

文章编号: 1007-8924(2001)03-0005-06

保温时间对低温烧成多孔氧化铝支撑体性能影响的研究

漆虹 范益群 徐南平*

(南京化工大学膜科学技术研究所, 江苏省化学工程与技术重点实验室, 南京 210009)

摘要: 以 Al_2O_3 为骨料, 添加一定数量的烧结促进剂, 通过挤出成型, 在介于 $1100 \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间的温度下烧成, 制备出管式多孔陶瓷支撑体, 考察了保温时间对多孔支撑体性能的影响, 得到具有较高孔隙率、较好渗透性能、较高机械强度以及良好耐腐蚀性能的管式多孔氧化铝支撑体。

关键词: 氧化铝; 烧结促进剂; 多孔陶瓷支撑体; 挤出成型

中图分类号: TB484.5 **文献标识码:** A

陶瓷膜分为对称膜和非对称膜两种, 非对称陶瓷膜是由孔径和厚度均逐渐减小的支撑体层、过渡层及膜层(分离层)构成, 其中支撑体层为陶瓷膜提供足够的机械强度^[1]。此外, 作为陶瓷膜的载体, 支撑体层还必须具有较高的孔隙率($> 35\%$), 较大的平均孔径($5 \sim 10 \mu\text{m}$)和较窄的孔径分布, 以减小陶瓷膜在应用过程中的渗透阻力, 提高渗透通量。在液体分离领域的应用过程中, 由于有机物杂质以及蛋白质等大分子物质堵塞膜孔等现象的发生, 会导致膜渗透通量下降, 影响膜的正常使用。通常使用的再生方法是用酸或碱来进行清洗以恢复其分离性能。另外, 在有些分离体系中, 分离介质呈强碱性或酸性, 因此, 对陶瓷膜支撑体的耐酸碱腐蚀性能也提出了较高的要求^[2]。

目前, 国外已有商品化的陶瓷膜, 但对于多孔陶瓷支撑体的制备研究, 由于涉及商业机密, 未见公开报道。国内在这方面的研究不是很多, 对多孔支撑体的机械强度及耐腐蚀性能, 也很少见研究报道^[3, 4]。

对于多孔陶瓷支撑体的制备, 一方面, 由于成型及烧成条件的限制, 支撑体中除了含有 Al_2O_3 , 还不可避免地含有 SiO_2 , CaO , Na_2O 等溶于酸或碱的物质, 这些物质的存在会极大地影响陶瓷膜在应用过程中的性能。另一方面, 由于支撑体中氧化铝的含量

越高, 其烧成温度越高, 并且, 根据在等径球体堆积的情况下, 支撑体孔隙率与孔径及起始颗粒的粒径的关系^[5]可知, 要获得平均孔径在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的氧化铝支撑体, 所需起始氧化铝颗粒的粒径须在 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 之间。由于氧化铝的颗粒粒径越大, 其烧结活性越低, 因此, 对于以粒径大于 $20 \mu\text{m}$ 的氧化铝颗粒为原料, 制备具有较高机械强度并且氧化铝含量大于 99% 的多孔氧化铝支撑体, 所需要的烧成温度是很高的($> 1750 \text{ }^\circ\text{C}$)。这样高的烧成温度无论是对实验研究或工业化生产都是难以实现的。而且, 由于氧化铝是瘠性料, 对于含量很高且粒径分布均匀的氧化铝颗粒, 其成型性能也很差。因此, 制备既具有较高机械强度且具有良好渗透通量的支撑体是不容易的^[6, 7]。本文以 Al_2O_3 为骨料, 添加一定数量的烧结促进剂, 通过挤出成型的方法, 在介于 $1100 \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间的固定温度下烧成, 制备出管式多孔支撑体, 考察了保温时间对多孔氧化铝支撑体孔隙率、纯水通量、抗折强度及耐碱腐蚀性能的影响。

