

卷式正渗透膜组压力延迟渗透性能实验研究

王树杰,王友东,袁 鹏,谭俊哲,司先才

(中国海洋大学工程学院山东省海洋工程重点实验室,山东 青岛 266100)

摘要:利用卷式醋酸纤维素正渗透膜组,以 NaCl 溶液和自来水分别作驱动液和料液,考察了进口压力、溶液流量、驱动液浓度和跨膜压差等因素对膜组性能的影响,并对以上 4 个因素进行单因素实验。结果表明,相同流速下料液流动阻力明显大于驱动液流动;随着料液和驱动液流量的增加,膜组水通量呈缓慢上升趋势,料液流量改变对水通量的影响更明显一些,但和膜片相比,膜组的单位面积水通量有所下降;通过增加驱动液浓度能够较大幅度提升膜组水通量和功率密度,但浓差极化现象的抑制作用也逐渐增加。随着跨膜压差的升高,水通量呈逐渐下降趋势,当其达到渗透压的一半时,膜组功率密度达到最大。

关键词:正渗透膜组;压力延迟渗透;溶液流量;跨膜压差

中图分类号:TK79

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0129-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.029

Experimental study of the pressure retarded osmosis performance of a spiral wound forward osmosis membrane module

WANG Shu-jie, WANG You-dong, YUAN Peng, TAN Jun-zhe, SI Xian-cai

(Key Laboratory of Ocean Engineering of Shandong province, College of Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: An experimental approach is used to investigate the effect of inlet pressure, solution flux, draw solution concentration and transmembrane pressure on the performance of cellulose acetate membrane module, using NaCl solution and tap water as draw solution and feed solution, respectively. The result indicates that the resistance in the feed solution flow path is significantly greater than that in the draw solution flow path. With the increase of feed solution and draw solution, the water flux of membrane module shows a slow upward trend. By contrast, the change of feed solution flow rate has more evident effect on water flux. However, when it is compared with small-scale membrane coupon, the water flux of membrane module per unit area is decreased. The water flux and power density could be improved by raising the concentration of draw solution, but it also results in a more serious concentration polarization. With the increase of transmembrane pressure, the water flux is gradually decreased. The membrane module achieves the maximum power density when the transmembrane pressure is half of the osmotic pressure.

Key words: forward osmosis membrane module; pressure retarded osmosis; solution flux; transmembrane pressure

在未来 20 年里,人类能源消耗将会增加 50%, 电能消耗将增加 2 倍左右^[1]。随着全球对能源需求的不断增加,开发可持续利用的可再生能源越来越受到重视^[2]。盐差能作为一种潜在的可再生能源,被越来越多的人关注。盐差能是指海水和淡水之间或 2 种含盐度不同的海水之间存在的化学电位差能,是以化学形态存在的海洋能^[3]。盐差能主要存在于河海交接处,淡水丰富地区的盐湖和地下盐矿中。理论上,1 m³ 的淡水流入到海洋中和海水混合后可以释放出 0.61 kW 的电能^[4]。据统计全球可供利用的盐差能可达 2 TW^[5-6]。

目前提取盐差能的方法主要有压力延迟渗透法(Pressure Retarded Osmosis, PRO)、反电渗析法(Reverse Electrodialysis, RE)和蒸汽压能法(Vapor Pressure Method, VPD)3 种,其中 PRO 法研究最为广泛^[7-9]。在 PRO 中,采用正渗透膜将料液和驱动液

隔开,在渗透压的驱动下,料液中的水穿过正渗透膜进入到驱动液侧使该侧压力上升,然后利用辅助装置将高压混合水导入到水轮机管路中推动水轮机旋转进行发电。Menachem Elimelech 等^[10-11]设计实验装置考察了多种正渗透膜片的压力延迟渗透性能;现在大多数的研究主要考察膜片的水渗透和盐截留等性能,由于膜片和膜组在有效渗透面积和结构组成方面较大的不同,因此两者的渗透性能和能量密度并非呈正比关系^[12],但目前针对正渗透膜组在压力延迟渗透法发电过程中性能的研究和对影响膜组水通量及能量密度因素的研究还比较少。

