

二元汲取液的优选及配比试验研究

刘旭东,梁异璞,赵昊然,孔喜鑫

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 10168)

摘要 目的 确定二元汲取液的最优组合与最佳配比,探究二元汲取液渗透性能的稳定性与处理工艺的可行性。方法 以 NaCl、CaCl₂、MgCl₂、KCl 为基础配制 4 种二元汲取液,对 4 种二元汲取液的水通量、反向溶质通量、特定水通量以及经济性进行比较,改变温度、流速等条件比较单盐汲取液与二元汲取液水通量的变化情况。结果 性能最优的二元汲取液组合为 CaCl₂ + KCl 和 MgCl₂ + NaCl,最佳质量比分别为 1:1 和 1:2;二元汲取液水通量均高于单盐汲取液,且反向溶质通量小;温度、流速对二元汲取液水通量的影响程度相比于单盐汲取液小。结论 性能最优的二元汲取液既具有小分子无机盐汲取液的高水通量,同时也具有大分子汲取液的低盐反渗,最佳质量比的二元汲取液正渗透性能稳定,经济性高。

关键词 正渗透;二元汲取液;水通量;反向溶质通量;特定水通量

中图分类号 TU99;TQ028.8

文献标志码 A

Optimization and Ratio of Binary Extraction Solution in Forward Osmosis Membrane Water Treatment

LIU Xudong, LIANG Yipu, ZHAO Haoran, KONG Xixin

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In order to explore the feasibility and the best performance of binary extraction solution in forward osmosis process, the best combination and the best ratio of binary extraction solution were studied. Four kinds of binary extraction solutions were prepared with NaCl, CaCl₂, MgCl₂ and KCl. The water flux, reverse solute flux, specific water flux and economy of the above binary extraction solutions were compared. And the water flux of single salt extraction solution and binary extraction solution were compared too under the conditions of changing temperature and flow rate. The results showed that the best combination of binary extraction solution was CaCl₂ + KCl and MgCl₂ + NaCl. The best mass concentration ratios were $m(\text{CaCl}_2):m(\text{KCl}) = 1:1$, $m(\text{MgCl}_2):m(\text{NaCl}) = 1:2$, respectively; the influence of temperature and flow rate on the water flux of binary extraction solution was smaller than that of single salt extraction solution. The water flux of binary extraction solution was higher than that of single salt extraction solution, and had the small

收稿日期:2021-07-06

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601004)

作者简介:刘旭东(1966—),男,副教授,博士,主要从事水污染控制技术等方面研究。

reverse solute flux. So the binary extraction solution with the best performance has more stable positive permeability, and not only has the high water flux as the same as the small molecular inorganic salt extraction solution, but also has the low salt reverse osmosis as similar as the macromolecular extraction solution.

Key words: forward osmosis; binary extract liquid; water flux.; reverse solute flux; specific water flux

正渗透具有无需外压、能耗低、截留率高、膜污染低等特点,作为一种新兴的水处理技术备受青睐。正渗透技术在海水淡化、食品浓缩、制药工业、发电等领域中有望完全替代现有的反渗透技术,用于渗透性药物输送及药物产品浓缩或富集等物料分离环节,因此,正渗透技术有着巨大的应用潜力^[1-8]。正渗透技术中汲取液产生的反向溶质通量与渗透压对膜通量和截流率的影响极大^[9-10],而这两点恰是水处理工程中评判正渗透工艺可行性的关键指标,所以对汲取液的选择与配比优化极为关键。理想的汲取液具备水通量大、反向溶质通量小、无毒易回收、运行成本低等优点。正渗透汲取液如果不再必须经过过滤分离而直接回用,其经济性将会得到巨大的提升。目前,国内外对可直接回用汲取液的研究很少,对可直接回用二元汲取液的研究更少,S. Phuntsho 等^[11]以化肥为汲取液进行正渗透海水淡化处理,并提出稀释的汲取液可直接用于灌溉农田,为汲取液的处理提供了一个全新的方法。由于相对分子质量较小的汲取液比同等质量的相对分子质量较大的汲取液所能提供的渗透压更大,而电离状态下相对分子质量较小的汲取液更易通过膜孔造成反向渗透,所以一些学者开始将目光转向二元、甚至多元汲取液,以期得到性能更佳的汲取液。无机盐汲取液因结构简单,正渗透规律相对明朗,加上价廉易获取,浓度恢复影响因素少,故其应用最广泛^[12]。无机盐汲取液的渗透压和溶解度成正比,可以通过其物化性质来预推断作为正渗透汲取液的性质,一般来说分子质量越小单位质量的汲取液渗透压越高^[13]。渗透压与正渗透

