

文章编号: 1674-5566(2023)03-0586-11

DOI:10.12024/jsou.20220103680

进水钙、铝离子共存对反渗透膜污染的影响效应分析

邢云青^{1,2}, 陈嘉健¹, 李苑铭¹, 冀世锋^{1,2}, 吴金健¹, 吴天阳¹, 邹鹏¹

(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)

摘要: 基于某生物制药企业膜生物反应器处理出水配置了不同 Ca/Al 配比的料液, 以考察其对反渗透膜污染的结构、形貌、组成与特征的影响效应。结果表明: 进水中共存的钙、铝成分结合有机物在膜面上形成了复合污染层, Ca/Al 配比的变化导致差异显著的膜污染特性。在低铝含量、高 Ca/Al 比条件下, 进水中铝盐与膜面有机官能团在强势极性作用下优先结合, 与进水中疏水性有机组分凝聚共沉于膜面, 对膜污染的形成具有远大于 Ca 组分的作用。根据扩展杨氏方程计算得到系统总表面张力: 低钙低铝, 53.0 mJ/m²; 低钙高铝, 69.5 mJ/m²; 高钙高铝, 70.4 mJ/m²。这表明进水中铝含量变化主要影响进水溶液与膜面材料之间的极性作用力, 钙含量变化几乎没有相应影响。膜清洗结果表明进水中钙铝成分引起的膜污染在空间结构上是分层的, 铝通过与膜面分子间的极性力作用紧密结合在膜污染的底层, 形成难以清洗的不可逆污染; Ca 则主要存在于污染的滤饼层, 极易通过化学清洗恢复。因此, 精准控制前段混凝预处理阶段 Al 盐投加量对防止膜污染具有重要意义。

关键词: 反渗透膜; 膜污染; 铝; 钙; 共存

中图分类号: X 703 **文献标志码:** A

近年来, 污水经深度处理后循环回用已成为解决水资源短缺的有效手段^[1]。随着膜处理材料和技术的进步以及对回用水品质要求的提高, 反渗透(RO)逐渐成为污水循环回用的主流工艺之一。反渗透运行过程中, 进水料液受到前段流程(主要有物化、生化及微/超滤)处理效果的直接影响, 虽然截留了进水中的颗粒物、胶体等污染物, 但无法完全去除溶解性有机物以及离子态组分, 各种组分与膜材料接触, 受不同溶液环境和水力条件下的界面相互作用影响, 逐步积累于膜表面, 形成污染层, 导致系统产水通量下降、能耗上升。膜污染问题是限制 RO 工艺系统高效稳定运行的关键因素^[2]。根据污染层形成的主要原因, 可将 RO 膜污染分为 4 种类型: 溶解性有机质沉积导致的有机污染(多糖、蛋白质、腐殖质等)^[3-6], 微生物附着生长代谢形成生物膜导致的生物污染^[7-8], 悬浮成分引起的胶体污染, 金属离

子结垢、过饱和析出导致的无机污染^[9-11]。然而, 这几种类型的污染, 尤其是胶体污染、无机污染和有机污染往往不是独立发生而是同时发生、相互促进, 形成复合污染。在工业废水深度处理回用系统的反渗透进水中, 除了普遍存在的钙离子和有机污染物, 还要面对前段混凝沉淀预处理过程中过量投加残留的铝盐^[12-14], 三者共同存在形成了更加复杂的进水特性, 必然影响反渗透膜的污染作用机制。当前针对此类复杂进水特性条件下的反渗透膜污染机制研究尚未引起足够重视。

本研究在某生物制药企业废水氮磷零排放处理工程的混凝沉淀 + A/O + MBR 出水的基础上^[15-16], 调制不同钙铝成分配比的进水, 考察其对反渗透膜污染的影响, 厘清进水中共存的钙铝离子对反渗透膜污染的贡献, 以为工业废水深度处理回用系统提供反渗透膜污染控制策略。

收稿日期: 2022-01-08 修回日期: 2022-05-27

基金项目: 膜法处理农药废液减量研究项目(D-8006-18-0003); 重金属危险废液减量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: 邢云青(1972—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为水处理技术与应用。E-mail: yqxing@shou.edu.cn

通信作者: 冀世锋, E-mail: fembr@163.com

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部(CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydx.com>

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验用 RO 膜为美国陶氏公司 LC-LE4040 型聚酰胺复合膜,Na 型阳离子交换树脂(型号:001x7,凝胶型)购自生工生物工程(上海)股份有限公司。所用溶液(除进水外)均以去离子水配制,试剂均为分析纯级别。溶液 pH 均通过 1mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节。

1.2 进水配制

本研究原水来自某生物制药企业废水氮磷零排放处理工程的混凝沉淀 + A/O + MBR 出水,

其水质指标如下:pH,7 ~ 8;COD,30 ~ 40 mg/L;NH₃-N,0.1 ~ 0.3 mg/L;TP,0.1 ~ 0.2 mg/L;TDS,400 ~ 500 mg/L;Ca²⁺,80 ~ 90 mg/L;Al,1.2 ~ 2.0 mg/L。

不同 Ca/Al 配比进水的配制结果见表 1:(1)低钙低铝水:将原水水样通过 Φ20 × 500 mm 阳离子交换树脂柱去除水中钙离子,检测离子交换出水中 Ca、Al 浓度;(2)低钙高铝水:在水样(1)中投加适量硫酸铝,充分搅拌 30 min,静置 2 h 后检测其中 Al 浓度;(3)高钙高铝水:在原水中投加适量硫酸铝,充分搅拌 30 min,静置 2 h 后检测其中 Al 质量浓度。

表 1 进水中所含 Ca 和 Al 的质量浓度
Tab. 1 Mass concentration of Ca and Al contained in the influent

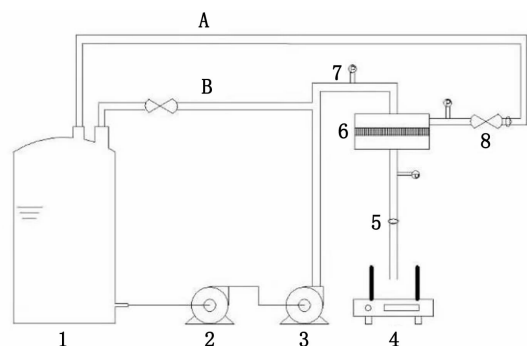
进水类别 Types of the influent	Ca 质量浓度 Ca mass concentration/(mg/L)	Al 质量浓度 Al mass concentration/(mg/L)	Ca/Al 摩尔比 Molar ratio of Ca to Al
低钙低铝 Low Ca low Al	12.1 ± 0.2	1.61 ± 0.12	≈ 5:1
低钙高铝 Low Ca high Al	12.1 ± 0.2	8.02 ± 0.15	≈ 1:1
高钙高铝 High Ca high Al	85.3 ± 0.3	8.02 ± 0.15	≈ 7:1

注:表中数据均为测量 5 批次配制水样后取均值及标准差。

Notes: Data in the table are the mean and standard deviation after measuring 5 batches of prepared water samples.

1.3 膜污染实验

膜污染实验均在图 1 所示反渗透系统中进行,反渗透膜组内部直径 75 mm,进水口径 15 mm,浓水口径 10 mm,产水口径 15 mm。实验前对 RO 膜预处理:将膜片裁剪成直径为 75 mm 的圆片,在去离子水中浸泡 24 h。运行时,先用去离子水运行 2 h,使膜通量达到稳定的状态,再通入实验用水。实验过程中水温稳定在(35 ± 1)℃,操作压强保持 760 kPa^[17]。



A. 浓水回流; B. 原水回流; 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; 7. 压力表; 8. 阀门。

A. Concentrated water reflux; B. Raw water reflux; 1. Raw water tank; 2. Regulated booster pump; 3. High-pressure pump; 4. Electronic balance; 5. Flow meter; 6. Membrane assembly; 7. Pressure gauge; 8. Valve.

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental set-up

膜通量(J)计算如下:

$$J = \Delta V / At \quad (1)$$

式中: ΔV 为渗透液的体积,L; A 为膜的有效面积, m^2 ; t 为过滤时间,h。

1.4 膜清洗实验

化学清洗:分别采用柠檬酸(pH = 4.0)和 2 mmol/L NaOH-EDTA 溶液(pH = 11.0)对污染膜片进行化学清洗^[18]。清洗时,将污染膜片浸入 100 mL 清洗液中,超声波清洗 30 min,取出膜片后用去离子水冲洗。24 h 后,分别分析膜片形貌组成及清洗液中钙、铝残留量。组合清洗:污染的膜片先进行压强为 1 035 kPa,30 min 的水力冲洗,测定水力清洗过后的膜通量,为水力可逆膜污染 R_r ;水力清洗后的膜片经化学清洗后,测定其膜通量即为化学可逆膜污染 R_{chem} ;通过水力和化学清洗后仍未恢复的膜通量为不可逆污染 R_{ir} ,以上 3 种膜污染的总和为总膜污染 R_t 。

$$R_t (\%) = R_r + R_{chem} + R_{ir} \quad (2)$$

1.5 分析方法

水样中钙离子浓度由 EDTA 滴定法测定,铝组分质量浓度由铬天青 s 紫外分光光度法测定^[19];原膜及污染膜表面形貌采用扫描显微镜(SU5000,Hitachi,Japan)观测;膜表面元素组成

采用 EDS 能谱扫描 (XFlash 6110, Bruker, Germany); 污染层有机组成采用傅里叶红外光谱 (Nicolet iS10, Thermo Fisher, America) 分析; 进水与膜面的接触角采用静滴式接触角测量仪 (JC2000C1, Powereach, China) 分析; 进水 Zeta 电位采用电位分析仪 (ZS90, Malvern, UK) 测定。

2 结果

2.1 膜通量分析

不同进水条件下反渗透膜通量的变化见图 1。经过 15 h 连续运行, 低钙低铝进水条件下膜通量由 $35.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 平稳下降到 $24.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 相对通量仍保持约 71%, 膜污染程度较轻; 低钙高铝进水条件下, 膜相对通量大幅下降至 47%, 污染程度加剧; 高钙高铝进水条件下的相对通量进一步降至 36%, 膜污染程度最为严重。关联进水中 Ca、Al 质量浓度增幅与膜相对通量变化发现, 低钙高铝进水较低钙低铝进水的铝含量增加 5 倍, 相对通量降幅为 27%; 高钙高铝进水较低钙高铝进水的钙含量增加了 6 倍, 相对通量降幅仅 11%。由此推断, 进水中铝含量的变化对膜污染的影响较钙含量更大。

表 3 中双变量 Pearson 检验结果显示, 钙离子浓度和膜通量呈显著负相关 ($r = -0.741, P = 0.022 < 0.05$), 铝离子浓度和膜通量呈极显著负相关 ($r = -0.942, P = 0.000 < 0.01$), 钙和铝之间没有显现相关性。由表 4 可以看出, 不同进水条件下的对比显著性均小于 0.05, 钙或铝含量的增加都明显增加了膜通量的下降程度, 从平均值差值也表现出铝含量的增加对膜通量的影响要大于钙。

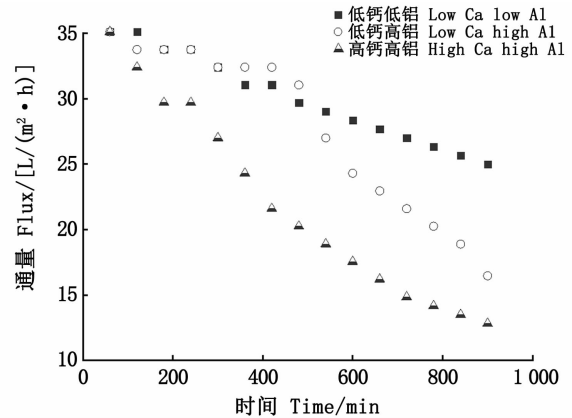


图 2 不同进水条件下的膜通量变化

Fig. 2 Membrane flux under different influent conditions

表 2 不同进水条件下的膜通量

Tab. 2 Membrane flux under different influent conditions

进水类别 Types of the influent	膜通量 Membrane flux/[L/(m ² ·h)]	标准偏差 Standard deviation	标准误差 Standard error
低钙低铝 Low Ca low Al	24.8	0.702 4	0.404 1
低钙高铝 Low Ca high Al	16.5	0.862 2	0.493 3
高钙高铝 High Ca high Al	12.7	0.802 1	0.463 1

表 3 钙、铝和膜通量的相关性

Tab. 3 Correlation of Ca, Al and membrane flux

指标 Index	Ca	Al	膜通量 Membrane flux Ca
Ca	Pearson 相关性 Pearson Correlation	1	-0.741 *
	显著性 (双尾) Sig. (2-tailed)		0.022
Al	Pearson 相关性 Pearson Correlation	0.500	-0.942 **
	显著性 (双尾) Sig. (2-tailed)	0.170	0
膜通量 Membrane flux	Pearson 相关性 Pearson Correlation	-0.741 *	1
	显著性 (双尾) Sig. (2-tailed)	0.022	0

注: *. 在置信度 (双测) 为 0.05 时, 相关性是显著的; **. 在置信度 (双测) 为 0.01 时, 相关性是极显著的。

Notes: *. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed); **. Correlation is extremely significant at the 0.01 level (2-tailed).

表 4 不同进水条件下膜通量的多重比较

Tab.4 Multiple comparisons of membrane flux under different influent conditions

指标 Index	进水类别 Types of the influent	对比类别 Comparison categories	平均值差值 Mean difference	标准误差 Standard error	显著性 Sig.	95% 置信区间 95% Confidence interval	
						下限 Lower limit	上限 Upper limit
LSD	低钙低铝 Low Ca low Al	低钙高铝 Low Ca high Al	8.400 00 *	0.643 49	0.000	6.825 4	9.974 6
		高钙高铝 High Ca high Al	12.033 33 *	0.643 49	0.000	10.458 8	13.607 9
	低钙高铝 Low Ca high Al	低钙低铝 Low Ca low Al	-8.400 00 *	0.643 49	0.000	-9.974 6	-6.825 4
		高钙高铝 High Ca high Al	3.633 33 *	0.643 49	0.001	2.058 8	5.207 9
	高钙高铝 High Ca high Al	低钙低铝 Low Ca low Al	-12.033 33 *	0.643 49	0.000	-13.607 9	-10.458 8
		低钙高铝 Low Ca high Al	-3.633 33 *	0.643 49	0.001	-5.207 9	-2.058 8

注:*. 平均值差值的显著性水平为 0.05。

Notes: *. The significance level for the difference in means is 0.05.

2.2 污染层形貌及组成分析

由图 3 可以看出:污染物在膜表面形成了层状团聚结构,增大了错流过滤阻力,是 RO 膜产水量下降的主要原因。但是,不同进水条件下形成的污染层结构存在显著差异:低钙低铝进水的污染层呈现细碎、相对平整的鳞片状;低钙高铝进水的污染层的密实度更高,表面偶有零星散落的结晶颗粒物凸起;高钙高铝进水的污染层保持紧实,但表面凸起的结晶颗粒物随处可见,表面粗糙度大幅增加,这种情况与进水中钙含量大幅增加紧密相关。整体而言,污染膜表面被一层密实的污染层覆盖,可以判断这是进水中溶解性有机物及胶体类污染物(主要来自进水铝组分)形成的,致密层表面存在的颗粒状凸起为无机盐结晶,主要来自进水中的 Ca 组分,它们共同形成了膜面的复合污染。

表 4 为不同进水条件下膜面污染物的元素分析。可以看到,污染层中 C、N、O 总质量分数

均高于 90%,说明有机物是污染层的主要成分。其他的无机组成与进水组分类似,主要包括 Ca、Al、P、S、Na、Cl、Si、K、Fe 等。然而,膜面污染物中 Ca、Al 组分特性与进水存在显著差异。低钙低铝进水中的 Ca/Al 摩尔比为 5:1,然而污染层中 Ca/Al 摩尔比为 1:5.5(图 4)。这一巨大反差说明在低浓度 Ca、Al 共存的进水中,与多数派的 Ca 组分相比,少数派的 Al 优先与膜表面官能团及进水中有机物结合、沉积形成污染层。TANG 等^[22]考察初期运行的再生水厂中 RO 膜面有机污染物组分特性与系统进水存在显著差异。当进水为低钙高铝时,其 Ca、Al 摩尔量近乎相等,然而污染层中 Ca/Al 摩尔比为 1:2.8(图 4);高钙高铝进水条件下,进水 Ca/Al 摩尔比为 7:1,然而污染层中 Ca/Al 摩尔比进一步降为 1:2.4(图 4)。随着进水中 Ca、Al 含量上升,污染层中虽然铝含量仍然高于 Ca,但是 Ca/Al 摩尔比逐渐下降。

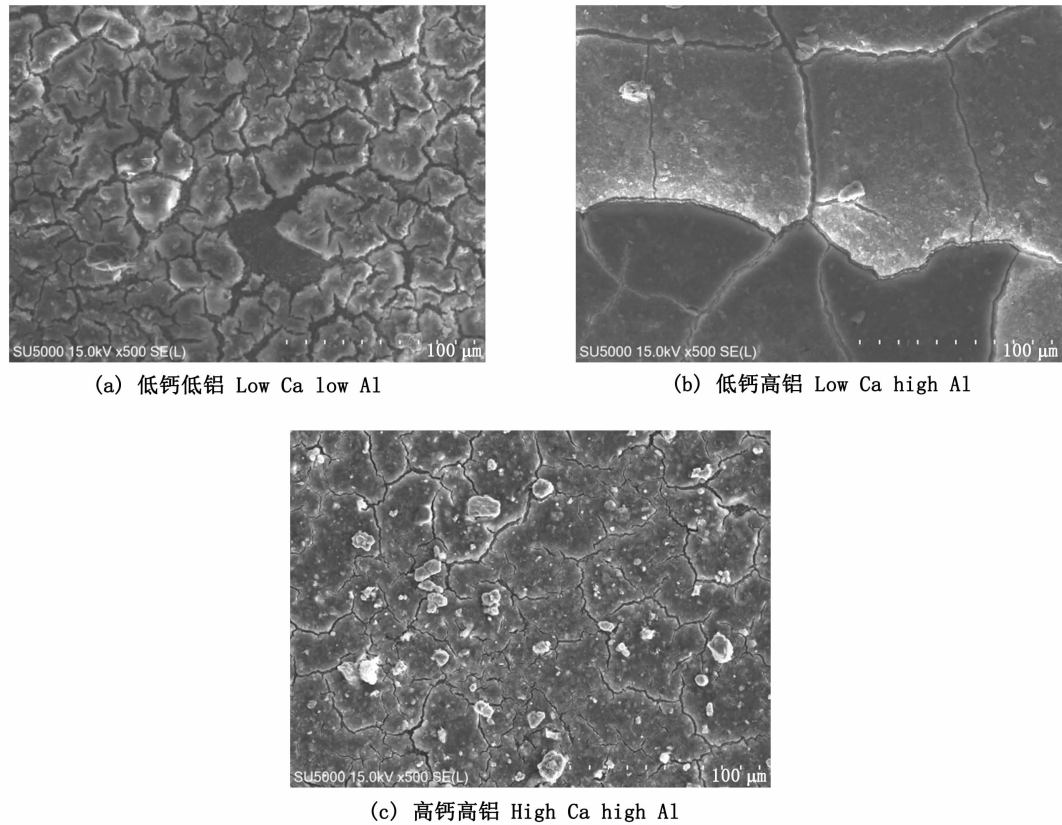


图3 不同进水 Al、Ca 浓度膜污染

Fig. 3 SEM of membrane fouling at different influent Al and Ca concentrations

表5 不同 Al、Ca 浓度下污染层及原膜中的各元素占比

Tab. 5 Proportion of each element in the pollution layer and the original film at different Al and Ca concentrations

元素 Element	质量比 Mass ratio/ %		
	低钙低铝 Low Ca low Al	低钙高铝 Low Ca high Al	高钙高铝 High Ca high Al
C	48.33	44.64	39.89
N	16.97	15.83	12.06
O	27.48	30.04	37.05
Ca	0.44	1.36	2.22
Al	1.61	2.62	3.54
S	0.71	0.85	0.93
P	2.13	2.70	1.76
Na	0.56	0.57	0.89
Cl	0.51	0.23	0.20
K	0.17	0.45	0.18
Si	0.84	0.65	0.35
Fe	0.25	0.80	0.92

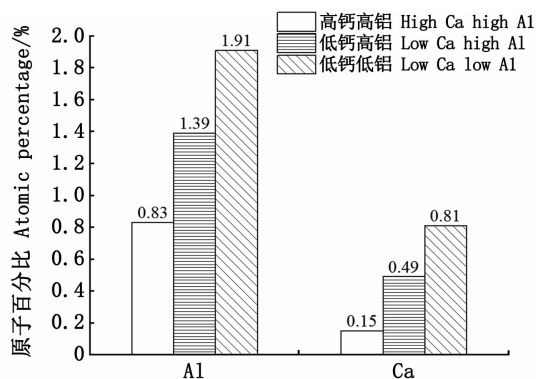


图4 不同 Al、Ca 浓度下污染层的钙铝元素所占的原子百分比

Fig. 4 The atomic percentage of Al, Ca in the pollution layer at different Al and Ca concentrations

2.3 污染层有机物官能团分析

图5中 $3\ 275\sim 3\ 320\ \text{cm}^{-1}$ 为酰胺A带的O-H和N-H收缩振动峰,原膜主成分中N-H的收缩振动,形成了 $3\ 320\ \text{cm}^{-1}$ 的弱吸收峰。低钙低铝进水

污染膜面的峰值偏移到了 $3\ 283\ \text{cm}^{-1}$ 且吸收峰增强,主要是进水携带有机物及多核羟基聚合铝Al-O-H在膜面积累更多O-H的贡献;随着钙、铝浓度的增加,峰值继续有所偏移。原膜中 $1\ 663\ \text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为酰胺I带,对比原膜与低钙低铝进水的膜界面变化,由于有机物中C=O键与Al(OH)₃的单齿络合作用,峰值位移到了 $1\ 648\ \text{cm}^{-1}$,强度略有上升;随着进水Al含量的提高,峰值进一步偏移至 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$,强度基本不变;与之相比,高钙高铝进水的出峰位置及强度几乎没有变化。原膜在 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰为酰胺II带,其左边的 $1\ 583\ \text{cm}^{-1}$ 为C=C键的强吸收峰。3种不同进水在此均发生类似变化,即C=C键的强吸收峰消失且与酰胺II带吸收峰重叠,这是由于原膜膜面分子结构中C=C键与进水中的Al-O-H发生的双齿络合作用引起的不对称振动,进水铝含量的增加,进一步增大了重叠峰的强度;相比之下,高钙高铝水中大幅增加的钙含量,一定程度上弱化了这种不对称振动。

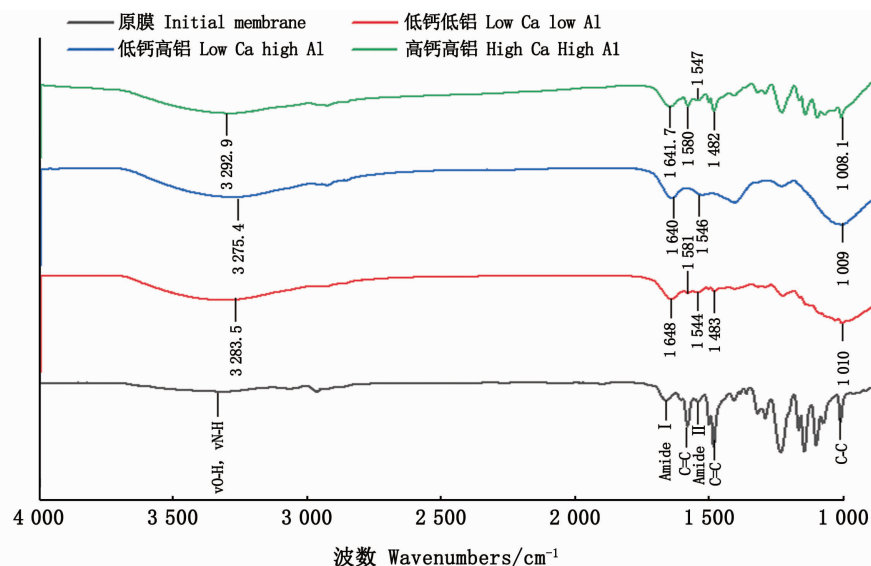


图5 原膜及不同 Al、Ca 浓度下污染层的红外光谱图

Fig. 5 ATR-FTIR of the initial membrane and polluted layer at different Al and Ca concentrations

2.4 Zeta 电位和接触角分析

图6和图7分别显示了不同进水条件下的溶液Zeta电位和污染膜面接触角变化。图6结果表明,同时存在于水溶液中的Ca、Al成分,其各自浓度变化对Zeta电位产生不同影响。低钙低铝水中增加Al浓度转为低钙高铝水后,Zeta电位

从 $-2.02\ \text{mV}$ 小幅升至 $-1.40\ \text{mV}$;继续提升水中钙离子浓度变为高钙高铝水后,Zeta电位显著上升且由负转正至 $0.52\ \text{mV}$;可见,钙离子自身携带的正电荷可以通过桥连作用与进水中有机酸性物质形成Ca-羧基络合物,大幅提升水溶液的Zeta电位。理论上,水溶液与RO膜接触体系中,

界面接触角(与总表面张力 γ^{TOT} 有紧密联系),符合扩展杨氏方程:

$$(1 + \cos\theta) \gamma_w^{TOT} = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_w^{LW}}) + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_w^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_w^+} \quad (3)$$

式中: θ 为测试样品与膜表面的接触角,下标 s 、 w 分别代表膜相和溶液相, γ^{LW} 、 γ^- 、 γ^+ 分别为范德华力、电子供体、电子受体表面张力分项。根据文献[13]中 γ^{LW} 、 γ^- 、 γ^+ 对应参考值,结合本研究测量的界面接触角,计算可得不同进水条件下,系统总表面张力 γ^{TOT} 分别如下:低钙低铝,53.0 mJ/m²;低钙高铝,69.5 mJ/m²;高钙高铝,70.4 mJ/m²。

当进水中铝离子含量提升后,膜表面接触角由低钙低铝水的 15° 上升至低钙高铝水的 60°,由亲水性转变为疏水性;但是,钙离子浓度大幅提高,高钙高铝水的接触角较低钙高铝水仅有不足 4° 的小幅上升,对膜表面亲疏水性几乎没有影响(图 7)。

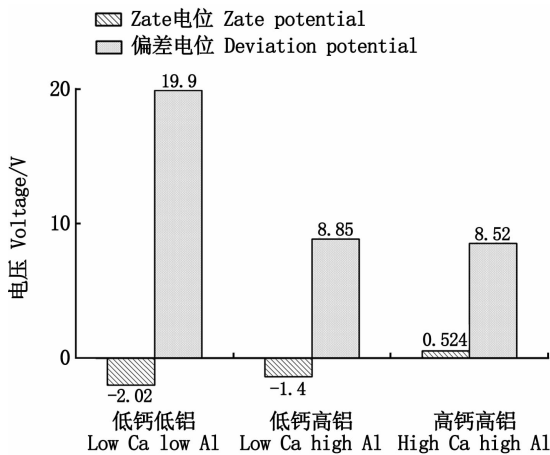


图 6 不同 Al、Ca 浓度下污染层的 Zeta 电位
Fig. 6 Zeta potential of the polluted layer at different Al and Ca concentrations

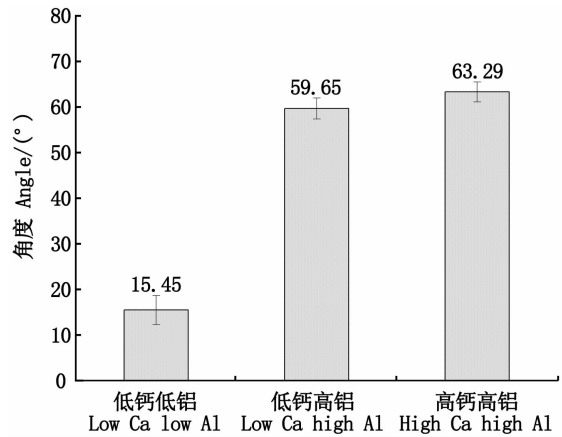
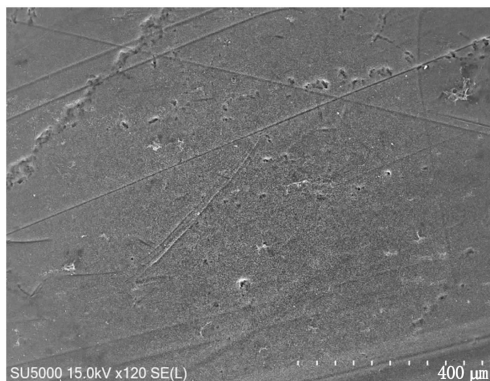


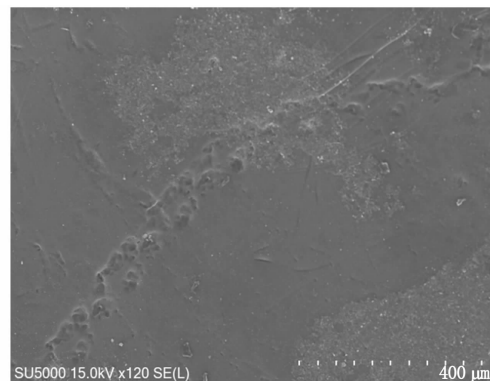
图 7 不同 Al、Ca 浓度下污染层的接触角
Fig. 7 The contact angle of the polluted layer at different Al and Ca concentrations

2.5 膜清洗效果分析

采用不同清洗剂对高钙高铝进水污染的膜进行表面化学清洗,电镜扫描观测到 NaOH-EDTA 清洗后仍有整片紧致平坦的薄层污染物覆盖在膜表面[图 8(a)],柠檬酸清洗后的膜除了少量片状薄层污染物附着外,大部分区域露出原膜基本形貌[图 8(b)]。检测结果显示,污染膜用柠檬酸清洗和 EDTA 去除的铝分别为 5.81 mg/m²、1.21 mg/m²,前者显著高于后者。然而,两种清洗液对钙的去除强度相当,分别为 3.68 mg/m² 和 3.15 mg/m²。图 9 展示了化学清洗后膜面元素分析结果,无论使用哪种清洗剂,膜面均没有残存的 Ca 元素;铝元素在两种清洗剂使用后在膜面均有残留,且 EDTA 清洗后的残留量高于柠檬酸。



(a) EDTA



(b) 柠檬酸 Citric acid

图 8 EDTA 和柠檬酸清洗过后膜表面 SEM 图

Fig. 8 SEM of membrane surface after cleaning with EDTA and citric acid

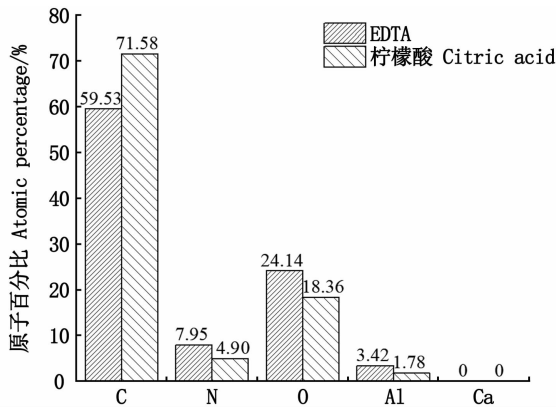


图9 EDTA和柠檬酸清洗后膜表面主要元素占比

Fig.9 Proportion of main elements on the membrane surface after EDTA and citric acid cleaning

不同 Ca/Al 配比进水条件下膜片污染的组成见图 10。低钙低铝进水时,经组合清洗污染膜的通量恢复至 83%,仍有 17% 的通量不可恢复;低钙高铝进水时,不可逆污染大幅升至 24%,主要是进水铝含量增加的后果;与之相比,高钙高铝进水的不可逆污染微升至 25%,可逆污染则上升了 5 个百分点,显然进水钙含量的增加主要贡献在于可逆污染。