笔者利用自主设计的 PRO 膜组评价装置,以膜组水通量和能量密度为膜组性能表征参数,考察进口压力、溶液流量、跨膜压差及驱动液浓度等影响因素,揭示压力延迟渗透过程中膜组件内各种因素之间的相互影响规律。

1 实验条件

1.1 PRO 原理及实验装置设计

当膜组性能和水力学压力均为理想状态(即膜片只允许水分子通过,盐截留率为 100%,渗透过程中没有浓差极化现象)时,水通量理论计算式为^[13]:

$$J_{w,i} = A(\Delta\pi_m - \Delta P) = A(\pi_{D,m} - \pi_{F,m} - \Delta P) \quad (1)$$

式中: $J_{w,i}$ 为理论水通量; A 为水渗透系数; $\Delta\pi_m$ 为渗透压差; $\pi_{D,m}$ 为驱动溶液渗透压; $\pi_{F,m}$ 为料液渗透压差; ΔP 为跨膜压差。

由式(1)可知,对膜组水通量和能量密度产生直接影响的因素主要有水渗透系数 A 、渗透压差 $\Delta\pi$ 和跨膜压差 ΔP 。根据这一情况经过综合考虑后设计的实验的膜组件评价装置如图 1 所示。

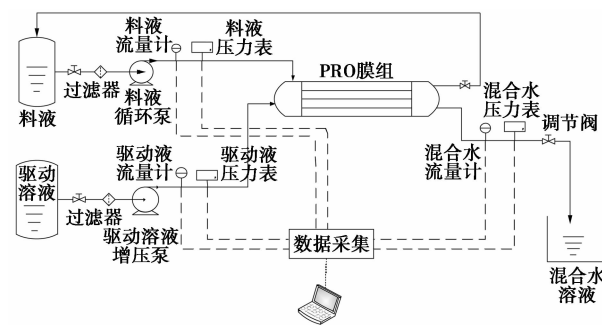


图 1 膜组性能测试流程

该装置由 PRO 膜组、料液/驱动液循环管路和数据采集系统组成。主要设备参数如表 1 所示。

表 1 膜组评价装置主要设备明细表

设备名称	型号	性能参数	生产厂家
循环泵	CDLF2-18	额定流量 2 m ³ /h	杭州南方泵业
增压泵	CHLK2-20	额定流量 2 m ³ /h	杭州南方泵业
工控机	PPC-1120	工频 1.66 GHz	研华科技有限公司
采集模块	ADAM41174-20 mA	信号输出	研华科技有限公司
电磁流量计	CDE-165	流量 (0.5~16)m ³ /h	诚鑫通仪表有限公司
数显压力表	BL-Y201	压力 0~2 MPa	比利科技有限公司

1.2 PRO 膜组件

所用膜为商品化醋酸纤维素膜(CTA),由韩国 CSM 公司生产;该膜为非对称结构膜,由一层很薄的有选择透过性的活性层和具有较高机械强度的嵌入式聚酯筛网状支撑层组成;膜组直径为 10.16 cm,长度为 101.6 cm,有效渗透面积为 3.5 m²,膜组渗透参数如表 2 所示。

表 2 PRO 膜组渗透参数表

型号	$A/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1})$	$B/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	$K/(m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot L^{-1})$
CTA-NW	0.857	0.532	0.139

1.3 料液和驱动液驱动溶液

将一定量的 NaCl(分析纯,巴斯夫生产)溶解到水中得到 0.5 mol/L 和 1 mol/L 的 NaCl 溶液作为不同浓度的驱动液,原料液是经过净水系统处理过的自来水。鉴于 NaCl 溶液的渗透压和扩散系数易于表征的特性,本研究中批式实验均选择 NaCl 作为唯一溶质。

1.4 实验方法

实验过程中,通过调节泵的转速控制料液和驱动溶液的输出流量,溶液流量从零开始缓慢增加,每次增幅为 0.5 L/min,其中料液侧和驱动液侧最大流量分别为 15 L/min 和 25 L/min。3 个压力表分别用于测量膜组进口处 2 个流道及驱动液出口处的压力。跨膜压差起始值为 0.2×10^5 Pa,通过安装在驱动液侧出口处的调节阀按照依次递增约 3.7×10^5 Pa 幅度进行调节。改变驱动液浓度进行实验前,用质量分数为 5% 的 NaHSO₃ 溶液和去离子水各清洗 1 次管路。实验中的料液经过膜组渗透后流回储水罐循环利用,驱动溶液被稀释后经混合水流量计/压力表流入到混合水溶液池。数据采集系统每隔 30 s 自动采集 1 次仪表的示数变化并上传保存到工控机中。

