

成孔剂的量对多孔氧化铝支撑体孔结构的影响

胡嗣胜, 漆虹, 徐南平

(南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 以氧化铝为骨料, 淀粉及其它有机粘结剂为成孔剂制备出管状多孔氧化铝支撑体。系统地考察了成孔剂对多孔氧化铝支撑体孔结构的影响。研究表明: 当支撑体中成孔剂的质量分数 $< 10\%$ 时, 支撑体的孔隙率稳定在 35% 左右。当成孔剂的质量分数在 $10\% \sim 25\%$ 之间时, 支撑体的孔隙率随成孔剂量的增大而显著增加。当成孔剂的质量分数 $> 25\%$ 时, 在保证支撑体完整性的前提下, 支撑体的孔隙率随成孔剂量的增大变化不大, 稳定在 45% 左右。成孔剂质量分数的增加会使支撑体的平均孔径增大, 孔径分布变宽, 平均孔径与最可几孔径的差值增大。

关键词: 氧化铝; 成孔剂; 多孔支撑体*

中图分类号: TQ051.8⁺93

文献标识码: A

文章编号: 1671-7643(2005)01-0008-04

陶瓷膜的优良性能和广阔应用前景已引起了人们对这一领域越来越多的关注。多孔陶瓷膜在分离过程中起主要作用的是顶层的分离膜, 其性能不仅取决于制膜液的配方与涂膜过程的控制, 还与支撑体的表面质量以及微观结构参数(孔径大小, 孔径分布)密切相关。另外, 支撑体还必须具备一定的强度。因此, 具有较高的孔隙率、机械强度以及可控的微观结构是制备高性能支撑体的目标^[1]。

目前, 关于成型工艺过程^[2]、骨料粒径^[3,4]、颗粒形貌^[5]、烧成制度^[6,7]以及烧结添加剂^[8]对支撑体性能影响的研究都能见诸于文献。但是, 关于成孔剂对支撑体性能的影响文献中并未进行系统地研究。王连星等人^[4]采用碳粉为成孔剂考察了成孔剂的量对多孔陶瓷孔径大小及分布的影响。但是在其研究中, 成孔剂量的选取范围过窄, 对支撑体性能的影响不能取得全面的认识。而且其采用的成型方法是干压成型和注浆成型。因此, 对适宜工业化应用的塑性挤压成型缺乏指导意义。丁祥金等人^[9]将成孔剂和粘结剂对支撑体性能的影响分开来考虑。在支撑体的制备过程中, 通常成孔剂量的变化必然引起相应的粘结剂等有机添加剂量的变化, 这些物质烧结前在支撑体中均占有一定的空间, 对烧成后支撑体孔结构的变化均有贡献。因此将它们结合起来考虑更为合理。

本文将淀粉和有机添加剂定义为成孔剂, 并以

此为基础, 结合粒子堆积理论, 系统地研究了成孔剂的添加量对塑性挤压成型制备的管状氧化铝支撑体孔结构性能的影响。

1 实验部分

1.1 支撑体制备过程

采用平均粒径为 $8\mu\text{m}$, Al_2O_3 质量分数为 99% 的氧化铝为骨料, 以淀粉等有机添加剂为成孔剂, 通过塑性挤压成型并经高温烧成制备管状多孔支撑体。

1.2 原料与支撑体的表征

原料的平均粒径及分布通过激光粒度测试仪 (Mastersizer 2000, Malvern Instrument Co., Ltd UK) 测定, 结果如图 1 所示。支撑体的孔隙率采用阿基米德法, 用水作为介质按照 GB1966-80 的方法测定。支撑体的平均孔径及孔径分布采用气体泡压法^[10], 用自制的孔径分布测定仪表征。支撑体的烧失量及三点抗折强度 (参照 GB3039-82 方法) 分别通过热重分析仪 (DTA-TG, 型号: STA 409 PC, NETZSCH Instrument Co., Ltd Germany) 与电动抗折强度实验机 (DKZ 5000 型, 无锡市建筑材料仪器机械厂) 进行表征。

* 收稿日期: 2004-05-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 ("973" 项目, 编号: 2003CB615700) 项目, 江苏省高校自然科学基金计划和博士后科研基金项目。

