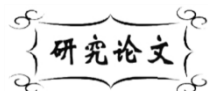


中图分类号: TB332
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2023) 05-0509-8
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2023.05.014



高精度陶瓷平板分离膜的制备及性能研究

介志远, 赵世凯, 张久美, 李亮, 李洪达, 李杰, 李小勇, 徐传伟,
张珂珂, 张子豪

山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

摘 要: 本文以喷涂过渡层的氧化铝板为膜板支撑体, 在其上采用动态喷涂法制备分离膜层。通过 SEM, 孔径分析等手段对所得样品进行表征。探究不同烧成温度, 喷涂增重, 膜浆固含对陶瓷膜孔径, 形貌, 膜厚的影响, 得出最佳的陶瓷平板膜制备条件。结果表明: 当烧成温度为 1060℃, 氧化铝膜浆固含为 35%, 焙烧后喷涂增重在 0.4%~0.6% 之间时, 膜厚与膜形貌达到最优。陶瓷平板膜的孔径在 90nm 左右, 水通量在 0.3MMH。

关键词: 陶瓷平板膜; 氧化铝; 水通量

Preparation and Performance Study of Ceramic Flat Separation Membranes

JIE Zhi-Yuan, ZHAO Shi-Kai, ZHANG Jiu-Mei, LI Liang, LI Hong-Da, LI Jie,
LI Xiao-Yong, XU Chuan-Wei, ZHANG Ke-Ke, ZHANG Zi-Hao

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

Abstract: This article used aluminum oxide plate with a sprayed transition layer as the membrane support, and used dynamic spraying method to prepare a separation membrane layer on it. The obtained samples were characterized by SEM, pore size analysis, and other methods. To explore the influence of different firing temperature, spraying weight increase and solid content of membrane slurry on the pore diameter, morphology and thickness of Ceramic membrane, and to obtain the best preparation conditions of Ceramic flat membrane. The results showed that when the sintering temperature was 1060℃, the solid content of the alumina membrane slurry was 35%, and the spray weight gain after calcination was between 0.4%~0.6%, the film thickness and morphology reached

收稿日期: 2023-02-11

收到修改稿日期: 2023-04-21

第一作者: 介志远(1996-), 女, 河南鹤壁人, 硕士研究生。E-mail: myjzyis1212@163.com。

通讯作者: 赵世凯(1984-), 男, 河南西平人, 教授级高工。E-mail: zhaosk1949@163.com。

the optimal level. The pore size of the ceramic flat membrane was around 90nm, and the water flux was 0.3MMH.

Keywords: Ceramic flat film; Aluminum oxide; Water flux

在众多水处理技术当中, 膜分离技术作为一种能耗低、设备简单、操作方便和分离性能好的水处理技术正日益受到广泛关注^[1-3]。尽管目前已有许多高分子膜材料在膜分离工艺中得到广泛应用, 但在面对废水处理过程中存在的苛刻环境时高分子膜材料较差的化学稳定性和热稳定性限制其应用^[4]。陶瓷膜以其化学稳定性高、分离精度高、耐污染、易清洗、低成本等优点逐渐受到人们的关注^[5-7]。在废水处理应用方面所占比例越来越大, 因此研究和制备出高性能的陶瓷膜十分重要。

陶瓷膜是以陶瓷材料为介质制备的多孔膜, 主要为非对称结构, 包含支撑体、过渡膜层和分离膜层三层^[8, 9]。支撑体提供机械强度; 过渡膜层位于支撑体与分离膜层之间, 起到匹配与过渡作用; 分离膜层是决定陶瓷膜分离精度和渗透通量的主要因素。按照膜组件形态进行分类, 陶瓷膜可分为平板膜、蜂窝状膜、中空纤维膜和管式膜^[10, 11]。

