

文章编号: 1674-2869(2018)04-0405-05

低浓度碳化硅浆料的分散稳定性及其膜性能研究

马东, 陈常连*, 黄小雨, 梁欣, 周诗聪, 黄志良, 徐慢
武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要: 将碳化硅(SiC)粉体与一定量的聚乙二醇(PEG)、四甲基氢氧化铵(TMAH)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)及去离子水和乙醇混合并球磨3 h制备出低浓度SiC浆料,研究了SiC浆料pH值与其Zeta电位对应关系和添加组分变化对浆料分散稳定性的影响。结果表明,当pH=8.5时,浆料有最大动电位-37.76 mV,当 $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})=1.5\%$ 、 $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})=0.4\%$ 时,浆料的表观黏度最小为4.31 mPa·s,浆料的相对沉降高度最小,浆料的分散稳定性能较佳。利用该浆料在多孔碳化硅陶瓷表面进行涂膜并高温烧成后制备了碳化硅膜并对碳化硅膜的显微结构与其孔径进行了分析表征,结果表明该浆料成膜性能良好,SiC膜晶粒周边圆润、堆积均匀,物相单一,膜孔径分布较窄,平均孔径约为1 μm 。

关键词: SiC浆料;分散剂;Zeta电位;黏度;相对沉降高度;孔径分布;SiC陶瓷膜

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.011

Dispersion Stability of Low Concentration SiC Slurry and Its Membrane Properties

MA Dong, CHEN Changlian*, HUANG Xiaoyu, LIANG Xin, ZHOU Shicong,
HUANG Zhiliang, XU Man

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The slurry with a low concentration of silicon carbide (SiC) was firstly prepared by mixing SiC powder with polyethylene glycol (PEG), tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH), carboxymethyl cellulose sodium (CMC-Na), distilled water and ethanol, and milling for 3 h. The relationship between the pH of SiC slurry and its Zeta potential, as well as effects of the additional components on the dispersion stability of the SiC slurry were then investigated. The results revealed that the maximum Zeta potential was -37.76 mV when the pH was 8.5, and the minimum apparent viscosity was 4.31 mPa·s with $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})=1.5\%$ and $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})=0.4\%$, presenting the smallest relative sedimentation height and the better dispersion stability. By coating SiC slurry on the surface of porous SiC ceramics and sintering at high temperature, the SiC membrane was prepared. Its characterization result showed that the SiC slurry had a good performance in forming membrane, the grains of SiC membrane featureing smooth edges, uniformly accumulation, single phase and a narrow pore size distribution (average pore diameter about 1 μm).

Keywords: SiC slurry; dispersant; zeta potential; viscosity; relative sedimentation height; pore size distribution; SiC ceramic membrane

收稿日期: 2018-03-04

基金项目: 国家自然科学基金(51374155); 湖北省技术创新专项重大项目(2016ACA161); 湖北省科技支撑计划(2014BCB034)

作者简介: 马东, 硕士研究生。E-mail: 843796068@qq.com

*通讯作者: 陈常连, 博士, 副教授。E-mail: cnsdqdccl@hotmail.com

引文格式: 马东, 陈常连, 黄小雨, 等. 低浓度碳化硅浆料的分散稳定性及其膜性能研究[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(4): 405-409.

随着国家对环境保护力度的加大,膜材料被广泛应用于工业废水和废气的过滤净化^[1-6]。碳化硅(silicon carbide, SiC)材料及其制品有较强的共价键,具有耐高温、耐腐蚀等优点,被广泛用于食品、发酵、制药、生物制品、植物提取、化工、纺织等领域用水的净化,化工产物的浓缩,生产过程废水的回用处理及综合废水的终端处理等^[7-10]。SiC陶瓷膜主要通过错流过滤进行分离,要制备完整无缺陷的陶瓷膜,前提需制备出具有较好流动性和一定黏度的SiC浆料^[11-12]。唐学原等^[13]研究了pH值、分散剂以及固含量对浆料的影响,并分析了在固含量为32%时不同分散剂对SiC浆料黏度的影响。徐慢等^[14]通过聚碳硅烷包覆碳化硅颗粒降低烧结温度并提高膜强度。本文研究了不同分散剂、pH值对SiC浆料的流变性和稳定性影响,得到了低浓度SiC膜用浆料的最佳配合比,并比较了喷涂涂膜和浸浆涂膜的涂膜方式对SiC陶瓷膜的影响,最终制备出孔径分布较窄的SiC陶瓷膜,并对膜的物相、结构与性能等进行初步表征。

