

# 热回收式板框膜蒸馏组件的制备及性能研究

高云霄, 刘 芮, 李保安\*  
(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**制备了一种新型的热回收式板框膜蒸馏组件,该组件主要由疏水性平板微孔膜和中空纤维换热丝构成,并对其负压辅助气隙式膜蒸馏过程进行了研究。重点考察了进料液温度、进料液流量和透过侧真空度等操作参数对膜组件膜通量、造水比及脱盐率等性能的影响。实验结果表明,膜通量随着进料液温度、进料液流量及真空度的升高而增大;造水比随进料温度和真空度的升高而增大,但随进料流量的加大而减小。在进料液温度为95℃、进料液流量为70 L/h、真空度为0.05 MPa时,膜通量和造水比最高可达33.0 kg/(m<sup>2</sup>·h)和2.050,而脱盐率始终在99.98%以上,与传统膜蒸馏相比,造水比提高1倍以上,表现出高通量下较好的热回收效果。

**关键词:**气隙式膜蒸馏;热量回收;板框膜组件

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0163-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.038

## Preparation of plate-frame membrane distillation module with energy recovery and its desalination performance

GAO Yun-xiao, LIU Rui, LI Bao-an\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** A novel plate-frame membrane distillation (MD) module with energy recovery is designed and made exploratorily. This module is consisted of flat sheet membrane and hollow fiber heat exchangers (FSM-HFE). Based on the novel membrane module, a series of AGMD experiments are conducted to investigate the effects of feed temperatures, feed flow rates and vacuum degrees on the water permeation flux ( $J_w$ ), water gain-output-ratio (GOR) and the salt rejection ratio (R). The experiment results show that  $J_w$  is raised with the increase of three factors. GOR is also increased with the increase of the feed temperature and the vacuum degree, but decreased with the increase of the feed flow rate. When the feed condition is 95℃, 70 L/h and 0.05 MPa, the flux can be up to 33 kg/(m<sup>2</sup>·h) and the corresponding GOR is 2.050. The salt rejection ratio is also more than 99.98%. Compared with the traditional MD, the GOR is doubly increased, indicating the efficient energy recovery of the novel membrane module at high water permeation flux.

**Key words:** air gap membrane distillation; energy recovery; plate-frame membrane module

膜蒸馏(MD)是膜技术与蒸馏过程相结合的新型分离技术,有望成为一种廉价、高效的分离手段,在高含盐废水的处理、超纯水的制备及海水淡化等方面有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。常见的4种MD过程中,热料液和膜都直接接触,但蒸汽的冷凝和产水的收集方式存在差异<sup>[3]</sup>。在气隙式膜蒸馏(AGMD)中,由于静态空气的引入(热导率很低)很大程度上减少了直接热传导损失,具有最高的热能利用效率<sup>[4-5]</sup>;而减压膜蒸馏(VMD)过程中透过侧为负压环境,传质阻力较小<sup>[6]</sup>,因此,在AGMD过程中加入负压辅助会进一步提高MD的效率。

目前MD技术还没有实现大规模的工业应用,

主要原因是该过程中存在热效率较低、能耗较高的问题<sup>[1]</sup>,为了提高AGMD过程中的膜通量和蒸汽潜热回收效率,近年来关于新型AGMD膜组件的设计成为研究热点<sup>[7-10]</sup>。本文中基于平板膜成本低和中空纤维换热面积大的优势将平板膜与中空纤维换热丝相结合,尝试制备了具有内部热量回收功能的板框式气隙膜蒸馏(flat sheet membrane-hollow fiber heat exchanger, FSM-HFE)组件;并以模拟海水(质量分数为3.5%)为进料液对膜蒸馏组件海水淡化的性能进行了初步研究,重点考察了进料液温度、进料液流量和透过侧真空度等操作参数对膜组件通量、造水比及脱盐率的影响。

收稿日期:2016-04-11;修回日期:2016-09-16

基金项目:海洋局项目一区域经济创新示范项目(CXSF2014-34-C)

