



真空膜蒸馏 NaCl 水溶液脱盐过程模拟研究

潘艳秋*, 余雅兰, 徐夫臣, 王同华

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 在空气模型的基础上建立了真空膜蒸馏 NaCl 水溶液过程的传质传热机理模型, 并用膜孔径分布函数代替膜平均孔径值, 首次实现了孔径分布与膜蒸馏机理模型的有效结合. 与平均孔径模型相比, 随温度变化的通量模拟结果与实验数据吻合良好, 证明了所建模型的实用性. 在此基础上, 探讨了操作条件和孔径分布函数的主要参数对蒸馏过程的影响. 模拟结果表明, 通量随进料温度和流量的增加而增大, 随料液中 NaCl 浓度的增大而减小; 膜的平均孔径越大, 通量越大; 在平均孔径相同的情况下, 膜孔分布越密集, 通量越小.

关键词: 真空膜蒸馏; 炭膜; 孔径分布; 机理; 模型

中图分类号: TQ021.3; TQ021.4 **文献标志码:** A

0 引言

膜蒸馏作为一种新型的液体分离技术, 具有高效且经济的特点. 目前对膜蒸馏的研究主要集中在膜的结构参数、膜的性能及操作参数对通量的影响, 膜材料也多选择有机膜^[1,2]. 如 Cath 等^[2] 分别用 PTFE(聚偏氟乙烯)和 PP(聚丙烯)膜进行膜蒸馏盐水实验, 考察操作参数对通量的影响; Krajewski 等^[3] 和 Peng 等^[4] 分别将吸水性陶瓷膜和有机膜进行表面改性制成疏水性膜来进行膜蒸馏脱盐实验, 证明了疏水性膜更适合于盐水溶液的蒸馏. 但目前膜蒸馏海水淡化过程仍存在一些需要解决的问题, 如膜的成本、强度、疏水性、耐老化性和蒸馏通量等还有待进一步的改善和提高. 在机理研究方面, 研究者主要将传统的传递过程理论应用于膜蒸馏过程, 建立过程机理模型, 如努森扩散(Knudsen diffusion)、泊肃叶流动(Poiseuille flow)和分子扩散(molecular diffusion)三种单一模型, 以及由其中两者或三者结合所形成的混合模型^[5~7]等, 用以探讨膜蒸馏过程机理. Lawson 等^[5] 从统计力学的观点分析了蒸气分子通过微孔疏水膜的过程, 用空气模型(dusty gas model)统一了膜蒸馏过程的透膜传质过程, 被认为是目前最有代表性的膜蒸馏传质模型. 但模型中使用了

膜的平均孔径代替孔径分布, 在一定程度上产生了偏差. 针对这种情况, Phattaranawik 等^[8] 用场发射扫描电镜(FESEM)方法测定膜的孔径分布, 并将膜孔径分布简化为多段平均孔径来考察孔径对过程通量的影响, 研究结果证明孔径分布的影响不可忽略.

根据疏水性膜有利于 NaCl 水溶液的蒸馏过程^[3,4] 及炭膜具备多孔性和疏水性的特点, 本文将炭膜用于 NaCl 水溶液的真空膜蒸馏过程, 将膜孔径分布代入所建的传质传热模型中, 通过对比研究证明在传质通量模型中考虑孔径分布的必要性, 为膜蒸馏过程炭膜的制备提供指导, 也为炭膜应用于膜蒸馏过程尤其是海水淡化的研究提供依据.

1 膜蒸馏机理模型的建立

1.1 膜蒸馏热量传递模型

图 1 示出了真空膜蒸馏 NaCl 水溶液的温度和浓度分布情况. 其中的热量传递包括热侧对流传递(管中心到内膜表面)、跨膜传递和冷侧对流传递(膜外侧)三部分. 由于真空膜蒸馏过程中气体很快从冷侧抽出, 膜冷侧温度梯度很小, 故可忽略该侧的温度变化^[1]. 所以过程的热量传递可分为以下两部分:

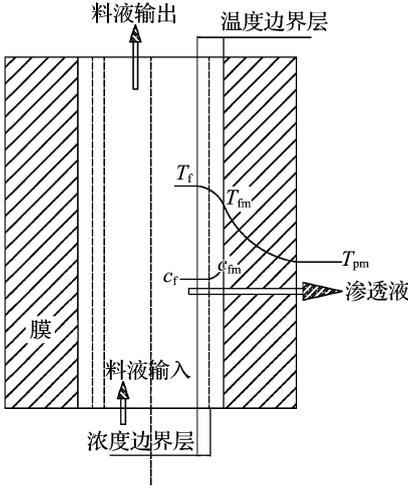


图1 真空式膜蒸馏热量和质量传递过程示意图

Fig.1 Mass and heat transfer sketch map of vacuum membrane distillation

(1) 膜管内对流传热通量

$$q_f = h_f(T_f - T_{fm}) \quad (1)$$

式中: q_f 为膜管内对流传热通量, W/m^2 ; h_f 为膜管内侧传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$; T_f 为料液温度, K ; T_{fm} 为料液侧膜表面温度, K .

(2) 跨膜传热通量

到达膜表面的热量主要以汽化热的形式进行, 其通量为

$$q_m = N\Delta H = h_m(T_{fm} - T_{pm}) \quad (2)$$

式中: q_m 为总跨膜热通量, W/m^2 ; N 为总传质通量, $mol/(m^2 \cdot s)$; ΔH 为水的汽化焓, J/mol ; h_m 为膜的传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$; T_{pm} 为透过侧膜表面温度, K .

对于稳态过程, 式(1)与式(2)的通量相等.

1.2 膜蒸馏质量传递模型

在图1中, 水分子从热溶液主体(管内)传递到热侧膜面并在此处汽化, 产生的水蒸气通过膜孔扩散并在冷侧(管外)冷凝成水. 质量传递分为以下几个部分:

(1) 膜管内对流传质通量

稳态时管内非挥发组分反向(膜面到管中心)传递通量 N_1 与水正向传递到膜面的通量 N 成正比^[9]:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{c_f}{1\ 000/18} \quad (3)$$

式中: N_1 为盐反向扩散传质通量, $mol/(m^2 \cdot s)$; c_f 为料液进料浓度, mol/m^3 .

膜管内 NaCl 的反向传质通量为

$$N_1 = k_m(c_{fm} - c_f) \quad (4)$$

式中: k_m 为膜管内对流传质系数, m/s ; c_{fm} 为膜表面料液浓度, mol/m^3 .

由此可根据 N_1 推导出水的对流传质通量 N . 式中的传质系数 k_m 可由经验式确定^[9].

(2) 跨膜传质通量

膜蒸馏过程中气体在膜内的扩散机理由分子运动的平均自由程 λ 与膜孔径大小 r 共同决定: ① 当 $r \leq 0.05\lambda$ 时, 由努森扩散机理控制; ② 当 $0.05\lambda < r \leq 50\lambda$ 时, 为过渡区扩散机理, 即扩散由努森扩散与泊肃叶流动共同控制; ③ 当 $r > 50\lambda$ 时, 分子扩散、泊肃叶流动和努森扩散均应考虑^[10].

图2是实验测得的炭膜孔径分布图, 图中的实验点数据采用气体泡压法测得^[11]. 由图可见, 孔径主要集中在 $0.1 \sim 0.3 \mu m$, 最大孔径约为 $0.7 \mu m$. 膜孔内水分子平均自由程可由下式计算:

$$\lambda = K_B T_{avg} / \sqrt{2} \pi \sigma^2 p_{avg} \quad (5)$$

式中: λ 为水分子平均自由程, m ; K_B 为波尔兹曼常数; T_{avg} 为膜两侧平均温度, K ; σ 为水分子的临界扩散直径, m ; p_{avg} 为膜两侧平均压力, Pa .

当料液温度为 $40^\circ C$ 时, 通过上式计算得 $\lambda = 0.14 \mu m$, 而 $r = 0.1 \sim 0.7 \mu m$ 介于 0.05λ 和 50λ 之间, 因此该过程主要由努森扩散与泊肃叶流动共同控制. 将空气模型中的努森扩散与泊肃叶流动通量加和^[1], 并将其应用于膜蒸馏 NaCl 水溶液过程中, 得混合通量式:

$$N_2 = N^D + N^V = \frac{1}{RT_{avg} \delta} \left[\frac{\epsilon r}{3\tau} \left(\frac{8RT_{avg}}{\pi M} \right)^{1/2} \Delta p + \frac{\epsilon r^2}{32\tau} \frac{p_{avg}}{\mu} \Delta p \right] \quad (6)$$

