

Tubular Ceramic Membrane Enables Green Purification of Micro-Nano Slurries and Near-Zero Wastewater Discharge

Jinbao Zuo

Zhuhai Yingkai Industrial Technology Co., Ltd., Zhuhai, Guangdong, 519090, China

Abstract

In response to the urgent demand for high-selectivity separation technology in the purification of nanomaterials, this paper thoroughly analyzes the bottlenecks of traditional processes in terms of separation efficiency, salt ion residue, energy consumption, and wastewater treatment. On this basis, it innovatively proposes an application scheme for tubular ceramic membranes in the purification of nanoscale slurries and constructs a complete “nanomaterial synthesis-purification-drying-wastewater recycling” full-process production system. Through experimental research, the paper delves into the specific effects of key parameters such as transmembrane pressure and membrane surface velocity on separation efficiency. Additionally, by combining Life Cycle Assessment (LCA) and Techno-Economic Analysis (TEA) models, the paper comprehensively and quantitatively evaluates the environmental impact and economic benefits of this technological system. The results show that the production process system achieves synergistic optimization in terms of purity, energy efficiency, and environmental performance, with its comprehensive performance far exceeding that of traditional technologies. This innovative solution provides an efficient and green separation and purification solution for the industrial production of nanomaterials, demonstrating broad prospects for engineering applications.

Keywords

Tubular ceramic membrane; Cyclic washing; Micro-nano materials; Green Purification; Full-process production technology; Efficiency evaluation; Near-zero emission

管式陶瓷膜实现纳米浆料绿色纯化与废水近零排放

左金宝

珠海滢凯工业技术有限公司, 中国 · 广东 珠海 519090

摘 要

针对纳米材料纯化对高选择性分离技术的迫切需求, 本文深入剖析了传统工艺在分离效率、盐离子残留、能耗及洗涤废水处理等瓶颈问题。在此基础上, 创新性地提出了管式陶瓷膜在纳米浆料纯化中的应用方案, 并构建了一个完整的“纳米材料合成—纯化—干燥—废水循环回用”全流程生产工艺体系, 并通过实验研究深入探讨了跨膜压力、膜面流速等关键参数对分离效率的具体影响。此外, 结合生命周期评价与技术经济分析模型, 本文对该技术体系的环境影响与经济效益进行了全面且量化的评估。结果显示, 该生产工艺体系在纯度、能效与环保效能方面实现了协同优化, 其综合效能远超传统技术, 为纳米材料工业化生产提供了高效、绿色的分离纯化解决方案, 展现了广阔的工程应用前景。

关键词

管式陶瓷膜; 纳米材料; 绿色纯化; 全流程生产工艺; 效能评估; 近零排放

1 引言

随着新能源产业的迅猛发展, 锂电、光伏等新能源材料对超低杂质离子含量提出了极为严苛的要求, 例如钠离子 (Na^+) 含量需低于 $10\text{ppm}^{[1]}$ 。然而, 传统的离心或板框过滤技术在处理这类浆料时存在诸多缺陷: 板框压滤洗涤用水量大, 为原浆料体积的 10~20 倍, 消耗大量的水资源; 且纳米颗粒流失率高, 需要频繁打浆、压滤, 占用大量人力资源; 离心分离, 固含量提升受限, 且有跑料风险, 无法实现洗涤工序的连续自动化, 清洗纯化效率低下, 影响生产效率,

存在颗粒破坏风险, 进而影响新能源材料的性能和质量。这些缺陷给新能源材料的生产带来了巨大的挑战。

膜分离技术以其独特的优势, 在纳米浆料纯化领域展现出巨大的潜力, 在众多膜分离技术中, 管式陶瓷膜因其卓越的工程性能脱颖而出。它具备出色的抗污染能力, 能够在复杂的浆料环境中长时间稳定运行, 有效减少膜孔堵塞现象; 同时, 其耐高温强酸的特性使其能够适应新能源材料生产过程中各种苛刻的化学环境; 纳米颗粒的回收率超过 99.5%, 纯度高达 99.9%, 直接回用可显著降低原料成本。此外, 管式陶瓷膜易于集成到连续化生产流程中, 可实现大规模、高效稳定的浆料纯化操作, 为新能源材料的高质量生产提供了有力的技术支撑。

【作者简介】左金宝 (1981-), 男, 硕士, 工程师, 从事环保水处理研究。

2 纳米浆料的特性与纯化需求

2.1 典型纳米浆料体系

2.1.1 案例 1：锂电正极前驱体的制备

锂电正极前驱体，主要为镍钴锰氢氧化物，通常采用共沉淀法进行制备。在这一过程中，通过精确控制反应条件，使镍、钴、锰的金属离子在溶液中共同沉淀，形成具有特定组成和结构的氢氧化物前驱体。然而，这种制备方法不可避免地会引入杂质离子，其中硫酸根离子和氨残留是主要的杂质来源。硫酸根离子可能来源于反应过程中使用的硫酸盐沉淀剂，而氨残留则是由于在沉淀过程中添加氨水来调节溶液的 pH 值，从而促使金属离子沉淀，但部分氨未能完全反应而残留在浆料中。

