

基于 FDFO 的反渗透浓水处理试验

刘娟^{1,2,3}, 田军仓^{1,2,3*}, 李明⁴

(1. 宁夏大学土木与水利工程学院, 银川 750021; 2. 宁夏节水灌溉与水资源调控工程技术研究中心, 银川 750021; 3. 旱区现代农业水资源高效利用工程研究中心, 银川 750021; 4. 宁夏大学基建处, 银川 750021)

摘要: 针对目前反渗透、膜蒸馏等众多高能耗的苦咸水淡化技术, 该研究采用无需加压无需再生的肥料汲取液正渗透技术对苦咸水进行处理。对 KCl、KNO₃、NaNO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄Cl 进行肥料汲取液正渗透 (Fertilizer Draw Forward Osmosis, FDFO) 单因素试验, 通过改变汲取液种类、浓度、温度及原料液浓度, 分析正渗透过程的正向水通量和反向盐通量的影响因素。结果表明汲取液种类不同, 其正向水通量和反向盐通量差别较大, 6 种汲取液的正向水通量从大到小依次为 KCl、NH₄Cl、NaNO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂SO₄、KNO₃, 反向盐通量为 NaNO₃、NH₄HCO₃、KNO₃、KCl、NH₄Cl、(NH₄)₂SO₄。KCl、NH₄Cl 的正向水通量最大, 反向盐通量较小, 因此优先选用 KCl 和 NH₄Cl 作为肥料汲取液。改变 KCl 汲取液的浓度和温度进行正渗透试验。结果表明, 2 mol/L 的 KCl 汲取液其正向水通量是 0.5 mol/L 的 3.56 倍, 55 °C 条件下的 KCl 汲取液其正向水通量大约是 25 °C 条件下正向水通量的 2 倍, 因此随着汲取液浓度的增加和温度的升高, 正向水通量增加。改变 NaNO₃ 汲取液的浓度和温度进行正渗透试验, 结果表明, 汲取液浓度从 0.5 mol/L 增大到 2 mol/L, 反向盐通量增大了 2.94 倍, 汲取液温度从 25 °C 上升到 55 °C, 反向盐通量增大了 1.64 倍, 因此随着汲取液浓度的增加和温度的升高, 反向盐通量增加。

关键词: 肥料; 渗透; 废水; 肥料汲取液; 反渗透浓水; 苦咸水淡化; FDFO

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.16.009

中图分类号: P747+.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2021)-16-0065-07

刘娟, 田军仓, 李明. 基于 FDFO 的反渗透浓水处理试验[J]. 农业工程学报, 2021, 37(16): 65-71. doi:

10.11975/j.issn.1002-6819.2021.16.009 <http://www.tcsae.org>

Liu Juan, Tian Juncang, Li Ming. Experimental study on reverse osmosis concentrate treatment based on Fertilizer-Drawn Forward Osmosis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(16): 65-71. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.16.009 <http://www.tcsae.org>

0 引言

随着水资源短缺越来越严重, 开发利用海水/苦咸水成为解决水资源紧缺的重要手段之一。在众多的海水/苦咸水淡化技术中, 反渗透 (Reverse Osmosis, RO) 技术是最先进有效、装机容量最大的膜分离技术, 然而反渗透浓水的处理成为目前海水/苦咸水淡化面临的难题^[1-2]。正渗透 (Forward Osmosis, FO) 是一种膜分离过程, 它利用膜两侧不同溶液的浓度差而形成的渗透压差作为驱动力, 使低渗透压溶液 (原料液) 中的水通过正渗透膜进入高渗透压侧 (汲取液), 而溶质分子被截留在低渗透压溶液中的过程^[3]。只要选择一种汲取液, 使其渗透压高于 RO 浓水, 正渗透膜就会在无压条件下自发地将 RO 浓水中的水分汲取过来, 使 RO 浓水进一步浓缩^[4]。然而, 在正渗透过程中, 原料液不断被浓缩, 汲取液不断被稀释, 如需获得纯水, 则要从汲取液中进一步提取, 使汲

取液再生, 这一过程使正渗透总能耗高于其他淡化技术, 如纳滤 (Nanofiltration, NF)^[5]、反渗透 (Reverse Osmosis, RO)^[6]或膜蒸馏 (Membrane Distillation, MD)^[7]。为了降低正渗透汲取液再生过程中产生的能耗, Xie 等^[8-11]提出了一种使用肥料溶液作为汲取液的肥料汲取液正渗透 (Fertilizer Draw Forward Osmosis, FDFO) 工艺。在 FDFO 过程中, 不断被稀释的肥料汲取液可直接用于灌溉, 无需再生, 从而大大降低了系统能耗。

近年来, 肥料汲取液正渗透 (FDFO) 受到越来越多的关注。Phuntsho 等^[12]选择了 11 种肥料作为汲取液, 选择去离子水和苦咸水两种溶液作为原料液, 进行正渗透试验, 结果表明当 KCl 作为汲取液、去离子水作为原料液时, 正向水通量最高为 2.57 kg/(m²·h); 当 KCl 作为汲取液、苦咸水 (5 g/L 的 NaCl) 作为原料液时, 正向水通量为 2.31 kg/(m²·h), 说明原料液浓度对膜通量的影响不大。Kim 等^[13]选用 6 种肥料作为汲取液, 利用正渗透系统对城市污水进行处理, 结果表明被稀释后的肥料汲取液可用于温室水培灌溉。Chekli 等^[14]选用 9 种不同的肥料汲取液对废水进行正渗透试验, 最终筛选出磷酸二氢铵, 硫酸铵和磷酸一钾作为灌溉用肥料汲取液。Zou 等^[15]利用 3 种商业复合肥作为肥料汲取液, 对废水进行正渗透处理, 结果表明商业复合肥作为正渗透肥料汲取液处理废水是可行的。柳盼^[16]采用 8 种肥料汲取液分别与 NH₄HCO₃ 组成 8 种混合液作为 FO 过程的汲取液, 利用

