

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.10.007

膜蒸馏技术处理工业废水研究进展

林旭¹, 刘彩虹¹, 刘乾亮², 宋丹³, 聂铮¹, 周艺凡¹,
何强¹, 马军³

(1. 重庆大学环境与生态学院 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 3. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 膜蒸馏作为一种新型膜分离技术,具有操作温度低、设备简单、脱盐率高等特点,在处理高矿化度、水质变化大、可生化性差的工业废水领域具有良好的应用前景。首先对膜蒸馏技术的原理、特点及分类进行了简要概述,详细阐述了膜蒸馏技术在石化废水、燃煤电厂脱硫废水、印染废水等典型工业废水中应用的研究进展。最后,对当前膜蒸馏技术在工业废水处理领域面临的挑战进行了分析,并对其发展进行了展望。

关键词: 膜蒸馏; 工业废水; 水处理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)10-0046-10

Research Progress on Membrane Distillation Technology in Industrial Wastewater Treatment

LIN Xu¹, LIU Cai-hong¹, LIU Qian-liang², SONG Dan³, NIE Zheng¹,
ZHOU Yi-fan¹, HE Qiang¹, MA Jun³

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments <Ministry of Education>, College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: As an emerging membrane separation technology, membrane distillation exhibits advantages including low operating temperature, simple operating equipment, and high salt rejection rate, which holds promising application potential for the treatment of industrial wastewater with high salinity, large water quality fluctuation, and poor biodegradability. In this review, we briefly introduced the basic principles, characteristics and classification of membrane distillation technology. Next, the research progress of membrane distillation technology in treating petrochemical wastewater, coal-fired power plant

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52100024); 国家重点研发计划项目(2018YFC1903203); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(cstc2019jszx-tjsbX0002); 中央高校基本科研业务费资助项目(2020CDJQY-A017); 黑龙江省博士后科研启动资助金项目(LBH-Q18066); 哈尔滨市应用技术与开发青年后备人才项目(2017RAQXJ246)

通信作者: 刘彩虹 E-mail: caihong.liu@cqu.edu.cn; 刘乾亮 E-mail: liuqianliang1982@sina.com

desulfurization wastewater, printing and dyeing wastewater and other typical industrial wastewater was reviewed. Finally, the obstacle of membrane distillation in current applications for industrial wastewater treatment and possible future development directions were discussed.

Key words: membrane distillation; industrial wastewater; water treatment

近年来,膜蒸馏(MD)作为一种新型的热驱动膜技术,因其操作条件温和、产水率高、分离性能好、可利用工业余热等优势,在工业废水处理领域表现出良好的应用前景。同时,与纳滤、反渗透等传统压力驱动膜技术相比,膜蒸馏对原水水质要求不高,在处理高浓度难降解废水时,可获得高品质的产出水,已被用来处理典型工业废水。

1 膜蒸馏概述

1.1 膜蒸馏的原理及特点

膜蒸馏可简单看作是膜分离与蒸馏技术的结合,是一种采用疏水微孔膜作为分隔介质,以膜两侧蒸汽压差作为驱动力的分离过程。膜一侧与原料液直接接触,通过膜两侧的温度差,在疏水膜孔表面形成一个气-液界面,液态水蒸发变成蒸汽通过膜孔,在膜另一侧冷凝成蒸馏水。溶解在水中的非挥发性物质不会随水蒸气迁移,从而实现对进料液的分离、浓缩、提纯。

作为一种以蒸汽压差为驱动力的膜分离技术,膜蒸馏很好地结合了蒸馏技术和膜技术的优点。与传统蒸馏技术相比,膜蒸馏节省了空间,克服了蒸馏法怕腐蚀、易结垢的问题。相较于其他传统膜分离过程,膜蒸馏还具有以下优点:①对非挥发性物质的去除率高,理论上可达100%。②因其分离原理不同,可用于处理高浓度废水。③可利用低品位能源,如太阳能、地热和废热等。④操作条件温和,可在常压下运行。⑤对膜的机械强度要求相对较低,延长了其使用寿命。

1.2 膜蒸馏的分类

膜蒸馏过程中,膜的一侧与进料液直接接触,另一侧根据冷凝方式的不同,可将膜蒸馏分为四种不同形式(见图1):直接接触式膜蒸馏(DCMD)、气隙式膜蒸馏(AGMD)、气扫式膜蒸馏(SGMD)、真空式膜蒸馏(VMD)。

DCMD的膜两侧分别与进料液和循环冷却水接触,跨膜温差形成的蒸汽压差驱动整个膜分离过程,透过的水蒸气在循环冷却水中冷凝。AGMD与

DCMD相似,但在膜的热侧与循环冷却水之间增加了一块冷凝板,中间是冷却空气缝隙带,水蒸气透过膜后,在冷却板上冷凝后收集。SGMD在蒸馏膜透过侧直接用干燥气体连续吹扫,透过的水蒸气被带出膜蒸馏装置后冷凝收集。而VMD通过真空泵对渗透侧进行抽吸形成一定的真空,水蒸气透过膜后抽离冷却。四种膜蒸馏形式的优、缺点见表1。