式中: N_2 为混合模型通量, $mol/(m^2 \cdot s)$; N^D 为努森扩散通量, $mol/(m^2 \cdot s)$; N^V 为粘性流通量, $mol/(m^2 \cdot s)$; δ 为膜厚度, m ; ϵ 为膜的孔隙率; r 为膜孔径, m ; τ 为膜的弯曲率; M 为水的摩尔质量, kg/mol ; μ 为料液粘度, $Pa \cdot s$; Δp 为膜两侧压差, Pa ; 膜的平均温度 $T_{avg} = \frac{1}{2}(T_{fm} + T_{pm})$, 一般情况下 $T_{pm} = T_p$, 其中 T_p 根据膜真空侧压力由安托因方程计算得出. $p_{avg} = \frac{1}{2}(p_{fm} + p_p)$, 其中 p_{fm} 为料液侧膜表面 T_{fm} 所对应的饱和蒸汽压, p_p 为真空侧的绝对压力.

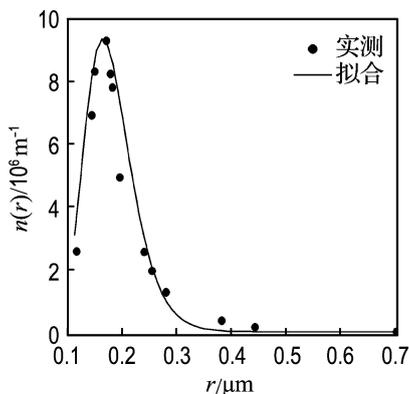


图 2 炭膜孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of carbon membrane

1.3 孔径分布函数与跨膜传质模型结合

(1) 孔径分布函数的确定

孔径大小及分布是表征膜结构的重要参数,也决定着流体通过膜蒸馏的渗透选择性和流动特性,控制着流体透过膜的流动方式. Phattaranawik等^[8]在 Chan等^[12]的工作基础上,提出了膜孔径分布的正态函数关系和跨膜传质通量的表达式:

$$n(r) = \frac{1}{s \times r \times \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(r/r_0)}{s}\right)^2\right) \quad (7)$$

其中 $n(r)$ 为膜孔径分布函数; r_0 为膜平均孔径, m ; s 为膜的孔径密集参数.

$$N = \frac{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} N_2 \times n(r) \times \frac{\pi}{4} \times r^2 dr}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} n(r) \times \frac{\pi}{4} \times r^2 dr} \quad (8)$$

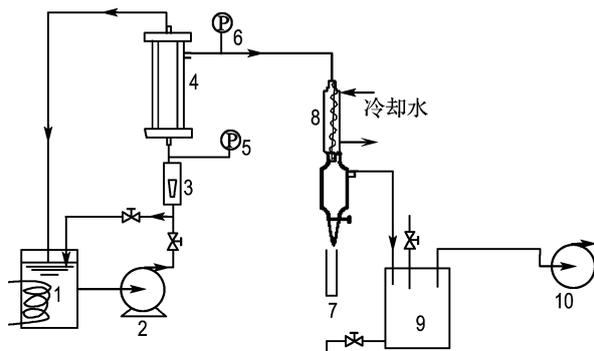
将式(6)和(7)代入式(8),可得跨膜传质通量的具体表达式. 采用 Matlab 编程对以上传质和传热方程进行联立求解,循环迭代可计算出膜表面温度 T_{im} 和 T_{pm} 、传质和传热系数及通量值.

2 实验装置与流程

实验装置如图 3 所示. 加热到一定温度的 NaCl 溶液通过输液泵进入膜管内,在压差的驱动下,溶液中的水汽化透过膜并在冷侧冷凝,浓缩液及渗透气的冷凝液一起返回原料罐. 实验过程中每隔一定时间收集凝液,计算单位时间单位膜面积下的凝液量,即为通量.

实验用 NaCl 溶液由去离子水与分析纯 NaCl 配制而成,单根管状炭膜由大连理工大学膜技术中心和炭素研究室制备,其长度为 100 mm、内径

5 mm、壁厚 2 mm,孔隙率约为 40%.



