

进展评述

高回收率膜法苦咸水淡化工艺的应用研究进展

宋跃飞¹ 苏现代¹ 周建国¹ 苏保卫² 高从堦^{2#}¹河南师范大学环境学院 黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室 新乡 453007;²中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

摘要 膜法苦咸水淡化过程中,符合环境保护要求的浓排水处理方法成本高昂,所以只有当回收率达到较高值时,在实际运行中才具有经济可行性。目前,在不加剧膜污染的前提下进一步提高苦咸水淡化系统回收率的方法已成为该领域研究热点。本文详细综述了高回收率膜法苦咸水淡化工艺的应用研究进展,包括基于反渗透、纳滤、正渗透、膜蒸馏、电渗析和电容去离子化淡化工艺过程,以及这些过程面临的热点问题,并对此提出了建议。

关键词 苦咸水淡化 高回收率 反渗透 纳滤 浓盐水外排

Progress in Investigation and Application of High Recovery Brackish Water Membrane Desalination Technology

Song Yuefei¹, Su Xianfa¹, Zhou Jianguo¹, Su Baowei², Gao Congjie^{2#}¹Key Laboratory of Yellow River and Huai River, Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007; ²Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of Ministry of Education, College of Chemistry

and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100)

Abstract The costs of environmentally responsible brine disposal methods at inland sites can be prohibitively expensive in membrane brackish water desalination processes. As a result, it is often economically infeasible to develop such ground water sources unless very high product water recovery is attained. High product water recovery in membrane desalination processes is often limited by scaling of sparingly soluble salts when the concentrate above the solubility limits in the highly concentrated brine. Therefore, attempt was currently made to solve or mitigate scaling of membrane for brackish water desalination while remaining or further increasing overall system product water recovery. In this paper, the progress in improving the recovery of brackish water desalination by membrane technology including reverse osmosis (RO), nanofiltration (NF), forward osmosis (FO), membrane distillation (MD), electrodialysis (ED) and capacitive deionization (CDI), the scaling problem therein, as well as critical issues existing in this region were presented and commented extensively. In addition, the problems and suggestions for the current research status are proposed.

Keywords Brackish water desalination, High recovery, Reverse osmosis, Nanofiltration, Brine discharge

全球水平衡中,地下苦咸水含量占地下水资源量的一半以上。这类非常规水资源越来越被认为在不久的将来是一种潜在的重要和可供替代的饮用水水源^[1]。资料显示,在非常规水资源淡化饮用比例中,海水淡化、苦咸水淡化和废水再处理分别占利用总量的 58%、22%和 5%^[2]。广大内陆地区,积极推进苦

宋跃飞 男, 29 岁, 博士, 讲师, 从事膜法苦咸水淡化与水污染控制; E-mail: songyuefei@htu.cn; jgzhou@htu.cn; #中国工程院院士教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20104104110004)资助
2014-07-25 收稿, 2014-10-14 接受

咸水和微咸水等非常规水资源的开发利用,提高水资源的利用效率,可以在存量资源不变的条件下,有效增加新的水资源供给量,是缓解广大地处内陆的半干旱和干旱地区水资源供需矛盾的重要途径^[3,4]。

工业上广泛应用的苦咸水淡化工艺包括多级闪蒸(Multi-stage flash distillation, MSF)、低温多效蒸馏(Multiple effect distillation, MED)、反渗透(Reverse osmosis, RO)、纳滤(Nanofiltration, NF)、正渗透(Forward osmosis, FO)、膜蒸馏(Membrane distillation, MD)、电渗析(Electrodialysis, ED)和电容去离子化(Capacitive deionization, CDI)等八种最常见的技术方法^[5-8],其中,后六种均为膜法分离技术。膜法苦咸水淡化自 20 世纪 60 年代起快速发展,并由于无相变、低能耗的特点,逐渐在新的苦咸水淡化装机容量中超过加热技术。苦咸水多取自地下深井,天然地经过了多孔介质的过滤作用(砂质、粘土和岩石等),水中的许多颗粒物质和一些有机物被除去。而且随着膜法预处理技术的进步,胶体、悬浮固体和大部分微生物能够被超滤(ultrafiltration, UF)膜较有效地消除;有机物特别是大分子有机物能够被 UF 膜大部分截留^[9,10]。另外,与海水总溶解固体含盐量(total dissolved solids, TDS)中主要由一价 Na^+ 和 Cl^- 构成不同,苦咸水 TDS 中通常是由二价成垢离子 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 构成^[11]。在苦咸水淡化工艺中,溶解性无机盐的浓缩因子(concentrate factor, CF)一般都在 4~10 之间。因此,膜法苦咸水淡化过程中最可能遇到的困扰是膜面无机结垢。目前,国内外在提高苦膜法咸水淡化系统产水回收率方面开展了较多的研究。苦咸水淡化的产水回收率是影响其成本的主要因素。传统 RO 等膜法苦咸水淡化工程的系统产水回收率一般为 40%~75%^[12-14]。产水回收率是反渗透等膜法系统设计中一个非常关键的参数,决定着进水处理系统(取水、预处理系统和高压泵)的尺寸和排向环境的浓盐水量。提高系统产水回收率意味着能够降低进水处理系统的水量、降低耗电量和化学药品的用量,最终降低成本;同时也大量减少浓盐水排放量,从而降低对环境的污染。但是,系统产水回收率的提高需要较高的操作压力,由此带来较快的膜面无机结垢和频繁的膜元件清洗与更换。因此,研发在不加剧膜污染条件下进一步提高苦咸水淡化系统产水回收率的方法,对于大幅度降低产水成本具有重要意义。本文对国内外高产水回收率膜法苦咸水淡化工艺的研究进展和面临的问题进行了评述,并对此提出了建议。

1 高产水回收率膜法苦咸水淡化的研究进展

1.1 反渗透工艺

1.1.1 一级一段 RO 工艺 Lee 等^[15-18]在美国 San Joaquin Valley 的研究表明,当采用一段式(浓水分段)RO 膜法工艺时,大多数内陆苦咸水淡化厂的系统产水回收率为 40%~60%,因此,面临大量浓盐水外排的严峻环境问题。然而,RO 苦咸水淡化厂系统产水回收率的进一步提高易于导致膜面浓水侧出现无机结垢,如 CaSO_4 、 CaCO_3 、 SiO_2 和 BaSO_4 等。

AlTae 等^[18]采用 ROSA 软件模拟苦咸水 RO 膜元件 BW30-400 进行分离和操作参数优化实验。当保持苦咸水进水 TDS 含盐量为 4610 mg/L、进水温度为 25℃、进水 pH 为 5.0 恒定不变时,在产水回收率从 25%逐渐上升至 80%的分离过程中,苦咸水 RO 膜 BW30 产水的比能耗值从初始的 0.8 kWh/m³ 逐渐下降至产水回收率为 60%时的 0.45 kWh/m³,然后又逐渐上升 0.62 kWh/m³;进水压力和产水 TDS 随产水回收率呈同样的变化趋势,产水 TDS 小于 600 mg/L。