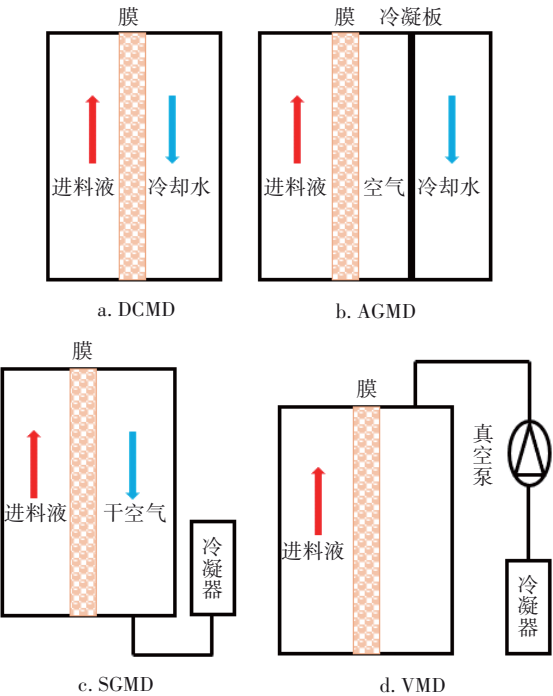


图1 膜蒸馏分类

Fig.1 Classification of membrane distillation

表1 四种常用的膜蒸馏方式比较

Tab.1 Comparison of four MD methods

操作方式	优点	缺点
DCMD	结构简单,膜通量大,造水比大,无需额外的冷凝装置	热传导损失大,热效率低,膜易失效,处于实验阶段
AGMD	热传导损失小	增加了传质阻力,膜通量低
SGMD	热传导损失小,温差极化较小	需要吹气,热回收困难
VMD	膜通量高,传热损失低,温差极化小	膜孔易润湿,膜易污染,能耗大

2 膜蒸馏技术在工业废水处理中的应用

2.1 石化废水

传统的石化废水处理工艺——“老三套”工艺即“隔油-混凝-过滤”或“隔油-气浮-过滤”，处理出水水质很难达到污水回注标准。目前，反渗透(RO)和高级氧化工艺(AOP)已用于石化废水处理，但是

RO 能耗高、进水水质要求高且产出水回收率低，以 Fenton 为代表的 AOP 技术需要投加药剂，从而产生大量污泥。相较于传统的脱盐技术，膜蒸馏可处理 TDS 高达 350 000 mg/L 的废水，能够在较低压力下运行，对石化废水有较好的适应性。膜蒸馏处理石化废水相关研究进展^[1-7]如表 2 所示。

表 2 膜蒸馏处理石化废水进展

Tab.2 Progress of MD technology for petrochemical wastewater treatment

膜蒸馏形式	废水来源	主要污染物	操作条件	处理效果
DCMD	美国科罗拉多州油田废水	TDS 高达 40 000 mg/L	进料温度:60 ℃;渗透侧温度:20 ℃;进料流速:8.5 cm/s;渗透侧流速:7.4 cm/s	盐分的去除率高达 99.9% ^[1]
DCMD	阿曼北部油田石化废水	TDS:13 500 ~ 140 000 mg/L;总硬度(以 CaCO ₃ 计):47 000 ~ 49 000 mg/L;COD:250 ~ 500 mg/L	热侧温度:80 ℃;渗透侧温度:23 ℃	脱盐率为 94.04%,有机碳含量为 2.58 mg/L ^[2]
DCMD	某油田石化废水	总固体:248 200 mg/L;TC:40.72 mg/L;电导率:228.2 mS/cm;酸碱度:6.15	进料侧温度:50 ℃;进料侧流速:7.4 L/h;渗透侧温度:25 ℃;渗透侧流速:6 L/h	总溶解固体的截留率>99%,总碳的去除率>90% ^[3]
DCMD	模拟石化废水	NaCl:35 g/L;原油:1 000 mg/L	进料温度:55 ℃;进料流速:0.42 m/s;渗透侧温度:20 ℃;渗透侧流速:0.36 m/s	渗透液电导率<10 μS/cm,盐的截留率接近 100% ^[4]
电絮凝-正渗透-膜蒸馏(EC-FO-MD)	西南能源公司页岩气废水	TDS:57 520 mg/L;TSS:235 mg/L;浊度:86.4 NTU	MD 的进料温度:60 ℃,渗透侧温度:20 ℃,流速为 0.7 L/min	EC 预处理对浊度的去除率为 90%,对 TOC 的去除率为 78%;MD 渗透通量为 45 ~ 50 L/(m ² ·h) ^[5]
絮凝-沉淀-微滤(FSMF)结合膜蒸馏	美国德克萨斯州的页岩气废水	浊度:135 NTU;SS:120 g/L;DOC:248.7 mg/L	进料侧温度:70 ℃;渗透侧温度:20 ℃;进料侧流速:0.4 L/min;渗透侧流速:0.2 L/min	预处理对 DOC 的去除率为 42.3%~55.6%,经 MD 处理后,废水中所有离子的去除率高达 99.99%,DOC 的去除率为 86.3% ~ 91.7% ^[6]
油水分离和光催化结合膜蒸馏	模拟石化废水	油脂:200 mg/L;苯酚:20 mg/L;电导率:1 100 μS/cm;TDS:2 000 mg/L	进料温度:80 ℃;渗透侧温度:20 ℃;膜两侧流速:1.5 L/min	预处理有效去除废水中 99.5% 的油和苯酚 ^[7]

DCMD 处理高矿化度的石化废水脱盐率高达 99%,同时能有效去除其他污染物如有机碳等^[1-4]。然而,膜蒸馏能耗较高,不如 RO 经济。相较于压力驱动的膜技术(如 RO),膜蒸馏的结垢倾向更低,但膜结垢和膜润湿会导致产水率和产水品质下降,特别是在高回收率条件下。为了延缓膜润湿,可对蒸馏膜进行改性,提高膜的抗污染及抗润湿性能。Boo 等^[8]在 PVDF 膜上涂抹含氟代烷基硅烷的二氧化硅纳米颗粒,改性后的膜在处理含油废水时表现出较好的抗润湿性。此外,石化废水成分复杂,将 MD 同其他工艺结合,不仅能提高水的回收率、节省成本,同时还能缓解膜的结垢倾向。Sardari 等^[5]利用集成的 EC-FO-MD 处理压裂采出水时,EC 对压

