

# 氯化钠影响膜蒸馏过程中硫酸钙 结垢行为的原位分析

曹鑫茂<sup>1</sup>, 曾艳辉<sup>1</sup>, 刘杰<sup>2\*</sup>, 李炜怡<sup>1\*</sup>

(1. 广西师范大学 化学与药学院, 桂林 541004; 2. 广西师范大学 环境与资源学院, 桂林 541006)

**摘要:** 在膜蒸馏(MD)过程中,硫酸钙的结垢不仅显著降低蒸发效率,还会诱发疏水孔道润湿,甚至对聚合物网络结构造成不可逆损伤。氯化钠作为背景电解质(即有着显著高溶解度的无机盐类)对硫酸钙结垢行为的影响在过去的研究中往往被忽略。本研究在传统表征的基础上,采用光学相干层析(OCT)技术,原位对比分析在料液中不含有和含有氯化钠条件下硫酸钙结垢对MD性能的影响。不同表征结果都证实了氯化钠的存在虽然延缓硫酸钙的成核和晶体生长,但同时会改变晶形而显著增强晶-膜相互作用,并造成疏水膜的润湿和不可逆损伤。本研究将有助于开发在MD过程中缓解结垢影响的有效策略。

**关键词:** 膜蒸馏; 硫酸钙垢; 氯化钠; 晶-膜相互作用; 光学相干层析

**中图分类号:** TQ028; TK2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0108-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.012

作为一种新兴的膜分离技术,膜蒸馏(MD)在处理高盐度料液的应用中有着独到的优势<sup>[1-2]</sup>。MD利用微孔或者亚微孔疏水膜作为液相和蒸汽相的分离屏障,并主要通过蒸汽压差驱动挥发性组分穿过疏水膜,同时把非挥发性组分截留在料液侧。相较于传统膜分离技术,MD能在很大程度上“免疫”于料液在高度浓缩过程中渗透压急剧升高的影响;甚至能通过与结晶技术耦合,在高盐度废水的处理中实现“零排放”。然而,料液的高度浓缩会诱发微溶盐在料液主体和分离膜表面结晶;微溶盐结垢现象的发生不但会显著降低MD的效率,还有可能进一步诱发疏水分离膜的润湿现象,甚至造成分离

膜结构的不可逆损伤。在常见的微溶盐中,由于其相对特殊的物化特性,硫酸钙的结垢成为制约MD技术广泛工业应用的主要挑战之一。

MD过程中料液的高度浓缩将更容易提升微溶盐的过饱和度,从而诱发微溶盐的成核和晶体生长。相较于碳酸钙,通常认为难以通过基于pH调控的料液预处理降低硫酸钙结垢发生的风险<sup>[3-4]</sup>。同时,硫酸钙在高于约40℃时会展现出逆溶解性(retrograde solubility),即溶解度随着温度的升高而降低;MD料液侧的相对高温将进一步增强硫酸钙结垢的趋势。此外,过去的研究普遍认为硫酸钙晶体在分离膜表面的沉积更具有“粘黏性”,很难通过常

收稿日期: 2025-06-16; 修改稿收到日期: 2025-07-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(21878140)

第一作者简介: 曹鑫茂(2005-),男,江西上饶人,研究方向为膜分离技术;曾艳辉(2002-),男,湖南衡阳人,硕士研究生,研究方向为膜分离技术。\* 通讯作者,刘杰, E-mail: jie\_law@gxnu.edu.cn; 李炜怡, E-mail: liweiyi@gxnu.edu.cn

引用本文: 曹鑫茂,曾艳辉,刘杰,等. 氯化钠影响膜蒸馏过程中硫酸钙结垢行为的原位分析[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(6): 108-115.

Citation: Cao X M, Zeng Y H, Liu J, *et al.* In-situ characterizing how sodium chloride can have impacts on the scaling behavior of calcium sulfate in membrane distillation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 108-115.

规的冲洗实现结垢层的去除<sup>[5-6]</sup>。

MD 过程中硫酸钙的结垢现象在近期的研究<sup>[7]</sup>中愈发得到重视。但大多数研究仍然以经典的成核与晶体生长理论为基础,并通过常规表征手段探究 MD 过程中硫酸钙的结垢行为。经典成核理论中诱导时间成为研究硫酸钙结垢行为最为直接的定量化工具。诱导时间的定义在很大程度上依赖于溶液中晶核生成所选用的测量工具;不同的测量工具,甚至相同类型但有着不同测量精度的测量工具,都有可能给出显著不同的诱导时间<sup>[8]</sup>。硫酸钙成核的难易还可以量化为介稳区宽度,即在特定结晶条件下溶液所能达到的最高过饱和度<sup>[9]</sup>。与诱导时间类似的是,MD 过程中恒定的蒸发速率难以实现料液过饱和度的线性增长。

