

膜蒸馏处理苯胺废水的膜清洗过程研究

张方莉^{1,2}, 吴成^{1,2}, 陈日志^{1,2}, 汪朝晖^{1,2}, 汪效祖², 崔朝亮^{1,2*}

(1. 南京工业大学 化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816;

2. 南京工业大学 国家特种分离膜工程技术研究中心, 南京 211816)

摘要: 本文采用膜蒸馏工艺实现对苯胺废水的处理, 考察了膜污染情况, 并针对污染类型考察了清洗剂种类和清洗顺序对清洗效果的影响。采用酸洗加碱洗的组合方法对膜的通量恢复率最高; 在 HCl 质量分数为 1%, NaOH 质量分数为 0.1% 时, 膜蒸馏的通量恢复到初始通量的 97%, 膜的接触角恢复到 114.6°, 为原膜接触角的 96%, 清洗后膜蒸馏的稳定运行时间延长至 38 h。本研究为膜蒸馏处理苯胺废水的后续膜清洗策略提供了新思路。

关键词: 膜蒸馏; 苯胺废水; 膜清洗

中图分类号: TQ330.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0138-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.016

苯胺是一种具有致癌性、致畸性、诱变性的剧毒难降解有机污染物, 被列入世界卫生组织国际癌症研究机构公布的《致癌物清单(2017)》和欧洲化学品管理局公布的首批重点物质清单, 并被美国环境保护局列为 129 种重点污染物之一。1989 年, 中国环境保护局将苯胺列为水污染重点控制污染物^[1]。全世界每年排放到环境中的苯胺约为 3 万 t^[2-5]。截至 2019 年, 国内苯胺产能超过 360 万 t/a, 苯胺废水具有苯胺类物质含量高(质量浓度可达数千 mg/L)、含盐量高、化学需氧量(COD)波动大(范围为 200~2 000 mg/L)等特点^[6]。苯胺废水主要来源于生产和使用过程, 广泛存在于印染、制药、造纸等行业中^[7-8]。本团队在之前的研究中考察了膜蒸馏(MD)处理苯胺废水的运行条件和预处理方法^[9], 发现随着膜蒸馏过程的进行, 膜面会发生污染物的沉积, 影响膜的性能, 所以针对膜面的清洗方法有必要作进一步探究。

膜清洗是一种将膜表面上污染物去除以恢复膜性能的过程^[10], 包括物理清洗、化学清洗和生物清洗。理想的清洗方法是清除膜表面的所有污染物, 100%恢复膜通量, 并防止孔隙湿润, 同时保证膜的物理性质不会受到大幅影响^[11-12]。针对不同的污染物可以选择不同的化学清洗剂。其中碱性溶液对有机污染物特别有效, 可以有效断裂有机污染物的化学键, 使污染物更容易清除。次氯酸钠(NaClO)等强碱性化学品也能有效清除生物污垢, 不过, 频繁使用也会腐蚀膜, 导致膜损坏^[12]。主要原因是 HClO 和 ClO⁻ 会氧化聚合物链中的化学基团, 导致链断裂和膜孔隙变形^[13], 长期接触会导致膜的机械性能降, 加速膜老化。酸性溶液可用于去除碳酸钙和氧化铁等无机污染物。Guillen-Burrieza 等^[14]在用气隙式膜蒸馏(AGMD)处理模拟海水的实验中比较了几种清洗剂对膜的影响, 如去离子水、柠檬酸和草酸、甲酸和硫酸等清洗剂对膜接触角和机械强

收稿日期: 2024-09-11; 修改稿收到日期: 2025-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(22078146)

第一作者简介: 张方莉(1997-), 女, 河南周口人, 在读博士生, 主要研究方向为化学工程与技术。* 通讯作者, E-mail: zcuil@njtech.edu.cn

引用本文: 张方莉, 吴成, 陈日志, 等. 膜蒸馏处理苯胺废水的膜清洗过程研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 138-145, 152.

Citation: Zhang F L, Wu C, Chen R Z, et al. Study on membrane cleaning process of membrane distillation treatment of aniline wastewater[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 138-145, 152.

度的影响。结果发现,仅使用去离子水清洗,接触角恢复率最低(一个清洗周期后为71%),但对膜机械强度的影响最小。最佳的化学清洗试剂是0.1%(质量分数)草酸与0.8%(质量分数)柠檬酸的混合物,它能恢复98%的膜接触角,同时仅降低2%的膜机械强度。据Duong等^[15]研究,AGMD在处理海水时膜面会形成鳞片层,主要是CaSO₄和MgSO₄,采用乙酸对污染后的膜进行清洗,发现乙酸能使膜完全恢复初始水通量,表明乙酸是一种有效的清洗剂。除化学清洗外,还可在膜蒸馏中采用物理清洗策略来缓解膜性能下降。这些方法包括反冲洗^[16-17]、曝气^[18-20]、振动/超声波^[21-24]等。

膜蒸馏处理苯胺废水的清洗过程还未见文献报道,既能有效去除污染物并且对膜本身影响较小的清洗方法是值得研究的。本文采用真空膜蒸馏处理苯胺废水,分析膜面污染物,优化了清洗剂、清洗流程以及清洗剂的浓度。