21 世纪初期, 平板膜由德国 ITN 公司发明, 为中空板状结构, 内部有并行排列的圆形或矩形的通道, 支撑体的机械强度主要由通道之间的隔断壁提供, 分离膜层在支撑体的外表面^[12-14]。支撑体常用挤出工艺进行成型, 在高温下烧制出多孔陶瓷支撑体; 膜层采用浸渍法, 喷涂法等支撑体表面进行操作, 烧成后制备出合格的陶瓷平板膜。陶瓷膜是通过颗粒堆积形成的膜层, 厚度和均匀性会影响膜层的分离性能, 膜浆料的固含, 粘度, 制备工艺等也都会对膜层产生影响。

本研究使用喷涂法制备出具有三层结构(支撑体层+过渡层+分离膜层)的陶瓷平板膜。以氧化铝为骨料, 采用挤出成型的方法制备出孔径 2 μm 的多孔氧化铝平板支撑体, 以氧化铝与粘结剂, 烧结助剂等为主要原料, 在平板支撑体上进行过渡膜层的喷涂, 形成孔径 170nm 的膜层, 构成膜板支撑体。在此基础上, 采用喷涂法进行分离膜层的制备, 研究烧成温度, 喷涂增重, 固含等对分离膜层的影响。

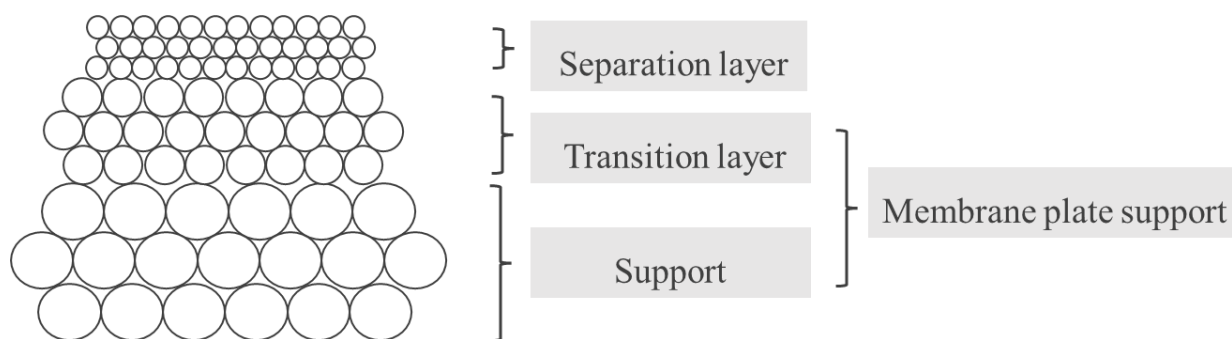


图 1 非对称陶瓷膜的典型三层结构

Fig. 1 Typical three-layer structure of asymmetric Ceramic membrane

1 实验

1.1 陶瓷膜分离膜层的制备

支撑体与过渡层的制备是本单位成熟工艺（称为膜板支撑体），不再赘述^[15]。分离膜层浆料配制如下：按照一定比例混合砂磨后的氧化铝膜浆，烧结助剂，粘结剂等，并调节 pH。在行星球磨机内混合，控制球磨时间，配置分离膜层膜浆。通过喷涂工艺到已经制备好的膜板支撑体，室温下干燥，经焙烧形成陶瓷平板膜。

1.2 性能测试

通过旋转粘度计测定浆料粘度；采用贝士德全功能膜孔径分析仪对样品孔径及孔径分布进行测量；利用扫描电镜手段对样品表面及断面进行观察，加以判断膜层厚度等；水通量通过自制水通量测试仪器测定。

