



矿井水反渗透系统阻垢剂成分与阻垢机制

李瞳 徐梦兰 赵悦 任舒阳 王霄 郭开祥 李从举

Antiscalant ingredients and its antiscaling mechanism in mine wastewater reverse osmosis systems

LI Tong, XU Menglan, ZHAO Yue, REN Shuyang, WANG Xiao, GUO Kaixiang, LI Congju

引用本文:

李瞳, 徐梦兰, 赵悦, 任舒阳, 王霄, 郭开祥, 李从举. 矿井水反渗透系统阻垢剂成分与阻垢机制[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(6): 1004–1011. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.20.004

LI Tong, XU Menglan, ZHAO Yue, REN Shuyang, WANG Xiao, GUO Kaixiang, LI Congju. Antiscalant ingredients and its antiscaling mechanism in mine wastewater reverse osmosis systems[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(6): 1004–1011. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.20.004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.20.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于核磁共振的不同含水状态砂岩动态损伤规律

Dynamic damage laws of sandstone under different water bearing conditions based on nuclear magnetic resonance
工程科学学报. 2018, 40(2): 144 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.02.003>

循环动力扰动下花岗岩微观损伤特性试验研究

Experimental study on microscopic damage characteristics of granite under cyclic dynamic disturbances
工程科学学报. 2017, 39(11): 1634 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.11.004>

铅离子对苯乙烯膦酸浮选锡石的活化作用

Activation effect of Pb^{2+} in cassiterite flotation with styrene phosphonic acid as collector
工程科学学报. 2019, 41(10): 1274 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.09.04.003>

基于周期势系统随机共振的轴承故障诊断

Bearing fault diagnosis by stochastic resonance method in periodical potential system
工程科学学报. 2018, 40(8): 989 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.08.013>

宏观接触热阻研究综述

Research overview of macroscopic thermal contact resistance
工程科学学报. 2019, 41(10): 1240 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.10.05.001>

卤盐载体无机盐阻化煤自燃的机理及性能

Mechanism and performance of coal spontaneous combustion with a halide carrier inorganic salt inhibitor
工程科学学报. 2021, 43(10): 1295 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.12.25.001>

矿井水反渗透系统阻垢剂成分与阻垢机制

李 瞳^{1,2}✉, 徐梦兰², 赵 悦², 任舒阳², 王 霄¹, 郭开祥², 李从举²

1) 国家能源集团煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室, 北京 102209 2) 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083
✉通信作者, Email: litong619@ustb.edu.cn

摘 要 矿井水反渗透浓水中阻垢剂可以抑制 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结晶沉淀导致双碱法投药量高、除硬效果差, 影响后续蒸发结晶分盐效果. 探究反渗透系统中阻垢剂成分及阻垢机制是实现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 脱稳、解决深度除硬与零排放问题的关键. 本文首先测定反渗透浓水水质条件, 通过超滤分级、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、紫外可见吸收光谱 (UV-Vis) 和三维荧光光谱 (EEM) 分析得出溶解性有机物主要为分子量 < 3 kDa 且含有羧基、醇/酚羟基与不饱和烃结构的微生物代谢产物和类腐殖酸物质; 根据 ^{13}C 和 ^{31}P 核磁共振 (NMR) 谱化学位移特征 (甲基碳、季碳和 $\text{C}-\text{PO}_3\text{H}_2$ 结构), 确定阻垢剂主要成分为羟基乙叉二膦酸 (HEDP); 吸附去除 88.55% 总磷和 38.86% COD 后, 双碱滴定结果表明, Ca^{2+} 沉淀完全所需 CO_3^{2-} 的投加量从 2845.8 减少至 826.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明 HEDP 主要阻止 Ca^{2+} 结晶成垢; 重新利用 HEDP 复配, CO_3^{2-} 投加量仅增加至 1626.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明吸附去除的部分有机物具有一定分散作用, 可以抑制溶液中 Ca^{2+} 结晶团聚. HEDP 与溶解性有机物的协同阻垢机制, 为矿井水反渗透浓水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 深度去除提供重要理论依据和调控策略.

关键词 反渗透浓水; 阻垢剂; 羟基乙叉二膦酸; 核磁共振; 阻垢机制

分类号 X703; TD926.5

Antiscalant ingredients and its antiscaling mechanism in mine wastewater reverse osmosis systems

LI Tong^{1,2}✉, XU Menglan², ZHAO Yue², REN Shuyang², WANG Xiao¹, GUO Kaixiang², LI Congju²

1) State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, China Energy Investment Group, Beijing 102209, China
2) School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
✉Corresponding author, Email: litong619@ustb.edu.cn

ABSTRACT The use of antiscalants in reverse osmosis (RO) systems is essential to prevent the crystallization and precipitation of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions, which can lead to undesirable consequences such as an increase in the required dosages of hydroxide and carbonate for hardness removal, increase operational costs, and negatively impact the evaporation–crystallization of salt. This study aimed to investigate the industrial antiscalant ingredients and antiscaling mechanism in RO systems, which is crucial for achieving thorough hardness removal and no industrial wastewater discharge. We comprehensively analyzed the water quality of RO concentrate and fractionated it using ultrafiltration based on molecular weights. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-visible spectrophotometry (UV-Vis), and excitation–emission matrix fluorescence spectroscopy (EEM) results revealed that the primary constituents of the dissolved organic matter (DOM) were microbial metabolites and humic acid substances with a molecular weight of < 3 kDa. These substances comprised functional groups such as carboxyl, alcohol/phenol hydroxyl, and unsaturated hydrocarbon structures. We further analyzed the main composition and structure of antiscalants using ^1H , ^{13}C , and ^{31}P nuclear magnetic resonance

收稿日期: 2023–07–20

基金项目: 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室 2021 年开放基金课题资助 (GJNY-21-219); 国家自然科学基金面上资助项目 (52270056)

