

文章编号: 1000-2278(2013)04-0402-07

高温含尘废气净化用堇青石质多孔陶瓷过滤膜层的制备研究

李小龙 周健儿 肖卓豪 包启富
(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001)

摘 要

以堇青石微粉为主要原料,采用浸渍提拉法在多孔堇青石陶瓷载体上制备高温含尘气体过滤用陶瓷膜层。探讨了分散剂种类、聚丙烯酸钠添加量以及 pH 值对堇青石水系料浆稳定性的影响,研究了料浆的固含量、浸浆时间以及料浆粘度对膜层厚度的影响,烧成制度对陶瓷膜层与载体结合强度的影响。实验结果表明,当 pH=8、固含量为 14wt.%、聚丙烯酸钠为 0.16wt.% 时料浆稳定性最佳,浸浆时间为 15s 时可较好地将过滤膜厚度控制在 70~80 μ m,经 1240~1260 $^{\circ}$ C 保温 60min 烧成后可获得与载体结合良好的陶瓷膜。

关键词 堇青石;浸渍提拉法;过滤膜

中图分类号:TQ 174.75 文献标志码:A

0 前言

目前,世界上多数国家(特别是我国)的主要能源依然是煤炭,而煤炭的燃烧是高温(400~500 $^{\circ}$ C)含尘废气的最主要来源。冶金、机械、化工、电力等行业的各种工业炉窑燃煤所排放出来的废气不仅温度高,而且含有大量的粉尘和有害气体,是造成环境污染的主要因素之一。壁流式蜂窝陶瓷分为多种材质,目前常用的材质有碳化硅质壁流式蜂窝陶瓷、堇青石质壁流式蜂窝陶瓷,但是碳化硅质壁流式蜂窝陶瓷成本高^[1],无顶膜堇青石质壁流式蜂窝陶瓷以其抗震性能好,耐高温,过滤效率高,热膨胀系数低,成本合理等优点成为当前高温含尘净化用最佳过滤元件^[2-3]。然而,无顶膜堇青石质壁流式蜂窝陶瓷在长期的除尘运行过程中,微细粉尘容易随气流进入孔道壁内的微孔中,并在联通微孔的颈部塞积,从而降低蜂窝陶瓷的孔隙率,增大气体过滤阻力,降低对含尘废气过滤的处理效率。但现有技术仍然无法很好地解决上述粉尘颗粒塞积的问题,急需研究开发有效的技术措施以提高壁流式蜂窝陶瓷的使用性能,提高过滤效率、延长使用寿命。

本文以堇青石微粉为主要原料,采用浸渍提拉法在堇青石质多孔陶瓷载体上制备过滤膜。探讨了影响料浆稳定性的因素,考察了浸浆时间、料浆的固含量以及料浆粘度对过滤膜层厚度的影响,以及烧成制度对过滤膜层与载体结合强度的影响。

1 实验

1.1 实验原料

本实验采用两种不同颗粒分布的堇青石粉料(RT~800 $^{\circ}$ C, $\alpha=1.80\times 10^{-6}$ $^{\circ}$ C $^{-1}$),其粒径分布分布如图 1 中 a、b 所示。其中图 1(a)是市售堇青石颗粒的粒径分布图,平均粒径为 40.33 μ m;图 1(b)是堇青石在振动磨内球磨 200 分钟后的颗粒粒径分布图,平均粒径为 6.94 μ m。分散剂分别为聚丙烯酸钠(分子量 107)、阿拉伯树胶(分子量 550)、六偏磷酸钠(分子量 611)。

2.2 实验过程

实验以堇青石、分散剂为主要原料,添加一定量水,用磁力搅拌器搅拌 20min,实验通过改变分散剂种类、盐酸和氢氧化钠调节料浆的 pH 值以及分散剂的加入量(0.10wt.%、0.12wt.%、0.14wt.%、0.16wt.%、

收稿日期 2013-06-18

基金项目 国家科技支撑计划课题(编号 2011BAC11B08)

