

文章编号:0253-4339(2014)04-0016-05

doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2014.04.016

反渗透膜分离性能及其在制冷空调中的应用

胡会涛 杜 垲 张友超 鄂文汲

(东南大学能源与环境学院 南京 210096)

摘 要 介绍了反渗透膜的分离机理,归纳了多种分离过程理论模型的通量公式、应用场合及其局限性,综述了操作压力、料液温度、料液浓度以及料液流速等特性参数对反渗透膜分离性能的影响,解读了反渗透膜分离技术在制冷空调中的应用研究,为反渗透膜分离技术在制冷空调行业的应用提供了参考。

关键词 制冷空调;反渗透膜;综述;分离模型;应用

中图分类号:TB69;TQ028.8

文献标识码:A

Separation Performance of the Reverse Osmosis Membrane and Its Application in Air-conditioning

Hu Huitao Du Kai Zhang Youchao E Wenji

(School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing, 210096, China)

Abstract The separation mechanism of reverse osmosis membrane was described. Flux formulas, applications and limitations of various theoretical separation models were summarized here. The effects that operating pressure, feed temperature, feed concentration and feed flow rate have on performance of the reverse osmosis membrane separation were analyzed systematically. Finally, the applications using reverse osmosis membrane separation technology in refrigeration and air conditioning industry were demonstrated, which provides a reference for the applications of reverse osmosis membrane separation technology in refrigeration and air conditioning industry.

Keywords air-conditioning; reverse osmosis; review; separation model; application

反渗透又称高滤(Hyperfiltration),是20世纪60年代发展起来的一项膜分离技术,利用反渗透膜具有选择性地透过溶液中某种物质而截留另种物质的性质,以膜两侧静压差为驱动力,使溶液通过反渗透膜而实现对溶液中某种混合物进行分离的过程。由于反渗透膜分离技术具有物料无相变、设备简单、在常温下易操作以及适应性强等特点,不仅广泛应用于海水和苦咸水淡化,而且在电子、石油化工、食品、医疗卫生、环境工程以及国防等领域发挥着重要作用^[1]。

经过50多年的发展,反渗透膜分离技术得到了长足的进步。膜材料先后经历了有机膜、无机膜和杂化膜等阶段,膜组件有管式、条束式、圆板式和中空纤维管等类型,装置有溶液泵加压型和离心机加压型等,膜材料、组件以及装置研制等在相关的研究进展已有综述分析^[2],本文将对反渗透膜的分离理论模型以及操作因素对膜分离性能的影响方面进行相关

的论述分析。反渗透膜技术具有优异的分离选择性,是膜科学与技术中值得瞩目的领域,在工业生产中有广泛的应用和巨大的发展潜力,是21世纪最具发展前途的高新技术之一^[3]。由于吸收式制冷循环运行过程中存在气液或液液分离过程,因此将反渗透膜分离技术引入制冷空调行业,将可能成为突破性的创举,国内外已有相关学者对此进行了相应的研究应用,本文将结合国内外反渗透膜分离技术在制冷空调方面的研究,展开相关的应用综述。

1 反渗透膜分离模型研究

物质通过膜的分离过程较为复杂,不同理化性质(如粒度大小、分子量、溶解情况等)和传递属性(如扩散系数)的分离物质,对于不同类型的膜(如多孔隙、非多孔隙型),其渗透情况不同,分离过程各异,其分离机理和传递过程也各有差别。因此,建立在不同

基金项目:国家自然科学基金(51176029)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51176029).)

收稿日期:2013年9月11日

传质机理基础上的传递模型有很多种,但在应用上各有其局限性。反渗透分离模型目前有基于非平衡热力学的 KeAem- Katchalsky (K-K) 模型^[4]、Spiegler-

Kedem (S-K) 模型^[5]、溶解-扩散 (R-K) 模型^[6] 以及优先吸附-孔流 (X-K) 模型^[7] 等,各种模型的通量公式、应用机理、应用场合以及局限性见表 1。

