改性纤维素阻垢剂在反渗透膜结垢控制中的应用研究

余伟, 陈炜, 杨琥*

南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023

* E-mail: yanghu@nju.edu.cn

收稿日期: 2021-01-04; 接受日期: 2021-02-23; 网络版发表日期: 2021-05-13

国家自然科学基金(批准号: 51778279)资助项目

摘要 膜结垢是反渗透脱盐工艺应用中存在的难题之一. 添加阻垢剂是抑制无机盐结晶控制膜结垢的有效手段之一. 本文以纤维素为原材, 采用醚化与接枝共聚两步法, 合成了一种阻垢性能优良且环境友好的改性纤维素阻垢剂(CMC-g-P(AA-co-SAS)), 并详细考察了CMC-g-P(AA-co-SAS)的分子结构、投加量及共存阴离子等因素对其在反渗透系统中对硫酸钙垢抑制效果的影响. 实验结果表明, 适当投加量下, CMC-g-P(AA-co-SAS)可显著延长硫酸钙结晶诱导时间, 抑制硫酸钙垢的形成, 大大缓解由于反渗透膜表面结垢造成膜污染并导致膜通量下降等问题, 有效提高膜滤效率. 结合静态阻垢实验以及扫描电子显微镜、光学显微镜、X射线衍射、电导测量及分散性实验等结果, CMC-g-P(AA-co-SAS)的阻垢机理主要归因于引入的阴离子阻垢功能基团的络合与分散稳定效应, 且羧基相比于磺酸基对硫酸钙垢具有更为显著的抑制作用. 适量地引入磺酸基, 可改善聚合物阻垢剂水溶性, 有利于稳定溶液中的成垢物质, 进一步提高阻垢性能; 但磺酸基含量过高, 羧基含量下降, 络合分散作用相应减弱, 导致阻垢性能降低. 研究结果为开发和设计新型高效绿色阻垢剂提供了新思路.

关键词 改性纤维素阻垢剂, 接枝共聚, 反渗透, 硫酸钙, 膜结垢控制, 阻垢机理

1 引言

反渗透是海水和苦咸水淡化/脱盐中最常用的技术之一, 具有低能耗高效率等重要特点, 生产了全球约50%的淡化水^[1-5]. 然而, 在反渗透脱盐过程中, 不可避免地会产生结垢问题. 膜结垢会导致膜过滤性能下降以及更为频繁地膜清洗或更换, 最终使得产水量下降和成本增加^[3-5]. 由于阻垢剂基于络合、分散、晶格畸

变和阈值效应等作用可有效抑制垢体形成; 此外, 投加阻垢剂还具有操作简便和费用低廉等优点, 因此被广泛应用于反渗透脱盐等系统中^[5-8]. 根据其化学组成, 阻垢剂一般可分为磷系阻垢剂, 合成高分子阻垢剂和环境友好型阻垢剂^[8,9]. 使用含磷阻垢剂会导致水体中磷含量增加, 诱发水体富营养化^[10], 而合成高分子阻垢剂使用后存在不易降解等问题^[9]. 近年来, 随着人们对环境问题的日益重视, 非磷、环保、可生物降解且

引用格式: 余伟, 陈炜, 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

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, doi: 10.1360/SST-2021-0002

成本低廉的阻垢剂是目前阻垢剂研发中的热点课题之一。

聚天冬氨酸和聚环氧琥珀酸是两种可生物降解的绿色阻垢剂, 具有良好的阻垢性能, 在反渗透系统及循环冷却水中均有应用^[9,10]。此外, 一些常见天然聚合物, 如木质素、淀粉及纤维素等, 也被认为是潜在的绿色阻垢剂材料, 相比于聚天冬氨酸和聚环氧琥珀酸, 其还具有来源广泛且成本低廉等优点。然而这些天然聚合物本身的阻垢性能较差, 这主要是由于它们普遍存在水溶性差且高分子链上缺乏具有阻垢作用的功能基团等问题, 其通常不能直接用作阻垢剂^[11~13]。因此, 人们采用不同化学改性方法, 如接枝共聚、醚化及酯化等^[14~18], 将具有阻垢性能的功能基团, 如羧基、磺酸基等引入天然聚合物链上来改善其阻垢性能^[12,13,19~25]。

接枝共聚是一种常用的高分子化学改性手段^[16,17,26], 其可在高分子链上引入各种功能基团并构建独特的支链结构, 有利于改善聚合物的应用性能^[16]。纤维素是一种自然界中含量最大的天然聚合物^[27], 本文以纤维素为原材, 首先通过醚化反应, 以氯乙酸为醚化剂, 制得一种结构最为简单的纤维素衍生物: 羧甲基纤维素(CMC), 再以丙烯酸(AA)和烯丙基磺酸钠(SAS)为改性单体, 通过接枝共聚在CMC主链上同时引入羧基和磺酸基团, 并通过控制两种共聚单体的投料比, 获得一系列两种功能基团含量比不同但总阴离子含量相近的改性纤维素阻垢剂(CMC-g-P(AA-co-SAS))。并系统考察了CMC-g-P(AA-co-SAS)的分子结构、投加量及共存阴离子等因素对其在反渗透系统中对硫酸钙垢抑制性能的影响。此外, 结合静态阻垢实验以及扫描电子显微镜(SEM)、光学显微镜、X射线衍射及电导等表征结果, 对其阻垢机理进行了详细讨论。

2 实验

2.1 实验试剂

纤维素及SAS均为分析纯, 购自美国阿拉丁公司。AA(分析纯)购自上海泰坦科技股份有限公司。氯乙酸、硫酸钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钾、氢氧化钠及盐酸(36%~38%)均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。氯化钙(分析纯)购自西陇科学股份有限公司。过硫酸铵(APS)、硼砂、丙酮均为分析纯, 购自上海凌峰化学试剂有限公司。乙醇(分析纯)购自无锡市亚

盛化工有限公司。所有实验中均使用蒸馏水。

2.2 CMC-g-P(AA-co-SAS)的制备与结构表征

2.2.1 CMC-g-P(AA-co-SAS)的制备

通过醚化和接枝聚合两步法制备CMC-g-P(AA-co-SAS), 如图1(a)所示。首先是采用醚化反应制备CMC。称取一定量的纤维素放入四口烧瓶, 加入适量50% NaOH水溶液和70 mL乙醇, 在30℃下搅拌1 h, 使纤维素充分溶胀并碱化。将一定量的氯乙酸溶解在适量乙醇中, 并通过恒压分液漏斗滴加到烧瓶中, 在65℃下继续反应3 h。反应结束后用稀盐酸将反应液pH调节至中性, 再用乙醇将产物洗涤3次, 过滤得到固体产物, 在60℃真空干燥箱中充分烘干, 研磨得到产物CMC, 置于干燥器中保存备用。

再将一定量的CMC溶于水中, 在氮气气氛下于70℃连续搅拌1 h; 称取一定量已预先采用减压蒸馏方法精制的AA, 稀释并调节pH至中性; 并称取一定量的SAS溶解, 与调节pH后的AA溶液混合得到混合单体溶液。CMC充分溶解后, 将水浴温度降至55℃, 然后迅速加入一定量的引发剂APS。5 min后, 通过恒压分液漏斗将混合单体溶液滴加到反应液中, 继续反应3 h。反应结束后, 将反应混合液在丙酮中沉淀, 产生的白色沉淀物用乙醇洗涤和纯化3次, 然后在60℃真空烘箱中烘干, 研磨得到粉末状粗产物。使用丙酮作为萃取剂, 对干燥后产物进行索氏萃取以进一步除去杂质。索氏提取后再次干燥, 得到最终产物CMC-g-P(AA-co-SAS)。通过控制两种共聚单体的投料比, 制备了5种羧基和磺酸基两种功能基团含量比不同但总阴离子含量相近的CMC-g-P(AA-co-SAS)样品, 依次命名为CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)。此外, 根据图1(a), 还制备了不含磺酸基的羧甲基纤维素接枝聚丙烯酸(CMC-g-PAA)作为对比。

