

不锈钢无机复合分离膜研究进展*

董海峰,何旭敏,丁马太,蓝伟光

(厦门大学材料科学与工程系,福建 厦门 361005)

摘要: 不锈钢无机复合分离膜作为一种新型的分离膜,正以其优异的分性能、广泛的应用领域和长的使用寿命,吸引着越来越多的工业企业和科研工作者的目光。本文对当前国内外的不锈钢无机复合分离膜的制备工艺进行了详细的介绍,同时对其已在工业生产中成功应用的领域进行了简单的介绍。

关键词: 不锈钢无机复合分离;制备;应用

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2004)06-0672-03

1 引言

近年来,人们在膜制造方面取得了很大的进展,从而减少或消除了传统膜在应用中的许多限制;一些聚合物膜可以在稍高些温度下进行过滤和清洗;由于密封材料的改进,陶瓷膜和炭膜适用的温度也有所提高;然而最重大的进展当属金属膜,主要是不锈钢无机复合膜的开发和应用。不锈钢膜与传统膜材料相比具有明显优势。不锈钢膜可以在 149℃ 以上连续操作,同时可以在此温度或更高温度下清洗,这些是高分子膜或其它无机材料膜所不能办到的。不锈钢膜组件是全焊接结构,其结构类似于管壳式换热器。图 1 为工业上使用的不锈钢膜组件照片。它不需要使用任何密封圈或“O”形环,而且防震性能优异,不会因温度骤变或泵送系统经常出现的水力震动而受到影响,必要时可以在高达 69 个大气压下操作。

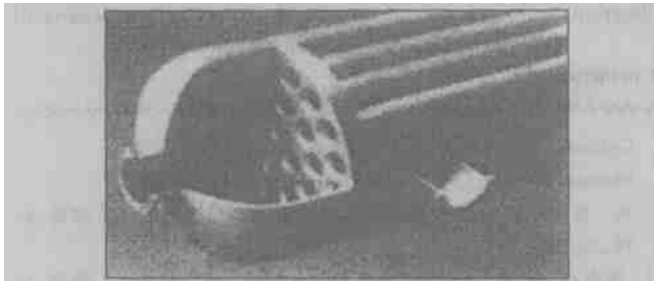


图 1 工业上使用的不锈钢膜组件

Fig 1 The stainless steel-inorganic membrane used in industry

不锈钢膜由于管径大,可以处理含有大颗粒的物流而不需任何预过滤步骤,基本上不存在堵塞的风险。不锈钢膜的清洗也十分方便,通常可以用 2% 的热碱液彻底清洗,在某些情况下还可以附加所需清洗步骤,如硝酸、磷酸、次氯酸或双氧水等的酸洗,必要时还可以用专门的化学物质或蒸汽消毒。

总之,不锈钢无机复合膜的材料特性和基本结构特点决定了它具有传统膜无法比拟的优越性能^[1]:(1)不锈钢无机复合膜具有优良的机械强度和稳定性,并且可以整体焊接,安装方便。

(2)不锈钢无机复合膜系统可在很宽的压力和温度下使用。其设计使用压力可高达 7MPa,可在 170℃ 的高温下长期使用。(3)由于采用 316L 不锈钢材质,具有良好的化学稳定性,可在 pH 0~14 条件下操作,几乎不受任何工艺流体或清洗液影响。(4)不锈钢膜管是将极薄的微孔氧化物层涂敷在大孔不锈钢管上而成的,其过滤层为不对称膜结构,粒子一旦穿过氧化物层,则不会在大孔支撑体上堵塞,因此不易污染而可持续维持高的通量。(5)大管径不锈钢管提供了很宽的流道,结合错流技术,可以处理高粘度(如 100Pa·s)以及高悬浮物浓度的复杂混合物。同时可得到高浓度的浓缩液。(6)和传统膜相比,使用寿命大大延长。在正常使用条件下,一般可达 10 年以上。(7)可以用强酸、强碱、强氧化剂或蒸汽彻底清洗,并且可以反冲洗。

2 不锈钢复合膜的制备

关于不锈钢复合膜的制备分为两个部分:(1)支撑体的制备(2)涂膜和烧结。目前国内只有生产不锈钢支撑体的公司,而且由于其孔径大,分散性差,应用也主要局限在过滤方面。国外的公司,如 Graver Technologies 是少数的几家可以制造不锈钢复合膜的公司之一,其产品为 SCEPTER[™]系列不锈钢复合膜。目前大多数生产不锈钢复合膜的公司一般自己并不生产支撑体,而是购买不锈钢支撑体成品然后经过涂膜和烧结生产出自己的产品。下面先介绍不锈钢支撑体的制造。

