

文章编号:1671-6833(2012)03-0091-04

膜分离法回收不凝气中乙醇/水蒸气的实验研究

李洪亮,王战辉,姚银娇,于海越

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘要:模拟传统发酵,将PTFE膜用于不凝气中乙醇/水蒸气的分离,研究了不凝气中乙醇浓度、进料温度、膜后真空度等操作条件对膜分离性能的影响,并对PTFE膜和ePTFE膜进行比较。结果表明,PTFE膜渗透通量随着气体中乙醇摩尔分数、进料温度、膜后真空度的增加而增加,温度与渗透通量符合Arrhenius方程。PTFE膜分离因子随气体中乙醇摩尔分数、进料温度的增加而增加,随膜后真空度的增加而减小。ePTFE膜相对于PTFE膜来说,具有较高的渗透通量,分离效果较好,有利于乙醇/水蒸气的分离。

关键词:PTFE;ePTFE;膜分离;乙醇/水

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.03.023

0 引言

目前,实现工业化的气体分离技术可分为三大主流:深冷法、变压吸附法、膜分离法^[1]。膜分离技术与传统的分离方法相比,具有节能、高效、操作简单、使用方便、不产生二次污染等优点,受到越来越多的关注^[2-3]。目前主要用于氢的分离和回收,氧、氮的富集,二氧化碳的分离回收,有机蒸气的回收和空气脱水等方面^[6-8]。

在发酵过程中,酵母菌是兼性厌氧真核微生物,在有氧的条件下,它能把葡萄糖分解成二氧化碳和水,有氧条件下酵母菌生长较快;而在缺氧的情况下,它能把葡萄糖分解成酒精和二氧化碳,而酒精含量一般较低,如何提高酒精浓度越来越受到人们的重视。考虑模拟传统发酵,采用膜分离方法来提高二氧化碳气体中的乙醇/水蒸气的浓度。

在膜两侧混合气体各组分分压差的驱动下,不同气体分子透过膜的速率不同,渗透快的气体在渗透侧富集,而渗透速率慢的气体则在原料侧富集。气体膜分离过程正是借助它们之间在渗透速率上的差异来实现分离的过程^[9]。基于此原理,笔者模拟酵母发酵,对PTFE膜及ePTFE膜分离二氧化碳中的乙醇/水蒸气进行了实验研究。

1 实验部分

1.1 膜材料

试验用膜为聚四氟乙烯膜(PTFE)和膨体聚四氟乙烯膜(ePTFE),两种膜的直径为 $\Phi 100$ mm,膜的有效面积为 70.882 cm^2 ,厚度 $65\text{ }\mu\text{m}$,孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔膜。由北京北方伟业有限公司提供。

1.2 试验装置及方法

实验装置及流程如图1所示,原料液瓶置于恒温水浴中,保持恒定温度,利用料液上部的温度计测量气体温度,从储气瓶出来的二氧化碳经缓冲罐缓冲后流经流量计进入原料瓶,鼓泡,当料液瓶上部气相空间温度稳定,达到气液平衡状态时,二氧化碳气体携带气相乙醇/水进入膜组件进行分离,未透过膜部分经过冷阱进行冷凝,渗透过膜的气相部分通过循环水式真空泵抽真空和冷阱冷凝收集,储存在收集瓶中,并用可见分光光度计测定其组成,不凝气及极少量未冷凝的蒸气依次通过缓冲瓶、真空泵后放空。

1.3 膜的性能指标

膜下游冷阱温度控制在 255 K ,此时,渗透侧二氧化碳气体还未达到冷凝温度,因此膜下游冷阱中收集的为渗透侧乙醇/水蒸汽冷凝液。膜的性能指标主要有渗透通量 J 和分离因子 α 两个参数

收稿日期:2011-12-28;修订日期:2012-02-15

基金项目:国家科技支撑计划资助项目(2007BAD66B04)

作者简介:李洪亮(1962-),男,河南许昌人,郑州大学副教授,主要从事设备节能与强化、现代分离技术等研究, E-mail:lihongliang@zzu.edu.cn.

评价,相应的计算公式为:

$$\alpha = (y_i/y_j)/(x_i/x_j); \quad (1)$$

$$J = m/At. \quad (2)$$

式中: y_i, y_j 为渗透液中乙醇和水的质量分数; x_i, x_j 为料液中乙醇和水的质量分数; m 为渗透液质量, g; t 为渗透汽化时间, h; A 为膜面积, m^2 .

