

摘 要

膜蒸馏是近年来发展起来的一种新型的分离技术, 由于具有高效、低能耗及操作温度低的优点, 其研究和应用得到越来越多的关注。本论文将膜蒸馏应用于中药提取液的浓缩, 旨在克服传统中药浓缩中蒸发温度过高的缺陷。该工作受浙江省科技厅资助, 对中药提取液的膜蒸馏浓缩开展了理论和实践的研究, 得到了以下实验结果:

对直接接触膜蒸馏和真空膜蒸馏浓缩中药提取液进行了较系统的对比, 发现在相似的实验条件下真空膜蒸馏的水通量远高于直接接触膜蒸馏, 因而在本工作中主要采用了真空膜蒸馏来浓缩中药提取液。研究了膜蒸馏过程对中药提取液中有效成分的影响, 发现其有效成分保留率皆在 80% 以上, 截流率 100%。探讨了各种膜蒸馏条件对蒸馏效率的影响, 结果表明, 升高膜蒸馏的温度、在一定范围内增大原料液流速、减小膜组件装填密度、以及增大下游侧真空度 (减小下游侧绝对压力), 膜蒸馏的水通量增大。研究发现, 采用内侧进料方式的膜蒸馏水通量较大, 但抽真空的方式对水通量基本无影响。研究了所用膜材料的物理性能对水通量的影响, 发现在保证膜不被润湿的情况下, 膜的孔隙率、孔径越大, 膜厚度越小, 膜蒸馏的水通量越大。对中药提取液浓缩过程的膜污染情况进行了初步研究, 发现在实验条件下, 膜污染能得到较好的控制。首次尝试将超声波应用到中空纤维膜的真空膜蒸馏上, 证明超声波可增大真空膜蒸馏的水通量, 膜蒸馏的温度越高, 上游侧流速越小, 增强效果越明显, 增强的效果还依赖于所用膜器件的膜壁材料。

本文还对膜蒸馏进行了理论探索, 通过实验数据的模拟得到了所用膜的热传

导系数 K_m 及不同条件下的层热传导系数 h 、传质系数 $\frac{C}{\delta}$ 、温度极化系数 τ 及蒸发效率 EE ，对真空膜蒸馏和直接接触膜蒸馏中的温差极化现象进行了定量的分析比较，对膜微孔中的传质机理进行了分析，确定了真空膜蒸馏和直接接触膜蒸馏中的传质模型。

关键词：膜蒸馏 中药提取液 浓缩

ABSTRACT

Membrane distillation is a relatively new kind of separation technology developed in recent years. It has been more and more investigated owing to its characteristics of low energy requirement and low operational temperature as well as high construction compactness. In this work, membrane distillation was used to concentrate the extracts of Chinese traditional medicine. The primary of this study is to overcome the disadvantages such as high operational temperature for the traditional concentration methods. Theoretical and experimental work of this study was supported by the Science and Technology Department of Zhejiang Province, and the main results and conclusions are described as follows.

Direct contact membrane distillation and vacuum membrane distillation were compared under similar operate conditions. It was found that the water flux of the vacuum membrane distillation is much higher than that of the direct contact membrane distillation, therefore, the vacuum membrane distillation was chosen to concentrate the extracts of Chinese traditional medicine in this work. The effect of membrane distillation on the reservation ratio of active component in the Chinese traditional medicine was studied. Results indicate that the reservation ratio is higher than 80% and the rejection ratio to this active component should be 100%. The influences of membrane distillation conditions and the membrane properties on the water flux were studied also. It was found that the flux increases with the feed temperature and feed flow rate while decreases with the downstream pressure and packing density of the membrane module. Data also demonstrates that the flux is higher when the feed flows inside the hollow fibers while the outlet position of vapor in vacuum membrane distillation almost have no effect on the flux. The membrane properties can affect the flux greatly and higher porosity, larger pore size and thinner membrane thickness lead to higher flux. The membrane fouling in the concentration process was investigated too. It was found that, under our conditions, the fouling of the membrane can be well controlled. The ultrasonic was attempted to apply to the vacuum membrane distillation using polypropylene hollow fiber membranes. It can

improve the membrane distillation flux obviously. The flux increase enhances with the operate temperature while decreases with the feed flow rate. It also depends on the shell material of the membrane module.

The theory of membrane distillation was investigated too. Several parameters such as the thermal conductivity of the membrane K_m , the membrane mass transport coefficient $\frac{C}{\delta}$, the film heat transfer coefficient h , the temperature polarization coefficient τ and the evaporation efficiency EE under different conditions, for this process were obtained through the simulation of experiment data. The temperature polarization of the direct contact membrane distillation and the vacuum membrane distillation was compared quantitatively.

Finally, the mass transfer principle in the membrane micro pores was analyzed and the mass transfer models both for the direct contact membrane distillation and the vacuum membrane distillation were considered.

Key words: membrane distillation, extract of Chinese traditional medicine, concentration

第一部分 绪论

第一章 膜蒸馏文献综述

1. 膜蒸馏简介

膜蒸馏是用多孔疏水膜将两个处于不同温度下的液体或溶液分开的过程^[1]。它的原理如下图所示：当疏水的高分子膜把不同温度的水溶液分开时，由于膜的疏水性，膜两侧的水溶液都不能通过膜进入另一侧，但由于 T_1 大于 T_2 ，因此 T_1 侧的水蒸气压高于 T_2 侧的水蒸气压， T_1 侧的水蒸气分子就会通过膜孔进入到 T_2 侧并冷凝下来。如果两侧的温差保持不变， T_1 侧的水就会不断地被蒸发到 T_2 侧，实现了溶液与溶质的分离。这与常规蒸馏中的蒸发，传质、冷凝过程相似，故称之为“膜蒸馏”^[2]。

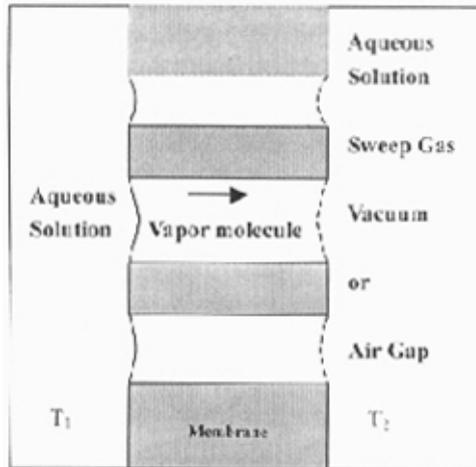


Figure 1 膜蒸馏原理图

在膜蒸馏过程中，膜并不直接参与分离作用，其唯一的作用就是作为两相间的屏障，选择性完全由汽-液平衡决定。膜蒸馏的传质过程一般包含以下 3 个步骤：

- 暖侧汽液界面处水的蒸发
- 水蒸气分子通过疏水膜孔进行传递
- 水蒸气在低温侧的冷凝

在历来的文献中，关于膜蒸馏的术语较多，如膜蒸馏、毛细蒸馏、渗透蒸发、

膜蒸发、热-渗透蒸发、转换膜蒸馏等。直至 1986 年在罗马召开的“关于膜蒸馏的专题讨论会”上，才成立了一个使膜蒸馏过程的术语规范化的委员会。出于多方面原因，该委员会认为最合适的名字是“膜蒸馏”^[3]。

该委员会明确描述了膜蒸馏过程的特征：

- 1) 膜必须是多孔的；
- 2) 膜不能被操作液体浸润；
- 3) 膜孔内无毛细冷凝现象；
- 4) 膜不能改变操作液体中各成分的汽液平衡；
- 5) 膜至少有一侧要与操作液体直接接触；
- 6) 对每一组分而言，膜操作的推动力是气相分压梯度。

2. 膜蒸馏的分类：

根据扩散到膜冷凝侧蒸汽冷凝方式的不同，膜蒸馏分为多种类型，如直接接触膜蒸馏(DCMD)、气隙膜蒸馏(AGMD)、气扫式膜蒸馏(SGMD)、真空膜蒸馏(VMD)，其构型如下图^[4]：

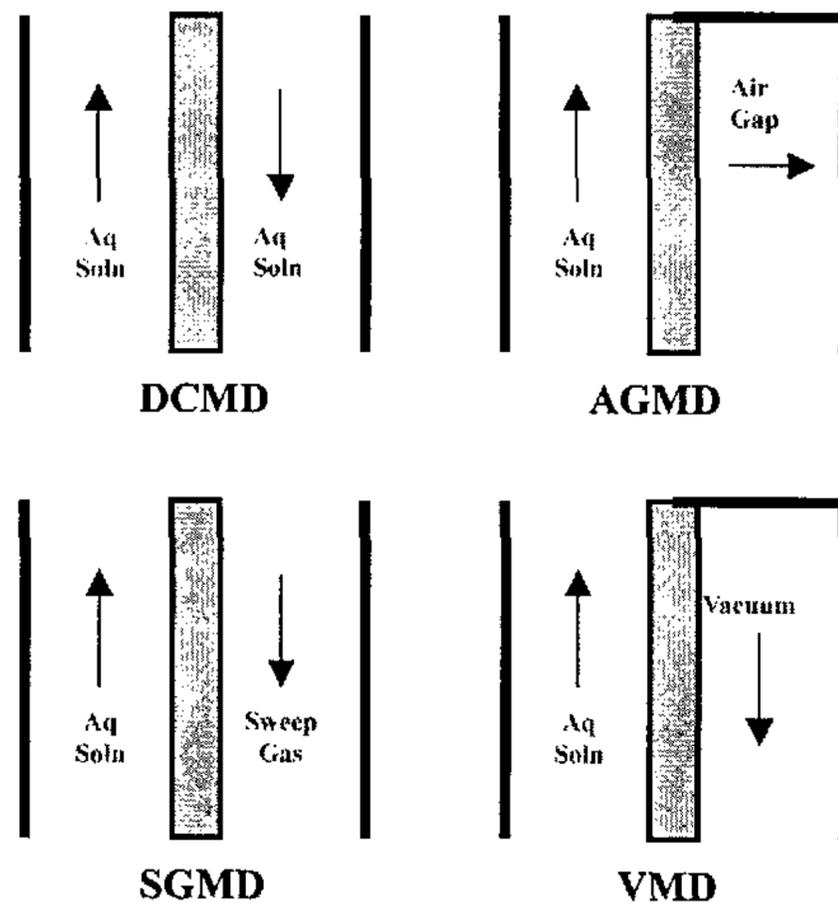


Figure 2

直接接触膜蒸馏中，膜的上游侧的溶液与下游侧的冷凝液都与膜直接接触。气隙膜蒸馏中，下游侧的冷凝液不与膜接触，透过膜的蒸汽在一个冷凝面上冷凝，

即冷凝发生在组件内部。气扫式膜蒸馏采用吹气（如氮气）的方式，冷凝发生在组件的外部。真空膜蒸馏中，膜的一侧与进料液直接接触，另一侧抽真空，使其压力保持在低于进料平衡蒸汽压之下，冷凝发生在组件的外部。

3. 膜蒸馏的发展历史

膜蒸馏最初是由 Bodell 在 1963 年的一篇专利中提出来的^[4]，1966 年，他将膜蒸馏实用化。在专利中，他将膜蒸馏描述成为一个能将不可饮用水转变为饮用水的方法。但是当时他未对他的发明进行定量分析，也未给出结果。当时 Bodell 设计的装置由一个槽组成，在这个槽中，盐水在平行排列的硅橡胶膜中循环流动，所用的硅橡胶膜外径为 0.64mm，内径为 0.30mm。Bodell 在专利中没有描述膜的结构和孔的几何形状，只说膜具有透气性，不具有透水性。流动气体被吹过硅橡胶的内腔，透过膜的气体在外部冷凝器中被冷凝、收集。Bodell 也曾建议用真空将透过的蒸汽从仪器中去除，但他指出必须注意防止膜管被抽瘪。

1967 年，Weyl 申请了一篇专利，他发现充满空气的疏水膜在蒸汽体系中可被用来从盐中回收去除矿物质的水，并且试图以此为基础来发明提高脱盐效率的新过程。专利声称这个用于脱盐的改进方法和设备能在最小的外部能量要求和最小的资金和厂房花费下运作。Weyl 建议将热的进料液和冷的透过物都与膜直接接触，由此来消除当时其他同类设备中都有极小的气隙。Weyl 报道的穿过厚为 3.2mm、平均微孔直径为 9 μ m、孔隙率为 42% 的 PTFE 膜的膜蒸馏通量高达 1 Kg/m²h，这个数据与他的理论很符合。但是，这一膜蒸馏通量仍不如反渗透的 5—75Kg/m²h，所以六十年代人们对膜蒸馏用于脱盐的兴趣趋于冷淡。Weyl 在他的另一篇专利中又发明了多级闪蒸膜蒸馏装置，这个装置能多次回收和使用蒸发潜热。因此，就可用上一次膜蒸馏的透过物加热下一次膜蒸馏的进料，下一次膜蒸馏的透过物用来加热下下一次膜蒸馏的进料，依次类推。

Findley 是第一个发表有关膜蒸馏工作的人^[4]。六十年代末，Findley 报道了直接接触膜蒸馏最基本的理论和结果，在这个试验中，他使用了不同的膜材料，包括纸、胶木、玻璃纤维、玻璃纸、尼龙、硅藻土。这些材料大多已用硅、特氟龙处理过，以得到疏水性。Findley 的试验设备和过程还很粗糙，但他定性描述了膜孔内的空气、膜厚、由传导导致的热损失和孔隙率的影响。总结认为，如果得到性能理想、价格低廉、耐高温、耐用的膜，那么，膜蒸馏这个方法能成为经

济的蒸发方法，也很可能用于海水淡化。

八十年代末制膜技术的发展，使能制得孔隙率高达 80%、厚度低至 50 μm 的膜，这使得膜蒸馏重新引起人们的兴趣。制膜技术的这一提高使膜的透过率（定义为膜蒸馏通量除以压力差， $N/\Delta P$ ）比六十年代末 Weyl 和 Findley 所用的膜的透过率提高了 1 倍。膜蒸馏重又引起人们兴趣另外一个原因是膜组件设计的改进和人们对温度极化和浓度极化对膜蒸馏性能的影响有了更好的理解，这也使膜蒸馏更具有竞争性。Gore 和他的助手们、瑞典开发公司^[5]和 Enka AG^[6,7]开始在膜蒸馏单元中试验他们自己的膜，他们想将这种膜蒸馏单元商品化。Gore 为“Gore-Tex 膜蒸馏”开发了螺旋缠绕膜组件，但因为差的热传递引起的性能问题而在商业化之前就放弃了计划。瑞典开发公司在“SU 膜蒸馏”中用平板组件，Enka AG 在“转换膜蒸馏”中用中空纤维组件。他们在开发相关体系时有了更进一步的理论认识，并报道了他们的理论模型和结果。八十年代末，Enka 将它的体系商业化，但并未引起足够的重视。因为膜蒸馏的产率使它不具备竞争性，在许多装置中不能使用膜蒸馏，所以从商业角度看，膜蒸馏几乎未得到承认。另一方面，膜蒸馏在理论领域引起的兴趣已日益显著。1990 年以后的研究膜蒸馏的文献比 1990 年以前已多了好几倍。膜蒸馏过程的多功能性和它包含了如此多的基本工程概念使得膜蒸馏引起了人们的理论研究兴趣。另外，对于那些能对环境产生好的效果或能解决环境问题的研究，人们愿意投入资金，而膜蒸馏正好具有这个要素。

4. 膜蒸馏的优缺点

相对于其它膜分离过程，膜蒸馏还是一种新的膜分离技术，它具有一些其它膜分离过程所不具备的优点：

- 1) 因为膜蒸馏能在常压和低于溶液沸点的温度下进行，如它可用于化工工业和医药领域中不能使用高温的分离场合，所以膜蒸馏在浓缩对温度敏感的物质上有很大的潜力。由于膜蒸馏的这一特性，也使它有可能利用太阳能、地热、温泉、温热的工业废水等廉价能源以降低过程的运转成本；
- 2) 膜蒸馏设备简单，形式多样（可以是卷式、中空纤维式、管式或平板式）；
- 3) 膜蒸馏和传统的蒸馏具有相似性，他们都靠气-液平衡作为分离的基础，都需要蒸发潜热使相态发生转变，但膜蒸馏除了操作温度比普通的蒸馏低得多之

外,它所需要得蒸发空间也比后者小得多,膜蒸馏用微孔膜的孔体积代替后者所需要的较大的蒸发空间,这大大减小了膜蒸馏装置的占地面积。

在膜蒸馏过程中,蒸发区和冷凝区十分靠近,却有效地防止了常规蒸馏中料液雾滴的污染和不可冷凝气体的干扰,避免了不溶物质的传输,使制得的水较纯,大大提高了蒸馏效率。

因为膜蒸馏只用疏水膜支撑气-液界面,再加上使用较低的操作温度,通过设备表面跑到环境中而损失的能量减少,所以膜蒸馏是一个高效率的分离过程,而且膜蒸馏中所用的膜比传统蒸馏中所用的金属表面不易被腐蚀或污染。

4) 与微孔疏水膜接触的两种液体间较低的温差能得到较高的膜蒸馏通量。

5) 利用水蒸气才能通过膜的性质,可以大规模低成本地制备超纯水。因为膜蒸馏的截流率为 100%,而反渗透制纯水,脱盐率一般为 95—98%左右。

6) 膜蒸馏与其它膜过程相比,一个突出的优点是这一膜过程可以处理浓度极高的水溶液,即可以把非挥发性溶质的水溶液浓缩到极高的浓度,甚至达到过饱和状态。例如,反渗透过程与溶液的渗透压有关,溶液浓度越高,渗透压就越大,所需操作压力也越大,所以反渗透难以用于浓缩高浓度的溶液。而膜蒸馏只要在膜的两侧有足够的温差和膜具有强的疏水性就可以进行高浓度溶液的浓缩,它不受渗透压的影响,而且在高浓度时,膜蒸馏的流量比反渗透的大^[8]。

膜蒸馏用于浓缩高浓度溶液的浓缩时,非挥发性的溶质能被浓缩到饱和状态,若溶质是易结晶物质,便会出现膜蒸馏-结晶现象,随着膜蒸馏的进行而不断析出结晶产物,这在其它膜过程中几乎是见不到的。膜蒸馏-结晶现象给应用膜过程直接生产固体结晶物带来了可能性。

7) 膜蒸馏组件很容易设计成潜热回收的形式,并具有以高效率的小型组件构成大规模生产体系的灵活性。

但到目前为止,膜蒸馏过程还有一些无法克服的缺点:

1) 膜蒸馏用于浓缩溶液时,若浓缩物的粘度大,则传质阻力大,因而流量小。

如膜蒸馏用于浓缩牛奶时,膜会被脂肪粘附而污染,从而使膜蒸馏通量很低^[8]。

2) 膜蒸馏的通量较小,虽然增加膜两侧的压力差可以显著增加膜蒸馏通量,但膜两侧的压力差最大不能超过液体进入膜孔的压力^[9]。也曾有专利报道^[10],在微孔疏水膜的表面复合亲水层可有效提高膜蒸馏通量,但在稀溶液浓度下仍不能与

反渗透、超滤等膜过程相比。

3) 膜蒸馏要使用微孔疏水膜。膜蒸馏较常使用几种膜中, 性能较好的 PTFE 膜, 材料成本和加工费用较高, 这都直接影响膜蒸馏技术的大规模应用。

4) 膜蒸馏的传质、传热现象间的相互影响很复杂, 但膜蒸馏表面上的简单性使人们难以弄清这种复杂的相互影响, 所以膜蒸馏技术的商业化速度很慢。

尽管如此, 膜蒸馏仍不失为一种有发展前途的膜分离过程。

5. 真空膜蒸馏

真空膜蒸馏是膜蒸馏中的一个类型, 相对于膜蒸馏中其它几种类型来讲, 真空膜蒸馏发展得较晚。但是, 因为它具有其它几种膜蒸馏类型所不具备的优点, 所以近几年来膜科学工作者们对于真空膜蒸馏的兴趣逐渐增大。

正如前文所述, 膜蒸馏中几种类型的不同之处在于他们的膜组件冷侧蒸汽的冷凝方式不同。真空膜蒸馏中前半部分的传递方式与前面所述的直接接触膜蒸馏的传递方式相同, 不同之处在于透过膜的蒸汽不是在冷凝液中直接冷凝, 而是被真空抽至膜组件外, 再冷凝。

直接接触膜蒸馏存在热利用效率较低的问题, 提供给进料溶液的很大一部分热量在穿过膜时由热传导损失掉了。气隙膜蒸馏虽通过在膜的透过物侧和冷凝表面间加一气隙解决了这个问题, 但同时也增加了传质阻力。气扫式膜蒸馏是将气体(如氮气)吹过膜表面, 使透过物在膜组件外部冷凝, 所以它与直接接触膜蒸馏和气隙膜蒸馏相比, 热传导损失和传质阻力都较小, 但因为很少量的透过物会在很大的流动空气中蒸发, 所以气扫式膜蒸馏构型中的冷凝器必须做更多的功。而真空膜蒸馏与以上三种膜蒸馏相比, 却不存在这些缺陷, 而且与它们相比, 真空膜蒸馏最突出的优点就是穿过膜的热损失可以忽略, 下游侧边界层的传质阻力较小。

除了前面所述的缺点外, 直接接触膜蒸馏还有一个不可弥补的缺陷, 即随着分离过程的进行, 下游侧温度逐渐上升, 从而使水通量逐渐下降。真空膜蒸馏可以克服这个困难, 因为真空膜蒸馏与直接接触膜蒸馏的不同之处在于真空膜蒸馏中, 被分离物质的热溶液流过分离膜时, 产生选择性的传质现象, 在膜的下游侧产生单一的气态物质, 该气态物质不是象直接接触膜蒸馏那样直接在下流侧冷凝于冷却水中, 而是由真空泵抽至组件外冷凝, 直接得到纯的分离物。这样就使下

游侧的温度不会随分离过程的进行而上升,避免了上面提到的直接接触膜蒸馏中存在的缺陷。另外,因为透过物是在组件外冷凝,所以可避免因膜的破裂而引起的透过物被污染的现象。

真空膜蒸馏过程与渗透蒸发过程相似,且经常会与后者混淆。真空膜蒸馏和渗透蒸发间的根本不同是膜在分离中所起的作用不同。真空膜蒸馏中用的膜是微孔膜,只起到支撑气-液界面的作用。虽然真空膜蒸馏的有些选择性是由扩散物质各自的努而森扩散速率决定的,但分离的最大程度却是由膜-溶液界面的气-液平衡条件决定的。另一方面,渗透蒸发则是用致密膜,而且是建立在物质内各组成成分在膜内的相对溶解性和扩散性的基础之上。因为两者的不同,所以真空膜蒸馏的膜蒸馏通量比渗透蒸发的流量大几倍。

真空膜蒸馏作为一种膜分离过程,还具有以下优点^[11]:

- 1) 可在低的蒸发温度下工作,通常低于 50-60℃;
- 2) 只需在设备内有限的体积内保持真空;
- 3) 在分离费用来说,真空膜蒸馏也可和其它膜过程相比^[12];
- 4) 真空膜蒸馏的分离效率高,膜蒸馏的通量较大。

和其它膜蒸馏构型相比,真空膜蒸馏的优点之一是穿过膜的传导热损失可忽略。这使纯水的真空膜蒸馏可用来测量实验室规模的膜组件内的界面层传热阻力,因为粗略地预测膜蒸馏中使用的多孔膜的构型数 $r \varepsilon / \tau$ 的值会产生很大的误差,所以可用纯水的真空膜蒸馏 $r \varepsilon / \tau$ 值^[13]。纯水的真空膜蒸馏还可以用来测实验室规模的膜组件的传质边界阻力^[14]。

真空膜蒸馏作为一种新的膜分离过程,还可用于从盐溶液中制超纯水、去除溶解了的气体、从水蒸气中选择性地去除挥发性的溶剂等。真空膜蒸馏还被研究作为增加生物反应产率而从发酵肉汤中连续去除乙醇的工具。

可见真空膜蒸馏在膜分离性能上的优势会使它越来越多地运用于分离、浓缩、净化等过程中。另外,因为真空膜蒸馏的组件和相关设备的独特性使得它能作为测试膜蒸馏组件性能参数或结构参数的一种工具。所以,虽然真空膜蒸馏起步较晚,但它所具有的优点使它有相当广阔的发展前景。

6. 膜蒸馏所用膜

1) 膜材料

六十年代 Bodell, Findley 和 Wely 等人发明了膜蒸馏过程时, 他们使用的是纸、胶木、玻璃纤维、玻璃纸、尼龙、硅藻土等粗糙的材料, 这些膜实际上并不适用于膜蒸馏^[4]。六十年代后, 出现了许多疏水膜。1970 年, Gore 制成 PTFE 膜, 1976 年, 他又用延展法制成 PTFE 膜, 该膜具有化学稳定性和疏水性。1980 年, Millipore 制成 PVDF 膜。PVDF 膜和 PTFE 膜都可用于膜蒸馏过程, 但一般 PTFE 膜较常用。用于膜蒸馏的还有 PP 以及表面涂敷防水层的 PV 醋酸纤维素膜, 尼龙膜等膜材料。八十年代末期, PP、PTFE、PVDF 等疏水性微孔膜的研制成功并商业化, 使膜蒸馏过程的开发和应用有了较大的发展。

因为膜蒸馏过程可选用的膜材料不多, 而且这些可选用的膜在膜蒸馏过程中的应用性能也不太理想, 所以膜研究者们对于如何通过改性现有膜材料进行了大量的研究。

吴庸烈、孔瑛等人对膜材料的研究较多, 先后发表了数篇文章^[15, 16]。但是从近几年国内的有关文献来看, 对膜材料的改性基本集中在 PVDF 膜上。原因之一可能是 PVDF 产业化程度不高且较 PTFE 易制备, 可开发的潜力还较大, 所以研究者们对它比较关注。

