

# 膜蒸馏处理制浆造纸反渗透浓水的研究

姚爽<sup>1</sup>, 徐先丽<sup>2</sup>, 汪朝晖<sup>1,2</sup>, 汪效祖<sup>1,2</sup>, 崔朝亮<sup>1,2\*</sup>

(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:** 本研究采用膜蒸馏(MD)技术处理制浆造纸反渗透(RO)浓缩废水, 系统考察了 MD 操作参数对 RO 废水处理效能的影响, 并采用膜清洗和预处理两种方法很好地缓解了长期真空膜蒸馏(VMD)运行中无机盐结晶与有机物污染导致的膜污染现象。研究表明: 提高进料液流速、温度及降低盐浓度可显著提升 MD 渗透通量。且在一定时间内通过水力清洗可以将运行时间由 25 h 延长至 40 h; 采用活性炭对进料液进行吸附预处理, 将原液的化学需氧量(COD)由 1 000 mg/L 降至 300 mg/L 左右, 将膜蒸馏运行时间由 24 h 延长至 36 h, MD 通量衰减明显减缓, 且渗透液 COD 稳定低于 50 mg/L, 满足工业废水排放标准。本研究为膜蒸馏技术处理制浆造纸废水提供了可行方案。

**关键词:** 膜蒸馏; 制浆造纸废水; 膜清洗; 预处理

**中图分类号:** TQ330.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0162-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.016

制浆造纸废水因其高毒性、高色度以及高化学需氧量(COD)而成为全球主要的工业废水排放源之一<sup>[1-2]</sup>。目前, 处理这类废水的常规技术包括混凝<sup>[3-4]</sup>、絮凝、吸附<sup>[5-7]</sup>、氧化<sup>[8]</sup>以及膜过滤。膜过滤技术因其处理效率高、成本低廉、操作简便、能耗低且不会产生二次污染等优点, 在制浆和造纸工业的多个应用领域中实现了商业化<sup>[9]</sup>。膜蒸馏(MD)技术是一种利用微孔疏水膜两侧温度差异产生的蒸汽压差作为驱动力, 以实现溶质与溶剂分离的膜过程<sup>[10]</sup>。该技术相较于其他传统分离技术, 拥有显著的优势。例如, 与压力驱动过程[包括反渗透(RO)、纳滤(NF)、超滤(UF)和微滤(MF)]相比, MD 技术不受渗透压限制, 能够处理极高浓度的溶液<sup>[11]</sup>。此外, 与常规蒸馏相比, MD 技术的操作温度更低, 仅

需维持 20~40℃ 的温差, 因此可以利用废热或替代能源(如太阳能和地热能)来提供所需的相变热<sup>[12]</sup>。同时有研究表明, 在减少 RO 浓缩废液排放对环境影响的现有技术中, MD 是处理高盐度溶液(如 RO 浓缩液)的最佳技术之一<sup>[13]</sup>。因为运用此技术可以实现高盐度废水的深度浓缩和更高的水回率。例如, Venzke 等<sup>[14]</sup>采用直接接触膜蒸馏(DCMD)处理石化废水中的 RO 浓缩液, 所有膜均实现了约 90% 的水回收率, 以及污染物高截留率(99.5% 以上)。另外, Wang 等<sup>[15]</sup>概述了太阳能 MD 技术在处理 RO 浓盐水方面的最新发展, 为其更广泛的实际应用提供了有力的支持。

MD 的操作条件对废水处理的分离效率、通量、能耗以及长期稳定性具有显著影响<sup>[16-17]</sup>。这些主要

收稿日期: 2025-04-17; 修改稿收到日期: 2025-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(22078146)

第一作者简介: 姚爽(2000-), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要研究方向为材料与化工。\* 通讯作者, E-mail: zcui@njtech.edu.cn

引用本文: 姚爽, 徐先丽, 汪朝晖, 等. 膜蒸馏处理制浆造纸反渗透浓水的研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(5): 162-171.

Citation: Yao S, Xu X L, Wang Z H, *et al.* Study on the treatment of reverse osmosis concentrated water of pulping wastewater by membrane distillation [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 162-171.

操作条件包括进料温度<sup>[18]</sup>、流速以及进料液性质等<sup>[19]</sup>。特别是进料温度,它对膜蒸馏通量有着显著的影响。进料侧溶液蒸气压会随温度呈指数关系增加,增大过程驱动力,最终引起膜蒸馏渗透通量上升。Zhang等<sup>[20]</sup>、Naidu等<sup>[21]</sup>的相关实验也验证了渗透通量与进料温度的线性关系。Gunka等<sup>[22]</sup>发现,当进料侧与渗透侧温差保持恒定时,膜蒸馏通量随着进料温度的提高而上升,这意味着通量变化更依赖于热侧流体的进料温度。然而,进料溶液温度升高,对膜孔湿润有不利影响。Nayar等<sup>[23]</sup>研究表明温度升高导致表面张力降低,使膜孔更容易湿润,因为在高温情况下液体进入压力(LEP)降低。流速也对MD至关重要,流速的增加会增加 $Re$ 数<sup>[24]</sup>,高流速有利于获得湍流状态,该湍流状态使进料溶液更好地混合并且减小了热边界层以及温度极化<sup>[25-26]</sup>,增加流速还可以提高温差极化系数(TPC)值和蒸汽压差,有利于传质和传热。Lee和Hong<sup>[27]</sup>使用PTFE中空纤维膜组件来研究液体流速对吹扫式膜蒸馏(SGMD)渗透通量的影响,以分离异丙醇溶液。他们发现通过增加进料流速可以增加总渗透通量,这可以归因于异丙醇(扩散)的传质系数的增加。还有研究表明进料液的性质也会影响MD过程的效果,Hwang等<sup>[28]</sup>发现当NaCl质量分数从1%增加到6%时,渗透通量减少约10.9%,蒸汽压差从15.83 kPa降低到15.01 kPa,减小了约5.2%。高盐浓度降低水活度和蒸气压,增强浓差极化,共同导致膜通量下降。Silva等<sup>[29]</sup>使用35 g/L NaCl溶液代替去离子水,渗透通量略低,证明这可能受在此浓度下蒸气压降低以及膜表面温度极化和浓差极化的影响,进料侧较高的非挥发性溶质浓度会导致较低的水活度,即有效水蒸气压降低,因此,MD中的各个驱动力也会降低。

