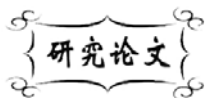


中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 05-0317-06
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.05.006



两层结构 Al_2O_3 陶瓷平板膜制备及缺陷分析

陈大明, 赵世凯, 薛友祥, 宋涛, 徐传伟, 李小勇, 唐钰栋, 贾同军
山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

摘要: 利用喷涂法成功制备出支撑体层 + 分离膜层两层结构的氧化铝陶瓷平板膜, 研究了分散剂对氧化铝膜层浆料的影响。采用扫描电镜对不同烧结温度下制得的不同厚度膜层进行观察, 利用孔径分析仪对膜层孔径进行测试, 并测试了纯水通量。研究表明: PAA-NH₄ 比 PAA 有更优的分散效果, 其合适的加入量为 0.5wt%; 两层结构的陶瓷平板膜合理的烧结温度为 1250°C, 合理的膜层厚度为 20 μm。

关键词: 陶瓷平板膜; 多孔陶瓷; 氧化铝陶瓷

Preparation and Defect Analysis of Two-Layer Al_2O_3 Flat-Sheet Ceramic Membranes

CHEN Da-Ming, ZHAO Shi-Kai, XUE You-Xiang, SONG Tao, XU Chuan-Wei,
LI Xiao-Yong, TANG Yu-Dong, JIA Tong-Jun

Shandong Industrial Ceramics Research & Design Institute Co., Ltd, Zibo 255000, China

Abstract: The two-layered (support layer and separation layer) Al_2O_3 flat-sheet ceramic membranes were successfully prepared by spray-coating. The influence of dispersant on the slurry of alumina was studied. The surfaces of the membranes with different thicknesses and sintered at different temperatures were observed with SEM. The pore sizes of the membranes were measured with pore-size distribution analyzer and the pure water flux was also measured. It was shown that PAA-NH₄ has a better dispersing effect than PAA. The appropriate amount of PAA-NH₄ is 0.5 wt%. The optimal sintering temperature of the flat-sheet ceramic membrane is 1250°C, and the optimal membrane thickness is 20 μm.

Key words: Ceramic flat membranes; Porous ceramic; Al_2O_3 ceramics

收稿日期: 2019-11-21

收到修改稿日期: 2020-06-12

基金项目: 2017年泰山产业领军人才计划。

第一作者: 陈大明 (1989-), 男, 山东临朐人, 工程师。E-mail: 18735394110@163.com。

通讯作者: 赵世凯 (1984-), 男, 河南驻马店人, 高级工程师。E-mail: zhaosc1949@163.com。

随着社会经济快速发展、人口增加以及城市化进程加快, 中国的水环境污染越来越严重。要想实现经济社会的可持续发展, 就必须解决水污染的难题。膜分离技术具有高效、节能、环境友好等优点^[1,2], 在当前净水处理领域已得到广泛关注与应用。在净水处理膜中, 陶瓷平板膜具有装填密度大、机械强度高、化学稳定性好、孔径分布集中、抗污染性能强等特点, 成为各国学者研究的热点。

陶瓷平板膜通常由 Al_2O_3 、 SiC 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 ^[3-6]等无机材料经过一系列复杂工艺制备而成, 一般具有非对称结构, 由机械强度高、孔径分布均匀、孔径较大的支撑体层和孔径较小、过滤精度高的分离膜层构成。工作过程中, 陶瓷平板膜主要依据“物理筛分”理论(即在一定的膜孔径范围内渗透的物质分子直径不同), 利用压力差为推动力, 小分子物质可以通过, 大分子物质则被截留, 从而实现二者之间的分离。