1 实验部分

1.1 支撑体的制备

将 $\alpha-Al_2O_3$ (纯度 $> 99\%$) 粉料与烧结促进剂 (纯度 $> 99\%$) 按一定比例混合均匀, 再将适量的粘

收稿日期: 2000-06-08; 修改稿收到日期: 2000-08-31

作者简介: 漆虹(1974~), 男, 甘肃渭源县人, 博士研究生。* 通讯联系人。

结剂、增塑剂及润滑剂按一定比例混合均匀后缓慢加入上述无机粉料中,继续混合 20 min 后获得塑性泥料。将塑性泥料经过多次粗炼、真空混炼后,泥料在真空挤出机中通过挤出成型获得长 12 cm, 外径 12 mm, 内径 8 mm 的管式支撑体。经过干燥后在介于 1 100 ~ 1 400 °C 之间的固定温度下烧成。

1.2 支撑体的表征

氧化铝粉料及烧结促进剂的平均粒径及粒径分布通过离心式光透射粒度测定仪测定 (NSKC-1 型, 南京化工大学)。

支撑体的孔隙率由阿基米德法 (GB 1966-80) 测定。支撑体的平均孔径及孔径分布采用泡压法^[8]测定。用自制的纯水通量测定装置测定支撑体的渗透性能。支撑体的强度性能由三点抗折强度 (参照 GB 3039-82) 来表征。将支撑体放入 90 °C 质量分数为 1% 的 NaOH 溶液中, 通过支撑体的三点抗折强度随腐蚀时间的变化来表征支撑体的耐腐蚀性能。支撑体的断面及表面微观结构通过扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6300, JEOL, Japan) 进行观察。

2 实验结果与讨论

2.1 粉料表征

图 1(a, b) 是实验中所采用的氧化铝粉料和烧结促进剂的粒径分布。从图 1 可以看出, 氧化铝粉料的平均粒径为 33 μm, 其中 80% 的颗粒分布在 20 ~ 50 μm 之间。烧结促进剂的平均粒径为 0.4 μm, 其中 80% 的颗粒粒径小于 1 μm。

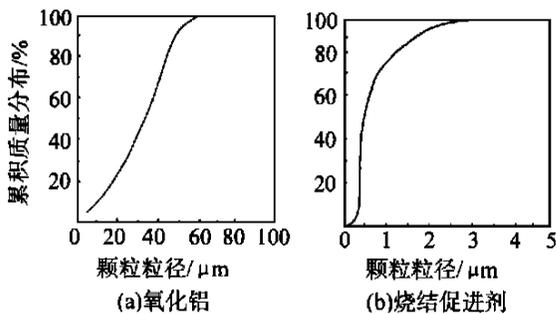


图 1 氧化铝和烧结促进剂的粒径分布

2.2 保温时间对支撑体性能的影响

2.2.1 线收缩

支撑体的线收缩与保温时间的关系如图 2(a; 线性坐标, b; 对数坐标) 所示。可以看出, 当保温时间从 5 min 增加到 1 200 min 时, 支撑体的线收缩从 1.9% 增大到 3%, 从图 2(a) 中还可以看出, 当保温

时间小于 120 min 时, 线收缩的增大很快。超过 120 min, 支撑体的线收缩的增大相对缓慢。从图 2(b) 中可以看出, 在对数坐标下, 支撑体的线收缩与保温时间呈线性关系: $\Delta L/L \propto t^{0.077}$ 。这里指数 0.077 小于 Coble^[9] 和 Kingery^[10] 对氧化铝的烧成线收缩的研究所得出的结论: $\Delta L/L \propto t^{0.4}$ 。这是因为一方面, Coble 在对氧化铝烧成线收缩的研究中所采用的是 0.2 μm 的高纯氧化铝。而本研究的体系中既含有氧化铝, 同时还含有一定数量的烧结促进剂。支撑体的性能是通过氧化铝与烧结促进剂之间的作用以及包裹在氧化铝颗粒周围的烧结促进剂颗粒之间的烧结获得的。因此, 本体系的烧成既不同于单纯氧化铝的烧结, 也不同于单纯烧结促进剂的烧结。

