

# 2022 年度陕西省科学技术奖提名公示内容

一、项目名称：功能性陶瓷膜研发关键技术及应用

二、提名者：陕西省教育厅

提名意见：

该成果系统研究了多孔陶瓷支撑体的制备和 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等单组分陶瓷膜的性能优化、掺杂改性等方面的工作，攻克了控制陶瓷膜表面分离涂层开裂的环境条件，有效解决了陶瓷膜干燥、热处理过程中易出现裂纹、覆盖不完整等常见缺陷问题，大大提高了陶瓷膜的分离性能；将陶瓷膜分离层进行不同组分的复合，研发出了孔径可控、适用于不同废水处理的陶瓷复合膜，率先提出了将无机陶瓷膜表面修饰、改性后应用于污水生物处理的方法；创新提出了对 $\text{SiO}_2$ 陶瓷膜同时进行疏水改性和金属掺杂的方法，使其具有新的结构和功能，调变了微孔膜的表面特性和传输机制，将其用于含氢气体分离，在增强 $\text{SiO}_2$ 膜水热稳定性的基础上，实现了 $\text{H}_2$ 渗透速率和分离选择性同时增大的突破。研究成果选题准确，针对不同的处理对象，对陶瓷复合膜的孔径、微结构进行合理控制，促进其在废水处理和含氢气体分离领域的应用，已产生重要的社会效益和显著的经济效益。

成果材料齐全、规范，无知识产权纠纷，人员排序无争议，符合陕西省科学技术奖提名条件，特提名为陕西省科学技术进步奖二等奖。

三、项目简介：

本成果来源于国家自然科学基金青年基金、国家自然科学基金面上项目、陕西省科技统筹创新工程计划项目、陕西省重点研发计划项目等多项重要课题，属于环境科学、材料科学研究领域。

膜分离技术由于兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能，又有高效、节能、环保、过滤过程简单、易于控制等特征，被广泛应用于化工、环保、能源、石油、冶金、水处理、食品、医药等领域，产生了巨大的经济效益和社会效益，已成为当今分离科学中的重要手段之一。据初步统计，目前全世界膜技术年产值已突破3000亿美元，并且正以年均约15%的速度高速增长。然而，目前广泛应用的有机膜存在不耐高温、机械强度低、易受酸碱腐蚀和细菌、有机溶剂侵蚀、易溶胀等

缺点，在使用时受到了极大限制。而无机陶瓷膜则可以很好地克服这些弱点，具有有机膜无法比拟的优势。由于材料本身的性能缺陷或制备过程中存在的一些实际问题， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 等单组分陶瓷膜一般很难满足工业实际需要，复合组分的膜可以弥补单组分膜的不足，使陶瓷膜的性能更好、适用范围更广。

自2005年以来，本成果通过系统研究多孔陶瓷支撑体的制备和 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等单组分陶瓷膜的研制、掺杂改性以及性能表征等，在陶瓷复合膜的孔径、微结构控制等方面取得了重大突破并进行了推广应用，具体创新工作如下所述：

(1) 攻克了控制陶瓷膜表面分离涂层开裂的环境条件，揭示了陶瓷膜制备过程中的关键因素对分离涂层微结构的影响规律，解决了陶瓷膜干燥、热处理过程中易出现裂纹、覆盖不完整等常见缺陷问题，大大提高了陶瓷膜的分离性能。通过合理的参数控制，消除膜表面的这些微小缺陷，可使陶瓷膜分离效率提高 10% 以上。

(2) 率先提出了将无机陶瓷膜表面修饰、改性后应用于污水生物处理的方法，针对不同处理对象和条件，将陶瓷膜分离层进行不同组分的复合，研发出了孔径可控、分布均匀、适用于不同废水处理的陶瓷复合膜。所制膜组件对 SS 去除率可达 100%，远高于沉淀池；对 COD 的去除率较沉淀池高出 30%，且运行周期长，清洗频率低，抗污染性好，膜元件使用寿命是有机膜的 3-5 倍。

(3) 创新提出了对  $\text{SiO}_2$  膜同时进行疏水改性和金属掺杂的方法，使其具有新的结构和功能，调变了微孔膜的表面特性和传输机制，将其用于含氢气体分离，在增强  $\text{SiO}_2$  膜水热稳定性的基础上，实现了  $\text{H}_2$  渗透速率和分离选择性同时增大的突破。在  $200^\circ\text{C}$ 、 $0.3\text{MPa}$  运行时， $\text{H}_2$  气氛焙烧的  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  膜  $\text{H}_2$  渗透速率和  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  分离因子分别为  $1.06 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和 11.12，比同条件下运行的普通  $\text{SiO}_2$  膜  $\text{H}_2$  渗透速率和  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  分离因子分别增大了 1.93 倍和 20.35%。

