

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР ЛЕТУЧИХ ЗОЛ

© 2024 г. Е. В. Фоменко^а, Г. В. Акимочкина^а, А. Г. Аншиц^а, Н. П. Фадеева^{а, б},
И. А. Харченко^б, Е. В. Елсуфьев^{б, с}, К. А. Шабанова^д,
А. А. Максимова^{б, с}, И. И. Рыжков^{б, с}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

^бИнститут вычислительного моделирования СО РАН,
Академгородок 50, стр. 44, Красноярск, 660036 Россия

^сСибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^дИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Академгородок 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия

e-mail: rii@ict.krasn.ru

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Предложена методика получения керамических подложек для фильтрационных мембран на основе узкой фракции дисперсных микросфер летучих зол с помощью холодного одноосного прессования с последующим высокотемпературным обжигом. Показано, что повышение температуры спекания с 1000 до 1150°C приводит к снижению открытой пористости с 40 до 24%, уменьшению среднего размера пор с 1.60 до 0.34 мкм, а также увеличению предела прочности на сжатие с 9.5 до 159 МПа. Полученные подложки характеризуются значениями проницаемости по воде 1210, 310, 240, 170 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹ при температурах спекания 1000, 1050, 1100 и 1150°C соответственно. Эксперименты по фильтрации водных суспензий дисперсных микросфер ($d_{ср} = 2.5$ мкм) и микрокремнезема ($d_{ср} = 1.9$ мкм) через подложку с температурой спекания 1150°C показали задержание близкое к 100%. Предложенная методика использования зольных отходов в производстве мембранных материалов вносит вклад в разработку технологий комплексной переработки отходов тепловой энергетики.

Ключевые слова: дисперсные микросферы, летучая зола, керамические материалы, фильтрационные мембраны

DOI: 10.31857/S2218117224020036, EDN: NXBMPY

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее распространенными технологиями для разделения, очистки и концентрирования растворов являются баромембранные процессы: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос [1]. Они характеризуются высокой селективностью, низкими энергозатратами, отсутствием химических реагентов, а также простотой масштабирования и сочетания с другими процессами [2]. В баромембранных процессах широко используются полимерные мембраны, которые отличаются высокой производительностью и относительно

низкой стоимостью [3]. Керамические мембраны по сравнению с полимерными характеризуются большей механической прочностью, химической и температурной стабильностью, способностью к регенерации и более длительным сроком службы [4, 5]. К недостаткам керамических мембран относятся низкая удельная производительность вследствие меньшей плотности упаковки в модулях и высокая стоимость производства, обусловленная высокой температурой спекания (>1300°C) традиционных прекурсоров (оксиды алюминия, кремния, циркония) [6]. В связи с этим актуальной задачей является снижение стоимости получения керамических мембран за счет использования более

доступных материалов. К ним относятся природные минералы (глина, кварцевые пески, перлит) и отходы химической и топливно-энергетической промышленности (в частности, летучие золы, содержащие значительное количество оксида алюминия и диоксида кремния) [7, 8]. Данные материалы обладают сложным составом и содержат ряд оксидов (натрия, калия, железа и др.), которые способствуют спеканию при более низких температурах ($<1300^{\circ}\text{C}$).

Керамические мембраны, как правило, имеют асимметричную структуру. Крупнопористая основа (подложка) обеспечивает механическую прочность и повышенную проницаемость. На поверхности подложки формируют ряд микро- и мезопористых слоев, толщина которых и размер пор уменьшаются от слоя к слою, при этом верхний (селективный) слой определяет разделительные свойства мембраны [9, 10]. Одной из важных задач при получении мембран является разработка подложек из керамических материалов, обеспечивающих оптимальное сочетание механической прочности и жидкостной проницаемости. Увеличение температуры спекания исходных материалов обычно приводит к повышению механической прочности подложки, однако снижает ее пористость и, соответственно, жидкостную проницаемость [6].

Микрофильтрационные мембраны на основе трубчатых подложек из оксида алюминия с селективным слоем из диоксида циркония были получены в работе [11]. Исследовалась зависимость полимерных добавок в процессе нанесения селективного слоя на распределение пор по размерам и газовую проницаемость. В работах [12, 13] предложены керамические подложки плоской и трубчатой формы и микрофильтрационные мембраны на их основе. В качестве исходного материала использовался порошок природного кристаллического диоксида кремния и применялось алюмосиликатное связующее. Показано, что полученные мембраны могут эффективно использоваться для удаления ионов трехвалентного железа [14]. Предложена методика модификации поверхности с целью придания мембранам антибактериальных свойств [15]. Керамические мембраны-подложки на основе порошка марокканского перлита с органическими добавками и водой, обладающие высокой термостойкостью до 1000°C и пористостью до 40%, получены в работах [16] и [17] для плоской и трубчатой геометрии соответственно. Показано, что данные мембраны могут применяться для очистки сточных вод кожевенной и текстильной промышленности [18]. Высокопрочные керамические подложки на основе перлита и пеносиликатов для фильтрационных мембран предложены в работе [19]. Возможность использования бентонитовой глины в качестве исходного материала для получения керамических подложек с порами в диапазоне 0.8–2.3

мкм продемонстрирована в [20]. Микрофильтрационные мембраны на основе натуральной белой глины (каолина) показали хорошую производительность и биосовместимость в процессе гемодиализа с целью выделения мочевины, креатинина и фосфатов из крови [21].

В качестве альтернативы природным минералам для синтеза керамических мембран могут использоваться материалы, получаемые из отходов промышленного производства. Сжигание углей на тепловых электростанциях приводит к большому выходу зольных отходов, которые загрязняют окружающую среду и требуют дальнейшей переработки [22–24]. В зависимости от типа и условий сжигания угля в золе содержится до 40% дисперсных частиц размером менее 10 мкм, состоящих преимущественно из алюмосиликатов [25]. Эти частицы относятся к антропогенным загрязнителям атмосферы – взвешенным веществам PM_{10} , включая особо опасные частицы – аэрозоли $\text{PM}_{2.5}$ [26]. Значительное сокращение объемов зольных отходов и экологически опасных частиц может быть достигнуто за счет вовлечения в переработку дисперсных микросфер размером <10 мкм, которые обладают широким потенциалом для синтеза керамических материалов с улучшенными свойствами [27, 28], включая мембраны для фильтрационных процессов [29, 30]. Использование микросфер в качестве исходного материала позволяет повысить проницаемость и снизить загрязнение микрофильтрационных мембран в таких процессах, как разделение водонефтяных эмульсий или водных суспензий твердых частиц [31, 32]. Микросферы также могут использоваться в качестве добавки для повышения эффективности и снижения температуры спекания [33].

