



北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

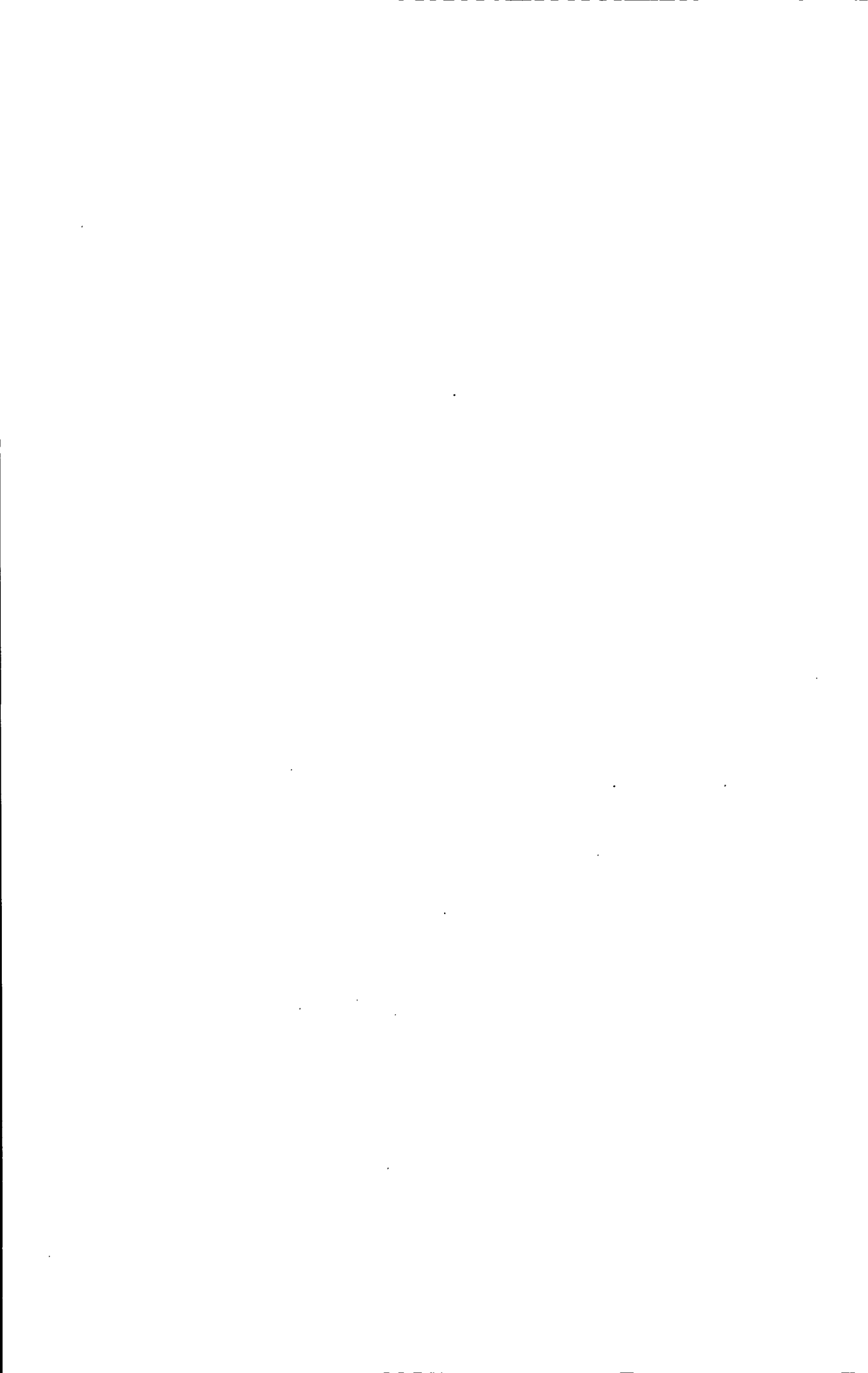
作者签名： 刘仁兴 日期： 2011.5.30

关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在 2 年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名： 刘仁兴 日期： 2011.5.30
导师签名： 刘仁兴 日期： 2011.5.30



学位论文数据集

中图分类号	TQ028.8	学科分类号	610.3020	
论文编号	1001020110232	密级	公开	
学位授予单位代码	10010	学位授予单位名称	北京化工大学	
作者姓名	刘纪成	学号	2008000232	
获学位专业名称	环境科学与工程	获学位专业代码	083000	
课题来源	国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07526-005-05)	研究方向	膜分离技术及其应用	
论文题目	膜蒸馏与渗透蒸馏的耦合用于分离酸洗废水中 HCl 的传质性能研究			
关键词	膜蒸馏, 渗透蒸馏, 酸洗废水, 传质性能			
论文答辩日期	2011-05-28	论文类型	应用研究	
学位论文评阅及答辩委员会情况				
	姓名	职称	工作单位	学科专长
指导教师	海热提	教授	北京化工大学	人工湿地/环境规划
	杨晓进	教授	北京化工大学	膜分离技术/环境分析
评阅人 1	董仁杰	教授	中国农业大学	沼气工程/人工湿地
评阅人 2	余江	教授	北京化工大学	环境工程
评阅人 3				
评阅人 4				
评阅人 5				
答辩委员会主席	海热提	教授	北京化工大学	人工湿地/环境规划
答辩委员 1	胡翔	副教授	北京化工大学	水处理工程
答辩委员 2	余江	教授	北京化工大学	环境工程
答辩委员 3	林爱军	讲师	北京化工大学	环境修复
答辩委员 4	王曙光	讲师	北京化工大学	环境微生物
答辩委员 5				

注：一. 论文类型：1.基础研究 2.应用研究 3.开发研究 4.其他。

二. 中图分类号在《中国图书资料分类法》查询。

三. 学科分类号在中华人民共和国国家标准(GB/T 13745-92)《学科分类与代码》中查询。

四. 论文编号由单位代码和年份及学号的后四位组成。

膜蒸馏与渗透蒸馏的耦合 用于分离酸洗废水中 HCl 的传质性能研究

摘 要

膜蒸馏是以温差引起的蒸气压梯度为传质推动力的新型膜分离技术；渗透蒸馏又称等温膜蒸馏，是在膜两侧温度相同的情况下，以膜两侧浓度差引起的蒸气压梯度为传质推动力的膜过程，膜蒸馏和渗透蒸馏均可用于分离浓缩水溶液及其中的挥发性物质。本文分别研究了膜蒸馏和渗透蒸馏分离水中 HCl 的传质性能，膜蒸馏与渗透蒸馏相结合过程中的 HCl 和 H₂O 的传质性能以及抑制水传递的因素。

对于膜蒸馏过程，建立了计算总传质系数和选择性分离系数的数学模型，并考察了温度、流速、封装分率等对传质过程的影响。结果表明：提高料液入口温度，HCl 的摩尔通量和总传质系数均增大，但选择性分离系数减小；提高膜两侧流速均能够削弱温度极化和浓度极化现象，但料液侧流速对传质的影响更为显著；对于中空纤维膜组件，提高封装分率能够改善壳程流道内流体分布，减弱沟流效应对传质的影响，提高 HCl 的摩尔通量。

渗透蒸馏用于 HCl 的分离是可行的，但与膜蒸馏过程相比，其跨膜传质速率相对较小。通过对 PTFE、PVDF 和 PP 等疏水性微孔膜的电镜照片进行分析表明：上述疏水性膜材料具有很好的耐强酸（碱）、抗腐蚀性，结构性质稳定。随着运行时间的推移，总传质系数增大和选择性分离系数均变化不大。

对于膜蒸馏与渗透蒸馏结合过程,同时考虑温差和浓度差对传质过程的影响。结果表明:料液中含有氯盐时,同离子效应及盐析效应能够增大氯离子的活度系数, HCl 的相对挥发度提高, HCl 摩尔通量增大, 离子的水化作用降低了“自由水”的浓度, 水的活度减小, 从而水蒸气跨膜通量减小, 抑制了水蒸气的传质; 料液中盐酸起始浓度的提高能够增大 HCl 的摩尔通量, 同时对水蒸气的传质有抑制; 料液中硫酸的存在时, 总传质系数、选择性分离系数以及 HCl 的摩尔通量均增大, 水蒸气的跨膜通量减小。

关键词: 膜蒸馏, 渗透蒸馏, 酸洗废水, 传质性能

**STUDY ON THE MASS TRANSFER PERFORMANCE OF
SEPARATING HCl BY MEMBRANE DISTILLATION AND
OSMOTIC DISTILLATION IN ACID-WASHING WASTEWATER**

ABSTRACT

Membrane distillation (MD) is a new type of membrane separation technology, the driving force is the vapor pressure gradient caused by temperature difference. Osmotic distillation (OD) is also called isothermal membrane distillation. It is a process driven by the vapor pressure gradient caused by concentration difference at the same temperature of each membrane. Both MD and OD can also be applied in separating volatile substances from various aqueous solutions. The mass transfer performance of HCl in separating water was studied by MD and OD, respectively. The mass transfer performances of HCl and H₂O, the factors of inhibiting water transfer during the process of coupled MD and OD were also discussed in the paper.

For the process of MD, mathematical models for evaluating total mass transfer coefficient and selectivity separation coefficient were derived, and the influence factors on mass transfer such as temperature, flow rate, packing density and so on, were investigated. It was found that the molar flux of HCl and total mass transfer coefficient increased, while selectivity decreased with improving the inlet temperature in the feed side. The phenomena of

temperature polarization and concentration polarization can be reduced by improving flow rate, and the flow rate in the feed side influences on mass transfer more remarkable. For the hollow fiber membrane modules, the fluid distribution in the shell side was ameliorated and the channeling effect was reduced when improving packing density, so the molar flux of HCl increased.

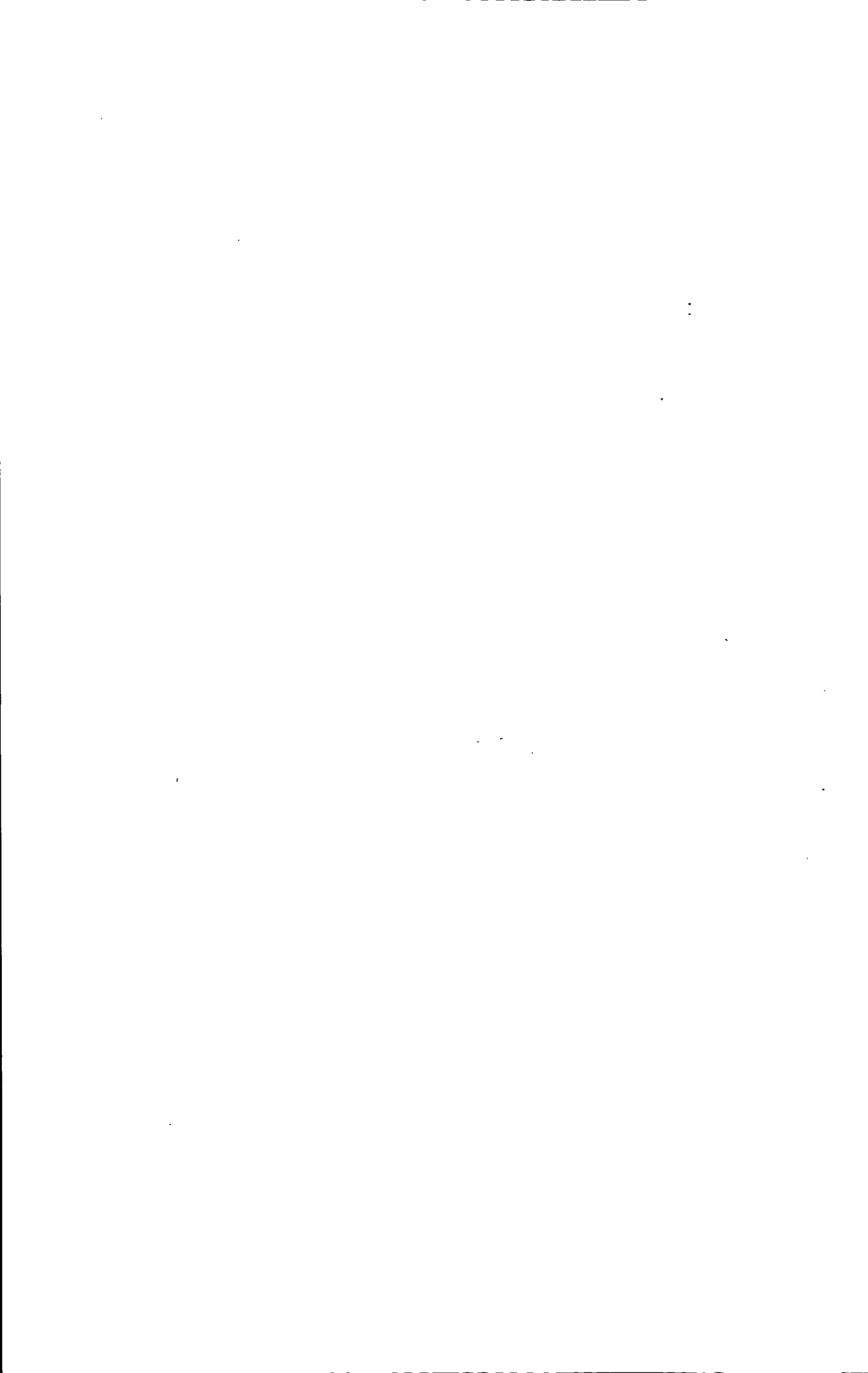
It is feasible to apply OD for separation of HCl, but the rate of transmembrane mass transfer is lower than MD. By analyzing the electronic microscope photographs of PTFE, PVDF and PP hydrophobic microporous membrane, it was found that the hydrophobic membrane showed a good performance of acid-proof and alkalescency-proof, anti-corrosion, stable structure character. The total mass transfer coefficient and selectivity almost did not change with the time going.

For the process of coupled MD and OD, temperature difference and concentration difference were taken into account simultaneously. The results showed that the activity coefficient of chlorine ion and relative volatility of HCl were enhanced owing to common-ion effect and salting-out effect when the feed contained chloride. Increasing the volatility of HCl, the molar flux of HCl could increase. It was because of hydration, which lowered the concentration of "free water" and the activity of H_2O , so the flux of H_2O decreased, inhibiting the mass transfer of vapor. The molar flux of HCl could also increase by raising the initial concentration of hydrochloric acid in the feed. Meanwhile, the mass transfer of vapor was inhibited. When the feed

contained sulfuric acid, the total mass transfer coefficient, selectivity separation coefficient and the molar flux of HCl all increased, but the flux of H₂O decreased.

:

KEY WORDS: membrane distillation, osmotic distillation, acid-washing wastewater, mass transfer



目 录

第一章 文献综述.....	1
1.1 膜蒸馏概述.....	1
1.1.1 膜蒸馏的概念与分类.....	1
1.1.2 膜蒸馏过程跨膜传质机理.....	3
1.1.3 膜蒸馏用膜及膜组件.....	5
1.1.4 膜蒸馏过程中影响挥发性溶质分离的因素.....	5
1.2 渗透蒸馏概述.....	6
1.3 膜蒸馏与渗透蒸馏耦合膜过程.....	7
1.4 膜蒸馏和渗透蒸馏过程中的极化现象.....	7
1.4.1 温度极化.....	7
1.4.2 浓度极化.....	8
1.5 膜蒸馏与渗透蒸馏技术的应用.....	9
1.5.1 膜蒸馏技术的应用.....	9
1.5.2 渗透蒸馏技术的应用.....	11
1.6 酸洗废水的处理.....	11
1.6.1 酸洗废水的来源与危害.....	11
1.6.2 酸洗(含氟)废水的处理方法.....	12
1.7 本论文的研究意义、内容及技术路线.....	14
1.7.1 研究意义.....	14
1.7.2 研究内容.....	14
1.7.3 技术路线.....	15
第二章 膜蒸馏过程中水蒸气跨膜传质研究.....	16
2.1 理论部分.....	16
2.1.1 水蒸气跨膜通量的计算方法.....	16
2.1.2 温度极化系数.....	16
2.2 实验部分.....	17
2.2.1 实验用膜及膜组件.....	17

2.2.2 实验装置	18
2.2.3 实验仪器	18
2.3 结果与讨论	19
2.3.1 膜的疏水性	19
2.3.2 热侧入口温度对水蒸气跨膜通量的影响	20
2.3.3 热侧流速对水蒸气跨膜通量的影响	20
2.3.4 盐浓度对水蒸气跨膜通量的影响	21
2.4 本章小结	22
第三章 膜蒸馏分离水中 HCl 的传质性能研究	23
3.1 平板式膜组件实验	23
3.1.1 理论部分	23
3.1.2 实验部分	26
3.1.3 结果与讨论	26
3.2 中空纤维膜组件实验	33
3.2.1 理论部分	33
3.2.2 实验部分	35
3.2.3 结果与讨论	36
3.3 膜形态结构变化对传质的影响	39
3.4 本章小结	40
第四章 渗透蒸馏分离水中 HCl 的传质性能研究	41
4.1 渗透蒸馏分离挥发性物质的基本原理	41
4.2 渗透蒸馏过程中浓度/温度分布	41
4.2.1 浓度分布	41
4.2.2 温度分布	42
4.3 实验部分	43
4.3.1 渗透蒸馏实验装置	43
4.3.2 仪器、膜材料与试剂	44
4.3.3 离子浓度的测定方法	44
4.3.4 HCl 摩尔通量的计算方法	45

4.4 结果与讨论.....	45
4.4.1 离子浓度/HCl摩尔通量随时间变化.....	45
4.4.2 硫酸对传质的影响.....	46
4.4.3 膜形态结构变化.....	47
4.5 本章小结.....	48
第五章 膜蒸馏与渗透蒸馏的耦合对伴生水传递的抑制.....	49
5.1 引言.....	49
5.2 实验部分.....	49
5.2.1 实验用膜.....	49
5.2.2 实验装置.....	49
5.2.3 实验试剂.....	50
5.3 理论分析.....	50
5.3.1 HCl-H ₂ O 体系气液平衡关系分析.....	50
5.3.2 伴生水传质推动力分析.....	51
5.4 结果与讨论.....	53
5.4.1 实验条件改变对水跨膜通量的影响.....	53
5.4.2 实验条件改变对水和 HCl 通量的影响.....	56
5.4.3 料液中含有氯盐对 K 和 β 的影响.....	59
5.5 本章小结.....	60
第六章 结论与建议.....	61
6.1 结论.....	61
6.2 建议.....	61
附录 标准曲线.....	61
参考文献.....	64
致谢.....	68
发表的学术论文及参与的科研项目.....	69
作者和导师简介.....	70



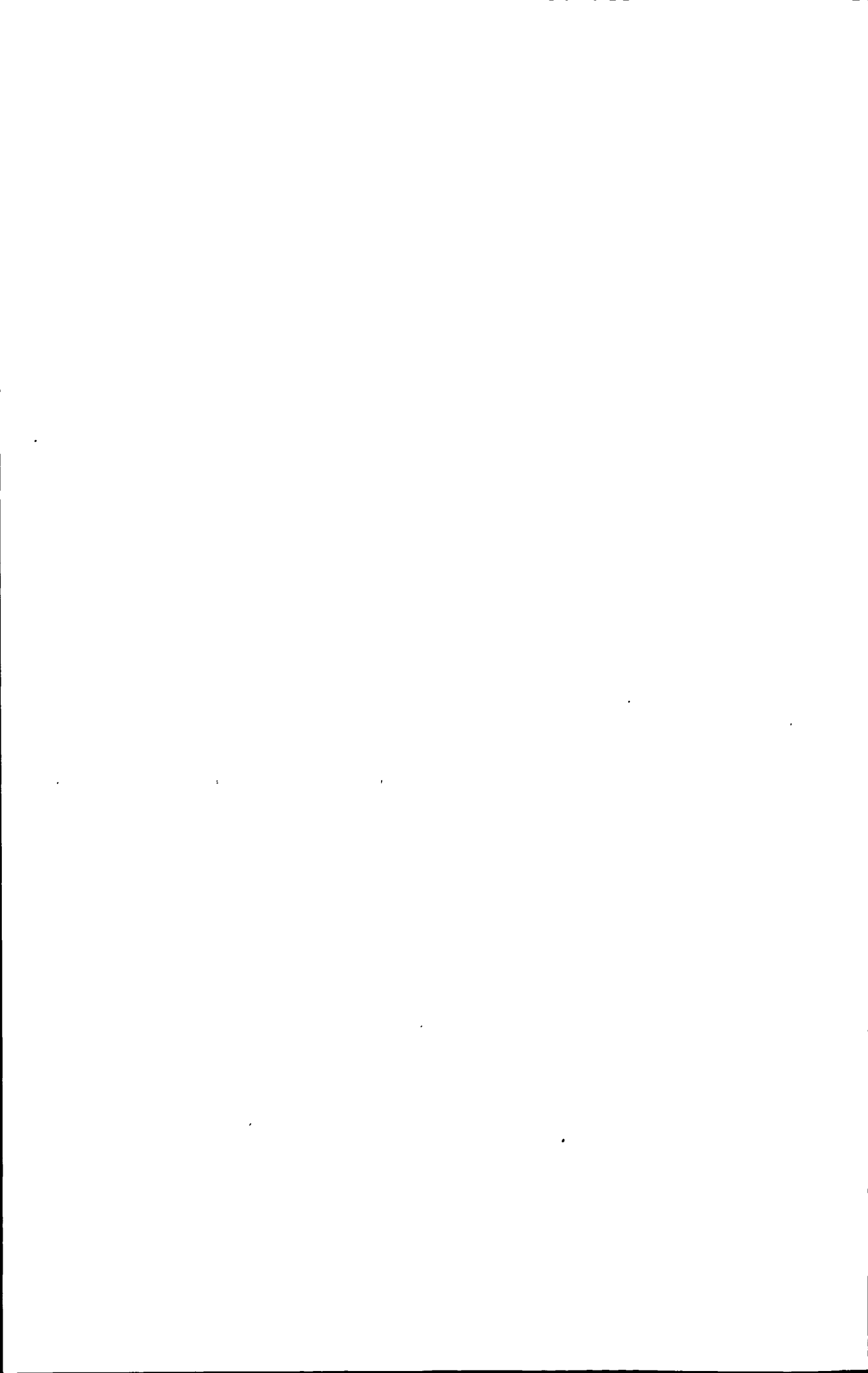
CONTENTS

Chapter 1 Literature review	1
1.1 Overview of membrane distillation.....	1
1.1.1 Concepts and classification of membrane distillation	1
1.1.2 Mass transfer mechanism of membrane distillation	3
1.1.3 Membrane and module of membrane distillation	5
1.1.4 Influence factors of separating volatile solute in MD	5
1.2 Overview of osmosis distillation.....	6
1.3 Coupled membrane distillation and osmosis distillation	7
1.4 Polarization phenomena of MD and OD.....	7
1.4.1 Temperature polarization	7
1.4.2 Concentration polarization	8
1.5 Application of membrane distillation and osmosis distillation	9
1.5.1 Application of membrane distillation	9
1.5.2 Application of osmosis distillation	11
1.6 Treatment of acid-washing wastewater	11
1.6.1 Source and harm of acid-washing wastewater	11
1.6.2 Treatment process of acid-washing wastewater.....	12
1.7 Significance,content and technical route.....	14
1.7.1 Significance	14
1.7.2 Content	14
1.7.3 Technical route	15
Chapter 2 Mass transfer of vapour in MD	16
2.1 Theory	16
2.1.1 Computing method of H ₂ O flux	16
2.1.2 Temperature polarization coefficient	16
2.2 Experiment	17
2.2.1 Membrane and module	17

2.2.2 Experimental facility	18
2.2.3 Experimental apparatus	18
2.3 Results and discussion.....	19
2.3.1 Hydrophobicity of membrane.....	19
2.3.2 Influence of temperature in the heat side on H ₂ O flux	20
2.3.3 Influence of flow rate in the heat side on H ₂ O flux	20
2.3.4 Influence of salinity in on H ₂ O flux	21
2.4 Chapter summary	22
Chapter 3 Study on mass transfer performance of separating HCl by MD.....	23
3.1 Experiment of flat module	23
3.1.1 Theory	23
3.1.2 Experiment	26
3.1.3 Results and discussion.....	26
3.2 Experiment of hollow fiber module	33
3.2.1 Theory	33
3.2.2 Experiment	35
3.2.3 Results and discussion.....	36
3.3 Influence of morphology change of membrane on mass transfer.....	39
3.4 Chapter summary	40
Chapter 4 Study on mass transfer performance of separating HCl by OD.....	41
4.1 Fundamental of separating volatile compounds by OD.....	41
4.2 Concentration and temperature distribution in OD.....	41
4.2.1 Concentration distribution.....	41
4.2.2 Temperature distribution.....	42
4.3 Experiment	43
4.3.1 Experimental facility of OD.....	43
4.3.2 Apparatus,membrane and reagent.....	44
4.3.3 measuring method of ion concentration	44
4.3.4 Computing method of HCl flux.....	45

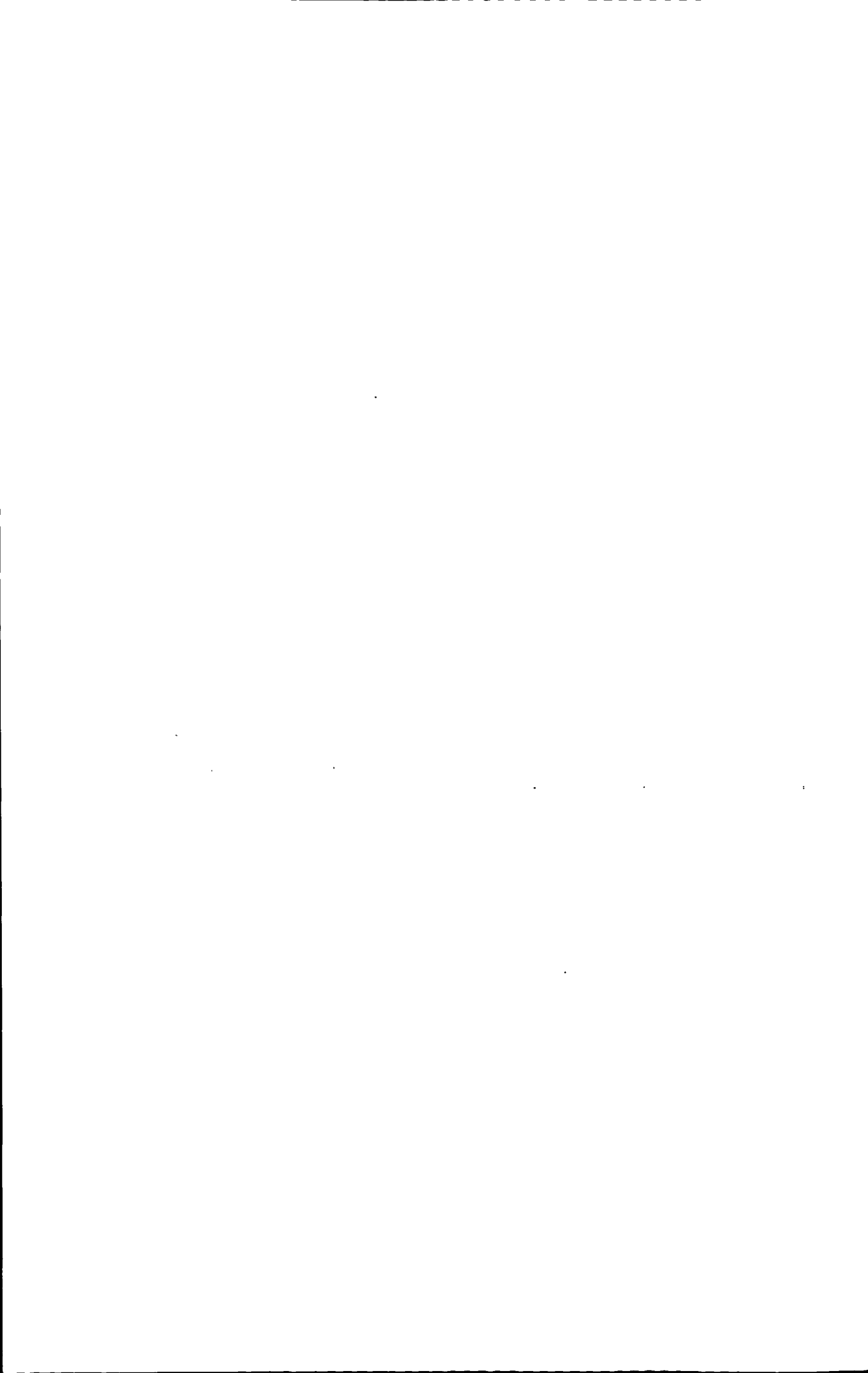
CONTENTS

4.4 Results and discussion.....	45
4.4.1 Ion concentration and HCl flux changing with time.....	45
4.4.2 Influence of sulfuric acid on mass transfer.....	46
4.4.3 Morphology change of membrane.....	47
4.5 Chapter summary	48
Chapter 5 Inhibition of mass transfer of H ₂ O by coupled MD and OD	49
5.1 Introduction	49
5.2 Experiment	49
5.2.1 Membrane.....	49
5.2.2 Experimental facility of MD and OD	49
5.2.3 Experiment reagent.....	50
5.3 Theoretical analysis.....	50
5.3.1 Analysis of gas-liquid balance relationship in HCl-H ₂ O system	50
5.3.2 Analysis of mass transfer impetus of accompanying H ₂ O	51
5.4 Results and discussion.....	53
5.4.1 Influence of experimental condition change on H ₂ O flux	53
5.4.2 Influence of experimental condition change on HCl flux.....	56
5.4.3 Influence of experimental condition change on K and β	59
5.5 Chapter summary	60
Chapter 6 Conclusions and suggest	61
6.1 Conclusions.....	61
6.2 Suggest	61
Appendix Standard curve.....	63
References	64
Acknowledgements.....	68
Publications and participate in research projects	69
Introduction of author and supervisor.....	70



