

# 分离用金属膜制备工艺与技术进展

李忠宏<sup>1</sup>, 仇农学<sup>2</sup>, 杨公明<sup>1</sup>, 范芳娟<sup>1</sup>

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 杨陵 712100; 2 陕西师范大学食品科学与工程系, 西安 710062)

**摘要:** 膜分离技术大规模成功地应用于海水、苦咸水的淡化、超纯水制备及食品工业、生物工程、电子工业、石油、化学工业、环保工程等领域, 是一种高新分离技术。然而膜分离技术尚存在许多理论和技术上的问题需要研究、开发、完善和提高, 其中以膜材料显得尤为突出。目前膜分离设备中使用的有机膜受材料性能的影响, 在通量、选择性和化学稳定性、热稳定性方面存在很大缺陷; 而陶瓷膜受制备工艺的影响, 孔径不易控制在比较狭窄的范围, 造成膜的分离精度不高, 截留分子量过于分散, 致命的是陶瓷膜支撑体强度不够, 使用过程中会发生突然的脆断或破裂。金属膜是 20 世纪 90 年代由美国研制成功的以多孔不锈钢为基体,  $\text{TiO}_2$  陶瓷为膜层材料的一种新型金属-陶瓷复合型的无机膜。金属膜具有良好的塑性、韧性和强度, 以及对环境和物料的适应性, 是继有机膜、陶瓷膜之后性能最好的膜材料之一。金属膜的制备过程中有两大关键技术——基体的制备和陶瓷膜层的制备。金属基体是依靠粉末冶金技术来实现的, 陶瓷膜层是依靠湿化学法的溶胶-凝胶法来完成的。对粉末冶金制备多孔基体过程中的关键技术进行探讨, 以及对溶胶-凝胶法制备陶瓷膜层过程中的溶胶制备、黏合剂、防开裂剂的选择和陶瓷膜的干燥、热处理等关键技术进行探讨, 以期对金属膜的制备提供理论参考。

**关键词:** 金属膜; 陶瓷膜; 溶胶-凝胶法; 多孔基体

**中图分类号:** TG496; TQ 028 8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2004)06-0177-05

## 0 引言

膜分离是近 30 年来迅速发展并实现产业化的高新分离技术, 已经在食品工业、生物工程、电子工业、石油、化学工业、环保工程等领域得到广泛的应用<sup>[1]</sup>。就膜材料而言, 目前主要包括有机膜和无机膜, 其中无机膜又包括陶瓷膜和金属膜。有机膜在使用过程中的操作压力和温度不能太高, 且容易产生浓差极化; 长期在强酸或强碱条件下工作膜会发生水解等不可逆的劣变, 影响膜的使用寿命和应用范围; 有机膜很难彻底清洗和灭菌, 在食品加工中会造成二次污染。陶瓷膜对工作环境和物料的适应性比有机膜好, 但是陶瓷膜的孔径尺寸不易控制在比较小的范围; 同时, 陶瓷膜属脆性材料, 内应力大, 塑性小, 致使高温下密封困难, 使用中容易破裂。20 世纪 90 年代, 美国研制成功了一种以多孔不锈钢为基体,  $\text{TiO}_2$  陶瓷为膜层材料的“Scepter 金属膜”<sup>[2-4]</sup>。这种被称为金属膜的无机膜具有陶瓷膜的所有优点, 而且具有金属材料良好的强度、塑性、韧性和可焊接性, 已经在食品、制药、化工等一些行业逐步应用, 并表现出强劲的发展势头。2002 年 4 月, 上海凯能公司引进韩国东州公司(Dongjoo Engineering Inc)的赛普特(SCEPTER<sup>®</sup>)金属膜制造的膜分离设备在广东星湖生物科技股份有限公司投入生产<sup>[5]</sup>, 但由于其关键部件——不锈钢膜管, 还是靠从美国进口, 使得膜分离单元操作成本极高, 限制着金属膜分离技术更广泛地应用。本文就金属膜制备的关键技术进行探讨, 以期为中国研制具有自主知识产权的金属膜提供参考。

## 1 多孔金属基体的制备

渗透通量和选择透过性这两个方面是矛盾的。解决这一矛盾的方法就是制作不对称的复合膜结构。不对称的复合膜结构在有机膜和无机陶瓷膜的制备中已被广泛采用。不对称复合膜主要由两大部分组成, 一是具有高孔隙率、高渗透通量、大孔径的多孔基体(简称基体或支撑体), 二是具有一定选择透过性的膜层。多孔基体的主要作用是支撑膜层, 使制成的膜具有足够的强度。要成功地在多孔基体上制备膜层, 对多孔基体的性能有严格地要求。制备金属多孔基体的一般流程如图 1。