过程中水通量呈正向相关,但实际运行中渗透压较大的出水量也不稳定;小分子质量汲取液虽然有着较大的渗透压,但其反向溶质通量也较大^[14-15]。基于此,笔者在单盐无机汲取液的基础上配置4种二元汲取液,选出性能最优组合并探究组合的最佳配比,并对正渗透性能进行比对分析,以期对相关研究提供理论支撑。

1 试验

1.1 试验材料及仪器

采用聚酰胺作涂层的复酰胺作为正渗透膜,膜亲水性好,有效面积为 0.001 m^2 , pH 为 2~11;离子液为 CaCl_2 、 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 四种。

主要仪器有电子天平、JJ-1 精密增力磁力搅拌器、SX823 便携式双参数 pH/电导率仪、膜组件为自制。

1.2 试验方法

二元汲取液以 CaCl_2 、 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 这4种氯盐进行配制。由于等质量浓度一价阳离子氯盐溶液的水通量远大于二价阳离子氯盐,二价阳离子氯盐溶液的反向溶质通量及特定水通量远小于一价阳离子氯盐^[15],因此配比方式定为二价阳离子氯盐加一价阳离子氯盐。A组为 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$, B组为 $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$, C组为 $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$, D组为 $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$;对照组为 0.2 g/mL 的 CaCl_2 溶液, 0.2 g/mL 的 MgCl_2 溶液, 0.2 g/mL 的 NaCl 溶液, 0.2 g/mL 的 KCl 溶液。在温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 流速 200 mm/s 的条件下,测定 A、B、C、D 组二元汲取液及对照组一元汲取液的水通量、反向溶质通量,并计算特定水通量,筛选出两种性能优越的二元正渗透汲取液。

1.3 水通量,反向溶质通量计算

水通量是评价正渗透膜性能的重要指标,指单位时间内在单位面积膜上透过的水量。用精密天平称量汲取液的质量,水通量的计算方法为

$$J_w = \frac{m_t - m_0}{A \Delta t} \quad (1)$$

式中: J_w 为水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; m_t 、 m_0 分别为 t 、0 时刻汲取液质量, g; A 为膜的有效面积, $1.0 \times 10^{-3} m^2$; Δt 为两次测量时间间隔, h; ρ 为水的密度, kg/m^3 。

汲取过程中,汲取质会通过膜反渗透进原料液,这一过程称为盐返混,而反渗透的汲取质称为反向溶质,单位时间内,其在单位膜面积下的变化量称为反向溶质通量。其中,溶质浓度用电导率仪测定,溶解性固体总量表示^[9]:

$$J_s = \frac{C_t (V_0 - J_w A \Delta t) - C_0 V_0}{A \Delta t} \quad (2)$$

式中: J_s 为反向溶质通量, $g/(m^2 \cdot h)$; C_0 、 C_t 为 t 、0 时刻原料液中溶解性固体总量, g/L。

2 结果与分析

2.1 二元汲取液的优选

在混合后的溶液中,由于小分子易附着于膜孔内,大分子易附着于膜表面上,两种混合的阳离子发生拮抗作用,出现浓差极化现象,导致理论水通量与实际测量值不同。当混合溶液的质量比为 1:1 时,理论水通量为两种溶液实际测量值的一半,理论反向溶质通量为两种溶液实际测量值的一半。

根据式(1)、(2)得到水通量与反向溶质通量的值计算,反向溶质通量与水通量的比值为特定水通量。图 1 为 8 组汲取液的水通量、反向溶质通量和特定水通量实测值。

从图 1 可以看出,A,B,C,D 四组二元汲取液的水通量均超 $20 L/(m^2 \cdot h)$;反向溶质通量除 A 组为 $18.5 g/(m^2 \cdot h)$ 外,均小于 $12 g/(m^2 \cdot h)$ 。A,B,C,D 四组汲取液理论

