的计算见式(2)。

$$U_{H^+} = \frac{M}{A \cdot t \cdot \Delta C} \quad (2)$$

式中: M 为传输离子的物质的量, mol; A 为膜的有效面积, m²; t 为扩散的持续时间, h; ΔC 表示两腔室的平均浓度的对数值, mol/L, 由式(3)计算得到。

$$\Delta C = \frac{C_i^0 - (C_i - C_d)}{\ln[C_i^0 / (C_i - C_d)]} \quad (3)$$

式中: C_i^0 表示初始模拟废酸中 H⁺ 和 Fe²⁺ 的浓度,

mol/L; C_i 表示扩散渗析 1 h 后模拟废酸溶液中 H⁺ 和 Fe²⁺ 的浓度; C_d 表示扩散渗析 1 h 后去离子水中 H⁺ 和 Fe²⁺ 的浓度, mol/L。由式(2)和式(3)可以得到体系中不同离子的渗析系数,而 H⁺ 与 Fe²⁺ 扩散系数的比值即为分离系数(S)。

2 实验结果与分析

2.1 膜红外扫描结果分析

通过 FTIR 技术对 PVA-DABCO-COOH 系列 AEMs 膜 M1~M4 进行表征,结果见图 2。

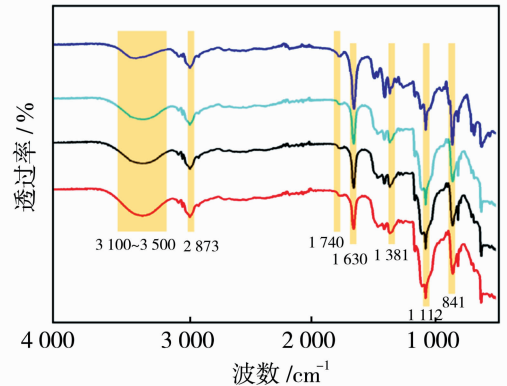


图 2 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of PVA-DABCO-COOH series AEMs M1~M4

由图 2 可知,位于 3 100~3 500 cm⁻¹ 处的宽带对应于 PVA 中的羟基(-OH)的伸缩振动峰。在 2 873 cm⁻¹ 处的峰值对应于 -CH₂ 和 -CH₃ 的对称与不对称振动峰。在 1 740 cm⁻¹ 处观察到明显的羧基中的 C=O 的吸收峰。在 1 630 cm⁻¹ 处观察到季铵化反应生成的 C-N 伸缩振动峰。由于 PVA 和 DABCO-COOH 与 TEOS 之间的溶胶-凝胶反应,在 1 112 cm⁻¹ 处可以观察到 Si-O-C、Si-O-Si 和 C-O-C 的特征吸收峰。1 381 cm⁻¹ 处的峰是 PVA 中羟基的面内弯曲振动峰,并与 DABCO 的 N⁺-CH₂、N-CH₂ 弯曲振动峰相叠合^[18]。841 cm⁻¹ 处的峰为 PVA 中 C-H 的面外弯曲振动峰。这些结果均证明阴离子交换膜成功地结合了季铵盐材料 DABCO-COOH。

2.2 膜微观形貌分析

图 3 为 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的表面形貌 SEM 图,图 4 为膜 M1~M4 的断面形貌 FE-SEM 图。

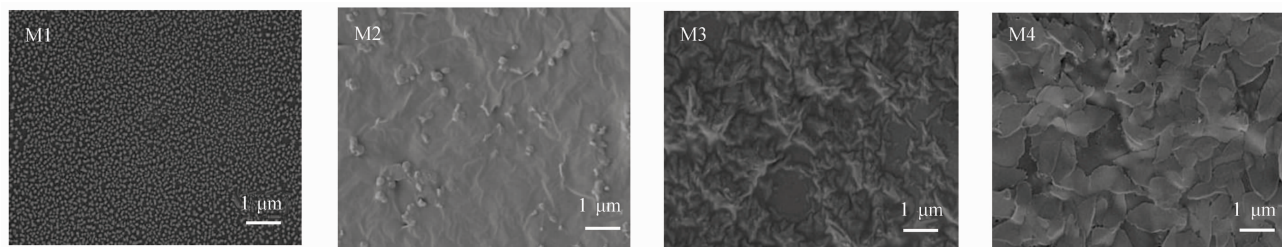


图 3 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的表面形貌扫描电镜图

Fig. 3 Scanning electron micrographs of surface morphology of PVA-DABCO-COOH series AEMs M1~M4