1 实验部分

1.1 主要原料

采用商用疏水平板膜PVDF(GVHP 04700, 0.22 μm, Millipore, USA);苯胺废水来源于南京化工研究院生产防老化剂工段;氢氧化钠(NaOH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸(HCl),分析纯,中国科学院兰州化学物理研究所;柠檬酸,化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;实验中纯水均为去离子水。

1.2 主要设备及仪器

实验所用废水的成分表征是通过电感耦合等离子光谱发射仪(Optima 7000 DV,上海铂金埃尔默有限公司)检测废水中的阳离子,如Na⁺、K⁺、Si²⁺等;通过离子色谱仪(Aquion,美国THERMO)检测废水中的阴离子,如Cl⁻、SO₄²⁻等;通过电导率仪(DDST-380A, TNESA 仪电科学仪器)测量废水的溶解性固体总量(TDS)和电导率值;pH计[FE28,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]用来测量废水的pH值;COD通过分光光度计(DR3900,美国HACH)来测量。对于废水中有机物的检测,利用二氯甲烷作为萃取剂,分别在中性、碱性、酸性3种条件下萃取,将萃取液用旋转蒸发仪浓缩至1~2 mL,所得有机相放于质谱瓶中,利用三重四极杆气质联用仪对有机物进行定性检测。

使用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 8700,美国Thermo Fisher Scientific公司)分析膜表层,以此获得膜表面的化学官能团信息。用扫描电子显微镜(Hitachi S4800,日立)观察膜的表面和断面形貌。操作方法:裁剪适当长宽的干膜样品,将其浸入在液氮中轻折使其断裂以保留原始结构,用导电胶将样品固定在样品台上,将膜样品喷金后通过扫描电镜观察膜样品的表面和断面结构。采用接触角(CA)测量仪(DropMeterA-100P,宁波海曙迈时检测科技公司)测定膜表面的纯水接触角。操作方法:将膜样品裁剪至适当大小固定在载玻片并放置在样品台上,设定接触角仪液滴体积3 μL,测定接触角大小并拍照记录,每组膜测定5个数据求平均值以减小误差。

膜孔性质包括孔径分布、孔隙率(ε),其中孔径分布由孔径分布测定仪基于干-湿曲线法进行测试,将膜样品先用润湿剂(GQ-16)润湿浸泡1 h后,放入测试组件中,通氮气缓慢加压,将孔内润湿剂排出,记录不同进料气压力下的气体渗透通量,最终根据公式(1)计算得到孔径数值:

$$r = \frac{2\delta}{p} \cos\theta \quad (1)$$

式中: r 为孔径,m; p 为氮气通过膜时所记录的压力值,MPa; δ 为润湿剂的表面张力,N/m(GQ-16的表面张力为16 N/m); θ 为润湿剂与膜表面的接触角,°。

孔隙率(ε)根据重量法测得。首先称量事先干燥好的膜质量,然后放入异丙醇中浸润,快速称取此时湿膜质量,具体计算公式如下:

$$\epsilon = \frac{(W_w - W_d)/\rho_i}{(W_w - W_d)/\rho_i + W_d/\rho_M} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_w 为湿膜质量,g; W_d 为干膜质量,g; ρ_i 为异丙醇密度,0.78 g/cm³; ρ_M 为聚偏二氟乙烯(PVDF)密度,1.78 g/cm³。每个样品皆进行五次以上测试,并计算平均值及标准偏差值。

1.3 膜蒸馏实验

使用如图1所示的真空膜蒸馏(VMD)装置考察膜处理效果。在膜蒸馏中,膜通量和截盐率是常见的判定膜蒸馏性能的参数。膜通量 $[J, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 和截盐率 $(R, \%)$ 的计算公式为式(3)和式(4)^[25]:

$$J = \frac{V}{A_0 \times t} \quad (3)$$

式中: V 是冷凝液的体积, L; A_0 是膜有效面积, m^2 ; t 是操作时间, h。

$$R=(1-\frac{C_p}{C_f})\times 100\%$$

(4)

式中: C_f 和 C_p 分别是进料溶液和冷凝液的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

此外,清洗之后的通量恢复率计算公式如下:

$$T=\frac{J_0}{J}$$

(5)

式中: J 是 PVDF 原膜的第一小时通量;通量衰减后进行第一次清洗, J_0 为清洗后第一小时的膜通量,进料液为上一步的浓缩液。

本实验使用的膜为 Millipore GVHP 0.22 μm

表 1 PVDF 膜的基本参数

Table 1 Basic information of PVDF membrane

水接触角/(°)	孔隙率/%	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	孔径/nm	膜厚/mm	液体进入压力/MPa
120	65.12	69.05	4.52	334	0.122	0.28

