

Study on preparation and performance of mullite–corundum catalyst carrier

Jianlin YANG¹, Lu ZHAO^{1,2,3,4}, Shuhua MA^{2,3,4*}, Xiaohui WANG^{2,3,4}, Yuejiao WANG^{2,3,4}

1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, China

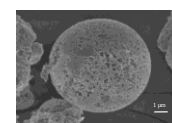
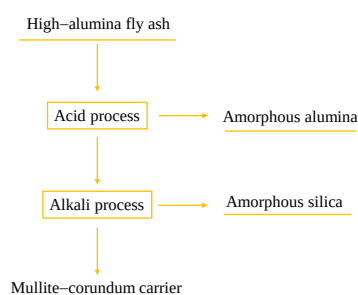
2. CAS Key Laboratory for Green Processes and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

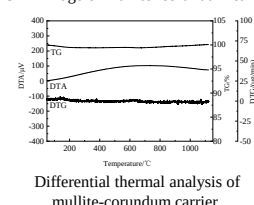
4. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: In order to realize the resource utilization of high-aluminum fly ash and alleviate the huge demand for catalyst carriers, this work develops a new process. That is, using Chinese characteristic high-alumina fly ash as raw material, the mullite–corundum catalyst carrier is prepared by the acid–alkali combined method, and a series of characterization methods such as specific surface automatic physical adsorption instrument (BET), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP–OES) are used for in-depth analysis. The results show that when the acid–alkali combined process is adopted, that is, the acid process conditions are sulfuric acid concentration 1.5 mol/L, the reaction temperature 85 °C, liquid–to–solid ratio 7, and the reaction time 90 min; subsequent pretreatment alkali process conditions are NaOH concentration 200 g/L, reaction temperature 95 °C, liquid–to–solid ratio 15, and reaction time 150 min, the leaching rate of silica reaches 58.51%, and the leaching rate of amorphous silica is 83.49%. The obtained catalyst carrier with mullite and corundum as the main components has a higher specific surface area and water absorption. They are 39.35 m²/g and 70.01%, respectively. Its heat-resistant temperature reaches 1100 °C, revealing that it has the advantages of good heat stability. From the SEM pictures, it can be seen that particle size is between 20–50 μm, and porous spherical structure is bonded by short rods. The X-ray diffraction characterization results show that the carrier mineral phase contains only mullite and corundum, indicating that it has good chemical stability and mechanical strength. The pore distribution analysis results reveal that the catalyst carrier has a wide pore size distribution, and the pore size is mainly 10 nm around. A mullite–corundum catalyst carrier with excellent performance has been prepared successfully, as finding a new way for the high-value utilization of secondary resource fly ash.

Key words: high-alumina fly ash; mullite–corundum; catalyst carrier; acid–alkali combined method



SEM image of mullite–corundum carrier



Differential thermal analysis of mullite–corundum carrier

收稿: 2020–11–25, 修回: 2021–03–10, 网络发表: 2021–04–16; Received: 2020–11–25, Revised: 2021–03–10, Published online: 2021–04–16

基金项目: 内蒙古自治区科技重大专项课题(编号: 粉煤灰基土壤调理剂的制备与应用示范); 中国工程院咨询研究项目(编号: 2019NXZD4)

作者简介: 杨建林(1980–), 男, 山东省潍坊市人, 副教授, 矿物功能材料, E-mail: jlyanget@163.com; 马淑花, 通讯联系人, E-mail: shma@ipe.ac.cn.

引用格式: 杨建林, 赵璐, 马淑花, 等. 莫来石–刚玉催化剂载体制备及其性能研究. 过程工程学报, 2022, 22(1): 79–88.

Yang J L, Zhao L, Ma S H, et al. Study on preparation and performance of mullite–corundum catalyst carrier (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2022, 22(1): 79–88, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220381.

莫来石-刚玉催化剂载体制备及其性能研究

杨建林¹, 赵璐^{1,2,3,4}, 马淑花^{2,3,4*}, 王晓辉^{2,3,4}, 王月娇^{2,3,4}

1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000

2. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室(中国科学院过程工程研究所), 北京 100190

3. 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190

4. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190

摘要:以我国特色高铝粉煤灰为原料, 采用酸-碱联合法制备莫来石-刚玉催化剂载体, 利用比表面积全自动物理吸附仪(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-OES)等系列表征手段进行了深入分析。结果表明, 采用酸-碱联合法制备工艺, 即首先在硫酸浓度为1.5 mol/L, 反应温度为85℃, 液固比为7, 反应时间90 min; 随后在NaOH浓度为200 g/L、反应温度为95℃、液固比15、反应时间150 min条件下预处理粉煤灰, 二氧化硅的脱除率达到58.51%, 非晶态二氧化硅脱除率为83.49%。所获得的以莫来石和刚玉为主要成分的催化剂载体具有较高的比表面积和吸水率, 分别为39.35 m²/g和70.01%。耐热温度达到1100℃, 颗粒大小在20~50 μm之间, 呈由短棒相互黏结在一起的多球形结构。X射线衍射表征结果显示, 载体矿物相只有莫来石和刚玉, 表明具有较好的化学稳定性和机械强度。孔分布分析结果表明, 催化剂载体具有较宽的孔径分布, 孔大小主要集中在约10 nm。

关键词:高铝粉煤灰; 莫来石-刚玉; 催化剂载体; 酸-碱联合法

中图分类号: X773; TQ426.65

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2022)01-0079-10

1 前言

催化剂载体是负载型催化剂的组成之一, 其作用主要可作为催化剂活性组分的骨架, 支撑活性组分, 可使活性组分得到分散, 同时还可以增加催化剂的强度。通常, 催化剂载体具有机械强度高、比表面积大、热稳定性和化学稳定性好、孔径分布合理等特点。莫来石和刚玉因其耐热、耐磨性好, 同时具有耐酸碱腐蚀性, 作为优异的催化剂载体材料, 广泛应用于石油、化工、新材料等行业^[1-3]。目前, 制备莫来石和刚玉载体大多采用高温烧结方法^[4-5]制备, 主要以黏土矿物或Al₂O₃-SiO₂系材料为原料。高温烧结方法的烧结温度通常在1200℃以上, 温度高、成本高, 我国铝硅一次矿产资源并不丰富, 因此传统的高温烧结方法增加了我国铝硅系矿产资源的供给负担。

