



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104492266 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201410820927.X

B01D 69/04(2006.01)

(22)申请日 2014.12.26

B01D 67/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C04B 35/10(2006.01)

申请公布号 CN 104492266 A

C04B 35/48(2006.01)

(43)申请公布日 2015.04.08

C04B 35/622(2006.01)

审查员 李凤喜

(73)专利权人 安徽名创新材料科技有限公司

地址 安徽省合肥市高新区天通路14号软件
园4-507

(72)发明人 郭涛 黄智锋

(74)专利代理机构 合肥国和专利代理事务所

(普通合伙) 34131

代理人 孙永刚

(51)Int.Cl.

B01D 63/06(2006.01)

B01D 71/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

多通道管状陶瓷膜元件

(57)摘要

本发明公开了一种多通道管状陶瓷膜元件，其包括多孔支撑体和涂覆在所述多孔支撑体表面的顶层膜层，所述顶层膜层采用下述方法制备得到：(1)制备直径约为200-300nm的粉体一；(2)制备粒径1-2μm的粉体二；(3)将粉体一和粉体二混合，并向其中加入分散剂，球磨混合，得到均匀稳定的顶层膜悬浮浆料，再于1200-1300℃下烧结即可。本发明既不会影响涂敷浆料的习性，也不会破坏膜表面的连续性和降低其渗透性，其作用只是形成互不连续的突起，它们的存在造成的湍流使得其周围的渗透通量显著增大和保持不衰减。

1. 多通道管状陶瓷膜元件，包括多孔支撑体和涂覆在所述多孔支撑体表面的顶层膜层，其特征在于，所述顶层膜层采用下述方法制备得到：

(1) 取摩尔浓度0.1M的氯氧化锆和摩尔浓度0.1M的硝酸钇溶液各10ml，将其滴入过量的氨水中，形成共沉淀，经水洗和醇洗后，于750℃下灼烧，得到直径为200–300nm的粉体一；

(2) 取等质量的氧化铝粉和氧化锆粉，加入与氧化铝粉等质量的去离子水，在轴式球磨机上球磨12小时，得到粒径1–2μm的粉体二；

(3) 取上述步骤(1)所得粉体一和步骤(2)所得粉体二混合，并向其中加入分散剂丙烯酸–丙烯酸酯–磷酸–磺酸共聚物，放入球磨罐，用直径10mm的瓷球在磨机上进行球磨混合，得到均匀稳定的顶层膜悬浮浆料，再于1200–1300℃下烧结即可；步骤(3)所述粉体二的质量为粉体一质量的1%–5%。

2. 如权利要求1所述多通道管状陶瓷膜元件，其特征在于，步骤(3)所述分散剂用量为粉体一和粉体二总质量的0.5%–1.5%。

多通道管状陶瓷膜元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多通道管状陶瓷膜元件。

背景技术

[0002] 陶瓷膜是采用陶瓷粉体烧结制造的具有筛分效能的分离介质。与较早产业化的高聚物分离膜相比,无机分离膜的特长是孔径分布窄、分离性能好,耐高温,化学上稳定,不受有机溶剂、细菌侵蚀,可酸碱清洗,高机械强度、不变形,可高压反冲,热蒸汽再生、反洗等。陶瓷膜分离元件一般是在大孔支撑体上制备一层或多层的非对称孔径结构,已经广泛产业化和市场化的是具有规律排布通道结构的管状陶瓷膜元件,这种多通道设计,一方面可以保证膜元件具有足够大的机械强度,另一方面保证单位体积元件具有较大的总过滤面积,从而可以提高过滤效能并降低制造成本,减小设备占地面积。

[0003] 然而,随着膜分离技术应用领域的开拓,陶瓷膜过滤技术显现出一些不尽人意之处,需要予以改善,其中主要是陶瓷膜分离过程的泵操作液体量大,设备投资和操作能耗较高。以当前广泛商品化和应用的膜通道直径为4mm的19通道陶瓷分离膜元件(外圆直径为30mm,有效长度约100cm)为例,一个19膜芯的膜组件过滤面积大约为 4.4 m^2 。在某种典型的污水处理过程中,膜面流速为 5m/sec 时,稳定通量大约为 $100 \text{ l/m}^2\text{h}$,总渗出液流量为每小时 440 L,而液体循环流量大约为 $F = 3.142 \times (0.2\text{cm})^2 \times 19 \times 19 \times 500 \text{ cm/Sec} \times 3600 \text{ Sec} = 81.7 \text{ m}^3$ 。可见循环流量为流过膜的渗出量的185.6倍,这就消耗了大量能源。几个组件(如3-4个)串联,能减小设备占地空间,原理上循环量似乎可以减小几倍,但仍然为流出液的45-60倍,况且不仅增大了组件之间的阻力,提高了能耗,由于跨膜压力在流动方向上快速递减,从而事实上达不到预想的效果,在实际工程设计中,多个膜组件串联的设计愈来愈少。为了降低能耗,就必须降低膜面流速,而这样又无法减小浓度梯度附面层厚度,从而无法保持高流体通量,所以利用陶瓷膜分离处理废水的费用过高而难以大规模应用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种既不会影响陶瓷膜涂敷浆料(顶层膜层)的习性,也不会破坏膜表面的连续性的可在低膜面流速情况下(低能耗)保持高渗透通量的多通道管状陶瓷膜元件。

