

煤气化残渣基多孔陶瓷的制备研究

赵永彬¹, 吴海骏², 张学斌², 刘洪刚³, 井云环³, 袁伟³

(1. 北京低碳清洁能源研究所 先进材料研发中心, 北京 102209; 2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009;
3. 神华宁煤集团 煤炭化学工业公司研发中心, 宁夏 银川 750411)

摘要:为拓展煤气化残渣综合利用途径, 提高煤气化渣的附加值, 以工业固体废弃物煤气化残渣为主要原料, 采用模压成型工艺, 在较低温度下烧结制备了煤气化残渣基多孔陶瓷, 着重研究了不同烧结温度对多孔陶瓷的机械性能、物相结构、孔隙率以及 N_2 通量的影响。结果表明, 多孔陶瓷烧结物相主要以莫来石相和石英相为主, 反应烧结是主要的烧结过程机制。烧结温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时, 煤气化残渣基多孔陶瓷性能最优, 孔隙率为 49.2% , 平均孔径为 $5.96\ \mu\text{m}$, $0.01\ \text{MPa}$ 压力下平均 N_2 通量达到 $2\ 452.6\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 抗弯强度达到 $8.96\ \text{MPa}$ 。制备的煤气化残渣基多孔陶瓷具有高强度、高通量以及低成本的优异性能, 有望用于高温气体过滤以及污水处理, 解决煤气化残渣的环境污染问题。

关键词:煤气化; 气化渣; 多孔陶瓷; 过滤

中图分类号: TQ546 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2016)05-0007-05

Fabrication of porous ceramic from coal gasification residual

ZHAO Yongbin¹, WU Haijun², ZHANG Xuebin², LIU Honggang³, JING Yunhuan³, YUAN Wei³

(1. Advance Materials Research and Development Center, National Institute of Clean and Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China;
2. College of Materials Science and Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3. Research and Development Center of Coal Chemical Company, Shenhua Ningxia Coal Group, Yinchuan 750411, China)

Abstract: In order to make full use of coal gasification residual, a kind of porous ceramic was prepared using coal gasification residual as raw material with pressure molding at lower temperature. The influence of sintering temperature on mechanical properties, phase structure, porosity, and N_2 -gas permeability of porous ceramics were investigated. The results showed that, mullite phase and quartz phase were the main phases of porous ceramic. When the sintering temperature was $1\ 100\ ^\circ\text{C}$, the properties of porous ceramic were the best. The porosity and average pore size of porous ceramics were 49.2% and $5.96\ \mu\text{m}$. The N_2 permeability was $2\ 452.6\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ under $0.01\ \text{MPa}$, the bending strength was $8.96\ \text{MPa}$. The technology was expected to be used for high temperature gas filtration and sewage treatment, and to solve the pollution of coal gasification residue.

Key words: coal gasification; gasification residual; porous ceramic; filtration

0 引言

多孔陶瓷膜作为新型分离介质, 具有耐高温、耐化学侵蚀、机械强度高、抗微生物能力强、渗透通量大、可清洗性强、孔径分布窄、使用寿命长等特点, 可

有效弥补有机高分子过滤膜的不足, 近年来获得飞速发展^[1]。由于目前产业化的氧化铝、氧化锆等基质多孔陶瓷膜的原料价格昂贵, 烧结温度较高, 导致其生产成本居高不下, 仅在制药、食品、饮料等高端领域取得初步应用^[2-3]。然而, 在废水处理, 特别是

收稿日期: 2016-04-27; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.002

基金项目: 人社部高层次留学回国人才资助计划(2013年); 神华集团科技创新资助项目(SHJT-12-48); 北京低碳清洁能源研究所所长基金资助项目(CF9300130009)

作者简介: 赵永彬(1976—), 男, 河北保定人, 高级工程师, 博士, 从事工业固体废弃物资源化利用的研究工作。E-mail: zhaoyongbin1976@163.com

引用格式: 赵永彬, 吴海骏, 张学斌, 等. 煤气化残渣基多孔陶瓷的制备研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(5): 7-11.

ZHAO Yongbin, WU Haijun, ZHANG Xuebin, et al. Fabrication of porous ceramic from coal gasification residual[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5): 7-11.