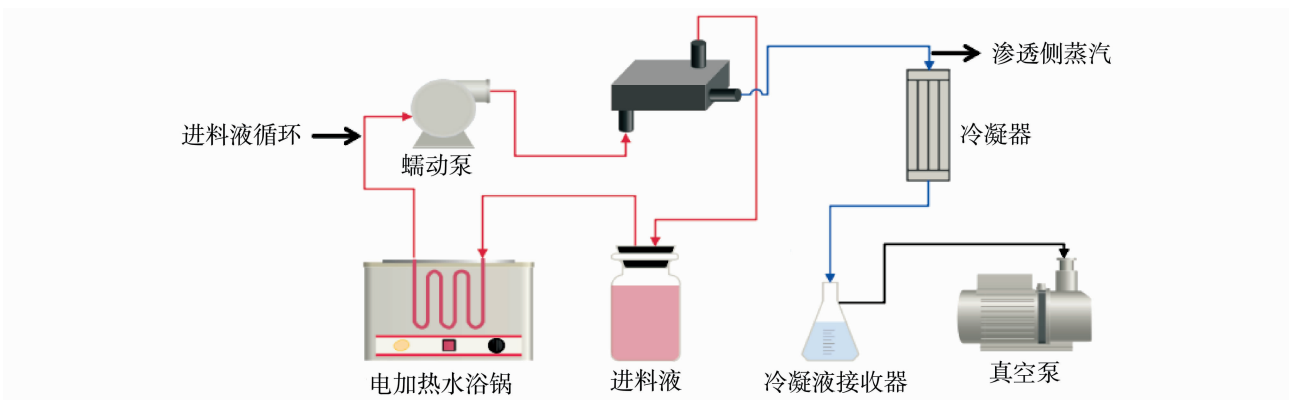


图 1 真空膜蒸馏实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the vacuum membrane distillation experimental apparatus

2 结果与讨论

2.1 苯胺废水的基本性质

由于原苯胺废水在工业上经过了许多复杂的处理工序,因此确定其组成和性质非常重要。苯胺废水的基本情况如表 2 所示。未经处理的卤水呈碱性,主要的无机盐成分是 NaCl,还存在微量硝酸根离子,电导率约为 162.75 mS/cm 。

总有机碳(TOC)和 COD 含量较高,使用三重四极杆气质联用仪对废水的有机成分进行检测,共检测出 7 种主要有机物,苯胺是主要污染物,它具有高毒性,在水中溶解度高(20 $^{\circ}\text{C}$ 时为 3.6 $\text{g}/100\text{mL}$),并且容易在自然环境中积累。此外还检出

疏水膜,具体参数如表 1 所示。真空膜蒸馏中有效膜面积为 11.34 cm^2 ,渗透侧真空度由真空泵(二级 750D,台州富集电子商务有限公司)提供并保持在 95 kPa 左右,通过蠕动泵[UIP WIFI-S183,卡默尔流体科技(上海)有限公司]以 600 mL/min 的流速循环总体积为 1 L 的苯胺废水,并通过水浴锅(WB100-1,浙江湖州群安仪器)加热至 60 $^{\circ}\text{C}$;在渗透侧,通过低温恒温槽(DLSB-5/20 $^{\circ}\text{C}$,南京大卫仪器设备有限公司)将冷却浴温度保持在 5 $^{\circ}\text{C}$,冷凝液单独回收,该过程为持续浓缩过程。记录冷凝液的质量并使用电导率仪(DDST-380A, TNESA 仪电科学仪器)记录冷凝液的电导率。

表 2 苯胺废水的水质情况

Table 2 Basic information of aniline wastewater

序号	项目	数值
1	pH	12.85~12.96
2	电导率/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	162.75
3	$\text{Na}^+ / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	52.86
4	$\text{Cl}^- / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	66.30
5	$\text{NO}_3^- / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.88
6	浊度/NTU	2.98
7	$\text{TDS} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	~125
8	$\text{TOC} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	4 728
9	$\text{COD} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5 600

2,4,6-三甲基癸烷、环己基甲基二甲氧基硅烷等有机成分,以及 *N*-十五烷、三苯基磷酸等杂环化合物,均为生产防老剂过程中的副产物,这些物质往往结构稳定,生物降解性较差。由于废水成分复杂且在存储中会生成一些絮状物,会在膜蒸馏过程中发生严重膜污染。具体有机成分列于表 3。

2.2 膜蒸馏处理苯胺废水时的膜污染现象

在之前的实验中本团队已经优化了膜蒸馏处理

苯胺废水的操作条件^[9],所以本文中的膜蒸馏过程均是在进料温度 60 ℃、进料流速 600 mL/min 的条件下运行。从图 2(a)可以看到,前 6 h 内,膜通量较稳定,在 27.6~30.3 L/(m²·h);6 h 后,通量开始明显下降,在第 12 h,通量下降到 8.2 L/(m²·h),为初始通量的 27%。但在这个过程中,冷凝液电导率在 5~18 μS/cm,截盐率大于 99.9%,表明没有发生显著的膜渗漏。

表 3 苯胺废水中的主要有机物
Table 3 Organic content in aniline wastewater

保留时间/min	化学成分	分子式	沸点/℃	分子量
6.175	苯胺	C ₆ H ₇ N	184.4	93
7.344	2,4,6-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	204.3	184
8.999	环己基甲基二甲氧基硅烷	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	201.2	188
10.444	2,6,10,14-四甲基十七烷	C ₂₁ H ₄₄	356.9	296
10.672	<i>N</i> -十五烷	C ₁₅ H ₃₂	270.0	212
16.304	2,6,10,15-四甲基十七烷	C ₂₁ H ₄₄	356.9	296
21.190	三苯基磷酸	C ₁₈ H ₁₅ OP	360.0	278