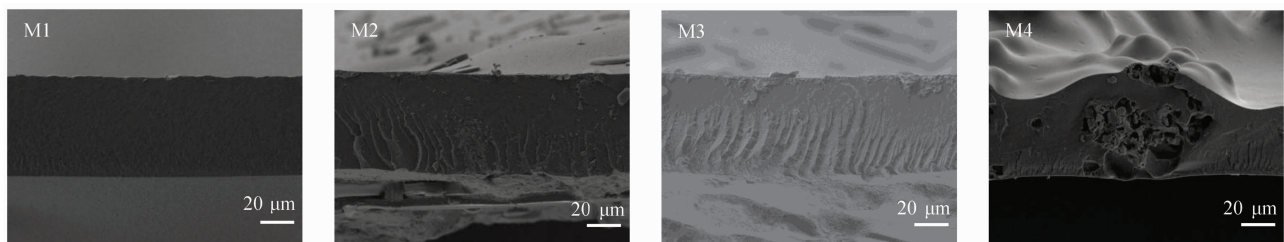


图 4 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的断面场发射扫描电镜图

Fig. 4 Field emission scanning electron microscopy images of cross-sectional morphology of PVA-DABCO-COOH series AEMs M1~M4

结合图 3 和图 4 可知,膜厚度在 $(50 \pm 10) \mu\text{m}$ 范围内。随着季铵盐材料 DABCO-COOH 含量的增加,膜表面由多孔皮层(膜 M1)逐渐向致密皮层(膜 M2、M3)过渡;而膜断面则从海绵孔(膜 M1)向海绵指状孔过渡(膜 M2、M3)。这种结构使离子的渗析阻力减小,其中膜 M3 断面指状孔尺寸均高于膜 M2,这可能会导致 H^+ 和 Fe^{2+} 的分离系数降低。当 DABCO-COOH 添加量增至 0.8 g(膜 M4)时,膜表面与断面形貌中均观察到大量孔洞和堆积结构,致密形貌被破坏,这可能是由于 DABCO-COOH 分子间强静电相互作用及氢键作用,容易形成团簇,过量的 DABCO-COOH 分子与 PVA 相容性变差,难以均匀分散进而产生堆积现象。此外, DABCO-COOH 本身具有极强的亲水性,其团聚现象会引入大量结合水,在干燥过程中水分的逸出导致了微观孔洞的形成。

2.3 膜热稳定性研究

PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的热降解曲线如图 5 所示。

由图 5 可知,膜的热降解曲线存在三个明显的阶段:在第一阶段, $30 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 的失重主要是由于膜中吸收的水分和膜结构内水分的蒸发;在第二阶段, $150 \sim 430 \text{ }^\circ\text{C}$ 的失重归因于膜内羟基基团、季铵基团

和羧基基团的降解;在第三阶段,温度高于 $430 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的失重主要源于聚合物 PVA 骨架中高分子链 C-C 主链的降解断裂。该结果表明,所制备的膜均展现出优异的热稳定性。观察图 5 可知,膜 M2 在相同温度下质量损失最少,说明其化学键能更高、热分解活化能更大,因此热稳定性显著优于膜 M1、M3、M4。

