

硫酸废液机械蒸汽再压缩减压膜蒸馏特性分析

司泽田¹, 陈 萍², 任秀锦¹, 向家伟^{1*}

(1. 温州大学机电工程学院, 温州 325035; 2. 浙江省特种设备科学研究院, 杭州 310020)

摘 要: 为了高效回收处理工农业生产过程中产生的硫酸废液, 该研究提出了一种机械蒸汽再压缩减压膜蒸馏系统。首先, 基于质量和能量守恒定律建立数学模型, 并设计搭建了系统试验装置, 初步以自来水为测试对象开展了可行性验证试验; 然后以硫酸溶液为研究对象, 借助 Matlab 软件进行迭代求解计算, 模拟分析操作参数对系统热力特性的影响规律。试验结果表明系统膜通量和电导率分别为 $1.6 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $48 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$, 单位加热能耗 S_{hec} 和系统性能系数 C_{op} 分别为 71.88 kWh/t 和 8.88 , 比常规蒸汽加热的减压膜蒸馏系统节能 74.7% 。模拟结果表明, 进料浓度增加, 压缩机功耗增加, 但性能系数 C_{op} 减小; 进料温度、进料流速以及渗透侧压力增加, 压缩机功耗减小, C_{op} 增加。因此, 该系统具有良好的节能性、经济性和环境效益, 应用前景广阔。

关键词: 硫酸; 膜蒸馏; 膜通量; 机械蒸汽再压缩; 单位加热能耗; 节能

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202209130

中图分类号: TK5; S216.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2023)-05-0035-08

司泽田, 陈萍, 任秀锦, 等. 硫酸废液机械蒸汽再压缩减压膜蒸馏特性分析[J]. 农业工程学报, 2023, 39(5): 35-42.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202209130 <http://www.tcsae.org>

SI Zetian, CHEN Ping, REN Xiujin, et al. Characteristics analysis of the combined system for the mechanical vapor recompression and vacuum membrane distillation of sulfuric acid wastes[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2023, 39(5): 35-42. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202209130 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

硫酸作为一种基本原料, 除了在钢铁、石化、氯碱、钛白等工业方面的应用之外, 在农业领域的应用也特别广泛, 例如化肥生产、农药生产、土壤改良等。然而, 由于生产设备简陋、技术条件落后以及环境保护意识淡薄, 在生产过程中会产生大量的硫酸废液, 将其直接排放不仅造成资源浪费和环境污染, 还会引起土壤酸化, 致使一些有害物质被植物吸收, 从而对食品安全造成重大隐患。目前, 硫酸废液的处理主要以中和、高温裂解、化学氧化、萃取、单效蒸发(single effect evaporation, SEE)和多效蒸发(multiple effect evaporation, MEE)等为主, 普遍存在分离效率低、能耗高、二次污染大、运行稳定性差等问题^[1-2]。因此, 合理、高效地处理硫酸废液成为众多行业的迫切需求。

膜蒸馏是一种新兴的热驱动分离过程, 是以疏水微孔膜为屏障, 在膜两侧蒸汽压差的驱动下, 热侧溶液中的水分子在膜表面蒸发并透过膜孔到达冷侧, 而溶质分子无法通过膜孔, 实现溶液的高纯分离^[3-5]。根据冷侧水蒸汽的冷凝方式不同, 膜蒸馏可分为直接接触式(direct contact membrane distillation, DCMD)、气隙式(air gap

membrane distillation, AGMD)、气扫式(sweep gas membrane distillation, SGMD)和减压式(vacuum membrane distillation, VMD)。其中, VMD 技术通过在冷侧创造真空低压环境增加跨膜驱动蒸汽压差, 显著提高了膜通量并且降低了热损失, 已广泛应用于海水淡化、废水处理、中药浓缩以及食品加工等领域^[6-8]。CRISCUOLI 等^[9]采用 VMD 技术对果汁进行脱水浓缩。WU 等^[10]采用 VMD 系统处理离子水溶液。近年来, 一些研究者尝试采用聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)膜组件处理强酸溶液, 并取得了良好的效果^[11]。ZHANG 等^[12]采用 VMD 浓缩硫酸溶液, 分离效率高达 100% 。李潜等^[13]采用萃取法结合 VMD 处理稀硫酸溶液, 酸回收率可达 92.15% 。

然而, 现有的 VMD 技术普遍以锅炉新鲜蒸汽或电能作为加热热源, 并无蒸汽潜热回收装置, 膜通量小、能耗高。机械蒸汽再压缩(mechanical vapor recompression, MVR)^[14-16]是将蒸发器产生的二次蒸汽经过蒸汽压缩机压缩, 提高其温度和压力, 再将其作为热源加热料液, 从而充分回收利用二次蒸汽潜热, 是一种高效节能技术。LI 等^[17]采用蒸汽压缩过程回收生物乙醇 VMD 过程所产生的二次蒸汽潜热, 通过理论分析预测蒸发能耗会得到有效降低。WANG 等^[18]开发了一套 MVR 耦合 VMD 海水淡化系统, 并研究了系统的产水特性和节能特性。

综上所述, 针对 MVR-VMD 系统处理硫酸废液, 现有的研究主要以理论分析为主, 未能通过试验验证其节能效果。本文以硫酸溶液为研究对象, 设计搭建了一种 MVR-VMD 系统, 通过建立数学模型, 采用数值模拟和

收稿日期: 2022-09-15 修订日期: 2023-02-21

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(D21E050001)

作者简介: 司泽田, 博士后, 研究方向为工业废水处理。

Email: tian3221623@163.com

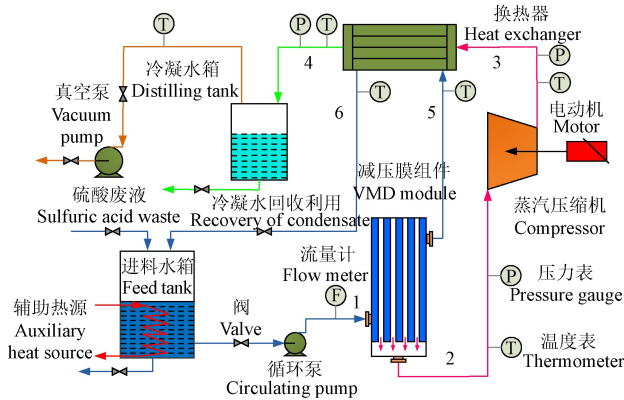
*向家伟, 教授, 博士生导师, 研究方向为高端机械装备系统。

Email: jwxian@wzu.edu.cn

试验验证相结合的方法,研究了操作参数对 MVR-VMD 系统热力性能的影响,并综合分析了系统的节能性、经济性和环境效益,以期为 MVR-VMD 系统的优化设计和工业化应用提供参考。

