

渗透汽化处理石化有机废水技术 研究进展

张新妙, 王玉洁

(中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院环保所, 北京 100013)

摘要:针对有机废水的治理现状,介绍了一种新型膜分离技术-渗透汽化技术。首先,总结了它在石化有机废水处理领域的应用现状,主要集中在挥发性有机物废水处理和含盐有机废水处理2个方面;其次,提出了渗透汽化应用过程中存在的主要问题,即膜通量和膜的分离系数偏低,它是渗透汽化技术工业应用的主要障碍;最后,展望了渗透汽化在石化废水处理领域的具体发展方向,并预测了渗透汽化在废水处理领域的发展前景。

关键词:渗透汽化;石油化工;有机废水;分离系数

中图分类号:TQ028.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)06-0032-05

Research progress in pervaporation for treating organic wastewater from petrochemical industry

ZHANG Xin-miao, WANG Yu-jie

(Environmental Protection Research Institute, BRICI, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract: In terms of treatment actuality of wastewater with organic matter, pervaporation, a new membrane pervaporation separation technology is introduced. Firstly, its application in wastewater treatment with organic matter is summarized, which is focused on wastewater treatment with high salinity and VOCs. Secondly, the existing problems during the application of pervaporation are proposed, namely small membrane flux and separation factor, and it is the major obstacle for the industrial application. Thirdly, the developmental orientation and prospect of pervaporation is viewed and forecasted.

Key words: pervaporation; petrochemical engineering; wastewater with organic matter; separation factor

渗透汽化(PV)技术是近年来发展起来的一种新型膜分离技术,它是一种利用液体混合物中各组分在致密膜内溶解、扩散性能的不同使之分离的新型膜过程,是一种符合可持续发展的新型“清洁工艺”,不仅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。渗透汽化特别适用于分离蒸馏法难以分离或不能分离的近沸点、恒沸点有机混合物,对有机溶剂及混合溶剂中微量水的脱除、废水中少量有机物的脱除及水溶液中高价值有机组分的回收具有明显的技术和经济优势。由于上述优势,渗透汽化技术在石油化工行业隐藏着巨大的发展潜力和发展商机,在未来若干年内必将替代一些传统分离技术,成为石油化工行业的支撑技术。

目前,国内对渗透汽化技术的研究主要集中在有机溶剂脱水和有机混合物分离领域,而对渗透汽化用于有机废水处理的研究报道较少。鉴于此,本文主要介绍了渗透汽化的分离原理、工业优势以及

在有机废水处理领域的研究、应用现状,指出了渗透汽化应用过程中存在的问题,最后展望并预测了渗透汽化技术在石化有机废水处理方面的发展方向和前景。

1 分离原理及优势

具有致密皮层的渗透汽化膜将料液和渗透物分离为2股独立的物流,料液侧(膜上游侧)一般维持常压,渗透物侧(膜下游侧)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,料液中各组分扩散透过膜,并在膜后侧气化为渗透物蒸气。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(扩散速率)存在差异,因而料液中各组分透过膜的速度不同,易渗透组分在渗透物蒸气中的含量增加,难渗透组分在料液中的浓度提高。可见,渗透汽化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实现分离的。渗透汽化过程中组分有相变发生,相变所需的潜热由原料显热提供。

渗透汽化作为一种新型膜“清洁工艺”,特别适用于分离蒸馏法难以分离或不能分离的近沸点、恒沸点有机混合物。与精馏、萃取等传统分离技术相比,渗透汽化具有如下优势:①高效,单级选择性好;②能耗低,一般比恒沸精馏节能 1/2 ~ 2/3,运行费用低;③过程简单,附加处理少,操作方便,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系统具有较高适应性;⑥可低温操作,适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或集成。

2 在石化有机废水处理领域的应用进展

近年来,有毒、难降解有机废水污染与治理已成为制约我国社会发展的瓶颈问题。某些废水中的有机物浓度较低,采用传统方法(活性炭吸附、液相萃取、蒸馏等)处理,副产物多,后处理费用高,容易产生二次污染。因此,开发新型难降解有机废水污染治理和回用技术,解决现存废水的治理难题,是环保领域的发展方向。渗透汽化作为一种新型膜分离技术,对废水中少量有机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和经济优势。用渗透汽化脱除水中微量有机污染物,在国外已经通过了工业规模的论证。目前,渗透汽化在有机废水处理领域的研究应用主要集中在以下 2 方面。

