

动态膜蒸馏过程研究

丁忠伟¹⁾ 陈旭东¹⁾ 马润宇¹⁾ Fane A G²⁾

(1) 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029;

(2) 新南威尔士大学化学工程与工业化学系, 澳大利亚新南威尔士州, 悉尼 2052)

摘要: 采用含盐水溶液进行了两种类型的动态膜蒸馏实验, 即间歇恒温操作和间歇降温操作。实验测定不同时刻(不同浓度)对应的纯水通量和蒸出质量累积值。同时建立了动态膜蒸馏过程的数学模型, 模型预测值与恒温间歇操作实验结果吻合较好。对降温间歇操作中出现的实验现象进行了分析和讨论, 在此基础上提出了项目样机采用间歇操作的构想。

关键词: 膜蒸馏; 间歇操作; 纯水通量

中图分类号: TQ 028.8

引言

膜蒸馏(MD)是一种新型膜分离技术,它具有操作条件温和(100℃以下,常压)、分离程度高、对膜的机械强度要求低等诸多优点。它可用于海水或苦咸水的淡化、纯净水制备、水溶液的浓缩等诸多方面。在膜蒸馏技术出现的早期,由于跨膜纯水通量很低,它并未受到人们的关注,但是近年来随着制膜技术的不断进步,许多大孔径、高空隙率的膜在膜蒸馏中被采用,因而其纯水通量也在不断提高,Lawson 等人^[1]利用直接接触式膜蒸馏脱盐获得的纯水通量已是反渗透通量文献报道最高值的 2~3 倍。可以说现在膜蒸馏技术已经开始步入实用阶段。

本工作中澳机构合作项目“用膜蒸馏技术处理中国西北地区的苦咸水”的组成部分。在前期研究膜蒸馏传递机理的工作基础上,本文将对动态膜蒸馏过程进行研究,探索在项目最终样机中采用间歇操作方式的可行性。

1 基本理论

膜蒸馏的热量传递过程包括热量通过膜热侧热边界层、热量以蒸汽形式通过膜孔和以热传导方式通过膜、热量通过膜冷侧热边界层。假定膜蒸馏的传热过程达到稳定,则上述各步传热速率相等,据此

可以写出流体在膜两侧表面温度 t_{f_m} 和 t_{p_m} 的表达式:

$$t_{f_m} = \frac{h_m(t_p + t_f \cdot h_f / h_p) + h_f \cdot t_f - N \cdot H}{h_m + h_f(1 + h_m / h_f)} \quad (1)$$

$$t_{p_m} = \frac{h_m(t_f + t_p \cdot h_p / h_f) + h_p \cdot t_p + N \cdot H}{h_m + h_p(1 + h_m / h_p)} \quad (2)$$

关于热边界层内的传热系数 $h_f(h_p)$, 采用闰建民^[2]针对本工作所用膜组件提出的经验关联式:

$$h_f(h_p) = 0.098 Re^{0.59} Pr^{0.33} \frac{1}{d_e} \quad (3)$$

膜蒸馏传质主要是指挥发性组分通过膜的跨膜传质过程。本文采用笔者在另一项研究工作中得到的 TP-KPT 模型(另文发表)来计算纯水通量 N :

$$N = \left[C_K \left(\frac{M_r}{R T_{fp}} \right)^{0.5} + C_P \left(\frac{p_m M_r}{R T_{fp}} \right) \right] \cdot [p(t_{f_m}) - p(t_{p_m})] \quad (4)$$

该模型是一个 Knudsen 扩散-Poiseuille 流动过渡模型,模型参数 C_K 和 C_P 分别代表这两种机理对跨膜传质的贡献,其值大小仅与膜的结构参数有关,与其它任何操作条件(如膜平均温度 T_m 和压力 p_m)无关。表 1 中给出了本工作实验用膜的 C_K 和 C_P 值,它们是在前期工作中被测定的。

$p(t_{f_m})$ 、 $p(t_{p_m})$ 表示挥发性组分在膜表面处的蒸气压是该处温度的函数。对于本文所涉及的挥发性组分为水的情形,纯水蒸气压 p^0 可以用 Antoine 方程计算。当水中含有溶质组分时将会造成水蒸气压的下降,这一方面是由于溶质组分的稀释作用,另一方面是由于溶质组分的存在造成了水的活度系数下降,此时水的蒸气压 p 可以用下式计算:

收稿日期: 2000-11-22

基金项目: 中澳机构合作项目(ACILP)

第一作者: 男, 1968 年生, 讲师, 博士生

$$p = p^0 (1 - x) \tag{5}$$

对溶质为氯化钠的情形,水的活度系数与溶液中氯化钠摩尔分数 x 的关系为^[2]:

$$= 1 - 0.5 x - 10 x^2 \tag{6}$$

2 实验部分

2.1 实验用膜

实验用膜情况见表 1。

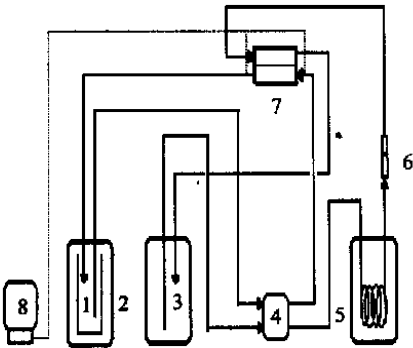
表 1 实验用膜性能

Table 1 Information on the membranes employed in experiments

名称	材料	$d/\mu\text{m}$	$\lambda/\%$	μm	$C_K \times 10^5$	$C_P \times 10^{11}/\text{m}$
Durapore	PVDF	0.2			5.72	12.61
PK03	PTFE	0.3	57	60	4.01	16.68

2.2 实验装置

本工作所涉及的实验在澳大利亚新南威尔士大学膜科学与技术中心进行。实验采用直接接触式膜蒸馏,实验装置如图 1 所示。盛装于料液瓶 1 中的料液被热水浴槽 2 加热并维持一定的温度;热料液和贮槽 3 中的冷水同时被双管蠕动泵抽出并被送入平板式膜组件 7 中,这两股液体在膜组件中以逆流的方式通过膜进行热量和质量传递,之后它们又分别流回料液瓶 1 和贮槽 3;实验过程中冷侧循环回路需要的冷量由位于制冷机冷水浴中的冷却盘管提供;在组件的 4 个进、出口分别放有热电偶,数模转换器将热电偶采集到的电信号转换成数字信号并在计算机 8 的屏幕上显示。



1. 料液贮槽;2. 热水浴;3. 冷水贮槽;4. 双管蠕动泵;5. 制冷机与冷却盘管;6. 转子流量计;7. 膜组件;8. 计算机

图 1 实验装置

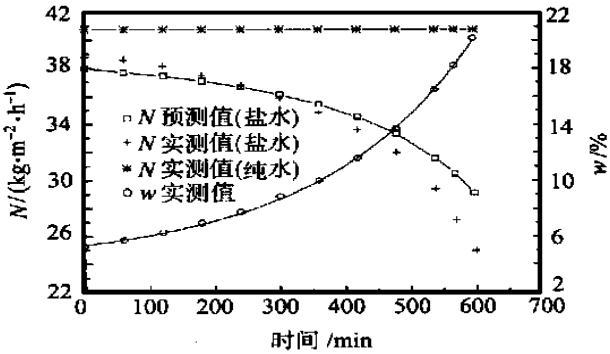
Fig. 1 Experimental apparatus

2.3 实验内容

1) 含盐水溶液间歇操作实验 —— 恒温操作

该项实验中使用两种膜。对于 Durapore 膜,热侧料液采用 5.26 % 的 NaCl 水溶液,实验进行时热侧温度保持在 70.3 ,冷侧温度保持在 18.5 ,冷、热侧流量均保持在 1.2 L/min;对于 PK03 膜,热侧料液采用 10.49 % 的 NaCl 水溶液,实验进行时热侧温度保持在 62.5 ,冷侧温度保持在 19.1 ,冷、热侧流量均保持在 1.2 L/min。在此项实验进行过程中,随着料液瓶液面降低,料液受热面积不断减小,料液温度有下降的趋势,需要不断提高水浴温度以维持料液温度恒定。同时,不断有 NaCl 晶体在料液瓶内壁上析出,这就需要不断摇动料液瓶以使析出晶体重新溶入料液。