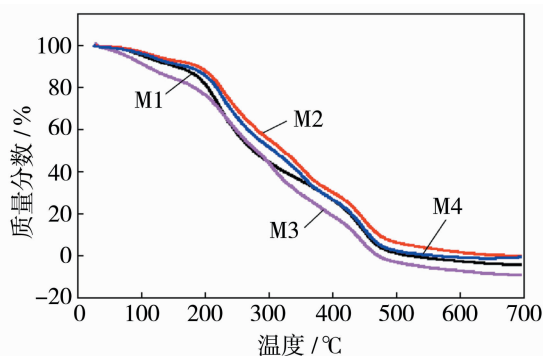


图 5 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的热降解曲线

Fig. 5 Thermal degradation curves of PVA-DABCO-COOH series AEMs M1~M4

2.4 膜含水量、尺寸稳定性及离子交换容量

PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的 W_R 、LER 和 IEC 如图 6 所示。

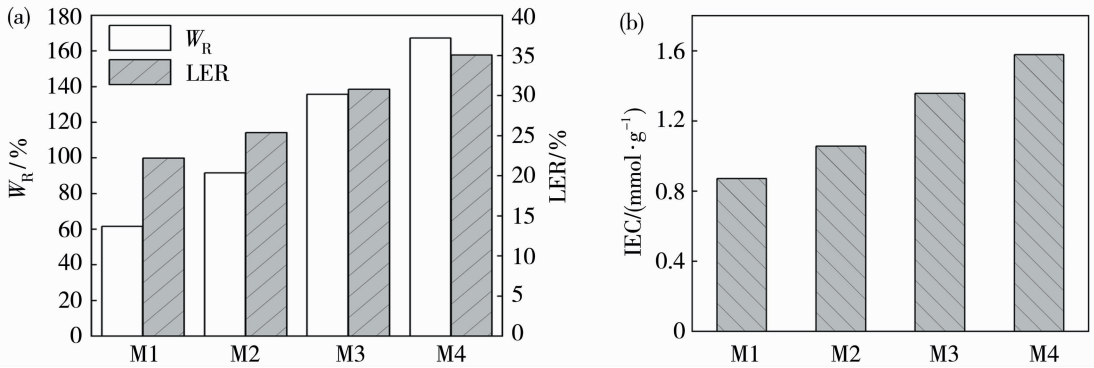


图 6 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的含水量(W_R)、线性溶胀率(LER)(a)及离子交换容量(IEC)(b)
Fig. 6 Water uptake (W_R), linear expansion ratio (LER) (a) and ion exchange capacity (IEC) (b) of PVA-DABCO-COOH series AEMs M1~M4

由图 6(a)可知,随着季铵盐材料 DABCO-COOH 含量由 0.2 g 增大至 0.8 g, W_R 值从 61.59%变化至 167.21%;相应地,膜的 LER 则从 22.20%变化至 35.07%。这种变化的原因是随着膜内季铵离子和侧基羧基数量的增多,膜亲水性得到显著增强,大幅度促进水分子渗透,进而提高膜的 W_R 与 LER。

由图 6(b)可知,随着季铵盐材料 DABCO-COOH 含量的增加,膜的 IEC 由 0.87 mmol/g 增至 1.57 mmol/g。这主要是由于制膜过程中季铵基团与羧基基团的引入,使膜内离子化基团密度增大,构建了高效离子传输通道。因此一定范围内,随着膜基质内季铵盐材料含量的增加,IEC 逐渐增加。

2.5 膜机械性能

通过拉伸强度(TS)来衡量膜材抵抗外部机械破坏的能力,通过断裂伸长率(E_b)衡量膜材的柔韧性和延展性。PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的机械性能如表 1 所示。

表 1 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的机械性能

Table 1 Mechanical properties of PVA-DABCO-COOH series AEMs M1~M4

样品	TS/MPa	E_b /%
M1	57.6	144.2
M2	53.4	158.5
M3	49.1	173.4
M4	45.2	185.3

由表 1 可知,季铵盐材料 DABCO-COOH 含量的增加对 AEM 的机械性能产生了显著影响。TS 从 57.6 MPa 下降至 45.2 MPa,这表明膜在抵抗外部拉伸力时的强度有所降低;而 E_b 明显提升,由

