

超临界流体萃取在陶瓷脱脂技术中的应用

纪维维¹ 石冰洁¹ 张泽廷¹ 于恩平¹ 吴 音²

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 文中介绍了超临界流体萃取技术在材料科学方面的应用——超临界流体萃取脱脂的实验装置流程, 详细地分析了实验条件对超临界流体萃取脱脂的影响。研究表明, 在萃取压力 30 MPa、温度 331 K 萃取 120 min 后脱脂率可达到 75%; 萃取温度 338 K, 压力 30 MPa 萃取 120 min 后脱脂率可高达 94.1%。该法克服了传统热脱脂方式易变形、开裂的缺陷, 并且萃取效率高、操作时间短。

关键词: 超临界流体萃取; 陶瓷; 脱脂; 二氧化碳

中图分类号: TQ027

引 言

超临界流体(主要是 SC-CO₂)萃取是近年来迅速发展的新型分离技术, 分离效率高、工艺简单、操作方便、绿色环保, 近年来在包括材料在内的很多领域都有应用^[1-7]。超临界流体兼具气体和液体的双重特性: 其密度与液体接近, 具有与液体相当的溶解能力; 黏度和扩散性质接近气体, 具有良好的传质传热性能。超临界流体萃取脱脂是在低温下直接使固体脂类物质溶解在超临界流体中, 不存在高温时脂类物质熔化使坯体变形的问题。其对溶质的溶解度是由于在临界点附近温度或压力的微小变化会发生较大变化, 所以可调节操作温度、压力来达到选择萃取某些组分的目的。实验证明此方法进行陶瓷脱脂效率高、操作时间短、操作温度低、操作简单、坯体无变形损坏。目前超临界流体萃取陶瓷脱脂在国外已经有人研究, 而在国内还没有引起足够重视。

1 实验部分

超临界流体脱脂实验装置是采用瑞士 NOVA 公司生产的超临界流体萃取设备。实验流程如图 1 所示, 实验装置是半连续装置, 待萃取脱脂的陶瓷坯体(实验采用短瓷环坯体以减少形体因素对试验结果的影响)事先装入萃取器 E 中(可看作为固定床), 二氧化碳气体经过膜式压缩机 C 压缩成超临

界流体, 超临界二氧化碳通过萃取器把有效成分溶解, 经过分离器 S 时石蜡等添加剂在分离器中富集, 二氧化碳排空。

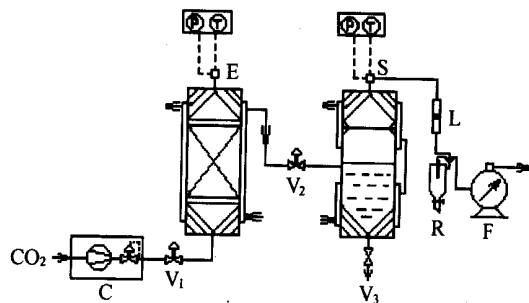


图 1 超临界流体萃取陶瓷脱脂实验流程图

Fig. 1 Schematic of the equipments on debinding of injection molded ceramics by supercritical fluid extraction

实验用陶瓷坯体材料为平均粒径 0.5 μm 的氧化锆超细粉, 黏结剂为聚丙烯 PP 和石蜡 PW(熔点 327~329 K)及硬脂酸 SA(组成见表 1), 用双螺杆挤出机进行陶瓷粉体和有机黏结剂的混合, 利用小型精密电动陶瓷注射成型机(日本日精公司 M7-DENKEY)进行注射成型; 超临界流体为超临界 CO₂。固体在超临界流体中的溶解度与流体的压力和温度的关系非常大, 考虑到设备关系和超临界二氧化碳的性质以及超临界萃取的特点, 实验分别选取了 20 MPa, 25 MPa, 30 MPa, 35 MPa, 40 MPa 五个

表 1 实验用陶瓷坯体材料的组成

Table 1 Composition of ceramics in experiment

$w(\text{ZrO}_2)/\%$	$w(\text{PP})/\%$	$w(\text{PW})/\%$	$w(\text{SA})/\%$
88	4.5	4.5	3

