

几种高盐污水超临界水法脱盐降 COD 实验研究

张亚朋, 侯吉礼, 崔龙鹏*, 王志强, 刘艳芳, 郎子轩
(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要:采用超临界水氧化法(SCWO)处理煤化工、采油、食品等工业的高盐污水,研究其对不同来源的高盐污水中 COD 和 TDS 的同步去除效果。结果表明,采用 SCWO 处理不同来源污水时,几种污水的 COD 去除率均在 80% 以上,其中煤化工污水和三乙醇胺污水的 COD 去除率可以达 91% 以上,油田污水的 COD 去除率在 88% 以上;几种污水的 TDS 同步去除率均在 85% 以上。分析了不同来源污水的化学成分,并从有机物难降解特性角度分析了不同污水存在的超临界水氧化差异性。从超临界水特性角度分析了污水的 TDS 同步去除原因。

关键词:超临界水;氧化;高盐污水;COD;TDS

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0209-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.043

Experimental study on desalination and COD reduction of several high-salt wastewater by supercritical water method

ZHANG Ya-peng, HOU Ji-li, CUI Long-peng*, WANG Zhi-qiang, LIU Yan-fang, LANG Zi-xuan
(SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

Abstract: Supercritical water oxidation (SCWO) method is utilized to treat with high salinity wastewater from coal chemical, crude oil production, food processing and other industries. The effects on simultaneous removal of COD and TDS in high salinity wastewater from different sources are studied. Results show that the removal efficiencies of COD in wastewater from several different sources all exceed 80% when SCWO is used. Of which, the removal efficiencies of COD in coal chemical wastewater and triethanolamine sewage can exceed 91%, and the removal efficiency of COD in oilfield wastewater is more than 88%. Simultaneous removal efficiencies of TDS in several sources of wastewater are all above 85%. The chemical composition of different sources of wastewater is detected, and oxidation effect differences of SCWO to different wastewater are explored in the perspective of the refractory characteristics of organic matters. The reasons for the simultaneous removal of TDS from wastewater are analyzed in the perspective of the characteristics of supercritical water.

Key words: supercritical water; high salinity wastewater; oxidation; COD; TDS

高盐污水是指含有大量无机盐和难降解有机污染物的一类复杂性化工污水。由于具备高盐、有机物难降解 2 大特性,处理难度异常高于一般的有机化工污水^[1]。超临界水氧化技术(supercritical water oxidation technology, SCWO)是一种高效环保的有机废物处理技术^[2]。有机废物在超临界水介质中,与氧化剂发生氧化反应,被完全氧化成 CO₂、H₂O、N₂ 和无机盐等无毒无害物质,可以快速处理难降解、高毒性的有机废弃物^[3]。水在超临界点(374℃、22.1 MPa)以上时,气液相界面消失,能与有机物和气体完全互溶^[4],但无机物在超临界水中的溶解度很低,以盐类形式析出^[5-7]。该技术既可以高效去

除有机污染物,又可以将盐浓缩析出,对高盐污水分盐处理及“零排放”技术集成具有重要意义。传统的水中有机污染物分析技术有:气相色谱-质谱(GC-MS)联用法^[8],在水质监测领域应用广泛;液相色谱-质谱(LC-MS)联用法^[9],主要用于监测分析农药、除草剂和多氯联苯^[10]等;分光光度法^[11],主要应用于测定甲醛、硝基苯以及阴离子表面活性剂等。近年来,研究人员针对不同的水质分别开发了相应的监测方法^[12],但是缺乏针对高盐污水的细化方法。本文中以不同来源的高盐污水作为研究对象,建立了高盐污水中有机物的定性定量分析方法,在此基础上研究了超临界水氧化处理高盐污水过程

收稿日期:2020-11-10;修回日期:2021-07-26

基金项目:中国石油化工股份有限公司项目(317009-6)

作者简介:张亚朋(1994-),男,硕士生;崔龙鹏(1964-),男,博士,教授级高级工程师,研究方向为生态环境影响及风险评价,工业废物减量化、无害化、资源化和安全处置技术研发及技术咨询,通讯联系人,cuilongpeng.ripp@sinopec.com。

