

膜分离技术在染料行业中的应用研究进展

姚红娟 丁宁 王晓琳
(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要:介绍了粗制染料的脱盐与浓缩纯化生产的研究进展。膜分离作为一种清洁生产工艺技术,使合成染料的脱盐和浓缩同时进行,从而成功地得到高浓度、低盐的染料产品如活性染料、荧光增白剂和酸性染料等。在膜法治理染料废水方面,介绍了膜分离、预处理/膜分离组合和膜分离/氧化组合等 3 种工艺及其应用实例,并简要介绍了新型膜材料和膜过程的发展状况。

关键词:膜分离技术;染料;纳滤;脱盐;浓缩;印染废水

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)12-0015-04

Application progress of membrane separation technology in dye industry

YAO Hong-Juan, DING Ning, WANG Xiao-Lin

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In the production of dye, the new research progress in the desalination and concentration of dye solution was introduced. The membrane separation as a clean process technology can be served simultaneously for the removal of salt and concentration of dye, to successfully produce dye products with high content of dye and low content of salt, such as reactive dye, fluorescent brightening agent and acid dye. In the treatment of wastewater from dye production and textile dyeing processes, three processes, i. e. membrane separation process, pretreatment-membrane separation integrated process and membrane separation-oxidation integrated process were introduced. The development and application of new membrane materials and membrane process were also introduced briefly.

Key words: membrane separation technology; dye; nanofiltration; desalination; concentration; textile effluent

加入世界贸易组织后,染料行业将面临巨大的商机和挑战,一方面,要想在高档染料市场占有一席之地,染料企业必须提高染料生产过程中的后加工技术水平,提高产品质量;另一方面,染料废水的治理也是染料及印染行业亟待解决的重大问题,是实现资源综合利用、环境友好、可持续发展的重要步骤。将膜分离技术应用于染料生产工艺改造和染料废水处理 2 个方面,旨在实现节水、减污和降耗等目的,现已取得了阶段性成果^[1]。笔者将从合成的粗制染料的脱盐和浓缩以及染料生产和应用过程中的废水处理 2 个方面介绍膜分离技术的最新应用研究进展。

1 粗制染料的脱盐与浓缩

1.1 染料生产工业特点

我国是世界最大的染料生产国和消费国,2000 年各种染料生产总量已达 50 万 t。目前国内企业虽能生产 1 200 多种染料,但产品结构不合理,分散染料比例过大,而活性染料、酸性染料等其他几十种高档染料比例偏低,在很大程度上依赖于进口,如 2001 年活性染料的进口量超过 2 万 t,而且需求呈上升趋势。说明我国染料在品种、质量、产量、技术上还不适应市场的需求,粗制染料的纯化技术对提高我国染料企业的产品质量很重要。

收稿日期:2003-06-12;修回日期:2003-10-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29876018)和国家高技术研究发展计划项目(2001AA327050)

作者简介:姚红娟(1978-),女,硕士生;王晓琳(1963-),男,工学博士,教授,博士生导师,主要从事膜技术与电化学研究,通讯联系人,010-62794741, xl-wang@tsinghua.edu.cn。

在染料生产过程中,粗制染料的质量分数一般在 5%~15%,含盐质量分数有时甚至高达 40%,且混有相当量的异构体及未完全反应的原辅材料、中间体、副产物等。无机盐的存在,将影响染料稳定性,降低着色强度和色牢度;副产物的存在,将使染料颜色发生不可预测的偏离。为了提高染料的质量,需要对合成染料进行纯化精制。传统上采用直接蒸发浓缩或盐析等工艺,但得到的产品质量差,盐消耗量达 10%~15%,染料流失率在 5%左右,废水污染严重。

1.2 膜法生产染料

膜分离技术作为一种绿色清洁生产工艺,可有效地用于粗制染料的脱盐和浓缩,所得到的染料溶液可直接制成高浓度、低盐、高附加值的液体染料产品(如活性染料、金属络合染料、酸性染料和增白剂等),也可经喷雾干燥后制成固体粉状染料产品。对于水溶性染料(如酸性染料、碱性染料、直接染料和活性染料等),带有亲水性基团如 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COONa}$ 等,其相对分子质量一般为 300~1 500,首选的膜分离技术为纳滤技术。对于水不溶性染料(如还原染料、分散染料、硫化染料等),带有憎水性基团如 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$,在水中呈悬浮状态,则可考虑采用超滤技术。

