

保温时间对低温烧成管式多孔陶瓷膜支撑体性能的影响

漆 虹, 邢卫红, 范益群

(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 $30\ \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 为原料, 通过塑性挤出法制备出管式多孔支撑体。考察了支撑体在 $1400\ \text{℃}$ 保温不同时间烧成后的线性收缩、体积密度、孔结构、渗透性能和弯曲强度, 并研究了支撑体的形成机理。结果表明: 支撑体在 $1400\ \text{℃}$ 烧成时, Al_2O_3 和 TiO_2 反应生成 Al_2TiO_5 , 该反应的进行程度对支撑体渗透性能和力学性能有决定性影响。在 $1400\ \text{℃}$ 保温 2 h 烧成后, 支撑体具有较高的机械强度 ($32.7\ \text{MPa}$)、较高的渗透通量 [在 $0.1\ \text{MPa}$ 压力下为 $45\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$] 和较大的平均孔径 ($6.8\ \mu\text{m}$), 且该支撑体经 $90\ \text{℃}$, 1% (质量分数) NaOH 溶液腐蚀 720 h 后机械强度基本不变, 适宜作为陶瓷微滤膜的载体。

关键词: 陶瓷膜; 多孔支撑体; α -氧化铝; 氧化钛; 钛酸铝

中图分类号: TQ174; TQ050.4+21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2011)03-0507-05

Effect of Holding Time on Properties of Macroporous Support Sintered at Low Temperature

QI Hong, XING Weihong, FAN Yiqun

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

Abstract: Tubular macroporous supports were fabricated using alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) and titanium dioxide (TiO_2) as starting materials via a plastic extrusion method. The effect of the holding time on the linear shrinkage, bulk density, pore structure, permeability and three-point bending strength of the supports at a sintering temperature of $1400\ \text{℃}$ was investigated. The formation mechanism of the promising macroporous support was also preliminarily analyzed. The results show that the solid state reaction between Al_2O_3 and TiO_2 at $1400\ \text{℃}$ favors greatly to obtain a support with integrated properties of high permeability and sufficient mechanical properties. The properties of the support sintered at $1400\ \text{℃}$ for 2 h are the pure water flux of $45\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ at $0.1\ \text{MPa}$, the average pore size of $6.8\ \mu\text{m}$ and the three-point bending strength of $32.7\ \text{MPa}$, respectively. There is little variation of bending strength of the supports immersed in 1% (in mass) NaOH ($90\ \text{℃}$ for 720 h), indicating that the support can be used as a microfiltration membrane support due to its excellent corrosion-resistant property in hot NaOH.

Key words: ceramic membranes; macroporous support; α -aluminium oxide; titanium oxide; aluminium titanate

无机膜分离过程作为一种以高性能膜材料为基础的新型分离过程, 与传统的化工分离过程相比, 具有对环境友好、能耗低等优点, 近年来已成为化工和材料领域的研究热点和未来重要的发展方向之一^[1]。多孔陶瓷膜作为无机膜最重要的分支, 是目前能够规模化应用于工业领域为数不多的无机膜材料之一, 其商品化产品主要集中在微滤膜和超滤膜, 且多用于环境比较苛刻(如强酸、强碱和强有机溶剂等)的过程工业^[2]。但是与有机膜相比, 陶瓷膜制备过程的高成本和面积体积比小等劣势是其在更广泛

领域应用的主要障碍^[1]。近年来, 学者们从陶瓷膜材料和应用过程等方面开展了广泛研究。降低多孔陶瓷膜支撑体的制备成本是近年来陶瓷膜材料研究的重点之一。采用廉价的原料, 如: 堇青石^[3]、莫来石^[4]或氧化铝/黏土^[5-7]等, 通过降低原料成本来降低支撑体的制备成本; 或对粒径为 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 的氧化铝原料进行改性^[7-10], 以期通过降低支撑体烧成温度的方法来降低支撑体制备成本; 而通过原料在高温下的固相反应, 即反应烧结方法来制备多孔陶瓷膜支撑体是另一种有效的方法。近期研究发

收稿日期: 2010-08-13。 修改稿收到日期: 2010-09-29。

基金项目: 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基金(SKL-ChE-09A01)资助项目。

第一作者: 漆 虹(1974—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2010-08-13. Approved date: 2010-09-29.

