



膜蒸馏技术在能量转换过程中的应用: 基础与展望

王赞社^①, 顾兆林^{②*}, 冯诗愚^①, 李云^①

① 西安交通大学能源与动力过程学院, 西安 710049;

② 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049

* 联系人: E-mail: guzhaolin@mail.xjtu.edu.cn

2008-12-02 收稿, 2009-04-29 接受

国家自然科学基金(批准号: 59806010)和陕西省科技研究发展计划(编号: 2005K05-G17)资助项目

摘要 膜蒸馏技术是传统蒸馏工艺与膜分离技术相结合的一种新型高效分离技术。根据膜蒸馏的机理和能量转换过程的特点, 通过焓-浓度图等方法, 对膜蒸馏技术应用于典型能量转换过程的热工学和制冷技术中的原理及可行性进行了分析, 主要包括利用膜蒸馏技术对溶液的浓缩分离特性, 提出了基于真空膜蒸馏技术的盐类溶液的真空膜蒸馏解吸/再生过程, 可应用在溴化锂吸收式制冷系统和蓄能系统中, 也可应用在温/湿度独立控制空调系统中溶液除湿剂的再生循环系统中, 目的是使系统能充分利用低品位的废热、余热以及可再生能源如太阳能、地热能等廉价能源, 提高热源的可利用温差; 利用膜蒸馏技术中因传质而携带的潜热传递作用和膜间导热作用, 提出了基于直接接触式膜蒸馏的新型膜式热交换器, 可应用于溴化锂吸收式制冷系统的溶液热交换器和可进行热量与纯净水双重回收的特种换热器中。对于膜蒸馏技术能量转换过程的工程应用问题, 指出了今后的主要研究重点和内容。

关键词

膜蒸馏

能量转换

可再生能源

溴化锂吸收式制冷

蓄能

膜热交换器

膜蒸馏技术是传统蒸馏工艺与膜分离技术相结合的一种新型高效分离技术, 利用高分子膜的疏水性和膜材料的微孔结构以及膜两侧水蒸气的压差达到溶液蒸馏的目的。不同于传统的蒸馏工艺, 膜蒸馏过程不需要将溶液加热至沸腾状态, 只要膜两侧维持适当的温差就可实现蒸馏, 因此操作温度比传统的蒸馏操作低得多, 可有效利用地热能、太阳能以及工业废水余热等廉价能源^[1,2], 可望成为一种廉价、高效的分离手段^[3]。

膜蒸馏技术所采用的膜材料为疏水性高分子微孔膜, 常用的有聚乙烯膜(PE), 聚丙烯膜(PP), 聚四氟乙烯膜(PTFE)和聚偏氟乙烯膜(PVDF)4种^[4]。通过制膜工艺做成板框式、螺旋卷式、圆管式、中空纤维式和毛细管式等多种形式。又根据扩散至膜冷凝

侧蒸气冷凝方式的不同可以分为直接接触膜蒸馏(DCMD)、气隙膜蒸馏(AGMD)、气扫式膜蒸馏(SGMD)和真空膜蒸馏(VMD)^[1,2]。真空膜蒸馏(VMD)的膜两侧蒸气压力差比其他膜蒸馏的膜两侧蒸气压力差大, 因而比其他形式的膜蒸馏具有更大的蒸馏通量; 直接接触式膜蒸馏(DCMD)的结构简单, 渗透量较大, 易于操作, 因此, 这两种膜蒸馏方式应用较广。膜组件的型式, 中空纤维膜组件在单位体积中能提供最有效的有效接触面积, 而且膜材料一般都是有机高分子材料, 因而组件的体积、重量和占地面积大大减小^[5]。

围绕着跨膜传质特性研究和溶液分离为目的的膜蒸馏应用在许多行业中展开。膜蒸馏技术目前的主要应用领域有: 海水和苦咸水的脱盐淡化^[6~10], 废

引用格式: 王赞社, 顾兆林, 冯诗愚, 等. 0B 膜蒸馏技术在能量转换过程中的应用: 基础与展望. 科学通报, 2009, 54: 2033~2044

Wang Z S, Gu Z L, Feng S Y, et al. Applications of membrane distillation technology in energy transformation process-basis and prospect. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11431-009-0266-2

水处理^[11~13]；纯净水化^[14,15]；非挥发性溶质水溶液浓缩结晶^[16~20]；水溶液中挥发性溶质的脱除回收^[21~24]等。膜蒸馏技术除了设备简单、操作方便、蒸馏液纯净以及易于组合扩大等特点外，它可以处理高浓度的水溶液，可以将溶液浓缩至饱和状态^[3]。当然，由于膜材料发展的限制，膜蒸馏过程水蒸气的膜通量还有待提高，膜蒸馏过程的热效率还不够高，一般只有30%左右，其中大部分热量通过膜壁的热传导损失^[25]。

膜蒸馏过程中，跨膜传热和传质过程是最基本的能量和物质传递和转换过程。膜蒸馏诸多应用领域中，增强膜间传质过程、减小膜壁传热是重要研究方向。同样，在热工学及制冷技术领域，存在着大量以传热和传质为代表的能量传递与转换过程和热能利用过程。因此，本文根据膜蒸馏的机理和能量转换过程的特点，对膜蒸馏技术应用于典型能量转换过程的热工学和制冷技术的原理及可行性进行分析，探索膜蒸馏技术在传统能量转换过程新的特性和功能。

本文首先结合热工学及制冷技术传热和传质的特点，介绍膜蒸馏技术的基本原理和特点，分析膜蒸馏技术在能量转换过程中的可能应用方向，主要包括：(i) 利用真空膜蒸馏技术对溶液浓缩分离的特点，将其引入到溴化锂溶液、氯化锂溶液和氯化钙溶液等溶液的浓缩分离中，提出溴化锂溶液的真空膜蒸馏解吸过程，并应用到低品位能源驱动的溴化锂吸收式制冷系统和蓄能系统，以及应用到温/湿度独立控制空调系统中溶液除湿剂的再生循环。(ii) 将直接接触式膜蒸馏技术引入到热交换器的设计中，提出一种既有传热又有传质特性的新型膜式热交换器，并将其应用到溴化锂吸收式制冷系统的溶液热交换器和可进行热量与纯净水双重回收的换热器。其次，对盐类溶液的膜蒸馏解吸和膜热交换器的基本性能实验及影响因素进行总结，为流程分析提供基础。在上述工作基础上，利用焓-浓度图分析方法，对典型能量转换流程进行对比和评述，说明膜蒸馏技术应用于能量转换系统的特点，并对进一步需要研究的问题进行展望。

1 膜蒸馏技术的能量转换原理

在膜蒸馏过程中，跨膜传热与传质过程是一个互相影响、相互耦合的复杂过程，其中传质的通量与

膜材料的特性和膜两侧的蒸气压差相关^[26]，传质过程同时将能量以水蒸气潜热的形式实现跨膜传递。膜间传热与膜材料的导热系数、膜壁厚以及膜的孔隙率等参数有关，跨膜传热影响膜两侧的温度变化，进而影响膜两侧的蒸气压差，最终影响膜间传质。单纯从增加膜通量的角度考虑，膜材料的导热系数越小、膜两侧的温差越大，蒸气压差也越大，膜通量就越大。单纯从增加膜间换热的角度考虑，膜的导热系数越大，膜壁厚越小，膜间传热越大^[27]。对于不同的膜应用过程，对膜材料的要求也不同。

1.1 膜蒸馏机理简述

膜蒸馏的基本原理是利用疏水性微孔高分子膜提取挥发性物质。如图1所示，疏水性多孔膜的左侧与高温原料水溶液接触(暖侧)，右侧与低温冷壁接触(冷侧)。借助于暖侧与冷侧之间温度差引起的水蒸气分压差，暖侧的水蒸气通过膜的细孔扩散至冷侧并被冷凝、扫气或另一溶液吸收；液相溶液由于膜的疏水性以及溶液与膜的接触角 θ 较大使得液相溶液与膜孔不浸润而不能通过膜孔，如此实现液相与气相分离的目的^[3]。因此，膜蒸馏过程必须有两个条件，首先膜材料必须是疏水性微孔膜，以保证只有水蒸气能透过膜孔；其次膜两侧必须有一定的温差，以提供传质所需推动力^[28]。