1 实验部分

1.1 原料

SiC粉料(郑州利锋磨料磨具有限公司,粉料 $d_{50}=0.583\ \mu\text{m}$);聚乙二醇聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)(江苏省海安石油化工厂);羧甲基纤维素钠(carboxymethylcellulose sodium, CMC-Na)(山东赫达股份有限公司);四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)溶液(国药集团化学试剂有限公司,质量分数为25%);无水乙醇(天津力帆化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

将一定量的去离子水、不同含量的PEG、TMAH、CMC-Na和SiC粉体混合到球磨罐,用氨水和盐酸调节浆料pH值,在转速为190 r/min下球磨3 h,制备出SiC浆料。选用零号转子、在转速为60 r/min的条件下测量SiC浆料黏度,并装入50 mL的量筒观察SiC浆料的相对沉降高度。

采用浸浆法和喷涂法进行涂膜:浸浆法是将实验室自制的SiC支撑体^[15]夹住浸入浆料10 s后提出,喷涂法则是采用实验室自制喷涂设备喷涂在SiC支撑体表面。将涂膜后的SiC支撑体放入鼓风干燥箱烘干干燥4 h,将干燥的素坯放入SiC烧结炉烧到1950 °C,并保温1 h,随炉冷却取出,得到SiC陶瓷微滤膜。

1.3 测试方法

采用Zeta电位仪(马尔文ZetasizerNano)测量浆料Zeta电位,用雷氏pH计(上海雷磁仪器有限公司)测量浆料pH值,用黏度计(上海精密仪器仪表有限公司,NDJ-5S型)测量浆料黏度,利用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪(日本岛津公司, XRD-6100型)测量陶瓷膜烧结物相,采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(日本日立公司, SU3500型)观察陶瓷膜的膜面结构及膜厚,采用孔径分析仪(德国普罗美特公司, POROLUXTM500)测量膜的孔径。

2 结果与讨论

2.1 浆料配合比的确定

2.1.1 浆料在不同pH值下的Zeta电位 取一定量的浆料,稀释至固含量(质量分数,下同)约为1%,测量其在不同pH值下的Zeta电位,如图1(a)所示。由图1(a)可知, SiC浆料的等电点在pH=4附近,随着pH值增大, Zeta电位绝对值逐渐变大,在pH=8.5左右达到最大值-37.76 mV,继续增大pH值, Zeta电位绝对值变小。这是因为悬浮液中存在过量的离子压缩了双电子层,导致Zeta电位绝对值变小,降低浆料的分散性,导致后期涂膜颗粒无法紧密堆积。故浆料的最佳pH值应取8.5。

