

Membrane Scaling in Forward Osmosis for the Treatment of Electroplating Wastewater

Ao He^{1,2}, Manhong Huang^{1,2}, Gang Chen^{1,2*}

¹College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai

²State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, Shanghai

Email: *cheng@dhu.edu.cn

Received: Nov. 29th, 2019; accepted: Dec. 16th, 2019; published: Dec. 26th, 2019

Abstract

Electroplating wastewater was treated via forward osmosis (FO) using thin-film composite (TFC) polyamide membrane and cellulose triacetate (CTA) membrane. By *in situ* monitoring the change of water flux, it was found that the water flux declined patterns were quite different for TFC and CTA membranes during treating electroplating wastewater via FO process. The pristine morphologies of TFC and CTA membrane were observed using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscope (AFM). Moreover, the scaled TFC and CTA membrane surfaces were examined by energy dispersive spectrometer (EDS) to test the change of elementary composition of the two membrane surfaces before and after experiments. The results of EDS showed that calcium and sulfur appeared on the scaled membrane surface compared with the virgin membrane surface. Additionally, to identify the scalants deposited on the membrane surface, the collected white scalants were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The result of XRD showed that the scalants were mainly gypsum. The results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that the TFC membrane with carboxylic functional groups was combined with calcium ions.

Keywords

Forward Osmosis, Electroplating Wastewater, Membrane Scaling

正渗透处理电镀废水膜污染研究

何 傲^{1,2}, 黄满红^{1,2}, 陈 刚^{1,2*}

¹东华大学环境科学与工程学院, 上海

²国家环境保护纺织污染防治工程技术中心, 上海

Email: *cheng@dhu.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2019年11月29日；录用日期：2019年12月16日；发布日期：2019年12月26日

摘要

利用聚酰胺正渗透膜(TFC膜)和筛网内嵌式三醋酸纤维素正渗透膜(CTA膜)对电镀废水进行正渗透(FO)处理。通过实时监测水通量的变化,发现两种膜在处理电镀废水的过程中水通量下降情况有较大差异。运用场发射电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)表征了两种正渗透膜表面结构的差异。此外,采用能谱仪(EDS)检测了实验前后膜表面元素含量,发现实验后的膜表面新增了钙、硫元素。此外,为了鉴定沉积在膜表面的物质,对收集的白色晶体进行了x射线衍射(XRD)分析。XRD分析结果表明,其主要成分为石膏。X射线光电子能谱(XPS)结果表明,含羧基官能团的TFC膜与钙离子结合。

关键词

正渗透, 电镀废水, 膜污染

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,我国电子、机械、汽车等行业发展迅速,对镀件的大量需求带动了电镀产业的迅猛发展。国内大约有2万多家从事电镀生产的企业,它们每年排放大量的污染物,其中包括约4亿t含重金属的废水、5万t固体废物、3000亿m³酸性废气[1]。电镀废水的危害巨大,特别是对水体和环境会造成严重破坏。随着搁置时间的延长,电镀废水毒性也会增强,进一步对生态环境带来更大的破坏[2]。与其他污染相比,电镀废水的危害程度远远超出其他污染[3]。因此,采取科学合理的处理方法处置电镀废水是非常重要的[4][5][6]。

目前,对电镀废水的处理方法多种多样:陈俊峰等[7]运用化学法处理含铬、镍、氰的电镀废水,即氧化还原、酸碱中和、化学沉淀、固液分离方法,这种方法最传统,也最简单可靠;目前全球80%的电镀废水处理技术用的都是化学法[7]。但用这种方法产生的污泥量大,处理水的质量也不够高;生物处理技术常用于去除有机物、氮磷、悬浮物等污染物质。由于电镀废水中重金属离子和某些有机化合物会抑制或扼杀微生物,目前尚无稳定有效的微生物菌种可以直接处理电镀废水,通常需经过物理、化学法等预处理后再进入生物处理系统;高丽娟等[8]运用离子交换法处理电镀废水,这种方法使用的离子交换树脂易被废水中有机物污染,使得树脂重复使用率不高。因此,开发运用一种高效、节能的处理方法迫在眉睫。正渗透(FO)是一种无需外界驱动力的新型膜处理工艺[9][10][11],相比纳滤和反渗透技术,其截留效果显著、能耗较低,因此受到广泛关注,并且被用于海水淡化、废水处理等领域[12][13][14][15]。本研究采用聚酰胺正渗透膜(TFC膜)和筛网内嵌式三醋酸纤维素正渗透膜(CTA膜)浓缩电镀废水,实时监测水通量变化,通过SEM、EDS、AFM、XRD、XPS等表征手段,分析两种膜表面污染产生的具体原因,为今后运用正渗透技术处理电镀废水提供参考。

