

## 工业技术

# 蒸汽侧抽真空金属烧结多孔毛细芯 浓缩乙二醇水溶液的实验研究

郝良伟<sup>1</sup>, 徐宏<sup>1</sup>, 李明<sup>1,2</sup>, 曹军<sup>1\*</sup>

(1. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237;

2. 中国石化大连(抚顺)石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

**摘要:** 为了降低乙二醇脱水浓缩工艺中的能耗, 利用工业低温余热, 基于金属表面与二元混合溶液不同液体分子之间相互作用力的差异, 设计了一种多孔金属毛细芯强化乙二醇水溶液浓缩的蒸汽侧抽真空平板式毛细芯蒸发系统。基于此方法, 对质量分数为 10% 的乙二醇水溶液进行了蒸发浓缩实验。结果表明, 抽真空毛细蒸发存在 3 种蒸发状态; 溶液进口温度高于 70℃ 时蒸发效果明显, 且真空度与浓缩效果呈正相关。系统在 0.088 MPa 以上时有较为明显的浓缩效果; 入口浓度升高对浓缩效果具有促进与抑制两方面作用, 最佳浓缩效果的入口质量分数范围为 35%~42.5%。该方法在传统闪蒸的基础上, 进一步利用了多孔结构毛细芯金属表面能对二元溶液分子作用力的差异, 从而造成 2 种溶液组分相对挥发度增大, 一定程度上强化了二元溶液的分离效果。

**关键词:** 金属烧结毛细芯; 毛细蒸发; 乙二醇; 抽真空

中图分类号: TE65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0192-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.041

## Experimental study on concentration of ethylene glycol aqueous solution by vapor-side vacuuming through metal sintered capillary core

HAO Liang-wei<sup>1</sup>, XU Hong<sup>1</sup>, LI Ming-yi<sup>2</sup>, CAO Jun<sup>1\*</sup>

(1. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Dalian (Fushun) Research Institute of Petroleum and Petrochemical, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

**Abstract:** In order to reduce energy consumption in concentrating ethylene glycol aqueous solution and utilize low-temperature industrial waste heat, a vapor-side vacuuming flat capillary vaporization system is designed for concentrating ethylene glycol aqueous solution, based on the differences in interaction between metal surface and different liquid molecules in binary mixed solution. Based on this method, an evaporation concentration experiment is performed for a 10% ethylene glycol aqueous solution. The results show that there are three evaporation states for vacuuming capillary evaporation. The evaporation effect is obvious when the temperature of solution at inlet is higher than 70℃, and the vacuum degree shows a positive correlation with the concentrating effect. This system has a more obvious concentration effect when the pressure surpasses 0.088 MPa. An increasing inlet concentration has the effects of both promoting and inhibiting the concentration effect, and the optimal concentration effect can be achieved when the inlet concentration is in the ranges of 35%–42.5%. Based on the traditional flashing method, this method utilizes the differences interaction between metal surface and different liquid molecules in a binary mixed solution, resulting in an increase in the relative volatility of two solution components, which enhances the separation of the binary solution.

**Key words:** metal sintered capillary core; capillary evaporation; ethylene glycol; vacuuming

乙二醇是一种重要的有机化学原料, 2015 年全球产量 2 846.7 万 t, 预计到 2020 年可以达到 3 963.7 万 t<sup>[1]</sup>。国内的乙二醇生产工艺中, 应用最广泛的为环氧乙烷直接水合法<sup>[2]</sup>, 需要开展后续的脱水工艺才能得到高纯度的乙二醇。传统的乙二醇脱水方法是“蒸发+精馏”, 通过改善原有工艺, 优化

装置操作条件可以降低系统能耗<sup>[3]</sup>, 但是整个系统仍然较为复杂, 工艺流程比较长。在新型的乙二醇水溶液浓缩工艺中, 渗透蒸发研究比较广泛<sup>[4-9]</sup>, 但新型膜技术存在膜通量小、膜材料制备复杂的问题。因此, 有必要研究新的分离技术来解决乙二醇的分离问题。

收稿日期: 2019-09-28; 修回日期: 2020-04-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51776074); 上海市自然科学基金项目(18ZR1409000); 中国石化重大(重点)科技项目(318016-10)

作者简介: 郝良伟(1994-), 男, 硕士生; 曹军(1981-), 男, 助理研究员, 主要从事过程强化的研究, 通讯联系人, 021-64253810, caojun@ecust.edu.cn。

