



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105693286 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201610072176.7

B01D 71/02(2006.01)

(22)申请日 2016.02.02

B01D 69/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01D 67/00(2006.01)

申请公布号 CN 105693286 A

审查员 吴紫平

(43)申请公布日 2016.06.22

(73)专利权人 湖北迪洁膜科技有限责任公司

地址 436000 湖北省鄂州市鄂州经济开发区杜山路南侧

(72)发明人 季家友 徐慢 沈凡 曹宏

陈常连 王树林 薛俊 石和彬

(74)专利代理机构 佛山市禾才知识产权代理有限公司

44379

代理人 梁永健

(51)Int.Cl.

C04B 41/87(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种无机纳滤膜及其制备方法

(57)摘要

一种无机纳滤膜及其制备方法,所述无机纳滤膜包括第一碳化硅层和SiC多孔基体,所述第一碳化硅层是由 Si_3N_4 胶体在所述SiC多孔基体的表面高温烧结后形成;所述 Si_3N_4 胶体是以 Si_3N_4 粉末作为反应源的胶体。本发明提出一种孔径在2-5nm、粘结强度大于5MPa的无机纳滤膜,且其膜的颗粒形貌圆润规则,分离效率大大的提高,所述无机纳滤膜的制备依次通过胶体涂覆、干燥、一次烧、真空保温以及二次烧结获得,所制的纳滤膜的颗粒形貌圆润规则,与支撑体材料粘结强度高。



1. 一种无机纳滤膜,其特征在於:包括第一碳化硅层和SiC多孔基体,所述第一碳化硅层是由 Si_3N_4 胶体在所述SiC多孔基体的表面高温分段烧结后形成;所述高温分段烧结为在氩气条件下,按照 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $800\text{--}900^\circ\text{C}$,保温2h后于真空中,按照 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $1650\text{--}1700^\circ\text{C}$ 的烧结方式;

所述 Si_3N_4 胶体是以 Si_3N_4 粉末作为反应源与石墨混合制备的胶体。

2. 根据权利要求1所述的一种无机纳滤膜,其特征在於:所述第一碳化硅层的原料由以下质量比的物质组成: Si_3N_4 粉末:纤维素醚:无水乙醇:聚乙烯醇:水:石墨为 $100:0.02\sim 0.05:10\sim 20:5\sim 8:45\sim 50:30\sim 35$ 。

3. 根据权利要求2所述的一种无机纳滤膜,其特征在於:所述 Si_3N_4 粉末的平均粒度为 $20\text{--}30\text{nm}$,纯度大于99%。

4. 根据权利要求2所述的一种无机纳滤膜,其特征在於:所述纤维素醚为羟甲基纤维素醚或羟乙基纤维素醚中的任意一种,分子量为 $20000\text{--}30000$ 。

5. 权利要求1所述的一种无机纳滤膜的制备方法,其特征在於:包括以下步骤:

(1) Si_3N_4 胶体的制备:将 Si_3N_4 粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水和石墨混合搅拌形成 Si_3N_4 胶体;

(2) Si_3N_4 胶体的涂覆:将步骤(1)制得的 Si_3N_4 胶体涂覆于SiC多孔基体上,置烘箱内干燥获得陶瓷膜素坯;

(3) 无机纳滤膜的烧结:将所述陶瓷膜素坯置于高温炉中,并在氩气条件下,按照 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $800\text{--}900^\circ\text{C}$,保温2h后于真空中,按照 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $1650\text{--}1700^\circ\text{C}$,获得无机纳滤膜。

6. 根据权利要求5所述的一种无机纳滤膜的制备方法,其特征在於:所述步骤(1)中 Si_3N_4 胶体的制备:将 Si_3N_4 粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水、石墨按如下质量比 $100:0.02\sim 0.05:10\sim 20:5\sim 8:45\sim 50:30\sim 35$ 称量。

7. 根据权利要求5所述的一种无机纳滤膜的制备方法,其特征在於:步骤(1)制得的 Si_3N_4 胶体以浸浆方式涂覆于SiC多孔基体的表面。

8. 根据权利要求5所述的一种无机纳滤膜的制备方法,其特征在於:所述步骤(2)涂覆 Si_3N_4 胶体后置于 60°C 烘箱内,干燥2-4h,获得陶瓷膜素坯。

一种无机纳滤膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料科学与工程领域,尤其涉及一种无机纳滤膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 纳滤膜是孔径在低于10nm,允许溶剂分子或某些低分子量溶质或低价离子透过的一种功能性的半透膜。被广泛应用于去除地表水的有机物和色度,脱除地下水的硬度,部分去除溶解性盐,浓缩果汁以及分离药品中的有用物质等。