2 实验结果分析与讨论

2.1 烧成温度对陶瓷膜的影响

对于分离膜层来说，在保证膜结合作用下，以降低烧成温度为基准。分别选择 1010℃，1060℃，1110℃，1160℃作为分离膜层的烧成温度。从图上可以看到，随着烧成温度的升高，前段出现较明显的颗粒生长变化，后段出现颗粒不均匀现象。当烧成温度为 1010℃时，观察到较为松散的氧化铝颗粒，这可能是由于烧成温度较低，未达到氧化铝颗粒之间的烧成结合。随着温度升高到 1060℃，氧化铝颗粒之间紧密堆积，膜表面变得密实。进一步提高烧成温度到 1160℃，发现坑洞与裂纹，这是分离膜层与膜板支撑体烧成不匹配导致的，支撑体烧成温度高于膜的烧成温度，在膜的烧成过程中支撑体产生的收缩远小于膜产生的收缩，由于收缩相差较大，进而出现缺陷。

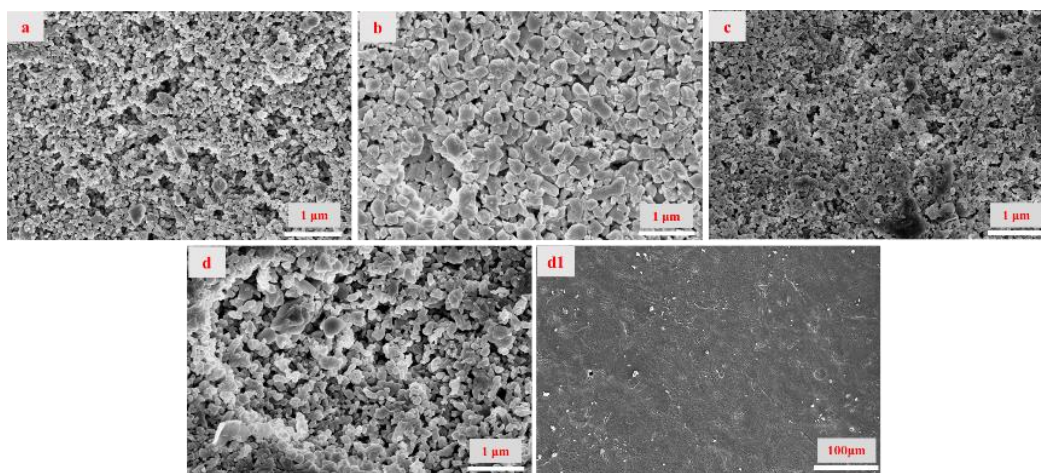


图 2 不同烧成温度下氧化铝陶瓷膜 SEM (a) 1010℃; (b) 1060℃; (c) 1110℃; (d) 1160℃

Fig. 2 SEM of alumina Ceramic membrane at different firing temperatures (a) 1010℃; (b) 1060℃; (c) 1110℃; (d) 1160℃

表中列出不同烧成温度下氧化铝陶瓷膜的孔径。当烧成温度为 1010℃时, 存在较大的最大孔; 烧成温度升高到 1060℃, 平均孔达到 100nm 以下, 最大孔变小; 进一步提高烧成温度, 孔径继续变大。通过表格发现随着烧成温度的升高, 出现最大孔先减小后增大的过程, 这与 SEM 呈现出来的表面结果相同。结合 SEM 分析, 合适的烧成温度下膜颗粒之间形成联结, 使得膜层致密, 从而导致最大孔的减少; 而随着烧成温度的升高, 膜颗粒的长大引起更大的膜层收缩, 部分小孔合并形成大孔或开裂, 因而导致出现最大孔的增大^[16]。

表 1 不同烧成温度下氧化铝陶瓷膜孔径

Table 1 Pore diameter of alumina Ceramic membrane at different firing temperatures

Calcination temperature/℃	Average pore diameter/nm	The most diameter/nm	Bubble point diameter/nm	The most diameter proportion/%
1010	115	111	246	13.54
1060	93	93	152	20.64
1110	111	110	186	16.68
1160	133	132	200	11.29