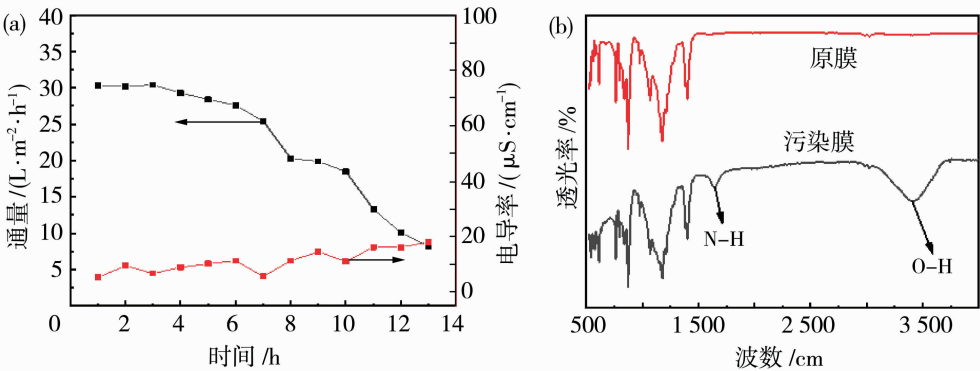


图 2 膜通量随时间的变化($R\geq 99.9\%$)(a)及原膜和膜蒸馏后污染膜的红外谱图(b)

Fig. 2 Flux and conductivity variation with time during VMD treating aniline wastewater ($R\geq 99.9\%$) (a); FTIR spectra of original and fouled PVDF membrane after VMD (b)

将原膜和在 VMD 中运行 12 h 之后的膜进行红外和电镜分析。从图 2(b)中可以看出,在 1 500~1 600 cm⁻¹处出现由苯环上 C—N 伸缩振动引起的特征峰。对比原膜和污染膜表面的电镜图,可以看出,原膜的表面呈现均匀的多孔结构[图 3(a1)],表面仅有 C 和 F 元素[图 3(a2)]。膜蒸馏后,膜表面的孔道被污染物覆盖[图 3(b1)],是膜蒸馏通量降低的主要原因。膜面主要多了 Na、Cl、Fe、O 和 Si 等元素[图 3(b2)],由此判断膜表面无机污染物主要是以 NaCl 为主的无机盐。铁及硅元素的出现可能是因为前期工厂生产过程中投加的铁盐和铝盐类的絮凝剂。从表 4 的元素占比变

化看,膜污染后,C 元素占比大于 F 元素,说明膜面还存在有机污染物。结合红外结果,确定膜面覆盖的污染物为一种复合污染物,有机物主要是苯胺。

2.3 清洗剂的选择

由于膜面同时存在无机污染物和有机污染物,先考察了单一清洗剂的清洗效果。酸洗可以溶解去除膜表面及孔内的矿物质和无机污染物,使结合在凝胶层中的无机金属离子溶出,如铁的氧化物^[26];碱洗能通过静电排斥、孔溶胀效应及污染物的水解/溶解去除有机污染物^[27]。单一清洗剂分别为去离子水、1%(质量分数,下同)NaOH、1%(质量分数,

下同)HCl 和 1%(质量分数,下同)柠檬酸。所有清洗均在膜蒸馏 14 h 后进行,先用纯水清洗 30 min,后用单一清洗剂清洗 30 min,之后用纯水再次清洗 30 min。清洗剂循环流速均为 500 mL/min。清洗之后的膜在 60 ℃普通烘箱中干燥 1 h,之后测试了清洗后膜蒸馏的通量(进料液为运行 14 h 后的浓缩液),以计算通量恢复率,测试结果如图 4 所示。在单一清洗剂的清洗程序中,NaOH 清洗后膜的通量恢复率只有 51%,HCl 的清洗效果最好,通量恢复

率为 87%。说明膜表面的污染物除了氯化钠外,以铁的氧化物为主,HCl 对于膜表面的金属氧化物和氢氧化物有很强的溶解能力。

接着考察了酸洗+碱洗和碱洗+酸洗的组合清洗方式对膜蒸馏通量的影响。从图 4 可以看出,酸洗和碱洗的组合清洗方式的通量恢复率均要优于单一清洗。其中,先 NaOH 后 HCl 的清洗组合清洗效果略低于先酸洗后 NaOH 的清洗组合,但差别不大。

