

中文摘要

膜蒸馏是近些年发展起来的一种新型膜分离技术,由于它具有高效率、低能耗、操作温度低等优点,有望成为一种廉价的高效分离技术,因此,膜蒸馏的应用研究具有非常重要的意义。本文采用实验室自制的聚丙烯中空纤维膜,对玉米发酵-催化法生产的多元醇水溶液进行了膜蒸馏实验研究。

根据各种膜的截留率和膜通量比较以及直接接触膜蒸馏和真空膜蒸馏对比,确定了用PP1#膜制作的膜组件,其膜参数为膜外径 1000 μm ,膜内径 800 μm ,膜微孔半径 0.095 μm ,孔隙率 45.4%,采用真空膜蒸馏法对多元醇的模拟液 1,2-丙二醇水溶液进行了实验研究。考察入口温度、冷侧压力、进料浓度和进料流量等因素对膜通量和截留率的影响,并对真空膜蒸馏连续浓缩实验进行了研究。实验结果表明,膜通量随着原料液的入口温度、原料液流量增加而升高,随着原料液的浓度、冷侧压力升高而下降;真空膜蒸馏过程采用管程进料方式比采用壳程进料方式的膜通量大;采用一边抽真空和两边抽真空的方式对水通量基本无影响。截留率随着原料液入口温度升高、原料液浓度的增加、冷侧压力的下降而升高,而原料液流量的大小对截留率没有明显影响,其中温度、浓度、冷侧压力这三种因素对截留率的影响是膜润湿性能改变的体现。膜通量在原料液入口温度为 65 $^{\circ}\text{C}$,冷侧压力为 0.0123Mpa条件下可达到 6 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。采用真空膜蒸馏法对 20%的 1,2-丙二醇溶液进行了连续浓缩实验,最终可浓缩到 90%,浓缩倍数为 4.5;本文也对真空膜蒸馏的膜微孔内传质机理进行了简要的分析,并根据实验数据的模拟确定了适合真空膜蒸馏的传质机理模型。

关键词: 真空膜蒸馏 1,2-丙二醇 膜通量 聚丙烯中空纤维膜

ABSTRACT

Membrane distillation (MD) is an innovative membrane separation technique in recent years, because it possesses some excellences, for example, high efficiency, low energy, working at room temperature and so on. Accordingly, it is hopeful that MD becomes a low-cost and efficient separation technique. So the application research of membrane distillation is very important. In this paper, vacuum membrane distillation was used to concentrate the polyatomic alcohol aqueous solution which is produced by corn. The polypropylene hollow fiber membrane used in this experiment was produced by our laboratory.

Flux and rejection ratio between different type membranes was contrasted under similar operation conditions, and direct contact membrane distillation was compared with vacuum membrane distillation under similar operation conditions also. We choosed PP1# module in which membrane external diameter is 1000 μm , membrane inner diameter is 800 μm , membrane pore radius is 0.095 μm , membrane porosity is 45.4%. Vacuum membrane distillation was used to concentrate 1,2-dihydroxypropane aqueous solution continuously.

The results indicated that the flux increased with the increases of feed temperature and feed flow rate, while flux decreases with the increase of feed concentration and cold side pressure. It was found that the flux is higher when the feed flows inside the hollow fibers while the outlet position of vapor in vacuum membrane distillation almost has no effect on the flux. Rejection ratio decreased with the decreased of cold side pressure, increased of feed concentration and temperature. Increase of feed flow rate had no strong effect on rejection ratio. The influence of these three factors on rejection ratio was the embodiment of changing of membrane wetting. When the temperature of feed was 65 $^{\circ}\text{C}$, the cold side pressure was 0.0123Mpa, the flux could reach 6kg/(m²·h). Vacuum membrane distillation was used to concentrate 1,2-dihydroxypropane aqueous solution continuously. The concentration of solution was 20%, which could be concentrated to 90%. The concentrated multiple was 4.5. Finally the mass transfer principle in the membrane micro-pores was analyzed and the mass transfer models for vacuum membrane distillation were considered.

KEY WORDS : vacuum membrane distillation, 1,2-dihydroxypropane, flux, polypropylene hollow fiber membrane

前 言

乙二醇和丙二醇等低碳多元醇是重要的能源液体燃料，也是一类非常重要的聚酯合成原料，目前主要是通过石油裂解工艺制得。乙二醇可用于制造聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN），它还可用作防冻剂、润滑剂、增塑剂、表面活性剂等，是用途广泛的基本有机化工原料。全球乙二醇年需求量以 6%~7% 的速度增长，预计 2010 年的需求量将达到 2100 万吨/年。2005 年我国乙二醇的市场需求量达到 510 万吨/年，产量近 110 万吨/年，进口量达到 400 万吨，耗资 35.7 亿美元/年，进口依存度高达 78.6%，创近年来进口历史最高纪录。由于进口量的逐年提高，乙二醇等产品被列为“十大重点进口产品”之一。丙二醇同样也是重要的化工原料，它可以合成聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）和聚萘二甲酸丙二醇酯（PIN）等聚酯纤维。从耐化学品稳定性、弹性和回弹率等角度来看，以丙二醇为单体合成的聚酯纤维比乙二醇单体合成的聚酯纤维具有更为优越的性质，用 PTT 聚酯纤维取代 PET 聚酯纤维已经成为未来聚酯纤维的发展趋势。但我国丙二醇的生产规模也很小，产率低，产品主要依靠进口，远不能满足市场需求。

从生物质原料等非石油资源路线出发合成乙二醇和丙二醇等多元醇类产品，是一条最具有竞争力的原料路线。一是因为生物质资源的原料来源丰富，价格低廉，通过光合作用可以实现循环和再生；二是因为生物质中含有大量的多羟基化合物，如糖类、淀粉、纤维素等，它们转化为乙二醇和丙二醇时，目标产品中也存在这些羟基结构。因此，这些化合物的化工转化过程是高原子经济性的过程。可见采用生物质资源等非石油路线的方法合成低碳多元醇类化工产品是对环境友好的工艺过程，对于提升生物质资源的价值、缓解石油资源紧张状况、开发可循环和再生的能源化学品和新材料单体合成技术，具有极为重要的战略意义。

长春大成集团已经建立起了世界上第一套以玉米为原料生产多元醇类化学品的工业生产线，其年加工能力为 1 万吨。该工艺过程以玉米为原料，经过发酵—催化反应后生成多元醇的混合水溶液，再经脱水脱盐和分离精制生成多元醇类产品。玉米发酵—催化反应得到的多元醇水溶液的浓缩提纯主要以普通蒸馏和精馏分离为主，由于多元醇水溶液中水的含量高达 80% 左右，多元醇仅占到 15%，碱及有机盐高达 5%，按普通精馏的方式提纯多元醇，必须先脱水，再脱盐，然

后再对多元醇混合物进行分离提纯，目前脱水单元存在以下问题：

(1) 由于水比多元醇沸点低，必须消耗大量蒸汽把水从多元醇中蒸发出来，为节省能耗，采用三效蒸发的方式对多元醇水溶液进行脱水处理，并将第三个脱水单元中塔顶的二次蒸汽作为第一个单元脱水单元的启动热源，这样带来的问题是：流程长，操作困难，起不到预想的节能效果。

(2) 为达到多效蒸发的效果，脱水单元各塔操作压力递减，导致真空操作的塔顶有大量低压水蒸气产生，造成冷却设备和操作费用庞大，而且对维持塔的真空操作带来诸多不利影响。

(3) 多效操作需限定在一定的压力范围内，使得相邻两塔的操作压差及温差都很小，同时由于介质中盐的存在导致相邻两塔温差进一步减小，温差的减小会增大换热设备的投资。

(4) 由于工艺复杂，流程长，后效塔受前效塔的制约而难以控制，容易导致后效塔塔顶出水中带走大量的多元醇，造成环境污染及产品收率的降低。

(5) 后效真空塔无论采用板式塔还是填料塔，都处于气速过高，液量过小的极限操作状态，容易夹带多元醇，造成环境污染及产品收率的降低。

从以上的分析中可知，迫切需要开发出一项有效节能的脱水技术，来解决能耗过高和多元醇损失的问题，使得以玉米为原料生产多元醇等化工产品的技术路线得到广泛应用。

本文采用膜分离的方法对玉米生产的多元醇水溶液进行脱水研究。膜是指在流体相内或是在两种流体之间的一层薄凝聚相物质，它把流体相分隔为互不相连的两部分，但能在这两部分之间产生传质作用。膜蒸馏相对其它膜分离过程是一种比较新的分离方法，是将膜过程与蒸馏过程相结合的膜分离方法。膜蒸馏采用疏水性微孔膜以膜两侧的蒸汽压差为推动力，热侧溶液中易挥发的物质呈气态透过膜进入另一侧并冷凝。目前膜蒸馏主要有直接接触式膜蒸馏、气隙式膜蒸馏、吹扫气式膜蒸馏、真空式膜蒸馏四种形式，其中真空膜蒸馏以其特有的优势在海水淡化、水溶液处理、溶液浓缩、超纯水制备等方面得到了广泛应用。

本论文采用真空膜蒸馏的方法，对玉米发酵—催化法生产的多元醇水溶液的浓缩脱水进行了实验研究，考察了进料温度、冷侧压力、进料浓度和进料流量等因素对膜通量和截留率的影响，并对 20%的原料液进行了连续浓缩实验。

第一章 文献综述

1.1. 膜蒸馏的概念与分类

1.1.1 膜蒸馏的概念

膜蒸馏是一种膜分离技术和传统分离技术相结合的新型膜分离技术,它采用疏水微孔膜以膜两侧蒸汽压力差为传质驱动力,当不同温度的水溶液被疏水微孔膜分隔开时,由于膜的疏水性,两侧的水溶液均不能透过膜孔进入另一侧,但由于热侧水溶液在膜界面处的水蒸汽压高于冷侧,水蒸汽就会透过膜孔从热侧进入冷侧而冷凝,这与常规蒸馏中的蒸发、传质、冷凝过程十分相似,所以称其为膜蒸馏过程(Membrane Distillation, MD)^[1]。其过程如图 1-1 所示:

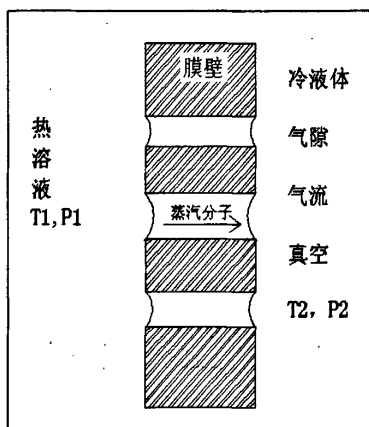


图 1-1 膜蒸馏示意图

Fig.1-1 The schematic representation of membrane distillation

1967年, Findley^[2]首先描述了这种分离技术,但是在随后的文献中,关于膜蒸馏的术语比较混乱,如毛细蒸馏、渗透蒸发、膜蒸发等,直到1986年5月意大利、荷兰、日本、德国和澳大利亚的膜蒸馏专家在罗马举行了膜蒸馏专题讨论会,会议对这一过程的命名及其相关的专业术语进行了讨论^[3],认为“膜蒸馏”(Membrane Distillation)是该膜过程的最合适名称,并确认膜蒸馏过程必须具备以下特征以区别于其它膜过程:

- (1) 所用的膜为微孔膜;
- (2) 膜不能被所处理的液体润湿;
- (3) 在膜孔内没有毛细管冷凝现象发生;
- (4) 只有蒸汽能通过膜孔传质;
- (5) 所用膜不能改变所处理液体中所有组分的汽液平衡;
- (6) 膜至少有一面与所处理的液体接触;
- (7) 对于任何组分该膜过程的推动力是该组分在气相中的分压差。

1.1.2 膜蒸馏的分类

膜蒸馏组件是由疏水微孔膜分隔开的两个半池(即进料侧和透过侧)组成的,料液流经进料侧而直接与膜接触,根据透过侧蒸汽冷凝方式和结构的不同可以把膜蒸馏分为以下四种形式^[4]:

(1) 直接接触式膜蒸馏 (DCMD), (2) 气隙式膜蒸馏 (AGMD), (3) 吹扫气式膜蒸馏 (SGMD), (4) 真空式膜蒸馏 (VMD)。其构型如图 1-2 所示:

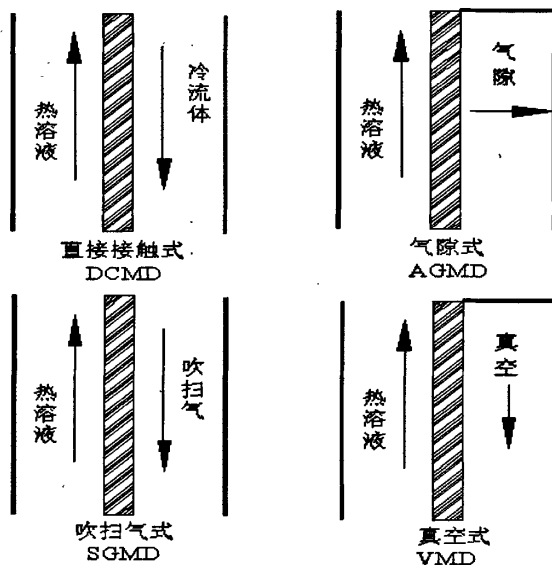


图 1-2 膜蒸馏的分类

Fig.1-2 Different type of MD configuration

(1) 直接接触式膜蒸馏 (DCMD, direct contact membrane distillation)

直接接触膜蒸馏中,膜的热侧溶液与冷侧的冷凝液都与膜直接接触,热量从热侧传导到冷侧,结构简单,热效率低。DCMD 适宜于渗透物为水的场合^[5],如脱盐或浓缩水溶液。DCMD 已经成功地用于废水处理,产生的渗透物对环境的污染较轻,如处理纺织废水、含牛磺酸的制药废水、含重金属的废水、富含镉

化合物的硫酸液等。DCMD 也能用于热敏性物质的分离，如果汁、血液的浓缩等。

(2) 气隙式膜蒸馏 (AGMD, air gap membrane distillation)

气隙式膜蒸馏中，冷侧的冷凝液不与膜接触，透过膜的蒸汽要通过一层气隙到达冷凝板后才能被冷流体冷凝下来，即冷凝发生在组件内部。结果表明空气隙能大幅度地减小膜的热传导损失，但传质阻力也增加了。因此 AGMD 的通量一般比其它 MD 结构的通量小，限制了商业推广。然而AGMD比 DCMD 用途更广泛，因为在 AGMD中是在冷凝表面上冷凝渗透物，而不是直接冷凝。AGMG 过程已成功用于纯水生产和浓缩各种非挥发性溶质^[6]。

(3) 吹扫气膜蒸馏 (SGMD, sweep gas membrane distillation)

吹扫气膜蒸馏采用吹气（如氮气）的方式，冷凝发生在组件的外部。SGMD 将 AGMD 的低热传导损失与 DCMD 的低传质阻力结合于一身，去除了隔开膜与冷凝面的静止气膜，而是用空气吹扫过膜的表面渗透物在外部冷凝器中冷凝，冷凝器件的负荷很大，因为在大量的吹扫气中只有很少一点汽化的渗透物，因此，有关 SGMD 的研究较少^[7]。