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

E-mail: hqinjut@yahoo.com.cn

现^[1]：利用 Al₂O₃ 和 TiO₂ 的高温固相反应可以在较低的烧成温度(1 400 °C)制备出具有较高渗透性能和力学性能的支撑体；同时，采用 Al₂O₃-TiO₂ 体系制备支撑体的过程中，体系在高温下生成的 Al₂TiO₅ 的含量对支撑体的性能，特别是强度性能有重要影响。但前期研究并未对支撑体中 Al₂TiO₅ 的含量对支撑体性能的影响进行详细研究。为此，通过对 1 400 °C 保温不同时间烧成的支撑体各项性能的研究，揭示支撑体中 Al₂TiO₅ 的含量对支撑体性能的影响。

1 实 验

1.1 制 备

将平均粒径为 30 μm 的 α-Al₂O₃ 和 TiO₂ 粉体按照 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{TiO}_2)=85:15$ 准确称量后，与直径为 3~4 mm 的高铝瓷球按照料球质量比为 1:1.5 加入 500 mL 硬质尼龙瓶中。将尼龙瓶置于咸阳金宏通用机械有限公司产 QMM/B 型球磨机上混合 24 h。混合好的粉体过筛(筛孔尺寸为 0.300 mm)后，转移至捏合机中。将聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)和甘油按照一定比例均匀加入到上述粉料中，充分捏合后获得塑性泥料。塑性泥料经过真空混练后置于真空挤出机中，通过挤出成型得到长 150 mm，外径 12 mm，内径 8 mm 的管式支撑体湿坯。湿坯经过干燥后在无锡环球炉业有限公司产 SX₂-14-17 型程序升温电炉中烧成。烧成结束后，部分支撑体直接从电炉中取出并急冷至室温，其余支撑体随炉缓慢冷却至室温。2 种冷却方式下得到的支撑体分别表示为支撑体 AQ(急冷)和支撑体 NW(随炉冷却)。

1.2 表 征

管式支撑体的体积密度和孔隙率采用 Archimedes 法测定(GB 1966—80)。支撑体的平均孔径采用泡压法测定。采用日本 Rigaku 公司产 DMAX-rB 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析管式支撑体的晶型。支撑体中 Al₂TiO₅ 的含量通过 XRD 谱中 Al₂O₃、TiO₂ 和 Al₂TiO₅ 3 种晶型衍射峰的相对强度进行计算。用日本 JEOL 公司产 JSM-6300 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察支撑体断面的微观形貌。管式支撑体的渗透性能以支撑体的纯水通量表征，采用南京九思高科技术有限公司产管式支撑体纯水通量检测装置测定。采用无锡建筑材料仪器机械厂产 DKZ-5000 型抗折试验机，按照 GB 1965—80 多孔陶瓷抗弯强度测试标准，采用两点支撑一点加荷的方式测定管式多孔陶

瓷支撑体的弯曲强度。多孔支撑体的耐腐蚀性能参照 GB 1970—80 的方法，将管式支撑体放入 90 °C，1%(质量分数，下同)的 NaOH 溶液中，通过支撑体的弯曲强度随腐蚀时间的变化表征支撑体的耐碱腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 保温时间对支撑体微观结构的影响

图 1 和图 2 分别是在 1 400 °C 保温不同时间烧成后通过急冷和随炉冷却 2 种方式得到的支撑体的 XRD 谱。由图 1 可见：对于通过急冷方式得到的支撑体 AQ，在 1 400 °C 的烧成温度条件下，即使保温时间只有 10 min，支撑体中已经有 Al₂TiO₅ 生成，此时，支撑体中包含 α-Al₂O₃、金红石型 TiO₂ 和 Al₂TiO₅ 3 种晶型。随保温时间延长，支撑体中 Al₂TiO₅ 衍射峰逐渐增强，而 TiO₂ 衍射峰逐渐减弱。当保温时间超过 120 min 后，支撑体中就只有 Al₂O₃ 和 Al₂TiO₅ 2 种晶型存在。说明此时支撑体中的 TiO₂ 已完全与 Al₂O₃ 发生反应生成了 Al₂TiO₅。由图 2 可见：对于通过随炉冷却方式得到的支撑体 NW，当保温时间小于 120 min 时，支撑体中没有 Al₂TiO₅ 晶型。而当保温时间超过 120 min 以后，支撑体中除了含有 Al₂O₃ 和 TiO₂ 之外，出现了 Al₂TiO₅ 晶型。这是因为在 1 400 °C 的烧成温度下，Al₂TiO₅ 的生成速率非常快。在此温度下，Al₂TiO₅ 会首先在氧化

