



## 论 文

# 不同金属离子交联的海藻酸盐水凝胶过滤膜性能研究

杨振浩<sup>1†</sup>, 陈以胜<sup>2†</sup>, 林泽<sup>1</sup>, 洪乙丹<sup>1</sup>, 严千语<sup>1</sup>, 程乐天<sup>1</sup>, 杨婧<sup>1</sup>, 郑涵祺<sup>1</sup>, 赵孔银<sup>1\*</sup>

1. 天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;

2. 天津武警特色医学中心, 天津 300180

\* 联系人, E-mail: zhaokongyin@tjpu.edu.cn

† 同等贡献作者

收稿日期: 2024-04-23; 接受日期: 2024-04-29; 网络版发表日期: 2024-08-08

国家自然科学基金(批准号: 22078244)、中国石化科研开发项目(编号: 222443)和大学生创新创业训练计划项目(编号: 202010058089)资助

**摘要** 以海藻酸钠(NaAlg)为原料, 通过 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液交联NaAlg制备了四种水凝胶过滤膜. 通过扫描电子显微镜(SEM), 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和热重分析仪(TG)对四种膜进行了表征测试. 研究了四种膜的机械性能、在生理盐水中的溶胀性能以及对四种无机盐和五种染料的截留性能. 用分子动力学模拟分析了其孔径分布和截留机理. 结果表明, 海藻酸铜(CuAlg)和海藻酸钡(BaAlg)水凝胶过滤膜具有更好的力学性能、抗溶胀性能和染料/盐分离性能. 海藻酸盐水凝胶过滤膜制作方法简单, 原料绿色可再生且不使用有机溶剂, 在染料脱盐等领域具有良好的应用前景.

**关键词** 海藻酸盐, 水凝胶过滤膜, 染料脱盐, 分子动力学模拟, 金属离子交联

## 1 引言

人们对纺织、食品包装等轻工业生产的需求越来越高, 如何处理印染废水的问题也越来越被重视. 当前的处理技术由于其去除染料分子的效率低, 再生能力差而受到严重限制<sup>[1]</sup>. 大多数处理印染废水的方法无法将染料分子截留回收, 这对染料资源是一种浪费. 膜分离具有成本低、环保、操作简单、易于规模化等优点, 更能有效地实现分子和离子的选择性分离<sup>[2]</sup>. 多孔膜材料已经在水处理、能源、气体分离、生物医疗及物质检测等领域得到了广泛的应用<sup>[3]</sup>.

目前, 大部分纳滤膜都是使用高分子材料作为基体, 如PVDF<sup>[4]</sup>、PAN<sup>[5]</sup>等, 这些膜材料来自不可再生的石化资源. 此外, 制备过程不仅涉及有毒的有机溶剂, 对环境会造成一定污染, 而且产生大量的能源消耗, 这两者显然不利于可持续发展. 因此, 制备出一种原材料绿色可再生, 并具有优良过滤性能的过滤膜是当前亟须解决的问题.

海藻酸钠(NaAlg)是主要从海洋藻类植物中提取的天然高分子, 其线性结构主要是由M单元 $\beta$ -D-甘露糖醛酸和G单元 $\alpha$ -L-古罗糖醛酸组成<sup>[6,7]</sup>, 两单元之间通过1,4-糖苷键相连接, 由M-M、G-G和M-G等嵌段组

**引用格式:** 杨振浩, 陈以胜, 林泽, 等. 不同金属离子交联的海藻酸盐水凝胶过滤膜性能研究. 中国科学: 技术科学, 2024, 54: 1577–1585  
Yang Z H, Chen Y S, Lin Z, et al. Study on the performance of alginate hydrogel filtration membrane crosslinked by different metal ions (in Chinese). Sci Sin Tech, 2024, 54: 1577–1585, doi: 10.1360/SST-2024-0101

成的多聚糖。由于海藻酸钠的分子链上有很多羟基和羧酸根, 其溶液能够与铜、钙、钡、锌等二价或三价阳离子发生配位交联, 形成具有“蛋-壳”结构的三维网状水凝胶<sup>[8]</sup>。用海藻酸钠制备水凝胶膜, 工艺简单, 成本低, 且不产生有机废水。在以蛋白溶液和油水乳状液为原料的横流过滤系统中, CaAlg水凝胶过滤膜具有良好的防污效果<sup>[9]</sup>。本研究组<sup>[10-12]</sup>将海藻酸钠用作膜材料, 制备了海藻酸钙(CaAlg)、羧化多壁碳纳米管/海藻酸钙和聚丙烯无纺布/海藻酸钙水凝胶过滤膜, 具有良好的染料和盐分离性能。Zhang等<sup>[13]</sup>将CaAlg和BaAlg涂敷在PET纤维无纺布上, 制备了纤维增强的CaAlg-PET和BaAlg-PET复合膜。这两种膜都具有良好的染料/盐分离性能。目前, 使用其他离子交联的海藻酸盐水凝胶膜的报道相对较少, 且缺乏对其性能的比较。

本文分别以 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 交联海藻酸钠得到水凝胶过滤膜, 对其进行结构和性能表征, 研究其机械性能及在生理盐水中的溶胀性能; 用分子动力学模拟揭示了 $\text{Cu}^{2+}$ 交联膜的孔径分布和过滤机理, 最后探究了这四种膜对无机盐和染料的截留性能。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