2.1 不锈钢支撑体的制备

作为不锈钢无机复合膜支撑体的多孔不锈钢管属于粉末冶金过滤器的一种,其制造方法很多,目前比较多的是采用金属注射成形(MIM)工艺^[2]。MIM 是一门发展很快的粉末冶金零部件制造新技术。它的基本过程是将金属元素粉末或合金粉末与有机粘结剂按一定比例和工艺混合均匀而成的粘弹性体,经注射机注射成形,然后脱去粘结剂物质,最终烧结成高性能的粉末冶金制品。其步骤如图 2 所示。成型剂的主要作用是使不锈钢粉在较低压力的压制下能够保持所需形状,提高成品的孔隙率。通常用的成型剂有石蜡基粘结剂、油基粘结剂、聚合物基粘结剂^[3,4]。

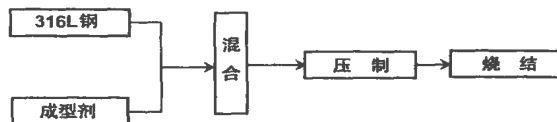


图 2 金属注射成形工艺

Fig 2 MIM techniques

不锈钢复合膜支撑体和通常的粉末冶金制品相比最明显的

* 基金项目:福建省青年科技人才创新基金资助项目(2001J056)

收稿日期:2004-01-10 通讯作者:何旭敏

作者简介:董海峰(1978-),男,辽宁沈阳人,在读硕士,2000年于厦门大学获工学学士学位,现在厦门大学材料系,师承蓝伟光博士,从事膜材料及其应用的研究

区别是: 大多数的粉末冶金制品希望成品的密度越大越好, 这样材料的强度比较理想; 而不锈钢复合膜支撑体则正好相反, 希望制成品在满足一定的机械强度的条件下, 密度越小越好, 因为密度小的材料孔隙率比较大, 通量相应地也比较大。因为不锈钢无机复合膜支撑体只起到支撑的作用所以通量应该尽可能的大, 这样料液通过分离层后不会遇到阻力, 同时减少堵塞的风险。例如, Mchenry 和 James A^[5] 使用的不锈钢无机复合膜支撑体厚度为 2mm, 孔隙率多达 40%, 平均孔径为 6 μ m。而要得到理想的孔隙率, 必须选择粒度、化学成份和工艺性能合适的不锈钢粉制备, 此外还要控制压制压力、烧结温度和烧结时间等条件。当今的不锈钢支撑体多采用球形 316L 不锈钢粉制成^[6]。表 1 和 2 是国产 316L 不锈钢粉的工艺性能和化学成份^[7]。其

表 1 316L 粉的工艺性能

Table 1 Technical performance of the 316L powder

粉末	松装密度 (g·cm ⁻³)	摇晃密度 (g·cm ⁻³)	流动性 (s/50g)	压制性* (g·cm ⁻³)	筛分分析 w(%)				
					-40+80	-80+150	-150+200	-200+325	-325
G316L	4.72	5.28	24.1	6.59	21.3	32.2	17.8	15.8	12.9
W316L	3.08	3.96	37.1	6.16	3.5	24.1	22.2	29.2	21.1

表 2 316L 粉的化学成份 W(%)^{*}

Table 1 Ingredient of the 316L powder

粉末	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	S	C	O	Fe
G316L	18.64	13.50	2.90	0.80	0.44	0.015	0.076	0.38	余量
W316L	16.88	13.24	2.29	0.59	1.04	0.009	0.070	0.87	余量

* 成型压力 600MPa

图 3^[1] 是不锈钢无机复合膜支撑体成品断面的显微镜照片, 可以看到在膜支撑体内部形成了相互贯通的管道网络, 孔径在 1~2 μ m, 是良好的膜支撑体。

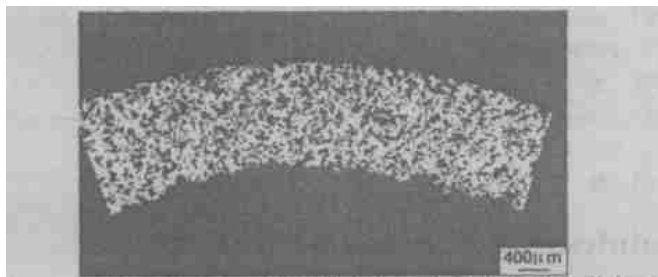


图 3 不锈钢无机复合膜支撑体成品在显微镜下的形态

Fig 3 Photo of the stainless steel support under microscope

2.2 涂膜和烧结

通过上面工艺烧结的不锈钢支撑体还要经过涂膜和烧结两道工序, 在其表面覆盖一层孔径更小、厚度更薄的分离层。目前分离活性层的所用的物质一般是超细氧化钛、氧化铝或氧化锆等无机氧化物, 粉末粒径越小得到的膜孔径也越小。

