



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114082952 A

(43) 申请公布日 2022.02.25

(21) 申请号 202111441165.9

(22) 申请日 2021.11.30

(71) 申请人 西北有色金属研究院

地址 710016 陕西省西安市未央区未央路
96号

(72) 发明人 敖庆波 吴琛 赵少阳

(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213

代理人 魏法祥

(51) Int. Cl.

B22F 3/11 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

B22F 3/18 (2006.01)

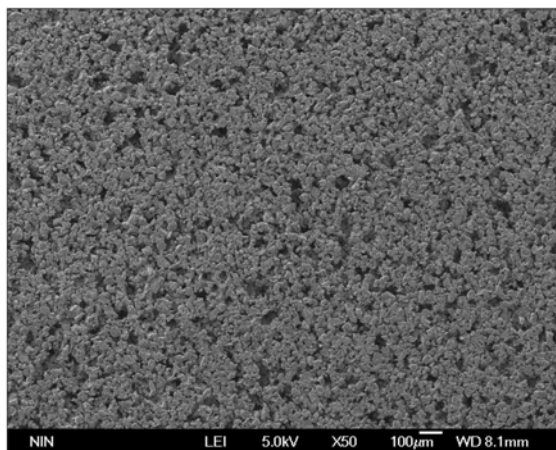
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,包括以下步骤:一、将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末混合,得到混合粉末;步骤二、将混合粉末进行轧制,得到钛分离膜坯体;步骤三、将钛分离膜坯体进行真空烧结,得到钛分离膜材料。本发明以制备具有薄孔壁的钛分离膜材料为前提,设计硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末的尺寸和体积分数,然后将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末混合后轧制,再真空烧结,使基体颗粒粉末达到冶金结合,具有较好的力学性能,得到高孔隙率、小孔径、薄孔壁的钛分离膜材料,孔径和孔隙率匹配且连续可调,具有较高的分离效率、使用寿命长、耐热腐蚀、耐机械损伤,根据油相和污染物类型匹配合适的孔结构,实现按需油水分离。



1. 一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤一、将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末混合,得到混合粉末;所述硬质造孔剂颗粒

和基体颗粒粉末满足公式: $\frac{D_{基}}{D_{硬}} = \frac{1}{2N} \left(\frac{1 - V_{硬}}{V_{硬}} \right)$ 其中 $D_{基}$ 为基体颗粒粉末的粒径, $D_{硬}$ 为硬

质造孔剂颗粒的粒径, N 为钛分离膜材料的孔壁厚度与基体颗粒粒径的比值, $V_{硬}$ 为硬质造孔剂颗粒占有的体积分数;所述基体颗粒粉末为金属钛粉末;

步骤二、将步骤一中得到的混合粉末进行轧制,得到钛分离膜坯体;

步骤三、将步骤二中得到的钛分离膜坯体进行真空烧结,得到钛分离膜材料。

2. 根据权利要求1所述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,步骤一中所述硬质造孔剂颗粒为碳酸氢铵、氯化钠或尿素。

3. 根据权利要求1所述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,步骤一中所述硬质造孔剂颗粒的粒径不大于 $100\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,步骤一中所述 N 值取 $0.8\sim 1.2$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,步骤二中所述轧制中轧制机轧辊的旋转速度为 $5\text{rpm}\sim 15\text{rpm}$,所述钛分离膜坯体的厚度为 $0.25\text{mm}\sim 0.5\text{mm}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,步骤三中所述真空烧结的过程为:在真空度不大于 $1.0\times 10^{-2}\text{Pa}$ 的条件下,以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 后保温 $0.4\text{h}\sim 0.6\text{h}$,然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $850^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 后保温 $1\text{h}\sim 3\text{h}$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,步骤三中所述的钛分离膜材料的孔隙率不小于 30% ,孔径不大于 $100\mu\text{m}$,孔壁厚度不大于 $100\mu\text{m}$,厚度不大于 0.5mm 。

