

正交实验法优选管式氧化铝陶瓷膜过渡层配方

朱慧琼¹ 洪昱斌² 穆守坤² 蓝伟光^{1,2}

(1. 厦门大学材料学院, 厦门 361005; 2. 三达膜科技(厦门)有限公司, 厦门 361000)

摘要: 采用固态粒子烧结法制备氧化铝管式陶瓷膜中的过渡层, 以正交实验法系统研究过渡层配方的三种原料: 氧化铝(Al_2O_3)、聚乙烯醇(PVA)、烧结助剂二氧化锆(ZrO_2)各自质量分数以及涂膜次数对氧化铝陶瓷膜过渡层料液通量的影响。最终得出最佳工艺配方组合: $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 23\%$, $\omega(\text{ZrO}_2) = 12\%$, $\omega(\text{PVA}) = 4\%$, 涂膜2次。并结合压汞法得出的孔径分布图和孔隙率推论: 膜层孔径分布越窄, 孔隙率越大, 则膜通量越大。

关键词: 陶瓷膜; Al_2O_3 ; 正交试验; 孔径分布; 孔隙率

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-625(2010)05-1206-05

Optimization of Formula for Tubular Ceramic Interlayer Membrane by Orthogonal Test

ZHU Hui-qiong¹, HONG Yu-bin², MU Shou-kun², LAN Wei-guang^{1,2}

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Santar Membrane Technology Co., Ltd, Xiamen 361000, China)

Abstract: Tubular alumina interlayer membranes have been successfully fabricated by solid particle sintering technique. The effects of alumina weight percentage, polyvinyl alcohol weight percentage, sintering additive zirconia weight percentage and the number of coating on membrane liquid flux were investigated. By orthogonal test, the optimization conditions were confirmed as follows: alumina 23wt%, polyvinyl alcohol 4wt%, zirconia 12wt% and the number of coating 2. SEM images showed that the surface of the membrane was crack-free and the pore size distribution and porosity determined by the mercury intrusion method revealed that as the pore size distribution becomes narrow and the porosity higher, the membrane flux is greater.

Key words: ceramic membrane; alumina; orthogonal test; pore size distribution; porosity

1 引言

无机陶瓷膜与有机膜相比由于具有优越的耐高温化学稳定性、高机械强度、耐酸碱及其耐微生物性,近年来在工业分离及其生活用水处理上占据愈来愈显著地位^[1-5]。氧化铝、氧化锆、二氧化钛被认为最为常用的三种多孔膜材料^[6],且管式氧化铝陶瓷膜在目前国内生产应用最为普遍^[7]。陶瓷微滤膜主要由三层结构组成:多孔载体、过渡层以及活性分离层。其中活性分离层即顶层膜起主要分离作用,过渡层作用在于形成梯度膜,防止顶层膜内渗透多孔载体^[8]。过渡层的孔径分布、孔隙率、膜层强度及其完整性、料液膜通量等特征对顶层膜的性能起到决定性作用。因此,过渡层的性能对整个陶瓷膜而言不可小觑。

本文通过引入医学领域广泛应用的正交试验法分析影响陶瓷膜过渡层性能的几个重要因素:主料

Al_2O_3 添加剂 PVA 及其烧结助剂 ZrO_2 的质量分数及其取值范围。利用该实验科学性高、实验少、代表性强等优点达到高效优化氧化铝陶瓷膜过渡层配方及其工艺的目标。同时结合扫描电镜 (SEM) 压汞法测定结果, 合理阐述原料、工艺及其孔径分布和孔隙率对膜层料液通量的影响, 为制备性能优异的顶层膜打下坚实基础。

2 实验

2.1 涂膜液的制备

将少许硝酸滴入去离子水, 分散机搅拌 5 min 后, 添加 Al_2O_3 原料粉 (3.5 μm) 搅拌 30 ~ 60 min 混合均匀。然后依次向料液中添加定量 PVA 溶液 (实验室自制, 质量浓度为 5%)、 ZrO_2 纳米烧结助剂 (实验室自制, 经测定颗粒直径 D50 小于 50 nm 可使用)。料液 pH 值控制在 3.8 ~ 4.2 之间。混合均匀后球磨 48 h, 最后过 200 目筛网, 制备成涂膜浆料以备用^[9]。