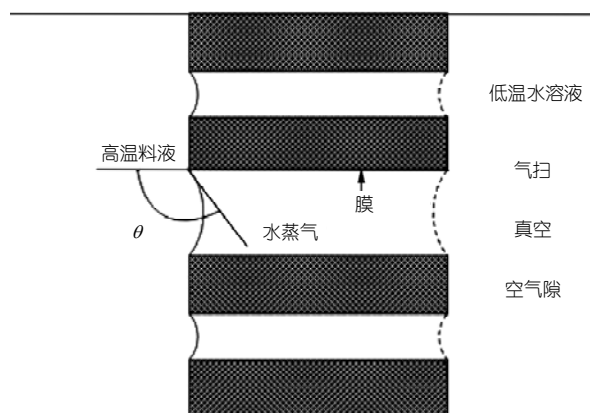


图1 膜蒸馏过程原理图

膜蒸馏技术中，膜两侧的能量传递传递包括两部分，一部分是通过膜孔扩散的水蒸气潜热，另一部分是通过膜壁和膜孔残余气体的导热热量。值得一提的是，由于热边界层的影响、传热和传质的作用，在膜表面处可能出现温度极化现象和浓度极化现象^[29,30]，温度

极化和浓度极化的结果使得膜两侧的水蒸气压差减小、膜通量减小、传热量降低。因此,适当增加膜两侧流体的流速和增加膜表面的扰动,可以降低温度极化和浓度极化现象带来的不利影响。但膜管内侧流体流速的提高受制于膜材料的强度和膜孔处的液体挤入压力LEPW(liquid entry pressure of water)^[26,31]。

1.2 膜蒸馏过程的物理特性及模型

图2是膜蒸馏过程的微观物理描述,其中图2(a)是单根膜管的传热传质示意图,高温原料水溶液在膜管内流动,其主流温度为 T_f ,主流浓度为 C_f ,溶液与膜壁面的传热以对流换热为主,传热量为 DQ_f ,膜壁面的传热包括导热和由于传质作用的潜热传递,其传热量为 DQ_m ,显然 $DQ_f = DQ_m$ 。与传统换热器不同,由于存在水蒸气的传质和潜热传递作用,在膜壁处会产生温度极化现象和浓度极化现象。所谓温度极化和浓度极化是指由于水蒸气在膜壁面的传质作用,水蒸气在膜壁面吸收溶液的热量而导致膜壁面溶液的温度 $T_{f,m}$ 低于主流温度 T_f ,而浓度 $C_{f,m}$ 大于主流浓度 C_f 的现象^[32,33]。温度极化和浓度极化现象不利于水蒸气的传质作用,因为在温度 $T_{f,m}$ 和浓度 $C_{f,m}$ 下溶液的水蒸气分压降低,水蒸气的传质推动力会下降,导致传质量下降。

图2(b)是膜管的纵向剖面传质示意图。暖侧溶液的温度和对应的水蒸气压比冷侧高,在膜两侧水蒸气压差的推动下,水蒸气由暖侧向冷侧传递。其传质过程的数学描述如下^[34~36]:

$$J = K(P_1 - P_2) \quad (1)$$

其中 J 是水蒸气的传质通量($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); P_1 和 P_2 是膜两侧水蒸气压(Pa); K 为膜蒸馏系数。

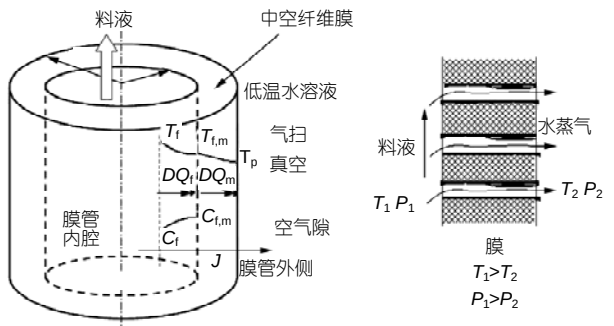


图2 膜蒸馏过程原理图

(a) 单根膜管传热传质示意图; (b) 膜管剖面传质图

膜蒸馏系数 K 的确定非常复杂,与膜材料,膜结构^[37](孔隙率、平均孔径、膜壁厚、溶液与膜孔的接触角以及曲折因子等)以及膜两侧溶液的种类和流动参数有关,图3为PVDF中空纤维膜的断面电镜照片^[38],膜结构中膜孔的孔径并不均一,在壁面处多为指状孔,中间处多为海绵状孔,与直通的指状孔相比,曲折细密的海绵状孔会提高蒸汽透过膜的路径长度和传质阻力,是整个传质过程的主要阻力所在。

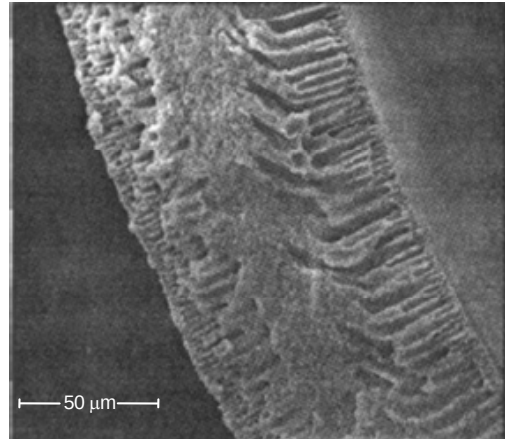


图3 膜材料的断面扫描电子显微镜图

对于膜蒸馏系数 K 的确定,文献^[39~41]从水蒸气分子平均自由程与膜孔孔径的比较入手,分析了水蒸气扩散的3种方式以及膜蒸馏系数 K 的计算方式。作者认为,水蒸气在膜孔中的扩散分为Knusden扩散、Viscous流动和Molecular扩散3种方式。

$$Kn = \lambda / d \quad (2)$$

式中 λ 为蒸气分子平均自由程(m); d 为膜孔直径(m)。当 $Kn > 1$,水蒸气扩散以Knusden扩散为主:

$$K = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon r}{\tau \delta} \left(\frac{8M}{\pi RT} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

当 $Kn < 0.01$,水蒸气扩散以Molecular扩散为主:

$$K = \frac{\varepsilon}{\tau \delta} \frac{PD}{P_a} \frac{M}{RT}, \quad (4)$$

$0.01 < Kn < 1$, Knusden扩散和Molecular扩散共存:

$$K = \left[\frac{3}{2} \frac{\tau \delta}{\varepsilon r} \left(\frac{\pi RT}{8M} \right)^{1/2} + \frac{\tau \delta}{\varepsilon} \frac{P_a}{PD} \frac{RT}{M} \right]^{1/2}. \quad (5)$$

式(3)~(5)中: ε 为膜的孔隙率(%); τ 为膜孔曲折因子; r

为膜孔孔径(m); δ 为膜壁厚(m). M 为水的摩尔质量(kg/mol); R 为气体常数(J/(mol·K)); T 为绝对温度(K). P_a 为膜孔中残留空气压力(Pa); P 为膜孔中的总压(Pa); D 水蒸气的扩散系数(m²/s).

1.3 真空膜蒸馏与盐类溶液解吸

真空膜蒸馏的主要应用领域是海水、苦咸水等盐类溶液的淡化. 海水的浓度一般在 3%~6%之间, 属于低浓度溶液, 而且膜蒸馏的设备简单, 可利用的热源温度低, 太阳能、地热能以及余热、废热等都可以作为驱动热源^[42], 所以一直是研究热点. 随着膜材料应用范围的扩大, 较高浓度溶液的真空膜蒸馏研究也受到重视, 如溶质提纯, 溶液的饱和结晶分离等. 但由于膜材料性能的限制, 高浓度溶液的研究较少. 随着高强度、大通量、薄壁厚的膜材料的出现^[43], 低温热源驱动下的高浓度盐类溶液膜蒸馏应用已有实现的材料应用基础. 作者关于高浓度盐溶液的真空膜蒸馏解吸实验研究在第 2 部分详述.