1.5 膜组性能表征参数计算方法

实验过程中,膜组的实际水通量计算式为:

$$J_w = [(Q_{混} - Q_{驱}) \times 60] / A_m \quad (2)$$

式中: J_w 为实际水通量($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$); $Q_{混}$ 为混合水流量, L/min; $Q_{驱}$ 为驱动溶液流量, L/min; A_m 为膜组的有效渗透面积, m²。

能量密度为:

$$W = J_w \times \Delta P \quad (3)$$

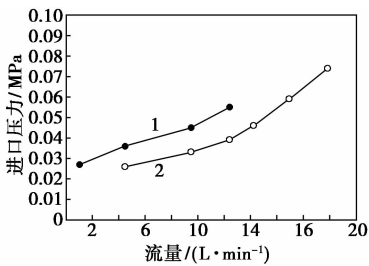
式中: W 为能量密度, W; ΔP 为实际跨膜压差, Pa。

为保证实验结果的精确度,所呈现的数据结果均为 3 次平行实验的平均值。

2 实验结果与分析

2.1 不同流道内溶液流量对进口压力的影响

在膜组一侧单独通水(驱动溶液与料液皆采用处理过的自来水)时,不同溶液流量对应的膜组进口压力变化情况如图 2 所示。

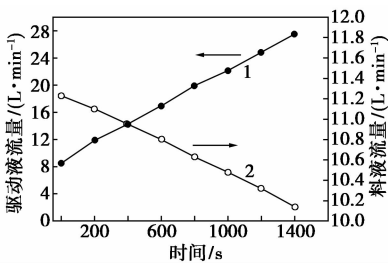


1—料液侧压力;2—驱动侧压力;1 bar=0.1 MPa

图2 膜组不同流道进口压力变化趋势

由图2可知,随着溶液流量的升高,膜组两侧的进口压力都呈现上升的趋势。溶液流量相同时,料液侧的压力高于驱动液侧。这是由膜组内驱动液侧流道和料液侧流道的结构不同造成的。因为正渗透膜为非对称结构,实验时膜的活性层朝向驱动液,含有隔网的支撑层朝向料液,料液侧隔网所产生的阻力要高于驱动溶液侧所产生的阻力^[14]。所以在溶液流量相同的情况下,料液侧的压力要高于驱动溶液侧。

在膜组两侧流道内同时通水,料液侧水泵转速保持不变,单独改变驱动液侧流量后所对应的料液流量变化趋势如图3所示。从图3中可知,随着驱动溶液流量的增加,料液侧流量逐渐下降。这是因为驱动液侧流量的增加导致其水力学压力上升,并远远高于料液侧压力,料液侧的流道受到压缩,有效流动区域减小,所以该侧的水流量呈逐渐下降的趋势。



1—驱动液侧流量;2—料液侧流量

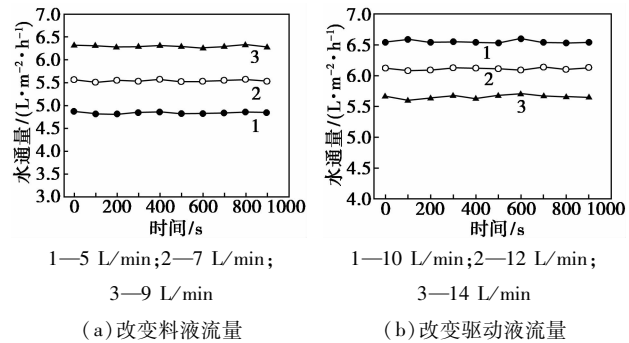
图3 驱动液流量对料液流量的影响

2.2 料液与驱动液流量对膜组水通量的影响

为确定料液和驱动液流量对膜组水通量的影响,选用0.5 mol/L的NaCl溶液作驱动液,经净水系统处理过的自来水作料液;控制膜组一侧溶液流量、压力保持不变,调节水泵转速改变另一侧溶液流量,得到膜组水通量与料液、驱动液流量之间的对应关系,结果如图4所示。