表 1 几种反渗透膜的分离模型

Tab. 1 Several kinds of reverse osmosis membrane separation model

名称	(K-K)模型	(S-K)模型	(R-K)模型	(X-K)模型
通量方程	$\begin{cases} J_v = L_p (\Delta p - \sigma \Delta \pi) \\ J_s = w \Delta \pi + (1 - \sigma) (C_s) J_v \end{cases}$	$\begin{cases} J_v = P_w \left(\frac{dp}{dz} - \sigma \frac{d\pi}{dz} \right) \\ J_s = P_s \frac{d\pi}{dz} + (1 - \sigma) C_s J_v \end{cases}$	$\begin{cases} J_w = P_w (\Delta p - \Delta \pi) / L \\ J_s = P_s (C_{1s} - C_{2s}) / L \end{cases}$	$\begin{cases} J_w = A (\Delta p - \Delta \pi) \\ J_s = \frac{D_{sp} K}{\delta} (C_f - C_p) \end{cases}$
应用机理	非平衡热力学理论	现象学理论	溶解-扩散机理	优先吸附-毛细孔流机理
意义	第一个在非平衡热力学基础上有实用价值的模型	改进了(K-K)模型中唯象系数等对浓度变化不灵敏的缺点	考虑了溶质、溶剂和膜分子间的作用力和氢键作用力	确定了膜材料的选择和反渗透膜制备的指导原则
适用场合	描述反渗透和纳滤膜的溶质分离规律	适用于体积流量大和浓度梯度高的情况	适用于均相的、高选择性的膜,和气体混合物的分离	可用来描绘膜的非理想性
局限性	高脱除率的情况下,难以反映正确的(C _s) _m 值	不能准确描述极稀有机物溶液的渗透通量	无法解释某些膜材料对水具有高吸附性和膜对水的低渗透性	不能用于溶质牢固地吸附在膜表面上的情况

注:通量方程中 J_v 、 J_w 表示反渗透膜的水通量, J_s 表示反渗透膜的盐通量。

2 反渗透膜操作特性参数研究

反渗透膜的性能一般指膜通量,即上节中提到的水通量和盐通量,国内外学者关于操作因素对反渗透膜分离性能的影响展开了诸多研究,影响反渗透膜通量的操作特性参数主要涉及操作压力、料液温度、料液浓度以及料液流速等,以下将逐一讨论。

2.1 操作压力的影响

反渗透是以压差为驱动的膜分离过程,提高压力有助于膜通量的提高。劳顿巴赫等^[8]实验发现:脱盐率随操作压力的增加先增加后逐渐趋于稳定,而水通量随操作压力线性增长(如图 1)。究其原因,他们认为这是由于随着压力的增加,膜的水通量增大而盐通量不变,故脱盐率相对增大,但同时膜两侧的盐浓度差增大,有降低脱盐率的趋势,这两方面的共同作用使脱盐率先增加后逐渐变缓,最后趋于定值。可知提高操作压力在改善膜通量方面具有积极作用。

2.2 料液温度的影响

料液温度的影响较为复杂,温度上升,料液的粘度下降,扩散系数增加,降低了浓差极化的影响,但温度上升会使料液中某些组分的溶解度下降,使膜吸附污染增加。据此郑领英等^[9]报道了随着进料温度提

高,相同操作压力下,膜的水通量明显增大,同时脱盐率随温度的升高而降低(如图 2),从而导致盐的透过量增加。因此他们认为在实际的操作过程中,应保持合理的料液温度,以便对膜的性能进行优化。

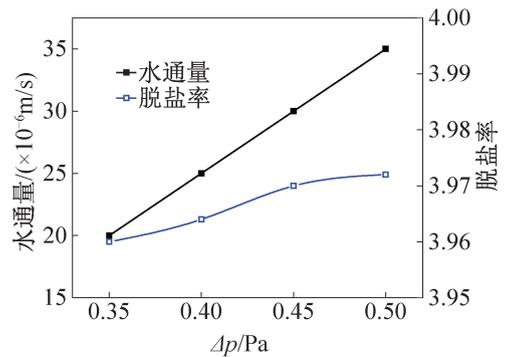


图 1 操作压力对膜通量的影响

Fig. 1 Operating pressure on membrane flux

2.3 料液浓度的影响

反渗透膜是依靠浓度差进行分离过程的, Reid C E 等^[10]实验发现:对同一系统来说,随着浓度的升高,膜的水通量和脱盐率均有下降的趋势(如图 3)。他们通过进一步理论分析认为,浓度的增加会导致反渗透膜浓水侧的渗透压增大,有效过滤压力降低,从