工业废水处理领域,由于行业本身的利润率低且日处理量大,现有价格昂贵的商业陶瓷膜无法应用。煤气化残渣是煤气化过程中在一定温度和压力下煤中可燃部分转化为可燃气体后,煤中灰分以废渣形式排出的工业固体废弃物^[4-7]。随着我国煤化工产业的迅速发展,煤气化残渣排放量急剧增加,以神华宁煤集团为例,2015年气化渣产量为112万t,预估2017年达到220万t,因此,煤气化残渣利用必将成为我国乃至世界急需解决的难题。Wagner等^[8]和Matjie等^[9]着重研究了固定床气化渣的未燃烧碳和矿物组成特性。Wu等^[10]探索了德士古气化渣中未燃烧碳的物理化学特性。高旭霞等^[11]也采用热重分析(TGA)、X射线衍射仪(XRD)技术及可燃物含量测定方法对气流床煤气化生成的粗渣和细渣的矿物组成、可燃物含量及反应活性进行分析。目前,鲜见煤气化残渣的综合利用研究报道。Acosta等^[12]利用气化炉

渣(烧失量仅为2.64%)与黏土制备建筑用砖,样品气化炉渣含量达到50%时可制得满足使用要求的建筑用砖。尹洪峰等^[13]采用Texaco气化渣为原料在N₂氛围、1450℃下合成Ca-α-Sialon-SiC复合陶瓷。笔者研究发现粉煤灰的化学成分主要包含SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃等氧化物,与传统制备陶瓷的黏土、偏高岭土等原材料成分相近^[11]。因此,采用煤气化残渣为主要原料制备高性能的多孔陶瓷材料来满足当前废水处理,特别是工业废水中固液分离需求,以期降低传统多孔陶瓷膜材料的生产成本,减少煤气化残渣的环境污染,为煤气化残渣综合利用提供理论基础。

1 试 验

1.1 试验原料

试验原料来自神华宁煤集团气化炉炉渣,气化渣原料的化学成分见表1。

表1 煤气化渣的化学成分
Table 1 Chemical composition of coal gasification residue

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
质量分数/%	50.59	18.44	12.06	8.77	3.27	2.13	1.20	1.18

1.2 样品制备

从煤气化炉排出的气化渣含水量较高且粒度较大,气化渣原料需在烘箱中于105℃干燥48h后,研磨过筛,选取75~150μm煤气化残渣原料。将配比好的气化渣及助剂混合均匀,通过干法球磨2h(球料比2:1),加入黏结剂陈化24h,采用半干法(20~25MPa)压制成圆片(φ20mm×3mm)和条状(5mm×5mm×50mm)样品后,放入干燥箱中于105℃干燥24h,在1000~1200℃高温烧结制备煤气化残渣基多孔陶瓷材料。其中,圆片试样用于测N₂通量和孔径分布,条状试样用于测量抗弯强度和孔隙率。

1.3 试验方法

采用FEI公司Nova Nano SEM 450型场发射扫描电子显微镜观察气化渣的微观形貌。采用日本理学ZSX Primus IIX型X射线荧光光谱仪测试气化渣的化学成分。利用日本理学RINT2000型X射线衍射(XRD)仪对气化渣的矿物学性质进行表征,采用Cu Kα辐射,X射线管压40kV,管流100mA,扫描速率为2(°)/min,步宽0.02°,2θ为

5°~70°连续扫描。
采用Archimede法(GB/T 1966—1996《多孔陶瓷显气孔率、容重试验方法》)测试样品的孔隙率和视密度。按照GB/T 1965—1996《多孔陶瓷弯曲强度试验方法》规定的三点弯曲法测定试样的抗弯强度(跨距30mm,加载速率0.3mm/min)。通过测试不同纯水压下,流经单位面积的纯水流量,计算煤气化残渣基多孔陶瓷的水通量。

2 结果与讨论

2.1 煤气化残渣基多孔陶瓷的物相分析

煤气化残渣基多孔陶瓷在不同温度下烧结3h的XRD衍射图谱如图1所示。笔者前期研究发现煤气化残渣的XRD图谱中在12°~50°区域出现“馒头峰”,尖锐而强烈的衍射峰较少,说明气化渣中主要以非晶态玻璃体为主,矿物组成仅含有少量石英和方解石相,结晶度仅为8.87%^[14]。由图1可知,经过高温烧结后煤气化残渣基多孔陶瓷出现新的衍射特征峰,在2θ=22°出现方石英相,而在2θ=26°左右出现典型的莫来石的衍射峰,说明非晶相