2.1 挥发性有机废水处理

2.1.1 醇/水体系

Chang 等^[1]采用多层硅树脂/聚偏氟乙烯(PVDF)复合膜从乙醇/水溶液中分离乙醇,原料液中含 10%(质量分数,下同)乙醇时,分离因子为 31,渗透通量为 0.9 kg/(m²·h)。

据报道,渗透汽化技术在乙醇/水分离方面的应用已基本成熟,并达到工业化水平,但有关甲醇/水溶液分离的研究报道很少。与乙醇相比,甲醇的极性、分子质量与水非常相似,因此对乙醇/水分离效果好的渗透汽化膜在分离甲醇/水时并不理想^[2-3]。

酚醛树脂合成废水中,甲醇是乙醇混合物中的一种重要组分。尽管水和甲醇未形成共沸物,但由于这 2 种物质相对挥发性较小,因此蒸馏分离比较困难。Te Hennepe 等^[4]介绍了采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜分离甲醇/水的渗透汽化实验研究,实验中甲醇/水的组成为:5% 甲醇,95% 水。在 22.5℃

下,分离因子为 7.6。Li 等^[5]制备了以不锈钢为支撑的 Ge-ZSM-5 膜,并通过实验研究了该膜对甲醇/水混合物的渗透汽化性能,结果显示,当原料液中甲醇质量分数为 5% 时,分离因子达 36。张浩等^[6]采用自制的渗透汽化复合膜分离甲醇/水溶液,效果较好,在 50℃ 时,分离 90% 的甲醇/水溶液,渗透通量为 2.3 kg/(m²·h),分离系数为 18。Ray 等^[7]开展了采用 PV/萃取组合工艺处理正丁醇废水的实验研究,实验采用 200 m² 的 PV 膜组件,装置处理能力为 1 170 kg/h。结果显示,含质量分数为 7.7% 的正丁醇废水经 PV 处理后,排水中的醇质量分数降到 0.1%,透过膜的有机液中正丁醇质量分数为 38.3%,有机液经过萃取分离,可回收 80% 的正丁醇,含正丁醇质量分数 7.7% 的水溶液返回利用。

2.1.2 含酚废水

含酚废水是一类危害性较大的工业废水,必须经严格处理后才能排放。因工业门类、工艺条件的不同,废水中的酚浓度各不相同。通常含酚质量浓度在 1 000 mg/L 以上的废水称为高浓度废水,这类废水首先应进行酚回收,一般用萃取法、循环蒸汽法、吸附法等;含酚质量浓度在 300 mg/L 以下,回收不经济,需进行无害化处理,传统上多采用化学法和物化法,如活性炭吸附等。但这些方法一次性投资高、占地面积大、消耗多,且容易产生二次污染,因此渗透汽化法分离回收废水中的酚类就有很好的应用前景^[8]。

Rautenbach 和 Cote 等^[9-10]采用反渗透(RO)/PV 组合工艺脱除废水中的酚。含酚 0.153% 的废水经 RO 处理后得到酚质量浓度小于 20 mg/L 的水,RO 浓水经 PV 处理后进一步浓缩,得到酚质量分数为 99.5% 的产品。该组合工艺代替了传统萃取法脱酚工艺,在发达国家已用于废水处理,但对高含酚废水的处理费用尚不如传统萃取法。另有研究显示,采用 PV 处理含酚废水,可使质量分数为 3% 的苯酚水溶液中的酚质量分数降至 0.17% 左右^[11]。

Kondo 等^[12]采用聚醚共聚乙酰胺(PEBA)膜渗透汽化分离苯酚/水溶液,质量分数为 5% 的苯酚溶液经处理后,溶液中的苯酚质量浓度降到 300 mg/L 以下。在实际处理酚醛树脂洗脱废水时,废水中的甲醇、甲醛等其他成分会影响苯酚的分离效果。如果对树脂洗脱废水进行预处理后再进行渗透汽化分离,出水中苯酚质量浓度低于 30 mg/L。