制冷技术中的溴化锂吸收式制冷系统所用的溴化锂水溶液就属于高浓度盐溶液. 下面以溴化锂溶液的解吸过程为例来说明真空膜蒸馏对盐类溶液的解吸过程.

传统溴化锂吸收式制冷系统中, 溴化锂水溶液的浓缩分离是在发生器中, 溶液被加热至沸腾状态后水蒸气挥发来实现的, 发生器的压力由冷凝器的冷凝压力决定. 一般而言, 冷凝器和发生器的压力小于 10 kPa. 发生器溶液的能量转换过程是由驱动热源加热溶液后转化为水蒸气, 在冷凝器中排除.

在真空膜蒸馏中, 高温溴化锂溶液在膜的暖侧, 膜的冷侧保持真空状态, 膜两侧保持一定的水蒸气压力差, 保证了水蒸气的传质动力. 如果真空膜蒸馏的冷侧压力与传统溴化锂吸收式制冷系统发生器的压力一致, 则溴化锂吸收式制冷系统的发生器过程可以采用真空膜蒸馏的方式, 实现溶液的解吸过程.

由图 2 和 3 以及(1)式可知, 水蒸气在膜孔中的扩散驱动力是膜两侧水蒸气的压力差, 只要有水蒸气压力差存在, 传质过程就会发生, 水蒸气的传质速率随着膜两侧水蒸气压力差的增加而提高. 因此, 无论是提高膜暖侧溶液的温度, 还是降低膜冷侧的压力, 都有利于传质的速率的提高. 而且, 很重要的一点, 就是膜暖侧溶液的温度可以远远低于溶液沸点温度, 只要保持膜两侧的水蒸气压力差, 传质过程就可以进行^[2,3]. 同时, 为了保证一定的传质量, 可

以通过增加膜接触面积来完成, 而对于膜蒸馏中所采用的膜材料和膜组件而言, 在单位体积或单位重量下所能提供的巨大接触面积是现有任何金属组件不能达到的^[44].

将溴化锂水溶液在传统吸收式制冷系统发生器中的发生或再生过程与溴化锂水溶液的真空膜蒸馏过程进行类比可以看出, 二者对于水蒸气的处理方式完全一致, 即水蒸气都是在真空状态下被冷凝回收. 所不同的是, 在溴化锂吸收式制冷系统中, 溴化锂水溶液必须被加热到溶液的沸点温度才能保证发生或再生过程的完成, 而在真空膜蒸馏过程中, 溶液可以在大大低于溶液沸点温度以下完成溶液的浓缩分离或溶液解吸过程. 因此, 溴化锂溶液的真空膜蒸馏解吸过程可以利用较低温度的热源来驱动, 这也为太阳能、地热能等可再生能源利用以及低品位余热废热的充分利用提供了一种可行的方法.

1.4 直接接触式膜蒸馏与溶液热交换器

直接接触式膜蒸馏也是实现溶液分离的重要形式, 与真空膜蒸馏不同, 直接接触式膜蒸馏的膜冷侧通过的是冷却水或温度较低的稀溶液, 冷却水或稀溶液在膜冷侧具有较低的水蒸气压力, 这样在膜两侧形成了水蒸气压差. 在压差的驱动下, 水蒸气从暖侧向冷侧扩散.

与真空膜蒸馏类似, 直接接触式膜蒸馏的研究基本上是增加传质效率, 减小膜间传热. 也就是说, 增强传质, 抑制传热是基本目标^[4].

与此不同的是, 在热工技术领域, 传热和传质同时需要强化. 如溴化锂吸收式制冷机中, 溶液热交换器的功能是: 来自发生器的高温溴化锂浓溶液与来自吸收器的低温溴化锂稀溶液进行热量交换, 回收热量. 溶液热交换器的换热效率越高, 发生器和吸收器的热负荷就越小, 并提高制冷系统的性能^[45,46].

在直接接触式膜蒸馏技术中, 膜两侧不仅实现传质, 而且溶液间的热量传递包括通过膜壁的导热和水蒸气潜热两种方式进行. 将直接接触式膜蒸馏技术应用于吸收式制冷系统中的溶液热交换器, 使得来自发生器的高温溴化锂溶液与来自吸收器的低温溴化锂溶液进行热量交换的同时, 有水蒸气从高温侧向低温侧传递, 这种传质作用将热量以潜热的方式进行传递, 既可以实现溶液热交换器的换热功能, 也可以通过传质过程进一步提高进入吸收器的

溴化锂溶液浓度(降低进入发生器的溴化锂溶液浓度),增加制冷系统的溶液放气范围,并提高溴化锂吸收式系统的制冷系数。因此,基于直接接触式膜蒸馏过程的膜式溶液热交换器可以代替溶液热交换器,应用于溴化锂吸收式制冷系统,进一步提高其性能。

关于直接接触式膜蒸馏溶液热交换器的实验研究在第3部分介绍。

1.5 膜蒸馏技术在能量转换过程的应用方式

基于膜蒸馏技术的基本原理、高浓度盐溶液的真空膜蒸馏实验以及直接接触式膜蒸馏溶液热交换器的实验,结合不同的能量转换方式,本文提出膜蒸馏技术在能量转换过程中的几种应用形式,如图4所示。

真空膜蒸馏过程可以将较高浓度的盐类溶液进行浓缩和分离。溴化锂吸收式制冷系统同样存在与真空膜蒸馏过程相类似的过程,如溴化锂溶液在真空状态下的沸腾解吸过程,而且溴化锂溶液或其他盐类溶液的浓缩过程本身也可以作为蓄能技术而单

独应用,因此,真空膜蒸馏可以应用在溴化锂吸收式制冷系统和溶液蓄能系统。

对于温/湿度独立控制的空调系统中,氯化锂溶液、氯化钙溶液或者溴化锂溶液吸收新风空气的水分实现除湿,这些溶液吸收水分后浓度降低需要再生,溶液的再生过程可以利用真空膜蒸馏过程,其驱动热源可以利用低品位的能源,如太阳能等。

直接接触式膜蒸馏过程应用于换热器的换热过程,热量的传递始终是有益的,而水蒸气的传递必须对所选体系也有益,如通过水蒸气的分离及冷凝,可以实现热交换和水分离。对于溴化锂吸收式制冷系统的溶液热交换器,如前所述,直接接触式膜蒸馏溶液热交换器不仅可以实现换热,而且由于传质的作用可以扩大系统的放气范围,有利于制冷系统整体性能的提高。