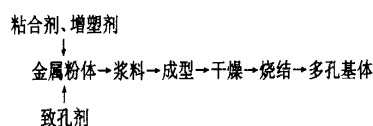


图 1 多孔基体制备流程

Fig. 1 Process of the preparation of porous metallic membrane

### 1.1 多孔基体的性能要求

要成功地在多孔基体上制备具有均匀孔径、一定渗透通量和强度的膜层, 必须对多孔金属基体的性能诸如表面质量、孔径及分布、孔隙率、渗透通量和强度提出要求<sup>[6]</sup>。多孔金属基体的表面质量对陶瓷膜层的连续性和形貌有巨大的影响<sup>[7,8]</sup>。表面质量是综合反映基体表面粗糙度、平整性以及局部的大孔等与表面质量有关的一个参数。粗糙的表面、差的平整性以及局部的大孔, 会使制成的膜层高低不平、连续性变差, 特别是膜层会在该区域塌陷, 塌陷的膜层造成泄漏, 致使过滤失去意义。另外, 多孔基体的孔隙率和渗透通量必须满足一定的要求, 否则在其上附着更小孔径的膜层时, 会影响膜的渗透通量。膜层厚度非常薄, 一般只有十几微米, 所以膜的强度几乎全部由基体提供, 所以基体的强度决定金属膜

收稿日期: 2003-11-04 修订日期: 2004-07-09

项目来源: 国家“十五”科技攻关项目(2001BA 501A)

作者简介: 李忠宏(1971-), 男, 陕西彬县人, 讲师, 在读博士生, 主要从事农产品加工新技术研究。杨陵 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 712100。Email: lizhsteve@163.com

的整体强度。上述这些问题是金属膜制备过程中的关键技术所在,它们又受各方面因素的制约。

丁祥金<sup>[9]</sup>以球形和非球形的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体制备基体,发现规则  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球形粒子的粉体可以按照球形密堆积的形式形成支撑体,这种密堆积不利于制备高孔隙率的基体,也不利于烧结过程和支撑体强度,但其孔径分布较均匀;而非球形粒子制成的基体的孔径分布过宽。纪君美<sup>[10]</sup>、陈大鹏等<sup>[11]</sup>用溶胶-凝胶法在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体上制备膜层,发现基体孔径太大,会造成制膜液或完全渗入到基体的孔隙中或在基体的无数孔口处塌裂和内陷,得不到完整、连续的膜;要成功地制备膜层,必须引入中间过渡层。所以,基体的孔径尺寸对膜层的制备至关重要。孔隙率能够间接反映多孔基体中孔的体积。孔的体积越大,孔隙率越大,过滤阻力越小,渗透通量越大。目前工业用的陶瓷膜的孔隙率一般在 20%~60%。影响孔隙率的因素很多,诸如粉体形貌、粉体粒径及粒径分布、烧结工艺参数等。为了增大孔隙率,还常常添加致孔剂。致孔剂主要有两种类型:一类是发泡剂<sup>[12]</sup>,如十二烷基磺酸钠、硅酸液胶、硅酸乙酯类酸等;一类是分解、燃尽物<sup>[13,14]</sup>,如碳酸盐、硫酸盐等。有机膜强度太小,所以透膜压力不能太大,影响膜的分离效率。陶瓷膜的强度远高于有机膜,所以陶瓷膜可以在更高的透膜压力下高效率的工作。但是,基体的强度与孔隙率是矛盾的,孔隙率越高,基体的强度会越低,所以在保证强度的情况下,尽可能增大孔隙率。对于陶瓷膜基体,目前衡量其强度的性能指标主要有抗弯强度和抗压强度<sup>[15,16]</sup>。