中有机物的转化规律。

1 材料与试剂

试验所用的试剂及其产地和规格见表 1。

表 1 试验所用试剂及药品

名称	生产厂家	规格
氢氧化钠	天津市大茂化学试剂厂	(A. R.)
无水硫酸钠	天津市大茂化学试剂厂	(A. R.)
无水碳酸钠	北京化工厂	(A. R.)
氯化钠	北京化工厂	(A. R.)
硝酸钠	北京化工厂	(A. R.)
苯甲酸	北京化工厂	(A. R.)
盐酸	北京化工厂	(A. R.)
30%过氧化氢	北京化工厂	(A. R.)
高纯氮	北京环宇京辉京城气体 科技有限公司	体积分数 $\geq 99.999\%$

研究样品分别采集自煤化工、采油、食品等工业的高盐污水。污水样品经静置、过滤等预处理后,用于各种分析测试。根据污水不同来源标记为 CNX-1、CNX-2、CHN、CXJ、CZA、COFS、OXNY、DJS、SYCA、STJN。其中 CNX-1、CNX-2、CHN、CXJ、CZA、COFS 属于煤化工污水,OXNY、DJS、SYCA 和 STJN 污水分别代表油田污水、电镀污水、三乙醇胺污水和糖精钠污水。

2 实验方法

2.1 分析方法

选取美国 Trace DSQ 色谱质谱联用仪分析污水中有机污染物。色谱柱为型号 HP-5MS 的石英毛细管柱,气化室温度为 300℃。电子轰击源电力电压 70 eV。升温程序为初始温度 50℃,停留 3 min,然后以 5℃/min 的升温速率升高到 300℃,停留 10 min。污水中阴离子分析选取 Dionex-320 型离子色谱仪,试剂的选取除了亚硫酸盐以外,需要现用现配,实验用水电导率小于 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。色谱柱条件:IonPac AS9 阴离子分析柱(250 mm \times 4 mm), IonPac AG9 保护柱(50 mm \times 4 mm),淋洗液 9.0 mmol/L NaHCO_3 ,分析时间 24 min,抑制电流 50 mA,进样量 25 μL 。采用电感耦合等离子体光谱仪(Thermo 公司,ICP6000)对水样中的金属离子进行测定。采用 COD 快速测定仪(哈希公司,DR6000)测定 COD;pH 采用 Mettler Toledo-FE28

pH 测试;电导率采用 Mettler Toledo-FE38 电导率仪测试。

2.2 试验装置

采用自行设计改进的间歇式装置开展超临界水氧化试验。该装置包括高压柱塞泵、加热炉、反应釜、冷凝器、反应产物冷凝和气液分离回收单元。该装置的设计温度为 500℃,设计压力为 35 MPa,反应釜容积为 1 L,电机功率 3 kW,主要材质为 HC-276。

3 结果与分析

3.1 污水中盐成分分析

由表 2 可知,水样中阴离子主要以 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 为主,阳离子主要为 Na^+ 、 K^+ ,还含有少量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。大多数煤化工高盐水中 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的浓度均在 10 000 mg/L 以上^[13],本研究中煤化工 CHN 污水的 Cl^- 、 Na^+ 浓度均在 140 000 mg/L 以上,远远超出煤化工高盐污水盐浓度平均水平。其余煤化工污水 CNX-1、CNX-2、CXJ、COFS 盐浓度基本处于 10 000 mg/L 左右,符合高盐污水的标准。油田污水中一般也包括 Cl^- 、 SO_4^{2-} 以及 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ^[14],除油田污水 OXNY 污水电导率接近 10 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 外,其余污水电导率都达到了 10 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上,STJN 污水电导率甚至达到了 145 662 $\mu\text{S}/\text{cm}$,均属于难处理高浓盐污水。