金属粉末烧结多孔毛细芯具有质轻、比表面积大、毛细力大、传热效率高以及耐腐蚀等优点,在环路热管中得到了广泛的应用<sup>[10]</sup>。最早采用毛细材料进行分离应用的是 Yeh 等<sup>[11]</sup>,后由 Abu 等<sup>[12]</sup>改进为不锈钢多孔毛细筛板分离工艺。胡运通等<sup>[13]</sup>通过实验发现,毛细填料对乙醇-乙酸乙酯的分离具有有利影响。章先涛等<sup>[14]</sup>设计了一种新型的开路式毛细芯结构,并成功应用在海水淡化系统中,证实了多孔毛细芯用于溶液蒸发浓缩的可行性。Wu 等<sup>[15]</sup>提出了一种利用金属毛细芯浓缩乙二醇水溶液的分离方法,实现了在 150℃ 的加热温度下浓缩乙二醇水溶液,得到的冷凝液中乙二醇质量分数为 1%。

由于工业中存在大量温度低于 100℃ 的低温余热,如果能将此部分余热用于乙二醇水溶液的浓缩过程,是对能量利用的极大提升。本文中设计了一种新型的平板式蒸汽侧抽真空金属烧结毛细蒸发系统,在较低温度下更好地实现了乙二醇水溶液的蒸发浓缩。环氧乙烷直接水合法粗产品质量分数为 10% 左右<sup>[16]</sup>,因此以质量分数为 10% 的乙二醇溶液为实验工质,探索了不同进口温度、真空度和初始浓度下的浓缩规律,为以乙二醇水溶液为代表的二元混合溶液分离提供一种在较低温度下实现的有效方法。

## 1 抽真空金属烧结毛细芯浓缩乙二醇水溶液的实验原理与系统构建

### 1.1 实验原理

(1) 传热流动方面:毛细芯的内部结构具有较大的比表面积,可以增大传热面积。毛细孔内具有的毛细力提高了传质能力,互相联通的结构能够提供丰富的气化核心,降低过热温度,强化沸腾传热。

(2) 传质分离方面:多元醇水溶液填充于多孔毛细芯中时,毛细芯多孔结构与液体接触形成固-液相互作用力,该作用力会降低液体中每种组分的饱和蒸气压。根据 Abu Al-Rub 和 Datta 建立的模型<sup>[17]</sup>:

$$p_i^s/p_{i,0}^s = \exp[C_i^E - \Delta\bar{H}_{i,0}^E/RT - 2\sigma_{i1}\bar{V}_{i1}/rRT] \quad (1)$$

式中, $p_{i,0}^s$  为泡点温度下纯液体的饱和蒸气压; $p_i^s$  为给定温度下微孔内液体蒸气压; $C_i^E$  为组分  $i$  过量蒸气压常数; $\Delta\bar{H}_{i,0}^E$  为组分  $i$  的过量摩尔蒸发焓,由固-液相互作用力产生; $R$  为气体常数; $r$  为孔的半径; $\bar{V}_{i1}$

为组分  $i$  的体积分数; $\sigma_{i1}$  为组分  $i$  的表面张力; $T$  为热力学温度。

可以看到,随着孔径的减小以及过量焓  $\Delta\bar{H}_{i,0}^E$  的增大,毛细孔内液体组分的蒸气压  $p_i^s$  随之减小。此外,根据开尔文公式<sup>[18]</sup>可得:

$$RT\ln(p_r/p_0) = 2\sigma M/\rho r \quad (2)$$

式中, $p_r$  为半径为  $r$  的凹液面饱和蒸气压; $p_0$  是平液面饱和蒸气压; $\sigma$  为液体在固体表面的表面张力; $M$  为液体摩尔质量; $\rho$  为液体密度。

由于毛细孔内液体为凹液面,即  $r < 0$ ,此时毛细孔内蒸气压小于相同温度下的饱和蒸气压。

基于以上 2 种机理,液体各组分在毛细孔内实际蒸气压的减小程度不同,对于非共沸的乙二醇水溶液,固-液相互作用力和表面张力差异等因素也会产生额外的分离效果。

### 1.2 实验系统的设计与构建

平板式毛细芯抽真空乙二醇浓缩系统如图 1 所示。乙二醇水溶液经由预热器加热之后,流入水平放置的金属毛细芯蒸发器。蒸发器为圆柱结构,内部被毛细芯分隔为 2 层。经过预热的乙二醇水溶液从位于下层的进液口流入,而毛细芯顶部开有抽气口。当液体充满毛细芯时,由于多孔毛细芯的孔径(曲率半径)可以在一定程度上改变 2 种组分的气液平衡关系和饱和蒸气压,进而增大乙二醇与水的相对挥发度,强化分离过程。相对挥发度用  $\alpha$  表示,其中  $y_A$  是气相中水的摩尔分数, $x_A$  是液相中水的摩尔分数, $y_B$  是气相中乙二醇的摩尔分数, $x_B$  是液相中乙二醇的摩尔分数:

$$\alpha = (y_A/x_A)/(y_B/x_B) > 1$$

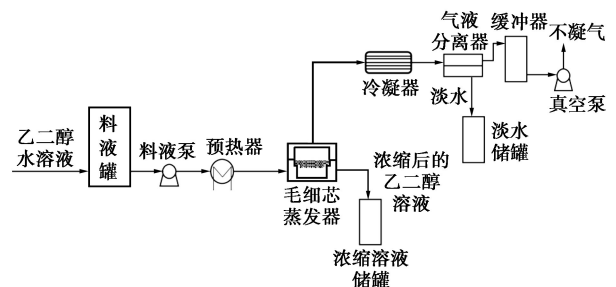


图 1 蒸汽侧抽真空平板式毛细芯乙二醇浓缩系统示意图

在真空泵提供的负压环境下,低沸点的水更容易被大量蒸出,从而使乙二醇在毛细芯的蒸汽侧表面集中,经过浓缩的乙二醇水溶液从蒸发器排出到浓缩罐。负压环境与毛细力为蒸发提供源源不断的

原料液。蒸出的气体经由冷凝器冷凝之后,液态部分收集在冷凝罐中,不凝性气体由真空泵排出。蒸发器采用 PC 塑料材质,具有满足实验要求的耐温性与保温性,可以观察到蒸发室内反应情况与液面高度。在实验管路中设置有 2 个测温点,分别测量加热管路温度与进口温度。

### 1.3 蒸发器的构建

蒸发器是蒸发分离的主要场所,图 2 所示分别为烧结完成的毛细芯、模具和蒸发器结构。毛细芯为直径 80 mm、厚 20 mm 的圆柱型平板,由粒径为 1  $\mu\text{m}$  的铜粉烧结而成,孔隙率为 32.18%。图 3 为毛细芯的 SEM 图像,可以观察到毛细芯内部存在 2~4  $\mu\text{m}$  与 300 nm~1  $\mu\text{m}$  的 2 种尺寸的毛细孔,较大孔径的毛细孔有利于工质的运输,较小孔径的毛细孔有利于蒸发分离的发生。

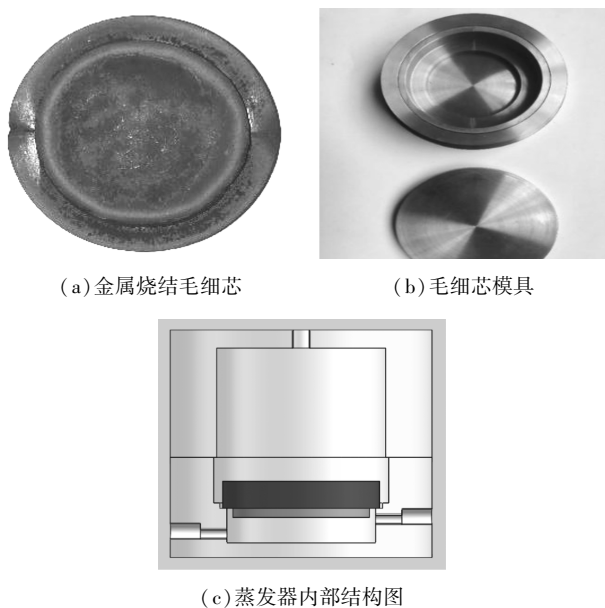


图 2 毛细芯与蒸发器示意图

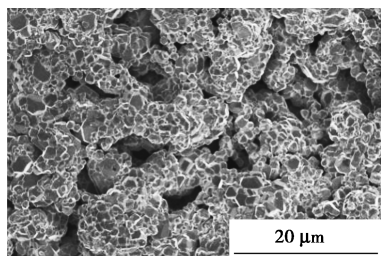


图 3 毛细芯 SEM 图像

### 1.4 实验系统工况条件

设计了 3 组工况条件,分别研究溶液进口温度、真空度以及进口浓度对蒸发器浓缩效果的影响,如表 1 所示,其中  $T_{in}$  为进口温度, $p_v$  为真空度, $w_{in}$  为