但染料品种繁多,染料分子结构不同,性能各异,难以有统一工艺流程或选用同一种膜进行分离操作,因此必须进行系统的研究。影响膜分离性能的主要因素包括料液中盐浓度和类型、染料性质(如品种、带电性和分子结构等)、操作条件(如料液浓度、操作压力、pH 值、膜面流速)和膜的特性(如膜荷电性、亲疏水性、截留相对分子质量和膜的改性)等^[2-6]。有工业应用价值的分离膜应具有透过通量大、染料截留率高和对盐脱除率高等特点。

国外自 20 世纪 80 年代末开始采用膜分离技术生产液体染料(即所谓“绿色生产工艺”)。目前国外大型染料厂均已采用此项技术代替传统的盐析工艺来生产活性染料和酸性染料。目前的研究大多集中于膜特性^[7-8],如采用氢氧化锆和聚丙烯酸在二氧化钛大孔膜上形成的弱酸聚电解质动态膜来分离 Cibacron 蓝 F3G-A 染料(相对分子质量 M_r 为 840.12)和 NaNO_3 混合液,分离因子(NaNO_3 透过率与染料透过率之比)与染料浓度、 NaNO_3 浓度、透过通量、循环流速和 pH 值有关。在稳定流速下,随操作压力上升,染料截留率从接近 100% 的初始值下降。当速率小于 0.4 m/s 时,在操作压力 2.0 MPa 附

近有染料截留率的极低值,这可能是染料在膜孔内形成了动态膜所致。

国内某些厂现也已进入中试阶段,并取得了阶段性成果。1993 年,上海染化八厂和国家海洋局杭州水处理技术中心合作研究开发了染料的纳滤膜分离清洁生产工艺,对水溶性染料进行脱盐和浓缩,浓缩液中染料质量分数大于 25%,盐质量分数低于 1%,纳滤膜使用寿命超过 3 年^[9]。

对于浙江某染料厂生产的活性红 3BS 染料(M_r 为 1 000,含固体质量分数为 11.7%),采用纳滤膜 SNF-150(膜截留相对分子质量为 350)进行脱盐和浓缩的中试实验,为实际生产确定合适的工艺条件。料液浓缩 3 倍,染料着色强度提高到 150%左右,染料中固体质量分数提高到 20%~30%,副染料及未完全反应的原辅材料可部分脱除^[10]。

对于苯胺蓝染料(M_r 为 737.72)水溶液的浓缩脱盐,先采用超滤膜对料液进行预处理,再用醋酸纤维素(CA)纳滤膜的浓缩-恒容渗滤组合工艺。膜对染料截留率大于 99.9%,总脱盐率为 51%,染料浓度提高了 2.76 倍,收率约为 97%^[11-12]。

对于增白剂的生产,采用 4040 型卷式 CA 纳滤膜对荧光增白染料 NT 的工业合成液进行间歇恒容渗滤操作,结果 NaCl 浓度由 1.05 mol/L 降到 0.023 mol/L,NT 浓度由 0.14 mol/L 提高到 0.25 mol/L 以上。NT 产品稳定性和白度提高,NT 成分平均截留率达到 99.8%^[13]。对合成的质量分数为 8% 的增白剂溶液(含盐质量分数为 2%)进行纳滤脱盐和浓缩,增白剂被浓缩 1 倍以上,可除去 90% 以上的盐,喷雾干燥后的产品纯度和质量明显提高^[14]。

采用管式 NF-30(一次分离)和 NF-70(二次分离)膜组件对取自车间的酸性染料偶合液(含固体质量分数为 12%)进行纯化,将无机盐和未反应的重氮、偶合组分除去。二次膜分离后废水色度小于 50, COD 为 780 mg/L。与压滤法相比,生产 1 t 染料可降低成本 4 100 元左右^[15]。

2 染料废水处理

2.1 染料废水特点

传统的盐析纯化法在染料生产过程中将产生大量的高盐度(质量分数大于 5%)、高色度(数万至十几万)、高 COD_{Cr} 的废水,其中含有染料、中间体、副产物和无机盐等^[16]。该类废水的 BOD_5 与 COD_{Cr} 的比值较小(通常小于 0.4),为典型难生物降解废水。而且水量较大,每生产 1 t 染料排放废水约 50 t,环

境污染严重。另外,由于生化法中的微生物只能在低的含盐环境(质量分数 $<1\%$)中保持活性,所以废水中的盐将进一步降低废水的可生物降解性,高含盐量的染料废水不适合直接采用生化法处理。

