

文章编号:0253 – 4339(2018) 03 – 0007 – 06
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2018. 03. 007

膜蒸馏技术在溶液蓄能中的应用

王赞社 胡俊涛 顾兆林 杨利生

(西安交通大学人居环境与建筑工程学院 西安 710049)

摘 要 本文以太阳能热利用和蓄能技术为研究背景,提出了一种基于膜蒸馏的太阳能溶液蓄能模式。采用疏水性聚偏氟乙烯中空纤维膜为膜蒸馏材料,基于膜蒸馏常温操作、小温差大传热面积的特点,利用膜材料微观上的高比表面积和单位体积的高接触面积为载体,选取 50% 溴化锂溶液为工质,以减压膜蒸馏的方式进行溶液浓缩和潜能存储,浓缩后的溶液可作为吸收式热力系统的工质。为此,针对 50% 的溴化锂溶液进行了减压膜蒸馏实验,对不同溶液温度、溶液流量在不同真空度下进行减压膜蒸馏实验,得到了 3 组实验数据。根据实验结果,对膜蒸馏式溶液蓄能系统进行分析,结果表明:蓄能密度可以达到 245 kJ/kg,单位面积的膜组件可以产生 0. 27 ~ 0. 40 kW 的蓄能量,膜蒸馏式溶液蓄能为太阳能利用、吸收式热力系统和蓄能技术提供了一种新的应用方法和途径。

关键词 膜蒸馏;中空纤维膜;溶液蓄能;太阳能

中图分类号:TK512⁺. 3;TU111;TQ028. 8

文献标识码: A

Application of Membrane Distillation Technology in Solution Storage

Wang Zanshe Hu Juntao Gu Zhaolin Yang Lisheng

(School of Human Settlement and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

Abstract With respect to solar energy utilization of buildings, a solution chemical energy storage mode is proposed based on membrane distillation technology focusing on the low density of solar radiation distribution and the imbalance between energy supply and demand, the purpose of which is to convert solar energy into solution chemical energy. A hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membrane with operational characteristics of a normal temperature region and low temperature difference is adopted as the membrane material, and the PVDF membrane material has a highly specific surface area microscopically and a huge contact area per unit volume; as a result, a lithium bromide solution can be concentrated and stored using the vacuum membrane distillation mode, and the concentrated solution can be used as the working medium of the absorption thermal system. Therefore, experimental tests of the vacuum membrane distillation of a lithium bromide solution were carried out under different operating temperatures, solution flow rates, and vacuum degrees. According to the experimental results, a solar-driven solution energy storage system based on membrane distillation is described. The results show that the energy storage intensity can reach 245 kJ/kg, and the hollow fiber module can produce 0. 27 – 0. 40 kW of energy storage per square meter. Thus, membrane distillation solution storage provides a new approach to absorption thermodynamic systems and storage technology.

Keywords membrane distillation; hollow fiber membrane; solution energy storage; solar energy

我国建筑能耗在能源总消耗中约占 27. 6%,其中暖通空调和热水系统在建筑能耗中约占 60%^[1]。在国家能源消耗总量的强制约束下,建筑能源使用也应实行总量控制^[2]。《国家应对气候变化规划(2014—2020)》中提出大力推进以太阳能为代表的可再生能源的开发利用。然而,由于太阳辐射的能量密度分布较低,现有广泛应用的太阳能光热集热器中,集热工质的温度理论上可以达到 90 ~ 100 ℃^[3],

实际应用中受天气和空气质量的影响,集热工质的温度会出现波动。同时,太阳能的应用也存在时间上的昼夜供需矛盾。

蓄能技术是解决太阳能集热温度波动和能源昼夜供需矛盾的有效方法。目前主要的蓄能方法包括显热蓄能技术、潜热蓄能技术、热化学蓄能技术等。显热蓄能属于温差蓄能,潜热蓄能属于温差相变蓄能。这两种蓄能方法应用广泛,但存在蓄能装置需要

基金项目:国家自然科学基金(51478386)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51478386).)

