

泥料含水量对粉煤灰陶瓷膜支撑体性能的影响

黄吉光, 梁德华, 张 政, 张 衡, 陈海平

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

摘 要: 泥料含水量是陶瓷生产中的重要参数, 会影响陶瓷的收缩率、抗弯强度等性能。以电厂粉煤灰为主要原材料、糊精为造孔剂、羧甲基纤维素为黏结剂, 采用挤出成型法制备了管状多孔陶瓷膜支撑体。通过控制陶瓷泥料用水量和烧结保温时间制备了不同支撑体, 并对支撑体进行性能表征, 考察了泥料含水量和烧结保温时间对支撑体微观结构、收缩率、孔隙率、孔径以及机械强度等性能的影响。结果表明: 在水/固质量比为 0.19 时, 1 150 °C 保温烧结 2 h 获得孔隙率 40.5%、抗弯强度 23.6 MPa、平均孔径 0.41 μm 的支撑体。制备的支撑体应用于脱硫废水微滤处理, 固体悬浮物截留率 99.98%。为制备低成本粉煤灰陶瓷膜支撑体提供研究基础, 有利于膜法水处理的扩大化应用。

关键词: 粉煤灰; 陶瓷膜; 含水量; 制备; 废水; 微滤

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1582-10

网络出版时间: 2022-05-30



Effect of Ceramic Paste Water Content on Properties of Fly Ash Ceramic Membrane Support

HUANG Jiguang, LIANG Dehua, ZHANG Zheng, ZHANG Heng, CHEN Haiping

(School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The water content of ceramic paste is an important parameter in ceramic production, which affects the shrinkage and flexural strength of ceramics. A tubular porous ceramic membrane support was prepared by an extrusion method with coal fly ash from power plant as a main raw material, dextrin as a pore forming agent and carboxymethyl cellulose as a binder. Different supports prepared at different water contents in ceramic paste and sintering holding time were characterized. Effects of water content in ceramic paste and sintering holding time on the microstructure, shrinkage, porosity, pore diameter and mechanical strength of the supports were investigated. The support with a paste water content of 0.19 prepared by sintering at 1 150 °C for 2 h shows an open porosity of 40.5%, a flexural strength of 23.6 MPa and an average pore diameter of 0.41 μm . The support used in microfiltration of desulfurization wastewater can give a rejection rate of suspended solids of 99.98%. The results provide a research basis for the preparation of low-cost fly ash ceramic membrane support, which is beneficial to a promising application of membrane water treatment.

Keywords: coal fly ash; ceramic membrane; water content; preparation; wastewater; microfiltration

陶瓷膜因其具有热稳定性强、机械强度高、耐酸碱腐蚀以及抗污染等优点^[1], 广泛应用于油水分离、气体净化、膜蒸馏以及烟气水分回收等水处理领域^[2-3]。陶瓷膜一般为含有支撑体、分离层、中间层的多层非对称结构^[4]。其中, 陶瓷膜支撑体

为陶瓷膜层提供支撑作用, 需要具备良好的机械性能和酸碱稳定性, 并且其孔隙率、孔径等结构参数对陶瓷膜结构和渗透性能至关重要^[5]。目前, 产业化陶瓷膜支撑体通常采用 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 等金属氧化物作为主要原料^[6-8], 其昂贵的原材料成本和

收稿日期: 2021-10-12。 修订日期: 2021-12-05。

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0604300); 河北省重点研发计划(19273606D)。

第一作者: 黄吉光(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 张 衡(1991—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-10-12. Revised date: 2021-12-05.

First author: HUANG Jiguang (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: ncepuhjg@ncepu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Heng (1991—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhangchongheng@ncepu.edu.cn

高温烧制带来的高能耗限制了陶瓷膜产品的大规模开发利用^[9]。开发以烧结温度低的高岭土^[10-11]、黏土^[12-13]、铝矾土^[14-15]等价格低廉的矿土作原料制备新型低成本陶瓷膜支撑体,对于陶瓷膜产业化生产和规模化应用意义重大^[16]。

粉煤灰(CFA)是煤炭燃烧的副产物,其主要成分是氧化铝和二氧化硅。因煤炭在我国能源结构中的首要地位,我国粉煤灰产量巨大并且利用率低^[17],回收利用粉煤灰可以在节约能源资源的同时减少固废排放污染。作为一种最有前景用于陶瓷生产的固废原料^[18],目前粉煤灰在陶瓷膜支撑体制备方向得到了广泛的研究。Jedidi 等^[19]在 1 125 °C 以粉煤灰为单一陶瓷粉料,添加淀粉、纤维素等有机添加剂,制备了孔隙率 51%、抗弯强度 19.5 MPa、平均孔径 4.5 μm 的支撑体。Nisha 等^[20]在 900 °C 研究了粉煤灰和高岭土的配比对支撑体性能的影响,在 25%粉煤灰含量下制备得到孔隙率 46.3%、抗弯强度 49.4 MPa 的支撑体,其平均孔径为 0.62 μm 。Liang 等^[21]研究了 1 000~1 200 °C 烧结温度范围内糊精造孔剂含量对粉煤灰基陶瓷膜支撑体孔隙率、孔径、抗弯强度等性能的影响,添加 3%(质量分数)糊精在 1 150 °C 获得了孔隙率 42.0%、抗弯强度 26.6 MPa、平均孔径 0.49 μm 的支撑体。Fu 等^[22]使用粉煤灰和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为原料,并添加少量 MoO_3 作为烧结助剂,促进了莫来石晶须的生成,在 1 300 °C 制备出孔隙率 58.14%、抗弯强度 35.9 MPa 的莫来石支撑体。

在陶瓷膜支撑体制备方向,现阶段研究关注点主要集中在新型陶瓷粉料选择、造孔剂和烧结助剂的选择、原料配比调控和烧结温度控制等方面。在成型工艺上,挤出成型法制备的支撑体相比干压成型法具有更高的机械强度和更均匀的孔径分布^[23]。针对挤出成型工艺,泥料含水量是非常重要的参数,会影响陶瓷的收缩率、抗弯强度等性能,并决定着陶瓷制备的成功率^[24]。在挤出成型法制备陶瓷膜支撑体方面,谷磊^[25]考察了不同泥料含水量下的生坯成型效果,指出适宜的含水量范围在 16.6%~17.2%。泥料含水量对支撑体性能的影响并未得到研究。