1 机械蒸汽再压缩减压膜蒸馏系统

本文建立的 MVR-VMD 系统组成如图 1 所示,主要包含进料水箱、减压膜组件、蒸汽压缩机、换热器、冷凝水箱、循环泵、真空泵及其他辅助设备。系统通过外部热源将进料水箱中的硫酸溶液预热至一定温度,在循环泵的作用下进入减压膜组件壳程,而减压膜组件管程在真空系统的抽吸作用下处于一定的负压状态,减压膜组件内硫酸料液中的水分子通过热边界层到达热侧膜表面,膜表面部分水分子吸收一定的热量蒸发,在膜两侧蒸汽压差的驱动下透过膜孔到达渗透侧,自出口直接进入蒸汽压缩机压缩增温增压,再进入换热器向硫酸溶液释放潜热,最终冷凝成为液态水进入冷凝水箱,减压膜组件浓缩液受热后返回进料水箱继续循环浓缩,达到设定浓度之后进入下一个利用环节。系统仅在启动初期需要外部热源,运行稳定之后便可自行完成蒸发过程。



注: 1、2、3、4、5 和 6 分别代表减压膜组件的溶液进口、减压膜组件的蒸汽出口、蒸汽压缩机的蒸汽出口、换热器的冷凝水出口、减压膜组件的浓缩液出口和换热器的浓缩液出口。
Note: 1, 2, 3, 4, 5 and 6 are the solution inlet of the VMD (vacuum membrane distillation) module, the vapor outlet of the VMD module, the vapor outlet of the steam compressor, the condensate outlet of the heat exchanger, the concentrated solution outlet of the VMD module and the concentrated solution outlet of the heat exchanger.

图 1 机械蒸汽再压缩减压膜蒸馏系统组成

Fig.1 Composition of mechanical vapor recombination and vacuum membrane distillation

2 数学模型

根据质量和能量守恒定律建立 MVR-VMD 系统数学模型,为简化计算过程,作如下假设^[19-22]:

- 1) 系统处于稳定运行状态;
- 2) 忽略系统不凝性气体的影响;
- 3) 蒸汽压缩机压缩过程为绝热压缩过程;
- 4) 二次蒸汽在换热器中冷凝成为同等压力下的饱和液态水。

2.1 减压膜组件

减压膜组件分为溶液进口、溶液出口和蒸汽出口,内部由多根中空膜管组成,壳程为溶液,管程为蒸汽,

减压膜组件质量平衡方程为

$$M_1 = M_2 + M_5 \quad (1)$$

$$M_1 X_1 = M_5 X_5 \quad (2)$$

式中 M_1 、 M_2 和 M_5 分别为进料溶液、蒸汽和出料溶液的质量流量, kg/s; X_1 和 X_5 分别为进料溶液和出料溶液的质量分数, %。

能量平衡方程为

$$M_1 h_1 = M_2 h_2 + M_5 h_5 \quad (3)$$

式中 h_1 、 h_2 和 h_5 分别为进料溶液、蒸汽和出料溶液的比焓, kJ/kg。

减压膜组件热侧料液主体通过边界层向膜表面的传热属于对流传热过程,传递的热量 Q_f 为

$$\begin{cases} Q_f = h_f (T_f - T_{fm}) \\ T = \frac{T_1 + T_5}{2} \end{cases} \quad (4)$$

$$\frac{h_f d}{\lambda} = Nu \quad (5)$$

式中 T_1 为减压膜进口溶液温度, K; T_5 为出料溶液温度, K; T_f 和 T_{fm} 分别为减压膜主体溶液和热侧膜表面温度, K; d 为水力半径, m; λ 为溶液的热导率, W/(m·K); Nu 为努塞尔数; h_f 为对流传热系数^[23], W/(m²·K)。

跨膜传递热量 Q_m 可表示为

$$Q_m = N \Delta H \quad (6)$$

式中 N 为膜通量, kg/(m²·h); ΔH 为汽化潜热, kJ/kg。在稳定流动状态下,忽略跨膜导热损失^[24],热侧传热传质过程中热量平衡方程为

$$h_f (T_f - T_{fm}) = N \Delta H \quad (7)$$

减压膜蒸馏进行热量传递的同时伴随着质量传递,跨膜传质方程为

$$N = K_m \Delta P \quad (8)$$

式中 ΔP 为跨膜蒸汽压差, $\Delta P = P_{sm} - P_2$, 其中 P_{sm} 、 P_2 分别为减压膜热侧膜表面和减压膜渗透侧水蒸汽压力, Pa; K_m 为跨膜传质系数, kg/(m²·s·Pa), 其值取决于膜结构特性以及膜内气体的温度、压力和组成,一般通过试验测量膜通量和跨膜蒸汽压差进行计算得到,而在模拟过程中通过不同的机理模型进行关联求解,本文中减压膜组件膜孔内的质量传递是泊松流动和库埃特流动的混合流动^[25],计算如下:

$$K_m = [1.064 \frac{r \varepsilon}{\tau \delta} (\frac{M_m}{RT_m})^{1/2} + 0.125 \frac{r^2 \varepsilon}{\tau \delta} (\frac{M_m P_m}{\mu_v RT_m})] \quad (9)$$

式中 r 为膜孔径, μm ; ε 为孔隙率, %; δ 为膜厚度, m; μ_v 为黏度, Pa·s; τ 为曲折因子; M_m 为水分子相对分子质量; R 为理想气体状态常数; T_m 为膜孔平均温度, K; P_m 为膜孔平均压力, kPa。

2.2 蒸汽压缩机

蒸汽压缩机的功率为^[26-27]

$$W_{com} = \frac{(h_3 - h_2) M_2}{\eta_{th} \cdot \eta_{mc} \cdot \eta_{mo}} \quad (10)$$

式中 h_3 为出口蒸汽比焓, kJ/kg; η_{th} 为绝热效率, %; η_{mc} 为机械效率, %; η_{mo} 为电机效率, %; W_{com} 为功率, W。

