

2 t/d 多效真空膜蒸馏海水淡化 中试实验研究

邢玉雷*, 冯厚军, 齐春华, 张晓晨, 孙鹏浩, 李 强, 肖亚苏
(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要: 研制了一台 2 t/d 多效膜蒸馏与多级闪蒸耦合的海水淡化中试装置, 开展了中试性能测试和条件实验研究, 分析了操作温度、效间温差、真空度、料液温度、流量、浓度等因素对系统性能的影响。实验结果表明, 操作温度从 60℃ 升高到 80℃, 效间温差从 4.5℃ 增大到 8.0℃, 产水负荷分别增大 12.7% 和减少 9.5%; 料液温度从 75℃ 升高至 90℃, 产水负荷指数增大 55%, 膜通量从 3.95 kg/(m²·h) 增大至 6.12 kg/(m²·h); 渗透侧真空度从 70 kPa 增大至 82 kPa, 产水负荷线性增大 25%, 造水比减小 4.5%。此外, 料液流速和料液浓度对产水性能的影响相对较弱。

关键词: 海水淡化; 多效膜蒸馏; 多级闪蒸; 工艺耦合; 中试实验

中图分类号: TQ28.8; P747 + .1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0167-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.039

2 t/d pilot scale plant experiment on multi-effect vacuum membrane distillation for seawater desalination

XING Yu-lei*, FENG Hou-jun, QI Chun-hua, ZHANG Xiao-chen, SUN Peng-hao,
LI Qiang, XIAO Ya-su

(Institute of Seawater Desalination & Multipurpose Utilization, SOA, Tianjin 300192, China)

Abstract: A 2.0 t/d desalination pilot plant is developed, which is integrated with multi-effect membrane distillation (MEMD) and multi-stage flash (MSF) technologies. Performances tests and the effects of operating parameters on performance are analyzed. The results show that the water production and GOR are affected by operating temperature and temperature difference between effects. Water production is increased by 12.7% as operating temperature is increased from 60℃ to 80℃. In contrast, the water production is reduced by 9.5% as temperature difference is increased from 4.5℃ to 8.0℃. Moreover, as feed temperature is increased from 75℃ to 90℃, water production is exponentially grown by 55%, and the membrane flux is increased from 3.95 kg/m²h to 6.12 kg/m²h. Furthermore, as vacuum degree is increased from 70 kPa to 82 kPa, water production is linearly increased by 25%, while GOR is decreased by 4.5%. In addition, feed flow and salinity have minor effects on performance.

Key words: desalination; multi-effect membrane distillation; multi-stage flash distillation; hybrid process; pilot plant experiment

膜蒸馏(MD)是在 20 世纪 80 年代初期发展起来的膜技术与传统蒸发技术相结合的新型脱盐技术,它以疏水微孔膜为介质,在膜两侧蒸汽压差的作用下,料液中挥发性组分以蒸汽形式透过膜孔,从而实现分离的目的。在膜蒸馏过程中既有常规蒸馏中的蒸发、传热传质、冷凝过程,又有分离物质扩散透过膜的膜分离过程。MD 是一种环境友好的分离技术,具有分离效率高、操作条件温和、工艺过程简单、对膜与原料液间相互作用及膜的机械性能要求低等优点,与其他分离技术耦合可以提高系统热效率和

造水比,如与多级闪蒸(MSF)耦合^[1-4]。MD 在海水淡化、工业废水处理、浓缩分离等领域逐渐成为研究的热点^[5-6],国内外学者的相关研究已为 MD 技术应用奠定了良好的基础,但却难见产业化应用的实例。究其原因,MD 还存在缺乏合适的膜材料、膜通量低、热效率低、膜组件和系统放大受限、与其他技术的工艺耦合不成熟等问题^[7-8]。为了推动多效膜蒸馏集成技术在海水脱盐领域的发展应用,本文中开发了一种多效膜蒸馏与多级闪蒸耦合的新工艺,研制了一台 2 t/d 的海水淡化中试装置,系统地