本工作采用挤出成型法,选择电厂粉煤灰为陶瓷粉料,添加羧甲基纤维素(CMC)作黏结剂、糊精作造孔剂,在 1 150 °C 制备得到粉煤灰基陶瓷膜支撑体。通过控制陶瓷泥料制备时水的添加量,探究泥料含水量对支撑体孔径、孔隙率、抗弯强度等性

能的影响,并对比了不同保温时间下烧结的支撑体性能的变化。

通过微观形貌、孔径、孔隙率等膜产品性能表征,研究了泥料含水量和保温时间 2 个重要参数对挤出成型法制备低成本陶瓷膜支撑体性能的影响,分析二者在支撑体制备中的作用及其原因。研究结果将为挤出成型法制备低成本粉煤灰陶瓷支撑体提供研究基础,探明泥料含水量、保温时间与支撑体性能之间的关系有望促进基于廉价原料的低成本陶瓷膜支撑体的规模化生产和扩大化应用。为检验支撑体的水处理性能,将制备的陶瓷膜支撑体应用于脱硫废水微滤处理,过滤后废水水质显著提高。

1 实验

1.1 原料

原料包括粉煤灰、糊精、CMC、甘油和蒸馏水。粉煤灰(过 100 目筛,筛孔尺寸为 150 μm)取自内蒙古大唐国际托克托发电有限责任公司,在干燥箱中 90 °C 干燥 48 h 后用作制备支撑体的陶瓷粉料。糊精、CMC 和甘油购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,其中,糊精为分析纯,CMC 和甘油纯度为 USP 级。氧化铝陶瓷膜购买于宁波信远膜工业股份有限公司。用于制备陶瓷泥料的工业蒸馏水购买自温州市南岱贸易有限公司,符合国标 GB/T 6682—2008 规定的实验室一级用水标准。

1.2 支撑体制备

选用粉煤灰为陶瓷粉料,采用挤出法制备陶瓷支撑体,具体制备流程如图 1 所示。使用电子天平按照质量比 91:6:3 分别称取粉煤灰、CMC 和造孔剂共 2 kg 放入行星式球磨机,加入 1 kg 大小混合均匀的氧化锆磨球球磨 30 min 进行干混。球磨完成后,使用 30 目网筛(筛孔尺寸为 150 μm)将粉料与磨球分离。将粉料置于混料机,加入溶解了 50 g 甘油的甘油溶液,混料 30 min 制备初步泥料。使用真空练泥机练泥 3 次,练泥后的泥料使用保鲜膜封存陈腐 24 h。陈腐完成后的泥料采用挤出机挤出外径×内径×长度为 12 mm×8 mm×1 m 的管状支撑体坯体,置于校直机上在室温下干燥 24 h。校直机可保持管坯转动,避免管坯在干燥过程中因干燥不均匀而发生变形或开裂。根据已获得的粉煤灰支撑体烧结温度相关研究成果^[21],使用具有程序升温功能的箱式电阻炉在 1 150 °C 保温不同时间烧制支撑体。为研究泥料含水量对支

撑体性能的影响, 另考虑到含水量过低导致坯体开裂、含水量过高导致干燥变形严重等问题, 使用水/固质量比作为含水量指标, 实验分别采用 0.15, 0.19, 0.21, 0.27, 0.33 的 5 种不同水/固质量比的原料制备支撑体。

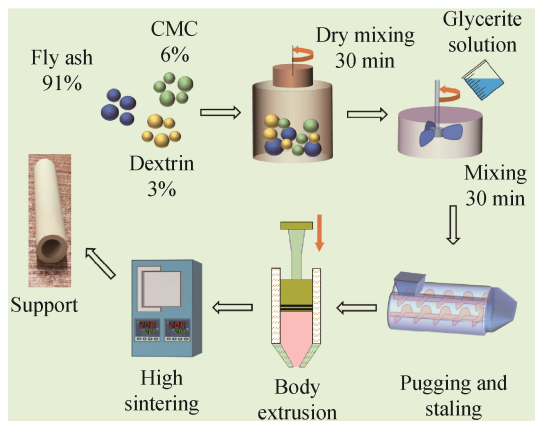


图 1 支撑体制备流程图

Fig. 1 Flow chart for support preparation

1.3 样品表征

使用定量 X 射线荧光(XRF)光谱仪(S4 Pioneer)分析得到粉煤灰的化学成分。使用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 400 FEG)观察粉煤灰和支撑体的微观结构。采用 Image J 软件统计粉煤灰 SEM 照片中颗粒物的粒度获得粒径分布。使用 XRD(Al-Y3000)分析粉煤灰的晶相组成。通过测量陶瓷膜支撑体烧结前后的直径, 计算获得其收缩率。根据 GB/T 25995—2010, 使用煮沸法在蒸馏水中测量支撑体的孔隙率和体积密度。采用泡压法孔径分析仪(PSDA 30)测定支撑体的孔径分布和平均孔径。按照 GB/T 2833—1996, 通过测试横向抗弯强度来评价支撑体的机械强度, 跨距 80 mm, 加载速率为 0.50 mm/min, 计算公式为:

$$\sigma_b = \frac{8}{\pi} \times \frac{PL(d+2S)}{(d+2S)^4 - d^4} \quad (1)$$

式中: P 为实验过程中支撑体承受的最大载荷(N); L 为长度(mm); d 为内径(mm); S 为壁厚(mm)。

1.4 电厂脱硫废水处理

微滤膜的孔径一般在 0.1~1.0 μm 范围, 可用于去除悬浮物、细菌等^[26]。实验制备的管式陶瓷膜支撑体平均孔径在 1 μm 以下, 搭建废水错流过滤实验台, 将支撑体应用于电厂脱硫废水的微滤处理。

