

烧成氛围对多孔碳化硅支撑体耐碱性能的影响

郁苏俊, 谢 凯, 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 14.7 μm 的碳化硅为骨料、0.8 μm 的氧化锆为烧结助剂、7.8 μm 的石墨粉为造孔剂, 采用干压成型法制备了多孔 SiC 支撑体, 研究了空气、先空气后氩气(空气-氩气)、先空气后氮气(空气-氮气)、氩气、氮气烧成气氛对多孔碳化硅支撑体耐碱性能等的影响。结果表明: 在空气-氩气氛围下烧成, 得到的多孔碳化硅支撑体综合性能最优。当惰性气氛起始烧成温度为 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧终温为 1400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 制备的多孔碳化硅支撑体的平均孔径为 1.9 μm , 孔隙率为 45%, 抗弯强度为 40 MPa, 纯水渗透率为 165 $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ 。经 80 $^{\circ}\text{C}$, 1%(质量分数)的 NaOH 溶液腐蚀 10 d 后, 多孔碳化硅支撑体的抗弯强度仍保持在 30 MPa。

关键词: 烧成氛围; 多孔碳化硅; 支撑体; 纯水渗透率; 耐碱性能

中图分类号: TQ174; TQ050.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2019)12-1729-08

网络出版时间: 2019-09-18



Effect of Calcination Atmosphere on Corrosion Resistance of Macroporous Silicon Carbide Support

YU Sujun, XIE Kai, 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 (SiC) support was prepared *via* dry-pressing and sintering in different atmospheres using SiC as a raw material, ZrO_2 as a sintering aid and graphite as a pore-forming agent. The effect of calcination atmosphere (*i.e.*, Air, Air-Ar, Air- N_2 , Ar, and N_2) on the microstructure, porosity, pore size distribution, three-point bending strength, phase composition and the alkali resistance of SiC supports was investigated. The SiC support calcined in Air-Ar atmosphere displays the optimum comprehensive performance. The average pore size, porosity, three-point bending strength and pure water permeability of the SiC support are 1.9 μm , 45%, 40 MPa, and 165 $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$, respectively. The three-point bending strength of such a support remains at 30 MPa after corrosion in 1% (mass fraction) NaOH (80 $^{\circ}\text{C}$) for 10 d.

Keywords: calcination atmosphere; macroporous silicon carbide; support; pure water permeability; alkali resistance

陶瓷膜作为膜分离材料的一种, 因其具有酸碱腐蚀性和稳定性好、机械强度高、使用寿命长和耐高温高压等特点, 已广泛应用于食品、医药、生物、石油化工、环保等行业中^[1-4]。目前, Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 等氧化物以及多种复合材料陶瓷膜研究较为普遍, 但是膜污染和渗透通量限制了膜材料工业化的进一步推广。SiC 膜作为非氧化物陶瓷膜,

具有强亲水性、优异的耐污染性, 在水处理过滤净化体系中独具优势^[5-7]。Hofs 等^[8]利用不同的膜材料对地表水进行过滤, 结果表明: SiC 膜在可逆污染和不可逆污染中引起的跨膜压差最小, SiC 基质表面存在更强的排斥力, 因此耐污染性最好。Zsirai 等^[9]用 SiC 膜进行工业废水的处理, 发现 SiC 膜具有很高的渗透率(45 $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$)。性能优异的

收稿日期: 2019-01-30。 修订日期: 2019-02-27。

基金项目: 国家自然科学基金(21490581); 中国石油化工股份有限公司资助项目(317008-6)。

第一作者: 郁苏俊(1992—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 漆 虹(1974—), 男, 研究员。

Received date: 2019-01-30. Revised date: 2019-02-27.

First author: YU Sujun(1992—), male, Master candidate.

E-mail: q805804448@163.com

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

E-mail: hqi@njtech.edu.cn

膜必须以完整无缺陷的支撑体为基础。Ha 等^[10]制备并对比了多孔 SiC、Al₂O₃、叶腊石支撑体后发现：SiC 支撑体更亲水，水通量最大，润湿性最好，更适用于液体过滤净化体系中。

多孔 SiC 支撑体不仅需要具备合适的孔径、高孔隙率、高纯水渗透率和高的机械强度，还需要具备良好的耐酸碱腐蚀性能。目前多孔 SiC 支撑体在制备过程中，通常添加前驱物或烧结助剂^[11–12]，在空气中煅烧以降低煅烧温度，但是，SiC 在高温空气中易氧化形成 SiO₂，SiO₂ 发生晶型转变生成石英和方石英，不同晶型的二氧化硅为酸性氧化物，因此多孔 SiC 支撑体耐碱性能较差。Baitalik 等^[13]通过添加 MgO 为烧结助剂，在 1400 °C 空气中原位反应烧结制备了堇青石-二氧化硅结合的多孔 SiC 支撑体，支撑体平均孔径为 7.6~10.1 μm，孔隙率为 34%~49%。经 1% 的 Na₂CO₃ 溶液腐蚀 10 d 后，该支撑体三点抗弯强度从 30 MPa 下降到 9 MPa，作者认为生成的方石英是导致耐碱性能差的重要原因。