收稿日期:2016-07-07;修回日期:2016-09-18

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(K-JBYWF-2013-T1, K-JBYWF-2016-T03);“十二五”国家科技支撑计划课题(2014BAB04B02)

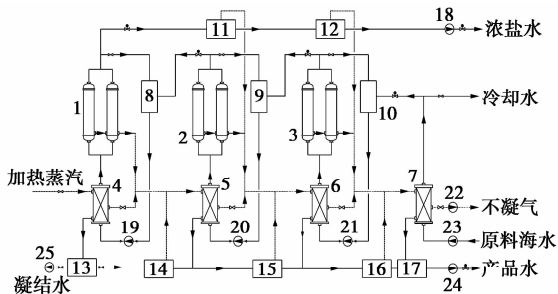
作者简介:邢玉雷(1982-),男,硕士,工程师,研究方向为海水淡化工艺技术开发,通讯联系人,022-87898151, jobs2006@163.com。

研究了工艺条件对装置性能的影响,并完成了技术验证。

1 中试试验系统

1.1 中试装置概况

中试总体工艺:3 效 MD 串联,3 级 MSF 串联,MD 与 MSF 工艺耦合;各效料液独立循环,效间逆流进料,如图 1 所示。膜组件、预热器、料液箱、循环泵依次连接,形成传统蒸馏意义上的 1“效”MD。各效 MD 由 2 支 PTFE 中空纤维膜组件并联组成,料液走膜丝内。PTFE 膜及膜组件参数如表 1 所示。



1~3—膜组件;4~7—预热器;8~10—料液箱;
11~12—浓水闪蒸罐;13~17—淡水闪蒸罐;18~25—泵

图 1 三效膜蒸馏海水淡化中试工艺流程

表 1 中空纤维膜组件设计参数

| 项目 | 参数 | 项目 | 参数 |
|---------------------|-----|----------|------|
| 膜丝内径/mm | 0.8 | 孔隙率/% | 55 |
| 膜厚度/mm | 0.4 | 膜丝数量/pcs | 2000 |
| 平均孔径/ μm | 0.2 | 有效长度/m | 0.7 |

一效 MD 采用蒸汽加热,产生的二次蒸汽加热二效 MD 海水,二效 MD 二次蒸汽加热三效海水,从而回收利用 MD 气化潜热。三效 MD 二次蒸汽进入冷凝器预热进料海水,进料海水逆流依次进入三效、二效、一效 MD 浓缩,最后从一效排出,依靠效间压差再逐级流经浓水闪蒸罐闪蒸,进一步回收显热和淡水。各效淡水也依靠效间压差逐级流经淡水闪蒸罐闪蒸。这样,可最大限度地提高系统热效率和造水比。

中试控制系统采用工业控制计算机(IPC) + 可编程控制器(PLC) + 现场检测仪表的监控模式,用于完成工艺系统的信号采集、逻辑控制、连锁保护及数据管理等,以保证装置自动稳定运行,如图 2 所示。

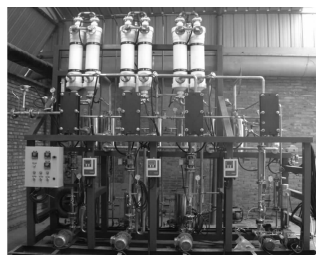


图 2 三效膜蒸馏海水淡化中试装置

1.2 中试装置性能测试

装置冷调和热调各项指标均达到要求后,进行 168 h 性能测试。测试条件:首效 MD 料液温度 75℃,渗透侧操作温度 70℃,效间温差 6℃,料液流量 4.5 m³/h,含盐量 3.5%。测试结果如图 3 和图 4 所示。

Purification Technology, 2015, 141: 276 - 284.

[6] Li B, Sirkar K K. Novel membrane and device for vacuum membrane distillation-based desalination process[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 257: 60 - 75.

[7] 耿洪鑫, 徐义明, 李凭力, 等. 能量回收式膜蒸馏组件的设计和性能[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(2): 85 - 89.