蒸汽压缩机对二次蒸汽压缩之后, 其出口蒸汽状态属于过热, 过热蒸汽温度 T_3 为

$$T_3 = T_2(I)^{\frac{k-1}{k}} = T_2\left(\frac{P_3}{P_2}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad (11)$$

式中 T_2 为进口蒸汽温度, K; I 为压缩比; P_3 为压缩机出口水蒸汽压力, Pa; k 为多变指数。

由系统热力过程可知, 蒸汽压缩机进出口蒸汽压力所对应的蒸汽饱和温差为

$$\Delta T_{\text{com}} = \Delta T_{\text{hc}} + (T_1 - T_{\text{sp}}) = \Delta T_{\text{hc}} + \Delta T_{\text{VMD}} \quad (12)$$

式中 ΔT_{hc} 为换热器有效传热温差, 即换热器出口溶液与冷凝水饱和温度之差, K; T_{sp} 为渗透侧水蒸汽分压对应的纯水饱和温度, K; ΔT_{VMD} 为减压膜组件进料溶液与渗透侧压力下纯水饱和温度之差, K。

2.3 换热器

冷侧浓缩液吸收的热量等于热侧蒸汽冷凝释放的潜热, 热量平衡方程为

$$M_5(h_6 - h_5) = M_2(h_3 - h_4) \quad (13)$$

式中 h_4 和 h_6 分别为热侧冷凝水和冷侧出口溶液的比焓, kJ/kg。

2.4 系统性能评价指标

单位加热能耗 (specific heating energy consumption, S_{hec}) 是指蒸发 1 t 水所需要的加热能耗, 计算如下:

$$S_{\text{hec}} = \frac{W_{\text{com}}}{NA_{\text{m}}} \quad (14)$$

式中 A_{m} 为有效膜面积, m^2 。

系统性能系数 (performance coefficient, C_{op}) 为溶液在换热器中吸收的热量与蒸汽压缩机功耗之比^[28], 其值越大, 系统的能量利用效率越高, 计算如下:

$$C_{\text{op}} = \frac{M_2(h_3 - h_4)}{W_{\text{com}}} \quad (15)$$

3 验证试验

为了验证本文 MVR-VMD 系统的可行性, 初步选用自来水为原料液进行模拟试验。

3.1 试验材料

自来水预先储存于进料水箱中, 利用电加热预热进料水箱。减压膜组件由南京朗天科技生产, 材料为 PTFE 膜, 孔径为 $0.2 \mu\text{m}$, 孔隙率为 80%, 膜面积为 20 m^2 。蒸汽压缩机由江苏乐科节能科技生产, 功率为 3 kW; 换热器由浙江鸿远科技生产, 换热面积为 4.94 m^2 。循环泵由上海人民泵业生产, 功率为 2.2 kW。真空泵由山东博山大明生产, 功率为 0.81 kW。图 2 为 MVR-VMD 系统试验装置。

3.2 试验方案

试验主要包括系统产水效果试验和节能效果试验。首先, 采用单因素法测量不同进料温度、进料流速和渗透侧压力下系统的膜通量和产水电导率, 分析系统产水效果。其次, 连续测量蒸汽压缩机、减压膜组件和换热器等关键部件进出口温度、压力及功率等参数, 分析系统的节能效果。表 1 是测试系统仪器技术参数。为了保证试验过程测试精度, 每个试验工况重复 3 次, 结果取平均值。

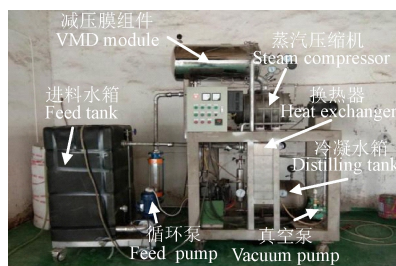


图 2 机械蒸汽再压缩减压膜蒸馏系统试验装置

Fig.2 Experimental device of the mechanical vapor recompression and VMD system

表 1 测量仪器型号及技术参数

Table 1 Types and technical parameters of measure instruments

测量对象 Measuring object	测量设备 Measuring equipment	型号 Type	量程 Range	精度 Accuracy
减压膜组件进料流量 Feed flow rate of VMD module	浮子流量计	LZB-100	$8 \sim 40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$\pm 2.5\%$
流体温度 Fluid temperature	温度表	WSS-512	$273.15 \sim 373.15 \text{ K}$	$\pm 1.5\%$
蒸汽压力 Vapor pressure	压力表	YZ-100	$-0.1 \sim 0 \text{ MPa}$	$\pm 1.0\%$
液体电导率 Liquid conductivity	电导率计	EZ-1	$0 \sim 9990 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\pm 2\%$
冷凝水箱液位 Distilling tank level	液位计	/	$0 \sim 50 \text{ cm}$	$\pm 1.0 \text{ mm}$
电动机的电压和电流 Voltage and current of motor	钳式电流表	DT26	电压: $0 \sim 750 \text{ V}$ 电流: $0 \sim 20 \text{ A}$	$\pm 1\%$ $\pm 2.5\%$

3.3 结果与分析

基于所建立的数学模型, 首先以自来水为进料溶液进行数值模拟求解, 然后利用自来水的实际测试结果, 对数学模型进行验证。在进料温度、渗透侧压力和换热器传热温差分别为 358.15 K、56 kPa 和 3 K 的条件下, 减压膜组件出口蒸汽温度 (T_2) 与换热器出口冷凝水温度 (T_4) 的试验值与模拟值的变化情况如图 3 所示, 试验值的误差棒保持在 15% 以内, 试验值具有可重复性和准确性; 模拟值和试验值变化趋势基本一致, 其最大相对误差小于 15%, 数学模型准确可靠, 可用于后续的系统性能模拟分析。

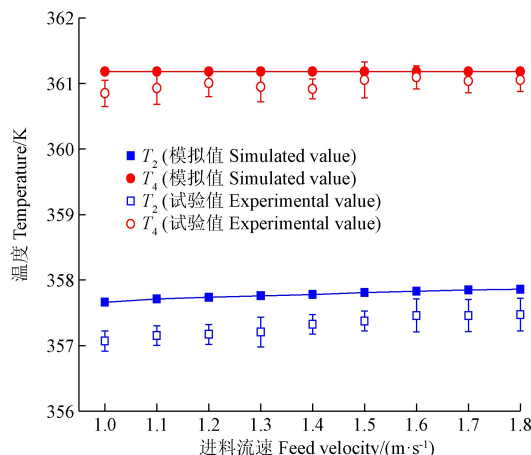


图 3 出口蒸汽温度 (T_2) 与换热器出口冷凝水温度 (T_4) 模拟值和试验值对比

Fig.3 Comparison of the simulated and experimental values of outlet steam temperature (T_2) and condensate water temperature (T_4) at the outlet of heat exchanger