1.1.2 一级两段 RO 工艺 Almulla 等^[19]认为,当内陆苦咸水 RO 膜法淡化厂的系统产水回收率小于 85%时,由于高浓盐水的环境排放处理费用昂贵而失去工艺运行可行性。因此,采用两段式 RO 膜法苦咸水淡化工艺,以进一步提高系统产水回收率。

Tharamapalan 等^[20]报道了在美国佛罗里达的一座产量为 17000 m³/d 的苦咸水淡化厂,在一级两段式 RO 工艺上,采用一种配置 ESPA2 膜的 Canary 监控仪于第二段 RO 浓水出口处。在减少加酸量直至完全

不加酸的 120d 试验中, 当 RO 进水 pH 从最初的 5.8 逐渐上升至 7.1 时, 产水通量仅从 $57 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 微降至 $52 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 产水 TDS 从 $27 \text{ mg}/\text{L}$ 逐渐上升至 $47 \text{ mg}/\text{L}$, RO 膜对无机盐的截留率仅从 98.9% 微降至 98.1%, 而同时保持苦咸水淡化系统产水回收率高达 75%。

Martinetti 等^[21]分别通过小试和中试实验研究了高浓度 SiO_2 ($63 \text{ mg}/\text{L}$) 对苦咸水反渗透(Brackish water reverse osmosis, BWRO)淡化过程的影响。实验中苦咸水取自美国圣迭戈地区的 SanPasqual 盆地(TDS 为 $1315 \text{ mg}/\text{L}$), RO 膜元件为 Saehan 公司的 BLR-4040 卷式膜。结果表明, 由于高浓度 SiO_2 的影响, 两段式 BWRO 工艺中, 产水回收率和膜产水通量分别被限定于 75% 和 $16.9 \text{ L}/(\text{M}^2 \cdot \text{h})$ 以下, SiO_2 沉淀在第二段膜面浓水端出现, 长期运行过程中, 化学清洗后膜产水通量下降速度较快。

Abbas 等^[22]通过开展为期 500d 的 RO 膜法苦咸水淡化长期稳定性实验, 发现在产水量达 $40 \text{ m}^3/\text{d}$ 的两段式 RO 工艺中, 其中第一段浓水不经高压泵加压直接进入第二段膜组件, 实验采用美国 Dow 公司的卷式 RO 膜, 苦咸水取自地下 74 m 深水井处, TDS 为 $2540 \text{ mg}/\text{L}$, 操作压力为 1.2 MPa。结果表明, 与初始值相比, 运行 500d 后, 膜产水回收率和膜对无机盐的截留率分别下降了 25% 和 1.9%。

1.1.3 一级三段 RO 工艺 Glueckstern 等^[23]分别基于一级三段式海水反渗透(seawater reverse osmosis, SWRO)、一级三段式 BWRO-离子交换和一级 BWRO-两段式 SWRO 三种不同的苦咸水淡化中试工艺, 保持进水 TDS 为 $1578 \text{ mg}/\text{L}$ 、硼含量为 $0.62 \text{ mg}/\text{L}$ 的相同进水成份, 系统产水回收率均为 88% 的条件下, 结果发现, 一级三段式 SWRO 中试工艺中混合产水的 TDS 为 $39 \text{ mg}/\text{L}$, 硼含量为 $0.75 \text{ mg}/\text{L}$; 而一级三段式 BWRO-离子交换和一级 BWRO-两段式 SWRO 中试工艺中混合产水的 TDS 分别为 42 和 $20 \text{ mg}/\text{L}$, 硼含量分别为 0.3 和 $0.28 \text{ mg}/\text{L}$ 。根据国家饮用水标准 GB5749-2006, 实验结果表明在保持较高的系统产水回收率时, 由于第一种苦咸水淡化工艺中产水硼含量大于 $0.50 \text{ mg}/\text{L}$ 而不能提供安全饮用水, 但后两种工艺能够同时兼顾。

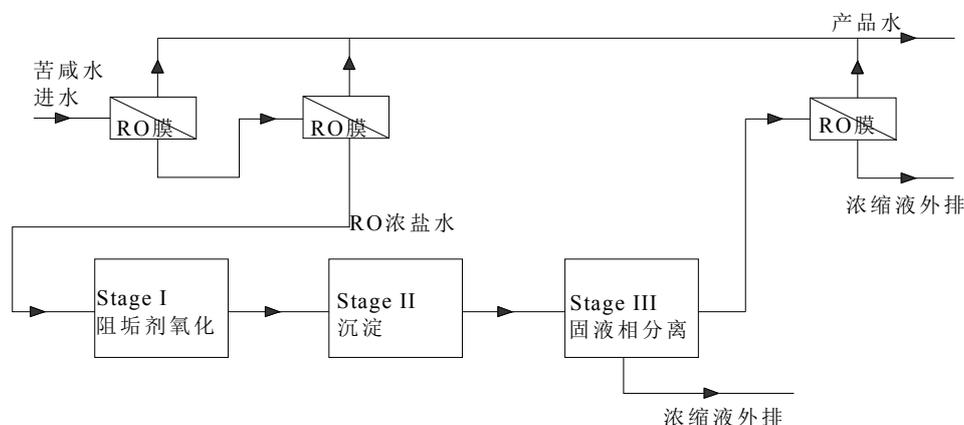


图 1 三阶段浓盐水回用法苦咸水淡化工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of proposed brackish water desalination system including concentrate treatment

Greenlee 等^[24-26]采用一种三阶段工艺(图 1)深入研究苦咸水淡化过程中 RO 浓盐水的处理效能。该工艺首先用臭氧和过氧化氢混合液氧化有机磷酸盐阻垢剂; 其次增大溶液 pH 发生沉淀; 最后经微滤(microfiltration, MF)膜法使液固分离。结果表明, 与空白试验相比较, 高级氧化过程(advanced oxidation process, AOP)显著增加了 Ca^{2+} 的沉淀效率, 同时也降低了阻垢剂的增溶效应。AOP 的采用明显降低了阻垢剂对沉淀物粒度分布和粒子形态的影响, 也显著地改善了 MF 法对液固分离段的分离性能。浓盐水处理工艺能够使系统产水回收率从 80% 增加至 90% (仅添加阻垢剂时) 和 94% (添加阻垢剂和 AOP 时)。