由此可见,要制备性能良好的基体,需要考虑金属粉体形貌、粒径及粒径分布、适量的粘合剂和增塑剂,其次,还必须考虑基体的成型方法。

## 1.2 多孔基体的成型方法

成型是把金属粉体制成为具有规则形状的基体的过程。对于陶瓷、金属基体,它们的形状通常为管状。成型方法有干压成型、注浆成型和挤出成型等。干压成型是把金属粉体放入金属模具内,然后用油压机施压而成型。为了提高成型时粉体的流动性,通常添加适当的粘合剂和增塑剂。注浆成型是把配制好的金属料浆注入到具有吸水性的石膏模具内,停留一段时间,待料浆吸附于模具上,得到一定厚度的坯体后,再把多余的料浆倒出,干透后脱模即可。挤出成型是在金属粉体中添加适量粘合剂和增塑剂,然后经陈化、真空炼泥、螺杆成型机成型即可制得坯体。上述三种方法中,干压成型和挤出成型得到的基体孔径尺寸均匀,表面平整性好,表面粗糙度小;注浆成型法的孔径尺寸大,孔径分布过宽,表面平整性不好,表面粗糙度最大。此外,黄肖容等<sup>[17]</sup>发明了一种熔模离心法制备基体,这种方法类似于铸造中的离心浇铸。在离心力的作用下,金属粒子按粒径大小由外向内依次分层排列,制成的基体孔径呈梯度分布。此法避免了不同粒径粒子的混杂,从而避免了基体的孔径分布过宽和不均匀,增加了制备膜层的可靠性。从基体的表面质量来讲,干压成型和挤出成型最好,在这种基

体上制成的膜连续性好,相应孔径分布会更趋于集中;而注浆成型的基体表面质量差,在这种基体上膜层很难连续。由于金属颗粒较为松散,基体表面大孔数量过多,膜发生塌陷、不连续的可能性越大。熔模离心法尽管可以使金属粒子按粒径大小由外向内依次分层排列,但由于成型过程仅由离心力充当成型压力,基体的表面质量仍然较差,成膜过程中的缺陷也就不可避免。

## 1.3 多孔基体的烧结

烧结是把成型、干燥后的多孔基体在一定的温度下热处理,得到具有一定孔隙率、孔径分布和强度的多孔基体的过程。烧结对多孔基体的性能如孔径及孔径分布、孔隙率、强度、透水率等,均有非常大的影响。烧结过程中,相互接触的粒子在接触处熔化,继而发生扩散、蒸发、凝聚,以及晶界移动,最终形成烧结体。该过程中,基体的平均孔径、孔隙率下降,基体趋于致密化,强度增加,所以此过程中又出现孔隙率和强度的矛盾,需要权衡来确定。烧结过程主要控制的参数为烧结温度和保温时间。烧结温度越高,基体强度越大,孔径、孔隙率、渗透通量越小;保温时间越长,类似于烧结温度越高。选择合适的烧结温度和保温时间是烧结过程的核心。

## 2 陶瓷膜层的制备

陶瓷膜层是金属膜具有分离功能的活性层,它的性能直接影响膜的选择透过性。

### 2.1 膜层的制备方法

金属膜的膜层材料可以是有机材料、无机材料,如陶瓷或金属等。一般来说,有机材料作为膜层主要应用在膜的表面修饰改性和催化膜的制备中<sup>[18,19]</sup>。金属如 Ag、Au、Pd 等作为膜层主要应用在气体分离场合,属于致密膜,经常用化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、化学镀膜等方法制备;陶瓷如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等作为膜层主要用来制备多孔膜。金属-陶瓷复合膜属于多孔膜。以下主要探讨多孔陶瓷膜层的制备方法。多孔膜的膜层材料制备方法主要有溶胶-凝胶法、水热法和相分离沥滤法。其中,溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法)被认为是最有效的一种方法。

20 世纪 80 年代,荷兰 Twente 大学的 Leenaars 等<sup>[20]</sup>首先用 Sol-Gel 法成功地合成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜。此后,科学工作者逐渐认识到 Sol-Gel 法是制备陶瓷膜的主要手段。现在这种方法不仅应用在制备多孔陶瓷膜的膜层材料上,而且还广泛地用来制备纳米材料。

### 2.2 溶胶-凝胶法的基本原理及膜层制备方法

Sol-Gel 法是用金属醇盐在一定条件下水解,生成无机水合金属氧化物或在金属上引入 OH 基,形成溶胶,溶胶在一定条件下凝聚成大网络的凝胶,成为制膜液的一种方法。按照得到溶胶方式的不同,Sol-Gel 法又可分为胶体凝胶法(胶溶法)和聚合凝胶法(聚合法)。胶体凝胶法是通过使金属醇盐完全水解,生成金属氢氧化物沉淀,再用酸或碱解胶形成无机水合金属氧化物溶胶,经陈化成为凝胶;而聚合凝胶法则是让金属醇盐在少量

