

渗透汽化膜分离技术及其研究、应用进展

Pervaporation Technology and Its Progress in Research and Application

陈翠仙¹ 韩宾兵² 李继定³

(清华大学化学工程系,教授¹;博士后²;副教授³ 北京 100084)

渗透汽化 (pervaporation, 简称 PV) 是一种新型膜分离技术。该技术用于液体混合物的分离,其突出的优点是能够以低的能耗实现蒸馏、萃取、吸收等传统方法难以完成的分离任务。它特别适用于蒸馏法难以分离或不能分离的近沸点、恒沸点混合物以及同分异构体的分离;对有机溶剂及混合溶剂中微量水的脱除及废水中少量有机污染物的分离具有明显的技术上和经济上的优势;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。所以,渗透汽化技术在石油化工、医药、食品、环保等工业领域中具有广阔的应用前景及市场。它是目前处于开发期和发展期的技术,国际学术界的专家们称之为 21 世纪最有前途的高技术之一。

一、渗透汽化膜分离技术

1. 基本原理

渗透汽化是利用致密高聚物膜对液体混合物中组分的溶解扩散性能的不同实现组分分离的一种膜过程(如图 1 所示)。液体混合物原料经加热器加热到一定温度后,在常压下送入膜分离器与膜接触,在膜的下游侧用抽真空或载气吹扫的方法维持低压。渗透物组分在膜两侧的蒸汽分压差(或化学位梯度)的作用下透过膜,并在膜的下游侧汽化,被冷凝成液体而除去。不能透过膜的截留物流出膜分离器。

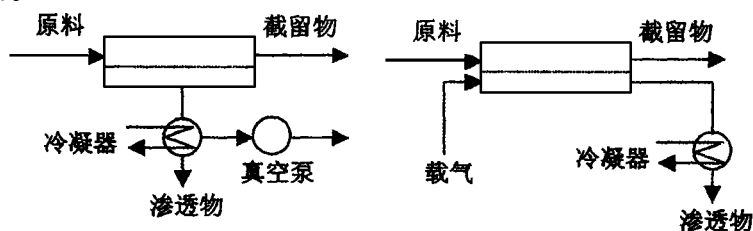


图 1 下游侧抽真空或惰性气体吹扫渗透汽化过程示意图

2. 特点

与蒸馏等传统的分离技术相比,渗透汽化过程

的特点是:高效,选择合适的膜,单级就能达到很高的分离度;能耗低,一般比恒沸精馏法节能 1/2 ~ 1/3;过程简单,附加的处理少,操作方便;过程不引入其它试剂,产品和环境不会受到污染;便于放大及与其它过程耦合和集成。

3. 膜性能评价指标

渗透汽化的主要作用元件是膜,评价渗透汽化膜的性能主要有两个指标,即渗透通量 J 与分离系数 α 。

渗透通量 J 是单位面积在单位时间内渗透过膜的物质质量,通常用的单位是 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。渗透通量表示通过膜的渗透度的大小,渗透通量的大小决定了为完成一定分离任务所需膜面积(即膜器)的大小;通量大,所需膜面积就小。

分离系数 α 表示用膜分离两种物质效率的高低,通常用下式表示:

$$\alpha = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B}$$

式中, Y_A 与 Y_B 分别表示在渗透物中 A 与 B 两种组分的摩尔分数; X_A 与 X_B 分别表示在原料液中 A 与 B 两种组分的摩尔分数。如果两种组分透过膜的能力相同, Y_A/Y_B 等于 X_A/X_B , 分离系数 α 等于 1。如果组分 A 比 B 更易透过膜, Y_A/Y_B 大于 X_A/X_B , 分离系数 α 大于 1。组分 A 与 B 的透过能力愈大,则 α 愈大。如果 B 基本不能透过膜,则 α 趋于无穷大。显然,膜的分离系数愈大,可使两组分分离得愈完全。