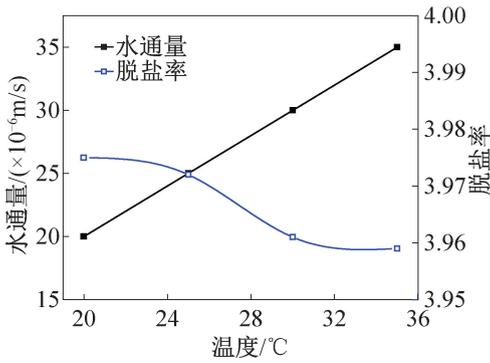


图2 料液温度对膜通量的影响

Fig. 2 Feed temperature on membrane flux

而使水通量下降;同样,由于料液浓度的升高,膜表面附近溶液的浓度也升高,溶质穿过膜的推动力将变大,更多的溶质穿过膜进入透过液,故脱盐率下降,因此提高料液浓度,不利于膜性能的提高。

2.4 料液流速的影响

郭宇彬^[11]在料液流速对膜分离性能的影响方面做了一系列实验,结果显示:随着料液进口流速(流量)的增加,脱盐率呈上升趋势,而膜的水通量略有下降(如图4)。但其对整个系统运行的经济性分析后认为,由于提高料液流速导致系统泵功的增大,反而增加了运行成本,故提高料液的流速意义不大。

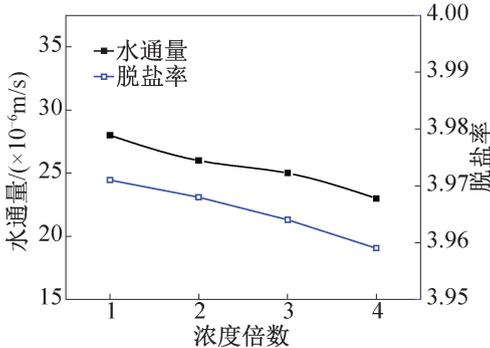


图3 料液浓度对膜通量的影响

Fig. 3 Feed concentration on membrane flux

由上述各操作因素对反渗透膜分离性能影响的分析可知,在膜组件运行时,对不同的分离对象(物料),合理调整操作压力、料液温度、料液浓度以及料液流速等操作因素是非常必要的,它不仅有利于提高反渗透膜的分离性能,而且对提高反渗透膜工艺的能源利用效率也是非常有意义的。

3 反渗透膜分离技术在制冷空调中的应用

由以上关于反渗透膜分离技术的研究可知,反渗透膜在物料分离方面存在优异性能,在工业生产中有

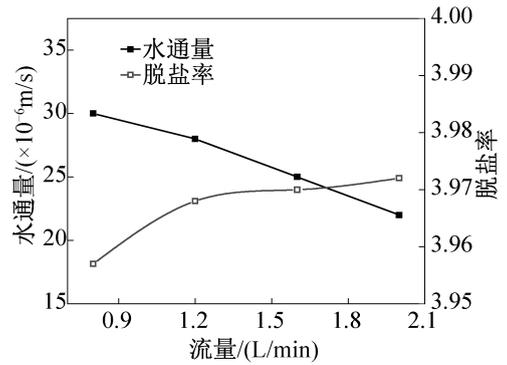
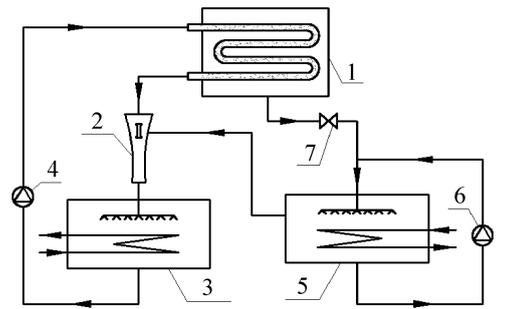