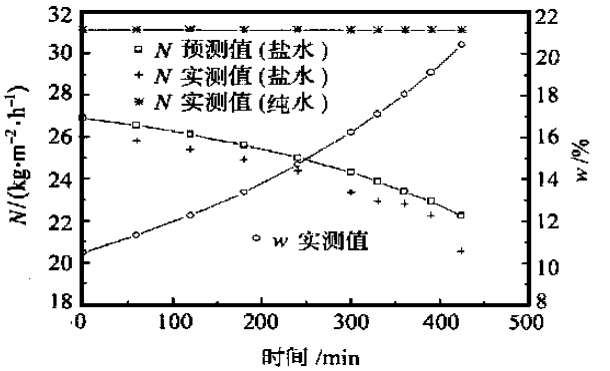
实验测定不同时刻对应的纯水通量和蒸出质量累积值,结果如图 2、3 所示。



Durapore $t_f = 70.3$, $t_p = 18.4$

图 2 恒温动态 MD 实验值与计算值的对比

Fig. 2 The results of batch operation obtained by experiment and model predication



PK03 $t_f = 62.5$, $t_p = 19.1$

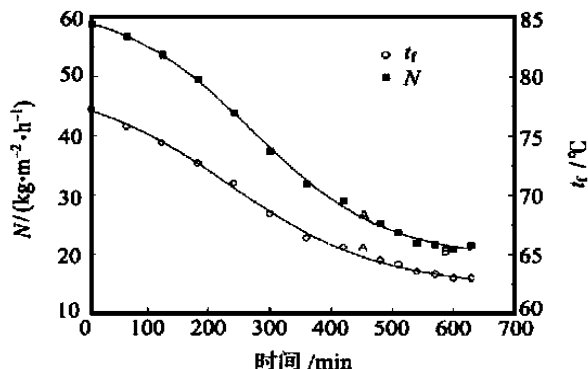
图 3 恒温动态 MD 实验值与计算值的对比

Fig. 3 The results of batch operation obtained by experiment and model predication

2) 含盐水溶液间歇操作实验 —— 降温操作
该项实验采用 Durapore 膜进行。该项实验中

使用两种料液。一种是 5.28 % 的 NaCl 水溶液;另一种是 2.63 % NaCl + 2.63 % MgCl_2 + 0.026 % CaSO_4 的水溶液。实验进行过程中,维持水浴温度在 93.5 ,这样料液温度就不断下降。实验进行过程中并不摇动料液瓶,以使越来越多的晶体在料液瓶内表面形成。

实验测定不同时刻对应的纯水通量、料液温度,结果如图 4、5 所示。

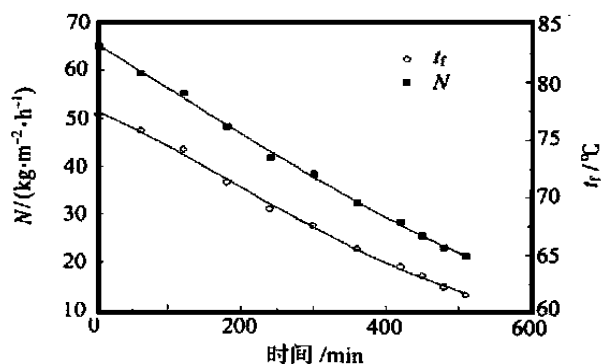


$F = 1.2 \text{ L/min}, t_p = 19.5$

Durapore NaCl 水溶液

图 4 变温间歇操作实验结果

Fig. 4 Batch operation with decreasing t_f



$F = 1.5 \text{ L/min}, t_p = 18.5$

Durapore NaCl + MgCl_2 + CaSO_4 水溶液

图 5 变温间歇操作实验结果

Fig. 5 Batch operation with decreasing t_f

3 结果和讨论

3.1 含盐水溶液间歇操作实验 ——恒温操作

1) 实验结果

从图 2、3 中可以看出,随着实验过程的进行,料液浓度不断升高,纯水通量不断下降。这主要是由于随着料液浓度的升高,水的蒸气压在不断下降;另外,料液的粘度在升高,热导率在下降,这些物性变

