



水处理膜的耐腐蚀性及研究进展

孙一卓^{1,2}, 李振宇^{1,2}, 周晓吉^{1,2,3,4}, 白仁碧^{1,2,3,4}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏苏州 215009; 2. 苏州科技大学分离净化材料与技术研发中心, 江苏苏州 215009; 3. 苏州科技大学江苏高校水处理技术与材料协同创新中心, 江苏苏州 215009; 4. 苏州科技大学江苏省分离净化材料与技术工程研究中心, 江苏苏州 215009)

[摘要] 随着工业的不断发展, 对工业水处理膜的耐腐蚀稳定性也提出了更高的要求。综述了各类膜材料的耐腐蚀性能, 并介绍了当前膜的耐腐蚀改性方法及优缺点、应用效果, 分析了改性后膜的性能和需要进一步解决的问题, 最后针对目前应用于极端条件下水处理膜的研究现状就未来新型耐腐蚀性膜材料的研究和开发提出了建议。

[关键词] 水处理膜; 耐腐蚀性; 改性方法

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0016-09

Corrosion resistance of water treatment membranes and research progress

SUN Yizhuo^{1,2}, LI Zhenyu^{1,2}, ZHOU Xiaoji^{1,2,3,4}, BAI Renbi^{1,2,3,4}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Center for Separation and Purification Materials & Technologies, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Materials of Water Treatment, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 4. Jiangsu Engineering Research Center of Separation and Purification Materials and Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Higher requirements of industrial water treatment membranes' corrosion resistance stability are put forward with the continuous development of industry. The corrosion resistance of various membrane materials and introduces the current membranes modification methods, advantages and disadvantages, application effects of corrosion resistance are reviewed. The properties of the modified membrane and the problems to be solved are analyzed. Finally, some suggestions on the research status of water treatment membrane applied in extreme conditions and future research and development of new resistant membrane materials are put forward.

Key words: water treatment membranes; anti-corrosion performance; modification method

近年来, 工业的飞速发展导致污水的排放量持续增加, 据统计, 2015 年我国污水排放量仅为 466.62 亿 m³, 2018 年突破 500 亿 m³, 2021 年逼近 600 亿 m³。废水来源包括金属工业、发酵工业、漂洗工业、制浆造纸工业、纺织染色工业等^[1]。我国矿采行业每年因采矿、选矿而排放的酸性废水量达 12~15 亿 t^[2], 这些强酸废水 pH 为 1~2, 部分污水含有 5%~10% 的游离酸及各种可溶性的金属离子。造纸、印染、制皮等行业排放大量碱性废水, 例如, 印染行业每加工 100 m 织物将产生 3~5 m³ 废水,

pH 为 10~13, 丝光废水含碱大约为 1%~8%。以人造丝为生产原料, 废水的 pH 可达到 12 及以上。染料废水具有成分复杂、色泽深、毒性大、酸碱性强、含盐量高等特点^[3], 染料工业的废水污染控制一直是环保行业的一大难题^[4]。目前, 主要采用中和法和絮凝沉淀法去除工业废水中具有腐蚀性物质和金属离子, 这些过程需使用大量的化学中和剂和絮凝剂, 从经济角度来看, 使用大量的化学药品并不是长久之计, 此外, 这些方法在处理过程中会产生二次污染物, 需要额外的过

[基金项目] 苏州分离净化材料与技术重点实验室项目(SZS201519); 江苏高校水处理技术与材料协同创新预研项目(XTCXSZ2022-9)

程来处理中和沉淀物。

膜分离技术被广泛应用于水和废水的处理领域,具有出水水质好、水处理工艺简单、占地少、减少污泥产生量等显著优势,同时可以实现金属回收、酸回收等目的,逐步在很多方面完善和取代常规的水或废水处理技术。工业上使用的大部分膜在pH为2~10的条件下可以长期稳定地运行^[5],对于一些高浓度的酸性或碱性废水,膜在长期运行过程中与废液中的酸、碱、溶剂等接触,易遭受腐蚀,导致其结构破坏,继而分离效率降低,寿命缩短,频繁地更换膜将会极大程度地增加企业的生产成本。分离性能好的膜如果无法长期使用或在遭到膜污染之后频繁地进行清洗,其应用价值也会大打折扣,因此,膜的长久稳定性是膜技术在工业应用中的主要问题之一。本综述对目前广泛应用于分离过程的无机膜和有机膜的耐腐蚀性及其研究进展进行概述。

1 无机膜材料

1.1 无机膜材料的耐腐蚀性能

无机材料具有晶体结构或非晶体结构,如大多数陶瓷材料具有晶体结构,晶体陶瓷中原子的排列在整个材料中是高度有序的。硅酸盐材料是以硅氧四面体(SiO_4)为基本结构单元,构成了空间连续的无规则网络的牢固骨架,硅氧键键强很高,使得该材料具备良好的化学稳定性^[6]。无机材料自身的晶格结构和化学键等特性决定着其作为分离介质所制备的无机膜化学稳定性好,可以在较宽的pH范围内应用,对于处理一些具有强酸、强碱或含有机溶剂的废水具有独特的优势^[7]。无机膜的化学稳定性一般以膜的耐酸碱腐蚀性表示,并通过静态浸泡或动态过滤试验,以腐蚀前后膜的质量损失、机械性能变化、纯水通量变化以及截留率等性能的变化来判断无机膜的耐酸碱腐蚀性能。王志高等^[8]采用陶瓷膜对硫酸法生产的钛白废水进行过滤,分离回收其中的偏钛酸离子,其中钛白废水中含有大量的硫酸以及一定量的硫酸亚铁、偏钛酸和其他重金属离子的硫酸盐。研究表明,陶瓷膜可以有效地对二氧化钛进行分离回收,并且能够连续稳定地运行10 h以上,膜通量始终维持在 $500 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。P. MIKULÁŠEK等^[9]、钟璟等^[10]、赵宜江等^[11]均采用陶瓷膜对含有高浓度硫酸的钛白废液进行回收与处理,陶瓷膜均表现出优异的耐酸稳定性。然而,如果将其长期暴露在极端条件下的溶液环境中,溶液通过边界层的扩散与

