



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104258737 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201410459495. 4

(22) 申请日 2014. 09. 10

(73) 专利权人 山东工业陶瓷研究设计院有限公司

地址 255000 山东省淄博市张店区柳泉路西
三巷 5 号

(72) 发明人 赵世凯 薛友祥 张鹤 穆晓艳
曹俊昌 张晓丽

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有
限公司 37212

代理人 马俊荣

(51) Int. Cl.

B01D 69/06(2006. 01)

B01D 71/02(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0151155 A1, 2003. 08. 14,

CN 102688700 A, 2012. 09. 26,

CN 103495346 A, 2014. 01. 08,

审查员 唐焕威

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法

(57) 摘要

本发明属于陶瓷膜技术领域,具体涉及一种大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,包括平板陶瓷支撑体的制备和分离膜层的制备。本发明采用纳米二氧化硅分散液包覆 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体,使得平板膜支撑体的烧结温度大大降低,降低产品的生产能耗,且支撑体的化学组成纯度较高,耐酸碱腐蚀性能好;在制备大尺寸薄壁平板膜过程中,能大大减少平板膜生坏在挤出、干燥、烧结过程中的变形,提高平板膜的成品率;分离膜层采用纳米硅溶胶修饰的陶瓷粉体粒子,将粒子表面圆润球形化,制备的分离膜层孔道光滑过滤阻力小,水通量可提高 30% 以上。

1. 一种大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,其特征在于步骤如下:

(1) 平板陶瓷支撑体的制备

①平板陶瓷支撑体由固体原料和液体原料制成,以重量百分数计,

固体原料:

α -氧化铝 80-90%

造孔剂 1-20%

粘结剂 2-10%

液体原料:

纳米二氧化硅分散液 5-40%

水 50-80%

润滑剂 1-15%

②陶瓷泥料的制备

首先将固体原料 α -氧化铝、造孔剂、粘结剂放入混料机中充分的混合均匀,然后将液体原料纳米二氧化硅分散液、水、润滑剂搅拌混合均匀,将混合好的粉状固体原料置入陶瓷捏合机中,以喷雾方式加入液体原料,进行充分的捏合,捏合后泥料置入真空练泥机练泥,相对真空度不低于 60%,泥料炼制 1-5 次,最后放入密闭容器中陈腐 24-48h;

③坯体的制备

平板陶瓷膜支撑体的成型采用挤出成型,挤出速度在 0.5-4m/min,挤出温度控制在 10-30℃;挤出成型模具外的接物台为平板结构,其平板表面设置大量孔洞,其孔道与平板挤出方向呈 10-60° 的夹角;

④坯体的干燥

将挤出的坯体放置在表面铺设纤维毡的多孔平板上,随后进入微波干燥炉干燥,干燥时间控制在 10-120min;

⑤坯体的烧结

将干燥好的坯体经切割后在高温梭式窑或辊道窑中烧成,在 1100-1300℃ 下烧结,保温时间 2-5h,烧结前将陶瓷平板坯体叠放一起多层烧结;

(2) 分离膜层的制备

①分离膜浆由如下重量百分数的原料制成:

陶瓷粉体粒子 10-40%

表面活性剂 0.1-5%

纳米硅溶胶 1-10%

水 20-80%

②分离膜层的制备

首先将陶瓷粉体粒子、表面活性剂、水按比例混合,球磨 1-3h,完成陶瓷粒子表面改性,随后加入纳米硅溶胶,通过充分控温搅拌,完成陶瓷粒子的修饰包裹,使分离膜浆中的陶瓷粒子表面圆润球形化;

③分离膜层的喷涂

以空气压缩机提供气源,喷枪距离平板陶瓷支撑体距离 10-20cm,空气喷涂气压控制在 0.15-0.5MPa,将分离膜浆均匀的喷涂在平板陶瓷支撑体表面;

④分离膜层的干燥

将喷涂好的平板陶瓷膜,放置室温干燥 24-48 小时,使膜层干燥完全;