2.1.3 含卤有机物废水

含卤有机物/水包括氯仿/水、四氯化碳/水、三

氯乙烷/水、溴乙烷/水等体系。近年来,严格控制工业排水中含卤有机物含量和脱除自来水中痕量含卤有机物的工作备受关注。

美国 Zenon Environmental 公司研制出十字流渗透汽化系统,该系统能去除废水中的挥发性和半挥发性有机化合物(VOCs),去除率最高达 99.99%。该公司于 1993 年在加拿大完成中试后,1995 年在美国完成工业运行试验。工业试验结果表明,在操作温度 75℃、最大进料流速 40 L/min、进料中三氯乙烷质量浓度在 33~240 mg/L 的条件下,三氯乙烷的平均去除率为 97.3%^[13]。

20 世纪 80 年代后期,美国 MTR 公司也开发了以硅橡胶为活性层的卷式渗透汽化复合膜组件和 Pervap 渗透汽化系统,采用 PV/萃取组合工艺,建立了 PV 处理三氯乙烷工业废水的示范工程。含三氯乙烷质量浓度为 1 000 mg/L 的废水经 PV 分离后,产水中的三氯乙烷质量浓度为 1×10^{-4} mg/L,有机分离液经相分离后,得到质量分数大于 99% 的三氯乙烷,回用于生产工艺。该系统采用的渗透汽化膜面积为 362 m²,渗透汽化装置处理能力为 385.1 m³/d,渗透汽化装置的产水量为 380.3 m³/d,有机渗透液 4.8 m³/d^[14]。

Lipski 等^[15]对采用 PV 脱除水中三氯乙烯的经济性进行了评价,评价基准为:水中三氯乙烯质量浓度 10 mg/L,脱除率为 99%,料液流量 10 m³/h,温度 25℃,硅橡胶的成本按 200 美元/m² 计算。评价结果显示,采用渗透汽化从水中脱除三氯乙烯的经济性受膜分离层厚度和膜组件形式的影响。最佳条件下,废水处理总费用为 0.56 美元/m³,而相同条件下汽提法的总费用为 0.75 美元/m³,活性炭吸附法的总费用为 0.8 美元/m³。

Jin 等^[16]用丙烯酸酯-丙烯酸共聚物/聚砜复合膜渗透汽化分离四氯化碳、三氯甲烷等挥发性有机物,研究了带有不同碳链侧基的丙烯酸酯化学结构对膜性能的影响,认为由于烃类侧链与有机物之间的亲和力增加了有机物在膜中的溶解度,因而使得聚(丙烯酸丁酯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)的分离系数最高达 201.5。

Liang 等^[17]在较低料液流量下(0.35~1.00 L/min),采用寡硅苯乙烯/PDMS 复合膜从水溶液中分离痕量 1,2-二氯乙烷,分离因子为 1 000,渗透通量为 0.08~0.23 kg/(m²·h)。

2.1.4 乙酸乙酯生产废水

乙酸乙酯生产废水量很大,但废水中乙酸乙酯

浓度一般较低,因此实际需要去除的乙酸乙酯量不大,可考虑采用渗透汽化技术处理乙酸乙酯废水。

丁宇慧等^[18]开展了采用 PV 回收废水中乙酸乙酯的实验研究,取得了满意效果。含乙酸乙酯质量分数为 2% 的料液经 PV 处理后,水相中乙酸乙酯质量分数为 0.2%,有机液中乙酸乙酯质量分数为 45.7%,乙酸乙酯与水部分互溶,因此,透过膜的乙酸乙酯渗透液在分层器中分离,回收的乙酸乙酯质量分数高达 96.7%,水相则返回利用。

在国外一个回收废水中乙酸乙酯的示范工程中,也采用了 PV/萃取的组合工艺流程。膜面积 658 m²,废水处理量为 385.1 m³/d,废水中有机溶剂质量分数为 2%,处理后的水中溶剂质量分数为 0.2%,渗透物中溶剂质量分数为 45.7%,溶剂回收率达 90%^[14]。

