

文章编号: 1674-5566(2020)05-0770-09

DOI:10.12024/jso.20191102851

高浓度残留铝对反渗透膜的污染特性

丁国栋¹, 冀世锋^{1,2}, 邢云青^{1,2}, 蒋经纬¹, 刘圣慧¹, 韩乃旭¹, 方涵¹,
贾磊³

(1. 上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 上海海洋大学 海洋环境监测与评价中心, 上海 201306;
3. 上海环境保护有限公司, 上海 201306)

摘要: 针对含高浓度铝盐混凝剂的模拟废水, 结合膜面形貌和元素分析技术, 研究了进水 pH、进水铝盐浓度及系统操作压力等因素对反渗透膜污染的影响机制。结果表明: 进水中高浓度的铝盐迅速在反渗透膜表面形成密实的无机污染层。进水 pH 对膜污染的影响效应最为显著; 相比于进水呈酸性或碱性的情况, 当进水 pH 为中性时, 膜通量最低, 脱盐率最高, 膜面污染层中铝含量最高, 污染程度最严重。酸性进水时膜面污染层中 Al 元素含量低于碱性进水, 膜污染程度最低。在进水 pH 相同情况下, 对于膜面污染层的形成, 进水中铝浓度影响更显著, 而操作压力影响不大。建议在实际工程中, 调整进水 pH 至碱性, 精准控制铝混凝剂投加, 维持适当操作压力, 以降低铝盐引起的膜污染。

关键词: 膜污染; 铝; pH; 操作压力; 进水浓度

中图分类号: X 131 **文献标志码:** A

面对水资源日益短缺的困境, 反渗透技术因其操作简便, 设备占地面积小, 耗能少且无需添加化学药剂即可同时实现污染物的去除和浓缩等特点^[1-3], 在水处理领域的应用越来越广泛。工程实践中, 为保证反渗透单元的进水水质, 通常以混凝、多介质过滤、超滤作为预处理组合技术^[4]。混凝预处理单元过量投加的铝混凝剂^[5-7], 导致出水中铝残留, 在之后的多介质过滤和超滤中并未从水中去除, 最终进入反渗透工段, 导致 RO 膜污染。

铝在水中有多种存在形态, 主要受 pH、温度及共存离子的影响^[8]。其中, pH 是最主要的影响因素。在酸性环境中, 当溶液 pH < 5 时, 铝主要以 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 等单核羟基配位离子为主; 当溶液 pH = 5 ~ 7 时, 水解后的单核物质间则趋向于发生聚合反应, 形成多核羟基聚合物, 如 $\text{Al}_3(\text{OH})_5^{4+}$ 、 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ 等; 随着溶液 pH 升至中性 (pH = 7 ~ 8), 溶液中的各种水解聚

合物开始形成无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶或沉淀。而在碱性环境中, 新生成的沉淀则逐渐转化为溶解性的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ^[9-11], 见图 1。铝混凝剂投加前往往调整水中 pH, 使得处理水中残余不同形态的铝成分, 进而引起后续 RO 膜的污染。SARI 等^[12]在 RO 膜处理市政污水的实验研究中, 采用 SEM-EDS 分析发现膜表面有微量铝元素的存在, 证实残留铝对膜表面污染有加剧效应; GABELICH 等^[13]在控制铝截留率以提高 RO 膜效率的研究中同样发现, 混凝阶段投加后残留的溶解性铝易与周围的硅及阻垢剂结合形成胶体, 从而加剧膜污染。此外, 进入反渗透工段废水中的铝盐浓度和设备运行压力对膜面污染层的形成也有影响, LISTIARINI 等^[11]以不同 Al 浓度为变量对膜污染的形成机制进行研究, 不同 Al 浓度对膜面污染层影响不同。总体上, 相关研究主要关注的是饮用水、生活污水和工业废水处理过程中残留铝盐对反渗透膜的影响, 对应的混凝预处

收稿日期: 2019-11-14 修回日期: 2020-02-04

基金项目: 膜法处理农药废液减量化研究 (D-8006-18-0003); 重金属危险废液减量化技术调研与一体化处理装置联合研发项目 (D-8006-19-0063)

作者简介: 丁国栋 (1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为膜法水处理。E-mail: 729191859@qq.com

通信作者: 邢云青, E-mail: yqxing@shou.edu.cn

理中铝投加量为 2 ~ 50 mg/L, 水体中残留铝浓度为 $2.7 \times 10^{-5} \sim 2.7 \text{ mg/L}$ [14-15]。