1.1.4 多介质过滤-RO 工艺 刘玉洁等^[27]针对新疆铁路沿线高含盐量、有机污染少、浊度小的深井苦咸水(TDS 为 $5000 \text{ mg}/\text{L}$), 通过杀菌-多介质过滤-锰砂过滤-活性炭过滤-加酸加阻垢剂-精密过滤-RO-紫外

线灭菌处理工艺进行淡化。该中试实验中 RO 膜元件为 BW30-4040, 操作压力为 1.5 MPa, 结果显示系统对进水中无机盐的截留率大于 95%, 产水回收率为 46%。试验的成功将对解决新疆乃至整个西部铁路沿线小站的给水问题起到帮助作用。

1.1.5 MF-RO 工艺 Afonso 等^[28]采用 MF-RO 中试集成膜法工艺, 提高苦咸水淡化系统产水回收率至 77.5%, 同时造水成本降低至 0.26 欧元/t。该技术已经于 2004 年中东内陆国家约旦的扎卡尔盆地得到了成功应用。该工艺过程中, MF 膜的孔径为 5 μm , RO 膜元件为 Dow 公司的 SW30-2521 卷式组件, 结果表明, 当进水 TDS 为 5000~9000 mg/L、操作压力为 2.0~3.0 MPa、pH 为 7.9~8.7、温度恒定为 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, RO 膜对苦咸水无机盐的截留率大于 98.5%。但在长期稳定运行实验中发现, 当仅采用 MF 为预处理工艺时, 系统产水回收率大于 75%以后, 由于严重的膜污染特别是无机结垢, RO 膜水通量迅速下降 20%以上。

1.1.6 MF-UF-RO 工艺 姚永毅等^[29]通过对 MF、UF 和 RO 三种膜分离过程特征比较, 提出一种集成化膜法水处理工艺方案。苦咸水(TDS 为 2000 mg/L)由原水泵送入 MF 进行第一级预处理, 去除原水中的悬浮物、铁、锰等, 从而保证机械过滤器出水污泥密度指数(Silt Density Index, SDI₁₅)指数小于 4。为了使 UF 长期稳定的运行, 在 MF 后, 加上保安过滤器, 以保证 UF 进水对水质的要求。UF 的使用能有效地降低 RO 膜进水的污染倾向, 将原水的 SDI₁₅ 值降到 2 以下, 从而保证 RO 装置的长期安全运行。结果表明, 当 RO 操作压力为 1.3 MPa 时, 集成系统对无机盐的截留率为 96%, 产水回收率为 65%; 淡化水水质达到国家饮用水标准 GB5749-2006。

1.1.7 两级 RO 工艺 波兰 Podhale 盆地 GT-1 井的地热苦咸水水样中, TDS、B、Fe²⁺、Sr²⁺和 SiO₂ 含量分别为 2.15~2.70、6.83~9.45、0.02~8.73、4.74~9.30 和 33.86~67.87 mg/L, 水温为 30 $^{\circ}\text{C}$, 更易于碳酸盐、SiO₂ 和 BaSO₄ 沉淀的形成^[30]。Tomaszewska 等^[31]采用 UF-两级(产水分级)RO 工艺对上述地点的热苦咸水进行了长达 8 个月的淡化和无机结垢强度研究。卷式聚酰胺 RO 膜型号为美国 Dow 公司的 BW30HR-440i, 具有超低压和低能耗特征。实验过程中, 第一级 RO 装置的操作压力为 1.1 MPa, 产水回收率为 75%~78%, 进水温度为 30 $^{\circ}\text{C}$; 第二级 RO 装置的操作压力为 1.0 MPa, 产水回收率为 75%; 系统产水回收率达 50%。结果表明, 通过朗格利尔饱和指数(Langelier Saturation Index, LSI)、雷兹纳稳定指数(Ryznar Stability Index, RSI)和过饱指数(Saturation Index, SI)预测 CaCO₃ 和其他多种无机沉淀结垢趋势, 结合 SEM 和粉末 X 射线衍射测定表明 RO 膜面上分别出现方解石、重晶石、白云石、羟基磷灰石和 SiO₂ 等无机沉淀。实验还指出, 根据过程条件和膜组件类型, 无机垢的生成通过两种路径: (1)由于无机垢在膜面发生沉淀后的横向生长而导致出现膜面结晶; (2)当晶体颗粒在主体溶液中由于均相成核作用而产生主体结晶。但上述实验中, 没有考虑到卷式膜组件进水端与浓水端、进水侧与实际膜面处的结垢趋势差异, 预测结果不能够较好地反映出膜面结垢的实际状况。

1.1.8 反冲水回用及 pH 调节结晶两级 RO 工艺 Almul 等^[32]在阿联酋 Saja 地区一座 22710 m³/d 的苦咸水淡化厂, 基于多介质过滤-BWRO 工艺(图 2), 首先采用 SWRO 组件对 BWRO 浓水深度脱盐, 操作压力为 2.7 MPa, 增加产水 3027 m³/d; 考虑到 SiO₂、CaCO₃ 和 MgSO₄ 的结垢趋势, SWRO 组件最大产水回收率为 40%, 从而使系统产水回收率从 73%增加至 83%。采用 ZeeWeed-1000 浸没式 UF 膜组件, 对多介质过滤装置的反冲水(800 m³/d)过滤后回用或直接混合于产品饮用水, 过滤反冲水回用率为 92%, 从而进一步增加系统产水回收率至 85.4%。调节 BWRO 膜浓水 pH 为 10.4~10.7, 溶液中 83%的 SiO₂ 和 92%的 Ca²⁺、Mg²⁺发生结晶并通过沉淀脱除, 从而能够进一步分别增加 SWRO 产水回收率和系统产水回收率至 75%和 95%。

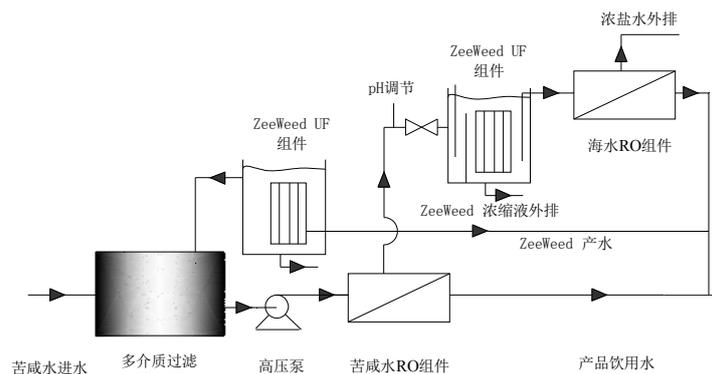


图 2 多介质过滤反冲水回用及 pH 调节结晶两级 RO 高回收率苦咸水淡化流程图

Fig. 2 Schematic flow diagram of the filter backwash recovery and crystallizer/UF brine recovery addition to the brackish water RO plant

