

多孔陶瓷及陶瓷膜过滤材料 国内发展现状及问题分析

侯立红

(山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 淄博 255031)

摘要:简要介绍了国内多孔陶瓷及陶瓷膜材料技术发展现状及主要应用,对存在问题进行了简单分析,提出下一步发展建议。

关键词:陶瓷膜;发展现状;分析

doi:10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2015.04.009

多孔陶瓷及陶瓷膜材料具有耐高温、耐高压、耐腐蚀、过滤精度高、使用寿命长等优良特性,是一种重要和理想的过滤分离材料,在液—固分离、气—固分离、水处理、节能环保等领域具有广阔的应用前景。近几十年来,多孔陶瓷及陶瓷膜材料各种优异性能及过滤、分离特性,引起世界各国普遍关注。我国作为较早从事多孔陶瓷及陶瓷膜材料研究的国家,经过近二十多年来快速发展,产品的制备工艺水平和技术水平也有了明显提高,产业规模不断扩大,应用领域不断拓广,陶瓷膜材料已成为国内膜过滤分离材料的一个重要分支。

1 国内多孔陶瓷及陶瓷膜材料发展

国内最早开展多孔陶瓷材料研究始于上世纪70年代初,山东工业陶瓷研究设计院先后采用一种热浇注成型工艺研制开发了石英质、刚玉质、铝矾土质等多孔陶瓷制品,这种多孔陶瓷材料具有 $10\sim 200\mu\text{m}$ 可控孔径、气孔率 $25\%\sim 40\%$,具有良好的耐酸性和耐碱性性能,产品以管状制品为主,主要用于一些气体过滤和液体过滤等。进入90年代,该院采用涂层技术,又开发了一种具有孔梯度结构的陶瓷微滤膜过滤材料。这种陶瓷微滤膜材料是在原有刚玉质多孔陶瓷

材料基础上,通过在材料外表面或内表面采用喷涂、浸渍、烧结技术涂覆一层孔径 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ 、厚度 $100\sim 300\mu\text{m}$ 的均匀氧化铝膜过滤层,其中刚玉质多孔陶瓷材料作为膜支撑体,具有较高机械强度、较大孔径($60\sim 150\mu\text{m}$)和较小的过滤阻力。与传统多孔管陶瓷材料相比,这种具有孔梯度结构的陶瓷膜材料具有过滤精度高、过滤阻力小、清洗再生效果好等优点,实现了传统多孔陶瓷材料技术升级。

90年代后期,随着国外陶瓷超滤膜、纳滤膜技术的发展,国内相关单位也开始开展了用于错流过滤的多通道陶瓷材料的研究开发工作。其中,南京工业大学研究团队,最早完成了多通道陶瓷微滤膜、超滤膜、纳滤膜的研究开发工作。这种多通道陶瓷膜材料主要是以高纯氧化铝(或刚玉砂)为原料,首先采用挤出成型工艺制备孔径 $3\sim 5\mu\text{m}$ 多通道(包括单通道、7通道、19通道、37通道等)管状陶瓷膜支撑体,然后在支撑体通道内表面采用粒子烧结工艺或溶胶—凝胶工艺制备一层或多层膜过滤层,膜层孔径从 $0.8\mu\text{m}$ 到几个纳米不等,膜层材料主要有氧化铝质、氧化钛质、氧化锆质或其复合材料。特殊的通道结构设计、光滑的膜表面、较高进一步拓宽了产品应用领域。目前,国内在多通道陶瓷膜材料的研究及开发应用方面已达到较高水平,在膜材料制

