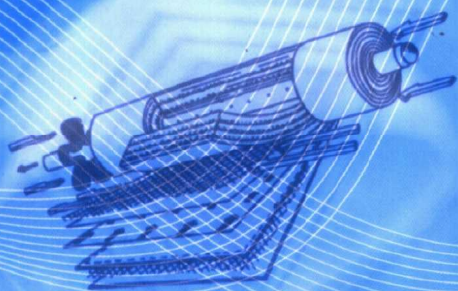


膜分离技术与应用丛书

# 渗透蒸发和蒸气渗透

陈翠仙 韩宾兵 朗宁·威 (Ranil Wickramasinghe) 编著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

膜分离技术与应用丛书

# 渗透蒸发和蒸气渗透

陈翠仙 韩宾兵 朗宁·威 (Ranil Wickramasinghe) 编著

化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

渗透蒸发和蒸气渗透/陈翠仙, 韩宾兵, 朗宁·威  
(Ranil Wickramasinghe) 编著; —北京: 化学工业出  
版社, 2004. 1

(膜分离技术与应用丛书)

ISBN 7-5025-5108-5

I. 渗… II. ①陈…②韩…③朗… III. ①膜-分离-  
化工过程②蒸气渗透-化工过程 IV. TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 001910 号

---

膜分离技术与应用丛书

渗透蒸发和蒸气渗透

陈翠仙 韩宾兵 朗宁·威 (Ranil Wickramasinghe) 编著

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 贾婷

责任校对: 顾淑云 于志岩

封面设计: 潘峰

\*

化学工业出版社 出版发行

工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

http: //www. cip. com. cn

\*

新华书店北京发行所经销

北京兴顺印刷厂印装

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 8 字数 211 千字

2004 年 3 月第 1 版 2004 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5108-5/TQ·1900

定 价: 24.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 序

“膜分离技术与应用丛书”与广大读者见面了，的确是一件可贺的事。

膜对于每一个人都不陌生，它广泛地存在于自然界，与生命起源和生命活动紧密相关，在许多自然现象中发挥重大作用，在现代化的经济发展和人民日常生活中也扮演重要角色。

膜技术是当代新型高效分离技术，是多学科交叉的产物，与传统的分离技术比较，它具有高效、节能、过程易控制、操作方便、环境友好、便于放大、易与其他技术集成等优点。膜技术已广泛而有效地应用于能源、电子、石油化工、医药卫生、生化、环境、冶金、轻工、食品、重工和人民生活等领域，形成了新兴的高技术产业。在当今世界上能源短缺、水资源匮乏和环境污染日益严重的情况下，膜技术更得到了世界各国的高度重视，已成为推动国家支柱产业、改善人类生存环境、提高人们生活质量的共性技术。超纯水、纯净水、海水淡化和人工肾透析……都是大家所熟悉的与膜有关的产品或工艺过程。

该系列丛书以每种膜技术为单分册发行，包括无机膜、微滤、超滤、反渗透和纳滤、电渗析、气体分离膜、渗透气化和蒸气渗透、膜反应器等，除对相关膜的介绍外，重点放在这些膜各自的应用方面；这一以各种膜为基础的丛书可与其他膜的相关书籍互相借鉴和参考。

可以相信，该系列丛书对促进膜技术的进步及其在国民经济和社会的各个领域中的应用将会发挥积极作用。

高从堦

2003年3月15日

## 前 言

渗透蒸发（也称渗透气化）和蒸气渗透被研究开发为工业上可以接受的实用化技术，至今已有十多年的历史。十多年来，应用该技术脱除有机溶剂或混合溶剂中的水以及从废水、废气中回收有机溶剂已经发展成为一种新的工艺技术，在石油化工及相关工业领域的节能降耗，促进传统工艺的技术提升改造中发挥了重要的作用，充分显示出作为“清洁工艺”的优势和竞争力。该技术的研究在国际上始于20世纪50年代，70年代能源危机之后，引起了世界各国的重视，发达国家投巨资立专项，将该技术作为第三代膜技术进行研究和开发。

