

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2017.12.009

膜蒸馏技术应用于海水淡化的技术分析与研究进展

郑涛杰, 陈志莉, 杨毅

(中国人民解放军后勤工程学院 环境工程系, 重庆 401331)

摘要:介绍了膜蒸馏的原理与影响膜蒸馏通量的相关因素,总结了膜蒸馏方法应用于海水淡化的优势与劣势,对膜蒸馏的分类进行了介绍。针对膜材料发展与蒸馏过程中的膜污染相关问题进行了探讨,对国内膜蒸馏海水淡化技术发展前景进行了展望。

关键词:膜蒸馏;海水淡化;蒸馏通量;膜材料;膜污染

中图分类号:P747

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2017)12-071-08

A review and technical analysis about membrane distillation for desalination

ZHENG Taojie, CHEN Zhili, YANG Yi

(Department of Environmental Engineering, Logistic Engineering University of PLA,
Chongqing 401331, P.R.China)

Abstract: The principle of membrane distillation and the factors related to membrane permeation flux are introduced, the advantages and disadvantages of membrane distillation in seawater desalination are summarized in detail and the classification of membrane distillation are introduced. Problems related to membrane fouling and development of membrane materials in distillation are analyzed and the development tendency of the membrane distillation technology is prospected.

Keywords: membrane distillation; seawater desalination; permeation flux; membrane material; membrane contamination

海水淡化技术作为人类应对淡水资源缺乏的有力武器,在过去的几十年内,有了飞速的发展与长足的进步。当今海水淡化的主流工艺是热法海水淡化与膜法海水淡化。人类第一次通过加热蒸馏海水获取淡水的具体时间节点不得而知,但有关利用蒸馏的方式对海水进行脱盐的记载距今已有 2000 多年^[1]。Reid 于 1953 年第一次提出将反渗透理论应用于海水淡化,Loeb 与 Sourirajin 于 1960 年首次成功研制了可以应用于海水淡化的反渗透膜^[2],这标志了膜法海水淡化的开端。海水淡化技术的发展主要体现在单位时间内淡

收稿日期:2017-07-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51106177);重庆市基础与前沿研究计划项目(CSTC 2015cyjBX0059)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(51106177) and Chongqing Research Program of Basic Research and Frontier Technology(CSTC 2015cyjBX0059).

作者简介:郑涛杰(1993—),男,中国人民解放军后勤工程学院硕士研究生,主要研究方向为海水淡化和太阳能,(E-mail) 530688746@qq.com。

陈志莉(联系人),女,中国人民解放军后勤工程学院教授,博士生导师,主要从事太阳能、海水淡化以及油库火灾方面的研究,(E-mail)1012262034@qq.com

水产生量的提升,产品水水质的提高与优化能源利用而带来的淡化成本的降低。多级闪蒸(MSF)与反渗透(RO)作为热法与膜法海水淡化的代表,从众多海水淡化技术中脱颖而出,两者的商业化规模总和占到了全球海水淡化份额的90%以上^[3]。虽然海水淡化商业化运作取得了一定的成绩,但是海水淡化技术的改进与产业革新却从未停下脚步。上世纪60年代Weyl就已经提出了膜蒸馏技术,但是膜技术的落后使其商业化进程严重滞后^[4-5]。1983年第一届脱盐与水再利用世界会议上,来自瑞典的L.Carlsson将他的膜蒸馏的实验结果公布于众,膜蒸馏技术也因此被广大学者所接受^[6]。1996年Lawson等^[7]在他进行的直接接触膜蒸馏的实验中,实现了蒸馏通量超过同期反渗透的渗透通量,膜蒸馏技术的发展前景也因此被世人所认可。膜蒸馏(membrane distillation, MD)作为热法海水淡化的最新技术之一,从1983年至今,该技术在海水淡化领域的应用已日趋成熟,并在过去的20年内随膜科学的进步完成了其产业化进程。德国Memsys,荷兰Aquaver等知名环保企业,和中国天津海之凰、天津洁海瑞泉等环保公司均在对膜蒸馏技术的相关产品进行推广^[8]。因为膜蒸馏技术起步较晚,与传统海水淡化技术相比,中国在膜蒸馏海水淡化上具有后发优势,技术水平位于世界前列。作为热法海水淡化的分支,膜蒸馏可以利用的能源形式主要是热能,其中低品位热能(如太阳能和废热)与膜蒸馏技术的结合能显著的降低淡化成本。

