

具有梯度孔结构多孔陶瓷膜支撑体的制备

漆 虹, 江晓骆, 李世大, 韩 静

(南京工业大学膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘 要: 采用平均粒径为 $0.56\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 为原料, 研究了不同固相含量的 Al_2O_3 悬浮液的流变性能。在此基础上, 采用含 10% (质量分数, 下同) Al_2O_3 的悬浮液, 通过重力沉降和真空抽吸过程, 成功制备出具有梯度孔结构的片状 Al_2O_3 支撑体。对具有梯度孔结构支撑体的微观结构进行了表征, 并研究了支撑体的孔隙率和渗透性能随烧成温度的变化。结果表明: 以固相含量为 10% 的 Al_2O_3 悬浮液, 通过调节其流变性能, 可以通过重力沉降和真空抽吸的方法制备出具有梯度孔结构的支撑体, 其渗透通量高于具有均匀孔结构的支撑体, 在烧成温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时, 梯度支撑体的纯水通量约为 $75\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 。

关键词: 陶瓷膜; 多孔氧化铝支撑体; 梯度孔结构; 重力沉降

中图分类号: TQ174; TQ050.4+21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2011)02-0239-07

Fabrication of Ceramic Membrane Support with Gradient Pore Structures

QI Hong, JIANG Xiaoluo, LI Shida, HAN Jing

(Membrane Science and Technology Research Center, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Rheological properties of suspensions with various mass fraction of alumina (with average particle size of $0.56\ \mu\text{m}$) were investigated. The effect of mass fraction of Al_2O_3 suspension on the pore structures of support was also studied. The alumina disk supports with gradient pore structures were successfully fabricated by using 10% in mass Al_2O_3 suspensions through sedimentation and subsequent vacuum filtration. The porosity and permeability of the supports as a function of sintering temperature was studied and compared with the data cited from references. The pure water flux of the supports with gradient pore structures is about $75\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$, which is higher than that of the supports with uniform pore structures.

Key words: ceramic membranes; porous alumina support; gradient pore structure; sedimentation

纳滤过程在净化脱盐、医药工程、污水处理等方面有着广泛的应用。目前商品化的纳滤膜大部分是有机纳滤膜, 但是有机纳滤膜存在机械、化学和热稳定性低的缺点, 使其在苛刻体系中的应用受到限制。而无机(主要是陶瓷)纳滤膜因为具有耐高温、耐化学腐蚀和机械强度高优点, 在过程工业, 特别是强酸/强碱、高温和强极性有机溶剂等苛刻体系中得到广泛应用^[1-3]。但是, 与有机纳滤膜相比, 陶瓷纳滤膜的制备难度很大。究其原因, 高质量的支撑体不易获得是其中的一个重要因素。受原材料的限制, 目前多孔陶瓷支撑体的制备主要是采用粒径

分布为 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 的粉体为原料, 通过干压、注浆和塑性挤出等成型方法来制备, 然后在其上通过多次涂膜后, 作为纳滤膜的载体。这种方法的缺点是支撑体的孔径过大(平均孔径约为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$), 要制备孔径小于 $5\ \text{nm}$ 的陶瓷纳滤膜至少要在这种支撑体上制备 5 层过渡层; 同时, 采用这种方法制备的支撑体孔径分布过宽, 在后续的涂膜过程中容易引起制膜液内渗和膜层不完整等问题^[4-7]。采用粒径分布较窄的原料制备陶瓷膜支撑体是一种很好的选择, 这种方法制备的支撑体的孔径分布较窄, 且孔径较小($80\sim 200\ \text{nm}$)。其制备陶瓷纳滤膜载体的优点是

收稿日期: 2010-04-27。 修改稿收到日期: 2010-08-02。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2009CB623400); 国家自然科学基金青年基金(20906047); 化学工程联合国家重点实验室开放课题(SKL-CHE-09A01)资助项目。

第一作者: 漆 虹(1974—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2010-04-27. Approved date: 2010-08-02.

First author: QI Hong (1974—), male, Ph.D., associate professor.