(NMR), confirming that the dominant component is hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) based on the chemical shift characteristics of methyl carbon, quaternary carbon (19.02×10^{-6} and 69.96×10^{-6} in ^{13}C NMR), and C—P structures (19.94×10^{-6} in ^{31}P NMR). Anion exchange adsorption experiments were performed for HEDP removal in RO concentrate to evaluate the effectiveness of the antiscalants. Approximately 88.55% HEDP and 38.86% COD removal substantially reduced the amount of carbonate required for complete Ca^{2+} precipitation, with the needed concentration decreasing from 2845.8 to 826.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. This reduction demonstrates the dominant role of HEDP in hindering Ca^{2+} crystallization rather than Mg^{2+} . Interestingly, even upon the reintroduction of HEDP, the required carbonate dose only increased to 1626.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indicating that DOM removal through adsorption exerted a dispersion effect, which led to the effective inhibition of Ca^{2+} crystallization and aggregation. The study findings elucidate the synergistic antiscaling mechanism between HEDP and DOM, providing valuable insights into the methods for enhancing hardness removal in RO concentrate. This synergistic effect not only improved the efficiency of hardness removal but also contributed to the overall zero discharge of wastewater in RO systems. By understanding and harnessing this mechanism, more effective strategies and regulations can be developed for engineering applications, contributing to significant advancements in industrial wastewater treatment technologies.

KEY WORDS reverse osmosis concentrate; antiscalant; hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid; nuclear magnetic resonance; antiscaling mechanism

煤炭是我国重要的能源战略资源,未来将长期在能源结构中占据主体地位^[1].煤炭开采过程中产生大量矿井水,其水体硬度大、水质苦涩,含盐量 1000 ~ 3000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,主要含 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子^[2].矿井废水排放会造成地表水土流失、盐碱化、植物枯萎等一系列问题,对生态环境带来严重危害^[3].相关研究统计,2019 年全国煤矿产生的矿井废水量高达 71 亿吨,而矿井水资源平均利用率仅为 35%^[4-6].因此,加强矿井废水处理零排放与回用,不仅有效缓解矿区水资源短缺问题,提高水资源循环利用效率,同时可以改善环境质量、避免环境恶化,对推进煤矿企业清洁生产、节能减排,促进我国经济绿色低碳高质量发展均具有重要意义^[7].

反渗透技术工艺成熟,是矿井水脱盐淡化、零排放处理的最关键工序^[8-10].然而,矿井水普遍存在硬度高、矿化度高等特点,导致产水回收率低、浓水处理量大、盐分高,容易导致膜结垢堵塞,损害设备性能,缩短膜使用寿命.为保障反渗透系统的稳定运行,通常在膜前水中添加阻垢剂进行预处理^[11].工业上常用阻垢剂主要包括有机膦系阻垢剂和聚合物类阻垢剂等.有机膦类阻垢剂分子中含有膦酸基团,通过 C—P 键直接相连,具有良好的化学稳定性,主要分为亚甲基膦酸型化合物(ATMP、EDTMP 等)、同碳膦酸型化合物(HEDP、AEDP 等)、膦羧酸型化合物(PBTCA)和含磺酸基的有机膦酸盐.聚合物类阻垢剂主要以羧酸类聚合物阻垢剂(聚马来酸酐、聚丙烯酸)和共聚物阻垢剂(磺酸类共聚物、马来酸酐类共聚物、丙烯酸类共聚物)为代表.阻垢剂的阻垢原理主要是利用阴离子基团($-\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 等)与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

阳离子形成螯合物或通过聚合物阴离子基团吸附在晶粒表面,导致晶格畸变干扰结晶,在聚合物分子间静电排斥作用下分散于水中^[12].显然,反渗透浓水中阻垢剂可以抑制 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子结晶成垢,导致双碱法实际投药量远高于理论值,严重影响化学沉淀除硬效果.同时,矿井水中存在的大分子溶解性有机物与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的络合分散作用,进一步影响化学软化过程^[13].因此,探究矿井水反渗透系统中工业阻垢剂的成分和分子结构,为后续工艺去除阻垢剂及深度除硬提供重要数据支撑,是实现矿井水零排处理的关键.

本文研究了矿井水反渗透浓水(原水)的复杂水质条件,利用傅里叶红外光谱和三维荧光光谱揭示溶解性有机物分子种类与形态的关系;通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{31}P 核磁共振谱(NMR)识别阻垢剂分子结构,建立反渗透系统中阻垢剂成分的解析方法;结合矿井水水质特征,阐明反渗透系统中阻垢剂螯合与溶解性有机物分散作用的协同阻垢机制;最后提出阻垢剂去除、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子脱稳成垢的调控策略,为矿井水深度除硬与零排放处理提供解决思路.

1 实验材料与方法

1.1 材料

原水取自西部某矿区二级反渗透(RO)浓水(原水),实验中所需用水均为超纯水(18.2 $\text{M}\Omega$);氯化钙(CaCl_2)、六水氯化镁($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3)、羟基乙叉二膦酸(HEDP)均为分析纯或者优级纯;再生纤维素超滤膜购自美国 Millipore 公司,型号为

10 kDa 和 3 kDa NMW.

1.2 超滤分级

采用 Model 8400 超滤系统(UFSC40001, Millipore), 选择不同截留分子量的再生纤维素超滤膜(10 kDa 和 3 kDa)对原水进行多级超滤. N_2 压力控制在 0.1 MPa, 过滤过程中持续搅拌并保持一定膜通量, 浓缩因子为 6:1(初始体积/过滤后浓缩体积). 超滤分级后将浓缩液稀释至初始体积, 按分子量分为 3 组: <3 kDa、3~10 kDa 和 >10 kDa.

1.3 仪器与分析方法

化学需氧量(COD)、总磷、正磷酸盐分别利用哈希 COD 快速消解试剂 LR(2038325-CN)、总磷预制试剂(2742645-CN)和活性磷预制试剂(2742545-CN)通过哈希分光光度计(DR3900)测定. 选择 PerkinElmer 电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8300)测定水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子浓度. 三维荧光光谱(F7000, Hitachi)、红外光谱(Nicolet iS20, Thermo Scientific)、紫外可见光谱(U-3900, Hitachi)用于分析水中溶解性有机物结构形态. 利用核磁共振波谱仪(Bruker Avance NEO 600), 以重水为溶剂在 600 MHz 下获得 1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{31}P NMR、HSQC 核磁谱, 确定阻垢剂分子结构. 利用自动滴定仪(916 Ti-Touch, 瑞士万通)测定溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度随 pH 与碱投加量的滴定曲线.

