

基于电化学阻抗解析膜蒸馏中硫酸钙与二氧化硅的不同结垢行为

周 鹭, 韩旻媛, 李汉杰, 刘 剑, 韩 乐*

(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 膜蒸馏(MD)作为处理高盐废水的新兴技术,无机结垢引发的堵塞和膜湿润限制了其广泛应用。膜结垢现象的深入分析仍需要进一步探讨,界面电阻抗特性是潜在的分析切入点。比较了代表性无机物硫酸钙和二氧化硅在MD过程中的结垢行为,硫酸钙导致更早的膜通量下降和显著的膜湿润。扫描电镜结果证实了硫酸钙和二氧化硅结垢形态和分布上的显著差异,机械拉伸测试表明硫酸钙结垢降低了膜材料的机械性能。结合膜孔外部与内部界面理化特征,电化学阻抗谱(EIS)揭示了硫酸钙结晶于膜表面及孔内部,降低了膜层的电阻;二氧化硅主要在膜表面形成结垢层,导致膜表面电阻增加。硫酸钙和二氧化硅的不同结垢行为对膜的电学性能影响各异。该结果为未来膜工艺中高效结垢控制策略的研发提供了重要的理论依据。

关键词: 膜蒸馏; 电化学阻抗谱; 膜结垢

中图分类号: TQ028; TK2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0155-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.016

膜分离技术能有效提取海水、卤水和工业废水中的淡水资源,是缓解水资源短缺问题的有效措施。膜蒸馏(MD)作为热驱动膜分离工艺可利用低品位热源,通过微孔疏水膜分离挥发性与非挥发性组分,生产出高品质的淡水,对解决水、能源危机具有巨大潜力^[1-3]。然而,高盐废水引起的膜结垢严重制约着MD的推广应用,尤其是低溶解度的硫酸钙和二氧化硅在膜蒸馏材料上的黏附引起的膜结垢或膜孔润湿不容忽视。硫酸钙结垢是由水中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 通过离子键结合形成结晶^[4],而二氧化硅结垢是由于硅酸聚合反应产生的胶体。这些差异对MD

脱盐过程中膜性能的影响存在显著差异,结垢行为的深入解析对进一步阐明疏水膜结垢机制具有重要意义。

无机结垢过程的复杂性使得仅通过膜材料的传统表征或出水质量监测难以全面分析膜结垢程度。尤其是对膜内外结垢情况仍存在较大的不确定性,这对膜性能的准确评估提出了挑战。传统的电子扫描显微镜(SEM)和能谱扫描(EDS)等膜材料表征技术,虽能清晰显示膜内外结垢形貌和元素入侵情况,但易受信号干扰,影响测试的准确性。原子力显微镜(AFM)能研究物质表面结构与性质,但难以分

收稿日期: 2024-12-29; 修改稿收到日期: 2025-02-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(52270058); 重庆市科技局新重庆青年创新人才项目(2024NSCQ-qncxX0233); 重庆市自然科学基金项目(CSTB2024NSCQ-MSX1123)

第一作者简介: 周 鹭(2000-),女,重庆巴南人,硕士研究生,研究方向为膜法水处理、膜蒸馏的膜污染机理研究等。* 通讯作者, E-mail: lehan@cqu.edu.cn

引用本文: 周 鹭, 韩旻媛, 李汉杰, 等. 基于电化学阻抗解析膜蒸馏中硫酸钙与二氧化硅的不同结垢行为[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 155-162.

Citation: Zhou L, Han M Y, Li H J, *et al.* Scaling mechanism of gypsum and silica in membrane distillation based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 155-162.

析膜孔内部结垢。相比之下,电化学阻抗谱(EIS)作为一种灵敏的表征技术,通过施加小振幅的正弦波电势或电流信号对体系进行扰动,测量电极系统的响应信号及阻抗特性,能够在不显著扰动系统的情况下,捕捉膜内外结垢过程的微观变化,进而对膜结垢和润湿现象进行深入的解析。

基于 EIS 的跨膜阻抗测量技术已应用于 MD 领域,尤其是在监测膜孔润湿动力学方面^[5]。有研究团队通过 EIS 分析了表面活性剂使疏水膜浸润的过程^[6];也有团队通过 EIS 技术解析了乙醇与表面活性剂对疏水膜的润湿机理^[7]。EIS 技术通过在线监测疏水膜跨膜阻抗,利用固-液-气三相界面的电化学阻抗特性,为识别结垢/润湿演变过程提供了一种准确、灵敏且稳定的方法。然而,目前 MD 中基于 EIS 分析结垢过程的研究局限于表面活性剂引起的膜润湿^[8],鲜见对无机盐引发膜结垢进程的相关分析。

