微矿分离: 煤炭清洁化与土壤改良的新契机

吴昌宁^{1,2,3}, 翁力^{1,2}, 李俊国^{1,2,3*}, 贾昊霖¹, 王欣¹, 陈加利¹, 黄伟¹, 胡顺轩¹, 曹道帆¹, 周宝楠¹, 楚长青², 赵冰龙³, 刘科^{1,2,3*}

1. 南方科技大学化学系, 深圳 518055;

2. 南方科技大学前沿与交叉科学研究院, 清洁能源研究院, 深圳 518055;

3. 南方科技大学创新创业学院, 深圳低质煤综合利用工程研究中心, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: lijg@sustech.edu.cn; liuk@sustech.edu.cn

2021-01-16 收稿, 2021-04-01 修回, 2021-05-06 接受, 2021-05-27 网络版发表

广东省创新创业团队项目(2016ZT06N532)、深圳市高层次人才创新创业计划(KYTDPT20181011104002, KQTD20180411143418361)、深圳市绿色低碳产业发展专项资金(XMHT20190203001)、深圳清洁能源研究院项目(CERIKY-2019-003)、深圳燃气-南科大联合研发项目(S1802017)、吕梁市政府-南科大绿色清洁能源联合实验室项目(TO2005006)和北京热力-南科大创新创业学院联合实验室项目(TO2005002)资助

摘要 报道一种新型的矿物分离技术. 该技术集成了磨矿、分离、颗粒级配和土壤改良技术, 是结合微纳米科学与材料加工技术等开发的一种多学科交叉的能源化工创新性技术. 利用此技术可以高效地选择性脱除含碳材料源中的微量元素及矿物质, 制备出清洁固体燃料(clean solid fuel, CSF)、清洁类液体燃料(pseudo liquid fuel, PLF)以及土壤改良矿物质(soil remediation minerals, SRM), 简称为微矿分离(RMS)技术. 该技术主要包括4个工艺步骤: (1) 基于矿物嵌布形态解构, 采用流体磨实现碳质组分与无机组分的高效解离; (2) 采用颗粒表面改性、多相流界面调控及专用助剂等将碳质颗粒和无机颗粒高效分离; (3) 分离之后形成的碳质颗粒流, 脱水制成CSF, 或者进入PLF制备单元, 同时无机颗粒流经脱水制成SRM; (4) 采用多峰级配将碳质颗粒制成高浓度PLF. RMS工艺技术经小试和工业放大试验, 已完成工业放大验证, 可燃体回收率大于80%的同时CSF灰分小于7%. SRM制成的天然矿物质肥料和土壤改良剂, 可有效缓解表土流失问题, 提高植被及作物产量, 通过植物及土壤增量固碳, 进而达到碳中和目的. RMS技术可生产低成本的清洁燃料并可实现煤基固废的资源化利用, 为煤炭的高效清洁化利用和CO₂减排提供了可靠的途径.

关键词 矿物分离, 清洁固体燃料, 类液体燃料, 土壤改良矿物质, 碳中和

化石能源的不合理使用给人类赖以生存的自然环境带来了严重的危害. 由煤炭开采与利用带来的环境污染、表土流失和土地退化, 已成为一个全球性问题, 而这些问题在中国尤其突出. 中国2019年消耗煤炭量近38.5亿吨(<http://www.bp.com/statisticalreview>). 全国电力的64.7%来自燃煤发电, 占比很高^[1]. 据国务院发展研究中心2017年的统计数据, 民用生活燃煤约2.34

亿吨、小锅炉燃煤约2.2亿吨、工业小窑炉燃煤约2.36亿吨、其他未完全统计的散煤约0.6亿吨, 全国散煤消费总量约为7.5亿吨. 这是中国空气污染和雾霾的头号来源, 在3~5年内压缩至5亿吨的目标非常具有挑战性^[2~4]. 在新型冠状病毒疫情防控期间, 社会活动水平大幅度降低, 污染物排放也大幅度降低, 北方地区却仍然出现重污染天气. 据Science最新报道, 新型冠状病毒