(4) 真空膜蒸馏（也称减压膜蒸馏 VMD, vacuum membrane distillation）

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。真空膜蒸馏与渗透蒸发很相似，两者经常被混淆，真空膜蒸馏与渗透蒸发的根本区别在于膜在分离中所起的作用不同。可以从他们各自的分离过程看出这种区别。渗透蒸发的分离机制可以分三步：

- a 被分离的物质在膜表面上有选择性地被吸附并被溶解；
- b 以扩散的形式在膜内渗透；
- c 在膜的另一侧变成气相脱附而与膜分离开来。

真空膜蒸馏的分离过程也可以分三步：

- a 热侧汽液界面处被分离物质的蒸发；
- b 蒸汽分子通过疏水膜壁上的微孔进行传递；
- c 蒸汽分子在冷凝侧被抽出膜组件外侧冷凝。

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。这意味着蒸汽分压最高的组分传质速率也最快。例如乙醇/水混合物，当乙醇浓度低时膜不被润湿，两种组分均会通过膜传递，但乙醇的传递速率总是比水快。对于盐溶液，如 NaCl 溶解在水中，只有水才有蒸汽压，即 NaCl 的蒸汽压可忽略，这表明只有水才能通过膜进行渗透，因此选择性非常高。而渗透蒸发过程中，分离程度取决于各组分在膜材料上的溶

解性和挥发性,被分离物质先是有选择性的吸附在膜表面,然后扩散至膜的另一侧才变成气相的。这种区别导致这两种分离技术对膜材料有不同的要求。在分离水溶液时渗透蒸发要求膜材料是亲水性的,而膜蒸馏则要求膜材料是疏水性的。

渗透汽化的传质推动力也是膜两侧压差,同样具有可在低温下进行蒸馏的优势,目前已经在一些领域达到工业水平,如制造无水乙醇工业,但是和真空膜蒸馏法相比,在同样低能耗的条件下,真空膜蒸馏法的膜通量比渗透汽化法高几倍甚至几十倍^[8, 9]。渗透汽化的膜通量一般都在 $2.0\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以下,而具有高选择性的渗透蒸发膜,其通量往往只在 $0.10\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右。张宝幸^[10]以多孔聚醚砜(PES)超滤膜为支撑层,以戊二醛为交联剂制备亲水性聚乙烯醇(PVA)/PES复合膜,分别在 60°C 、 70°C 、 80°C 下对不同浓度的乙二醇溶液进行渗透蒸发分离水的实验,考察了操作参数对渗透蒸发膜分离性能的影响。实验所用(PVA)/PES复合膜具有优先选择透过水组分的特性,其纯水的通量最大,在乙二醇浓度较低的情况下,纯水通量可大于 $1.0\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,在 70°C 条件下,乙二醇浓度达到 60% 时,纯水通量为 $0.50\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$,当乙二醇浓度达到 90% 时,其通量降至 $0.10\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以下。因为所用膜为亲水膜,乙二醇也可以通过吸附扩散至冷凝侧,但其通量很小,在乙二醇浓度达到 70% 时通量最大,最高通量为 $0.02\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,这必然导致脱水过程中的存在乙二醇损失现象。

膜蒸馏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。吹扫气式膜蒸馏是将气体(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,所以吹扫气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,所以真空膜蒸馏与其他膜蒸馏过程相比膜通量更大,更具有工业实际意义。

1.2 膜蒸馏的发展历史

1.2.1 国外发展历史

膜蒸馏技术的研究始于 20 世纪 60 年代的美国。1963 年美国的 Bodell^[11] 首先在其专利申请中对膜蒸馏的初步成果进行了介绍。专利中他将膜蒸馏描述为“一种将不可饮用含水流体转化为可饮用水的装置和技术”；同时，他还指出可用抽真空的方式将渗透蒸汽从装置中移走来提高效率，但受到当时技术条件的限制，他并没有给出所用膜的结构和孔径的大小。只说该膜仅能被蒸汽透过而不能被水透过，并未给出结果和定量分析。

1964 年，美国的 Weyl^[12] 发现采用空气填充的多孔疏水膜可在蒸汽压系统内从含盐水中回收去离子水。这种可提高脱盐效率的发现于 1967 年被授予美国专利。Weyl 建议，将热的溶液与冷的渗透物与膜直接接触以消除气隙。采用厚 3.2mm、孔径 9 μm 、孔隙率 42% 的 PTFE 膜，Weyl 当时获得了 $1\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的通量。

Findley^[2] 在 1967 年第一次将膜蒸馏的研究成果公开发表。他使用了不同的膜材料进行直接接触式膜蒸馏实验，得出了最基本的理论和结果。Findley 使用的膜材料大部分采用硅树脂、特氟龙或防水剂处理以得到所需要的憎水性。尽管 Findley 的实验装置和步骤相当粗糙，但还是定性地确定了膜孔隙中空气的存在、膜的厚度、导热热损失和孔隙率对膜蒸馏的影响，并且预言若能找到低价位、耐高温、长寿命的理想膜，不但可以用来处理海水，而且这种膜蒸馏也一定是一种非常经济的蒸发方法。但是由于受到技术条件的限制，为膜蒸馏实验所制备的膜材料效率不高，通量小，距当时的反渗透 $5.75\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的通量有较大的差距，因此 60 年代和 70 年代大多数膜分离研究者致力于反渗透、超滤、微滤等膜技术来解决水处理问题，膜蒸馏一直没有引起人们的足够重视。

80 年代初期由于高分子材料和制膜工艺方面的迅速发展，使得膜蒸馏效率大大提高，其实用价值开始显示出来，各国研究者对膜蒸馏的研究兴趣逐渐升温。1982 年美国的 D.W.Gore^[13] 发表了题为：“Gore-Tex Membrane Distillation”的论文，标志着膜蒸馏的研究进入新的发展阶段，该论文论述了采用膜蒸馏技术进行大规模海水脱盐的可能性，引起了人们的重视，有关膜蒸馏方面的论文日益增多。出现了孔隙率高达 80%、厚为 50 μm 的膜，其通量是 Weyl 和 Findley 在 60 代所用膜的 100 倍以上。值得一提的是 Shneider 和 Schofield 等人^[14] 用直接接触式膜蒸馏进行脱盐，分别得到了 $75\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 这一足以同反渗透相竞争的跨膜通量；Lawson 等人^[5] 通过优化设计组件和采用性能优良的膜将脱盐通量提高到目前反渗透水平的 2~3 倍。

1985年E.Drioli教授等人开展了浓水溶液膜蒸馏研究工作,发现了膜蒸馏结晶现象,此后,膜蒸馏技术的实验研究开始应用于化学物质浓缩和回收领域。同年,大矢等几位日本学者用膜蒸馏技术处理发酵液,使膜蒸馏技术在处理挥发性溶质水溶液的研究方面得到发展。同时,膜蒸馏传质传热的机理的数学模型的到不断的完善,解释和预测传质传热规律,为膜蒸馏的发展奠定了理论基础。此后膜蒸馏技术在理论领域和应用领域引起的兴趣日益显著^[15]。

90年代以后膜蒸馏技术在理论领域和应用领域引起的兴趣日益显著,膜蒸馏研究文献比90年以前要多好几倍。1991年澳大利亚的Hogan.P.A进行了太阳能膜蒸馏海水淡化试验。他们的实验结果表明,在有可利用廉价能源情况下,膜蒸馏应用于海水及苦盐水淡化是有意义的^[16]。机理研究方面,1995年俄罗斯的Agashichcv和Sivakov基于质量和热量平衡方程,考虑温度和浓度极化提出直接接触式膜蒸馏的数学模型,但因其过于复杂而没有被广泛接受。Lawson等在通过模型预测VMD过程的通量时,将传递过程看作Knudson扩散和黏性流动两种机理共同作用的结果。1998年,Gryta等考虑在温度极化影响的情况下对毛细管状物膜组件层流问题进行了研究,并得出了一些理论依据。2003年Phattaranawik等^[17]提出了传递区域的概念,将DCMD传质过程中膜内按照孔径分布划分成Knudson扩散区和过渡区,并认为过渡区对传质起到了主要作用。通过计算和实验结果的对比发现,膜的孔径分布和传质过程膜中空气反方向分子扩散通量对DCMD通量的影响并不显著。2005年Rodriguez等人^[18]提出了三参数模型预测直接接触式膜蒸馏系数和MD的通量。

1.2.2 国内发展历史

我国对膜蒸馏技术的研究始于20世纪80年代,1988年,吴庸烈^[1]综述了膜蒸馏及其相关的膜过程、挥发性溶质水溶液的膜蒸馏,微孔膜的透过蒸发和蒸发吸收等膜过程的发展、机理和应用等情况。1991年余立新等^[19]使用北京塑料研究所提供的孔径 $0.3\mu\text{m}$ 、膜厚 80m 的聚四氟乙烯微孔膜对古龙酸水溶液进行蒸馏浓缩。结果发现这一方法是可行的,并得出结论是膜蒸馏可用于热敏性物质水溶液的浓缩,并能很好地发挥该过程低温浓缩的优势。1999年,李凭力等^[20]进行了膜蒸馏传质的强化研究,提出了传质通量因子的概念。20世纪80年代末开始有关于气隙式膜蒸馏的研究报道,而且理论和实验研究比较少。尽管与直接接触式膜蒸馏相比,气隙式膜蒸馏通量低,但是因其热效率相对高而且能耗少,冷却水与凝结水分开,各行其道,所以在制取超纯水和处理含挥发性物质时,有着直接接触式膜蒸馏无法比拟的优势,因此气隙式膜蒸馏越来越受到人们的青睐。2000年,阎建民等^[21]对气隙式膜蒸馏传递过程进行研究,他们测定膜两侧流体

的温度、流量及料液浓度对膜通量的影响，并从理论上描述了传热、传质过程，建立了可以预测膜蒸馏通量的数学模型，实验结果与模型预测吻合较好。2002年，丁忠伟等^[22]采用模拟计算和实验的方法对直接接触式膜蒸馏(DCMD)和气隙式膜蒸馏(AGMD)过程进行了比较研究，模拟计算及实验结果表明，AGMD中的气隙构成了过程的主要阻力。使得跨膜温差远小于膜两侧流体主体温差，在AGMD中随气隙厚度的增加膜通量是下降的，随气隙厚度的增大，下降速度有所减缓，为提高AGMD膜通量，减少气隙厚度是有效手段之一。真空膜蒸馏法因为在冷凝侧施加了一个小于液体进入膜孔的负压，增大了膜两侧的蒸汽压差，从而得到较高的膜通量，得到研究者的广泛关注。1994年毛尚良^[23]通过用不同材质的膜及组件进行研究，发现聚四氟乙烯和聚四氟乙烯与聚偏四氟乙烯共聚物膜在相同操作条件下比微孔直径较小的偏聚氟乙烯和聚丙烯的透过通量大很多，且分离效率较高；1997年刘茂林等^[24]考察了冷凝侧真空度对膜蒸馏过程的影响。2000年马润宇等^[25]用真空膜蒸馏法测定了对流传质系数，其它研究者也进行了进口的温度和浓度、真空侧压力、溶液的主体流速以及真空膜蒸馏的时间等操作条件的影响，目前比较一致的观点是：溶液侧的温度越高，真空侧的压力越低，膜两侧传质的推动力越大，透过膜的通量也就越大；进料浓度的影响研究结果表明，对于难挥发组分，进料的浓度越高，膜内溶液侧的蒸气压下降，此外由于膜内溶液粘度升高，边界层的阻力变大，这样使真空膜蒸馏的传质推动力变小，不利于传质通量的提高。提出了三参数模型预测直接接触式膜蒸馏系数和MD的通量，称为Knudsen 扩散 - 分子扩散 - Poiseuille 流动传递模型 (KMPT)，并考察了中空纤维膜组件中纤维丝随机分布所造成的沟流效应对膜蒸馏组件通量的影响，结果发现沟流效应的存在使膜组件的通量大大降低，2003年高振，徐世昌等^[26]对真空膜蒸馏的研究做了总结和展望，2006年朱春英，高振等^[27]对真空膜蒸馏的过程的参数进行模拟计算，建立了真空膜蒸馏的传质传热模型，对不同实验中膜的曲折因子，传质系数对膜通量的影响也进行了模拟和讨论，为真空膜蒸馏过程中膜的选取提供了一定的理论依据。

1.3 膜蒸馏的应用研究

1. 海水淡化

膜蒸馏技术引起人们的重视是因为其进行大规模海水脱盐的可能性，所以最初的应用领域就是海水淡化方面。虽然反渗透技术作为海水淡化和苦咸水淡化的膜分离方法，在60年代就进入了实用阶段，其设备和工艺条件在实用中不断得到改进和完善，但是反渗透过程需要较高的压力，要有较复杂的设备，并且难以

处理盐分过高的水溶液，而膜蒸馏技术却具有反渗过程所不具有的优点，所以膜蒸馏技术与反渗透技术很有竞争性。1981年，美国的Gore在佛罗里达州对他们的卷式膜组件进行了可靠性实验^[13]。1985年瑞典的Andersson和Kjellander等人在西海岸Hono岛进行了膜蒸馏的现场实验，1987年澳大利亚的Schofield等人对膜蒸馏的效率和利用膜蒸馏生产淡水进行了经济分析，1990年日本的Nakao和Kimura对大规模实用膜蒸馏过程的设计进行了研究，经济分析表明利用膜蒸馏技术的较大规模的淡水厂是会有有一定的竞争力的^[28]。1991年澳大利亚的Hogan等人研究了太阳能膜蒸馏系统，为生活在边远地区的家庭提供了从盐分高的湖泊和地下水生产饮用水的装置，表明在可利用廉价能源的边远山区，膜蒸馏脱盐是具有很好的实用前景的^[28]。

2. 超纯水的制备

在非挥发性溶质水溶液的膜蒸馏中，只有水蒸气能透过膜孔进入冷侧，得到的蒸馏液应该是十分纯净的，所以膜蒸馏可望成为制备电子工业和半导体工业用超纯水的有效手段。毛尚良等^[23]研究结果指出，真空膜蒸馏过程产品水的水质可以达到微电子工业超纯水三级标准和医用注射用水标准，显示了该技术良好的应用前景。南通合成材料厂进行了膜蒸馏技术制备超纯水的实验，当采用反渗透水或离子交换水作原水时，生成水的比电阻达到 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，水质达到了 4Mbit 的超纯水水质要求。

