

第四章 膜传递工学

- 引言
- 传质微分方程
- 不可逆热力学
- 几种传质模型

4.1 引言

传递过程分类：动量、质量、热量

动量传递：流体流动

质量：分子扩散、对流

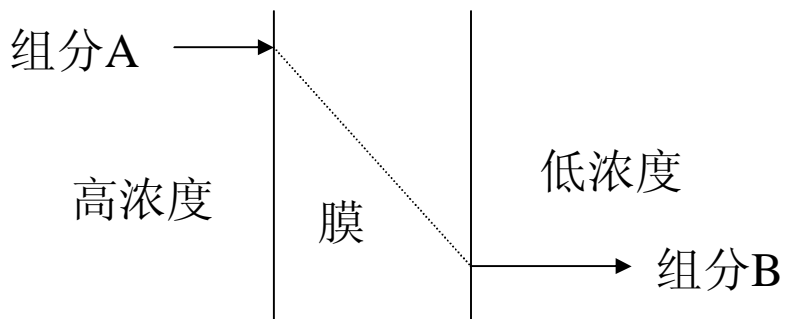
热量：热传导、对流、辐射

相关单元操作：离心、萃取、吸收、精馏、干燥

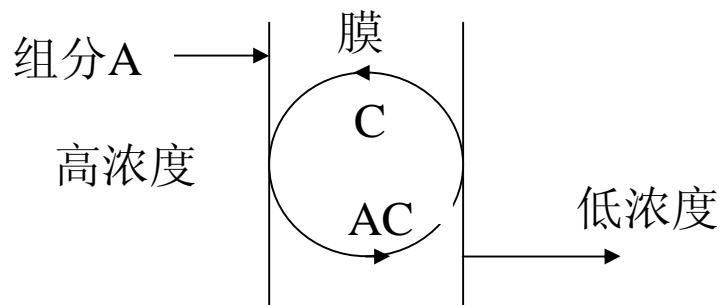
膜传递

- 压力驱动型膜过程：动量、质量传递
- 渗透汽化、膜蒸馏（分压驱动）：热量、质量传递
- 等同于传递理论中在固相（液膜除外）中的传递

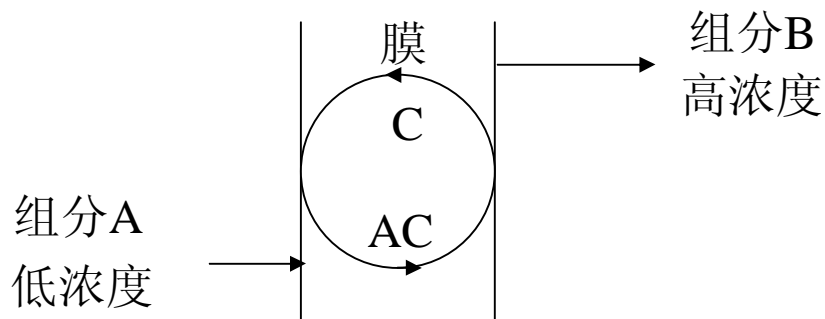
膜传递三种类型