4 系统性能分析

4.1 系统运行特性

以自来水为蒸发对象,在进料温度、进料流速、渗透侧压力和换热器传热温差分别为 358.15 K、2.8 m/s、54 kPa 和 2 K 条件下,开展系统单工况运行试验,稳定运行 1 h 后,膜通量为 1.6 kg/(m²·h),产水电导率为 48 μS/cm,明显低于自来水的电导率(200 μS/cm),显然,本系统所产冷凝水非常纯净。在运行过程中压缩机的频率为 30 Hz,压缩机进出口压力分别为 54 和 62.5 kPa, ΔT_{VMD} 和 ΔT_{com} 分别为 1.74 和 3.74 K,通过测定压缩机电机的电流和电压,并根据厂家提供的压缩机功率因子(0.81)计算可得其功率为 2.3 kW, S_{hec} 和 C_{op} 分别为 71.88 kWh/t 和 8.88,整个蒸发过程仅需少量的电能驱动压缩机,无需消耗外部热源,节能效果明显。为进一步研究系统运行特性,开展多工况试验,结果如表 2。由表 2 可知:系统在不同进料温度、进料流速和渗透侧压力下均能够稳定产水,最高膜通量为 3.00 kg/(m²·h),最低膜通量为 0.6 kg/(m²·h),系统能够有效利用内部二次蒸汽潜热,实现原料液的稳定蒸发。

表 2 不同进料温度 (T_1)、进料流速 (V_1) 和渗透侧压力 (P_2) 下系统的膜通量 (N)

Table 2 Membrane flux (N) under different feed temperature (T_1), feed velocity (V_1) and permeate side pressure (P_2)

T_1/K	$V_1/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	P_2/kPa	$N(\text{kg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1})$
353.15	1.6	44.0	1.18
357.15	1.6	44.0	2.24
361.15	1.6	44.0	3.00
353.15	1.0	44.0	1.00
353.15	1.8	44.0	1.24
353.15	1.6	40.0	2.00
353.15	1.6	47.0	0.60

4.2 运行参数对系统性能的影响

以硫酸溶液近似代替实际硫酸废液,通过查阅相关物性手册和文献[29-30],获得实际硫酸溶液物性参数试验数据,利用正交多项式回归法^[31],拟合得到硫酸溶液在不同温度、浓度条件下密度、比热容、黏度和热导率的计算式^[32],计算结果与试验数据的平均相对误差为 0.55%、0.34%、10.2%和 0.31%,拟合得到的硫酸溶液物性参数较为准确。基于建立的数学模型,编制计算程序,利用 Matlab 软件进行迭代求解。根据实际压缩机和减压膜组件的处理容量,设定蒸发速率为 200 kg/h,通过数值模拟分析进料浓度、进料温度、进料流速以及渗透侧压力等参数对系统热力特性的影响。

4.2.1 进料浓度对热力特性的影响

在进料温度、进料流速和换热器传热温差为 358.15 K、1 m/s 和 6 K 的条件下,进料浓度对 ΔT_{VMD} 、 ΔT_{com} 、压缩机功率和 C_{op} 的影响如图 4、图 5 所示,进料浓度从 5%增加至 35%时, ΔT_{VMD} 值从 5.39 K 增加至 12.24 K, ΔT_{com} 值从 11.39 K 增加至 18.24 K,压缩机功率

相应地从 12.1 kW 增加至 20.60 kW, C_{op} 从 10.88 降低至 6.56。这是因为进料浓度增加,热侧边界层厚度增加,热侧传热传质过程阻力增加,为了保证减压膜组件均匀、稳定的蒸发,膜通量保持恒定,渗透侧需要的压力将会降低,致使 ΔT_{VMD} 和 ΔT_{com} 值增加,因此压缩机所需压缩比和功率增加,最终使得系统 C_{op} 减小。

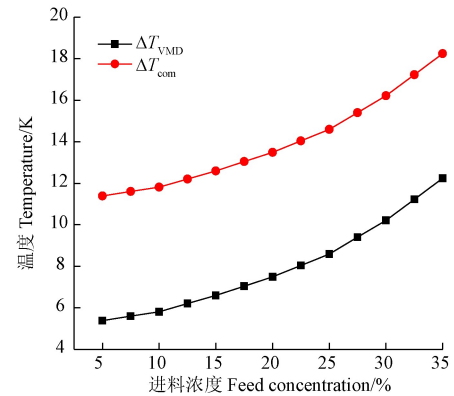


图 4 进料浓度对进料溶液与渗透侧压力下纯水饱和温度差 ΔT_{VMD} 和压缩机进出口蒸汽饱和温差 ΔT_{com} 的影响

Fig.4 Effects of feed concentration on saturation temperature difference between feed solution and pure water under osmotic side pressure ΔT_{VMD} and compressor inlet and outlet steam saturation temperature difference ΔT_{com}

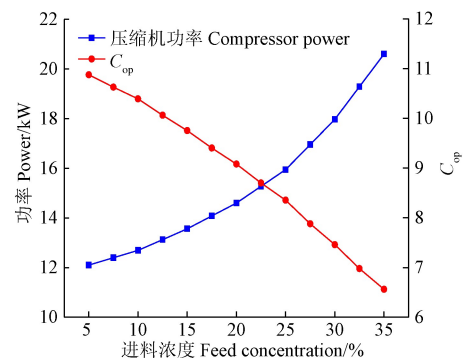


图 5 进料浓度对压缩机功率和性能系数 C_{op} 的影响

Fig.5 Effects of feed concentration on compressor power and performance coefficient C_{op}