一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于多孔金属材料技术领域,具体涉及一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来频繁发生的海上原油泄漏事件,受到了各研究领域的重视,为使大海能够回归自然,海洋动植物有一个绿色安全的生活环境,研究者们开发了油水分离处理技术。该技术在工业中得到了大量的应用,常用的方法有离心法、气浮法、吸附分离、重力分离、电化分离等,这些技术存在耗时、耗能、分离效率低、实施过程复杂、容易造成二次污染。为了对该技术改进,研究者们开发出新型分离膜材料,该材料对水相和油相具有相反的润湿性,目前超疏水/超亲油材料在使用过程中发现易被油相污染和堵塞,降低分离效率,重复再利用性差,基体材料不耐酸碱腐蚀、不耐压、使用温度范围窄,且多数超疏水材料一般会含有毒性含氟基团;那么无氟超亲水/超疏油材料可以通过选择性透过水,避免了以上问题。具体有聚合物膜、陶瓷膜、织物纤维等非金属膜材料,以及金属网膜(钛、铜、不锈钢等)。其中钛网由于其耐腐蚀性好、机械强度高,所应用的领域较为广泛,通过在钛网表面制备 TiO_2 纳米结构可实现光催化降解有机物。根据Hagen-Poiseuille方程,即哈根-泊肃叶公式,高孔隙率有助于提高分离膜对水的透过性,小孔径有助于提高分离膜对油的选择性。钛网受制备工艺的制约,难以同时实现高孔隙率(透过性)和小孔径(选择性)两关键结构参数要求,使该材料的使用寿命难以达到理论值,且相差较大,且钛网的延展性较差,可编织能力有限,目前现有钛网无法满足金属油水分离膜在水乳化液分离中的应用,且高目数的钛网制备成本较高且工艺复杂;目前较为先进的3D打印技术也无法实现孔筋和孔径不大于 $100\mu m$ 的零部件的制作。

[0003] 因此需要一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法。该方法通过以制备具有薄孔壁的钛分离膜材料为前提,设计硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末的尺寸和体积分数,然后将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末进行混合,之后在轧制中,进行钛分离膜坯体的制备,再进行真空烧结,使基体颗粒粉末达到冶金结合,具有较好的力学性能,得到高孔隙率、小孔径、薄孔壁的钛分离膜材料。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0006] 步骤一、将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末混合,得到混合粉末;所述硬质造孔剂

颗粒和基体颗粒粉末满足公式:
$$\frac{D_{基}}{D_{硬}} = \frac{1}{2N} \left(\frac{1 - V_{硬}}{V_{硬}} \right)$$
 其中 $D_{基}$ 为基体颗粒粉末的粒径, $D_{硬}$

为硬质造孔剂颗粒的粒径, N 为钛分离膜材料的孔壁厚度与基体颗粒粒径的比值, $V_{\text{硬}}$ 为硬质造孔剂颗粒占有的体积分数; 所述基体颗粒粉末为金属钛粉末;

[0007] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末进行轧制, 得到钛分离膜坯体;

[0008] 步骤三、将步骤二中得到的钛分离膜坯体进行真空烧结, 得到钛分离膜材料。

[0009] 本发明通过以制备具有薄孔壁的钛分离膜材料为前提, 设计硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末的尺寸和体积分数, 然后利用混料机将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末进行混合, 之后在轧制中, 进行钛分离膜坯体的制备, 再进行真空烧结, 使基体颗粒粉末达到冶金结合, 具有较好的力学性能, 得到高孔隙率、小孔径、薄孔壁的钛分离膜材料; 所设计的钛分离膜材料孔径和孔隙率匹配且连续可调, 具有较高的分离效率、使用寿命长、耐热腐蚀、耐机械损伤等性能, 可根据油相和污染物类型匹配合适的孔结构, 实现按需油水分离; 本发明所用的制备方法过程简单、易于实现、成本较低、可进行批量生产, 且在现代工业领域和海洋原油泄漏等方面具有很大的应用潜力;

[0010] 本发明中硬质造孔剂颗粒在轧制过程中起到了造孔的作用, 其均匀的与金属粉末混合在一起, 在轧制过程中, 在金属粉末中占据一定空间, 在烧结前期起到支撑金属粉末的作用, 通过缓慢的升温过程, 不仅可以使金属粉末形成预烧颈, 能够减少后期高温烧结时的收缩, 在烧结前期硬质造孔剂颗粒缓慢挥发成气体后消失, 此空间即为后期金属粉末多孔材料的孔;