从下图的孔径分布可以看出, 当烧成温度为 1010℃与 1160℃时, 具有较宽泛的孔径, 当烧成温度居中时, 具有较集中的孔径分布。烧成温度较低时, 是由于氧化铝颗粒之间还没有完全结合, 甚至不能形成连续的膜层, 导致膜层孔径分布较宽。烧成温度较高时, 是由于膜层与膜板支撑体烧成收缩不匹配, 易发生膜层开裂等现象, 从而出现较宽泛的孔径分布。

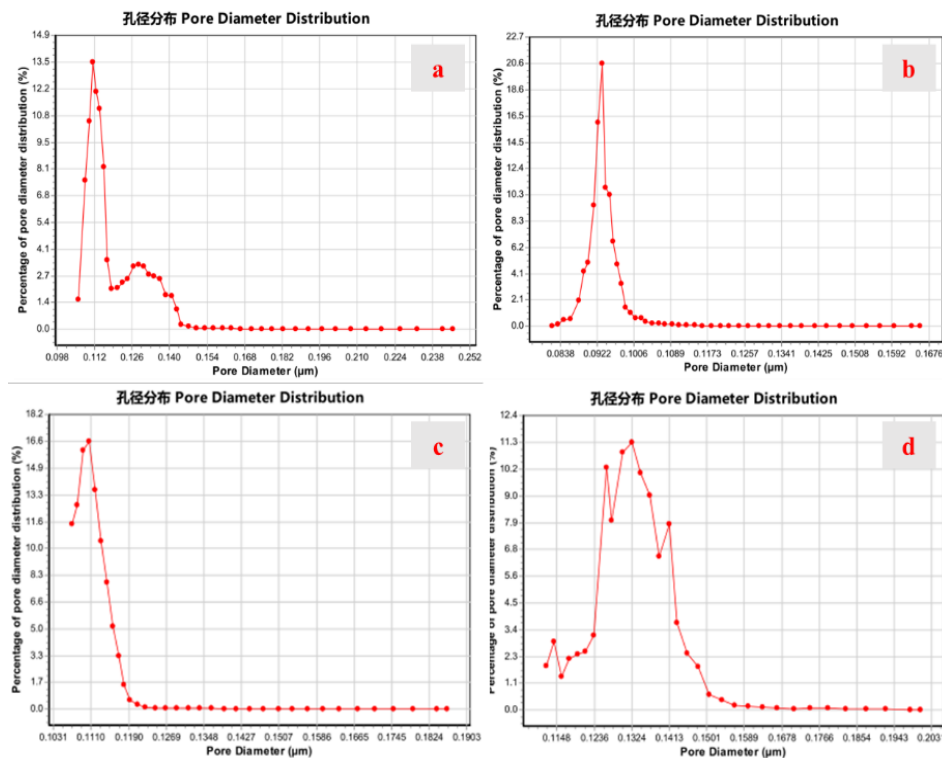


图 3 不同烧成温度下氧化铝陶瓷膜孔径分布:(a) 1010℃; (b) 1060℃; (c) 1110℃; (d) 1160℃

Fig. 3 Pore diameter distribution of alumina Ceramic membrane at different firing temperatures: (a) 1010℃; (b) 1060℃; (c) 1110℃; (d) 1160℃

2.2 喷涂单位增重对陶瓷膜的影响

通过动态喷涂法在支撑体表面进行喷涂膜层,浆料在气流的运输下在支撑体表面形成膜层^[17]。控制浆料固含等变量,每次喷涂改变重量。记录每个步骤下样品的重量,计算喷涂单位增重,包括喷涂时单面增重 1, 双面增重 2 及干燥后增重 3, 焙烧后增重 4。