区别于传统的结晶过程,MD 过程中挥发性组分的持续蒸发不但会诱导微溶盐在料液主体中的结晶,分离膜的疏水表面还更有利于非均相成核与晶体生长的发生。在聚焦于硫酸钙结垢的同时,越来越多的 MD 研究认识到探究硫酸钙晶体在疏水膜界面沉积或成核生长的重要性。Christie 等<sup>[10]</sup>率先通过对比分析硫酸钙与硅酸盐在 MD 过程中结垢的行为,揭示了硫酸钙晶体的趋向性生长会在料液-分离膜界面处诱发强烈的晶-膜相互作用,进而造成疏水结构被润湿,甚至不可逆地损伤聚合物孔道结构。同时,该研究还指出估算晶压(crystallization pressure)<sup>[11]</sup>是定量分析晶-膜相互作用的关键。将“晶压”概念引入 MD 过程中结垢现象的研究,有助于突破在以往研究中基于成核预测的局限性。

探索 MD 过程中伴随结垢现象发生的晶-膜相互作用,关键在于实现对疏水膜界面区域的原位观测和分析。传统的界面可视化分析手段(例如扫描电镜,SEM)只能对结垢的疏水膜进行“解剖”表征,无法原位解析晶-膜相互作用的动态行为;在 MD 过程中对蒸汽通量和分离膜两侧溶液的电导率实时测量只能提供深度方向上平均化的动态信息,而无法解析出疏水膜界面处的晶-膜相互作用。因此,越来越多的研究尝试将基于声学(例如超声时域反射法,UTDR)<sup>[12]</sup>、电学(例如电化学阻抗谱,EIS)<sup>[13]</sup>和光学(例如光学相干层析,OCT)<sup>[14-16]</sup>的先进的非侵入性探测技术应用于 MD 过程中结垢现象的原位表征。

在实现对 MD 过程中硫酸钙结垢层形成的原位量化分析的基础上,Liu 等<sup>[17]</sup>首次通过 OCT 技

术实时追踪疏水膜界面的位移,证实硫酸钙晶体在聚合物网络结构中生长诱发的分离膜形变,并基于 Stoney 理论揭示了结垢层的演化如何影响晶-膜相互作用所产生应力在不同方向上的分布。在随后的研究中,Wang 等<sup>[18]</sup>将 OCT 技术与模型分析相结合,证实 MD 过程中料液的浓缩速率能够显著改变硫酸钙能够达到的最大过饱和度,进而通过晶压理论深入分析了不同浓缩速率诱发疏水膜润湿现象的可能性。此外,Liu 等<sup>[19]</sup>还在最新的研究中利用 OCT 技术揭示了硫酸钙不同晶面相对生长速度对晶-膜相互作用的影响,并证实调控溶液中硫酸根与钙离子的浓度比例是改变硫酸钙晶体形态的有效方法。这些基于 OCT 表征技术的研究以更好的时空解析度揭示了 MD 过程中硫酸钙的界面结垢行为。

虽然已有研究探讨了其他微溶盐(例如碳酸钙)与硫酸钙共同结垢的现象,但是以氯化钠为代表的高溶解度盐类作为背景电解质对硫酸钙结垢行为的影响却往往被忽视。一方面,氯化钠普遍存在于各种水体中;另一方面,在实验室研究中为了提升初始过饱和度,通常将硫酸钠与氯化钙混合配制硫酸钙溶液,从而以“隐含”的方式将氯化钠引入 MD 的料液中。因此,本研究在常规表征与 OCT 技术相结合的基础上,以对比分析的方式揭示氯化钠的存在将如何改变硫酸钙结垢诱发的晶-膜相互作用。特别地,本研究将采用常规模式(即 OCT 入射光直接进入 MD 料液侧的观测模式)和“直接透膜观测(direct observation through the membrane, DOTM)”模式进行 OCT 评测;后者的使用将有助于增强对界面行为的原位表征和分析。本研究的表征结果将进一步加深对 MD 过程中硫酸钙结垢现象的认识,并为开发预防结垢诱发疏水膜润湿的策略提供数据和理论支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

本研究所用疏水膜为商用聚四氟乙烯(PTFE)膜(南通,龙津);其疏水活性层置于相对亲水的支撑层之上。自建 MD 系统中的主要仪器包括:恒温热水浴锅(北京,长流 HX-012)、恒温冷水浴锅(深圳,Laboto CC-1008E)、精密数显天平(美国,梅特勒托利多 MR4002 /A)、齿轮泵(保定,兰格 WT3000-1FBA)。本研究采用傅里叶域 OCT 系统(美国,Thorlabs Quote-GAN632C1),并集成自主设计的

观测平台用于 MD 原位评测,同时采用 SEM(捷克, Thermo Fisher Scientific Apreo2S)观测和分析结垢疏水膜的表面形态。

本研究所用试剂包括无水硫酸钠、二水合硫酸钙、二水合氯化钙(山东科源生化有限公司,分析纯);溶液配制用水为去离子水[湖南娃哈哈集团(怀化)纯净水]。溶液的粗滤使用隔膜真空泵(天津津腾 GM-0.33A)。