[0011] 本发明通过使硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末满足 $\frac{D_{\text{基}}}{D_{\text{硬}}} = \frac{1}{2N} \left(\frac{1 - V_{\text{硬}}}{V_{\text{硬}}} \right)$ 公式,

该公式表示钛粉和造孔剂体积占比正比于钛粉和造孔剂的粒径比, 当孔壁厚度不变时, 造孔剂粒径越大, 则孔隙率越大, 但此时造孔剂遗留的孔径也较大, 难以同时获得高孔隙率小孔径的多孔钛分离膜, 只有恰当的钛粉和造孔剂粒径比搭配适当的 N 值, 才能同时获得高孔隙率小孔径的多孔钛分离膜, N 代表形成孔壁的平均钛粉个数, 当 N 过高时, 则有较多钛粉构成孔壁, 当 N 较小时则构成孔壁的钛粉较少、孔壁较薄, 当孔壁较薄时, 代入公式可知, 当钛粉和造孔剂粒径比较小时, 也同样可以获得较高的钛粉和造孔剂体积占比, 即当孔壁较薄、 N 值较低时, 可同时获得高孔隙率、小孔径的多孔钛分离膜。

[0012] 上述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法, 其特征在于, 步骤一中所述硬质造孔剂颗粒为碳酸氢铵、氯化钠或尿素。本发明通过控制硬质造孔剂颗粒的成分, 保证了钛分离膜材料中具有合适的孔洞, 并其后续容易去除, 不会对钛分离膜材料造成影响, 也具有成本低廉的优点。

[0013] 上述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法, 其特征在于, 步骤一中所述硬质造孔剂颗粒的粒径不大于 $150\mu\text{m}$ 。本发明通过控制硬质造孔剂颗粒的粒径, 保证了硬质造孔剂颗粒的粒径处于较小的水平, 从而保证了钛分离膜材料中具有较小的孔径, 并且根据 Hagen-Poiseuille 方程, 当孔径大于 $150\mu\text{m}$ 时, 则对油的选择性大幅降低, 也保证了钛分离膜材料的对油的分离性能。

[0014] 上述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法, 其特征在于, 步骤一中所述 N 值取 $0.8 \sim 1.2$ 。本发明通过控制 N 值, 获得高孔隙率小孔径的钛分离膜材料。

[0015] 上述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法, 其特征在于, 步骤二中所述

述轧制中轧制机轧辊的旋转速度为5rpm~15rpm,所述钛分离膜坯体的厚度为0.25mm~0.5mm。本发明通过控制钛分离膜坯体的厚度处于较薄的水平,有利于提高钛分离膜材料的透过性。

[0016] 上述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,步骤三中所述真空烧结的过程为:在真空度不大于 1.0×10^{-2} Pa的条件下,以5°C/min的升温速率加热至150°C~300°C后保温0.5h,然后以10°C/min的升温速率加热至850°C~950°C后保温2h。本发明通过两段烧结:在第二段烧结中消除造孔剂的同时使金属粉末保持整体结构不变,如果升温速度快或者没有此段,会造成造孔剂迅速挥发,金属粉末来不及形成预烧结颈,金属粉末之间没有一点结合力,在高温或者中温时就会由于金属粉末坍塌造成原本造孔剂的空间消失,制备不出具有孔的金属粉末多孔材料,保温时间是使金属粉末之间形成较好的预烧结颈,为后期高温烧结时,金属粉末之间的预烧结颈能够发育更好,不会由于自重或者其他压力造成内部孔的收缩或者消失;在第一段烧结中由于金属粉末在第一段形成了预烧结颈,具有一定的结合力,此段的升温速度可以稍有提高,减少整个制备工序的时长,随着温度的提高,预烧结颈不断发育,使接触的金属粉末结合更好,到达此金属粉末的最佳烧结温度,此烧结温度要依据金属粉末的材质及粒度进行选择后,要进行保温,保温是维持此状态的金属粉末多孔材料的结构稳定阶段,是金属粉末多孔材料后期耐压性能、过滤性能、分离性能等使用性能的主要形成阶段。