的SiO₂在1 000℃以上开始熔融形成大量液相, SiO₂和Al₂O₃生成莫来石相,并伴随着方石英的生成。随着烧结温度的升高,其物相没有明显变化。因此,其过程反应机理主要来源于高温烧结过程中液相SiO₂的生成有助于莫来石相的形成以及样品的烧结^[15]。

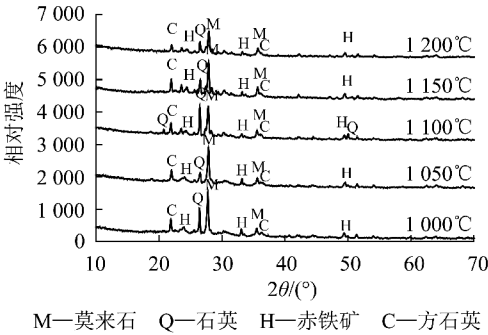


图1 煤气化残渣基多孔陶瓷XRD衍射图谱

Fig. 1 X-ray spectrum of porous ceramic from coal gasification residual

2.2 煤气化残渣基多孔陶瓷的机械性能及孔隙率

不同温度下烧结的煤气化残渣基多孔陶瓷的抗弯强度和孔隙率如图2所示。由于煤气化残渣颗粒较大且内部含有少量残炭,其基体在高温烧结后会因内部残炭和其他可燃部分烧失而出现孔洞,从而导致孔隙率较高。由图2可知,在1 000℃时煤气化残渣基多孔陶瓷的孔隙率可以达到53.4%,但抗弯强度仅为3.5 MPa。随着烧结温度上升到1 100℃,基体内部液相SiO₂增多,有助于莫来石相生成,导致抗弯强度提高到8.96 MPa,但同时液相SiO₂也会填充基体颗粒间的孔隙,造成部分孔洞消失,导致多孔陶瓷的孔隙率下降到49.2%。烧结温度进一步升高到1 150℃时,由于石英向方石英转变,而方石英密度较小,造成试样体积膨胀,材料内部出现微观裂纹,一些闭合的孔隙也可能重新变成开孔,因此,多孔陶瓷的抗弯强度降至5.63 MPa,而孔隙率也提高到52.8%。随着烧结温度继续上升到1 200℃时,由于烧结扩散的加强以及低熔点氧化物体系液相的增多,气化渣颗粒间的烧结颈增大,样品中的小孔逐渐消失,孔隙率急剧下降,同时抗弯强度明显提高,孔隙率和抗弯强度分别为39.2%和13.17 MPa。

2.3 煤气化残渣基多孔陶瓷的微观结构分析

为进一步解释煤气化残渣基多孔陶瓷的机械性

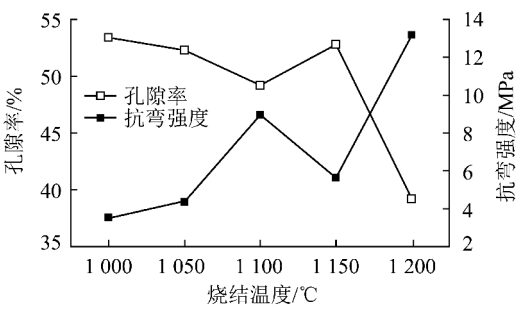


图2 煤气化残渣基多孔陶瓷的抗弯强度和孔隙率

Fig. 2 Bending strength and porosity of porous ceramic from coal gasification residual

能及孔隙率的变化,采用Archimede方法测定其孔径大小及孔径分布(图3),通过扫描电镜分析不同温度下烧结3 h的煤气化残渣基多孔陶瓷的微观形貌(图4)。

由图3可知,多孔陶瓷的孔径大致分布在2~24 μm,呈双峰分布。烧结温度从1 000℃提高至1 100℃时,孔径分布无明显变化,5~15 μm孔径略有增大,平均孔径也从4.54 μm上升到5.96 μm,这是由于液相SiO₂的增多导致直径2.5 μm的微孔开始被填充所致。随着烧结温度进一步提高至1 200℃,孔径分布越来越宽,孔径峰位发生明显红移,尤其是直径2.5 μm的微孔已经完全消失,平均孔径也迅速增大到8.37 μm。孔径增大的原因是随着烧结过程的进行,多孔陶瓷基体中的微孔逐渐被烧实,而几个颗粒间的小孔可能聚集形成较大的孔洞。