高铝粉煤灰是我国的特色二次资源, 年排放量约5000万吨, 历年堆存量已超过5亿吨, 其中氧化铝含量最高可达50%^[6,7], 相当于中等品位铝土矿的氧化铝含量, 是宝贵的富铝原料^[8]。高铝粉煤灰中主要成分是氧化铝和二氧化硅, 其中氧化铝主要存在形式是莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂), 同时还有少量的刚玉(α-Al₂O₃), 二者质量比可达75%左右, 是制备莫来石-刚玉催化剂载体的优质原料。粉煤灰中除含有莫来石和刚玉外, 还含有约20%~30%的非晶态二氧化硅和6%的非晶态氧化铝及

少量铁、钛杂质^[9], 无法直接用作催化剂载体。

目前, 高铝粉煤灰主要应用有两大类: 一是利用粉煤灰的火山灰特性, 用于建筑、建材、农业领域和基础工程等^[10-12], 这类用途能消耗大量粉煤灰, 但由于氧化铝含量高, 对产品造成一定的影响, 同时也是一种资源的浪费; 二是将高铝粉煤灰作为一种再生资源, 用于提取氧化铝或制备高值产品^[13-15]。这种利用方式不仅能够有效缓解高铝粉煤灰堆存产生的环境污染问题, 而且能够降低我国铝土矿对外依存度, 但因其技术尚不成熟, 成本高, 中试及产业化生产线全部处于停滞状态, 因此, 亟待开发高铝粉煤灰新的利用途径。

关于高铝粉煤灰预处理, 研究较多的是非晶态二氧化硅的脱除。由于非晶态二氧化硅在碱液中具有较高的反应活性, 目前高铝粉煤灰中非晶态二氧化硅的分离方法均采用氢氧化钠碱液与粉煤灰反应, 实现预脱除, 从而得到预脱硅粉煤灰^[16-18]。但是, 仅使用碱液脱硅, 易造成与非晶态的二氧化硅同步溶解进入碱液的非晶态氧化铝与之发生二次反应, 生成不溶性的方钠石, 导致二氧化硅脱除不完全。为此, 前人开发了碱-酸多次循环法预处理工艺^[19], 这种预处理流程复杂且碱酸的消耗量大, 导致处理成本高。

基于莫来石-刚玉催化剂载体国内的巨大需求, 本工作采用高铝粉煤灰为原料, 基于非晶态氧化铝易于在酸性溶液中溶解的特性, 采用酸-碱联合法分步脱除非

晶态的氧化铝和二氧化硅。为防止副产物方钠石生成，首先采用硫酸溶液将粉煤灰中非晶态氧化铝浸出，再采用碱法脱除其中非晶态二氧化硅，获得了优良性能的莫来石-刚玉催化剂载体。对催化剂载体的性能进行表征，期望为粉煤灰二次资源的高值利用开辟新的途径。

2 实验

2.1 材料与试剂

实验所用原料来自京能某火电厂的高铝粉煤灰，过 100 目(150 μm)筛后取筛下物备用。实验中用到的其他原料，如氢氧化钠、硫酸等均为分析纯试剂，购自北京化工厂。实验中所用的水为高纯去离子水，为美国 Millipore 公司 Milli-Q 纯水仪制得。

2.2 实验仪器和分析仪器

DF-101S 型集热式搅拌器(江苏科析仪器有限公司)，ASAP 2020HD88 比表面积测定仪(BET, 美国麦克仪器公司)、JSM-6700F 扫描电镜(SEM, 日本电子株式会社)，X'Pert PROMPD 型 X 射线衍射(XRD, 荷兰帕纳科公司)和 Optima-5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 美国 Perkin-Elmer 公司)。

2.3 催化剂载体的制备

莫来石-刚玉催化剂载体制备流程如下：

(1) 硫酸水热法过程

配制一定浓度的稀硫酸溶液，按照液固比为 7 与粉煤灰原料混合于反应罐中，在水浴锅内磁力搅拌下进行反应。反应结束后，液固分离，将滤饼用热水充分洗涤、过滤。该过程主要是脱除非晶态氧化铝，防止非晶态的氧化铝在随后的碱液脱硅过程中与溶液中的二氧化硅反应生成羟基方钠石等沸石类前驱体，影响非晶态二氧化硅脱除效果，进而影响载体的性能^[20,21]。根据肖域等^[22]对粉煤灰中钙、铁等赋存形式的研究结果，在此过程中，还可脱除粉煤灰中大部分钙、铁等低熔点杂质，避免这些杂质对催化剂载体热稳定性的影响。

(2) 碱水热法过程

利用非晶态二氧化硅易溶解于碱性溶液的特点，采用氢氧化钠溶液溶解非晶态二氧化硅。首先，配制一定浓度的碱液，然后按照一定液固质量比将高铝粉煤灰与氢氧化钠溶液混合于反应罐后，在水浴锅内磁力搅拌下反应 150 min。反应结束后，液固分离，将滤饼用热水充分洗涤、过滤，烘干。

氧化铝或二氧化硅脱除率按式(1)计算：

$$\eta = \frac{m_{\text{HAFA}} \times x_{\text{HAFA}} - m_{\text{N}} \times x_{\text{N}}}{m_{\text{HAFA}} \times x_{\text{HAFA}}} \times 100\%$$

(1)

式中， η 为氧化铝或二氧化硅的脱除率(%)， m_{HAFA} 为酸-碱法处理前粉煤灰的质量(g)， m_{N} 为酸-碱法处理后粉煤灰的质量(g)， x_{HAFA} 为酸-碱法处理前粉煤灰中氧化铝或二氧化硅(包括晶态和非晶态)的质量分数(wt%)， x_{N} 为酸-碱法处理后粉煤灰中氧化铝或二氧化硅(包括晶态和非晶态)的质量分数(wt%)。

3 结果与讨论

3.1 粉煤灰原料分析

高铝粉煤灰主要化学组成列于表 1，可以看出，粉煤灰主要由氧化铝和二氧化硅组成，其中氧化铝含量达到 46.62wt%，氧化硅含量为 42.81wt%，铝硅比(Al/Si)为 1.09，烧失量为 3.01wt%，同时高铝粉煤灰中还含有少量其他氧化物如 Fe_2O_3 、 TiO_2 和 CaO 等。高铝粉煤灰的 XRD 结果如图 1 所示，主要物相组成为莫来石和刚玉，位于 $2\theta^\circ=19^\circ\sim25^\circ$ 处的“馒头峰”为玻璃相的特殊峰位置^[23,24]，说明实验所用高铝粉煤灰含有非晶态二氧化硅。根据粉煤灰化学成分和前人对粉煤灰的研究结果^[7]，实验中所用的粉煤灰含有 47wt% 莫来石，7wt% 刚玉和 30wt% 非晶态二氧化硅。

表 1 高铝粉煤灰的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of high alumina fly ash

Component	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	LOI
Content/wt%	46.62	42.81	3.44	2.75	2.04	3.01

