

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)04-0304-08

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024040304

复合剥离改性型纳米蒙脱土反渗透膜的抗结垢性能研究*

孟晓婷, 刘青松, 惠海青, 田苗**

(西北工业大学生态环境学院, 西安 710129)

摘要: 反渗透膜的高操作压力、高盐截留率及浓差极化现象, 极易导致膜表面形成硫酸钙水垢, 造成水渗透性能降低、运营成本升高等问题。膜表面性质是影响结垢的重要因素。纳米材料因具有优异的亲水性能、丰富的特定离子通道, 广泛用于提升聚酰胺 (PA) 层的水渗透性和优化表面特性。文章通过复合剥离改性型纳米蒙脱土 (MMT) 对膜表面粗糙度、亲水性、表面电荷等进行改性。结果显示, SDS-MMT 膜表现出最优的抗结垢性能, 与对照组相比, 其显示出较低的通量衰减率 ($D_F=27.1\%\pm 6.2\%$) 和较高的通量恢复率 ($F_R=94.6\%\pm 9.3\%$)。这是因为 MMT 和表面活性剂 SDS 的存在, 使 PA 膜表面亲水性提高, 交联密度增大, 相应的一COOH 含量减少, 有利于抑制 Ca^{2+} 的富集和结垢。文章为膜分离中抗结垢膜的研究提供了新思路。

关键词: 纳米蒙脱土, 反渗透膜, 抗结垢

中图分类号: X703 **文献标志码:** A

1 前言

工业生产活动在消耗大量淡水资源的同时产生了大量废水, 这是造成全球水资源短缺的主要原因^[1]。水资源的循环再利用是满足日益增长的淡水需求的重要手段, 这就需要处理这些废水后进行再利用或者排放到环境中^[2]。膜分离技术因其能耗低、规模大、操作简单、分离性能好、生态环境友好等优点, 已成为最具影响力的水危机解决方法^[3-5]。其中, 反渗透膜作为水处理系统中精炼浓缩操作的重要依托, 极易受到污染的制约, 膜污染已成为膜分离过程中亟待彻底解决的难点问题, 因此, 必须提升其稳定性, 延长其使用寿命。

膜污染^[6]主要指水中的各类微粒、大分子等

物质在膜表面和膜孔内吸附沉积, 形成附着层或造成孔堵塞, 影响渗透分离性能, 造成不可逆破坏的现象。只要膜与进料液接触, 膜污染就会发生。反渗透膜因高压操作和对盐的高截留率导致出现浓差极化现象, 极易发生无机结垢^[7]。多种无机盐在膜表面局部过饱和, 微溶盐的浓度超过其溶解度极限, 便会在膜表面形成沉淀, 出现结垢问题, 导致膜脱盐过程受到很大影响, 使操作压力增加、水渗透性能减弱^[8-10]。常见的结垢无机盐包括碳酸钙 ($CaCO_3$)、硫酸钙 ($CaSO_4$)、硫酸钡 ($BaSO_4$)、硫酸铬 [$Cr_2(SO_4)_3$], 以及二氧化硅 (SiO_2)^[11-14], 其中以硫酸盐为主。在分离过程中, $CaSO_4$ 等无机盐在膜表面成核、聚集、生长形成晶体, 引起结垢污染^[15-16]。为预防膜表面结垢, 有预处理和后处

* 收稿日期: 2023-09-12

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 5200105)。

作者简介: 孟晓婷 (1998—), 硕士研究生。

** 通信作者: 田苗, E-mail: mtian@nwpu.edu.cn.

引用本文: 孟晓婷, 刘青松, 惠海青, 田苗. 复合剥离改性型纳米蒙脱土反渗透膜的抗结垢性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 304-311.

Citation: MENG Xiao-ting, LIU Qing-song, HUI Hai-qing, TIAN Miao. Study on Anti-scaling Performance of Reverse Osmosis Membrane of Composite Exfoliated and Modified Nano-montmorillonite [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(4): 304-311.