裂采出水进行预处理可有效去除废水中 78% 的总有机碳和 98% 的总悬浮固体,有效缓解了膜污染。Cho 等^[6]指出,絮凝-沉淀或絮凝-沉淀-微滤预处理能缓解膜污染造成的通量下降问题。Li 等^[9]采用膜蒸馏和新型两步预处理联合工艺(油水分离以及光催化过程)处理石化废水,有效缓解了膜蒸馏结垢,且出水中只含有浓度极低的 TDS 和挥发性有机物。

2.2 燃煤电厂脱硫废水

脱硫废水常规的处理方法包括物理法、化学法和生物法,其中化学法常用来去除 SS 和重金属,但当水质、水量波动较大时,该方法的去除效率不高,且不能有效去除 Cl⁻和 F⁻。采用絮凝工艺去除 SS 以及金属沉淀物时,由于金属沉淀物往往是亚微米或

纳米尺寸,因此分离速度较慢。微滤(MF)和超滤(UF)等膜技术已用于脱硫废水处理,但处理后的废水由于TDS浓度较高,仍不能被直接排放或回用。

膜蒸馏对进水水质要求不高,能有效处理高浓度含盐废水,在处理脱硫废水领域受到越来越多的关注,其研究进展情况^[10-13]见表3。

表 3 膜蒸馏处理脱硫废水进展

Tab.3 Progress of MD technology for desulfurization wastewater treatment

膜蒸馏形式	废水来源	主要污染物	操作条件	处理效果
DCMD	脱硫废水预处理产水	TSS、COD、Cl ⁻ 、K ⁺ 、Na ⁺	热侧温度:(60±2)℃;冷侧温度:(20±2)℃	电导率为29 μS/cm,满足回用要求 ^[10]
DCMD	华润焦作电厂脱硫废水预处理产水	TDS:1 315 733 mg/L;COD:492.10 mg/L; Na ⁺ :5 170.54 mg/L;K ⁺ :105.56 mg/L; Ca ²⁺ :227.46 mg/L;Mg ²⁺ :8.76 mg/L	热侧温度:(60±2)℃;冷侧温度:(20±2)℃	产出水电导率为298 μS/cm,Na ⁺ 为5.24 mg/L,K ⁺ 为0.51 mg/L,Ca ²⁺ 为0.36 mg/L,Mg ²⁺ 为0.76 mg/L ^[11]
VMD	脱硫塔的脱硫废水	TSS、铵盐	进料温度:69~80℃	电导率最低可达12 μS/cm,产水回收率维持在70%~80% ^[12]
AGMD	电厂脱硫废水	Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、Cl ⁻	进料温度:60~78℃; 膜两侧流速:30 L/min	盐截留率为99.8%~100% ^[13]

采用膜蒸馏技术处理脱硫废水,可获得高品质的产出水^[10-13]。但由于废水中存在着低表面能的污染物,容易造成膜润湿和污染现象,这会导致出水水质恶化,同时还会缩短膜的使用寿命,增加处理成本。

近年来针对膜污染和膜润湿问题,组合工艺受到重点关注,研究发现将膜蒸馏与其他工艺进行耦合(如FO-MD),其处理效果优于单一的膜蒸馏技术,同时能有效减缓膜污染及润湿现象,提高膜的使用寿命。有研究表明,将石灰磁混凝和膜蒸馏

相结合用于脱硫废水处理,获得了高品质的产出水,膜在长时间运行下也未出现膜润湿现象。

2.3 印染废水

当前,吸附、生物处理、高级氧化等技术已被广泛用于印染废水处理,但存在处理效率低、维护成本高的问题。压力驱动膜工艺如纳滤(NF)截盐率高,可拓展模块化设计,操作简单易于维护,在处理印染废水方面取得了很好的效果,但较低的水回收率和高能耗是其面临的主要问题。目前,膜蒸馏也被用于印染废水处理,相关研究进展情况^[14-20]见表4。

表 4 膜蒸馏处理印染废水进展

Tab.4 Progress of MD technology for dyeing wastewater treatment

膜蒸馏形式	废水来源	主要污染物	操作条件	处理效果
VMD	印染厂废水	COD:29 198 mg/L;色度:1 800 倍	热侧温度:70℃;真空度:0.095 MPa,进料流量:50 L/h	COD<400 mg/L,色度<80 倍 ^[14]
DCMD	模拟印染废水	Maxilon 蓝 5G、Drimarene 黄 K-2R 和荧光素钠	进料温度:70℃;渗透侧温度:20℃	三种染料的去除率分别为(99.61±0.17)%、(99.57±0.22)%和(99.66±0.20)% ^[15]
AGMD	模拟印染废水	日落黄、玫瑰红	热侧温度:70℃;冷侧温度:20℃	染料去除率高达100% ^[16]
FO-MD	模拟印染废水	CR 染料	膜两侧温差:50℃	馏出物电导率为5 μS/cm ^[17]
光催化结合膜蒸馏	模拟印染废水	亚甲基蓝、结晶紫、酸性红、酸性黄	进料温度:60℃;渗透侧温度:室温	染料截留率高达100% ^[18]
光催化结合膜蒸馏	模拟印染废水	PhB	进料温度:60℃;渗透侧温度:20℃	PhB 截留率高达99.99% ^[19]
EVMD	模拟印染废水	罗丹明红染料	进料温度:70℃;真空压力:-0.095 MPa	罗丹明红染料降解率高达99.25% ^[20]