1 膜蒸馏海水淡化的原理与相关影响因素

作为最新的热法海水淡化技术之一,膜蒸馏需要热源对海水进行加热,受热蒸发的水蒸汽的积累产生了一定的蒸气分压。膜两侧的蒸气分压差所产生的驱动力使水蒸汽能源源不断的透过疏水膜。同时,水蒸汽透过膜后的冷凝过程,保证了产水侧的压力始终处于较低水平,也维持了系统的驱动力。水分子气化通过膜后再进行冷凝实现了海水的水盐分离^[9]。与传质过程相伴的传热过程是:热海水蒸发吸收热量,蒸汽通过膜主体后,在产水侧通过冷凝的方式放热^[10]。

根据相关实验研究可知^[11],海水的温度、盐分的浓度、进出料侧的流量、真空度、不凝性气体含量、膜的工作状态以及冷端的相关特性均会影响到膜蒸馏的产水量。

温度始终是膜蒸馏过程的核心驱动力,进料海水温度的提升能极其有效的增加蒸馏通量^[12]。而进料海水的浓度(盐分)是膜蒸馏过程的核心阻力,盐分增加会使浓差极化现象加剧,阻碍蒸发^[13]。进料流速、产水侧流速增加均会增加膜的蒸馏通量,提高产水^[14]。真空度对蒸馏通量影响最大^[15],是最重要的海水淡化驱动因素,真空条件能增大产水量,这与真空膜蒸馏工程试验的众多试验结果相吻合^[16-17]。膜的工作状态(材料、孔径、孔隙率和厚度)与产水性能之间的关系密切,有效膜孔径和集中参数 ϵ/λ (孔隙度除以膜弯曲度和厚度的乘积)是膜对质量传输的主要决定因素^[18]。即膜厚度的降低、膜孔径的增大(有上限)以及孔隙密度增加能有效的提高蒸馏通量。而产水侧温度升高会阻碍冷凝过程减小产水量。

2 膜蒸馏海水淡化的优势与劣势

2.1 膜蒸馏海水淡化的技术优势

膜蒸馏海水淡化相比于传统的海水淡化,具有一定的技术优势,主要表现在以下的几个方面:

1) 膜蒸馏所能利用的能源形式多样,且工作环境的要求较低。从高品位的电能到可再生的太阳能、地热能、废热、风能等都能被膜蒸馏所使用,而可再生的低品位热能使得膜蒸馏拥有比主要依赖电能作为能源的反渗透技术更加光明的前景^[19-20]。膜蒸馏海水淡化系统可以根据使用环境与能量来源定制单机设备,在没有电能的海岛与偏远地区均可以使用膜蒸馏法获取淡水。膜蒸馏海水淡化系统相比于RO和MSF系统对设备的要求很低,不需要高能耗的压力增强设备,不需要大型抽真空设备,这使其运行故障率一直处于较低水平。其运行温度较传统的热法海水淡化方法低,能够更好的防止结垢以及因为温度要求提高带来的能量损耗的问题。

2) 产品水水质好。膜蒸馏是目前已知的海水淡化方法中截留率最高的方法,在膜不被浸湿的情况下,其截留率为100%^[21]。蒸馏过程实现了水分与盐分的分离,受限于反渗透法的工作原理,反渗透中水分与盐分的分离截留率难以达到膜蒸馏海水淡化的截留率;同时,膜蒸馏在蒸馏基础上所增加的膜系统可以有效避免由于蒸发过程海水的运动甚至沸腾所导致的海水飞沫进入产品水,影响出水水质的问题。

3) 对浓盐水的处理与回收能力强。该方法是唯一一种可以将海水中含有的易结晶物质从其中通过浓缩结晶析出的海水淡化方法,这对于海洋资源利用有重要的意义。

2.2 膜蒸馏海水淡化的技术劣势

膜蒸馏海水淡化发展到今天所面临的最大困境是单机大型化与大规模商业化困难、膜组件污染和系统能量回收率低等问题^[22]。目前中国尚没有大型的膜蒸馏海水淡化厂,其研究仅仅停留在实验工程样机阶段,其日产量均小于 2 000 L^[23]。由欧盟主导的 SMADES 项目在约旦、摩洛哥、埃及、德国和西班牙均建立了工程实验样机,虽然最大的单机日产水有 10 000 L,但是这与日产淡水百万升级别的超大型反渗透海水淡化设备相比仍相去甚远^[24-25]。膜污染作为膜蒸馏中无法规避的现象,也为膜蒸馏技术的推广造成了不小的阻力。由于海水成分的复杂性,以及海水淡化的通过量要远远大于膜蒸馏的其他工业生产上的应用时的进液量,使得海水淡化过程膜污染过程加速,且膜通量的恢复难度远大于人工海水。膜蒸馏过程中能量随水蒸汽透过膜,在冷凝侧放热产生产品水,在相变过程中热能会有较大损失,这也是其难以能量回收的原因。有的膜蒸馏海水淡化过程为了提高冷凝速率通过产品水直接进行冷凝,使热能进入产品水中,能量难以直接回收利用。