理2种方法。通常使用化学添加剂和酸进行预处理^[6,17],通过增加结晶的诱导时间^[18]或降低进水的pH值提高微溶盐的溶解度^[19-20]。后处理则包括物理清洗和化学清洗,当物理清洗无法完全去除膜表面的不可逆结垢时,化学清洗就变得尤为重要;但后者通常面临膜表面完整性遭到破坏的问题,造成膜表面缺陷,导致膜使用寿命缩短^[21-22]。已知预处理和膜更换的费用分别占运营成本的20%和25%左右,相对较高^[8,23]。因此,提高膜本身的抗结垢性能,延长其使用寿命,具有重要的实际意义。

膜表面性质是制约无机物结垢的重要因素^[24],纳米材料因优异的亲水性能和调控聚酰胺层表面性质等特性而受到广泛关注。蒙脱土(Montmorillonite, MMT)具有与氧化石墨烯相似的二维(2D)层状结构,抗菌性能良好、来源广泛且价格低廉。在前期工作中,将剥离改性MMT分散于间苯二胺(MPD)水相溶液中,与均苯三甲酰氯(TMC)通过界面聚合反应构建纳米颗粒掺杂的反渗透聚酰胺复合膜,研究表明该改性MMT可以提升聚酰胺(Polyamide, PA)膜的耐氧化性能^[25]。本文研究基于抗结垢聚酰胺复合膜开发的重要性,分别选用整体性能平衡的阳离子表面活性剂OTAC和阴离子表面活性剂SDS对MMT进行改性,对制备膜的表面性质进行对比分析,并进行动态结垢测试,解析其抗结垢机理。

2 实验部分

2.1 实验材料

蒙脱土K10(240 m²/g),购于上海源叶生物科技有限公司。均苯三甲酰氯(TMC, 98%),购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。十八烷基三甲基氯化铵(OTAC, 分析纯),十二烷基硫酸钠(SDS, 化学纯),间苯二胺(MPD, 分析纯),正己烷(分析纯),硫酸钠(Na₂SO₄, 分析纯, 99%),无水氯化钙(CaCl₂, 分析纯),均购于国药集团化学试剂有限公司。聚砜超滤膜(US050),购于中科瑞阳膜技术有限公司。

2.2 MMT纳米颗粒的制备

配制一定浓度的MMT水溶液,剧烈搅拌1周^[26],随后分别添加表面活性剂(OTAC和SDS)进行改性,超声处理20 min,使其完全剥

离,随后以8000 r/min离心30 min,取上清液保存。使用之前,稀释至所用浓度,水浴超声使其混合均匀。

2.3 膜的制备

选用常规界面聚合(IP)单体和方法,将剥离改性的MMT水溶液与质量分数为2.7%的MPD水溶液按体积比1:3混合成质量分数为2%的水相溶液,并与TMC-正己烷有机相溶剂反应,通过IP在商用聚砜超滤载体(US050)上合成超薄PA选择层。具体做法详见文献^[27]。对照组记为PA,根据MMT性质,分别将膜命名为PA、MMT、OTAC-MMT和SDS-MMT,其统称为薄膜纳米复合材料(Thin-Film Nanocomposite, TFN)膜。

2.4 膜的结构表征

膜片均用去离子水清洗,并置于真空干燥箱内,确保样品完全干燥。通过特高分辨率场发射扫描电镜(FESEM)表征膜表面形貌;通过原子力显微镜(AFM)表征膜表面粗糙度;通过光学水接触角测量仪测量膜表面静态水接触角;通过固体表面电位分析仪(Surpass)分析膜表面不同pH值和离子条件的表面Zeta电位。

2.5 膜的性能测试

使用实验室规模反渗透分离测试装置测定膜的固有分离特性。在测试之前,将有效面积为42 cm²的测试膜片装在反渗透分离测试装置中,以去离子水作为原料液在18.5 bar预压1 h后,在15.5 bar下测试水渗透系数A。计算公式见式(1)和式(2):

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_s \Delta t} \quad (1)$$

$$A = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (2)$$

式中, J_w 为水通量, L/(m²·h); A 为膜的水渗透系数, L/(m²·h bar); ΔV 为 Δt 时间内通过膜的水的体积, L/h; A_s 为膜的有效面积, m²; Δt 为测试时间, h; ΔP 为测试压力, bar。

将原料液换成2000 mg/L的氯化钠(NaCl)溶液,在15.5 bar下测试盐截留率R。计算公式如下:

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

式中, C_f 为原料液浓度, kg/m³; C_p 为渗透液浓度, kg/m³。采用电导率仪分别测量原料液和渗

透液的电导率, 以表征 C_f 和 C_p 。

2.6 膜的抗结垢性能测试

用 30 mmol/L 无水 CaCl_2 和 30 mmol/L Na_2SO_4 混合配制硫酸钙 (CaSO_4) 结垢溶液, 使用实验室反渗透分离测试装置进行动态结垢实验。实验过程包括 3 个阶段: 第 1 阶段, 原料液为去离子水, 稳定运行 2 h, 水通量每隔 0.5 h 测试 1 次, 得到初始水通量记为 J_{w1} ; 第 2 阶段, 原料液换为配制好的 CaSO_4 结垢溶液, 进行 6.5 h 的结垢测试, 每隔 0.5 h 测试 1 次, 记录水通量 J_{w2} ; 第 3 阶段, 原料液换为去离子水进行物理清洗, 每隔 0.5 h 测试 1 次, 记录水通量 J_{w3} 。该实验在室温进行, 流速是 0.0785 m/s, pH 值维持在 7~8。为更好地分析膜的抗结垢性能, 利用通量恢复率 F_R (Flux Recovery Ratio, FRR)、通量衰减率 D_F (Flux Decline Ratio, FDR)、不可逆通量衰减率 D_{IF} (Irreversible Flux Decline Ratio, DRIR) 和可逆通量衰减率 D_{RF} (Reversible Flux Decline Ratio, DRR) 详细评价膜的抗结垢性能^[28-30], 计算公式如下:

$$F_R = \frac{J_{w3}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (4)$$

$$D_F = \left(1 - \frac{J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100\% \quad (5)$$

$$D_{IF} = \left(1 - \frac{J_{w3}}{J_{w1}}\right) \times 100\% \quad (6)$$

$$D_{RF} = \frac{J_{w3} - J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (7)$$

3 结果与讨论

3.1 膜的表征

在前期工作中^[25], 采用 FESEM、AFM、激光粒度 and Zeta 电位仪对 MMT 溶液进行表征, 得到了横向尺寸 <150 nm、片层厚度 <15 nm 的不规则片状物体, 证明 MMT 剥离成功。电荷测试结果表明, 未改性 MMT 呈现负电荷, 为 -23.9 mV; OTAC-MMT 呈现正电荷, 为 35.7 mV; SDS-MMT 则显示出更强烈的负电荷, 为 -24 mV。以上测试结果证明, 表面活性剂已成功进入 MMT 层间, MMT 改性成功。

图 1 显示了 4 种膜的 FESEM 形貌。与对照 PA 膜相比, MMT 掺杂的 PA 复合膜表面具有不同形貌, 但均未观察到纳米颗粒的明显聚集, 表明 MMT 的掺入并未对 PA 层的连续性及致密结构造成破坏。在前期工作中, 曾对 PA 膜和 MMT 膜表面进行 EDS 元素分析, 发现 MMT 膜表面有少量 Si 和 Al 元素, 证明 MMT 已成功复合到 PA 层中。

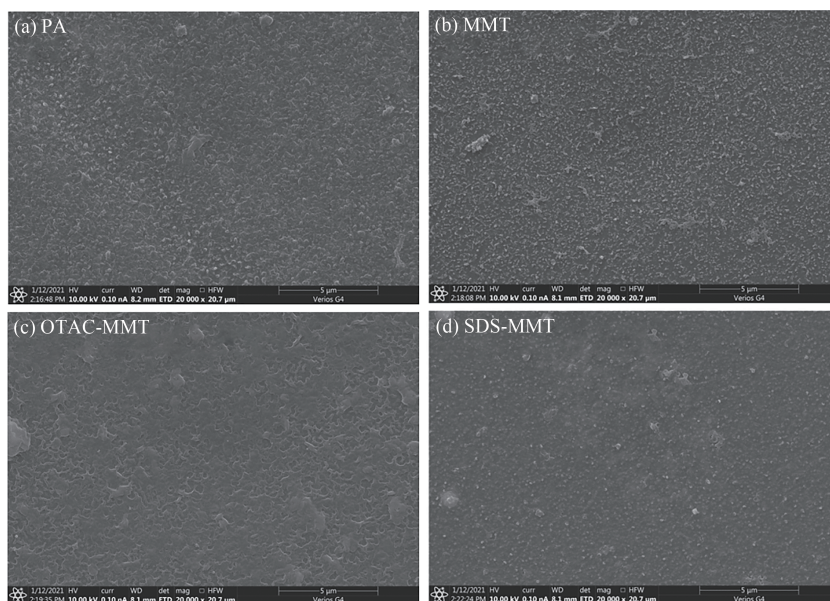


图 1 4 种膜表面的 FESEM 形貌: (a) PA; (b) MMT; (c) OTAC-MMT; (d) SDS-MMT.

Figure 1 FESEM images of four kinds of membrane surfaces: (a) PA; (b) MMT; (c) OTAC-MMT; (d) SDS-MMT.

