

# 氨羧络合剂及超声协同去除反渗透膜硫酸钡污染的研究

海玉琰\*, 马 瑞

(北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211)

**摘要:** 反渗透膜污染不可避免, 其中难溶的硫酸钡垢无机污染在煤化工矿井水处理系统中较难去除。氨羧络合剂可有效溶解硫酸钡垢, 但溶垢速率较慢; 超声清洗可作用到膜污染的空隙, 加速污染物的去除。对氨羧络合剂及超声协同去除反渗透膜硫酸钡垢进行了研究, 分别考察了药剂和超声条件对硫酸钡垢和膜性能的影响, 估算了污染膜表面的硫酸钡垢含量, 评估了硫酸钡垢去除后的膜性能。

**关键词:** 反渗透; 硫酸钡; 氨羧络合剂; 超声; 膜污染

**中图分类号:** TH3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)S1-0147-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.030

## Removal of barium sulfate scale from reverse osmosis membrane by complexone assisted with ultrasound

HAI Yu-yan\*, MA Rui

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, CHN Energy, Beijing 102211, China)

**Abstract:** Reverse osmosis membrane fouling is inevitable. Barium sulfate scale fouling in coal mine water treatment system is hard to be removed. Complexone can effectively dissolve barium sulfate scale, however the dissolution rate is slow. Ultrasound cleaning can deeply act on the membrane fouling and accelerate the removal of inorganic scale. Removal of barium sulfate scale from reverse osmosis membrane by complexone assisted with ultrasound is studied. Influences of complexone and ultrasound conditions on barium sulfate scale and membrane performance are investigated. The content of barium sulfate scale on membrane surface is estimated, and the performance of reverse osmosis membrane after fouling removed is also evaluated.

**Key words:** reverse osmosis; barium sulfate; complexone; ultrasound; membrane fouling

反渗透是水处理工艺中常用的膜技术之一, 反渗透膜是反渗透技术的核心和基础<sup>[1]</sup>, 但在反渗透处理系统运行的过程中, 膜污染不可避免。膜污染不仅会造成膜性能下降使产水不能满足要求, 还会加大膜清洗频率影响膜寿命<sup>[2-3]</sup>, 因而有效去除反渗透膜污染是保障水处理系统稳定运行的关键。

反渗透膜污染主要有无机污染、有机污染、生物污染和胶体颗粒污染<sup>[4-5]</sup>, 其中难溶的无机盐垢如 BaSO<sub>4</sub> 等在煤化工矿井水处理系统中较难去除。目前, 氨羧络合剂可以和钡离子形成稳定的水溶性螯合物, 是溶解 BaSO<sub>4</sub> 垢最有效的药剂。乙二胺四乙酸(EDTA)则是常用的氨羧络合剂, 但 EDTA 溶解无机垢的速率较慢<sup>[6]</sup>, 制约了其对于反渗透膜表面无机垢污染的深度去除。超声波膜污染清洗是一种物理清洗手段<sup>[7-8]</sup>, 能在清洗液中产生微小气泡并引起空化效应, 可以作用到膜污染的缝隙、空穴等, 加速污染物的去除。

本文针对 BaSO<sub>4</sub> 垢污染的反渗透膜进行了氨羧络合剂及超声协同去除污染物的研究, 首先分别考察了药剂和超声条件对 BaSO<sub>4</sub> 垢和膜性能的影响, 其次通过药剂和超声的快速溶解对污染膜表面的 BaSO<sub>4</sub> 垢含量进行了估算, 最后对 BaSO<sub>4</sub> 垢去除后的膜性能进行了评估。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙二胺四乙酸四钠盐(EDTA-4Na)、BaSO<sub>4</sub>、NaCl, 分析纯, 国药集团; 去离子水; 新膜膜片来自海德能反渗透膜元件, 型号 PROC10; 污染反渗透膜来自某煤化工矿井水处理系统, 膜品牌为海德能 PROC10。

扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450), 捷克 FEI 公司; 能量色散 X 射线探测器(EDS, Oxford X-Max 50); 超声仪(SBL-15DTY); 电动搅拌器(JJ-6)。

收稿日期: 2023-02-14; 修回日期: 2023-05-24

基金项目: 国家能源集团科技项目(GJNY-21-90, CF9300200024)

