

# 煤泥制备陶粒滤料的研究

杨 稔, 马丽萍, 闫 贝, 黄 彬

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:**研究了煤泥烧制陶粒滤料的制备工艺,分析了制备过程中预热温度、预热时间、焙烧温度、焙烧时间对陶粒性能的影响,并对煤泥陶粒的膨胀机理进行了探讨。研究表明,在最佳工艺条件下制备的陶粒比表面积  $35.337 \text{ m}^2/\text{g}$ ,堆积密度  $586 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,吸水率  $48.89\%$ ,容重  $1.023.45 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,空隙率  $56\%$ ,盐酸可溶率  $0.54\%$ 。

**关键词:**煤泥;陶粒;滤料;制备

中图分类号:X752

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)07-0059-03

## Preparation of ceramsite with coal slime

YANG Ren, MA Li-ping, YAN Bei, HUANG Bin

(Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The manufacturing process of ceramsite with burning coal slime is investigated. The influence of main factors such as preheating temperature, preheating time, sintering temperature, and sintering time on the performance of ceramsite is studied. The burning expansion mechanism of coal slime is discussed as well. The properties of ceramsite obtained under optimized preparation conditions are shown as follows:  $35.337 \text{ m}^2/\text{g}$  of specific surface area,  $586 \text{ kg}/\text{m}^3$  of piled density,  $48.89\%$  of water absorption,  $1.023.45 \text{ kg}/\text{m}^3$  of bulk density,  $56\%$  of void fraction and  $0.54\%$  of solubility in hydrochloric acid.

**Key words:** coal slime; ceramsite; filter materials; preparation

我国是煤炭生产和消费大国,长期以来产量一直居世界首位。煤泥是煤炭洗选加工的副产品,由于粒度细、热值低、黏结性较强,大部分作为废料遗弃,造成了严重的环境污染。因此,研究煤泥的综合利用途径已成为当前十分迫切的任务<sup>[1]</sup>。

陶粒滤料表面粗糙、比表面积大、化学性质稳定,吸附性能良好,受到人们的极大重视。当前对于陶粒的研究,大部分以粉煤灰、污泥、黏土等为主要原料,尚未见用煤泥烧制陶粒的相关报道。基于煤泥主要化学成分是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,结合煤泥黏结性强、碳含量高的特点,无需加入黏结剂和膨胀剂,笔者直接利用煤泥制备陶粒滤料,解决了煤泥的污染问题,开发了煤泥综合利用的新途径<sup>[2-7]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

影响陶粒膨胀的因素主要是原料的化学成分,按其作用分为3类:一是成陶成分,主要为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,占总原料的  $3/4$ ;二是助熔成分,主要是起助熔作用的氧化物,有  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$  等;三是发气成分,在物料高温时产生气体,如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  等<sup>[8]</sup>。

本实验中所选原料为云南省盘水洗煤厂的浮选尾煤,主要化学成分见表1。煤泥中含有烧制陶粒所需成分,较高的碳含量提供了充足的成气物质,满足烧制陶粒的基本要求。

表1 原料主要化学成分

成分	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	C
质量分数/%	50.45	9.17	19.65	2.00	4.83	0.56	0.18	10.31

### 1.2 实验方法

原料破碎、研磨、过筛,加水制成粒径  $4 \sim 8 \text{ mm}$  的生料球。在  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  下干燥  $1 \text{ h}$ ,经过预热、焙烧、冷却后得到煤泥陶粒。具体工艺流程图见图1。本实验中主要测定陶粒的容重、吸水率、比表面积。测定方法参考《轻集料及其试验方法》(GB/T 17431.2—1998)和《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T 299—2008)。

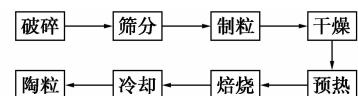


图1 煤泥陶粒生产工艺流程图

收稿日期:2011-03-28

作者简介:杨稔(1987-),女,硕士生;马丽萍(1966-),女,博士,教授,主要从事工业废气污染控制、固废综合开发利用的研究,通讯联系人, lipingma22@hotmail.com。