作者简介:高云霄(1988-),女,硕士生;李保安(1963-),男,博士,教授,从事膜分离过程研究,通讯联系人,022-27403584,libaoan@tju.edu.cn。

# 1 实验部分

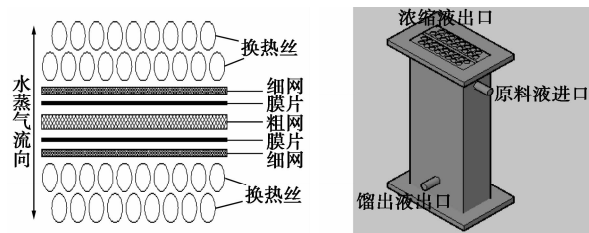
## 1.1 FSM-HFE 膜组件的制备和原理

FSM-HFE 膜组件是由平板膜、中空纤维换热丝、隔网(粗网和细网)和黏结剂等构成,相关材料参数及规格见表 1。

表 1 实验材料及规格

材料	规格	生产厂家
疏水性聚四氟乙 烯(PTFE)平板膜	平均孔径 0.22 μm, 厚度 0.225 mm, 孔隙率 70% ~ 80%	GE 公司
聚丙烯(PP)中 空纤维换热丝	平均内径 1 mm, 平均外径 1.5 mm	天津海之凰 科技有限公司
隔网	厚度 1.5 mm 和 0.5 mm	天津海之凰 科技有限公司

FSM-HFE 膜组件的内部分层结构示意图与外观结构图分别如图 1(a)、(b)所示。在 2 层平板膜中间放置粗隔网,在平板膜两侧分别放置细隔网与中空纤维换热丝隔离,换热丝之间的排列方式近似呈正三角形,膜组件两端以环氧树脂进行密封,制成板框式的膜蒸馏组件。依据上述要求制备的新型膜组件,其结构参数如表 2 所示。



(a) 组件内部结构分层示意图 (b) 组件外部结构示意图

图 1 自制组件结构示意图

表 2 膜组件的结构参数

参数	数值
组件内腔有效高度/mm	440
组件内腔有效宽度/mm	30
组件内腔有效长度/mm	100
有效膜面积/m <sup>2</sup>	0.1
中空纤维换热丝根数	239
组件内部填充率/%	12.9

图 2 为组件内部潜热回收示意图。热料液自上而下进入膜组件的 2 层平板膜中间,在压力差的作用下,热料液中挥发出来的水蒸汽透过膜孔进入透过侧。进料液流至组件底部,在进料压力的作用下,

由下而上流经放置在膜透过侧的中空纤维换热丝,蒸汽透过膜孔后遇到相对温度较低的中空纤维换热丝后放热冷凝为液态水,释放出的热量传递给中空纤维换热丝内的料液,使得料液在换热丝中流动时温度逐渐升高,实现蒸汽潜热的部分回收。在组件内被冷凝的蒸汽变为产水由组件下部出水口排出,同时出水口连接外部冷凝及真空系统,在真空泵的辅助作用下,组件内未被冷凝的蒸汽进入外部换热器后被冷却为液态水,从而完成了整个 MD 过程。

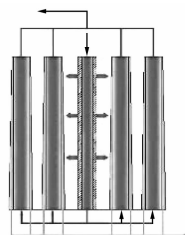
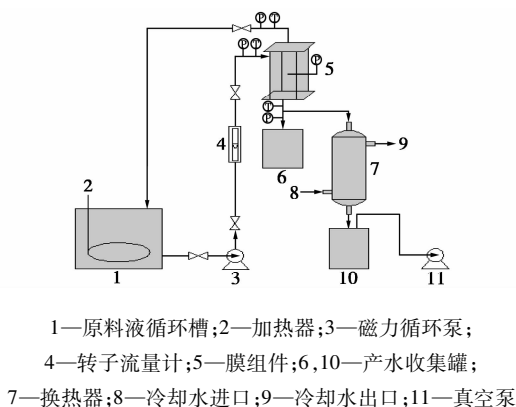