[8] 薛喜东, 王建友, 王继虎, 等. 新型板式空气隙式膜蒸馏组件用于海水淡化[J]. 水处理技术, 2015, 41(12): 42 - 46.

[9] 李卜义, 王建友, 王济虎, 等. 新型中空纤维空气隙膜蒸馏用于海水淡化[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 149 - 156.

[10] Zhao K, Heinzl W, Wenzel M, et al. Experimental study of the memsys vacuum-multi-effect-membrane-distillation (V-MEMD) module [J]. Desalination, 2013, 323: 150 - 160.

[11] Lee H, He F, Song L, et al. Desalination with a cascade of cross-flow hollow fiber membrane distillation devices integrated with a heat exchanger [J]. AIChE Journal, 2011, 57(7): 1780 - 1795. ■

(上接第 166 页)

参考文献

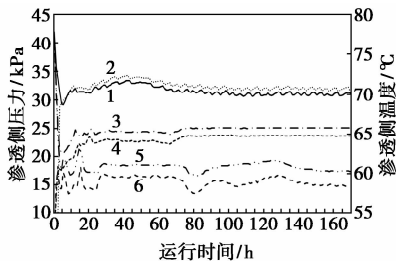
[1] 王学松. 现代膜技术及应用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 663 - 667.

[2] 张新妙, 赵鹏, 杨永强, 等. 膜蒸馏技术用于高盐污水回用研究[J]. 现代化工, 2012, 32(6): 83 - 88.

[3] Chafidz A, Al-Zahrani S, Al-Otaibi M N, et al. Portable and integrated solar-driven desalination system using membrane distillation for arid remote areas in Saudi Arabia[J]. Desalination, 2014, 345(28): 36 - 49.

[4] Summer E K, John H L V. Experimental study of the thermal performance in air gap membrane distillation systems, including the direct solar heating of membranes[J]. Desalination, 2013, 330(12): 100 - 111.

[5] Khalifa A E. Water and air gap membrane distillation for water desalination-An experimental comparative study[J]. Separation and



1—效压力;2—效温度;3—二效压力;4—二效温度;
5—三效压力;6—三效温度

图3 各效压力与温度随运行时间的变化

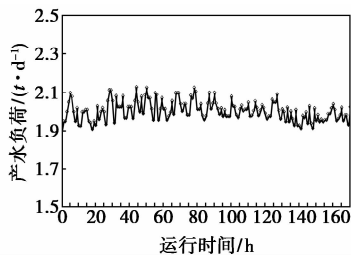


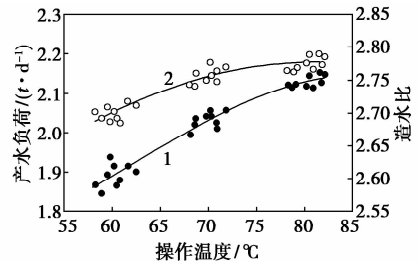
图4 产水负荷随运行时间的变化

由图3可知,各效MD运行压力与温度基本恒定,三效受抽真空影响,波动较大,但装置能够适应工况变化,稳定运行。由图4可知,装置产水在2.0 t/d左右,平均膜通量 $3.95 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。运行80 h后,产水电导率约为 $10 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。中试装置性能达到了设计值,自动运行稳定,为条件实验奠定了基础。

2 试验结果与分析

2.1 操作温度对产水负荷与造水比的影响

在一效MD进口跨膜温差 5°C ,效间温差 6°C ,料液流量 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$,含盐量3.5%条件下,测试一效MD渗透侧操作温度分别为 80°C 、 70°C 、 60°C 时产水量和造水比随操作温度的变化。从图5可知,随着操作温度的升高,装置产水负荷和造水比增大。操作温度从 60°C 升高至 80°C ,产水量从 1.89 t/d 升高至 2.13 t/d ,平均膜通量从 $3.73 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 升高至 $4.21 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,造水比从2.68上升到2.79。在MD过程中,操作温度越高,膜两侧液体黏度和表面张力就越小,边界层内流速增大、扰动增强,有利于减薄边界层,弱化温度极化效应,起到强化传热传质的作用^[9],因此产水量随操作温度的升高而增大。操作温度越高,水的气化潜热越小,蒸发同等质量的产品水,加热蒸汽耗量就越小,造水比随操作温度的升高而增大。