我国在“七五”、“八五”计划中国家自然科学基金将渗透蒸发的研究列为重大、重点项目，“九五”期间国家科技部将“透水膜及其关键技术开发”列入国家重点科技攻关计划，“十五”计划中“渗透蒸发膜材料及应用”列入国家高新技术研究发展计划（863计划），同时，于2003年国家重点基础研究发展计划（973计划）也把渗透蒸发的相关“膜传递机理及膜材料设计技术”列为子课题支持研究。与此同时，中国石油化工集团公司、中国石油天然气集团公司、北京燕山石油化工公司等也在“九五”、“十五”计划中给予立项支持。这一切有力地推动了我国渗透蒸发技术的研究和发展。十多年来，我国渗透蒸发技术从基础研究发展到工业化推广应用，目前，具有我国自主知识产权的透水复合膜及板框式组件的规模化生产线即将建成。正待该技术在石油化工、医药化工、精细化工等工业领域推广应用之时，本书的出版定会起到积极的推动作用。

这是我国出版的第一本专门介绍渗透蒸发技术的书。作者以其所在课题组十多年来承担国家及部委的研究计划所获得的研究及应

用成果为基础，同时总结和归纳了国内外在渗透蒸发研究和应用方面丰富的文献资料，在编著过程中注重新颖性、系统性，突出应用性的特点。全书共分五章，第一章概述，简要介绍渗透蒸发技术的原理特点，传递过程的基本理论，膜材料选择原则，发展历史及目前的技术发展状况等；第二章渗透蒸发膜及其分离特性，介绍包括高分子膜、无机膜、有机-无机复合膜的特点，制法及分离性能；第三章是渗透蒸发膜组件，着重介绍了工业上应用的板框式、卷式、中空纤维式、管式膜组件的结构和特点；第四章为渗透蒸发膜工艺流程及过程设计，介绍了针对给定的分离任务进行渗透蒸发工艺流程设计的基本方法，工艺流程及操作条件的确定，膜面积的设计，还对系统的工程设计、流程的计算机模拟作了简要介绍；第五章渗透蒸发的应用，重点介绍了有机溶剂脱水，水中脱除及回收有机物或芳香物质，有机物/有机物的分离等方面的应用状况及实例，简要介绍了渗透蒸发与其他过程的集成技术，无机膜的应用等。

本文编著过程中，引用了国内外相关文献中相关研究工作，在此对作者表示衷心的感谢。

最后感谢国家高新技术研究发展专项经费的资助。

限于时间和水平，书中难免有不足和错误之处，敬请读者指正。

编者

2003年12月于清华大学

## 内 容 提 要

渗透蒸发正在成为膜分离技术中可工业化的实用技术。它已经在有机溶剂中水的脱除、水中有机物的脱除和有机物的分离等方面有了成功应用，随着人们环保意识的增强和节能降耗的需要，渗透蒸发和蒸气渗透技术会有更广阔的应用前景。

本书共五章。着重介绍渗透蒸发膜的种类、制膜方法、膜组件和膜的分离特性，渗透蒸发的工艺流程和过程设计以及渗透蒸发技术的应用领域、实例和国内外最新研究进展情况。

本书内容先进，实用性强。可供膜分离相关研究领域、开发应用领域的技术人员阅读，也可供相关专业师生参考。

# 目 录

<b>第 1 章 渗透蒸发膜技术的概述</b> .....	1
1.1 渗透蒸发膜技术简介 .....	1
1.1.1 分离原理 .....	2
1.1.2 过程特点 .....	5
1.1.3 膜性能评价指标和装置 .....	7
1.1.4 传递过程的基本理论 .....	11
1.1.5 膜材料选择原则 .....	25
1.2 国内外技术发展简史 .....	30
1.3 技术发展状况综述 .....	35
1.3.1 历年论文发表和专利申请情况 .....	35
1.3.2 国内外主要研究单位 .....	43
1.3.3 商品膜及经营膜、膜组件的公司 .....	50
参考文献 .....	54
<b>第 2 章 渗透蒸发膜及其分离特性</b> .....	59
2.1 高分子膜 .....	59
2.1.1 膜的种类和制膜方法 .....	59
2.1.2 膜材料及其膜的分离特性 .....	63
2.2 无机膜 .....	91
2.2.1 非支撑型无机膜 .....	91
2.2.2 支撑型无机膜 .....	92
2.3 有机-无机复合物膜 .....	99
2.3.1 杂聚硅氧烷 .....	99
2.3.2 聚乙烯醇/二氧化硅共混膜 .....	103
2.3.3 沸石或硅酸盐填充 PDMS 膜 .....	105
参考文献 .....	106
<b>第 3 章 渗透蒸发膜组件</b> .....	116
3.1 膜组件种类 .....	116