E-mail: hqinjut@yahoo.com.cn

可以大幅度减少过渡层的数量, 通常只要一层过渡层就可以制备出孔径小于 5 nm 的陶瓷纳滤膜。但是, 这种方法的缺点是: 由于支撑体的孔径较小, 导致后续制备出的膜的渗透通量过低^[8-10]。

针对上述陶瓷纳滤膜支撑体制备目前存在的问题, 采用平均粒径为 0.56 μm 的氧化铝粉体为原料, 在重力和真空抽吸的作用下, 使上述具有一定分布的 Al₂O₃ 粉体中不同尺寸的粒子按照由大到小的顺

序沉积(如图 1 所示), 沉积在底部粒径最大的那部分颗粒经过高温烧成后可以保证支撑体获得较高的强度和渗透性能, 沉积在最顶部粒径最小的部分颗粒可以保证支撑体表面较高的光洁度, 从而可以实现一步法制备具有梯度孔结构的载体, 并用于后续纳滤膜的制备。这种支撑体制备方法具有制备过程简单, 避免重复多次涂膜、干燥和焙烧过程, 可以有效避免后续纳滤膜制备过程中缺陷的形成。

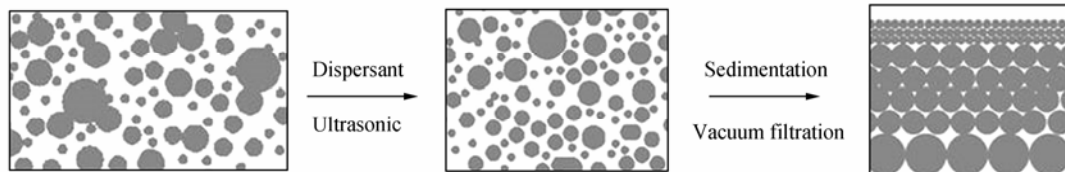


图 1 具有梯度孔结构支撑体的制备过程示意图
Fig.1 Schematic diagram for fabrication of support with gradient structures

1 实 验

1.1 梯度孔结构支撑体的制备

采用平均粒径为 0.56 μm 的氧化铝(Al₂O₃, 纯度 >99.5%)粉体(南京九思高科技有限公司产)为原料, 将粉体和去离子水按一定比例配制成含一定固相质量分数(下同)的悬浮液, 加入分散剂, 然后将上述悬浮液在超声波分散仪(功率 100 W)中超声分散 10 min 后转移至模具中, 静置 20h 后, 再真空抽吸 10 min, 倒出上层清液。湿坯经过干燥脱模, 最后经高温烧成后得到片状支撑体(直径: φ42 mm), 制备过程如图 1 所示。含 10% Al₂O₃ 的悬浮液制备的片状支撑体以下简称支撑体 A(10), 含 40% Al₂O₃ 的悬浮液制备的片状支撑体以下简称支撑体 A(40)。

1.2 支撑体性能表征

根据动态光散射原理, 采用美国 Microtrac 公司产 Zetatrac 型激光粒度分析仪测定粉体的粒径分布。采用 Brookfield 公司产 DV-III 型流变仪测定不同固含量氧化铝悬浮液的流变性能。以纯水渗透通量表征, 采用如图 2 所示的自制终端过滤装置测定片状支撑体的渗透性能。根据 Archimedes 原理, 按 GB 1996—80 标准测定支撑体的孔隙率。采用荷兰 FEI 公司产 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察支撑体的微观形貌。采用三点弯曲法(GB 1965—80)在深圳市新三思材料检测有限公司产 CMT6203 型拉力试验机上测定多孔支撑体的抗弯强度。采用德国 Bruker 仪器公司产 D8 advance X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪对粉体的相组成进行表征。

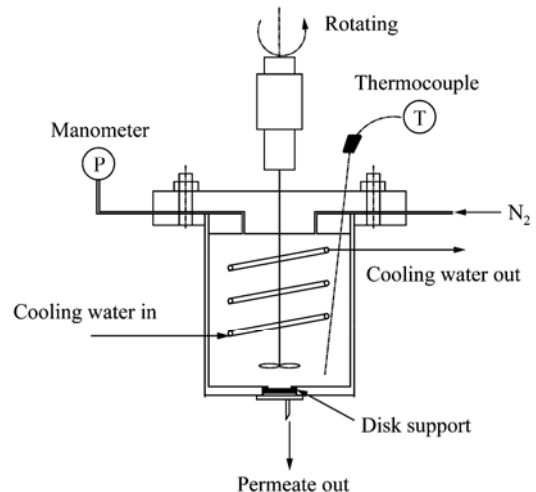


图 2 片状多孔陶瓷支撑体纯水渗透通量测定装置
Fig.2 Schematic diagram of dead-end filtration apparatus for determination of pure water flux of disk support
P—Pressure; T—Temperature.