[0003] 在工业领域,为了提升膜的工作效率及使用寿命,往往希望膜材料具有良好的热稳定性、化学稳定性、高机械强度、耐酸碱及微生物侵蚀、耐氯和其它氧化性物质等性能。分离膜材料主要有无机纳滤膜和有机纳滤膜两种,由于无机纳滤膜具有更为优异的使用耐久性和机械强度,成为了纳滤膜的发展方向。无机陶瓷膜包括氧化铝陶瓷膜、堇青石陶瓷膜、碳化硅陶瓷膜等,其中碳化硅陶瓷膜的在耐腐蚀、抗热震性能等方面更为优异,成为了在高温、强腐蚀、高压等环境下使用的首选材料。

[0004] 现有的碳化硅纳滤膜的制备方法主要是采用聚碳硅烷与碳化硅粉末混合制备成胶体后涂覆在碳化硅支撑体材料上,待干燥后进行烧结。这种方法存在以下问题:(1) 烧结温度与性能之间存在巨大矛盾,若采用高温烧结,小颗粒的碳化硅易升华,导致碳化硅陶瓷膜孔径偏大,超过了纳滤膜的孔径要求,起不到半透膜的效果;若烧结的温度低,碳化硅陶瓷膜的孔径能够符合要求,但是膜与支撑体材料的粘结性能差,使用过程中极易造成膜从支撑体上脱离,导致材料失效。(2) 碳化硅陶瓷膜颗粒形貌不规则,一定程度上影响了陶瓷膜的分离效率(透过通量),因为碳化硅陶瓷膜之间是由聚碳硅烷裂解后进行粘接的,加之烧结温度往往较低,碳化硅颗粒还保持着初始由机械磨碎而带来的多棱角状态,这种状态是不利于分离效率的。因此,如何在保证孔径合适的前提下,提升膜的分离效率和粘结强度等性能,是碳化硅纳滤膜需要解决的重要问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提出一种孔径在2-5nm、粘结强度大于5MPa的无机纳滤膜,且其膜的颗粒形貌圆润规则,分离效率大大的提高。

[0006] 本发明的目的在于提出一种上述无机纳滤膜的制备方法,依次通过胶体涂覆、干燥、一次烧、真空保温以及二次烧结获得,所制的纳滤膜的颗粒形貌圆润规则,与支撑体材料粘结强度高。

[0007] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 一种无机纳滤膜,包括第一碳化硅层和SiC多孔基体,所述第一碳化硅层是由Si₃N₄胶体在所述SiC多孔基体的表面高温烧结后形成;所述Si₃N₄胶体是以Si₃N₄粉末作为反应源的胶体。所述纳滤膜的平均孔径为2-5nm。

[0009] 更进一步的说明,所述Si₃N₄胶体是以Si₃N₄粉末作为反应源与石墨混合制备的胶体。

[0010] 更进一步的说明,所述第一碳化硅层的原料由以下质量比的物质组成:Si₃N₄粉末:纤维素醚:无水乙醇:聚乙烯醇:水:石墨为100:0.02~0.05:10~20:5~8:45~50:30~35。

[0011] 更进一步的说明,所述Si₃N₄粉末的平均粒度为20-30nm,纯度大于99%

[0012] 更进一步的说明,所述纤维素醚为羟甲基纤维素醚或羟乙基纤维素醚中的任意一种,分子量为20000-30000。

[0013] 上述的一种无机纳滤膜的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1) Si₃N₄胶体的制备:将Si₃N₄粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水和石墨混合搅拌形成Si₃N₄胶体;

[0015] (2) Si₃N₄胶体的涂覆:将步骤(1)制得的Si₃N₄胶体涂覆于SiC多孔基体上,置烘箱内干燥获得陶瓷膜素胚;