Целью данной работы является разработка новых керамических подложек на основе узких фракций дисперсных микросфер летучих зол и определение их физико-химических характеристик, включая прочностные свойства и жидкостную проницаемость.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве сырья для получения керамических фильтрационных мембран использовали немагнитную фракцию дисперсных микросфер с узким распределением глобул по размеру, выделенную из летучей золы алюмокремнистого типа от пылевидного сжигания каменного угля. Технологическая схема разделения включала одностадийную аэродинамическую классификацию и магнитную сепарацию летучей золы. Аэродинамическое разделение было реализовано на центробежном лабораторном классификаторе 50 АТР (Hosokawa Alpine, Германия). Подробно схема классификатора и принцип его действия изложены в работах [34, 35]. Извлечение из фракции магнитной составляющей

выполняли в дистиллированной воде с использованием неодимового магнита (NdFeB, F = 24 lb). Для выделенной немагнитной узкой фракции были определены насыпная плотность, параметры распределения частиц по размеру, химический и фазовый составы. Данные физико-химические характеристики являются основными критериями применимости микросфер при разработке материалов с заданными свойствами.

Насыпную плотность измеряли на автоматизированном анализаторе Autotap (Quantachrome Instruments, США). Распределение частиц по размеру определяли на лазерном анализаторе MicroTec 22 ("Fritsch", Германия). Величину среднего диаметра глобул d_{cp} , d_{10} и d_{90} рассчитывали по трем независимым измерениям. Абсолютная погрешность измерений не превышала ± 0.3 мкм.

Химический состав исходной узкой фракции дисперсных микросфер, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана и серы, а также потери при прокаливании определяли методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-91 [36], устанавливающему методики определения компонентов и нормы точности выполнения анализов.

Исследования морфологии дисперсных микросфер и керамических подложек выполняли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus (Япония) в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющих напряжениях 15 и 20 кВ.

Рентгено-дифракционные данные были получены на порошковом дифрактометре X'PertProMPD (PANalytical, Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel. Содержание основных кристаллических фаз определяли с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с минимизацией производной разности по методике, описанной в работе [37].

Синхронный термический анализ (ДСК-ТГ) проводили в динамической газовой смеси 20% O_2 + 80% Ar с общим потоком 50 см³/мин с одновременной регистрацией изменений массы, теплового потока и состава газообразных продуктов на установке синхронного термического анализа Jupiter STA 449C с масс-спектральным (МС) анализатором Aeolos QMS 403C (Netzsch, Германия). Измерения проводились в тиглях Pt-Rh с перфорированными крышками в режиме линейного подъема температуры со скоростью 10°C/мин в диапазоне 40–1100°C при массе образца 20.0 ± 0.2 мг. Калибровку чувствительности сенсора по тепловому потоку выполняли путем измерения теплостойкости сапфирового диска по методу [38]. Первичные термоаналитические данные были обработаны с использованием лицензионного программного пакета NETZSCH Proteus (версия 4.8.4).

С целью стабилизации химического состава узкой фракции дисперсных микросфер проводили отжиг частиц несгоревшего углерода (недожога, присутствующего в летучих золах) и кислотную обработку для удаления выщелачиваемых катионов. Удаление частиц недожога осуществляли при 815°C в окислительной атмосфере в течение 1 ч по методике определения зольности [39]. Кислотную обработку узкой фракции выполняли в смеси концентрированных азотной HNO_3 и соляной HCl кислот, взятых в соотношении 1 : 3 по объему, в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Соотношение дисперсных микросфер к смеси кислот составляло 1 : 3, травленный образец промывали водой до нейтрального значения pH и сушили при 115°C до постоянной массы.

Химический состав образцов, полученных после удаления частиц недожога и кислотного травления узкой фракции микросфер, определяли методом СЭМ-ЭДС с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TM-4000 (Hitachi, Япония), оснащенного системой микроанализа Quantax 70 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) Bruker XFlash 430N по методике [40].

Формирование образцов плоских керамических мембран осуществляли методом компактирования порошковых материалов путем холодного статического одноосного прессования с последующим высокотемпературным обжигом [41]. Плоские подложки диаметром 23–26 мм и толщиной 2.5–3.5 мм были получены при давлении 40 МПа в закрытой жесткой пресс-форме с добавлением к дисперсным микросферам 10% дистиллированной воды. Перед спеканием в муфеле спрессованные образцы сушили при температуре 115 °C в течение 1 ч для удаления влаги. Обжиг в муфельной печи проводили при температуре 1000, 1050, 1100 и 1150°C с выдержкой в течение 2 ч. После обжига осуществляли полировку образцов с целью обеспечения параллельности верхней и нижней плоскостей подложек. Это необходимо для равномерного обжата образцов в держателях при измерениях жидкостной проницаемости, а также при фильтрационных экспериментах.

Для образцов керамических мембран были определены следующие характеристики: коэффициент спекания, кажущаяся плотность, открытая пористость, предел прочности при сжатии. Эти показатели стандартно характеризуют керамические материалы различного назначения и определялись по соответствующим ГОСТам [42–44]:

1. Коэффициент спекания $k_{cn} = V_2/V_1$: безразмерная величина, определяемая отношением объема образца после прокалывания V_2 к объему спрессованного образца V_1 .
2. Кажущаяся плотность (г/см³): определяется как отношение массы образца (г) к его общему объему (см³) согласно ГОСТ 7025-91.

3. Открытая пористость (%): отношение объема доступных пор в образце к его общему объему, объем доступных пор определяется путем водонасыщения материала согласно ГОСТ 2409–2014.
4. Предел прочности при сжатии (МПа): $\sigma_{сж} = F/S$ – напряжение, соответствующее сжимающей нагрузке, при которой происходит разрушение испытуемого образца цилиндрической формы диаметром 16 мм и высотой 15 мм, рассчитывается как отношение разрушающей нагрузки F (Н) к площади поперечного сечения образца S (мм²). Измерения F проводились на испытательном прессе серии Instron 3369 (США) согласно ГОСТ Р 57606–2017.

Исследование пористой структуры образцов проводили на порометре капиллярного потока Porolux1000 (POROMETER, Бельгия). Принцип действия порометра основан на вытеснении смачивающей жидкости потоком газа с поэтапным увеличением давления и его стабилизацией. Анализ пористости состоит из измерений двух кривых: мокрая кривая измеряется после пропитки образца смачивающей жидкостью (Porefil, поверхностное натяжение 15.9 дин/см), а сухая кривая измеряется на том же несмоленном образце. Точка пересечения (значение давления) мокрой кривой и сухой кривой (взятой с коэффициентом 0.5) соответствует среднему диаметру пор в образце.

Проницаемость мембран измеряли с помощью установки, прокачивающей дистиллированную воду через мембрану под давлением. Давление создавалось компрессором, регулировалось с помощью регулятора давления AW20-F01C-A B (SMC, Япония) и контролировалось с помощью прецизионного датчика давления ISE40A (SMC, Япония). Объем воды, прошедшей через мембрану, определяли по весам GX-800 (AND, Япония) путем автоматической записи массы через заданный промежуток времени. Объемный поток (скорость) воды J (м³·м⁻²·ч⁻¹) рассчитывали по формуле $J = 60 V/S$, где V – объем воды, прошедшей через мембрану за одну минуту (м³/мин), S – площадь мембраны (м²). Проницаемость K определялась согласно формуле

$$K = J/\Delta P, \quad (1)$$

где ΔP – давление перед мембраной (бар). Для каждой разности давлений измерения производились до достижения стабильного (постоянного) значения потока.

