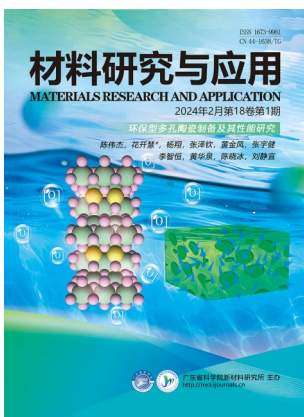




环保型多孔陶瓷制备及其性能研究

陈伟杰¹, 花开慧^{1,3*}, 杨翔¹, 张泽钦², 黄金凤¹, 张宇健¹, 李智恒², 黄华泉²,
陈晓冰¹, 刘静宜¹

(1. 东莞理工学院生态环境与建筑工程学院, 广东 东莞 523808; 2. 东莞理工学院材料科学与工程学院, 广东 东莞 523808; 3. 广东省城市生命线工程智慧防灾与应急技术重点实验室, 广东 东莞 523808)



摘要: 以建筑废弃物为主要原料、氧化铝为补充铝源、氟化铝为晶须催化剂、氧化硼为烧结助剂、玉米淀粉为造孔剂, 采用添加造孔剂法和原位晶须生成法制备具有高孔隙率、高机械强度的多孔结构整体式陶瓷载体。通过浸渍工艺使多孔陶瓷负载钨基催化剂, 探究氟化铝及氧化硼含量对其晶相、微观结构、开口孔隙率、抗折强度等性能的影响, 同时研究负载催化剂后处理亚甲基蓝模拟废水的可行性。结果表明: 在原料中建筑废弃物含量(质量分数)为40%、氧化铝为44%、氟化铝为13%、氧化硼为3%, 造孔剂添加量(质量分数)为上述无机粉体10%, 烧结温度1150℃、保温120 min条件下, 所制得的多孔陶瓷性能最佳, 开口孔隙率62.99%、抗折强度7.44 MPa; 浸渍时间12 h的多孔陶瓷催化性能最佳, 以其为载体负载钨基催化剂降解亚甲基蓝模拟废水, 废水褪色时间9.31 h, 较未负载前降解效率提升57.91%。由此证明, 多孔陶瓷作为催化剂载体处理染料废水的可行性, 并提供了理论借鉴和工艺参考。

关键词: 多孔陶瓷; 莫来石晶须; 次氯酸钠; 染料废水; 催化剂载体; 环保; 制备; 建筑废弃物

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)01-0001-08

引文格式: 陈伟杰, 花开慧, 杨翔, 等. 环保型多孔陶瓷制备及其性能研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(1): 1-8.

CHEN Weijie, HUA Kaihui, YANG Xiang, et al. Research on the Preparation and Performance of Environmentally Friendly Porous Ceramics[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(1): 1-8.

0 引言

在常用的污水处理技术中, 次氯酸钠由于杀菌消毒效果好、操作简便、氧化能力强等优点成为使用最多的杀菌剂、氧化剂, 其处理污水是利用分解过程中产生强氧化性的新生态[O]氧化污染物。然而, 次氯酸钠分解速率不够快捷, 导致其杀菌消毒速率有待提升。因此, 研究者们通常向次氯酸钠氧化系统中加入副族过渡金属离子(如 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等)以促进其分解^[1]。在过渡金属离子中, Pd^{2+} 具有适应性广、催化效率高、低温活性好和选择性强等优点, 受到研究者的普遍欢迎。但是, 直接将离子型催化剂粉体投入污水系统中存在回收困

难的缺点, 而将其负载在催化剂载体上是提高催化剂回收效率的关键^[2]。常用的催化剂载体包括活性炭、三氧化二铝、分子筛、沸石等, 但上述载体存在热稳定性差、烧结温度高、制备成本高等缺点, 与上述载体结构类似的多孔陶瓷具有孔隙率高、比表面积丰富等优点, 同时具有较好的耐高温、高压、稳定性、抗热震性、易再生及膨胀系数小等优点^[3-4], 被广泛应用于催化剂载体^[5-6]、过滤^[7]、吸声^[8]、保温^[9-11]、保水及污水处理等领域中^[12]。

多孔陶瓷既可以提供丰富的孔结构充当过滤材料, 又可以提供较大的比表面积作为催化剂负载位点。在常用多孔陶瓷中, 莫来石多孔陶瓷因其抗高

收稿日期: 2022-09-08

基金项目: 东莞市社会科技发展基金项目(20211800905302; 2019507140574); 广东省联合培养研究生示范基地项目(粤教研函[2021]2号; 粤教研函[2023]3号); 东莞理工学院大学生创新创业训练项目(202211819084; 202011819072; 201911819132; 201911819308); 广东省普通高校创新团队项目(2019KCXTD013); 高性能低能耗建筑材料及结构应用创新研究团队项目(TDZD2019005); 松山湖科技特派员项目(20234418-01KCJ-G); 粤港澳大湾区科技创新联合资助(2022A0505020030); 东莞理工学院质量工程项目(202302031)

作者简介: 陈伟杰, 硕士研究生, 研究方向为绿色无机功能材料、光催化、有机废水处理。E-mail: 472256109@qq.com。

通信作者: 花开慧, 博士, 副教授, 研究方向为多孔陶瓷、固废资源化、废水处理、绿色建材和增材制造方面的基础及应用。E-mail: huakh@dgut.edu.cn。

温蠕变性好、耐酸碱腐蚀、机械强度高优点而倍受重视^[13-14]。在莫来石多孔陶瓷的原料和高孔隙率下的高强度是限制开发的重要因素,其传统制备原料是高岭土,但高岭土价格日益攀升且不可再生,因此亟需开发新原料。研究者已经陆续开发出了如富含 SiO_2 与 Al_2O_3 的粉煤灰^[15]、赤泥^[16]、抛光渣及与上述原料成分类似的建筑废弃物(主要成分 SiO_2 和 Al_2O_3),可以考虑以他们为主要原料制备莫来石多孔陶瓷,这样既能缩减对高岭土等天然矿物的原料消耗,又能达到固废消纳、保护生态的双重作用^[17-19]。欲提高莫来石多孔陶瓷的强度,通常采用加入晶须的方法来实现,尤其是原位晶须生成法^[20-21]能够保持与基体较好的衔接性。陈旭东^[22]利用粉煤灰、煤矸石、铝矾土等低成本矿物为原料,以长石、锰矿石、滑石等矿物为烧结助剂,制备了网络状结构的高强度莫来石晶须增强陶瓷复合材料。武令豪^[23]对莫来石晶须/钙长石多孔陶瓷进行了研究,制备出开口孔隙率87.7%—90.2%、抗压强度3.02 MPa的多孔陶瓷。Ma^[24]使用粗氧化铝和胶体二氧化硅制备高性能大孔氧化铝-莫来石陶瓷膜支架,其开口孔隙率达50.5%及较高的机械强度。基于莫来石晶须生长的气液固机制和气固机制^[25-26](VLS机制与VS机制),可通过创造气相、液相条件促进晶须生长。例如,利用 AlF_3 高温下转变为气态氟化物的特点,以 AlF_3 为晶须催化剂、 B_2O_3 为烧结助剂,升温过程中利用气态 AlF_3 及液相 B_2O_3 ,以气固/气液固的机制促进莫来石晶须的生长,搭建网络状结构晶须骨架,借助其裂纹桥联效应、偏转效应,增加材料比表面积的同时提升材料的性能。Li^[25]等以粉煤灰和 Al_2O_3 为原料、以 AlF_3 为添加剂,制备了抗弯强度为59.1 MPa、孔隙率为26.8%的莫来石晶须增强陶瓷。

本文以建筑废弃物为主要原料,氧化铝作补充铝源,氟化铝、氧化硼分别作晶须催化剂和烧结助剂,采用干压成型法、添加造孔剂法和原位晶须生成

法制备原位晶须增强的环保型多孔陶瓷材料,详细研究晶须催化剂和烧结助剂含量对多孔陶瓷结构及性能的影响。同时,制备出应用于载体领域的高孔隙率、高机械强度莫来石多孔陶瓷,并且浸渍负载钨基催化剂,研究其对亚甲基蓝染料废水的催化处理效果。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验主要原料为建筑废弃物(深圳绿发鹏程科技有限公司),经简单破碎、筛分,使用行星式球磨机球磨,过60目(250 μm)筛后得到预处理的细粉体。氧化铝(Al_2O_3)、氟化铝(AlF_3)、氧化硼(B_2O_3)、次氯酸钠(NaClO)、氢氧化钠(NaOH)、聚乙烯醇(PVA)均为分析纯级(AR),购于山东西亚化学工业有限公司;无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, AR),购于天津市富宇精细化工有限公司;亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、盐酸(HCl , AR),购于上海麦克林生化科技有限公司;玉米淀粉(市购),粉碎后过60目(250 μm)筛。

1.2 实验步骤

1.2.1 多孔陶瓷的制备

以预处理后的建筑废弃物为主要原料, Al_2O_3 作补充铝源、 AlF_3 为晶须催化剂、 B_2O_3 为烧结助剂、玉米淀粉为造孔剂,按照经典莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)的组成进行原料配制(见表1),称重后置于球磨罐中。按照 $w(\text{原料粉体}):w(\text{水}):w(\text{磨球})=1:1:10$,在球磨机转速400 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下湿法球磨30 min,烘干后以玛瑙研钵研磨后过40目(425 μm)筛,随后以水为粘结剂研磨烘干,过40目(425 μm)筛后得到细粉体。将所得细粉体在成型压力4 MPa、保压时间1 min条件下制得生坯,取出生坯置于高温节能电炉(天津中环电炉股份有限公司, SX-G03163)中,以升温速率5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 将温度升至1 150 $^\circ\text{C}$,保温120 min后自然降温至室温,最终制得样品。

表1 原料配比表
Table 1 Raw material ratio

试样组	建筑废弃物含量 $w/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{AlF}_3)/\%$	$w(\text{B}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{玉米淀粉})/\%$
A	40	45	15	0	10
	40	47	13	0	10
	40	49	11	0	10
	40	51	9	0	10
B	40	43	17	3	10
	40	45	15	3	10
	40	47	13	3	10
	40	49	11	3	10
	40	51	9	3	10

1.2.2 钯催化剂的负载

取理化性能最佳(孔隙率、抗折强度均较高,莫来石生长完整,晶须分布较好)的多孔陶瓷,将其置于110℃恒温鼓风干燥箱中烘干至恒重,冷却后称重。

将多孔陶瓷抛光至4 mm×3 mm×35 mm长条,将其浸渍于0.02 mol·L⁻¹的氯化钯溶液中,于30℃恒温鼓风干燥箱中进行催化剂负载,浸渍时间4—16 h。空白样为负载时间为0 h的多孔陶瓷,用蒸馏水在同样条件下浸渍。负载后将多孔陶瓷放置于培养皿中,在110℃恒温鼓风干燥箱中烘干至恒重,冷却后待使用。将所制备出的浸渍后的多孔陶瓷转移至有效氯浓度为5.5%的次氯酸钠与氢氧化钠混合溶液中,浸渍时间3 h,制得负载了氢氧化高钯的褐色催化剂。

1.2.3 模拟废水的处理

配制50 mg·L⁻¹的亚甲基蓝溶液作为模拟废水,并且调节其pH值为7。将次氯酸钠溶液在40℃恒温水浴中预热,随后将负载了催化剂的多孔陶瓷置入其中,随后加入亚甲基蓝溶液,记录在664 nm波段下亚甲基蓝溶液吸光度的变化情况。

1.3 分析与表征

1.3.1 陶瓷性能表征

采用硅酸盐成分快速测定仪(GKF-IV型,湘潭湘仪仪器有限公司),分析建筑垃圾的主要化学成分;采用阿基米德排水法,测定烧结样品的开口孔隙率;采用万能材料试验机(INSTRON-5567, Co. Instron Engineering Corporation, USA),测量样品的三点抗折强度;采用电子扫描电镜(JSM-6701F),分析烧结样品微观形貌;采用粉末X射线衍射仪(XRD, SMARTLAB9KW)对烧结样品进行物相分析,其中管电压40 kV、管电流150 mA, Cu靶,持续扫描的步长5°、范围10—90°、步速5(°)·min⁻¹。

1.3.2 催化剂性能表征

采用UV-1100紫外分光光度计对亚甲基蓝溶液进行吸光度测定,测定波长为664 nm。以664 nm下的吸光度计算模拟废水降解率,模拟废水的降解率可通过公式 $\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$ 计算,其中 η 表示降解率、 C_0 表示模拟废水在664 nm下的初始吸光度、 C_t 表示时间为 t 时的吸光度。模拟废水的降解速率可通过公式 $V = \frac{C_0 - C_t}{T} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times \frac{C_0}{T} = \eta \times \frac{C_0}{T}$ 计算,其中 V 表示降解速率、 T 表示模拟废水降解时间。增加的降解速率(increased degradation rate)可通过公式 $\Delta V = \frac{V_t - V_0}{V_0} \times 100\%$ 计算,其中 ΔV 表示增加的降解速率、 V_0 表示负载时间为0 h样品降解模拟废水的降解速率、 V_t 表示负载时间为 t 时样品降解模拟废水的降解速率。

2 结果分析与讨论

2.1 建筑废弃物的成分分析

表2为建筑废弃物的化学组成。由表2可知,建筑废弃物的主要化学成分为氧化硅、氧化铝、氧化钙,以及少量的三氧化二铁、二氧化钛、氧化镁、氧化钾、氧化钠等,其中矢量(IL)含量(质量分数,下同)为10.80%、氧化钙含量达3.98%。氧化钙主要来源于建筑废弃物中富含的碳酸钙,当烧结温度为600—800℃时碳酸钙被分解为氧化钙和二氧化碳,该分解过程所产生的氧化钙有助于降低多孔陶瓷的烧成温度,而二氧化碳的挥发有助于形成更多孔隙^[26]。表明,采用建筑废弃物制备多孔陶瓷是可行的。同时,从表2还可见,氧化硅含量高达65.66%相比之下氧化铝含量较低为12.06%,考虑到经典莫来石铝硅计量比(3Al₂O₃·2SiO₂),因此以建筑废弃物作为主要原料制备莫来石多孔陶瓷时需要外加Al₂O₃补充铝源。

表2 建筑废弃物的化学组成

Table 2 Main chemical composition of the construction waste powder

组成成分	IL	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
含量 w/%	10.80	65.66	12.06	3.01	0.41	3.98	0.60	2.40	0.84

2.2 晶须催化剂AlF₃含量对多孔陶瓷结构与性能影响

图1为不同AlF₃含量(质量分数9%—15%)制得多孔陶瓷样品的晶相分析图。从图1可见:当AlF₃含量为9%—15%时,样品中均含有硅线石相、刚玉相、钙长石相和莫来石相;随AlF₃含量的增加,石英相特征衍射峰强度逐渐减弱,当AlF₃含量9%时样品中石英相特征衍射峰强度最为突出;随AlF₃

含量增加,样品中莫来石相、钙长石相特征衍射峰强度均呈现先增强后减弱的趋势,当AlF₃含量分别增至11%和13%(质量分数)时样品中钙长石相、莫来石相特征衍射峰强度达到最强;随AlF₃含量增加,样品中刚玉相特征衍射峰强度先逐渐减弱后增强;当AlF₃含量13%时,刚玉相特征衍射峰强度最弱。依据晶须催化剂AlF₃以气固机制促进莫来石晶须生长原理可知,在一定范围内增加AlF₃含量可以提升气固反应中气态AlF₃含量,增加硅铝接触机会以

促进莫来石晶须生长,从而促进了氧化硅和氧化铝的消耗,使得硅线石相、刚玉相衍射峰强度减弱,莫来石相衍射峰增强。但是,当 AlF_3 含量过多时,生成过多的气相产物而堵塞了氧气的进入,从而影响了莫来石相的生成,导致氧化铝过剩,刚玉相含量增加。

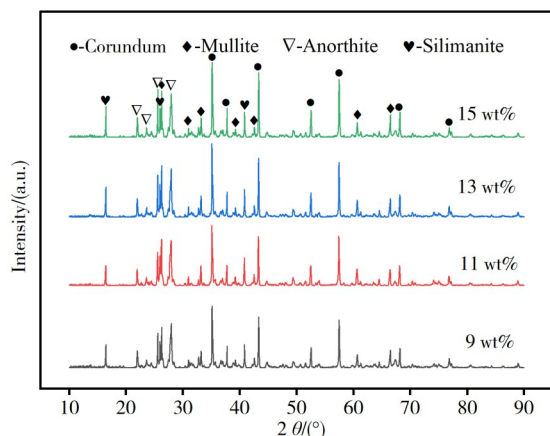
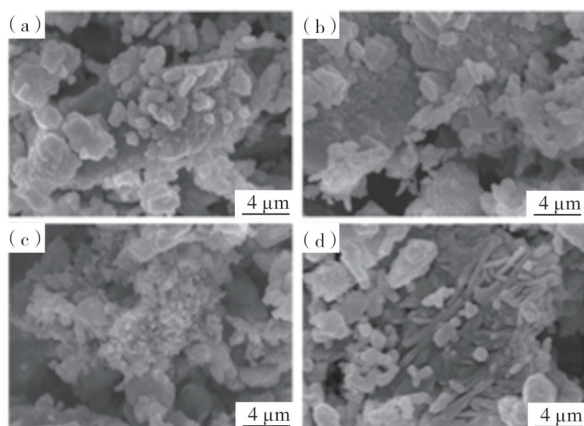


图1 不同 AlF_3 含量多孔陶瓷的晶相分析

Figure 1 XRD patterns of porous ceramics with different AlF_3 content

图2为不同 AlF_3 含量(质量分数9%—15%)制得多孔陶瓷样品的微观形貌图。从图2可见,随着 AlF_3 含量增加,样品断面形貌发生明显变化。当 AlF_3 含量由9%增至11%时,样品断面形貌中玻璃相减少,开始有少许细小晶须产生;当 AlF_3 含量增加至13%时,断面中晶须含量增加,初步形成了晶须骨架孔结构,但晶须均细小,此晶须为莫来石晶须;随 AlF_3 含量继续增至15%,断面有较长的晶柱产生,但较为稀疏,并且玻璃相增多,晶须骨架结构有被玻璃相填充迹象。究其原因:当添加适量 AlF_3 时,气态 AlF_3 通过气固机制促进硅铝反应,促进莫



(a)—9%; (b)—11%; (c)—13%; (d)—15%。

图2 不同 AlF_3 含量烧制多孔陶瓷的断面微观形貌

Figure 2 Fracture surface images of porous ceramics with different content of AlF_3

来石晶须生成;当 AlF_3 过量时,气态 AlF_3 反而抑制了其余气态反应物参与反应,导致氧化铝反应不充分,剩余的氧化铝在高温下形成刚玉相,而刚玉相聚集成玻璃相,从而影响了晶须骨架孔结构的形成。

图3为不同 AlF_3 含量对多孔陶瓷孔隙率及抗折强度的影响图。从图3可见,随着 AlF_3 含量增加,样品孔隙率呈先增大后减小趋势,而抗折强度一直呈下降趋势。当 AlF_3 含量13%时,样品孔隙率达最高为59.14%、抗折强度为8.9 MPa。当 AlF_3 含量为9%—13%时,随 AlF_3 含量增加,气态 AlF_3 促进了莫来石晶须生长,使晶须骨架孔结构形成,提高了多孔陶瓷的孔隙率,但过多孔洞也会导致样品的抗折强度下降;当 AlF_3 含量超过15%时,氟化物气相饱和度过高,晶须逐渐生长成粗状晶柱,玻璃相增多而堵塞了部分孔洞,从而阻碍生成莫来石的气相反应进行,导致样品开口孔隙率降低,所生长出的晶柱与分布较均匀的莫来石晶须相比缺少了预应力,影响了莫来石晶须的偏转、搭桥效应,从而导致抗折强度进一步下降。

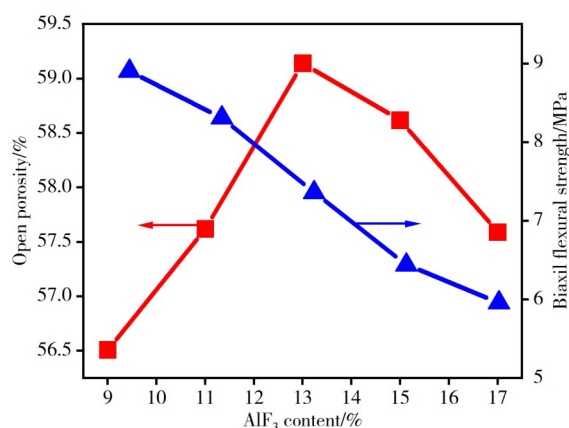


图3 AlF_3 含量对多孔陶瓷孔隙率及抗折强度的影响

Figure 3 Effect of different AlF_3 content on the porosity and flexural strength of porous ceramics

2.3 晶须催化剂 AlF_3 和烧结助剂 B_2O_3 双重作用对多孔陶瓷结构与性能影响

鉴于晶须生成机理中的气液固生长机理,向原料中引入适量烧结助剂,或能促进硅源、铝源相结合。因此,在建筑废弃物含量相等的情况下,向原料中引入氧化硼做烧结助剂,通过高温下氧化硼形成的液相促进晶须的气液固生长,改变晶须催化剂含量,等比例调整相应氧化铝含量,研究晶须催化剂和烧结助剂双重作用下多孔陶瓷的样品孔隙率、抗折强度等结构和性能变化。

图4为添加氧化硼后不同 AlF_3 含量的多孔陶瓷XRD图谱,其中 B_2O_3 的含量为3%(质量分数),该

比例不占硅源、铝源、晶须催化剂的百分比,而氟化铝含量为9%—17%(质量分数)。从图4可见,在 B_2O_3 含量为3%、 AlF_3 含量9%—17%时,样品中均含有刚玉相、钙长石相、莫来石相、硅线石相,但较未添加 B_2O_3 时相比,莫来石相和硅线石相衍射峰明显增强,而刚玉相明显减弱。这是由于氧化硼的加入增加了液相的产生,降低了液相的粘度,促进了气液固机制下硅铝二相的结合^[27]。当 AlF_3 含量由9%增至13%时,样品中刚玉相衍射峰的强度逐渐减弱、莫来石相衍射峰的强度逐渐增强、钙长石相衍射峰强度保持不变,这是因为高温下生成的气态 AlF_3 亦促进了气固机制下硅铝二相的结合,生成的莫来石晶须消耗了氧化铝,因此刚玉相衍射峰强度减弱;当继续增加 AlF_3 含量至15%时,样品中刚玉相及莫来石相含量均有所增加,这是因为在 AlF_3 与 B_2O_3 形成的气液固反应界面上发生了莫来石化反应,该反应充分利用了建筑废弃物中的硅源、铝源和外加的 Al_2O_3 和 AlF_3 粉体中的铝源生成了莫来石晶须,此时莫来石相含量增加,导致铝源过量,过剩的铝源在高温下生成刚玉,增强了刚玉相衍射峰的强度;而当进一步增加 AlF_3 含量至17%时,莫来石相衍射峰的强度减弱、刚玉相衍射峰的强度增强,这是由于此时反应系统中气相 AlF_3 浓度过高,抑制反应物 O_2 进入反应系统中,导致氧浓度过低,反应被抑制,使莫来石生成量降低,随之莫来石化反应所消耗的氧化铝减少,导致原料中的过量氧化铝被转化为刚玉相。

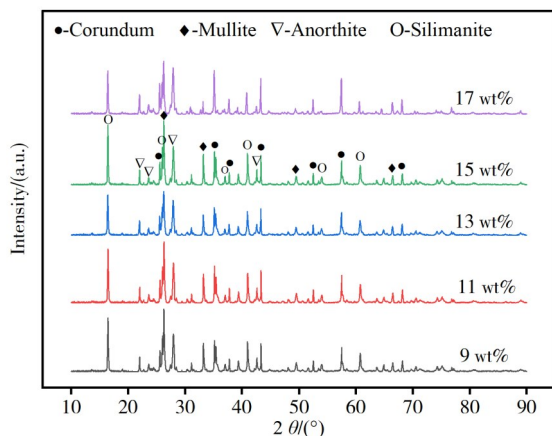
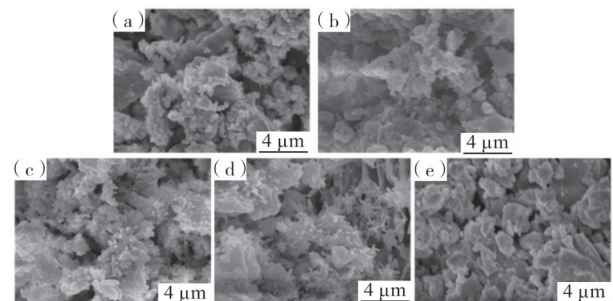


图4 添加氧化硼后不同 AlF_3 含量的多孔陶瓷XRD图谱
Figure 4 XRD patterns of porous ceramics with different AlF_3 content after adding boron oxide

图5为添加 B_2O_3 后不同 AlF_3 含量(质量分数9%—17%)制得多孔陶瓷样品的微观形貌图。从图5可见,随 AlF_3 含量增加,样品断面形貌发生明显变化。当 AlF_3 含量9%时,样品断面形貌中有少量晶须及较多玻璃相存在,并且晶须被玻璃相包裹;当 AlF_3 含量增加至11%时,样品中玻璃相含量有所减

少,晶须含量有所增加,并且多孔结构显现;当 AlF_3 含量增加至13%时,样品断面中晶须含量进一步增多,晶须长径比进一步增大,多孔结构呈现较好;当 AlF_3 含量继续增加至15%时,样品断面形貌中晶须分布较好。这是因为:当 AlF_3 含量较低时,气相硅源、铝源的含量过少,不足以生成莫来石晶须, B_2O_3 的液相作用得不到充分显现;而随着 AlF_3 含量的增加, B_2O_3 在高温下所形成的液相促进了硅源、铝源二元相的快速流动,增加了硅铝相结合的机会,促进了气液固界面充分莫来石化反应,形成莫来石晶须;另外,气态 AlF_3 产生的气相反应界面更利于晶须的单一方向生长,因此随 AlF_3 含量增加,莫来石晶须长径比进一步增大并逐渐细长,促进了莫来石晶须骨架的进一步构建。但当 AlF_3 含量增至17%时, AlF_3 浓度过高,反应受抑制,致使 SiF_4 不能被充分消耗,从而转变为玻璃相而堵塞了系统中的孔隙,进一步阻碍气相物质传输,导致莫来石气固反应受抑制,不利于晶须骨架构建。



(a)—9%;(b)—11%;(c)—13%;(d)—15%;(e)—17%。

图5 添加氧化硼后不同 AlF_3 含量烧成的多孔陶瓷的断面微观形貌

Figure 5 Fracture surface SEM images of porous ceramics with different AlF_3 content after adding B_2O_3 , AlF_3 content

图6为添加 B_2O_3 后不同 AlF_3 含量多孔陶瓷样品的开口孔隙率及抗折强度分布图。从图6可见:随 AlF_3 含量增加,样品孔隙率先增大后减小,其变化趋势在 AlF_3 含量由9%增至11%时变化最为明显,这是源于气态 AlF_3 产生的气固界面促进了玻璃相中硅铝二相结合生成莫来石晶须,加强了玻璃相向莫来石化反应的转变,使晶须骨架结构初步显现的结果;随 AlF_3 含量由11%增至15%时,样品开口孔隙率增速放缓,发生该现象是因为晶须骨架多孔结构已经建立,陶瓷孔隙率随着部分转化为玻璃相的成分被转化为莫来石的量增速放缓;随 AlF_3 含量增加,样品的抗折强度先减弱后增加,其在 AlF_3 含量由9%增至13%时逐渐减弱,这是源于莫来石晶须的偏转、搭桥效应不足以支撑多孔陶瓷因孔隙率上升导致的抗折强度下降;当 AlF_3 含量由13%增至

15%时,样品抗折强度得以大幅提升,主要是由于样品中晶须含量及长径比逐渐增大,此时晶须骨架的形成既能够保障多孔陶瓷拥有高的开口孔隙率又能保持较好的抗折强度,陶瓷性能在 AlF_3 含量为15%时最佳,样品开口孔隙率为62.99%、抗折强度也达到最高7.44 MPa;当继续增加 AlF_3 含量至17%时,莫来石晶须生长受抑制,晶须增强作用减弱,此时多孔陶瓷抗折强度有所削减,孔隙率因孔隙被玻璃相占据而减小。

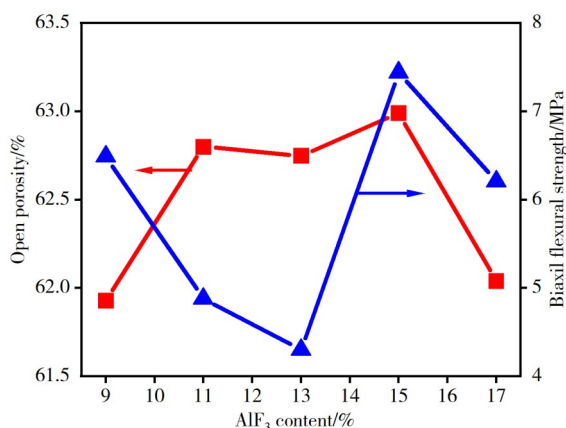


图6 添加 B_2O_3 后 AlF_3 含量对多孔陶瓷孔隙率及抗折强度的影响

Figure 6 Effect of AlF_3 content on the porosity and flexural strength of porous ceramics after adding B_2O_3

相比于孔隙率介于56.51%—59.14%、抗折强度介于6.44—8.9 MPa的未加氧化硼的样品,添加了3%氧化硼样品的孔隙率范围提升至61.93%—62.99%、抗折强度降至4.3—7.44 MPa,表明添加氧化硼有利于提高样品开口孔隙率,但抗折强度有所下降。氧化硼的加入,在一定程度上可以促进晶须气液固机制的生长及玻璃相向莫来石晶须的转变,提升对玻璃相中硅铝的利用,充分促进莫来石晶须网络状结构构建,从而提高陶瓷的孔隙率,而晶须骨架结构亦为陶瓷的抗折提供了预应力。结合上述研究结果,优选氧化硼含量为3%、氟化铝含量为15%的样品进行批量化制备,以其为载体,采用浸渍法负载氢氧化高钡催化剂,研究其废水处理的效果。

2.4 模拟废水处理效果的影响

表3及图7分别为负载了氢氧化高钡的多孔陶瓷催化剂样品在自然光下降解模拟染料废水所需时间及负载催化剂后降解速率提升效果图。从表3及图7可见:未负载催化剂的多孔陶瓷样品,将其置于染料废水中22.13 h后能够将染料废水处理完毕,这是次氯酸钠自身催化降解及多孔陶瓷吸附作用的

结果;负载催化剂的多孔陶瓷样品,其在染料废水中浸渍4—16 h后降解速率均较未负载催化剂样品的降解速率提升50%以上,并且随负载时间增加(4—16 h)模拟废水降解时间先缩短后增加,其中催化剂负载时间12 h时样品降解速率最快,经9.31 h后降解完全,降解速率较未负载催化剂的样品提升57.91%,降解时间缩短57.91%。

表3 多孔陶瓷处理模拟废水实验数据

Table 3 Experimental data of porous ceramic treating simulated wastewater

序号	负载时间/h	浸渍时间/h
1	0	22.13
2	4	11.21
3	8	10.46
4	12	9.31
5	16	10.70

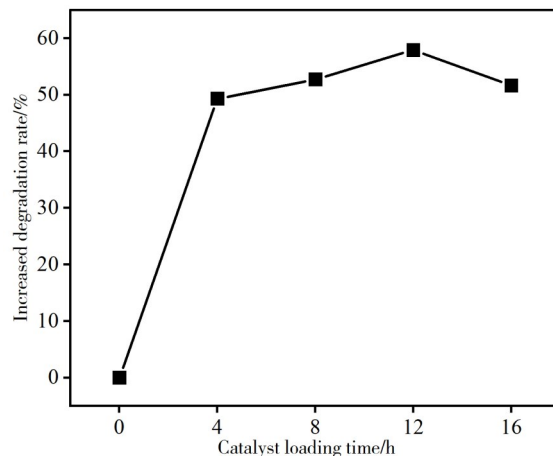
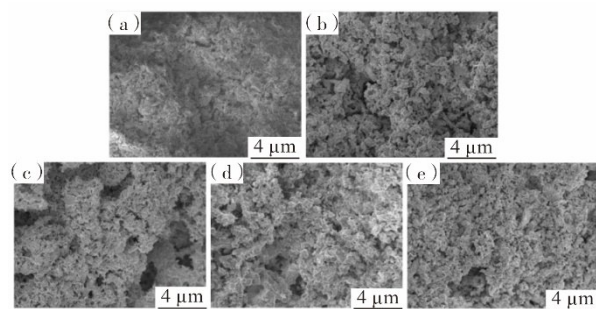


图7 负载时间对模拟废水降解效率的提升

Figure 7 Load time improves degradation efficiency

图8为不同负载时间下多孔陶瓷的表面微观形貌。从图8可见:经负载催化的多孔陶瓷表面粗糙并呈现均匀块状晶体,而未负载催化的多孔陶瓷表面无颗粒物附着;随负载时间增加,多孔陶瓷表面颗粒物(颗粒物为钡基催化剂)逐渐密集,这是由于随催化剂负载时间增加,亚甲基蓝降解效率先提升后降低,当催化剂负载时间为12 h时亚甲基蓝降解速率最高;随负载时间(0—12 h)增加,亚甲基蓝降解速率加快,这是由于负载时间延长后,多孔陶瓷负载催化剂量增加,有效提高了次氯酸钠的反应速率,加快了模拟染料废水亚甲基蓝降解速率,缩短了反应时间;当继续增加催化剂负载时间至16 h时,多孔陶瓷表面块状晶体过多,孔隙明显减少,亚甲基蓝降解速率降低,这是由于负载时间过长,多孔陶瓷负载的催化剂趋于饱和,又由于多孔陶瓷内孔隙有限而导致反应物和生成物不能及时接触和撤离反应界面造成局部堵塞,进而抑制新反应物的及时进入,从而降

低了反应速率。综上可知,在模拟废水 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液中,负载催化后多孔陶瓷的降解时间均较未负载催化的缩短 50% 以上,其中性能最佳的多孔陶瓷较无负载催化剂的多孔陶瓷对亚甲基蓝溶液降解速率提升 57.91%。



(a)—0 h; (b)—4 h; (c)—8 h; (d)—12 h; (e)—16 h。

图 8 不同负载时间下负载催化剂后多孔陶瓷的表面微观形貌

Figure 8 Surface morphology of porous ceramics supported with catalyst at different loading times

上述研究结果表明,利用所制备的多孔陶瓷作为催化剂载体处理染料废水具有一定可行性,但催化处理时间仍旧较长,距离产业化应用具有一定距离。虽然负载催化剂的陶瓷具备较高孔隙率和机械强度,但条状陶瓷的相对比表面积有限,限制了陶瓷活性位点的数量。后续可考虑,进一步丰富多孔陶瓷比表面积、增加活性位点,可制成中空纤维膜等形状,以充分提高其负载及催化效率。

3 结论

以建筑废弃物为主要原料, Al_2O_3 作补充铝源、 AlF_3 为晶须催化剂、 B_2O_3 为烧结助剂,采用干压成型法和原位晶须生成法制备了原位莫来石晶须增强的多孔陶瓷,同时研究了晶须催化剂(AlF_3)、烧结助剂(B_2O_3)含量对多孔陶瓷结构和性能的影响,探索了莫来石多孔陶瓷负载 Pd 基催化剂对亚甲基蓝模拟废水的处理效果。

(1) 未添加烧结助剂 B_2O_3 , 单纯使用 AlF_3 作为晶须催化剂时,适当增加 AlF_3 含量,有助于莫来石晶须生长、提高多孔陶瓷开口孔隙率、增强多孔陶瓷抗折强度,当添加 13% 的 AlF_3 时多孔陶瓷综合性能最佳,孔隙率达到 59.14%、抗折强度为 7.36 MPa。

(2) 以 B_2O_3 作烧结助剂,其提供的低温液相可加快硅铝二元相的莫来石化反应,促进莫来石晶须在较低温度下长出,并且优化了晶须形貌和晶须骨架结构。当向原料中加入 3% 的 B_2O_3 、15% 的 AlF_3 时,多孔陶瓷的开口孔隙率达 62.99%、抗折强度为 7.44 MPa。

(3) 以优化后的多孔陶瓷为载体负载氢氧化高

钡催化剂,以亚甲基蓝制备模拟废水,研究催化剂对亚甲基蓝污水的处理效果。结果表明:负载催化剂的多孔陶瓷样品的降解速率,均较未负载催化剂的样品降解速率提升 50% 以上;对于已负载催化剂的样品,随负载时间的增加,模拟废水褪色时间先加快后减慢,其中负载 12 h 的多孔陶瓷催化剂对模拟废水降解完毕耗时间为 9.31 h,相比未负载催化剂的降解时间减少了 57.91%,验证了所制备的多孔陶瓷在催化处理染料废水领域中应用的可行性。

参考文献:

- [1] FALKINHAM J O. Surrounded by mycobacteria: nontuberculous mycobacteria in the human environment [J]. Journal of Applied Microbiology, 2009, 107(2): 356-367.
- [2] 钟思忆, 安贵琴, 张理元. 多孔陶瓷负载钯催化剂及污水处理研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2018, 55(2): 361-366.
- [3] 赵娇娇. 多孔陶瓷材料的制备与应用进展[J]. 南方农机, 2019, 50(11): 166.
- [4] VAKIFAHMETOGLU C, ZEYDANLI D, COLOMBO P. Porous polymer derived ceramics [J]. Materials Science and Engineering: Reports, 2016, 106: 1-30.
- [5] SCHARNBERG A, LORETO A, WERMUTH T B, et al. Porous ceramic supported TiO_2 nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for rhodamine B degradation [J]. Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2020, 59(6): 230-238.
- [6] HUO C, X TIAN, NAN Y, et al. Hierarchically porous alumina ceramic catalyst carrier prepared by powder bed fusion [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(12): 4253-4624.
- [7] 李建平. 过滤用多孔陶瓷的制备及其渗透性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [8] 花开慧. 绿色莫来石晶须骨架多孔陶瓷的制备与性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [9] FEI Z A, LZ B, ZHEN R A, et al. A novel and green preparation of porous forsterite ceramics with excellent thermal isolation properties [J]. Ceramics International, 2019, 45(3): 2953-2961.
- [10] 陈勇强, 李红霞, 刘国齐. 层状陶瓷及层状耐火材料研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33(17): 2847-2853.
- [11] 冯鑫, 李文凤, 郭会师, 等. 隔热用多孔陶瓷材料制备方法的研究进展 [J]. 陶瓷学报, 2022, 43(2): 186-195.
- [12] 秦娟, 杨尚文, 鲍雨晴, 等. 钙铝黄长石陶粒改性及处理含锰废水效能研究 [J]. 环境工程, 2022(9): 1-10.
- [13] LIU D, GUI K, LONG J, et al. Low-temperature densification and mechanical properties of monolithic mullite ceramic [J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12329-12334.

- [14] NIU S, XU X, LI X, et al. Microstructure evolution and properties of silica-based ceramic cores reinforced by mullite fibers [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829:154494.
- [15] XIA B, WANG Z, GOU L, et al. Porous mullite ceramics with enhanced compressive strength from fly ash-based ceramic microspheres: Facile synthesis, structure, and performance [J]. *Ceramics International*, 2022, (8):48-55.
- [16] WANG W, CHEN W J, LIU H T. Recycling of waste red mud for fabrication of SiC/mullite composite porous ceramics [J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (8):9852-9857.
- [17] LIU T, TANG Y, HAN L, et al. Recycling of harmful waste lead-zinc mine tailings and fly ash for preparation of inorganic porous ceramics [J]. *Ceramics International*, 2016, 43(6):4910-4918.
- [18] SILVA G, KIM S, BERTOLOTI B, et al. Optimization of a reinforced geopolymer composite using natural fibers and construction wastes [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 258: 119697.
- [19] 叶正祥. 建筑垃圾资源化利用的现状与解决策略[J]. *当代化工研究*, 2020(16):113-114.
- [20] 洪翔. 原位莫来石晶须增强卫生陶瓷坯体的研究 [D]. 景德镇:景德镇陶瓷大学, 2022.
- [21] 苗立锋. 原位莫来石晶须增强高透硬质瓷及机理研究 [D]. 景德镇:景德镇陶瓷大学, 2021.
- [22] 陈旭东. 莫来石晶须增强陶瓷复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 西安:西北工业大学, 2018.
- [23] 张旭东. 莫来石晶须的生长机理研究[J]. *陶瓷学报*, 1998, 19(2): 76-78.
- [24] 武令豪. 莫来石晶须/钙长石多孔陶瓷的制备、结构与性能研究[D]. 北京:北京交通大学, 2020.
- [25] MA J, DU B, HE C, et al. Corrosion resistance properties of porous alumina-mullite ceramic membrane supports [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(7): 1901442.
- [26] 陈尔凡, 陈东. 晶须增强增韧聚合物基复合材料机理研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006(2): 20-24.
- [27] LI C, ZHOU Y, TIAN Y, et al. Preparation and characterization of mullite whisker reinforced ceramics made from coal fly ash [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 5613-5616.
- [28] 葛胜涛, 毕玉保, 司瑶晨, 等. 亚微米碳酸钙加入量对莫来石多孔陶瓷结构和性能的影响[J]. *陶瓷学报*, 2019, 40(5):665-669.
- [29] 唐紫娟, 梁健, 江伟辉, 等. 硼砂对泡沫陶瓷结构和性能的影响[J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(1):63-68.

Research on the Preparation and Performance of Environmentally Friendly Porous Ceramics

CHEN Weijie¹, HUA Kaihui^{1,3*}, YANG Xiang¹, ZHANG Zeqin², HUANG Jinfeng¹, ZHANG Yujian¹,
LI Zhiheng², HUANG Huaquan², CHEN Xiaobing¹, LIU Jingyi¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Intelligent Disaster Prevention and Emergency Technologies for Urban Lifeline Engineering, Dongguan 523808, China)

Abstract: A monolithic ceramic support with high porosity and mechanical strength was fabricated using construction waste and alumina as the main raw materials, aluminum fluoride and as a whisker catalyst, boron oxide as a sintering aid, and corn starch as a pore-forming agent. The influences of aluminum fluoride and boron oxide content on the crystalline phase, microstructure, open porosity, and flexural strength of the resulting porous ceramics were investigated. The optimal composition of porous ceramic supports was determined to be 40wt% construction waste, 44wt% alumina, 13wt% aluminum fluoride, and 3wt% boron oxide, as well as 10wt% pore-forming agent of above inorganic powders. The porous ceramic, sintered at 1 150 °C for 120 min exhibited the best performances, with an open porosity of 62.99% and a flexural strength of 7.44 MPa. Subsequently, Palladium catalyst was then loaded onto the porous ceramic support through an impregnation method. And the catalytic properties were evaluated using methylene blue as simulated wastewater. It was observed that the simulated wastewater of methylene blue was degraded after 9.3 h using porous ceramic catalyst with Palladium soaked for 12 h, representing a 57.91% improvement in degrading efficiency compared to the unloaded catalyst. These findings demonstrated the potential of porous ceramic support for wastewater treatment applications.

Keywords: porous ceramics; mullite whisker; sodium hypochlorite; dye wastewater; catalyst carrier; environmental protection; preparation; construction waste

(学术编辑:李艳辉)