[0016] (3) 无机纳滤膜的烧结:将所述陶瓷膜素胚置于高温炉中,并在氩气条件下,依次进行一次烧、真空保温以及二次烧结,获得无机纳滤膜。

[0017] 更进一步的说明,所述步骤(1)中Si₃N₄胶体的制备:将Si₃N₄粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水、石墨按如下质量比100:0.02~0.05:10~20:5~8:45~50:30~35称量。

[0018] 更进一步的说明,步骤(1)制得的Si₃N₄胶体以浸浆方式涂覆于SiC多孔基体的表面。

[0019] 更进一步的说明,所述步骤(2)涂覆Si₃N₄胶体后置于60℃烘箱内,干燥2-4h,获得陶瓷膜素胚。

[0020] 更进一步的说明,所述步骤(3)的烧结:按照7℃/min的速度升温至800-900℃,保温2h后于真空中,按照10℃/min的速度升温至1650-1700℃,获得无机纳滤膜。

[0021] 本发明的有益效果:本发明提出由一种无机纳滤膜的制备方法制备得的无机纳滤膜,平均孔径为2-5nm,粘结强度>5MPa,膜的颗粒形貌规则;在保证孔径合适的前提下,提升了膜的分离效率和粘结强度性能,因此所述无机纳滤膜具有渗透效果好、与SiC多孔基体粘结度高且分离效率高的优点。

附图说明

[0022] 图1是本发明一个实施例所得无机纳滤膜的微观形貌图;

[0023] 图2是本发明纳滤膜的粘结强度测试的示意图。

[0024] 其中,1为SiC多孔基体,2为第一碳化硅层,3为金属圆柱体,4为金属圆饼。

具体实施方式

[0025] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0026] 一种无机纳滤膜,包括第一碳化硅层和SiC多孔基体,所述第一碳化硅层是由Si₃N₄胶体在所述SiC多孔基体的表面高温烧结后形成;所述Si₃N₄胶体是以Si₃N₄粉末作为反应源的胶体。所述纳滤膜的平均孔径为2-5nm。

[0027] 本发明采用Si₃N₄颗粒作为反应源的胶体涂覆于SiC多孔基体的表面,在高温下Si₃N₄与C反应生成SiC和N₂,并且在反应过程中,SiC会依附于Si₃N₄颗粒表面进行反应生长,

加之表面张力作用,新生成的SiC颗粒呈现圆球形,且与SiC多孔基体形成良好的粘接,第一碳化硅层由Si₃N₄胶体高温烧结反应生成的SiC颗粒与所述SiC多孔基体层粘接,增强后期形成的第一碳化硅层和SiC多孔基体层之间的粘结度,本发明无机纳滤膜的粘结强度大于5MPa,平均孔径为2-5nm,提出了一种在孔径合适,而且具有粘结强度大于5MPa的纳滤膜,其膜的颗粒形貌圆润规则,如图1所示,其颗粒形貌的规则性有效的提高纳滤膜的分离效率,渗透效果好。

[0028] 更进一步的说明,所述Si₃N₄胶体是以Si₃N₄粉末作为反应源与石墨混合制备的胶体。

[0029] 更进一步的说明,所述第一碳化硅层的原料由以下质量比的物质组成:Si₃N₄粉末:纤维素醚:无水乙醇:聚乙烯醇:水:石墨为100:0.02~0.05:10~20:5~8:45~50:30~35。

[0030] 本发明采用Si₃N₄颗粒作为反应源,再利用纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇和水使石墨粉包覆于Si₃N₄颗粒周围形成稳定的胶体,且胶体可粘附于SiC多孔基体上。

[0031] 更进一步的说明,所述Si₃N₄粉末的平均粒度为20-30nm,纯度大于99%所述Si₃N₄粉末的纯度越大则所述制得的胶体与所述SiC多孔基体粘接效果越好,从而提高所述无机纳滤膜与所述SiC多孔基体的粘结度。

[0032] 更进一步的说明,所述纤维素醚为羟甲基纤维素醚或羟乙基纤维素醚中的任意一种,分子量为20000-30000。羟丙基甲基纤维素和羟乙基纤维素醚的黏度与其分子量的大小相关,即其分子量大则黏度高,选择分子量为20000-30000使制得的胶体效果更优。

[0033] 更进一步的说明,所述聚乙烯醇的分子量为16000-20000。所述聚乙烯醇的聚合度与其分子量相关,即分子量越高则其聚合度越高,选择聚乙烯醇的分子量为16000-20000使制得的胶体的效果更优。