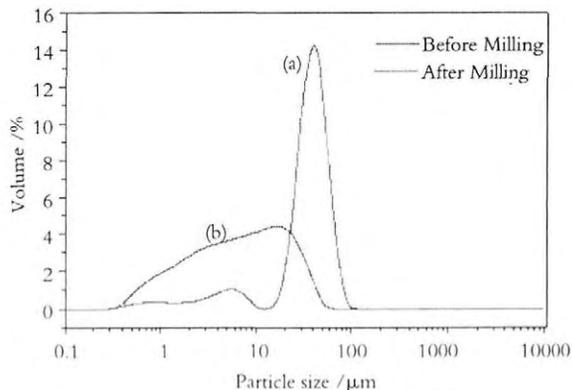


图 1 堇青石粒度分布(a 球磨前 b 球磨后)

Fig.1 Particle size distribution of cordierite powders (a. before milling, b. after milling)

0.18wt.% ,0.20wt.%)研究料浆稳定性 ,实验用多孔堇青石陶瓷薄片(厚度 1.2mm ,平均孔径 13mm ,孔隙率 45%)做为载体 ,单边浸渍在制备好的料浆中 ,通过改变浸渍时间(5s ,15s ,25s) ,料浆固含量(6wt% ,14wt% ,22wt.%)以及料浆粘度研究顶膜厚度 ,放入干燥箱(60℃)中干燥 2h ,将干燥好的样品放入电炉(1200℃ ,1220℃ ,1240℃ ,1260℃ ,1280℃ ,1290℃)内烧成 ,自然冷却至室温。

1.3 样品性能表征

利用料浆沉降法对料浆的性能进行分析。具体过程为 :取统一规格的量筒(10ml)若干 ,分别贴上标签 ,把浆料分别倒入量筒中 ,然后记录浆料静置了不同时间后各个量筒内浆料沉降的高度及清液的高度 ,判断浆料的悬浮稳定性。采用日本 JEOL 产 JSM-

6700F 型场发射扫描电子显微镜(FE- SEM)观察样品断面形貌与顶膜厚度 ;用乌氏粘度计测试料浆的粘度 ;用划痕法判定顶膜与载体的结合强度。

2 结果分析与讨论

2.1 料浆稳定性的研究

料浆稳定分散的理想状态是一定时间后 ,沉积高度不变。可通过静电稳定、空间位阻稳定和静电位阻稳定机制来实现料浆稳定性^[9]。静电稳定是通过增加 zeta 电位 ,使颗粒表面的同种电荷增加 ,产生排斥力来实现 ;空间位阻稳定是通过添加高分子聚合物 ,使其锚固基团吸附在颗粒表面 ,其水溶链充分伸展形成阻挡层来实现 ,静电位阻稳定是通过吸附高分子电解质和在双电层斥力的共同作用下达到稳定的^[10]。

图 2 是不同分散剂与料浆沉积体积的关系。从图 2 中可以看出 ,不同种分散剂料浆沉降 3 天结果 ,聚丙烯酸钠沉积体积最小 ,六偏磷酸钠和阿拉伯树胶在相同时间沉降时间内沉降体积都比聚丙烯酸钠大 ,这是因为高分子量的聚丙烯酸钠长分子链在水中伸展开后 ,形成高粘性溶液 ,阻碍了颗粒的自由移动^[11] ,从而使得料浆沉降体积小 ,而六偏磷酸钠和阿拉伯树胶分子量比聚丙烯酸钠小 ,分子链较短 ,颗粒容易沉降。

图 3 是以聚丙烯酸钠为分散剂 ,料浆沉积物体积与 pH 值之间的关系。从图 3 中可以看出 ,当 pH 值大于或者是小于 8 时 ,料浆沉积体积较大 ,特别是当 pH

