

# 一种测定膜蒸馏过程传热系数的新方法

倪伟 龙秉文 丁忠伟\* 刘丽英 杨祖荣

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 提出了一种测定膜蒸馏过程传热系数的新方法,即考察 NaCl 和 KCl 水溶液膜蒸馏浓缩过程中的通量变化,利用膜表面结晶导致通量急剧下降这一现象间接确定料液侧膜表面的温度,从而由模型方程计算传热系数。通过不同流速下的膜蒸馏实验结果,拟合出了传热系数关联式,其中雷诺准数指数为 0.8,与 Dittus-Boelter 公式一致;在此基础上求出膜蒸馏系数,其平均值  $5.5 \times 10^{-7} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,与文献报道接近;以实验确定的模型参数预测纯水膜蒸馏通量,实验值与预测值吻合较好。这些都说明了本文提出方法的有效性。

**关键词:** 膜蒸馏; 结晶; 传热系数; 膜蒸馏系数

**中图分类号:** TQ028.8

## 引言

膜蒸馏是始于 20 世纪 60 年代,近十多年才发展起来的一种新型膜分离技术。与其他膜过程相比,膜蒸馏有其独特优势<sup>[1-2]</sup>:理论上对离子、大分子、胶体、细胞和其他非挥发性物质有 100% 的截留率,操作温度和压力低。膜蒸馏是一个复杂的多相传热传质过程, Schofield 等人<sup>[3]</sup>较早地运用跨膜传质、传热机理建立了预测膜蒸馏通量的模型。近年来,尘气模型 (dusty-gas model) 被众多学者用来描述膜蒸馏过程的跨膜传质<sup>[1,4]</sup>,但由于膜结构的复杂性和膜结构参数的不确定性,纯理论模型很难取得很好的预测效果,而往往需要通过实验拟合一部分参数<sup>[5-6]</sup>。模型中涉及的边界层传热系数,一般采用换热器传热经验公式进行估算<sup>[1]</sup>。然而,膜蒸馏过程涉及跨膜传质,且膜为多孔介质,直接将换热器经验公式用于膜蒸馏可能造成较大误差,因此也有学者采用 Dittus-Boelter 公式通过实验拟合系数<sup>[4,7-8]</sup>。

对于膜蒸馏性能的研究一般采用纯水,在此基础上建立的模型对于盐溶液膜蒸馏通量的预测普遍不理想<sup>[9]</sup>,因为盐溶液的黏度、密度以及溶剂的活度随着浓度的变化差异较大。本文以 NaCl 和 KCl

盐溶液作为料液进行膜蒸馏浓缩实验,利用膜表面结晶导致通量急剧下降这一现象间接确定热侧膜表面温度,从而求出传热系数。通过不同流速下的实验结果,拟合出传热系数关联式,并进一步求出膜蒸馏系数。

## 1 理论部分

直接接触式膜蒸馏的传热包括三个过程,首先,热量通过热边界层从热侧主体传递到膜表面 ( $q_f$ );随后,一部分热量以蒸汽潜热的形式、另一部分热量则以传导形式通过膜 ( $q_m$ );最后,热量通过热边界层从膜表面传递到冷侧主体 ( $q_p$ )。其过程速率方程分别如下:

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

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

$$q_p = h_p (T_{pm} - T_p) \quad (3)$$

其中  $T_f$ 、 $T_p$  分别为料液 (热) 侧和渗透 (冷) 侧的主体温度,  $T_{fm}$ 、 $T_{pm}$  分别为膜热侧、冷侧表面的温度,  $h_f$ 、 $h_p$ 、 $h_m$  分别为热侧边界层、冷侧边界层以及膜的传热系数,  $N$  为跨膜通量,  $H$  为蒸汽潜热。定态下

$$q_f = q_m = q_p \quad (4)$$

$$q_p = G \cdot c_p (T_{p2} - T_{p1}) / A \quad (5)$$

其中  $G$  为冷侧质量流量,  $c_p$  为冷侧流体热容,  $A$  为有效膜面积,  $T_{p1}$ 、 $T_{p2}$  分别为冷侧进出口温度。对于膜内进行的跨膜传质过程,一般采用如下方程来描述通量

$$N = K (P_{fm} - P_{pm}) \quad (6)$$

其中  $K$  为膜蒸馏系数,  $P_{pm}$ 、 $P_{fm}$  为冷、热侧膜表面

收稿日期: 2006-10-31

基金项目: 国家自然科学基金 (20206003)