4. 膜传递过程理论及影响膜分离性能的因素

渗透汽化是同时包括传质和传热的复杂过程,用于描述其传递过程机理的模型有多种^[1],如溶解扩散模型、孔流模型、不可逆热力学模型、虚拟相变溶解扩散模型、非平衡溶解扩散模型等。其中普遍认可的是溶解扩散模型。根据此模型,渗透物组分通过膜的传递分为 3 个步骤,即料液中渗透组分的液体分

子在膜上游侧表面溶解；然后扩散通过膜；最后在膜下游侧解吸进入汽相。简称为溶解、扩散、解吸。该模型假定，扩散是控制步骤，而液-膜界面的溶解及膜-汽界面的解吸速度非常快，膜表面与液相及汽相均处于平衡状态，也就是说过程的速率由渗透物通过膜的扩散来决定。由这一模型来预计渗透通量和分离系数将会出现较大的偏差，因此许多研究人员在致力于研究和改进渗透汽化过程的膜传递模型。

影响渗透汽化膜分离性能最基本的因素是膜材料的物理化学结构和被分离组分的物理化学性质，被分离组分之间及其与膜材料之间的相互作用。此外，还受膜的厚度、料液温度、料液组成、膜两侧的压力差及料液流速的影响。

5. 渗透汽化膜

渗透汽化膜的基本特征是具有各相异性形态的能起分离作用的致密薄层。有各种不同的渗透汽化膜，按材料分有有机高分子膜和无机膜；按结构分有均质膜、非对称膜和复合膜。均质膜呈结构均一的致密无孔状，通常用自然蒸发凝胶法制成，厚度较大（一般为几十 μm ），组分透过膜的阻力大，通量小，无实用意义，一般在实验室研究中使用。非对称膜由无孔致密皮层及多孔支撑层组成，皮层的厚度为 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ ，由同一种材料经相转化方法一次制成。目前尚未制得分离性能很好的非对称渗透汽化膜。复合膜是由多孔的支撑层上覆盖一层致密的分离层而成，分离层与支撑层一般由不同的材料制得，分离层的厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 到几个 μm 。在多孔支撑层表面制取分离层的方法有浸渍法、涂布法、等离子聚合法和界面聚合法等。

按功能分有亲水膜、亲有机物膜和有机物分离膜。亲水膜也称水优先透过膜，由具有亲水基团的高分子材料或高分子聚电解质的分离活性材料制成。最典型的如 GFT 膜，其分离层由亲水的 PVA 材料制成。亲有机物膜，也称有机物优先透过膜，采用低极性、低表面能的聚合物作为分离活性材料制成，目前主要有硅橡胶及其改性物、聚取代烃、含氟高聚物及改性物。有机物分离膜即有机混合物分离膜，其膜材料的选择没有普遍原则，必须针对所分离体系的物理化学性质，目前开发较为成功的有芳烃/烷烃分离膜、醇/醚分离膜。

二、国内外研究应用进展状况

渗透汽化过程的研究开始于 50 年代，70 年代能源危机之后，引起了世界各国的重视，针对多种体系，特别是乙醇/水体系的分离，进行了大量的研究。近 10 多年来，发达国家投巨资立专项，作为第三代膜技术进行研究和开发，其中，用于有机水溶液

脱水的渗透汽化技术，于 80 年代初开始建立小型工业装置，80 年代中期实现了工业化应用。1982 年，德国 GFT 公司率先开发成功亲水性的 GFT 膜，板框式组件及其分离工艺成功地应用于无水乙醇的生产，处理能力为 1 500 升/日成品乙醇，从而奠定了 PV 的工业应用基础。同年在巴西也建成了日产 1 300 升无水乙醇的工厂。随后的几年中，GFT 公司在西欧和美国建立了 20 多个更大规模的装置。1988 年，法国建成了迄今世界上最大的年产 4 万吨无水乙醇的工厂。日本也建立了若干有机溶剂的脱水工厂，用于乙醇、异丙醇、丙酮、含氯碳氢化合物等有机物的脱水。目前世界上已相继建成了 100 多套渗透汽化的工业装置。在膜组件方面，已经开发成功了板框式、管式、卷式及中空纤维膜组件。其中，板框式组件是最早开发成功的膜组件。GFT 公司的标准组件由 100 块单板组成，膜的有效尺寸是长和宽各为 0.5 米，组件总有效面积 50 平方米，由不锈钢做结构材料，能承受高温、耐腐蚀，适应各种操作条件，在工业上应用最广。