4.2.2 进料温度对热力特性的影响

在进料流速和换热器传热温差为 1 m/s 和 6 K 的条件下,不同进料浓度下进料温度对 ΔT_{VMD} 、 ΔT_{com} 、压缩机功率和 C_{op} 的影响如图 6、图 7 所示,在进料浓度一定的情况下(以 20%为例),当进料温度从 353.15 K 增加至 363.15 K 时,减压膜组件内硫酸溶液携带的能量增加,水分子扩散作用增强,强化了热侧传热传质过程,用于膜表面水分子汽化的热量增多,膜表面水分子更加容易蒸发,致使热侧膜表面水蒸汽分压增加,为了维持恒定的蒸发速率,渗透侧需要的压力增加,致使 ΔT_{VMD} 和 ΔT_{com} 值减小,所需的压缩比减小,从而使得压缩机功率从 15.56 kW 减小至 13.81 kW,而 C_{op} 从 8.60 增加至 9.53。

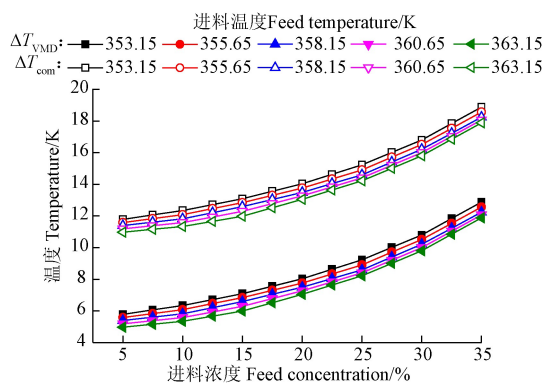


图6 进料浓度和进料温度对 ΔT_{VMD} 和 ΔT_{com} 的影响
Fig.6 Effects of feed concentration and feed temperature on ΔT_{VMD} and ΔT_{com}

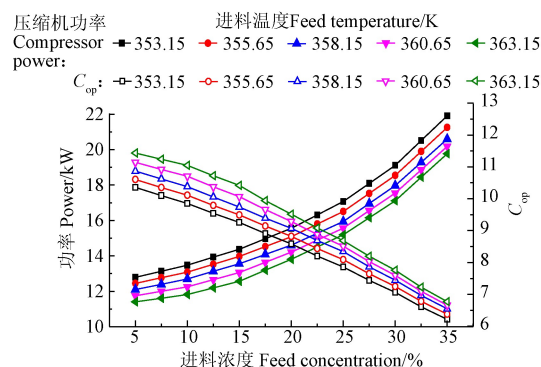


图7 进料浓度和进料温度对压缩机功率和 C_{op} 的影响
Fig.7 Effects of feed concentration and feed temperature on compressor power and C_{op}

4.2.3 进料流速对热力特性的影响

在进料温度和换热器传热温差为 358.15 K 和 6 K 的条件下,不同进料浓度下进料流速分别对 ΔT_{VMD} 、 ΔT_{com} 、压缩机功率和 C_{op} 的影响如图 8、图 9 所示,在进料浓度一定的情况下(以 25% 为例),当进料流速从 1.0 m/s 增加至 1.8 m/s 时,减压膜组件内硫酸溶液的湍流强度增强,热侧边界层厚度和阻力减小,促进了传热传质过程,膜表面水分子越容易蒸发,热侧膜表面水蒸气分压增加,为了保持稳定的蒸发速率,渗透侧需要的压力增加,致使 ΔT_{VMD} 值和 ΔT_{com} 值减小,所需压缩比减小,从而使得压缩机的功率从 15.94 kW 减小至 14.29 kW,而 C_{op} 从 8.36 增加至 9.29。

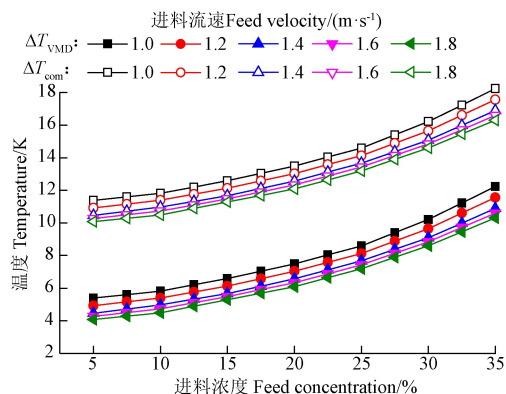


图8 进料浓度和进料流速对 ΔT_{VMD} 和 ΔT_{com} 的影响
Fig.8 Effects of feed concentration and feed velocity on ΔT_{VMD} and ΔT_{com}

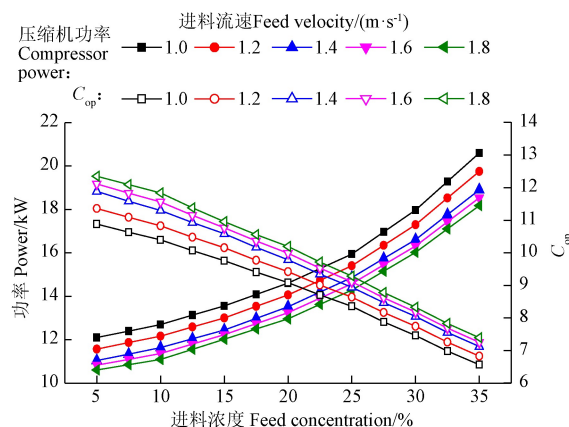


图9 进料浓度和进料流速对压缩机功率和 C_{op} 的影响
Fig.9 Effects of feed concentration and feed velocity on compressor power and C_{op}

4.2.4 渗透侧压力对热力特性的影响

在进料流速和换热器传热温差为 1.0 m/s 和 6 K 的条件下,不同进料浓度下渗透侧压力对 ΔT_{VMD} 、 ΔT_{com} 、压缩机功率和 C_{op} 的影响如图 10、图 11 所示,不同于进料浓度、进料温度和进料流速,渗透侧压力的改变对热侧料液的流动状态影响很小。以进料浓度 30% 为例,当渗透侧压力从 35.0 kPa 增加至 45.0 kPa 时,对应水蒸汽饱和温度增加,减压膜组件进口溶液和渗透侧出口蒸汽饱和温差减小,致使 ΔT_{VMD} 和 ΔT_{com} 值减小,所需压缩比减小,从而使得压缩机的功率从 18.44 kW 减小至 17.43 kW,而 C_{op} 从 7.30 增加至 7.65。