2.2.2 CMC-g-P(AA-co-SAS)的结构表征

制得的CMC-g-P(AA-co-SAS)分别通过IFS 66/S型红外光谱仪(FTIR, 德国Bruker公司, 波数扫描范围600~4000 cm⁻¹)与Ascend 400液态核磁共振仪(¹H NMR, 德国Bruker公司, 频率为500 MHz)进行结构表征。

CMC-g-P(AA-co-SAS)中单体的接枝率GR(%)是单体与CMC-g-P(AA-co-SAS)中纤维素的糖环单元的摩尔百分比, 如式(1)所示。

图 1 (a) CMC-g-PAA和CMC-g-P(AA-co-SAS)的制备流程图, 以及不同样品的(b)红外光谱和(c)核磁共振谱图

Figure 1 (a) Preparation processes of CMC-g-PAA and various CMC-g-P(AA-co-SAS) samples, and their (b) FTIR and (c) ¹H NMR spectra.

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{W_1 / M_{(\text{Monomer})}}{W_0 / M_{(\text{unit of CMC})}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, W_0 和 W_1 分别是CMC-g-P(AA-co-SAS)中CMC和引入的两种接枝单体质量; M 为平均摩尔质量. 根据此前结果, CMC取代度为0.54^[13]. 根据羧甲基取代度和式(2), 经过羧甲基取代后的CMC的糖环单元的平均摩尔质量 $M_{(\text{unit of CMC})}$ 为193.

$$M_{(\text{unit of CMC})} = M_{(\text{Saccharide ring})} + M_{(\text{Carboxymethyl group})} \times 0.54 = 193. \quad (2)$$

根据¹H NMR中对应引入接枝链特征峰的积分面积比值以及反应前后的质量变化, 分别估测CMC-g-P(AA-co-SAS)中AA与SAS的接枝率(GR_{AA} 和 GR_{SAS}), 其结果列于表1中.

2.3 阻垢性能评价

2.3.1 反渗透阻垢性能

通过错流高压平板膜仪器(济南博纳生物有限公司)评估阻垢剂在反渗透系统中的阻垢性能. 将FILM-TEC™ BW30-4040反渗透膜(陶氏化学公司)剪切成直径为7.2 cm的圆形, 并保存在4.0°C的0.1%亚硫酸氢钠溶液中. 实验前, 将膜置于膜池内, 使用去离子水作为

进料循环2 h将反渗透膜压实. 将工作压力设定为2.0 MPa, 料液温度通过循环冷却器保持在(30.0±1.0)°C. 将反渗透浓缩液流速定义为错流速度, 并保持在0.4 m s⁻¹. 将反渗透浓缩液回流到进料罐, 并且持续补充溶液保持进料罐溶液体积不变. 通过CP214天平(奥豪斯国际贸易(上海)有限公司)自动记录渗透液的质量, 用于计算渗透通量. 3 h后结束膜滤, 取下反渗透膜, 风干后室温保存, 膜表面喷金后通过Quanta 250扫描电子显微镜(美国FEI公司)进行观察分析.

将每次实验前20 min内的稳定通量定为 J_0 (mL cm⁻² min⁻¹). 时间 t (min)处的通量 J_t (mL cm⁻² min⁻¹)和膜的归一化通量 J_N 计算方法如下.

$$J_t = \frac{V}{A \cdot \Delta t}, \quad (3)$$

$$J_N = \frac{J_t}{J_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中, V 是在 Δt (min)时间间隔内的渗透液体积(mL), A 是膜的表面积(cm²).

体积浓缩因子(concentration factor, CF)的计算公式为

$$CF = 1 + \frac{V_p}{V_f} = 1 + \frac{V_p}{1.2}, \quad (5)$$

表 1 CMC-g-PAA和CMC-g-P(AA-co-SAS)样品的制备条件、结构参数及其在反渗透、静态阻垢实验和电导实验中对CaSO₄垢的阻垢性能

Table 1 Summary of the preparation conditions, structural parameters, and the scale-inhibition performance of CMC-g-PAA and various CMC-g-P(AA-co-SAS) samples against CaSO₄ scales based on the RO test, static test and conductivity measurements

Samples	Grafting ratio of AA (%)	Grafting ratio of SAS (%)	J_N (%) ^{a)}	Optimal dose (mg L ⁻¹) ^{b)}	Induction time (min) ^{c)}
CMC-g-PAA	241	0	76.2±1.8	6.1	12.0
CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)	241	9.3	76.5±2.9	3.8	16.8
CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)	241	14.7	74.6±3.9	3.3	26.0
CMC-g-P(AA-co-SAS)(3)	221	23.4	75.6±2.3	3.9	14.0
CMC-g-P(AA-co-SAS)(4)	212	33.3	71.3±3.4	3.9	11.0
CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)	187	52.0	66.6±2.8	7.1	6.5

a) 投加6.0 mg L⁻¹阻垢剂样品后反应3 h后的反渗透膜通量; b) 静态实验中阻垢剂的最佳投加量定义为阻垢效率达到90%所需的最小投加量; c) 投加1.0 mg L⁻¹阻垢剂样品后得到的结晶诱导时间.

式中, V_p 是累积的渗透液体积(L), V_F 是进料罐溶液体积, 保持1.2 L不变.

配制氯化钙和硫酸钠混合溶液作为反渗透实验中的模拟水样. 钙离子和硫酸根离子的浓度均为30.0 mmol L⁻¹, 再加入一定量的阻垢剂储备液混合均匀, 使用预先准备好的硼砂缓冲溶液和酸碱溶液将水样的初始pH调节至7.0±0.1. 投加一定量碳酸氢钠和磷酸二氢钾溶液分别用于引入碳酸根离子和磷酸根离子来探究共存阴离子(即CO₃²⁻和PO₄³⁻)对上述硫酸钙体系中CMC-g-P(AA-co-SAS)阻垢性能的影响. 在pH7.0时, 碳酸盐和磷酸盐种类的存在形式主要为HCO₃⁻, H₂PO₄⁻和HPO₄²⁻. 采用PHREEQC(版本3.4.0)和phreeqc.dat数据库计算溶液的饱和指数(saturation index, SI)以评估结垢倾向, 其定义为

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_s}\right), \quad (6)$$

式中, IAP是难溶盐的离子活度积, 而 K_s 是溶度积常数. 计算共存阴离子的实验条件下不同晶体对应的SI, 方解石、文石和羟基磷灰石的SI均高于0, 表明存在结垢的可能^[13].