下图为焙烧后增重与平均孔径的关系,喷涂的氧化铝颗粒堆积形成一定厚度的膜层。随着增重的变化,膜层的平均孔径逐渐减小,后趋于稳定。当增重在 0.1% ~ 0.2% 之间时,由于喷涂的膜浆较少,不能完全覆盖膜板支撑体,甚至未形成连续的膜层,所以具有较大的孔径。随着增重进一步增加到 0.4%, 喷涂的膜浆增多,可以覆盖表面,颗粒间堆积变得紧密,从而孔径减小。当增重在 0.4%~0.6% 之间,孔径趋于稳定,在 90nm 左右。

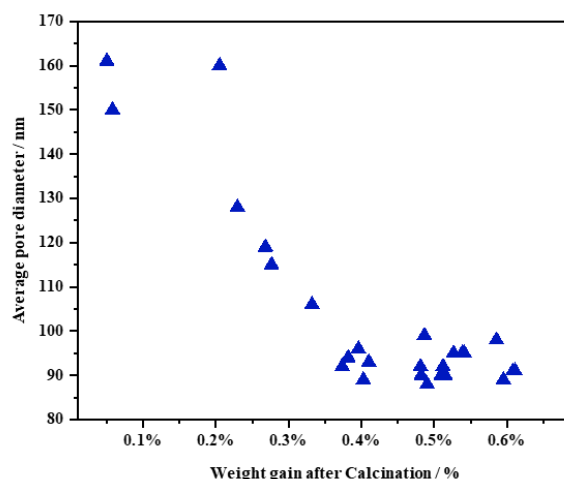


图 4 不同焙烧后增重下陶瓷膜平均孔径

Fig. 4 Average pore size of Ceramic membrane under different weight gain after calcination

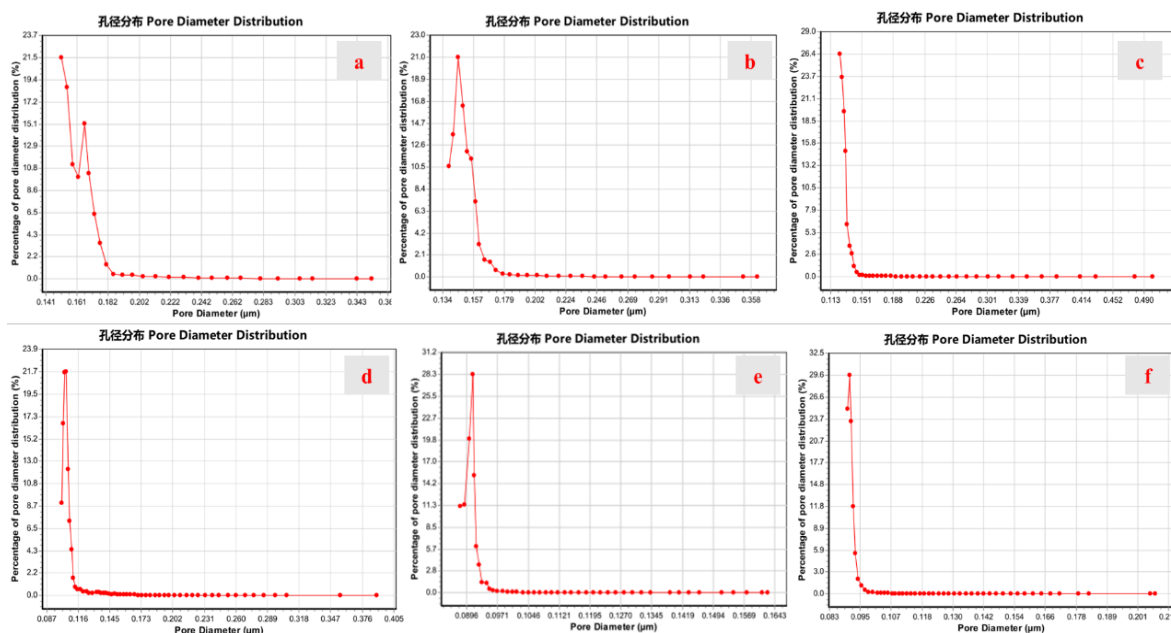


图 5 不同焙烧后增重下陶瓷膜孔径分布: (a) 0.06%; (b) 0.86%; (c) 0.2%; (d) 0.41%; (e) 0.48%; (f) 0.59%