a. 被动传递（扩散传递）



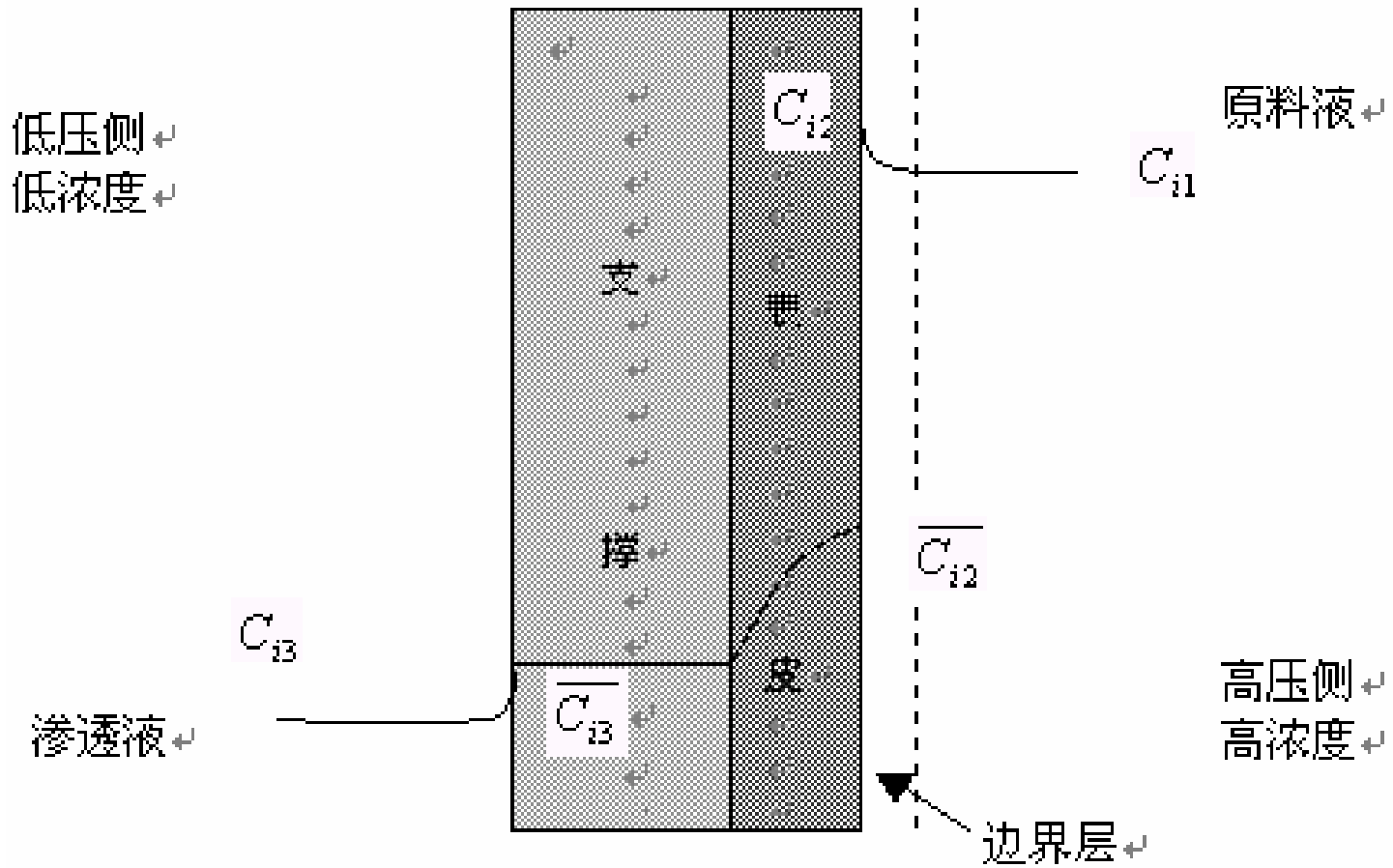
b. 促进传递（载体介导）



c. 主动传递（载体介导）

膜传递过程步骤

- 高压侧料液中溶质*i*通过对流传递到膜表面溶液中，由于溶剂透过膜，溶质*i*被截留在边界层中，其浓度上升，此即浓度极化现象；
- 边界层溶液中*i*组分溶解或吸附于膜高压侧表面，其在膜内浓度与在边界层之比定义为分配系数；
- *i*组分透过扩散透过表皮层，由于表皮层的分离作用，其浓度降低；
- 多孔支撑层通常不具有分离作用，仅对渗透过程形成阻力，因此在多孔支撑层中溶质浓度不变；
- 从低压侧表面解吸，因多孔层无选择性，则其分配系数接近于1，在低压侧边界层中也不存在浓差极化现象。