保护气氛煅烧是解决碳化硅材料因氧化导致耐碱性能下降的一种有效方法。LiqTech 和 Cometas 文献^[14–15]在 1700 °C 以上惰性气氛中煅烧，开发出商品化的用于液体过滤的多孔 SiC 支撑体，该支撑体孔径为 10~20 μm 并具有良好的耐酸碱腐蚀性能。王亮等^[16]以氧化铝、二氧化硅为烧结助剂，在空气中煅烧制备了莫来石结合的多孔 SiC 支撑体，经 1% 的微沸 NaOH 溶液腐蚀 1 h 后发现，支撑体内部颗粒间的颈部连接遭到破坏，强度下降。后续通过埋碳法煅烧制备了平均孔径为 1.0~1.5 μm 的多孔 SiC 支撑体，支撑体经 1% 的 NaOH 腐蚀 1 h 后，颗粒间的颈部连接保持较好，但耐碱稳定性实验有待进一步考察。Yang 等^[17]以碳化硅为原料、NaA 残渣为烧结助剂，炭黑为造孔剂，先空气后氩气煅烧制备出了平均孔径为 20 μm、气流量为 1200 m³/(m²·h·kPa) 的用于气固分离的多孔 SiC 支撑体，该支撑体经 1% NaOH 溶液腐蚀 800 h，强度维持在 25 MPa，作者认为支撑体中无二氧化硅生成，因此支撑体的耐碱性能大大提高。

以上研究表明：提高多孔 SiC 支撑体耐碱性能需要在保护气氛中煅烧以隔绝二氧化硅的生成。目前研究多为惰性气氛(氩气)，中性气氛(氮气)较氩气更易获得，因此，有必要系统研究烧成气氛对多孔 SiC 支撑体性能，特别是耐碱性能的影响。基于文献调研和本课题组前期取得的进展^[18]，本工作以碳化硅为骨料、氧化锆为烧结助剂、石墨粉为造孔剂，

在空气、空气-氩气、空气-氮气、氩气、氮气氛围中煅烧制备出用于液体过滤的多孔 SiC 支撑体，考察了不同的烧成气氛对多孔 SiC 支撑体耐碱性能等各项性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用平均粒径为 14.7 μm 的 SiC 为骨料、0.8 μm 的 ZrO₂ 为烧结助剂、7.8 μm 的石墨粉为造孔剂，制备多孔 SiC 支撑体。将 3 种粉体按 1:2:10(ZrO₂:石墨粉:SiC)混合后，按照粉体、水、高铝瓷球质量比为 1:1:1 进行球磨 24 h，将混合液抽滤、烘干、过筛，再与添加剂(PVA、甘油)均匀混合后压制成型得到湿坯(φ41 mm×2 mm 的片状支撑体和长×宽×高为 50 mm×6 mm×5 mm 的条状支撑体)。湿坯干燥 2 h 后，在不同的烧成氛围下煅烧制成样品，如图 1 所示：I 为湿坯直接在空气中煅烧至 1400 °C；II、III 为湿坯在空气中煅烧至 1100 °C 并保温 100 min 后，再分别通入氩气、氮气煅烧至 1400 °C；IV、V 为湿坯分别在氩气、氮气保护气氛中煅烧至 1400 °C。

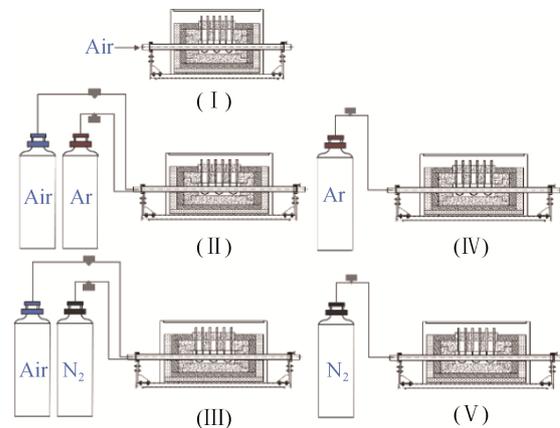


图 1 不同烧成氛围示意图

Fig. 1 Schematic diagram for SiC supports calcined in different atmospheres

1.2 样品表征

粉体平均粒径采用 S3500 系列激光粒度分析仪测定。孔隙率利用 Archimedes 法(GB/T 1966—1996)测定。平均孔径采用 PSDA-20 型泡压装置测定。三点抗弯强度采用 CMT-6203 型电子万能试验机测定(GB/T 6569—86)，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(长×宽×高为 50 mm×6 mm×5 mm)断裂。采用式(1)计算三点抗弯强度。

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

式中： R_f 为支撑体的三点抗弯强度； P 为支撑体断

裂时的载荷; L 为支撑刀口之间的跨距; B 为支撑体断裂处的宽度; H 为支撑体断裂处的厚度。

纯水渗透性能采用自制的片式错流过滤装置测定, 保持跨膜压差为 0.05 MPa, 待过滤稳定 5 min 后, 读取温度, 并称量渗透液的质量, 利用式(2)计算多孔碳化硅支撑体的纯水渗透率:

$$Q = V / At \Delta p \quad (2)$$

式中: Q 为支撑体的渗透率; V 为渗透液的体积; A 为支撑体的有效过滤面积; t 为过滤时间; Δp 为跨膜压差。

物相组成采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。断面微观形貌采用 S4800 型扫描电子显微镜进行观察。将多孔碳化硅支撑体经 80°C 、1% NaOH 溶液浸泡 10 d 后, 以三点抗弯强度随时间的变化来表征支撑体的耐碱腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 II、III 烧成条件下惰性气氛起始烧成温度的确定

