

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720081150578

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

氧化铝陶瓷微滤膜的制备及其在酱油澄清中的应用

Preparation of Alumina Ceramic Microfiltration Membrane and its Application in Soy Sauce Clarification

朱慧琼

指导教师姓名: 蓝伟光 教授

何旭敏 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

摘要

无机陶瓷膜是一种由 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 和 SiO_2 等无机材料制备的多孔分离膜。由于其化学性能稳定、过滤精度可控（微滤、超滤、纳滤）、能耗小、环保等优点广泛应用于食品、生物、化工等各种领域。本文研究了氧化铝支撑体和微滤膜的制备，并初步探讨氧化铝陶瓷膜在酱油澄清中的应用。

实验中选用平均粒径 $37\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料，PVA 为开孔剂和粘结剂，高岭土为烧结助剂，采用挤出成型法制备氧化铝陶瓷膜支撑体。制备出孔径 $10.3\mu\text{m}$ 的支撑体，孔隙率为 48.2%，纯水通量为 $4900\text{ L/m}^2\text{ h}$ ，抗弯强度为 38MPa。实验表明：当 PVA 含量增加，孔径和孔隙率会随之增大，纯水通量就会增大，而抗弯强度降低，综合以上因素确定 PVA 水溶液为 8% 时最合适。增加高岭土含量，孔径和孔隙率逐步降低，而支撑体抗弯强度略有提升，综合考虑后加入 15% 高岭土能使孔径、孔隙率维持较高水平，而烧结温度从 1750°C 降低到 1450°C 。

实验选取粒径为 $3.5\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子为原料，采用悬浮粒子法制备 $0.5\mu\text{m}$ 孔径的微滤膜。通过正交试验法分析得出原料 Al_2O_3 ，添加剂 PVA，烧结助剂 ZrO_2 的质量分数和涂膜次数对陶瓷膜料液通量的主次影响顺序为： $\omega(\text{PVA}) > \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) > \text{涂膜次数} > \omega(\text{ZrO}_2)$ ；陶瓷微滤膜最优选配方为 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 23\%$ ， $\omega(\text{ZrO}_2) = 12\%$ ， $\omega(\text{PVA}) = 4\%$ ，涂膜次数为 2 次。随着浸涂时间的延长，膜层厚度先增加后恒定，到 15s 时，膜层完全形成。当烧结温度增加时，膜层孔径和孔隙率逐渐下降，但烧结温度太低时，膜层机械强度不够，最终根据实验将烧结温度确定为 1350°C 。

采用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ ， $0.4\mu\text{m}$ ， $0.8\mu\text{m}$ ， $1.2\mu\text{m}$ 的陶瓷膜在膜面流速为 1.2m/s 时对酱油进行澄清，试验表明： $0.2\mu\text{m}$ 孔径陶瓷膜过滤后的滤液澄清透明，无离心沉淀，色度良好，氨氮透过率 99% 以上，能满足后工艺生产要求。随着操作温度升高，膜通量逐步增大，当操作温度太高时，会影响酱油风味，因此操作温度固定在 40°C 左右。研究还发现操作压力在 0.16MPa 时膜通量最大。膜层经清洗后，膜层纯水通量和料液通量均恢复至 98% 以上。

关键词：无机膜 支撑体 通量 烧结温度 酱油澄清

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Inorganic ceramic membrane is a kind of porous membranes which is made from Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 or SiO_2 . It has been widely used in food, biological, chemical and other fields because of its advantages such as stable performance, low energy consumption, environmentally friendly and so on. In this paper, we focused on the preparation of alumina support and membranes, also the applications in soy sauce clarification.

The porous alumina support, with its porosity was 48.2%, pure water flux 4900 $\text{L/m}^2 \text{ h}$ and bending strength 38MPa, was prepared by extrusion moulding method using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as raw material, PVA as pore-creating agent and binder, Kaolin as the sintering additive. The mean pore size of the support was $10.3\mu\text{m}$ by using the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ which the mean particle size was 37nm. It was found that pore size, porosity and pure water flux increased with the increase of PVA, but the bending strength decreased. The suitable dosage was 8%. With the doping of the Kaolin, the pore size and porosity decreased, but the bending strength increased slightly. The best proper amount of Kaolin was 15% and the sintering temperature decreased from 1750°C to 1450°C .