溶质通过非对称膜分离示意图

4.2 传质方程

- 化工基础： $J = Ddc / dx$, 分子扩散
 $J = k\mathbf{DC}$, 对流

通量 (J) = 比例系数 (K) · 推动力 (X)

推动力 (X) = 位差 (\mathbf{DX}) / 膜厚 (d)

膜过程中的位差主要有两种，即化学位差和电位差、磁场、离心力场及重力等作用力产生的位差，本章只涉及化学位差（包括压力差、浓度差和温度差）、电位差和电学位差。

分子传质微分方程

- 对于双组分混合物的总摩尔浓度C为常数、有分子扩散并伴有化学反应时的非稳态三维传质过程，传质微分方程（连续性方程）的形式为

$$\frac{DC_A}{Dt} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A$$

$$\frac{DC_A}{Dt} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + u_{mx} \frac{\partial C_A}{\partial x} + u_{my} \frac{\partial C_A}{\partial y} + u_{mz} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

u_{mx}, u_{my}, u_{mz} 摩尔平均速度在x,y,z三个方向的分量

R_A 单位体积中组分A由于化学反应所生成的摩尔速率

特殊情况

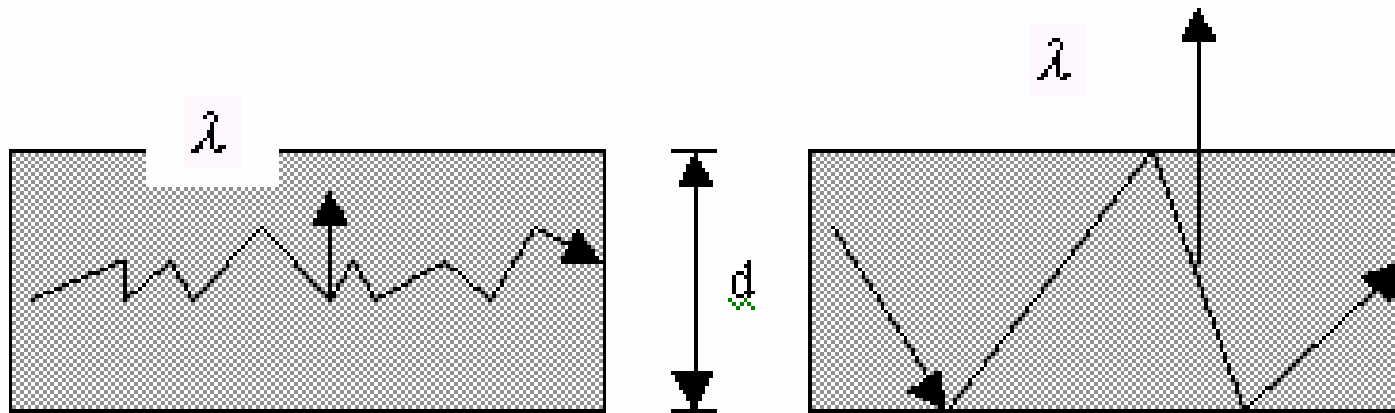
- 不存在化学反应， $R_A=0$
- 当在固体或停滞流体中进行质量传递（介质不运动）且无化学反应时
- 对于稳态的情况，浓度不是时间的函数
- 对于一维稳态传质
适用范围：费克型扩散

$$\frac{DC_A}{Dt} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = 0$$

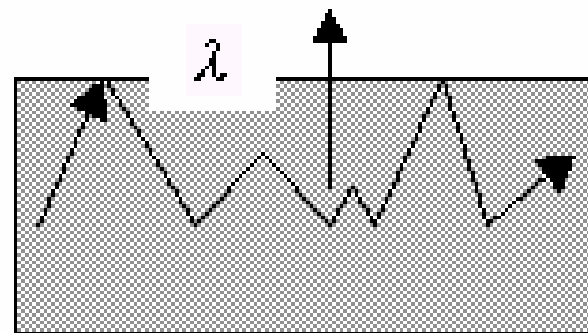
$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = 0$$