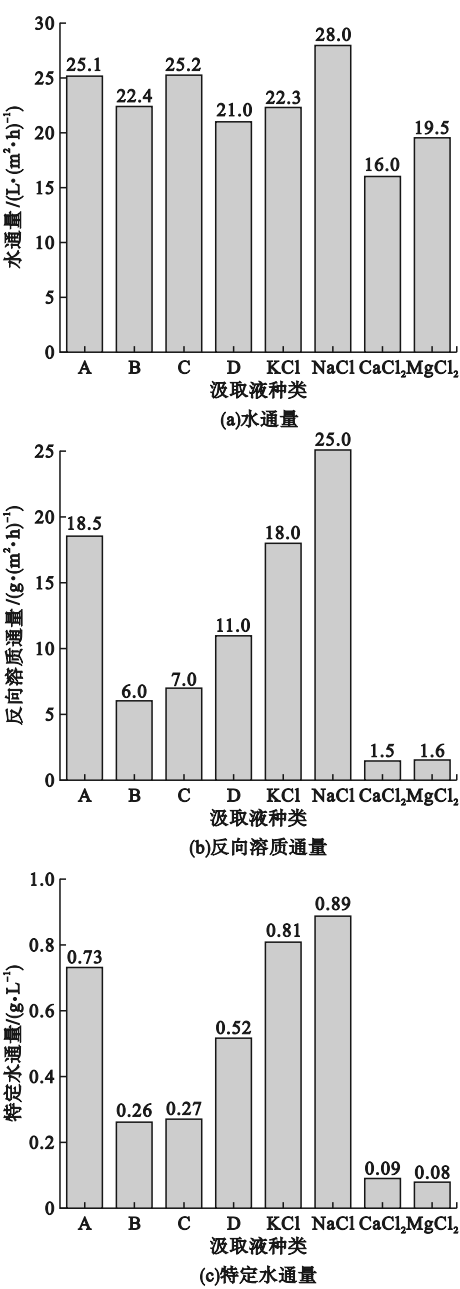


图 1 8 组汲取液水通量、反向溶质通量、特定水通量实测值

Fig. 1 Measured values of water flux,reverse solute flux and specific water flux in 8 groups

水通量分别为 22,19.1,23.8,20.9 $L/(m^2 \cdot h)$;理论反向溶质通量分别为 13.25,9.75,13.3,9.8 $g/(m^2 \cdot h)$ 。这四组二元汲取液,除 D 组汲取液的水通量实测值与理论值持平外,A,B,C 三组的水通量实测值皆大于其

理论值。A、D 两组的反向溶质通量实际测量值均大于其理论值,B、C 两组的反向溶质通量实际测量值均小于其理论值。B、C 两组汲取液的特定水通量较小;D 组的特定水通量接近于 KCl 和 MgCl_2 溶液特定水通量的平均值;A 组的特定水通量远大于 NaCl 和 CaCl_2 溶液特定水通量的平均值。水通量和特定水通量分别表示出水效率和出水质量,能更为直观地表现正渗透汲取液的性质。A 组汲取液拥有较大水通量,其特定水通量也极大,超过 B、C 组一倍, Ca^{2+} 与 Na^+ 在正渗透过程中发生拮抗作用,加速离子从汲取液侧往膜孔中扩散。D 组虽然水通量的较小,相对而言,正渗透性能不够优异。但是特定水通量较大,且 D 组的水通量实测值与理论值持平,A、B、C 三组的水通量实测值均大于理论值;A、D 两组的反向溶质通量实测值大于理论值,B、C 两组的反向溶质通量实测值小于理论值。A、B、C、D 四组汲取液中,B、C 两组既具有小分子无机盐汲取液的高水通量,同时也具有大分子汲取液的低盐反渗,性能十分优异。故 B、C 两组汲取液效果最佳。

2.2 二元汲取液的最佳配比

将 B、C 汲取液分别按不同质量比各配制 3 组。B1、B2、B3 组中 $m(\text{CaCl}_2):m(\text{KCl})$ 分别为 2:1、1:1 和 1:2;C1、C2、C3 组中 $m(\text{MgCl}_2):m(\text{NaCl})$ 分别为 2:1、1:1 和 1:2。以去离子水为原料液,在温度 20℃,流速 200 mm/s 条件下进行正渗透试验。