图 2 组件内部热量回收示意图



1—原料液循环槽;2—加热器;3—磁力循环泵;  
4—转子流量计;5—膜组件;6,10—产水收集罐;  
7—换热器;8—冷却水进口;9—冷却水出口;11—真空泵

图 3 膜蒸馏实验流程图

## 1.2 实验装置及流程

MD 实验装置流程如图 3 所示,主要包括热料液循环系统和蒸汽的回收系统。

## 1.3 AGMD 过程的性能参数

对膜蒸馏过程的评价,是指对以膜蒸馏单元操作为核心的整个过程进行评价。基于 FSM-HFE 膜组件的海水淡化过程的性能,本文中主要对膜通量  $J_w$ 、造水比  $GOR$  和脱盐率  $R$  进行了测试研究。

MD 过程膜通量(transmembrane flux,  $J_w$ )计算公式为:

$$J_w = \Delta W / (S \cdot t) \quad (1)$$

式中,  $S$  是膜组件内的有效膜面积,  $m^2$ ;  $t$  是膜组件运行的时间,  $h$ ;  $\Delta W$  是  $t$  时间内膜组件产水的质量,  $kg$ 。

MD 过程造水比(gain output ratio,  $GOR$ )是 MD

过程中产生的总的蒸汽质量与投入蒸汽质量的比值,衡量的是 MD 过程的热回收效果,即渗透液蒸发所需潜热与外界为系统提供的热量之比。本实验过程中可以采用式(2)计算造水比<sup>[11]</sup>:

$$GOR = W_D / (Q/\gamma) = V_D \Delta H / [V_h C_p (T_1 - T_3)] \quad (2)$$

式中,  $W_D$  为膜蒸馏过程中产生的总的蒸汽质量;  $Q/\gamma$  为投入系统中的蒸汽质量;  $V_D$  和  $V_h$  分别为渗透液和热料液的体积流量;  $\Delta H$  为渗透液的蒸发焓,  $\text{kJ/mol}$ ;  $C_p$  为热料液的比热容,  $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$ ;  $T_1$  为平板膜进口料液温度,  $^\circ\text{C}$ ;  $T_3$  为换热丝中料液出口温度,  $^\circ\text{C}$ 。

膜蒸馏过程脱盐率 (salt rejection rate,  $R$ ) 计算公式为:

$$R = [(C_f - C_p) / C_f] \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $C_f$  和  $C_p$  分别为原料液和产水的盐质量浓度,  $\text{g/L}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 进料液温度 $T_1$ 对膜组件性能的影响

由图 4(a)可以看出,膜通量  $J_w$  随着  $T_1$  的升高呈指数增长的趋势。在真空度大的情况下,这种增长趋势更加明显且温度越高  $J_w$  的差值越大。在  $95^\circ\text{C}$ 、 $0.05 \text{ MPa}$  下  $J_w$  可达到  $33.0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,初步验证了自制膜组件应用于 MD 过程的可行性和实用价值。

结合图 4(b) 和 MD 装置图可知,在  $T_1$  小于  $75^\circ\text{C}$  时,产水罐 6 中产水量大于产水罐 10,而在  $T_1$  较高时罐 10 中产水量明显增大且远高于罐 6,与  $J_w$  的变化趋势一致。这是由于  $T_1$  升高时,大量蒸汽透过膜孔进入透过侧,遇到相对温度较低的中空纤维换热丝后冷凝为液态水,在重力的作用下进入罐 6,即罐 6 中产水量随之增大;但当蒸汽量达到一定程度时,组件内部消耗的蒸汽量达到极限值,此时罐 6 中产水量几乎不再变化。另一方面,当蒸汽量过大时,外侧负压设备会将组件内部大量没有得到及时冷凝的蒸汽抽离,在外部换热器的作用下经过冷却水冷凝后进入罐 10,即罐 10 中产水量在温度较高的条件下迅速增长。