2.2.2 孔结构

图 3 是支撑体的孔隙率与保温时间的关系。从图 3 可以看出, 随保温时间的延长, 支撑体的孔隙率从 39% 下降到 36%。当保温时间小于 120 min 时, 支撑体孔隙率的下降较快。当保温时间超过 120 min 后, 支撑体孔隙率的降低相对缓慢。这种变化趋势与图 2(a) 中支撑体的线收缩的变化趋势是相一致的。

图 4 是采用泡压法测定的支撑体的平均孔径与保温时间的关系。从图 4 可以看出, 随保温时间的延长, 支撑体的平均孔径从 3.6 μm 增大到 5 μm。但是, 当保温时间超过 900 min 时, 支撑体的平均孔径反而减小到 4.7 μm。造成这种现象的原因是在高温下, 氧化铝与烧结促进剂能够形成固溶体, 从而促进氧化铝的烧结^[10]。在烧结的起始阶段, 体系中氧化铝和烧结促进剂颗粒处于一种原始的堆积状态。随着保温时间的延长, 支撑体中包裹在氧化铝颗粒周围的烧结促进剂颗粒之间的烧结程度增加, 同时支撑体中颗粒的微观结构更加均匀, 从而导致支撑体的平均孔径变大。但是保温时间过长, 会导致微细烧结促进剂颗粒的不均匀长大和再结晶, 从而造成支撑体的平均孔径变小。

图 5 是保温时间分别为 5、120、900 和 1 200 min 烧成的支撑体的孔径分布。

从图 5 可以看出, 支撑体的孔径大部分分布在 2 ~ 8 μm 之间。当保温时间从 5 min 增加到 900 min, 支撑体的孔径分布向大孔径方向移动。而当保温时间增加到 1 200 min 时, 孔径分布却向小孔径方向移动。这种变化与图 4 中平均孔径的变化相一致。

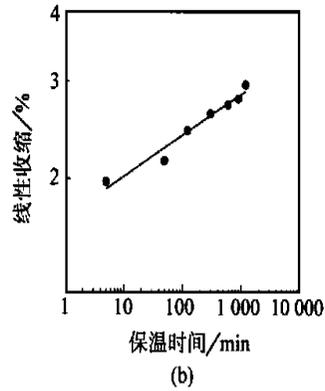
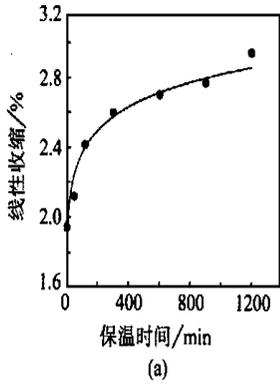


图 2 支撑体的线收缩与保温时间的关系(a: 线性坐标, b: 对数坐标)

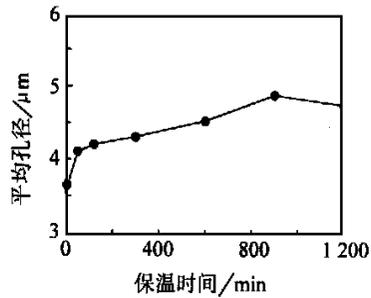
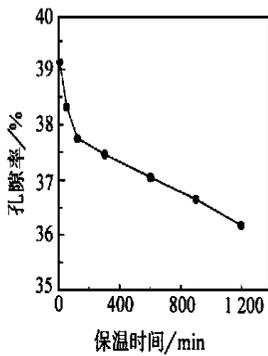