1 带恒温装置的原料罐; 2 输液泵; 3 转子流量计; 4 膜组件; 5 压力表; 6 真空表; 7 凝液收集器; 8 冷凝管; 9 缓冲罐; 10 真空泵

图 3 膜蒸馏实验装置图

Fig. 3 Experimental set up for membrane distillation

3 模拟结果与讨论

3.1 孔径分布函数及参数的确定

根据式(7),对实测的膜孔径分布进行拟合,得参数 $s=0.25$, $r_0=0.176 \mu\text{m}$ (实验测得 $r_0=0.185 \mu\text{m}$). 图 2 为拟合孔径分布曲线与实测值对比,可见拟合较好.

3.2 模型可行性研究

将以上确定的孔径分布函数与传热传质模型结合进行对比研究. 料液流量为 40 L/h、NaCl 浓度为 2 g/L 时,通量随温度变化的对比结果见图 4. 由图可见,相对于平均孔径模型,孔径分布函数的模拟结果与实验结果更接近,证明本文建立的连续孔径分布函数与机理模型联立时能较准确地描述炭膜蒸馏 NaCl 水溶液的实际传质过程.

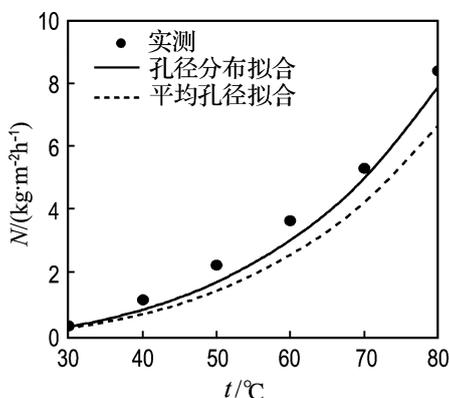


图 4 温度对通量的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the flux

3.3 操作条件对通量的影响

(1) 温度的影响

从图4可见,在相同的进料流量和浓度下,随进料温度的升高,NaCl水溶液的传质通量明显增大.因为温度升高时管内侧气液相界面上水的饱和蒸气压增大,在渗透侧压力相同的情况下,传质推动力的增大使通量增大.因而在实验过程中选择较高的进料温度对强化过程有利,但此时要考虑因加热料液所带来的能耗问题.故在选择料液温度时应综合考虑能量的利用、分离效率与渗透通量等因素.一般来说,料液温度选择在50℃至70℃较佳^[1].实际应用中可利用工业生产废热或余热加热料液,从而减少能耗.

(2) 流量的影响

图5为进料流量对通量的影响的对比.可见当料液温度一定时,通量随料液流量的增大而增大.因为随流量增大,进料侧热量传递边界层和质量传递边界层厚度均减薄,传递阻力减小,通量增大.流量从10 L/h增大到40 L/h时,通量随流量增大的幅度相对较大,因为在这一过程中流体的流动状态处于从层流到湍流的过渡过程中,流体的热、质边界层减薄显著.当流量大于40 L/h后,进入湍流状态,流量影响的增长幅度相对减弱.实际上流量对通量的影响并不显著(见图5),因此流量的选择范围较广.但流量增大会增加设备费用及能耗,因此流量的选择应该在保证湍流前提下尽可能小些.

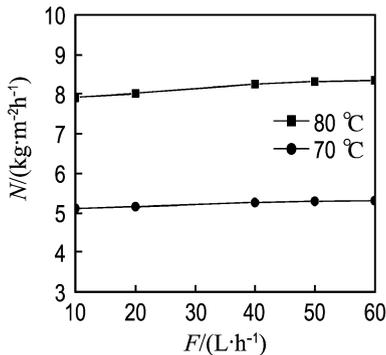


图5 流量对通量的影响

Fig. 5 Effect of flow rate on the flux

(3) 溶液浓度的影响

图6为溶液浓度对通量影响的对比.可见在同一温度下,通量随浓度的增大而降低.浓度对通量的影响较复杂,首要考虑的是蒸气压的下降问题.膜蒸馏过程的传质驱动力是膜两侧的水蒸气

压力,在较低浓度下,因浓度变化导致的透过通量的变化幅度很小,即蒸馏稀溶液时,蒸气压下降的影响较小,此时可按纯水的蒸气压近似估算溶液蒸气压;当溶液浓度较高时,由于浓度增大引起的溶液蒸气压的下降使膜两侧的水蒸气压差变小,自然会降低透过通量.

