

膜萃取处理水溶液中镉、锌离子的传质模型

王玉军, 王岩, 骆广生, 刘飞, 戴猷元(清华大学化学工程系萃取分离国家重点实验室, 北京 100084, E-mail: wangyjrd97@student.chemeng.tsinghua.edu.cn)

摘要:通过测量中空纤维膜器管程和壳程 RTD 曲线,发现对于中低装填密度的膜器,管程的实际流动与理想层流有较大差异,而壳程的流动与理想层流符合较好,膜器管程和壳程流动 RTD 曲线的平均停留时间的实验值与理论值相差很小,停留时间相对偏差小于 $\pm 5\%$ 。通过计算,得出与实际 RTD 曲线符合较好的速度分布公式,依据镉离子传质数据,提出了较为准确的低流速下的传质系数预测关联式,并用此关联式预测锌离子的出口浓度,预测值与实验值符合较好,相对偏差在 $\pm 25\%$ 以内。

关键词:中空纤维膜器;传质模型;镉离子;锌离子

中图分类号:TQ028.8 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)01-05-0082

Mass Transfer Model of Membrane Extraction for Recovery of Cadmium Ion and Zinc Ion

Wang Yujun, Wang Yan, Luo Guangsheng, Liu Fei, Dai Youyuan(State Key Laboratory of Solvent Extraction, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: wangyjrd97@student.chemeng.tsinghua.edu.cn)

Abstract:By measuring the residence time distribution(RTD) curve of shell side and tube side of hollow fiber modules, it was found that the flow status in hollow fiber module with moderate or low packing density was complicated. For tube side, there were deviation between the experimental RTD curves and the theoretical laminar flow ones, which indicated that the flow status in tube side was between laminar flow and turbulent flow. For shell side, the experimental RTD curves agreed well with the laminar flow ones. The deviations as low as $\pm 5\%$ between the experimental average residence times and the theoretical ones suggested that there was no apparent non-ideal flow in the hollow fiber module with medium packing density. Based on the comparison between the experimental results and some typical correlations, a new velocity profile was purposed to describe the flow status in hollow fiber modules. According to the results of cadmium transport, the individual mass transfer coefficient correlations were developed. The zinc outlet concentrations predicted by the new correlations agreed relatively well with the experimental results, the relative deviation was among $\pm 25\%$.

Keywords:hollow fiber module, mass transfer model, cadmium ion, zinc ion.

在膜萃取研究中,中空纤维膜萃取器的传质性能一直是一个热点课题.中空纤维膜萃取的分传质系数关联式,最初主要是通过和传热类比或者借鉴气体吸收的公式得到的半经验关联式,通过对实验数据进行拟合,确定关联式中的参数^[1,2].为了简化,这些关联式一般假设膜器中的纤维呈均匀分布,且流体在管程和壳程呈理想层流流动,事实上,由于中空纤维膜器中装填的非均匀性,造成了中空纤维管程和壳程流体流动的复杂性.

由于流动与传质存在着密切关系,所以一些研究者开始研究中空纤维膜器的流动状

况^[3~6].通过研究发现,中空纤维膜器壳程流动中存在前混、返混和沟流等非理想流动现象.

为了建立预测精度更高的传质关联式,亟待对中空纤维膜器管程和壳程流动进行深入的系统化的研究.本文在测量中空纤维膜器管程和壳程停留时间分布曲线的基础上,提出了较为准确的预测低流速下(Re 在 1 左右)重金属离子萃取的传质模型.

基金项目:国家自然科学基金项目(29836130);清华大学环境研究院基础基金资助项目.

作者简介:王玉军(1973~),男,博士研究生,研究方向为中空纤维膜萃取技术.

收稿日期:2000-12-12;修订日期:2001-10-12

1 实验装置及数据处理模型

1.1 实验体系的性质

镉、锌离子在水中的扩散系数为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 镉、锌离子在萃取剂中扩散系数为 $1.33 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[7], P204 的密度为 $0.97 \text{ g}/\text{cm}^3$, 粘度为 $31.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ^[8], 正庚烷密度为 $0.68 \text{ g}/\text{cm}^3$, 粘度为 $0.56 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

1.2 实验装置及流程

测量膜器管程和壳程 RTD 曲线的实验装置如图 1 所示. 以饱和氯化钾溶液为示踪剂, 阶跃示踪, 测量 1 号和 2 号膜器进出口处电导率随时间的变化情况, 得到膜器管程或壳程的 RTD 曲线.