### 1.2 基于 MD 的硫酸钙结垢实验

本研究采用直接接触式 MD 进行硫酸钙结垢的实验评测。料液温度控制在约 60 °C,流量为 400 mL/min。特别地,MD 评测池的料液侧设置有蓝宝石玻璃材质的光学窗口,适配于 OCT 的原位观测。去离子水作为冷源载体,通过流经低温水浴换热将温度控制在~20 °C,流量为 380 mL/min。料液侧的水蒸气透过分离膜后在低温侧冷凝并进入低温侧的流动循环,其质量增量通过电子天平实时测量,并用于估算 MD 的蒸汽通量。

硫酸钙溶液采用两种不同的方法配制:1) 将 2 g 二水合硫酸钙粉末直接溶解于去离子水中,并通过真空抽滤去除少量未溶解杂质,得到质量浓度为 1.63 g/L 的纯硫酸钙溶液(硫酸钙饱和度指数为-0.15);2) 将 1.70 g 硫酸钠和 1.76 g 二水合氯化钙混合溶解于去离子水中,得到质量浓度分别为 1.63 g/L 和 1.4 g/L 的硫酸钙和氯化钠的混合溶液(硫酸钙饱和度指数为-0.24)。为了提升浓缩速率,两个 MD 评测池被以串联的方式连接,使得分离膜的总面积达到~58.5 cm<sup>2</sup>。电导率仪被用于实时测量料液侧和透过侧的电导率变化。结垢实验停

止后,将结垢的疏水膜直接在超声清洗仪中清洗后(约 1 h)烘干(40 °C,1 h)用于制备 SEM 表征样品。所有评测实验均重复 3 次以上,以确认实验的可重复性,并进行数据的统计分析。

### 1.3 基于 OCT 的原位硫酸钙结垢表征

本研究使用的傅里叶域 OCT 系统在侧向上的解析度取决于所使用物镜的聚焦能力(约 6 μm),而在深度方向上的解析度取决于低相干光源的干涉现象(约 2 μm)。操作该 OCT 系统在长宽分别为 2 μm 和 2 μm 的区域内进行扫描,获得一系列反射率(reflectance)在深度方向上的分布,用以生成三维的 OCT 数据集。本研究通过 MATLAB 编程识别数据集中对应于疏水膜表面的体积像素(voxel),并以此定义零坐标面;零坐标面在正方向(即趋近 OCT 物镜的方向)和负方向(即远离 OCT 物镜的方向)以 2 μm 的间隔平移生成一系列的坐标面。在每一个坐标面上体积像素的平均值被定义为面平均光学强度(surface-averaged intensity, SAI)。本研究还通过 MATLAB 编程,在像素识别的基础上生成数字化的硫酸钙结垢层,并以此估算在不同时刻分离膜表面的覆盖率和局域厚度的平均值。

如图 1 所示,基于 OCT 的原位表征采用两种模式进行:1) 常规模式,即 OCT 入射光先进入 MD 评测池的料液侧,主要观测硫酸钙结垢层在疏水膜表面生成和演化的动态过程;2) DOTM 模式,即 OCT 入射光先进入 MD 评测池的透过侧,并在穿透分离膜的基础上主要探测硫酸钙晶体在料液-疏水活性层界面处的沉积和生长,以及探测硫酸钙晶体在疏水膜或亲水支撑层内部的生长。在两种不同的

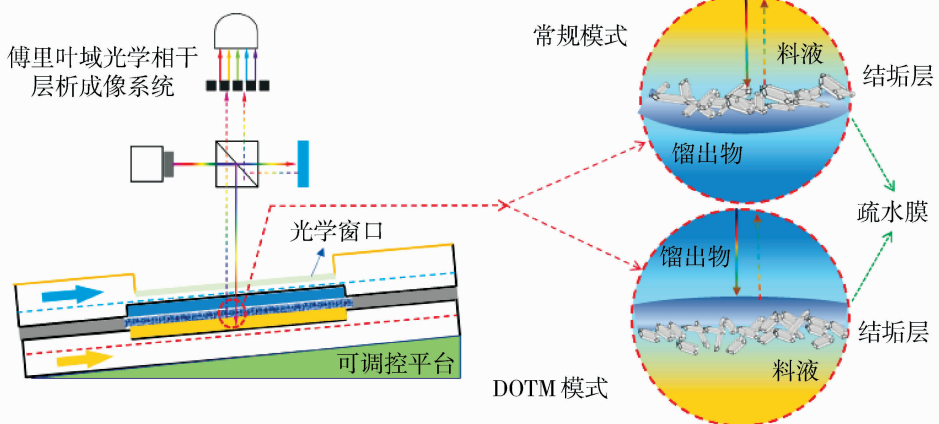


图 1 OCT 表征的常规和 DOTM 模式示意图

Fig. 1 Schematic showing the conventional and DOTM modes for OCT-based characterization

模式中,本研究都通过 MATLAB 编程追踪分离膜在不同方向上的位移,以此修正位移导致的结垢层识别误判,并用于晶-膜相互作用的动态分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫酸钙结垢过程中通量和电导率的变化