2.3.2 静态阻垢性能

根据国家标准(GB/T 16632-2008), 采用静态阻垢法评估了阻垢剂对硫酸钙垢的阻垢性能. 配制0.1 wt%的阻垢剂储备液. 配制氯化钙和硫酸钠的混合溶液, 钙离子(Ca²⁺)和硫酸根离子(SO₄²⁻)的浓度分别为75.00和31.25 mmol L⁻¹, 根据静态阻垢实验条件计算得到二水

硫酸钙(Gypsum, CaSO₄·2H₂O)和无水硫酸钙(Anhydrite, CaSO₄)的SI分别为0.49和0.64, 说明实验溶液为过饱和状态, 可能会发生沉淀. 加入一定量的阻垢剂储备液得到含不同浓度阻垢剂的硫酸钙混合溶液. 通过预先准备好的硼砂缓冲溶液和酸碱溶液将混合溶液的pH调至8.0. 将配制好的混合溶液置于250 mL锥形瓶内, 放置在70℃水浴条件下反应10 h; 反应结束后, 将溶液冷却至室温并用滤纸过滤. 采用乙二胺四乙酸(EDTA)标准溶液滴定测定滤液中Ca²⁺的浓度; 同时设置空白对照组; 每次试验重复三次. 阻垢效率(inhibition efficiency, IE)的计算方法如式(7)所示.

$$IE (\%) = \frac{V_2 - V_1}{V_0 - V_1} \times 100\%, \quad (7)$$

式中, V_0 (mL)是在不投加阻垢剂和不加热条件下的水样EDTA消耗量; V_1 和 V_2 (mL)分别是在不投加和投加阻垢剂的条件下, 进行10 h 70℃恒温水浴的水样EDTA消耗量.

过滤水样得到的垢体通过model XRD-6000 X射线衍射仪(XRD, 日本岛津, 加速电压: 40 kV, 辐射源为铜α线, λ=0.15418 nm)和XTL-3400光学显微镜(上海蔡康光学仪器有限公司)进行晶型和表面形貌表征.

2.3.3 电导测量

为了研究阻垢剂对硫酸钙晶体生长过程的影响, 采用电导法测定硫酸钙结晶诱导时间(induction time, t_{ind}). 通过混合等体积等摩尔浓度的氯化钙和硫酸钠溶液制备得到四种不同浓度的硫酸钙溶液, 分别为0.07,

0.08, 0.09和0.10 mol L⁻¹, 编号为溶液A, B, C和D. 四种不同浓度的硫酸钙溶液对应于二水硫酸钙的SI分别为: 0.72, 0.79, 0.85和0.91, 其过饱和度(*S*)分别是: 5.248, 6.166, 7.079和8.128^[28]. 氯化钙和硫酸钠溶液混合前, 将一定量的阻垢剂预混入硫酸钠溶液中, 并把氯化钙和硫酸钠溶液的pH均调至8.0. 在结晶过程中, 溶液温度保持在(25.0±0.1)°C, 并置于磁力搅拌下保持溶液均匀. 采用F3电导率仪(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)测量溶液电导率, 将电极置于溶液液面下, 在合适的时间间隔下记录溶液电导率. 将电导率明显下降的时间点定义为结晶诱导时间, 本研究中定为电导率下降值≥0.3 ms cm⁻¹的时间点. 选择溶液B来研究阻垢剂的分子结构和投加量对硫酸钙晶体生长过程的影响.

根据经典均匀成核理论, $\ln t_{\text{ind}}$ 与 $1/(\ln S)^2$ 之间满足如下关系^[6,29,30].

$$\ln t_{\text{ind}} = B + \frac{\beta \gamma^3 V_m^2 N_A f(\theta)}{R^3 T^3 (\ln S)^2}, \quad (8)$$

式中, *B*是常数, β 是球形核的几何因子 $16\pi/3$; $f(\theta)$ 是校正因子, 对于均相成核 $f(\theta)$ 等于1.0, 对于异相成核 $f(\theta)<1.0$ ^[30,31]. V_m 是形成的相的摩尔体积, CaSO₄·2H₂O的摩尔体积为74.69 cm³ mol⁻¹^[31]. N_A 是阿伏加德罗常数, *R*是气体常数, *T*是绝对温度.

基于式(8), 结晶表面能 γ (J m⁻²)可以通过测量具有不同过饱和度的硫酸钙溶液的诱导时间来计算.

2.3.4 氧化铁分散实验

通过氧化铁分散实验测定CMC-g-P(AA-co-SAS)的分散性能^[24,25]. 配制氯化钙和硫酸亚铁的混合溶液, 钙离子和亚铁离子的浓度分别为150.0和10.0 mg L⁻¹, 再加入一定量的阻垢剂储备液混合均匀. 通过预先准备好的硼砂缓冲溶液和酸碱溶液将混合溶液的pH调至9.0±0.1. 将配制好的混合溶液置于250 mL锥形瓶内, 搅拌15 min, 于50°C水浴条件下放置5 h. 反应结束后, 将溶液冷却至室温, 取上层液于420 nm处测定其透过率.

3 结果与讨论

3.1 CMC-g-P(AA-co-SAS)的制备与表征

根据图1(a), 合成了CMC-g-PAA和不同接枝链组

成的CMC-g-P(AA-co-SAS)样品, 详细合成步骤请见实验部分. 图1(b)是不同改性纤维素样品的红外光谱图, 所有接枝改性样品在1578~1550 cm⁻¹处均出现的特征峰为接枝引入的AA中羧基上羰基伸缩振动峰, 1454 cm⁻¹处则为AA中-CH₂-的弯曲振动峰^[32]. 5种CMC-g-P(AA-co-SAS)谱图中均新出现的1192和1046 cm⁻¹处特征峰, 分别是SAS上S=O和S-O键的伸缩振动峰^[33,34]. 图1(c)为CMC-g-PAA和CMC-g-P(AA-co-SAS)的¹H NMR谱图. 所有接枝改性样品在化学位移1.17~1.67 ppm和1.84~2.2 ppm处出现的特征峰, 分别归属于接枝上的AA中-CH₂-和-CH<上的质子振动峰^[35], 而SAS亚甲基和次甲基质子特征峰与AA特征峰重叠. 红外与核磁结果均表明AA和SAS两种单体已成功地接枝到CMC上.

为了更好地对比引入不同功能基团的阻垢作用, 保持两种阴离子基团总量基本不变, 通过调节AA和SAS用量, 获得不同GR_{AA}和GR_{SAS}的系列CMC-g-P(AA-co-SAS), 计算得到的不同改性纤维素样品的GR_{AA}和GR_{SAS}列于表1中. 随着SAS的投加量增加, GR_{SAS}随之增大, 而CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)与CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)的GR_{AA}, 由于引入的磺酸基团较少, 与CMC-g-PAA基本一致; 随着GR_{SAS}的增大, CMC-g-P(AA-co-SAS)(3)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)的GR_{AA}相应降低.

3.2 反渗透阻垢性能

3.2.1 CMC-g-P(AA-co-SAS)投加量

以CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)为代表, 首先考察了CMC-g-P(AA-co-SAS)投加量对其抑制反渗透膜硫酸钙结垢的影响, 如图2所示. 根据图2, 未投加阻垢剂时膜通量明显下降, 在膜滤3 h后膜通量下降到初始通量的11.2%. 反渗透实验中硫酸钙溶液对应于二水硫酸钙的SI为0.27, 说明有形成二水硫酸钙晶体的可能, 且反渗透膜的存在会促进异质结晶的发生^[7,36]. 随着溶液的不断浓缩, 一方面膜表面的浓差极化程度加重, 另一方面结垢导致膜有效面积下降, 最终造成膜通量下降^[3,37]. 而CMC-g-P(AA-co-SAS)的加入明显地抑制了膜通量的下降. 根据图2中内置图, 抑制效果在开始时随CMC-g-P(AA-co-SAS)投加量的增加而增加, 在6.0~20.0 mg L⁻¹达到较好的抑制效果后, 随投加量的继续增加略有下降.