另一种废水来源是染料应用过程中产生的印染废水。印染废水中含有未反应的染化料、已反应的染化料副产物以及织物上脱落的各种杂物。它具有以下特点:①水量大。我国印染废水排放量约为每天 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6 \text{ m}^3$,印染厂每加工 100 m 织物,产生废水量 $3 \sim 5 \text{ m}^3$ 。一般漂洗用水可达印染废水厂家用量的 $70\% \sim 90\%$ 。②色度大。活性染料的固色率低,一般的固色率在 $50\% \sim 65\%$,最高固色率在 80% 左右。据国外资料介绍,全世界每年有各类染料 4 万 t 以上随排水流失,既造成浪费,又造成水质污染,其中以活性染料最为突出。在美国,据估计有 40% 纤维素染色采用活性染料,而这些染料中的 $20\% \sim 50\%$ 最终要随废水排掉。③COD 变化大。一般为 $400 \sim 1\,000 \text{ mg/L}$,高时可达 $2\,000 \sim 3\,000 \text{ mg/L}$ 。④组分复杂,有机物含量高,酸碱度变化大。

2.2 膜法治理染料废水

目前所用的生化治理方法只能达到基本排放要求,虽然在色度上有所下降,但实际上只是一些有机物部分分解成较小分子物质。而采用膜技术处理染料废水,可将废水分离为浓缩液和透过液。这 2 部分分开处理,透过液可回用或排入污水处理系统,浓缩液可用于回收染料,如果浓缩液中染料回收困难或回收价值较低,则进入湿式空气氧化、臭氧氧化、高温焚烧等后续处理系统,以破坏染料分子共轭结构,去除大部分色度和部分 COD,提高废水可生化性。由于浓缩液中废水浓度提高,体积减少,因此可提高氧化效率和降低处理费用。根据染料废水的具体特点,选择不同组合处理工艺,对系统的技术经济可实现优化。

2.2.1 国外研究状况

对国外常用的染料废水处理工艺进行归纳,主要有膜分离工艺、预处理/膜分离组合工艺和膜分离/氧化组合工艺。

对于采用膜分离工艺治理染料废水的研究,主要集中在膜性能上,目的是使浓缩液中染料可回收和透过液回用或达到排放标准^[17-19]。采用 Osmonics 的 DK 和 DL 纳滤膜及 SG 反渗透膜(这里 DK、DL、SG 为膜的型号)脱除印染废水中的色度和盐分,使透过液回用。考察了回用的透过液对印染织物的色度和着色强度等指标的影响,发现各检测项目能

达标。纳滤和反渗透分离结果的差异在于对盐截留率不同,分别为 20.5% 和 80.4% 。波兰一家印染厂采用了膜装置,成本回收期不到 3 年^[20];采用毛细管式超滤膜处理来自染色和冲洗工序的真实染料废水,染色废水吸光度和总有机碳浓度分别降低 $75\% \sim 85\%$ 和 $45\% \sim 55\%$,冲洗工序废水的吸光度和总有机碳浓度分别降低 $90\% \sim 99\%$ 和 $50\% \sim 60\%$ ^[21]。

对于采用预处理/膜分离组合工艺来处理印染废水,具体工艺为:①物理化学方法预处理→超滤或纳滤工艺,研究结果发现超滤膜并不能明显地降低废水 COD 和电导率,而纳滤膜 NF-70 对 COD 和电导率的截留率分别为 100% 和 85% ,得到的纳滤透过液可以回用^[22];②砂滤→超滤→纳滤(膜截留相对分子质量为 $150 \sim 300$)或反渗透工艺,对来自染色和漂洗工序的印染废水进行中试实验研究,使浓缩液体积为料液体积的 $35\% \sim 40\%$,反渗透可完全除去 COD,硬度去除率大于 90% ,其透过液可在染色工序回用,而纳滤并不能达到反渗透的截留效果,硬度去除率为 75% ,其透过液仅可用于漂洗工序或染深色的染色工段^[23];③活性污泥处理→砂滤→微滤(膜截留相对分子质量为 15 万)→纳滤工艺,其中纳滤可以完全脱除 COD,色度去除率为 81% ,这样纳滤透过液就可在染色工序循环利用^[24]。