本文所用试剂海藻酸钠(NaAlg)、氯化钠(NaCl)、氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )、二水氯化铜( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、二水氯化钡( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )、氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )、考马斯亮蓝G250(CBB)、直接红23(DR)、刚果红(CR)、酸性品红(AF)和甲基橙(MO), 均采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产, 分析纯。所有试剂使用前均未纯化; 实验用水均为去离子水。

本文使用的仪器, 型号及生产厂家如下: 错流过滤装置, SF-SB, 杭州赛菲膜分离技术有限公司; 单丝拉力测定仪, LLY-06F, 莱州电子仪器有限公司; 紫外分光光度计, TU-1901, 北京普析通用仪器有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪, Bruker Vector 22 FT-IR, 德国Bruke公司; 热重分析仪, STA 409 PC/PG, 德国Netzsch公司; 场发射扫描电子显微镜, S-4800, 日本Hitachi公司; 电导率仪, DDS-307, 上海雷磁公司。

### 2.2 不同金属离子交联制备海藻酸盐水凝胶过滤膜

不同离子交联的水凝胶过滤膜的制备过程参考文献<sup>[11]</sup>。以铜离子交联的水凝胶膜为例, 首先使用电子天平, 称量1.5384 g海藻酸钠(NaAlg)粉末, 慢慢加入到60 mL去离子水中并在磁力搅拌下使其充分溶解, 静置消泡, 得到2.5 wt.%的NaAlg水溶液。其次, 在玻璃板上倒约10 g的铸膜液, 用玻璃棒(两端缠绕铜丝)将铸膜液填平, 使NaAlg能够均匀涂敷在玻璃板上。最后将含有膜的玻璃板水平放置于2.0 wt.%  $\text{CuCl}_2$ 的水溶液中, 浸泡交联12 h以上, 制得CuAlg水凝胶膜。用同样的方法和同样离子浓度的水溶液制备 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 交联的水凝胶过滤膜。

### 2.3 表面形貌表征

利用场发射扫描电子显微镜观察水凝胶膜的表面形貌。测试前, 先对膜进行冷冻干燥并喷涂一层薄金, 使其能导电。在10.0 KV的加速电压下观察样品。

### 2.4 红外光谱分析

在40℃下先将膜用1 h烘干, 之后用傅里叶变换红外光谱仪在波长4000~600  $\text{cm}^{-1}$ 处进行光谱扫描, 分辨率为2  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.5 热重分析

利用热重分析仪测试膜的热稳定性。在 $\text{N}_2$ 气氛下, 将样品从室温加热至800℃, 升温速率为5℃  $\text{min}^{-1}$ 。

### 2.6 力学性能测试

将膜在湿态下载剪成20 mm×5 mm的矩形样品, 用千分尺测定膜的厚度。在室温下, 设定初始间距为10 mm, 断裂门限为80%, 以10 mm  $\text{min}^{-1}$ 的恒定拉伸速率测量膜的断裂强度、断裂伸长率和断裂能。断裂伸长率( $\lambda$ )用公式(1)计算:

$$\lambda = \frac{L-L_0}{L_0}, \quad (1)$$

公式中,  $L_0$ 为样品原长(mm),  $L$ 是拉伸后的长度(mm)。

### 2.7 溶胀性能测试

利用称重法对膜的溶胀性能进行测试。将水凝胶膜裁剪成多个直径2 cm的圆片, 膜表面水分用滤纸吸

干并称重( $W_0$ ), 分别置于0.9 wt.%的NaCl水溶液中. 间隔一定时间后取出水凝胶膜, 用滤纸吸干水凝胶膜表面的液体, 称重( $W_t$ ), 重复上述操作, 直至膜片达到恒重或胀破. 溶胀率 $R_s$ (%)根据公式(2)计算:

$$R_s = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%, \quad (2)$$

公式中,  $W_0$ 代表膜的初始质量(g);  $W_t$ 代表膜溶胀后在不同时刻的质量(g).

## 2.8 染料/盐分离性能测试

利用错流过滤装置对膜的染料/盐分离性能进行测试. 其中压力为0.1 MPa, 有效膜面积约为19.6 cm<sup>2</sup>. 盐和染料的浓度分别为1 g L<sup>-1</sup>和60 mg L<sup>-1</sup>. 染料和盐的浓度分别通过紫外分光光度计和电导率仪测量. 测试前, 先将膜在0.1 MPa下过滤30 min. 稳定后测定膜对染料(无机盐)的截留率 $R$ (%)和渗透通量 $J$ (L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). 截留率的公式为

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%, \quad (3)$$

式中,  $C_p$ 和 $C_f$ 分别为渗透液和原液中染料(无机盐)的浓度(mg L<sup>-1</sup>). 渗透通量的计算公式如下:

$$J = \frac{V}{A \times t}, \quad (4)$$

式中,  $V$ 为渗透液体积(L),  $t$ 为过滤时间(h),  $A$ 为有效膜面积(m<sup>2</sup>).

## 2.9 分子动力学模拟的方法

使用分子动力学模拟得到各离子交联后稳定的平衡态. 计算了CaAlg膜和CuAlg膜的孔径分布, 同时对CuAlg膜进行了CBB染料的染料脱盐模拟. 首先用ATB计算了CBB染料的电荷<sup>[14]</sup>, 用Gaussian 09中的B3LYP泛函计算了海藻酸的部分电荷<sup>[15]</sup>, 之后组建力场文件, 力场选用gromos54a7. 初始体系构型的创建使用了Packmol软件<sup>[16]</sup>. 为了得到更加均匀的膜结构, 对Alg膜进行了多次500 k到300 k的退火处理. 膜的孔径计算使用了Zeo++(version 0.3)软件<sup>[17]</sup>. 对于过滤体系, 采用了非平衡动力学来进行模拟, 溶液中各组分的恒定加速度设置为0.2 nm ps<sup>-2</sup>, 模拟时间为10 ns. 为了得到更加直观的模拟效果, 设立了一层石墨烯来拦截溶液. 所有模拟过程都使用Gromacs 2019软件实现<sup>[18]</sup>.