符号说明

A	膜面积, m^2
$\overline{a_w}$	水的平均活度
Δa_w	膜两侧水的活度差
C	膜蒸馏系数
$c_{f,0}^0$	0时刻料液侧膜组件进口处 HCl 浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$c'_{f,0}$	t 时刻料液侧膜组件进口处 HCl 浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
h	对流传热系数, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
h_m	热传导系数, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
ΔH	热侧流体的相变焓, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
$J(\text{H}_2\text{O})$	水蒸气跨膜通量, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-2}$
$J(\text{HCl})$	HCl 摩尔通量, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-2}$
K	总传质系数, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
K_f	料液相传质系数, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
K_m	膜相传质系数, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
K_s	吸收液相传质系数, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
k_m	为膜的混合导热系数, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
m_0	料液起始质量, kg
Δm	吸收液贮瓶质量变化值, kg
Nu	努塞尔准数
Pr	普朗特准数
p^0	纯水的饱和蒸气压, kPa
Δp	跨膜蒸汽压差, kPa
Q_f	料液通量, $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
Re	雷诺数
$T_{f,m}$	热侧膜表面温度, K
$T_{s,m}$	冷侧膜表面温度, K
$T_{f,b}$	热侧主体相温度, K
$T_{s,b}$	冷侧主体相温度, K
t	运行时间, h
ΔT	跨膜温差, K
u	流速, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
β	选择性分离系数
ρ	溶液密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
λ_w	水的汽化潜热, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$



第一章 文献综述

1.1 膜蒸馏概述

1.1.1 膜蒸馏的概念与分类

Bodell^[1]于1963年在其申请的专利中,提出了“一种采用聚合物膜将不可饮用水溶液转化为可饮用水的装置和技术”,虽然Bodell未明确提出膜蒸馏的概念,也未给出定量结果,但却清楚地指出,聚合物屏障仅允许水蒸气透过而不允许液体透过,这是膜蒸馏最早的原型。Findley^[2]于1967年首次将有关膜蒸馏的研究成果公开发表。1986年在罗马举行了膜蒸馏专题讨论会上,与会专家对膜蒸馏过程相关的专业术语进行了统一,并确定了膜蒸馏区别于其他膜过程的如下基本特征^[5]:膜蒸馏所用膜必须为微孔膜;膜不能被待处理的溶液润湿;膜孔内无毛细管冷凝现象发生;只有蒸气才能透过膜孔传质;所用膜仅作为支撑层,膜不会改变待处理溶液中所有组分的气液平衡关系;膜至少有一侧与待处理的溶液接触;任何挥发性组分的传质推动力均为该组分在气相中的分压差。

因此,膜蒸馏(Membrane Distillation, MD)^[3-6]是将传统的蒸发过程和膜技术相结合的新型膜分离过程。膜蒸馏用膜为疏水性微孔膜,其传质推动力是膜两侧的温度差引起的蒸气压差。当疏水性微孔膜把温度不同的水溶液分隔开时,膜的疏水性决定了膜两侧的水溶液均不能跨过膜进入另一侧,但由于膜两侧存在温差,热侧水溶液在膜表面形成气液界面。易挥发物质能够通过蒸发、扩散或对流透过膜,并在膜的另一侧(提取相或吸收相)被冷凝或收集,从而实现待处理液中易挥发物质的分离或脱除。

根据产生跨膜蒸气压梯度方法的不同,膜蒸馏过程主要分为四种不同的形式^[3,4],即直接接触式膜蒸馏(Direct Contact Membrane Distillation, DCMD)、气隙式膜蒸馏(Air Gap Membrane Distillation, AGMD)、吹扫气式膜蒸馏(Sweeping Gas Membrane Distillation, SGMD)和真空式膜蒸馏(Vacuum Membrane Distillation, VMD),四种不同的形式如图1-1所示。

(1) 直接接触式膜蒸馏(DCMD)^[7-9]:膜的两侧分别与不同温度的流体直接接触,在膜两侧温差引起的蒸气压梯度驱动下传质,具体传质过程为:①易挥发性物质从热侧主体扩散到与疏水膜表面;②易挥发性物质在疏水膜的界面与边界层汽化;③汽化的气态分子扩散透过疏水性微孔膜;④易挥发性物质进入提取相被冷凝或脱除。DCMD组件和工艺流程设计较为简单,易于操作,跨膜通量大,但热量利用效率低,其结构形式如图1-1(a)。透过膜的挥发性物质与提取相在界面处发生化学反应的膜蒸馏过程,称为伴有界面反应的膜蒸馏扩散控制模式^[10]。

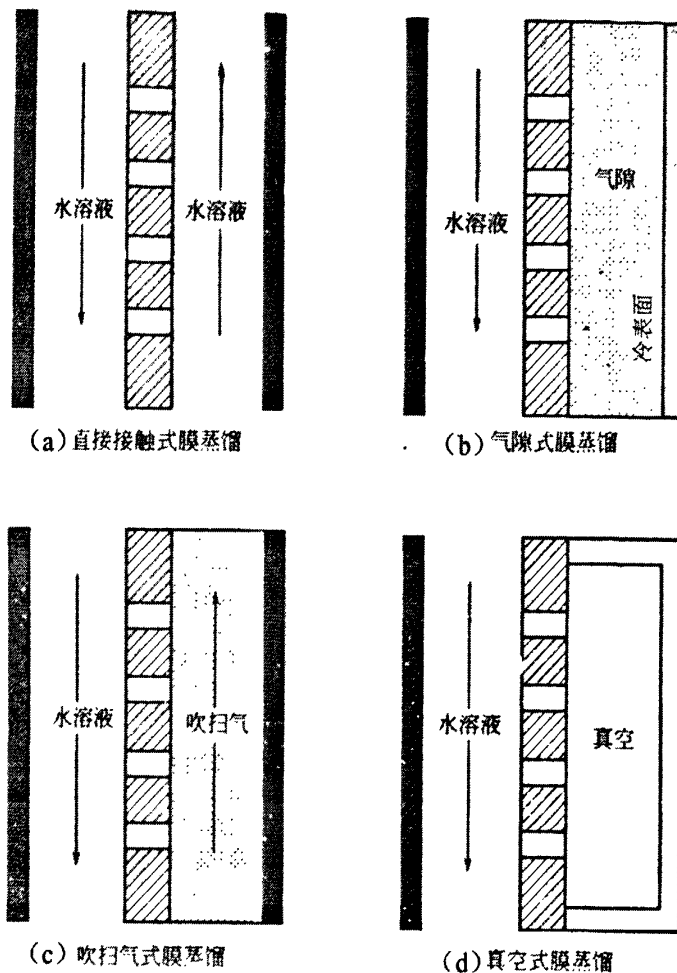


图1-1 膜蒸馏过程的四种主要形式

Fig.1-1 The four major types of membrane distillation

(2) 气隙式膜蒸馏(AGMD)^[11,12]: AGMD的传质过程的前三步与DCMD相同, 第四步为透过膜的挥发性物质首先需要通过一层气隙到达冷凝面, 然后在气隙的冷壁上冷凝、收集。AGMD具有传热效率高, 可准确计算冷凝产品等优点, 但也有其不足之处, 如跨膜通量低, 结构形式复杂, 不适用于中空纤维膜等, 其结构形式如图1-1 (b)。

(3) 吹扫式膜蒸馏(SGMD)^[13]: 在SGMD中, 易挥发性物质透过膜后被吹扫侧的载气(空气、氮气等)直接吹除或带到冷凝器中, 冷凝过程发生在膜组件的外部, 如图1-1 (c)所示。SGMD的传质推动力包括挥发性物质的跨膜蒸气压差和载气的吹扫夹带作用。气隙内气体处于强制对流状态, 克服了传递阻力较大的缺点, 膜通量较大, 但由于其过程动力消耗大, 挥发物质难以冷凝, 故目前采用的较少。

(4) 真空式膜蒸馏(VMD)^[14]: 又称为减压膜蒸馏, 通过真空泵操作使透过侧形成负压, 增大膜两侧挥发性物质的蒸气压差, 提高传质推动力, 从而得到较高的传质通量, 透过的易挥发物质被泵抽出膜组件外冷凝。VMD的结构形式见图1-1 (d), 与其他三种膜蒸馏结构形式相比, 这种结构形式的跨膜热量损失很小, 可忽略不计,

透过侧边界层的传质阻力也很小。但由于膜两侧压力差过大，热侧溶液可能会进入膜孔造成膜润湿。

除了四种主要的膜蒸馏形式外，吕晓龙（2010）^[15]还提出鼓泡膜蒸馏(Bubble Membrane Distillation, BMD)、透气膜蒸馏(Transmission Membrane Distillation, TMD)和曝气膜蒸馏(Aeration Membrane Distillation, AMD)等。

(5) 鼓泡膜蒸馏(BMD): 反渗透、超滤、纳滤等膜分离过程都属于传质控制过程，而膜蒸馏过程是传质和传热同时进行的过程，液体蒸发取决于热量传递过程，应主要研究膜蒸馏的传热过程。传热过程分为对流传热、传导传热和辐射传热三种基本形式，传统的膜蒸馏技术的传热过程多为传导传热，热侧流体与疏水性微孔膜之间存在滞流边界层，导致传导传热的效率比对流传热的效率低得多。当流体处于湍流状态，在传热的方向上流体的温差小，热量的传递主要依靠对流传热进行，热量损失小。通过对热侧流体进行空气鼓泡，气液两相流效应能够强化热侧流体的紊动性，使得流体流动状态由层流转变为湍流，同时减小边界层滞流内层的厚度，强化过程传热。在鼓泡减压膜蒸馏过程中，雷诺数显著增大，膜面剪切力增大，流体边界层厚度减小，浓度和温度极化减弱，跨膜通量增大。

(6) 透气膜蒸馏(TMD): 透气膜蒸馏是鼓泡膜蒸馏的强化，使通入的压缩空气压力大于疏水膜的水膜阻力，压缩空气便能够进入冷侧。压缩空气的吹扫夹带作用能够改变气态分子在膜孔内的传质机理，使其从低效率的扩散转变为高效率的对流，进一步强化膜蒸馏过程。

(7) 曝气膜蒸馏(AMD): 曝气膜蒸馏是利用不同温度下的空气吸湿原理而进行的膜面曝气的过程。向热侧流体中通入压缩空气，由于疏水性膜是多孔的，可以进行微泡曝气，增大气泡与热溶液的气液接触面积，进而增大气泡中的湿气夹带量，从而提高跨膜通量。在微泡曝气过程中，由于膜孔内部时刻处于被气体吹扫的状态，解决了疏水性膜的润湿现象，同时膜面受到气体吹脱处于紊动状态，减轻了膜蒸馏过程的膜污染。

1.1.2 膜蒸馏过程跨膜传质机理

膜蒸馏过程包括质量传递和热量传递两个复杂过程。其中质量传递是易挥发物质从热侧传递到冷侧的过程，分四个步骤完成：易挥发物质从热侧主体传递到热侧膜表面；易挥发物质在热侧膜表面汽化；易挥发物质透过膜孔扩散传递到冷侧；易挥发物质在冷侧膜表面重新冷凝^[16]。

对膜蒸馏的研究基本上都要涉及到不同的操作条件对跨膜传质通量的影响，诸如料液温度、温差、料液浓度和流速等因素。众多研究者关于这些因素对跨膜通量的影响规律已基本达成共识，同时总结出跨膜通量取决于跨膜蒸气压差，即 $J = C \times \Delta p$ ， C 为膜蒸馏系数， Δp 为跨膜蒸气压差。通常认为膜蒸馏系数仅与膜材料本身有关，即

膜蒸馏系数是膜的物理性质(厚度、孔径、膜孔曲率、孔隙率), 蒸气的物理性质(扩散系数、分子量)及料液温度的函数^[17]。C值依据Masson等人^[18]提出的尘气模型(Dusty Gas Model, DGM) 进行计算, 即气态分子可按以下三种方式通过多孔介质: 努森扩散(Knudsen diffusion)、分子扩散(Molecular diffusion)和黏性流动(Poiseuille flow) (又称肃泊叶流动)。

膜蒸馏过程的传质阻力分布如图1-2所示。气态分子在疏水介质内传递还存在表面扩散, 由于表面扩散阻力较小, 一般忽略表面扩散的影响^[19]。气态分子可以按照尘气模型的三种方式或它们之间两两组合来进行跨膜传质, 具体的机理选择依据气态分子的平均自由程(l)和膜孔径(r)的对比, 当 $l \gg r$ 时, 气态分子与孔壁碰撞对传质过程产生的影响占主导地位, 跨膜传质可用努森扩散进行描述; 当 $l \ll r$ 时, 气态分子之间的碰撞对传质过程产生的影响占主导地位, 跨膜传质可用黏性流动进行描述; 当 l 与 r 相差不大时, 传质过程应该处于努森扩散和黏性流动的过渡阶段。

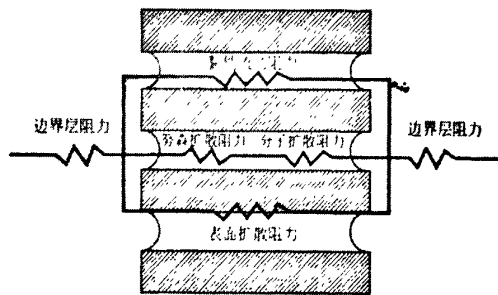


图1-2 MD传质阻力的串联和并联分布

Fig.1-2 The sequent and parallel resistance of mass transfer of MD

考虑到气态分子的平均自由程和膜孔径分布, 跨膜传质过程就不能用单一的机理进行描述。不同的学者对这三种机理的研究有所侧重, 分别采用不同的数学模型进行模拟计算, 都能够得到理论预测和实验数据相一致的结论。

Phattaranawik等人^[17]分析了膜孔径分布对DCMD传质的影响, 认为膜孔径分布的影响并非主要因素。近来有关DCMD的文献^[20-22]研究表明, 气态分子在膜孔中的扩散大多数采用努森扩散模型、分子扩散模型或努森扩散—分子扩散组合模型来计算膜蒸馏系数。Fernandez等^[23]研究了在DCMD中采用努森扩散—黏性流动机理, Ding等^[24]提出基于森扩散—分子扩散—黏性流动的三参数KMPT模型, 通过KMPT模型来预测膜蒸馏系数和通量, 得到与预测相吻合的结果。

不同的研究者提出的数学模型差别较大, 但大多是对前人提出的数学模型的改进, 如基于尘气模型^[18]、基于Schofield等^[25]提出的模型或多组分气态扩散的Stefan—Maxwell^[26]数学模型。另一种研究传质过程的方法是考察不同的因素对跨膜通量的影响^[27]。通过对纯水的膜蒸馏实验研究表明, 料液温度是影响纯水通量的首要因素; 膜厚度的增加能够减小通量, 同时削弱温度极化; 料液温度较高时, 需要考虑

温度极化对传质的影响。

1.1.3 膜蒸馏用膜及膜组件

膜蒸馏的研究对象是水溶液，在温差引起的蒸气压差的推动下，仅有气态分子能够透过膜，这就要求膜蒸馏用膜必须满足疏水性和微孔性两个基本条件。液体在疏水性膜表面的接触角 $\theta > 90^\circ$ ，保证膜不被润湿。常用的疏水性膜一般由高分子聚合材料制备，如聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 等。这些聚合材料具有较好的疏水性、化学稳定性和热稳定性，常用作膜吸收和膜蒸馏等膜过程用膜。吕晓龙^[15]提出膜的“超疏水”概念，超疏水的膜表面与水的接触角 $\theta > 150^\circ$ 。通过溶液相转移法来改变疏水性膜的表面形态结构，能够让膜表面形成纳米级的凸起结构，从而完成对膜表面的超疏水改性，“可使聚偏氟乙烯 (PVDF) 疏水膜的接触角从 80° 提高到 160° ”。疏水性良好，孔径在 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 之间，孔隙率在 $60\% \sim 80\%$ 之间的膜材料最适合作为膜蒸馏用膜^[28]。

常用于膜蒸馏组件有平板式、管式、卷式和中空纤维式等。由于平面膜容易清洗和更换，所以实验室研究采用平板式膜组件较多。管式或中空纤维式膜组件的形式相同，常用的中空纤维丝的膜厚约 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ ，外径约 $100 \sim 600 \mu\text{m}$ 。中空纤维膜组件有两种运行方式：原料液走管程，渗透液走壳程；或者原料液走壳程，渗透液走管程。

1.1.4 膜蒸馏过程中影响挥发性溶质分离的因素

脱除挥发性溶质过程中，由于膜两侧温差的作用挥发性溶质将从热侧向冷侧传质，但水蒸气也将随着热侧温度的升高透过疏水性微孔膜^[29]，水蒸气的传质稀释了吸收液，影响了挥发性溶质的传质效果，严重时甚至造成系统的操作瘫痪^[30]，所以考虑渗透蒸馏抑制水的传递，以期提高挥发性溶质的分离性能。

1.1.4.1 温度

升高料液温度，提高了挥发性物质的蒸气压，减小了流体的黏度，料液主体相与膜表面之间的边界层变薄，温度极化现象减弱，所以升高料液温度有利于挥发性溶质的传质。于伯杉等人^[31]提出“传质系数 K 的自然对数和绝对温度 T 的负倒数呈线性关系”。但升高料液温度，水蒸气跨膜通量也显著增大，导致选择性分离系数减小。Banat 等人^[32]采用 VMD 研究乙醇—水溶液的分离时发现，热侧温度的升高，跨膜通量显著增加，选择性分离系数却逐渐减小。

1.1.4.2 流速

膜蒸馏过程中常存在温度极化和浓度极化，通过改变膜两侧流体的流动状态能够削弱温度极化和浓度极化现象。流体处于层流状态时，流速对传质的影响较为明显，当流体处于紊流状态时，传质阻力减小，流速对传质的影响可以忽略不计^[33]。对于平板式膜组件，通过在流道内放置隔离物能够改变流体在膜组件内的流动状态，隔离物

能够起到激湍的作用；对于中空纤维膜组件，通过放置分散网能够防止膜丝之间的粘连，减弱沟流效应，提高传质性能。

1.1.4.3 料液pH

丁忠伟等人^[34]在研究膜蒸馏脱氨时发现，提高料液的pH值，总传质系数增大。氨在水溶液中存在溶解平衡，pH值增大，平衡向生成 NH_3 的方向移动，气相中 NH_3 增多，跨膜蒸气压差增大，总传质系数增大。对于酸性挥发性物质（如 HCl ），向料液中加入硫酸时，降低了溶液pH值（增大了 H^+ 浓度），由电离平衡理论可知， H^+ 浓度增大平衡向增大 HCl 方向移动，即提高了气相中 HCl 浓度，增大了膜两侧的蒸气压差，有利于 HCl 的分离。Tomaszewska等人^[35]采用膜蒸馏分离盐酸时发现，料液中硫酸的存在对 HCl 分离有利。

1.1.4.4 料液中含盐

采用膜蒸馏脱除或回收挥发性溶质时，选择性分离系数也是一个很重要的分离指标，如何提高选择性分离系数是研究膜蒸馏法脱除或回收挥发性溶质的一个重要课题。Banat等人^[32]采用VMD研究乙醇—水溶液的分离时向料液中加入 NaCl ，结果表明气相中乙醇浓度显著提高；Tomaszewska等人^[36]在分离盐酸时发现料液中加盐能够提高选择性。料液中加盐相当于一个渗透蒸馏过程，增大了挥发性溶质的挥发度，降低了水的蒸气压^[77]，提高 HCl 的选择分离性。

1.2 渗透蒸馏概述

渗透蒸馏（Osmotic Distillation, OD）^[37-43]是将渗透过程和蒸馏过程相结合，在两个水溶液之间进行浓缩、分离的新型膜分离技术。由于渗透蒸馏过程中膜两侧流体的温度相同，因此又称为等温膜蒸馏、膜蒸发、渗透蒸发或气体膜萃取等^[41]。渗透蒸馏的传质推动力是膜两侧溶液的浓度差引起的蒸气压差（渗透压差），膜两侧的蒸气压差与膜两侧两种溶液的活度（化学势）有关。挥发性物质在化学势较高一侧的溶液—膜界面处挥发，扩散通过疏水性微孔膜，在化学势较低一侧的膜界面处凝结后进入溶液主体相。渗透蒸馏最大的优点是能在常温常压下进行操作，热量损失少，投资省，且渗透蒸馏过程中膜两侧温度基本相同，所以对能量利用率很高，能从含单一挥发性物质的水溶液中分离该物质，在热敏性物质和剪应力敏感性物质的处理时表现出其特有的优势。

在采用吸收剂脱除挥发性物质的渗透蒸馏过程中，料液中挥发性物质透过疏水性的膜，在膜的另一侧被吸收剂脱除。一般情况下，料液相和吸收液相均为水溶液，疏水性微孔膜的作用相当于两相间的一个多孔支撑层，挥发物质能够以对流或扩散的方式在两相间进行传质。料液中的挥发性物质在疏水膜的两侧存在渗透活度差（蒸气压差）是渗透蒸馏过程正常进行的前提。当膜两侧挥发性物质的蒸气压相等时，跨膜蒸

气压差为零, 渗透蒸馏过程将趋于停止^[39]。渗透蒸馏用膜也为疏水性微孔膜, 其与膜蒸馏用膜的最大区别是, 渗透蒸馏用膜的热传导性很高, 故渗透蒸馏过程中的温度极化现象基本可以忽略, 而膜蒸馏用膜的热传导性很低, 因为膜蒸馏是热驱动膜分离过程, 低的热传导性能够防止热量从热侧传递到冷侧而降低分离效果。

1.3 膜蒸馏与渗透蒸馏耦合膜过程

渗透蒸馏与膜蒸馏的主要区别在于其传质推动力不同, 膜蒸馏的传质推动力是膜两侧温差引起的蒸汽压梯度; 渗透蒸馏的传质推动力是膜两侧的浓度差引起的蒸汽压梯度。膜蒸馏与渗透蒸馏的耦合又称为热耦合渗透蒸馏^[44], 是膜蒸馏和渗透蒸馏相结合的集成膜分离技术, 该过程同时考虑温差和浓度差对疏水性微孔膜产生的影响。王志等人^[45]将膜蒸馏与渗透蒸馏耦合过程定义为“膜渗透蒸馏”, 研究了该过程中水蒸气传质、传热性能, 并建立了数学模型。Balazs Koroknai等人^[46]将膜蒸馏与渗透蒸馏(蒸发)相结合用于橘子汁的浓缩, 浓缩效果要优于两个单独膜过程。于伯杉^[47]在采用渗透蒸馏浓缩柠檬酸时发现, 如果同时考虑温差和浓度差, 柠檬酸的浓缩效果显著提高。渗透膜蒸馏过程对能量的利用率很高, 但需要在膜两侧保持一定的浓度差, 浓度差较小时, 跨膜传质通量较小; 以温差为推动力的膜蒸馏过程的传质通量较大, 但热效率低, 如果把这两者结合起来, 能够强化过程的热效应, 同时还能够提高传质通量^[48]。吴庸烈等人^[49]将膜蒸馏与渗透蒸馏相结合的膜过程称为“渗透膜蒸馏”, 在浓缩溶液时, 加热待浓缩的溶液, 同时向冷侧溶液中加入盐, 结果表明渗透膜蒸馏过程的跨膜通量是大于两个单独膜过程的跨膜通量。

1.4 膜蒸馏和渗透蒸馏过程中的极化现象

1.4.1 温度极化

直接接触式膜蒸馏过程热量传递过程基本分五步完成: 热量从料液主体传递到膜表面; 膜表面处部分热量提供易挥发物质汽化所需汽化热; 热量从热侧膜表面传递到冷侧膜表面; 易挥发物质在冷侧膜表面冷凝放出汽化热; 热量从冷侧膜表面传递到冷侧溶液主体相^[16]。

在实际的传热过程中, 膜两侧的主体相与膜界面之间存在边界层。热侧由于挥发性物质的汽化使得膜表面温度低于热侧主体相温度, 冷侧由于挥发性物质的冷凝使得膜表面温度高于冷侧主体相温度, 这种温差现象称之为温度极化。温度极化的存在使得膜两侧的温差低于膜两侧主体相之间的温差, 削弱了跨膜传质推动力, 对膜蒸馏过程不利。温度极化的强弱常用温度极化系数(TPC)表示, $TPC = \text{膜面温差} / \text{主体相温差}$ ^[50]。TPC反映了传质过程对总的跨膜温差的利用率, 理想状态下TPC等于1, 对于

设计良好的膜蒸馏系统, TPC 值通常在 0.4~0.7 之间, 对于受传质控制的过程, TPC 值接近于 1。

Schofield 等人^[25]将 TPC 作为膜蒸馏系统设计的一项基本指标, 并研究了几种不同形式的膜组件的温度极化现象, 结果表明, 处于湍流流动状态的管式或中空纤维膜组件的温度极化最弱, TPC 值为 0.6~0.9; 平板式膜组件的温度极化较强, 错流流动的平板式膜组件的 TPC 值一般在 0.4~0.7 之间; 搅拌槽的温度极化最严重, 充分搅拌槽的 TPC 值为 0.3; Martinez 等人^[51]采用特殊形式的支撑网, 强化了过程传热, TPC 值显著提高; Lawson 等人^[4]对膜组件进行优化设计, 通过性能良好的疏水膜实验表明, 能够将 TPC 值提高到 0.8 左右。TPC 受料液温度、溶液流速、料液浓度等操作条件的影响, 升高料液温度, TPC 减小; 提高流速和增大料液浓度均能增大 TPC。此外, TPC 还与膜材料有关, 膜厚度越大, TPC 越大; 膜材料导热系数增大, TPC 减小^[52]。

温度极化的存在降低了跨膜传质推动力, 不利于过程传热, 在实际膜蒸馏的操作过程中要通过改变实验条件削弱温度极化。改变组件内流体的流动状态, 由层流变为湍流, 强化边界层传热, 能够削弱温度极化。

在渗透蒸馏过程中同样存在温度极化, 易挥发性物质汽化需要吸收热量, 故料液侧膜表面的温度要比主体相温度低, 而在提取相吸收剂吸收易挥发性物质时要放出热量, 提取相膜表面的温度比主体相温度高, 这种现象也被称为温度极化。渗透蒸馏过程中的温度极化现象使得料液侧膜表面的蒸汽压减小, 提取侧膜表面的蒸汽压增大, 从而降低了渗透蒸馏的传质推动力, 降低传质速率。当料液和吸收液均处于湍流状态时, 温度极化现象不明显, 当料液进行高倍浓缩时, 膜表面可能会形成一个停滞层, 这时的温度极化较严重。通过工艺操作和装置设计的优化, 消除膜表面的停滞层即能消除温度极化现象^[39]。

1.4.2 浓度极化

采用膜蒸馏脱除挥发性溶质时, 挥发性溶质在膜表面汽化, 使得膜面的溶质浓度高于料液主体相浓度, 在主体相和膜面之间形成一个浓度边界层, 这种现象称为浓度极化。理论上, 浓度极化将削弱料液侧边界层的推动力, 但在实际的实验中发现, 浓度的升高, 挥发性物质的蒸气压降低不明显时, 浓度极化现象对传质的影响可以忽略。Martínez—Díez 等人^[53]就浓度极化对膜蒸馏过程的影响进行了研究, 结果表明, 相对于温度极化, 浓度极化对通量的影响要小, 但浓度较高时应该考虑浓度极化的影响。此外, 浓度极化对膜的疏水性有一定的破坏, 当料液侧膜表面的浓度非常高将会导致膜润湿^[6]。

在渗透蒸馏过程中同样存在浓度极化现象, 在料液浓缩时, 浓度极化显的更加突出, 由于料液浓度增大, 水在料液侧的活度减小, 而在吸收液侧的活度增大, 从而导致渗透速率减小, 不利于料液的浓缩。在渗透蒸馏过程中, 浓度极化对传质过程的影

响不可忽视^[54]，尽量让料液和吸收液保持在湍流状态，把浓度极化降到最低^[39]。

1.5 膜蒸馏与渗透蒸馏技术的应用

1.5.1 膜蒸馏技术的应用

1.5.1.1 海水淡化和苦咸水脱盐

反渗透技术常用作海水淡化和苦咸水脱盐，上世纪 60 年代已经投入到实际的工程应用。随着研究的深入，反渗透的工艺条件和设备不断地得到改进和完善，但反渗透技术还是有其不足之处，如操作过程中所需压力较大，设备复杂，对高盐水溶液的处理效果不理想等。为弥补反渗透的不足，众多研究者尝试将膜蒸馏技术用于海水淡化和苦咸水脱盐，期望膜蒸馏技术能够作为反渗透技术的有力补充。Lawson 等人^[55]的研究结果表明，DCMD 过程的跨膜通量能够达到甚至超过反渗过程的跨膜通量；膜蒸馏在海水淡化和苦咸水脱盐方面也有很好的应用前途^[56]。但膜蒸馏过程的能耗较高，只有降低膜蒸馏的能耗，膜蒸馏技术应用到海水淡化和苦咸水脱盐中才有实际意义。在膜蒸馏的系统设计时应考虑热能的回收利用，Schofield 等人^[25]计算了回收热能对产水成本的影响，阎建民等人^[57]通过对膜组件优化设计，提出带有回收汽化潜热的组件模型。同时可以考虑利用低廉的能源，如将太阳能装置和膜蒸馏设备结合起来，利用太阳能加热海水脱盐，Godino 等人^[58]分析了利用太阳能作为膜蒸馏的热源处理苦咸水的可能性。

与其他膜过程相比，膜蒸馏技术脱盐的产水质量更高。微滤过程能够去除水中的胶体和悬浮物；纳滤过程能够去除水中的有机碳，同时可将水的硬度降低60%~87%；反渗过程对总固体溶解物的截留率达99.7%以上；而膜蒸馏过程的产水电导能够达到0.8 μ S/cm，总固体溶解物质量分数低于6 $\times 10^{-7}$ 。所以将膜蒸馏和反渗透结合，集成的膜蒸馏—反渗透膜过程应用到海水淡化和苦咸水脱盐中是一个值得关注的研究方向。

1.5.1.2 非挥发性溶质的浓缩

膜蒸馏过程能够对水溶液中的非挥发性溶质进行浓缩，把非挥发性溶质浓缩到很到的浓度，回收有用成分，这是其他膜过程难以做到的。采用VMD浓缩透明质酸能够得到很好的效果，透明质酸的截留率达到85%^[59]。Rincon等人^[60]用DCMD对甘醇类水溶液进行浓缩，对甘醇类物质的截留率接近100%。吴庸烈等人^[61]采用膜蒸馏的方法从牛磺酸废液中提取牛磺酸，取得较好的实验结果。在果汁浓缩方面，由于膜蒸馏过程能够保持果汁的色、香、味不发生变化，同时不影响果汁的营养价值，所以膜蒸馏技术在果汁浓缩方面也有很好的应用前景。