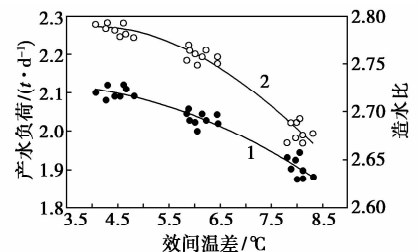


1—产水负荷;2—造水比

图5 操作温度对产水负荷与造水比的影响

2.2 效间温差对产水负荷与造水比的影响

在一效MD渗透侧定性温度 70°C ,进口跨膜温差 5°C ,料液流量 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$,含盐量3.5%条件下,测试MD效间温差分别为 4.5°C 、 6.0°C 、 8.0°C 时装置产水量和造水比随效间温差的变化。结果表明,产水量和造水比随传热温差的增大而降低,如图6所示。传热温差从 4.5°C 升至 8°C ,产水负荷从 2.1 t/d 降至 1.9 t/d 左右,造水比从2.79降至2.68。效间温差对MEMD传热的影响主要体现在料液热物性和传热效率2方面^[10]。一效MD进料温度和定性温度不变,效间温差越大,其后各效的进料温度和定性温度就越低,这会带来两方面影响,首先是盐溶液水活度降低^[7],不利于传热传质;其次是温度越低,气化潜热越大,加热热量不变,蒸发量越小。此外,传热温差越小,热效率越高,因为温差越大,不可逆性越大,热损失越大。考虑到循环流量和温升,传热温差也不能过小。因此,在MEMD工艺设计时应选择合适的温差。



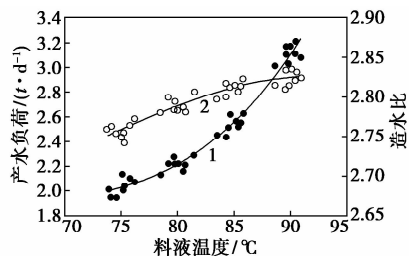
1—产水负荷;2—造水比

图6 效间温差对产水负荷与造水比的影响

2.3 料液温度对产水负荷与造水比的影响

在一效膜蒸馏渗透侧定性温度 70°C ,效间温差 6°C ,料液流量 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$,含盐量3.5%条件下,进行首效料液进口温度分别为 75°C 、 80°C 、 85°C 、 90°C 时的条件试验。由图7可知,随着料液温度升高,产水负荷呈指数增长。首效料液温度从 75°C 升高至 90°C ,产水量从 2.0 t/d 升高至 3.1 t/d ,平均膜通量从

3.95 kg/(m²·h) 升高至 6.12 kg/(m²·h)。MD 是温度为驱动力的膜分离过程,在真空膜蒸馏数学模型中,膜通量与跨膜水蒸汽分压差呈正比。保持料液流量和渗透侧定性温度(真空度)不变,膜通量则随料液侧膜表面水蒸汽分压的变化而变化。根据 Antoine 方程,料液侧膜表面的水蒸汽分压与料液侧膜表面温度存在指数关系^[11]。因此,进料液温度升高,则膜表面温度升高,水蒸汽分压增大,进而增强跨膜传质的驱动力,通量显著提高。系统造水比随温度的升高也缓慢增大,从 2.76 上升到 2.83 左右。