收稿日期: 2021-03-22 修订日期: 2021-06-03

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2018YFC0408104); 宁夏自然科学基金 (2020AAC03038) 和宁夏回族自治区重点研发计划 (2019BBF02014, 2020BBF02004) 联合资助

作者简介: 刘娟, 副教授, 博士, 研究方向为苦咸水处理方面。

Email: nxdlj1980@163.com

*通信作者: 田军仓, 教授, 博士生导师, 研究方向为节水灌溉理论和技术、水资源高效利用和水资源工程等。Email: slxtjc@163.com

TFC 正渗透膜处理去离子水和苦咸水, 结果表明 NH_4Cl 与 NH_4HCO_3 组成的混合肥料汲取液无论处理纯水, 还是处理苦咸水, 正向水通量均为最高。冉美惠等^[17]采用 4 种化肥溶液作为肥料汲取液, 利用 CTA 正渗透膜对重金属镉溶液进行正渗透试验, 结果表明磷酸二氢钾作为汲取液的正向渗透量较高、反向盐通量较小。

通过以上文献分析可知, 利用 FDFO 对 RO 浓水进行浓缩, 一方面可以降低 RO 浓水对环境的影响, 另一方面正渗透过程中所使用的肥料汲取液被稀释到一定程度后可用作肥料来使用, 因此利用 FDFO 处理海水/苦咸水及 RO 浓水是可行的。目前对 FDFO 的研究主要集中在筛选膜通量较大的汲取液。而对正渗透过程中的正向水通量和反向盐通量的影响因素研究鲜见报道。本文主要通过单因素对比正渗透试验分析正向水通量和反向盐通量的影响因素。

1 材料与方法

1.1 试验装置及其运行原理

1.1.1 试验装置

本试验所用的装置为试制的小型正渗透试验系统, 主要包括正渗透膜片、膜组件、待处理料液桶、汲取液桶、电子天平、循环水泵及流量计、压力表、框架和管路等, 如图 1 所示。正渗透膜片为美国 FTS 公司生产的规格为 $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 的 CTA 膜。2 块膜组件为 $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 的 PMMA 支撑板, 每块板的两侧都有 2 个 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 240\text{ mm}$ 的水槽, 一个是进水槽, 一个是回水槽, 其开口与管道相接。与水槽垂直方向上, 每间隔 30 mm 都有一个 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 导流槽, 使水流从进水槽流向回水槽。2 块支撑板中间夹有膜片, 其有效尺寸为 $24\text{ cm} \times 24\text{ cm}$, 即有效膜面积为 576 cm^2 , 膜片将支撑板分成了原料液侧和汲取液侧 2 部分。待处理料液桶为 6 L 的不锈钢方形桶, 汲取液料罐为 15 L 的不锈钢圆桶, 循环泵流量为 16 L/min 。

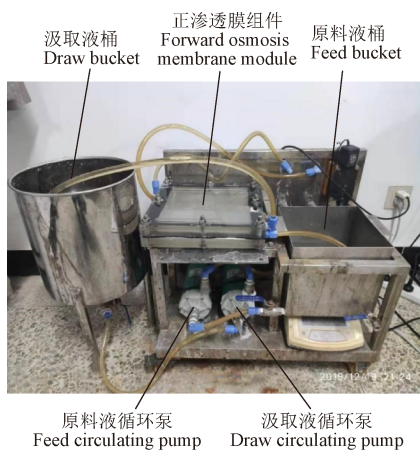


图 1 正渗透试验装置
Fig.1 Forward Osmosis (FO) experimental device

1.1.2 试验原理及流程

如图 2 所示, 正渗透原料液侧水分子与原料液侧膜表面接触, 并在膜表面吸附溶解, 在水势差的推动下扩散并透过膜, 到达膜的汲取液侧, 原料液侧水分子的通

过量即为正向水通量; 汲取液侧溶质分子与汲取液侧膜表面接触, 并在膜表面吸附溶解, 在浓度差的推动下扩散并透过膜, 到达膜的原料液侧, 汲取液侧溶质分子的通过量即为反向盐通量。

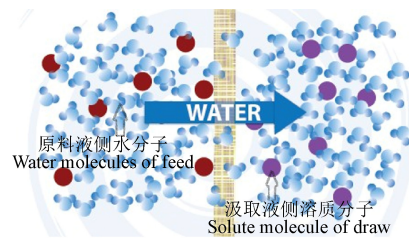


图 2 正渗透系统原理

Fig.2 Principle of Forward Osmosis (FO) system

根据试验原理, 如图 3 所示, 原料液桶中的 RO 浓水由循环泵送入到膜组件的原料液侧, 汲取液桶中的肥料汲取液由循环泵送入到膜组件的汲取液侧, 原料液中的淡水透过正渗透膜进入到汲取液侧, 原料液质量减小, 汲取液质量增加, 一定时间内原料液质量的减少量即为膜的渗透通量。在试验过程中, 为了研究温度对膜通量的影响, 在原料液桶中放入加热装置, 以提高原料液的温度, 增加膜的渗透通量, 通过测试不同温度下的膜通量, 分析温度对膜通量的影响。

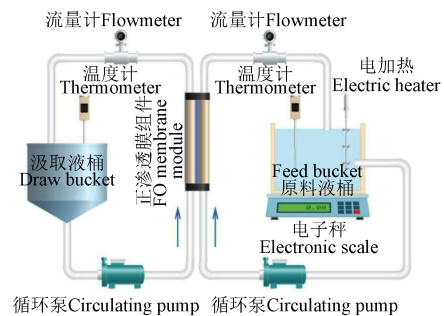


图 3 正渗透系统流程

Fig.3 Process of Forward Osmosis (FO) system

由于原料液中含有大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 SO_4^{2-} , 为了防止在正渗透过程中形成膜污染, RO 浓水在进入原料液桶之前, 先利用纳滤膜进行预处理。