本研究在直接接触式膜蒸馏(DCMD)系统中,选用具有相同饱和指数的硫酸钙与二氧化硅盐溶液为进料液,对比分析疏水膜的结垢行为。通过测量膜通量和渗透侧电导率,结合 SEM、EDS 等传统表征与 EIS 技术,系统分析硫酸钙与二氧化硅在 MD 中的膜结垢特性。构建适用于疏水膜的等效电路模型,并对阻抗谱图进行拟合,以揭示硫酸钙与二氧化硅结垢机制。该成果将为解析与防控疏水膜结垢提供一定理论基础与技术参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚偏二氟乙烯(PVDF)疏水膜,型号 GVHP,购自 Millipore 公司,其平均膜孔径为 0.22 μm ,厚度为 125 μm 。实验中使用的不同浓度的硫酸钙、二氧化硅含盐水溶液均通过氯化钠(NaCl)、氯化钙(CaCl_2)、硫酸钠(Na_2SO_4)、偏硅酸钠(Na_2SiO_3)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、盐酸(HCl)和去离子水(DI)(Ultrapure,中国)配制而成。所有化学试剂均采购自重庆川东化学有限公司,并未经进一步纯化处理。

1.2 膜蒸馏实验系统

本研究采用的 DCMD 装置如图 1(a)所示。所使用的膜蒸馏组件为丙烯酸平板膜,其流道尺寸为 36 mm 宽、106 mm 长和 1 mm 高,有效膜面积为 38.2 cm^2 ,上下隔室均设有垫片。进料液(温度维持在 45~65 $^\circ\text{C}$)和渗透液(5 $^\circ\text{C}$)的温度由循环器(MP-10C,一恒,中国)控制,流速通过蠕动泵(BT300M,创瑞,中国)调节,分别设置为 500 和 300 mL/min 。用电子天平(LE104E/02,梅特勒-托利多,美国)通过计算机实时监测渗透侧产出水的质量,以分析膜通量。渗透侧的电导率通过电导率仪(HQ40D,哈希,中国)测量,用以监测膜材料的润湿状态。在结垢实验中,盐溶液均为 200 mmol/L NaCl,系统运行 1 h 后的数据用于检验系统的稳定性。随后加入饱和指数(SI)均为 0.16 的硫酸钙(由 CaCl_2 和 Na_2SO_4

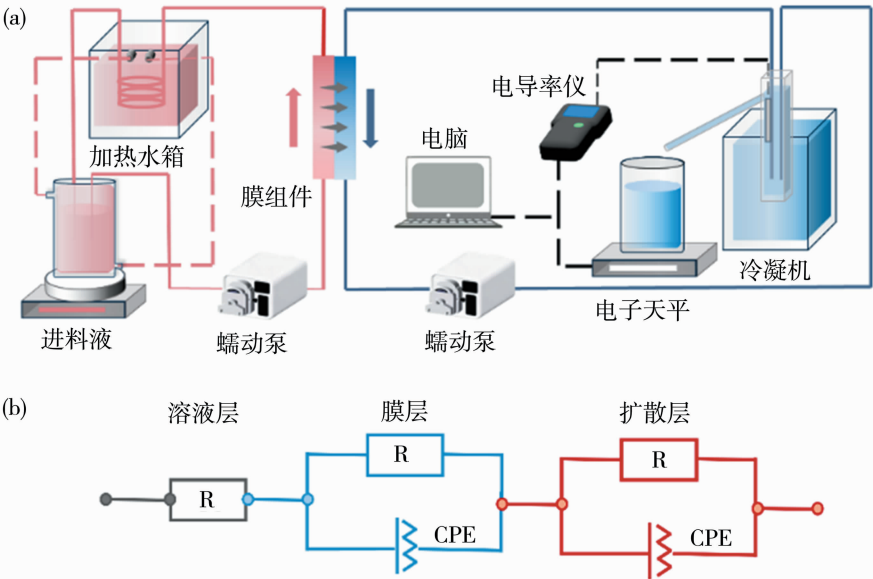


图 1 DCMD 装置设置图(a)与等效电路(b)

Fig. 1 DCMD device setup diagram (a) with equivalent circuit (b)

以物质的量比 1 : 1 混合配制, 40~60 °C 温差下, 分别为 36、35、34.5 mmol/L 或二氧化硅(由 40~60 °C 温差下, 分别为 3.7、4.4、5.1 mmol/L 的 Na_2SiO_3 和 1 mmol/L NaHCO_3 混合配置, 并用盐酸调节 pH 值至 6.5)。溶液中硫酸钙和二氧化硅的 SI 均通过美国地质调查局开发的 PHREEQC 程序计算得出^[9]。

1.3 材料表征

膜材料的水接触角(WCA)采用接触角测试仪(SDC-100, 晟鼎, 中国)测量, 拟合 5 μL 液滴在膜材料表面形成的 WCA, 每个样品重复测量 5 次。膜材料的机械性能通过电子拉伸测试仪(E1000, Instron, 美国)在 5 mm/min 的拉伸速率下生成的应力-应变曲线来评估。膜的截面和表面形貌通过场发射扫描电镜(SU8010, Hitachi, 日本)进行观察, 并利用 EDS 分析氟、钙、硅、氧元素在界面的分布。

1.4 电化学阻抗谱分析方法

本研究采用全频 EIS 技术来表征界面结垢, 进一步测定结垢前后疏水膜的电信号变化。实验装置由 2 个总体积为 0.2 dm^3 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)容器组成, 中间放置有效膜面积为 3.14 cm^2 的结垢膜样品, 两侧填充 1 mol/L NaCl 电解质溶液^[10]。使用含有 3.5 mol/L 饱和氯化钾(KCl)溶液的卢金毛细管分别作为工作电极和参比电极, 置于膜两侧, 并与电化学工作站(Admira, Squidstat plus, 美国)连接。测试条件为频率范围 $10^{-1} \sim 10^6$ Hz, 交流电压 100 mV。