2 结果与讨论

2.1 Al₂O₃ 悬浮液固含量对支撑体孔结构的影响

图 3 为实验所用氧化铝粉体的 XRD 谱。由图 3 可见: 氧化铝粉体均为 α-Al₂O₃。图 4 为所用的 Al₂O₃ 粉体的粒径分布图。由图 4 可见: 粉体的粒径分布较宽(平均粒径为 0.56 μm, Al₂O₃ 颗粒的粒径基本分布在 0.1~2.5 μm 的范围内)。由于在一定温度条件和重力场作用下, 颗粒在介质中的沉降规律符合 Stokes 方程^[11], 即颗粒的沉降速度只与颗粒的尺寸有关。因此, 如果能够以此原料得到流变性能良好的悬浮液, 即颗粒之间存在足够大的排斥作用, 不

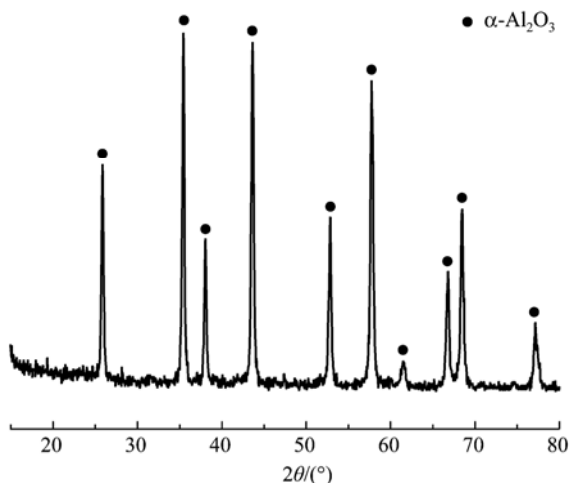


图 3 氧化铝粉体的 XRD 谱

Fig.3 X-ray diffraction (XRD) pattern of the alumina powder

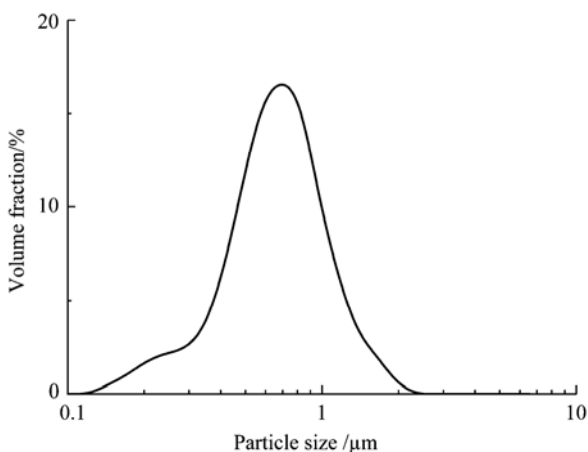


图 4 氧化铝粉体的粒径分布

Fig.4 Particle size distribution of the alumina powder

发生絮凝，则不同尺寸的氧化铝颗粒就能在重力的作用下，根据沉降速度的不同，按照尺寸由大到小的顺序沉降下来，形成如图 1 所示的梯度多孔支撑体结构。而具有良好流变性能悬浮液的制备是实现这一目标的关键。

固相含量是影响 Al_2O_3 悬浮液稳定性的一个重要参数^[12]。悬浮液的固相含量较大，颗粒间距显著降低，相互作用几率增大，相对运动变得较困难，表现为悬浮液黏度增大，容易产生絮凝^[13]。图 5 为含 5%，10%，20% 和 40% Al_2O_3 的悬浮液的流变性能曲线。由图 5 可见：在相同的分散条件下，浓度为 40% Al_2O_3 的悬浮液表现为较强的剪切变稀现象，说明悬浮液存在较严重的絮凝^[14]。在沉降过程中，絮凝会使大小颗粒聚集形成团聚体，导致大粒径和小粒径的颗粒一起沉降。

从图 5 中还可以看出：对于含 20%，10% 和 5% Al_2O_3 的悬浮液，表现出较弱的剪切变稀现象。这主要是因为当剪切速率较小时，流体运动缓慢，颗粒流动必须互相绕流，这导致较大的黏度；剪切速率增大后，颗粒沿流动方向定向排列，颗粒流动比低剪切速率时要自由，表现为黏度缓慢下降并稳定，悬浮液絮凝较少，有可能制备出稳定的悬浮液。因此，选择含 10% Al_2O_3 的悬浮液，首先研究其稳定条件，然后通过重力沉降和真空抽吸过程，尝试制备完整的具有梯度孔结构支撑体的可能性。

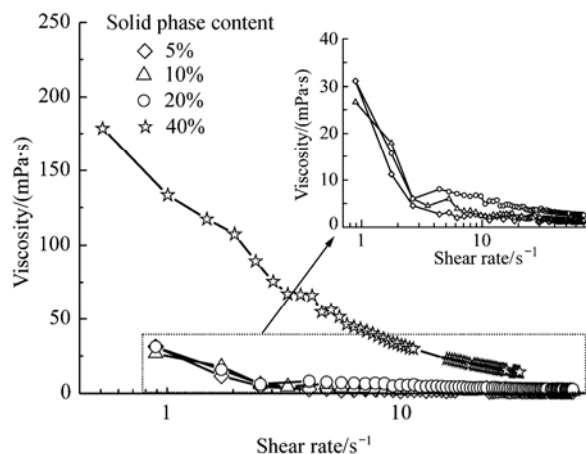


图 5 不同固相含量悬浮液的流变性能曲线

Fig.5 Rheological curves of the suspensions with various solid phase contents

Solid phase content is Al_2O_3 mass fraction (the same below) in slurry.