The $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ microfiltration membrane was produced by solid particle method. The mean pore size of the membrane was $0.5\mu\text{m}$ while the average size of the raw material particle was $3.5\mu\text{m}$. The influence of coating number, the adding amount of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, PVA and sintering additive ZrO_2 was studied by orthogonal test method. The primary and secondary factors influencing on the liquid flux were the adding amount of PVA, the adding amount of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, the coating number and the adding amount of ZrO_2 . The optimum formula was $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)=23\%$, $\omega(\text{ZrO}_2)=12\%$, $\omega(\text{PVA})=4\%$ and the coating number is 2. Dipping time and sintering temperature were also studied. As the dipping time increased, the film thickness was increased and finally constant .

When the dipping time was more than 15s, the formation of the membrane stopped. The pore size and porosity decreased as the sintering temperature increased. However, when the sintering temperature was too low, the membrane had insufficient strength. The optimum value of sintering temperature was 1350°C.

Soy sauce is a kind of fermented food that needs to be clarified as turbidity arisen during the production process. In this paper we used ceramic membrane to clarify the soy sauce and compared the effect of clarification with different pore size (0.2 μ m, 0.4 μ m, 0.8 μ m, 1.2 μ m). It was concluded that the ceramic membrane with pore size of 0.2 μ m was the best option, which the filtrate was clear, without centrifugal sedimentation. The membrane flux increased as the increasing of the operation temperature. Considering the high temperature could damage the flavor and quality of the soy sauce, the optimum temperature was 40°C. The membrane flux reached its peak when the operating pressure was 0.16MPa. The pure water flux and liquid flux recovered over 98% after cleaning. According to the above studies, 0.2 μ m ceramic membrane completely could be used for soy sauce clarification.

Key words: Ceramic Membrane; Alumina Support; Flux; sintering Temperature; Soy sauce Clarification

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 膜技术简介	1
1.2 无机陶瓷膜国内外发展概况	1
1.3 无机陶瓷膜的特性及分类	3
1.3.1 无机陶瓷膜的优缺点.....	3
1.3.2 无机陶瓷膜的分类.....	4
1.4 无机陶瓷膜的制备方法	5
1.4.1 固态粒子烧结法.....	6
1.4.2 溶胶凝胶法.....	8
1.4.3 其它方法.....	11
1.5 无机陶瓷膜的应用	12
1.5.1 无机陶瓷膜在水处理领域的应用.....	12
1.5.2 无机陶瓷膜在食品饮料工业领域的应用.....	16
1.5.3 无机陶瓷膜在制药工业（中成药精制）的应用.....	18
1.5.4 无机陶瓷膜在催化工业的应用.....	19
1.6 本课题的研究内容和思路	21
第二章 氧化铝支撑体的制备.....	23
2.1 引言	23
2.2 实验仪器	23
2.3 实验原料	24
2.4 实验步骤	24
2.5 支撑体的表征	28

2.5.1 原料粒径大小的测定.....	28
2.5.2 孔径和孔隙率的测定.....	28
2.5.3 抗弯强度的测定.....	28
2.5.4 纯水通量的测定.....	28
2.5.5 支撑体表面微观形貌分析.....	29
2.6 结果分析与讨论	29
2.6.1 原料粒径对支撑体孔径的影响.....	29
2.6.2 添加剂对支撑体孔结构的影响.....	30
2.6.3 最佳配方和工艺条件的确定.....	38
2.7 本章总结	39
第三章 氧化铝微滤膜层的制备.....	41
3.1 引言.....	41
3.2 实验仪器.....	42
3.3 实验原料.....	43
3.4 实验步骤.....	43
3.5 陶瓷微滤膜的表征.....	47
3.5.1 表征仪器.....	47
3.5.2 粉体粒径的测定.....	47
3.5.3 测定膜层吸附率.....	47
3.5.4 表征前预处理过程.....	47
3.5.5 纯水通量的测定.....	47
3.5.6 料液通量的测定.....	47
3.5.7 压汞法测定孔隙率、孔径大小及其分布.....	48
3.5.8 膜厚的测量.....	48
3.5.9 SEM 法测定膜的微孔结构.....	49
3.6 结果与讨论	49
3.6.1 原料粒径大小对膜性能的影响.....	49
3.6.2 正交试验结果与分析.....	50
3.6.3 孔隙率和孔径分布对膜层料液通量的影响.....	51
3.6.4 PVA 的加入量对膜层完整性的影响.....	53