针对结垢前后的奈奎斯特(Nyquist)图, 通过拟合等效电路半定量分析膜结垢程度。考虑到疏水膜的固有疏水性, 构建了如图 1(b)所示的等效电路模型。其中, $R_{\text{溶液层}}$ 指的是溶液层的电阻, 对应于高频($10^5 \sim 10^6$ Hz)下阻抗的实部。中频($10^2 \sim 10^5$ Hz)下膜层的阻抗通过并联的电阻($R_{\text{膜层}}$)和恒相位元件(CPE_{膜层})表示^[7, 10-11], CPE 作为一种分布式电路元件, 常用于描述非理想、不规则和粗糙的电极表面以及不均匀的电极材料。考虑到疏水膜导电性较弱, 其表面附近的电解质中电流密度分布和电位不均匀, 因此采用 CPE 可以反映这些变化和非理想状态, 提高拟合度。在低频($10^{-1} \sim 10^2$ Hz)下, 输入电流诱导的离子在电极-溶液界面的扩散极化起主导作用, 电极的瞬态响应更适合用 CPE 而非理想的双层电容来表示, 因此引入并联的 $R_{\text{扩散层}}$ 和 CPE_{扩散层}

来描述低频下扩散层中的离子传输情况^[11-12]。上述建模旨在对界面性能(如孔隙形态、表面形貌、气液分布等动态特征)依照电化学原理进行简化与抽象表达; 利用 Zahner 软件对不同条件下结垢膜的 Nyquist 图进行拟合, 解析疏水膜各部分的结垢与润湿的程度。

2 结果与讨论

2.1 无机结垢对膜通透性的影响

在不同温差条件下, SI 均为 0.16 的硫酸钙和二氧化硅溶液对 PVDF 膜通量和电导率的影响如图 2 所示。当料液仅为 200 mmol/L NaCl, 温差为 40 °C、50 °C 和 60 °C 时, 膜通量稳定在 4.99、9.88、16.5 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。随着温度梯度的升高, 膜通量不断上升, 这是由于水的饱和蒸气压随温度升高呈指数型增加, 而膜通量与膜两侧的蒸气压差成正比^[13]。温差 40 °C 条件下, 膜通量在 345 min 开始下降, 约 300 min 内从约 4.99 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至约 1.00 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 降幅约为 80% [图 2(a)]。推测是由于硫酸钙结晶在膜表面形成的结垢层导致通量下降。随着温差增大, 渗透通量开始下降的时间提前, 且下降速率提高。由于硫酸钙的溶解度在高温下降低, 更易形成过饱和溶液, 从而缩短晶体析出时间, 加快膜结垢进程^[14]。与硫酸钙结垢相似, 二氧化硅导致膜通量随温度升高, 其开始下降时间提前, 下降速率增加 [图 2(b)]。在 60 °C 温度梯度下, 硫酸钙结垢实验开始后, 水蒸气通量在约 100 min 时开始大幅度下降, 而二氧化硅结垢在约 400 min 后才观察到通量下降。硫酸钙结垢引起通量变化的时间明显短于二氧化硅, 可能是由于硅酸聚合速率^[15]较硫酸钙结晶速率^[16]更慢所致。

出水电导率在实验初期均处于较低值($< 5 \text{ S/cm}$), 说明系统脱盐效果良好。在不同温差下, 硫酸钙结垢实验分别进行约 740 min (40 °C)、320 min (50 °C)、175 min (60 °C) 后, 渗透液电导率开始增加 [图 2(a)]。随着更多的水被回收, 酸钙结垢引起的膜润湿持续恶化, 进料液开始穿过膜孔进入渗透侧, 膜材料脱盐效果显著降低。然而二氧化硅结垢不会引起出水电导率的上升, 与硫酸钙结垢电导率上升的变化曲线相比, 说明二氧化硅结垢不易导致膜润湿 [图 2(b)]。