低温膜蒸馏的研究近来也受到普遍的关注，低温膜蒸馏在温度敏感物质及生物活

性物质的回收方面具有一定的实际应用价值。余立新等人^[62]采用多种方法对古龙酸（温度敏感物质）进行浓缩，并分析各种方法的可行性，最终确定膜蒸馏技术为首选的浓缩方法。冯文来等人^[63]采用低温膜蒸馏的方法对腹蛇抗栓酶进行了浓缩，得到令人满意的结果。

此外，膜蒸馏技术还可以将溶液中易结晶的物质浓缩到过饱和状态，通过结晶的方式回收有用成分，膜蒸馏—结晶是目前仅有的一种能直接从水溶液中回收结晶产品的膜分离过程。

1.5.1.3 挥发性溶质的脱除或回收

膜蒸馏过程还能够用于水溶液中挥发性溶质的脱除或回收，料液温度的升高导致挥发性溶质在膜两侧的蒸气压差增大，增大了膜蒸馏过程的跨膜传质推动力，说明采用膜蒸馏技术脱除或回收水溶液中挥发性溶质是可行的。

将膜蒸馏技术用于水溶液中有机的分离已有较多的文献报道，如从水溶液中去除甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇、甲基异丁基酮、氯仿等挥发性有机化合物^[5]。于伯杉等人^[64]研究了平板膜对含酚废水的处理效果，并考察了温度、浓度等对酚跨膜传质的影响，选择合理的操作条件，经过膜蒸馏处理后的废水能够达到工业废水排放标准。

膜蒸馏的操作温度低于溶液的沸点，能够打破原有的气—液平衡关系^[29]，在某些恒沸混合物的分离方面具有一定的意义。孔瑛等人^[65]采用膜蒸馏对甲酸—水恒沸混合物的进行了分离，结果表明，在用膜蒸馏分离甲酸—水混合物时并未出现共沸现象，甲酸—水的分离系数为1.93。Banat等人^[26]研究了膜蒸馏对丙酸—水恒沸混合物的分离，也得到很好的分离效果。

在挥发性无机物研究方面，近年来集中于盐酸或氨的回收或脱除，采用DCMD从酸洗废液中回收HCl^[66]或采用VMD对稀土废水中HCl进行回收^[67]；丁忠伟等人^[34]对DCMD、VMD和SGMD三种膜蒸馏方式脱氨效果进行了比较。

1.5.1.4 废水处理

近年来有关膜蒸馏技术在废水处理中应用的文献报道较多，可用于含铬废水、含酚废水、氨氮废水、制药废水、酸洗废水、丙烯腈废水、含低放射性元素的化工废水以及其他化工废水的处理。杜军^[68]采用 VMD 技术用于含铬废水的处理；于伯杉^[64]研究了膜蒸馏在含酚废水处理中的应用。将膜蒸馏技术用作丙烯腈废水处理时，能得到较好的处理的效果^[69]。如热侧温度 55℃，冷侧真空度 0.095MPa，设备连续运行两小时可以将浓度为 462.4mg/L 的丙烯腈废水浓度降低到 16mg/L，达到丙烯腈的国家排放标准。

Zakrzewska 等人^[70]通过多种方法对低放射性废水进行处理，通过分析、比较认为膜蒸馏技术用于低放射性废水处理具有显著的优势，能够将低放射性废水高度浓缩，

处理后的废水能够达到排放要求。Gryta^[71]将超滤—膜蒸馏耦合,用于含油废水的深度处理,经过超滤后的处理液中含油量低于5mg/L,再将处理液输送到膜蒸馏装置进一步净化,能够完全去除水中的油,同时可以去除水中99.9%的杂质。Banat等人^[72,73]将膜蒸馏用于含亚甲基蓝的废水和含有少量苯的废水的处理,均得到较好的处理效果。Marek Gryta等人^[74]通过对高盐废水的研究表明,先对废水进行预处理以去除其中的大部分污染物,然后再采用膜蒸馏对废水进行深度处理,能够得到纯净的蒸馏液,电导在2~4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间。

1.5.2 渗透蒸馏技术的应用

渗透蒸馏技术在食品工业领域、药品与生物制品领域、化工领域等都有广泛的应用前景。渗透蒸馏是一种无需加热、低温节能的膜分离技术,将成为超滤、纳滤、反渗透等技术的有力补充。

在对果汁、蔬菜汁进行浓缩时,要保证操作温度不能太高,温度太高将导致果汁、蔬菜汁中天然风味的芳香性组分散失。渗透蒸馏是在常温下进行操作膜分离过程,能够用于果汁、蔬菜汁的浓缩。微滤—反渗透—渗透蒸馏的集成技术在浓缩葡萄汁方面的应用已于1999年实现了工业化生产,通过微滤进行预处理,然后通过反渗透初步浓缩,再采用渗透蒸馏进一步高倍浓缩,最后得到高质量的浓葡萄汁。

在药品与生物制品制备方面,渗透蒸馏可用于疫苗、蛋白质、酶以及抗菌素的浓缩。疫苗是通过相应菌体培养,过滤、分离、浓缩而成,培养得到的复杂菌体混合物、代谢物通过过滤、超滤预处理,再采用渗透蒸馏进一步浓缩,最后得到生理活性很高的疫苗。Sheng等人^[42]通过渗透蒸馏技术对人的胰蛋白酶、血清白蛋白进行浓缩,结果表明,采用渗透蒸馏得到的产品比盐析法得到的产品质量更高。采用微滤—超滤—渗透蒸馏—冷冻干燥组合工艺制得的抗菌素具有很高的生理活性,而且能够降低生产能耗。

有关渗透蒸馏技术在化工生产中应用的报道已有很多,例如刘庆林等人^[75]将渗透蒸馏(蒸发)引入到乙酸与丁醇的酯化反应中,乙酸丁酯的转化率和选择性都有所提高。

此外,渗透蒸馏还能用于挥发性溶质的脱除,在膜两侧浓度差引起的蒸气压差的推动下,挥发性溶质选择性透过疏水性膜,并在膜的另一侧被吸收剂脱除,如在低度酒的制备过程中采用渗透蒸馏技术脱醇^[76]。

1.6 酸洗废水的处理

1.6.1 酸洗废水的来源与危害

在冶金、化工、机械等行业的生产过程中,常需要用强酸(常用盐酸、硫酸等)

作为清洗剂对金属表面进行酸洗。酸洗后排放的废水是一种强酸性废水，其主要成分是氯盐、硫酸盐、废酸等，pH 值通常在 0.2~1.0 之间^[78]。目前，我国有各类轧钢厂 5000 余家，每年排放的酸洗废水数百万吨，这些酸洗废水如果不经处理直接被排放到水体中将会造成严重的环境污染。其中废水中的 Cl⁻能与水中的有机物结合生成致癌物质三氯甲烷，Cl⁻浓度过高对农作物生长也有影响。

此外，废水中的 Cl⁻能对金属的钝态起到直接的破坏作用。金属表面的钝化膜处于溶解和修复（再钝化）动平衡状态，当介质中存在 Cl⁻时，平衡便遭到破坏，溶解占优势。其原因是 Cl⁻能优先地有选择地吸附在钝化膜上，把氧原子排挤掉，然后和钝化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物，结果在新露出的基底金属的特定点上生成小蚀坑（孔径多在 20~30μm），这种腐蚀形态被称为孔蚀。孔蚀是从金属表面形成的小蚀坑向金属内部逐步进行扩展的而形成蚀孔，蚀孔经孕育期形成核后，蚀孔内发生自催化过程，导致蚀孔快速生长^[79]。废水中的氯离子能对金属管道造成孔蚀，H⁺存在时将加剧金属的腐蚀速度，严重时甚至造成管道穿孔泄漏，因此有必要对酸洗废水中的 HCl 进行分离。国家行业标准规定循环冷却水中 Cl⁻质量浓度不能超过 300mg/L。

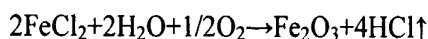
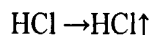
1.6.2 酸洗（含氯）废水的处理方法

1.6.2.1 中和法

在早期的酸洗废水处理过程中，常采用碳酸钠或石灰等对盐酸、硫酸酸洗废水进行酸碱中和处理。虽然中和法能够使废水的 pH 值达到排放标准，但并不能减少废水中的 Cl⁻，同时消耗大量的药剂，并产生大量的石灰渣、氯化钙等固体废弃物，造成资源的浪费和对环境的二次污染。

1.6.2.2 直接焙烧法

直接焙烧法^[80]是利用高温使废水中的挥发性酸（如盐酸）汽化，同时使亚铁盐在高温的作用下水解转化为氧化铁和再生酸，其反应机理为：



在处理过程中，废酸液的蒸发、脱水，亚铁盐的水解，产品（HCl、Fe₂O₃）的收集都在一个系统内完成，具有集约化程度高、设备布置紧凑、处理能力大等优点。该法得到的再生酸可回收利用，副产品氧化铁可作为冶金原料，具有良好的经济和环境效益。但直接焙烧法并没有得到普遍的应用，主要的原因是该法必须将酸洗工序与“再生”工序有机地结合起来，对生产调度水平、设备的耐腐蚀性要求高，运行成本大，限制了该技术的推广。

1.6.2.3 溶剂萃取法

溶剂萃取法就是将废水与难溶于水的萃取剂接触, 废水中待去除物与萃取剂结合, 从而达到废水处理的目。胡熙恩^[81]采用磷酸三丁酯与煤油的混合液作为萃取剂回收酸洗废水中的盐酸, 盐酸被萃取到有机相中, 然后用纯水对载酸的有机相进行反萃取而回收盐酸, 盐酸的回收率可达到 90%。溶剂萃取法对盐酸有较高回收率, 投资、运行成本低, 但由于萃取操作复杂, 所以在实际的工程应用实例很少。

1.6.2.4 电吸附法

电吸附^[82]去除废水中Cl⁻的基本原理: 在复合电极上施加一定的电压, 使电极极化, 形成类似于平板电容器的电场, 当待处理的含氯废水流经复合电极时, 电极表面能够吸附废水中的Cl⁻, 使废水中的Cl⁻富集浓缩于电极表面, 从而达到去除Cl⁻的目的。在实验室条件下, 电吸附对氯去除率能够达到80%以上, 但大规模的工业化应用还需要进一步研究, 电极材料的选取、模块结构的设计以及工艺方案的确定等方面需要进一步优化, 改善模块内部的流道分布、缩短电极再生时间、提高得水率等是今后研究的方向。

1.6.2.5 类水滑石化合物吸附法

类水滑石化合物^[83] (Hydrotalcite like compound) 是一类新型的层状阴离子粘土材料, 外层为带正电荷的物层, 内层为带负电荷的阴离子, 所以又称为层状双羟基复金属氧化物(Layered Double Hydroxides, 简称为LDHs)。LDHs的二维结构具有可调性, 可作为碱催化、加氢、聚合、缩合及醇类转化等反应的催化剂, 具有催化活性高和选择性好的特点。

LDHs的结构独特, 其焙烧产物在一定条件下能够重新吸收水和部分阴离子, 层状结构的“结构记忆效应”能够得到恢复, 因此LDHs可作为部分阴离子的吸附剂。利用LDHs的层间离子的交换性能和其焙烧产物的“结构记忆效应”处理废水中的Cl⁻, 可将Cl⁻浓度降低到300mg/L以下。胡静等人^[84]研究了在焙烧温度500℃, $n(\text{Mg}):n(\text{Al})=4:1$, 水滑石质量浓度为2.0g/L, 处理温度为30℃时, 焙烧镁铝碳酸根水滑石(CLDH)对Cl⁻的吸附效果, 对Cl⁻的去除率可达97%。但该方法操作复杂, 投入到实际的工程应用尚需要进一步优化工艺流程。

1.6.2.6 冷冻浓缩分离法

冷冻浓缩分离法除氯基本原理是将含氯废水部分冷冻结冰后, 改变了溶质在液固两相中的分配比例, 增大液相中溶质浓度, 减小固相中溶质浓度, 从而达到对溶质的浓缩分离的目的。陈智晖等人^[85]研究表明, 在实验室条件下对Cl⁻去除率可达90%以上, 但冷冻大量的废水能耗大、处理成本高, 冷冻浓缩分离法真正应用还需要进一步研究。

1.6.2.7 扩散渗析法

扩散渗析^[86]过程中使用半透膜或选择性离子交换膜作为支撑层,膜的两侧为不同浓度的溶液,由于膜的两侧存在浓度梯度,离子在浓度差的作用下从高浓度侧向低浓度侧自然扩散。扩散渗析的传质推动力是膜两侧浓度梯度(浓度差),因此扩散渗析又称为浓差渗析。扩散渗析操作简单、能耗低,但不前的工程应用相对较少,究其原因可能是因为扩散渗析过程单位膜面积日处理量小,扩散速率受膜两侧浓差限制,处理后的废液仍不能直接排放等。

1.7 本论文的研究意义、内容及技术路线

1.7.1 研究意义

在冶金、化工、机械加工等行业生产过程都需要对金属进行酸洗,酸洗产生的废水直接排放会对环境带来严重的污染,同时酸洗废水中的 Cl^- 能对金属管道等造成孔蚀, H^+ 存在时将加剧了金属的腐蚀速度,严重时甚至造成管道的穿孔泄漏。鉴于上述原因,有必要对酸洗废水中的 Cl^- 进行脱除,膜蒸馏和渗透蒸馏作为新型的膜分离技术,在脱除挥发性溶质方面突显出明显的优势,开展膜分离技术处理酸洗含氯废水的研究,探索新型有效、无二次污染的除氯新方法,具有重要的环境保护意义。

本文以模拟酸洗废水为研究对象,采用直接接触式膜蒸馏/渗透蒸馏分离酸性含氯溶液,探索和研究膜蒸馏/渗透蒸馏技术处理酸洗废水的可行性,拓展膜蒸馏/渗透蒸馏技术的应用范围。在采用膜蒸馏/渗透蒸馏脱除挥发性溶质时常常伴生着水蒸气的传质,而温差和浓度差都对水蒸气的传质方向有影响,故本文将膜蒸馏与渗透蒸馏相结合,研究 HCl 和 H_2O 的传质性能,以期提高 HCl 的选择分离性。开展膜蒸馏与渗透蒸馏耦合处理酸洗含氯废水的基础研究,可为寻求和建立新型有效、无二次污染的酸洗含氯废水处理方法提供理论依据和实验数据支持,为绿色酸洗提供技术支撑。

1.7.2 研究内容

本文的主要研究内容:

- (1) 膜蒸馏过程中,无其他挥发性物质时,水蒸气的跨膜传质性能。
- (2) 采用膜蒸馏技术分离模拟酸洗废水中挥发性溶质 HCl ,计算不同操作条件下 HCl 的摩尔通量、总传质系数和选择性分离系数,考察实验过程中膜形态结构的变化对传质的影响。
- (3) 研究渗透蒸馏过程中 HCl 的传质分离性能,考察实验过程中膜形态结构的变化。
- (4) 通过膜蒸馏和渗透蒸馏耦合,探讨耦合过程 HCl 和 H_2O 的传质性能以及抑

制伴生水传递的关键因素。

1.7.3 技术路线

实验研究的技术路线如图 1-3 所示。

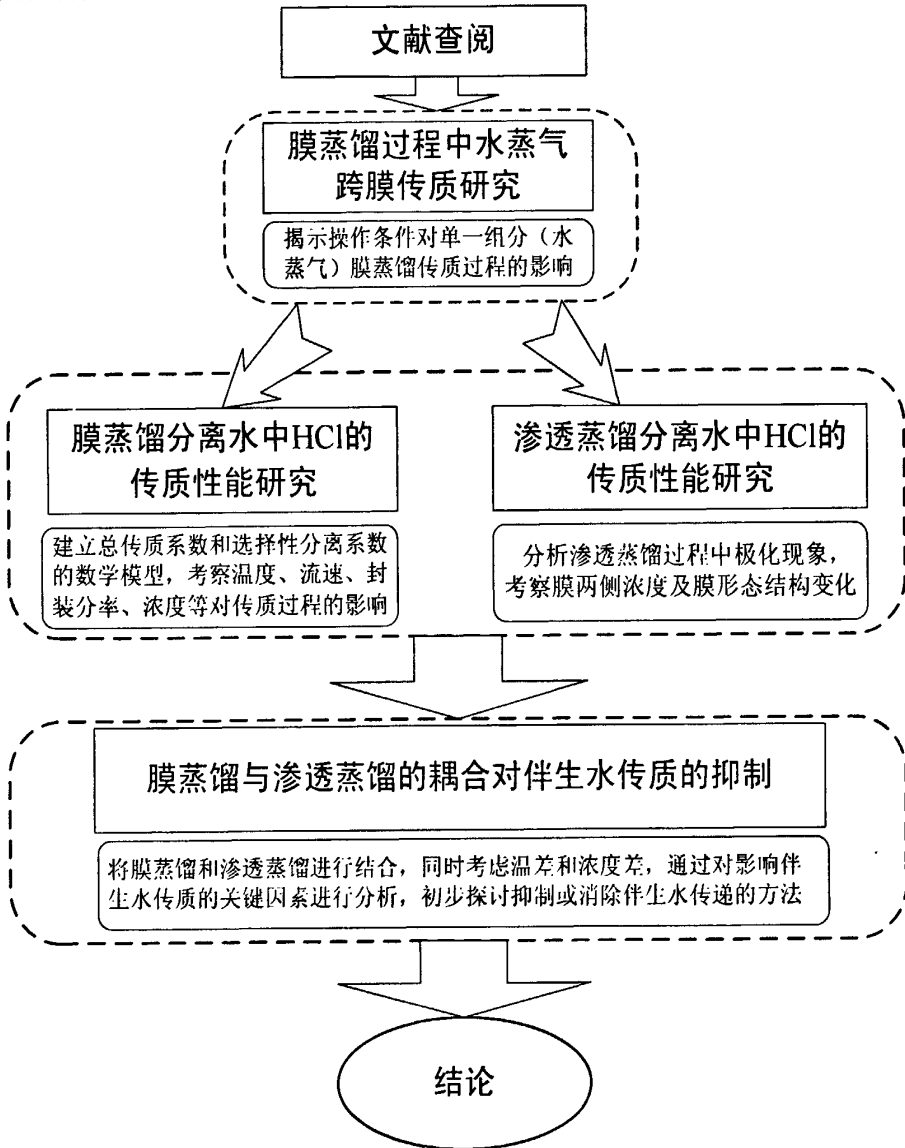


图 1-3 实验研究的技术路线

Fig.1-3 Technology roadmap of experimental study

第二章 膜蒸馏过程中水蒸气跨膜传质研究

本章旨在研究料液中无其他易挥发性物质情况下，水蒸气的跨膜传质性能，考察料液温度、流速、料液相盐浓度等因素变化对水蒸气跨膜传质的影响，为后续 HCl-H₂O 二元组分体系的跨膜传质研究奠定基础。

2.1 理论部分

2.1.1 水蒸气跨膜通量的计算方法

通过电子天平记录吸收液贮瓶质量的变化，结合有效膜面积和运行时间能够计算出水的跨膜通量。

$$J(\text{H}_2\text{O}) = \Delta m / At \quad (2-1)$$

式 (2-1) 中， $J(\text{H}_2\text{O})$ 为水的跨膜通量， $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ； Δm 为吸收液贮瓶质量变化值， kg ； A 为有效膜面积， m^2 ； t 为运行时间， h 。

2.1.2 温度极化系数

在 DCMD 过程中，存在热侧膜表面处流体温度 ($T_{f,m}$) 低于热侧主体温度 ($T_{f,b}$)、冷侧膜表面处流体温度 ($T_{s,m}$) 高于冷侧主体温度 ($T_{s,b}$) 的现象，将这种现象称之为温度极化。温度极化的存在使膜两侧的实际蒸气压差低于按主体温度计算出来的蒸气压差，降低了挥发性物质的传质推动力。温度极化现象的严重程度常用温度极化系数 TPC 的大小来衡量，TPC 反映了传质过程对总的跨膜温差的利用率，其值介于 0~1 之间，数值越大，说明跨膜温差的利用率越高。对于设计良好的膜蒸馏系统，TPC 值通常在 0.4~0.7 之间；对于受传质控制的过程，TPC 值接近于 1。TPC 定义式如下：

$$\text{TPC} = \frac{T_{f,m} - T_{s,m}}{T_{f,b} - T_{s,b}} \quad (2-2)$$

式 (2-2) 中， $T_{f,m}$ 和 $T_{s,m}$ 分别为流体在热侧和冷侧膜表面的温度； $T_{f,b}$ 和 $T_{s,b}$ 分别为两种流体主体相的温度。

$$T_{f,m} = \frac{\frac{k_m}{\delta} \cdot (T_{s,b} + T_{f,b} \cdot h_f / h_s) + h_f \cdot T_{f,b} - J \cdot \Delta H}{\frac{k_m}{\delta} + h_f \left(1 + \frac{k_m}{h_s \delta} \right)} \quad (2-3)$$

$$T_{s,m} = \frac{\frac{k_m}{\delta} \cdot (T_{f,b} + T_{s,b} \cdot h_s / h_f) + h_s \cdot T_{s,b} + J \cdot \Delta H}{\frac{k_m}{\delta} + h_s \left(1 + \frac{k_m}{h_f \delta} \right)} \quad (2-4)$$

式 (2-3)、(2-4) 中, δ 为膜的厚度; ΔH 为热侧流体的相变焓; k_m 为膜的混合导热系数, 即膜材料与空气的平均导热系数; h_f 和 h_s 分别为膜两侧对流传热系数, 常采用如下经验关联式计算:

$$Nu = 0.19Re^{0.678}Pr^{0.33} \quad (2-5)$$

2.2 实验部分

2.2.1 实验用膜及膜组件

实验采用聚四氟乙烯 (PTFE)、聚丙烯 (PP) 平板膜, 两种膜的基本技术参数见表 2-1。实验用膜组件为课题组自行设计, 由北京有机玻璃厂加工而成, 由两块相同的矩形有机玻璃 (PMMA) 板框组成, 两块板框内对称开凿弓形流道, 流道内放置有聚乙烯隔网以增强流体的紊动性, 保证良好的流体力学状况以提高挥发性物质的传质效率。水蒸气跨膜传质实验采用 1# 平板式膜组件, 有效膜面积 $A=0.004\text{m}^2$, 膜组件内部结构见图 2-1。

表 2-1 实验用平板膜基本技术参数

Table 2-1 Basic technical parameter of flat membrane

膜材质	膜厚 $\delta/\mu\text{m}$	孔径 $r/\mu\text{m}$	孔隙率 $\varepsilon/\%$	生产厂家
PTFE	60	0.1	55	北京塑料研究所
PP	160	0.2	65	Akzo Nobel, Germany

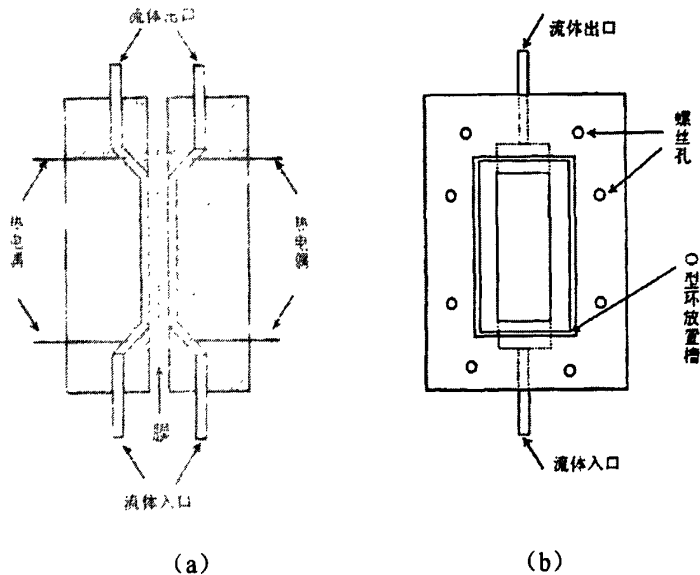


图 2-1 平板膜组件内部结构示意图
(a) 剖视图 (b) 俯视图

Fig.2-1 Inner structure of flat membrane module

2.2.2 实验装置

实验装置如图2-2所示。实验是一个双循环的过程，料液经加热后由蠕动泵从料液贮瓶泵入平板膜组件，料液中易挥发性物质透过膜孔传递，溶液流回料液贮瓶；吸收液由蠕动泵从吸收液贮瓶泵入平板膜组件，在吸收由料液侧传递过来的水蒸气之后，流回吸收液贮瓶。两个循环在流道中的水流方向为“逆流”形式。电子温度计测定温度和天平示数的变化能够通过计算机数据采集系统实时记录，通过电子天平示数的变化能够计算出水蒸气的跨膜通量。

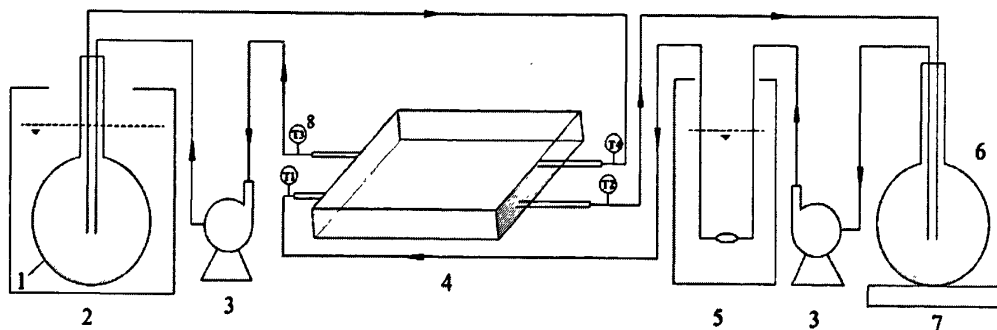


图2-2 实验装置流程图

Fig.2-2 Schematic illustration of the apparatus

- 1—料液贮瓶；2—恒温水浴；3—蠕动泵；4—平板式膜组件；5—低温恒温水槽；
6—提取液贮瓶；7—电子天平；8—电子温度计（热电偶）T1、T2、T3、T4。

2.2.3 实验仪器

表 2-2 主要实验仪器一览表

Table 2-2 List of main experimental instruments

仪器名称	型号/规格	性能参数	用途	生产厂家
恒温水浴	601-A	镍铬丝 U 型加热管, 加热功率 1000W, 铂电阻作为温度传感器, 温度精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$	控制热侧 (料液) 侧入口温度, 使其保持恒定 (料液贮瓶置于恒温水浴)	上海浦东荣丰科学仪器有限公司
超级智能恒温循环器 (制冷机)	DTY-8A	集制冷、加热于一体高精度恒温源, 工作功率 1500W, 温度精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$	控制冷侧/吸收液侧入口温度, 使其保持恒定	北京德天科技发展有限公司
电子天平	Adventurer ARD110	精度为 $\pm 0.1\text{g}$	实验过程用来监测吸收液质量的变化	上海奥豪斯国际贸易有限公司
酸度计	PHS-W	精度为 ± 0.01	测定料液、吸收液 pH	上海般特仪器公司

续上表

仪器名称	型号/规格	性能参数	用途	生产厂家
蠕动泵	BT00-600M	最大转速 300rad/min	为料液/吸收液提供循环推动力	保定兰格恒流泵有限公司
数据在线采集系统	—	主要由电气控制柜、电子温度计、温度传感器、计算机等组成	实时监测料液和吸收液进口、出口的温度以及电子天平数值的变化,实现计算机实时在线数据采集	自制
平底烧瓶	2L	—	用于贮存料液/吸收液	北京玻璃厂

2.3 结果与讨论

2.3.1 膜的疏水性

本实验作为辅助性实验,目的是为了考察实验用膜的疏水性能,实验采用 PP 和 PTFE 两种不同的平板膜材料,实验用膜的基本技术参数见表 2-1。实验过程中,料液和吸收液均为纯水,膜两侧流体流速均为 0.186m/s,膜两侧温度均为室温 (25℃),实验结果如图 2-3 所示。

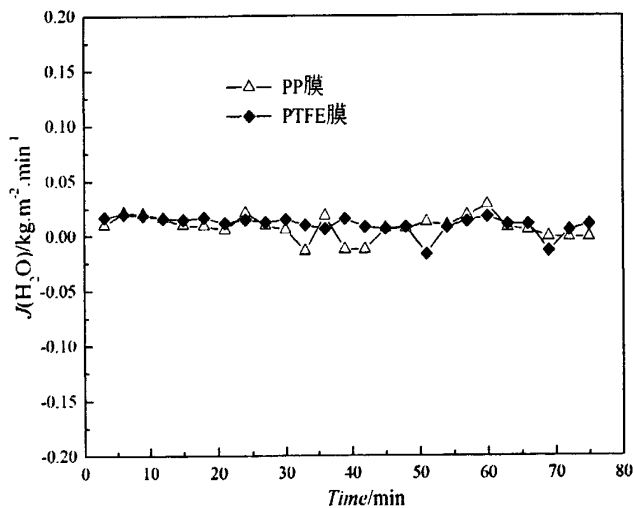


图 2-3 PP 和 PTFE 膜疏水性比较 (25℃)

Fig.2-3 The comparison of hydrophobicity of PP and PTFE membrane at 25℃

由图 2-3 能够看出,在使用 PTFE 和 PP 两种平板膜时,水的跨膜通量都基本为零,说明这两种膜的疏水性良好,满足实验要求。在后续的每次实验之前,都要先做一次清水实验以检查膜的疏水性及确保膜组件未发生渗漏。

2.3.2 热侧入口温度对水蒸气跨膜通量的影响

膜两侧均为纯水，冷侧入口温度保持在 10°C ，升高热侧入口温度为 30 、 35 、 40 、 45 、 50 、 55 、 60°C ，水蒸气的跨膜通量随热侧入口温度变化关系见图 2-4。由图可知，水蒸气的跨膜通量随料液入口温度的升高呈指数方式增大。料液相入口温度的升高使得传质推动力增大^[50]，从而大幅提高了水蒸气跨膜通量。同时由图 2-4 能够看出，在相同温差下，流速的提高能加快水蒸气跨膜传质。

