

膜蒸馏处理石化高盐废水技术研究

张新妙, 王玉杰, 彭海珠

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院环保所, 北京 100013)

摘要:以石化高盐废水为实验体系, 采用现有疏水膜, 考察了各种膜蒸馏耦合工艺对石化不同高盐废水体系的处理效果, 验证了膜蒸馏耦合工艺用于石化高盐废水体系的适用性。

关键词:疏水膜; 膜蒸馏; 高盐废水; 处理和回用

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0153-05

Membrane distillation technology for treatment of petrochemical high-salinity wastewater

ZHANG Xin-miao, WANG Yu-jie, PENG Hai-zhu

(Environmental Protection Research Institute, BRICI, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract: The petrochemical high-salinity wastewater is treated by using the existing hydrophobic membrane. The effect of membrane distillation associated with other technologies on the treatment effect of different petrochemical high-salinity wastewater is studied. The result shows that the membrane based distillation technology is suitable for the treatment of petrochemical high-salinity wastewater.

Key words: hydrophobic membrane; membrane distillation; high salinity wastewater; treatment and reuse

膜蒸馏是20世纪80年代为海水脱盐而研发的疏水膜技术, 可以说是迄今为止脱盐效率最高的膜技术, 是采用微孔疏水膜, 以膜两侧蒸汽压差为驱动力的一种新型膜分离过程。由于初期疏水膜材质差、通量低、热耗高, 而使人们转向亲水超滤膜、反渗透膜的研制, 限制并忽略了它的发展和运用。随着20世纪90年代高分子材料和膜制备技术的发展, 尤其是太阳能及新型热泵循环技术的发展, 已能通过采用热泵循环和利用工业废热, 显著降低能耗。因此, 膜蒸馏技术再次引起了水处理界的广泛关注。

膜蒸馏的优势主要是产水水质好、脱盐率高(98%以上)、水回收率高、可利用工业废热。和多数蒸发相比, 膜蒸馏可以低温操作, 产水水质更好, 蒸馏效率更高, 不存在蒸发塔的腐蚀问题, 设备造价也比常规蒸馏塔低; 和反渗透相比, 膜蒸馏可常压运行, 对预处理要求低, 可处理反渗透不能处理的高盐废水, 水回收率更高^[1-2]。正是由于膜蒸馏技术的诸多优势, 使其在高盐废水回用领域占据了一席之地。

实践证明, 膜蒸馏的技术经济性优于反渗透, 膜蒸馏不仅适用于浓盐水的处理回用过程, 还可用于化工、染料、食品、医药等行业排放的高盐度、高有机物、高重金属、高氨氮含量的高浓废水中挥发性物质的回收, 尤其是在利用太阳能、工业余热等作热源, 进行高盐水提纯、污废水的再生利用方面, 更展现出

其显著的技术经济性能^[3-15]。

本文中以石化企业高盐废水为处理体系, 考察了不同水质条件下, 以内压式真空膜蒸馏为核心的各种耦合工艺对各类石化高盐废水的处理效果, 验证了膜蒸馏耦合工艺用于石化高盐废水体系的适用性。

1 实验材料及废水水质

实验分别采用了PVDF中空纤维疏水膜和海德

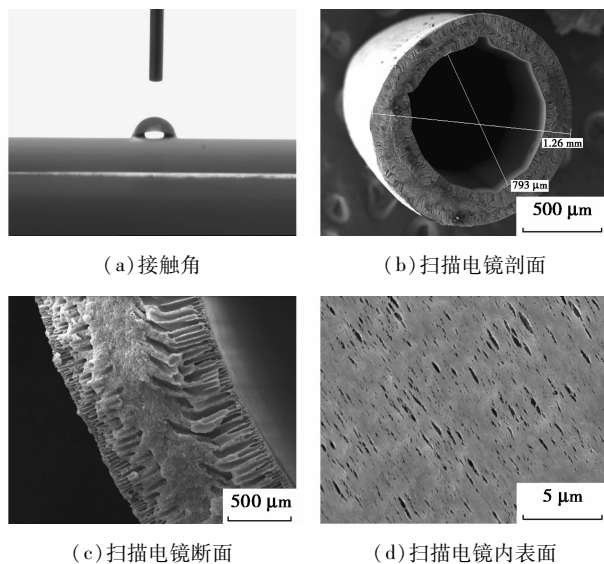


图1 PVDF中空纤维膜接触角和扫描电镜照片

能 BW30 反渗透苦咸水膜,其中 PVDF 中空纤维疏水膜的接触角和扫描电镜照片如图 1 所示。

由接触角测试可知,PVDF 中空纤维膜的接触角为 88°;由扫描电镜可以看出,PVDF 中空纤维膜为指状孔,膜内径 1.0 mm,壁厚 0.15 mm,孔径 0.16 μm,孔隙率 85%。较薄的壁厚和较高的孔隙率均有利于获得较高的膜蒸馏通量。