144.2%增至 185.3%,表明膜的柔韧性和延展性有所增强。这是由于膜的 W_R 的上升,使结构中氢键解离度增加,分子链之间的相互作用减弱,最终导致水合状态下的膜的 TS 呈现下降趋势,而 E_b 逐渐增加^[19]。

2.6 膜扩散渗析性能

为探究 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜的酸回收性能,对膜 M1~M4 进行扩散渗析性能测试,结果见图 7。

由图 7(a)可知,膜 M1~M4 的酸渗析系数 U_{H^+} 与亚铁离子渗析系数 $U_{Fe^{2+}}$ 呈现相同的变化趋势; U_{H^+} 值从 10.5×10^{-3} m/h 增至 33.3×10^{-3} m/h, $U_{Fe^{2+}}$ 值从 0.453×10^{-3} m/h 增至 1.088×10^{-3} m/h。这一变化可从以下几个方面解释:首先, H^+ 和 Fe^{2+} 在膜内都是通过载体传输机理在水溶液中进行迁移。基于这种相似性,当 H^+ 在膜中的通量提高时, Fe^{2+} 的通量亦随之增加。其次,随着 IEC 的提升(由 0.87 mmol/g 增至 1.57 mmol/g)和膜表面及内部的季铵基团数量的增多,致使膜内形成更多可供阴离子传输的通道,并且膜表面正电荷密度增大。二者的协同作用大大提升了带负电的 Cl^- 在膜中迁移的速率,为维持膜两侧溶液的电荷平衡, H^+ 和 Fe^{2+} 的迁移量相应增加。此外,随着膜中的羧基含量的增加,膜的亲水性进一步增强,促使膜的含水量由 61.59%增至 167.21%,为离子提供了更为充分的水合环境,降低了离子在膜相中的迁移阻力。同时由于膜中存在相分离现象,证明膜中微孔通道的增加,为离子提供更多的运输环境,进而促进 H^+ 和 Fe^{2+} 在膜中的渗透和传输。最后,由于 Fe^{2+} 具有较高的电荷密度与较大的离子半径使其传输性

能受限,传输效率低于 H^+ 。但当季铵盐材料增至 0.8 g 时,膜内出现大量堆积与孔洞,破坏了膜的原始结构,使得 Fe^{2+} 的透过量急剧增加。

由图 7(b)可知,对于膜 M1~M4,分离系数 S 值先从膜 M1 的 23.2 增加至膜 M2 的 44.5,然后又减少到膜 M4 的 30.6。该趋势可能是由于随着季铵盐的加入,IEC 增大,AEM 对正电荷 Fe^{2+} 的静电斥力作用增强,限制 Fe^{2+} 的通过,导致分离系数 S 逐渐增大至 44.5。随着季铵盐含量的持续增加,膜的相分离现象愈发明显,相容性显著下降。在此情况下, Fe^{2+} 通过膜的数量急剧增加,使 $U_{Fe^{2+}}$ 比 U_{H^+} 更快地增加^[20],因此,膜的分离性能随之下降,分离

系数 S 减小至 30.6。

综上所述,从膜 M1 到膜 M4,酸渗析系数与亚铁离子渗析系数都会增大,而分离系数表现出先增加后减小的趋势。因此,综合考虑 U_{H^+} 、 S 以及膜的其他性能,且从能耗和酸浓度方面考虑,开发分离效果更好的离子交换膜在酸回收过程中具有更好的应用前景,本研究中膜 M2 的性能最佳, U_{H^+} 为 $21.1 \times 10^{-3} \text{ m/h}$, S 为 44.5。

在表 2 所示的对比中,本研究制备的 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM,相较于商用 DF-120 膜及文献已报道的多种 AEM,展现出相当或更优的综合性能,表明其在工业酸回收领域具有优势。