随着渗透汽化研究和工业应用的发展，国际学术交流活动也十分活跃。自 1986 年至 1995 年连续召开了 7 次渗透汽化过程在化学工业中应用的国际会议（International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry），截止 1999 年，所发表的有关渗透汽化的研究论文和专利 2 400 余篇。

目前，渗透汽化的研究与工业应用正在继续发展，应用领域遍及醇、酮、醚、酯等多种有机物水溶液脱水。用渗透汽化法除去水中少量有机物的过程也开始在废水处理中应用。

随着工业化的进展，PV 技术的研究和开发不断深入，从膜的传递机理，材料膜的制备、表征，以及它们的工业试验到经济评价，在世界范围内广泛开展起来。当前被关注的热点是有机混合物的分离。

我国渗透汽化膜分离过程的研究始于 80 年代中期，清华大学化工系、浙江大学化工系是国内较早开展这项研究的单位，到目前为止，国内参与研究的单位有 10 余家，主要有清华大学、浙江大学、中科院化学所、长春应化所、复旦大学、天津大学等。从膜材料、膜的制备、传递过程的机理到过程的放大均进行了研究。研究的重点是脱水膜的制备。近几年来优先开展透有机物膜、有机物分离膜及渗透汽化与反应耦合的集成过程的研究，已发表论文 100 余篇。工业化应用方面，1995 年浙江大学与衢化集团公司及杭州水处理中心合作，建立了一套年产无水乙醇 80 吨的中试装置。同年中科院化学所建立了日处理量为 260 升工业酒精的渗透汽化脱水装置。清华大学也开展了苯中微量水脱除的中试研究（详见下文介绍）。

渗透汽化技术可以广泛用于石油化工、生化制

药、食品、环境保护等工业领域内,进行醇类、酮类、酯类、醚类、胺类等有机水溶液脱水;对有机溶剂(如苯、己烷、环己烷、C₆溶剂油、四氢呋喃、含氯烃化物等)中微量水的脱除也有明显的经济上和技术上的优势;在有水生成的化学反应(如酯化、酰化、脱水环合等)中,与反应过程相结合,可有效提高反应转化率;在非水溶性有机混合物体系的分离(如芳烃/烷烃、烷烃/烯烃、醇/醚、醇/烃等)中替代或部分替代能耗高的传统分离过程;也可以用于食品、生化工业中热敏性产物或芳香物的浓缩、分离;在环境保护领域可用于进行废水中有机污染物的脱除,使水资源再生。

三、清华大学化学工程系 在渗透汽化技术方面的研究情况

清华大学化学工程系于1984年开始从事渗透汽化膜技术的研究。先后承担并完成了国家自然科学基金“七五”重大项目、“八五”重点项目,以及多个自然科学基金、石化基础研究基金和横向课题。目前正承担“九五”国家重点科技攻关项目“渗透汽化透水复合膜及其过程关键技术开发”。在北京燕山石油化工有限公司化工二厂建立了千吨级渗透汽化苯脱水示范工程,已取得有关膜制备、涂膜机、膜分离工艺和膜组件设计等方面的科研成果和专利10余项,在国内外发表有关科学论文60余篇。渗透汽化膜和膜过程的研究获1998年北京市科学技术进步(自然科学类)一等奖。