晶体材料接触就会发生腐蚀,化学键发生断裂,晶体结构发生溶解,且遵循一定的溶解机制^[12],其产生的腐蚀为化学腐蚀。腐蚀溶液对非结晶玻璃材料的腐蚀同样遵循化学溶解,与结晶陶瓷的腐蚀相类似,腐蚀性的介质通过溶解过程对玻璃表面腐蚀^[13]。对于无机多孔膜而言,膜的化学稳定性还与孔径的大小和膜的比表面积有关。

1.2 无机膜的耐腐蚀改性及应用

对于无机非金属材料,在溶液中产生的腐蚀为化学腐蚀,无机材料自身的晶格结构对无机膜的耐腐蚀性具有很大的影响,且微小的缺陷都可能会成为化学腐蚀的源点。可以通过改变无机膜材料的晶型或改善无机膜的制备工艺提高无机膜材料的耐腐蚀性能,如 Al_2O_3 可分为 α 、 β 、 γ 、 η 、 θ 等不同晶体,其中 α - Al_2O_3 为密排六方晶型,结构最为紧密,是同质异晶体中最稳定的晶型^[14]。姜迁等^[15]在 400°C 下烧成具有四方相结构的 ZrO_2 纳滤膜,其pH稳定范围为2~12,而 350°C 下烧成的具有无定型结构的 ZrO_2 ,仅能够在pH=3的 HNO_3 溶液中稳定,研究结果表明晶型对 ZrO_2 纳滤膜的耐酸碱腐蚀性能影响较大。Xiansen LI等^[16]采用氢氧化物和氟离子作为矿化剂制备了发光沸石(MOR型沸石膜)和MFI型沸石膜,并对其在醋酸水溶液中的长期稳定性进行了比较研究。结果表明在低pH条件下(pH约为1),这2种材料在长达1 a左右的时间内都保持了较好的稳定性,2种膜在质量分数90%的乙酸溶液中浸泡415 d后,与初始水平相比,酸腐蚀导致MOR型沸石膜的总渗透通量最终降低了50%,MFI型沸石膜则表现出相对较高的耐酸性,MFI型沸石膜的总渗透通量降低了30%,这是由于所制备的ZSM-5粉末无杂质,结晶良好,不易被损坏,且乙酸和水分子之间存在强烈的缔合效应,MFI型沸石膜非常适合于对浓乙酸溶液进行脱水。周健儿等^[17]采用均相沉淀法,利用纳米 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石晶粒对 Al_2O_3 微滤膜进行涂覆改性。研究表明,相比 1000°C ,在 1150°C 下烧成的修饰膜由于形成了结构完整、稳定的晶体,表现出良好的耐酸碱稳定性。

2 有机膜材料

2.1 有机膜材料的耐腐蚀性能

高分子聚合物自身的物理性能、化学结构、尤其是化学键键能等直接影响着有机膜的耐腐蚀稳定性,各类常见且广泛应用的有机聚合物膜的耐酸、耐碱及耐有机溶剂的性能^[18]如表1所示。

表1 各类常见有机聚合物膜的耐腐蚀性能

Table 1 Corrosion resistance of various common organic polymer membranes

| 项目 | 纤维素衍生物类膜材料 | | | | | 芳杂环类膜材料 | | | | | 聚酰胺类膜材料 | | | | | |
|-------|------------|------|-----|--------|-----|---------|------------|------|-------|------|---------|--------|--------|------|------|------|
| | 纤维素 | CN | CA | CTA | CAB | EC | PSF | PES | PEK-C | PEEK | 尼龙6 | 尼龙66 | 芳香族聚酰胺 | 聚砜酰胺 | | |
| 耐强酸 | 劣 | 中 | 劣 | 中 | 劣 | 劣~中 | 良 | 良 | 良 | 良 | 劣 | 劣 | 劣 | 良 | | |
| 耐强碱 | 劣 | 劣 | 劣 | 劣 | 劣 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 中 | 中 | 中 | 劣 | | |
| 耐有机溶剂 | | 劣 | 劣 | 中~劣 | 劣 | 劣 | 劣 | 中 | 劣 | 中 | 良 | 良 | 优 | 良 | | |
| 项目 | 聚酰亚胺类膜材料 | | | 聚酯类聚合物 | | | 聚烯烃类聚合物膜材料 | | | | | 乙烯类聚合物 | | | | |
| | Kapton | Utem | PEI | PET | PBT | PC | LDPE | HDPE | PP | PMP | PAN | PVDC | PVC | PVA | PVDF | PTFE |
| 耐强酸 | 良 | 良 | | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 中 | 优 | 良 | 中 | 良 | 优 |
| 耐强碱 | 劣 | 良 | | 劣 | 劣 | 劣 | 良 | 良 | 良 | 良 | 中 | 良 | 良 | 中 | 良 | 优 |
| 耐有机溶剂 | 良 | 劣 | | 良 | 良 | 良~劣 | 良 | 良 | 良 | 中 | 良 | 良~中 | 良~劣 | 劣 | 良 | 优 |

注:膜的耐强酸、耐强碱、耐有机溶剂性能均采用 ASTM D543 标准进行测定。

2.1.1 有机膜的耐酸性能

发酵工业、纺织印染工业、纸浆造纸工业以及金属加工业的废水中通常含有丰富的如盐酸、硫酸、硝酸、硼酸、氟硼酸等具有回收价值的酸性物质。目前,广泛应用于商业的有机膜由于其自身的结构不同,对强酸的耐受性能各不相同。