2. 实验部分

2.1. 实验材料与仪器

在该研究中,使用聚酰胺正渗透膜(TFC膜)和筛网内嵌式三醋酸纤维素正渗透膜(CTA膜)。CTA膜

由三乙酸钠纤维素层和嵌入的编织支撑网组成[16]。TFC 膜由多孔聚砜支撑层顶部的薄选择性聚酰胺活性层制成[17]。氯化钾(KCl)购于国药集团, 电镀废水取自无锡某汽车零部件有限公司, 此废水经过初步物化处理, 废水基本信息见表 1。

Table 1. Characteristics of electroplating wastewater

表 1. 电镀废水的特性

指标	单位	数值
COD	mg/L	752.00
pH	无量纲	8.41
电导率	ms/cm	25.50
铬	mg/L	2.42
镍	mg/L	0.68
钙	mg/L	880.52
钠	mg/L	4649.82
铜	mg/L	0.27
硫酸根	mg/L	1160.00

2.2. FO 装置的运行

将 FO 装置置于温度恒定($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$)的室内环境。膜反应元件由两块亚克力板组成, 膜材料被夹在亚克力板之间。膜两侧放置支撑网格以缓解水流的冲击作用, 原料液和汲取液通过可变速齿轮泵(WT3000, 兰格恒流泵有限公司)导入管内, 两侧液体顺着管道以错流方式进入膜元件。水流通道长 8 cm, 宽 3 cm, 深 0.2 cm, 有效膜面积 24 cm²。齿轮泵转速设置为 300 mL/min, 对应 8.5 cm/s 的横流速度。汲取液和原料液均通过恒温水浴锅(HWS-24, 上海一恒科学仪器有限公司)以热传导的方式保持在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温运行。汲取液置于磁力搅拌器(Colorsquid, 德国 IKA 磁力搅拌器有限公司)上保持均匀状态。电子天平(JA31002, 上海菁海天平有限公司)置于原料液下方, 并将其连接电脑记录数据, 用于计算水通量。装置示意图如图 1 所示。

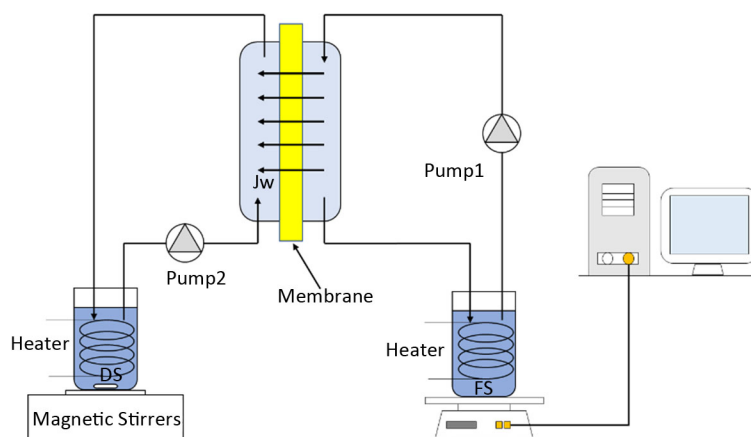


Figure 1. Schematic diagram of FO system

图 1. 正渗透装置示意图

2.3. 浓缩废水实验过程

通过监测原料液体积的变化测定 FO 水通量。原料液放置电镀废水, 汲取液采用 1 mol/L 的 KCl 溶液。每次实验所用的原料液和汲取液均为 1 L。浓缩膜材料选用 TFC/CTA 膜。以 5 分钟作为实验间隔。实验过程中水通量用 J_w [$L/(m^2 \cdot h)$] 表示, 其中水密度取 1.0 g/cm^3 , 其计算公式如式(1):

$$J_w = \frac{\Delta m}{\rho_w \times \Delta t \times A_m} \quad (1)$$

式中, Δm 为汲取液的质量增加量, g; Δt 为该汲取液质量增加过程所经历的时间, h; A_m 为正渗透膜的有效面积, m^2 。

2.4. 表征与测试

采用电感耦合等离子光谱仪(ICP, Thermo, ICAP QICP-MS, USA)检测电镀废水阳离子含量; 采用离子色谱仪(Dionex, ICS-5000, USA)检测电镀废水硫酸根含量; 使用扫描探针显微镜(AFM, Multimode & Dimension3100, USA)表征膜三维表面形貌及粗糙度; 采用场发射电镜(FESEM, S-4800, Japan)表征膜表面结晶形貌; 运用 X 射线衍射(XRD, D/max-2550VB+/PC, Japan)分析膜表面污染情况; 采用 X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi, China)分析膜表面官能团。