2.2 膜结垢表征分析

结垢后疏水膜的 WCA 测定结果可以用来评估硫酸钙和二氧化硅结垢层的亲疏水性质。在不同温

差下,二氧化硅结垢后的 WCA 变化较小($\sim 90^\circ$),而硫酸钙结垢层的 WCA 均小于 20° ,表明硫酸钙晶

体沉积形成的网络结构具有亲水性,故硫酸钙结垢层呈现一定亲水性^[17][图3(a)]。与原膜的断裂点

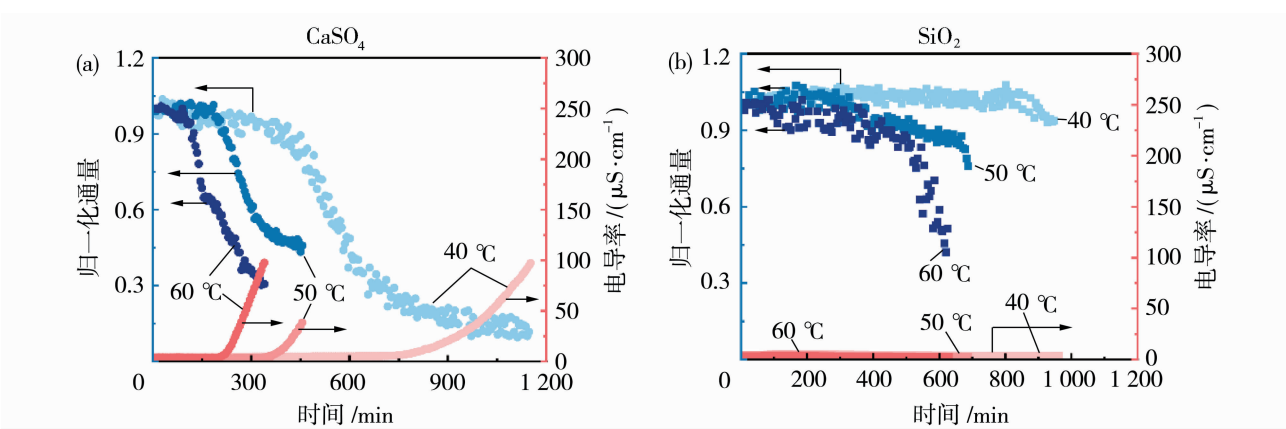


图 2 PVDF 疏水膜在不同温差 40 $^\circ\text{C}$ 、50 $^\circ\text{C}$ 、60 $^\circ\text{C}$ 下,以 200 mmol/L NaCl 运行 1 h 后,加入 SI=0.16 的硫酸钙(a)与二氧化硅(b)后浓缩过程中的归一化通量、电导率随时间的变化

Fig. 2 Variation of normalized flux and conductivity of PVDF hydrophobic membrane during concentration with the addition of gypsum (a) with SI=0.16 and silica (b) at different temperature difference 40 $^\circ\text{C}$, 50 $^\circ\text{C}$, 60 $^\circ\text{C}$ after running with 200 mmol/L NaCl for 1 h with time

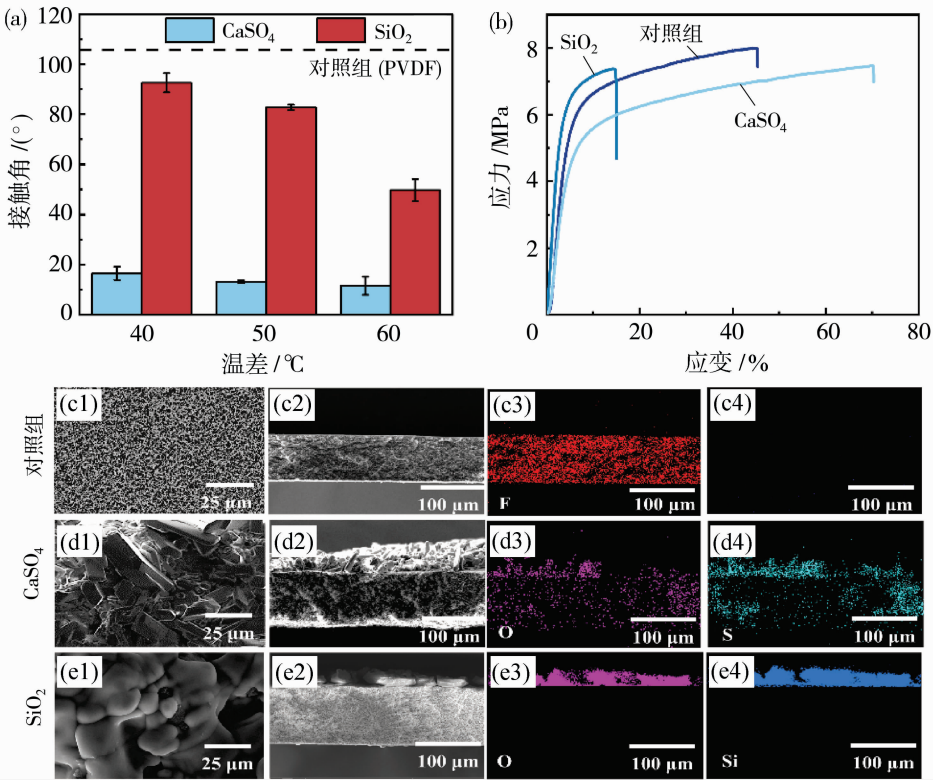


图 3 硫酸钙与二氧化硅结垢前后 PVDF 疏水膜接触角的变化(a),原膜与 60 $^\circ\text{C}$ 温差下硫酸钙和二氧化硅结垢后膜样品的应力-应变曲线(b),表面[(c1)~(e1)],横截面[(c2)~(e2)]SEM 表征和截面对 F 元素(c3)、O 元素[(d3)~(e3)]、S 元素(d4)、Si 元素(e4)的 EDS

Fig. 3 The change of contact angle of PVDF hydrophobic membrane before and after scaling of gypsum and silica (a), the stress-strain curve (b) of membrane samples after scaling of gypsum and silica at 60 $^\circ\text{C}$ in the control group, the SEM characterization of surface [(c1)~(e1)], cross section [(c2)~(e2)], and EDS of cross section for F element (c3), O element [(d3)~(e3)], S element (d4), Si element (e4) were analyzed