表 1 显示的是 4 种膜表面的粗糙度 (R_a , R_z)、水接触角和表面电荷。可以看出, 与 PA 膜 ($R_a=$

32.2 nm, $R_z=469$ nm) 相比, MMT 掺杂 PA 层的 R_a 、 R_z 均有降低, 这归因于 MMT 掺入后,

表1 4种膜表面的粗糙度(R_a, R_z)、水接触角与表面电荷。

Table 1 Surface roughness, water contact angle and Zeta potential of four kinds of membranes.

膜	R_a (nm)	R_z (nm)	水接触角 ($^\circ$)	表面电荷/mV (pH=6~8)
PA	32.2	469	47.12±1.54	-40.2±2.7
MMT	28.1	313	41.31±4.37	-30.6±1.6
OTAC-MMT	30.8	322	42.36±3.60	-33.0±0.6
SDS-MMT	30.1	305	21.81±2.63	-20.9±1.2

MMT自身的亲水性和改性MMT表面活性剂的存在,减缓了IP的反应速率,使PA层形成过程更均匀,表面更光滑。用来表征膜表面亲水性的水接触角则在掺入MMT后均减小,表明其表面更具亲水性,其中SDS-MMT膜亲水性最好,说明SDS的存在有助于改善膜表面的亲水性。当pH值为6~8时,PA膜表面负电荷最明显;掺入MMT后,表面负电性变弱,其中SDS-MMT膜表面的负电荷最少,为 $-20.9\text{ mV}\pm 1.2\text{ mV}$ 。已知PA复合膜的表面负电荷来源于未反应的酰氯水解形成的一COOH^[31]。一COOH含量越多,表面负电荷越多,故SDS-MMT膜表面一COOH含量最少,原因可能是MMT本身的官能团会与酰氯反应,提高交联度;另外阴离子表面活性剂会控制IP的反应速率,使反应更充分,交联密度更高,故一COOH减少。另外,CUI等^[32]在MPD水相溶液中掺入SDS对PA膜表面形貌和厚度进行了系统研究,证明当SDS质量分数 $<2\%$ 时,PA层厚度随SDS质量分数的增加而增加,分析原因是SDS有助于MPD在载体上更均匀地扩散,能够促进MPD和TMC扩大接触面积,反应彻底,交联密度更高。

3.2 膜的基本分离性能

对照组PA膜和掺杂剥离改性MMT膜的水渗透系数及盐截留率如图2所示。与对照组PA膜相比,掺入MMT的膜具有更大的水渗透系数,比前者的增大约10%。经表面活性剂改性的MMT掺杂制备的TFN膜的水渗透系数均有减小,且SDS-MMT膜的水渗透系数小于OTAC-MMT膜的。相应地,这些TFN膜对NaCl的截留率提高。在之前的研究^[25]中计算了薄膜复合材料(TFC)和TFN膜的盐渗透系数 B 和 B/A 值,与阴离子表面活性剂改性MMT结合的PA膜的 B/A 值(5.04)要低于对照PA膜的(6.22),表明与阴离子表面活性剂改性MMT结合的PA膜形成了更致密的选择层,嵌入的MMT很可能改变

PA层的形态,提供更多的纳米水通道,同时调整PA层的化学结构和交联密度。这也与本文2.1部分Zeta电位的结果一致,即SDS-MMT膜表面的一COOH较少,PA层更致密。

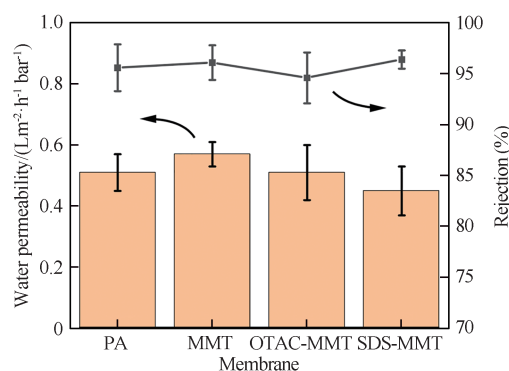


图2 4种膜的水渗透系数和盐截留率。

Figure 2 Water permeability coefficients and salt rejections of four kinds of membranes.