实验中膜蒸馏所用 PVDF 中空纤维疏水膜组件为自制,有效长度 21 cm,有效膜面积约 0.05 m²;反渗透有效膜面积 88.25 cm²。

实验过程中所用的含氨氮高盐废水水质分析如表 1 所示。

表 1 含氨氮高盐废水水质分析

分析项目	测定结果	分析项目	测定结果
pH	8.19	Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	3448
电导/(μS·cm ⁻¹)	17600	Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	7.8
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	61	NO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	12106
TOC/(mg·L ⁻¹)	20.8	NH ₄ -N/(mg·L ⁻¹)	398
Cu/(mg·L ⁻¹)	5.27	Zn/(mg·L ⁻¹)	2.12

由表 1 可知,该股废水除了含有大量硝酸盐外,氨氮含量较高,并且还具有一定 COD 和铜锌离子。

实验过程中所用的高盐高有机物废水水质分析如表 2 所示。

表 2 高盐高有机物废水水质

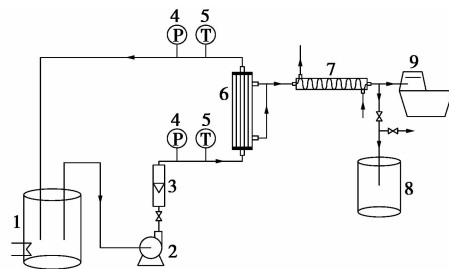
分析项目	数值	分析项目	数值
水样状态	橙红色	水温/℃	60~85
pH	12.9	色度/度	44600
电导率/(μS·cm ⁻¹)	94.5 × 10 ³	邻硝基氯苯/(mg·L ⁻¹)	54.8
COD/(mg·L ⁻¹)	565	间硝基酚/(mg·L ⁻¹)	4.7
TOC/(mg·L ⁻¹)	151.4	对硝基酚/(mg·L ⁻¹)	6.0

由表 2 所示,高盐高有机物废水呈现三高特性:电导率高,色度高,pH 高。有机物主要为有毒物邻硝基氯苯,另外还含有极少量硝基酚类。

2 实验装置及流程

内压式真空膜蒸馏工艺流程如图 2 所示,该流程主要由热侧回路、真空侧回路及膜组件组成。其中热侧回路主要包括恒温水浴、磁力泵、流量计、温度计、压力表及控制阀等;真空侧回路主要由冷凝管、水循环式真空泵、产水接收器及控制部件组成。热侧进料液在膜孔内发生热量和质量的传递,透过

膜孔的蒸汽在冷凝系统中冷凝,并通过双阀控制实现在线收集。



1—恒温水浴中的 RO 浓水槽;2—磁力泵;3—液体流量计;4—压力表;5—温度计;6—膜组件;7—冷凝管;8—产水槽;9—循环水式真空泵

图 2 内压式真空膜蒸馏工艺流程示意图

进料液在恒温水浴中加热到预定温度后,打开热侧循环泵,通过流量计调节流量(流速)到预定值。当膜组件两侧的进出口温度都稳定后,开启水环式真空泵,达到预定真空度后开始记时,通过产水接收器收集产水。采用电子天平称量产水质量,并随时监测产水电导率、pH、TOC 和 COD 的变化。通过公式(1)、(2)分别计算产水通量 J 和脱盐率 R :