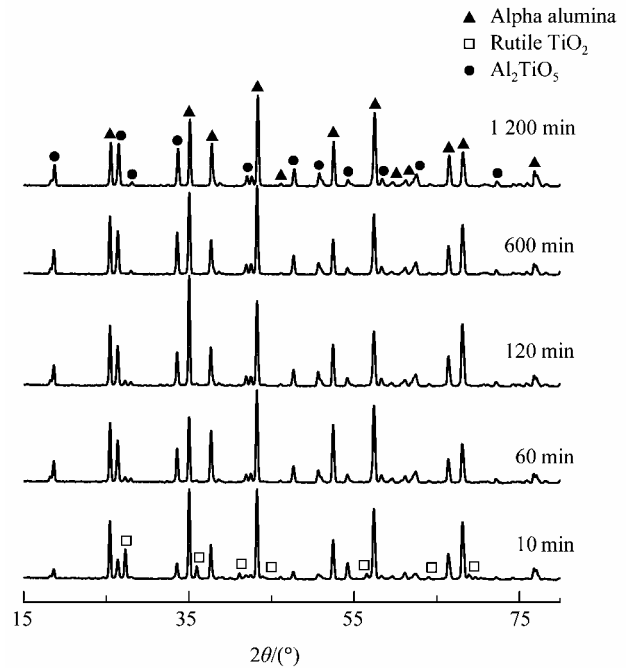


图 1 1 400 °C 保温不同时间后烧成的支撑体急冷后的 XRD 谱
Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of quenched supports sintered at 1 400 °C for various holding time

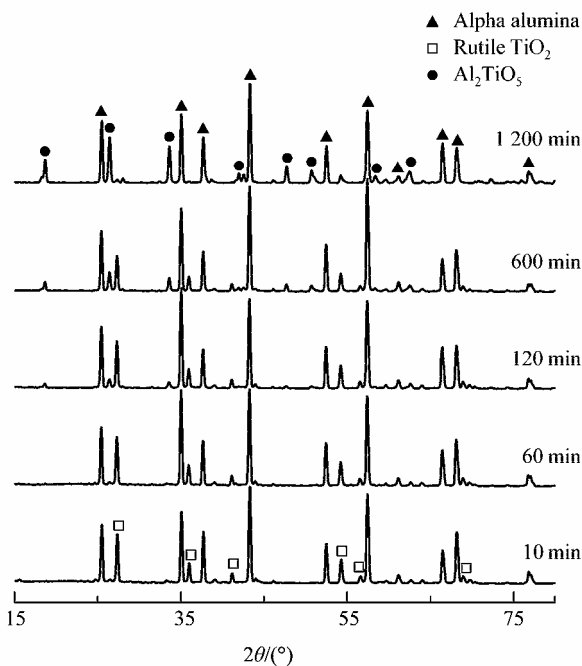


图 2 1400 °C 保温不同时间后烧成的支撑体 NW 随炉冷却后的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of supports NW (cooled in furnace to room temperature) sintered at 1400 °C for various holding time