3. 化学物质的浓缩和提纯

膜蒸馏技术可以处理极高浓度的水溶液，所以其在化学物质水溶液的浓缩方面具有很大的潜力。Tomaszewska等人^[29]进行了硫酸、柠檬酸、盐酸、硝酸的浓缩，非挥发性酸截留率达 100%，挥发性酸在浓度高时有透过。Rincon等^[30]人用直接接触式膜蒸馏浓缩甘醇类水溶液，截留系数接近 100%。吴庸烈等^[1]进行了膜蒸馏方法处理人参露和洗参水的实验研究，其中所含的微量元素、氨基酸、和人参皂苷都得到了有效的浓缩，为这些微量元素物质的分析创造了条件。孙宏伟等^[31]人用孔径为 $0.15\mu\text{m}$ 的聚丙烯中空纤维膜组件，采用真空膜蒸馏技术对透明质酸水溶液进行浓缩分离，实验结果表明，浓缩倍数为 1.548，透明质酸的截留率为 85%。杨兰，阎建民^[32]对膜蒸馏法浓缩乙二醛水溶液的可行性及工艺过程特性进行了研究，截留率达到 99% 以上，而且高浓度乙二醛水溶液不影响聚四氟乙烯膜的疏水性，说明用膜蒸馏法浓缩乙二醛水溶液是可行的，并具有能耗低、产品不易变色等优点。李健梅等^[33]人用真空膜蒸馏的方法进行了法浓缩益母草及赤芍提取液的实验研究，结果表明药液中有效成分的截留率达到 100%，但是实验过程中有轻微膜污染现象。对于膜蒸馏技术应用于化学物质的浓缩和提纯来说，如何提高浓缩效率并将膜污染降到最小仍需进一步研究探讨。

膜蒸馏-结晶现象的应用使膜蒸馏成为目前唯一能够从溶液中直接分离出结晶产品的膜过程,其优点是在生产纯水的同时得到有用的固体产品。吴庸烈等人用膜蒸馏技术处理牛磺酸生产过程中的废水,得到了纯水和结晶的牛磺酸产品。膜蒸馏-结晶是在溶液被浓缩到过饱和状态后产生的,但并不是在所有条件下都能把溶液浓缩到过饱和状态。实验表明,产生膜蒸馏-结晶现象的必要条件除了溶质须是易结晶的物质外,膜两侧必须存在足够大的温差,使膜蒸馏与诸多干扰因素相比一直处于主导地位^[34]。Cryta^[35]报道了采用膜蒸馏-结晶过程生产NaCl的研究,NaCl的产量能达到 $100\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

4. 水溶液的处理

近年来,膜蒸馏分离技术用于处理水溶液的研究报道较多,主要集中在废水处理和挥发性有机物的分离两个方面。膜蒸馏技术可用于处理被染料污染的纺织废水、被牛磺酸污染的制药废水、含重金属的工业废水及含低量放射性元素的化学废水等。如采用中空纤维膜蒸馏技术对含酚废水进行了研究,结果使浓度高达 $5000\mu\text{g}/\text{mL}$ 的苯酚经处理可降至 $50\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下,苯酚的去除率可达95%以上^[36]。沈志松用减压膜蒸馏技术处理丙烯腈废水,废水中丙烯腈的去除率在98%以上,出水浓度低于 $5\mu\text{g}/\text{mL}$,达到排放要求。对冶金类含铬废水的研究也有报道,杜军等^[37]用真空膜蒸馏方法处理含铬废水,三价铬和六价铬的流出液中铬离子的浓度均小于 $0.5\text{mg}/\text{L}$ 。Banat等^[38]采用PP管状膜组件对含亚甲基蓝的废水作为料液进行了真空膜蒸馏的实验研究,效果良好。Mohammadi等^[39]用真空膜蒸馏法从废冷冻液中浓缩回收乙二醇溶液,结果表明这种方法是可行的,分离因子可以达到无穷大。段小林等^[40]采用聚丙烯微孔膜对含铀废水进行真空膜蒸馏(VMD)处理研究,馏出液中铀的质量浓度低于国家排放标准($0.05\text{ mg}/\text{L}$)。

挥发性有机物和水的挥发性有很大的差别,经膜蒸馏的方法可以脱出水溶液中的VOC,如分离水溶液中的丙酮和乙醇、苯、甲基叔丁基醚、氯仿、甲基异丁基甲酮、乙酸乙酯和乙酸甲酯等都进行过研究,并且得到了很好的分离效果。刘金山等用真空膜蒸馏法处理甲醇水溶液,浓度高达 $10\text{mg}/\text{ml}$ 的甲醇水溶液经处理后可降至 $0.03\text{mg}/\text{mL}$ 以下。钟世安等^[41]用真空膜蒸馏法处理多酚类制药废水并对其中的乙醇进行回收,结果表明:在最佳工艺条件下回收乙醇的质量分数达34.5%,多酚类的截留率为99.67%,达到了回收有机溶剂,降低生产成本,减少水质污染的目的。

5. 共沸混合物的分离

共沸物的分离通过共沸蒸馏和萃取蒸馏来实现,是一个比较复杂的化工单元操作。由于膜分离技术具有操作简便和节约能源的优点,因此利用膜蒸馏技术来分离共沸物就可以达到较好的效果。孔瑛等人^[42]研究过甲酸-水共沸混合物的膜

蒸馏分离, 结果发现甲酸-水用膜蒸馏分离时不出现共沸现象, 分离系数为 1.93。Udriotet 用 MD 来分离水和盐酸或丙酸的共沸物, 结果使盐酸-水共沸物变成酸浓度更高的酸, 而使丙酸-水物系消除了共沸现象^[43]。

1.4 膜蒸馏所用膜

膜蒸馏过程所用的膜, 必须具备以下条件: 所用膜为微孔膜; 膜不能被所处理的液体润湿; 在膜孔内没有毛细管冷凝现象发生; 只有蒸汽能通过膜孔传质; 所用膜不能改变所处理液体中所有组分的气液平衡, 对于任何组分该膜过程的推动力是该组分在气相中的分压差^[44]。

最早用于膜蒸馏的膜材料有纸、胶合板、玻璃纤维、赛璐纷、尼龙和硅藻土等, 其中大部分用硅树脂、特氟龙或防水剂处理以得到所需要的疏水性。80 年代, 随着膜蒸馏分离技术的不断发展及新膜制造技术的不断涌现, 用于 MD 的膜材料也相应推陈出新, 80 年代早期制备的空隙率高达 80%、厚度为 50 μm 的膜材料, 比起 Findley 在 60 年代用的膜, 渗透率提高了 100 倍^[44]。为了制备疏水性的膜, 常采用疏水性高分子材料。现在常用的膜多采用疏水性高分子材料, 如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚丙烯 (PP) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 等。上述三种材料的表面张力分别是 $(25\sim 33)\times 10^{-3}\text{ N/m}$ 、 $(23\sim 34)\times 10^{-3}\text{ N/m}$ 、 $40\times 10^{-3}\text{ N/m}$ 。其中 PTFE 的表面张力最大, 因为它的分子结构中含有四个氟原子疏水性好, 还具有耐氧化性和化学稳定性强等优势; PVDF 的疏水性、耐热性、可溶性都很强, 而且膜机械强度好, 易制取可开发的潜力大; PTFE 和 PVDF 虽然是较理想的膜材料, 但由于成本高而不具有产业优势。PP 膜的疏水性不好, 易产生静电、易被污染、耐氧化性差, 但是 PP 的制膜简单, 易于产业化, 且价格低廉。膜的制备方法主要有: 拉伸法、相转化法、表面改性法、共混改性法和复合膜法^[45]。近年来, 为了提高分离膜的性能, 不同膜材料优势互补的复合膜材料的研究也越来越引起研究者的兴趣。

Suk 等^[46]把合成的疏水大分子化合物与聚砜材料共混, 采用相转化法制膜时, 疏水性大分子会迁移至膜表面, 得到表面疏水性 MD 复合膜。Khayeta 等用含表面改性大分子的亲水性聚砜醚聚膜由相转化法一步合成应用于膜蒸馏的新型疏水/亲水多孔复合膜, 对于 1 mol/L 的 NaCl 水溶液, 所制得的复合膜水通量和 PTFE 商业膜持平甚至高于常用的商业膜, 截留率达 99.7%。

Peng Ping 等^[47]将 3% PVA (聚乙烯醇) 同 20% PEG (聚乙二醇) 混合, 由乙醛作交联剂进行交联, 并在聚合物中引入钠盐 (如醋酸钠) 提高微相分离, 将 PVA/PEG 亲水性凝胶涂覆在疏水性的 PVDF 底层上, 制成复合膜。所得复合膜

的DCMD通量及耐用性较PVDF膜均有提高。该方法对解决膜蒸馏所用疏水性膜易被润湿的问题提供了一定的参考。

Li Baoan等^[48]用在疏水性多孔PP中空纤维膜的外表面涂上了不同孔径的多孔等离子聚合硅树脂含氟聚合物涂层的复合性中空纤维膜,进行了基于真空膜蒸馏脱盐过程用膜和设备的研究。由于多孔等离子聚合硅树脂含氟聚合物涂层能够大大降低表面张力,并在底层和盐水之间加了一层隔膜,因而能有效防止膜孔润湿、膜孔结垢和收缩等。

研制价格低廉、孔隙率高、通量高、易于工业化生产及应用的MD新型膜材料,已成为MD研究者追求的目标。只有新型理想的膜材料研制成功,膜蒸馏才具有更广阔的应用空间^[49]。

为了得到较高的通量和较高的溶质截留系数,要求所用的疏水微孔膜具有尽可能大的孔径,但两侧的液体又不能进入膜孔。液体进入膜孔的最低压力可以用下式描述^[50]:

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} \quad (1-1)$$

其中, γ 是液体的表面张力; θ 是液体与膜的接触角; R 是膜的微孔半径。为了保证在操作压力下液体不进入膜孔,所用的膜就必须有足够的疏水性和合适的孔径。一旦操作压力大于液体进入膜孔的压力,液体就会自发进入膜孔,污染透过液,此时膜孔已经被润湿,引起通量下降等一系列问题实验表明,当膜的疏水性足够好时,膜的孔隙率在60%~80%之间、孔径在0.2~0.5 μm 之间较为合适^[51]。

在膜蒸馏中使用的膜的孔径从100 \AA 至1 μm 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。假设透过一个膜孔的mol流量为 N ,则

$$N \propto \frac{\langle r^\alpha \rangle \varepsilon}{\tau \delta} \quad (1-2)$$

当为努而森流动时 $\alpha=1$,当为粘滞流时 $\alpha=2$, ε 为膜的孔隙率, τ 为膜孔的曲率, δ 是膜的厚度。从方程(1-2)可以看出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^[52],Schneider等人证明了对于他们的膜蒸馏体系孔隙率是最重要的。

1.5 膜蒸馏传质机理

1.5.1 膜微孔内传质机理介绍

膜蒸馏传质问题的核心是水蒸汽分子在膜微孔内的运动,虽然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。基本上有以下三种传递机理: Knudsen 努尔森流动、Poiseuille 粘性流动、Fick 分子扩散。

1. Knudsen 流动模型

Knudsen 流动模型中膜的传递阻力主要是由蒸汽分子和微孔壁面的碰撞提供。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,即膜的微孔直径远小于蒸汽分子的平均自由程,这种气体传递方式被称为 Knudsen 流动。Knudsen 流动可用已有的公式:

$$J = \frac{\Delta P}{RT} \frac{\pi r^2}{\tau \delta} D \quad (1-3)$$

τ 表示膜的扭曲系数(对于圆柱孔而言,这个值为 1)

根据已有的文献^[53]可以得到: $D = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$, 这样可得到这个微孔的流量:

$$J = \frac{2\Delta P}{3RT} \frac{r}{\tau \delta} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \pi r^2 \quad (1-4)$$

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, $\varepsilon = n_p \pi r^2 \frac{1}{A_m}$), 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:

$$J = \frac{2\varepsilon \Delta P}{3RT} \frac{r}{\tau \delta} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1-5)$$

2. 粘性流动模型

该模型适用于膜的微孔直径和推动力较大的情况。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:

$$J = \frac{\pi r^4}{8u\delta\tau} \Delta P \quad (1-6)$$

利用理想气体公式, $pv = RT$, 而得到粘性流动机理的流动公式:

$$J = \varepsilon \frac{\bar{p} r^2}{8\delta\tau RTu} \Delta P \quad (1-7)$$

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或几何平均值来表示, 即: $\bar{p} = \frac{p_{m1} + p_{m2}}{2}$ 或者 $\bar{p} = \sqrt{p_{m1} \times p_{m2}}$

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:

$$J_A = D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (1-8)$$

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:

$$\frac{dc_A}{dz} = \frac{1}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (1-9)$$

这样,

$$J_A = \frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (1-10)$$

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, 可以用来替代 l 。

1.5.2 浓差极化与温差极化

在理想情况下, 膜蒸馏过程可以认为是由温度决定的压力驱动的溶剂传递过程, 即在这个过程中水蒸气的传递是压力直接决定的, 而这个决定传质速度的压力的大小, 则是由两侧的溶液决定的。在直接接触式膜蒸馏中, 两侧的温度直接

决定两侧的压力差；在真空膜蒸馏当中，由于假定渗透侧的水蒸汽在没有冷却的情况下就被抽走，这样压力就取决于冷侧真空表上的读数，而原料侧的压力就可以认为是在其温度下的饱和蒸汽压，这是符合汽-液平衡方程的。影响膜两侧的传质的因素主要是浓差极化和温差极化。

在膜的分离过程中，膜的选择性使得某一组分在膜的附近区域的浓度高于溶液主体浓度的现象即是浓差极化现象，原理图如下所示：

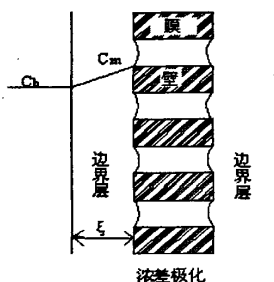


图 1-3 浓差极化示意图

Fig.1-3 The schematic representation of concentration polarization

在膜蒸馏的过程中，假设在距离膜表面 ξ 处，原料液完全混合浓度为 c_b ，而在膜表面附近形成边界层，溶液的浓度逐渐扩大，在膜表面达到最大浓度 c_m 。 $c_m > c_b$ 。膜附近溶液的浓度大于其他充分混合部分溶液的浓度，这样一来就出现膜通量下降，膜孔容易堵塞，膜润湿的现象。在稳定状态下，溶质流向膜的对流通量 J_c 等于溶质通过膜的通量与从膜的表面扩散回主体的通量之和。对于 1,2-丙二醇等多元醇类溶质，其沸点都在 200℃左右，在低温下不挥发，这样在膜蒸馏中溶质完全不通过膜，得到：

$$Jc + D \frac{dc}{dx} = 0 \quad (1-11)$$

边界条件为： $x=0$ 时 $c=c_m$ ， $x=\xi$ 时 $c=c_b$

$$\frac{c_m}{c_b} = e^{\frac{J\xi}{D}}$$

积分后得到：

扩散系数 D 和边界层厚度 ξ 之比为传质系数 k ，公式 1-11 化简得到浓差极化基

$$\frac{c_m}{c_b} = e^{\frac{J}{k}}$$

本方程：

(1-12)

而通量和传质系数就成决定浓差极化大小的因素，在实际应用中，当温度，真空度等条件固定后，通量基本就固定了，而传质系数 k ，则受到流体力学的相关情况的影响^[51]。

温差极化的原理和浓差极化的原理相似，因为膜蒸馏过程是有相变的过程，

而相变需要吸取能量，相变所需要的能量要由主体溶液提供，以及在两侧存在温差的情况下，膜材料和空气都传递热量，这样原料侧膜附近的温度会逐渐下降，直至达到稳态，这时主体溶液提供的热量等于传递过膜的热量，而主体溶液和膜表面的温差被称为温差极化。示意图如所示：

