

氧化铝基陶瓷膜的 制备及应用研究

YANGHUA LUJI TAOCIMO DE
ZHIBEI JI YINGYONG YANJIU

● 刘学文 著

 中国石化大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS

氧化铈的 制备及应用研究

YANGHUALUJI TAOCIMO DE ZHIBEI JI YINGYONG YANJIU

刘学文 著



中国石油大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS

图书在版编目(CIP)数据

氧化铝基陶瓷膜的制备及应用研究 / 刘学文著. —
东营: 中国石油大学出版社, 2016. 10

ISBN 978-7-5636-5403-1

I. ①氧… II. ①刘… III. ①氧化铝—陶瓷膜片—制备—研究 IV. ①TH703.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 260810 号

书 名: 氧化铝基陶瓷膜的制备及应用研究
作 者: 刘学文

责任编辑: 高建华(电话 0532—86981536)

封面设计: 赵志勇

出 版 者: 中国石油大学出版社(山东 东营 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: gaojianhua6@163.com

印 刷 者: 青岛国彩印刷有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0532—86983437)

开 本: 140 mm×210 mm 印张: 4.5 字数: 112 千字

版 次: 2016 年 11 月第 1 版第 1 次印刷

定 价: 28.00 元

前言

Preface

作为 20 世纪新兴起的分离技术,膜分离技术及其应用发展很快,其中的无机陶瓷膜具有与高聚物有机膜截然不同的优点,如耐酸碱腐蚀、耐高温、高强度、易清洗、能耗低等,现已在环保、食品、冶金、医药等行业应用,仍属方兴未艾的高技术产业领域。^[1]现有无机陶瓷膜的单位体积装填面积较小、成品率较低、材质品种少等问题较为突出,同时存在生产周期长、能耗高及成本高等次级问题,因而有必要开展研究,缓解上述问题,推进陶瓷膜的应用。本书基于一次成型技术和成孔剂与原料粉体的粒级级配原理,提出了降低生产成本的方法并加以研究,对陶瓷膜制备过程、陶瓷动态膜制备应用过程及膜污染过程进行了模型化探索,主要包括以下几项内容:

一是原料粉体的制备研究。这是前推的陶瓷膜制备工艺研究,即利用平均粒径约 $30\ \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,采用湿式球磨法制备了平均粒径约 $10\ \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,并采用超声波方法进行了探索性对比研究,然后进行陶瓷膜制备。优化后湿法球磨条件为:球磨时间 $9\sim 10\ \text{h}$,球料比 $(9\sim 11):1$,此时所得粉体中粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 者达到 90% 以上,所得粉体球形度较好,

制备了有效孔隙率 31.7%~35.6%、最大孔径 9~12 μm 、抗弯强度 3.9~4.5 kN 的可工业应用的陶瓷膜。超声波处理可影响颗粒的团聚状态,但未显著改变晶体类型、平均粒径、粒度分布等参数,球磨时间低于有关文献报道的最优时间 30%,节能效果明显。

二是陶瓷膜制备研究。以湿式球磨所得的平均粒径约 10 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒为骨料,炭黑做成孔剂,采用挤压成型法制成陶瓷膜坯体。^[2]挤管压力 4.0~6.0 MPa 时较为适宜,此时可塑性指数为 0.42~0.55。泥料特性分析表明,添加适当比例的润滑剂、黏结剂等添加剂后,泥料表现出良好的宾汉体泥料特性。烧结实验研究表明:按照初定的烧成制度,在烧成温度 1400 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 9 h 的条件下,可制备出孔隙率 44%、抗弯强度约 5.0 kN 的氧化铝陶瓷膜。