由图4可知,1 000和1 050℃下烧结的多孔陶瓷没有明显区别,颗粒间搭接较为松散,颗粒间的边界清晰可辨,同时相对于煤气化残渣原始颗粒,烧结后的颗粒更加圆滑,且表面出现一些因残炭烧尽而留下的细小孔洞(图4a和4b)。温度上升到1 100℃时,气化渣颗粒开始聚集并形成烧结颈,但边缘轮廓依然可见,一些由数个小孔合并成的大孔隙开始出现(图4c)。随着温度继续提高,颗粒间的结合更加紧密,到1 200℃时,由于烧结产生的液相增多,聚集形成的大颗粒不断收缩,使得大孔直径继续变大,原始粉体间的轮廓变得模糊,小孔逐渐被包围形成闭孔,因此小孔数量明显减少(图4d和4e)。故SEM结果与孔径分布结果吻合。

2.4 煤气化残渣基多孔陶瓷的N₂通量测试

不同温度下烧结的煤气化残渣基多孔陶瓷在不同气压下的N₂通量如图5所示。

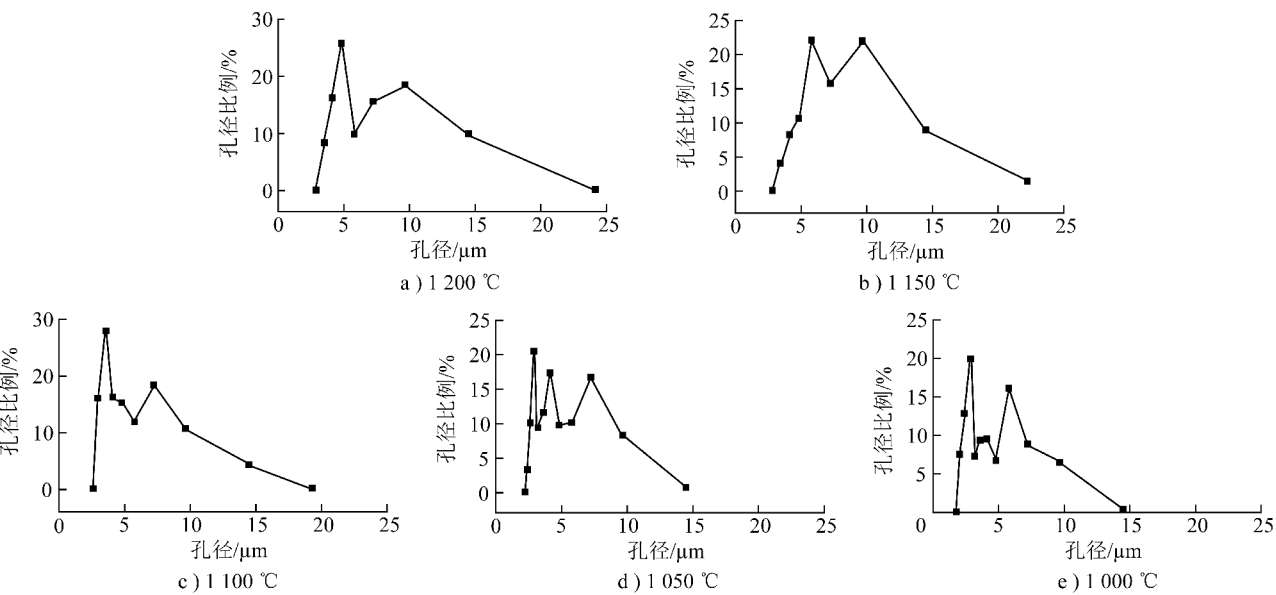


图3 煤气化残渣基多孔陶瓷的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of porous ceramic from coal gasification residual