3 膜蒸馏海水淡化的分类与最新研究进展

3.1 根据蒸汽冷凝方式划分的膜蒸馏技术

根据膜蒸馏产水侧的蒸汽冷凝方式,膜蒸馏被分为:直接接触膜蒸馏(DCMD, direct contact membrane distillation),水蒸汽与冷流体接触冷凝;空气隙膜蒸馏(AGMD, air gap membrane distillation)水蒸汽穿过空气后在表面材料上冷凝;减压膜蒸馏(VMD, vacuum membrane distillation)也称真空膜蒸馏,水蒸汽被真空泵吸入冷凝器冷凝;气扫膜蒸馏(SGMD, sweeping gas membrane distillation),水蒸汽被载气吹出后冷凝;吸收膜蒸馏(AMD, absorbed distillation)也称为渗透膜蒸馏(OMD, osmotic distillation),水蒸汽被吸收液吸收冷凝^[26]。

3.1.1 减压膜蒸馏

一直以来,在上述提出的不同的膜蒸馏方法中,减压(真空)膜蒸馏(VMD, vacuum membrane distillation)是海水淡化过程中最为常见的膜蒸馏方法。Dong 等^[27]制备的超疏水纳米纤维膜以电纺聚偏二氟乙烯(PVDF)为原材料,以聚四氟乙烯(PTFE)作为纳米纤维支架,通过真空膜蒸馏(VMD)测试超疏水性 PVDF-PTFE 纳米纤维膜的脱盐性能,可以达到 $18.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的稳定通量。Li 等^[28]对具有 3 种不同尺寸,2 种不同壁厚和孔径的多孔疏水性聚丙烯中空纤维膜通过 VMD 方法进行了研究。这些中空纤维的外表面已经涂覆有各种多孔/微孔等离子体聚合的硅氧烷含氟聚合物涂层。包含具有更多开放涂层和更大孔径的更大尺寸纤维的模块 MXFR #3 在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 热进料和高雷诺数下产生高达 $71 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的水蒸汽通量。王世选等^[29]通过使用 3.5% 的氯化钠溶液作为模拟海水进行脱盐实验,测定了一种新型的太阳能集热器——真空膜蒸馏脱盐系统中进料液体不同温度,冷侧真空度和进料液体流速等条件对膜组件性能、膜通量、淡水导电性和截留率的影响。结果表明,当系统运行稳定时,影响系统性能的主要因素是膜组件的入口进液温度、冷侧的真空度和进料液体的流速。Sarbatly 等^[30]通过真空膜蒸馏(VMD)对 3 种类型的实验室制造的聚偏二氟乙烯(PVDF)膜和商业 PVDF 膜的能量进行了评估。商业 PVDF 膜在 33.2 L/h 进料流速和 30 kPa 下游压力的最佳条件下得到了 $9.28 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的最高蒸馏通量。并经济分析发现,在有和没有地热能(GE)的情况下,淡水生产成本分别为 $0.50 \text{ 美元}/\text{m}^3$ 和 $1.22 \text{ 美元}/\text{m}^3$ 。当膜寿命从 3 年延长到 5 年时,特定膜的成本从 $0.058 \text{ 美元}/\text{m}^3$ 降低到 $0.035 \text{ 美元}/\text{m}^3$ 。Mericq 等^[31]研究了膜蒸馏中太阳能利用的 2 种解决方案:盐度梯度太阳池(SGSP)和太阳能收集器(SC)。并且根据这两者方案设计了 2 种配置。第一种是基于在膜过程之前预热进料海水,而第二种使用直接与太阳能耦合的膜模块,即浸没在 SGSP 中的膜或集成在膜模块表面的 SC。经过数值模拟和相关实验,SC 方案在 500 Pa 的真空压力和具有 $1.85 \times 10^{-5} \text{ s} \cdot \text{mol}^{1/2}/(\text{m} \cdot \text{kg}^{1/2})$ 的克努森渗透率的膜的条件下达到了 $140 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的高通量。