Эксперименты по фильтрации проводили на лабораторной установке, состоящей из фильтрационной ячейки УФЯ-25-400 (НПК “Биотест”, г. Кириши, Россия), компрессора, регулятора давления AW20-F01C-A B (SMC, Япония) и весов GX-4002a (AND, Япония). Фильтрацию водных суспензий

частиц SiO₂ ($d_{ср} = 1.9$ мкм, 200 мг/л) и микросфер ($d_{ср} = 2.5$ мкм, 200 мг/л) осуществляли при давлении 3 бар. Концентрацию частиц в исходном растворе и пермеате определяли фотометрическим методом на спектрофотометре Genesys 10S-Vis (Thermo Scientific, США). Оптическую плотность измеряли при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 50 мм. Коэффициент задержания, характеризующий эффективность фильтрации, рассчитывался по формуле:

$$R = 1 - C_p/C_f, \quad (2)$$

где C_p – концентрация частиц в пермеате, C_f – концентрация исходного раствора (мг/л).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Немагнитная узкая фракция дисперсных микросфер, используемая в качестве сырья для синтеза керамических подложек для фильтрационных мембран, была детально охарактеризована. Значение насыпной плотности, параметры распределения частиц по размеру, химический и фазовый составы фракции приведены в табл. 1. Данная фракция характеризуется низким значением насыпной плотности, что позволяет рассчитывать на получение облегченных керамических материалов. Параметры распределения дисперсных частиц в узком

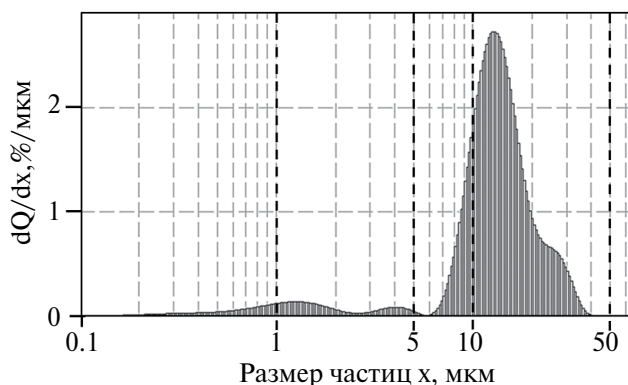


Рис. 1. Распределение частиц по размеру для немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер. Показан дифференциал функции распределения $dQ = q(x) dx$.

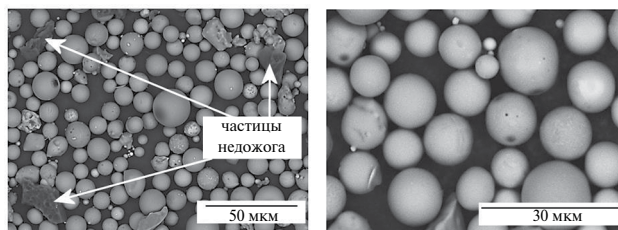


Рис. 2. СЭМ изображения немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер.

Таблица 1. Физико-химические характеристики немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер

Насыпная плотность, г/см ³	Распределение частиц по размеру, мкм							
	d_{cp}	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{99}			
1.2	13.6	7.5	12.8	22.1	32.1			
Химический состав, мас. %								
п.п.п.*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
7.30	58.90	22.83	4.53	2.80	1.42	0.65	1.66	0.07
Фазовый состав, мас. %								
Стеклофаза		Муллит		Кварц		Гематит		Кальцит
91.4		4.1		3.6		0.6		0.3

* Потери при прокаливании

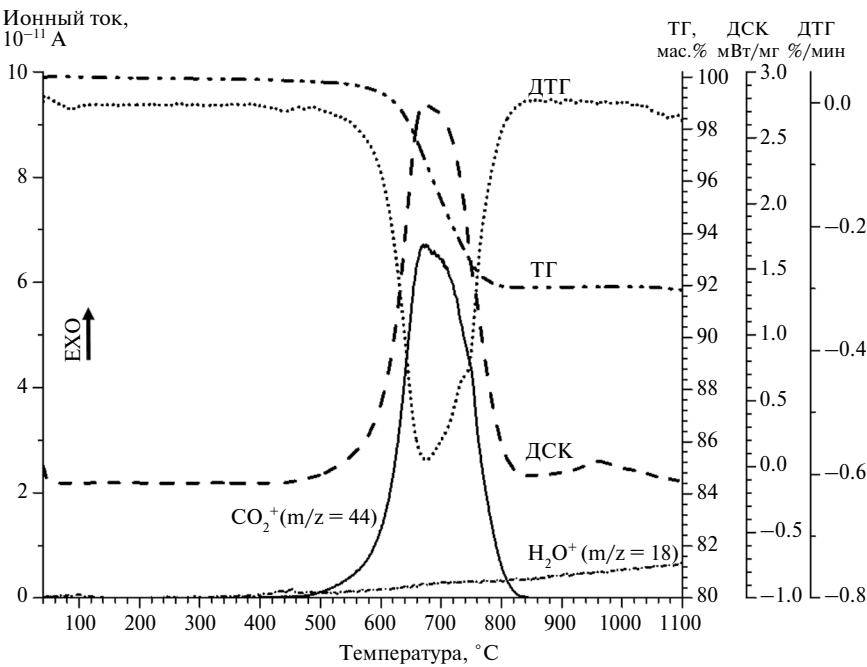


Рис. 3. Кривые ДСК–ТГ–ДТГ–МС процессов термического превращения для немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер.

диапазоне размеров свидетельствует об однородности фракции (рис. 1). Примерно 1/4 части фракции — это частицы диаметром менее 10 мкм, относящиеся к экологически опасным взвешенным веществам РМ₁₀.

Из СЭМ-снимка видно, что абсолютное большинство частиц имеет сферическую форму с гладкой поверхностью, за исключением частиц недожога угловатой формы (рис. 2). Малый размер частиц морфологически однородной зольной фракции предоставляет возможность исключить энергоемкую стадию размолла, традиционно применяемую в керамическом производстве, и тем самым предотвратить разрушение микросфер.

В свою очередь, сохраненная целостность частиц сферической формы обеспечивает однородность и плотность упаковки при компактировании порошковых образцов.

Основными компонентами химического состава узкой фракции, определенного методами химического анализа с минимальными ошибками, являются SiO₂ и Al₂O₃, суммарное содержание которых достигает 82 мас. %. Фазовый состав включает 91 мас. % рентгеноаморфной стеклофазы алюмосиликатного состава, из кристаллических фаз идентифицированы муллит и кварц, на уровне примесей присутствуют гематит и кальцит (табл. 1).

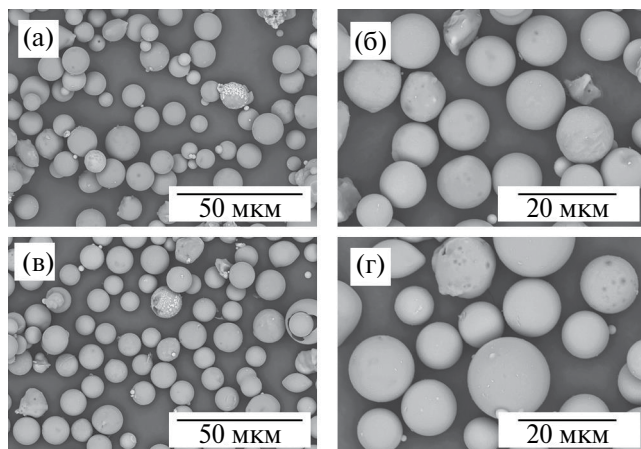


Рис. 4. СЭМ изображения модифицированной немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер после отжига от несгоревшего углерода (а, б) и кислотной обработки (в, г).