由图4可知,通过单独增加料液或驱动液的流量,膜组的水通量均呈上升趋势,改变料液流量和驱动液流量所对应的膜组水通量平均上升幅度约分别

为14.5%和7.7%。



1—5 L/min;2—7 L/min; 3—9 L/min (a)改变料液流量
1—10 L/min;2—12 L/min; 3—14 L/min (b)改变驱动液流量

图4 不同溶液流量下膜组水通量随时间变化趋势

在实验过程中,膜片的活性层朝向驱动液,此时从料液经支撑层渗透到活性层的水对分布于正渗透膜活性层表面的驱动液产生稀释作用,即稀释性外浓差极化^[15]。该现象导致膜两侧的有效渗透压差降低,而通过增加驱动液流量可减轻外浓差极化现象的影响,所以可提高膜组的水通量。料液流量的变化对膜组的水通量影响更为明显是因为正渗透膜是非对称型膜,当膜片的支撑层朝向料液时,其独有的内浓差极化现象是制约膜片水通量性能的关键因素^[16]。渗透过程中,料液中的溶质不断在支撑层中积聚,导致支撑层表面形成一层致密的皮层阻碍水的渗透。增加料液流量可以在支撑层中形成湍流,减缓溶质在膜表面的积聚速度,因此通过增加料液流量也可增加膜组的水通量。

2.3 跨膜压差 ΔP 对膜组水通量和能量密度的影响

为探究跨膜压差 ΔP 在压力延迟渗透过程中对膜组水通量和能量密度的影响规律,通过控制调节阀的开口大小来改变 ΔP 的数值。结果如表3所示。

表3 跨膜压差对水通量和能量密度的影响

跨膜压差/ $\times 10^5$ Pa	0.2	3.5	7.6	12.3	15.4
水通量/ $(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	7.74	6.75	5.52	4.11	3.18
能量密度/ $(W \cdot m^{-2})$	0.16	0.55	0.97	0.89	0.61

从表3可知,跨膜压差为 7.6×10^5 Pa 时,能量密度为 $0.97 W/m^2$ 。在相同条件下,用正渗透膜片进行实验所得到的结果为 $1.3 W/m^2$ 。所以对于该膜组而言,外界所需施加的最佳跨膜压差 ΔP 应位于 7.6×10^5 Pa 和 12.3×10^5 Pa 之间,这要小于理论上0.5 mol/L的NaCl溶液所产生的渗透压(27×10^5 Pa)的一半。原因是由于内外浓差极化现象的存在和溶质的反向渗透等导致实际渗透压远小于实

际渗透压。

此外,跨膜压差作用所产生的阴影效应也是影响膜组性能的一个关键因素。即在压力延迟渗透过程中,随着驱动液侧压力的上升,被压紧在隔网上的膜面积也增加,导致膜组的有效渗透面积减少,所以综合上述因素,通过增加 ΔP 来提升膜组的能量密度的同时需要优化膜组支撑层的结构设计,增强其耐压性能,减少阴影效应的影响。

2.4 驱动液浓度对膜组水通量的影响

驱动液浓度对膜组水通量的影响如表 4 所示。从表 4 可知,膜组的水通量小于理论计算值,当驱动液浓度从 0.5 mol/L 升高到 1 mol/L 时,水通量实验值上升幅度为 57%,小于理论值上升幅度。这是因为实验所采用的正渗透膜为非对称型正渗透膜,在正渗透的过程中会发生浓差极化现象。当膜的活性层朝向驱动溶液时,由于水的渗透及溶质的反向渗透造成料液侧活性层附近的溶质浓度明显高于料液溶质体相浓度,这种现象称为浓缩性的内浓差极化^[17]。

表 4 驱动液浓度对水通量的影响

驱动液浓度/(mol·L ⁻¹)	0.5	1
实验值/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	6.8	10.7
理论值/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	8.9	15.2

由于该现象的存在,当驱动液浓度升高 1 倍时,膜两侧的渗透液差并没有相应升高 1 倍,即实际渗透压要比理论值小很多;另外,驱动液浓度越高,反盐渗透量越多,导致料液侧浓度升高;所以,由于上述 2 种原因,增加驱动液浓度虽然可以提升膜组水通量,但也会加重内浓差极化和反盐渗透等因素对水渗透的抑制,在一定程度上造成了资源的浪费。

