

• 研究论文 •

## 纳滤膜对电解质溶液分离特性的理论研究(I): 单一电解质溶液

付升 于养信\* 高光华 王晓琳

(清华大学化工系 北京 100084)

**摘要** 电解质溶液在纳滤膜中的截留率对于膜法海水淡化和重金属离子的脱除非常重要. 本文假定膜具有狭缝状孔, 采用扩展 Nernst-Planck 方程、Donnan 平衡模型和 Gouy-Chapman 理论来描述电解质溶液中离子在膜孔内的传递现象. 使用纯水透过系数、膜孔径及膜表面电势来表征纳滤膜的分离特征, 这三个参数可通过 Levenberg-Marquardt 方法由实验数据关联得到. 本文使用该模型计算了两种商用纳滤膜(NF45 和 SU200)对 1-1 型(NaCl, KCl, LiCl), 2-1 型( $K_2SO_4$ )和 2-2 型( $MgSO_4$ )单一电解质溶液的截留率, 并与实验数据进行了比较, 两者吻合较好. 计算结果表明电解质溶液中离子在纳滤膜孔内传递的主要机理是离子的扩散和电迁移, 纳滤膜对电解质溶液中离子的分离效果主要由空间位阻和静电效应决定. 该模型在低浓度时对电解质溶液通过纳滤膜的截留率计算结果较准确, 但对高浓度电解质溶液则偏差较大.  
**关键词** 膜分离; 纳滤膜; 电解质水溶液; 扩展 Nernst-Planck 方程; Gouy-Chapman 理论

## Theoretical Investigation on the Separation Characteristics of Electrolyte Solutions with the Nanofiltration Membranes (I): Single Electrolyte Solutions

FU, Sheng YU, Yang-Xin\* GAO, Guang-Hua WANG, Xiao-Lin

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

**Abstract** The rejections of electrolyte solution in the nanofiltration membranes are very important for the desalination of sea water and the removal of heavy metal ions from water. In this work the nanofiltration membrane pores were modeled as slit-like pores with fixed pore size and surface electrical potential. The extended Nernst-Planck equation was used for the calculation of the ion fluxes through the membrane pores, in which the local concentrations of electrolyte ions on the membrane surfaces were evaluated from the Donnan equilibrium model and the charge densities on the membrane surfaces were predicted from the Gouy-Chapman theory. The parameters characterizing the nanofiltration membranes are the pure water permeability, pore width and membrane surface electrical potential, which are regressed from the experimental ion fluxes and rejections of single-electrolyte solutions in the nanofiltration membranes using Levenberg-Marquardt non-linear parameter estimation method. The rejections of 1 : 1 (NaCl, KCl, LiCl), 2 : 1 ( $K_2SO_4$ ) and 2 : 2 ( $MgSO_4$ ) in the two commercial nanofiltration membranes (NF45 and SU200) are calculated using the developed model and compared with the experimental data. Good agreements between theoretical and experimental results are achieved. The calculated results show that diffusion and electro-migration are the main mechanisms of ion transport. The steric and electrostatic effects are dominant for the ion rejections in nanofiltration (NF) membranes. Comparisons of the calculated ion rejections with the experimental data indicate that the model gave satisfactory results at low concentration for single-electrolyte solutions, while deviations are found at high concentration.

\* E-mail: yangxyu@mail.tsinghua.edu.cn

Received April 5, 2006; revised June 2, 2006; accepted July 17, 2006.

国家基础研究 973(No. 2003CB615700)资助项目及国家自然科学基金 (Nos. 20376037, 20676065)资助项目.

**Keywords** membrane separation; nanofiltration; electrolyte solution; extended Nernst-Planck equation; Gouy-Chapman theory

纳滤(Nanofiltration, NF)膜是20世纪70年代中后期开发的一种压力驱动的具有纳米级微孔结构且在孔壁上带有电荷的分离膜,并于90年代实现商品化,其截留分子量介于反渗透(Reverse osmosis, RO)膜和超滤(Ultrafiltration, UF)膜之间<sup>[1]</sup>.大多数的纳滤膜均由带电的高分子聚合物制得,因而对电解质溶液有一定的截留率.因为在纳滤膜分离过程中不发生相变,不发生化学反应,没有化学变化,且膜的物理及化学性质可以根据需要而改变,所以在水软化、污水处理、染料、生物制药等领域有着广泛的应用.