铝的周围形成, 此过程是由 TiO_2 颗粒中 Ti 扩散到 Al_2O_3 颗粒表面并与其反应生成 Al_2TiO_5 。随着 Al_2TiO_5 的生成, 导致一种热力学稳定的扩散排列状态: $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。此后, 要保持 Al_2TiO_5 的继续生成, TiO_2 颗粒中 Ti 必须通过气相传递及在 Al_2TiO_5 表面的扩散而与 Al_2O_3 继续进行反应^[12]。因此, 可以认为这部分 Al_2TiO_5 镶嵌在 Al_2O_3 基体中。可能是因为初始在 Al_2O_3 表面形成的 Al_2TiO_5 更容易分解, 而镶嵌在 Al_2O_3 基体中的那部分 Al_2TiO_5 分解比较困难的原因, 导致在随炉冷却的支撑体(保温时间超过 120 min)中仍然存在一部分 Al_2TiO_5 未分解。值得注意的是, 与图 1 相比, 图 2 中通过随炉冷却得到的支撑体 NW 中 Al_2TiO_5 晶型的含量明显低于相同保温时间下通过急冷方式得到的支撑体 AQ 中的。这可能是由于 Al_2TiO_5 在缓慢冷却过程中发生分解生成 Al_2O_3 和 TiO_2 的缘故^[13]。

图 3 为 1400 °C 烧成的支撑体 AQ 和支撑体 NW 中 Al_2TiO_5 的含量、支撑体密度与保温时间的关系。由图 3 可见: 当保温时间达到 60 min 后, 在急冷条件下得到的支撑体 AQ 中 Al_2TiO_5 的含量基本稳定。说明 Al_2O_3 与 TiO_2 生成 Al_2TiO_5 的反应强烈依赖于烧成温度, 延长保温时间对 Al_2O_3 与 TiO_2 的反应速率影响不明显。从图 3 中 2 种冷却方式下得到的支撑体的密度可以看出: 无论通过急冷或随炉冷却方

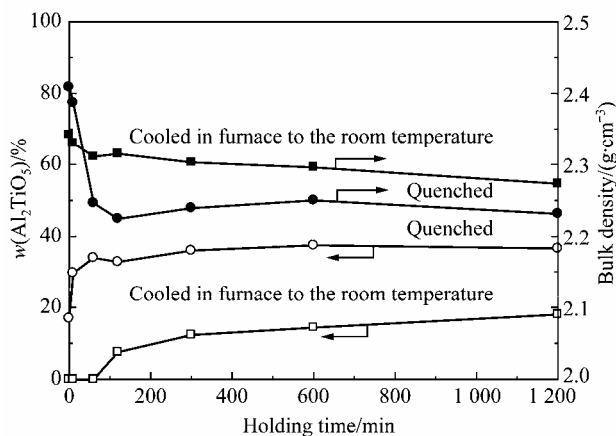


图 3 1400 °C 烧成的支撑体密度和 Al_2TiO_5 含量与保温时间的关系

Fig.3 Bulk density and mass fraction of Al_2TiO_5 in the supports sintered at 1400 °C for various holding time
w—Mass fraction.

式得到的支撑体, 其体积密度与支撑体中 Al_2TiO_5 的含量均有密切关系。支撑体中 Al_2TiO_5 的含量越高, 支撑体的密度越小, 这是由于生成 Al_2TiO_5 的反应是 1 个体积膨胀的过程^[14]。从图 3 还可以看出: 当支撑体在 1400 °C 保温 60 min 以后, 其密度变化就不明显了, 这可能是由于所生成的 Al_2TiO_5 在支撑体中的含量变化不大的缘故。

图 4 是在 1400 °C 保温不同时间烧成后通过随炉冷却得到的支撑体 NW 的断面 SEM 照片。从支撑体的显微结构随保温时间延长的变化可以看出: 在 1400 °C 烧成温度下, 当保温时间为 10 min 时, 支撑体中还可以看到少量的氧化钛细颗粒。随着保温时间的延长, 氧化钛细颗粒逐渐消失, 并且颗粒间已经有颈部形成。随着保温时间的继续延长, 颗粒之间的颈部逐渐增大, 并且颗粒间的接触也更加紧密。