的水中控制水解, 在金属上引入 OH 基, 这些 OH 基金属醇化物相互缩合, 形成有机-无机聚合物溶胶, 再陈化成为凝胶。两者的典型流程如图 2 所示。

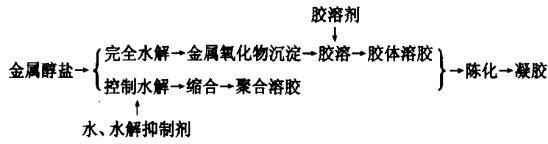


图 2 Sol—Gel 法制备凝胶的典型流程

Fig 2 Typical process for preparing gel using Sol-Gel method

Sol—Gel 法制备制膜液时, 凝胶形成条件对制膜液的性能至关重要。凝胶形成条件主要有: 醇和水的添加量、胶溶剂或水解抑制剂添加量、水解温度、陈化温度和时间。由于金属醇盐在水中的溶解度很小, 所以通常用母醇来助溶。醇的添加量要适当, 过多会延长水解、胶凝时间, 过少会导致醇盐浓度过高, 使水解缩聚产物浓度过高, 引起粒子聚集成为沉淀<sup>[21]</sup>。其次是加水量。加水量是区分胶溶法和聚合法的依据。加水量习惯以水和醇盐的物质质量比  $\gamma$  表示。对于胶溶法, 水是过量的, 而聚合法水量是控制的。如制备  $\text{TiO}_2$  溶胶时<sup>[22]</sup>, 胶溶法的  $\gamma = 200 \sim 300$ , 而聚合法的  $\gamma = 4$ 。加水量对溶胶的黏度、溶胶向凝胶的转变及凝胶化作用的时间均有影响。向胶溶法所得的金属氢氧化物沉淀中加入一定量的解胶剂(酸或碱), 使得沉淀分散为大小在胶体范围内的粒子, 形成金属氧化物或水合氧化物溶胶的过程, 称为胶溶。胶溶过程要严格控制胶溶剂的添加量<sup>[23-25]</sup>。Anderson 等<sup>[26]</sup>研究了酸的加入量对  $\text{TiO}_2$  溶胶粒子大小的影响, 发现, 酸添加量过少会造成粒子沉淀, 胶溶不彻底; 过多会造成粒子团聚。当酸的添加量满足  $\text{H}^+ : \text{Ti} = 0.1 \sim 1.0$ , 才能得到稳定的溶胶, 此时的溶胶粒子粒径最小。Larbot<sup>[22-24]</sup>研究了酸的添加量对  $\text{SiO}_2$  溶胶粒子粒径的影响, 发现, 当  $\text{pH} = 4 \sim 8$  时粒径较小, 而  $\text{pH} > 8$  时, 粒子会长大。熊国兴等<sup>[27]</sup>研究了  $\text{HNO}_3$  的加入量对  $\text{Al}(\text{OH})_3$  溶胶粒子大小的影响, 得到最合适的添加量为  $\text{H}^+ : \text{Al}(\text{OH})_3 = 0.03 \sim 0.07$ 。对于聚合法, 通常加入  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HAc}$  等水解抑制剂来控制水解和缩聚速度。抑制剂的添加量太多, 抑制作用太强, 导致水解不完全, 同时缩聚反应难以进行, 最终形成沉淀; 太少, 导致反应过于剧烈, 胶凝时间过短, 溶胶粒径分布过宽。金属醇盐的水解活性一般比较低, 所以通常水解在水浴中进行。对于铝醇盐, 水解温度一般为  $85 \sim 95$  ; 钛醇盐水解活性较高, 通常室温下即可完全水解<sup>[22]</sup>。陈化是以一定方式向胶体提供能量, 使胶体粒子的分散与聚集尽快达到相对稳定, 从而使胶体具有单一粒度分布的过程。陈化过程的主要影响因素是陈化温度和时间, 升高温度有利于陈化的进行。卫芝贤<sup>[28]</sup>对  $\text{TiO}_2$  溶胶采用 3 种方式来陈化: 空气中自然陈化, 加  $0.20 \text{ mL } 20\%$  的三乙醇胺陈化和水浴蒸发溶剂陈化, 发现 3 种陈化方式的时间分别为  $102 \text{ h}$ 、 $30 \text{ h}$  和  $27.5 \text{ h}$ ; 3 种陈化方式对晶型转变

温度影响不大, 且在晶型转变温度  $450$  下煅烧, 所得晶型全部为锐钛矿; 蒸发溶剂所得的溶胶粒径最小, 为  $5 \sim 25 \text{ nm}$ , 加三乙醇胺的粒径约  $80 \text{ nm}$ , 自然陈化粒径最大。在用 Sol—Gel 法制备陶瓷膜层材料时, 要控制好醇、水、胶溶剂或水解抑制剂添加量、水解温度和陈化条件, 就可以制备出性能稳定、粒径小且均匀的溶胶。