[0017] 上述的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,其特征在于,步骤三中所述的钛分离膜材料的孔隙率不小于30%,孔径不大于100 μ m,孔壁厚度不大于100 μ m,厚度不大于0.5mm。

[0018] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0019] 1、本发明通过以制备具有薄孔壁的钛分离膜材料为前提,设计硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末的尺寸和体积分数,然后将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末进行混合,之后在轧制中,进行钛分离膜坯体的制备,再进行真空烧结,使基体颗粒粉末达到冶金结合,具有较好的力学性能的钛分离膜材料,得到的高孔隙率小孔径钛分离膜材料兼具金属钛优异性能的同时,同时实现高孔隙率即孔隙率不小于30%、小孔径即孔径不大于100 μ m、薄孔壁即孔壁不大于100 μ m、厚度超薄即厚度不大于0.5mm的多种结构参数。

[0020] 2、本发明制备的钛分离膜材料孔径和孔隙率匹配且连续可调,具有较高的分离效率、使用寿命长、耐热腐蚀、耐机械损伤等性能,可根据油相和污染物类型匹配合适的孔结构,实现按需油水分离,具有分离效率高、使用寿命长、在苛刻化学环境中稳定使用,安全无毒,且制备工艺简单,可规模化生产,在现代工业领域和海洋原油泄漏等方面具有很大的应用潜力。

[0021] 3、本发明所设计的一种高孔隙率小孔径钛分离膜材料的制备方法,可批量制备钛分离膜材料,厚度、宽度、长度等尺寸可调、可设计性强,可根据油相和污染物类型匹配合适的孔结构,实现按需油水分离。

[0022] 4、本发明根据所述公式,根据需求进行孔径、孔壁、孔隙率的设计,且计算过程简单,不繁琐,设计过程有所依。

[0023] 5、本发明的方法可适用于多种材质分离膜材料的制备,使用范围广,应用价值高。

[0024] 下面通过附图和实施例对本发明的技术方案作进一步的详细描述。

附图说明

[0025] 图1是本发明实施例1制备的钛分离膜材料的SEM图。

具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 本实施例包括以下步骤：

[0028] 步骤一、将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末混合，得到混合粉末；所述硬质造孔剂

颗粒和基体颗粒粉末满足公式：
$$\frac{D_{\text{基}}}{D_{\text{硬}}} = \frac{1}{2N} \left(\frac{1 - V_{\text{硬}}}{V_{\text{硬}}} \right)$$
 其中取 $D_{\text{硬}}$ 为不大于 $45\mu\text{m}$ ，取 N 为

1.2，取 $V_{\text{硬}}$ 为35%；通过计算得到 $D_{\text{基}}$ 的粒径为 $40\mu\text{m}$ ，即使用粒径为 $40\mu\text{m}$ 的金属钛粉末作为基体颗粒粉末；根据 $V_{\text{硬}}$ 为35%计算，得到混合粉末中金属钛粉末的质量为30g，碳酸氢铵的质量为5.65g；

[0029] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末进行轧制，得到钛分离膜坯体；所述轧制中轧制机轧辊的旋转速度为15rpm，所述钛分离膜坯体的厚度为0.5mm；

[0030] 步骤三、将步骤二中得到的钛分离膜坯体进行真空烧结，得到钛分离膜材料；所述真空烧结的过程为：在真空度不大于 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的条件下，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 300°C 后保温0.5h，然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 950°C 后保温2h。

[0031] 经检测，本实施例制备的钛分离膜材料，内部金属粉末达到冶金结合，具有较好的力学性能，孔隙率为35%，平均孔径为 $59.2\mu\text{m}$ ，平均孔壁厚度为 $89.2\mu\text{m}$ ，厚度为0.5mm。

[0032] 图1是本实施例制备的钛分离膜材料的SEM图，从图1中可以看出，本实施例制备的钛分离膜材料，样品内部孔隙分布均匀，金属粉末达到冶金结合，具有一定的力学性能。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例包括以下步骤：