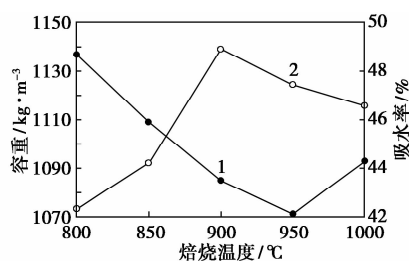
## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验

吸水率、容重是评价陶粒吸附性能的重要指标。在尽可能降低烧结能耗,保证陶粒所需强度的前提下,本实验中以低容重和高吸水率确定烧制煤泥陶粒滤料的最佳工艺条件。

#### 2.1.1 焙烧温度的影响

生料球干燥后,450℃预热 30 min,分别在 800、850、900、950、1 000℃下焙烧 5 min,冷却,测试结果见图 2。



1—容重;2—吸水率

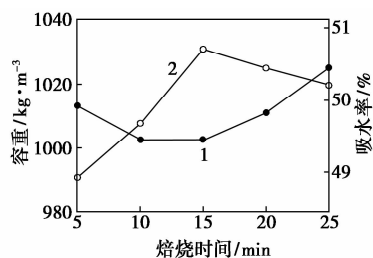
图 2 焙烧温度的影响

由图 2 可知,温度高于 900℃时,吸水率降低,由于温度升高,陶粒表面玻化充分,产生的液相物质渗入孔隙结构中,使内部的致密组织增加,气孔较少,孔隙率下降,导致吸水率下降<sup>[9]</sup>。在 900℃时,陶粒吸水率较高,容重较低,性能最好,确定最佳焙烧温度为 900℃。

#### 2.1.2 焙烧时间的影响

生料球干燥后,450℃预热 30 min,900℃下分别

焙烧 5、10、15、20、25 min,冷却,测试结果见图 3。



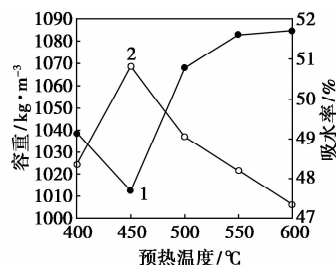
1—容重;2—吸水率

图 3 焙烧时间的影响

陶粒在合适的焙烧时间下可达到最佳的膨胀状态,焙烧时间过长,液相填充进气孔中,促使坯体致密化,陶粒收缩,容重升高,吸水率下降。由图 3 可知,在 15 min 时,陶粒的容重较低,吸水率较高,性能最好,确定最佳焙烧时间为 15 min。

#### 2.1.3 预热温度的影响

生料球干燥后,分别在 400、450、500、550、600℃下预热 30 min,900℃焙烧 15 min,冷却后测试结果见图 4。



1—容重;2—吸水率

图 4 预热温度的影响

(上接第 58 页)

- [4] 齐凤伟,陶旭梅,李洁,等.热等离子体和催化剂协同作用重整甲烷和二氧化碳制备合成气[J].天然气化工,2007,32(5):32-36.
- [5] Wang Junxia, Liu Yan, Cheng Tiexin, et al. Methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Co-doped Ni-based magnetoplumbite catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 250: 13-23.
- [6] Hayakawa T, Suzuki S, Nakamura J J, et al. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/perovskite catalysts prepared by solid phase crystallization method[J]. Appl Catal, 1999, 183: 273-285.
- [7] 游咏,匡加才.溶胶-凝胶法在材料制备中的研究进展[J].高科技纤维与应用,2002,2(2):12.
- [8] 李素平,上学军,贾晓林,等.溶胶-凝胶法制备 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体[J].金刚石与磨料磨具工程,2009,169(1):62-66.
- [9] 黎先财,刘庚强,罗来涛.纳米 BaTiO<sub>3</sub> 载 Ni 催化剂在 CO<sub>2</sub> 重整 CH<sub>4</sub> 中的活性[J].天然气化工,2002,27(4):3-6.
- [10] 傅利勇,吕绍洁,邱发礼. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 制合成气反应中载体

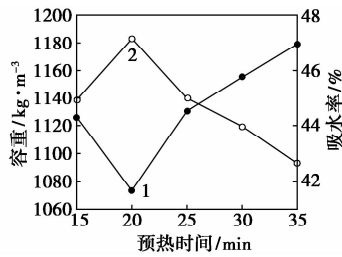
对 Ni 催化剂抗氧化性能的影响[J].分子催化,1999,13(5):367-372.