3.1.2 直接接触膜蒸馏

虽然真空膜蒸馏在海水淡化中成果斐然,但相比于直接接触膜蒸馏也存在着膜污染加剧与使用寿命变

短的问题,这也是近年来直接接触膜蒸馏异军突起的原因。Shirazi 等^[19]在实验中使用了具有各种规格的9种可商购的PTFE膜进行了实验,该实验说明了采用合适的膜对于直接接触膜蒸馏非常重要,孔径和孔径分布被发现是最重要的因素,孔径小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的膜直接接触膜蒸馏性能较好。Khalifa 等^[14]用3种商业上可获得的疏水性微孔膜通过直接接触膜蒸馏进行海水淡化。其中,聚四氟乙烯膜在热进料温度为 $80\ ^\circ\text{C}$,进料流速为 $800\ \text{mL}/\text{min}$ 时具有最好的性能,脱盐率高达 99.99% 。并且在热进料侧温度为 $90\ ^\circ\text{C}$,冷侧温度为 $5\ ^\circ\text{C}$ 的条件下实现了 $100\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的蒸馏通量。

3.1.3 其他膜蒸馏方法

近年来随着膜性能的不断改善与膜成本的下降,膜蒸馏的其他方法也取得了令人满意的试验结果。薛喜东等^[32]设计的日平均集热效率约为 30% 太阳能集热膜蒸馏设备中,使用螺旋缠绕式中空纤维空气隙膜蒸馏子系统作为其核心组件。在膜组件启动温度为 $50\ ^\circ\text{C}$,以及一系列最适条件下,最高日产水量为 $44.3\ \text{L}$,脱盐率 99.9% 。李卜义等^[33]也做了相关研究。

3.2 根据强化蒸发过程衍生出的膜蒸馏技术

近年来,通过强化蒸发过程衍生出的膜蒸馏过程有:鼓泡膜蒸馏(BMD, bubble membrane distillation)通过向热料液鼓入空气来强化流体的热扰动并减少料液边界层厚度,强化蒸发过程^[34-35],熊玉琴等^[36]对气泡相对湿度和气泡大小对蒸馏通量的影响做了相关研究,发现蒸馏通量随气泡相对湿度增加、气泡减小而增加。Wu 等^[35]研究了流动模式对鼓泡真空膜蒸馏工艺性能和热和质量传递机理的影响。研究发现流动模式能够影响鼓泡真空膜蒸馏工艺的温度极化系数(TPC)和浓度极化系数(CPC),是其核心影响因素;超滤膜蒸馏(UFMD, ultrafiltration membrane distillation)通过透水性超滤膜提供较大蒸发面积,利用膜组件壳程空间和自然重力作用,实现气液分离^[37]。Białas 等^[38]利用该技术处理家禽废水;多效膜蒸馏(MEMD, multiple-effect membrane distillation)通过提高效率对热能有效利用,增大了海水的蒸发量^[39]。秦英杰等^[40]已经利用多效膜蒸馏用于海水淡化及浓盐水深度浓缩。

4 膜蒸馏过程中的膜材料

4.1 膜蒸馏的材料改性研究

膜蒸馏所用的膜是疏水膜,使海水无法透过该膜,也因此保证了盐分不会进入到产品水中。而作为整个系统的核心,膜蒸馏所使用的膜必须具备如下的特点^[41]:1)膜必须足够的薄,这与膜的通量有直接的关系。膜的厚度超过一定范围后会影响到蒸汽的透过速率,从而降低了单位时间内的蒸馏通量。2)膜的透过孔径应当合理,孔径太大,会使海水透过膜与产品水混合,太小则蒸汽分子无法透过或透过速率较慢,影响出水。3)膜材料应当具有较低的表面能,而具有低表面能的疏水膜,已经在膜蒸馏海水淡化的实验中取得了较好的效果。4)具有高表面张力。膜的高表面张力可以使得水与膜的接触角变小,减少水与膜的接触时间,防止膜被浸润。5)膜有一定的抗污染能力。