所用支撑体长度为 80 cm, 内外径分别为 8 mm 和 12 mm。废水由增压泵提供压力从料液箱中

流出进入膜组件, 维持跨膜压差在 1.2 bar。在膜组件中, 废水在壳侧流过支撑体外表面, 在跨膜压差作用下, 水渗透通过支撑体而悬浮物因筛分效应被截留, 浓水回到料液箱。支撑体内获得微滤产水, 收集后使用量筒测量其体积。在膜组件入口处使用流量计测量进入膜组件的脱硫废水流量。设置水泵出口到料液箱的旁路, 废水流量可通过手动控制逐鹿阀门和旁路阀门的开度进行调节, 流量采用 17.5 L/min。每 3 min 读取 1 次量筒中回收水的体积, 通过式(2)计算得到这段时间内的微滤渗透通量。

$$J = \frac{\Delta V}{At} \quad (2)$$

式中: J 为渗透通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; ΔV 为产水体积, L; A 为膜面积, m^2 ; t 为回收体积为 ΔV 水的所用时间, h。采用多参数水质检测仪(HT-400)表征回收水品质(浊度, 色度以及固体悬浮物)。测量微滤前后的废水中固体悬浮物含量, 通过式(3)计算粉煤灰支撑体对固体悬浮物的截留率, %。

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{Permeate}}}{C_{\text{Feed}}}\right) \times 100 \quad (3)$$

式中: C_{Permeate} 为回收水的固体悬浮物质量浓度, mg/L ; C_{Feed} 为原料液的固体悬浮物质量浓度, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 原料性质

表 1 为粉煤灰的主要成分。由表 1 可见, Al_2O_3 和 SiO_2 为常用的陶瓷膜支撑体制备原料, 这表明粉煤灰适合用于支撑体的制备。

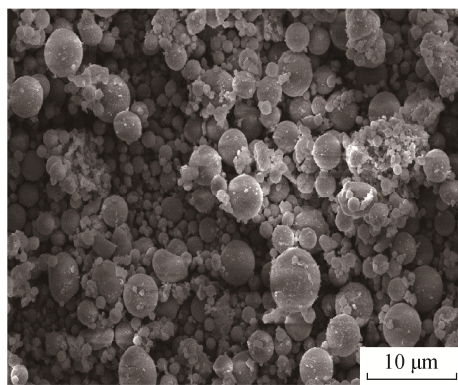
表 1 粉煤灰的化学成分

Table 1 Chemical composition of coal fly ash

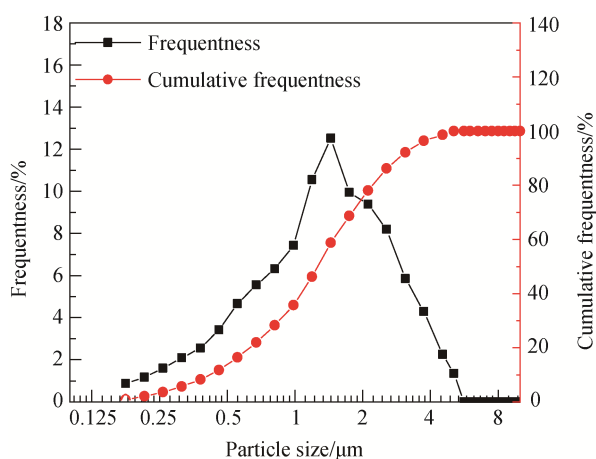
Composition	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	P_2O_5	MgO	LOI
w/%	42.68	41.38	3.5	2.9	1.69	0.57	0.55	0.64	3.7

w is mass fraction.

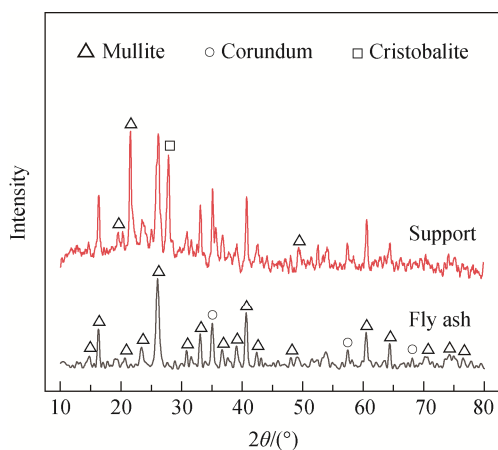
图 2 为粉煤灰的 SEM 照片、粒径分布和 XRD 分析结果。由图 2a 可见, 粉煤灰主要为球状颗粒物, 粉煤灰粒径分布在 0.18~5.08 μm , 平均粒径为 1.44 μm (见图 2b)。粉煤灰主要呈现莫来石相($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, PDF#79-1276), 如图 2c, 还含有部分刚玉相(Al_2O_3 , PDF#46-1212)和石灰相(CaO, PDF#37-1497)。粉煤灰坯体烧制成陶瓷膜支撑体后, 生成明显方石英相(SiO_2 , PDF#99-0038), 其他晶相种类与粉煤灰一致。



(a) SEM diagram of fly ash



(b) Particle size distribution of fly ash



(c) XRD patterns of fly ash and sintered support

图 2 粉煤灰的 SEM 照片、粒径分布和 XRD 分析结果
Fig. 2 SEM image, particle size and XRD diagram of fly ash

2.2 含水量对支撑体性能的影响

图 3 为不同含水量支撑体的表面 SEM 照片。在 5 个含水量下, 支撑体的多孔结构明显, 未出现异常大孔或裂纹缺陷, 不同粒径的颗粒和不同大小的孔隙分布均匀。随着含水量增加, 支撑体的多孔结构逐渐更加疏松, 陶瓷颗粒之间的连接程度降低, 孔隙增多。对比可见小颗粒的数量在含水量提高后

逐渐增多。图 3a 小颗粒数量少且几乎全部熔融形成大颗粒或烧结颈, 而图 3e 中小颗粒数量明显增加并且具有独立的形貌, 其与大颗粒之间连接较小, 这表明烧结过程中颗粒的熔融程度随着泥料含水量增加而减弱。这会导致在含水量高时, 烧结过程中的熔融物质迁移不充分, 不利于形成烧结颈, 从而影响支撑体的抗弯强度。图 3a 为在水/固质量比为 0.15 时, 颗粒之间由熔融物冷却形成的烧结颈更大, 颈部连接程度最高。原因是在含水量低时, 泥料流变性差导致管坯制备过程中挤出压力大, 加上颗粒间隙水所占空间小, 挤出后粉体颗粒接触更加紧密, 有利于烧结过程中小颗粒形成液相熔融物并扩散到大颗粒表面或连接处, 从而实现更加紧密的颗粒间连接。