图 3 支撑体的孔隙率与保温时间的关系

图 4 支撑体的平均孔径与保温时间的关系

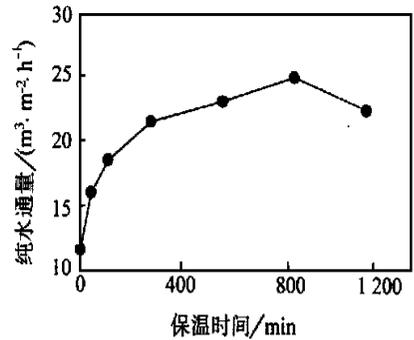
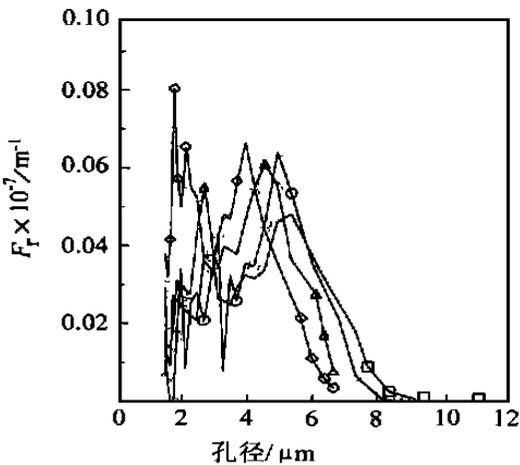


图 5 支撑体的孔径分布与保温时间的关系

图 6 支撑体的纯水通量与保温时间的关系

◇—5 min; △—120 min; □—900 min; ○—1 200 min

2.2.3 渗透性能

图 6 是支撑体的纯水通量与保温时间的关系 (0.01 MPa 条件下). 从图 6 可以看出, 当保温时间从 5 min 增加到 900 min 时, 支撑体的纯水通量从 $11.6 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增加到 $25 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 而当保温时间增加到 1 200 min 时, 支撑体的纯水通量反而降低到 $22.5 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 这种变化也与图 4 中多孔支

撑体平均孔径的变化相一致.

2.2.4 机械强度及耐腐蚀性能

图 7 是支撑体的初始抗折强度 (强度误差限为 $\pm 15\%$) 与保温时间的关系. 从图 7 可以看出, 随保温时间的延长, 支撑体的强度从 29.6 MPa 增大到 53.7 MPa. 当保温时间超过 300 min, 支撑体的强度变化不大. 当保温时间增大到 1 200 min 时, 支撑体的抗折强度反而降低. 这是由于保温时间延长, 烧结促进剂颗粒之间的烧结程度增加, 导致强度增大. 但是过长的保温时间又会导致烧结促进剂的二次再结

晶^[10], 使支撑体的强度降低.

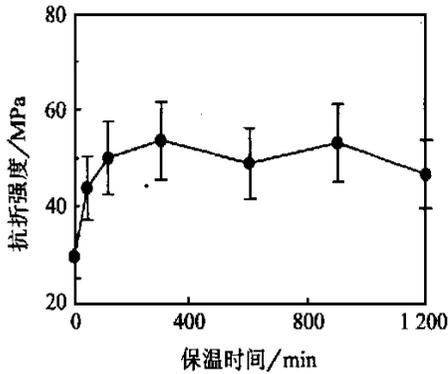


图 7 支撑体的抗折强度与保温时间的关系

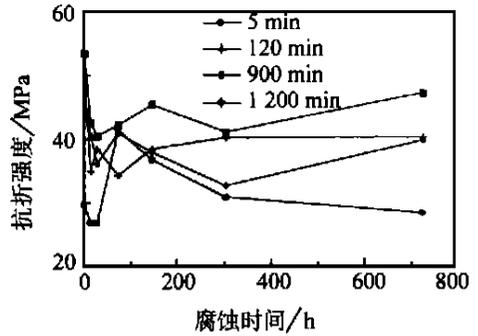


图 8 支撑体的抗折强度随腐蚀时间的变化

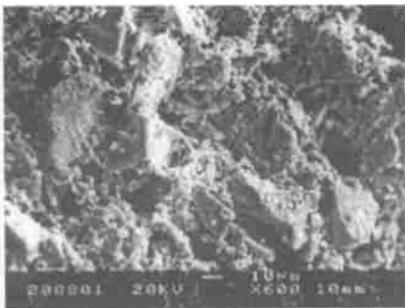
图 8 是支撑体的抗折强度随腐蚀时间的变化. 从图 8 可以看出, 不同保温时间下烧成的支撑体在 90 °C, 1% NaOH 溶液中腐蚀 720 h 后强度变化不大.

2.2.5 支撑体的微观结构

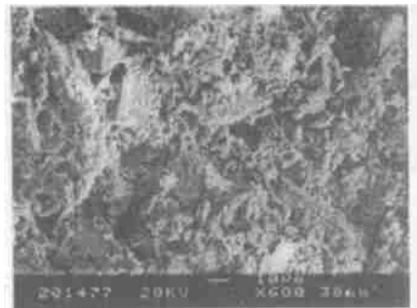
图 9 (a, c, e, g) 是保温时间分别为 5、120、900 min 及 1200 min 时支撑体的断面 SEM 照片. 图 9 (b, d, f, h) 是保温时间分别为 5、120、900 min 及 1200 min 的支撑体经过 720 h 腐蚀后的断面 SEM 照片. 从图 9(a) 中可以看出, 当保温时间为 5 min 时, 氧化铝和烧结促进剂颗粒处于一种原始的堆积状态. 因此, 支撑体的强度不高. 随保温时间的延长,

支撑体中烧结促进剂颗粒之间逐渐烧结, 且支撑体的微观结构更加均匀, 导致支撑体的抗折强度增大. 但是, 当保温时间为 1200 min 时, 由于烧结促进剂颗粒异常长大及二次再结晶, 造成支撑体的强度下降. 图 10(a) 是保温时间为 900 min 时支撑体的表面 SEM 照片. 从图 10(a) 可以看出, 支撑体的表面具有良好的微观结构.

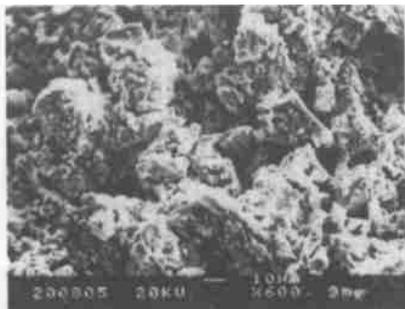
图 10 (b) 是保温时间为 900 min 时支撑体经过 720 h 腐蚀后的表面 SEM 照片. 从经过腐蚀后的 SEM 照片中可以看出, 与未经腐蚀的支撑体的 SEM 照片相比, 经过腐蚀后的支撑体的微观结构变化不大. 这也可以从 2.2.4 中支撑体的抗折强度在腐蚀过程中的变化情况中得到证实.