2.2 保温时间对随炉冷却管式支撑体 NW 性能的影响

管式支撑体 NW 在 1400 °C 保温不同时间烧成后的性能如表 1 所示。由表 1 可见: 随保温时间延长, 支撑体的孔隙率变化不大, 而密度略有降低。这一结果与 Freudenberg 等^[12]对亚微米 Al_2O_3 和微米 TiO_2 体系在 1690 K 下的研究结果基本一致。由于含有 Al_2O_3 和 TiO_2 支撑体的烧成过程中同时存在着致密化和 Al_2O_3 与 TiO_2 的固相反应这 2 个过程, 在 1400 °C 烧成温度条件下, 当支撑体的致密化收缩与由于 Al_2TiO_5 的生成而导致的支撑体的膨胀大体相当时, 支撑体的孔隙率及密度变化不大。随保温时间延长, 支撑体的平均孔径逐渐增大, 并逐渐趋于一稳定值。这是因为在支撑体中含有部分 TiO_2 颗

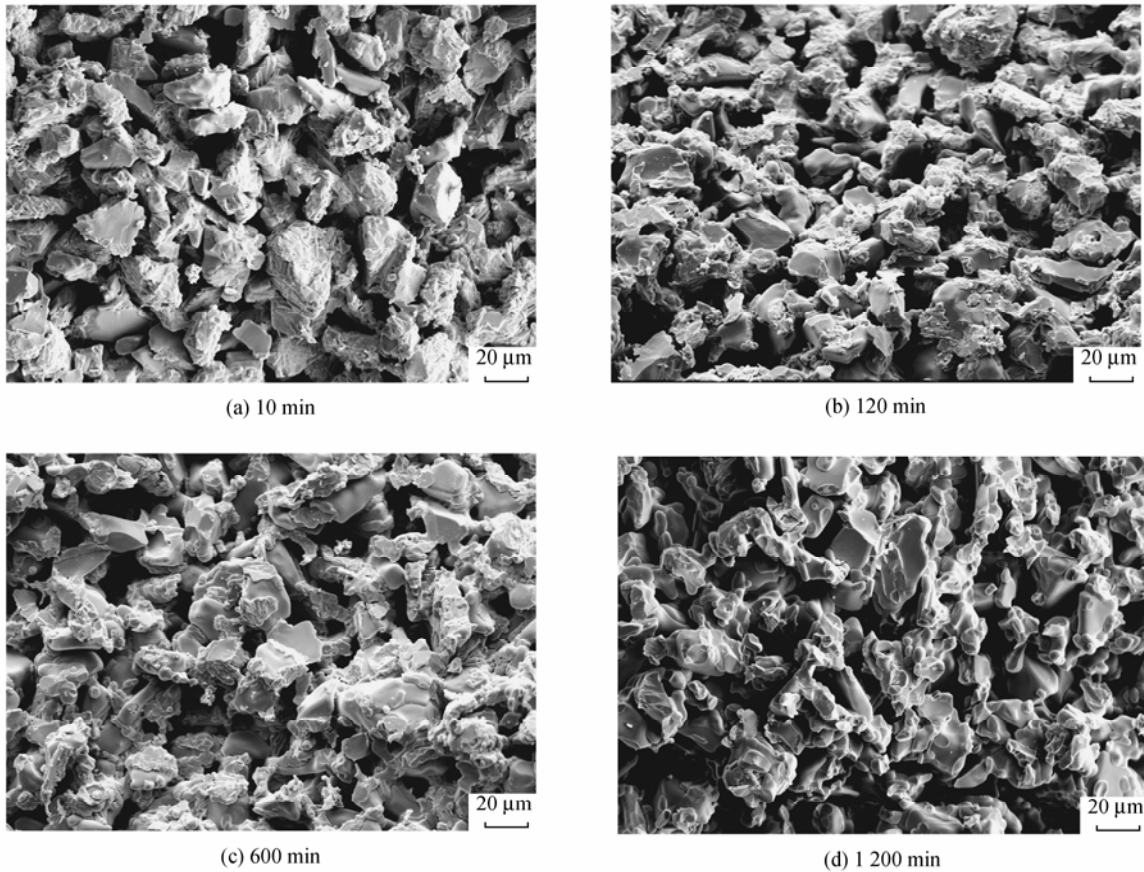


图 4 1400 °C 保温不同时间烧成的支撑体 NW 的断面 SEM 照片

Fig.4 Scanning electron microscope (SEM) photographs of fracture section of supports NW sintered at 1400 °C for different holding time