作者简介: 海玉琰(1989-), 女, 博士, 工程师, 研究方向为膜改性与分离新技术, 通讯联系人, yuyan.hai@chnenergy.com.cn。

## 1.2 实验方法

采用烧杯实验方法考察 NaCl 盐度、溶液体积、温度等因素对药剂除垢效果的影响,先在烧杯中配制一定浓度过量的 EDTA-4Na 溶液,再加入一定量的 BaSO<sub>4</sub> 固体粉末,机械搅拌状态下使其完全或部分溶解于上述溶液中,定时取样测溶液的浊度,通过浊度变化情况分析 BaSO<sub>4</sub> 去除情况。

采用膜片超声实验方法考察超声频率和超声功率等因素对膜性能变化情况的影响,分别调节频率(25、33、40、59 Hz 4 挡可调)、功率(480 W, 40%~99%可调)对反渗透膜片及污染物(包含新膜和废旧膜)进行超声清洗,测试超声前后反渗透膜分离性能,通过截留率和通量变化情况分析超声对膜结构破坏及 BaSO<sub>4</sub> 垢去除情况。

## 1.3 膜片性能测试

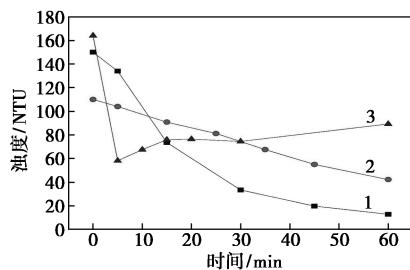
实验所用膜片均裁剪自反渗透膜元件,膜片分离性能评价采用错流分离装置进行,主要通过渗透通量和截留率来衡量。测试溶液为 2 000 mg/L NaCl,测试压力为 1.6 MPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 药剂条件对 BaSO<sub>4</sub> 垢去除的影响

#### 2.1.1 NaCl 盐度影响

强电解质产生的盐效应会提高难溶物质的溶解度<sup>[6]</sup>,因此本实验研究了 NaCl 对 BaSO<sub>4</sub> 去除效果的影响。配制 1 000 mL 质量分数为 0.140% 的 EDTA-4Na 水溶液,按 BaSO<sub>4</sub> 和 EDTA-4Na 摩尔比为 1:3 加入 BaSO<sub>4</sub>,再分别加入质量分数 5% 和 0.5% 的 NaCl,室温下测试溶液浊度变化情况。由图 1 实验结果可得,反应 60 min 后,加入 NaCl 的溶液浊度均较大,说明 NaCl 对 BaSO<sub>4</sub> 的溶解没有增效。其中 5% NaCl 的加入,其溶液浊度呈现先减小后增大的趋势,这是因为加入初期,部分溶解的 NaCl 使得弱电解质 BaSO<sub>4</sub> 的解离度增大,使得溶液浊度降低;



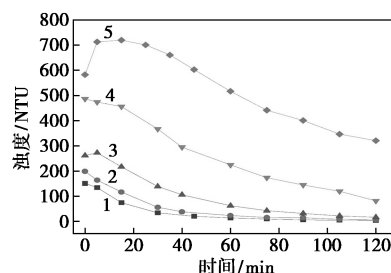
1—不加 NaCl; 2—0.5% NaCl; 3—5% NaCl

图 1 不同盐度 EDTA/BaSO<sub>4</sub> 溶液浊度随时间的变化

但随着更多 NaCl 的溶解,可能会出现盐析效应,从而抑制了 BaSO<sub>4</sub> 的解离和络合反应的发生,故后续实验均不添加 NaCl。

#### 2.1.2 溶液体积影响

分别配制 1 000、700、500、300、200 mL 不同体积、相同质量的 EDTA-4Na 水溶液,使 EDTA-4Na 质量分数分别为 0.140%、0.200%、0.280%、0.467% 和 0.700%,按 BaSO<sub>4</sub> 和 EDTA-4Na 摩尔比为 1:3 加入 BaSO<sub>4</sub>,考察溶液体积对 BaSO<sub>4</sub> 垢的去除影响,室温下测试溶液浊度变化情况。由图 2 实验结果可得,随着溶液体积的减少,溶液浊度明显增大,说明在相同摩尔比下 BaSO<sub>4</sub> 的溶解度随溶液体积的减少而降低。这主要是因为 EDTA 与钡离子反应络合后,溶液中会析出一定量的硫酸根,硫酸根在 EDTA-4Na 水溶液中的浓度随溶液体积的减少而增大,从而影响 BaSO<sub>4</sub> 的继续溶解。因此,在反渗透膜清洗时需要根据膜上 BaSO<sub>4</sub> 垢的含量控制清洗剂的用量体积,才能更好地促进膜面上 BaSO<sub>4</sub> 垢的去除。