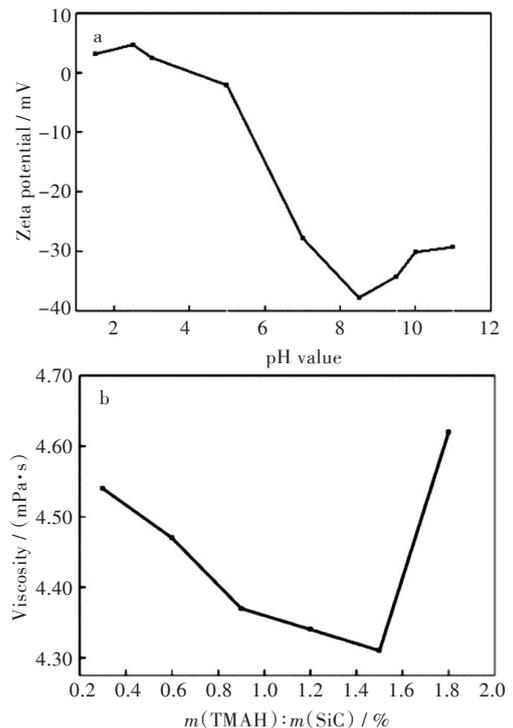
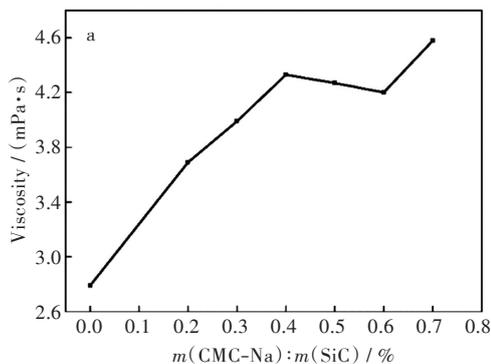


图1 (a)不同pH值下SiC浆料的Zeta电位, (b)SiC浆料黏度与 $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})$ 的关系

Fig. 1 (a) Zeta potential of SiC slurry at different pH values, (b) relations between SiC slurry viscosity and $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})$

2.1.2 TMAH用量对浆料的影响 图1(b)为SiC浆料黏度与 $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})$ 的关系,图中曲线为10%固含量和加入与SiC的质量比为4%的PEG及与SiC的质量比为0.4%的CMC-Na的SiC浆料在不同TMAH用量下的黏度曲线。由图1(b)可以看出, SiC浆料在 $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})$ 为1.5%时的黏度最小。TMAH主要通过静电稳定效应分散浆料:在 $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})$ 为0.3%~1.5%时,黏度持续减小;当 $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})$ 超过1.5%时,黏度又大幅增加。这主要是由于 $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})$ 低于1.5%时, TMA^+ 吸附在颗粒表面引起颗粒表面的Zeta电位绝对值变大,增加了双电层的厚度,颗粒间的静电排斥力变大,导致浆料分散,黏度变小;而当TMAH加入过量,则导致分散剂中溶解的离子变成自由离子增加了离子溶度,压缩颗粒的双电层,降低了颗粒间的静电排斥力,导致黏度变高^[16]。因此最佳 $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})$ 为1.5%。

2.1.3 CMC-Na用量对浆料的影响 图2给出了SiC浆料黏度和相对沉降高度与 $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})$:



$m(\text{SiC})$ 的关系。如图2所示,10%固含量和加入与SiC的质量比为4%的PEG及与SiC的质量比为1.5%的TMAH的SiC浆料在不同CMC-Na用量、pH值为8.5条件下的黏度曲线和相对沉降高度(relative sedimentation height, RSH)曲线。CMC-Na主要通过空间位阻机制分散浆料^[17],同时还具有增稠作用。由于部分CMC-Na分子链排列成胆甾型液晶^[18],在 $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})$ 小于0.4%时,浆料黏度随着CMC-Na溶解量的增加呈线性增加,在达到临界值0.4%时,黏度达到极大值;在 $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})$ 大于0.4%小于0.6%时黏度又下降,达到极小值;在 $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})$ 大于0.6%后,浆料黏度则大幅增加。由RSH曲线可知,前4 d沉降高度无太大变化,第5 d开始沉降大幅度增大,未添加CMC-Na的浆料沉降少但成膜性不佳不利于后期涂膜, RSH值在 $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})$ 为0.4%时最小,稳定性最佳,后期涂膜能保证浆料在一定时间维持其黏度和分散状态,由此确定最佳 $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})$ 为0.4%。

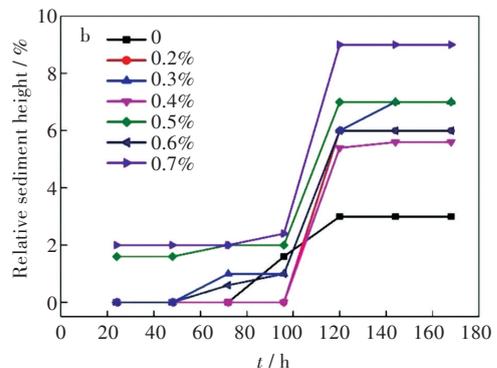


图2 SiC浆料(a)黏度和(b)相对沉降高度与 $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})$ 的关系