1.2 试验材料

1.2.1 原料液的制备

本试验采用的原料液为 2 种, 一种为去离子水, 主要用于反向盐通量的试验; 另一种为试验点温室中用于滴灌的微咸水反渗透淡化系统产生的浓盐水, 主要用于正向水通量的试验。试验点地下微咸水及反渗透浓水成分见表 1。

如表 1 所示, 试验用 RO 浓水矿化度达到 7.14 g/L , 其中 Na^+ 的含量最高, 占阳离子的比例为 87.02% , 其次是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 这 2 种离子的含量相对较小。

1.2.2 肥料汲取液的选择

目前常用的肥料主要有氮肥、磷肥和钾肥。其中常见的钾肥主要有硝酸钾、氯化钾和硫酸钾等, 常见的氮肥主要有氨态的碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵、硝酸铵及氮态的硝酸钠、硝酸钙等, 磷肥主要有过磷酸钙、重过

磷酸钙和磷酸铵等。经过筛选初步选定了 6 种单一肥料进行试验，表 2 给出了与所有肥料相对应的化学试剂的详细信息。使用 OLI Stream Analyzer 3.2 (OLI Systems

Inc., Morris Plains, NJ, USA) 对肥料汲取液的渗透压进行计算。浓度为 0.5 mol/L 和 2 mol/L 的各种肥料汲取液渗透压列于表 2 中。

表 1 正渗透原料液离子含量表
Table 1 Ion content of forward osmosis feed

原料液 Feed solution	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	矿化度 Salinity/ (mg·L ⁻¹)	渗透压 Osmotic pressure/ MPa
去离子水 DI water	0	0	0	0	0	0	0	0	0
地下微咸水 Underground brackish water/(mg·L ⁻¹)	49.11	65.1	8.49	763.75	570.16	724.02	671.45	2 852.08	0.237
反渗透浓水 RO concentrated water/(mg·L ⁻¹)	103.75	165.15	21.52	1 948.25	1 388.09	1 823.79	1 689.25	7 139.80	0.605

表 2 正渗透肥料汲取液物理特性
Table 2 Physical characteristics of forward osmosis draw solutions

汲取液名称 Name of draw solution	化学表达式 Chemical formula	分子量 Molecular mass	溶解度 Solubility /(mol)	渗透压 Osmotic pressure/ MPa		电导率 Conductivity/ (mS·cm ⁻¹)		热特性 Thermal performance
				0.5 mol·L ⁻¹	2 mol·L ⁻¹	0.5 mol·L ⁻¹	2 mol·L ⁻¹	
硝酸钾 Ammonium sulfate	KNO ₃	101.1	3.26	2.06	6.58	45	140.5	加热无明显变化
硫酸铵 Potassium nitrate	(NH ₄) ₂ SO ₄	132.14	5.7	2.33	9.33	67.7	192.1	水解产生-水合氨, 水解释放出氨气, 280 ℃分解为 NH ₃ 和 N ₂
硝酸钠 Sodium nitrate	NaNO ₃	84.99	10.24	2.04	8.22	38.1	108.8	加热无明显变化
碳酸氢铵 Ammonium bicarbonate	NH ₄ HCO ₃	79.06	2.74	2.08	8.32	36.2	103	易挥发氨气和二氧化碳, 50 ℃开始分解为 NH ₃ 和 CO ₂
氯化铵 Potassium chloride	NH ₄ Cl	53.49	6.95	2.22	8.89	53.5	128.6	常温挥发氨气, 23 ℃加热分解为 NH ₃ 和 HCl
氯化钾 Ammonium chloride	KCl	74.55	4.59	2.24	9.05	53	191.7	加热无明显变化

如表 2 所示, 肥料汲取液的渗透压是在 25 ℃条件下浓度为 0.5 和 2 mol/L 的肥料汲取液渗透压。在选定的肥料中, (NH₄)₂SO₄ 在 2 mol/L 浓度下的渗透压最高, 其次是 KCl 和 NH₄Cl。而 KNO₃ 的溶解度和渗透压最低。

1.3 试验方法及方案

1.3.1 正向水通量的影响因素试验

以 RO 浓水作为原料液, 分别采用 2 mol/L 的 KCl、KNO₃、NaNO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄Cl 作为汲取液, 进行正渗透试验, 分析不同汲取液种类对膜的正向水通量的影响。分别采用 0.5、1、2、4 mol/L 的 KCl 溶液作为汲取液, 进行正渗透试验, 分析汲取液浓度对膜的正向水通量的影响。采用 2 mol/L 的 KCl 溶液作为汲取液, 分别在常温 (25 ℃)、40 ℃和 55 ℃的条件下, 进行正渗透试验, 分析温度对膜的正向水通量的影响。采用 2 mol/L 的 KCl 溶液做为汲取液, 分别以去离子水、RO 浓水作为原料液, 在常温条件下进行正渗透试验, 分析原料液浓度对膜的正向水通量的影响。

1.3.2 反向盐通量的影响因素试验

以去离子水作为原料液, 以 2 mol/L 的 KCl、KNO₃、NaNO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄Cl 溶液作为汲取液, 进行正渗透试验, 分析不同汲取液种类对膜的反向盐通量的影响。分别用 0.5 和 2 mol/L 的 NaNO₃ 溶液作为汲取液, 进行正渗透试验, 分析汲取液浓度对膜的反向盐通量的影响。以 2 mol/L 的 NaNO₃ 溶液作为汲取液, 分别在常温和 40 ℃的条件下, 进行正渗透试验, 分析温度对膜的反向盐通量的影响。

1.4 试验步骤

1.4.1 试验测试

将 5 L 的原料液 (RO 浓水或去离子水) 装入待处理料

液料桶中, 5 L 配好的肥料汲取液装入汲取液料桶中, 将电子天平放置在原料液桶下, 用于测试原料液的质量。用电导率仪分别对原料液和汲取液的电导率和 TDS 进行测试, 每隔 1 h 记录 1 次数据, 每种汲取液测试 6 h, 每组试验重复 3 次。