表 2 高盐化工污水盐成分分析

名称	阴离子质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			阳离子质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
CNX-1	6790	2351	16388	10500	489	820	974	42201
CNX-2	6813	2446	15595	10110	472	680	945	42428
CHN	142250	18700	33800	160500	13470	69.9	<1	224000
CXJ	ND	42793	353	4086	53.6	66.8	1.4	17351
CZA	1863	ND	1300	2865	84.4	<1	<1	12327
COFS	55418	ND	17543	2056	56.6	38.6	<1	9775
OXNY	3345	ND	1407	3606	1465	2144	22.2	29711
DJS	2910	393	3184	3031	734	71.4	<1	15928
SYCA	1779	ND	ND	20400	42.1	<1	<1	70387
STJN	8723	ND	ND	46570	125	<1	<1	145662

3.2 污水中有机成分分析

从表 3 可以看出,煤化工污水中有机物主要是苯系物、苯酚类、链烷烃类、呋喃类。其中 CNX-1

污水主要有二甲苯、腈类、链烷烃类以及呋喃类; CNX-2 污水主要有甲苯、二甲苯、腈类、烃类和呋喃类; CXJ 污水主要含有胺类和酯类; CZA 污水有喹啉、吡啶、苯酚类; COFS 污水主要有甲苯、二甲苯、苯乙烯。与表 4 中典型采油污水有机物相比,本研究中采油污水中没有检测出浮油和分散油,是前期经过了萃取,去除了油类物质。OXNY 污水出现了

大量磷酸三丁酯,这是因为磷酸三丁酯通常作为良好的消泡剂在采油工业中被广泛运用; DJS 污水主要有甲苯磺酰胺、酯类; SYCA 污水主要有三乙醇胺; STJN 污水主要有苯胺、苯腈等苯系有机物。此 3 类污水中有机物组分与表 4 中总结的相应类型难降解污水有机物基本相符,表明研究中选取的污水具备典型性。

表 3 高盐化工污水有机成分分析

%

有机物	CNX-1	CNX-2	CXJ	CZA	COFS	OXNY	DJS	SYCA	STJN
甲苯	—	3.3	—	—	36.7	0.1	3.1	—	8.7
二甲苯	2.1	9.3	—	—	40.9	0.6	12.6	—	0.3
三甲苯	0.2	—	—	—	13.0	0.3	5.4	—	0.1
苯乙烯	0.1	0.4	—	—	9.4	—	—	—	—
腈类	3.6	3.6	—	—	—	—	—	—	—
酯类	2.8	2.7	21.6	—	—	1.5	8.4	—	0.6
链烷烃类	3.2	3.0	—	—	—	4.6	—	—	—
吡啶、呋喃、吡啶类	4.1	3.9	—	5.8	—	—	—	—	—
四氯化碳	—	—	2.4	—	—	—	—	—	—
氯甲苯	—	—	5.4	—	—	—	—	—	0.6
苯酚类	—	—	8.9	68.3	—	2.7	3.8	10.0	—
N,N-二甲基十二胺	—	—	46.8	—	—	5.7	—	—	—
苯甲醛类	—	—	4.6	—	—	—	—	—	—
三乙醇胺	—	—	—	—	—	—	—	52.9	—
苯胺	—	—	—	0.7	—	—	17.7	—	77.6
喹啉	—	—	—	4.1	—	—	—	—	—
醇类	—	—	—	0.1	—	7.4	—	—	6.7
酮类	—	—	2.6	—	—	0.4	3.6	—	0.1
酚类	—	—	—	4.7	—	0.5	—	—	—
磷酸三丁酯	—	—	—	—	—	31.7	—	—	—
酸类	—	—	—	—	—	12.1	—	—	—
未知氮化物	36.2	38.4	—	—	—	—	—	—	—
其他未知有机物	47.8	35.4	6.5	26.4	—	31.0	45.5	37.1	5.1
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100

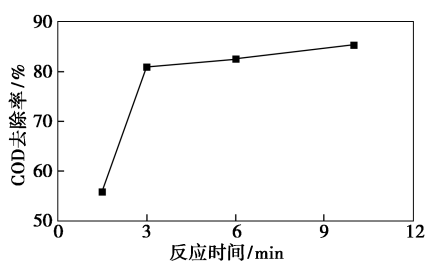
表 4 典型工业污水中主要有机物种类及特点

种类	主要有机污染物	特点
煤化工污水	酚类、苯系物、链烷烃、多环芳烃 ^[15]	高浓度、易降解
油田污水	浮油、分散油、表面活性剂 ^[16]	复杂、易挥发
电镀污水	苯并三氮唑、表面活性剂、间硝基苯磺酸钠 ^[17]	有毒、难降解
糖精钠污水	邻氨基苯甲酸、邻苯二甲酸、二甲苯、邻氯甲苯等单苯环的化合物及其衍生物 ^[18]	稳定、难降解
三乙醇胺污水	胺类	高碱性、高氨氮