1.4 双碱法滴定试验

按原水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和有机磷浓度配制 3 种模拟高盐水(仅含 Ca^{2+} 、仅含 Mg^{2+} 、以及含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HEDP), 利用离子交换吸附材料将原水中的有机磷完全去除, 得到吸附脱稳后的原水. 在吸附脱稳后的原水中投加等量 HEDP(以 P 计), 重新复配原水. 以 $0.5 mol \cdot L^{-1} Na_2CO_3$ 和 $0.2 mol \cdot L^{-1} NaOH$ 双碱混合液为滴定液, 将上述水样分别从 pH 值为 8.0 滴定至 12.0, 每 0.5 个 pH 计算双碱投加量, 并取样测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度变化.

2 结果与讨论

2.1 矿井水反渗透浓水水质特征

原水取自二级 RO 浓水, pH 值为 8.4, 电导率 $28.35 mS \cdot cm^{-1}$, 经蒸发处理后测定原水中盐分质量分数为 3.46%(即蒸发后固体质量与溶液质量之比). 通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)与离子色谱测定原水中的无机离子主要为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- , 其浓度分别为 100.77 、 46.95 、 7.19×10^3 、 5.61×10^3 和 $551.61 mg \cdot L^{-1}$. 采用钼锑抗分光光度法测定原水水质以及添加的工业阻垢药剂中磷

的含量及分布特征. 结果表明(表 1), 工业阻垢剂中总磷含量高达 $137.00 g \cdot L^{-1}$, 其中无机磷含量仅为 $150 mg \cdot L^{-1}$, COD 浓度为 $145.08 g \cdot L^{-1}$, 证明该阻垢药剂的主要成分是一种有机磷系阻垢剂. 按矿井水处理工序(超滤/一级反渗透/二级反渗透), 有机磷浓度分别为 0.97、5.77 和 $18.88 mg \cdot L^{-1}$, COD 浓度分别为 39.04、66.61 和 $229.88 mg \cdot L^{-1}$, 说明原水中有有机磷主要来源于矿井水中含磷有机物与反渗透系统外加的有机磷系阻垢剂.

表 1 各处理单元出水及工业阻垢药剂的主要成分

Table 1 Main components of industrial antiscalant and effluents obtained from treatment units

Compo- nents	Ultrafiltration/ ($mg \cdot L^{-1}$)	Primary RO/($mg \cdot L^{-1}$)	Secondary RO/($mg \cdot L^{-1}$)	Industrial antiscalant /($g \cdot L^{-1}$)
TP (PO_4^{3-})	1.05	6.20	23.70	137.00
IP (PO_4^{3-})	0.08	0.43	4.82	0.15
OP (PO_4^{3-})	0.97	5.77	18.88	136.85
COD	39.04	66.61	229.88	145.08

进一步研究原水中溶解性有机物组分特征, 经不同分子量超滤分级(<3 kDa、3~10 kDa、>10 kDa), 获得各组分水样并分析其溶解性有机物含量及形态. 各组分水样中 COD 浓度分别为 173.12、36.36 和 $20.36 mg \cdot L^{-1}$, 占原水总 COD 的 75.31%、15.82% 和 8.86%, 表明原水中溶解性有机物的分子量主要分布在 0~3 kDa. 三维荧光光谱(EEM)结果表明, 不同分子量组分水样的荧光发光基团存在明显差异. 水中的有机物荧光光谱一般分成 5 个区域: (I) 类酪氨酸蛋白; (II) 类色氨酸蛋白; (III) 类富里酸; (IV) 溶解性微生物代谢产物; (V) 类腐殖酸^[14-15]. 原水中存在 3 个主要荧光峰 A、B、C, 其激发与发射波长分别为 249/399、290/379、314/400 nm 对应富里酸类物质、溶解性微生物代谢产物、类腐殖酸物质, 如图 1(a)所示. 其中 B 与 C 峰的荧光强度相差不大, 均显著高于 A 峰, 说明原水中有机物的主要成分为溶解性微生物代谢物质和类腐殖酸物质. <3 kDa 组分水样的 COD 占比最高, 其荧光光谱与原水几乎一致(图 1(b)). 3~10 kDa 组分水样中仅有荧光峰 A 和 B, 其溶解性有机物以富里酸类物质为主, 含量远高于溶解性微生物代谢物质, 如图 1(c)所示. >10 kDa 组分水样的荧光强度较低, 有机物含量少, 仅含有微量的富里酸类物质和溶解性微生物代谢物质(图 1(d)). 表明原水中的有机物主要是 3 kDa 分子量以下的溶解性微生物