为了达到上述性能,全世界的研究人员做了不少的尝试。第一代膜蒸馏的膜材料是将如纸、胶合板、玻璃纤维、赛璐玢、尼龙和硅藻土等材料进行疏水改性得到的。利用硅树脂、特氟龙或防水剂处理来提升原材料的疏水性是第一代膜蒸馏膜制造过程中最常见的处理方式^[19]。第二代膜蒸馏的膜材料,是以聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和聚偏氟乙烯(PVDF)通过拉伸法、相转化法、表面改性法、共混改性法以及复合膜法制成的,由于材料本身的疏水性,使得膜蒸馏的效率有了极大的提高^[13]。最新的膜材料也在逐渐被研发出来。Fan 等^[42]通过真空过滤和氟化改性设计和制造了一系列的二氧化钛纳米纤维膜,与陶瓷颗粒聚集膜蒸馏膜相比,通过缠结纳米纤维构造互连的孔结构赋予了制备的膜高于 80% 的孔隙率,在直接接触膜蒸馏过程中,制备的膜显示出优异的脱盐性能(流量为 $12\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,温度为 $80\ ^\circ\text{C}$ 时,脱盐率高达 99.92%)。尚双银等^[43]以多孔钇稳定氧化锆(YSZ)为原材料采用相转化/高温烧结技术制备了全新的中空纤维膜,并以此为基础对其表面接枝氟硅烷进行疏水改性。实验结果表明该膜材料具有优秀的海水淡化性能,在温度 $80\ ^\circ\text{C}$,进料质量分数为 4% ,气压 $4 \times 10^3\ \text{Pa}$ 时,其蒸馏通量为 $48.3\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,脱盐率大于 99.7% 。

4.2 膜污染及清洗

膜蒸馏实际运行中,膜的性能会随工作时间的延长而衰减,蒸馏通量变小,产水量减小是其主要表现之一。浓差极化、膜吸附、膜表面凝胶层积累和膜孔润湿是导致这一现象发生的最主要原因,这使得膜蒸馏过程中的膜污染和结垢难以避免。

通常按照膜污染物的成分将膜污染划分为:无机盐结垢或沉淀结垢,生物淤积,颗粒污染和化学降解。其中无机结垢最为常见,是结垢研究中的热点问题。最常见碱性垢例如 CaCO_3 , 已经被证明通过降低进料 pH 或通过酸性清洗来恢复膜功能;而其他难以除去的盐,通常采用控制浓度必须避免过饱和和来加以限制。生物淤积可以通过控制操作条件抑制生物生长。在膜蒸馏中的颗粒污垢已经被证明难以除去,但它可以在很大程度上通过超滤或微滤来进行预处理。化学降解主要是化学物质与膜的作用中破坏了其疏水性。根据膜本身的性能,确定相应的预处理方法是防降解的最佳途径。与普通溶液相比,由于海水组成的复杂性使得膜蒸馏海水淡化的膜清洗与膜功能恢复一直是一个技术难点。Warsinger 等^[44]对 Cath 等^[45]膜污染问题做了详细分析。实验结果表明,自然海水相比于人工海水更加容易造成膜污染,并非常难以除去。Naidu 等^[46]通过荧光激发发射矩阵对海水淡化过程中膜污染物进行了分析。分析结果表明发现低分子量有机物是膜上的主要有机污垢物。

针对以海水为进料的膜污染问题,相关学者们做出了许多大胆地尝试。Mericq 等^[47]将真空膜蒸馏应用于反渗透产生的高浓海水上,实现了对海水的高效淡化。通过这种方法,避免了有机物对蒸馏膜的污染。经过反渗透预处理后,低溶解度碳酸钙和硫酸钙首先沉淀,并且在膜表面上形成混合晶体沉积物。这些现象仅发生在膜表面上,并且不完全覆盖孔,通过用水洗涤膜容易地去除晶体。这种方法可以获得 89% 的全局恢复因子,大大延长了膜的使用寿命。Cath 等^[45]通过超声清洗技术恢复膜蒸馏过程的通量并延长了膜蒸馏膜的寿命。Hou 等^[48]针对膜的蛋白质污染也做了超声清洗条件下的膜蒸馏实验,通过超声波清洗可以保证膜 98% 的蒸馏通量,但在有 Ca^{2+} 存在时清洗效果不理想。阎建民等^[49]认为在无机盐浓度较低时,通过料液预处理剔除不溶物的防止沉积物在膜上沉积。防止沉积物破坏膜的疏水性降低蒸馏通量和出水质量。

虽然膜蒸馏中的膜润湿难以避免,但是相关学者也做出了许多努力。热风吹扫干燥和真空干燥是疏水膜最常用的干燥方法,微波法干燥工程应用较难,因此也较为少见^[8]。吴霞^[50]使用十二烷基苯磺酸钠溶液做膜污染实验时发现 PTFE 膜比 PVDF 的抗润湿性能好。程认^[51]认为膜内表面粗糙程度的增加,膜孔径减小,膜厚度增加都会提升膜的抗润湿能力。他将腐殖酸、海藻酸钠、碳酸钙、十二烷基苯磺酸钠 4 类污染物质应用于膜润湿性能测试,证明了他的观点,并以此为基础提出了对应的临界湿润深度。即使膜润湿在临界湿润深度以下通过循环的膜蒸馏—膜清洗—自脱水干燥过程,就能维持膜的持续运行。临界深度与自脱水是目前膜润湿研究的热点。随着膜污染理论的研究深入,相信膜蒸馏过程中的膜寿命会有较大提升,这也将极大程度的降低膜蒸馏海水淡化中更换膜所带来的材料成本。

