

多孔氧化铝陶瓷膜支撑体在 HNO_3 溶液中的静态腐蚀

陈纲领, 漆虹, 彭文博, 邢卫红, 徐南平

(南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 研究了在温度为 $45 \sim 90$ 、浓度为 $1 \sim 10 \text{ mol/L}$ 的 HNO_3 溶液中, 高铝多孔陶瓷膜支撑体的微观结构变化、质量损失率与时间的关系以及支撑体机械强度随其质量损失率的变化关系。结果表明, 多孔氧化铝支撑体在酸性溶液中的腐蚀主要发生在支撑体颗粒之间的烧结颈部。建立了多孔支撑体的质量损失率与腐蚀时间的定量数学关系, 并结合支撑体机械强度与其质量损失率的关系, 对多孔支撑体在不同温度和浓度 HNO_3 溶液中的使用寿命进行了预测。研究表明, 多孔陶瓷膜支撑体具有优异的耐酸性能。

关键词: 无机膜; 多孔陶瓷支撑体; 耐腐蚀性能; 烧结颈部*

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-7643(2006)05-0001-05

多孔陶瓷膜分离技术由于具有能耗低、选择性强、操作过程简单等优点, 近 20 年在工业领域中得到了广泛应用^[1-3]。虽然多孔陶瓷膜在分离过程中具有独特优势, 但在应用过程中仍然存在一些问题亟待解决。其一就是分离过程中多孔陶瓷膜微观结构的稳定性^[4]。而作为提供陶瓷膜强度的多孔支撑体的耐酸碱腐蚀性能直接决定了多孔陶瓷膜在使用过程中的稳定性和分离效果。因此, 研究多孔陶瓷膜支撑体的强度在腐蚀性环境中的变化规律, 进而预测多孔陶瓷膜的使用性能, 是多孔陶瓷膜应用过程中的一个值得重视的问题。目前, 关于致密陶瓷耐酸碱腐蚀性能的研究报道较多, 而对于多孔陶瓷支撑体及膜材料耐酸碱性能的定量和系统研究还较少^[4-7], 能够反映多孔陶瓷膜化学稳定性的标准化检测方法以及定量的实验数据还很缺乏^[4,7]。

由于氧化铝具有优异的性能而成为多孔陶瓷支撑体最常用的材料。国内外目前商品化的多孔陶瓷膜一般采用 Al_2O_3 质量分数为 90% ~ 99% 的材料作为载体。由于原料、成型工艺的限制, 多孔支撑体中常含有 SiO_2 、 CaO 、 MgO 等酸溶或碱溶性物质, 这使多孔支撑体在酸碱体系中应用时存在强度随时间的延长而降低的现象, 进而影响陶瓷膜的微观结构和分离性能。笔者对氧化铝质量分数大于 99% 的多

孔陶瓷膜支撑体在酸性环境中的静态腐蚀进行了系统的研究, 建立了氧化铝质量分数大于 99% 的多孔陶瓷膜支撑体的质量损失率与腐蚀时间的定量数学关系, 从而为定量预测多孔陶瓷膜的使用性能奠定基础。

1 实验

1.1 实验过程

将管式多孔氧化铝支撑体 (氧化铝质量分数 > 99%, 具体性能见表 1) 放入配有已知浓度的 HNO_3 (分析纯, 上海化学试剂有限公司) 溶液的 250 mL 石英玻璃容器中, 用 PTFE 材料将容器口密封。将上述石英玻璃容器放入恒定温度的超级恒温水浴 (501 型, 上海市试验仪器厂) 中。整个实验过程中, 管式多孔氧化铝支撑体完全浸泡在恒定温度、浓度的 HNO_3 溶液中。经过一定时间后取出支撑体, 用去离子水 (自制, 电导率 $< 4 \mu\text{S/cm}$) 冲洗, 然后再经去离子水煮沸 2 h, 在 150°C 下干燥, 称重至恒重。

1.2 支撑体的性能表征

多孔支撑体腐蚀前后的质量采用精密电子天平 (BS210S 型, 精度 0.1 mg, 瑞士 Sartorius 公司) 称量, 支撑体腐蚀前后的微观形貌采用扫描电子显微镜

* 收稿日期: 2006-03-07

基金项目: 国家重点基础研究计划“973 项目 (2003CB615700); 江苏省高校自然科学基金计划 (04KJB530043); 博士后科研基金

作者简介: 陈纲领 (1979-), 男, 河南平顶山人, 博士生, 主要研究方向为多孔材料的性能与制备;