膜蒸馏处理印染废水有两个明显优势:①印染废水温度为50~80℃,膜蒸馏过程可以利用此废热;②染料可以从浓缩物中回收,便于二次分离使用。

1991年Calabro等首次将膜蒸馏工艺用于印染废水处理,就取得了很好的处理效果。DCMD模块设计简单、运行成本低,是首选的膜蒸馏方式^[15]。然而,

DCMD会随着废水中染料的浓缩在膜表面出现浓差极化现象。为解决这一问题,有学者将光催化技术与膜蒸馏相结合,不仅缓解了膜表面浓差极化,还避免了膜结垢现象^[18-19]。此外,其他的膜蒸馏形式如VMD和AGMD等也被广泛用于印染废水处理^[14-15]。为了抑制膜蒸馏结垢并克服传统膜导电问题,有研究将电化学与膜蒸馏相结合,研制出一种新型的高分子电催化复合膜(EVMD),复合膜表现出良好的电催化稳定性,同时减轻了膜污染^[20]。

近年来,组合工艺成为研究热点,如FO-MD组合工艺,其中涉及模块化设计、开发新型膜材料等。Li等^[17]研究了FO-MD工艺浓缩纺织废水的可行性,并对该系统进行了经济评估。结果表明,该系统有效缓解了膜污染问题,降低了纺织废水处理的成本。

2.4 放射性废水

目前我国放射性废水处理工艺主要为絮凝沉淀-蒸发-离子交换,其中絮凝沉淀和离子交换均会产生大量二次污染物,而蒸发浓缩能耗过高。研究表明,压力驱动膜技术如RO可有效分离放射性物质,但RO对硼的去除效率仅为40%~80%,尽管可通过调节pH提高硼酸去除率,但由于硼酸具有缓冲作用,需要投加大量碱进行调节,增加硼盐度,从而降低RO的产水量。

为了去除废水中小离子放射性同位素,需要将压力驱动膜技术与化学络合相结合,其关键在于络合剂的再生,且需要额外过滤。膜蒸馏处理放射性废水时渗透压和浓差极化对膜通量的影响较小,可以在高盐度下运行,其相关研究进展情况^[21-27]如表5所示。

表5 膜蒸馏处理放射性废水进展

Tab.5 Progress of MD technology for radioactive wastewater treatment

膜蒸馏形式	废水来源	主要污染物	操作条件	处理效果
AGMD	模拟放射性废水	浓度均为10 g/L的 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+}	进料温度:75℃;进料流速:7.0 L/min	Sr^{2+} 、 Co^{2+} 截留率均接近100% ^[21]
DCMD	模拟放射性废水	^{137}Cs 和 ^{60}Co 混合液的比活度为5 000 Bq/dm ³	膜蒸馏流量:0.05 m ³ /h	^{137}Cs 的去污系数为44, ^{60}Co 的去污系数达4 336 ^[22]
DCMD	哈萨克斯坦阿拉木图核反应堆	^{60}Co 为(85.4±6.1) Bq/kg, ^{137}Cs 为(1 900±27) Bq/kg, ^{241}Am <2.2 Bq/kg	膜两侧温差:70℃	^{60}Co 的检出活度<1.0 Bq/kg, ^{137}Cs 的检出活度<1.1 Bq/kg, ^{241}Am 的检出活度<0.45 Bq/kg ^[23]
DCMD	模拟放射性废水	100 mg/L的 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 溶液	进料温度:(47.5±0.5)℃;渗透侧温度:(27±0.5)℃	渗透液均未检测出 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} ^[24]
VMD	模拟放射性废水	Co 浓度为10 mg/L	真空度:99 kPa;进料速度:41.8 L/h;进料温度:70℃	Co 去除率达99.67% ^[25]
VMDC(真空膜蒸馏结晶)	模拟放射性废水	Co^{2+} 、 Cs^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度均为10 mg/L,硼酸浓度为500 mg/L	进料侧温度为70℃;冷凝侧温度为20℃;真空度为96 kPa	放射性核素的去除率达99.9%,硼酸的纯度超过99% ^[26]
NF-VMD	模拟放射性废水	Co^{2+} 、 Ag^+ 浓度均为1 mg/L,硼酸浓度为10 g/L	NF:跨膜压差0.4~1 MPa,温度25℃,错流速度1.5 m/s;VMD:进料温度60~80℃,进料流速0.2~0.9 m/s,渗透侧水温4℃,渗透侧流速0.5 m/s	Co^{2+} 的去除率高达99.9%, Ag^+ 的去除率大于95%,在整个富集过程中硼酸的截留率保持在99.9%以上 ^[27]

膜蒸馏用于放射性废水处理时,废水中放射性核素的截留率高达99%^[21-25]。硼酸作为控制压力反应堆中的填充剂,成本昂贵,采用混合膜工艺如NF-VMD可实现硼酸提纯,满足回用要求(硼酸浓度>40 g/L)^[27]。此外,硼酸的溶解度随温度变化显著,膜蒸馏结晶(VMDC)可充分利用这一特点,对废水中的硼酸进行浓缩^[26]。

蒸馏膜与放射性物质接触容易破坏膜的稳定性甚至使膜发生降解,因此蒸馏膜应具备足够的抗辐射性。有研究表明,对膜进行氟化改性,可提高膜的抗辐射能力^[23]。

2.5 焦化废水

焦化废水具有刺激性气味、含大量有毒难降解污染物,传统处理技术主要包括物理化学处理法,

如酚类化合物的溶剂萃取和氨气的汽提等,以及生物处理法,如活性污泥法等。由于处理成本低、易操作、维护简单等优点,缺氧/好氧(A/O)或厌氧/缺氧/好氧(A²/O)工艺成为我国焦化废水的主要生物处理工艺,然而经过生物处理后的废水中依然含有大量盐和耐生物降解化合物,如多环芳烃和杂环化合物等。因此,高级氧化和吸附技术被用于处理焦