图 4 为不同含水量支撑体的收缩率变化。由图 4 可见, 水会在刚挤出的坯体中占据一定的体积, 而在干燥和烧结过程中, 水会逃逸出支撑体坯体, 进而粉煤灰颗粒间距缩小, 导致支撑体收缩, 产生一定的收缩率^[27]。从图 4 可以看出, 随着泥料水/固质量比从 0.15 增加到 0.33, 支撑体的收缩率显著增加, 从 2.89% 增加到 7.22%。这是因为泥料含水量增加导致管坯中颗粒连接不紧密, 水占据空间增大, 干燥和烧结后的水分逃逸导致收缩增加。

图 5 为不同含水量支撑体的孔隙率和体积密度变化。由图 5 可知, 支撑体孔隙率随着泥料含水量的增加而增大, 这表明泥料含水量对于陶瓷膜支撑体具有造孔效果。一方面, 坯体中的水在烧结过程中受热形成水蒸气, 向外逃逸留下空隙, 实现造孔效果。另一方面, 在挤出过程中, 泥料含水量增加会导致挤出压力降低, 粉煤灰颗粒间隙更大, 会导致烧成后支撑体孔隙趋于增大。但水的造孔效果有限, 水/固质量比从 0.15 增加到 0.33, 孔隙率仅从 37.96% 增加到 43.63%。这是因为虽然颗粒间隙增加使孔隙率趋于增大, 但同时在干燥和烧结阶段坯体收缩率也会增加, 从而限制了水的造孔效果。陶瓷的体积密度表征陶瓷的致密化程度, 与孔隙率负相关, 随着水/固质量比从 0.15 增加到 0.33, 体积密度从 1.58 g/cm³ 减小至 1.39 g/cm³。

图 6 为不同含水量支撑体的孔径参数。由图 6a 可以看出, 支撑体孔径分布窄, 在 0.1~1.8 μm 范围内呈现单峰分布。随着含水量增加, 孔径分布曲线呈现整体右移趋势, 表明支撑体孔径随着含水量增加而增大。由图 6b 可以看出, 当水/固质量比从 0.15 增加至 0.33 时, 支撑体的最可几孔径和最大孔径分别从 0.19 μm 增加至 0.33 μm 和从 1.09 μm 增加至

1.80 μm 。泥料水/固质量比 0.15~0.33 的支撑体平均孔径分别为 0.35, 0.41, 0.44, 0.54, 0.53 μm 。含水量增加可造成颗粒连接不紧密, 支撑体的孔隙率趋