徐南平 (联系人), 教授, E-mail: npxu@njut.edu.cn

(SEM, Quanta200型, 荷兰 FEI公司)表征, 腐蚀后溶液的化学成分运用诱导耦合等离子体发射光谱仪(ICP PE, OPMA 2000, U. S. A.)分析, 多孔支撑体的机械强度采用三点抗折强度表征, 采用电动抗折仪(DKZ5000型, 无锡建筑材料仪器厂)测定。多孔支撑体在 HNO_3 溶液里腐蚀前后的质量损失率, 采用式(1)计算:

$$x = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: x 为多孔支撑体质量损失率; m_0 、 m_f 分别为支撑体腐蚀前后的质量, g。

表 1 管式支撑体的外形和性能

Table 1 Configuration and properties of the tubular support

材料	平均孔径 / μm	孔隙率 /%	外形尺寸 /mm
Al_2O_3	3	32	管状, 内径: 7, 外径: 12, 长度: 120

2 结果和讨论

2.1 支撑体经 HNO_3 溶液腐蚀后的变化

在 90 °C、浓度分别为 1、5、10 mol/L 的 HNO_3 溶液中, 管式支撑体的质量损失率 (x) 随时间的变化曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 在一定浓度的 HNO_3 溶液中, 随着腐蚀时间的延长, 支撑体的质量损失率逐渐增大。当 HNO_3 溶液的浓度达到 10 mol/L 时, 支撑体的质量损失率明显增大。图 2 是管式支撑

体经 90 °C、10 mol/L 的 HNO_3 溶液腐蚀后的 SEM 照片。从图 2 中可以看出, 支撑体的强度是由骨料 Al_2O_3 颗粒之间通过烧结颈部连接获得的。未腐蚀前颗粒之间通过烧结颈部连接紧密, 当支撑体经过 90 °C、10 mol/L 的 HNO_3 溶液腐蚀以后, 随着时间的延长, 颗粒之间的烧结颈部受到 HNO_3 溶液的腐蚀变得疏松, 同时一部分被烧结颈部包裹的小粒子也几乎完全裸露出来, 造成 Al_2O_3 骨料颗粒之间连接程度降低。造成这一现象的原因是由于支撑体中 Al_2O_3 和少量碱金属(碱土金属)氧化物与 HNO_3 溶液反应的结果。对腐蚀后溶液中的化学成分进行分析, 并转化为相应的氧化物质量分数分别为: MgO 6.82%, Al_2O_3 42.96%, CaO 39.52%, Na_2O 10.70%。该腐蚀溶液成分分析数据也说明了这一点。

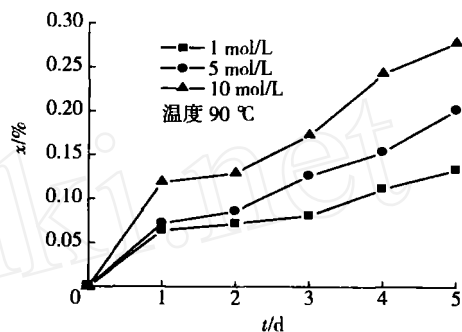


图 1 不同浓度的 HNO_3 溶液中管式支撑体质量损失率随腐蚀时间的关系

Fig 1 Weight loss (x) of the tubular support in HNO_3 solution of various concentration with corrosion time