收稿日期: 2003-09-08

第一作者: 女, 1978 年生, 硕士生

E-mail: jiwwei@sohu.com

压力值和 318 K, 323 K, 331 K, 338 K 四个温度值, 萃取时间 120 min 作为萃取条件。

2 实验结果与分析

2.1 温度对脱脂率的影响

在一定压力下改变实验温度可以改变脱脂率, 根据大量的试验数据, 总结出温度对脱脂率的影响见图 2。由图 2 可以看出, 温度曲线并没有太强的

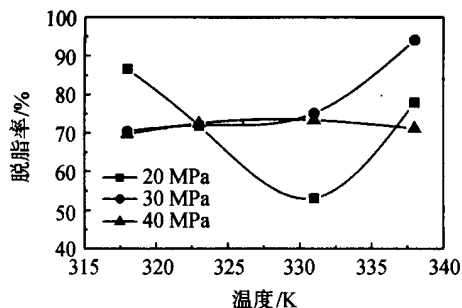


图2 温度对脱脂率的影响

Fig.2 Influence of temperature on extraction yield

规律性, 在实验范围内, 三条温度曲线在 323 K 左右交于一点; 并且在实验误差允许范围内, 从 318 K 到大约 328 K 的相当大的温度范围内, 30 MPa 和 40 MPa 的脱脂率曲线是重合的, 在高于 328 K 的时候, 30 MPa 时脱脂率随温度的升高而升高, 而 40 MPa 时脱脂率随温度的升高先有缓慢上升然后有缓慢下降趋势; 20 MPa 下的温度曲线形状奇特, 先降后升在 331 K 左右有最小值并与 40 MPa 的温度曲线交于约 336 K 左右。

图 2 的数据表明了脱脂影响因素的多样性和复杂性, 从机理分析, CO_2 从陶瓷中脱脂应包含以下几个步骤: (1) 超临界态的 CO_2 渗入到陶瓷的表层内部并深入; (2) 石蜡等添加剂溶解到 CO_2 中; (3) 超临界态的 CO_2 溶剂通过主体对流扩散 (即内扩散) 将表面上的溶剂或近表面深度的孔道内侧的添加剂扩散到溶剂中; (4) 溶剂的添加剂 (而不是溶液) 在陶瓷表层扩散进入溶剂主体。这样看来, 主体对流扩散、外扩散、溶解为脱脂的三个主要环节。分析 30 MPa 和 40 MPa 的两组曲线, 压力增大而密度增大, 对于一定质量的 CO_2 溶剂来说, 溶脂的能力就越大, 从这个角度来说 40 MPa 应该脱脂能力更强一些, 但压力低, 溶剂体积流速增大, 对流扩散系数增加。综合起来, 二者的脱脂能力反而在 333 K 以下几乎一致, 同时也说明了内扩散是一主要控制步骤, 为过程的瓶颈, 可以通过两条曲线在高温时的变化

趋势中看出来, 当高于 328 K 时, 随着温度的升高, 30 MPa 的曲线有明显的上升趋势, 40 MPa 曲线基本维持不变。究其原因: 内扩散与温度的影响很大, 温度升高, 内扩散增加, 主体对流系数比较大的 30 MPa 曲线在内扩散与外扩散共同作用下, 比 40 MPa 的脱脂能力高。20 MPa 曲线也可以用上述理论解释, 但由于其压力低, 对于石蜡等添加剂溶解度显著降低, 这一规律可以从大多数物质的溶解度曲线看出, 因此从总体上看 20 MPa 的脱脂能力小于 30 MPa 时的脱脂能力。低压下, 超临界状态下溶剂黏度低, 在孔道和陶瓷内部的扩散性能好, 因此在内扩散控制的一段 (低温区), 其脱脂性能反而比较高。

2.2 压力对脱脂率的影响

在一定温度下改变实验压力可以改变脱脂率, 压力对脱脂率的影响见图 3。由图 3 可以看出, 在实验范围内, 压力对脱脂率的影响和操作温度有关系。当实验温度低于脂类物质熔点 (327 ~ 330 K) 时, 脱脂率先随压力的升高而降低之后出现平台区, 升高压力对于脱脂无太大的影响; 当实验温度高于脂类物质熔点的时候, 脱脂率随压力先升后降有最大值, 且温度高时脱脂率高, 331 K 和 338 K 的压力线在接近 40 MPa 时有一交点。图 3 中 318 K 曲线为何在低压下呈完全不同的趋势, 仍不明其原因, 分析此现象与石蜡等添加剂有关, 仍待进一步进行机理研究。

