

陶瓷膜净化1,4-丁炔二醇过程膜污染模型研究

李 纲

中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司, 宁夏 银川

收稿日期: 2026年4月2日; 录用日期: 2026年5月11日; 发布日期: 2026年5月18日

摘 要

利用陶瓷膜去除1,4-丁炔二醇(BYD)物料中的不溶物及高分子有机物杂质成分, 在不同跨膜压差和切向流速下研究过程膜污染机理, 建立相应污染模型。结果表明: BYD物料陶瓷膜净化过程膜污染主要机理为完全堵塞和滤饼过滤, 在低切向流速、高跨膜压差下, 膜污染较严重, 模型符合度高。适当提升切向流速、降低跨膜压差, 有利于减轻膜污染, 控制通量衰减, 保证膜过程稳定。

关键词

1,4-丁炔二醇, 陶瓷膜, 污染模型, 通量

Study on Membrane Fouling Model in the Process of Purifying 1,4-Butynediol by Ceramic Membrane

Gang Li

SINOPEC Great Wall Energy and Chemical (Ningxia) Co., Ltd., Yinchuan Ningxia

Received: April 2, 2026; accepted: May 11, 2026; published: May 18, 2026

Abstract

Removal of insoluble substances and high-molecular organic impurities from 1,4-butynediol (BYD) materials by ceramic membrane, the membrane fouling mechanism in the process was studied under different transmembrane pressure differences and tangential flow rates, and the corresponding fouling model was established. The results show that the main membrane fouling mechanisms in the ceramic membrane purification process of BYD materials are complete blocking and cake layer formation. Besides, the membrane fouling is more serious under the conditions of low tangential flow rate and high transmembrane pressure difference, and the model has a high degree of fit.

Properly increasing the tangential flow rate and reducing the transmembrane pressure difference is beneficial to alleviate membrane fouling, control flux attenuation, and ensure the stability of the membrane process.

Keywords

1,4-Butynediol, Ceramic Membrane, Fouling Model, Flux

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1,4-丁二醇(BDO)作为一种高附加值基础化工原料和有机合成中间体,全球需求量大[1],在炔醛法生产工艺中,1,4-丁炔二醇(BYD)作为原料,其含不溶物和大分子有机物杂质成分导致高压加氢催化剂寿命远低于预期值[2][3],轻副产物正丁醇产量和BDO蒸馏残渣增加,需频繁更换高压加氢催化剂来平衡生产和效益,同时影响BDO产品质量,需通过选择性精密过滤净化BYD物料[4]。

无机膜陶瓷膜具有机械强度大,耐高压,耐高温,并且可以反向冲洗,孔径分布窄,分离效率高等优点,广泛应用于精细化工物料提纯、食品制备以及生物制药等领域[5]。在膜技术工业应用过程中的一个主要障碍就是膜污染,膜污染是指被分离物质中的某些成分(如大分子溶质、胶粒等)吸附或留在膜表面和膜孔内,导致通量随时间衰减的现象[6]。滕飞等[7]研究了蛋白对有机微滤膜的污染过程,蛋白污染层形成过程受到操作压力的影响,并且具有明显的次级膜截留特性,并进行了膜污染分析。本工作更深入探讨了膜污染机理,建立污染模型,污染形式更为具象化,BYD物料中含焦油类大分子有机物及细小催化剂颗粒类不溶物成分,连续运行导致通量衰减。运行过程中操作条件[8]、料液水质情况[9]、膜性能及材质[10]对通量影响较大。笔者采用陶瓷膜系统净化BYD,过程研究运行条件对膜通量的影响,建立膜污染模型,系统阐述BYD陶瓷膜净化过程污染机理,制定相应清洗策略,指导生产稳定连续运行。

2. 模型基础

研究人员对膜通量模型方面进行了很多研究,对膜的污染机理进行了深入的探讨,建立了很多经验或者半经验的模型,利用模型来优化操作条件,改进膜系统及膜组件结构设计,从而减小膜污染对膜过程的影响,更好地将膜过程应用到工业中。

Hermia [11]在恒压终端过滤的实验过程中,建立起了经验模型,根据参数的不同可以分为以下四种模型:完全堵塞模型(complete blocking model)、标准堵塞模型(standard blocking model)、中间堵塞模型(intermediate blocking model)和滤饼过滤模型(cake layer formation model)。这四种污染的类型取决于式(1)中 n 数值。