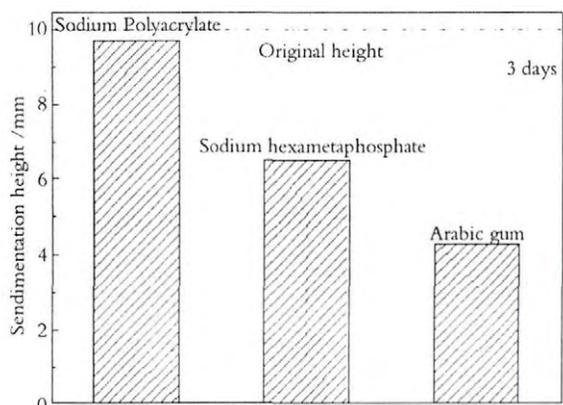


图 2 不同分散剂对料浆稳定性影响

Fig.2 Effect of different dispersants on the stability of cordierite slurry

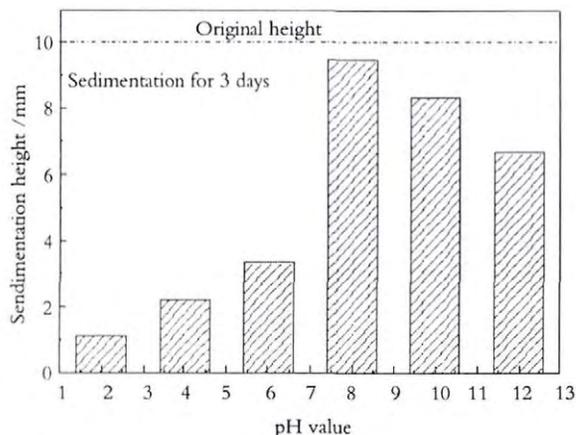


图 3 pH 值对堇青石浆料稳定性影响

Fig.3 Effect of pH values on the stability of cordierite slurry

值小于8时,随着pH值的减小,料浆沉积体积更严重,说明此时料浆中颗粒有较严重的聚沉现象,料浆的稳定性比较差,不适合做为涂膜料浆。这是因为当pH值小于8并且减小的时候,料浆在酸性条件下存在大量的 H^+ ,而 H^+ 与聚丙烯酸钠发生反应生成一种弱酸,这时分散剂起不到分散的作用,使得料浆沉降体积增大;当pH=8的时候,沉积物体积最小,说明堇青石水系料浆的稳定性最好,颗粒在料浆中分散较好,这是因为当pH值等于8的时候,由于加入的分散剂是阴离子分散剂,分散剂中的阴离子比碱性堇青石悬浮体中的 OH^- 阴离子大,从而会与吸附在颗粒表面的 OH^- 发生交换,由于分散剂中阴离子水化能力比 OH^- 强,阴离子水化膜厚,因此阴离子进入吸附层的个数减少而留在扩散层的数量增加,致使胶粒正电荷升高和扩散层增厚,结果使得 ζ -电位升高,料浆稳定性升高,如果介质pH再升高,由于大量的大阴离子压入吸附层,致使胶粒正电荷降低和扩散层变薄, ζ -电位降低^[12]。

图4是pH=8、固含量为14wt.%时,分散剂含量与沉积高度之间的关系。从图4中可以看出,当分散剂含量从0.1wt.%增加到0.16wt.%时,料浆的沉降体积在减小,这是因为当料浆中分散剂含量小于0.16wt.%时,颗粒表面的高分子吸附层的覆盖率远低于一个单分子层,高分子起链间桥连作用,使颗粒絮凝^[13];当分散剂含量大于0.16wt.%时料浆性能达到最好,这是因为当颗粒表面的高分子吸附层的覆盖率接近或大于

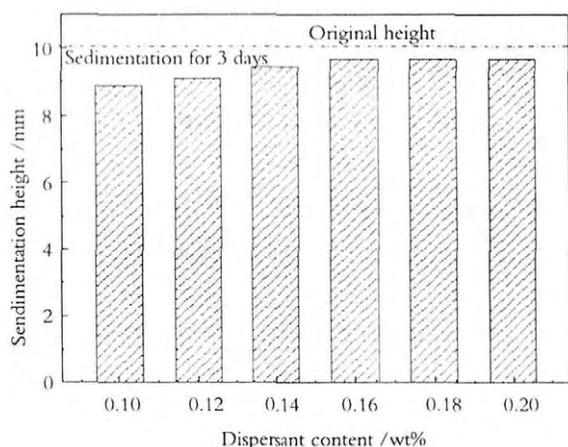


图4 聚丙烯酸钠含量对堇青石浆料稳定性的影响

Fig.4 Effect of sodium polyacrylate content on the stability of cordierite slurry

一个单分子层时,空间压缩成为主导,颗粒受空间位阻效应的影响呈稳定分散^[13]。

图5是pH=8时,料浆沉积高度与时间之间的关系。从图5中可以看出,料浆在开始的2~3天内沉降的较快,但是当沉降时间继续延长,颗粒的沉降效果就不那么明显,这是因为在前面2~3天中颗粒受到重力作用会有一些的沉降,但是当料浆中颗粒重力作用、颗粒表面的作用与空间位阻效应达到一个总的平衡时,这时候料浆就处于一个稳定状态。随着沉降时间的延长,料浆沉积速率降低。