建立纳滤膜分离过程中的传递模型能使人们更全面地认识纳滤膜的发展潜力,更准确地预测纳滤膜的性能.纳滤膜对离子的传递性质及选择性质一般基于电荷排斥效应及细孔效应.因此,一般表述膜结构及性能之间关系的数学模型有电荷模型、细孔模型及静电位阻模型等.电荷模型假设了计算膜及溶液的物理和化学性质的膜结构及方程,其又可分为由Osterle等提出的空间电荷(SC)模型<sup>[2-5]</sup>,以及由Teorell, Meyer, Sievers等提出的固定电荷(FC)模型<sup>[6]</sup>,也称为Teorell-Meyer-Sievers(TMS)模型. Smith等<sup>[7,8]</sup>及Yaroshchuk等<sup>[9-11]</sup>在SC模型的基础上做了很多工作,但由于SC模型在数学及计算上很复杂,所以很难应用于混合电解质溶液的计算<sup>[12]</sup>. Bowen等<sup>[13-16]</sup>在TMS模型的基础上提出了基于扩展Nernst-Planck方程及Donnan平衡模型的Donnan空间孔(Donnan-Steric-Pore, DSP)模型. Wang和Kimura等<sup>[17-21]</sup>以荷电孔结构模型为基础,对空间位阻孔模型(SHP)和空间电荷(SC)模型进行简化建立了静电排斥和立体阻碍模型,又称为静电位阻模型.该模型对单一电解质溶液在纳滤膜中分离过程中的计算较好,但因为参考了SC模型,所以计算量较复杂,且对混合电解质溶液在纳滤膜中分离过程中的计算有一定困难.本文以固定电荷模型为基础,采用扩展的Nernst-Planck方程结合Gouy-Chapman(GC)理论和Donnan平衡模型,研究了两种商业膜对各种类型的单一电解质溶液的分选特性.

## 1 理论部分

本文中假设纳滤膜的厚度在宏观上是均匀的,且膜孔为均匀分布在膜表面的毛细孔,膜孔形状为狭缝状.因为膜厚度大于膜孔径1000倍以上,所以膜孔入口及出口效应均可忽略.在分离过程中,纳滤膜孔入口及出口部分与电解质溶液达到Donnan平衡.

可以使用Nernst-Planck扩展方程来描述电解质溶液离子在膜孔内的扩散及传递机理<sup>[12]</sup>:

$$J_i = \alpha_i C_{i,P}(z) J_V(z) - \frac{D_{i,\infty}}{b_i} E \frac{dC_{i,P}}{dz} - z_i \frac{D_{i,\infty}}{b_i} E C_{i,P}(z) \frac{F}{RT} \frac{d\psi_{xy}(z)}{dz} \quad (1)$$

式中,  $J_i$  为离子  $i$  的透过通量,  $J_V$  为电解质溶液的透过通量,  $C_{i,P}(z)$  为在膜孔内离子  $i$  在  $z$  处的浓度,  $\alpha_i, b_i$  表示离子  $i$  在膜孔内的对流及扩散性质的系数<sup>[13]</sup>,  $D_{i,\infty}$  为离子  $i$  在无限稀溶液中的扩散系数,见表1<sup>[22]</sup>,  $z_i$  为离子  $i$  的离子价,  $E$  为膜的水含量,  $F$  为法拉第常数,  $T$  为绝对温度,  $R$  为普适气体常数.

**表1** 水溶液中离子的水合半径及无限稀释扩散系数

**Table 1** The hydrodynamic radius and ion diffusivity at infinite dilution

Ion	$D_{i,\infty}/(10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$r_i/\text{nm}$
$\text{K}^+$	1.957	0.124
$\text{Na}^+$	1.333	0.183
$\text{Li}^+$	1.030	0.238
$\text{Mg}^{2+}$	0.706	0.345
$\text{Cl}^-$	2.032	0.120
$\text{SO}_4^{2-}$	1.065	0.229

纯水透过系数  $L_P$  与电解质溶液的透过通量及膜两侧的有效压力有关,可以用Kedem-Katchalsky方程<sup>[23]</sup>来表示

$$J_V = L_P (\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (2)$$

式中  $\Delta p$  为膜两侧的压力差,  $\Delta \pi$  为膜的渗透压,  $\sigma$  为反射系数.