最速下降法应用于每个系统的初始能量最小化, 其中模拟步长2 fs, 模拟温度300 k, 模拟压强为1 bar, 采用周期性边界条件. 成品MD模拟温度耦合方法采用Nose-hoover, 压力耦合方法采用Parrinello-Rahman. 模拟结果可视化使用了VMD软件<sup>[19]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同金属离子交联的水凝胶过滤膜的形貌

图1为不同离子交联的海藻酸盐水凝胶过滤膜的数码照片, 可以看出CaAlg、BaAlg和ZnAlg膜之间没有较大差异, 均呈现无色透明状, 而CuAlg膜则呈现蓝色透明状, 这是由铜离子的颜色造成的. 图2为不同离子交联的海藻酸盐水凝胶过滤膜的表面SEM图. 可看出不同离子交联的膜表面都相对平整, 没有较大差异, 符合典型的海藻酸盐结构<sup>[9]</sup>, 但是BaAlg表面有均匀的白点附着, 因为Ba<sup>2+</sup>与海藻酸钠迅速交联形成水凝胶, 剩余的Ba<sup>2+</sup>难以进入凝胶, 在干燥过程中可能析出氯化钡晶体, 形成白点<sup>[20]</sup>.

### 3.2 不同金属离子交联的水凝胶过滤膜的红外分析

图3为不同离子交联的海藻酸盐水凝胶过滤膜的红外谱图. 在1410和1590 cm<sup>-1</sup>处均观察到四种膜中-COOH的对称和反对称伸缩振动峰<sup>[21]</sup>, 但不同膜之间存在差异, 说明不同离子对于海藻酸单链上羧基的亲合力有所不同, 其中CuAlg膜的峰强度最低<sup>[22]</sup>. 四种膜在3280 cm<sup>-1</sup>处均观察到O-H的伸缩振动峰, BaAlg膜在此处的吸收峰强度较小, 因为Ba<sup>2+</sup>交联促进了聚合物分子间的氢键, 降低了膜中存在的结合水之间的极性相互作用, 影响了-OH的伸缩振动<sup>[23]</sup>.

### 3.3 不同金属离子交联的水凝胶过滤膜的热分析

图4为不同离子交联的海藻酸盐水凝胶过滤膜的TG图, 可看出四种膜都表现出多个阶段的热失重区域. CaAlg、CuAlg和BaAlg膜的趋势大致相同, 50~200℃时水凝胶中的水分蒸发, 在200~290℃时Alg发生降解, 键断裂形成中间化合物, 释放小分子(H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>), 之后在290~500℃, 它们更缓慢地分解和释放小分子, 得到更稳定的中间产物, 在500℃后, 中间产物逐渐裂解, 发生碳化. ZnAlg膜则相对特殊, 在540℃左右, 其稳定的中间产物降解成相应的金属氧化物, 因此

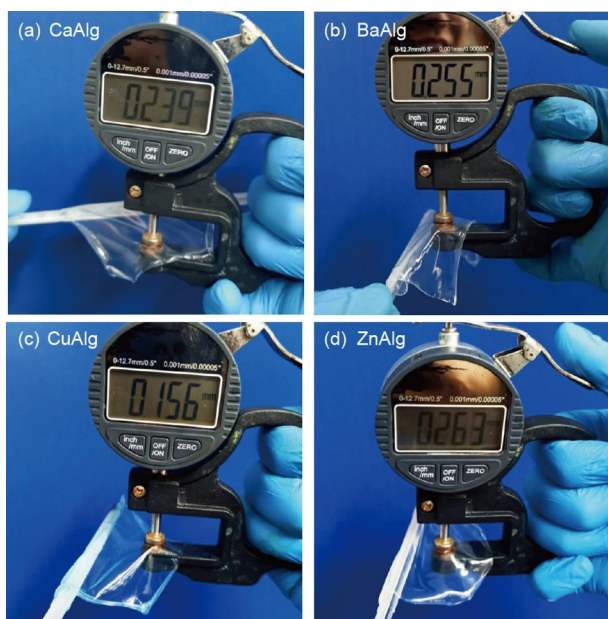


图 1 (网络版彩图)CaAlg(a)、BaAlg(b)、CuAlg(c)和ZnAlg(d)膜的照片

Figure 1 (Color online) Photos of CaAlg (a), BaAlg (b), CuAlg (c) and ZnAlg (d) films.

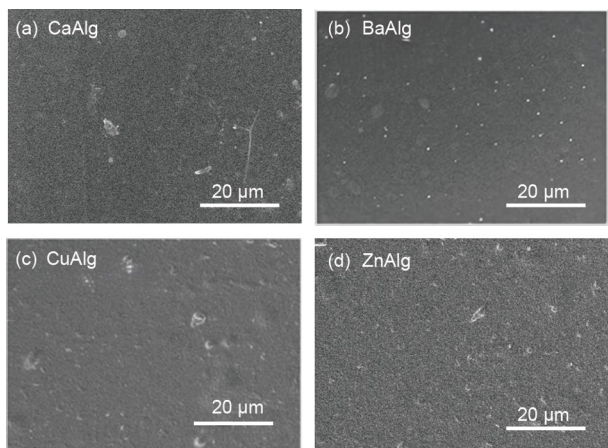


图 2 (网络版彩图)CaAlg(a)、BaAlg(b)、CuAlg(c)和ZnAlg(d)膜的表面SEM图

Figure 2 (Color online) SEM images of CaAlg (a), BaAlg (b), CuAlg (c) and ZnAlg (d) films.