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (1)$$

为了能使这种由死端过滤建立起的模型运用到错流的膜过程上,对通量衰减的进行理论分析,Field等[12]将该模型进行了改进和修正:

$$-\frac{dJ_p}{dt} = K_{CF} (J_p - J_{pss}) J_p^{2-n} \quad (2)$$

式中: J_p 为瞬时膜通量, m/s; J_{pss} 为稳态下的膜通量, m/s; K_{CF} 为数值常量, 其值取决于跨膜压差、粘度以及膜的固有阻力(R_m)。模型中的参数具有一定的物理意义, 可以更好地理解和分析膜污染机理(见表 1)。

(1) 完全堵塞模型假设粒子到达膜表面后封闭膜孔而起到堵塞的效果, 但粒子之间并没有出现叠加的情况, 未堵塞膜孔的通量不受影响, 因而膜通量与堵塞膜面积成比例[13][14]。(2) 标准堵塞模型假设微小粒子进入到膜孔内部, 并因膜孔道的不规则性而沉积在膜孔内部, 从而减小了膜孔的体积。这类膜污染主要是由于溶质半径小于膜孔半径, 导致膜孔内部的污染[15]。(3) 中间堵塞模型假设一个膜孔并非仅有一个粒子堵塞, 可以有多个粒子堵塞同一个膜孔, 同时认为粒子可以沉积到膜的任何位置, 可以出现重叠堆积的现象, 未被堵塞的膜面积会随时间而减小[16]。该污染类型的发生主要是由于溶质粒子半径与膜孔半径相近造成的, 这就导致一些粒子进入膜孔却未完全堵塞膜孔的情况。(4) 滤饼过滤模型假设粒子并未进入到膜孔内, 而是沉积在膜表面形成滤饼层[17], 主要是由于粒子半径大于膜孔半径。滤饼层的厚度随着时间增加, 导致通量衰减。

Table 1. A comparison of classical fouling models for constant pressure filtration

表 1. 恒压过滤经典污染模型对比

模型	方程	拟合参数
完全堵塞模型	$J = J_{pss} + (J_0 - J_{pss}) e^{-K_c J_0 t}$	$K_c \text{ (m}^{-1}\text{)}$
标准堵塞模型	$J_p = \frac{J_0}{(J_0 + J_0^{1/2} K_s t)^2}$	$K_s \text{ (m}^{-1}\text{)}$
中间堵塞模型	$J_p = \frac{J_0 J_{pss} e^{K_i J_{pss} t}}{J_{pss} + J_0 (e^{K_i J_{pss} t} - 1)}$	$K_i \text{ (m}^{-1}\text{)}$
滤饼过滤模型	$t = \frac{1}{K_{gl} J_{pss}^2} \left[\ln \left(\frac{J_p J_0 - J_{pss}}{J_0 J_p - J_{pss}} \right) - J_{pss} \left(\frac{1}{J_p} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$	$K_{gl} \text{ (m}^{-1}\text{)}$

3. 实验部分

3.1. 实验装置及试剂

实验装置如图 1 所示。膜为无机陶瓷膜, 面积为 20 cm², 孔径为 50 nm, 形式为 19 通道管式结构。进料料液储罐为夹层式保温。采用 Werner 柱塞泵(美国 Werner 公司), 可以保证在本实验操作条件不变的情况下料液处于稳定循环的状态。实验中所用到的 BYD 物料为中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司提供(基本物料性质如表 2 所示)。实验用水为高纯水, 其电导率 < 0.5 μS/cm。