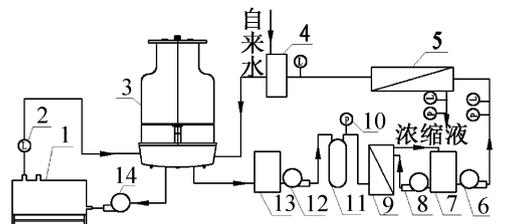
图4 料液流速对膜通量的影响

Fig. 4 Feed flow rate on membrane flux

着广泛的应用和巨大的发展潜力。众所周知,制冷空调行业同样涉及物料分离,尤其是吸收式制冷中制冷剂与吸收剂的分离过程,以及中央空调系统中的除湿过程、冷却水处理过程。如何将反渗透膜分离技术应用到制冷空调行业,已成为国内外学者的研究热点。



1 膜分离装置 2 喷射器 3 吸收器 4 溶液升压泵
5 蒸发器 6 制冷剂循环泵 7 节流阀
图5 采用液体喷射泵的膜渗透吸收式制冷循环
Fig. 5 The membrane absorption refrigeration cycle using liquid jet pump



1 加热系统 2 流量计 3 冷却塔 4 补水箱 5 反渗透膜
6 高压泵 7 缓冲罐 8 回洗泵 9 超滤膜 10 压力表
11 过滤器 12 给水泵 13 给水箱 14 循环泵
图6 超滤-反渗透空调冷却水处理系统
Fig. 6 The air conditioning cooling water treatment system using UF-RO

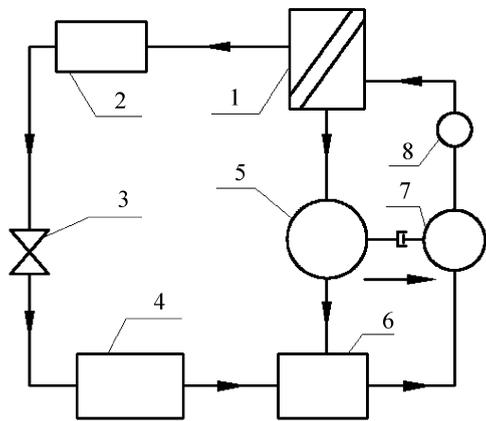
国内方面,主要集中在与吸收式制冷系统的结合应用上,王京华^[12]最早提出了将膜法分离技术应用于吸收式制冷的相关专利,采用膜分离装置代替传统

蒸汽吸收式制冷机的发生器,从而实现制冷剂-吸收剂工质对的再生循环;基于膜法分离的思想,宣伯民^[13]针对现有溴化锂吸收式制冷机存在的耗热量大、体积庞大、结构复杂等不足,提出了一种膜分离浓缩溶液的溴化锂吸收式制冷机,从而达到减少设备、节省投资和节约能源的目的;东南大学杜垚等^[14]获得了“一种采用液体喷射泵的膜渗透吸收式制冷循环装置(如图 5)”发明专利授权,系统地介绍了其循环方法,该循环采用溶液升压泵和膜渗透装置替代发生器和冷凝器,简化了系统的设备,利用膜渗透进行二元溶液的分离,省略了传统的吸收式制冷循环系统的发生和冷凝过程,从而避免了由于冷凝相变产生的能量损失,同时采用喷射泵回收膜渗透高压液体节流的能量,提高吸收压力,增大吸收-渗透循环溶液的浓度差,从而提高该系统的热力系数;浙江大学韩晓红等^[15]报道了一种半渗透膜式吸收式制冷系统,该系统具有工质适应性好,能有效避免传统吸收式制冷系统中普遍存在的腐蚀、结晶或毒性等问题,拓展了工质对的选择范围,能利用更低品位的低温余热废热,且具有较为显著的节能性。

反渗透膜分离技术在中央空调方面的研究应用较少,东南大学梁彩华等^[16]公开了一种基于反渗透膜溶液再生的空气源溶液热泵装置,利用反渗透膜进行溶液再生,相比现有溶液再生方法(如加热再生)具有节能、高效和紧凑的特点,且溶液基于膜渗透再生,使得热泵系统能够适用于各种高湿低温地区,并具有较高的性能,不再受到溶液再生热源温度的限制;大连理工大学 Yan Han 等^[17]模拟了采用超滤-反渗透(UF-RO)联合系统对空调冷却水处理的优化方法(如图 6),结果表明,在反渗透膜分离之前,使用超滤预处理,循环水流量减少,且能够有效避免冷却水结垢和腐蚀管路的现象,与传统的采用化学抑制剂处理方法相比,UF-RO 法应用在中央空调冷却水处理系统更为经济合理。