3. 结果与讨论

3.1. TFC 膜与 CTA 膜浓缩电镀废水水通量

经过三次以上相同条件下的重复浓缩电镀废水实验, 我们得出如图 2 的一致性规律。

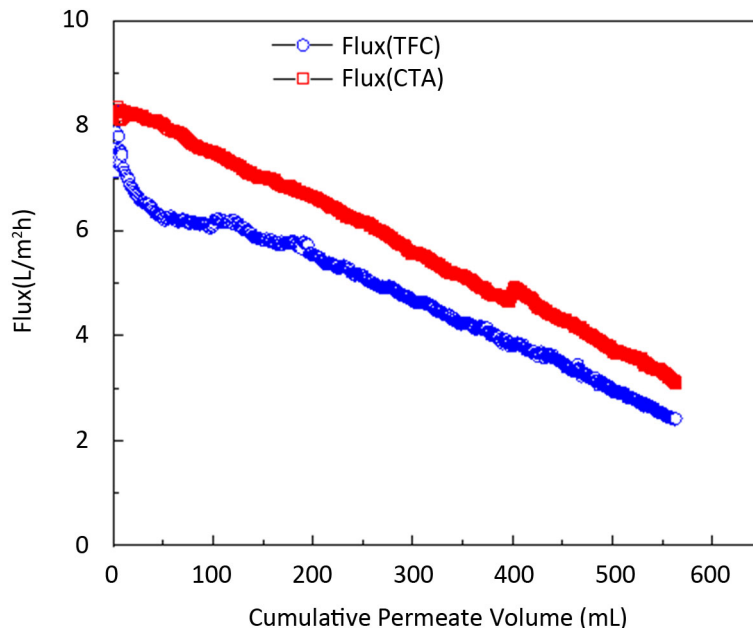


Figure 2. Concentration of electroplating wastewater by TFC and CTA membrane water flux changes with water transmittance