(a) 费克型

(b) 纽特逊

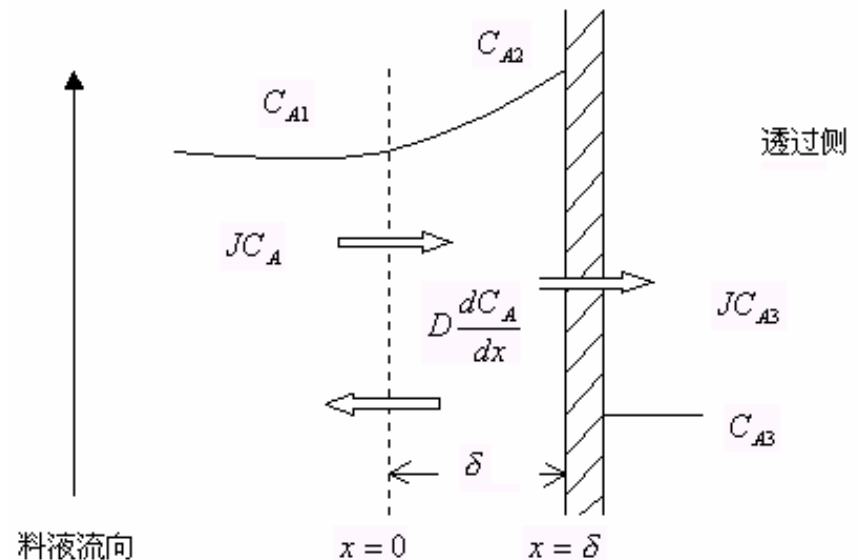
$d \approx 100\lambda$



(c) 过度型

膜表面传质

- 对于常见的压力驱动膜过程（MF, RO, UF, NF），当料液流经膜的一侧，在压力的作用下，渗透组分产生在膜的另一侧时，这个过程包含着膜表面的传质，渗透组分的透过速率不仅与膜内传质过程有关，还与膜表面的传质条件有关。根据边界层有关理论，当流体流过固体壁面进行质量传递时，由于溶质组分在流体主体中与壁面处的浓度不同（对膜过程而言，由于溶剂透过膜，造成溶质浓度不同），故壁面附近的流体将建立组分A的浓度梯度，离开壁面一定距离的流体中，组分A的浓度是均匀的。因此可以认为质量传递的全部阻力局限与固体表面上一层具有浓度梯度的流体层中，该流体层即称为浓度边界层，其厚度与流体的流动状况即速度边界层有关。



$$JC_{A3} + D \frac{dC_A}{dx} = JC_A \quad (4.59)$$

将式 (4.59) 在以下边界条件下

$$\begin{aligned} x = 0, C_A &= C_{A1} \\ x = \delta, C_A &= C_{A2} \end{aligned} \quad (4.60)$$

积分得:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{C_{A2} - C_{A3}}{C_{A1} - C_{A3}} \right) = k \ln \left(\frac{C_{A2} - C_{A3}}{C_{A1} - C_{A3}} \right) \quad (4.61)$$

在湍流状态时 ($Re > 4000$),

$$Sh = 0.023(Re)^{0.8}(Sc)^{0.33} \quad (4.62)$$

在层流时 ($Re < 1800$), 如果速度场已充分发展, 浓度场正在形成中,

$$Sh = 1.86(Re \cdot Sc \cdot d_k / L)^{\frac{1}{3}} \quad (4.63)$$

如果速度场和浓度场都在形成中,

$$Sh = 0.664(Re)^{0.5}(Sc)^{0.33}(d_k / L)^{0.3} \quad (4.64)$$

式中,

$Sh = kd_k / D$, Sherwood 数; d_k 为当量长度

$Re = d_k u \rho / \eta$, Reynolds 数;