MD技术因其高盐耐受性、低能耗和抗污染特性,在RO浓缩废水处理中具有显著优势。然而,针对制浆造纸行业RO浓缩废水的高有机物含量和复杂污染物组成,MD技术操作条件的影响和长期运行过程中的膜污染问题需深入研究。本研究主要采用MD技术处理实际制浆造纸工业中的RO浓缩废水,并深入探讨了不同的操作条件,如进料温度、进料流速和进料液浓度对处理效果的影响。鉴于制浆造纸废水成分的复杂性,还特别研究了膜清洗和预处理两种方法对膜蒸馏处理废水性能的影响,以推动MD技术在工业高盐废水处理中的实际应用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

本实验所用膜为疏水性商品PVDF平板膜(GVHP 04700, 0.22  $\mu\text{m}$ , Millipore, USA);制浆造纸反渗透浓缩废水来源于南通能达水务有限公司;氢氧化钠(NaOH)、浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;异丙醇、煤油,分析纯,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

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;通过离子色谱仪(Aquion, 美国 THERMO)检测废水中的阴离子;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;通过pH计[FE28, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]测量废水的pH值;通过分光光度计(DR3900, 美国 HACH)测量COD;在废水中有机物的检测中,使用旋转蒸发器(RE-205, 上海迪辰仪器)将萃取液浓缩,利用三重四极杆气质联用仪(SCION-MS-4306GC, 德国 BRUKER)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)分析膜表面的化学官能团;使用扫描电子显微镜(Hitachi S4800, 日立)观察膜的表面和断面结构;使用接触角(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;采用数显推拉量力计(HP-30N, 中国埃德堡)测定膜的拉伸强度和断裂伸长率。

膜孔性质包括孔径分布、孔隙率( $\epsilon$ ),其中孔径分布由孔径分布测定仪(EX1600, 自制)进行测试。将膜样品先用润湿剂(GQ-16)润湿浸泡1 h,然后放入测试组件中,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; $\delta$ 为润湿剂的表面张力,N/m(GQ-16的表面张力为16 N/m); $\theta$ 为润湿剂与膜表面的接触角, $^\circ$ 。

孔隙率( $\epsilon$ )根据重量法测得。首先称量事先干燥好的膜质量,然后将膜放入异丙醇中浸润,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;  $\rho_i$  为异丙醇密度,  $0.78 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_M$  为 PVDF 密度,  $1.78 \text{ g/cm}^3$ 。

表 1 膜蒸馏用膜参数

Table 1 Basic parameters of membrane

水接触角/(°)	孔隙率/%	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	孔径/nm	膜厚/mm
128	65.12	69.05	4.52	334	0.122

渗透通量和截盐率是真空膜蒸馏(VMD)性能评估的主要参数<sup>[30]</sup>,渗透通量 $[J, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 可以通过以下公式计算:

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

式中: $V$  是渗透液的体积, L;  $A_0$  是平板膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  是运行的时间间隔, h。

利用电导率仪测量产品水的电导率,盐截留率 $R(\%)$ 可通过以下公式计算:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: $C_f$  和  $C_p$  分别是进料溶液和渗透液电导率,

$\text{cm}^3$ 。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。

膜组件和膜蒸馏装置均为实验室自制。

### 1.3 膜蒸馏实验

本实验所用膜为 Millipore GVHP  $0.22 \mu\text{m}$  疏水膜,具体参数见表 1。所有膜参数均为实验室自主测试获得。

$\mu\text{S/cm}$ 。

通过以下公式计算进料溶液的体积浓缩系数(VCF)。

$$\text{VCF} = \frac{Q_0}{Q_0 - Q_p} \quad (5)$$

式中: $Q_0$  和  $Q_p$  分别是进料的初始量和渗透水的累积量, L。

图 1(a) 为直接接触式膜蒸馏(DCMD)实验装置流程示意图,此装置中在膜两侧分别有冷(右侧)、热(左侧)液体循环,其中热流体为加热到所需温度的盐溶液,冷侧(渗透侧)为纯水,温度为  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,流速为  $80 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。每隔 1 h 记录渗透侧循环冷液