图 2 为多孔 SiC 支撑体的孔结构与气氛 II、气氛 III 烧成条件下惰性气氛起始烧成温度(以下简称: 起始温度)关系曲线。由图 2 可知: 多孔 SiC 支撑体的平均孔径随着起始温度的升高呈现先增大后略有下降趋势。孔的形成一方面是由于粉体颗粒间的相互堆积, 另一方面是由于造孔剂石墨的氧化^[19]。添加的石墨粉在 600°C 开始氧化, 并释放 CO_2 气体, 从而改变了孔结构, 增大了孔径。当起始温度高于 1100°C 时, 气氛 II 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体平均孔径略有下降, 气氛 III 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体平均孔径几乎不变。这是因为 SiC 表面氧化反应生成的二氧化硅在不同的烧成气氛中煅烧至 1400°C , 发生晶型转变, 生成石英和方石英, 继而与烧结助剂 ZrO_2 原位反应生成硅酸锆^[20], 随着起始温度的升高, 碳化硅被氧化越明显, 方石英的增多导致硅酸锆越多, 较大的 Zr^{4+} 存在和硅酸锆低流动性阻碍了扩散过程, 使得非晶态 SiO_2 分离过程缓慢, 因此平均孔径变化较小^[21]。相同起始温度下, 气氛 II 条件下烧成的 SiC 支撑体平均孔径大于气氛 III 条件下烧成的 SiC 支撑体平均孔径, 结合图 3, 这主要是由于气氛 III 条件下烧成的支撑体中二氧化硅与氮气反应生成氮氧硅石, ZrO_2 没有完全反应, 增加的氮氧硅石小颗粒和未反应的 ZrO_2 占据了孔道, 从而孔径相对较小。当起始温度为 1100°C 时,

气氛 II 和 III 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体平均孔径分别达到 1.9 和 1.5 μm 。

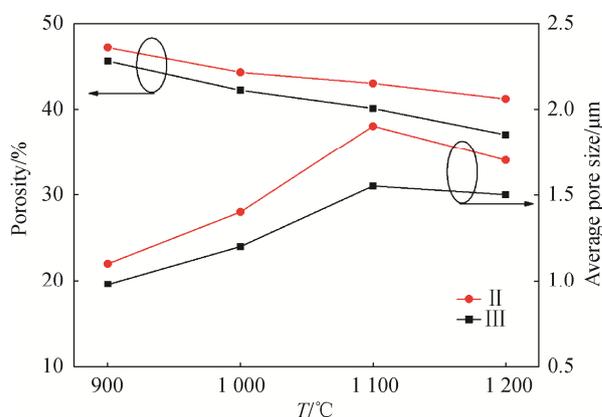


图 2 多孔 SiC 支撑体的孔结构与气氛 II、气氛 III 条件下惰性气氛起始烧成温度关系曲线

Fig. 2 Average pore size and porosity of macroporous SiC supports calcined in atmospheres II、III as a function of starting temperatures

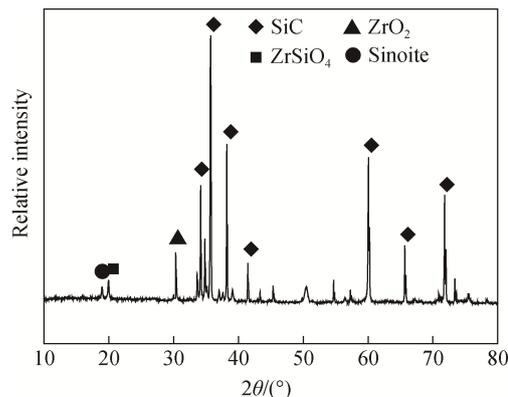


图 3 起始温度为 1100°C 、气氛 III 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of macroporous SiC support calcined in atmosphere III with the starting temperature of 1100°C

由图 2 还可以看出, 气氛 II、气氛 III 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体孔隙率随着起始温度增加不断减小, 起始温度的升高增加了支撑体的致密化程度。当支撑体从起始温度煅烧至 1400°C 后, SiO_2 与 ZrO_2 反应完全, 从而不再产生新的二氧化硅, 因此不同起始温度下生成的锆英石量不一样, 连接颈部的增加导致多孔 SiC 支撑体孔隙率变小, 这也是孔隙率下降的原因^[22]。气氛 II 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体孔隙率大于气氛 III 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体孔隙率, 这是因为气氛 III 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体存在反应生成的小颗粒氮氧硅石、未反应的 ZrO_2 以及更多非晶态的 SiO_2 , 导致孔隙率减小。当煅烧温度为 1000 和 1100°C , 气氛 II 条件下烧成的

多孔 SiC 支撑体孔隙率分别为 45%和 44%，气氛III 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体孔隙率为 43%和 41%。综合考虑多孔 SiC 支撑体的孔径和孔隙率，以下研究中，选择起始温度为 1 100 °C。