图2 CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)投加量对反渗透膜通量的影响。插图为不同投加量CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)对应的3 h反渗透过程结束时的膜归一化通量

Figure 2 Effects of CMC-g-P(AA-co-SAS)(2) dose on the normalized RO membrane fluxes. The inset presents the effect of CMC-g-P(AA-co-SAS)(2) dose on the normalized flux at 3.0 h.

这是由于CMC-g-P(AA-co-SAS)上引入的羧基和

磺酸基能与钙离子有效络合,减小溶液局部过饱和度,延长溶液同质结晶诱导时间,还能分散溶液中的微小颗粒,从而达到抑制结垢的效果^[19,20,24,28]。因此,反渗透实验中,适量投加CMC-g-P(AA-co-SAS)可以络合分散溶液中的成垢物质,显著抑制溶液中的硫酸钙结晶,减少垢体在膜表面的形成,从而抑制了膜通量的下降^[5,7,28]。然而,过量的CMC-g-P(AA-co-SAS)会增加CMC-g-P(AA-co-SAS)在膜表面的吸附,通过在膜表面形成有机污染层或与微晶颗粒结合形成混合垢层,加剧膜污染,导致膜通量下降^[38,39]。另外,吸附在膜表面的CMC-g-P(AA-co-SAS)使溶液中的钙离子和微晶更易附着在膜表面,加重膜表面浓差极化程度并且会促进膜表面结晶,进而导致膜滤效果下降^[13]。因此,应根据实际情况确定阻垢剂在反渗透系统中的投加量以达到最佳阻垢效果。

图3为原膜和不同投加量CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)下对应的SEM图。原膜呈现出平整光滑的表面(图3(a)),而未添加CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)的滤膜,经过

图3 不同条件下,膜表面的SEM图。(a)原膜;(b)~(h)不同膜滤过程后的膜:(b)未投加阻垢剂,以及投加了(c) 1.0 mg L⁻¹, (d) 2.0 mg L⁻¹, (e) 6.0 mg L⁻¹, (f) 10.0 mg L⁻¹, (g) 20.0 mg L⁻¹和(h) 30.0 mg L⁻¹的CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)。

Figure 3 SEM images of (a) original membrane and (b)~(h) membranes after different RO processes. (b) In the absence of antiscalant; in the presence of (c) 1.0 mg L⁻¹, (d) 2.0 mg L⁻¹, (e) 6.0 mg L⁻¹, (f) 10.0 mg L⁻¹, (g) 20.0 mg L⁻¹, and (h) 30.0 mg L⁻¹ of CMC-g-P(AA-co-SAS)(2) in fed water.

硫酸钙溶液膜滤后其表面覆盖了一层厚厚的针状硫酸钙晶体(图3(b)). 投加不同量CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)后, 膜表面垢体均明显减少, 垢层变薄, 晶体尺寸也有所减小, 特别是投加量在 $6.0\sim 20.0\text{ mg L}^{-1}$ 时, 所见垢体更少, 抑制效果最佳. 在投加量较低时($1.0\sim 2.0\text{ mg L}^{-1}$), 所对应的膜表面垢层覆盖度相对较大, 这是由于投加量不足时, 导致不能达到完全抑制作用, 使膜表面结垢较多, 造成膜通量下降也较为明显. 而投加 30.0 mg L^{-1} CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)时, 膜表面垢层呈现出胶状薄层上分散了一些细小晶体, 这可能是CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)自身吸附在膜表面后与晶体混合形成的垢层, 使膜滤性能略微下降^[13,28]. 膜表面形貌与其对应滤膜性能(图2)结果一致.

3.2.2 CMC-g-P(AA-co-SAS)中不同官能基团含量

图4是投加不同CMC-g-P(AA-co-SAS)在相同投加量时所对应的反渗透膜通量. 不同CMC-g-P(AA-co-SAS)样品在反渗透过程中均表现出优良的阻垢性能, 表1列举了不同阻垢剂在膜滤3 h后的膜归一化通量, 大多数CMC-g-P(AA-co-SAS)样品膜通量降低于30%. 这是由于CMC-g-P(AA-co-SAS)能有效络合分散溶液中的成垢物质, 减小成核速率, 抑制了硫酸钙的结晶过程. 图5是投加不同CMC-g-P(AA-co-SAS)后滤膜的表面形貌. 相比于未投加阻垢剂的膜表面(图3(b)), 投加不同CMC-g-P(AA-co-SAS)对应的膜表面呈现相似的形貌, 膜表面的垢体大大减少, 垢层厚度和覆盖度均有所减小, 体现出CMC-g-P(AA-co-SAS)有效抑制膜表面结垢, 进而有效地缓解了膜通量下降.

但与阴离子基团总量相近的CMC-g-PAA相比, 不同CMC-g-P(AA-co-SAS)阻垢性能与CMC-g-PAA相近甚至略差. 其中CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(3)表现出与CMC-g-PAA相似的膜通量变化趋势, CMC-g-P(AA-co-SAS)(4)和CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)的膜通量在整个膜滤过程中略低于CMC-g-PAA. 而在静态阻垢实验中(下节将详细讨论), 适量引入磺酸基的CMC-g-P(AA-co-SAS)阻垢效率明显高于CMC-g-PAA. 这可能是由于硫酸钙结垢机制在静态实验和反渗透过程中存在显著差别: 静态实验中垢体主要通过同质结晶形成^[25], 而在反渗透过程中, 除了溶液同质结晶, 膜表面异质结晶也是垢体产生的主要途径^[3], 磺酸基的引入有利于提高聚合物水溶性, 一定程

图4 不同CMC-g-P(AA-co-SAS)在投加量为 6.0 mg L^{-1} 时, 对反渗透膜通量的影响. 内插图为具有不同磺酸基含量的CMC-g-P(AA-co-SAS)对应的3 h反渗透过程结束时的膜归一化通量

Figure 4 Effects of various CMC-g-P(AA-co-SAS) of 6.0 mg L^{-1} on the normalized RO membrane fluxes. The inset of Figure 4 presents the effect of different sulfonic group contents of CMC-g-P(AA-co-SAS) on the normalized flux at 3.0 h.

度上能提高聚合物阻垢剂对同质结晶的抑制效果, 但其对改善CMC-g-P(AA-co-SAS)在反渗透中的阻垢性能并不明显. 而具有较高含量磺酸基但较低含量羧基的CMC-g-P(AA-co-SAS)(4)与CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)抑制效果相对较差, 可能是由于羧基相较于磺酸基具有更强的络合作用^[19].

3.2.3 共存无机阴离子对CMC-g-P(AA-co-SAS)阻垢效果的影响

反渗透脱盐应用中, 进水成分中通常还含有其他成垢阴离子, 阻垢剂的阻垢效果因此可能会受到影响. 鉴于碳酸钙和磷酸钙也是海水淡化和循环冷却水系统中常见的水垢, 因此本文还考察了碳酸根离子和磷酸根离子对CMC-g-P(AA-co-SAS)在反渗透系统中的阻垢性能的影响. 本节中仍选用CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)为代表, 其投加量为 6.0 mg L^{-1} . 如图6所示, 在投加了CMC-g-P(AA-co-SAS)后, 与不添加阴离子相比, 两种共存阴离子在本实验浓度范围内对膜通量几乎没有影响. 其对应滤膜表面形貌(图7)也表明, 在投加CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)后, 其滤膜表面形貌与未加入两种阴离子时相似(图3(e)), 这进一步证实碳酸根离子和磷酸根离子的存在对CMC-g-P(AA-co-SAS)在反渗透过程中的阻垢效果影响较小^[13]. 这是由于CMC-g-P(AA-

图5 不同膜滤过程后的膜表面SEM图, 阻垢剂投加量均为 6.0 mg L^{-1} : (a) CMC-g-PAA, (b)~(f) CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)对应的膜

Figure 5 SEM images of membranes after different RO processes in the presence of: 6.0 mg L^{-1} (a) CMC-g-PAA and (b)~(f) CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(5), respectively, in fed water.