以不含有和含有氯化钠的硫酸钙溶液作为 MD 的料液,实时测量 MD 蒸汽通量和分离膜两侧电导率的变化。从图 2 中与空白对照实验(即用纯水作为料液的 MD 测试)的比较可以看出,氯化钠在料液中的存在显著延迟了蒸汽通量下降的发生。由于离子强度的升高在一定程度上降低了不同离子的活度,硫酸钙二水化合物的溶解度从  $\sim 2.15 \text{ g/L}$  提升至  $\sim 2.44 \text{ g/L}$ 。在相同的浓缩速率下,溶解度的升高使得硫酸钙的过饱和度以相对慢的速度提升,因此在一定程度上延缓了硫酸钙的成核和晶体生长。

MD 的料液侧和透过侧的电导率变化如图 3 所示。随着硫酸钙溶液被浓缩,在成核呈现“爆发”态势后,晶体生长将显著消耗溶液中的离子,并因此抑制电导率增加而出现极值。值得注意的是,由于氯化钠的浓缩,料液侧电导率在达到极值后没有出现显著的下降。同时通过对比透过侧电导率的变化可

以证实,在料液含有氯化钠的 MD 过程中疏水膜发生了润湿(导致透过侧电导率在  $\sim 200 \text{ min}$  呈现出显著上升的态势)。

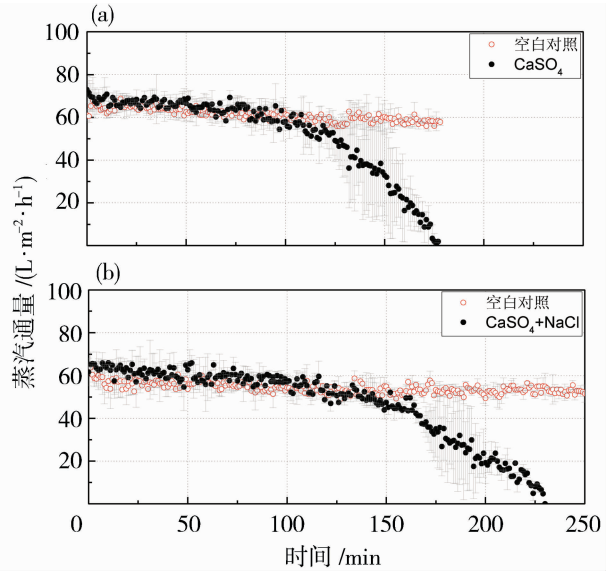


图 2 在使用不含有(a)和含有(b)氯化钠料液的 MD 过程中硫酸钙结垢诱发蒸汽通量下降的比较  
Fig. 2 Comparison of flux declines in membrane distillation induced by the scaling of calcium sulfate in the absence (a) and presence (b) of sodium chloride

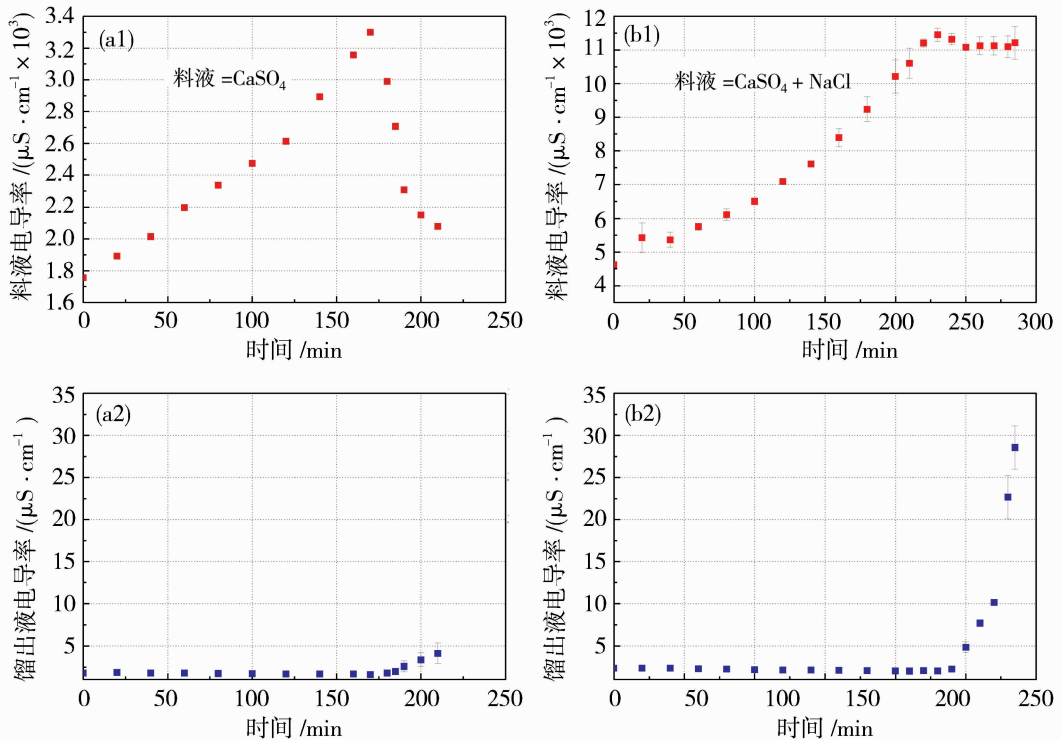


图 3 在使用不含有(a)和含有(b)氯化钠的料液 MD 过程中硫酸钙结垢对疏水膜料液侧和透过侧电导率的影响  
Fig. 3 Effects of the scaling of calcium sulfate [in the absence (a) and presence (b) of sodium chloride] in membrane distillation on the electrical conductivities on the feed side and distillate side