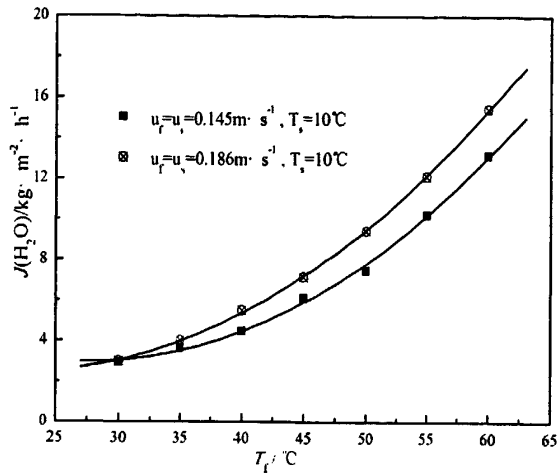


图 2-4 热侧入口温度对跨膜通量的影响

Fig.2-4 Influence of temperature in the heat side on H_2O flux

2.3.3 热侧流速对水蒸气跨膜通量的影响

膜两侧均为纯水，保持冷侧入口温度 10°C ，冷侧流速 0.145 m/s ，提高热侧流速，不同温差下水蒸气跨膜通量随料液流速变化关系见图 2-5。

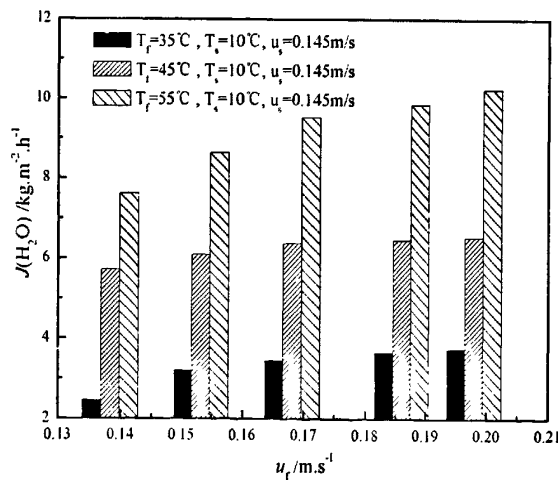


图 2-5 热侧流速对跨膜通量的影响

Fig.2-5 Influence of flow rate in the heat side on H_2O flux

料液流速的增大导致膜表面流体的湍流程度加剧，减小了膜表面与主体相之间的

边界层厚度，增大了对流传热系数，强化了过程传热，热侧膜表面温度 ($T_{f,m}$) 越接近于其主体温度 (T_f)，削弱了温度极化，从而增大跨膜通量 (图 2-5)，即跨膜通量随流速的增加而增大。

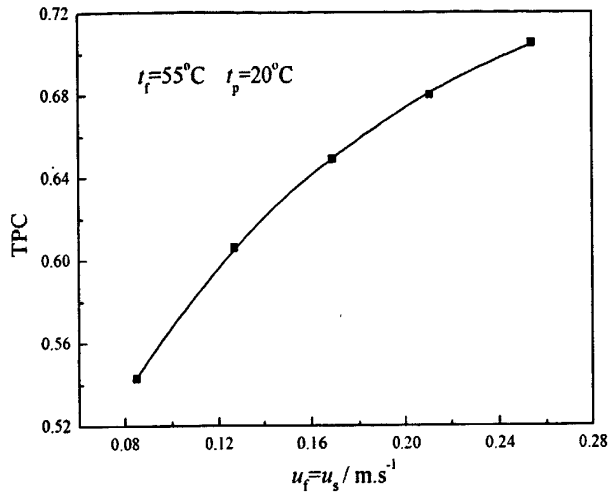


图 2-6 温度极化系数与流速的关系

Fig.2-6 TPC vs. flow rate

温度极化系数反映了膜两侧流体主体相温差中能够直接用作膜蒸馏跨膜传质推动力的那一部分。由图 2-6 可以看出，随着流速的增大，温度极化系数逐渐增大。可能的原因是，流速的增大，边界层厚度逐渐减小，极化现象减弱，跨膜传质推动力增大，水蒸气的跨膜通量增大。与“跨膜通量随流速的增加而增大”这一结论相一致。

2.3.4 盐浓度对水蒸气跨膜通量的影响

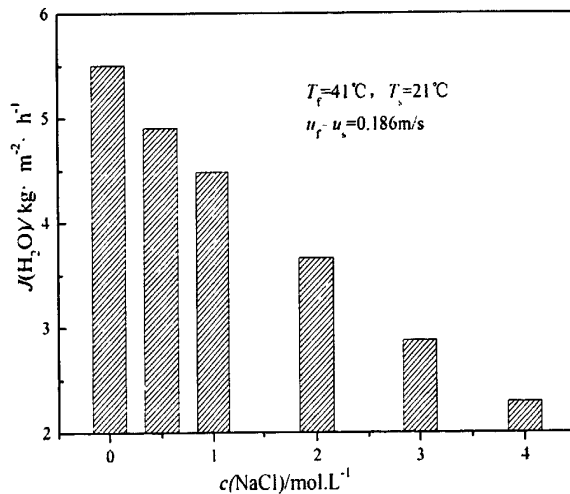


图 2-7 盐浓度对水蒸气跨膜通量的影响

Fig.2-7 Influence of salinity in on H_2O flux

热侧为纯水或NaCl溶液，冷侧为纯水，盐浓度对水蒸气跨膜通量的影响如图2-7所示。从图2-7可以看出，热侧和冷侧膜组件入口温度、膜两侧流速一定时，随着热侧

NaCl浓度的增大,水蒸气的跨膜通量逐渐减小。热侧为纯水时,通量为 $5.5 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$; NaCl浓度为 $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ 时,通量为 $4.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; NaCl浓度为 $4 \text{ mol}/\text{L}$ 时,通量为 $2.29 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。水蒸气的跨膜通量减小的原因是:一方面,盐浓度的增大使得膜两侧浓度差增大,由于渗透蒸馏的作用,部分水蒸气从冷侧向热侧传递;另一方面,盐浓度的增大导致溶液的黏度增大,降低了溶液表面的水蒸气压,膜蒸馏传质推动力减小。由于以上两方面原因造成水蒸气的跨膜通量随热侧盐浓度的增大而减小。

2.4 本章小结

- (1) 热侧入口温度的升高能够提高传质推动力,增大水蒸气的跨膜通量。
- (2) 流体流速的增大使得膜表面流体的湍流程度加剧,减小了膜表面与主体相之间的边界层厚度,增大了对流传热系数,强化了过程传热,削弱了温度极化,有利于膜蒸馏过程挥发性物质的传质。
- (3) 热侧含有盐时能够降低膜两侧的水蒸气压差,提高溶液的黏度,由于膜蒸馏和渗透蒸馏两方面的作用导致水蒸气的跨膜通量减小。

第三章 膜蒸馏分离水中 HCl 的传质性能研究

膜蒸馏是以温差引起的蒸气压梯度为传质推动力的新型膜分离技术,常被看作是一种脱盐技术,也可用于脱除水中的挥发性物质(如 NH_3 、 HCl 、 H_2S 等)。本章拟采用直接接触式膜蒸馏(DCMD)分离水中的 HCl,分别将平板式膜组件和中空纤维式膜组件用于 DCMD 过程,以 HCl 的摩尔通量、总传质系数和选择性分离系数为考察其分离性能的技术指标。

3.1 平板式膜组件实验

3.1.1 理论部分

3.1.1.1 HCl 膜通量的计算

在膜蒸馏过程中, HCl 的膜通量用式 (3-1) 求算:

$$J(\text{HCl}) = K(c_{f,0}^0 - c'_{f,0}) \quad (3-1)$$

3.1.1.2 传质阻力分析

DCMD 分离易挥发物质基本分四步完成:易挥发物质从热侧主体传递到热侧膜表面;易挥发物质在热侧膜表面汽化;易挥发物质透过膜孔扩散传递到冷侧;易挥发物质在冷侧膜表面重新冷凝,进入冷侧主体相。膜蒸馏过程总传质阻力($1/K$)包括膜两侧边界层阻力 ($1/K_f$ 、 $1/K_s$) 和跨膜传质阻力 ($1/K_m$), 即

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_f} + \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s} \quad (3-2)$$

式 (3-2) 中, K 为总传质系数, K_f 、 K_m 和 K_s 分别料液相传质系数、膜相传质系数和吸收液相传质系数, 单位均为 m/s 。

化学吸收膜蒸馏脱除挥发性物质, 由于吸收液界面处发生的化学反应是快速不可逆的, 故吸收液侧的传质阻力 ($1/K_s$) 相对于整个膜过程的传质阻力较小, 可忽略不计^[31]。故式(3-2)可简化为:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_f} + \frac{1}{K_m} \quad (3-3)$$

3.1.1.2 总传质系数的推导

取膜组件流道的任一微元段为 dx , 对膜组件内总的 HCl 进行物料衡算, 跨膜传质示意图见图 3-1。

$$-Q_f dc = K(c_f - c_s) dA \quad (3-4)$$

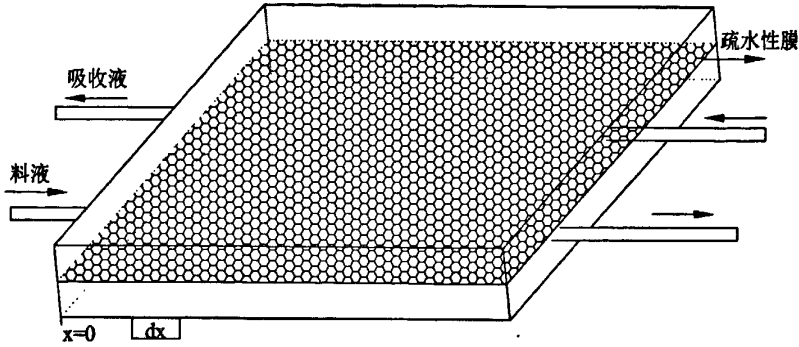


图 3-1 平板式膜组件传质示意图 (DCMD)

Fig.3-1 Schematic of mass transfer for flat membrane module in DCMD

吸收液侧采用氢氧化钠溶液对透过膜的 HCl 进行化学吸收, 由于吸收液界面处发生的化学反应是快速不可逆的, 吸收液侧的传质阻力相对于整个膜过程的传质阻力较小, 可忽略不计。只要吸收液过量, 可以假定透过膜的 HCl 在微孔膜与吸收液界面处的浓度为零 (即 $c_s \approx 0$)。故式 (3-4) 可简化为:

$$-Q_f dc = Kc_f dA \quad (3-5)$$

边界条件为: 膜组件进口 (料液侧), $A=0$, $c=c_{f,0}$; 膜组件出口 (料液侧), $A=A$, $c=c_{f,x}$ 。对式 (3-5) 进行积分得:

$$\ln \frac{c_{f,0}}{c_{f,x}} = \frac{KA}{Q_f} \quad (3-6)$$

式 (3-6) 中, Q_f 为料液侧流体流量, m^3/s ; A 为有效膜面积, m^2 ; K 为总传质系数, m/s ; $c_{f,0}$, $c_{f,x}$ 分别为膜组件料液侧进、出口 HCl 的浓度, mol/L 。

实验采用间歇式操作, 对料液贮瓶内总的 HCl 进行物料衡算:

$$-d(Vc_0) = Q_f(c_{f,0} - c_{f,x}) dt \quad (3-7)$$

$$V = V_0 - \frac{JA}{\rho} t \quad (3-8)$$

$$-d(Vc_0) = -c_{f,0} dV - V dc_{f,0} = c_{f,0} \frac{JA}{\rho} dt - (V_0 - \frac{JA}{\rho} t) dc_{f,0} \quad (3-9)$$

式(3-7)、(3-8) 结合得:

$$-d(Vc_0) = Q_f c_{f,0} [1 - \exp(-\frac{KA}{Q_f})] dt \quad (3-10)$$

式 (3-9)、(3-10) 结合, 并代入边界条件进行积分, 求得:

$$\ln \frac{c_{f,0}^0}{c'_{f,0}} = -\ln\left(1 - \frac{JA t}{m_0}\right) \frac{\rho\{Q_f[1 - \exp(-KA/Q_f)] - JA/\rho\}}{JA} \quad (3-11)$$

令

$$B = \frac{\rho\{Q_f[1 - \exp(-KA/Q_f)] - JA/\rho\}}{JA}$$

得

$$\ln \frac{c_{f,0}^0}{c'_{f,0}} = -B \ln\left(1 - \frac{JA t}{m_0}\right) \quad (3-12)$$

式 (3-12) 中, $c_{f,0}^0$ 、 $c'_{f,0}$ 分别为 0 时刻和 t 时刻料液侧膜组件入口处 HCl 的浓度, 实验过程中可通过取样测定。以 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ 对 $-\ln(1 - JA t/m_0)$ 作图, 并进行线性拟合, 由直线斜率 B 可求得总的传质系数。

3.1.1.3 选择性分离系数的推导

在膜蒸馏过程中, 气态 HCl 透过膜传递的同时水蒸气也将透过膜孔传递, 如何有选择性地提高 HCl 透过膜的速率, 是提高酸性废水去除 HCl 效率的一个重要指标, 本文采用选择性分离系数 β 表示。 β 是描述挥发性物质分离性能的参数, 定义如下:

$$\beta = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)} \quad (3-13)$$

式 (3-13) 中, y 、 x 分别为 HCl 在吸收液侧和料液侧的质量分数; $1-y$ 、 $1-x$ 分别为水蒸气在吸收液侧和料液侧的质量分数。由于 x 、 y 都接近于零, 因此 $\beta \approx y/x$ 。

故

$$\beta = \frac{-\rho d(Vc_{f,0})}{c_{f,0} JA dt} \quad (3-14)$$

结合式 (3-8) 得微分方程:

$$\frac{dc_{f,0}}{c_{f,0}} = \frac{JA(\beta-1)dt}{JA t - m_0} \quad (3-15)$$

对式 (3-15) 进行积分得:

$$\ln \frac{c_{f,0}^0}{c'_{f,0}} = -(\beta-1) \ln\left(1 - \frac{JA t}{m_0}\right) \quad (3-16)$$

以 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ 对 $-\ln(1 - JA t/m_0)$ 作图可得一条直线, 由直线斜率即可求得选择性分离系数 β 。

3.1.2 实验部分

3.1.2.1 实验用膜及膜组件

实验用平板膜基本技术参数见第二章表 2-1, 实验用膜组件 (2#) 为实验室自制, 有效膜面积为 0.011m^2 。

3.1.2.2 实验试剂

表 3-1 实验试剂
Table 3-1 Experimental reagent

试剂名称	纯度	生产厂家
盐酸	分析纯 (AR)	北京化工厂
硫酸	分析纯 (AR)	北京化工厂
氯化钠	分析纯 (AR)	北京化工厂
氢氧化钠	分析纯 (AR)	北京化工厂
乙醇	分析纯 (AR)	北京化工厂
硝酸银	分析纯 (AR)	天津市赢达稀贵化学试剂厂
铬酸钾	分析纯 (AR)	汕头市西陇化工有限公司
酚酞	指示剂	北京益利精细化学品有限公司

3.1.2.3 实验装置

实验装置见第二章图 2-2。

3.1.2.4 氯离子浓度测定方法

实验过程中采用硝酸银滴定法 (GB11896-89)^[87]测定溶液中氯离子浓度。

3.1.3 结果与讨论

3.1.3.1 料液入口温度对传质的影响

料液为盐酸溶液, $\text{pH}_f=0.98$, 吸收液为氢氧化钠溶液, $\text{pH}_s=12.2$ 。膜两侧流速均为 0.186m/s , 吸收液入口温度保持在 20°C , 改变料液入口温度, HCl 摩尔通量随料液入口温度变化关系如图 3-2 所示。由图可以看出 HCl 摩尔通量随料液入口温度的升高而增大。温度的升高降低了料液相溶液黏度, 增大 HCl 在水中的扩散系数, 故适当地升高温度有利于 HCl 的传质。

图 3-3 表明, 随料液入口温度的增大, 水蒸气的跨膜通量亦增大。水的蒸气压随温度升高呈指数关系上升, 在吸收液侧温度不变的情况下, 料液入口温度升高, 膜两侧水的蒸气压差逐渐增大, 故水蒸气跨膜通量增大。水蒸气的跨膜传递稀释了吸收液,

影响 HCl 的传质,因此在采用膜蒸馏法分离 HCl 过程中,必须设法抑制水的传递以提高 HCl 分离效率。

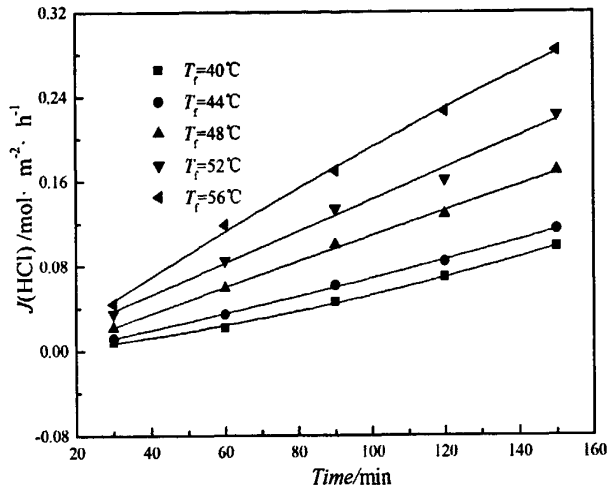


图 3-2 料液入口温度对 HCl 摩尔通量的影响

Fig.3-2 Influence of temperature in the feed on HCl flux

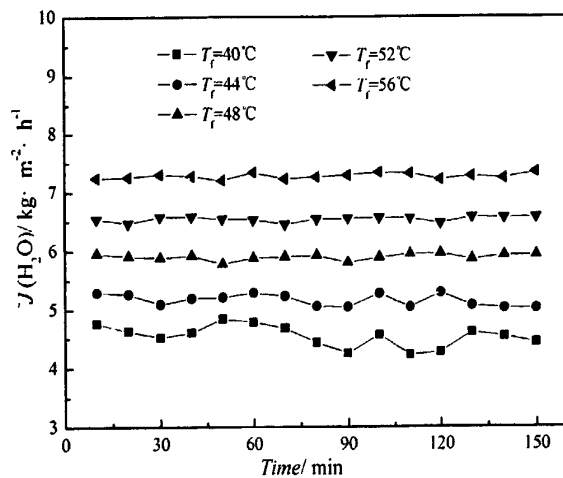
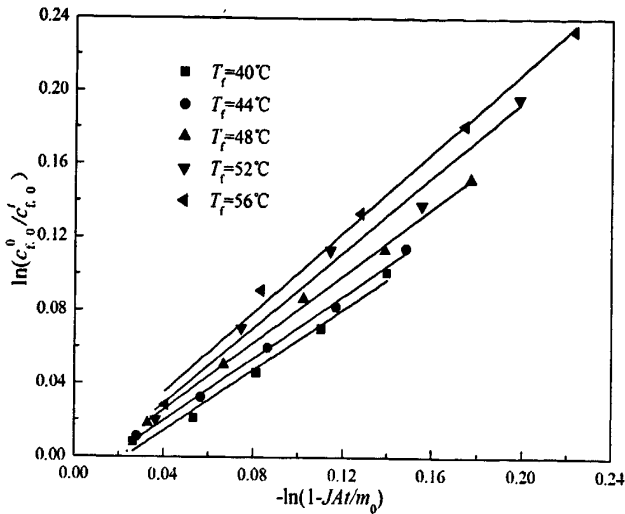
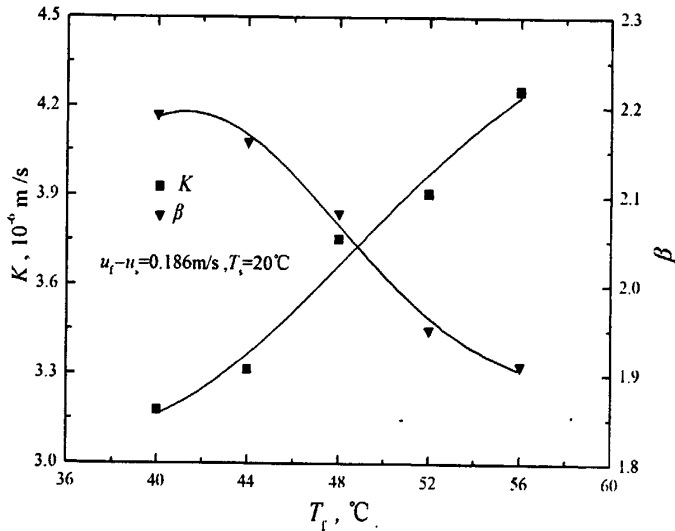


图 3-3 料液入口温度对水蒸气跨膜通量的影响

Fig.3-3 Influence of temperature in the feed on H₂O flux

根据不同时刻测定的 HCl 浓度,以 $\ln c'_{f,0}/c'_{f,0}$ 对 $-\ln(1-JAt/m_0)$ 作图,结果如图 3-4 所示。图 3-4 很好地印证了式 (3-12) 所揭示的直线关系,根据直线斜率可计算出总传质系数 K 和选择性分离系数 β (图 3-5),并将总传质系数的负对数 $-\ln K$ 对料液入口温度的倒数 $1/T_f$ 作图,结果见图 3-6。

图 3-4 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ 与 $-\ln(1-JAt/m_0)$ 关系图 (DCMD)Fig.3-4 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ vs. $-\ln(1-JAt/m_0)$ in DCMD图 3-5 料液入口温度对 K 和 β 的影响Fig.3-5 Influence of temperature in the feed on K and β

由图 3-5 可知, 总传质系数随料液入口温度的升高而增大, 选择性分离系数随料液入口温度的升高而减小。温度升高 16°C , 总传质系数 K 由 $3.18 \times 10^{-6} \text{m/s}$ 增加到 $4.26 \times 10^{-6} \text{m/s}$, 增大了 34%; 选择性分离系数 β 减小了 12.8%。总传质系数增大的原因是: 温度的升高使得料液中 HCl 的蒸气压增大, 进而增大膜两侧 HCl 的蒸气压差, 增加了传质推动力; 料液黏度减小, HCl 的扩散系数增大; 边界层厚度减小, 温差极化现象减弱, 边界层的传质阻力减小, 因此升高温度能够提高 HCl 的传质效率。升高料液入口温度对 HCl 的传质固然有益, 但温度的升高会增大料液中水的蒸气压, 从而膜两侧水的蒸气压差增大, 同时水蒸气的扩散系数亦增大, 这两方面因素使得水蒸气的跨膜通量增大 (如图 3-3 所示), 最终导致选择性分离系数降低。

图 3-6 表明, $-\ln K$ 与 $1/T_f$ 呈现良好的线性关系, 这与于伯杉等^[31]提出的“传质系数 K 的自然对数和绝对温度 T 的负倒数之间呈现良好的线性关系, 即 $\ln K = \ln K^0 - A/T$ ”结论一致。

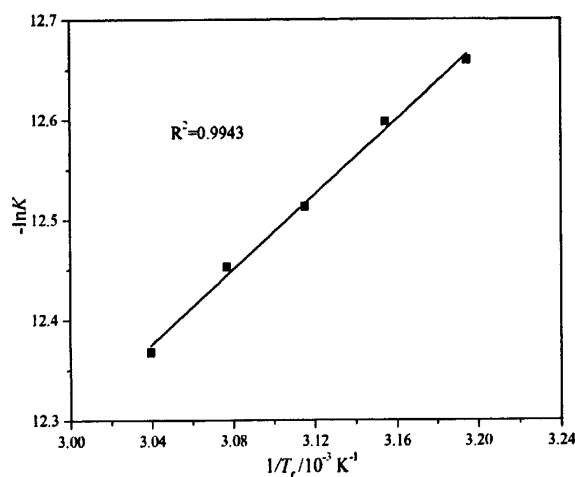


图 3-6 $-\ln K$ 与 $1/T_f$ 关系图

Fig.3-6 $-\ln K$ vs. $1/T_f$ in DCMD

3.1.3.2 料液侧流速对传质的影响

料液为盐酸溶液, 吸收液为氢氧化钠溶液, 保持料液入口温度 52.3°C , 吸收液入口温度控制在 20°C , 吸收液流速 0.145m/s , 料液流速控制在 $0.145\text{m/s} \sim 0.273\text{m/s}$ 之间, 根据实验结果计算得 HCl 的摩尔通量随料液流速变化如图 3-7 所示。图 3-7 表明, 提高料液侧流速能够增大 HCl 的摩尔通量。料液流速的增大加剧了膜表面流体的湍流程度, 缩小了膜表面与主体相之间的边界层厚度, 强化了边界层的传热, 减弱了温差极化和浓差极化, 使得 HCl 的摩尔通量增大。

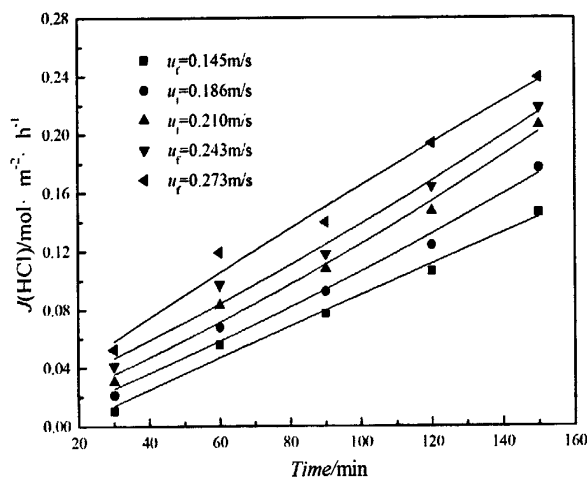


图 3-7 料液侧流速对 HCl 摩尔通量的影响

Fig.3-7 Influence of flow rate in the feed side on HCl flux

为了考察料液侧流速对总传质系数和选择性分离系数的影响, 分别以 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ 对 $-\ln(1-JAt/m_0)$ 作图 (图 3-8), 求出 K 和 β , 进而以 K 、 β 对料液侧流速 u_f 作图 (图 3-9)。

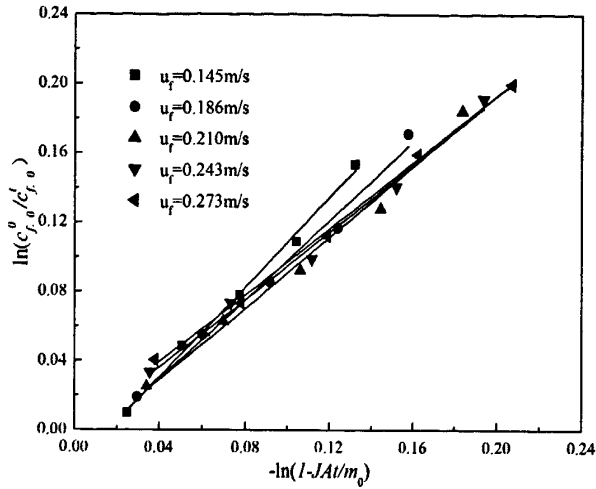


图 3-8 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ 与 $-\ln(1-JAt/m_0)$ 关系图

Fig.3-8 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ vs. $-\ln(1-JAt/m_0)$ in DCMD

图 3-9 表明, 随料液侧流速增大, 总传质系数增大, 选择性分离系数减小。料液流速的增大导致膜表面流体的湍流程度加剧, 减小了膜面与料液主体相之间的边界层厚度, 强化了边界层的传热, 减弱了温差极化和浓差极化, 使得总传质系数增大。由于水蒸气跨膜通量也随着料液侧流速的增大而增大, 导致选择性分离系数减小, 与升高料液侧入口温度有相似的变化规律。

选择性分离系数在一定程度上可作为 HCl 和水蒸气竞争透过疏水性微孔膜的反映, 选择性分离系数减小不利于 HCl 的分离。综合图 3-5 和图 3-9 可知, 升高料液侧入口温度和增大料液流速均能提高总传质系数, 但选择性分离系数却在减小。通过工艺条件的改变, 增大总传质系数的同时尽可能地抑制选择性分离系数的减小, 这将更有利于 HCl 的传质。

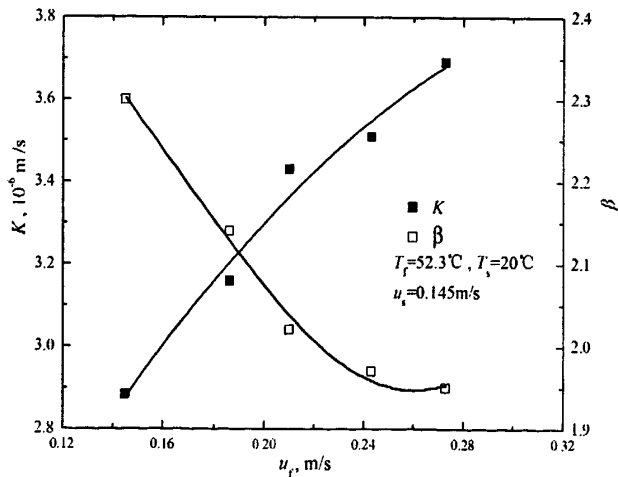


图 3-9 料液侧流速对 K 和 β 的影响

Fig.3-9 Influence of flow rate in the feed side on K and β

3.1.3.3 吸收液侧流速对传质的影响

料液为盐酸溶液, $\text{pH}_f=1.14$, 吸收液为氢氧化钠溶液, $\text{pH}_s=12.5$, 保持料液入口温度 53°C , 吸收液入口温度 20°C , 料液流速 0.186m/s , 吸收液流速变化对 HCl 摩尔通量的影响如图 3-10 所示。图 3-10 表明, 吸收液侧流速增大能够提高 HCl 的摩尔通量, 其变化规律与增大料液侧流速相似, 但 HCl 的摩尔通量变化幅度相对较小。随着吸收液侧流速的增大膜在吸收液侧的传质阻力逐渐减小, 对挥发性物质的传质有利, 但由于吸收液侧的传质阻力较小, 其变化对总的传质阻力影响不明显, 因此 HCl 的摩尔通量变化幅度不大。