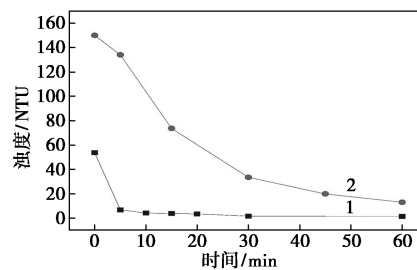


1—1 000 mL; 2—700 mL; 3—500 mL; 4—300 mL; 5—200 mL

图 2 不同体积下溶液浊度随时间的变化

#### 2.1.3 温度影响

配制 1 000 mL 质量分数为 0.140% 的 EDTA-4Na 水溶液,按 BaSO<sub>4</sub> 和 EDTA-4Na 摩尔比为 1:3 加入 BaSO<sub>4</sub>,分别考察了室温(22℃)和高温(80℃)下 BaSO<sub>4</sub> 垢的去除效果。由图 3 实验结果可得,室



1—80℃; 2—22℃

图 3 不同温度 EDTA/BaSO<sub>4</sub> 溶液浊度随时间的变化

温下溶液浊度随时间的增加逐渐降低,而 80℃ 下溶液浊度迅速降低,说明升高温度可以促进  $\text{BaSO}_4$  的快速溶解。这主要是因为络合速率常数和系统内能均会随温度升高而增大,使得体系内离子碰撞加快,从而有效增加了络合反应速率。

## 2.2 超声条件对膜性能的影响

因分离膜皮层易受超声影响而出现脱落,故分别考察超声频率和超声功率对反渗透新膜膜片性能变化情况的影响。

### 2.2.1 超声频率影响

本实验固定超声功率在 192 W (即 40%), 超声时间为 5 min, 分别考察 0、25、33、40 Hz 不同超声频率下膜性能变化。超声结束后, 通过肉眼观察膜片表面, 均未发现破损现象。膜片性能测试结果如图 4 所示, 随着超声频率的增加, 反渗透膜的通量出现逐渐上升、截留率逐渐下降的趋势。当超声频率在 33 Hz 以上时, 新膜的截留率降低至 90% 以下。因此, 为保证膜片分离性能, 后续实验需控制超声频率在 25 Hz。

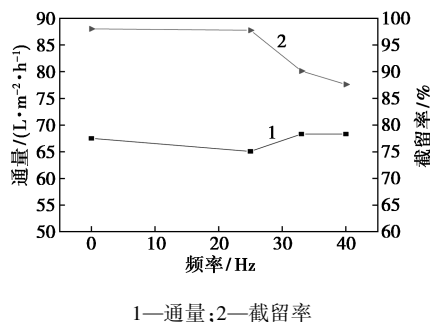


图 4 不同超声频率对膜通量及截留率的影响

### 2.2.2 超声功率影响

固定超声频率在 25 Hz, 超声时间为 5 min, 分别考察 0、192、216、240 W 不同超声功率下膜性能变化。超声结束后通过肉眼观察膜片表面发现, 216 和 240 W 超声功率下膜皮层出现部分脱落及损坏现象。膜片分离性能测试结果如图 5 所示, 随着超

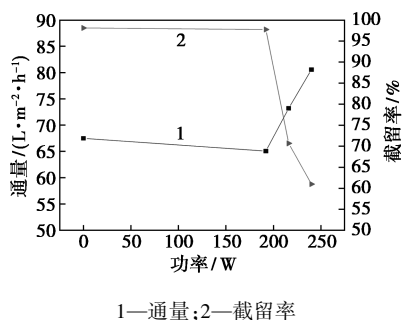


图 5 不同超声功率对膜通量及截留率的影响

声功率的增加, 反渗透膜的通量出现逐渐上升、截留率逐渐下降的趋势。其中 216 和 240 W 超声功率下, 膜片截留率降至 70% 以下, 说明膜皮层出现的脱落和损坏严重影响反渗透膜分离性能, 且超声功率比超声频率对膜表面结构影响显著。因此, 为保证膜片分离性能, 后续实验需控制超声功率在 192 W。