图6 不同浓度(a) CO_3^{2-} 和(b) PO_4^{3-} 共存条件下, 投加 6.0 mg L^{-1} CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)后反渗透膜通量. 内插图为CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)存在时不同浓度 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 对应的3 h反渗透过程后的膜归一化通量

Figure 6 Effects of various coexisting anions ((a) CO_3^{2-} and (b) PO_4^{3-}) with different concentrations on normalized RO membrane fluxes in the presence of CMC-g-P(AA-co-SAS)(2) with 6.0 mg L^{-1} , respectively. The insets of (a) and (b) present the concentration effects of CO_3^{2-} and PO_4^{3-} on the normalized flux at 3.0 h, respectively.

co-SAS)含有大量羧基和磺酸基阻垢功能基团, 与钙离子等成垢物质可通过络合及分散等作用, 有效地抑制垢体的产生, 缓解膜通量的下降^[8]. 因此即使在有其他共存阴离子时, 其仍表现出优良的阻垢性能.

3.3 静态阻垢性能

3.3.1 CMC-g-P(AA-co-SAS)投加量

为了进一步探讨CMC-g-P(AA-co-SAS)的阻垢机

制, 本文还进行了静态阻垢实验. 图8是不同CMC-g-P(AA-co-SAS)投加量及其对硫酸钙静态阻垢效果的影响. 不同CMC-g-P(AA-co-SAS)的阻垢效率均随着投加量的增大而逐渐增加, 在 $6.0 \sim 10.0 \text{ mg L}^{-1}$ 达到90%左右后阻垢效率随投加量的增加不再有明显变化, 逐渐达到平衡. 这之前报道中投加量对阻垢效率的影响基本一致^[12,13,40].

CMC-g-P(AA-co-SAS)中含有羧基和磺酸基等活

图7 投加CMC-g-P(AA-co-SAS)(2), 氯化钙与硫酸钠混合溶液, 经不同膜滤过程后的膜表面SEM图. (a) 2.0 mmol L⁻¹, (b) 5.0 mmol L⁻¹和(c) 10.0 mmol L⁻¹的CO₃²⁻; (d) 0.0525 mmol L⁻¹, (e) 0.105 mmol L⁻¹和(f) 0.158 mmol L⁻¹的PO₄³⁻

Figure 7 SEM images of various membranes after different RO processes for 3.0 h in various fed water samples containing different concentrations of (a-c) CO₃²⁻ and (d-f) PO₄³⁻ besides CaCl₂ and Na₂SO₄ in the presence of CMC-g-P(AA-co-SAS)(2): (a) 2.0 mmol L⁻¹, (b) 5.0 mmol L⁻¹, and (c) 10.0 mmol L⁻¹ of CO₃²⁻; and (d) 0.0525 mmol L⁻¹, (e) 0.105 mmol L⁻¹, and (f) 0.158 mmol L⁻¹ of PO₄³⁻.

图8 不同投加量下不同CMC-g-P(AA-co-SAS)样品在静态阻垢实验中的阻垢效率

Figure 8 Dose effects of various CMC-g-P(AA-co-SAS) on the scale inhibition in the static tests.

性基团, 能与溶液中的钙离子络合, 减小硫酸钙的离子活度积; 还能分散已形成的硫酸钙晶核和微晶颗粒, 从而能有效降低其结垢倾向^[19,34]. 随着投加量的增大, 具有阻垢活性的功能基团含量增多, 因此能更为有效地抑制硫酸钙形成^[34]. CMC-g-P(AA-co-SAS)阻垢效率在达到最大值后, 随投加量的增大并没有进一步提高, 这可能是由于CMC-g-P(AA-co-SAS)分子间的氢键作

用削弱了阻垢剂与成垢物质的结合, 影响阻垢效率的进一步提高^[41]. 此外, 据报道^[41-43], 过量的高分子阻垢剂可能还会带来明显的架桥絮凝作用, 生成溶解性较低的钙-高分子阻垢剂复合物, 导致阻垢效率降低.

3.3.2 CMC-g-P(AA-co-SAS)中不同官能基团含量

由图8可以看出, 具有相似阴离子基团总量的CMC-g-PAA和不同CMC-g-P(AA-co-SAS)样品表现出不同的阻垢效果, 这可能是其不同功能基团具有不同含量所造成的. 将阻垢效率达到90%时所需的阻垢剂投加量定义为最佳投加量, 所有样品的最佳投加量列于表1中. 图9是不同改性纤维素阻垢剂最佳投加量与其GR_{SAS}关系图. 与反渗透体系结果不同(图4), 与不含磺酸基的CMC-g-PAA相比, CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(4)均表现出更为优越的阻垢效果, 具有更低的最佳投加量; 这是由于静态实验中垢体主要通过同质结晶形成^[25], 而在反渗透过程中, 除了溶液同质结晶, 膜表面异质结晶也是垢体产生的主要途径^[3], 磺酸基的引入有利于提高聚合物水溶性, 提高Ca-CMC-g-P(AA-co-SAS)复合物的溶解性, 还能稳定溶液中的微小颗粒, 一定程度上能提高聚合物对同质结晶的抑制效果^[25], 但其对改善聚合物在反渗透中的阻垢性能并不明显. 但CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)在

图9 具有不同磺酸基含量的CMC-g-P(AA-co-SAS)在静态阻垢实验中的最佳投加量

Figure 9 The optimal doses of CMC-g-P(AA-co-SAS) with different contents of sulfonic group in static tests.

投加量大于 6.0 mg L^{-1} 时阻垢效率仍略低于CMC-g-PAA. CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)在 4.0 mg L^{-1} 时达到91.5%的阻垢效率, 表现出最佳的阻垢效果; 而CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)需要投加更大的剂量(8.0 mg L^{-1})才能达到相近的阻垢效率. 这是由于随着磺酸基含量的进一步增大, CMC-g-P(AA-co-SAS)中羧酸基团含

量明显减少. 尽管总的阴离子基团含量几乎不变, 但相比于磺酸基, 羧基具有更强的络合钙离子能力, 能有效稳定成核离子簇, 羧基含量的降低导致阻垢效果下降^[19]. Dietzsch等人^[19]研究了一种聚丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物(PAA-PAMPS)对碳酸钙垢的阻垢性能. 保持两种单体的总含量不变时, 随着丙烯酸含量增多, 共聚物样品对碳酸钙成核的抑制效果也有所提高, 除了羧基对钙离子的络合作用, 共聚物羧酸基团含量的增加对成核离子簇的稳定作用和对晶核聚集的抑制作用均得到进一步加强^[19].