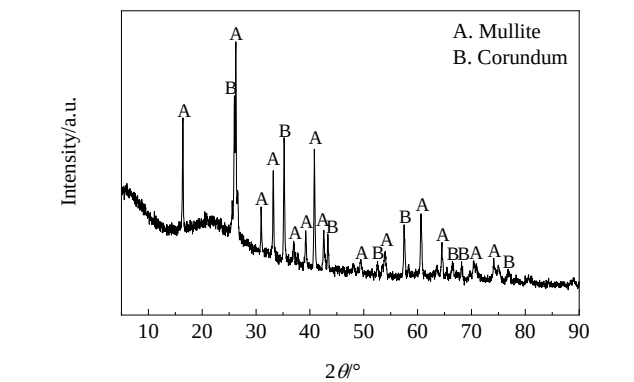


图 1 高铝粉煤灰的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of high alumina fly ash

图 2 为激光粒度分析仪测定的高铝粉煤灰的体积粒度分布图。可以看出，在使用超声消除颗粒软团聚的情况下，粉煤灰体积平均粒径为 28.53 μm，在 0.4~240 μm 不同粒径范围均有一定的分布，但主要集中在 5~103 μm 之间。

高铝粉煤灰形貌分析结果如图 3 所示。由图 3(a)所

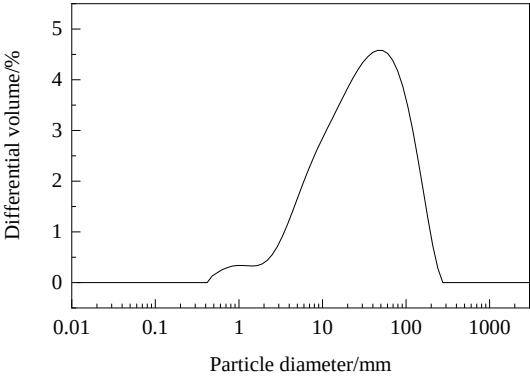


图2 高铝粉煤灰的粒度分布图

Fig.2 Particle size distribution pattern of high alumina fly ash

示,主要由大小不一的球形颗粒组成,同时含有少量形状不规则的颗粒。由图 3(b)可以看出,粉煤灰具有核壳结构,其中外壳主要成分为非晶态二氧化硅和少量非晶态氧化铝,内核主要成分为交联在一起的短棒状莫来石。由粉煤灰生产过程可知,交联的莫来石间的填充物是非晶态二氧化硅和少量非晶态氧化铝。

3.2 硫酸水热法过程

硫酸法处理粉煤灰,从反应原理上讲,是一个玻璃体中非晶态氧化铝不断溶出的过程。该过程除了受硫酸水热条件的影响外,还受玻璃体外壳厚度、交联莫来石间孔隙大小等因素的影响,而这些因素与粉煤灰自身形成条件有关。这里主要探索水热条件对非晶态氧化铝的溶出影响规律。

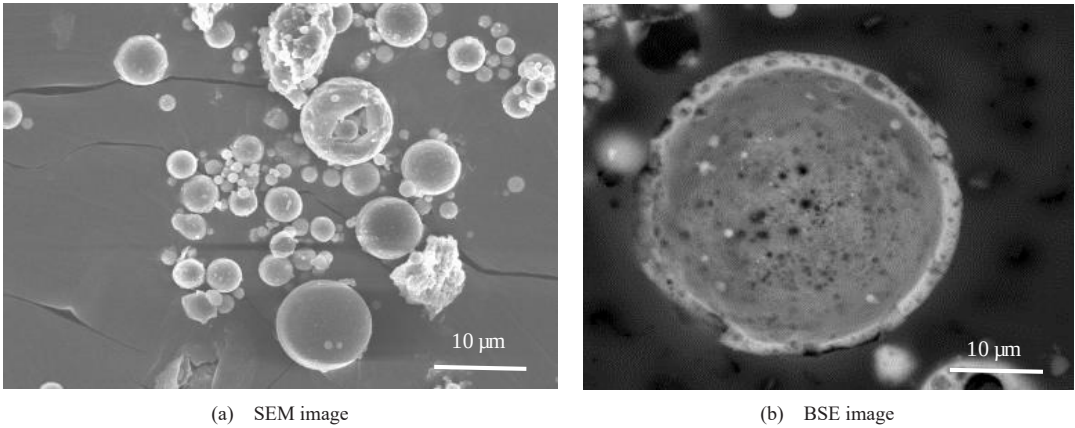


图3 高铝粉煤灰的SEM-BSE图

Fig.3 SEM-BSE images of high alumina fly ash

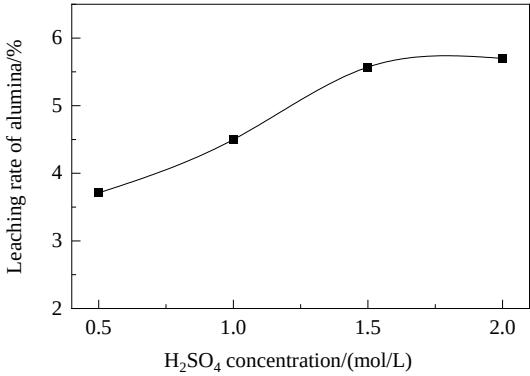


图4 硫酸浓度对粉煤灰中氧化铝脱除率的影响

Fig.4 Effect of sulfuric acid concentration on the leaching rate of alumina in fly ash

3.2.1 硫酸浓度对氧化铝脱除率的影响

图4为硫酸浓度对氧化铝脱除率的影响,固定反应温度为95℃,反应时间为90 min。在硫酸浓度为0.5~2 mol/L 范围内,随浓度升高,氧化铝的脱除率逐渐升高。

这是由于硫酸浓度升高,溶液中游离质子酸浓度升高,促进其与粉煤灰玻璃体中非晶态氧化铝、钙、铁等元素的反应,加速粉煤灰颗粒的玻璃体外壳的腐蚀。随着反应的不断进行,腐蚀程度加深,更多的非晶态氧化铝与硫酸反应进入到溶液中。当硫酸浓度为1.5 mol/L时,将硫酸处理前后粉煤灰的实验数据代入公式(1),计算得到氧化铝脱除率达5.64%。当硫酸浓度高于1.5 mol/L时,氧化铝的脱除率趋于稳定。表明此时反应已经不再受化学反应控制,而转化为内扩散控制。

3.2.2 反应温度和时间对氧化铝脱除率的影响

当硫酸浓度为1.5 mol/L时,反应温度和反应时间对氧化铝脱除率的影响规律如图5所示。反应温度为60~85℃时,随温度升高,氧化铝脱除率逐渐增加,反应温度达到85℃时,氧化铝脱除率达到5.78%,反应温度升高到95℃时,氧化铝脱除率略微下降。固定反应温度85℃,反应时间低于90 min时,氧化铝脱除率随反应时间的增加逐渐增加,反应时间超过90 min后,氧化铝脱