2.2 过滤膜层厚度的研究

2.2.1 涂膜时间对过滤膜层厚度的影响

图6是不同浸渍时间与顶膜厚度的关系。从图6可以看出,浸渍时间为5s时,顶膜厚度约为 $30\mu m$;浸渍时间为15s时,顶膜厚度约为 $70\mu m$;浸渍时间为25s时,顶膜厚度大约为 $80\mu m$,数据显示顶膜厚度与15s比较变化不明显,这是因为从载体浸入料浆开始到形成薄膜层的动力是载体的毛细管力,即在毛细管力作用下开始吸水,使靠近载体壁的料浆中的水、溶于水中的溶质及小于微米级的颗粒吸入载体的毛细管中。由于水分被吸走,使料浆中的颗粒互相靠近,靠载体对颗粒、颗粒对颗粒的范德华吸附力而贴近载体,形成最初的薄膜层^[14];形成薄膜层后,膜层逐渐增厚,随着膜层的逐渐增厚,因为载体厚度仅1.2mm左右,故在吸满水后其毛细管已被水充满无吸力,故料浆不能继续被吸到膜层表面。

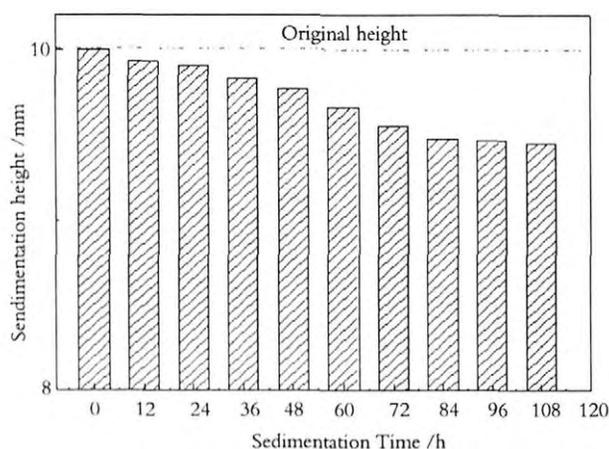


图5 时间对堇青石料浆稳定性的影响

Fig.5 Effect of sedimentation time on the stability of cordierite slurry

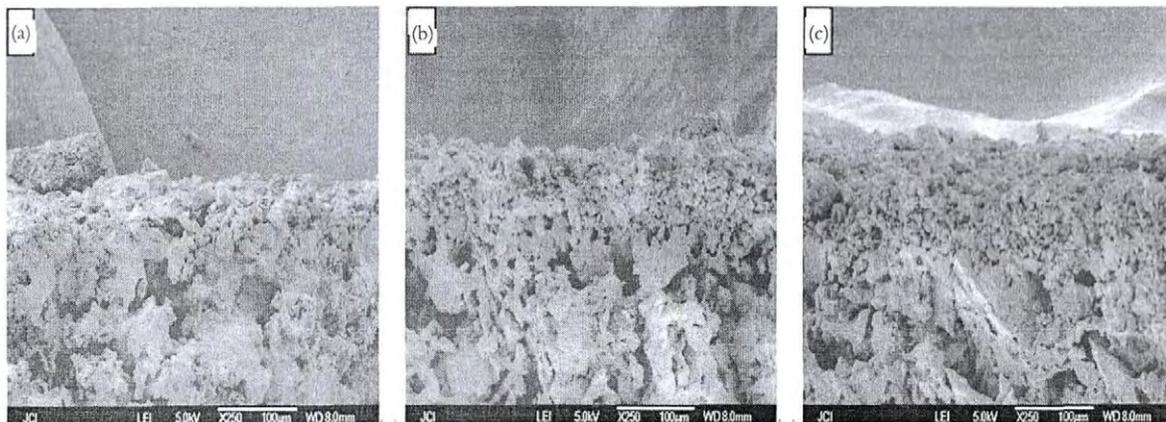


图 6 不同浸浆时间顶膜断面的 SEM 图(固含量 14w t.% , PAAS 0.16w t.%)(a.5s b.15s c.25s)
Fig.6 SEM cross-sectional photos of the membranes prepared with different dip-coating time