[0005] 本发明的多通道管状陶瓷膜元件,包括多孔支撑体和涂覆在所述多孔支撑体表面的顶层膜层,所述顶层膜层采用下述方法制备得到:

[0006] (1)取摩尔浓度0.1M的氯氧化锆和摩尔浓度0.1M的硝酸钇溶液各10ml,将其滴入过量的氨水中,形成共沉淀,经水洗和醇洗后,于750℃下灼烧,得到直径约为200-300nm的粉体一;

[0007] (2)取等质量的氧化铝粉和氧化锆粉,加入与氧化铝粉等质量的去离子水,在轴式球磨机上球磨12小时,得到粒径1-2μm的粉体二;

[0008] (3)取上述步骤(1)所得粉体一和步骤(2)所得粉体二混合，并向其中加入分散剂丙烯酸-丙烯酸酯-磷酸-磺酸共聚物，放入球磨罐，用直径10mm的瓷球在磨机上进行球磨混合，得到均匀稳定的顶层膜悬浮浆料，再于1200-1300℃下烧结即可。

[0009] 优选的，步骤(3)所述粉体二的质量为粉体一质量的1%-5%。

[0010] 优选的，步骤(3)所述分散剂用量为粉体一和粉体二总质量的0.5%-1.5%。

[0011] 在管状陶瓷膜支撑体的挤压成型过程中，通过附加加工使形成具有螺旋形构型的膜表面，以较小的流体膜面流速就可能形成湍流。然而，这种制造工艺十分复杂，事实上也无法对细小通道的内表面上附加这种异形表面结构。本发明改进制造顶层膜的工艺，形成一种特殊的表面。目前大多数制备陶瓷分离膜层的方法都采用所谓的“悬浮陶瓷粒子涂覆法”，即用适当粒径大小的陶瓷粉体制成一种粉体浆料，涂敷在多孔支撑体的多通道表面，干燥灼烧之后形成陶瓷膜。基于上述，本发明是在用于涂制顶层膜的悬浮粒子浆料中加入一定比例数的较大粒径的陶瓷粒子，膜层烧结之后，这种较大陶粒会在表面形成随机分布的突起结构。由于这种突起结构的存在，在较低的膜面流速下就能在表面附近形成湍流状态，从而能显著提高和保持流通量。上述一定比例的大粒径粒子，是指其粒径比膜层陶瓷粒径大5-10倍，其量占到1-5%。这就是说，既不会影响涂敷浆料的习性，也不会破坏膜表面的连续性和降低其渗透性，其作用只是形成互不连续的突起，它们的存在造成的湍流使得其周围的渗透通量显著增大和保持不衰减。

具体实施方式

[0012] 下述实施例是对于本发明内容的进一步说明以作为对本发明技术内容的阐释，但本发明的实质内容并不仅限于下述实施例所述，本领域的普通技术人员可以且应当知晓任何基于本发明实质精神的简单变化或替换均应属于本发明所要求的保护范围。

[0013] 实施例1

[0014] 本实例的多通道管状陶瓷膜元件，包括多孔支撑体和涂覆在所述多孔支撑体表面的顶层膜层，所述顶层膜层采用下述方法制备得到：

[0015] (1)取摩尔浓度0.1M的氯氧化锆和摩尔浓度0.1M的硝酸钇溶液各10ml，将其滴入过量的氨水中，形成共沉淀，经水洗和醇洗后，于750℃下灼烧，得到直径约为200-300nm的粉体一；

[0016] (2)取等质量的氧化铝粉和氧化锆粉，加入与氧化铝粉等质量的去离子水，在轴式球磨机上球磨12小时，得到粒径1-2μm的粉体二；

[0017] (3)取上述步骤(1)所得粉体一100g和步骤(2)所得粉体二2g混合，并向其中加入分散剂丙烯酸-丙烯酸酯-磷酸-磺酸共聚物1g，放入球磨罐，用直径10mm的瓷球在磨机上进行球磨混合，得到均匀稳定的顶层膜悬浮浆料，再于1200-1300℃下烧结即可。所得陶瓷膜元件纯水渗透通量 $1.23\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Br}$ 。

[0018] 实施例2

[0019] 本实例的多通道管状陶瓷膜元件，包括多孔支撑体和涂覆在所述多孔支撑体表面的顶层膜层，所述顶层膜层采用下述方法制备得到：

[0020] (1)取摩尔浓度0.1M的氯氧化锆和摩尔浓度0.1M的硝酸钇溶液各10ml，将其滴入过量的氨水中，形成共沉淀，经水洗和醇洗后，于750℃下灼烧，得到直径约为200-300nm的

粉体一；

[0021] (2)取等质量的氧化铝粉和氧化锆粉,加入与氧化铝粉等质量的去离子水,在轴式球磨机上球磨12小时,得到粒径1-2 μm 的粉体二;

[0022] (3)取上述步骤(1)所得粉体一100g和步骤(2)所得粉体二4g混合,并向其中加入分散剂丙烯酸-丙烯酸酯-磷酸-磺酸共聚物1.5g,放入球磨罐,用直径10mm的瓷球在磨机上进行球磨混合,得到均匀稳定的顶层膜悬浮浆料,再于1200-1300℃下烧结即可。所得陶瓷膜元件纯水渗透通量1.10 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Br}$ 。