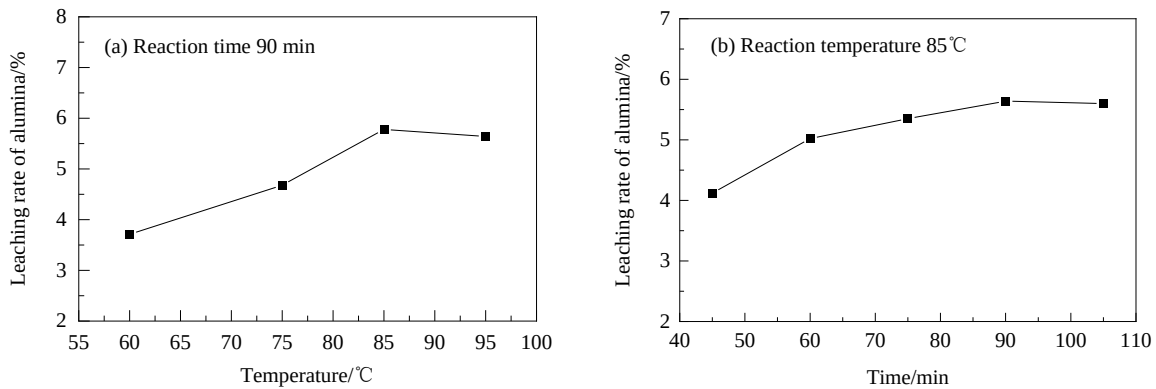


图5 反应温度与反应时间对粉煤灰中氧化铝脱除率的影响

Fig.5 Effects of reaction temperature and reaction time on the leaching rate of alumina in fly ash

除率趋于稳定。这是由于随着反应温度和时间的增加,粉煤灰颗粒的玻璃体外壳腐蚀程度逐渐加深,非晶态氧化铝更多暴露出来与硫酸溶液反应。但是,当粉煤灰颗粒的玻璃体外壳中非晶态氧化铝被高效浸出后,玻璃体外壳中部分活性硅转化为硅胶,阻止了反应的进一步进行。此外,由粉煤灰的核壳结构特点可知,粉煤灰内核中非晶态氧化铝的溶出主要受扩散反应控制。因此,继续提高温度或延长反应时间,氧化铝溶出率变化较小。

为了得到较高的氧化铝脱除率,最佳工艺条件为:反应温度 85℃、反应时间 90 min、硫酸浓度 1.5 mol/L,氧化铝脱除率 5.78%。根据实验前后测得的样品数据,带入公式(1)中,可以得到粉煤灰中氧化钙脱除率为 61.12%,三氧化二铁脱除率为 48.25%。根据前人研究^[25],粉煤灰中钙的赋存形式主要为氧化钙、硫酸钙和钙长石,其中氧化钙、硫酸钙分别约占 40%和 20%;铁的赋存物相为三氧化二铁和铁橄榄石,分别约占 10%和 90%。硫酸水热法表明,硫酸可以同时对其中的钙、铁进行部分脱除。

3.3 碱水热法过程

3.3.1 液固比对非晶态二氧化硅脱除率的影响

当碱液中二氧化硅的溶解度一定时,液固比越大,可脱除的二氧化硅量就越多,发生二次析硅反应生成钠硅渣的量就越少。因此,为了尽可能多地脱除二氧化硅,需要合适的液固比。首先,固定 NaOH 浓度为 200 g/L、反应温度 95℃,考察不同液固比条件下固相中氧化钠含量变化,结果如图 6 所示。可以看出,随液固比增大,固相中氧化钠含量逐渐变低,当液固比最大为 15 时,固相中氧化钠含量几乎为 0,说明此条件下硅酸钠的浓度尚未达到饱和状态,没有生成钠硅渣副产物。根据公式(1)计算可知,当液固比为 15 时,二氧化硅的脱除率为 58.51%,非晶态二氧化硅脱除率为 83.49%。

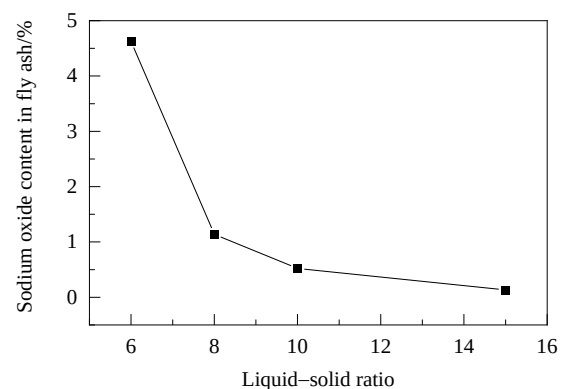


图6 不同液固比条件下粉煤灰中氧化钠含量的变化规律

Fig.6 Change of sodium oxide content in fly ash under different liquid-solid ratios

3.3.2 碱浓度对粉煤灰二氧化硅脱除率、催化剂载体比表面积和吸水率的影响

固定液固比为 15,反应温度为 95℃,研究不同碱浓度条件下二氧化硅脱除率、比表面积和吸水率变化,结果如图 7 所示。氢氧化钠浓度在 150 ~ 225 g/L 范围内时,随碱浓度增加,二氧化硅脱除率和催化剂载体吸水率逐渐升高。当碱浓度为 150 g/L 时,二氧化硅的脱除率仅为 41.61%,碱浓度为 200 g/L 时,根据公式(1)计算的二氧化硅脱除率为 58.51%。继续提高碱浓度到 225 g/L 时,二氧化硅脱除率和催化剂载体吸水率继续提高,但比表面积开始降低。在研究范围内,碱浓度为 200 g/L 时,比表面积最大,为 39.35 m²/g,相对于原始粉煤灰的比表面积 1.20 m²/g 有大幅度的提高,此时,吸水率为 70.01%。较大的比表面积能够为活性组分提供充足的负载点位,提高催化反应的效率;较高的吸水率有助于催化剂的涂覆和担载^[26]。