1.1.9 RO-离子交换工艺 为了避免在 RO 膜出现碳酸垢的条件下尽可能提高苦咸水淡化系统产水回收率, Oren 等^[33]在 Kantor 的 RO-离子交换地下苦咸水淡化工艺中, 采用廉价的工业级强酸试剂如 HCl 或 H₂SO₄ 进行原水酸化强度处理, CO₃²⁻和 HCO₃⁻化合反应速率随 pH 的降低而增加。RO 进水溶液加酸后改变二元弱酸离子的分解平衡, 并促使生成更多 H₂CO₃ 分子或 CO₂(aq), 而后者基于对流传送机理, 导致膜产水溶液中 CO₂(aq)浓度与进水或浓水溶液浓度基本相同, 而大量溶解性 CO₂(aq)在膜法苦咸水淡化过程中相应地降低了碱性无机垢的生成可能。结果表明, 当 HCl 浓度从 0 逐渐增加到 155 mg/L 时, 产水水中 CO₂(aq)浓度从 59 mg/L 逐渐增加到 170 mg/L, 改进后的 RO 膜法苦咸水淡化工艺产水回收率高达 73%而无膜面结垢风险, 同时减少了离子交换后处理过程中添加食品级强酸试剂进行消除 CaCO₃ 沉淀的步骤。

1.1.10 离子交换-RO 工艺 为了抑制 RO 膜面的无机结垢可能需要较低的系统产水回收率条件, 而低回收率因素增加了浓盐水外排量、浓盐水处理成本和环境污染风险。离子交换预处理技术能够去除进水中的二价成垢离子 Ca²⁺和 Mg²⁺; RO 浓缩液也用于离子交换树脂的再生从而避免了额外化学药剂的使用。Venkatesan 等^[34]采用离子交换-RO 工艺进行苦咸水淡化研究, 其中苦咸水 TDS 含量为 12000 mg/L。当没有离子交换和添加阻垢剂时, RO 苦咸水淡化的产水回收率仅为 36%; 而离子交换-RO 工艺的系统产水回收率高达 90%而无结垢风险, 同时分别降低了 75%的造水成本和 20%的浓盐水处理费用。

1.1.11 气浮分离-RO 工艺 Tran 等^[35-37]针对澳大利亚维多利亚州西部的 Grampians 地区的地表苦咸水, 采用一套产水量达 250 t/d 的助凝-絮凝-气浮分离-RO 淡化中试工艺装置, 开展为期 1y 的长期稳定性运行实验。结果表明, 经过预处理后的产水 pH 校正至 9.1, TDS 为 900 mg/L, 总有机碳(total organic carbon, TOC)为 12 mg/L, 浊度为 0.5 NTU。实验过程中由于藻类赤潮的爆发, 即使经气浮分离预处理后能够绝大部分地去除藻类细胞, 为实现膜分离性能在经过污染和清洗后能够有效恢复至初始值, RO 的系统产水回收率最高仍仅为 75%, 不能达到预期设计值的 80%。实验同时发现, 随着进水侧膜面胶体块状层的逐渐增加以及胶体污染层内无机成垢离子浓差极化程度的逐渐增加, RO 膜两侧的渗透压逐渐增加, 膜产水通量急剧下降。

1.1.12 RO-WAIV-MCr 工艺 考虑到内陆地区浓盐水处理技术和经济可行性问题, Macedonio 等^[38]采用风辅助强化蒸发(wind aided intensified evaporation, WAIV)、膜结晶(membrane crystallizer, MCr)和膜法苦咸水淡化集成, 旨在减轻 RO 浓盐水外排对环境的影响。苦咸水原水(TDS 为 1950 mg/L)首先经过预处理后, 进入 RO 系统淡化, 最后, RO 浓盐水(TDS 为 6750 mg/L)进一步经过 WAIV(其浓缩液 TDS 为 112000 mg/L)和 MCr 工艺处理。结果表明, RO-WAIV-MCr 工艺系统产水回收率从 75%提高至 76.6%~88.9%, 同时其苦咸水淡化装置最终外排浓盐水体积仅为原水量的 0.27%~0.75%之间。

1.1.13 VSEP-RO 膜工艺 为了最大限度地增加系统产水回收率和减少浓盐水外排量, Subramani 等^[39]采用震动剪切增强过程(vibratory shear enhanced process, VSEP)研究对高硅含量地下苦咸水的 RO 淡化处理效率。实验过程中, 原水和 RO 浓盐水的 TDS 分别为 1135 ± 75 、 5080 ± 160 mg/L; 硅含量分别为 64.6 ± 1.3 、 254 ± 6 mg/L。RO 浓盐水中的高浓度硅导致膜面附近需要较高的剪切外力用于限制胶体 SiO_2 沉积并继续工艺处理; 而 VSEP 工艺在膜面附近产生的高剪切力, 在能够达到实验条件下不沉积 SiO_2 无机垢的同时, 实现较高的膜产水通量($50 \sim 100$ L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$))和系统产水回收率(75%)。VSEP-RO 膜工艺也显示出对溶解性无机离子和 TOC 更高的截留率。

1.2 纳滤工艺

NF 作为一种新生的有竞争力的膜技术, 具有巨大的应用潜力。由于 RO 法不能够部分地或选择性地脱盐, 由此导致该工艺中吨水能耗和造水成本较高。NF 和 ED 法更适宜于生产达标饮用水而不需要后处理中补充矿物质。但是 ED 法中经常伴随有高费用和树脂再生问题的困扰, 而基于电荷屏蔽、Donnan 效应和水化程度等共同作用的 NF 则能够有效地去除苦咸水中成垢离子^[40]。

Nasr 等^[41]针对突尼斯 Louza 地区的地下苦咸水(TDS 为 2649 mg/L; F^- 为 3.39 mg/L), 分别采用美国 Dow 公司 NF5 和 NF9 纳滤膜元件, 研究中试苦咸水淡化实验中 NF 脱氟性能。结果表明, 当操作压力为 0.8 MPa、进水温度为 25℃、产水回收率为 75%的条件下, 两种类型 NF 膜对 F^- 的截留率分别为 57% 和 88%, 产水中 F^- 含量分别为 1.45 和 0.38 mg/L。特别是 NF9 纳滤膜过程中, 产水 TDS 仅为 450 mg/L, 分离性能已接近或类似 RO 分离过程。

Ferjani 等^[42]利用醋酸纤维素为基膜, 制得聚甲基聚硅氧烷为皮层的复合 NF 膜, 对来自突尼斯 Sahel 地区的苦咸水(TDS 为 4100 mg/L)进行淡化研究。与未改性的醋酸纤维素膜苦咸水淡化相比, 在同样的实验条件下, 对无机盐的截留率增加 78%~93%, 而纯水透过系数下降 15%~50%。复合 NF 膜表现出的无机阴离子和阳离子截留率大小顺序分别是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 和 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ 。