3.2. 实验过程

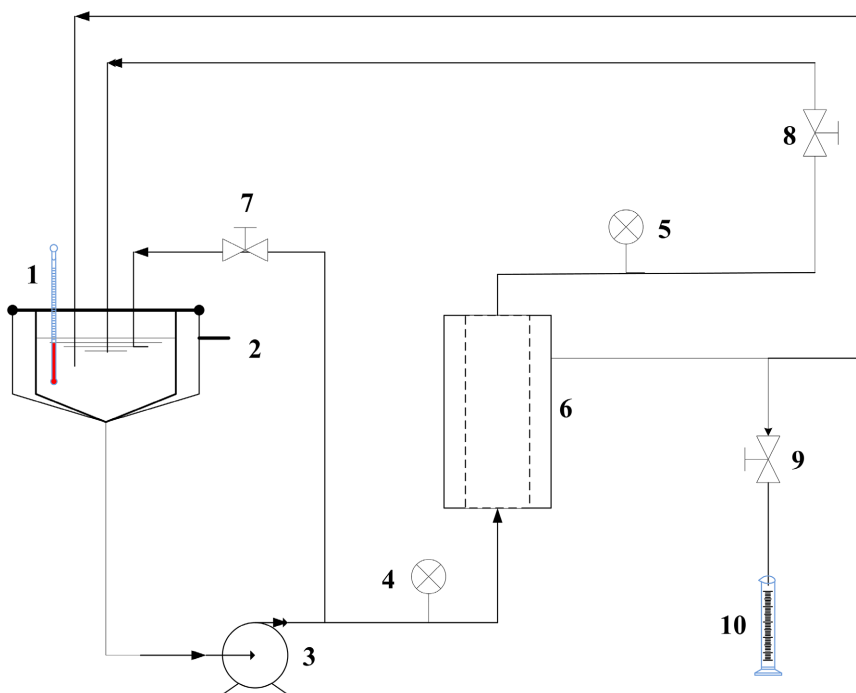
过滤形式为错流, 运行温度为(25°C ± 1°C), 稳定后, 记录时间及相应的渗透液体积。

(1) 膜面流设定 2 m/s, 以粗 BYD 物料为进料, 分别在 0.1、0.2 和 0.3 MPa 下进行实验, 稳定运行 200 min, 记录时间及相应渗透液体积, 计算通量。

(2) 跨膜压差设定为 0.3 MPa, 以粗 BYD 物料为进料, 分别在流速为 1.0、1.5 和 2.0 m/s 下进行实验,

稳定运行 200 min，记录时间及相应渗透液体积，计算通量。

(3) 每单个参数实验后进行膜清洗，清洗模式为“纯水 + 0.1%氢氧化钠 + 纯水”，切向流速为 2 m/s，温度为 $(25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C})$ ，每阶段清洗时间为 30min，最终清洗终点 pH 值为 7.0 ± 0.2 ，测试纯水通量，单因素测试后纯水通量恢复率均为 99.8%以上。



1-温度计；2-料槽储罐；3-柱塞泵；4，5-跨膜压差表；6-膜组件；7，8，9-阀门；10-量筒。

Figure 1. Experimental setup and procedure

图 1. 实验装置流程

Table 2. Basic properties of BYD

表 2. BYD 物料基本性质

序号	水质项目	单位	数值
1	BYD	%	38.1
2	TOC	%	16.8
2	色度	units	400
3	SS	mg/L	10.0
4	pH	-	4.41
5	粘度(25°C)	cP	3.43
6	浊度	NTU	18.0
7	SS 粒径分布	D (10)	0.12
		D (50)	4.89
		D (90)	15.2