2 盐类溶液的真空膜蒸馏解吸实验

下面通过高浓度的溴化锂溶液真空膜蒸馏解吸和再生实验^[47],说明盐类溶液真空膜蒸馏解吸和再

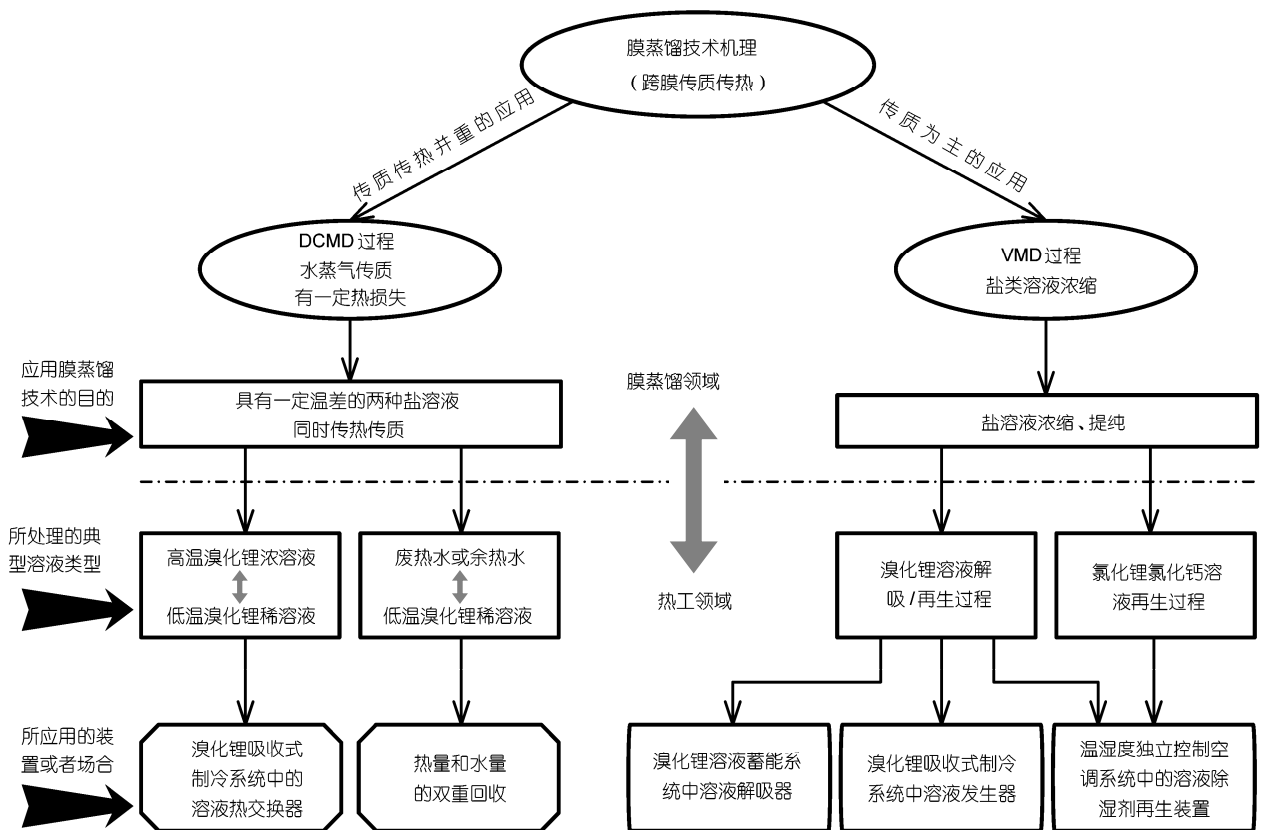


图4 膜蒸馏技术在能量转换过程的应用方式

表 1 PVDF 膜丝材料参数

平均孔径/ μm	孔隙率	内径/mm	壁厚/mm	外径/mm
0.16	85%	0.8	0.15	1.1

表 2 中空纤维膜组件参数

外径/mm	内径/mm	有效长度/mm	膜管/根	膜面积/ m^2
50	42	400	300	0.3

生过程的可行性和影响因素, 主要研究溴化锂溶液在不同温度, 不同流量和不同冷侧真空度下水蒸气的传质通量. 实验参数为: 溴化锂溶液质量浓度 50%; 加热溶液(暖侧)温度范围: 65~88℃; 溶液流量范围: 40~120 L/h; 膜真空侧(冷侧)真空度: 0.085~0.095 MPa(绝对压力: 0.005~0.015 MPa). 实验采用的膜材料为 PVDF 膜, 膜组件为中空纤维膜组件形式, PVDF 膜材料和膜组件的结构参数如表 1、表 2 所示.

图 5 是真空膜蒸馏实验系统流程. 恒温水浴槽 1 控制溶液温度, 流量计 3 和调节开关控制溶液流量, 真空度调节器 8 和真空泵 9 在实验开始阶段对膜冷侧抽真空, 达到真空状态后, 关闭真空泵. 此后膜冷侧的绝对压力将取决于冷却水的冷凝温度. 因此, 膜冷侧真空度由冷却水流量计 6 的调节开关来调整.

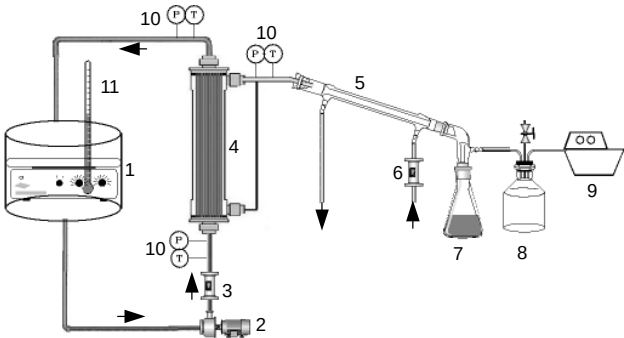


图 5 真空膜蒸馏实验系统流程图

1, 恒温水浴; 2, 磁力泵; 3, 流量计; 4, 膜组件; 5, 水冷凝管; 6, 冷却水流量计; 7, 水收集器; 8, 真空度调节器; 9, 真空泵; 10, 温度压力传感器; 11, 溶液温度计

图 6 示出了料液参数对膜通量的影响. 溴化锂溶液的真空膜蒸馏解吸过程中, 膜通量随着溶液温度的

升高而提高, 原因是溶液温度升高意味着膜暖侧的水蒸气的压力升高, 由(1)式可知, 膜两侧的传质驱动力增加, 膜通量增加; 膜通量随着膜冷侧真空度的增加而提高, 原因是膜冷侧真空度的增加意味着膜冷侧绝对压力的减小, 由(1)式可知, 膜两侧的水蒸气压差增加, 传质驱动力增加, 膜通量增加; 膜通量随着溶液流量的增加而提高, 这是因为溶液流量的增加意味着溶液对膜壁的扰动增加, 由图 2 (a)可以看出, 膜壁面的温度边界层和浓度边界层减薄, 膜壁面的温度有所上升, 扰动作用也有利于水蒸气分子的向膜孔的扩散作用. 通过对温度、流量和真空度三个参数的正交分析, 温度对膜通量的影响最大, 膜侧真空度的影响次之, 流量的影响最小. 另外, 实验中测量溜出液的电导率均小于 10 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 计算所得膜的截留率达到 99.9%, 说明溜出液非常纯净.

3 直接接触式膜蒸馏溶液热交换器

将直接接触式膜蒸馏技术应用于特种换热器的设计中, 主要是利用溶液间的跨膜能量转换过程, 以及中空纤维膜组件结构所能提供的巨大的换热面积.

针对中空纤维膜组件作为溴化锂吸收式制冷系统的溶液热交换器的数学模拟分析^[48]表明^[49], 冷热流体的逆流布置能够使换热效果更充分, 并且能使水蒸气的传质作用始终从高温侧向低温侧传递, 更适合作为溶液热交换器的流动方式. 另外, 水蒸气的潜热传递量占总的热量传递量的近 30%, 浓溶液的质量浓度增加了近 0.5%, 稀溶液的质量浓度减小了近 0.5%. 系统的放气范围扩大了近 1%.