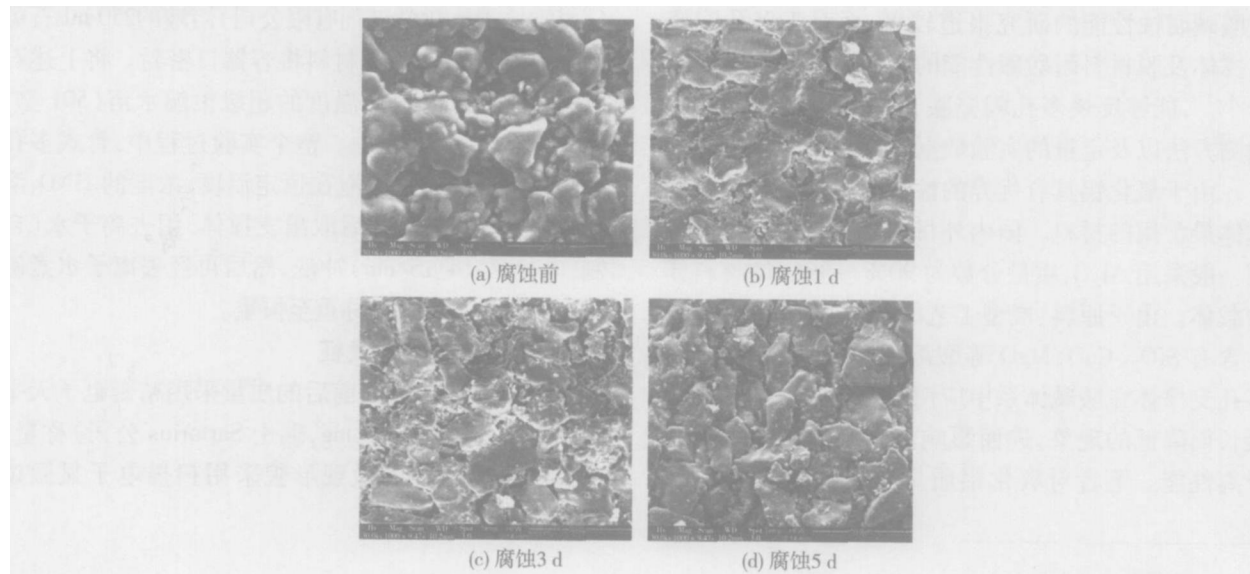


图 2 在 90 °C、10 mol/L HNO_3 溶液中管式支撑体腐蚀前后的 SEM 照片

Fig 2 SEM photos of surfaces of the tubular support before and after corrosion in 10 mol/L HNO_3 solution at 90 °C

2.2 管式支撑体腐蚀过程的数学描述

从图 2 支撑体腐蚀前后的 SEM 照片中可看出, 经过 HNO₃ 溶液腐蚀后的支撑体中的微观结构发生了变化。骨料 Al₂O₃、烧结颈部 (包括 Al₂O₃、少量碱金属及碱土金属氧化物) 与 HNO₃ 反应而溶解到溶液中, 导致支撑体的质量损失^[8-9], 同时造成烧结颈部变得疏松, 一些被烧结颈部包裹的小微粒也几乎完全裸露, 增大了支撑体中颗粒与溶液的接触面积。随着腐蚀的进一步发生和一些裸露微粒疏松脱落又会造成支撑体与酸液接触面积的减小, 该过程可以

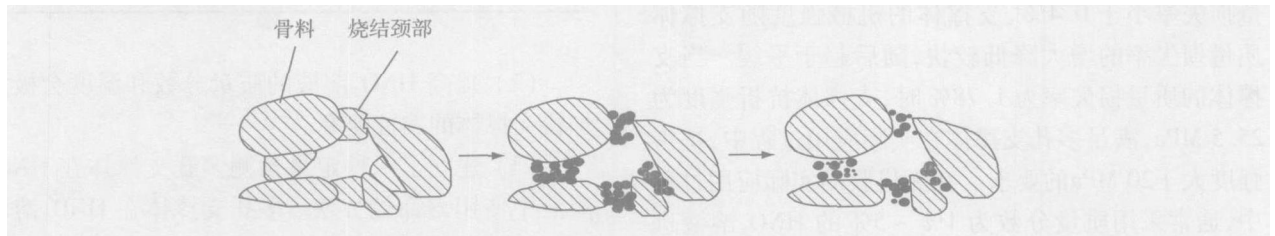


图 3 管式支撑体在 HNO₃ 溶液中腐蚀过程示意图

Fig 3 Schematic illustrations of corrosion step of the tubular support in HNO₃ solution

用图 3 描述。因此, 笔者所研究的支撑体的腐蚀过程与 Saib^[10] 等人研究致密 Al₂O₃ 材料在 NaOH 溶液中的腐蚀过程相类似。研究中采用其提出的数学关系, 从而得到管式支撑体在 HNO₃ 溶液中的质量损失率 (x) 与腐蚀时间 (t) 的关系, 如式 (2) 所示。

$$\ln \frac{1+ax}{1-x} = K_2 ct = Kt \quad (2)$$

式中: K₂、K 为表观腐蚀速率常数; c 为 HNO₃ 溶液的浓度 mol/L; t 为腐蚀时间, d; a 为支撑体的参数, 由支撑体的烧结粒子形貌和大小及烧结程度所决定。

2.3 管式支撑体在 HNO₃ 溶液中的使用寿命预测

根据图 1 中的实验数据, 以 $\ln \frac{1+ax}{1-x} \sim t$ 的关系作图, 如图 4 所示, 其中 a = 0.082。图 5 是多孔支撑体在不同温度下的 1、5、10 mol/L HNO₃ 溶液中的表观腐蚀速率常数 lnK 与 (1000/T) 的关系。根据 Arrhenius 方程 (式 3), 计算得到多孔支撑体在 HNO₃ 溶液中腐蚀过程的表观活化能如表 2 所示。多孔支撑体在 HNO₃ 溶液中腐蚀过程的表观活化能 E_a = 9.02 kJ/mol。