4. 结果与讨论

4.1. 跨膜压差对膜污染的影响

设定切向流速为 2 m/s, 探究跨膜压差对膜污染机理的影响, 图 2 给出了 BYD 物料运行时间下的通量变化。

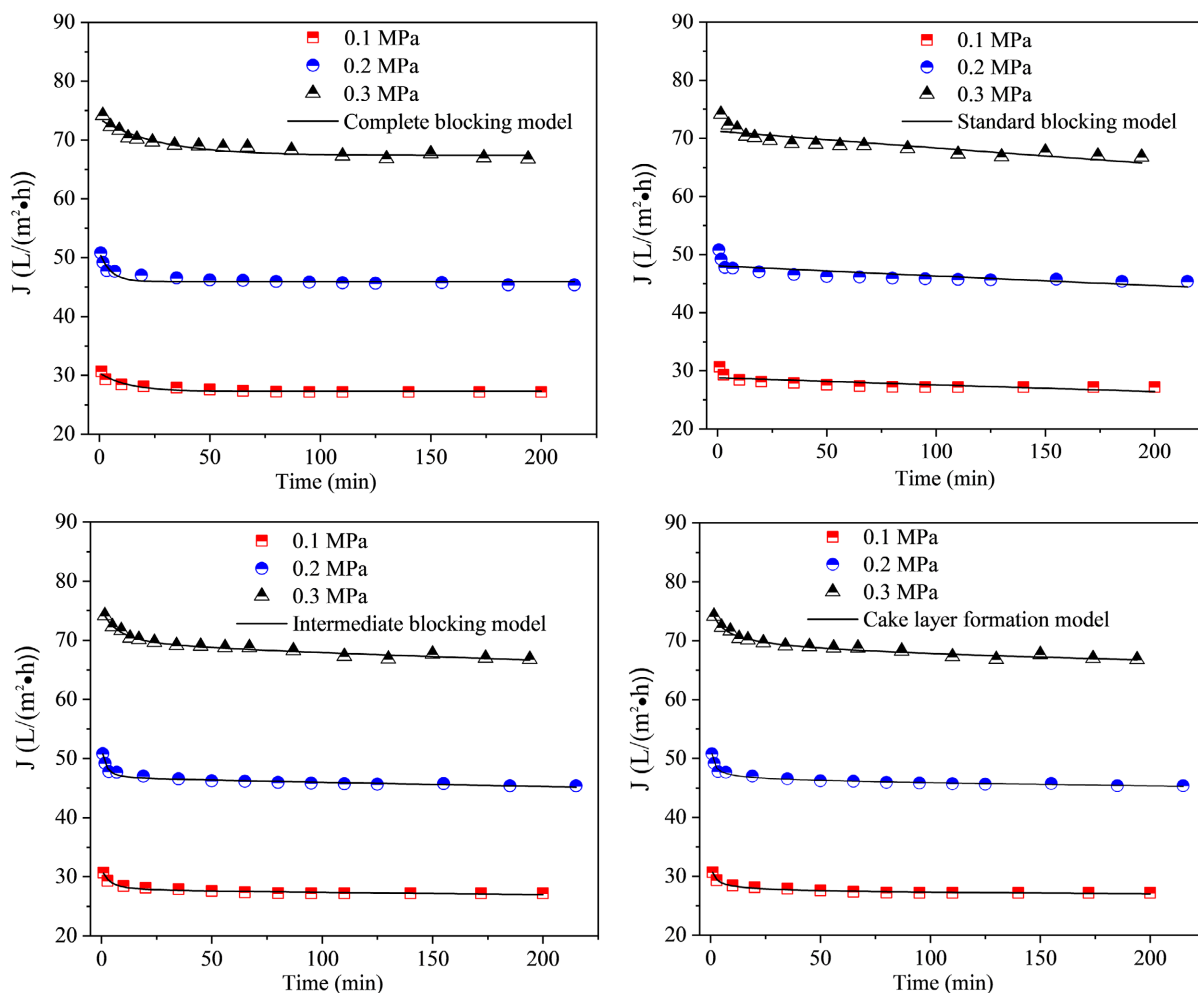


Figure 2. Flux decline of BYD material under different transmembrane pressures and fitting with classical models

图 2. BYD 物料在不同跨膜压差下的通量衰减及经典模型拟合曲线

由图 2 可见, 不同跨膜压差下膜通量随运行时间趋于稳定, 稳定时间相近。跨膜压差增大导致通量明显增加。采用四种经典堵塞模型对实验点进行拟合分析, 结果如表 3 所示。

由表 3 可见, 完全堵塞模型对实验点拟合度较好, 在 0.1~0.3 MPa 的相关度分别为 0.819、0.886 和 0.920。实验数据与模型拟合曲线有偏差是 BYD 中有机物成分没有完全被截留, 部分进入到孔内, 引起膜孔内的污染。其中 K_c 表每单位体积膜通量下膜孔径堵塞面积, 压力越大, 堵塞面积越大, 污染越严重。中间堵塞模型和标准堵塞模型对实验点拟合度较差(分别为 0.484、0.544、0.705), 其中 K_s 表示单位膜厚单位体积膜通量下的粒子截留体积, 压力越大, 离子截留体积越小, 说明压力增大, 少量部分粒子被压至渗透侧。 K_i 与 K_c 意义相同, 由于中间堵塞模型相关性差, K_i 与压力无明显关系。主要是由于大分子有机物杂质及不溶物分子半径大于膜孔半径, 分离膜对其截留率较高, 该类污染物未进入膜孔, 导致内部