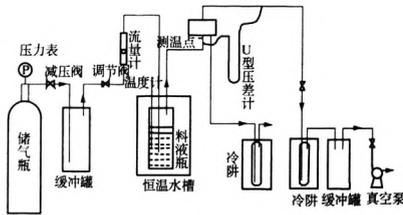


图1 气体分离实验流程图

Fig.1 Experimental flow chart of gas separation

2 实验结果与分析

2.1 PTFE膜的分离性能

实验过程中,二氧化碳气体实际流量为 $0.08 m^3/h$,以不同浓度的乙醇/水蒸气为原料,改变操作温度和膜下游真空度,获得复合膜的分离性能。

2.1.1 进料浓度对膜分离性能的影响

图2为进料浓度对渗透通量和分离因子的影响,如图2(a)所示,在一定的操作温度下,PTFE膜的渗透通量随进料浓度的增加而增加。这是由于膜的溶胀造成的。进料的组成直接影响组分在膜中的溶解度,进而影响到组分在膜中的扩散系数和最终的分离性能。由于PTFE膜的亲有机物性,当乙醇组分的浓度增加时,乙醇在膜中的浓度增大,膜的溶胀度亦随之增加,膜的溶胀减弱了PTFE膜中链节之间的相互作用力,增加了聚合物中的部分自由体积,因此渗透通量有所增加。

进料浓度对分离因子的影响如图2(b)所示,随着混合蒸气中乙醇含量增大,分离因子总体上呈上升的趋势。这是由于PTFE材料本身是强憎水性材料,对乙醇分子具有优先透过性,随着乙醇浓度的增加,乙醇的分压提高,从而使乙醇透过膜的推动力增强,从而乙醇分子被吸附在膜材料的细孔壁面上的量增大,随着吸附程度的加深,细孔的孔径将变小,形成毛细管凝聚作用,阻碍了其他气体组分的通过,从而呈现出对乙醇分子的选择透过性增强,这样就表现出越来越大的分离因子。

2.1.2 温度对膜分离性能的影响

温度是影响膜分离过程的重要因素,它通过影响混合蒸气中各组分在膜中的扩散速度,从而

影响渗透蒸发过程的渗透通量和分离因子。渗透通量随温度变化关系如图3所示,渗透通量随着温度的升高而增加。这是因为随着温度的升高,乙醇在进料侧的蒸气分压增大,从而提高了分离过程的传质推动力;同时,温度升高,PTFE链节的活动度增加,这两个因素导致随着渗透通量增大,温度对渗透通量的影响符合Arrhenius方程。

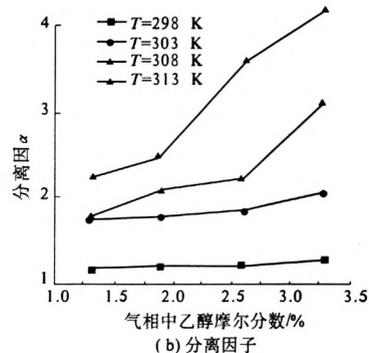
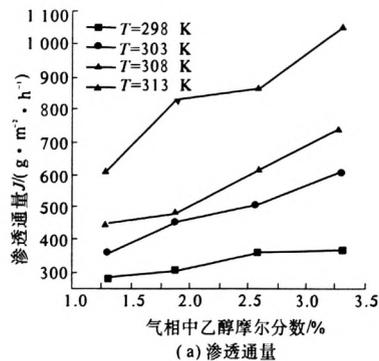


图2 进料浓度对渗透通量和分离因子的影响

Fig.2 Effect of feed concentration on permeation flux and separation factor

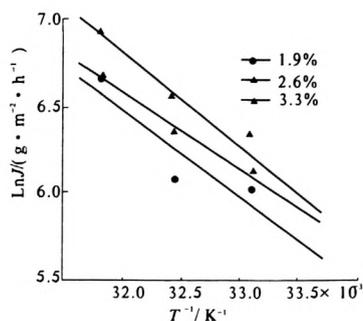


图3 $\ln J$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.3 Relationship between $\ln J$ and $1/T$

由图4可以看出随着温度的升高,分离因子也有所增加。这是由于随着温度升高,聚合物链节

的活度增加,热运动加剧.乙醇和水的溶解度增大,但温度升高对乙醇渗透的作用强于水,而且温度升高乙醇的饱和蒸气压增加幅度高于水增加幅度,使得乙醇的传质推动力增加大于水,有利于乙醇优先透过,因此分离因子增大.