2.2 膜层的制备

涂膜过程均发生在三达膜公司生产的同一批氧化铝支撑体 (外径 41 mm, 长度 500 mm, 壁厚 3 mm, 19 孔) 且使用前检测并测定为合格产品。由图 1 可见, 支撑体表面平滑、颗粒均匀, 无孔洞。支撑体涂膜前使用丙酮溶液清洗后置于烘箱中烘干以除灰尘或油脂。其中, 涂膜时间为 15 s, 在自制涂膜装置利用毛细管力使涂膜液附着于支撑体内表面。当涂膜次数大于 1 时, 每两次涂膜间隔 5 min。涂膜后在室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 相对湿度 80% 下阴干 12 h, 随后置于烘箱中于 5 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速度升至 50 $^{\circ}\text{C}$, 接着以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 105 $^{\circ}\text{C}$ 后保温 5 h。经上述烘干操作后转移至高温炉中以设定的烧结曲线分阶段至 1300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结成膜^[10]。

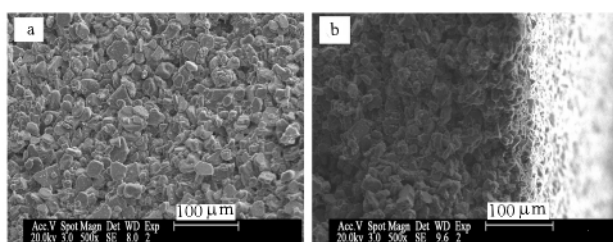


图 1 氧化铝支撑体电镜图

Fig. 1 SEM images of alpha- Al_2O_3 membrane support

(a) surface image (b) cross-section image

2.3 膜层的表征方法

由于料液膜通量是陶瓷膜在实际应用中的一个重要参数, 可直接显示陶瓷膜的实际应用效果。为模拟工业处理发酵液的环境, 本试验以质量浓度为 0.33% 的黄原胶溶液在 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下 (粘度为 180 $\text{m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$) 持续运行 90 min 后的膜通量为主要指标。滤出后的清液与乙醇溶液按一定比例混合后看有无胶体析出, 若仍保持澄清则说明黄原胶分子全部被截留。利用扫描电镜观测膜层表面形貌及其完整度, 且利用压汞法测量膜层孔径分布及其孔隙率。通过以上各种测试手段全面分析膜层的综合性能, 得出过渡膜层的最佳配方组合。

2.4 影响膜层性能主要因素的选择

本实验以组份 Al_2O_3 加入量、添加剂 PVA 加入量、烧结助剂 ZrO_2 的重量百分数以及涂膜次数四个因素为重点分析对象。实验不考虑交互作用影响, 选用正交表 $L_9(3^4)$ 设计试验, 各因素及水平值详见表 1。

表 1 正交实验设计因素水平表

Tab. 1 Levels of factor of orthogonal design

Level	Factors			
	A($\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ / %)	B($\omega(\text{ZrO}_2)$ / %)	C($\omega(\text{PVA})$ / %)	D(coating number)
1	18	9	2, 3	1
2	23	12	4	2
3	28	15	6	3

3 结果与分析

3.1 正交试验结果及分析

固态粒子烧结法制取管式氧化铝陶瓷膜过渡层的正交试验结果及分析见表 2。共分 9 个实验组, 每组

实验做 5 个样品,实验结果为 5 根氧化铝陶瓷膜测试结果的平均值,以此减少实验的偶然性及其误差。其中实验三的最初 5 个样品陶瓷膜层均开裂,处理数据时料液通量实验结果设定为 0。从正交试验直观分析可知:在所有 9 个实验组中实验 6 的结果最佳;由极差 R 大小可知四个因素对实验结果影响大小为: $\omega(\text{PVA}) > \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) > \text{涂膜次数} > \omega(\text{ZrO}_2)$ 。即因素 $\omega(\text{PVA})$ 、 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、涂膜次数均对实验结果影响较大,而 $\omega(\text{ZrO}_2)$ 的影响相对次要。由各因素均值可见 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3): K_2 > K_3 > K_1$, $\omega(\text{ZrO}_2): K_2 > K_1 > K_3$, $\omega(\text{PVA}): K_2 > K_1 > K_3$, 涂膜次数: $K_2 > K_1 > K_3$ 。由此得出四因素的最佳组合为 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 23%, $\omega(\text{ZrO}_2)$ 为 12%, $\omega(\text{PVA})$ 为 4%, 涂膜 2 次。