应变(46%)相比,硫酸钙结垢后,膜的断裂点应变显著降低至 16%[图 3(b)]。而二氧化硅结垢后,PVDF 膜的拉伸性能有所提升,断裂点应变微幅增加至 55%。此外,三种样品的断裂应变点呈现显著差异($p<0.05$)。结果证实,原膜和二氧化硅结垢后膜的断裂点应变相似,且均明显高于硫酸钙结垢后膜,表明二氧化硅结垢在一定程度上增强了膜的韧性,而硫酸钙结垢则降低了膜的韧性。

硫酸钙结垢和二氧化硅结垢后的 PVDF 膜表面形貌存在显著差异[图 3(c1)~(e1)]。相比干净 PVDF 原膜,硫酸钙结垢后的膜表面覆盖大量尺寸约 20~50 μm 的块状硫酸钙晶体。这是由于在膜蒸馏浓缩过程中,SI 为 0.16 的硫酸钙不断结晶为较大的晶体^[18]。然而,二氧化硅结垢后的 PVDF 膜表面呈现出非晶体的凝胶状,结垢层光滑且孔隙较少[图 3(e1)]。这可能是因为二氧化硅结垢过程中,硅酸通过缩聚反应生成多聚体,这些多聚体与硅

-氧链交联,逐渐向溶液中生长,最终形成三维网络状结构,导致凝胶化^[19]。通过结垢膜横截面的 EDS 分析检测到 O、S 元素在膜层中的分布,取代了原本 F 元素的位置,证实了硫酸钙在 PVDF 膜表面和孔道中的结晶。相比之下,EDS 图并未观察到二氧化硅进入 PVDF 膜孔, Si、O 元素仅在 PVDF 膜表面形成,并未侵入膜孔取代 F 元素的位置,证明二氧化硅并未生长进膜孔引起膜润湿。

2.3 EIS 分析膜结垢

Nyquist 图中圆弧半径的大小直接与电荷转移速率有关,半径越大,表示电荷转移阻抗越大,反应速率越慢。疏水膜在硫酸钙结垢实验后,Nyquist 图圆弧半径大幅度减小至阻抗半径小于 10 Ω [图 4(a1)和 4(a2)]。这主要是由于硫酸钙结垢导致膜表面以及膜孔纵深上的亲水化,利于电荷传递过程,导致电荷转移阻抗降低^[11]。这与前文提到的硫酸钙引起膜润湿的监测表征结果一致。