Fig. 5 Pore diameter distribution of Ceramic membrane under different weight gain after calcination: (a) 0.06%; (b) 0.86%; (c) 0.2%; (d) 0.41%; (e) 0.48%; (f) 0.59%

下图显示了不同增重下陶瓷膜 SEM 截面与表面。从截面上可以看出,膜板支撑体与膜层出现明显的分层,浆料渗透现象未出现。随着增重的增加,分离膜层也随之增厚。从表面可以看出缺陷与孔洞的出现与消失。当增重为 0.2% 时,表面出现较多的缺陷与孔洞,喷涂的浆料太少,不能完全覆

盖膜板支撑体, 与孔径的结果一致。增重为 0.33% 时, 表面发生变化, 出现较少的缺陷与孔洞, 趋于平整。增重为 0.48% 时, 浆料完整覆盖膜板支撑体, 形成连续的膜层, 颗粒的堆积在该范围内达到极限, 由孔径分布图知孔径保持在 90nm 左右。

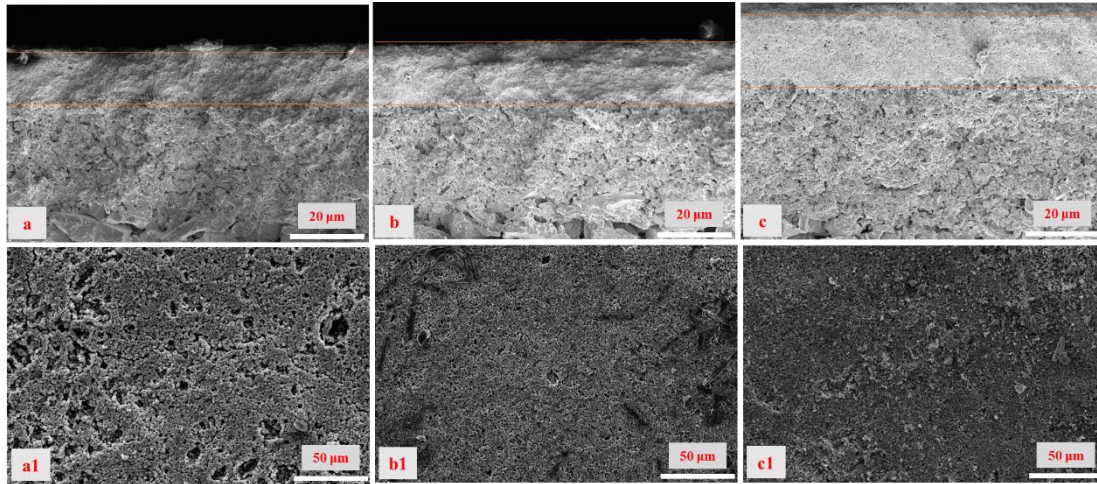


图 6 不同焙烧后增重下陶瓷膜 SEM: (a)0.2%; (b) 0.33%; (c) 0.48%

Fig.6 SEM of Ceramic membrane under different weight gain after calcination: (a)0.2%; (b) 0.33%; (c) 0.48%

此外进行了不同焙烧后增重下陶瓷膜水通量测试。当焙烧后增重为 0 时, 即膜板支撑体的纯水通量是 0.546MMH。随着喷涂增重的提高, 氧化铝的膜层厚度变大, 因此氧化铝陶瓷膜的纯水渗透通量随增重的提高下降明显。当增重在 0.4%~0.6% 之间时, 水通量在 0.3MMH, 此时的孔径在 90nm 左右。

表 2 不同焙烧后增重下陶瓷膜水通量

Table 2 Water flux of Ceramic membrane under different weight gain after calcination