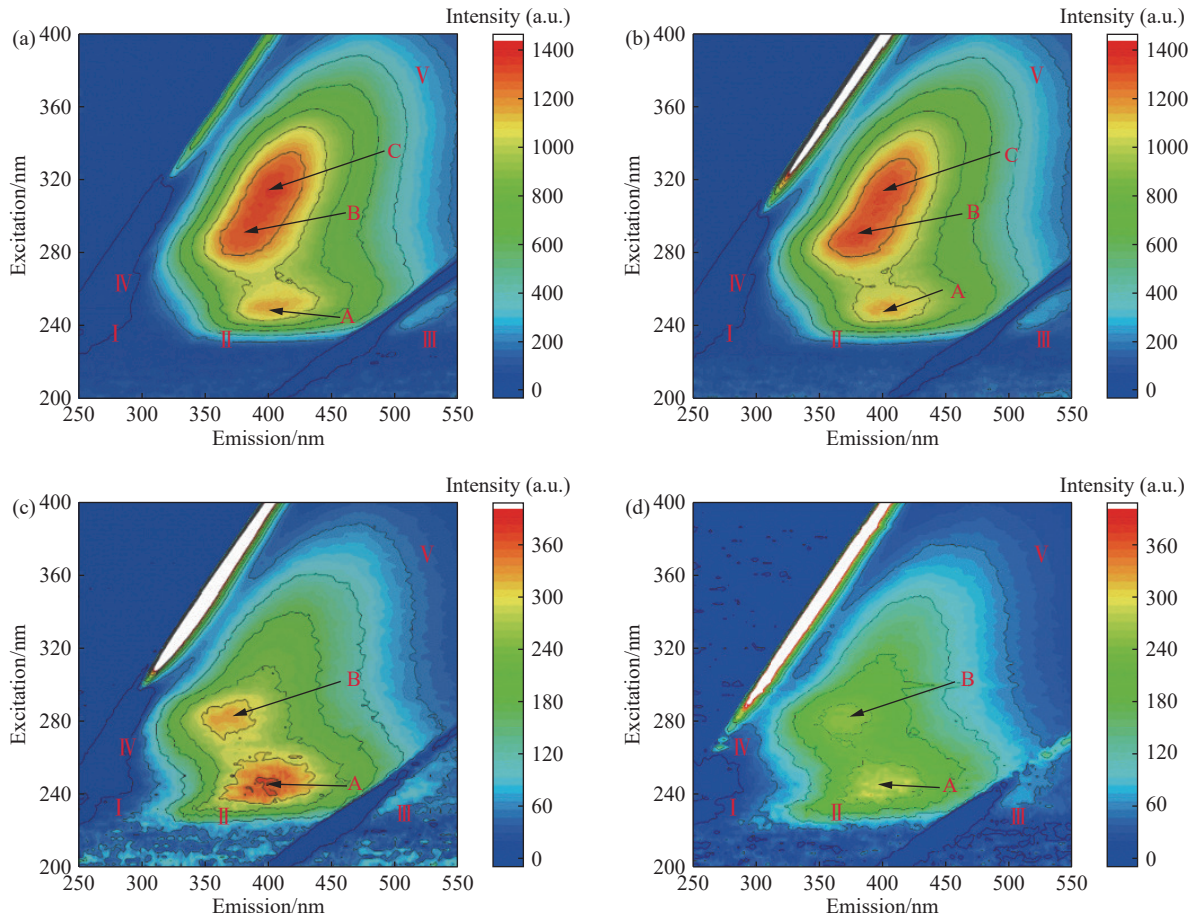


图1 不同分子量组分的三维荧光光谱。(a)原水;(b)<3 kDa;(c)3~10 kDa;(d)>10 kDa

Fig.1 EEM spectra of different molecular weight: (a) raw water; (b) <3 kDa; (c) 3-10 kDa; (d) >10 kDa

代谢产物和类腐殖酸物质构成。

不同分子量组分的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)如图2所示,在波长小于250 nm各组分光谱形状相似,即210~230 nm出现“肩峰”,表明存在共轭双键类物质或单环芳香族化合物^[16];250~300 nm区域内,>10 kDa与3~10 kDa组分的吸光度接近于零,而<3 kDa组分与原水的光谱类似,吸收强度逐渐降低,说明原水中含有杂环类芳香烃主要分布在<3 kDa组分。结合特定波长比值(表2),如: A_{253}/A_{203} 、 A_{250}/A_{365} 和 A_{465}/A_{665} 分别反映各组分有机物结构中苯环上羧基、羰基等不饱和基团的取代程度、芳香性和腐殖化程度^[17]。研究发现,<3 kDa组分的 A_{253}/A_{203} 值与原水接近,>10 kDa与3~10 kDa组分几乎为零,说明原水中含有不饱和取代基团(苯环上羧基、羰基)的芳香烃化合物主要存在于<3 kDa组分中。各组分中 A_{250}/A_{365} 和 A_{465}/A_{665} 数值接近,表明不同分子量有机物中的芳香性和腐殖化程度均匀一致。

各组分的红外光谱(FT-IR)结果如图3所示,在 3419 cm^{-1} 处存在较宽的吸收峰,为羟基—O—H

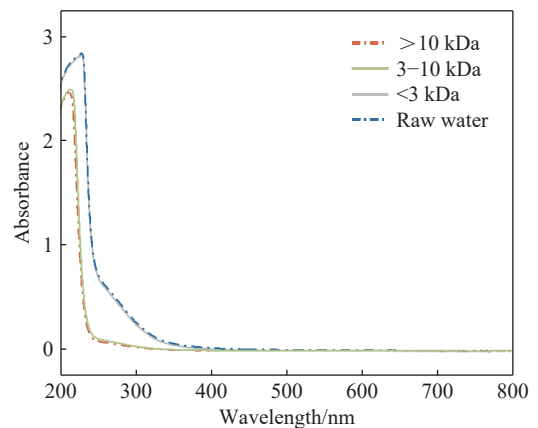


图2 不同分子量组分的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of different molecular weight

的伸缩振动;在 1132 cm^{-1} 位置出现的宽峰属于醇/酚C—OH伸缩振动;在 $1370\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 出现羧酸盐—COO⁻的对称与反对称伸缩振动峰;2050~2350 cm^{-1} 范围内存在多重峰,代表炔烃C≡C伸缩振动;在 620 cm^{-1} 处的吸收峰可能属于≡C—H弯曲振动;1620和 990 cm^{-1} 尖峰分别代表烯烃C=C伸缩振动和单取代烯=C—H弯曲振动^[18]。研究发现,含

表 2 不同分子量组分特定波长吸光度比值

Absorbance ratio	Raw water	>10 kDa	3-10 kDa	<3 kDa
A_{253}/A_{203}	0.27	0.04	0.05	0.26
A_{250}/A_{365}	18.21	11.22	11.79	13.92
A_{465}/A_{665}	5.00	2.50	1.94	2.14