作者简介:侯立红(1967~),工程硕士、高级工程师,主要从事陶瓷材料方面的生产管理、质量控制、新产品开发等方面的工作。

备、抗污染性能研究、膜材料修饰与复合技术、应用开发方面也都取得了较大进展,多通道陶瓷膜材料在目前国内陶瓷膜材料领域占有较大比重。

进入21世纪以来,随着国家节能减排政策实施,高温气体净化技术对先进膜过滤材料的需要,具有耐高温、耐高压、过滤效率高、适用范围广的高温陶瓷膜材料引起国内重视。山东工业陶瓷研究设计院也在多年从事陶瓷膜材料研究开发基础上,从上世纪90年代末开始,开展了高温陶瓷膜材料的研究开发工作。先后采用热浇注成型工艺、挤出成型工艺以及等静压成型工艺先后完成了刚玉质、堇青石质以及碳化硅质陶瓷及陶瓷纤维复合膜材料的研究开发。其中以多孔堇青石陶瓷材料为支撑体,以莫来石-硅酸铝纤维为复合膜过滤层的堇青石质陶瓷纤维复合膜材料与其它多孔陶瓷材料相比,具有气孔率高、过滤阻力小、体积小、密度小、耐高温性能优良等优点,可用于700℃以下各种高温气体(烟尘)净化,过滤精度小于 $1\mu\text{m}$,过滤阻力小于2000Pa,净化后气体杂质浓度一般小于 $10\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ 。产品可广泛应用于冶炼、建材、焚烧炉等高温烟尘净化领域。另一种高温陶瓷膜过滤材料为碳化硅陶瓷纤维复合膜材料,它是先进的冷等静压近净尺寸成型工艺首先制备高温碳化硅陶瓷膜支撑体,以多晶莫来石短切纤维、刚玉砂等为原料,采用喷涂和烧结工艺在多支撑体表面形成一层均匀的陶瓷纤维复合分离膜层,膜层孔径可以控制在 $5\sim 20\mu\text{m}$,厚度 $100\sim 200\mu\text{m}$ 。通过支撑体层和膜分离层不同孔结构设计,可以获得不同机械性能、不同微孔性能的高温膜分离材料。这种高温碳化硅基纤维复合膜过滤材料最高使用温度可以达到900℃,工作压力可以达到几个兆帕,过滤精度可以达到 $0.2\mu\text{m}$,过滤后气体杂质浓度可以达到 $5\text{mg}/\text{N}\cdot\text{m}^3$ 以下。产品可广泛用于各种高温、高压气体净化,如煤化工领域高温粗煤气净化、多晶硅、有机硅、石油化工领域高温合成气净化等。

2 多孔陶瓷及陶瓷膜材料在国内应用

多孔陶瓷及陶瓷膜材料具有耐高温、高压、耐介质腐蚀、过滤精度高、使用寿命长等优点,在许多领域都有广泛的应用前景。早在上个世纪末期,国内生产的石英质、刚玉质、硅酸铝制、硅藻土质等多孔陶瓷材料就开始在一些化工流体精细过滤、制药行业、钢厂循环水净化、饮用水净化方面推广应用,用以替代砂滤、活性炭过滤,取得了良好效果。

随着国内陶瓷超滤膜、纳滤膜技术发展和材料的研究开发,陶瓷膜材料在国内水处理领域应用日益广泛,如用于含油废水处理、乳化液废水处理、印染及造纸废水处理、盐水精制等。陶瓷膜材料由于具有优异的亲水性能、耐油性能和耐腐蚀性能,采用陶瓷膜材料用于含油废水处理,处理后含油浓度可以达到5PPM以下,相比于其它过滤材料,包括有机膜材料,在含油废水处理领域具有更大的优越性和应用推广价值。目前国内正在开发应用的一种陶瓷膜材料为MBR平板陶瓷膜材料,它是基于一种蜂窝状的平板膜材料,主要用于膜反应器水处理工艺中污水深度处理,可代替现有有机膜组件,提高膜的运行效率、使用寿命。平板陶瓷膜材料由于具有机械强度高、化学稳定性好、透水性好、抗氧化、抗污染性好、易于清洗再生、使用寿命长等优点,可有效解决现有其它膜材料在工程应用过程中存在的使用寿命短,易受酸碱腐蚀等问题,特别适于高浓度、难处理污水的高效净化。目前这一材料已在国内的垃圾渗滤液处理、化工污水处理、市政污水处理方面开发应用,未来市场前景广阔。