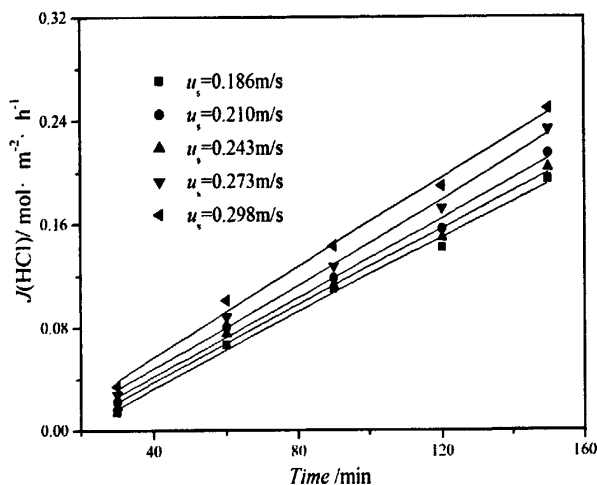


图 3-10 吸收液侧流速对 HCl 摩尔通量的影响

Fig.3-10 Influence of flow rate in the strip side on HCl flux

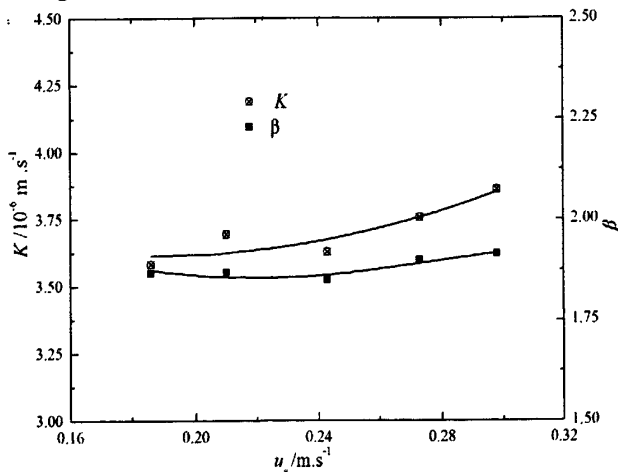


图 3-11 吸收液侧流速对 K 和 β 的影响

Fig.3-11 Influence of flow rate in the strip side on K and β

根据实验结果计算得总传质系数、选择性分离系数与吸收液侧流速之间的关系如图 3-11 所示。从图 3-11 可以看出, 吸收液侧流速的变化对总传质系数和选择性分离系数的影响不大。由于吸收液侧的传质阻力较小, 其变化对总的传质阻力影响不明显,

在前述传质阻力分析时忽略了吸收液侧阻力对膜蒸馏传质过程的影响，这里通过实验证实了理论分析的正确性。

3.1.3.4 料液中硫酸浓度对传质的影响

料液为盐酸和硫酸的混合液，在盐酸浓度相同的情况下分别加入不同量的浓硫酸，料液中硫酸起始浓度分别为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mol/L。料液侧、吸收液侧入口温度分别为 49.8℃、20℃，膜两侧流体流速均为 0.21m/s。HCl 的摩尔通量随硫酸浓度变化关系见图 3-12。由图 3-12 能够看出，HCl 的摩尔通量随着料液中硫酸浓度的增大而增大。可能的缘故是料液中硫酸浓度的增大能够提高 HCl 的挥发性，气相中 HCl 的含量增加，故 HCl 的摩尔通量增大。

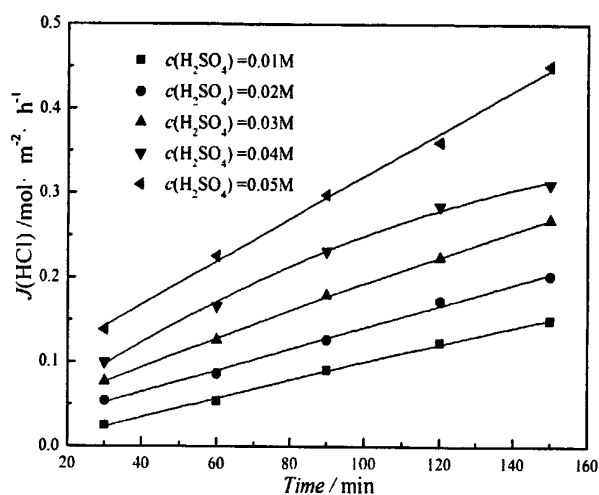


图 3-12 料液中硫酸浓度对 HCl 摩尔通量的影响

Fig.3-12 Influence of H_2SO_4 concentration in the feed on HCl flux

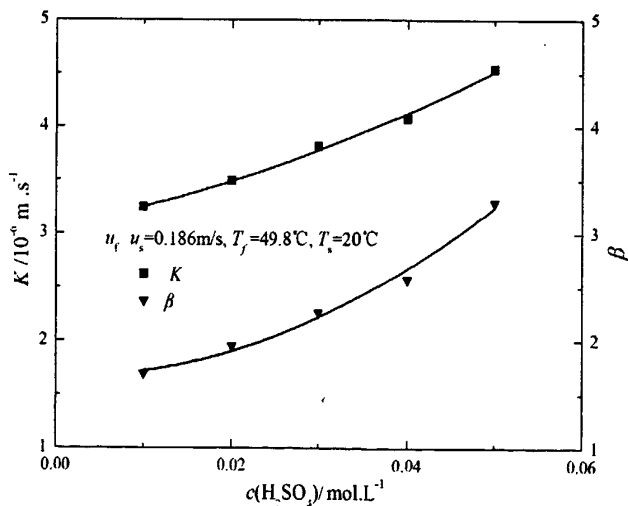


图 3-13 料液中硫酸浓度对 K 和 β 的影响

Fig.3-13 Influence of H_2SO_4 concentration in the feed on K and β

料液中硫酸浓度对 K 和 β 的影响如图 3-13 所示。由图 3-13 可知，料液中硫酸浓度的增大时总传质系数和选择性分离系数均增大，有利于 HCl 的分离。一方面，料液中硫酸浓度的增大， pH_f 值减小， H^+ 浓度增大，料液中的 HCl 挥发性增大，强化了膜蒸馏过程的传质，故总的传质系数增大；另一方面，由于料液黏度的增大，水蒸气的跨膜通量减小，因此选择性分离系数亦随硫酸浓度的增大而增大。

3.2 中空纤维膜组件实验

中空纤维膜组件具有有效接触面积大、填充密度高、无需支撑体等优点，在废水处理、中水回用、饮用水净化等方面应用日趋广泛。本节将中空纤维膜组件用于膜蒸馏过程，考察其对 HCl 的传质分离性能，以期为工业化应用提供实验依据。

3.2.1 理论部分

3.2.1.1 总传质系数的推导

实验过程中料液走管程，吸收液走壳程。当膜蒸馏传质过程处于稳态时，首先对中空纤维膜组件中的单根膜丝进行质量衡算，由单根膜丝推广到整个膜组件，进而导出总的传质系数。单根膜丝膜蒸馏传质过程如图 3-14 所示。

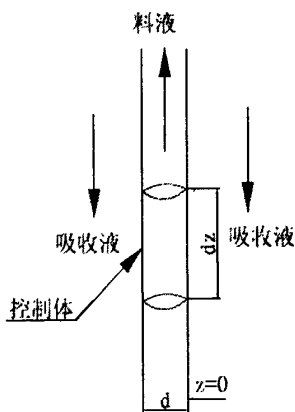


图 3-14 单根膜丝跨膜传质过程示意图 (DCMD)

Fig. 3-14 Schematic of mass transfer for a single hollow fiber in DCMD

如图 3-14 所示，挥发性溶质沿中空纤维膜丝管程（料液侧）流体流动方向上减小的量等于透过单位膜面积到达壳程（吸收液侧）的量，即：

$$-\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 u_f dc = K\pi d(c_f - c_f')dz \quad (3-17)$$

式 (3-17) 中， d 为中空纤维膜丝的直径， m ； u_f 为料液在管程中的流速， m/s ； c_f 为膜丝中任一点的浓度， mol/L ； c_f' 为微孔-吸收液界面处的浓度， mol/L ； K 为挥发性溶质的总传质系数， m/s 。

对式 (3-17) 进行整理：

$$-\frac{dc}{(c_f - c_f')} = \frac{4K}{u_f d} dz \quad (3-18)$$

挥发性溶质在微孔—吸收液界面处与吸收液发生的化学反应是快速、不可逆的，故可以假定界面处浓度 $c_f' \approx 0$ ，于是式 (3-18) 可简化为：

$$-\frac{dc}{c_f} = \frac{4K}{u_f d} dz \quad (3-19)$$

积分约束条件为： $z=0$ 时（料液入口处）， $c_f = c_{f,0}$ ； $z=l$ 时， $c_f = c_{f,l}$ （料液出口处），对式 (3-19) 进行积分得：

$$\ln \frac{c_{f,0}}{c_{f,l}} = \frac{4Kl}{u_f d} \quad (3-20)$$

$$c_{f,l} = c_{f,0} \cdot \exp\left(-\frac{4Kl}{u_f d}\right) \quad (3-21)$$

式 (3-21) 中， l 为膜丝的有效接触长度，m。

在 DCMD 过程中，料液经由蠕动泵进入中空纤维膜组件管程后再返回料液贮瓶，吸收液经由蠕动泵进入中空纤维膜组件壳程后再返回吸收液贮瓶，两个循环流动以“逆流”的方式进行。根据物料衡算，单位时间内管程中间减少的挥发性溶质的量等于壳程吸收液接收的挥发性溶质的量，即：

$$-V_f \frac{dc}{dt} = n\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 u_f (c_{f,0} - c_{f,l}) \quad (3-22)$$

式 (3-22) 中， V_f 是料液体积， m^3 ； n 为中空纤维膜丝的根数。

将式 (3-21) 代入式 (3-22) 中，得：

$$-V_f \frac{dc}{dt} = n\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 u_f c_{f,0} \left[1 - \exp\left(-\frac{4Kl}{u_f d}\right)\right] \quad (3-23)$$

液体在管程中的流动速率比挥发性溶质传质速率快的多，且吸收液过量，故 $\frac{4Kl}{u_f d}$ 的值很小，依据泰勒公式展开， $\exp\left(-\frac{4Kl}{u_f d}\right) \approx 1 + \left(-\frac{4Kl}{u_f d}\right)$ ，并将其代入式 (3-23) 整理得：

$$-V_f \frac{dc}{dt} = n\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 u_f \cdot \frac{4Kl}{u_f d} \quad (3-24)$$

中空纤维膜总的有效接触面积为 A ， $A = n \cdot \pi \cdot d \cdot l$ ，故式 (3-23) 可简化为：

$$-V_f \frac{dc}{dt} = KAc_{f,0} \quad (3-25)$$

其中

$$V_f = V_{f,0} - \frac{JA}{\rho}t \quad (3-26)$$

结合式 (3-25)、(3-26)，并进行积分得：

$$-\int_{c'_{f,0}}^{c''_{f,0}} \frac{dc_{f,0}}{c_{f,0}} = \int_0^t \frac{KA}{V_{f,0} - \frac{JA}{\rho}t} dt \quad (3-27)$$

对 (3-27) 进行化简整理得：

$$\ln \frac{c''_{f,0}}{c'_{f,0}} = -K \frac{\rho}{J} \ln\left(1 - \frac{JA}{\rho V_{f,0}} \cdot t\right) = -K \frac{\rho}{J} \ln\left(1 - \frac{JA t}{m_0}\right) \quad (3-28)$$

式 (3-28) 中， $c''_{f,0}$ 、 $c'_{f,0}$ 分别为实验开始时和 t 时刻管程进口处挥发性溶质的浓度，mol/L； J 为跨膜通量， $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ； m_0 为料液初始质量，kg； ρ 为料液密度， kg/m^3 。以 $\ln c''_{f,0}/c'_{f,0}$ 对 $-\ln(1 - JA t/m_0)$ 作图，依据直线斜率可求得总传质系数 K 。

3.2.1.2 选择性分离系数的推导

选择性分离系数的推导过程与 3.1.1.3 中的推导过程基本相同。

$$\ln \frac{c''_{f,0}}{c'_{f,0}} = -(\beta - 1) \ln\left(1 - \frac{JA t}{m_0}\right) \quad (3-29)$$

以 $\ln c''_{f,0}/c'_{f,0}$ 对 $-\ln(1 - JA t/m_0)$ 作图可得一条直线，由直线斜率即可求得选择性分离系数 β 。

3.2.2 实验部分

3.2.2.1 实验装置图

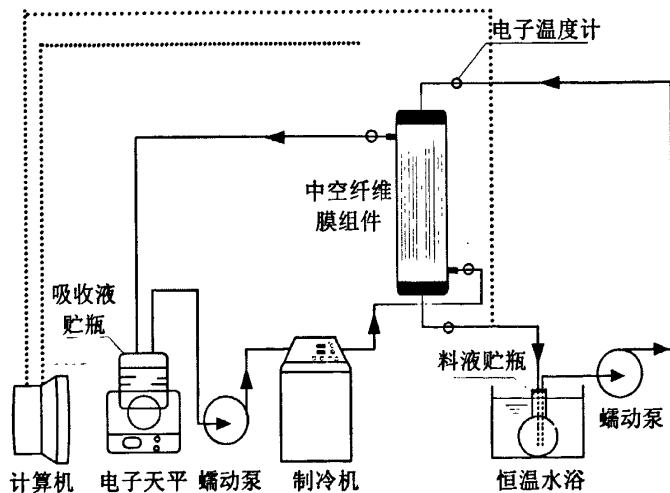


图3-15 DCMD (中空纤维式膜组件) 实验装置图

Fig.3-15 The experimental setup of DCMD (hollow fiber module)

中空纤维膜组件实验装置如图3-15所示。实验是一个双循环的过程，料液经加热后由蠕动泵从料液贮瓶泵入中空纤维膜组件管程，料液中挥发性物质透过膜孔传质，溶液流回料液贮瓶；吸收液由蠕动泵从吸收液贮瓶泵入中空纤维膜组件壳程，在吸收由料液侧传递过来的HCl之后流回吸收液贮瓶。两个循环在膜组件中的水流方向为“逆流”形式，通过计算机监测电子温度计和电子天平示数的变化。

3.2.2.2 中空纤维膜组件设计

实验采用的中空纤维膜材质为聚偏氟乙烯 (PVDF)，膜丝直径 (内径/外径) 为 $d_{in}/d_{out}=0.8/1.1\text{mm}$ ，中空纤维膜材料由天津工业大学提供。中空纤维膜组件采用内径 $D_{in}=17.0\text{mm}$ ，外径 $D_{out}=19.0\text{mm}$ 的玻璃管为组件壳体，膜丝的有效长度 $l=0.22\text{m}$ ，组件的两端采用环氧树脂进行密封，中空纤维膜组件基本技术参数见表 3-2。实验过程中，料液走管程，吸收液走壳程，采用“逆流”的操作方式。

表 3-2 中空纤维膜组件基本技术参数

Table 3-2 Basic parameters of hollow fiber membrane modules

编号	d_{in}/mm	d_{out}/mm	A/m^2	$n/\text{根}$	$\Phi/\%$	D_{in}/mm	D_{out}/mm	l/m
1	1.1	0.8	0.037	48	20	17	19	0.22
2	1.1	0.8	0.055	72	30	17	19	0.22

3.2.3 结果与讨论

3.2.3.1 料液温度对传质的影响

图 3-16 为采用 2#中空纤维膜组件时，温度对 HCl 摩尔通量的影响。结果表明，随着料液入口温度的升高，HCl 的摩尔通量逐渐增大，与采用平板膜组件得出的实验结果是一致的。由图 3-17 可知，总传质系数随料液入口温度的升高而增大，选择性分离系数随料液入口温度的升高而减小。

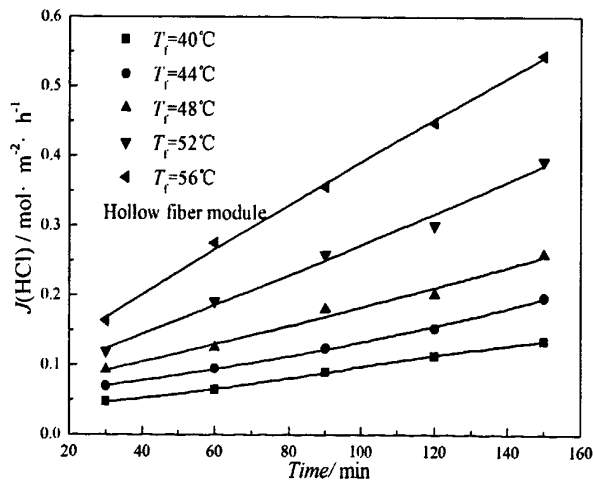


图 3-16 料液入口温度对 HCl 摩尔通量的影响 (中空纤维膜组件)

Fig.3-16 Influence of temperature in the feed on HCl flux (hollow fiber membrane module)

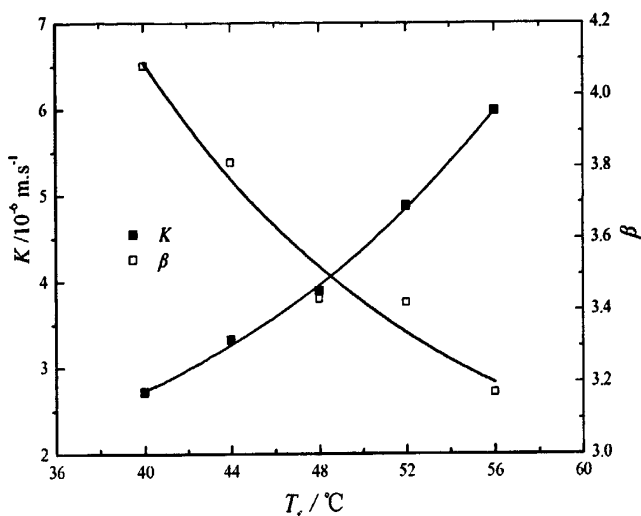


图 3-17 料液入口温度对 K 和 β 的影响 (中空纤维膜组件)

Fig.3-17 Influence of temperature in the feed on K and β (hollow fiber membrane module)

3.2.3.2 封装分率对传质的影响

中空纤维膜组件大多采用管式(平直型),这种形式的膜组件制备工艺相对简单,已实现大规模的工业化应用,但这种类型的膜组件也有其不足之处:由于装填于管内的中空纤维膜丝是随机分布的,因此在正常运行时可能导致设备壳程流体分布不均匀,局部形成壳程缝隙,存在死区、沟流等非理想状态,这种现象称之为沟流效应。沟流效应严重影响膜过程的分离效果,“实际膜分离效果与理论预测值的差距可达40%~70%”^[88]。丁忠伟等人^[89]对中空纤维膜组件中的沟流效应进行了数值模拟研究,结果表明,中空纤维膜组件的封装分率的提高能够降低沟流效应。基于这样的思考,我们采用不同的封装分率进行实验研究,考察封装分率对传质的影响。

通常将封装分率(Packing Density)^[76]定义为中空纤维膜丝总的表面积与膜组件内表面积之比,用公式表示就是:

$$\Phi = n \times (d_{out}/D_{in})^2 \quad (3-30)$$

式(3-30)中, n 为纤维根数, d_{out} 、 D_m 分别为纤维丝外径和膜组件内径, mm。

表 3-3 封装分率对 K 和 β 的影响

Table 3-3 Influence of packing density on K and β

编号	封装分率 Φ	总传质系数 $K, \times 10^{-6} \text{ m/s}$	选择性分离系数 β
1	20%	4.13	2.76
2	30%	5.44	2.58

膜蒸馏实验过程中,料液为盐酸溶液,吸收液为氢氧化钠溶液,膜两侧流速均为0.243m/s,料液、吸收液入口温度分别保持在53.5°C、20°C。分别采用封装分率为20%、30%的两种组件进行实验,从图3-18能够看出,随着封装分率增大,HCl的摩尔通量增大。提高组件的封装分率能够削弱沟流效应,使壳程(吸收液)流体分布趋于均匀,

强化了膜蒸馏过程的传质。封装分率较小时，壳程流道内流体分布很不均匀，局部存在死区，膜面积得不到充分利用，降低了组件的利用效率，而提高封装分率能够改善壳程流道内流体分布，减弱了沟流效应对传质的影响。由表3-3可知，提高封装分率，总的传质系数增大，选择性分离系数略有减小。

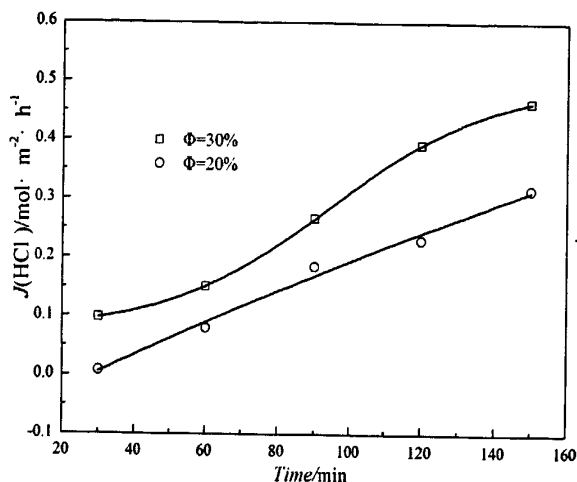


图 3-18 封装分率对 HCl 摩尔通量的影响

Fig.3-18 Influence of packing density on HCl flux

3.2.3.3 起始浓度对传质的影响

料液为盐酸溶液，吸收液为氢氧化钠溶液，膜两侧流速均为 0.21m/s，料液、吸收液入口温度分别保持在 54℃、20℃。料液起始浓度对总传质系数和选择性分离系数的影响见图 3-19，由图 3-19 可知，随着料液浓度的增大，总传质系数略有减小，选择性分离系数变化不大。可能的原因是起始浓度增大，料液黏度增大，从而导致挥发性溶质的传质系数有所降低。

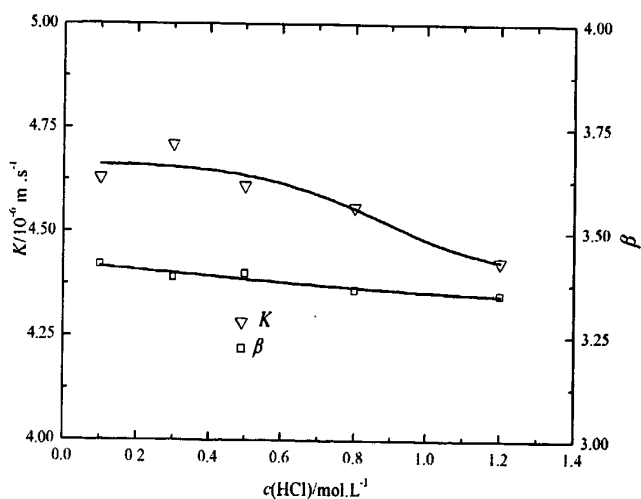
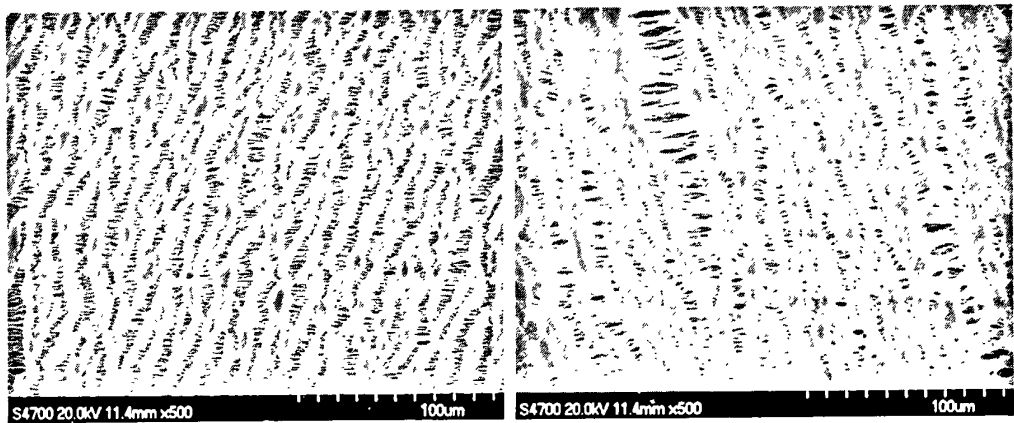


图 3-19 料液起始浓度对 K 和 β 的影响

Fig.3-19 Influence of initial concentration in the feed on K and β

3.3 膜形态结构变化对传质的影响

膜蒸馏实验过程中，膜的一侧为强酸性溶液，另一侧为强碱性溶液。为了考察疏水性微孔膜处于强酸、强碱介质中其形态是否发生变化，我们考虑通过扫描电镜（SEM）观察实验前后膜的表面或断面形态结构。图 3-20 为 PTFE 平板膜实验前后膜表面的电镜照片，对比图 3-20 (a)、(b) 能够看出，新膜的表面结构很规则，而实验后膜表面局部膜孔有所增大，但整体结构变化不大。图 3-21 为 PVDF 中空纤维膜实验前后膜断面（局部）的电镜照片，对比图 3-21 (a)、(b) 不难看出，实验前后 PVDF 膜的断面结构几乎没有发生变化。综合图 3-20、图 3-21 能够得出，PTFE、PVDF 膜具有很强的耐强酸（碱）、抗腐蚀性能，结构性质稳定，能够用于酸洗废水的处理。

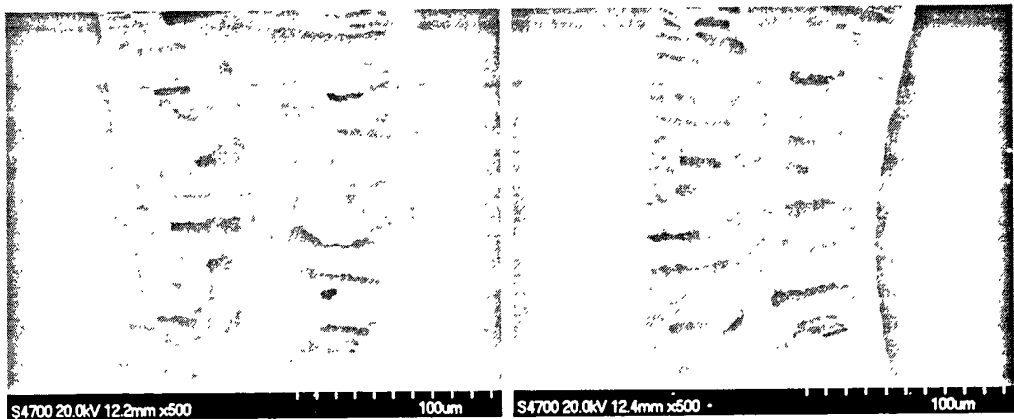


(a) 新膜的电镜照片

(b) 实验后膜的电镜照片

图 3-20 实验前后膜表面电镜照片对比 (PTFE 膜, $r=0.1\mu\text{m}$)

Fig.3-20 Comparison of membrane structure before and after experiment(surface)

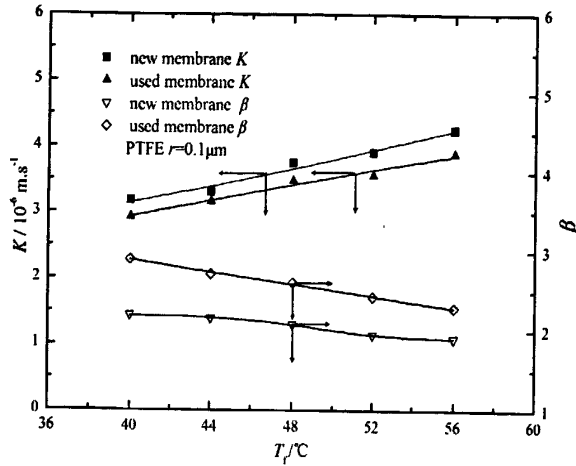


(a) 新膜的电镜照片

(b) 实验后膜的电镜照片

图 3-21 实验前后膜断面电镜照片对比 (PVDF 膜)

Fig.3-21 Comparison of membrane structure before and after experiment(section)

图 3-22 膜形态变化对 K 和 β 的影响Fig.3-22 The change of membrane morphology influences on K and β

在相同实验条件下，分别以新膜和用后经过清洗的膜进行实验（采用 PTFE 膜），比较两组实验过程中总传质系数和选择性分离系数的变化，实验结果表明（如图 3-22），与新膜相比，清洗后的膜再次用于实验时，总传质系数略有增大，选择性分离系数稍有减小，但总体变化不大，说明膜形态的变化对膜蒸馏传质过程的影响不大。

3.4 本章小结

(1) 根据 DCMD 分离挥发性物质的基本原理，分析了膜蒸馏过程的传质阻力，推导了膜蒸馏分离挥发性溶质的总传质系数和选择性分离系数，并分别建立了适用于平板式膜组件和中空纤维式膜组件的数学模型，利用数学模型和实验数据能够计算出 DCMD 过程的总传质系数及选择性分离系数。理论部分所推导的数学模型不仅局限于 HCl-H₂O 研究体系，也适用于 DCMD 分离水溶液中其他挥发性溶质的过程，具有普遍的适用性。

(2) 在分别采用平板式膜组件和中空纤维式膜组件进行实验时能够得出一致的结论：提高料液入口温度，HCl 的摩尔通量增大，总传质系数增大，选择性分离系数减小。

(3) 膜两侧流速的变化对 HCl 的传质均有影响，料液侧流速对传质的影响更为显著。提高流体流速，边界层厚度缩小，温度极化和浓度极化现象减弱，HCl 的摩尔通量增大，总传质系数增大，选择性分离系数减小。

(4) 料液中硫酸浓度的增大，降低了溶液表面水的蒸气压，提高了 HCl 的挥发性，从而导致 HCl 的摩尔通量、总传质系数以及选择性分离系数都有所增大。

(5) 提高封装分率能够改善壳程流道内流体分布，减弱了沟流效应对传质的影响，增大 HCl 的摩尔通量。

(6) PTFE、PVDF 疏水性膜具有很好的耐强酸（碱）、抗腐蚀性能，处于强酸、强碱介质中其形态结构变化不大，随着运行时间的变化，总传质系数增大和选择性分离系数变化不明显。

第四章 渗透蒸馏分离水中 HCl 的传质性能研究

4.1 渗透蒸馏分离挥发性物质的基本原理

渗透蒸馏 (OD) 的传质推动力是膜两侧溶液的浓度差引起的蒸气压差 (渗透压), 膜两侧的蒸气压差与膜两侧两种溶液的活度/化学势有关。渗透蒸馏分离挥发性物质分四个连续的步骤完成: (1) 挥发性物质从料液主体相迁移到膜表面, (2) 挥发性物质在膜表面处汽化; (3) 挥发性物质选择透过疏水性微孔膜; (4) 透过膜的挥发性物质在提取相膜界面处冷凝后进入主体相被吸收液脱除。