三是陶瓷膜的应用研究。使用自制的 0.1 μm 陶瓷膜过滤浓缩造纸黑液,采用“pH 调节+絮凝+陶瓷膜过滤”组合工艺,在絮凝剂质量浓度 4.5 mg/L、过滤压力 0.12 MPa 运行条件下,可使造纸黑液中固形物浓度提高 4~6 倍,达 55% 以上,起始渗透通量高达 8000 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,实现了高孔隙率及高渗透通量的目标。陶瓷膜腐蚀实验表明,陶瓷膜的质量损失率较小,平均值仅 0.33%,因此认为自制陶瓷膜未发生腐蚀,耐化学腐蚀性能良好。

四是陶瓷膜为基体的动态膜应用研究。成膜颗粒投加量 1.5 g/L,过滤压力 0.1 MPa,膜面流速为 1.0 m/s 时,这一条件下的膜面流体不仅能有效降低膜污染,膜渗透通量较高,而且此时的动态膜较为稳定和完整,可保证高截留率、高通量运行。动态膜对蛋白质、乳脂肪、乳糖的截留率分别为 69.25%、14.40% 和 8.18%,实现了在微滤级大孔陶瓷膜基体上进行超滤级精细过滤的实验目标。成膜机理分析结果表明,约前 6 min 的动态膜涂膜过程属于标准阻塞理论成膜,10 min 后为涂膜过程与滤

饼过滤阶段。陶瓷膜基体磨损实验表明,陶瓷膜基体在该工况下的磨损不明显,总体质量损失率很低,可体现一次性制成陶瓷膜的耐磨损优势。

五是陶瓷膜的孔隙率模型化分析研究。通过对陶瓷膜分层分析,结合实验中制备陶瓷膜的具体情况,在基本模型基础上进行改进,引进了成孔剂颗粒的大小参数 k ,获得了约10%预测误差的数学模型。

根据流体力学的理论研究和基于过滤类型的基本理论,建立了陶瓷膜过滤过程的数学模型。考察了不同运行模式、操作条件、离子浓度等对模型参数的影响,发现膜堵塞系数的大小可在一定程度上说明膜的污染状况。能引起膜污染加重的条件减弱(如缩短过滤周期、降低回收率等),堵塞系数也相应减小,表现出很好的一致性,实测值与预测值也较为接近,都证明了模型的科学性和较好的实用性。

刘学文

2016年5月

目 录

Contents

第一章 绪论	1
1.1 研究背景和意义	1
1.2 陶瓷膜的国内外研究现状	2
1.3 陶瓷膜的产品性能研究	11
1.4 陶瓷膜的表征方法	14
1.5 研究内容与思路	25
1.6 主要仪器设备及表征内容	30
第二章 原料粉体的制备	31
2.1 引言	31
2.2 实验部分	32
2.3 结果及分析	34
2.4 本章小结	41
第三章 陶瓷膜的制备	42
3.1 引言	42
3.2 挤出成型法制备陶瓷膜坯体	46
3.3 陶瓷膜的烧结实验	51

3.4	本章小结	57
第四章	陶瓷膜的过滤应用及其耐腐蚀性能研究	59
4.1	引言	59
4.2	陶瓷膜浓缩造纸黑液的实验研究	60
4.3	本章小结	65
第五章	陶瓷动态膜的应用研究	66
5.1	引言	66
5.2	陶瓷动态膜对牛奶的过滤实验研究	68
5.3	本章小结	84
第六章	高孔隙率陶瓷膜结构模型化分析	85
6.1	引言	85
6.2	陶瓷膜结构模型的建立	86
6.3	陶瓷膜制备模型的实验验证	91
6.4	本章小结	94
第七章	陶瓷膜过滤过程模型化分析	95
7.1	引言	95
7.2	陶瓷膜污染数学模型的建立	96
7.3	操作模式对数学模型中参数的影响	103
7.4	数学模型中的参数修正	112
7.5	本章小结	115
第八章	结论	116
8.1	主要结论	116
8.2	问题及展望	118
附录	变量注释表	119
参考文献	121