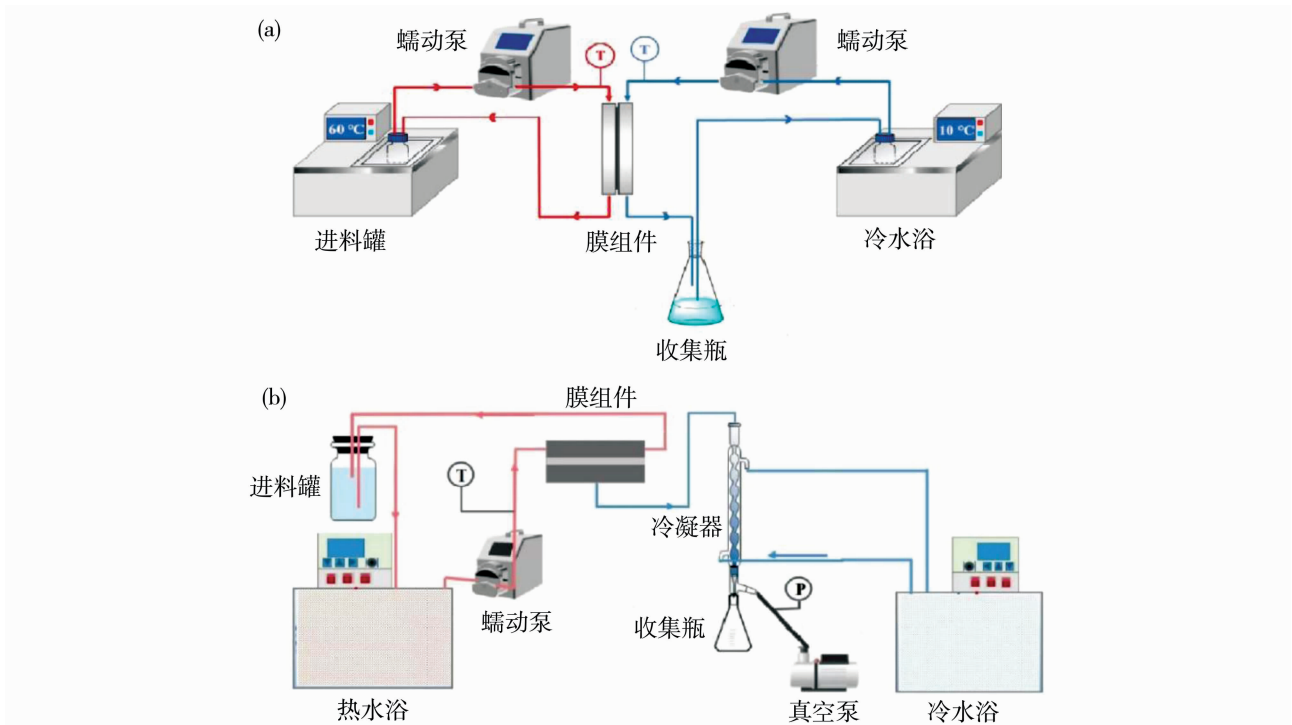


图 1 膜蒸馏实验装置流程示意图:DCMD 装置(a);VMD 装置(b)

Fig. 1 Schematic diagram of membrane distillation experimental apparatus: DCMD apparatus (a); VMD apparatus (b)

质量、进料液及渗透液电导率。图 1(b)为真空式膜蒸馏(VMD)的实验装置流程示意图,此方式仅热侧接触疏水膜,冷侧抽真空增强蒸气压差,需要真空泵和冷凝器。实验时,量取一定量的废水放入原料罐中,并且用电导率仪测量溶液的电导率与 TDS,用 pH 计测量溶液的 pH 值,记录数值以备使用。打开并设置恒温水浴槽及低温水浴槽温度,安装膜组件,并测量膜的有效面积,连接管路。将称好的 RO 废水转移至进料罐中,打开蠕动泵,设定流速,开始实验,记录实验时间,收集并称量渗透测水量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 废水成分分析

实验废水取自南通能达水务有限公司,取水点为第四段 RO 浓缩废水。表 2 为 RO 废水的成分表征。结果显示,RO 废水呈弱碱性,其主要成分是氯化钠、硫酸钠、硅酸钠,电导率为 16.36 mS/cm。

表 2 制浆造纸反渗透浓水成分分析

Table 2 Composition analysis of reverse osmosis concentrated water of pulping wastewater

项目	数值
pH	7.5 ~ 8.0
电导率/(mS · cm <sup>-1</sup> )	16.36
Na <sup>+</sup> /(g · L <sup>-1</sup> )	6.32
K <sup>+</sup> /(g · L <sup>-1</sup> )	0.12
Si <sup>2+</sup> /(g · L <sup>-1</sup> )	0.85
Cl <sup>-</sup> /(g · L <sup>-1</sup> )	2.14
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(g · L <sup>-1</sup> )	5.14
浊度/NTU	1.07
TDS/(g · L <sup>-1</sup> )	9.62
COD/(mg · L <sup>-1</sup> )	1 040

对于 RO 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。取样后,先在中性条件下,用二氯甲烷萃取,振荡,静置分层,分离萃取层。然后,将中性条件下的萃余部分用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调 pH 至 12,用二氯甲烷萃取。碱性萃取结束后,将萃余部分用 1 mol/L 的浓硫酸调 pH 至 2,用二氯甲烷进行萃取。最后,将从 3 个 pH 条件下得到的萃取层混合。使用旋转蒸发器将有机混合液浓缩至 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(GC-MS)仪对有机物进行定性检测。质谱测试结果如图 2 所示,RO 废水中有机物的成分分析结果如表 3 所示。在 RO 废水中共检测出 12 种有机物,

其中包括 5 种苯类、4 种烷烃、1 种酯类、1 种醇类、1 种酰胺类,其中低沸点有机物有氯苯、苯乙烯、丙酸乙酯、2-甲氧基苯甲胺、正二十一烷等。

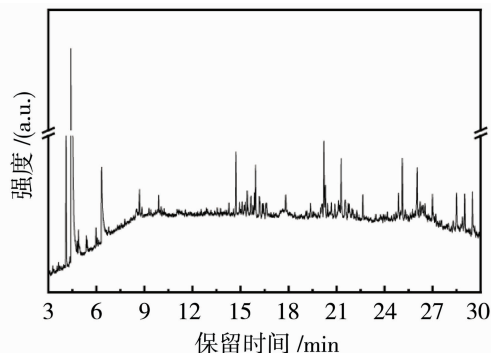


图 2 RO 废水 GC-MS 分析谱图

Fig. 2 GC-MS spectra of RO wastewater

表 3 采用 GC-MS 联用在 RO 废水中检测到的有机化合物

Table 3 Organic compounds detected in RO wastewater by GC-MS

保留时间/min	化合物	分子式	沸点/℃	分子量
4.10	氯苯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	132.2	112
4.41	N,N-二甲基乙酰胺	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	166	87
4.88	苯乙烯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	146	104
6.32	乙二醇	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	245	106
6.42	丙酸乙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	99.1	102
8.70	正十五烷	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	270	212
12.29	2-甲氧基苯甲胺	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO	140	123
13.56	1-氯-苯酚	ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	219.7	129
14.72	正十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	234	184
20.21	正二十一烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	100	296
20.29	正十九烷	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	330	268
28.49	邻苯二甲酸二异丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	327	278