3.3 膜的抗结垢性能

3.3.1 CaSO_4 结垢溶液对膜水通量的影响

用30 mmol/L无水 CaCl_2 和30 mmol/L Na_2SO_4 混合配制结垢溶液,通过记录结垢过程中膜的归一化水通量变化研究PA复合膜的抗结垢性能,测试结果如图3和表2所示。结果表明4种膜的水通量在添加结垢溶液30 min内均迅速下降,其中SDS-MMT复合膜水通量衰减率 D_F 最低,为 $27.1\%\pm 6.2\%$ 。经物理清洗后,水通量恢复率 F_R 最高,达到94.6%,而且不可逆通量衰减率 D_{IF} 也相应最低,为5.4%;对比来看,PA膜结垢最严重,通量衰减率 D_F 为 $34.8\%\pm 3.9\%$,水通量恢复率仅达到86.9%。抗结垢性能由好到坏依次是SDS-MMT>OTAC-MMT>MMT>PA。

3.3.2 改性膜的抗结垢机理分析

已知膜表面的硫酸盐结垢通过2种途径发生:第1种是硫酸盐通过均质成核和非均质成核与原料液中的杂质等形成沉淀物,之后从本体

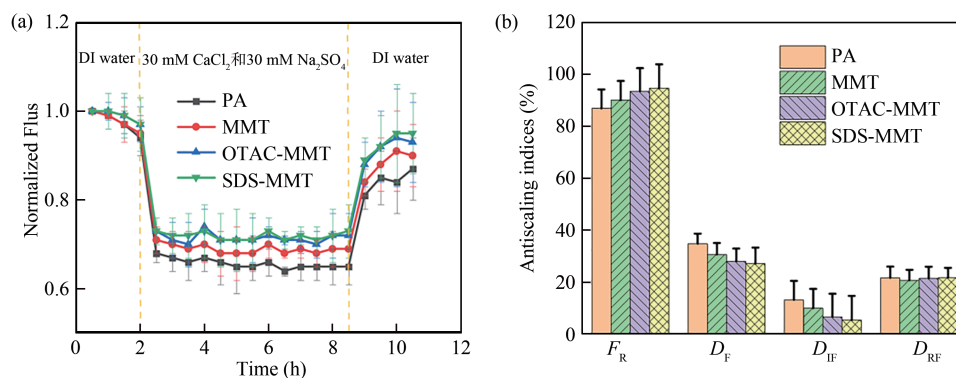


图3 4种膜的抗结垢测试: (a) 运行10 h下归一化通量的变化; (b) 抗结垢参数比较。

Figure 3 Anti-scaling test of four kinds of membranes: (a) variation of normalized flux under 10 h running time; (b) comparison of anti-scaling indices.

表2 4种膜的抗结垢具体参数。

Table 2 Specific parameters of anti-scaling indices of four kinds of membranes.

膜	F_R (%)	D_F (%)	D_{IF} (%)	D_{RF} (%)
PA	86.9±7.39	34.8±3.9	13.1±7.3	21.6±4.3
MMT	90.1±7.4	30.6±4.4	10.0±7.4	20.7±4.1
OTAC-MMT	93.4±9.0	28.0±5.0	6.6±9.0	21.4±4.5
SDS-MMT	94.6±9.3	27.1±6.2	5.4±9.3	21.7±3.8

溶液中沉积到膜表面, 形成结垢; 第2种是通过膜表面诱导的异质成核在膜表面直接结晶, 发生结垢。

为了探究PA复合膜结垢污染造成膜表面形

貌的变化, 采用FESEM对膜结垢测试后未清洗的和物理清洗后的表面形貌进行表征, 结果如图4所示。其中, 图4(a)、图4(b)分别为物理清洗之前膜表面形貌的低倍率和高倍率FESEM图, 图4(c)为物理清洗后的膜表面形貌。在抗结垢测试中, 4种膜表面均形成大小不一的CaSO₄晶体, 其中PA膜表面晶体数量较多。经纯水清洗后, 膜表面CaSO₄晶体虽然已洗掉, 但是测试过程中, 发现CaSO₄晶体在膜表面形成了压痕印迹, 在PA膜表面压痕印迹最多。结合实际分离特性测试结果, 可推测PA膜片表面结垢最为严重。