S. PLATT 等^[19]研究认为,大部分膜在酸性溶液中的降解主要表现为选择性皮层的劣化,根据酸溶液的不同,如膜皮层在 HNO_3 溶液中发生氧化降解,而大部分缩聚聚合物(如聚酰胺、聚酯、聚酰亚胺等)所制备的膜易在 H_2SO_4 中发生酸催化水解。目前,报导的有壳聚糖(CA)膜、聚酰胺(PA)膜等一些商业膜在长期接触强酸性溶液的时候发生化学键断裂,从而导致膜的微观结构改变,逐步造成膜的降解,导致膜的分离性能下降。天然高分子材料 CA 具有大量的氨基,因此其在酸性条件下($\text{pH}<6.5$)易于发生质子化^[20],与 H_3PO_4 、 HClO_4 、 HCl 、 HNO_3 和 CH_3COOH 等酸溶液混合时易溶解^[21]。PA 膜的 pH 耐受范围一般为 2~10,耐腐蚀性能并不突出,将其应用于一些强酸性废液($\text{pH}<2$)的处理时, $\text{C}=\text{O}$ 键易受到 H^+ 亲核攻击,酰胺键易发生断裂(聚酰胺的降解过程如图 1 所示)^[22],进而导致膜的微观结构产生变化,膜分离性能降低。B. M. JUN 等^[23]研究了酸性水溶液对 PA 纳滤膜性能的影响,在酸中浸泡仅 7 d 后,NE40 和 NE70 的水通量随着浸泡时间的增加而显著增加,NaCl 和 MgSO_4 的截留率接近 0%。而聚磺酰胺(PSA)是一种与 PA 具有相似化学结构的聚合物,C、O、S 原子的电负性分别为 2.55、3.44、2.58,因此 $\text{S}-\text{O}$ 键比 $\text{C}-\text{O}$ 键具有更小的极性,PSA 整个分子具有更强的共轭作用,且 $\text{S}=\text{O}$ 的较小键角增加

了 H^+ 进攻的空间位阻,PSA 中的 $\text{S}=\text{O}$ 键更难受到质子的进攻,表现出更为优越的耐酸性^[24]。

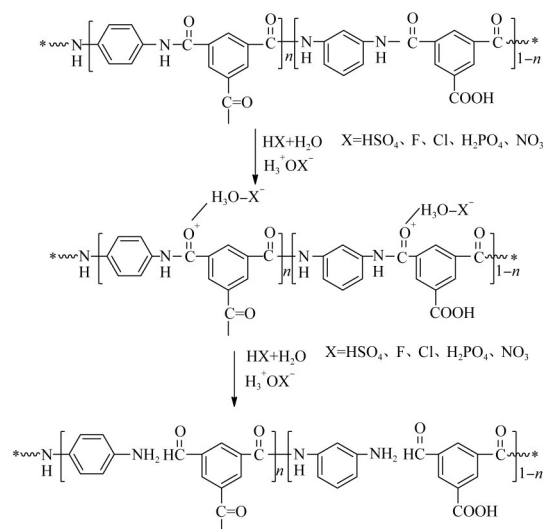


图1 聚酰胺膜的酸降解过程

Fig. 1 The degradation of PA membrane under acidic condition

A. FRICK 等^[25]研究表明在酸性条件下,高分子膜材料的腐蚀主要是由于酸性介质深入材料的内部对高分子主链造成的破坏。因此,阻碍酸性腐蚀介质的深入以及提高对主链的保护可以提升膜材料的耐酸性能。苯环、砜基、醚键、杂环等往往具有良好的化学惰性,且这些化学键形成的高分子表现出很强的共轭效应,此外,有的高分子链上带有一些很强的极性基团或者化学键,因此,这些聚合物所制备的有机膜(如 PES、PVDF、PTFE 等)具有相对 PA 膜、CA 膜等更优的耐酸腐蚀性能。

乙烯类聚合物如聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等对酸腐蚀同样具备良好的耐受性。PE 一侧的 H 原子被 1 个负电性很强的 Cl 原子取代

称之为PVC,使分子链之间有很大的吸引力从而导致分子链相对稳定,因此PVC膜比PE膜具有更强的耐化学稳定性,而PE膜对一些具有氧化性质的酸,如 H_2SO_4 、 HNO_3 等的耐受性较弱。PVC膜在被各种化学试剂反复清洗后,仍能保持较长的膜寿命^[26]。PVC膜已广泛用于从工业废水中分离有毒污染物^[27]、染料^[28]、重金属^[29]和含油废水^[30]。PVDC则是由PE同一侧的2个H原子被2个强负电性的Cl原子取代所形成的,分子结构对称,且分子间凝聚力强,结晶度高,使其对外界物质的进攻具有很强的空间位阻效应,对主链形成很好的保护,因此,氧分子、水分子很难在PVDC分子中移动。相比PVC膜而言,PVDC膜具有更强的耐化学稳定性,PVDC的稳定性也导致其溶解性能较差。聚四氟乙烯(PTFE, CF_4),俗称塑料王,其分子外部完全由F原子构成,外部电子云形成了完整的螺旋鞘结构,能把主链上的碳原子屏蔽起来,使其几乎能够抵抗所有的强酸、强碱和有机溶剂,且在高温下也能保持这些性能,是现阶段最为理想的耐腐蚀性材料之一,良好的化学稳定性也使PTFE具有不溶的特性。

2.1.2 有机膜的耐碱性能

膜在分离过程中遭受不可逆污染导致通量下降到一定程度后,需对膜进行必要的化学清洗,以延长膜的使用寿命。对于膜的不可逆污染,常常采用碱液进行清洗。有些膜由于不耐碱腐蚀,碱液清洗会造成膜的力学性能降低、使用寿命缩短等问题。膜在碱性条件下的水解也是由腐蚀性溶液的侵蚀导致的化学键发生断裂。如聚酰胺中的酰胺键在碱性溶液中发生水解,如图2所示。通过提高化学键的稳定性同样可以提高膜的耐碱性。PSA膜除了耐酸性腐蚀,对强碱也同样具备良好的耐受性^[31]。吴玲玲等^[32]利用红外光谱法研究了PSA反渗透膜的化学稳定性,研究表明,PSA膜在 $\text{pH}=12$ 的NaOH溶液中浸泡长达14个月,PSA膜的红外谱图的主要特征峰基本存在,由于酰胺基中氮的未共用电子对与整个大分子链段的共轭,使其电子云密度小,不易受到 OH^- 的进攻,且由于共轭效应,聚合物高分子链形成大 π 键,使得电子云密度平均化,不易受碱的侵蚀。