$$J = W / (A \times t) \tag{1}$$

式中, W 为产水质量,kg; A 为有效膜面积,m²; t 为运行时间,h。

$$R = [(\rho_1 - \rho_2) / \rho_1] \times 100\% \tag{2}$$

式中, ρ_1 为进料液电导率,μS/cm; ρ_2 为产水电导率,μS/cm。

3 结果和讨论

3.1 含氨氮高盐废水

在酸性条件下,溶液中的氨主要以铵根离子形式存在,不同 pH 下溶液中的游离氨含量如表 3 所示。

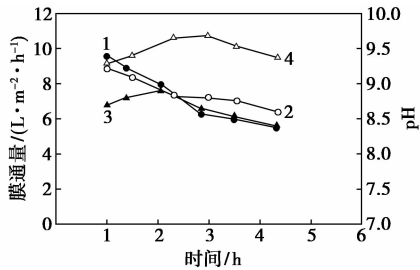
表 3 不同 pH 下溶液中游离氨占总氨的质量分数 %

pH	5	6	7	8	9	10	11	12
游离氨	0.0056	0.0555	0.5525	5.26	35.71	84.74	98.23	99.82

针对上述含氨氮高盐废水的水质分析结果,根据疏水膜透气不透水、截留离子的特性,将废水 pH 调节到 4~6,使溶液中的氨以铵根离子形式存在,以提高氨氮的去除率,改善膜蒸馏的产水水质。因此,针对该废水采用“调酸-膜蒸馏”的废水处理工艺流程。

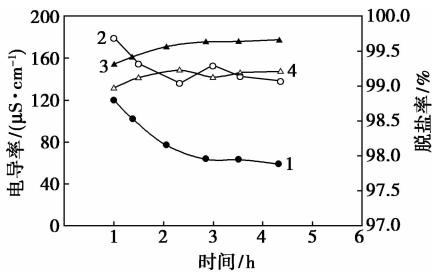
首先,将含氨氮高盐废水 pH 分别调节到 5 和

6,之后将经过调酸处理的废水采用 PVDF 膜进行内压式真空膜蒸馏试验,内压式真空膜蒸馏的操作条件为:废水温度 60℃,真空度 -0.09 MPa,进料液流速 1.0 m/s。不同进水 pH 条件下膜蒸馏通量、产水 pH、产水电导率以及脱盐率随时间的变化如图 3 和图 4 所示。



1—pH=5 时膜通量;2—pH=6 时膜通量;
3—pH=5 时产水 pH;4—pH=6 时产水 pH

图 3 膜蒸馏通量和产水 pH 随时间变化



1—pH=5 时电导率;2—pH=6 时电导率;
3—pH=5 时脱盐率;4—pH=6 时脱盐率

图 4 产水电导率和脱盐率随时间变化

由图 3 可以看出,在进料废水 pH 分别调节到 5 和 6 时,在上述操作条件下,二者的膜蒸馏通量差别不大,基本在 6~9.5 L/(m²·h),产水 pH 偏碱性,在进水 pH 5 和 pH 6 条件下,产水 pH 分别在 8.5 上下和 9.5 上下,原因可能是由于进水 pH 越高,产水中的氨氮含量越高,可能影响产水 pH。由图 4 可以看出,pH 越低,产水电导率越低,脱盐率越高。这是由于 pH 越低,废水中的氨主要以铵根离子形式存在,膜蒸馏对氨氮和其他离子的截留效果更好。

进料废水 pH 分别调节到 5 和 6 时,在上述操作条件下,膜蒸馏的抽样产水水质如表 4 所示。

由表 4 可以看出,在进水 pH 5 时,经过膜蒸馏处理后,膜蒸馏产水氨氮 10 mg/L,氨氮去除率较高,产水 TOC < 3 mg/L,膜蒸馏产水水质较好。因此,在处理氨氮含量不高的氨氮高盐废水时,可以通过适度调酸处理来提高膜蒸馏的产水水质,降低产水中的氨氮含量。

表 4 不同进水 pH 下的膜蒸馏产水水质

分析项目	测定结果	
	进水 pH 5	进水 pH 6
pH	8.5	9.5
电导/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	76	143
COD _{Cr} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	11
TOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.2	2.6
Cu/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	<0.05	<0.05
Zn/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	<0.04	<0.04
Na ⁺ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	<0.2	<0.2
Ca ²⁺ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.03	0.03
NO ₃ ⁻ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	<0.1	0.17
TN/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	—	40
NH ₄ ⁻ -N/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	22.5

3.2 高盐高有机物废水

由上述高盐高有机物废水水质分析可以看出,原废水 pH 和电导率较高,pH 12.9 左右,电导率 $94.5 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 左右。因此,为了满足进水条件,并有效降低废水电导率,提高膜过程通量,采用如图 5 所示的废水处理工艺流程。

