

粗细粉混用法制备堇青石膜支撑体*

韩火年^{1,2},洪昱斌³,丁马太^{2,4},何旭敏¹,蓝伟光^{2,3}

(1. 厦门大学 化学化工学院,福建 厦门 361005;2. 厦门大学 材料学院,福建 厦门 361005;
3. 三达膜科技(厦门)有限公司,福建 厦门 361022;4. 龙岩学院 化学与材料学院,福建 龙岩 364000)

摘要: 将粒径分别为 1.5 和 25 μm 的堇青石粉体按一定比例球磨混匀,添加适当的粘结剂和造孔剂,经捏合、陈腐、挤出成型及烘坯处理后,程序升温至一定温度烧结 2h 制备膜支撑体。结果表明,细粉含量 20%(质量分数)、1400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结所得的支撑体综合性能较好:纯水通量为 10.3 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;爆破压力为 2.21 MPa。其浸渍于 5%(质量分数) NaOH 中、置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱 36h 后,爆破压力仍为 1.85 MPa,表明其还具有良好的耐碱性能,适合碱性条件下的工业应用。

关键词: 堇青石;多孔支撑体;爆破法

中图分类号: R318;TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011)02-0276-03

1 引言

在化工、冶金、纺织工业中,强酸、强碱等强腐蚀性溶液的处理和回收,一直是生产工艺绿色化的难点。无机陶瓷膜由于具有耐高温、化学稳定性好、机械强度高、孔径可控、污染小和使用寿命长等有机聚合物膜所不具有的优点,已日益受到广泛地关注^[1-3]。制备陶瓷膜的材质,主要有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 SiC 、 C 等^[4-6]。国内外已商品化的陶瓷膜,多以含量 >99% 的 Al_2O_3 为支撑体,系由初始平均粒径 20 μm 左右的单分散水热合成氧化铝,经超高温(约 1800 $^{\circ}\text{C}$) 烧结而制备^[7]。但是,这样制得的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体,价格昂贵,难以广泛使用。虽然,目前工业生产中大多添加了 Y、Ti、Si 等烧结助剂,以利于成型和烧成;但却降低了陶瓷膜的性能。因而,许多科研工作者正在致力于寻找可替代 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的低成本陶瓷膜粉体材料。

堇青石可由天然矿物煅烧制备^[8,9],原料来源广泛,且价格低廉。以堇青石为骨料制备的支撑体,不仅价格便宜,而且耐碱性能及耐热膨胀性能比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体更好^[10],利于较为广泛的使用。董应超等^[11,12] 以高岭土和碱式碳酸镁(KM)为烧结助剂,制备了莫来石-堇青石支撑体,考察了烧结助剂、烧结温度等对支撑体强度及其纯水通量的影响。纯莫来石在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的支撑体几乎没抗折强度,烧结助剂为 10%(质量分数)、1400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结支撑体的抗折强度为 12.85 MPa。

本文采用粗细粉混用法^[13],制备堇青石管式陶瓷膜支撑体。和单一粒径粉体相比较,所制备的支撑体,

强度及孔隙率可调性较大。在对其基本性能进行分析时,针对一般工业应用多是通过改变膜过滤器上、下游之间的压力差(操作压力差 $\leq 1\text{MPa}$) 来调节料液流速这一特点,采用一种相对于三点法更直观、更实用的爆破法来表征支撑体的强度。由此测得的爆破强度,是支撑体破裂时所能承受的最大内外压差。另外,用爆破法测定时,很容易发现管式支撑体是否存在个别大孔洞的缺陷。因此,可以很直观地同时判定管式支撑体是否存在缺陷,是否达到工业应用所需的强度。

2 实验

2.1 多孔支撑体的制备

粒径分别为 1.5、25 μm 的堇青石粉料按一定比例于球磨机内混匀后,加入适量粘结剂及造孔剂,捏合,陈腐 2d,挤出成型,得到坯体。程序升温至 110 $^{\circ}\text{C}$,进行烘坯;再继续程序升温分别至 1250、1350、1400、1450 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 2h,进行烧结。自然冷却至室温。

2.2 样品的性能及表征

支撑体强度测定,爆破法:在干燥的中空管式支撑体的管外壁表面涂上一薄层环氧树脂,并令其于 120 $^{\circ}\text{C}$ 固化,使支撑体完全不再透水;再把中空管一端以法兰密封,从管的另一端往其管道通水加压,直至支撑体破裂。中空管式支撑体破裂漏水时的水压即视为其爆破压力。