形成了一个较为陡峭的热失重区域<sup>[24]</sup>. 不同膜热分析的差异是由于金属离子与海藻酸盐之间配位结合强度不同导致的<sup>[24]</sup>. BaAlg的最终失重率最小, 推测Ba<sup>2+</sup>交联的膜具有更高的交联密度, 从而具有更低的含水量和更致密的内部结构.

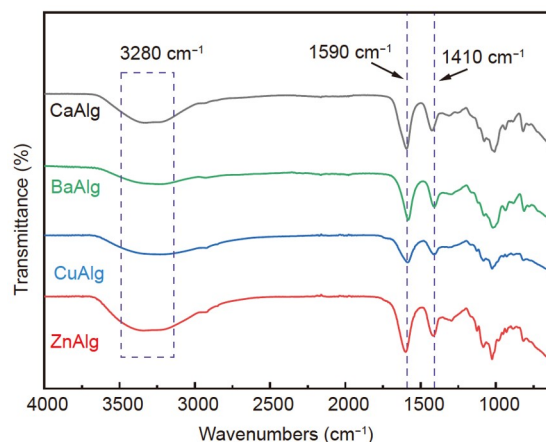


图 3 (网络版彩图)CaAlg、BaAlg、CuAlg和ZnAlg过滤膜的红外谱图

Figure 3 (Color online) Infrared spectra of CaAlg, BaAlg, CuAlg and ZnAlg films.

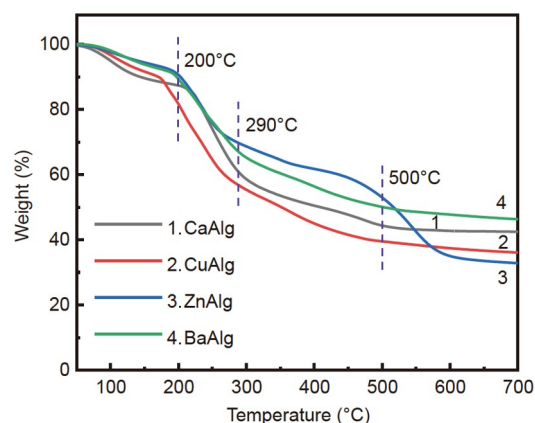


图 4 (网络版彩图)四种海藻酸盐膜的TG图

Figure 4 (Color online) TG diagram of four alginate films.

### 3.4 不同金属离子交联的水凝胶过滤膜的力学性能

四种离子交联的海藻酸盐过滤膜的应力应变曲线如图5所示. 不同离子与海藻酸盐的结合力不同, 对应膜的力学性能也不同. 其中, 根据断裂强力大小, 可将膜排序为CuAlg>BaAlg>CaAlg>ZnAlg, 这与海藻酸盐对金属离子的亲和力的次序一致. 同时发现断裂强力较大的膜, 断裂伸长率相对较低, 膜变得相对硬而脆、弹性模量升高. 这是因为更强的离子交联, 使得水凝胶的硬度升高, 膜的韧性降低.

### 3.5 不同金属离子交联的水凝胶过滤膜的溶胀性能

图6为四种膜在生理盐水中的溶胀率. CaAlg膜在

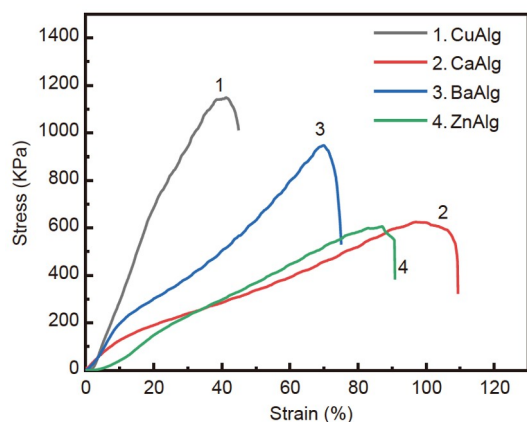


图 5 (网络版彩图)四种膜的应力应变图

Figure 5 (Color online) Stress strain diagram of four alginate films.

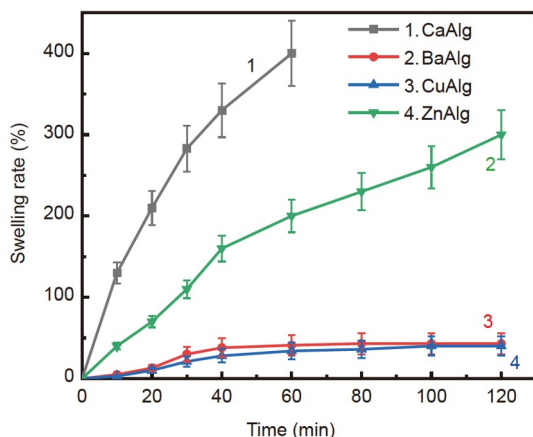


图 6 (网络版彩图)四种膜在生理盐水中的溶胀率

Figure 6 (Color online) Swelling rate of four membranes in normal saline.