⑤分离膜层的烧结

将干燥好的平板陶瓷膜放入高温梭式窑或辊道窑中烧成,烧成温度 1100-1300℃下烧结,保温时间 2-5h,烧结过程中将陶瓷平板坯体叠放一起多层烧结。

2. 根据权利要求 1 所述的大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的固体原料与液体原料的重量比为 4-7 :1。

3. 根据权利要求 1 所述的大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的 α -氧化铝的平均粒径为 1-100 μm 。

4. 根据权利要求 1 所述的大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的造孔剂为淀粉、石墨粉、木炭粉或活性炭粉中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述的大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的粘结剂为羧甲基纤维素、羟丙级纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺或糊精中的一种或几种。

6. 根据权利要求 1 所述的大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的润滑剂为甘油、硅油、聚酯或油酸中的一种或几种。

7. 根据权利要求 1 所述的大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述的陶瓷粉体粒子为氧化铝、氧化锆或氧化钛的一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述的表面活性剂为聚丙烯酸钠、聚丙烯酸氨或聚丙烯酸一种或几种。

大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷膜技术领域,具体涉及一种大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法。

背景技术

[0002] 膜生物反应器是一种综合了膜分离技术和微生物技术的高效污水处理设备。膜生物反应器中最核心的组件就是分离膜,目前分离膜按照材质大体分为有机分离膜和陶瓷分离膜。陶瓷膜相比有机膜具有耐高温、耐酸碱腐蚀、耐溶剂等特点,已经在工程领域实现了广泛的应用。板式陶瓷膜相比管式陶瓷膜和多通道陶瓷膜具有安装方便、过滤阻力小,性能好等特点,近年来,在国内外日益受到重视。

[0003] 中国专利 CN 102688700A 公开一种平板结构多孔陶瓷膜支撑体及其制备方法。该专利描述制备工艺为:选用 Al_2O_3 为骨料、PMMA 微球为造孔剂、羧甲基纤维素为粘结剂,经球磨混合后,真空炼泥,挤出成型,最终在 $1550^{\circ}C$ 高温下烧结 4h 制备出平板结构陶瓷膜支撑体,制品平均孔径为 $15\mu m$,孔隙率 50%。刘亚会等(板式陶瓷膜的制备及其分离性能研究 [D]. 西安:陕西科技大学,2012.) 选用氧化铝、高岭土、滑石、洪江土等为原料,采用模压成型工艺成型,烧结温度在 $1200^{\circ}C$ 保温 4h,制备出多孔的陶瓷膜支撑体。中国专利 CN 103623711A 公开一种中空平板结构过滤陶瓷膜元件制备方法。专利选用活性氢氧化铝 $600^{\circ}C$ 下煅烧后粉体作为原料,采用挤出工艺成型,在 $1100^{\circ}C - 1300^{\circ}C$ 的温度下烧结制备平板膜支撑体,膜层采用等离子喷涂工艺制备。

[0004] 综合现有专利、文献研究,可以发现平板陶瓷膜支撑体选用的原料多采用纯度高的原料制备,其支撑体耐酸碱性能较好,但是其烧结温度一般在 $1400^{\circ}C$ 以上,烧结温度高,能耗大;通过采用添加粘土、长石类等助溶剂方式,虽降低平板膜支撑体的烧结温度,但最终制品其耐酸、碱腐蚀能力较差,影响产品的使用寿命。同时对于大尺寸薄壁的平板膜支撑体在挤出、干燥、烧结过程中容易产生的变形等问题,各专利中都没有提出有效控制措施。涂覆分离膜层后的平板膜的水体过滤阻力增大,采用自身球形化的分离膜层骨料虽然能一定程度上减小膜层的过滤阻力但是其原料成本较高。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,降低了烧结温度,降低了产品的生产能耗,提高了产品的成品率。

[0006] 本发明所述的大尺寸薄壁中空平板陶瓷膜的制备方法,步骤如下:

[0007] (1) 平板陶瓷支撑体的制备

[0008] ①平板陶瓷支撑体由固体原料和液体原料制成,以重量百分数计,

[0009] 固体原料:

[0010] α -氧化铝 80-90%

[0011] 造孔剂 1-20%

- [0012] 粘结剂 2-10%
- [0013] 液体原料：
- [0014] 纳米二氧化硅分散液 5-40%
- [0015] 水 50-80%
- [0016] 润滑剂 1-15%

[0017] ②陶瓷泥料的制备

[0018] 首先将固体原料 α -氧化铝、造孔剂、粘结剂放入混料机中充分的混合均匀，然后将液体原料纳米二氧化硅分散液、水、润滑剂搅拌混合均匀，将混合好的粉状固体原料置入陶瓷捏合机中，以喷雾方式加入液体原料，进行充分的捏合，捏合后泥料置入真空练泥机练泥，相对真空度不低于 60%，泥料炼制 1-5 次，最后放入密闭容器中陈腐 24-48h；

[0019] ③坯体的制备

[0020] 平板陶瓷膜支撑体的成型采用挤出成型，挤出速度在 0.5-4m/min，挤出温度控制在 10-30℃；挤出成型模具外的接物台为平板结构其平板表面设置大量孔洞，其孔道与平板挤出方向呈 10-60° 的夹角；接物台通过管路与气泵相连使气泵中的气体均匀的从接物台上的孔洞排除，通过调节不同的气体压力使接物台与挤出的生坯表面形成一层气膜，这样在保证支撑体坯体与气托减少摩擦的同时施加给支撑体坯体沿挤出方向的推力，从而避免在大尺寸薄壁平板膜挤出过程中，长尺寸的软性的平板膜挤出力传导不通畅产生的支撑体生坯泥料堆积的问题；

[0021] ④坯体的干燥

[0022] 将挤出的坯体放置在表面铺设纤维毡的多孔平板上，随后进入微波干燥炉干燥，干燥时间控制在 10-120min；这样能避免生坯在干燥过程中，因水分排除不通畅和干燥收缩引起的变形问题；

[0023] ⑤坯体的烧结

[0024] 将干燥好的坯体经切割后在高温梭式窑或辊道窑中烧成，在 1100-1300℃ 下烧结，保温时间 2-5h；烧结前将陶瓷平板坯体叠放一起多层烧结，这样可以将坯体轻微的变形高温烧结过程中整形平整，快速烧成，避免坯体开裂；

[0025] (2) 分离膜层的制备

[0026] ①分离膜浆由如下重量百分数的原料制成：

[0027]

陶瓷粉体粒子	10-40%
表面活性剂	0.1-5%
纳米硅溶胶	1-10%
水	20-80%

[0028] ②分离膜层的制备

[0029] 首先将陶瓷粉体粒子、表面活性剂、水按比例混合，球磨 1-3h，完成陶瓷粒子表面改性，随后加入纳米硅溶胶，通过充分控温搅拌，完成陶瓷粒子的修饰包裹，使分离膜浆中的陶瓷粒子表面圆润球形化；

[0030] ③分离膜层的喷涂

[0031] 以空气压缩机提供气源,喷枪距离平板陶瓷支撑体距离 10-20cm,空气喷涂气压控制在 0.15-0.5MPa,将分离膜浆均匀的喷涂在平板陶瓷支撑体表面;

[0032] ④分离膜层的干燥

[0033] 将喷涂好的平板陶瓷膜,放置室温干燥 24-48 小时,使膜层干燥完全;

[0034] ⑤分离膜层的烧结

[0035] 将干燥好的平板陶瓷膜放入高温梭式窑或辊道窑中烧成,烧成温度 1100-1300℃ 下烧结,保温时间 2-5h,烧结过程中将陶瓷平板坯体叠放一起多层烧结。

[0036] 步骤 (1) 中所述的固体原料与液体原料的重量比为 4-7 :1。

[0037] 步骤 (1) 中所述的 α -氧化铝的平均粒径为 1-100 μm 。

[0038] 步骤 (1) 中所述的造孔剂为淀粉、石墨粉、木炭粉或活性炭粉中的一种或几种。

[0039] 步骤 (1) 中所述的粘结剂为羧甲基纤维素、羟丙级纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺或糊精中的一种或几种。