用于膜蒸馏的膜的关键性能是疏水性、孔隙率和膜孔径。

2) 膜的疏水性

膜的疏水性是由膜材料对水的接触角来表征的, 而膜材料对水的接触角又是由膜材料的表面张力决定的。膜对水的表面张力越大, 它的疏水性就越好, 那么它的蒸馏性能也越好。PTFE、PVDF、PP 是近些年来较常用的三种膜材料, 其中, PTFE 的表面张力最大, PP 和 PVDF 的表面张力相差不大。在这一点上, PTFE 是占绝对优势的。实际应用中, 人们发现 PTFE 和 PVDF 的疏水性比 PP 好, 这是因为 PTFE 和 PVDF 的分子结构中含氟原子, PTFE 的疏水性远大于 PVDF 正是因为 PTFE 中的每一个结构单元含有四个氟原子, 而 PVDF 中每一个结构单元中只含两个氟原子。

PTFE 和 PVDF 除了疏水性比 PP 好之外, 还具有耐氧化性、抗化学性好的优势, 所以他们被认为是一种较理想的膜材料。在实验室研究中, PTFE 和 PVDF 确实是一种较理想的膜材料, 但 PTFE 和 PVDF 的熔点较高, 且 PTFE 还具有难溶性, 所以它们的加工性差。因为 PTFE 不溶而难以成孔, 所以 PTFE 微孔疏水膜只能

通过高能辐射成孔, PVDF 微孔疏水膜一般由相转换法制备得到, 这两种制膜方法的成本较高, 且易引起环境污染。而 PP 微孔疏水膜的制膜工艺是先熔融挤出、结晶, 然后拉伸取向使其成孔。这种方法易于产业化, 而且 PP 价廉。但 PP 作为膜材料也存在这缺陷: 疏水性不是很好, 且易产生静电、易被污染, 抗氧化性也较差。

因此, 研制出既具有良好疏水与透气性, 又价格低廉的膜材料对于膜蒸馏的发展是至关重要的。

3) 膜的孔径及孔隙率

在膜蒸馏中使用的膜的孔径从 100\AA 至 $1\mu\text{m}$ 不等, 选择膜孔径时要考虑两个因素: (1) 孔径必须足够大能达到所需的水通量; (2) 孔径要足够小使得膜两侧的液体不能透过。透过一个膜孔的 mol 流量为

$$N \propto \frac{\langle r^\alpha \rangle \varepsilon}{\tau \delta} \quad (1)$$

当为努而森流动时 $\alpha = 1$, 当为粘滞流动是 $\alpha = 2$, ε 为膜的孔隙率, τ 为膜的曲率, δ 是膜的厚度。

方程(1)表明要提高膜的通量必须增大膜的孔隙率和孔径, 同时缩短传输路径, 即减小 $\tau\delta$ 值。Schneider 等^[17]证明了对于他们的膜蒸馏体系孔隙率是最重要的。

Gostoli 和 Sarti 等声称在膜较厚的情况下, 直接接触膜蒸馏的水通量是与 $1/\delta$ 成正比的^[18, 19]。然而当膜比较薄时, 水通量和膜厚没有多大关系 (即当 $\delta = k_m/U$ 时, 此处 k_m 是膜的热传导速率, $1/U = 1/h_f + 1/h_p$, 此处 U 复合了上游侧与下游侧边界层的阻力), 这种现象和比较薄的膜的热损大有关系。如果原料液有明显的渗透压, 这种现象就更为明显, 如果膜太薄甚至引起负流量^[18, 19]。

为减少透过膜的热传导, 孔隙率也是膜的重要的参数

$$Q_m = h_m \Delta T_m, \quad h_m = \varepsilon h_{mg} + (1 - \varepsilon) h_{ms} \quad (2)$$

其中 ε 为孔隙率, h_{mg} 和 h_{ms} 分别代表膜孔内气体及膜本身的传导系数。由于 h_{mg} 比 h_{ms} 低一个数量级, 增大孔隙率可大大降低 h_m 的值, 这对提高膜蒸馏的水通量是有利的。

这里有必要介绍一下关于膜的润湿。

膜所允许的最大孔径和操作条件之间的关系可用 Laplace (Cantor) 方程表示:

$$P_{liquid} - P_{vapor} = \Delta P_{interface} < \Delta P_{entry} = \frac{-2B\gamma_L \cos\theta}{r_{max}} \quad (3)$$

其中为 γ_L 液体的表面张力, θ 为液固接触角, r_{max} 为最大孔半径, B 是由孔结构决定的结构因子。

尽管方程未含有温度及溶液组分相, 但这些参数对液固接触角及液体的表面张力有重要影响, 这些影响在选择膜材料的时候不能忽略。总的来说, 在膜蒸馏体系中汽液接触角必须大于 90° , 典型的疏水膜接触角为 130° , 此时对于孔径为 $1\mu\text{m}$ 的圆柱形柱状孔 ($B=1$) 其渗透压力仅为 185Kpa 。强表面活性剂的存在能大大地降低 $\gamma_L |\cos\theta|$ 的值, 因此, 必须注意不能让膜器件或操作液体被一些清洁剂或其它的表面活性剂污染。

表面张力代表了穿过汽液界面到达渗透压力 ΔP_{entry} 所需的压力差, 当 $\Delta P_{interface}$ 大于 ΔP_{entry} 时, 液体即可透过膜孔。一旦有一个膜孔被渗透, 就可以称膜被润湿了, 必须将其完全清洗烘干才能用其支撑起汽液界面。在此之前即使减小作用在膜上的静压力也不会使膜回复到未润湿的状态。此种现象可由 Figure 3 作更直观的描述。

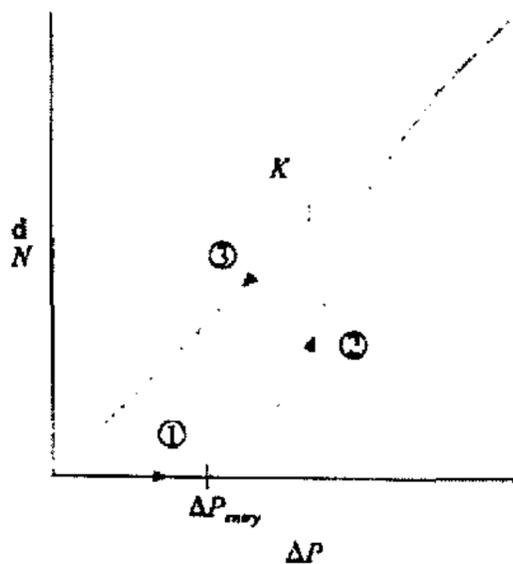


Figure 3

图中是将作用在膜上的静压力增大到突破了 ΔP_{entry} 然后再突然降低的过程，在 ΔP_{entry} 被突破之前没有液体能进入到膜内 (step 1)，静压力突破 ΔP_{entry} 这一点时，液体开始进入到膜中最大的通孔中。随着静压力增大，越来越多的孔有水进入，水通量随着增大 (step 2)。一旦所有的孔都被水侵入，透过膜的水通量即遵循 Darcy's 定律 ($N=K$)，此时减小静压力使得水通量线性降低 (step 3)，Sarti 和 Pena 等已经用典型的膜蒸馏用膜证明了此现象^[20,21]。

膜被润湿后液体可直接穿透膜将会产生一系列的问题，这取决于所用膜蒸馏的类型及液体压力。例如，在直接接触膜蒸馏和气隙膜蒸馏当中，原料液（上游侧）可通过润湿的孔进入到另一侧（下游侧），会污染馏出物。在直接接触膜蒸馏过程中，可以通过保持下游侧静压大于上游侧的方式来避免此问题。这样，即使膜被润湿了总的水通量下降但仍可以保证馏出物不被污染。然而，任何膜蒸馏装置的设计都应避免润湿情况发生。Schneider 等建议在实际应用中膜的孔径不要超过 $0.5\mu\text{m}$ 到 $0.6\mu\text{m}$ 以避免膜的润湿^[22]。一旦膜被润湿，膜蒸馏的水通量会大幅度下降，膜被完全润湿后，膜蒸馏水通量为零。

7. 膜蒸馏的应用比较

1) 直接接触膜蒸馏

直接接触膜蒸馏较适用于主原料是水的情况，如脱盐或水溶液的浓缩。实际上用直接接触膜蒸馏进行脱盐的研究较多，也有人用其浓缩水果汁、血液及废水处理等。1991年，Cakabro 等曾用直接接触膜蒸馏处理纺织厂废水，将颜料脱除^[23]。1994年，Zolotarev 等用其处理重金属污染水^[24]。Cakabro 等用其浓缩桔子汁^[25]，Sanjay 等浓缩甘蔗糖浆，Lagana 浓缩苹果汁^[26]，Sakai 甚至用直接接触膜蒸馏来浓缩血液^[27]。

2) 气隙膜蒸馏

直接接触蒸馏有热损大的缺点，研究者们想出了在冷凝侧加入一层空气的方法来减小热传导，于是出现气隙膜蒸馏。与直接接触膜蒸馏相比，气隙膜蒸馏还具有从水溶液中脱除挥发性物质的优势。在直接接触膜蒸馏中，下游侧挥发性物质的浓度不能很高以防止膜的润湿，而在气隙膜蒸馏中由于下游侧未与膜直接接触，不会有此种情况发生。但气隙膜蒸馏又有新的缺陷，即加入的空气隔热层阻碍了传质，使得通量下降。Hsu 等在海水淡化实验中将直接接触膜蒸馏与气隙膜

蒸馏进行了对比,发现气隙膜蒸馏的通量远小于直接接触膜蒸馏。所以气隙膜蒸馏的应用多集中在水—挥发性组分的分离上。例如, Gostoli、García-Payo 等曾用气隙膜蒸馏分离水—乙醇溶液^[28, 29]。Udriot 等还发现用气隙膜蒸馏可以很好的用来分离水—HCl、水—丙酸的共沸混合物^[30]。也有将气隙膜蒸馏用于地热水脱盐^[31]以及分离蔗糖水溶液的报道^[32],但相对来说文献很少。

3) 气扫式膜蒸馏

鉴于直接接触膜蒸馏热损大、气隙膜蒸馏传质阻力大的缺陷,研究者在此基础上进行了改进,用气体吹过膜的下游侧,即出现了气扫式膜蒸馏。但不幸的是气扫式膜蒸馏又有更大的缺陷:冷凝器必须做很大的功才能冷凝下游侧的蒸汽,使得能耗太大。因此很少有人使用气扫式膜蒸馏,只有少数人对其进行了研究,且仅限于理论及数学模型^[33-35]。

4) 真空膜蒸馏

前文已详细地介绍过真空膜蒸馏,除 $\Delta P_{interface}$ 高、易发生膜的润湿之外,其它方面皆优于其它膜蒸馏。因此真空膜蒸馏的使用很频繁。如 Couffin 等用真空膜蒸馏分离水—卤化有机挥发物的混合物^[36]。Izquierdo-Gil 等用真空膜蒸馏分离水—乙醇混合物^[37]。Serena 等用真空膜蒸馏对模拟葡萄汁进行浓缩^[38]。Urriaga 等用真空膜蒸馏分离水—氯仿混合物时,将其与全蒸发过程进行了比较,发现两者通量相差不大,但全蒸发过程的选择性较好^[39],他们还对其动力学进行了研究。Corinne 用真空膜蒸馏进行了海水淡化^[40],并且与反渗透过程进行了比较,指出选择合适的操作条件及进行合理的过程设计,真空膜蒸馏完全可以与反渗透过程相媲美,其通量大,耗能少。若成功利用太阳能,优势更为明显。

第二章 中药制备技术的现状

中药是我国的医药产业传统的瑰宝，是我国五千年历史文化的产物，在我国占有举足轻重的地位，其不仅深受我们人民的喜欢，而且也逐渐被世界各国人民所接受，国际社会对中药的需求正日益扩大，尤其是日本、韩国等东南亚国家。我国有世界上最丰富的中草药资源，拥有众多疗效良好的中药配方和一支庞大的优秀传统民族产业，又是当今快速发展的新兴产业；是我国医药经济中独具特色的重要组成部分，也是国际医药工业，特别是植物药、天然药物工业的有机组成部分。但是随着时代的发展和科技的进步，我国中药在医药市场中的地位受到了严峻的挑战。中药制药，无论从资源、知识产权等方面来看，应成为我国的支柱产业。但目前中药制剂工艺滞后，作用机制不明，质量控制困难，限制了中药在国际市场的竞争力。其原因是多方面的，最根本的原因则是药效物质基础不明确。因而中药药效物质基础研究是中药现代化行动中的重中之重。从1996年以来，我国提出了《中药现代化行动纲领》，开始了传统医药现代化的进程。中药生产过程一般为：药材的前处理—提取处理（或粉碎处理）—制剂加工—成药。其中提取处理的本质，即是从中药材（植物、动物或矿物药等）中去粗存精、去伪存真，从而获取药效物质的过程。通常将此过程称之为“制备”。沿用至今已数千年的水煎煮或酒浸泡是制备过程；打粉入药，从生物药剂学的角度未看，是改变药物的物理状态增加其比表面积从而有利吸收，其本质也是“获取”药效物质的手段。

具体到中药的制备技术，可以分为：

1) 中药前处理技术，即将中药从原始状态加工使其变为可提取状态，包括切药技术、炒药技术、煮制技术等。

2) 中药提取技术，即将经过前处理后变小的中药有效成分提取或者萃取出来，包括逆流提取、动态提取、超声波提取、超临界二氧化碳萃取等。

3) 中药分离技术，即将提取出的有效成分分离出来，包括固液分离技术、絮凝分离技术、蒸馏分离技术等，膜分离技术^[4]也包括在内。

4) 中药浓缩技术，即将含有效成分较低的混合液加工为含量较高的混合液，这当中包括真空薄膜、离心薄膜、外循环式真空板，膜蒸馏技术应该包含在此类

当中。

5) 中药干燥技术, 即将浓缩好的中药混合液烘干, 从而得到成品。

中药生产每一阶段都包括一个或若干个混合物的分离操作。中药生产过程的混合物包括天然药物和生产过程中形成的混合物, 分为有气相、液相和固相, 形成单一的或非单一的物系。分离过程就是将一混合物转变为组成互不相同的两种或几种产物的操作, 其目的是最大限度的保留有效成分, 去除无效和有害的成分。与化工、西医药产品相比, 以生物物质为主体的中药物质分离的难度要大的多。首先, 在初产品中, 被提取物浓度通常很低; 其次, 须处理的物料往往是成分复杂、粘稠的多相体系。无论是热力学特征, 流体力学特性以及传动、传热、传质等方面, 中药体系与一般化工、医药体系相比都要复杂的多。而最困难的还在于中药药效物质的复杂性与不确定性(至少就目前而言, 由药理模型来筛选可代表中药复方整体作用的化学成分几乎是不可能的)。为此, “有效中药复方是具有多靶作用的组合天然化学药物”^[43]已渐成中医药界的共识。由于中药成分的多元化, 为从中药及其复方中获取尽可能完整的“天然组合化学库”, 适宜的中药制备技术应使其产物具有多种成分(有效成分或有效部位), 而摒弃源自于植物体内的淀粉、蛋白质、纤维素、糖类、叶绿素等。

近年来, 为方便使用, 我国科研人员开发了各种药丸、口服液等中药制剂, 但这些中药制剂的制备技术基本上还是采用传统的水煎、酒精浸出等提取工艺以及敞口浓缩、薄膜浓缩、真空浓缩等浓缩工艺。制备技术的落后, 一是直接导致我国的中药出口以半成品和原材料为主, 而经日本、韩国等先进国家加工后的成品价格则上升几十倍、几百倍甚至上千倍; 二是以相对比较落后的工艺生产的中成药, 则由于生产工艺中处理时间长或温度偏高等, 极大地影响了产品的质量和外观, 从而影响产品进入国际市场; 而且能耗大、成本偏高, 尤其是传统的蒸馏浓缩技术。例如, 省中药研究所与浙江大德制药有限公司采用匀浆、挤汁、喷干工艺来制备国家四类新药益母草制剂, 但在该产品的生产过程中, 浓缩过程一直没有很好的解决方法, 传统的浓缩方法由于温度过高, 使产品的颜色变深, 产品的质量受到影响。研究开发新的技术和设备, 使能在较低的温度下进行中药提取液的浓缩与分离, 是我国中药现代化必须解决的课题之一。

第三章 课题的提出

1. 课题提出

1) 前文中已经提到中药制备技术的落后严重影响了中药在市场上的竞争力, 已成为中药技术现代化的一个瓶颈。其中中药提取液的浓缩是中药制备技术中较关键的一步, 降低浓缩温度、缩短浓缩时间成为此技术的关键。膜蒸馏技术用于水溶液的浓缩正好具备了以上的优势, 其操作温度较低、设备简单、占地面积小、耗能少且便于利用余热等特点使其很有希望成为浓缩中药提取液的更佳方式。

2) 国内对膜蒸馏本身的研究还很欠缺, 无论从理论还是应用上都有很大差距。对于这种新型的膜分离过程, 有必要投入人力物力加大研究的力度。

2. 研究的内容:

1) 选用华滤公司生产的聚丙烯中空纤维膜, 封装膜器件, 搭建直接接触膜蒸馏和真空膜蒸馏的装置。

2) 通过实验将直接接触膜蒸馏和真空膜蒸馏进行对比, 并对其差别进行分析, 确定浓缩中药提取液的最佳膜蒸馏方式。

3) 研究膜蒸馏过程对中药提取液中有效成分的影响, 以确定应用此种膜蒸馏过程的可行性。

4) 研究膜蒸馏条件及膜材料对蒸馏效率(水通量)的影响, 以确定浓缩的较佳的工艺条件。并对膜污染的情况进行初步探讨。

5) 在膜蒸馏过程中尝试使用超声波, 考察其对水通量等的影响。

6) 应用前面实验中得到的大量的实验数据进行数学模拟, 以得到难以直接测得的膜本身的参数, 并对直接接触膜蒸馏和真空膜蒸馏中的极化现象进行定量分析。

7) 利用前文得到的实验数据对本实验使用的膜蒸馏的传质机理进行分析。

3. 本课题的理论意义

1) 通过本课题的研究, 可建立膜蒸馏条件和蒸馏效果间的关系。

2) 进一步加深了对直接接触膜蒸馏和真空膜蒸馏传质机理的了解; 对于实验数据的模拟, 可更直观地对直接接触膜蒸馏和真空膜蒸馏中存在的极化现象进行比

较。

3) 通过将膜蒸馏用于中药提取液的浓缩, 开辟了膜蒸馏应用的新领域。

4. 本课题的实际意义

1) 将膜蒸馏技术用于中药提取液的浓缩, 可大大改进中药制备环节中的浓缩技术, 使中药产品实现高附加值, 加快中药现代化的进程。

2) 膜蒸馏技术可在低温、低压下进行, 具有较高的分离效率与低能耗的特点, 所用设备简单, 操作方便, 可在技术力量薄弱的地区应用, 所以研究膜蒸馏过程, 开发它的实际应用价值, 对于我国某些落后地区很有意义。

3) 膜蒸馏过程只需膜两侧保持适当的温差便可进行, 所以可利用地热、太阳能、温泉、工业余热等廉价能源, 这对能源日趋紧张的当今世界, 是很有意义的。所以本课题的研究对于能源的节约很有实用价值。

第二部分 实验及讨论部分

第一章 实验说明

1. 实验材料

本实验主要采用聚丙烯中空纤维微孔膜, 由杭州华滤膜工程有限公司提供。其规格为: 外径 $366\ \mu\text{m}$, 壁厚 $47\ \mu\text{m}$, 透气率 $5.46 \times 10^{-2}\ \text{cm}^3/\text{S} \cdot \text{cmHg}$, 孔隙率 40%, 平均孔径 $0.07\ \mu\text{m}$ 。以下实验未特殊说明时均采用此膜材料。

2. 膜组件:

本实验皆采用自封装的外壳为玻璃或有机玻璃的膜组件。如图 4 中所示:

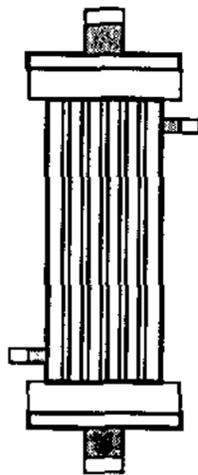


Figure 4 膜组件

其封装步骤简述如下:

- 1) 加工内径 18mm、长度约 25cm 并在分别距管口 20mm 处开有出口的圆柱形玻璃管或有机玻璃管; 并以环氧胶 A 组分: 环氧胶 B 组分=4:1 的比例配置环氧胶。
- 2) 截取一定长度及根数的 PP 中空纤维膜放入圆柱形玻璃管内, 尽量与玻璃管平行, 两头用 ABS 胶封住膜孔, 静置若干分钟 (防止步骤 3 中有环氧胶进入堵塞膜孔)。

- 3) 用配置好的环氧胶封住玻璃管一端，24 小时固化后，封另一端。
- 4) 将玻璃管两端多余的环氧胶切去，直到与管口齐平。
- 5) 对所得的膜组件进行检漏测试，确定无液漏。

这里引入装填密度的概念：

$$\text{装填密度} = \frac{\text{膜组件中装入的膜纤维的根数} \times \text{膜横截面积}}{\text{膜组件的横截面积}} \times 100\%$$

3. 膜蒸馏装置：

本实验主要采用真空膜蒸馏和直接接触膜蒸馏的方式对中草药的提取液进行浓缩，实验装置如下图：

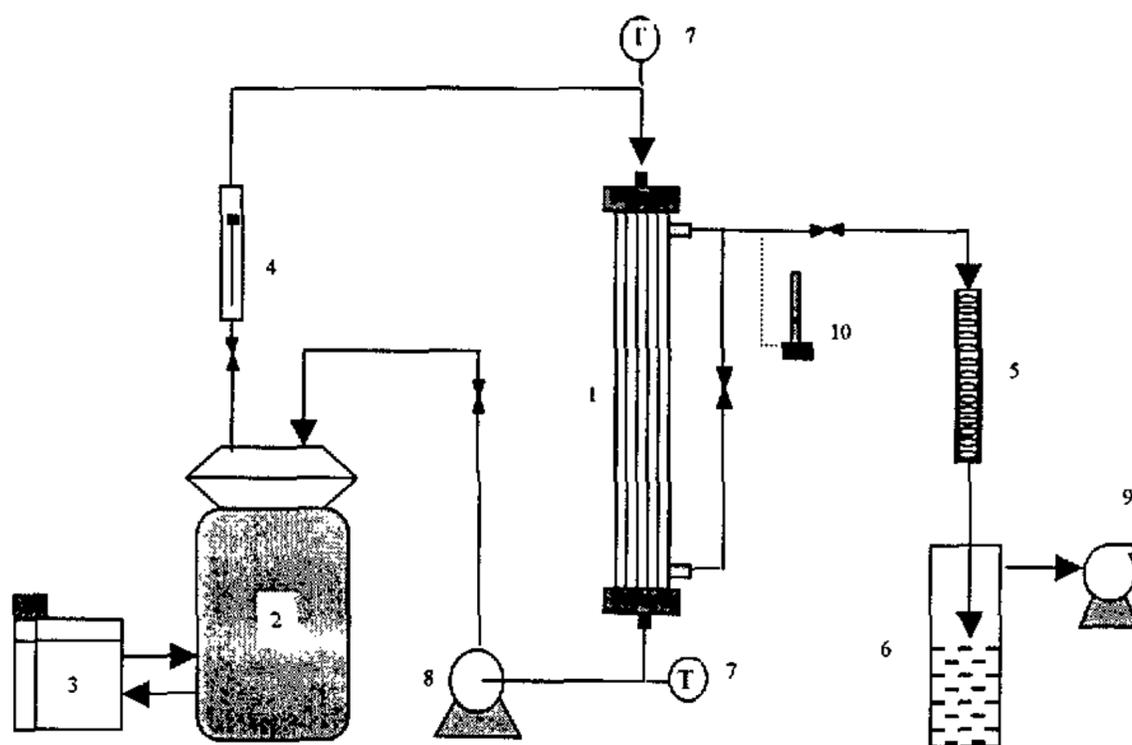


Figure 5 真空膜蒸馏装置图

1-膜组件 2-储料罐 3-恒温水浴 4-流量计 5-冷凝管 6-蒸馏水收集瓶 7 数字温度计 8-磁力驱动泵 9-真空泵 10-压力表

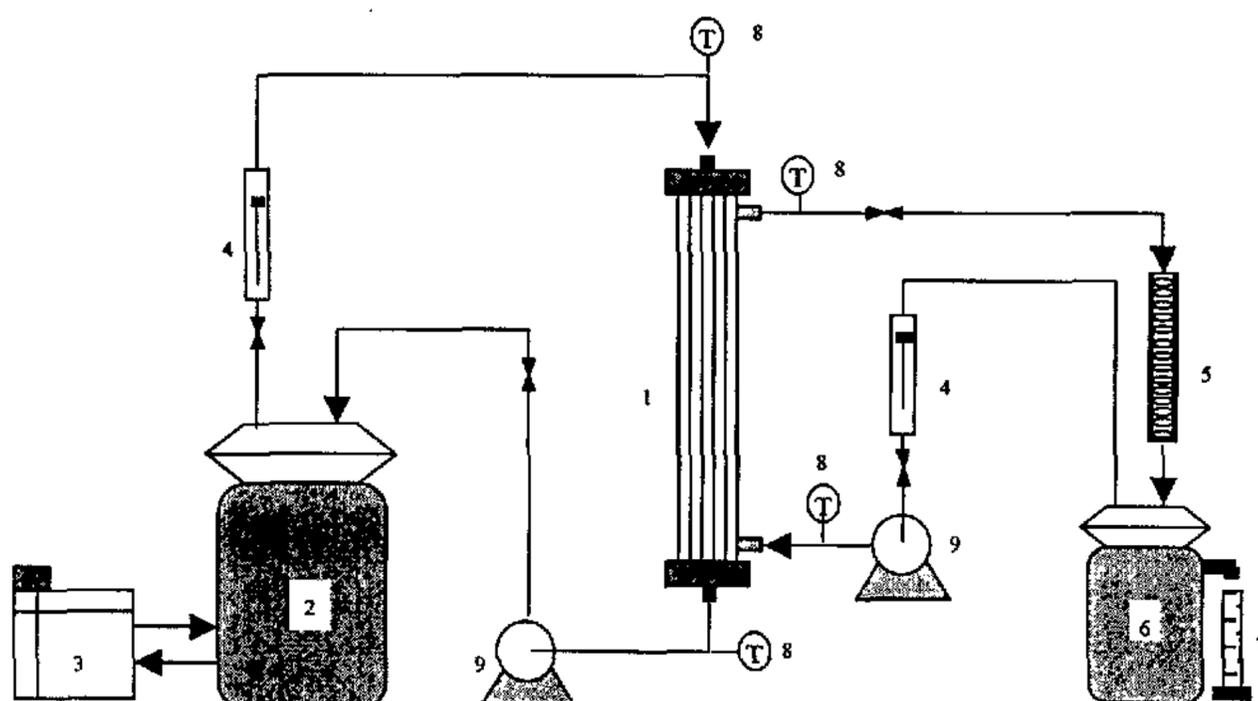


Figure 6 直接接触膜蒸馏装置图

1-膜组件 2-储料罐 3-恒温水浴 4-流量计 5-冷凝管 6-低温恒温槽 7-量筒 8-数字温度计
9-磁力驱动泵

4. 实验流程

对于真空膜蒸馏，原料液（待浓缩的中药提取液或 NaCl 水溶液或自来水）在恒温水浴中恒温至所需要的温度，经磁力循环驱动泵流至膜器件中。原料液以一定流速流经中空纤维膜内侧（以下实验无特别说明皆为流经内侧），然后再回流至恒温水浴中，往复循环。膜的外侧抽真空（无特别说明皆为两端同时抽真空），由于膜是疏水性的，只有原料液中的水蒸气分子从膜壁中扩散出来，经冷凝装置冷凝，可测得其水通量。随着水蒸气的不断扩散，冷凝，原料液（此处仅限中药提取液和 NaCl 水溶液）便不断被浓缩直至所需浓度。根据测得的水通量可知浓缩效率。