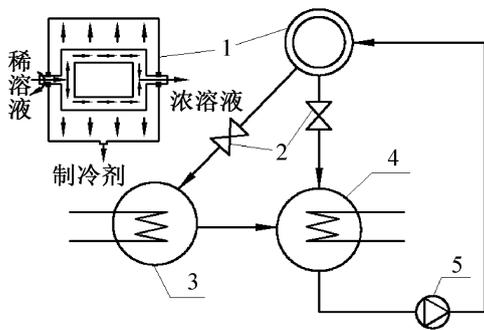
国外在反渗透膜分离技术应用于制冷空调方面的研究起步较早,上世纪八十年代,美国 Beasley D E 等^[18]就提出在吸收式制冷循环中引入压力驱动的膜分离装置(简称 HF,如图 7),用于实现吸收剂-制冷剂的分离,计算分析了采用不同制冷工质对时的系统性能系数,并与传统蒸汽压缩制冷循环(简称 VC)的性能进行了比较,结果表明:在相同工作温度条件下,HF 循环的制冷系数和高温换热状况仅稍逊于 VC 循环,通过开发合适的制冷工质对,则可能进一步提高压力驱动的吸收式制冷系统的性能;英国 Riffat S B 等^[19]将离心式反渗透膜组件应用到吸收式制冷系统

(简称 CR,如图 8),相同工作温度条件下,该系统制冷系数(6.6~7.6)略高于传统蒸汽压缩制冷系统(约 6.5),同时,与传统压力驱动的吸收式系统相比,CR 系统的离心式反渗透膜组件取代了 HF 系统中昂贵的溶液升压泵和透平机,较为经济合理,尽管 CR 系统存在高速旋转下引发的结构稳定性问题,但其作者相信离心-吸收式制冷系统仍具有替代传统压缩制冷系统的有效潜力;西班牙 Simona S 等^[20]针对添加 NaOH(用于提高发生器中氨的精馏程度,降低发生温度)的氨水吸收式制冷机中吸收过程出现的问题,提出了将反渗透膜技术用于分离三元混合物中的 NaOH,缓解 NaOH 对氨水吸收过程的不利影响,从而有效提高氨水的吸收性能。



1 膜分离器 2 高温换热器 3 膨胀阀 4 蒸发器
5 透平机 6 吸收器 7 一级泵 8 二级泵
图 7 压力驱动的吸收式制冷系统原理图

Fig. 7 Schematic diagram of a pressure driven absorption refrigeration cycle



1 离心式膜组件 2 节流阀 3 蒸发器 4 吸收器 5 升压泵
图 8 基于离心式反渗透膜的吸收式制冷系统

Fig. 8 Absorption refrigeration system using centrifugal membrane separation

由以上国内外学者关于反渗透膜分离技术应用于制冷空调行业的研究可知,膜分离技术可简化现有相关制冷空调系统的结构,有效提高系统的制冷性

能,并有望替代传统的热驱动吸收式制冷模式。

4 结束语

本文介绍了反渗透膜分离机理,对比了多种分离过程理论模型的通量公式、应用场合及其应用局限性,综述了操作压力、料液温度、料液浓度和料液流速等操作特性参数对反渗透膜分离性能的影响,解读了反渗透膜分离技术在制冷空调行业中的应用研究。虽然反渗透膜具有高效的分离性能,且技术已日趋成熟,但是将其应用到制冷空调系统中的研究还处于初步阶段,特别是相关的实验研究较为匮乏,探究其原因笔者分析认为可能是反渗透膜分离过程对不同的分离物种有不同的要求,因此需要对适宜分离特定制冷工质对的反渗透膜进行深入地研究和探索,除此,反渗透膜分离技术需要较高的渗透压,这对膜材料和膜渗透装置的性能要求较高,随着材料科学和机械加工技术的完善和提高,相信反渗透膜分离技术在制冷空调系统中的应用具有广阔的前景和巨大的潜力。

参考文献

[1] 张玉忠,郑领英,高从堦. 液体分离膜技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:257-258.