3.3 超临界水法污水 COD 处理效果

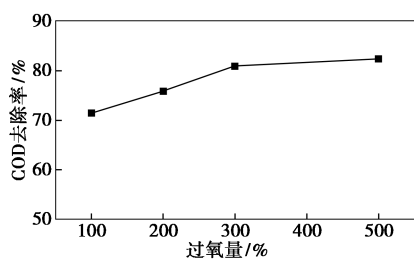
3.3.1 最优化实验条件的考察

采用较难氧化的苯甲酸为基准物质,在间歇式超临界装置中考察各工艺条件对原料中 COD 去除率的影响,得到较优化的操作条件,为后期进一步考察实际化工废水的 COD 去除效果作参考。由图 1 可知,随反应温度升高,溶液中 COD 去除率增大。在 384 ~ 404℃ 的低温范围内, COD 去除率仅为 80%;当进入高温区 (>430℃) 后, COD 去除率明显提高。随操作压力升高,溶液中 COD 去除率增大。这主要是由于一定温度下,反应压力增加,氧化反应速率常数增加,同时超临界水的密度增大,有利于 COD 的去除。随反应时间增加,溶液中 COD 去除率提高,反应时间 3 min 时, COD 去除率达到 80.88%,继续增加反应时间, COD 去除率增加趋势变缓。随氧化剂加入量增大,溶液的 COD 去除率先显著提高,当过氧量在 300% 以上时,继续提高氧化剂加入量, COD 的去除率变化不明显。当初始 COD 在 500 ~ 1 800 mg/L 时, COD 去除率随初始 COD 的增加而迅速提高,当初始 COD 值超过 1 800 mg/L 时, COD 去除率随初始 COD 增加而提高的速率放缓。随初始 pH 的增加,溶液 COD 去除率先缓慢增加,当初始 pH 达到 10 左右时,继续提高溶液 pH, COD 去除率显著降低。综合考虑各操作条件,以苯甲酸为基准溶液的 COD 降解的最优化操作条件为反应温度 430℃,反应压力 28 MPa,过氧量 300%,反应时间 5 min。



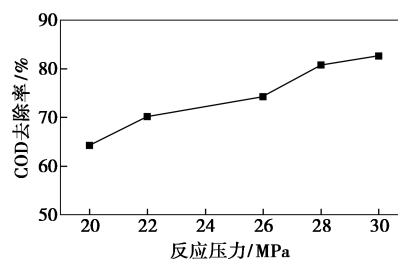
原料浓度为 1 000 mg/L;反应温度为 404℃;反应压力为 28 MPa;过氧量为 300%。

(a)



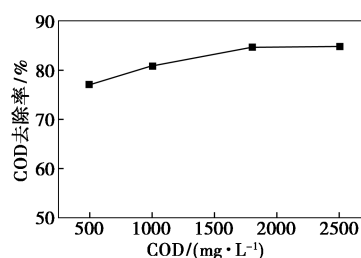
原料浓度为 1 000 mg/L;反应时间为 3 min;反应温度为 404℃;反应压力为 28 MPa。

(b)



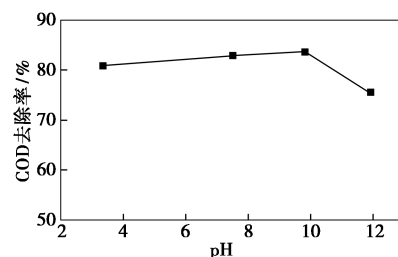
原料浓度为 1 000 mg/L;反应时间为 3 min;反应温度为 404℃;过氧量为 300%。

(c)