对于直接接触膜蒸馏，原料液循环一侧同真空膜蒸馏，另一侧直接用冷凝水循环，将透过膜的水蒸气带走。水通量可以通过单位时间内溢出低温恒温槽的水的量来确定。

5. 实验仪器规格

恒温槽：CS 501 低温恒温槽： SDC-6 磁力驱动泵：MP-55RZ

流量计： LZB-6/LZB-10 数字温度计： WNY-150A/WMY-01

6. 一些用语含义

水通量：单位时间单位膜面积蒸馏出的纯水的量 ($\text{Kg}/\text{m}^2\text{h}$)

固含量：烘干原料液后所剩固体的质量与原料液总质量的比

上游侧：即原料液一侧

下游侧：真空侧（真空膜蒸馏）或冷凝水侧（直接接触膜蒸馏）

第二章 直接接触膜蒸馏与真空膜蒸馏的比较

1. 实验原料:

35g/L 的 NaCl 水溶液 (等同于海水的浓度);

固含量约 2.5% 的新鲜益母草提取液 (具体处理过程在 P33 中有详述)

2. 实验条件:

2.1 直接接触膜蒸馏:

(1) 采用装填密度 21.9% 的膜器件, 以固含量为 2.5% 益母草提取液为原料液。上游侧流速固定为 0.4m/s, 下游侧流速固定在 0.4m/s, 上游侧温度分别固定在 37°C, 44°C, 53°C, 58°C, 65°C, 上游侧与下游侧温差保持在 10°C。测其水通量。

(2) 采用装填密度 33% 的膜器件, 以 35g/L 的 NaCl 水溶液为原料液。上游侧温度固定为 55°C, 上游侧与下游侧温差保持在 10°C。上游侧流速分别为 0.1 m/s, 0.2 m/s, 0.3 m/s, 0.4 m/s, 0.5m/s, 下游侧流速保持在 0.4 m/s。测其水通量。

2.2 真空膜蒸馏:

(1) 采用装填密度 21.9% 的膜器件, 以固含量为 2.5% 益母草提取液为原料液。上游侧流速固定为 0.4m/s, 下游侧绝对压力保持在 40mmHg, 上游侧温度分别固定在 33°C, 36°C, 40°C, 48°C, 57°C, 测其水通量。

(2) 采用装填密度 33% 的膜器件, 以 35g/L 的 NaCl 水溶液为原料液。上游侧温度固定为 55°C, 下游侧绝对压力保持在 40mmHg, 上游侧流速分别为 0.1 m/s, 0.2 m/s, 0.3 m/s, 0.4 m/s, 0.5m/s。测其水通量。

3. 实验结果及讨论

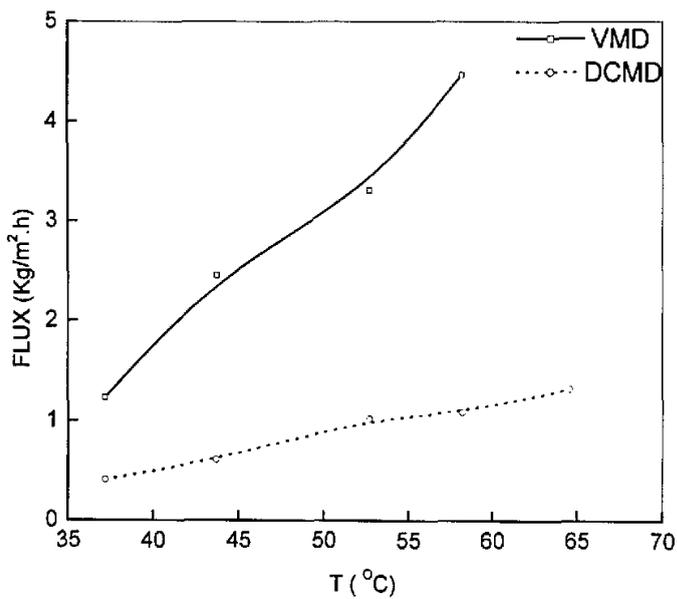


Figure 7 直接接触膜蒸馏与真空膜蒸馏水通量随温度的变化关系

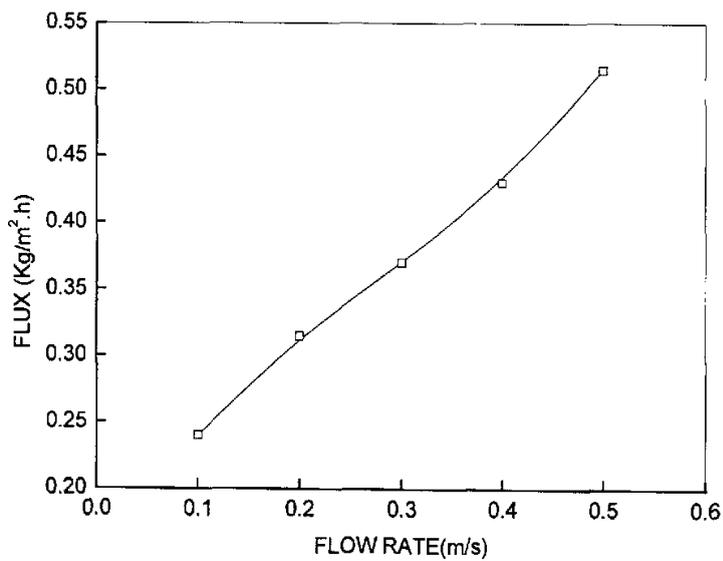


Figure 8 直接接触膜蒸馏水通量随流速的变化关系

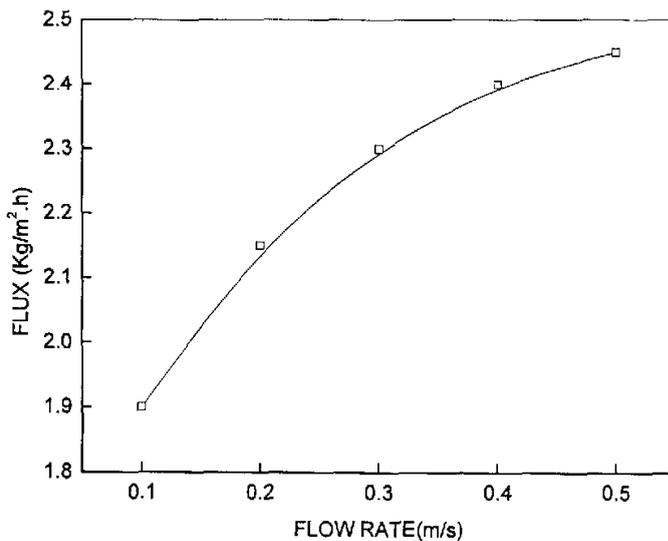


Figure 9 真空膜蒸馏水通量随流速的变化关系

图 7 对比了直接接触膜蒸馏和真空膜蒸馏水通量随温度的变化关系。从图中可以看出，在其他条件尽可能相同的情况下，真空膜蒸馏的水通量远远高于直接接触膜蒸馏。这和两者的传质机理有关，在后文中将有详细讨论。

从图 8 中可以看到，在此实验范围内随着上游侧流速的增大，直接接触膜蒸馏的水通量一直增大。而在图 9，在同样的实验范围内，真空膜蒸馏的水通量先增大后趋于平稳。这是由于膜蒸馏过程中存在着“极化”现象，其原理图如下：

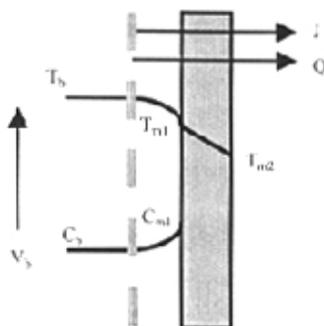


Figure 10 膜蒸馏中的极化现象

其中 V 代表原料液的流速, C 表示浓度, T 为温度, b 表示原料液本体, m 表示膜表面, 1 表示上游侧, 2 表示下游侧。 J 表传质, Q 表传热。虚线与膜之间为边界层, 右侧同左侧 (DCMD), 温度与浓度的边界层并不一致, 此处仅表示示意。

根据膜蒸馏的传质机理, 上游侧膜孔处因为水蒸汽穿过膜孔扩散到了下游侧, 随着膜蒸馏过程的进行, 与膜相邻的料液浓度逐渐增大。相对于离膜表面较远的料液本体, 膜上游侧界面处极薄的一层浓度比本体溶液浓度高的料液层即被称为“边界层”。因为存在浓度梯度, 所以本体料液中易挥发组分会从料液本体中扩散到膜上游侧表面处的边界层, 而边界层中的非挥发性组分则从边界层向本体溶液扩散, 从而减小膜上游侧表面料液浓度的增大。这就是“浓差极化现象”。

浓差极化存在的同时, 也存在着“温差极化”。热溶液在本体溶液中的温度与在膜上游侧表面处的温度不同。由于热溶液中的水在膜上游侧表面蒸发, 消耗掉热溶液的一部分热量, 水蒸气在膜两侧压差的推动下穿过膜扩散到膜的下游侧, 这部分热量的损失使膜上游侧表面处的溶液温度低于本体溶液。另一方面, 因为膜具有热传导性, 且下游侧的温度低于上游侧, 所以上游侧的热量会通过膜传导到下游侧。这又使膜上游侧表面处的溶液损失了热量而导致温度降低。因为膜组件的上游侧不断有浓度、温度都恒定的料液流过, 膜上游侧界面处的膜蒸馏也在不断进行, 所以边界层和本体溶液之间的质量和热量传递一直在进行。

当上游侧流速增大时, 湍流程度增大, 本体溶液和边界层内溶液间的传质传热增强, 这就使膜上游侧表面处的溶液浓度的上升程度和温度的下降程度都相对减小, 即“浓差极化”与“温差极化”减弱。膜蒸馏的水通量增大, 如上图所示。直接接触膜蒸馏相对于真空膜蒸馏来说, 其极化现象更为严重, 因为对于前者, 膜两侧均存在极化现象, 而真空膜蒸馏只在一侧存在; 而且在直接接触膜蒸馏过程中, 下游侧的低温液体直接与膜表面接触导致透过膜的热传导远远大于真空膜蒸馏过程, 加重了“温差极化”, 因而当上游侧流速增大时, 直接接触膜蒸馏的水通量有较大幅度的提高, 真空膜蒸馏变化较小一些。

综合以上, 真空膜蒸馏与直接接触膜蒸馏相比, 前者的水通量高于后者, 即膜蒸馏的效率较高; 真空膜蒸馏中的极化现象较弱, 热损耗远远小于直接接触膜蒸馏, 因而真空膜蒸馏相对来说有较大的应用优势。因此, 下文中用膜蒸馏对中药提取液进行浓缩的实验大多采用了真空膜蒸馏的形式。

第三章 膜蒸馏对中药提取液有效成分的影响

1. 实验对象

由大德制药提供新鲜益母草榨汁，自然沉淀，取上清液，经 500 目筛过滤，测得固含量为 2.5% 左右；赤芍：市售，煎煮后取煎煮液，经 500 目筛过滤，测得其固含量为 2.5% 左右。

益母草中主要有效成分为水苏碱，赤芍煎煮液中有效成分为赤芍苷，后文主要针对此两种成分进行分析。

2. 实验装置：采用真空膜蒸馏装置如第一章图 5。

3. 实验条件

1) 鲜益母草的浓缩：采用装填密度 7.4% 的膜器件，上游侧流速固定为 0.6m/s，温度分别控制在 36℃，38℃，48℃，57℃，膜下游侧绝对压力保持在 40mmHg。在各个条件下蒸馏 1.5 小时，检测馏出液中的水苏碱含量即浓缩液中水苏碱的保留率。

2) 赤芍煎煮液的浓缩：采用装填密度 7.4% 的膜器件，上游侧流速固定为 0.6m/s，温度分别控制在 33℃，40℃，49℃，58℃，膜下游侧绝对压力保持在 40mmHg。在各个条件下蒸馏 1.5 小时，检测馏出液中赤芍苷的含量及其浓缩液中赤芍苷的保留率。

3) 中药有效成分在膜上的吸附随蒸馏时间的变化：以赤芍煎煮液为实验对象，采用封装密度 7.4% 的膜器件，上游侧流速固定为 0.6m/s，温度控制在 50℃ 左右，下游侧不抽真空。分别在循环 0.5h，1h，2.5h，4.5h，7h，11.5h 后取样，检测样品中赤芍苷的浓度。

4. 结果检测

1) 鲜益母草汁中水苏碱的检测：薄层扫描法。用盐酸水苏碱的甲醇溶液作为对照品溶液，将被分析样品溶液和对照品溶液交叉点于同一硅胶 G 薄层板上，以 ET 醇-HCl-H₂O(4:15:0.5) 展开，喷改良碘化铋钾显色。 λ_s : 510nm, λ_R : 660nm 进行扫描测定，误差范围：<5%。

2) 赤芍煎煮液中芍药苷含量测定：高效液相色谱法。用十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂，以乙腈-0.05%磷酸二氢钾(15:18)为流动相，检测波长为 230nm，流

速 1ml/min。以芍药苷的甲醇溶液为对照品溶液，将其与被分析样品溶液一同注入液相色谱仪即得结果。误差范围<2%。

有效成分保留率的计算：

$$\text{浓缩后体积} \times \text{浓缩后有效成分浓度} / \text{浓缩前体积} \times \text{浓缩前有效成分浓度} \times 100\%$$

吸附率的计算：

$$1 - (\text{循环前浓度} / \text{循环后浓度}) \times 100\%$$

5. 实验结果及讨论

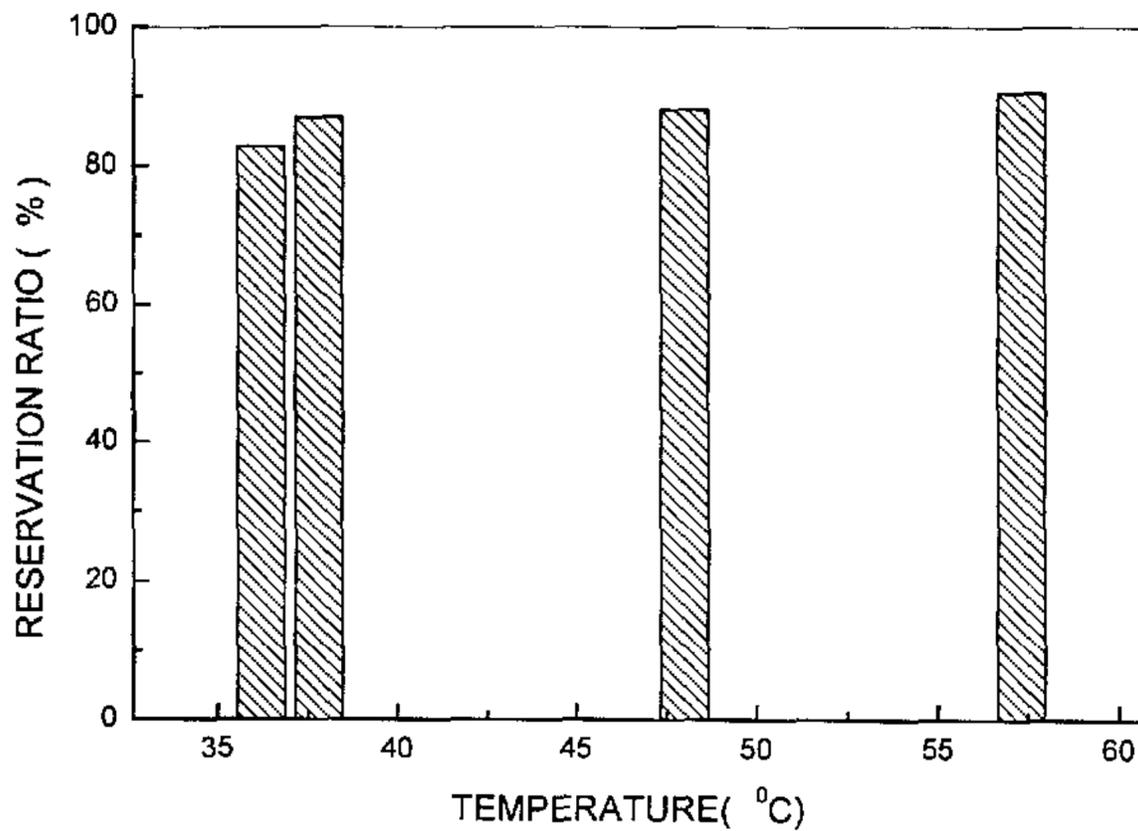


Figure 11 水苏碱的保留率随温度的变化

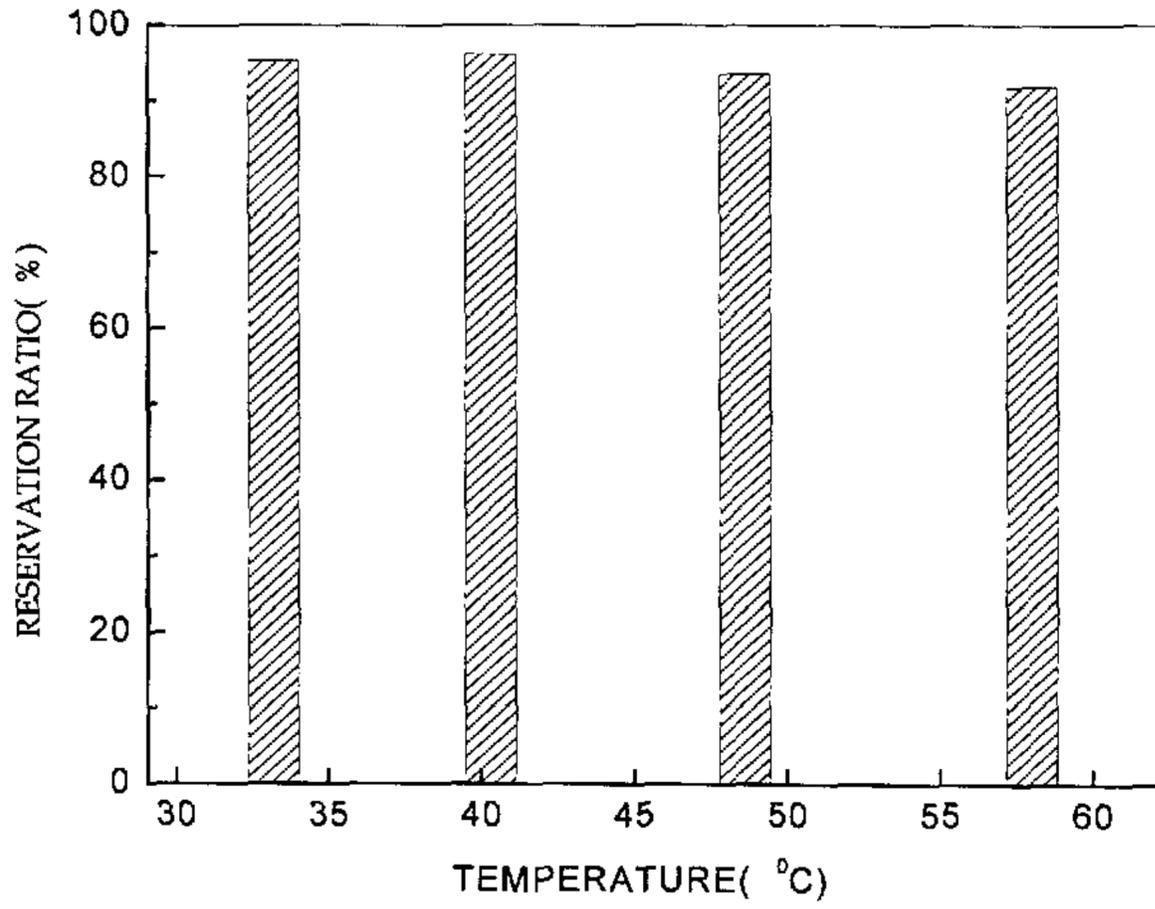


Figure 12 赤芍苷保留率随温度的变化

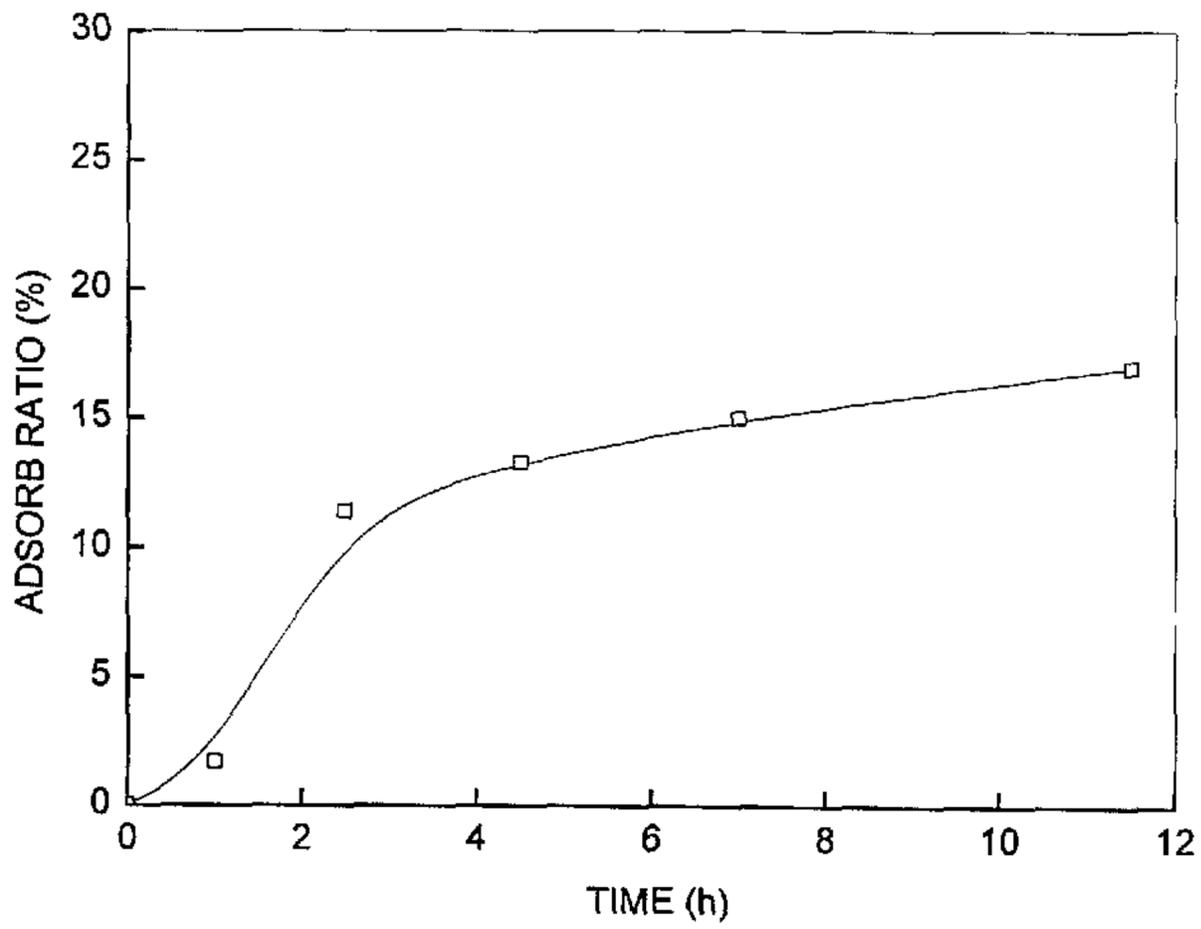


Figure 13 赤芍苷吸附率随蒸馏时间的变化

经检测,所有实验馏出液中均无中药的有效成分,可见其截流率达 100%。

从图 11 中可知水苏碱在各个温度下的保留率皆在 80%以上,并不随蒸馏温度的升高而显著变化。同时,水苏碱的分解温度在 200 度以上,可以推断在膜蒸馏温度下,水苏碱不会被破坏,因而水苏碱的损失主要在于膜本身的吸附。

从图 12 中可以看到赤芍苷的保留率在 90%以上,同样赤芍苷的损失主要在于膜本身的吸附。

图 13 考察了膜对有效成分的吸附情况。随蒸馏时间的延长,膜对赤芍苷的吸附呈增大趋势,但在约 2.5 小时后吸附情况便趋于稳定。从图中可知,即使在达到吸附平衡后,有效成分的保留率仍在 80%以上。

因此,综上所述,将膜蒸馏过程用于中药提取液的浓缩是可行的。如何增大水通量以提高其浓缩效率,减少膜污染将成为研究的必然。下文将通过改变膜蒸馏条件,探讨各种条件对膜蒸馏的影响。

第四章 真空膜蒸馏条件对水通量的影响

1. 温度对真空膜蒸馏水通量的影响

1. 1 实验条件:

采用装填密度为 28.9% 的膜器件, 分别以自来水及固含量为 2.5% 的新鲜益母草提取液、赤芍煎煮液为原料液。上游侧流速保持在 0.08m/s, 下游侧真空度保持在 40mmHg, 温度从 33℃ 变化至 60℃, 测量其水通量。

1. 2 实验结果及讨论:

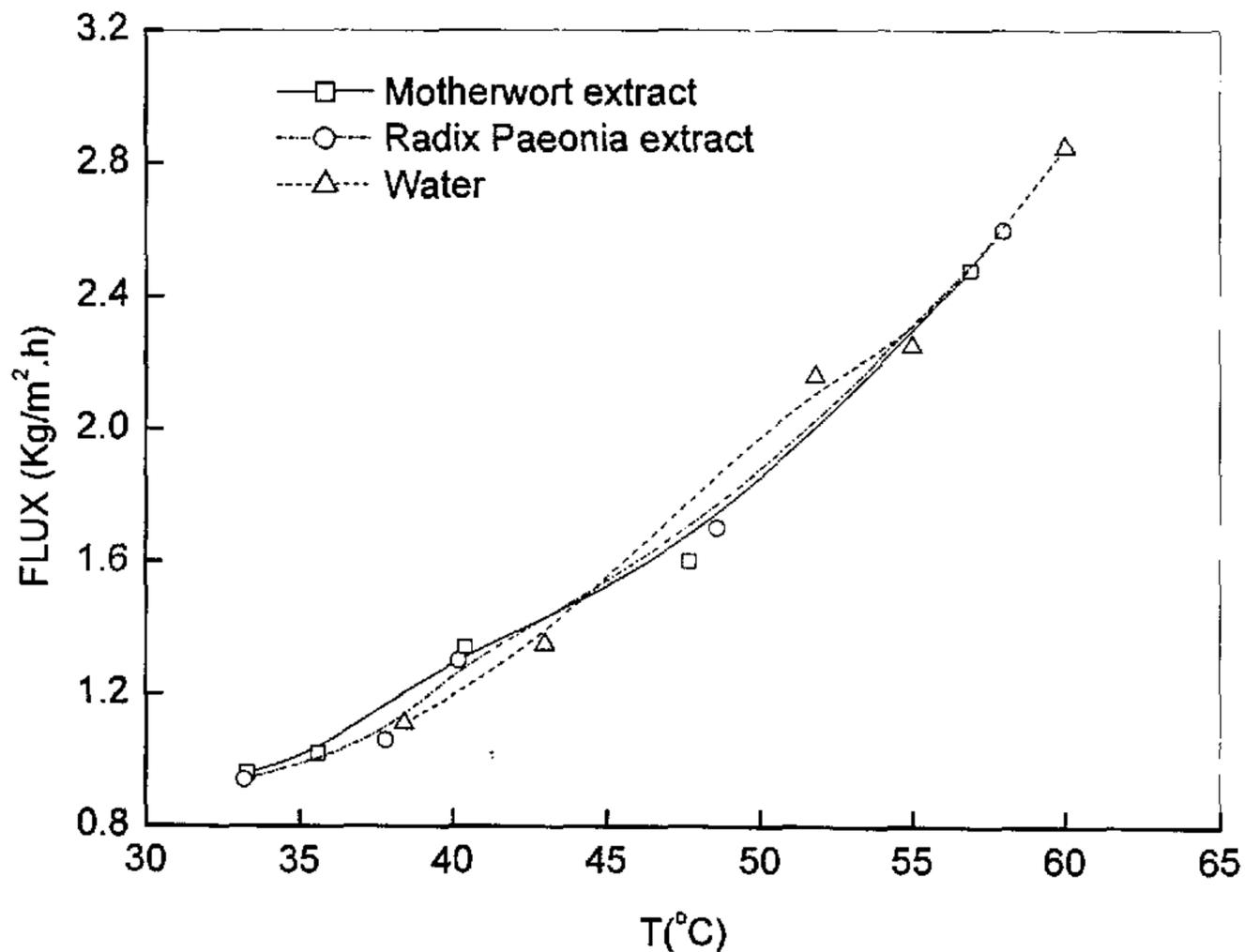


Figure 14 不同进料液水通量随温度的变化

从图 14 中可以看出, 以自来水或中药提取液为进料液时, 水通量随温度皆呈近指数的增长关系。这可以从以下方程中找到依据: $J = \frac{c}{\delta} \Delta P$, ΔP 为膜两侧水蒸气的压力差。下游侧压力基本恒定, 对于上游侧水蒸气的压力

$P_i = x_i a_i, P_i^0 = x_i a_i \exp(23.238 - \frac{3841}{T-45})$, 因此当温度升高时, 水通量的变化呈上升

趋势。其中, J 为水通量; $\frac{c}{\delta}$ 在此条件下为常数; P_i 为进料液中 i 组分的分压; P_i^0 为纯 i 组分的饱和蒸汽压; x_i 为溶液 i 组分的摩尔分数; a_i 为溶液 i 组分的活度系数。此处 i 组分即为水。

从图中还可以看到, 对于自来水, 益母草、赤芍提取液作为原料液时, 其水通量的差别不大。这证明在对以上两种浓度的中药提取液进行蒸馏时, 上游侧的浓差极化并不大, 几乎可以忽略不计。因此, 以下实验中为方便起见, 有时用自来水来代替中药提取液作为原料液, 其对水通量基本没有影响。

2. 上游侧流速对真空膜蒸馏水通量的影响

2.1 实验条件:

采用装填密度为 28.9% 的膜器件, 以 2.5% 的新鲜益母草提取液为原料液, 上游侧温度固定为 50℃, 下游侧绝对压力固定为 40mmHg, 上游侧流速从 0.08m/s 变化至 0.51m/s。测其水通量的变化。

2.2 实验结果及讨论:

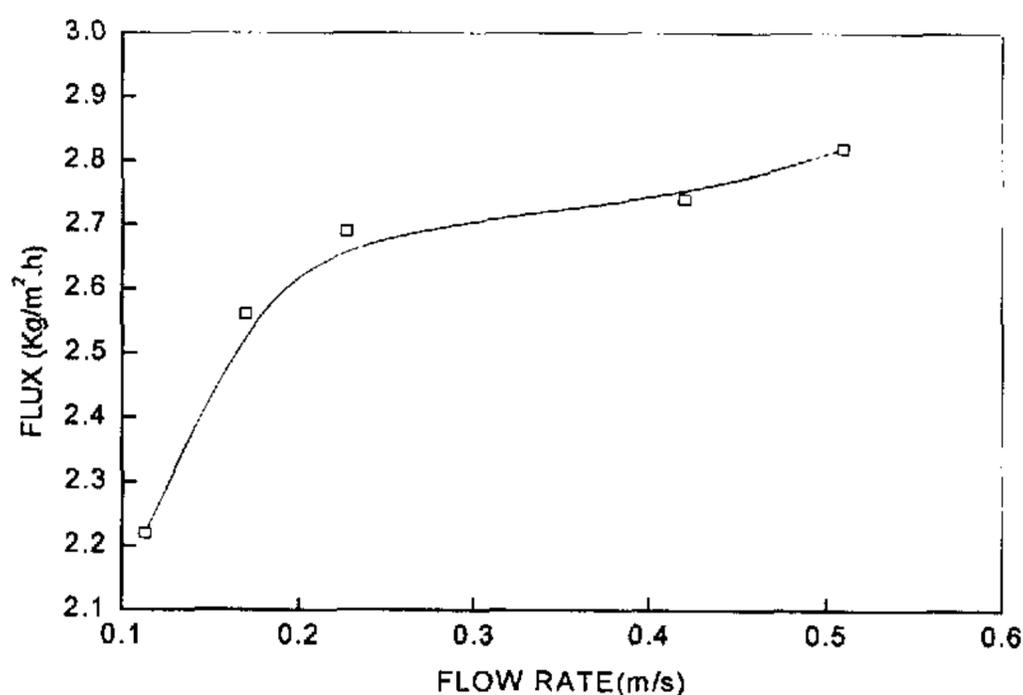


Figure 15 益母草提取液水通量随上游侧流速的变化

从图中可以看到, 随着上游侧流速的增大, 水通量先增大后又趋于平缓。这

是由于增大上游侧流速利于减弱膜蒸馏中的极化现象。具体已在第一章中讨论过，此处不再赘述。本章第一节中已提到过，对于蒸馏此种浓度的益母草提取液，其浓差极化可以忽略不计，因此，这里增大流速主要是减弱了真空膜蒸馏中的温差极化。

3. 膜器件装填密度对真空膜蒸馏水通量的影响

3.1 实验条件：

以自来水为进料液，上游侧温度固定为 51℃，流速固定为 0.40m/s，下游侧绝对压力固定为 40mmHg。采用不同装填密度的膜器件，分别为：7.4%，14.5%，21.9%，38.9%，33.0%，测其水通量。

3.2 实验结果及讨论：

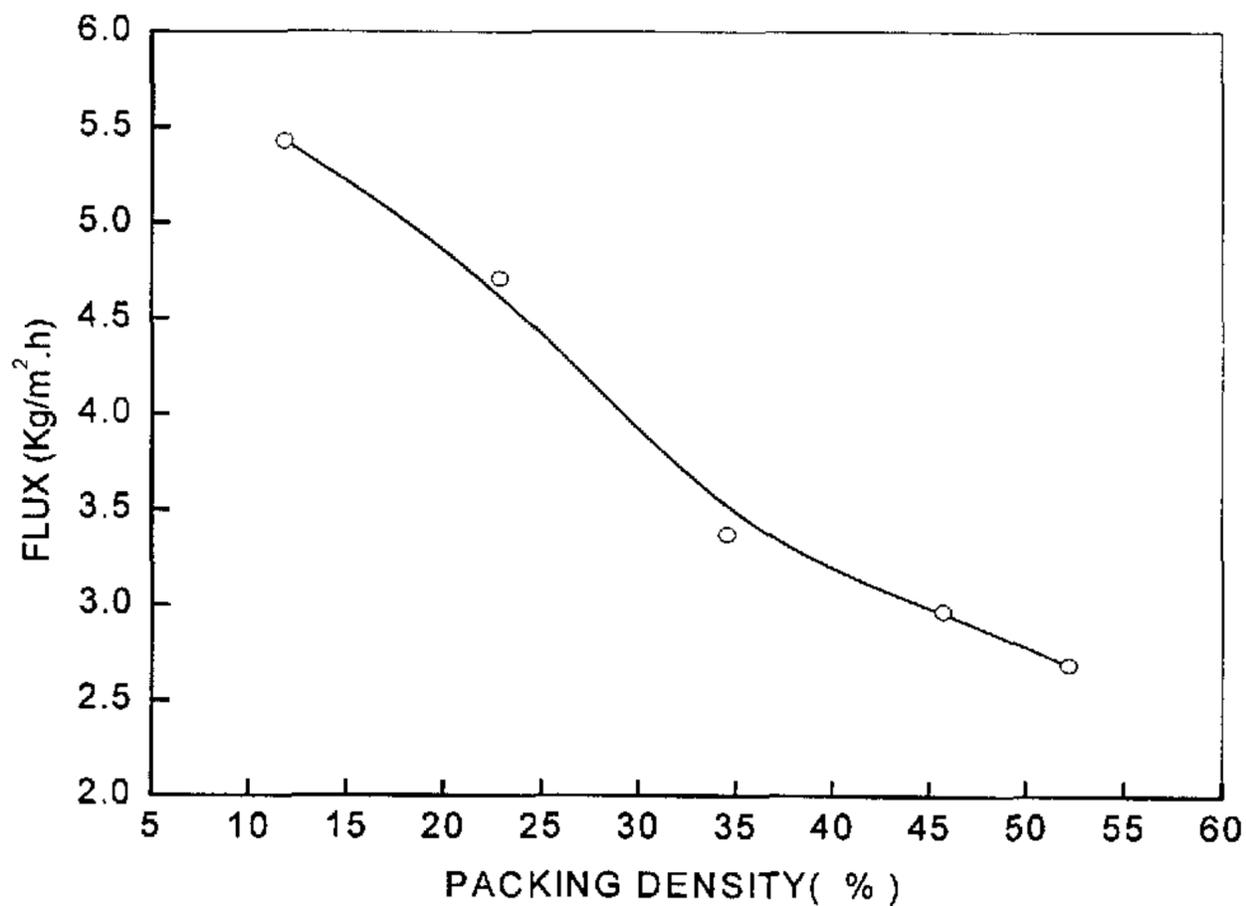


Figure 16 水通量随装填密度的变化

从图中可知，随装填密度的增大，单位膜面积的水通量减小。

这里引入单元的概念：指一根中空纤维膜周围的一段截面。在单元内，透过的气体或者用于冷却的液体的流动情况受该单元的影响。并且假设：单元的平均截面积等于膜组件的内部总面积除上中空纤维膜的根数。

随着装填密度的增加，每根中空纤维膜的单元面积变小，因此中空纤维膜外的流动条件恶化，甚至随着密度的增加，中空纤维膜被挤压在一起，使得气体难以流出，降低了单位膜面积上的蒸发量。

最佳单元面积的确定要视具体设备、实验条件及成本而定。

4. 下游侧真空度对水通量的影响

4.1 实验条件：

采用装填密度 21.9% 的膜器件，以自来水为进料液，上游侧流速固定为 0.4m/s，测定不同温度不同真空度下的水通量。

4.2 实验结果与讨论：

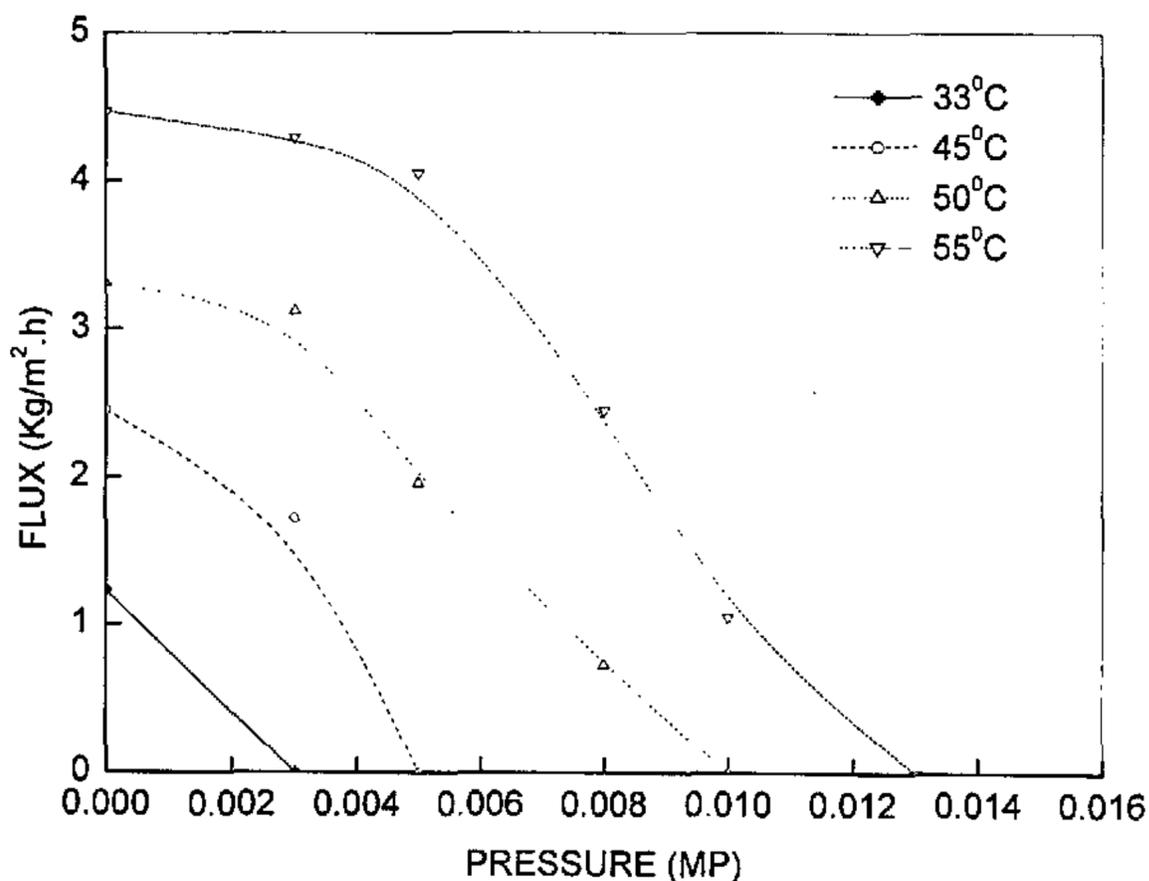


Figure 17 不同温度下水通量随真空度的变化

从图中可知，对于真空膜蒸馏来说，下游侧真空度对水通量的影响是至关重要的，前文有 $J = \frac{c}{\delta} \Delta P$ ，此处 $\Delta P =$ 原料侧饱和蒸汽压 - 真空侧绝对压力，因而在相同的真空度下，若上游侧温度不高，仍无通量。要保持下游侧的高真空度，一方面要保证真空泵的高功率，同时还要使下游侧蒸汽充分冷凝，以降低真空泵

一方面要保证真空泵的高功率，同时还要使下游侧蒸汽充分冷凝，以降低真空泵的负荷。

5. 进料液在膜器件内的流动方式对水通量的影响

5.1 实验条件：

采用装填密度 28.9% 的膜器件，以自来水为原料液，上游侧温度固定为 50℃，流速固定为 0.15m/s，下游侧绝对压力保持在 40mmHg。分别采用中空纤维膜内侧进料，外侧抽真空 (in/out)；及膜外侧进料，内侧抽真空的方式 (out/in)。测其水通量。

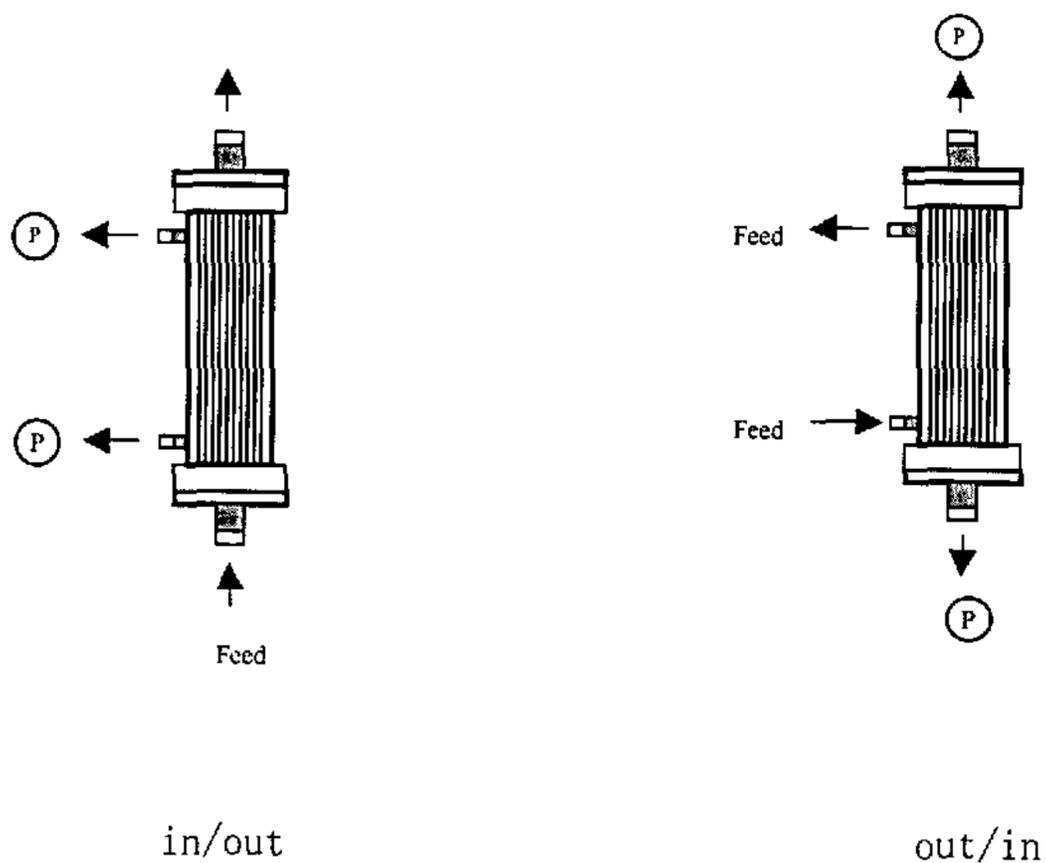


Figure 18 流动方式示意图

5.2 实验结果与讨论

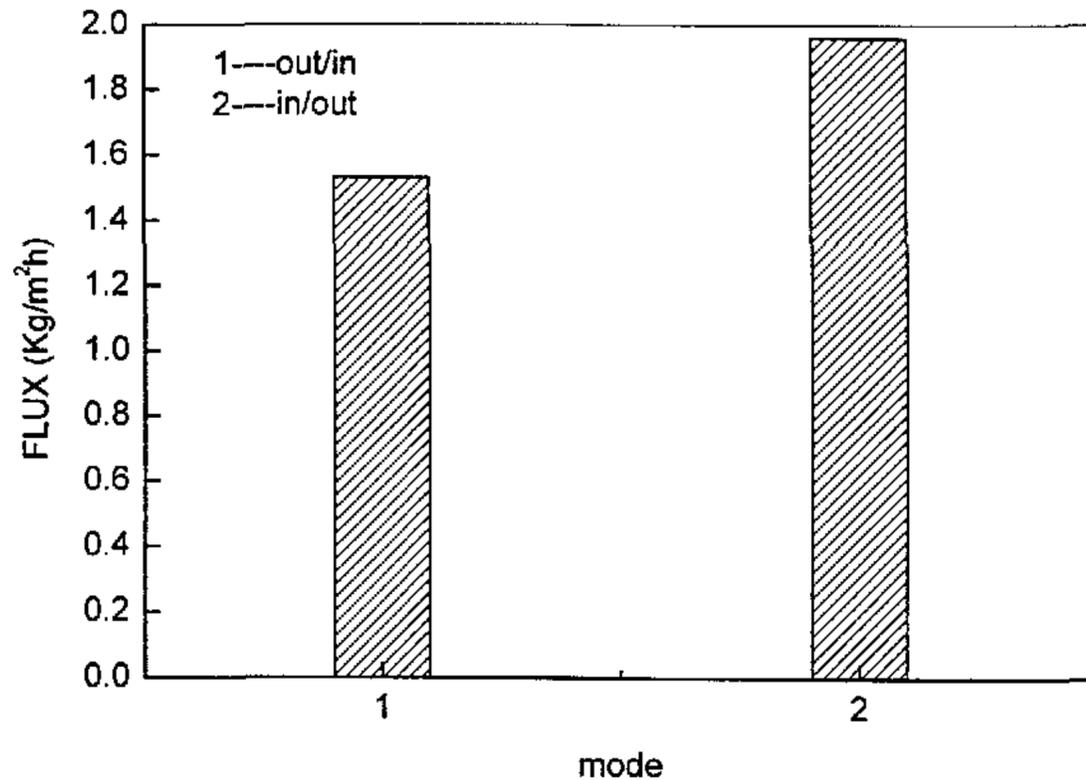


Figure 19 流动方式对水通量的影响

从上图可以看到 in/out 型膜蒸馏水通量大于 out/in 型水通量。目前，真空膜蒸馏多采用 in/out 流动方式，其优点在于：液体在管内流动可以减少流动阻碍，保证流动的稳定性和连续性。气体在管外被抽走，可以克服膜组件机构上的问题。若采用 out/in 型，从理论上讲流动液体的蒸发面积更大，但液体的流动稳定性差，而且在膜组件内容易形成漩涡和死角，不利于实验结束后的清洗工作。对于中药提取液来说，这种流动方式不可取。

6. 抽真空方式对水通量的影响

6.1 实验条件：

采用装填密度为 28.9% 的膜器件，以自来水为进料液。上游侧温度自 30℃ 升至 60℃，流速固定为 0.08m/s，下游侧绝对压力保持在 40mmHg。分别采用在膜器件的一端抽真空一端密封，和膜器件两端同时抽真空的方式。测其水通量。

6.2 试验结果及讨论：

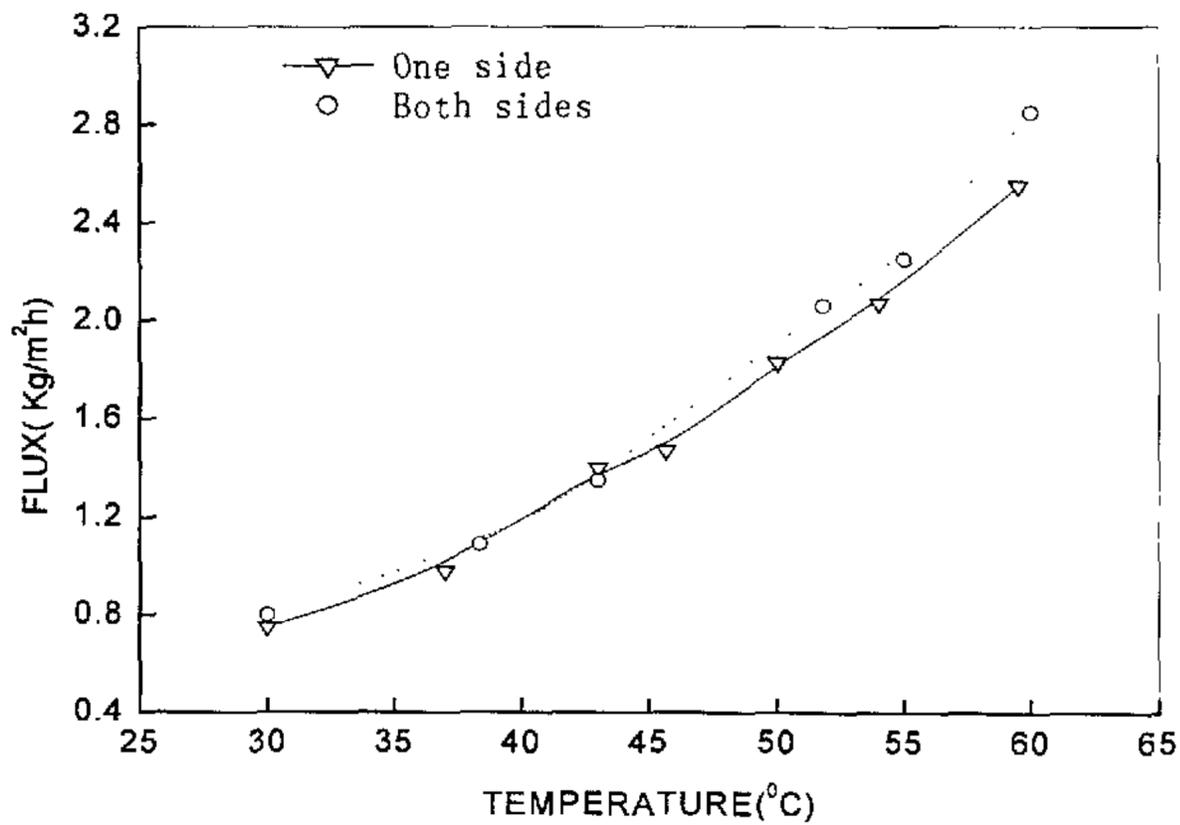


Figure 20 抽真空方式对水通量的影响

从图中可以看出，只要下游侧真空度相近，水通量的差别不大，即抽真空的方式及效率对于稳定后的体系无很大的影响。

7. 膜材料及物理性能对水通量的影响

7.1 膜材料：

本实验选用了四种类型的中空纤维膜分别封装成统一规格的膜器件。

Table 1 中空纤维膜的物理性能

中空纤维微孔膜	内径 (μm)	壁厚 (μm)	孔隙率 (%)	透气率 ($\times 10^{-2}$ $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)	平均孔径 ($\times 10^{-2} \mu\text{m}$)
PE-1	267.5	50.0	66.3	9.12	8.7
PP-1	342.5	50.0	53.3	5.29	7.4
PP-2	275.0	65.0	50.0	1.33	4.4
PP-3	357.5	42.0	47.3	3.15	5.6

7. 2 实验条件:

分别用四种膜材料的膜器件（装填密度为 33%），以 35g/L 的 NaCl 水溶液为原料液。上游侧温度从 40℃ 上升到 60℃，流速固定在 0.06m/s，下游侧绝对压力保持在 40mmHg，测定不同膜的水通量。

7. 3 实验结果与讨论

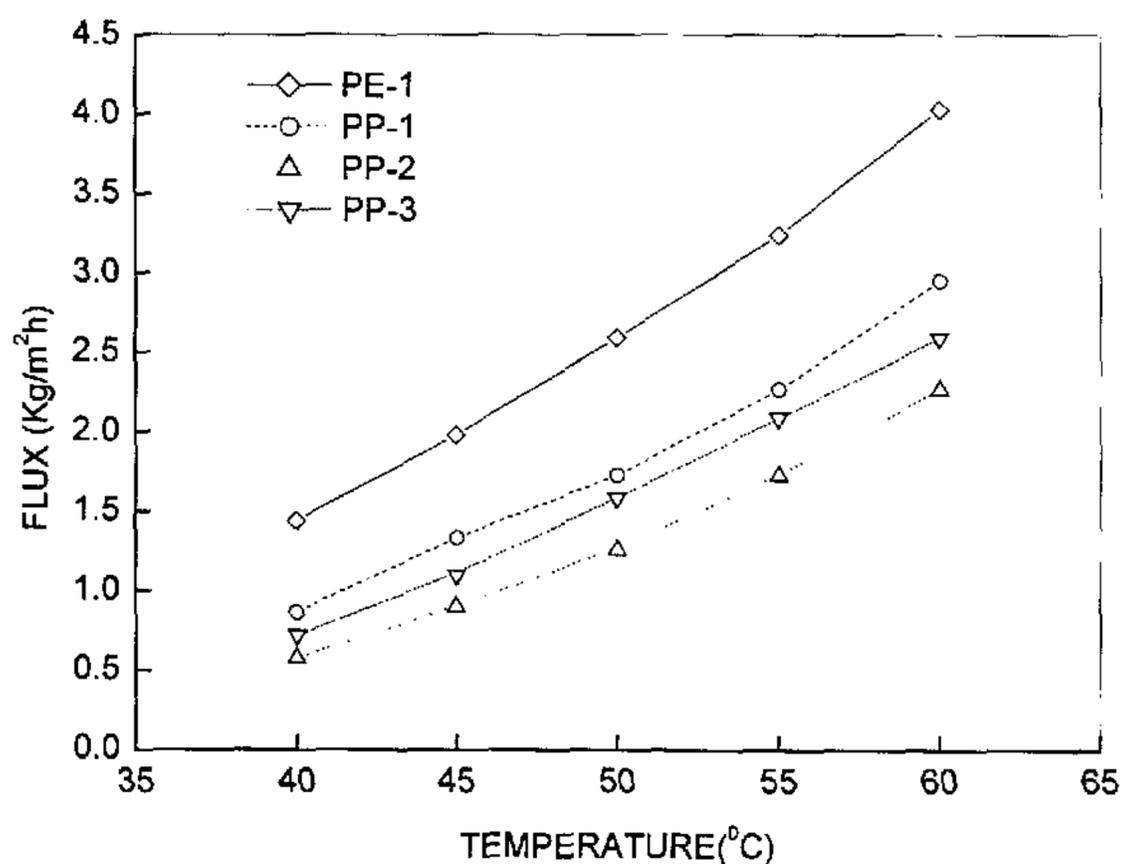


Figure 21 不同膜材料的水通量随温度的变化关系

从图中可知，膜本身的性能对膜蒸馏的水通量有很大影响。

PE-1 材料的水通量最大，其次为 PP-1 > PP-3 > PP-2。其大小关系与它们的孔隙率、透气率、平均孔径的大小关系基本一致。总得来说，膜的孔隙率越大、透气率越高、平均孔径越大（小于 1 μ m）、膜的蒸馏性能越好，水通量越大。PP-2 与 PP-3 比较，虽然前者的孔隙率大于后者，但后者的透气率及平均孔径更占优势，因此，PP-3 的水通量大于 PP-2。

第五章 膜污染情况的实验研究

在膜分离过程中,随着分离的进行,必然会出现水通量持续下降的现象,这种现象被认为是由膜污染造成的。所谓膜污染,通常定义为由于被截留的颗粒、胶粒、乳浊液、悬浮液、大分子和盐等在膜表面或膜内的沉积,这种沉积包括吸附、堵孔、沉淀、形成滤饼等。跟浓差极化导致的通量下降不同,膜污染的沉积多是不可逆的,需要外加作用予以消除。

一般通过用水通量下降的方法来检测膜污染的情况从而判定膜的使用寿命,前文中提到中药有效成分的损失主要在于膜本身的吸附,本实验主要通过水通量的变化情况及膜本身对中药提取液中某些成分的吸附量来判定膜污染的情况。具体实验如下:

1. 实验条件:

1) 以赤芍煎煮液为实验对象,采用封装密度 7.4%的膜器件,上游侧流速固定为 0.6m/s,温度控制在 50℃左右,下游侧不抽真空,分别在循环 0.5h, 1h, 2.5h, 4.5h, 7h, 11.5h 后取样 2ml,检测样品的固含量。

2) 以赤芍煎煮液为实验对象,采用封装密度 7.4%的膜器件,上游侧流速固定为 0.6m/s,温度控制在 50℃左右,下游侧绝对压力保持在 40mmHg,在保证上游侧浓度不变的情况下,测其水通量变化情况。

通过样品的固含量的变化可计算出膜本身吸附的固体的量,从而得到中药提取液中固体物质在膜表面的吸附或沉积情况随时间的变化关系。

2. 实验结果及其讨论

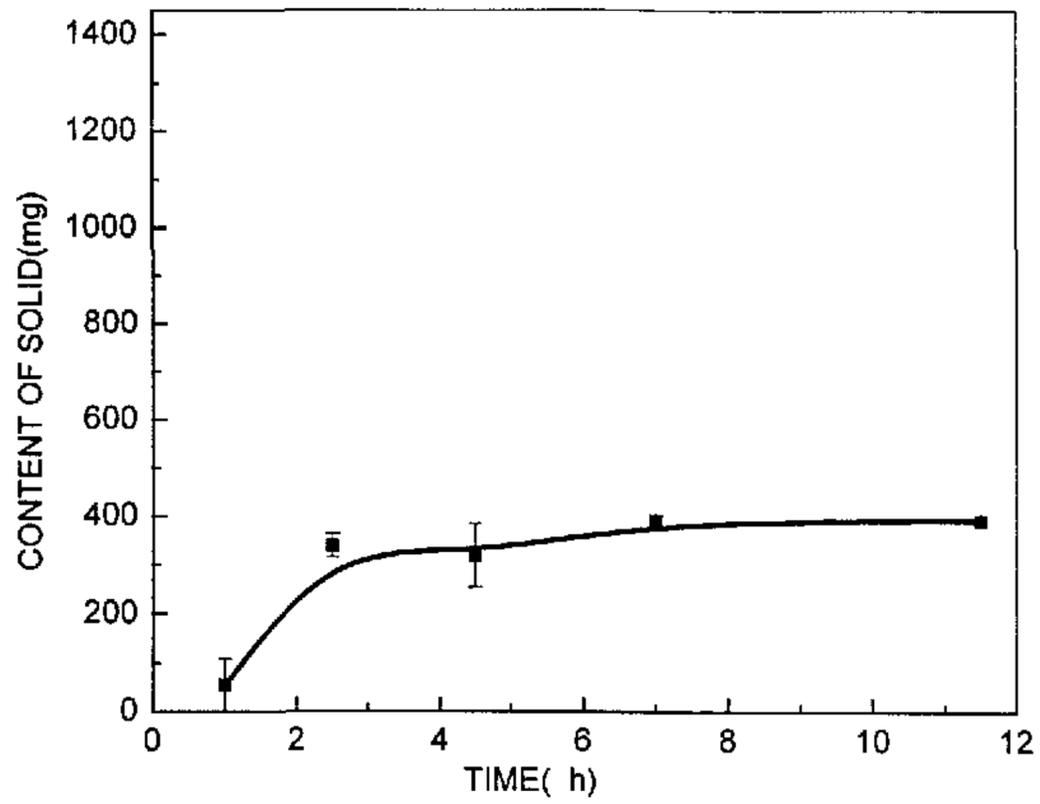


Figure 22 膜表面对中药液中固体的吸附随时间的变化关系

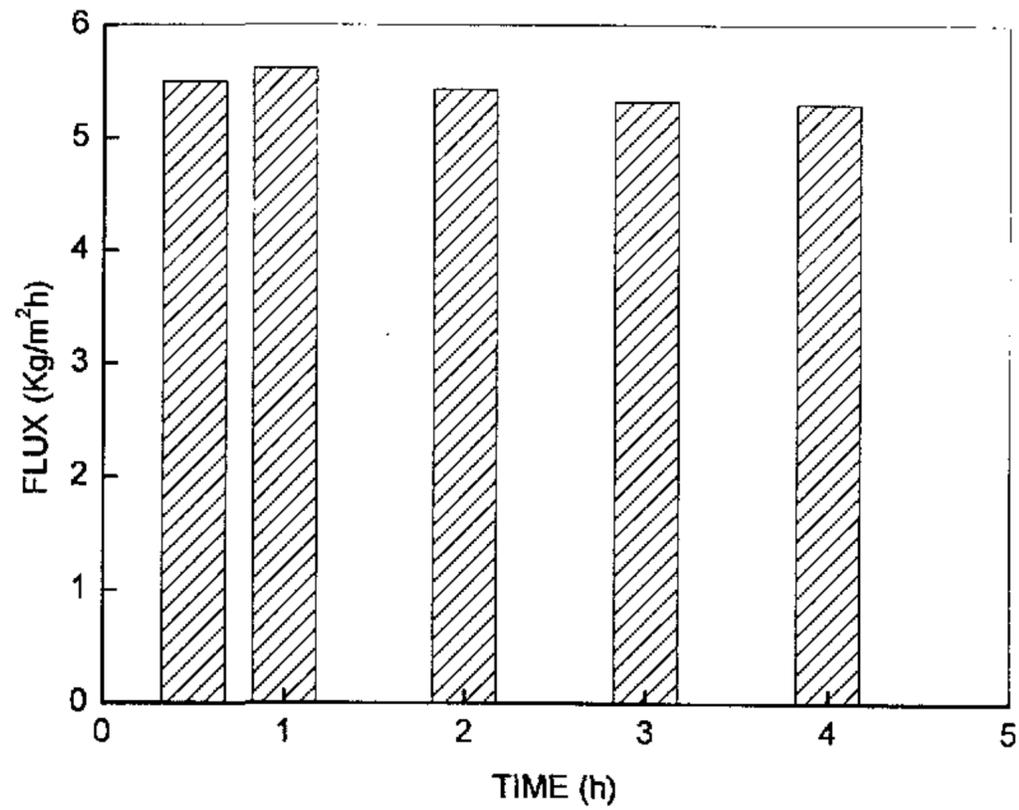


Figure 23 水通量随蒸馏时间的变化关系

从图 22 中可以看出，中药提取液中固体物质在膜表面的沉积或吸附在蒸馏（循环）3 小时后即达到了平衡，即在此实验条件下，膜污染已经达到了极致。

而从图 23 中可知水通量在前四个小时内基本恒定，即中药液中的固体物质在膜表面的吸附还不足以引起水通量的下降。因此，这种污染是很轻微的。

在实际应用过程中，膜蒸馏可能会遇到不同种类及浓度的溶液，膜污染是不可避免的，如何减弱膜污染及膜污染后的清洗处理一直是人们在探索的。本实验由于条件所限，无法对膜污染情况进行长期的研究实验，这一点将在后期的中试放大实验中进行尝试。

第六章 超声波在膜蒸馏上的应用研究

对于用膜蒸馏的方法来浓缩中药提取液或其它水溶液来说,水通量的大小是决定其是否具有应用价值的重要因素,因而如何提高水通量是膜蒸馏研究中永恒的主题。本章尝试了用超声波的方法对膜蒸馏过程增强传质。

1. 超声波工作原理

超声波是一种机械波,由一系列疏密相间的纵波组成,并通过液体介质向四周传播。当其能量足够大时,液体介质会产生超声空化现象。即当声波在媒质中传播时,若声强足够大,液体所受负压足够强时,媒质分子间的平均距离会超过极限值,液体结构的完整性会遭到破坏而出现空穴。在空化气泡激烈收缩和崩溃的瞬间,泡内可能出现几百个大气压,以及数千度高温。空化时还伴随着强大的冲击波和速度高达 400km/s 的微射流。

超声波在医学、无损探伤、食品工艺及中药提取方面已有广泛的应用。其在膜蒸馏方面的应用也已有所报道,但仅限于气隙膜蒸馏中的平板膜^[43]。其在膜蒸馏中的工作原理如下图。

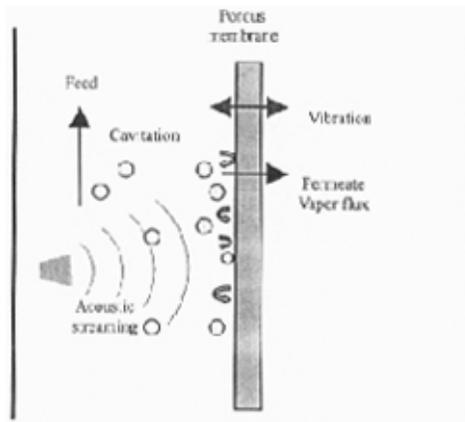


Figure 24 超声波工作原理

首先,超声可引起空穴增强:空化气泡在膜表面破裂引起水压脉冲,从而引

起水蒸气分压升高，使得膜两侧的压差增大，传质动力增大。

其次，超声产生的微射流会在膜表面形成漩涡，增强对流传热，从而增强膜表面的传质及传热，使得温差极化及浓差极化下降。

同时，超声引起的膜本身的振动、微射流对膜表面的冲击都可减少膜的污染，或者对被污染的膜具有清洗作用。

2. 实验过程

曾有人将超声波用于膜蒸馏中，但仅限于气隙膜蒸馏中的平板膜。本次实验尝试了将超声波应用于真空膜蒸馏中的聚丙烯中空纤维膜，考察了其对水通量的影响。

2.1 试验仪器：超声波清洗器（SCQ 250）自封装的膜组件三种，膜材料及其它测试仪器同前。

2.2 装置图如下：

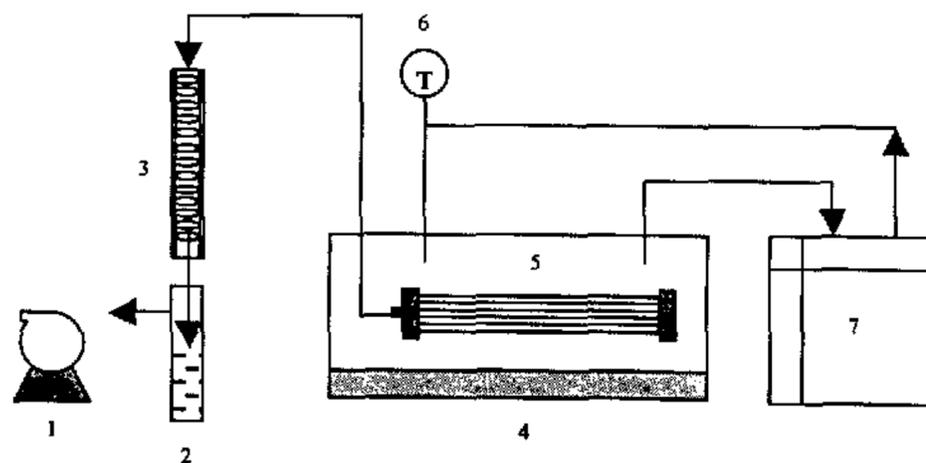


Figure 25 无壁型膜器件蒸馏装置图

1-真空泵 2-量液筒 3-冷凝管 4-超声波清洗器 5-无壁型膜器件 6-温度计 7-恒温水浴

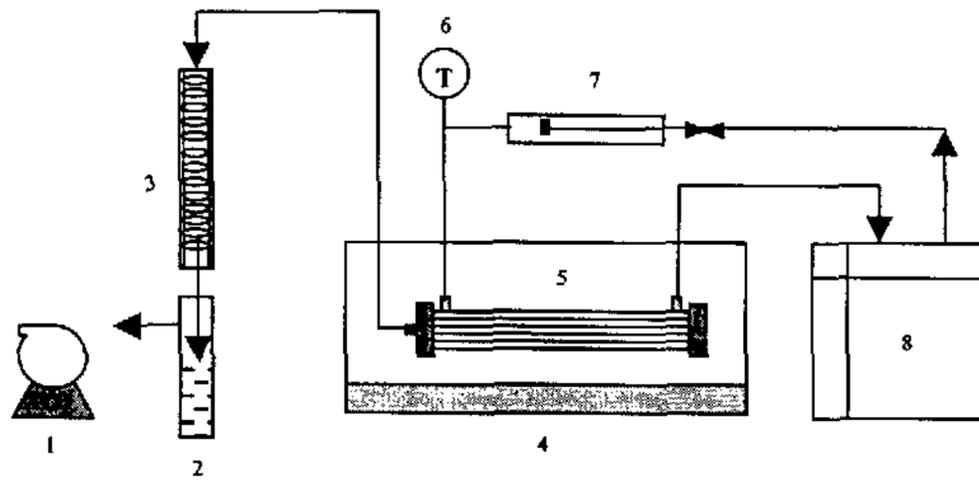


Figure 26 有壁型（玻璃或有机玻璃）膜器件膜蒸馏示意图

1-真空泵 2-量液筒 3-冷凝管 4-超声波清洗器 5-无壁型膜器件 6-温度计 7-流量计 8-恒温水浴

2.3 实验条件:

以自来水为原料液，采用真空膜蒸馏方式。考虑到超声波的传播方式，对于所有的膜过程，待蒸馏的水均流经膜的外侧，膜的内侧抽真空。

(1) 采用“无壁”型膜器件，下游侧绝对压力保持在 40mmHg 左右，温度从 37℃ 升至 53℃。

(2) 采用玻璃膜器件，其封装密度为 7.4%，下游侧绝对压力保持在 40mmHg 左右，外测水流速保持在 0.11m/s，温度从 38℃ 升至 60℃。

(3) 采用玻璃膜器件，其封装密度为 7.4%，下游侧绝对压力保持在 40mmHg 左右，温度固定在 40℃，外测水流速分别为 0.11 m/s, 0.22 m/s, 0.33 m/s, 0.44 m/s。

(4) 采用有机玻璃膜器件，其封装密度为 21.9%，下游侧绝对压力保持在 40mmHg 左右，外测水流速保持在 0.13 m/s，温度从 37℃ 升至 62℃。

(5) 采用有机玻璃膜器件，其封装密度为 21.9%，下游侧绝对压力保持在 40mmHg 左右，温度固定在 53℃，外侧水流速分别为：0.008 m/s, 0.016 m/s, 0.024 m/s, 0.032 m/s。

3. 试验结果及讨论

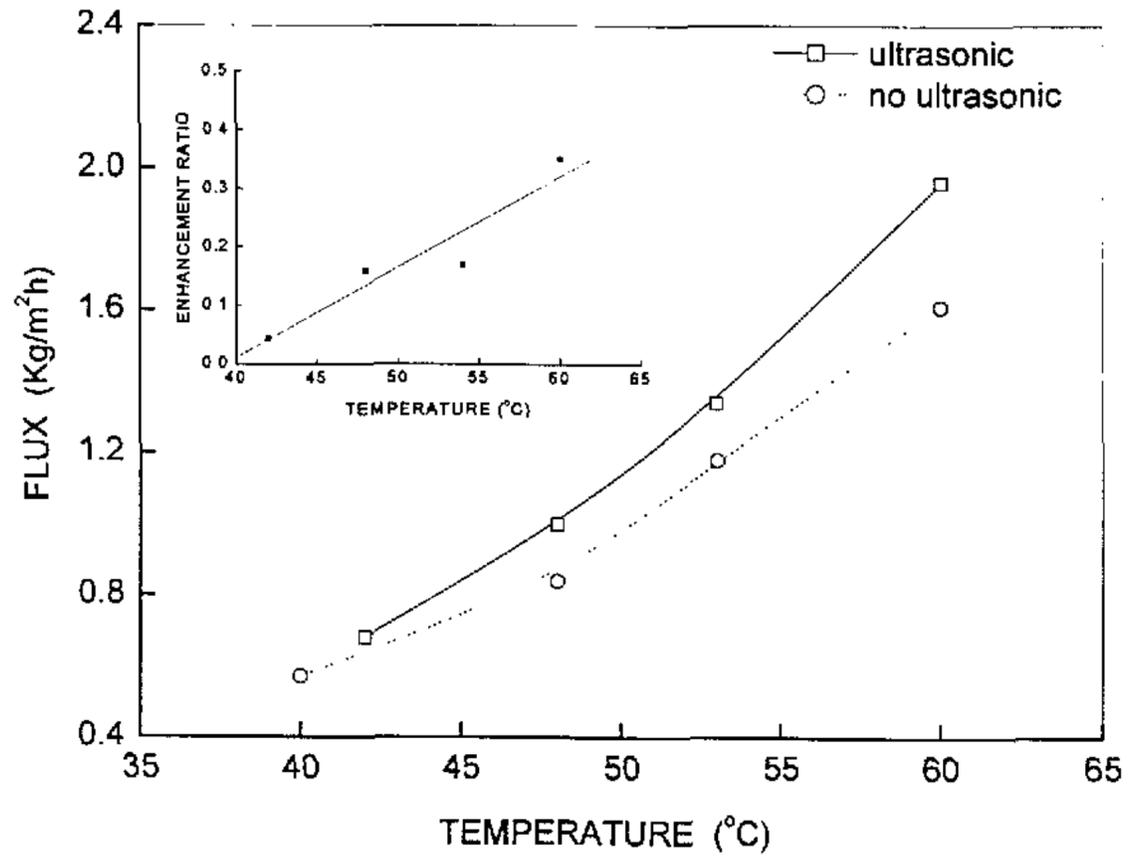


Figure 27 “无壁”型膜器件水通量随温度的变化关系

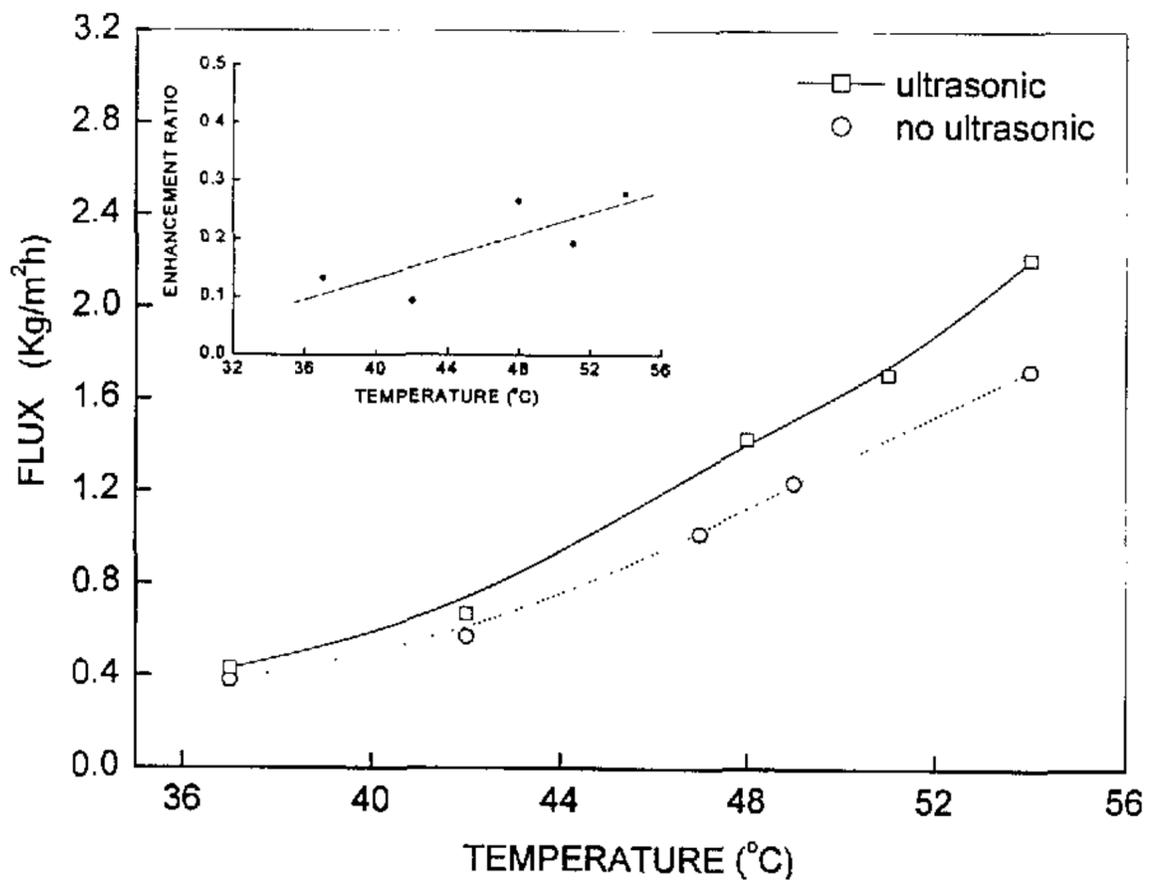


Figure 28 玻璃型膜器件水通量随温度的变化

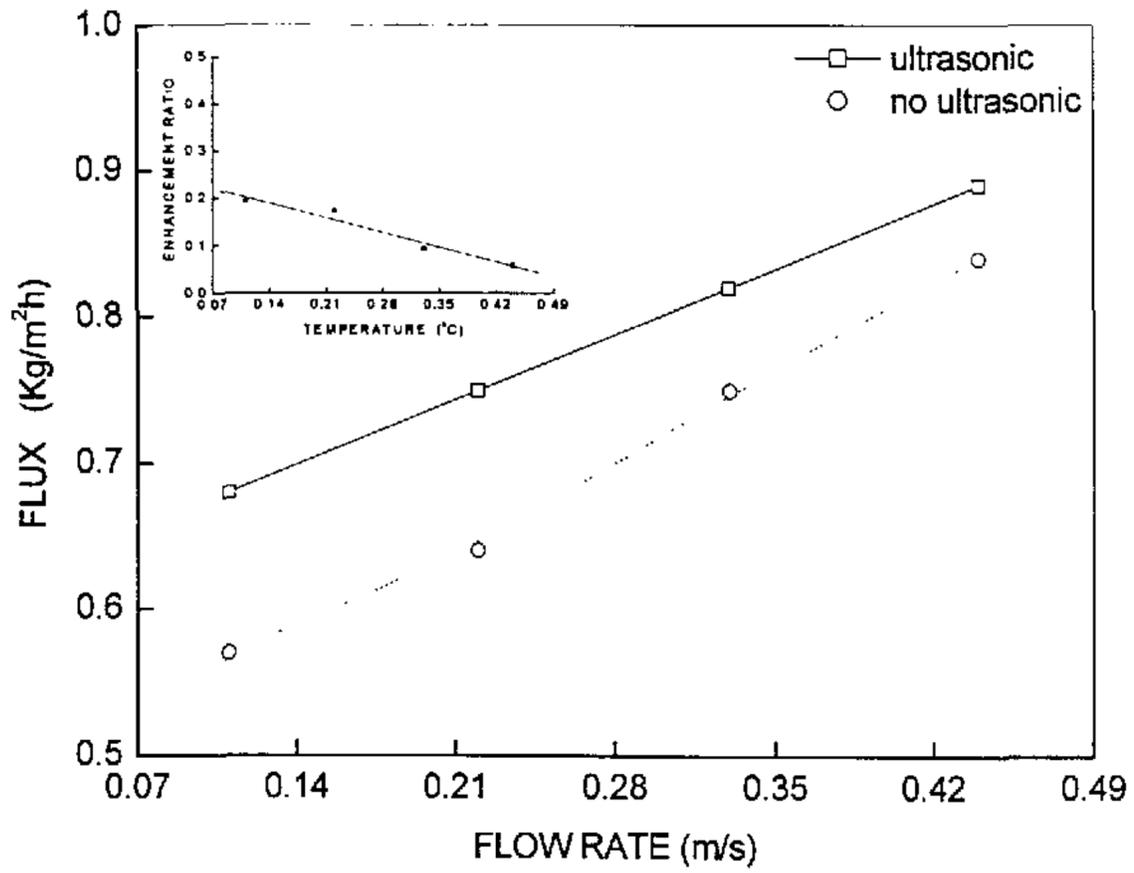


Figure 29 玻璃型膜器件水通量随流速的变化

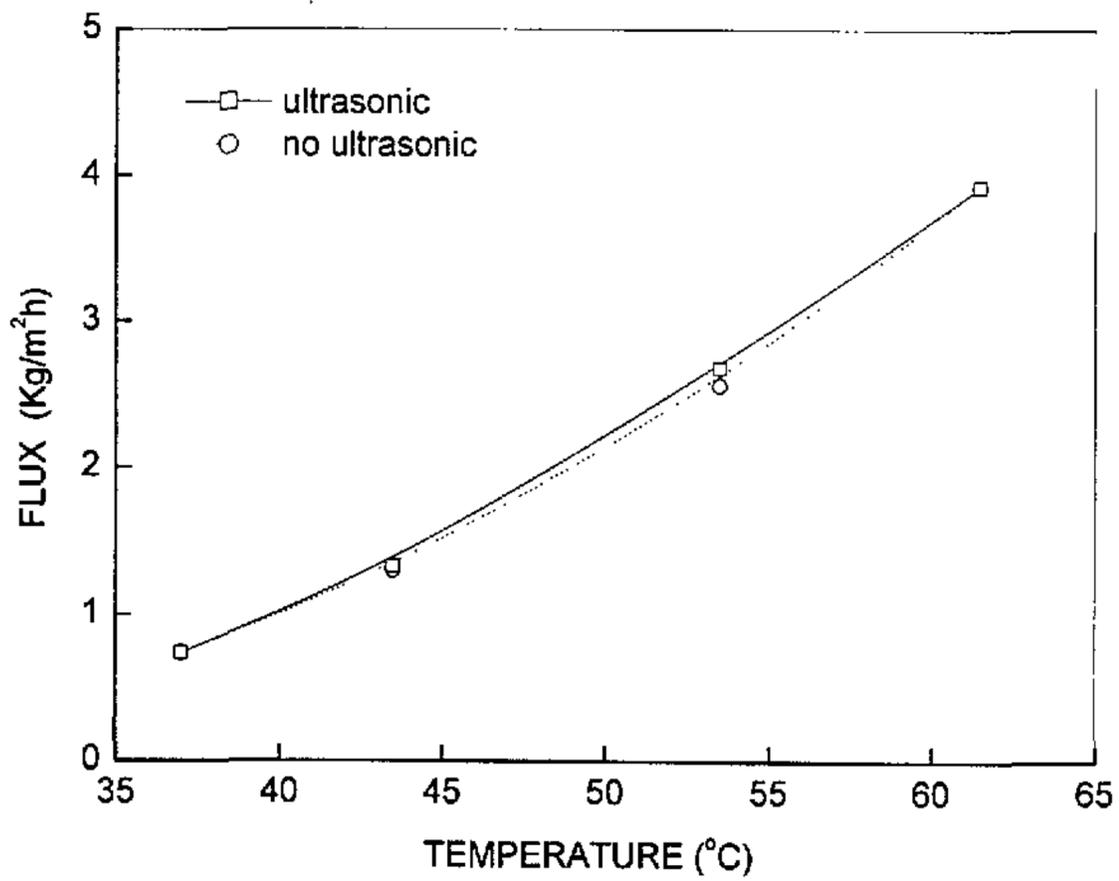


Figure 30 有机玻璃型膜器件水通量随温度的变化

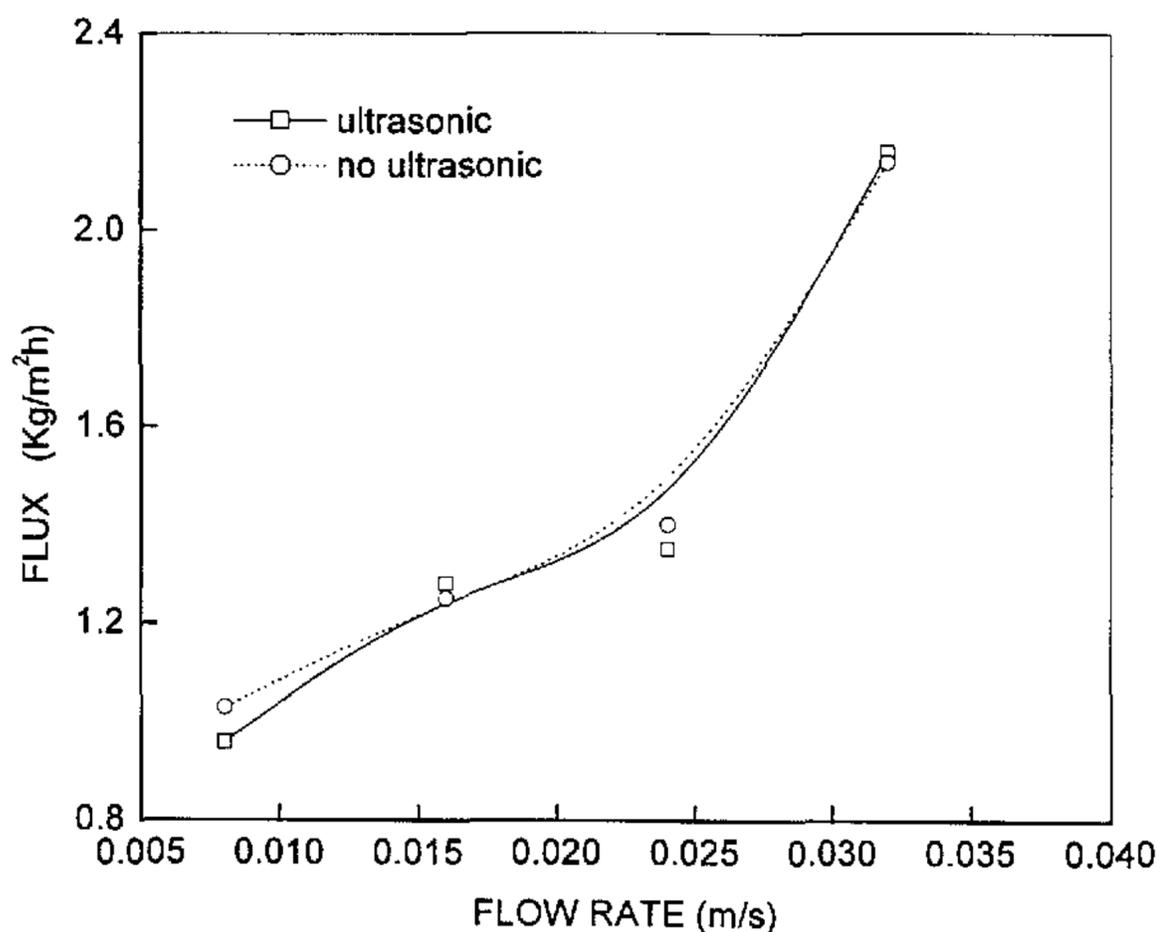


Figure 31 有机玻璃型膜器件水通量随流速的变化

超声波应用于中空纤维膜的真空膜蒸馏中仍可以较为显著地提高水通量,这一点从“无壁”型膜器件的实验结果可以看出。由于此次蒸馏的原料液为自来水,无浓差极化现象。因此,超声波的增强效果皆可归于温差极化的减弱。从图中可以看到,增强的效果:无壁型>玻璃型>有机玻璃型。对于有机玻璃型膜器件,几无增强效果,这是由于不同的管壁材料对超声波的吸收程度不同,因而设计膜器件时应考虑到此因素。

从图 27 和图 28 中可以看到,随着温度的升高,超声波的增强效果越明显,最大可到 40%左右。由于温度越高,膜内液体的温差极化越大(这一点在文中第三部分中有证明),因而超声波的增强效果越明显。同理,当流速增大时,温差极化减小,超声波的增强效果是减弱的,这在图 28 中可得到证明。

综上可以预见,将超声波应用于浓差极化较大的场合时(原料液浓度较大),其增强效果将更为显著。同时超声波还可以减缓膜的污染,或对污染的膜有清洗作用。由于实验条件的限制,这部分工作暂无法进行。

第三部分 实验数据的模拟

第一章 膜蒸馏参数的确定及其极化现象的分析比较

1. 膜蒸馏参数的确定

对于膜蒸馏过程中和膜本身相关的一些参数,如膜蒸馏系数、膜的热传质系数等较难确定,前人曾试图通过膜本身的一些性质如孔径、孔隙率等来求证这些参数,但结果都不太理想^[44,45]。本章选用了一种实验模拟的方法对中空纤维膜的直接接触膜蒸馏中的参数进行了求证,并对温差极化系数及蒸发效率进行了定量的表述。

相对于真空膜蒸馏来说,直接接触膜蒸馏过程中传质传热情况更具有代表性,因此本章主要对直接接触膜蒸馏的情况进行了讨论。

1.1 参数的求证过程

对于直接接触膜蒸馏过程,膜两侧传输的驱动力是冷热两侧的水蒸汽压差,其与水通量 J 呈近线性的关系。

$$J = \frac{c}{\delta}(p_{m1} - p_{m2}) \quad (4)$$

δ 为膜厚, c 为现象学系数,是膜蒸馏通量的量度。

对于不同的传导模型,以上方程的具体形式各异。 c 取决于膜本身的参数(孔径,孔隙率,曲率),亦取决于温度、压力。

透过膜的传热情况与传质类似,膜内的热传导包含了伴随水通量的潜热、通过膜内气体传导的热量。

$$Q = J \nu H_v + \frac{K_m}{\delta}(T_{m1} - T_{m2}) \quad (5)$$

νH_v 为蒸发潜热, K_m 为多孔膜的热传导系数, T_{m1} , T_{m2} 分别为冷热两侧膜表面的温度。

在方程(5)中,仅蒸发潜热对膜蒸馏是有效的,而透过膜的热传导可认为是热损失。

在此，要引入蒸发效率的概念 EE：用于蒸发的热量与液体总热交换的比。用于蒸发的热量为水通量 J 与 VH_v 的乘积，液体总的热交换为进口处液体热量 Q_{1-in} 与出口处液体热量 Q_{1-out} 的差，总的热交换包含了方程 (5) 中的两部分，还包含了通过膜器件传导到环境中的热量 Q_{lost} ，若膜器件的隔热性好，则后者可被忽略。蒸发效率可表述为：

$$EE = \frac{JVH_v}{JVH_v + \frac{K_m}{\delta}(T_{m1} - T_{m2})} \quad (6)$$

由于温差极化， T_{m1} 、 T_{m2} 与 T_{b1} 及 T_{b2} 相差较大，为计算温差极化系数 τ ，在此认为传向膜的热量 ($Q_1 = h_1(T_{b1} - T_{m1})$)、传自膜的热量 ($Q_2 = h_2(T_{m2} - T_{b2})$) 在稳态下等于膜内热传导的量。

$$\tau = \frac{T_{m1} - T_{m2}}{T_{b1} - T_{b2}} \quad (7)$$

$$Q = h_1(T_{b1} - T_{m1}) = h_2(T_{m2} - T_{b2}) \quad (8)$$

h_1 ， h_2 为层热传导系数。

Schlfield 等^[41]证明，当原料液为水，膜两侧的温差较小（小于 10°C ）时，方程可写为

$$J = \frac{C}{\delta} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\bar{T}} (T_{m1} - T_{m2}) \quad (9)$$

在平均膜温度 \bar{T} 下计算时，可有以下近似 $(p_{m1} - p_{m2}) / (T_{m1} - T_{m2}) = dp/dt$ ，

dp/dt 通过 Clausius-Clapeyron 方程得到

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\bar{T}} = \left(\frac{pVH_v M}{RT^2} \right)_{\bar{T}} \quad (10)$$

用 Antoine 方程来得到 p 值

$$p = \exp\left(23.238 - \frac{3841}{T - 45}\right) \quad (11)$$

综合 (5)、(11)、(6) 得到：

$$\frac{T_{b1} - T_{b2}}{JVH_v} = \frac{1}{dp/dT} \frac{1}{(C/\delta)VH_v} \left(1 + \frac{K_m/\delta}{h}\right) + \frac{1}{h} \quad (12)$$

h 为总的层热传导系数

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} \quad (13)$$

将 $\frac{T_{b1} - T_{b2}}{JNH_v}$ 对 $\frac{1}{dp/dT}$ 作图, 可得到斜率为 $s^{(1)}$ 的直线:

$$s^{(1)} = \frac{1}{(C/\delta)VH_v} \left(1 + \frac{Km/\delta}{h}\right) \quad (14)$$

其截距为 $\frac{1}{h}$ 。

当 K_m/δ 已知时, 反复利用方程 (9) 可得到 h 及 C/δ , 通过方程 (6), (12) 可以得到

$$\frac{1}{EE} = 1 + \frac{1}{dp/dT} \frac{K_m/\delta}{(C/\delta)VH_v} \quad (15)$$

将 $\frac{1}{EE}$ 对 $\frac{1}{dp/dT}$ 作图应该得到一条直线, 其斜率为 $s^{(2)}$

$$s^{(2)} = \frac{K_m/\delta}{(C/\delta)VH_v} \quad (16)$$

通过 (14) 和 (16) 可以得到

$$\frac{K_m}{\delta} = \frac{s^{(2)}}{s^{(1)} - (s^{(2)}/h)} \quad (17)$$

$$\frac{C}{\delta} = \frac{K_m/\delta}{VH_v s^{(2)}} \quad (18)$$

由此可以估算 K_m/δ 及 $\frac{C}{\delta}$ 。

1.2 实验情况及其数据模拟

1.2.1 实验情况

实验装置如图 6, 选用 PP 中空纤维微孔膜, 膜器件的封装密度为 7.4%。下游侧冷凝液流量固定为: 80L/h, 上游侧进料流量分别为 10 L/h、20 L/h、30 L/h、40 L/h, 进料液平均温度分别固定在 36℃、41℃、46℃、51℃、56℃, 膜两侧

的温差保持为 10°C。

实验结果按上文理论进行推导作图得到图 32 至图 36。

1.2.2 数据模拟

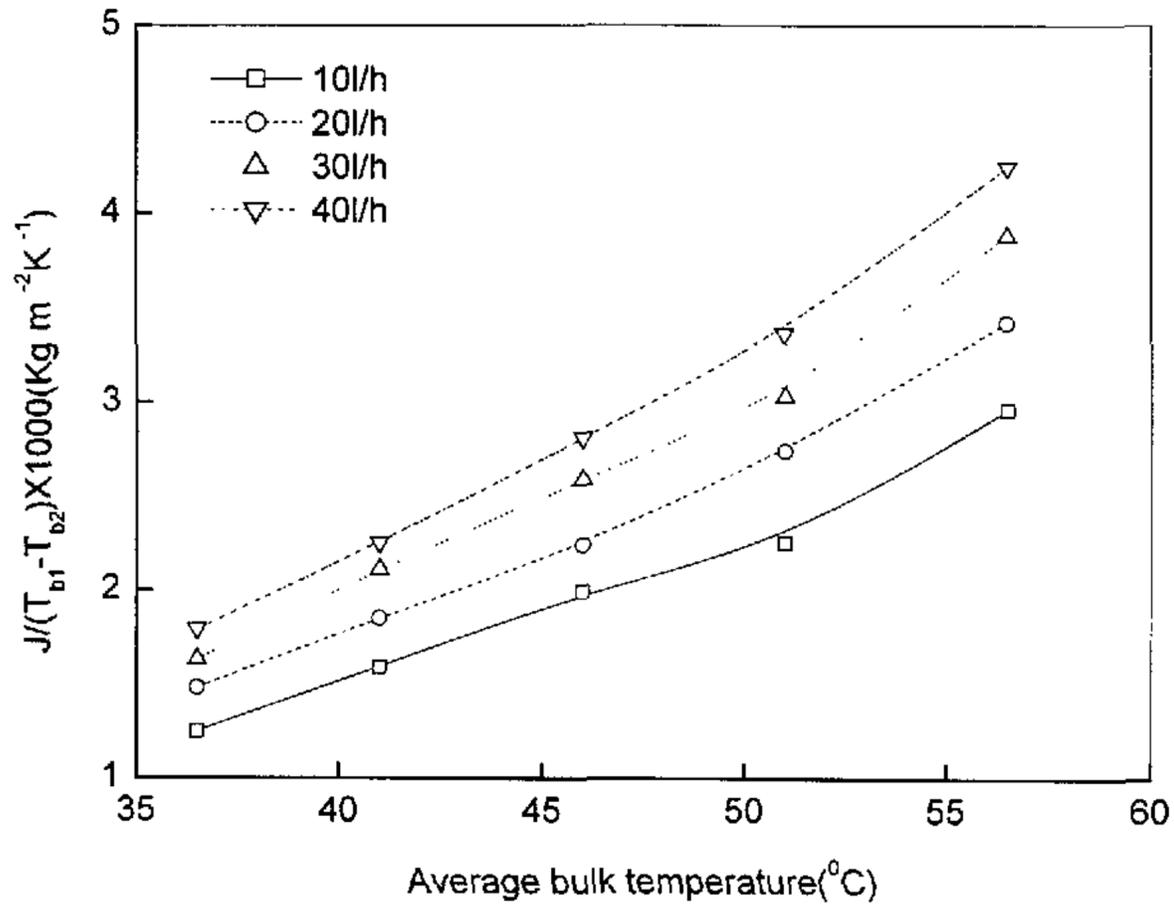


Figure 32 水通量随温度的变化关系

从图中可看出水通量与温度成近线性的关系，这一点从理论上亦可得到证明，在前文中已提到过。

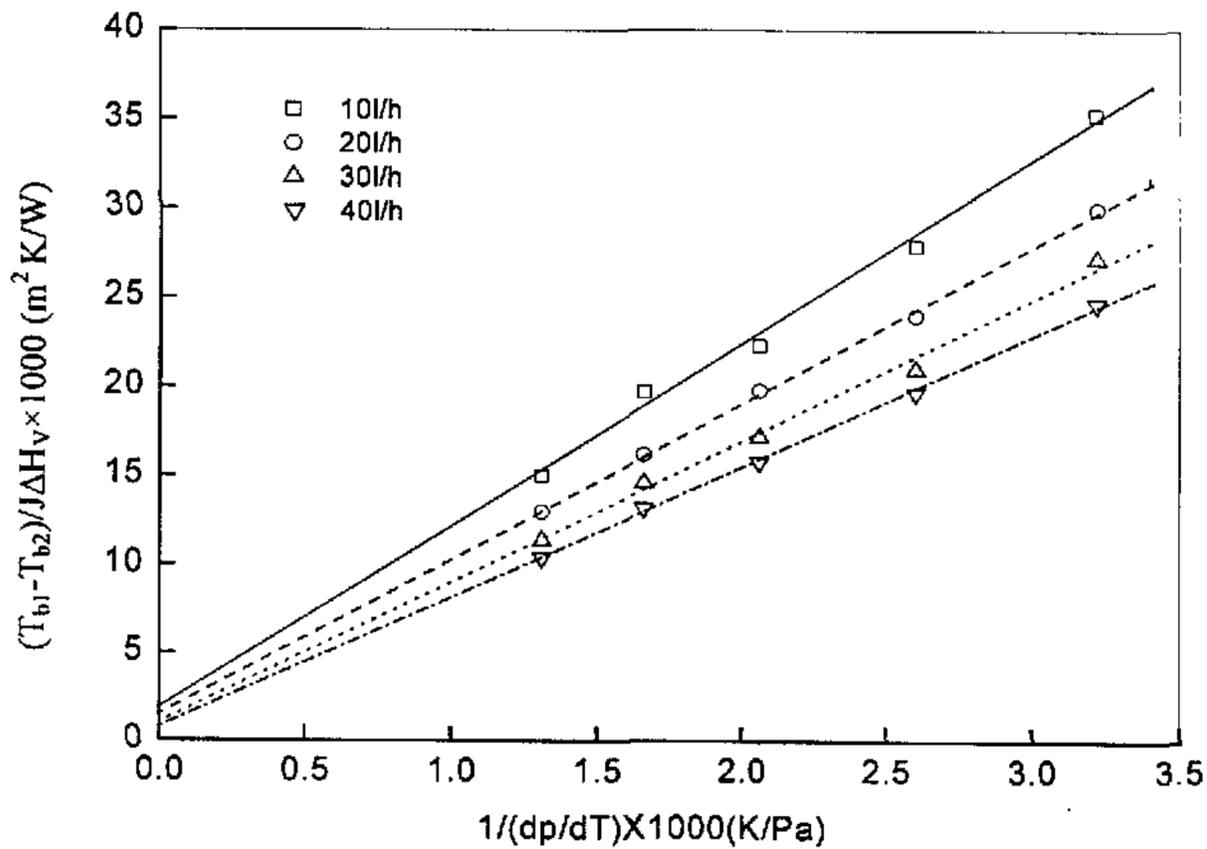


Figure 33

从图 33 中得到 $\frac{1}{h}$ 及 $s^{(1)}$ 的结果如下:

Table 2

flow rate (l/h)	$\frac{1}{h}$	h (W/m ² K)	$s^{(1)}$
10	1.708	585	10.30
20	1.535	651	8.79
30	0.869	1151	8.02
40	0.723	1383	7.39

随流速的增大, h 增大, 即进料侧的层热传导系数增大。

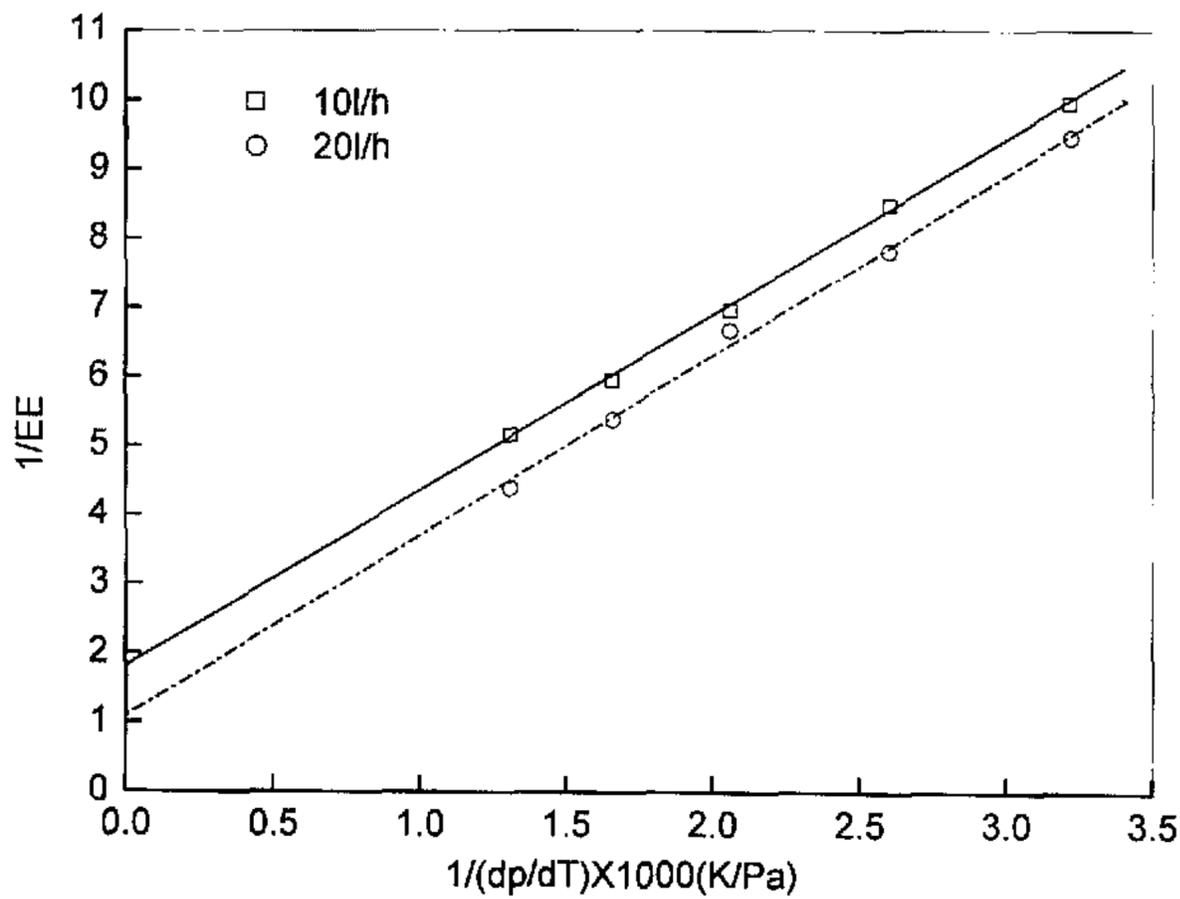


Figure 34

图 34 只对流量为 10 L/h 和 20 L/h 时的情况进行了作图, 流量为 30 L/h, 40 L/h 时的作图情况不太理想, 这源于实验中的误差, 此处不再列出。但对于后面的分析仍采用作图所得数据, 以便于定性比较。

从图 34 中得到 $s^{(2)}$ 的结果如下:

Table 3

flow rate (l/h)	$s^{(2)}$ ($\times 1000$)
10	2.55
20	2.62
30	2.75
40	2.81

将 $s^{(1)}$ $s^{(2)}$ 的值代入前文方程可得到以下参数值:

Table 4

flow rate (l/h)	$\frac{K_m}{\delta}$ (W/m ² K)	$\frac{C}{\delta}$ (10 ⁻⁶ Kg/m ² sPa)
10	500 ± 50	8.59
20		8.46
30		8.06
40		7.89

本实验所用的膜纤维厚度 δ 为 46 μ m, 因此得到 K_m 为 0.023W/m·K。

将 $\frac{K_m}{\delta}$ 值代入方程 (10) 和 (12), 可得到温差极化系数 τ 值, 结果如下:

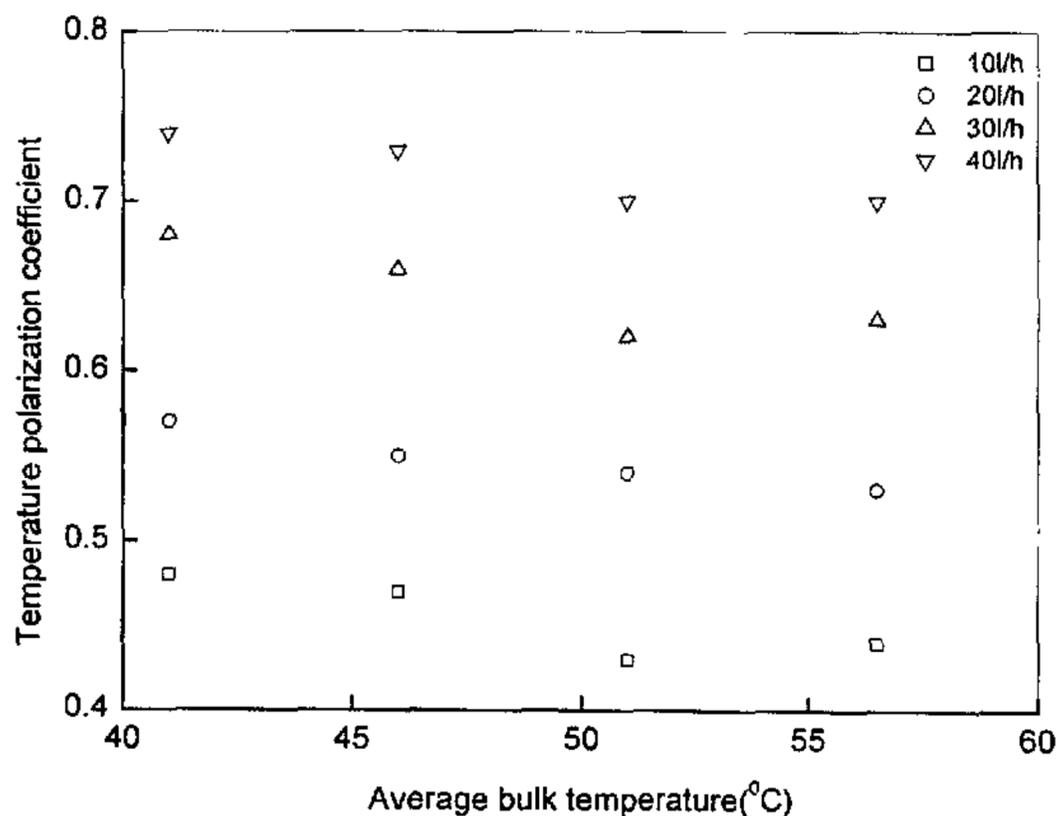


Figure 35

从图 35 中可以看出, τ 随流速增大而增大, 随温度上升而下降, 因而温差

极化在低流速高温时较为严重。

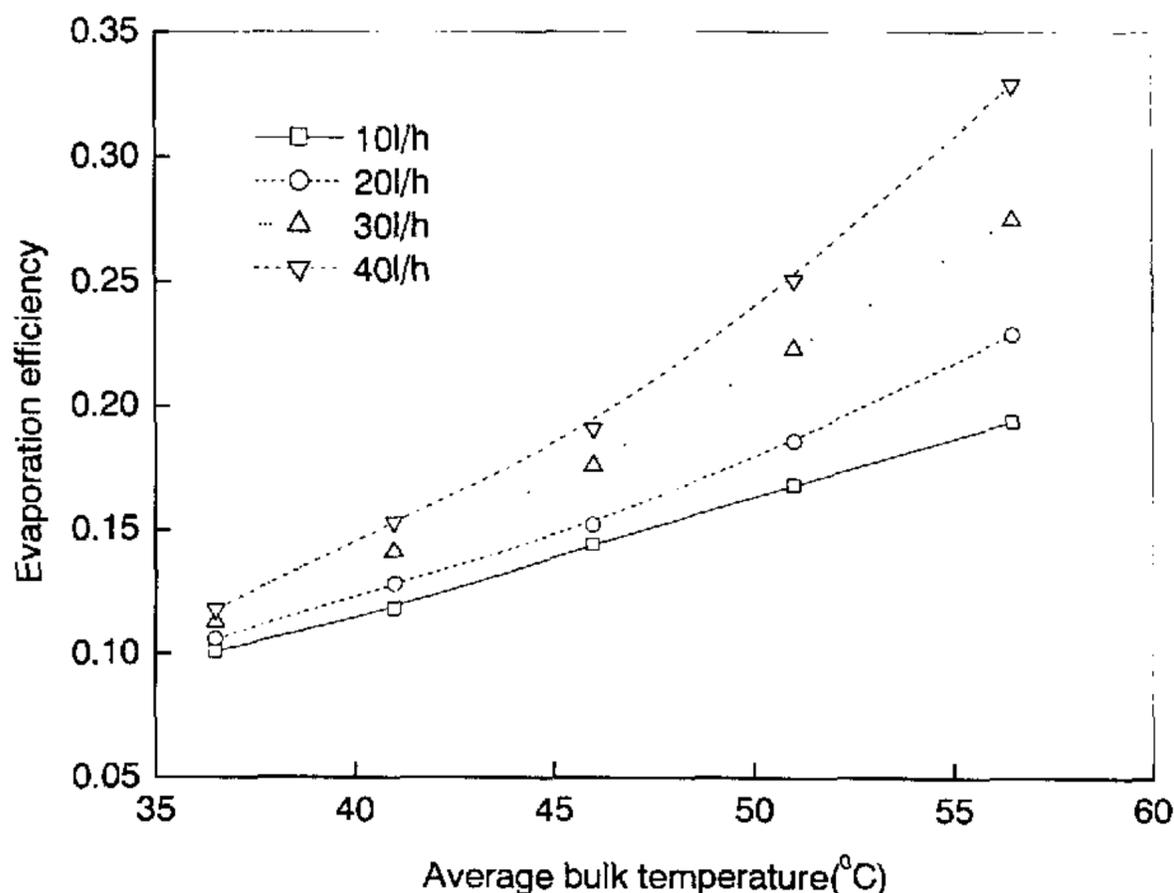


Figure 36

图 36 为蒸发效率 EE 随温度的变化情况。从图中可知，蒸发效率 EE 随流速增大而增大，随温度上升而下降。因而对于利用低温工作的膜蒸馏过程来说，如本实验针对的中药提取液的浓缩，只有在利用废热或低价能源的情况下才更有应用价值。

2. 直接接触膜蒸馏与真空膜蒸馏温差极化现象的比较

膜蒸馏的温差极化问题，已经得到越来越多研究膜蒸馏问题人士的关注。温差极化的原理在文中第二部分已经有详细讨论，此处不再赘述，本节主要用数学计算的方法对前文中的实验数据进行模拟，以得到定量值。

这里将对直接接触膜蒸馏和真空膜蒸馏的温差极化情况进行具体的比较，温差极化原理图见前文图 10。

2.1 极化现象中一些参数的求解

2.1.1 直接接触膜蒸馏

对于直接接触式膜蒸馏来说，膜的两侧存在明显的温度差，因此同时必须考虑两侧的温差极化。通过膜的热量包括通过膜材料和孔（空气）的热传导和水蒸汽扩散。稳态时，边界层的热通量和膜的热通量相等，这样可以得到某一中空纤维管的热量平衡方程：

$$\alpha_1(T_{b1} - T_{m1})L2\pi r_i = \rho J 2\pi L r_i \Delta H + Q = \alpha_2(T_{m2} - T_{b2})L2\pi r_o \quad (19)$$

α_1 和 α_2 分别为原料侧和透过侧的对流传热系数， λ_m 为膜材料的热传导系数， λ_g 为气体的热传导系数， ρ 为通过物质的密度（在这里指水的密度）， L 为中空纤维膜的有效长度， J 为该管的通量，单位为 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ， r_i 和 r_o 分别是中空纤维膜的内外管径， ΔH 表示水蒸汽的汽化潜热，其中 Q 代表热传导的热量，即：

$$Q = (T_{m1} - T_{m2}) 2\pi L \frac{r_i}{\delta} [\varepsilon \lambda_m + \lambda_g (1 - \varepsilon)] \quad (20)$$

考虑到边界层的厚度与中空纤维膜的内外半径相比都很小，在本次实验中所用膜材料的热传导系数约为 0.023 W/m·K（在本章第一节中已得到），而在实验温度下的空气的热传导系数为 0.007 W/m·K，膜的总的热传导系数就可以只考虑膜材料部分。

简化后得到：

$$\alpha_1(T_{b1} - T_{m1})r_i = \rho J r_i \Delta H + (T_{m1} - T_{m2}) \frac{r_i}{\delta} \varepsilon \lambda_m = \alpha_2(T_{m2} - T_{b2})r_o \quad (21)$$

膜两侧的对流传热系数，可以利用圆管内强制对流表面传热系数计算公式来确定。

要确定 α_1 和 α_2 ，就必须先确定管内管外的流动雷诺数 $Re = \frac{\rho v d}{\mu}$ ，然后选

择相应的流动范围内的计算公式。针对实验条件下的数据，总的流量为 20 L·h⁻¹，管内的温度为 50℃，管的长度为 0.25m，管的内径为 280μm，膜组件中有 700 根中空纤维膜，粘度为 0.55mPa·s。

这样可以得到：

$$\text{Re} = \frac{10^3 \times 2.8 \times 10^{-4} \times 0.0322}{0.55 \times 10^{-3}} = 16.4$$

对于其它温度和流量，雷诺数也明显小于 2100 的临界雷诺数，所以在这种条件下可以认为，管内的流动属于层流，同时对普朗特数 $\text{Pr} = \frac{cu}{\lambda}$ 来说，比热容为 $4.187 \text{KJ} \cdot \text{KG}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，而液体的导热率 $\lambda = 0.642 \text{W/m} \cdot \text{K}$ ，这样得到：

$$\text{Pr} = \frac{4.187 \times 10^3 \cdot 0.55 \times 10^{-3}}{0.642} = 3.6$$

因此这时 $\frac{d}{L} \text{Re Pr} = 0.065 < 100$ ，所以选择下面的经验公式：

$$\text{Nu} = 1.86 \left(\text{Re Pr} \frac{d}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{u}{u_m} \right)^{0.14} \quad (22)$$

其中 u_m 表示边界层温度下的粘度。

而对流传热系数 $\alpha_1 = \frac{\text{Nu}}{d} \lambda$ ，通过具体的计算就可以得到 α_1 ，而 α_2 的计算方法同 α_1 相似。通过各项系数的确定，最终计算出膜附近的温度。在计算中由于对一些较小的部分进行了忽略，并且在需要用平均值时为了计算的方便而采用可知值，因此需要一定的迭代计算。

2.1.2 真空膜蒸馏

对于真空膜蒸馏来说，透过的蒸汽被立即抽走，这样，膜的两侧就不存在明显得温差，反而蒸汽在通过膜的微孔时受到摩擦的作用而导致温度有所上升，由于这个过程的效果十分微小，在这里就不多加以考虑，在综合了以上的介绍后可以认为，膜的透过侧不存在温度梯度，这样得到：

$$\alpha_1 (T_{b1} - T_{m1}) r_i = \rho J r_i \Delta H \quad (23)$$

其中 α_1 的计算方法同直接接触式膜蒸馏的相似。

2.2 结果讨论

本次采用前文图 7 进行分析。

2.2.1 真空膜蒸馏

将图 7 中真空膜蒸馏的数据编制成表格，并计算不同温度对应的饱和蒸汽

压，并利用上一节中温差极化的计算方法：

$$\alpha_1(T_{b1} - T_{m1})r_i = \rho J r_i \Delta H(T_m)$$

其中对流传热系数 α 也利用 1.1 中公式，在 0.076m/s 流量下，得到 $\alpha = 2580\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ，计算膜表面的温度 T_{m1} ，将得到的数据制成表，就得到下面的表 5。

Table 5 真空膜蒸馏温度同蒸发量对应关系

修正温度 T_{m1} °C	测量温度 T_{b1} °C	修正饱和蒸汽压 P_{m1} MPa	测量饱和蒸汽压 P_{b1} MPa	蒸发量 ml*h ⁻¹
33.0	33.3	0.0051	0.0051	0.96
35.2	35.6	0.0057	0.0058	1.09
40.0	40.4	0.0074	0.0076	1.44
47.2	47.7	0.0108	0.0112	1.60
56.3	56.9	0.0168	0.0174	2.48

把表 5 的数据绘制成图 37。

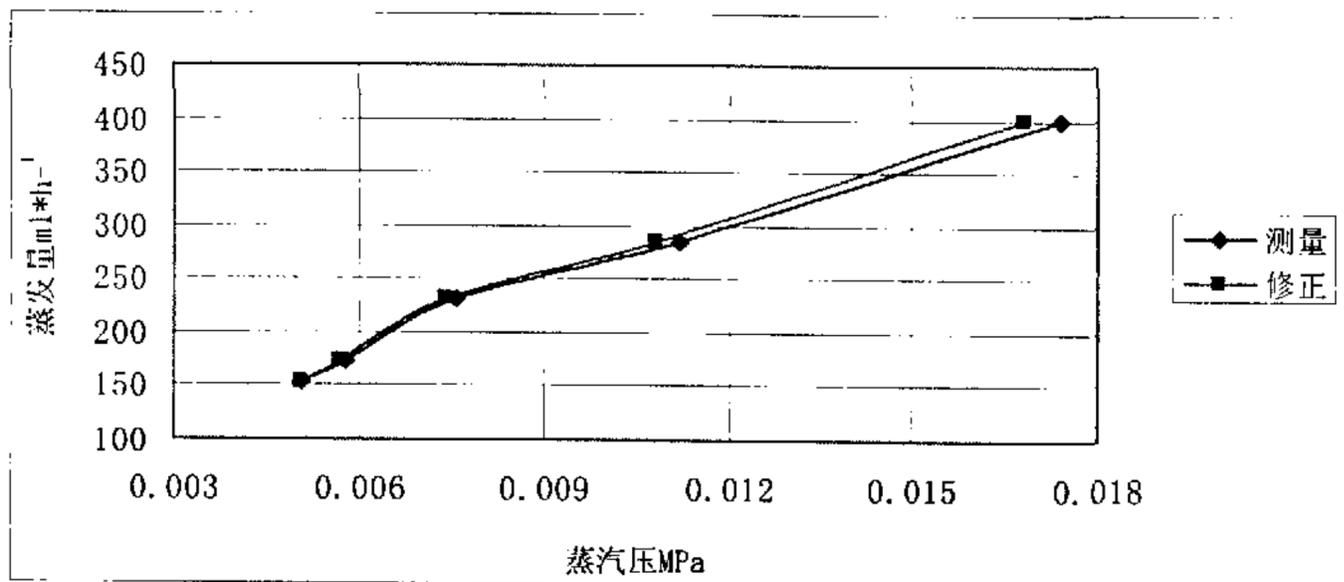


Figure 37 蒸汽压同蒸发量的对应关系

从图 37 中可以看到，修正后的后的温度变化不大，即：边界层同主流部分相比，温度差不大，即此条件下的温差极化不明显。

2.2.2 直接接触式膜蒸馏

利用图 7 中直接接触膜蒸馏的数据计算出进出口温度算术平均值下对应的饱和蒸汽压，以及冷却温度下的饱和蒸汽压，就可以得到两侧的压力差同蒸发量

的关系，这样得到表 6。

Table 6 直接接触式膜蒸馏压力同蒸发量的对应关系

原料侧压力 P_{b1} MPa	渗透侧压力 P_{b2} MPa	两侧压力差 ΔP MPa	蒸发量 $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$
0.0045	0.0032	0.0013	41
0.0058	0.0038	0.0020	50
0.0084	0.0056	0.0028	75
0.0133	0.0091	0.0042	124

利用温差极化的公式对膜表面的温度进行修正计算，并假设内外侧膜边界层同主流部分的温度降相等，计算后得到表 7。

Table7 膜边界层压力表

原料侧膜温 度 T_{m1} °C	渗透侧膜温 度 T_{m2} °C	原料侧膜压力 P_{m1} MPa	渗透侧膜压 P_{m2} 力 MPa	两侧压力差 ΔP MPa
28.9	26.8	0.0040	0.0035	0.0005
33.3	30.1	0.0048	0.0042	0.0006
40.5	37.2	0.0076	0.0064	0.0010
49	46.6	0.0118	0.0103	0.0015

把表 6 和表 7 的内容绘制成图，得到图 38。

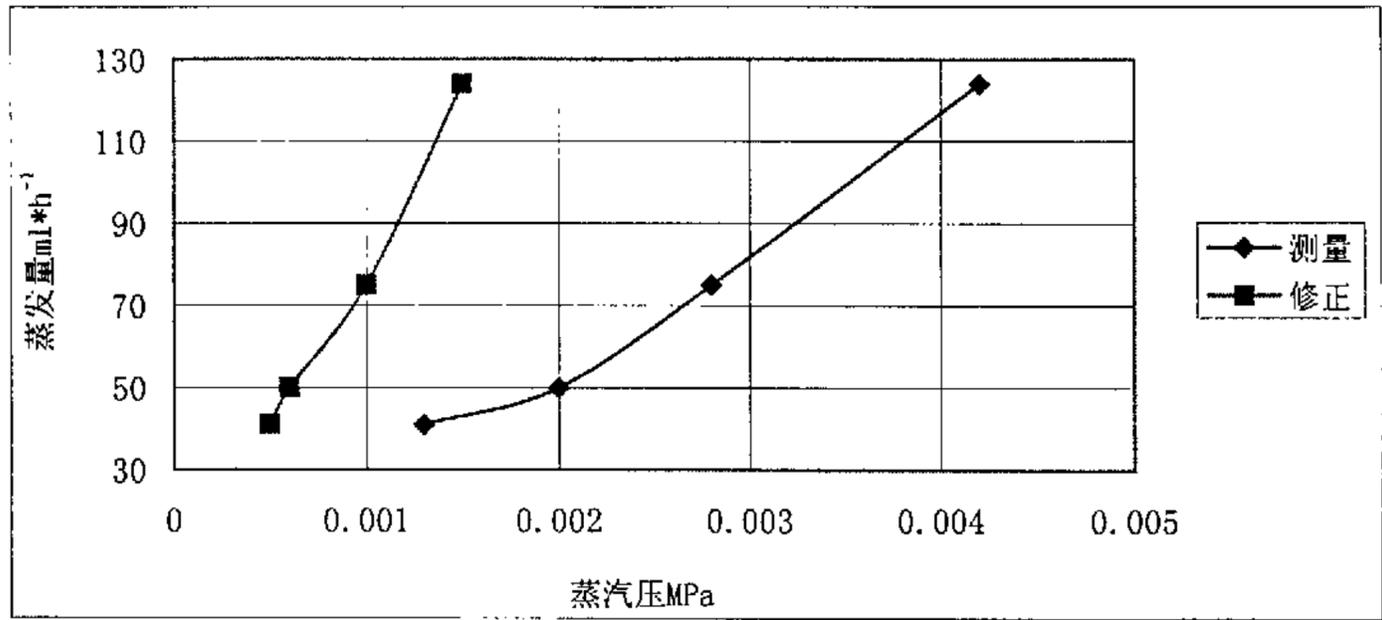


Figure 38 压力差同蒸发量对应关系

图 38 即代表了直接接触膜蒸馏中的温差极化程度。

通过真空膜蒸馏和直接接触式膜蒸馏温差极化程度的比较可以看出，直接接触式膜蒸馏的极化程度远高于真空膜蒸馏，具体的原因在前文中已有详述。

第二章 膜蒸馏传质机理的确定

1. 膜孔内传质机理介绍

水蒸汽分子在膜微孔内的运动, 是研究膜蒸馏传质问题的核心, 以前诸多文献对此已有较多讨论, 但至今仍没有一个系统的完整的理论对这个过程进行描述, 采用的也多是经验公式。

气体通过膜的传递, 可以有几种传递机理:

——Knudsen

——粘性流动

——分子扩散

1.1 Knudsen 流动

从微观角度来看, 气体分子在向各个方向的无序运动中同膜的微孔壁发生碰撞, 而同时它们自身也在发生碰撞, 当气体分子与孔壁发生碰撞的频率大于分子自身发生碰撞的频率时, 这种气体传递方式, 被成为 Knudsen 流动。对于分析纯 Knudsen 流动, 可以应用已有的公式^[1]:

$$J = \frac{\Delta P}{RT} \frac{\pi r^2}{\tau \delta} D \quad (24)$$

τ 表示膜的扭曲系数 (对于圆柱孔而言, 这个值为 1)。

在已有的条件下可以得到^[1]: $D = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$, 这样可得到这个微孔的通量:

$$J = \frac{2\Delta P}{3RT} \frac{r}{\tau \delta} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \pi r^2 \quad (25)$$

将微孔推广到整个膜, 根据孔隙率的定义 (ε 等于孔的面积同膜的面积之比, 然后乘以孔的数量 n_p , r 为膜上微孔的孔径, $\varepsilon = n_p \pi r^2 \frac{1}{A_m}$ ^[32]), 就可以得到在

Knudsen 流动机理下中空纤维膜的膜通量的计算公式:

$$J = \frac{2\varepsilon\Delta P}{3RT} \frac{r}{\tau \delta} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (26)$$

1.2 粘性流动

粘性流动可以理解为气体的流动已经是非微观的流动,或者是气体在压力梯度作用下在一个连续的区域流动,即在压力的驱动下,气体从高压侧向低压侧产生的整体移动。分子之间相互碰撞产生粘性作用,而分子同通道壁之间的碰撞已经微不足道。这样便可以利用宏观的圆管的层流运动公式来解决这里的问题。

现在再来考虑粘性流动机理,根据前面对粘性流动的分析,在假设微孔中的气体为理想流体的前提下,利用层流运动公式,即:

$$J = \frac{\pi r^4}{8\mu\delta\tau} \Delta P \quad (27)$$

利用理想气体公式, $pV = RT$, 而得到粘性流动机理的流动公式:

$$J = \varepsilon \frac{\bar{p} r^2}{8\delta\tau RT\mu} \Delta P \quad (28)$$

其中 \bar{p} 为微孔中的平均压力,可以用两侧压力的代数平均值同几何平均值来表示,即:

$$\bar{p} = \frac{1}{2}(P_{m1} + P_{m2}) \quad (29)$$

或者:

$$\bar{p} = \sqrt{P_{m1} * P_{m2}} \quad (30)$$

1.3 分子扩散

对于分子扩散,则定义为微观的分子运动的结果。具体说来,就是气体分子在所有方向上作随机运动,但由于不同区域的分子浓度并不相同,因此向低浓度区域运动的分子数必然大于向高浓度区域运动的分子数,这样就形成了扩散运动。而在膜蒸馏的过程中,膜的原料侧分子浓度较高,就表现出分子在浓度作用下的运动。对于气体 A 在 A 和 B 的混合物中扩散,可以写成:

$$J_A = D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (31)$$

其中 J_A 表示分子扩散速度, D_{AB} 表示 A 在 A、B 混合物中的扩散系数, $\frac{dc_A}{dz}$ 表示

组分 A 的浓度梯度。

而对于气体, $p_A v = n_A RT$, $c_A = n_A / v = P_A / RT$, 求导就可以得到:

$$\frac{dc_A}{dz} = \frac{1}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (32)$$

这样,

$$J_A = \frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (33)$$

因此, 具体到中空纤维膜的某一微孔中, dp_A 可以认为是 ΔP_w , dz 可以认为是 l , 在考虑了膜的微孔存在扭曲问题后, 可以用 $\delta\tau$ 来替代 l , 至于 D_{AB} , 可以采用 Fuller 的公式,

$$D_{AB} = \frac{0.0101T^{1.75} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P \left[\left(\sum \Delta_v \right)_A^{\frac{1}{3}} + \left(\sum \Delta_v \right)_B^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (34)$$

——P 为总的压力;

—— M_A 同 M_B 分别为水蒸汽和空气的分子量;

—— $\sum \Delta_v$ 为每个组分的原子和结构扩散体积之总和, 其中水蒸汽的为

12.7, 空气的为 20.1。

这样, 对于空气和水蒸汽混合的情况就可以简化为:

$$D_{AB} = C \frac{T^{1.75}}{P_i} \quad (35)$$

——C 为计算后的系数, $C=1.2 \times 10^{-4}$

这样就得到:

$$J = C \varepsilon \frac{T^{0.75}}{\tau \delta R P_i} \Delta P_w \quad (36)$$

前面提到的几种机理有不同的适用条件, 不同的压力分布和膜孔径分布等条件下, 必然有不同的流动机理发生作用。考虑膜的传质问题, 关键就是分析几种机理的适用条件, 从而得到在不同的膜蒸馏条件下, 发挥主导作用的流动机理。

在综合了上文中的两种流动机理和扩散机理之后, 对于其适用条件, 本文认

为：

区别流动和扩散的关键在于膜的微孔中压力差的性质，当水蒸汽和空气的混合气体的总压在微孔中各处不等的时候，就会产生流动，这种流动是水蒸汽和空气共同的，并且是同向的；当水蒸汽和空气的混合气体中两种组分在膜的微孔中的分压在各处不等，而两者的总压在微孔中各处相等的时候，就会产生扩散，而不发生总的流动，这种扩散运动对于空气和水蒸汽而言，是不同方向的，而两者的扩散速度是相等的，即有多少空气向一侧运动，就有等量的水蒸汽运动到另一侧；当水蒸汽和空气的混合气体的总压在各处不等，而各自的分压也在各处不等时，扩散和流动机理是共同作用的。

而究竟是发生 Knudsen 流动还是发生粘性流动，这取决于膜的微孔孔径。

这里引入分子平均自由程的概念，平均自由程定义为两个成功碰撞的分子之间的平均距离。可以写成：

$$\lambda = \frac{RT}{(\pi d^2 P \sqrt{2})} \quad (37)$$

式中的 d 为分子直径，

$$d = 5.1 \times 10^{-11} \frac{(MT)^{0.25}}{u^{0.5}} \quad (38)$$

当孔径大于水蒸汽的分子平均自由程的时候，气体分子之间仅仅是发生互相碰撞，形成粘性流动；反之，当膜孔径小于水蒸汽的分子平均自由程的时候，气体分子更多是同膜的孔壁发生碰撞，形成 Knudsen 流动。

2. 机理分析

2.1 真空膜蒸馏

在实验当中，由于在准备阶段就已经将膜的微孔内的空气抽走，形成低压状态，只有极少的空气残留下来。对于这些极少的空气，许多学者认为可以对其忽略不记的^[46]，这样，在只有单一的水蒸汽组分的情况下，两种组分浓度比例不同而形成的扩散机理就不发挥作用了，也就是说，在真空膜蒸馏的过程中，水蒸汽在膜的微孔中的运动，就只有粘性同 Knudsen 流动所控制了。

在结合了 Knudsen 流动机理和粘性流动机理两种机理的共同作用之后，考虑到传质过程为两种机理的共同作用，提出两种方法：

方法一：

在实际中，一方面，膜的微孔的分布并不均匀，通常所用的也只是平均孔径；另一方面，膜的微孔并非理想中的为直的圆筒，通过电镜观察到的微孔的扭曲比较重，这样也增加了运动的复杂性。而且 Knudsen 流动机理和粘性流动机理分别在分子平均自由程远大于或者远小于膜的孔径的时候发生作用，因此在这种情况下 Knudsen 流动机理和粘性流动机理应同时作用，

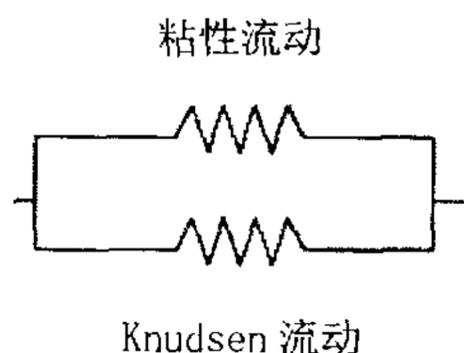


图 39 两种机理同时作用原理图^[47]

$$J = \varepsilon \frac{\bar{p} r^2}{8RT\delta\tau u} \Delta P + \frac{2\varepsilon r}{3RT\delta\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Delta P \quad (39)$$

这种方法的优点在于考虑到了膜的复杂情况，因而更接近实际的情况，但是，从实验的角度，由于不可知性的增加，导致通过采用实验结果进行分析的难度增加了，而且在粘性机理的应用的情况下，当原料侧同渗透侧压力差较大时，采用平均压力必然还会导致较大的误差。

这种方法得到了众多学者的认可，在文章[46]和[48]中得到肯定，其它一些文献中亦有描述^[38]。

方法二：

认为膜的微孔内的流动完全是 Knudsen 流动机理在作用，这意味着微孔内的压力都是比较低的，压力降在膜的边界层中完成，具体的说，在这种情况下，此时的传质问题可以认为是：

$$J = \frac{2\varepsilon r}{3RT\delta\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Delta P \quad (40)$$

当原料侧的温度升高到较高的温度时，膜的微孔中的水蒸汽压力增加，使得水蒸汽的分子平均自由程变小，因此这种方法的使用条件应该是在原料侧的温度较低的情况下。

2.2 直接接触式膜蒸馏

在直接接触式膜蒸馏中，膜两侧的温度下的压力为 0.12MPa (60 °C) 和 0.102MPa (15 °C)，通过计算，可以得到两侧的压力温度条件下的，水蒸汽分子的平均自由程小于微孔的孔径，所以认为在这种情况下，水蒸汽分子同孔壁的碰撞就不是通过膜的微孔的主要阻力了，也就是说 Knudsen 流动机理就是不起主要作用的了。这时的水蒸汽的运动就变成了：渗透侧的水蒸汽同空气的混合物中水蒸汽的浓度高于渗透侧中水蒸汽的浓度，因此而发生的相对浓度差为推动力的扩散机理的作用；以及水蒸汽在原料侧的饱和蒸汽压高于渗透侧的饱和蒸汽压条件下发生的水蒸汽在压力的推动下发生流动，因此而发生的粘性流动机理的作用。

同研究在真空膜蒸馏中的传质机理类似，也提出了两种模式来探讨直接接触式膜蒸馏的传质机理。

方法一：

认为在直接接触式膜蒸馏中，当稳态时，由于不存在外加的压力，因而不存在整体的移动，粘性机理不发挥作用。两侧的压力差是由于温度的差异而表现出来的饱和蒸汽压差，就是水蒸汽浓度的差异，这样水蒸汽分子在空气中的扩散运动就成为支配传质的主要机理。

利用已有的空气和水蒸汽混合时的扩散公式，即：

$$J = C\varepsilon \frac{T^{0.75}}{\tau \delta R P_i} \Delta P_w \quad (41)$$

其中总的压力亦采用两侧压力的算术或几何平均值。

方法二：

认为在开始阶段，由于两侧的温度不同，空气必然会发生运动，但是当达到稳态之后，微孔内的空气保持一种平衡状态，两侧不存在浓度差，就没有空气的相对扩散运动，即空气在孔的轴向上没有通量。微孔内的水蒸汽在压力的作用下发生由原料侧向渗透侧的运动，达到渗透侧后被冷却水带走，这也是一种宏观上的流动，这样就应该采用流动机理对通量进行描述，而在这种压力条件下，应当是粘性流动发生作用，即：

$$J = \varepsilon \frac{\bar{p} r^2}{8RT \delta \tau u} \Delta P$$

3. 微孔中传质机理的确定

前文对两种膜蒸馏分别提出了两种机理，以下将通过实验数据的分析，来确定这些不同的传质机理的可能性。

3.1 真空膜蒸馏

在前文提出的两种方法中，确定何者为主的关键就是确定相应的适应条件。尽管存在几种可能的模型，但真空膜蒸馏中真空对传质机理起决定作用。在最大真空条件下，其压力为 $0.1013 - 0.099 = 0.0023 \text{MPa}$ 。对于两种方法：

$$J = \frac{2\varepsilon r}{3RT\delta\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Delta P$$

$$J = \frac{\bar{p} \varepsilon r^2}{8RT\delta\tau u} \Delta P + \frac{2\varepsilon r}{3RT\delta\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Delta P$$

在现有的条件下，扭曲系数 τ ，空隙率 ε ，膜的厚度 δ ，粘度 u ，膜的微孔孔径 r 皆为非变量。利用上一章表 5 中内容，分别分析两种方法的结果。

对 r 取平均值 $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ ，则两种方法可以简化为：

$$J = 1.3 \times 10^{-8} \frac{\varepsilon}{\delta\tau} \frac{\Delta P}{\sqrt{T}}$$

$$J = 1.3 \times 10^{-8} \frac{\varepsilon}{\tau\delta} \frac{\Delta P}{\sqrt{T}} + 3.38 \times 10^{-16} \frac{\varepsilon}{\tau\delta} \frac{\bar{p}}{uT} \Delta P$$

对于上面的两种方法，很重要的环节就在于确定 Knudsen 条件下和粘性条件下不同的 $\frac{\varepsilon}{\delta\tau}$ ，进而确定在真空膜蒸馏中，究竟是何种情况。由于混合气体的粘度计算比较复杂，在这里就取 $0.02 \text{mPa}\cdot\text{s}$ 。计算后得到表 8。

Table 8

温度 K	压力差 MPa	平均压 MPa	K 流 $\frac{\varepsilon}{\delta\tau} \text{m}^{-1}$	混合流 $\frac{\varepsilon}{\delta\tau} \text{m}^{-1}$
306.3	0.0028	0.0037	7.8×10^3	5.0×10^3
308.6	0.0034	0.0041	7.3×10^3	4.5×10^4
313.4	0.0051	0.0050	6.5×10^3	3.8×10^4
320.7	0.0085	0.0066	4.9×10^3	2.5×10^3
329.9	0.0145	0.0095	4.1×10^3	1.7×10^3

通过表 8 可以看到，在两种流动下 $\frac{\varepsilon}{\delta\tau}$ 稳定性不好，综合考虑后，本文认为

$$J = \frac{\bar{p} \sigma^2}{8RT\delta\tau u} \Delta P + \frac{2\sigma}{3RT\delta\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Delta P \text{ 是更加合适的。}$$

3.2 直接接触式膜蒸馏

对于直接接触式膜蒸馏，在本章前文中也提出了两种传质模型，即：

方法一：

$$J = C\varepsilon \frac{T^{0.75}}{\tau\delta R P_i} \Delta P$$

方法二：

$$J = \varepsilon \frac{\bar{p} r^2}{8RT\delta\tau u} \Delta P$$

如同真空膜蒸馏一样，这里也是通过比较两个方法中常量部分的恒定性来选择最佳方案的。计算出各项数据，其中平均压用两侧气体压力的算术平均值，总压为两侧总压的几何平均值，将结果绘制成表，得到表 9。

Table 9 压力参数同蒸发量关系

温度 K	总压 MPa	修正压力差 MPa	平均压 MPa	粘度 m·Pa·s
303.7	0.10520	0.0005	0.10520	0.0098
308.7	0.10615	0.0006	0.10615	0.0100
315.5	0.10834	0.0010	0.10835	0.0102
324.5	0.11253	0.0015	0.11255	0.0105

同研究真空膜蒸馏一样，这两种方法可以简化为：

$$J = 1.2 \times 10^{-4} \frac{\varepsilon T^{0.75}}{\delta\tau P_i} \Delta P_w$$

$$J = 3.38 \times 10^{-16} \frac{\varepsilon \bar{p}}{\delta\tau u T} \Delta P$$

假设每根中空纤维管都可以正常工作，这样就可以分别求出式中的 $\frac{\varepsilon}{\delta\tau}$ ，利用表 9 中数据对其进行计算，得到表 10。

Table 10 直接接触式膜蒸馏非变量同蒸发量对应关系

方法一 $\frac{\varepsilon}{\delta\tau} \text{ m}^{-1}$	方法二 $\frac{\varepsilon}{\delta\tau} \text{ m}^{-1}$	蒸发量 $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$
105.3	1484.6	41
105.6	1520.0	50
96.3	1369.2	75
114.9	1570.8	124

在实际中，中空纤维管膜的空隙率为 0.4，膜的厚度为 25 μm ，扭曲系数为 2—5，而采用扩散模型的计算值同实际相比误差更大，加上粘性流动模型的稳定性更好，因此，本文认为 $J = \varepsilon \frac{\bar{p}r^2}{8RT\delta\tau u} \Delta P$ 模型更适合直接接触式膜蒸馏。

第四部分 主要结论

- 1) 将真空膜蒸馏与直接接触膜蒸馏进行了对比, 在相似的操作条件下, 真空膜蒸馏的通量远高于直接接触膜蒸馏, 真空膜蒸馏的温差极化小于直接接触膜蒸馏。
- 2) 将真空膜蒸馏用于浓缩中药提取液(益母草提取液及赤芍煎煮液), 发现中药中有效成分保留率在 80% 以上, 对有效成分的截流率为 100%。且在蒸馏约 2.5 小时后膜对有效成分的吸附即趋于平衡, 吸附率不超过 20%。因此, 将膜蒸馏技术用于浓缩中药提取液是可行的。
- 3) 分析了各种蒸馏条件对浓缩效率(水通量)的影响, 提高膜上游侧温度、两侧流速、真空度, 膜蒸馏水通量增大; 采用膜内侧进料, 水通量较大; 抽真空方式对水通量无明显影响; 膜材料的性能对水通量影响较大。
- 4) 对膜污染情况进行了初步探讨, 发现在所实验的蒸馏条件下, 膜污染的情况较轻微。具体情况需在中试试验中研究。
- 5) 将超声波应用于真空膜蒸馏中, 发现使用超声波可使水通量增大, 最大可达 40% 左右。
- 6) 应用实验数据进行了数学模拟, 得到了膜蒸馏中的一些参数、极化系数及蒸发效率。将真空膜蒸馏和直接接触膜蒸馏中存在极化现象进行了定量分析。
- 7) 应用实验数据对膜微孔中的传质机理进行了分析, 分别确认了真空膜蒸馏和直接接触膜蒸馏中的传质模型。

参考文献

1. Marcel Mulder, *膜技术基本原理*, 清华大学出版社, P238
2. 吴庸烈, 卫永第, 刘静芝, 徐纪平, *膜蒸馏技术处理人参露和洗参水的实验研究*, 科学通报, 1988, (10) 753-755
3. Smolders, K. and Franken, A. C. M., *Terminology for Membrane Distillation*, *Desalination*, 72 (1989) 249-26
4. Kevin W. Lawson, Douglas R. Lloyd, *Membrane distillation*, *Journal of Membrane Science*, 124 (1997) 1-25
5. Andersson, S. I. And Kjellander, N. and Rodesjo, B., *Design and field tests of a new membrane distillation process*, *Desatillation*, 56 (1985) 345-354
6. Van Gassel, T. J., and Schneider, K., *An energy-efficient membrane distillation process*, in E. Drioli and M. Nagaki(Eds.), *Membrane and Membrane Processes*, Plenum Press, New York, 1986, 343-348
7. Schneider, K. and Holz, W. and Wollbeck, R., *Membranes and modules for transmembrane distillation*, *J. Membr. Sci.*, 39 (1998) 25-42
8. Kimura, S., Nakao, S. and Shimatani, Shun-ichi, *Transport Phenomena in Membrane Distillation*, *J. Membr. Sci.*, 33 (1987) 285-298
9. Drioli, E. and Yonglie, Wu, *Membrane Distillation: An experimental study*, *Destillation*, 53 (1985) 339-346
10. Cheng, Dah Y. and Wiersmas, Stene J., *Composite Membrane for a membrane distillation system*, U. S. Pat., 4,316,772 (1980)
11. Serena, B., Aldo, S., Giulio, C. S., *Vacuum membrane distillation: experiments and modeling*, *AIChE Journal*, 43 (1997) 398-408
12. Wijmans, J.G., Kaschemakat, J., Davidson, J. E and Baker, R. W., *Treatment of Organic Contaminated Wastewater Streams by Pervaporation*, *Environment Progress*, 9 (1990) 262-268
13. Xu S. C. AND Wang Y. X. and Wang S. D., *Transport mode of membrane distillation rocess and the VMD method to determine the membrane*

- configurational number*, J. Membr. Sci., 97 (1994) 1-6
14. Lawson, K. W. and Lloyd K. T., *Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation*, J. Membr. Sci., 120 (1996) 111-121
 15. 孔瑛, 杨金荣, 李阳初, 吴庸烈, 徐纪平, *聚酰亚胺微孔膜疏水化用于膜蒸馏*, 功能高分子学报, 1997, 10(2), 260-264
 16. 吴庸烈, 孔瑛, 林晓, 刘卫宏, 徐纪平, *亲水膜的表面改性及在膜蒸馏中的应用*, 功能高分子学报, 1991, 4(3), 199-206
 17. K. Schneider, W. Holz and R. Wollbeck, *Membranes and modules for transmembrane distillation*, J. Membr. Sci., 39 (1988) 25-42
 18. C.Gostoli, G. C. Sarti and S. Matulli, *Low temperature distillation through hydrophobic membrane*, Sep. Sci. Technol., 22 (1987) 855-872
 19. C.Gostoli, and G. C. Sarti, *Thermally driven mass transport through porous membranes*, in B. Sedlacek and J. Kahovec(Eds.), *Synthetic Polymeric Membranes*, Walter de Gruyter and Co., Berlin, 1987, pp. 515-529
 20. G. C. Sarti, C. Gostoli and S. Matulli, *Low energy cost desalination processes using hydrophobic membranes*, Desalination, 56 (1985) 277-286
 21. L. Pena, J. M. Ortiz de Zarate and J. I. Mengual, *Steady states in membrane distillation: Influence of membrane wetting*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89 (1993) 4333-4338
 22. K. Schneider, W. Holz and R. Wollbeck, *Membranes and modules for transmembrane distillation*, J. Membr. Sci., 39 (1988) 25-42
 23. V. Calabro, E. Drioli and F. Matera, *Membrane distillation in the textile wastewater treatment*, Desalination, 83 (1991) 209-224
 24. P. P. Zolotarev, V. V. Ugrozov, I. B. Volkina and V. N. Nikulin, *Treatment of waste water for removing heavy metals by membrane distillation*, J. Hazardous Mater., 37 (1994) 77-82
 25. V. Calabro, B. L. Jiao and E. Drioli, *Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice*, Ind.Eng.Chem.Res., 33 (1994) 1803-1808

26. Fortunato Laganà, Giuseppe Barbieri, Enrico Pridi, *Direct contact membrane distillation: modeling and concentration experiments*, J. Membr. Sci., 166 (2000) 1-11
27. K. Sakai, T.K. Ano, T. Muroi and M. Tamura, *Effects of temperature concentration polarization on water vapor permeability for blood in membrane distillation*, Chem. Eng. J., 38 (1998) B33-B39
28. C. Gostoli and G. C. Sarti, *Separation of liquid mixtures by membrane distillation*, J. Membr. Sci., 33 (1989) 211-224
29. C. Gostoli, G. C. Sarti and S. Bandini, *Membrane distillation of ethanol-water mixtures*, Proc. of the Int. Conf. On Separations for Biotechnology, Bologna, Italy, Horwood, UK, 1987, pp. 384-394
30. H. Udriot, A. Araque and U. von Stockar, *Azeotropic mixtures may be broken by membrane distillation*, Chem. Eng. J., 54 (1994) 87-93
31. Salah Bouguecha, Mahmoud Dhahbi, *Fluidised bed crystalliser and air gap membrane distillation as solution to geothermal water desalination*, Desalination, 152 (2002) 237-244
32. M. A. Izquierdo-Gil, M. C. García-Payo, C. Ternández-Pineda, *Air gap membrane distillation of sucrose aqueous solutions*, J. Membr. Sci., 155 (1999) 291-307
33. C. A. Rivier, M. C. García-Payo, I. W. Marison, U. von Stockar, *Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation I. Theory and simulations*, J. Membr. Sci., 201 (2002) 1-16
34. M. C. García-Payo, C. A. Rivier, I. W. Marison, U. von Stockar, *Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation II. Experimental results with aqueous formic acid solutions*, 198 (2002) 197-210
35. Mohamed Khayet, Paz Godino, Juan I. Mengual, *Nature of flow on sweeping gas membrane distillation*, J. Membr. Sci., 170 (2000) 243-255
36. N. Couffin, C. Cabassud, V. Lahoussine-Turcand, *A new process to remove halogenated VOCs for drinking water production: vacuum membrane*

- distillation*, Desalination, 117 (1998) 233-245
37. M. A. Izquierdo-Gil, G. Jonsson, *Factors affecting flux and ethanol separation performance in vacuum membrane distillation (VMD)*, J. Membr. Sci., 214 (2003) 113-130
38. Serena Bandini, Giulio C. Sarti, *Concentration of must through vacuum membrane distillation*, Desalination, 149 (2002) 253-259
39. A. M. Urriaga, E. D. Gorri, G. Ruiz, I. Ortiz, *Parallelism and differences of pervaporation and vacuum membrane distillation in the removal of VOCs from aqueous streams*, Separation and Purification Technology, 22-23 (2001) 327-337
40. Corinne Cabassud, David Wirth., *Membrane distillation for water desalination: how to chose an appropriate membrane?*, Desalination, 157 (2003) 307-314
41. 赵宜江, 嵇明, 张艳, 邢卫红, 徐南平, 时均, *陶瓷微滤膜澄清中药提取液的研究*, 水处理技术, 1999, 4(25) 199-203
42. 欧兴长, 李淑莉, 杜启云, *膜材质及截留值对中药超滤通量影响的研究*, 中草药, 2000 31(6) 428-430
43. Chao Zhu, Guangliang Liu, *Modeling of ultrasonic enhancement on membrane distillation*, J. Membr. Sci., 176 (2003) 31-41
44. Schofield, R. W., Fane, A. G., Fell, C. J. D., *Heat and mass transfer in membrane distillation*, J. Membrane Sci., 33 (1987) 299-313
45. S. C. Xu, Y. X. Wang, *Transport mode of membrane distillation process and the VMD method to determine the membrane configurational number*, J. Membr. Sci., 97 (1994) 1-6
46. Izquierdo-Gil M. A, G. Jonsson, *Factors affecting flux and ethanol separation performance in vacuum membrane distillation*, J. Membr. Sci., 214 (2003) 113-130
47. Foster P. J, Burgoyne A, Vahdati M. M, *Improved process topology for membrane distillation*, Separation and Purification Technology, 21 (2001) 205-217
48. Fernández-Pineda C, Izquierdo-Gil M. A, Gac'ia-Payo M. C , *Gas permeation and direct contact membrane distillation experiments and their analysis using*

different models, Journal of Membrane Science, 198 (2002) 33-49

硕士期间发表论文

1. Jian-Mei Li, Zhi-Kang Xu, Zhen-Mei Liu, Wen-Feng Yuan, Hui Xiang, You-Yi Xu, *Microporous Polypropylene and Polyethylene Hollow Fiber Membranes. Part-III: Experimental Studies on Membrane Distillation for Desalination*, *Desalination*, 155(2003) 153-156
2. 李建梅, 王树源, 徐志康, 王溶溶, 高增梁, 蔡宇, *真空膜蒸馏法浓缩益母草及赤芍提取液的实验研究*, *中成药*, 已录用。

致 谢

本论文是在徐志康教授的悉心指导下完成的。徐老师严谨的治学态度、清晰的思路、辨证的方法、深厚的理论基础、丰富的知识和经验以及正直、豁达的性格使我受益匪浅，我在此表示衷心的感谢。

王树源高工在论文的进程中也给予精心的指导和鼓励，在此深表谢意。

本论文的工作还得到了浙江省中药研究所的王溶溶、徐强、倪胜工程师的大力支持，浙江工业大学的高增梁教授、陈冰冰老师、蔡宇同学也给予了很多帮助。在论文过程中，同实验室的诸位师兄师姐都给予了热情的帮助。在此一并感谢。

本工作中所用的实验原料都是由浙江义乌大德制药厂无偿提供，本论文所属课题为浙江省科技厅资助项目，在此表示感谢。

感谢所有关心我的老师、同学和朋友，同时感谢我的家人。