图 6 为含 40% Al_2O_3 的悬浮液制备的支撑体 A(按 Al_2O_3 在悬浮液中的量，表示为支撑体 A(40)，下同)上下表面的粒径分布图。由图 6 可见，支撑体上下表面 Al_2O_3 颗粒的粒径分布相差不大。初步说明支撑体没有明显的梯度结构。以含 40% Al_2O_3 的悬浮液制备的支撑体的上下表面的扫描电镜照片如图 7 所示。从图 7 可以看出：支撑体 A(40)上下表面的微观形貌基本相同，表现为大、小 Al_2O_3 颗粒的无规则堆积，支撑体没有明显的梯度孔结构。SEM 照片的结果与图 6 粒径分布的结果相一致，说明含 40% Al_2O_3 的悬浮液由于存在较严重的絮凝作用，无法按设想的沉降过程制备出具有梯度孔结构的支撑体。

图 8 为支撑体 A(10)上、下表面的粒径分布。由图 8 可见：支撑体上、下表面颗粒的粒径分布差别很大。支撑体 A(10)上表面颗粒的平均粒径为 0.58 μm ，而下表面颗粒的平均粒径约为 1.7 μm ，说

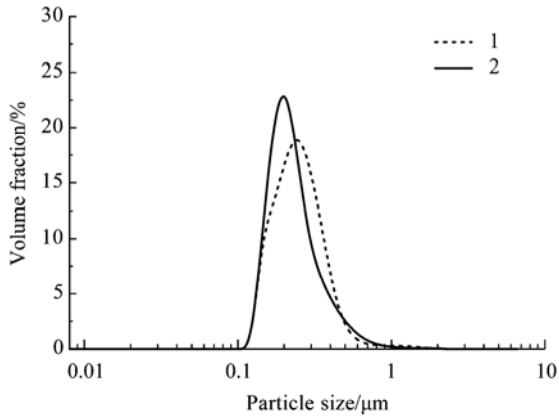


图 6 支撑体 A(40)上下表面颗粒的粒径分布
 Fig.6 Particle size distributions of powder derived from upper and bottom surface of green support A(40)
 1—Upper surface of the support; 2—Bottom surface of the support.
 Support A(40) was prepared using the slurry with 40% Al₂O₃.

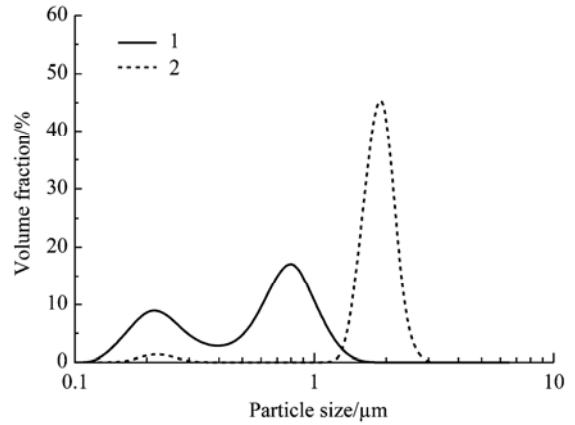
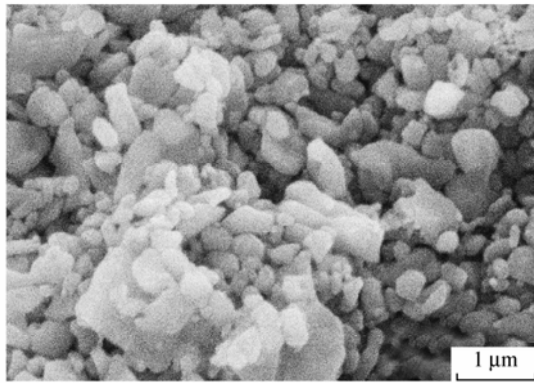
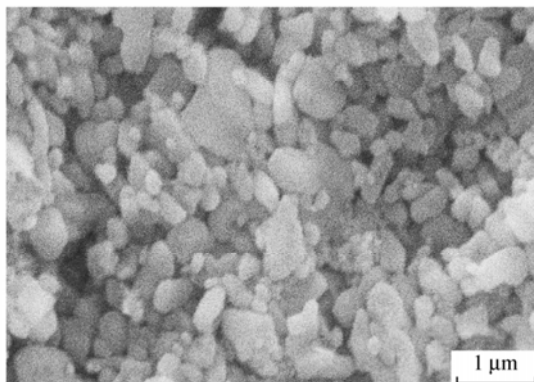


图 8 支撑体 A(10)上下表面颗粒的粒径分布
 Fig.8 Particle size distributions of powder derived from upper and bottom surface of green Support A(10)
 1—Upper surface of the support; 2—Bottom surface of the support.
 Support A(10) was prepared using the slurry with 10% Al₂O₃.