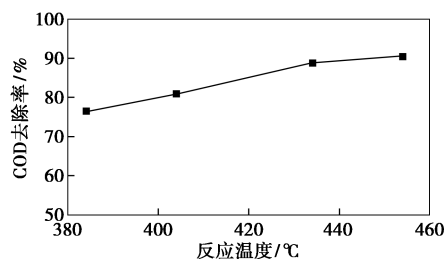
反应时间为 3 min;反应温度为 404℃;反应压力为 28 MPa;过氧量为 300%。

(d)



原料浓度为 1 000 mg/L;反应时间为 3 min;反应温度为 404℃;反应压力为 28 MPa;过氧量为 300%。

(e)



原料浓度为 1 000 mg/L;反应时间为 3 min;反应压力为 28 MPa;过氧量为 300%。

(f)

图 1 不同操作条件下苯甲酸溶液的 COD 处理结果

3.3.2 超临界水法污水 COD 处理效果

由表 5 可知,采取分开进料的方式,即先将污水升温升压到超临界条件,再通入氧化剂,此时几种污水中 COD 去除率均在 80% 以上。其中, CNX-1、CNX-2、CXJ 和 SYCA 污水有机物去除率基本可以

达 91% 以上;而对于 DJS、COFS 和 STJN 污水,由于受较高浓度的氨氮及难降解的稠环芳烃和杂环化合物(苯胺、磺酰胺、吡啶、喹啉等多种未知含氮杂环类)的影响,降解效率有所下降。为了进一步优化处理效果,将进料方式切换为同时进料,二者共同预热并升温升压至超临界条件。除 COFS 污水外,有机污水的去除率效果均提高到 91% 以上。在前期共预热阶段,在氧化剂的作用下,有机物热解产生的小分子被及时去除,避免了进一步的过热缩聚。同时延长了反应时间,氧化反应更加充分。

表 5 不同化工废水在间歇式超临界装置中
COD 去除率及 TDS 去除率

名称	进水 COD/ (mg· L ⁻¹)	出水 COD/ (mg·L ⁻¹)		COD 去除率/ %		TDS 去除率/ %	
		分开 进料	同时 进料	分开 进料	同时 进料	分开 进料	同时 进料
		CNX-1	5130	277	61	92.11	98.81
CNX-2	948	55	60	94.20	93.67	91.24	96.23
CHN	9820	1865	64	81.00	99.30	87.20	93.50
CXJ	385	31	23	91.95	94.03	94.53	96.91
CZA	6190	890	22	84.07	99.64	86.01	84.16
COFS	224	44	28	80.36	87.62	92.48	93.68
OXNY	9180	1016	779	88.93	91.51	96.26	96.75
DJS	784	150	50	80.87	93.62	92.38	90.12
SYCA	2255	55	56	97.56	97.52	85.05	84.36
STJN	1900	370	79	80.53	95.84	86.69	90.26

将不同高盐污水有机物分析结果与分开进料时 COD 去除率进行关联分析。三乙醇胺中氮原子上存在孤对电子,具弱碱性,可与无机酸和有机酸反应生成盐,故 SYCA 污水 COD 去除率高达 97.56%。CNX-1、CNX-2 中主要含有甲苯、二甲苯等小分子有机物,这些小分子在超临界水环境中容易被氧化分解,COD 去除率分别高达 92.11% 和 94.2%。QXNY 污水中主要含有磷酸三丁酯,COD 去除率较低只有 80.87%。磷酸三丁酯是一种非常稳定的有机物,需要在超临界水条件下添加催化剂才能提高降解性^[19]。研究表明,超临界水氧化法对氨氮的去除率只有 50% 左右^[20],苯胺、磺酰胺、吡啶、喹啉等多种未知含氮杂环类是非常难降解的一类有机物^[21]。由于 CZA、DJS、STJN 中含有此类含氮杂环类有机物,分解难度增大,COD 去除率在 85%