Fig. 2 Relations between (a) viscosity and (b) RSH with $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})$

综上所述,浆料的最佳配合比为pH为8.5、 $m(\text{TMAH}):m(\text{SiC})$ 为1.5%、 $m(\text{CMC-Na}):m(\text{SiC})$ 为0.4%。

2.2 陶瓷膜的性能

2.2.1 SiC陶瓷膜的表面形貌及物相分析 图3为不同固含量在不同涂膜方式下的SEM图,采用较佳配方制备固含量分别为6%[图3(a)、(b)]和10%[图3(c)]的SiC浆料涂膜于SiC支撑体上,于1950℃温度下烧结并保温1 h后,得到SiC陶瓷膜,3组陶瓷膜样品颗粒均较烧结前[图3(d)]圆润,颗粒间形成烧颈,基本无单独的SiC颗粒存

在,这样有利于增加陶瓷膜的强度和形成孔径分布均匀的膜层。固含量为10%和固含量为6%的膜的表面基本无差异,采用浸浆涂膜的膜面和喷涂涂膜的膜面的表面也基本一致,说明浆料固含量和涂膜方式对陶瓷膜表面形貌无明显影响。

图4是SiC陶瓷膜的XRD图。如图4所示,陶瓷膜主要是由空间点群为P63mc(186)的SiC构成,还含有少量3C-SiC及6H-SiC,陶瓷膜经过1950℃烧结后,物相无变化但衍射峰变得更尖锐,说明在1950℃下,晶体结晶度变高,图3(a)~图3(c)的结果也证明了这一点。

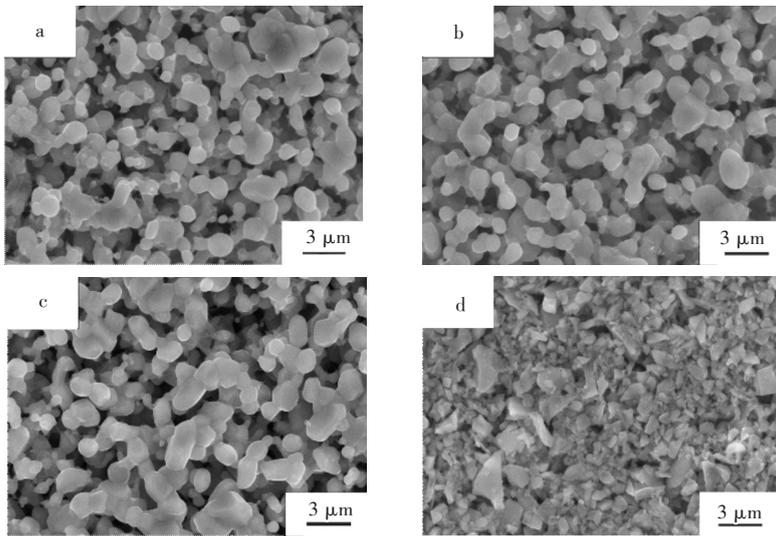


图3 膜层表面SEM图:(a)6%固含量浸浆涂膜,(b)6%固含量喷涂涂膜,(c)10%固含量喷涂涂膜的SiC陶瓷膜在1950 °C烧结1 h,(d)未烧结的SiC陶瓷膜

Fig. 3 SEM images of surface of SiC membranes: (a) 6% solid content by dip-coating, (b) 6% solid content by spray-coating, (c) 10% solid content by spray-coating sintering at 1950 °C for 1 h, (d) unsintered