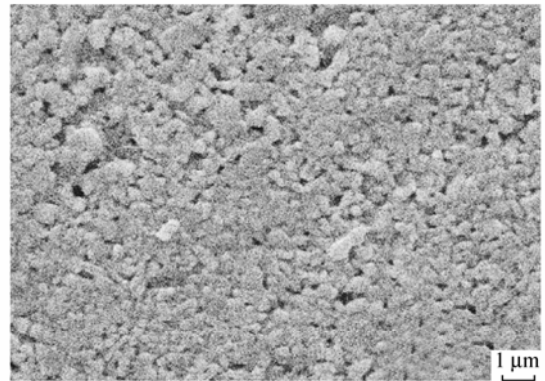


(a) Upper surface of the support

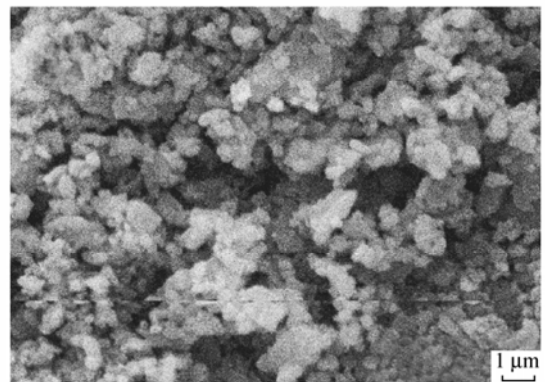


(b) Bottom surface of the support

图 7 支撑体 A(40)的 SEM 照片
 Fig.7 Scanning electron microscope (SEM) photographs of support A(40)



(a) Upper surface of the support

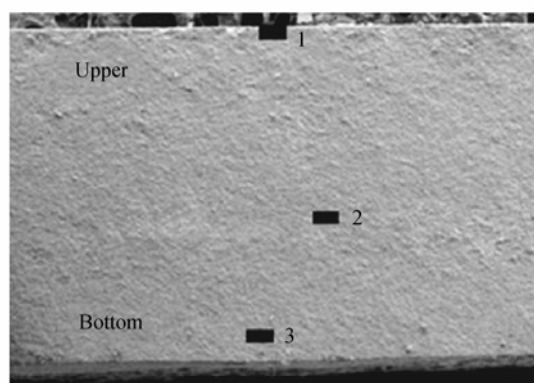


(b) Bottom surface of the support

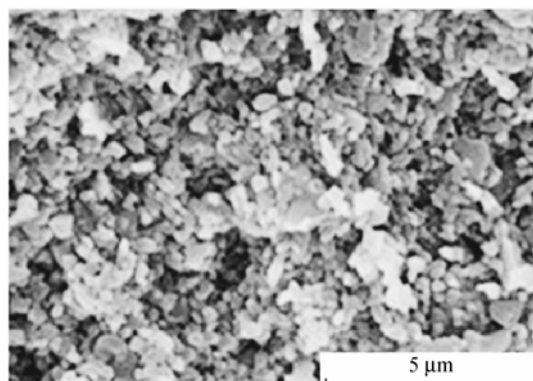
图 9 Support A(10)的 SEM 照片
 Fig.9 SEM photographs of support A(10)
 This support is with gradient pore structure.

明组成支撑体 A(10)上表面的颗粒比支撑体下表面的颗粒小, 支撑体存在梯度孔结构。图 9 是支撑体 A(10)上、下表面的电镜照片。由图 9 可见: 支撑体 A(10)下表面绝大多数为粒径大于 2 μm 的氧化铝

