

煤气化渣的高附加值资源化利用研究进展*

姚庭安 田 弛 彭德强 董国辉[#] 张 敏

(陕西科技大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710016)

摘要 煤气化渣是煤气化工业的副产物。煤气化渣的主要元素是碳、硅、铝、铁和钙。碳主要可做成吸附剂, 硅可生产硅肥、白炭黑、水玻璃, 铝、铁、钙可制备絮凝剂、分子筛、沸石、催化剂载体等。然而, 煤气化渣资源化存在如下问题: 煤气化渣中含有重金属、资源化利用过程中产生“三废”、成本较高等。未来资源化利用煤气化渣要结合企业发展需要和市场需求, 真正将煤气化渣的资源化利用做到规模化、高值化。

关键词 煤气化渣 资源化利用 吸附剂 絮凝剂

DOI: 10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.11.017

Research progress on resource utilization of high value-added coal gasification slag YAO Tingan, TIAN Chi, PENG Deqiang, DONG Guohui, ZHANG Min. (School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an Shaanxi 710016)

Abstract: Coal gasification slag is a by-product of coal gasification industry. The composition of coal gasification slag mainly composed of 5 elements: carbon, silicon, aluminum, iron and calcium. Carbon of coal gasification slag could be used as adsorbent. Silicon could be used as silicon fertilizer, white carbon black and sodium silicate. Aluminum, iron and calcium could be used as flocculants, molecular sieve, zeolite and catalyst carrier, etc. However, there were some problems in the recycling process of coal gasification slag, such as the heavy metal in coal gasification slag, the treatment of “three wastes” in the recycling process and the high process cost. In the future, resource utilization of coal gasification slag should be combined with the needs of enterprises and markets, so as to truly realize the resource utilization of coal gasification slag with high value in a large scale.

Keywords: coal gasification slag; resource utilization; adsorbent; flocculant

煤气化渣是煤气化工业的副产物, 属于典型的大宗固体废物。据估计, 仅来自于气流床气化炉的煤气化渣产量就超过 6 000 万 t/a^[1-3]。煤气化渣的传统处理方法为填埋, 这种方法的问题是: 占地面积大, 使得可利用土地面积减少; 某些煤气化渣含有重金属, 会污染土壤和水体; 填埋的成本会逐渐增加^[4-7]。而 2020 年国家新实行的《固体废物污染环境防治法》对大宗固体废物处理进行了严格规定。因此, 煤气化渣资源化利用变得十分必要。

煤气化渣用于土壤修复^[8]、掺煤发电^[9]、沙地治理^[10]、堆肥^[11]、回填矿坑^[12]、制造建材^[13-15]以及做橡塑填料^{[16]55-56, [17]}等方面的资源化利用过程中, 没有得利充分利用, 特别是在当前“碳中和, 碳达峰”要求和金属矿产资源日益短缺的背景下, 煤气化渣中的碳和金属元素的利用变得尤为重要。本研究对煤气化渣中的高附加值资源, 即碳、硅、铝、铁、钙 5 种主要元素进行资源化利用综述, 以期对煤气化渣分

级资源化综合利用提供参考。

1 煤气化渣的基本理化性质

煤气化渣分为粗渣与细渣, 粗渣由气化炉底端排渣口排出, 细渣由气化炉上端灰分随气流经过水洗、过滤后得到。煤气化渣的粗渣与细渣表现外貌均为灰黑色固体颗粒, 粗渣可直观看到有熔融态的痕迹^[18]。粗渣与细渣中的晶态物质主要都为石英石, 金属元素主要以非晶态的钙长石、钙铁辉石等形式存在^[19-20]。在同一地区的同一种气化工工艺中, 粗渣与细渣的区别在于粒径与碳含量不同, 细渣碳含量一般大于粗渣, 而粒径小于粗渣。除碳外, 煤气化渣的主要成分还有 SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃ 以及众多微量化合物, 如 K₂O、TiO₂、Na₂O、MgO、Cr₂O₃、P₂O₅ 等^{[21], [22]23-24, [23]27-28}。表 1 比较了典型产煤地区的煤气化渣, 可以发现, 相同来源的煤气化渣, 细渣的比表面积、孔体积均大于粗渣, 这与细渣

第一作者: 姚庭安, 男, 1999 年生, 硕士研究生, 主要从事固体废弃物资源化研究。[#] 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No.21876104, No.21603109)。

表 1 不同来源的煤气化渣比较
Table 1 Comparison of coal gasification slag from different sources