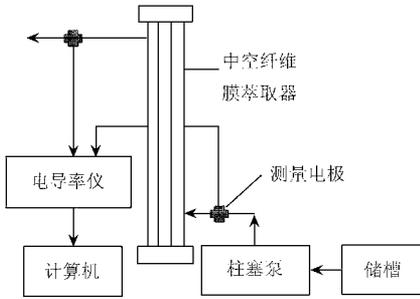


图 1 实验流程示意图

Fig.1 Scheme of the experimental apparatus

为了模拟膜萃取传质时的流动状况, 膜器用二(2-乙基己基)磷酸-庚烷溶剂体系浸泡 7 d, 使中空纤维充分溶胀后, 再测定 RTD 曲线. 测量膜器管程的 RTD 曲线时, 使壳程充满溶剂, 防止 KCl 溶液扩散进入壳程; 同样, 测量壳程 RTD 曲线时, 使管程充满溶剂. 实验中分别测定了 3 个膜器在不同流速下的管程和壳程的 RTD 曲线, 并用轴向扩散模型对实验数据进行了处理.

1.3 数据处理

(1) 流出曲线的理论值计算 中空纤维膜器的管程和壳程均视为 2 个圆管, 采用圆管内流动的层流和湍流速度分布式计算得到理论曲线, 与实际的 RTD 曲线进行比较, 确定合适的速度分布.

层流模型的速度分布如下:

$$u = u_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]$$

湍流速度分布如下:

$$u = u_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$$

其中:

$$u_{\max} = \frac{(n+1) \cdot (2n+1)}{2n^2} u_m$$

给定指数 n , 对流体分层积分, 即可得到流出曲线. 上式中 R 为圆管半径, u 为距圆管中心距离为 r 处的速度, u_m 为流体流动平均速度, u_{\max} 为最大速度.

(2) 平均停留时间相对偏差 平均停留时间的实验值 \bar{t}_e 可由实际 RTD 曲线获得, 已知膜器的结构参数和流速, 可以求出平均停留时间的理论值 \bar{t}_c , 定义平均停留时间相对偏差为:

$$\theta = \frac{\bar{t}_e - \bar{t}_c}{\bar{t}_c}$$

2 结果与讨论

2.1 管程流动

膜器 1 和膜器 2 和管程流动情况如图 2 和图 3 所示. 由图可知, 虽然管程流动 Re 很小, 但其总体的表观流动与理想层流相差较大, 这可

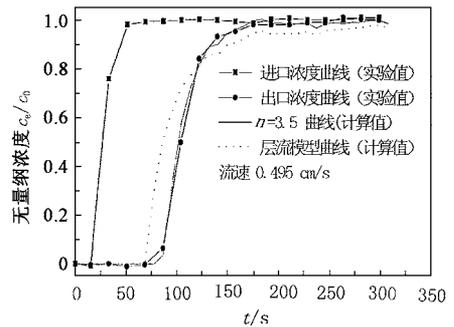


图 2 膜器 1 管程 RTD 曲线

Fig.2 RTD curves in tube side of Module 1

能是因为纤维内径很小, 为 0.4 mm , 流体在纤维内的流动接近于毛细管流, 同时膜内微孔中的有机相对水相产生反作用力, 由于聚丙烯膜为疏水性, 使得纤维内壁面对水的拖曳作用减小, 速度分布变得比层流扁平一些, 同时纤维分布的不均匀性也会使得管内的速度不均, 从而偏