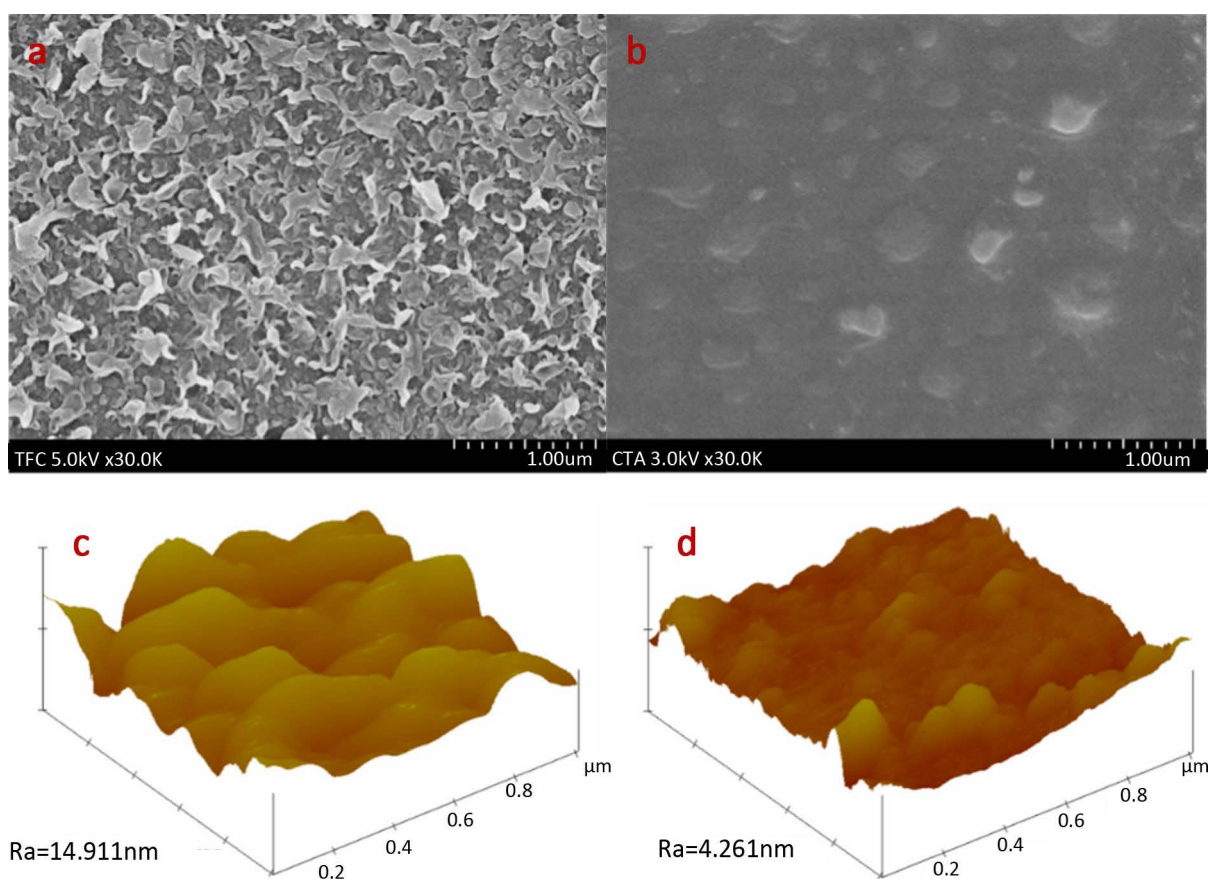
图 2. 运用 TFC、CTA 膜浓缩电镀废水水通量随水透过量变化

从图中可以发现, 无论采用 TFC 膜还是 CTA 膜浓缩电镀废水, 初始水通量均在 $8 \text{ L/m}^2\text{h}$ 左右。但很明显的发现, 用 CTA 膜浓缩时, 水透过量在 0~580 mL 整个阶段, 所对应的曲线相对平稳下降, 而 TFC

膜对应的曲线在水透过量在 0~150 mL 的过程中, 水通量出现了显著下滑。推测这是由于两种膜的表面形貌和结构不同, 从而在浓缩电镀废水的过程中, 引起膜表面结垢出现差异。从水通量下降情况来看, TFC 膜表面结垢比 CTA 膜表面结垢更为快速。

3.2. 膜表面形貌及粗糙度

图 3 是两种正渗透膜表面二维及三维形貌的 SEM 及 AFM 分析。从(a)、(b)图 TFC 膜和 CTA 膜的 SEM 对比中可以直观的看到, TFC 膜具有更粗糙的表面结构[16]。在(c)、(d)的表面粗糙度分析中, TFC 膜的平均粗糙度(Ra)为 14.911 nm, 而 CTA 膜为 4.261 nm, 可知 TFC 膜表面粗糙度远大于 CTA 膜表面粗糙度 [17] [18]。在膜污染产生过程中, 较高的粗糙度会通过两步过程促进膜污染的产生: 首先, 较高的粗糙度会提高膜的有效表面积, 使污染物更容易附着; 其次, 污染物被吸附后, 表面凸起结构可以有效屏蔽水力剪切力的作用, 使污染物被冲洗去除的难度加大, 进一步加剧膜污染的产生[19]。



注: (c) 图 X 轴以 0.2 μm 分隔, Z 轴以 100 nm 分隔; (d) 图 X 轴以 0.2 μm 分隔, Z 轴以 60 nm 分隔

Figure 3. SEM and AFM images of surface of FO membranes ((a) SEM image of TFC; (b) SEM image of CTA; (c) AFM image of TFC; (d) AFM image of CTA)

图 3. FO 膜表面 SEM 与 AFM 图((a) TFC 膜表面 SEM 图; (b) CTA 膜表面 SEM 图; (c) TFC 膜表面 AFM 图; (d) CTA 膜表面 AFM 图)

3.3. 膜表面结垢

从图 4 中可以看出, 两种膜的结垢机制存在显著的差异。TFC 膜表面结垢来自膜的深处, 呈现针棒状, 以玫瑰花瓣形由内而外展开; 而 CTA 膜表面结垢比较疏松, 形成初期为较大的长条状结垢[20]。而

由于它们较为脆弱，从膜组件取下时产生了破碎。因此得到很多小块结垢，这些小块结垢铺散在整个膜表面。由 SEM 表征得到的观测结果与 AFM 表征所得结果相吻合：TFC 膜活性层具有更高的粗糙度，更容易产生更加稳定的富集于膜表面深处的膜污染。