溶胶凝胶法是制备不对称陶瓷分离膜的常用方法^[8~13] Sencer 和 G. Hardold^[14] 将其应用于不锈钢无机复合膜的制备当中, 制备出不锈钢无机复合膜。在无水条件下向异丙醇钛/异丙醇溶液慢慢滴入适量硝酸水溶液使之不完全水解, 生成稳定溶胶。再将醇溶胶注入膜管内腔使之停留一定时间后排出, 继通入混有水蒸气的氮气一段时间, 使水解进行完全, 溶胶转化为凝胶, 最后在通入惰性气体保护钢管的条件下干燥煅烧, 便得到通量为 10gfi/psi 的不锈钢复合膜, 适用于超滤分离过程。

中, G316L 粉为氮气雾化水冷却粉, 形状为球形; W316L 为水喷冷却粉, 形状不规则, 有少量近球形。

曾舟山等^[7] 对不锈钢烧结体的密度和烧结温度、烧结时间等参数的关系进行了研究。发现烧结温度对不锈钢烧结体的密度有直接影响。在温度为 1300~1350 $^{\circ}$ C 之间不锈钢烧结体的密度与温度基本为线性关系, 超过 1350 $^{\circ}$ C 后密度不再随温度变化。在温度 1370~1390 $^{\circ}$ C 下进行烧结时间实验时, 发现在前 20min 内, 密度随时间急剧上升; 超过 20min, 不锈钢烧结体的密度不再发生变化。但是由于在 1370 $^{\circ}$ C 以上烧结体的密度接近 7.9, 和铁的密度基本一致, 孔隙率太小, 已经不适合作为膜支撑体。所以上述时间和密度关系实验数据对制备支撑体没有指导意义, 需要进行进一步的实验。

Mchenry 和 A. James^[15] 等使用一项新的涂膜技术多孔不锈钢管支撑体上镀上了一层微孔氧化铝分离层。即先在支撑体的表面均匀的涂上一层碱液。然后将勃姆石溶胶均匀的薄薄的涂在碱液膜上, 通过调节 pH 值诱导勃姆石溶胶凝胶化。而获得均一稳定的勃姆石凝胶层。接着, 在室温下干燥一段时间, 然后在精确控温的高温炉中烧结, 最终制得产品。制得的不锈钢复合膜可以用于超滤和微滤过程。

Gaddis, L. Joseph, Jernigan, A. Daniel^[6] 制备的不锈钢无机复合膜和上面提到的略有不同。他们并不是在支撑体表面覆盖一层小孔径的无机分离层, 而是让超细氧化物粉末渗入支撑体表面下一定深度的孔隙中, 在经过烧结固化, 最终达到减小不锈钢无机复合膜孔径的目的。

3 不锈钢无机复合膜在工业生产中的应用^[16~18]

不锈钢无机复合膜作为一种新型的膜材料应用前景十分广阔, 它不仅应用于高分子膜应用的领域, 而且在许多高分子膜不能胜任的工作条件下金属无机复合膜也可以正常工作。

3.1 制药工业: 分离和富集微生物

在许多应用细菌、酵母或其它微生物对淀粉等原料进行发酵然后分离得到产品的制药工艺中, 发酵完毕得到的发酵液首先需要除去微生物和固体悬浮物。传统的工艺是使用离心分离, 其缺点是间断式操作, 处理能力有限。而如果应用膜分离技术, 则实现大规模的连续式生产过程, 即可提高产品收率和品质; 又可降低操作成本。而和高分子膜相比, 不锈钢无机复合膜

能够忍耐更高浓度的料液,可相应减少废渣量,进一步提高产品收率和品质。此外不锈钢无机复合膜可在处理发酵液前以重复用蒸汽杀菌,因而可减少中间操作环节。

3.2 制糖工业:蔗糖澄清

甘蔗经过粉碎、高温蒸煮、洗涤后得到粗糖浆。粗糖浆中含有木质素、树脂、右旋糖苷、蜡和其它胶状杂质,在进入下一道处理工序前要先经过纯化工序将其除去。传统的工艺是使用石灰或絮凝剂,这样得到的糖浆澄清度并不理想。在纯化工序后使用不锈钢无机复合膜分离工艺再纯化可以显著提高糖浆澄清度,改善产品质量。在这里之所以不使用高分子膜是因为经过高温洗涤后的糖浆温度很高,粘度也很大,这样的工作环境高分子膜无法胜任,并且高分子膜在清洗方面也没有不锈钢无机复合膜方便。