针对中空纤维膜组件作为能量和水量的双重回收的换热器实验结果¹⁾如图 7 所示. 膜管数量为 600 根, 膜面积为 0.6 m^2 , 其他参数与表 1 和 2 相同, 实

1) 王赞社, 冯诗愚, 李云, 等. 中空纤维膜换热器传热传质特性的实验和理论研究. 西安交通大学学报, 2009, 05. “已接受(In Press)”

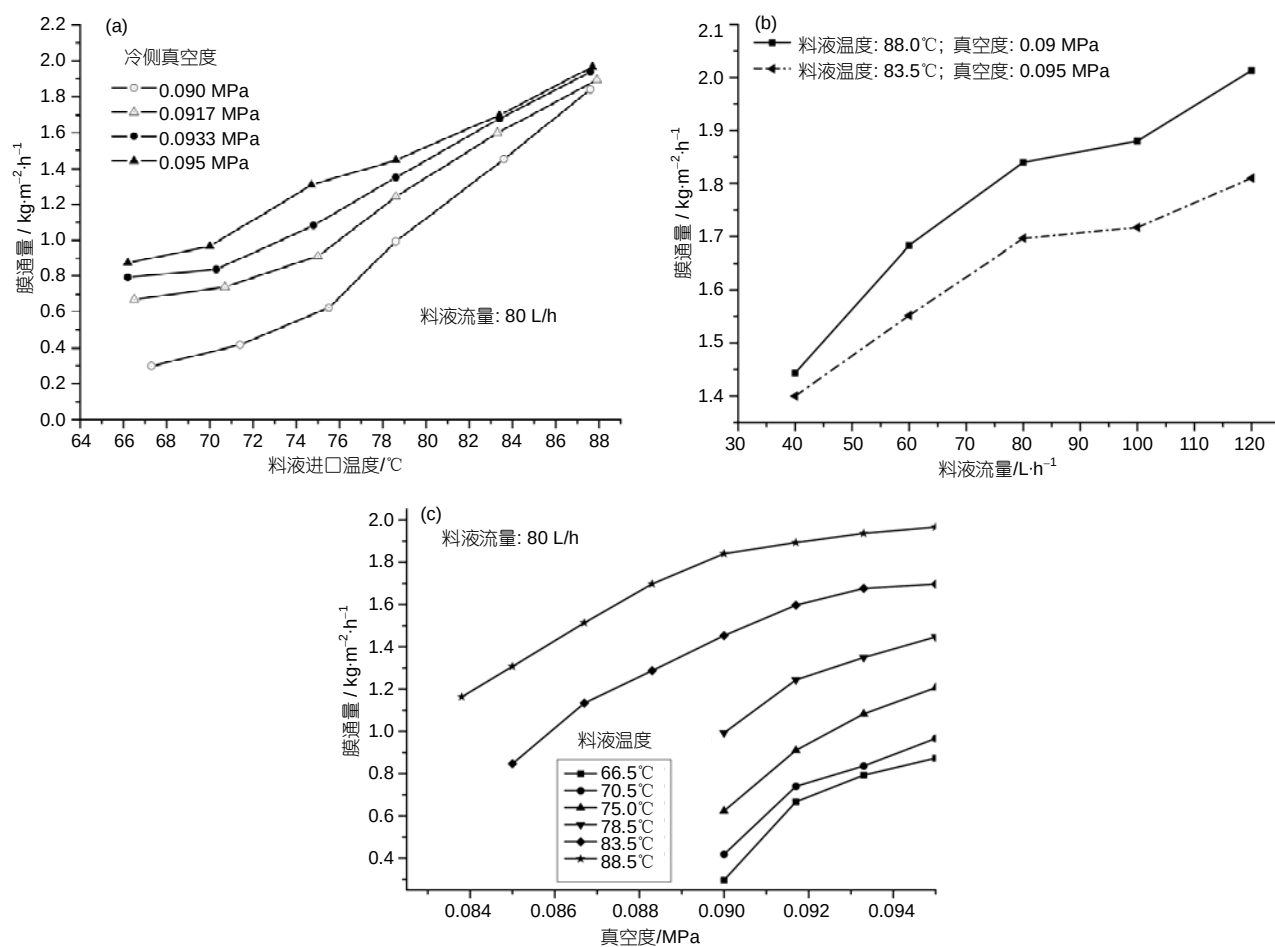


图6 料液参数对膜通量的影响

(a) 料液温度对膜通量的影响; (b) 料液流量对膜通量的影响; (c) 冷侧真空度对膜通量的影响

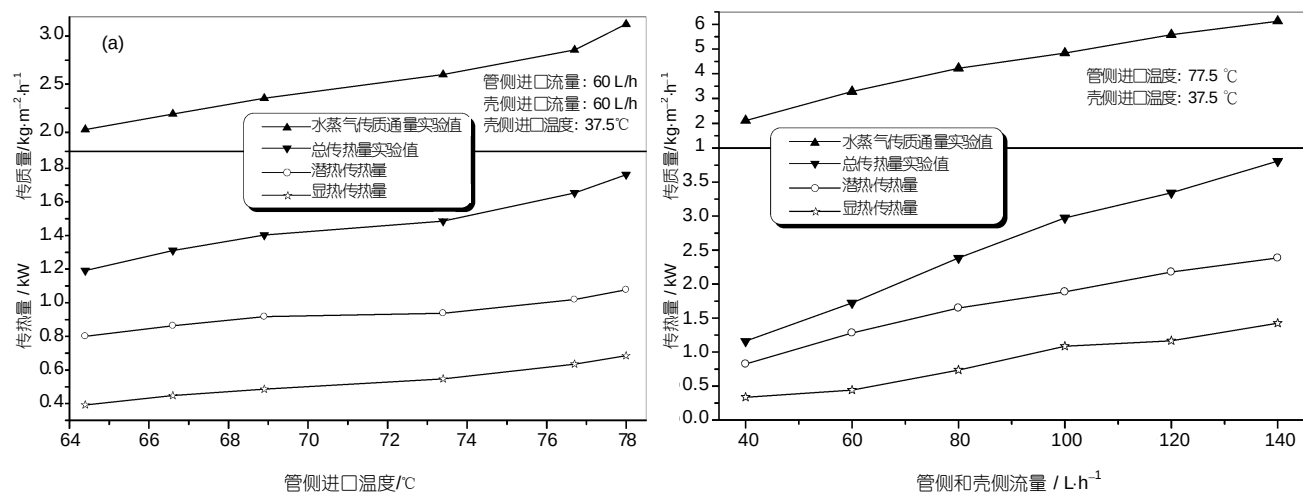


图7 不同流动参数下膜换热器的传热、传质特性

(a) 管侧不同进口温度下膜换热器的传热、传质特性; (b) 不同流量下膜换热器的传热、传质特性

热器进行对比计算, 在实验的工况范围内, 低流速、小流量下膜换热器的传热性能优于金属换热器, 但是随着管内流速的增加, 膜换热器的沿程阻力将远大于金属换热器, 因此, 膜换热器适合于低流速的情况。

4 基于膜蒸馏技术的能量转换过程应用

结合图4的几种膜蒸馏技术在能量转换过程的应用方式, 下面详述不同的能量转换流程及特点。

4.1 适用于低品位热源的吸收式制冷系统

低品位热源利用包括可再生能源开发利用以及各种余热、废热的回收利用, 对于解决能源短缺问题, 节能降耗具有重要意义^[50]。以热能为驱动力的吸收式制冷系统是开发利用低品位热源的理想应用系统。

根据中空纤维膜真空膜蒸馏解吸过程的实验和中空纤维膜溶液热交换器的数学模拟分析, 构建了如图 8(a)所示的基于膜蒸馏技术的单效溴化锂吸收式制冷系统。膜解吸器可以应用余热、废热以及太阳能、地热能等低品位热源。

与传统溴化锂吸收式制冷系统相比较, 使用溶液加热器 A、中空纤维膜解吸器 G 以及解吸器循环

泵 N 组成的膜解吸器替代传统解吸器, 目的是使用低品位热源。膜冷侧的压力由冷凝器 B 的冷凝压力决定。使用中空纤维膜溶液热交换器 E 替代传统间壁式热交换器, 目的是利用溶液间的传质作用增加系统放气范围。其余部件和流程与传统吸收式制冷系统的流程一致。下面以焓-浓度图对比为例, 说明新系统的优点, 如图 8(b)所示。图中, 过程 2-7-5-4-8-9-9'-2 是传统溴化锂吸收式制冷系统的工作过程。过程 2-7'-5'-4*-4'-8'-9-9'-2 是基于膜蒸馏技术的溴化锂吸收式制冷系统工作过程。可以看出, 新系统的放气范围扩大了 $(\xi_a - \xi'_a) + (\xi'_r - \xi_r)$, 系统放气范围扩大意味着发生器中溴化锂溶液的循环倍率减小, 有利于系统的性能提高^[51], 系统增加的解吸器循环泵的功率与其他耗能相比耗功很少。