另外,国内在消化吸收国外先进的技术方面,于本世纪初采用真空毛细管原理开发的一种真空陶瓷滤盘,在一定真空下具有透水不透气的效果,以此为核心过滤介质,开发的真空圆盘陶瓷过滤机,被广泛应用于各种“杂、细、粘”物料矿物的脱水工艺中。这种真空陶瓷圆盘过滤机相

比传统的物料脱水设备,如真空过滤机、板框过滤机及离心过滤机等,脱水效率和节能效果有了明显提高,相同处理能力下,过滤机整机能耗约为其它真空过滤机 1/10,处理成本约为板框式过滤机 50%,同时滤饼含水量低,滤液清澈,滤板寿命长,可减少大量设备维修维护费用,被誉为实现了选矿物料脱水设备的二次革命。经过长期发展和过滤设备不断更新,真空圆盘陶瓷过滤机在国内选矿业物料脱水领域应用愈来愈广泛,目前已在铅锌矿、硫铁矿、铁矿、煤浮选行业大量推广应用。

随着近 10 年国家洁净煤计划实施及节能减排政策的实施,高温陶瓷膜材料在国内得到一定研究和开发,高温陶瓷膜材料在高温气体净化领域的应用也越来越广泛,从冶炼行业高温烟尘净化、到一些新材料领域的高温放空气体净化、垃圾焚烧尾气净化、一直发展到高温煤气净化等。高温陶瓷膜材料用于高温气体净化优点是使用温度高(900℃以下)、使用压力高(4MPa以下)、过滤效率高(99.95%)和使用寿命长(3~10年)等。可以代替滤布,用于高温、高压气体过滤等,可以解决传统滤布耐温低、易烧蚀、易腐蚀、易磨损等问题,减少气体冷却系统,提高过滤效率和余热利用效率、延长过滤设备使用周期。可以说高温陶瓷膜过滤材料的推广应用对于解决特殊领域的高温气体净化技术难题,促进冶金冶炼行业的清洁生产、节能减排,促进化工、新能源材料领域的工艺革新、减少垃圾焚烧排放物排放方面会起积极作用。尤其是在国家大力发展的煤化工产业中,煤气化及低温煤干馏工艺中产生的粗煤合成气、煤焦油气中都含有大量微细颗粒杂质,必须最大限度的除去,试验证明其它材料或工艺无法满足要求,而高温陶瓷过滤材料则是最理想的过滤材料之一。目前高温陶瓷膜材料已开始在国内的煤化工行业、冶炼行业、石油化工行业、垃圾焚烧及新能源材料领域推广应用。

3 存在问题分析

国内多孔陶瓷材料及陶瓷膜材料经过多年

发展,在产品制备技术、应用开发方面已有了较大进展,但在制造水平、产业化规模和应用开发方面与国外先进国家相比还存在一定差距,主要表现在以下几个方面:

从产品结构与技术发展现状来看,目前国内开发多孔陶瓷及陶瓷膜材料大多以低端产品为主,产品制备技术落后,产品性能与国外同类产品相比存在一定差距。这些差距主要表现在:制品微孔结构均一性差、过滤阻力高、耐介质腐蚀性差等。在多通道陶瓷膜产品方面,尽管国内外技术水平差距不大,但在一些高端产品及产品应用开发方面,国外仍具有明显优势。如日本 NGK、法国威尔雅推出一种大蜂窝状陶瓷膜元件,进一步增加了膜过滤面积,并且通过结构内部设置多个平行出水通道,大大减少了通道内流体渗透路径、提高出水通量。单支膜元件过滤面积可达 15m² 以上,最大跨膜压力可以达到 1.0MPa,用于水质净化,具有非常高的净水效率。国内现有开发的陶瓷膜材料不仅过滤面积小、透水性差,而且膜的抗污染能力差,使用寿命相对较短。在高温陶瓷膜材料领域,目前国内开发主要以刚性陶瓷膜过滤材料为主,产品种类少,耐高温性能受到一定程度限制。国外则经过半个世纪的发展,不仅发展了刚性陶瓷膜材料,同时还发展了以短纤维为主的真空抽滤陶瓷纤维过滤材料和以长纤维为主的缠绕或编制陶瓷纤维复合膜过滤材料等,使得高温陶瓷膜材料的热稳定性和透气性能有了很大提高,应用领域更加广泛。