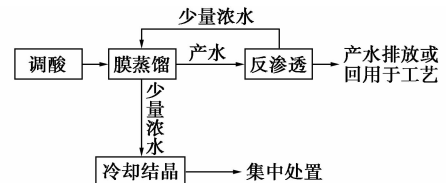


图 5 废水处理工艺流程

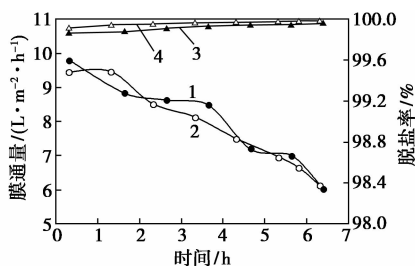
3.2.1 调酸

对废水进行调酸处理。分别将废水 pH 调到 9.0 和 7.5 左右。当废水 pH 调到 9.0 左右时,电导率由原来的 $94.5 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 降至 $60.8 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$,废水颜色加深;当废水 pH 继续降到 7.5 左右时,电导率变化不大,降至 $58.3 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

3.2.2 膜蒸馏

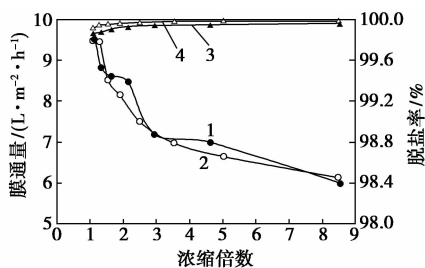
将调酸后的废水分别进行真空膜蒸馏实验,由于高盐高有机物废水自身具有一定温度,因此无需再进行额外加热。内压式真空膜蒸馏的操作条件为:废水温度 61~63℃,真空度 -0.09 MPa,进料液流速 1.0 m/s。图 6 和 7 分别为膜蒸馏产水通量和脱盐率随时间和浓缩倍数的变化。

由图 6、图 7 可知,随着废水的逐渐浓缩,废水中的各项离子浓度急剧升高,导致膜蒸馏产水通量随时间急剧下降。pH 7.5 和 pH 9.0 时的产水通量



1—pH=9 时膜通量;2—pH=7.5 时膜通量;
3—pH=9 时脱盐率;4—pH=7.5 时脱盐率

图 6 通量和脱盐率随时间变化

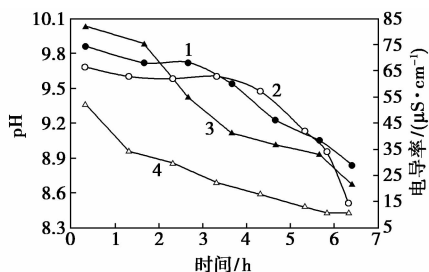


1—pH=9 时膜通量;2—pH=7.5 时膜通量;
3—pH=9 时脱盐率;4—pH=7.5 时脱盐率

图 7 通量和脱盐率随浓缩倍数变化

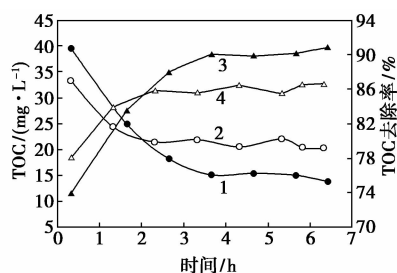
差距不大,表明产水通量受 pH 的影响较小。实验过程中膜蒸馏通量基本保持在 $6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上。此外,经 MD 处理后的废水脱盐率较高,脱盐率基本保持在 99.9% 以上。并且在 pH 7.5 时的脱盐率要高于 pH 9.0 时的脱盐率,这可能是由于 pH 7.5 时的进水电导率低于 pH 9.0 时的进水电导率。由图 7 可知,实验初期,产水通量随浓缩倍数急剧下降,浓缩倍数高于 4 倍时,随着浓缩倍数的提高,通量下降趋势渐缓;浓缩 8.5 倍左右,通量基本保持在在 $6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上。脱盐率也随着浓缩倍数的升高而增大,并且趋势渐缓,和图 6 的结果一致。