4.2 适用于高温热源的吸收式制冷系统

对于驱动热源为高温热源的溴化锂吸收式制冷系统, 由于从解吸器出来的溴化锂浓溶液仍然具有较高的温度, 依然可以进行真空膜蒸馏的二次解吸分离, 增加热源温度的利用范围, 提高制冷量。

针对高温驱动热源的以膜蒸馏解吸器为辅助分离装置的吸收式制冷系统, 下面以焓-浓度图对比为例, 说明新系统的优点, 如图 9(a)所示。图中, 过程

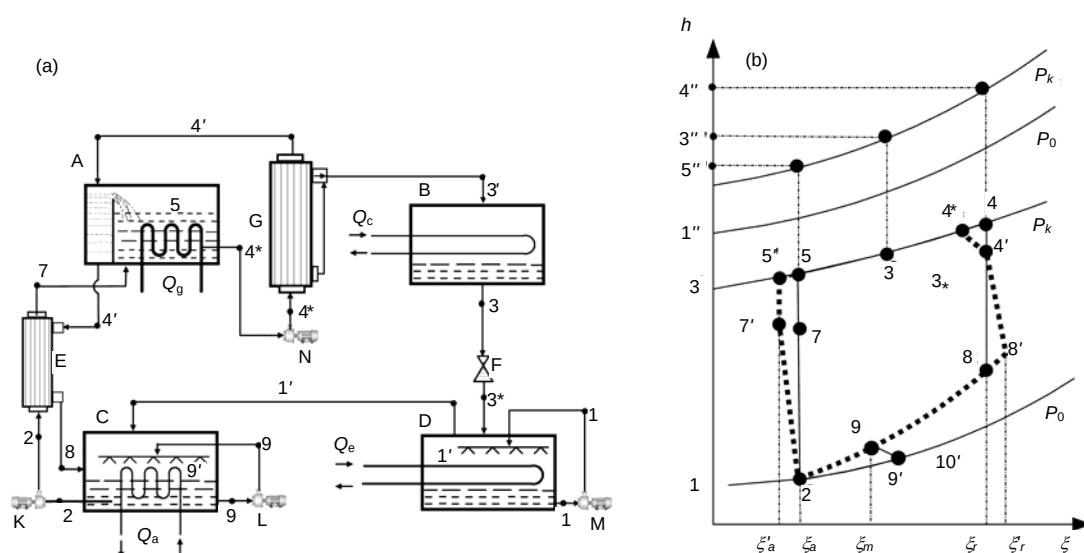


图 8 基于膜蒸馏原理的单效吸收式制冷流程图

(a) 中空纤维膜解吸器和溶液热交换器的吸收式制冷流程图; (b) $h-\xi$ 图

A, 溶液加热器; B, 冷凝器; C, 吸收器; D, 蒸发器; E, 膜热交换器; F, 减压阀; G, 膜解吸器; K, 稀溶液泵; L, 循环吸收器; M, 蒸发器泵; N, 解吸器循环泵

2-7'-5'-4-8'-9-9'-2 是传统吸收式制冷系统的工作过程,而过程 2-7-5-4-4'-8-10-10'-2 是带有真空膜蒸馏辅助解吸器和膜式溶液热交换器后的工作过程. 图中, 部件 A 是传统溶液发生器, 由高温热源驱动, 经过初次解吸后的浓溶液再经过膜解吸器 G 进行二次解吸后流向膜式溶液热交换器. 经过传统解吸器和膜解吸器二次解吸后, 热源的利用温差较大, 溶液的放气范围进一步加大, 解吸器和吸收器的热负荷减小, 整个系统的性能系数增加. 从图 9(b) 中可以看出, 膜解吸器二次解吸的操作过程是 4-4' 过程, 过程中浓度增加了 $(\xi_0 - \xi_r)$; 膜式溶液热交换器的操作过程是 2-7 和 4'-8 过程, 过程中浓度分别扩展了 $(\xi_r' - \xi_0)$ 和 $(\xi_a - \xi_a')$.

4.3 基于膜蒸馏技术的溴化锂吸收式蓄能系统

建筑耗能与工业耗能、交通耗能并列成为我国能源消耗的三大“耗能大户”. 而以采暖空调为代表的能耗已占建筑总消耗的 50% 左右^[52], 制冷空调消耗的电力占城市总消耗电力的 20%~30%^[53]. 同时, 由于用户用能时段非常集中, 造成能量峰谷波动巨大, 能量供应不足与能量浪费交替进行. 蓄能技术是解决能量供需矛盾的公认方法. 它对于平衡能量配置, 缓解能源供应, 合理配置电力负荷等具有重要的作用. 当前主要的蓄能技术包括显热蓄能技

术^[54], 冰蓄冷技术^[55], 共晶盐蓄能技术, 相变蓄能^[56]和热化学蓄能技术等^[57,58].

图 10 是基于膜蒸馏技术的溴化锂吸收式蓄能系统流程图¹⁾. 与前述图 8 基于膜蒸馏原理的单效吸收式制冷流程相比, 蓄能系统增加了制冷剂储液器、浓溶液储液器和稀溶液储液器 3 个主要的储液装置. 与其他蓄能技术相比, 这种热化学蓄能形式对蓄能器不需要严格的绝热保温处理, 结构简单.

在储能阶段, 利用热源加热溴化锂溶液, 在膜解吸器中循环解吸分离, 水蒸气被冷凝后储存在制冷剂储液器中. 充分解吸后的高浓度溴化锂浓溶液被储存在浓溶液储液器中. 储能阶段将热能转换为溶液的化学能. 在释能阶段, 制冷剂储液器中的水经过减压后在蒸发器中吸收热量实现制冷, 水蒸气在吸收器中被浓溶液储液器中的浓溶液吸收, 吸收后的稀溶液储存在稀溶液储液器中, 释能阶段将系统的化学能转换为可应用的冷量.

利用图 10 的吸收式蓄能系统, 既可以实现制冷系统的连续运行, 也可以进行储能和释能的间歇式运行, 其中的驱动热源既可以利用工业废热, 余热等廉价能源以及太阳能、地热能等可再生能源, 也可

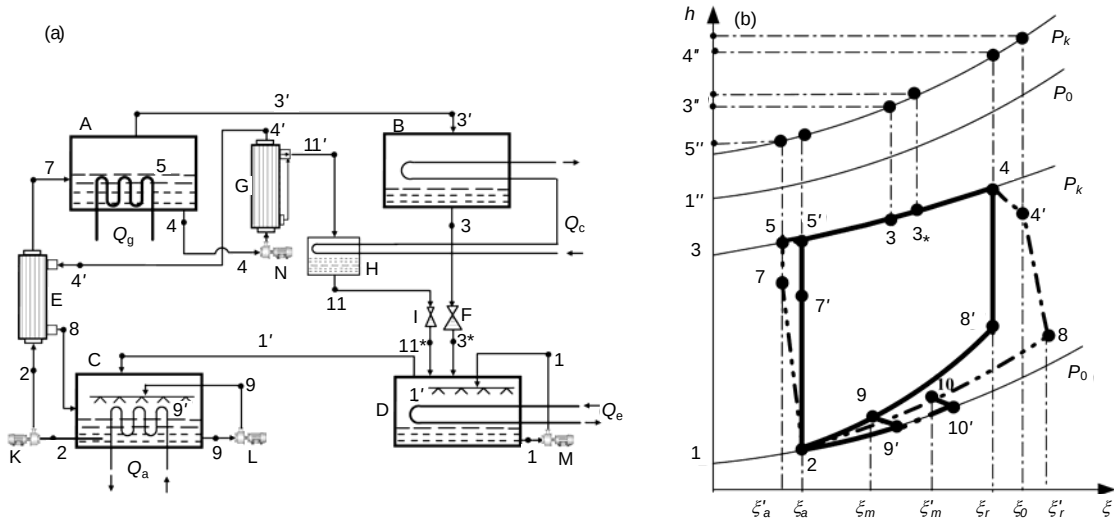


图 9 基于膜蒸馏原理的吸收式制冷流程图

(a) 中空纤维膜解吸器和溶液热交换器的吸收式制冷流程图; (b) $h-\xi$ 图

A, 传统发生器; B, 冷凝器; C, 吸收器; D, 蒸发器; E, 膜热交换器; F, 减压阀; G, 膜解吸器; H, 膜侧冷凝器; I, 减压阀; K, 稀溶液泵; L, 循环吸收泵; M, 蒸发器泵; N, 解吸器循环泵