2.2 烧成氛围对多孔 SiC 支撑体孔结构和抗弯强度的影响

采用 2.1 的结果，控制起始温度为 1 100 °C，在 5 种不同的烧成氛围下，将支撑体煅烧至 1 400 °C。图 4 为 5 种烧成氛围下得到的多孔 SiC 支撑体的孔径分布图。由图 4 可见，气氛 I、气氛 II 条件下烧成的支撑体平均孔径较大，分别为 2 和 1.9 μm，气氛 III 条件下烧成的支撑体平均孔径次之，气氛 IV、气氛 V 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体的平均孔径较小，约为 0.4 μm，相比气氛 I、气氛 II 烧成气氛下得到的支撑体的平均孔径，减小了 5 倍。这是因为：一方面在空气中煅烧，气氛 I、气氛 II、气氛 III 条件下烧成的支撑体中石墨氧化完全，释放了大孔隙^[19]；另一方面，根据 ZrO₂-SiO₂ 相图可知^[23]，空气中碳化硅发生氧化生成二氧化硅，ZrO₂ 与 SiO₂ 发生反应生成低热膨胀系数的硅酸锆。气氛 I、气氛 II 条件下烧成的支撑体中由于 ZrO₂ 与 SiO₂ 完全反应，液相 SiO₂ 量减少，平均孔径较大。结合图 3，气氛 III 条件下烧成的支撑体中由于 SiO₂ 与氮气发生反应生成氮氧硅石，ZrO₂ 未能完全反应，平均孔径较小。气氛 IV、气氛 V 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体中仅靠颗粒的相互堆积形成孔，亚微米级的氧化锆占据了孔道，因此平均孔径很小。

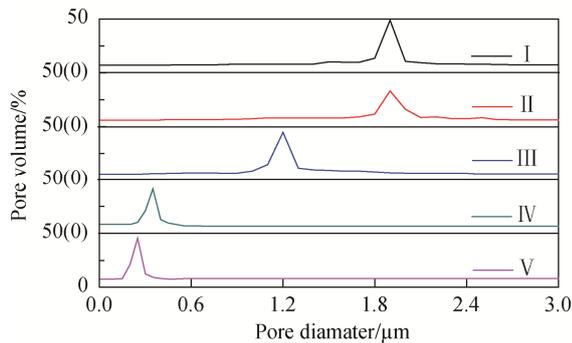


图 4 5 种烧成氛围下得到的多孔 SiC 支撑体孔径分布曲线
Fig. 4 Pore size distributions of macroporous SiC supports calcined in five atmospheres

图 5 为不同烧成氛围下得到的多孔 SiC 支撑体孔隙率和三点抗弯强度关系曲线。由图 5 可见，5 种氛围下多孔 SiC 支撑体的孔隙率均大于 30%，气氛 I 条件下烧成的支撑体孔隙率(32%)小于气氛 II、气氛 III 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体孔隙率(分别为

45%和 43%)，这是因为在空气中煅烧，非晶态的 SiO₂ 不断转变为晶态，由于 SiO₂ 的黏滞性流动^[24]，导致多孔 SiC 支撑体孔隙率变小；其次，支撑体中 ZrO₂ 与 SiO₂ 在 1 400 °C 下反应生成硅酸锆，以硅酸锆-方石英的颈部连接增强了支撑体的机械性能，因此也大幅降低了多孔 SiC 支撑体的孔隙率^[25]。气氛 IV、气氛 V 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体孔隙率为 36%和 35%，大于气氛 I 条件下烧成的支撑体孔隙率，这可能是因为部分石墨未被氧化，疏松膨胀的特性形成了较多的孔。由图 5 还可以看出，气氛 I 条件下烧成的支撑体三点抗弯强度最大，为 72 MPa。气氛 IV、气氛 V 条件下烧成的支撑体三点抗弯强度很小，仅为 12 和 10 MPa。

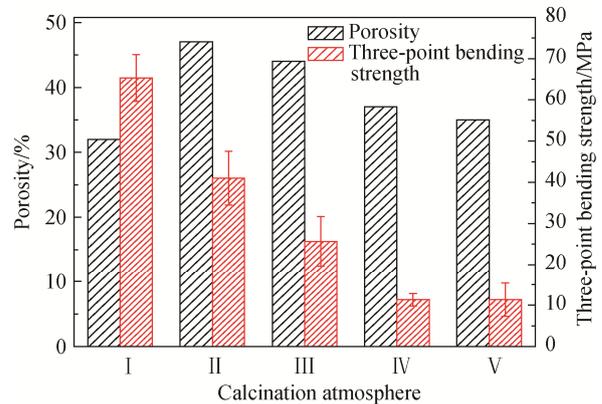


图 5 5 种烧成氛围下得到的多孔 SiC 支撑体的孔隙率和三点抗弯强度

Fig. 5 Porosity and three-point bending strength of macroporous SiC supports calcined in five atmospheres