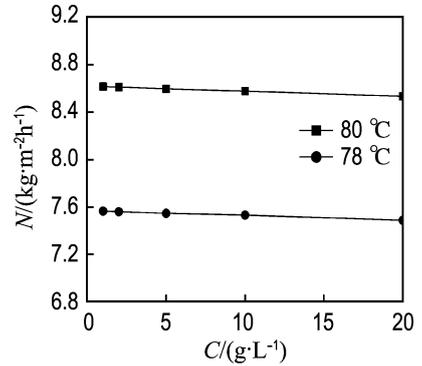


图6 浓度对通量的影响

Fig. 6 Effect of concentration on the flux

3.4 孔结构对通量的影响

本部分主要讨论孔径分布函数中的平均孔径 r_0 和孔径密集参数 s 的影响.

(1) 孔径密集参数的影响

图7为一定的平均孔径 r_0 下,孔径密集参数 s 对孔径分布的影响.可以看出, s 值越小,孔径分布越窄(越密集).图8是根据图7中不同的孔径分布曲线计算得出的通量.可以看出,相同温度下通量随 s 减小而减少.因为 s 减小,大孔径概率降低,导致通量减小.虽然此时集中在平均孔径范围的孔有所增多,但是增加一个小孔引起的通量增值小于减少一个大孔所引起的通量减值,因此通量总体上是减小的.

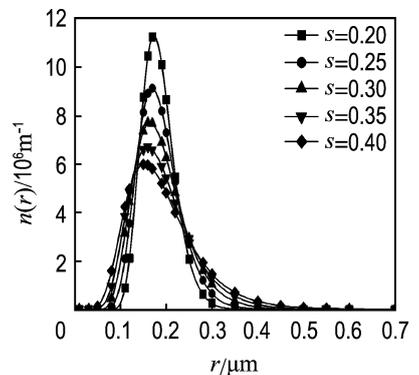


图7 孔密集参数对孔径分布的影响

Fig. 7 Effect of pore dense parameter on the pore size distribution

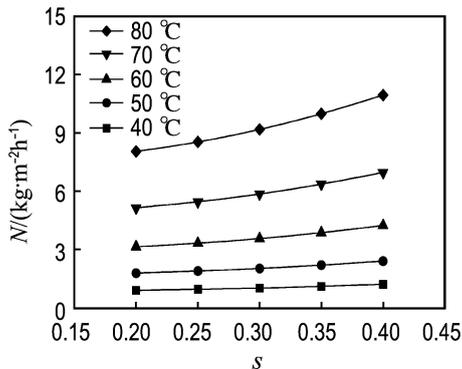


图8 孔密集参数对通量的影响

Fig. 8 Effect of pore dense parameter on the flux

综上,平均孔径 r_0 一定时, s 值越小,孔径分布越均匀,从而截留率就越高、通量越小. 对于实际分离过程,如果截留率要求较高,可以通过改善膜的均一性(即减小 s 值)来实现;如果通量要求较严格,可以适当增多大孔(即增大 s 值)来提高通量.

(2) 平均孔径的影响

图9为一定的孔径密集参数 s 下,平均孔径 r_0 对孔径分布的影响. 可见,当平均孔径增大时,孔径分布变宽.

图10是根据图9中不同的孔径分布函数模拟得出的通量变化. 可见在膜其他几何参数都相同的情况下,随着膜平均孔径的增大,膜渗透通量也显著增大. 这是因为当孔径增大1倍时,汽化空间增大平方倍,水蒸气通过该孔时的传质阻力减小,传质推动力增大,膜渗透通量增大. 相对于减少小孔数量引起的通量减量,孔空间的增大所带来的通量增量要大得多,因而随着平均孔径的增大,通量增加显著.