向于增大。在烧结过程的洞孔粗化阶段, 更高的孔隙率有利于小孔相互结合形成大孔, 最终表现为支撑体的孔径随着泥料含水量的增加而增大。

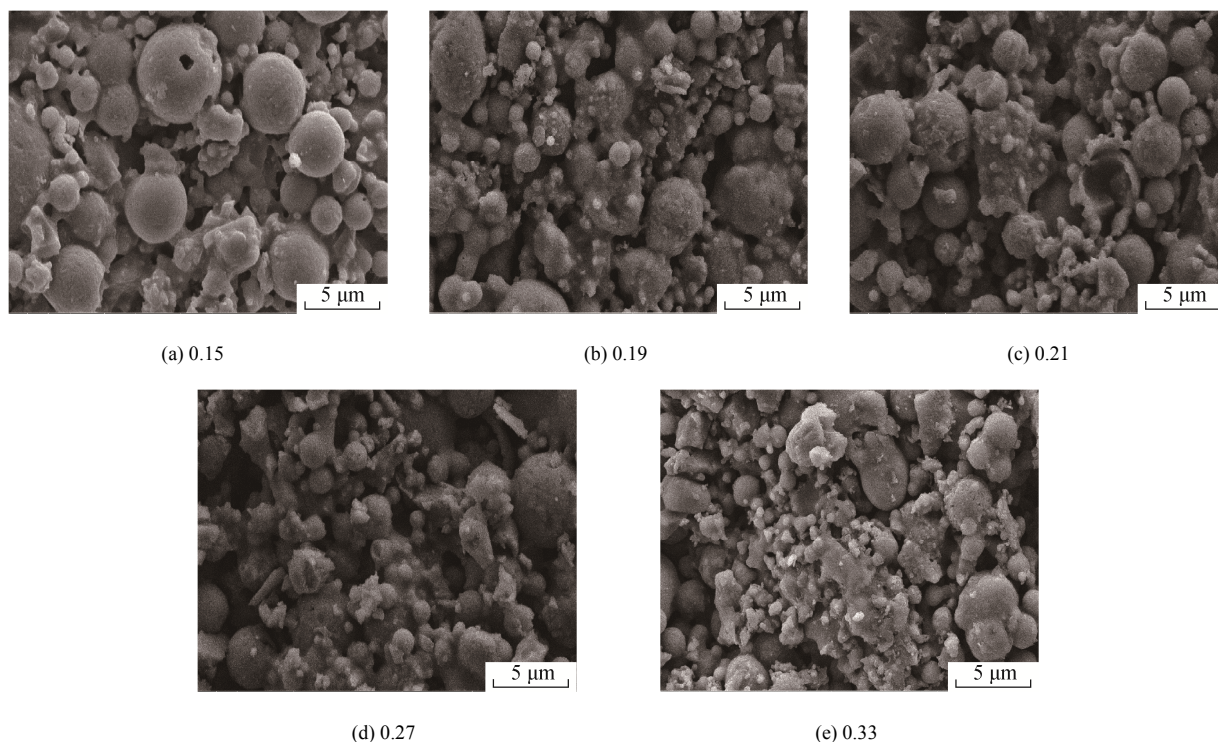


图 3 不同含水量支撑体的 SEM 照片

Fig. 3 SEM diagrams of supports with different water content

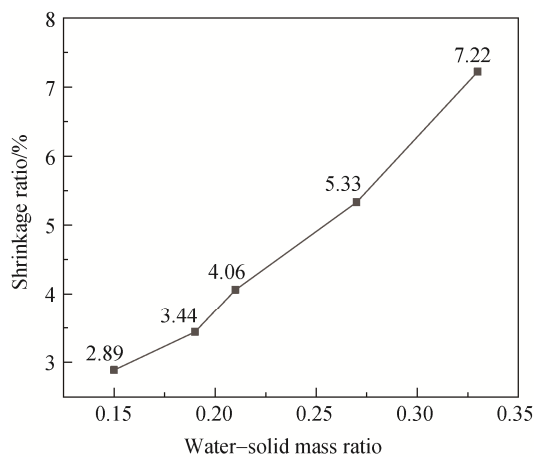


图 4 不同含水量支撑体的收缩率

Fig. 4 Shrinkage of supports with different water content

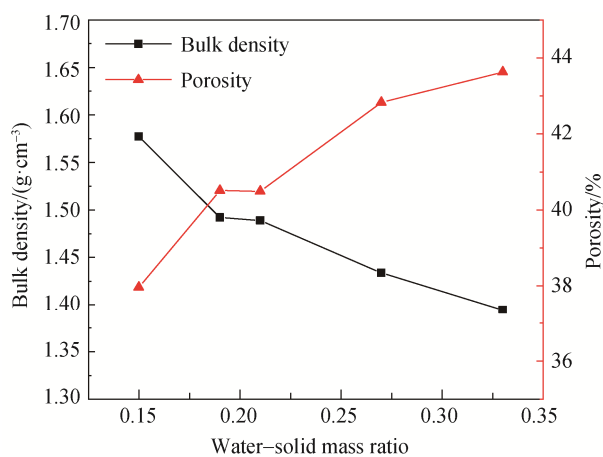


图 5 不同含水量支撑体的孔隙率和体积密度

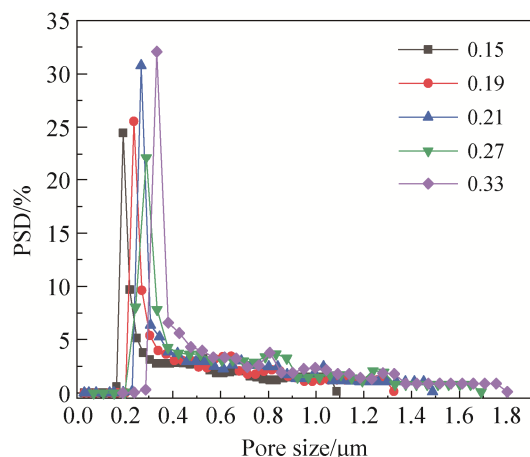
Fig. 5 Porosity and volume density of supports with different water content

图 7 为不同含水量支撑体的抗弯强度。由图 7 可见, 在含水量为 0.15 时, 支撑体抗弯强度最高, 为 28.2 MPa。随着水/固质量比从 0.15 增加到 0.21, 支撑体抗弯强度呈现明显的降低趋势。原因是含水量增加时, 水会占据更多陶瓷粉料的空间, 同时导致挤出压力降低引起陶瓷颗粒堆积密度下降, 不利于烧结。根据图 3, 含水量增加会使颗粒间烧结颈

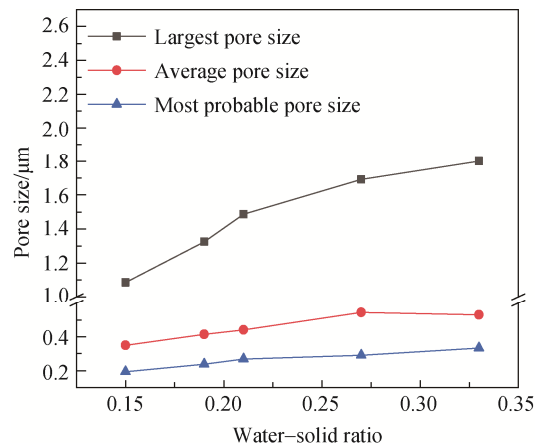
减小, 从而引起抗弯强度降低。随着水/固质量比从 0.21 增加到 0.33, 支撑体抗弯强度出现波动但数值变化较小, 此范围内含水量变化对支撑体强度影响不大。这是因为泥料含水量增加会同时产生增加孔隙和增加收缩率两种作用, 二者对抗弯强度有着相反的影响, 在 0.21~0.33 水/固质量比范围内二者作用达到一定平衡。

表 2 为与文献中支撑体的性能比较。由表 2 可见, 粉煤灰陶瓷膜支撑体在机械强度和孔隙率方面

虽仍存在改进空间, 但孔隙率和机械强度均处于较高水平, 综合性能好。



(a) Particle size distribution of supports



(b) Maximum pore size, average pore size and most probable pore size of supports

PSD—Pore size distribution.

图 6 不同含水量支撑体的孔径参数

Fig. 6 Pore size parameters of supports with different water content

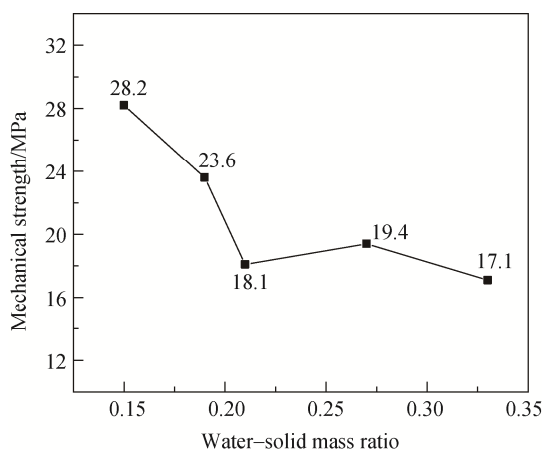


图 7 不同含水量支撑体的抗弯强度

Fig. 7 Bending strength of supports with different water content

表 2 支撑体性能比较

Table 2 Comparison of ceramic support character

Material	Sintering temperature/°C	Porosity/%	Cross-bending strength/MPa	Reference
CFA+dextrin + Carboxymethyl cellulose	1 150	38.0–43.6	17.1–28.2	This work
Clay + Corn starch	950	35.8	14.0	[28]
Kaolin + Quartz + Ball clay +Pyrophyllite + Feldspar	950	53.0	5.5	[29]
Kaolin + Quartz+ Calcium carbonate	1 000	22.0	46.0	[30]
Pozzolan + Micronized phosphate	1 050	33.7	7.6	[31]
Clay+Amidon+Methocel+Amijel+PEG	1 250	42.0	10.0	[32]

2.3 保温时间对支撑体性能的影响

为了研究保温时间对支撑体性能的影响, 使用 6%造孔剂、在 1 150 °C 烧结制备支撑体, 保温时间

分别设置为 60、90、120、180、240 min。图 8~图 10 分别为 1 150 °C 不同保温时间烧结的陶瓷膜支撑体的孔隙率、孔径分布和机械强度变化曲线。