2.3 烧成氛围对多孔 SiC 支撑体纯水渗透率的影响

图 6 为不同烧成氛围下得到的多孔 SiC 支撑体纯水渗透率。从图 6 可以看出，气氛 II 条件下烧成的支撑体纯水渗透率最大，为 165 m³·m⁻²·h⁻¹·MPa⁻¹。气氛 I、气氛 II 条件下烧成的支撑体纯水渗透率次之，气氛 IV、气氛 V 条件下烧成的支撑体纯水渗透率仅为 12 和 10 m³·m⁻²·h⁻¹·MPa⁻¹。这是因为纯水渗透率主要由支撑体的孔径和孔隙率共同决定的。结合图 4，气氛 I、气氛 II 条件下烧成的支撑体平均孔径均大于气氛 III、气氛 IV、气氛 V 条件下烧成的支撑体平均孔径，而纯水渗透率也具有相同规律，因此推断出孔径在纯水渗透率上起到了主导作用。结合图 4 和图 5，气氛 I、气氛 II 条件下烧成的支撑体平均孔径虽然相差不大，但是气氛 II 条件下烧成的支撑体孔隙率(45%)大于气氛 I 条件下烧成的支撑体孔隙率(32%)，因此气氛 II 条件下烧成的支撑体纯水渗透率较大。

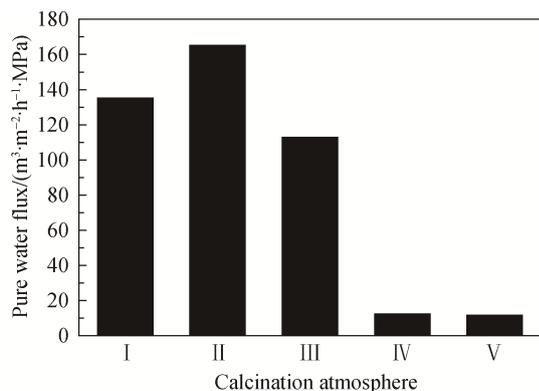


图 6 5 种烧成氛围下得到的多孔 SiC 支撑体的纯水渗透率
Fig. 6 Pure water permeability of macroporous SiC supports calcined in five atmospheres

表 1 为用于水处理的不同材料制备的多孔陶瓷支撑体的纯水渗透率。从表 1 可以看出, 本工作所制备的支撑体的纯水渗透率比文献^[26-27]中支撑体的纯水渗透率分别高 200%和 100%。

表 1 用于水处理的不同材料制备的多孔陶瓷支撑体性能

Table 1 Performances of porous ceramic supports fabricated by various materials

Material	Configuration	Additives	Average pore size/ μm	Porosity/%	Three-bending strength/MPa	Water permeability/ $(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1})$	Reference
SiC	Disk	ZrO ₂	1.9	44.0	40.0	165.0	This work
SiC	Flat-tubular	Clay	1.8	47.0	46.0	55.0	[26]
SiC	Tubular		0.9	45.0		81.0	[27]
Al ₂ O ₃	Disk	MgAl ₂ O ₄	0.8	37.6	83.1	28.0	[28]
Sludge	Tubular	Kieselguhr	14.2	61.0	49.3	51.6	[29]
Quartz sand	Tubular	Calcite	6.3-12.0	42.0-45.0	8.0-18.0	16.0-68.0	[30]

2.4 烧成氛围对多孔 SiC 支撑体耐碱性能的影响

图 7 为气氛 I 和气氛 II 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体 SEM 照片及 EDS 分析结果。从图 7a 可以看出, 气氛 I 条件下烧成的支撑体孔结构完好, 颗粒间连接颈部也清晰存在。对连接颈部点 A 和点 B 进行 EDS 分析, 表明这 2 种连接颈部分别为二氧化硅和硅酸锆。采用 X 射线衍射表征了经碱液腐蚀前后 5 种烧成氛围下得到的支撑体物相组成, 结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 相比于其他氛围下得到的支撑体, 气氛 I 条件下烧成的支撑体存在较强的方石英峰和硅酸锆峰。经碱液腐蚀后, 方石英峰消失, 硅酸锆峰依然存在。气氛 III 条件下得到的支撑体物相相比于气氛 II 条件下得到的支撑体, 硅酸锆峰明显减弱, 并且出现了未反应完全的氧化锆峰和生成的氮氧硅石峰, 经碱液腐蚀后, 物相并未发生变化。因此, 硅酸锆, 氮氧硅石具有优良的耐碱性能, 而方石英不耐碱。