$Sc = \eta / \rho D$, Schmit 数

对流传质系数与物性之间的关系, 增加传质效果

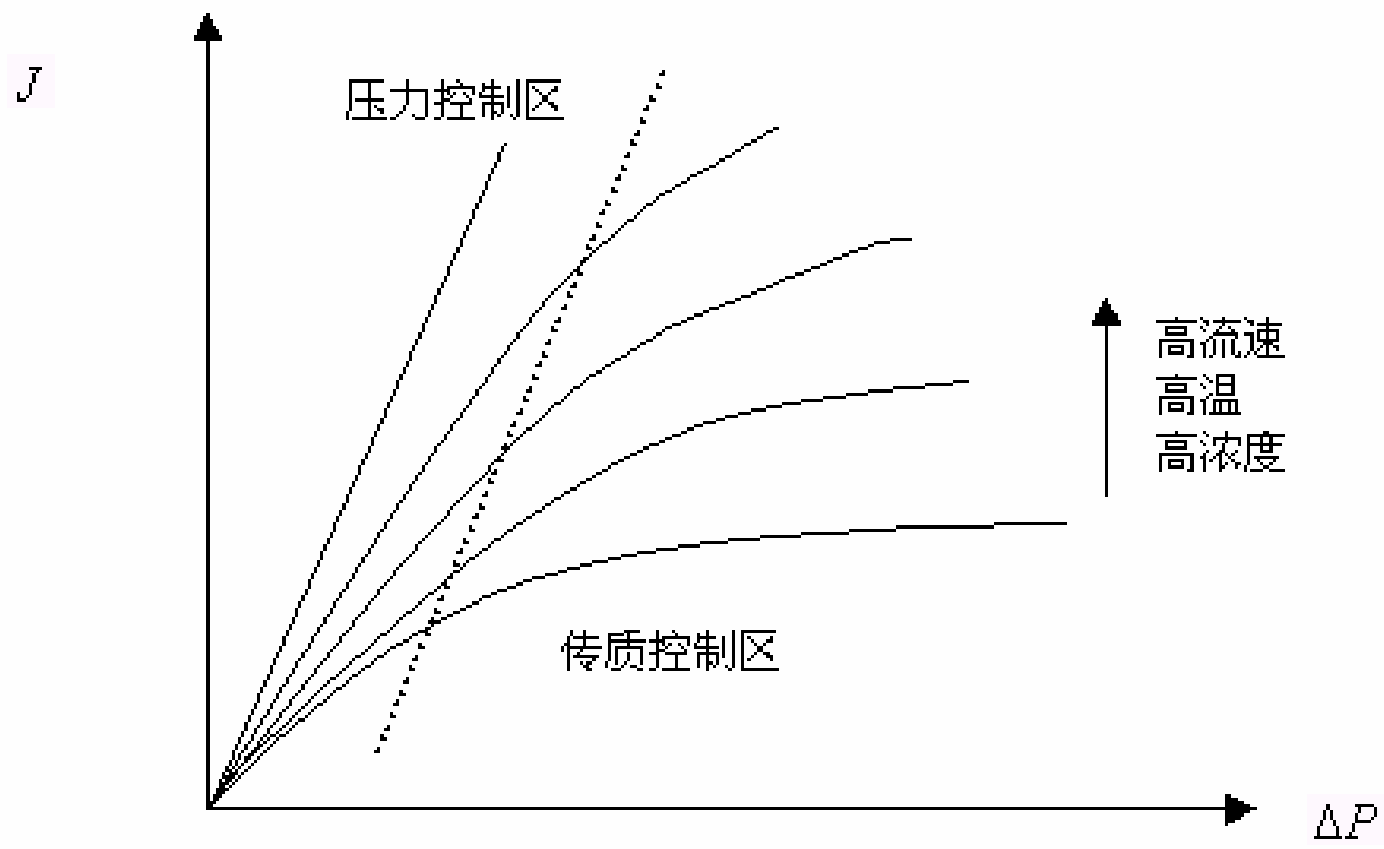
当透过液的浓度非常小时

$$J = k \ln \frac{C_{A2}}{C_{A1}} = k \ln R_c$$

R_c 称为浓差极化比，可见浓差极化使溶质透过膜的推动力增加，溶剂透过膜的推动力下降，这对分离过程是不利的。减少浓差极化，应减少浓差极化比，强化膜表面的传质过程，提高传质系数。