### 2.2 膜蒸馏操作参数的影响

改变进料流速分别为 150、300、500、800 mL/min,原料液的进料温度为 50 ℃,渗透侧绝对压力 5 kPa,结果如图 3 所示。随着流速的增加,MD 的渗透通量逐渐增大。其中,当流速为 150、300、500 和 800 mL/min 时,MD 的渗透通量为 16.5、21.8、26.5 和 29.5 L/(m<sup>2</sup> · h)。并且当流速为 150 和 300 mL/min 时,在 12 h 的操作时间中,通量有较为明显的降低趋势,相比初始通量大约降低了 27.5% 和 9.9%,这是因为在低流速下,随运行时间延长,浓差极化增大,污染物快速沉积,传质效率下降,三者协同作用加速通量衰减。而流速为 500 和 800

mL/min 时,在 12 h 的稳定运行中通量都没有明显的降低趋势。这主要是因为提高进料流速,会减小膜表面传质边界层的厚度,增加过程的传热和传质,导致 MD 渗透通量的增加。同时,在进料流速从 150 mL/min 提高至 800 mL/min 的过程中,出水电导率始终低于 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,截盐率高于 99.9%。

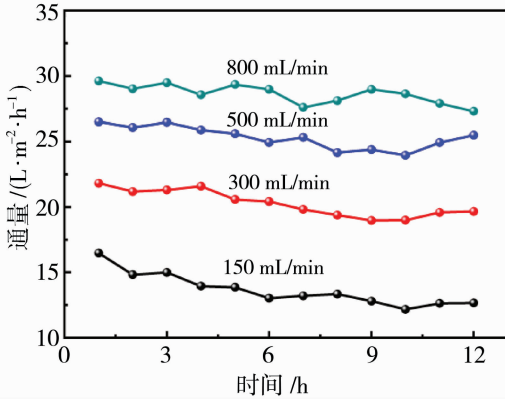


图 3 进料流速对膜蒸馏通量的影响

Fig. 3 The effect of feed flow rates on membrane distillation flux

MD 是热驱动过程,因此温度对膜蒸馏的影响不可忽视。根据安托因方程可知,进料侧溶液蒸汽压力随进料温度呈指数型增长,使得进料液温度对渗透通量具有指数效应。保持原料液的进料流速为 500 mL/min,渗透侧绝对压力 5 kPa,改变进料温度为 40、50、60  $^{\circ}\text{C}$ ,稳定运行 12 h,其渗透通量随温度的变化如图 4 所示。当进料液温度为 40、50、60  $^{\circ}\text{C}$  时,渗透侧通量分别为 10.5、26.5、36.1  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。随进料温度的逐渐升高,易挥发组分在相应温度下饱和蒸汽压逐渐增大,使得过程的传质推动力增大,渗透通量增加。同时,在各温度下,MD 出水质量良好,出水电导率均维持在 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下,截盐率达到 99.9%。

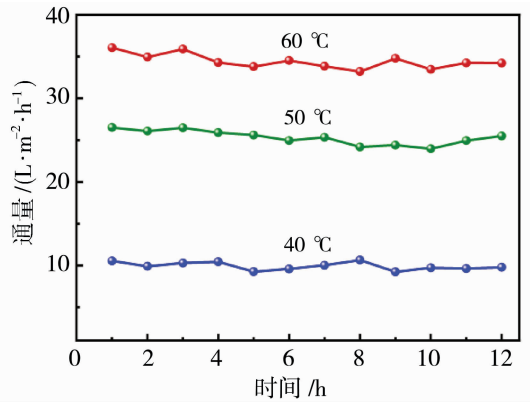


图 4 进料温度对膜蒸馏通量的影响

Fig. 4 The effect of feed temperature on membrane distillation flux

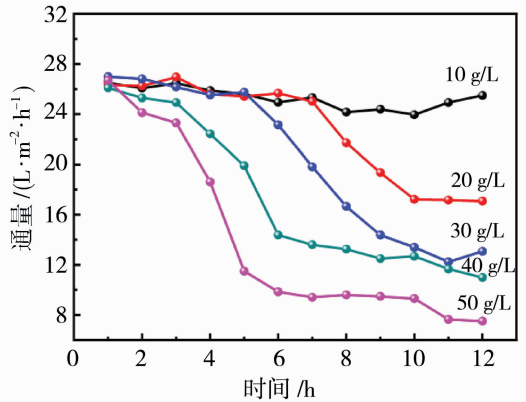


图 5 进料液浓度对膜蒸馏通量的影响

Fig. 5 The effect of feed concentration on membrane distillation flux

在进行不同 TDS 体系下的膜蒸馏实验前,首先需要向实际制浆造纸 RO 浓缩废水中添加 10、20、30、40、50 g/L 的 NaCl,配制实验所用不同浓度的料液,同时保持废水中原有有机物和无机离子含量不变。在进料温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ 、进料流速为 500 mL/min、渗透侧绝对压力 5 kPa 时,分别考察 TDS 为 10、20、30、40、50 g/L 的 RO 废水的 MD 过程,取 500 g RO 废水进行 12 h 的稳定实验,不同浓度下 MD 的渗透通量如图 5 所示。在 TDS 分别为 20、30、40 g/L 时,MD 的通量衰减率分别为 35.09%、51.55%、57.8%。造成这种结果的主要原因是:进

料液浓度增加,水活度降低。根据 Raoult 定律,这将显著降低溶液的饱和蒸气压(热力学驱动力下降),MD 的跨膜通量直接取决于进料侧与渗透侧的蒸气压,因而,饱和蒸气压下降,导致通量衰减。其次,对不同浓度进料液的黏度进行测定,当进料液 TDS 为 10、20、30、40、50 g/L 时溶液的黏度分别为 0.92、0.98、1.02、1.09、1.13 cP(1 cP =  $10^{-3}$  Pa · s)。发现随着进料液浓度增大,黏度略微增加,扩散系数降幅有限,使其对膜通量衰减的影响力远小于蒸气压驱动,因此,在本实验中通量的衰减主要由热力学驱动力下降主导。高 TDS 值(50 g/L)时,通量衰减更加明显,衰减率高达 71.91%。主要是由于高浓度条件下溶质易达到过饱和状态,诱发结晶污染,造成膜孔物理堵塞(传质阻力迅速增加)。同时还发现,随进料液浓度增加,膜渗透通量随运行时间的延长衰减现象加剧。因为进料液浓度的增大,使得水活度降低以及高浓度条件下溶质易达到过饱和

状态,从而引发结晶污染,导致膜孔径堵塞,两者共同作用,最终造成此现象。但在不同 TDS 体系下,出水电导率依旧保持在  $20 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下,截盐率保持在 99.9% 以上。

之后选用 DCMD 和 VMD 两种不同操作方式处理 RO 废水。操作条件:进料温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、进料流速为  $500 \text{ mL}/\text{min}$ ,对 DCMD 而言,渗透侧流速为  $500 \text{ mL}/\text{min}$ ,温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,在 VMD 中渗透侧绝对压力  $5 \text{ kPa}$ 。MD 通量及渗透侧水质的结果如图 6(a)所示。对于 VMD 过程,由于渗透侧存在额外的真空压力,使其过程推动力远大于仅凭溶液饱和蒸汽压差提供推动力的 DCMD 过程,因此,VMD

的渗透通量远大于 DCMD。但是,根据表 3 可知原料中存在大量有机物,尤其对于一些易挥发性的有机物,例如氯苯、苯乙烯、丙酸乙酯、2-甲氧基苯甲胺等,在负压条件(VMD)下,更容易挥发并以蒸汽形式透过膜孔,进入渗透液中,导致渗透液的 COD 值过高,如图 6(b)所示。经 VMD 过程所得到的渗透液 COD 值大于  $100 \text{ mg}/\text{L}$ ,不符合工业用水的排放标准,而利用 DCMD 处理 RO 废水时,其 COD 值都低于  $50 \text{ mg}/\text{L}$ 。但由于 DCMD 过程的热损失较高,并相对于 VMD 过程发生更为严重的温差极化现象,因此对于如何采取手段降低进料液/渗透液有机物含量以及不同膜蒸馏方式的选取需要进一步的探究。

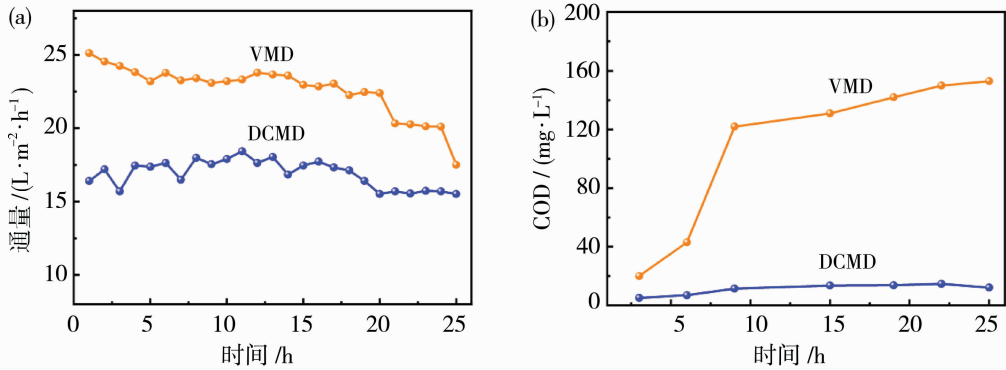


图 6 MD 方式的影响:渗透通量(a);渗透液水质 (b)

Fig. 6 The effect of MD configuration: permeate flux (a); permeate water quality (b)

### 2.3 RO 浓水的 VMD 过程

图 7 表示渗透通量、体积浓缩系数(VCF)和渗透侧电导率随 MD 运行时间的变化趋势。在 25 h 的运行过程中,渗透通量从最初的  $26.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  降低到  $14.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,衰减率约为 53.23%。当在第 25 h 时,电导率突然上升到  $160 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,这意味着膜开始被润湿,并且在之后的实验中,的确出现膜润湿现象。由于 RO 废水能够被浓缩至两倍

( $\text{VCF}=2$ ),导致料液浓度增加,浓差极化加剧,膜两侧压差减小,最终导致膜通量的衰减和润湿现象的发生。同时由于进料液中成分的复杂性,膜表面出现了严重的污染沉积和膜孔堵塞。但经过对比膜润湿前后的膜断面电镜图,未能检测到纳米级孔道的污染,如图 8 所示。

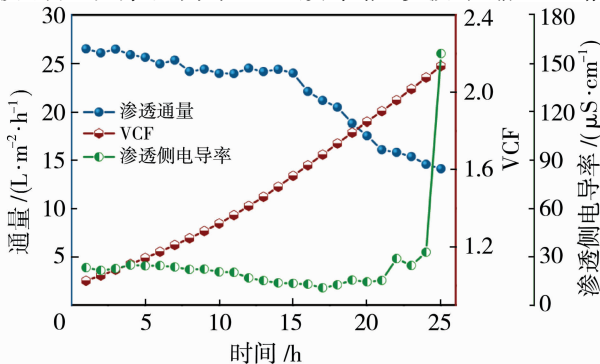


图 7 RO 废水的长时间 MD 过程

Fig. 7 Long-term MD process of RO wastewater

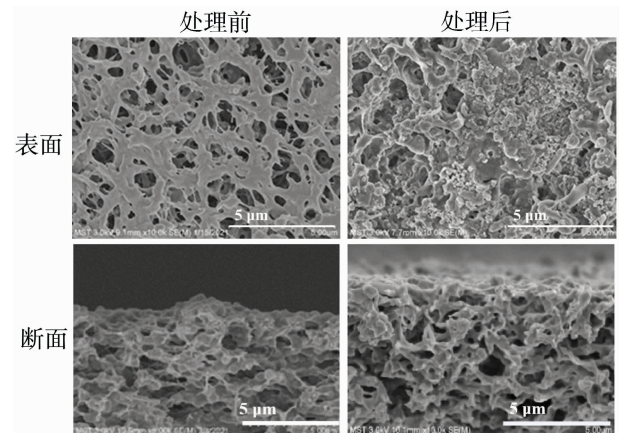


图 8 VMD 处理之前和之后 PVDF 膜的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of PVDF membrane before and after VMD treatment

污垢层的形成主要是由于进料液中存在有机物和无机物,EDX 分析证实存在 MD 后膜表面存在 Na、Si、S、Cl 和 O 等元素,猜测膜表面存在氯化钠、硫酸钠、硅酸钠等盐晶体。图 9 为 MD 过程前后膜表面的 ATR-FTIR 谱图,其中 3 600~3 200 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰为木质素的 O-H 伸缩振动,1 628 cm<sup>-1</sup> 处的峰为苯乙烯的 C=C 伸缩振动,1 543 cm<sup>-1</sup> 处的峰为苯环的骨架振动,1 403 cm<sup>-1</sup> 处的峰与 1-氯苯酚

化合物中的 C-OH 伸缩振动有关,1 260 cm<sup>-1</sup> 处的峰主要与酯类和胺类 C-H 弯曲振动有关,芳基 C-Cl 和脂肪族 C-Cl 伸缩振动出现在 1 089 cm<sup>-1</sup> 和 615 cm<sup>-1</sup> 处,797 cm<sup>-1</sup> 处的峰为苯环 C-H 的弯曲振动。因此,SEM-EDX 以及 FTIR 结果表明在 MD 处理过程时会形成以 Na<sup>+</sup> 为主的无机污垢以及由 C、O、H、N、Cl 组成的有机污染,存在于膜表面。

表 4 MD 过程前后膜表面 EDX 结果表征

Table 4 EDX results of membrane surface before and after MD treatment

元素占比	C	O	F	Na	Si	S	Cl	%
原膜	38.55	—	61.45	—	—	—	—	
MD 后	29.62	24.36	23.34	9.89	4.93	2.91	4.94	

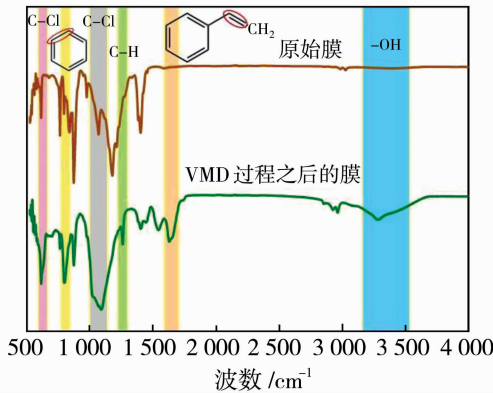


图 9 VMD 过程前后膜表面 ATR-FTIR 谱图  
Fig. 9 ATR-FTIR spectra of membrane surface before and after VMD process

### 2.4 膜清洗对膜蒸馏过程的影响

在上述研究中发现,由于反渗透废水的成分复杂,在 VMD 过程中会出现严重膜污染甚至膜润湿现象。因此,拟通过膜清洗方法解决因无机盐沉积引起的膜污染问题。采用周期性在线清洗方式:在 VMD 过程运行满 20 h 后,采用 500 mL 纯水以 500 mL/min 的流速进行首次清洗,持续时间为 30 min;随后,每 10 h 清洗一次,总共进行三次清洗。每次清洗后,均维持原有的 VMD 操作条件,以保证系统的稳定运行。实验结果如图 10 所示。与图 7 中的实验结果相似,MD 通量在开始的 15 h 内保持稳定,但是自 20 h 后,渗透通量陡降至初始的 66.08%。此时进行第一次清洗,通量恢复了初始通量的 83.92%,清洗效果明显。之后继续运行了 10 h 后进行二次清洗,通量恢复率高达 95.50%,且在出水电导率低于 20 μS/cm 情况下,截盐率依旧在 99.9% 以上。同时经 EDX 对未清洗和第一、二

次清洗后的膜表面表征,可得清洗过程可有效降低表面 Na、Si、Cl、S 含量(表 5),这表明通过清洗的方法能够有效去除膜表面污垢。尽管整个操作时间经清洗后得以延长,但在每个阶段通量仍呈现下降趋势。这表明通过清洗方法可以有效减轻无机污染,但对有机污垢无效,恰恰也是因为这些反渗透盐水中的有机成分引起了不可逆的通量衰减。除此之外,商业 PVDF 膜的疏水性不足可能也是另一个原因。

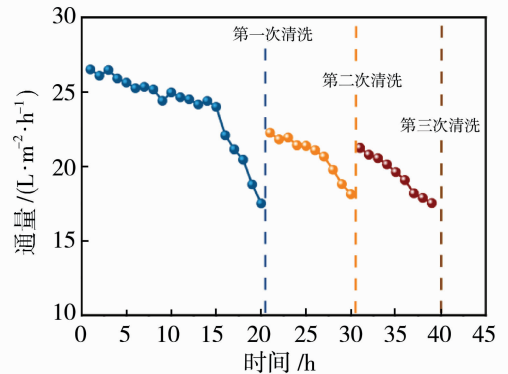


图 10 不同阶段的膜清洗过程

Fig. 10 Different stages of membrane cleaning process

表 5 清洗前后膜表面 EDX 表征

Table 5 EDX characterization of membrane surface before and after cleaning

元素占比	原膜	MD 后	第一次清洗后	第二次清洗后	%
C	38.55	29.62	34.80	32.00	
O	—	24.36	9.60	7.48	
F	61.45	23.34	51.63	54.53	
Na	—	9.89	1.60	3.97	
Si	—	4.93	1.77	0.63	
S	—	2.91	—	0.49	
Cl	—	4.94	0.61	0.90	

## 2.5 RO 废水预处理对膜蒸馏过程的影响

由于膜清洗过程无法去除膜表面的有机污垢,因此采用 5 g/L 的煤质颗粒活性炭<sup>[31-33]</sup>对 RO 废水进行预处理 60 min,将原液的 COD 由 1 000 mg/L 降至 300 mg/L 左右。图 11(a)反映了活性炭吸附前后,MD 通量及渗透液水质情况对比。经预处理的初始 MD 通量略高于未处理的通量,并且在前 25 h 内未出现明显通量衰减。这应该是因为有机物

组分经活性炭吸附后大大降低,从而减少了在膜表面附着的可能,保证了更长、更稳定的 MD 分离性能。除此之外,预处理之后的渗透水质也得到明显改善,在图 11(b)中,经活性炭处理后的 MD 渗透液的 COD 值大大降低,并始终低于 50 mg/L,符合制浆造纸工业水污染物排放标准(GB 3544—2008)。并且膜下游料液电导率和相应的截留率依然保持在 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下和 99.9% 以上。

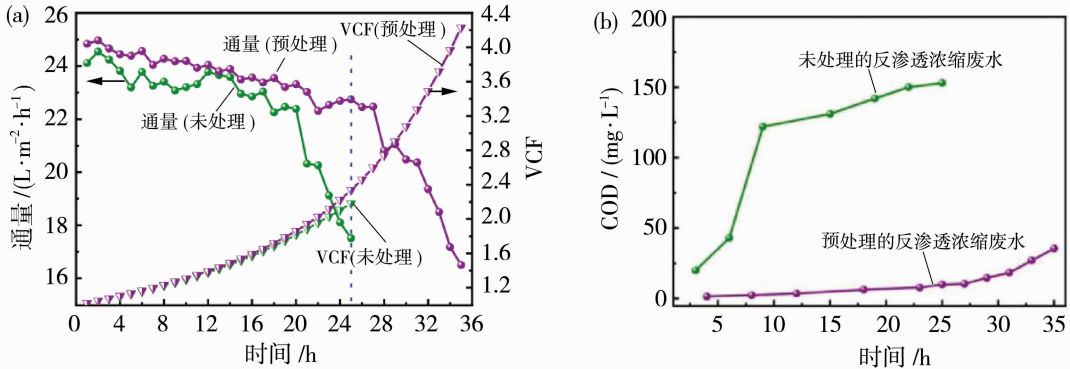


图 11 原料未处理与活性炭吸附处理 MD 渗透通量(a)和渗透液水质(b)的比较

Fig. 11 Comparison of MD permeate flux (a) and permeate water quality (b) between untreated feed liquid and activated carbon adsorption treatment

本研究通过 VMD 技术(结合膜清洗与预处理)处理实际制浆造纸工业中的 RO 浓缩废水,关键优势如下:

1) 卓越的污染物去除效能以及高纯度产水:渗透液 COD 稳定 < 50 mg/L,且完全符合 GB 3544—2008 标准;电导率 < 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,盐截留率 > 99.9%,水质接近蒸馏水平,回用价值显著。显著优于其他处理技术,例如, Mousa 等<sup>[34]</sup>使用绿色合成的  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  纳米粒子太阳能膜处理纸浆和造纸工业废水,其 COD 从 1 500 mg/L 降至 247 mg/L,废水中腐殖酸的去除率为 98%。Ko 等<sup>[35]</sup>使用漆酶聚合膜过滤技术处理纸浆和造纸废水,发现 COD 的去除率仅超过了 60%。

2) 膜抗污染性强:经膜清洗后,通量恢复率可达 95.5%,运行时间可延长至 40 h,远高于常规膜技术<sup>[36]</sup>,保障长期运行稳定性。这些优势为高盐高有机负荷废水的工业化处理提供了更优解决方案。

## 3 结论

本研究利用 MD 处理制浆造纸 RO 废水,考察了不同操作参数对 MD 渗透通量和渗透液水质的影响,对于长时间 VMD 过程中,由于无机钠盐的沉

积及有机物的污染导致 MD 后期渗透通量急剧衰减和膜润湿的现象,采用膜清洗和预处理方法缓解过程的膜污染现象。最终研究发现进料液流速增加、温度升高以及进料浓度下降均会使得 MD 的渗透通量增加。而对于不同的 MD 方式,结果表明 VMD 的渗透通量远大于 DCMD,但在 VMD 中,会由于负压的存在,导致易挥发性有机物极易透过膜孔进入渗透液中,影响渗透液水质。由于进料液中成分复杂,膜表面会出现严重的污染物沉积,导致 MD 通量和膜抗润湿性下降。膜清洗能有效缓解无机盐引起的膜污染问题,实验结果显示,经过第一、二次清洗后,膜表面无机盐离子含量明显降低,且通量恢复率分别达到 83.92%、95.50%。通过活性炭对 RO 废水进行吸附预处理,大大减少了其中的有机组分,保证了疏水膜更长、更稳定的分离性能。同时预处理后的渗透水质也被明显改善,并符合制浆造纸工业水污染物排放标准。本研究为制浆造纸废水处理提供了新的思路,并为膜清洗方法的选择提供了指导。

## 参考文献:

[1] Toczyłowska-Mamińska R. Limits and perspectives of

- pulp and paper industry wastewater treatment — A review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 78: 764-772.
- [2] Pokhrel D, Viraraghavan T. Treatment of pulp and paper mill wastewater — A review [J]. *Sci Total Environ*, 2004, 333(1/2/3): 37-58.
- [3] 石智如, 武海霞, 吴德勇, 等. 化学-混凝沉淀法处理酸性高浓度含氟光伏废水[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2024, 46(3): 338-344.
- [4] 陈雷, 朱四琛, 徐炎华, 等. 混凝法联合 Fenton 或  $O_3$  氧化法深度处理焦化废水生化尾水[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(1): 62-66.
- [5] Kamali M, Khodaparast Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2015, 114: 326-342.
- [6] Shawwa A R, Smith D W, Segó D C. Color and chlorinated organics removal from pulp mills wastewater using activated petroleum coke[J]. *Water Res*, 2001, 35(3): 745-749.
- [7] Särkkä H, Bhatnagar A, Sillanpää M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — a review[J]. *J Electroanal Chem*, 2015, 754: 46-56.
- [8] Amor C, Marchão L, Lucas M S, *et al.* Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review[J]. *Water*, 2019, 11(2): 205-233.
- [9] Bokhary A, Tikka A, Leitch M, *et al.* Membrane fouling prevention and control strategies in pulp and paper industry applications: A review[J]. *J Membr Sci Res*, 2018, 4(4): 181-197.
- [10] 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.
- [11] Wang P, Chung T S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring[J]. *J Membr Sci*, 2015, 474: 39-56.
- [12] Alkhubiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review[J]. *Desalination*, 2012, 287: 2-18.
- [13] Tsai J H, Macedonio F, Drioli E, *et al.* Membrane-based zero liquid discharge: Myth or reality? [J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2017, 80: 192-202.
- [14] Venzke C, Rizzana D, Giacobbo A, *et al.* Membrane distillation treating a real petrochemical reverse osmosis concentrate: Influence of membrane characteristics on the process performance[J]. *J Water Process Eng*, 2021, 39: 101722-101734.
- [15] Wang L, Sun X, Gao F, *et al.* Solar membrane distillation: An emerging technology for reverse osmosis concentrated brine treatment [J]. *Desalination*, 2024: 118124-118135.
- [16] Cho H, Choi Y, Lee S. Effect of pretreatment and operating conditions on the performance of membrane distillation for the treatment of shale gas wastewater [J]. *Desalination*, 2018, 437: 195-209.
- [17] Damtie M M, Kim B, Woo Y C, *et al.* Membrane distillation for industrial wastewater treatment: Studying the effects of membrane parameters on the wetting performance[J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 793-801.
- [18] Yan Z, Yang H, Qu F, *et al.* Reverse osmosis brine treatment using direct contact membrane distillation: Effects of feed temperature and velocity [J]. *Desalination*, 2017, 423: 149-156.
- [19] Ali A, Aimar P, Drioli E. Effect of module design and flow patterns on performance of membrane distillation process[J]. *Chem Eng J*, 2015, 277: 368-377.
- [20] Zhang L, Wang Y F, Cheng L H, *et al.* Concentration of lignocellulosic hydrolyzates by solar membrane distillation[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 123: 382-385.
- [21] Naidu G, Choi Y, Jeong S, *et al.* Experiments and modeling of a vacuum membrane distillation for high saline water[J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, 20(4): 2174-2183.
- [22] Gunka S, Verbych S, Bryk M, *et al.* Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation [J]. *Desalination*, 2006, 190(1/2/3): 117-124.
- [23] Nayar K G, Panchanathan D, Mckinley G, *et al.* Surface tension of seawater [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 2014, 43(4).
- [24] Nakoa K, Date A, Akbarzadeh A. A research on water desalination using membrane distillation [J]. *Desalin Water Treat*, 2015, 56(10): 2618-2630.
- [25] Rezaei M, Warsinger D M, Duke M C, *et al.* Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention[J]. *Water Res*, 2018, 139: 329-352.
- [26] Li W, Van Der Bruggen B, Luis P. Integration of reverse osmosis and membrane crystallization for sodium sulphate recovery [J]. *Chem Eng Process*,

- 2014, 85: 57-68.
- [27] Lee C H, Hong W H. Effect of operating variables on the flux and selectivity in sweep gas membrane distillation for dilute aqueous isopropanol[J]. *J Membr Sci*, 2001, 188(1): 79-86.
- [28] Hwang H J, He K, Gray S, *et al.* Direct contact membrane distillation (dcmd): Experimental study on the commercial ptfе membrane and modeling[J]. *J Membr Sci*, 2011, 371(1/2): 90-98.
- [29] Silva T L, Morales-Torres S, Esteves C M, *et al.* Desalination and removal of organic micropollutants and microorganisms by membrane distillation [J]. *Desalination*, 2018, 437: 121-132.
- [30] 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: 2317-2330.
- [31] Zhang X, Huang J, Cheng X, *et al.* Mitigation of reverse osmosis membrane fouling by electrochemical-microfiltration-activated carbon pretreatment [J]. *J Membr Sci*, 2022, 656: 120615-120621.
- [32] Chen G Q, Wu Y H, Tan Y J, *et al.* Pretreatment for alleviation of RO membrane fouling in dyeing wastewater reclamation[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133471-133481.
- [33] 周丹, 张涛, 呼世斌. 水性油墨废水的活性炭吸附特性研究[J]. *环境科学与技术*, 2007, 27(3): 85-86, 120.
- [34] Mousa S A, Abdallah H, Khairy S. The use of green synthesized TiO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> nanoparticles in solar power membranes for pulp and paper industry wastewater treatment[J]. *Sci Rep*, 2025, 15(1): 2102-2122.
- [35] Ko C H, Fan C. Enhanced chemical oxygen demand removal and flux reduction in pulp and paper wastewater treatment using laccase-polymerized membrane filtration[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 181(1/2/3): 763-770.
- [36] Neves L C, Souza J, Vidal C D S, *et al.* Pulp and paper mill effluent post-treatment using microfiltration and ultrafiltration membranes[J]. *Cell Chem Technol*, 2017, 51: 579-588.

## Study on the treatment of reverse osmosis concentrated water of pulping wastewater by membrane distillation

YAO Shuang<sup>1</sup>, XU Xianli<sup>2</sup>, WANG Zhaohui<sup>1,2</sup>,  
WANG Xiaozu<sup>1,2</sup>, CUI Chaoliang<sup>1,2</sup>

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

**Abstract:** This paper adopted membrane distillation (MD) technology to treat the reverse osmosis (RO) concentrated wastewater from pulping wastewater. The effects of MD operating parameters on the treatment efficiency of RO wastewater were systematically investigated. Two methods, membrane cleaning and pretreatment, were used to effectively alleviate the membrane fouling caused by inorganic salt crystallization and organic matter pollution during long-term vacuum membrane distillation (VMD) operation. The research showed that increasing the feed flow rate and temperature and reducing the salt concentration could significantly improve the MD permeation flux. Moreover, hydraulic cleaning could extend the operation time from 25 hours to 40 hours within a certain period; using activated carbon for adsorption pretreatment of the feed solution, the chemical oxygen demand (COD) of the raw solution could be reduced from 1 000 mg/L to about 300 mg/L, and the membrane distillation operation time could be extended from 24 hours to 36 hours. The MD flux attenuation was significantly slowed down, and the COD of the permeate was stably below 50 mg/L, meeting the industrial wastewater discharge standards. This study provides a feasible solution for the treatment of pulping wastewater by membrane distillation technology.

**Key words:** membrane distillation; pulping wastewater; membrane cleaning; pretreatment