1.1 研究背景和意义

常见无机膜可分为陶瓷膜、分子筛膜、合金膜、金属膜、玻璃膜等几类。我国的无机膜工业化应用研究起步较晚,但发展很快,已占膜市场总量的20%左右,常用于高酸碱度、高温等分离过程,尤其是陶瓷膜。与有机膜相比,无机膜具有以下特点:

- (1) 化学稳定性好,耐有机溶剂、强酸强碱溶液,不产生微生物降解。^[3-5]
- (2) 热稳定性好,在400~1 000℃的高温可安全使用。
- (3) 不易老化,只要无破损,可长期使用。^[6-7]
- (4) 强度高,可在高压力下操作,易通过反冲清洗、高压脉冲、蒸汽反冲等方式再生处理。

近些年陶瓷膜的研究及应用进展很快,已占无机膜应用总量的80%,成为科研热点。^[6,8]但陶瓷膜同时存在不足之处,比如单位体积装填面积小、质脆易碎等问题,需要进一步研究和完善其制备技术,开展包括粉体制备、陶瓷膜支撑体制备、陶瓷膜制备、陶瓷膜性能验证等系统性研究,提高陶瓷膜制备效率,降低制备成本,获得更低成本、更高性能、更具工业推广可行性的陶瓷膜产品,推进陶瓷膜的广泛应用。

1.2 陶瓷膜的国内外研究现状

固相膜分离技术中,有机膜以其低成本、高装填量、低投资等优势占领了较大的膜技术应用市场,无机膜约占领了全世界总的膜市场消费量(70 亿美元)的 20%。无机膜中的陶瓷膜、金属膜、合金膜、玻璃膜等,则主要用于高酸碱度、高温等分离过程,尤其是陶瓷膜,约占无机膜应用总量的 80%(2005 年),国内近些年的研究及应用进展很快,成为科研热点,国外则逐渐有研究转入应用的趋势。如图 1-1、图 1-2 所示的文献检索数据也说明了上述结果。

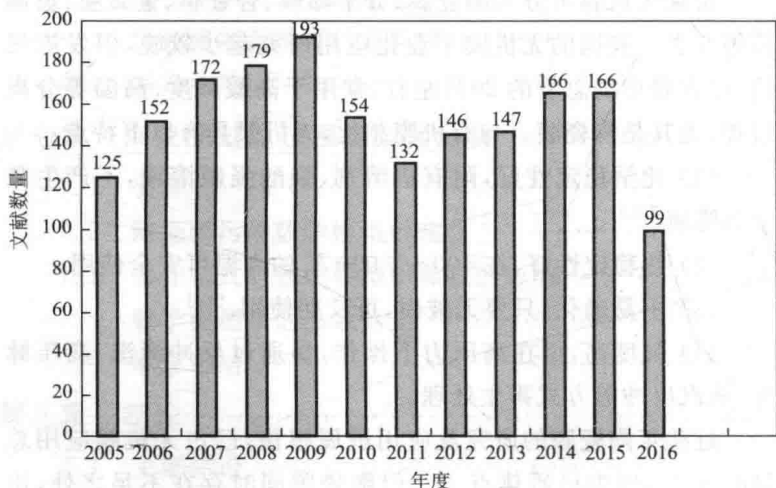


图 1-1 在维普期刊资源整合平台检索的
2005 年以来陶瓷膜相关文献数量情况
(2016 年可能有部分文献未上网)