### 3 涂膜、干燥和烧结

#### 3.1 涂膜前预处理

涂膜时需要做好以下准备工作: 对多孔基体的表面进行处理。基体的表面质量常常不能满足 1.1 所要求的性能, 所以涂膜前可能需要对多孔基体表面进行预处理。表面预处理包括两方面的内容: 一是对被涂表面进行机械打磨或抛光<sup>[10, 12]</sup>, 使表面尽可能趋于平整, 然后用酸、碱、去离子水清洗干净, 这样可以避免膜发生脱落、不连续等缺陷; 其次, 对被涂表面进行活化处理。活化处理的主要目的就是使涂膜时, 制膜液和基体的结合更紧密, 防止凝胶层在以后的干燥和烧结过程中脱落; 同时活化液能够填平基体的孔口和凹陷, 从而阻止制膜液渗入基体的孔中, 减少堵塞和膜层的塌陷。对于基体上的大孔, Dong-Wook Lee<sup>[29]</sup>用微米级的镍粉和铜粉打磨来填堵, 王沛等<sup>[29]</sup>则用有机高分子溶液进行预涂来填堵, 而且他还发现, 对基体进行预涂处理可以提高膜的纯水通量到约  $30\%$ 。对制膜液的黏度、固含量进行调整。为了防止凝胶层在随后的干燥、烧结过程中发生脱落、开裂等现象。涂膜前应对制膜液进行调整。一是添加粘合剂和增塑剂<sup>[6, 30]</sup>, 以提高制膜液的粘合性、塑性和韧性。夏长荣等<sup>[31]</sup>在制备  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  超滤膜时, 发现用添加了增塑剂的制膜液涂膜时, 粒子没有钻穿到基体的孔中, 且形成的膜层无裂纹、针孔等缺陷。此外, 还要调节制膜液的黏度和固含量。黏度太低, 溶胶粒子就会过多地渗入基体孔隙中; 黏度太高, 会造成所涂凝胶层厚度不均匀, 不均匀的凝胶层在干燥和烧结过程中很容易皱缩、脱落、开裂。黏度一般通过添加上述粘合剂、增塑剂或控制陈化时间来达到。赖炜等<sup>[32]</sup>分别用  $1.0\%$ 、 $1.6\%$  和  $2.0\%$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  悬浮液在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体上涂膜, 发现在相同的涂膜时间内, 制膜液固含量越高, 所得膜孔径越小, 孔径分布越窄。

#### 3.2 涂膜

涂膜方法有浸涂、喷涂和旋涂<sup>[33]</sup>等。要保证膜的完整性, 膜的厚度约为  $10 \sim 20$  倍膜层的孔径尺寸。浸涂时, 主要控制每次涂膜的厚度。涂膜厚度太大, 在干燥和烧结过程中开裂、脱落的可能性就越大。涂膜厚度通过控制涂膜时间来实现<sup>[25, 26]</sup>。Leenaar 等<sup>[20]</sup>在用  $\text{Al}(\text{OH})_3$  涂膜时, 发现膜厚度大于  $0.5 \mu\text{m}$  时, 烧结时就会出现开裂。作者将膜厚度和涂膜时间的平方根以最小二乘法做图, 得到膜厚度 ( $L$ ,  $\mu\text{m}$ ) 和涂膜时间的平方根 ( $t^{1/2}$ ,  $s^{1/2}$ ) 呈线性关系, 即  $L = K t^{1/2}$ ,  $K$  为常数。多次涂膜可以得到完整、连续的膜, 每次涂膜后, 都须干燥、烧结。