Синхронный термический анализ узкой фракции дисперсных микросфер показал (рис. 3), что в диапазоне температур 40–1100°C в образце протекают следующие термохимические превращения. Экзотермический пик на кривой ДСК при 672°C сопровождается падением массы и выделением CO_2 , что обусловлено процессом горения угольного недожога. Наблюдаемая потеря массы в области температур 602–797°C сопоставима со значением п.п.п., определенным по данным химического анализа узкой фракции (табл. 1). Второй эффект в

диапазоне температур 910–986°C с основным максимумом при 962°C отвечает процессу кристаллизации муллита из алюмосиликатной стеклофазы. При температуре более 1030°C начинается эндотермический процесс разложения примесного ангидрита $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + 0.5 \text{O}_2$, который сопровождается выделением осколка SO^+ с $m/z = 48$).

Эксперименты по получению керамических мембран на основе узкой фракции дисперсных микросфер без предварительной модификации показали, что выгорание сопровождается выделением сернистого газа. Рост интенсивности молекулярного иона SO_2^+ с $m/z = 64$ и его частиц угольного недожога в процессе обжига сформированных образцов приводит к формированию внутренних полостей и снижению прочности мембран. Наличие в составе микросфер катионов щелочных металлов и железа, являющихся традиционными плавнями, способствуют образованию при обжиге легкоплавких соединений, следствием чего является снижение пористости керамических материалов за счет образования при плавлении монолитных образцов. Эти катионы также могут выщелачиваться в процессе эксплуатации подложек.

Для предотвращения указанных недостатков и стабилизации химического состава зольного сырья перед формированием керамических мембран узкая фракция дисперсных микросфер была подвергнута модификации, включающей отжиг от несгоревшего углерода и кислотную обработку. На СЭМ-снимках модифицированных образцов (рис. 4) видно,

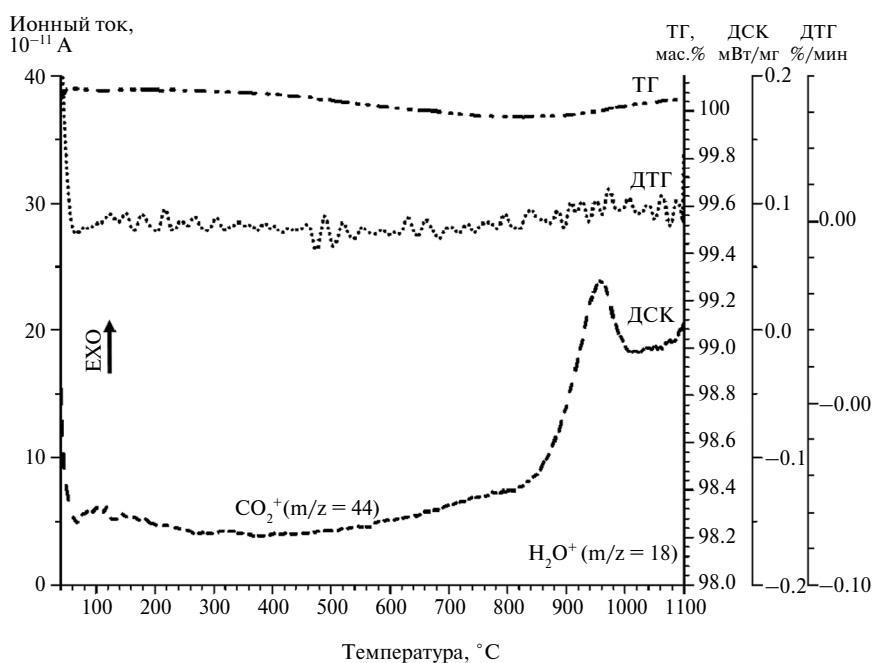


Рис. 5. Кривые ДСК–ТГ–ДТГ процессов термического превращения для модифицированной немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер после отжига от несгоревшего углерода и кислотной обработки.

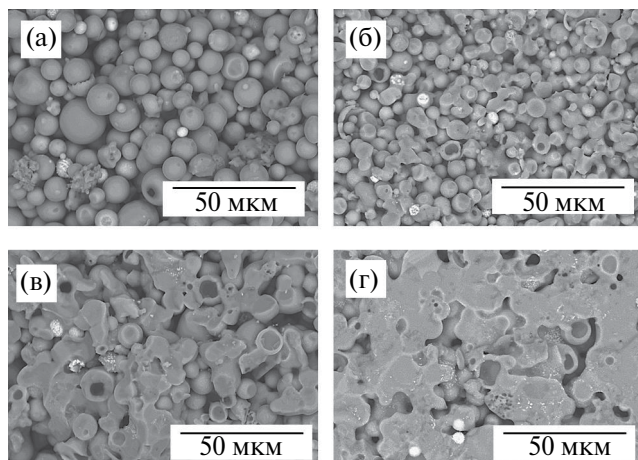


Рис. 6. СЭМ изображения среза образцов керамических подложек, полученных на основе модифицированной узкой фракции дисперсных микросфер при различных температурах спекания: а – 1000, б – 1050, в – 1100, г – 1150°C.

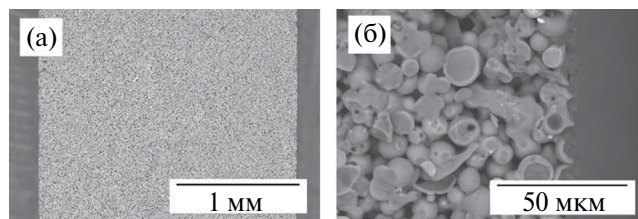


Рис. 7. СЭМ изображения поперечного среза подложки (а) и среза подложки вблизи поверхности (б). Температура спекания 1100°C.

что частицы недожога угловатой формы, характерные для исходной фракции (рис. 2), отсутствуют. Синхронный термический анализ показал (рис. 5), что пик горения углерода исчезает, наблюдается характерный эффект кристаллизации фазы муллита в диапазоне температур 879–987°C с основным максимумом при 958°C и начало кристаллизации фазы кристобалита при температуре 1050°C. По данным количественного РФА, после температурной обработки узкой фракции дисперсных микросфер при 1100°C доля муллита увеличилась до 18,7, кварца – до 5,6, гематита – 1,3 мас. %, исчезла фаза кальцита, образовались фазы кристобалита и анортита в количестве 2,3 и 5,3 мас. % соответственно, при этом доля стеклофазы снизилась до 66,8 мас. %.

Методом СЭМ-ЭДС установлено, что в результате кислотной обработки узкой фракции дисперсных микросфер наблюдается снижение содержания оксидов железа ~ в 2,5 раза, магния ~ в 2 раза, а кальция ~ в 4 раза. Это позволило увеличить температуру спекания сформованных образцов до 1100 и 1150°C без заметного плавления и существенной потери пористости, а также предотвратить выщелачивание этих катионов в процессе дальнейшей эксплуатации подложек.