- [11] 傅利勇,吕绍洁,谢卫国.助剂对 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 制合成气反应催化性能的影响[J].燃料化学学报,1999,27(6):511-516.
- [12] 许峥,李玉敏,张继炎,等.甲烷二氧化碳重整制合成气的镍基催化剂性能:II.碱性助剂的作用[J].催化学报,1997,18(5):364-367.
- [13] 史克英,徐恒泳,张桂玲,等.天然气-二氧化碳-水蒸气-氧转化制合成气的研究-稀土助剂的作用[J].催化学报,2002,23(1):15-18.
- [14] Biter J H, Hally W, Seshan K, et al. The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO<sub>2</sub> reforming of methane[J]. Catal Today, 1996, 29(1):349.
- [15] 严前古,于作龙,远松月.稀土氧化物对 Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化甲烷部分氧化制合成气反应的影响[J].应用化学,1997,14(4):70-73.
- [16] 尚丽霞,谢卫国,吕绍洁,等.碱土金属对甲烷与空气制合成气 Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能的影响[J].燃料化学学报,2001,29(5):422-425. ■

由图4可知,陶粒的吸水率随温度的升高而降低,预热温度过高,会导致膨胀气体在物料未达到最佳黏度时已经逸出,影响陶粒内部的孔隙结构,导致吸水率下降。所以确定最佳预热温度为450℃。

#### 2.1.4 预热时间的影响

生料球干燥后,450℃下分别预热15、20、25、30、35 min,900℃焙烧15 min,冷却,测试结果见图5。



1—容重;2—吸水率

图5 预热时间的影响

由图5可知,陶粒的吸水率随时间的延长先增后减,预热时间过短,没有起到调整料球化学组成的作用,预热时间过长,料球中的氧化铁类等组分在预热阶段分解、氧化还原的较多,而进入焙烧阶段后,当料球有一定黏度时,可以产生气体的物质就较少,气体减少,在焙烧过程中应起到的造孔、扩孔作用减弱,吸水率降低。所以陶粒的最佳预热时间为20 min。

#### 2.2 正交试验

以吸水率、容重、堆积密度为衡量指标,通过正交试验对陶粒的制备条件进行优化。上述实验基本确定了各单因素下的最优条件,在最优条件附近缩小范围,设计正交试验 $L_9(3^4)$ ,进一步筛选出煤泥烧制陶粒的最佳工艺条件。结果如表2所示。

表2 正交试验结果

实验序号	预热温度/℃	预热时间/min	焙烧温度/℃	焙烧时间/min	容重/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	吸水率/%	堆积密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
1	400	15	850	14	1025.92	47.73	565
2	400	20	900	15	1023.45	48.89	546
3	400	25	950	16	1052.14	49.63	552
4	450	15	900	16	1083.59	48.50	559
5	450	20	950	14	1101.10	44.56	568
6	450	25	850	15	1106.23	45.91	588
7	500	15	950	15	1067.74	44.99	573
8	500	20	850	16	1076.06	43.25	587
9	500	25	900	14	1054.27	47.79	568

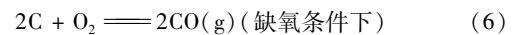
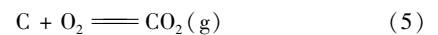
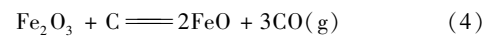
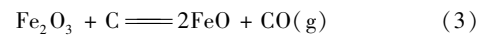
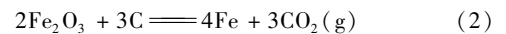
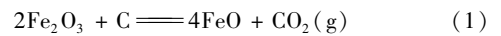
实验表明正交试验优化所得到的陶粒性质较好。综合考虑单因素和正交试验,最后确定烧制陶粒的最佳工艺条件为:干燥时间1 h,预热温度400℃,预热时间20 min,焙烧温度900℃,焙烧时间15 min。