以下。

3.4 超临界水法污水 TDS 处理效果

由表 5 可以看出超临界水法处理高盐污水过程也可以降低 TDS^[22],同时具备去除有机物和脱盐的双重功能。超临界条件下,水的密度、介电常数、离子积和黏度等性质发生很大的变化^[23]。随着温度的升高,水中氢键明显下降,在超临界状态下水分子间只有少量氢键作用,此时水具有非极性的性质,可与有机物、气体互溶,增加氧化效率^[24]。无机盐的溶解度随着水介电常数的减小而降低,会形成盐沉积和浓盐水,从而导致从反应器上端排出的气液混合体经冷凝后的水 TDS 明显下降。不同污水的 TDS 去除率存在差异性,与污水中的无机盐溶解度性质和有机物的难降解度有关^[25]。TDS 去除率主要与无机盐在超临界水中溶解度有关,与反应时长、进料方式基本没有关系。几种不同化工污水经过处理后,脱色效果较好,水样明显变清澈透明,气味明显改善,长时间放置后水质稳定,且同时进料效果优于分开进料,主要原因是同时进料方式可以较好地抑制前期的过热缩聚反应,并且延长了反应时间,使反应更加充分。

4 结论

(1) 选取的典型高盐污水含有的无机盐以硝酸钠、氯化钠、硫酸钠为主,电导率较高,还含有少量的钙镁离子,含盐量高于普通高盐化工污水。SYCA 污水主要含有三乙醇胺;CNX-1、CNX-2 和 COFS 污水中主要含有甲苯、二甲苯等小分子有机物;QXNY 污水主要含有非常稳定的磷酸三丁酯;CXJ 污水含有含氮有机化合物和酯类;CZA、DJS 和 STJN 污水含有非常难降解的苯胺、磺酰胺、吡啶、喹啉等多种未知含氮杂环类有机物。

(2) 超临界水氧化技术处理污水同时具备去除有机物和脱盐的双重功能。COD 去除率与污水中含有的有机污染物的难降解度息息相关,主要含有甲苯、二甲苯等易降解小分子的污水,COD 降解率较高,可达 90% 以上。而含有苯胺、磺酰胺、吡啶、喹啉等多种未知含氮杂环类有机物以及磷酸三丁酯的污水,由于有机物难降解,导致 COD 去除率较低,在 80% 以上。不同污水的 TDS 去除率存在差异性,与污水中的无机盐溶解度性质有关,需进一步研究无机盐在超临界水中的溶解度性质。