表 1 1400 °C 保温不同时间烧成的管式支撑体 NW 的性能

Table 1 Properties of support NW sintered at 1400 °C for various holding time

Holding time/min	Porosity/%	Bulk density/(g·cm ⁻³)	Mean pore size/μm	Pure water flux/(m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹)	Three point bending strength/MPa
0	41.1	2.34	6.6	27.8	38.7
10	41.6	2.33	7.1	30.7	45.7
60	41.9	2.31	6.7	32.4	40.0
120	41.4	2.32	6.8	45.0	32.7
300	42.3	2.30	7.0	34.5	17.5
600	41.6	2.29	7.1	26.8	5.0
1200	41.3	2.27	7.0	29.2	2.9

粒，当 TiO₂ 还未与 Al₂O₃ 发生反应时，这部分颗粒会堵塞一部分孔，造成支撑体的平均孔径变小。随着保温时间的延长、Al₂O₃ 与 TiO₂ 反应的进行，TiO₂ 颗粒逐渐消失；同时，由于 Al₂TiO₅ 首先在 Al₂O₃ 颗粒的表面生成且随着反应的进行，Al₂TiO₅ 层逐渐变厚，因此会增大 Al₂O₃ 颗粒之间的距离^[15]，从而导致支撑体的孔径略有增大。当 TiO₂ 颗粒完全与 Al₂O₃ 反应生成 Al₂TiO₅ 后，再延长保温时间，支撑体孔径的变化就不显著了。当保温时间从 0 min 增大到 1200 min 时，得到的支撑体的纯水通量在 25~

45 m³/(m²·h) 的范围内变化。由表 1 可见：支撑体的纯水通量的变化趋势与孔径的变化相似。值得注意的是，从表 1 中支撑体的弯曲强度与保温时间的关系中可以看出：支撑体的弯曲强度随保温时间的延长而急剧降低。这主要是由于支撑体中生成的 Al₂TiO₅ 造成的，支撑体中生成的 Al₂TiO₅ 含量越高，支撑体的抗折强度越低，且支撑体弯曲强度的变化与图 3 中 Al₂TiO₅ 含量与保温时间的关系相对应。从图 4 支撑体的显微结构照片中可见：随保温时间延长，支撑体中颗粒之间的颈部逐渐增大，并且颗

粒间的接触也更加紧密。从微观结构的演变来看, 似乎随着保温时间的延长, 支撑体的强度应该增大, 但是由表 1 可以看出: 随着保温时间的延长, 支撑体的强度急剧降低, 证明支撑体中 Al_2TiO_5 的含量对支撑体的强度具有重要影响。因此, 为了保证支撑体具有足够高的弯曲强度, 必须严格控制支撑体的保温时间, 进而控制支撑体中生成 Al_2TiO_5 的量。

图 5 是将支撑体浸泡在 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 1% 的 NaOH 溶液中, 其弯曲强度随浸泡时间的变化。由图 5 可见: 支撑体在碱性环境中腐蚀 720 h 后, 其弯曲强度变化不大, 基本稳定在 35 MPa 左右。

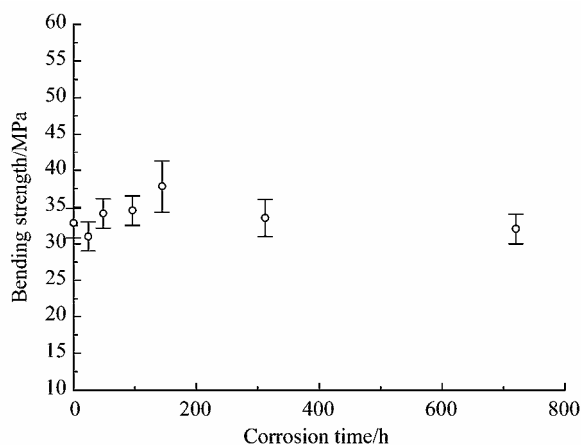


图 5 支撑体的三点弯曲强度与腐蚀时间的关系

Fig.5 Variation of three point bending strength of support vs corrosion time

Support is immersed in 1% (in mass) NaOH at $90\text{ }^\circ\text{C}$.