图 8 为不同保温时间下的支撑体孔隙率。由图 8 可以看出, 随着保温时间的增加, 孔隙率呈现先增加后减小趋势, 但变化很小, 处于 44%~46% 范围内。孔隙增加的原因是随着保温时间的增加, 晶相转变逐渐增多, 而 2 次莫来石化会导致体积有所膨胀^[33], 从而使得孔隙率增加。随着保温时间增加到

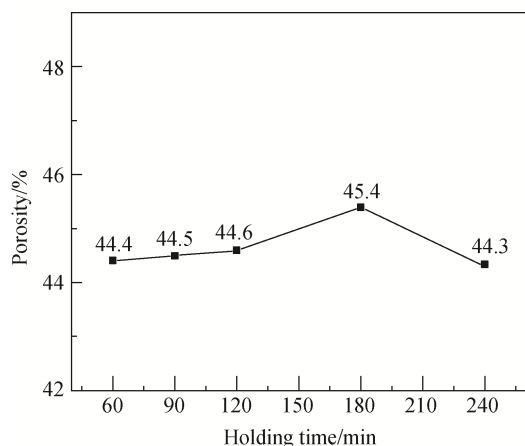


图 8 不同保温时间下的支撑体孔隙率

Fig. 8 Porosity of supports under different holding time

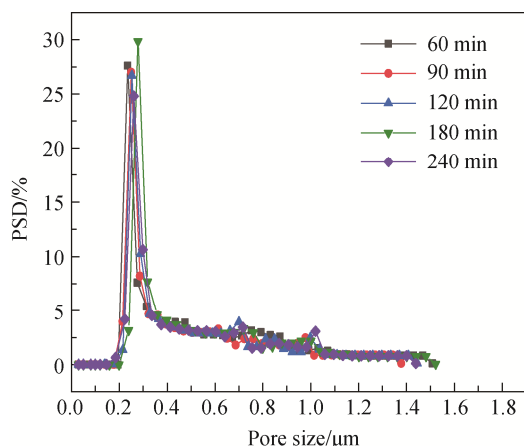


图 9 不同保温时间下的支撑体孔径分布曲线

Fig. 9 Pore size distribution of supports under different holding time

图 11 为不同保温时间下支撑体的 SEM 照片。由图 11 可见, 随着保温时间的增加, 支撑体致密化程度逐渐增加, 颗粒之间的连接更紧密, 但是其变化不明显, 与其他性能表征结果相符合。

2.4 脱硫废水处理

自制粉煤灰陶瓷膜支撑体平均孔径在 $1\ \mu\text{m}$ 以下, 属于微滤膜的孔径范围。为检验其水处理性能, 将其应用于电厂脱硫废水的微滤处理, 并与商业氧化铝陶瓷膜对比。

图 12 为渗透通量随时间变化曲线。由图 12 可

240 min, 粉煤灰中 CaO、MgO 等成分熔融形成更多液相, 填充部分孔隙导致孔隙率的降低。

图 9 为不同保温时间下的支撑体孔径分布曲线。由图 9 可以看出, 随着保温时间的增加, 孔径分布变化幅度很小。表明保温时间的变化对于支撑体孔径仅在很小程度上有影响。为防止升温速率快导致坯体发生开裂、变形等缺陷, 在 $900\ ^\circ\text{C}$ 以上采用 $1.5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 升温阶段时间较长, 粉料的烧结行为在进入保温阶段之前已基本完成, 因此保温阶段对于孔径的影响有限。根据文献[34–36], 孔径的变化主要与烧结温度、原料种类、粉料粒径等因素相关。

图 10 为不同保温时间下的支撑体抗弯强度。由图 10 可知, 随着保温时间的增加, 支撑体的抗弯强度逐渐增加。保温时间由 60 min 增加至 90 min, 抗弯强度从 18.3 MPa 增加至 19.9 MPa, 而后随保温时间的增加抗弯强度略有增加。保温阶段为烧结过程中颗粒物质的迁移提供条件, 保温时间的增加促进了烧结过程中的传质, 有利于增大颗粒之间烧结颈连接, 从而提高了支撑体的机械强度。

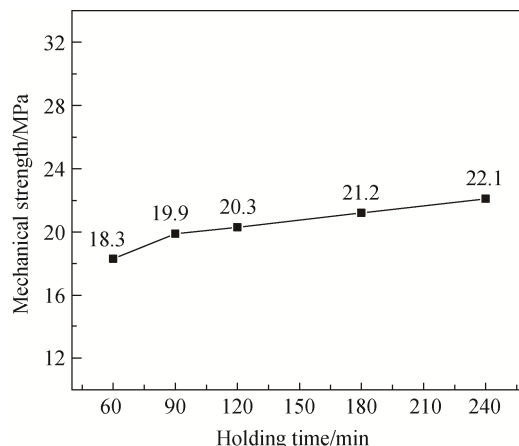


图 10 不同保温时间下的支撑体抗弯强度

Fig. 10 Bending strength of supports under different holding time

见, 粉煤灰膜和商业陶瓷膜过滤脱硫废水的渗透通量随时间先降低后趋于稳定。因脱硫废水中固体悬浮物含量高, 膜表面形成沉积层, 过滤开始后渗透通量迅速下降。之后渗透通量下降速度逐渐变慢, 粉煤灰膜和商业膜的通量最终分别稳定在 $132.7\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 $142.6\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

图 13 为使用粉煤灰膜微滤处理前后脱硫废水实物图。由图 13 可见, 经处理后, 废水的颜色从红棕色变化到近似无色, 其透明度发生了明显的变化, 颗粒物含量降低。