作者简介: 胡嗣胜 (1976-), 男, 安徽安庆人, 硕士, 主要研究方向为多孔材料的制备; 徐南平 (联系人), 教授, Email: npxu@njut.edu.cn

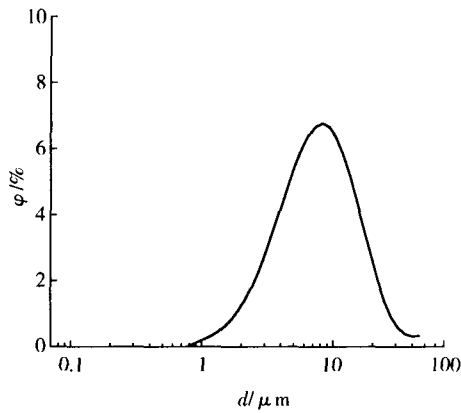


图 1 骨料 Al_2O_3 的粒径分布

Fig 1 Particle size distribution of starting alumina powders.

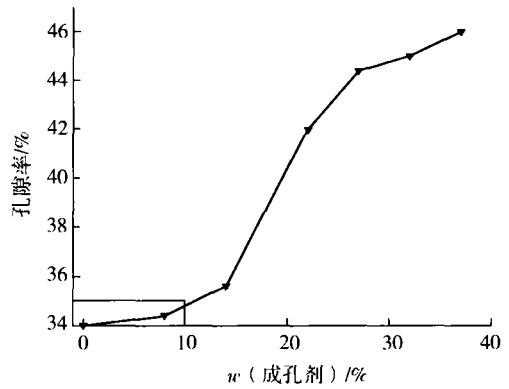


图 2 成孔剂的质量分数对支撑体孔隙率的影响

Fig 2 The effect of the content of pore-forming agents on the porosity of supports

2 结果与讨论

2.1 成孔剂的量对支撑体孔隙率的影响

采用平均粒径为 $8\ \mu\text{m}$ 的氧化铝为骨料,添加不同质量分数的成孔剂制备的管式支撑体经过 $1\ 500$ (保温 $3\ \text{h}$) 烧成后的性能如表 1 所示。图 2 是支撑体中成孔剂的质量分数与支撑体孔隙率的关系。从图 2 中可以看出,当支撑体中成孔剂的质量分数小于 10% 时,随着成孔剂量的改变,支撑体的孔隙率变化并不明显。此时的孔隙率约为 35% 左右。当支撑体中成孔剂的质量分数从约 10% 增加到 25% 左右时,支撑体的孔隙率显著增大。当支撑体中成孔剂的质量分数达到 25% 时,继续增加成孔剂的量,支撑体的孔隙率不再发生明显的变化,此时支撑体的孔隙率约为 45% 左右。这是因为当支撑体中成孔剂的质量分数小于 10% 时,成孔剂占有的

空隙是骨料 Al_2O_3 颗粒本身随机堆积形成的孔隙。因此,成孔剂量的增加对支撑体孔隙率的变化影响并不明显。当支撑体中成孔剂的质量分数大于 10% 时,骨料 Al_2O_3 颗粒间随机堆积而成的孔隙不足以容纳所有的成孔剂。因此,成孔剂的分布向连续化过渡。同时,随着支撑体中成孔剂量的增加,骨料 Al_2O_3 颗粒的堆积状态不断改变。因此,当成孔剂的质量分数达到 25% 以后,支撑体的孔隙率不再发生明显的变化,此时孔隙率约为 45% 左右。

根据等径球体的随机堆积理论,粒子堆积的孔隙率与粒子配位数之间的关系有很多表达式。其中以 Ridgway 和 Tarbuck^[11] 提出的关系为代表,如式 (1) 所示。