进口质量分数, $r$  为进液流速, $t$  为蒸发时间。根据经验设定溶液的流动速度为 4 mL/min。

表 1 各组实验条件表

$T_{in}/^{\circ}\text{C}$	$p_v/\text{MPa}$	$w_{in}/\%$	$r/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	$t/\text{min}$
47.5~77	0.097	10	4	30
77	0.088~0.097	10	4	30
72	0.097	6~55	4	30

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液蒸发状态分析

在不同的工况条件下,毛细芯内液体所表现出的蒸发状态有所不同,最终的蒸发分离效果也有所差异。根据毛细芯表面产生气泡的位置分布与剧烈程度,大致可以分为 3 种状态。

(1) 微弱蒸发状态:当温度与真空度较低时,无法达到液体中任何一种组分的沸腾条件,有微小气泡在毛细芯孔隙内均匀分布,气泡形成时间较长。此状态下仅存在微弱的蒸发现象,分离效率很差。

(2) 固定位置沸腾状态:随着真空度逐渐升高,气泡直径增大,一段时间后毛细芯表面某一处突然逸出大量气泡,同时其他位置气泡减少,如图 4(a) 所示。虽然此时分离效果强于微弱蒸发状态,但是其中部分气泡源于上下表面压差形成的卸压通道,对蒸发分离没有促进作用,同时会抑制毛细芯其他部位的蒸发。

(3) 整体沸腾状态:当温度与真空度到达一定范围后,毛细芯表面多处均可以观察到沸腾现象,蒸发器内为稳定剧烈的蒸发状态,如图 4(b) 所示。在高压差与较高温度下,液体相变发生剧烈,并且在较短时间内形成稳定蒸发状态,卸压通道无法形成。

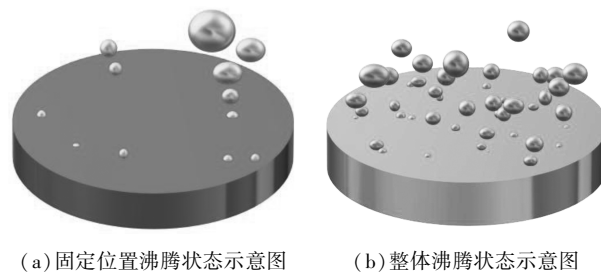


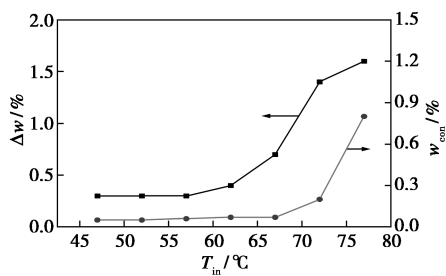
图 4 蒸发状态示意图

### 2.2 不同工况条件对乙二醇水溶液浓缩效果的影响

#### 2.2.1 乙二醇水溶液入口温度的影响

第 1 组实验条件下结果如图 5 所示。可以看

出,系统实现了低温下乙二醇水溶液的浓缩,该温度低于常规乙二醇浓缩的温度。当温度高于70℃时,温度对蒸发分离的促进作用明显。在低于70℃时得到的冷凝液中乙二醇质量分数低于0.1%,低于其他分离方法中1%的含量<sup>[15]</sup>,说明蒸汽中绝大部分为水,结果比较理想。随着入口温度升高,乙二醇的蒸发程度逐渐增强,在72.5℃以上时冷凝液浓度出现明显升高。

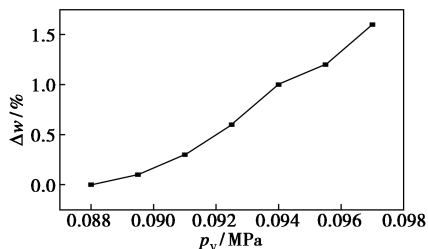


$\Delta w$  为乙二醇水溶液进出口浓度差; $w_{con}$  为冷凝液中乙二醇浓度; $T_{in}$  为入口温度

图5 进口温度对乙二醇水溶液进出口浓度差的影响

### 2.2.2 毛细芯蒸汽侧真空度的影响

第2组实验条件下结果如图6所示。在真空度高于0.088 MPa时,蒸发器内蒸发现象明显。随着真空度增大,进出口浓度差逐渐增大,当真空度达到0.097 MPa时,进出口浓度差达到1.6%。这是由于真空导致非共沸的乙二醇水溶液沸点降低,随着真空度的升高,水的沸点降低得更加明显甚至低于预热温度,出现剧烈的蒸发乃至沸腾状态,而乙二醇的蒸发强化程度低于水组分,从而使实验中浓缩效果更加明显。