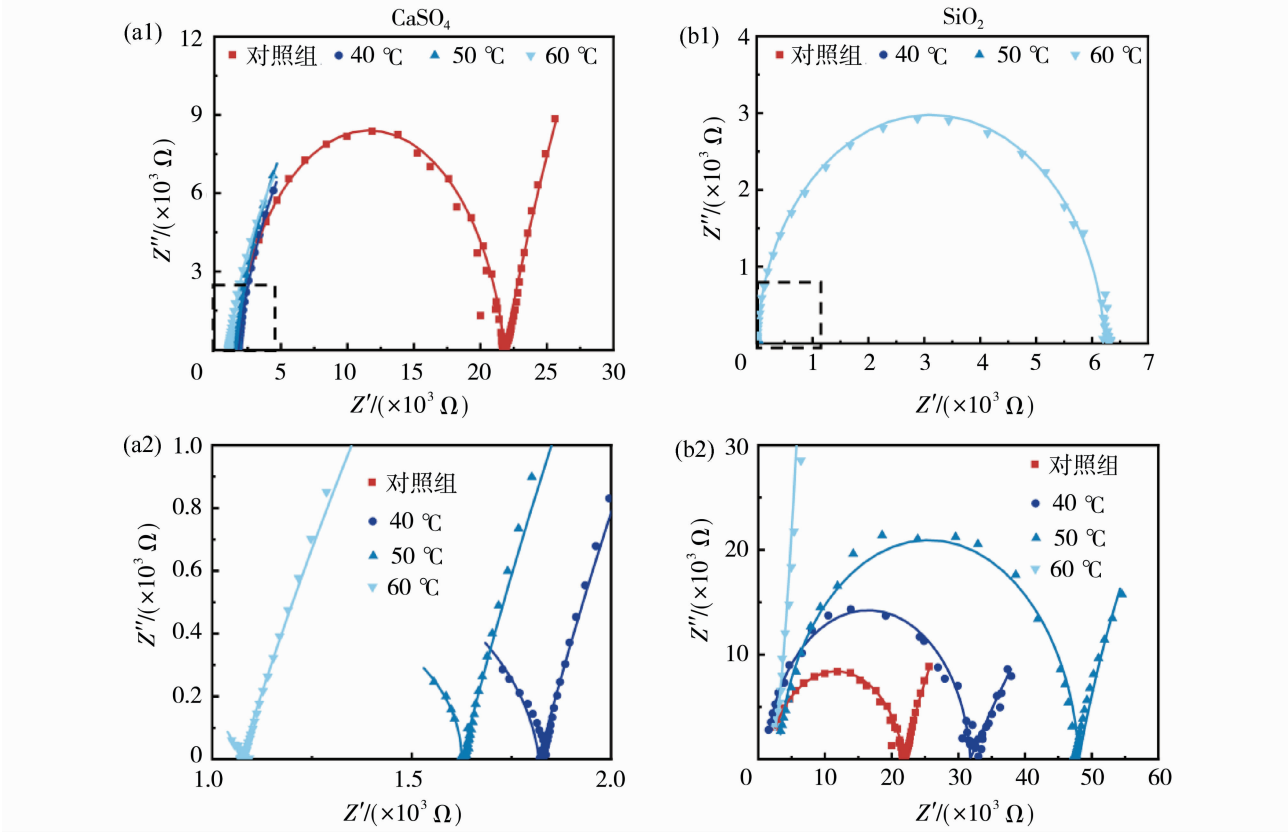


图 4 不同温差下 PVDF 疏水膜和硫酸钙结垢后疏水膜的 Nyquist 图(a1)及放大图(a2)与二氧化硅结垢后 PVDF 疏水膜的 Nyquist 图(b1)及放大图(b2)

Fig. 4 Nyquist plots (a1) and enlarged (a2) of PVDF hydrophobic film and hydrophobic film after gypsum scaling with silica scaling at different temperature differences vs. Nyquist plots (b1) and enlarged (b2) of PVDF hydrophobic films after silica scaling

然而,疏水膜在处理相同 SI 的二氧化硅盐溶液后,Nyquist 图的圆弧半径变化与硫酸钙结垢后的情况截然相反[图 4(b1)~4(b2)]。随料液温差的增加,阻抗圆弧半径逐渐增大,在 60 ℃温差下增大约 3×10^3 倍。这是由于二氧化硅在固态时处于共价键结构,没有游离的电子,因此导电性很差,进而影响电荷转移阻抗^[20]。此外,膜表面的二氧化硅结垢层堵塞膜孔,增大了电荷转移过程中的阻力。因此,疏水膜阻抗值的增大与膜表面结垢层的性质密切相关,这与前文提到的二氧化硅不易引起膜润湿但会导致膜堵塞的监测表征结果一致。

为了进一步厘清影响 Nyquist 图半径变化的具体原因,通过等效电路[图 1(b)]进一步拟合分析硫酸钙与二氧化硅对膜内外的结垢和润湿影响(所有的拟合结果误差在 10% 以内)。原膜的膜层 R 与 CPE 数值为 $2.03 \times 10^4 \Omega$ 和 $3.12 \times 10^2 \text{ pF}$,扩散层的 R 与 CPE 数值为 $1.54 \times 10^5 \Omega$ 和 $1.44 \times 10^8 \text{ pF}$ 。以疏水膜为理想电容器,其电容表达式为 $C = \epsilon_0 \epsilon_M A_{\text{eff}} / d_{\text{eff}}$,式中 ϵ_0 、 ϵ_M 、 A_{eff} 、 d_{eff} 分别为空气的介电常数($8.86 \times 10^{-12} \text{ F/M}$)、膜-空气的相对介电常数、有效气-液面积和膜孔的有效厚度。硫酸钙结垢导致膜层 R 降低约 97.2%,CPE 增大了 43.3%(相关数据未显示)。上述结果与膜润湿的结论一致:结合电容表达式分析,润湿会导致电解质溶液取代膜孔中的空气,降低了气-液界面的有效厚度,并

增大了气-液面积占比^[7,21]。膜层的 R 与 CPE 其主要反映膜孔以及膜本体性质的变化。硫酸钙晶体的生长侵入膜孔引起膜润湿,膜孔中的空气被介电常数高的电解质溶液填充,从而降低了膜层电阻^[6]。相比之下,膜材料在二氧化硅结垢后膜层电路元件变化相对较小,因为二氧化硅形成的凝胶层不易引起膜润湿,与前文的 SEM 图结果相一致。

扩散层的电路元件值变化更为显著,其 R 与 CPE 主要反映膜表面电荷迁移的变化。硫酸钙结垢导致扩散层电阻 R 值下降 $1.23 \times 10^5 \Omega$ 和 CPE 上升 $5.7 \times 10^7 \text{ pF}$ [图 5(a)],低频扩散区元件值的变化,通常是 Warburg 阻抗的表现。Warburg 阻抗在电化学系统中是由扩散过程引起的阻抗,代表体系中离子从电解质向电极表面扩散的过程受到控制^[22]。如前文所述,硫酸钙结垢致润的过程提高了界面离子扩散速率^[23],与 PVC 膜在水中浸泡过程中有效扩散系数随浸泡时间增加显著增大的现象一致^[24],故其 R 值呈现下降趋势。不同的是,二氧化硅结垢导致扩散层电阻 R 值上升 $8.22 \times 10^5 \Omega$ 和 CPE 下降 $1.27 \times 10^8 \text{ pF}$ 。由此推测,由于表面聚集的二氧化硅颗粒逐渐形成厚实的凝胶层,阻碍了溶液中离子的传质。同理,Liu 等^[25]报道了离子交换膜被污垢堵塞后电荷转移受阻、电阻增大。相比硫酸钙结垢,二氧化硅结垢对外部扩散层的影响更为显著,这与其主要积聚于膜孔外一致。