污染较小, 不符合中间堵塞模型和标准堵塞模型的污染机理。滤饼过滤模型对实验点拟合度较好(分别为 0.691、0.787、0.899), 其中 K_{gl} 表示滤饼层阻力与未污染膜阻力的比值, 特别是在通量随时间变化显著(0.3 MPa)的情况下, K_{gl} 值最大, 不溶物及大分子有机物分子较膜孔径大而聚集在分离膜表面, 滤饼层较易形成, 对膜造成污染, 引起通量的衰减。拟合相关度随着跨膜压差的增加而增加, 表明膜污染严重性和跨膜压差正相关, 通量衰减越严重。从以上分析可以看出, 该超滤过程主要由完全堵塞污染机理控制。

Table 3. Fitting results and correlation analysis of classical model parameters under different transmembrane pressures
表 3. 不同跨膜压差下经典模型参数拟合结果及相关度

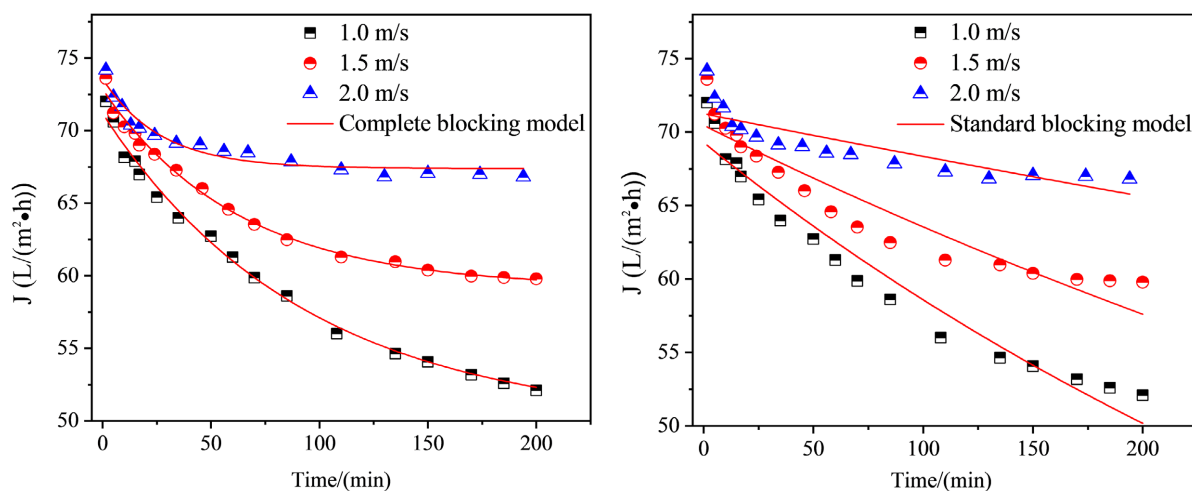
TMP (MPa)	Complete blocking		Standard blocking		Intermediate blocking		Cake layer formation	
	K_c	R^2	K_s	R^2	K_i	R^2	K_{gl}	R^2
0.1	1.28E-3	0.819	6.86E-7	0.484	0.81E-6	0.438	1.01E-5	0.691
0.2	3.43E-3	0.886	4.47E-7	0.544	1.54E-6	0.516	0.86E-5	0.787
0.3	4.62E-3	0.920	4.14E-7	0.705	0.71E-6	0.686	2.13E-5	0.899

4.2. 切向流速对膜污染的影响

控制跨膜压差为 0.3 MPa, 考察切向流速对膜污染机理的影响, 图 3 体现了物料运行时间下的通量变化。

由图 3 所见: 在不同切向流速下, 初始通量相近, 说明切向流速对初始通量几乎无影响, 但随运行时间增加, 不同流速下通量衰减曲线区别明显。切向流速越小, 通量衰减越严重, 表明膜污染越严重。采用四种经典堵塞模型对实验点进行拟合分析, 结果如表 4 所示。