从产业化技术水平来看,目前国内从事多孔陶瓷及陶瓷膜材料的单位已有上百家,产业规模也有数亿元,但除南京久吾、南京凯米及中材高新等具备规模化生产能力外,其它单位生产规模普遍较小,生产工艺落后,生产设备简陋、产品开发与质量控制能力相对较差。与国外相关公司相比,如美国 Pall、英国 TENAMT、德国 BWF,国内在陶瓷膜产品的产业化规模与技术水平方面还存在一定差距。

从产品的应用开发方面来看,虽然目前国内

开展多孔陶瓷及陶瓷膜材料的开发单位较多、产品种类也较多,大多数企业由于受人力、财力限制,在产品的应用开发研究方面开展工作较少,产品装备及工程化开发能力不足,产品市场开发能力较弱。与其它产品相比,目前陶瓷膜产品国内市场占有率较低,市场竞争能力不高,产品市场尚处于面临多品种、小批量市场开发阶段,产品商业化水平较低。

从产业扶持力度来看,近几年国家虽然从各个层面提出了扶持和发展高性能陶瓷膜材料产业,但受制于研究人员短缺,宣传力度不够、资金申请渠道不畅等原因,与其它过滤材料相比,国家对陶瓷膜材料产业资金支持力度不够,陶瓷膜材料在节能减排领域的推广应用政策扶持力度不够,致使国内陶瓷膜材料技术发展缓慢,产品产业化、商业化推进程度较慢。

4 建议

多孔陶瓷尤其是陶瓷膜材料作为膜分离材料的一个重要分支,在21世纪的多数工业中,如能源、资源、环境、传统行业改造等领域都将发挥

重大作用。特别是国家节能减排政策实施、“水十条”公布以及洁净煤技术的发展都为陶瓷膜材料发展提供了巨大的商机,国内陶瓷膜材料面临难得的发展机遇,同时也存在巨大的挑战。吸取国外发展陶瓷膜材料的经验,国内陶瓷膜材料的发展应当基于市场需求,今后进一步发展高通量、高分离效率、多功能、长寿命的陶瓷膜材料,降低陶瓷膜材料的运行成本,解决陶瓷膜材料的污染问题。通过机理研究、进一步研制开发先进陶瓷膜材料制备工艺和性能表征方法,研究开发先进的生产工艺设备和性能检测设备,提升制造和产业化技术水平。针对市场需求,开展陶瓷膜材料的应用技术研究,确定陶瓷膜材料的最佳应用工况参数,提高工程化应用效果。以煤化工、节能减排和水处理作为今后陶瓷膜材料重点开发市场,加强理论和应用过程的研究,开发先进的陶瓷膜过滤装备和系统,提升装备水平和工程化技术水平。另外,需要通过建立行业协会等方式,进一步规范陶瓷膜材料行业的产品质量标准和检测标准,加强行业间技术交流,避免行业间恶性竞争,促进国内陶瓷膜产业健康发展。

The Domestic Development Present Situation and Problem Analysis for Porous Ceramics and Ceramic Membrane Materials

Hou Lihong

(Shandong Research & Design Institute of Industrial Ceramics, Zibo 255031)

Abstract: This paper briefly introduces the domestic porous ceramics and ceramic membrane materials technology developing status and the main application, makes a simple analysis on the problems and further development Suggestions are put forward.

Keywords: ceramic membrane; developing status; analysis