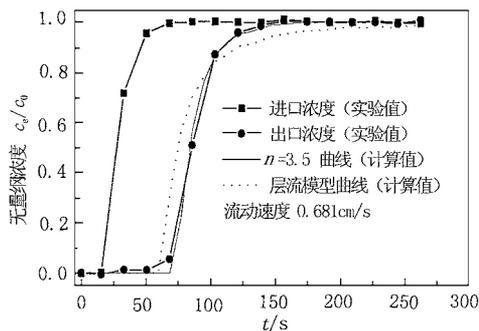


图 3 膜器 2 管程 RTD 曲线

Fig. 3 RTD curves in tube side of Module 2

表 1 膜器 1 和膜器 2 平均停留时间相对偏差

Table 1 Relative deviation of the resident time in Module 1 and Module 2

膜器 1 管程		膜器 1 壳程		膜器 2 管程		膜器 2 壳程	
流速/cm·s ⁻¹	相对偏差	流速/cm·s ⁻¹	相对偏差	流速/cm·s ⁻¹	修正值	流速/cm·s ⁻¹	修正值
0.071	-0.017	0.052	0.049	0.159	0.009	0.047	0.038
0.212	-0.017	0.101	0.089	0.221	0.022	0.076	0.026
0.274	0.004	0.180	0.040	0.277	0.015	0.131	0.056
0.345	0.021	0.157	0.092	0.487	0.017	0.203	0.032
0.495	-0.006	0.236	0.013	0.619	0.028	0.226	0.030
0.708	0.001	0.262	0.013	0.681	-0.016	0.250	0.040

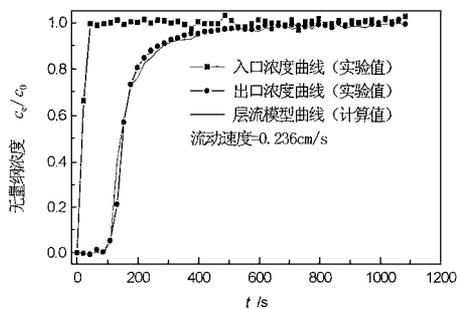


图 4 膜器 1 壳程 RTD 曲线

Fig. 4 RTD curves in shell side of Module 1

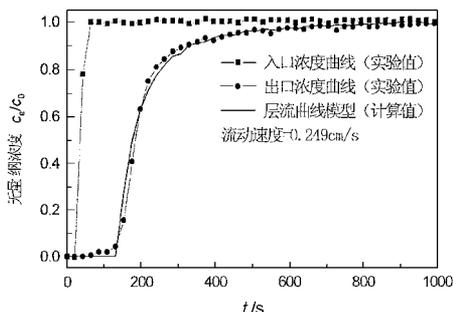


图 5 膜器 2 壳程 RTD 曲线

Fig. 5 RTD curves in shell side of Module 2

离理想层流.用湍流速度模型对实验值进行拟和,发现当 $n=3.5$ 时,膜器 1 和膜器 2 的 RTD 曲线出口浓度计算值与实验值很接近.因为一般湍流 $n=5 \sim 7$,所以中空纤维内的流动介于层流与湍流之间.对于膜器 1 和 2 管程流动,其 RTD 曲线平均停留时间的实验值与理论值相差很小,结果如表 1 所示,这表明膜器的管程流动无死区和沟流现象存在.

2.2 壳程流动

由图 4 和图 5 可知,膜器 1 和膜器 2 的壳程流动均可以用层流模型较好地拟合.这是因

为在实验范围内,膜器壳程流动的 Re 小于 1,其流动在层流范围内,但是由于纤维装填的不均匀性,造成了流体分布的不均匀性,另外由于纤维壁面和膜器外壳的内壁的拖曳作用,使得流动有较大的拖尾,但对于膜器 1 和 2 壳程流动,其 RTD 曲线平均停留时间的相对偏差大部分小于 5%(表 2),说明膜器壳程流动中无明显的沟流和死区.

2.3 传质系数半经验公式预测值与实验值的差异

用已有的传质系数半经验公式预测总传质系数,预测值与实验值的结果如表 2 所示.由表 2 可知,传质系数的半经验公式预测值与实验值存在较大差异,这主要是因为本实验所用膜器的流动状况与文献[1]和[2]中公式所假设的流动状况不同.本实验所用膜器的管内流动与理想层流存在较大差别,而壳程流动接近于理想层流.另外,半经验公式(1)所用膜器的装填结构与本实验所用膜器不同,所以膜器的流动状况不同,半经验公式(2)是用单根中空纤维膜实验得到的,未考虑流动的非理想性,且本实验

的流速较低, Re 均在 1 附近^[1,2]. 这些原因都造成了传质系数的预测值与实验值有所差别. 由表 3 可知, 在公式 1 和公式 2 的传质系数预测值中, 随着水相流速的增大总传质系数减小, 这是因为有机相流速较小, 按照公式 1 和 2 预测