由图 3 及表 4 的拟合结果可见: 完全堵塞模型与滤饼过滤模型对实验点拟合相关度较高, 而标准堵塞模型与中间堵塞模型拟合效果较差, 主要原因如上文所述, BYD 中不溶物及高分子有机物杂质分子半径远大于膜孔半径, 因而大部分被截留至膜表面, 对膜孔造成堵塞, 并形成滤饼层, 造成膜面污染, 导致膜通量的衰减。模型拟合与实验数据有一定的偏差是由于少量有机物分子在跨膜压差驱动下变形通过膜孔, 在膜孔内部吸附沉积, 造成膜孔内的污染而引起膜通量的下降。再者, 从拟合结果来看, 当切向流速为 1.0 m/s 时, 四种模型拟合相关度都达到最大值, 分别为 0.992、0.956、0.961 和 0.969。说明切向流速越小, K_{gl} 越大, 膜污染越严重, 提高膜面切向流速, 增加湍流程度, 增大了膜面剪切力, 减轻膜表面的污染程度, 可减轻通量衰减的程度。



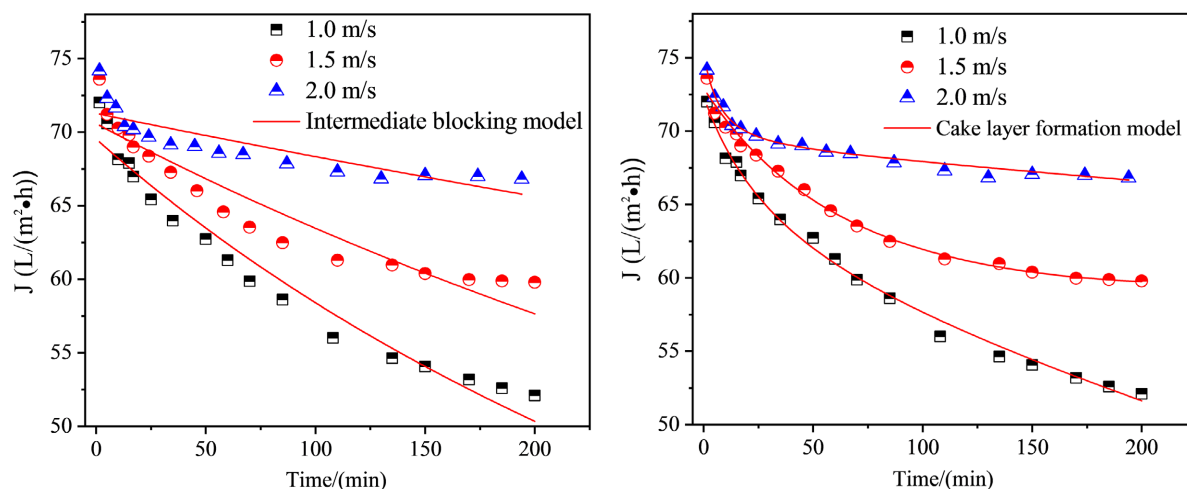


Figure 3. Flux decline of BYD material under different cross-flow velocities and fitting with classical models
图 3. BYD 物料在不同切向流速下的通量衰减及经典模型拟合曲线

Table 4. Fitting results and correlation analysis of classical model parameters under different cross-flow velocities
表 4. 不同切向流速下经典模型参数拟合结果及相关度

Velocity (m/s)	Complete blocking		Standard blocking		Intermediate blocking		Cake layer formation	
	K_c	R^2	K_s	R^2	K_i	R^2	K_{gl}	R^2
1.0	1.80E-4	0.992	1.75E-6	0.956	1.75E-6	0.961	5.25E-5	0.969
1.5	2.68E-4	0.989	1.05E-6	0.889	0.96E-6	0.890	3.68E-5	0.922
2.0	0.46E-4	0.920	0.41E-6	0.705	0.17E-6	0.686	2.13E-5	0.899

5. 结论

(1) 陶瓷膜净化 1,4-丁二醇过程存在膜污染情况。粗 BYD 中不溶物及高分子有机物杂质分子半径远大于膜孔径，被截留至膜表面造成堵塞，并形成滤饼层，导致膜面污染，通量衰减。从经典模型参数拟合结果可得，主要污染机理为完全堵塞和滤饼过滤。过程在低切向流速、高跨膜压差下，拟合相关度高，此条件下膜污染较严重。优化跨膜压差、提高膜面切向流速，增加湍流程度，增大了膜面剪切力，减轻膜表面的污染程度，可减轻通量衰减的程度。