2.2.2 固含量对顶膜厚度的影响

图 7 是固含量与顶膜厚度的关系。从图 7 可以看出,当固含量为 6wt.%时,载体表面有一层很薄的膜层大约 30μ m;当固含量增加到 14wt.%时,顶膜厚度大约有 70μ m;当固含量为 22wt.%时,顶膜厚度大约为 100μ m。从数据可以看出随着浆料中颗粒增多,膜厚随之增加。这是由于在其他条件一定时,粉体浓度越高,使得毛细过滤机理所形成的颗粒堆积量越多且薄膜形成机理所形成一定厚度的黏滞层内固体含量增加,从而使得最后烧结所形成的膜越厚^[15]。

2.2.3 料浆粘度对顶膜厚度的影响

实验通过改变配方中分散剂含量以及温度调节料浆的粘度,配方中加入 0.12wt.%、0.14wt.%、0.16wt.%、0.18wt.%、0.20wt.%不同含量的聚丙烯酸钠,将配置

好的浆料置于 6℃和 35℃温度条件下一段时间,然后用乌氏粘度计测试料浆的粘度,实验结果如图 8 所示。

图 9 是粘度与顶膜厚度的关系。从图 9 中可以看出,分散剂含量为 0.12wt.%时顶膜的厚度大约为 70μ m,分散剂含量为 0.16wt.%时顶膜的厚度大约为 50μ m,分散剂含量为 0.20wt.%时顶膜的厚度大约为 40μ m,当分散剂含量增加时顶膜的厚度会慢慢变薄,这是因为一方面制膜液的黏度越大,导致毛细吸浆速率越小,所形成的膜的厚度越薄;另一方面制膜液的黏度越大,薄膜形成机理形成的黏滞层越厚,所以控制料浆的粘度是必要的^[15]。

2.3 过滤膜层与载体结合强度

表 1 是烧成温度与膜层表面的关系,从表 1 可以看出,烧成温度低于 1240℃时,过滤膜与载体结合强

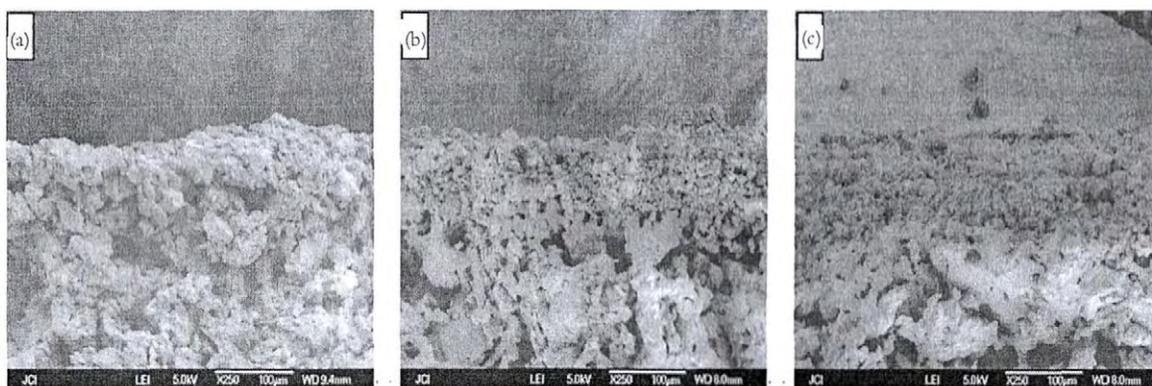


图 7 不同固含量顶膜断面的 SEM 图(PAAS 含量 0.16w t.% , 涂膜时间 15s)(a.6w t.% b.14w t.% c.22w t.%)
Fig.7 SEM cross-sectional photos of the membranes prepared from the slurries with different solid content