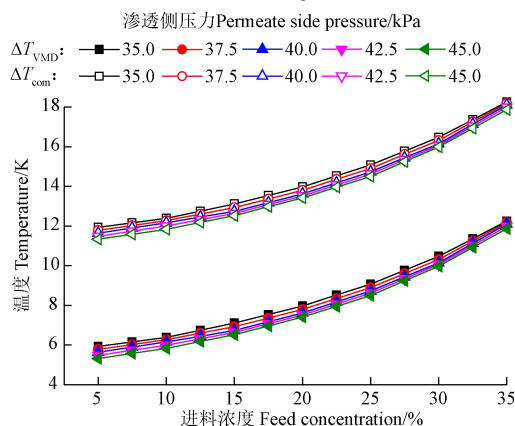


图10 进料浓度和渗透侧压力对 ΔT_{VMD} 和 ΔT_{com} 的影响
Fig.10 Effects of feed concentration and permeate side pressure on ΔT_{VMD} and ΔT_{com}

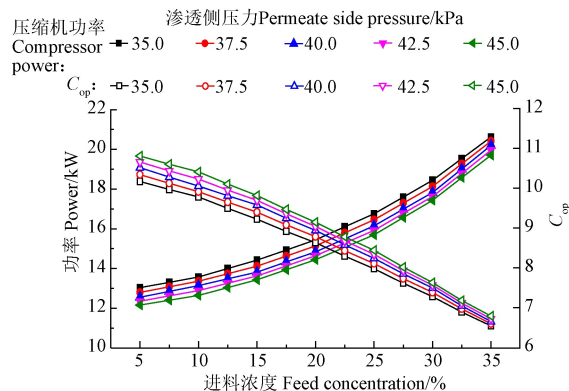


图11 进料浓度和渗透侧压力对压缩机功率和 C_{op} 的影响
Fig.11 Effects of feed concentration and permeate side pressure on compressor power and C_{op}

4.3 系统节能性、经济性和环境效益分析

首先,采用目前常用的蒸汽加热 VMD 系统进行对比,对两种系统的节能性、经济性以及环境效益进行分析。

以常见的 5 t/h 的硫酸废液处理量为例,将其浓度从 5%浓缩至 35%,需要蒸发的水量为 4.28 t/h。VMD 系统蒸发 1 t 水需要 1.1 t 蒸汽,蒸汽价格 220 元/t^[33],则蒸汽费用为 4.28×1.1×220=1 036 元/h;考虑到溶液浓度的影响,MVR-VMD 系统每蒸发 1 t 水平均消耗电能约 100 kWh,按照电价 0.6 元/kWh,则电费为 4.28×100×0.6=256.8 元/h;按年工作时间为 7 200 h 计算,VMD 和 MVR-VMD 系统年运行费用为 745.92 和 184.90 万元,相较于 VMD 系统,MVR-VMD 系统年节省费用为 561.02 万元。假设压缩机成本为 100 万元^[34],则投资回报期为 2 个月。按照 1 kg 蒸汽和 1 度电等价标煤折算系数分别为 0.145 和 0.404 kg^[33]计算,VMD 和 MVR-VMD 系统年运行需要标煤为 4 917.6 和 1 245.6 t,则 MVR-VMD 系统比 VMD 系统年节省标煤 3 672 t,节能率为 74.7%。按照燃烧 1 kg 标煤释放二氧化碳、二氧化硫和氮氧化物分别为 2.49、0.075 和 0.037 5 kg^[35]计算,MVR-VMD 系统比 VMD 系统每年减排二氧化碳、二氧化硫、氮氧化物分别为 9 143.28、275.4 和 137.7 t。

选取单效蒸发、双效蒸发(double effect evaporation, DEE)、三效蒸发(three effect evaporation, TEE)、MVR、VMD、热泵膜蒸馏(heat pump-vacuum membrane distillation, HP-VMD)系统与 MVR-VMD 系统进行热力性能对比^[36-37],如表 3。SEE, DEE, TEE 和 MVR 系统中采用丝网或旋风分离器进行气液分离,分离效率为 90%左右,而 VMD, HP-VMD 与 MVR-VMD 系统均采用疏水膜进行气液分离,分离效率高达 99.9%。显然,VMD 系统在分离效率方面优势明显。另外,通过将几种蒸发系统蒸发能耗折算成标煤分析可知:相较于 VMD 与 HP-VMD 系统,MVR-VMD 系统回收利用了内部二次蒸汽潜热,单位能耗最小。综上所述,MVR-VMD 系统在分离效率、耐腐蚀性、节能性、经济性以及环境效益等多方面具有更大的优势,发展应用前景广阔。

表 3 不同蒸发系统性能对比

Table 3 Performance comparison of different evaporation systems

种类 Type	SEE	DEE	TEE	MVR	VMD	HP-VMD	MVR-VMD
分离效率 Separation efficiency/%	90	90	90	90	99.9	99.9	99.9
单位能耗 Specific energy consumption/(kg·t ⁻¹)	159.5	108.8	58	23.7	159.5	69.9	40.4

目前,国内外针对 MVR-VMD 系统处理硫酸废液处于起步研究阶段,本文所搭建的 MVR-VMD 系统属于小型试验系统,硫酸具有强腐蚀性和强氧化性,在高温高压的环境下蒸发极易造成安全事故,现有的实验室工作条件无法满足真实硫酸废液的膜蒸馏试验,故本文初步开展以自来水替代硫酸废液的蒸发试验,探讨 MVR-VMD 系统的产水特性和节能效果。然而,由于自

来水与硫酸废液的性质差异,采用自来水代替硫酸废液进行系统性能模拟分析的结果会存在一定误差,硫酸溶液浓度越高,误差越大。浙江环诺环保科技股份有限公司正在从事硫酸废液等强腐蚀性溶液蒸发设备的开发,可为本项目提供实际工业应用场景,本项目后期将与其合作开展高浓度硫酸废液的蒸发试验。

5 结 论

为了高效处理工业以及农药、化肥、土壤改良等农业生产过程产生的硫酸废液,本文提出了一种 MVR-VMD 系统,通过对系统进行研究得到以下结论:

1) 试验结果表明以自来水为蒸发对象,在进料温度、进料流速、渗透侧压力和换热器传热温差为 358.15 K、2.8 m/s、54.0 kPa 和 2 K 的条件下,膜通量为 1.6 kg/(m²·h),产水电导率为 48 μS/cm,而系统 S_{hec} 和 C_{op} 分别为 71.88 kWh/t 和 8.88。

2) 模拟结果表明以硫酸溶液为蒸发对象,在换热器传热温差一定时,当进料浓度增加,压缩机压缩比和功耗增加,但系统性能系数 C_{op} 减小;当进料温度、进料流速和渗透侧压力增加,压缩机压缩比和功耗减小,但 C_{op} 增加。

3) 相较于常规的 SEE, DEE, TEE 和 MVR 系统,VMD, HP-VMD 与 MVR-VMD 系统分离效率高达 99.9%,在分离性能方面优势明显。然而,相较于 VMD 与 HP-VMD 系统,MVR-VMD 系统更具有高效节能特性。显然,综合考虑分离、节能等特性,MVR-VMD 系统具有更大的优势,发展应用前景广阔。

[参 考 文 献]

[1] ZHAO Q, LIU C, LI B, et al. Recovery of chromium from residue of sulfuric acid leaching of chromite[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113: 78-87.