化废水,但高级氧化需投加大量氧化剂,而吸附技术存在吸附剂再生困难等问题。

焦化废水经过除油、氨蒸等预处理工艺后仍能保持 50 ℃左右的温度,这为膜蒸馏利用工业余热处理焦化废水提供了有利条件。近年来,将膜蒸馏技术应用于焦化废水处理逐渐成为研究热点,其应用进展情况^[28-33]如表 6 所示。

表 6 膜蒸馏处理焦化废水进展

Tab.6 Progress of MD technology for coking wastewater treatment

操作方式	废水来源	主要污染物	操作条件	处理效果
DCMD	山西某焦化厂	氨氮、COD	进水温度为 50 ℃	电导率低于 140 μS/cm,截盐率 98% 以上 ^[28]
DCMD	宝钢化工焦化 RO 废水	Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、COD、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	热侧温度为(80±1) ℃,热侧流速为 4 m ³ /h	产水水质满足工业回用水要求 ^[29]
DCMD	山西某焦化厂废水	COD:315 mg/L;氨氮:7.09 mg/L;色度:361 倍	热侧温度为 40 ℃,冷侧温度为 20 ℃	COD:6.8 mg/L;氨氮:1.25 mg/L;色度:2 倍;出水水质满足冷却循环水要求 ^[30]
VMD	某化工公司浓缩后的焦化废水	Cl ⁻ :2 890 ~ 4 830 mg/L;SO ₄ ²⁻ :156 ~ 372 mg/L;TN:156 ~ 275 mg/L	真空度为 0.08 MPa	产水水质良好,电导率在 25 μS/cm 以下 ^[31]
DCMD	山西某焦炭厂生物预处理后的焦化废水	TOC:(68.3±1.8) mg/L,其中,PAH、杂环化合物、苯和苯酚分别占 48.5%、19.7%、14.9%、14.8%	进水温度为 50 ℃,出水温度为 20 ℃,膜两侧的错流速度均为 0.3 m/s	有机物和无机盐去除率均达 99% 以上 ^[32]
DCMD	某焦化厂生物预处理后的焦化废水	COD:(127±6) mg/L;色度:(127±6)倍,电导率:(2 400±230) μS/cm	进料温度为 60 ℃,出水温度为 20 ℃,膜两侧的错流速度均为 0.3 m/s	渗透液的电导率稳定在 10 μS/cm 左右,TOC 在 8 mg/L 以下 ^[33]

膜蒸馏对非挥发物质的去除效率高,废水中的污染物去除率大多在 98% 以上^[28-33]。然而废水中的疏水污染物如芳烃和杂环化合物等对疏水膜表现出很强的亲和力,容易导致膜润湿和膜污染^[31]。可通过对废水进行预处理或对膜进行改性等手段,提高膜的抗污染和抗润湿性能,如先用聚氯化铝/聚苯烯酰胺对废水进行预处理能有效去除废水中的悬浮物、胶体及某些芳香类物质^[32]。将石墨烯(GO)改性 PTFE 膜用于焦化废水处理,可有效减缓膜污染和膜润湿现象^[33]。

需要注意的是,改性膜虽然能有效缓解膜污染和膜润湿现象,但改性层有可能增加膜传质阻力,因此保障膜的抗污能力和膜通量是研发新型复合膜的基本原则。

2.6 制药废水

制药废水色度高、气味大、化学需氧量高,通常含有抗生素、类固醇、消炎药等污染物,排入水体后

对环境的危害极大。制药废水通常采用物理化学法和生物法等处理工艺,物理化学法如高级氧化工艺的处理效果较好,但是运行成本相对较高;生物法如活性污泥法虽然经济,但对毒性较高的废水处理效果不佳。膜技术中 RO 对制药废水的处理效果较好,但能耗高,且 RO 对低分子中性化合物如 N-亚硝基二甲胺(NDMA)的处理效果不佳。近年来,膜蒸馏技术逐渐被用于制药废水的处理,其应用进展情况^[34-38]如表 7 所示。

将膜蒸馏用于制药废水处理,废水中的药物如抗生素、酚类化合物等去除率可高达 99%^[37-39]。然而废水中疏水物质易在膜表面结垢,降低膜通量。对废水进行预处理如絮凝沉淀,再结合膜蒸馏能有效缓解膜结垢现象,同时还能提高制药废水中药物的去除率^[40]。此外,将其他工艺与膜蒸馏相结合(如 MBR-MD 耦合工艺),可有效去除废水中的痕量药物^[41]。