1.4.2 正向水通量的计算

通过试验测试出不同时刻原料液的质量, 然后通过公式 (1) ~ (2) 计算出正向水通量和反向盐通量^[10]。

$$J_w = \frac{m_1 - m_2}{A(t_2 - t_1)} \tag{1}$$

式中 J_w 为正向水通量, kg/(m²·h); A 为有效膜面积; m_1 为 t_1 时间原料液的质量, kg; m_2 为 t_2 时间原料液的质量, kg; t_1 为记录起始时间, h; t_2 为记录结束时间, h。

$$J_s = \frac{v_2 \text{TDS}_2 - v_1 \text{TDS}_1}{A(t_2 - t_1)} \tag{2}$$

式中 J_s 为反向盐通量, g/(m²·h); v_1 为 t_1 时间原料液的体积, L; v_2 为 t_2 时间原料液的体积, L; TDS_1 为 t_1 时间原料液的溶解性总固体, g/L; TDS_2 为 t_2 时间原料液的溶解性总固体, g/L。

1.4.3 数据计算及分析方法

利用 EXCEL 对所有测试数据进行整理, 利用 DPS 软性进行统计分析, 最后利用 Origin Pro 进行绘图。

2 结果与讨论

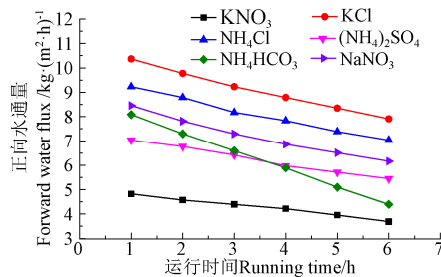
2.1 正向水通量的影响因素试验

2.1.1 不同汲取液对正向水通量的影响

本试验采用 5 L 的 RO 浓水作为原料液, 5 L 的 2 mol/L 的 KCl、KNO₃、NaNO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄Cl 溶液作为汲取液, 在 25 ℃条件下分别对 RO 浓水

进行正渗透试验。

如图 4 所示, 6 种汲取液的正向水通量从大到小依次为 KCl 、 NH_4Cl 、 NaNO_3 、 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KNO_3 。从这 6 种汲取液的性质 (表 2) 来看, 2 mol/L 的 KNO_3 的渗透压最小, 分子量较大, 其水通量最小。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 渗透压最大, 但其水通量不是最大, 这是因为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的分子量最大, 在相同摩尔浓度条件下, 分子量越大, 溶液中溶质的微粒越少, 对水的吸引力也就越小, 因此分子量越大的, 水通量越小。在 KCl 、 NH_4Cl 、 NaNO_3 、 NH_4HCO_3 中, 渗透压从大到小, 为 KCl 、 NH_4Cl 、 NH_4HCO_3 、 NaNO_3 , 但由于 NH_4HCO_3 易挥发出 NH_3 和 CO_2 , 随着运行时间的增长, 水通量下降较为严重, 且 NH_4HCO_3 与 NaNO_3 的渗透压相差非常小, 因此试验结果表明其水通量的大小为 $\text{KCl} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaNO}_3 > \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 。由此说明不同种类汲取液渗透压越大, 正向水通量越大, 当渗透压相近时, 分子量越大, 水通量越小^[18]。



注: 5 L 的原料液, 5 L 2 mol·L⁻¹ 的汲取液, 在 25 °C 条件下进行正渗透试验。
Note: 5 L of feed solution, 5 L of 2 mol·L⁻¹ draw solution, forward osmosis test at 25 °C.

图 4 汲取液种类对正向水通量的影响

Fig.4 Effect of draw solutions type on forward water flux

从图 4 还可以看出, 6 种汲取液随着运行时间的加长, 汲取液不断被稀释, 相应的水通量呈直线下降, 在单位时间内降低的值几乎相等, 说明正向水通量与汲取液的浓度成线性关系。

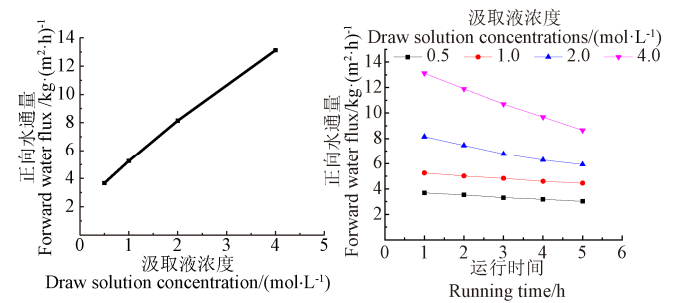
2.1.2 汲取液浓度对正向水通量的影响

本试验采用 5 L 的 RO 浓水作为原料液, 5 L 的 0.5、1、2、4 mol/L 的 KCl 溶液作为汲取液, 在 25 °C 下分别对 RO 浓水进行正渗透试验。

如图 5a 所示, 随着 KCl 汲取液浓度的增大, 正向水通量逐渐增大, 正向水通量与浓度成线性关系。如图 3b 所示, 4、2、1 mol/L 的 KCl 汲取液, 其水通量分别是 0.5 mol/L 的 3.56、2.21、1.43 倍, 但浓度却是 0.5 mol/L 的 8、4 和 2 倍。由此可见, 膜通量增大的倍数小于浓度增加的倍数。从渗透压的公式来看^[19-21], 渗透压与溶液的摩尔浓度成正比, 在原料液浓度不变的条件下, 汲取液的摩尔浓度越大, 与原料液的浓度差越大, 渗透压差越大, 驱动力也就越大。但受原料液浓度的影响, 汲取液与原料液的浓度差不会随着汲取液增大的倍数而形成相同倍数的渗透压差。

如图 5b 所示, 4 mol/L 的 KCl 汲取液, 其水通量最大, 因此被稀释地最快, 水通量下降也最快, 而 0.5 mol/L 的 KCl 汲取液, 其水通量下降较为平稳。同样运行了 5

个小时, 4、2、1 和 0.5 mol/L 的 KCl 汲取液对原料液浓缩倍数分别近似为 4.5、2、1.5、1.25 倍。通过试验测试, 将原料液浓缩相同的倍数 4 倍, 则 4、2、1 和 0.5 mol/L 的 KCl 汲取液的运行时间分别近似为 5、10、16、23 h, 由此说明浓度越大, 处理相同体积的水所用的时间越短。



a. 汲取液浓度对正向水通量的影响

a. Effect of draw solution concentration on forward water flux

b. 不同汲取液浓度下膜通量随运行时间的变化

b. Variation of membrane flux over running time at different draw solution concentrations

注: 5 L 的原料液, 5 L 的 0.5、1、2、4 mol·L⁻¹ 的汲取液, 在 25 °C 下进行正渗透试验。

Note: 5 L of feed solution, 5 L of 0.5, 1, 2, 4 mol·L⁻¹ draw solution, forward osmosis test at 25 °C.