杜启云^[43]自制的中空纤维型 NF 膜对苦咸水的淡化研究表明, NF 对二价离子和高价离子有较高的截留率。利用 NF 膜这种特性可以有效地将各种超标有毒离子从苦咸水中去除, 保留部分人体所需的矿物质, 比直接采用 RO 膜更经济。刘亮亮等^[44]根据近年来苦咸水淡化技术的各种研究结果, 比较分析了 ED、RO、NF 和离子交换法的优缺点, 指出了在单项膜分离技术中, NF 具有比较显著的淡化效果以及经济实用性。

1.2.1 两级 NF 工艺 甘肃庆阳的高氟苦咸水淡化示范工程中采用两级 NF 工艺, 使用 BDX4040N-90 型 NF 膜, 进水压力 < 0.75 MPa, 回收率 > 70%, 脱盐率 $\text{NaCl} > 85\%$ 、 $\text{MgSO}_4 > 95\%$ 、 F^- 去除率 > 90%, 操作压力是影响 NF 除氟效率的重要因素。与 RO 装置相比, 在水质相同时, NF 装置用于高含氟苦咸水淡化的动力能耗降低 20%左右, 设备投资节省 12.5%左右^[45]。

1.2.2 MF-NF 工艺 Mohsen 等^[46]采用 MF-NF 中试工艺, 从 pH、电导、总悬浮固体、TDS 和 TOC 等方面对 Zarqa 盆地的地下苦咸水进行了淡化研究。结果表明, 当操作压力保持为 2.0 MPa、进水温度为 25℃时, 产水回收率可高达 95%。

1.2.3 RO-NF 工艺 Mnif 等^[47]采用 AG-2514TF 型 RO 和 HL-2514T 型 NF 膜元件, 分别对比研究了 RO-NF 并联循环和串联耦合两种优化工艺条件下, 苦咸水淡化过程中的分离性能。模拟苦咸水由蒸馏水添加不同量的 NaCl 和 MgSO_4 组成, 进水 TDS 范围为 3000~10000 mg/L, 进水操作压力范围为 0.1~0.6 MPa。并联循环耦合(模式 I)过程中, 进水分别进入 RO 和 NF 装置后, NF 产水循环全部回流至进水箱中; 串联耦合(模式 II)过程中, 进水经 RO 后, 浓水进入 NF 装置。结果表明, 模式 I 过程中, 由于 NF

产水回流至进水箱从而部分降低 RO 膜进水溶液渗透压, RO 膜水通量呈线性比例增加, 系统产水回收率可提高至 50%, 仍高于单一 BWRO 淡化的工艺值, 该模式适用于富含二价离子的苦咸水淡化工艺; 而在模式 II 过程中, 当 RO 和 NF 模块的产水回收率分别运行至 40% 和 60% 时, 系统产水回收率高达 76%, 对无机盐的截留率接近 94%; 但在较高产水回收率条件下尚未涉及高浓度、非理想性的多组份浓水液的结垢预测和非破坏性在线监控。因此, 需要揭示无机结垢在膜分离过程中产生的临界条件和生长途径, 阐明结垢晶体在膜面的产生机制、主要影响因素及其作用机理。

1.2.4 离子交换-NF 工艺 Sarkar 等^[48]和 Mukherjee 等^[49]在离子交换-NF/RO 杂化耦合苦咸水淡化方面做了大量的研究工作。在苦咸水进水盐度从 1000 mg/L 升至 40000 mg/L 过程中, 通过调整离子交换树脂胺基官能团的大小, 使电解质溶液中的主要组分 NaCl 转化为等物质的量浓度的 Na₂SO₄, 苦咸水溶液渗透压降低 30%; 基于 NF 对二价离子特别是对 SO₄²⁻的高分离性能以及分离过程中的道南效应, 当系统产水回收率为 60% 时, NF 膜的透水性高达 91.8 L/(m²·h·MPa), 对无机盐的截留率大于 98%。与离子交换-RO 工艺相比, 在其他条件不变的条件下, 离子交换-NF 工艺的产水通量为后者的 3~6 倍, 能耗降低近 50%。但是由于 NF 膜对不同价态无机离子的选择性分离和对 TDS 较低的截留率, 离子交换-NF 工艺的产水水质不能得到保证, 需要耦合 RO 技术研发新的集成工艺, 充分发挥 NF 软化和 RO 淡化效果, 在膜面无结垢的情况下最大限度地提高苦咸水淡化系统产水回收率, 最终降低产水成本。

Sarkar 等^[50]采用离子交换-NF 高效杂化苦咸水淡化工艺表明, 与传统的 RO 膜法相比较, NF 膜表现出低能耗、更强的抗污染性和耐久性。NF 膜在处理高浓度 Na₂SO₄ 苦咸水过程中, 与 RO 膜相比, 比能耗值减少 50% 以上。

1.3 正渗透工艺

目前, 由于膜材料技术的不断进步, RO 技术仍然是膜法苦咸水淡化领域的最经济和最普遍采用的技术。但是 RO 膜分离过程中, 仍面临三大难题: 膜污染、高能耗和受制约的回收率。这些问题的存在导致 FO 技术在苦咸水淡化领域逐渐引起人们越来越多的重视和研究^[51]。

Tan 等^[52,53]已经对包括 NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄、Na₂SO₄ 和 C₆H₁₂O₆ 在内的多种化学物质作为 FO 汲取液进行了可行性研究。实验表明, 在相同浓度及操作条件下, 分别采用上述 7 种汲取液时, FO 膜对原料液中溶质的截留率均达到了 99% 以上。其中, 当 MgSO₄ 溶液被选定为汲取液时, FO 膜对溶质的截留率达到了 99.99%。但综合考虑汲取液的回收利用, NaCl 溶液由于其高的溶解度及相对简单的重浓缩工艺而被广泛采用。

1.3.1 FO-NF 工艺 汲取液的回收和分离仍然困扰着 FO 过程的应用。NF 具有操作压力低, 离子选择性好(二价离子截留率高, 单价离子截留率低)等优点。Zhao 等^[54]将 Na₂SO₄ 溶液作为汲取液用于 FO 分离过程使用 NF 膜处理稀释汲取液, 结果表明, FO-NF 集成膜法苦咸水淡化工艺(图 3)可以制得高品质的产水。实验中的苦咸水取自澳大利亚南部地区的 Mawson 湖, TDS 含量为 3970 mg/L; 汲取液选定为 1-2 型的 Na₂SO₄ 电解质溶液, 主要是因为稀释汲取液中的 SO₄²⁻能够在 NF 工艺中较为有效和经济地截留。实验中 FO 系统产水回收率接近 70%; NF 膜对稀释汲取液中无机盐的截留率接近 98%, 终端产水 TDS 含量为 130 mg/L。由于苦咸水比稀释汲取液的组分复杂很多, 直接采用压力驱动膜进行苦咸水淡化易于导致较大的产水通量下降和膜清洗后更小的产水通量恢复率。FO-NF 耦合工艺在长期运行中, 经过物理清洗后, 膜产水通量恢复率高达 90% 以上, 进一步导致减少 RO 工艺苦咸水淡化过程中化学清洗的频次, 从而降低淡化成本。