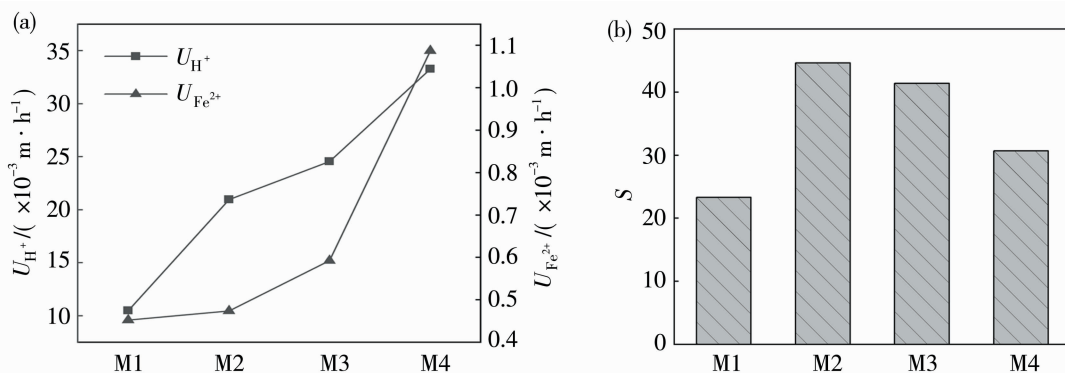


图 7 PVA-DABCO-COOH 系列 AEM 膜 M1~M4 的扩散渗析酸回收性能: H^+ 与 Fe^{2+} 渗析系数(a);分离系数(b)

Fig. 7 Dialytic performance of PVA-DABCO-COOH series AEMs M1~M4 for acid recovery;dialysis coefficients of H^+ and Fe^{2+} (a); separation factor (b)

表 2 扩散渗析性能 U_{H^+} 、 S 与其他报道的膜相比

Table 2 Diffusion dialysis performance U_{H^+} and S compared with other reported membranes

膜类型	$U_{H^+} / (\times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{h}^{-1})$	S	参考文献
ImPECH/PVA	8.56	27.33	[7]
QDAB/PVA	18.6~29.5	24.7~44.1	[8]
PPO-X35Y20	21	34.52	[9]
BPPO/TEOA	33	35.6	[10]
(QPECH)/PVA	11.1~30.1	24.79~42.24	[11]
PVA/EVOH/PyPECH	11~35.5	35~50	[12]
DF-120	9	18	[21]
PVA-DABCO-COOH	21.1	44.5	本工作

3 结论

为解决钢铁工业中大量废酸问题,本研究设计制备了羧基修饰的三乙烯二胺季铵盐材料 DABCO-COOH,并与 PVA 共混制备出具有酸回收性能的 PVA-DABCO-COOH 系列阴离子交换膜。对膜性能进行全面评估,其 LER 介于 22.20%~

35.07%,TS 介于 57.6~45.2 MPa, E_b 介于 144.2%~185.3%, W_R 介于 61.59%~167.21%, IEC 介于 0.87~1.57 mmol/g。在 DD 测试中,所制备的膜 U_{H^+} 值介于 $10.5 \times 10^{-3} \sim 33.3 \times 10^{-3} \text{ m/h}$, S 值介于 23.2~44.5。其中,膜 M2 综合性能最佳。与商业膜 DF-120 相比,制备的新型离子交换膜在性能上有了显著提升,在酸回收领域中展现出较大

的应用潜力。

本研究制备的 PVA - DABCO - COOH 系列 AEM 在模拟酸洗废水中表现出优异的酸回收性能,但尚未考察其在实际工业废水中的应用。后续研究可从以下方面深入开展:对采用不同结构的亲疏水侧基、不同季铵材料以及两两叠加的效果进行深入研究;探讨该膜在扩散渗析-电渗析耦合工艺中的分离性能,以拓展其在复杂实际工况中的应用潜力。

参考文献:

- [1] Zhao X, Zhang L, Liu B, *et al.* Recycling of stainless steel pickling wastewater and polyethylene terephthalate plastic: A total-waste synthesis of metal-organic framework[J]. *Prog Nat Sci: Mater Int*, 2023, 33(4): 478-485.
- [2] 邓炳林, 陈金泉, 宋德生, 等. 以酸洗废液为原料制备 FeCl₂ 工艺研究[J]. *再生资源与循环经济*, 2024, 17(1): 44-47.
- [3] Nodeh Z P, Beni A A. Development of evaporation technique for concentrating lead acid wastewater from the battery recycling plant, by nanocomposite ceramic substrates and solar/wind energy [J]. *J Environ Manage*, 2023, 328: 116980.
- [4] 符新科, 刘红召, 王寒飞, 等. 用离子交换树脂法从金堆城钼冶炼废酸中回收铼的工业应用[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(3): 60-65.
- [5] Lin J, Huang J, Wang J, *et al.* High-performance porous anion exchange membranes for efficient acid recovery from acidic wastewater by diffusion dialysis [J]. *J Membr Sci*, 2021, 624: 119116.
- [6] Lin J, Dan X, Wang J, *et al.* In-situ cross-linked porous anion exchange membranes with high performance for efficient acid recovery [J]. *J Membr Sci*, 2023, 673: 121499.
- [7] Gong Y, Chen W, Shen H, *et al.* Semi-interpenetrating polymer-network anion exchange membrane based on quaternized polyepichlorohydrin and polyvinyl alcohol for acid recovery by diffusion dialysis [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62(13): 5624-5634.
- [8] Ashraf M A, Islam A, Muhammad A B. *et al.* Quaternized diaminobutane/poly(vinyl alcohol) cross-linked membranes for acid recovery via diffusion dialysis [J]. *Membranes*, 2021, 11(10): 786.
- [9] Wang L, Zhang F, Liao J, *et al.* Mixed-charge poly(2, 6-dimethyl-phenylene oxide) anion exchange membrane for diffusion dialysis in acid recovery [J]. *J Membr Sci*, 2018, 549: 543-549.
- [10] Cheng C, Shen H, Gong Y, *et al.* Auxiliary functional group diffusion dialysis membranes for acid recovery [J]. *J Polym Sci*, 2022, 60(21): 3043-3053.
- [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] 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.
- [13] Pawar C M, Sreenath S, Dave V, *et al.* Chemically stable and high acid recovery anion exchange membrane [J]. *Polymer*, 2022, 251: 124915.
- [14] 马衍栋. 聚乙烯醇杂化三乙烯二胺阴离子交换膜的制备及酸回收研究[D]. 济南: 济南大学, 2024.
- [15] 杨宏欣, 葛亮, 徐铜文, 等. 含双阳离子侧链结构阴离子交换膜的制备及酸回收性能研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2022, 38(3): 193-204.
- [16] Khan M I, Shanableh A, Manzoor S, *et al.* Design of tropinium-functionalized anion exchange membranes for acid recovery via diffusion dialysis process [J]. *Environ Res*, 2023, 229: 115932.
- [17] You X, Chen J, Pan S, *et al.* Piperazine-functionalized porous anion exchange membranes for efficient acid recovery by diffusion dialysis [J]. *J Membr Sci*, 2022, 654: 120560.
- [18] 冯俊. 扩散渗析废酸回收用阴离子交换膜的制备、结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [19] Huang Z, Jia H, Muyden A P, *et al.* Sustainable, reshapable surfactant-polyelectrolyte plastics employing water as a plasticizer [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(34): 31311-31316.
- [20] 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.
- [21] Emmanuel K, Erigene B, Cheng C, *et al.* Facile synthesis of pyridinium functionalized anion exchange membranes for diffusion dialysis application [J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 167: 108-116.