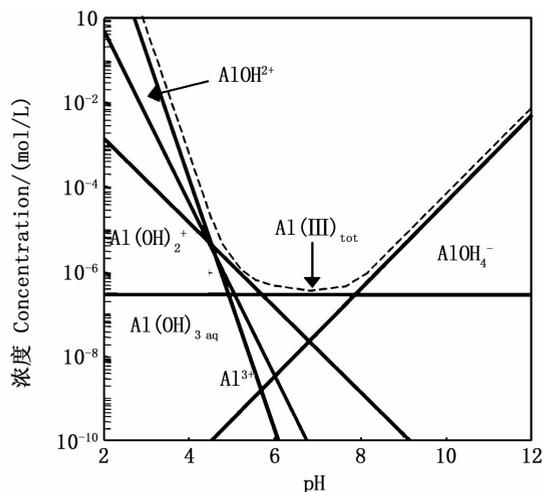


图 1 不同 pH 下不定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解度分布图 (不含多核羟基聚合铝)

Fig. 1 Solubility of amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ at different pH (Polynuclear complexes not included)

近年来,反渗透技术在危险废液浓缩减容方面的应用逐渐兴起。在某企业利用反渗透膜浓缩农药危险废液的工程实践中,为提升废液中农药成分的去除效率,在混凝预处理阶段的铝盐投加量高达 1 000 ~ 2 000 mg/L,出水再经保安过滤和超滤后,进入反渗透系统进行浓缩^[1]。经检测,反渗透单元的进水中残留铝盐浓度为 6.3 ~ 27.4 mg/L,远高于常规 RO 处理过程进水中残留铝盐平均浓度范围。随着设备持续运行,产水的水质水量均显著下降,膜污染现象加剧。显然,预处理过程残留的高浓度铝盐是膜污染加剧的重要潜在因素。然而,国内外有关此类问题的研究报道极为少见。因此,有必要通过模拟实验,考察进水中残留铝盐在不同 pH、浓度和操作压力下对 RO 膜污染的影响效应,研究污染层的形貌、组成及特征,探讨膜污染的形成机制,力求为同类工程实践提供膜污染控制技术参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所需试剂中铬天青 S、聚乙二醇辛基苯醚(OP)、溴代十六烷基吡啶(CPB)及对硝基苯酚,购自上海麦克林科技公司;无水氯化铝、冰乙酸、乙酸钠、氨水及 95% 乙醇,均为分析纯,无水乙醇为优级纯,购自上海国药集团。

采用美国陶氏公司的聚酰胺复合反渗透膜元件,性能指标见表 1。实验前,将 LCLE-4040 膜元件拆解后,裁剪为直径 75 mm 的膜片,浸泡于 4 °C 下超纯水中储存。

将无水氯化铝直接溶解于超纯水中配成含铝盐的原水,其 pH 约为 4.5 左右,采用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH,再经 0.45 μm 滤膜过滤后,用作 RO 装置进水。

1.2 实验装置

实验采用的反渗透膜装置见图 2,原水在稳压增压泵(EC-204-400A, EC, CN)和高压泵(102A060F, PROCON, USA)驱动下进入膜组件,经错流过滤,一部分浓水回到原水箱形成循环,一部分透过 RO 膜形成产水;膜组件是外围直径 120 mm,内设直径 75 mm 的中空膜室;进水口径 15 mm,浓水口径 10 mm,产水口径 15 mm,产水口上方放置直径 75 mm,高度 5 mm 的石英垫片。

实验期间设备连续运行。采用电子天平计量单位时间内的产水质量^[16],相应计算产水通量。启动时,进水水温 22 ~ 25 °C,之后由于浓水循环过程中泵叶及管路摩擦产生的热量,使得原水箱中的水温迅速稳定于 35 ~ 38 °C。

1.3 脱盐率

铝盐脱盐率根据进出水 Al 浓度变化测定:

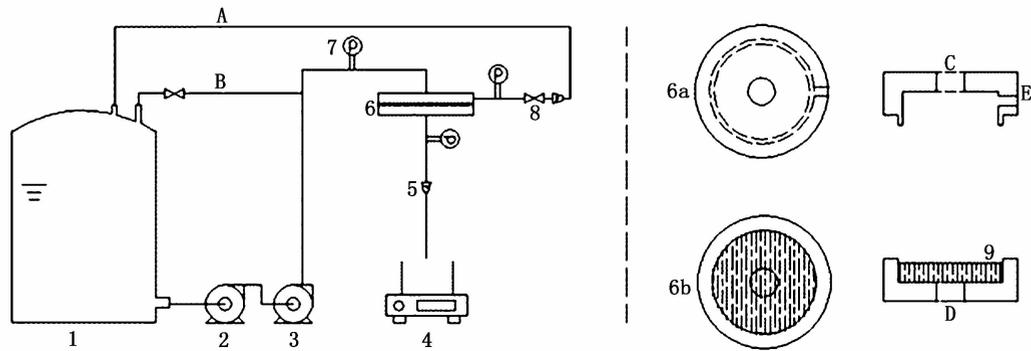
$$R_{Al} = 1 - \frac{\rho_i}{\rho_0} \quad (1)$$