约60 min后因过度溶胀而发生破裂。ZnAlg膜的溶胀率随着时间增长而不断增加, 120 min时溶胀率接近280%。CuAlg膜和BaAlg膜均具有低于50%的溶胀率, 这归因于 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ba}^{2+}$ 海藻酸盐之间有较强结合力, 难以被溶液中的 $\text{Na}^+$ 置换而溶胀。因此CuAlg和BaAlg水凝胶过滤膜具有良好的耐盐性, 为其在含盐的印染废水处理创造了条件。

### 3.6 不同金属离子交联水凝胶过滤膜染料过滤性能

在操作条件(0.1 MPa, 25℃)相同的情况下, 测试了四种膜对五种染料的过滤性能, 如图7所示。四种膜对亮蓝(CBB)、直接红(DR)和刚果红(CR)这三种分子量

大于697 Da的染料的截留率均接近100%, 而对分子量小于600 Da的染料的截留较差, 说明膜主要依靠孔径筛分效应分离。不同离子交联的膜的通量也有所不同。海藻酸盐中不同的嵌段对交联离子的结合程度, 离子的浓度和亲和力都会影响形成的海藻酸盐水凝胶的网状结构, 导致渗透性能的不同<sup>[25]</sup>。四种膜对CBB染料溶液的通量从大到小的排序为: BaAlg(34.8)>CuAlg(30.4)>CaAlg(18.5)>ZnAlg(17.6), 其他染料溶液(DR、CR、AF、MO)也符合这一排序, 可以看出与海藻酸盐亲和力大的离子所对应的膜具有相对较高的通量。

### 3.7 不同金属离子交联水凝胶过滤膜无机盐过滤

图8展示了四种膜对四种常见无机盐的过滤性能。从图中可以看出四种膜对四种无机盐的截留率能大小排序均为:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl} > \text{MgCl}_2$ , 这与表面带负电荷的膜对无机盐的截留规律相符<sup>[26]</sup>, 该现象是膜的筛分效应和道南效应共同作用所致。其中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的水合离子半径大于 $\text{Cl}^-$ , 并且 $\text{SO}_4^{2-}$ 受负电荷膜的静电排斥效应比 $\text{Cl}^-$ 要强, 因此具有更大的阻力, 整体上看带 $\text{SO}_4^{2-}$ 无机盐的截留率比带 $\text{Cl}^-$ 的无机盐要高。尤其是钙离子和钡离子交联的膜, 可能生成硫酸钙和硫酸钡导致对 $\text{SO}_4^{2-}$ 截留较高。 $\text{Mg}^{2+}$ 对膜负电荷屏蔽作用比 $\text{Na}^+$ 强, 这一结果与规律相符。对比四种膜对NaCl的截留率, 大小排序为: ZnAlg(8.4%)>CaAlg(7.1%)>BaAlg(6.3%)>CuAlg(4.9%), 可看出与海藻酸盐亲和力大的离子制备的膜对NaCl的截留率越低, 染料/盐选择性越高。

### 3.8 $\text{Cu}^{2+}$ 交联水凝胶过滤膜孔径大小及分离机理

对平衡好的CaAlg、CuAlg膜体系进行了分析, 计算了他们的孔径分布情况。如图9(b)所示, 相比于CaAlg膜, CuAlg膜孔径有一定的提升, 因此膜中的水通道也更加通畅。这在一定程度上解释了 $\text{Cu}^{2+}$ 交联的膜具有更高的通量。为了更加直观地演示和解释CuAlg膜的染料脱盐过程, 对膜体系进行了非平衡动力学模拟。由图9(d)、(f)看出(图例中包含了染料溶液各组分的分子大小及水合直径), 染料分子CBB无法通过CuAlg膜, 这是由较高的分子量和较大的分子体积导致的(图9(c))。水分子、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 都可以顺利的通过水凝胶膜, 但是由于静电效应且水合直径不同,  $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 在膜中的扩散速度远小于水分子。这很好地验证了