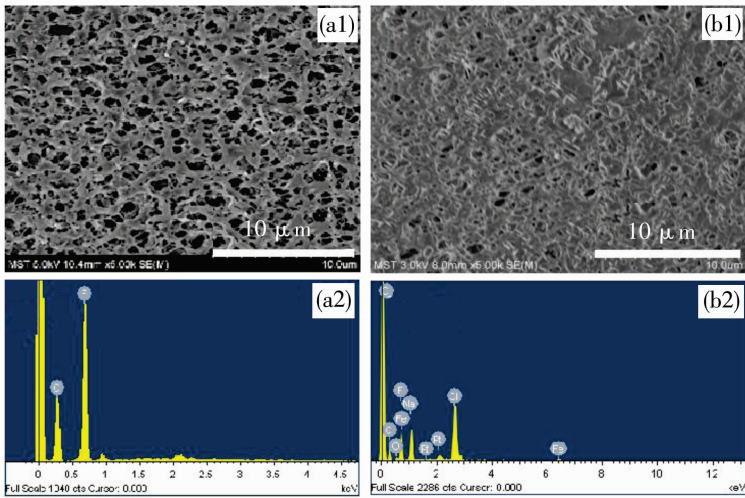


图 3 PVDF 原膜[(a1)和(a2)]和污染膜[(b1)和(b2)]的表面 SEM 和元素分析图像
Fig. 3 The SEM and element analysis images of original [(a1) and (a2)] and fouled PVDF membrane surface [(b1) and (b2)]

表 4 PVDF 原膜和污染膜的表面元素组成

Table 4 The surface element composition of original and fouled PVDF membrane

元素	C	F	Na	Cl	O	Fe	Si
原子占比(原膜)/%	44.72	55.28					
原子占比(污染膜)/%	37.90	30.93	10.15	9.37	5.71	0.8	3.2

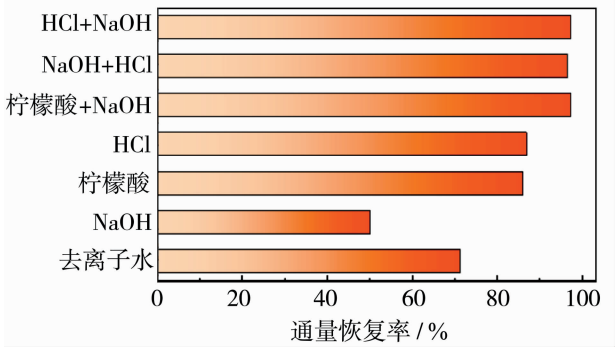


图 4 清洗方式对膜通量恢复率的影响
Fig. 4 Influence of cleaning agents on the flux recovery in VMD

2.4 清洗剂浓度的优化

为了确定组合清洗程序中酸和碱的浓度,选择 HCl 作为酸清洗剂,NaOH 为碱清洗剂。考察在碱的质量分数为 1%时,HCl 溶液的质量分数分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1%、1.2%,酸性清洗剂对膜通量和膜面接触角的影响,结果如图 5 所示。0.2%和 0.4% HCl 进行清洗时,通量恢复率分别为 40%和 50%,膜的接触角恢复并不明显,分别提升了 67%和 45%。通量恢复率随着 HCl 质量分数的升高而增大,由 40%逐渐增加到 90%。这是因为当 HCl 质量分数过低时,与膜表面的铁的氧化物等无机污染物反应不完全,膜表面的污染物仍然存在。

在 HCl 质量分数达到 0.6%、0.8% 和 1% 后, 通量恢复率分别为 71%、90.5% 和 92.3%, 污染物去除较彻底。水接触角的恢复效果较好, 最高为 115.3°, 可达到原膜的 96%。使用质量分数为 1.2% 的 HCl 和 1% 的 NaOH, 在清洗之后, 膜蒸馏通量恢复率反而下降至 80%, 接触角恢复至 83.9°, 为原膜的 69.9%。推测在清洗前期, 接触角恢复是由于表面无机污染物被清洗去除, 但是随着酸浓度的提高, 由于铸膜添加剂中的酯类物质在酸性环境被分解, 分解作用使得 PVDF 膜孔径不断增大, 接触角又开始降低^[28-29]。铸膜添加剂正在分解脱离膜表面, 但可能没有发生化学反应。

在 HCl 质量分数为 1% 时, 考察 NaOH 的质量分数对清洗效果的影响。设置 NaOH 质量分数

分别为 0.1%、0.4%、0.6%、0.8% 和 1%, 清洗效果如图 6 所示。可以看出, NaOH 的质量分数对膜通量恢复率影响并不明显, 通量恢复率均在 90% 以上。但 0.1% NaOH 清洗后膜的接触角最高, 1% NaOH 清洗后膜的接触角恢复率最小, 这是因为铸膜添加剂中的酯类物质与碱液发生了皂化反应^[30], PVDF 膜形成了大小不规则的孔洞, 进而提高了膜表面的粗糙度^[31-32]。从图 6(b) 可以看出, NaOH 质量分数越小, 接触角的恢复效果越好。当 NaOH 的质量分数为 1% 时, 接触角从清洗前的 21.3° 恢复至清洗后的 92.2°, 为原膜的 76.8%。而当 NaOH 的质量分数为 0.1% 时, 接触角从清洗前的 19.7° 恢复至清洗后的 114.6°, 为原膜的 96%。