$$= 1.072 - 0.1193n + 0.00431n^2 \quad (1)$$

式 (1) 中, n 为粒子堆积的孔隙率, n (在 $6 \sim 12$ 之间取值) 为粒子堆积时的配位数。根据式 (1) 的关系,当粒子的配位数 $n = 8$ 时,其堆积孔隙率为 39.34% ; 当粒子的配位数为 6 时,其堆积孔隙率应为 51.14% 。因此支撑体中成孔剂的含量对支撑体孔隙率的影响可以通过骨料 Al_2O_3 颗粒由配位数为 8 的堆积状态向配位数为 6 的堆积状态过渡来解释。当支撑体中成孔剂的质量分数 $< 10\%$ 时,骨料 Al_2O_3 颗粒的堆积配位数为 8 。成孔剂的量在此范围内改变时,支撑体的孔隙率并无明显变化。当支撑体中成孔剂的质量分数 $> 25\%$ 时,骨料 Al_2O_3 颗粒的堆积配位数为 6 , 此时支撑体的孔隙率为堆积成孔方式的最大孔隙率。如果继续增加成孔剂的量,会使支撑体在烧成过程中出现针孔、开裂等缺陷。当成孔剂的质量分数介于 $10\% \sim 25\%$ 之间时,

表 1 添加不同质量分数成孔剂制备的支撑体经过 $1\ 500$ (保温 $3\ \text{h}$) 烧成后的性能

Table 1 Properties of sintered supports containing various content of pore-forming agents (Sintering condition: $1\ 500$, $3\ \text{h}$)

支撑体	A	B	C	D	E	F
成孔剂的质量分数 / %	8	14	22	27	32	37
孔隙率 / %	34.4	35.6	42.0	44.4	45.0	46.0
平均孔径 / μm	0.90	1.10	1.46	1.51	—	—
抗折强度 / MPa	44.6	41.7	39.4	19.5	—	—

注: “—” 表示烧成过程中管状支撑体出现较大缺陷,性能无法检测。

粒子的堆积状态从 8 配位数向 6 配位数过渡,孔隙率显著增大。支撑体的实际孔隙率小于理论的堆积孔隙率是因为实验中采用的 Al_2O_3 粉料并不是等径球体,并且具有一定的分布。这种情况会造成 Al_2O_3 粉料中存在的细小颗粒填充到较大颗粒堆积而成的空隙,并且在随后支撑体的烧成过程中, Al_2O_3 颗粒之间存在部分烧结颈部,导致支撑体的实际孔隙率小于理论计算值。

2.2 成孔剂的量对支撑体孔径及孔径分布的影响

支撑体的孔隙率与平均孔径的关系如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着支撑体孔隙率的增加,其平均孔径增大。当支撑体中成孔剂量的增加使得支撑体孔隙率大于 45% 时,烧成后支撑体的表面出现了针孔、开裂等缺陷,支撑体的三点抗折强度低于 20 MPa,不能满足实际应用的要求。图 4 是成孔剂含量不同的 A、B、C、D 4 种支撑体经过 1500 °C 保温 3 h 烧成后的孔径分布。从图 4 中可以看出,随着支撑体中成孔剂量的增加,支撑体的平均孔径增加,最可几孔径与平均孔径的差值变大,大孔所占的比例增加,孔径分布变宽。这是由于成孔剂质量分数的增加改变了骨料 Al_2O_3 的堆积状态,从而增大了支撑体的孔径,同时会增加支撑体骨料之间、骨料与成孔剂之间的分散难度,从而导致体系分散不均匀,大孔增多,孔径分布变宽。

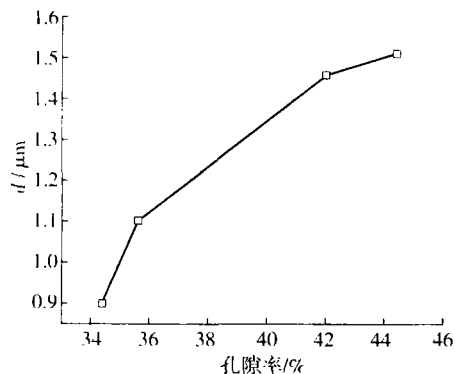


图 3 支撑体的平均孔径与孔隙率的关系

Fig 3 The relationship between the mean pore size and the porosity of supports

3 结 论

以平均粒径为 $8\ \mu\text{m}$ 的氧化铝为骨料,淀粉等有机添加剂为成孔剂,通过塑性挤压成型制备出管

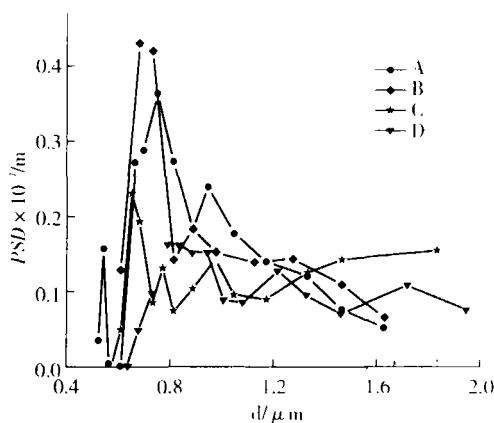


图 4 成孔剂的质量分数对支撑体孔径分布的影响

Fig 4 The effect of the content of pore-forming agents on the pore size distribution of supports