5 膜蒸馏海水淡化前景展望

膜蒸馏产水质量高,可以利用可再生能源,结构简单紧凑,环境限制于要求较少,相比于传统的海水淡化技术具有其独有的优势。虽然中国在传统热法海水淡化技术研究方面比不上中东国家,在反渗透海水淡化技术储备与生产实践上难以与美国日本相匹敌,但是如果中国能够在膜蒸馏技术上取得突破,那么在海水淡化领域实现弯道超车则指日可待。

前人在在对机理的数学描述、膜蒸馏材料与组件的优化设计等方面已取得了阶段性的成果,在膜蒸馏海水淡化系统设计与其模型建构的研究上已经有所进展。针对膜蒸馏海水淡化单机大型化与大规模商业化困难、膜组件污染和系统能量回收率低的问题有如下的改进方向以供参考:

膜系统设计与膜材料的创新突破。膜系统结构影响膜材料寿命,增加挡板、优化膜组件^[52]、改善孔径分布等手段均可提高膜的蒸馏能力,提升产水量。膜材料选择的单一到多样,从膜材料功能的简单到复杂^[15],是膜蒸馏技术的腾飞的展现。而近年的研究主要集中于上述材料的改性上,而新材料会给该领域带来巨大的技术革新。

膜蒸馏耦合系统开发减缓膜污染。前文提到反渗透、微滤、超滤、气浮絮凝及其他水处理技术与真空膜

蒸馏的耦合将有效的减缓膜污染,提升膜的恢复性能。通过与预处理系统的耦合,能有效的减少能引起蒸馏膜污染的物质,这对于膜的寿命延长与海水淡化的成本降低具有实际意义。

对于基于新理论的新式膜蒸馏技术在海水淡化方面的应用研究还远远不够。结合最新的膜蒸馏方法的特点对膜系统、反应环境、耦合系统、能量回收设备进行针对性设计会使膜蒸馏海水淡化进一步占据市场份额。

参考文献:

- [1] Birkett J D. A brief illustrated history of desalination: from the bible to 1940[J]. *Desalination*, 1984, 50(3):17-52.
- [2] 郑燕飞. 膜技术缓解水危机[J]. *节能与环保*, 2004(4):19-20.
ZHENG Yanfei. Effects of membrane technology on water crisis[J]. *Energy conservation and environmental protection*, 2004(4): 19-20. (in Chinese)
- [3] Khawaji A D, Kutubkhanah I K, Wie J M. Advances in seawater desalination technologies[J]. *Desalination*, 2008, 221(1/2/3):47-69.
- [4] Weyl P K. Recovery of demineralized water from saline waters: US, US3340186[P]. 1967[2017-06-10].
- [5] Findley M E, Tanna V V, Rao Y B, et al. Mass and heat transfer relations in evaporation through porous membranes[J]. *Aiche Journal*, 2004, 15(4):483-489.
- [6] 陈明玉, 袁建军. 膜蒸馏海水淡化研究进展及发展趋势[J]. *天津化工*, 2007, 21(3):1-4.
CHEN Mingyu, YUAN Jianjun. The research progress of seawater desalination by membrane distillation[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2007, 21(3):1-4. (in Chinese)
- [7] Lawson K W, Lloyd D R. Membrane distillation. II. Direct contact MD[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 120(1): 123-133.
- [8] 吕晓龙, 武春瑞, 高启君, 等. 膜蒸馏海水淡化技术探讨[J]. *水处理技术*, 2015(10):26-30.
LYU Xiaolong, WU Chunrui, GAO Qijun, et al. Discuss about membrane distillation for application[J]. *Technology of Water Treatment* 2015(10):26-30. (in Chinese)
- [9] Shirazi M M A, Kargari A, Shirazi M J A. Direct contact membrane distillation for seawater desalination[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2012, 49(1/2/3): 368-375.
- [10] 申龙, 高瑞昶. 膜蒸馏技术最新研究应用进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(2):289-297.
SHEN Long, GAO Ruichang. Research and application progress of membrane distillation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(2):289-297. (in Chinese)
- [11] Alklaibi A M, Lior N. Membrane-distillation desalination: Status and potential[J]. *Desalination*, 2005, 171(2):111-131.
- [12] Guillén-Burrieza E, Zaragoza G, Miralles-Cuevas S, et al. Experimental evaluation of two pilot-scale membrane distillation modules used for solar desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 409/410(8):264-275.
- [13] Edwie F, Chung T S. Development of hollow fiber membranes for water and salt recovery from highly concentrated brine via direct contact membrane distillation and crystallization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, s 421/422(12): 111-123.
- [14] Khalifa A, Ahmad H, Antar M, et al. Experimental and theoretical investigations on water desalination using direct contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2017, 404:22-34.
- [15] Sivakumar M, Ramezani-pour M, O'Halloran G. Mine water treatment using a vacuum membrane distillation system[J]. *APCBEE Procedia*, 2013, 5: 157-162.
- [16] Lovineh S G, Asghari M, Rajaei B. Numerical simulation and theoretical study on simultaneous effects of operating parameters in vacuum membrane distillation[J]. *Desalination*, 2013, 314(8):59-66.
- [17] Qtaishat M R, Banat F. Desalination by solar powered membrane distillation systems[J]. *Desalination*, 2013, 308(1): 186-197.
- [18] Karanikola V, Corral A F, Jiang H, et al. Effects of membrane structure and operational variables on membrane distillation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524:87-96.
- [19] Shirazi M M A, Kargari A, Tabatabaei M. Evaluation of commercial PTFE membranes in desalination by direct contact membrane distillation[J]. *Chemical Engineering & Processing*, 2013, 76(2):16-25.
- [20] Banat F, Jumah R, Garaibeh M. Exploitation of solar energy collected by solar stills for desalination by membrane distillation[J]. *Renewable Energy*, 2002, 25(2):293-305.