[0034] 更进一步的说明,所述水为去离子水。选择所述水为去离子水,减少杂质对所述胶体制备的影响。

[0035] 更进一步的说明,所述石墨粉的平均粒度为20-50μm,固定碳含量>99%。

[0036] 为使所述石墨粉充分包覆于所述Si₃N₄颗粒周围形成胶体,因此选择所述石墨粉的平均粒度为20-50μm;所述石墨粉的碳含量越高,则与Si₃N₄反应生成SiC颗粒越高,使其与所述SiC多孔基体的粘接强度更高,从而提高所述无机纳滤膜与SiC多孔基体的粘结度。

[0037] 更进一步的说明,所述的一种无机纳滤膜的制备方法,包括以下步骤:

[0038] (1) Si₃N₄胶体的制备:将Si₃N₄粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水和石墨混合搅拌形成Si₃N₄胶体;

[0039] (2) Si₃N₄胶体的涂覆:将步骤(1)制得的Si₃N₄胶体涂覆于SiC多孔基体上,置烘箱内干燥获得陶瓷膜素胚;

[0040] (3) 无机纳滤膜的烧结:将所述陶瓷膜素胚置于高温炉中,并在氩气条件下依次进行一次烧、真空保温以及二次烧结,获得无机纳滤膜。

[0041] 本发明提出的一种无机纳滤膜的制备方法,其主要原理为:将Si₃N₄颗粒作为反应源,与纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水和石墨混合,使石墨粉包覆于所述Si₃N₄颗粒周围形成胶体,再将所述胶体粘附于所述SiC多孔基体上,并在高温下Si₃N₄与C反应生成SiC和N₂;在反应过程中,由于SiC会依附于Si₃N₄颗粒表面进行反应生长,加上表面张力作用下,则新生成的SiC颗粒呈现圆球形,从而与SiC多孔基体形成良好的粘接,由上述制备方法制得的

无机纳滤膜,平均孔径为2-5nm,粘结强度>5MPa,并且膜的颗粒形貌规则;解决了现有的由于高、低温烧结而导致孔径偏大和膜容易从支撑体上脱离的矛盾,以及由于膜的颗粒形貌不规则而影响分离效率的问题,即本发明在保证孔径合适的前提下,提升了膜的分离效率和粘结强度性能,因此所述无机纳滤膜具有渗透效果好、与SiC多孔基体粘结度高且分离效率高的优点。

[0042] 更进一步的说明,所述步骤(1)中Si₃N₄胶体的制备:将Si₃N₄粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水、石墨按如下质量比100:0.02~0.05:10~20:5~8:45~50:30~35称量。

[0043] 更进一步的说明,步骤(1)制得的Si₃N₄胶体以浸浆方式涂覆于SiC多孔基体的表面。采用浸浆方式,使SiC多孔基体的表面涂覆有均匀的胶体层,确保各处的烧结效果相一致。

[0044] 更进一步的说明,所述步骤(2)涂覆Si₃N₄胶体后置于60℃烘箱内,干燥2-4h,获得陶瓷膜素胚。

[0045] 更进一步的说明,所述步骤(3)的烧结:按照7℃/min的速度升温至800-900℃,保温2h后于真空中,按照10℃/min的速度升温至1650-1700℃,获得无机纳滤膜。

[0046] 其采用的分段烧结方式,有效的避免了小颗粒的染化硅升华的现象出现,确保了无机纳滤膜孔径的均匀性,避免现有烧结方法得到的纳滤膜部分孔径的偏大问题,而且解决了避免烧结温度低导致的膜与支撑体材料的粘结性能低而造成的膜脱离现象。

[0047] 本发明由上述组分制得的所述氮化硅胶体可粘附与所述SiC多孔基体层,在所述Si₃N₄与所述石墨粉反应生成SiC颗粒,可以与所述SiC多孔基体层更好地粘接,从而使所述无机纳滤膜在高温下,不仅满足孔径的大小要求,而且提高了粘结度和分离效率,渗透效果好。

[0048] 实施例1

[0049] (1) Si₃N₄胶体的制备:将Si₃N₄粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水、石墨按如下质量比100:0.02:10:5:45:30称量,放入搅拌锅中搅拌,形成胶体;其中Si₃N₄粉末的平均粒度为20nm,纯度为99%;所述纤维素醚为羟甲基纤维素醚,分子量20000;所述聚乙烯醇,分子量16000;所述水为去离子水;所述石墨粉的平均粒度为20μm,固定碳含量为99%;