2.1.5 苯胺废水

异氰酸酯生产过程中会产生含低浓度苯胺的生产废水,通常使用生化法处理这类废水,处理费用较高。如采用渗透汽化技术处理,不但可以回收利用苯胺,而且降低处理费用。

Meckl 等^[19]采用 PEBA、聚丁烯(PB)、PDMS 膜渗透汽化处理苯胺废水,结果表明,当温度 80℃、苯胺质量分数为 5.5% 时,PEBA 膜的有机分离液中苯胺质量分数达 90%,有机物通量仅为 1.7 kg/(m²·h);PDMS 膜的有机分离液中苯胺质量分数最低(22%),但有机物通量达 9.2 kg/(m²·h)。最后采用相分离回收苯胺,结果表明,当温度 30℃、苯胺质量分数为 3.5% 时,PEBA、PDMS 膜的有机分离液中苯胺质量分数为 94.7%,水分离液中的苯胺质量分数为 0.35%。有机分离液可回用于生产工艺。

2.1.6 甲基叔丁基醚废水

乙酸甲酯和甲基叔丁基醚(MTBE)是许多化工厂、制药厂和石化企业排放废水中的污染成分,尤其是 MTBE 作为无铅汽油的添加剂曾经广泛使用,已经从许多湖泊、水库和地下水中发现超标的 MTBE 污染物。

Sulze Chemtech 公司建造的渗透汽化系统可以从废水中除去乙酸甲酯、甲醇、MTBE 及其混合物。其中一套系统用牌号为 PERVAP-1070 的复合膜除去废水中的甲醇和 MTBE,对 MTBE 的脱除率最高达 90%左右,而对甲醇的脱除率最高达 10%左右;另一套系统用牌号为 PERVAP-1060 的复合膜除去废水中的甲醇和乙酸甲酯,对乙酸甲酯的脱除率最高达 82%左右,而对甲醇的脱除率在 15%左右^[13]。

此外, Yoshida 等^[20]也采用陶瓷聚合物膜从废水中分离微量 MTBE, 分离因子达 68 ~ 577, 渗透速率为 0.31 ~ 0.70 kg/(m²·h)。

2.2 高盐有机废水

化工生产中, 在处理含盐成分较高的有机废水时, 由于盐对微生物的毒害作用, 不能直接进行生化处理, 可以使用分离法将盐从有机物废水中分离出来, 再分别将分离液进行生化或焚烧处理。渗透汽化技术恰恰解决了高盐有机废水的治理难题, 无机盐的存在更加有利于渗透汽化过程的进行, 增加了有机物的挥发度, 使得挥发性组分的分离更容易。

Moulin 等^[21]将经交联的 PDMS 溶液浇铸在以无纺聚酯纤维上, 为增强层的聚丙烯腈(PAN)膜上制成复合膜, 用来分离含钠盐、丙酮、甲醇、异丁基氧化物的混合废水。废水成分为: 300 mg/L Na⁺, 65% 水, 8% 丙酮, 20% 甲醇, 5% 异丁基氧化物。在没有水循环的条件下, 膜面积 125 m², 6 h 后, PAN-PDMS 复合膜完全截留钠盐及异丁基氧化物, 水分离液中的水质量分数超过 80%, 丙酮和甲醇的总质量分数不超过 13%, 有机分离液中丙酮质量分数稳定在 65% 左右, 甲醇和水总质量分数为 6% ~ 10%。

Urriaga 等^[22]开展了采用 PV 技术从废水回收异丙醇的研究, 废水组成(质量分数)为: 76.7% 水, 17.0% 异丙醇, 3.4% 盐酸和 2.9% 氯化钠。实验结果显示, 通过 PV 可从废水中回收 99.7% 的异丙醇。

3 问题和建议

和其他的膜分离过程不同, 渗透汽化的分离机理是根据膜材料的选择性实现分离, 膜材料决定了待分离物质的分离系数与膜通量。因此, 对于特定的分离体系, 选择合适的膜材料是最为关键的问题。目前来说, 采用渗透汽化从水中脱除有机物的膜材料种类不多, 现有的渗透汽化膜材料对于大多数分离体系的分离系数和膜通量不高, 限制了渗透汽化用于废水处理领域的工业化应用。因此, 在未来的工作中, 开发用于渗透汽化的新型膜材料, 提高现有膜材料的选择性和膜通量, 是各国专家和学者努力的方向。

