

固体废弃物助烧的多孔 SiC 陶瓷膜支撑体研究进展

魏逸彬, 朱涛涛, 姬文兰, 王永达, 王雨轩, 吴至欣, 徐楠, 年佩

(省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏大学化学化工学院, 银川 750021)

摘 要: 反应烧结可以有效降低多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的烧结温度并调控其性能。本文概述了多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的反应烧结原理、烧结助剂的种类及其作用机理, 讨论了固体废弃物的种类及其作为烧结助剂在多孔陶瓷制备的应用, 最终综述了固体废弃物助烧的多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的研究进展, 并对当前存在的问题及未来发展方向进行了总结与展望, 为降低多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的烧结温度和成本以及固体废弃物资源化利用提供参考。

关键词: 固体废弃物; 碳化硅; 陶瓷膜支撑体; 烧结助剂; 反应烧结

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3215-12

网络出版时间: 2023-06-16



Research Progress on Porous Silicon Carbide Ceramic Membrane Supports Using Solid Wastes as Sintering Additives

WEI Yibin, ZHU Taotao, JI Wenlan, WANG Yongda, WANG Yuxuan, WU Zhixin, XU Nan, NIAN Pei

(State Key Laboratory of Coal Efficient Utilization and Green Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Reaction sintering can effectively reduce the sintering temperature and regulate the properties of porous SiC ceramic membrane supports. This review summarized recent research work on the reaction principle in sintering of porous SiC ceramic membrane support, the type of sintering additives and their mechanisms. The type of solid waste as sintering additives in the preparation of porous ceramic materials was discussed. The existing issues and the future development direction were summarized and prospected, thus providing a guidance for reducing the sintering temperature, cost of porous SiC ceramic membrane supports and recycling of solid waste.

Keywords: solid waste; silicon carbide; ceramic membrane; sintering additives; reaction sintering

随着工业化水平的提升以及人口的迅速增长, 水资源短缺、水体污染等问题已成为全人类面临的重大挑战。基于联合国 2030 年可持续发展目标, 为满足人类对清洁水的需求, 亟需开发高效、环保、节能的废水处理和净化技术。传统的废水处理技术(化学混凝^[1]、絮凝^[2]、离子交换^[3]和活性炭吸附^[4]等)存在分离效率低、操作成本高、占地面积大及 2 次污染严重等弊端, 而膜分离技术因高效的分离

性能、较低的能耗及环境友好的特性^[5-6], 被认为是最具前景的废水处理技术。

膜分离技术的核心是膜材料, 根据膜材质的不同, 可分为有机膜^[7]和无机膜^[8]。与有机膜相比, 无机陶瓷膜具有化学稳定性优异、耐高温、机械强度高、使用寿命长等特性, 在苛刻的工业环境下应用广泛。陶瓷膜分为氧化物陶瓷膜和非氧化物陶瓷膜两大类, 常见的 Al_2O_3 ^[9]、 ZrO_2 ^[10]、 SiO_2 ^[11]、 TiO_2 ^[12]

收稿日期: 2023-04-23。 修订日期: 2023-06-07。

基金项目: 国家自然科学基金(22108130); 宁夏重点研发计划(2022BD E92038); 宁夏留学回国人员创新创业项目。

第一作者: 魏逸彬(1991—), 男, 博士, 研究员。

通信作者: 年佩(1989—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-04-23. Revised date: 2023-06-07.

First author: WEI Yibin (1991—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yibin.wei@nxu.edu.cn

Correspondent author: NIAN Pei (1989—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: nianpei@nxu.edu.cn

等氧化物陶瓷膜在水处理应用时通常存在使用成本高、通量低且易形成膜污染等缺陷^[13],限制了其市场推广应用。

近年来,非氧化物碳化硅(SiC)材质的陶瓷膜因其表面呈现更低的等电点^[14],使其在水处理应用过程中具有较高的抗污染性能。另一方面,因其表面更亲水、具有更加集中的孔径分布使其在低压下显示出更高水通量的特性^[15],SiC陶瓷膜在食品、医药以及水处理领域得以迅速推广应用,已成为最具商业前景的陶瓷膜材料。然而,目前国内外仅有为数不多的企业实现了SiC陶瓷膜的产业化,商品化的SiC陶瓷膜主要采用重结晶烧结的工艺制备,即在惰性气氛下2 000 ℃以上的高温烧结,造成了能耗与生产成本高的问题^[16],这与废水处理所需的低成本背道而驰。因此,开发低成本、高性能的SiC陶瓷膜具有重要意义。

She等^[17]提出SiC的原位反应烧结法,通过添加烧结助剂,在空气中加热SiC粉末可以在较低温度下形成颈部连接相,解决了颗粒间连接性低的问题。Bai等^[18]通过添加Al₂O₃作为烧结助剂,在1 450 ℃空气氛围中原位反应制备了莫来石结合的多孔SiC膜支撑体,其孔隙率为31.40%,抗弯强度为85.20 MPa。Han等^[19]以CaO为烧结助剂制备SiC陶瓷膜支撑体,在1 450 ℃空气氛围下烧结生

成硅酸钙锆(Ca₃ZrSi₂O₉)相,其孔隙率为40%,抗弯强度为22.50 MPa,具有良好的耐腐蚀性。由于这些纳米颗粒价格昂贵,为进一步降低成本,研究人员逐渐将关注点转移到低成本、低熔点的废料,如Wang等^[20]在SiC粉体中加入煤矸石作为烧结助剂,在1 300 ℃空气气氛中低温制备出具有较大孔隙率和较高机械强度的SiC膜支撑体,其展现出超高纯水渗透率和优良的固-液分离性能。使用固体废弃物作为烧结助剂制备SiC陶瓷膜支撑体不但可以降低烧结温度、提升膜性能,还可以为资源化利用固体废弃物提供新的思路。

本文总结了烧结助剂在SiC陶瓷膜反应烧结过程的作用机理,讨论了可用于制备多孔陶瓷的固体废弃物的特性,最后对废弃物助烧的多孔SiC陶瓷膜支撑体的最近研究进展进行总结。

1 反应烧结制备多孔SiC支撑体

反应烧结是通过烧结助剂的作用在空气氛围下发生液相烧结,实现SiC陶瓷膜支撑体的低温制备,因其成本低且有效,已成为大规模制备SiC陶瓷膜支撑体的一大趋势。以煤矸石为烧结助剂的SiC陶瓷膜支撑体其反应机理如图1所见。