2.1.2 案例 2：纳米 TiO₂ 光催化浆料的制备

纳米二氧化钛光催化浆料则采用溶胶-凝胶法进行制备。该方法通过将钛源（如钛酸四丁酯）在特定的溶剂和条件下水解、缩合，形成均匀的溶胶，随后经过陈化、干燥等过程，最终得到纳米 TiO₂ 颗粒组成的浆料。在制备过程中，由于反应体系的复杂性以及原料的引入，纳米 TiO₂ 颗粒表面容易吸附氯离子，这会对光催化性能产生不利影响，因此需要对浆料进行有效的纯化处理，以去除表面吸附的氯离子。

2.2 纯化质量标准

2.2.1 离子去除率

纯化后的纳米浆料需达到较高的离子去除率，以确保其在后续应用中的性能。通过控制电导率，可以间接反映浆料中杂质离子的含量。当电导率低于 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时，表明浆料中的杂质离子已被有效去除，达到了较高的纯度水平，从而满足锂电正极前驱体和纳米 TiO₂ 光催化浆料在各自应用领域对杂质离子含量的严格要求。

2.2.2 颗粒完整性

在纯化过程中，除了去除杂质离子外，还需要保证纳米颗粒的完整性。这可以通过扫描电镜对颗粒的表面形貌进行观察，通过透射电镜可以进一步观察颗粒的内部结构和尺寸分布，这对于纳米浆料的最终应用性能至关重要。

2.2.3 固含量控制

纳米浆料的固含量也是需要严格控制的一个重要参数，其范围应控制在 15~25wt%。固含量过高会导致浆料的黏度过大，流动性变差，不利于后续的加工和应用，如涂布、成型等；而固含量过低则会降低浆料的有效成分含量，增加生产成本和资源浪费。因此，将固含量控制在 15~25wt% 的范围内，可以在保证纳米浆料性能的同时，优化其加工性能和经济性，使其更适用于大规模生产和实际应用。

3 系统设计与工艺优化

3.1 系统设计原理

3.1.1 全流程设计

本流程体系的设计围绕高效、环保的纳米浆料纯化目

标展开，包括纳米浆料合成、洗涤纯化、高固含浆料干燥、洗涤废水循环回用的一体化工艺，其主工艺流程（见图 1）涵盖以下几个关键步骤：

①合成浆料：从浆料的合成环节开始，确保原料的质量和反应条件的精确控制，为后续纯化提供基础。

②预处理（pH 调节）：对合成后的浆料进行 pH 值调节，使其达到适合膜分离的最佳 pH 范围。这一步骤对于减少杂质离子的干扰以及提高膜的分离效率至关重要。

③多级错流洗涤（纯化）：采用多级错流膜循环洗涤技术，通过逐级降低杂质离子浓度，实现高效的纯化效果。错流过滤方式能够有效减少膜表面的浓差极化现象，降低膜污染风险，提高膜的使用寿命和分离性能。

④高固含浆料干燥：经过陶瓷膜循环洗涤后的浆料，可进一步进行浓缩，考虑到后续干燥工艺的选择，可提高浆料浓度至合适固含，从而减少后续干燥环节的能耗；高固含的浆料进入后续干燥环节，去除多余的水分，得到干燥的纳米颗粒产品。干燥过程需要精确控制温度和时间，以避免颗粒的团聚或结构破坏。

⑤洗涤废水回用：对陶瓷膜洗涤纯化过程中产生的高浓度及较高浓度的废水进行 MVR 蒸发处理，蒸发得到的蒸馏水可以回用于下一批次浆料洗涤纯化工序；纯化中产生的低浓度废水可直接进行回用。通过合理的工艺设计，可实现洗涤过程中水资源的循环利用，降低生产成本，减少环境污染。

3.1.2 关键创新子系统

①废水近零排放系统。

功能：在纯化过程中，陶瓷膜装置渗透产水被回收再利用于下一批次浆料的前段洗涤纯化。这一设计不仅提高了水资源的利用率，还显著降低了系统的整体用水量。

性能指标：通过优化系统设计，废水循环回用单元的节水率可达到 70% 以上，有效减少了新鲜水的补充需求，降低了生产成本，同时减少了废水排放，符合环保要求。

②纯水反冲模块。

功能：针对陶瓷膜在使用过程中可能出现的污染问题，设计了纯水反冲模块，用于实现陶瓷膜的在线再生。该模块摒弃传统压气反冲，创新性提出了纯水反冲，避免了气水反冲可能导致的膜元件损坏；并通过优化脉冲频率和反冲压力，能够有效去除膜表面的污染物，恢复膜的通量，延长膜的使用寿命。

性能指标：通过实验研究和实际应用验证，优化后的纯水反冲模块能够显著提高陶瓷膜的再生效率，减少膜的清洗频率，降低维护成本，同时保证系统的稳定运行。

3.2 工艺参数优化

3.2.1 RSM 响应面模型

①参数范围：

跨膜压力：0.2~0.8MPa。跨膜压力是影响膜分离效率

和膜通量的关键因素之一。较低的跨膜压力可能导致膜通量不足，影响生产效率；而过高的压力则可能增加膜的机械负荷，加速膜的损坏。

膜面流速：2~6m/s。膜面流速决定了浆料在膜表面的流动状态，影响膜表面的剪切力和传质效率。合理的膜面流

速可以有效减少膜污染，提高分离效果。

②优化方法：

采用响应面分析（RSM）模型对跨膜压力和膜面流速进行协同优化，确定最优的工艺参数组合，从而实现高效、稳定的膜分离过程。

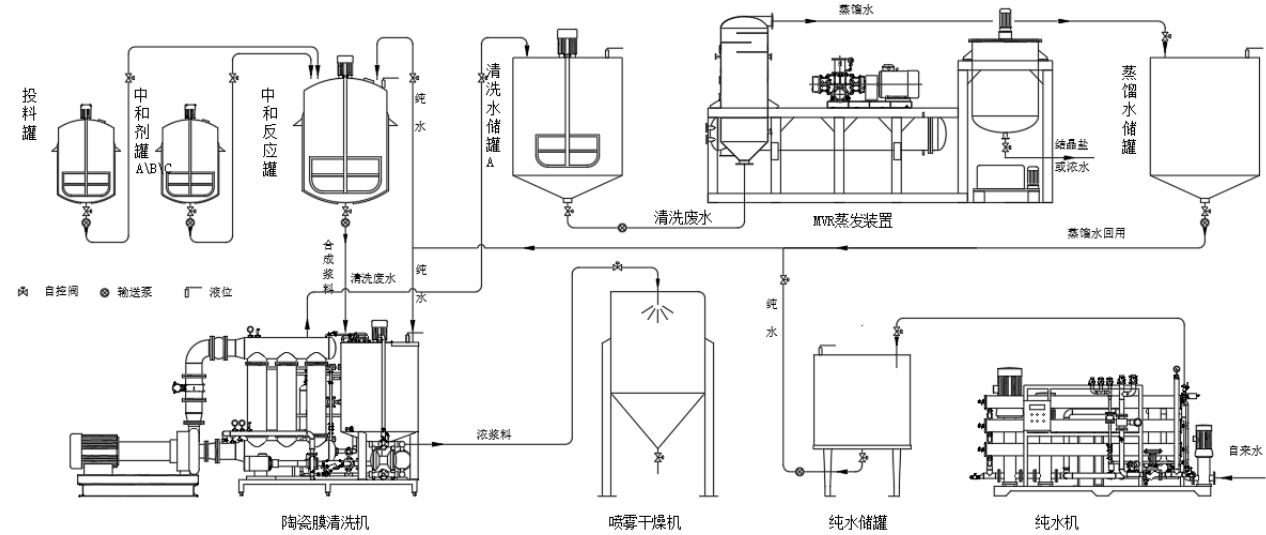


图 1 纳米浆料合成—纯化—浆料干燥—废水循环回用一体化工艺流程图

3.2.2 温度控制方程

①参数范围：

温度：20℃~60℃。温度对浆料的黏度和膜通量有着显著的影响。在较低温度下，浆料的黏度较高，可能导致膜通量下降；而在较高温度下，虽然黏度降低，但可能引发其他问题，如颗粒团聚或膜的热损伤。

②优化方法：

通过实验研究温度对浆料黏度和膜通量的影响，采用阿伦尼乌斯方程进行拟合，从而为工艺参数的优化提供理论依据。通过合理控制温度，可以在保证膜通量的同时，避免因温度过高或过低而引发的不利影响，实现浆料的高效纯化。

4 多维度效能评估体系

4.1 技术性能

4.1.1 核心指标

①杂质离子去除率：通过电感耦合等离子体发射光谱测试，精确测量浆料中杂质离子的去除效率。离子截留率是衡量系统纯化能力的关键指标，直接反映系统对目标杂质离子的去除效果。

②颗粒截留率：利用激光粒度仪对纳米颗粒进行粒度分布分析，评估系统在纯化过程中对颗粒的保护和截留能力。

③膜通量稳定性：监测膜在长期运行过程中的通量变

化，评估膜的抗污染能力和稳定性。膜通量的稳定性是系统高效运行的重要保障，直接影响生产效率和成本。

4.1.2 对比实验研究

通过对比实验，将本系统与传统离心机和板框过滤等技术进行性能对比。具体指标包括：能耗、耗水量等。

表 1 浆料纯化技术性能比较表

技术指标	陶瓷膜工艺	离心分离	板框压滤
杂质离子去除率	> 98%	< 90%	< 80%
颗粒截留率	> 99.2%	< 85%	< 70%
洗水用量（倍）	3~5	10~20	15~25
能耗（kWh/ton）	5~15	20~50	1~5

4.2 经济性分析

4.2.1 成本模型

①设备投资：

陶瓷膜模块：分析陶瓷膜模块的初始投资成本，包括设备购置、安装调试等费用。陶瓷膜模块虽然初始投资较高，但其使用寿命长、运行成本低，具有长期的经济效益。

能耗：管式陶瓷膜在连续处理、低耗水场景中能耗优势显著，尤其适合规模化生产，但高压泵能耗需优化。通过优化工艺参数，本系统能够实现较低的能耗水平，降低生产成本。计算系统在运行过程中的能耗，单位为 kWh/m³ 浆料。

人工维护费用：评估系统在运行过程中的人工维护需求和费用。陶瓷膜模块的自动化程度高，维护工作量小，人工维护费用较低。

②案例测算

以年产1万吨锂电前驱体项目为例,对本系统的投资回收期进行测算。通过详细的成本分析和收益预测,得出本系统的投资回收期为3.2年。这一结果表明,尽管陶瓷膜模块的初始投资较高,但其在长期运行中能够显著降低生产成本,具有较高的投资回报率。

4.3 环境可持续性

4.3.1 LCA 分析

①碳足迹:通过生命周期评估分析,计算系统在全生命周期内的碳足迹,单位为 $\text{kg CO}_2\text{-eq/吨浆料}$ 。LCA分析涵盖了从原材料采购、生产过程到产品使用和废弃处理的全过程,全面评估系统的环境影响。

②对比传统工艺:与传统离心和板框过滤工艺相比,本系统在碳足迹方面表现出显著优势,减排效果达到28%。这一减排效果主要得益于系统的高效能源利用和废水回收利用,减少了对环境的负面影响。

4.3.2 废水近零排放

①浓液蒸发结晶回收硫酸钠:系统设计了浓液蒸发结晶单元,将纯化过程中产生的高浓度废水进行蒸发结晶,回收其中的硫酸钠。这一过程不仅实现了废水的近零排放,还实现了盐资源的回收利用,减少了对环境的污染,同时降低了生产成本。

②流程图展示:通过流程图详细展示浓液蒸发结晶回收硫酸钠的工艺流程,包括废水收集、蒸发、结晶、分离等环节,直观呈现系统的环境可持续性优势。

通过以上多维度效能评估体系,全面、系统地评估了本系统的综合性能,为新能源材料生产提供了高效、经济、环保的技术解决方案。

5 结论与展望

本系统在锂电前驱体纯化中实现 Cl^- 截留率99.2%、 $\text{Na}^+ < 5 \text{ ppm}$,固含量提升至25wt%时仍保持通量 $> 80 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;洗水用量降低65%,废水回用率 $> 90\%$;全流程碳足迹削减28%。通过与传统工艺的综合对比与讨论,本系统在技术性能、经济性和环境可持续性方面展现出显著优势,为新能源材料和纳米颗粒的生产提供更加高效、经济、环保的解决方案。

参考文献

- [1] 董强,廖翔,季兆全,等.陶瓷微滤膜洗涤碱法制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中杂质 Na^+ 的研究[J].膜科学与技术,2004,10(5):29-32.
- [2] 赵宜江,邢卫红,徐南平.陶瓷微滤膜澄清钛白废酸研究[J].化学工程,2003,31(5):58-61.
- [3] 董强,季兆全,廖翔,等.湿化学法制备纳米陶瓷粉体中膜清洗工艺基础研究[J].硅酸盐学报,2002,30(增刊):18-21.
- [4] 范文元,许煜汾.陶瓷微滤膜过滤亚微米级悬浮液的研究[J].合肥工业大学学报,2000,23(1):104—107.
- [5] 高翔.旋转式陶瓷膜在纳米粉体洗涤中的抗污染机理研究[J].膜科学与技术,2024,44(1):112-118.
- [6] 徐南平等.无机膜分离技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2003.