## 2.3 污染膜表面 $\text{BaSO}_4$ 垢含量估算

### 2.3.1 污染膜表面污染物分析

对污染膜表面进行 SEM 表征, 如图 6 所示。膜表面可见大量无机垢污染物, 表 1 是膜表面元素 EDS 表征结果。可见膜表面存在大量的 Ba、O、C、S 等元素, 根据原子百分数分析得出污染膜表面的无机污染物组成主要是  $\text{BaSO}_4$  垢。

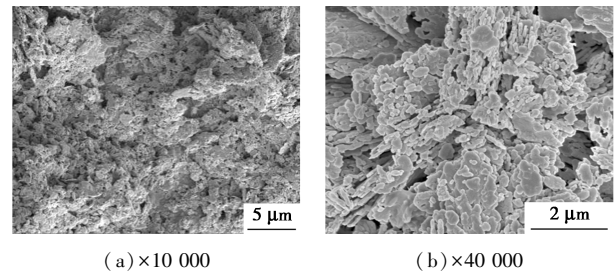


图 6 不同放大倍数下污染膜表面无机垢 SEM 图

表 1 膜表面元素 EDS 表征

元素	样品 1		样品 2	
	质量百分数/ %	原子百分数/ %	质量百分数/ %	原子百分数/ %
C	15.01	34.96	4.50	14.43
O	23.57	41.17	21.99	52.90
S	9.73	8.50	13.03	15.67
Ba	44.95	9.17	60.48	16.99
Ca	1.90	1.33	—	—
Al	1.36	1.41	—	—
Si	3.48	3.47	—	—

### 2.3.2 膜表面 $\text{BaSO}_4$ 垢的去除及含量估算

由 2.1.3 实验可知,  $\text{BaSO}_4$  垢在 80℃ 下的 EDTA-4Na 溶液中可快速并充分溶解, 因此对污染膜采用高温下 EDTA 快速溶解加超声的方法, 将膜面  $\text{BaSO}_4$  垢进行完全去除。取 3 张 13 cm×7 cm 的污染膜片, 分别浸泡于 1 000 mL 1% EDTA-4Na 溶液中并在 80℃、25 Hz、192 W 条件下超声 5 min, 取最终溶液并用 ICP 对其中钡离子进行浓度检测, 检测结果如表 2 所示。如图 7 所示, EDTA-4Na 溶液超声浸泡后的膜片表面清晰可见聚酰胺皮层结构,

污染膜表面附着的  $\text{BaSO}_4$  垢已被完全去除。由钡离子浓度计算得出反渗透膜表面  $\text{BaSO}_4$  垢的含量约为  $1.21 \text{ mg/cm}^2$ 。

表 2 膜片钡元素含量

样品	$\text{Ba}^{2+}$ 质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
1	63.40
2	66.10
3	64.95
平均值	$64.82\pm 1.11$

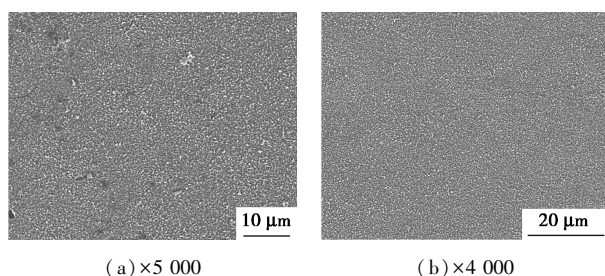


图 7 不同放大倍数下污染膜表面污染物去除后 SEM 图

## 2.4 反渗透膜性能测试

为考察反渗透膜表面  $\text{BaSO}_4$  去除后膜修复性能变化情况,本实验将前述  $80^\circ\text{C}$  下 EDTA-4Na 溶液协同超声处理后的膜片进行膜性能测试,结果如图 8 所示。由图中结果可见, $\text{BaSO}_4$  污染膜初始截留率和通量分别为  $90.1\%$  和  $62.8 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,清洗后反渗透膜的截留率上升到  $93.4\%$ ,通量降低到  $59.9 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。膜表面  $\text{BaSO}_4$  被大量去除后膜通