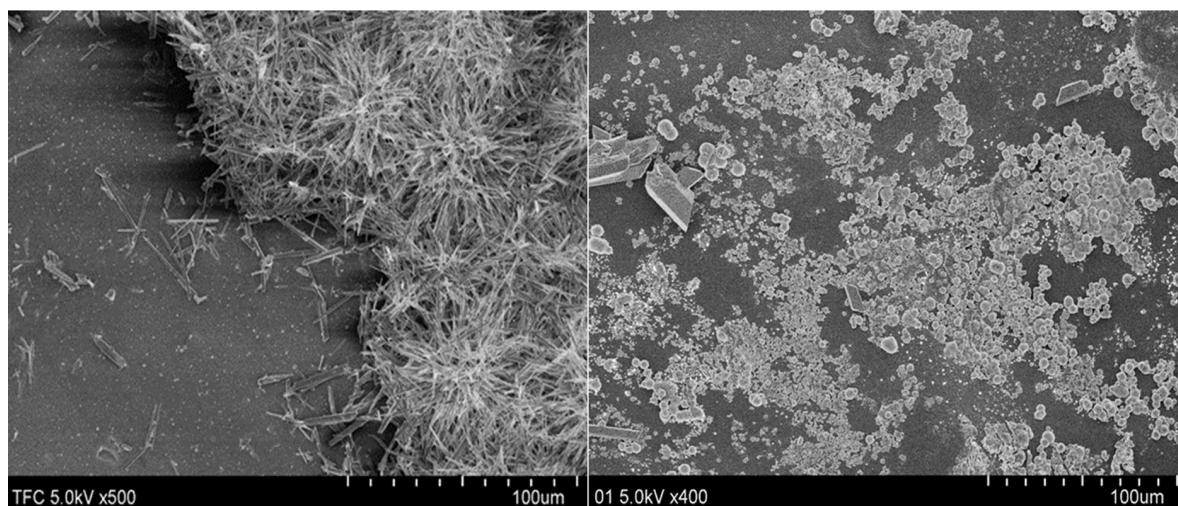


Figure 4. SEM images of scaled surfaces of TFC and CTA membrane

图 4. 场发射电镜下 TFC 膜和 CTA 膜表面结垢

Table 2. Elements analysis for surface of membrane (wt%)

表 2. 膜表面能谱分析结果(wt%)

元素	初始 TFC 膜	污染 TFC 膜	初始 CTA 膜	污染 CTA 膜
C	72.35	4.36	54.24	8.75
O	17.74	48.07	45.76	36.77
Ca	0.00	34.40	0.00	39.26
S	9.91	13.17	0.00	15.22
总量	100.00	100.00	100.00	100.00

3.4. EDS 分析

取实验前后的 TFC 膜和 CTA 膜进行表面能谱分析(EDS)，结果如表 2 所示：实验前后，TFC 膜表面 C 元素在膜表面的质量比降低 67.99%，O、S 元素质量比分别上升了 30.33%、3.26%，并且新增了 Ca 元素，占膜表面质量比 34.40%；而 CTA 膜表面 C、O 元素的质量比分别下降了 45.49%、8.99%，新增了 S、Ca 元素，分别占比 15.22%、39.26%。由此可推断，两种膜表面产生了由 S、Ca 元素参与构成的污染物[21] [22]。

3.5. XRD 测试

取 TFC 膜表面污染物，运用 X 射线衍射(XRD)对污染物成分进行定性分析。经检测，与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 标准分析图谱比对(图 5)，发现与此污染物的图谱吻合，因此可以确定 TFC 膜和 CTA 膜表面的结垢为硫酸钙晶体[23] [24]。

3.6. XPS 分析

CTA 和 TFC 膜具有明显不同的表面化学性质。通过对 XPS 光谱进行分峰[25] [26]，通过键能的变化鉴定了 TFC 膜的官能团的性质，TFC 膜的键能变化显示为 -C-H- (284.6 eV)，-COOH (286.7 eV) [26] [27]。而 CTA 膜的键能变化显示在 -C-H- (284.6 eV)和 -C-OH (287.2 eV)结果表明，CTA 膜中含有丰富的羟基官