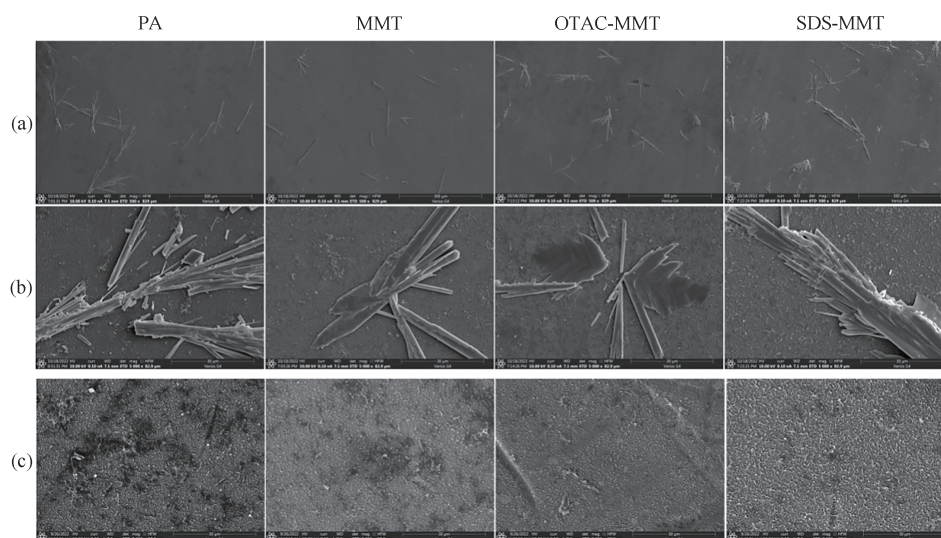


图4 TFC/TFN膜抗结垢测试后物理清洗前后的FESEM形貌: (a) 物理清洗前膜的低倍率FESEM形貌(500x); (b) 物理清洗前膜的高倍率FESEM形貌(5000x); (c) 物理清洗后膜的高倍率FESEM形貌(5000x)。

Figure 4 Low-magnification and high-magnification FESEM images of TFC/TFN membranes before and after physical cleaning after scaling resistance test: (a) Low magnification FESEM morphology of the film before physical cleaning (500x); (b) Physical clarityHigh magnification FESEM morphology of pre washing film (5000x); (c) High magnification FESEM morphology of the membrane after physical cleaning (5000x).

以PA膜为对照, 分别对4种膜的 R_a 、 R_z 、水接触角、表面电荷和总通量衰减率进行归一化数据分析, 结果如图5所示。4种膜的粗糙度(R_a)均相近; 已知粗糙度相近时, 膜表面 R_z 越大, 越易结垢^[33], TFN膜的 R_z 均小于PA膜的; SDS-MMT膜的水接触角最小, 则亲水性最好; SDS-MMT膜的表面负电荷更少一些, 表明表面—COOH含量较少, 有利于抑制CaSO₄在膜表面

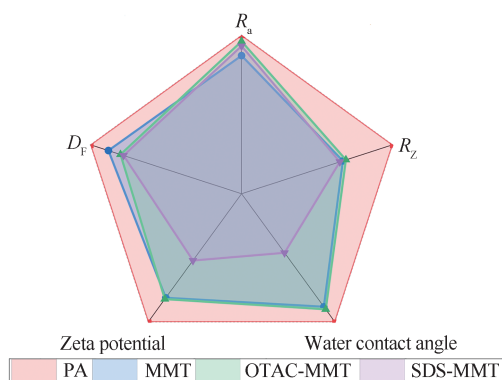


图5 TFC/TFN膜表面特征参数对比雷达效果(图中数据均用PA膜做对照)。

Figure 5 Radar map of surface characteristic parameters of TFC/TFN membranes (All the data in the figure were compared with the PA membrane).

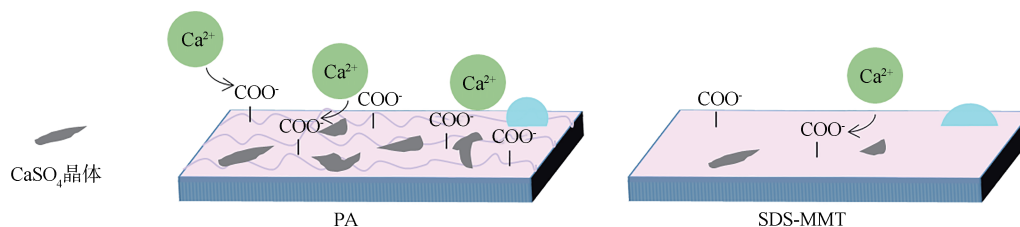


图6 PA和SDS-MMT膜的抗结垢机理。

Figure 6 Schematic images of the anti-scaling mechanism of PA and SDS-MMT.

结垢。图6显示的是PA膜和SDS-MMT膜的抗结垢机理, 综合雷达图中各项表面性质, SDS-MMT膜表现出最优的抗CaSO₄结垢性能。

4 结论

本文将剥离改性的MMT纳米片分散于MPD水相溶液中并通过界面聚合将其复合到PA层中, 以成功构建MMT/PA纳米复合膜; 明确了表面活性剂电荷对膜表面特性的影响, 并重点研究了改性膜的抗结垢性能。