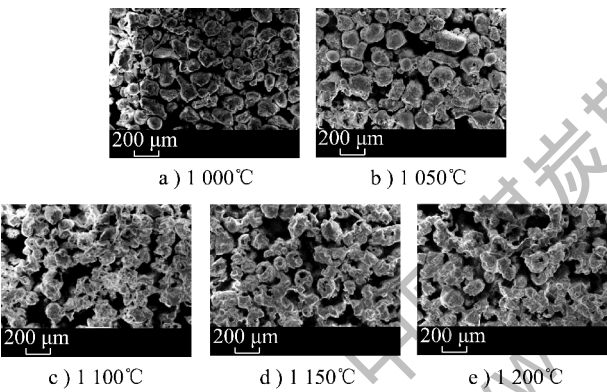


图4 煤气化残渣基多孔陶瓷断面的SEM分析

Fig. 4 SEM images of porous ceramic from coal gasification residual

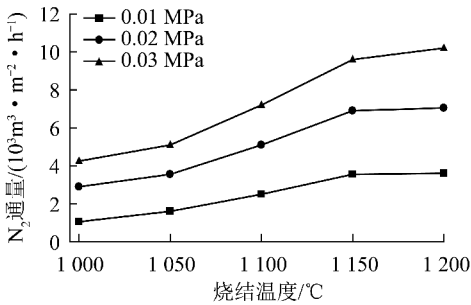


图5 煤气化残渣基多孔陶瓷的N₂ 通量

Fig. 5 Nitrogen gas flux of porous ceramic from coal gasification residual

由图5可以看出,不同烧结温度下的N₂ 通量与气压呈正比关系。烧结温度1 000 °C时,0.01 MPa

压力下多孔陶瓷的N₂ 通量最小,平均N₂ 通量仅为 $883.30 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。随着烧结温度上升到1 150 °C,样品的平均孔径从 $4.54 \mu\text{m}$ 逐步增加到 $7.92 \mu\text{m}$,导致多孔陶瓷的N₂ 通量持续上升,平均N₂ 通量达到 $3 191.7 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。温度上升到1 200 °C时,虽然孔隙率下降较多,但其失去的孔隙主要是相邻的小颗粒间或颗粒中存在的小孔,这些小孔本身对于通量的贡献较小,而随着大孔的继续增大,多孔陶瓷的N₂ 通量略有升高,平均N₂ 通量为 $3 300 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

3 结 论

1) XRD 分析发现经过高温烧结后煤气化残渣基多孔陶瓷在 $2\theta=22^{\circ}$ 出现方石英相,而在 $2\theta=26^{\circ}$ 左右出现典型的莫来石的衍射峰。因此,其过程反应机理主要来源于高温烧结过程中液相 SiO_2 的生成有助于莫来石相的形成以及样品的烧结。

2) 烧结温度为1 000 °C时,煤气化残渣基多孔陶瓷的孔隙率达到53.4%,但抗弯强度仅为3.5 MPa。随着烧结温度上升到1 100 °C,基体内部液相 SiO_2 增多,有助于莫来石相生成,导致抗弯强度提高到8.96 MPa,孔隙率下降到49.2%。烧结温度进一步升高到1 150 °C时,抗弯强度降至5.63 MPa,而孔隙率也提高到52.8%。烧结温度继续上升到1 200 °C时,孔隙率和抗弯强度分别为39.2%和13.17 MPa。

3) 烧结温度为 1 100 ℃ 时, 煤气化残渣基多孔陶瓷的综合性能最优, 孔隙率为 49.2%, 平均孔径为 5.96 μm, 0.01 MPa 压力下平均 N₂ 通量达到 2 452.6 m³/(m²·h)。虽然其平均 N₂ 通量略有下降, 但其抗弯强度达到 8.96 MPa。

参考文献 (References):

[1] 韦亚南, 杨修春, 孙海阔. 有序多孔材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(S2): 10-13.
Wei Ya'nan, Yang Xiuchun, Sun Haikuo. Recent progress on ordered porous materials[J]. Materials Review, 2006, 20(S2): 10-13.

[2] Colombo P. Ceramic foams: fabrication, properties and applications[J]. Key Engineering Materials, 2002(3): 1913-1918.

[3] Bernardo E, Andreola F, Barbieri L, et al. The un-reinforced glass-ceramic, compared with traditional nepheline glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(7): 1886-1891.

[4] 屈利娟. 流化床煤气化技术的研究进展[J]. 煤炭转化, 2007, 30(2): 81-85.
Qu Lijuan. Progress of research in the fluidized bed coal gasification technology[J]. Coal Conversion, 2007, 30(2): 81-85.

[5] 刘洪刚, 刘春萌, 杨 帅, 等. 神华宁煤煤化工基地粉煤灰的资源化利用[J]. 当代化工, 2014, 43(10): 1955-1958.
Liu Honggang, Liu Chunmeng, Yang Shuai, et al. Resource utilization of fly ash from ningdong coal-chemical industrial base of SNCC coal chemical industry Company[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(10): 1955-1958.