此外, 虽然上述研究表明, 羧基含量较高的共聚物表现出较好的阻垢效果, 但一些研究表明, 不含其他阻垢功能基团的羧酸均聚物, 如PAA, 在含高浓度钙离子溶液中可能产生沉淀, 这可能是钙离子的桥接作用导致形成分子量较大的难溶Ca-PAA复合物^[44]. 由于磺酸基与钙离子的亲和力较弱, 适当地引入磺酸基可以减弱钙离子的桥接作用, 提高聚合物的水溶性, 有效抑制硫酸钙均相成核作用^[19,25], 因此对阻垢功能基团的种类和含量进行合理的调控是提高阻垢剂阻垢性能的有效方法之一.

3.3.3 垢体表征

图10为静态阻垢实验中投加不同阻垢剂样品得到

图10 (a) 未投加阻垢剂, 以及(b)~(f)投加不同阻垢剂CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)静态阻垢实验中得到晶体的显微镜图片

Figure 10 Optical microscope images of the crystal samples obtained from the static tests. (a) In the absence of antiscalants; (b)~(f) in the presence of CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(5), respectively.

的硫酸钙晶体的显微镜照片. 由图10(a)可以看出, 未投加阻垢剂的硫酸钙晶体呈细针状, 具有光滑的表面和规则的边缘. 投加CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)后获得的硫酸钙晶体间形貌相似, 但与未加阻垢剂形貌不同, 呈分叉的条状, 且表面粗糙, 晶体尺寸也有所增大(图10(b)~(f)). 晶体形貌的变化表明, CMC-g-P(AA-co-SAS)可能影响硫酸钙晶体的生长并使得生成的硫酸钙晶体趋于不规则. 这可能是CMC-g-P(AA-co-SAS)通过羧基和磺酸基与硫酸钙微晶表面的钙离子络合, 导致其晶格发生畸变, 从而干扰硫酸钙晶体的生长^[45].

进一步通过XRD来表征硫酸钙晶体的晶型变化, 如图11所示. 未投加阻垢剂得到的硫酸钙空白样品在 $2\theta=11.72^\circ$, 20.72° , 23.44° , 29.2° 和 47.84° 处具有典型的石膏(二水硫酸钙)衍射峰, 分别对应于晶面020, 021, 400, 041和113^[46,47]. 投加不同CMC-g-P(AA-co-SAS)后得到的硫酸钙晶体的XRD图谱呈现出与空白样品相似的衍射峰, 这说明CMC-g-P(AA-co-SAS)在一定程度上会干扰硫酸钙晶体的生长, 但不会改变最终形成硫酸钙晶体的晶型. 这可能是由于接枝型聚合物中支链的存在导致立体位阻效应, 使其进入晶体晶格变得困难, 因此晶格畸变作用不显著^[48].

3.4 电导测量

为了进一步考察CMC-g-P(AA-co-SAS)对硫酸钙结晶过程的影响, 通过电导法测量不同过饱和度硫酸钙溶液在投加 1.0 mg L^{-1} CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)时的结晶诱导时间, 如图12(a)所示. 根据此前报道^[28], 未投加阻垢剂时溶液A, B, C和D所对应的结晶诱导时间分别为4.5, 3, 1.8, 1 min. 结合图12(a)可知, 无论是否添加阻垢剂, 溶液过饱和度的提高增大了结垢倾向, 导致结晶诱导时间缩短. 然而, CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)的加入明显延长了结晶诱导时间, 抑制了晶体的形成(图12(a)). CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)可与溶液中的钙离子络合, 降低溶液局部过饱和度, 抑制晶体成核, 从而显著延长结晶诱导时间^[29,30].

图12(b)为未投加阻垢剂和投加 1.0 mg L^{-1} CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)时 $\ln t_{\text{ind}}$ 与 $1/(\ln S)^2$ 的关系图. 根据式(8)和图12(b)计算出未投加和投加阻垢剂的结晶表面能, 分别为 14.3 和 18.6 mJ m^{-2} (图12(b)), 这与文献报道的二水硫酸钙结晶表面能结果($5.0\sim 24.0 \text{ mJ m}^{-2}$)^[29,30]

图11 未投加阻垢剂和投加不同阻垢剂静态阻垢实验得到的硫酸钙晶体的X射线衍射图谱

Figure 11 The XRD patterns of the crystal samples obtained from the static tests without antiscalants and with various CMC-g-P(AA-co-SAS) samples.

一致. CMC-g-P(AA-co-SAS)能与成垢物质, 如钙离子和硫酸钙微晶等, 通过络合及分散等作用有效结合, 使结晶表面能增大, 从而导致晶体成核速率降低, 延长结晶诱导时间, 抑制硫酸钙垢的形成^[19,25,28].

图13(a)是投加不同量的CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)后溶液B的电导率变化情况. 根据图13(a), 随着CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)投加量的增加, 诱导时间显著增加(图13(b)). 4.0 mg L^{-1} 的CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)可以将结晶诱导时间延长至170 min, 有效延缓了硫酸钙垢体的形成. 较高投加量的CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)可以增加可利用的羧基和磺酸基含量, 在硫酸钙溶液浓度相同的情况下, 能与更多钙离子络合, 更好地抑制晶体成核, 因此表现出更长的结晶诱导时间^[30,49,50]. 这一结果与此前实际阻垢效果一致(图2和8).

图14(a)比较了投加等量的CMC-g-PAA和不同CMC-g-P(AA-co-SAS)样品后溶液B的电导率变化曲线. 根据图14(a), 将不同改性纤维素阻垢剂结晶诱导时间列于表1及图14(b)中. 可以看出, 磺酸基含量占比对硫酸钙晶体的生长有着显著影响. 随着磺酸基含量的增加, 结晶诱导时间先增加, 然后在磺酸基含量超过一定范围时降低, 这一结论与静态阻垢实验结果一致(图8). 适当引入磺酸基可以提高聚合物对微晶的稳定作用, 但SAS量过多时会导致接枝的AA量降低, 相

图 12 (a) 投加 1.0 mg L^{-1} CMC-g-P(AA-co-SAS)(2) 时不同过饱和度硫酸钙溶液的电导率变化; (b) 未投加阻垢剂和投加 1.0 mg L^{-1} CMC-g-P(AA-co-SAS)(2) 时 $\ln t_{ind}$ 和 $1/(\ln S)^2$ 之间的关系图

Figure 12 (a) Conductivity changes in the CaSO_4 crystal growth process using four calcium sulfate solutions with various supersaturation ratios in the presence of 1.0 mg L^{-1} CMC-g-P(AA-co-SAS)(2); (b) relation between $\ln t_{ind}$ and $1/(\ln S)^2$ without and with 1.0 mg L^{-1} CMC-g-P(AA-co-SAS)(2).

图 13 投加不同浓度的 CMC-g-P(AA-co-SAS)(2) 后 (a) 溶液 B 的电导率变化, 以及 (b) 对应的 t_{ind}

Figure 13 (a) Conductivity changes in the CaSO_4 crystal growth process using solution B and (b) the corresponding t_{ind} in the presence of different concentrations of CMC-g-P(AA-co-SAS)(2).

图 14 投加 1.0 mg L^{-1} 的 CMC-g-PAA 和不同 CMC-g-P(AA-co-SAS) 样品后 (a) 溶液 B 的电导率变化, 以及 (b) 对应的 t_{ind}

Figure 14 (a) Conductivity changes in the CaSO_4 crystal growth process using solution B and (b) the corresponding t_{ind} in the presence of 1.0 mg L^{-1} CMC-g-PAA and CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)–CMC-g-P(AA-co-SAS)(5).

应的羧基含量降低导致阻垢剂络合钙离子的能力下降, 对晶体成核的抑制作用减弱^[19,25].