$GOR$  随  $T_1$  的升高而增大。由式(2)可知,  $GOR$  与生成的蒸汽量呈正比,与温差 ( $T_1 - T_3$ ) 呈反比。因为蒸汽传质的过程同时也伴随传热,  $J_w$  的增加意味着跨膜传热通量也增加,  $T_1$  的增加导致蒸汽量呈指数型增加,其携带的热量也会近似呈指数增加,导致透过侧回收热量增加,其结果是换热丝出口处  $T_3$  增加,即  $T_1 - T_3$  值相应变化但其变化幅度远小于蒸

汽压差即产水通量的增幅,即  $GOR$  增加。

图 4(d) 显示,在本实验中,  $T_1$  低于  $60^\circ\text{C}$  时,  $T_3$  略低于组件底部温度  $T_2$ ,这是因为  $T_1$  低时,  $J_w$  较低,蒸汽量小,蒸汽遇到相对温度较低的换热丝时冷凝放出的热量要小于料液流经换热丝损失的热量。  $T_1$  在  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  时,  $T_2$  与  $T_3$  基本相同,此时料液损失的热量与吸收的汽化潜热基本相同。当  $T_1$  高于  $70^\circ\text{C}$  时,  $T_3$  开始高于  $T_2$ ,此时组件壳程内蒸汽量增大,蒸汽与换热丝内料液换热充分,这部分热量大于料液流经换热丝的热损失,蒸汽冷凝潜热被料液吸收,料液温度升高,实现了热回收。

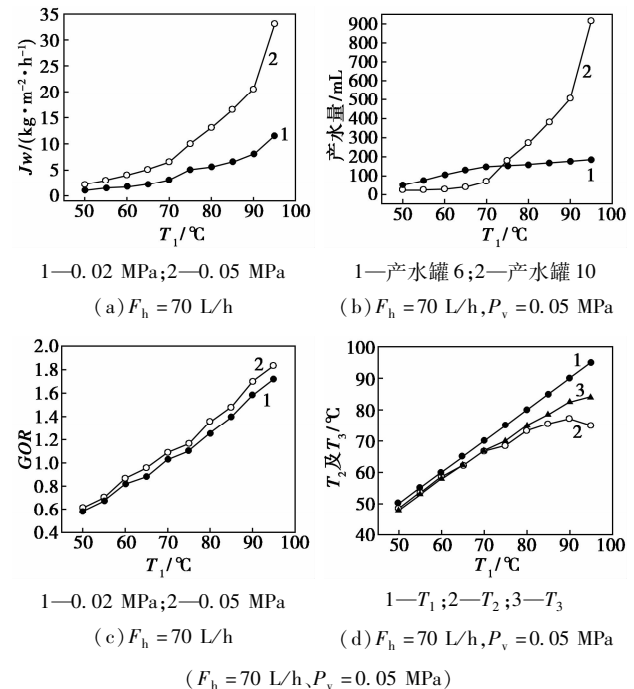


图 4 进料液温度  $T_1$  对 FSM-HFE 膜组件性能的影响

### 2.2 进料流量 $F_h$ 对膜组件性能的影响

由图 5(a)可以看出,  $J_w$  随  $F_h$  的增大而上升且其上升趋势先快后慢。  $F_h$  的增加使得料液扰动加剧,导致温度极化和浓度极化效应削弱,即膜壁内侧温度更接近热料液主体温度,温差变大,蒸汽压差也相应增加,其结果是  $J_w$  增大。图 5(b) 中产水罐 6 中产水量变化不大,但罐 10 中的产水量与  $J_w$  的变化趋势基本一致。在  $T_1$  为  $95^\circ\text{C}$ 、 $P_v$  为  $0.05 \text{ MPa}$  的条件下,  $J_w$  值较大,膜组件产生的蒸汽量较多,由于操作条件及组件自身结构的限制使得组件内部冷凝的蒸汽量变化不大且维持在较高水平,即罐 6 中产水量变化不大;而大量未被冷凝的水蒸汽在外侧负压的作用下进入外部换热器冷凝后进入罐 10 中,其变化趋势与  $J_w$  相似。