图 5 汲取液浓度对正向水通量的影响曲线

Fig.5 Effect of draw solution concentration on forward water flux

2.1.3 温度对正向水通量的影响

本试验采用 5 L 的 RO 浓水作为原料液, 5 L 2 mol/L 的 KCl 溶液作为汲取液, 分别在 25、40、55 °C 条件下对 RO 浓水进行正渗透试验。

如图 6a 所示, 25 °C 条件下的正向水通量为 8.14 kg/(m²·h), 55 °C 条件下的正向水通量为 16.06 kg/(m²·h), 55 °C 条件下的正向水通量大约是 25 °C 条件下正向水通量的 2 倍, 说明随着温度的升高, 水通量逐渐增大, 且水通量与温度的关系成线性关系。这是因为溶液的渗透压与温度成正比, 随着温度的升高, 渗透压不断增大, 使得正向水通量增大^[20]。如图 6b 所示, 在 55 °C 条件下, 将 5 L 原料液浓缩至 4 倍浓度, 所用时间为 4 h, 在 40 °C 条件下, 将原料液浓缩到相同倍数, 所用的时间为 7 h, 而 25 °C 条件下则需 10 h。因此在膜允许的温度条件下, 提高温度, 可提高渗透效率, 增大正向水通量, 缩短对 RO 浓水的浓缩时间, 但其能耗也会增加, 因此为了降低能耗, 可与低温太阳能集热系统相结合, 形成低温太阳能正渗透系统。

2.1.4 原料液浓度对正向水通量的影响

本试验分别采用 5 L 的 RO 浓水和去离子水作为原料液, 5 L 的 2 mol/L 的 KCl 溶液作为汲取液, 在 25 °C 条件下进行正渗透试验。

如图 7a 所示, 去离子水作为原料液的正向水通量为 8.78 kg/(m²·h), 而 RO 浓水作为原料液的正向水通量为 8.14 kg/(m²·h), 这是由于 KCl 溶液与去离子水的渗透压差大于 KCl 溶液与 RO 浓水的渗透压差造成的。去离子水的矿化度为 0, 渗透压也为 0。RO 浓水的矿化度为 7.14 g/L, 由于 RO 浓水的成分复杂, 无法直接计算其渗透压, 其主要成分为 NaCl , 如果按 NaCl 计算, 其渗透压为 0.605 MPa^[21]。而汲取液 KCl 的浓度为 150.1g/L

(2 mol/L), 其渗透压为 9.05 MPa, KCl 与去离子水的渗透压差为 9.05 MPa, KCl 与 RO 浓水的渗透压差为 8.445 MPa, 因此汲取液与去离子水的渗透压差要大于汲取液与 RO 浓水的渗透压差。但由于两种原料液与汲取液的渗透压差相差不大, 所以水通量相差也不大。

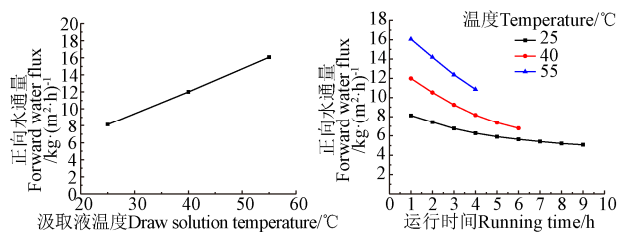


图 6 汲取液温度对正向水通量影响
Fig.6 Effect of draw solution temperature on forward water flux
注: 5 L 的原料液, 5 L 2 mol·L⁻¹ 的汲取液, 分别在 25、40、55 °C 条件下进行正渗透试验。
Note: 5 L of feed solution, 5 L of 2 mol·L⁻¹ draw solution, forward osmosis test at 25, 40, 55 °C.

如图 7b 所示, 随着运行时间的加长, 去离子水与 RO 浓水的正向水通量差逐渐增大, 起始通量差为 0.64 kg/(m²·h), 运行 6 h 后变为 1.31 kg/(m²·h), 这是因为 RO 浓水作为原料液不断被浓缩, 汲取液不断被稀释, 使得原料液与汲取液之间的浓度差逐渐减小, 从而渗透压差逐渐减小, 使得膜通量减小。同时 RO 浓水在原料液侧膜表面会产生浓缩性外部浓差极化^[22-24]。而去离子水作为原料液, 随着运行时间的加长体积不断减小, 但浓度不会发生变化, 只有汲取液不断被稀释。因此随着运行时间的加长, RO 浓水与汲取液之间的渗透压差减小的速率大于去离子水与汲取液之间的渗透压差, 由此说明原料液的浓度越高, 正向水通量越小, 由于去离子水做原料液与 RO 浓水相比, 正向水通量只增大了 7 个百分点。

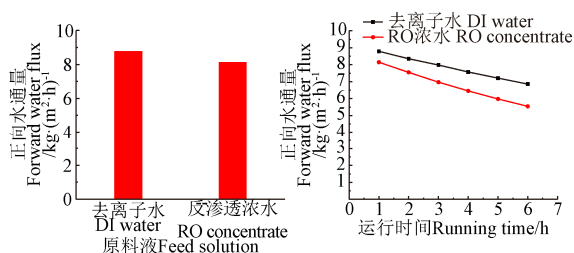


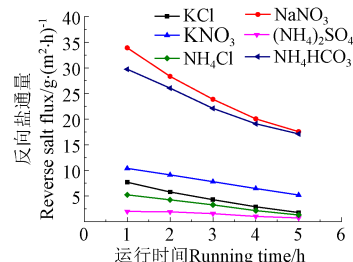
图 7 原料液浓度对正向水通量影响
Fig.7 Effect of feed concentration on forward water flux
注: 5 L 的原料液, 5 L 2 mol·L⁻¹ 的汲取液, 在 25 °C 条件下进行正渗透试验。
Note: 5 L of feed solution, 5 L of 2 mol·L⁻¹ draw solution, forward osmosis test at 25 °C.