以脱除水中的 HCl 为例, 料液为盐酸溶液, 吸收液为氢氧化钠溶液。在蒸气压差的作用下 HCl 从料液相向吸收液相传递, 当膜两侧存在浓度差 (水的活度差) 时, 水蒸气也可能发生跨膜传质现象, 水蒸气的传质方向取决于膜两侧水的活度, 如图 4-1 所示。

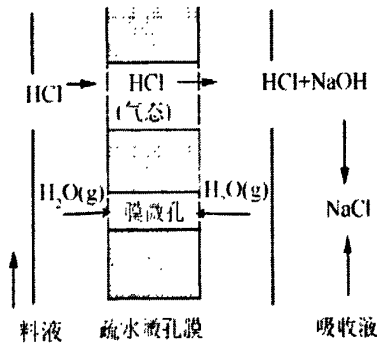


图 4-1 渗透蒸馏分离水中 HCl 的原理示意图

Fig.4-1 Schematic diagram of separating HCl by OD

4.2 渗透蒸馏过程中浓度/温度分布

4.2.1 浓度分布

渗透蒸馏法分离水中 HCl 的传质过程与采用此法浓缩果汁的传质过程不同, 渗透蒸馏浓缩果汁时跨膜传质的挥发性物质为水蒸气, 而在分离 HCl 的过程中, 挥发性物质由 HCl 和水蒸气二元混合气体组成, 水蒸气的传质方向由水在膜两侧的“浓度” (活度) 大小决定。在渗透蒸馏法分离水中 HCl 过程中, HCl 从料液相透过膜传递到吸收液相, 从而导致料液相中膜表面浓度低于主体相浓度, 吸收液相膜表面浓度高于主体相浓度, 膜两侧存在浓度边界层 (如图 4-2 所示), 相应地, 料液相中膜表面蒸气压低于主体相蒸气压, 吸收液相膜表面蒸气压高于主体相蒸气压, 这就是第一章所阐述的浓度极化现象。浓度极化的存在减弱了渗透蒸馏过程的传质推动力, 因此, 实验

过程中应通过优化操作条件尽可能地削弱浓度极化现象。

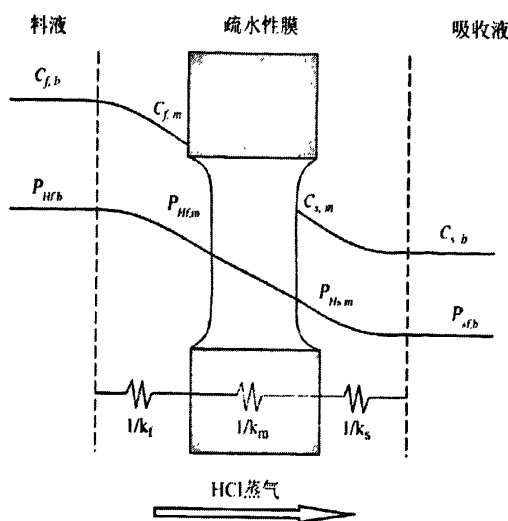


图 4-2 渗透蒸馏脱除 HCl 过程中的浓度分布图

Fig. 4-2 Concentration profile of HCl in dechlorine process by OD

4.2.2 温度分布

在膜蒸馏和渗透蒸馏分离挥发性物质时,挥发性物质在料液侧膜表面汽化需要吸收热量,透过膜的挥发性物质在吸收液侧膜表面冷凝时放出热量,从而引起膜表面温度 ($T_{f,m}$ 、 $T_{s,m}$) 与主体相温度 ($T_{f,b}$ 、 $T_{s,b}$) 不同,即主体相和膜表面之间形成一个温度边界层,这种现象称为温度极化。但在 DCMD 和 OD 两个膜分离过程中,由温度极化引起的温度分布方式不同(如图 4-3)。DCMD 过程中,料液侧膜表面温度 ($T_{f,m}$) 低于主体相温度 ($T_{f,b}$),吸收液侧膜表面温度 ($T_{s,m}$) 高于主体相温度 ($T_{s,b}$),当 $T_{f,m}$ 与 $T_{s,m}$ 趋于相等时,膜蒸馏传质推动力接近于零,故在膜蒸馏用膜的选取时必须考虑低导热性的膜材料;OD 过程中,膜两侧主体相温度基本相等 ($T_{f,b}=T_{s,b}$),膜表面温度 $T_{f,m}$ 、 $T_{s,m}$ 分别低于 $T_{f,b}$ 和高于 $T_{s,b}$,如果 $T_{s,m}$ 与 $T_{f,m}$ 之差增大时,料液侧膜表面蒸气压降低,吸收液侧膜表面蒸气压升高,跨膜蒸气压差降低,因此渗透蒸馏用膜的选取时必须考虑导热性能良好的膜材料。

图 4-3 中, Q_v 为挥发性物质跨膜传质带走的热量,与跨膜通量成正比; Q_c 温度梯度引起的导热热量,与膜两侧温差成正比。OD 过程中, Q_v 与 Q_c 方向相反,削弱了温度极化。DCMD 过程中, Q_v 与 Q_c 方向相同,增强了温度极化,降低了跨膜传质推动力,不利于过程传质。膜两侧主体相温度相等并保持不变,两侧流体均处于良好搅动状态时,跨膜温差 ($\Delta T=T_{s,m}-T_{f,m}$) 可通过式 (4-1) 求得:

$$\Delta T = \frac{N\Delta H}{h_m + (1/h_f + 1/h_s)^{-1}} \quad (4-1)$$

渗透蒸馏过程中，温差引起的蒸气压梯度与浓度差引起的蒸气压梯度方向相反，因此温差的存在降低了渗透蒸馏跨膜传质推动力，必须尽可能缩小膜两侧温差。在方程 (4-1) 的基础上对 OD 过程中膜两侧的温差进行估算($h_f = h_s = h = 1900 \text{ W/m}^2\text{K}$)，得出膜两侧温差在 0.5~0.8K 范围内，流体均处于良好搅动状态，由于膜材料的良好导热性，相对于占主导地位的扩散传质，温度极化对渗透蒸馏传质通量的影响可忽略不计^[90]。

$$N\Delta H = hA\Delta T \quad (4-2)$$

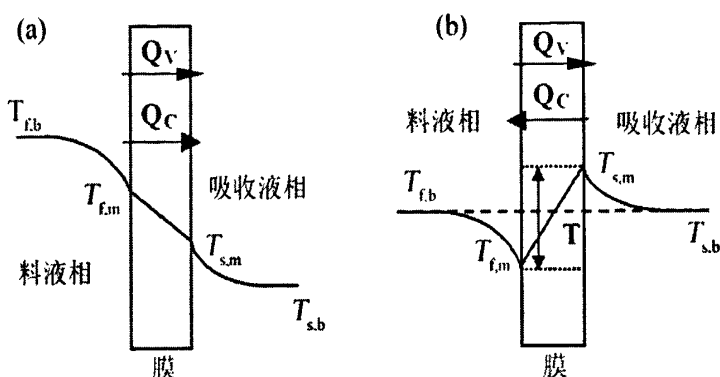


图 4-3 DCMD (a) 和 OD (b) 过程中膜两侧温度分布

Fig. 4-3 Temperature profiles during DCMD (a) and OD (b) processes

4.3 实验部分

4.3.1 渗透蒸馏实验装置

渗透蒸馏实验装置示意图如图 4-4 所示，膜组件两侧对称分布，平板膜夹在中间，用螺丝固定。实验开始前要先检查膜组件是否漏水，将膜组件的一侧加满纯水，观察另一侧是否有水溢出，确信无水渗漏后方可开始实验。料液中的挥发性溶质 HCl 在浓度差引起的蒸气压差的推动下透过疏水性膜传递到吸收液侧，被氢氧化钠溶液吸收。实验过程中定时对料液、吸收液进行取样，通过离子色谱测定离子浓度。

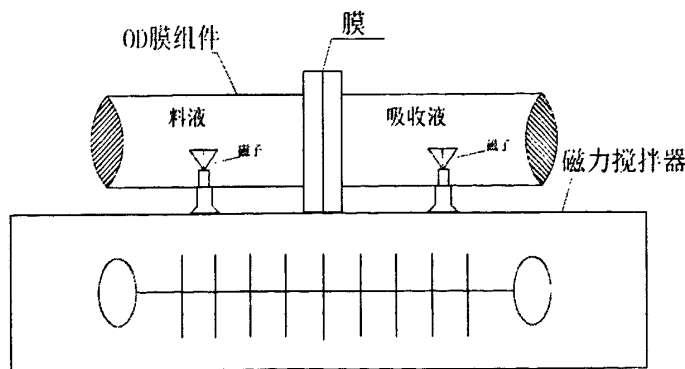


图 4-4 渗透蒸馏实验装置示意图

Fig.4-4 Experimental device of OD

4.3.2 仪器、膜材料与试剂

仪器：离子色谱 (IC-900)，美国戴安公司；磁力搅拌器，金坛市杰瑞尔电器有限公司。

膜材料：Durapore 系列聚丙烯疏水性膜 (PP)，孔径 $r=0.22\mu\text{m}$ ，美国密理博公司。

试剂：硫酸、盐酸、氯化钠、氢氧化钠等，以上试剂均为分析纯。

4.3.3 离子浓度的测定方法

实验过程的离子浓度采用离子色谱法测定。本实验中主要测定 Cl^- 与 SO_4^{2-} 浓度，当淋洗液携带样品进入分离柱后，样品中的 Cl^- 与 SO_4^{2-} 便与离子交换功能基的平衡离子争夺树脂的离子交换位置，经过多次竞争后达到交换平衡。由于 Cl^- 与 SO_4^{2-} 对树脂固定相的亲合力不同，通过淋洗液的不不断淋洗， Cl^- 与 SO_4^{2-} 便先后（出峰时间不同）从色谱柱上被洗脱下来，实现分离。通过抑制器大幅度降低淋洗液的电导值，即可经检测器检测出 Cl^- 与 SO_4^{2-} ，得到两个不同色谱峰，依据峰面积（或峰高）和标准曲线（见附录）能够相应地计算出 Cl^- 与 SO_4^{2-} 的浓度。 Cl^- 与 SO_4^{2-} 分离的色谱图如图 4-5 所示。

离子色谱进样条件：

流动相：4.5mM Na_2CO_3 +0.8mM NaHCO_3

蠕动泵流速：1.0mL/min

温度：30℃

检测器：抑制型

进样体积：25 μL

电流强度：25mA

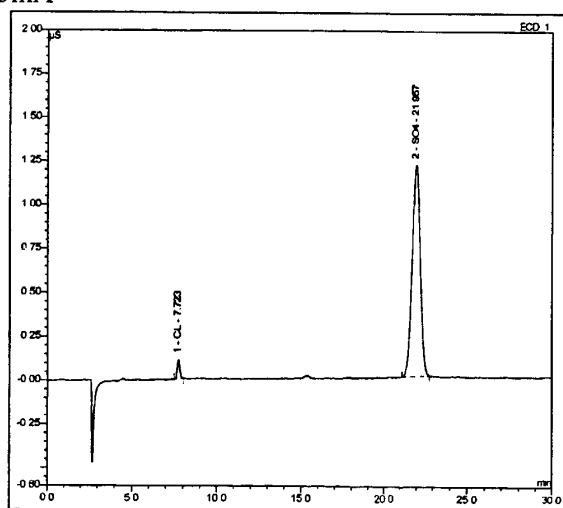


图 4-5 Cl^- 与 SO_4^{2-} 分离色谱图

Fig.4-5 The chromatogram of separating Cl^- and SO_4^{2-}

4.3.4 HCl 摩尔通量的计算方法

通过离子色谱法测定吸收液中 Cl^- 浓度变化, 根据 Cl^- 浓度计算出 HCl 的摩尔通量 $J(\text{HCl})$ 。

$$J(\text{HCl}) = \frac{(c_{t+1}V_{t+1} - c_tV_t)24}{AMt} \quad (4-3)$$

式 (4-3) 中, c_t 、 c_{t+1} 分别为 t 和 $t+1$ 时刻吸收液中 Cl^- 浓度, g/L ; V_t 、 V_{t+1} 分别为 t 和 $t+1$ 时刻吸收液体积, L ; A 为有效膜面积, m^2 ; M 为 HCl 的摩尔质量, g/mol ; t 为两次取样时间间隔, h 。

4.4 结果与讨论

4.4.1 离子浓度/HCl 摩尔通量随时间变化

料液为盐酸溶液 (0.5mol/L), $\text{pH}_f=0.45$; 吸收液为氢氧化钠溶液 (0.3mol/L), $\text{pH}_s=13.52$ 。膜两侧 Cl^- 浓度、HCl 摩尔通量随着时间的变化关系分别见图 4-6 和 4-7。由图 4-6 能够看出, 随着运行时间的推移, 料液中 Cl^- 浓度逐渐减小, 吸收液中 Cl^- 浓度逐渐增大, 说明料液中部分 HCl 透过疏水性膜渗透到吸收液侧。图 4-7 表明, HCl 摩尔通量先增大, 后减小, 但总体变化不大。实验过程中, 膜两侧均未加热, 且料液和吸收液中均有一颗磁子, 磁子的转动使溶液处于搅动状态以削弱浓度极化现象, 膜两侧主体相温度相同, 边界层温差很小, 忽略温度极化对传质的影响。总的来说, 渗透蒸馏过程中, HCl 的摩尔通量变化较小, 不如膜蒸馏过程中摩尔通量增大的明显, 说明在挥发性物质脱除方面渗透蒸馏过程的传质速率低于膜蒸馏过程。

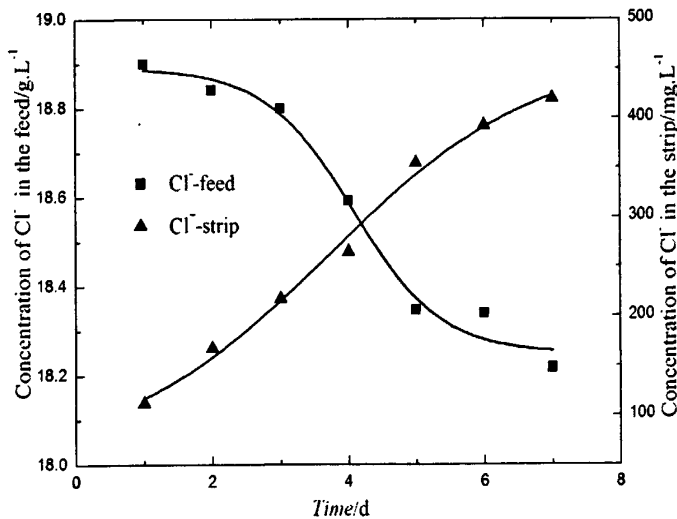


图 4-6 膜两侧主体相 Cl^- 浓度随时间变化关系

Fig.4-6 Concentration of Cl^- in bulk phase varying with time

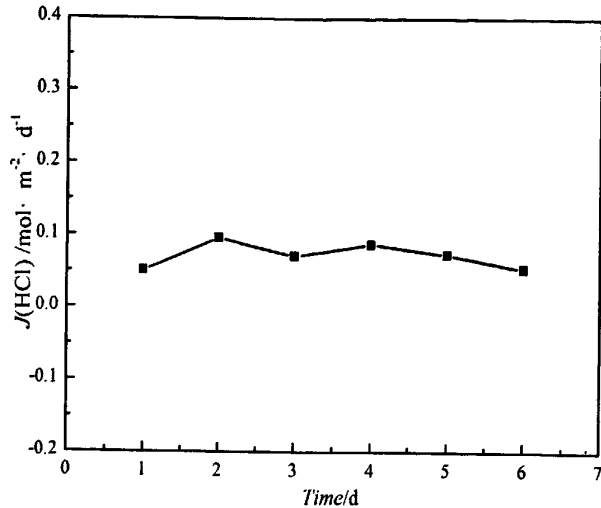


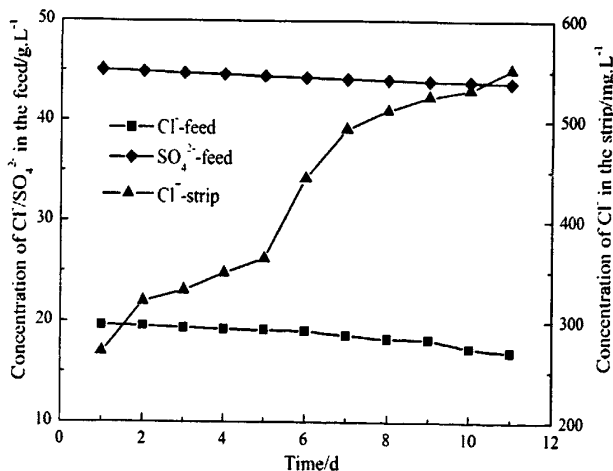
图 4-7 HCl 的摩尔通量随时间变化关系

Fig.4-7 The molar flux of HCl varying with time

4.4.2 硫酸对传质的影响

料液为硫酸和盐酸的混合液（盐酸浓度为 0.54mol/L，硫酸浓度为 0.47 mol/L）， $\text{pH}_f=0.26$ ；吸收液为氢氧化钠溶液（浓度为 0.6mol/L）， $\text{pH}_s=13.68$ 。膜两侧 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 浓度、HCl 的摩尔通量随着时间的变化关系分别见图 4-8、图 4-9。

图 4-8 表明，随着时间的变化，料液中 Cl^- 浓度逐渐减小，吸收液中 Cl^- 浓度逐渐增大，与图 4-6 表现出类似的变化规律。同时由图 4-8 还能看出，料液中的 SO_4^{2-} 浓度也有逐渐减小的趋势，理论上 SO_4^{2-} 是不能透过疏水性膜的，其减小的可能原因是料液侧浓度（渗透压）高于吸收液侧，吸收液侧水的活度大于料液侧，水蒸气从吸收液侧向料液侧传递，稀释了料液， SO_4^{2-} 浓度减小。

图 4-8 膜两侧主体相 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 浓度随时间变化关系Fig.4-8 Concentration of Cl^- and SO_4^{2-} in bulk phase varying with time

对比图 4-7、4-9 不难发现，料液中加入硫酸后，HCl 的摩尔通量略有增大。硫酸的存在能够提高 HCl 的挥发性，气相中 HCl 的量增多，增大了摩尔通量，同时加入硫酸还

能够增大料液相黏度，减小料液相水的活度，水从吸收液侧向料液侧传递，稀释了料液，降低了HCl的传质推动力，不利于HCl的分离。当料液渗透压低于吸收液侧时，水蒸气可能从料液相吸收液渗透，导致吸收液浓度降低，吸收能力下降，严重时甚至造成吸收液溢出贮槽，影响操作的正常进行。通过分析可知，不管水蒸气的传质方向如何，只要其在两相间迁移都将对HCl的分离效果产生影响，因此有必要通过工艺条件的优化尽可能地抑制或消除水蒸气的传递。

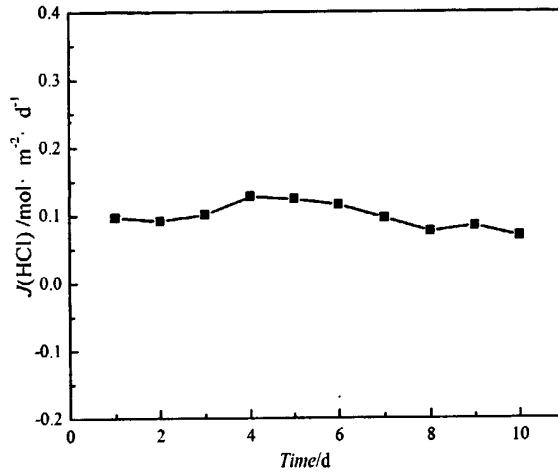
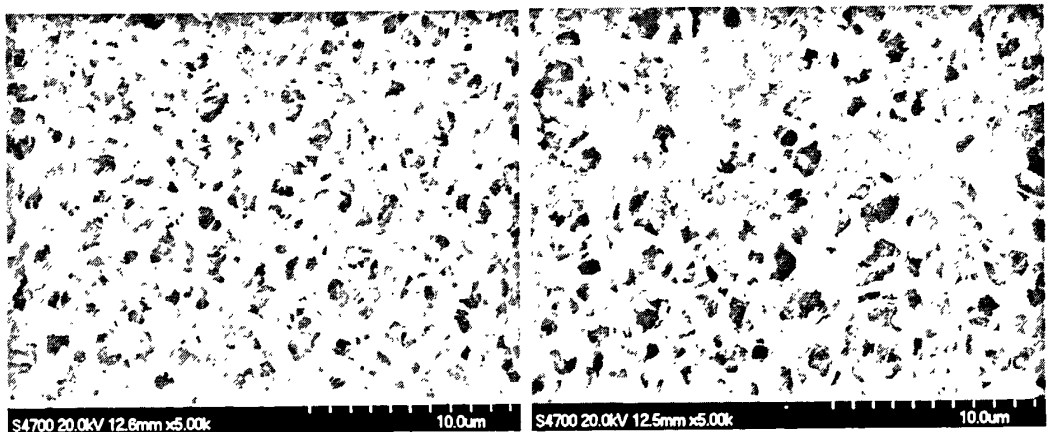


图 4-9 HCl 的摩尔通量随时间变化关系

Fig.4-9 The molar flux of HCl varying with time

4.4.3 膜形态结构变化

渗透蒸馏过程中采用的膜为聚丙烯 (PP) 疏水性膜，孔径 $r=0.22\mu\text{m}$ 。图 4-10 为 PP 新膜和经过一段实验后膜表面结构的电镜照片，由图 4-10 能够看出，酸、碱对 PP 形态结构的影响不大，PP 疏水性膜 also 具有很强的耐强酸 (碱)、抗腐蚀性能。



(a) 新膜的电镜照片

(b) 实验后膜的电镜照片

图 4-10 实验前后膜表面电镜照片对比 (PP, $r=0.22\mu\text{m}$)

Fig.4-10 Comparison of membrane structure before and after experiment(surface)

4.5 本章小结

(1) 将渗透蒸馏技术用于废水中 HCl 的分离是可行的，在膜两侧浓度差引起的蒸气压差的推动下，HCl 将从料液侧向吸收液侧传递。

(2) 料液中加入硫酸能够加快 HCl 的传质速率，提高 HCl 的摩尔通量。

(3) 渗透蒸馏分离 HCl 的过程中也伴生着水蒸气的传递。水蒸气的传递方向取决于膜两侧的渗透压差（水的活度差），料液侧水的活度低于吸收液侧时，水蒸气的从吸收液侧向料液侧传递，稀释了料液，降低了 HCl 的跨膜传质推动力；反之，水蒸气从料液侧向吸收液侧传递，稀释了吸收液，降低了吸收能力。不管水蒸气的传质方向如何，只要其在两相间迁移都将对 HCl 的分离效果产生影响，因此有必要通过工艺条件的优化尽可能地抑制或消除水蒸气的传递。

第五章 膜蒸馏与渗透蒸馏的耦合对伴生水传递的抑制

5.1 引言

膜蒸馏和渗透蒸馏过程所用膜均为疏水性膜,挥发性物质跨膜传质时要先在料液侧气-液界面处汽化,然后以气态方式扩散透过疏水膜,最后在吸收液侧气-液界面处冷凝,即挥发性物质要经过一个由液相—气相—液相的相变传质过程。从前面的研究工作能够看出,膜蒸馏和渗透蒸馏都能用于水中 HCl 的分离,但在这两个膜过程中都伴生着水蒸气的传递,因此跨膜传递的挥发性物质实际上是由 HCl 和水蒸气二元混合气体组成。在跨膜传递的过程中, HCl 的传质是主过程,水的传递是副过程,称之为伴生水的传递。伴生水传质的存在势必对 HCl 的分离造成影响,故必须设法消除或抑制。

膜蒸馏过程中,温差是传质的主导因素。在温差的推动下, HCl 和水蒸气都将从料液侧向吸收液侧传递。渗透蒸馏过程中, HCl 的传质推动力是两相中 HCl 的浓度差引起的蒸气压差,由于提取相中氢氧化钠溶液过量,传递过来的 HCl 马上被氢氧化钠溶液吸收,认为提取相中 HCl 浓度始终为零,因此膜两侧 HCl 的浓度差 (Δc_{HCl}) 或相应的蒸气压差 (Δp_{HCl}) 始终存在。在 Δp_{HCl} 的推动下,料液相中的 HCl 在渗透蒸馏作用下透过膜向提取相传质;而水蒸气的传递方向取决于膜两侧水的活度差,即膜两侧溶液的浓度差,水蒸气将从浓度低的一侧向浓度高的一侧传递。

从第二章的纯水膜蒸馏实验能够看出,升高热侧温度、提高溶液流速都将增大水蒸气的跨膜通量,料液中含有盐分时能部分抑制水蒸气的传递;同时第四章实验结果表明,膜两侧存在浓度差(渗透压差)时亦将影响水蒸气的传递方向。为此我们考虑将膜蒸馏和渗透蒸馏进行结合,同时考虑温差和浓度差,通过对影响伴生水传质的关键因素进行分析,初步探讨抑制或消除伴生水传递的方法,以提高 HCl 的选择分离性。

5.2 实验部分

5.2.1 实验用膜

实验用膜基本参数:聚四氟乙烯 (PTFE),膜厚 60 μm ,孔径 0.1 μm ,孔隙率 55%,北京塑料研究所;聚丙烯 (PP),膜厚 160 μm ,孔径 0.2 μm ,孔隙率 65%,德国 Akzo Nobel 公司。

5.2.2 实验装置

实验装置见第二章图2-2。

5.2.3 实验试剂

表 5-1 实验试剂
Table 5-1 Experimental reagent

试剂名称	纯度	生产厂家
盐酸	分析纯 (AR)	北京化工厂
硫酸	分析纯 (AR)	北京化工厂
硫酸钠	分析纯 (AR)	北京化工厂
氢氧化钠	分析纯 (AR)	北京化工厂
乙醇	分析纯 (AR)	北京化工厂
硝酸银	分析纯 (AR)	天津市赢达稀贵化学试剂厂
铬酸钾	分析纯 (AR)	汕头市西陇化工有限公司
酚酞	指示剂	北京益利精细化学品有限公司

5.3 理论分析

5.3.1 HCl-H₂O 体系气液平衡关系分析

膜蒸馏法分离HCl过程中,膜不直接参与分离作用,仅作为两相界面的支撑层,膜的选择性完全由气液平衡决定。对于HCl-H₂O体系,不同温度、盐酸浓度下的HCl和水蒸气分压已有系统的测定^[93],根据其平衡蒸气压数据,绘制出HCl-H₂O体系的气液平衡关系曲线,如图5-1所示。图中气液平衡曲线与对角线的交点为该温度下体系的共沸点。在液相组成相同时,随着温度的升高,气相中 $n(\text{HCl})/n(\text{H}_2\text{O})$ 增大,故通过升高温度来分离HCl是可行的。

但不容忽视的是,温度的升高,共沸点组成下降,水蒸气分压增大,水蒸气在膜两侧温差的推动下也将透过膜向吸收液侧传递。水蒸气的传质影响HCl的分离效果,必须设法抑制。由已有蒸气压数据^[93]知,HCl-H₂O体系中盐酸浓度的增大将降低溶液表面水蒸气分压,说明增大料液中盐酸溶液浓度可能对水的传递有抑制作用,后面将通过实验验证理论分析的正确性。

当溶液中含有一定的盐分时,挥发性溶质在溶剂中的溶解度降低,挥发性溶质的相对挥发度、气相组成发生变化,通常这种现象称之为气液平衡的盐析效应。用Setchenow方程表示为^[91]:

$$\lg \frac{S_{i,0}}{S_{i,1}} = kc_s \quad (5-1)$$

式(5-1)中, $S_{i,0}$ 、 $S_{i,1}$ 分别为气体在溶液中不含盐和含盐时的溶解度; k 为盐析效应系数; c_s 为溶液中盐的浓度。

式 (5-1) 表明, 溶液中含盐量愈大, 盐析效应愈明显, 气体的溶解度降低愈大。张颖等^[77]研究了盐对HCl-H₂O体系气液平衡的影响, 结果表明, 溶液中NaCl的摩尔分数从0.00%增大到3.02%的过程中, HCl的相对挥发度从0.1073增大到0.3442, 溶液中加盐后显著提高了HCl对H₂O的相对挥发度。因此, 对于HCl-H₂O体系, 溶液中加盐将有利于HCl的分离。

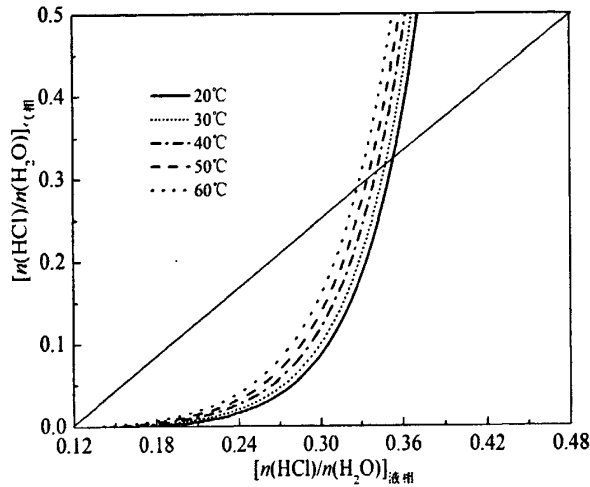


图5-1 HCl-H₂O体系气液平衡关系图

Fig.5-1 Gas-liquid balance relationship in HCl-H₂O system

5.3.2 伴生水传质推动力分析

膜蒸馏和渗透蒸馏用膜均为疏水性微孔膜, 膜的疏水性决定了只有气态分子才能透过膜。在以温差引起的蒸气压梯度为推动力的膜蒸馏过程中, HCl 和水蒸气都将透过膜孔, 从料液相向吸收液相传质; 当膜两侧存在浓度差时, 水蒸气还将在渗透蒸馏的作用下进行跨膜传质。即温差和浓度差都存在时, 水蒸气的跨膜通量包括膜蒸馏通量和渗透蒸馏通量, 总的跨膜通量取决于两个分通量的矢量和 (如图 5-2 所示)。