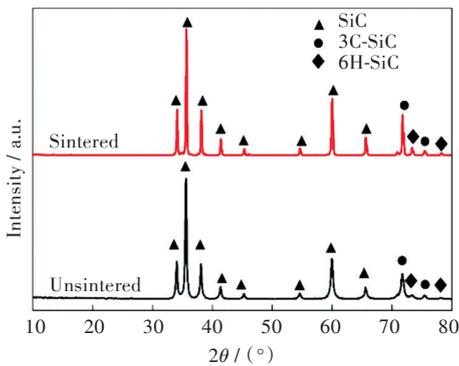


图4 陶瓷膜烧结前和1950 °C烧结1 h后的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of membrane unsintered and sintered at 1950 °C for 1 h

2.2.2 SiC陶瓷膜的膜厚和孔径分析 图5为在1950 °C下烧结保温1 h后膜层断面SEM图。如图5所示,采用浸浆涂膜的膜层厚度约为54 μm,而采用喷涂方式涂膜的膜层厚度约为20 μm。测量膜层孔径分布,如图6所示,浸浆涂膜且固含量为6%和喷涂涂膜且固含量分别为6%和10%的平均孔径分别为1.26 μm、1.15 μm、1.10 μm。固含量为6%时采用喷涂方式涂膜的孔径比浸浆方式的孔径分布更集中且孔径更小,由此可知,采用喷涂方式的陶瓷膜的膜层更薄且孔径分布更集中、更小。比较不同固含量的孔径分布,10%固含量的孔径分布在0.75 μm~1.6 μm之间,6%固含量的孔径分布在0.7 μm~1.8 μm之间,10%固含量的孔径分布更窄,有利于后续涂膜。

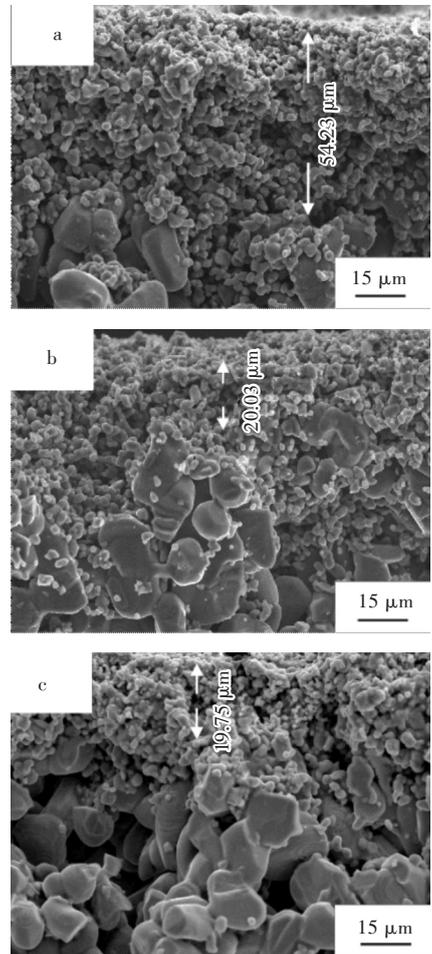


图5 (a)6%固含量浸浆涂膜,(b)6%固含量喷涂涂膜,(c)10%固含量喷涂涂膜的SiC陶瓷膜的断面SEM图
Fig. 5 SEM images of cross-section of SiC membrane with (a) 6% solid content by dip-coating, (b) 6% solid content by spray-coating, (c) 10% solid content by spray-coating

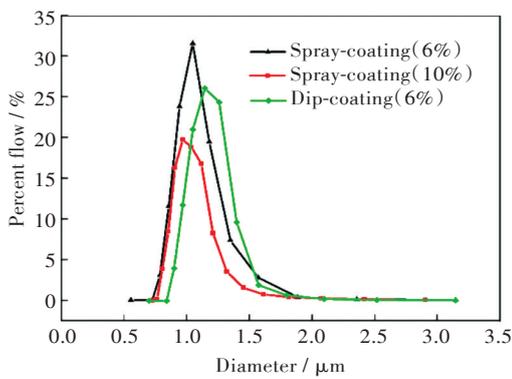


图6 不同涂膜方式和不同固含量的膜孔径分布

Fig. 6 Pore-size distribution of SiC membranes by different coating and solid contents