3.2	板框式膜组件	116
3.3	卷式膜组件	121
3.4	中空纤维式膜组件	122
3.5	管式膜组件	123
3.6	其他类型的渗透蒸发膜组件	124
3.7	渗透蒸发膜组件的供应商	125
	参考文献	125
<b>第4章</b>	<b>渗透蒸发膜工艺流程及过程设计</b>	<b>127</b>
4.1	工艺流程和操作条件的确定	127
4.1.1	选择和设计适用的渗透蒸发膜	127
4.1.2	选择工艺流程和操作方式	128
4.1.3	操作条件和膜面积的确定	136
4.1.4	渗透蒸发过程附属设备的确定	153
4.1.5	渗透蒸发系统的工程设计及实施	154
4.1.6	渗透蒸发过程的维护和运行	155
4.2	渗透蒸发膜分离流程的计算机模拟和设计	156
4.2.1	模拟计算模型	156
4.2.2	模拟软件开发	161
	参考文献	163
<b>第5章</b>	<b>渗透蒸发的应用</b>	<b>165</b>
5.1	引言	165
5.2	有机溶剂脱水	165
5.2.1	无水乙醇和燃料乙醇的生产	166
5.2.2	异丙醇脱水	175
5.2.3	其他有机溶剂的脱水	177
5.2.4	渗透蒸发法用于果汁的浓缩	178
5.2.5	有机物中微量水的脱除	179
5.3	水中脱除或回收有机物	184
5.3.1	废水中脱除有机污染物	185
5.3.2	酒类饮料中除去乙醇	188
5.3.3	从饮料中回收芳香物质	188
5.4	有机混合物分离	196
5.4.1	醇、醚混合物的分离	196

5.4.2 芳烃、脂肪烃混合物的分离 .....	198
5.5 渗透蒸发与其他过程的集成技术 .....	201
5.5.1 渗透蒸发与精馏的集成 .....	202
5.5.2 渗透蒸发与反应过程的集成 .....	204
5.6 无机渗透蒸发膜的应用 .....	211
5.7 蒸气渗透过程及其应用 .....	213
5.7.1 蒸气渗透与渗透蒸发的比较 .....	213
5.7.2 蒸气渗透过程的应用 .....	217
5.8 渗透蒸发和蒸气渗透技术在化合物检测和定量测定中的应用 .....	225
参考文献 .....	228
结束语 .....	242
参考文献 .....	243

# 第 1 章 渗透蒸发膜技术的概述

## 1.1 渗透蒸发膜技术简介

膜分离技术是近三十多年来发展起来的高新技术，是多学科交叉的产物，也是化学工程学科发展的新增长点。随着经济的发展、社会的进步和人民生活水平的提高，能源紧张、资源短缺和环境污染的矛盾越来越突出，而膜分离技术正是解决这些人类所面临的重大问题的新技术。因而，近年来获得了极为迅速的发展，已经形成了独立的新兴技术产业，目前世界膜市场的年产值已超过百亿美元，而且以每年 14%~30% 的速度增长。

我国膜技术的研究开始于 20 世纪 50 年代末，经过四十多年的发展，已经在能源、电子、石化、食品、饮料、医药卫生、重工业、轻工业以及环境保护等各个领域发挥了重要的作用。据统计，目前我国膜行业的年产值已达到了 20 亿元人民币。膜技术已经成为促进我国经济持续发展的关键技术之一。

在膜技术家族中，除已成熟的微滤、超滤、电渗析、反渗透和气体分离外，近年来，也不断地发展了一些新型的膜技术。渗透蒸发，或称渗透汽化（Pervaporation，简称 PV），包括蒸气渗透（Vapour Permeation，简称 VP）是用于液（气）体混合物分离的一种新型膜技术<sup>[1~3]</sup>。它是在液体混合物中组分蒸气分压差的推动下，利用组分通过致密膜溶解和扩散速度的不同实现分离的过程，其突出的优点是能够以低的能耗实现蒸馏、萃取和吸收等传统方法难以完成的分离任务。渗透蒸发特别适于蒸馏法难以分离或不能分离的近沸点、恒沸点有机混合物溶液的分离；对有机溶剂及混合溶剂中微量水的脱除、废水中少量有机污染物的分离及水溶液中高价值有机组分的回收具有明显的技术上和经济上的优势。渗透蒸发还