式中: R_{Al} 为铝离子截留率(%); ρ_i 为产水中铝盐浓度,mg/L; ρ_0 为铝盐进水初始浓度,mg/L。

表 1 LCLE-4040 参数表

Tab. 1 Characteristics of the LCLE-4040 RO membrane

产品 Product	膜面积 Membrane area	产水量 Water production	最低脱盐率 Minimum salt rejection	稳定脱盐率 Stable salt rejection	测试压力 Test pressure	最高操作温度 Maximum operating temperature
LCLE-4040	8.7 m ²	9.5 m ³ /d	99.1%	99.2%	125psi	45 °C



A. 浓水回流; B. 原水回流; C. 进水口; D. 产水口; E. 浓水口; 1. 原水箱; 2. 稳压增压泵; 3. 高压泵; 4. 电子天平; 5. 流量计; 6. 膜组件(6a 上半部, 6b 下半部); 7. 压力表; 8. 阀门; 9. 石英垫片

A. Concentrated water reflux; B. Raw water reflux; C. Raw water intake; D. Water production outlet; E. Concentrated water outlet;
1. Raw water tank; 2. Regulated booster pump; 3. High-pressure pump; 4. Electronic balance; 5. Flow meter; 6. Membrane assembly (6a Upper half, 6b Lower half); 7. Pressure gauge; 8. Valve; 9. Quartz gasket

图2 实验装置示意图

Fig.2 Experimental set-up

1.4 分析方法

采用改进的铬天青 S 紫外分光光度法 (DR6000, HACH, USA) 测定水中铝浓度^[17]; 将原始膜片和实验完成后的膜片置于烘干箱内干燥 24 h, 并裁剪至 5 mm × 5 mm 的样品, 采用扫描电镜能谱 (SEM-EDS, Inspect F550, FEI, USA) 对原始膜片和污染膜片的表面形貌和表面元素组成进行分析。

所有采集数据采用 SPSS 软件进行统计分析, 用 *t* 检验 (Paired sample *t*-test) 检查平行实验组数据的差异性, 取 $P < 0.05$ 为差异显著^[4]。

2 结果

2.1 膜污染形成

进水铝盐初始浓度 20 mg/L, pH = 8.2, 操作压力 130 psi 条件下, 实验运行 30 h, 反渗透膜通量的连续变化情况见图 3。总体上, 膜通量保持稳定下降态势, 由最初的 63.7 L/(m² · h) 下降至 44.0 L/(m² · h), 降幅约 31%。模拟废水由无水氯化铝的纯水溶液, 加微量 NaOH 溶液组成, 可以推断: 产水通量的下降主要是由进水中存在的铝盐运行中在反渗透膜表面产生结垢和浓差极化, 造成膜的污堵。

将未使用的原始膜片和上述实验完成后的膜片分别裁剪至 5 mm × 5 mm 的样品, 进行 SEM 分析, 由图 4 可以看出, 原始膜片表面光滑、平整、均质, 实验完成后膜片表面出现了凹凸不平的泥垢状密实堆积层, 表明膜面已经被污染。

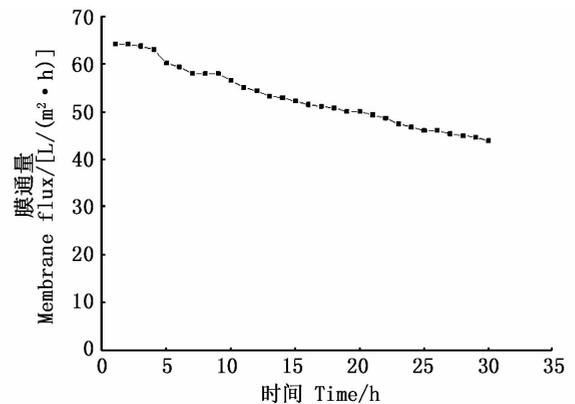


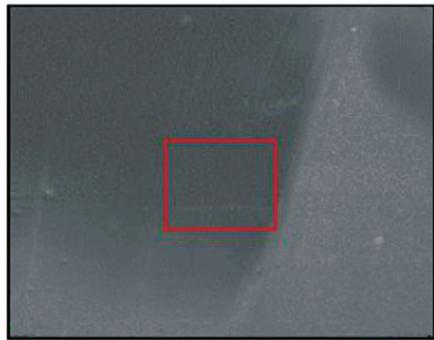
图3 产水通量随时间变化

Fig.3 Variations of RO membrane flux with time

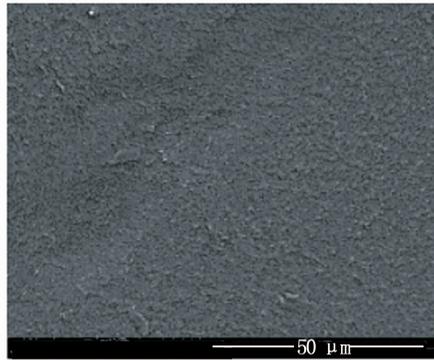
取出实验用膜片表面的污染物置于金属片上喷金后进行 EDS 能谱分析, 结果见图 5 及表 2。可见, 膜面污染物中元素 O 含量最高, 占比 49.06%; 其次是 Al, 占比达 39.74%。除此之外, 还有少量的 C、Na、Mg、Ca。说明膜面存在大量无机污染层, 污染成分主要由铝盐组成, 这也验证了膜通量下降来自于进水中高浓度铝盐影响的推断。

表2 膜面污染物元素分析
Tab.2 EDS analysis of the RO membrane fouling

元素 Element	C	O	Na	Mg	Al	Ca
质量比 Mass ratio/%	8.05	49.06	1.92	0.63	39.74	0.60
原子量比 Atomic weight ratio/%	12.94	51.94	1.61	0.50	32.72	0.29



(a) 原始膜片 Initial membrane



(b) 实验膜片 Used membrane

图 4 原始膜片 (a) 和实验膜片 (b) 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM graphs of the initial membrane (a) and the used membrane (b)

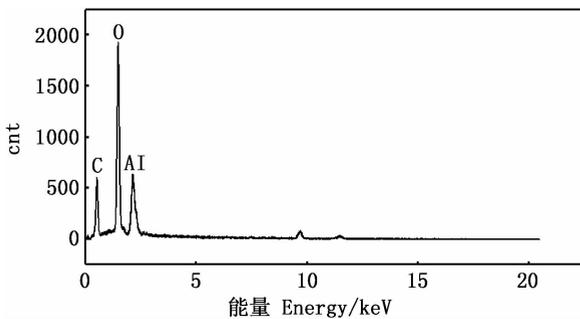


图 5 膜面污染物的 EDS 能谱图
Fig. 5 EDS spectrogram of the RO membrane fouling

2.2 进水 pH 对膜污染的影响

保持操作压力 900 kPa、进水 Al 浓度 20 mg/L、稳定运行 6 h,不同进水 pH 下的膜通量变化,如图 6 所示,当进水 pH 从酸性变动到碱性时,实验用膜的通量呈先降后升的趋势。当 pH = 6.7 时,膜通量最低;当 pH = 11 时,膜通量升至最大。图 7 显示了相应操作条件下的脱盐率变化情况。当进水 pH 为 4.5 时,RO 膜的脱盐率最低;当进

水 pH 升至 6.7 时,脱盐率达到最高值。随着进水 pH 进一步增加,脱盐率开始缓慢下降。

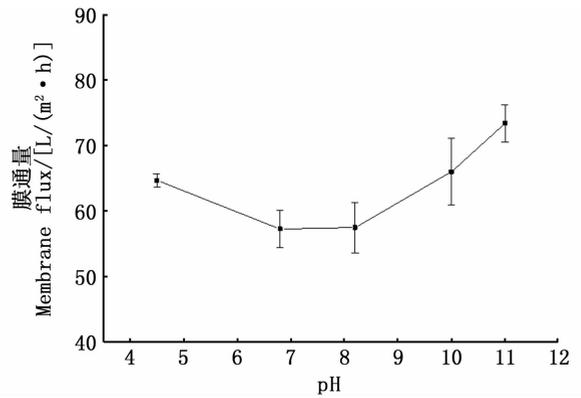


图 6 不同 pH 下膜通量变化

Fig. 6 Variations of membrane flux with pH

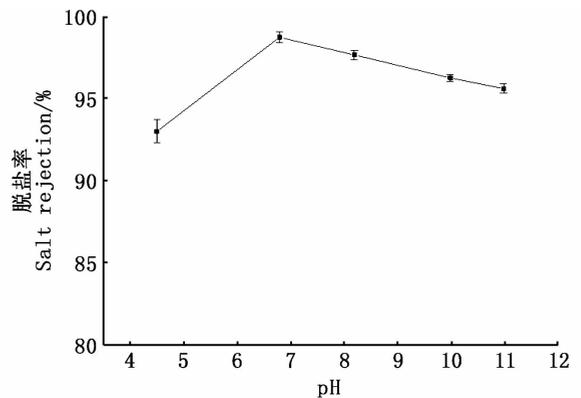


图 7 不同 pH 下脱盐率变化

Fig. 7 Variations of salt rejection with pH

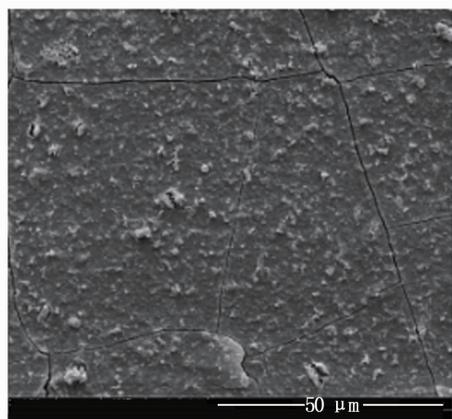
由图 8 可以看出,中性进水时膜面污染层颗粒数量多、尺寸大、聚集程度高、凹凸感最强。相比之下,酸性进水和碱性进水时,膜面形成的污染层颗粒度、粗糙度均有所下降。

不同进水 pH 时膜面污染物中 EDS 能谱分析的元素含量对比见表 3。中性进水时膜面污染层 Al 含量最高,达到 40.81%;其次是碱性进水环境,最低是酸性进水环境。

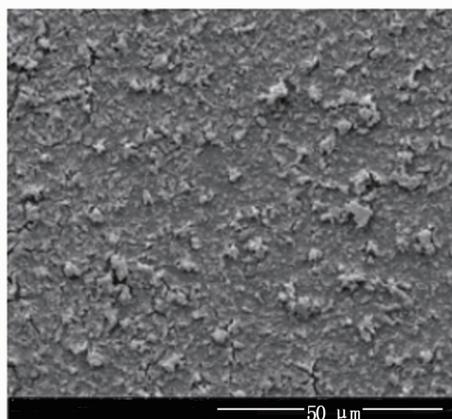
2.3 操作压力对膜污染的影响

保持进水中 Al 浓度为 20 mg/L, pH = 11, 稳定运行 6 h, 考察了不同操作压力下膜通量的变化,由图 9 可知,当压力由 480 上升到 1 040 kPa 时,对应的膜通量由 45.5 L/(m²·h) 上升至 86.8 L/(m²·h), 通量增加了 91%。总体上,操作压力与膜通量呈非线性正相关。由图 10 可以看出 RO 膜的脱盐率随操作压力增大略有下降,当

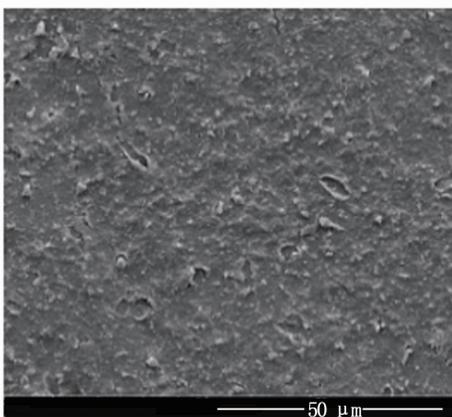
操作压力升至 900 kPa 时脱盐率趋于稳定。



(a) pH=4.5



(b) pH=6.7



(c) pH=11

图 8 不同进水 pH 的膜污染 SEM 照片
Fig. 8 SEM graphs of the membrane fouling at different pH

表 3 不同进水 pH 下膜面污染物中的元素对比
Tab. 3 EDS analysis of the RO membrane fouling with pH

元素 Element	不同样品的质量比 Mass ratio of different samples/%		
	pH = 4.5	pH = 6.7	pH = 11
C	13.34	10.79	14.28
O	54.84	47.57	44.73
Na	0.16	0.29	5.43
Mg	1.34	0.05	1.83
Al	28.43	40.81	32.19
Ca	1.89	0.50	1.54

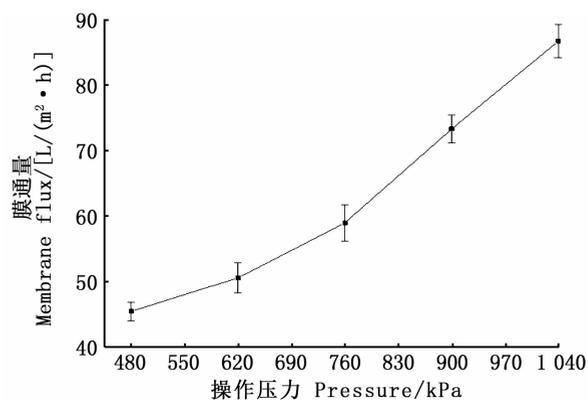


图 9 不同操作压力下平均产水通量变化
Fig. 9 Average water production flux change under different pressure

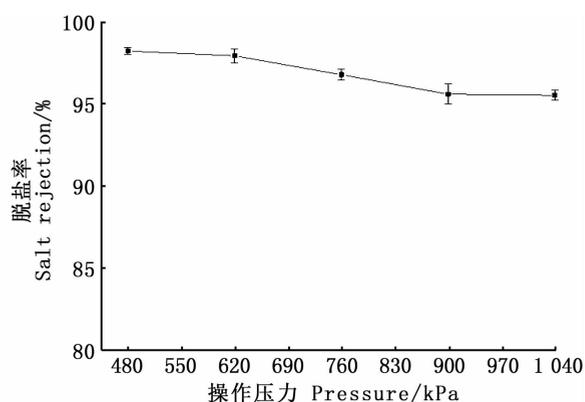


图 10 不同操作压力下脱盐率变化
Fig. 10 Variations of salt rejection under different pressure

由表 4 可知,操作压力由 760 升至 1 040 kPa,膜面污染层中的铝元素含量为 31.57% ~ 33.15%,保持稳定,表明操作压力的变化对污染层的形成没有显著影响。

表 4 不同操作压力下膜面污染物中元素对比

Tab.4 EDS analysis of the RO membrane fouling with pressure

元素 Element	不同样品的质量比 Mass ratio of different samples/%		
	760 kPa	900 kPa	1 040 kPa
C	15.49	14.28	15.16
O	44.85	44.73	41.61
Na	5.85	5.43	6.01
Mg	1.64	1.83	2.79
Al	31.57	32.19	33.15
Ca	0.60	1.54	1.27

2.4 进水 Al 浓度对膜污染的影响

在操作压力 900 kPa, 进水 pH = 11.0 时, 稳定运行 6 h, 不同进水 Al 浓度时膜通量的变化情况见图 11。随着进水中 Al 浓度的增加, 膜通量总体呈下降趋势, 在 0 ~ 10 mg/L 时下降趋势相对缓慢, 而 20 ~ 30 mg/L 时通量下降较快。实际上进水铝盐浓度越大, 其在膜表面沉积形成污垢层的速度越快。随着膜污染程度加重, 膜通量下降速率越来越快^[16]。理论上, 进水浓度对铝盐在膜间的传质效率影响较小^[16], 图 12 可以看出不同进水浓度下 RO 膜的脱盐率保持在 96.1% ~ 97.1%, 整体变化不大。

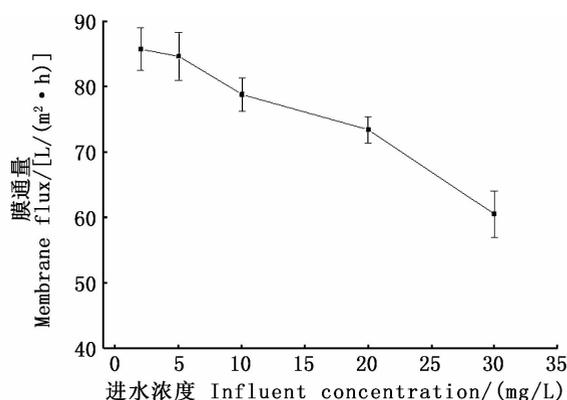


图 11 不同进水浓度下平均产水通量变化

Fig.11 Average water production flux change at different influent concentration

不同进水 Al 浓度下膜面污染物中 EDS 能谱分析的元素含量对比见表 5。

3 讨论

通过实验考察了进水中残留铝盐在不同 pH、浓度和操作压力下对 RO 膜污染的影响效应, 其中进水 pH 对膜污染的影响效应最为显著。

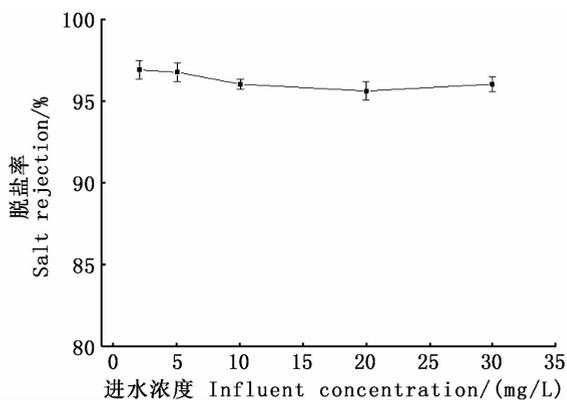


图 12 不同进水浓度下脱盐率变化

Fig.12 Variations of salt rejection at different influent concentration

表 5 不同进水浓度下膜面污染物中铝元素对比

Tab.5 Al contents of the RO membrane fouling at influent Al concentration

元素 Element	不同样品的质量比 Mass ratio of different samples/%		
	10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L
C	15.34	14.28	14.88
O	52.11	44.73	45.91
Na	3.68	5.43	4.40
Mg	0.20	1.83	0.16
Al	27.62	32.19	34.14
Ca	1.05	1.54	0.51

反渗透膜分离过程中, 料液中的溶剂在压力驱动下透过膜, 溶质被截留下来。影响溶质在水相和膜相之间分配的因素主要有 3 个: 位阻效应、静电作用和浓差极化作用。其中位阻效应是首要因素, 即溶质基本组分的形态尺寸决定其被截留还是穿过膜层; 静电作用主要由溶质中带电离子的电性与膜表面电性决定; 浓差极化作用则是由于进水侧膜表面处溶质的积累形成了与料液主体之间的浓度梯度, 引起溶质从膜面向料液主体的反向扩散^[16]。实际上, 不同进水 pH 下存在显著差异的铝形态, 决定了铝在水、膜相界面上的主要分配机制, 直接影响膜通量及脱盐率的变化。首先, 在 pH 为中性附近的 6.7 时, 进水中铝的主要形态是多核羟基聚合物及胶体态 Al(OH)₃, 其中胶体态 Al(OH)₃ 的溶解度极低, 理论上不足 0.2 mg/L^[11]。此时, 进水中主要是多核羟基聚合铝, 其基本尺寸远大于酸性或碱性环境下的单核羟基铝离子, 由于位阻效应在进水侧

膜面被截留下来,难以穿过膜层。同时,由于膜面附近溶质铝的积累,浓度持续升高,达到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶度积后即有凝胶或沉淀析出,加剧结垢污染,且膜面污染层的形貌及元素组成分析的结果与前述污染层形成机制的分析一致,即中性进水时膜面污染层中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体最容易沉积,相对含量最高,这就决定了该条件下膜通量下降最快,脱盐率最高。其次,在酸性或碱性两种环境下,水中铝形态主要是单核铝离子,其尺寸远低于中性 pH 时的多核聚合铝,膜分离过程中的位阻效应相当,静电效应的决定性上升。实验采用的聚酰胺复合反渗透膜在水中携带负电荷,其表面对带负电的离子产生排斥作用,对带正电的离子则有吸附作用^[16,18]。进水 pH=4.5 时,水中的 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 等单核铝离子受到膜面负电荷的吸引,极易吸附在膜面并进入膜层内部,由于进水侧膜面的浓差极化作用形成污染层。然而,当进水 pH 呈碱性时,铝在水中主要以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的形态存在,受静电排斥作用的影响,膜表面铝成分的吸附沉降速率降低,相应的浓差极化作用减弱,污染层的形成变缓。因此,基于铝形态差异导致位阻效应的弱化,使得酸性和碱性进水的膜通量均高于中性进水;此外,由于膜面与溶质间的静电作用相反,碱性进水时膜通量略优于酸性进水的表现。然而在脱盐率方面,碱性进水时的表现弱于酸性进水,这可以归因于溶质在膜内电迁移速率的差异。发生电迁移时,溶质在膜内的传质通量受电化学势影响,决定性因素包括膜表面的电荷密度、溶液中离子浓度、离子荷电性、离子价态、离子强度及溶液的 pH 等^[19-20]。由于膜面带负电,酸性进水中铝离子带正电且价态由 +1 至 +3 不等,而碱性进水中铝离子带负电且价态唯有 -1,所以酸性环境中膜面与溶质离子之间形成的电化学势能梯度高于碱性环境,导致酸性进水时溶质的传质通量更高,相应铝的截留效率最低。相比于进水呈酸性或碱性的情况,当进水 pH 为中性时,膜通量最低,脱盐率最高,膜面污染层中铝含量最高,膜污染程度最严重。由于膜面与溶质间的静电作用相反,酸性进水时膜面污染层中 Al 元素含量低于碱性进水,膜污染程度最低。

当进水 pH 相同时,对于膜面污染层的形成,进水中铝浓度影响更显著,而操作压力影响不

大。随着进水 Al 含量升高,其在进水侧膜面的积累速率加快,相应加快了结晶污垢层的形成长大。EDS 能谱分析中,进水 Al 浓度变化导致膜面污染层铝元素含量由 27.62% 增加至 34.14%,印证了此现象。显然,进水中铝盐含量对污染层的形成有直接影响。而在处理同一种进水时,操作压力的提升会相应带来溶剂渗透通量加大,但同时会导致进水侧膜面附件铝的浓差极化程度加剧,渗透压提高。因此,膜通量的有效推动力(压力与渗透压的压力差)并非随着操作压力加大而线性上升;另一方面,由于宏观上溶质 Al 在膜面两侧的浓度梯度基本一致,操作压力的变化对铝穿过膜的扩散传质的影响不大^[16]。能谱分析中,随着操作压力由 760 升至 1 040 kPa,膜面污染层中的铝元素含量介于 31.57% ~ 33.15%,保持稳定,表明操作压力的变化对污染层的形成没有显著影响。该实验结果与 SARI^[12] 和 LISTIARINI^[14] 的铝对膜面污染层形成机制的研究结论一致。

为此,建议在实际工程中,控制预处理阶段出水 pH 为碱性,精准投加混凝药剂剂量,保持 RO 膜系统操作压力稳定在适当水平,有利于降低水中残留铝盐对反渗透膜的污染,延长膜的使用寿命。

参考文献:

- [1] 张先进. 农药危险废液的减量技术研究[D]. 上海:上海海洋大学, 2017.
ZHANG X J. Study on reduction technology of pesticide hazardous waste[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.
- [2] LEE S, ELIMELECH M. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 980-987.
- [3] KIM S, HOEK E M V. Interactions controlling biopolymer fouling of reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 2007, 202(1/3): 333-342.
- [4] CHENG X X, LIANG H, DING A, et al. Application of $\text{Fe}(\text{II})/\text{peroxymonosulfate}$ for improving ultrafiltration membrane performance in surface water treatment; comparison with coagulation and ozonation [J]. *Water Research*, 2017, 124: 298-307.
- [5] 武林香. 聚合氯化铝的絮凝作用在污水处理中的应用 [J]. *山西化工*, 2019, 39(3): 218-219, 222.
WU L X. Application of flocculation of polyaluminum chloride in sewage treatment[J]. *Shanxi Chemical Industry*,