[0040] 步骤 (1) 中所述的润滑剂为甘油、硅油、聚酯或油酸中的一种或几种。

[0041] 步骤 (2) 中所述的陶瓷粉体粒子为氧化铝、氧化锆或氧化钛的一种或几种。

[0042] 步骤 (2) 中所述的表面活性剂为聚丙烯酸钠、聚丙烯酸氨或聚丙烯酸一种或几种。

[0043] 本发明制备的平板陶瓷膜是由平板陶瓷支撑体与分离膜层两部分构成。其中支撑体制备工艺以核壳结构氧化铝为原料,采用塑性挤出成型工艺成型,然后采用微波干燥工艺干燥,叠层烧结方式烧成。分离膜层制备工艺以纳米溶胶修饰的陶瓷粉体粒子为原料,制备分离膜浆,采用喷涂工艺成型,然后高温烧成。

[0044] 所述的核壳结构氧化铝粉体是采用纳米二氧化硅分散液包覆氧化铝粉体组合成的核壳结构,其中氧化铝粉体粒径在 1-100 微米。

[0045] 所述的纳米溶胶修饰的陶瓷粉体粒子是在分离层膜浆制备过程中首先加入陶瓷粉体粒子,随后加入表面改性剂,进行陶瓷粒子表面改性,随后加入纳米硅溶胶,通过充分控温搅拌,完成陶瓷粒子的修饰包裹,使陶瓷粒子表面圆润球形化。

[0046] 本发明与现有技术相比,具有如下有益效果:

[0047] 1、本发明采用纳米二氧化硅分散液包覆 α - Al_2O_3 粉体,使得平板膜支撑体的烧结温度大大降低,降低产品的生产能耗,且支撑体的化学组成纯度较高,耐酸碱腐蚀性能好。

[0048] 2、本发明在制备大尺寸薄壁平板膜过程中,能大大减少平板膜生坯在挤出、干燥、烧结过程中的变形,提高平板膜的成品率。

[0049] 3、分离膜层采用纳米硅溶胶修饰的陶瓷粉体粒子,将粒子表面圆润球形化,制备的分离膜层孔道光滑过滤阻力小,水通量可提高 30%以上。

具体实施方式

[0050] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。

[0051] 实施例 1

[0052] 本发明所述的平板膜其配比组成为:粒径为 2 μm α - Al_2O_3 粉体、淀粉、羧甲基纤维素以 80wt% :10wt% :10wt%的比例,固体原料总质量为 100kg;水、甘油、纳米二氧化硅分散液以 60wt% :5wt% :35wt%的重量比例,液体原料总质量为 25kg。

[0053] 上述两种原料固体、液体按照以 4 : 1 的重量比例混合。

[0054] 制备方法 : 将预混合好的粉体和液体原料混合并在捏合机捏合、练泥机中炼泥制成多孔陶瓷塑性泥料, 陈腐 24 小时。将陈腐好的泥料装入液压挤出机挤出成型, 挤出压力为 6MPa, 挤出速度为 3m/min, 挤出温度为 25℃, 挤出模具外的接物台上的孔道与挤出方向呈 45° 夹角。挤出的塑性生坯放置在上铺纤维毡的多孔平板上, 进入微波干燥炉干燥 1h。干燥完成的半成品叠放 5 层进入窑炉烧结, 烧结温度 1250℃, 保温 4h, 制成大尺寸薄壁平板膜。

[0055] 分离膜层制备 : α -Al₂O₃粉体粒径 D50 为 500nm, α -Al₂O₃、水以 40% : 51.8% 比例混合然后添加 0.2% 聚丙烯酸钠分散剂, 采用球磨方式混合 2h, 随后添加纳米硅溶胶 8%, 球磨 2h 后制备性能良好膜层浆料, 然后采用喷涂工艺在事先就效果表面处理的平板支撑体表面进行涂层。喷涂气体压力调整为 0.3MPa, 喷涂后增重质量控制在 100-400g, 膜层经干燥后 1200℃ 温度下烧成, 保温 2h, 制得平板膜产品。