式多孔支撑体。成孔剂的量的变化对支撑体的孔结构性能有显著的影响。

(1) 当支撑体中成孔剂的质量分数 $< 10\%$ 时,成孔剂的量不足以改变粒子的堆积状态,支撑体的孔隙率没有明显的改变。当成孔剂的质量分数在 $10\% \sim 25\%$ 之间时,支撑体的孔隙率随成孔剂量的增加而显著增大。当成孔剂的质量分数 $> 25\%$ 时,支撑体的孔隙率随成孔剂量的增大且稳定在 45% 左右。因此,可以通过调节成孔剂的添加量来控制多孔支撑体的孔隙率。

(2) 成孔剂添加量的增加可以使支撑体的孔径增大,孔径分布变宽,平均孔径与最可几孔径的差值增大。

参考文献:

- [1] Biesheuvel P M, Venweij H. Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 156: 141 - 152.
- [2] Biesheuvel P M, Breedveld V, Higler A P, et al Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 3 517 - 3 525.
- [3] 吴皆正, 易石阳, 欧阳琨. 可控微米级多孔陶瓷的研制 [J]. 硅酸盐通报, 1993, 12(3): 4 - 9.
- [4] 王连星, 党桂彬. 系列孔径多孔陶瓷的研究 [J]. 功能材料, 1997, 28(2): 186 - 191.
- [5] 丁祥金, 张继周, 桂子清, 等. 粉料形貌对多孔 Al_2O_3 支撑体的影响 [J]. 膜科学与技术, 2001, 21(2): 14 - 18.
- [6] 漆虹, 范益群, 徐南平. 保温时间对低温烧成多孔氧化铝支撑体性能影响的研究 [J]. 膜科学与技术, 2001, 21(3): 6 - 10.

- [7] Huang Jowlay ,Din Limei ,Lu Homghwa , et al The effect of the two - step sintering on the microstructure of Si_3N_4 [J]. Ceramic International, 1996, 22: 131 - 136
- [8] Zülal Misirli, Hilkat Erkalfa, Osman T Özkan Effect of the addition of B_2O_3 on the sintering of Al_2O_3 [J]. Ceramic International, 1996, 22: 33 - 37.
- [9] 丁祥金, 张继周, 宝志琴, 等. 氧化铝多孔支撑体的研究 [J]. 膜科学与技术, 2000, 20 (1): 17 - 21.
- [10] 黄培, 邢卫红, 徐南平, 等. 气体泡压法测定无机微滤膜孔径分布研究 [J]. 水处理技术, 1996, 22 (2): 80 - 84.
- [11] 谢洪勇. 粉体力学与工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

Effect of the content of pore-forming agents on properties of macroporous alumina supports

HU Si-sheng, Q I Hong, XU Nan-ping

(Colledg of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Tubular macroporous alumina supports containing alumina powders and pore-forming agents were prepared by plastic extrusion. The influence of the content of pore-forming agents on properties of supports such as porosity, mean pore size and pore size distribution were investigated. When the content of pore-forming agents in supports was less than 10%, the porosity of supports was stabled at 35%. However, the porosity of supports dramatically increased as the content of pore-forming agents in supports elevated from 10% to 25%. When the content of pore-forming agents in supports was greater than 25%, the porosity of supports varied slightly and was maintained at 45%. To avoid the pinholes and the cracks in the tubular alumina macroporous supports, the content of pore-forming agents in supports should not be exceed 25%. As for the pore size of supports, the mean pore size of supports was increased with the increment of the content of pore-forming agents. Meanwhile, the pore size distribution became broader and the disparity between the mean pore size and maximum pore size increased.

Key words: alumina; pore-forming agents; macroporous supports