第一作者: 男, 1981 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: dingzw@mail.buct.edu.cn

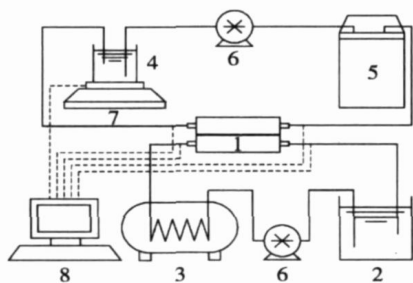
的蒸汽压。由实验确定  $T_{fm}$ , 联立式(1)、(4)、(5)可得传热系数  $h_f$ 。仿照 Dittus-Boelter 公式

$$hd/ = Re Pr \quad (7)$$

其中,  $d$  为流道当量直径,  $h$  为流体导热系数,  $Re$  为雷诺准数,  $Pr$  为普兰特准数,  $h_p$ 、 $h_m$  为待定系数。根据文献[8],  $h_p$  取为 0.33, 通过实验确定式(7)中参数  $h_m$ , 进而求出  $h_p$ , 由式(3)、(5)可求出渗透侧膜面平均温度  $T_{pm}$ , 再由式(2)、(4)、(5)可得  $h_m$ 。由  $T_{pm}$ 、 $T_{fm}$  得到  $P_{pm}$ 、 $P_{fm}$ , 代入(6)式求得膜蒸馏系数  $K$ 。

## 2 实验装置与流程

直接接触式膜蒸馏(DCMD)实验装置如图 1 所示。料液用齿轮泵从料液槽抽出, 经由盘管水浴加热, 进入膜组件进行膜蒸馏, 再返回料液槽; 渗透侧纯水槽中冷却水经齿轮泵送入冰机冷却, 再进入膜组件与料液逆流传热传质后回到纯水槽。纯水槽置于电子天平上, 在线记录质量变化, 以此求算通量。实验用膜为北京塑料研究所提供的聚四氟乙烯(PTFE)多孔疏水平面膜, 平均孔径  $0.2 \mu\text{m}$ , 空隙率 0.57, 厚度  $60 \mu\text{m}$ 。膜组件的有效膜面积为  $17 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ , 冷、热侧流道高度分别为  $0.2 \text{ cm}$  和  $0.3 \text{ cm}$ 。膜组件冷、热侧进出口温度及天平读数均由计算机自动采集, 温度测量平均偏差  $0.1^\circ\text{C}$ , 通量测定用天平平均偏差  $0.1 \text{ g}$ , 料液浓度由重量法测得, 所用天平平均偏差  $0.0001 \text{ g}$ 。此外, 还在线测定了渗透侧的电导率, 来观察截留率的变化, 从而判断膜是否润湿或被污染。