#### 3.3 干燥

干燥过程实现湿凝胶层到干凝胶层的转变。干燥过

程对于能否制备完整、连续、无缺陷的膜至关重要。干燥过程控制不当,会导致膜层收缩过大而开裂、脱落。防止开裂和脱落的办法就是 3.1 述及的对多孔基体的表面处理和对制膜液参数的调整,以及添加干燥控制剂(DCCA)、控制干燥条件。DCCA 是用来防止膜层开裂的添加剂,一般用一些具有低蒸汽压的试剂如丙三醇、N,N',二甲基甲酰胺等。闫继娜<sup>[34]</sup>在用 Sol-Gel 法制备  $\text{TiO}_2$  膜时,加入 DCCA,得到无开裂的  $\text{TiO}_2$  膜。干燥条件指干燥温度和湿度。Zarzycki 等<sup>[35]</sup>在研究膜的完整性的时候发现,干燥速率在  $0.03 \sim 0.08 \text{ g/h}$  时可以获得完整的凝胶膜,而当干燥速率达到  $0.2 \text{ g/h}$  时就会出现开裂。陈大鹏<sup>[11]</sup>在控制干燥条件的情况下,得到完整的  $\text{TiO}_2$  膜。纪君美等<sup>[36]</sup>采用一种慢速增湿干燥法。这种干燥过程的温度依靠程序控制,以  $2^\circ\text{C/h}$  的速度升温,湿度调节则使用  $\text{N}_2$  通过水饱和器将水蒸气带入干燥管内,让干燥管湿度维持在一定范围。这种干燥方法能及时消除凝胶层的内应力,避免了凝胶层的皱缩、开裂和脱落。也有人采用超临界干燥和真空冷冻干燥方法,但不经济实用。

### 3.4 烧结

烧结是使凝胶层转变为具有选择透过性的陶瓷膜层的过程,同时实现基体和陶瓷膜层的融合。烧结过程主要控制的参数是升温速度、烧结温度和保温时间。升温速度太快,膜也会发生开裂、脱落等缺陷。烧结过程凝胶层发生以下变化:溶剂蒸发,黏合剂和增塑剂分解、燃烧,以及晶型转变。烧结温度必须使溶剂全部蒸发,黏合剂和增塑剂全部燃尽,同时还要达到晶型转变所需要的温度,才能形成具有一定物相结构及晶形的陶瓷膜层。对于  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  膜, Larbot 等<sup>[37]</sup>得出了最低的烧结温度,分别为  $470^\circ\text{C}$  和  $400^\circ\text{C}$ 。陶洪亮等<sup>[38]</sup>对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  干凝胶烧结时的 DTA-TG 图谱进行分析,结果表明,  $80 \sim 150^\circ\text{C}$  溶剂蒸发,  $330 \sim 450^\circ\text{C}$  时  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶型转变,当烧结温度达到  $800^\circ\text{C}$  时,孔隙率和孔径尺寸比较稳定,温度高达  $1200^\circ\text{C}$ ,则会导致  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。闫继娜<sup>[34]</sup>分析了  $\text{TiO}_2$  膜烧结时的 DTA-TG 图谱,  $107 \sim 289^\circ\text{C}$  溶剂蒸发、有机添加剂燃烧,  $385 \sim 580^\circ\text{C}$  无定型晶型向锐钛矿型转变,  $580 \sim 700^\circ\text{C}$  锐钛矿和金红石晶型共存,高于  $800^\circ\text{C}$ ,全部为金红石晶型。随着烧结温度的升高,晶粒逐渐长大,孔隙率下降,孔径尺寸增大,孔径分布变宽,强度不断升高。保温时间越长类似于烧结温度越高,保温过程中,晶形转变更趋于完全,保温时间过长,可能会导致孔隙率下降,合适的烧结参数需要在实践中摸索。

## 4 国内外金属膜的发展现状和研究进展

金属膜 20 世纪 90 年代在美国研制成功,由美国的 Dupont 和 Graver 两大公司生产<sup>[39]</sup>,已经在各个领域渗透,然而金属膜的制备技术是美国专利,属于商业机密;法国很早就对无机陶瓷膜进行了系统的研究,以 Memblox<sup>R</sup><sup>[11]</sup>为代表的陶瓷膜广泛的应用于工业生产,

然而对于金属膜的研究报道几乎没有;日本也对陶瓷膜进行了大量的研究和报道,但对金属膜的研究报道鲜为人知;韩国<sup>[29]</sup>曾经报道在金属不锈钢基体上制备致密的钯膜。中国在 20 世纪 90 年代,田茂东<sup>[40]</sup>和黄子安<sup>[41]</sup>在多孔钛基体上制备了  $\text{SiO}_2$  陶瓷膜层,但是最近几年对于类似的金属膜研究报道已经销声匿迹,用于生产的只有美国的 Scepter 膜,由上海凯能公司制造,2002 年 4 月在广东星湖生物科技股份有限公司投入生产,但由于其关键部件——金属膜管,还是靠从美国进口,使得膜分离单元操作成本太高,制约着金属膜更广泛的应用。