可以同生物及化学反应耦合，将反应生成物不断脱除，使反应转化率明显提高<sup>[4,5]</sup>。渗透蒸发技术在石油化工、医药、食品 and 环境保护等工业领域中具有广阔的应用前景及市场，是一种符合可持续发展战略的“清洁工艺”，不仅本身具有少污染或零污染的优点，而且可以从体系中回收污染物。1998年渗透蒸发膜及组件的销售额已经超过1千万美元，而且以非常快的速度增长，预计到2004年将达到4.5亿美元<sup>[6]</sup>。在1986年出版的一篇评估液体分离技术的报告中，渗透蒸发技术在全部分31项技术中名列第三<sup>[7]</sup>。渗透蒸发是目前正处于开发期和发展期的技术，国际膜学术界的专家们称之为21世纪化工领域最有前途的高新技术之一。

### 1.1.1 分离原理

渗透蒸发过程的分离原理如图1-1所示。具有致密皮层的渗透蒸发膜将料液和渗透物分离为两股独立的物流，料液侧（膜上游侧或膜前侧）一般维持常压，渗透物侧（膜下游侧或膜后侧）则通过抽真空或载气吹扫的方式维持很低的组分分压。在膜两侧组分分压差（化学位梯度）的推动下，料液中各组分扩散通过膜，并在膜后侧汽化为渗透物蒸气。由于料液中各组分的物理化学性质不同，它们在膜中的热力学性质（溶解度）和动力学性质（扩散速度）存在差异，因而料液中各组分渗透通过膜的速度不同，易渗透组分在渗透物蒸气中的份额增加，难渗透组分在料液中的浓度则

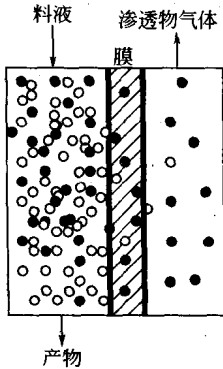


图 1-1 渗透蒸发的分离原理

得以提高。可见，渗透蒸发膜分离过程主要是利用料液中各组分和膜之间不同的物理化学作用来实现分离的。渗透蒸发过程中组分有相变发生，相变所需的潜热由原料的显热来提供。

渗透蒸发过程中完成传质和分离的推动力是组分在膜两侧的蒸气分压差，组分的蒸气分压差越大，推动力越大，传质和分离所需的膜面积越小，因而在可能的条件下，要尽可能地提高组分在膜两

侧的蒸气分压差。这可以通过提高组分在膜上游侧的蒸气分压，或降低组分在膜下游侧的蒸气分压来实现。为提高组分在膜上游侧的蒸气分压，一般采用加热料液的方法，由于液体压力的变化对蒸气压的影响不太敏感，料液侧采用常压操作方式。为降低组分在膜下游侧的蒸气分压，可以采取以下几种方法。

### (1) 冷凝法

在膜后侧放置冷凝器，使部分蒸气凝结为液体，从而达到降低膜下游侧蒸气分压的目的。如果同时在膜的上游侧放置加热器，如图 1-2 所示，则称其为热渗透蒸发过程，最早是由 Aptel 等人研究

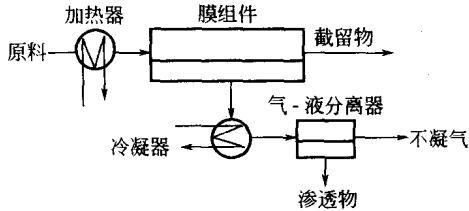


图 1-2 热渗透蒸发过程示意

提出的<sup>[8]</sup>。但这种操作方式的缺点是不能有效地保证不凝气从系统中排出，同时蒸气从下游侧膜面到冷凝器表面完全依靠分子的扩散和对流，传递速度很慢，从而限制了膜下游侧可达到的最佳真空度，因而这种方法的实际应用意义不大。