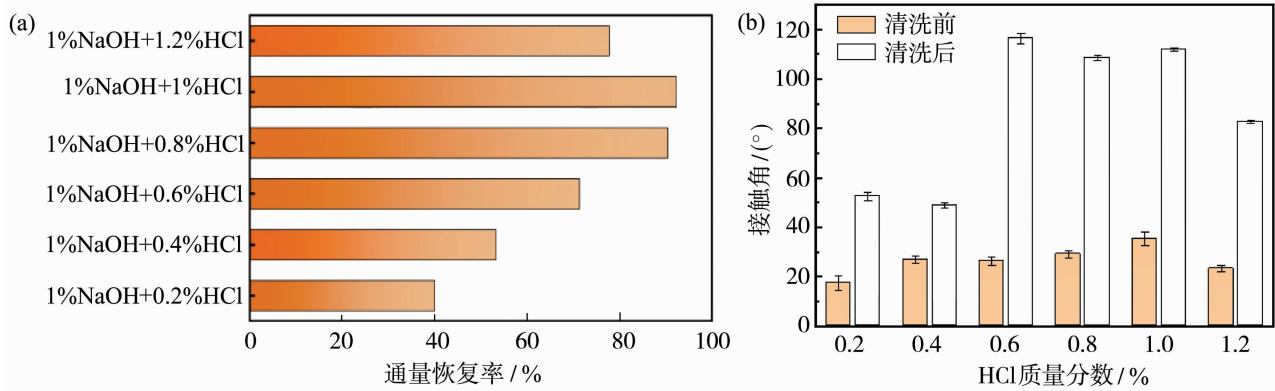


图 5 不同质量分数 HCl 的通量恢复率(a)和清洗前后膜的水接触角的变化(b)

Fig. 5 Changes of flux recovery rate (a) and water contact angle of the membrane before and after cleaning (b) at different HCl mass fractions

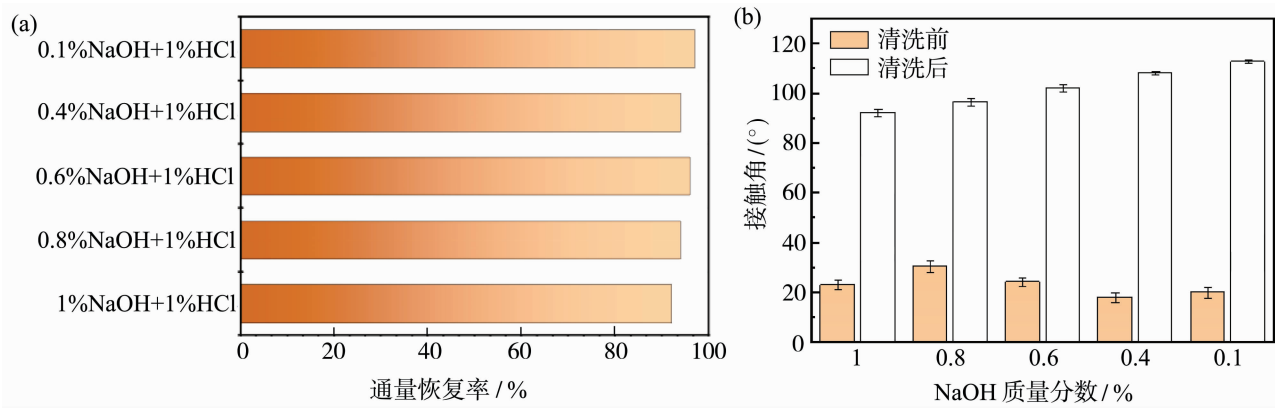


图 6 不同质量分数 NaOH 的通量恢复率(a)和清洗前后的膜的纯水接触角的变化(b)

Fig. 6 Changes of flux recovery rate (a) and water contact angle of the membrane before and after cleaning (b) at different NaOH mass fractions

VMD 中长时间浓缩处理苯胺废水,对先酸洗后碱洗方式清洗后的通量衰减情况进行分析,清洗过程为:在膜蒸馏处理苯胺废水的通量发生大幅衰减后,使用纯水清洗 10 min,1% HCl 清洗 30 min,纯水清洗 10 min,0.1% NaOH 清洗 30 min,纯水清洗 10 min,清洗完成后继续考察清洗后膜蒸馏的长时间运行稳定性,结果如图 7 所示。膜初始通量为 35 L/(m² · h),而清洗后 5~8 h 内的膜通量保持稳定,约 34 L/(m² · h),通量恢复率为 97%。在清洗后第 13 h 通量开始大幅下降。长时间 VMD 过程中截盐率均大于 99.9%,渗透测电导率为 2~10 μS/cm。