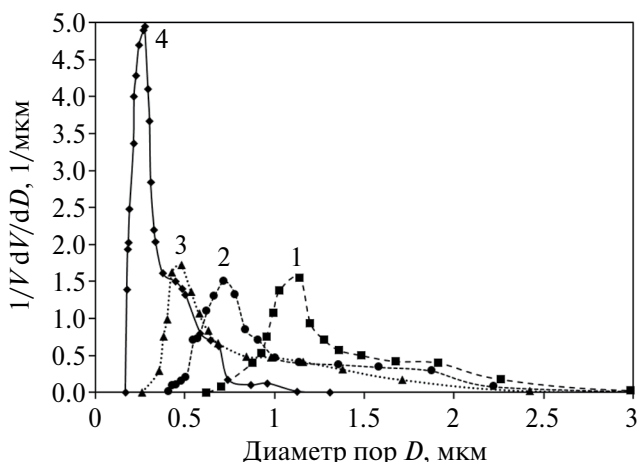


Рис. 8. Распределение пор по размерам для образцов подложек, полученных при различных температурах спекания: 1 – 1000, 2 – 1050, 3 – 1100, 4 – 1150°C.

Основные характеристики полученных керамических подложек приведены в табл. 2. СЭМ изображения срезов образцов керамических мембран представлены на рис. 6. Установлено, что с увеличением температуры обжига заметно уменьшается объем образцов, что подтверждается численно коэффициентами спекания. При этом кажущаяся плотность образцов увеличивается. С увеличением плотности наблюдается уменьшение пористости с 40 до 24 % и существенное увеличение прочности с 9,5 до 159 МПа. СЭМ изображения поперечного среза подложки свидетельствуют, что она является однородной, без трещин и внутренних полостей (рис. 7а), а шероховатость поверхности составляет порядка 5 мкм (рис. 7б).

На рис. 8 представлены распределения пор по размерам для образцов из табл. 2. Как видно, увеличение температуры спекания приводит к смещению максимума функции распределения в сторону меньшего размера пор, при этом средний размер пор также уменьшается с 1,60 до 0,34 мкм (табл. 2). Это объясняется тем, что при повышении температуры спекания происходит размягчение дисперсных микросфер с образованием более развитой поверхности контакта между ними.

Зависимость потока воды от приложенной разности давлений в диапазоне от 1 до 3 бар показана на рис. 9а, б, а соответствующие значения жидкостной проницаемости приведены в табл. 2. С увеличением температуры спекания с 1000 до 1050°C происходит значительное падение проницаемости с 1210 до 310 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹, при этом при дальнейшем увеличении температуры падение проницаемости выражено гораздо слабее. По-видимому, высокая проницаемость образца, полученного при температуре спекания 1000°C связана с наличием микротрещин в нем. Косвенно об этом свидетельствует то, что его механическая прочность в 4,3 раза меньше

Таблица 2. Основные характеристики керамических подложек на основе модифицированной узкой фракции дисперсных микросфер

Показатель	Температура спекания, °С			
	1000	1050	1100	1150
Коэффициент спекания	0.84	0.76	0.68	0.64
Кажущаяся плотность, г/см ³	1.35	1.60	1.63	1.89
Открытая пористость, %	40	33	31	24
Предел прочности при сжатии, МПа	9.5	41	98	159
Минимальный размер пор, мкм	0.56	0.40	0.32	0.18
Средний размер пор, мкм	1.60	1.33	0.92	0.34
Максимальный размер пор, мкм	3.80	3.17	2.71	1.12
Жидкостная проницаемость, л м ⁻² ч ⁻¹ бар ⁻¹	1210	310	240	170

прочности образца, полученного при 1050°С, и более чем на порядок меньше прочности образца, соответствующего температуре спекания 1150°С. Зависимость потока воды от времени для последнего

Таблица 3. Характеристики материалов, использованных в фильтрационных экспериментах

Материал	Распределение частиц по размеру, мкм				
	d_{cp}	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{99}
Микросферы летучей золы	2.5	0.8	2.0	4.8	8.3
Микрокремнезем	1.9	0.4	1.4	4.2	8.0

образца представлена на рис. 9в. Как видно, после резкого падения потока на начальном этапе происходит его стабилизация с течением времени. Аналогичная зависимость для керамических мембран наблюдалась ранее в ряде работ [15, 45, 46] и связана с изменением свойств поверхности пор при контакте с водой. В частности, авторы работы [45] связывают это с образованием водородных связей между полярными поверхностными группами стеклофазы и молекулами воды в пристеночном слое. В результате данного процесса происходит увеличение вязкого трения, что приводит к наблюдаемому падению потока.

В работе были проведены эксперименты по микрофильтрации водных суспензий через синтезированные керамические подложки (мембраны). Использовались суспензии на основе фракций дисперсных микросфер и микрокремнезема (200 мг/л), характеристики которых представлены в табл. 3. Зависимости потока и коэффициента задержания

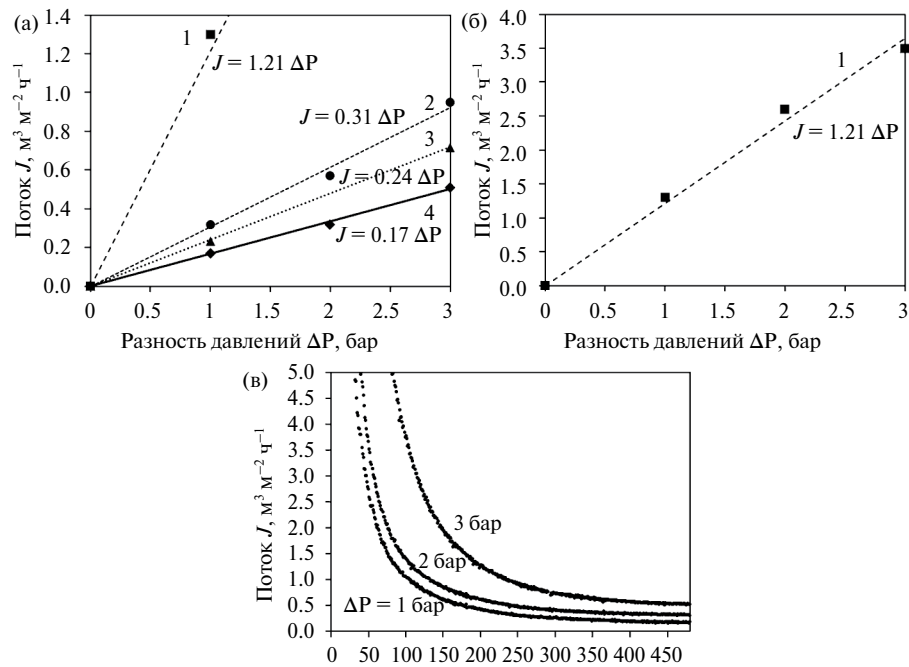


Рис. 9. Зависимость потока воды от разности давлений для образцов подложек, полученных при различных температурах спекания: 1 – 1000, 2 – 1050, 3 – 1100, 4 – 1150°С (а, б). Зависимость потока воды от времени для мембраны, полученной при 1150°С (в).