### (2) 抽真空法

在膜后侧放置真空泵，将渗透过膜的渗透物蒸气抽出系统，从而达到降低膜下游侧蒸气分压的目的，如图 1-3 所示。这种操作方式对于一些膜后侧真空度要求比较高，且没有合适的冷源来冷凝渗透物的情形比较适合。但由于膜后渗透物的排除完全依靠真空泵来实现，大大增加了真空泵的负荷，而且这种操作方式不能回收有价值的渗透物，对以渗透物

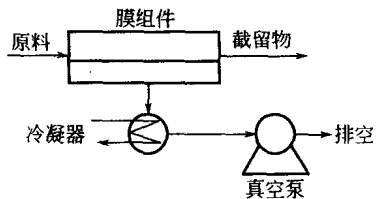


图 1-3 下游侧抽真空的渗透蒸发过程示意

作为目标产物情形（如从水溶液中回收香精）不能适用。

### (3) 冷凝加抽真空法

在膜后侧同时放置冷凝器和真空泵，使大部分的渗透物凝结成液体而除去，少部分的不凝气通过真空泵排出，如图 1-4 所示。同单纯的膜后冷凝法相比，该法可使渗透物蒸气在真空泵作用下，以主体流动的方式通过冷凝器，大大提高了传质速率。同单纯的膜后抽真空的方法相比，该法可以大大降低真空泵的负荷，还可减轻对环境的污染，因而是被广泛采用的方法。

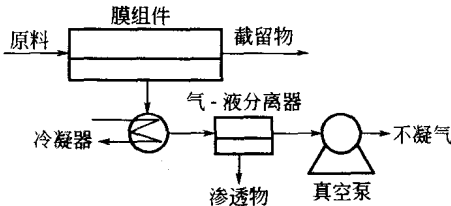


图 1-4 下游侧冷凝加抽真空的渗透蒸发过程示意

### (4) 载气吹扫法

不同于上述几种方法，载气吹扫法一般采用不易凝结、不与渗透物组分反应的惰性气体（如氮气）循环流动于膜后侧。在惰性载气流经膜面时，渗透物蒸气离开膜面进入主体气流，从而达到降低膜后侧组分蒸气分压的目的。混入渗透气体的载气离开膜组件后，一般也经过冷凝器，将其中的渗透蒸气冷凝成液体除去，载气则循环使用，如图 1-5 所示。在特定情形下也可以考虑采用可凝气为载气，离开膜组件后载气和渗透物蒸气一起冷凝后分离，载气经汽化后循环使用，如图 1-6 所示。这种方式在工业上较少采用。

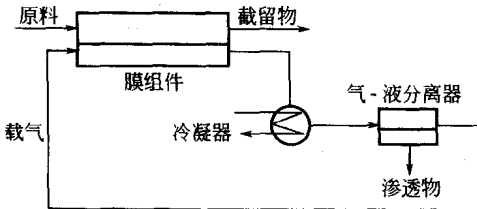


图 1-5 下游侧惰性气体吹扫渗透蒸发过程示意

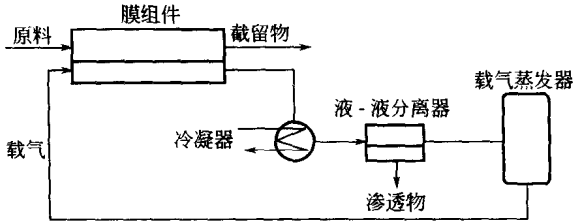


图 1-6 下游侧可凝载气吹扫渗透蒸发过程示意

### (5) 溶剂吸收法

这种方法类似于膜吸收，在膜后侧使用适当的溶剂，使渗透物组分通过物理溶解或化学反应而除去。吸收了渗透物的溶剂需经过精馏等方法再生后循环使用，如图 1-7 所示。这种方法称为吸收渗透蒸发法<sup>[9,10]</sup>。与下游侧抽真空或载气吹扫法相比，该方法操作较为复杂，在膜后侧的传质阻力往往较大，因而不常用。