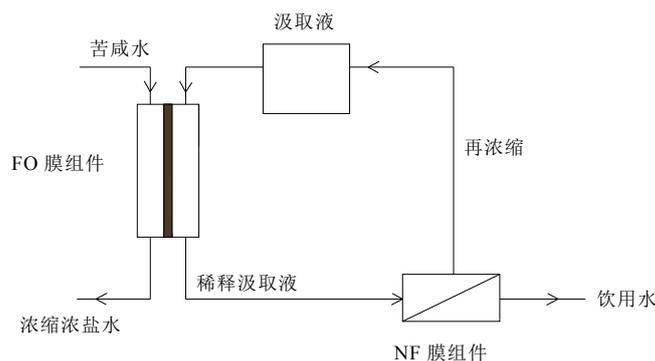


图 3 正渗透-纳滤集成膜法苦咸水淡化工艺流程图

Fig. 3 Schematic diagram of the hybrid FO-NF system configuration

时强等^[55]采用 FO-NF 耦合工艺进行苦咸水淡化,以 2000 mg/L 的 NaCl 溶液模拟苦咸水,采用二价无机盐作为汲取液,研究了 FO 淡化苦咸水时的产水通量;通过软件计算和实验研究了不同组成汲取液的 NF 膜的分离性能,并且设计了二级 NF 系统用于汲取液的回收。结果表明,相同浓度时 $MgSO_4$ 汲取液 FO 产水通量最低,而 $MgCl_2$ 汲取液产水通量最高,产水回收率高达 66%;相反在 NF 过程中, $MgSO_4$ 汲取液性能最佳, $MgCl_2$ 汲取液最差;稀释 Na_2SO_4 汲取液浓度为 30000 mg/L 时,二级 NF 过程可以将汲取液浓缩至初始浓度(60000 mg/L),并制得浓度低于 500 mg/L 的产水。汲取液是 FO 过程的动力源,开发渗透压高、回收利用简单和成本低的汲取液是 FO 工艺中的最大难点,可能是影响此项技术快速发展的瓶颈。

1.4 膜蒸馏工艺

MD 作为一种可替代的且有竞争力的新技术在过去几年里出现并逐渐引起人们的重视。MD 技术已被证明能够有效去除无机盐组份,对其截留率高达 99%~100%之间。此外,该技术具有相对较低的操作温度($\leq 100^\circ C$)和操作压力(0.1 MPa),高浓盐水能够很容易被处理,而不会出现 RO 处理高浓盐水过程中渗透压随盐度急剧上升的限制。

MD 是一种热力驱动膜分离过程,仅蒸汽可以通过多孔疏水性渗透膜。膜基于疏水性能所以不能够被直接接触的膜进水溶液浸湿,否则由于毛细管驱动力迅速出现膜孔填充堵塞^[56]。根据过程配置,MD 可细分为四种:(1)空气隙膜蒸馏(air gap membrane distillation, AGMD),渗透水蒸气跨过膜组件空气隙后,在组件内冷凝面上浓缩;(2)直接接触式膜蒸馏(direct contact membrane distillation, DCMD),冷溶液直接接触膜的产水侧;(3)真空膜蒸馏(vacuum membrane distillation, VMD),水蒸气在环境下真空离开膜系统同时冷凝发生在膜组件外面;(4)扫气膜蒸馏(sweeping gas membrane distillation, SGMD),吹扫气源驱动水蒸气和系统分离且同样冷凝于系统外。

1.4.1 反渗透-正渗透/膜蒸馏工艺 为了避免膜面无机结垢,一段式 RO 膜法苦咸水淡化的产水回收率一般低于 70%。Martinetti 等^[57]针对 RO 地下苦咸水淡化工艺中的第一段和第三段浓盐水(TDS 分别为 7500 和 17500 mg/L),分别采用真空增强型直接接触 MD 和 FO 工艺进行淡化研究,以期达到进一步增加 RO 系统产水回收率的目的。结果表明,在操作条件下,两种工艺处理苦咸水第一段的产水回收率分别高达 90%和 81%,添加阻垢剂后均能长时间保持高的膜产水通量。最终,RO 苦咸水淡化系统产水回收率分别增加至 98%和 96%。但是 MD 工艺中存在蒸馏通量小和热量传递效率较低(一般只有 30%左右)的缺点。与其他膜过程相比,MD 在有廉价能源可利用的情况下才更有实用意义。

1.5 电渗析工艺

NF 膜技术制备饮用水的系统产水回收率局限于 80%~85%之间,继续增加产水回收率将导致难溶

性无机盐如 CaSO_4 和 CaCO_3 在膜面发生结垢和沉淀, 因此, 需要新的技术对 NF 膜浓水进行淡化研究, 从而为进一步增加系统产水回收率提供可能。Geluwe 等^[58]采用来自日本 Neosepta 公司的 AMX-CM 离子交换 ED 膜, 对 NF 浓水进行淡化研究, 实验开始 30 min 后, NF 浓盐水的 SO_4^{2-} 浓度和盐度分别下降 44% 和 73%, 该 ED 膜处理浓盐水成本仅为 0.65~0.76 $\$/\text{m}^3$ 。

Walha 等^[59]分别针对取自突尼斯 Gabes 和 Zarzis 的地下苦咸水, 研究和对比了 NF、RO 和 ED 三种膜法苦咸水淡化工艺的分选性能和淡化成本。上述两种苦咸水的 TDS 含量、浊度和 pH 分别为 2633 和 5292 mg/L 、1.6 和 1.8 NTU、7.6 和 7.8。NF 实验中, 采用 MPT-03 管式膜组件, 操作压力、温度和切向流速保持为 2.0 MPa、25 $^\circ\text{C}$ 和 2.5 m/s ; RO 实验中, 采用 Nanomax-95 卷式膜组件, 操作压力和温度保持为 1.5 MPa 和 25 $^\circ\text{C}$, Gabes 和 Zarzis 两组进水的回收率分别为 75% 和 50%; ED 实验中, 膜面积、电压和电流恒定为 10.8 m^2 、30V 和 3 A。结果表明, 该 NF 膜产水 TDS ≥ 1890 mg/L , 不符合安全饮用水标准; 而 RO 膜对两种地下苦咸水分离后的产水 TDS 分别为 328 和 638 mg/L , 吨水能耗分别为 0.81 和 1.09 kWh/m^3 ; ED 膜对上述两种苦咸水分离时间分别大于 10 和 15 min 以后, 产水 TDS 均下降至 500 mg/L 以下, 吨水能耗分别为 0.53 和 1.50 kWh/m^3 。这表明当苦咸水盐度较低时, 适宜采用 ED 工艺, 而反之采用 RO 工艺时能耗更小。