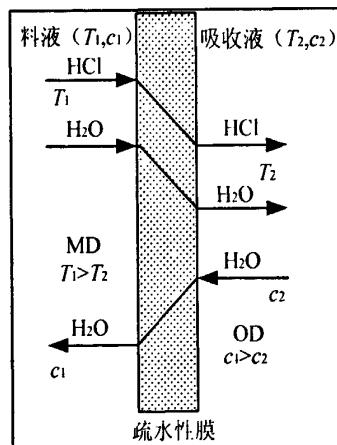


图5-2 MD和OD耦合分离HCl过程中伴生水的传递

Fig.5-2 The transfer of H₂O in the process of separating HCl by MD and OD

当温差引起的蒸气压梯度和浓度差引起的蒸气压梯度以协同的方式起作用时,水的两个分通量传质方向相同(从料液向吸收液传递),增大了水的跨膜通量,稀释了吸收液,不利于 HCl 分离,如图 5-3 (a) 所示。当温差引起的蒸气压梯度和浓度差引起的蒸气压梯度以拮抗的方式起作用时,水的两个分通量传质方向相反,水的总跨膜通量减小,如果水的渗透蒸馏通量占优势, HCl 和 H₂O 的传质方向如图 5-3 (b) 所示。当水蒸气的膜蒸馏和渗透蒸馏通量大小相同时,即 $J(\text{H}_2\text{O})_{\text{MD}} = J(\text{H}_2\text{O})_{\text{OD}}$ (如图 5-3c 所示),水的总跨膜通量为零,此时水的传递将得到完全抑制。

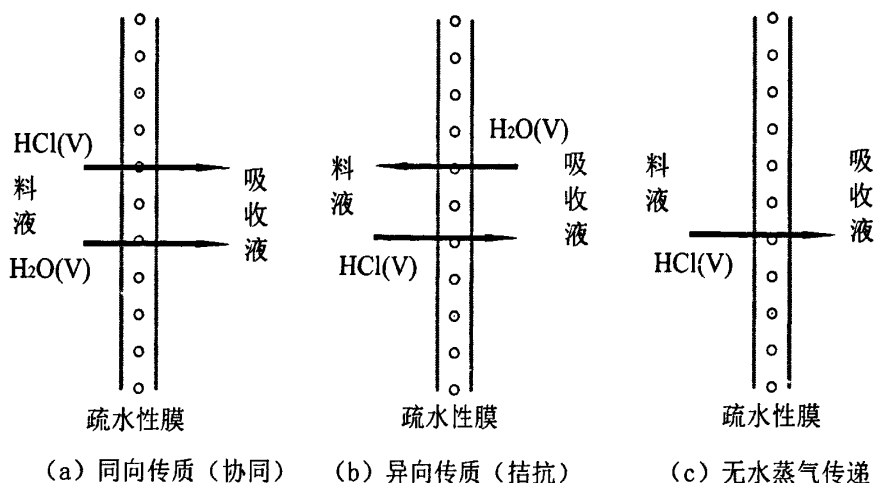


图 5-3 HCl 和水蒸气的传质方向

Fig.5-3 The mass transfer direction of HCl and H₂O

当膜两侧温差和渗透压差同时存在时,水的跨膜通量包括三种形式,即努森通量、泊肃叶通量和扩散通量。三种形式组成的跨膜通量与水蒸气的跨膜压差呈线性关系变化^[44]。采用方程 (5-2) 表示水的跨膜通量:

$$J = C \Delta p \quad (5-2)$$

膜界面处的水蒸气压取决于膜两侧的温度和渗透压,用方程表示为:

$$p(c, T) = a(c) p^0(T) \quad (5-3)$$

式 (5-3) 中, a 为水的活度, $p^0(T)$ 为温度 T 时纯水的蒸气压。

此外,由克劳修斯(Clausius)-克拉贝龙(Claapeyron)方程可知,纯组分蒸气压与热力学温度之间存在指数关系:

$$p^0(T) \propto \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right) \quad (5-4)$$

假定 $T_{f,m}$, $T_{s,m}$ 分别代表料液侧和吸收液侧相应液-气界面的温度, \bar{T} 为平均温度, ΔT 为跨膜温差, 则 $T_{f,m} = \bar{T} + \Delta T/2$, $T_{s,m} = \bar{T} - \Delta T/2$ 。

在膜蒸馏和渗透蒸馏的操作条件下,可以假定:

$$\frac{\Delta T}{2T} \ll 1; \quad \frac{\lambda_w \Delta T}{2RT^2} \cdot \frac{\Delta a_w}{4a_w} \ll 1 \quad (5-5)$$

依据式(5-5)假定条件,对蒸气压梯度按泰勒公式展开,跨膜蒸气压差 Δp 可分解为两项,分别表示浓度差和温差对跨膜传质推动力的贡献:

$$\Delta p = p^0(\bar{T})\Delta a_w + p^0(\bar{T})\bar{a}_w \frac{\lambda_w}{RT^2} \Delta T \quad (5-6)$$

式(5-6)中, $p^0(\bar{T})$ 为温度 \bar{T} 时水的饱和蒸气压; Δa_w 为水在膜两侧的活度差; \bar{a}_w 为水的平均活度; λ_w 为水的汽化潜热。

5.4 结果与讨论

5.4.1 实验条件改变对水跨膜通量的影响

5.4.1.1 温差—盐浓度

冷侧为纯水,温度为 17.2°C ;热侧分别为纯水、0.5、1.0、2.0 mol/L NaCl 溶液。现提高热侧温度,使其与冷侧形成温差,水的跨膜通量如图 5-4 所示。

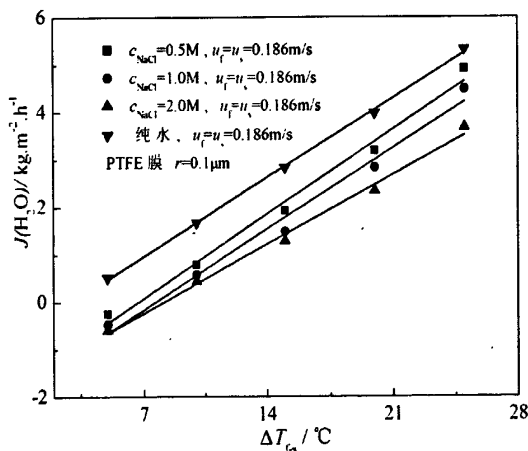


图 5-4 温差—盐浓度对水跨膜通量的影响

Fig.5-4 Influence of temperature difference and salinity on H_2O flux

图 5-4 表明,升高热侧温度,水的跨膜通量逐渐增大(从热侧向冷侧传递);膜两侧温差一定时,盐浓度越高对水质抑制作用越明显。膜两侧温差较小时,浓度差引起的蒸气压梯度比温差引起的蒸气压梯度对跨膜压差的贡献大,渗透蒸馏过程占优势,盐溶液的抑制作用较强(水的跨膜通量为负值)。盐浓度的增大使料液相水的活度发生改变,膜两侧水的活度差增大,热侧水蒸气压小于冷侧水蒸气压($p_{\text{H}_2\text{O},f} < p_{\text{H}_2\text{O},s}$),使得水蒸气的 OD 传质方向与水蒸气的 MD 传质方向相反。 $J(\text{H}_2\text{O})_{\text{MD}} < J(\text{H}_2\text{O})_{\text{OD}}$ 时,水蒸气总通量为负值,如当热侧为 2 mol/L NaCl 溶液,冷侧为纯水,膜两侧温差为 5°C 时, $J(\text{H}_2\text{O}) = -0.65 \text{ kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$;当膜两侧温差为 8.2°C 时, $J(\text{H}_2\text{O}) = 0$,此时水蒸气的膜蒸馏通

量和渗透蒸馏通量大小相等。随着膜两侧温差的增大，温差引起的蒸气压梯度对跨膜压差的贡献逐渐增大，膜蒸馏过程逐渐占优势，盐溶液的抑制作用减弱（盐浓度低时尤为明显）。

5.4.1.2 膜两侧同时升温

同时升高膜两侧温度，膜的一侧为纯水，另一侧为 10%NaCl 溶液，膜两侧流速均为 0.21m/s。膜两侧主体相温度相同，膜蒸馏通量几乎为零，水的跨膜通量主要取决于渗透蒸馏通量。将跨膜通量的自然对数与温度的倒数作图（如图 5-5 所示），结果显示二者之间呈现良好的线性关系，可用类似于阿伦尼乌斯公式的表达式来表示跨膜通量与温度之间的关系：

$$\ln J = \Gamma - \frac{E_a}{RT} \quad (5-7)$$

式中， E_a 为水蒸气的表观能垒，与水的蒸发焓有关 (J/mol)； R 为气体常数 (J/mol·K)； Γ 为积分常量。

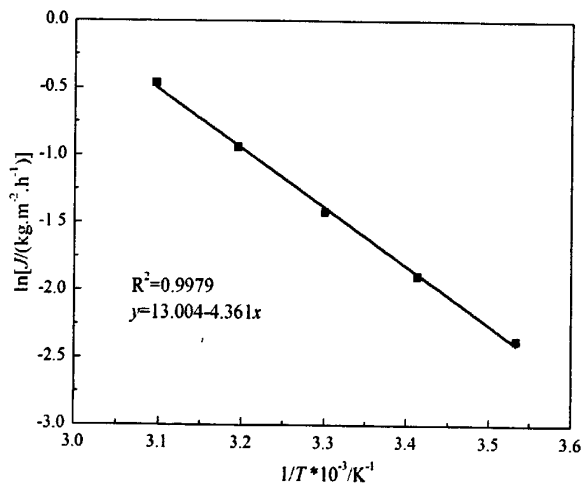


图 5-5 同时升温对水蒸气的跨膜通量的影响

Fig.5-5 Influence of rising temperature simultaneously on H₂O flux

对图 5-5 进行线性拟合能够求得水蒸气的表观能垒为 36.24×10^3 J/mol，表观能垒越小，说明水蒸气跨膜传质越容易。同时图 5-5 表明，同时升高膜两侧主体相温度水蒸气的跨膜通量逐渐增大。由于膜两侧主体相温度相等，因此温差 ΔT 近似为零，水蒸气的跨膜压差 Δp 主要取决于膜两侧溶液的活度差。NaCl 的存在降低了水的活度，纯水侧水的活度大于 10%NaCl 溶液侧，膜两侧活度差 $\Delta a_w > 0$ ，即跨膜压差 $\Delta p > 0$ ，故水蒸气的跨膜通量逐渐增大。从表 5-2 亦能看出膜两侧水的蒸气压随温度变化关系，随着温度的升高纯水与 10% NaCl 溶液表面的水蒸气压都增大，但纯水的蒸气压增大幅度大于 10% NaCl 溶液，跨膜压差 Δp 逐渐增大。例如，283K 时， $\Delta p = 0.095$ kPa；

323 K 时, $\Delta p=0.864$ kPa, 温度升高 40K, Δp 增大了 8.1 倍, 跨膜压差增大是水蒸气跨膜通量增加的直接原因。

表 5-2 不同温度下纯水与 10% NaCl 溶液表面的水蒸气压^[92]

Table 5-2 The vapor pressure of pure water and 10% NaCl solution at different temperature

温度/K	283	293	303	313	323
p_1/kPa	1.228	2.339	4.243	7.376	12.334
p_2/kPa	1.133	2.133	4.000	6.933	11.470
$\Delta p/\text{kPa}$	0.095	0.206	0.243	0.443	0.864

注: p_1 —纯水的饱和蒸气压; p_2 —NaCl 溶液表面水的蒸气压; Δp —水蒸气的跨膜压差。

5.4.1.3 吸收液温度

膜两侧流速均为 0.21m/s, 料液温度保持在 24.0°C。由图 5-6 可以看出, 随着吸收液温度的升高, 水的跨膜通量 $J(\text{H}_2\text{O})$ 逐渐减小; 当吸收液与料液温差为 4.7°C 时, $J(\text{H}_2\text{O})=0$; 当吸收液与料液温差大于 4.7°C 时, $J(\text{H}_2\text{O})<0$, 即水蒸气从吸收液侧向料液侧传质。膜两侧温差增大, 方程 (5-6) 中的第二项对总跨膜压差的贡献亦随之增大。当料液温度低于吸收液温度时 $\Delta T<0$, 增大了反向的膜蒸馏推动力, 总的正向跨膜蒸气压差 Δp 却逐渐减小, 即水蒸气正向传质推动力减小, 故水的跨膜通量减小。当方程 (5-6) 中第一项与第二项所产生的蒸气压差相等时, 渗透蒸馏与膜蒸馏推动力大小相等、方向相反, 总跨膜压差 $\Delta p=0$, 即图 5-6 中温差等于 4.7°C 时水的跨膜通量 $J(\text{H}_2\text{O})=0$, 此时水蒸气的传质得到完全抑制。但提高吸收液温度降低了 HCl 膜蒸馏传质推动力, 所以只能适当地提高吸收液温度。

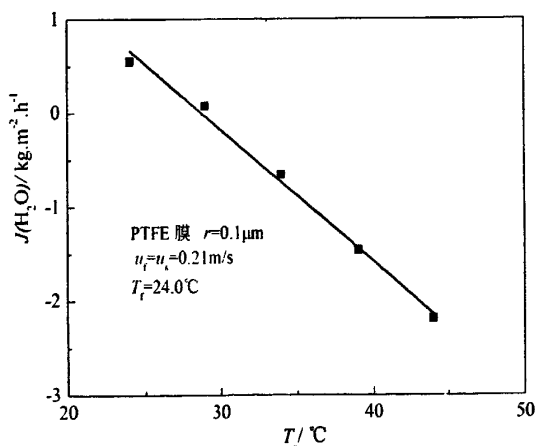


图 5-6 吸收液温度对水跨膜通量的影响

Fig.5-6 Influence of stripper temperature on H_2O flux

5.4.2 实验条件改变对水和 HCl 通量的影响

在实际的酸洗废水中常存在盐酸和硫酸，为了考察废水中盐酸和硫酸浓度对 HCl 和水传质的影响，本文通过模拟废水进行实验研究。

5.4.2.1 料液中盐酸浓度

膜两侧温度、流速均相同时，测定料液中不同盐酸浓度下 HCl 和水的通量（如图 5-7）。表明，随着料液中盐酸浓度的增大，水的跨膜通量逐渐减小，HCl 的摩尔通量逐渐增大。膜两侧温度相同，因此膜蒸馏通量几乎为零，水的跨膜通量主要取决于渗透蒸馏通量。

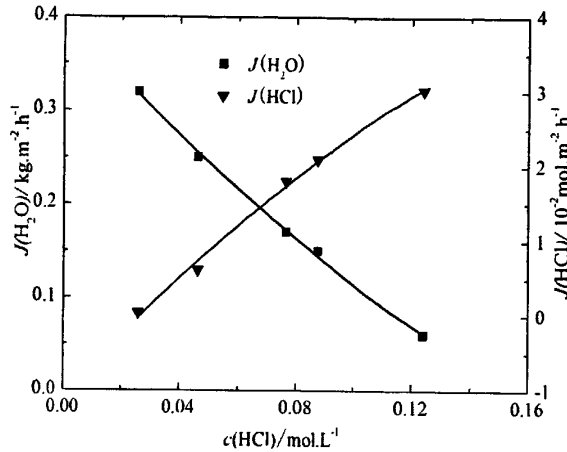


图 5-7 盐酸浓度对通量的影响

Fig.5-7 Influence of HCl concentration on flux

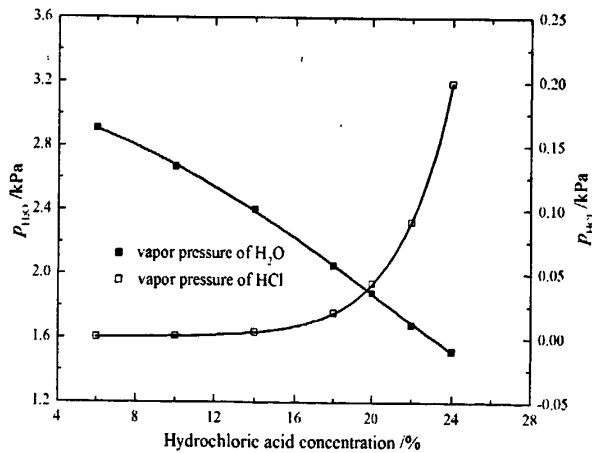


图 5-8 HCl-H₂O 体系蒸气分压随浓度变化曲线（25℃时）

Fig. 5-8 The curve of the vapour pressure of HCl-H₂O system varying with hydrochloric acid concentration at 25°C

25℃时，HCl-H₂O 体系蒸气分压随浓度变化关系如图 5-8 所示。图 5-8 表明，增大盐酸浓度使得溶液上方的水蒸气分压减小，HCl 蒸气分压增大。例如，25.0℃时盐酸质量分数由 20%增大到 24%，溶液上方水的蒸气压由 1879.8Pa 降低到 1519.9Pa，HCl 的蒸气压由

42.7 Pa 提高到 198.65 Pa^[93]。水蒸汽压的减小使得水的传递推动力减小, 水的跨膜通量减小; HCl 的蒸汽压的增大使得 HCl 的传质推动力增大, 摩尔通量增大。即料液中盐酸浓度的增大能够加快 HCl 的传质, 同时对伴生水的传递有一定的抑制作用, 与理论分析相一致。

5.4.2.2 料液中硫酸浓度

料液为盐酸与硫酸的混合液, 硫酸浓度分别为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mol/L, 吸收液为氢氧化钠溶液。料液和吸收液入口温度分别为 49.8℃、20℃, 膜两侧流速均为 0.21 m/s。HCl 和水的通量如图 5-9 所示。

表 5-3 40℃时 HCl 在硫酸溶液中的溶解度^[93]

Table 5-3 The solubility of HCl in sulfuric acid solution at 40℃

溶液中 HCl 浓度%	35.6	34.8	32.4	27.6	25.9	18.5	11.5
硫酸溶液浓度%	3.56	5.86	8.90	16.8	18.8	28.6	44.2

图 5-9 表明, 随着料液中硫酸浓度的增大, 水蒸气的平均跨膜通量逐渐减小, HCl 的平均摩尔通量逐渐增大。当料液中硫酸浓度为 0.01 mol/L 时, $J(\text{H}_2\text{O})=6.88 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $J(\text{HCl})=0.14 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 硫酸浓度增大到 0.05 mol/L 时, $J(\text{H}_2\text{O})=4.95 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $J(\text{HCl})=0.45 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 水的通量下降了 28.1%, HCl 的通量增大了 2.1 倍。

由于膜两侧温差恒定, 即由温差引起的蒸汽压差一定, 由方程 (5-6) 知, 水的跨膜压差变化主要取决于水的活度差。增大料液中硫酸浓度能够提高料液相黏度, 使得膜两侧水的活度差减小, 水蒸气的跨膜压差减小, 水的跨膜通量减小。同时由表 5-3 能够看出, 硫酸浓度的增大能够降低 HCl 的溶解性, 增大气相中 HCl 浓度, 故 HCl 的摩尔通量增大。

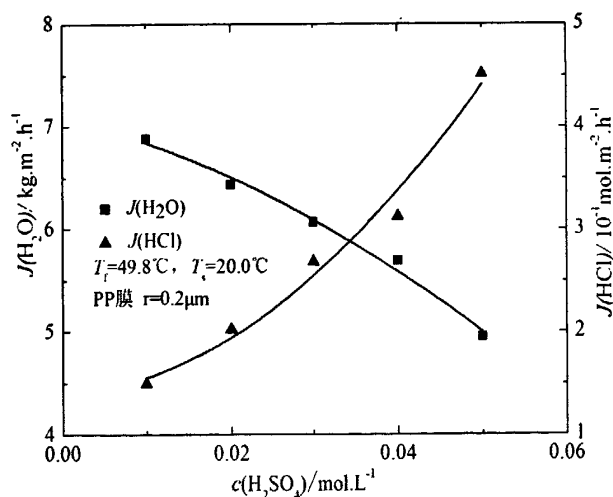


图 5-9 料液中硫酸浓度对通量的影响

Fig.5-9 Influence of H_2SO_4 concentration in the feed on flux

5.4.2.3 料液中含氯盐

料液为盐酸和 NaCl 的混合液, NaCl 浓度为 0.3mol/L, pH=1.1; 吸收液为 0.2mol/L 氢氧化钠溶液; 料液、吸收液各 1L。实验过程中, 吸收液入口温度保持在 20℃, 膜两侧流速均为 0.186m/s, 不同料液入口温度下, 水蒸气和 HCl 的通量变化如图 5-10、5-11 所示。

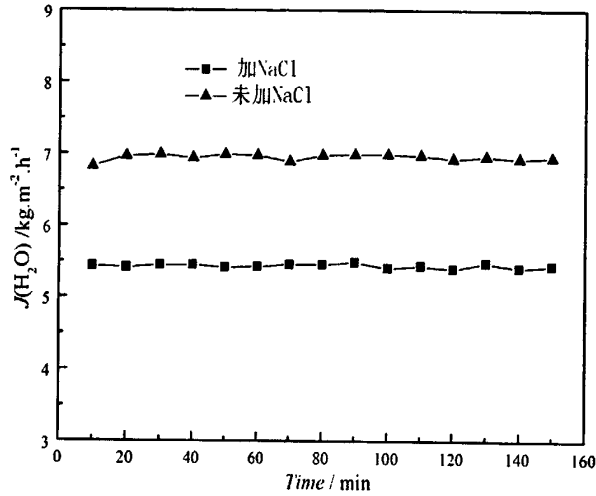


图 5-10 料液中加盐前后水的跨膜通量对比 ($T_f=56^\circ\text{C}$)

Fig.5-10 Influence of chloride in the feed on H₂O flux ($T_f=56^\circ\text{C}$)

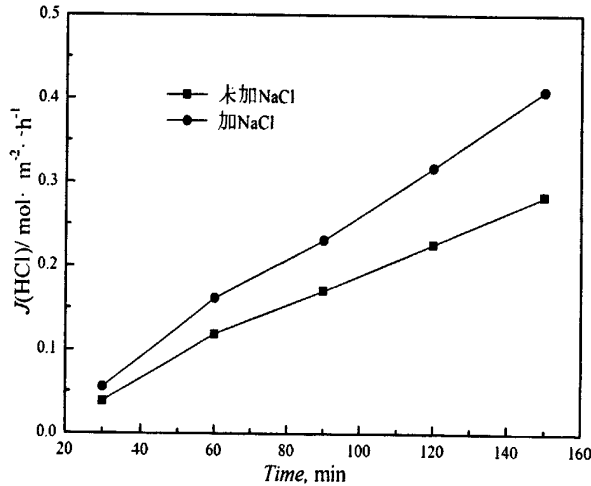


图 5-11 料液中加盐前后 HCl 摩尔通量对比 ($T_f=56^\circ\text{C}$)

Fig.5-11 Influence of chloride in the feed on HCl flux ($T_f=56^\circ\text{C}$)

由图 5-10、5-11 可知, 料液中加入 NaCl 后水蒸气跨膜通量降低, HCl 膜通量增大。盐效应能够使溶液中各组分的化学势发生改变、气液平衡发生变化, 如 HCl 的气相组成及相对挥发度发生改变。氯离子产生的同离子效应及电解质产生盐析效应都有助于增大 HCl 的相对挥发度。由 Stokes-Robinson 的离子水化理论^[77]可知, 电解质在溶剂中离解为离子, 形成离子水化层, 水分子会被束缚在离子水化层内, 降低“自由

水”的浓度，从而降低水的活度系数。同时依据热力学一致性理论，离子的水化作用将对离子的活度系数产生了正效应，增大离子的活度系数。也就是说，料液中含有氯盐时，由于同离子效应及离子的水化作用产生的盐析效应能够增大氯离子的活度系数，进而增大 HCl 的相对挥发度，同时降低了水的活度系数。

料液中加盐后，由于膜两侧同时存在温差和浓度差，此时水蒸气的跨膜传质推动力有两个，即温差引起的蒸气压梯度和浓度差引起的蒸气压梯度。由于料液中含盐降低了水的活度，水在料液侧蒸气压低于吸收液侧，浓度差引起的蒸气压梯度与温差引起的蒸气压梯度方向相反，水蒸气总的跨膜压差 Δp 减小，导致水蒸气跨膜通量降低。

料液入口温度的升高，HCl 的跨膜传质推动力增大，故 HCl 的膜通量增大；料液入口温度相同时，料液中加入氯盐后，由于同离子效应及离子的水化作用产生的盐析效应的双重作用，增大了料液中 HCl 的相对挥发度，与不加氯盐相比，HCl 的膜通量显著增大。因此，在膜蒸馏过程中，料液中加入一定量的氯盐能够部分抑制水的传递，同时增大 HCl 的传质，有利于 HCl 的分离。在实际的酸洗废水中含有 FeCl_2 、 FeSO_4 等，在废水处理时无需加盐即可达到抑制水蒸气传质目的。

5.4.3 料液中含有氯盐对 K 和 β 的影响

料液中含有氯盐对水蒸气和 HCl 的跨膜通量都有影响，为了考察料液中含盐对传质性能的影响，现通过加盐前后总传质系数 K 和选择性分离系数 β 来表示。以 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ 对 $-\ln(1-JAt/m_0)$ 作图，如图 5-12 所示，并进行线性拟合可求得 K 和 β ，如图 5-13 所示。

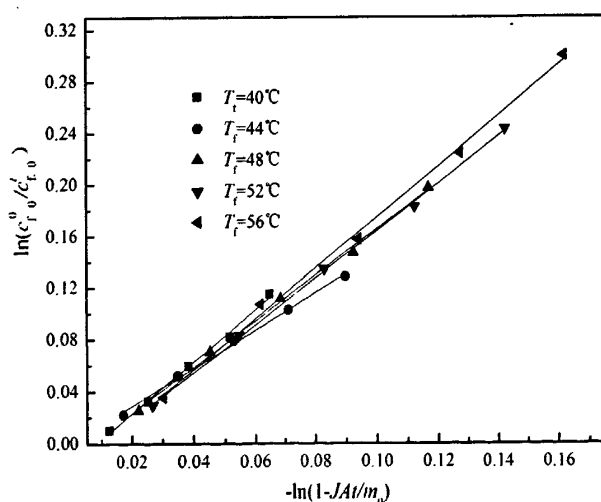


图 5-12 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ 与 $-\ln(1-JAt/m_0)$ 关系图

Fig.5-12 $\ln c_{f,0}^0/c'_{f,0}$ vs. $-\ln(1-JAt/m_0)$

料液中氯盐对总传质系数和选择性分离系数的影响如图 5-13 所示。由图 5-13 能够看出，料液中加入氯盐对传质系数的影响不大，而加盐后选择性分离系数却有显著

的变化。氯盐的存在抑制了水蒸气的传质，故选择性分离系数增大，有利于 HCl 的分离。

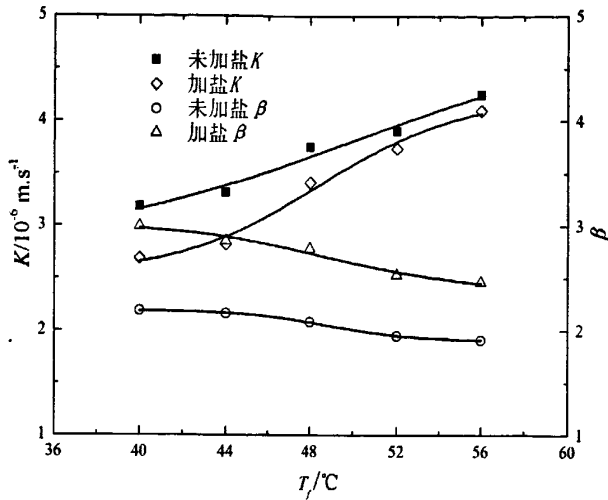


图5-13 料液中含氯盐对 K 和 β 的影响

Fig.5-13 Influence of chloride in the feed on K and β

5.5 本章小结

膜蒸馏和渗透蒸馏都能用于水中 HCl 的分离，但在这两个膜过程中都伴生着水蒸气的传递。本章在分析 HCl-H₂O 体系气液平衡关系及伴生水传质推动力的基础上，初步探讨了伴生水传质的抑制方法，并得出如下结论：

(1) 料液中含盐或适当提高吸收液温度均能有效抑制水蒸气的传质。

(2) 盐酸浓度增大时，水的跨膜通量减小，HCl 摩尔通量增大，说明在实际的废水中盐酸浓度较大时更利于 HCl 的分离。

(3) 料液中硫酸的存在，能够降低水的跨膜通量，增大 HCl 的摩尔通量。硫酸浓度从 0.01 mol/L 增大到 0.05 mol/L，水的跨膜通量下降了 28.1%，HCl 的摩尔通量增大了 2.1 倍。在盐酸浓度相同的条件下，组成为硫酸和盐酸混合液的废水比仅含盐酸的废水易于分离 HCl。

(4) 料液中含有氯盐时，同离子效应及盐析效应能够增大氯离子的活度系数，提高 HCl 的相对挥发度，故 HCl 膜通量增大；同时离子的水化作用降低了“自由水”的浓度，水的活度减小，导致水蒸气跨膜通量减小，抑制了水蒸气的传质。实际的酸洗废水中含有 FeCl₂、FeSO₄ 等，在处理废水时无需额外加盐即可达到抑制水传质目的。

第六章 结论与建议

6.1 结论

本文分别对膜蒸馏和渗透蒸馏分离模拟酸洗废水中 HCl 的传质性能进行了研究。对于膜蒸馏过程,建立了计算总传质系数和选择性分离系数的数学模型,并考察了温度、流速、起始浓度、硫酸浓度、封装分率等对传质过程的影响;对于渗透蒸馏过程,分析了膜两侧的温度、浓度分布,并考察膜两侧离子浓度和 HCl 摩尔通量的变化。针对 HCl 分离过程中伴生水的传递,同时考虑温差和浓度差,将膜蒸馏与渗透蒸馏相耦合,并初步探讨了伴生水传质的抑制方法。主要结论如下:

(1) 提高料液入口温度,增大了膜蒸馏过程的传质推动力, HCl 的摩尔通量和总传质系数均增大,但选择性分离系数减小。

(2) 膜两侧流速的变化对传质过程均有影响,提高流速能够缩小边界层厚度,削弱温度极化和浓度极化现象,结果表明料液侧流速对传质的影响更为显著。

(3) 对于中空纤维膜组件,提高封装分率能够改善壳程流道内流体分布,减弱沟流效应对传质的影响,能够增大 HCl 的摩尔通量。

(4) PTFE、PVDF 和 PP 疏水性膜都具有很好的耐酸碱性,结构性质稳定,处于强酸、强碱介质中其形态结构变化不大,随着运行时间的变化,总传质系数增大和选择性分离系数变化不明显。

(5) 渗透蒸馏用于 HCl 的分离是可行的,但相对于膜蒸馏而言,其跨膜传质速率较小。

(6) 盐酸起始浓度增大, HCl 的摩尔通量增大,水蒸气的跨膜通量减小;料液中硫酸的存在时, HCl 的摩尔通量增大,水蒸气的跨膜通量减小,同时总传质系数和选择性分离系数都增大。硫酸浓度从 0.01 mol/L 增大到 0.05 mol/L,水的跨膜通量下降了 28.1%, HCl 的摩尔通量增大了 2.1 倍。换句话说,盐酸起始浓度增大或料液中含有硫酸都能提高 HCl 的摩尔通量,同时对水蒸气的传质有抑制作用。

(7) 料液中含有氯盐时,同离子效应及盐析效应能够增大氯离子的活度系数, HCl 的相对挥发度提高, HCl 摩尔通量增大;离子水化作用降低了“自由水”的浓度,水的活度减小,从而水蒸气跨膜通量减小,抑制了水蒸气的传质。

6.2 建议

(1) 中空纤维膜组件具有接触面积大,填充密度高的优点,在工业废水处理方面具有广泛的应用前景。改变膜组件封装分率、对壳程添加筛网均能够改善废水的流

体的流动状况，强化过程的传质。因此，采用中空纤维膜组件处理酸洗废水有待进一步研究。

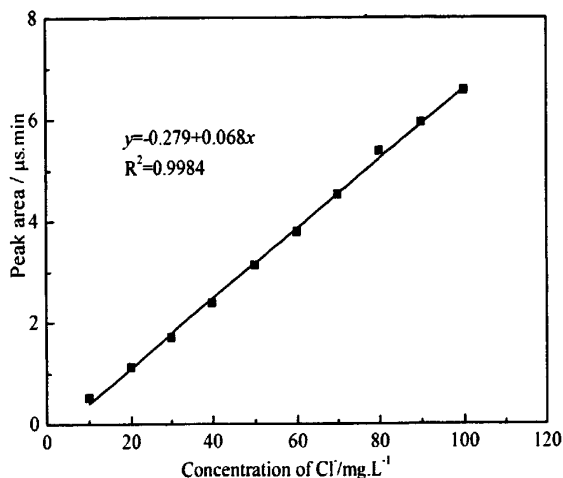
(2) HCl、水蒸气和空气三组分同时透过膜孔传质的模型尚不清楚，需要进一步研究三组分混合气跨膜传质的机理。

(3) 采用膜蒸馏与渗透蒸馏耦合膜过程处理实际酸洗时，应首先考虑对废水进行预处理，以减轻进入膜组件的废水对疏水性微孔膜的污染。

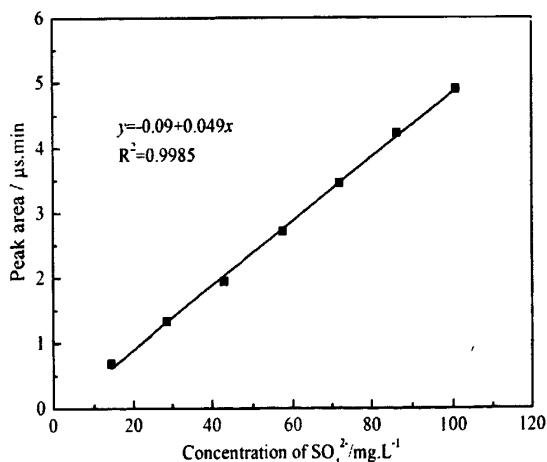
附录 标准曲线

一、Cl⁻浓度标准曲线的绘制

准确称取 1.638g 氯化钠 (优级纯) 溶于 1L 容量瓶中, 配制成 Cl⁻浓度为 1000mg/L 的溶液。分别取上述溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0ml 定容至 50ml, 稀释成 Cl⁻浓度分别为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100mg/L 的稀溶液。采用离子色谱法测定离子浓度, 根据不同浓度对应的峰面积做出 Cl⁻浓度标准曲线, 如附图 1。

附图 1 Cl⁻浓度标准曲线Fig.1 Standard concentration curve of Cl⁻二、SO₄²⁻浓度标准曲线的绘制

由 0.3mol/L 稀硫酸 (SO₄²⁻浓度 28.8 g/L) 稀释成 SO₄²⁻离子浓度分别为 14.4、28.8、43.2、57.6、72.0、86.4、100.8mg/L 的稀溶液, 采用离子色谱法测定离子浓度, 根据不同浓度对应的峰面积做出 SO₄²⁻浓度标准曲线, 如附图 2。

附图 2 SO₄²⁻浓度标准曲线Fig.2 Standard concentration curve of SO₄²⁻

参考文献

- [1] Bodell B R. Silicone rubber vapour diffusion in saline water distillation.US Patent. 285.032,1963
- [2] Findley M E. Vaporization through porous membrane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development,1967, 6(2) : 226-230
- [3] El-Bourawi M S, Ding Z W, Ma R Y, et al. A framework for better understanding membrane distillation separation process[J].Journal of Membrane Science, 2006,285:4-29
- [4] Lawson K W, Lloyd D R. Membrane distillation[J].Journal of Membrane Science,1997,124:1-25
- [5] 吴庸烈.膜蒸馏技术及其应用进展[J].膜科学与技术, 2003, 23 (4):67-92
- [6] 李娜, 贾原媛, 苏学素译.膜接触器原理、应用及发展前景[M].北京:化学工业出版社,2008
- [7] Phattaranawik J, Jiratananon R. Direct contact membrane distillation :effect of mass transfer on heat transfer[J]. Journal of Membrane Science,2001,188 (1) :137-143
- [8] Surapit S, Ratana J, Fane A G. Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 277(1-2) :186-194
- [9] Burgoyne A,Vahdati M. Direct contact membrane distillation[J].Separation Science and Technology, 2000,35 (8) :1257-1284
- [10] 张凤君,李俊锋,梁玉军,等.膜蒸馏法处理污水中酚的研究[J].水处理技术,1997,23(5):271-274
- [11] He K, wang H J, Moon I S. Comparative study of direct-contact and air-gap membrane distillation processes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007,46(2):584-590
- [12] Alklaibi A M, Lior N. Air gap membrane distillation on the different types of membrane[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28(3): 770-777
- [13] Khayet M, Godino P, Mengual J I. Theory and experiments on sweeping gas membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science ,2000 ,165 (2) :261-272
- [14] Lawson K W, Lloyd D R. Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation [J].Journal of Membrane Science,1996, 120 (1) :111-121
- [15] 吕晓龙.膜蒸馏过程探讨[J].膜科学与技术,2010,30(3):1-10
- [16] 蒋维钧,余立新,刘茂林.膜蒸馏过程传质传热机理研究[J].水处理技术,1992,18(4) :230-234
- [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] Mason E A and Malinauskas A P. Gas transport in porous media:The Dusty-Gas Model[M]. Elsevier, New York,1983
- [19] Fujii Y, Kigoshi S, Iwatani H, et al. Selectivity and characteristics of direct contact membrane distillation type experiment. I. Permeability and selectivity through dried hydrophobic fine porous membranes[J]. Journal of Membrane Science. 1992,72(1):53-72
- [20] Gryta M. Osmotic MD and other membrane distillation variants[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 246 :145-156
- [21] Laganà F, Barbieri G, Drioli E. Direct contact membrane distillation: modeling and concentration experiments[J] . Journal of Membrane Science, 2000,166 :1-11
- [22] Imdákm A O, Matsuura T A, Monte C. Simulation model for membrane distillation processes: DCMD[J] . Journal of Membrane Science, 2004 , 237 :51-59
- [23] Fernandez P C , Izquierdo G M A,Garcia P M C. Gas permeation and direct contact membrane

- distillation experiments and their analysis using different models [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 198 (1) :33-49
- [24] Ding Z W, Ma R Y, Fane A G. A new model for mass transfer in direct contact membrane distillation [J]. *Desalination*, 2003, 151 (3) :217-227
- [25] Schofield R W, Fane A G, Fell C J D. Heat and mass transfer in membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 1987,33(2):299-313
- [26] Banat F A , Abu A R F , J umah R, et al. Application of Stefan-Maxwell approach to azeotropic separation by membrane distillation [J] . *Chemical Engineering Journal*, 1999,73 (1) : 71-75
- [27] Abu A R F, Banat F, Beni M K. Parametric sensitivity analysis of direct contact membrane distillation [J] . *Separation Science and Technology*, 2002 ,37 (14) :3245-3271
- [28] Martinez D L ,Florido D F J ,Vazquez G M I. Study of evaporation efficiency in membrane distillation[J] . *Desalination* ,1999 ,126 (1-3) :193-197
- [29] Tomaszewska M, Gryta M, Morawski A.W. Mass transfer of HCl and H₂O across the hydrophobic membrane during membrane distillation[J].*Journal of Membrane Science*, 2000,166(2):49-157
- [30] 王冠平,施汉昌,沈志松.液/液膜吸收过程中伴生渗透蒸馏的抑制[J].*膜科学与技术*, 2004,24(6):29-33
- [31] 于伯杉,仇琦.气态膜的传质系数与温度的关系[J].*水处理技术*,1988,14(5):284-289
- [32] Banat F A , Simand L J. Membrane distillation for dilute ethanol : separation from aqueous steams [J] . *Journal of Membrane Science* ,1999 ,163 (2) :333-348.
- [33] Urtiaga A M , Ruiz G ,Otiz I. Kinetic analysis of the vacuum membrane distillation of chloroform from aqueous solutions[J]. *Journal of Membrane Science*,2000 ,161 (1) :99-110
- [34] Ding Z W, Liu L Y, Li Z M, et al. Experimental study of ammonia removal from water by membrane distillation (MD): The comparison of three configurations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006 ,286: 93-103
- [35] Tomaszewska M, Mientka A. Separation of HCl from HCl-H₂SO₄ solutions by membrane Distillation [J].*Desalination*,2009,240(1-3):244-250
- [36] Tomaszewska M ,Gryta M ,Morawski A W. The influence of salt in solutions on hydrochloric acid recovery by membrane distillation[J].*Separation and Purification Technology*,1998,14(1-3): 183-188.
- [37] Paul A H. Osmotic distillation[J]. *Chemical Engineering and Processing*.1998,94(7):49-56
- [38] Gryta M. Osmotic MD and other membrane distillation variants[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 246: 145-156
- [39] 朱圣东,吴迎.渗透蒸馏[J].*膜科学与技术*,2000,20(5):42-48
- [40] 戴海平,王建臣.渗透蒸馏的传递过程及应用[J].*水处理技术*,1995,2(1):7-10
- [41] 潘仲巍,陈兴国.膜分离新法——渗透蒸馏. *兰州大学学报(自然科学版)*[J].2002,38(1):62-71
- [42] Sheng J, Johnson R A, Lefebvre M S. Mass and heat transfer mechanisms in the osmotic distillation process[J]. *Desalination*, 1991, 80 (1) : 113-121
- [43] Courel M, Dornier M, Herry J. Effect of operating condition on water transport during the concentration of sucrose solution by osmotic distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 170 (1) : 281-289
- [44] Gondino M P, Peña L, Oritz de Zárate J M, et al. Coupled phenomena membrane distillation and osmotic distillation through a porous hydrophobic membrane[J].*Separation Science and Techno-*

- logy, 1995,30(6): 993-1011
- [45] Wang Z, Zheng F. Membrane osmotic distillation and its mathematical simulation[J]. *Distillation*, 2001,139(1-3): 423-428.
- [46] Balazs K, Katalin K, Laszlo G, et al. Coupled operation of membrane distillation and osmotic evaporation in fruit juice concentration[J].*Desalination*,2006,200:526-527
- [47] 于伯杉.渗透蒸馏浓缩柠檬酸[J].*盐湖研究*,1994,2(2):70-75
- [48] 李凭力,郑峰,任延,等.膜蒸馏传质强化研究[J].*膜科学与技术*, 1999,19(2): 17-21
- [49] Wu Y L, Kong Y, Liu J Z, et al. Osmotic distillation and osmotic membrane distillation[A]. *International Symposium on Membranes and Membrane Processes*[C]. Hangzhou, China: European Society of Membrane Science and Technology, Zhejiang Association of Science and Technology. 1994, 337-339
- [50] 杨兰,丁忠伟,马润宇.温度极化对膜蒸馏过程的影响研究[J].*膜科学与技术*,2004,24(3):5-9
- [51] Martinez D L, Florido D F J, Vazquez G M I. Study of evaporation efficiency in membrane distillation[J]. *Desalination*, 1999, 126(1-3): 193-197
- [52] 马方伟, 赵之平.膜蒸馏过程传递机理研究进展(I)直接接触式膜蒸馏[J].*膜科学与技术*, 2008,28(1):86-90
- [53] Martínez-Díez L,Vázquez-González M I.Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999,156 :265-273
- [54] Romero J, Rios G M, Sanchez J, et al.Modeling heat and mass transfer in osmotic evaporation process [J]. *AIChE Journal*, 2003 ,49 (2) :300-308
- [55] Lawson K W, Lloyd D R. Membrane distillation. II . Direct contact MD[J].*Journal of Membrane Science*, 1996 ,120 (1) :123-133
- [56] 唐娜,马敬环.聚丙烯平板微孔膜膜蒸馏海水淡化研究[J].*水处理技术*,2006,32(6):5-7
- [57] 阎建民,马润宇.用于膜蒸馏的中空纤维膜组作优化[J].*化工学报*,2000,51(6):827-831
- [58]. Godino M P, Pena L, Lincon C, et al. Water production from brines by membrane distillation [J]. *Desalination*,1997,108 (1-3) :91-97
- [59] 孙宏伟,郑冲,谭天伟,等. 膜蒸馏方法分离浓缩透明质酸水溶液的实验研究[J].*水处理技术*, 1998 ,24(2) :92-94
- [60] Rincon C, Ortizde Z, Jose M, et al. Separation of water and glycols by direct contact membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science* , 1999 ,158 (1-2) :155-165
- [61] 吴庸烈,孔瑛,刘静芝,等.饱和水溶液的膜蒸馏——从废液回收牛磺酸的实验研究[J].*水处理技术*,1991,17(4):226-230
- [62] 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[J].*水处理技术*,1991, 17(3):187-191
- [63] 冯文来,吴茵,王世吕.PVDF 管式复合微孔膜及其膜蒸馏浓缩腹蛇抗栓酶的研究[J].*膜科学与技术*,1998 ,18 (6) :28-31
- [64] 于伯杉,白晋华,李权.酚通过平板型气态膜的迁移[J].*膜科学与技术*,1989,9(2):46-51
- [65] 孔瑛, 吴庸烈, 徐纪平.膜蒸馏分离甲酸—水共沸混合物[J].*应用化学*,1993,10(2):35-37
- [66] Tomaszewska M ,Gryta M ,Morawski A W. Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation[J]. *Separation Science and Technology*,2001,22(1- 3) :591-600
- [67] 唐建军,周康根,张启修.用减压膜蒸馏法分离 $\text{AlCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系中盐酸的研究[J].*膜科学与技术*,2002 ,22 (3):11-14

- [68] 杜军.减压膜蒸馏及其分离含铬溶液的研究[D]. 重庆:重庆大学,2002
- [69] 张伯华,伍健良,陈江南,等.中空纤维膜用于处理丙烯腈废水[J].齐鲁石油化工,1999,27(1):51-53
- [70] Zakrzewska T G. Membrane distillation for radioactive waste treatment[J].Membrane Technology, 1998,103 :9-12
- [71] Gryta M, Karakulski K,Morawski A W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD [J] . Water Research,2001,35 (15) :3665-3669
- [72] Banat F A, Al-Asheh S, Qtaishat M.Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation[J]. Desalination,2005,174(1):87-96
- [73] Banat F A, Simandl J. Removal of benzene traces from contaminated water by vacuum membrane distillation[J] . Chemical Engineering Science,1996,51 (8) :1257-1265
- [74] Gryta M,Tomaszewska M, Karakulski K. Wastewater treatment by membrane distillation[J]. Desalination, 2006,198:67-73
- [75] 刘庆林,张志炳,陈洪飏.乙酸和丁醇酯化反应和渗透蒸发耦合过程研究[J].化学工程, 2000,28(2):51-541
- [76] Varavuth S, Ratana J, Supakorn A.Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process [J].Separation and Purification Technology, 2009,66:313-321
- [77] 张颖,周荣琪.盐对盐酸—水体系气液平衡的影响[J].精细化工,2006:23(12):1227-1229
- [78] 谢蔚嵩,谢长红,袁晶,等.钢铁酸洗废水常温常压下制备高浓度聚铁溶液的研究[J].四川大学学报(自然科学版),2006,43(4):878-883
- [79] 林玉珍,杨德钧.腐蚀和腐蚀控制原理[M].北京:中国石化出版社,2007
- [80] 陈文松,宁寻安,白晓燕.废酸液的资源化处理技术[J].工业水处理,2008,28(3):20-22
- [81] 胡熙恩.冷轧盐酸酸洗废酸无害化处理新技术[J].钢铁,1994,29(8):68-72
- [82] 李定龙,孙晓慰.电吸附除盐技术进展及其应用[J].水资源保护,2008,27(4):63-66
- [83] Tomohito K, Toshiaki Y. Dehydrochlorination and recovery of hydrochloric acid by thermal treatment of a chloride ion-intercalated hydrotalcite-like compound[J].Applied Clay Science, 2007, 37 :215-219
- [84] 胡静,吕亮.镁铝水滑石去除氯离子性能研究[J].工业水处理,2008,28(6):59-61
- [85] 陈智晖,陈集.用冷冻法浓缩分离废水中氯离子的试验[J].内蒙古石油化工,2005,10:1-2
- [86] Xu J, Lu S G, Fu D. Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,165: 832-837
- [87] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002
- [88] 阎建民,袁其朋,马润宇.用缠绕式膜组件强化传递过程的研究[J].膜科学与技术,2001,21(4): 13-16
- [89] 丁忠伟,陈旭东,马润宇.用丁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):499-504
- [90] Mengual J I, Ortiz de Zárate J, Pea L, et al. Osmotic distillation through porous hydrophobic membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 82 (1) : 129-140
- [91] 朱白强,姚善汀,金彰礼.流体相平衡原理及其应用[M].杭州:浙江大学出版社,1990:458
- [92] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册(无机卷)[M].北京:化学工业出版社,2002,17/482
- [93] 北京石油化工工程公司.氯碱工业理化常数手册[M].北京:化学工业出版社,1988

致谢

首先对导师海热提、杨晓进两位教授表示深深的敬意和衷心的感谢！本论文是在两位导师的亲切关怀和悉心指导下完成的。海老师严谨求实的治学精神、踏踏实实的科研态度、在科技成果推广方面的丰富经验以及平易近人的为人处事态度对我产生深远影响，将使我终生受益。

作为我的直接指导老师，杨晓进教授在学习和生活上都给予我很大的帮助。在论文的选题、实验方案的制定、技术路线的选择以及论文撰写过程中，杨老师都付出了极大的心血。受伤期间，杨老师亲自去宿舍看望我，亲人般的关怀让我万分感动。杨老师在学术上的高瞻远瞩，对学科前沿的敏锐洞察力，以及兢兢业业的工作态度都是我终生值得学习的。

丁忠伟教授也给予我很大的帮助，多次帮我解答实验中的疑问。丁老师一丝不苟的工作态度、鼓励创新的学术精神、热情坦率的生活态度潜移默化地影响着我，使我受益匪浅。在此特向丁老师表示崇高的敬意和由衷的感谢！

在实验过程中，刘丽英副教授、08级研究生顾晓亮、董艳艳、李会等给予我很大的帮助。另外，08级同门刘玉卿、赵发敏、张鹏、孙贵丽、杨文杰、武晔、徐荣乐，师弟周元铭、黄志丁、季逍，师妹李君霞、许杰、张彦玲，室友张众磊、王大伟在生活上给予我很大的帮助，在此一并表示感谢！

感谢林爱军老师和环境健康与安全小组的各位同学，在小组讨论中使我拓宽了学术视野。

同时还要感谢发展规划处的曾开富老师和朱晓群老师，在我生病期间给予了精神上的鼓励和物质上的帮助。

成，命途多舛，幼年险些丧命，有幸长大成人，而今仍无坦途，读研期间，受过一次伤，生了一场病。承蒙各位恩师、同学的热情帮助和鼓励才使我能够走出阴霾，顺利完成学业，知遇之恩，没齿不忘！

感谢化研 0806 班的全体同学，是你们在我生病期间给予我无微不至的照顾和关怀，让我感到集体的温暖而不再觉得孤独和落寞，愿你们每个人都有一个灿烂的前程！

感谢环境科学与工程系的所有老师，没有您们的辛勤栽培，就没有我的今天。

感谢父母和妹妹，在我攻读硕士学位期间，给予我莫大的关心和支持。

本论文研究承蒙国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07526-005-05)和中央高校基本科研业务费(ZZ0902)的资助，特此感谢！

最后还要感谢所有参加论文评阅和答辩的各位专家和老师，感谢您们从百忙之中抽出时间参加本论文的评阅和答辩。由于本人学识有限，文中难免有不足之处，敬请指教！

刘纪成

2011 农历辛卯年四月于北京·樱花园

发表的学术论文及参与的科研项目

发表及已接受的论文:

- 1.刘纪成, 海热提, 杨晓进, 丁忠伟, 刘丽英. 膜蒸馏与渗透蒸馏耦合分离 HCl 过程中伴生水传质的抑制[J].北京化工大学学报: 自然科学版, 2011, 38 (4): 82-86
- 2.刘纪成, 杨晓进, 海热提, 丁忠伟. 热耦合渗透蒸馏分离酸洗废水中 HCl 的传质研究[J].环境科学与技术, 2012, 35 (1-3): (页码待定)

主要参与科研项目:

- 1.广西柳州市创建国家环境保护模范城市规划项目 (2008-2009 年)
- 2.国家水体污染控制与治理科技重大专项: 流域水生态功能分区与质量目标管理技术项目“控制单元水质目标管理技术研究课题”之专题五《控制单元污染物削减方案制订技术》(2009ZX07526-005-05)

作者和导师简介

作者简介:

刘纪成, 男, 汉族, 河南信阳人, 1983年10月04日出生, 硕士研究生。2004年9月—2008年7月就读于河南城建学院环境工程专业; 2008年9月考入北京化工大学环境科学与工程专业。研究方向为膜分离技术及其应用, 在国内核心期刊发表论文2篇。

导师简介:

海热提·吐尔逊, 教授、博士生导师, 北京化工大学环境科学与工程技术中心主任, 生态环境规划和生态修复专家。主要研究方向包括: 生活污水与工业废水处理技术(复合床人工湿地与膜生物反应器处理技术); 生态环境评价、规划与管理, 循环经济与生态工业(清洁生产)集成技术; 固体废物资源化技术(电子废弃物资源化技术)等方面。近年来, 主持和完成项目49项, 其中国家级和省部级科研项目20多项。获乌鲁木齐市科技进步三等奖, 北京市科技进步二等奖。发表论文70多篇, 完成著作7部。

杨晓进, 博士、教授、博士生导师。在国际化学化工学术刊物(JACS, Anal. Chem., J. Membr. Sci., Anal. Chim. Acta, Chem. Eng. J.等)和国际学术会议上发表论文45篇(第一作者28篇, SCI收录33篇, EI收录19篇), 应邀作为16家国际化学化工和环境科学学术刊物审稿人和美国环保局环境分析方法评审专家, 拥有发明专利2项, 获中国科学院原子能研究所科技进步奖(部级, 所级)等8项和国际学术会议一等奖1项。

北京化工大学

硕士研究生学位论文答辩委员会决议书

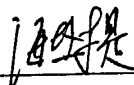
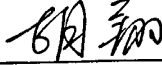
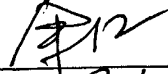
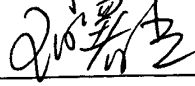
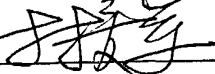
研究生姓名: 刘纪成 专业: 环境科学与工程

论文题目: 膜蒸馏与渗透蒸馏的耦合用于分离酸洗废水中
HCl 的传质性能研究

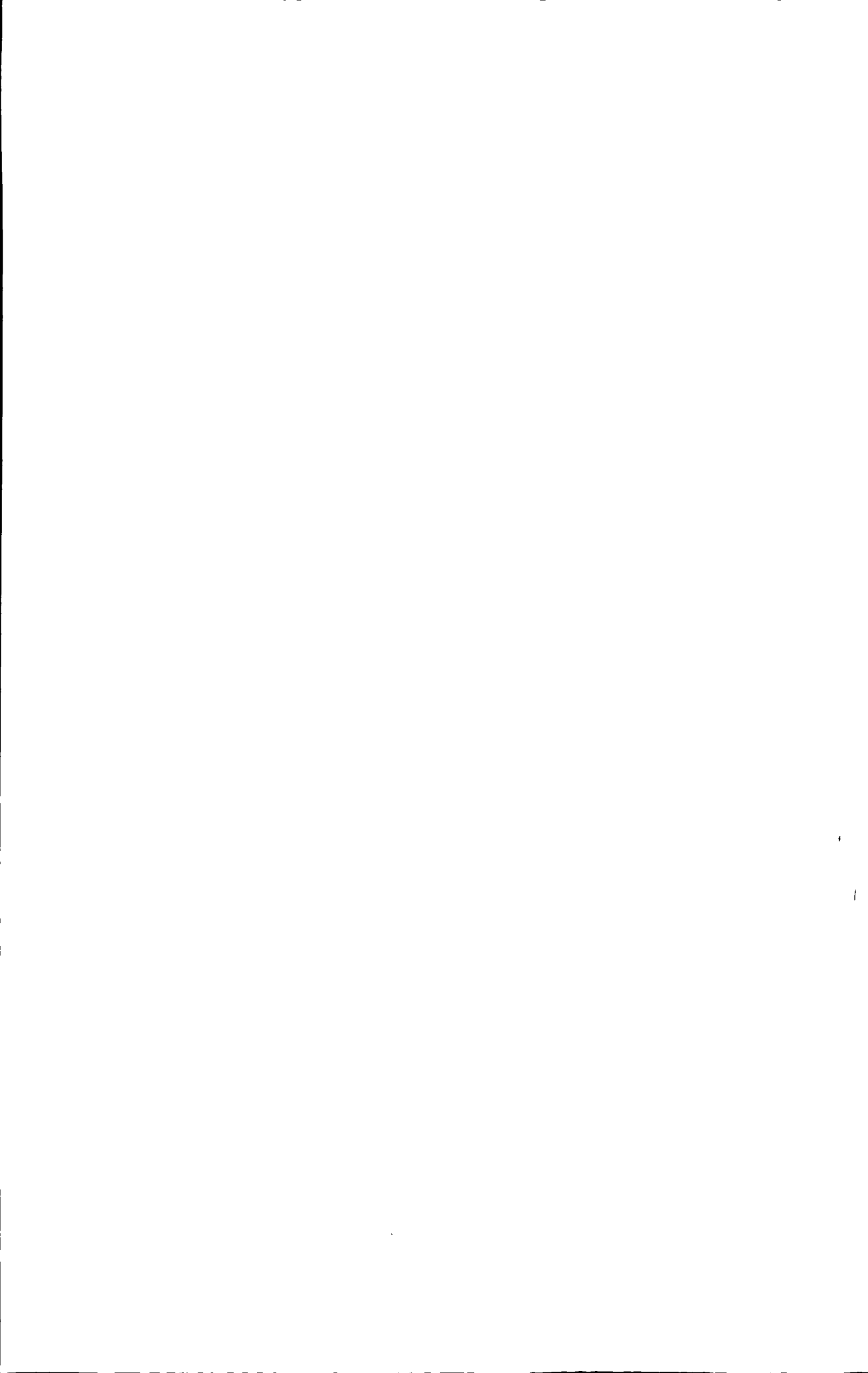
指导教师姓名: 海热提 杨晓进 职称: 教授

论文答辩日期: 2011年5月28日 地点: 工程楼 200#

论文答辩委员会成员

姓名	职称	工作单位	本人签名
海热提	教授	北京化工大学	
胡翔	副教授	北京化工大学	
余江	教授	北京化工大学	
王曙光	讲师	北京化工大学	
林爱军	讲师	北京化工大学	

注: 此表用于存档, 除本人签名务必用钢笔填写外, 其余处必须用计算机打印。



答辩委员会对论文的评语（选题意义、文献综述、论文所取得的成果及水平、学风和论文写作水平、论文的不足之处）：

酸洗废水中的 Cl^- 能对金属管道等造成孔蚀，严重时甚至造成管道的穿孔泄漏，因此有必要对酸洗废水中的 Cl^- 进行去除。开展膜蒸馏与渗透蒸馏的耦合用于分离酸洗废水中 HCl 的传质性能研究具有一定的理论意义和实践价值。

论文通过文献查询和实验模拟研究，建立了膜蒸馏过程中 HCl 的传质模型，并考察了不同操作条件下 HCl 的传质性能；通过对抑制伴生水传递的关键因素进行分析，提出了膜蒸馏与渗透蒸馏耦合过程中抑制伴生水传递的方法。

论文选题新颖、内容丰富、结构完整、格式规范、层次清楚、语言通顺流畅，数据资料属实，研究结果可行，具有一定创新，具备了一定的科研能力。达到学校授予硕士学位的要求。

答辩准备充分，表述清楚，回答问题正确，表明作者具有较扎实的理论基础和专业知识。

对学位论文水平的总体评价	优秀	良好	一般	较差
		√		

答辩委员会表决结果：

同意授予硕士学位 5 票，不同意授予硕士学位 0 票，弃权 0 票。根据投票结果，答辩委员会做出建议授予该同学硕士学位的决议。

答辩委员会主席签字：[Signature]

2011 年 5 月 28 日