对于膜分离/氧化组合工艺,采用管式纳滤膜 Sel RO MPT30 处理印染车间的分散染料废水(含有分散染料 CI 79 和其他助剂如分散剂、染浴载体和乙酸等),膜对色度截留率大于 98% ,乙酸截留率约 20% 。含有乙酸和其他助剂的透过液可循环利用^[25],浓缩液采用湿式空气氧化和臭氧氧化等进一步处理,可降低废水处理成本。

也有采用无机膜处理印染废水的研究。将陶瓷纳滤膜(截留相对分子质量为 450)用于 30 种不同印染废水的脱色发现,根据染浴组分的不同,其脱色率为 $70\% \sim 100\%$,COD 脱除率 $45\% \sim 80\%$,盐截留率 $10\% \sim 80\%$ ^[26]。

2.2.2 国内研究状况

对于还原染料的回收利用,主要采用超滤技术。如超滤处理来自北京某印染厂染色工艺中,从轧染机还原箱底端溢流出的还原染料废水(染料 $1 \sim 2 \text{ g/L}$,烧碱 $3 \sim 6 \text{ g/L}$,pH 值 10,水温 90°C ,排放量 $4 \text{ m}^3/\text{d}$),浓缩 $10 \sim 15$ 倍,最终浓缩液含染料 $15 \sim 20 \text{ g/L}$,脱色率达 95% 以上,COD 去除率可达 $60\% \sim 90\%$,回收的染料可以再用^[27]。

对于水溶性染料废水,采用反渗透或纳滤技

术^[16,28-29],色度去除率在 99% 以上,透过液几乎无色。上海凯能高科技工程有限公司采用纳滤技术治理染料废水,在中试规模完成了工程设计所需的实验参数。染料废水每天产生 300 t,经膜处理后浓缩液仅剩 4 t 左右,可脱除 95% 以上的盐。

无机膜用于印染废水的处理在国内也有一定的研究。如采用孔径 0.11 mm 多孔炭膜进行甲基紫、蒽醌蓝、直接大红、直接翠蓝等各种染料的脱色研究,发现炭膜对染料分子的吸附是影响通量及截留率的重要因素,染料的截留率为 95% ~ 99%^[30]。采用以孔径 1.0 mm 的 Al₂O₃ 陶瓷膜处理经絮凝后的硫化黑废水,COD_{Cr} 去除率大于 96%^[31]。采用氢氧化镁吸附与陶瓷膜微滤过程相结合进行染料厂的活性橙染料废水脱色处理,研究了 pH 值、镁盐添加量和微滤操作参数对脱色率及膜通量的影响。单纯微滤的脱色率仅为 38%;经氢氧化镁吸附预处理后,脱色率达 98% 以上,出水澄清透明,可作为印染用水回收使用^[32]。

除了比较常见的膜材料外,也有致力于新膜材料的开发研究。如采用壳聚糖超滤膜处理印染废水,COD 去除率可达 80% 左右,脱色率超过 95%^[33]。为了提高脱色效果,对膜改性后制得壳聚糖活性炭共混超滤膜,其脱色率可达 98.8%^[34]。也有以海南椰壳为原料制得孔径范围为 0.5 ~ 1.0 mm 的植物基炭膜,处理 50 mg/L 的蒽醌蓝染料废水,脱色率高达 99% 以上^[35]。

另外,采用外加电场和超声可对印染废水的膜分离性能起强化作用,有效控制膜的污染。如采用纳滤膜 BQ01 和 NF45 分离直接染料和 NaCl 混合液时,在膜的截留侧和透过侧分别设置了负电极和正电极。虽然在电场作用下吸附污染有所减轻,但没有 NaCl 截留率变化的报道^[36]。电场作用下的膜过程仍处于研究之中。染料废水在超声作用下的分离结果表明,与无超声波作用时相比,透过通量提高 1.5 倍,透过液盐浓度提高 5.5 倍。说明超声波在膜分离中有明显的加速传质和去“浓差极化”作用,可以提高膜的分离效率,而作用强弱与膜的性能、渗透分离物质的性质以及施加的压力相关^[37]。

3 展望

在粗制染料的分离纯化后处理中采用膜分离技术,可以提高染料质量,“无盐”染料增加了染料强度及溶解度,生产成本降低,废水排放量减少,解决了染料生产过程中长期解决不了的废水处理问题,是

其他工艺处理无法达到的,如纳滤透过的含盐液体用反渗透技术除盐后可继续回用。在染料废水的治理方面,膜技术将是经济上和技术上均可行的一种治理工艺,染料或透过液可进一步回收利用。随着膜技术的不断发展,如新型膜材质的开发、膜不同操作工艺的优化和组合等,膜分离技术将会在染料行业得到更成功的工业化应用。