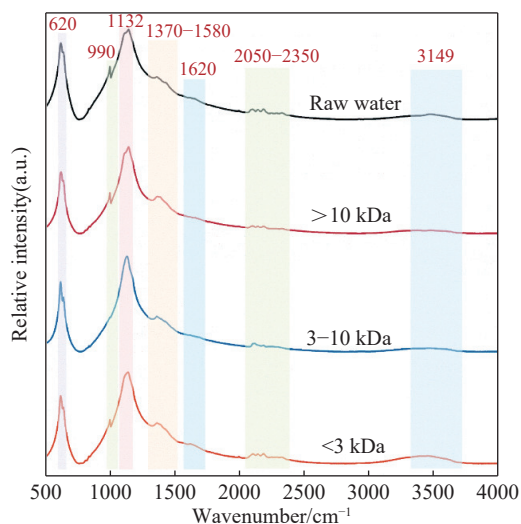


图 3 不同分子量组分的红外光谱

Fig.3 FT-IR spectra of different molecular weight

有 C=C、C≡C、C—OH 和 —COO⁻ 官能团的有机物主要存在于 <3 kDa 组分, 其红外光谱特征与原水几乎相同, 这与紫外-可见吸收光谱结果一致. 结果证明, 反渗透浓水中溶解性有机物主要含有羧基、醇/酚羟基与不饱和烃结构, 容易与 Ca²⁺、Mg²⁺ 络合, 且大分子有机物具有一定的分散作用, 可有效防止水中钙、镁晶核聚集成垢^[19].

2.2 工业阻垢剂成分解析

利用 ¹H、¹³C 和 ³¹P 核磁共振谱探究西部某矿区工业阻垢剂分子结构. 阻垢剂的 ¹H NMR 谱中 (图 4(a)), 除化学位移 4.83×10^{-6} 处的重水溶剂氢质子信号外, 仅在化学位移 1.39×10^{-6} 处出现一组明显的三重峰, 可能是甲基上氢质子的特征吸收峰的裂分; 在化学位移 $2.86 \times 10^{-6} \sim 3.64 \times 10^{-6}$ 还存在少量的杂质信号, 可能为仲碳 (—CH₂—) 上氢质子的特征吸收峰及裂分^[20]. 图 4(b) 显示 ¹³C NMR 谱中在化学位移 19.02×10^{-6} 处出现一个强度较高的单峰, 可能为甲基碳的特征吸收峰; 在化学位移 69.96×10^{-6} 处存在一组三重裂分峰可能属于季碳的特征吸收峰. 此外, 在化学位移 50.54×10^{-6} 和 176.61×10^{-6} 微弱峰分别归属于仲碳 (—CH₂—) 和羧基碳 (—COOH)^[21]. ³¹P NMR 谱中仅在化学位移 19.94×10^{-6} 处出现一个强度较高的峰, 积分面积占

比为 89.09%, 而在化学位移 -0.45×10^{-6} 、 4.24×10^{-6} 和 9.31×10^{-6} 处有微弱的杂质峰, 如图 4(c) 所示. 磷谱峰的化学位移在 $8 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ 范围内主要是有机磷结构 (C—PO₃²⁻)、 $6 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ 为正磷酸盐、 $4 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 是磷酸酯结构、 $-10 \times 10^{-6} \sim 0$ 主要为聚磷或偏磷酸结构^[22]. 因此, 该工业阻垢剂的成分主要为含 C—PO₃H₂ 结构的有机磷、正磷酸盐和磷酸酯等少量杂质. 二维核磁 (¹³C—¹H HSQC) 中显示两个交叉峰 (图 4(d)) 分别为甲基氢与甲基碳、仲碳氢与仲碳的相关峰, 这进一步证实化学位移 69.96×10^{-6} 处与氢不相关的碳峰为季碳结构. 结果表明, 该工业阻垢剂分子结构中主要含有甲基碳、季碳以及与季碳相连的磷酸基团, 推测该阻垢剂的主要成分可能是羟基乙叉二膦酸 (HEDP), 化学结构如图 5 所示, 且与 HEDP 的 ¹H、¹³C 和 ³¹P 核磁共振波谱比较, 发现其特征峰与工业阻垢剂基本一致: ¹H NMR 谱中甲基氢的裂分 (1.02×10^{-6}) 是由甲基碳相连季碳上的两个磷引起^[23], ¹³C NMR 谱中甲基碳单峰在 19.02×10^{-6} , 由于季碳直接与 2 个磷酸基和 1 个羟基相连导致裂分峰 69.64×10^{-6} 、 69.96×10^{-6} 和 70.87×10^{-6} 相对强度较低^[24], 其他杂质成分的主要结构可能为含有亚甲基 (—CH₂—) 和羧基 (—COOH) 等有机酸类物质^[25].

2.3 反渗透浓水中协同阻垢机制

采用双碱滴定法探究矿井水反渗透浓水中硬度去除效果和阻垢机制, 通过 ICP 测定 Ca²⁺、Mg²⁺ 离子浓度随 pH 与 CO₃²⁻ 投加量的变化. 按照实际反渗透浓水水质条件, 分别添加 Ca²⁺、Mg²⁺、HEDP、Na₂SO₄ 和 NaCl 用于模拟高盐水. 当滴定至 pH 值为 10.5 时, 仅含 Ca²⁺ 的模拟高盐水出现 CaCO₃ 沉淀, 滴定至 pH 值为 11.0 时, 溶液中 Ca²⁺ 浓度从 100.77 下降至 3.54 mg·L⁻¹, 对应的 CO₃²⁻ 投加量从 23.55 增加到 390.90 mg·L⁻¹, 如图 6(a) 所示. 仅含 Mg²⁺ 的模拟高盐水在 pH 值为 11.0 时开始出现沉淀, 滴定至 pH 值为 11.5 时可以将 Mg²⁺ 完全转化为 Mg(OH)₂ (图 6(b)). 含 Ca²⁺、Mg²⁺ 以及 HEDP 的模拟高盐水在 pH 值为 10.5 时, 生成 CaCO₃ 沉淀的量明显减少, Ca²⁺ 离子浓度仅下降 19.51%, 远小于仅含 Ca²⁺ 的模拟高盐水 (图 6(c)); 滴定至 pH 值为 11.0 时, Ca²⁺ 几乎沉淀完全, 对应的 CO₃²⁻ 投加量增加至 762.06 mg·L⁻¹, 表明 HEDP 可以显著抑制 CaCO₃ 成垢. 值得注意的是, Mg²⁺ 离子浓度变化规律与之前相似, 说明 HEDP 主要抑制 Ca²⁺ 离子结晶成垢, 对 Mg²⁺ 离子成垢影响并不显著^[26].