$\Delta w$  为乙二醇水溶液进出口浓度差; $p_v$  为真空度

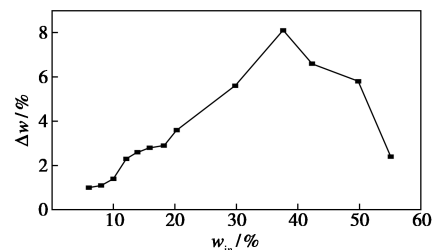
图6 真空度对乙二醇水溶液进出口浓度差的影响

从实验结果中可以看出,原料液通过毛细蒸发系统后,质量分数提高了1.5%。毛细芯的厚度不能满足芯内液体完全蒸发导致浓缩效果不理想。后续增加毛细芯厚度,同时改进孔隙结构,可以改善浓

缩效果。

### 2.2.3 乙二醇水溶液初始浓度的影响

第3组实验条件下结果如图7所示。当原料液质量分数在10%附近时,对浓缩效果的影响是正相关的。随着进口质量分数的升高,浓度差曲线呈现出先升高后下降的规律。进口质量分数在37.5%时达到最大,进出口质量分数差可以达到8.1%。一方面水在混合溶液中相对挥发度更高,随着水的占比减小,分离出相同量的水对质量分数影响逐渐增大。另一方面,随着乙二醇水溶液质量分数的增大,根据拉乌尔定律,溶液中水在平衡状态下的蒸气压降低,减弱了分离效果,并且溶液黏度随乙二醇质量分数增加而提高,使液体通过毛细芯孔道的阻力增大,溶液的蒸发越来越困难。在以上2方面共同影响下,浓缩效果呈现出先升高后下降的趋势。



$\Delta w$  为乙二醇水溶液进出口浓度差; $w_{in}$  为进口浓度

图7 不同进口浓度下实验结果

## 3 结论

设计了一种平板式蒸汽侧抽真空的金属烧结毛细芯蒸发实验系统,乙二醇水溶液经由低温热源预热之后,在一定真空度的条件下进行了浓缩分离实验。实验结果发现,系统对乙二醇水溶液具有良好的蒸发浓缩效果,且得到的冷凝液中乙二醇的质量分数比直接加热的方式更低。具体实验中发现以下规律:①抽真空毛细蒸发有3种状态,其中整体沸腾状态对工质浓缩分离具有良好的促进作用;②在温度高于70℃时,对工质的蒸发影响较为明显,并且随进口温度上升,浓缩效果增加;③真空度达0.088 MPa以上时产生蒸发浓缩现象,并且真空度与浓缩效果呈正相关,高真空度是系统运行的保证;④随着出口质量分数上升,浓缩效果先上升后下降,最佳浓缩效果的入口质量分数范围为35%~42.5%。

本文中提出的方法在传统闪蒸的基础上,进一步利用了多孔结构毛细芯金属表面能对二元溶液分子作用力的差异,从而造成2种溶液组分相对挥发

度增大,一定程度上强化了二元溶液的分离效果,且对工业上的低温余热进行了利用,经实验证明是一种有效的乙二醇水溶液分离手段。后续研究将通过优化毛细芯的孔径结构以及材质等方式,进一步提升浓缩效率。