2.2 反向盐通量的影响因素试验

2.2.1 不同汲取液对反向盐通量的影响

本试验采用 5 L 去离子水为原料液, 5 L 的 2 mol/L 的 KCl、KNO₃、NaNO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄Cl 溶液作为汲取液, 在 25 °C 条件下进行正渗透试验。

如图 8 所示, 汲取液的反向盐通量随运行时间呈下降趋势, 这是因为汲取液不断被稀释, 浓度逐渐下降, 因此反向盐通量也在下降。除了 NH₄Cl 和 KCl, NaNO₃、NH₄HCO₃、KNO₃、(NH₄)₂SO₄ 反向盐通量从大到小依次为 NaNO₃、NH₄HCO₃、KNO₃、(NH₄)₂SO₄, 而其分子量从小到大依次为 NH₄HCO₃、NaNO₃、KNO₃、(NH₄)₂SO₄, 由于 NaNO₃ 和 NH₄HCO₃ 的分子量相差不大, 而 NH₄HCO₃ 极易挥发, 因此 NaNO₃ 的反向盐通量大于 NH₄HCO₃ 的反向盐通量。由此可知, 分子量越小, 反向盐通量越大。又因为 NaNO₃、NH₄HCO₃ 的分子量比 KNO₃、(NH₄)₂SO₄ 的分子量小很多, 相应的 NaNO₃、NH₄HCO₃ 的反向盐通量比 KNO₃、(NH₄)₂SO₄ 的反向盐通量大很多。



注: 5 L 的原料液, 5 L 2 mol·L⁻¹ 的汲取液, 在 25 °C 条件下进行正渗透试验。
Note: 5 L of feed solution, 5 L of 2 mol·L⁻¹ draw solution, forward osmosis test at 25 °C.

图 8 汲取液种类反向盐通量的影响
Fig.8 Effect of draw solutions type on reverse salt flux

2.2.2 汲取液浓度对反向盐通量的影响

本试验采用 5 L 的去离子水作为原料液, 5 L 的 0.1、2 mol/L 的 NaNO₃ 溶液作为汲取液, 在 25 °C 条件下进行正渗透试验。

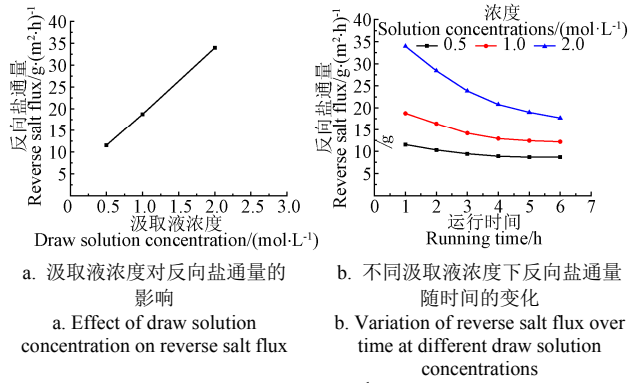
如图 9a 所示, 汲取液浓度从 0.5 mol/L 增大到 2 mol/L, 反向盐通量从 11.54 g/(m²·h) 增大到 33.95 g/(m²·h), 汲取液浓度增大了 4 倍, 反向盐通量增大了 2.94 倍, 说明汲取液浓度越大, 其反向盐通量也越大。如果通过正渗透对原料液仅仅是浓缩处理, 反向盐通量只会影响正向水通量的大小, 如果处理的原料液还有其他用途, 那么可能会对原料液造成污染^[25-26]。

如图 9b 所示, 随着运行时间的加长, 浓度大的汲取液的反向盐通量下降较快, 这是因为前期正向水通量较大, 汲取液的稀释速度较快, 随着汲取液不断被稀释, 汲取液中离子浓度逐渐减小, 使得反向盐通量逐渐减小。

2.2.3 温度对反向盐通量的影响

本试验采用 5 L 的去离子水作为原料液, 5 L 的 2 mol/L 的 NaNO₃ 溶液作为汲取液, 在 25、40 和 55 °C 的条件下进行正渗透试验。

如图 10a 所示, 汲取液温度从 25 °C 上升到 55 °C, 其起始反向盐通量从 32.97 g/(m²·h) 增大到 54.11 g/(m²·h), 反向盐通量增大了 1.64 倍, 说明汲取液温度越高, 其起始反向盐通量越大。如图 10b 所示, 随着运行时间的增长, 温度高的汲取液其反向盐通量下降较快。这是由于汲取液温度越高, 其正向水通量越大, 汲取液被稀释的速度越快, 汲取液的浓度下降就越快, 其反向盐通量下降也就越快。常温下的汲取液, 正向水通量相对较小, 其反向盐通量下降较为平缓。

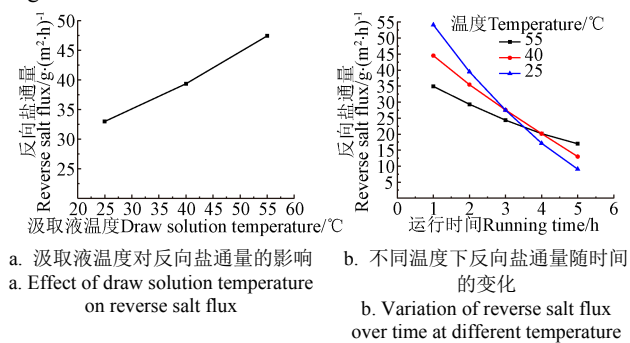


注: 5 L 的原料液, 5 L 的 0.5、1、2 mol·L⁻¹ 的汲取液, 在 25 °C 下进行正渗透试验。

Note: 5 L of feed solution, 5 L of 0.5, 1, 2 mol·L⁻¹ draw solution, forward osmosis test at 25 °C.