此外, 膜组件的类型也至关重要, 选择合适类型的膜组件可以有效减少装置占地面积, 因此开发多种类型的膜组件, 进行膜组件类型的优化, 也是一个至关重要的课题。

4 石化废水处理的发展方向

目前, 渗透汽化在石化废水节能减排方面的应

用基本处于空白阶段, 具有极其广阔的发展空间。

4.1 高盐有机废水

针对废水特性和有机物的种类, 开发污水深度资源化处理技术, 重点集中在渗透汽化、反渗透及膜蒸馏等以膜为主的单元集成技术处理高盐有机废水工艺。对于有机物浓度较低(质量分数为 1% ~ 5%)的高盐废水, 废水经过适当预处理后, 可直接采用渗透汽化技术回收废水中的低浓度有机物, 之后采用膜蒸馏或其他技术处理高盐废水, 回收废水中的盐类; 而对于有机物含量较高(质量分数 > 5%)的高盐废水, 可先采用传统方法如精馏、萃取或汽提回收废水中大量的有机物, 之后进入渗透汽化单元处理。经过该工艺处理的高盐有机废水, 在回收废水中的有机物和盐类的同时, 达到了废水回用目的, 基本实现零排放, 实现了真正意义上的节能减排。

4.2 难生物降解有机废水

难生物降解有机废水由于自身特性, 采用传统生化方法很难处理。目前, 催化湿式氧化是高浓度难降解有机废水处理最有效的方法之一。近年来, 催化湿式氧化技术处理难降解有机废水的研究较多, 尽管催化湿式氧化适用于高浓度有毒有害、采用生化法无法奏效而采用焚烧法浓度又太低的难降解有机废水处理, 但其反应所需温度(一般在 270℃ 以上)、压力(一般在 5 MPa 以上)较高, 限制了其工业应用。实践证明, 采用渗透汽化技术处理难生物降解有机废水不但可回收废水中的有机物, 而且有机物的去除降低了废水后续处理的难度, 有利于废水后续处理的达标排放或回用。

渗透汽化技术在石化难生物降解有机废水处理中的具体应用可以从以下几个方面开展工作。

4.2.1 甲苯废水

炼化企业采用甲苯法生产己内酰胺时, 在甲苯氧化单元苯甲酸蒸馏塔排出大量废水, 主要含甲苯、醋酸和少量氨氮, COD 平均质量浓度达 40 000 mg/L。目前, 该股废水排放至污水处理场处理。对于该股废水, 可尝试采用渗透汽化处理回收废水中的甲苯, 处理后的废水再排放至污水处理场处理。

4.2.2 含酚废水

含酚废水如苯酚丙酮装置废水, 主要有氧化工段含酚废水和精馏工段含酚废水, 主要污染物为苯酚和 COD。目前的主要预处理设施为经过苯酚萃取塔和丙酮回收塔或经过苯酚丙酮废水处理装置和苯酚氧化尾气冷凝。可尝试采用渗透汽化处理该股废水, 更好地回收废水中的苯酚。

4.2.3 氯乙烯装置废水

氯乙烯装置废水污染源主要是氧氯化单元的氧氯化反应生成水,主要污染物为二氯乙烷等有机物。目前废水一般经过汽提预处理,塔顶蒸出物二氯乙烷回收,然后废水经中和后排至污水处理场。采用渗透汽化代替汽提处理该股废水,可有效降低处理成本,减小占地面积,并可提高产物二氯乙烷的纯度,是一种很有前途的替代技术。

4.2.4 苯胺废水

苯胺毒性较强,极易氧化变色,难于生物降解,在常温下与水的互溶性较大,直接排放将会污染水域、破坏生态环境,不仅对环境造成危害,还造成大量资源浪费。目前,对于这类废水治理还缺乏一套经济可行的方法。苯胺生产废水经典的处理方法是采用厌氧细菌的生化处理法,但该法需在进生化池前用共沸蒸馏或有机溶剂如苯、甲苯等进行萃取预处理,将废水中的苯胺质量浓度降低到 500 mg/L 以下,过程的经济性不是很理想,处理成本高。如前所述,湿式催化氧化反应所需温度、压力较高,限制了其工业应用。因此,根据高浓度苯胺废水水质特点,在生化处理前采用渗透汽化降低废水中的苯胺浓度,使出水达到生化进水要求,同时将废水中的苯胺回收再利用,从根本上实现经济效益和环境效益的有机结合。