煤气化渣来源及类型	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	孔径/nm	文献来源
内蒙古细渣	106.55	0.21	7.594	[16]
陕西细渣	148.91	0.16	4.391	[24]
山西细渣	18.24	0.029 0	6.430	[23]
山西粗渣	7.77	0.007 5	3.850	
宁夏细渣	123.70	0.010	4.560	[25]
宁夏粗渣	0.88	0.001 3	18.050	[26]

碳含量高于粗渣有关。

煤气化渣粗渣和细渣除碳的形式不同外,硅、铝等的存在形式类似,表面官能团也类似,主要有 C=O、Si—O—Si、Si—O—Al、—OH 等^[27-29]。粗渣中的碳为无定形碳,细渣中的碳为类石墨烯状的芳香层碳^{[23]31-32}。粗渣与细渣中的铝以 Al₂O₃ 形式存在,有 [AlO₄] 和 [AlO₆] 两种不同的配位方式;硅以硅铝酸盐形式存在,主要是 Q⁴(2Al) 和 Q⁴(1Al) 配位结构^{[22]46-48}。这些牢固的配位结构使得煤气化渣颗粒强度很大,因此常规手段不能分离提取煤气化渣中的硅、铝,需要在高温条件下破坏 Si—O—Al 等化学键,然后溶于酸碱中才能提取出来^{[16]69-70}。

2 煤气化渣的主要资源化利用方向

前已述及,煤气化渣的主要成分为碳、SiO₂、Al₂O₃、CaO 和 Fe₂O₃ 等,因此煤气化渣的主要资源化利用方向是碳、硅、铝、铁、钙 5 种元素。碳资源化利用主要涉及脱碳技术,一般采用浮选法,成本低,工业化可行性高,但效率低^[30],衍生出来的以有机溶剂为起泡剂的浮选法,可提高效率,但成本也相应增加^[31]。目前,煤气化渣的脱碳技术还在发展中。硅、铝、铁、钙资源化利用技术主要是碱浸或酸浸,其浸出率与浸出工艺条件有关。由于煤气化渣中金属种类较多,因此提纯得到纯度较高的铝、铁、钙难度较大。

2.1 碳资源化利用

煤气化渣中的碳可制备吸附剂、储氢材料以及吸波材料,但后者目前不成熟,难以工业化应用。煤气化渣中的碳比表面积大,具有较多的活性吸附位点,因此可分离出煤气化渣中的碳或直接利用煤气化渣细渣制备吸附剂。刘冬雪等^[32]利用浮选法收集煤气化渣细渣的残碳,活化后制备的活性炭吸附剂比表面积高达 1 226.80 m²/g,孔体积达到 0.694 cm³/g,对碘和亚甲基蓝的吸附值分别为 1 292、278 mg/g,其碘吸附值远超市售活性炭的碘吸附值(一般 800 mg/g)。煤气化渣细渣的碳含量

高,可直接作为吸附剂使用,但不便于重复回收使用。为了便于回收使用,PENG 等^[33]利用煤气化渣细渣和壳聚糖制备了一种无机-有机复合膜材料,可同时吸附水中的 Cr(VI) 和罗丹明 B,并具有良好的吸附/脱附循环使用性能,而且制备工艺简单,工业化应用前景大。董国辉等^[34]制备了一种煤气化渣细渣磁性吸附材料,可高效吸附水中的亚甲基蓝染料,同时可多次回收使用。高春新等^[35]用煤气化渣细渣作固定床脱汞吸附剂,在 N₂ 和 O₂ 氛围下,脱汞温度为 60~120 °C、空速为 1×10⁵ h⁻¹ 时,反应 2 h 能保持 90% 以上的脱汞效率,这是因为高含碳量的煤气化渣细渣表面含有大量吸附氧,能与汞结合形成 HgO,便于脱除。

残碳更是赋予了煤气化渣丰富的孔隙结构。蔡小龙等^[36]将镁粉、镍粉和煤气化渣混合后,通过压片、烧结、冷却等工艺制备出煤气化渣和镁镍合金储氢复合材料,在储氢和放氢时,煤气化渣孔道中的镁镍合金能够促进合金氢化和氢化物脱氢,从而加速合金的集氢、放氢速率,降低储氢体系的活化能,但该方法仍处于实验室研究阶段,其实际可行性与稳定性还有待考究。HE 等^[37]用浓盐酸和氢氟酸两步酸洗处理煤气化渣得到碳被高度石墨化的前驱体,再通过化学沉淀法将纳米 Fe₃O₄ 负载在碳被高度石墨化的前驱体中,获得一种磁碳结构的复合材料,当前驱体填充率为 40% (质量分数) 时,对电磁波的最大反射损耗就达到 -41.4 dB,这为煤气化渣碳的石墨化及其应用提供了方法,但工艺繁、成本高,有待进一步优化。