化会引起热边界层内对流传热系数的下降。料液浓度越高,相同时间段内通量下降幅度越大。对 Durapore 膜,实验终了时的纯水通量仅比实验起始时下降 35.6 %;对 PK03 膜,实验终了时的纯水通量仅比实验起始时下降 21.3 %。另外,图中还给出了在相同操作条件下用纯水进行膜蒸馏时纯水通量的模型计算值。从这些对比结果中可以看出,虽然在料液浓度较高的情况下操作纯水通量有一些下降,但其下降程度可以接受。

2) 动态过程数学模型

对于动态膜蒸馏,蒸出物质量 m_v 与纯水通量 N 、膜面积 A 之间的关系可用下式表示:

$$\frac{dm_v}{dt} = N \cdot A \quad (7)$$

式(7)连同式(1)~(6)构成了动态膜蒸馏过程的数学模型。式(7)的求解采用四阶 Runge-Kutta 法积分。为计算纯水通量 N ,需要求解由式(1)、(2)、(4)构成的显式非线性方程组(其中 N 、 $t_{f,m}$ 、 $t_{p,m}$ 为未知数),采用 Wegstein 法。式(5)和式(6)中的 NaCl 摩尔分数 x 系根据其初始值(已知量)和蒸出物质量的预测值 m_v 计算而得;而图 2 和图 3 所示的溶液中 NaCl 的含量系根据其初始值(已知量)和蒸出物质量的实测值计算而得。含盐溶液膜蒸馏过程中存在的浓度极化现象在模型中也予以考虑。

对两种实验用膜动态膜蒸馏过程模拟计算的结果也分别在图 2、3 中给出。从这些图中可以看出,模拟计算所得的纯水通量随时间的变化规律与实际变化规律一致,且它们在数值上的偏差并不大,结果令人满意。产生偏差的原因有三:随着料液浓度的升高和液面的降低,其温度有下降的趋势,虽然不断提高水浴温度以保持其恒温,但它在一定程度上使纯水通量下降却是不可避免的;另外,冷侧贮槽内水分的挥发也是纯水通量实测值低于预测值的重要原因;随着料液浓度的增大,模型预测值与实测值间的偏差有增长的趋势,这可能是由于在料液浓度较高时(虽然主体未达到饱和),已经有部分氯化钠晶体在膜表面析出,造成了部分膜孔堵塞。

3.2 含盐水溶液间歇操作实验 ——降温操作

进行该项实验时,水浴温度保持恒定。实验过程中料液温度不断降低,这是因为随着液面的降低,料液受热面积不断减小。图 4、5 给出了两种溶液用 Durapore 进行实验的结果。从图中可以看出,随着时间的推移,纯水通量值下降幅度较上一项实验大

很多,这是料液浓度升高和温度下降双重作用的结果。料液温度随时间的变化规律与纯水通量随时间的变化规律基本一致。

在 NaCl 溶液实验(图 4)中,料液温度和纯水通量下降经历了由快到慢并最终达到稳定的过程。稳定段的存在是由于料液热容(随料液浓度的升高而下降)的下降和料液受热面积的下降以及晶体在料液瓶内壁上析出这三种作用达到平衡的结果。估计料液在稳定段的含量约为 20 % (质量分数)。

在用 2.63 % NaCl + 2.63 % MgCl₂ + 0.026 % CaSO₄ 的水溶液进行实验时(图 5),料液温度和纯水通量随时间推移呈现均速下降规律,最终没有找到用 NaCl 溶液进行实验时那样的温度和纯水通量稳定段。估计是由于 MgCl₂ 具有比 NaCl 高得多的溶解度,因此实验过程中晶体析出速度很慢。

间歇降温过程是料液浓度和温度都要随时间变化的过程,而且过程还要受诸如盐分结晶速度、料液受热面形状等多种因素的影响,数学模型将会非常复杂,已经超出了本工作的研究内容,故在此不能给出针对这一过程的模拟计算结果。

3.3 关于样机操作方式的选择

本项目拟采用小型膜蒸馏装置处理中国西北地区的苦咸水,根据本文的研究结果,提出项目样机采用间歇操作方式的构想。

(1) 装置流程简单,易于施工安装。采用间歇操作,原料液可采用手动方式分批加入装置原料槽。与连续操作相比,这样做至少可以省去苦咸水源头(如河流、水井、自来水龙头)至装置原料槽的往返管线,甚至可以省去一台输送泵,这既减少了设备投资,又方便了装置安装。