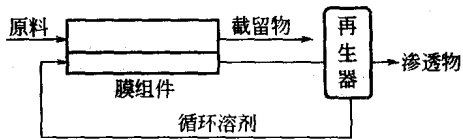


图 1-7 下游侧采用溶剂吸收法的渗透蒸发过程示意

在上述几种渗透蒸发过程中，料液维持液相，分离过程中渗透物通过吸收料液的显热汽化为蒸气。近年来，一些研究者提出了所谓的蒸气渗透过程<sup>[11]</sup>。在该过程中，原料液经加热蒸发后变为蒸气，然后通过膜进行分离。在膜的下游侧，同样可以利用上述几种方式维持低的组分分压。蒸气渗透过程和渗透蒸发过程的原料相态不同，渗透蒸发过程涉及到组分的相变而蒸气渗透过程无相变发生，但其分离原理、过程设计原则基本类似，因而本书将一并讨论这两种过程。有关渗透蒸发和蒸气渗透过程的异同点后文将作具体比较。

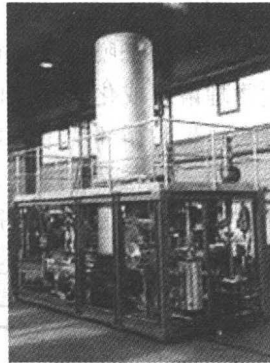
#### 1.1.2 过程特点

与蒸馏等传统的分离技术相比，渗透蒸发过程具有如下特点。

① 高效 选择合适的膜，单级就能达到很高的分离度。一般来讲，渗透蒸发过程的分离系数可以达到几百甚至上千，远远高于传统的精馏法所能达到的分离系数，因而所需装置体积小。Sulzer Chemtech 公司（原 GFT）提供的处理能力每小时数千克的小型渗透蒸发系统和每年数千吨的大型渗透蒸发系统如图 1-8 所示。由图可见，其占地面积和装置高度都比较小，仅是同样处理能力的精馏系统的几十分之一。



(a) 小型渗透蒸发系统



(b) 大型渗透蒸发系统

图 1-8 Sulzer Chemtech 公司（原 GFT）提供的不同处理量的渗透蒸发系统

渗透蒸发过程的分离原理不再是传统精馏法的气-液两相之间的非平衡传质，因而组分的分离可以不受相平衡的限制，能够用于恒沸物或近沸物体系的分离。

- ② 能耗低 一般比恒沸精馏法节能  $1/2 \sim 2/3$ 。
- ③ 过程简单，附加处理少，操作方便，而且系统可靠性和稳定性高。
- ④ 过程中不引入其他试剂，产品和环境不会受到污染。

⑤ 渗透蒸发系统具有较高的适应性 一套渗透蒸发系统不仅可以用来处理浓度范围很大的同种分离体系，而且可以用来处理多种不同的分离体系。如同一套渗透蒸发脱水系统，可以应用于多种



有机溶剂的脱水。另外，同一套系统可以适应不同处理量的料液。

⑥ 渗透蒸发过程的操作温度可以维持较低，能够用于一些热敏性物质的分离。

⑦ 便于放大，便于与其他过程耦合和集成。

渗透蒸发过程的通量较小，一般每平方米膜面积每小时渗透物的量小于 20kg，通常在数百克至数千克。因而目前主要适用于从大量体系中分离出少量的渗透物，如有机溶剂中少量水的脱除，或废水中少量有机污染物的分离。对于待分离体系中组分浓度相近的情形，还有待于高渗透通量膜的开发，以进一步提高渗透蒸发过程的经济性。

### 1.1.3 膜性能评价指标和装置

#### 1.1.3.1 评价指标

渗透蒸发过程的主要作用元件是膜，评价渗透蒸发膜的性能主要有两个指标，即膜的渗透通量和选择性，另外膜的使用寿命也可作为评价指标之一。

##### (1) 渗透通量

渗透通量为在单位面积、单位时间内渗透过膜的物质量，其定义式如下。

$$J = \frac{M}{At} \quad (1-1)$$

式中， $M$  为透过膜的组分的渗透量； $A$  为膜面积， $m^2$ ； $t$  为操作时间， $h$ ； $J$  为渗透通量， $g/(m^2 \cdot h)$ 。渗透通量用来表征组分通过膜的渗透速率，其大小决定了为完成一定分离任务所需膜面积（即膜组件）的大小。膜的渗透通量越大，所需膜的面积就越小。

渗透通量受许多因素的影响，包括膜的结构与性质，料液的组成与性质，操作温度压力和流动状态等。

##### (2) 选择性

膜的选择性表示渗透蒸发膜对不同组分分离效率的高低，一般用分离系数  $\alpha$  来表示。

$$\alpha = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (1-2)$$