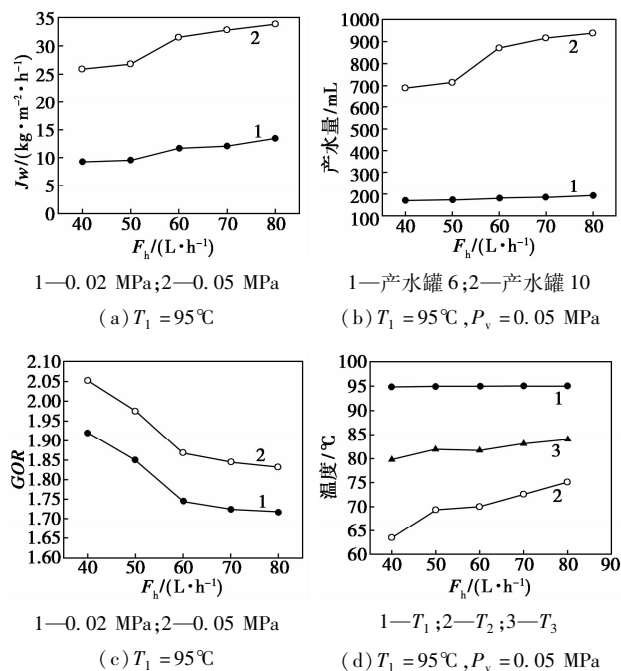


图 5 进料液流量 FSM-HFE 膜组件性能的影响

图 5(c) 可知, GOR 随  $F_h$  的增加反而下降。随着  $F_h$  的增加, 进料液在流经组件的停留时间缩短, 一部分热量以显热的形式被带出组件外, 这意味着加热系统需要提供更多的热量来保持  $T_1$  不变, 虽然整个过程的  $J_w$  增加, 但其主要靠削弱边界层实现的增加幅度未超过外部加热器加热量增加的幅度, 因而 GOR 相对变小。图 5(d) 为  $F_h$  对  $T_3$ 、 $T_2$  的影响曲线。在本实验流量范围内,  $T_2$  与  $T_3$  会随着  $F_h$  的升高而升高且  $T_3$  始终高于  $T_2$ 。原因是  $F_h$  增加会显著增加进入组件的总热量, 从而使组件底部及出口温度增高。

### 2.3 真空度对膜组件性能的影响

图 6 可知,  $J_w$  和 GOR 随  $P_v$  的增加呈现出线性增长趋势。 $P_v$  增加, 透过侧蒸汽压力减小, 膜两侧蒸汽压差增大, 传质驱动力增大, 从而  $J_w$  增加。由于组件自身结构因素的影响, 在  $P_v$  较小的情况下, MD 过程产生的蒸汽量少, 几乎无法传递到膜两侧的外层中空纤维换热丝中, 只有内层中空纤维起到部分热回收效果; 随着  $P_v$  的增加, 蒸汽量迅速增加, 组件中的换热丝逐步得到利用, 蒸汽在组件内部充分冷凝, 从而使热回收效果明显提高, GOR 增大, 罐 6 中的产水量相应提高。但是, 当  $P_v$  超过某一特定阈值继续增加时, 蒸汽在膜组件中停留的时间变短, 大量蒸汽在组件中来不及与换热丝接触便被抽出组件进入外部换热器冷凝, 从而使 GOR 增加幅度减小, 外部冷凝器中冷凝的水进入产水罐 10, 即罐 10