收稿日期:2017 年 8 月 1 日

绝热处理、热损失和不宜长时间存放的缺点。热化学蓄能技术是基于可逆热化学反应进行无热损的太阳能热存储技术^[4-5],一般需要高温聚焦型太阳能集热器加热至几百摄氏度。

徐士鸣等^[6-10]提出了变质量能量转换与储存的蓄能技术,通过改变溶液的质量浓度作为能量的转换和储存方式,将热能转化为溶液的浓度潜能,具有无热损、无需保温、长期稳定存储的优点,适用于以溴化锂溶液为工质的吸收式热力系统。依托溴化锂吸收式热力系统,可以将热能转换为工作溶液潜能和制冷剂潜能。

在传统溴化锂吸收式热力系统中,受冷却水温度、真空度和溶液浓度的限制,对热源温度的要求较高。单效吸收循环的发生温度不宜过低,最佳工作温度为 80~100℃,热源进出口温差一般在 10℃或以下;双效及以上的吸收循环虽然热效率较高,但对热源温度要求也很高,典型的双效吸收循环的高温热源温度都在 120℃以上,已超过普通太阳能集热器的集热温度,须采用特殊的集热器才能满足要求;二级吸收式机组与单效机组相比,分别增加了一个发生器、吸收器和溶液热交换器,二级吸收式制冷机可以充分利用低温热源,最低工作温度可低至 60℃^[11]。但相对于单效循环,COP 较低,同时增加了诸多换热器,设备结构较复杂、总投资费用增加、运行控制复杂。

对于溴化锂吸收式热力系统而言,不论循环外在形式如何,在发生器的过程就是蒸馏/精馏过程,限制发生温度的主要因素为发生器对应压力和浓度下的终了发生温度(终了沸点)。因此,为了能充分利用变质量能量转换与储存的蓄能技术,根据对低品位热源的利用要求,需要寻求一种结构简单,对热源温度要求低的蒸馏/精馏流程或方法,可极大程度上促进能源的利用率。

膜蒸馏技术是传统蒸馏工艺与膜分离技术相结合的一种新型高效分离技术^[12],利用高分子疏水微孔膜结构上的功能达到溶液蒸馏目的。不同于传统蒸馏工艺,膜蒸馏过程不需要将溶液加热至沸点状态,只要膜两侧维持适当温差就可实现蒸馏过程,因此操作温度比传统蒸馏低得多,可有效利用地热能、太阳能、余热等低品位能源。膜蒸馏的传质推动力为溶液的温差,而不是溶液本身的压力差,故在传质过程中无需消耗压力能^[12],与反渗透、微滤和超滤等膜分离方法不同,膜蒸馏过程几乎是在常压下进行,设备简单。在非挥发性水溶液膜蒸馏过程中,只有水蒸气能透过膜孔,蒸馏液纯净,甚至可以将溶液浓缩至饱和状态。另外,由于膜材料的多孔结构,膜组件单

位体积所能提供的膜接触面积很大,同时膜材料采用高分子聚合材料,在体积和重量上大大减小。

综上所述,本文以太阳能热利用和蓄能为背景,针对变质量能量转换与储存蓄能技术在传统溴化锂吸收式热力系统中的热源温度要求过高等问题,提出一种基于膜蒸馏的太阳能溶液蓄能模式,以 50% 溴化锂溶液为工质,以聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜为载体,进行减压膜蒸馏实验,研究膜蒸馏技术在溶液蓄能和太阳能热利用中的应用。

1 膜蒸馏过程的基本原理

图 1 所示为单根 PVDF 中空纤维膜管管的微观电镜剖面图,可知度膜表面的孔隙率很高,均匀分布着直径约为 0.16 μm 的微孔,孔径尺寸与水蒸气分子平均自由程相当。表面的疏水特性使得只有水蒸气才能通过膜孔,液体不能通过;膜孔的高孔隙率分布使溶液与微孔的接触面积较大,对流体边界层起持续微扰动作用,有利于降低膜表面的温度极化和浓度极化现象,有利于水蒸气的跨膜传质。