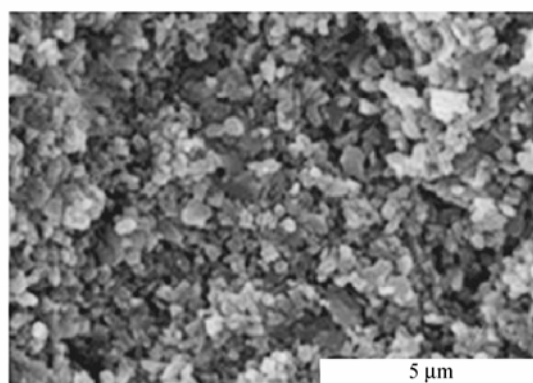
颗粒; 而支撑体上表面氧化铝颗粒的粒径大多在 0.5 μm(或<0.5 μm)。图 10 是支撑体纵断面的电镜照片。由图 10 可以看出, 支撑体的中上部多数为粒径较小的 Al₂O₃ 颗粒(粒径<0.5 μm), 而支撑体的底部大



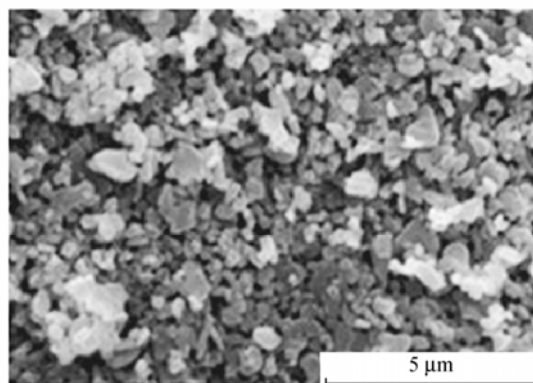
(a) Cross-section



(b) Area 1 in Fig.10(a)



(c) Area 2 in Fig.10(a)



(d) Area 3 in Fig.10(a)

图 10 Support A(10)的断面 SEM 照片
Fig.10 SEM photographs of cross-section of support A(10)

部分为粒径 $>1\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 。微观形貌的表征结果与图 8 得到的粒径分布结果基本一致,证明通过调节氧化铝悬浮液的固含量和稳定条件,采用一步法(重力沉降+真空抽吸)制备完整的、具有梯度孔结构的多孔支撑体材料是可行的。

2.2 具有梯度孔结构支撑体的性能

图 11 为支撑体 A(10)经过不同温度(900, 1050 $^\circ\text{C}$ 和 1200 $^\circ\text{C}$)烧结后的 SEM 照片。由图 11 可见,随着烧结温度的升高, Al_2O_3 颗粒逐渐出现聚并和长大现象,部分气孔消失,支撑体的致密化程度增大。

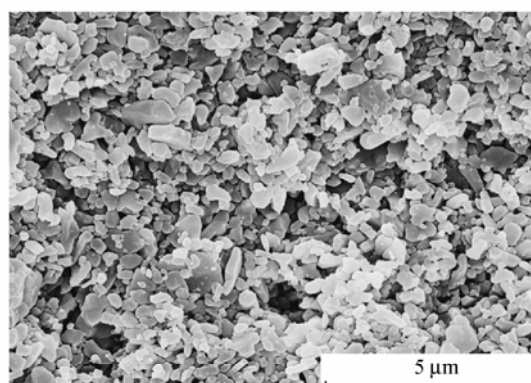
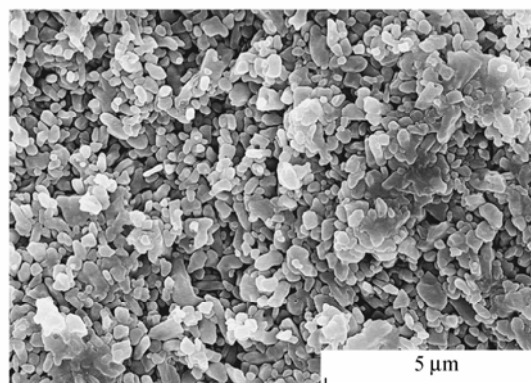
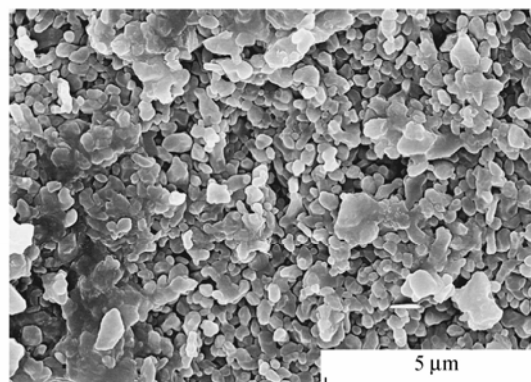
(a) 900 $^\circ\text{C}$ (b) 1050 $^\circ\text{C}$ (c) 1200 $^\circ\text{C}$

图 11 不同温度烧结后的支撑体 A(10)的 SEM 照片
Fig.11 SEM photographs of support A(10) sintered at different temperatures