支撑体水通量测定,自制通量仪:置待测中空管式支撑体于自制通量仪,设定通量仪的上、下游水压分别为 0.2 和 0.1 MPa,测定一定时间由通量仪流出的去离子水量。用下式计算膜通量 $J(\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$:

$$J = \frac{V}{A_m t}$$

其中, V 是 t 时间内渗透液体积(m^3), A_m 是膜总面积(m^2), t 是渗透时间(h)。

堇青石支撑体浸泡于 5%(质量分数)的 NaOH 溶液后,密闭,置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中保温 36h;取出并自然冷却,以去离子水冲洗,烘干,测定其爆破压力以判定其耐碱性能。

支撑体的微观结构、物相组成分别用 LEO 1530 扫描电子显微镜、Panalytical X'pert PRO X 射线衍射仪观察和检测。

* 收到初稿日期:2010-05-28

收到修改稿日期:2010-12-14

通讯作者:何旭敏

作者简介:韩火年 (1983-),男,江西鹰潭人,在读硕士,师承蓝伟光教授,从事陶瓷膜材料研究。

3 结果与讨论

3.1 烧结温度对支撑体爆破强度的影响

图1为细粉含量和烧结温度对所制备的堇青石支撑体爆破强度的影响。如图1所示,细粉含量为30%(质量分数)、烧结温度为1250℃时,支撑体爆破强度仅为0.64MPa;而同样烧结温度下,细粉含量分别为10%和20%(质量分数)的支撑体,爆破强度更差;即使烧结温度提高到1300℃,爆破强度也才分别为0.69和0.84MPa。但是,可以看到一个趋势,即在大颗粒粉体表面发生熔融之前的烧结温度下,细粉含量提高,支撑体爆破强度随之提高。因为粉体粒径越小,熔点越低,更易于在较低的温度下发生表面熔融而烧结。本法所制备的支撑体,细粉系存在于粗粉间隙、甚至是附着于粗粉表面而对粗粉形成包裹,其在一定温度下的表面熔融而烧结,显然有利于支撑体爆破强度的提高。

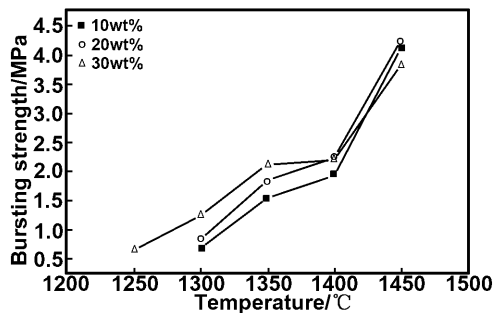


图1 烧结温度和细粉含量对支撑体爆破强度的影响
Fig 1 Influence of sintering temperature and fine powder content on the bursting strength of the support bodies

但是,当烧结温度提高至1400℃以上时,在这样的温度下,大颗粒粉体的表面已会发生熔融,此时,细粉体含量太多或者太少,都对支撑体的爆破强度不利。烧结温度同为1400℃时,细粉含量20%(质量分数)的支撑体,爆破强度高达2.24MPa;而细粉含量30%(质量分数)的支撑体,爆破强度仅为2.18MPa;细粉含量10%(质量分数)的支撑体,爆破强度更降至1.93MPa。细粉体表面活性高,含量太多时,易于形成团聚体,并在烧结后形成强度不高的多孔大颗粒;太多的细粉体存在于粗粉体间隙,还会使得粗粉体被其隔开,不利于自身的彼此熔融烧结。所以,当烧结温度足以使得粗粉体表面熔融时,太多的细粉体反而对支撑体的强度不利;但是,即使在这种情况下,细粉的作用仍然是不可少的。粗粉体粒径较大,彼此之间接触面相对较小,致使其通过表面熔融而烧结的程度不高,支撑体的强度自然也不高。适量的细粉体,可以在粗粉体之间起桥梁作用,增加了粗粉体之间的熔融烧结程度,提高支撑体的强度。实验表明,在烧结温度为1400℃以上时,细粉体含量以20%(质量分数)最宜。

3.2 烧结温度对支撑体渗透性能的影响

图2为烧结温度和细粉含量对所制备支撑体的渗透性能的影响。在相同的烧结温度下,细粉含量越多,

支撑体的水通量越小。如烧结温度同为1400℃时,细粉含量分别为10%、20%、30%(质量分数),通量分别为11.9、10.3和4.6m³/(m²·h)。这是因为吸附在粗粉表面的细粉毕竟只有少量,其大部分系存在于粗粉之间的间隙,因此,细粉含量越多,其占据大颗粒粉体间的间隙也就越多,使得烧结后形成的支撑体的有效孔径变小,孔隙率降低。在1450℃烧结后所形成的支撑体,孔隙率甚至为零,即完全闭孔,水通量为零。可见,除温度外,细粉含量是影响水通量的另一个重要因素。

实验表明,烧结温度为1400℃时,细粉含量为20%(质量分数),支撑体具有相对较好的综合性能。

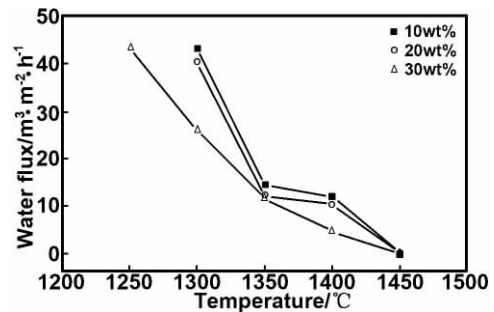


图2 烧结温度和细粉含量对支撑体纯水通量的影响
Fig 2 Influence of sintering temperature and fine powder content on pure water flux of the support bodies

3.3 物相和微观结构

以细粉含量为20%(质量分数)、1400℃烧结的支撑体做耐碱腐蚀试验。浸泡NaOH溶液前后,堇青石支撑体的爆破强度分别为2.21、1.85MPa。足见其具有很好的耐碱腐蚀性能,在耐碱试验之后,其爆破强度仍大于工业操作的压差上限(1MPa),所以,适合碱性条件下的工业应用。

图3(a)、(b)分别为细粉体含量为20%(质量分数)、1400℃烧结的支撑体碱处理前后的XRD谱图。

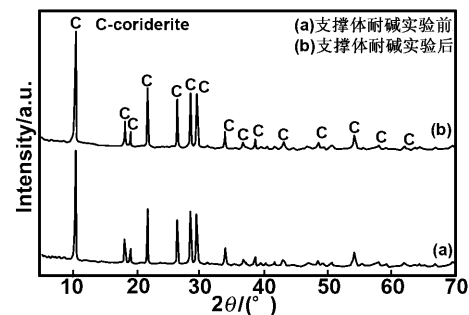


图3 细粉含量为20%(质量分数)、1400℃烧结的堇青石支撑体的XRD
Fig 3 XRD spectra of cordierite supports made from bimodal cordierite with 20wt% fine powder

图3(a)只存在堇青石的谱峰,说明堇青石历经1400℃烧结并没有分解。图3(b)的峰形和强度几乎与(a)完全相同,表明经碱处理后,其成份仍完全是堇青石。但是,由耐碱试验后支撑体强度下降至1.85MPa推断,少量堇青石在耐碱试验中还是发生了分解,只不过分解产物全溶于碱溶液中了。

图4((a)~(c))是细粉含量分别为10%、20%、

30%(质量分数),1400℃烧结而成的支撑体的SEM图。细粉含量为10%(质量分数)时,其分散性相当好,支撑体孔径均一、孔洞分布均匀;但粗粉体之间融结不充分,支撑体强度不高(图4(a))。细粉含量增加至20%(质量分数),如图4(b),孔径稍有减小,孔洞分布仍很均匀,存在于粗粉体表面的单个细粉体大量减少,大多细粉体在高温下熔融后又重新结晶,生成了粒度比细粉大的条形颗粒,在粗粉体之间起着融结的作

用,支撑体强度较高。但当细粉含量增至30%(质量分数)时(图4(c)),支撑体孔径减小、甚至有闭孔现象,孔洞分布也不再均匀,还存在许多多孔的大颗粒。这是由于细粉含量过多,分散困难,极易团聚而形成低密度的团聚体,并在烧结后形成强度明显较差的多孔大颗粒,对支撑体的强度不利。SEM图进一步说明,粗细粉混用法,可以通过细粉比例的适当调节,制得强度与通量均较为适中的陶瓷膜支撑体。

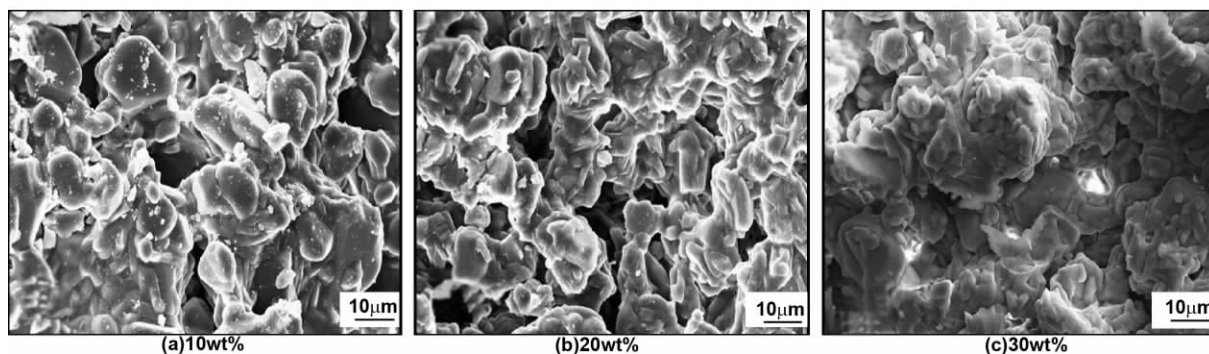


图4 堇青石支撑体电镜图

Fig 4 SEM images of cordierite support bodies

4 结 论

当细粉体含量为20%(质量分数)、烧结温度为1400℃时,由粗细粉混用法制备的堇青石陶瓷支撑体,综合性能比较优良:纯水通量为 $10.1\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,爆破强度为2.21MPa。其中,大颗粒粉体为骨料,而细颗粒粉体除起到烧结助剂的作用外,还在粗粉体之间起着融结的作用,有利于膜支撑体爆破强度的提高。这一制备方法,不仅使得堇青石的烧结温限加宽了,所制得支撑体的爆破强度及水通量也均优于由单一粒径粉体所制备的支撑体;改变粗、细粉比例,可以一定程度地改变支撑体的开孔率及强度。该支撑体具有很好的耐碱腐蚀性能,适合碱性条件下的工业应用。爆破法测定支撑体强度,不仅简便,还可以很直观地同时判定支撑体是否存在缺陷、是否达到工业应用的强度要求。因而,相对于三点法,更适于在工业生产中应用。

参考文献:

[1] Jones C D, Fidalgo M, Wiesner M R, et al. [J]. J Membr

- Sci, 2001, 193(2): 175-184.
 [2] 周健儿, 吴建青, 汪永清, 等. [J]. 无机材料学报, 2006, 21(3): 725-730.
 [3] Zhang H M, Quan X, Chen S, et al. [J]. Desalination, 2006, 190(1-3): 172-180.
 [4] Ahmad A L, Mustafa N N N. [J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 301(2): 575-584.
 [5] Van Gestel T, Kruidhof H, Blank D H A, et al. [J]. J Membr Sci, 2006, 284(1-2): 128-136.
 [6] Zeng Z H, Xiao Y X, Gui Z L, et al. [J]. J Membr Sci, 1997, 136(1-2): 153-160.
 [7] Brian J, Schoeman, Brian J Schoeman. [J]. Zeolites, 1996, 19(4): 312-313.
 [8] 曾令可, 李得家, 刘艳春, 等. [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(1): 138-142.
 [9] 刘晓芳, 张 枫, 孙华君, 等. [J]. 陶瓷学报, 2002, 23(2): 99-102.
 [10] 倪 文, 陈娜娜. [J]. 矿物岩石, 1996, 16(4): 126-134.
 [11] Dong Y C, Leng X Y, Dong D K, et al. [J]. J Membr Sci, 2007, 304(1-2): 65-75.
 [12] Dong Y C, Lin B, Xie K, et al. [J]. J Alloys Compd, 2009, 477(1-2): 350-356.
 [13] Jiang L, Pan Y B, Qiu F G, et al. [J]. Mater Sci Eng, A, 2006, A(435-436): 611-619.

Cordierite support fabricated from bimodal cordierite powder

HAN Huo-nian^{1,2}, HONG Yi-bin³, DING Ma-tai^{2,4}, HE Xu-min¹, LAN Wei-guang^{2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co, LTD, Xiamen 361022, China;

4. College of Chemistry and Material Engineering, Longyan University, Longyan 364000, China)

Abstract: Cordierite powder with different diameters 1.5 and $25\mu\text{m}$ were ball-mill mixed in a certain proportion, in which appropriate binder and pore-forming agent were added. After kneading, aging, extrusion molding and drying, green bodies were sintered by temperature-programming to certain temperature and held for 2h. It is shown that support body with 20% fine powder and sintered at 1400℃ has much better comprehensive functions: water flux is $10.1\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and the bursting strength is 2.21MPa. After dipping in 5% NaOH solution for 36h at 100℃, the support body still has a bursting strength up to 1.85MPa. This shows that the alkaline resistance property of cordierite support body is excellent and can be used under alkali conditions in industry.

Key words: cordierite; porous support; bursting method