在膜孔内及膜两侧溶液中的电中性条件<sup>[24]</sup>为

$$\sum z_i C_{i,P}(z) + z_X C_X = 0 \quad (3)$$

$$\sum z_i C_i = 0 \quad (4)$$

式中,  $C_i$  为离子  $i$  在膜两侧溶液中的浓度,  $C_X$  为膜的体积电荷密度,  $z_X$  为膜的带电性.

膜的体积电荷密度与膜面和电解质溶液形成的双电层结构有关.双电层结构可以应用密度泛函理论<sup>[25]</sup>或积分方程理论获得.在本文中,为了简便起见,我们采用GC理论.GC理论认为电解质溶液中的离子为点电

荷, 电解质溶液为连续介质, 假设离子间的作用力为静电力, 其中表面电势为

$$y^d = \phi \frac{F}{RT} \quad (5)$$

式中,  $\phi$  为膜表面电势.

电解质溶液的 GC 方程<sup>[26]</sup>为

$$q = \left( \frac{y^d}{|y^d|} \right) (2\pi\epsilon_r\epsilon_0RT)^{1/2} \left[ \sum C_i^B (v_{i,+} e^{-z_i+y^d} + v_{i,-} e^{-z_i-y^d}) - \sum C_i^B (v_{i,+} + v_{i,-}) \right]^{1/2} \quad (6)$$

式中  $y^d$  为膜表面电势的对比量,  $q$  为膜的表面电荷密度,  $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$  为介电常数,  $\epsilon_r = 78.303$ ,  $C_i$  为溶液  $i$  的浓度,  $v_{i,+}$  为溶液  $i$  的阳离子的化学计量数,  $v_{i,-}$  为溶液  $i$  的阴离子的化学计量数,  $C_i^B$  为主体相离子浓度. 于是, 膜孔内的体积电荷密度为

$$C_X = \frac{2q}{r_p F} \quad (7)$$

式中,  $r_p$  为膜孔宽度的一半.

联立式(1)和(4)可以得到描述离子  $i$  在膜孔内的轴向浓度分布的方程

$$\frac{dC_{i,P}}{dz} = \frac{\alpha_i b_i}{D_{i,\infty} E} C_{i,P}(z) J_V(z) - \frac{b_i}{D_{i,\infty} E} J_i(z) - z_i C_{i,P}(z) \frac{F}{RT} \frac{d\Psi_{xy}(z)}{dz} \quad (8)$$

式中, 电势梯度  $d\Psi_{xy}(z)/dz$  可以表示为

$$\frac{d\Psi_{xy}(z)}{dz} = \frac{RT}{F E} \frac{\sum (b_i z_i / D_{i,\infty}) [\alpha_i C_{i,P}(z) J_V(z) - J_i(z)]}{\sum [z_i^2 C_{i,P}(z)]} \quad (9)$$

另外, 离子  $i$  的透过通量  $J_i$  与电解质溶液通量之间的关系可以用下式表示

$$J_i = J_V C_i^P \quad (10)$$

离子  $i$  在膜孔内两端的浓度与膜两侧主体相浓度之间的分配平衡表示为

$$C_{i,P}(z=0) = C_{i,P}^B = C_i^B K_i^B \quad (11)$$

$$C_{i,P}(z=\lambda) = C_{i,P}^P = C_i^P K_i^P \quad (12)$$

式中, 上角标 B 表示膜的原料侧, P 为膜的渗透侧, 分配系数为  $K_i$ , 可由 Donnan 平衡方程得到

$$K_i = \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Delta\Psi_D\right) \quad (13)$$

离子  $i$  在膜孔内的对流及扩散系数  $\alpha_i$ ,  $b_i$  由 Bowen 等<sup>[13]</sup>给出的关联式计算

$$\alpha_i = [2 - (1 - \eta_i)^2] (1 + 0.054\eta_i - 0.988\eta_i^2 + 0.441\eta_i^3) \quad (14)$$

$$b_i = 1 / (1 - 2.3\eta_i + 1.154\eta_i^2 + 0.224\eta_i^3) \quad (15)$$

其中  $\eta = r_i/r_p$ ,  $r_i$  为离子  $i$  的 Stokes 半径,  $r_p$  为膜孔半径.  $r_p$  与表面电势  $\phi$  均通过 Gouy-Chapman 理论及实验数据拟合得到(见表 2).

表 2 拟合得到的商用膜特征参数

Table 2 The regressed characteristic parameters of the commercial nanofiltration membranes

Parameter	$L_p / (10^9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1})$	$r_p / \text{nm}$	$\phi / \text{mV}$
NF45	13.6	0.580	34.1
SU200	17.5	0.545	28.3

由原料溶液浓度  $C^B$  通过式(11)可得到离子  $i$  在膜孔内的初始浓度  $C_{i,P}$  ( $z=0$ ), 然后通过解常微分方程(8)和(9)即可得到离子  $i$  渗透浓度  $C_{i,P}$  ( $z=\lambda$ ), 通过式(12), 可得到电解质溶液通过纳滤膜后的渗透浓度  $C^P$ , 从而得到纳滤膜的截留率

$$R = 1 - \frac{C^P}{C^B} \quad (16)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜参数的确定

本文研究了美国陶氏化学公司(DOW Chemical Corporation, USA)NF45 纳滤膜及日本东丽公司(Toray Corporation, Japan)SU200 纳滤膜对 1-1, 2-1 和 2-2 型单一电解质溶液的分离效果. 其中, NF45 膜与 SU200 膜均为复合纳滤膜, 表层为聚酰胺, 支撑层为聚砜, 通过界面聚合法制得.

首先, 通过纯水透过实验的实验数据<sup>[27]</sup>得到纳滤膜的纯水透过系数  $L_p$ , 纯水透过系数一般由  $J_V = L_p \cdot \Delta p$  来推算. 然后我们使用 Levenberg-Marquardt 非线性方法根据 KCl 的实验数据<sup>[28]</sup>拟合得到膜孔径与表面电势, 所得到的膜特征参数见表 2, 其中 KCl 溶液呈中性.

透过实验装置如图 1 所示, 测定不同操作压力下 NF45 及 SU200 膜对电解质溶液的截留率, 以及一定操作压力下 NF45 及 SU200 膜对不同浓度的电解质溶液的

截留率. 实验温度恒定在 25 °C, 操作压力为 0.25~1.20 MPa. 无机盐溶液的浓度和 pH 值分别用上海雷磁仪器厂生产的 DDS-11A 型电导率仪和 Phs-25 型 pH 计测得. 电解质溶液的透过通量  $J_V$  随  $\Delta p$  的变化关系<sup>[27]</sup>符合式 (2). 本文所用截留率实验值来自文献[27,28].

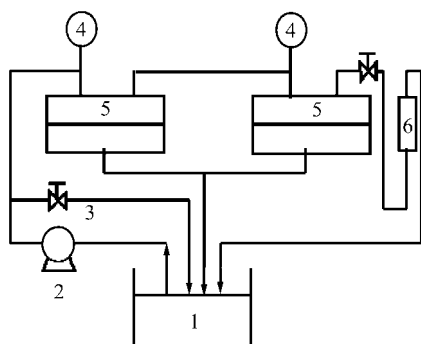


图 1 透过实验装置示意图

Figure 1 Apparatus diagram for permeation experiment

1: feed tank; 2: pump; 3: by-pass; 4: pressure gauge; 5: test cell; 6: flux meter

## 2.2 电解质溶液的浓度及透过通量对截留率的影响

纳滤膜过程是压力驱动过程, 电解质溶液的透过通量与膜两侧压力差的关系符合非平衡热力学方程, 与无机盐的种类、浓度及实验操作条件都有关系.

图 2 给出了 SU200 和 NF45 膜分离 1-1 型电解质 KCl 溶液时, 截留率  $R$  与透过通量的变化关系. 从图中可以看出随着溶液透过通量的增加, 两种膜对溶液中电解质的截留率也随之增加. 但对于浓度较小的电解质溶液, 截留率增加较快. 随着浓度的增加, 截留率随透过通量增加的增加趋势变缓.

图 3 给出了 SU200 和 NF45 膜分离 2-1 型电解质  $K_2SO_4$  溶液时, 截留率  $R$  与透过通量的变化关系. 随着溶液透过通量的增加, 两种膜对溶液的截留率也增加, 在透过通量较小时, 增加幅度较大, 当透过通量达到一定值之后, 截留率趋于定值, 相当于膜对该溶液的最大截留率. 对于浓度较小的电解质溶液, 截留率增加较快. 随着浓度的增加, 截留率随透过通量增加的增加趋势变缓. 比较图 2 和图 3 可以发现, 两种膜(SU200 和 NF45)对于  $K_2SO_4$  的截留率要远大于对 KCl 的截留率, 这是因为  $SO_4^{2-}$  的静电效应要远大于一价离子.

图 4 给出了 SU200 膜分离 1-1 型电解质 KCl 溶液时, 截留率  $R$  与浓度的变化关系. 随着溶液浓度的增加, 纳滤膜对溶液的截留率随之减少. 当透过通量较小时, 对电解质溶液的截留率也减小.

大部分纳滤膜通常情况下带有负电, 随着电解质溶液浓度的增加, 膜表面的电荷密度也逐渐增大, 使膜孔边界处的 Donnan 效应减弱, 膜孔内的电解质溶液离子

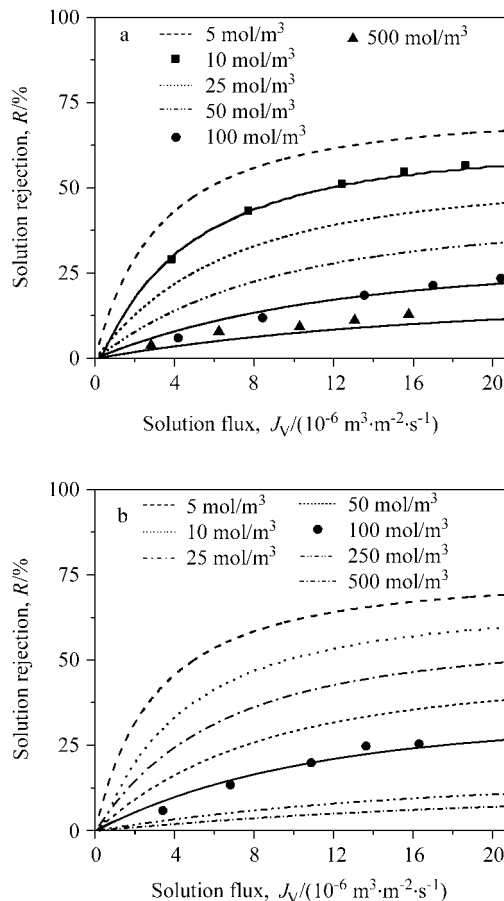


图 2 KCl 溶液在 SU200 和 NF45 膜中溶液截留率随溶液透过通量的变化关系(符号为实验值<sup>[27]</sup>, 曲线为计算值)

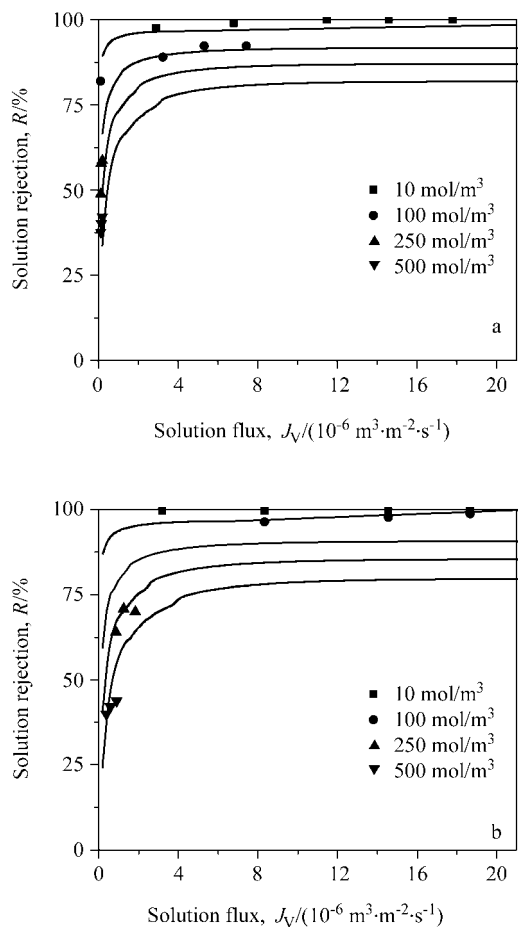
Figure 2 Rejection of SU200 and NF45 membranes to KCl as a function of solution flux (symbols and curves represent the experimental data<sup>[27]</sup> and theoretical results, respectively)

a—SU200; b—NF45

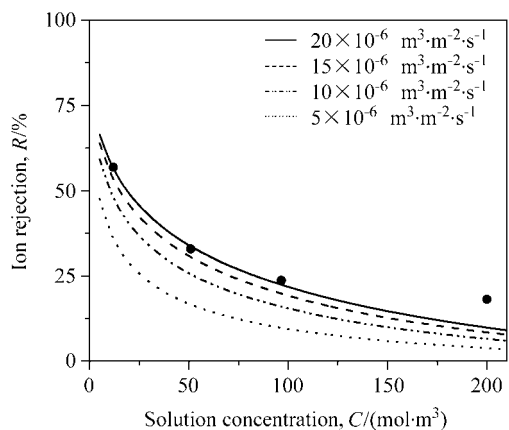
的浓度差减小, 即电荷效应减弱, 所以分离效果降低. 将理论计算结果与实验数据比较后可以看出, 本文模型在电解质溶液浓度较小时, 能与实验值吻合, 但随着电解质溶液浓度的增大, 理论计算出的截留率小于实验值, 这是因为在电解质溶液浓度较高时, 离子间的硬球斥力及离子大小使截留率有所增大, 而本文采用 GC 理论计算膜电势时忽略了离子大小的影响, 所以计算值在高浓度时明显偏低. 由于密度泛函理论<sup>[25]</sup>的计算加入了离子大小的影响, 文献中通过对密度泛函理论及 Gouy-Chapman 理论的计算结果与分子模拟结果进行对比, 发现在高浓度情况下, 密度泛函理论比 Gouy-Chapman 理论在计算表面电荷密度时更准确, 因此对于纳滤膜分离过程, 在高浓度时使用密度泛函理论, 计算结果会有所改进.

## 2.3 电解质溶液的种类及透过通量对截留率的影响

由于电解质溶液中离子的半径及扩散系数不同, 膜孔内对不同种类的电解质溶液离子的空间位阻效应不



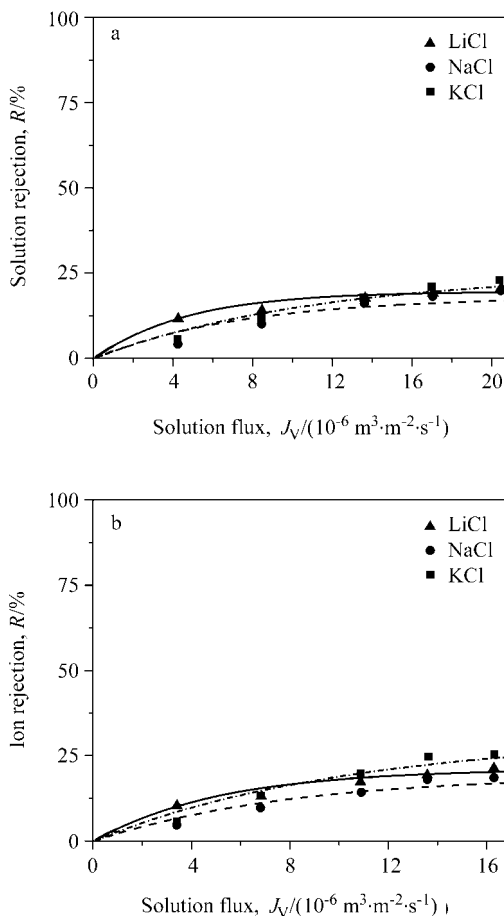
**图 3**  $K_2SO_4$  溶液在 SU200 和 NF45 膜中溶液截留率随溶液透过通量的变化关系(符号为实验值<sup>[28]</sup>, 曲线为计算值)  
**Figure 3** Rejection of SU200 and NF45 membranes to  $K_2SO_4$  as a function of solution flux (symbols and curves represent the experimental data<sup>[28]</sup> and theoretical results, respectively)  
 a—SU200; b—NF45



**图 4** KCl 溶液在 SU200 膜中溶液截留率随溶液浓度的变化关系(符号为实验值<sup>[28]</sup>, 曲线为计算值)  
**Figure 4** Rejection of SU200 membranes to KCl as a function of solution concentration (symbols and curves represent the experimental data and theoretical results, respectively)

同, 所以纳滤膜表现出了不同的分离特性.

图 5 给出了 SU200 和 NF45 膜分离  $100 \text{ mol/m}^3$  的三种 1-1 型电解质 LiCl, NaCl 和 KCl 溶液时, 截留率  $R$  与溶液透过通量的变化关系, 其中溶液透过通量对截留率的影响与图 2 表示的规律相符合. 在溶液透过通量较小时, 纳滤膜对电解质的截留率为  $LiCl > KCl > NaCl$ , 在透过通量较大时, 纳滤膜对电解质的截留率为  $KCl > LiCl > NaCl$ . 这是离子半径与扩散系数对截留率影响的竞争结果. 但由于三种溶液中离子的半径及扩散系数都比较接近, 所以这两种纳滤膜对这三种电解质溶液的分



**图 5**  $100 \text{ mol/m}^3$  1-1 型电解质溶液在 SU200 和 NF45 膜中的截留率随透过通量的变化关系(符号为实验值<sup>[28]</sup>, 曲线为计算值)  
**Figure 5** Rejection of SU200 and NF45 membranes to 1-1 electrolytes as a function of solution flux at  $100 \text{ mol/m}^3$  (symbols and curves represent the experimental data and theoretical results, respectively)  
 a—SU200; b—NF45

图 6 给出了 SU200 和 NF45 膜分别分离  $100 \text{ mol/m}^3$  的电解质 KCl,  $K_2SO_4$  和  $MgSO_4$  溶液时, 截留率  $R$  与溶液透过通量的变化关系, 其中溶液透过通量对截留率的影响与图 2 及图 3 所表示的规律是一致的. 纳滤膜对电

解质的截留率为  $\text{MgSO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$ , 尽管 NF45 膜对  $\text{MgSO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液的截留率很接近, 但也表示了相同的趋势.

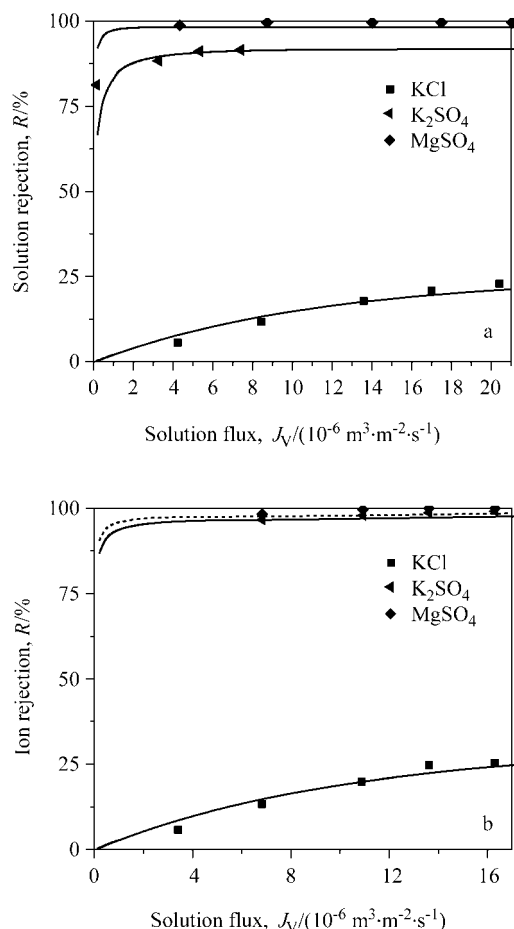


图6 100 mol/m<sup>3</sup> 1-1, 2-1, 2-2 型电解质溶液在 SU200 和 NF45 膜中的截留率随透过通量的变化关系(符号为实验值, 曲线为计算值)

Figure 6 Rejection of SU200 and NF45 membranes to 1-1, 2-1, 2-2 electrolytes as a function of solution flux at 100 mol/m<sup>3</sup> (symbols and curves represent the experimental data and theoretical results, respectively)

a—SU200; b—NF45

### 3 结论

通过将 1-1, 2-1, 2-2 型单一电解质溶液在 NF45 及 SU200 膜中的截留率的计算值与实验数据相比较, 说明本文理论能很好地描述溶液浓度和透过通量对纳滤膜截留率的影响.