3 结 论

1) 含有 Al_2O_3 和 TiO_2 的支撑体在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的烧成温度条件下主要发生 Al_2O_3 和 TiO_2 的固相反应并生成 Al_2TiO_5 的过程, 该反应的进行程度对支撑体性能有决定性影响。在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的烧成温度条件下, 保温时间并非越长越好, 当保温时间为 120 min 时, 支撑体已经能够获得必要的渗透性能和强度性能, 过分延长保温时间反而对提高支撑体的强度不利。支撑体中 Al_2TiO_5 含量对于支撑体的性能, 特别是强度性能有重要影响。

2) 兼顾支撑体的孔结构、渗透性能和弯曲强度, 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 烧成后, 支撑体具有较高的机械强度(32.7 MPa)、较高的渗透通量[$45\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$]

和较大的平均孔径($6.8\text{ }\mu\text{m}$), 且支撑体在 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 1% NaOH 溶液腐蚀 720 h 后弯曲强度基本不变, 适宜作为陶瓷微滤膜的载体。

参考文献:

- [1] MALLADA R, MENENDEZ M. Inorganic membranes synthesis, characterization and application [M]. Amsterdam: Elsevier Press B V, 2008, 177-215.
- [2] BURGGRAAF A J, COT L. Fundamentals of inorganic membrane science and technology [M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1996.
- [3] DONG Y C, FENG X Y, DONG D H, et al. Elaboration and chemical corrosion resistance of tubular macro-porous cordierite ceramic membrane supports [J]. J Membr Sci, 2007, 304(1/2): 65-75.
- [4] CHEN G L, QI H, XING W H, et al. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by *in situ* reaction sintering [J]. J Membr Sci, 2008, 318(1/2): 38-44.
- [5] WANG H T, LIU X Q, CHEN F L, et al. Kinetics and mechanism of a sintering process for macroporous alumina ceramics by extrusion [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(3): 781-784.
- [6] KHEMAKHEM S, LARBOT A, BEN AMAR R. New ceramic micro-filtration membranes from tunisian natural materials: application for the cuttlefish effluents treatment [J]. Ceram Int, 2009, 35(1): 55-61.
- [7] 漆虹, 邢卫红, 范益群. 低温烧成高纯 Al_2O_3 多孔陶瓷膜支撑体的制备[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(2): 283-288.
QI Hong, XING Weihong, FAN Yiqun. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2010, 38(2): 283-288.
- [8] WANG Y H, CHENG J G, LIU X Q, et al. Preparation and sintering of macroporous ceramic membrane support from titania sol-coated alumina powder [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(3): 825-830.
- [9] WANG Y H, ZHANG Y, LIU X Q, et al. Sol-coated preparation and characterization of macroporous alpha- Al_2O_3 membrane support [J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2007, 41(3): 267-275.
- [10] 胡锦猛, 漆虹, 范益群, 等. 包覆型 Al_2O_3 粉体制备低温烧成多孔陶瓷膜支撑体[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(11): 1818-1823.
HU Jimeng, QI Hong, FAN Yiqun, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2009, 37(11): 1818-1823.
- [11] QI H, FAN Y Q, XING W H, et al. Effect of TiO_2 doping on the characteristics of macroporous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ membrane supports [J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(6): 1317-1325.
- [12] FREUDENBERG B, MOCELLIN A. Aluminum titanate formation by solid-state reaction of coarse Al_2O_3 and TiO_2 powders [J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71(1): 32-28.
- [13] KATO E, DAIMON K, TAKAHASHI J. Decomposition temperature of $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ [J]. J Am Ceram Soc, 1980, 63(5/6): 355-356.
- [14] FREUDEBERG B, MOCELLIN A. Aluminum titanate formation by solid-state reaction of fine Al_2O_3 and TiO_2 powders [J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(1): 33-38.
- [15] LEBLUD C, ANSEAU M R, RUPO E, et al. Reaction sintering of $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ mixtures [J]. J Mater Sci Lett, 1981, 16(2): 539-544.