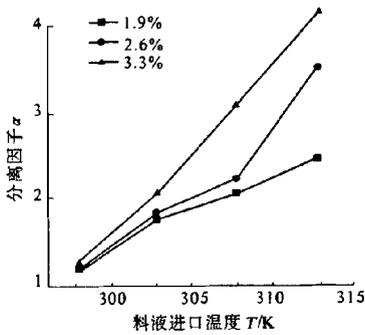


图 4 温度对分离因子的影响

Fig. 4 Effect of temperature on separation factor

2.1.3 膜后真空度对膜分离性能的影响

在进料乙醇摩尔分数为 3.3%, 进料温度为 303 K 下,研究膜下游真空度与渗透通量和分离因子之间的关系.由图 5 可知,随着膜后真空度的提高,渗透通量呈上升趋势.这是由于随着膜后真空度的提高,膜两侧的组分分压差增大,传质推动力增大,因此渗透通量也随之增加.分离因子随着膜后真空度的提高而减小.通常情况下,膜后侧压力的变化对难挥发组分的影响更为明显,膜后真空度的提高导致难挥发组分在膜后侧的相对含量增加,二组分体系中水为难挥发组分,随着膜后侧压力的减小,水的相对含量增加;并且 PTFE 为亲有机物膜,优先渗透组分为乙醇即易挥发组分,随着膜后真空度的提高,渗透通量上升,但是水分子的通量增加幅度要高于乙醇分子,这两个因素造成了分离因子减小.

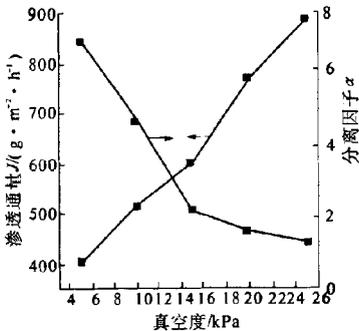


图 5 膜后真空度对渗透通量和分离因子的影响

Fig. 5 Effect of downstream pressure on permeation flux and separation factor

2.2 PTFE 膜与 ePTFE 膜分离性能的比较

2.2.1 进料浓度与膜分离性能之间的关系

在进料温度为 303 K,膜后真空度 15 KPa 下,由图 6 可知 ePTFE 分离因子明显高于 PTFE 膜,这是由于膨体聚四氟乙烯薄膜的内部结构为纤维状,并交织成网,两种膜的渗透通量和分离因子均随着进料浓度的增加而增加,但是 ePTFE 膜的渗透通量和分离因子高于 PTFE 膜.

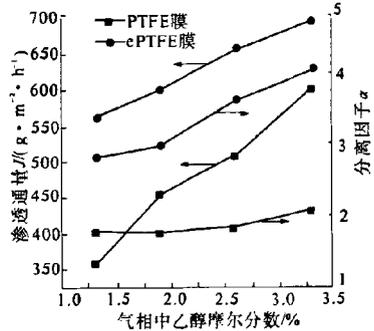


图 6 料液浓度对渗透通量和分离因子的影响

Fig. 6 Effect of feed concentration on permeation flux and separation factor

2.2.2 进料温度与膜分离性能之间的关系

从图 7 可知,随着进料温度的增加,两种膜的渗透通量均呈增大趋势,但是膨体聚四氟乙烯膜的增大幅度较大.分离因子在温度较低时,膨体聚四氟乙烯的分离因子较高,随着温度的升高,膨体聚四氟乙烯膜的分离因子明显下降,可能是由于温度的升高使得膨体聚四氟乙烯膜的自由体积增加,增大了渗透通量,水蒸气在膜孔径的粘附能力增加,由于水分子间的氢键及水分子与聚合物之间的排斥作用,使水分子不再以单分子形式通过聚合物膜,而是以两分子、三分子或四分子等团簇形式渗透通过膜,出现成簇迁移现象,从而降低了分离因子.