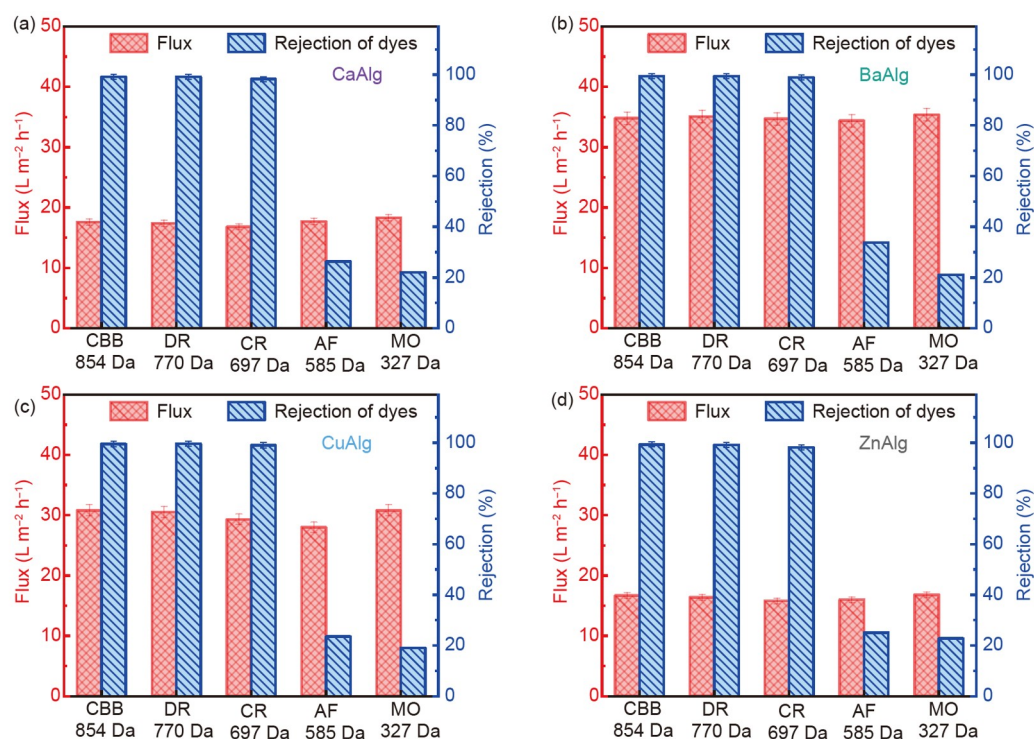


图 7 (网络版彩图)CaAlg (a)、BaAlg (b)、CuAlg (c)和ZnAlg (d)水凝胶过滤膜对五种染料的截留和通量

Figure 7 (Color online) Rejection and flux of five dyes by CaAlg (a), BaAlg (b), CuAlg (c) and ZnAlg (d) films.

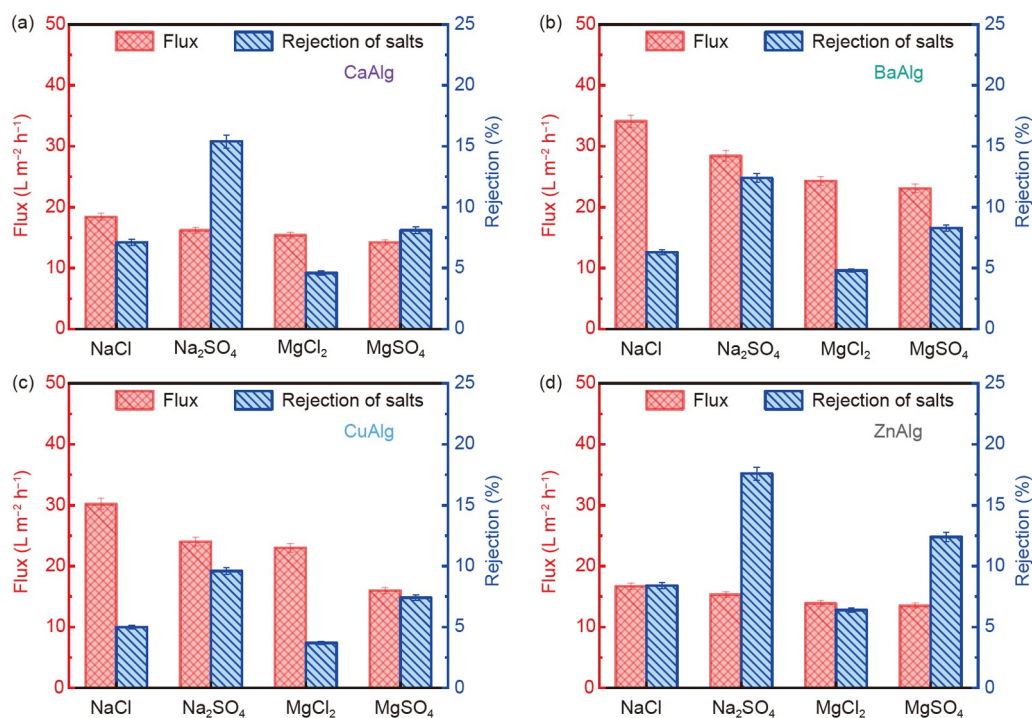


图 8 (网络版彩图)CaAlg (a)、BaAlg (b)、CuAlg (c)和ZnAlg (d)水凝胶过滤膜对不同无机盐的截留和通量

Figure 8 (Color online) Rejection and flux of CaAlg (a), BaAlg (b), CuAlg (c) and ZnAlg (d) hydrogel filtration membranes to different inorganic salts.