[2] 陈欢林,瞿新营,张林,等. 新型反渗透膜的研究进展[J]. 膜科学与技术,2011,31(3):101-109. (Chen Huanlin, Qu Xinying, Zhang Lin, et al. The research progress of new reverse osmosis membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2011, 31(3):101-109.)

[3] 王晓琳,丁宁. 反渗透和纳滤技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:6-7.

[4] Kedem O, Katchalsky A. Thermodynamics Analysis of the Permeability of Biological Membranes to non-electrolytes[J]. Biochimica Et Biophysica Acta, 1958, 27:229-246.

[5] Spiegler K, Kedem O. Thermodynamics of Hyperfiltration (Reverse Osmosis): Criteria for Efficient Membranes [J]. Desalination, 1966, 1(4):311-326.

[6] 程会文,姬朝青,许力. 基于吸附-扩散模型和遗传算法的反渗透膜性能预测[J]. 化工学报,2007,58(8):2027-2032. (Cheng Huiwen, Ji Chaoqing, Xu Li. Prediction of reverse osmosis performance based on genetic algorithm and adsorption-diffusion model[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(8):2027-2032.)

[7] Sourirajan S. The Science of Reverse Osmosis Mechanism, Membrane, Transport and Applications[J]. Pure and Applied Chemistry, 1978, 50(7):593-615.

[8] 劳顿巴赫,阿尔布雷西特. 膜分离方法-超滤和反渗透[M]. 北京:化学工业出版社,1991:2-4.

[9] 郑领英,王学松. 膜技术[M]. 北京:化学工业出版社,2000:50-51.

[10] Reid C E, Breton E J. Water and Ion Flow Across Cellulosic Membranes[J]. Journal of applied polymer science, 1959, 1(2):133-143.

[11] 郭宇彬. 反渗透与纳滤膜传递模型的关系及其应用的研究[D]. 上海:华东理工大学,2010年1月.

[12] 王京华. 膜法分离吸收式制冷技术:中国,2002140485.2 [P]. 2002-07-18.

[13] 宣伯民. 膜分离浓缩溶液的溴化锂吸收式制冷机:中国,200510048937.7 [P]. 2005-01-20.

[14] 杜垲,牛晓峰,王峰. 采用液体喷射泵的膜渗透吸收式制冷循环装置及循环方法:中国,20081001872 9.6 [P]. 2008-01-22.

[15] 韩晓红,闵旭伟,陈光明,等. 半渗透膜式吸收式制冷系统:中国,201010292661.8 [P]. 2010-09-26.

[16] 梁彩华,张小松. 基于反渗透膜溶液再生的空气源溶液热泵装置:中国,200810155105.9 [P]. 2008-10-15.

[17] Han Yan, Lifen Liu, Fenglin Yang. Operational optimization of air conditioning cooling water system with UF-RO desalination[J]. Desalination, 2010, 251(1):53-57.

[18] Beasley D E, Hester J C. Analysis of a pressure driven absorption refrigeration cycle[J]. International Journal of Energy Research, 1988, 12(1):175-184.

[19] Riffat S B, Sua Y H. A novel absorption refrigeration cycle using centrifugal reverse osmosis[J]. Journal of the Institute of Energy, 2001, 74(1):66-69.

[20] Simona S, Joan C B. Separation of Ammonia /Water/Sodium Hydroxide Mixtures Using Reverse Osmosis Membranes for Low Temperature Driven Absorption Chiller[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(28):10020-10026.

通信作者简介

杜垲,男(1955-),教授,博士生导师,东南大学能源与环境学院,025-83793214, E-mail:du-kai@seu.edu.cn。研究方向:制冷空调新技术、新型高效氨水吸收制冷系统、低位能源在制冷空调系统中的应用等。

About the corresponding author

Du Kai (1955 -), male, Ph. D./Professor, School of Energy & Environment, Southeast University, 025-83793214, E-mail: du-kai@seu.edu.cn. Research fields: Refrigeration and Air Conditioning Technology, New-type and efficient of ammonia absorption refrigeration system.