- [21] 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.
WANG Xuyun, ZHANG Lin, CHEN Huanlin. Review of membrane distillation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress 2007, 26(2):168-172. (in Chinese)
- [22] 吴庸烈. 膜蒸馏技术及其应用进展[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4):67-79.
WU Yonglie. Advance of membrane distillation technology and the application [J]. Membrane Science and Technology 2003, 23(4):67-79. (in Chinese)
- [23] 曾辉, 王永青. 太阳能膜蒸馏海水淡化技术研究和现状[J]. 能源与环境, 2013(2):31-33.
ZENG Hui, WANG Yong-qing. Study and development of desalination technology for solar membrane distillation [J]. Energy and Environment, 2013(2): 31-33. (in Chinese)
- [24] Koschikowski J, Wieghaus M, Rommel M, et al. Experimental investigations on solar driven stand-alone membrane distillation systems for remote areas.[J]. Desalination, 2009, 248(1/2/3):125-131.
- [25] 徐子丹. 全球规模最大的反渗透海水淡化厂[J]. 水处理技术, 2014(6):17-17.
XU Zidan. The world's largest reverse osmosis desalination plant [J]. Water Treatment Technology, 2014 (6): 17-17. (in Chinese)
- [26] Alkhdhiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review[J]. Desalination, 2011, 287(8): 2-18.
- [27] Dong Z Q, Ma X H, Xu Z L, et al. Superhydrophobic PVDF-PTFE electrospun nanofibrous membranes for desalination by vacuum membrane distillation[J]. Desalination, 2014, 347(17):175-183.
- [28] Li B, Sirkar K K. Novel membrane and device for vacuum membrane distillation-based desalination process[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 257(1/2):60-75.
- [29] 王世选, 王芳, 李进, 等. 可旋转的太阳能集热-减压膜蒸馏式脱盐研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(5): 24-27.
WANG Shixuan, WANG Fang, LI Jin, et al. Research on the rotatable solar collector-vacuum membrane distillation desalination[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(5): 24-27. (in Chinese)
- [30] Sarbatly R, Chiam C K. Evaluation of geothermal energy in desalination by vacuum membrane distillation[J]. Applied Energy, 2013, 112(112):737-746.
- [31] Mericq J P, Laborie S, Cabassud C. Evaluation of systems coupling vacuum membrane distillation and solar energy for seawater desalination[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(2):596-606.
- [32] 薛喜东, 王建友, 刘红斌, 等. 太阳能中空纤维空气隙膜蒸馏海水淡化性能研究[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(4): 126-133.
XUE Xidong, WANG Jianyou, LIU Hongbin, et al. Air gap membrane distillation process based on hollow fiber powered by solar energy for seawater desalination [J]. Membrane Science and Technology, 2016, 36(4):126-133. (in Chinese)
- [33] 李卜义, 王建友, 王济虎, 等. 中空纤维空气隙式膜蒸馏海水淡化过程的性能模拟与优化[J]. 化工学报, 2015(2): 597-604.
LI Boyi, WANG Jianyou, WANG Jihu, et al. Modeling and optimization of hollow fiber air gap membrane distillation for seawater desalination [J]. CIESC Journal, 2015(2):597-604. (in Chinese)
- [34] Wu C R, Jia Y, Chen H Y, et al. Study on air-bubbling strengthened membrane distillation process[J]. Desalination & Water Treatment, 2011, 34(1/2/3):2-5.
- [35] Wu C, Li Z, Zhang J, et al. Study on the heat and mass transfer in air-bubbling enhanced vacuum membrane distillation[J]. Desalination, 2015, 373(5):16-26.
- [36] 熊玉琴, 周凡, 高飞, 等. 气泡大小及相对湿度对鼓泡强化膜蒸馏的影响[J]. 膜科学与技术, 2016(2):65-69.
XIONG Yuqin, ZHOU Fan, GAO Fei, et al. Influences of bubble size and relative humidity on bubbling-enhanced membrane distillation [J]. Membrane Science and Technology, 2016(2):65-69. (in Chinese)
- [37] Gryta M, Karakulski K, Morawski A W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD[J]. Water Research, 2001, 35(15):3665-3669.
- [38] Białas W, Stangierski J, Konieczny P. Protein and water recovery from poultry processing wastewater integrating microfiltration, ultrafiltration and vacuum membrane distillation[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12(6):1-14.
- [39] 张猛, 高启君, 文晨, 等. 减压多效膜蒸馏过程试验研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(6):57-62.