不同碱浓度条件下粉煤灰的微观形貌变化如图 8 所示。可以看出,在碱浓度为 150 g/L 时,碱液仅腐蚀了球

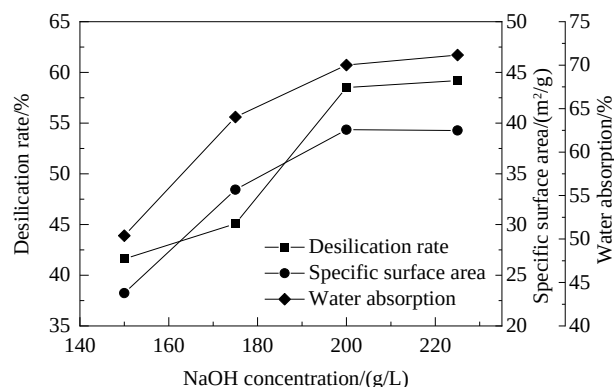


图7 不同碱浓度下粉煤灰中二氧化硅脱除率、比表面积和吸水率的变化规律

Fig.7 Changes of desilication rate, specific surface area and water absorption of fly ash under different alkali concentrations

状颗粒的表面,随着碱浓度的升高至 175 g/L,腐蚀程度逐渐增强,如图 8(a)和 8(b)所示。当碱浓度为 200 g/L 时,球形颗粒由致密的外壳转变为多孔状结构[图 8(c)];碱浓度继续升高至 225 g/L 时,球形颗粒出现坍塌[图 8(d)],在该浓度下,粘连在莫来石短棒之间的非晶态二氧化硅被脱除。

3.3.3 温度对二氧化硅脱除率、催化剂载体比表面积和吸水率的影响

图 9 为不同温度条件下二氧化硅脱除率、催化剂载体比表面积和吸水率的变化规律。实验过程中,液固比为 15、反应时间为 150 min、氢氧化钠浓度为 200 g/L。碱水热法处理温度由 60℃ 升高至 95℃,二氧化硅脱除率和颗粒比表面积逐渐增大。当反应温度升高至 95℃ 时,二氧化硅脱除率和比表面积达到最大,分别为 58.51% 和 39.35 m²/g。此时,吸水率为 69.66%。表明升高温度,化学反应速率加快,且液体黏度减小,高铝粉煤灰中的非晶态二氧化硅得到深度脱除,脱除后颗粒中孔道增多,比表面积升高,吸水率变大。

不同温度条件下粉煤灰颗粒微观形貌变化如图 10 所示。由图可以看出,反应温度小于等于 75℃ 时,球形颗粒形貌变化较小。当反应温度为 85℃ 时,腐蚀程度增强,球形颗粒中出现了大量孔道;继续升高温度至 95℃ 时,孔径进一步变大,球形颗粒转变为多孔状结构。反应物克服阻力进入载体内部后形成多孔结构的莫来石-刚玉小球,有望成为具有良好负载能力的催化剂载体材料。

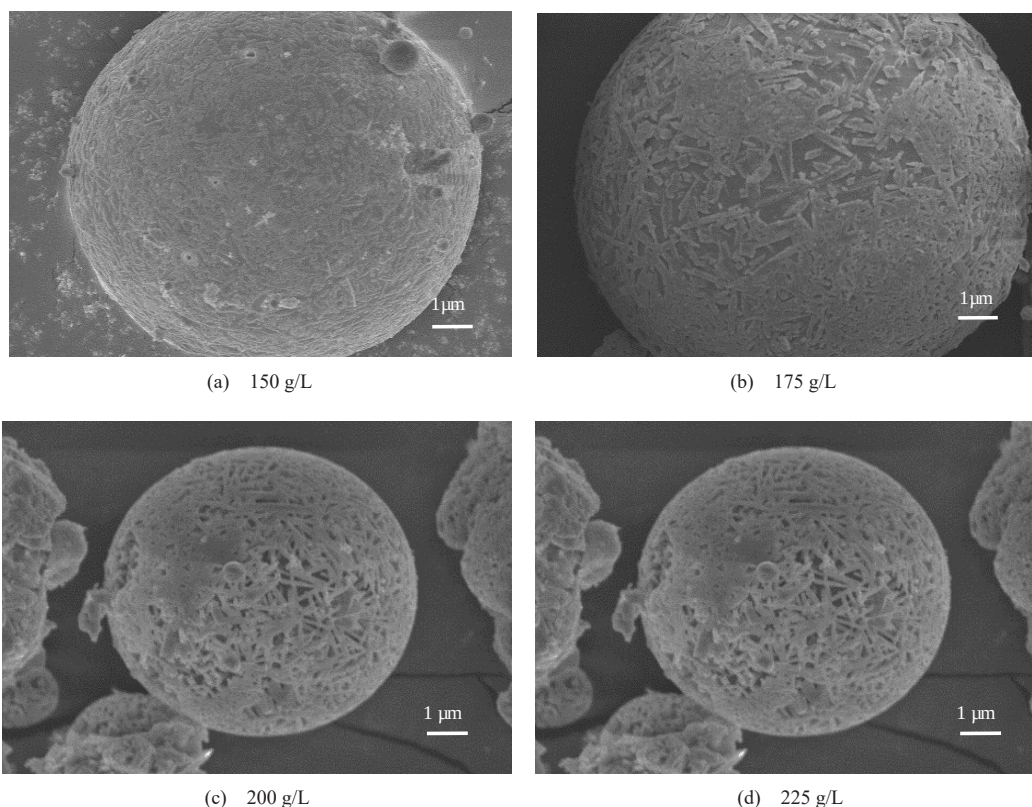


图8 不同碱浓度条件下粉煤灰的SEM形貌图

Fig.8 SEM images of fly ash under different alkali concentrations

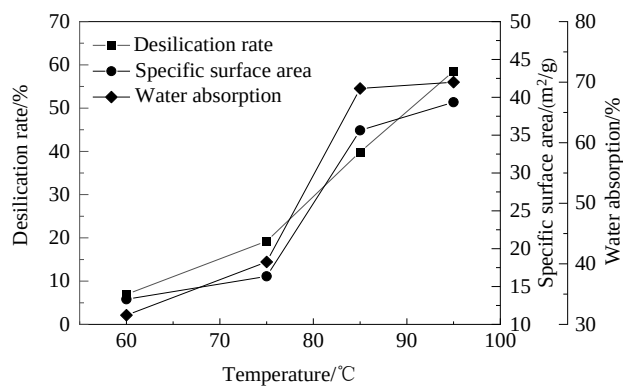


图9 不同处理温度条件下粉煤灰中二氧化硅脱除率、比表面积和吸水率的变化规律

Fig.9 Changes of desilication rate, specific surface area and water absorption of fly ash under different pretreatment temperatures

综上所述,碱水热法最优处理条件为:碱浓度 200 g/L、液固比为 15、反应温度为 95℃。此时非晶态二氧化硅脱除率达到 58.51%,氧化钙脱除约 60%,氧化铁脱除约 50%,铝硅比为 2.30,脱硅粉煤灰中各组分含量如表 2 所示。