1.6 膜电容去离子工艺

Kim 等^[60]调查了 CDI 工艺进行含油苦咸水淡化的可行性研究。在不同的电池电位下检测了电流密度、对无机盐的截留率和再现性, 结果表明, 当 CDI 单元仅配置多孔性碳电极时, 显示出稳定的吸附和脱附性能以及良好的再现性, 但是电流效率低下, 仅为 49.3%; 而当采用离子交换膜作为离子选择层置于 CDI 单元时, 同样实验操作条件下, 电流效率上升至 90.2%。当苦咸水进水(TDS 为 1000 mg/L)中含有 5 和 10 mg/L 辛烷(油类化合物)时, CDI 淡化工艺对无机盐的截留率分别从初始值(未添加时)80%非线性下降至 75% 和 69%。

Zou 等^[61]在 CDI 的基础上, 集成离子交换膜技术后设计出一种新型的膜电容去离子工艺(Membrane capacitive deionization, MCDI), 在苦咸水淡化过程中进一步提高脱盐效率方面显示出巨大的潜力。MCDI 工作原理近似于 CDI, 实验中, 把离子交换膜引入到电极板前面, 为了能够有选择性地让不同电荷和价态的离子透过膜分离层, 然后在没有共离子干扰的条件下被相反荷电电极吸附, 因此, 能够在 CDI 的基础上进一步提高对无机盐的截留率。实验中的电极由单壁碳纳米管和阴阳离子交换膜共同构成。小试实验结果表明, 在初始溶液电导为 110 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 、电压为 1.2 V 时, MCDI 和 CDI 对进水溶液无机盐的截留率分别为 97% 和 60%, 前者的截留效率远远高于后者。由吸附动力学试验所得的吸附速率常数证明, 离子交换膜的采用减弱了共离子排斥效应因而在电吸附过程中表现出更快的离子传输速率。

传统的 CDI 苦咸水淡化过程, 存在电极效率较低、膜电极孔隙结构不发达和再生不完全等缺点, 这些因素制约着 CDI 处理工艺的成本和运行效率。

2 膜法苦咸水淡化工艺中存在的问题

如何进一步提高产水回收率、降低浓盐水外排量和对周边环境的污染程度等, 是膜法苦咸水淡化过程中面临的三大主要问题。

2.1 高产水回收率问题

绝大多数苦咸水中 TDS 含量在 1000~10000 mg/L , 由此决定常见的 RO 膜法苦咸水淡化系统产水回收率介于 40%~75% 之间, 而当苦咸水进水 TDS 含量小于 1500 mg/L 时, 系统产水回收率才有可能高于 80%^[56]。RO 膜法苦咸水淡化系统产水回收率的限制因素在于膜面上难溶盐无机垢的出现和沉积, 出

现一层没有渗透性的垢体。膜面无机结垢的出现, 可以导致渗透通量的逐渐下降和跨膜压差的逐渐提高。膜面无机结垢的抑制通常采用酸化 pH 调节和阻垢剂的添加等^[60~62]。加酸可有效抑制碱性无机垢的产生, 而非碱性无机垢主要通过添加阻垢剂进行抑制, 但随着浓缩液中难溶盐过饱和度的继续增大, 膜面仍不可避免地出现无机沉淀。

2.2 浓盐水处理问题

内陆苦咸水淡化过程中, 通常符合环境保护严格要求的浓排水处理方法成本高昂, 在 1~2 \$/t 之间^[62]。所以对于大多数地下苦咸水资源而言, 只有当淡化工艺的产水回收率能够安全达到较高值($\geq 85\%$)时, 在实际运行和成本控制上才具有经济可行性^[62]。在内陆地区膜法苦咸水淡化过程中, 浓盐水的处理工艺包括再利用、表面排水、污水处理、深井灌注和蒸发塘等^[63]。工艺选择受限于或与土地费用、能源成本、法规和浓盐水中成份类型和数量相关^[63,64]。

2.3 环境污染问题

RO 法苦咸水淡化厂址经常处于内陆地区, 其对环境的影响主要包括^[65]: (1)大量的浓盐水外排将污染当地含水层和破坏水生态系统。外排浓盐水可能含有预处理阶段添加的多种化学药品、腐蚀材料和核污染物(如果和核电站工艺耦合时); (2)苦咸水淡化过程中需要消耗大量的电能和一定热能, 间接增加了温室气体 CO₂ 环境排放量, 吨水能耗越小, 该因素对环境的间接污染也越少; (3)苦咸水淡化可能会导致噪声污染、气体排放和化学品泄露。至于外排浓盐水热液中, 高的 TDS 含量、高温和高的比密度都会对周边环境造成污染, 高温热液会破坏水生生物, 高的比密度会引起外排液中无机离子的下沉, 从而一定程度上破坏当地生态系统^[11]。

3 结语

面对世界范围内日益严格的饮用水水质安全指标和废水排放许可标准, 膜分离过程已经表现出巨大的潜在技术优势。因此, 今后对于高产水回收率膜法苦咸水淡化工艺的研究应着重如下几个方面: (1)通过结合科学分析手段和理论模拟方法, 继续深入研究高产水回收率条件下无机结垢在膜分离过程中产生的临阈条件和生长途径, 阐明结垢晶体在膜面的产生机制、主要影响因素及其作用机理; (2)充分利用耦合工艺中各自技术优势, 最大限度地模块优化配置, 从而达到提高系统产水回收率, 降低吨水能耗和浓盐水外排量, 同时实现产水水质要求; (3)研究全新的 RO 浓盐水处理工艺, 延迟或避免浓盐水溶液膜面处的无机结垢的生成, 用于进一步提高系统产水回收率, 降低浓盐水外排量和由此引发的环境污染问题。