3.3 粮食工业:玉米糖浆中糖泥的过滤

玉米淀粉在经过酸水解或酶水解后,必须除去其中的油脂、蛋白质。在玉米湿磨加工工艺中,膜技术最普遍的应用是从玉米糖浆中脱除非淀粉组分(通常称作“糖泥”)的杂质。和传统的离心机或真空转鼓过滤机相比,膜技术具有许多优势。首先,膜进行的是分子级的分离,可以同时除去可溶的与不可溶的非糖浆杂质。不锈钢膜由于耐高温,可以在液化后不需要冷却就直接进行糖泥过滤,缩短生产时间。其次,和离心机或真空转鼓过滤机相比,膜可以脱除更多的色素和呈味物质并且省去了购买和处置硅藻土的费用。此外,不锈钢无机膜在玉米糖浆的终过滤、淀粉的回收以及精致、变性淀粉的洗涤与回收中都有广泛的应用。在美国,90%以上的玉米加工公司拥有至少一套膜过滤设备。

4 结语

不锈钢无机复合分离膜自80年代初研制成功,推向工业化应用以来,目前已有近百套大型装置在世界各地运行。其优异的分性能、广泛的应用领域和长的使用寿命已越来越为人们所认识。但高昂的进口价格无疑限制它在国内的应用和普及。目前国内关于这方面的研究还停留在实验室阶段。因此有必要

加强这方面的研发投入和政策扶持,实现其制造的本土化和产业化,推动我国膜产业的发展。

参考文献:

- [1] Neuman P, Röhlig R, Kohstojer A, et al. [J]. *Filtration & Separation*, 1998, 1/2:40.
- [2] 李松林,曲选辉,李益民,等. [J]. *粉末冶金工业*, 2001, 11(3):18-22.
- [3] Hsu K C, Lin C C, Lo G M. [J]. *Powder Metallurgy*, 1994, 37(4):272-276.
- [4] 寒川喜光. [J]. *粉体および粉末冶金*, 1993, 40(4):379.
- [5] Mchenry James A, Deckman Harry W, et al. [P]. *United States Patent*; 5, 1993-02-16.
- [6] Gaddis Joseph L, Jernigan Daniel A. [P]. *United States Patent*; 4, 888, 114, 1989-12-19.
- [7] 曾舟山,葛昌存,夏元洛. [J]. *材料科学与工艺*, 1998, 6(2):45-47.
- [8] Maier Wilhelm F. [P]. *United States Patent* 5, 250, 184, 1993-10-05.
- [9] Thomas, Michael P, Sturgeon, et al. [P]. *United States Patent*; 5, 232, 598, 1993-08-03.
- [10] Gestel T V, Vandecasteele C, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 207: 73-89.
- [11] Davidson Alexander P, Thomas Michael P, et al. [P]. *United States Patent*; 5, 605, 628, 1997-02-25.
- [12] Wu Liqun, Huang Pei, Xu Nanping, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 173: 263-273.
- [13] Okubo T, Takahashi T, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 118: 151-157.
- [14] Spencer Harold G. [P]. *United States Patent*; 5, 130, 166, 1992-07-14.
- [15] Mchenry James A, et al. [P]. *United States Patent*; 5, 186, 833, 1993-02-16.
- [16] 尤新,李红兵. [J]. *膜科学与技术*, 1997, 17(4):8-13.
- [17] Simms R L. Application of membrane filtration in corn wet milling [C]. Presented at Det mold Starch Conference, 1997.
- [18] 郝彤. [J]. *膜科学与技术*, 1998, 18(6):25-27.

The preparation and application of stainless steel-inorganic membrane

DONG Hai-feng, HE Xu-min, DING Ma-tai, LAN Wei-guang

(Department of Material Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: As a new kind of separation membranes, the stainless steel-inorganic membrane is getting more and more attention of the industrial company and the science searchers by its excellent separation performance, widely used field and good durability. In this article, the preparation technology of stainless steel-inorganic membrane at the present time has been deeply discussed, meanwhile it also include the simply introduce of the successful application of this membrane.

Key words: stainless steel-inorganic membrane; preparation; application