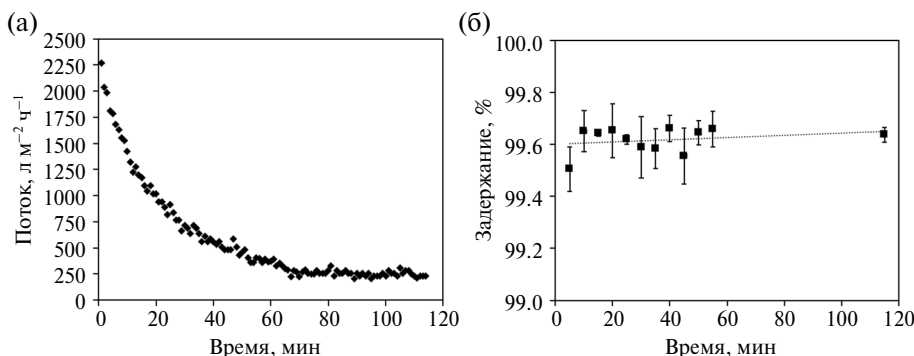


Рис. 10. Зависимость потока (а) и задержания (б) от времени при фильтрации водной суспензии дисперсных микросфер летучей золы через подложку, полученную при температуре спекания 1150°C.

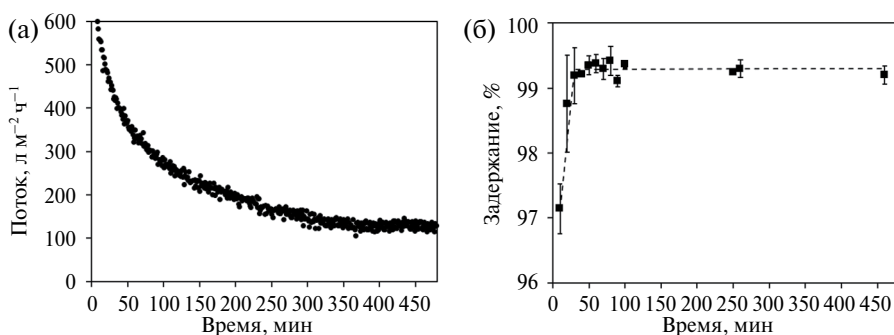


Рис. 11. Зависимость потока (а) и задержания (б) от времени при фильтрации водной суспензии микрокремнезема через подложку, полученную при температуре спекания 1150°C.

от времени для суспензии микросфер показаны на рис. 10. Коэффициент задержания составляет около 99.6% и практически не изменяется со временем (представлены средние значения задержания и стандартные отклонения по результатам 3 экспериментов). Наблюдается существенное уменьшение потока через мембрану с течением времени (примерно в 10 раз за 110 мин), при этом стационарное значение потока составляет около 229 л м⁻² ч⁻¹ при разности давлений 3 бар. При фильтрации водной суспензии микрокремнезема задержание вначале составляет 97.1 %, однако достаточно быстро возрастает до 99.3% (рис. 11). По-видимому, это связано с образованием слоя частиц на поверхности мембраны. Здесь также наблюдается снижение потока с течением времени, при этом его величина в установившемся состоянии составляет 128 л м⁻² ч⁻¹ при разности давлений 3 бар.

Заметим, что величины потока при фильтрации суспензий значительно меньше по сравнению с величиной потока для чистой воды (510 л м⁻² ч⁻¹) при той же разности давлений (рис. 9а).

В табл. 4 представлено сравнение подложек, полученных в данной работе (1), с материалами, полученными в работах других авторов, в разрезе следующих характеристик: средний размер пор, открытая пористость, жидкостная проницаемость, прочность

на сжатие/изгиб, температура спекания. Наиболее близкие по характеристикам мембраны были получены на основе цеолитов летучих зол (2), а также летучей золы с добавлением каолина (3). Добавление муллитовых волокон или частиц оксида алюминия с размерами в диапазоне 1–60 мкм к исходному порошковому материалу позволило получить мембраны с повышенной проницаемостью (4). Высокая проницаемость мембран из летучей золы с добавлением каолина или боксита по сравнению с данной работой обусловлена более крупным размером пор (5, 6). Следует заметить, что в рамках наиболее простой модели на основе формулы Пуазейля проницаемость пропорциональна квадрату среднего размера пор [1]. Образцы мембран из различных типов глины дают сравнимые значения проницаемости с учетом поправки на размер пор (7–10). Следует отметить мембраны на основе перлита (11) с высокой пористостью (52%) и достаточно большим значением проницаемости (1433 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹) для среднего размера пор 1.7 мкм. В то же время, мембраны из перлита со значительно большим размером пор (6.64 мкм) демонстрируют незначительное увеличение проницаемости (12).

Проведенный анализ показывает, полученные в данной работе подложки демонстрируют сравнимые характеристики по отношению к образцам подложек/мембран, описанным в литературе.

Таблица 4. Физико-технические характеристики керамических подложек, полученных в данной работе (1) и других работах (2–12)

№	Материал подложки	$d_{\text{ср}}$, мкм	Открытая пористость, %	Проницаемость, л м ⁻² ч ⁻¹ бар ⁻¹	Прочность на изгиб / на сжатие, МПа	Температура спекания, °С
1	Дисперсные микросферы летучих зол (данная работа)	0.34–1.60	24–40	170–1210	9.5–159*	1000–1150
2	Ценосферы летучих зол [47]	0.28–0.90	33–41	886–2031	8.6	1200
3	Летучая зола, каолин, доломит [48]	0.62	46.3	468	49.4	1000
4	Летучая зола, муллит [49, 50]	1–2	26.3	8298	25.1	1100
5	Летучая зола, каолин [51]	2.49	37.4	6019	16.9	900
6	Летучая зола, боксит [52]	3.4	29	5360	69.6	1300
7	Тунисская глина [53]	1.04	38	245	19	1000
8	Бентонитовая глина [20]	1.7	—	525	24	1000
9	Бентонитовая глина [54]	1.8	34	725	14.6	950
10	Глина / СаСО ₃ [55]	3.4	52	1300	—	1250
11	Перлит [18]	1.70	52.1	1433	21.7	950
12	Перлит [16, 17]	6.64	41.8	1797	1.2	1000

* Указана прочность на сжатие

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика получения керамических подложек на основе узкой фракции дисперсных микросфер летучих зол ($d_{\text{ср}} = 8\text{--}22$ мкм). С целью стабилизации химического состава микросфер проводился отжиг частиц несгоревшего углерода и кислотная обработка для удаления выщелачиваемых катионов (железа, магния, кальция). Для компактирования

порошкового материала использовано холодное статическое одноосное прессование с последующим высокотемпературным обжигом. Установлено, что повышение температуры спекания с 1000 до 1150°С приводит к снижению открытой пористости с 40 % до 24 %, уменьшению открытой пористости с 1.64 до 0.34 мкм, а также увеличению предела прочности на сжатие с 9.5 до 159 МПа. Полученные подложки характеризуются значениями жидкостной

проницаемости 1210, 310, 240, 170 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹ при температурах спекания 1000, 1050, 1100 и 1150°C соответственно. Эксперименты по фильтрации водных суспензий дисперсных микросфер ($d_{\text{ср}} = 2.5$ мкм) и микрокремнезема ($d_{\text{ср}} = 1.9$ мкм) через подложку с температурой спекания 1150°C показали задержание близкое к 100 % и проницаемость в установившемся режиме 76.3 и 42.7 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹ соответственно.

Полученные подложки могут быть использованы в качестве основы при создании микро-, ультра- и нанофильтрационных мембран, в том числе с электропроводящими селективными слоями [56–58]. Применение техногенных зольных отходов в производстве мембранных материалов будет способствовать снижению эмиссии дисперсных микрочастиц в окружающую среду и создаст предпосылки для разработки технологий комплексной переработки отходов тепловой энергетики.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-19-00269 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Аэродинамическое разделение летучих зол было выполнено в Институте химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strathmann H.* Introduction to membrane science and technology. Wiley–VCH, Weinheim. Germany. 2011.
2. *Baker R.W.* Membrane technology and applications. England: John Wiley & Sons, Chichester. 2004. 538 p.
3. *Warsinger D.M., Chakraborty S., et al.* A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. Progress in Polymer Science, 2018. V. 81, P. 209–237.
4. *Li K.* Ceramic membranes for separation and reaction. John Wiley & Sons, Chichester, England, 2007.
5. *Arumugham T., Kaleekkal N.J., Gopal S., Nambikkattu J., K.R., Aboulella A.M., Wickramasinghe S.R., Banat F.* Recent developments in porous ceramic membranes for wastewater treatment and desalination: a review. J. Environmental Management, 2021. V. 293, 112925.
6. *Gitis V., Rothenberg G.* Ceramic membranes: new opportunities and practical applications. Wiley–VCH, Weinheim, Germany, 2016.
7. *Abdullayev A., Bekheet M.F., Hanaor D.A.H., Gurlo A.* Materials and applications for low-cost ceramic membranes. Membranes 2019, 9, 105.
8. *Almandoz M.C., Pagliero C.L., Ochoa N.A., Marchese J.* Composite ceramic membranes from natural alumino silicates for microfiltration applications. Ceramics International, 2015. V. 41. P. 5621–5633.
9. *Гармаш И.П., Крючков Ю.Н., Павликов В.Н.* Керамические мембраны для ультра- и нанофильтрации // Стекло и керамика, 1995. Т. 6. С. 19–22.
10. *Benfer S., Arki P., Tomandl G.* Ceramic membranes for filtration applications – preparation and characterization. Adv. Eng. Materials, 2004. V. 6 (7), P. 495–500.
11. *Каграманов Г.Г., Назаров В.В., Лукин Е.С., Першикова Е.М.* Микрофильтрационные мембраны с селективным слоем на основе диоксида циркония. Стекло и керамика. 2001. Т. 74, № 7. С.
12. *Иванец А.И., Агабеков В.Е.* Микрофильтрационные керамические мембраны на основе природного диоксида кремния. Мембраны и мембранные технологии, 2017. Т. 7, № 1. С. 3–13.
13. *Иванец А.И.* Получение микрофильтрационных керамических мембран. Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2021. Т. 57, № 1. С. 25–32.
14. *Ратько А.И., Иванец А.И., Сахар И.О., Д.Ю., Торопова В.В., Радкевич А.В.* Задерживающая способность керамических нанофильтрационных мембран по отношению к ионам трехвалентного железа // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2012. Т. 48, № 5. С. 470–473.
15. *Ivanets A.I., Azarova T.A., Agabekov V.E. et al.* Preparation and properties of microfiltration membranes based on natural crystalline SiO₂. Ceramics International, 2014. V. 40. P. 12343–12351.
16. *Majouli A., Younssi S.A., Tahiri S., Albizane A., Loukili H., Belhaj M.* Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. Desalination, 2011. V. 277, P. 61–66.
17. *Majouli A., Tahiri S., Younssi S.A., Loukili H., Albizane A.* Elaboration of new tubular ceramic membrane from local Moroccan Perlite for microfiltration process. Application to treatment of industrial wastewaters. Ceramics International, 2012. V. 38, P. 4295–4303.
18. *Saja S., Bouazizi A., Achiou B., Ouammou M., Albizane A., Bennazha J., Younssi A.* Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater. Journal of environmental chemical engineering. 2018. V. 6. №1. P. 451–458.
19. *Фадеева Н.П., Павлов М.В., Харченко И.А., Силунин М.М., Шабанова К.А., Павлов В.Ф., Рыжков И.И.* Высокопрочные керамические подложки на основе перлита и пеносиликатов для фильтрационных мембран. Мембраны и мембранные технологии, 2022. Т. 12, № 3, с. 192–199.
20. *Chihi R., Blidi I., Trabelsi-Ayadi M., F.* Elaboration and characterization of a low-cost porous ceramic support from natural Tunisian bentonite clay. C. R. Chimie, 2019. V. 22, P. 188–197.
21. *Meghnani R., Kumar M., Pugazhenth G., Dhakshinamoorthy V.* Synthesis of ceramic membrane using inexpensive precursors and evaluation of its biocompatibility for hemofiltration application. Separation and Purification Technology, 2021. V. 256, 117814.

22. Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 2015, V. 141, P. 105–121.
23. Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010. V. 36 (3), 327–363.
24. Blissett R.S., Rowson N.A. A review of the multi-component utilization of coal fly ash. *Fuel*, 2012. V. 97, P. 1–23.
25. Moreno N., Querol X., Andrés J.M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 2005, Vol. 84 (11), P. 1351–1363.
26. Thangavel P., Park D., Lee Y.C. Recent insights into particulate matter (PM_{2.5}) – mediated toxicity in humans: An overview. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2022, V. 19, 7511.
27. Wang S., Zhang C., Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: A brief review. *Journal of Materials Science and Technology*, 2014. V. 30 (12), P. 1208–1212.
28. Choo T.F., Mohd Salleh M.A., Kok K.Y., Matatori K.A., Abdul Rashid S. A Study on the utilization of coal fly ash derived grog in clay ceramics. *Materials*, 2020. V. 13, 5218.
29. Wei Z., Hou J., Zhu Z. High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports. *Journal of Alloys and Compounds* 2016. V. 683, P. 474–480.
30. Huang J., Chen H., Yang J., Zhou T., Zhang H. Effects of particle size on microstructure and mechanical strength of a fly ash based ceramic membrane. *Ceramics International*, 2023. V. 49. P. 15655–15664.
31. Fang J., Qin G., Wei W., Zhao X. Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash. *Separation and Purification Technology*, 2011. V. 80, P. 585–591.
32. Fang J., Qin G., Wei W., Zhao X., Jiang L. Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion. *Desalination*, 2013. V. 311, P. 113–126.
33. Zou D., Chen X., Drioli E., Qiu M., Fan Y. Facile mixing process to fabricate fly-ash-enhanced alumina-based membrane supports for industrial microfiltration applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, V. 58. 8712–8723.
34. Kushnerova O.A., Akimochkina G.V., Fomenko E.V., Rabchevskii E.V., Anshits A.G. Single-stage aerodynamic separation of fly ash produced after pulverized combustion of coal from the Ekibastuz basin. *Solid Fuel Chemistry*, 2018. V. 52, P. 188–200.
35. Fomenko E.V., Anshits N.N., Kushnerova O.A., Akimochkina G.V., Kukhtetskiy S.V., Anshits A.G. Separation of nonmagnetic fine narrow fractions of PM₁₀ from coal fly ash and their characteristics and mineral precursors. *Energy Fuels*, 2019. V. 33 (4), P. 3584–3593.
36. ГОСТ 5382-2019 Цементы и материалы цементного производства. М., 2019.
37. Fomenko E., Anshits N., Solovyov L., Mikhaylova O.A., Anshits A.G. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of kuznetsk coal. *Energy Fuels* 2013, V. 27, P. 5440–5448.
38. DIN 51007-2019. Thermal analysis – Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) – General Principles.
39. ГОСТ Р 55661-2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности. М., 2014.
40. Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A., Knyazev Y.V., Semenov S.V., Bayukov O.A., Anshits A.G. Magnetic fractions of PM_{2.5}, PM_{2.5}–10, and PM₁₀ from coal fly ash as environmental pollutants. *ACS Omega*, 2021. V. 6 (30), P. 20076–20085.
41. Glass S.J., Ewsuk K.G. Ceramic Powder Compaction. *MRS Bulletin*, 1997. V. 22 (12), P. 24–28.
42. ГОСТ 7025-91. Кирпич и камни керамические и силикатные. М., 2006.
43. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М., 2014.
44. ГОСТ Р 57606-2017 Композиты керамические. Метод испытания на сжатие при нормальной температуре.
45. Zhou W., Zhang L., Wu P., Cai Y., Zhao X., Yao C. Study on permeability stability of sand-based microporous ceramic filter membrane. *Materials* 2019, V. 12, 2161.
46. Esham M.I.M., Ahmad A.L., Othman M.H.D. Fabrication, optimization, and performance of a TiO₂ coated bentonite membrane for produced water treatment: effect of grafting time. *Membranes*, 2021. V. 11, 739.
47. Zhou W., Zhang L., Wu P., Liu Y., Cai Y., Zhao X. An effective method for improving the permeation flux of a ceramic membrane: Single-matrix spherical ceramic membrane. *J. Hazardous Materials*, 2020. V. 400, 123183.
48. Malik N., Bulasara V.K., Basu S. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures. *Ceramics International*, 2020. V. 46, P. 6889–6898.
49. Zou D., Qiu M., Chen X., Drioli E., Fan Y. One step co-sintering process for low-cost fly ash based ceramic microfiltration membrane in oil-in-water emulsion treatment. *Separation and Purification Technology*, 2019. V. 210, P. 511–520.
50. Zou D., Fan W., Xu J., Drioli E., Chen X., Qiu M., Fan Y. One-step engineering of low-cost kaolin/fly ash ceramic membranes for efficient separation

- of oil-water emulsions. *J. Membrane Science*, 2021. V. 621, 118954.
51. Agarwal A., Samanta A., Nandi B.K., Mandal A. Synthesis, characterization and performance studies of kaolin-fly ash-based membranes for microfiltration of oily waste water. *J. Petroleum Science and Engineering*, 2020. V. 194, 107475.
 52. Fan W., Zou D., Xu J., Chen X., Qiu M., Fan Y. Enhanced performance of fly ash-based supports for low-cost ceramic membranes with the addition of bauxite. *Membranes*, 2021, V. 11, 711.
 53. Fakhfakh S., Baklouti S., Baklouti S., Bouaziz J. Elaboration and characterisation of low cost ceramic support membrane. *Advances in Applied Ceramics* 2010, V. 109 (1), P. 31–38.
 54. Bouazizi A., Breida M., Karim A., Achiou B., Ouammou M., Calvao J.I., Aaddane A., Khiat K., Alami Younssi S. Development of a new TiO₂ ultrafiltration membrane on flat ceramic support made from natural bentonite and micronized phosphate and applied for dye removal. *Ceram. Int.*, 2017. V. 43 (1), P. 1479–1487.
 55. Bouzerara F., Harabi A., Ghouli B., Medjemet N., Boudaira B., Condom S. Elaboration and properties of zirconia microfiltration membranes. *Procedia Eng.*, 2012. V. 33, P. 278–284.
 56. Лебедев Д.В., Шиверский А.В., Симунин М.М., Солодовниченко В.С., Парфенов В.А., Быканова В.В., Хартов С.В., Рыжков И.И. Синтез мембран на основе нановолокон оксида алюминия и исследование их ионной селективности // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 86–98.
 57. Лебедев Д.В., Солодовниченко В.С., Симунин М.М., Рыжков И.И. Влияние электрического поля на транспорт ионов в нанопористых мембранах с проводящей поверхностью // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 3. С. 157–165.
 58. Ryzhkov I.I., Shchurkina M.A., Mikhlin E.V., Simunin M.M., Nemtsev I.V. Switchable ionic selectivity of membranes with electrically conductive surface: Theory and experiment // *Electrochimica Acta*, 2021. V. 375, 137970.

Ceramic Substrates for Filtration Membranes Based on the Dispersed Fly Ash Microspheres

E. V. Fomenko¹, G. V. Akimochkina¹, A. G. Anshits¹, N. P. Fadeeva^{1, 2}, I. A. Kharchenko², E. V. Elsuf'ev^{2, 3}, K. A. Shabanova⁴, A. A. Maksimova^{2, 3}, I. I. Ryzhkov^{2, 3}

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Akademgorodok 50, bld. 24, Krasnoyarsk, 660036 Russia

² Institute of Computational Modelling SB RAS, Akademgorodok 50, bld. 44, Krasnoyarsk, 660036 Russia

³ Siberian Federal University, Svobodny ave., 79, Krasnoyarsk, 660041 Russia

⁴ Kirensky Institute of Physics SB RAS, Akademgorodok 50, bld. 38, Krasnoyarsk, 660036 Russia

e-mail: rii@icm.krasn.ru

A technique has been proposed for producing ceramic substrates for filtration membranes based on a narrow fraction of dispersed fly ash microspheres using cold uniaxial pressing followed by high-temperature sintering. It is shown that increasing the sintering temperature from 1000 to 1150°C leads to a decrease in open porosity from 40 to 24%, a decrease in the average pore size from 1.60 to 0.34 µm, and an increase in the compressive strength from 9.5 to 159 MPa. The obtained substrates are characterized by liquid permeability values of 1210, 310, 240, 170 l m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ for sintering temperatures of 1000, 1050, 1100, 1150°C, respectively. Experiments on filtration of aqueous suspensions of dispersed microspheres ($d_{av} = 2.5$ µm) and microsilica ($d_{av} = 1.9$ µm) through a substrate with a sintering temperature of 1150°C showed the rejection close to 100%. The proposed methodology for using ash waste in the production of membrane materials contributes to the development of technologies for the integrated processing of thermal energy waste.

Keywords: dispersed microspheres, fly ash, ceramic materials, filtration membranes