公式计算, 传质阻力主要由有机相传质控制, 根据传质阻力加和公式:

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{m \cdot k_m} + \frac{1}{m \cdot k_0}$$

当水相流速增加时, 出口浓度上升, 由于浓度越

表 2 传质系数的半经验公式预测值与实验值比较

Table 2 Comparison of the experimental mass transfer coefficients and the predicted ones

有机相流速 0.052 cm/s, [Cd ²⁺] 初始浓度 200 mg/L				有机相流速 0.052 cm/s, [Cd ²⁺] 初始浓度 400 mg/L			
水相流速 / cm·s ⁻¹	K_w 实验值 × 10 ⁵ /cm·s ⁻¹	公式 1 K_w × 10 ⁵ /cm·s ⁻¹	公式 2 K_w × 10 ⁵ /cm·s ⁻¹	水相流速 / cm·s ⁻¹	K_w 实验值 × 10 ⁵ /cm·s ⁻¹	公式 1 K_w × 10 ⁵ /cm·s ⁻¹	公式 2 K_w × 10 ⁵ /cm·s ⁻¹
0.137	13.6	3.50	1.90	0.137	11.8	2.00	1.01
0.203	20.1	3.45	1.86	0.265	17.2	1.91	0.56
0.282	27.3	3.11	1.67	0.344	20.1	1.06	0.49
0.424	35.8	2.32	1.23	0.424	22.4	0.93	0.48
0.557	38.6	1.92	1.01	0.495	24.6	0.91	0.47

高, 分配系数 m 越小, 所以水相流速大时, 其平均分配系数减小, 从而使得传质阻力增大, 总传质系数下降.

2.4 较为准确的传质公式

因为膜器壳程流动与层流模型符合较好, 所以壳程采用层流流动的 leveque 解:

$$k_0 = 1.86 \frac{D_0}{d_e} \cdot \left| \frac{d_e^2 \cdot u_0}{L \nu_0} \right|^{\frac{1}{3}} \left| \frac{\nu_0}{D_0} \right|^{\frac{1}{3}}$$

而管程则采用公式:

$$k_w = \beta \frac{D_w}{d_i} \cdot \left| \frac{d_i^2 \cdot u_w}{L \nu_w} \right|^{\gamma} \cdot \left| \frac{\nu_w}{D_w} \right|^{\frac{1}{3}}$$

当 $\beta = 69.06$, $\gamma = 0.96$ 时, 镉离子传质系数的实验值与计算值的偏差如图 6 所示, 传质系数的预测值与实验值符合较好, 大部分点的偏差在 $\pm 25\%$ 以内.

2.5 锌离子出口浓度的预测值与实验值比较

用以上所得的传质系数公式可以预测锌离子的出口浓度. 锌离子出口浓度的计算值与实验值比较如图 7 所示, 由图 7 可知, 出口浓度的实验值与预测值符合较好, 均在 $\pm 25\%$ 以内. 误差产生的原因: ①未考虑有机相组成对金属络合离子在有机相中的扩散系数的影响, 在实验中, 镉离子萃取剂组成为 0.5 P204 + 0.5 正庚烷, 而锌离子的萃取剂为 0.2 P204 + 0.8 正庚

烷, 而在数据处理过程中未考虑其影响. ②未考虑 P204 萃取镉、锌离子的动力学. ③虽然 2 个膜器的表观流动相同, 但内部流动仍会有所差别, 这也会造成一定误差.

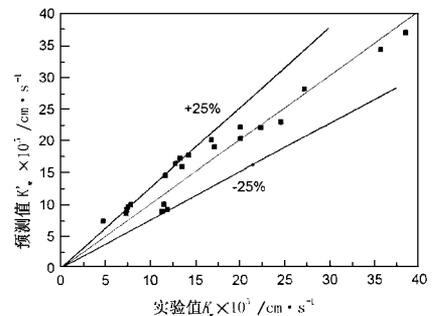


图 6 传质系数的实验值与预测值比较

Fig. 6 Comparison of the experimental mass transfer coefficients and the predicted ones