## 5 结 语

多孔金属膜的金属基体赋予了金属膜良好的塑性、韧性、可焊接性和强度,而惰性材料的陶瓷膜层则赋予了金属膜良好的环境和物料适应性,是迄今为止性能最好的膜材料之一。金属膜可以应用在有机膜、陶瓷膜无法适应的场合,拓宽了膜的应用领域。如何早日研制成功中国自主知识产权的金属膜是摆在科研人员面前的一项迫切的任务。

### [参 考 文 献]

- [1] 王从厚,吴 鸣 国外膜工业发展概况[J] 2002, 22(1): 65 - 72
- [2] YoungBeom Kim, Kisay Lee, Jung-Hoon Chung Optimum cleaning-in-place condition for stainless steel microfiltration membrane fouled by terephthalic acid solids[J]. J Mem Sci, 2002, 209: 233- 240
- [3] John J Poter, Regina S Poter Filtration studies of selected anionic dyes using asymmetric titanium dioxide membranes on porous stainless-steel tubes[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 101: 67- 81.
- [4] 赛普特不锈钢膜说明书 东州公司
- [5] 我国首套不锈钢膜分离系统试车成功[N] 中国食品报, 2002-04-15, A 4 版
- [6] Maarten P, Biesheuvel, Henk Verweij Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress[J]. J Membr Sci, 1999, 156: 141- 152
- [7] 闫继娜,金 江,刘 敏,等 载体对无机膜完整性影响的研究[J] 硅酸盐通报,1999, (1): 62- 66
- [8] 张文龙,严 进,蒋柏泉,等 管状多孔陶瓷膜载体的研制[J] 南昌大学学报,1998, 20(1): 64- 68
- [9] 丁祥金,张继周,桂子清,等 粉体形貌对多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体的影响[J] 膜科学与技术,2001, 21(2): 17- 20
- [10] 纪君美 多孔基体的孔径对  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜层的影响[J] 膜科学与技术,1993, 13(4): 29- 32
- [11] 陈大鹏,郭国霖,李崇嘉 复合氧化钛膜的研制[J] 膜科学与技术,2000, 20(3): 1- 3
- [12] 张 毅 金属发泡微孔材料的制造与应用[J] 上海钢研, 1994(5): 61- 66
- [13] 黄仲涛 无机膜技术及应用[M] 北京: 中国石化出版社, 1999
- [14] 李永生,江志东,王金渠 在多孔  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管上合成 ZSM-5 沸石膜[J] 大连理工大学学报,2000, 40(1): 57- 60
- [15] 中华人民共和国国家标准 GB/T 1964- 1996 多孔陶瓷压缩强度试验方法[S] 国家技术监督局发布,1997 年 4 月 1 日实施
- [16] 中华人民共和国国家标准 GB/T 1965- 1996 多孔陶瓷弯曲强度试验方法[S] 国家技术监督局发布,1997 年 4