[0056] 所得产品的气孔率为 40.2%, 平均孔径 0.15 μ m, 强度 22.4MPa, 水通量为 1.2m³/h · m²。

[0057] 实施例 2

[0058] 本发明所述的平板膜其配量组成为 : 固体原料 : 粒径为 20 μ m α -Al₂O₃粉体、木炭、糊精配比为 90wt% : 5wt% : 5wt%, 固体原料总质量为 120kg ; 液体原料 : 水、油酸、纳米二氧化硅分散液配比为 80wt% : 15wt% : 5wt%, 液体原料总质量为 20kg。

[0059] 上述两种原料固体、液体按照 6:1 的重量比例混合。

[0060] 制备方法 : 将预混合好的粉体和液体原料混合并在捏合机中捏合、练泥机中炼泥制成多孔陶瓷塑性泥料, 陈腐 30 小时。将陈腐好的泥料装入液压挤出机挤出成型, 挤出压力为 5MPa, 挤出速度为 2m/min, 挤出温度为 25℃, 挤出模具外的接物台上的孔道与挤出方向呈 30° 夹角。挤出的塑性生坯放置在铺有纤维毡的多孔平板上, 进入微波干燥炉干燥 1h。干燥完成的半成品经切割后叠放 5 层进入窑炉烧结, 烧结温度 1250℃, 保温 4h, 制成大尺寸薄壁平板膜。

[0061] 分离膜层制备 : TiO₂粉体粒径 D50 = 2 μ m, TiO₂粉体、水以 34% : 64% 比例混合然后添加 1% 聚丙烯酸钠分散剂, 采用球磨方式混合 2h, 随后添加纳米硅溶胶 1%, 球磨 2h 后制备性能良好膜层浆料, 空气喷涂在支撑体上, 空气喷涂压力调整为 0.3MPa。干燥 24h 后, 1250℃ 烧结 2h, 制得平板膜产品。

[0062] 所得产品的气孔率为 43.2%, 平均孔径 0.7 μ m, 强度 20.8MPa, 水通量为 1.6m³/h · m²。

[0063] 实施例 3

[0064] 本发明所述的平板膜其配量组成为 : 粒径为 100 μ m α -Al₂O₃粉体、活性炭、羟丙级纤维素以 85wt% : 7wt% : 8wt% 的重量比例, 固体原料总质量为 100kg ; 水、硅油、纳米二氧化硅分散液以 50wt% : 15wt% : 35wt% 的重量比例, 液体原料总质量为 20kg。

[0065] 上述两种原料固体、液体按照 5:1 的重量比例混合。

[0066] 制备方法 : 将预混合好的粉体和液体原料混合并在捏合机中捏合、练泥机中炼泥制成多孔陶瓷塑性泥料, 陈腐 48 小时。将陈腐好的泥料装入液压挤出机挤出成型, 挤出压力为 4MPa, 挤出速度为 1.5m/min, 挤出温度为 25℃, 挤出模具外的接物台上的孔道与挤出

方向呈 10° 夹角。挤出的塑性生坯放置在上铺纤维毡的多孔平板上,进入微波干燥炉干燥 1h。干燥完成的半成品经切割后叠放 5 层进入窑炉烧结,烧结温度 1250°C ,保温 4h,制成大尺寸薄壁平板膜。

[0067] 分离膜层制备: ZrO_2 粉体粒径 D50 为 $7\ \mu\text{m}$, ZrO_2 粉体、水以 25% :67% 比例混合,然后添加 3% 聚丙烯酸钠分散剂,采用球磨方式混合 2h,随后添加纳米硅溶胶 5%,球磨 2h 后制备性能良好膜层浆料,空气喷涂在支撑体上,空气喷涂压力调整为 0.25MPa。干燥 24h 后, 1250°C 烧结 2h,制得平板膜产品。

[0068] 所得产品的气孔率为 42.2%,平均孔径 $2.1\ \mu\text{m}$,强度 22.8MPa 水通量为 $2.5\ \text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ 。