本成果授权发明专利 6 项，授权实用新型专利 10 项；在《Separation and Purification Technology》、《Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization》、《Separation Science and Technology》等国际著名期刊上发表高水平论文 61 篇；根据本成果申请的专利，分别试制了实验室用液体和气体陶瓷膜分离性能测定装置样机各一台。

本项目研制的液体、气体分离陶瓷膜组件被多家企业进行了应用，具有显著的经济效益和重要的社会效益。

#### 四、客观评价：

##### (1) 项目结题验收评价意见

国家自然科学基金面上项目“金属掺杂法增强甲基化改性 SiO<sub>2</sub> 膜水热稳定性的热力学研究”（批准号：21573171）和国家自然科学基金项目“Pd/SiO<sub>2</sub> 复合膜的热力学和动力学特性及其分离 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 的机理”（批准号：21103132）审核意见：按有关规定审核完毕，准予结题。

陕西省科技统筹创新工程计划项目“功能性多孔陶瓷膜的开发及应用研究项目”验收意见（验证字[2017]第 34 号）：所制备的亲水性和疏水性的氧化铝膜、氧化硅膜、氧化钛膜和氧化锆膜以及双组份和三组份复合膜，热稳定性、机械强度及耐酸碱腐蚀性能良好；所研发的无机陶瓷膜经住宅小区生活污水处理项目试用，膜组件对 SS、COD 的去除率及出水水质好于沉淀池，且运行周期长，清洗频率低，抗污染性能好。经家用纯水机产品试用，出水水质优于有机膜组件的纯水系统。

陕西省重点研发计划一般项目-工业领域“高性能金属掺杂型 SiO<sub>2</sub> 复合膜开发的关键技术研究”验收意见（验证研字[2020]第 0307 号）：该项目通过对不同金属掺杂的疏水性 SiO<sub>2</sub> 溶胶的制备及性能、金属掺杂 SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备、热稳定性及微观结构、制膜条件对 M/SiO<sub>2</sub> 复合膜完整性的影响、不同金属掺杂的 M/SiO<sub>2</sub> 复合膜气体渗透分离性能等方面的分析与研究，筛选出了 2 种适宜 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离的金属掺杂型疏水性 SiO<sub>2</sub> 复合膜，明确其关键制备参数，该项目建立了一种将 SiO<sub>2</sub> 膜材料的疏水基团改性和金属掺杂相结合的新途径，调变微孔膜的表面特性，更大程度地增强了 SiO<sub>2</sub> 膜的水热稳定性；实现了通过所掺杂金属的选择来调控 SiO<sub>2</sub> 复合膜的 H<sub>2</sub> 渗透性和分离选择性。

##### (2) 应用单位评价

西安华海丽达生态环境工程有限公司应用评价为：该陶瓷膜组件出水水质远好于沉淀池，对 SS 去除率可达 100%；对 COD 去除率高于沉淀池 30%，且运行周期长，清洗频率低，抗污染性能好。膜组件投运以来，获得了较好的经济效益。另一方面，该技术可以减少污染物排放，有利于环境保护，具有重大的社会效益。

##### (3) 科技查新

2022年6月13日，经教育部科技查新工作站（Z08）对该项目三个创新点进行

国际查新，结论如下：综合检索到的国内外密切相关文献，就密切相关文献的技术特点与查新点进行对比分析，综合分析比较可以看出：在国内、外公开发表的文献中，除本查新项目组的研究成果外，与本查新项目查新点完全相同的未见报道。

(4) 科技奖励

本成果“功能性陶瓷膜研发关键技术及应用”2021年2月获陕西高等学校科技进步一等奖。

(5) 学术性评价

日本广岛大学分离工程实验室著名教授Toshinori Tsuru在其论文(Membranes, 2019, 9(9), 107)中高度评价了本项目发表论文(Separation and Purification Technology, 2019, 210: 659-669)中所制Pd掺杂疏水性SiO<sub>2</sub>膜的高H<sub>2</sub>渗透性和水热稳定性；中国科学院大连化学物理研究所的李慧研究员在其研究论文(Chemical Engineering Science, 2015, 127: 401-417)中高度评价了本项目发表的论文(Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2013(3-4): 21-29)掺杂金属银来增强SiO<sub>2</sub>膜水热稳定性的方法。

五、应用情况：

将陶瓷膜分离层根据不同组分进行复合，可以制备出孔径可控、分布均匀、适用于不同条件处理的陶瓷复合膜。本项目研制的无机陶瓷膜被西安华海丽达生态环境工程有限公司等多家企业进行了应用。本项目所开发的新型陶瓷复合膜可替代现有的部分有机分离膜，该产品的研制成功，其一可以开发新的含氢气体分离、污水处理设备，其二可以在原有设备的基础上进行改造，具有很好的市场前景。

六、主要知识产权和标准规范等目录：

序号	知识产权类别	知识产权具体名称	国家(地区)	授权号	授权日期	证书编号	权利人	发明人
1	发明专利	一种高抗折强度陶瓷管支撑体的制备方法	中国	ZL201410234751.X	2016-01-20	1892748	西安工程大学	同帜
2	发明专利	一种二氧化锆-二氧化硅复合吸	中国	ZL201710669	2020-06-19	3851278	西安工程	杨靖, 李淋钰, 贾

		附材料的制备方法		436.3			大学	德宝
3	发明专利	一种疏水性二氧化锆-二氧化硅复合吸附材料的制备方法	中国	ZL201710668663.4	2020-06-19	3849310	西安工程大学	杨靖, 贾德宝, 李淋钰
4	发明专利	疏水性二氧化锆-二氧化硅复合吸附材料的制备方法	中国	ZL201710669433.X	2020-06-19	3851277	西安工程大学	杨靖, 贾德宝, 李淋钰
5	发明专利	一种载银二氧化硅抗菌剂的制备方法	中国	ZL201810146267.X	2021-01-08	4194436	西安工程大学	杨靖, 樊旺青
6	发明专利	一种用于管式炉的活动式法兰	中国	ZL201711121474.1	2019-08-20	3497912	西安工程大学	杨靖, 樊旺青
7	实用新型专利	一种用于平板陶瓷膜的自动清洗装置	中国	ZL202021640620.9	2021-06-01	13299582	西安工程大学	杨靖, 王论伟, 王茜, 同帜
8	实用新型专利	一种分离有机气体的膜分离装置	中国	ZL201721397041.4	2018-05-11	7338569	西安工程大学	杨靖, 梁青
9	论文	Effect of calcination atmosphere on microstructure and H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> separation of palladium-doped silica membranes	欧洲	2019, 210:659-669	2019-02-08	Separation and Purification Technology	西安工程大学	杨靖, 樊旺青, Carl-Martin Bell
10	论文	Hydrophobic modification and silver doping of silica membranes for H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> separation	欧洲	2013,3-4:21-29	2013-12-01	Journal of CO <sub>2</sub> Utilization	西安工程大学	杨靖, 陈经涛

## 七、主要完成人情况：

姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目贡献
杨靖	1	/	教授	西安工程大学	西安工程大学	项目课题组负责人，主持完成了国家自然科学基金青年基金、国家自然科学基金面上项目、陕西省重点研发计划一般项目以及西安陆联环保科技有限公司—西安工程大学校企合作项目等，负责整个项目的协调实施，为成果创新点（1）和（3）做出了重要贡献。
崔双科	2	副院长	教授级高工	陕西省现代建筑设计研究院有限公司	陕西省现代建筑设计研究院有限公司	项目主要参与者，参与完成陕西省统筹创新工程计划项目，主要负责陶瓷膜的改性及其在废水处理中的应用等方面的工作，为创新点（1）和（2）做出了重要贡献。
李大川	3	/	教授级高工	陕西省现代建筑设计研究院有限公司	陕西省现代建筑设计研究院有限公司	主持完成陕西省统筹创新工程计划项目，主要负责陶瓷膜的复合改性及在MBR 中应用测试等方面工作，为创新点（1）和（2）做出了重要贡献。
同帜	4	/	教授级高工	西安工程大学	西安工程大学	项目参与者，参与完成国家自然科学基金青年基金、国家自然科学基金面上项目以及陕西省统筹创新工程计划项目，负责陶瓷多孔支撑体的制备和陶瓷膜的改性及应用等方面的工作，为成果创新点（1）~（3）做出了重要贡献。
穆瑞花	5	/	副教授	西安工程大学	西安工程大学	项目参与者，参与完成陕西省重点研发计划一般项目，主要负责膜材料物相、化学结构分析方面的工作，为成果创新点（3）做出了重要贡献。
赵亚梅	6	/	副教授	西安工程大学	西安工程大学	项目参与者，参与完成陕西省重点研发计划一般项目—工业领域项目，主要负责溶胶和凝胶材料的制备及陶瓷膜形貌、孔结构分析方面的工作，为创新点（3）做出了重要贡献。
李波	7	/	工程师	西安工程大学	西安工程大学	项目参与者，参与完成国家自然科学基金面上项目，主要负责复合膜的性能测试、外协及膜组件应用方面的工作，为创新点（3）做出了重要贡献。
韩旺盛	8	/	无	西安陆联环保科技有限公司	西安陆联环保科技有限公司	与西安工程大学合作完成校企合作项目，主要负责协助完成金属掺杂SiO <sub>2</sub> 膜的研发和应用方面的工作，为创新点（3）做出了重要贡献。

## 八、主要完成单位及创新推广贡献：

完成单位	排名	对本项目主要贡献
西安工程大学	1	为项目的主要承担单位，在项目的技术创新中起主要作用，负责了整个项目的协调实施，主要包括陶瓷多孔支撑体的制备、陶瓷膜改性及膜组件在气体分离领域应用方面的工作，为成果创新点（1）~（3）做出了重要贡献。
陕西省现代建筑设计研究院有限公司	2	主持完成陕西省统筹创新工程计划项目，主要负责陶瓷膜的改性及其在废水处理中的应用等方面的工作，为创新点（1）和（2）做出了重要贡献。
西安陆联环保科技有限公司	3	主要负责协助完成金属掺杂SiO <sub>2</sub> 膜的研发和应用方面的工作，为创新点（3）做出了重要贡献。

## 九、完成人合作关系说明：

本成果组杨靖、同帜、穆瑞花，赵亚梅、李波等均属西安工程大学同一课题组，第一完成人杨靖教授是该项目课题组负责人，主持完成了国家自然科学基金青年基金(项目编号：21103132)、国家自然科学基金面上项目(项目编号：21573171)、陕西省重点研发计划一般项目—工业领域项目(项目编号：2017GY-121)以及西安陆联环保科技有限公司—西安工程大学校企合作项目(项目编号：2016KJ-152)，负责整个项目的协调实施；第四完成人同帜参与完成国家自然科学基金青年基金(项目编号：21103132)和国家自然科学基金面上项目(项目编号：21573171)，主要负责陶瓷多孔支撑体的制备以及陶瓷膜改性方面的工作；第五完成人穆瑞花参与完成陕西省重点研发计划一般项目—工业领域项目(项目编号：2017GY-121)，主要负责膜材料物相、化学结构分析方面的工作；第六完成人赵亚梅参与完成陕西省重点研发计划一般项目—工业领域项目(项目编号：2017GY-121)，主要负责溶胶和凝胶材料的制备及陶瓷膜形貌、孔结构分析方面的工作；第七完成人李波参与完成国家自然科学基金面上项目(项目编号：21573171)，主要负责复合膜的性能测试、外协及膜组件的应用方面工作。

李大川和崔双科为陕西省现代建筑设计研究院有限公司人员，与本项目第四完成人西安工程大学同帜老师合作完成了陕西省统筹创新工程计划项目(项目编号：2013KTCQ03-20)，李大川为项目负责人，崔双科和同帜为参与者。在本成果中，李大川和崔双科主要负责陶瓷膜的改性及其在废水处理中的应用工作。

韩旺盛为西安陆联环保科技有限公司人员，与本成果组第一完成人杨靖教授合作完成西安陆联环保科技有限公司—西安工程大学校企合作项目：功能性金属/SiO<sub>2</sub>有机-无机复合膜的开发及应用（项目编号：2016KJ-152）。在本成果中，韩旺盛主要协助完成金属掺杂 SiO<sub>2</sub>膜的研发和应用方面的工作。

本成果组杨靖、崔双科、李大川、同帜、穆瑞花，赵亚梅、李波、韩旺盛等合作申报的成果“功能性陶瓷膜研发关键技术及应用”获陕西高等学校科技进步一等奖。

本成果组杨靖、同帜合作完成了专利“一种用于平板陶瓷膜的自动清洗装置”。

完成人合作关系情况汇总表

序号	合作方式	合作者/项目排名	合作时间	合作成果
1	共同立项	杨靖/1, 同帜/4	2012-01~ 2014-12	Pd/SiO <sub>2</sub> 复合膜的热力学和动力学特性及其分离 H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 的机理
2	共同立项	杨靖/1, 同帜/2, 李波/5	2016-01~ 2019-12	金属掺杂法增强甲基化改性 SiO <sub>2</sub> 膜水热稳定性的热力学研究
3	共同立项	李大川/1, 同帜/2, 崔双科/3	2013-03~ 2015-03	功能性多孔陶瓷膜的开发及应用研究
4	共同立项	杨靖/1, 赵亚梅/2, 穆瑞花/3	2017-01~ 2019-12	高性能金属掺杂型 SiO <sub>2</sub> 复合膜开发的关键技术研究
5	共同立项	杨靖/1, 韩旺盛/2	2016-06~ 2019-06	功能性金属/SiO <sub>2</sub> 有机-无机复合膜的开发及应用
6	共同获奖	杨靖/1、崔双科/2、李大川/3、同帜/4、穆瑞花/5、赵亚梅/6、李波/7、韩旺盛/8	2020-11~ 2021-02	功能性陶瓷膜研发关键技术及应用（陕西高等学校科技进步一等奖）
7	共同知识产权	杨靖/1, 同帜/4	2020-01~ 2021-08	一种用于平板陶瓷膜的自动清洗装置