CaCl_2 、 MgCl_2 比例的增加会导致水通量与反向溶质通量的降低,混合溶液的特性更接近于 CaCl_2 溶液和 MgCl_2 溶液。B1、C1 组的水通量和反向溶质通量相较于 B2、C2 组的都较小;而 B3、C3 组相较于 B2、C2 组都较小,如图 2(a),(b)所示。不同配比下特定水通量如图 2(c)所示。 $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$ 溶液的特定水通量会随着 KCl 质量浓度的提高而增大,而 $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$ 溶液的特定水通

量出现了先增高后降低的趋势。

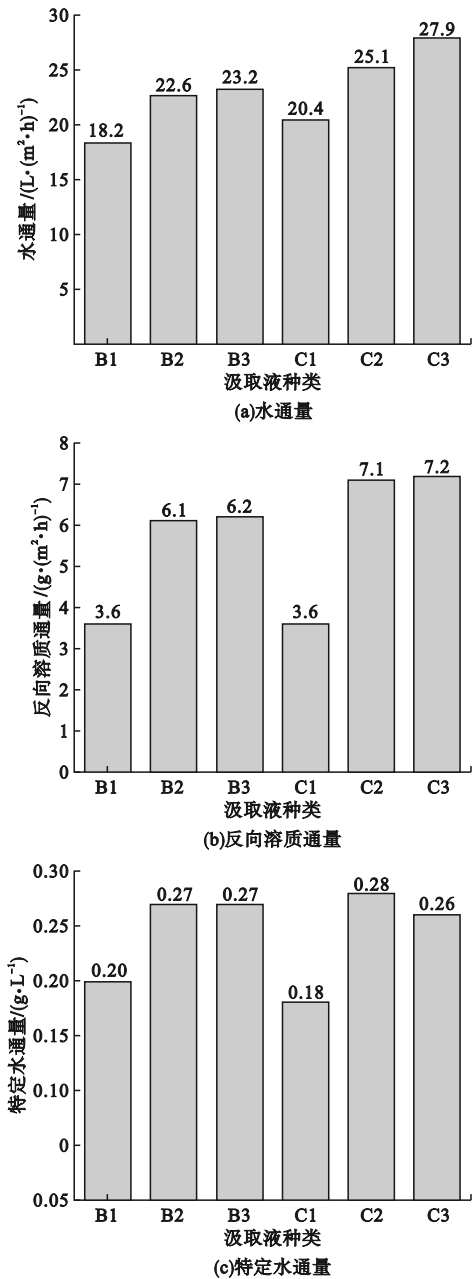


图 2 不同配比下的水通量、反向溶质通量、特定水通量对比

Fig. 2 Comparison of water flux, reverse solute flux and specific water flux under different ratios

在水通量、特定水通量差距不大时,工程应用时要考虑二元汲取液的经济性。以某公司的分析纯试剂作简单对比,无水氯化钙的单价为 15.8 元,氯化钾为 21 元,六水合氯化镁为 28 元,氯化钠为 15 元,经过计算后,B2

组和 C3 组汲取液最具经济性。

2.3 温度和流速的影响

以去离子水为原料液,分析 B2 组和 C3 组汲取液在不同温度、不同流速下水通量的变化情况如图 3 所示,并与单盐汲取液进行对比。无论单盐汲取液还是二元汲取液,温度、流速在适宜区间内总是与水通量呈正比,但温度、流速对二元汲取液水通量的影响程度相比于单盐汲取液较小。试验表明,温度、流速对二元汲取液水通量影响趋势与单盐汲取液相类似,但二元汲取液受温度、流速影响程度相对较小,性能相比于单盐汲取液更为稳定。

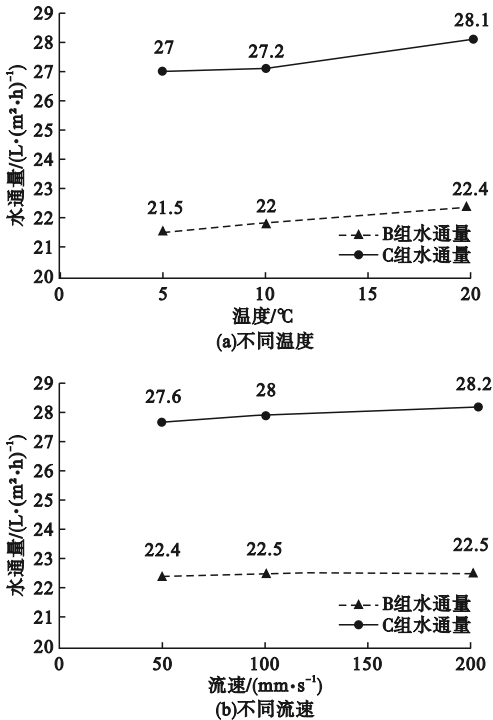


图 3 不同温度、不同流速下 B2 与 C3 组汲取液的水通量

Fig. 3 Water fluxes of binary swabbing fluids in groups B and C at different temperatures and flow rates