由于在上述 9 个正交试验中并未出现 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 23%、 $\omega(\text{ZrO}_2)$ 为 12%、 $\omega(\text{PVA})$ 为 4%、涂膜 2 次这个组合,在此命名其为实验 10。并依照上述实验步骤做 5 根实验 10 样品,且用黄原胶溶液进行膜通量测试,在 60 °C 下恒温运行 90 min 后,其通量为 123.67 L/m²·h。即确定实验 10 产品通量最大。

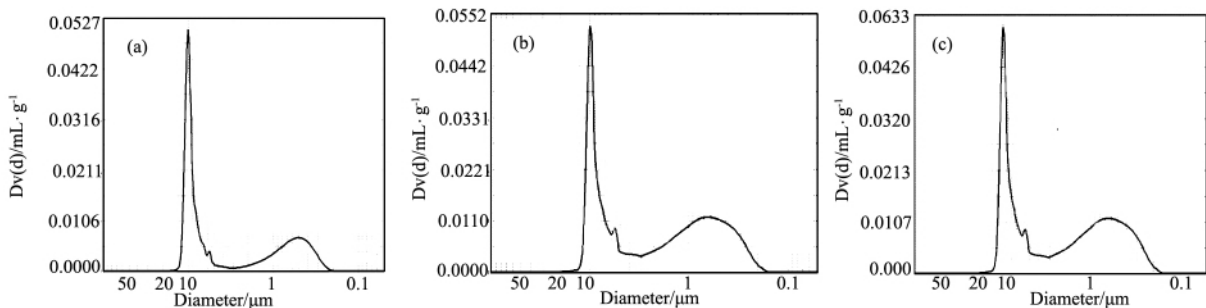
为确定实验最佳组合方案的稳定性,随后按实验步骤再次重复实验 10,实验样品仍为 5 根同规格管式陶瓷膜。并测定每个样品的黄原胶料液通量,所测通量均分布在(123.67 ± 0.5) L/m²·h 之间,结果差值很小,说明该组配方重复性强,在工业上可推广应用。

表 2 实验条件及结果

Tab. 2 Experiment conditions and results

No	A($\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ / %)	B($\omega(\text{ZrO}_2)$ / %)	C($\omega(\text{PVA})$ / %)	D(coating number)	Liquid flux (L/m ² · h)
1	1(18%)	1(9%)	1(2.3%)	1	86.42
2	1(18%)	2(12%)	2(4%)	2	112.64
3	1(18%)	3(15%)	3(6%)	3	0
4	2(23%)	1(9%)	2(4%)	3	112.79
5	2(23%)	2(12%)	3(6%)	1	105.81
6	2(23%)	3(15%)	1(2.3%)	2	112.86
7	3(28%)	1(9%)	3(6%)	2	98.19
8	3(28%)	2(12%)	1(2.3%)	3	79.54
9	3(28%)	3(15%)	2(4%)	1	112.53
K_1	66.353	99.133	92.940	101.587	
K_2	110.487	99.330	112.653	107.897	
K_3	96.753	75.130	68.000	64.110	
R	44.134	24.200	44.653	43.787	

3.2 典型性膜层的孔径分布及其孔隙率分析

图 2 压汞法测定的成品 Al_2O_3 非对称膜按体积计算的孔径及其分布 (a) 实验 10 (b) 实验 6 (c) 实验 8Fig. 2 Pore size distribution of the asymmetrical Al_2O_3 membrane determined by mercury intrusion method

特选定正交实验中最佳组合实验 10,并在前九个正交试验中选取料液通量最佳的实验 6 以及料液通量最低的实验 8 做压汞实验,分别测试各自孔径分布及其孔隙率。测试结果如下图 2。

根据图 2 可见,其最可几孔径分别为 (a) 10.39 μm (b) 10.07 μm (c) 10.05 μm 。虽三组配方及其涂膜

次数各不相同,但由于采用支撑体为同一批产品,三个膜层所附着的支撑体最可几孔径几乎一致。三图分别在(a) $0.5\ \mu\text{m}$ (b) $0.6\ \mu\text{m}$ (c) $0.6\ \mu\text{m}$ 出现第二个峰值,即为过渡膜层的最可几孔径。从图2还发现,图2a中膜层的分布略比其它两个图窄。由压汞仪测量出的支撑体孔隙率均为 $(41 \pm 0.5)\%$ 。膜层孔隙率依次为:实验10: $4.9622\% >$ 实验6: $4.2836\% >$ 实验8: 2.2910% 。在支撑体孔隙率大致相同的情况下,膜层的孔隙率对料液通量具有决定作用。由上述黄原胶料液实验可知膜料液通量大小排列为:实验10 $>$ 实验6 $>$ 实验8,综合上述对应关系结论为:膜层孔径分布越窄,孔隙率越大,则膜通量越大^[11]。

