

新型空气隙膜蒸馏组件用于海水淡化

薛喜东*, 李 露, 卜建伟, 邵天宝, 潘春佑, 张 乾

(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要:设计了一种基于中空纤维膜的螺旋缠绕式空气隙膜蒸馏组件,以模拟海水为原料液,考察了热料液进口温度 T_3 、料液流量 F 、缠绕角度、空气隙厚度、内芯长度对膜通量和造水比的影响。实验结果表明,膜通量和造水比均随着热料液进口温度的增加而明显增大;当料液流量增加时,膜通量增大,造水比呈相反趋势;随着空气隙厚度的增加,膜通量和造水比均逐渐减小;膜通量和造水比均随着缠绕角度的增加而减小;内芯长度增加使得造水比提高,而膜通量则降低。实验过程中膜通量和造水比的最高值分别达到 $6.1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 5.8 ,产水电导率始终保持在 $20.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下。

关键词:空气隙膜蒸馏;中空纤维;螺旋缠绕;海水淡化

中图分类号:X787

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)01-0093-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.021

A new air-gap membrane distillation module for seawater desalination

XUE Xi-dong*, LI Lu, BU Jian-wei, SHAO Tian-bao, PAN Chun-you, ZHANG Qian

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, State Oceanic Administration of China, Tianjin 300192, China)

Abstract: A spirally wound air-gap membrane distillation module based on hollow fiber is designed for seawater desalination. Taking simulated seawater as feed liquid, the effect of the inlet temperature of hot feed, hot feed flow rate, winding angle, air gap thickness and the length of inner core on membrane permeate flux (J_w) and gained output ratio (GOR) are studied. The results show that both J_w and GOR increase with the increasing inlet temperature of hot feed. When the hot feed flow rate increases, J_w will increase while GOR will decrease. Both J_w and GOR decrease with increasing air gap thickness and winding angle. A larger length of inner core will make J_w increase and draw GOR to drop. The maximum of J_w is $6.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ and that of GOR is 5.8 during the experiments. The permeate conductivity has remained below $20.0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key words: air gap membrane distillation; hollow fiber; spirally wound; seawater desalination

膜蒸馏(MD)技术是一种新型的热驱动膜分离过程,具有操作温度低、压力低,可利用低品位或可再生能源等优点^[1-2],在淡水资源日益短缺的今天,膜蒸馏海水淡化技术越来越受到人们的关注。在常见的4种膜蒸馏形式中,由于空气隙膜蒸馏的冷热料液之间存在着一层静态空气隙层,避免了冷热料液的直接接触,其热效率较高^[3-5],因此,用于膜蒸馏海水淡化的膜组件多以空气隙膜蒸馏形式为主。但是其以造水比表征的热效率仍然偏低,无法与常规的多效蒸馏和多级闪蒸等技术相比,通常这些技术在工业中应用的造水比在2~10之间;此外,空气隙层的存在显著增大了传质阻力,膜通量较小,因此,新型膜组件的设计始终是空气隙膜蒸馏的研究热点之一。

由于中空纤维膜具有比表面积大、无需支撑、填充密度高等优点,基于中空纤维膜的膜蒸馏组件研

究较多^[6-10],且以直接接触膜蒸馏(DCMD)组件和减压膜蒸馏(VMD)组件为主,而基于中空纤维膜的空气隙膜蒸馏(AGMD)组件报道还较少,主要是由于空气隙层的厚度难以控制。Yao等^[11]报道了一种中空纤维膜平行排布的AGMD组件,结果显示其造水比提高1倍以上;Cheng等^[12]从理论上对平行排布的AGMD过程进行了优化设计和数值模拟,但未用实际膜组件进行验证。这种采用平行排列填充结构来控制空气隙层的方式不仅对水流的湍动效果差,而且中空纤维膜和中空纤维冷凝管之间会不可避免地发生接触。在DCMD的研究中,已有研究者设计出基于中空纤维膜的螺旋缠绕式直接接触膜蒸馏组件^[13-15],通过研究发现螺旋缠绕对中空纤维膜两侧的传质性能起到明显的强化作用。因此,如果将螺旋缠绕的中空纤维结构引入到AGMD组件中,并通过绝热隔网将中空纤维膜和中空纤维冷凝管隔

收稿日期:2017-07-04

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2017-T01);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2015-T03);海洋公益性行业科研专项经费项目(201405035)

作者简介:薛喜东(1989-),男,硕士,助理工程师,研究方向为膜分离与水处理,通讯联系人,18822181311@163.com。

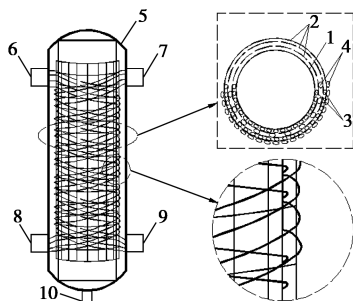
开,不仅可以增强水流的湍动,而且延长了膜组件内中空纤维的管程,而且无需通过串联多个膜组件来提高造水比;此外,绝热隔网保证了空气隙的稳定存在,避免直接热传导损失。

笔者自主设计了一种基于中空纤维膜的螺旋缠绕式空气隙膜蒸馏组件,以模拟海水(质量分数为 3.5%)为原料液,重点考察了热料液进口温度、料液流量等工艺参数和空气隙厚度、缠绕角度、内芯长度等膜组件设计参数对膜通量、造水比的影响。

1 实验部分

1.1 AGMD 组件结构

AGMD 组件结构如图 1 所示。



1—内芯;2—绝热隔网;3—中空纤维冷凝管;4—中空纤维膜;
5—外壳;6—热料液进口;7—冷料液出口;8—冷料液进口;
9—热料液出口;10—产水出口

图 1 AGMD 组件结构示意图

AGMD 组件包括内芯、中空纤维冷凝管、绝热隔网、中空纤维膜和外壳。外壳设置有冷料液进口、冷料液出口、热料液进口、热料液出口和渗透液出口,中空纤维膜层和中空纤维冷凝管层交替缠绕在内芯上,中空纤维膜层和中空纤维冷凝管层被绝热隔网隔开,中空纤维冷凝管层的两端分别与冷料液进口和冷料液出口通过环氧树脂胶封,中空纤维微膜的两端分别与热料液进口和热料液出口通过环氧树脂胶封。可根据产水量的要求,适当增加或减少中空纤维膜和中空纤维冷凝管的缠绕层数。

其中,缠绕角度 α 定义为中空纤维丝缠绕方向与内芯径向的夹角,如图 2 所示。

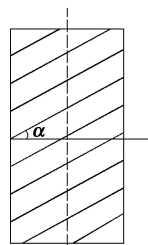


图 2 缠绕角度定义

1.2 实验装置与流程

实验流程及装置如图 3 所示。

热料液和冷料液均为预处理后的海水,热料液通过电加热至膜组件运行温度,由热水泵输入膜组

(上接第 92 页)

影响,且随温度升高而减小,其中 35℃ 为黏度变化的明显分界点;该离子液体不会出现溶血现象,具有良好的生物相容性,能够溶解胶原纤维且不破坏胶原主链结构。氯化胆碱-尿素离子液体不仅具有良好的溶解性能,而且具有一定的生物相容性。

参考文献

- [1] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future? [J]. *Science*, 2003, 302(5646): 792-793.
- [2] Fort D A, Remsing R C, Swatloski R P, et al. Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(1): 63-69.
- [3] 易超. 离子液体及低共熔点溶剂在绿色有机合成中的应用 [D]. 福建: 华侨大学, 2014.
- [4] 上官小东, 汤宏胜, 刘锐晓, 等. 离子液体及其在电分析化学中的应用 [J]. *分析化学*, 2010, 38(10): 1510-1516.
- [5] 韩彬, 张丽华, 梁振, 等. 离子液体在分离领域的研究 [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(10): 1478-1495.
- [6] 李那, 韩雪梅, 等. 以离子液体为介质制备木素酰化物 [J]. *纸和造纸*, 2014, 33(7): 21-24.
- [7] 李臻, 陈静, 夏春谷. 离子液体的工业应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2012, 33(10): 2113-2123.
- [8] 郑翠. 胶原蛋白在离子液体中的溶解性及溶液流变性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [9] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chemical Communications*, 2003, 9(1): 70-71.
- [10] Abbott A P, Davies D L, Capper G, et al. Ionic liquids and their use as solvents. World Intellectual Property Organization (WIPO): WO0226701 [P]. 2007-02-27.
- [11] 周雅文. 胶原纤维在离子液体中的溶解特性研究 [J]. *中国皮革*, 2010, 39(7): 22-25.
- [12] 汪瑞. 尿素-氯化胆碱低共融体系中电沉积制备纳米铜粉 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [13] 冯锦峰. 离子液体的合成、表征及其对柴油中碱性氮的脱除研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.
- [14] Meng Z J, Zheng X J, Tang K Y, et al. Dissolution and regeneration of collagen fibers using ionic liquid [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, 51(4): 440-448. ■

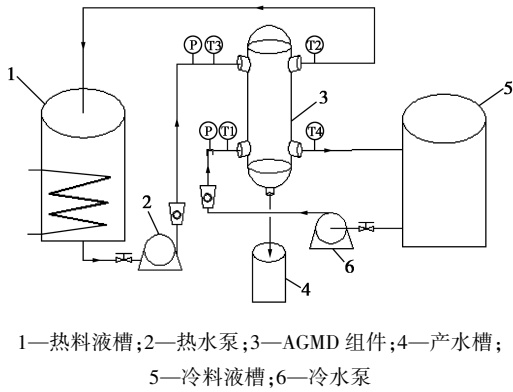


图3 实验流程图

件,冷料液由冷水泵输入膜组件,热料液和冷料液分别沿着中空纤维微膜和中空纤维冷凝管呈螺旋状流经膜组件,冷料液吸收膜组件内部的蒸汽潜热后进入热料液槽进行二次加热,作为热料液返回膜组件。实验过程中为保证进水热料液浓度的稳定,产水回流至料液槽中。

采用膜通量(J_w)和造水比(GOR)2个指标来表征AGMD过程的性能,计算公式分别为:

$$J_w = \Delta W / (S \cdot t) \quad (1)$$

式中: S 为微孔疏水膜的有效膜面积, m^2 ; t 为膜组件运行时间, h ; ΔW 为 t 时间内膜组件的产水质量, kg 。

$$GOR = (W_d \cdot \Delta H) / [W_h \cdot C_p \cdot (T_3 - T_2)] \quad (2)$$

式中: T_2 和 T_3 分别为冷料液出口温度和热料液进口温度, $^{\circ}C$; C_p 为料液的比热容, $J / (kg \cdot ^{\circ}C)$; W_h 和 W_d 分别为热料液和产水的质量流量, kg/h ; ΔH 为产水的汽化潜热, kJ/kg 。

1.3 实验材料与仪器

主要实验设备如表1所示。

表1 实验主要设备

实验设备	型号	生产厂家
温度传感器	BP-801K	海格自动化仪表有限公司
面板流量计	LZM-15	余姚工业自动化仪表厂
管道流量计	VA10S-15	余姚市振兴流量仪表厂
智能巡回检测仪	HWP-MD814	海格自动化仪表有限公司
热水泵	15WZR-10	上海新西山实业有限公司
冷水泵	EC-304-200B	佛山市三角洲电器有限公司
电导率仪	DDSJ-308F	上海雷磁仪器厂
pH计	PHS-3C	上海雷磁仪器厂

设计的AGMD组件尺寸及PTFE中空纤维微孔疏水膜的参数如表2所示。其中,AGMD组件为自制,PTFE中空纤维微孔疏水膜和冷凝管由浙江东大环境工程有限公司提供。

表2 AGMD 组件膜壳及中空纤维技术参数

名称	参数	名称	参数
膜壳材质	ABS	接触角/ $(^{\circ})$	120
缠绕角度/ $(^{\circ})$	30~60	中空纤维膜外径/ mm	1.6
外壳直径/ mm	160	中空纤维膜内径/ mm	0.8
内芯直径/ mm	100	中空纤维膜缠绕层数	6
中空纤维膜根数	180	中空纤维冷凝管根数	540
孔隙率/ $\%$	60	中空纤维冷凝管内径/ mm	0.6
平均膜孔径/ μm	0.4	中空纤维冷凝管外径/ mm	1.0
曲折度	3.27	中空纤维冷凝管缠绕层数	7

2 结果与讨论

选取热料液进口温度 T_3 、料液流量 F 、缠绕角度、空气隙厚度和内芯长度为操作变量,考察了各因素对膜通量和造水比的影响。其中 T_3 变化范围为 $50 \sim 80^{\circ}C$, F 变化范围为 $30 \sim 60 L/h$,缠绕角度变化范围为 $30 \sim 60^{\circ}$,空气隙厚度变化范围为 $1 \sim 4 mm$,内芯长度变化范围为 $60 \sim 120 mm$,冷料液进口温度 T_1 控制在 $25^{\circ}C$ 。

2.1 热料液进口温度 T_3 对膜组件性能的影响

在缠绕角度为 40° ,空气隙厚度为 $1 mm$ 和内芯长度为 $80 mm$ 条件下,热料液进口温度 T_3 对膜组件性能的影响如图4所示。

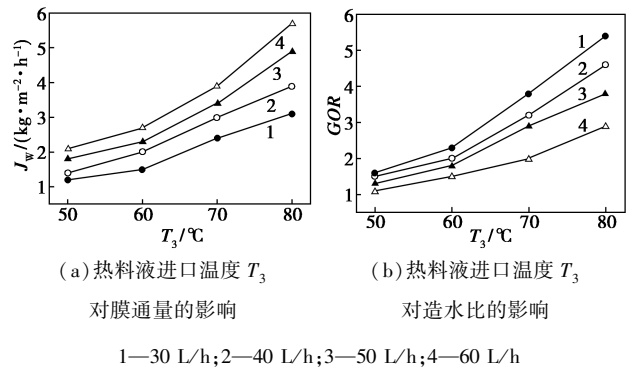


图4 热料液进口温度 T_3 对膜组件性能的影响

从图4可以看出, J_w 和 GOR 均随 T_3 的增加而增大。这主要是由于在冷料液进口温度 T_1 恒定的条件下,中空纤维膜和中空纤维冷凝管的轴向温度均随 T_3 增加而增大,但是由于蒸汽压随温度呈指数增长,因此膜两侧的蒸汽压差随 T_3 的增加而增大,最终导致 J_w 增大。如在料液流量 F 为 $60 L/h$,当 T_3 由 $50^{\circ}C$ 增加至 $80^{\circ}C$,对应的膜通量由 $2.1 kg / (m^2 \cdot h)$ 增大至 $5.7 kg / (m^2 \cdot h)$ 。由式(2)可知, GOR 由 J_w 和温差 $(T_3 - T_2)$ 共同决定,当 T_3 增加时,虽然 $(T_3 - T_2)$ 增大,但 J_w 的增加幅度大于 $(T_3 - T_2)$

的增加幅度,因此, GOR 随着 T_3 的增加而增大,这一研究结果与其他研究者的结论一致^[12]。

2.2 料液流量 F 对膜组件性能的影响

在缠绕角度为 40° , 空气隙厚度为 1 mm 和内芯长度为 80 mm 条件下, 考察料液流量 F 对膜组件性能的影响, 结果如图 5 所示。

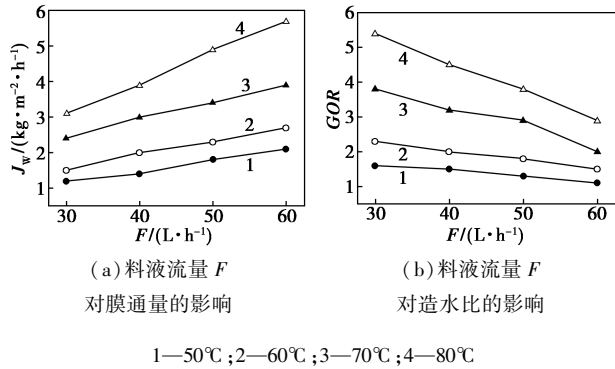


图 5 料液流量 F 对膜组件性能的影响

从图 5 可以看出, J_w 随着 F 的增大而增加, 而 GOR 则呈相反趋势。这是由于极化现象对膜蒸馏的传质有重要影响, 随着 F 的增加, 边界层厚度变薄, 极化系数减小, 中空纤维膜的表面温度和表面浓度接近于料液主体, 膜蒸馏过程的传质推动力增加, 膜通量增大, 该结论与 Guijt 等^[3]的研究结果相一致。对于 GOR 而言, 在 T_3 不变的情况下, F 增大使得外部提供的热量呈线性增长, 其增加的幅度大于 J_w 的增加幅度, 因此, 造水比 GOR 下降。从图 5 还可以看出, 在 T_3 为 50°C 时, F 对 J_w 和 GOR 的影响较小, 这主要是由于较低的温度使得膜蒸馏过程的推动力不足。

2.3 空气隙厚度对膜组件性能的影响

为了模拟空气隙厚度对膜组件性能的影响, 采用改变隔网层数的方法来改变空气隙厚度, 变化范围为 1~4 mm。在缠绕角度为 40° , 内芯长度为 80 mm, 热料液进口温度 T_3 为 80°C 的条件下, 考察空气隙厚度对膜组件性能的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 随着空气隙厚度的增加, J_w 和 GOR 均逐渐减小。这是因为空气隙式膜蒸馏过程的传质阻力由空气隙控制^[16], 空气隙厚度的增加使得水蒸气的扩散阻力增加, 水蒸气的扩散通量减小, 在一定时间内, 在中空纤维冷凝管表面冷凝的蒸汽量减小, 因此膜通量 J_w 减小。如在 F 为 60 L/h 时, 当空气隙厚度从 1 mm 增加至 4 mm 时, 对应的膜通量从 $5.7 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 下降至 $2.2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。对于造水比 GOR 而言, 空气隙厚度的增加使得透过

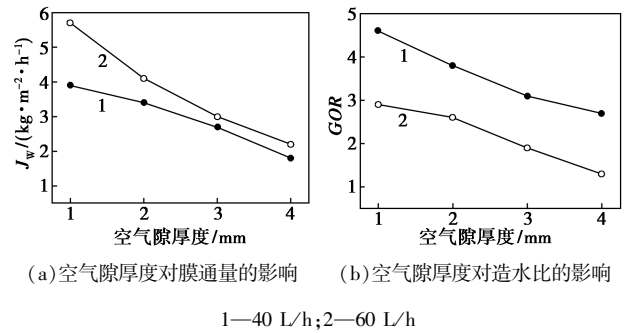


图 6 空气隙厚度对膜组件性能的影响

中空纤维膜的蒸汽潜热量减小, 冷料液由于获得蒸汽潜热量减小而导致出口温度 T_2 降低, 在 T_3 一定时, 二者的温差 ($T_3 - T_2$) 增大, 由式 (2) 可知, GOR 随之降低。

2.4 缠绕角度对膜组件性能的影响

在热水进口温度 T_3 为 80°C , 空气隙厚度为 1 mm 和内芯长度为 80 mm 的情况下, 考察缠绕角度对膜组件性能的影响, 结果如图 7 所示。

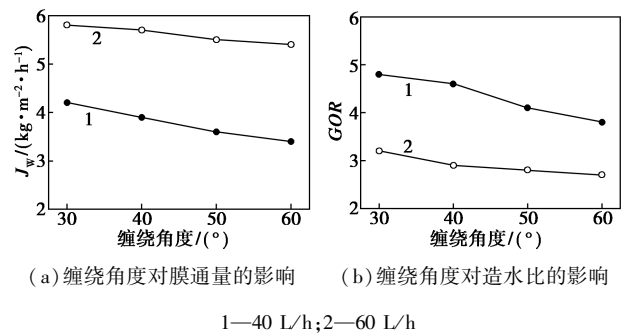
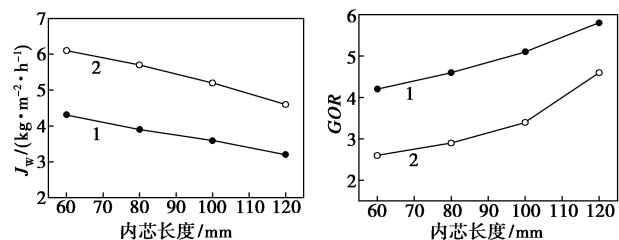


图 7 缠绕角度对膜组件性能的影响

由图 7 可以看出, J_w 和 GOR 均随着缠绕角度的增加而减小。这是由于在中空纤维长度一定的条件下, 缠绕角度越小, 中空纤维对料液的湍流效果越强, 对应的边界层厚度越薄, 因此 J_w 随着缠绕角度的增加而减小。比较图 4 和图 7 还可以发现, 缠绕角度对 J_w 的影响没有 T_3 明显, 因此, 增加 T_3 比减小缠绕角度对膜通量的增加更有效。对于造水比而言, J_w 减小使得膜组件内部回收的蒸汽潜热量减小, 需要外部提供的热量增大, 最终导致造水比降低, 如在 F 为 60 L/h, 缠绕角度从 30° 增加至 60° , 造水比从 3.2 下降至 2.6。从图 7 还可以看出, 在料液流量 F 较小时, 减小缠绕角度可显著提高膜通量, 但考虑到缠绕角度直接影响料液的管程阻力大小, 在流量一定的条件下, 缠绕角度的减小将导致膜组件进口的压力增加, 容易造成膜组件进口处的中空纤维膜发生润湿, 因此, 缠绕角度不易过小。

2.5 内芯长度对膜组件性能的影响

在热水进口温度 T_3 为 80°C , 空气隙厚度为 1 mm , 缠绕角度为 40° 的情况下, 考察内芯长度对膜组件性能的影响, 结果如图 8 所示。



(a) 内芯长度对膜通量的影响 (b) 内芯长度对造水比的影响

1—40 L/h; 2—60 L/h

图 8 内芯长度对膜组件性能的影响

从图 8 可以看出, 随着内芯长度的增大, J_w 逐渐降低, 而造水比 GOR 则逐渐增加。这是由于在缠绕角度一定的条件下, 内芯长度的增大使得中空纤维的长度成比例增加, 料液在膜组件内部的停留时间延长, 更多的蒸汽透过中空纤维膜, 将蒸汽潜热传递至冷料液, 导致热料液的出口温度显著降低, 冷料液的出口温度显著升高, 膜两侧的温差降低, 最终造成 J_w 降低。而对于造水比而言, 更多的蒸汽透过中空纤维膜意味着渗透液量 W_D 增加, 在 T_3 一定的条件下, T_2 则相应升高, 温差 ($T_3 - T_2$) 减小, 最终导致 GOR 增加。因此, 在空气隙膜蒸馏的实际应用中, 通过增加内芯的长度来获得较高的造水比时, 需要牺牲一定的膜通量, 但是内芯的长度也不易过长, 否则导致中空纤维膜的管程阻力过大, 中空纤维膜容易发生润湿。综上, GOR 和 J_w 之间存在反向竞争, 在改变内芯长度来提高造水比时, 需牺牲膜通量来实现。

3 结论

(1) 研制了一种基于中空纤维膜的螺旋缠绕式空气隙膜蒸馏组件, 以模拟海水为原料液, 实验条件下的膜通量和造水比最高值分别达到 $6.1\text{ kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 和 5.8 , 整个过程的产水电导率始终保持在 $20.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下。

(2) 热料液进口温度、料液流量、空气隙厚度、缠绕角度和内芯长度对 AGMD 组件的性能有显著影响。膜通量和造水比均随着热料液进口温度的增加而明显增大; 当料液流量增加时, 膜通量逐渐增大, 而造水比呈相反趋势; 随着空气隙厚度的增加, 膜通量和造水比均逐渐减小; 膜通量和造水比均随

着缠绕角度的增加而减小; 内芯长度的增加使得造水比提高, 而膜通量则降低。

参考文献

- [1] Banat F, Jwaied N, Rommel M, *et al.* Desalination by a "compact SMADES" autonomous solarpowered membrane distillation unit [J]. *Desalination*, 2007, 217(1): 29-37.
- [2] Wang G S, Ke H, Gray S, *et al.* Solar energy assisted direct contact membrane distillation (DCMD) process for seawater desalination [J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 143: 94-104.
- [3] Guijt C M, Meindersma G W, Reith T, *et al.* Air gap membrane distillation: 2. Model validation and hollow fibre module performance analysis [J]. *Separation & Purification Technology*, 2005, 43(3): 245-255.
- [4] Abu-Zeid E R, Zhang L, Jin W Y, *et al.* Improving the performance of the air gap membrane distillation process by using a supplementary vacuum pump [J]. *Desalination*, 2016, 384: 31-42.
- [5] Moradi R, Karimi-Sabet J, Shariaty-Niassar M, *et al.* Air gap membrane distillation for enrichment of H_2^{18}O isotopomers in natural water using poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane [J]. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 2016, 100: 26-36.
- [6] Maab H, Saadi A A, Francis L, *et al.* Polyazole hollow fiber membranes for direct contact membrane distillation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(31): 10425-10429.
- [7] Tang N, Wang S, Wang W, *et al.* Impact of characteristic parameters of PVDF hollow fiber membrane module on the performance of VMD process for desalinating brine [J]. *Membrane Science & Technology*, 2013, 33(4): 63-67.
- [8] Wang Z, Cui F, Wang G, *et al.* Analysis of DCMD-based hollow fiber membrane heat exchanger [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2013, 46(9): 573-582.
- [9] Sun A C, Kosar W, Zhang Y, *et al.* Vacuum membrane distillation for desalination of water using hollow fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 455(455): 131-142.
- [10] Zhang J, Li J D, Gray S. Effect of applied pressure on performance of PTFE membrane in DCMD [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 369(1-2): 514-525.
- [11] Yao K, Qin Y, Yuan Y, *et al.* A continuous-effect membrane distillation process based on hollow fiber AGMD module with internal latent-heat recovery [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(4): 1278-1297.
- [12] Cheng L H, Wu P C, Chen J. Numerical simulation and optimal design of AGMD-based hollow fiber Modules for desalination [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(10): 4948-4959.
- [13] Trimmer J L. Tubesheet for spiral wound hollow fiber permeator; EP, US4652373 [P]. 1987-09-26.
- [14] 李利君. 中空纤维膜组件壳程传质性能及强化的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2005.
- [15] 刘丽英, 李利君, 丁忠伟, 等. 缠绕式中空纤维膜组件强化膜两侧传质过程 [J]. *膜科学与技术*, 2005, 25(6): 17-20.
- [16] Alsaadi A S, Ghaffour N, Li J D, *et al.* Modeling of air-gap membrane distillation process: A theoretical and experimental study [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 445(41): 53-65. ■