从表 2 可以看出莫来石-刚玉催化剂载体中含有少

表 2 酸碱联合法处理后粉煤灰的化学组成							
Table 2 Chemical composition of fly ash treated by acid-base combined method							
Component	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	Al/Si
Content/wt%	62.05	26.98	1.80	1.89	2.68	0.098	2.30

量二氧化钛,根据前人研究,二氧化钛稳定性好且耐高温^[27-29],是一种常见的催化剂载体和催化剂材料。本工作所制备的莫来石-刚玉载体中含有少量的二氧化钛,有望提高负载催化剂的催化活性,并具有易负载的优势。同时,粉煤灰中铁的赋存物相为三氧化二铁和铁橄榄石,其中三氧化二铁也是常见的催化剂和助催化剂^[30-32],经过酸-碱联合法处理后,掺杂在莫来石-刚玉载体中的三氧化二铁化学活性会大幅提高,作为助剂对增强负载催化剂的活性、改善催化剂的结构、提高催化剂的抗毒性能可能有所裨益。

3.4 催化剂载体热分析和物相分析

对最佳条件的催化剂载体进行热分析,氮气气氛下,从室温以 10℃/min 升温至 1100℃,结果如图 11 所示。从图中可以看出,TG 和 DTG 曲线保持水平,基本没有变化,表明样品在升温过程中不存在失重;DTA 曲线平滑,表明催化剂载体在加热过程中没有发生吸热或

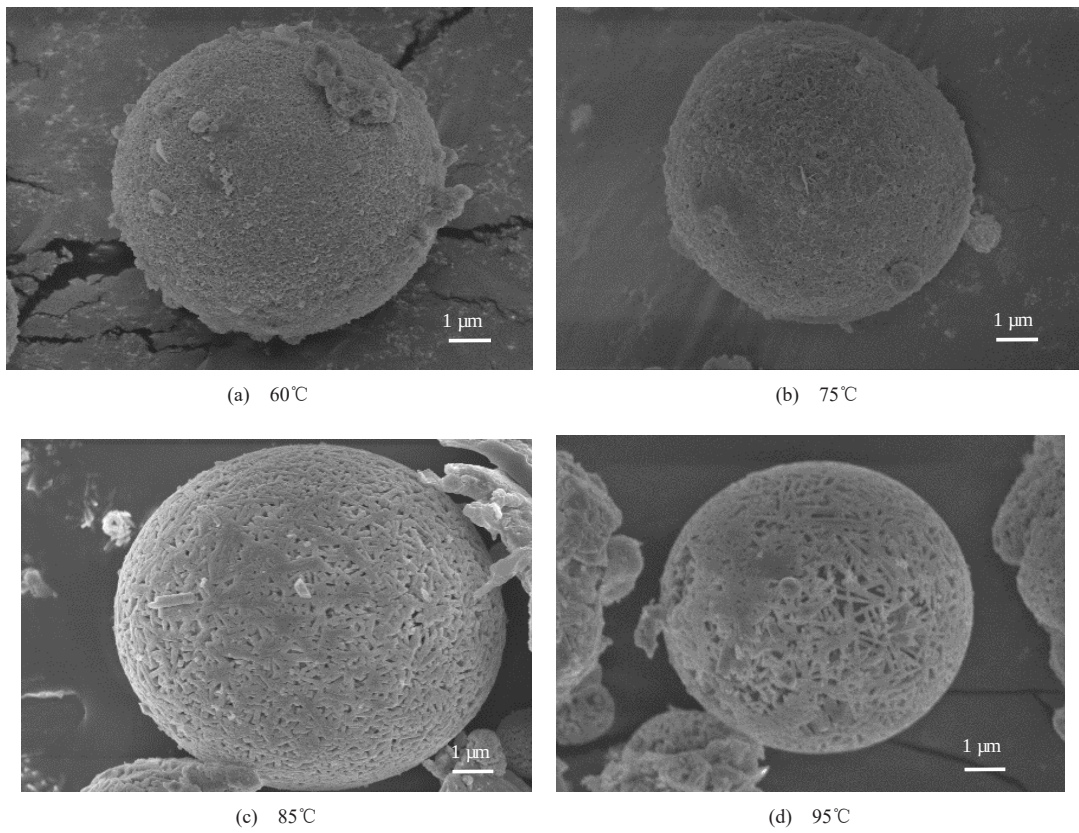


图 10 不同温度条件下粉煤灰的 SEM 形貌图

Fig.10 SEM images of fly ash under different temperature conditions

放热。可见,本研究所制备的载体在1100℃内热稳定性良好。

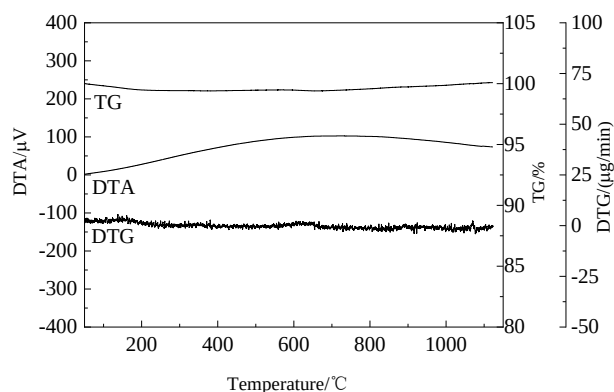
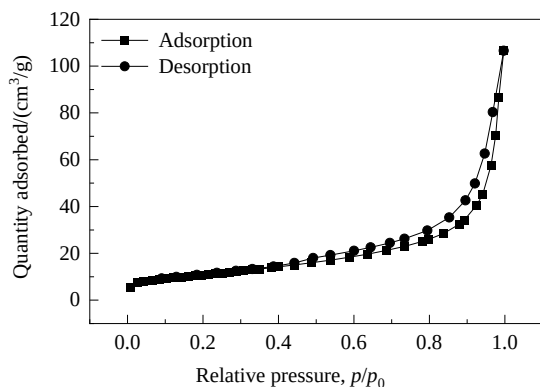


图11 催化剂载体的热分析图

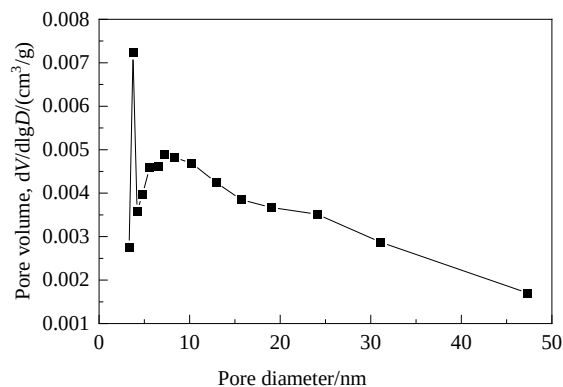
Fig.11 Thermal analysis pattern of catalyst carrier