图 8 为产水 pH 和电导率随时间的变化情况,图 9 为产水 TOC 及其脱除率随时间的变化。



1—pH=9 时产水 pH;2—pH=7.5 时产水 pH;
3—pH=9 时产水电导率;4—pH=7.5 时产水电导率

图 8 产水 pH 和电导率随时间的变化



1—pH=9 时产水 TOC;2—pH=7.5 时产水 TOC;
3—pH=9 时产水 TOC 去除率;4—pH=7.5 时产水 TOC 去除率

图 9 产水 TOC 及其脱除率随时间的变化

由图 8 可知,产水 pH 和电导率随着时间下降很快,试验过程中产水 pH 保持在 $8.2 \sim 9.9$,产水电导率波动范围 $10 \sim 80 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。由图 9 可知,TOC 随着时间的增大而降低,这一趋势在初期尤为明显,TOC 脱除率在实验初期急剧上升。这可能是由于废水中可能含有一些易挥发有机物,实验初始时,随着浓缩倍数的提高,这些易挥发的有机物迅速透过膜达到产水侧,而当实验较稳定时,易挥发有机物已经大部分透过膜,废水中的含量很少,因此随着浓缩倍数的进一步提高,TOC 变化不大,基本处于 $10 \sim 20 \text{ mg}/\text{L}$ 。

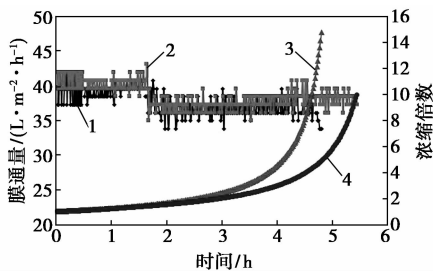
由图 8 和图 9 也可知,废水 pH 对脱盐率的影响不大,仅对有机物去除效果有较大影响。较高 pH 下的膜蒸馏产水 TOC 较低,原因是较高 pH 下,废水中的有机物以离子形式的溶解状态存在,利用膜蒸馏脱除一切离子的优势,较高 pH 下的有机物去除效果更好。

总的来说,调酸后废水经过膜蒸馏处理,废水浓缩 7 ~ 8 倍,水回收率 $85\% \sim 88\%$,膜蒸馏通量 $6 \sim 10 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,膜蒸馏产水 pH 保持在 $8.2 \sim 9.9$,产水电导率 $10 \sim 80 \mu\text{S}/\text{cm}$,脱盐率最高达 99.9%,产水 TOC $10 \sim 20 \text{ mg}/\text{L}$,TOC 去除率最高达 91.4%。

3.2.3 反渗透

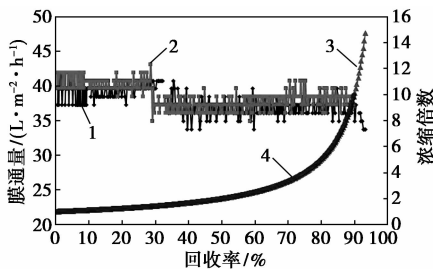
尽管膜蒸馏处理高盐高有机物废水脱盐率较高,但由于原废水中的色度和 TOC 也很高,因此经膜蒸馏处理后的产水还具有一定色度和 TOC。因此,分别将不同 pH 下的膜蒸馏产水进行了 RO 浓缩实验。反渗透操作条件为:室温操作,操作压力 1 MPa,搅拌速度 250 r/min。不同 pH 下的反渗透膜通量和浓缩倍数随时间和浓缩倍数的变化如图 10 和图 11 所示。

由图 10、图 11 可知,MD 产水经过 RO 处理可浓缩 10 ~ 15 倍,水回收率可达 $90\% \sim 93\%$,并且运行过程中通量基本保持稳定,基本保持在 $35 \sim$



1—pH=9 时膜通量;2—pH=7.5 时膜通量;
3—pH=9 时浓缩倍数;4—pH=7.5 时浓缩倍数

图 10 反渗透膜通量和浓缩倍数随时间的变化



1—pH=9 时膜通量;2—pH=7.5 时膜通量;
3—pH=9 时浓缩倍数;4—pH=7.5 时浓缩倍数

图 11 反渗透膜通量和浓缩倍数随回收率的变化

42 L/(m²·h), 运行过程中基本没有膜污染。

表 5 为 RO 浓水及产水的水质分析结果。

表 5 RO 浓水及产水水质分析

项目	水样		
	RO 浓水 pH 7.5	RO 产水 pH 9.0	RO 产水 pH 7.5
pH	8.69	9.1	9.27
电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	92.7	16.3	17.5
TOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	66.6	1.36	5.14
COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	54	0	18
色度/度	550	28	25
碱度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	52.28	10.25	25.62