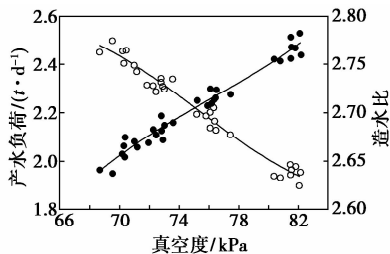


1—产水负荷;2—造水比

图 7 料液温度对产水负荷与造水比的影响

2.4 真空度对产水负荷与造水比的影响

在一效膜蒸馏料液进口温度 75℃,效间温差 6℃,料液流量 4.5 m³/h,含盐量 3.5% 条件下,进行首效渗透侧真空度分别为 70.22 (70℃)、72.82 (68℃)、76.38 (65℃)、81.47 (60℃) kPa 时的试验。测试结果如图 8 所示,渗透侧真空度对 MEMD 产水和造水比有重要影响。在真空膜蒸馏过程中,膜蒸馏传质推动力与料液侧水蒸汽分压和渗透侧真空压力之差呈正比^[11]。保持料液入口温度与循环流量恒定,渗透侧压力越低,则跨膜压差越大,传质过程推动力随之增大,进而提高了过程渗透通量,系统产水负荷增大。如图 7 所示,随着渗透侧真空度升高,产水从 2.0 t/d 增加到 2.5 t/d 左右,增大 25%。渗透通量增大意味着有更多的气化潜热从料液侧传递



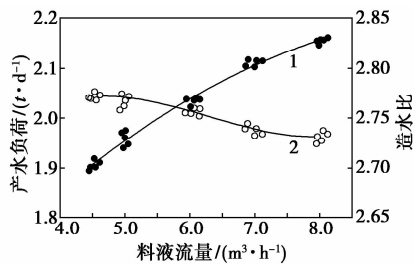
1—产水负荷;2—造水比

图 8 渗透侧真空度对产水负荷与造水比的影响

到渗透侧,从而使料液侧膜表面温度、温度极化效应增强,不利于传热传质。为维持料液入口温度和克服温度极化效应,就需要输入更多的加热蒸汽,而产水增加量小于加热蒸汽增加量,因此造水比降低。真空度从 70 kPa 增大至 82 kPa,造水比下降约 4.5%。

2.5 料液流量对产水性能的影响

在一效 MD 渗透侧定性温度 70℃,跨膜温差 5℃,效间温差 6℃,含盐量 3.5% 条件下,进行料液流量 4.5 ~ 8.0 m³/h 时的试验。测试结果如图 9 所示,料液流量也是影响 MEMD 过程的重要操作条件,如图 9 所示,流量从 4.5 m³/h 增大到 8.0 m³/h,产水负荷从 1.90 t/d 提高到 2.15 t/d 左右。料液流量越大,中空纤维膜内料液流速也越大。料液流速增大对膜蒸馏过程的影响主要体现在 2 个方面。首先,流速增大可以扰动和减薄温度边界层,使边界层内对流传热系数呈幂函数增大^[6],特别是在层流或过渡流状态,可以强化主体料液热量向膜表面传递,减弱温度极化效应,则膜表面温度升高,渗透通量增大^[7]。其次,流速增大,可以降低边界层内的传质阻力,减弱浓差极化效应,提高膜通量^[11]。但流量增大,为保持料液入口温度,需要输入更多的加热蒸汽量。产水增长量略小于加热蒸汽量增长,造水比略有下降。



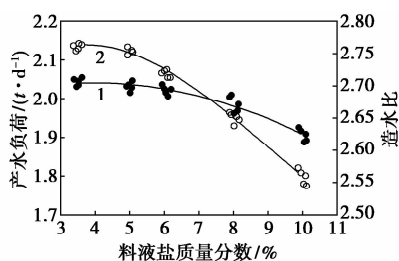
1—产水负荷;2—造水比

图 9 料液流量对产水负荷与造水比的影响

2.6 料液浓度对产水性能的影响

在一效膜蒸馏跨膜温差 8℃,渗透侧定性温度 70℃,效间温差 8℃,料液流量 4.5 m³/h 条件下,进行海水进料质量分数 3.5% ~ 10.0% 时的试验。测试结果如图 10 所示,MEMD 产水负荷随料液浓度的升高呈弱指数下降,在低含盐量时产水变化较小,高含盐量时,产水下降明显。在进料海水含盐量从 3.5% 提高至 10.0% 时,产水负荷从 2.05 t/d 下降到 1.90 t/d 左右。进料盐度升高对多效真空膜蒸馏的影响可能在以下 3 个方面:一是膜蒸馏过程驱动