引用格式: 吴昌宁, 翁力, 李俊国, 等. 微矿分离: 煤炭清洁化与土壤改良的新契机. 科学通报, 2021, 66: 3352–3364

Wu C N, Weng L, Li J G, et al. A novel mineral separation process: New opportunity for clean coal utilization and soil remediation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3352–3364, doi: [10.1360/TB-2021-0067](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0067)

疫情期间的空气污染数据证实了煤炭的不正当使用是关键污染源^[5]。给每台中小型燃煤锅炉配备脱硫脱硝设施,如选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR),其成本过高,基本无法实施。同时,中国的天然气供应能力十分有限,总当量仅约为2.2亿吨标准煤,难以将天然气作为中小型燃煤锅炉的替代燃料。因此,对中国而言,在燃烧或转化前将煤炭处理干净是一种必然选择,也是有效改善中国雾霾状况的一种低成本解决方案,同时也可对大型煤电与煤转化过程进行入料清洁化改进,使其操作费用与环保成本显著降低。

同时,我国煤炭资源中有40%以上为低质煤(包括劣质煤、洗选中煤、煤泥等),低质煤的高效清洁化和资源化利用是行业一大难题。以煤泥为例,年产量近2亿吨,但普遍存在热值低、燃烧洁净度低、再利用难度高、运输成本高等问题,亟待提高加工利用技术水平^[6]。此外,煤矸石是煤炭生产和加工过程中产生的固体废弃物,其排放量相当于原煤产量的10%左右,目前已累计堆存30多亿吨,形成矸石山1500余座,合计占地约1.2万公顷(1公顷=1×10⁴ m²),占中国工业固体废物排放总量的40%以上^[7]。煤矸石因原矿不同,其主要成分和含量也不尽相同,主要含有碳质燃料、腐殖酸、硅、铝、钙、镁、钾、硼、铁以及多种微量元素。煤矸石弃置不用,除占用大片土地外,还会自燃发生火灾,煤矸石中逸出或浸出的硫化物会污染大气、农田和水体等。煤矸石主要被用于制备矸石水泥、混凝土轻质骨料、耐火砖等,还可与煤混烧发电,从煤灰中提取氯化铝、氧化铝及贵重稀有金属等。为此,这一领域的先进技术开发具有非常重要的环保和社会价值。

第二次世界大战之后,硝酸铵等化肥大量投入使用,显著提高了作物的产量,但同时也影响了土壤结构及物质组成。土壤板结问题日趋严重,其主要原因包括钙离子固化、腐殖质分解加速、土壤酸化加剧、微生物/矿物质平衡失调等。土壤中的中微量矿质元素对植物蔬果生长发育、抗性生理和营养口味均起着重要作用。早年间使用的化肥(如硝酸铵)主要由强酸(硝酸)和弱碱(氢氧化铵)组成。农业措施中氮肥的施用是加速土壤酸化的主要原因。随着铵态氮的吸收转化和硝态氮的淋失,土壤逐渐发生酸化,导致表土中的微量元素和矿物质被浸出、流失。经过几十年的作用,土壤中作物所需的中微量元素含量逐渐降低;并且,化肥使植物快速生长,导致土壤中有限的微量元素来不及被植物有效吸收,这也解释了为什么长期使用化肥之后导致食

物的口味变差。如图1所示,随着人工合成化肥和农药在农业中的进一步使用,两类问题凸显:(1)酸性浸出和过度耕种导致的土壤中微量元素及矿物质流失^[8];(2)酸性环境下土壤团聚体受破坏以及微生物难以生存导致日趋严重的土壤板结,限制了作物的生长。根据美国农业部报道,从19世纪50年代开始,表土中的矿物质元素流失比例高达80%,并且随着化肥的长期使用,美国疾病发生率高速增长并呈现失控状态,人体健康程度、精神疾病治愈率及生活品质不断下降^[9]。近期的研究表明,尽管随着全球CO₂排放量持续增大,可促进植物增长的CO₂量增加了,但自1982年以来,全球植物因为水和营养物质的减少而导致了CO₂对植物的促生长效应衰减了50%。这一变化将会对地球碳循环和气候造成非常严重的影响^[10]。