烧结开始阶段,烧结助剂与SiC颗粒最初处于堆积状态,烧结过程中,一部分小粒径的烧结助剂

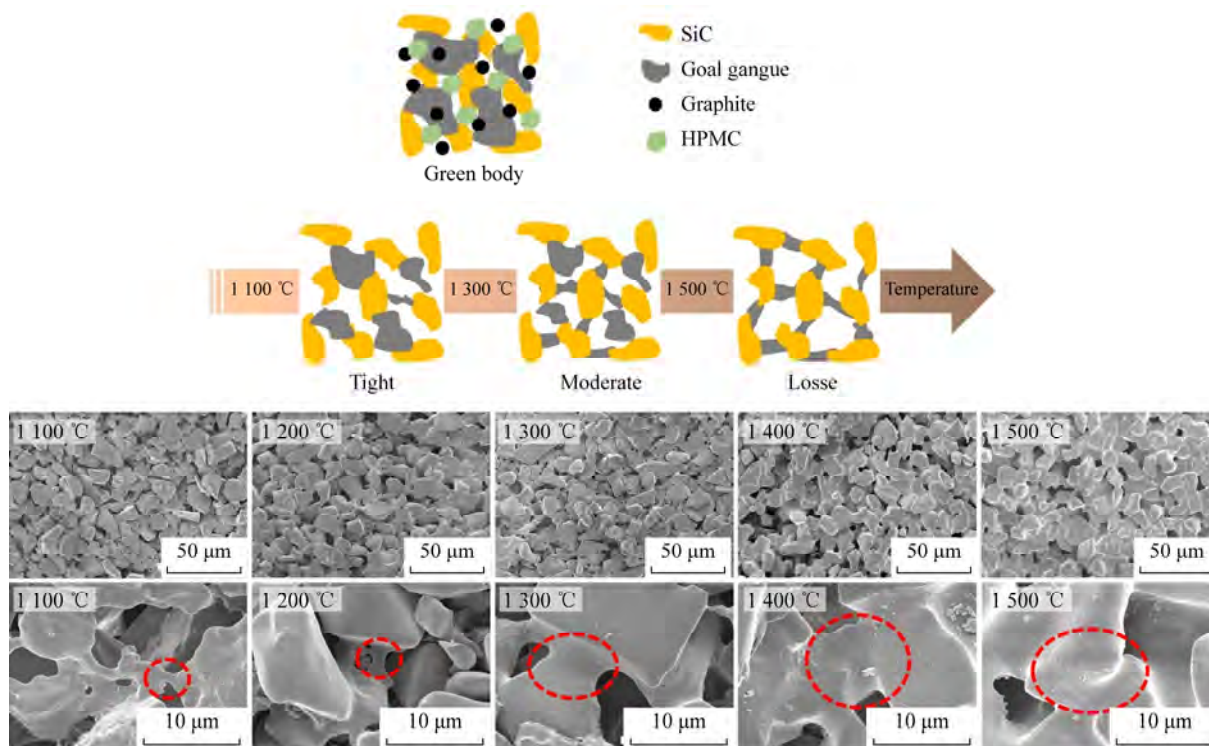


图1 以煤矸石作为烧结助剂的反应烧结制备多孔碳化硅陶瓷膜支撑体机理图^[20]

Fig. 1 Mechanism of porous silicon carbide ceramic membrane supports based on reaction sintering using coal gangue^[20]

达到熔点后形成液相, 与 SiC 颗粒表面氧化生成的 SiO_2 反应生成新相, 在 SiC 颗粒之间形成较弱的颈部连接, 颗粒边缘表现锐利。随着烧结温度的升高, SiC 颗粒表层产生更多的 SiO_2 同烧结助剂进行反应, 在颗粒之间的颈部形成更多的结合相, 颈部连接变厚, 孔隙率降低, 抗弯强度提高。

反应烧结常见的颈部连结相包括莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、钙长石 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)^[22]、二氧化硅^[17]、硅^[23]、玻璃熔块^[24]等, 其中莫来石和堇青石的制备温度低, 具有较低的热膨胀系数, 且与 SiC 的热膨胀系数匹配密切^[25], 因此, 莫来石与堇青石结合多孔 SiC 陶瓷膜支撑体具有良好的机械性能和抗热震性。莫来石颈部连接相是通过添加铝源物质 (Al 、 Al_2O_3 、

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 、铝土矿和高岭土等)与氧化生成的 SiO_2 在 SiC 颗粒表面原位反应获得, 如图 2 所见。于吉等^[26]以 SiC、 Al_2O_3 为原料, 通过干法压制成型制得莫来石结合 SiC 多孔陶瓷膜支撑体。研究表明, 在 1450°C 烧结温度下, 添加 10%(质量分数)的 Al_2O_3 与 SiC 氧化生成的 SiO_2 反应生成莫来石相, 在 SiC 颗粒之间形成良好的颈部连接, 所制陶瓷膜具有 31.80% 的孔隙率与 39.10 MPa 的抗弯强度。堇青石是通过含 Mg、Ca 源物质(如 CaCO_3 、 CaMgCO_3 等)与氧化衍生的 SiO_2 原位反应获得, 烧结机理同莫来石键合 SiC 载体相似。Bai 等^[25]选用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、MgO 作为烧结助剂, 通过干法压制成型工艺在 1400°C 空气氛围中制备出堇青石-莫来石键合多孔 SiC 膜支撑体, 其孔隙率为 42.11%, 抗弯强度为 41.29 MPa。

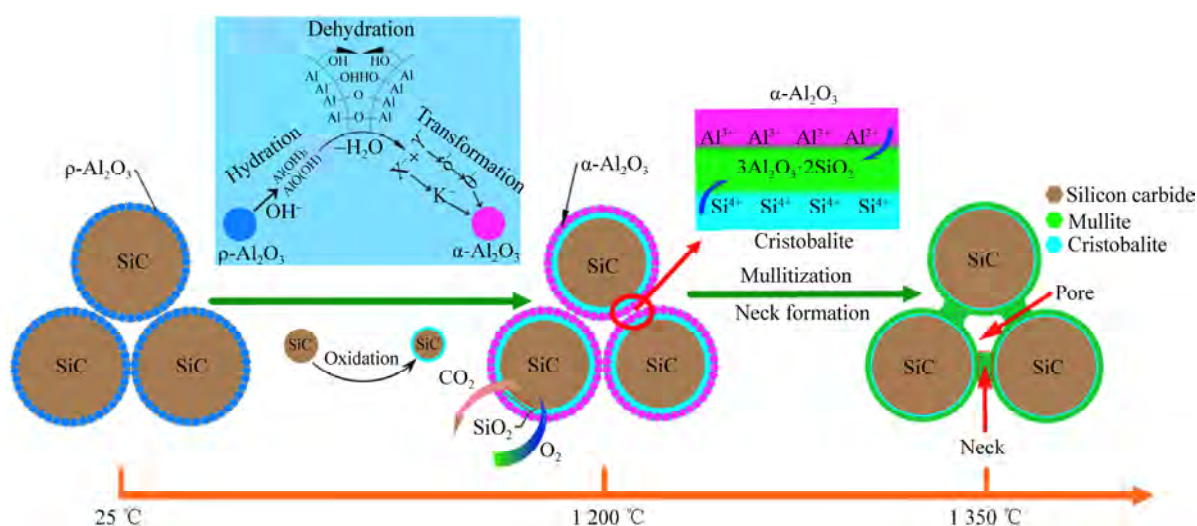


图 2 以 Al_2O_3 为铝源的莫来石结合多孔 SiC 陶瓷膜烧结工艺示意图^[21]

Fig. 2 Schematic illustration of the sintering process of mullite-bonded porous SiC ceramics by using Al_2O_3 as an Al source^[21]

为进一步降低连接相的形成温度并改善力学性能, 研究者们通过引入多组分烧结助剂(如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 等)来实现 SiC 陶瓷膜支撑体的低温反应烧结。如 Ding 等^[27]以 SiC 为主相, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 为烧结助剂, 在 1450°C 空气氛围下保温 4 h, 采用原位反应烧结法制备了莫来石结合 SiC 多孔陶瓷膜支撑体, 研究表明: Y_2O_3 的加入增强了 SiC 颗粒之间的颈部连接, 当 Y_2O_3 的加入量为 1.5% 时, 该膜的孔隙率为 44.10%, 抗弯强度为 27.50 MPa, 与未加入 Y_2O_3 相比, 烧结温度降低了 100°C 。Liu 等^[28]以 SiC 为主相, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CeO}_2$ 为烧结助剂, 在 1350°C 空气氛围中, 通过原位反应制得堇青石黏结的 SiC 多孔陶瓷膜支撑体。结果表明 CeO_2 的加入促进堇青石的

相转变, 使 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中液体的形成温度降低到 1280°C 左右。当 CeO_2 添加量为 2% 时制得的复合陶瓷膜支撑体比未加入 CeO_2 的基体具有更好的力学性能, 且该膜的孔隙率为 42.10%, 抗弯强度为 35.30 MPa。如图 3 所见, 铝、镁源物质和催化剂(Y_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 MoO_3 、 AlF_3 、 V_2O_5 等)的组合被用作烧结助剂, 研究发现其调整了 SiC 陶瓷膜支撑体的微观结构, 从而调控其性能。

为实现多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的低温烧结, 烧结助剂的选取就显得尤为重要, 合适的烧结助剂体系不仅能促进烧结, 降低烧结温度, 也能有效地提高 SiC 陶瓷膜支撑体的性能。为此人们做了大量工作, 表 1 总结了不同烧结助剂助烧的 SiC 陶瓷膜支撑体反应烧结的性能。

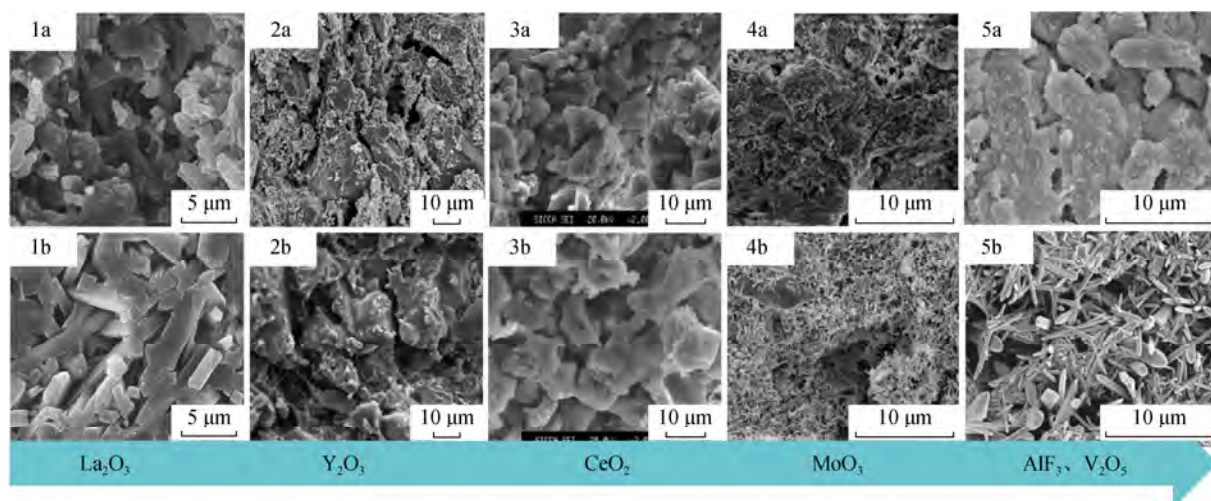


图3 未添加/添加不同烧结助剂样品表面的 SEM 照片。(1a、1b)未添加/添加 La_2O_3 烧结助剂；(2a、2b)未添加/添加 Y_2O_3 烧结助剂；(3a、3b)未添加/添加 CeO_2 烧结助剂；(4a、4b)未添加/添加 MoO_3 烧结助剂；(5a、5b)未添加/添加 AlF_3 、 V_2O_5 烧结助剂^[27–31]

Fig. 3 SEM images of the surfaces of the samples without/with different sintering additives. (1a, 1b) without/with La_2O_3 sintering additive; (2a, 2b) without/with Y_2O_3 sintering additive; (3a, 3b) without/with CeO_2 sintering additive; (4a, 4b) without/with MoO_3 sintering additive; (5a, 5b) without/with AlF_3 、 V_2O_5 sintering additive^[27–31]

表1 不同烧结助剂制备 SiC 陶瓷膜支撑体的性能对比

Table 1 Comparison of the properties of SiC ceramic membrane supports by adding different sintering additives

Main materials	Sintering aids	Sintering temperature/°C	Porosity /%	Pore size / μm	Bending strength /MPa	References
SiC	Al_2O_3	1 450	61	0.16	19	[32]
SiC	ZrO_2	1 550	44.20	14.60	28	[33]
SiC	CaO-ZrO_2	1 450	40	42.90	22.50	[19]
SiC	SDBS- ZrO_2	1 200	46	34.70	22.80	[34]
SiC	SDBS- ZrO_2 -Si	1 450	38.33	11.30	55.40	[34]
SiC	$\text{Al}(\text{OH})_3$ -MgO	1 400	42.11	2.98	41.29	[25]
SiC	ZrO_2 - B_2O_3	1 300	4.10		242	[35]
SiC	Al_2O_3 - Y_2O_3	1 450	44.10	<8	27.50	[27]
SiC	Al_2O_3 - Y_2O_3	1 500	41–42	0.05–0.16	15	[36]
SiC	Al_2O_3 - CeO_2	1 800	76.10	<5	29.20	[37]
SiC	Al_2O_3 - MgCO_3	1 430	35.80	47.10	25.10	[21]
SiC	Al_2O_3 - V_2O_5	1 450	69.08		2.46	[38]

SDBS: Sodium dodecyl benzene sulfonate

近年来,为进一步降低制造成本,许多研究者将目光转移到廉价的固体废弃物原料上,如高岭土、粉煤灰、煤矸石等,因其含有丰富的 Al、Si、Mg、Ca 系等化合物,可作为多组分体系烧结助剂降低烧结温度,同时改善性能。

2 可用于制备多孔陶瓷的固体废弃物

可用于制备多孔陶瓷的固体废弃物是指在人类生产建设、生活及其他社会活动中丧失利用价值而被抛弃的固体废弃物,这些废弃物包括天然矿物(高岭土、铝土矿、磷灰石等)、工业废料(煤矸石、粉煤灰、玻璃渣等)和农业废物(稻壳灰、竹炭等)等。表2为固体废弃物原料的氧化物组成成分,由于其

与陶瓷原材料具有相似的化学成分,部分固体废弃物已被用于多孔陶瓷的生产。

高岭土是一种天然矿物,其主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 ,一直以来被广泛应用于陶瓷工业。高岭土主要由高岭石矿物组成,当烧结温度达到 600 °C 以上,转变为偏高岭土,1 000 °C 左右转变为莫来石和无定型的 SiO_2 ,1 200~1 600 °C 则完全莫来石化^[39],其结构稳定。单一高岭土材料制备的支撑体具有较低的渗透性和抗弯强度^[40]。此外,高岭土中 SiO_2 氧化物的比例较高,导致制备的膜材料中存留较多的石英相。许多研究者采用掺杂铝源物质,以增加铝源物质比例,如 Zhu 等^[41]以高岭土为主相,铝土矿为铝源,采用原位反应法制备了多孔莫来

石陶瓷膜支撑体。结果表明: 莫来石化首先发生在高岭土团聚体中, 随着温度的升高, 铝土矿衍生的 Al_2O_3 与含硅相反应形成二次莫来石, 过量的 SiO_2 被消耗, 促进更多莫来石相的形成。在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后, 试样的孔隙率达到 31.60%, 抗弯强度达到 100.20 MPa。其他研究者使用 Ca、Mg 源物质引入莫来石的额外相, 不仅影响膜支撑体的性能并且与莫来石相相比在相对较低的温度下形成, 如 Harabi 等^[51]在高岭土中添加 15% 的方解石 (CaCO_3) 以引入额外的钙长石相, 当烧结温度达到 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 时获得 49% 的孔隙率和 87 MPa 的抗弯强度。Zhou 等^[22]通过添加 20% 的白云石 (CaMgCO_3), 在 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 采用原位反应烧结法制得莫来石、堇青石和钙长石多孔陶瓷膜支撑体, 其孔隙率为 44.60%, 抗弯强度为 47.60 MPa。

粉煤灰是燃煤电厂排出的工业废料之一, 作为一种价格低廉、储量丰富的原料, 在国内外研究中主要将其应用在建筑行业, 用做生产混凝土、铺路

和墙体材料等。其主要成分有 Al_2O_3 、 SiO_2 及少量的 CaO 、 MgO 等氧化物, 这为低成本制备多孔陶瓷膜支撑体提供了一条新思路, 从而实现粉煤灰的高附加值利用, 既缓和了严重的土地处置和环境污染问题, 也降低了多孔陶瓷膜支撑体的制备成本。粉煤灰在文献中已被报道作为低温制备莫来石、堇青石、钙长石等陶瓷的原料。如 Cao 等^[31]通过回收工业废渣粉煤灰为原料, 以天然铝土矿为铝源, 经过原位反应烧结法制备低成本多孔莫来石支撑体。在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度下表现出高达 48.60% 的孔隙率和 81.20 MPa 的抗弯强度。通过粉煤灰和铝土矿组合, 该陶瓷膜支撑体表现出更加优异的机械稳定性以及化学稳定性。李波等^[52]以粉煤灰、黄土为原料, 其中的成分如 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等可作为烧结助剂降低烧结温度。当粉煤灰和陶土的添加量分别为 59.4%、39.6% 时, 在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2.5 h 获得的陶瓷膜支撑体性能最优, 其平均孔径为 $4.11\text{ }\mu\text{m}$, 纯水渗透率为 $2\,847\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 抗弯强度为 17.15 MPa。

表 2 固体废弃物原料的氧化物组成

Table 2 Oxide compositions of solid waste materials

Waste	w/%								References
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	
Kaolin	49.62	35.50	0.27	0.10	0.12	0.15	2.06	0.03	[22]
Coal gangue	61.83	26.63	4.40	0.56	1.34	0.64	4.33	1.15	[20]
Fly ash	60.16	25.96	6.75	3.05	0.18	0.33	1.13	1.75	[42]
Glass splinter	53.00	15.00		21.00	2.00	0.15			[43]
Coal gasification slag	50.59	18.44	12.06	8.77	3.27	1.20	2.13	1.18	[44]
Red mud	33.57	27.66	7.56	15.26		3.54	1.76	3.36	[45]
Rice husk ash	94.72	0.05	0.05	0.21	0.18	0.05	0.46		[46]
Blast furnace slag	41.30	14.30	0.80	32.70	7.30		0.90	1.10	[47]
Ferrochromium slag	35.12	22.21	4.21	1.57	27.77	<0.15	<0.15	0.73	[48]
Bagasse ash	56.10	18.00	7.80	5.00	1.80		4.90	1.80	[49]
Manganese slag	24.60	12.15	7.87	8.59	1.71	2.70	2.43	0.41	[50]

w—Mass fraction.

煤矸石是煤炭生产加工过程中产生的固体废料之一。目前, 我国煤矸石累计储量超过 38 亿 t, 通常采用堆积、填埋等方式处理, 从而导致重金属离子的浸出造成土地和水资源污染。因此, 煤矸石废料的高附加值利用对生态环境的改善具有重要意义。煤矸石的矿物相主要为石英、高岭石和菱铁矿, 主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 以及少量的 Fe_2O_3 、 K_2O 等氧化物, 适用于多孔莫来石陶瓷的生产, 从而可实现煤矸石的循环再利用。如 Ji 等^[29]以煤矸石为原料, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 La_2O_3 作为烧结助剂在 $1\,400\sim 1\,550\text{ }^\circ\text{C}$ 形成莫来石陶瓷, Al_2O_3 的加入在高温下与无定型 SiO_2 反应, 增加最终产品的莫来石含量。

La_2O_3 的加入不但使二次莫来石的形成温度降低约 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 而且制得的莫来石呈棒状网状结构, 有助于提高抗弯强度, 最高可达 218 MPa。李苗雨等^[53]以煤矸石、黄土为原料, 按照 8:2 的质量比混合, 在烧结温度为 $1\,125\text{ }^\circ\text{C}$ 获得支撑体性能最佳, 其平均孔径为 $2.5\text{ }\mu\text{m}$, 纯水渗透率为 $40\,294\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 孔隙率为 50%, 抗弯强度为 23.57 MPa。

稻壳灰是稻壳焚烧产生的废弃物, 约占稻壳总重量的 25%, 其含有大量的 SiO_2 、碳和少量的其他矿物质, 如若不被妥善处理将对环境、人类健康产生严重影响, 因此, 寻找充分利用稻壳灰的途径非常重要。近些年, 研究者将稻壳灰作为 SiO_2 的来源

引入陶瓷膜支撑体的开发研究中。如 Hubadillah 等^[54]成功地采用 600 °C 燃烧后的废稻壳制备了吸附和分离重金属的陶瓷中空纤维膜,该膜的平均孔径为 1.2 μm ,孔隙率为 36.70%,纯水通量高达 301.30 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,抗弯强度为 58.83 MPa。通过混合吸附-分离应用从污水中分离重金属效率高达 99%。Serra 等^[46]将工业稻壳灰作为烧结助剂,制备了氧化铝莫来石多孔陶瓷膜支撑体,发现将稻壳灰应用于氧化铝陶瓷膜支撑体可将孔隙率从 18% 提高到 49%。

玉米种植、加工所提供的大量玉米棒,在热处理后,生物质玉米芯灰含有大量含钾化合物(KCl、 K_2SO_4 和 KHCO_3),有助于降低陶瓷膜支撑体的烧结温度,使其适合作为烧结助剂。此外玉米芯灰中的含钾化合物在水或其他溶剂中自扩散系数高,使其成为膜应用领域的潜在原料。Kamarudin 等^[55]采用玉米芯灰和偏高岭土为原料,玉米芯灰作为造孔剂和烧结助剂,利用相转化和烧结技术制备用于油水分离的陶瓷中空纤维膜,在 1 200 °C 的烧结温度下,该膜的平均孔径为 10.38 μm ,孔隙率为 62.03%,纯水通量为 1 359 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,抗弯强度为 41.61 MPa,在水包油乳液中对油滴的截留率为 74.73%。

除上述介绍的废弃物外,还包括其他可降低陶瓷烧结温度的固体废弃物,如铝土矿^[56]、磷灰石^[57]、石英砂^[58]、尾矿^[59]、天然火山灰^[60]、玻璃渣^[24]、电解锰渣^[50]、高炉炉渣^[47]、甘蔗渣^[49]等,它们包含大量 SiO_2 、 Al_2O_3 等化合物,而这些化合物又是常用的陶瓷生产原料。

3 固体废弃物助烧的 SiC 陶瓷膜支撑体

固体废弃物可作为陶瓷原材料,低温制备出性能优良的莫来石、堇青石等多孔陶瓷膜支撑体,这为多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的键合提供一种新思路。该技术结合了低成本原料和低温共烧结法,解决了 SiC 陶瓷膜支撑体低温下难以结合的问题,是一种低成本制备高性能多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的有效方法。目前已报道的固体废弃物助烧的 SiC 陶瓷膜支撑体可主要采用煤基、矿物基、玻璃基以及其他固体废弃物。

3.1 煤基固体废弃物助烧的 SiC 陶瓷膜支撑体

煤基 SiC 陶瓷膜支撑体包括粉煤灰、煤矸石和煤气化渣等传统固体废弃物掺杂 SiC 粉体制备的陶

瓷膜支撑体。其中粉煤灰、煤矸石、煤气化渣的主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 ,在高温处理过程中转化为莫来石相,将 SiC 颗粒粘结在一起制备出多孔陶瓷膜支撑体,莫来石相的形成对其抗弯强度和使用寿命起决定性作用。其它一些成分如 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 等碱金属氧化物可作为烧结助剂降低烧结温度,并与 Al_2O_3 和 SiO_2 反应,在较低的烧结温度下提高陶瓷膜支撑体的抗弯强度。

Das 等^[42]以粉煤灰为烧结助剂加入到 SiC 粉体中,其中 SiC 和粉煤灰配比为 0.8:0.2 时,并以 MoO_3 为催化剂,在 1 000 °C 采用固相反应烧结法成功制备出莫来石结合多孔 SiC 陶瓷膜支撑体。常规的 Al_2O_3 与氧化生成的 SiO_2 反应,莫来石化发生在 1 400 °C 左右。而 MoO_3 的加入,改变了反应路径,使莫来石相生成的起始温度降低,加快反应进程。当 MoO_3 掺杂量为 5% 时制得的多孔陶瓷膜支撑体具有 38.40 MPa 的抗弯强度和 36.40% 的孔隙率,且应用在含油废水中截留率高达 92%。试验所得的多孔陶瓷膜支撑体为粉煤灰资源化利用提供一个新的途径,不仅可以减少粉煤灰废弃物对环境的影响,还可以生产利用价值高、性能优异的 SiC 陶瓷膜支撑体。

Wang 等^[20]使用煤矸石作为烧结助剂加入到 SiC 中,采用低温烧结原位反应法成功制备出高孔隙率、性能优良的莫来石结合多孔 SiC 陶瓷膜支撑体。煤矸石在高温下发生熔融,与 SiC 表层氧化生成的 SiO_2 原位反应生成莫来石,在 SiC 颗粒间形成坚固的颈部连接。优化后煤矸石的掺杂量达到 12% 时,在烧结温度为 1 300 °C 保温 2 h 制得的多孔陶瓷膜支撑体综合性能最优,平均孔径为 2.78 μm ,孔隙率可达 47.08%,纯水渗透率高达 83 967 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 和 (34.01 ± 1.30) MPa 的抗弯强度。用于固液分离时,可以完全截留亚微米级 SiC 颗粒,此外,通过超声处理 20 min 可使 SiC 陶瓷膜支撑体再生,其稳态渗透率几乎没有变化。试验利用煤矸石废料制备莫来石结合 SiC 陶瓷膜支撑体,不仅降低了制备成本和烧结温度,也为煤矸石的 2 次利用提供了可行性参考,具有良好的应用前景。

3.2 矿物基固体废弃物助烧的 SiC 陶瓷膜支撑体

天然矿物如高岭土、硅藻土、铝土矿等,在制备莫来石、堇青石结合多孔 SiC 膜支撑体材料方面,因其能源消耗小、生产成本低、原料回收率高,被认为是一种很有前景的候选原料。

Bukhari 等^[39]使用高岭土为烧结助剂, 在 1400 °C 烧结温度下, 高岭土熔融, 在 SiC 颗粒间形成严重的莫来石相颈缩, 小粒径的 SiC 粉体制备的平板陶瓷膜支撑体具有较高的孔隙率和抗弯强度, 其平均孔径为 1.8 μm , 孔隙率为 50%, 抗弯强度为 42 MPa。而大粒径制备的平板膜支撑体平均孔径较大(3.44 μm), 其纯水渗透率较高(约 25 000 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$); 此外在颗粒截留实验中, 由于结垢后形成饼层导致渗透率降低, 但通过反冲洗膜通量可完全恢复。

然而, 高岭土中氧化物 SiO_2 的含量较高, 导致高温制备的膜材料中存留较多的方石英相(SiO_2), 由于 SiC 和 SiO_2 的热膨胀系数存在差异^[61], 与 SiC 的相容性较差, 在冷热循环过程中, 颈部产生微裂纹, 导致抗弯强度急剧下降, 因此过量的方石英在高温下对多孔陶瓷膜支撑体具有不利影响。因此, Jing 等^[61]以添加量为 40% 的高岭土和 60% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为烧结助剂, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在高温下分解生成 Al_2O_3 晶粒, 由于 Al_2O_3 与 SiO_2 反应生成莫来石相, 因此降低了 SiO_2 的含量, 由此可知过多的 SiO_2 可通过添加氧化铝源物质来消耗。当高岭土和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的质量比为 1.0:1.5 时, 即略高于合成理论莫来石的比例, 在 1400 °C 保温 3 h 制备的多孔陶瓷膜支撑体性能最佳。此时不添加石墨, 多孔陶瓷膜支撑体的抗弯强度为 48.14 MPa, 孔隙率为 33.97%。试验所制低成本多孔陶瓷膜支撑体为高岭土的高效利用提供了积极的参考范例。

Bai 等^[56]使用铝土矿为铝源作为烧结助剂加入到 SiC 中, 在 1400 °C 保温 3 h 成功制得莫来石结合多孔 SiC 陶瓷膜支撑体, 铝土矿颗粒堆积熔融后形成 SiC 颗粒间的颈部连接, 其由莫来石相和石英相组成。莫来石结构可通过固溶方式将铝土矿中大部分杂质, 如 Fe_2O_3 和 TiO_2 合并。当铝土矿添加量为 30% 时, 多孔陶瓷膜支撑体性能最优, 其平均孔径为 5.3 μm , 孔隙率为 45%, 抗弯强度为 41 MPa。试验所用铝土矿是 Al_2O_3 的主要来源, 为天然矿物的高附加值利用提供了新的策略。

苟敏涛等^[62]利用来源广泛、价格低廉的红页岩为低温烧结助剂, 当红页岩的添加量为 20% 时, 在 1180 °C 保温 3 h 制备出玻璃相粘结 SiC 多孔陶瓷膜支撑体, 其平均孔径为 1.37 μm , 纯水渗透率为 8 075 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 孔隙率为 36.20%, 抗弯强度达到 67.10 MPa。所制备的支撑体表现出优异的耐酸碱腐蚀性, 在 80 °C 的酸碱溶液中浸泡 24 h 后仍

具有约 47 MPa 的抗弯强度。

Shi 等^[63]以硅藻土为硅源取代传统粘土作为烧结助剂加入到 SiC 粉体中, 硅藻土由单细胞藻类残骸衍生而来, 含有 MgO 、 CaO 等氧化物。当硅藻土的添加量为 5.17% 时, 在 1250 °C 保温 3 h 通过原位反应成功制备堇青石结合多孔 SiC 陶瓷膜支撑体。硅藻土的加入促进了堇青石的相变, 高温下 SiO_2 与源自滑石的 Al_2O_3 和 MgO 反应生成堇青石, SiC 颗粒由制得的堇青石和氧化衍生的 SiO_2 结合在一起, 从而该复合膜支撑体具有较高的抗弯强度。最终获得多孔陶瓷膜支撑体的孔隙率为 37.72%, 抗弯强度为 49.19 MPa。此外, 堇青石结构能与硅藻土中的 Fe_2O_3 结合形成固溶体, 从而显著提高多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的电化学性能。

3.3 玻璃基固体废弃物助烧的 SiC 陶瓷膜支撑体

日益增多的废旧玻璃既占用土地, 污染环境, 同时存在卫生和安全隐患。其主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 以及少量的 Na_2O 、 MgO 等氧化物, 若不对其进行合理处置还会造成资源浪费, 因此对于废弃玻璃的再利用十分必要。

Wang 等^[64]使用玻璃材料加入到 SiC 粉体中, 通过简单的单轴挤压、反应烧结技术, 在 850 °C 保温 1 h 烧结制备了玻璃粘结多孔 SiC 陶瓷膜支撑体, 通过调整初始 SiC 粉体的粒径和玻璃熔块的含量, 可将多孔 SiC 陶瓷膜支撑体的孔隙率控制在 32%~65% 范围内。Chae 等^[65]在 SiC 粉体中添加玻璃熔块和玻璃微珠作为烧结助剂制得玻璃粘结多孔 SiC 陶瓷膜支撑体, 其具有 46%~49% 孔隙率以及 19~23 MPa 抗弯强度。

Kim 等^[24]使用 SiC 和添加量为 15% 的玻璃熔块, 通过简单的压制在 850 °C 空气中制备出玻璃黏结 SiC 陶瓷膜支撑体, 其中玻璃熔块在热处理过程中转变为黏性玻璃相, 并作为 SiC 颗粒间的黏性材料和保护层; 通过调节 SiC 粉体的初始粒径可将孔隙率控制在 37%~46% 内, 调节玻璃熔块的含量可控制黏结相的厚度; 此外, 该膜的抗弯强度高达 75 MPa, 且表现出优异的耐腐蚀性。在 pH 值为 3 和 11 的溶液中放置 63 d 后, 膜支撑体的抗弯强度降低不明显。

3.4 其他固体废弃物助烧的 SiC 陶瓷膜支撑体

除上述废弃物外, 常见的可用来制备 SiC 多孔陶瓷膜支撑体还包括 NaA 沸石渣、光伏废料、工业级水玻璃、赤泥等。如图 4 所见, Jiang 等^[66]使用来自 NaA 沸石渣生产线的廉价废料作为烧结助

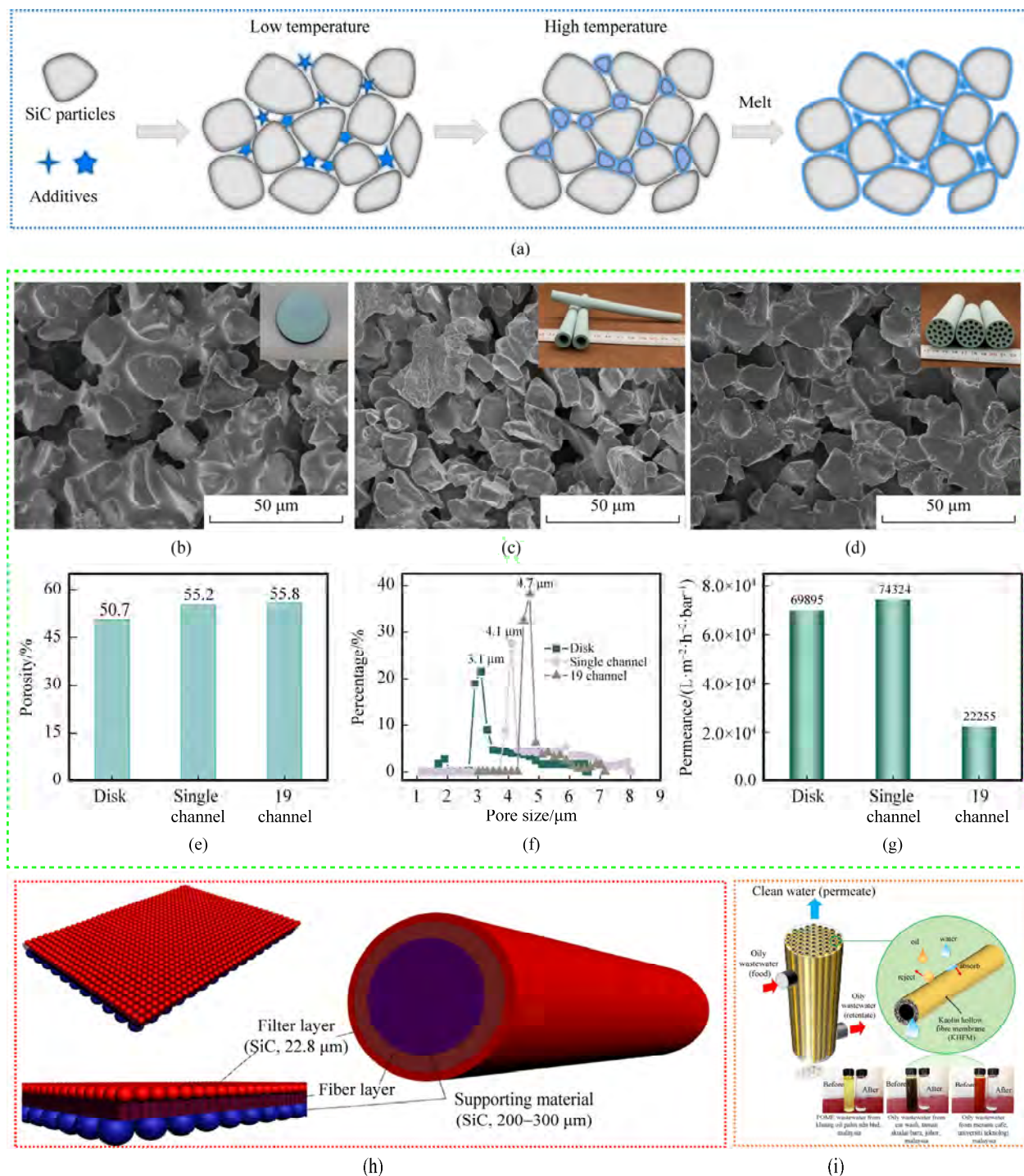


图 4 NaA 沸石渣为烧结助剂制备盘状、单通道和多通道 SiC 陶瓷膜支撑体及应用示意图。(a)烧结机理^[68]；(b)盘状，(c)单通道管，(d)多通道管照片和表面 SEM 照片；(e)孔隙率；(f)孔径分布；(g)纯水渗透率^[69]；(h)不对称结构多孔 SiC 陶瓷过滤膜^[63]；(i)陶瓷膜有效分离含油废水示意图^[70]

Fig. 4 Schematic diagram of NaA zeolite slag as a sintering aid for the preparation of disk, single-channel and multi-channel SiC ceramic membrane supports and applications. (a) Sintering mechanism^[68]; Optical photos and surface SEM images of (b) disk, (c) Single-channel tube, (d) Multi-channel tube. (e) Open porosity; (f) Pore size distribution; (g) Pure water permeance^[69]; (h) Asymmetric structure porous SiC ceramic filtration membrane^[63]; (i) Schematic diagram of ceramic membrane for effective separation of oil-containing wastewater^[70]

剂，在 1 000 °C 采用低温原位反应烧结工艺成功制备了陶瓷膜支撑体。研究表明 NaA 沸石渣的加入

促进 SiC 颗粒的表面氧化，表层氧化的 SiO₂ 转变为方石英，与 NaA 沸石渣反应生成 NaAlSi₃O₈，形成

牢固的颈部连接。当 NaA 沸石渣的添加量为 12% 时, 制备的膜支撑体平均孔径为 $0.4\ \mu\text{m}$, 纯水渗透率为 $3\ 700\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 孔隙率为 46.40%, 抗弯强度达到 45 MPa。此外该膜在耐酸碱腐蚀试验 46 h 后, 抗弯强截留率高达 90%, 同时经简单的超声处理后, 膜支撑体具有很好的再生效果。上述所制备的陶瓷膜为处理残渣提供了一种全新资源化利用的途径。

Jiang 等^[67]以低成本的工业级水玻璃为烧结助剂, 其最佳掺杂量为 12%, 同时引入 ZrO_2 , 在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 低温烧结下获得多孔 SiC 陶瓷膜支撑体, 平均孔径为 $0.58\ \mu\text{m}$, 抗弯强度和纯水渗透率分别超过了 80 MPa 和 $6\ 294\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 形成的新相硅酸锆钠($\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$)在 SiC 颗粒间起颈部连接作用, 同时该多孔 SiC 陶瓷膜支撑体表现出优异的耐酸碱腐蚀性, 经 350 h 的耐碱试验, 其仍保持 74 MPa 的抗弯强度。试验可用于废水处理的酸碱系统, 并大大降低生产成本, 拓宽工业前景。

Xing 等^[30]以添加量为 46% 的光伏固体废弃物为原料, 在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 低温条件下成功制得多孔 SiC 陶瓷膜支撑体, 由于 MoO_3 催化剂的加入, 可将烧结温度降低至 $850\ ^\circ\text{C}$ 。莫来石相在 SiC 颗粒表层原位生长并形成网络棒状结构, 有效提高其力学性能。复合膜支撑体表现出较高的抗弯强度, 最高可达 50.17 MPa, 其孔隙率为 45.32%, 平均孔径为 $159.2\ \text{nm}$, 透气系数为 $8.24\times 10^{-11}\ \text{m}^2$ 。该研究提供了一种环保光伏废料再利用的方法, 具有良好的经济、环保效益。

赤泥是制铝工业排出的污染性废渣, 具有强碱性, 主要包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 和其他少量的碱金属氧化物, 如果处理不当, 则会造成严重的环境污染。因此, 赤泥在使用前进行预处理尤为重要, Man 等^[71]以赤泥为原料, 经过稀盐酸和浓硫酸 2 步酸浸法, 盐酸与赤泥中的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 分别反应生成 FeCl_3 、 AlCl_3 、 CaCl_2 、 NaCl , 浓硫酸与 TiO_2 反应生成 TiOSO_4 , 最终获得的残渣富含 SiO_2 作为后续使用的原料。Wang 等^[45]以回收的固体赤泥为烧结助剂, 研究表明, 赤泥中过量的 SiO_2 通过引入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 而被消耗掉, 形成更多的莫来石相, 同时引入 V_2O_5 和 AlF_3 作为催化剂可改变莫来石化的反应途径, 使莫来石结晶温度降低约 $120\ ^\circ\text{C}$, 当赤泥的添加量为 25% 时, 最终在 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 保温 3 h 获得棒状莫来石结合多孔 SiC 陶瓷膜支撑体, 其平均孔径为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$,

抗弯强度为 49.40 MPa, 孔隙率为 31.10%。通过回收大量工业赤泥并将其应用于 SiC 陶瓷膜支撑体中, 可有效降低制铝工业排出的污染废渣对环境造成的影响。

4 结论与展望

利用固体废弃物制备 SiC 陶瓷膜支撑体有效降低了烧结温度, 减少了生产成本, 消纳了固体废弃物, 极具经济与社会效益。本文系统地总结了固体废弃物助烧的 SiC 陶瓷膜支撑体研究进展, 虽然在 SiC 陶瓷膜支撑体的制备过程中采用固体废弃物替代传统的烧结助剂已取得巨大的进步, 但仍有一些方向仍值得进一步研究:

1) 不同来源的固体废弃物中存在不同的成分和杂质, 因此后期需研究固体废弃物的预处理方法以提高纯度、降低负面影响: 一方面保障 SiC 陶瓷膜支撑体性能的均一、稳定; 另一方面可以避免在烧制过程中出现有毒有害气体的排放。

2) 固体废弃物中挥发性和可降解物质可能会导致制备的膜支撑体孔隙率高、孔径偏大, 因此会降低其抗弯强度。固体废弃物制备的 SiC 陶瓷膜支撑体目前还处于初级阶段, 可以面向微滤、超滤及气固分离, 虽然在水通量、孔隙率和机械强度等性能方面可以与氧化物陶瓷膜媲美, 但在分离精度等性能方面还有一定差距, 这在未来需要做更多的努力。

3) 固体废弃物的资源化应考虑安全问题, 固体废弃物制备的 SiC 陶瓷膜在应用过程中是否存在有害物质的释放尚无深入报道。

4) 稻壳灰、甘蔗渣、磷灰石、石英砂、尾矿、天然火山灰、电解锰渣、铬铁渣、钢渣、高炉炉渣等富含金属氧化物的废弃物已被用于多孔陶瓷的制备, 这为其作为烧结助剂低温制备 SiC 陶瓷膜支撑体提供了新的研究方向。

5) 在富含 SiO_2 的固体废弃物中, 可引入一定量的铝源物质, 如铝土矿等, 通过调控体系中氧化物的比例制备出由莫来石或堇青石连接的 SiC 陶瓷膜支撑体, 以提高 SiC 多孔陶瓷膜支撑体的抗弯强度以及耐碱腐蚀性能。

参考文献:

- [1] LI N, HU C Z, LAN H C, et al. Enhanced production of *in situ* keggins Al_{13}^{7+} polymer by a combined Fe-Al coagulation process for the treatment of high alkalinity water[J]. ACS Sustainable Chem Eng,

- 2019, 7(10): 9544–9552.
- [2] ZHONG J, SUN X J, WANG C L. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration[J]. *Sep Purif Technol*, 2003, 32(1–3): 93–98.
- [3] LI Y L, YANG Z R, YIN X J, et al. Identification of nitrate sources and the fate of nitrate in downstream areas: A case study in the taizi river basin[J]. *Huan Jing Ke Xue*, 2018, 39(3): 1076–1084.
- [4] JEIRANI Z, NIU C H, SOLTAN J. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon[J]. *Rev Chem Eng*, 2017, 33(5): 491–522.
- [5] GOH P S, ISMAIL A F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment[J]. *Desalination*, 2018, 434: 60–80.
- [6] KAMALI M, SUHAS D P, COSTA M E, et al. Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment[J]. *Chem Eng J*, 2019, 368: 474–494.
- [7] LIU F, HASHIM N A, LIU Y T, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. *J Membr Sci*, 2011, 375(1–2): 1–27.
- [8] LI S, WEI C C, WANG P, et al. Zirconia ultrafiltration membranes on silicon carbide substrate: microstructure and water flux[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 4290–4298.
- [9] QIN W, LEI B L, PENG C, et al. Corrosion resistance of ultra-high purity porous alumina ceramic support[J]. *Mater Lett*, 2015, 144: 74–77.
- [10] LI D, YAO J, LIU B, et al. Preparation and characterization of surface grafting polymer of ZrO_2 membrane and ZrO_2 powder[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 471: 394–402.
- [11] LI L, ABADIKHAH H, WANG J W, et al. One-step synthesis of flower-like $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ nanowires on the surface of porous SiO_2 ceramic membranes for membrane distillation[J]. *Mater Lett*, 2018, 232: 74–77.
- [12] CHANG Q B, ZHOU J E, WANG Y Q, et al. Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano- TiO_2 coating in separation of a stable oil-in-water emulsion[J]. *J Membr Sci*, 2014, 456: 128–133.
- [13] 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.
- [14] LEE B J, ZHANG Z, BAEK S, et al. Bio-inspired dewetted surfaces based on SiC/Si interlocked structures for enhanced-underwater stability and regenerative-drag reduction capability[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 1–11.
- [15] LUO L L, CHEN X L, WANG Y, et al. Bio-inspired modification of silicon carbide foams for oil/water separation and rapid power-free absorption towards highly viscous oils[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(11): 12021–12029.
- [16] ZOU D, FAN Y Q. State-of-the-art developments in fabricating ceramic membranes with low energy consumption[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(11): 14966–14987.
- [17] SHE J H, DENG Z Y, DANIEL-DONI J, et al. Oxidation bonding of porous silicon carbide ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2002, 37(17): 3615–3622.
- [18] 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: 81–87.
- [19] HAN F, XU C N, WEI W, et al. Corrosion behaviors of porous reaction-bonded silicon carbide ceramics incorporated with CaO [J]. *Ceram Int*, 2018, 44(11): 12225–12232.
- [20] WANG Y D, WANG Y X, NIAN P, et al. Reaction-bonded robust SiC ceramic membranes sintered at low temperature with coal gangue[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(12): 19798–19805.
- [21] LUO Z Y, HAN W, YU X J, et al. *In-situ* reaction bonding to obtain porous SiC membrane supports with excellent mechanical and permeable performance[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(7): 9007–9016.
- [22] ZHOU J E, ZHANG X Z, WANG Y Q, et al. Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from Kaolin and dolomite[J]. *J Porous Mater*, 2010, 17(1): 1–9.
- [23] SONG I H, PARK M J, KIM H D, et al. Microstructure and permeability property of Si bonded porous SiC with variations in the carbon content[J]. *J Korean Ceram Soc*, 2010, 47(6): 546–552.
- [24] KIM S C, KIM Y W, SONG I H. Processing and properties of glass-bonded silicon carbide membrane supports[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(4): 1225–1232.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] DING S Q, ZHU S M, ZENG Y P, et al. Effect of Y_2O_3 addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics[J]. *Ceram Int*, 2006, 32(4): 461–466.
- [28] LIU S F, ZENG Y P, JIANG D L. Effects of CeO_2 addition on the properties of cordierite-bonded porous SiC ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(9): 1795–1802.
- [29] JI H P, FANG M H, HUANG Z H, et al. Effect of La_2O_3 additives on the strength and microstructure of mullite ceramics obtained from coal gangue and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Ceram Int*, 2013, 39(6): 6841–6846.
- [30] XING Z H, XIANG D P, MA Y P. Mullite rod-enhanced porous SiC ceramics prepared at low temperature from photovoltaic waste[J]. *J Eur*

- Ceram Soc, 2018, 38(15): 4842–4849.
- [31] CAO J J, DONG X F, LI L L, et al. Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(13): 3181–3194.
- [32] SHE J H, OHJI T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2003, 80(3): 610–614.
- [33] HAN F, ZHONG Z X, ZHANG F, et al. Preparation and characterization of SiC whisker-reinforced SiC porous ceramics for hot gas filtration[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(1): 226–232.
- [34] LIU T L, HUANG C E, HU H J, et al. Effects of SDBS and ZrO₂ additives on the microstructure and properties of silicon-bonded SiC porous ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(3): 2910–2914.
- [35] CHEN L, WANG Y J, OUYANG J H, et al. Low-temperature sintering behavior and mechanical properties of BN–ZrO₂–SiC composites[J]. Mater Sci Eng A, 2017, 681: 50–55.
- [36] FUKUSHIMA M, ZHOU Y, YOSHIZAWA Y I. Fabrication and microstructural characterization of porous SiC membrane supports with Al₂O₃–Y₂O₃ additives[J]. J Membr Sci, 2009, 339(1–2): 78–84.
- [37] YUAN B, WANG G, LI H X, et al. Fabrication and microstructure of porous SiC ceramics with Al₂O₃ and CeO₂ as sintering additives[J]. Ceram Int, 2016, 42(11): 12613–12616.
- [38] REN X M, MA B Y, ZHANG Y R, et al. Effects of sintering temperature and V₂O₅ additive on the properties of SiC–Al₂O₃ ceramic foams[J]. J Alloys Compd, 2018, 732: 716–724.
- [39] BUKHARI S Z A, HA J H, LEE J, et al. Fabrication and optimization of a clay-bonded SiC flat tubular membrane support for microfiltration applications[J]. Ceram Int, 2017, 43(10): 7736–7742.
- [40] ARZANI M, MAHDAVI H R, SHEIKHI M, et al. Ceramic monolith as microfiltration membrane: preparation, characterization and performance evaluation[J]. Appl Clay Sci, 2018, 161: 456–463.
- [41] ZHU Z W, WEI Z L, SUN W P, et al. Cost-effective utilization of mineral-based raw materials for preparation of porous mullite ceramic membranes via *in-situ* reaction method[J]. Appl Clay Sci, 2016, 120: 135–141.
- [42] DAS D. Recycling of coal fly ash for fabrication of elongated mullite rod bonded porous SiC ceramic membrane and its application in filtration[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(5): 2163–2172.
- [43] DING L F, NING W, WANG Q W, et al. Preparation and characterization of glass–ceramic foams from blast furnace slag and waste glass[J]. Mater Lett, 2015, 141: 327–329.
- [44] 吴海骏. 固体废弃物为原料制备无机多孔材料(膜)及其性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- WU Haijun. Preparation and properties of inorganic porous materials (membranes) from solid wastes(in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [45] WANG W, CHEN W J, LIU H T. Recycling of waste red mud for fabrication of SiC/mullite composite porous ceramics[J]. Ceram Int, 2019, 45(8): 9852–9857.
- [46] SERRA M F, CONCONI M S, GAUNA M R, et al. Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure[J]. J Asian Ceram Soc, 2016, 4(1): 61–67.
- [47] BAYER OZTURK Z, EREN GULTEKIN E. Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag[J]. Ceram Int, 2015, 41(9): 12020–12026.
- [48] LIU C B, LIU L B, TAN K F, et al. Fabrication and characterization of porous cordierite ceramics prepared from ferrochromium slag[J]. Ceram Int, 2016, 42(1): 734–742.
- [49] JAMALLUDIN M R, HARUN Z, OTHMAN M H D, et al. Morphology and property study of green ceramic hollow fiber membrane derived from waste sugarcane bagasse ash (WSBA)[J]. Ceram Int, 2018, 44(15): 18450–18461.
- [50] WU F F, WANG S, GUO S Y, et al. Adsorption of methylene blue by porous ceramics prepared from electrolytic manganese residues[J]. Desalination Water Treat, 2016, 57(57): 27627–27637.
- [51] HARABI A, ZENIKHERI F, BOUDAIRA B, et al. A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using Kaolin and CaCO₃[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(5): 1329–1340.
- [52] 李波, 郭磊, 同帆, 等. 烧结制度对粉煤灰–黄土基陶瓷膜支撑体性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(5): 774–780.
- LI Bo, GUO Lei, TONG Zhi, et al. J Ceram(in Chinese), 2021, 42(5): 774–780.
- [53] 李苗雨, 郭雅妮, 同帆, 等. 微滤多孔煤矸石基陶瓷膜支撑体制备及性能研究[J]. 陶瓷学报, 2023, 44(2): 328–336.
- LI Miaoyu, GUO Yani, TONG Zhi, et al. J Ceram(in Chinese), 2023, 44(2): 328–336.
- [54] HUBADILLAH S K, OTHMAN M H D, HARUN Z, et al. A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal[J]. Ceram Int, 2017, 43(5): 4716–4720.
- [55] KAMARUDIN N H, HARUN Z, OTHMAN M H D, et al. Waste environmental sources of metakaolin and corn cob ash for preparation and characterisation of green ceramic hollow fibre membrane (h-MCa) for oil-water separation[J]. Ceram Int, 2020, 46(2): 1512–1525.
- [56] 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.
- [57] ABO-ALMAGED H H, GABER A A. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite membranes for water desalination[J]. Mater Today Commun, 2017, 13: 186–191.

- [58] IVANETS A I, RAT'KO A I, AZAROVA T A, et al. Preparation and properties of microfiltration membranes based on natural crystalline SiO_2 [J]. *Ceram Int*, 2014, 40(8): 12343–12351.
- [59] LIU T Y, TANG Y, HAN L, et al. Recycling of harmful waste lead-zinc mine tailings and fly ash for preparation of inorganic porous ceramics[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(6): 4910–4918.
- [60] ACHIOU B, ELOMARI H, BOUAZIZI A, et al. Manufacturing of tubular ceramic microfiltration membrane based on natural pozzolan for pretreatment of seawater desalination[J]. *Desalination*, 2017, 419: 181–187.
- [61] JING Y N, DENG X Y, LI J B, et al. Fabrication and properties of SiC/mullite composite porous ceramics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(1): 1329–1334.
- [62] 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): 1737–1745.
GOU Mintao, HUANG Jianguo. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(12): 1737–1745.
- [63] SHI W Y, LIU B R, DENG X Y, et al. *In-situ* synthesis and properties of cordierite-bonded porous SiC membrane supports using diatomite as silicon source[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(14): 3465–3472.
- [64] WANG B, ZHANG H, PHUONG H T, et al. Gas permeability and adsorbability of the glass-bonded porous silicon carbide ceramics with controlled pore size[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(2): 2279–2285.
- [65] CHAE S H, KIM Y W, SONG I H, et al. Low temperature processing and properties of porous frit-bonded SiC ceramics[J]. *J Korean Ceram Soc*, 2009, 46(5): 488–492.
- [66] JIANG Q, ZHOU J, MIAO Y, et al. Lower-temperature preparation of SiC ceramic membrane using zeolite residue as sintering aid for oil-in-water separation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 610: 118238.
- [67] JIANG Q, XIE Y L, JI L Q, et al. Low-temperature sintering of a porous SiC ceramic filter using water glass and zirconia as sintering aids[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(18): 26125–26133.
- [68] WANG Y, LIU Y, CHEN Z, et al. Recent progress in the pore size control of silicon carbide ceramic membranes[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(7): 8960–8971.
- [69] ZHOU J, GU Q L, LIU F, et al. Low-temperature sintering of silicon carbide membrane supports from disks to single- and 19-channel tubes[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(6): 2597–2608.
- [70] HUBADILLAH S K, OTHMAN M H D, RAHMAN M A, et al. Preparation and characterization of inexpensive Kaolin hollow fibre membrane (KHFM) prepared using phase inversion/sintering technique for the efficient separation of real oily wastewater[J]. *Arab J Chem*, 2020, 13(1): 2349–2367.
- [71] MAN K X, ZHU Q, LI L, et al. Preparation and performance of ceramic filter material by recovered silicon dioxide as major leached component from red mud[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(10): 7565–7572.