[6] 尹洪峰, 汤 云, 任 耘, 等. Texaco 气化炉炉渣基本特性与应用研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(4): 30-33.
Yin Hongfeng, Tang Yun, Ren Yun, et al. Study on the characteristic and application gasification slag from Texaco gasifier[J]. Coal Conversion, 2009, 32(4): 30-33.

[7] 许建良, 代正华, 李巧红, 等. 气流床气化炉内颗粒停留时间分布[J]. 化工学报, 2008, 59(1): 53-57.
Xu Jianliang, Dai Zhenghua, Li Qiaohong, et al. Particle residence time distributions in entrained-flow gasifier[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(1): 53-57.

[8] Wagner N J, Matjie R H, Slaghuis J H, et al. Characterization of unburned carbon present in coarse gasification ash[J]. Fuel, 2008, 87(6): 683-691.

[9] Matjie R H, Van Alphen C. Mineralogical feature of size and density fractions in sasol coal gasification ash, South Afraca and potential by-products[J]. Fuel, 2008, 87(8/9): 1439-1445.

[10] Wu Tao, Gong Mei, Lester E D, et al. Characterization of residual carbon from entrained-bed coal water slurry gasifiers[J]. Fuel, 2007, 86(7/8): 972-982.

[11] 高旭霞, 郭晓镭, 龚 欣. 气流床气化渣的特征[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2009, 35(5): 677-683.
Gao Xuxia, Guo Xiaolei, Gong Xin. Characterization of slag from

entrained-flow coal gasificaion[J]. Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2009, 35(5): 677-683.

- [12] Acosta A, Iglesias I, Aineto M, et al. Utilization of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing[J]. Waste Management, 2002, 22(8): 887-891.
- [13] 尹洪峰, 汤 云, 任 耘, 等. 气化渣合成 Ca-α-Sialon-SiC 复相陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 233-238.
Yin Hongfeng, Tang Yun, Ren Yun, et al. Synthesis of Ca-α-Sialon-SiC Multiphase ceramics using gasification slag[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(2): 233-238.
- [14] 赵永彬, 吴 辉, 蔡晓亮, 等. 煤气化残渣的基本特性研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(3): 110-113.
Zhao Yongbin, Wu Hui, Cai Xiaoliang, et al. Basic characteristics of coal gasification residual[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 110-113.
- [15] 任祥军, 张学斌, 刘杏芹, 等. 粉煤灰基多孔陶瓷膜的制备研究[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(4): 484-488.
Ren Xiangjun, Zhang Xuebin, Liu Xingqin, et al. Preparation of porous ceramic membranes from fly ash[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2006, 24(4): 484-488.

(上接第 88 页)

- [10] 乔晓平. EDTA 滴定法测定水质总硬度的改进实验[J]. 四川环境, 2014, 33(6): 99-101.
Qiao Xiaoping. Improved experiment on determining total hardness of water quality by EDTA titration method[J]. Sichuan Environment, 2014, 33(6): 99-101.
- [11] 金中华, 刘海洋. EDTA 滴定法测定水中总硬度的几点体会[J]. 内蒙古环境保护, 2000, 12(1): 20-21.
Jin Zhonghua, Liu Haiyang. Some ideas on determination of general hardness in water with EDTA titration[J]. Inner Mongolia Environmental Protection, 2000, 12(1): 20-21.
- [12] 吴清收, 杨 硕, 梁 辉, 等. 全自动软水器控制系统设计[J]. 自动化技术与应用, 2011, 30(2): 78-81.
Wu Qingshou, Yang Shuo, Liang Hui, et al. Design of control system for automatic water softener[J]. Techniques of Automation and Applications, 2011, 30(2): 78-81.
- [13] Luo Fan, Dong Bin, Xie Jiakai, et al. Scaling tendency of boiler feedwater without desiliconization treatment[J]. Desalination, 2012, 302(17): 50-54.
- [14] Bill Heins, Xie Xiao, Yan Dengchao. New technology for heavy oil exploitation wastewater reused as boiler feedwater[J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(1): 113-117.
- [15] 李 霞. EDTA 络合滴定石灰石中钙镁含量的实验分析[J]. 盐业与化工, 2014, 43(10): 10-12.
Li Xia. Experimental analysis of calcium and magnesium content in limestone by EDTA compleximetry[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2014, 43(10): 10-12.