[0050] (2) Si₃N₄胶体的涂覆:由步骤(1)制得的胶体以浸浆方式涂覆于SiC多孔基体上,置于60℃烘箱内,干燥2,制得陶瓷膜素胚;

[0051] (3) 无机纳滤膜的烧结:将所述陶瓷膜素胚置于高温炉中,并在氩气条件下,按照7℃/min的速度升温至800℃,保温2h后于真空中,按照10℃/min的速度升温至1650℃,制得无机纳滤膜。

[0052] 由上述步骤制得的无机纳滤膜,其平均孔径2.1nm,粘结强度6MPa。

[0053] 实施例2

[0054] (1) Si₃N₄胶体的制备:将Si₃N₄粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水、石墨按如下质量比100:0.05:20:8:50:35称量,放入搅拌锅中搅拌,形成Si₃N₄胶体;其中Si₃N₄粉末的平均粒度为30nm,纯度为99%;所述纤维素醚为羟甲基纤维素醚,分子量30000;所述聚乙烯醇,分子量20000;所述水为去离子水;所述石墨粉的平均粒度为50μm,固定碳含量为99%。

[0055] (2) Si₃N₄胶体的涂覆:由步骤(1)制得的胶体以浸浆方式涂覆于SiC多孔基体上,置

于60℃烘箱内,干燥4h,制得陶瓷膜素胚;

[0056] (3) 无机纳滤膜的烧结:将所述陶瓷膜素胚置于高温炉中,并在氩气条件下,按照7℃/min的速度升温至900℃,保温2h后于真空中,按照10℃/min的速度升温至1700℃,制得无机纳滤膜。

[0057] 由上述步骤制得的无机纳滤膜,平均孔径4.5nm,粘结强度6.5MPa。

[0058] 实施例3

[0059] (1) Si₃N₄胶体的制备:将Si₃N₄粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水、石墨按如下质量比100:0.03:15:7:46:32称量,放入搅拌锅中搅拌,形成胶体;

[0060] 所述的Si₃N₄粉末的平均粒度为25nm,纯度为99%;所述纤维素醚为羟乙基纤维素醚,分子量30000;所述聚乙烯醇,分子量20000;所述水为去离子水;所述石墨粉的平均粒度为40μm,固定碳含量为99%;

[0061] (2) Si₃N₄胶体的涂覆:由步骤(1)制得的胶体以浸浆方式涂覆于SiC多孔基体上,置于60℃烘箱内,干燥3h,制得陶瓷膜素胚;

[0062] (3) 无机纳滤膜的烧结:将所述陶瓷膜素胚置于高温炉中,并在氩气条件下,按照7℃/min的速度升温至850℃,保温2h后于真空中,按照10℃/min的速度升温至1680℃,制得无机纳滤膜。

[0063] 由上述步骤制得的无机纳滤膜,平均孔径3nm,粘结强度6.2MPa。

[0064] 上述实施例1-3,使用本发明提出的一种无机纳滤膜的制备方法制备得到的无机纳滤膜,其平均孔径在2-5nm,粘结强度>5MPa,且膜的颗粒形貌规则,克服了烧结温度与性能之间矛盾,使孔径满足半透膜效果的要求,同时与SiC多孔基体粘结性能好,并且膜的颗粒形貌规则提高了分离效率。

[0065] 实施例组

[0066] (1) Si₃N₄胶体的制备:将Si₃N₄粉末、纤维素醚、无水乙醇、聚乙烯醇、水、石墨按如下表1的质量比称量,放入搅拌锅中搅拌,形成胶体;

[0067]

序号	Si ₃ N ₄ 粉末	纤维素醚	无水乙醇	聚乙烯醇	水	石墨
1	100份	0.02份	10份	5份	45份	30份
2	100份	0.02份	13份	6份	45份	31份
3	100份	0.03份	15份	7份	46份	32份
4	100份	0.04份	18份	7.5份	48份	34份
5	100份	0.05份	20份	8份	50份	35份