图12为最佳条件下制备的莫来石-刚玉催化剂载体XRD图。对比图1可以发现,位于 $2\theta^\circ=19\sim 25^\circ$ 处的“馒头峰”峰强明显降低,说明非晶态二氧化硅得到有效脱除;此时催化剂载体物相组成仅为莫来石和刚玉。莫来石-刚玉晶相稳定^[33],同时具有良好的化学稳定性及高温体积稳定性等性能,满足催化剂载体的需要。

3.5 催化剂载体吸附-脱附和孔径分布特征



(a) N_2 adsorption-desorption isotherm



(b) Pore size distribution

图13 催化剂载体的氮气吸附-脱附等温曲线和孔径分布图

Fig.13 N_2 adsorption and desorption isotherm curve and pore size distribution pattern of catalyst carrier

4 结论

以高铝粉煤灰为原料,采用酸-碱联合法成功制备了莫来石-刚玉催化剂载体,得到以下结论:

(1) 获得了莫来石-刚玉载体的最佳制备条件。硫酸水热法过程最佳条件为:硫酸浓度为1.5 mol/L,反应温度为85℃,液固比为7,反应时间90 min,此时氧化铝

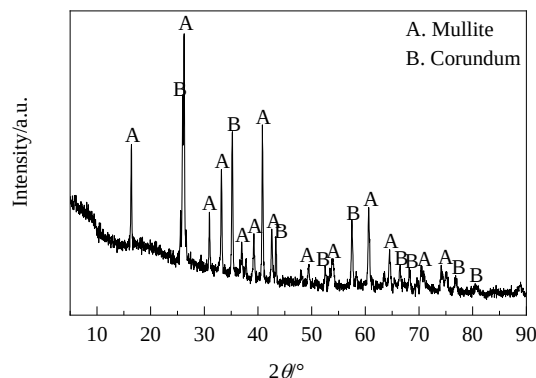


图12 最优条件下制备的催化剂载体的XRD图

Fig.12 XRD pattern of catalyst carrier prepared under optimal conditions

图13(a)是莫来石-刚玉催化剂载体氮气吸附-脱附等温曲线。可见,其中存在明显的回滞环,说明载体材料含有介孔^[34]。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类^[35],属于第IV类,由回滞环的形状可知,该材料具有比较宽的孔径分布,滞后环面积较小,孔径较低。图13(b)是载体的孔径分布图,该载体具有较宽的孔径分布,孔的大小主要集中在10 nm左右。较宽的孔径可以降低原料分子扩散阻力,延长催化剂的使用寿命。

脱除率为5.78%。碱水热法过程最优处理条件为:碱浓度200 g/L,液固比为15,反应时间150 min,反应温度为95℃。此时二氧化硅脱除率达到58.51%,非晶态二氧化硅脱除率为83.49%。