计算结果表明电解质溶液离子在纳滤膜孔内传递的主要机理是离子的扩散和电迁移, 纳滤膜对电解质溶液离子的分离效果主要由空间位阻和静电效应决定.

本文模型在低浓度时对电解质溶液通过纳滤膜的截留率的计算结果较准确, 但在高浓度时计算出的截留

率偏低, 这主要是因为 Gouy-Chapman 理论在高浓度时计算表面电荷密度误差较大引起的. 若采用密度泛函来计入离子大小的影响, 则计算结果将得到改进.

### References

- Petersen, R. J. *J. Membr. Sci.* **1993**, *83*, 81.
- Fair, J.; Osterle, J. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 3307.
- Gross, R.; Osterle, J. *J. Chem. Phys.* **1961**, *49*, 228.
- Morrison, F. A. Jr.; Osterle, J. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2111.
- Oldham, I.; Young, F.; Osterle, J. *J. Colloid Sci.* **1963**, *18*, 328.
- Teorell, T. *Prog. Biophys.* **1953**, *3*, 305.
- Hijnen, H. J. M.; Smit, J. A. M. *J. Membr. Sci.* **1995**, *99*, 285.
- Smith, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*, 413.
- Bardot, C.; Gaubert, E.; Yaroshchuk, A. *J. Membr. Sci.* **1995**, *103*, 11.
- Yaroshchuk, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *60*, 1.
- Yaroshchuk, A.; Vovkogon, Y. A. *J. Membr. Sci.* **1994**, *86*, 1.
- Garcia-Aleman, J.; Dickson, J. M. *J. Membr. Sci.* **2004**, *235*, 1.
- Bowen, W.; Mohammad, A.; Hilal, N. *J. Membr. Sci.* **1997**, *126*, 91.
- Bowen, W.; Mohammad, A. *AIChE J.* **1998**, *44*, 1799.
- Bowen, W.; Mohammad, A. *Chem. Eng. Res. Des.* **1998**, *76*, 885.
- Bowen, W.; Mukhtar, H. *J. Membr. Sci.* **1996**, *112*, 263.
- Tsuru, T.; Nakao, S.; Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1991**, *24*, 511.
- Tsuru, T.; Urairi, M.; Nakao, S.; Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1991**, *24*, 518.
- Wang, X.-L.; Tsuru, T.; Nakao, S.; Kimura, S. *J. Membr. Sci.* **1997**, *135*, 19.
- Wang, X.-L.; Tsuru, T.; Togoh, M.; Nakao, S.; Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1995**, *28*, 186.
- Wang, X.-L.; Tsuru, T.; Togoh, M.; Nakao, S.; Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1995**, *28*, 372.
- Wang, D.-X.; Su, M.; Yu, Z.-Y.; Wang, X.-L.; Ando, M. *Desalination* **2005**, *175*, 219.
- Kedem, O.; Katchalsky, A. *Biochim. Biophys. Acta* **1958**, *27*, 229.
- Helferich, H. *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- Yu, Y.-X.; Wu, J.-Z.; Gao, G.-H. *Chin. J. Chem. Eng.* **2004**, *12*, 688.
- Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Solid-Liquid Interfaces*, Academic Press, London, **1995**.
- Wang, W.-N.; Wang, D.-X.; Wang, X.-L.; Zhao, H. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* **2002**, *16*, 257 (in Chinese). (汪伟宁, 王大新, 王晓琳, 赵洪, 高校化学工程学报, **2002**, *16*, 257.)
- Wang, X.-L.; Wang, W.-N.; Wang, D.-X. *Desalination* **2002**, *145*, 115.

(A0604052 YANG, X.; FAN, Y. Y.)