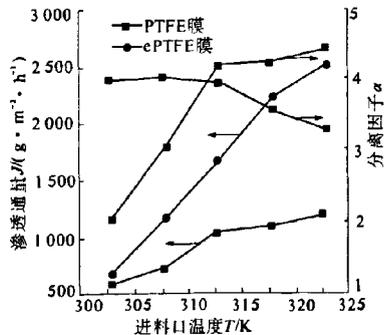


图 7 温度对渗透通量和分离因子的影响

Fig. 7 Effect of temperature on permeation flux and separation factor

2.2.3 膜后真空度与分离性能之间的关系

由图8可知,随着膜后真空度的增加,两种膜的渗透通量均增大,其分离因子均减小,但是聚四氟乙烯膜的分离因子的减小程度较大。

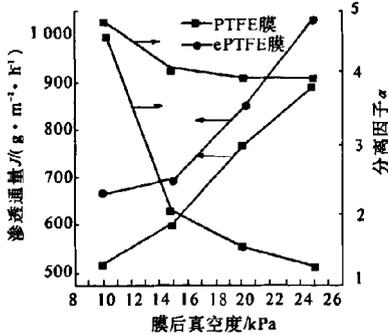


图8 膜后真空度对渗透通量和分离因子的影响

Fig.8 Effect of downstream pressure on permeation flux and separation factor

3 结论

(1) 聚四氟乙烯膜具有良好的亲乙醇性,渗透通量随着进料浓度、膜后真空度和温度的增加而增大;其分离因子随着进料浓度和温度的增加而增大,随着膜后真空度的增加而减小。

(2) 随着温度的升高,聚四氟乙烯膜的渗透通量增大,膜的渗透通量与温度的变化规律与Arrhenius方程基本吻合,即 $\ln J$ 与 $1/T$ 呈线性关系。

(3) 膨体聚四氟乙烯膜相对于聚四氟乙烯膜来说,具有较高的渗透通量和分离因子,分离效果较好。在一定温度下,有助于乙醇/水蒸气的分离。

参考文献:

- [1] 林刚,陈晓惠,金石,等. 气体膜分离原理、动态与展望[J]. 低温与特气,2003,21(4):13-18.
- [2] 汪东. 气体膜分离的原理及其应用于酸性气体净化的研究进展[J]. 化学工业与工程技术,2008,29(5):50-52.
- [3] 董子丰. 气体膜分离技术在石油工业中的应用[J]. 膜科学与技术,2000,20(3):41-43.
- [4] 陈桂娥,韩玉峰,阎剑,等. 气体膜分离技术的进展及其应用[J]. 化工生产与技术,2005,12(5):23-35.
- [5] 周琪,张俐娜. 气体分离膜研究进展[J]. 化学通报,2001,64(1):18-25.
- [6] RICHARD W B. Future directions of membrane gas separation technology [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(6): 1393-1411.
- [7] CUI Zheng, XIANG Yan, ZHANG Tao, et al. Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(1): 111-116.
- [8] SAUFI S M, ISMAIL A F. Fabrication of carbon membranes for gas separation a review [J]. Carbon, 2004, 42(2):241-259.
- [9] 陈勇,王从厚,吴鸣. 气体膜分离技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社. 2004:12-126.

Experimental Study on Recovery of Ethanol/water Vapor in Non-condensable Gas by Membrane Separation

LI Hong-liang, WANG Zhan-hui, YAO Yin-jiao, YU Hai-yue

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To Simulate the traditional fermentation, PTFE membrane is applied in the separation of ethanol/water vapor in the non-condensable gas. This paper not only analyses the operating conditions such as the concentration of ethanol in the non-condensable gas, the temperature and the downstream pressure influence on the membrane's separation performance, but also compares the PTFE membrane with the ePTFE membrane's influence on separation. The result shows that with the increase of the concentration of ethanol in gas, the temperature and the downstream pressure, the PTFE membrane's permeation flux increases, the permeation flux conforms to Arrhenius equation. With regard to the PTFE membrane's separation factor, it increases with the increase of the concentration of ethanol in gas, the temperature and decreases with the increase of the downstream pressure. ePTFE membrane which has better separation performance compared with PTFE membrane is beneficial to the separation of ethanol/water vapor.

Key words: PTFE; ePTFE; membrane separation; ethanol/water