2.2 硅资源化利用

以硅元素为主的工业产品主要有硅肥、水玻璃(主要成分为硅酸钠)、白炭黑,因此煤气化渣中硅的资源化利用也就主要围绕这 3 种工业产品,粗渣与细渣 SiO₂ 含量高,因此粗渣与细渣均适合制备这 3 种产品。煤气化渣中硅的矿相是石英态晶型的 SiO₂,并不能被植物所吸收,需要转化为 Si(OH)₄ 才能被植物利用,而碱浸是一种溶出有效硅的方法。

朱丹丹^[38]将煤气化渣细渣改性并碱浸后制得硅肥,水稻盆栽实验表明,制得的硅肥能改善茎壁厚度、茎秆强度,并且改善效果与煤气化渣掺入量呈显著正相关,但需要考虑煤气化渣中的重金属对植物的潜在影响。利用煤气化渣制备水玻璃主要用湿法工艺。李会泉等^[39]利用惰性铝硅酸盐活化重构与聚合改性技术处理煤气化渣粗渣制备水玻璃,所得水玻璃的模数大于 3.2,煤气化渣粗渣综合利用率 > 95%,CO₂减排 50%以上,并利用该项技术完成了千吨级煤气化渣粗渣制备水玻璃中试项目,有望大规模推广。白炭黑的主要成分是无定形 SiO₂,表面含有多种官能团,具有分散性高、比表面积大、电绝缘性好等优良特性,广泛应用于橡胶、涂料、塑料、催化剂等行业。赵晓明^[40]通过碱处理煤气化渣粗渣得到硅酸钠溶液,向溶液中通入 CO₂ 得到硅酸沉淀,经过酸洗干燥后得到白炭黑,1 t 煤气化渣粗渣可制备白炭黑 0.43 t,具有较高的经济效益。

2.3 铝、铁、钙资源化

煤气化渣中的铝、铁、钙可用于制备多种类型的絮凝剂,如聚氯化铝、聚氯化铝铁、聚硅酸铝铁以及聚硅酸铝铁钙等。胡文豪等^[41]通过多次循环酸浸煤气化渣得到酸液后,用铝酸钙调节 pH,制得液体聚合氯化铝絮凝剂,其中 Al₂O₃ 质量分数达 10%,满足《水处理剂 聚氯化铝》(GB/T 22627—2014)的规定。刘硕^[42]将煤气化渣与盐酸反应得到的酸浸液,利用氢氧化钠调节 pH 后,加入聚乙烯酰胺作为聚合剂,得到聚氯化铝铁絮凝剂,对 100 mg/L 的高岭土模拟废水去浊率达到 97%。聚硅酸盐系列絮凝剂相比传统铝盐和铁盐絮凝剂,絮体吸附架桥性能更好,沉降速度更快。江尧等^[43]通过酸浸提取煤气化渣中的铝、铁,通过碱浸提取煤气化渣中的硅,然后调节硅与铝、铁的比例制备出聚硅酸铝铁絮凝剂,并用于处理煤化工废水、矿井水或气化黑水。董国辉等^[44]只需煅烧和盐酸酸浸两步就可将煤气化渣制备成聚硅酸铝铁钙絮凝剂,对垃圾渗滤液具有较好的脱色、絮凝效果。煤气化渣中的杂质元素,如铬、镉、铅等,可能会随浸提过程而富集到絮凝剂中,导致絮凝剂不能达标,这是实现工业化应用需要考虑的关键问题。因此,利用煤气化渣制备絮凝剂,重金属的分离与去除是一个需要重点解决的问题。

也有一些学者利用煤气化渣本身的硅铝酸盐结构制备沸石、分子筛和催化剂载体等。赵鹏德等^[25]利用煤气化渣细渣,通过固相碱熔结合水热的方法合成了一种 A 型沸石,结晶度高达 93.1%,阳离子