3.6.5 涂膜次数对膜层厚度的影响.....	54
3.6.6 浸涂时间对膜层厚度的影响.....	58
3.6.7 烧结温度对膜孔结构的影响.....	59
3.7 本章小结	61
第四章 陶瓷膜在酱油澄清分离中的应用	62
4.1 引言	62
4.2 实验材料	63
4.3 实验方法及其工艺路线	63
4.4 实验步骤	64
4.5 实验结果分析及讨论	65
4.5.1 膜孔径对膜通量的影响.....	65
4.5.2 操作温度对膜分离的影响.....	68
4.5.3 操作压力对膜分离的影响.....	69
4.5.4 膜层清洗恢复能力讨论.....	70
4.6 本章小结	72
第五章 结 论	73
参 考 文 献	75
附 录	82
致 谢	83

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of membrane technology ^[1]	1
1.2 Development situation of ceramic membrane in china and abroad ^[2, 3]	1
1.3 Characteristics and classification of ceramic membrane	3
1.3.1 Advantagea and disadvantages of ceramic membrane	3
1.3.2 Classification of ceramic membrane	4
1.4 Preparation methods of ceramic membrane	5
1.4.1 Solid state sintering	6
1.4.2 Sol-gel	8
1.4.3 Other methods	11
1.5 Applications of ceramic membrane	12
1.5.1 Application in water treatment.....	12
1.5.2 Application in food and beverage	16
1.5.3 Application in pharmaceuticals industry	18
1.5.4 Application in catalytic industry	19
1.6 The research contents of this thesis	21
Chapter 2 Preparation of alumina support	23
2.1 Introduction	23
2.2 Experimental instruments	23
2.3 Experimental materials	24
2.4 Experimental procedures	24

2.5 Characteristic of ceramic support	28
2.5.1 Determination of particle size for raw materials.....	28
2.5.2 Determination of pore size and porosity.....	28
2.5.3 Determination of bending strength.....	28
2.5.4 Determination of pure water flux.....	28
2.5.5 Analysis of surface micro-topography.....	29
2.6 Results and discussion	29
2.6.1 Effect of particle size on pore size of support.....	29
2.6.2 Effect of additive on pore structure.....	30
2.6.3 Best formula and technological conditions.....	38
2.7 Summary	39
Chapter 3 Preparation of alumina ceramic microfiltration membrane	41
3.1 Introduction	41
3.2 Experimental instruments	42
3.3 Experimental materials	43
3.4 Experimental procedures	43
3.5 Characteristic of ceramic membrane	47
3.5.1 measurement apparatus.....	47
3.5.2 Determination of particle size for raw material.....	47
3.5.3 Determination of adsorption rate for membrane.....	47
3.5.4 Pretreatment before characteristic.....	47
3.5.5 Determination of pure water flux.....	47
3.5.6 Determination of liquid flux.....	47
3.5.7 Determination of pore size and distribution, porosity by mercury porosimeter.....	48
3.5.8 Determination of the film thickness.....	48
3.5.9 Analysis of pore structure by SEM.....	49
3.6 Results and discussion	49
3.6.1 Effect of particle size on performance of membrane.....	49

3.6.2 Results and analysis by using orthogonal experimental	50
3.6.3 Effect of pore struction on liquid flux.....	51
3.6.4 Effect of PVA on the integrity of membrane.....	53
3.6.5 Effect of coating number on film thickness	54
3.6.6 Effect of dipping time on film thickness.....	58
3.6.7 Effect of sintering temperature on pore struction	59
3.7 Summary	61
Chapter 4 The application of ceramic microfiltration membranes in soy sauce clarification	62
4.1 Introduction.....	62
4.2 Experimental materials	63
4.3 Experimental methods and processes	63
4.4 Experimental procedures	64
4.5 Results and discussion	65
4.5.1 Effect of pore size on membrane flux.....	65
4.5.2 Effect of operating temperature on membrane separation	68
4.5.3 Effect of operating pressure on membrane separation.....	69
4.5.4 Discussion of resilience of membrane after cleaning	70
4.6 Summary.....	72
Chapter 5 Conclusions.....	73
Reference	75
Appendix	82
Acknowledgements	83

第一章 绪论

1.1 膜技术简介

膜分离技术被认为是“21 世纪最有前途、最有发展前景的重大高新技术之一，它在工业技术改造中起着战略性作用”。

膜分离技术是微滤（microfiltration MF）、超滤（Ultrafiltration UF）、纳滤（Nanofiltration NF）、反渗透（Reverse osmosis RO）、气体分离（Gas separation GP）、渗透蒸发（Pervaporation PV）、透析（Dialysis DL）和电渗透（Electro-dialysis ED）等一系列膜分离技术的总称。膜分离过程作为一门新型的分离、浓缩、提纯技术，是以外界能量（压力差、浓度差、电力差等）为动力，凭借各组分在膜中传质的选择性差异，对多组分流体物质进行分离、分级、提纯和富集的方法。

分离膜按膜材料性质分类可分为天然生物膜和合成膜。合成膜即指无机膜与高分子聚合物膜。有机高分子材料可制备各类分离膜；无机材料则多用于制备微滤膜、超滤膜，也有少量用于纳滤膜过程，但它制备的多孔膜可作为复合反渗透膜的基膜。

无机分离膜按材料分类包括陶瓷膜、玻璃膜、金属膜和分子筛膜，还有以无机多孔膜为支撑体再与有机高分子致密薄层组成的复合膜。本文研究对象为无机陶瓷膜。

1.2 无机陶瓷膜国内外发展概况

无机陶瓷膜的研究始于 20 世纪 40 年代，其发展分为 3 个阶段：

第一阶段始于二战时期的 Manhattan 原子计划，被称为用于铀同位素分离的核工业时期。欧美等国家原子弹制造所用铀材料 UF_6 极其昂贵，寻找一种便宜的铀浓缩方法极其重要。经过多次实验研究，在多孔陶瓷膜内壁涂上阶梯分布

的过渡和分离膜层用来分离 UF_6 同位素有效可行，于是陶瓷分离膜便诞生了。陶瓷膜在铀浓缩方面的使用在上个世纪 70 年代到达顶峰时期。欧洲国家（比利时，法国意大利和西班牙）联合在法国建立了大型气体扩散分离工厂，可为 90 座 90 兆瓦的核反应堆提供浓缩铀，膜面积达四百万平方米。随着激光技术的发展，陶瓷膜浓缩铀已不再具备技术上的优势，逐渐退出这一领域。

80 年代开始转入民用领域，进入了第二阶段，以无机微滤膜和超滤膜为主的液体分离时期。1980~1985 期间，曾从事无机陶瓷膜于核能工业的公司，都积极投资于无机滤膜的研制与开发，先后出现了多种商品无机陶瓷膜。在这个时期，首次采用了多通道多孔陶瓷支撑体技术，使得陶瓷膜的性能加强，应用成本下降，大大的推进了陶瓷膜的工业进展。美国 Alcoa/SCT 开发出商标名为 Membralox 的多孔道管 Al_2O_3 陶瓷膜，能承受反冲，可采用错流（Cross Flow）操作，这使得陶瓷膜开始商品化。美国 Norton 公司开发商品名为 Ceraflo 的 $\alpha-Al_2O_3$ 膜管（多为单管型）主要用于微滤，孔径为 200~2000nm，可用蒸汽消毒及反冲洗涤。80 年代中期荷兰 Twente 大学的 Burggraf 等人采用溶胶-凝（Sol-Gel）技术研究出具有多层不对称结构的微孔陶瓷膜：其孔径可达 3nm 以下，孔隙率超过 50%。这种膜已达气体分离等级，成为有机高聚物膜的有力竞争对手。溶胶凝胶技术的出现将无机陶瓷膜的研制推向一个新的了蓬勃发展时期。