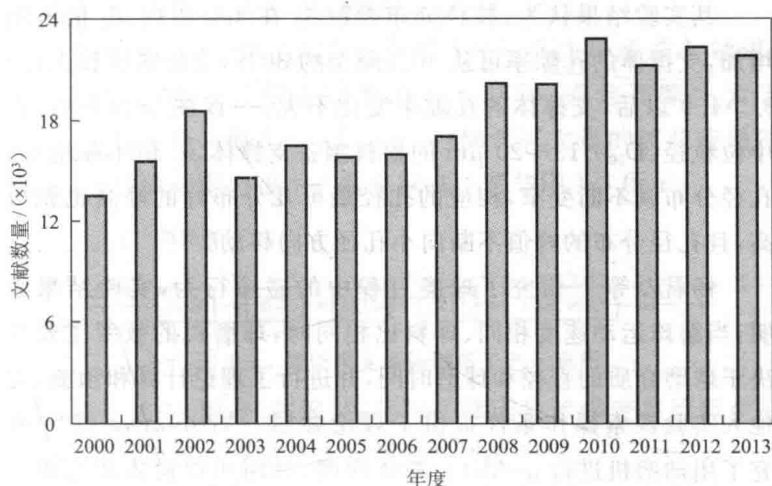


图 1-2 在 CALIS 外文期刊平台检索的
2000 年以来陶瓷膜相关文献数量情况

1.2.1 粉体制备技术

在陶瓷膜生产中, α - Al_2O_3 是最重要的陶瓷膜制备原料之一, α - Al_2O_3 也是 β - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 等近十种氧化铝晶体中最稳定的, 其晶格能大、熔点高、硬度大, 研磨难度也较大。因此, α - Al_2O_3 粉体的生产方法是烧结和研磨相结合, 即将制备 α - Al_2O_3 粉体的前驱体与添加剂混合, 在窑内煅烧至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 再将煅烧后的 α - Al_2O_3 研磨成为适合粒径的粉体。就研磨方法而言, 苏勇^[9]研究了干磨与湿磨对粒配及粒形的影响, 认为湿磨的效率明显好于干磨, 有利于降低研磨成本, 而干磨粉较湿磨粉形貌上更圆整; 丁贯保等^[10]研究了粉体粒径的分布对氧化铝陶瓷膜的膜孔结构影响, 借鉴 Allen^[11]的粉体表征理论, 计算粒径分布参数 δ_d 的值如下:

$$\delta_d = \text{CVPF}_{(75)} / \text{CVPF}_{(25)} \quad (1-1)$$

上式中, $\text{CVPF}_{(75)}$ 为累积分布达到 75% 时对应的粉体粒径; $\text{CVPF}_{(25)}$ 为累积分布达到 25% 时对应的粉体粒径。

其实验结果认为:粒径分布参数 δ_d 在 4.0 以内, δ_d 值不断增加,支撑体的孔隙率可从 40% 降至约 30%, 变化幅度较大;当 $\delta_d > 4.0$ 以后,支撑体的孔隙率变化不大,一直在 28% 左右;以中位粒径 (D_{50}) 15~20 μm 的粉料制备支撑体, δ_d 值不断增加,孔径分布就不断变窄,相应的孔径最可几分布峰的峰高也就更高,且孔径分布的峰值不断向小孔径方向移动。^[10]

杨君友等^[12]研究了球磨过程中的碰撞行为,实验结果表明:当磨球运动速度相同、球料比相同时,球磨机的效率主要取决于球磨介质的直径和球磨时间,并进行了理论计算和预测,为他人实验探索操作条件提供了理论参照。Yoshizawa 等^[13]研究了用球磨机进行 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体研磨,并用所得粉体烧结成陶瓷,烧成体密度高达 $3.8 \times 10^6 \text{ g/m}^3$, 抗弯强度达 800 MPa, 提供了可以直接烧结球磨所得粉体的可行性。

上述文献中研究了陶瓷膜粉料的诸多制备参数,但针对用于陶瓷膜制备的氧化铝粉料球磨方面的报道较少,因而通过实验研究,对可能影响球磨效果的球磨时间、球料比等诸多参数进行研究,探索其中的规律和机理,提高研磨过程的经济可行性,是本书的研究内容之一。

1.2.2 陶瓷膜支撑体制备技术

多次烧结而成的不对称陶瓷膜也可视为多孔梯度材料,它是一种由支撑体、中间层和活性分离层(膜层)三部分组成的多孔梯度材料,而支撑体是陶瓷膜制备和应用的基础,其主要特点和要求为^[14]:

- (1) 具有高的渗透率,过滤时产生的流体的阻力明显小于活性分离层阻力。
- (2) 具有很高的机械强度、良好的化学稳定性和热稳定性。
- (3) 具有较窄的孔径分布及较高的孔隙率。
- (4) 具有较低的膜层表面粗糙度、良好的溶液润湿性。

(5) 与活性分离层的热膨胀系数匹配合理。

常见的批量生产的陶瓷膜支撑体外形多为单通道、7 通道、19 通道、37 通道或更多通道的管式结构,通常孔隙率大于 30%,平均孔径一般在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$,内部含有大量的彼此连通的微孔,流体流动阻力很小。常见制备工艺如图 1-3 所示。



图 1-3 陶瓷膜支撑体制备工艺示意图

该工艺中,混合、练泥、陈化等步骤因技术保密等原因少有报道,关键步骤在于各类添加剂与粉体的配比。

陶瓷膜支撑体常用的成型方法研究报道较多,包括挤出成型、干压成型、注浆成型、流延成型等方法。干压成型法多用于实验室研究,成型形状简单,比如片状样品。挤出成型法是多通道支撑体目前最常用的工业化生产方法,常用来制备圆形截面或六边形截面的不同通道数的陶瓷膜^[14]。漆虹^[15]、王焕庭^[16]、刘有智等^[17]分别采用该法成功制备了具有工业应用价值的陶瓷膜支撑体,技术上比较成熟。平板陶瓷膜支撑体多以流延成型法制取,所得平板膜孔径范围 $0.2\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 。受浆料条件难控制影响,注浆成型法工业应用较少。另外,研究者近些年还推出了部分支撑体成型的新工艺。漆虹等将重力沉降与真空抽吸相结合,制备得到了具有梯度孔结构、片状的氧化铝基支撑体;刘波涛等^[18]利用冷冻浇注成型方法制备得到了具有贯通直孔结构、孔隙率较高的多孔氧化铝陶瓷分离材料。

干燥及烧结是陶瓷膜支撑体制备的又一关键技术。由于粉体颗粒尺寸介于宏观和微观之间,该过程既需要宏观控制,又需要微观理论的支持,烧结过程中的粉体颗粒变化^[19]如图 1-4 所示。

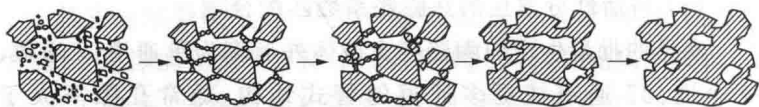


图 1-4 支撑体烧结时颗粒的熔融变化

进入烧结过程后,温度不断升高,颗粒的“尖端”开始熔融,在表面自由能的作用下,熔合为颈部烧结,颗粒界面逐渐长大,逐渐联结成连续的整体,其内部圆滑畅通的连续孔道也基本形成;再设定好合适的保温时间,可得机械强度高、孔结构优良的陶瓷膜支撑体;继续提高烧结温度,可导致支撑体致密化,孔径总体减小,孔隙率显著下降,支撑体性能会整体劣化^[14]。为详细探讨和描述陶瓷膜支撑体的烧结过程及机理,张学斌等^[20]和 Wang 等^[21]分别进行了氧化铝及硅藻土材质支撑体的烧结,并利用 Makipirtti-Meng 速率方程进行烧结动力学分析。Makipirtti-Meng 速率方程表达式为:

$$\frac{dY}{dt} = nk(T)Y(1-Y) \left(\frac{Y}{1-Y} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (1-2)$$

式中:

$$Y = \frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_f} \quad (1-3)$$

$$k(T) = k_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (1-4)$$

式中 Y ——致密化分数,计算式见(1-3);

n ——与烧结传质过程有关的时间指数;

$k(T)$ ——满足 Arrhenius 法则的特征速率常数,计算式见(1-4);

V_0 ——生坯的初始体积;