1—膜组件; 2—料液槽; 3—水浴; 4—纯水槽; 5—制冷机; 6—齿轮泵; 7—电子天平; 8—计算机

图 1 直接接触式膜蒸馏实验装置图

Fig. 1 Schematic of DCMD apparatus

## 3 结果与讨论

### 3.1 NaCl 溶液浓缩过程中浓度极化系数的确定

NaCl 溶液的浓缩过程中, 保持冷、热侧进出口

平均温度不变(分别为  $25^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ ), 在两个料液流速( $0.129$ 、 $0.261 \text{ m/s}$ )下进行。NaCl 溶液浓缩过程中典型的膜通量随料液浓度( $c_f$ )的变化情况如图 2 所示。可以看出, 通量先随浓度增大而缓慢下降, 此时膜表面未发生结晶; 当料液浓度达  $c_c$ (图中十字标出点浓度, 下同)时, 通量开始急剧下降, 说明膜表面开始结晶, 膜孔有堵塞现象<sup>[9]</sup>。在成核条件良好的膜表面, 可认为一旦溶液达到饱和浓度即开始结晶, 由此判断料液浓度达  $c_c$  时, 膜表面浓度( $c_{fm}$ )达饱和, 而 NaCl 溶解度随温度变化很小, 在实验范围内可忽略, 约为  $37.0 \text{ g}/100 \text{ g}$  水, 所以此时  $c_{fm} = 37.0 \text{ g}/100 \text{ g}$  水。料液流速为  $0.129$  和  $0.261 \text{ m/s}$  时, 实测  $c_c$  分别为  $37.04$  和  $36.92 \text{ g}/100 \text{ g}$  水, 与膜表面浓度基本相同(即  $c_c = c_{fm}$ ), 因此浓度极化系数近似为 1, 这与文献报道一致<sup>[10]</sup>。KCl 溶液与 NaCl 溶液物理性质相似, 因此, 可认为 KCl 溶液膜蒸馏过程中, 浓度极化也可忽略, 由 KCl 溶液浓缩实验结果可进一步计算出热侧膜表面的温度。

图 2 显示, 纯水槽中电导率随料液浓度增加而缓慢下降, 当料液浓度达  $c_c$  时开始上升。电导率的下降表明, 透过水的电导率低于纯水槽中本体水的电导率, 表现出膜蒸馏良好的截留效果, 随着通量的下降, 电导率的下降趋势有所减缓。在膜表面开始结晶的同时, 电导率上升, 表明膜的疏水性被破坏, 截留率下降。

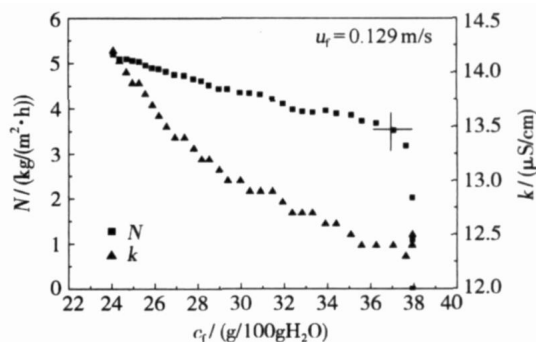


图 2 NaCl 溶液浓缩过程中通量及透过侧电导率随料液浓度的变化

Fig. 2 Variation of flux and electrical conductivity of the permeate side with concentration of NaCl solution

### 3.2 KCl 溶液浓缩过程中传热关联式的建立

在 5 个不同流速下( $0.129$ 、 $0.162$ 、 $0.195$ 、 $0.228$  和  $0.261 \text{ m/s}$ ) KCl 溶液浓缩至膜表面结晶的  $c_c$  值分别为  $40.07$ 、 $40.60$ 、 $41.11$ 、 $41.46$ 、 $41.87 \text{ g}/100 \text{ g}$  水。由此算出各流速下的传热系数, 根据误差分析,

偏差不超过 10 %。进一步拟合出 (7) 式中的参数  $\alpha$ 、 $\beta$ ，分别为 0.04 和 0.80，得到

$$h = 0.04 (\alpha / d) Re^{0.80} Pr^{0.33} \quad (8)$$

与 Dittus-Boelter 公式 ( $\alpha = 0.023$ 、 $\beta = 0.8$ ) 相比，雷诺准数指数完全相同，系数 ( $\alpha$  值) 偏大，但仍具有可比性，一方面说明了将 Dittus-Boelter 公式用于膜蒸馏计算传热系数的可能性，另一方面，证实了本文提出的测定传热系数方法的可行性。