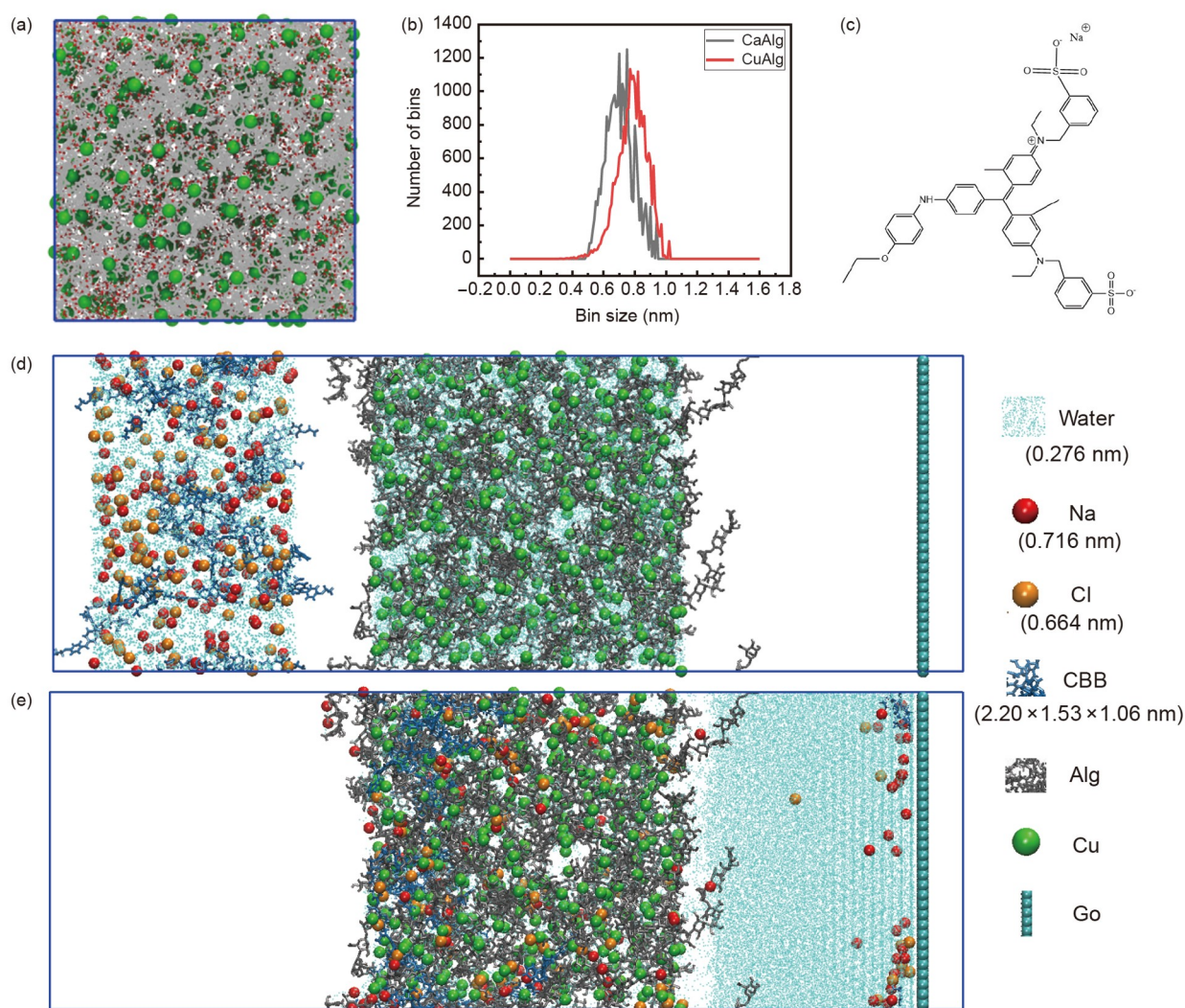


图9 (网络版彩图)平衡后的Cu离子交联膜截面图(a), 不同离子交联膜的孔径分布(b), 染料CBB的分子结构(c), 非平衡模拟前(d)和非平衡模拟后(f)体系中各组分的分布情况

Figure 9 (Color online) Cross section of Cu ion cross-linked membrane after equilibrium (a), pore size distribution of different ion cross-linked membranes (b), molecular structure of dye CBB (c), distribution of components in the system before (d) and after (f) non-equilibrium simulation.

CuAlg膜对大分子染料有着接近100%的截留率而对NaCl的截留率却很低的现象。更深入的计算机模拟工作正在开展。

#### 4 结论

以海藻酸钠为原料, 采用简单的方法制备了 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 交联的水凝胶过滤膜。其中, 膜的断裂强力与海藻酸盐对金属离子的亲和力有关, 亲和力越大, 力学性能越强。BaAlg和CuAlg两种膜表现出良

好的抗溶胀性能, 为其在含盐的印染废水处理创造了条件。四种膜依靠孔径筛分效应, 对分子量大于696 Da的染料具有接近100%的截留率, 对四种常见的无机盐有低于20%的截留率, 具有良好的染料/盐分离性能。值得注意的是, BaAlg和CuAlg膜有更高的通量和更低的盐截留率, 过滤性能更好。利用分子动力学模拟方法对CaAlg和CuAlg膜体系进行了分析, 计算了他们的孔径分布情况。结果表明相比于CaAlg膜, CuAlg膜的孔径有一定增加, 在一定程度上解释了Cu离子交联的膜具有更高通量的现象。