表 7 膜蒸馏处理制药废水
Tab.7 MD treatment of pharmaceutical wastewater

操作方式	废水来源	主要污染物	操作条件	处理效果
VMD	制药厂废水	多酚类化合物浓度为 17 ~ 18 mg/L; 乙醇质量分数为 10% ~ 30%	热侧温度: 65 °C; 进料液流速: 55 L/h; 冷侧压力: 0.01 MPa	多酚类化合物的截留率高达 99.67%, 馏出物乙醇的质量分数为 34.5% ^[34]
DCMD	模拟制药废水	抗生素为 200 mg/L, TOC 为 84 ~ 123 mg/L, COD 为 313 ~ 472 mg/L, 电导率为 40 ~ 60 μS/cm	热侧温度: 60 °C; 冷侧温度: 20 °C; 膜两侧的流速均为 500 mL/min	抗生素截留率高达 99.9% ^[35]
DCMD	模拟制药废水	头孢唑林钠盐、妥布霉素、硫酸庆大霉素、一氧化氯西林钠等 12 种抗生素	进料温度: 60 °C; 渗透温度: 20 °C; 膜两侧流速均为 0.5 L/min	硫酸庆大霉素的截留率为 86%, 妥布霉素的截留率为 78%, 剩余 10 种抗生素的截留率均高达 100% ^[36]
MBR-MD	模拟制药废水	类固醇激素、植物雌激素等 29 种痕量有机化合物	进料侧温度: 40 °C; 渗透侧温度: 20 °C; 膜两侧流速: 11.7 cm/s	馏出物的总有机碳和总氮含量均小于 1 mg/L, 29 种有机物理的去除率均在 95% 以上 ^[37]
絮凝沉淀结合 DCMD	模拟制药废水	布洛芬、非诺洛芬、萘普生、酮洛芬、氯贝酸、卡马西平等 13 种药物	进料侧温度: 70 °C; 渗透侧温度: 20 °C; 膜两侧流速: 0.14 m/s	13 种药物的去除率接近 100% ^[38]

3 膜蒸馏面临的问题及挑战

3.1 膜蒸馏过程能耗问题

膜蒸馏在处理高盐废水方面具有广阔的应用前景,但能耗问题一直阻碍着其大规模应用。尽管膜蒸馏技术相较于常规的热脱盐技术能够在较低温度下运行,但热能成本在总能耗中的占比仍较大。从热力学角度来看,反渗透、电渗析等技术在废水脱盐过程中,水始终保持在液相中,其能耗主要用于盐水分离。而膜蒸馏是利用相变将水从非挥发性污染物中分离出来,大量能量消耗在水的蒸发上,用于打破水分子间的氢键,此能量远大于将水以液态的形式从盐水混合物中分离出来所需能耗。在膜蒸馏过程中,90%的能耗来自于对原水的加热,导致膜蒸馏所需的热量达到 628 kW/m³,产水价格高于 2.2 元/m³^[39]。因此,为了使膜蒸馏在经济上可行,需要降低比能耗。制造高通量商业膜以及优化操作条件能提高热利用效率。除此之外,可利用太阳能、地热、工业余热等热源,如太阳能集热驱动膜蒸馏技术在年有效光照时间长、盐资源丰富的地区具有广阔的应用前景,但由于太阳能池作为一种露天蓄热装置,受外界气候条件影响较大,因此如何有效保证其稳定性,为膜蒸馏提供持续稳定的热源值得进一步研究。低温地热能可提供稳定的热源,且不受季节变化和气温波动的影响,可作为驱动膜蒸馏装置的热源。由于受到地热分布的限制,目前地热驱动膜蒸馏技术研究相对较少。工业余热驱动膜蒸馏技术可有效利用工业低温余热,具

有良好的经济和环境效益。

3.2 膜蒸馏过程成本问题

膜蒸馏的截留率高但通量相对较低,增加膜面积可以提高膜通量,但也增加了产水投资成本。Zuo 等^[40]发现膜面积在 4 m²左右时,产水成本的最小值为 1.1 美元/m³,膜面积<4 m²时,产水成本随着膜面积的增大而显著下降,这是由于产水和产出比显著增加所致。当膜面积增加超过 4 m²时,产水和产出比增加速度减慢。因此,提高产水率和能源效率所获得的收益不足以抵消额外膜面积的费用。Khayet^[41]分析了不同膜蒸馏系统,得出水生产成本(WPC)为 0.3 ~ 130 美元/m³。自 1970 年以来,RO 的 WPC 已从 5 美元/m³降至 1 美元/m³,多级闪蒸的 WPC 也从 1960 年的 9 美元/m³降至 1 美元/m³。膜蒸馏采用的是疏水膜,与亲水膜相比在膜材料及制备工艺选择上有较大的局限性。此外,膜蒸馏材料生产成本太高,与其他膜分离技术相比没有价格优势。碳纳米管和石墨烯材料能显著提高膜蒸馏的热利用效率(包括光热、电热和感应加热),但价格昂贵。因此,寻找价格低廉、性能优异的膜材料是当前的主要研究方向。另外,通过对膜进行改性,延长膜的使用寿命也能有效降低膜蒸馏的成本。

3.3 膜污染与润湿问题

与超滤、反渗透等大多数膜分离过程一样,膜蒸馏同样无法避免膜污染问题。不同的是,膜蒸馏采用蒸汽压差驱动,膜污染机理有别于传统压力驱动的膜污染。一方面膜蒸馏过程是在常压条件下

进行的,被传递的是挥发性物质,膜两侧边界层上的蒸汽压差很小,因此膜孔稍有堵塞,就会造成膜通量的下降。另一方面,疏水膜的表面能很低,原料液中的有机污染物易吸附在膜表面,吸附的污染物会降低膜表面和膜孔的疏水性,当膜被部分或完全润湿(即发生膜的亲水化现象)时,膜通量就会急剧下降。膜污染与润湿除了与料液中污染物类型及浓度有关外,还受到操作条件的影响。因此,一方面要对膜本身进行改良,增加膜的疏水性,提高膜的抗污染能力。如对膜表面进行化学修饰,在膜表面涂覆纳米颗粒(二氧化硅或二氧化钛等)构建分层微纳米结构以增加膜的粗糙度,或在膜表面引入低表面能物质如氟化物等;另一方面,要增加预处理工艺或优化过程工艺条件。如通过物理化学方法(混凝-絮凝)去除原水中的颗粒物,经过生物处理降低原水中的有机物,缓解膜表面结垢的程度。有研究采用预处理工艺处理印染废水后,再用膜蒸馏处理,运行48 h后通量仅降低14%,而对于未经预处理的废水,膜通量下降则高达97%以上^[42]。此外,运行过程中适当增加进料液流速,能缓解温差和浓差极化效应,从而缓解膜结垢现象。