[0068] 其中所述的Si₃N₄粉末的平均粒度为25nm,纯度为99%;所述纤维素醚为羟乙基纤维素醚,分子量30000;所述聚乙烯醇,分子量20000;所述水为去离子水;所述石墨粉的平均粒度为40μm,固定碳含量为99%;

[0069] (2) Si₃N₄胶体的涂覆:由步骤(1)制得的胶体以浸浆方式涂覆于SiC多孔基体上,置于60℃烘箱内,干燥3h,制得陶瓷膜素胚;

[0070] (3) 无机纳滤膜的烧结:将所述陶瓷膜素胚置于高温炉中,并在氩气条件下,按照7℃/min的速度升温至850℃,保温2h后于真空中,按照10℃/min的速度升温至1680℃,制得无机纳滤膜。

	序号	平均孔径	粘结强度
[0071]	1	2nm	6MPa
	2	3nm	6.2MPa
[0072]	3	4.5nm	6.5MPa
	4	4nm	6.3MPa
	5	3nm	6.2MPa

[0073] 需要说明的是,上述粘结强度的测试,包括以下步骤:

[0074] 1、试样制备:将1mm厚的 Si_3N_4 胶体,涂覆于直径60mm,厚度10mm的多孔碳化硅基体上,并采用上述制备方法烧结获得为无机纳滤膜;

[0075] 2、将直径为15mm的金属圆柱体3(如图2左侧试件)用环氧树脂粘结于试件膜2的表面,将直径为5cm金属圆饼4(如图2右侧试件)用环氧树脂粘结于试件多孔碳化硅基体1的表面。

[0076] 3、待环氧树脂固化后,将样品置于力学试验机上,进行拉伸试验,读取破坏时的拉伸强度,即为粘结强度。

[0077] 以上结合具体实施例描述了本发明的技术原理。这些描述只是为了解释本发明的原理,而不能以任何方式解释为对本发明保护范围的限制。基于此处的解释,本领域的技术人员不需要付出创造性的劳动即可联想到本发明的其它具体实施方式,这些方式都将落入本发明的保护范围之内。

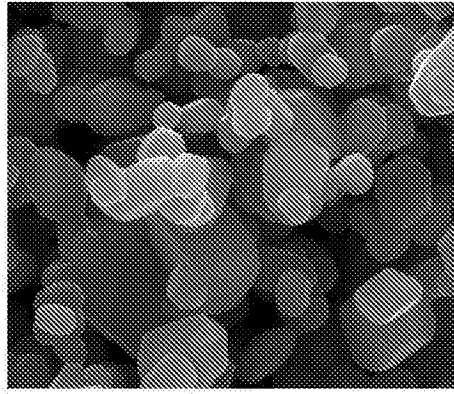


图1

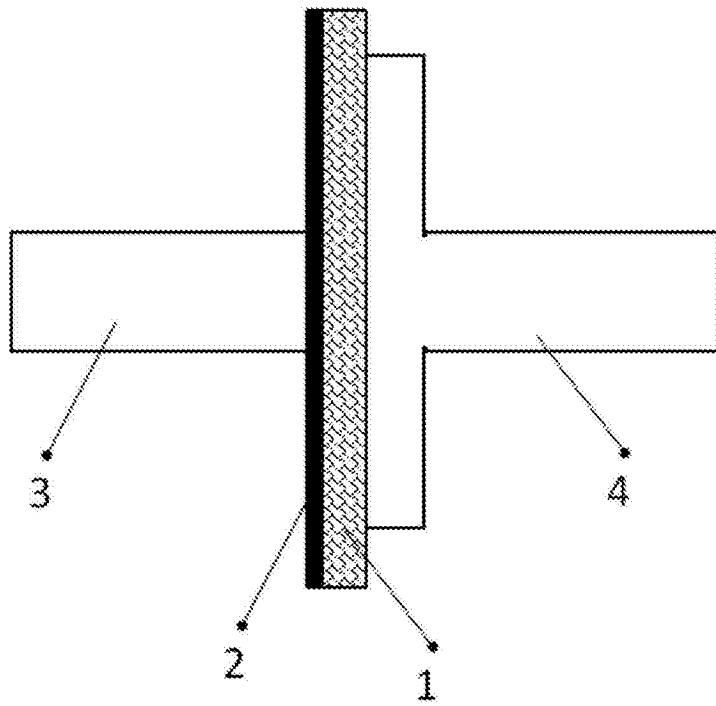


图2