在陶瓷膜应用方面, 姜晓锋等人^[7]分别利用陶瓷平板膜和中空纤维膜对含重金属废水进行处理, 结果表明陶瓷平板膜具有更优的处理效果。唐舒雯等人^[8]利用陶瓷平板膜处理生活污水, 获得了较为理想的效果。李仁平等^[9]利用陶瓷超滤平板膜对放射性地下水进行处理, 结果表明对镭的去除率可达 95% 以上。在陶瓷膜表面改性方面, Mahdavi 等人^[10]通过对陶瓷膜进行表面改性, 制备出了具备光催化和截留功能的复合陶瓷膜。实验结果表明该复合膜可较好地实现对罗丹明 B 的去除。Dong 等人^[11]利用微电场降低了陶瓷膜污染速率。在陶瓷膜制备方面, 朱跃东等人^[12]采用固态粒子烧结法和浸渍提拉工艺制备出膜层孔径约为 $0.8 \mu\text{m}$ 的硅藻土基陶瓷平板膜, 殷齐超等人^[13]利用相同的工艺制备出平均孔径为 $0.7 \mu\text{m}$ 的氧化铝陶瓷平板膜。以上工作为陶瓷平板膜的应用和推广起到了积极作用。

陶瓷平板膜多为三层结构: 支撑体层 + 过渡层 + 分离膜层。虽然这一结构可以解决支撑体层和分离膜层匹配的难题, 但膜层厚度增加, 膜层阻力增大, 水通量下降。本研究采用喷涂法制备出了过滤精度高, 纯水通量大的两层结构(支撑体层 + 分离膜层)陶瓷平板膜, 并对制备过程中出现的各种缺陷进行了研究。

1 实 验

本研究的基本思路是: 以氧化铝陶瓷支撑体为基体, 采用喷膜工艺在支撑体表面制备膜层。

首先将一定质量的分散剂(聚丙烯酸或聚丙烯酸铵)加入到 600 g 水中并搅拌均匀; 随后将 400 g 氧化铝粉体 ($D_{50} = 0.8 \mu\text{m}$) 加入到分散剂溶液中, 利用行星式球磨机以 200 r/min 的速度球磨 1 h; 最后加入一定量的结合剂, 以 300 r/min 的速度球磨 2 h, 获得均匀的膜层浆料。

将支撑体清洗烘干后备用, 将制备好的浆料喷涂到支撑体上。由于支撑体为多孔材料, 浆料在毛细管力的作用下吸附到支撑体表面, 随后进行烘干。然后将喷涂浆料后的陶瓷膜板在不同温度下进行烧结, 最后对烧结后的膜板进行测试。