参考文献

- [1] 蔡惠如,高从■.[J].膜科学与技术,2002,22(2):37-39.
- [2] Akbari A, Remigy J C.[J]. Chemical Engineering and Processing, 2002,41(7):601-609.
- [3] Akbari A, Desclaux S, Remigy J C, et al.[J]. Desalination, 2002, 149(1-3):101-107.
- [4] Koyuncu I.[J]. Desalination, 2002, 143(3):243-253.
- [5] 贾志谦,刘忠洲.[J]. 环境污染治理技术与设备,2001,2(4):34-38.
- [6] 蔡惠如,高从■.[J].膜科学与技术,2002,22(3):1-5.
- [7] Jiraratananon R, Sungpet A, Luangsowan P.[J]. Desalination, 2000, 130(2):177-183.
- [8] Xu X T, Gaddis L, Spencer H G.[J]. Desalination, 2000, 129(3):237-245.
- [9] Yu S C, Gao C J, Su H X, et al.[J]. Desalination, 2001, 140(1):97-100.
- [10] 周花,蒋林煜,蓝伟光.[J].膜科学与技术,2001,21(5):42-47.
- [11] 刘玉荣,陈东升,洪勇琦,等.[J].化工装备技术,2000,21(6):9-12.
- [12] 柴红,周志军,陈欢林.[J].高校化学工程学报,2000,14(5):461-464.
- [13] 杨刚,邢卫红,徐南平.[J].膜科学与技术,2002,22(2):24-28.
- [14] 刘梅红,李薇雅.[J].印染助剂,2001,18(4):9-11.
- [15] 斯国平.[J].印染助剂,2000,17(3):16-18.
- [16] 刘梅红,姜坪.[J].膜科学与技术,2001,21(3):50-52.
- [17] Xu Y, Lebrun R E.[J]. Sep Sci Technol, 1999, 34(13):2501-2519.
- [18] Bruggen B V, Daems B, Wilms D, et al.[J]. Sep and Purif Technol, 2001, 22/23:519-528.
- [19] Tang C, Chen V.[J]. Desalination, 2002, 143(1):11-20.
- [20] S6jka-Ledakowicz J, Koprowski T, Machnowski W, et al.[J]. Desalination, 1998, 119(1-3):1-9.
- [21] Majewska-Nowak K, Kabsch K M, Winnicki T.[J]. Desalination, 1996, 105(1-2):91-103.
- [22] Bes-Pi6 A, Mendoza-Rota J A, Alcaina-Miranda M I.[J]. Desalination, 2002, 149(1-3):169-174.
- [23] Marcucci M, Nosenzo G, Capannelli G, et al.[J]. Desalination, 2001, 138(1-3):75-82.
- [24] Marcucci M, Ciardelli G, Matteucci A, et al.[J]. Desalination, 2002, 149(1-3):137-143.
- [25] Dhale A D, Mahajani V V.[J]. Waste Management, 2000, 20(1):85-92.

1.2 氧阴极还原法

氧阴极还原法是在强碱性电解质中使空气中的氧还原成负氧离子,并于回收装置中转变成 H_2O_2 。借助钙盐的沉淀作用,从电解液中回收 H_2O_2 并生成过氧化钙,以 CO_2 分解后者得到 H_2O_2 和碳酸钙。该工艺的设备简单,生产成本低,无污染,但产品中 H_2O_2 浓度偏低,有待于进一步完善。

1.3 醇氧化法

可以用来氧化制 H_2O_2 的醇有异丙醇、环己醇、1-苯基乙醇等,其中应用较多的是异丙醇。

异丙醇氧化法是英荷壳牌(Shell)公司和美国杜邦(DuPont)公司开发的,采用氧气或空气为氧化剂,无须催化剂。液相异丙醇氧化生成 H_2O_2 是自由基反应,在反应体系中须加入少量能够产生自由基的物质作引发剂,常用的引发剂有偶氮化合物和有机过氧化物。

美国阿科化学技术(Arco Chemical Technology)公司^[1]对异丙醇氧化法制 H_2O_2 工艺有详细研究。该法在美国和俄罗斯等国已实现工业化,但联产的大量丙酮需寻求消费市场,未得到广泛推广。