Weight gain after Calcination/%	0	0.2	0.41	0.48	0.59
Water flux/MMH	0.546	0.421	0.310	0.332	0.304

(注: MMH 表示“每立方米每平方每小时”)

2.3 氧化铝膜浆固含对陶瓷膜的影响

在确定合适的烧成温度与喷涂增重后, 进一步探究氧化铝膜浆固含对陶瓷膜的影响。通过添加不同的水含量来控制膜浆的固含, 制备固含量为 20%, 25%, 30%, 35%, 40% 的氧化铝膜浆。对比不同膜浆固含下的粘度, 可以发现随着固含的增加, 浆料的粘度发生变化。前段缓慢增加, 后段加速增加。固含较低时, 粉体之间的相互作用较弱, 具有较小粘度。喷涂浆料无法在支撑体表面形成明显的膜层。随着固含的增加, 即粉体含量相对较高, 粉体与粉体之间距离较小, 粘度增加, 可以在支撑体表面形成明显的膜层, 无明显的浆料渗漏现象^[18]。固含量超过 35% 时, 粘度增加变快, 严重影响膜层的均匀性。

又对膜浆固含为 25% 与 35% 进行了不同增重下的对比, 表中列出不同固含下, 增重与孔径的数

据。控制单面增重在 0.5% 左右, 当固含为 25% 时, 焙烧后增重在 0.2%~0.3% 之间, 孔径 110nm 以上; 当固含为 35% 时, 焙烧后增重在 0.4%~0.6% 之间, 孔径在 90nm 左右。对膜浆固含 25%, 提高单面增重在 0.7%, 焙烧后增重可达到 0.4%~0.6%, 孔径也能在 90nm 左右。结合膜浆粘度与固含关系, 将固含控制在 35% 时, 能得到较小孔径。

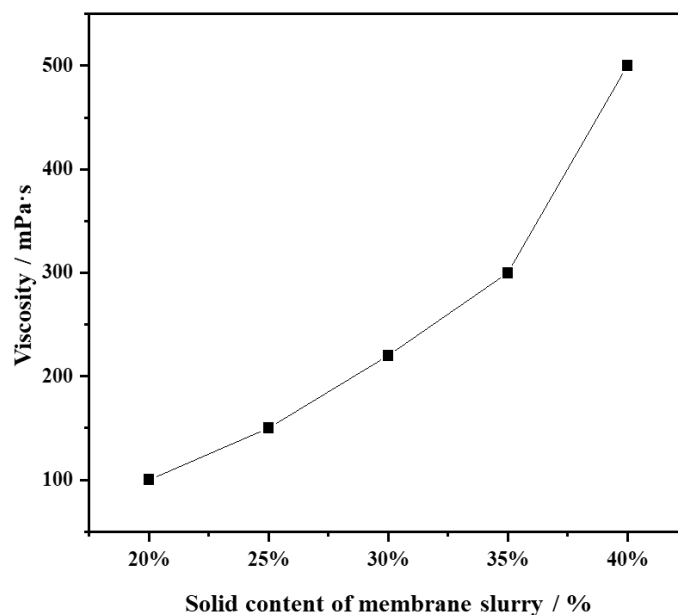


图 7 不同固含量膜浆的粘度

Fig.7 Viscosity of membrane slurries with different solid contents

表 3 固含与增重、孔径的关系

Table3 Relationship between solid content and weight gain, pore size

Solid content of membrane slurry/%	Single sided weight gain /%	Double sided weight gain /%	Weight gain after Calcination /%	Average pore diameter /nm
25	0.55	1.13	0.24	111
	0.53	1.02	0.23	133
	0.49	1.02	0.25	114
	0.55	1.12	0.27	115
25	0.67	1.22	0.62	90
	0.77	1.47	0.61	91
	0.74	1.37	0.59	89
	0.75	1.26	0.54	95
	0.74	1.32	0.48	92
35	0.55	1.11	0.41	93
	0.57	1.12	0.40	95
	0.53	1.05	0.58	89
	0.51	1.01	0.61	91
	0.55	1.11	0.41	93