V_t ——时间 t 时的坯体体积;

V_f ——完全致密化的支撑体体积;

k_0 ——初始速率常数;

ΔE ——表观烧结活化能;

T ——热力学温度;

R ——Avogadro 常数。

用上述理论分析处理天然沸石的烧结过程数据,较合理地阐述了烧结过程中颗粒间的传质过程和支撑体微孔形成的动力学机制。因此,可通过优化组合烧结温度和保温时间,获取更优异的支撑体性能,解决烧结这一关键技术,就是要确定好这个优化组合区。

为降低烧结温度,降低制备成本,胡锦涛等^[22]以 $22\ \mu\text{m}$ 粒径的氧化铝为原料,添加 $0.5\ \mu\text{m}$ 的小颗粒 Al_2O_3 为助烧剂,采用混合干压方法成型,然后在 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 下烧结,再保温 $2\ \text{h}$,制得了性能优异的支撑体,支撑体的具体指标为:孔隙率达到 34% ,平均孔径为 $2.34\ \mu\text{m}$,机械强度达到 $34.2\ \text{MPa}$,烧结温度还比以前降低了约 $150\ ^\circ\text{C}$;漆虹等^[23]以 $30\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 为原料,研究氧化钛加入量对挤出成型坯体的烧结性能的影响情况,实验结果认为:最优氧化钛的加入量为 15% (质量分数)时,烧结温度在 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 、设定保温时间 $2\ \text{h}$ 便可成功制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 氧化钛复合支撑体,该支撑体的耐腐蚀性能、渗透性能均很优异;Wang 等^[24]以中位孔径(D_{50})为 $17.5\ \mu\text{m}$ 的刚玉砂为烧结粉体,助烧剂使用钛白粉,添加量控制在 $8\%\sim 10\%$ (质量分数),将陶瓷膜坯体的烧结温度降到 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$,保温 $2\sim 4\ \text{h}$,制得的支撑体性能优良。也有学者通过粉体表面改性进行烧结优化,取得了明显效果。^[25]

总之,支撑体(陶瓷膜)制备技术在降低烧结温度、探索烧结机理方面取得了较大进展,制备成本不断降低。但运行成本较高的问题也很突出,有必要进行相关研究,提高孔隙率、渗透通量,降低过滤压力、膜污染,进而降低运行成本。

1.2.3 陶瓷膜的涂膜制备技术

目前制备陶瓷膜的常用方法有固态粒子烧结法、阳极氧化法、径迹蚀刻法、薄膜沉积法、化学镀膜法、热分解法等。^[26] 其

中,化学镀膜法等技术主要用于制备氧化物保护膜、特种功能膜等;阳极氧化法和径迹蚀刻法主要用于平板膜等小规模陶瓷膜生产中;固态粒子烧结法是已工业化的、在多种支撑体上制备多孔陶瓷膜的主要方法,该法可用于制备微滤、超滤和纳滤级的多孔陶瓷膜,陶瓷膜的常见涂膜制膜流程如图 1-5 所示。在支撑体上涂膜、烧结制膜是当今多孔陶瓷膜制备中最关键的技术,但相关文献少,仅在学位论文中有所报道。本书立足于孔隙率的提升,有望在支撑体制备时同步完成陶瓷膜的膜层制备,故本书不对涂膜及其烧结展开实验研究。