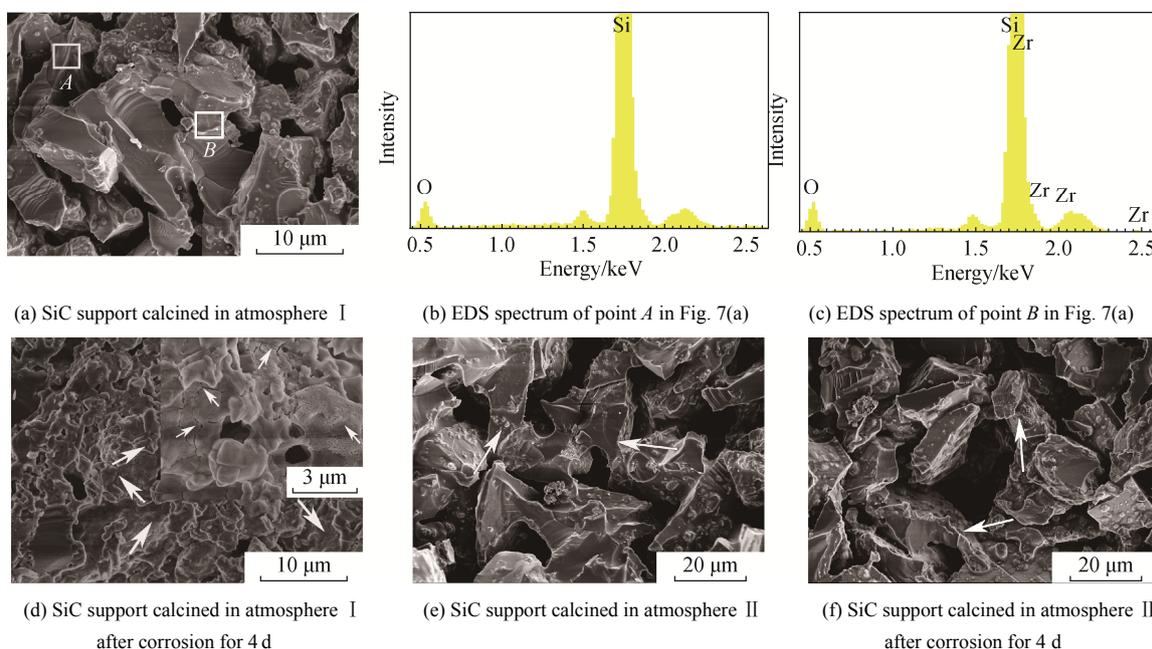
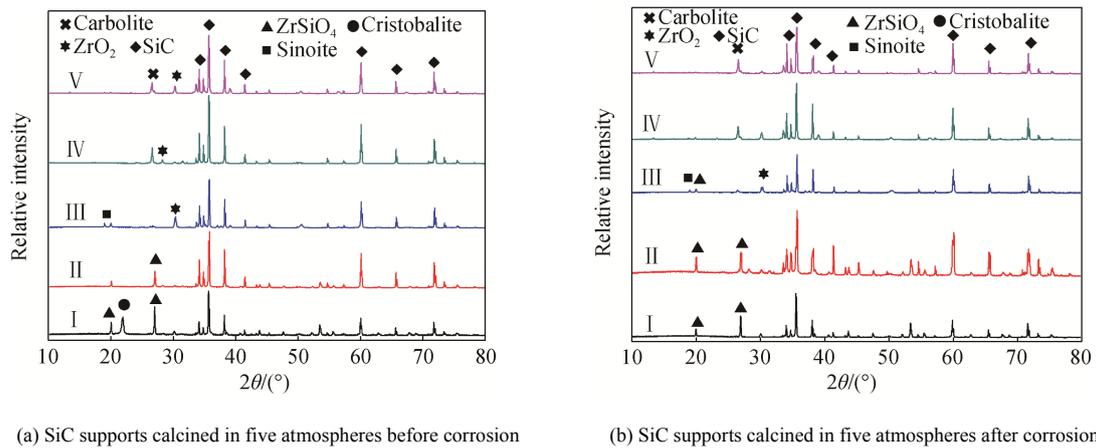


图 7 气氛 I 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体的 SEM 照片及 EDS 分析和气氛 II 条件下烧成的支撑体的 SEM 照片
Fig. 7 SEM photographs and corresponding EDS analysis of SiC support calcined in atmosphere I and SEM photographs of macroporous SiC supports calcined in atmosphere II



(a) SiC supports calcined in five atmospheres before corrosion (b) SiC supports calcined in five atmospheres after corrosion

图 8 多孔 SiC 支撑体的 XRD 谱
Fig. 8 XRD patterns of macroporous SiC supports

由图 7d 可以看出, 经 1% 的 NaOH 腐蚀后, 气氛 I 条件下烧成的支撑体表面遭到了破坏, 同时支撑体内部产生了大量的断裂纹(箭头所示), 对颈部连接的完整性造成了影响。根据气氛 I 条件下烧成的支撑体 EDS 和 XRD 分析, 可以推断出方石英连接颈部的消失是导致支撑体耐碱腐蚀性能下降的原因之一, 同时方石英与碱液反应产生的大量断裂纹, 导致以锆英石、方石英结合的颈部连接不完整, 这是支撑体耐碱腐蚀性能下降的另一个原因。由图 7e 可以看出, 气氛 II 条件下烧成的支撑体颈部连接保持较好(箭头所示), 经碱液腐蚀后, 颈部(图 7f 箭头所示)并未遭到破坏。根据气氛 II 条件下烧成的支撑体 XRD 分析, 支撑体中未出现方石英相, 耐碱的硅酸锆连接颈部提供了优良的机械强度。综上, 连接颈部的破坏或消失是支撑体不耐碱的根本原因。