PTFE一侧的2个较大体积的F原子被较小的H原子取代即为聚偏氟乙烯(PVDF, CH_2CF_2),导致主链碳原子屏蔽效应相对较弱,相比PTFE的不溶不

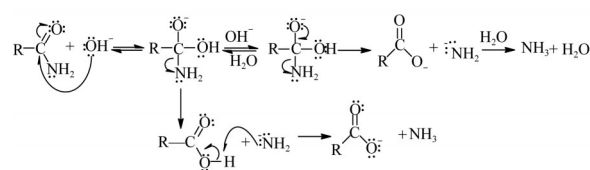


图2 酰胺的碱性水解机理

Fig. 2 Mechanism for the basic hydrolysis of an amide

熔特性,PVDF材料可以溶于某些强极性溶剂如NMP、DMSO等溶剂中,并通过相转化法成膜。其无论是耐酸性还是耐碱性均弱于全氟聚合物PTFE。沈菊李等^[33]通过研究,建议PVDF中空纤维膜在化学清洗时应该严格控制清洗液的 pH 小于12。M. F. RABUNI等^[34]将PVDF膜置于碱性溶液中浸泡后,发现膜结构被破坏,这是由于PVDF大分子骨架通过脱氟反应发生链分裂所致(图3),频繁地化学清洗对膜的完整性和使用寿命有不利影响。

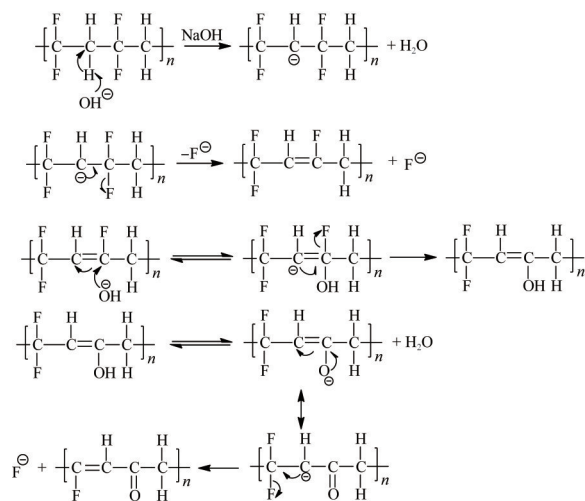


图3 PVDF的脱氟机理

Fig. 3 Defluorination mechanism of PVDF

2.1.3 有机膜的耐有机溶剂性能

在医药、精细化工、制膜等行业中均需要使用大量的有机溶剂,因此其排放的一些废水中含有高浓度的有机溶剂,在有机溶剂中,聚合物由于相似相溶的原理而产生溶解现象,极性分子组成的溶质易溶于极性分子组成的溶剂,非极性分子组成的溶质易溶于非极性分子组成的溶剂,其表现为溶剂向聚合物内的扩散及聚合物的解离^[35],作用于聚合物膜会导致膜表面结构发生变化,并失去分离性能。所谓耐有机溶剂纳滤膜并非是有有机膜在接触有机溶剂时没有产生任何变化,而是膜有很小的溶胀,但不影响使用。耐有机溶剂纳滤膜(OSN)逐渐成为膜技术近

年来的研究热点之一。用于制备 OSN 膜的有机膜材料主要包括聚酰亚胺(PI)、聚丙烯腈(PAN)、聚苯并咪唑(PBI)、聚醚醚酮(PEEK)等,这类聚合物主链中含有如芳香族基团或酰亚胺键等结构单元,使膜材料具备基本的耐溶剂性。PEEK 由于其刚性分子较强的分子链间作用力(如氢键)及结晶性等结构特点,使得分子链紧密排列,溶剂分子很难渗入,从而具备良好的耐溶剂性。PEEK 可以直接用于制备 OSN 膜,无需化学交联改性,可减少制膜过程的溶剂消耗,更加符合双碳理念。PI 链段中含有化学结构高度规整的酰亚胺骨架结构($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$)^[36],决定了其具有较高的化学稳定性。常见报导的有机纳滤膜主要是在微滤、超滤膜表面涂覆一层具有耐溶剂的有机聚合物制得的复合式耐溶剂纳滤膜,并常使用交联的方式进行后处理,反应生成具有刚性强和稳定性好的三维网络结构以增强聚合物膜的耐溶剂性、机械强度和化学稳定性。

2.2 有机膜的耐腐蚀改性及应用

目前,大规模应用于膜法水处理领域的高分子聚合物材料,如 PVDF、PSF、PVC 等虽具有一定的耐腐蚀稳定性,但在处理含有大量强酸($\text{pH}<2$)、强碱($\text{pH}>12$)及有机溶剂的废液时,膜易遭受腐蚀而造成膜的机械性能减弱,分离性能降低甚至消失^[37],无法保持长久稳定性。目前已有大量的文献研究对常用的 PVDF 膜、PVC 膜等,通过一定的物理或化学方法对膜材料或膜进行改性,提高膜的耐腐蚀性。下面,根据改性方法的不同对有机膜的耐腐蚀改性进行综述。

2.2.1 膜的物理改性

(1) 膜材料的物理改性。

共混法作为常见的物理改性方法之一,主要是将 2 种及以上的高分子混合,形成一种新材料用于制备改性膜,共混改性完成后无需后续的复杂步骤处理,广泛用于工业化生产^[38],通过共混的方法加入更具有优良耐腐蚀性的材料可以一定程度改善原基质膜的耐腐蚀性能。戎静等^[39]用共混法纺制得的聚偏氟乙烯/聚氯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PVDF/PVC/PMMA)中空纤维膜具有较好的化学稳定性,在不同溶液中浸泡 120 h 后发现:在 pH 为 1~2 的 HCl 中浸泡后膜的通量变化最小,为 1.75%,在 pH 为 13~14 的 NaOH、质量分数为 1% 的 H_2O_2 中浸泡后膜的通量变化分别为 5.51% 和 4.39%,通量变化均小于 6%。

研究结果表明共混膜可在 pH 为 1~14 范围内应用。孙漓青等^[40]制备了一种聚偏氟乙烯/磺化聚砜(PVDF/SPS)超滤膜,由于磺化聚砜分子带负电,苯环之间的“硫”处于最高氧化态,且与苯环高度共轭,具有优良的抗氧化性,相比 PVDF 膜, PVDF/SPS 膜的抗氧化性提高,耐酸性也有所改善。蒋文韬等^[41]制备的一种改性聚氯乙烯膜(CPCV)在 pH 为 0 的 HCl、 H_2SO_4 和 HNO_3 溶液中分别浸泡 20 d 后,膜通量保持稳定,没有明显的变化,膜的断裂强度保持率达到 89%。用其连续 10 d 过滤含有聚乙二醇(PEG)的酸性溶液,膜对 PEG 的截留率没有显著的变化。Tianshu LIU 等^[42]利用具有优异耐腐蚀性的 PTFE 纳米乳液作为共混添加剂制备了改性 PVDF 膜,所制备的 PVDF/PTFE 膜耐酸性能比未改性的 PVDF 膜有显著的提高,改性膜在 H^+ 浓度为 5 mol/L ($\text{pH}\ll 0$) 的 H_2SO_4 、 HNO_3 、HCl 溶液及 $\text{pH}=13$ 的 NaOH 溶液中进行长达 6 个月的浸泡,改性膜仍保持较好的性能。