- ZHANG Meng, GAO Qijun, WEN Chen, et al. Experimental study on vacuum multiple-effect membrane distillation progress[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(6):57-62. (in Chinese)
- [40] 秦英杰, 刘立强, 何菲, 等. 内部热能回收式多效膜蒸馏用于海水淡化及浓盐水深度浓缩[J]. *膜科学与技术*, 2012, 32(2):52-58.
- QIN Yingjie, LIU Liqiang, HE Fei, et al. Study on multi-effect membrane distillation for production of water from seawater or brine produced from traditional desalination processes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2012, 32(2): 52-58. (in Chinese)
- [41] Susanto H. Towards practical implementations of membrane distillation[J]. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 2011, 50(2):139-150.
- [42] Fan Y, Chen S, Zhao H, et al. Distillation membrane constructed by TiO₂, nanofiber followed by fluorination for excellent water desalination performance[J]. *Desalination*, 2017, 405:51-58.
- [43] 尚双银, 方宏, 任春雷, 等. 膜蒸馏海水淡化用疏水性钇稳定氧化锆中空纤维膜的制备与表征[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(4):393-397.
- SHANG Shuangyin, FANG Hong, REN Chunlei, et al. Preparation and characterization of hydrophobic porous yttria-stabilized zirconia hollow fiber for water desalination[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(4):393-397. (in Chinese)
- [44] Warsinger D M, Swaminathan J, Guillen-Burrieza E, et al. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review[J]. *Desalination*, 2015, 356(6):294-313.
- [45] Cath T Y, Adams V D, Childress A E. Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation: a new approach to flux enhancement[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 228(1):5-16.
- [46] Naidu G, Jeong S, Vigneswaran S, et al. Fouling study on vacuum-enhanced direct contact membrane distillation for seawater desalination[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015.
- [47] Mericq J P, Laborie S, Cabassud C. Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines.[J]. *Water Research*, 2010, 44(18):5260-5273.
- [48] Hou D, Lin D, Zhao C, et al. Control of protein (BSA) fouling by ultrasonic irradiation during membrane distillation process[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 175:287-297.
- [49] 阎建民, 延滨, 马润宇. 膜蒸馏过程中的膜污染研究[J]. *膜科学与技术*, 2001, 21(3):21-23.
- YAN Jianmin, YUN Yanbin, MA Runyu. Membrane fouling in membrane distillation process[J]. *Membrane Science and Technology*, 2001, 21(3):21-23. (in Chinese)
- [50] 吴霞. 膜蒸馏过程中的膜润湿现象研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- WU Xia. Study of membrane wetting in the process of membrane distillation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012. (in Chinese)
- [51] 程认认. 膜蒸馏过程膜污染控制研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2015.
- CHENG Renren. Study on membrane fouling control in membrane distillation [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2015. (in Chinese)
- [52] 郭智, 张新妙, 章晨林, 等. 膜蒸馏过程强化及优化技术研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(4):981-987.
- GUO Zhi, ZHANG Xinmiao, ZHANG Chenlin, et al. Current research and technical progress in membrane distillation process intensification and optimization[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(4):981-987. (in Chinese)