(1) PA膜复合MMT纳米颗粒后, 表面粗糙度均有所降低, 亲水性增强, —COOH含量减少, 交联密度增大, 尤其是SDS-MMT膜的。

(2) 采用动态结垢实验对改性膜的抗结垢性能进行探索。其中SDS-MMT膜表现出最好的抗结垢性能, 比起对照组显示出较低的通量衰减率($D_f=27.1\% \pm 6.2\%$)和较高的通量恢复率($F_R=94.6\% \pm 9.3\%$)。

综上, 由于MMT和表面活性剂SDS的存在, 膜表面的亲水性提高, 交联密度增大, 相应的—COOH含量减少, 从而有利于抗结垢。本文为膜分离中抗结垢膜的研究提供了新思路。

参考文献

- 1 Akther N, Ali S M, Phuntsho S. Surface modification of thin-film composite forward osmosis membranes with polyvinyl alcohol-graphene oxide composite hydrogels for antifouling properties [J]. *Desalination*, **2020**, 491: 11.
- 2 Kovacs J R, Liu C Y, Hammond P T. Spray layer-by-layer assembled clay composite thin films as selective layers in reverse osmosis membranes [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, **2015**, 7(24): 13375-13383.
- 3 Shukla A K, Alam J, Alhoshan M S. Thin-film nanocomposite membrane incorporated with porous Zn-based metal-organic frameworks: toward enhancement of desalination performance and chlorine resistance [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, **2021**, 13(24): 28818-28831.
- 4 Alzahrani S, Mohammad A W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: a review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2014**, 4: 107-133.
- 5 Asadollahi M, Bastani D, Musavi S A. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: a review [J]. *Desalination*, **2017**, 420: 330-383.

- 6 朱添, 邹小芳, 钟承锦. 反渗透技术处理废水的膜污染及控制研究进展 [J]. 当代化工研究, **2022**(11): 52-54.
- 7 Rezaei M, Warsinger D M, Lienhard J H. Wetting phenomena in membrane distillation: mechanisms, reversal, and prevention [J]. *Water Research*, **2018**, 139: 329-352.
- 8 Cao Z Q, Hu Y D, Zhao H Z, Cao B, Zhang P. Sulfate mineral scaling: from fundamental mechanisms to control strategies[J]. *Water Research*, **2022**, 222: 118945.
- 9 Karanikola V, Boo C, Rolf J. Engineered slippery surface to mitigate gypsum scaling in membrane distillation for treatment of hypersaline industrial wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, **2018**, 52(24): 14362-14370.
- 10 Fortunato L, Alshahri A H, Farinha A S F. Fouling investigation of a full-scale seawater reverse osmosis desalination (SWRO) plant on the Red Sea: Membrane autopsy and pretreatment efficiency [J]. *Desalination*, **2020**, 496: 114536-1-114536-9.
- 11 Rosenberg Y O, Sade Z, Ganor J. The precipitation of gypsum, celestine, and barite and coprecipitation of radium during seawater evaporation [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **2018**, 233: 50-65.
- 12 Van De Lisdonk C A C, Rietman B M, Heijman S G J. Prediction of supersaturation and monitoring of scaling in reverse osmosis and nanofiltration membrane systems [J]. *Desalination*, **2001**, 138(1/3): 259-270.
- 13 Chang Y S, Ooi B S, Ahmad A L. Vacuum membrane distillation for desalination: Scaling phenomena of brackish water at elevated temperature [J]. *Separation and Purification Technology*, **2021**, 254: 16.
- 14 刘建路, 岳茂文, 陈晓宇. 反渗透海水淡化中无机结垢的现象及实时监测 [J]. 工业水处理, **2021**, 41(7): 25-33.
- 15 Salinas-Rodriguez S G, Amy G L, Schippers J C. The modified fouling index ultrafiltration constant flux for assessing particulate/colloidal fouling of RO systems [J]. *Desalination*, **2015**, 365: 79-91.
- 16 李雪佳, 李鹏, 李志霞. 亲水和疏水改性膜的抗结垢和润湿能力的对比 [J]. 化工进展, **2023**, 42(8): 4458-4464.
- 17 Dai Z Y, Zhang F F, Bhandari N. Development and application of a new theoretical model for additive impacts on mineral crystallization [J]. *Crystal Growth & Design*, **2017**, 17(7): 4006-4014.
- 18 Abdel-Aal E A, Abdel-Ghafar H M, Anadouli B Eel. New findings about nucleation and crystal growth of reverse osmosis desalination scales with and without inhibitor [J]. *Crystal Growth & Design*, **2015**, 15(10): 5133-5137.
- 19 Lee H J, Halali M A, Baker T. A comparative study of RO membrane scale inhibitors in wastewater reclamation: antiscalants versus pH adjustment [J]. *Separation and Purification Technology*, **2020**, 240: 7.
- 20 Bush J A, Vanneste J, Gustafson E M. Prevention and management of silica scaling in membrane distillation using pH adjustment [J]. *Journal of Membrane Science*, **2018**, 554: 366-377.
- 21 Dayarathne H N P, Jeong S, Jang A. Chemical-free scale inhibition method for seawater reverse osmosis membrane process: air micro-nano bubbles [J]. *Desalination*, **2019**, 461: 1-9.
- 22 Yu T, Meng L, Zhao Q B. Effects of chemical cleaning on RO membrane inorganic, organic and microbial foulant removal in a full-scale plant for municipal wastewater reclamation [J]. *Water Research*, **2017**, 113: 1-10.
- 23 Okamoto Y, Lienhard J H. How RO membrane permeability and other performance factors affect process cost and energy use: A review [J]. *Desalination*, **2019**, 470: 21.
- 24 晋墩尚, 谢松辰, 李志霞. 膜蒸馏用抗污染PVDF复合膜的制备与研究 [J]. 膜科学与技术, **2022**, 42(5): 129-138.
- 25 Tian M, Meng X T, Liu Q S. Hydrophilic montmorillonite in tailoring the structure and selectivity of polyamide membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 657: 120674.
- 26 Huang M Y, Chen Y, Yan X. Two-dimensional montmorillonite membranes with efficient water filtration [J]. *Journal of Membrane Science*, **2020**, 614: 10.
- 27 田苗, 张秋禹, 孟晓婷. 用于抗结垢、抗氧化的聚酰胺分离膜改性膜及制备方法:202211066555.7 [P]. 2022-11-29.
- 28 Liu C, Guo Y Q, Zhou Y. High-hydrophilic and antifouling reverse osmosis membrane prepared based an unconventional radiation method for pharmaceutical plant effluent treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 280: 10.
- 29 Zhao M, Yang Y, Yu H. Improving the biofouling resistance of polyamide thin-film composite membrane via grafting polyacrylamide brush on the surface by in-situ atomic transfer radical polymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, **2021**, 629: 14.