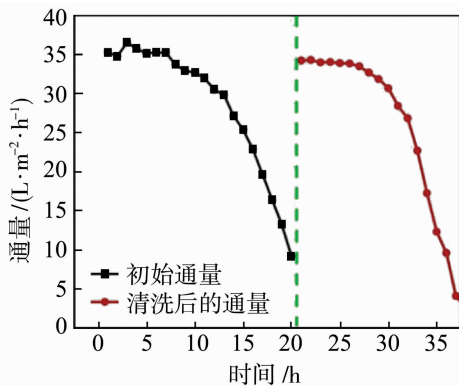


图 7 清洗后 VMD 长时间运行情况

Fig. 7 Long-term VMD running status after membrane cleaning process

3 结论

本文在 VMD 过程中加入了膜清洗的流程,确定了膜表面的污染物成分是以苯胺为主的有机污染物及以氯化钠和铁的氧化物为主的无机污染物。分别对污染膜进行纯水清洗、碱洗、酸洗以及酸碱混合洗,其中酸的种类为柠檬酸和 HCl,碱的种类为 NaOH,对比清洗后的通量恢复率,发现先酸洗后碱洗的组合清洗效果要优于单一清洗剂清洗;在 HCl 质量分数为 1%,NaOH 溶液质量分数为 0.1%时,清洗后的膜通量恢复率均能达到 90%以上,接触角也能由清洗前的 20°~30°恢复至 100°~120°。VMD 的长时间操作可达到 38 h,清洗后通量可以稳定在 34 L/(m² · h)以上 5~8 h。证明了清洗在延长膜蒸馏处理苯胺废水的运行时间方面的必要性,为苯胺废水的膜蒸馏处理以及清洗方式的选择提供了新思路。

参考文献:

- [1] Yin Y, Zhang Q, Peng H. Retrospect and prospect of aerobic biodegradation of aniline: Overcome existing bottlenecks and follow future trends[J]. J Environ Manage, 2023, 330: 117133.
- [2] Hussain I, Zhang Y, Li M, *et al.* Heterogeneously degradation of aniline in aqueous solution using persulfate catalyzed by magnetic BiFeO₃ nanoparticles[J]. Catal Today, 2018, 310: 130-140.
- [3] Yang K, Ji M, Liang B, *et al.* Bioelectrochemical degradation of monoaromatic compounds: Current advances and challenges[J]. J Hazard Mater, 2020, 398: 12892.
- [4] Zhou L, Yan X, Yan Y, *et al.* Electrode potential regulates phenol degradation pathways in oxygen-diffused microbial electrochemical system[J]. Chem Eng J, 2020, 381: 122663.
- [5] Zhou M, Wang W, Chi M. Enhancement on the simultaneous removal of nitrate and organic pollutants from groundwater by a three-dimensional bio-electrochemical reactor[J]. Bioresour Technol, 2009, 100(20): 4662-4668.
- [6] Jiang Y, Shang Y, Gong T, *et al.* High concentration of Mn²⁺ has multiple influences on aerobic granular sludge for aniline wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2020, 240: 124945.
- [7] Devulapalli R, Jones F. Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes[J]. J Hazard Mater, 1999, 70(3): 157-170.
- [8] Liu Y, Shen X, Sun J, *et al.* Treatment of aniline contaminated water by a self-designed dielectric barrier discharge reactor coupling with micro-bubbles: optimization of the system and effects of water matrix[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2019, 94(2): 494-504.
- [9] Zhang F, Hou W, Yang Z, *et al.* Treatment of aniline wastewater by membrane distillation and crystallization[J]. Membranes, 2023, 13(6):561.
- [10] Shi X, Tal G, Hankins N P, *et al.* Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review[J]. J Water Process Eng, 2014, 1: 121-138.
- [11] Tarnacki K, Meneses M, Melin T, *et al.* Environmental assessment of desalination processes: Reverse osmosis and Memstill[J]. Desalination, 2012, 296: 69-80.
- [12] Puspitasari V, Granville A, Le-Clech P, *et al.* Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane[J]. Sep Purif