中产水量明显增加。

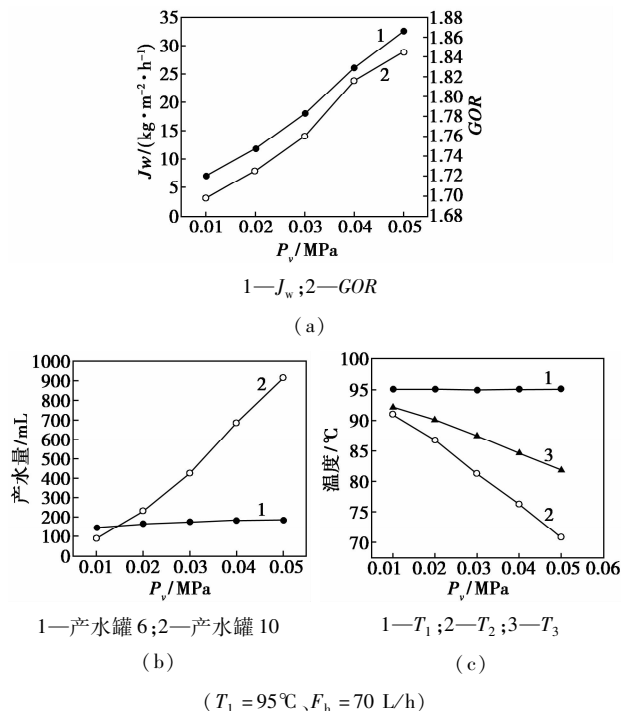


图 6 真空度对膜组件性能的影响

由图 6(c) 可知, 随  $P_v$  升高  $T_2$ 、 $T_3$  均降低, 而两者之间的温差增大。当  $T_1$  和  $F_h$  一定时, 单位时间带入组件的热量相同,  $P_v$  的增加使得  $J_w$  迅速增大, 蒸汽带走更多的热量, 料液温降增加, 因此  $T_2$  迅速降低。另外, 由于壳程内蒸汽在中空纤维换热丝表面冷凝换热, 使得  $T_3$  高于  $T_2$ , 且真空度越大换热效果越明显,  $T_3$  与  $T_2$  差值越大。以上实验过程中, 实验条件的改变对脱盐效果几乎没有影响, R 始终稳定在 99.98% 以上, 脱盐效果良好。

### 3 结论与展望

从回收蒸汽潜热的角度出发, 将平板膜和中空纤维换热丝组合, 一定程度上实现了二次蒸汽的重复利用。

FSM-HFE 膜组件的负压辅助 AGMD 实验研究表明, 进料液温度、流量以及真空度对膜通量、GOR 的影响显著, 但对脱盐率几乎无影响, 始终保持在 99.98% 以上。膜通量和 GOR 随进料液温度的升高而增加, 但两者的增长趋势有所不同; 随着进料液流量增加, 膜通量增加, 而 GOR 随进料液流量的增加呈现相反的变化规律; 随着真空度的增加, 膜通量和 GOR 均呈线性增长趋势。在本实验条件下, 膜通量和造水比最高分别达到  $33.0 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  和 2.050, 表现出了高通量下较好的热回收效果。

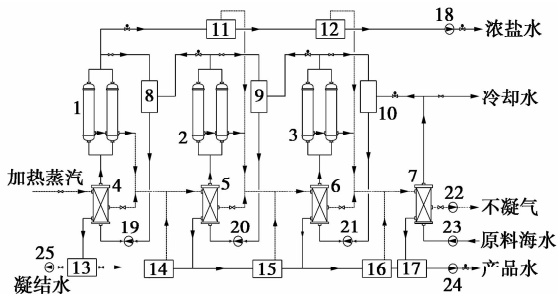
(下转第 168 页)

研究了工艺条件对装置性能的影响,并完成了技术验证。

## 1 中试试验系统

### 1.1 中试装置概况

中试总体工艺:3 效 MD 串联,3 级 MSF 串联,MD 与 MSF 工艺耦合;各效料液独立循环,效间逆流进料,如图 1 所示。膜组件、预热器、料液箱、循环泵依次连接,形成传统蒸馏意义上的 1“效”MD。各效 MD 由 2 支 PTFE 中空纤维膜组件并联组成,料液走膜丝内。PTFE 膜及膜组件参数如表 1 所示。