1) Wang Z S, Gu Z L, Feng S Y, et al. A solar-driven absorption energy storage system based on membrane distillation technology. 2009 US-EU-China Thermophysics Conference-Renewable Energy. Beijing University of Technology, Beijing. May 28-30 2009, Accepted

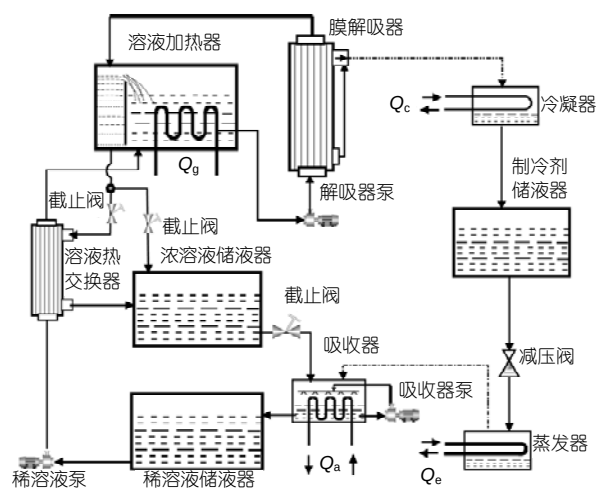


图 10 基于膜蒸馏的吸收式蓄能流程

以应用电网低谷低价时段的电力能源。

4.4 基于膜蒸馏技术的溶液再生器

图11为温/湿度独立控制空调系统中的除湿溶液的除湿/再生过程流程图。该流程采用溶液除湿系统，分散除湿、集中再生。利用溶液的吸湿性能实现新风的处理过程，使之承担建筑的全部潜热负荷，同时可以使用太阳能等低品位热源实现溶液的浓缩再生^[59]。如图所示，浓溶液泵将除湿剂(氯化锂浓溶液、氯化钙浓溶液或溴化锂浓溶液)泵入除湿器中，在除湿器中与新风进行热质交换，吸收新风中的水蒸气，空气得到干燥，除湿剂浓度降低。除湿剂浓度

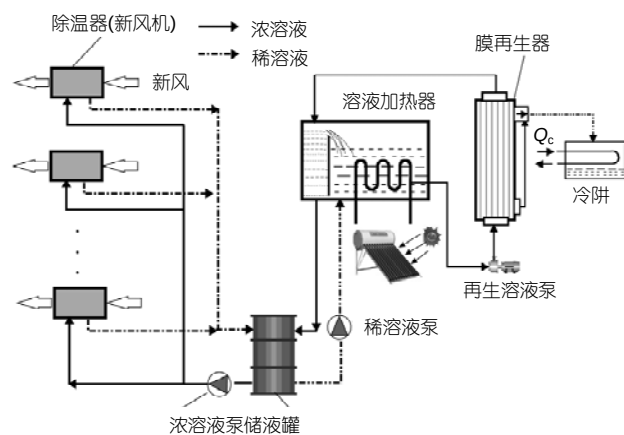


图 11 除湿溶液的除湿/再生过程流程图

降低到一定程度后进行集中回收，由稀溶液泵泵入溶液加热器中，再由膜再生器进行再生处理后流回储液罐中进行下一次循环。膜再生器的原理与前述的膜解吸器原理相同。

5 讨论及展望

膜蒸馏技术是一项新兴的膜分离技术，随着膜材料和膜制备工艺的发展，膜材料的性价比会越来越高，针对不同应用场合的膜材料和膜产品会越来越专业化，在不同行业的交叉应用也会越来越多。

本文基于膜蒸馏技术的基本原理，结合典型能量转换过程，通过对盐类溶液的膜蒸馏解吸过程和膜热交换器的基础性实验研究和模拟计算分析，初步研究和探讨了膜蒸馏技术在能量转换过程的应用特点及流程。

利用真空膜蒸馏技术对溶液的浓缩分离的特点，膜蒸馏技术可以应用到低品位能源驱动的溴化锂吸收式制冷系统和蓄能系统，以及应用到温/湿度独立控制空调系统中溶液除湿剂的再生循环。直接接触式膜蒸馏溶液热交换器技术可以应用于溴化锂吸收式制冷系统的溶液热交换器和可进行热量与纯净水双重回收的换热器。

值得一提的是，本文在理论上通过 $h-\xi$ 图对比，阐述了膜蒸馏技术应用于能量转换过程的优点。进一步的理论模拟和实验研究有待深入。如膜孔处水蒸气的扩散机理；膜壁面的热边界层对水蒸气的扩散影响，温度极化和浓度极化现象对膜孔处水蒸气分压力的影响和对膜通量的影响；非饱和溶液在膜孔气液界面的热力学平衡关系等。

同时，将膜分离技术应用于能量转换过程，也对膜材料和膜组件提出了更高的要求，如：为了实现更高的溶液分离效率需要研究膜通量更大的膜材料；需要提高膜材料的强度和液体挤入压力 LEP_w ，以便提高溶液流量和流速，减小热边界层厚度，弱化温度极化和浓度极化带来的不利影响；需要低导热系数的膜材料，以增加膜组件的热效率，提高膜通量，减小热量损失；设计和优化更适于能量转换应用的膜组件形式。