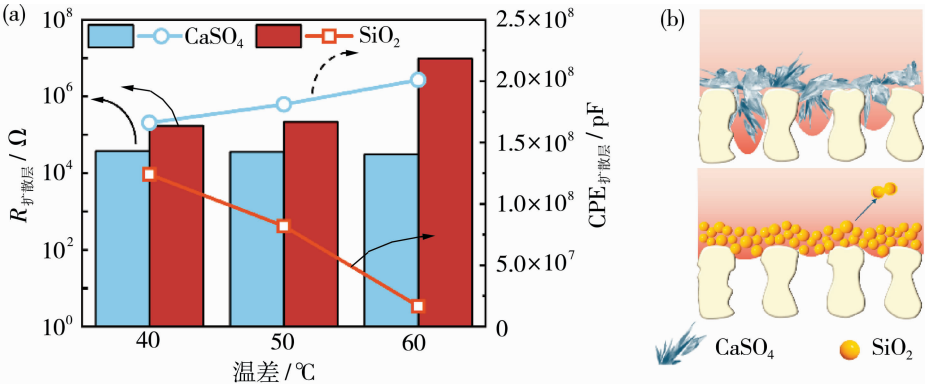


图 5 等效电路拟合得到的扩散层 R 和 CPE 变化图(a)以及硫酸钙与二氧化硅结垢机理图(b)

Fig. 5 Variation of R and CPE of diffusion layer (a) obtained by equivalent circuit fitting and gypsum and silica scaling mechanism diagram (b)

二氧化硅通过化学键合和物理包覆的方式牢固地结合在膜表面,而硫酸钙结垢则主要通过物理堆积和结晶过程形成结垢[图 5(b)]。二氧化硅形成的结构更为连续且稳固,因此对扩散层电路元件值的影响更加显著^[26]。硫酸钙结晶过程中,硫酸钙容

易侵入膜孔,导致膜层内部结垢加剧,并引发膜润湿,从而降低了疏水膜对液体水的选择透过性,对膜层电路元件值的影响相对显著。因此,在膜结垢监测的未来研究中,EIS 技术可用于灵敏观察盐结垢对膜的影响。针对硫酸钙等盐类,重点监测膜层电

路元件值的变化,可以及时地捕捉膜润湿的时机,进一步揭示硫酸钙结晶的动态演变过程。而对于二氧化硅胶体类结垢物,应重点监测扩散层电路元件值的变化,有助于阐明二氧化硅结垢的具体过程。EIS 技术具有高灵敏、非破坏性监测等优点,但仍待进一步拓宽适用范围、简化处理流程和降低设备成本;在实际应用中,需紧密结合场景特征合理应用,以提升界面行为的预警与控制效果。

3 结论

采用 EIS 技术探究了膜蒸馏过程中硫酸钙与二氧化硅在 PVDF 疏水膜上的结垢行为,并结合膜通量与渗透液电导率进行了对比分析。此外,通过 WCA 测量、机械性能测试以及 SEM 分析,评估了不同类型无机结垢对疏水膜特性的影响。利用 Nyquist 图及建立的等效电路对结垢后的膜进行了电学特性分析。主要结论包括:

1) 硫酸钙结垢容易导致膜孔润湿,从而加剧膜内结垢,而二氧化硅结垢则主要引发膜外结垢且未显著影响膜孔结构。EIS 的测试拟合结果与传统监测结果一致,验证了 EIS 技术在膜结垢监测中的准确性与灵敏性。

2) 膜层电路元件灵敏映射了硫酸钙的结垢,扩散层电路元件则灵敏映射了二氧化硅的结垢。EIS 技术通过监测两者对应的元件值可以更精确的反映结垢对膜性能的影响。

本研究结果表明,EIS 技术是分析 MD 过程中溶液、膜界面及膜内结垢的有效工具。未来可以通过 EIS 技术揭示的结垢机理进行针对性阻垢,并结合提出的等效电路模型构建动态响应关系以优化膜清洗策略,为高效结垢管理提供重要的科学依据。

参考文献:

[1] Deshmukh A, Boo C, Karanikola V, *et al.* Membrane distillation at the water-energy nexus: Limits, opportunities, and challenges[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(5):1177-1196.

[2] Wang W, Du X W, Vahabi H, *et al.* Trade-off in membrane distillation with monolithic omniphobic membranes[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1):3220.

[3] Drioli E, Ali A, Mavedonio F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives[J]. *Desalination*, 2015, 356:56-84.

[4] Liu D, Yusufu K, Yu F, *et al.* Quasi-critical condition

to balance the scaling and membrane lifespan tradeoff in hypersaline water concentration[J]. *Water Res*, 2023, 242:120265.

[5] Chen Y, Wang Z, Jennings G K, *et al.* Probing pore wetting in membrane distillation using impedance: Early detection and mechanism of surfactant-induced wetting[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2017, 4(11):505-510.

[6] Li C, Li X, Du X, *et al.* Elucidating the trade-off between membrane wetting resistance and water vapor flux in membrane distillation[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(16):10333-10341.

[7] Wang Z, Chen Y, Sun X, *et al.* Mechanism of pore wetting in membrane distillation with alcohol vs. surfactant[J]. *J Membr Sci*, 2018, 559:183-195.