图 9 为 5 种烧成氛围下得到的多孔 SiC 支撑体经 1% 的 NaOH 溶液中腐蚀后三点抗弯强度随腐蚀时间变化关系曲线。由图 9 可见, 气氛 II~气氛 V 条件下烧成的支撑体的强度损失率远小于气氛 I 条件下烧成的支撑体, 因此耐碱性能较好。当腐蚀时间延长至 6 d 后, 气氛 I 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体强度从 72 MPa 下降至仪器检测下限, 这主要是由于支撑体连接颈部不完整导致的。气氛 II、气氛 III 条件下烧成的支撑体经碱液腐蚀 4 d 后, 三点抗弯强度分别为 30 和 18 MPa。随着腐蚀时间进一步延长, 三点抗弯强度几乎不变。气氛 IV、气氛 V 条件下烧成的多孔 SiC 支撑体在腐蚀后虽然三点抗弯强度保持不变, 但是强度太低, 分别为 10 和 12 MPa。从图 9 还可以看出, 气氛 II、气氛 III 条件下烧成的

多孔 SiC 支撑体在腐蚀 2 d 后, 强度分别从 42 MPa 和 25 MPa 下降到 34 和 20 MPa。这是因为支撑体中存在无定形的二氧化硅, 二氧化硅与碱液反应导致支撑体颈部连接不完整, 因此三点抗弯强度下降。根据文献[31]报道和 K 值法^[32]计算得到了 5 种氛围下碳化硅支撑体的物质含量, 如表 2 所示。由表 2 可知, 气氛 II~气氛 V 条件下烧成的支撑体腐蚀前后组分含量相差不大。气氛 I 条件下烧成的支撑体未腐蚀时, 碳化硅含量约为 56.1%, 二氧化硅的含量约为 27.7%, 硅酸锆的含量约为 16.2%, 经碱液腐蚀后, 支撑体组分含量发生变化, 尤其方石英相, 从 27.7% 下降至检测下限, 这也印证了方石英颈部不耐碱液腐蚀。

颈部组成是支撑体耐碱性能的关键, 通过改变煅烧氛围而改变多孔 SiC 支撑体中连接颈部组成, 从而提高了支撑体的耐碱腐蚀性能。

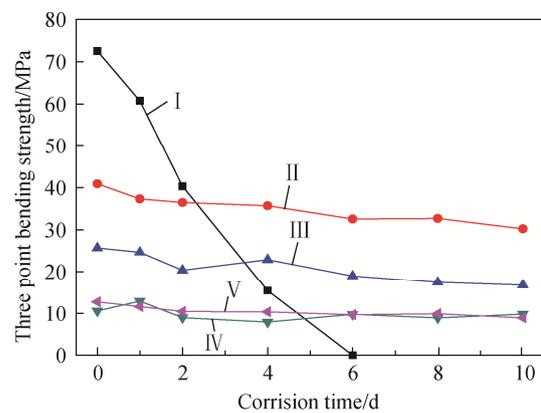


图 9 5 种烧成氛围下得到的多孔 SiC 支撑体三点抗弯强度随腐蚀时间变化曲线
Fig. 9 Three-point bending strength of SiC supports calcined in five atmospheres as a function of corrosion time

表 2 腐蚀前后多孔 SiC 支撑体中物质相对含量
Table 2 Phase contents of SiC supports before and after corrosion

Atmosphere	Before corrosion						After corrosion						w/%
	SiC	ZrO ₂	Cristobalite	Sinoite	ZrSiO ₄	Graphite	SiC	ZrO ₂	Cristobalite	Sinoite	ZrSiO ₄	Graphite	
I	56.1	2.3	27.7		14.1		58.4	2.2			14.1		
II	93.2				6.8		94.7				5.3		
III	89.2	3.4		4.3	3.1		87.4	3.2		5.8	3.6		
IV	86.8	3.3				9.9	87.8	2.7				9.5	
V	85.4	3.4				11.2	87.8	4.1				8.1	

w—Mass fraction.