度较差,膜层结构较疏松,表面有较深的划痕,从而导致膜层容易脱落;当温度为 1240℃时,可形成与载体结合良好的均匀膜层,并且表面无划痕;当温度高

于 1240℃时,由于膜层结构过于致密,在一定程度上将降低膜层的孔隙率,从而增加过滤阻力;从孔隙率也可以看出,随着温度的升高,顶膜孔隙率降低,顶

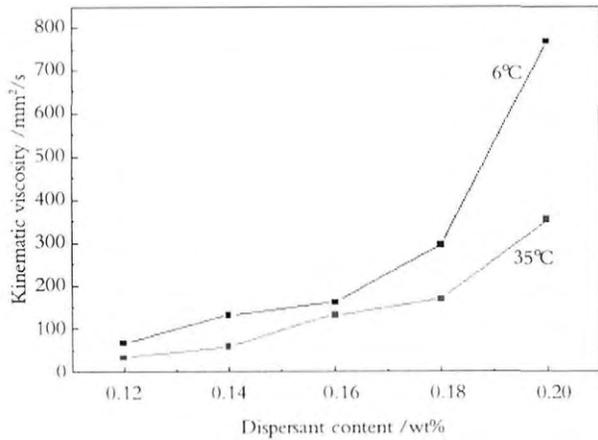


图 8 分散剂含量与温度对粘度的影响

Fig.8 Effect of dispersant content and temperature on viscosity

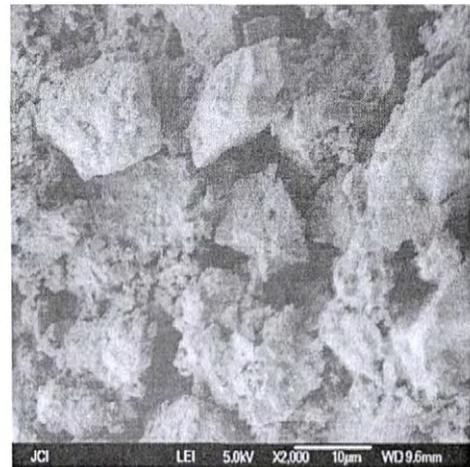


图 10 样品表面 SEM 图

Fig.10 SEM photo of the membrane surface

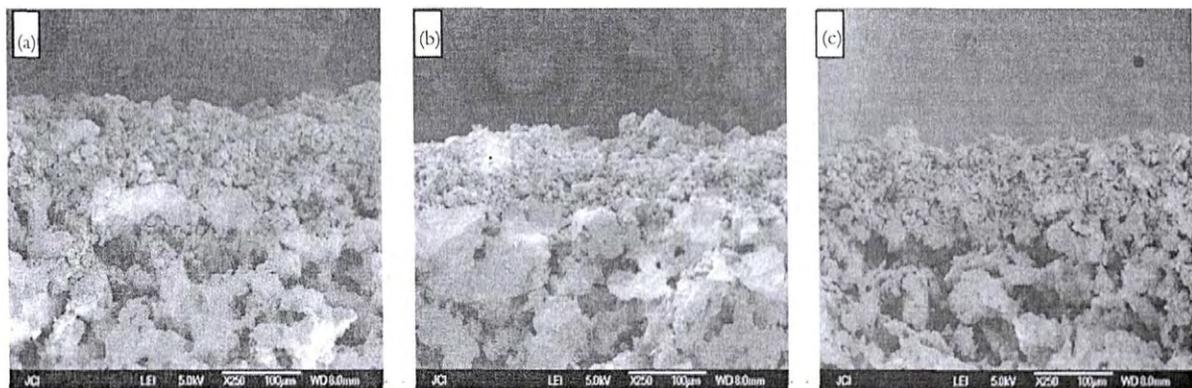


图 9 不同粘度顶膜断面的 SEM 图(固含量 14wt.%,涂膜时间 15s)(分散剂 a.0.12wt.% b.0.16wt.% c.0.20wt.%)

Fig.9 SEM cross-sectional photos of the membranes prepared from the slurries of different dispersant content

表 1 烧成温度对膜表面的影响

Tab.1 The effect of the calcination temperature on the top layer's morphology

温度 /℃	孔隙率 /%	与载体结合情况	划痕状况
1200	45.5	膜表面疏松,容易脱落	有较深划痕
1220	43.6	膜表面疏松,容易脱落	有较浅划痕
1240	42.7	膜表面堆积紧密,分布均匀,不易脱落	无划痕
1260	41.4	膜表面堆积紧密,分布均匀,不易脱落	无划痕
1280	39.9	膜表面硬度高,膜层结构致密	无划痕
1290	38.2	膜表面硬度高,膜层结构更紧密	无划痕