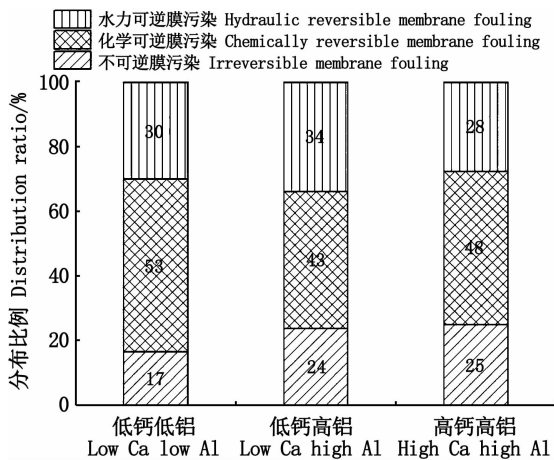


图10 不同 Al、Ca 浓度下膜通量的恢复率

Fig.10 Recovery rate of membrane flux at different Al and Ca concentrations

3 讨论

进水中共同存在的有机物、钙、铝引起反渗透膜通量下降,在膜面上形成了复合污染层。实验结果表明,进水中 Ca/Al 配比的变化导致差异

显著的膜污染特性。

当水溶液环境和水力条件固定时,形成反渗透膜污染的决定性因素是进水污染组分与膜材料界面相互作用的总能量,它是范德华力(LW)、极性力(AB)与静电力(EL)3种界面相互作用能之和^[24]。范德华力对于特定反渗透膜表面分子与进水污染组分相对固定,并不受进水组分浓度变化的影响。静电力主要由界面荷电性决定。在本研究体系中,RO膜面为负电性,进水中钙为荷正电离子,Al为无定形 $Al(OH)_3$ 胶体或溶解性的 $Al(OH)_4^-$ ^[23]。显然,进水中的Ca组分与膜面的静电力能大于Al,理应优先与膜面分子结合并沉积成为污染层。然而,前文膜面污染层元素分析表明其中Al元素含量远大于Ca。这一事实证明,静电力是反渗透膜污染形成机制中3种界面作用能中最弱一项。类似情况也出现在BRANT等^[25]的研究中,他们通过计算比较了进水中胶体成分与反渗透膜3种界面能的大小,发现静电作用力在所有条件下均比另外两种作用力约小2个数量级。回顾2.4节分析结果,根据扩展杨氏方程可知进水中铝含量变化对界面作用能量的影响远大于钙,因此,进水中铝含量变化主要影响的是进水溶液与膜面材料之间的极性作用力。综上所述,极性作用力AB在3种界面作用中起主导作用。2.3节中污染膜面的FTIR图谱分析表明,进水中多核聚合羟基铝Al-O-H与膜面有机分子官能团之间的双齿络合作用($1544 \sim 1583 \text{ cm}^{-1}$)引起的不对称振动随进水铝含量增加而强化,而进水钙含量的增加一定程度上弱化了这种作用。

另一方面,不同进水条件下膜面接触角随着进水铝含量增加大幅增加,表明大量疏水性有机物积累在膜面,原因在于多核羟基聚合铝除了与膜面分子结合之外,优先与进水中的疏水性有机物发生凝聚作用,更易沉积于膜面;从低钙高铝进水切换至高钙高铝进水,钙含量虽然大幅增加,接触角仅有不足 4° 的小幅增加,说明Ca离子对疏水性有机物的聚集作用并不显著。进水中的Ca主要与带羧基集团的有机物络合,引起疏水性有机酸内部分子链静电斥力减弱,分子结构缠绕更紧密,有机物分子内部的疏水性芳香及脂肪基团组分不易外露,从而弱化了分子的疏水性。进水中铝含量的增加显著加大不可逆污染占比,钙

含量的增加则主要贡献于可逆污染。该结果表明进水中钙铝成分引起的膜污染在空间结构上是分层的,铝通过与膜面分子间的极性力作用紧密结合在膜污染的底层,形成难以清洗的不可逆污染;Ca 则主要存在于污染的滤饼层,极易通过化学清洗恢复。

根据上述实验数据及理论分析,可以推测本研究体系下的膜污染机制:进水中同时存在钙铝时,即使铝浓度低至 0.06 mmol/L, Ca/Al 摩尔比高达 5:1 水平,它也会借助其 Al-O-H 形态与膜面有机官能团之间强势极性作用力优先结合,同时与进水中疏水性有机组分的凝聚作用共同沉积于膜面,形成初期污染底层;相比之下, Ca 离子虽然在进水中拥有数量优势,但其主要与羧基官能团发生络合作用,缺少与膜面分子的强极性作用,未能沉积在初期污染层中。随着时间推移,后期膜污染行为则主要受到已附着于膜面和后续到达膜面的污染组分之间的界面相互作用。在此期间,进水中的 Al 继续与有机组分结合形成凝胶滤饼层,单一的界面相互作用使得进水 Al 含量的变化对污染层的组分变化的影响程度下降; Ca 则发生两种界面作用,一是与有机物发生络合作用后共同沉积,二是受浓差极化作用影响积累在膜面的 Ca 离子浓度超出浓度积常数时有含钙无机晶体析出。后者会随着进水 Ca 离子浓度变化,对污染层的组成和特性的影响程度逐渐加大。

因此,在实际工程进水中 Ca、Al、有机物共存的复杂条件下,为了保障反渗透系统的稳定运行、拉长膜清洗周期、提高膜使用寿命、节约运行维护成本,将防止膜污染的关口提前,精准控制前段混凝预处理阶段 Al 盐投加量,避免水中残留过多铝成分具有重大意义。开发混凝反应工序出水铝浓度实时反馈药剂投加精准控制系统将有广阔应用前景。

参考文献:

[1] GHERNAOUT D, ELBOUGHDIRI N. Water reuse: emerging contaminants elimination - progress and trends [J]. Open Access Library Journal, 2019, 6(12): 1-9.

[2] FERRANDO D, TUBIANA D, KANDIYOTE N S, et al. Ambivalent role of calcium in the viscoelastic properties of extracellular polymeric substances and the consequent fouling of reverse osmosis membranes [J]. Desalination, 2018,

429: 12-19.