对最佳工艺条件下烧制的陶粒进行性能测试,比表面积 $35.337 \text{ m}^2/\text{g}$ ,堆积密度 $586 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,吸水率48.89%,容重 $1023.45 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,孔隙率56%,盐酸可溶率0.54%。

#### 2.3 理论分析

##### 2.3.1 陶粒膨胀机理

陶粒内部微孔的形成是陶粒在烧制过程中发生膨胀,要膨胀需具备2个基本条件:一是生料球在膨胀时产生适当的黏度和表面张力;二是烧结过程中料球内部产生足够的气体<sup>[10]</sup>。煤泥陶粒发气膨胀主要是发生如式(1)~式(6)的反应。



实验表明,气体在400℃左右开始产生,当温度超过900℃时,气体逸出量增多。预热过程中C和 $\text{O}_2$ 反应生成CO和 $\text{CO}_2$ ,进入高温后 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的分解与还原进一步产生CO或 $\text{CO}_2$ ,使陶粒膨胀。

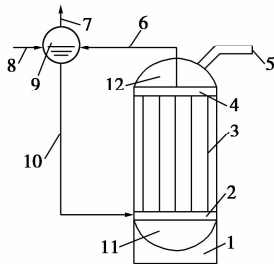
煤泥中所含的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在高温阶段和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应生成 $\text{CO}_2$ 和铁尖晶石, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 也是成气成分之一。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 还可以提高陶粒的化学稳定性和热稳定性,提高陶粒的性能。

##### 2.3.2 热力学理论分析

利用热力学软件FactSage6.1计算不同温度下反应式(1)~式(6)吉布斯自由能 $\Delta_r G$ 随温度的变化,温度低于1000 K(727℃)时(即预热阶段),膨胀气体以 $\text{CO}_2$ 为主,C生成 $\text{CO}_2$ 的 $\Delta_r G$ 最小,比较C、CO、 $\text{CO}_2$ 的稳定性, $\text{CO}_2$ 是最稳定的化合物;温度高于1000 K(727℃)时(即焙烧阶段),膨胀气体以CO为主,由于生成CO的熵 $\Delta_r S$ 比生成 $\text{CO}_2$ 的熵 $\Delta_r S$ 增加很多,使CO的自由能 $\Delta_r G$ 随温度升高而减少变负;而 $\text{CO}_2$ 的熵 $\Delta_r S$ 变化不大,使 $\text{CO}_2$ 的自由能 $\Delta_r G$ 随温度变化不明显。随着温度升高,CO的稳定性超过了 $\text{CO}_2$ 。热力学理论验证了煤泥陶粒焙烧过程中发生上述6个反应,并且在一定的温度下产生CO和 $\text{CO}_2$ 。

(下转第63页)

的同时,能高效利用反应热副产工业蒸汽供自身工艺和其他生产工艺使用,大大降低生产过程中的能耗,提高产品的竞争力。该塔采用自然水循环的方式,汽包9中的循环水经下降管10到达下联箱2进行流量分配后,进入燃磷塔膜式水冷壁3吸热汽化,汽水混合物在上联箱4混合后经导汽管6回到汽包9,汽水混合物在汽包内经汽水分离后,饱和蒸汽引出管引到分汽缸供各用户使用,分离后的饱和水和给水混合后再次循环,由此构成新型热法磷酸燃磷塔的自然水循环。



1—裙座;2—下联箱;3—膜式水冷壁;4—上联箱;  
5—工艺气体出口;6—导汽管;7—蒸汽出口;8—给水管道;  
9—汽包;10—下降管;11—下封头;12—上封头