图 9 汲取液浓度对反向盐通量的影响

Fig.9 Effect of draw solution concentration on reverse salt flux



注: 5 L 的原料液, 5 L 2 mol·L⁻¹ 的汲取液, 分别在 25 °C、40 °C、55 °C 条件下进行正渗透试验。

Note: 5 L of feed solution, 5 L of 2 mol·L⁻¹ draw solution, forward osmosis test at 25, 40, 55 °C.

图 10 汲取液温度对反向盐通量的影响

Fig.10 Effect of draw solution temperature on reverse salt flux

3 结论与讨论

1) 通过 KCl、KNO₃、NaNO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄Cl 六种肥料汲取液的正向水通量和反向盐通量影响因素试验, 可知 KCl 和 NH₄Cl 溶液的正向水通量最大, 而反向盐通量相对较小, 比较适合做单一的肥料汲取液。剩余的几种汲取液的正向水通量和反向盐通量都与其分子量成反比, 分子量越大, 正向水通量越小, 反向盐通量也越小。NH₄HCO₃ 在常温下会挥发出 NH₃ 和 CO₂, 稳定性较差, 正向渗透通量下降较快。因此在选择肥料汲取液时, 建议优先选用 KCl 和 NH₄Cl。

2) 通过改变汲取液的浓度发现, 随着汲取液浓度的增加, 正向水通量和反向盐通量都增大。但当汲取液浓度成倍增加时, 正向水通量和反向盐通量并不是成倍增加, 正向水通量和反向盐通量增大的倍数小于汲取液浓度增大的倍数。

3) 通过改变原料液温度发现, 随着温度的升高, 正向水通量和反向盐通量逐渐增大, 且正向水通量与温度成线性关系。虽然增加温度可提高正向水通量, 但相应的能耗也会增加, 因此可与低温太阳能集热系统相结合, 形成低温太阳能正渗透系统。

4) 通过 RO 浓水和去离子水作为原料液进行正渗透试验发现, 原料液的浓度越高, 正向水通量越小。但由于去离子水做原料液与 RO 浓水相比, 正向水通量只增大

了 7 个百分点, 因此利用正渗透可以处理 RO 浓水。

本文做了单因素对比试验, 由于选取的汲取液种类有限, 且在试验过程中, 原料液侧溶质分子及汲取液侧水分子在其膜表面堆积, 造成原料液侧膜表面溶质浓度增加, 汲取液侧膜表面溶质浓度降低, 从而形成了浓差极化现象, 使得正向水通量降低。同时不同的汲取液在不同的浓度条件和温度条件下, 汲取液中离子的电离数量差别很大, 从而影响溶液的渗透压。因此后期将加强各因素之间相互影响的试验, 通过正渗透机理来分析各因素的影响机制。

【参考文献】

- [1] Wenxuan Xu, Qingchun Ge. Synthetic polymer materials for forward osmosis (FO) membranes and FO applications: A review[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2019, 35(2): 191-209.
- [2] Kim Y, Woo Y C, Phuntsho S, et al. Evaluation of fertilizer-drawn forward osmosis for coal seam gas reverse osmosis brine treatment and sustainable agricultural reuse[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 537: 22-31.
- [3] Peng Liu, Jiaozhu Yu. Influence of modifying interfacial polymerization compositions on the performance of composite forward osmosis hollow fiber membranes[J]. Journal of Polymer Research, 2019, 26(3):60.
- [4] Qasim M, Darwish N, Sarp S, et al. Water desalination by forward (direct) osmosis phenomenon: A comprehensive review[J]. Desalination, 2015, 374:47-69.
- [5] Giagnorio M, Ricceri F, Tiraferri A. Desalination of brackish groundwater and reuse of wastewater by forward osmosis coupled with nanofiltration for draw solution recovery[J]. Water research, 2019, 153:134-143.
- [6] Cui Y, Liu X Y, Chung T S, et al. Removal of organic micro-pollutants (phenol, aniline and nitrobenzene) via forward osmosis (FO) process: Evaluation of FO as an alternative method to reverse osmosis (RO)[J]. Water Research, 2016, 91: 104-114.
- [7] Li Chunxia, Chen Gang, Zhao Baolong, et al. Progress on a forward osmosis coupled vacuum membrane distillation process for the treatment of shale gas drilling waste water[J]. Membrane Science and Technology, 2014, 34(5): 96-101.
- [8] Xie M, Zheng M, Cooper P, et al. Osmotic dilution for sustainable greenwall irrigation by liquid fertilizer: Performance and implications[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 494: 32-38.
- [9] Phuntsho S, Hong S, Elimelech M, et al. Forward osmosis desalination of brackish groundwater: Meeting water quality requirements for fertigation by integrating nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 436: 1-15.
- [10] Phuntsho S, Lotfi F, Hong S, et al. Membrane scaling and flux decline during fertiliser-drawn forward osmosis desalination of brackish groundwater[J]. Water Research, 2014, 57: 172-182.
- [11] Phuntsho S, Shon H K, Majeed T, et al. Blended fertilizers as draw solutions for fertilizer-drawn forward osmosis desalination[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(8): 4567-4575.
- [12] Phuntsho S, Shon H K, Hong S, 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(12): 172-181.
- [13] Kim Y, Chekli L, Shim W G, et al. Selection of suitable fertilizer draw solute for a novel fertilizer-drawn forward osmosis-anaerobic membrane bioreactor hybrid system[J]. Bioresource Technology, 2016, 210: 26-34.
- [14] Chekli L, Kim Y, Phuntsho S, et al. Evaluation of fertilizer-drawn forward osmosis for sustainable agriculture and water reuse in arid regions[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 187: 137-145.
- [15] Zou S, He Z. Enhancing wastewater reuse by forward