交换能力达到 2.684 mmol/g,比表面积为 61.1 m²/g,对废水中的 Pb²⁺、Cu²⁺ 去除率可达到 99%以上。王正^[45]采用高温碱熔与水热法将煤气化渣粗渣合成为一种 Y 型分子筛,比表面积高达 538 m²/g,总孔体积为 0.350 cm³/g,平均吸附孔径为 2.6 nm,对 60 mg/L 的 Cr(VI) 去除率接近 60%。粗渣与细渣都可制备沸石和分子筛,只需满足一定的硅铝比即可,但往往需要外加一定的铝源,增加额外的成本。煤气化渣的硅铝酸盐结构还可作为催化剂载体。李健等^[46]以煤气化渣为载体,采用溶胶凝胶法制备了 Fe³⁺ 掺杂的 TiO₂ 光催化剂复合材料,复合材料具有较大的比表面积,对水体中的苯酚光降解率可达到 64.8%。董静等^[47]利用粉煤灰酸活化改性制备类芬顿试剂,当染料废水 pH 为 3、酸活化粉煤灰添加量为 2 g/L 时,对染料有较好的去除效果。煤气化渣与粉煤灰的成分类似,因此煤气化渣也具有制备类芬顿试剂的潜力。

3 结论与展望

煤气化渣的主要元素为碳、硅、铝、铁、钙,碳可做成吸附剂,硅可生产硅肥、水玻璃、白炭黑,铝、铁、钙可制备絮凝剂、沸石、分子筛、催化剂载体等产品。但是,煤气化渣的资源化利用也存在诸如其中的重金属处理、资源化利用过程中的“三废”处理、高成本等问题。此外,煤气化渣的资源化利用还要结合企业发展需要和市场需求,从而有效实现煤气化渣规模化、高值化利用。

参考文献:

- [1] 刘艳丽,李强,陈占飞,等.煤气化渣特性分析及综合利用研究进展[J].煤炭科学技术,2022,50(11):251-257.
- [2] 曲江山,张建波,孙志刚,等.煤气化渣综合利用研究进展[J].洁净煤技术,2020,26(1):184-193.
- [3] T/CACE 033—2021,气流床煤气化渣利用和处置有害成分判定技术导则[S].
- [4] 郑舒丹,冯勇强,马钊,等.浅谈大型煤化工气化装置固体废物外运管理经验[J].化工管理,2019(21):167-168.
- [5] 王文钰,李伟,梁晨,等.西北地区气流床煤气化细灰理化特性研究[J].洁净煤技术,2021,27(3):94-100.
- [6] 吴昊东,邵丰华,吕鹏,等.气流床煤气化细渣结构、性质与其粒度分布关系研究[J].燃料化学学报,2022,50(5):513-522.
- [7] 王利峰.我国煤气化技术发展展望[J].洁净煤技术,2022,28(2):115-121.
- [8] 相玉琳,曹锋,相岩松,等.一种重金属镉污染土壤修复剂及其制备方法及应用:202011312604.1[P].2021-01-15.
- [9] 郑清清.300 MW 循环流化床锅炉气化渣掺烧与干燥技术研究[D].北京:华北电力大学,2018.
- [10] 尹春艳,赵举,刘虎,等.水煤浆气化渣对毛乌素沙地土壤改良