### 参考文献

- [1] 丁国荣.国内外乙二醇市场分析及预测[J].乙醛醋酸化工, 2017,(5):17-21.
- [2] 庞纪峰,郑明远,姜宇,等.乙二醇生产和精制技术研究进展[J].化工进展,2013,32(9):2006-2014.
- [3] 赵克品.乙二醇浓缩脱水与精制系统操作条件的优化[J].计算机与应用化学,2014,31(6):751-754.
- [4] Chapman P D, Oliveira T, Livingston A G, *et al.* Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 318(1/2):5-37.
- [5] Qiao Z, Wu Y, Li X, *et al.* Molecular simulation on the separation of water/ethanol azeotropic mixture by poly(vinyl alcohol) membrane[J]. Fluid Phase Equilibria, 2011, 302(1/2):14-20.
- [6] Lin L, Wang G, Qu H, *et al.* Pervaporation performance of crosslinked polyethylene glycol membranes for deep desulfurization of FCC gasoline[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1/2):651-658.
- [7] Founad E A, Feng X. Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions; Effects of operating conditions and concentration polarization[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 323(2):428-435.
- [8] Peivasti M, Madandar A, Mohammadi. Effect of operating conditions on pervaporation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures[J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2008, 47(7):1069-1074.
- [9] Du J R, Chakma A, Feng X. Dehydration of ethylene glycol by pervaporation using poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate)/ polysulfone composite membranes[J]. Separation & Purification Technology, 2008, 64(1):63-70.
- [10] Rosenfeld J H, North M T. Porous media heat exchangers for cooling of high-power optical components[J]. Optical Engineering, 1995, 34(2):335-341.
- [11] Yeh G C, Shah M S, Yeh B V. Vapor-liquid equilibrium of nonelectrolyte solutions in small capillaries. I. Experimental determination of equilibrium composition[J]. Langmuir, 1986, 2(1):90-96.
- [12] Abu Al-Rub F A, Datta R. Isothermal vapor-liquid equilibrium of ethanol-water mixture + acetone mixtures inside capillary porous plates[J]. separation Science and Technology, 2000, 35(14):2203-2225.
- [13] 胡运通,艾波,许保云,等.活性填料对乙酸乙酯-乙醇共沸物气液平衡的影响[J].化学工程,2019,47(6):32-36,41.
- [14] 章先涛,江浩庆,阚伟民,等.毛细力驱动海水淡化[J].中国科学:技术科学,2015,45(6):654-660.
- [15] Wu H, Xu H, Cao J. Experimental study on the concentration of ethylene glycol aqueous solution by metal powder sintered porous capillary wicks[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2018, 91:77-83.
- [16] 丰存礼.国内乙二醇生产工艺技术情况与市场分析[J].化工进展,2013,32(5):1200-1204.
- [17] Al-Rub F A A. Prediction of vapor-liquid equilibrium inside capillary porous plates[J]. Chemical Engineering & Technology, 2002, 25(12):1171-1175.
- [18] Nik O G, Moheb A, Mohammadi T. Separation of ethylene glycol/water mixtures using NaA zeolite membranes[J]. Chemical Engineering & Technology, 2006, 29(11):1340-1346. ■
- (上接第 191 页)
- [5] Sano T, Yanagishita H, Kiyozumi Y, *et al.* Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation[J]. J Membr Sci, 1994, 95(3):221-228.
- [6] Dong Y R, Nakao M, Nishiyama N, *et al.* Gas permeation and pervaporation of water/alcohols through the microporous carbon membranes prepared from resorcinol/formaldehyde/quaternary ammonium compounds[J]. Sep Purif Technol, 2010, 73(1):2-7.
- [7] Tanaka S, Yasuda T, Katayama Y, *et al.* Pervaporation dehydration performance of microporous carbon membranes prepared from resorcinol/formaldehyde polymer[J]. Fuel & Energy Abstracts, 2011, 379(1-2):52-59.
- [8] Yoshimune M, Mizoguchi K, Haraya K. Alcohol dehydration by pervaporation using a carbon hollow fiber membrane derived from sulfonated poly(phenylene oxide)[J]. J Membr Sci, 2013, 425-426 (Complete):149-155.
- [9] Kitao S, Asaeda M. Separation of organic acid/water mixtures by thin porous silica membranes[J]. J Chem Eng Jpn, 1990, 23(3):367-370.
- [10] Veen H M, Delft Y C, Engelen W R, *et al.* Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes[J]. Sep Purif Technol, 2001, 22(1-3):361-366.
- [11] Lakhya J, Paivi M. Shape selectivity and acidity effects in glycerol acetylation with acetic anhydride: Selective synthesis of triacetin over Y-zeolite and sulfonated mesoporous carbons[J]. Journal of Catalysis, 2015, 329:237-247.
- [12] Laleh E, Su C. The role of external acidity of meso-microporous zeolites in determining selectivity for acid-catalyzed reactions of benzyl alcohol[J]. Journal of Catalysis, 2016, 335:165-174.
- [13] 胡林彦,谢素娟,王清遐,等.无导向剂直接水热合成小粒径的 NaY 分子筛[J].催化学报,2007,28(9):761-765. ■