通过共混的方法加入更具有优良耐酸、耐碱及耐有机溶剂的材料可以一定程度改善原基质膜的耐腐蚀性能,然而在共混的过程中还需考虑添加剂与膜基质材料的相容性、膜的综合性能等问题,通过共混的方法无法使膜的耐腐蚀性有质的提升。

(2) 膜表面物理改性。

膜表面物理改性主要是将含有特定基团的功能性材料以涂覆或物理吸附的方式覆盖于膜表面形成保护层,从而阻隔腐蚀性溶液的侵蚀,保护膜结构。Meihong LIU 等^[43]研究了用亲水共聚物聚(n -异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酰胺)[P(NIPAM-co-Am)]表面涂覆复合聚酰胺反渗透膜以提高其耐酸性能。涂覆层增强了分子间氢键会阻碍底层聚酰胺膜的酸水解。在 0.5 mol/L HCl 溶液中连续过滤 2 个月,改性膜随着涂覆液浓度的增加,水通量的变化趋于平稳。盐截留率显著增加后趋于平稳,说明改性膜能在酸性条件下稳定的运行(图 4)[归一化水通量(或盐截留率)定义为使用过的改性膜的水通量(或盐截留率)除以新改性膜的水通量(或盐截留率)]。M. ELSHOF 等^[44]通过层层自组装的方法制备了一种聚电解质多层聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)/聚苯乙烯磺酸钠(PSS)纳滤膜,并通过纯水通量、盐截留率、截留分子质量 3 种指标体现了其在 1 mol/L 的 HNO_3 ($\text{pH}\sim 0$) 和 1 mol/L 的 NaOH ($\text{pH}=14$) 溶液中的长期稳

定性,研究表明,在2个月的测试时间内,改性膜在极端酸性和碱性条件下具有良好的化学稳定性。

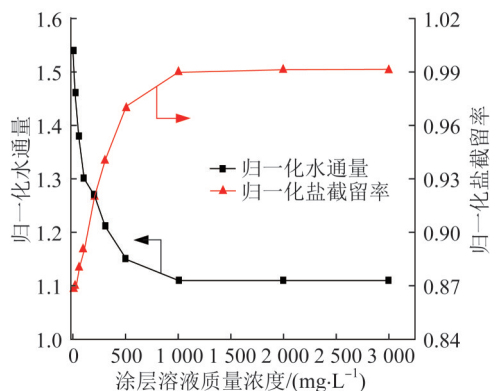


图4 在1.5 MPa、25.0 °C的条件下,涂层溶液浓度对改性膜在0.5 mol/L HCl溶液和2 000 mg/L NaCl溶液中连续运行2个月的水通量和盐的截留率的影响

Fig. 4 Effect of coating solution concentration on normalized water flux and salt rejection of the modified membrane after 2 months continuous operation with aqueous solution containing 0.5 mol/L HCl and 2 000 mg/L NaCl at 1.5 MPa and 25.0 °C

膜表面物理改性的方法只能改善膜表面的耐腐蚀性,且存在改性不均匀、膜表面性能不稳定等缺点,腐蚀性溶液易浸入膜的内部,破坏其结构,进而影响膜的性能。膜表面物理改性方法具有另一个明显的缺点就是很难做到永久改性,膜长时间的使用会使所涂覆或吸附的功能材料存在脱离的可能性。

2.2.2 化学改性

(1)膜材料化学改性。

膜材料的选择直接影响膜的耐腐蚀性能,开发一种全新且成熟的耐腐蚀性膜材料并在水处理中应用中需要很长的周期,而且制备膜材料的过程是比较困难的。

目前为止报导更多的是对原有的一些高分子膜材料通过一定的化学方法,如磺化、共聚、接枝等进行改性,以改善膜的耐腐蚀性。Qunhui GUO等^[45]对pH耐受性仅为5~7的醋酸纤维素进行高氰乙基化改性,研究发现改性后的醋酸纤维素所制备的膜对盐酸表现出较好的耐受性。J. JI等^[46]发现通过磺化所制备的SPSF纳滤膜循环过滤pH为3~10的NaCl溶液,SPSF纳滤膜的通量及分离性能没有很大的变化,表现出较好的耐酸性能。陈仕艳等^[47]使用戊二醛作为交联剂制备的交联壳聚糖膜在乙酸溶液中浸泡7 d后,交联膜未发生溶解,在稀HCl溶液中浸泡7 d后,交联膜产生轻微的溶解。相比壳聚糖膜能够

溶于弱酸溶液,交联壳聚糖膜的耐酸性具有一定提升。通过化学方法对现有的膜材料进行耐腐蚀改性是一种更为经济、有效、快速的方法。

(2)膜表面化学改性。

膜表面化学改性是膜耐腐蚀改性研究中报导较多的改性方法。在不改变膜本体结构的情况下,主要利用接枝、紫外辐照、等离子体表面聚合改性、界面缩聚、 γ 射线辐照接枝聚合等化学方法在膜表面引入耐酸、耐碱或耐有机溶剂性较好的材料,有效地保护原有的膜表面,提高膜的耐化学腐蚀性。

N. DAEMS等^[48]先将聚苯乙烯接枝到脱氢氟化的PVDF膜上,然后再对苯乙烯基团进行磺化,并在设有回流装置的120 °C氯仿中浸泡,制备改性膜PVDF-g-PSSA。改性膜中磺化聚苯乙烯保护PVDF主链在酸性或碱性溶液中不会被侵蚀。改性膜在pH为0和14的溶液中浸泡一周后,对NaCl和RB的截留率仍保持不变,质量损失仅为3%,而PVDF膜在pH=14的溶液中浸泡一周后,质量损失率达14%。