3.3 不对称氧化铝陶瓷膜的微观形貌

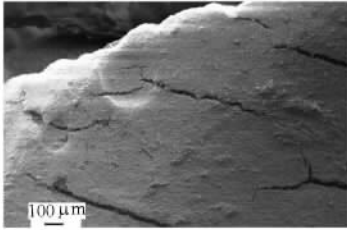


图3 实验3非对称氧化铝膜层SEM图像
Fig.3 SEM images of the asymmetrical Al_2O_3 membrane of experiment 3

图3为实验3所得膜层,由图3看出在烧结后有明显裂痕,为避免烧结或其他不明原因导致开裂,特做5个样品重复实验,最终结果一致。分析其原因,实验3配方中 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在三个水平中处于最低18%, $\omega(\text{PVA})$ 却在三个水平中处于最高6%,且涂膜次数为3次。推测,对涂膜次数为3的配方而言, $\omega(\text{PVA})$ 含量(6%)过多。PVA大分子上的羟基可以氢键的方式使胶粒之间形成空间网络结构,这种结构使胶粒分布均匀,并在烧结后平均孔径变小,相应孔径分布也变窄。当PVA加入量过多时,膜烧结后留下的孔隙增大,所以孔径增大,而大孔径间互相连通,造成裂缝,无法形成完整的膜。

图4a为实验10的SEM膜层表面图,由图4可知,表面平整,颗粒均匀,膜层完整,无气泡及明显缺陷,可在此基础上制作精度更高的膜层,如 $0.1\ \mu\text{m}$ 、 $0.2\ \mu\text{m}$ 或超滤膜。图4b为实验10的SEM截面图,由图可见,膜层和支撑体之间相互镶嵌,从支撑体良好的过渡到膜层,结合紧密,且膜层厚度在 $50\sim 60\ \mu\text{m}$ 。实验10的涂膜工艺为重复两次,而相同配方在涂膜一次情况下膜层厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 左右。在涂膜时间固定,毛细管吸附力未达饱和状态时,膜层厚度与涂膜次数成正比。图5为实验1电镜图,可知涂膜一次情况下,膜层可能会有缺陷和气泡,而增加一次涂膜,即涂膜2次时,膜层更趋于完整,无缺陷,无气泡。当涂膜次数为3时,则容易产生开裂,或无法成膜。因此最佳涂膜工艺是涂膜2次。

4 结论

(1) 采用固态粒子烧结法制作陶瓷膜过渡层,以黄原胶料液通量为指标,优选陶瓷膜的最佳配方及其涂膜次数是可行的;

(2) 四种因素对膜层料液通量的影响顺序为: $\omega(\text{PVA}) > \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) >$ 涂膜次数 $> \omega(\text{ZrO}_2)$,其中前三者的影响明显高于烧结助剂 $\omega(\text{ZrO}_2)$ 。当浸涂次数 > 2 , $\omega(\text{PVA}) \geq 6\%$ 时导致膜层明显开裂,本实验中陶瓷膜制作中 $\omega(\text{PVA})$ 的最适含量为4%;

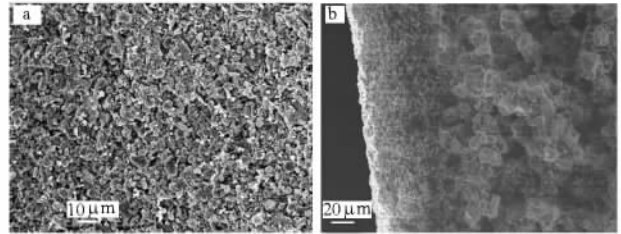


图4 实验10非对称膜层的SEM图像
Fig.4 SEM images of the asymmetrical Al_2O_3 membrane of the experiment 10
(a) surface image (b) cross-section image