(2) 莫来石-刚玉催化剂载体具有较高的比表面积和最大的吸水率,分别为39.35 m²/g和70.01%。

(3) 在研究范围内,莫来石-刚玉催化剂载体的耐热

温度可达1100℃。

(4) 莫来石-刚玉催化剂载体的微观形貌为球形多孔状结构,主要矿物相为莫来石和刚玉。

参考文献

- [1] 刘大成, 王仲军, 刘诗哲, 等. 莫来石-二氧化硅催化剂载体制备[J]. 中国陶瓷, 2012, (9): 19-23.
Liu D C, Wang Z J, Liu S Z, et al. Preparation of mullite silica catalyst carrier [J]. China Ceramics, 2012, (9): 19-23.
- [2] 马亚茜. 多孔莫来石负载钙钛矿型催化剂研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2017: 4-5.
Ma Y Q. Study on porous mullite supported perovskite catalyst [D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2017: 4-5.
- [3] 陈纲领, 漆虹, 邢卫红, 等. 原位反应烧结合成针状结构多孔莫来石载体[J]. 无机材料学报, 2008, 23(3): 597-601.
Chen G L, Qi H, Xing W H, et al. *In situ* reaction synthesis of needle-like macroporous mullite supports [J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(3): 597-601.
- [4] 陈纲领, 郑建东, 葛秀涛, 等. 低费用多孔莫来石载体的制备[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2017, 33(6): 84-85.
Chen G L, Zheng J D, Ge X T, et al. Preparation of low cost porous mullite carrier [J]. Journal of Chifeng University (Natural Science), 2017, 33(6): 84-85.
- [5] 杨伟强, 李洁, 贺淑敏. 部分莫来石化陶瓷催化剂载体的研究[J]. 河南化工, 2003, (10): 15-17.
Yang W Q, Li J, He S M. Study on ceramic catalyst carrier for partial mullitization [J]. Henan Chemical Industry, 2003, (10): 15-17.
- [6] 竹小宇, 黄科林, 孙振华, 等. 高铝粉煤灰碱法提铝过程镓的吸附研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(4): 137-144.
Zhu X Y, Huang K L, Sun Z H, et al. Study on the adsorption of gallium in the process of alkali extraction of aluminum from high alumina fly ash [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(4): 137-144.
- [7] 刘春力. 高铝粉煤灰铝硅分离应用基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019: 27-28.
Liu C L. Basic research on separation of aluminum and silicon from high alumina fly ash [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2019: 27-28.
- [8] 刘捷, 王泽黎, 张佳馨, 等. 高铝粉煤灰综合利用研究进展[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(9): 147, 191.
Liu J, Wang Z L, Zhang J X, et al. Research progress on comprehensive utilization of high alumina fly ash [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2020, 46(9): 147, 191.
- [9] Xu D, Li H, Bao W, et al. A new process of extracting alumina from high-alumina coal fly ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$ mixed solution [J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 336-344.
- [10] Yao Z T, Xia M S, Sarker P K, et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China [J]. Fuel, 2014, 120: 74-85.
- [11] Kurda R, De Brito J, Silvestre J D. Combined influence of recycled concrete aggregates and high contents of fly ash on concrete properties [J]. Construction and Building Materials, 2017, 157: 554-572.
- [12] 杨志杰, 孙俊民, 张战军, 等. 高铝粉煤灰提取氧化铝后硅钙渣用作水泥混合材[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3989-3995.
Yang Z J, Sun J M, Zhang Z J, et al. Silica calcium slag used as cement admixture after extracting alumina from high alumina fly ash [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(9): 3989-3995.
- [13] 薄春丽, 郑诗礼, 马淑花, 等. 高铝粉煤灰铝硅化合物在稀碱溶液中的浸出行为[J]. 过程工程学报, 2012, 12(4): 613-617.
Bo C L, Zheng S L, Ma S H, et al. Leaching behavior of aluminosilicate from high alumina fly ash in dilute alkali solution [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(4): 613-617.
- [14] 李智伟, 田昂, 王宗凡, 等. 以粉煤灰为原料制备高纯单分散球形纳米氧化铝[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(3): 812-818.
Li Z W, Tian A, Wang Z F, et al. Preparation of high purity monodisperse spherical nano alumina from fly ash [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(3): 812-818.
- [15] Shi Y, Jiang K X, Zhang T A, et al. Cleaner alumina production from coal fly ash: membrane electrolysis designed for sulfuric acid leachate [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 243: 118470.
- [16] 刘晓婷, 王宝冬, 肖永丰, 等. 高铝粉煤灰碱溶预脱硅过程研究[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(6): 24-27.
Liu X T, Wang B D, Xiao Y F, et al. Study on pre-desilication process of high alumina fly ash by alkali solution [J]. China Powder Science and Technology, 2013, 19(6): 24-27.
- [17] 郭国栋, 叶亚平, 钱维兰, 等. 低温碱溶粉煤灰中硅和铝的溶出规律研究[J]. 环境科学研究, 2006, (1): 53-56.
Wu G D, Ye Y P, Qian W L, et al. Study on the dissolution law of silicon and aluminum in low temperature alkali soluble fly ash [J]. Research of Environmental Sciences, 2006, (1): 53-56.
- [18] 张战军, 孙俊民, 姚强, 等. 从高铝粉煤灰中提取非晶态 SiO_2 的实验研究[J]. 矿物学报, 2007, (2): 137-142.
Zhang Z J, Sun J M, Yao Q, et al. Experimental study on Extraction of amorphous SiO_2 from high alumina fly ash [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, (2): 137-142.
- [19] 苏双青, 马鸿文, 邹丹. 高铝粉煤灰两步碱溶法提取氢氧化铝的实验研究[J]. 矿物学报, 2010, 30(S1): 176.
Su S Q, Ma H W, Zou D. Experimental study on extraction of aluminum hydroxide from high alumina fly ash by two-step alkali dissolution method [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, 30(S1): 176.
- [20] Jiang Z Q, Yang J, Ma H W, et al. Reaction behaviour of Al_2O_3 and SiO_2 in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 2065-2072.
- [21] 洪景南, 孙俊民, 胡剑, 等. 氢氧化钠循环母液杂质对高铝粉煤灰预脱硅过程的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018, (3): 22-25.
Hong J N, Sun J M, Hu J, et al. Effect of impurities in sodium hydroxide circulating mother liquor on pre desilication process of high alumina fly ash [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018, (3): 22-25.
- [22] 肖域, 王晓辉, 马淑花, 等. 循环流化床(CFB)粉煤灰中钙的赋存状态研究[J]. 建筑材料学报, 2020, (4): 1-13.
Xiao Y, Wang X H, Ma S H, et al. Study on the occurrence of calcium in circulating fluidized bed fly ash [J]. Journal of Building Materials, 2020, (4): 1-13.
- [23] 张建波, 李占兵, 杨晨年, 等. 粉煤灰中非晶态硅赋存形态及定量分析方法研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3): 116-121.
Zhang J B, Li Z B, Yang C N, et al. Investigation on the occurrence morphology and quantitative analysis of amorphous silicon in coal fly ash [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 116-121.

- [24] Wang Z, Ma S, Tang Z, et al. Effects of particle size and coating on decomposition of alumina-extracted residue from high-alumina fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 253–263.
- [25] 肖域. 粉煤灰中钙和铁的赋存状态及分离研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2020: 65–66.
Xiao Y. Occurrence and separation of calcium and iron in fly ash [D]. Guiyang: Guizhou University, 2020: 65–66.
- [26] 崔龙, 张克金, 许德超, 等. 莫来石在尾气后处理载体中的应用 [C]//2014中国汽车工程学会年会论文集. 2014: 4.
Cui L, Zhang K J, Xu D C, et al. Application of mullite in carrier of tail gas post treatment [C]//2014 Proceedings of the Annual Meeting of China Society of Automotive Engineering. 2014: 4.
- [27] Yung M M, Holmgren E M, Ozkan U S. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 247(2): 356–367.
- [28] 罗晶, 童志权, 黄妍, 等. H_2O 和 SO_2 对 Cr-Ce/TiO_2 催化氧化 NO 性能的影响 [J]. *环境科学学报*, 2010, 30(5): 1023–1029.
Luo J, Tong Z Q, Huang Y, et al. Effect of H_2O and SO_2 on catalytic performance of Cr-Ce/TiO_2 for NO oxidation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(5): 1023–1029.
- [29] 郑足红, 童华, 童志权, 等. 低温高活性 NO 氧化催化剂 Mn-V-Ce/TiO_2 的制备与性能 [J]. *过程工程学报*, 2008, 8(6): 1204–1212.
Zheng Z H, Tong H, Tong Z Q, et al. Preparation and properties of Mn-V-Ce/TiO_2 catalyst for no oxidation at low temperature and high activity [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2008, 8(6): 1204–1212.
- [30] 刘纳, 何峰, 谢峻林, 等. Fe 掺杂 Mn/TiO_2 低温脱硝催化剂的催化性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2017, (3): 490–494.
Liu N, He F, Xie J L, et al. Catalytic performance of Fe doped Mn/TiO_2 catalyst for denitration at low temperature [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, (3): 490–494.
- [31] Wu Z, Jiang B, Liu Y, et al. DRIFT study of manganese/titania-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(16): 5812–5817.
- [32] Jia J, Ran R, Guo X, et al. Enhanced low-temperature NO oxidation by iron-modified MnO_2 catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2018, (119): 139–143.
- [33] 李赛. 刚玉-莫来石层状复合材料的设计与性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2019: 1–2.
Li S. Design and properties of corundum mullite laminated composites [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019: 1–2.
- [34] 暴丽霞, 高培峰, 彭绍春. 多孔材料孔径分布测试方法的研究 [J]. *材料科学*, 2020, 10(2): 95–103.
Bao L X, Gao P F, Peng S C. Study on measurement method of pore size distribution of porous materials [J]. *Material Sciences*, 2020, 10(2): 95–103.
- [35] 杨建林, 张宇鳌, 马淑花, 等. 不同粒径改性粉煤灰对磷酸根吸附性能的影响 [J]. *过程工程学报*, 2020, 20(11): 1281–1288.
Yang J L, Zhang Y A, Ma S H, et al. Effect of different particle sizes of modified fly ash on phosphate adsorption performance [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(11): 1281–1288.