- osmosis with self-diluted commercial fertilizers as draw solutes[J]. *Water Research*, 2016, 99: 235-243.
- [16] 柳盼. 正渗透工艺在苦咸水处理和城市再生水深度处理中的应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
- Liu Pan. Research on the Application of Forward Osmosis Technology in the Desalination of Brackish Water and the Advanced Treatment of Municipal Reclaimed Water[D]. Ji nan: Shandong University, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [17] 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. (in Chinese with English abstract)
- [18] Zhao P, Gao B Y, Yue Q Y, et al. Effect of high salinity on the performance of forward osmosis: Water flux, membrane scaling and removal efficiency[J]. *Desalination*, 2016, 380: 112-114.
- [19] Kim Y, Chekli L, Shim W G, et al. Selection of suitable fertilizer draw solute for a novel fertilizer-drawn forward osmosis-anaerobic membrane bioreactor hybrid system: biomass, bioenergy, biowastes, conversion technologies, biotransformations, production technologies[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 210: 26-34.
- [20] Prickett R C, Elliott J A W, McGann L E. Application of the multisolute osmotic virial equation to solutions containing electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(49): 14531-14543.
- [21] Smith J M, Ness H C V, Abbott M M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7/e[M]. America: The McGraw-Hill companies, 1975.
- [22] Mehta G D, Loeb S. Internal polarization in the porous substructure of a semipermeable membrane under pressure-retarded osmosis[J]. *Journal of Membrane Science*, 4(2): 261-265.
- [23] Su J C, Chung T S. Sublayer structure and reflection coefficient and their effects on concentration polarization and membrane performance in FO processes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 376(12): 214-224.
- [24] Anastasio D, McCutcheon J R. Using forward osmosis to teach mass transfer fundamentals to undergraduate chemical engineering students[J]. *Desalination*, 2013, 312: 10-18.
- [25] Tiraferri A, Yip N Y, Straub A P, et al. A method for the simultaneous determination of transport and structural parameters of forward osmosis membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 444: 523-538.
- [26] Bui N N, Arena J T, McCutcheon J R. Proper accounting of mass transfer resistances in forward osmosis: Improving the accuracy of model predictions of structural parameter[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 289-302.

Experimental study on reverse osmosis concentrate treatment based on Fertilizer-Drawn Forward Osmosis

Liu Juan^{1,2,3}, Tian Juncang^{1,2,3*}, Li Ming⁴

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. Engineering Technology Research Center of Water-Saving and Water Resource Regulation in Ningxia, Yinchuan 750021, China; 3. Engineering Research Center for Efficient Utilization of Modern Agricultural Water Resources in Arid Regions, Ministry of Education, Yinchuan 750021, China; 4. Infrastructure Department, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Reverse Osmosis (RO) is one of the most advanced and effective membrane separation treatments in desalination. Forward Osmosis (FO) is also one type of membrane separation that can spontaneously draw the water from the RO concentrated water. However, the regeneration of draw solution requires much energy in the FO system. A Fertilizer-Drawn Forward Osmosis (FDFO) process is thus selected to reduce the energy consumption for the draw solution, where the fertilizer solution was used as the draw solution. The RO concentrated water is continuously concentrated, while the fertilizer draw solution is continuously diluted in the process of FDFO. The diluted fertilizer draw solution can widely be expected for agricultural irrigation without regeneration. In this study, the influence factors of the forward water and reverse salt flux in the FO process were determined under the different types, concentrations, and temperature of the draw solution, as well as the concentration of feed solution. KCl, KNO₃, NaNO₃, NH₄HCO₃, (NH₄)₂SO₄, and NH₄Cl were selected as the draw solutions for the single factor comparison tests of FDFO. The results show that the forward water fluxes and reverse salt fluxes differed greatly with different kinds of draw solutions. The forward water fluxes of draw solutions were ranked in the order of KCl > NH₄Cl > NaNO₃ > NH₄HCO₃ > (NH₄)₂SO₄ > KNO₃. The reverse salt flux was NaNO₃ > NH₄HCO₃ > KNO₃ > KCl > NH₄Cl > (NH₄)₂SO₄. The forward water flux of KCl and NH₄Cl was the largest, while the reverse salt flux was smaller. Therefore, KCl and NH₄Cl were more suitable for a single fertilizer draw solution. A FO test was carried out under the different concentration and temperature of the KCl draw solution. The results showed that the forward water flux of the KCl draw solution at 2 mol/L was 3.56 times than that of 0.5 mol/L, and the forward water flux of KCl draw solution at 55 °C was about twice than that of 25 °C. Therefore, the forward water flux increased significantly, with the increase of the concentration and temperature of the draw solution. However, there was no increase in the forward water flux and the reverse salt flux, when the concentration of draw solution increased exponentially. Additionally, the increased multiple of forwarding water and reverse salt flux was less than the draw solution concentration. Another FO test was also carried out under the various concentration and temperature of the NaNO₃ draw solution. The results showed that the reverse salt flux increased by 2.94 times, when the concentration of the NaNO₃ draw solution increased from 0.5 to 2 mol/L, while, the reverse salt flux increased by 1.64 times, when the temperature of the NaNO₃ draw solution increased from 25 to 55 °C. Therefore, the reverse salt flux increased, with the increase of the concentration and temperature of the draw solution. Furthermore, the temperature increased exponentially, so did the forward water flux. Since the RO concentrated and deionized water was selected as the feed solution in the FO experiment, it was found that the higher concentration of feed solution, but the smaller the forwarding water flux.

Keywords: fertilizer, osmosis, waste water, fertilizer draw, RO concentrated water, Brackish water desalination, FDFO