3.5 分散性能

此外, 我们对CMC-g-P(AA-co-SAS)的分散性能也进行了定性研究^[24,25], 图15是不同CMC-g-P(AA-co-SAS)样品对氧化铁悬浊液的分散效果图. 相比于CMC-g-PAA, 不同CMC-g-P(AA-co-SAS)样品的分散效果均明显提升. CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)和CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)在 15.0 mg L^{-1} 时即能有效稳定溶液中微粒, 使得溶液透过率较低, 这表明磺酸基的引入有效提高了CMC-g-P(AA-co-SAS)对微粒的分散稳定作用^[19], 通过与羧基的协同作用, 削弱了支链带来的架桥絮凝作用^[33]; 而随着浓度的持续增大, CMC-g-P(AA-co-SAS)的分散性能降低, 特别是CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)下降更为显著, 这可能是由于CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)中磺酸基含量较低, 对分散作用的改善有限, 因此浓度较高时絮凝作用增强而降低其分散性. 此外, 随着磺酸基含量占比增加, 羧基含量下降, CMC-g-P(AA-co-SAS)(3)~CMC-g-P(AA-co-SAS)(5)的分散性能相较于CMC-g-P(AA-co-SAS)(1)和CMC-g-P(AA-co-SAS)(2)有所减弱, 这可能是由于羧基含量相应减少, 其对溶液中的带正电成垢物质的络合作用降低, 使CMC-g-P(AA-co-SAS)对微粒生成和聚集的抑制作用降低, 从而使其分散性能下降^[19,33], 但所有CMC-g-P(AA-co-SAS)样品分散性能均优于CMC-g-PAA.

4 结论

本文通过醚化与接枝共聚两步法成功制备了一种羧基及磺酸基接枝改性纤维素阻垢剂CMC-g-P(AA-co-SAS). 反渗透、静态阻垢及电导等实验结果表明, CMC-g-P(AA-co-SAS)能通过络合及分散稳定效应与成垢物质作用, 增大硫酸钙结晶表面能, 降低晶体成核速率, 显著延长结晶诱导时间, 抑制硫酸钙垢体形成, 从而有效地延缓膜表面结垢污染, 缓解膜通量下降等

图 15 不同CMC-g-P(AA-co-SAS)对氧化铁悬浊液的分散性能

Figure 15 Dispersion performance of different CMC-g-P(AA-co-SAS) samples on iron oxide suspensions.

问题. CMC-g-P(AA-co-SAS)投加量和磺酸基含量对其阻垢性能有着显著影响. 投加量过低时可利用的阻垢功能基团含量不足以完全抑制结垢; 而投加量过高可能会由于分子间氢键缔合及架桥絮凝等作用导致CMC-g-P(AA-co-SAS)阻垢效果下降; 而且在反渗透系统中过量的CMC-g-P(AA-co-SAS)还易在膜表面发生吸附使得膜滤性能降低. 磺酸基和羧基总含量相近条件下, 磺酸基的适当引入能进一步提高CMC-g-P(AA-co-SAS)的水溶性并抑制硫酸钙均相成核过程, 但对异相成核影响不大. 因此适量的磺酸基可有效提高静态阻垢性能, 而对以异相成核结晶为主的反渗透系统中的结垢过程作用不明显; 当磺酸基占比过大时, 羧基含量降低, 由于羧基相较于磺酸基具有更为显著的络合作用, 最终导致CMC-g-P(AA-co-SAS)整体络合分散性能下降, 阻垢效率降低. 此外, 在本文研究共存阴离子浓度范围内, 共存碳酸根和磷酸根离子对CMC-g-P(AA-co-SAS)在反渗透中的阻垢性能无明显影响, 体现了CMC-g-P(AA-co-SAS)在复杂水体中的良好应用性能. 综上, CMC-g-P(AA-co-SAS)作为一种绿色高效阻垢剂应具有广阔的应用前景.

参考文献

- Fritzmann C, Löwenberg J, Wintgens T, et al. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 2007, 216: 1–76
- Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Res*,

- 2009, 43: 2317–2348
- 3 Goh P S, Lau W J, Othman M H D, et al. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies. *Desalination*, 2018, 425: 130–155
 - 4 Qasim M, Badrelzaman M, Darwish N N, et al. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*, 2019, 459: 59–104
 - 5 Tong T, Wallace A F, Zhao S, et al. Mineral scaling in membrane desalination: Mechanisms, mitigation strategies, and feasibility of scaling-resistant membranes. *J Membrane Sci*, 2019, 579: 52–69
 - 6 Liu Q, Xu G R, Das R. Inorganic scaling in reverse osmosis (RO) desalination: Mechanisms, monitoring, and inhibition strategies. *Desalination*, 2019, 468: 114065
 - 7 Karabelas A J, Mitrouli S T, Kostoglou M. Scaling in reverse osmosis desalination plants: A perspective focusing on development of comprehensive simulation tools. *Desalination*, 2020, 474: 114193
 - 8 Yu W, Song D, Chen W, et al. Antiscalants in RO membrane scaling control. *Water Res*, 2020, 183: 115985
 - 9 Hasson D, Shemer H, Sher A. State of the art of friendly “green” scale control inhibitors: A review article. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 7601–7607
 - 10 Chaussemier M, Pourmohtasham E, Gelus D, et al. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article. *Desalination*, 2015, 356: 47–55
 - 11 Guo X, Qiu F, Dong K, et al. Scale inhibitor copolymer modified with oxidized starch: Synthesis and performance on scale inhibition. *Polym-Plastics Tech Eng*, 2013, 52: 261–267
 - 12 Yu W, Wang Y, Li A, et al. Evaluation of the structural morphology of starch-graft-poly(acrylic acid) on its scale-inhibition efficiency. *Water Res*, 2018, 141: 86–95
 - 13 Yu W, Song D, Li A, et al. Control of gypsum-dominated scaling in reverse osmosis system using carboxymethyl cellulose. *J Membrane Sci*, 2019, 577: 20–30
 - 14 Edgar K J, Buchanan C M, Debenham J S, et al. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1605–1688
 - 15 Heinze T, Liebert T. Unconventional methods in cellulose functionalization. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1689–1762
 - 16 Susheel K, Sabaa MW. Polysaccharide Based Graft Copolymers. Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2013
 - 17 Kang H, Liu R, Huang Y. Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications. *Polymer*, 2015, 70: A1–A16
 - 18 Xu Y, Wu Y J, Sun P L, et al. Chemically modified polysaccharides: Synthesis, characterization, structure activity relationships of action. *Int J Biol Macromol*, 2019, 132: 970–977
 - 19 Dietzsch M, Barz M, Schüler T, et al. PAA-PAMPS copolymers as an efficient tool to control CaCO_3 scale formation. *Langmuir*, 2013, 29: 3080–3088
 - 20 Zhang Y, Yin H, Zhang Q, et al. Synthesis and characterization of novel polyaspartic acid/urea graft copolymer with acylamino group and its scale inhibition performance. *Desalination*, 2016, 395: 92–98
 - 21 Boels L, Witkamp G J. Carboxymethyl inulin biopolymers: A green alternative for phosphonate calcium carbonate growth inhibitors. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 4155–4165
 - 22 Goncharuk V V, Kavitskaya A A, Skilskaya M D. Sodium carboxymethyl cellulose as an inhibitor of scale formation in nanofiltration of hard artesian waters. *Desalin Water Treat*, 2012, 47: 235–242
 - 23 Zhang H, Luo X, Lin X, et al. Biodegradable carboxymethyl inulin as a scale inhibitor for calcite crystal growth: Molecular level understanding. *Desalination*, 2016, 381: 1–7
 - 24 Xu Y, Zhao L L, Wang L N, et al. Synthesis of polyaspartic acid-melamine grafted copolymer and evaluation of its scale inhibition performance and dispersion capacity for ferric oxide. *Desalination*, 2012, 286: 285–289
 - 25 Yang L, Yang W, Xu B, et al. Synthesis and scale inhibition performance of a novel environmental friendly and hydrophilic terpolymer inhibitor. *Desalination*, 2017, 416: 166–174
 - 26 Roy D, Semsarilar M, Guthrie J T, et al. Cellulose modification by polymer grafting: A review. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2046–2064
 - 27 Jedvert K, Heinze T. Cellulose modification and shaping: A review. *J Polym Eng*, 2017, 37: 845–860
 - 28 Yu W, Chen W, Yang H. Evaluation of structural effects on the antiscalting performance of various graft cellulose-based antiscalants in RO membrane scaling control. *J Membrane Sci*, 2021, 620: 118893
 - 29 Hasson D, Drak A, Semiat R. Inception of CaSO_4 scaling on RO membranes at various water recovery levels. *Desalination*, 2001, 139: 73–81
 - 30 Hasson D, Drak A, Semiat R. Induction times induced in an RO system by antiscalants delaying CaSO_4 precipitation. *Desalination*, 2003, 157:

193–207

- 31 Abdel-Aal E A, Abdel-Ghaffar H M, El Anadouli B E. New findings about nucleation and crystal growth of reverse osmosis desalination scales with and without inhibitor. *Cryst Growth Des*, 2015, 15: 5133–5137
- 32 Ke Y K, Dong H R. Analytical Chemistry Handbook (in Chinese). 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1998 [柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册. 北京: 化学工业出版社, 1998]
- 33 Dong S, Yuan X, Chen S, et al. A novel HPEI-based hyperbranched scale and corrosion inhibitor: Construction, performance, and inhibition mechanism. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 13952–13961
- 34 Shakkthivel P, Vasudevan T. Acrylic acid-diphenylamine sulphonic acid copolymer threshold inhibitor for sulphate and carbonate scales in cooling water systems. *Desalination*, 2006, 197: 179–189
- 35 Chen Q, Yu H, Wang L, et al. Synthesis and characterization of amylose grafted poly(acrylic acid) and its application in ammonia adsorption. *Carbohydr Polym*, 2016, 153: 429–434
- 36 Shirazi S, Lin C J, Chen D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes: A critical review. *Desalination*, 2010, 250: 236–248
- 37 Matin A, Rahman F, Shafi H Z, et al. Scaling of reverse osmosis membranes used in water desalination: Phenomena, impact, and control; future directions. *Desalination*, 2019, 455: 135–157
- 38 Gryta M. Polyphosphates used for membrane scaling inhibition during water desalination by membrane distillation. *Desalination*, 2012, 285: 170–176
- 39 Ang W L, Mohammad A W, Benamor A, et al. Hybrid coagulation-NF membrane process for brackish water treatment: Effect of antiscalant on water characteristics and membrane fouling. *Desalination*, 2016, 393: 144–150
- 40 Wang Y, Li A, Yang H. Effects of substitution degree and molecular weight of carboxymethyl starch on its scale inhibition. *Desalination*, 2017, 408: 60–69
- 41 Wang L C, Cui K, Wang L B, et al. The effect of ethylene oxide groups in alkyl ethoxy carboxylates on its scale inhibition performance. *Desalination*, 2016, 379: 75–84
- 42 Yang Q, Liu Y, Li Y. Control of protein (BSA) fouling in RO system by antiscalants. *J Membrane Sci*, 2010, 364: 372–379
- 43 Yang Q, Liu Y, Li Y. Humic acid fouling mitigation by antiscalant in reverse osmosis system. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 5153–5158
- 44 Liu J, Pancera S, Boyko V, et al. Impact of sodium polyacrylate on the amorphous calcium carbonate formation from supersaturated solution. *Langmuir*, 2012, 28: 3593–3605
- 45 Wang H, Zhou Y, Yao Q, et al. Synthesis of fluorescent-tagged scale inhibitor and evaluation of its calcium carbonate precipitation performance. *Desalination*, 2014, 340: 1–10
- 46 Liu D, Dong W, Li F, et al. Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods. *Desalination*, 2012, 304: 1–10
- 47 Zhao Y, Jia L, Liu K, et al. Inhibition of calcium sulfate scale by poly(citric acid). *Desalination*, 2016, 392: 1–7
- 48 Jin H, Chen Q, Wu S, et al. Effect of length of branched-chain of PAA-g-MPEO on dispersion of CaCO_3 aqueous suspensions. *Polym Bull*, 2012, 68: 597–605
- 49 Lee T J, Hong S J, Park J Y, et al. Effects of anionic polyacrylamide on carbonation for the crystallization of precipitated calcium carbonate. *Cryst Growth Des*, 2015, 15: 1652–1657
- 50 Ruiz-Agudo C, Ruiz-Agudo E, Burgos-Cara A, et al. Exploring the effect of poly(acrylic acid) on pre- and post-nucleation BaSO_4 species: New insights into the mechanisms of crystallization control by polyelectrolytes. *CrystEngComm*, 2016, 18: 2830–2842

Application of modified cellulose-based antiscalant in reverse osmosis membrane scaling control

YU Wei, CHEN Wei & YANG Hu

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

Applying membrane scaling is a key problem in reverse osmosis (RO) desalination processes. By dosing antiscalant, we can effectively inhibit inorganic scale and control RO membrane scaling. Accordingly, in this work, an environmentally friendly modified cellulose-based antiscalant is synthesized by the etherification of cellulose and subsequent graft copolymerization using the etherification product carboxymethyl cellulose (CMC), acrylic acid (AA), and sodium allyl sulfonate (SAS): CMC-g-P(AA-co-SAS). The influence of molecular structure, CMC-g-P(AA-co-SAS) dose, and coexisting anions with respect to inhibiting the calcium-sulfate scale in the RO system are investigated. The results indicate that dosing CMC-g-P(AA-co-SAS) can significantly prolong the induction time of calcium-sulfate crystallization, inhibit the formation of calcium-sulfate scale, greatly alleviate both membrane fouling and membrane flux decline caused by membrane-surface scale formation, and effectively improve the membrane filtration efficiency. Static tests, scanning electron microscopy, optical microscopy, X-ray diffraction, conductivity measurements, and dispersion experiments suggest that the scale inhibition mechanism of CMC-g-P(AA-co-SAS) can be attributed to the chelation and dispersion effects of the introduced anionic groups, and that the carboxyl groups are more efficient in the inhibition of calcium-sulfate scale than the sulfonic groups. In addition, an appropriate number of sulfonic groups on the graft chain of CMC-g-P(AA-co-SAS) can improve the water solubility of CMC-g-P(AA-co-SAS), as well as effectively stabilize the scale-formed substances and enhance the scale inhibition efficiency. If the proportion of sulfonic groups is too high, the content of the carboxyl groups decreases accordingly, which reduces the chelation and dispersion effects of CMC-g-P(AA-co-SAS), which, in turn, reduces the scale inhibition performance.

modified cellulose-based antiscalant, graft polymerization, reverse osmosis, calcium sulfate, membrane scaling control, scale inhibition mechanisms

doi: [10.1360/SST-2021-0002](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0002)