3 结 论

(1)最优的二元汲取液为 $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$ 和 $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$ 两组,既具有小分子无机盐汲取液的高水通量,同时也具有大分子汲取

液的低盐反渗,性能优异。

(2)基于汲取液的正渗透性能与经济性,确定最优二元汲取液的最佳质量比为 $m(\text{CaCl}_2):m(\text{KCl})=1:1$ 和 $m(\text{MgCl}_2):m(\text{NaCl})=1:2$ 。

(3)二元汲取液具有更稳定的正渗透性能,无论单盐汲取液还是二元汲取液,温度、流速在适宜区间内总是与水通量呈正比,但温度、流速对二元汲取液水通量的影响程度相比于单盐汲取液较小。

参考文献

[1] ZHAO S, ZOU L, TANG C, et al. Recent developments in forward osmosis; Opportunities and challenges [J]. Journal of membrane science, 2012 (396): 1–21.

[2] DOVA M I, PETROTOS K B, LAZARIDES H N. On the direct osmotic concentration of liquid foods; Part II. Development of a generalized model [J]. Journal of food engineering, 2007, 78 (2): 431–437.

[3] PETROTOS K B, QUANTICK P C, PETROPAKIS H. Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane-module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance [J]. Journal of membrane science, 1999, 160 (2): 171–177.

[4] SANTUS G, BAKER R W. Osmotic drug delivery; a review of the patent literature [J]. Journal of controlled release, 1995, 35 (1): 1–21.

[5] THOMBRE A G, CARDINAL J R, DENOTO A R, et al. Asymmetric membrane capsules for osmotic drug delivery; I. Development of a manufacturing process [J]. Journal of controlled release, 1999, 57 (1): 55–64.

[6] WANG K Y, TEOH M M, NUGROHO A, et al. Integrated forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) hybrid system for the concentration of protein solutions, [J]. Chemical engineering science, 2011, 66 (11): 2421–2430.

[7] 王红柳. 基于 PRO 技术的盐差能发电过程操作条件优化与能量效率评价[D]. 天津: 天津大学, 2018.

(WANG Hongliu. Operating conditions optimization and energy efficiency evaluation of the osmotic power generation process based on the pressure retarded osmosis technology [D]. Tianjin: Tianjin university, 2018.)

[8] 周伟伟, 傅金祥, 由昆, 等. 膜生物反应器中胞外聚合物合成的影响因素[J]. 沈阳建筑大学(自然科学版), 2007, 23 (3): 493–495.

(ZHOU Weiwei, FU Jinxiang, YOU Kun, et al. Study on the influencing factors of EPS