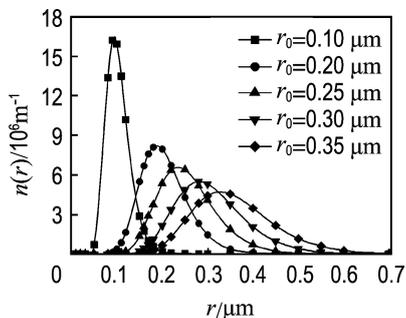


图9 平均孔径对孔径分布的影响

Fig. 9 Effect of average pore size on the pore size distribution

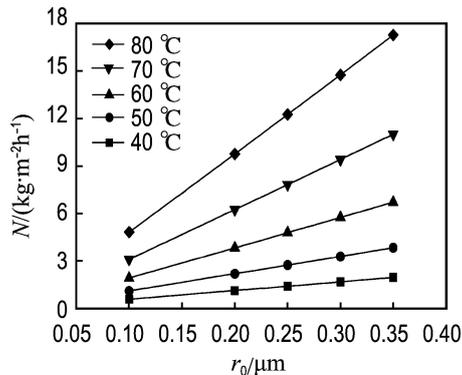


图10 平均孔径对通量的影响

Fig. 10 Effect of average pore size on the flux

4 结 论

(1)在实验的基础上,建立了 NaCl 水溶液膜蒸馏的传质传热机理模型,并将实验拟合的孔径分布函数代入到该模型中,实现了将孔径的连续分布与机理模型的有效结合. 模拟结果与实验结果的较好吻合证明了该模型的可靠性.

(2)模拟结果表明,膜的平均孔径 r_0 增大时,密集孔径增大而数量减少. 在膜的其他几何参数都相同的情况下,随着膜孔径的增大,膜渗透通量也显著增大. 平均孔径相同的情况下,膜孔越密集,孔径分布就越均匀,大孔概率越低,通量越小.

参考文献:

- [1] 唐娜,陈明玉,袁建军. 海水淡化浓盐水真空膜蒸馏研究[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(6):1-4
- [2] CATH T Y, ADAMS V D, CHILDRESS A E. Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation; a new approach to flux enhancement [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 228(1):5-16
- [3] KRAJEWSKI S R, KUJAWSKI W, BUKOWSKA M, et al. Application of fluoroalkylsilanes (FAS) grafted ceramic membranes in membrane distillation process of NaCl solutions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281(1-2):253-259
- [4] PENG P, FANE A G, LI X D, et al. Desalination by membrane distillation adopting a hydrophilic membrane [J]. *Desalination*, 2005, 173(1):45-54
- [5] LAWSON K W, LLOYD D R. Membrane distillation. II. Direct contact MD [J]. *Journal of*

- Membrane Science**, 1996, **120**(1):123-133
- [6] IMDAKM A O, MATSUURA T. Simulation of heat and mass transfer in direct contact membrane distillation (MD); The effect of membrane physical properties [J]. **Journal of Membrane Science**, 2005, **262**(1-2):117-128
- [7] YUN Y B, MA R Y, ZHANG W Z, *et al.* Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions[J]. **Desalination**, 2006, **188**(1-3):251-262
- [8] PHATTARANAWIK J, JIRARATANANON R, FANE A G. Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation [J]. **Journal of Membrane Science**, 2003, **215**(1-2):75-85
- [9] 化学工程手册编委会. 化学工程手册(3)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989
- [10] KHYAET M, KHULBE K C, MATSUURA T. Characterization of membranes for membrane distillation by atomic force microscopy and estimation of their water vapor transfer coefficients in vacuum membrane distillation process [J]. **Journal of Membrane Science**, 2004, **238**(1-2): 199-211
- [11] 黄培, 刑卫红, 徐南平, 等. 气体泡压法测定无机微滤膜孔径分布研究[J]. 水处理技术, 1996, **22**(2): 80-84
- [12] CHAN D Y C, HUGHES B D, PATERSON L. Fluid capacity distributions of random porous media [J]. **Transport in Porous Media**, 1988, **3**(1):81-94

Research on simulation of desalination of NaCl aqueous solution by vacuum membrane distillation

PAN Yan-qi^{*}, YU Ya-lan, XU Fu-chen, WANG Tong-hua

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: A heat and mass transfer model for vacuum membrane distillation of NaCl aqueous solution was established based on the dusty gas model. The average membrane pore size in the model was replaced by an experimentally fitted relationship of pore size distribution, and an effective combination of a consecutive pore size distribution with the membrane distillation model was achieved for the first time. Comparison of flux variation with temperature between experimental data and simulative results shows that prediction of the established model has a better agreement than that of the average pore size model. The effects of operating conditions and distribution function parameters on the distillation are discussed. Results show that the flux increases respectively with the increase in feed temperature and flowrate, and decreases with the increase in NaCl concentration. Under the operating conditions tested, the bigger the average pore size is, the bigger the flux is. While for the same average pore size, the narrower the pore size distribution is, the smaller the flux is.

Key words: vacuum membrane distillation; carbon membrane; pore size distribution; mechanism; model