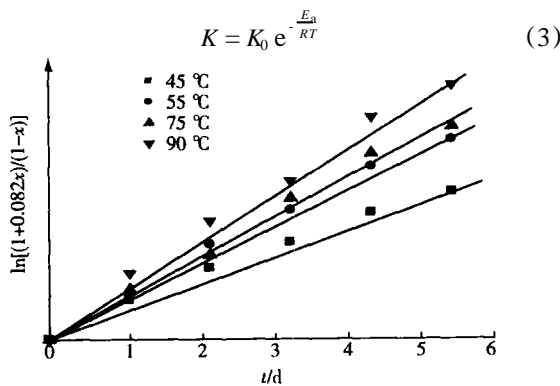


图 4 在 10 mol/L HNO₃ 中 $\ln[(1+0.082x)/(1-x)]$ 与支撑体腐蚀时间的关系

Fig 4 Relationship between $\ln[(1+0.082x)/(1-x)]$ value and corrosion time (t) as the tubular support immersed in 10 mol/L HNO₃ solution at various temperatures

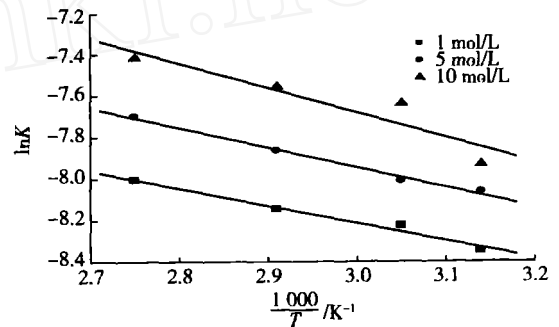


图 5 管式支撑体在不同温度下的 lnK 与 (1000/T) 的关系

Fig 5 Relationship between lnK value and (1000/T) as the tubular support immersed in HNO₃ solution at various temperatures

表 2 管式支撑体在不同浓度 HNO₃ 溶液中的表观活化能和表观频率因子

Table 2 The apparent activation energy and frequency factor of the tubular support corroded in various concentrated HNO₃ solutions

c(HNO ₃) / (mol·L ⁻¹)	1	5	10
表观活化能 E _a / (kJ·mol ⁻¹)	7.624	8.630	10.79
表观频率因子 K ₀ / d ⁻¹	0.003 942	0.007 595	0.022 04

根据式 (3), 计算出的表观频率因子 K_0 如表 2 所示, 结合式 (2) 将多孔支撑体在 1、5、10 mol/L HNO_3 溶液中的表观频率因子 K_0 进行线性回归, 求得单位浓度下的 K_0 为 0.002 06。综上, 即得到管式支撑体在单位物质的量浓度 HNO_3 溶液中的腐蚀速率方程, 如式 (4) 所示:

$$\ln \frac{1+0.082x}{1-x} = 0.002\ 06e^{-9\ 020/RT} t \quad (4)$$

图 6 是管式多孔支撑体的质量损失率与抗折强度之间的关系。从图 6 中可以看出, 当支撑体的质量损失率小于 0.4%, 支撑体的机械强度随支撑体质量损失率的增大降低较快, 随后趋于平缓。当支撑体的质量损失率为 1.78% 时, 支撑体抗折强度为 25.5 MPa, 满足多孔支撑体在实际应用过程中, 抗折强度大于 20 MPa 的要求。在无机膜的实际应用过程中, 通常采用质量分数为 1% ~ 5% 的 HNO_3 溶液进行清洗以使膜再生。因此, 根据图 6 和式 (4), 计算出管式多孔支撑体在 1%、3%、5% 的 HNO_3 溶液不同温度下的使用寿命如表 3 所示。从表 3 的计算结果可以看出, 本研究的高铝多孔支撑体按陶瓷膜的清洗过程 (每天清洗不超过 4 h 并且通常清洗温度低于 80 °C、 HNO_3 溶液质量分数低于 5%) 为基准计算, 使用寿命大于 3 a。

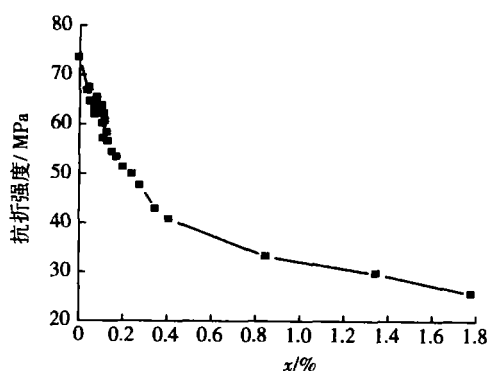


图 6 支撑体的三点抗折强度 () 与在 HNO_3 溶液中的质量损失率的关系

Fig 6 The relationship between three-point bending strength () and weight loss of support corroded in HNO_3 solutions calculated