Preparation and acid recovery of polyvinyl alcohol hybridized triethylene diamine anion exchange membranes

PANG Meijing¹, ZHANG Liqing¹, MA Yandong¹,
WANG Jia¹, YUAN Zhiming²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Shandong Huankeyuan Environmental Engineering Co., Ltd., Jinan 250109, China)

Abstract: Anion exchange membranes (AEMs) are the core components of diffusion dialysis technology. In this study, the novel AEMs were prepared by using polyvinyl alcohol (PVA) and a carboxyl-containing quaternary ammonium material based on 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO-COOH), and the physical and chemical properties of the membranes were tested by Fourier transform infrared spectroscopy and other characterization methods, and its application in acid recovery was evaluated. The research results showed that the overall performance of the membrane M2 obtained when the DABCO-COOH addition amount was 0.4 g was the best. At this time, the water content (W_R) of the membrane was 91.55%, linear expansion rate (LER) was 25.43%, and the ion exchange capacity (IEC) was 1.054 mmol/g, with tensile strength (TS) value of 53.4 MPa, elongation at break (E_b) value of 158.5%, dialysis coefficient (U_{H^+}) and separation factor (S) values of 21.1×10^{-3} m/h and 44.5, respectively. The performance of the new ion exchange membranes is better than that of commercial DF-120 membrane, and it shows high application potential in the field of acid recovery.

Key words: anion exchange membranes; acid recovery; diffusion dialysis; DABCO-COOH

中国膜工业协会新能源膜专委会第一届理事会第二次会议在杭州召开

2025年12月12日晚,中国膜工业协会新能源膜专委会第一届理事会第二次会议在杭州召开。中国膜工业协会理事长郑根江、秘书长王继文及40位委员参加本次会议。

中国膜工业协会新能源膜专委会(以下简称专委会)主任王保国主持会议,中国膜工业协会秘书长王继文致辞,他指出新能源膜不是“冷门技术”,而是“刚需核心”,发展前景“空间无限,未来可期”,希望专委会“开好局,起好步”,要当好“技术攻关的纽带”,做好“行业发展的参谋”,搭好“资源对接的平台”,把新能源产业做强。

经过前期推荐与资格审查,专委会主任王保国介绍了10位新增委员候选人的专业背景与行业贡献,与会委员全票通过新委员加入专委会,增选后专委会共有委员57位,来自全国52家单位,其中事业单位44人,企业单位12人,社会团体1人。郑根江理事长和王继文秘书长为新委员颁发证书。新当选委员逐一进行自我介绍,分享在新能源膜材料研发、应用推广、产业技术等领域的实践经验与发展思路,为专委会注入新鲜血液与创新活力。

为展示专委会的专业形象,专委会秘书处向全社会公开征集“中国膜工业协会新能源膜专委会”会标设计方案,共收到55份设计方案,选出6个方案,经与会委员投票,专委会秘书长洪玉梅对投票进行统计,确定了专委会官方会标。

专委会副主任杨正金在会上作新能源膜“十五五”发展规划专题汇报。明确了新能源膜的概念和意义,总结“十四五”期间新能源膜在基础研究及产业化方面取得的突破,结合国家“十五五”能源发展纲领要求,指出了新能源膜重点发展方向和发展领域。

与会委员围绕新能源膜产业发展方向展开深度交流。委员们结合自身领域实践,就非氟质子膜、高温低湿质子交换膜、储能电池隔膜升级、膜产品标准化体系建设等关键问题建言献策。

中国膜工业协会理事长郑根江对专委会提出殷切希望,对专委会成立以来所做的工作表示肯定,并提出了三方面的建议:一是开展调研工作,充分掌握新能源膜发展动态,希望每年年会能够呈现新能源膜基本数据及发展进展;二是加强协同攻关,适应新能源膜发展需求,新能源膜发展最核心的问题就是材料,如发展非全氟材料、高压电容器膜,提升阴离子交换膜的碱稳定性等;三是加强合作协同,提升专委会的影响力和号召力。

专委会主任王保国进行总结:新能源膜技术处于起步阶段,亟需通过学术界、产业界和政府管理部门的多方位沟通,逐渐凝心聚力,找准发力点,积极解决新型离子膜材料、膜装备、膜过程发展中的关键科学问题,以及关键共性技术问题。从大处着眼,从细微之处入手,才能不断解决新能源膜发展过程的问题,才能培养该行业的中坚人才,才能培育有市场潜力的领军型企业。期待大家积极推荐专家,扩大专委会队伍,发展好新能源膜技术与产业。