

陶瓷膜在制备超纯超细粉体中的应用

柏文静¹, 薛晓波¹, 唐礼升¹, 吴俊², 邢卫红²

(1.江苏久吾高科技股份有限公司,江苏 南京 210061;2.南京工业大学 膜科学技术研究所,江苏 南京 210009)

摘要: 为把陶瓷膜错流过滤技术应用于超纯度的 α - Al_2O_3 超细粉体制备当中,通过实验选择了合适孔径的陶瓷膜,考察了操作压力、膜面流速、温度、浆料浓度等工艺参数的影响,确定了膜的再生方式。结果表明:采用孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ 的 ZrO_2 膜对 α - Al_2O_3 粉体的中间体进行洗涤,温度为 $70\ ^\circ\text{C}$,过膜压差为 $0.1\ \text{MPa}$,膜面流速为 $5\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,浆料浓度由 8% 浓缩到 16% 间断加水清洗,在加入助洗剂的条件下,过滤效果最好,超细粉体能完全回收,且提纯后制备的粉体 α - Al_2O_3 的纯度能达到 99.95% 。

关键词: 陶瓷膜;超细粉体;纯化;超纯 α - Al_2O_3

中图分类号: TQ 028.8 **文献标识码:** B

文章编号: 1008-5548(2005)05-0028-03

Application of Ceramic Filtration Membrane in Preparation of Super-pure and Superfine Powder

BAI Wenjing¹, XUE Xiaobo¹, TANG Lisheng¹,

WU Jun², XING Weihong²

(1. Jiangsu Jiuyu High Tech Co. Ltd., Nanjing 210061; 2. Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In order to prepare the super-pure and superfine α - Al_2O_3 powder by cross-flow ceramic membrane filtration technology, the optimal pore size, operation parameters such as operation pressure, surface velocity, temperature, concentration of the feed and regeneration methods were studied by experiments. It was found that when the pore size of membrane was $0.2\ \mu\text{m}$, operation temperature was $70\ ^\circ\text{C}$, operation pressure was $0.1\ \text{MPa}$, surface velocity was $5.0\ \text{m/s}$, the filtration effect was optimal. The superfine powder was recovered completely and the purity of α - Al_2O_3 powder was up to 99.95% after purified.

Key words: ceramic membrane; superfine powder; purification; super-pure α - Al_2O_3

纳米及亚微米级的 α - Al_2O_3 超细粉可广泛用于制作催化剂及催化剂载体、红外吸收材料以及分离过滤器等。但在湿法生产 α - Al_2O_3 超细粉中,浆料中残留许多阴、阳离子,如果不清洗干净会影响其粉

体的性能和应用。由于超细粉体颗粒粒径小、比表面积大、表面物理化学作用强,存在强烈的团聚趋势,应用以滤布为过滤介质的传统分离手段进行残留离子清洗,例如板框压滤机、离心分离等进行固液分离时会形成堵塞过滤介质的致密滤饼层,杂质离子包裹其中,难以达到清洗效果。同时过滤速率迅速降低,固液分离效率低下,需重复装卸清洗,操作复杂,粉体损失大^[1,2]。董强^[3]等对无机陶瓷膜应用于湿化学法制备纳米陶瓷粉体中膜清洗工艺进行了基础研究,得出了无机陶瓷微滤膜技术是目前最适合于湿化学法合成超微粒子清洗的过滤技术。但对于陶瓷膜用于超纯超细粉体的制备及工业化应用报道很少。在湿法制备的 α - Al_2O_3 中工艺中,阴离子以游离的形式存在,可以很好地分散。而对于阳离子如 Na^+ 、 Fe^{3+} 等却和胶粒状的中间体 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结合非常紧密,无法达到超纯的目的。

为给陶瓷膜技术应用于湿化学法制备超纯超细粉体及工业放大提供理论依据,以水解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的超微粒子为研究对象,从小试的角度进行了陶瓷微滤膜清洗提纯过滤研究,考察了操作压力、错流速率、温度、浆料浓度、反冲技术等工艺参数的影响加入助洗剂对超细粉体制备清洗过程的影响,通过工业放大数据对此工艺条件加以了调整和确认。

1 实验

实验所用陶瓷膜为江苏久吾高科技股份有限公司生产的 $0.8\ \mu\text{m}$ 的 19 通道管式 Al_2O_3 膜, $0.2\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \text{nm}$ 的 19 通道管式 ZrO_2 膜,通道直径为 $4\ \text{mm}$,膜管的有效长度为 $1.0\ \text{m}$,膜面积为 $0.238\ \text{m}^2$ 。