3 结 语

1) 比较不同 pH 值下浆料的 Zeta 电位, 得到 pH=8.5 时浆料的 Zeta 电位绝对值最大, 达到 -37.76 mV。通过改变 CMC-Na 和 TMAH 的添加量, 测量和观察浆料的黏度及相对沉降高度, 得出最佳 $m(\text{CMC-Na}) : m(\text{SiC})$ 和 $m(\text{TMAH}) : m(\text{SiC})$ 分别为 0.4% 和 1.5%。

2) 利用较佳配方制备不同固含量浆料进行涂膜并进行烧结对比, 喷涂涂膜和浸浆涂膜对陶瓷膜表面形貌结构无明显影响, 但浸浆涂膜得到的陶瓷膜膜厚为 54 μm , 较喷涂的膜厚厚 34 μm , 因此选择喷涂方式更佳。

3) 6% 固含量采用喷涂方式的孔径比浸浆方式的孔径更小, 达到 1.15 μm 。10% 固含量的浆料比 6% 固含量的浆料采用喷涂方式得到的膜孔径分布更窄, 有利于后续涂膜。

参考文献:

- [1] SUN G H, DENG X Y, SUN Y S, et al. Preparation and properties of silicon carbide porous ceramic filter membrane [J]. Key Engineering Materials, 2015, 655: 36-40.
- [2] SHQAU K, MOTTERN M L, DI Y, et al. Preparation and properties of porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane supports [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89 (6): 1790-1794.
- [3] HYUN S, KIM G. Synthesis of ceramic microfiltration membranes for oil/water separation [J]. Separation Science, 1997, 32(18): 2927-2943.
- [4] AHMAD N A, LEO C P, AHMAD A L. Superhydrophobic alumina membrane by steam impingement: minimum resistance in microfiltration [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 107: 187-194.
- [5] 黄小雨, 陈常连, 王璀璨, 等. 不同烧结助剂对氮化硅结合碳化硅陶瓷支撑体性能的影响 [J]. 陶瓷学报, 2017, 38(5): 767-770.
- [6] 姜晓锋, 张晓临, 朱佳, 等. 平板陶瓷膜和中空纤维膜处理重金属废水效能对比 [J]. 水处理技术, 2017, 43 (3): 82-86, 94.
- [7] TANAKA H. Silicon carbide powder and sintered materials [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2011, 119(1387): 218-233.
- [8] VALES F, REZAKHANLOU R, OLAGNON C. Determination of the fracture mechanical parameters of porous ceramics from microstructure parameters measured by quantitative image analysis [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(16): 4081-4088.
- [9] SHE J, YANG J F, KONDO N, et al. High-strength porous silicon carbide ceramics by an oxidation-bonding technique [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(11): 2852-2854.
- [10] ELYASSI B, SAHIMI M, TSOTSIS T T. Silicon carbide membranes for gas separation applications [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 288(1/2): 290-297.
- [11] SINGH B P, JENA J, BESRA L, et al. Dispersion of nano-silicon carbide (SiC) powder in aqueous suspensions [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2007, 9(5): 797-806.
- [12] BENCHABANE A, BEKKOUR K. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions [J]. Colloid and Polymer Science, 2008, 286(10): 1173-1180.
- [13] 唐学原, 茹红强. SiC 陶瓷浆料流变性能的研究 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2004, 43(4): 527-530.
- [14] 徐慢, 王昭, 王树林, 等. 先驱物裂解法低温制备碳化硅陶瓷膜 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 2981-2986.
- [15] 吴庭. 非对称碳化硅陶瓷过滤膜的研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
- [16] 梁俊平. 多通道碳化硅多孔陶瓷非对称滤膜的制备和性能研究 [D]. 西安: 长安大学, 2016.
- [17] 王永红. 新型陶瓷分离膜制备科学基础和性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006.
- [18] 杨之礼. 纤维素醚基础与应用 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1990.