由上可知,在 1 MPa 的操作压力下,膜蒸馏产水经过反渗透处理可浓缩 10 ~ 15 倍,水回收率 90% ~ 93%, 通量基本保持在 35 ~ 42 L/(m²·h), 反渗透产水电导率 < 18 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 脱盐率 45% ~ 60%; 在进水 pH 9.0 时, 反渗透产水 TOC < 1.5 mg/L, TOC 去除率 90%。由表 5 可知,膜蒸馏产水经过反渗透处理, 反渗透产水还具有一定色度, 通过调节 pH 可有效去除色度, 实验表明, 将产水 pH 调节到 6.8 以下, 产水立刻变为无色。反渗透产水中的极少量 TOC 可进一步采用吸附法去除。

4 结论

以石化企业高盐废水为处理体系, 考察了不同水质条件下, 以内压式真空膜蒸馏为核心的各种耦合工艺对各类高盐废水的处理效果, 验证了膜蒸馏耦合工艺用于石化高盐废水体系的适用性, 主要结论如下。

(1) 对于含氨氮高盐废水, 采用“调酸 + 膜蒸馏”工艺流程对含氨氮高盐废水进行了处理研究。结果表明, 当进水 pH 调节到 5 左右时, 膜蒸馏处理含氨氮高盐废水产水水质较好, 脱盐率和氨氮去除率均较高。在本实验所述的内压式真空膜蒸馏操作条件下, 膜蒸馏产水通量基本在 6.0 ~ 9.5 L/(m²·h), 产水 pH 偏碱性, 在进水 pH 5 条件下, 产水 pH 8.5 左右, 产水中氨氮 10 mg/L, 产水 TOC < 3 mg/L。因此, 在处理氨氮含量不高的氨氮高盐废水时, 可以通过适度调酸处理来提高膜蒸馏的产水水质, 降低产水中的氨氮含量。

(2) 对于高盐高有机物废水, 采用“调酸 + 膜蒸馏 + 反渗透”工艺流程对高盐高有机物废水进行了处理研究。结果表明, 高盐高有机物废水经过调酸处理后, 再采用膜蒸馏处理, 膜蒸馏浓缩 7 ~ 8 倍时, 通量保持在 6 ~ 10 L/(m²·h), 脱盐率高达 99.9%, TOC 去除率达 90%。经膜蒸馏处理后, 分别将不同 pH 下的膜蒸馏产水进行了 RO 浓缩, RO 处理结果表明, RO 处理可将膜蒸馏产水再次浓缩 10 ~ 15 倍, 水回收率可达 90% ~ 93%, 运行过程中通量基本保持在 35 ~ 42 L/(m²·h), 运行过程基本没有膜污染。RO 产水水质较好, 调节 pH 到 9.0 时, 经反渗透处理后的产水有机物含量满足排放标准。进一步调节反渗透产水 pH 可有效去除色度, 将产水 pH 调节到 6.8 以下, 产水立刻变为无色。此外, 反渗透产水中的极少量 TOC 可进一步采用吸附法有效去除。

参考文献

- [1] 王许云, 张林, 陈欢林. 膜蒸馏技术最新研究现状及进展[J]. 化工进展, 2007, 26(2): 168 - 172.
- [2] 张新妙, 刘正, 赵鹏. 膜蒸馏技术在石化废水处理领域的应用进展[J]. 化工环保, 2009, 29(1): 35 - 38.
- [3] 王车礼, 钟豫, 王军. 膜蒸馏淡化处理油田高含盐废水的实验研究[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(1): 46 - 49.

20%~25%,干燥所需的能耗较高,而且,车间环境也较差,粉尘飞扬。②三段中和后的滤液中含有约0.1%的 P_2O_5 ,多采用送钙水池后用石灰乳中和后外排,水资源浪费严重。

2 新工艺

2.1 新工艺流程

新工艺对脱氟后的工序调整为主中和和副中和2个阶段,并将副中和和深度脱氟2个阶段生成的滤饼溶于脱氟磷酸,经充分混合,搅拌0.5 h,温度40~50℃,pH约为2.0, P_2O_5/F 为60~80,压滤得到白肥,滤液继续加灰乳进行深度脱氟,使 P_2O_5/F 高于180,压滤,滤液继续进行主中和反应。反应过程主中和反应pH为2.6~5.0,副中和pH为5.0~11.0,工艺流程如图2所示。