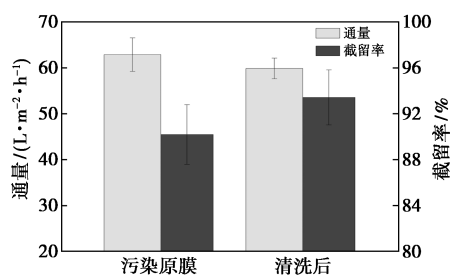


图 8 污染膜清洗前后性能变化

量略有下降,这可能是因为  $80^\circ\text{C}$  清洗时使膜孔发生了收缩,从而使膜通量降低、截留率上升。

## 3 结论

(1)研究了 NaCl 盐度、溶液体积、温度等因素对 EDTA-4Na 去除  $\text{BaSO}_4$  效果的影响。当不添加 NaCl,溶液体积为  $1000 \text{ mL}$ ,温度为  $80^\circ\text{C}$  时, $\text{BaSO}_4$  溶解于 EDTA-4Na 的效果最佳。

(2)研究了超声频率和超声功率等因素对新膜通量和截留率变化情况的影响。当超声频率和超声功率分别为  $25 \text{ Hz}$  和  $192 \text{ W}$  时,新膜的皮层不会出现破损现象,膜性能最佳。

(3)氨羧络合剂及超声可有效协同去除反渗透膜表面的  $\text{BaSO}_4$  污染物,通过计算得出反渗透膜表面  $\text{BaSO}_4$  垢的含量约为  $1.21 \text{ mg/cm}^2$ ,清洗后反渗透膜的截留率为  $93.4\%$ ,通量为  $59.9 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,较清洗前膜性能得到有效恢复。

## 参考文献

- [1] 何灿,刘兆峰,熊日华.膜浓缩技术在高盐废水零排放处理中的应用[J].现代化工,2019,39(10):42-45,50.
- [2] Zhang X, Huang J, Cheng X, et al. Mitigation of reverse osmosis membrane fouling by electrochemical-microfiltration-activated carbon pretreatment[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 656: 120615.
- [3] 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.
- [4] Baig N, Matin A, Khan M, et al. Reverse osmosis membranes functionalized with polyglycidol decorated hyperbranched copolymer exhibits superior filtration performance and improved fouling resistance [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10: 108943.
- [5] 顿小宝,郑勃,郭云飞,等.反渗透膜污染原因分析及清洗技术在电厂的应用[J].工业水处理,2022,42(2):187-190.
- [6] 袁舰兰,杨旭,董雅杰,等.一种新型硫酸钡垢复配除垢剂的研究[J].应用化工,2016,45(4):728-731,736.
- [7] 黄霞,莫耀.MBR 在净水工艺中的膜污染特征及清洗[J].中国给水排水,2003,(5):8-12.
- [8] 徐岩,徐佳,王铎,等.不同内径超滤膜处理海水的分离性能及清洗方案的研究[J].水处理技术,2010,36(11):31-36. ■

(上接第 146 页)

- [10] 王国芹,宋河远,李瑞云,等.新型高效 Bronsted 酸性离子液体催化剂体系催化烯烃齐聚反应[J].催化学报,2018,39(6):1110-1120.
- [11] 谢亚丽,李学琴,曹玲,等.微波辅助合成碱性离子液体 [Bmim] OH 机理探讨[J].山东化工,2017,46(1):1-4.
- [12] Tabrizi M, Sadjadi S, Nekoomanesh-Haghighi M. The effect of ionic liquid containing  $\text{AlCl}_3$  catalytic systems on the microstructure and properties of polyalphaolefin based lubricants[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 335: 116299.
- [13] Mashayekhi M, Talebi S, Sadjadi S, et al. Production of

polyalphaolefin-based lubricants using new (poly) ionic liquid/ $\text{AlCl}_3$  catalysts as environmentally friendly alternatives to commercial  $\text{AlCl}_3$  route[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 623: 118274.

- [14] Li L, Zhao X, Chen C, et al. Highly selective synthesis of polyalkylated naphthalenes catalyzed by ionic liquids and their tribological properties as lubricant base oil[J]. Chemistry Select, 2019, 4(18): 5284-5290.
- [15] 谷霞,王若飞,邵怀启,等. $\text{AlCl}_3$ /促进剂协同催化 1-癸烯齐聚制备聚  $\alpha$ -烯烃合成油[J].化工进展,2020,39(11):4497-4502.
- [16] 王贝贝.基于离子液体烷基化催化剂的制备及性能研究[D].南京:东南大学,2019. ■