3 结论

通过测量中空纤维膜器管程和壳程的流动的 RTD 曲线, 表明中空纤维膜器壳程和管程流动较为复杂. 管程的实际流动与理想层流有较大差异, 其流动介于层流与湍流之间; 而壳程的流动与理想层流符合较好, 膜器管程和壳程流动 RTD 曲线的平均停留时间的实验值与理论值相差很小, 表明管程和壳程流动无明显的沟流和死区. 通过计算发现, 前人得到的典型的传

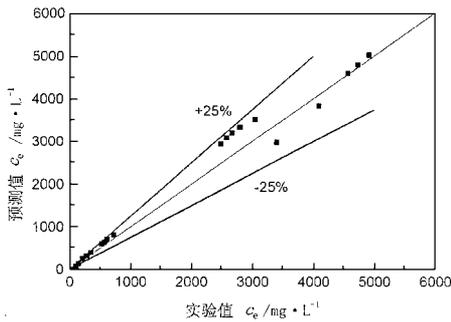


图 7 锌离子出口浓度的预测值与实验值比较

Fig.7 Comparison of the predicted and experimental outlet concentration of zinc ion

质系数关联式的预测值与传质系数的实验值存在较大差异.本文在得到管程和壳程速度分布的基础上,依据镉离子传质数据,提出了较为准确的低流速下的传质系数预测关联式,并用此关联式预测锌离子的出口浓度,预测值与实验值符合较好.

参考文献:

- 1 Prasad R, Sirkar K K. Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow-fiber modules. *AIChE J.*, 1988, **34**(2): 177 ~ 188.
- 2 戴猷元,王秀丽,汪家鼎.膜萃取过程的传质特性研究. *高校化学工程学报*, 1991, **5**(2): 87 ~ 93.
- 3 Chen V, Hlavacek M. Application of voronio tessllation for modeling randomly packed hollow-fiber bundles. *AIChE J.*, 1994, **40**(4): 606 ~ 612.
- 4 Costello M J, Fane A G, Hogan P A, Schofield R W. The effect of shell side hydrodynamics on the performance of axial flow hollow fiber modules. *J. Membr. Sci.*, 1993, **80**(1 &2): 1 ~ 11.
- 5 Noda I, Di mabo G, Gryte C. Effect of flow maldistribution on hollow fiber dialysis experimental studies. *J. Membr. Sci.*, 1979, **5**: 209 ~ 225.
- 6 Seiber A F, Py X, Mshewa M, J R Fair. Hydraulics and mass transfer efficiency of a commerial-scale membrane extractor. *Sep. Sci. Technol.*, 1993, **28**(1-3): 343 ~ 359.
- 7 Ulrich A D, Andreas G G, Walter N, Pawel K P. Efficiency of hollow fiber Modules for nondispersion chemical extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**(1): 184 ~ 191.
- 8 杨俊庸,刘大星.萃取.北京:冶金工业出版社,1988.97 ~ 97.

中国科技期刊(环境科学类)引证报告——总被引频次排序表(2000年度)¹⁾

名次	期刊名称	总被引 频次	影响 因子	名次	期刊名称	总被引 频次	影响 因子
1	环境科学	948	0.724	16	中国环境监测	198	0.585
2	生态学报	820	0.477	17	资料科学	183	0.296
3	中国环境科学	642	0.721	18	化工环保	175	0.298
4	应用生态学报	586	0.506	19	环境与健康杂志	153	0.226
5	环境科学学报	535	0.540	20	电镀与环保	134	0.284
6	上海环境科学	390	0.287	21	重庆环境科学	122	0.163
7	工业水处理	384	0.510	22	长江流域资源与环境	120	0.402
8	生态学杂志	360	0.302	23	环境科学与技术	118	0.380
9	水处理技术	345	0.435	24	农村生态环境	113	0.272
10	自然资源学报	275	0.619	25	城市环境与城市生态	111	0.240
11	环境污染与防治	263	0.421	26	四川环境	49	0.172
12	农业环境保护	237	0.358	27	环境保护科学	48	0.157
13	环境工程	234	0.353	28	J OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	15	0.013
14	环境科学研究	231	0.548	29	工业用水与废水	4	0.020
15	海洋环境科学	203	0.407	30	环境污染治理技术与设备	2	0.000

1) 中国科学技术信息研究所,中国科技期刊引证报告,2001-11.