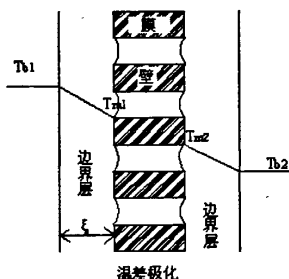


图 1-4 温差极化示意图

Fig.1-4 The schematic representation of temperature polarization

温差系数公式 $f = \frac{T_{m1} - T_{m2}}{T_{b1} - T_{b2}}$ 根据以往的研究^[54]温差极化系数在 0.3~0.7 之间。但是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的温差，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，可以忽略不计。

1.6 膜蒸馏的优缺点

(1) 与常规蒸馏方法相比膜蒸馏所具有的优点

a. 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。

b. 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，它所需要的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。

c. 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，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。相对于普通蒸发需要高温蒸汽来说，膜蒸馏技术在节能上具有很大的潜力。

d. 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相比不易被腐蚀或污染。

(2) 与其它膜过程相比膜蒸馏所具有的优点

a. 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。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^[55]。

b. 膜蒸馏组件设备简单，形式多样，可以是卷式、中空纤维式、管式或平板式。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。

c. 膜蒸馏过程可以在常压下进行，比其他压力驱动膜分离过程对设备和膜的机械性能要求低，设备简单、操作方便，在技术力量薄弱的地区也有实现的可能性^[49]。

但到目前为止，膜蒸馏过程还有一些无法克服的缺点：

1) 膜蒸馏是个有相变的膜过程，汽化潜热降低了热能的利用率，所以在组件的设计上就不得不考虑潜热的回收，以尽可能减少热能的损耗，与其它膜过程相比，膜蒸馏在有廉价能源可利用的情况下才更有实用意义。

2) 膜蒸馏用于浓缩溶液时，若浓缩物的粘度大，则传质阻力大，因而膜通量小。如膜蒸馏用于浓缩牛奶时，膜会被脂肪粘附而污染，使膜蒸馏通量很低。

3) 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。也曾有专利报道，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。

4) 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。

5) 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。

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,真空膜蒸馏发展的较晚。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。

真空膜蒸馏作为一种膜分离过程,还具有以下优点;

- 1) 可在低的蒸发温度下工作,通常低于 50~70℃;
- 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;
- 4) 真空膜蒸馏的分离效率高,膜蒸馏的通量较大。

1.7 课题研究内容与意义

本论文主要是对多元醇的模拟液进行了膜蒸馏实验研究,考察其分离效果,主要是从以下几个方面开展研究工作:

- (1) 采用本实验室制作的聚丙烯中空纤维膜,自封装管式膜组件,搭建膜蒸馏实验装置。考察几种不同膜参数的膜,对比其膜蒸馏实验的效果,选用合适的一种进行后续实验。
- (2) 以 1,2-丙二醇水溶液为模拟原料液,比较真空膜蒸馏方法和直接接触式膜蒸馏方法,确定浓缩多元醇水溶液的最佳方式。
- (3) 以 1,2-丙二醇水溶液为模拟原料液,采用真空膜蒸馏方法,研究料液入口温度、冷侧压力、料液流量和浓度对膜通量和截留率的影响。
- (4) 固定一种操作方式进行膜蒸馏连续操作,考察其膜通量的变化和溜出液中丙二醇的含量变化,对比实验前后的浓度计算浓缩倍数。
- (5) 对真空膜蒸馏微孔中的传质机理进行简要分析,并计算出与膜本身有关的膜参数,确定适合真空膜蒸馏的机理模型。

将膜蒸馏技术应用于玉米发酵-催化反应得到的多元醇水溶液的脱水,可大大减少高温蒸汽的使用,即降低了整个工艺过程的能量消耗,这对生物质资源等非石油路线的方法合成低碳多元醇类的新技术路线的推广有着重要的意义,在能源危机日益紧张的当今世界也具有重要的战略意义。而且选用膜蒸馏的方法进行多元醇水溶液的浓缩,开辟了膜蒸馏应用的新领域,为后续研究奠定基础。

第二章 实验装置及设备

为考察膜蒸馏的操作条件对膜通量和截留率的影响,设计一套真空膜蒸馏装置和一套直接接触膜蒸馏装置来进行实验研究,因为真空膜蒸馏的膜通量比直接接触膜蒸馏的大很多,所以本实验主要是以真空膜蒸馏为主。

2.1 实验材料与仪器

本实验所用膜为实验室自制的聚丙烯中空纤维膜,主要使用PP1#型号的膜,具体膜参数见表 2-2。膜组件规格为 $\Phi 16\text{mm} \times 300\text{mm}$,内部装填 85 根膜丝,膜丝有效长度为 250mm,膜面积 0.05338m^2 (按纤维内径计算),装填率 33.2% (按纤维外径计算)。

本实验所用仪器和试剂如表 2-1 所示:

表 2-1 实验仪器与实验试剂列表

Table.2-1 The list of laboratory instrument and reagent chemical

名称	生产厂家
SHB—IVA 循环水式多用真空泵	郑州长城科工贸有限公司
MP-15R 磁力驱动循环泵	上海西山泵业有限公司
501 型超级恒温器	上海实验仪器厂有限公司
2WAJ 型阿贝折光仪	上海精密科学仪器有限公司
雷磁 DDSJ-308A 型电导率仪	上海精密科学仪器有限公司
电子天平	北京赛多利斯天平有限公司
转子流量计	浙江黄台精密仪器厂
精密温度计	黄骅仪表厂
1,2-丙二醇, 分析纯	天津大学科威有限公司
氯化钠, 分析纯	天津大学科威有限公司

聚丙烯中空纤维 PP1#膜的参数如表 2-2 所示:

表 2-2 聚丙烯中空纤维膜 pp1#参数表

Table.2-2 Polypropylene hollow fiber membrane parameter list

膜参数	参数值
膜内径/ μm	800
膜外径/ μm	1000
孔半径/ μm	0.095
孔隙率%	45.4

2.2 膜组件的制备

膜组件是膜蒸馏过程的核心设备,膜蒸馏过程一般采用的组件形式有平板式和管式。其中,平板式膜组件通常是由平板膜制作的,而中空纤维膜多采用管式膜组件。由于平板式膜组件易于清洗、检查或更换,很多实验室规模的膜组件都采用板式膜组件,但在工业应用中,由于中空纤维膜不需额外支撑部件,边界层阻力比板式膜组件小,同时还具有更大的膜比表面积,生产能力更高,所以由中空纤维膜制作的管式膜组件比平板式膜组件更具吸引力。本实验采用管式膜组件,外壳为有机玻璃材质。制备膜组件的步骤如下:

(1) 加工内径 16mm、长度约 300mm 并在分别距管口 25mm 处开有出口的圆柱形有机玻璃管。

(2) 截取一定长度及根数的聚丙烯中空纤维膜放入圆柱形有机玻璃管内,尽量与玻璃管平行,中空纤维膜要比玻璃管长两厘米。为了防止下一步中的环氧树脂胶进入膜孔,把两头的膜孔用 AB 胶封住,静置一个小时。

(3) 把环氧树脂 A、环氧树脂 B、固化剂 C 以 2:2:1 的比例调和,然后用配制好的环氧树脂胶把有机玻璃管的一头封住,固化 24 小时后,再封另一头,同样固化 24 小时。

(4) 将有机玻璃管两头多余的环氧树脂胶切至与管口齐平。

(5) 对制备好的膜组件进行水压试漏,保证无漏液现象。

膜组件如图 2-1 所示:

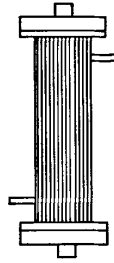


图 2-1 膜组件示意图

Fig.2-1 The schematic representation of module

2.3 实验装置及流程

真空膜蒸馏实验装置如图 2-2 所示：

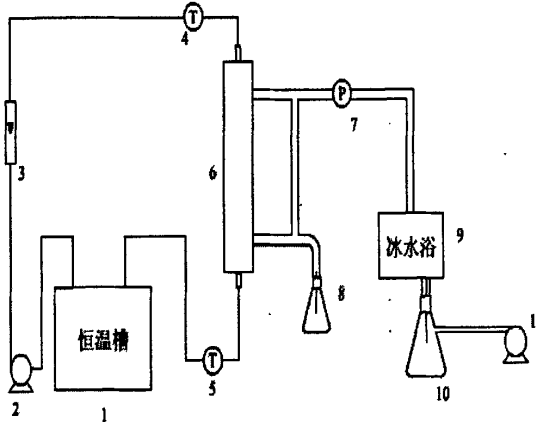


图 2-2 真空膜蒸馏装置

Fig.2-2 VMD set-up

- 1、恒温系统 2、磁力泵 3、转子流量计 4、温度计 5、温度计 6、膜组件 7、真空表
8、接收瓶 9、冷凝系统 10、冷凝液接收瓶 11、真空泵

进行真空膜蒸馏实验时，料液由超级恒温槽加热，开动磁力驱动泵使之循环，料液走中空纤维膜管内，渗透通过膜的蒸汽被带离膜表面，至冷凝系统冷凝。为方便采集冷凝液样品，本实验采用间歇式操作。每次改变一定的操作条件（原料液入口温度、原料液浓度、冷侧压力等），待系统稳定后每隔一定时间取出冷凝液，为保持料液浓度不变，每次取样后在循环料液中补充与冷凝液等量的蒸馏水。用电子天平称量冷凝液的质量，用阿贝折光仪测出冷凝液的折光率，计算出膜通量和截留率。

直接接触膜蒸馏实验装置如图 2-3 所示：

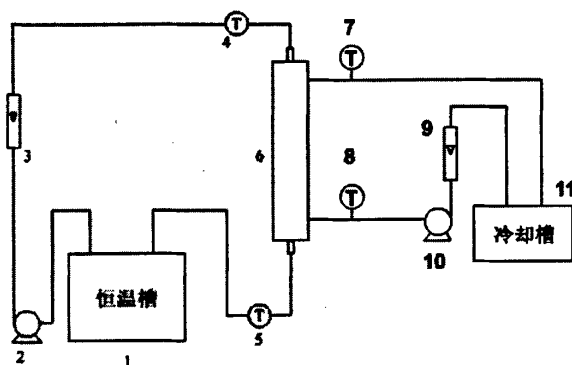


图 2-3 直接接触式装置

Fig.2-3 DCMD set-up

- 1、恒温系统 2、磁力泵 3、转子流量计 4、8 入口温度计 5、7 出口温度计 6、膜组件
9、流量计 10、磁力泵 11、冷却槽

用直接接触膜蒸馏装置进行实验时，预先称量出原料液的体积，再由超级恒温槽加热，膜的内侧同样走热的原料液，膜的外侧用冷凝水循环，将透过膜的水蒸汽带走，实验结束后，把管路中的原料液收集到原料液罐中，称量实验后的原料液体积，实验前后原料液的体积之差就是膜蒸馏渗透出来的蒸汽量，由此可计算膜渗透通量。用阿贝折光仪测出原料液和冷凝液的折光率，可算出膜蒸馏的截留率。

2.4 膜分离性能的评价

评价膜蒸馏过程分离性能的好坏通常从膜通量和截留率两方面来考虑，膜通量是表征单位时间内分离效率的参数，其计算式为：

$$\text{膜通量 } J = \frac{W}{St} \quad (2-1)$$

式中：J表示膜通量， $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；W表示馏出液质量，kg；S表示膜有效面积， m^2 ；t表示收集时间，h。

截留率是表征膜对多元醇分子截留效果的参数，其计算式为

$$\text{截留率 } R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \quad (2-2)$$

式中：R表示截留率； C_0 表示原料液中 1,2-丙二醇浓度； C_1 表示冷凝液中 1,2-丙

二醇浓度。冷凝液中丙二醇的含量与原料液中丙二醇的含量可用阿贝折光仪测出，具体方法如下：

分别配制 0%，0.1%，0.2%，0.3%，0.4%，0.5%，0.6%，0.7%，0.8%，0.9%，1.0% 的 1,2-丙二醇溶液，在恒温 30℃ 条件下用阿贝折光仪测其折光度，绘制标准曲线，拟和标准公式，每次取样后同样在 30℃ 条件下用阿贝折光仪测其折光度，根据折光度用标准公式计算出样品中 1,2-丙二醇的含量。

分别配制 0%，10%，20%，30%，40%，50%，60%，70%，80%，90%，100% 的 1,2-丙二醇溶液，在恒温 30℃ 条件下用阿贝折光仪测其折光度，绘制标准曲线，拟和标准公式，同样在 30℃ 条件下用阿贝折光仪测出原料液折光度，根据折光度用标准公式计算出原料液中 1,2-丙二醇的含量。

第三章 实验结果与讨论

3.1 不同型号膜的对比

本文选用四种膜参数不同的聚丙烯中空纤维膜作对比实验,具体膜参数见表 3-1, 从中筛选出性能较好的膜进行多元醇水溶液的膜蒸馏实验研究。

表 3-1 膜参数列表

Table.3-1 The membrane parameter list

聚丙烯中 空纤维膜	外径 μm	内径 μm	孔半径 μm	孔隙率 %
PP1#	1000	800	0.095	45.4
PP2#	1080	830	0.085	43.0
PP3#	1020	760	0.075	42.0
PP4#	1080	760	0.065	39.6

将四种不同型号的膜制作成相同规格的膜组件进行真空膜蒸馏实验,以 3% 的 NaCl 水溶液为原料液,在原料液的入口温度为 61°C ,冷侧压力为 0.0123Mpa ,料液流量为 32L/h 的实验条件下,考察不同型号膜馏出液的电导率和截留率,并与配制原料液的反渗透水对比,实验结果见表 3-2:

表 3-2 截留率

Table.3-2 Rejection ratio

膜型号	电导率($\mu\text{s/cm}$)			截留率 (%)
	3%NaCl	反渗透水	馏出液	
PP1#	26900	10.2	6.22	99.9770
PP2#	26900	10.2	5.50	99.9796
PP3#	26900	10.2	6.50	99.9758
PP4#	26900	10.2	8.60	99.9680

从表 3-2 中可以看出,原料液经四种不同型号的膜组件蒸馏后,所得的溜

出液的电导率相差不大, PP4#的略高一些, 但都比配制 NaCl 水溶液的反渗透水的电导率低, 说明真空膜蒸馏法得到的馏出液很纯净, 这是因为在非挥发性溶质水溶液的膜蒸馏中, 只有水蒸汽能透过膜孔进入冷侧冷凝, 得到的蒸馏液是十分纯净的。这几种膜都有很好的截留效果, 截留率都达到 99.9%以上。

