



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102091534 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 03

(21) 申请号 201010596734. 2

审查员 王文娟

(22) 申请日 2010. 12. 21

(73) 专利权人 中国人民解放军军事医学科学院
卫生装备研究所

地址 300161 天津市河东区万东路 106 号

(72) 发明人 邓橙 朱孟府 游秀东 宿红波
陈平

(74) 专利代理机构 天津市三利专利商标代理有
限公司 12107

代理人 闫俊芬

(51) Int. Cl.

B01D 71/02 (2006. 01)

B01D 67/00 (2006. 01)

C02F 1/44 (2006. 01)

C02F 1/50 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种荷正电微孔陶瓷膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种能够分离去除病毒且带有正电荷的微孔陶瓷膜及其制备方法。本发明一种带正电荷的微孔陶瓷膜,由陶瓷膜基体以及分散于陶瓷膜基体中的无机荷正电材料组成,微孔陶瓷膜孔径尺寸为 $0.2\sim 50\mu\text{m}$,孔隙率为 $20\sim 80\%$ 。本发明带有正电荷的微孔陶瓷膜制备方法,首先分别制备出无机悬浮浆料和陶瓷膜基体,然后用陶瓷膜基体浸渍悬浮浆料,取出后烘干、烧成即获得荷正电微孔陶瓷膜。本发明提供的荷正电陶瓷膜的制备过程简单,陶瓷膜性能优异,可以充分利用现有的陶瓷膜生产设备和工艺,成本低,易于实现大规模生产,适用范围广。

1. 一种带正电荷的微孔陶瓷膜制备方法,其特征在于,按照下述步骤进行:

a. 制备无机悬浮浆料

将金属盐类化合物的水溶液加入带搅拌的反应器中,控制溶液中金属离子的摩尔浓度为 $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$,加热至 $40 \sim 80^\circ\text{C}$,在剧烈搅拌的条件下缓慢加入摩尔浓度为 $0.1 \sim 3 \text{ mol/L}$ 的无机碱溶液进行反应 $0.5 \sim 2\text{h}$,获得悬浮浆料;所述金属盐类化合物为氯化钇、硝酸钇、硝酸锆、硫酸锆或氯化锆;

b. 制备陶瓷膜基体

按重量比陶瓷粉体:添加剂 = $0.6 \sim 0.95:0.05 \sim 0.4$ 配料,进行机械研磨 $10 \sim 60\text{min}$,将混合物料置于模具中压制成型,脱模形成陶瓷膜坯,然后置于烘箱中 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥 $2 \sim 6\text{h}$,再于马弗炉中 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 烧结 $1 \sim 5\text{h}$,冷却后即得到陶瓷膜基体;

c. 制备荷正电陶瓷膜

将步骤(b)获得的陶瓷膜基体浸渍到步骤(a)制得的悬浮浆料中,然后取出置于烘箱中于室温 $\sim 80^\circ\text{C}$ 烘干 $2 \sim 8\text{h}$,再于马弗炉中 $450 \sim 700^\circ\text{C}$ 烧结 $1 \sim 5\text{h}$,冷却后即获得荷正电微孔陶瓷膜。

2. 根据权利要求1所述的带正电荷的微孔陶瓷膜制备方法,其特征在于,所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾或氨水。

3. 根据权利要求1所述的带正电荷的微孔陶瓷膜制备方法,其特征在于,所述陶瓷粉体为氧化铝、氧化硅、碳化硅、氮化硅、硅藻土或它们的混合物。

4. 根据权利要求1所述的带正电荷的微孔陶瓷膜制备方法,其特征在于,所述添加剂为聚乙烯醇、乙二醇、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛或它们的混合物。

一种荷正电微孔陶瓷膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能性陶瓷膜技术领域,具体涉及一种带正电荷的微孔陶瓷膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 与有机膜相比,无机陶瓷膜具有稳定性好,能耐高温、耐腐蚀、耐有机溶剂、耐微生物侵蚀;机械强度大,耐压耐磨性好;可进行蒸汽消毒杀菌,清洗再生方便等优点,可用于气体分离、液体分离净化和膜反应器,在食品工业、制药与生物工程、化学与石油化工工业以及环境保护等领域均有广泛的应用。

[0003] 目前,在国内外研究和应用十分活跃的是用 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 等材料制备的陶瓷膜。Darcovich等(J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82(8):2073)通过对浆料的沉降分离法制备出直径45mm,厚3.3mm的薄片状 α -氧化铝陶瓷膜。Nijmeijer等(Am. Ceram. Soc. Bull., 1998, 77(4):95)利用离心法制备出长13cm,直径16mm的 α -氧化铝陶瓷膜管,该膜管中的孔径沿径向梯度变化,在水处理过程中不易形成膜孔淤塞,并且截留下的污染物停留在控制层表面,容易清洗,经机械清洗后截流率和通量可近100%恢复。Jinlu Wu等(J. Hazard. Mater., 2005, 127(1):196)研究了对天然硅藻土进行改性,并用于市政废水二次处理后流出液的深度处理,发现使用改性硅藻土可使各种污染物达到直接排放标准。中国专利95102519.8、00117221.2采用熔膜离心工艺制备出孔径沿径向呈梯度分布、控制层孔径均匀为 $0.15\mu m$ 的硅藻土梯度陶瓷膜,水中细菌去除率达到100%。薛友祥等(现代技术陶瓷, 1999, 3:10)研制的孔径为 $4.3\mu m$ 的微孔陶瓷,对大肠杆菌数为31500 CFU/ml,大肠杆菌噬菌体 f_2 小于230 PFU/ml的原水处理后,得到的处理水水质也优于国家饮用水标准。黄肖容等(膜科学与技术, 2003, 23(6):69)用热CVD法在氧化铝膜陶瓷基体上沉积形成了一层氧化锌膜,负载氧化锌膜的高纯氧化铝膜管具有良好的抑制细菌繁殖的作用。Vadym Bakumova等(J. Eur. Ceram. Soc., 2007, 27:328)成功地将纳米银分散到硅氮晶胞中合成新型陶瓷抗菌材料nc-Ag/SiN,并验证了其在大肠杆菌和金黄葡萄球菌具有很好的杀灭效果。中国专利02111800.0采用溶胶-凝胶工艺制备出 TiO_2 陶瓷膜,该膜在高温下性质稳定,具有良好的光催化降解性能。Peter K. Stoimenov等(Langmuir, 2002, 18:6679)在陶瓷膜中添加纳米MgO颗粒,使该膜具有良好的杀菌性能。

[0004] 上述研究结果表明普通的陶瓷滤膜对水中微小粒子、大的胶体粒子和细菌的分离非常有效,但是在滤除水中病毒方面存在严重不足,这是因为陶瓷滤膜的孔径大多在 $0.1\mu m$ 以上,而病毒的体积更小,一般小于 $0.1\mu m$,因此普通陶瓷滤膜对病毒没有分离截留作用,这极大地限制了陶瓷膜在许多领域的应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种能够分离去除病毒且带有正电荷的微孔陶瓷膜及其制备方法。

[0006] 本发明的技术方案是提供一种带正电荷的微孔陶瓷膜,其特征在于,由陶瓷膜基体以及分散于陶瓷膜基体中的无机荷正电材料组成,微孔陶瓷膜孔径尺寸为 $0.2\sim 50\ \mu\text{m}$,孔隙率为 $20\sim 80\%$ 。

[0007] 本发明带有正电荷的微孔陶瓷膜制备方法,首先分别制备出无机悬浮浆料和陶瓷膜基体,然后用陶瓷膜基体浸渍悬浮浆料,取出后烘干、烧成即获得荷正电微孔陶瓷膜;具体步骤如下:

[0008] (1) 制备无机悬浮浆料

[0009] 将金属盐类化合物的水溶液加入带搅拌的反应器中,控制溶液中金属离子的摩尔浓度为 $0.1\sim 2\text{mol/L}$,加热至 $40\sim 80^\circ\text{C}$,在剧烈搅拌的条件下缓慢加入摩尔浓度为 $0.1\sim 3\text{mol/L}$ 的无机碱溶液进行反应 $0.5\sim 2\text{h}$,获得悬浮浆料;

[0010] (2) 制备陶瓷膜基体

[0011] 按重量比陶瓷粉体:添加剂 = $0.6\sim 0.95:0.05\sim 0.4$ 配料,进行机械研磨 $10\sim 60\text{min}$,将混合物料置于模具中压制成型,脱模形成陶瓷膜坯,然后置于烘箱中 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥 $2\sim 6\text{h}$,再于马弗炉中 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 烧结 $1\sim 5\text{h}$,冷却后即得到陶瓷膜基体;

[0012] (3) 制备荷正电陶瓷膜

[0013] 将步骤(2)获得的陶瓷膜基体浸渍到步骤(1)制得的悬浮浆料中,然后取出置于烘箱中于室温 $\sim 80^\circ\text{C}$ 烘干 $2\sim 8\text{h}$,再于马弗炉中 $450\sim 700^\circ\text{C}$ 烧成 $1\sim 5\text{h}$,冷却后即获得荷正电微孔陶瓷膜。

[0014] 所述金属盐类化合物包括氯化钇、硝酸钇、硝酸锆、硫酸锆或氯化锆等;

[0015] 所述无机碱包括氢氧化钠、氢氧化钾或氨水等。

[0016] 所述搅拌为高速机械搅拌、磁力搅拌或超声波分散搅拌。

[0017] 所述陶瓷粉体为氧化铝、氧化硅、碳化硅、氮化硅、硅藻土或它们的混合物。

[0018] 所述添加剂为聚乙烯醇、乙二醇、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛或它们的混合物。

[0019] 本发明的原理是:在自然界中大多数细菌、病毒带负电,而 Y_2O_3 、 ZrO_2 等金属氧化物带正电,通过在陶瓷膜基体中引入荷正电的金属氧化物颗粒获得荷正电陶瓷膜,利用荷正电陶瓷膜所带正电荷与带负电荷的病毒之间的静电吸附作用,从而对病毒进行分离。

[0020] 本发明制备的荷正电微孔陶瓷膜孔径尺寸为 $0.2\sim 50\ \mu\text{m}$,孔隙率为 $20\sim 80\%$,表面带有较强正电荷,通过正负电荷的相互吸引作用可以分离去除带负电性的细菌、病毒等微生物,其对细菌内毒素的去除率 $> 99.9\%$ (细菌内毒素去除率实验以含天然细菌内毒素的自来水 1L 为原水,以 150mL/min 流速通过直径 35mm 、孔径 $0.8\ \mu\text{m}$ 的平板陶瓷膜,测定过滤前后水中细菌内毒素含量计算去除率。),对大肠杆菌和大肠杆菌噬菌体 f_2 去除率分别 $> 99.99\%$ 和 $> 99.9\%$ (大肠杆菌去除率实验取大肠杆菌菌种 8099 制成菌悬液,然后配制成浓度为 10^4 CFU/L 大肠杆菌水样 1L,用直径 35mm 、孔径 $0.8\ \mu\text{m}$ 的平板陶瓷膜在 -70kPa 压力下过滤此水样,根据过滤前后水中大肠杆菌数量计算去除率;大肠杆菌噬菌体 f_2 去除率实验用灭菌生理盐水配制含量为 10^5 PFU/ml 大肠杆菌噬菌体 f_2 水样 1L,用直径 35mm 、孔径 $0.8\ \mu\text{m}$ 的平板陶瓷膜在 -70kPa 压力下过滤此水样,根据过滤前后水中大肠杆菌噬菌体 f_2 数量计算去除率。)。用此方法制备的荷正电陶瓷膜可用于水或空气中病毒的分离净化,病毒的浓缩、采样、分析及检测等应用领域。

[0021] 本发明的有益效果：

[0022] 通常中性陶瓷膜主要利用“筛分”原理来分离溶质，膜允许比其孔径小的组分通过而截留比其孔径大或者与孔径大小相当的组分。然而，对于荷电陶瓷膜而言，除了基于孔径大小的物理筛分之外，可以根据电荷的静电吸附和排斥作用来分离组分，这就使得用大孔径膜吸附分离较小粒径的组分成为可能，并且可以使粒径相当而荷电性能不同的组分得以分离。这其中最重要的一个应用是通过荷正电陶瓷膜所带正电荷与带负电荷的病毒之间的静电吸引作用分离及去除病毒。

[0023] 荷正电陶瓷膜吸附病毒，不会造成目标产物的流失、降解或失活，不增加目标产物中的杂质，因此荷正电陶瓷膜是一种优异的病毒吸附分离材料。与传统的病毒分离方法相比，通过荷电陶瓷膜的电吸附作用吸附分离病毒具有工艺简单、使用安全、吸附分离效果好等特点，在水处理、空气净化等方面具有很好的应用前景。

[0024] 本发明提供的荷正电陶瓷膜的制备过程简单，陶瓷膜性能优异，可以充分利用现有的陶瓷膜生产设备和工艺，成本低，易于实现大规模生产，适用范围广。

具体实施方式

[0025] 实施例 1

[0026] (1) 将 500ml 浓度为 0.1 mol/L 的氯化钇(YCl_3)水溶液加入带磁力搅拌的反应器中，加热至 50℃，在剧烈磁力搅拌的条件下缓慢加入 200ml 浓度为 0.8 mol/L 的氢氧化钠溶液进行反应 1h，获得纳米氢氧化钇悬浮浆料；

[0027] (2) 将 50g 氧化铝微粉和 3g 聚乙烯醇混合，进行机械研磨 30min，将混合物料置于模具中压制成型，脱模形成氧化铝陶瓷膜坯，然后置于烘箱中 120℃干燥 2h，再于马弗炉中 1200℃烧结 1h，冷却后即得到氧化铝陶瓷膜基体；

[0028] (3) 将步骤(2)获得的氧化铝陶瓷膜基体浸渍氢氧化钇悬浮浆料(1)，然后取出置于烘箱中于 80℃烘干 4h，再于马弗炉中 500℃烧成 2h，冷却后即获得荷正电微孔陶瓷膜。

[0029] 本实施例 1 制得的陶瓷膜平均孔径为 0.8 μm，孔隙率为 40%，其表面带有较强的正电荷，对细菌内毒素的去除率 > 99.9%，对大肠杆菌和大肠杆菌噬菌体 f_2 去除率分别 > 99.99% 和 > 99.9%。

[0030] 实施例 2

[0031] (1) 将 400ml 浓度为 0.5 mol/L 的硝酸钇($Y(NO_3)_3$)水溶液加入带机械搅拌的反应器中，加热至 60℃，在剧烈机械搅拌的条件下缓慢加入 300ml 浓度为 2 mol/L 的氢氧化钾溶液进行反应 0.5h，获得纳米氢氧化钇悬浮浆料；

[0032] (2) 将 40g 硅藻土微粉、4g 聚乙烯醇缩丁醛和 5g 聚乙二醇混合，进行机械研磨 60min，将混合物料置于模具中压制成型，脱模形成硅藻土陶瓷膜坯，然后置于烘箱中 100℃干燥 4h，再于马弗炉中 1000℃烧结 1h，冷却后即得到硅藻土陶瓷膜基体；

[0033] (3) 将步骤(2)获得的硅藻土陶瓷膜基体浸渍氢氧化钇悬浮浆料(1)，然后取出置于烘箱中于 70℃烘干 2h，再于马弗炉中 450℃烧成 3h，冷却后即获得荷正电微孔陶瓷膜。

[0034] 实施例 3

[0035] (1) 将 300ml 浓度为 0.2 mol/L 的硝酸锆($Zr(NO_3)_4$)水溶液加入带机械搅拌的反应器中，加热至 70℃，在剧烈机械搅拌的条件下缓慢加入 200ml 浓度为 1.5 mol/L 的氢氧化

钠溶液进行反应 2h, 获得纳米氢氧化锆悬浮浆料;

[0036] (2) 将 20g 氧化硅微粉、30g 氧化铝微粉和 5g 羧甲基纤维素混合, 进行机械研磨 60min, 将混合物料置于模具中压制成型, 脱模形成复合基料陶瓷膜坯, 然后置于烘箱中 90℃干燥 2h, 再于马弗炉中 1300℃烧结 2h, 冷却后即得到复合陶瓷膜基体;

[0037] (3) 将步骤(2)获得的复合陶瓷膜基体浸渍氢氧化锆悬浮浆料(1), 然后取出置于烘箱中于 70℃烘干 3h, 再于马弗炉中 600℃烧成 2h, 冷却后即获得荷正电微孔陶瓷膜。

[0038] 实施例 4

[0039] (1) 将 500ml 浓度为 0.4 mol/L 的硫酸锆($Zr(SO_4)_2$)水溶液加入带磁力搅拌的反应器中, 加热至 80℃, 在剧烈磁力搅拌的条件下缓慢加入 400ml 浓度为 2.5 mol/L 的氢氧化钾溶液进行反应 1h, 获得纳米氢氧化钇悬浮浆料;

[0040] (2) 将 40g 氧化铝微粉和 10g 聚乙烯吡咯烷酮混合, 进行机械研磨 30min, 将混合物料置于模具中压制成型, 脱模形成氧化铝陶瓷膜坯, 然后置于烘箱中 100℃干燥 4h, 再于马弗炉中 1200℃烧结 2h, 冷却后即得到氧化铝陶瓷膜基体;

[0041] (3) 将步骤(2)获得的氧化铝陶瓷膜基体浸渍氢氧化锆悬浮浆料(1), 然后取出置于烘箱中于 80℃烘干 4h, 再于马弗炉中 650℃烧成 1h, 冷却后即获得荷正电微孔陶瓷膜。