- synthesis in MBR [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2007, 23 (3): 493 - 495.)
- [9] WANG K Y, ONG R C, CHUNG T. Double-skinned forward osmosis membranes for reducing internal concentration polarization within the porous sublayer [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2010, 49 (10): 4824 - 4831.
- [10] YOU S J, WANG X H, ZHONG M, et al. Temperature as a factor affecting transmembrane water flux in forward osmosis: Steady-state modeling and experimental validation [J]. Chemical engineering journal, 2012, 198: 52 - 60.
- [11] PHUNTSHO S, SHON H K, SEUNGKWAN H, et al. A novel low energy fertilizer driven forward osmosis desalination for direct fertigation: Evaluating the performance of fertilizer draw solutions [J]. Journal of membrane science, 2011, 375 (1 - 2): 172 - 181.
- [12] YADAV S, IBRAR I, BAKLY S, et al. Organic fouling in forward osmosis: A comprehensive review [J]. Water, 2020, 12 (5): 1505.
- [13] CAO D Q, YANG X X, YANG W Y, et al. Separation of trace pharmaceuticals individually and in combination via forward osmosis [J]. Science of the total environment, 2020, 718: 137366.
- [14] DEY P, IZAKE E L. Magnetic nanoparticles boosting the osmotic efficiency of a polymeric FO draw agent: effect of polymer conformation [J]. Desalination, 2015, 373: 79 - 85.
- [15] 谢宝龙, 陈希, 王旭楠, 等. 负电荷功能化二氧化硅纳米颗粒的制备及其作为正渗透汲取剂的应用 [J]. 盐科学与化工, 2020, 49 (5): 48 - 51.
(XIE Baolong, CHEN Xi, WANG Xunan, et al. Preparation of negative charge functionalized silicon dioxide nanoparticles and its application as draw solution in forward osmosis process [J]. Journal of salt science and chemical industry, 2020, 49 (5): 48 - 51.)
- [16] 王毅, 谢朝新, 周宁玉, 等. 正渗透膜活性层朝向对正渗透过程的影响研究 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2014, 46 (增刊2): 49 - 53.
(WANG Yi, XIE Zhaoxin, ZHOU Ningyu, et al. Study on the membrane orientation in FO Process [J]. Journal of Sichuan university (engineering science edition), 2014, 46 (S2): 49 - 53.)
- [17] 朱林, 许成凯, 吕航. 正渗透膜分离技术及应用研究进展 [J]. 科技创新与应用, 2019 (19): 50 - 52.
(ZHU Lin, XU Chengkai, Lü Hang. Research progress in forward osmosis membrane separation technology and its application [J]. Technology innovation and application, 2019 (19): 50 - 52.)
- [18] 马英, 冉美惠, 谷战英, 等. 正渗透膜对水中重金属的处理效果研究 [J]. 工业水处理, 2017, 37 (11): 65 - 69.
(MA Ying, RAN Meihui, GU Zhanying, et al. Research on the effect of membrane on heavy metal in water [J]. Industrial water treatment, 2017, 37 (11): 65 - 69.)
- [19] 麦敏锋. 正渗透技术在水和废水处理中的应用研究 [J]. 化工设计通讯, 2017, 43 (2): 112 - 113.
(MAI Minfeng. Application of positive penetration technology in water and wastewater treatment [J]. Chemical engineering design communications, 2017, 43 (2): 112 - 113.)
- [20] 尉凤珍. 正渗透技术研究综述及应用展望 [J]. 工业水处理, 2017, 37 (10): 16 - 18.
(WEI Fengzhen. Research overview and application outlook about forward osmosis technology [J]. Industrial water treatment, 2017, 37 (10): 16 - 18.)
- [21] 刘彩虹. 正渗透工艺特性及膜污染特征研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
(LIU Caihong. Basic principles of forward osmosis and its membrane fouling behavior [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.)
- [22] 田彩云, 李宗硕, 王纯利, 等. 正渗透分离技术及其在高盐水处理应用的研究进展 [J]. 新疆环境保护, 2016, 38 (4): 30 - 35.
(TIAN Caiyun, LI Zongshuo, WANG Chunli, et al. Progress of research on forward osmosis separation technology and its application in heavy salt water treatment [J]. Environmental protection of Xinjiang, 2016, 38 (4): 30 - 35.)
- [23] 冉美惠, 李建安, 马英, 等. 正渗透水肥一体化灌溉中化肥驱动液的筛选 [J]. 工业水处理, 2017, 37 (9): 72 - 74.
(RAN Meihui, LI Jian'an, MA Ying, et al. Screening of the fertilizer driving fluid in forward osmosis water and fertilizer integration irrigation [J]. Industrial water treatment, 2017, 37 (9): 72 - 74.)
- [24] 杨晶, 于广民, 李玉平, 等. 正渗透汲取液的研究进展 [J]. 现代化工, 2014, 34 (8): 31 - 35.
(YANG Jing, YU Guangmin, LI Yuping, et al. Research progress of draw solution in forward osmosis [J]. Modern chemical industry, 2014, 34 (8): 31 - 35.)
- [25] 许阳宇, 周律, 贾奇博. 正渗透技术在污水资源化中的研究进展 [J]. 化工环保, 2015, 35 (2): 109 - 115.
(XU Yangyu, ZHOU Lü, JIA Qibo. Application of forward osmosis technology in resource utilization of wastewater: a review [J]. Environmental protection of chemical industry, 2015, 35 (2): 109 - 115.)
- (责任编辑: 王国业 英文审校: 唐玉兰)