参考文献

- [1] 林明敏. 简析石油化工企业高含盐污水的处理方法[J]. 现代国企研究, 2018, (6): 48.
- [2] 马明奇. 超临界水氧化处理复杂成分有机废水特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [3] 欧阳创. 超临界水氧化法处理有机污染物研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [4] Du Xin, Zhang Rong, Gan Zhongxue, *et al.* Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation [J]. *Fuel*, 2013, (104): 77-82.
- [5] Schubert M, Aubert J, Johannes B Müller, *et al.* Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 3: Interesting effects in processing type 2 salt mixtures [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2012, (61): 44-54.
- [6] 周黎, 潘志彦, 林春绵, 等. 无机盐在超临界水中溶解性研究进展[J]. 现代化工, 2010, 30(5): 33-37.
- [7] Marinella Farré, Damià Barceló. Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis [J]. *Cheminform*, 2003, 22(5): 299-310.
- [8] 赵汝松, 柳仁民, 崔庆新. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定水中酚类化合物[J]. 分析化学, 2002, (10): 1240-1242.
- [9] 孟磊, 郑先福, 王永珊, 等. 高效液相色谱法测定工业废水中的硝基酚[J]. 光谱实验室, 2007, (5): 868-871.
- [10] 付文雯, 罗彤, 朱影, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱测定牛奶中有机氯农药及多氯联苯的分析[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 309-313.
- [11] Ján Tóth, Yaroslav Bazel'. Development of a new kinetic spectrophotometric method for the determination of chromium with an optical probe[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 73(4): 492-502.
- [12] 段娟, 王毅, 罗大成, 等. 一种化工废水中有机物定性定量检测方法的建立和应用[J]. 化工管理, 2020, (11): 51-52.
- [13] 王雪丽. 煤化工废水“近零排放”技术与应用[J]. 化工管理, 2018, (21): 145-146.
- [14] 何明杰, 张艳, 孟庆伟, 等. 生化处理沙漠油田高盐含油污水[J]. 油气田环境保护, 2018, 28(2): 36-39.
- [15] 吴限. 煤化工废水处理技术面临的问题与技术优化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [16] 韩沂洋. 三元驱采油污水的处理技术分析及其进展探讨[J]. 化学工程与装备, 2019, (4): 291-292.
- [17] 孙威, 张莉, 吴小丽, 等. 电镀废水有机污染物去除技术初探[J]. 科技创新导报, 2017, 14(35): 104-105.
- [18] 何灿, 黄祁, 张力磊, 等. 催化臭氧氧化深度处理高含盐废水的工程应用[J]. 工业水处理, 2019, 39(11): 107-109.
- [19] Mohammadreza Kosari, Morteza Golmohammadi, Jafar Towfighi, *et al.* Decomposition of tributyl phosphate at supercritical water oxidation conditions: Non-catalytic, catalytic, and kinetic reaction studies [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, (133): 103-113.
- [20] 李晶晶, 董泽琴, 张维. 超临界水氧化法处理焦化废水的模拟试验[J]. 净水技术, 2013, 32(5): 26-30.
- [21] 李咏梅, 顾国雄, 赵建夫. 焦化废水中几种含氮杂环有机物在 A₁-A₂-O 系统中的降解特性研究[J]. 环境科学学报, 2002, (1): 34-39.
- [22] 刘建坤, 李全忠, 郑荣华, 等. 水中溶解性总固体测定标准方法比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(1): 214.
- [23] Savage, Phillip E. Organic chemical reactions in supercritical water [J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(2): 603-622.
- [24] Giorgio Modesti. Non-polar solutes solvation in supercritical water [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 99(19): 543-563.
- [25] 周黎, 潘志彦, 林春绵, 等. 无机盐在超临界水中溶解性研究进展[J]. 现代化工, 2010, 30(5): 33-37. ■
- [11] 陈涛, 李俊俊, 刘文超, 等. 纳滤膜制备及其在卤水脱芒硝中的应用[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 71-74.
- [12] 吴雅琴, 杨波, 朱圆圆, 等. 膜集成技术在高含盐废水资源化中的应用[J]. 水处理技术, 2016, 42(7): 118-121.
- [13] 刘俊强, 路建新, 刘琪, 等. 纳滤卤水精制技术在纯碱生产中的应用[J]. 纯碱工业, 2015, (4): 15-17.
- [14] 潘玉强, 刘建路, 管志强, 等. 卤水纳滤过程中纳滤膜污染防治的意义及建议[J]. 纯碱工艺, 2018, (2): 3-6.
- [15] 魏秀珍, 孔新, 王松雪, 等. 两性离子在高分子膜改性及提高膜抗污染性中的研究进展[J]. 功能材料, 2014, 45(2): 02007-02012.
- [16] Ma T Y. Fabrication of high flux, antifouling nanofiltration membranes with zwitterionic monomer and hybrid materials [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [17] Ji Y L, An Q F, Zhao Q, *et al.* Novel composite nanofiltration membranes contain zwitterions with high permeate flux and improved anti-fouling performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 390/391: 243-253.
- [18] An Q F, Sun W D, Zhao Q, *et al.* Study on novel nanofiltration membranes prepared by interfacial polymerization with zwitterionic amine monomers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, (431): 171-179.
- [19] 段龙繁, 邓慧宇, 陈庆春, 等. AEPPS 对超支化聚酰胺纳滤膜性能的影响[J]. 精细化工, 2020, 37(3): 590-597.
- [20] 张秀峰, 谭秀民, 张利珍. 纳滤膜分离技术应用于盐湖卤水提锂的研究进展[J]. 无机盐工业, 2017, 49(1): 1-5.
- [21] Sun S Q. Zwitterionic modification of nanofiltration membranes to improve anti-fouling property [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017.
- [22] 梁松苗, 许国杨, 金焱, 等. 醇类及氧化处理对反渗透膜表面的 Zeta 电势及性能的影响[J]. 水工业市场, 2012, (6): 73-76.
- [23] Kah P Lee, Jumeng Zheng, Gerrald Bargeman, *et al.* pH stable thin composite polyamine nanofiltration membranes by interfacial polymerisation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, (478): 75-84. ■

(上接第 208 页)