当形成凝胶层时，表面变为饱和浓度，

$$J = k \ln \frac{C_{AG}}{C_{A1}}$$



膜两侧压差对渗透流率的影响

4.3 膜相传递过程中的非平衡热力学

4.4 膜传递模型——多孔模型

- 适用于微滤和超滤过程，对于微滤膜，整个膜厚内均为这种结构，扩散阻力由整个膜厚来决定；对于超滤膜，通常为不对称结构，传递阻力由膜表层（<1um）决定。描述这类问题时，一种常用的方法是将膜看成一系列垂直于或斜交于膜表面的平行圆柱孔，每个圆柱孔的长度等于或基本上等于膜厚，并假设所有孔径相同。这样，当流体通过膜孔流动作为毛细管内的层流时，其流速可用Hagen-Poiseuille定律表示：

$$J_V = \frac{\epsilon^2 D^p}{8h t \Delta x}$$

$$J_V = I D^p$$

$$L_p = \frac{\epsilon^2}{8h t}$$

膜传递模型——毛细管扩散模型

当气体通过微孔膜中的毛细管时，若气体分子的平均自由程与毛细管管径 D 之比 $Kn=\lambda/D \gg 1$ ，且温度足够高，压力足够低，则气体通过膜孔的流动为纽特逊 (Knudsen)，根据前面介绍的纽特逊扩散理论可以导出流渗透速率与其分子量关系为：

$$J_i = K(M_i T)^{-1/2} (p_1 y_{1i} - p_2 y_{2i}) / d$$

式中 J_i 为组分 i 透过膜的渗透速率， K 为决定膜性质的参数， M_i 为 i 组分的分子量， d 为膜厚， p_1, p_2, y_{1i}, y_{2i} 分别为膜上下游总压和 i 组分在上下游的摩尔分率。特别是当 $p_1 \gg p_2$ ，且进料中两组分浓度相近时，则膜对该二组分的分离因子可表示为：

$$\alpha = J_i / J_j = (M_j / M_i)^{1/2}$$

应用该模型可以粗略地估算气体通过微孔膜的分离程度。

膜传递模型——溶解扩散模型

- 对于反渗透脱盐过程来说，Sourirajan 在模型建立中做了大量的工作，Dytnerskij在此基础上并作以下假设：
 - .非对称反渗透膜的材料为亲水性（如CA），其活性表皮层上有许多孔径为纳米级的细孔。
 - .水优先吸附在亲水性膜的表面和孔内表面，形成结合水；
 - .这些结合水不同于普通结合水，不溶解盐离子，阻碍水合离子的通过。
- 在这些假设的基础上，建立了可用于反渗透操作和实际设计的经验方程来表示膜的截流率 R 与离子水合焓之间的关系：

$$\lg(1 - R) = K_1 - K_2 \lg[F(\mathbf{DH}_{hy})] \quad (4.78)$$

式中，式中 K_1, K_2 为膜的特性参数，函数 $F(\mathbf{DH}_{hy})$ 可以从组成盐的阴阳离子的水合焓计算得到：

$$F(\mathbf{DH}_{hy}) = (\mathbf{DH}_{hy,1} \cdot \mathbf{DH}_{hy,2}^m), \quad (\text{kcal/mol}) \quad (4.79)$$

下标 1 为较低离子水合焓，2 为较高离子水合焓，单位为 kcal/mol，指数 m 与离子价数一些离子的水合焓数据和离子价数对 m 的影响见表 4-6 和 4-7。
该模型的方便之处在于，能由两组实验体系的数据预测膜对其他体系的分离效果，举例如下：

常见离子水合焓和m值

表 4-6 常见离子水合焓数据

离子	水合焓 $\Delta H_{hy}(\text{kal/mol})$	离子	水合焓 $\Delta H_{hy}(\text{kal/mol})$	离子	水合焓 $\Delta H_{hy}(\text{kal/mol})$
Li^+	152	Cs^+	68	Br^+	72
Na^+	108	Ca^{2+}	386	I^-	65
K^+	87	F^-	107	NO_3^-	74
Rb^+	80	Cl^-	78	SO_4^{2-}	250

表 4-7 离子价数 m 的影响

离子对类型 (阳-阴离子)	m
1-1	0.51
1-2	0.51
2-1	0.47
2-2	0.33
3-2	0.33

例题

- 在反渗透过程中通常用细孔毛细管模型评价膜对离子的截留率，（1）试参照常见离子的水合焓数据，分别计算NaCl、K₂SO₄、和CaCl₂的；（2）若已知某种膜对NaCl的截留率为0.70，对K₂SO₄的截留率为0.81，试初步估算该种膜对CaCl₂的截留率。

解答：（1） $F(\Delta H_{hy})_{NaCl} = 78 * 1080.58 = 849 \text{Kcal/Mol}$

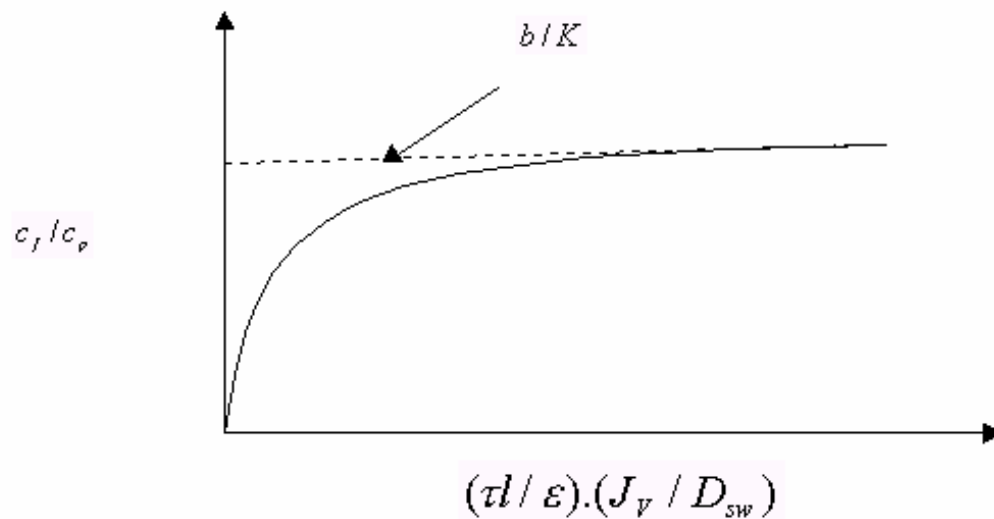
- $F(\Delta H_{hy})_{CaCl_2} = 78 * 3860.47 = 1281.71 \text{Kcal/Mol}$
- $F(\Delta H_{hy})_{K_2SO_4} = 87 * 2500.51 = 1453.67 \text{Kcal/Mol}$
- （2）将NaCl的截留率为0.70，K₂SO₄的截留率为0.81代入方程（4-77）
- $\text{Lg}(1-0.70) = K_1 - K_2 \text{Lg} 849 \quad \text{NaCl}$
- $\text{Lg}(1-0.81) = K_1 - K_2 \text{Lg} 1453.67 \quad \text{K}_2\text{SO}_4$
- 解得 $K_1 = 1.85$ ， $K_2 = 0.814$ 则对于该膜，其经验方程为 $\text{lg}(1 - R) = 1.85 - 0.814 \text{lg}[F(\mathbf{DH}_{hy})]$
- 将CaCl₂的离子焓数据代入上式得， $R_{CaCl_2} = 0.79$