由式 (2) ~ (8) 求出膜的传热系数和膜蒸馏系数，结果如图 3 所示。膜蒸馏系数  $K$  平均值为  $5.5 \times 10^{-7} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，与文献报道较为接近<sup>[11]</sup>，根据误差分析， $K$  值偏差不超过 25 %，且流速越低误差越大，与实验结果相符。再次说明了本文提出的新方法的有效性。实验得出的膜传热系数 (约  $3100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ) 与文献值相比较<sup>[6]</sup>，可能与本实验用膜的空隙率及厚度都较小有关。

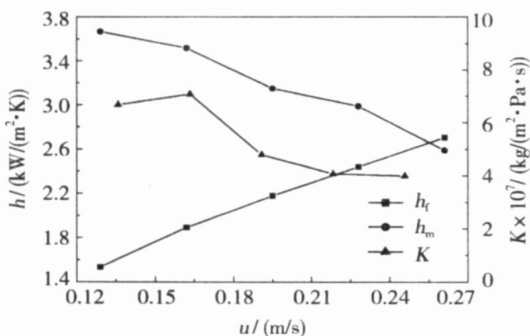


图 3 不同流速下的传热系数和膜蒸馏系数

Fig. 3 Heat transfer coefficient and MD coefficient at different flow rate

与 NaCl 溶液不同，KCl 溶液膜蒸馏纯水槽中水的电导率一开始就呈上升趋势 (见图 4)，说明透过水的电导率略大于纯水槽中本体水的电导率，由于通量的下降电导率的上升有所减缓，但当料液浓度达  $c_c$  时，又有新的上升趋势，这与 NaCl 溶液浓缩实验结果一致。综合考察 NaCl 和 KCl 溶液实验中电导率变化，膜蒸馏对离子的截留率较高，但当膜表面发生结晶以后，膜的疏水性受到破坏，对离子的截留效果明显减弱。

### 3.3 纯水膜蒸馏模型预测与实验结果的对比

为了验证结果的可靠性，对实验误差进行了分析。

将浓缩实验中获得的膜传热系数、膜蒸馏系数平均值及传热系数关联式 (8) 用于纯水膜蒸馏通量的预测 ( $T_p = 25$ )，结果如图 5 所示。实验值与预

测值偏差不超过 20 %，尤其是  $u_f = 0.146 \text{ m/s}$ ， $u_p = 0.300 \text{ m/s}$  时，两者基本一致，而较高或较低流速下两者偏差较大。这一方面与模型中膜蒸馏系数和膜传热系数都设为常数 (取平均值) 有关，另一方面，则因不同块膜结构 (如孔径、空隙率、曲折率、厚度等) 存在差异，从而导致膜蒸馏系数及膜传热系数的差异。

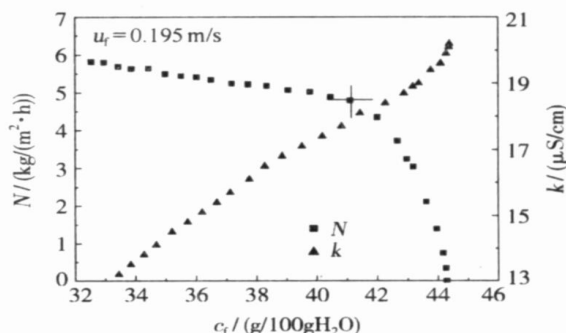


图 4 KCl 溶液浓缩过程中通量及透过侧电导率随料液浓度的变化

Fig. 4 Variation of flux and electrical conductivity of the permeate side with concentration of KCl solution