3 结 论

(1) 高铝多孔支撑体在 HNO_3 溶液中的腐蚀主要发生在支撑体中骨料 Al_2O_3 颗粒的烧结颈部。

表 3 多孔支撑体在不同质量分数和温度的 HNO_3 溶液中的使用寿命预测值

Table 3 Lifespan of supports of porous ceramic in various temperatures and concentrated HNO_3 solutions calculated

温度 /	寿命 /d		
	$w(\text{HNO}_3) = 1\%$	$w(\text{HNO}_3) = 3\%$	$w(\text{HNO}_3) = 5\%$
20	2 380	777	457
50	1 688	551	324
80	1 269	414	244

(2) 提高 HNO_3 溶液的质量分数和温度会极大加快支撑体的腐蚀速率。

(3) 建立了一种定量预测多孔支撑体在 HNO_3 溶液中使用寿命的方法。多孔支撑体在 HNO_3 溶液中的机械强度随支撑体的质量损失率增大而逐渐降低。当支撑体的质量损失率小于 0.4%, 支撑体的机械强度随支撑体质量损失率的增大降低较快, 随后趋于平缓。

(4) 本研究的氧化铝多孔陶瓷膜支撑体具有优异的耐酸性能。按陶瓷膜的清洗过程为基准计算, 支撑体使用寿命大于 3 a。

参考文献:

- [1] 孟广耀, 彭定坤. 无机膜: 新的工业革命 [J]. 自然杂志, 1996, 18(3): 151 - 156.
- [2] 胡嗣胜, 漆虹, 徐南平. 成孔剂的量对多孔氧化铝支撑体孔结构的影响 [J]. 南京工业大学学报, 2005, 27(1): 8 - 11.
- [3] 徐南平, 时钧. 无机膜的发展现状与启示 [J]. 化工学报, 1998, 49: 58 - 63.
- [4] Burggraaf A J, Cot L. Fundamentals of inorganic membrane science and technology [M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1996.
- [5] Hsieh H P. Inorganic membranes for separation and reaction [M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1996.
- [6] Tim Van Gestel, Carl Vandecasteele, Anita Buekenhoudt, et al. Corrosion properties of alumina and titania NF membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 214: 21 - 29.
- [7] Tim Van Gestel, Carl Vandecasteele, Anita Buekenhoudt, et al. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 207: 73 - 89.
- [8] Kohei Oda, Tetsuo Yoshin. Hydrothermal corrosion of alumina ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(12): 3233 - 3336.
- [9] Schacht M, Boukis N, Dinjus E. Corrosion of alumina ceramics in acidic aqueous solutions at high temperatures and pressures

[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 6251 - 6258
[10] Tsugio Sato, Shigeki Sato, Akitsugu Okuwaki Corrosion behavior

of alumina ceramics in caustic alkaline solutions at high temperatures[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(12): 3081 - 3084.

Static corrosion of porous alumina support of ceramic membrane in HNO_3 solutions

CHEN Gang-ling, QI Hong, PENG Wen-bo, XING Wei-hong, XU Nan-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The corrosion rate, microstructure evolution and strength degradation of the macroporous support (99% Al_2O_3 content) immersed in HNO_3 solutions (concentration in the range 1 mol/L to 10 mol/L, temperature in the range 45 to 90) were investigated experimentally. Results showed that the corrosion of the support in HNO_3 solutions started at the sintered neck between Al_2O_3 particles. The surface area increased first in the initial stage of corrosion, as the substance existed in the sintered neck was corroded away. And then the surface area of the support decreased. The apparent corrosion rate increased with increment of concentration and temperature of HNO_3 solution. The three point bending strength of corroded macroporous supports decreased as the weight loss of the support increased. Based on the microstructure evolution and Sato's investigation, a mathematical model between the weight loss of the support and the corrosion time in HNO_3 solution was established. The experimental results showed a good agreement with calculated results. According to the aforementioned mathematical model and the relationship between the bending strength and weight loss of the support, the life span of the macroporous support immersed in HNO_3 solution can be easily calculated, which showed superior corrosion resistant properties.

Key words: inorganic membrane; macroporous support; corrosion resistance; sintered neck