- 与菊芋生长的促进效应研究[J].土壤通报,2021,52(6):1411-1417.
- [11] 王儒洋,范佳明,江尧,等.煤气化渣-土壤复配下的生态风险评估及重金属在紫花苜蓿中的富集与迁移[J].煤化工,2021,49(6):13-18,33.
- [12] 王永春,王海涛.利用气化渣修复回填矿坑的技术:201910412653.3[P].2019-10-11.
- [13] 张成,裴超.煤气化渣生产蒸压砖的技术研究[J].砖瓦世界,2019(10):49-52.
- [14] 刘开平,赵红艳,李祖仲,等.煤气化渣对水泥混凝土性能的影响[J].建筑科学与工程学报,2017,34(5):190-195.
- [15] 高鹏,李庆宏,田建平,等.煤气化炉渣路面基层材料研究与应用[J].武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2021,45(1):155-160.
- [16] 艾伟东.煤气化渣/有机高分子复合材料的制备及其性能研究[D].长春:吉林大学,2020.
- [17] 周叶红,任冬寅,郭晨夫,等.一种以气化渣为原料制备塑料填料的方法:201911231866.2[P].2021-06-08.
- [18] 杨宏泉,孙志刚,曲江山,等.中石化典型地区气化炉渣基础性分析研究[J].洁净煤技术,2021,27(3):101-107.
- [19] 景娟,李兆锋.航天炉粉煤加压技术气化粗渣的研究[J].硅酸盐通报,2018,37(8):2601-2605.
- [20] 张玉魁,张海霞,朱治平,等.准东煤流化床气化飞灰的理化特性研究[J].燃料化学学报,2016,44(3):305-313.
- [21] YUAN H D, YIN H F, TANG Y, et al. The basic characteristics of gasification slag from Texaco gasifier and Shell gasifier[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 675/676/677: 728-732.
- [22] 胡文豪.煤气化渣铝硅组分活化分离与资源化利用基础研究[D].北京:中国科学院大学,2019.
- [23] 仇韩峰.煤气化灰渣资源环境属性研究[D].太原:山西大学,2021.
- [24] 何玖玖.改性壳聚糖/煤气化渣复合材料的制备及其吸附性能研究[D].西安:西安科技大学,2021.
- [25] 赵鹏德,吉文欣,张世越,等.宁东煤气化细渣固相碱熔制备单相 A 型沸石[J].石油学报(石油加工),2020,36(5):1031-1038.
- [26] JI W, ZHANG S, ZHAO P, et al. Green synthesis method and application of NaP zeolite prepared by coal gasification coarse slag from Ningdong, China[J]. Applied Sciences, 2020, 10(8): 2694.
- [27] 任盼力.煤气化细渣磨矿浮选法脱灰试验研究[D].西安:西安科技大学,2021.
- [28] 李飞.榆林煤气化炉细渣处理装置优化研究[D].西安:西安石油大学,2021.
- [29] GUO F, ZHAO X, GUO Y, et al. Fractal analysis and pore structure of gasification fine slag and its flotation residual carbon[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 585: 124148.
- [30] 史达,张建波,杨晨年,等.煤气化灰渣脱碳技术研究进展[J].洁净煤技术,2020,26(6):1-10.
- [31] ZHANG R, GUO F Y, XIA Y C, et al. Recovering unburned carbon from gasification fly ash using saline water[J]. Waste Management, 2019, 98: 29-36.
- [32] 刘冬雪,胡俊阳,冯启明,等.煤气化炉渣浮选及其精炭制备活性炭的研究[J].煤炭转化,2018,41(5):73-79.
- [33] PENG D Q, ZHANG S Y, WANG K, et al. Preparation of a chitosan/coal gasification slag composite membrane and its adsorption and removal of Cr(VI) and RhB in Water[J]. Molecules, 2022, 27(21): 7173.
- [34] 董国辉,肖晨阳,姚庭安,等.一种煤气化渣磁性吸附材料及其制备方法:202210842770.5[P].2022-10-14.
- [35] 高春新,井云环,陈慧君,等.煤气化渣脱除燃煤烟气中汞的性能研究[J].燃料化学学报,2021,49(4):455-464.
- [36] 蔡小龙,许云华,曹保卫,等.一种气化渣镁镍合金储氢复合材料及其制备方法:202010536158.6[P].2021-06-29.
- [37] HE J, GAO S, ZHANG Y, et al. Nanoferric tetroxide decorated N-doped residual carbon from entrained-flow coal gasification fine slag for enhancing the electromagnetic wave absorption capacity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 874: 159878.
- [38] 朱丹丹.煤气化细渣在土壤改良及水污染治理中的资源化利用研究[D].长春:吉林大学,2021.
- [39] 李会泉,张建波,曲江山,等.一种利用气化粗渣得到的高模数水玻璃及其制备方法和应用:202210935664.1[P].2022-09-02.
- [40] 赵晓明.气化熔渣和 CO₂ 的清洁利用研究[D].天津:河北工业大学,2015.
- [41] 胡文豪,张建波,李少鹏,等.煤气化渣制备聚合氯化铝工艺研究[J].洁净煤技术,2019,25(1):154-159.
- [42] 刘硕.煤气化细渣制备介孔材料及净水剂研究[D].长春:吉林大学,2019.
- [43] 江尧,金政伟,王儒洋,等.制备聚硅酸铝铁絮凝剂的方法和聚硅酸铝铁絮凝剂及其应用:202010687375.5[P].2022-08-16.
- [44] 董国辉,姚庭安,肖晨阳,等.一种煤气化渣制备聚硅酸铝铁钙的方法:202211347523.4[P].2022-12-13.
- [45] 王正.煤气化渣制备单相 Y 型分子筛及其对废水中 Cr⁶⁺ 的吸附研究[D].银川:宁夏大学,2022.
- [46] 李健,朱菊芬,徐向平,等. Fe³⁺-TiO₂@CGS 复合材料光催化处理苯酚废水研究[J].化学工程师,2022,36(1):33-41.
- [47] 董静,吴大洋,刘一萍,等.酸活化粉煤灰及类芬顿催化脱色染料废水[R].重庆:西南大学,2012.

编辑:陈锡超 (收稿日期:2022-10-23)