膜的过滤阻力会增加 图 10 是 1240℃烧成的膜层表面。

3 结论

(1) 当料浆中固含量为 14wt.%、聚丙烯酸钠为 0.16wt.%、料浆 pH=8 时,料浆稳定性最佳而且颗粒的分散性达到最好;

(2) 膜层厚度随固含量增加而显著增加,随着料浆的升高顶膜厚度减小,但浸渍时间对膜层厚度的影响有明显的选择性,当浸渍时间为 5~15s 时,随着浸渍时间延长,膜层厚度从 30μm 增加到 70μm;当浸渍时间为 15~25s 时,随着浸渍时间延长,膜层厚度从 70μm 增加到 80μm,浸渍时间再延长后对膜层厚度无明显影响。

(3) 随着烧成温度升高,过滤膜层与载体结合强度增大,但烧成温度过高将导致孔隙率显著降低;当温度为 1240℃时可获得与载体结合牢固、孔隙率适中的过滤膜。

参考文献

- 1 吕振林,高积强,金志浩.碳化硅陶瓷材料及其制备.机械工程材料. 1999. 23(3): 1~3
- 2 杜永娟,李萍,吴文艳. 降低蜂窝状堇青石陶瓷载体热膨胀系数的途径.耐火材料,1999. 33(6): 351~354
- 3 海白佳. 堇青石蜂窝陶瓷的研究. 博士学位论文,2004: 10
- 4 BEALL D M, MERBEL G A. Fabrication of ultra low thermal expansion cordierite structure: US, 6,284,693 B1. 2001- 09- 04
- 5 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社. 1990: 178
- 6 SUZUKI H, OTA K, SAITO H. Mechanical properties of alkoxy- derived cordierite ceramic. J. Mat. Sci., 1998, 23: 1534~1538
- 7 SAMPATHKUMAR N N. Synthesis of α - cordierite (indialite) from flyash. Material Research Bulletin, 1995, 30(9): 1107~1114
- 8 KARKHANAVALA M D, HUMMEL F A. The polyporphism of cordierite. J. Am. Ceram. Soc., 1953, 36(12): 389~392
- 9 DRAYE J P, DELAEY B, et al. In vitro and in vivo biocompatibility of dextran dialdehyde cross- linked gelatin hydrogel films. Biomaterials, 1998, 19(18): 1677~1687
- 10 AKIN H, NASIRCI N. Preparation and characterization of crosslinked gelatin microspheres. J. Appl. Polym. Sci., 1995, 58(1): 95~100
- 11 鑫 张,陆丹,孙哲. 聚丙烯酸钠的应用分析研究. 化学工程与装备, 2011. 2: 139~140
- 12 陆佩文. 无机材料科学基础. 武汉理工大学出版, 1996
- 13 牛永效,王毅,王恩德等. 聚丙烯酸钠对纳米 SiO₂分散稳定性能的影响. 东北大学学报, 2008, 29(11): 1641~1644
- 14 李家驹. 陶瓷工艺学. 北京: 中国轻工业出版社 2007, 1350~352
- 15 丁晓斌,范益群,徐南平. 浸浆制备过程中陶瓷膜厚度控制及其模型. 化工学报. 2006, 57(4): 1003~1008

Preparation of Porous Cordierite Ceramic Filtering Membrane for High Temperature Dust-Laden Exhaust Gas Purification

LI Xiaolong ZHOU Jianer XIAI Zhuohao BAO Qifu

(School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001)

Abstract

The ceramic membrane for high temperature dust-laden exhaust gas purification was prepared on porous cordierite ceramic by dip-coating method, using cordierite powder as the main raw material. The effects of different dispersants, sodium polyacrylate content and pH value on the stability of cordierite slurry were discussed. The influence of dip-coating time, solid content and viscosity of slurry on the thickness of membrane was studied. The effect of the sintering schedule on the membrane-substrate bonding was observed. The result showed that the slurry with the highest stability was obtained with a pH of 8, 0.16wt.% polyacrylate sodium and 14wt.% cordierite. The thickness of the membrane could be better controlled between 70~80 μm when the dip-coating time was 15s. Heat soaking at 1240~1260 $^{\circ}\text{C}$ for 60min could produce better membrane-substrate bonding.

Key words cordierite; dip-coating method; filtering membrane

Received on Jun.8,2013

LI Xiaolong, E-mail: