

氧化铝添加量对多孔碳化硅支撑体性能的影响

于 吉, 郁苏俊, 漆 虹

(材料化学工程国家重点实验室, 南京工业大学膜科学技术研究所, 南京 210009)

摘 要: 以平均粒径为 $27.6\ \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-SiC}$ 为骨料、亚微米碳化硅和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为助烧剂, 采用干压成型法在空气氛围中烧成制备多孔碳化硅支撑体, 研究了氧化铝含量对多孔碳化硅支撑体结构及性能的影响。结果表明: 当氧化铝添加量为 10%(质量分数)、烧成温度为 $1450\ \text{C}$ 时, 支撑体的孔径、孔隙率、抗弯强度和纯水通量分别为 $0.3\ \mu\text{m}$ 、31.8%、39.1 MPa 和 $786\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。经过 $80\ \text{C}$, 10%的 NaOH 溶液中腐蚀 4 h 后, 多孔碳化硅支撑体的抗弯强度仍高于 18 MPa。

关键词: 多孔陶瓷支撑体; 碳化硅; 纯水通量; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ174; TQ050.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2017)12-1810-08

网络出版时间: 2017-11-01 14:23 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20171101.1432.013.html>

Effect of Alumina Doping on Properties of Macroporous Silicon Carbide Supports

YU Ji, YU Sujun, QI Hong

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Macroporous silicon carbide ($\alpha\text{-SiC}$) supports prepared by a dry-pressing method were sintered in air by using $\alpha\text{-SiC}$ powder (the average particle size of $27.6\ \mu\text{m}$) and submicron-sized silicon carbide and alumina as sintering agents. Effect of alumina doping on the structure and properties of macroporous silicon carbide support was investigated. The effect of the doping amount of alumina on the pore size, porosity, bending strength, and pure water flux of the SiC supports was also investigated. SiC support can be obtained at $1450\ \text{C}$ when alumina powder of 10% (in mass fraction) is added. The pore size, porosity, three-point bending strength and pure water flux of this support are $0.3\ \mu\text{m}$, 31.8%, 39.1 MPa, and $786\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectively. The three-point bending strength of the support is 18 MPa after corroded in 10% NaOH ($80\ \text{C}$) for 4 h.

Keywords: macroporous ceramic supports; silicon carbide; pure water flux; corrosion resistance

随着我国城市化进程的加快以及工农业的发展, 水资源短缺和污染问题日益突出, 严重的水资源污染制约着社会和经济的可持续发展, 因此提高水资源的利用率, 净化水资源已成为发展的当务之急。其中, 水资源回用措施具有开源节流和净化环境的优点。近年来, 微污染水的回用已经在众多领域中得到应用, 如地表水、游泳池水、工业废水、油田废水以及页岩回注水等^[1-5], 这些水质中的污染物主要是粒径小于 $0.45\ \mu\text{m}$ 的病毒和细菌等溶胶颗粒。采用传统的絮凝、沉降、沙滤、氯法消毒等方

法净化水质时, 一方面操作步骤复杂、效率低; 另一方面水质无法满足回用要求^[6]。与上述传统分离操作相比, 膜分离过程大多数无相变, 具有能耗低、选择性好、效率高、工艺简单等优点, 因而在水处理领域发展迅速。商品化有机膜具有制备成本低、方法简单等特点, 但材料稳定性差限制了其在苛刻体系中的应用。而陶瓷膜具有机械强度高、耐高温、耐酸碱等特性, 在高温高压、强酸强碱及有机溶剂等苛刻体系中的分离与净化, 具有广阔的应用前景。陶瓷膜应用于水处理行业技术上是可行的, 即膜材

收稿日期: 2017-03-28。 修订日期: 2017-05-09。

基金项目: 国家自然科学基金(21276123, 21490581); 江苏省“六大人才高峰”项目资助。

第一作者: 于 吉(1992—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 漆 虹(1974—), 男, 研究员。

Received date: 2017-03-28. Revised date: 2017-05-09.

First author: YU Ji(1992—), female, Master candidate.

E-mail: 18260036032@163.com

Correspondent author: QI Hong(1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hqi@njtech.edu.cn

料的分离精度可以满足过程需求,但是在实际应用中以有机膜材料为主。主要原因是陶瓷膜的成本远高于有机膜,经济上缺乏优势。因此,陶瓷膜应用于水处理领域,必须解决制备过程的经济性问题,可以从提高膜材料单位体积的装填面积、大幅度提高渗透通量或减缓膜污染提高膜的使用寿命等方面努力。尽管有许多降低和控制陶瓷膜污染的方法,但是膜在应用过程中通量还是会不断下降,需要适时地对膜进行清洗,以最大程度地恢复陶瓷膜的通量,延长陶瓷的使用寿命。因此在实际应用中,陶瓷膜的再生性能比初始性能优异的膜本身更重要。根据膜孔径的大小,膜的清洗方式分为 2 种: 1) 对于微滤膜,在低于 1 MPa 的压力下,对膜进行频繁、短暂地反冲洗,以去除堵塞在膜表面及膜孔内的刚性颗粒或黏性低的污染物; 2) 对于陶瓷超滤或纳滤膜,通常需要采用强酸、强碱溶液交替清洗的办法进行膜性能的恢复及再生^[7],因此,对陶瓷膜进行耐酸碱性能研究也是极其必要的。

目前,商品化陶瓷膜材料主要有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 和 SiO_2 ^[8],这些氧化物膜材料由于其固有的材料特性(如亲水性),应用于微污染水回用中,主要存在通量低、污染快且膜性能不易恢复等缺点^[9-10]。近年来,寻找新的膜材料是解决上述问题的一个重要方向。碳化硅是一种非氧化物材料,具有高抗热震性、良好的化学稳定性、高机械强度等优点,主要应用于高温气体除尘、熔融金属过滤、耐火材料、热交换器等^[11]。近年来,碳化硅材料因抗污染能力好和纯水通量高受到研究者的广泛关注。Zsirai 等^[12]将 SiC 和 TiO_2 两种材料制备的微滤和超滤膜管过滤石油产出水,发现 SiC 膜管的渗透性高于 TiO_2 膜管,其中, SiC 微滤膜管渗透率高达 $4.5 \times 10^3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,然而其高孔隙率导致污染程度也最高。Hofs 等^[1]采用 PES/PVP、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 和 SiC 5 种膜分别对地表水进行过滤,过滤后碳化硅膜表面因可逆和不可逆污垢引起的跨膜压差最低,作者认为这主要是碳化硅膜表面带有的负电荷最高和膜表面污染最少引起的。Skibinski^[2]认为微滤膜的分离性能主要取决于膜材料和颗粒物之间静电作用。碳化硅材料等电点较低(2.5~3.7),在中性溶液中膜表面带负电荷^[1],与带负电的颗粒物之间存在静电排斥^[13]。另外,与其它陶瓷膜相比,碳化硅膜的亲水性和抗污染能力最好^[14],结合碳化硅材料的耐酸碱腐蚀和耐高温性能,碳化硅膜应用于在水处理领域具有巨大的潜力。

然而性能优异的碳化硅膜制备必须以完整无缺陷的支撑体为基础。用于微滤水处理过程的支撑体应具备高渗透性能、足够的机械性能和良好的耐酸碱腐蚀等性能。丹麦 LiqTech^[15-16]公司在惰性气氛 1 750~1 950 °C 烧结得到多孔碳化硅支撑体。Wit 等^[14]在惰性气氛 1 750~2 075 °C 下烧结得到 SiC 中空纤维膜,其机械强度为 30~40 MPa,纯水渗透率达 $5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。这种非氧化烧结的支撑体孔径分布窄,纯水通量高,但是这种制备技术烧结温度高、难度大且工艺过程复杂。在空气氛围中和较低的温度下制备 SiC 支撑体是多孔陶瓷滤膜的重要研究方向之一。有研究者^[17-21]通过添加低温烧结助剂和造孔剂的方法,在空气气氛中碳化硅氧化生成 SiO_2 ,利用黏结相 SiO_2 高温下的流动性,与烧结助剂 Al_2O_3 反应烧结得到莫来石结合的多孔碳化硅支撑体,这种方法虽然可以提高支撑体的抗弯强度,但与碳化硅相比,莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)的耐碱性较差。

目前,关于莫来石和氧化烧结的碳化硅的耐碱性主要集中在对浇注料和耐火材料的研究上^[22-23]。罗旭东等^[24]通过添加碳化硅明显改善了莫来石浇注料的耐碱侵蚀性。因此,制备出渗透性能、机械强度和耐酸碱腐蚀性相统一的 SiC 支撑体对于陶瓷膜应用于水处理领域具有重要意义。利用微米级 SiC 为骨料、亚微米碳化硅和氧化铝粉体作为烧结助剂,在空气气氛中较低的温度下,反应烧结制备用于液体过滤的多孔碳化硅支撑体,考察了氧化铝粉体的添加量对多孔碳化硅支撑体性能,特别是耐碱性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用 $\alpha\text{-SiC}$ ($D_{50}=27.6 \mu\text{m}$,纯度 98.1%)、亚微米碳化硅($D_{50}=0.75 \mu\text{m}$,纯度 99%)和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($D_{50}=2.93 \mu\text{m}$,纯度为 99%)为原料制备支撑体,其粒度分布如图 1 所示。将 3 种粉体按照表 1 准确称量后,与高铝瓷球和水按照质量比为 1:1:1 加入到聚氨酯罐(polyurethane, PU)中。将 PU 罐置于 GMS5-2 型球磨机中混合 24 h,再经过滤、烘干、过筛后,转移至高铝研钵中。将聚乙烯醇和甘油按一定比例均匀加入到上述粉体中,充分研磨。每次称取一定量的粉料,用 769 YP-24B 型粉末压片机,在 21 MPa 下保持 1 min 干压制备试样($\phi 41 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的片状支撑体以及长 \times 宽 \times 高为 $50 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的条状

支撑体)。支撑体湿坯干燥 2 h 后,在 WN-17 型高温电炉中以一定的速率升温到 1 350~1 550 °C,并保温 3 h 烧成,支撑体随炉冷却至室温后取出。

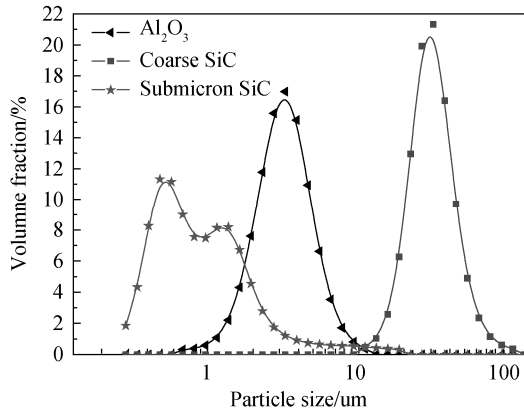


图 1 原料粉体的粒径分布

Fig. 1 Particle size distributions of the starting powders

表 1 碳化硅支撑体样品的组成

Table 1 Compositions of silicon carbide supports

Supports	$m(\text{Submicron-SiC})/m(\text{Coarse-SiC}+\text{Submicron-SiC})$	$m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{Coarse-SiC})$
A0	20	0
A1	20	10
A2	20	20
A3	20	30

m—Mass.

1.2 样品表征

用美国 Microtrac 公司生产的 S3 500 系列激光粒度分析仪测定粉体的粒径分布。用 Archimedes 法测定支撑体的孔隙率。用 PSDA-20 型泡压装置测定支撑体的平均孔径。用 CMT-6203 型电子万能试验机测定支撑体的抗弯强度,采用三点弯曲法,支撑刀口之间的跨距为 40 mm,加载速率 0.5 mm/min,加载至支撑体断裂。采用式(1)计算支撑体的三点抗弯强度。

$$R_f = 3PL/2BH^2 \quad (1)$$

式中: R_f 为支撑体的三点抗弯强度(MPa); P 为支撑体断裂时的载荷(N); L 为支撑刀口之间的跨距(mm); B 为支撑体断裂处的宽度(mm); H 为支撑体断裂处的厚度(mm);

用日本 Rigaku 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, K_α 射线,扫描步长 0.02°)分析支撑体的组成。用日立 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜观察支撑体的断面微观形貌。采

用自制的片式错流过滤装置测定支撑体的渗透性能。将条状支撑体分别放入 80 °C、10%的 NaOH 和 80 °C、10%的 HNO₃ 溶液中,用支撑体经酸碱腐蚀后的三点抗弯强度变化表征支撑体的耐酸碱腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 多孔 SiC 支撑体孔结构

图 2 为不同烧成温度下支撑体的平均孔径与氧化铝含量关系曲线。由图 2 可知,添加氧化铝后,支撑体的平均孔径迅速下降。当烧成温度为 1 350 °C 时,未添加氧化铝时支撑体的孔径为 0.56 μm,添加氧化铝后支撑体的孔径下降到 0.2 μm,孔径减小主要是由 3 种不同粒径的粉体相互堆积引起的。添加氧化铝后支撑体的平均孔径随着烧成温度的增加而增大。这一反常现象一方面可能是因为高温下碳化硅表面的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 反应生成莫来石,随着烧成温度的升高,释放大孔隙^[25];另一方面可能是由于莫来石的生长导致了大孔隙的形成和小孔隙的消失^[26]。

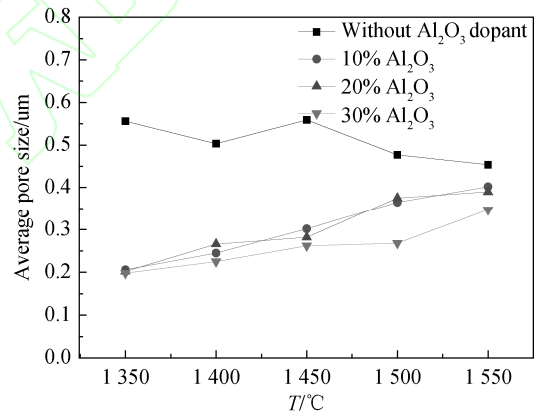


图 2 不同烧成温度下支撑体的平均孔径与氧化铝含量变化关系曲线

Fig. 2 Average pore size of supports containing various alumina dopant that calcined at different temperatures

图 3 为不同烧成温度下支撑体的孔隙率与氧化铝含量关系曲线。添加氧化铝后,氧化铝和碳化硅颗粒相互堆积,使得支撑体的孔隙率增加。但是随着氧化铝含量的增加,氧化铝颗粒不断占据颗粒堆积形成的空隙,使得孔隙率下降。与未添加氧化铝的支撑体相比,烧成温度高于 1 400 °C 时,添加氧化铝后支撑体的孔隙率下降缓慢。由于碳化硅氧化生成的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 在高于 1 410 °C 下反应生成了莫来石^[27](如图 4 所示),而莫来石的熔点高于 SiO₂,

高温下莫来石的黏性流动小，因此支撑体的孔隙率下降缓慢^[28]。具体反应式如下：

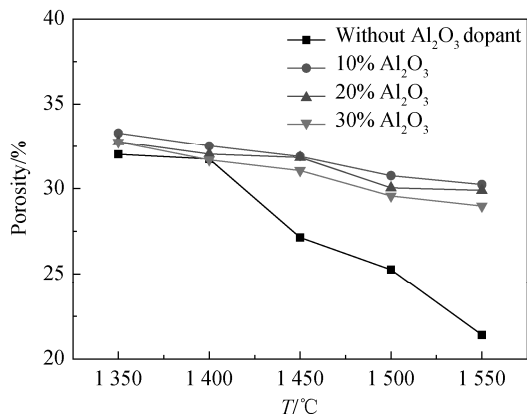
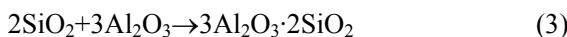
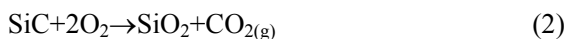


图 3 不同烧成温度下支撑体的孔隙率与氧化铝含量变化关系曲线

Fig. 3 Porosity of supports containing various alumina dopant that calcined at different temperatures

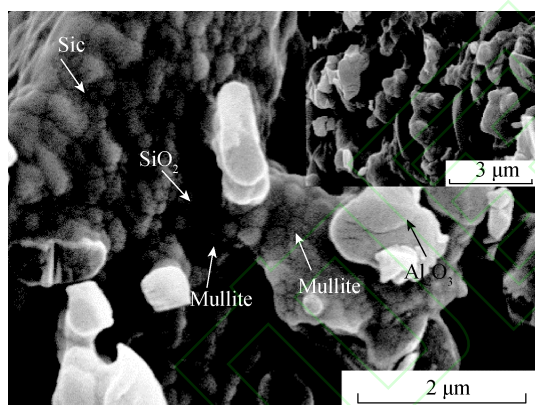


图 4 氧化铝含量为 20%、烧成温度为 1450 °C 条件下支撑体的微观 SEM 照片

Fig. 4 SEM photograph of cross-section of supports containing 20% alumina dopant calcined at 1450 °C

2.2 多孔 SiC 支撑体抗弯强度

图 5 为不同烧成温度下支撑体的抗弯强度与氧化铝含量关系曲线。结合图 3 可知，随着烧成温度的增加，支撑体的抗弯强度与孔隙率的变化趋势与 Rice^[29]的结论一致，如式(4)所示，支撑体的抗弯强度与孔隙率成反比。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp) \quad (4)$$

式中： σ_0 为无孔结构的强度； σ 为孔隙率为 p 时多孔结构的强度； b 为经验常数。

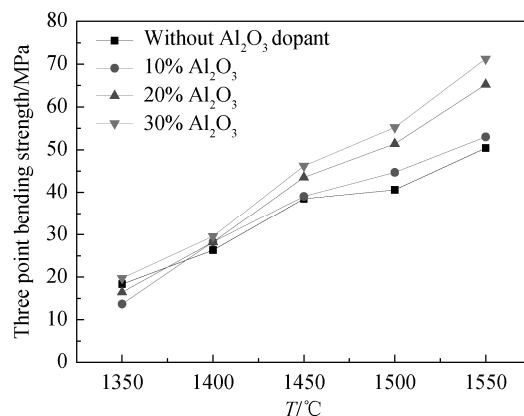


图 5 不同烧成温度下支撑体的抗弯强度与氧化铝含量变化关系曲线

Fig. 5 Three-point bending strength of supports containing various alumina dopant that calcined at different temperatures

当氧化铝含量一定时，支撑体的抗弯强度随着烧成温度的增加而增大，当烧成温度高于 1 400 °C 时，支撑体的抗弯强度迅速增大。

图 6 为氧化铝添加量为 20%、不同温度烧成支撑体的 XRD 谱。由图 6 可以看出，随着烧成温度的增加， SiO_2 峰增强，同时由 SiO_2 和 Al_2O_3 反应生成的莫来石相也大量出现，莫来石相的增加提高了碳化硅颗粒的颈部连接，支撑体的抗弯强度随温度的升高而增大。当烧成温度一定时，支撑体的抗弯强度随着氧化铝含量的增加而增大。当烧成温度为 1 550 °C、氧化铝含量为 30% 时，支撑体的抗弯强度为 71 MPa。

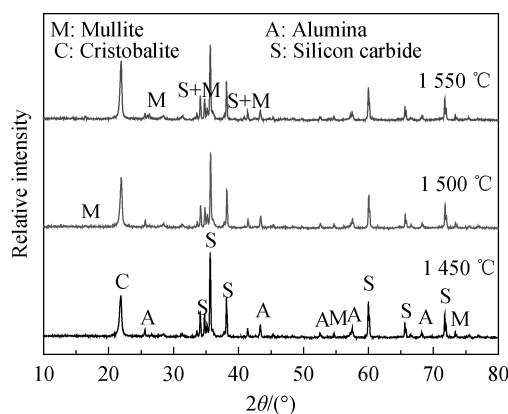


图 6 氧化铝添加量为 20%、不同温度烧成支撑体的 XRD 谱

表 2 是以氧化铝为助烧剂氧化烧成的多孔碳化硅支撑体的性能。由表 2 可以看出，支撑体抗弯强度高于文献报道的数值，孔隙率为 31%~32% 时，

支撑体的抗弯强度为39~46 MPa。根据文献[2, 9, 12, 30]报道, 污染后膜组件反冲洗的最大压力低于

1 MPa, 支撑体的抗弯强度完全满足反冲洗的要求, 因此这种支撑体应用于微污染水处理是可行的。

表 2 以氧化铝为助烧剂、氧化烧结的多孔碳化硅支撑体的性能

Table 2 Performances of porous SiC supports with Al₂O₃ dopant fabricated by oxidation bonding technique

Sintering temperature/°C	Holding time/h	Pore-forming agent	Pore size/μm	Porosity/%	Strength/MPa	Application background	References
1 450	3	Nothing	0.2–0.3	31–32	39–46	Water treatment	This work
1 450	3	Nothing		31	44	Hot gas filtration	[32]
		Graphite		33–47	24–41	Catalytic Hot gas burner Refractory	
1 450	4	Graphite	1.9	50	10	Hot gas filtration Catalytic Hot gas burner Refractory	[33]
1 450	1	Graphite	7.5	36–46	11–40	Hot gas filtration Catalytic Hot gas burner Refractory	[34]
1 450	4	Graphite	8.3	50	10	Hot gas filtration Catalytic Hot gas burner Refractory	[35]

多孔支撑体的孔隙率、抗弯强度和物化性能方面与文献相比性能提升不大, 但是对于多孔材料, 特别是对用于分离膜的载体——多孔陶瓷支撑体, 存在强度和孔隙率这一固有矛盾: 即支撑体孔隙率高, 其强度低; 支撑体孔隙率低, 其强度相应提高。尤其是对作为多孔陶瓷膜的支撑体, 就其初始强度和其在服役过程中的稳定性, 后者更为重要。也就是说, 在强酸强碱(这是陶瓷膜再生的重要方法)等苛刻环境中, 支撑体强度保持在适当范围内的稳定性, 要比片面地追求支撑体的初始较高强度(这种高强度会在陶瓷膜的使用过程中迅速下降)更有意义; 另一方面, 作为多孔陶瓷膜支撑体, 其成孔机制主要是通过陶瓷颗粒的堆积成孔, 而这种成孔机理所制备支撑体的孔隙率一般为 20%~30%^[31]。因此对于多孔陶瓷膜载体, 支撑体孔隙率在 31%~32%时, 载体的抗弯强度仍保持在 39~46 MPa, 与目前 SiC 领域研究集中于高温烟气过滤、催化剂、耐火材料相比(如表 2 所示), 以下将重点研究 SiC 用于液体分离领域的性能, 特别是支撑体的耐碱腐蚀性能。

2.3 多孔 SiC 支撑体纯水通量

图 7 为不同烧成温度下支撑体的纯水通量与氧化铝含量关系曲线。由图 7 可见, 添加氧化铝粉体后支撑体的纯水通量迅速下降, 原因为: 1) 添加氧化铝后支撑体的孔径减小为原来的一半, 孔径减小

导致纯水通量降低; 2) 将 SiC 和 Al₂O₃ 粉体混合后制备的支撑体, 其亲水性不及纯碳化硅支撑体, 因此支撑体的纯水通量迅速减小。随着烧成温度的升高, 添加氧化铝后支撑体纯水通量不断增加, 结合图 2, 这可能是支撑体的孔径随着烧成温度的增加而增大所造成的。

表 3 为用于水处理的多孔碳化硅与氧化铝支撑体的性能。由表 3 可以看出, 碳化硅支撑体的水通量明显优于氧化铝支撑体的水通量, 这证明了碳化硅支撑体具有更好的亲水性, 更高的纯水通量。

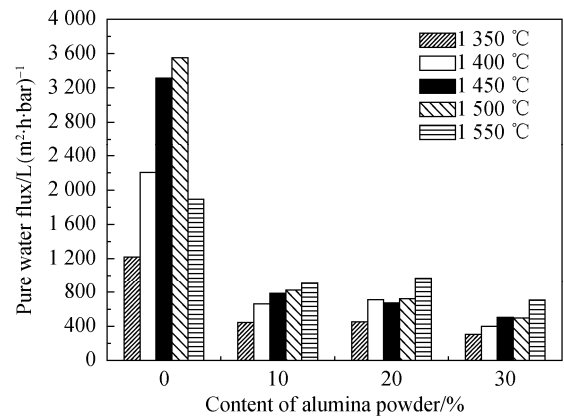


图 7 不同烧成温度下支撑体的纯水通量与氧化铝含量变化关系曲线

Fig. 7 Pure water flux of supports containing various alumina dopant that calcined at different temperatures

表 3 用于水处理的多孔碳化硅和氧化铝支撑体的性能
Table 3 Performances of porous silicon carbide and alumina supports applied in water treatment

Materials	Configuration	(D/mm)/(L/mm)	Porosity/%	Pore size/ μm	Pure water flux of support/($\text{L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	References
SiC	Tube	19×305	45	0.96	8 100	[36]
A0	Disk	$\phi 41\times 2$	27	0.56	3 317	This work
A1	Disk	$\phi 41\times 2$	32	0.30	786	This work
Al_2O_3	Disk	$\phi 41\times 2$	47	0.25	101	[37]

2.4 多孔 SiC 支撑体耐酸碱性能

图 8 是烧成温度为 1 450 °C 时未添加氧化铝时支撑体的强度随腐蚀时间变化关系曲线。由图 8 可见, 经 80 °C 的 NaOH 溶液中腐蚀 4 h 后, 未添加氧化铝的支撑体的抗弯强度不断下降, 这是因为在高温下碳化硅氧化生成的 SiO_2 是一种酸性氧化物, 与 NaOH 反应生成水溶性的 Na_2SiO_3 , 导致支撑体的强度随腐蚀时间的延长而下降。而 SiO_2 和 HNO_3 不反应, 因此在 HNO_3 溶液中腐蚀 4 h 后, 支撑体的强度没有下降, 说明支撑体具有良好的耐酸性能。

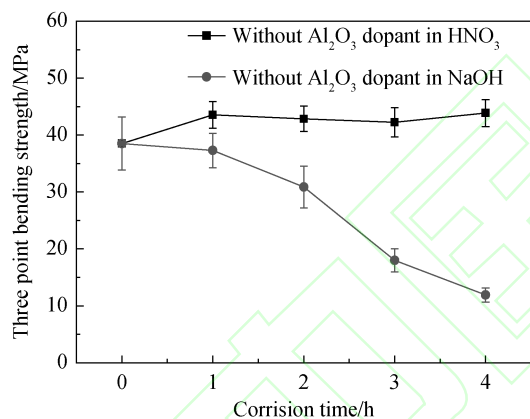


图 8 烧成温度为 1 450 °C 时未添加氧化铝时支撑体的强度随腐蚀时间变化关系曲线

Fig. 8 Three-point bending strength of undoped SiC supports calcined at 1 450 °C as a function of corrosion time

图 9 是烧成温度为 1 450 °C 时不同氧化铝添加量下支撑体的强度随腐蚀时间变化关系曲线。从图 9 可以看出, 支撑体的抗弯强度随着腐蚀时间的延长而降低。关于氧化铝烧结的多孔碳化硅支撑体的耐碱机理目前鲜有报道, 岳兴媛等^[38]仅报道了氧化铝烧结的碳化硅支撑体的耐碱性较差, 认为孔隙率增加使得碱液与样品的接触面积增加, 被腐蚀量增加造成耐碱性能下降; 李美葶等^[39]认为矾土骨料的引入有利于提高 Al_2O_3 -SiC 浇注料的耐碱侵蚀, 因 Al_2O_3 和 SiO_2 与碱性料分解的 K_2O 在高温下反应生

成钾长石, 提高了其耐碱侵蚀, 但是这类耐碱性研究无法直接用于多孔陶瓷在碱液中的静态腐蚀。

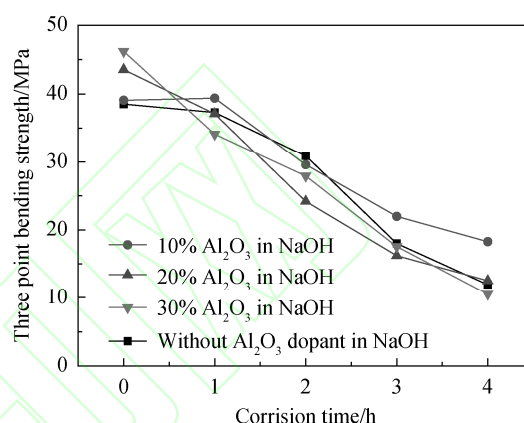
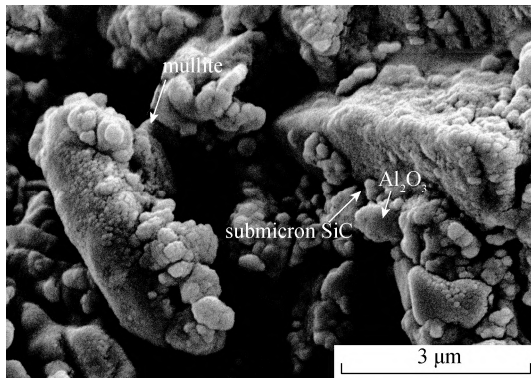


图 9 烧成温度为 1 450 °C 时不同氧化铝含量的支撑体的强度随腐蚀时间变化关系曲线

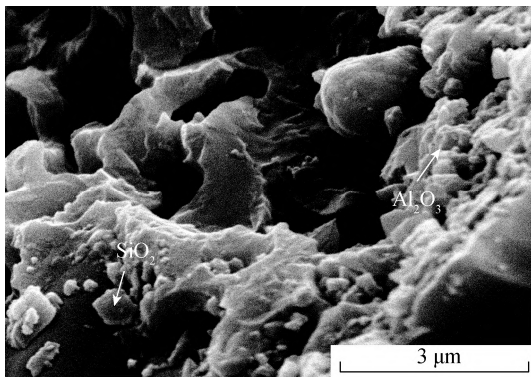
Fig. 9 Three-point bending strength of supports doped with various alumina as a function of corrosion time

多孔碳化硅支撑体的强度取决于烧颈部强度。在腐蚀前期, 烧颈部的氧化物首先与碱液反应, 使得莫来石和 SiO_2 被腐蚀, 碳化硅颗粒裸露在碱液中, 骨料间的结合强度降低, 因此碳化硅支撑体的机械强度下降。随着氧化铝含量的增加, 支撑体的耐碱性能逐渐降低, 可以明显看出烧成温度为 1 450 °C, 氧化铝含量为 10% 的支撑体腐蚀 4 h 后抗弯强度仍高于 18 MPa, 同时腐蚀速率减缓。

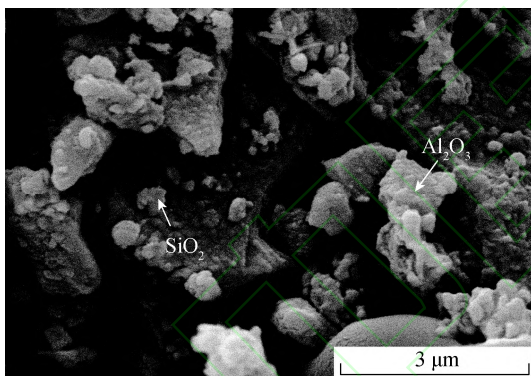
结合图 10 可以看出, 氧化铝含量为 10% 支撑体的颈部连接完整, 图 10a 中亚微米碳化硅和氧化铝颗粒均匀的分布在骨料碳化硅颗粒周围, 颗粒之间形成完整的颈部连接, 此时 Al_2O_3 和 SiO_2 反应生成耐碱性更好的莫来石。由图 10b 和图 10c 可以看出, 过量的 Al_2O_3 颗粒堆积在碳化硅颗粒的表面, 阻止了 Al_2O_3 和 SiO_2 的进一步反应, 所以氧化铝含量为 20% 和 30% 的支撑体经腐蚀后, 烧颈部存在明显的颗粒分散, 因此随着氧化铝含量的增加, 碳化硅支撑体耐碱性降低, 后期研究需采用更耐碱腐蚀的组成构成烧颈部, 提高支撑体的耐碱腐蚀性能。



(a) Doped with 10% alumina



(b) Doped with 20% alumina



(c) Doped with 30% alumina

图 10 1450 °C 烧成不同氧化铝含量的支撑体经碱腐蚀 4 h 后断面 SEM 照片

Fig. 10 SEM photographs of cross-section of supports doped with various alumina after corroded in NaOH for 4 h

3 结论

以微米级的碳化硅为骨料，以亚微米碳化硅和氧化铝粉体作为烧结助剂，在空气氛围中烧结制备出多孔碳化硅支撑体。氧化铝的添加提高了多孔碳化硅支撑体的抗弯强度和耐碱腐蚀性能，同时分析了氧化烧结的多孔碳化硅支撑体的耐碱机理。

当烧结温度为 1450 °C、氧化铝含量为 10%时，

支撑体的孔径为 0.3 μm，孔隙率为 31.8%，抗弯强度为 39.1 MPa，纯水通量为 786 Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹，在 80 °C、10%的 NaOH 溶液中腐蚀 4 h 后，多孔碳化硅支撑体的抗弯强度仍高于 18 MPa。

参考文献:

- [1] HOF S B, OGIER J, VRIES D. Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water [J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 79(3): 365–374.
- [2] SKIBINSKI B, MILLER P, UHL W. Rejection of submicron sized particles from swimming pool water by a monolithic SiC microfiltration membrane: Relevance of steric and electrostatic interactions [J]. *J Membr Sci*, 2015, 499(1): 92–104.
- [3] YEOM H-J, KIM S C, KIM Y-W, et al. Processing of alumina-coated clay–diatomite composite membranes for oily wastewater treatment [J]. *Ceram Int*, 2016, 42(4): 5024–5035.
- [4] HE C, VIDIC R D. Application of microfiltration for the treatment of Marcellus Shale flowback water: Influence of floc breakage on membrane fouling [J]. *J Membr Sci*, 2016, 510(15): 348–354.
- [5] CHERYAN M, RAJAGOPALAN N. Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction [J]. *J Membr Sci*, 1998, 151(1): 13–28.
- [6] BOTTINO A, CAPANNELLI C, DEL BORGHI A, et al. Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application [J]. *Desalination*, 2001, 141(1): 75–79.
- [7] 徐南平. 无机膜分离技术与应用[M]. 化学工业出版社, 2003.
- [8] DAS B, CHAKRABARTY B, BARKAKATI P. Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications [J]. *Ceram Int*, 2016, 42(13): 14326–14333.
- [9] ABADI S R H, SEBZARI M R, HEMATI M, et al. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater [J]. *Desalination*, 2011, 265(1–3): 222–228.
- [10] HUISMAN I H, TRIGERDHC, TRIGERDHC, et al. Determining the zeta-potential of ceramic microfiltration membranes using the electroviscous effect [J]. *J Membr Sci*, 1998, 147(2): 187–194.
- [11] 白成英, 苏魁范, 邓湘云, 等. 氧化结合法制备多孔碳化硅陶瓷及其特性[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(9): 1699–1703. BAI Chengying, SU Kuifan, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2013, 32(9): 1699–1703.
- [12] ZSIRAI T, AL-JAML A K, QIBLAWEY H, et al. Ceramic membrane filtration of produced water: Impact of membrane module [J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 165(13): 214–221.
- [13] BARO A G N B, CHA B J, JUNG B. Negatively charged poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes by sulfonation [J]. *J Membr Sci*, 2007, 290(1–2): 46–54.
- [14] WIT P D, KAPPERT E J, LOHAUS T, et al. Highly permeable and mechanically robust silicon carbide hollow fiber membranes [J]. *J Membr Sci*, 2015, 475(1): 480–487.
- [15] HACK V, STOBBE P. Porous ceramic body and method for production thereof [P]. *VS Patent* 7699903. 2010-4-20.
- [16] FRAGA M C, SANCHES S, PEREIRA V J, et al. Morphological, chemical surface and filtration characterization of a new silicon carbide membrane [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(3): 899–905.
- [17] BAI C Y, LI Y, LIU Z M, et al. Fabrication and properties of mullite-bonded porous SiC membrane supports using bauxite as aluminum source [J]. *Ceram Int*, 2015, 41(3): 4391–4400.

- [18] JING Y N, DENG X Y, LI J B. Fabrication and Properties of SiC/mullite composite porous ceramics [J]. *Ceram Int*, 2014, 40(1): 1329–1334.
- [19] KVMAR B V M, EOM J H, KIM Y W. Effect of aluminum source on flexural strength of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics [J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2010, 118(1373): 13–18.
- [20] JING Y N, DENG X Y, LI J B. Fabrication and properties of SiC/mullite composite porous ceramics [J]. *Ceram Int*, 40(1): 1329–1334.
- [21] 段力群, 马青松. 碳化硅多孔陶瓷制备技术的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24(S2): 201–204.
DUAN Liqun, MA Qingsong. *Mater Rev (in Chinese)*, 2010, 24(S2): 201–204.
- [22] 刘振英, 徐彬, 樊恒茂. 优质硅莫砖的制备及其性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2014, 32(1): 85–88.
LIU Zhenying, XU Bing, Fan Hengmao. *J Mater Sci Eng (in Chinese)*, 2014, 32(1): 85–88.
- [23] 刘龙, 李友胜, 李楠. 不同种类莫来石对碳化硅质浇注料性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(4): 640–645.
LIU Long, LI Yousheng, LI Nan. *Bull Chin Ceram Soc(in Chinese)*, 2013, 32(4): 640–645.
- [24] 罗旭东, 曲殿利, 谢志鹏, 等. 碳化硅对莫来石质浇注料耐碱性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(12): 3759–3764.
LUO Xudong, DIAN Dianli, XIE Zhipeng, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2015, 44(12): 3759–3764.
- [25] SHE J H, OHJI T. Porous mullite ceramics with high strength [J]. *J Mater Sci Lett*, 2002, 21(23): 1833–1834.
- [26] LIU Y F, LIU X Q, WEI H, et al. Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting [J]. *Ceram Int*, 2001, 27(1): 1–7.
- [27] WU S, CHAN H M, HARMER M P. Reaction-forming of mullite ceramics using an aqueous milling medium [J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 80(6): 1579–1582.
- [28] EOM J H, KIM Y W, WOO S K. Effect of submicron silicon carbide powder addition on the processing and strength of reaction-sintered mullite-silicon carbide composites [J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2009, 117(4): 421–425.
- [29] RICE R W. Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22 °C [J]. *J Mater Sci*, 1996, 31(8): 1969–1983.
- [30] LAITINEN N, LUONSI A, LEV NEN E, et al. Effect of backflushing conditions on ultrafiltration of board industry wastewaters with ceramic membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2001, 25(1–3): 323–331.
- [31] 曾令可, 王慧, 罗民华. 多孔功能陶瓷制备与应用[M]. 化学工业出版社, 2006.
- [32] BAI C Y, DENG X Y, LI J B, et al. Preparation and properties of mullite-bonded porous SiC ceramics using porous alumina as oxide [J]. *Mater Charact*, 2014, 90(4): 81–87.
- [33] DING S, ZENG P Y, JIANG D. In-situ reaction bonding of porous SiC ceramics [J]. *Mater Charact*, 2008, 59(2): 140–143.
- [34] SHE J H, DENG Z Y, DANIEL-DONI J. Oxidation bonding of porous silicon carbide ceramics [J]. *J Mater Sci*, 2002, 37(17): 3615–3622.
- [35] DING S Q, ZHU S M, ZENG Y P. Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(4): 2095–2102.
- [36] FACCIOTTI M, BOFFA V, MAGNACCA G. Deposition of thin ultrafiltration membranes on commercial SiC microfiltration tubes [J]. *Ceram Int*, 2014, 40(2): 3277–3285.
- [37] QI H, NIU S, JIANG X, et al. Enhanced performance of a macroporous ceramic support for nanofiltration by using α - Al_2O_3 with narrow size distribution [J]. *Ceram Int*, 2013, 39(3): 2463–2471.
- [38] 岳兴媛, 陈宇红, 詹小友, 等. 原位反应制备 SiC 多孔陶瓷材料[J]. *中国陶瓷*, 2013, (11): 51–54.
YUE Xingyuan, CHEN Yuhong, ZHAN Xiaoyou, et al. *Chin Ceram (in Chinese)*, 2013, (11): 51–54.
- [39] 李美葶, 罗旭东, 张国栋, 等. Al_2O_3 -SiC 耐火浇注料耐碱机理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(S1): 454–458.
LI Meiting, LUO Xudong, ZHANG Guodong, et al. *Rare Met Mat Eng (in Chinese)*, 2015, 44(S1): 454–458.