能团，而 TFC 膜富含羧基官能团。

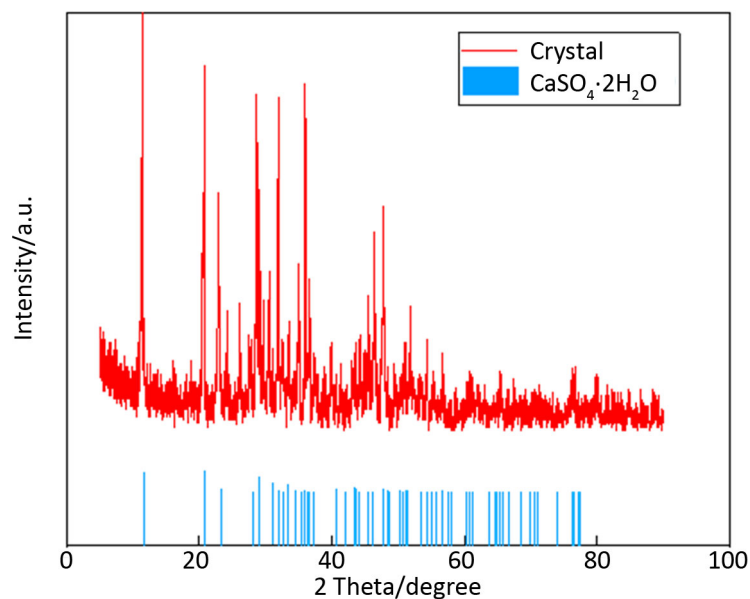


Figure 5. XRD analysis of scale from TFC membrane surface
图 5. TFC 膜表面结垢 XRD 分析

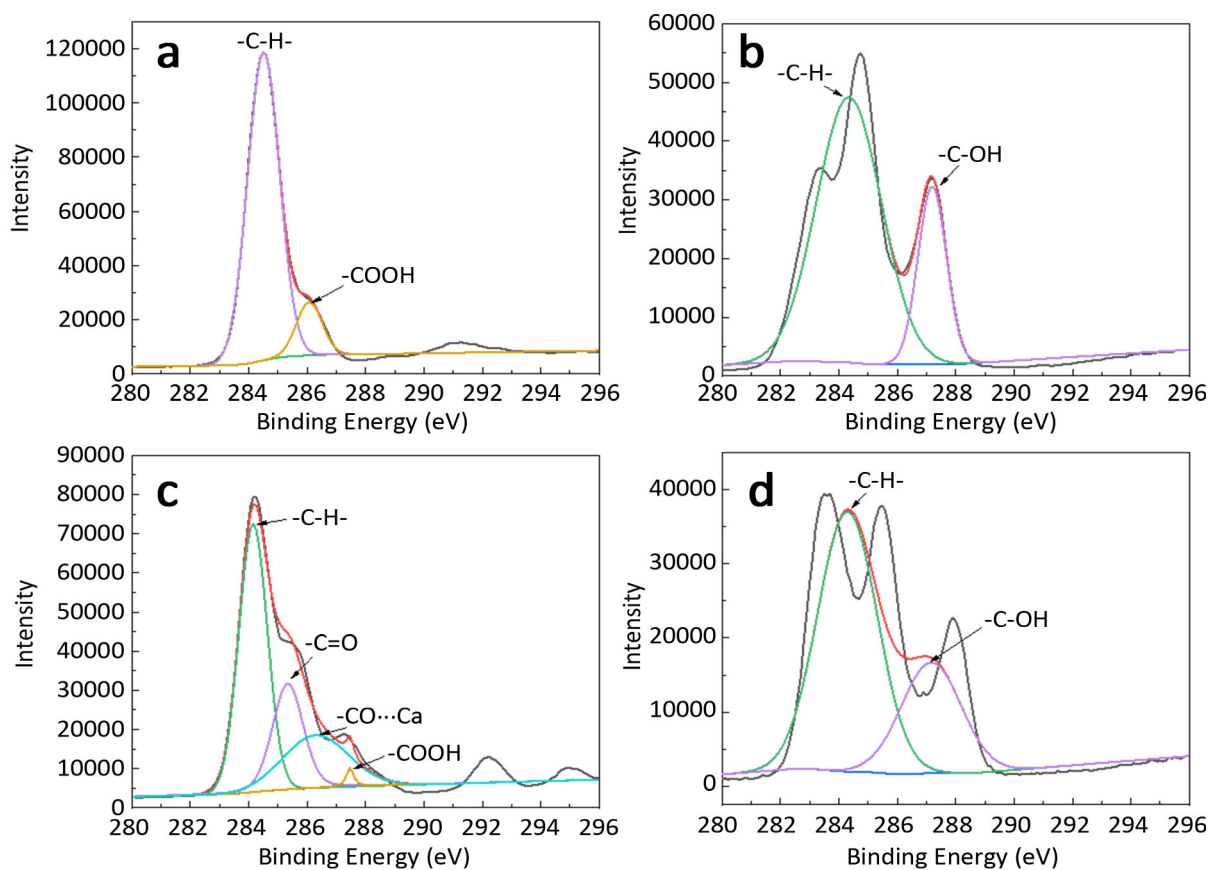


Figure 6. XPS analysis of scale from TFC and CTA membrane surface
图 6. TFC 膜和 CTA 膜表面结垢 XPS 分析

通过图 2 得到的两种膜在浓缩电镀废水过程中水通量的变化, 可知两种膜表面存在着不同的硫酸钙结垢行为。再由场发射电镜拍摄两种膜表面的硫酸钙结垢, 发现附着在两种膜表面的硫酸钙晶体形貌也存在着明显差异。因此, 假设具有不同膜表面化学性质的 TFC 膜和 CTA 膜在和硫酸钙结合时存在不同的组成方式。具体而言, 富含羧基官能团的 TFC 膜上富含羧基, 其表面结晶主要是由于羧基官能团与钙离子以特定方式结合, 从而产生结晶; 而富含羟基官能团的 CTA 膜主要是硫酸钙本体结晶。