- 2019, 39(3): 218-219, 222.
- [6] 卢兰芳. 几种铝盐混凝剂提高生活污水出水水质对比研究[J]. 科技创新与应用, 2014(20): 135.
LU L F. Comparative study on several aluminum salt coagulants for improving the quality of domestic sewage effluent[J]. Technological Innovation and Application, 2014 (20): 135.
- [7] 顾依华. 聚合氯化铝在城市生活污水中的应用[J]. 广州化工, 2012, 40(11): 153-154, 192.
GU Y H. Application of polymerization aluminum chloride in municipal sewage treatment [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(11): 153-154, 192.
- [8] KABSCH-KORBUTOWICZ M. Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ ultrafiltration process[J]. Desalination, 2005, 185(1/3): 327-333.
- [9] DUAN J M, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100-102: 475-502.
- [10] PERNITSKY D J, EDZWALD J K. Solubility of polyaluminium coagulants [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 2003, 52(6):395-406.
- [11] RODRÍGUEZ G S, KENNEDY M D, PRUMMEL H, et al. PACl: a simulation of the change in Al concentration and Al solubility in RO[J]. Desalination, 2008, 220(1/3): 305-312.
- [12] SARI M A, CHELLAM S. Reverse osmosis fouling during pilot-scale municipal water reuse: evidence for aluminum coagulant carryover [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520: 231-239.
- [13] GABELICH C J, ISHIDA K P, GERRINGER F W, et al. Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance [J]. Desalination, 2006, 190(1/3): 147-160.
- [14] LISTIARINI K, CHUN W, SUN D D, et al. Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 344(1/2): 244-251.
- [15] DONG H Y, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Flocculation properties and membrane fouling of different monomer and polymer Fe coagulants in coagulation-ultrafiltration process: the role of Fe (III) species [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258: 442-449.
- [16] 孔繁鑫. 渗透膜对微量有机物的去除与传质特性研究 [D]. 北京: 清华大学, 2015.
KONG F X. Rejection of trace organics and their mass transfer properties in osmotic membranes [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [17] 廖伟, 秦雄, 黄苑强, 等. 铬天青 S 分光光度法测定自来水中铝方法的改进[J]. 供水技术, 2017, 11(6): 51-54.
LIAO W, QIN X, HUANG Y Q, et al. Improvement of determination of aluminum in tap water by chrome azurol S spectrophotometry[J]. Water Technology, 2017, 11(6): 51-54.
- [18] LEE J, JEONG S, YE Y, et al. Protein fouling in carbon nanotubes enhanced ultrafiltration membrane: Fouling mechanism as a function of pH and ionic strength [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 176: 323-334.
- [19] SEIDEL A, WAYPA J, ELIMELECH M. Role of charge (Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by a negatively charged porous nanofiltration membrane [J]. Environmental Engineering Science, 2001, 18(2): 105-113.
- [20] UZAL N, ATES N, SAKI S, et al. Enhanced hydrophilicity and mechanical robustness of polysulfone nanofiber membranes by addition of polyethyleneimine and Al₂O₃ nanoparticles [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 187: 118-126.

Study on fouling characteristics of reverse osmosis membrane with high residual aluminum

DING Guodong¹, JI Shifeng^{1,2}, XING Yunqing^{1,2}, JIANG Jingwei¹, LIU Shenghui¹, HAN Naixu¹, FANG Han¹, JIA Lei³

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Marine Environment Monitoring and Assessment Center, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. Shanghai Environmental Protection Co., Shanghai 201306, China)

Abstract: The effects of influent pH, influent concentration and operating pressure on reverse osmosis membrane fouling were investigated by simulating waste water containing high concentration aluminum, with the help of membrane surface morphological and elemental analysis. A dense inorganic fouling layer was formed on the surface of reverse osmosis membrane. Among the three factors investigated, the influent pH has the most significant effect on membrane fouling. When the influent pH is neutral, the membrane flux is the lowest, as well as the salt rejection is the highest. SEM graphs and EDS analysis showed that the content of aluminum in the membrane foulant was the highest, indicating that the most serious fouling. When the acid water enters, the content of Al in the fouling layer on the film surface is lower than that of alkaline water, which means the membrane fouling is the lowest. Under the same influential pH, the effect of residual aluminum concentration on the formation of fouling layer is more significant, while the effect of operating pressure is not. As for practical process, it is suggested that adjusting the pH of inlet water to alkaline, accurately controlling the addition of aluminum coagulant, maintaining appropriate operating pressure, are key factors to retard the membrane fouling caused by residual aluminum.

Key words: membrane fouling; aluminum; pH; operating pressure; influent concentration