乙苯过氧化物法生产环氧丙烷(PO),在得到主产物 PO 的同时联产大量 1-苯基乙醇。1-苯基乙醇被氧气氧化为苯乙酮,同时得到 H_2O_2 ,经萃取、提纯、浓缩得到商品 H_2O_2 ,苯乙酮加氢得到 1-苯基乙醇循环使用^[2]。

1.4 蒽醌法

蒽醌法是在重芳烃等溶剂中,在 Pd/载体催化下交替进行烷基蒽醌的氢化和烷基氢蒽醌的氧化过程,从氧化的烷基蒽醌溶液中,用萃取剂(通常为水)萃取出 H_2O_2 ,经精制、浓缩得到质量分数为 20% ~ 30% 的 H_2O_2 水溶液。氢化是该法的关键步骤,而催化剂又是氢化的核心,影响着整个反应过程。经过多年的研究改进,现在多采用负载在 Al_2O_3 、 SiO_2 等氧化物或其混合物上的 Pd 为催化剂,使用寿命长,

安全性能好。

蒽醌法经过大量的研究改进,技术已相当成熟,从 20 世纪 70 年代开始,它已完全取代了电解法,成为当前占绝对优势的 H_2O_2 生产方法。蒽醌法技术先进,自动化控制程度高,产品成本和能耗较低,但存在生产工艺复杂,钯催化剂费用大,蒽醌多次使用后会降解等缺点。

1.5 氢氧直接化合法

氢氧直接化合法提出较早,反应原料为氢气和氧气(或空气),反应介质是水, H_2O_2 生成过程中不伴生任何有机化合物,无废物生成,对环境无污染。但该法危险性大,产物 H_2O_2 选择性低,至今尚未实现工业化。

美国杜邦公司^[2]采用几乎不含有机溶剂的水作反应介质,以 Pd-Pt 为催化剂,负载在活性炭、二氧化硅、氧化铝等亲水性材料上。反应介质中生成的 H_2O_2 容易吸附在亲水性催化剂的表面, H_2O_2 分解生成水和氧气的副反应增加,导致 H_2O_2 选择性降低。瑞典依卡诺贝尔(EKA Nobel)公司^[3]将 Pd 负载在氟化碳等部分疏水性材料上,减少了副反应的发生, H_2O_2 选择性有所提高。

氢气、氧气混合气体具有可燃性,甚至发生爆炸,常压下其爆炸极限为氢在混合气中体积分数 4% ~ 94%,并且随着压力升高此范围加宽。为了避免爆炸危险,杜邦公司和日本住友化学工业(Sumitomo Chemical)公司^[4-5]推荐在氢气含量低于氢气、氧气混合物爆炸下限条件下操作或使用氮气、氦气等惰性气体进行稀释。然而为了得到满意的反应结果,须在氢气含量高于爆炸下限范围内操作。印度科学和工业研究委员会(Council of Scientific & Industrial Research)^[6]采用疏水复合 Pd 渗透膜,氢气和氧气分别透过渗透膜以后与液相反应介质接触,生成 H_2O_2 ,避免了氢气、氧气预先混合形成爆炸混合物,解决了安全问题。

(上接第 18 页)

[26] Voigt I, Stahn M, Wöhner S. [J]. Sep and Purifi Technol, 2001, 25(1-3): 509-512.
 [27] 习艳丽,葛红光. [J]. 汉中师范学院学报, 2001, 19(2): 71-74.
 [28] 刘梅红. [J]. 水处理技术, 2002, 28(1): 42-44.
 [29] 蔡惠如,高从■. [J]. 环境工程, 2002, 20(1): 24-26.
 [30] 王振余,郭树才. [J]. 膜科学与技术, 1997, 17(5): 7-10.
 [31] 许莉,李文革. [J]. 化工机械, 2000, 27(3): 132-134.
 [32] 赵宜江,嵇鸣,张艳,等. [J]. 膜科学与技术, 2000, 20(1): 41-

45.

[33] 冯冰凌,叶菊招,郎雪梅,等. [J]. 工业水处理, 1998, 18(4): 16-18.
 [34] 喻胜飞,叶菊招. [J]. 水处理技术, 1999, 25(5): 255-258.
 [35] 李文翠,郭树才. [J]. 炭素, 2000, (1): 35-37.
 [36] Noël I M, Lebrun R, Boucharde C R. [J]. Desalination, 2000, 129(2): 125-136.
 [37] 夏之宁,郭宝元,桑雪梅. [J]. 化学研究与应用, 1999, 11(3): 272-275. ■