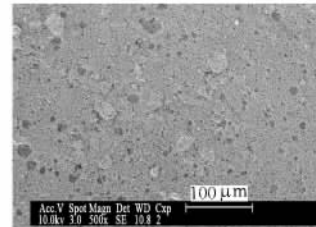


图5 实验1非对称氧化铝膜层的SEM图像
Fig.5 SEM images of the asymmetrical membrane of experiment 1

(3) 陶瓷膜过渡层最优配方为 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 23\%$ $\omega(\text{ZrO}_2) = 12\%$ $\omega(\text{PVA}) = 4\%$ 涂膜次数为2次。而涂膜2次通常情况下均为最佳次数。根据这一最优配方制作的产品膜层完整,颗粒均匀,强度适中,料液膜通量大。且适宜在此基础上制作精度更高的膜层;

(4) 通过压汞法表征孔径分布及其孔隙率证明:膜层孔径分布越窄,孔隙率越大,则膜通量越大。

参 考 文 献

- [1] Cui J Y, Zhang X F, Liu H O, et al. Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water[J]. *Journal of Membrane Science* 2008, **325** (1): 420-426.
- [2] Nandi B K, Uppaluri R, Purkait M K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications[J]. *Applied Clay Science* 2008, **42** (1-2): 102-110.
- [3] Majewska-Nowak K M. Application of ceramic membranes for the separation of dye particles[J]. *Desalination* 2010, **254** (1-3): 185-191.
- [4] Szmukala M, Szaniawska D. Application of ceramic membranes in water treatment for fish hatchery supplying purposes[J]. *Desalination* 2009, **240** (1-3): 117-126.
- [5] Zhu B. Fast ionic conducting film ceramic membranes with advanced applications[J]. *Solid State Ionics* 1999, **119**(1-4): 305-310.
- [6] Ding X B, Fan Y Q, Xu N P. A new route for the fabrication of TiO_2 ultrafiltration membranes with suspension derived from a wet chemical synthesis[J]. *Journal of Membrane Science* 2006, **270** (1-2): 179-186.
- [7] 方大儒, 张小珍, 刘杏芹, 等. 中空纤维陶瓷膜的研制现状与应用前景[J]. 硅酸盐通报 2009, **28** (增刊): 206-210.
- [8] 徐南平, 邢卫红, 赵宜江. 无机膜分离技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社 2003, 4-5.
- [9] 唐兵华, 罗庆平, 黄云. 氧化铝粉体在水悬浮液中的分散特性研究[J]. 硅酸盐通报 2009, **28** (6): 1271-1275.
- [10] 黄丽芳, 郑治祥, 吕珺. 以 $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 为添加剂注浆成型低温烧结 Al_2O_3 陶瓷[J]. 硅酸盐通报 2008, **27** (1): 77-81.
- [11] 蔺爱国, 刘培勇, 刘刚, 等. 膜分离技术在油田含油污水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理 2006, **26** (1): 5-8.

· 信 息 ·

美开发可预警疾病流行的手机

美国科学家日前开发出一种新型手机,可用来预警流感等疾病的流行。据称,这种手机会将疾病特征信息发送给监测疾病流行状况的医生或机构。

据英国《新科学家》杂志网站日前报道,这种可预警疾病流行的手机由美国麻省理工学院科学家安莫尔·马登等人研制,其主要工作方法是,用手机中的一个跟踪记录器记录人群的行动与通讯模式的变化来发现流感或发热病例,从而提出疾病流行预警。

流行病学学家知道,疾病的暴发会改变人们的行动模式,但时至今日都无法具体跟踪这种模式。于是,马登及其同事将他们研制的手机交给一栋大学宿舍楼内的70名学生。手机内的软件会向马登的研究小组发送有关学生四处移动、接打电话与收发短信的匿名数据。这些学生还要每天填写有关精神与身体健康状况的调查表。

研究小组在去年初两个多月内收集到的数据中发现了疾病的识别特征。因发热或流感病倒的学生往往减少移动频率,在深夜和清晨的电话数量也会减少。马登等人调整手机软件设置,在手机数据中搜寻上述识别特征,此后这一软件系统使他们能在90%的情况下识别出流感或发热患者,并对疾病的传播提早发出预警。

据介绍,这一技术可以用来检测独居者的健康状况。马登等人正在研发一种智能手机应用软件。当独居者的通讯与行动模式表明其患病时,软件就会通过手机通知一名指定联系人,也许是他的亲属或医生。