[8] Wong P W, Jia M, Boey M W, *et al.* Evaluating and predicting surfactant-induced hydrophilization of pore channels in membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2024, 691:122242.

[9] Christie K S S, Yin Y, Lin S, *et al.* Distinct behaviors between gypsum and silica scaling in membrane distillation[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(1):568-576.

[10] Xiang W, Han M, Dong T, *et al.* Fouling dynamics of anion polyacrylamide on anion exchange membrane in electrodialysis [J]. *Desalination*, 2021, 507(1):115036.

[11] Zhang N, Halali M A, De Lannoy C F. Detection of fouling on electrically conductive membranes by electrical impedance spectroscopy[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 242:116823.

[12] Vadhva P, Hu J, Johnson M J, *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy for all-solid-state batteries: Theory, methods and future outlook[J]. *Chem Electro Chem*, 2021, 8(11):1930-1947.

[13] Nghiem L D, Cath T. A scaling mitigation approach during direct contact membrane distillation[J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 80(2):315-322.

[14] Xie S, Li Z, Wong N H, *et al.* Gypsum scaling mechanisms on hydrophobic membranes and its mitigation strategies in membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 648:120297.

[15] Scott S, Galeczka I M, Gunnarsson I, *et al.* Silica polymerization and nanocolloid nucleation and growth kinetics in aqueous solutions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2024, 371: 78-94.

[16] Zhang Y P, Xue D F. In-situ micro-Raman spectroscopy study of gypsum crystallization driven by chemical

- reaction[J]. *J Mol Struct*, 2020, 1210:128043.
- [17] Vora A, Ali S. Prolonged hypercalcemia from antibiotic-eluting calcium sulfate beads[J]. *AACE clinical case reports*, 2019, 5(6):349-351.
- [18] Christenson H K. Two-step crystal nucleation via capillary condensation[J]. *Crystengcomm*, 2013, 15(11): 2030-2039.
- [19] Choi Y, Jang Y, Lee S. Prediction of silica fouling using mathematical model and artificial neural network in a direct contact membrane distillation[J]. *Desalin. Water Treat*, 2017, 90:16-22.
- [20] Zhang W, Blackburn R S, Dehghani-Sanij A A. Effect of silica concentration on electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites [J]. *Scripta Mater*, 2007, 56(7): 581-584.
- [21] Antony A, Chilcott T, Coster H, *et al.* In situ structural and functional characterization of reverse osmosis membranes using electrical impedance spectroscopy [J]. *J. Membr. Sci*, 2013, 425-426:89-97.
- [22] Dornbusch D A, Hilton R, Gordan M J, *et al.* Effects of sonication on EIS results for zinc alkaline batteries [J]. *ECS Electrochem Lett*, 2013, 2(9): 89-92.
- [23] Mallikarjun A, Siva Kumar J, Sreekanth T, *et al.* Facile fabrication of NiO doped PVDF-co-HFP/Mg (ClO₄)₂ polymer composite membrane as a counter electrode in low-cost dye-sensitized solar cells [J]. *Polym-Plast Tech Mater*, 2022, 62(2):145-161.
- [24] Tomas M, Remis T, Gholami F. The determination of effective diffusion coefficient from the electrochemical impedance spectra of composite poly (vinyl alcohol) membranes[J]. *Environ Prog Sustain Energy*, 2019, 38(5):13195.
- [25] Liu J, Yu Y, Chen S, *et al.* Electrochemical analysis of ion-exchange membranes fouling during electrodialysis treatment of real shale gas flowback water[J]. *J Membr Sci*, 2024, 706:122954.
- [26] Yin Y, Wang W, Kota A K, *et al.* Elucidating mechanisms of silica scaling in membrane distillation; Effects of membrane surface wettability[J]. *Environ Sci-Wat Res Technol*, 2019, 5(11):2004-2014.

Scaling mechanism of gypsum and silica in membrane distillation based on electrochemical impedance spectroscopy

ZHOU Lu, HAN Minyuan, LI Hanjie, LIU Jian, HAN Le

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Membrane distillation (MD), as an emerging technology for treating high-salt wastewater, is limited in its wide application by inorganic fouling-induced clogging and membrane wetting. The in-depth analysis of membrane fouling phenomena still needs to be further explored, and interfacial electrical impedance characterization is a potential analytical entry point, but no systematic report on resolving membrane fouling has been reported in the literature. In this paper, we compare the fouling behavior of representative inorganic species, gypsum and silica, during the MD process, with gypsum leading to earlier membrane flux decline and significant membrane wetting. Scanning electron microscopy results confirmed significant differences in the morphology and distribution of gypsum and silica fouling, and mechanical tensile tests showed that gypsum scaling reduced the mechanical properties of membrane materials. Combined with the physicochemical characteristics of the interface between the external and internal membrane pores, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) revealed that gypsum crystallized on the membrane surface and inside the pores, which reduced the membrane resistance, while silica formed a fouling layer mainly on the membrane surface, which led to an increase in the membrane surface resistance. The different fouling behaviors of gypsum and silica have different effects on the electrochemical performance of the membrane, and the results provide an important theoretical basis for the development of efficient fouling control strategies in future membrane processes.

Key words: membrane distillation; electrochemical impedance spectroscopy; membrane scaling