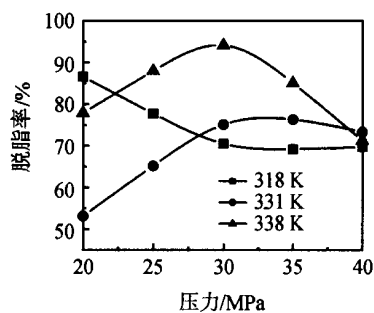


图3 压力对脱脂率的影响

Fig.3 Influence of pressure on extraction yield

2.3 脱脂率随时间的变化

本实验同时还考察了萃取时间对脱脂率的影响, 30 MPa, 331 K 和 30 MPa, 338 K 脱脂率随时间的变化见图 4。

由图 4 可以看出, 在 30 MPa, 331 K 萃取时间 60 min 时脱脂率就可达 70 % 以上, 萃取时间到 120 min 时脱脂率就可以达到 75 %, 在 30 MPa, 338 K 萃取时间 120 min 时有最高脱脂率达到 94 %。以后随

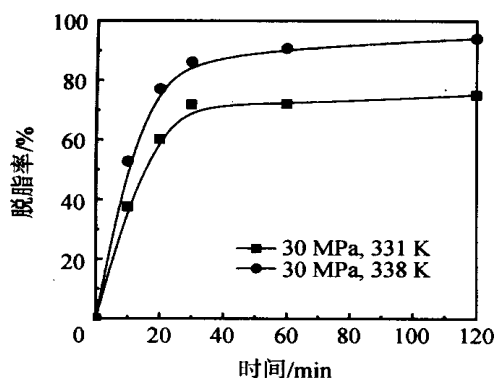


图4 陶瓷脱脂率与时间的关系

Fig. 4 Relation of time and extraction yield

时间的变化不再明显,这是因为随着添加剂的萃取出体系,萃取逐渐从表面至深入,从开始的外扩散加内扩散控制改变为只有内扩散控制,因此在用超临界流体萃取的后期,会有一时间比较长的收尾阶段,相对其他的脱脂方法仍是较短的,同时亦可以通过提高萃取温度来提高内扩散大大缩短此段时间。

由以上讨论分析可以知道,脱脂的主要目的已经达到,但还有一些问题尚不明确。温度曲线和压力曲线的不规律性,这种现象和机理有待进一步深入研究。

3 结 论

用超临界流体萃取的方法对陶瓷成型中加入的

填充物进行脱除,在 30 MPa,331 K 时萃取时间长于 120 min 脱脂率可达到 75%;在 30 MPa,338 K,萃取时间 120 min 有最高脱脂率高达 94.1%。用超临界流体萃取的方法脱脂时间短、效率高、坯体无变形开裂、无毒环保,是目前陶瓷注射成型脱脂中较有效的一种方法。

参 考 文 献

- [1] 谢志鹏,杨金龙,黄勇,等. 陶瓷注射成型脱脂过程研究[J]. 硅酸盐通报,1998(2):18-21
- [2] Cima MJ, Lewis JA, Devce AD. Binder distribution in ceramic green ware during thermolysis[J]. J Am Ceram Soc, 1989,72(7):1192-1199
- [3] Himpel G. Optimisation of thermal debinding from injection molded ceramic parts [J]. Ceram forum Int/Ber DKG, 1997,74(7/8):368-371
- [4] 颜鲁婷,司文捷,苗赫濯. CIM 中最新脱脂工艺的进展[J]. 材料科学与工程,2001,19(3):108-112
- [5] 陈静,郭宝华,司文捷. 新型陶瓷注射成形喂料催化脱脂过程的研究[J]. 材料科学与工程,2002,20(4):519-522
- [6] 陈静,郭宝华,司文捷. 聚甲醛在新型陶瓷注射成型催化脱脂工艺中的应用[J]. 中国塑料,2002,16(6):47-50
- [7] 祝爱兰,钟宏. 溶剂脱脂型金属粉末注射成形黏结剂的研究[J]. 粉末冶金工业,2002,12(3):18-23

Debinding of injection molded ceramics by supercritical fluid extraction

Ji Wei-wei¹ Shi Bing-jie¹ Zhang Ze-ting¹ Yu En-ping¹ Wu Yin²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Extraction of binder from green ceramic bodies by supercritical carbon dioxide was studied. In this study, the extraction temperature beyond and below the melting point of the additives, extraction pressure and extraction time were changed. The efficiency of debinding was indicated by the weightlessness percent of the additives. The impact of the operating conditions was inspected. At the operation conditions of 30 MPa and 331 K, after 120 min, the extraction rate can achieve 75%. With the extraction pressure of 30 MPa, extraction temperature of 338 K and extraction time of 120 min, the percent of weight-loss achieve 94.1%. The advantages of supercritical debinding is the organic compounds removed at low temperature, and no defects in ceramic green bodies caused compared with the classical thermal debinding.

Key words: supercritical extraction; ceramic; debinding; carbon dioxide

(责任编辑 云志学)