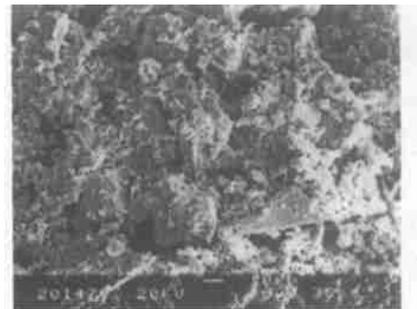
(a) 5 min



(b) 5 min



(c) 120 min



(d) 120 min

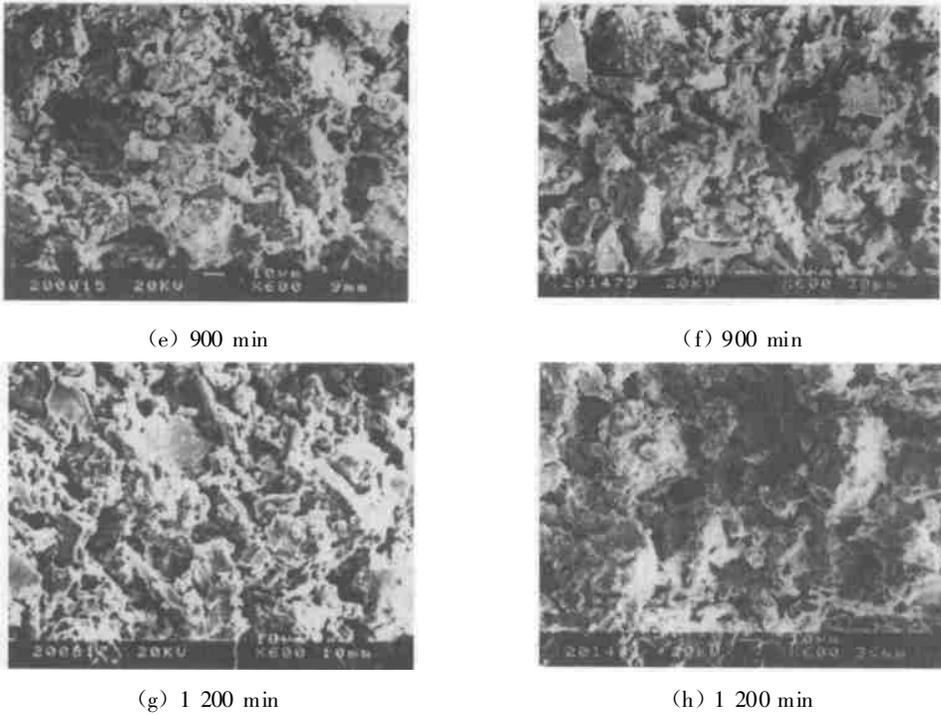


图 9 不同保温时间下烧成的支撑体的断面 SEM 照片(a, c, e, g)与经过 720 h 腐蚀后支撑体的断面 SEM 照片(b, d, f, h)

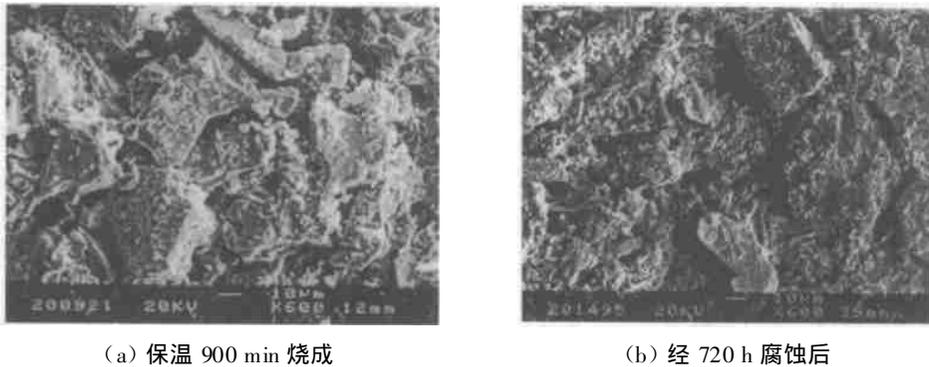


图 10 保温时间为 900 min 烧成的支撑体的表面(a)与经 720h 腐蚀后的支撑体的表面(b)的 SEM 照片

3 结论

以 Al_2O_3 为骨料, 添加一定数量的烧结促进剂, 通过挤出成型, 在介于 $1\ 100 \sim 1\ 400\ ^\circ C$ 之间的固定温度下烧成, 制备出管式多孔陶瓷支撑体. 通过考察保温时间对支撑体各项性能的影响, 得到以下结论:

- 1) 支撑体的线收缩与保温时间的 0.077 次方成正比.
- 2) 随保温时间的延长, 支撑体的孔隙率从 39% 降低到 36%, 相对密度从 61% 增大到 64%. 当保温时间从 5 min 增加到 900 min, 平均孔径从 $3.7\ \mu m$