相比于模拟高盐水, 实际反渗透浓水中出现

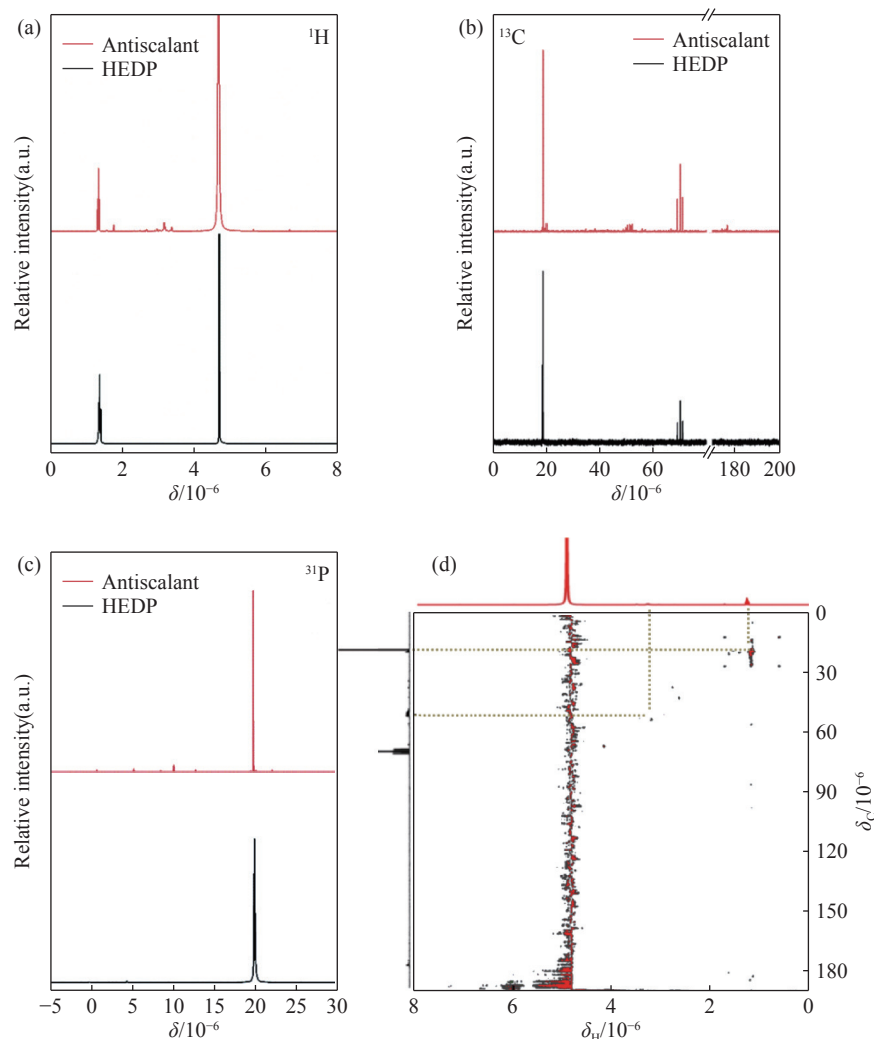


图4 工业阻垢剂和 HEDP 的核磁共振波谱. (a) ^1H NMR; (b) ^{13}C NMR; (c) ^{31}P NMR; (d) ^{13}C - ^1H HSQC

Fig.4 NMR spectra of industrial scale antiscalant and HEDP: (a) ^1H NMR; (b) ^{13}C NMR; (c) ^{31}P NMR; (d) ^{13}C - ^1H HSQC

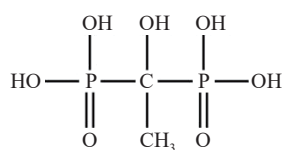


图5 HEDP 的化学结构

Fig.5 Chemical structure of HEDP

CaCO_3 沉淀至沉淀完全的 pH 范围由 10.0 ~ 11.0 变为 10.5 ~ 11.5, 对应的 CO_3^{2-} 投加量增加至 $2845.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 约为模拟高盐水 ($762.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 4 倍 (图 6(d)). 利用离子交换吸附材料将原水中 HEDP 几乎完全去除, 吸附处理前后水质变化如表 3 所示. 研究发现, 溶液经吸附脱稳后, 滴定至 pH 值为 9.5 即可出现 CaCO_3 沉淀, 在 pH 值为 10.0 时 Ca^{2+} 离子几乎沉淀完全, 与原水相比提前 1 个 pH 单位, 对应 CO_3^{2-} 投加量仅为 $826.80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 6(e)). 重新用 HEDP 复配后, 溶液中出现 CaCO_3 沉淀的 pH 值从 9.5 变为 10.5, CO_3^{2-} 投加量再次提高至 $1626.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 明显

低于原水的投加量 ($2845.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 其阻垢效果仍弱于原水 (图 6(f)). 此外, 吸附脱稳与复配处理对溶液中 Mg^{2+} 离子成垢的影响不大. 这说明原水中 HEDP 可以显著抑制 Ca^{2+} 离子结晶, 同时, 由于吸附作用去除部分有机物 (38.86% COD) 导致 HEDP 复配后溶液的阻垢效果减弱^[27]. 结果表明, 原水中部分有机物可以显著增强溶液内微粒的分散性有效抑制 Ca^{2+} 晶核生长集聚; 在二者协同作用下, 通过络合、分散及晶格畸变等方式阻止 Ca^{2+} 离子结晶团聚成垢.

