

陶瓷膜材料烧结技术研究进展

刘学文^{1,2}, 郑经堂¹, 李长海², 吴明铂¹, 贾冬梅², 李跃金², 商希礼²

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555;

2. 滨州学院 山东省工业污水资源化工程技术研究中心, 山东 滨州 256603)

摘要:综述了国内陶瓷膜材料烧结技术研究进展,着重介绍了陶瓷膜材料烧结技术在优化烧结原料、降低烧结温度、优化烧结制度和研究烧结机理等方面的进展,并指出了今后陶瓷膜材料烧结技术的研究重点。

关键词:膜分离;烧结技术;陶瓷膜

中图分类号: TQ 174.6

文献标识码: A

文章编号: 1672-5425(2014)05-0007-03

1 引言

固相膜分离技术中用到的无机膜包括陶瓷膜、金属膜、合金膜、玻璃膜等,主要用于高酸碱度、高温等分离过程,约占全世界膜消费量的20%。其中的陶瓷膜具有如下特点:(1)化学稳定性好,耐有机溶剂和强酸强碱,不发生微生物降解;(2)热稳定性好,在1000℃高温下仍可安全使用;(3)不易老化,使用寿命长;(4)强度高,可在高压下操作,易通过高压、反冲清洗、蒸汽灭菌等方式再生,已成为近年的研究热点^[1-2],其应用进展也很快,已占无机膜应用总量的80%。

目前,陶瓷膜多以烧结工艺制成,制备技术不够理想,存在加工成本高、质脆易碎、单位体积装填面积小、有缺陷需反复修复等不足,需要深入研究并加以完善,以进一步促进陶瓷膜的推广应用。作者在此综述了国内陶瓷膜材料烧结技术的研究进展。

2 陶瓷膜材料烧结技术的研究进展

我国用于现代化工业生产的陶瓷烧结技术报道较早的是:莫金垣等^[3]报道的用于电极敏感膜的陶瓷烧结技术;刘瑞斌等^[4]报道的热释电陶瓷“夹板”烧结技术;曾宇平等^[5]报道的复相陶瓷烧结技术。截止到20世纪末,先后有华南理工大学、五邑大学、南京工业大学、华

中科技大学、华东理工大学、中国科技大学、南昌大学、北京化工大学、天津大学、大连理工大学等十余家科研院所开展了用于过滤分离的陶瓷烧结技术研究,经过近20年的发展,已在优化烧结原料、降低烧结温度、优化烧结制度和研究烧结机理等方面取得显著进展。

2.1 烧结原料

陶瓷膜烧结所用原料种类较多,最初使用高纯度氧化铝、氧化钛、氧化硅或氧化锆,最高烧结温度很高。后多采用人工掺杂原料或天然的混合物原料,以降低烧结温度。

范益群等^[6]将TiO₂粉体分散到TiO₂溶胶中作为制膜液,在多孔金属支撑体表面制备陶瓷膜,实现了小粒径溶胶粒子对大粒径氧化钛颗粒的烧结促进作用,在850℃下烧结可得到完整的陶瓷膜。膜层厚度约17μm,平均孔径0.31μm,孔径分布较窄且膜层表面完整无缺陷,制备过程节能效果显著。

周邢等^[7]以孔径200nm的多通道ZrO₂膜为底膜,采用湿化学法制备ZrO₂超滤膜,颗粒粒径降至100nm以下,烧结温度低至600℃,制备的ZrO₂超滤膜完整无缺陷,孔径小于20nm、厚度为2~3μm。

韩火年等^[8]向Al₂O₃粉体中加入12%(质量分数)的纳米SiO₂,在1550℃下烧结得到开孔率达40.21%、纯水通量高、爆破压力达3.40MPa、耐酸碱性能良好的

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21376268,21176260,51172285,20876176,51372277,21276027),重点基础研究发展计划项目(2011CB605703),中央高校基本科研业务费专项资金(13CX06038A,14CX02060A),山东省自然科学基金资助项目(ZR2010BL028),山东省科技发展计划项目(2011GSF11713),滨州市科技发展计划项目(2010)

收稿日期:2013-11-24

作者简介:刘学文(1973-),男,山东滨州人,博士研究生,研究方向:无机膜材料及水处理技术,E-mail:bzxyliu@163.com;通讯作者:

郑经堂,教授,博士生导师,E-mail:jtzhang@163.com,吴明铂,副教授,E-mail:wmbpeter@yahoo.com.cn.

陶瓷支撑体。

汪永清等^[9]以 α -Al₂O₃ 微粉(平均粒径为 1.5 μ m) 为原料,掺杂部分苏州土,采用浸浆法在 Al₂O₃ 陶瓷支撑体上制备微滤膜,最佳配方下的最佳制膜工艺条件为:浸渍时间 60 s、烧结温度 1 250 $^{\circ}$ C,所得微滤膜厚度为 20~25 μ m 且均匀无缺陷。

2.2 烧结温度

烧结过程一般包括升温、保温和控制降温等步骤,但因技术保护原因公开报道较少。最高烧结温度是陶瓷膜材料烧结的核心参数之一。初步研究表明:高纯度 α -Al₂O₃ 粉体的烧结温度需达到 1 700 $^{\circ}$ C 以上^[10-11], ZrO₂ 陶瓷膜的烧结温度需达到 850 $^{\circ}$ C^[12], TiO₂ 陶瓷膜的烧结温度需达到 1 250 $^{\circ}$ C^[13], SiO₂ 陶瓷膜的烧结温度需达到 500 $^{\circ}$ C^[14]。

漆虹等^[15]将平均粒径为 0.56 μ m 的 Al₂O₃ 配制成固相含量为 10% 的悬浮液,通过调节其流变性能,采用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,可在烧结温度为 1 100 $^{\circ}$ C 时完成烧结,且其渗透通量高于具有均匀孔结构的支撑体。

邱鸣慧等^[16]以 TiO₂ 纳米纤维为原料,采用浸浆法在多孔 α -Al₂O₃ 支撑体上制备 TiO₂ 膜,通过在纤维层中加入 TiO₂ 溶胶促进烧结,在烧结温度为 480 $^{\circ}$ C 时得到了双层结构明显的 TiO₂ 超滤膜。

2.3 烧结制度

烧结制度直接决定着陶瓷材料的烧结成功与否,不合理的烧结制度将导致成品的裂缝和其它瑕疵,是多孔陶瓷膜性能的决定性因素,主要包括烧结温度梯度、升降温速度、保温时间等参数。

李健生等^[17]在 200 目的 α -Al₂O₃ 粉体中加入高岭土、粘结剂和水,经炼泥、陈化、成型、干燥后获得多通道支撑体,对烧结制度的研究表明:在 1 450 $^{\circ}$ C 下保温 2 h 制备的多通道陶瓷膜支撑体各项性能最优。

张红宇^[18]、谷磊^[19]研究发现,在 α -Al₂O₃ 粉体中加入造孔剂、烧结助剂后,以合适的速度升温,然后在 1 300 $^{\circ}$ C 烧结并保温 2 h,可制得高质量的多孔陶瓷支撑体。

汪永清等^[9]在 α -Al₂O₃ 粉体中加入苏州土,烧结温度为 1 250 $^{\circ}$ C,也强调了保温 2 h 的重要作用。

王哲^[20]较详尽地研究了由 230~260 目 α -Al₂O₃ 干压成型的支撑体的烧结制度,认为以 2 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹ 的速度升温至 700 $^{\circ}$ C 并保温 8 h,再以 5 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹ 的速度升温至 1 300 $^{\circ}$ C 并保温 2 h 为最优。

2.4 烧结机理

王焕庭等^[21]以 α -Al₂O₃ 为多孔陶瓷主体原料,研究

了烧结制度对其性能的影响后认为:在所进行实验的烧结温度下,陶瓷管均具有较高的气孔率(开孔率 > 42%),且随着烧结温度的提高,样品开孔率下降、闭孔率基本保持稳定,原因在于烧结过程中颗粒间以颈部结合形成的孔隙大部分为开孔,烧结温度高时,粒界间的气孔通过粒间表面扩散和体扩散而排出,而烧结封闭在粒内的闭气孔只能通过体扩散排出到开孔中。因此,较快的粒间扩散导致开孔率下降较快,而基于体扩散的闭孔变化则很小。

徐南平^[2]较详细地论述了粉体颗粒的烧结成膜机理,从米制特性和拓扑特性等几何角度分析烧结体显微组织的孔洞-固相结构形成,描述烧结过程的变化规律(即制膜过程中粉末颗粒的表面迁移规律和内部原子的迁移规律),基本实现了烧结过程的定量描述,可用于指导陶瓷材料烧结过程的优化。

果世驹^[22]的粉体烧结专著中也有类似阐述。

3 结语

迄今为止,陶瓷膜烧结技术距离理论化、量化描述尚有差距,这表明无机烧结陶瓷膜材料尚有较大提升空间,今后研究中应重点关注下述问题:

(1) 继续提高陶瓷膜材料的孔隙率及分离精度,更好地满足工业化需求,使其在液、气等多个分离领域实现高效分离^[23]。

(2) 优化材料组分或配比,综合利用无机、有机材料的不同优势,实现烧结体表面性质的调控,降低制备成本的同时拓展其应用领域。

(3) 明确烧结机理和规律,定量预测陶瓷烧结体的孔道空间变化行为,以解决工程放大及成本问题。

参考文献:

- [1] 崔佳,王鹤立,龙佳. 无机陶瓷膜在水处理中的研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(2): 13-16.
- [2] 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: 1-3.
- [3] 莫金垣,区兆文,汤凤庆,等. 铅离子选择电极的硫属陶瓷膜的新制法及应用[J]. 化学世界, 1982, (12): 350-353.
- [4] 刘瑞斌,翟翠凤,林盛卫,等. 流延热释电陶瓷单层薄膜烧结工艺与膜片性能[J]. 无机材料学报, 1994, 9(3): 375-378.
- [5] 曾宇平,江东亮,谭寿洪,等. 层状 Al₂O₃-TiC 复相陶瓷的制备与性能[J]. 无机材料学报, 1997, (6): 802-808.
- [6] 范益群,卢军,徐南平. 改进浸浆法制备氧化钛/多孔钛复合微滤膜[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(3): 205-209.
- [7] 周邢,邱鸣慧,范益群. 湿化学法制备多通道 ZrO₂ 超滤膜[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2011, 33(3): 78-81.
- [8] 韩火年,李强,洪昱斌,等. 莫来石-刚玉多孔陶瓷膜支撑体的制备[J]. 功能材料, 2011, 42(3): 425-428, 431.
- [9] 汪永清,叶丹. α -Al₂O₃ 管式微滤膜的制备工艺研究[C]. 唐山: 中国

硅酸盐学会陶瓷分会 2010 年学术年会, 2010.

- [10] 罗儒显. 无机微孔基质膜的研制及表征[D]. 广州: 华南理工大学, 1995.
- [11] 黄培, 徐南平, 时钧. 粒子烧结法制备氧化铝微滤膜[J]. 水处理技术, 1996, 22(3): 129-133.
- [12] ANDRE L, JEAN-PAUL F, CHRISTIAN G, et al. New inorganic ultrafiltration membranes: Titania and zirconia membranes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(2): 257-261.
- [13] 马维, 曾凡苏, 陈志, 等. TiO_2 多孔陶瓷膜支撑体的制备与表征[J]. 机械, 2011, 38(9): 65-68.
- [14] 田茂东, 王立秋, 张守臣, 等. 用溶胶凝胶法在烧结多孔金属基体上附载 SiO_2 膜[J]. 大连理工大学学报, 1999, 39(1): 49-52.
- [15] 漆虹, 江晓骆, 李世大, 等. 具有梯度孔结构多孔陶瓷膜支撑体的制备[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 239-245.
- [16] 邱鸣慧, 范苏, 蔡媛媛, 等. 基于 TiO_2 纳米纤维制备高性能陶瓷超滤膜[C]. 北京: 第四届中国膜科学与技术报告会, 2010.
- [17] 李健生, 成岳, 顾志明, 等. 多通道陶瓷膜支撑体烧成制度的探讨[J]. 中国陶瓷工业, 2003, 10(5): 9-11.
- [18] 张红宇. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔陶瓷无机膜支撑体及涂层研究[D]. 太原: 中北大学, 2006.
- [19] 谷磊. 多孔氧化铝陶瓷膜支撑体的制备与表征[D]. 太原: 中北大学, 2007.
- [20] 王哲. 面向水处理的氧化铝多孔膜支撑体的制备及影响因素研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [21] 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, 2011, 31(1): 48-53.
- [22] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 3.
- [23] 范益群, 漆虹, 徐南平. 多孔陶瓷膜制备技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 107-115.

Research Progress of Sintering Technology of Ceramic Membrane Materials

LIU Xue-wen^{1,2}, ZHENG Jing-tang¹, LI Chang-hai², WU Ming-bo¹, JIA Dong-mei², LI Yue-jin², SHANG Xi-li²
(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China; 2. Engineering Research Center for Industrial Waste Water Reclamation of Shandong Province, Binzhou University, Binzhou 256603, China)

Abstract: The domestic research progress of sintering technology of ceramic membrane materials are reviewed. The optimization of sintering raw material, the decreasing of sintering temperature, the optimization of sintering mode and the sintering mechanism are introduced in detail. The key points in the future research are put forward.

Keywords: membrane separation; sintering technology; ceramic membrane

(上接第 6 页)

Research Progress on Bioactivities and Structure-Activity Relationships of Benzothiazole Derivatives

WU Xiang-long¹, LI Hai-liang¹, LU Na², NIU Yin-bo¹, LI Chen-rui¹, MEI Qi-bing¹
(1. Key Laboratory for Space Bioscience and Biotechnology, School of Life, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. CSPC Zhongqi Pharmaceutical Technology (Shijiazhuang) Co., Ltd., Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: Many bioactivities of benzothiazole derivatives have been reported such as anti-tumor, antibacterial, anti-inflammatory, analgesia, anti-tuberculosis, and so on. In this article, research progress on bioactivities and structure-activity relationships of the benzothiazole derivatives are reviewed, which can serve as a reference for synthesizing novel benzothiazole derivatives.

Keywords: benzothiazole derivatives; bioactivity; structure-activity relationship; heterocyclic compound