5 结语

目前渗透汽化技术在有机溶剂脱水领域已成功得到工业化应用,国内外也正在积极开展渗透汽化用于脱除废水中有机物和有机混合物分离的研究,建立了大量的实验室和中试装置,少数分离体系已经达到工业化规模。相信在未来几年来,各国对膜材料的研究将上一个新台阶,渗透汽化用于有机废水处理技术日益成熟,将涌现更多的中试和工业化装置用于各种有机废水处理。

参考文献

- [1] Chang C L, Chang M S. Preparation of multi-layer silicone/PVDF composite membranes for pervaporation of ethanol aqueous solutions[J]. *J Membr Sci*, 2004, 238(12): 117 - 122.
- [2] Wesslein M, Heintz A L, Lichtenthaler R N. Pervaporation of liquid mixtures through poly(vinyl alcohol)(PVA) membranes[J]. *J Membr Sci*, 1990, 51: 169 - 179.
- [3] 张立平, 严军, 蒋维钧. 甲醇脱水新工艺研究[J]. *现代化工*, 1994, 10: 24 - 26.
- [4] Te Hennepe H, Bargeman D, Mulder M, *et al.* Zeolite-filled silicone rubber membranes: Part 1. Membrane preparation and pervaporation results[J]. *J Membr Sci*, 1987, 35: 39 - 55.
- [5] Li S, Tuan V A, Falconer J L, *et al.* Properties and separation performance of Ge-ZSM-5 membranes[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, 58: 137 - 154.
- [6] 张浩, 孙元, 邓新华. 渗透汽化复合膜分离甲醇-水溶液的研究[J]. *天津工业大学学报*, 2007, 26(2): 24 - 26.
- [7] Ray R, Wytcherley R W, Newbold D, *et al.* Synergistic, membrane-based hybrid separation systems[J]. *J of Membr Sci*, 1991, 62: 347 - 369.
- [8] 刘南安, 张可达. 渗透汽化膜处理含酚废水[J]. *功能高分子学报*, 1992, 5(4): 324 - 328.
- [9] Rautenbach R. Proceedings of the 5th Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry[C]//Heidelberg, 1991.
- [10] Cote P, Lijski C. Proceedings of the 4th Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry[C]//FL Landerdale, 1989.
- [11] Girard B, Fukumoto L R. Membrane processing of fruit juices and beverages: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2000, 40(2): 91 - 157.
- [12] Kondo M, Sato H. Treatment of wastewater from phenolic resin process by pervaporation[J]. *Desalination*, 1994, 98: 147 - 154.
- [13] 陈翠仙, 韩宾兵, 朗宁·威. 渗透汽化和蒸发渗透[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [14] 蔡邦肖, 张金锋. 有机物(水)混合物分离的国外膜工业现状[J]. *水处理技术*, 2005, 31(1): 2 - 6.
- [15] Lipski C, Cote P. The use of pervaporation for removal of organic contaminants from water[J]. *Environ Prog*, 1990, 9(4): 254 - 261.
- [16] Jin M, Wu Y, Yang X Y, *et al.* Cross-linked PS/poly(acrylate-co-acrylic acid) membrane for removal of VOCs from water[C]//China-Japan International Symposium on Membrane Hybrid System applied to Water Treatment Proceedings. Tianjin, 1999, 222 - 227.
- [17] Liang L, Dickson J M, Jiang J X, *et al.* Effect of low flow rate on pervaporation of 1,2-dichloroethane with novel polydimethylsiloxane composite membranes[J]. *J of Membr Sci*, 2004, 231(1/2): 71 - 79.
- [18] 丁宇慧, 刘禾, 刘洪泉, 等. 渗透汽化分离稀有有机物水溶液[J]. *化学工业与工程*, 1998, 15(2): 33 - 34.
- [19] Meckl K, Lichtenthaler R N. Hybrid process using pervaporation for the removal of organics from process and wastewater[J]. *J of Membr Sci*, 1996, 113: 81 - 86.
- [20] Yoshida W, Cohen Y. Removal of methyl tert-butyl ether from water by pervaporation using ceramic-supported polymer membranes [J]. *J of Membr Sci*, 2004, 229(1/2): 27 - 32.
- [21] Moulin P, Allouane T, Latapie L. Treatment and valorisation of an industrial effluent by pervaporation[J]. *J of Membr Sci*, 2002, 197: 103 - 115.
- [22] Urriaga A M, Gorri E D, Ortiz I. Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 49: 245 - 252. ■