3 结论

本文通过超滤分级、FT-IR、UV-Vis 和 EEM 光谱考察了矿井水反渗透浓水中有机物结构特征, 利用 ^{13}C 和 ^{31}P NMR 谱揭示了矿井水反渗透浓水中阻垢剂主要成分, 建立了阻垢剂分子结构解析方法, 并根据双碱滴定试验结果, 结合反渗透浓

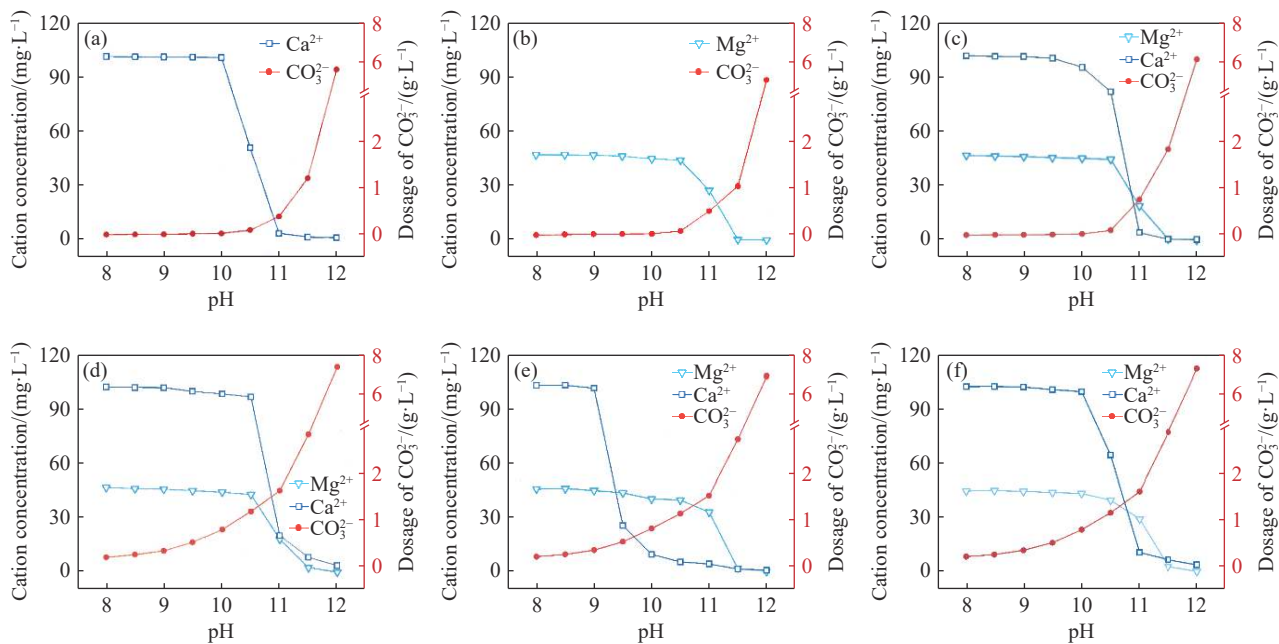


图 6 废水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度随 pH 与投加量的变化。(a) 仅含 Ca^{2+} ; (b) 仅含 Mg^{2+} ; (c) 含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HEDP 的模拟高盐水; (d) 反渗透浓水; (e) 吸附脱稳; (f) 脱稳后 HEDP 复配的实际废水

Fig.6 Ca^{2+} and Mg^{2+} concentration as a function of pH and CO_3^{2-} dosage: (a) only Ca^{2+} ; (b) only Mg^{2+} ; (c) Ca^{2+} , Mg^{2+} , and HEDP in the synthetic high-salt wastewater; (d) RO concentrate; (e) after adsorption; (f) preparation with HEDP after adsorption in the actual wastewater

表 3 吸附处理与 HEDP 复配后原水水质变化

Table 3 Changes in raw water quality after adsorption and re-preparation with HEDP

Parameters	RO concentrate/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	After adsorption/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Re-preparation with HEDP/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
COD	229.88	163.68	192.79
Total phosphorus	23.70	2.72	19.61
Inorganic phosphorus	4.82	0.20	0.20
Organophosphorus	18.88	2.52	19.41
SO_4^{2-}	7172.00	6930.50	6923.80
Cl^-	5614.40	5420.10	5408.90

水复杂水质条件, 阐明阻垢剂与有机物的协同阻垢机制:

(1) 反渗透浓水中溶解性有机物主要为分子量 $< 3 \text{ kDa}$ 且含有羧基、醇/酚羟基与不饱和烃结构的微生物代谢产物和类腐殖酸物质。

(2) ^{13}C NMR 谱化学位移 19.02×10^{-6} 和 69.96×10^{-6} 分别为甲基碳和季碳结构, ^{31}P NMR 谱化学位移 19.94×10^{-6} 代表 $\text{C}-\text{PO}_3\text{H}_2$ 结构, 确定阻垢剂主要成分为羟基乙叉二膦酸(HEDP)。

(3) 吸附去除 88.55% 总磷和 38.86% COD 后, 双碱滴定结果表明, Ca^{2+} 沉淀完全所需 CO_3^{2-} 投加量从 2845.8 减少至 826.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。重新用 HEDP 复配, CO_3^{2-} 投加量增加至 1626.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明 HEDP

主要抑制 Ca^{2+} 结晶成垢, 同时原水中溶解性有机物具有一定的分散作用; 在二者协同作用下, 通过络合、分散及晶格畸变等方式, 有效阻止 Ca^{2+} 离子结晶生长团聚成垢。

参 考 文 献

[1] Gu D Z, Zhang Y, Cao Z G. Technical progress of water resource protection and utilization by coal mining in China. *Coal Sci Technol*, 2016, 44(1): 1
(顾大钊, 张勇, 曹志国. 我国煤炭开采水资源保护利用技术研究进展. 煤炭科学技术, 2016, 44(1): 1)

[2] He X W, Qian D Y, Tan Y B, et al. Quality characteristics of mine drainage with high turbidity. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2008, 30(8): 844
(何绪文, 钱大益, 谭远斌, 等. 高浊度矿井水水质特性. 北京科技大学学报, 2008, 30(8): 844)

[3] Gu D Z, Li T, Li J F, et al. Current status and prospects of coal mine water treatment technology in China. *Coal Sci Technol*, 2021, 49(1): 11
(顾大钊, 李庭, 李井峰, 等. 我国煤矿矿井水处理技术现状与展望. 煤炭科学技术, 2021, 49(1): 11)