[0035] 步骤一、将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末混合，得到混合粉末；所述硬质造孔剂

颗粒和基体颗粒粉末满足公式：
$$\frac{D_{\text{基}}}{D_{\text{硬}}} = \frac{1}{2N} \left(\frac{1 - V_{\text{硬}}}{V_{\text{硬}}} \right)$$
 其中取 $D_{\text{硬}}$ 为不大于 $53\mu\text{m}$ ，取 N 为1，

取 $V_{\text{硬}}$ 为45%；通过计算得到 $D_{\text{基}}$ 的粒径为 $32\mu\text{m}$ ，即使用粒径为 $32\mu\text{m}$ 的金属钛粉末作为基体颗粒粉末；根据 $V_{\text{硬}}$ 为45%计算，得到混合粉末中金属钛粉末的质量为30g，碳酸氢铵的质量为8.58g；

[0036] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末进行轧制，得到钛分离膜坯体；所述轧制中轧制机轧辊的旋转速度为5rpm，所述钛分离膜坯体的厚度为0.25mm；

[0037] 步骤三、将步骤二中得到的钛分离膜坯体进行真空烧结，得到钛分离膜材料；所述真空烧结的过程为：在真空度不大于 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的条件下，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 150°C 后保温0.4h，然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 850°C 后保温1h。

[0038] 经检测，本实施例制备的钛分离膜材料，内部金属粉末达到冶金结合，具有较好的力学性能，孔隙率为45%，平均孔径为 $61.9\mu\text{m}$ ，平均孔壁厚度为 $49.9\mu\text{m}$ ，厚度为0.25mm。

[0039] 实施例3

[0040] 本实施例包括以下步骤：

[0041] 步骤一、将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末混合，得到混合粉末；所述硬质造孔剂

颗粒和基体颗粒粉末满足公式：
$$\frac{D_{\text{基}}}{D_{\text{硬}}} = \frac{1}{2N} \left(\frac{1 - V_{\text{硬}}}{V_{\text{硬}}} \right)$$
 其中取 $D_{\text{硬}}$ 为不大于 $63\mu\text{m}$ ，取 N 为1，

取 $V_{\text{硬}}$ 为40%；通过计算得到 $D_{\text{基}}$ 的粒径为 $47\mu\text{m}$ ，即使用粒径为 $47\mu\text{m}$ 的金属钛粉末作为基体颗粒粉末；根据 $V_{\text{硬}}$ 为40%计算，得到混合粉末中金属钛粉末的质量为30g，氯化钠的质量为9.53g；

[0042] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末进行轧制，得到钛分离膜坯体；所述轧制中轧制机轧辊的旋转速度为10rpm，所述钛分离膜坯体的厚度为0.35mm；

[0043] 步骤三、将步骤二中得到的钛分离膜坯体进行真空烧结，得到钛分离膜材料；所述真空烧结的过程为：在真空度不大于 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的条件下，以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 250°C 后保温0.6h，然后以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 900°C 后保温3h，再在去离子水中清洗12h，待氯化钠完全去除，得到钛分离膜材料。

[0044] 经检测，本实施例制备的钛分离膜材料，内部金属粉末达到冶金结合，具有较好的力学性能，孔隙率为40%，平均孔径为 $60.7\mu\text{m}$ ，平均孔壁厚度为 $60.1\mu\text{m}$ ，厚度为0.35mm。

[0045] 实施例4

[0046] 本实施例包括以下步骤：

[0047] 步骤一、将硬质造孔剂颗粒和基体颗粒粉末混合，得到混合粉末；所述硬质造孔剂

颗粒和基体颗粒粉末满足公式：
$$\frac{D_{\text{基}}}{D_{\text{硬}}} = \frac{1}{2N} \left(\frac{1 - V_{\text{硬}}}{V_{\text{硬}}} \right)$$
 其中取 $D_{\text{硬}}$ 为不大于 $63\mu\text{m}$ ，取 N 为