1. 在应用基础研究方面

复合膜的成膜规律及膜的渗透分离特性研究

探索了分离层与基膜结合界面的控制规律、膜材料的物理化学结构对复合膜性能的影响;探讨了解决膜的选择性、渗透性和稳定性三者合理匹配的最佳工艺条件,解决了复合工艺中一系列技术难点;发明了改善分离层与基膜复合性能的新方法,使制备高性能复合膜的技术关键取得突破性进展。改性PVA/PAN复合膜的性能优于目前国际上唯一的商品膜——德国GFT膜,达到了国际先进水平。

膜传递理论研究 深入研究了有机水溶液在膜外和膜内的传递规律,对原有的传递模型进行了修正,建立了对实际过程更有指导意义的传递模型。提出了新的非平衡溶解扩散模型,能更好地描述具有很薄分离层的复合膜中的传递过程,可用于指导膜的制备和改性。提出了溶解速度和溶解速度系数的新概念,发明了一种测定渗透物在膜内溶解组成的新方法,为该模型的实际应用和定量描述提供了可能。

膜内扩散过程的理论研究 在深入分析国内外发展状况的基础上,对Fick定律作了修正,建立

了描述膜内扩散过程的新模型。运用“自由体积理论”、“逾渗理论”、“分形几何”提出了渗透物小分子在致密聚合物膜内“扩散通道”的概念和扩散分区图;应用“随机游动”理论,借助重整化等数学方法建立了分形扩散区的分形介质模型和反常扩散方程,进而将正常扩散和反常扩散统一起来。该理论模型明确、清晰,具有学术价值和理论意义。

应用研究 针对有应用背景的多个分离体系,如甲醇/水、乙醇/水、丙醇/水、丁醇/水、低碳混合醇/水、丙酮/水及苯、环己烷、己烷、甲苯等有机物中微量水的脱除,研究膜的改性条件和操作条件对膜分离性能的影响。为渗透汽化技术的推广应用作了必要的技术储备。

2. 在产业化开发方面

开发成功了3种不同品牌的PVA/PAN渗透汽化脱水工业膜的制备技术,可供不同分离体系选择合适的工业用膜。实验室制备出了3种高性能的聚离子复合膜,即壳聚糖聚磷酸钠聚离子膜、PVA磷酸酯化聚阴离子膜、PVA磷酸酯化聚阴离子与季铵烷基醚化聚阳离子复合物膜。

开发了1000mm×500mm、500mm×500mm的板框式工业膜组件,膜装填面积为50m²,性能价格比高于国际市场广泛使用的GFT公司膜组件水平。

1998年在北京燕化公司建立了年处理量为1000吨苯的渗透汽化中试脱水装置,成功地进行了中试试验研究,可将原料苯中的含水量从500ppm降至30ppm以下,能耗仅为恒沸蒸馏法的1/3。

已具备万吨级渗透汽化脱水装置的设计能力,目前准备在燕化公司橡胶厂建立万吨级脱水装置,以解决合成橡胶生产过程中溶剂油的脱水问题。

设计了大型全自动涂膜机,在2000年6月加工调试后,可以批量生产幅宽600mm的工业用复合膜。

3. 目前的研究方向

主要是:聚离子型高性能渗透汽化透水膜;高性能透有机物膜;有机物/有机物分离膜;过程和设备的设计与优化;渗透汽化膜分离机理与膜材料预测基础研究。

参考文献

- [1] 陈翠仙,李继定. 渗透汽化膜传递理论研究的进展. 见:清华大学化工系编. 第三届全国膜和膜过程学术报告会论文集. 北京,1999
- [2] 陈翠仙,余立新,祁喜旺,等. 渗透汽化膜分离技术的进展及在石油化工中的应用. 膜科学与技术, 1997, 17(3):14-18
- [3] Shang T G, Chen C X, Li L, et al. Fractal Medium Model for Diffusion in Dense Polymer Membranes. Tsinghua Science and Technology, 1997, 2(4):787~792

(删去参考文献中文7篇、英文16篇)

(责任编辑 王宏章)