[4] Sun Y J, Xu Z M, Li X, et al. Mine water drainage pollution in China's coal mining areas and the construction of prevention and control technical system. *Coal Geol Explor*, 2021, 49(5): 1
(孙亚军, 徐智敏, 李鑫, 等. 我国煤矿区矿井水污染问题及防控技术体系构建. 煤田地质与勘探, 2021, 49(5): 1)

[5] Mao W D, Zhou R L, Guo Z Q. Zero liquid discharge treatment technology and application for coal mine drainage water. *Coal Sci*

- Technol*, 2017, 45(11): 205
(毛维东, 周如禄, 郭中权. 煤矿矿井水零排放处理技术与应用. 煤炭科学技术, 2017, 45(11): 205)
- [6] Gu D Z, Li J F, Cao Z G, et al. Technology and engineering development strategy of water protection and utilization of coal mine in China. *J China Coal Soc*, 2021, 46(10): 3079
(顾大钊, 李井峰, 曹志国, 等. 我国煤矿矿井水保护利用发展战略与工程科技. 煤炭学报, 2021, 46(10): 3079)
- [7] Cai M F, Wu Y Q, Li P, et al. Present situation and ideas of green development of coal resources in Ningxia. *Chin J Eng*, 2022, 44(1): 1
(蔡美峰, 吴允权, 李鹏, 等. 宁夏地区煤炭资源绿色开发现状与思路. 工程科学学报, 2022, 44(1): 1)
- [8] Bian W, Li J F, Liu S Q, et al. Study on the technical route of highly mineralized mine water treatment in ningdong energy base. *Technol Water Treat*, 2021, 47(8): 120
(卞伟, 李井峰, 刘淑琴, 等. 宁东基地高矿化度矿井水处理工程实践与发展方向. 水处理技术, 2021, 47(8): 120)
- [9] Guo Q, Song X D, Hu X L, et al. Treatment of high salinity mine water and storage of concentrated brine. *Coal Eng*, 2020, 52(12): 16
(郭强, 宋喜东, 虎晓龙, 等. 高矿化度矿井水井下深度处理与浓盐水封存技术研究. 煤炭工程, 2020, 52(12): 16)
- [10] Mangal M N, Yangali-Quintanilla V A, Salinas-Rodriguez S G, et al. Application of a smart dosing pump algorithm in identifying real-time optimum dose of antiscalant in reverse osmosis systems. *J Membr Sci*, 2022, 658: 120717
- [11] Greenlee L F, Freeman B D, Lawler D F. Ozonation of phosphonate antiscalants used for reverse osmosis desalination: Parameter effects on the extent of oxidation. *Chem Eng J*, 2014, 244: 505
- [12] Greenlee L F, Testa F, Lawler D F, et al. Effect of antiscalants on precipitation of a RO concentrate: Metals precipitated and particle characteristics for several water compositions. *Water Res*, 2010, 44(8): 2672
- [13] Rahardianto A, Gao J B, Gabelich C J, et al. High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO. *J Membr Sci*, 2007, 289(1-2): 123
- [14] Li M R, Huang T L, Li K, et al. Pre-oxidation enhanced coagulation treatment of source water with different mixing ratios in the water-receiving area of the Hanjiang to Weihe Project. *Technol Water Treat*, 2023, 49(7): 106
(李梦冉, 黄廷林, 李凯, 等. 预氧化强化混凝处理引汉济渭工程受水区不同掺混比水源水. 水处理技术, 2023, 49(7): 106)
- [15] Jacquin C, Lesage G, Traber J, et al. Three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo-quantitative determination of protein- and humic-like substances in full-scale membrane bioreactor (MBR). *Water Res*, 2017, 118: 82
- [16] Guo J, Ma J. Characterization of isolated fractions of NOM from Songhua River. *Environ Sci*, 2005, 26(5): 77
(郭瑾, 马军. 松花江水中天然有机物的提取分离与特性表征. 环境科学, 2005, 26(5): 77)
- [17] Ren D, Huang B, Yang B Q, et al. Photobleaching alters the photochemical and biological reactivity of humic acid towards 17 α -ethynylestradiol. *Environ Pollut*, 2017, 220: 1386
- [18] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(1): 38
- [19] 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(9): 2317
- [20] Lodewyk M W, Siebert M R, Tantillo D J. Computational prediction of ^1H and ^{13}C chemical shifts: A useful tool for natural product, mechanistic, and synthetic organic chemistry. *Chem Rev*, 2012, 112(3): 1839
- [21] Chen J, Gu B H, LeBoeuf E J, et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 2002, 48(1): 59
- [22] Puziy A M, Poddubnaya O I, Socha R P, et al. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, 2008, 46(15): 2113
- [23] Zhang S B, Xu Y M, Cheng L B. NMR analysis of phosphonic acids. *J Dalian Univ Technol*, 2004, 44(4): 495
(张树彪, 许英梅, 程侣柏. 有机磷酸的核磁共振分析. 大连理工大学学报, 2004, 44(4): 495)
- [24] Deng W, Chen P, Chen J, et al. Two-step synthesis and mechanism analysis of a low phosphorus scale and corrosion inhibitor HEDP. *Appl Chem Ind*, 2015, 44(2): 220
(邓文, 陈萍, 陈晶, 等. 低磷缓蚀阻垢剂 HEDP 的“两步法”合成及其缓蚀阻垢性能分析. 应用化工, 2015, 44(2): 220)
- [25] Deng X, Zhang B G, Liang J K, et al. The crosslinking mechanism of camellia oleifera protein adhesive with amine resins by ^{13}C -NMR and ESI-MS. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci*, 2023, 38(2): 460
- [26] Wang X, Si Y H, Bai Y L, et al. Synthesis and performance of corrosion inhibitor HEDP. *Appl Chem Ind*, 2012, 41(1): 33
(王霞, 思玉琥, 白媛丽, 等. 缓蚀阻垢剂 HEDP 的制备及性能分析. 应用化工, 2012, 41(1): 33)
- [27] Benecke J, Rozova J, Ernst M. Anti-scale effects of select organic macromolecules on gypsum bulk and surface crystallization during reverse osmosis desalination. *Sep Purif Technol*, 2018, 198: 68