4 膜蒸馏技术展望

膜蒸馏技术近年来发展迅速,已开始用于处理石化废水、脱硫废水及印染废水等典型工业废水,但面临着热利用率低、膜成本过高以及膜污染和润湿等诸多问题,需从以下几方面进一步研究:①降低膜蒸馏系统能耗,提高对热的利用效率,进一步开展太阳能、地热等与膜蒸馏耦合技术的研究;②开发新型膜材料,设计多样化的膜组件,提高膜通量;③针对膜结垢形成机理及预防措施,可从污垢特性、膜特性、操作环境和物料特性对污垢形成机理的影响进行深入探讨;④当前对膜蒸馏生命周期评价方面的研究较少,因此,开展对膜蒸馏系统生命周期评价也是未来的研究方向之一。

参考文献:

- [1] DU X W, ZHANG Z Y, CARLSON K H, *et al.* Membrane fouling and reusability in membrane distillation of shale oil and gas produced water: effects of membrane surface wettability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 567: 199–208.
- [2] AL-SALMI M, LAQBAQBI M, AL-OBAIDANI S, *et al.* Application of membrane distillation for the treatment of oil field produced water[J]. *Desalination*, 2020, 494: 114678.
- [3] MACEDONIO F, ALI A, POERIO T, *et al.* Direct contact membrane distillation for treatment of oilfield produced water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 126: 69–81.
- [4] WANG K P, HOU D Y, QI P, *et al.* Development of a composite membrane with underwater-oleophobic fibrous surface for robust anti-oil-fouling membrane distillation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537: 375–383.
- [5] SARDARI K, FYFE P, WICKRAMASINGHE S R, *et al.* Integrated electrocoagulation-forward osmosis-membrane distillation for sustainable water recovery from hydraulic fracturing produced water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 574: 325–337.
- [6] CHO H, CHOI Y, LEE S, *et al.* 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.
- [7] KHAING T H, LI J, LI Y, *et al.* Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using a novel submerged membrane distillation bioreactor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 74 (1): 138–143.
- [8] BOO C, LEE J, ELIMELECH M, *et al.* Omniphobic polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane for desalination of shale gas produced water by membrane distillation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (22): 12275–12282.
- [9] LI C, DENG W, GAO C J, *et al.* Membrane distillation coupled with a novel two-stage pretreatment process for petrochemical wastewater treatment and reuse [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 224: 23–32.
- [10] 杨跃伞. 基于膜蒸馏的燃煤电厂脱硫废水浓缩减量研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2017.
YANG Yuesan. Study on Concentration Reduction of Desulfurization Wastewater in Coal-fired Power Plant Based on Membrane Distillation[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017(in Chinese).
- [11] 李向南,陈雪,陈文婷,等. 膜蒸馏技术处理电厂脱硫废水的应用研究[J]. *内蒙古科技与经济*, 2018(20): 66–67,69.
LI Xiangnan, CHEN Xue, CHEN Wenting, *et al.* Study

- on the application of membrane distillation technology to treat desulfurization wastewater from power plant [J]. Inner Mongolia Science Technology & Economy, 2018 (20): 66-67, 69 (in Chinese).
- [12] 徐光平, 李竹梅, 王建强, 等. 膜蒸馏技术在电厂脱硫废水处理领域的中试应用[J]. 广东化工, 2018, 45 (5): 184-186.
- XU Guangping, LI Zhumei, WANG Jianqiang, *et al.* Pilot application of membrane distillation technology on FGD wastewater treatment in power plant [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45 (5): 184-186 (in Chinese).
- [13] 车凌云, 张超, 卞志明, 等. 气隙式膜蒸馏系统在电厂脱硫废水零排放深度处理过程中的研究[J]. 上海节能, 2018(9): 692-697.
- CHE Lingyun, ZHANG Chao, BIAN Zhiming, *et al.* Study on air gap membrane distillation system at power plant desulfurized waste water zero emission treatment process [J]. Shanghai Energy Conservation, 2018 (9): 692-697 (in Chinese).
- [14] 王婷, 唐娜, 王学魁, 等. 真空膜蒸馏方法处理高盐印染中间体废水研究[J]. 盐业与化工, 2011, 40(2): 9-12.
- WANG Ting, TANG Na, WANG Xuekui, *et al.* Treatment of high salinity dvestuff interdiatate wastewater by vacuum membrane distillation method [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2011, 40 (2): 9-12 (in Chinese).
- [15] LAQBAQBI M, GARCIA-PAYO M C, KHAYET M, *et al.* Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 815-825.
- [16] LEAPER S, ABDEL-KARIM A, GAD-ALLAH T A, *et al.* Air-gap membrane distillation as a one-step process for textile wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 1330-1340.
- [17] LI M, LI K, WANG L J, *et al.* Feasibility of concentrating textile wastewater using a hybrid forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) process: performance and economic evaluation [J]. Water Research, 2020, 172: 115488.
- [18] GUO J X, YAN D Y S, LAM F L Y, *et al.* Self-cleaning BiOBr/Ag photocatalytic membrane for membrane regeneration under visible light in membrane distillation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122137.
- [19] LI Y K, DONG S Y, ZHU L, *et al.* Preparation of novel poly (vinylidene fluoride)/TiO₂ photocatalysis membranes for use in direct contact membrane distillation [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2018, 20 (3): 63-73.
- [20] LIU H, HUANG Q L, WANG Y F, *et al.* PTFE conductive membrane for EVMD process and the application of electro-catalysis [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 187: 327-333.
- [21] 金畅, 喻翠云, 肖德涛, 等. 气隙式膜蒸馏处理模拟放射性废水[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(1): 45-50.
- JIN Chang, YU Cuiyun, XIAO Detao, *et al.* Treatment of simulated radioactive wastewater by air gap membrane distillation [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2015, 37(1): 45-50 (in Chinese).
- [22] ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G, HARASIMOWICZ M, CHMIELEWSKI A G, *et al.* Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 163(2): 257-264.
- [23] KOROLKOV I V, YESZHANOV A B, ZDOROVETS M V, *et al.* Modification of PET ion-track membranes for membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes and salt solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227: 115694.
- [24] LIU H Y, WANG J L. Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 307-315.
- [25] JIA F, YIN Y N, WANG J L, *et al.* Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation [J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, 103: 20-27.
- [26] JIA F, LI F J, WANG J L, *et al.* Recovery of boric acid from the simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation crystallization [J]. Annals of Nuclear Energy, 2017, 110: 1148-1155.
- [27] CHEN X F, CHEN T, LI J, *et al.* Ceramic nanofiltration and membrane distillation hybrid membrane processes for the purification and recycling of boric acid from simulative radioactive waste water [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 579: 294-301.
- [28] 任静, 李剑锋, 高瞻, 等. 进水温度对膜蒸馏处理焦化废水效能的影响[J]. 工业用水与废水, 2019, 50(1):