力下降。随着料液盐度的提高,料液中水的活度降低,溶液水蒸汽分压下降,跨膜压力差减小^[10-12]。二是浓度极化效应增强。盐度升高,溶质在膜表面浓度升高,边界层内的传质阻力增大,极化效应增强^[4,12]。三是热效率和温度极化系数降低。盐度升高引起料液黏度增大,热边界层内对流传热系数降低,并且膜表面温度比料液主体温度更低^[11]。基于上述原因,膜通量和系统产水量随盐度的升高而降低。如图10所示,造水比随盐度的升高而降低。这主要是由盐度升高导致的沸点升增大引起的。沸点升增大引起膜蒸馏过程的有效传热温差减小,从而导致膜通量降低^[4]。由于沸点升的存在,同样的淡水产量,多效膜蒸馏系统需要输入更多的外部热量,因此造水比降低。



1—产水负荷;2—造水比

图10 料液盐质量分数对产水负荷与造水比的影响

3 结论

依托自行研制的中试装置进行了多效膜蒸馏与多级闪蒸集成工艺的试验研究,有效地解决了膜蒸馏过程渗透气化潜热的回收与重复利用,并且进一步回收了输出浓盐水和产品水的显热,最大限度地提高了膜蒸馏系统的造水比和热效率;通过168 h运行稳定性测试,完成了膜蒸馏组件、系统放大以及集成工艺的技术验证;通过条件实验,研究和掌握了操作条件对装置性能的影响规律,积累了一定的实践经验。试验结果为膜蒸馏集成技术的开发应用提供了有用的参考。

参考文献

- [1] Manna A K, Pal P. Solar-driven flash vaporization membrane distillation for arsenic removal from groundwater: Experimental investigation and analysis of performance parameters [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2016, 99: 51–57.
- [2] Fard A K, Rhadfi T, Khraisheh M, *et al.* Reducing flux decline and fouling of direct contact membrane distillation by utilizing thermal brine from mSF desalination Plant [J]. *Desalination*, 2016, 379: 172–181.
- [3] Zhao K, Heinzl W, Wenzel M, *et al.* Experimental study of the memsys vacuum multieffect membrane distillation (V-MEMD) module [J]. *Desalination*, 2013, 323: 150–160.
- [4] Chung H W, Swaminathan J, Warsinger D M, *et al.* Multistage vacuum membrane distillation (MSVMD) systems for high salinity applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 497: 128–141.
- [5] Camacho L M, Dumée L, Zhang J, *et al.* Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications [J]. *Water*, 2013, 5(1): 94–196.
- [6] Mengual J I, Khayet M, Godino M P. Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, 47(4): 865–875.
- [7] Khayet M, Matsuura T. *Membrane distillation: Principles and applications* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [8] Sayyaadi H, Saffari A. Thermoeconomic optimization of multi effect distillation desalination systems [J]. *Applied Energy*, 2010, 87(4): 1122–1133.
- [9] Qi C H, Feng H J, Lv Q C, *et al.* Performance study of a pilot-scale low-temperature multi-effect desalination plant [J]. *Applied Energy*, 2014, 135: 415–422.
- [10] Zhao D, Xue J, Li S, *et al.* Theoretical analyses of thermal and economical aspects of multi-effect distillation desalination dealing with high-salinity wastewater [J]. *Desalination*, 2011, 273(2/3): 292–298.
- [11] Martínez L, Rodríguez-Maroto J M. On transport resistances in direct contact membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 295(s1/2): 28–39.
- [12] Singh D, Sirkar K K. Desalination of brine and produced water by direct contact membrane distillation at high temperatures and pressures [J]. *Fuel & Energy Abstracts*, 2012, 389: 380–388. ■