- [3] MENG F G, ZHANG S Q, OH Y, et al. Fouling in membrane bioreactors: an updated review [J]. Water Research, 2017, 114: 151-180.
- [4] AZIZ M, KASONGO G. Improving resistance to fouling of aromatic polyamide thin-film composite reverse osmosis membrane by surface grafting of N,N-Dimethyl Aminoethyl Methacrylate (DMAEMA) [J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2021, 43(4): 312-320.
- [5] 刘建明. 反渗透浓水中有机物的组成特性及去除方法研究 [J]. 现代化工, 2021, 41(s1): 114-119.
- LIU J M. Research on composition and treatment technologies of organic pollutants in reverse osmosis concentrate [J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(s1): 114-119.
- [6] YAN C Q, TIAN Y J, CHENG Z L, et al. Simultaneous desalination and removal of recalcitrant organics from reverse osmosis leachate concentrate by electrochemical oxidation [J]. ACS Omega, 2021, 6(24): 16049-16057.
- [7] MOHSENI A, KUBE M, FAN L H, et al. Potential of *Chlorella vulgaris* and *Nannochloropsis salina* for nutrient and organic matter removal from municipal wastewater reverse osmosis concentrate [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(21): 26905-26914.
- [8] 陆薇儿, 修光利. 钙离子存在下胞外聚合物及其模拟溶液在膜污染中的差异 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(4): 1003-1012.
- LU W E, XIU G L. Differences of extracellular polymeric substances (EPS) and model solution with regard to membrane fouling in the presence of Ca^{2+} [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(4): 1003-1012.
- [9] 姚淑娣, 高欣玉, 郭本华, 等. XDLVO 理论解析钙离子对腐殖酸反渗透膜污染的影响机制 [J]. 环境科学, 2012, 33(6): 1884-1890.
- YAO S D, GAO X Y, GUO B H, et al. Reverse osmosis membrane fouling by humic acid using XDLVO approach: effect of calcium ions [J]. Environmental Science, 2012, 33(6): 1884-1890.
- [10] ZHANG M M, HOU D X, SHE Q H, et al. Gypsum scaling in pressure retarded osmosis: experiments, mechanisms and implications [J]. Water Research, 2014, 48: 387-395.
- [11] TIAN J Y, ERNST M, CUI F Y, et al. Effect of different cations on UF membrane fouling by NOM fractions [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 547-555.
- [12] WEI N, ZHANG Z G, LIU D, et al. Coagulation behavior of polyaluminum chloride: effects of pH and coagulant dosage [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(6): 1041-1046.
- [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] 杨忠莲. 铝盐混凝剂在给水处理中残留铝含量、组分及影响机制研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
YANG Z L. Content, speciation and influencing mechanism of residual Al during drinking water treatment using Al-based coagulants[D]. Ji'nan: Shandong University, 2013.
- [15] GU J, LIU H, WANG S Y, et al. An innovative anaerobic MBR-reverse osmosis-ion exchange process for energy-efficient reclamation of municipal wastewater to NEWater-like product water [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 230: 1287-1293.
- [16] 李晨璐, 郭雅妮, 李玉林, 等. 煤化工废水反渗透处理系统的运行效果及膜污染分析[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(9): 3464-3477.
LI C L, GUO Y N, LI Y L, et al. Study of the operating efficiency and membrane fouling of reverse osmosis process in coal chemical wastewater treatment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(9): 3464-3477.
- [17] 冀世锋, 王志远, 李十盛, 等. 膜浓缩农药废水的工程应用[J]. *上海海洋大学学报*, 2019, 28(1): 117-124.
JI S F, WANG Z Y, LI S S, et al. Engineering application of membrane concentrated pesticide wastewater[J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2019, 28(1): 117-124.
- [18] 丁国栋, 冀世锋, 邢云青, 等. 高浓度残留铝对反渗透膜的污染特性[J]. *上海海洋大学学报*, 2020, 29(5): 770-778.
DING G D, JI S F, XING Y Q, et al. Study on fouling characteristics of reverse osmosis membrane with high residual aluminum [J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2020, 29(5): 770-778.
- [19] 汪勉, 朱新建, 胡远远, 等. 高盐废水的反渗透膜污染与膜清洗实验研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(6): 1392-1396, 1412.
WANG M, ZHU X J, HU Y Y, et al. Reverse osmosis membrane contamination and membrane cleaning of high salt wastewater[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(6): 1392-1396, 1412.
- [20] 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 bychrome Azurol S spectrophotometry[J]. *Water Technology*, 2017, 11(6): 51-54.
- [21] 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.
- [22] TANG F, HU H Y, SUN L J, et al. Fouling characteristics of reverse osmosis membranes at different positions of a full-scale plant for municipal wastewater reclamation[J]. *Water Research*, 2016, 90: 329-336.
- [23] GUAN X H, CHEN G H, SHANG C. ATR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(4): 438-443.
- [24] DUAN J M, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100-102: 475-502.
- [25] BRANT J A, CHILDRESS A E. Assessing short-range membrane-colloid interactions using surface energetics [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 203(1/2): 257-273.

Effect of the influent Calcium and Aluminum ions on reverse osmosis membrane fouling

XING Yunqing^{1,2}, CHEN Jiajian¹, LI Yuanming¹, JI Shifeng^{1,2}, WU Jinjian¹, WU Tianyang¹, ZOU Peng¹
(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)

Abstract: The effects on structure, morphology, composition and characteristics of reverse osmosis membrane fouling were investigated by an effluent with different Ca/Al ratios of membrane bioreactor in a biopharmaceutical enterprise. The results demonstrated that calcium and aluminum combined with organic matter formed a composite fouling layer on the membrane surface, and the change of Ca/Al ratio resulted in significantly different membrane fouling characteristics. The form of Al-O-H in the solution was preferentially combined with the organic functional groups by polar force, and it was co-deposited with the coagulation of the hydrophobic organic components under the condition of low aluminum content and high Ca/Al ratio. It had a far greater effect on the formation of membrane fouling than the Ca component. According to the extended Young's equation, the total surface tension of the system was calculated as: 53.0 mJ/m² (low Ca low Al), 69.5 mJ/m² (low Ca high Al), 70.4 mJ/m² (high Ca high Al). It showed that the change of aluminum content mainly affected the polar force between the solution and the membrane material, and the change of the calcium content had almost no corresponding effect. The results of membrane cleaning indicated that the membrane fouling caused by calcium-aluminum components were stratified in spatial structure, and aluminum was tightly bound to the bottom layer of membrane fouling by the polar force between the molecules on the membrane surface, forming irreversible fouling. Calcium mainly existed in the contaminated filter cake layer which can be easily recovered by chemical cleaning. Therefore, it is of great significance to accurately control the dosage of aluminum salt in the coagulation pretreatment stage to prevent membrane fouling.

Key words: reverse osmosis membrane; membrane fouling; aluminum; calcium; coexistence