[2] HLDER A, KARAK S, et al. Ultrastable imine-based covalent organic frameworks for sulfuric acid recovery: An effect of interlayer hydrogen bonding[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(20): 5797-5802.

[3] 朱万超, 宋鑫华, 葛艺, 等. 质子交换膜燃料电池/直接接触式膜蒸馏分布式联产系统性能[J]. 农业工程学报, 2022, 38(1): 239-247.

ZHU Wanchao, SONG Xinhua, GE Yi, et al. Thermal performance analysis of distributed cogeneration system based on proton exchange membrane fuel cell/direct contact membrane distillation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38 (1): 239-247. (in Chinese with English abstract)

[4] BROGIOLI D, YIP N Y. Energy efficiency analysis of membrane distillation for thermally regenerative salinity gradient power technologies[J]. Desalination, 2022, 531: 1-11.

[5] SPARENBERG M C, BASTIEN H, CRISTHIAN M F, et al. Experimental mass transfer comparison between vacuum and direct contact membrane distillation for the concentration of carbonate solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 1-14.

[6] SCHEEPERS D M, TAHIR AJ, BRUNNER C, et al.

- Vacuum membrane distillation multi-component numerical model for ammonia recovery from liquid streams[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 30: 1-17.
- [7] 贺清尧, 石明菲, 冯棕, 等. 基于膜蒸馏的沼液资源化处理研究进展[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(8): 259-268.
- HE Qingyao, SHI Mingfei, FENG Liang, et al. Research progress of biogas slurry resourceful treatment by membrane distillation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(8): 259-268. (in Chinese with English abstract)
- [8] MARTIJN B, BART N. Cost reduction of heat pump assisted membrane distillation by using variable electricity prices[J]. *Desalination*, 2022, 530:1-10.
- [9] CRISCUOLI A, DRIOLI E. Date juice concentration by vacuum membrane distillation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 1-9.
- [10] WU H, SHEN F, WANG J, et al. Separation and concentration of ionic liquid aqueous solution by vacuum membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 518: 216-228.
- [11] LI X, QIN Y, LIU R, et al. Study on concentration of aqueous sulfuric acid solution by multiple-effect membrane distillation[J]. *Desalination*, 2012, 307: 34-41.
- [12] ZHANG G, ZHANG Q, ZHOU K. Study on concentrating sulfuric acid solution by vacuum membrane distillation[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 1999, 6(2): 99-102.
- [13] 李潜, 朱红力, 赵丽珍. 萃取膜蒸馏法处理钛白废酸的研究[J]. *江苏化工*, 2004(5): 42-46.
- LI Qian, ZHU Hongli, ZHAO Lizhen. Study on disposal of waste acid in titania production by extraction-vacuum membrane distillation process[J]. *Jiangsu Chemical Industry*, 2004(5): 42-46. (in Chinese with English abstract)
- [14] ZHOU S H, LIU X Y, BIAN Y N. Energy, exergy and exergoeconomic analysis of a combined cooling, desalination and power system[J]. *Energy Conversion Management*, 2020, 218: 1-18.
- [15] AHMED K A, NATARAJAN E. Numerical investigation on the effect of toroidal rings in a parabolic trough receiver with the operation of gases: An energy and exergy analysis[J]. *Energy*, 2020, 203: 1-19.
- [16] JIANG H, ZHANG Z Y. Design and evaluation of a parallel-connected double-effect mechanical vapor recompression evaporation crystallization system[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 179: 1-10.
- [17] LI J F, ZHOU W C, FAN S Q, et al. Bioethanol production in vacuum membrane distillation bioreactor by permeate fractional condensation and mechanical vapor compression with polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 268: 708-714.
- [18] WANG Y N, QIU B Y, XIAO Z Y, et al. Hybrid desalination system of mechanical vapor recompression based on membrane distillation[J]. *Membrane Water Treatment*, 2021, 12(3): 115-123.
- [19] 赵林, 吴小华, 孙东亮, 等. 乙醇超重力 MVR 热泵精馏系统仿真及优化研究[J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(3): 679-684.
- ZHAO Lin, WU Xiaohua, SUN Dongliang, et al. Simulation and optimization study of ethanol-water high gravity MVR heat pump distillation system[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2022, 43(3): 679-684. (in Chinese with English abstract)
- [20] 李帅旗, 王汉治, 冯自平, 等. 耦合过热蒸汽干燥的 MVR 蒸发结晶系统热力性能分析[J]. *化工进展*, 2020, 39(2): 439-445.
- LI Shuaiqi, WANG Hanzhi, FENG Ziping, et al. Performance analysis of a MVR evaporative crystallization system coupled with super-heated steam drying technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(2): 439-445. (in Chinese with English abstract)
- [21] KIM Y, KIM D K, AMANO Y, et al. Performance of single- and double-effect operable mechanical vapor recompression desalination system adaptable to variable wind energy[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(9): 4606-4612.
- [22] WANG H Z, LI S Q, HUANG C, et al. Performance analysis of a mechanical vapor recompression zero-emission system with water-injected compressor[J]. *Energy Procedia*, 2018, 152: 863-868.
- [23] 郝维维. 热泵膜蒸馏系统研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
- HAO Weiwei. Study on Heat Pump Membrane Distillation System[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [24] KIM Y D, THU K, CHOI S H. Solar-assisted multi-stage vacuum membrane distillation system with heat recovery unit[J]. *Desalination*, 2015, 367: 161-171.
- [25] CHIAM C K, SARBATLY R. Study of the rectangular cross-flow flat-sheet membrane module for desalination by vacuum membrane distillation[J]. *Chemical Engineering & Processing*, 2016, 102: 169-185.
- [26] HOG H S, LI W, GU C Z. Performance study on a mechanical vapor compression evaporation system driven by Roots compressor[J]. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 2018, 125: 343-349.
- [27] 梁林, 韩东, 彭涛. 机械蒸汽再压缩硫酸铵废水处理系统的分析[J]. *化学工程*, 2012, 40(8): 74-78.
- LIANG Lin, HAN Dong, PENG Tao. Exergy analysis of system for ammonium sulfate wastewater treatment with mechanical vapor recompression[J]. *Chemical Engineering*, 2012, 40(8): 74-78. (in Chinese with English abstract)
- [28] 刘燕, 裴程林, 王智, 等. 两效机械蒸汽再压缩蒸发系统性能分析[J]. *现代化工*, 2016, 36(5): 130-132, 134.
- LIU Yan, PEI Chenglin, WANG Zhi, et al. Performance analysis of two-stage mechanical vapor recompression evaporation system[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(5): 130-132, 134. (in Chinese with English abstract)
- [29] 刘少武, 齐焉, 刘东. 硫酸工作手册[M]. 南京: 东南大学出版社, 2001, 2.
- [30] 沙业汪, 孙仲坡. 硫酸工艺设计手册[M]. 南京: 化工部硫酸工业科技情报中心站出版社, 1990.
- [31] 孙文. 两级机械蒸汽再压缩系统热力特性与优化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