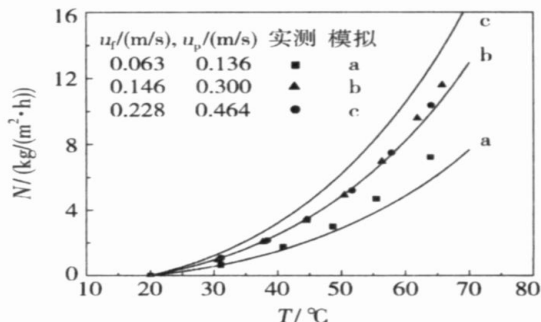


图 5 纯水实验中通量实测值与模拟值的比较

Fig. 5 Comparison of flux between experiment and simulation in pure water experiment

总的来说，纯水实验充分说明由浓缩实验确定传热系数的有效性，进一步地证实了本文提出方法的有效性。

## 4 结论

(1) 对 NaCl 和 KCl 水溶液膜蒸馏浓缩进行了研究，利用膜表面结晶导致通量急剧下降这一现象间接确定料液侧膜表面的温度，从而提供了一种测定膜蒸馏过程边界层传热系数的新方法。

(2) 通过不同流速下的实验结果，拟合出传热系数关联式，其中雷诺准数指数为 0.8，与 Dittus-Boel-

ter 公式一致,说明了本文提出方法的可行性。根据关联式计算出膜蒸馏系数,平均值为  $5.5 \times 10^{-7} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,与文献报道一致,进一步证实了本文提出方法的有效性。实验确定的模型参数用于预测纯水膜蒸馏跨膜通量,预测值与实验值接近,充分证实了本文提出方法的有效性。

#### 参考文献:

- [1] LAWSON K W, LLOYD D R. Membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 124(1): 1 - 25.
- [2] 龔延滨, 刘丽英, 马润宇, 等. 浓盐溶液的膜蒸馏机理研究[J]. 高校化学工程学报. 2002, 16(4): 389 - 395.
- [3] SCHOFIELD R W, FANE A G, FELL C J D. Heat and mass transfer in membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 1987, 33(3): 299 - 313.
- [4] LAWSON K W, LLOYD D R. Membrane distillation : module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 120(1): 111 - 121.
- [5] DING Zhongwei, MA Runyu, FANE A G. A new model for mass transfer in direct contact membrane distillation [J]. Desalination, 2003, 151(3): 217 - 227.
- [6] LAWSON K W, LLOYD D R. Membrane distillation : direct contact MD [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 120(1): 123 - 133.
- [7] 丁忠伟. 膜蒸馏的膜组件性能及动态过程研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2001.
- [8] MENGUAL J I. Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation [J]. Heat and Mass Transfer, 2004, 47(4): 865 - 875.
- [9] TUN C M, FANE A G, MATHEICKALB J T, et al. Membrane distillation crystallization of concentrated salts flux and crystal formation[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 257(1 - 2): 144 - 155.
- [10] MARTINEZDIEZ L, VAZQUEZ GONZALEZ M I. Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 156(2): 265 - 273.
- [11] 丁忠伟, 马润宇, FANE A G. 膜蒸馏跨膜传质过程的新模型——TPKPT [J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(4): 312 - 317.

## A new method to determine heat transfer coefficient in membrane distillation process

NI Wei LONG BingWen DING ZhongWei LIU Li Ying YANG ZuRong

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new method to determine the heat transfer coefficient of the thermal boundary layer in membrane distillation (MD) is presented. By measuring the trans-membrane mass flux and feed concentration while condensing an aqueous solution of NaCl and KCl, the critical values and the corresponding feed temperature at the membrane surface can be found at the point when crystallization occurs on the membrane surface, and thus the heat transfer coefficient can be determined. The experiments were conducted at different feed velocities, and the results were used to build a correlation of heat transfer. The correlation was utilized to calculate the membrane distillation coefficient and to predict the mass flux of pure water MD. The results show good agreement with experiment, indicating that the method is effective for the calculation of heat transfer coefficients in MD processes.

**Key words:** membrane distillation; crystallization; heat transfer coefficient; membrane distillation coefficient