参考文献

- [1] M Badruzzaman, A Subramani, J D Carolis et al. *Desalination*, 2011, 279: 210~218.
- [2] Y Khambhaty, J Plumb. *Desalination*, 2011, 269: 35~40.
- [3] M Elimelech, M Wiesner. *Environ. Eng. Sci.*, 2002, 19: 341~341.
- [4] 中国科学院兰州化学物理研究所 505 组. *化学通报*, 1976, (10): 14~22.
- [5] M S El-Bourawi, Z Ding, R Ma et al. *J. Membr. Sci.*, 2006, 285: 4~29.
- [6] K Walha, R B Amar, L Firdaus et al. *Desalination*, 2007, 207: 95~106.
- [7] T Mezher, H Fath, Z Abbas et al. *Desalination*, 2011, 266: 263~273.
- [8] J M Ortiz, J A Sotoca, E Exposito et al. *J. Membr. Sci.*, 2005, 252: 65~75.
- [9] V Bonnelye, M A Sanz, J P Durand et al. *Desalination*, 2004, 167: 191~200.
- [10] A Brehant, V Bonnelye, M Perez. *Water Sc. Technol.: Water Supply*, 2003, 3: 437~445.
- [11] C R Martinetti, A E Childress, T Y Cath. *J. Membr. Sci.*, 2009, 331: 31~39.
- [12] T Tran, B Bolto, S Gray et al. *Water Res.*, 2007, 41: 3915~3923.
- [13] D Hasson, R Segev, D Lisitsin et al. *Desalination*, 2011, 283: 80~88.
- [14] B C Mccool, A Rahardianto, J I Faria et al. *Desalination*, 2013, 317: 116~126.

- [15] R W Lee, J Glater, Y Cohen et al. *Desalination*, 2003, 155: 109~120.
- [16] B C McCool, A Rahardianto, J Faria et al. *Desalination*, 2010, 261: 240~250.
- [17] A Rahardianto, B C McCool, Y Cohen. *Desalination*, 2010, 264: 256~267.
- [18] A AlTae, A O Sharif. *Desalination*, 2011, 273: 391~397.
- [19] A Almulla, M C P Eid, J Coburn. *Desalination*, 2003, 153: 237~243.
- [20] J Tharamapalan, C C Boyd, S J Duranceau. *J. Environ. Manage.*, 2013, 124: 115~120.
- [21] C R Martinetti, A E Childress, T Y Cath. *J. Membr. Sci.*, 2009, 331: 31~39.
- [22] A Abbas, N A Bastaki. *Desalination*, 2001, 136: 281~286.
- [23] P Glueckstern, M Priel. *Desalination*, 2007, 205: 178~184.
- [24] L F Greenlee, F Testa, D F Lawler et al. *J. Membr. Sci.*, 2011, 366: 48~61.
- [25] L F Greenlee, F Testa, D F Lawler et al. *Water Res.*, 2010, 44: 2672~2684.
- [26] L F Greenlee, F Testa, D F Lawler et al. *Water Research*, 2010, 44: 2957~2969.
- [27] 刘玉洁, 董波. *铁道劳动安全卫生与环保*, 2007, 34: 11~14.
- [28] M D Afonso, J O Jaber, M S Mohaen. *Desalination*, 2004, 164: 157~171.
- [29] 姚永毅, 朱谱新, 叶海 等. *四川大学学报(工程科学版)*, 2004, 36: 54~57.
- [30] H Koseoglu, B I Harman, N O Yigit et al. *Desalination*, 2010, 258: 72~78.
- [31] B Tomaszewska, C Bodzek. *Desalination*, 2013, 319: 107~114.
- [32] A Alnull, M Eid, P Cote et al. *Desalination*, 2002, 153: 237~243.
- [33] S Oren, L Birnhack, O Lehmann et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2012, 89: 252~260.
- [34] A Venkatesan, P C Wankat. *Desalination*, 2011, 271: 122~131.
- [35] T Tran, B Bolto, S Gray et al. *Water Treat.*, 2007, 41: 3915~3923.
- [36] S Lee, J Cho, M Elimelech. *J. Membr. Sci.*, 2005, 262: 27~41.
- [37] E M V Hoek, M Elimelech. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 5581~5588.
- [38] F Macedonio, L Katzir, N Geisma et al. *Desalination*, 2011, 273: 127~135.
- [39] A Subramani, J D Carolis, W Pearce et al. *Desalination*, 2012, 291: 15~22.
- [40] C K Diawara, L Paugam, M Pontie et al. *Separ. Sci. Technol.*, 2005, 40: 3339~3347.
- [41] A B Nasr, C Charcosset, R B Amar et al. *J. Fluorine Chem.*, 2013, 150: 92~97.
- [42] E Ferjani, S Roudesli, A Deratani. *Desalination*, 2010, 253: 119~123.
- [43] 杜启云. *中外能源*, 2007, 1: 97~99.
- [44] 刘亮亮, 周莉, 张兴文. *环境科学与管理*, 2012, 37: 44~48.
- [45] 吕建国, 王文正. *给水排水*, 2009, 35: 25~27.
- [46] M S Mohsen, J Q Jaber, M D Afonso. *Desalination*, 2003, 157: 167~167.
- [47] A Mnif, S Bouguecha, B Hamrouni et al. *Desalination*, 2007, 203: 331~336.
- [48] S Sarkar, A K S Gupta. *J. Fluorine Chem.*, 2008, 324: 76~84.
- [49] P Mukherjee, A K SenGupta. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 1432~1440.
- [50] S Sarkar, A K Sengupta. *J. Membr. Sci.*, 2008, 324: 76~84.
- [51] 贾奇博, 韩洪亮, 刘必前 等. *化学通报*, 2012, 75(9): 771~7808.
- [52] C H Tan, H Y Ng. *Desal. Water Treat.*, 2010, 13: 356~361.
- [53] J O Kessler, C D Moody. *Desalination*, 1976, 18: 297~306.
- [54] S Zhao, L Zou, D Mulcahy. *Desalination*, 20012, 284: 175~181.
- [55] 时强, 张乾, 阮国岭 等. *净水技术*, 2012, 31: 25~28.
- [56] S Cerneaux, I Struzynska, W M Kujawski et al. *J. Membr. Sci.*, 2009, 337: 55~60.
- [57] C R Martinetti, A E Childress, T Y Cath. *J. Membr. Sci.*, 2009, 331: 31~39.
- [58] S V Geluwe, L Braeken, T Robberecht et al. *Resour., Conserv., Recycl.*, 2011, 56: 34~42.
- [59] K Walha, R B Amar, L Firdaous et al. *Desalination*, 2007, 207: 95~106.
- [60] Y J Kim, J Hur, W Bae et al. *Desalination*, 2010, 253: 119~123.
- [61] H Li, L Zou. *Desalination*, 2011, 132: 62~66.
- [62] P Glueckstern, M Priel. *Desalination*, 1997, 108: 19~26.
- [63] R Y Ning, A Tarquin, M C Trzcinski et al. *Desalination*, 2006, 210: 315~322.
- [64] B V D Bruggen, L Lejon, C Vandecasteele. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 3733~3738.
- [65] T Younos. *J. Contemp. Water Res. Edu.*, 2005, 132: 11~18.