(2) 完全堵塞和滤饼过滤共同阐述粗 BYD 膜过程污染机理，说明膜污染并非由单个原因导致，是由多种内在机理控制，造成通量衰减。在实际运用中通过多参数调整，确认控制机理，针对性调整运行参数，匹配清洗方式，同时考虑高通量下清洗周期及膜寿命的优化，节约药剂及操作成本，确保膜净化过程高效节能稳定连续运行。

(3) 在 BYD 生产中，催化剂更换初期和末期易存在大量大粒径催化剂，需初步滤袋过滤后进入陶瓷膜系统，以免损坏和污染陶瓷膜系统。

参考文献

- [1] 李延生. 1,4-丁二醇生产工艺技术比较及技术经济分析[J]. 化学工业, 2022, 40(3): 43-52.
- [2] 山秀丽. 1,4-丁二醇生产工艺技术评价[J]. 化学工程, 2006, 34(7): 67-70.
- [3] Zhu, C., He, Y., Kushita, R., Peng, X., Ma, Q., Liu, G., *et al.* (2024) Alcohol-Treated Nickel-Aluminium Catalyst for

One-Step Highly-Selective Butane-1,4-diol Synthesis from 2-Butyne-1,4-diol. *ChemCatChem*, **16**, 565-572. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301084>

- [4] 丁陶, 谢文昊, 王乃良, 等. 炔醛法合成1,4-丁二醇中催化反应网络的分析与调控[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2024, 45(1): 36-43.
- [5] 范益群, 漆虹, 徐南平. 多孔陶瓷膜制备技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 107-115.
- [6] 刘忠洲, 续曙光, 李锁定. 微滤、超滤过程中的膜污染与清洗[J]. 水处理技术, 1997, 23(4): 187-193.
- [7] 滕飞, 史宏, 杨刚, 等. 卵清蛋白的膜污染及次级膜效应[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2010, 32(2): 26-30.
- [8] Pandey, S.R., Jegatheesan, V., Baskaran, K. and Shu, L. (2012) Fouling in Reverse Osmosis (RO) Membrane in Water Recovery from Secondary Effluent: A Review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **11**, 125-145. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9272-0>
- [9] Teixeira, M.R. and Rosa, M.J. (2003) pH Adjustment for Seasonal Control of UF Fouling by Natural Waters. *Desalination*, **151**, 165-175. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(02\)00995-5](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(02)00995-5)
- [10] 董秉直, 夏丽华, 陈艳, 等. pH 值对超滤膜的过滤性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(2): 41-44.
- [11] Hermia, J. (1982) Constant Pressure Blocking Filtration Laws—Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, **60**, 183-187.
- [12] Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A. and Gupta, B.B. (1995) Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling. *Journal of Membrane Science*, **100**, 259-272. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00265-z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00265-z)
- [13] Hwang, K.J. and Lin, T.T. (2002) Effect of Morphology of Polymeric Membrane on the Performance of Cross-Flow Microfiltration. *Journal of Membrane Science*, **199**, 41-52. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(01\)00675-5](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(01)00675-5)
- [14] Koh, L.L.A., Nguyen, H.T.H., Chandrapala, J., Zisu, B., Ashokkumar, M. and Kentish, S.E. (2014) The Use of Ultrasonic Feed Pre-Treatment to Reduce Membrane Fouling in Whey Ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, **453**, 230-239. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.006>
- [15] Mohammadi, T., Kazemimoghadam, M. and Saadabadi, M. (2003) Modeling of Membrane Fouling and Flux Decline in Reverse Osmosis during Separation of Oil in Water Emulsions. *Desalination*, **157**, 369-375. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(03\)00419-3](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(03)00419-3)
- [16] Griffiths, I.M., Kumar, A. and Stewart, P.S. (2014) A Combined Network Model for Membrane Fouling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **432**, 10-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.021>
- [17] Debarros, S., Andrade, C., Mendes, E. and Peres, L. (2003) Study of Fouling Mechanism in Pineapple Juice Clarification by Ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, **215**, 213-224. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(02\)00615-4](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(02)00615-4)