本研究利用 SEM 对在不同条件下得到的结垢分离膜进行“解剖”表征。在图 4 中可以看到,在料液不含氯化钠的评测形成的结垢层由相对细小的晶体组成,而在含氯化钠料液形成的结垢层中大多为生长更为完全的细长状晶体。一方面,该对比证实了相对低的过饱和度更有利于晶体的生长;另一方面,该对比还凸显氯化钠的存在能够促进硫酸钙晶体的针状生长,同时抑制片状晶体的生长。不难想象,晶体的针状生长能够提升晶体和分离膜结构之间发生强烈相互作用的概率。在利用超声清洗去除结垢层后,图 4 中疏水膜表面结构的对比证实了这一推测。可以看到,在不含氯化钠的评测中相对细小的晶体未能造成疏水膜表面结构的损伤,而在含氯化钠的评测中充分发育的针状晶体明显损伤了疏水膜的网络结构。

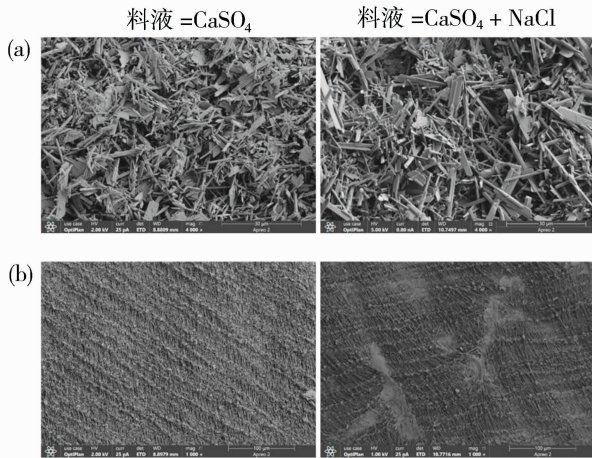


图 4 结垢分离膜(a)和被超声清洗分离膜(b)表面的 SEM 图片

Fig. 4 SEM images showing the surfaces of the scaled membranes (a) and the membranes cleaned by sonication (b)

### 2.2 利用 OCT 的常规模式解析氯化钠对硫酸钙结垢层形成和演化的影响

本研究利用 OCT 表征的常规模式,实时原位探测(滞后通量测量~120 min)硫酸钙晶体在含有氯化钠的料液侧生成并沉积在疏水膜表面的动态过程。数字化的硫酸钙结垢层首先被用于生成一系列光学切片,代表性采样点被展示于图 5 中。图中红色曲线标注了算法在初次采样的 OCT 数据集中识别出的疏水膜表面,而图中亮蓝色曲线则是算法追踪该表面的结果。可以看到,从硫酸钙“爆发”成核和生长(~150 min)开始,疏水膜表面发生显著的位

移,移动的方向为透过侧;在~170 min 该算法已经无法捕捉到发生剧烈位移的疏水膜表面。

根据 Liu 等的研究<sup>[20]</sup>,疏水膜发生位移的原因在于晶体在料液-疏水膜界面区域的生长改变了疏水膜内应力的分布;当疏水膜表面结构被生长晶体所挤压,在界面处产生的挤压应力将会导致疏水膜朝未被挤压侧(即透过侧)凹陷,因此在微观区域内表现为朝向透过侧的位移。同时,在图 5 中可以看到,在不断位移的疏水膜表面结垢层也在不断地形成和生长;该结垢层无论是在空间上还是在时间上的演化都是不均匀的,其表面更是以晶体的随机堆积形成“崎岖不平”的形貌。

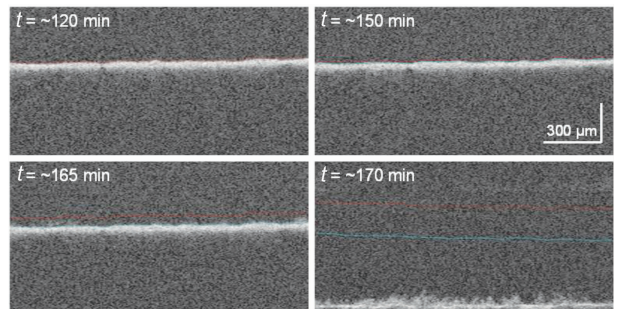


图 5 利用 OCT 的常规模式表征结垢分离膜获得的代表性光学切片

Fig. 5 Tomographic images (obtained by the conventional mode of OCT-based characterization) showing a cross-sectional view of the scaled membrane at representative times