1.1 工艺流程图

实验采用错流过滤的方式,实验装置如图 1 所示。

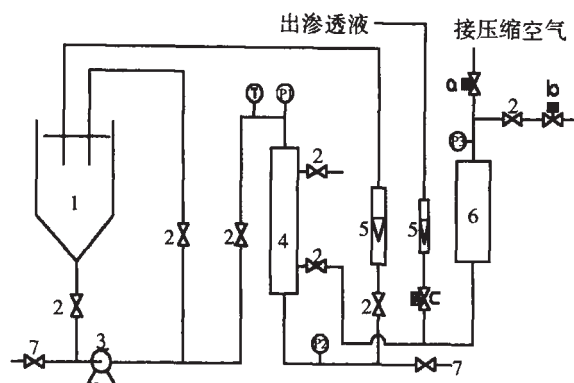
1.2 分析与检测方法

采用便携式电导率仪直接测定料液中残留总离

收稿日期:2004-12-24

基金项目:南京市科学基金资助项目,编号:200001017。

第一作者简介:柏文静(1969-),女,工程硕士,工程师。



1- 原料罐; 2- 阀; 3- 进料泵; 4- 膜组件; 5- 流量计; 6- 反冲罐; 7- 放空阀; T- 温度计; P1, P2, P3- 压力表; a, b, c- 电磁阀

图1 陶瓷膜过滤装置示意图

子浓度;采用 Na_2O 原子吸收法(GB 6609.3-86)测定残留的杂质离子浓度;固含量分析采用重量法。

1.3 实验所用原料

湿法生产的水解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 由重庆同泰粉体科技有限公司提供。原料液主要性能指标如表1所示。

表1 原料液成份分析

pH	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 平均粒径 / μm (体积分布)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 平均粒径 / μm (颗粒数分布)	固含量 %	w (Na_2O) %
12	14.673	0.70	8	3

2 结果与讨论

2.1 膜孔径的选择

采用两种方法来选择合适的膜孔径:(1)分析原料液中的粒径分布;(2)分析在不同膜孔径下料液的稳定的通量。原料液是以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的胶体形式存在,从颗粒数来看,平均粒度在 $0.7 \mu\text{m}$,最小粒径大于 $0.4 \mu\text{m}$ 。所以从粒径相互匹配来讲,首选平均孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ 的膜管。

采用有效长度为 1 m 的陶瓷膜组件,经 2 h 循环操作,料液浓度为 8% ,测量其渗透通量,作为选膜依据。由表2可以看出,采用 $0.2 \mu\text{m}$ 的膜管进行

表2 膜孔径与膜通量的关系

膜孔径 /mm	操作压力 P/MPa	表面流速 $v/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	温度 $T/^\circ\text{C}$	稳定通量 $J/\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	渗透液的固含量 $\beta\%$
50	0.35	5	70	230	0
200	0.1	5	70	420	0
800	0.08	5	70	90	过滤 1 min 内有 浑浊现象

实验有较高的通量,且超细粉体能完全截留。

2.2 操作条件对渗透通量的影响

2.2.1 操作压力

在膜面流速和温度固定的条件下,随着压力升高,初始膜稳定的渗透通量是增加的,但当压力上升到 0.1 MPa 以后,渗透通量随压力的增加而变化不大。赵宜江^[4]在陶瓷微滤膜澄清钛白废酸的研究当中,提出了对于高质量浓度的料液,高压下会使滤饼层增加,使通量受到很大影响;同时本料液是以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体形式存在,运行过程中容易在膜表面形成可压缩性的凝胶层,当压力增加时,膜表面污染加剧,渗透阻力增加,故高压不利于本体系操作。从实验中得出,选择 0.1 MPa 的操作压力是较合适的。

2.2.2 膜面流速

维持体系的温度在 70°C 、操作压力为 0.1 MPa 下考察膜面流速对渗透通量的影响。赵宜江^[4]认为,膜面流速对膜通量的影响与料液的质量浓度有关,对于高浓度的浆料,增加膜面流速能显著地减薄膜面的滤饼层,有利于膜通量的增加。由实验可知,初始膜的渗透通量随膜面流速增加而提高,但当膜面流速增大到 5 m/s 以后,渗透通量的增加已不明显,表明提高膜面流速有助于减缓滤饼层及凝胶层的厚度,降低渗透阻力,减少凝胶极化对过滤通量的影响,但膜面流速过大,能耗太大,会增加设备的运行费用。因此,对本体系而言,选择 5 m/s 作为实验的膜面流速。

2.2.3 温度

一般来讲,温度升高导致料液粘度的下降和扩散系数的增大,有利于增加膜的过滤通量。本体系进行陶瓷膜过滤时,前道工序料液的温度为 70°C ,此温度对过滤过程非常有利,所以采用 70°C 为超细粉体的过滤温度。

2.2.4 浆料浓度

在一定的温度、膜面流速和操作压力下,考察浆料浓度对渗透通量的影响。由实验可知,当浓度在 $2\% \sim 16\%$ 之间,渗透通量随浆料浓度的增加而有部分减少,但浆料浓度超过 16% 达到 20% 时,膜的渗透通量发生急剧变小的情况。这是因为实验采用错流过滤的方式,在膜面沉积的滤饼层是一个相对的动态平衡,在 $2\% \sim 16\%$ 的浓度范围内,渗透通量随浆料浓度的增加而变化不大;而当浆料浓度达到 20% 时,膜表面的滤饼层增厚,扩散系数降低,渗透通量明显下降。因此在清洗过程当中,采用浓缩—稀释的