增加到 $5\ \mu m$, 纯水通量(在 $0.1\ MPa$ 条件下)从 $11.6\ m^3/(m^2 \cdot h)$ 增加到 $25\ m^3/(m^2 \cdot h)$, 抗折强度从 $29.6\ MPa$ 增加到 $53.6\ MPa$. 而当保温时间继续增加到 1 200 min 时, 支撑体的平均孔径降低到 $4.7\ \mu m$, 纯水通量降低到 $22.5\ m^3/(m^2 \cdot h)$, 抗折强度降低到 $47\ MPa$.

- 3) 在不同保温时间下烧成的支撑体在 $90\ ^\circ C$ 、质量分数为 1% 的 NaOH 溶液中腐蚀 720 h 后强度变化不大.
- 4) 当保温时间为 900 min 时, 支撑体具有较高的渗透性能、机械强度及良好的耐腐蚀性能.

参 考 文 献

- [1] Bhavé R R. Inorganic membranes synthesis characteristics and applications [M] . New York: Van Nostrand Reinhold 1991.
- [2] Hsieh H P. Inorganic membrane for separation and reaction [M] . Amsterdam: Elsevier Science B V, 1996.
- [3] 王焕庭, 刘杏芹, 周 勇, 等. 多孔陶瓷支撑体膜材料的制备与性能表征 [J] . 膜科学与技术, 1997, 17(1): 47~52.
- [4] 黄肖容, 黄仲涛. 熔模离心法制备高纯氧化铝基质膜管 [J] . 膜科学与技术, 1996, 16 (2): 31~37.
- [5] 吴皆正, 易石阳, 欧阳琨. 可控微米级多孔陶瓷的研制 [J] . 硅酸盐通报, 1993, 3: 4~9.
- [6] Saracco G, Versteeg G F, Swaaij W P M van. Current hurdles to the success of high temperature membrane reactors [J] . J Membr Sci, 1994, 95(2): 105~123.
- [7] Biesheuvel P M, Verweij H. Design of ceramic membrane supports: Permeability, tensile strength and stress [J] . J Membr Sci, 1999, 156: 141~152.
- [8] 黄 培, 邢卫红, 徐南平, 等. 气体泡压法测定无机微滤膜孔径分布研究 [J] . 水处理技术, 1996, 22(2): 80~84.
- [9] Coble R R. Initial sintering of alumina and hematite [J] . J Am Ceram Soc, 1958, 41 (2): 55~62.
- [10] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to ceramics [M] . Second Edition. New York: John Wiley & Sons 1976, 131~139, 448~490.

The effect of holding time on properties of porous ceramic support sintered at low temperature

QI Hong, FAN Yiqun, XU Nanping *

(Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Chemical Technology.
Key Laboratory of Chemical Engineering and Technology, Jiangsu Province, Nanjing 210009, China)

Abstract: A porous ceramic support comprising alumina and a certain number of sintering aids was prepared by extrusion. The support was sintered between 1100 °C and 1400 °C for various holding time. The effect of holding time on the properties such as porosity, pore size, permeability, microstructure, bending strength and corrosive resistance was investigated. Whether the membrane would be formed on the support will be discussed elsewhere later.

Key words: alumina; sintering aids; porous ceramic support; extrusion

(上接第 4 页)

A study on the dehydration of butanone—toluene—water mixed solvents by pervaporation

LI Jiding, CHEN Cuixian, HAN Binbing, JIANG Weijun

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

LI Yuru, GAO Chunlin, JIANG Chunhua

(Lanzhou Petroleum Processing and Chemical Corporation of CNPC, 730060, China)

Abstract: The dehydration of butanone—toluene—water mixed solvents by pervaporation were carried out. The membrane used in the experiments was PVA/PAN composite membranes prepared in our laboratory. The experimental results were compared with those from the model prediction.

Key words: PVA/PAN composite membrane; pervaporation; model prediction