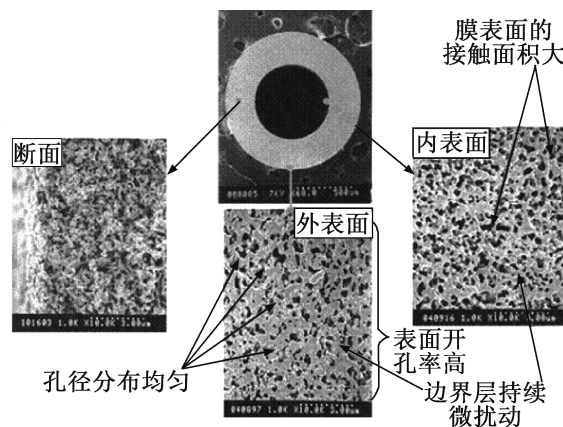


图 1 中空纤维膜微观图

Fig. 1 Micrograph of hollow fiber membrane

图 2 所示为中空纤维膜组件,在组件中装填着成百上千根膜管,将组件分为管侧和壳侧,管侧通过高温溶液,壳侧根据水蒸气的处理方式不同,分为直接接触膜蒸馏(DCMD)、气隙式膜蒸馏(AGMD)、吹扫气膜蒸馏(SGMD)和真空膜蒸馏(VMD)。

管侧溶液的温度和对应的水蒸气压力比壳侧高,在膜两侧水蒸气压差的推动下,水蒸气由管侧向壳侧传递。其传质过程的数学描述如下^[13-15]:

$$J = K(p_1 - p_2) \quad (1)$$

式中: J 为水蒸气传质通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; p_1, p_2 为膜两侧水蒸气分压力, Pa ; K 为膜传质系数, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 。

水蒸气的跨膜传质过程和膜传质系数 K 非常复

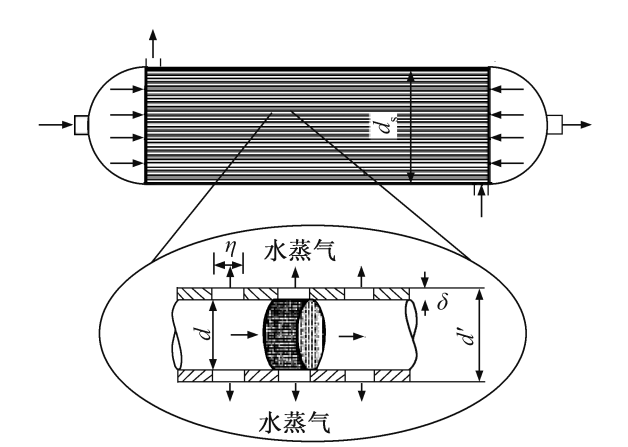


图 2 中空纤维膜组件
Fig. 2 Hollow fiber membrane module

杂,除了与膜材料有关外,还与流体的物性参数和实验工况相关,详细的分析过程在文献[16-17]中涉及,不再赘述。

2 溴化锂溶液的减压膜蒸馏实验

表 1 所示为实验中采用的膜材料(PVDF)参数和中空纤维膜组件(300 膜管)参数。

表 1 膜材料参数和中空纤维膜组件参数
Tab. 1 Parameters of membrane material and hollow fiber membrane module

膜参数	数值	膜组件参数	数值
平均孔径/ μm	0.16	直径/mm	42
孔隙率/%	85	长度/mm	400
膜内径/mm	0.8	膜面积/ m^2	0.3
膜壁厚/mm	0.15	填充密度/%	41.16

图 3 所示为实验原理,实验使用的溶液为 50% 质量浓度的溴化锂溶液,溶液温度范围为 65 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$,流量范围为 40 ~ 120 L/h,冷却水温度为 15 $^{\circ}\text{C}$,真空度为 0.085 ~ 0.095 MPa (绝对压力 0.005 ~ 0.015 MPa)。

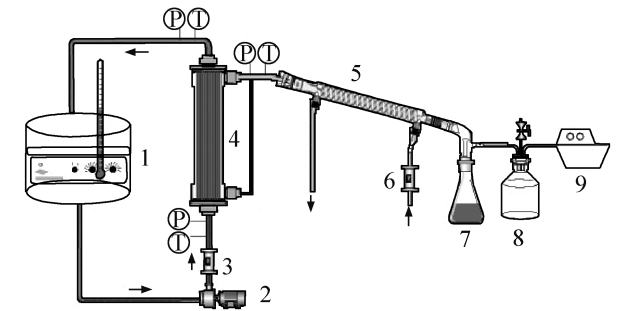
每种实验工况进行 3 次实验,取算数平均值,最大程度上消除人为读数造成的误差。实验结果中膜通量的计算式如下:

$$J = W / (St) \tag{2}$$

式中:W 为馏出液(液态水)质量,kg;S 为膜面积, m^2 ;t 为时间,h。

3 实验结果与分析

图 4(a)为溶液入口温度对水蒸气传质通量 J 的



1 恒温水浴;2 磁力泵;3 流量计;4 中空纤维膜组件;
5 水冷式冷却管;6 冷却水流量计;7 冷凝水
收集器;8 真空度调节器;9 真空泵。

图 3 实验原理
Fig. 3 Experimental principle

影响。可以看出,J 随着溶液入口温度的增加几乎呈线性增加。这是因为膜热侧温度越高,水蒸气的饱和蒸气压升高,膜两侧的压差提高,水蒸气通过膜的传质推动力增大。

图 4(b)为溶液流量对膜通量的影响。可知 J 随着溶液流量的提高而增加。原因是:1) 流量增加提高了溶液的流速,加大了溶液流动的扰动性,减小了膜侧的热边界层厚度,消减了膜表面的温度边界层和浓度边界层,也减小了水蒸气在膜孔的扩散阻力;2) 扰动的增加提高了膜表面的换热,膜表面的温度升高,相应地膜两侧的水蒸气压力差提高,有利于提高膜通量;3) 入口温度不变,溶液流量增加后,出口温度升高,流经中空纤维膜管的溶液平均温度增加,水蒸气在膜两侧传递的平均驱动力增大。而且流量的增加受限于膜材料的强度 LEPw^[18-19] (Liquid Entry Pressure of water)。

图 4(c)为壳侧真空度对膜通量的影响。壳侧真空度的提高有效增加了 J,由式(1)可知,提高了膜两侧的水蒸气压差,增加了传质推动力;此外,当水蒸气通过膜壁面传递到气体侧表面时,水蒸气分子需要在空气扩散才能迁移到冷凝壁面,空气对水蒸气的扩散形成了气侧的传质阻力。当真空度增加后,气侧传质阻力降低,J 随之提高。

4 太阳能膜蒸馏式溶液蓄能分析

由于全国气象条件差异性,以西安为例,图 5 所示为西安市太阳日总辐射年变化^[20],可知西安市每年的日平均总辐射可以达到 11.68 MJ/ m^2 。

图 6 所示为太阳能膜蒸馏式溶液蓄能系统。太阳能出口工质通过换热器 2 加热溴化锂溶液,在中空纤维膜组件 5 中进行减压膜蒸馏,蒸馏出的水蒸气在冷凝器 9 中进行冷凝并保存在冷凝水储液箱 10 中。

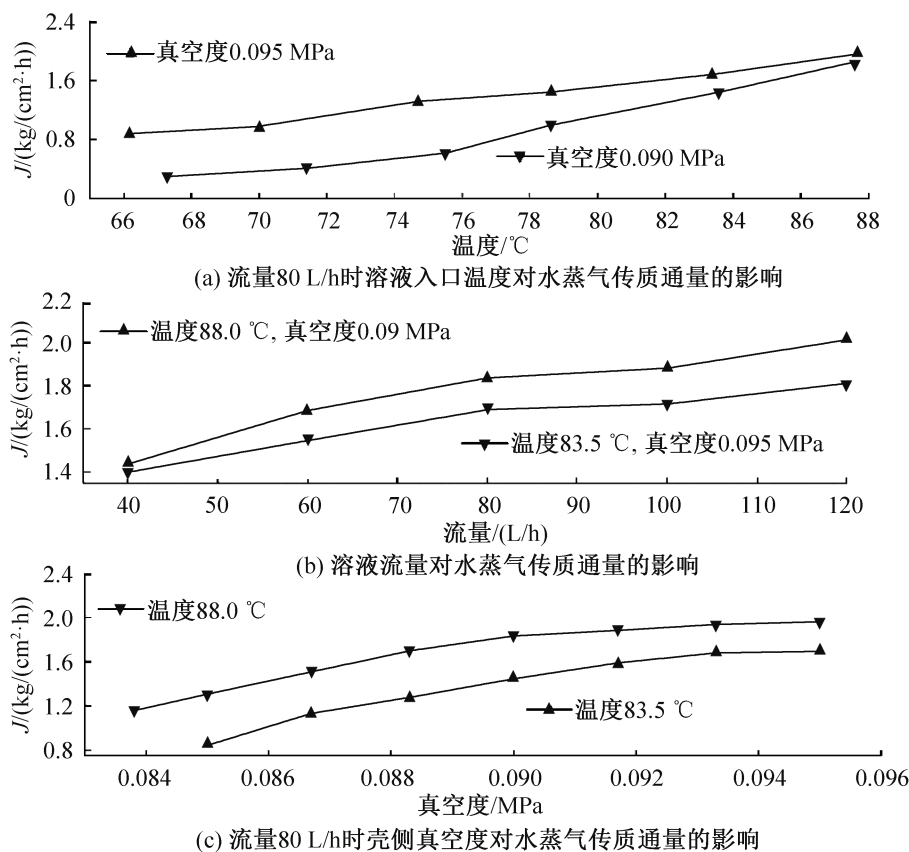


图 4 实验结果
Fig. 4 Experimental results

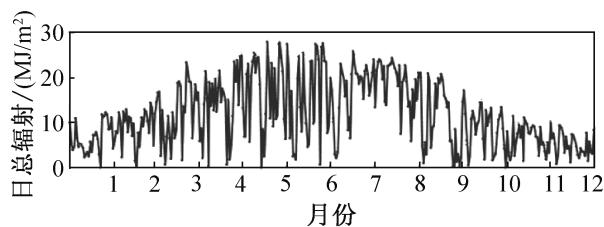
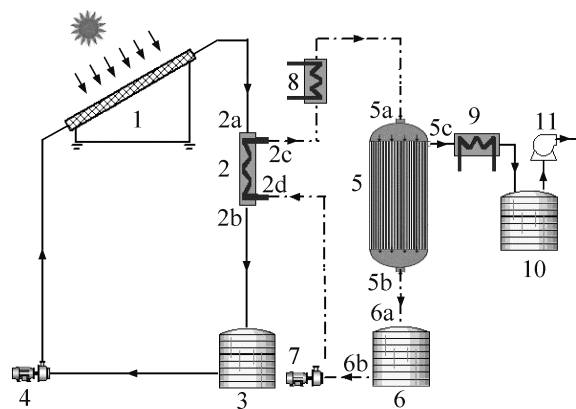


图 5 西安市太阳日总辐射年变化
Fig. 5 The total solar radiation in Xi'an

真空泵 11 在系统启动前抽真空以形成中空纤维膜组件壳侧的负压条件,若有空气渗入,再次抽真空使系统保持真空状态。

为了获取较高的溶液温度,可以通过控制太阳能集热器单位面积的流量,使太阳能集热器出口高温溶液与膜蒸馏溶液在换热器 2 中进行充分热量交换。由于中空纤维膜的比表面积和单位体积的接触面积较高,可以达到 $10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 数量级,因此,利用膜材料微观上的高比表面积和单位体积的高接触面积为载体,实现溴化锂溶液的蒸馏和蓄能具有极大的优势。且在传统吸收式热力系统中,溴化锂溶液的自由界面仅在加热盘管的表面,虽然传质阻力较小,但其接触面积远远小于中空纤维膜组件的接触面积。对于太



1 太阳能集热器;2 换热器;3 太阳能储液箱;
4 循环泵;5 中空纤维膜组件;6 溶液蓄能器;
7 循环泵;8 辅助加热器;9 冷凝器;
10 冷凝水储液箱;11 真空泵。

图 6 太阳能膜蒸馏式溶液蓄能系统
Fig. 6 Solar-driven membrane distillation
solution storage system