图1 自然水循环燃磷塔示意图

从2003年我国第一台新型工业化装置投入成功运行后,迄今已投运40多台套,总的热法磷酸产量达到180万t,占整个热法磷酸行业的50%以上,

(上接第61页)

### 3 结语

通过以煤泥为主要原料烧制陶粒滤料的实验研究,得出以下结论:

(1)以煤泥为主要原料,可烧制出性能良好的陶粒滤料,最佳工艺条件为:干燥时间1h,预热温度400℃,预热时间20min,焙烧温度900℃,焙烧时间15min。

(2)最佳工艺条件下烧制的陶粒滤料,比表面积35.337 m<sup>2</sup>/g,堆积密度586 kg/m<sup>3</sup>,吸水率48.89%,容重1023.45 kg/m<sup>3</sup>,孔隙率56%,盐酸可溶率0.54%。

(3)煤泥烧制陶粒过程中发气膨胀主要产生CO<sub>2</sub>、CO,经热力学理论分析,预热阶段以CO<sub>2</sub>为主,焙烧阶段以CO为主。

(4)以煤泥为主要原料烧制陶粒滤料,为煤泥的综合利用提供了一条新途径,对于减少环境污染和充分利用能源是十分有意义的。

每年节约资金约2亿元,为我国的节能减排做出了积极的贡献。但是,由于该塔采用自然水循环方式,膜式水冷壁环形垂直布置,燃磷塔的下封头、上封头、燃烧器附近都采用水夹套结构,用循环冷却水冷却,大约15%的热量被低温冷却水带走,总的余热利用效率只有65%,这是现在热法磷酸特种燃磷塔采用自然水循环和结构上的不足造成的,需要进一步改进。随着燃磷塔蒸汽参数的提高和大型化、模块化的发展趋势,自然水循环方式特种燃磷塔由于自身结构上的问题不能满足要求。

## 2 强制水循环燃磷塔结构和工作原理

强制水循环就是利用循环泵的压头来克服循环系统汽水混合物的流动阻力。由于循环泵具有较大的压头,受热面采用小管径并自由布置,因此强制水循环在余热锅炉中应用较广。将强制水循环应用到热法磷酸特种燃磷塔上,较自然循环燃磷塔有更多的优势。新型强制水循环燃磷塔由汽包、下降管、循环泵、螺旋盘管水冷壁和导汽管等结构组成,见图2。

强制水循环燃磷塔工作原理为:液态单质磷与助燃空气在压缩空气的作用下经对称布置在塔两边的喷磷枪斜向下自动进入燃磷塔内燃烧,在生成P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>气体的同时释放出大量热量。这些热能以辐射

## 参考文献

- [1] 闫世春. 煤泥处置[M]. 北京:煤炭工业出版社,2001.
- [2] 闫振甲,何艳君. 陶粒生产实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 李虎杰,陶军. 煤矸石制备高强陶粒的试验研究[J]. 非金属矿,2010,33(3):20-22.
- [4] Wang X R, Jin Y Y, Wang Z Y, et al. Development of lightweight aggregate from dry sewage sludge and coal ash[J]. Waste Management, 2009, (29):1330-1335.
- [5] 刘景明,陈立顿,宋存义,等. 由化工脱水污泥烧制陶粒[J]. 北京科技大学学报,2008,8(5):1090-1194.
- [6] 仇心金. 利用粉煤灰、污泥、淤泥生产超轻和高强陶粒的试验研究[J]. 粉煤灰,2009,(3):40-41.
- [7] 刘贵云,奚旦立. 利用河道底泥制备陶粒的试验研究[J]. 东华大学学报:自然科学版,2003,29(4):81-83.
- [8] 岳敏,岳艳艳,李仁波,等. 城市污水厂污泥制备陶粒滤料及其特性[J]. 过程工程学报,2008,8(5):972-977.
- [9] Xu G R, Zou J L, Li G B. Effect of sintering temperature on the characteristics of sludge ceramicsite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, (150):394-400.
- [10] 毛锡双,陈益兰. 超轻页岩陶粒的制备及焙烧机理研究[D]. 南宁:广西大学,2006. ■