- 13-18.
- REN Jing, LI Jianfeng, GAO Zhan, *et al.* Effect of feedwater temperature on performance of coking wastewater treatment by membrane distillation [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2019, 50(1): 13-18 (in Chinese).
- [29] 李文. 利用膜蒸馏技术处理焦化废水实验研究[J]. *广州化工*, 2018, 46(19): 81-82, 85.
- LI Wen. Experimental study on treatment of coking wastewater by membrane distillation technology [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(19): 81-82, 85 (in Chinese).
- [30] 武警, 张翠钰, 李剑锋, 等. 膜蒸馏处理焦化废水生化出水的试验研究[J]. *工业用水与废水*, 2015, 46(6): 13-17.
- WU Jing, ZHANG Cuiyu, LI Jianfeng, *et al.* Experimental study on membrane distillation process treating biochemical effluent of coking wastewater [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2015, 46(6): 13-17 (in Chinese).
- [31] 尹婷婷, 侯红娟. 膜蒸馏处理焦化RO浓盐水试验研究[J]. *宝钢技术*, 2016(5): 22-26.
- YIN Tingting, HOU Hongjuan. Experimental study of coking RO concentrated brine by membrane distillation technology [J]. *Bao-steel Technical Research*, 2016(5): 22-26 (in Chinese).
- [32] REN J, LI J F, XU Z Z, *et al.* Simultaneous anti-fouling and flux-enhanced membrane distillation via incorporating graphene oxide on PTFE membrane for coking wastewater treatment [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 531: 147349.
- [33] LI J F, GUO S J, XU Z Z, *et al.* Preparation of omniphobic PVDF membranes with silica nanoparticles for treating coking wastewater using direct contact membrane distillation: electrostatic adsorption vs. chemical bonding [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 574: 349-357.
- [34] 钟世安, 李宇萍, 周春山, 等. 减压膜蒸馏法处理多酚类制药废水的研究[J]. *工业水处理*, 2003, 23(4): 44-46.
- ZHONG Shi'an, LI Yuping, ZHOU Chunshan, *et al.* Study of vacuum membrane distillation for polyphenol pharmacy wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2003, 23(4): 44-46 (in Chinese).
- [35] GUO J X, FORTUNATO L, DEKA B J, *et al.* Elucidating the fouling mechanism in pharmaceutical wastewater treatment by membrane distillation [J]. *Desalination*, 2020, 475: 114148.
- [36] GUO J X, FARID M U, LEE E J, *et al.* Fouling behavior of negatively charged PVDF membrane in membrane distillation for removal of antibiotics from wastewater [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551: 12-19.
- [37] WIJEKON K C, HAI F I, KANG J, *et al.* Rejection and fate of trace organic compounds (TrOCs) during membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453: 636-642.
- [38] JEONG S, SONG K G, KIM J, *et al.* Feasibility of membrane distillation process for potable water reuse: a barrier for dissolved organic matters and pharmaceuticals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124499.
- [39] DESHMUKH A, BOO C, KARANIKOLA V, *et al.* Membrane distillation at the water-energy nexus: limits, opportunities, and challenges [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1177-1196.
- [40] ZUO G Z, WANG R, FIELD R, *et al.* Energy efficiency evaluation and economic analyses of direct contact membrane distillation system using Aspen Plus [J]. *Desalination*, 2011, 283: 237-244.
- [41] KHAYET M. Solar desalination by membrane distillation: dispersion in energy consumption analysis and water production costs (a review)[J]. *Desalination*, 2013, 308: 89-101.
- [42] LI F, HUANG J H, XIA Q, *et al.* Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 195: 83-91.

作者简介: 林旭(1993-), 男, 四川宜宾人, 硕士研究生, 主要研究方向为膜蒸馏处理含油废水。

E-mail: 924402406@qq.com

收稿日期: 2021-03-15

修回日期: 2021-04-01

(编辑: 丁彩娟)