0.8，取 $V_{\text{硬}}$ 为40%；通过计算得到 $D_{\text{基}}$ 的粒径为 $59\mu\text{m}$ ，即使用粒径为 $59\mu\text{m}$ 的金属钛粉末作为基体颗粒粉末；根据 $V_{\text{硬}}$ 为40%计算，得到混合粉末中金属钛粉末的质量为30g，尿素的质量为9.53g；

[0048] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末进行轧制，得到钛分离膜坯体；所述轧制中轧制机轧辊的旋转速度为12rpm，所述钛分离膜坯体的厚度为0.4mm；

[0049] 步骤三、将步骤二中得到的钛分离膜坯体进行真空烧结，得到钛分离膜材料；所述真空烧结的过程为：在真空度不大于 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的条件下，以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 200°C 后保温0.5h，然后以 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 920°C 后保温1.5h。

[0050] 经检测，本实施例制备的钛分离膜材料，内部金属粉末达到冶金结合，具有较好的力学性能，孔隙率为40%，平均孔径为 $60.9\mu\text{m}$ ，平均孔壁厚度为 $60.4\mu\text{m}$ ，厚度为0.4mm。

[0051] 以上所述，仅是本发明的较佳实施例，并非对本发明作任何限制。凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化，均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

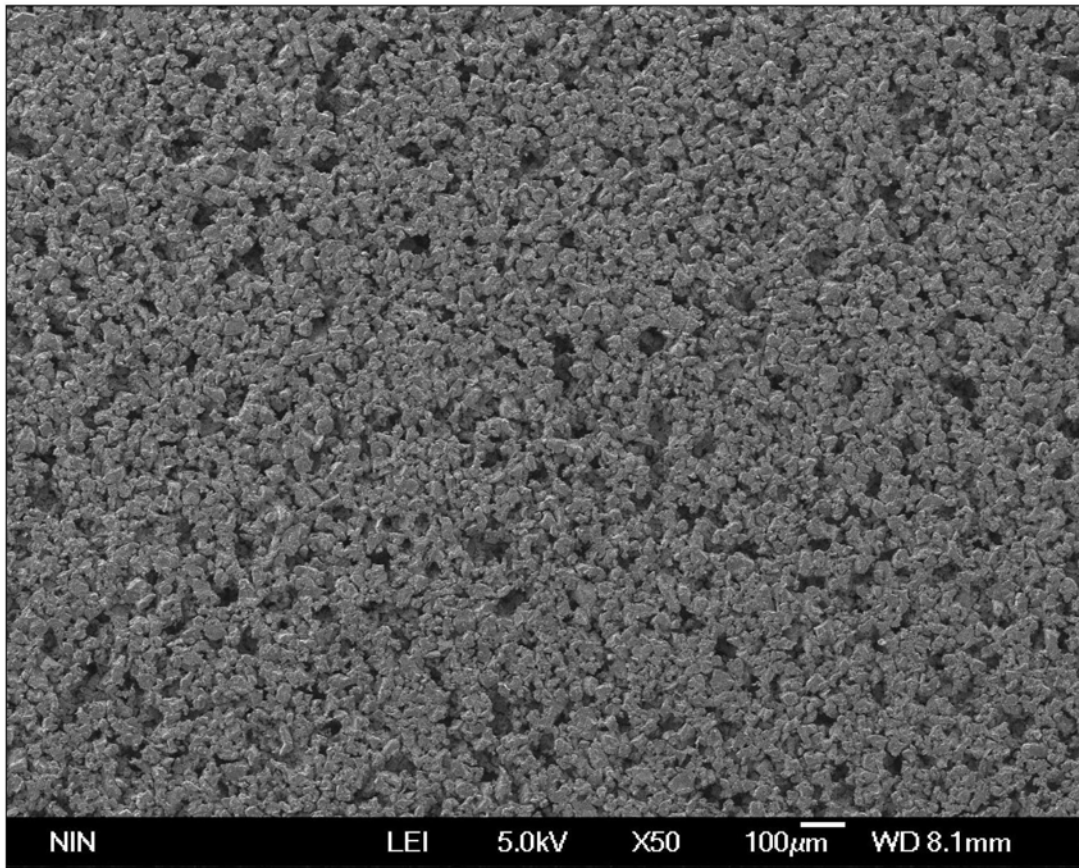


图1