1~3—膜组件;4~7—预热器;8~10—料液箱;  
11~12—浓水闪蒸罐;13~17—淡水闪蒸罐;18~25—泵

图 1 三效膜蒸馏海水淡化中试工艺流程

表 1 中空纤维膜组件设计参数

项目	参数	项目	参数
膜丝内径/mm	0.8	孔隙率/%	55
膜厚度/mm	0.4	膜丝数量/pcs	2000
平均孔径/ $\mu\text{m}$	0.2	有效长度/m	0.7

(上接第 166 页)

### 参考文献

[1] 王学松. 现代膜技术及应用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 663-667.

[2] 张新妙, 赵鹏, 杨永强, 等. 膜蒸馏技术用于高盐污水回用研究[J]. 现代化工, 2012, 32(6): 83-88.

[3] Chafidz A, Al-Zahrani S, Al-Otaibi M N, et al. Portable and integrated solar-driven desalination system using membrane distillation for arid remote areas in Saudi Arabia[J]. Desalination, 2014, 345(28): 36-49.

[4] Summer E K, John H L V. Experimental study of the thermal performance in air gap membrane distillation systems, including the direct solar heating of membranes[J]. Desalination, 2013, 330(12): 100-111.

[5] Khalifa A E. Water and air gap membrane distillation for water desalination-An experimental comparative study[J]. Separation and

一效 MD 采用蒸汽加热,产生的二次蒸汽加热二效 MD 海水,二效 MD 二次蒸汽加热三效海水,从而回收利用 MD 气化潜热。三效 MD 二次蒸汽进入冷凝器预热进料海水,进料海水逆流依次进入三效、二效、一效 MD 浓缩,最后从一效排出,依靠效间压差再逐级流经浓水闪蒸罐闪蒸,进一步回收显热和淡水。各效淡水也依靠效间压差逐级流经淡水闪蒸罐闪蒸。这样,可最大限度地提高系统热效率和造水比。

中试控制系统采用工业控制计算机(IPC) + 可编程控制器(PLC) + 现场检测仪表的监控模式,用于完成工艺系统的信号采集、逻辑控制、连锁保护及数据管理等,以保证装置自动稳定运行,如图 2 所示。



图 2 三效膜蒸馏海水淡化中试装置

### 1.2 中试装置性能测试

装置冷调和热调各项指标均达到要求后,进行 168 h 性能测试。测试条件:首效 MD 料液温度 75℃,渗透侧操作温度 70℃,效间温差 6℃,料液流量 4.5 m<sup>3</sup>/h,含盐量 3.5%。测试结果如图 3 和图 4 所示。

Purification Technology, 2015, 141: 276-284.

[6] Li B, Sirkar K K. Novel membrane and device for vacuum membrane distillation-based desalination process[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 257: 60-75.

[7] 耿洪鑫, 徐义明, 李凭力, 等. 能量回收式膜蒸馏组件的设计和性能[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(2): 85-89.

[8] 薛喜东, 王建友, 王继虎, 等. 新型板式空气隙式膜蒸馏组件用于海水淡化[J]. 水处理技术, 2015, 41(12): 42-46.

[9] 李卜义, 王建友, 王济虎, 等. 新型中空纤维空气隙膜蒸馏用于海水淡化[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 149-156.

[10] Zhao K, Heinzl W, Wenzel M, et al. Experimental study of the memsys vacuum-multi-effect-membrane-distillation (V-MEMD) module[J]. Desalination, 2013, 323: 150-160.

[11] Lee H, He F, Song L, et al. Desalination with a cascade of cross-flow hollow fiber membrane distillation devices integrated with a heat exchanger[J]. AIChE Journal, 2011, 57(7): 1780-1795. ■