为了定量分析硫酸钙结垢层的演化,数字化的结垢层被用于估算在不同时刻疏水膜表面晶体的覆盖率,以及不同时刻结垢层的平均厚度,估算的结果被绘制于图 6 中。从两条曲线变化的趋势可以更为精确地推断硫酸钙晶体形成和沉积的时间约为 140 min;该时间略早于蒸汽通量开始显著下降的时间(~150 min),表明 OCT 能够更为敏感地探测料液-疏水膜区域的变化。需要注意的是,由于采用常规模式进行 OCT 观测,沉积的晶体会显著使入射光衰减,导致在界面处对应于晶体的体积像素强度值减弱,从而造成表面覆盖率估算出现非物理性“振荡”。

### 2.3 利用 OCT 的 DOTM 模式解析氯化钠对硫酸钙结垢界面行为的影响

与常规模式类似,OCT 数据集被首先用于生成不同采样时刻的光学切片,关键采样时刻的光学切片被展示于图 7(a)中。需要说明的是,在 DOTM

模式下,算法以支撑层的表面计算并定义零坐标面,即图 7(a)中红色曲线所标注的界面。与图 6 中的光学切片显著不同的是,在 DOTM 模式下支撑层清晰可见,说明疏水活性层对入射光造成更强烈的反射,从而在常规模式中“屏蔽”了支撑层。同时注意到,由于疏水活性层的强反射性质, DOTM 模式的光学切片不但难以清晰地呈现在料液侧生成的硫酸钙结垢层,而且还在视觉效果上“屏蔽”了晶体在疏水活性层内生长和诱发润湿所导致的光学信号变化。

为了从强反射区域中解析出光学信号的变化,本研究采用统计学手段计算每个坐标面上体积像素的平均光学强度,即 SAI 值;并将不同采样时刻获得的 SAI 的深度分布与初始时刻( $\sim 120$  min)的分布比较于图 7(b)。可以看到,在 $\sim 200$  min 后的时段内,疏水活性层的外侧(即料液侧方向)和内侧(即透过侧方向)的 SAI 值均出现了显著且趋势相反的变化;即疏水活性层外侧 SAI 升高,而内侧 SAI 降低。因此,更深入的定量分析聚焦于疏水活性层外

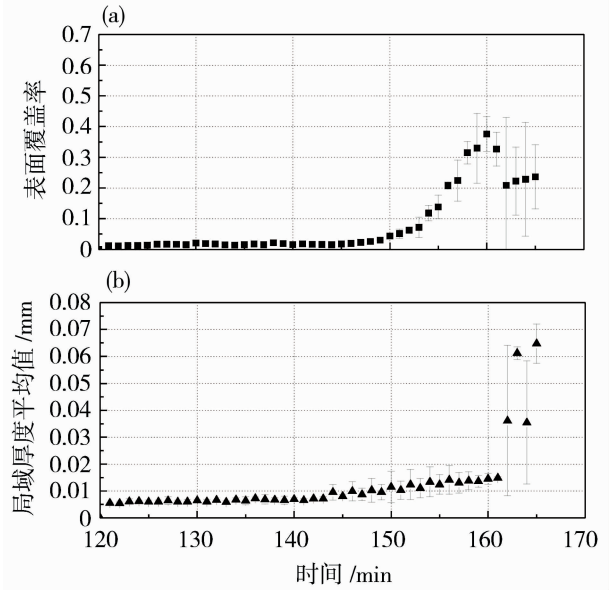


图 6 结垢分离膜的表面覆盖率(a)和结垢层局域厚度平均值(b)随时间的变化

Fig. 6 Temporal variations in the surface coverage of the scaled membrane (a) and the mean of local thicknesses of the scaling layer (b)

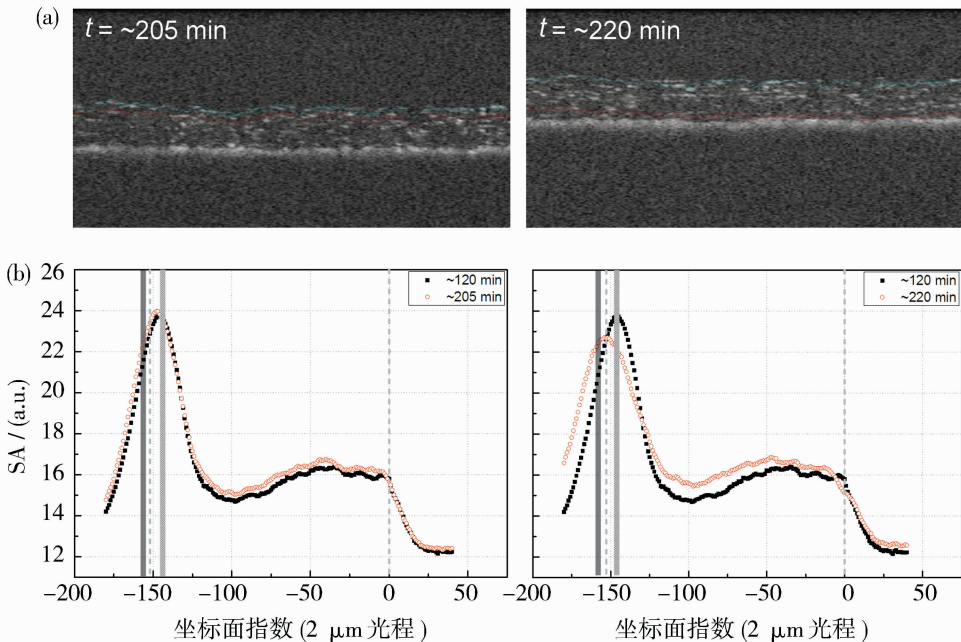


图 7 利用 OCT 的 DOTM 模式获得代表性光学切片(a)和 SAI 深度分布(b)以分析界面结垢

Fig. 7 Tomographic images (a) and SAI profiles (b) (obtained by the DOTM mode of OCT-based characterization) indicating the interfacial scaling at representative times

侧 $\sim 5 \mu\text{m}$ 至 $\sim 10 \mu\text{m}$ 的区域(深灰色标注)和内侧 $\sim 5 \mu\text{m}$ 至 $\sim 10 \mu\text{m}$ 的区域(淡灰色标注)。这两个区域 SAI 随时间的变化被绘制和比较于图 8 中。

在图 8 中可以看到,疏水活性层外侧的 SAI 在

约 140 min 开始微弱上升,意味着晶体开始在界面处沉积和生长;这与常规模式估算出表面覆盖率和结垢层平均厚度的变化一致。更为有意思的是,在约 180 min 疏水活性层外侧的 SAI 呈现出急剧上升

的趋势。根据图 2 的结果,此时蒸汽通量已经开始显著下降;将界面处 SAI 的加速上升归结为对流驱动晶体的加速沉积显然难以让人信服。因此,硫酸钙晶体在界面处由过饱和度驱动的加速生长是更为合理的解释。

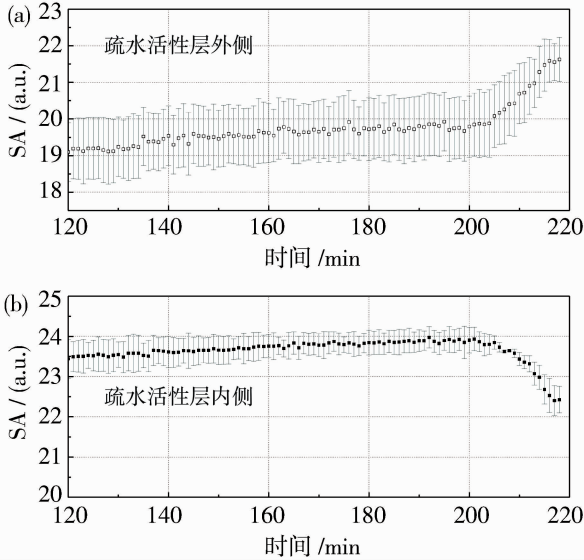


图 8 SAI 在疏水活性层外侧(a)和内侧(b)随时间的变化  
Fig. 8 Temporal variations in SAI for the external (a) and internal (b) regions of the hydrophobic active layer

与疏水活性层外侧 SAI 增强伴随发生的是其内侧 SAI 的显著减弱,表明蒸汽相被有着与 PTFE 的反射系数更为接近的物质(水和硫酸钙晶体)所取代(进而降低反射系数在界面处的变化)。因此,疏水活性层内侧 SAI 的减弱为晶体在聚合物网络中的生长和诱发网络结构的润湿提供了原位分析证据。同时,疏水活性层内外侧 SAI 相反变化趋势的耦合从动态分析的角度,证实了在含有背景电解质的 MD 硫酸钙结垢过程中,界面处强烈的晶-膜相互作用是造成疏水活性层被润湿和遭受不可逆损伤的关键因素。

### 3 结论

本研究将传统与先进表征技术相结合,通过比较分析的方式探讨氯化钠作为背景电解质对 MD 过程中硫酸钙结垢行为的影响。一方面,蒸汽通量、传统表征结果揭示了氯化钠作为背景电解质虽然能够在一定程度上延缓硫酸钙的成核和晶体生长,但是其存在显著增强硫酸钙晶体以“针状”形态生长的趋势,该形态有助于造成更强烈的晶-膜相互作用,因而诱发疏水结构的润湿,并不可逆地损伤疏水活

性层的聚合物网络结构。另一方面,通过 OCT 表征的常规模式,以更高的灵敏度揭示了硫酸钙结垢层在疏水膜界面处形成和演化的动态过程;同时利用 OCT 表征的 DOTM 模式“消除”结垢层对入射光的衰减,在对比疏水活性层内外侧 SAI 随时间变化趋势的基础上,证实在氯化钠存在的条件下,由晶体加剧生长诱发的强烈晶-膜相互作用是造成疏水活性层被润湿和遭受不可逆损伤的关键因素。研究表明,减小硫酸钙结垢对 MD 的影响不能仅仅专注于开发延缓硫酸钙成核和晶体生长的手段;在硫酸钙结晶不可避免的前提下,更需要探索能够显著减弱界面处晶-膜相互作用的有效策略(例如调控背景电解质的浓度和种类等)。