通过图 6(c)、图 6(d) TFC 和 CTA 膜表面的 C1s 结合能转移的分析[28], 提供了进一步的证据来支持这一假设。为了进一步阐明硫酸钙结垢过程中硫酸钙与膜表面之间的相互作用, 进行高分辨率 XPS 扫描以检查硫酸钙结垢后 CTA 和 TFC 膜的 C1s 的结合能转移。对于结垢的 TFC 膜而言, 发现除了结合能为 287.5 eV 的羧酸官能团外, 在硫酸钙结晶之后, 还发现了结合能在为 286.2 eV 的羧酸酯官能团。286.2 eV 的结合能被表征为羧酸官能团, 其可以是羧酸形式或与羧酸钙的配位[29]。带负电荷的羧酸官能团和带正电荷的钙离子之间的静电引力拉伸 C-OH 官能团, 并形成羧酸钙离子电子配位键。相反地, 对于 CTA 膜而言, 没有新的峰值被认定硫酸钙结垢, 其中的主要基团是 C-H 和 C-OH。因为主要含有羟基官能团的 CTA 膜呈现中性, 所以不与钙产生特异性相互作用。因此, 判断硫酸钙形成预成核晶体并直接沉淀在 CTA 膜表面上的可能性要小得多。结果, 通过 XPS 检测证实了以下假设: 钙离子与 TFC 膜上的羧基官能团具有特异性相互作用, 因此促进膜表面上的预核化晶体的形成, 从而诱导表面结晶。CTA 膜上的硫酸钙结垢的形成受到本体溶液中发生的结晶的影响, 其与膜官能团的相互作用可忽略不计。

结果表明, TFC 膜的结晶主要由硫酸钙与膜表面羧基位点结合而形成的, 而 CTA 膜的硫酸钙结垢主要是本体结晶。更重要的是, 这些硫酸钙结晶和 TFC 膜表面之间的粘附力大于 CTA 膜, 从而会显著降低水通量。再者, 相对于 CTA 膜而言, TFC 膜表面更为粗糙, 使得结垢更加稳定地附着于膜表面。这些研究低 TFC 膜的清洁效对于在用正渗透技术处理电镀废水过程中膜的选取有着借鉴意义, 同时也为我们开发下一代 FO 膜提供了思路。

4. 结论

运用 TFC 膜和 CTA 膜通过正渗透处理电镀废水, 实时监测其水通量变化。运用电子显微镜及原子力显微镜拍摄膜表面形貌, 测试 TFC 膜表面的 X 射线衍射图谱, 最后对两种膜表面进行 X 光电子能谱分析, 主要结果如下:

- 1) CTA 膜水通量随水透过量缓慢下降而 TFC 膜在水透过量为 0~150 mL 阶段, 水通量发生了急剧下降;
- 2) TFC 膜和 CTA 膜表面产生了硫酸钙结垢, TFC 膜由于其表面更粗糙, 使得其表面结垢相对于 CTA 膜表面结垢更为致密牢固, 不容易分离;
- 3) TFC 膜在处理电镀废水过程中, 膜表面羧基官能团与水中钙离子发生了特异性结合, 而 CTA 膜表面没有官能团与水中离子的结合。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(21507142)。

参考文献

- [1] 张志达, 张仲仪. 对电镀废水零排放有关问题的探讨[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(3): 40-43.
- [2] 刘冰. 电镀废水处理技术与工艺的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [3] Dou, P., Zhao, S., Song, J., et al. (2019) Forward Osmosis Concentration of a Vanadium Leaching Solution. *Journal of Membrane Science*, **582**, 164-171. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.012>
- [4] 张卫平. 电镀废水处理中的问题分析及措施[J]. 低碳世界, 2019, 9(2): 29-30.