其宏观表现为支撑体的孔隙率减小, 抗弯强度增加。该现象也可以从图 12 和图 14 中得到证实: 当烧结温度从 1 000 °C 增大到 1 200 °C 时, 支撑体的孔隙率从 35.8% 下降到 26.3% (见图 14), 相应的抗弯强度从 31.3 MPa 提高到 120.2 MPa (见图 12)。

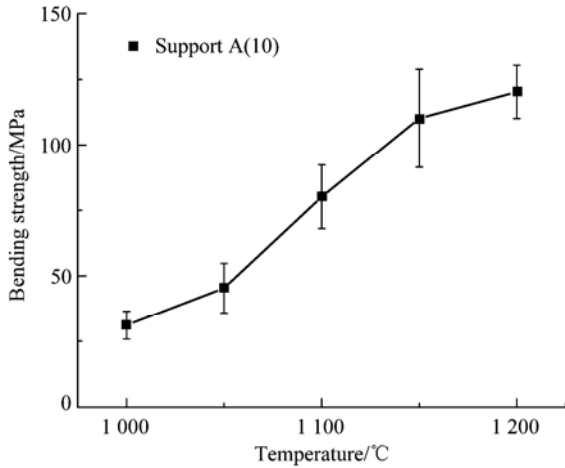


图 12 支撑体 A(10)的抗弯强度与烧结温度的关系
Fig.12 Bending strength of support A(10) as a function of sintering temperature

所制备的具有梯度孔结构支撑体 A(10)的纯水通量与烧成温度的关系以及与文献值的对比如图 13 所示。由图 13 可见: 当烧成温度为 1 050 °C 时, 支撑体 A(10)的渗透通量达到最大, 为 86 L/(m²·h·MPa)。当烧成温度继续增高, 支撑体的渗透通量有所降低。与 Darcovich 等^[15]报道的具有均匀结构的支撑体(uniform structure, 以下简称支撑体 US)和具有梯度结构的支撑体(gradient structure, 以下简称支撑体 GS)的纯水通量(如图 13 所示)相比, 在相同的烧成温度下, 支撑体 A(10)的纯水通量要大于支撑体 US 的纯水通量。这是因为支撑体 A(10)具有梯度孔结构, 小孔结构集中于支撑体的上部, 大孔结构位于支撑体的下部, 这种结构对于减少流体的渗透阻力是有利的, 因此提高了支撑体的纯水通量, 也证明具有梯度孔结构的支撑体能够提高支撑体渗透性能。值得注意的是, 在烧成温度高于 1 100 °C 时, 所制备的支撑体 A(10)的纯水通量小于文献^[15]报道的具有梯度结构的支撑体 GS 的纯水通量。这可能是由以下两方面原因造成的: (1) 文献^[15]中支撑体 GS 的孔隙率约为 55%, 而支撑体 A(10)的孔隙率仅为约 30%, 如图 14 所示; (2) 本实验所制备支撑体所用的原料的粒径分布与文献^[15]差别很大。本实验所采用氧化铝的粒径分布集中在 0.1~2.5 μm

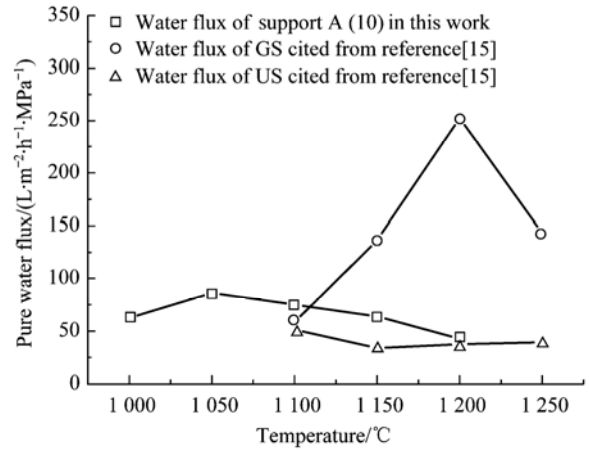


图 13 支撑体 A(10), US 和 GS 的纯水通量
Fig.13 Comparison of water flux of supports A(10), uniform structure (US) and gradient structure (GS)
The data of supports US and GS were cited from reference [15] with uniform pore structure and gradient pore structure, respectively.