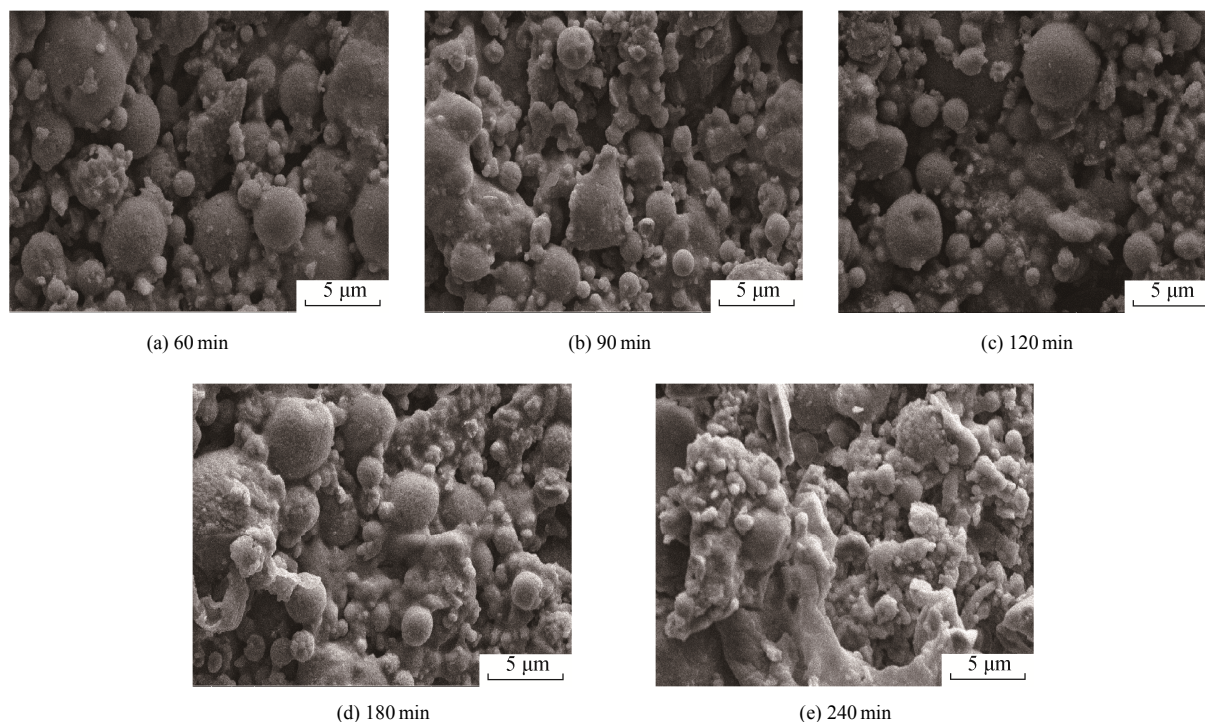


图 11 不同保温时间下的支撑体的 SEM 照片

Fig. 11 SEM diagrams of supports under different holding time

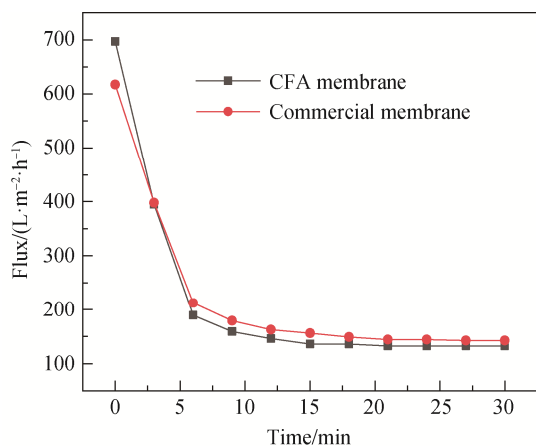


图 12 渗透通量随时间变化曲线

Fig. 12 Change of permeation flux with time



图 13 微滤处理前后的脱硫废水

Fig. 13 Desulfurization wastewater before and after microfiltration treatment

表 3 为 2 种陶瓷膜微滤处理后的脱硫废水品质对比。由表 3 可见, 经过微滤处理后, 脱硫废水的品质发生显著变化。在废水的浊度和固体悬浮物方面, 利用粉煤灰膜处理后, 分别降低了 99.95% 和 99.98%, 最终达到 14 NTU 和 6.07 mg/L, 水质略优于商业陶瓷膜。这说明自制粉煤灰膜在废水处理方面具有优秀的性能, 有希望替代微滤处理中昂贵的商业膜, 降低成本, 有利于膜法水处理的扩大化应用。

表 3 微滤处理前后脱硫废水的水质

Table 3 Water quality of desulfurization wastewater before and after microfiltration

Index	Turbidity/ NTU	Chromaticity/ Hazen	Suspended Solids/(mg·L ⁻¹)
Desulfurization wastewater	30 200	474 000	31 300
CFA membrane	14	81	6.07
Commercial membrane	19	81	6.82

3 结论

1) 泥料含水量增加会导致支撑体的收缩率、孔隙率、孔径增加, 体积密度、抗弯强度降低; 在水/固质量比为 0.19 时, 1 150 °C 下烧结获得孔隙率 40.5%、抗弯强度 23.6 MPa、平均孔径 0.41 μm 的支撑体。

2) 随着保温时间的增加, 支撑体的致密化程度略微增加, 孔隙率、抗弯强度和孔径等参数变化不明显; 保温阶段对支撑体烧结行为的影响主要发生在 90 min 以内, 继续增加保温时间带来较高能耗, 但对支撑体性能影响较小。

3) 自制的低成本粉煤灰基陶瓷膜支撑体应用于脱硫废水微滤处理可以显著提高废水水质, 其固体悬浮物截留率为 99.98%; 在废水处理方面使用粉煤灰膜替换昂贵的商业膜, 有望降低脱硫废水处理的成本, 促进膜法水处理的扩大化应用。

参考文献:

- [1] 郁苏俊, 谢凯, 漆虹. 烧成氛围对多孔碳化硅支撑体耐碱性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(12): 1729–1736.
YU Sujun, XIE Kai, QI Hong. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(12): 1729–1736.
- [2] LIANG D H, HUANG J G, ZHANG H, et al. Influencing factors on the performance of tubular ceramic membrane supports prepared by extrusion[J]. Ceram Int, 2021, 47(8): 10464–10477.
- [3] CHENG C, FU H M, WU J, et al. Study on the preparation and properties of talcum-fly Ash based ceramic membrane supports[J]. Membranes, 2020, 10(9): 207.
- [4] HE Z M, LYU Z Y, GU Q L, et al. Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment[J]. Colloids Surf A, 2019, 578: 123513.
- [5] MONASH P, PUGAZHENTHI G. Effect of TiO₂ addition on the fabrication of ceramic membrane supports: A study on the separation of oil droplets and bovine serum albumin (BSA) from its solution[J]. Desalination, 2011, 279(1/3): 104–114.
- [6] ISAWI H. Development of thin-film composite membranes *via* radical grafting with methacrylic acid/ ZnO doped TiO₂ nanocomposites[J]. React Funct Polym, 2018, 131: 400–413.
- [7] 吴泽霖, 王斌, 陈家才, 等. 高性能氧化铝陶瓷膜支撑体的制备及表征[J]. 佛山陶瓷, 2019, 29(1): 10–14.
WU Zelin, WANG Bin, CHEN Jiakai, et al. Foshan Ceram(in Chinese), 2019, 29(1): 10–14.
- [8] 陈名祥. 陶瓷疏水膜的制备及在废润滑油中脱水的应用[J]. 江苏陶瓷, 2020, 53(6): 12–14.
CHEN Mingxiang. Jiangsu Ceram(in Chinese), 2020, 53(6): 12–14.
- [9] BELGADA A, ACHIQU B, ALAMI YOUNSSI S, et al. Low-cost ceramic microfiltration membrane made from natural phosphate for pretreatment of raw seawater for desalination[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(2): 1613–1621.
- [10] HUBADILLAH S K, HARUN Z, OTHMAN M H D, et al. Preparation and characterization of low cost porous ceramic membrane support from kaolin using phase inversion/sintering technique for gas separation: Effect of kaolin content and non-solvent coagulant bath[J]. Chem Eng Res Des, 2016, 112: 24–35.
- [11] HUBADILLAH S K, OTHMAN M H D, MATSUURA T, et al. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review[J]. Ceram Int, 2018, 44(5): 4538–4560.
- [12] OUN A, TAHRI N, MAHOUCHE-CHERGUI S, et al. Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal[J]. Sep Purif Technol, 2017, 188: 126–133.
- [13] SAIKIA J, SARMAH S, BORA J J, et al. Preparation and characterization of low cost flat ceramic membranes from easily available potters' clay for dye separation[J]. B Mater Sci, 2019, 42(3): 1–13.
- [14] LU Q, DONG X, ZHU Z, et al. Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite[J]. J Hazard Mater, 2014, 273: 136–145.
- [15] DONG Y C, FENG X Y, FENG X F, et al. Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash[J]. J Alloy Compd, 2008, 460(1/2): 599–606.
- [16] 苟敏涛, 黄建国. 低成本多孔碳化硅陶瓷支撑体的制备及耐酸碱性能优化[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(12): 1737–45.
GOU Mintao, HUANG Jianguo. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(12): 1737–45.
- [17] DING J, MA S H, SHEN S, et al. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review[J]. Waste Manage, 2017, 60: 375–387.
- [18] HOSSAIN S S, ROY P K. Sustainable ceramics derived from solid wastes: A review[J]. J Asian Ceram Soc, 2020, 8(4): 984–1009.
- [19] JEDIDI I, KHEMAKHEM S, SAIDI S, et al. Preparation of a new ceramic microfiltration membrane from mineral coal fly ash: Application to the treatment of the textile dyeing effluents[J]. Powder Technol, 2011, 208(2): 427–432.
- [20] MALIK N, BULASARA V K, BASU S. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures[J]. Ceram Int, 2020, 46(5): 6889–6898.
- [21] LIANG D H, HUANG J G, ZHANG Y T, et al. Influence of dextrin content and sintering temperature on the properties of coal fly ash-based tubular ceramic membrane for flue gas moisture recovery[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(11): 5696–5710.
- [22] FU M, LIU J, DONG X F, et al. Waste recycling of coal fly ash for design of highly porous whisker-structured mullite ceramic membranes [J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(16): 5320–5331.
- [23] LORENTE-AYZA M M, MESTRE S, MENÉNDEZ M, et al. Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(13): 3681–3691.
- [24] 王子晨, 郭兴忠, 朱林, 等. 含水量对挤出成型碳化硅蜂窝陶瓷性能及结构的影响[J]. 中国陶瓷工业, 2016, 23(5): 1–5.
WANG Zichen, GUO Xingzhong, ZHU Lin, et al. Chin Ceram Ind(in Chinese), 2016, 23(5): 1–5.
- [25] 谷磊. 多孔氧化铝陶瓷膜支撑体的制备与表征[D]. 太原: 中北大学, 2007.
GU Lei. Preparation and characterization of porous alumina ceramic membrane support (in Chinese, dissertation). Taiyuan: North University of China, 2007.
- [26] WARSINGER D M, CHAKRABORTY S, TOW E W, et al. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse[J]. Prog Polym Sci, 2018, 81: 209–237.
- [27] DE LA ROCHA M R, VIRGINIE M, KHODAKOV A, et al.

- Preparation of alumina based tubular asymmetric membranes incorporated with coal fly ash by centrifugal casting[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(3): 4187–4196.
- [28] ELOMARI H, ACHIOU B, KARIM A, et al. Influence of starch content on the properties of low cost microfiltration membranes[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2018, 5(3): 313–319.
- [29] VINOTH KUMAR R, KUMAR GHOSHAL A, PUGAZHENTHI G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment[J]. *J Membrane Sci*, 2015, 490: 92–102.
- [30] VASANTH D, PUGAZHENTHI G, UPPALURI R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution[J]. *J Membrane Sci*, 2011, 379(1/2): 154–163.
- [31] BEQQOUR D, ACHIOU B, BOUAZIZI A, et al. Enhancement of microfiltration performances of pozzolan membrane by incorporation of micronized phosphate and its application for industrial wastewater treatment[J]. *J Environ Chem Eng*, 2019, 7(2): 102981.
- [32] SAFFAJ N, PERSIN M, YOUNSI S A, et al. Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: application to filtration of solution containing dyes and salts[J]. *Appl Clay Sci*, 2006, 31(1/2): 110–119.
- [33] MA B Y, SU C, REN X M, et al. Preparation and properties of porous mullite ceramics with high-closed porosity and high strength from fly ash *via* reaction synthesis process[J]. *J Alloy Compd*, 2019, 803: 981–991.
- [34] LORENTE-AYZA M, SANCHEZ E, SANZ V, et al. Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(10): 13064–13073.
- [35] MONASH P, PUGAZHENTHI G, SARAVANAN P. Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications[J]. *Rev Chem Eng*, 2013, 29(5): 357–383.
- [36] HA J H, ABBAS BUKHARI S Z, LEE J M, et al. The preparation and characterizations of an alumina support layer as a free-standing membrane for microfiltration[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(10): 13372–13380.