- [5] Vital, B., Bartacek, J., Ortega-Bravo, J.C., *et al.* (2018) Treatment of Acid Mine Drainage by Forward Osmosis: Heavy Metal Rejection and Reverse Flux of Draw Solution Constituents. *Chemical Engineering Journal*, **332**, 85-91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.034>
- [6] Chen, G., Wang, Z., Nghiem, L.D., *et al.* (2015) Treatment of Shale Gas Drilling Flowback Fluids (SGDFs) by Forward Osmosis: Membrane Fouling and Mitigation. *Desalination*, **366**, 113-120. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.025>
- [7] 李景杰. 电镀废水化学法综合处理及回用工程[J]. 水处理技术, 2013, 39(12): 132-135.
- [8] 高丽娟, 赵庆良, 王广智, 等. 除镍离子交换树脂的优选及其效能的研究[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(4): 58-63.
- [9] Tzahi, Y., Childress, A.E., *et al.* (2006) Forward Osmosis: Principles, Applications, and Recent Developments. *Journal of Membrane Science*, **281**, 70-87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.048>
- [10] 李亚丹, 陈东辉, 黄满红, 等. 层层组装界面聚合制备聚酰胺复合正渗透膜研究[J]. 膜科学与技术, 2017, 37(5): 1-8.
- [11] 孙娜, 王铎, 汪锰. 正渗透膜材料及其制备方法的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(17): 2966-2975.
- [12] Mi, B. and Elimelech, M. (2010) Organic Fouling of Forward Osmosis Membranes: Fouling Reversibility and Cleaning without Chemical Reagents. *Journal of Membrane Science*, **348**, 337-345. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.021>
- [13] 朱林, 许成凯, 吕航. 正渗透膜分离技术及应用研究进展[J]. 科技创新与应用, 2019(19): 50-52.
- [14] 刘皓. 正渗透膜技术处理高浓盐水实验特性研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2018.
- [15] 吴敏杰, 黄满红, 陈刚, 等. 正渗透膜对印染废水中铬的处理特性[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(4): 124-131.
- [16] Liu, X., Wu, J., Hou, L.-A., *et al.* (2020) Performance and Deterioration of Forward Osmosis Membrane Exposed to Various Dose of Gamma-Ray Irradiation. *Annals of Nuclear Energy*, **135**, Article ID: 106950. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2019.106950>
- [17] Shakeri, A., Mighani, H., Salari, N., *et al.* (2019) Surface Modification of Forward Osmosis Membrane Using Polyoxometalate Based Open Frameworks for Hydrophilicity and Water Flux Improvement. *Journal of Water Process Engineering*, **29**, Article ID: 100762. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.002>
- [18] Saeedi-Jurkuyeh, A., Jafari, A.J., Kalantary, R.R., *et al.* (2019) A Novel Synthetic Thin-Film Nanocomposite forward Osmosis Membrane Modified by Graphene Oxide and Polyethylene Glycol for Heavy Metals Removal from Aqueous Solutions. *Reactive and Functional Polymers*, **146**, Article ID: 104397. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104397>
- [19] Vrijenhoek, E.M., Hong, S. and Elimelech, M. (2001) Influence of Membrane Surface Properties on Initial Rate of Colloidal Fouling of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, **188**, 115-128. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00376-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00376-3)
- [20] Xie, M. and Gray, S.R. (2016) Gypsum Scaling in Forward Osmosis: Role of Membrane Surface Chemistry. *Journal of Membrane Science*, **513**, 250-259. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.022>
- [21] Zhang, A., Zhang, Y., Pan, G., *et al.* (2017) *In Situ* Formation of Copper Nanoparticles in Carboxylated Chitosan Layer: Preparation and Characterization of Surface Modified TFC Membrane with Protein Fouling Resistance and Long-Lasting Antibacterial Properties. *Separation and Purification Technology*, **176**, 164-172. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.006>
- [22] Seyedpour, S.F., Rahimpour, A. and Najafpour, G. (2019) Facile *In-Situ* Assembly of Silver-Based MOFs to Surface Functionalization of TFC Membrane: A Novel Approach toward Long-Lasting Biofouling Mitigation. *Journal of Membrane Science*, **573**, 257-269. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.016>
- [23] Inoue, M. and Hirasawa, I. (2013) The Relationship between Crystal Morphology and XRD Peak Intensity on $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Crystal Growth*, **380**, 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.06.017>
- [24] Prieto-Taboada, N., Larra Aga, A., Mez-Laserna, G.O., *et al.* (2015) The Relevance of the Combination of XRD and Raman Spectroscopy for the Characterization of the $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ System Compounds. *Microchemical Journal*, **122**, 102-109. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.04.010>
- [25] Van Thanh, D., Tang, C.Y., Martin, R., *et al.* (2012) Degradation of Polyamide Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes by Hypochlorite. *Environmental Science & Technology*, **46**, 852. <https://doi.org/10.1021/es203090y>
- [26] Tang, C.Y., Kwon, Y.N. and Leckie, J.O. (2009) Effect of Membrane Chemistry and Coating Layer on Physicochemical Properties of Thin Film Composite Polyamide RO and NF Membranes: I. FTIR and XPS Characterization of Polyamide and Coating Layer Chemistry. *Desalination*, **242**, 149-167. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.003>
- [27] Tang, C.Y., Kwon, Y.N. and Leckie, J.O. (2014) Probing the Nano- and Micro-Scales of Reverse Osmosis Membranes—A Comprehensive Characterization of Physicochemical Properties of Uncoated and Coated Membranes by

XPS, TEM, ATR-FTIR, and Streaming Potential Measurements. *Journal of Membrane Science*, **287**, 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.038>

- [28] Ming, X. and Gray, S.R. (2016) Gypsum Scaling in Forward Osmosis: Role of Membrane Surface Chemistry. *Journal of Membrane Science*, **513**, 250-259. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.022>
- [29] Ju, H., Feng, X., Ye, Y., *et al.* (2012) Ca Carboxylate Formation at the Calcium/Poly(methyl methacrylate) Interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 20465-20471. <https://doi.org/10.1021/jp307010x>