Kaifeng GU等^[49]采用梯度热交联法在聚醚砜超滤膜表面进行交联,制备了一种具有耐酸稳定性的PEI/BCMP纳滤膜(图5)。改性膜在过滤pH为1.5的HCl废液时,对FeCl₃、CuCl₂、ZnCl₂的截留率分别为99.5%、92.2%、91.3%,经过长时间的运行,改性膜对盐酸和金属离子表现出稳定的分离性能,滤液和原液的pH基本不变。膜的耐酸性主要与交联结构有关。交联反应位点形成饱和单键结构,由氨基与氯苄基取代反应形成的碳氮单键中只有 σ 键, σ 键是在原子混合轨道的直线上相互重叠形成的,电子云在对称轴上密度极高,因此, σ 键能较大,不易被破坏。此外,碳氮单键通常被认为是惰性的,在一般情况下,改性膜在pH较低的HCl溶液中不易被侵蚀。

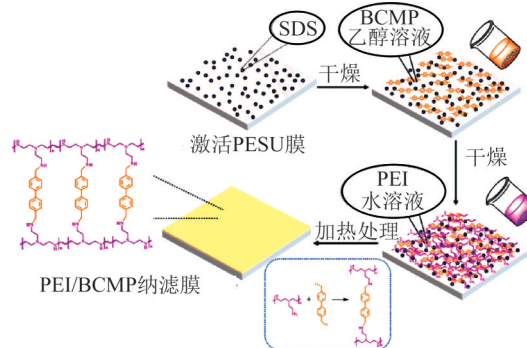


图5 PEI/BCMP膜的制备过程

Fig. 5 PEI/BCMP membrane formation process

H. HOSEINPOUR 等^[50]通过三聚氰胺(Mel)辅助界面聚合制备了一种耐酸共聚酰胺[PEI-Mel]-PA膜。研究发现, Mel提高了膜的耐热性和耐酸性。Mel和TMC的交联减少了顶层的膨胀, 保护了底层PEI-PA层免受酸的侵蚀。在10%的 H_2SO_4 和2.5%的 HNO_3 中浸泡24 h后, 与PEI-PA膜相比, [PEI-Mel]-PA膜在 H_2SO_4 和 HNO_3 中的稳定性分别提高了16%和48%, 而对于酸的渗透率达到97%以上。

聚磺酰胺类高分子由于分子中含有的硫原子具有一定的吸电子效应, 导致S—O键的极性小于C—O键, 其分子具有很强的共轭作用, 因此, 在酸性条件下, 氧不易受到酸质子的进攻。Sanchuan YU 等^[51]通过引入酰氯单体作为第二交联单体, 通过界面聚合制备了具有双活性分离层的改性聚磺酰胺/聚酰胺复合膜(PSA/PA复合膜), 并对改性前后的膜浸泡于200 g/L的 H_2SO_4 溶液中96 h后观察膜的截留率, 研究表明改性膜PSA/PA具有优异的耐酸性能, 活性表层PSA的交联结构使少量的PA在酸性溶液中水解后导致膜表面电荷发生改变, 提高了膜的截留率。

李树轩等^[52]利用乙二胺(EDA)作为交联剂, 与复合膜皮层内的PI分子以共价键的形式连接起来, 形成了空间立体网状结构, 使原本聚合物链之间的间隙缩小, 得到了具有致密皮层的交联聚酰亚胺耐溶剂超滤膜, 并体现出优异的耐有机溶剂性能。结果表明, 经交联后的PI膜在DMF中浸泡60 d, BSA的截留率下降仅为2%; 在纯DMF、NMP、DMSO、THF中浸泡3个月后, 膜面没有明显变化。

I. B. VALTCHEVA 等^[53]分别用芳香族 α 、 α' -二溴-对二甲苯(DBX)和脂肪族1,4-二溴丁烷(DBB)作为交联剂制备了具有致密皮层不对称的PBI纳滤膜。结果表明, 交联PBI膜在酸性、碱性以及有机溶剂中表现出良好的化学稳定性。相比市售的PBI膜, 交联PBI膜能够适应更广泛的化学环境, 在制药、石化工业等化学恶劣条件下具有应用的潜力。

3 结语与展望

随着工业的不断发展, 废水成分愈加复杂, 对分离膜的化学稳定性提出更高的要求。目前已有大量的文献对常用的膜等进行耐腐蚀改性研究, 主要集中于膜的耐酸性改性及耐有机溶剂纳滤膜的研究, 但这些研究很多仅停留在实验室阶段。能够在严苛的环境下长期稳定运行的水处理膜必须至少表现

出: 热稳定性、高机械强度、抗污染性、高截留率、耐腐蚀性、可回收利用性、低成本等特性。开发制备新型的耐腐蚀性优异, 分离性能良好的水处理膜以满足强酸性废液资源化处理十分重要和迫切。

参考文献

- [1] LIU Meihong, YAO Guohua, CHENG Qibo, et al. Acid stable thin-film composite membrane for nanofiltration prepared from naphthalene-1,3,6-trisulfonylchloride(NTSC) and piperazine (PIP)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415: 122-131.
- [2] 严群, 黄俊文, 唐美香, 等. 矿山废水的危害及治理技术研究进展[J]. *金属矿山*, 2010(8): 183-186.
YAN Qun, HUANG Junwen, TANG Meixiang, et al. Research progress in the damage of mine wastewater and its treatment techniques[J]. *Metal Mine*, 2010(8): 183-186.
- [3] 国泛函. 工业染料废水处理工艺研究进展综述[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(11): 94-96.
GUO Fanhan. Summary of research progress on treatment process of industrial dye wastewater[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(11): 94-96.
- [4] 蔡惠如, 高从培. 膜分离技术在染料行业中的应用[J]. *膜科学与技术*, 2002, 22(2): 37-39.
CAI Huiru, GAO Congjie. Application of membrane separation technology to the dye industry[J]. *Membrane Science and Technology*, 2002, 22(2): 37-39.
- [5] RÄSÄNEN E, NYSTRÖM M, SAHLSTEIN J, et al. Purification and regeneration of diluted caustic and acidic washing solutions by membrane filtration[J]. *Desalination*, 2002, 149(1/2/3): 185-190.
- [6] KAMUTZKI F, SCHNEIDER S, BAROWSKI J, et al. Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(7): 3879-3894.
- [7] 申静, 王志斌. 分离膜材料的研究进展与发展趋势[J]. *广州化工*, 2018, 46(22): 17-20.
SHEN Jing, WANG Zhibin. Research progress and development trend of separation membrane material[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(22): 17-20.
- [8] 王志高, 肖维溢, 丁邦超, 等. 膜分离集成技术处理硫酸法钛白粉酸性废水的研究[J]. *无机盐工业*, 2018, 50(4): 53-55.
WANG Zhigao, XIAO Weiyi, DING Bangchao, et al. Study on treatment of acid wastewater from H_2SO_4 -process titanium dioxide production with membrane integrated separation technology[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2018, 50(4): 53-55.
- [9] MIKULÁŠEK P, DOLEČEK P, ŠMÍDOVÁ D, et al. Crossflow micro-filtration of mineral dispersions using ceramic membranes[J]. *Desalination*, 2004, 163(1/2/3): 333-343.
- [10] 钟璟, 徐南平, 时钧. 颗粒粒径和膜孔径对陶瓷膜微滤微米级颗粒悬浮液的影响[J]. *高校化学工程学报*, 2000, 14(3): 230-234.
ZHONG Jing, XU Nanping, SHI Jun. Effect of particle size and

- membrane pore size on crossflow microfiltration of micro-sized particle suspension using ceramic membranes[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2000, 14(3): 230-234.
- [11] 赵宜江, 邢卫红, 徐南平. 陶瓷微滤膜澄清钛白废酸研究[J]. 化学工程, 2003, 31(5): 58-61.
- ZHAO Yijiang, XING Weihong, XU Nanping. Clarification of titanium white waste acid using ceramic microfiltration membrane [J]. Chemical Engineering (China), 2003, 31(5): 58-61.
- [12] THOMAS S, BALAKRISHNAN P, SREEKALA M. Fundamental Biomaterials: Ceramics [M]. England: Woodhead Publishing, 2018: 223-250.
- [13] FRANKEL G S, VIENNA J D, LIAN Jie, et al. A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals[J]. Npj Materials Degradation, 2018, 2(1): 1-17.
- [14] 谭训彦, 王昕, 尹衍升, 等. α - Al_2O_3 的晶体结构与价电子结构[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): 18-23.
- TAN Xunyan, WANG Xin, YIN Yansheng, et al. Crystal structure and valence electron structure of α - Al_2O_3 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S1): 18-23.
- [15] 姜迁, 朱瓌之, 陈加伟, 等. ZrO_2 陶瓷纳滤膜的耐酸碱性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(12): 1632-1637.
- JIANG Qian, ZHU Guizhi, CHEN Jiawei, et al. Corrosion resistance of ZrO_2 nanofiltration membranes[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(12): 1632-1637.
- [16] LI Xiansen, KITA H, ZHU Hua, et al. Synthesis of long-term acid-stable zeolite membranes and their potential application to esterification reactions[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 339(1/2): 224-232.
- [17] 周健儿, 汪永清, 马光华, 等. $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 修饰 Al_2O_3 微滤膜的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2002, 9(4): 1-5.
- ZHOU Jianer, WANG Yongqing, MA Guanghua, et al. Study on modified film with Zn-Al spine is made on the Al_2O_3 microfiltration membrane[J]. China Ceramic Industry, 2002, 9(4): 1-5.
- [18] 徐志康, 安全福, 朱利平, 等. 膜技术手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2020, 34-58.
- XU Zhikang, AN Quanfu, ZHU Liping. Handbook of membrane technology [M]. 2nd ed.. Beijing: Chemical Industry Press, 2020: 34-58.
- [19] PLATT S, NYSTRÖM M, BOTTINO A, et al. Stability of NF membranes under extreme acidic conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 239(1): 91-103.
- [20] PERIAYAH M H, HALIM A S, SAAD A Z M. Chitosan: A promising marine polysaccharide for biomedical research[J]. Pharmacognosy Reviews, 2016, 10(19): 39-42.
- [21] BADAWEY M, RABEA E. A biopolymer chitosan and its derivatives as promising antimicrobial agents against plant pathogens and their applications in crop protection [J]. International Journal of Carbohydrate Chemistry, 2011, 29: 460381-460410.
- [22] 马苗. 新型耐酸复合纳滤膜的制备与分离性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
- MA Miao. Study on preparation and separation performance of a new acid-resistant composite nanofiltration membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2012.
- [23] JUN B M, KIM S H, KWAK S K, et al. Effect of acidic aqueous solution on chemical and physical properties of polyamide NF membranes[J]. Applied Surface Science, 2018, 444: 387-398.
- [24] SOULIER J P, CHABERT B, CHAUCHARD J, et al. Synthesis and properties of some polyamides and polysulfonamides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18(8): 2435-2447.
- [25] FRICK A. Book Review Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach. By John Scheirs [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2015, 287(9): 634.
- [26] AHMAD T, GURIA C, MANDAL A. Optimal synthesis of high fouling-resistant PVC-based ultrafiltration membranes with tunable surface pore size distribution and ultralow water contact angle for the treatment of oily wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 257: 117829.
- [27] MURUGAN V, MOHAN D, RAJPUT M M. Preparation and performance of poly (vinyl chloride)/aminated poly (vinyl chloride) blend ultrafiltration membranes[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(55): 26850-26860.
- [28] FANG Lifeng, WANG Nachuan, ZHOU Mingyong, et al. Poly(*N*, *N*-dimethylaminoethyl methacrylate) grafted poly(vinyl chloride)s synthesized *via* ATRP process and their membranes for dye separation [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(11): 1491-1502.
- [29] NAYAK V, JYOTHI M S, BALAKRISHNA R G, et al. Synthesis and characterization of novel sulfanilic acid-polyvinyl chloride-polysulfone blend membranes for metal ion rejection[J]. RSC Advances, 2016, 6(30): 25492-25502.
- [30] AHMAD T, GURIA C, MANDAL A. Synthesis, characterization and performance studies of mixed-matrix poly(vinyl chloride)-bentonite ultrafiltration membrane for the treatment of saline oily wastewater[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 116: 703-717.
- [31] GAO Congjie, LU Xueren, BAO Zhiguo. Polysulfone amide (PSA) asymmetric RO membrane[J]. Desalination, 1991, 83(1/2/3): 271-278.
- [32] 吴玲玲, 高以烜, 凌爱莲. 聚酰胺反渗透膜化学稳定性的红外光谱研究[J]. 北京工业大学学报, 1983, 9(3): 119-127.
- WU Lingling, GAO Yixuan, LING Ailian. An IR spectral study on the chemical stability of the polysulfonamide reverse osmosis membrane[J]. Journal of Beijing Polytechnic University, 1983, 9(3): 119-127.
- [33] 沈菊李, 郑宏林, 潘雯伊, 等. PVDF 中空纤维超滤膜的耐化学性能研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(8): 44-47.
- SHEN Juli, ZHENG Honglin, PAN Yaoyi, et al. Chemical resistance of pvdf hollow fiber ultrafiltration membrane[J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(8): 44-47.
- [34] RABUNI M F, NIK SULAIMAN N M, AWANIS HASHIM N. A systematic assessment method for the investigation of the PVDF membrane stability[J]. Desalination and Water Treatment, 2016,

- 57(1):1-12.
- [35] MILLER-CHOU B A, KOENIG J L. FT-IR imaging of polymer dissolution by solvent mixtures. 3. entangled polymer chains with solvents[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(2):440-444.
- [36] 孟新迪. PA/PI耐溶剂复合纳滤膜的制备与性能研究[D]. 山东:中国石油大学(华东), 2018.
- MENG Xindi. Study on preparation and properties of PA/PI solvent resistant composite nanofiltration membrane[D]. Shandong: College of Chemical Engineering China University of Petroleum (East China), 2018.
- [37] 黄嘉臣, 罗建泉, 郭世伟, 等. 化学清洗对聚酰胺纳滤膜的影响机制研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(1):188-195.
- HUANG Jiachen, LUO Jianquan, GUO Shiwei, et al. Research progress on effect mechanisms of chemical cleaning on polyamide nanofiltration membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2020, 40(1):188-195.
- [38] 武利顺. PVDF/PES-C共混膜的结构与性能[J]. *精细化工*, 2013, 30(2):130-133.
- WU Lishun. Structure and property of PVDF/PES-C blend membrane[J]. *Fine Chemicals*, 2013, 30(2):130-133.
- [39] 戎静, 邵军, 奚旦立. PVDF/PVC/PMMA共混中空纤维膜后处理及化学稳定性和膜污染的研究[J]. *水处理技术*, 2012, 38(8):20-22.
- RONG Jing, SHAO Jun, XI Danli. Study on post-treatment, chemical stability and membrane pollution of pvdf/pvc/pmma blend hollow fiber membrane[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(8):20-22.
- [40] 孙漓青, 钱英, 刘淑秀, 等. 聚偏氟乙烯/磺化聚砜共混相容性及超滤膜研究[J]. *膜科学与技术*, 2001, 21(2):1-5.
- SUN Liqing, QIAN Ying, LIU Shuxiu, et al. Study of polyvinylidene difluoride sulfonate polysulphone co-blend ultrafiltration membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2001, 21(2):1-5.
- [41] 蒋文韬, 周晓吉, 刘天澍, 等. 改性聚氯乙烯膜的制备及其耐酸性性能研究[J]. *塑料工业*, 2020, 48(6):47-52.
- JIANG Wentao, ZHOU Xiaoji, LIU Tianshu, et al. Preparation of modified polyvinyl chloride film and study on its acid resistance[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(6):47-52.
- [42] LIU Tianshu, ZHOU Xiaoji, SUN Yizhuo, et al. Anticorrosion performance of PVDF membranes modified by blending PTFE nano-emulsion and prepared through usual non-solvent-induced phase inversion method[J]. *Membranes*, 2021, 11(6):420.
- [43] LIU Meihong, CHEN Zhiwen, YU Sanchuan, et al. Thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes with improved acid stability and chlorine resistance by coating *N*-isopropylacrylamide-co-acrylamide copolymers[J]. *Desalination*, 2011, 270(1/2/3):248-257.
- [44] ELSHOF M, VOS W, GROOTH J, et al. On the long-term pH stability of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 615(23):118532-118541.
- [45] GUO Qunhui, OHYA Haruhiko, YUAN Xuejing. Preparation of ultrafiltration membranes of HCEC and CTA blend, and studies of resistance to microbiological degradation and other properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 100(3):217-228.
- [46] JI J, TRUSHINSKI B J, CHILDS R F, et al. Fabrication of thin-film composite membranes with pendant, photoreactive diazo-ketone functionality[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(12):2381-2398.
- [47] 陈仕艳, 吕志敏. 3种壳聚糖膜的制备及性能比较[J]. *化工时刊*, 2006, 20(4):4-6.
- CHEN Shiyan, LU Zhimin. The preparation and properties comparison of three kinds of chitosan membranes[J]. *Chemical Industry Times*, 2006, 20(4):4-6.
- [48] DAEMS N, MILIS S, VERBEKE R, et al. High-performance membranes with full pH-stability[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(16):8813-8827.
- [49] GU Kaifeng, PANG Sichen, YANG Binbin, et al. Polyethyleneimine/4,4'-Bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl nanofiltration membrane for metal ions removal in acid wastewater [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 614:118497.
- [50] HOSEINPOUR H, JAHANSHAH M, PEYRAVI M, et al. Feasibility study of a novel copolyamide thin film composite membrane assisted by melamine in terms of acid and thermal stability[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 46:244-257.
- [51] YU Sanchuan, MA Miao, LIU Jingqun, et al. Study on polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of polyvinylamine (PVAm) and isophthaloyl chloride (IPC) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 379(1/2):164-173.
- [52] 李树轩, 黄良伟, 苏保卫, 等. 交联聚酰亚胺耐溶剂超滤膜的制备及性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2018, 38(5):47-54.
- LI Shuxuan, HUANG Liangwei, SU Baowei, et al. Preparation and characterization of cross-linked polyimide solvent resistant ultrafiltration membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2018, 38(5):47-54.
- [53] VALTCHEVA I B, KUMBHARKAR S C, KIM J F, et al. Beyond polyimide: Crosslinked polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) in harsh environments[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 457:62-72.
-
- [作者简介] 孙一卓(1994—), 硕士研究生, E-mail: sunyizhuo2019@163.com. 通讯作者: 白仁碧, 博士研究生, 教授. E-mail: ceebairb@live.com. 周晓吉, 硕士研究生, 实验师. E-mail: zhou-xiaoji@163.com.
- [收稿日期] 2023-02-23(修改稿)