

新型膜分离技术在化工工艺强化中的应用研究

刘新丛

河北科防治金安全评价有限公司, 河北 石家庄 050000

[摘要] 伴随着我国工业化进程的不断发展与推进, 化工行业对于分离技术的需求也越来越高, 特别是在环境保护、资源回收等各个环节中。加强化工过程强化是推进化工行业绿色低碳发展及高质高效利用的重要手段之一, 膜分离技术以其高效、低能耗以及绿色环保的特点在打破传统流程限制、降低过程成本上具有重要作用。文章对环铵酚酞聚芳醚砜型阴离子交换膜、有机场-无机复合膜、氟化共轭微孔聚合物 (Fx-CMP) 膜等新膜进行了介绍, 考察其对湿法磷酸净化、有机共沸物分离及高附加值药物提纯等典型过程的强化机理及应用性能; 以实验结果说明新型膜分离技术在提高分离选择性、节能降耗以及增加产品附加值等方面的优势, 并探讨膜污染控制、大规模制备等关键问题分析关键技术挑战并提出优化策略, 助力其工业化推广与化工工艺绿色升级。

[关键词] 新型膜分离技术; 化工工艺; 膜材料; 绿色化工; 资源回收

DOI: 10.33142/aem.v7i12.18656

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

Research on the Application of New Membrane Separation Technology in Chemical Process Enhancement

LIU Xincong

Hebei Kefang Metallurgy Safety Evaluation Co., Ltd., Shijiazhuang, Hebei, 050000, China

Abstract: With the continuous development and promotion of industrialization in China, the demand for separation technology in the chemical industry is also increasing, especially in various aspects such as environmental protection and resource recovery. Strengthening chemical processes is one of the important means to promote the green and low-carbon development and high-quality and efficient utilization of the chemical industry. Membrane separation technology plays an important role in breaking traditional process limitations and reducing process costs due to its high efficiency, low energy consumption, and green environmental protection characteristics. The article introduces new membranes such as cyclic ammonium phenolphthalein polyarylethersulfone anion exchange membrane, organic-inorganic composite membrane, and fluorinated conjugated microporous polymer (Fx-CMP) membrane, and investigates their enhanced mechanisms and application performance in typical processes such as wet process phosphoric acid purification, organic azeotrope separation, and high-value drug purification; The experimental results demonstrate the advantages of the new membrane separation technology in improving separation selectivity, energy saving and consumption reduction, and increasing product added value. Key issues such as membrane fouling control and large-scale preparation are discussed, and key technical challenges are analyzed and optimization strategies are proposed to assist in its industrial promotion and green upgrading of chemical processes.

Keywords: new membrane separation technology; chemical process; membrane material; green chemical industry; resource recycling

引言

化工过程普遍存在着高耗能、高污染、低物效的问题, 常规的分离技术 (蒸馏、吸收、萃取、结晶、中和沉淀等) 存在着传质效率低、二次污染严重、产物附加值不高及操作复杂等诸多缺陷^[1]。近年来, 伴随着我国工业化进程的不断发展与推进, 化工行业对于分离技术的需求也越来越高, 特别是在环境保护、资源回收等各个环节中, 传统的分离技术主要是通过选择性透过能力的膜材料进行物质分离、浓缩和提纯, 然而, 在具体的应用过程中因其分离效率不高、膜污染及耐用性等问题在一定程度上对其在复杂工艺中的应用造成了严重的影响。鉴于此, 有必要开发新型膜材料逐渐代替传统分离技术^[2]。近些年来, 伴随着

工业化领域的不断发展, 新型膜材料的研究也有了显著的进展, 提出了功能化膜与复合膜的制备技术, 主要涵盖了溶胶-凝胶法、等离子体处理、相转化法等, 通过改进有助于增强膜的亲水性、优化结构, 提高其抗污染的性能^[3]。但是在当前的化工工艺强化中仍然面临着很大的挑战, 基于此, 本文研究将进一步深入探究新型膜分离技术在化工工艺强化中的应用效果。

1 新型膜分离技术的核心优势与强化机理

1.1 核心技术优势

与传统的分离技术和普通膜相比, 在强化化工生产过程中, 新型膜分离技术主要具有以下三个方面的特点: 第一是高选择性分离功能, 利用膜的微孔结构大小及膜表面

的功能基团来实现对特定物质的选择透过,例如环铵酚酞聚芳醚砜膜的酸盐选择性能是商品化膜的3~6倍甚至更高^[4];第二是节能减排,一是依靠浓度差、压力差等温和驱动条件,不需高温高压也不需大量化学试剂,例如采用膜法分离碳酸二甲酯-甲醇共沸物可降低蒸汽消耗;二是绿色资源循环,可实现酸碱、溶剂、高价值组分的高效回收,减少危废排放,例如高浓度酸碱废水资源化回收率可达90%以上,满足绿色化工发展的理念^[5]。

1.2 工艺强化机理

强化化工过程是新型膜分离技术的主要应用途径之一,其主要方式有3类:(1)传质过程强化,在膜材料制备过程中引入非对称结构、分级孔道结构等来降低传质阻力,提高目标物质通量,例如溶剂蒸发-水刻蚀法获得的非对称膜可以将酸通量达到商品膜的2.5倍。(2)反应-分离集成强化,采用膜分离技术与化学反应过程耦合,实时分离产物,打破化学平衡,提高反应转化率与产物纯度;

(3)复杂体系适配性强化,通过对膜进行材料改性,增加膜的耐腐蚀性、抗污染性,适配高浓度、强腐蚀、含复杂杂质的化工体系,如Fx-CMP膜在18 mol/L H₂SO₄中长期浸泡仍保持稳定分离性能^[6]。

2 新型膜材料的分类与制备技术

2.1 新型膜材料的分类

新型膜材料的分类可依据化学组成、分离机理、膜结构等多种维度,其中按化学组成分类最能反映材料本质特性,也是化工工艺应用中最常用的分类方式,主要包括以下三类:

一是有机高分子膜。采用聚合物作为材料基础,并进行分子设计及功能改性来达到一定的分离效果,在制备过程中有低成本、柔软性强以及易扩大生产等特点。之后文中所应用的环铵酚酞聚芳醚砜阴离子交换膜就是该类中的一种,它是在聚芳醚砜骨架上加入环铵功能基团,提供膜良好的酸盐分离选择性。另外,氟化共轭微孔聚合物(Fx-CMP)膜也是有机高分子膜的一种,由于特殊的共轭骨架及氟化修饰,使得Fx-CMP具有高的溶剂渗透性和化学稳定性。

二是无机膜。以陶瓷、金属、分子筛等无机物为材质,具备耐高温、耐强腐蚀、机械强度高特点,在高温、强酸碱、高黏性体系等苛刻的化学环境中适用性强,并且常常作为复合膜的支撑体使用,例如案例二中有有机-无机复合膜中的陶瓷支撑体,为分离层提供了稳固的基础,提高膜组件运行稳定性。

三是有有机-无机复合膜。有机相与无机相相结合进行复合,将二者优点结合起来克服单体材料存在的局限性。有机-无机复合膜既有有机物材料的高通量及易于加工的特点,又有无机物材料的稳定性和选择性的优点,是目前化工强化技术的研究热点之一。典型的如南京工业大学研

制的有机-无机复合膜。它的聚合物分离层和陶瓷支撑层配合使用可以解决有机膜在有机溶剂中出现的溶胀问题。

2.2 新型膜材料的制备技术

膜材料的制备方法主要是根据不同的化工工艺过程的要求对膜的化学成分、孔径大小及分布、亲疏水性进行控制,主要的方法有:

有机高分子膜最传统的制备方法为溶液浇铸-相转化法,即将聚合物溶解形成均一的溶液,在浇铸成型的基础上利用溶剂与非溶剂的交换产生相分离而得到具有多孔结构的膜。溶剂蒸发-水刻蚀法制备的环铵酚酞聚芳醚砜膜正是基于上述原理的一种改进。通过控制溶剂挥发速度以及水刻蚀过程来构筑具有超薄分离层及多孔支撑层的不对称结构,从而提高膜的通量及选择性。

界面聚合法常用于制备致密型分离膜,其原理是利用两种不同的单体,在两相界面上发生快速度的聚合反应,从而生成超薄的分离皮层。此方法的优点在于膜层厚度容易控制,分离效果较好,并被广泛应用于制备复合膜分离层方面。在有机-无机复合膜制备过程中可以通过界面聚合合法实现在无机支撑层上直接合成有机分离层,促进有机相和无机相之间紧密结合,提高膜的界面相容性和分离稳定性。

原位聚合和掺杂改性是提高膜材料性能的重要方法之一。在Fx-CMP膜上,利用超酸催化乙酰基进行原位聚合形成环状大分子,通过调节单体种类及比例、温度压力等工艺参数获得“笼型”的传质通道;而在有机-无机杂化膜中,则可以通过将无机纳米粒子(如SiO₂、分子筛等)掺入到有机骨架当中来实现。进一步改善膜的孔道结构及分离特性;提高膜的抗污染能力和机械强度。

另外,模板法、静电纺丝法制备新型膜材料也是新的尝试,在此过程中也可以实现对膜材料性能的提升:模板法可以精确控制膜的孔道大小及形貌特征;静电纺丝法可制备比表面积大、孔隙率高的纤维膜^[7]。

3 新型膜分离技术在典型化工工艺中的应用研究

3.1 环铵酚酞聚芳醚砜膜强化湿法磷酸净化工艺

3.1.1 传统工艺瓶颈

湿法磷酸作为磷化工产业链的基础产品,在传统的生产工艺中生产出来的湿法磷酸含有较多杂质,需要使用溶剂萃取的方法对其进行提纯处理,然而在实际应用过程中由于其萃取率低、消耗大量的有机溶剂以及排放出大量含磷污水而无法进一步开发成为更高价值的产品,因此如何为企业提供更加绿色环保且高效的技术手段来解决这一难题迫在眉睫。

3.1.2 新型膜技术方案与强化效果

以新型的环铵酚酞聚芳醚砜阴离子交换膜为研究对象,开发了基于扩散渗析的膜分离纯化工艺,其关键技术主要体现在以下几个方面:(1)提出了新的膜合成方法,

改变了膜中的官能团排列及离子迁移特性；(2)利用逐步缩聚的方法控制膜中离子通道直径以及表面电荷密度；(3)溶剂挥发结合水蚀刻法制备具有极薄的分离界面和厚而多孔的支撑层的不对称膜。

表 1 不同膜材料在湿法磷酸净化中的性能对比

膜类型	酸盐选择性	酸通量 ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	净化后磷酸纯度 (%)	处理成本 (元/吨)
商业阴离子交换膜	1.0	8.2	95.3	860
环铵酚酞聚芳醚砜膜	30~70	20.5	99.9 (电子级)	516

实验验证与中试结果表明(表 1):该新型膜的酸盐选择性达到 30~70 倍于商业膜,酸通量提升至商业膜的 2.5 倍;可实现从肥料级磷酸到电池级磷酸、准工业级磷酸到电子级磷酸的跨越,净化后磷酸纯度满足高端应用需求;相较于传统萃取工艺,药剂消耗降低,无含磷废水排放,处理成本降低。

3.2 有机-无机复合膜强化有机共沸物分离工艺

3.2.1 传统工艺瓶颈

碳酸二甲酯是新能源汽车锂电池电解液的重要原材料,其生产过程产生的碳酸二甲酯-甲醇共沸混合物很难用普通的精馏实现分离。传统的变压精馏工艺需要消耗大量的蒸汽,每分离 1t 碳酸二甲酯需要消耗 8t 蒸汽,能耗大、经济效益低,限制了新能源材料工业的绿色化发展。

3.2.2 新型膜技术方案与强化效果

研发的有机-无机复合膜通过建立聚合物分离层与陶瓷支撑层复合结构,解决了传统有机膜在有机溶剂中的易溶胀导致分离性能不稳定的问题^[8]。其通过利用刚性无机支撑体和有机膜层共同作用,形成受限溶胀界面,克服膜通量和选择性的制衡关系;同时利用表面疏水疏油改性的热辅助原位功能化的方法提高膜的抗污染性。

应用证明:利用新开发的膜分离技术处理碳酸二甲酯-甲醇共沸物,汽耗由原来的 8t/t 产品下降到 4t/t 产品,能耗降低,膜对碳酸二甲酯的选择性提高,产品质量提高,膜组件长期使用的寿命延长,对小于超细微尘粒的除尘率高。

4 新型膜分离技术应用的关键挑战与优化策略

4.1 核心挑战

虽然新型膜分离技术对于强化化工工艺具有很大的优越性,但是其在工业生产中仍然面临着以下三个方面的难题:①膜污染问题,在化工原料中含有许多悬浮物、胶体、有机物等物质容易黏附到膜的表面或者阻塞膜的空隙,使得膜的通量降低,增加了运行成本,比如含有高浓度酸、碱废液的废水,其中含有大量的重金属离子以及有机物就很容易造成膜污染;②批量生产受限,在实验室规模下的膜制备方法不能简单地扩大化生产,在大规模膜制备中会出现膜面厚薄不一、膜表面与支撑体粘结不够牢固等

情况,不利于工业化应用;③适用性有待提高,一些工业流程涉及的物料存在黏稠、高温、强酸强碱等性质,目前的新膜材料还不能保证长时间使用,例如在炼油过程中,由于原料原油组成复杂,膜材料易被油相破坏。

4.2 优化策略

为此,本文给出几点解决方案:①膜污染治理方面,在“前处理-膜过滤-化学洗涤”的工艺中进行改进,利用 MF 或 UF 滤除较大粒子污染物^[9];研制出以柠檬酸+EDTA 复合螯合剂洗涤液来剥离金属氧化物污垢物质;在制备过程中加入纳米材料及表面 PTFE 改性以增强膜的耐污能力;②大规模生产技术突破,学习海水淡化膜的界面聚合方法,改进膜制备装置及条件,获得大尺寸均匀膜面连续产出;创新模块化膜元件,提高膜使用率以及适应设备能力;③膜材料定向修饰,从分子层面出发,在高分子中引入耐腐蚀、耐高温等功能基团,例如氟原子、酰亚胺链等;制备复合型支撑层,综合有机材料的大孔隙率及无机材料的高强度特性,提高膜的抗污染能力^[10];④智能控制,采用人工智能传感器对膜进行在线监控,并根据反馈结果调节进水流量、压力以及温度等参数,降低膜污染速率,维持系统的正常运作。

5 结论与展望

本文对环铵酚酞聚芳醚砜阴离子交换膜、有机-无机复合膜、Fx-CMP 膜等新型膜材料应用于湿法磷酸净化、有机共沸物分离、高附加值药物提纯等过程的研究表明,通过合理的膜结构设计及膜材料的改性制备得到的新型膜分离技术能够克服传统化工过程效率低、能耗大以及环境污染等问题,同时提高分离的选择性和通量以及稳定性,降低工艺能耗及成本,提高产品的附加值。本研究开发的新型膜分离过程能够有效降低相关工艺能耗,降低分离成本,将产品提纯到电子级、医药级等高附加值级别,是化工过程强化的有效手段。

展望未来,新型膜分离发展方向应该包括以下方面:制备具有自修复、超双疏等功能的高抗污染性、稳定性的新型膜材料;将膜分离与其他操作如反应、精馏、吸附等进行耦合,形成一个完整的绿色化工过程;利用 AI 和大数据技术对膜分离过程进行优化和控制。深化产研融合合作,加快实现实验室成果转化,让膜分离技术在炼油、石化、新能源材料等领域得到越来越多的应用,为化工行业减碳作出贡献。

[参考文献]

- [1]戚广贤,陈顺权.基于微波热解膜分离蒸发结晶的废盐资源化中试研究[J].当代化工,2023,52(11):2576-2579.
- [2]李杰,闫祖喻,张锁,等.静电纺丝纳米纤维在膜分离领域中的应用研究进展[J].当代化工,2023,52(9):2218-2228.
- [3]岳庆友,王宝珠,李存磊,等.二氧化碳膜分离材料及其性能研究进展[J].精细化工,2024,41(6):1230-1245.

- [4]李思诺,刘静,孙凯,等.贻贝仿生矿化超亲水表面膜的制备及其油-水分离性能[J].膜科学与技术,2024,44(4):65-74.
- [5]陈彦睿,张星冉,李方.基于层层自组装技术的抗污染膜研究进展[J].化工进展,2023,42(11):5956-5968.
- [6]负柯,张澄,杨旭,等.基板表面粗糙度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜制备及耐蚀性影响研究[J].涂层与防护,2023,44(7):35-40.
- [7]宋春菊,王海涛,刘国昌,等.非溶剂致相转化法PTFE/TPU复合膜制备与性能表征[J].塑料工业,2023,51(2):153-160.

- [8]王启程,王玮,冯槲,等.PBAT/没食子酸酯化纳米纤维素复合膜的制备及性能[J].塑料工业,2024,52(6):76-82.
- [9]王牌,杨少玲,戚勃,等.基于共混和层层自组装方法协同交联剂对琼胶/海藻酸钠复合膜性能的影响[J].食品与发酵工业,2024,50(1):89-97.
- [10]卢硕,沈士泰,张小雨,等.铝表面超疏水复合涂层的制备及其表面性能[J].表面技术,2023,52(11):318-325.
- 作者简介:刘新丛(1980.10—),毕业院校:沈阳理工大学,所学专业:安全工程,当前就职单位:河北科防冶金安全评价有限公司,职务:安全评价师,职称级别:中级。