## 参考文献

- 1 Wang Z B, Liu K, Heng L P, et al. Solar-driven high-efficiency remediation of wastewater containing small dye molecules. *Sci China Tech Sci*, 2021, 64: 2237–2245
- 2 Teng X, Fang W, Liang Y, et al. High-performance polyamide nanofiltration membrane with arch-bridge structure on a highly hydrated cellulose nanofiber support. *Sci China Mater*, 2020, 63: 2570–2581
- 3 Yu W, Chen W, Yang H. Application of modified cellulose-based antiscalant in reverse osmosis membrane scaling control (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2022, 52: 431–446 [余伟, 陈伟, 杨琥. 改性纤维素阻垢剂在反渗透膜结垢控制中的应用研究. *中国科学: 技术科学*, 2022, 52: 431–446]
- 4 Kang D, Shao H, Chen G, et al. Fabrication of highly permeable PVDF loose nanofiltration composite membranes for the effective separation of dye/salt mixtures. *J Membrane Sci*, 2021, 621: 118951
- 5 Jia T Z, Lu J P, Cheng X Y, et al. Surface enriched sulfonated polyarylene ether benzonitrile (SPEB) that enhances heavy metal removal from polyacrylonitrile (PAN) thin-film composite nanofiltration membranes. *J Membrane Sci*, 2019, 580: 214–223
- 6 Zhang W, Xu Y, Yu Z, et al. Separation of acetic acid/water mixtures by pervaporation with composite membranes of sodium alginate active layer and microporous polypropylene substrate. *J Membrane Sci*, 2014, 451: 135–147
- 7 Katsoufidou K, Yiantsios S G, Karabelas A J. Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing. *J Membrane Sci*, 2007, 300: 137–146
- 8 Song H Y, Zhao K Y, Li S D, et al. Preparation and characterization of protein molecular imprinted calcium alginate hydrogel film with controllable thickness (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2016, 46: 931–939 [宋欢语, 赵孔银, 李思迪, 等. 厚度可控蛋白质印迹海藻酸钙水凝胶膜的制备和表征. *中国科学: 技术科学*, 2016, 46: 931–939]
- 9 Zhao K Y, Zhang X X, Wei J F, et al. Calcium alginate hydrogel filtration membrane with excellent anti-fouling property and controlled separation performance. *J Membrane Sci*, 2015, 492: 536–546
- 10 Zhang X, Lin B, Zhao K, et al. A free-standing calcium alginate/polyacrylamide hydrogel nanofiltration membrane with high anti-fouling performance: Preparation and characterization. *Desalination*, 2015, 365: 234–241
- 11 Xu A H, Guo J, Zhao K Y. Preparation and dye separation of carboxyl multi-walled carbon nanotubes/calcium alginate composite hydrogel nanofiltration membrane (in Chinese). *Functional materials*, 2016, 47: 6181–6184 [徐安厚, 郭杰, 赵孔银, 等. CaAlg/CMWCNT复合水凝胶纳滤膜的制备及染料截留. *功能材料*, 2016, 47: 6181–6184]
- 12 Zhang Y, Zhao K, Zhang Z, et al. Polypropylene non-woven supported calcium alginate hydrogel filtration membrane for efficient separation of dye/salt at low salt concentration. *Desalination*, 2020, 500: 114845
- 13 Zhang Y, Zhao K, Yang Z, et al. Calcium alginate and barium alginate hydrogel filtration membrane coated on fibers for molecule/ion separation. *Sep Purif Technol*, 2021, 270: 118761
- 14 Malde A K, Zuo L, Breeze M, et al. An automated force field topology builder (ATB) and repository: Version 1.0. *J Chem Theor Comput*, 2011, 7: 4026–4037
- 15 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 (Revision A02). 2009
- 16 Martínez L, Andrade R, Birgin E G, et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J Comput Chem*, 2009, 30: 2157–2164
- 17 Willems T F, Rycroft C H, Kazi M, et al. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, 149: 134–141
- 18 Abraham M J, Murtola T, Schulz R, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, 2015, 1-2: 19–25
- 19 Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics. *J Mol Graphics*, 1996, 14: 33–38
- 20 Al-Musa S, Abu F, Badwan A. Evaluation of parameters involved in preparation and release of drug loaded in crosslinked matrices of alginate. *J Control Release*, 1999, 57: 223–232
- 21 Cai Z, Zhu C, Xiong P, et al. Calcium alginate-coated electrospun polyhydroxybutyrate/carbon nanotubes composite nanofibers as nanofiltration membrane for dye removal. *J Mater Sci*, 2018, 53: 14801–14820
- 22 Hu C H, Lu W, Mata A, et al. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. *Int J Biol Macromol*, 2021, 177: 578–588

- 23 Bierhalz A C K, da Silva M A, Braga M E M, et al. Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. *LWT-Food Sci Tech*, 2014, 57: 494–501
- 24 Liu Y, Zhao J, Zhang C, et al. The flame retardancy, thermal properties, and degradation mechanism of zinc alginate films. *J Macromol Sci Part B*, 2014, 53: 1074–1089
- 25 Jejuri A, Lawrie G, Martin D, et al. A novel strategy for preparing mechanically robust ionically cross-linked alginate hydrogels. *Biomed Mater*, 2011, 6: 025010
- 26 Bouyarmane H, El A, Rami A, et al. Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions. *J Hazard Mater*, 2010, 181: 736–741

## Study on the performance of alginate hydrogel filtration membrane crosslinked by different metal ions

YANG ZhenHao<sup>1</sup>, CHEN YiSheng<sup>2</sup>, Lin Ze<sup>1</sup>, HONG YiDan<sup>1</sup>, YAN QianYu<sup>1</sup>, CHENG LeTian<sup>1</sup>, YANG Jing<sup>1</sup>, ZHENG HanQi<sup>1</sup> & ZHAO KongYin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

<sup>2</sup> Characteristic Medical Center of Chinese People's Armed Police Force, Tianjin 300180, China

Four kinds of hydrogel filtration membranes were prepared from sodium alginate (NaAlg) by cross-linking sodium alginate with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  solutions. The four membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetric analysis (TG). The mechanical properties of the four membranes, the swelling properties in saline and the retention properties of four inorganic salts and five dyes were studied. The pore size distribution and retention mechanism were analyzed by molecular dynamics simulation. The results showed that copper alginate (CuAlg) and barium alginate (BaAlg) hydrogel filtration membranes had better mechanical properties, anti-swelling properties and dye/salt separation properties. The alginate hydrogel filtration membrane has the advantages of simple production method, green and renewable raw materials, and no use organic solvents, and has good application prospects in the fields of dye desalination and other fields.

**alginate, hydrogel filtration membrane, dye desalination, molecular dynamics simulation, metal ion crosslinking**

doi: [10.1360/SST-2024-0101](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0101)