从前文的假设可知一个膜孔的mol流量为 $N_{\infty} \frac{\langle r^{\alpha} \rangle \varepsilon}{\tau \delta}$, 假设传质为努尔森流动, 膜壁微孔为圆柱形, 则 α 和膜孔曲率 τ 的值都取为 1, 根据已有条件, 则四种膜的 $\frac{r\varepsilon}{\delta}$ 值分别为, 4.31×10^{-4} , 2.92×10^{-4} , 2.42×10^{-4} , 1.61×10^{-4} 。以 20%的 1,2-丙二醇水溶液为原料液, 用四种不同型号的膜制成相同规格的膜组件进行真空膜蒸馏实验, 冷侧压力为 0.0123Mpa, 流量固定在 32L/h, 考察原料液入口温度在 53℃, 57℃, 61℃, 65℃的实验条件下膜的 $\frac{r\varepsilon}{\delta}$ 值对膜通量的影响, 实验结果如图 3-1 所示:

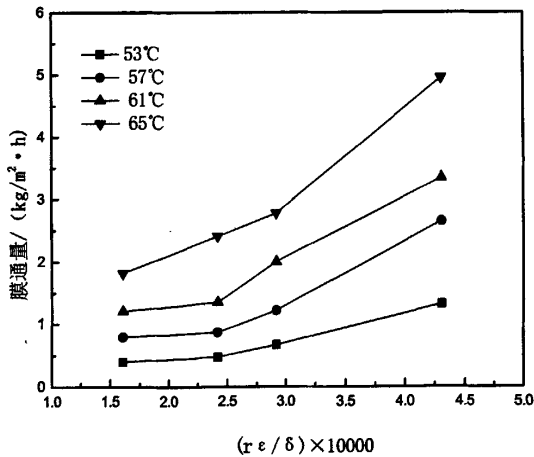


图 3-1 不同型号膜的 $\frac{r\varepsilon}{\delta}$ 值对膜通量的影响

Fig.3-1 The flux vs $\frac{r\varepsilon}{\delta}$ of different membrane

从图 3-1 可以看出, 在相同的温度下, 随着孔半径和孔隙率的增大, $\frac{r\varepsilon}{\delta}$ 值增大, 膜通量随之增大, 而且温度越高, 趋势越明显。相同的膜组件规格和实验条件下, 影响膜通量的因素是膜本身的物理性能, 其中最主要的是孔隙率和孔半径, 孔隙率越大表明膜壁上就有越多的微孔使水蒸汽通过, 膜通量随之增大, 孔

半径越大表明膜壁上单个孔中通过的水蒸气越多，膜通量也就越大，但考虑到膜润湿的问题，孔半径不能过大。膜壁的厚度对膜通量也有影响，膜壁过厚使得传质推动力增大，膜通量变小。

综合考虑截留效果和膜通量两方面的因素，本实验选用膜半径为 $0.095\mu\text{m}$ ，孔隙率为 45.4% 的 PP1#膜组件进行膜蒸馏实验研究。

3.2 真空膜蒸馏与直接接触膜蒸馏的对比

从理论上讲，真空膜蒸馏因为穿过膜的热损失可以忽略，冷侧边界层的传质阻力较小，而直接接触膜蒸馏膜的两侧都存在温度和浓度边界层，传质阻力较大，而且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，所以真空膜蒸馏与直接接触膜蒸馏过程相比膜通量更大。为了验证真空膜蒸馏的优越性，设计以下实验方案：

采用 PP1#膜组件，以 20% 的 1,2-丙二醇为原料液，冷侧压力为 0.0123Mpa ，料液流量为 32L/h ，入口温度分别控制在 53°C ， 57°C ， 61°C ， 65°C ，进行真空膜蒸馏实验。在原料液浓度、流量和入口温度相同的条件下，冷侧采用逆流方式循环流量为 32L/h ，温度为 30°C 的冷水，进行直接接触式膜蒸馏实验。实验结果如图 3-2 所示：

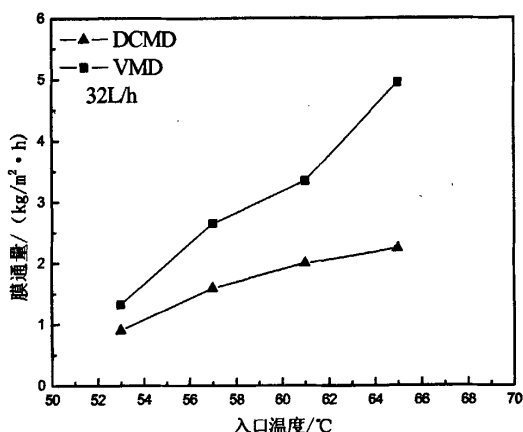


图 3-2 VMD 和 DCMD 的通量对比

Fig.3-2 VMD Flux vs DCMD flux

从图 3-2 可以看出在原料液浓度、流量和入口温度等实验条件相同的情况下，

真空膜蒸馏的膜通量要比直接接触式的高，原因正如前文所述，而且真空膜蒸馏的冷侧压力比较低，膜两侧的蒸汽压差大，通量自然就比直接解式膜蒸馏的大，而实验结果也验证了理论上的分析。考虑到本课题的最终目的是将膜蒸馏技术应用于工业生产中，只有当其通量比较大时才具有工业化可行性，因此，我们选用真空膜蒸馏为实验研究对象。

3.3 真空膜蒸馏操作条件对膜通量的影响

3.3.1 入口温度对膜通量的影响

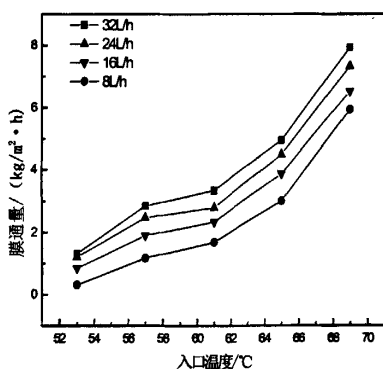
当温度发生变化时，溶液中水的饱和蒸汽压也相应的发生变化，使得膜两侧的饱和蒸汽压差变大或变小，膜通量也随之增大或减小。以 20% 的 1,2-丙二醇溶液为原料液，采用 PP1#膜组件，设定实验条件：

(1) 冷侧压力为 0.0123Mpa，考察流量在 32L/h、24L/h、16L/h、8L/h 情况下不同入口温度对膜通量的影响。

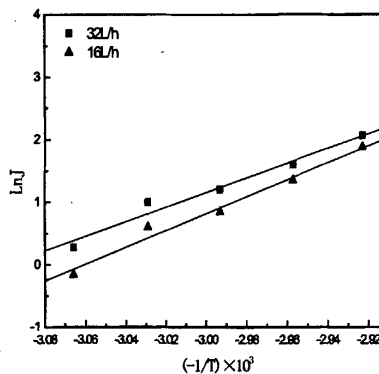
(2) 冷侧压力为 0.0163Mpa，考察流量在 32L/h、24L/h、16L/h、8L/h 情况下不同入口温度对膜通量的影响。

(3) 冷侧压力为 0.0213Mpa，考察流量在 32L/h、24L/h、16L/h、8L/h 情况下不同入口温度对膜通量的影响。

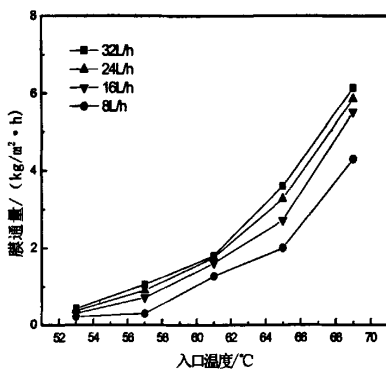
实验结果如图 3-3 所示：



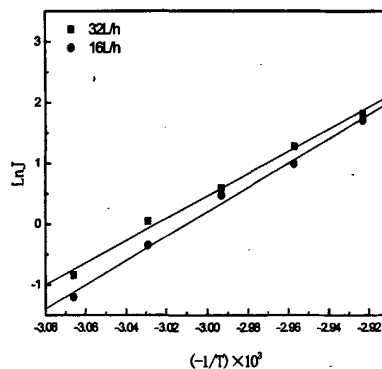
a₁ Flux vs temperature (0.0123Mpa)



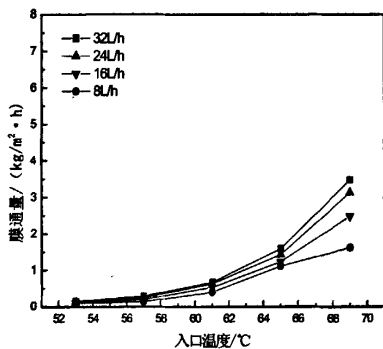
a₂ lnJ vs -1/T



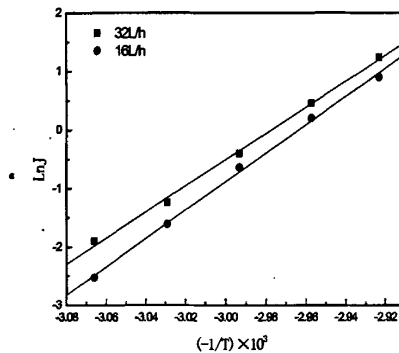
b₁ Flux vs temperature (0.0163Mpa)



b₂ lnJ vs -1/T



c₁ Flux vs temperature (0.0213Mpa)



c₂ lnJ vs -1/T

图 3-3 入口温度对膜通量影响

Fig.3-3 The influence of feed temperature on flux

从图 3-3 中 a₁, b₁, c₁ 可知, 膜通量随着原料液入口温度的升高而增加, 而且温度越高, 膜通量升高的幅度也越大。膜蒸馏以膜两侧蒸汽压力差为传质驱动力, 可用公式 $J=K_m \Delta P$ 表示, J 为膜通量, K_m 为膜渗透系数, ΔP 为膜两侧水的蒸汽压差。纯水的饱和蒸汽压与温度的关系符合 Antoine 公式:

$$\ln(P^0) = 9.3876 - \frac{3826.36}{(T - 45.47)} \quad (3-1)$$

即水的饱和蒸汽压随温度的升高呈指数上升, 在冷侧压力不变的情况下, 随着热侧溶液主体温度升高, 原料液中水的饱和蒸汽压升高, 水蒸汽透过膜的传递推动力相应提高, 所以膜通量随着料液温度提高而显著增加。膜通量与温度的关系还

受到压力和流量的影响,从图中可以看出,当冷侧压力为 0.0123Mpa 时,在料液入口温度大于 53℃条件下,温度对膜通量的影响较大,而且相同的料液温度和冷侧压力条件下,不同流量下的膜通量差别也比较明显。而冷侧压力在 0.0213Mpa 时,温度对膜通量的影响已经不明显,流量对膜通量的影响更小,此时,压力才是影响膜通量的主要因素。

以 $-1/T$ 为横坐标, $\ln J$ 作为纵坐标作图,结果如图 3-3 中 a_2 , b_2 , c_2 所示, $\ln J$ 与 $-1/T$ 成直线关系,说明温度和膜通量是幂指数关系。并且存在 $J = J_0 \exp\left(-\frac{A}{T}\right)$ 这样一个关系。

从增加膜通量考虑,温度当然是越高越好,但考虑到所用膜材料的使用温度和加热能耗以及冷却水用量等因素,进料温度不能无限提高,一般选择在 50℃~65℃之间为宜。

3.3.2 冷侧压力对膜通量的影响

对于真空膜蒸馏来说,冷侧的压力对膜通量的影响至关重要。根据公式 $J = K_m \Delta P$ 表示,膜两侧传递蒸汽压差是真空膜蒸馏传质推动力,因此使分离过程得以进行就必须维持膜两侧一定的压差。一方面冷侧的压力不能太大,当热侧水的饱和蒸汽分压大于冷侧的压力时,水蒸汽分子才能很容易的通过膜孔进入冷侧冷凝。另一方面冷侧的压力不能太小,当膜两侧的压差大到超过液体透过膜的临界压力时,热侧的溶液就会透过膜孔进入冷侧,破坏膜的疏水性,导致分离效率下降。实验过程中我们保持冷侧压力在 0.0123Mpa 以上。以 20%的 1,2-丙二醇溶液为原料液,流量 32L/h,考察在入口温度在 65℃, 61℃时不同的冷侧压力对膜通量的影响,实验结果如图 3-4 所示。

图 3-4 表示不同入口温度条件下膜通量随着冷侧压力的变化,入口温度在 61℃时,冷侧压力高于 0.0213Mpa 时膜通量变化不大,当冷侧压力小于 0.0213Mpa 时,膜通量随着冷侧压力的减小增加趋势明显。入口温度在 65℃时,冷侧压力高于 0.0263Mpa 下渗透通量变化不大,当冷侧压力小于 0.0263Mpa 时,膜通量随着冷侧压力的减小增加趋势明显。这是由于随着冷侧压力下降,膜两侧水蒸汽压差增大,即增大了传质动力,从而膜通量增加。特别是在料液温度较高时,膜通量随着冷侧压力的减小提高幅度较大,这是温度和膜两侧压差共同作用的结果。

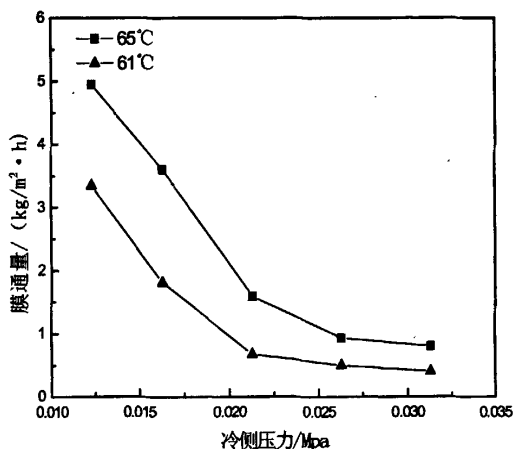


图 3-4 冷侧压力对膜通量的影响

Fig.3-4 Flux vs pressure of cold side

当在不同的冷侧压力条件下进行膜蒸馏实验时,每一个操作温度都有一个膜通量迅速增加的临界值,只有超过了这个临界值,膜通量才能随着冷侧压力的减小近似直线关系的增加。这是因为只有当热溶液的饱和蒸汽压大于冷侧压力时,膜通量才能随着冷侧压力以近似直线的关系升高。如表 3-3 所示的就是入口温度为 65°C 和 61°C 条件下的纯水的饱和蒸汽压和使膜通量迅速增加的冷侧压力理论临界值: P^* 为水的饱和蒸汽压。

表 3-3 冷侧压力理论临界值

Table3-3 The theoretical value of cold pressure

$t/^\circ\text{C}$	T/K	P^*/Mpa	$P_{\text{临界值}}/\text{Mpa}$
61	334.15	0.02092	0.02092
65	338.15	0.02507	0.02507

图 3-4 所示的曲线也验证了使膜通量近似直线增加的冷侧压力临界值的存在,所以当选定了料液入口温度时,冷侧压力必需小于其理论临界值,这样膜通量才能随着冷侧压力的减小而大幅度提高。

3.3.3 料液流量对膜通量的影响

流量的大小影响料液在膜组件中的流动状态,进而影响膜通量,以 20% 的 1,2-丙二醇溶液为原料液,在入口温度 65°C,冷侧压力分别为 0.0123Mpa,

0.0163Mpa, 0.0213Mpa 条件下考察不同的料液流量对膜通量的影响。实验结果如图 3-5 所示:

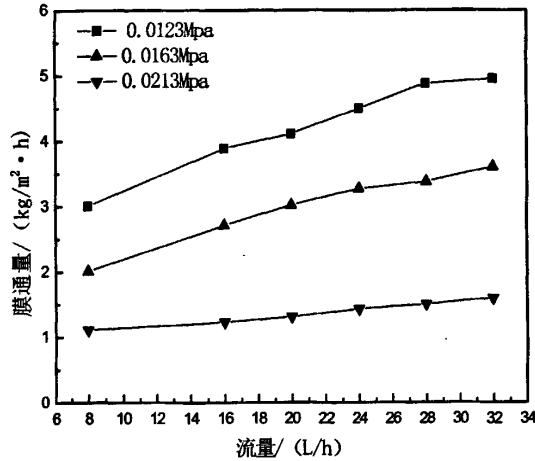


图 3-5 料液流量对膜通量的影响

Fig.3-5 Flux vs flow rate of feed

图 3-5 表示在冷侧压力、料液浓度以及料液的入口温度一定的条件下，膜通量与料液流量的关系。在膜蒸馏过程中，起控制作用的是热侧溶液的流体传热速率和膜两侧的传质速率，而传热和传质是同时进行的两个过程，两者相辅相成，相互制约。当流量升高时，膜管内流速增加，膜表面与主体溶液之间的层流边界层减薄，即减薄了浓度和温度的边界层，使浓度极化和温度极化效应减弱，流体传热速度加快，膜管内传质加强，降低了传质阻力，膜通量增大。另一方面，膜管内流速增加也降低了入口和出口之间的温差，提高了原料液入口与出口之间的平均温度，平均传质推动力增大，所以膜通量随着流量的升高而增加。在原料液浓度为 20%，入口温度为 65℃，冷侧压力分别在 0.0123Mpa 和 0.0163Mpa 条件下根据纪录的原料液出口温度做出口温度随流量的变化图，如图 3-6 所示:

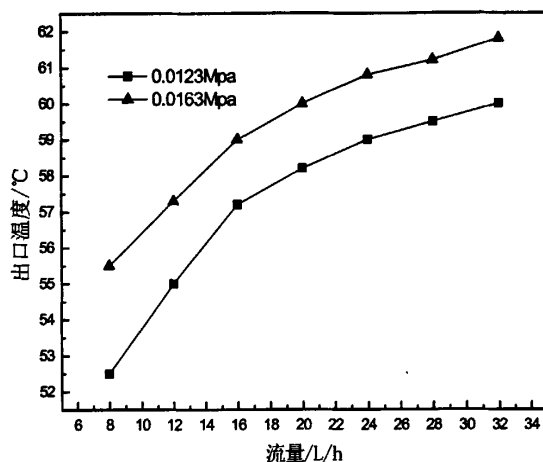


图 3-6 出口温度随流量变化图

Fig.3-6 Temperature of exit feed vs flow rate of feed

从图 3-6 可以看出, 当流量在 8L/h 时, 出口温度与入口温度之差达到 10℃ 左右, 而且相同条件下, 冷侧压力越小, 入口和出口的温差越大。这是因为冷侧压力小时蒸发的水蒸汽也多, 料液主体贡献了更多的蒸发热, 所以料液的出口温度更低。

3.3.4 料液浓度对膜通量的影响

原料液中 1,2-丙二醇浓度的增加会导致溶液中水的饱和蒸汽分压、溶液的粘度、密度、导热系数、热容等多方面的变化, 进而影响膜通量, 设定如下实验条件: 分别配制 10%, 15%, 20%, 25% 的 1,2-丙二醇溶液, 在原料液入口温度为 65℃、61℃, 料液流量为 32L/h, 冷侧压力为 0.0123Mpa 条件下考察不同的料液浓度对膜通量的影响, 实验结果如图 3-7 所示。

从图 3-7 可以看到随着料液浓度的增加, 膜通量下降。浓度对膜通量的影响是很复杂的, 首先浓度的增加即料液中 1,2-丙二醇增加导致料液中水蒸汽分压的降低, 使传质推动力降低, 膜通量下降。其次, 对于 1,2-丙二醇等有机溶液来说, 浓度的增加就意味着粘度的增大, 使得膜蒸馏过程的温度和浓度边界层增厚, 即温差极化和浓差极化增大, 使传质推动力减小, 膜通量随之下降。

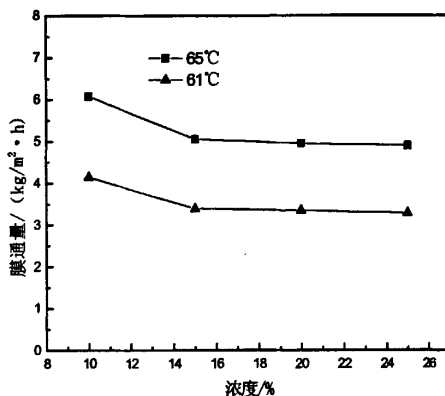


图 3-7 料液浓度对膜通量的影响

Fig.3-7 Flux vs concentration of feed

3.3.5 进料方式对膜通量的影响

对于中空纤维膜管式膜组件，原料液的走向有两种方式，一种是走管程，在壳程抽真空，另一种是走壳程，在管程抽真空。

采用 PP1#膜组件，以 20% 的 1,2-丙二醇为原料液，冷侧压力为 0.0123Mpa，入口温度为 65℃，料液流量为 32L/h，分别采用管程进料，壳程抽真空，和壳程进料，管程抽真空两种方式进行真空膜蒸馏实验，考察其对膜通量的影响，实验结果如图 3-8 所示：

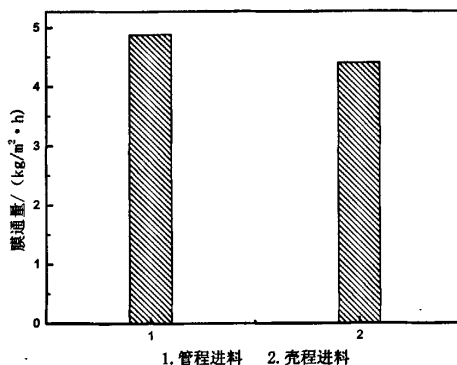


图 3-8 进料方式不同对膜通量的影响

Fig.3-8 Flux vs different type of feeding

实验结果表明管程进料的膜通量比壳程进料的膜通量大。从理论上讲壳程进料时膜蒸发面积更大一些，但是料液流动空间也更大，流动稳定性变差，而且壳程的料液直接与有机玻璃管壁接触，导致热损失增加，料液入口温度与出口温度的差值增大，减小了传质推动力，膜通量随之减小。管程进料可以保证流动的稳定性，减少了流动阻力和热损失，另外，膜组件的制备过程中，中空纤维膜在壳程随机分布，局部中空纤维膜排列不紧凑，会形成壳程缝隙，影响传质和传热效果，而壳程抽真空可以克服膜组件结构上的这些缺陷。壳程进料也容易形成涡流和流动死角，不利于实验结束后的清洁工作，尤其是对于工业化应用来说，因为料液组成的复杂性，需要定期进行膜组件的清洗，清洗不方便将是很大的弱点。所以现在真空膜蒸馏的实验研究大多采用管程进料壳程抽真空的方式。

3.3.6 抽真空方式对膜通量的影响

以 20% 的 1,2-丙二醇为原料液，流量为 32L/h，入口温度为 65℃，冷侧压力为 0.0163MPa，分别采用膜组件一侧抽真空另一侧密封和膜组件两侧同时抽真空的方法测其对膜通量的影响。实验结果如图 3-9 所示：

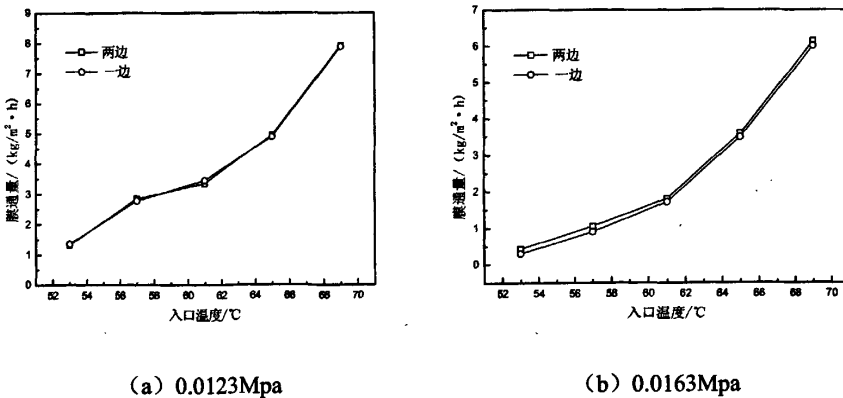


图 3-9 抽真空方式对膜通量的影响

Fig.3-9 Flux vs different type of vacuumize

从图 3-9 可以看出冷侧压力为 0.0123MPa 时，两种抽真空的方式并无明显差别，在冷侧压力为 0.0163MPa 时，总体来看采用两边抽真空的方式比用一边抽真空方式的膜通量略有增加，但是差别不大，说明抽真空的方式对膜通量并无明显影响，只是在实验开始时，采用两边抽真空的方式，可以更快的使冷侧的压

力下降到设定值。

3.4 正交实验设计与分析

从以上分析可以看出，影响真空膜蒸馏膜通量的主要有原料液入口温度、冷侧压力，原料液浓度和流量四个因素，为了考察这四个因素对真空膜蒸馏分离效率的影响程度，设计正交实验进行分析，选取原料液入口温度、冷侧压力，原料液浓度和流量四个因素，每个因素取三个水平，以膜通量为考察指标，用 $L_9(3^4)$ 正交表安排实验，因素水平表如 3-4:

表 3-4 $L_9(3^4)$ 因素水平表

Table 3-4 Factorial design of VMD by $L_9(3^4)$

因素 水平	A 温度/°C	B 压力/Mpa	C 浓度/%	D 流量/(L/h)
1	65	0.0123	15	32
2	61	0.0163	20	16
3	57	0.0213	25	8

正交实验结果分析表如表 3-5 所示:

表 3-5 正交实验结果分析

Table 3-5 The results of $L_9(3^4)$ orthogonal experiment design

实验号	因素				膜通量 kg/(m ² ·h)
	A	B	C	D	
1	1(65°C)	1(0.0123Mpa)	1(15%)	1(32L/h)	5.05
2	1	2(0.0163Mpa)	2(20%)	2(16L/h)	2.71
3	1	3(0.0213Mpa)	3(25%)	3(8L/h)	0.77
4	2(61°C)	1	2	3	1.94
5	2	2	3	1	1.71
6	2	3	1	2	0.55
7	3(57°C)	1	3	2	1.15
8	3	2	1	3	0.79
9	3	3	2	1	0.29
I ₁	8.529	8.139	6.390	7.050	

续表 3-5:

I_2	4.200	5.211	4.941	4.411	
I_3	2.229	1.611	3.630	3.501	
\bar{I}_1	2.843	2.713	2.130	2.350	
\bar{I}_2	1.400	1.737	1.647	1.470	
\bar{I}_3	0.743	0.537	1.210	1.167	
极差 R	2.100	2.176	0.920	1.183	

从表中的 9 次实验结果来看, 第 1 号实验的膜通量最高, 为 $5.05 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 表中 I_1 , I_2 , I_3 这三行数据分别是各个因素同一水平的膜通量之和, \bar{I}_1 , \bar{I}_2 , \bar{I}_3 表示各因素在同一水平下的平均膜通量, 可以看出 $A_1B_1C_1D_1$ 为各因素平均膜通量最高的水平组合的方案。

从极差 R 的大小来看, 四种因素的极差从大到小顺序为 $R_B > R_A > R_D > R_C$, B 和 A 的极差相差不大, 并且远大于 C 和 D 的极差, 说明冷侧压力和原料液入口温度是影响膜通量的主要因素, 而浓度和流量是影响膜通量的次要因素。

3.5 真空膜蒸馏操作条件对截留率的影响

从理论上讲, 用真空膜蒸馏法对不挥发溶液或难挥发溶液进行浓缩处理时不挥发物质的截留率应该是 100%, 但是实际上因为膜本身的性能差异和缺陷, 以及膜蒸馏过程操作条件的影响, 截留率往往达不到 100%。下面仅从温度、冷侧压力、流量、浓度几个方面来考察截留率的变化规律, 所用原料液均为 20% 的 1,2-丙二醇水溶液。

1. 温度的影响

实验条件: 冷侧压力为 0.0123 Mpa , 料液流量为 32 L/h , 入口温度分别为 53°C , 57°C , 61°C , 65°C , 实验结果如图 3-10 所示。

从图 3-10 可以看出, 原料液入口温度升高, 截留率下降。因为温度升高, 1,2-丙二醇溶液的表面张力会减小, 使膜润湿所需施加的压力降低, 当表面张力减小到一定程度时就会发生膜润湿情况, 醇溶液就会透过膜孔。同时温度升高时 1,2-丙二醇的饱和蒸汽压升高, 气相中 1,2-丙二醇的气相摩尔分率略有增加, 导致膜的截留率下降。

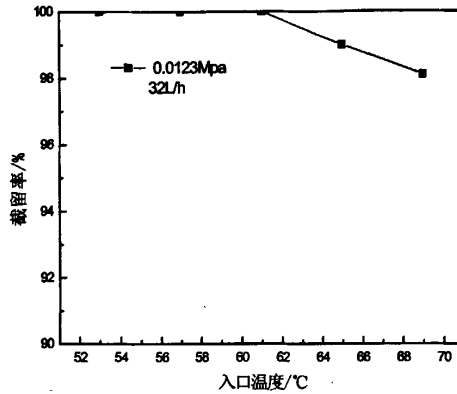


图 3-10 入口温度对截留率的影响

Fig.3-10 Effect of temperature of feed on reject rate

2. 冷侧压力的影响

实验条件：料液流量为 32L/h，入口温度为 65℃，冷侧压力分别为 0.0123Mpa, 0.0163Mpa, 0.0213Mpa, 0.0263Mpa, 实验结果如图 3-11 所示：

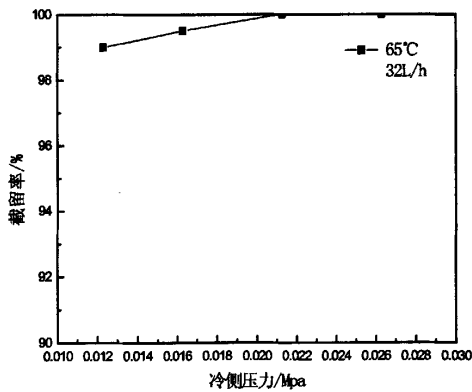


图 3-11 冷侧压力对截留率的影响

Fig.3-11 Effect of cold side pressure on reject rate

从图 3-11 可以看出，随着冷侧压力的下降，膜的截留率随之下降。因为膜孔径的大小是不均匀的，存在一定的孔径分布，当冷侧压力下降到 0.0213Mpa 以下时，对孔半径较大的膜孔已经超过其突破压，所以醇水溶液就会透过膜孔进入冷凝液中，发生膜润湿现象，导致截留率下降。

3. 浓度的影响

实验条件：料液流量为 32L/h，入口温度为 65℃，冷侧压力为 0.0123Mpa，料液浓度分别为：10%，15%，20%，25%，实验结果如图 3-13 所示：

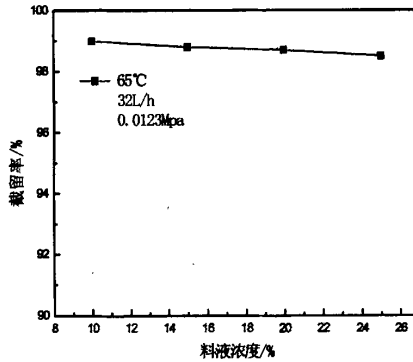


图 3-12 料液浓度对截留率的影响

Fig.3-12 Effect of concentration of feed on reject rate

整体来看，料液浓度增加使膜截留率下降。这主要是因为溶液中 1,2-丙二醇含量增加时溶液的表面张力会减小，使膜更容易被润湿，膜的疏水性下降，料液自发通过膜孔进入冷凝侧，导致截留率下降。

4. 流量的影响

实验条件：入口温度为 65℃，冷侧压力为 0.0123Mpa，料液流量分别为 16L/h，20L/h，24L/h，28L/h，32L/h，实验结果如图 3-14 所示：

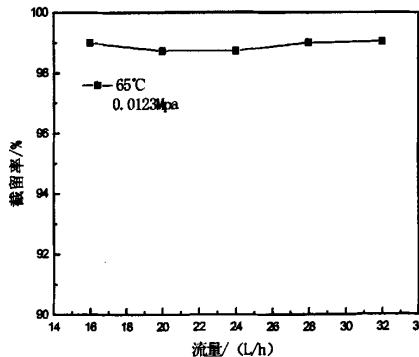


图 3-13 料液流量对截留率的影响

Fig.3-13 Effect of flow rate of feed on reject rate

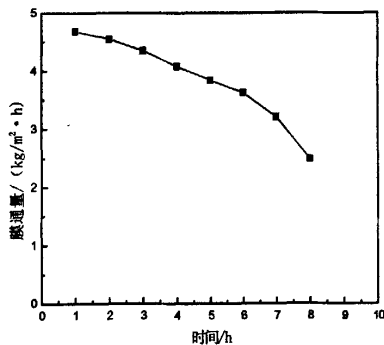
从图 3-13 中可以看出 膜的截留率与料液流量的关系并不是很明显, 只是在一个范围内波动。因为流量的大小和溶液的表面张力没有关系, 所以对截留率没有明显影响。

由以上的分析可知, 影响截留率的因素是原料液温度、浓度、以及冷侧压力, 这三种因素对截留率的影响主要是产生了膜润湿现象, 热侧溶液进入冷侧, 污染了冷凝液, 导致截留率下降。

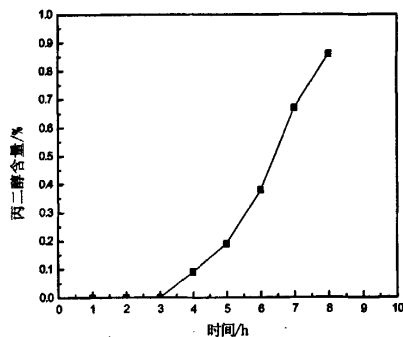
3.6 真空膜蒸馏连续实验

上文我们考察了各种操作条件对膜通量和截留率的影响, 通过分析可知料液入口温度在 65°C 比较合适, 既没有超过膜材料的耐温极限, 膜通量也较大, 冷侧的压力在 0.0123Mpa - 0.0163Mpa 之间比较合适, 既保证了膜两侧的蒸汽压差, 又没有超过膜平均微孔半径的突破压, 因此我们选定两个方案进行真空膜蒸馏浓缩 1,2-丙二醇连续实验, 考察在连续浓缩实验中膜通量、冷凝液中丙二醇含量、以及原料液的浓度变化情况, 并计算出浓缩倍数。

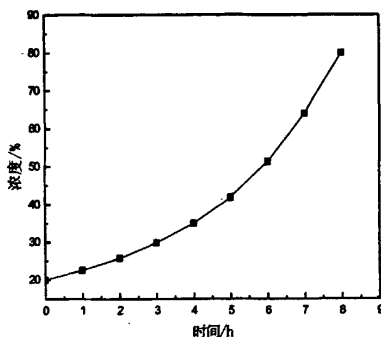
(1) 配制 20% 的 1,2-丙二醇溶液 2200ml, 设定入口温度 65°C , 冷侧绝对压力为 0.0123Mpa , 料液流量为 32L/h , 进行真空膜蒸馏连续实验, 每隔一个小时取出冷凝液和 15ml 的原料液样品, 并测其折光度, 换算出冷凝液中丙二醇的含量和原料液中丙二醇含量。实验结果如图 3-15 所示:



(a) 膜通量随时间变化曲线



(b) 冷凝液中丙二醇含量随时间变化曲线



(c) 料液浓度随时间变化曲线

图 3-14 真空膜蒸馏连续实验

Fig.3-14 the continuously concentrated by VMD

图 3-14 中 a, b, c 分别表示了真空膜蒸馏连续实验中膜通量、冷凝液中丙二醇含量、料液浓度随时间变化的曲线。从图中可以看出,随着运行时间的延长,膜通量下降,而冷凝液中丙二醇的含量升高,原料液浓度升高。这主要是因为膜蒸馏过程进行时原料液中水不断的蒸发出来,使得原料液的浓度不断升高,粘度也变大,膜热侧的浓度边界层和温度边界层加厚,传质推动力减小,膜通量减小;热侧溶液浓度升高,其表面张力变小,膜更容易润湿,因为对一些在低浓度下不会透过溶液的膜孔,即没有达到突破压,而在高浓度溶液下,一些膜孔的突破压降低使得溶液透过膜孔进入冷凝侧。

膜通量减小的另一个原因是膜污染引起的。同一个膜组件在长时间使用后都会有不同程度的膜污染现象,通常来讲膜污染是指由于被截留的颗粒、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,导致膜孔的污染和堵塞,膜通量持续下降。在真空膜蒸馏浓缩多元醇水溶液的连续实验过程中,随着原料液中水分的不断蒸发,原料液的浓度越来越大,这就有可能发生丙二醇分子在膜内侧表面沉积、吸附而堵塞膜孔,致使蒸汽分子不能通过,膜通量下降。膜污染可以用物理方法和化学方法进行清洗,由于本实验所用原料液是单一的有机化学物,不存在膜表面结垢和结晶现象,所以采用物理方法处理连续实验后有轻微膜污染的膜组件,物理法即是水力学冲洗法。

连续实验结束后,以浓度为 20% 的 1,2-丙二醇为原料液,同样设定入口温度为 65℃,冷侧压力为 0.0123Mpa,料液流量为 32L/h,进行真空膜蒸馏实验。实

实验结束后用蒸馏水冲洗 30 分钟，流量设定在 40L/h，冲洗后放入烘干箱内在 50 摄氏度下烘干八小时，膜干燥后再设置同样的实验条件进行真空膜蒸馏实验，实验结果如图 3-15 所示：

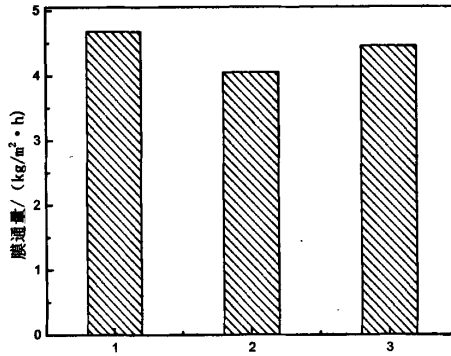


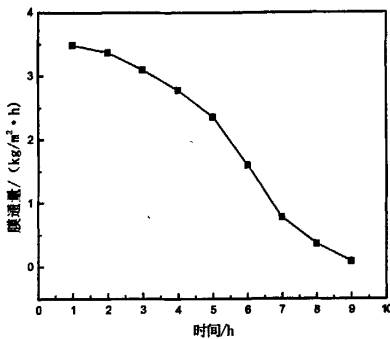
图 3-15 实验前后膜通量对比

Fig.3-15 Contrasts flux between before and after experiment

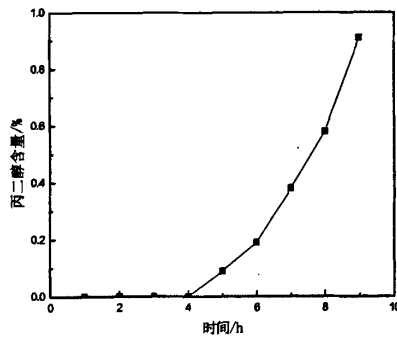
1. 连续实验初 2. 清洗前 3. 清洗后

可以从图 3-15 看出清洗前膜通量比连续实验初时的膜通量有所下降，清洗后，膜的通量可以恢复到原来的 95%。说明连续实验中膜通量的下降是由浓差极化和膜污染共同引起的，其中浓差极化的影响比较大。

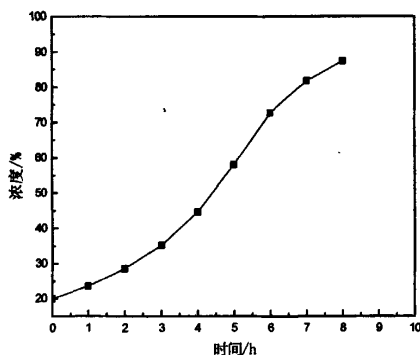
(2) 配制 20% 的 1,2-丙二醇溶液 1230ml，设定入口温度为 65℃，冷侧压力为 0.0163Mpa，料液流量为 32L/h，进行真空膜蒸馏连续实验，每隔一个小时取出冷凝液和 15ml 的原料液样品，并测其折光度，换算出冷凝液中丙二醇的含量和原料液中丙二醇含量。



(a) 膜通量随时间变化曲线



(b) 冷凝液中丙二醇含量随时间变化曲线



(c) 料液浓度随时间变化曲线

图 3-16 真空膜蒸馏连续实验

Fig.3-16 the continuously concentrated by VMD

在入口温度 65°C ，冷侧绝对压力为 0.0163Mpa 条件下，把浓度为 20% 的 1,2-丙二醇溶液浓缩到 90%，浓缩倍数 4.5。在膜蒸馏过程中，随着原料液的浓度升高膜通量持续下降，原因如前所述。当浓度达到 75% 时，膜通量已经少于 $1\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，浓度达到 90% 时，膜通量是 $0.1\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以下。此时，因为料液浓度的升高，粘度也增加，料液泵的功率也会升高，从能量方面考虑，此时脱除水的能耗已经大大提高，膜蒸馏已经不适合再进行脱水。

3.7 真空膜蒸馏传质模型的确定

在真空膜蒸馏实验当中，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^[56]，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，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 Poiseuille 流动同 Knudsen 流动所控制了。在结合了 Knudsen 流动机理和 Poiseuille 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，有两种模型用于描述真空膜蒸馏传质模型：
模型一：

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，

$$J = \varepsilon \frac{pr^2}{8RT\delta u} \Delta P + \frac{2\varepsilon}{3RT\delta\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Delta P \quad (3-1)$$

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，当原料侧同冷侧压力差较大时，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，其它一些文献中亦有描述^[57]。

模型二：

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：

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

对真空膜蒸馏分别提出的两种机理模型，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。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。本文在最大真空条件下，其压力为 0.0123Pa。对于两种方法：

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

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

在现有条件下，扭曲系数 τ ，孔隙率 ε ，膜的厚度 δ ，粘度 u ，膜的微孔孔径 r 皆为非变量。根据真空膜蒸馏同蒸发量对应关系，分析两种方法的结果。

膜壁的微孔半径 r 取平均值 $0.095\mu\text{m}$ ，则两种方法可以简化为：

$$J = 2.61 \times 10^{-7} \frac{\varepsilon}{\delta\tau} \frac{\Delta P}{\sqrt{T}} \quad (3-3)$$

$$J = 2.61 \times 10^{-7} \frac{\varepsilon}{\delta \tau} \frac{\Delta P}{\sqrt{T}} + 1.357 \times 10^{-16} \frac{\varepsilon}{\delta \tau} \frac{\bar{p}}{u} \frac{\Delta P}{T} \quad (3-4)$$

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 $\frac{\varepsilon}{\tau \delta}$ ，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 0.02mPa·s。计算后得到表 3-6:

表 3-6 $\frac{\varepsilon}{\tau \delta}$ 计算表

Table.3-6 The value of $\frac{\varepsilon}{\tau \delta}$

T/K	$\Delta P/\text{MPa}$	\bar{p}/MPa	$\frac{\varepsilon}{\tau \delta}/\text{m}^{-1}(\text{K})$	$\frac{\varepsilon}{\tau \delta}/\text{m}^{-1}(\text{K}+\text{P})$
326.15	0.00201	0.01333	1.43×10^4	1.43×10^4
330.15	0.00503	0.01485	1.26×10^4	1.26×10^4
334.15	0.00859	0.01663	7.59×10^3	7.59×10^3
338.15	0.01274	0.01870	7.60×10^3	7.60×10^3
342.15	0.01770	0.02110	8.80×10^3	8.81×10^3

在真空度为 0.085MPa 条件下，冷侧压力为 0.0163MPa，用公式(3-3)、(3-4) 计算 $\frac{\varepsilon}{\tau \delta}$ 值，计算结果见表 3-7:

表 3-7 $\frac{\varepsilon}{\tau \delta}$ 值计算表

Table.3-7 The value of $\frac{\varepsilon}{\tau \delta}$

T/K	$\Delta P/\text{MPa}$	\bar{p}/MPa	$\frac{\varepsilon}{\tau \delta}/\text{m}^{-1}(\text{K})$	$\frac{\varepsilon}{\tau \delta}/\text{m}^{-1}(\text{K}+\text{P})$
330.15	0.00101	0.01543	1.91×10^4	1.91×10^4
334.15	0.00457	0.01863	7.71×10^3	7.71×10^3
338.15	0.00872	0.02071	7.98×10^3	7.98×10^3
342.15	0.01356	0.02313	8.88×10^3	8.89×10^3

通过表 3-6、3-7 可以看到在相同的温度下两种方法的模型模拟的 $\frac{\varepsilon}{\tau \delta}$ 参数数值基本相同，这说明在真空膜蒸馏的微孔传质中主要是 Knudsen 流动。粘性流动

起得作用很小，可以忽略不计，所以对于本实验来说， $J = \frac{2\sigma}{3RT\delta\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Delta P$ 可

以描述真空膜蒸馏传质机理。在两种流动下 $\frac{\varepsilon}{\tau\delta}$ 的稳定性都不是很好，但是两种压力下，338.15K和334.15K条件下的 $\frac{\varepsilon}{\tau\delta}$ 值相差很小，所以我们就取这四个数的平均值 7.72×10^3 作为所用膜组件的 $\frac{\varepsilon}{\tau\delta}$ 固定参考值，这样，公式 3-3 即简化成：

$$J = 2.02 \times 10^{-3} \frac{\Delta P}{\sqrt{T}} \quad (3-5)$$

应用公式 3-5 计算的理论值和实验值的比较如图 3-17 所示：

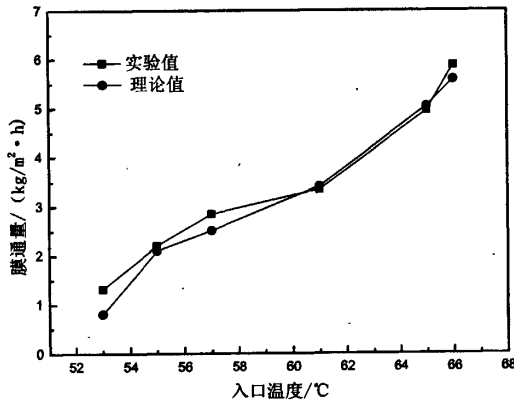


图 3-17 实验值和理论值的比较

Fig.3-17 The theoretical value vs experiment value

从图 3-17 可以看出，在温度为 55°C~65°C 之间经公式 3-5 计算出的理论值整体上与实验值有较好的一致性，说明模型一即 Knudsen 流动模型在一定的操作范围内是适合真空膜蒸馏的传质模型，可以预测膜蒸馏的通量。

第四章 结论与展望

4.1 结论

本课题以 1,2-丙二醇水溶液为多元醇模拟液,分别搭建了真空膜蒸馏装置和直接接触式膜蒸馏装置,比较两种膜蒸馏方式的分离效率;采用真空膜蒸馏的方法对其进行浓缩分离研究,考察了温度、冷侧压力、浓度、流量、进料方式、抽真空方式对真空膜蒸馏过程膜通量和截留率的影响。并简要分析了膜微孔内的机理模型,主要结论如下:

(1) 对几种不同膜参数的聚丙烯中空纤维膜做比较,发现其对盐溶液的截留效率都很高,冷凝水的纯度大于反渗透水级别;孔隙率高,膜微孔半径大,膜壁薄的膜材料具有较高的通量。

(2) 从膜通量方面考虑,在相似条件下,真空膜蒸馏的浓差极化和温差极化现象比直接接触式的弱,所以其膜通量要比直接接触式大很多,更具有工业化的潜力。

(3) 考察了各种实验操作条件(温度、冷侧压力、浓度、流量、进料方式、抽真空方式)对膜通量的影响,当原料液温度和流量升高,冷侧压力减小时,膜通量随之升高,当原料液浓度升高时,膜通量是下降的;管程进料比壳层进料的通量大;抽真空方式对膜通量没有明显影响。经正交实验分析可知冷侧压力和原料液入口温度是影响膜通量的主要因素,而浓度和流量是影响膜通量的次要因素。膜通量在原料液入口温度为 65°C ,冷侧压力为 0.0123Mpa 条件下可达到 $6\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

(4) 考察了温度、冷侧压力、浓度、流量对截留率的影响。原料液温度和浓度升高、冷侧压力减小会导致截留率下降,这三种因素对于截留率的影响是膜润湿性能改变的体现;原料液流量的大小对截留率没有明显影响。

(5) 对 20% 的 1,2-丙二醇水溶液进行了真空膜蒸馏连续浓缩实验,最高可浓缩到 90%,浓缩倍数为 4.5。随着水分的蒸发原料液浓度不断升高,膜通量持续下降,当浓度达到 90% 时通量已经小于 $0.1\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。冷凝液中的 1,2-丙二醇含量也随着浓缩时间的延长升高,但最高不超过 1%。说明将真空膜蒸馏方法用于浓缩玉米发酵—催化法生产的多元醇水溶液是可行的。

(6) 简要分析了膜微孔内的传质机理和模型,并在实验数据的基础上进行

计算, 确定在温度为 $55^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$ 之间 Knudsen 流动模型是适合真空膜蒸馏的传质机理模型。

4.2 展望

近年来膜蒸馏技术取得了很大的进展, 在机理的数学描述、膜组件的优化设计等方面取得了阶段性的成果, 应用领域也更广泛, 本课题对真空膜蒸馏法应用于浓缩玉米发酵—催化法生产的多元醇水溶液进行模拟实验, 实验结果表明这种方法是可行的。但从工业化应用的角度而言, 还存在很多需要解决的问题。

(1) 要将真空膜蒸馏过程大规模的应用于工业生产中还需要进一步提高膜分离效率并降低其制作成本。

(2) 膜蒸馏连续生产过程中, 当浓缩到一定程度时膜通量大大降低, 可以考虑将膜蒸馏过程与其它分离过程相结合, 设计出更合理、更简便、能耗更低的膜分离耦合技术。

(3) 膜微孔中传质机理的研究还很浅显, 而且因为实验设备的简陋, 存在一定的误差, 实验结果和理论研究并不十分符合, 这还需要更多的实验研究。

(4) 膜蒸馏组件设计具有重要意义, 膜蒸馏工业化应用的实施, 必须提高整个操作过程的热效率, 降低膜组件的热损失。并且对水分子的汽化潜热必须加以回收利用以降低能耗。

参考文献

- [1] 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
- [2] Findley M E. Vaporization through porous membranes. Process Design Develop, 1967, 6(2):226~230
- [3] Smolders K, Franken A C M. Terminology for membrane distillation. Desalination, 1989, 72: 249~282
- [4] 刘立华, 膜蒸馏技术进展. 唐山师范学院学报, 2003, 24 (5) : 27~29
- [5] Kevin W .Lawson, Douglas R .Lloyd. Membrane Distillation . Direct contact Membrane. Journal of .Membrane.Science, 1996.120: 123~133
- [6] M.C.Garcia-Payo. Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions Journal of.Membrane.Science. 2000.169: 61~80
- [7] Mohamed Khayet, Paz Godino, Juan I.Mengual. Theory and experiments on Sweeping gas membrane distillation. Journal of Membrane Science, 2000.165:261~272
- [8] Waldburger R M , Widmer F. Membrane reactors in chemical production processes and the application to the pervaporation - assisted esterification. Chem Eng Technol ,1996 ,19(9) :117~126
- [9] Bandini S., Sart G .C .Heat and mass transport resistances in vacuum membrane Distillation perdrop. J.A IChE. 1999.45(7):1422~1433
- [10] 张宝幸, 渗透蒸发膜分离的实验研究, 石油化工, 2002, 31(7): 544~546
- [11] 马润宇, 膜蒸馏技术的回顾与展望, 天津城市建设学院学报, 2003, 9 (2) , 100~104
- [12] Weyl P K. Recovery of demineralized water from saline waters. U S: 3340186, 1967
- [13] Gore.D. W. Gore-Tex Membrane Distillation. Proc. 10th Ann-Conv Water supply Improvement Association, Honolulu, July, 1982:25~29
- [14] Schofield R W , Fane A G, Fell C J D. Gas and vapor transport through microporous membrane I. Knudsen and Poiseuille transition. Membr Sci, 1990, 53: 159~171
- [15] 王湛, 膜分离技术基础, 2000, 106
- [16] Fujii, Y; Kigoshi, S and Iwatani. Hetal., Selectivity and characteristic of direct contact membrane distillation type experiment(1). Journal of Membrane

- Science.1992,72:53~72
- [17] Phattaranawik J, Jiratananon R, Fane A G. Heat transport and membrane distillation in direct contact membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science.2003, 212(1/2): 177~193
- [18] Rodriguez-Maroto J M, Martinez L. Bulk and measured temperatures in direct membrane distillation. Journal of Membrane Science.2005, 250(1/2): 141~149.
- [19] 余立新, 刘茂林, 蒋维钧, 膜蒸馏法浓缩古龙酸水溶液的初步研究, 水处理技术, 1991, 17 (3) 187~191
- [20] 李凭力, 郑峰, 任延, 等. 膜蒸馏传质强化研究, 膜科学与技术, 1999, 19 (2) :17~21
- [21] 阎建民, 袁其朋, 气隙式膜蒸馏传递的研究, 化学工程学报, 2000, 14 (2) 109~114
- [22] 丁忠伟, 张恭孝, 直接接触式与气隙式膜蒸馏的比较研究, 现在化工, 2002, 22 (4) 26~29
- [23] 毛尚良. 减压膜蒸馏法的研究. 水处理技术, 1994, 20 (5) : 267~230
- [24] 刘茂林, 霍中心, 陈定江, 陈向辉, 冷侧真空度对减压膜蒸馏过程影响的研究, 膜科学与技术, 1997, 17 (3) : 66~68
- [25] 丁忠伟, 陈旭东, 马润宇. 用于膜蒸馏的中空纤维组件中沟流效应的数值模拟研究[J]. 计算机与应用化学, 2001, 18 (6) : 500~504
- [26] 高振, 徐世昌, 马友光, 高明, 张东丽, 真空膜蒸馏技术应用于研究现状及进展, 海湖盐与化工, 2003, 32 (6) : 21~25
- [27] 朱春英, 高振, 高习群, 徐世昌, 马有光, 真空膜蒸馏过程膜参数模拟计算, 化学工程, 2006, 34 (9) : 36~38
- [28] 郑领英, 袁权. 展望 21 世纪的膜分离技术. 水处理技术, 1995, 21 (3) : 125~131 .
- [29] Tomaszewska M, Gryta M, Morawski A W. Study on the concentration of acids by membrane distillation. J. Membr. Sci, 1995, 102: 113~122
- [30] Rincon C, Ortiz de Z, Jose M, et al. Separation of water and glycols by direct contact membrane distillation. J. Membr. Sci, 1999, 158(1-2): 155~165
- [31] 孙宏伟, 郑冲, 等. 膜蒸馏方法分离浓缩透明质酸水溶液的实验研究. 水处理技术, 1998, 24 (2) : 92~94
- [32] 杨兰, 阎建民, 马润宇, 膜蒸馏法浓缩乙二醛水溶液, 膜科学与技术, 2004, 24 (2) 36~40
- [33] 李健梅, 王树源, 徐志康等, 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 2004, 26 (5) 423~424
- [34] 王学松, 现在膜技术及其应用指南, 化学工业出版社, 2005, P370

- [35] Gryta M. Concentration of NaCl solution by membrane distillation integrated with crystallization. *Sap Sci Technol*, 2002, 37(15): 3535~3558
- [36] 张凤君, 膜蒸馏法处理污水中酚的研究. *水处理技术*, 1999(10): 25~27
- [37] 杜军, 刘作华, 陶长儿, 徐楚韶等, 减压膜蒸馏法处理含铬离子水溶液的实验研究, *水处理技术*, 2000, 26(5):264~266
- [38] F.Banat, S.A1-Asheh, M.Qtaishat, Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation. *Desalination*, 2005, 174(1): 87~96
- [39] T.Mohammadi,M.Akbarabadi, Separation of ethylene glycol solution by vacuum membrane distillation(VMD), *Desalination*,2005,181:35~41
- [40] 段小林, 陈冰冰, 李启成, 真空膜蒸馏法处理含铀废水, *核化学与放射化学*, 2006, 28 (4) 220~224
- [41] 钟世安, 李宇萍, 周春山, 陈晓青, 减压膜蒸馏法处理多酚类废水的研究, *工业水处理*, 2003, (4) 44~46
- [42] 孔瑛, 吴庸烈, 徐纪平. 膜蒸馏分离甲酸-水共沸混合物. *应用化学*, 1999, 10(2): 35~37
- [43] 吴国滨, 戚俊清, 吴山东, 膜蒸馏分离技术研究进展, *化工装备技术*, 2006, 27(1)21~24
- [44] 唐娜, 刘家祺, 马进环. 用于膜蒸馏的膜材料的现状. *化工进展*, 2003, 22(8): 808~812
- [45] 吴庸烈, 膜蒸馏技术及其应用发展, *膜科学与技术*, 2003, 23 (4) 67~81
- [46] Suk D E, Pleizier G, Deslandd Y, etal. Effects of surface modifying macromolecule (SMM) on the properties of polyethersulfone membranes. *Desalination*, 2002, 149(1-3): 303~307
- [47] Peng Ping, Fane A G, Li Xiaodong. Desalination by membrane distillation adopting a hydrophilic membrane . *Desalination*, 2005, 173(1): 45~54
- [48] Li Baoan, Kamalesh K Sirkar. Novel membrane and device for vacuum membrane distillation-based desalination process. *J.Membr. Sci.*, 2005, 257(1): 60~75
- [49] 王许云, 张林, 陈欢林, 膜蒸馏技术最新研究现状及进展, *化工进展* 2007, 26 (2) 168~17
- [50] 朱长乐, 刘茉娥等, 膜科学技术, 化学工业出版社, P388
- [51] Martinez DL, Florido D F J, Vazquez G M I. Study of evaporation efficiency in membrane distillation. *Desalination*, 1999, 126(1-3): 193~197
- [52] 中药提取液浓缩研究, [硕士学位论文], 浙江; 浙江工业大学, 2003

- [53] Marcel Mulder, 膜技术基本原理, 清华大学出版社, 1999, 238
- [54] Fenández-Pineda C, Izquierdo-Gil M.A, Gacia-Payo M.C Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions, Journal of Membrane Science, 2000, 169, 61~80
- [55] 马润宇, 膜蒸馏技术的回顾与展望, 天津城市建设学报, 2003, 9 (2) : 12~16
- [56] Izquierdo-Gil M.A, Factors affecting flux and ethanol separation performance invacuum membrane distillation Journal of Membrane Science, 214(2003)113~130
- [57] Serena Bandini, Giulio C. Sarti, Concentration of must through vacuum membrane distillation, Desalination, 149(2002)253~259

发表论文和科研情况说明

发表的论文：

- [1] 李凭力, 曹明利, 张学岗, 解利昕, 侯文贵, 王世昌, 《真空膜蒸馏用于多元醇水溶液分离的研究》, 水处理技术, 已录用。

致 谢

首先要对我的导师李凭力老师表示衷心的感谢!本论文的工作是在李老师的悉心指导下完成的,李老师严谨的治学态度、渊博的学识和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响,李老师平易近人,热情谦虚的品质更是学生做人的楷模,无论是在学习上还是生活上您的谆谆教导学生定会谨记在心,并受益终生!再次衷心感谢两年来李老师对我的关心和指导。

解利昕研究员、李保安研究员、杨振生副教授、王越副教授在实验方案的确立以及实验过程中提出了许多宝贵的建设性意见,使得实验能够顺利进行,在论文撰写期间,师母常贺英老师多次提出修改意见,在此向各位老师表示衷心的感谢!

在实验室工作及撰写论文期间,师兄刘杰、李加波,同学薄德臣、刘立强、吴浩贇、李蕾、司运玲、胡余龙、赵欣、张伟等以及下届的师弟师妹对我论文的研究工作和生活上给予了热情帮助,让我感受到实验室这个大家庭互相帮助的温暖氛围,在此向他们表达我的感激之情。

深深感谢我的爸爸妈妈,我在生活和学习中成长的每一点进步和收获都离不开父母的无私奉献!是他们的理解和支持让我体会到无限的亲情,使我能够在学校专心完成我的学业。

感谢我的哥哥、嫂子、以及可爱的小侄子,是你们鼓励的话语和亲切的笑声使我在遇到困难时又充满动力的继续走下去。

最后谨向没有提到,又在我生活、学习、工作中给予无私帮助的朋友表示衷心的感谢!