作为对比, 本研究也采用浸膜工艺在氧化铝陶瓷支撑体表面制备了膜层。

利用激光粒度仪测试了膜层浆料的粒度, 利用自然沉降法研究了浆料的稳定性, 利用扫描电镜 (SEM) 观察了膜层表面的微观形貌。

2 分析与讨论

2.1 分散剂种类对浆料粒度的影响

在氧化铝粉体中分别加入相同体积的高聚物型分散剂聚丙烯酸 (PAA) 和电离高分子型分散剂

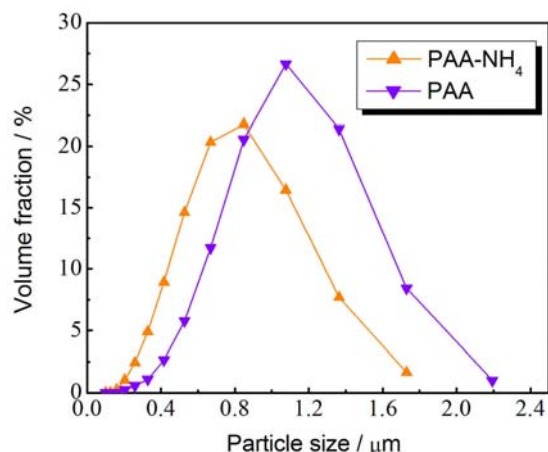


图 1 浆料的粒度分布
Figure 1 Particle size distribution curves

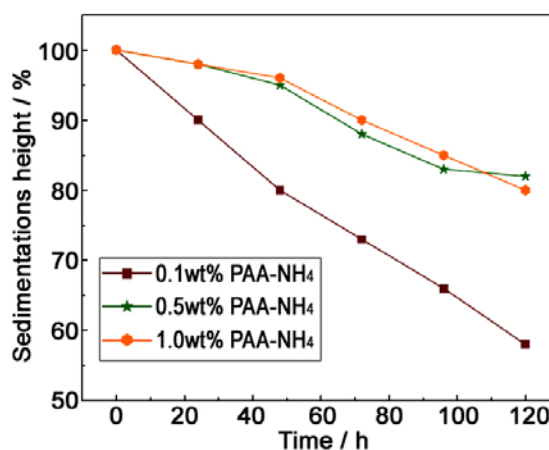


图 2 不同 PAA-NH₄ 加入量下浆料的沉降曲线
Figure 2 Sedimentation curves of different slurries

聚丙烯酸铵 (PAA-NH₄), 然后利用激光粒度仪对浆料粒度进行测试, 结果如图 1 所示。可以看出, PAA-NH₄ 对超细氧化铝的分散效果明显优于 PAA。这是因为高聚物在粉体表面产生特性吸附后, 由于高聚物链段很长, 能产生空间位阻效应, 阻止颗粒相互团聚。当选用电离型聚合物时, 分散剂同时具有空间位阻效应和静电位阻效应, 从而产生较好的分散效果。

2.2 分散剂加入量对浆料稳定性的影响

沉降法可以真实地反映出纳米颗粒在液体介质中的分散稳定性。分散剂用量太多或太少, 沉降的体积都会增多。为了研究氧化铝浆料中分散剂的最优加入量, 分别在浆料中加入 0.1 wt%、0.5 wt% 和 1.0 wt% 的聚丙烯酸铵。浆料制备完成后, 将浆料倒入 100 ml 量筒中, 每隔 2 h 观察浆料沉降的高度, 结果如图 2 所示。可以看出, 聚丙烯酸铵加入量越多, 浆料越不容易沉降, 稳定性越好。但是当聚丙烯酸铵加入量超过 0.5 wt% 后, 继续提高聚丙烯酸铵加入量时至 1.0 wt% 时, 浆料的稳定性并没有明显提升, 且两种加入量下浆料稳定性比较接近。因此可以推测, 浆料中分散剂的合适加入量范围为 0.5 wt% ~ 1.0 wt%。

本研究中, 试验聚丙烯酸铵加入量采用 0.5 wt%。

2.3 膜层厚度对陶瓷膜表面的影响

陶瓷膜的膜通量和膜厚度是相互制约的: 陶瓷膜厚度降低, 陶瓷膜阻力减小, 膜通量增大, 但是膜寿命也会随之降低, 不利于膜的应用; 膜厚增加, 膜层容易脱落, 膜阻力也会增加, 膜通量降低。因此, 需要将膜层厚度和通量结合在一起统筹考虑。。

本研究分别采用浸膜和喷膜工艺在氧化铝陶瓷支撑体表面制备膜层。

图 3 (a) 是利用浸膜工艺制备、在 1200°C 下烧结得到的陶瓷平板膜膜层表面和截面 SEM 照片。可以看出, 膜层表面存在明显的裂纹。采用扫描电镜对膜层截面进行观察, 结果如图 3 (b) 所示, 可以明显观察到颗粒粗大的支撑体和颗粒较细的表面膜层, 膜层厚度约为 50 μm 。表面膜层开裂的原因是由于膜层过厚。陶瓷平板膜在烧结过程中, 由于应力导致膜层开裂。

利用喷膜工艺制备膜层, 减小膜层厚度, 然后在 1200°C 温度下进行烧结, 其表面显微形貌结果如图 3 (c) 所示, 膜层表面未观察到裂纹、孔洞等缺陷。对样品截面进行观察得到的结果如图 3 (d) 所示, 厚度约为 20 μm 。

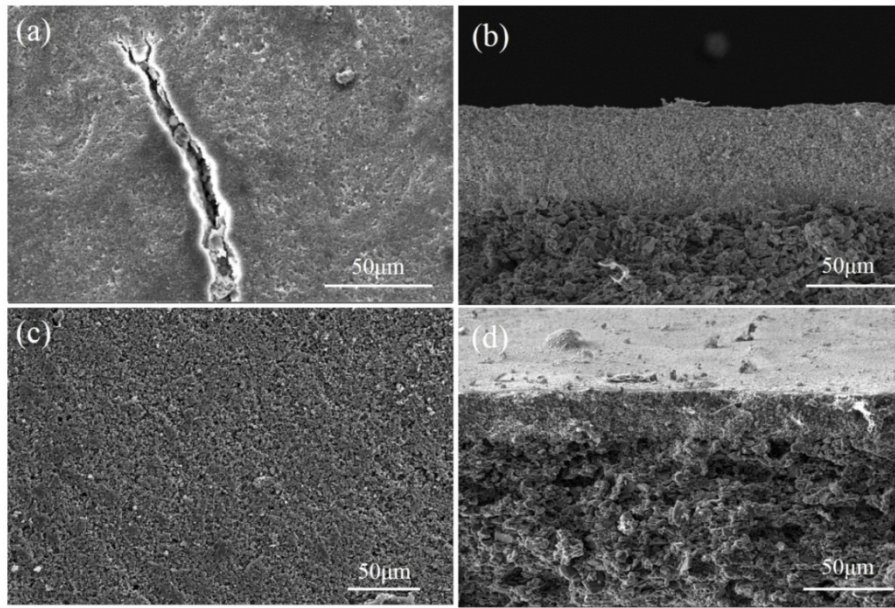


图 3 膜层 SEM 照片: (a) 浸膜样品表面; (b) 浸膜样品截面; (c) 喷膜样品表面; (d) 喷膜样品截面
 Figure 3 SEM images of different samples: (a) surface of the dip-coating ; (b) cross-section of the dip-coating; (c) surface of the spray-coating; (d) cross-section of the spray-coating

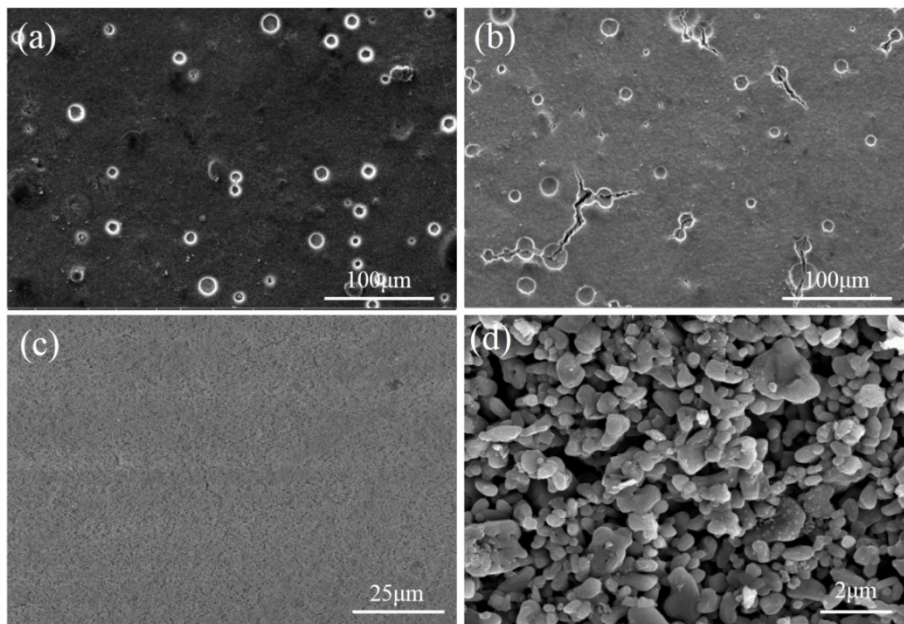


图 4 陶瓷平板膜表面微观形貌: (a) 1250°C 烧结; (b) 1300°C 烧结; (c) 消泡处理; (d) 表面微观形貌
 Figure 4 SEM images of the prepared membranes: (a) sintered at 1250°C; (b) sintered at 1300°C; (c) bubble elimination, (d) the surface of the membrane

2.4 烧结温度对陶瓷膜表面的影响

虽然 1200°C 的烧结温度下可制备出表面无缺陷的陶瓷平板膜样品, 但分离膜层和支撑体层结合强度较低, 因此需进一步提高烧结温度。

将喷涂烘干后的陶瓷模板置于电炉中, 分别在 1250°C 和 1300°C 进行烧结, 然后保温 3 h。采用扫描电镜对膜层表面进行了观察, 结果如图 4 所示。由图 4 (a) 可以看出, 1250°C 烧结得到的膜层

表面较为平整,膜层表面无针孔、微裂纹等缺陷。提高烧结温度至 1300°C,如图 4 (b) 所示,膜层表面产生了微裂纹,这是因为:膜层表面氧化铝粉体粒度较小,烧结活性较大,烧结收缩较大,而支撑体层粉体粒度较大,烧结收缩较小,两者收缩不一致,导致膜层表面开裂。因此可以推测,膜层的有效烧结温度为 1250°C。

由图 4 (a) 及图 4 (b) 还可以观察到膜层表面存在大量的圆形气孔。这是由于浆料中有气泡,喷涂过程中气泡在膜层表面破裂,形成圆形气孔。在浆料中加入消泡剂消除气泡后,结果如图 4 (c) 所示。显微,加入消泡剂后的膜层表面圆形气孔消失。

对图 4 (c) 进一步放大观察的结果如图 4 (d) 所示,可以明显观察到氧化铝颗粒之间相互堆积形成孔隙,而且这些孔隙是三维贯通的,氧化铝颗粒之间通过点接触相互传质形成烧结颈部熔合在一起,在三维方向上连成网络,构成整个烧结整体。

2.5 纯水通量测试

利用孔径分析仪对样品进行测试,结果如图 5 (a) 所示。可以看出,陶瓷平板膜膜层孔径呈单峰分布,孔径分布主要集中在 100 nm ~ 150 nm 之间。

采用纯水通量表征了陶瓷平板膜的渗透性能,纯水通量与跨膜压差的关系如图 5 (b) 所示。可以看出,在 0 MPa ~ 0.08 MPa 压力范围内,水通量基本随压力的增大而线性增加;当压力超过 0.08 MPa 后,水通量快速增大。这是由于膜层两侧的压力差超过了膜层的抗压强度,膜层表面的隐性缺陷产生破裂,宏观上表现为膜通量的迅速增大。因此,在实际应用中,虽然可以通过增大压力的方式提高膜通量,但跨膜压差必须低于一定的压力。

