2016年 9月

# 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<sub>2</sub> 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1100 ℃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  $\mu$ m,0.01 MPa 压力下平均 N<sub>2</sub> 通 量达到2452.6 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h),抗弯强度达到8.96 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 Yongbin<sup>1</sup>, WU Haijun<sup>2</sup>, ZHANG Xuebin<sup>2</sup>, LIU Honggang<sup>3</sup>, JING Yunhuan<sup>3</sup>, YUAN Wei<sup>3</sup>

 $(1.\ A dvance\ Materials\ Research\ and\ Development\ Center\ , National\ Institute\ of\ Clean-and-Low-Carbon\ Energy\ , Beijing\ 102209\ , China\ ;$ 

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 °C, the properties of porous ceramic were the best. The porosity and average pore size of porous ceramics were 49.2% and 5.96  $\mu$ m. The  $N_2$  permeability was 2 452.6 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h) under 0.01 MPa, the bending strength was 8.96 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、机械强度好、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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2-3]</sup>。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<sup>[8]</sup>和 Matjie 等<sup>[9]</sup>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<sup>[10]</sup>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<sup>[11]</sup>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<sup>[12]</sup>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<sup>[13]</sup>采用 Texaco 气化渣为 原料在 N<sub>2</sub> 氛围、1 450 ℃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 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sup>[11]</sup>。 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	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	CaO	MgO	K20	Na <sub>2</sub> 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 48 h 后, 研磨过筛,选取 75 ~ 150 mm 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 2 h(球料比2:1),加入黏结剂陈化24 h,采用半干 法(20~25 MPa)压制成圆片( $\phi$ 20 mm×3 mm)和条 状(5 mm×5 mm×50 mm)样品后,放入干燥箱中于 105 ℃干燥 24 h,在1 000~1 200 ℃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 N<sub>2</sub> 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 40 kV,管流 100 mA,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 30 mm,加载速率 0.3 mm/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%<sup>[14]</sup>。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2*θ*=22°出现方石英相,而在2*θ*=26°左右出现典型的莫来石的衍射峰,说明非晶相

8

的 SiO<sub>2</sub> 在 1 000 ℃ 以上开始熔融形成大量液 相,SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 SiO<sub>2</sub> 的生成有助于莫来石相的形成以及样品 的烧结<sup>[15]</sup>。



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1100 ℃,基体内部液相SiO, 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 SiO,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3h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 SiO<sub>2</sub> 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,1000和1050℃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1100℃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1200℃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 N。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 N<sub>2</sub> 通量如图 5 所示。















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 N<sub>2</sub> 通量与 气压呈正比关系。烧结温度 1 000 ℃ 时,0.01 MPa 压力下多孔陶瓷的 N<sub>2</sub> 通量最小,平均 N<sub>2</sub> 通量仅为 883.30 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h)。随着烧结温度上升 到1150 °C,样品的平均孔径从 4.54 µm 逐步增加 到7.92 µm,导致多孔陶瓷的 N<sub>2</sub> 通量持续上升,平 均 N<sub>2</sub> 通量达到 3 191.7 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h)。温度上升 到1200 °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 N<sub>2</sub> 通量略有升高,平均 N<sub>2</sub> 通量 为3300 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · 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 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。因此,其过程反 应机理主要来源于高温烧结过程中液相 SiO<sub>2</sub> 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 ℃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 ℃,基体内部 液相 SiO<sub>2</sub> 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 ℃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 ℃时,孔隙率和抗弯强度分别为 39.2%和 13.17 MPa。 3)烧结温度为1100℃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 N<sub>2</sub> 通量达 到2452.6 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h)。虽然其平均 N<sub>2</sub> 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 SNCG 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 Jiacai, 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.