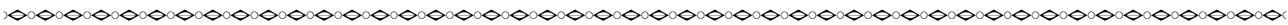
- Technol, 2010, 72(3): 301-308.
- [13] Rouaix S, Causserand C, Aimar P. Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties[J]. J Membr Sci, 2006, 277(1/2): 137-147.
- [14] Guillen-Burrieza E, Ruiz-Aguirre A, Zaragoza G, *et al.* Membrane fouling and cleaning in long term plant-scale membrane distillation operations[J]. J Membr Sci, 2014, 468: 360-372.
- [15] Duong H C, Duke M, Gray S, *et al.* Membrane scaling and prevention techniques during seawater desalination by air gap membrane distillation[J]. Desalination, 2016, 397: 92-100.
- [16] Warsinger D M, Servi A, Connors G B, *et al.* Reversing membrane wetting in membrane distillation: comparing dryout to backwashing with pressurized air[J]. Environ Sci: Water Res Technol, 2017, 3(5): 930-939.
- [17] Choi Y, Naidu G, Jeong S, *et al.* Experimental comparison of submerged membrane distillation configurations for concentrated brine treatment[J]. Desalination, 2017, 420: 54-62.
- [18] Choi J, Choi Y, Ju J, *et al.* Comparison of aeration effect between pressure-driven and thermal membrane processes[J]. Desalin Water Treat, 2020, 192: 1-10.
- [19] Wang X, Li P, Ye Y, *et al.* Modification of the distribution of humic acid complexations by introducing microbubbles to membrane distillation process for effective membrane fouling alleviation[J]. J Environ Manage, 2023, 348: 119171.
- [20] Zhong L, Zhang X, Ma J, *et al.* Synergy of feed-side aeration and super slippery interface in membrane distillation for enhanced water flux and scaling mitigation[J]. Water Res, 2022, 215: 118246.
- [21] Al-juboori R A, Naji O, Bowtell L, *et al.* Power effect of ultrasonically vibrated spacers in air gap membrane distillation: Theoretical and experimental investigations[J]. Sep Purif Technol, 2021, 262: 118319.
- [22] Chang H, Zhu Y, Huang L, *et al.* Mineral scaling induced membrane wetting in membrane distillation for water treatment: Fundamental mechanism and mitigation strategies[J]. Water Res, 2023, 247: 120807.
- [23] Naji O, Al-juboori R A, Bowtell L, *et al.* Direct contact ultrasound for fouling control and flux enhancement in air gap membrane distillation[J]. Ultrason Sonochem, 2020, 61: 104816.
- [24] Zhao H, Lu M, Hu X, *et al.* Evaluation of the performance of ultrasound-assisted membrane distillation crystallization process for water and sodium chloride recovery in hypersaline solution[J]. Desalination, 2022, 531: 115727.
- [25] Zhong W, Guo L, Ji C, *et al.* Membrane distillation for zero liquid discharge during treatment of wastewater from the industry of traditional Chinese medicine: a review[J]. Environ Chem Lett, 2021, 19(3): 2317-2330.
- [26] Wang Q, Zeng H, Wu Z, *et al.* Impact of sodium hypochlorite cleaning on the surface properties and performance of PVDF membranes[J]. Appl Surf Sci, 2018, 428: 289-295.
- [27] Huang J, Luo J, Chen X, *et al.* New insights into effect of alkaline cleaning on fouling behavior of polyamide nanofiltration membrane for wastewater treatment[J]. Sci Total Environ, 2021, 780: 146632.
- [28] Yu H, Shangguan S, Xie C, *et al.* Chemical cleaning and membrane aging in MBR for textile wastewater treatment[J]. Membranes, 2022, 12(7): 704.
- [29] Yu H, Shangguan S, Yang H, *et al.* Chemical cleaning and membrane aging of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes fabricated via non-solvent induced phase separation (NIPS) and thermally induced phase separation (TIPS)[J]. Sep Purif Technol, 2023, 313: 123734.
- [30] Wu Q, Zhang X, Cao G. Impacts of sodium hydroxide and sodium hypochlorite aging on polyvinylidene fluoride membranes fabricated with different methods[J]. J Environ Sci, 2018, 67: 294-308.
- [31] Liu J, Lu X, Zhu Y, *et al.* Effect of NaClO and NaOH at low agent concentration on the ageing of PVDF ultrafiltration membrane[J]. China Environ Sci, 2017, 37(2): 606-612.
- [32] Al-Amoudi A. Nanofiltration membrane cleaning characterization[J]. Desalin Water Treat, 2016, 57(1): 323-334.

An example of “zero discharge” project of iron phosphate wastewater from ammonia processes

ZHUANG Li ,CHENG Junjun ,DONG Kai ,ZHENG Xiujun ,DAI Qizhi
(Jiangsu Jiuwu High-Tech Co. , Ltd. , Nanjing 211808, China)

Abstract: Taking the “zero discharge” project of iron phosphate production wastewater of an enterprise as an example, the “zero discharge” system with “ceramic membrane + reverse osmosis + MVR” as the core was introduced from the aspects of water quality characteristics, process flow, design parameters, treatment effect and economic benefits. The conductivity of recycled water was less than 10 μ S/cm, and the quality of ammonium sulfate salt obtained by evaporation and crystallization met the requirements of type I products of “Fertilizer Grade Ammonium Sulfate” (GB/T 535—2020). Practice has proven that ceramic membranes could efficiently separate precipitates from wastewater from iron phosphate production, and had excellent regeneration performance. The pre-treatment process with ceramic membranes as the core ensured the stable operation of reverse osmosis and MVR systems. According to the conversion of treated water, the total operating cost was 2. 51 yuan per ton of water, which could save 2. 6 million tons of water every year, and had good economic and environmental benefits.

Key words: iron phosphate; ceramic membrane; reverse osmosis; MVR; zero discharge



(上接第 145 页)

Study on membrane cleaning process of membrane distillation treatment of aniline wastewater

ZHANG Fangli^{1, 2} , WU Cheng^{1, 2} , CHEN Rizhi^{1, 2} ,
WANG Zhaohui^{1, 2} , WANG Xiaozu² , CUI Zhaoliang^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. National Engineering Research Center for Special Separation Membrane, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: In this article, membrane distillation process was used to treat aniline wastewater. Membrane pollution in membrane distillation process was investigated, and the effects of different cleaning agents and cleaning sequence on membrane pollution and membrane flux were investigated according to pollution types. When the mass fraction of hydrochloric acid was 1% and the mass fraction of sodium hydroxide was 0. 1%, the flux recovery rate of membrane distillation was the best, which was 97% of the initial flux, and the water contact angle of the membrane recovered to 114. 6°, which was 96% of the original membrane. After cleaning, the stable operation time of membrane distillation was extended to 38 h. It provides a new idea for the selection of subsequent cleaning procedures for membrane distillation treatment of aniline wastewater.

Key words: membrane distillation; aniline wastewater; membrane cleaning