3 结 论

(1) 采用喷涂工艺成功制备了两层结构的陶瓷平板膜,其合适的烧结温度为 1250°C,膜层厚度为 20 μm。

(2) 对于超细氧化铝浆料体系,聚丙烯酸铵的分散效果优于聚丙烯酸铵,聚丙烯酸铵的合适加入量为 0.5 wt %。

(3) 陶瓷平板膜纯水通量随跨膜压力升高而增大。但当压力超过到 0.08 MPa 时,可能会导致膜层结构破坏,最终造成纯水通量快速提高。

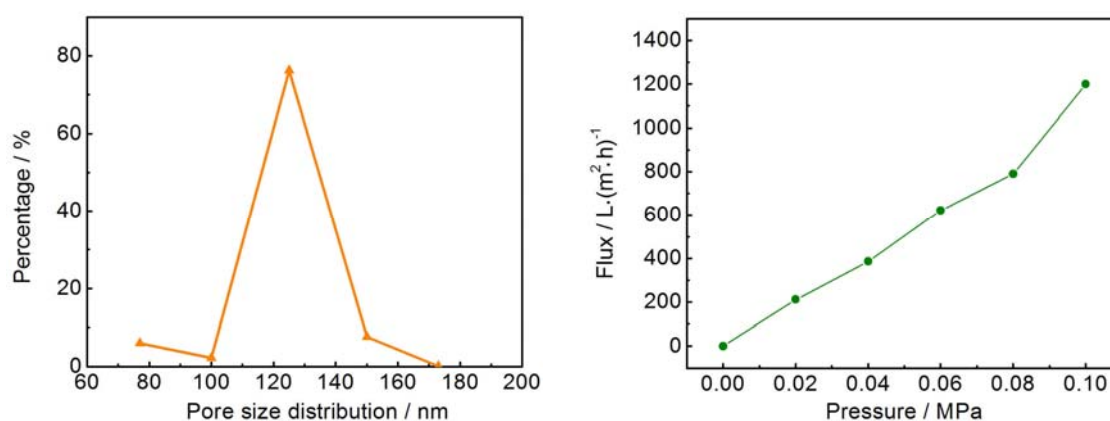


图 5 (a) 陶瓷平板膜孔径分布图; (b) 液体压力与通量关系

Figure 5 (a) Pore size distribution of ceramic membrane; (b) Pure water flux of samples at various pressures

参考文献

- [1] SHIRAZIAN S, ASHRAFIZADEH SN. Synthesis of substrate-modified LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas [J]. *Fuel*, 2015, 148: 112–119.
- [2] NAGHSH M, SADEGHI M, MOHEB A, et al. Separation of ethylene/ethane and propylene/propane by cellulose acetate–silica nanocomposite membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 423–424: 97–106.
- [3] 付维贵, 张许, 冯浩然, 等. 多尺度孔 Al_2O_3 陶瓷膜的制备及其分离性能研究[C] // 第二届全国先进复合材料科学与应用学术研讨会. 2018.
- [4] 代小元, 沈凡, 戴武斌, 等. 碳化硅陶瓷膜处理工业废水的工艺特性研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2018, 40 (3): 284–287.
- [5] 漆虹, 江晓骆, 韩静, 等. ZrO_2 中孔膜的制备及其耐酸碱腐蚀性能[J]. *过程工程学报*, 2009, 9 (6): 1216–1221.
- [6] 刘泽洋, 王超会, 王春圻, 等. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 超亲水膜的制备与性能研究[J]. *高师理科学刊*, 2019, (5): 40–42.
- [7] 姜晓锋. 电镀废水回用的膜工艺优化及膜污染控制[D]. 北京: 北京化工大学硕士学位论文, 2017.
- [8] 唐舒雯, 纪婧, 王梦娴, 等. 农村生活污水陶瓷膜–生物反应器处理工艺强化脱氮除磷研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38 (5): 171–179.
- [9] 李仁平, 吴昊. 纳米陶瓷平板超滤膜在放射性废水处理中的应用[J]. *给水排水*, 2017, (S2): 154–156.
- [10] MAHDAVI HR, ARZANI M, MOHAMMADI T. Synthesis, characterization and performance evaluation of an optimized ceramic membrane with physical separation and photocatalytic degradation capabilities [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 10271–10292.
- [11] DONG ZJ, SHANG WT, DONG WY, et al. Suppression of membrane fouling in the ceramic membrane bioreactor (CMBR) by minute electric field [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270: 113–119.
- [12] 朱跃东, 殷齐超, 廖得祥, 等. 硅藻土基平板式陶瓷分离膜的制备及性能表征[J]. *广州化工*, 2015, (17): 92–94.
- [13] 殷齐超, 王琳琳, 廖得祥, 等. 平板 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷微滤膜的制备与表征[J]. *广州化工*, 2014, 42 (1): 66–68.