- SUN Wen. Research on Thermodynamic Characteristics and Optimization of Two-stage Mechanical Vapor Recompression System[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018. (in Chinese with English abstract)
- [32] SI Z T, HAN D, GU J M, et al. Exergy analysis of a vacuum membrane distillation system integrated with mechanical vapor recompression for sulfuric acid waste treatment[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 178: 1-13.
- [33] 韩东, 彭涛, 梁林. 基于蒸汽机械再压缩的硫酸铵蒸发结晶实验[J]. *化工进展*, 2009, 28(S1): 187-189.
- [34] 梁林. 处理高浓度含盐废水的机械蒸汽再压缩系统设计及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.
- LIANG Lin. Design and Performance Research of Mechanical Vapor Recompression System for Treating High Concentration Saline Wastewater[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [35] 李金平, 王航, 王兆福, 等. 甘南藏区太阳能主被动联合采暖系统性能[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(21): 1-7.
- LI Jinping, WANG Hang, WANG Zhaofu, et al. Performance of solar active-passive combined heating system in Tibetan areas of southern Gansu[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(21): 1-7. (in Chinese with English abstract)
- [36] 梁林, 韩东. 蒸汽机械再压缩蒸发器的实验[J]. *化工进展*, 2009, 28: 358-360.
- [37] 张旸, 任建勋, 陈泽敬. 压缩式热泵膜蒸发系统的分析与试验研究[J]. *工程热物理学报*, 2005, 26(1): 107-109.
- ZANG Yang, REN Jianxun, CHEN Zejing. Experimental studies on vapor compress heat pump membrane distillation system [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2005, 26(1): 107-109. (in Chinese with English abstract)

Characteristics analysis of the combined system for the mechanical vapor recompression and vacuum membrane distillation of sulfuric acid wastes

SI Zetian¹, CHEN Ping², REN Xiujin¹, XIANG Jiawei^{1*}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China;

2. Zhejiang Academy of Special Equipment Science, Hangzhou 310020, China)

Abstract: In order to efficiently recover and treat sulfuric acid waste produced in the industrial and agricultural production and utilization process, a combined system of mechanical vapor recompression (MVR) and vacuum membrane distillation (VMD) was proposed and designed in this paper. A compressor was employed to compress the secondary vapor evaporated from the sulfuric acid solution in the VMD module. Then, the compressed vapor with a higher pressure and temperature was used to heat the feed solution in the heat exchanger, which not only recovered the latent heat of internal secondary vapor but also saved the external heat source and cooling water. The proposed system could complete the entire evaporation process by itself, and realize the efficient recovery and utilization of sulfuric acid waste through the complement advantages of VMD and MVR. Firstly, mathematical models were established in the light of the mass and energy conservation principles, the system experimental setup was constructed and then the experiments were carried out to verify the accuracy and reliability of the established mathematical models as well as the feasibility of MVR coupled with VMD. Then, the calculation program of thermodynamic performance was then developed and solved by the iteration with the aid of the Matlab software. The effects of operating parameters including feed concentration, feed temperature, feed velocity and permeate side pressure on thermodynamic characteristics were investigated. The following conclusions could be obtained: A series of experiments were carried out with the tap water as feed, under the conditions of feed temperature, feed velocity, permeate side pressure and heat transfer temperature difference of heat exchanger were 358.15 K, 2.8 m/s, 54.0 kPa and 2 K, membrane flux and condensate water conductivity were tested to be 1.6 kg/(m²·h) and 48 μS/cm, and specific heating energy consumption (S_{hec}) and performance coefficient (C_{op}) were found to be 71.88 kWh/t and 8.88. The simulated results indicated that when the heat transfer temperature difference of the heat exchanger was constant, increasing the feed concentration increased the saturation temperature difference between inlet solution and outlet vapor of the VMD module (ΔT_{VMD}) and saturation temperature difference between inlet vapor and outlet vapor of the compressor (ΔT_{com}), which led to the increase of the compression ratio and power consumption of the compressor while the decrease of the C_{op} ; increasing the feed temperature, feed velocity and permeate side pressure would decrease the values of ΔT_{VMD} and ΔT_{com} , resulting in the decrease of the compression ratio and power consumption of the compressor while the increase of the C_{op} . Compared with single-effect evaporation, double-effect evaporation, three-effect evaporation and MVR systems, the separation efficiency of VMD, Heat pump-VMD and MVR-VMD systems was up to 99.9%, with obvious advantages in separation performance. However, compared with VMD and Heat pump-VMD systems, the current MVR-VMD system was more efficient and energy-saving. Obviously, considering the characteristics of separation and energy saving, the MVR-VMD system has greater advantages and broad prospects for development and application.

Keywords: sulfuric acid; membrane distillation; membrane flux; mechanical vapor recompression; unit heating energy consumption; energy saving