(2) 保护环境。如果采用连续操作,从自然环境来的苦咸水在膜蒸馏装置中经提浓后又必须排入环境。可以想见,长期如此进行,苦咸水地区的水将更加“苦咸”,该地区的生态环境将更加恶化。采用间歇操作,在一个操作周期结束时将原料槽内数量已经很少且浓度也较高的残液排出,用自然干燥法或其它加热器让残液内水分全部蒸出,晶体全部析出。这些晶体连同原料槽内壁上晶体一同搜集、贮存,甚至可以送往加工厂进行妥善处理。这样,将没有任何盐份被排入环境。

(3) 可以接受的通量水平。从前面的实验结果和计算结果来看,NaCl 20 % 的溶液其纯水通量仅比使用纯水时低 20 % ~ 30 %。在间歇变温操作实验

中,最后获得的纯水通量是 $20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,此时对应的 NaCl 大约为 20 %。这本身就是一个可以接受的通量水平,况且这一通量值是整个实验过程中的最低点。

4 结 论

(1) 以 TPKPT 模型为核心,建立了描述 MD 间歇操作过程的数学模型,模型预测值与恒温间歇 MD 实验结果吻合较好。

(2) 降温间歇操作实验结果表明,间歇 MD 过程具有流程简单,易于施工安装、保护环境等优点,且其纯水通量水平也可以令人接受。建议项目样机采用间歇操作方式。

符 号 说 明

A	——膜面积, m^2
d	——膜平均孔径, μm
d_e	——组件流道当量直径, m
F	——溶液流量, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
h	——传热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
M_r	——水的相对分子质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_v	——蒸出物质量, kg
N	——纯水通量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
p	——水的蒸气压, Pa
Pr	——普朗特数
Re	——雷诺数
R	——通用气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
t	——温度,
T	——热力学温度, K
w	——质量分数, %
x	——摩尔分数, %
	——水的活度因子
	——膜厚度, μm
	——膜孔隙率, %
	——水蒸气粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
	——水的导热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	——溶液密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
	——时间, min
H	——水的汽化潜热, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
下标	
f	——热侧流体主体
f_m	——热侧膜表面
m	——膜内平均
p	——冷侧流体主体
p_m	——冷侧膜表面

K——Knudsen 扩散

P——Poiseuille 流动

[1] Lawson K W, Lloyd D R. Membrane distillation : Direct contact MD. J Membr Sci, 1996, 120: 123~133

[2] 闫建民. 膜蒸馏传递机理及膜组件优化研究. [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2000

参 考 文 献

Study on batch operation of membrane distillation

DING Zhong-wei¹⁾ CHEN Xu-dong¹⁾ MA Run-yu¹⁾ FANE A G

(1) College of Chemical Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2) School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, University of New South Wales, Sydney, NSW, 2052; Australia)

Abstract: Two kinds of MD experiment were carried out in the study, namely, batch operation with constant feed temperature and batch operation with decreasing feed temperature, in which salty solution was used as feed, and the water fluxes were measured at different time during the running. Additionally, a dynamic model was proposed to describe the process of batch operation with a constant feed temperature, and its prediction agrees tallied well with the result of our experiment. Based on the result of batch MD with decreasing feed temperature, it is proposed that batch operation should be adopted in the pilot plant of our project.

Key words: membrane distillation; batch operation; flux of pure water

(上接第 3 页)

The study on optimal control of yeast fed-batch fermentation for ergosterol production

SHI Xin-yuan QI Yi-zheng TAN Tian-wei

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

Abstract: In this paper, fed-batch culture of ergosterol from *Saccharomyces cerevisiae* was studied. The optimal strategy by controlling the specific growth rate was suggested. On the basis of biomass, ergosterol content and the specific production rate of ergosterol, the optimal culture parameters of ergosterol fermentation by fed-batch were obtained. In the best plan, biomass reaches to 42 g/L and ergosterol content reaches to 3.26 g in 100 g dry cell.

Key words: yeast; ergosterol; specific growth rate; specific production rate