方法,既节省了水量,也避免了使渗透通量急剧下降的浓度段。

2.2.5 反冲技术

颗粒体系在过滤过程当中,容易在膜表面产生沉积。为了减缓溶质在膜表面的污染,阻止膜过滤通量的衰减,采用了在膜渗透侧加反冲的方式。具体方法为:用 0.4 MPa 的气体顶吹膜渗透侧的液体给膜表面一个瞬间的脉冲。图 2 为清洗过程中加反冲的情况。料液从 8% 浓缩到 16% 时,即给一个瞬时反冲。由图 2 可知,反冲能明显减薄膜表面的污染层,增加膜的过滤通量。

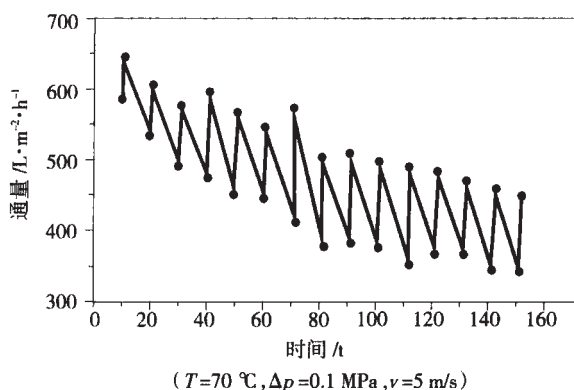


图 2 反冲对膜通量的影响

2.3 添加助洗剂对浆料的纯化及洗水量的影响

清洗采用电导率为 $5\mu\text{ s/cm}$ 以下的纯水洗涤,考察添加助洗剂对浆料的纯化及洗水量的影响,原液中的电导率只有 $5700\mu\text{ s/cm}$,加入助洗剂后,电导率增加近 10 倍。溶液中的杂质离子初始随清洗次数下降很快。11 次清洗后,电导率低于 $250\mu\text{ s/cm}$,此时浆料中的杂质离子达到超纯级,检测到 Fe_2O_3 小于 0.01%, SiO_2 小于 0.01%, Na_2O 小于 0.02%;不添加助洗剂,溶液中的电导率下降相对较缓。由表 3 可知,在不添加助洗剂的情况下,洗水量明显增加,而且杂质粒子去除效果不好,无法达到超纯状态。

2.4 工业生产成套设备的运行情况

重庆同泰粉体科技公司为制备超纯超细的

表 3 助洗剂对超细粉体纯化的影响

操作形式	清洗次数	初始电导率 $\mu\text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$	清洗后电导率 $\mu\text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$	清洗后浆料中 Na_2O 含量 %
不加助洗剂	15	5700	280	0.28
加助洗剂	11	53300	250	0.02

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体,从江苏久吾高科技股份有限公司引进了一套 72 m^2 陶瓷微滤膜设备,对湿法制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的中间体进行洗涤。目前的运行情况良好,清洗后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经烧制后,得到的超纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体中的杂质含量分别为: Fe_2O_3 小于 0.01%, SiO_2 小于 0.01%, Na_2O 小于 0.02%。采用陶瓷膜微滤设备,简化了劳动强度,提高了产品档次,扩大了产品的应用领域。

3 结论

(1)通过实验验证,陶瓷膜分离技术应用于超纯超细粉体的制备过程是可行的,而且是目前较好的超细粉体提纯技术;

(2)考察了操作压力、膜面流速、温度、浆料浓度、反冲技术等工艺参数的影响,确立了合适的错流过滤清洗条件: $T=70\text{ }^\circ\text{C}$, $p=0.1\text{ MPa}$, $v=5\text{ m/s}$,浆料浓度由 8% 浓缩到 16% 间断加水清洗,反冲压力为 0.4 MPa,16% 时配以反冲。引进助洗剂,以较少用量的洗水,可以制备高纯度的超细粉体。

参考文献 References)

- [1] 陆九芳,李总成,包铁竹.分离过程化学[M].北京:清华大学出版社,1993.220-267.
LU Jiu-fang, LI Zhong-cheng, BA O Tie-zhu. Separation engineering chemistry[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1993. 220-267. (in Chinese)
- [2] SUNG M H, CHO I I S, K IM J S, et al. Agglomeration of yttrium oxalate particles produced by reacting precipitation in semibatch reactor [J]. Chem Eng Sci, 2000, 55(2): 173-2184
- [3] 董强,季兆全,廖翔,等.湿化学法制备纳米陶瓷粉体中膜清洗工艺基础研究[J].硅酸盐学报,2002,30(增刊):18-21
DONG Q iang, JI Zhao-quan, L IAO X iang, et al. Study on nanometer powders preparation by washing process of ceramic membrane separation technique [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(suppl): 18-21. (in Chinese)
- [4] 赵宜江,邢卫红,徐南平.陶瓷微滤膜澄清钛白废酸研究[J].化学工程,2003,31(5):58-61.
ZHAO Y i-jiang, X ING W ei-hong, XU Nan-ping. Study on sulfuric acid of titanium white waste liquor purification by ceramic micro filtration membrane[J]. Chemical Engineering, 2003, 31(5): 58-61. (in Chinese)