阳能驱动的膜蒸馏式溶液蓄能流程,具有长时间、高接触面积、装置紧凑小型化、操作简单化的优势,也是区别于传统吸收式热力系统的关键因素。

因此根据实验结果和图 6,对膜蒸馏式溶液蓄能

过程进行蓄能密度估算,溴化锂溶液的蓄能密度计算公式如下^[21]:

$$E_s = L/(f - 1) \quad (3)$$

式中: E_s 为溶液蓄能密度, kJ/kg; L 为制冷剂潜热, kJ/kg; f 为溴化锂溶液的循环倍率。

水制冷剂的潜热一般为 2 450 kJ/kg, 如果将 50% 的溴化锂溶液浓缩至 55%, 其循环倍率 $f = (55\% - 50\%) / 50\% = 11$, 溴化锂溶液的蓄能密度 $E_s = 2\,450 / 10 = 245$ kJ/kg, 该蓄能密度与冰蓄冷的蓄能密度 110 ~ 295 kJ/kg 相比也很大, 因此, 所需储能设备的体积大大减小。此外, 溴化锂溶液进行浓缩后, 不需要任何的绝热处理, 可以长时间存储, 这为太阳能的利用和新型吸收式热力系统构建创造了前提条件。例如, 可以利用存储的溴化锂浓溶液构建开式循环的吸收式热力系统, 将循环后的稀溶液充分利用太阳能进行膜蒸馏式溶液蓄能浓缩。

根据实验结果, 以现有太阳能集热器为基础, 针对 50% 的溴化锂溶液, 采用 PVDF 中空纤维膜组件的进行膜蒸馏式溶液蓄能, 溶液温度为 70 ~ 75 °C, 流量为 80 L/h, 壳侧真空度为 0.09 MPa, 水蒸气的传质通量为 0.40 ~ 0.60 kg/(m²·h), 计算每平方米的膜面积可以产生 0.27 ~ 0.40 kW 的蓄能量。对于中空纤维膜而言, 最大的优势是比表面积和接触面积较高, 还可以通过串联和并联的方式进行流程的布置和优化。因此, 利用膜蒸馏式溶液蓄能技术不仅降低了热源温度, 灵活配置系统流程, 还以变质量能量转换与储存的方式进行能量储存, 无需绝热处理, 可长期储存, 为吸收式热力系统提供了一种新型应用方法。

5 结论

本文基于膜蒸馏的基本原理, 利用膜两侧水蒸气压差为驱动力的水蒸气传质机理, 对吸收式热力系统中的溴化锂溶液进行了膜蒸馏实验, 期望应用于太阳能溶液蓄能过程, 实验结果表明, 在溶液温度为 70 ~ 75 °C, 流量为 80 L/h, 壳侧真空度为 0.09 MPa 的操作条件下, 膜蒸馏式溶液蓄能的蓄能密度可达到 245 kJ/kg, 单位面积的膜组件可以产生蓄能量 0.27 ~ 0.40 kW。因此, 膜蒸馏式溶液蓄能可以降低热源温度, 蓄能无需绝热处理, 可长期储存, 适合于新型开式循环等吸收式热力系统, 膜蒸馏式溶液蓄能为吸收式热力系统和蓄能技术提供了一种新方法。

参考文献

[1] 徐伟, 郑瑞澄, 路宾. 中国太阳能建筑应用发展研究报告[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009: 8. (XU

Wei, ZHENG Ruicheng, LU Bin. Research report on application development of solar energy in China[M]. Beijing: China Construction Industry Press, 2009: 8.)

[2] 清华大学建筑节能研究中心. 中国建筑节能年度发展研究报告[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2016: 9-10. (Building Energy Conservation Research Center of Tsinghua University. Annual research report on development of China's building energy efficiency[M]. Beijing: China Construction Industry Press, 2016: 9-10.)

[3] 杨洪兴, 周伟. 太阳能建筑一体化技术与应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009: 169. (YANG Hongxing, ZHOU Wei. Integrated application of solar building[M]. Beijing: China Construction Industry Press, 2009: 169.)

[4] PRIETO C, COOPER P, FERNANDEZ A I, et al. Review of technology: thermochemical energy storage for concentrated solar power plants[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 60: 909-929.

[5] 吴娟, 龙新峰. 太阳能热化学储能研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(12): 3238-3245. (WU Juan, LONG Xinfeng. Research progress of solar thermal chemical energy storage[J]. Chemical Progress, 2014, 33(12): 3238-3245.)

[6] 黄晓东, 徐士鸣. 溶液浓度差蓄能技术在太阳能蓄能制冷中的应用[J]. 太阳能学报, 2012, 33(1): 141-147. (HUANG Xiaodong, XU Shiming. The application of the advanced energy storage technology in the solar powered refrigeration system[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2012, 33(1): 141-147.)