- 30 Zhao P B, Yao B W, Meng J Q. Studies on the fouling behavior and cleaning method of pervaporation desalination membranes for reclamation of reverse osmosis concentrated water [J]. *Separation and Purification Technology*, **2021**, 274: 9.
- 31 Takizawa Y, Inukai S, Araki T. Effective antiscaling performance of reverse-osmosis membranes made of carbon nanotubes and polyamide nanocomposites [J]. *Acs Omega*, **2018**, 3(6): 6047-6055.
- 32 Cui Y, Liu X Y, Chung T S. Enhanced osmotic energy generation from salinity gradients by modifying thin film composite membranes [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 242: 195-203.
- 33 Lin N H, Cohen Y. QCM study of mineral surface crystallization on aromatic polyamide membrane surfaces [J]. *Journal of Membrane Science*, **2011**, 379(1/2): 426-433.

Research paper

Study on Anti-scaling Performance of Reverse Osmosis Membrane of Composite Exfoliated and Modified Nano-montmorillonite

MENG Xiao-ting, LIU Qing-song, HUI Hai-qing, TIAN Miao*

(School of Ecology and Environment, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract The high operating pressure, high salt rejection ratio and concentration polarization in the reverse osmosis process make it easy to form calcium sulfate scale on the reverse osmosis membrane surface, resulting in reduced water permeability and high operating costs. In addition to process control, the nature of membrane surfaces are crucial to control membrane fouling. Nanomaterials have been extensively used to improve water permeability and optimize the surface properties of polyamide (PA) layers contributed by their excellent hydrophilic properties and abundant specific ion channels. In this study, the surface roughness, hydrophilicity and surface charge of the PA membrane were modified by the incorporation of exfoliated and modified nano-montmorillonite. As compared to the control membrane, the SDS-MMT membrane exhibited the best anti-scaling properties and lower flux decline ratio ($D_F=27.1\%\pm 6.2\%$) and higher flux recovery ratio ($F_R=94.6\%\pm 9.3\%$). It can be concluded that the presence of montmorillonite and surfactant SDS improves the hydrophilicity and cross-linking degree of the PA membrane surface, and the decrease of corresponding $-\text{COOH}$ content, which is conducive to anti-scaling. This study also sheds new light on the research of anti-scaling membranes in membrane separation.

Keywords Nano-montmorillonite, Reverse osmosis membrane, Anti-scaling

* Corresponding author: TIAN Miao, E-mail: mtian@nwpu.edu.cn.