3 结论

通过研究溶液流量和膜组进口压力的关系发现,压力延迟渗透过程中料液侧阻力高于驱动液侧,并且料液侧流道随着驱动液侧压力上升而被压缩发生变形,进而影响膜组的结构和性能,所以,与膜片实验相比,膜组的单位面积水通量和能量密度都有所下降;增加料液和驱动液流量可以削弱内外浓差极化现象对渗透过程的影响;跨膜压差 ΔP 是影响膜组水通量和能量密度的关键因素之一,但是因为浓差极化和反盐渗透的原因,当能量密度达到峰值时, ΔP 小于渗透压差的一半;通过增加驱动液浓度可以提升膜组水通量,但与期望值仍相差较大。所以,目前利用商品化醋酸纤维素膜组进行盐差能发

电还存在较大困难,尤其在水通量和能量密度方面,膜的性能和结构设计还有待优化改进。

参考文献

- [1] Evans A, Strezov V, Evans T J. Assessment of sustainability indicators for renewable energy technologies [J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2009, 13(5): 1082 - 1088.
- [2] Wellington J M, Ku A Y. Opportunities for Membranes in sustainable energy [J]. *Membr Sci*, 2011, 373(1): 1 - 4.
- [3] Lior N. Sustainable energy development: The present (2009) situation and possible paths to the future [J]. *Energy*, 2010, 35(10): 3976 - 3994.
- [4] La M F, Pasta M, Deshazer H D, et al. Batteries for efficient energy extraction from a water salinity difference [J]. *NanoLett*, 2011, 11(4): 1810 - 1813.
- [5] Skilhagen S E, Dugstad J E. Osmotic power-production based on the osmotic pressure difference between waters with varying salt-gradients [J]. *Desalination*, 2008, 220(1): 476 - 482.
- [6] Sivertsen E, Holt T, Thelin W, et al. Pressure retarded osmosis efficiency for different hollow fibre membrane module flow configurations [J]. *Desalination*, 2013, 312(1): 107 - 123.
- [7] Helfer F, Lemckert C, Anissimov Y G. Osmotic power with pressure retarded osmosis: Theory, performance and trends: A review [J]. *Membr Sci*, 2014, 453(3): 337 - 358.
- [8] Ramon G Z, Feinberg B J, Hoek E M V. Membrane-based production of salinity-gradient power [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 2011(4): 4423 - 4434.
- [9] Hatzell M C, Cusick R D, Logan B E. Capacitive mixing power production from salinity gradient energy enhanced through exoelectrogen-generated ionic currents [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(3): 1159 - 1165.
- [10] Straub A P, Lin S, Elimelech M. Module-scale analysis of pressure retarded osmosis: Performance limitations and implications for full-scale operation [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 48(20): 12435 - 12444.
- [11] Kim Y C, Kim Y, Oh D, et al. Experimental investigation of a spiral wound pressure-retarded osmosis membrane module for osmotic power generation [J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 47(6): 2966 - 2973.
- [12] Yip N Y, Tiraferri A, Phillip W A. Thin-film composite pressure retarded osmosis membranes for sustainable power generation from salinity gradients [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(10): 4360 - 4369.
- [13] Thorsen T, Holt T. The potential for power production from salinity gradients by pressure retarded osmosis [J]. *Membr Science*, 2009, 335(1/2): 103 - 110.
- [14] Fang Y, Tian Y, Wang X. The mechanism of forward osmosis [J]. *Membrane Science and Technology*, 2011, 31(6): 95 - 100.
- [15] 李刚, 李雪梅, 柳越, 等. 正渗透原理及浓差极化现象 [J]. *化学进展*, 2008, 22(5): 812 - 821.
- [16] Kim Y C, Elimelech M. Adverse impact of feed channel spacers on the performance of pressure retarded osmosis [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(1): 4673 - 4681.
- [17] Taniguchi M, Kimura S. Estimation of transport parameters of RO membrane for seawater desalination [J]. *AIChE Journal*, 2000, 46(10): 1967 - 1973. ■