参考文献

- 王许云, 张林, 陈欢林. 膜蒸馏技术最新研究现状及进展. 化工进展, 2007, 2: 168—172

- 2 吴庸烈. 膜蒸馏技术及其应用进展. 膜科学与技术, 2003, 4: 67—79
- 3 王学松. 现代膜技术及其应用指南. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 4 Jiao B, Cassano A, Drioli E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. J Food Eng, 2004, 63: 303—324[doi]
- 5 Peng M, Vane L M, Liu S X. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. J Hazard Mater, 2003, 98: 69—90[doi]
- 6 Al-Obaidani S, Curcio E, Macedonio F, et al. Potential of membrane distillation in seawater desalination: Thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation. J Membr Sci, 2008, 323: 85—98[doi]
- 7 Chouikh R, Bouguecha S, Dhahbi M. Modelling of a modified air gap distillation membrane for the desalination of seawater. Desalination, 2005, 181: 257—265[doi]
- 8 El Amali A, Bouguecha S, Maalej M. Experimental study of air gap and direct contact membrane distillation configurations: Application to geothermal and seawater desalination. Desalination, 2004, 168: 357—357[doi]
- 9 Hsu S T, Cheng K T, Chiou J S. Seawater desalination by direct contact membrane distillation. Desalination, 2002, 143: 279—287[doi]
- 10 Xu Y, Zhu B K, Xu Y Y. Pilot test of vacuum membrane distillation for seawater desalination on a ship. Desalination, 2006, 189: 165—169[doi]
- 11 Gryta M, Karakulski K, Morawski A. Separation of effluents from regeneration of a cation exchanger by membrane distillation. Desalination, 2006, 197: 50—62[doi]
- 12 Gryta M, Tomaszewska M, Karakulski K. Wastewater treatment by membrane distillation. Desalination, 2006, 198: 67—73[doi]
- 13 Zolotarev P P, Ugrosov V V, Volkina I B, et al. Treatment of waste water for removing heavy metals by membrane distillation. J Hazard Mater, 1994, 37: 77—82[doi]
- 14 Boi C, Bandini S, Sarti G C. Pollutants removal from wastewaters through membrane distillation. Desalination, 2005, 183: 383—394[doi]
- 15 Macedonio F, Drioli E. Pressure-driven membrane operations and membrane distillation technology integration for water purification. Desalination, 2008, 223: 396—409[doi]
- 16 Al-Asheh S, Banat F, Qtaishat M, et al. Concentration of sucrose solutions via vacuum membrane distillation. Desalination, 2006, 195: 60—68[doi]
- 17 Christensen K, Andresen R, Tandskov I, et al. Using direct contact membrane distillation for whey protein concentration. Desalination, 2006, 200: 523—525[doi]
- 18 Gunko S, Verbych S, Bryk M, et al. Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation. Desalination, 2006, 190: 117—124[doi]
- 19 Yun Y, Ma R, Zhang W, et al. Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions. Desalination, 2006, 188: 251—262[doi]
- 20 Zhao Z P, Ma F W, Liu W F, et al. Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation. 1. Effects of operating conditions. Desalination, 2008, 234: 152—157[doi]
- 21 Banat F A, Simandl J. Removal of benzene traces from contaminated water by vacuum membrane distillation. Chem Eng Sci, 1996, 51: 1257—1265[doi]
- 22 Ding Z, Liu L, Li Z, et al. Experimental study of ammonia removal from water by membrane distillation (MD): The comparison of three configurations. J Membr Sci, 2006, 286: 93—103[doi]
- 23 El-Bourawi M S, Khayet M, Ma R, et al. Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal. J Membr Sci, 2007, 301: 200—209[doi]
- 24 Jin Z, Yang D L, Zhang S H, et al. Removal of 2,4-dichlorophenol from wastewater by vacuum membrane distillation using hydrophobic PPESK hollow fiber membrane. Chin J Chem, 2007, 18: 1543—1547[doi]
- 25 张亚静, 吴雪妹. 膜蒸馏技术的应用和发展. 过滤与分离, 2001, 11: 16—19
- 26 Qtaishat M, Matsuura T, Kruczek B, et al. Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation. Desalination, 2008, 219: 272—292[doi]
- 27 Imdakm A O, Matsuura T. Simulation of heat and mass transfer in direct contact membrane distillation (MD): The effect of membrane physical properties. J Membr Sci, 2005, 262: 117—128[doi]
- 28 马方伟, 赵之平, 郭轶琼, 等. 膜蒸馏过程传递机理研究进展(1)直接接触式膜蒸馏. 膜科学与技术, 2008, 28: 86—90
- 29 Gomez P, Aldaco R, Ibanez R, et al. Modeling of pervaporation processes controlled by concentration polarization. Comput Chem Eng, 2007, 31: 1326—1335[doi]
- 30 Martı́nez-Dı́ez L, Vázquez-González M I. Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. J Membr Sci, 1999, 156: 265—273[doi]
- 31 Mengual J I, Khayet M, Godino M P. Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation. Int J Heat Mass Transfer, 2004, 47: 865—875[doi]

- 32 Ramon G, Agnon Y, Dosoretz C. Heat transfer in vacuum membrane distillation: Effect of velocity slip. *J Membr Sci*, 2009, 331: 117—125[doi]
- 33 Caravella A, Barbieri G, Drioli E. Concentration polarization analysis in self-supported Pd-based membranes. *Sep Sci Technol*, 2009, 66: 613—624
- 34 Chen T C, Ho C D, Yeh H M. Theoretical modeling and experimental analysis of direct contact membrane distillation. *J Membr Sci*, 2009, 330: 279—287[doi]
- 35 Diban N, Voinea O C, Uriaga A, et al. Vacuum membrane distillation of the main pear aroma compound: Experimental study and mass transfer modeling. *J Membr Sci*, 2009, 326: 64—75[doi]
- 36 Soni V, Abildskov J, Jonsson G, et al. A general model for membrane-based separation processes. *Comput Chem Eng*, 2009, 33: 644—659[doi]
- 37 丁忠伟, 马润宇, Fane A G. 膜蒸馏跨膜传质过程的新模型—Tpkt. *高校化学工程学报*, 2001, 15: 312—317
- 38 武春瑞, 吴刚, 陈华艳, 等. PVDF 疏水中空纤维膜与组件对真空膜蒸馏性能的影响. *功能材料*, 2008, 39: 922—930
- 39 Qtaishat M, Matsuura T, Kruczek B, et al. Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation. *Desalination*, 2008, 219: 272—292[doi]
- 40 Phattaranawik J, Jiratananon R, Fane A G. Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation. *J Membr Sci*, 2003, 215: 75—85[doi]
- 41 Kast W, Hohenthanner C R. Mass transfer within the gas-phase of porous media. *Int J Heat Mass Transfer*, 2000, 43: 807—823[doi]
- 42 李凭力, 郝峰, 任延, 等. 低温膜蒸馏及其过程模拟. *化学工程*, 2000, 01: 9—12
- 43 唐娜, 刘家祺, 马敬环. 用于膜蒸馏的膜材料现状. *化工进展*, 2003, 08: 808—812
- 44 Chang CY, Chang JS, Vigneswaran S, et al. Pharmaceutical wastewater treatment by membrane bioreactor process - a case study in southern Taiwan. *Desalination*, 2008, 234: 393—401[doi]
- 45 辛长平. 溴化锂吸收式制冷机实用教程. 北京: 电子工业出版社, 2004
- 46 戴永庆. 溴化锂吸收式制冷空调技术实用手册. 北京: 机械工业出版社, 1999
- 47 Wang Z S, Feng S Y, Shi X F, et al. Experimental study on concentration of aqueous lithium bromide solution by vacuum membrane distillation process. In: Eckhard A G. 2008 International Compressor Engineering Conference and Refrigeration and Air Conditioning Conference. 2008 July 14-17, West Lafayette. Purdue University Press, 2329:1—7
- 48 王赞社, 冯诗愚, 李云, 等. 中空纤维膜溶液热交换器传热传质特性模拟研究. *西安交通大学学报*, 2009, 43: 36—41
- 49 Wang Z S, Feng S Y, Li Y, et al. Analysis on hollow fiber membrane heat exchanger applying to the lithium bromide absorption refrigeration system. In: Eckhard A G. 2008 International Compressor Engineering Conference and Refrigeration and Air Conditioning Conference. 2008 July 14-17, West Lafayette. Purdue University Press, 2332: 1—9
- 50 王如竹, 王丽伟. 低品位热能驱动的绿色制冷技术: 吸附式制冷. *科学通报*, 2005, 50: 101—111
- 51 吴业正. 制冷原理及设备. 西安: 西安交通大学出版社, 1997
- 52 江亿. 我国建筑耗能状况及有效的节能途径. *暖通空调*, 2005, 5: 30—40
- 53 张莉, 徐士鸣. 以溴化锂溶液为工质的蓄能空调系统工作特性研究. *暖通空调*, 2006, 36: 91—96
- 54 Dhifaoui B, Ben Jabrallah S, Belghith A, et al. Experimental study of the dynamic behaviour of a porous medium submitted to a wall heat flux in view of thermal energy storage by sensible heat. *Int J Therm Sci*, 2007, 46: 1056—1063[doi]
- 55 Lambert MA. Design of solar powered adsorption heat pump with ice storage. *Appl Therm Eng*, 2007, 27: 1612—1628[doi]
- 56 徐慧, 杨睿, 张寅平, 等. 相变乳状液热物性及关键影响因素研究. *科学通报*, 2005, 50: 92—96
- 57 Xu S M, Xu C H, Zhang L, et al. Numerical simulation of an advanced energy storage system using H₂O-LiBr as working fluid, Part 2: System simulation and analysis. *Int J Refrig*, 2007, 30: 364—376[doi]
- 58 Xu S M, Zhang L, Xu C H, et al. Numerical simulation of an advanced energy storage system using H₂O-LiBr as working fluid, Part 1: System design and modeling. *Int J Refrig*, 2007, 30: 354—363[doi]
- 59 刘晓华, 江亿. 温湿度独立控制空调系统. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006