3 结论

以喷涂法在膜板支撑体上制备分离膜层, 厚度, 孔径等均会对水通量产生影响。考察了烧成温度, 喷涂增重, 氧化铝膜浆固含等因素。结果表明, 烧成温度为 1060℃, 固含为 35%, 焙烧后喷涂增重在 0.4%~0.6% 之间, 样品的综合性能达到最优, 陶瓷平板膜的孔径在 90nm 左右, 水通量在 0.3MMH。

参考文献

- [1] 刘江超, 王丹. 膜分离技术综述 [J]. 当代化工研究, 2023, (03): 16-18.
- [2] 李欢. 膜分离技术及其应用 [J]. 化工管理, 2022, (33): 50-53.
- [3] 韩依飏. 浅析膜分离技术的发展与挑战 [J]. 天津化工, 2023, 37(01): 5-8.
- [4] 王懿鹏. 膜分离技术开发进展及其在制浆造纸废水处理中的应用 [J]. 中华纸业, 2023, 44(Z2): 98-100.
- [5] 黄晓帆, 王雷, 朱跃钊. 陶瓷膜水处理技术应用与膜污染缓解研究进展 [J]. 现代化工, 2023, 43(07): 55-58.
- [6] 鞠伟澎, 张守彬, 张媛媛, 等. 平板陶瓷膜处理油田采出水运行控制优化及膜污染机理 [J]. 环境工程学报, 2023, 17(01): 95-102.
- [7] 杨文建, 郭庆, 段冬, 等. 陶瓷膜在饮用水处理中的应用与膜污染控制 [J]. 陶瓷, 2022,(01): 144-145+152.
- [8] 王跃超, 汪永清. 氧化铝平板陶瓷膜的制备 [J]. 江苏陶瓷, 2019, 52(06): 18-20.
- [9] 张伟, 樊震坤, 杨东亮, 等. Al_2O_3 平板陶瓷膜的工业化制备与应用展望 [J]. 净水技术, 2019, 38(S2): 6-10+59.
- [10] 孟广耀, 陈初升, 刘卫, 等. 陶瓷膜分离技术发展 30 年回顾与展望 [J]. 膜科学与技术, 2011, 31(03): 86-95.
- [11] 张诗洋, 单历元, 廖松义, 等. 陶瓷膜在废水处理领域中的研究进展 [J]. 工业水处理, 2021, 41(04): 31-36.
- [12] 代晋国, 秦玉兰, 高明河, 等. 平板陶瓷膜在污水处理中的应用 [J]. 中国环保产业, 2018, (03): 54-57.
- [13] 张玉, 张春霞, 汪斌, 等. 新型膜分离技术在污水处理中的应用 [J]. 节能与环保, 2019, (04): 100-101.
- [14] 唐钰栋, 薛友祥, 赵世凯, 等. 水处理用陶瓷平板膜制备 [J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39(05): 362-368.
- [15] 赵世凯, 宋涛, 丁春艳, 等. 提拉浸渍用氧化铝陶瓷平板膜烧制工艺研究 [J]. 现代技术陶瓷, 2022, 43(02): 110-117.
- [16] 陈立侃. 氧化铝陶瓷微滤膜的喷涂制备 [D]; 华南理工大学, 2019.
- [17] 赵亚辉, 胡志伟, 王一鸣, 等. 喷涂-浸涂结合法制备高渗透通量平板陶瓷超滤膜 [J]. 膜科学与技术, 2019, 39(06): 16-20.
- [18] 赵亚辉. 高性能超薄平板陶瓷膜的制备及其油水分离应用研究 [D]; 景德镇陶瓷大学, 2020.