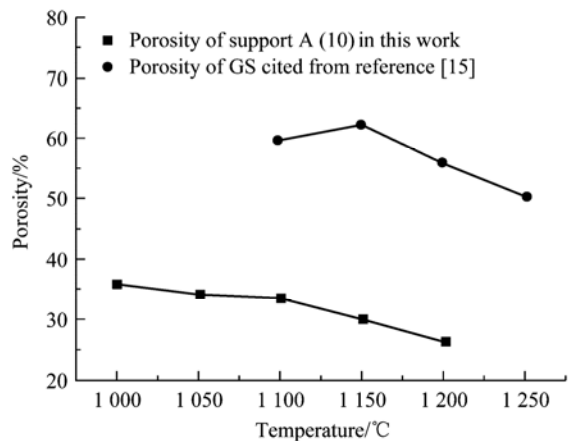


图 14 支撑体 A(10)和 GS 的孔隙率
Fig.14 Comparison of porosity of support A(10) and GS

之间, 而文献^[15]采用的氧化铝的粒径分布较宽, 在 0.1~10 μm 之间。大颗粒比例的增加会增大支撑体 GS 的孔径, 从而减小流体的渗透阻力, 有利于提高支撑体 GS 的纯水通量。

3 结 论

1) 采用平均粒径为 0.56 μm 的 Al₂O₃ 为原料, 成功制备出具有梯度孔结构的支撑体。研究了不同氧化铝固含量的悬浮液对形成梯度孔结构支撑体的影响。悬浮液中氧化铝含量为 40% 时, 由于颗粒间作用力大, 颗粒絮凝严重, 通过重力沉降和真空抽吸不能制备出具有梯度孔结构的支撑体; 当悬浮液中氧化铝含量为 10% 时, 悬浮液的絮凝作用小, 可

以通过重力沉降和真空抽吸的方法制备出具有梯度孔结构的支撑体。

2) 具有梯度孔结构的支撑体, 其渗透通量高于具有均匀孔结构的支撑体, 在烧成温度为 1 100 °C 时, 梯度支撑体的纯水通量为 75 L/(m²·h·MPa)。

参考文献:

- [1] 徐南平. 面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 1-9.
XU Nanping. Process-Oriented Design, Preparation and Application of Ceramic Membranes (in Chinese). Beijing: Science Press, 2005: 1-9.
- [2] BHAVE R R. Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Application [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991: 2-39.
- [3] 邢卫红, 徐南平, 时钧. 无机膜分离技术在食品、发酵行业中的应用[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(6): 1-9.
XING Weihong, XU Nanping, SHI Jun. Membr Sci Technol (in Chinese), 1997, 17(6): 1-9.
- [4] BURGGRAAF A J. Key point in understanding and development of ceramic membranes [C]//Processing of the Third Inter Conf on Inorganic Membranes. Worcester: [s.n.], 1994: 1-16.
- [5] BURGGRAAF A J, COT L. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology [M]. The Netherlands: Elsevier, 1996: 141-160.
- [6] BIESHEUVEL P, VERWEIJ H. Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress [J]. J Membr Sci, 1999, 156(1): 141-152.
- [7] PETER T A, FONTALVO J, VORSTMAN M A G, et al. Hollow fibre microporous silica membranes for gas separation and pervaporation synthesis, performance and stability [J]. J Membr Sci, 2005, 248(1-2): 73-80.
- [8] SHQAU K, MOTTERN M L, YU D, et al. Preparation and properties of porous alpha-Al₂O₃ membrane supports [J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(6): 1790-1794.
- [9] 漆虹, 邢卫红, 范益群. γ-Al₂O₃ 中孔陶瓷膜的制备及表征[J]. 化工学报, 2009, 60(10): 2628-2632.
QI Hong, XING Weihong, FAN Yiqun. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2009, 60(10): 2628-2632.
- [10] MOTTERN M L, CHIU W V, WARCHOL Z T, et al. High-performance membrane supports: a colloidal approach to the consolidation of coarse particles [J]. Int J Hydrog Energy, 2008, 33(14): 3903-3914.
- [11] 郑水林. 超微粉体加工技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 45-69.
ZHENG Shuilin. Processing Technology and Application of Ultra-fine Powders (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 45-69.
- [12] 张浩, 李强, 郭露村. PAA-PEO 对 ZrO₂-H₂O 悬浮液流变性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(2): 9-11.
ZHANG Hao, LI Qiang, GUO Lucun. China Ceram (in Chinese), 2008, 44(2): 9-11.
- [13] 张浩, 王晓莉, 郭露村. PAA-PEO 和 PAA 对 α-Al₂O₃-H₂O 悬浮液流变性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(1): 1317-1321.
ZHANG Hao, WANG Xiaoli, GUO Lucun. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2007, 35(1): 1317-1321.
- [14] 琚晨辉, 王燕民, 叶建东, 等. 颗粒粒度分布对高固相含量氧化铝浆料流变性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(8): 985-991.
JU Chenhui, WANG Yanmin, YE Jiandong, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2006, 34(8): 985-991.
- [15] DARCOVICH K, ROUSSEL D, TOLL F N. Sintering effects related to filtration properties of porous continuously gradient ceramic structures [J]. J Membr Sci, 2001, 183(2): 293-303.