- 月 1 日实施
- [17] 黄肖容, 黄仲涛 熔模离心法制备高纯氧化铝基质膜管[J]. 膜科学与技术, 1996, 16(2): 31- 33
- [18] 罗爱平, 张启修 金属膜表面改性[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(6): 31- 35
- [19] 罗爱平, 张启修 改性金属膜膜萃取铜速度影响因素考察[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(5): 442- 445
- [20] Leenaars A E M, Burggraaf A J. The preparation and characterization of alumina membrane with ultra-fine pores[J]. J Membr Sci, 1985, 24: 261- 270
- [21] 李晓娥, 祖庸 溶胶—凝胶法制备超细二氧化钛[J]. 化工新型材料, 1997(10): 28- 29
- [22] Anderson M A, et al Inorganic Membrane Synthesis Characteristics and Application[J]. J Membr Sci, 1998, 39: 243
- [23] 李晓娥, 祖庸 溶胶—凝胶法制备超细二氧化钛[J]. 化工新型材料, 1997(10): 28- 29
- [24] 杨隽, 许定刊, 张启超 溶胶—凝胶法制备二氧化钛微粉体[J]. 中国粉体技术, 1999, 5(5): 28- 30
- [25] 胡娟, 邓建刚, 何水祥, 等 纳米二氧化钛制备方法的研究[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 71- 74
- [26] Anderson M A, et al Inorganic membrane synthesis characteristics and application[J]. J Membr Sci, 1998, 39: 243
- [27] 熊国兴 HNO<sub>3</sub> 的加入量对 ADOH 溶胶粒子大小的影响[J]. 石油化工, 1994, 23(10): 657- 659
- [28] 卫芝贤, 逯宝娣, 王超 凝胶方式对制备纳米级二氧化钛的影响[J]. 稀有金属, 2002, 26(1): 28- 31
- [29] Dong-Wook Lee, Yoon-Gyu Lee, Seung-Eun Nam. Study on the variation of morphology and separation behavior of the stainless steel supported membranes at high temperature[J]. J Membr Sci, 2003, 220: 137- 153
- [30] 王沛, 邢卫红, 徐百平 高通量氧化铝微滤膜的制备[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(4): 22- 26
- [31] 夏长荣, 唐晔, 杨萍华, 等 PVA 修饰剂的溶胶—凝胶法制备  $\gamma$  氧化铝超滤膜[J]. 材料研究学报, 1999, 13(3): 279- 283
- [32] 赖伟, 李刚, 刘杏芹, 等 大孔氧化铝支撑体上细孔膜的制备研究[J]. 膜科学与技术, 2001, 21(4): 29- 33
- [33] 孙春文, 胡万起, 李道昭, 等 金属有机物热分解成膜技术研究进展[J]. 现代化工, 2000, 20(11): 13- 16
- [34] 闫继娜, 余桂郁, 杨南如 溶胶—凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 分离膜的研究[J]. 硅酸盐通报, 1997(3): 13- 17
- [35] Zarzycki J, et al Influence of drying speed on membrane preparation[J]. Mater Sci, 1982, 17: 3371- 3374
- [36] 纪君美 分子筛合成方法与条件探讨[J]. 膜科学与技术, 1993, 13(4): 29- 33
- [37] Larbot A, Fabre J P, et al Inorganic membranes obtained by sol-gel techniques[J]. J Membr Sci, 1988, 39: 203- 205
- [38] 陶洪亮, 余桂郁 Sol-Gel 法制备无支撑  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜[J]. 硅酸盐通报, 1994, 1: 26- 29
- [39] Microfiltration with sintered stainless steel SCEPTER cross-flow membranes[ED/OL]. Graver Technologies, <http://www.eurodia.com/html/ulb.html>
- [40] 田茂东, 王立秋, 张守臣 用溶胶-凝胶法在烧结多孔金属基体上负载 SiO<sub>2</sub>[J]. 大连理工大学学报, 1999, 39(1): 49- 52
- [41] 黄子安, 钟春龙, 钟邦克 以多孔钛片为载体的 SiO<sub>2</sub> 膜的制备和表征[J]. 硅酸盐通报, 1997(5): 20- 24
- [42] 金属 Sol-Gel 法制备无支撑  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜[J]. 硅酸盐通报, 1994, 1: 26- 29

## Key technologies for preparation of porous metallic membrane

Li Zhonghong<sup>1</sup>, Qiu Nongxue<sup>2</sup>, Yang Gongming<sup>1</sup>, Fan Fangjuan<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, North West Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China; 2. Department of Food Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract** Membrane filtration is a high-tech separation technique which was triumphantly and cosmically applied to food engineering, biotechnological engineering, electronics engineering, petroleum engineering, chemical engineering and environmental protection engineering; however, some theoretical and technical issues still need to be investigated, especially the materials for membrane. The materials that were utilized at present mainly include organic and ceramic membranes. Owing to natural property of material, organic membranes have low flux, selectivity, chemical and thermal stabilities. The limitation of preparation technique for ceramic membranes leads to a wide pore size distribution which results in a low separation precision and a wide molecular weight cut off. Furthermore, ceramic substrates are too frangible; this makes ceramic membranes tend to be broken abruptly during working. Metallic membrane is a new kind of material, which was first developed in USA in 1990s. It was composited with porous 316L stainless steel substrate and TiO<sub>2</sub> ceramic top layer. The 316L substrates endow the membrane high fatigue, tenacity, intensity and high adaptability for liquid fluid. The excellent material properties make it the most powerful material following organic and ceramic membranes. There are two critical procedures when fabricating it- preparing the porous substrate and top layer. The preparation of substrate depends on powder metallurgy and the top layer is based on the sol-gel technique.

**Key words:** metallic membrane; ceramic membrane; Sol-Gel; stainless steel; porous substrate

李忠宏, 仇农学, 杨公明, 等 分离用金属膜制备工艺与技术进展[J]. 农业工程学报, 2005, 21(1): 177- 181.

Li Zhonghong, Qiu Nongxue, Yang Gongming, et al Key technologies for preparation of porous metallic membrane [J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(1): 177- 181. (in Chinese with English abstract)