### 参考文献:

- [1] Alkhdhiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review [J]. *Desalination*, 2012, 87: 2-18.
- [2] Alklaibi A M, Lior N. Membrane-distillation desalination: Status and potential [J]. *Desalination*, 2005, 171(2): 111-131.
- [3] Choudhury M R, Anwar N, Jassby D, *et al.* Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process — A review [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2019, 269: 370-399.
- [4] Horseman T, Yin Y, Christie K S S, *et al.* Wetting, scaling, and fouling in membrane distillation: State-of-the-art insights on fundamental mechanisms and mitigation strategies [J]. *ACS EST Engg*, 2021, 581: 117-140.
- [5] Warsinger D M, Servi A, Connors G B, *et al.* Reversing membrane wetting in membrane distillation: Comparing dryout to backwashing with pressurized air [J]. *Sci Wat Res Technol*, 2017, 3(5): 930-939.
- [6] Warsinger D M, Swaminathan J, Guillen-Burrieza E, *et al.* Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review [J]. *Desalination*, 2015, 356: 294-313.
- [7] 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.
- [8] Turek M, Piotrowski K, Dydo P, *et al.* Mathematical modeling of scaling-free membrane module by combining residence time distribution, metastability, and induction time [J]. *Desalin Water Treat*, 2021, 214: 312-320.

- [9] Kubota N. A unified interpretation of metastable zone widths and induction times measured for seeded solutions[J]. *J Cryst Growth*, 2010, 312(4): 548-554.
- [10] Christie K S S, Yin Y M, Lin S H, *et al.* Distinct behaviors between gypsum and silica scaling in membrane distillation[J]. *ES&T*, 2020, 54(1): 568-576.
- [11] Steiger M. Crystal growth in porous materials — I: The crystallization pressure of large crystals[J]. *J Cryst Growth* 2005, 282(3/4): 455-469.
- [12] Sim S T V, Chong T H, Krantz W B, *et al.* Monitoring of colloidal fouling and its associated metastability using ultrasonic time domain reflectometry[J]. *J Membr Sci*, 2012, 401: 241-253.
- [13] 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: 89-97.
- [14] 刘杰, 程良红, 徐期勇, 等. 应用光学相干断层成像技术探索膜蒸馏过程的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(1): 179-187.
- [15] 刘杰, 王业威, 刘鑫, 等. 应用光学相干断层成像技术分析膜蒸馏过程中的蛋白质膜污染行为[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(6): 126-132.
- [16] Wan H, Shi D, Zhou C, *et al.* Optical coherence tomography (OCT) as a robust technique for the non-invasive imaging in membrane-based water treatment[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 376: 133986.
- [17] Liu J, Li Z, Wang Y W, *et al.* Analyzing scaling behavior of calcium sulfate in membrane distillation via optical coherence tomography[J]. *Water Res*, 2021, 191: 116809.
- [18] Wang Y W, Liu J, Li Z, *et al.* Revisiting scaling of calcium sulfate in membrane distillation; Uncertainty of crystal-membrane interactions [J]. *Water Res*, 2023, 239: 120060.
- [19] Liu J, Zhang K X, Liu X, *et al.* Improved in-situ characterization for the scaling-induced wetting in membrane distillation; Unraveling the role of crystalline morphology[J]. *Water Res*, 2025, 268: 122561.
- [20] Liu J, Wang Y W, Li S Z, *et al.* Insights into the wetting phenomenon induced by scaling of calcium sulfate in membrane distillation[J]. *Water Res*, 2022, 216: 118282.

## In-situ characterizing how sodium chloride can have impacts on the scaling behavior of calcium sulfate in membrane distillation

CAO Xinmao<sup>1</sup>, ZENG Yanhui<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>2</sup>, LI Weiyi<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China;  
2. College of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541006, China)

**Abstract:** The scaling of calcium sulfate in membrane distillation (MD) can not only substantially decrease the evaporation efficiency, but also induce the wetting of hydrophobic pores, even result in irreversible damage of the polymeric network. The effects of sodium chloride, as a background electrolyte (i. e. , an inorganic salt having a considerably higher solubility), on the scaling behavior of calcium sulfate are usually ignored in prior studies. In addition to conventional characterizations, this study employed optical coherence tomography (OCT) to in-situ characterize and compared how the scaling of calcium sulfate could have impacts on the MD performance in the absence and presence of sodium chloride. It was revealed by these different characterizations that, despite the delayed nucleation and crystal growth, significantly stronger crystal-membrane interactions could be caused by sodium chloride (owing to the change in crystalline morphology). This study will shed light on developing effective strategies to mitigate the effects of scaling on MD processes.

**Key words:** membrane distillation; scaling of calcium sulfate; sodium chloride; crystal-membrane interactions; optical coherence tomography