[7] 徐士鸣, 张莉, 郭亚丽, 等. 变质量能量转换及储存技术在暖通空调中的应用[J]. 暖通空调, 2005, 35(6): 109-113. (XU Shiming, ZHANG Li, GUO Yali, et al. Application of variable mass energy transformation and storage technology in HVAC[J]. Journal of HV & AC, 2005, 35(6): 109-113.)

[8] 徐士鸣, 徐长红, 张莉. 溴化锂溶液蓄能空调/供热系统工作特性模拟与分析[J]. 大连理工大学学报, 2008, 48(4): 503-508. (XU Shiming, XU Changhong, ZHANG Li. Numerical simulation and analysis on operation characteristics of energy storage system for air-conditioning and heating using water-LiBr solution as working fluid[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2008, 48(4): 503-508.)

[9] 徐士鸣, 张莉, 李革, 等. 以水-溴化锂溶液为工质的制冷/制热潜能储存系统特性研究[J]. 大连理工大学学报, 2005, 45(2): 194-200. (XU Shiming, ZHANG Li, LI Ge, et al. Research on characteristics of refrigerating / heating potential storage system using H₂O-LiBr as working fluid[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2005, 45(2): 194-200.)

- [10] 徐士鸣, 张莉, 徐长红. 采用溴化锂溶液的蓄能空调/供热系统及其数学模型[J]. 大连理工大学学报, 2007, 47(6): 803-808. (XU Shiming, ZHANG Li, XU Changhong. Mathematical model of energy storage air conditioning/heating system with lithium bromide solution[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2007, 47(6): 803-808.)
- [11] 李戡洪, 马伟斌, 江晴. 我国首座大型太阳能空调系统[J]. 制冷学报, 1999, 3(2): 27-32. (LI Jianhong, Ma Weibin, JIANG Qing. The first large-scale solar air-conditioning system[J]. Journal of Refrigeration, 1999, 3(2): 27-32.)
- [12] 王学松. 膜分离技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 5. (WANG Xuesong. Membrane separation technology and its application[M]. Beijing: Science Press, 2004: 5.)
- [13] CHEN T C, HO C D, YEH H M. Theoretical modeling and experimental analysis of direct contact membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 330 (1/2): 279-287.
- [14] DIBAN N, VOINEA O C, URTIAGA A, et al. Vacuum membrane distillation of the main pear aroma compound: Experimental study and mass transfer modeling[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 326 (1): 64-75.
- [15] SONI V, ABILDSKOV J, JONSSON G, et al. A general model for membrane-based separation processes[J]. Computers & Chemical Engineering, 2009, 33(3): 644-659.
- [16] WANG Z, GU Z, FENG S, et al. Application of vacuum membrane distillation to lithium bromide absorption refrigeration system[J]. International Journal of Refrigeration, 2009, 32(7): 1587-1596.
- [17] WANG Z, GU Z, FENG S, et al. Applications of membrane distillation technology in energy transformation process-basis and prospect[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(16): 2766-2780.
- [18] QTAISHAT M, MATSUURA T, KRUCZEK B, et al. Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation[J]. Desalination, 2008, 219 (1/2/3): 272-292.
- [19] 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.
- [20] 中国气象局气象信息中心. 中国建筑热环境分析专用气象数据集[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005. (Meteorological Information Center of China. China meteorological data set for thermal environment analysis of buildings in China[M]. Beijing: China Construction Industry Press, 2005.)
- [21] 徐士鸣. 蓄能技术新概念——制冷/制热潜能储存技术[J]. 电力需求侧管理, 2003, 5(1): 43-48, 51. (XU Shiming. New concept of energy storage technology: refrigeration and heating potential storage technology[J]. Power Demand Side Management, 2003, 5(1): 43-48, 51.)

通信作者简介

王赞社, 男, 副教授, 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, (029)83395100, E-mail: wangzs@xjtu.edu.cn。研究方向: 建筑节能、可再生能源利用。

About the corresponding author

Wang Zanshe, male, associate professor, School of Human Settlement and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, +86 29-83395100, E-mail: wangzs@xjtu.edu.cn. Research fields: building energy-saving technology, renewable energy utilization.