膜传递模型——摩擦模型

当膜孔很小时，即溶质分子不能自由通过孔，溶质与孔壁之间、溶剂与孔壁之间以及溶质与溶剂之间会发生摩擦和碰撞，使溶质或溶剂的扩散受阻，阻碍的程度用摩擦系数（每摩尔的摩擦力与相对速度的比值）来衡量，这样一种模型称为摩擦模型，该模型认为溶质或溶剂通过膜的方式为黏性流（即 Poiseuille 流）和扩散，并应用不可逆热力学概念，推导出如下表达式^(3, 20)：

$$\frac{c_f}{c_p} = \frac{b}{K} + (1 - b/K) \exp\left(\frac{a}{\xi} \frac{tJ_v}{D_{sw}} \frac{\Delta}{\delta}\right) \quad 4.80$$

式中 c_f 和 c_p 分别为原料和渗透物中溶质的浓度； K 为溶质在液相主体和膜孔之间的分配系数； b 为关联溶质与膜之间的摩擦系数 f_{sm} 和溶质与溶剂（水）之间的摩擦系数 f_{sw} 的一个参数，即 $b = 1 + f_{sm} / f_{sw}$ ； D_{sw} 为溶质在稀溶液中的扩散系数， l 为膜厚，其他参数同前。以 c_f / c_p （与选择性有关）对指数上的渗透通量 $(t / \xi) (J_v / D_{sw})$ 作图，结果如图 4-10。



该图表明， c_f/c_p 逐渐增大至极限值 b/K 。当溶质与膜之间的摩擦力 (f_{sm}) 大于溶质与溶剂间摩擦力 (f_{sw}) 时，摩擦系数 b 大；当膜对溶质的吸收能力小于溶剂（水）对溶质的吸收能力时 K 小，即溶质分配系数小， b 越大， K 越小，则 b/K 越大。

由式 (4.80) 可知，溶质的最大截留率 ($J_v \Rightarrow \infty$) 为：

$$R_{\max} = (1 - c_p/c_f)_{\max} = \sigma = 1 - K/b = 1 - K/(1 + f_{sm}/f_{sw}) \quad 4.81$$

该式表明了截留率与动力学项（摩擦系数 b ）和热力学平衡项（参数 K ）之间的定量关系。

本章要点

- 分子扩散方程
- 对流扩散方程
- 不可逆热力学唯象方程
- 传质控制、压力控制
- 膜传递方式和步骤
- 多孔模型、溶解扩散模型

本章习题

- 1.有人说，对于压力驱动膜过程来说，通量与压差成正比，对不对？为什么？
- 2.对于超滤浓缩蛋白质水溶液的过程，由于膜的污染，造成膜表面形成凝胶层，指出这时若欲增加通量，将采取何措施？
- 3.试证明组分A、B组成的双组分系统中，在一般情况下进行分子扩散时（有主体流动，A、B通量不等），在总浓度C恒定条件下， $D_{AB}=D_{BA}$ 。

- 4. 在反渗透过程中通常用细孔毛细管模型评价膜对离子的截留率，（1）试参照常见离子的水合焓数据，分别计算 MgCl_2 、 Na_2SO_4 、和 MgSO_4 的水 & 离子焓；（2）若已知某种膜对 MgCl_2 的截留率为0.85，对 Na_2SO_4 的截留率为0.72，试初步估算该种膜对 MgSO_4 的截留率。
- 5. 为了测定电解质 NaCl 水溶液在某种膜的渗透性，将100ml 1M NaCl 水溶液与相同体积的去离子水用膜隔开，当时间为5min后， NaCl 的浓度降低了6%，试计算 NaCl 的渗透系数。假设稳态过程且扩散过程中两侧体积保持恒定。