3 结论

烧成氛围的改变提高了多孔碳化硅支撑体的性能,尤其是耐碱腐蚀性能。颈部组成是多孔 SiC 支撑体耐碱性能的关键,以硅酸锆、氮氧硅石为颈部连接的多孔 SiC 支撑体具备一定的耐碱腐蚀性能。当起始温度为 1 100 °C、煅烧终温为 1 400 °C、采用 II(空气-氩气)的烧成氛围制备出性能优异的多孔 SiC 支撑体。碳化硅支撑体的平均孔径为 1.9 μm,孔隙率为 45%,抗弯强度为 40 MPa,纯水渗透率为 165 m³·m⁻²·h⁻¹·MPa⁻¹。经 80 °C、1%的 NaOH 溶液腐蚀 10 d 后,多孔碳化硅支撑体的抗弯强度仍保持在 30 MPa。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] MADHUSOODANA C D, MANJUNATH S P, DAS R N. Preparation of TiO₂ membranes on silicon carbide supports for water filtration applications[J]. *Proced Eng*, 2012, 44: 939–941.
- [3] BAI C Y, DENG X Y, LI J B, et al. Fabrication and properties of cordierite–mullite bonded porous SiC ceramics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(4): 6225–6231.
- [4] HA J H, BUKHARI S Z A, LEE J, et al. Preparation processes and characterizations of alumina-coated alumina support layers and alumina-coated natural material-based support layers for microfiltration[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(12): 13796–13804.
- [5] SRH A, SEBZARI M R, HEMATI M, et al. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater[J]. *Desalination*, 2011, 265(1): 222–228.
- [6] KONIG K, BOFFA V, BUCHBJERG B, et al. One-step deposition of ultrafiltration SiC membranes on macroporous SiC supports[J]. *J Membr Sci*, 2014, 472: 232–240.
- [7] 吴玉祥, 陈勇, 徐燕. 碳化硅陶瓷膜处理采油污水的中试试验[J]. *工业水处理*, 2012, 32(4): 69–72.
WU Yuxiang, CHEN Yong, XU Yan. IND Water Treat(in Chinese), 2012, 32(4): 69–72.
- [8] HOFBS B, OGIER J, VRIES D, et al. Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water[J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 79(3): 365–374.
- [9] 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: 214–221.
- [10] HA J H, LEE S, BUKHARI S Z A, et al. Preparation and characterization of alumina-coated silicon carbide supports[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(12): 9481–9487.
- [11] YAJIMA S, HASEGAWA Y, OKAMURA K, et al. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor^[J]. *Nature*, 1978, 273(5663): 525–527.
- [12] BISWAS K, RIXECKER G, WIEDMANN I, et al. Liquid phase sintering and microstructure–property relationships of silicon carbide ceramics with oxynitride additives[J]. *Materials Chemistry and physics*, 2001, 67(1): 180–191.
- [13] BAITALIK S, DALUI S K, KAYAL N. Mechanical and microstructural properties of cordierite-bonded porous SiC ceramics processed by infiltration technique using various pore formers[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53(9): 6350–6365.
- [14] 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.
- [15] STOBBE P, HACK U. Porous ceramic body and method for production thereof: US, US7699903[P]. 2010.
- [16] 王亮. 莫来石结合碳化硅多孔陶瓷的制备 [D]. 武汉: 武汉大学, 2016.
WANG Liang. Preparation of porous silicon carbide ceramics bonded by mullite (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016.
- [17] YANG Y, XU W, ZHANG F, et al. Preparation of highly stable porous SiC membrane supports with enhanced air purification performance by recycling NaA zeolite residue[J]. *J Membr Sci*, 2017, 541: 500–509.
- [18] 于吉, 郁苏俊, 漆虹. 氧化铝添加量对多孔碳化硅支撑体性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(12): 1810–1817.
YU Ji, YU Sujun, QI Hong. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(12): 1810–1817.
- [19] 张伟, 李誉, 邓湘云, 等. 碳化硅/堇青石复相多孔陶瓷的制备及性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(12): 3436–3441.
ZHANG Wei, LI Yu, DENG Xiangyu, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2015, 34(12): 3436–3441.
- [20] 王少锋, 汪长安, 孙加林. 原位反应锆英石结合的多孔 SiC 陶瓷的制备[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(3): 502–506.
WANG Shaofeng, WANG Changan, SUN Jialin. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(3): 502–506.
- [21] RENDTORFF N M, GARRIDO L B, AGLIETTI E F. Thermal behavior of mullite–zirconia–zircon composites. Influence of zirconia phase transformation[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2011, 104(2): 569–576.

- [22] 刘伟. 碳化硅多孔陶瓷的制备与气固分离性能研究 [D]. 南京:南京工业大学, 2014.
LIU Wei. Preparation of porous SiC ceramics and research on gas–solid separation (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing Tech University, 2014.
- [23] 陈红梅. 超高温陶瓷 B–C–Si–Zr–O 部分体系相关关系的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.
CHEN Hongmei. Thermodynamic Investigation on the subsystems in B–C–Si–Zr–O for ultra-high temperature ceramics (in Chinese, dissertation). Changsha: Central South University, 2009.
- [24] DING S, ZENG Y P, JIANG D. In-situ reaction bonding of porous SiC ceramics[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(2): 140–143.
- [25] LI J, HONG L, LI J. Factors that influence the flexural strength of SiC-based porous ceramics used for hot gas filter support[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(5): 825–831.
- [26] BUKHARI S Z A, HA J H, LEE J, et al. Oxidation-bonded SiC membrane for microfiltration[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1711–1719.
- [27] FACCIOTTI M, BOFFA V, MAGNACCA G, et al. Deposition of thin ultrafiltration membranes on commercial SiC microfiltration tubes[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(2): 3277–3285.
- [28] 李之凡, 黄建国. Al₂O₃–MgAl₂O₄ 复合多孔陶瓷支撑体的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(9): 1250–1256.
LI Zhifan, HUANG Jianguo. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(9): 1250–1256.
- [29] 张晓岚, 曹新垵, 谢艳芳, 等. 以净水厂污泥制备陶瓷膜支撑体及其性能研究[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(21): 67–71.
ZHANG Xiaolan, CAO Xinkai, XIE Yanfang, et al. *China Water Wastewater (in Chinese)*, 2017, 33(21): 67–71.
- [30] KOURAS N, HARABI A, BOUZERARA F, et al. Macro-porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(9): 3159–3165.
- [31] SHI Z, LEE J, DI Z, et al. The passive-oxidized behavior of SiC particles and their jointing characteristics[J]. *J Mater Process Technol*, 2001, 110(2): 127–131.
- [32] 袁珂, 廖立兵, 万红波, 等. 膨润土中方石英和 α -石英的定量相分析——X 射线衍射外标法和 K 值法的对比[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(2): 377–382.
YUAN Ke, LIAO Libing, WAN Hongbo, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(2): 377–382.