进入 90 年代后无机膜因其优异的耐高温、耐酸碱等特性在各领域广泛被使用并引起高度重视，开始进入将无机陶瓷和催化反应过程相结合构成膜催化反应器的全面发展时期。这种膜反应器兼具反应及分离双重功能，可突破热力学平衡的限制，能促使反应产率和选择性的提高。分离膜有时可使产物之一选择性地除去，促使平衡转化，提高产率。也可以由于膜的渗透选择性，使反应物纯化或控制反应物的进入，或控制中间产物的移去，达到提高反应选择性的目的。这一时期最大的特点是新型膜材料，新的制膜手段日益得到发展，世界各国发达政府向无机陶瓷膜研究领域投入大量财力物力^[4]。

通过以上三个阶段的发展，无机陶瓷膜在美国、日本以及一些西欧国家已初步产业化，尤其是在 20 世纪 80 年代初期成功地在法国的奶业和饮料业(葡萄酒、啤酒、苹果酒)推广应用后，其技术和产业地位逐步确立，应用也已拓展至食品

工业、生物工程、环境工程、化学工业、石油化工、冶金工业等领域。

国外分离膜市场中，美国占 50%，日本占 18%，西欧占 23%。日本政府对陶瓷膜的研究极为重视，投入了大量的人力、物力，在短短几年内，就成为陶瓷膜技术先进国家之一。

我国无机膜研究工作起步较晚，大约从 20 世纪 80 年代末才开始无机膜的研究开发。整体情况而言，在支撑体生产和工业膜设备及应用技术开发上与世界先进水平存在明显差距。“九五”期间，在国家重点科技攻关项目、国家“863”计划、国家自然科学基金等项目的大力支持下，我国已初步实现了管式，多通道陶瓷微滤膜的工业化生产，并在相关的工业过程中获得成功应用。南京工业大学已成功开发出陶瓷微滤和超滤膜规模生产技术。目前单台陶瓷膜设备的膜面积已达到 220m^2 ，继欧、美等国之后，初步形成了陶瓷膜的新产业。江苏久吾高科技股份有限公司已建成 3 条年产 10000m^2 的陶瓷生产线，并承担了国家计委产业化专项项目，致力于陶瓷产业化的工作。另外也有一些单位正在建设陶瓷膜生产线或在探索从国外引进生产线的可能性。

1.3 无机陶瓷膜的特性及分类

1.3.1 无机陶瓷膜的优缺点

与高聚物分离膜相比，无机陶瓷膜具有以下优点：

1. 热稳定好，适用于高温、高压体系。可在 $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 温度范围内稳定使用，经过良好处理后的陶瓷膜可在 1000°C 下使用。使用压力达 10^6 帕，适用于高温高粘度流体。

2. 良好的化学稳定性：耐酸和弱碱，耐有机溶剂，pH 使用范围宽，可稳定经受氢氧化物或酸的清洗。抗微生物降解能力强，与一般微生物不发生生化反应。在石油化工，催化反应等高温高腐蚀反应中均有广泛应用前景。

3. 机械强度高，一般可耐高压 3MPa 以上，可反向冲洗。无机陶瓷膜一般以载体膜的方式应用，其基体是经过高温烧结程序制成的有一定抗压强度的微孔陶瓷材料，涂膜后再焙烧，使膜层非常坚固，不易破裂或脱落。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库