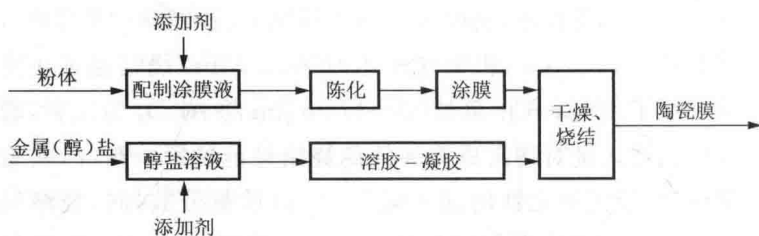


图 1-5 陶瓷膜制备过程示意图

1. 涂膜技术进展

浸浆涂膜法是现在广泛用于批量陶瓷膜生产的常用涂膜技术,主要靠毛细作用提供动力,靠粒径均匀的涂膜液提供骨架颗粒,利用毛细作用将涂膜液吸附到支撑体表面,然后经干燥、烧结等后续工艺将颗粒固定于支撑体上,形成滤膜的分离层。近年来涂膜理论化研究有较大进展:丁晓斌等^[27,28]对浸浆制备陶瓷膜过程中的膜层厚度(L_m)控制进行了模型化研究,设定了粉体质量分数(w_s)、制膜液黏度(μ)、粉体的粒径(r)、载体纯水渗透通量(Q)、浸浆时间(t)和提升速度(U)6个可能影响涂膜厚度的变量,通过化学工程学科理论建立了如下模型:

$$L_m = k_1 e^{0.0989w_s} \mu^{-0.2085} r^{-1.4451} Q t^{\frac{1}{2}} + k_2 e^{0.0952w_s} \mu^{-0.1887} r^{-1.1241} (Q + 5987.1429) U^{\frac{2}{3}} \quad (1-5)$$

其中 k_1 、 k_2 为待定系数,文中实验结果计算值为 $k_1=1.9745 \times 10^{-4}$, $k_2=7.5252 \times 10^{-5}$ 。

上式表明:利用浸浆法制备多孔陶瓷膜,膜厚与粉体质量分数成正比关系,粉体质量分数增加,膜厚增大,制膜液的黏度增加时膜厚会随之变小^[28];条件不变,粉体的粒径越小,膜越厚;载体的渗透通量越高,越有利于膜厚的增加^[28];正如模型式所示:膜厚与浸浆时间的 $1/2$ 次幂、与提升速度的 $2/3$ 次幂呈线性关系。上述模型推进了涂膜过程的机理研究。范益群等^[29]对原有浸浆法进行改进,用于制备氧化钛/多孔钛复合微滤膜,把 TiO_2 粉体分散到 TiO_2 溶胶中制成涂膜液,可明显提高制膜液的基体润湿性,实验结果表明:这种涂膜液在相同温度下的表面张力明显小于水的表面张力,溶胶分散制膜液的表面张力也远小于水分散制膜液的表面张力。这一做法明显优化了制膜液和支撑体之间的润湿性能,制备得到的膜层也更加连续完整。由于溶胶粒子可对粒径较大的 TiO_2 颗粒的烧结起到显著的促进作用,所以能在较低的温度下烧结出完整的膜层,实验结果为:在 850°C 下烧结成功的膜层的平均孔径为 $0.31\ \mu\text{m}$,有较窄的孔径分布,实测膜层的厚度约为 $17\ \mu\text{m}$,膜层表面非常完整,无可见缺陷,与支撑体的结合强度良好,膜层的 N_2 渗透通量为 $6.6 \times 10^6\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。^[29]优化涂膜液湿润性研究取得了显著效果。

溶胶-凝胶法是多孔陶瓷膜制备中的另一广泛应用的涂膜制膜技术。王公应等^[30]较早地把溶胶-凝胶法应用到 Al_2O_3 陶瓷膜制备过程中,并于 1992 年自制了以三仲丁醇铝为先驱体、平均孔径 $2.6\ \text{nm}$ 左右的 Al_2O_3 陶瓷膜,但制备出的陶瓷膜孔径峰出现了双峰,孔径分布不均匀、不够窄。后来彭定坤等^[31]以二级丁醇铝为原料,制备了 Al_2O_3 陶瓷超滤膜,对溶胶的浓度、黏度及温度等因素进行了综合分析和优化,最终制得孔径单一且分布较窄、孔径为 $3.8\sim 4.8\ \text{nm}$ 的陶瓷超滤膜。对比两者