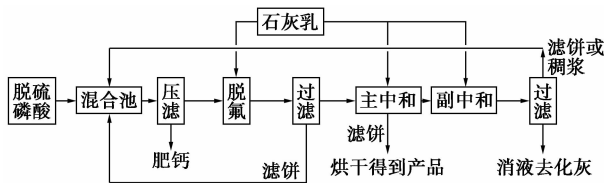


图2 新工艺流程

2.2 新工艺的原理

新工艺的原理是,随着反应的进行,过饱和度增加,产品的粒径逐渐变小,因此,副中和产生的磷酸氢钙粒径较小,返溶后,磷酸氢钙溶于脱氟磷酸中, Ca^{2+} 可与磷酸中的 F^- 结合生成难溶的 CaF_2 , HPO_4^{2-}

可以提高磷酸中的磷含量,使溶液中的 P_2O_5/F 提高,新工艺脱氟终点为pH 2.5~2.7。

2.3 新工艺的优点

(1)新工艺得到的产品符合GB/T 22549—2008的产品要求。新工艺与原工艺生产的产品相比,减少了小粒径的产品,增加了大粒径的产品,使产品平均粒径达到60~70 μm ,产品湿含量下降到18.7%,提高了产品质量,降低了干燥所需的能耗。

(2)新工艺副反应后,pH达11以上,呈碱性且温度在50~60℃,可以直接用于化灰,且完全满足化灰所需用水量。

(3)由于脱氟终点的提前,进入白肥中的磷酸氢钙减少,饲钙比略有增大。实验结果饲钙比比原来增加1%~2%。

3 结语

新工艺优于目前的三段中和生产工艺,不仅提高了产品的质量,减少了能耗,还提高了饲肥比,促进了水资源的综合循环利用。

参考文献

(上接第157页)

- [4] 李盛姬,范立海,陈欢林,等.高浓废水资源化处理与水回用的膜集成新技术[J].现代化工,2007,27(2):511-513.
- [5] 沈志松,钱国芬,迟玉霞,等.减压膜蒸馏技术处理丙烯酸废水研究[J].膜科学与技术,2000,20(2):55-60.
- [6] Lee Chul Haeng, Hong Won Hi. Effect of operating variables on the flux and selectivity in sweep gas membrane distillation for dilute aqueous isopropanol[J]. J Memb Sci, 2001, 188: 79-86.
- [7] Gryta M, Karakulski K, Morawski A W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD[J]. Water Res, 2001, 35(15): 3665-3669.
- [8] 王军,栾兆坤,曲丹,等.疏水膜蒸馏浓缩技术用于RO浓水回用处理的研究[J].中国给水排水,2007,23(19):1-5.
- [9] Gryta M. Concentration of saline wastewater from the production of heparin[J]. Desalination, 2000, 129(1): 35-44.
- [10] Gryta M, Tomaszewska M, Grzechulska J, et al. Membrane distilla-

- [1] 张开仕,曾凤春.盐酸法生产饲料级磷酸氢钙的新工艺[J].现代化工,2005,25(2):51-53.
- [2] 雷武.饲料磷酸氢钙生产技术进展[J].无机盐工业,2007,39(1):11-13.
- [3] 黄康胜,周贵云.饲料级磷酸氢钙习性研究[J].磷肥与复肥,2005,20(2):18-20. ■
- ton of NaCl solution containing natural organic matter[J]. J Memb Sci, 2001, 181(2): 279-287.
- [11] Gryta M. The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system[J]. Desalination, 2002, 142(1): 79-88.
- [12] Gryta M, Karakulski K, Morawski A W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD[J]. Water Res, 2001, 35(15): 3665-3669.
- [13] Corinne Cabassud, David Wirth. Membrane distillation for water desalination: How to choose an appropriate membrane[J]. Desalination, 2003, 157(1/2/3): 307-314.
- [14] Fawzi Banat, Fahmi Abu Al-Rub, Khalid Bani-Melhem. Desalination by vacuum membrane distillation: Sensitivity analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 33(1): 75-87.
- [15] Tzahi Y, Cath V, Dean Adams, et al. Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation: A new approach to flux enhancement[J]. J Memb Sci, 2004, 228(1): 5-16. ■