为了解决由土壤退化引发的可食用植物营养质量问题,有不少研究人员尝试通过优质野生植物品种交叉培育与基因改造来解决粮食安全问题,但要实现消除基因改造过程风险、成本可控以及大规模推广仍是一个十分漫长的过程^[8]。这要求我们从另外一个视角来探讨解决土壤退化和粮食安全问题方法途径。

植物中的可燃部分是由光合作用合成的,剩下的不可燃部分是来自土壤中的矿物质。煤由远古时期的植物通过表土覆盖所生成,尽管这些大树被埋藏在地下几百万年,但是这些矿物质没有消失。供远古时期植物生长的土壤中的矿物质及微量元素也参与成煤过程,并作为主要矿物质来源被保存于煤层中^[11]。煤中的矿物在燃烧之前分离出来,通过深入探讨并理解其中矿物质及微量元素所经历的化学及生物过程,则可能通

图1 (网络版彩色)大量酸性化学肥料使用导致土壤中矿物质流失过程示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of mineral loss from soil caused by overutilization of acid chemical fertilizers

过一系列物理、化学和生物过程将煤中的矿物质及微量元素成分返回其原始状态, 这些矿物质成分可以用来制备天然的土壤改良剂(soil remediation amendment, SRA). 值得指出的是, 如果煤在锅炉或气化炉中经历高温燃烧或转化, 煤中的矿物质由于氧化和聚团作用将被钝化或失活, 进而导致燃烧后的矿物质较难用来制备天然的SRA.

总而言之, 要解决上述的能源和环境问题, 亟须开发高效、低成本的煤与煤基固废清洁化/资源化利用技术. 此类技术应在煤与煤矸石利用前即将其洁净化加工处理, 并可同时制备清洁固体燃料(clean solid fuel, CSF)及天然矿源SRA.

1 微矿分离工艺技术

本课题组^[12,13]经过多年的研究积累, 针对煤炭及煤基固废等含碳材料源开发了一项新型的分离提质工艺技术. 该技术将含碳材料源在燃烧/转化前湿法粉碎解离到微米级粒度, 并经颗粒表面改性、多相流界面调控之后将含碳材料源中的微量元素及矿物质分离出去, 获得清洁碳粒悬浮液(clean particulate suspension, CPS). 该清洁碳粒可制成CSF或者与级配颗粒群共同分散在有机液体及水中, 制成清洁的类液体燃料(pseudo liquid fuel, PLF); 分离出的微细尺度、未经地表污染并具有土壤改良功能的矿物质(soil remediation minerals, SRM)可制成天然矿物质肥料(natural mineral fertilizer, NMF)和SRA. 该技术是颗粒粒度控制、微纳米技术、材料加工、化工分离和系统控制多学科交叉的一个创新性应用成果, 因其可选择性脱除含碳材料源中的微量元素及矿物质, 简称为“微矿分离”(RevTech minerals separation, RMS)技术. RMS技术的主要产品方案, 如图2所示.

do liquid fuel, PLF); 分离出的微细尺度、未经地表污染并具有土壤改良功能的矿物质(soil remediation minerals, SRM)可制成天然矿物质肥料(natural mineral fertilizer, NMF)和SRA. 该技术是颗粒粒度控制、微纳米技术、材料加工、化工分离和系统控制多学科交叉的一个创新性应用成果, 因其可选择性脱除含碳材料源中的微量元素及矿物质, 简称为“微矿分离”(RevTech minerals separation, RMS)技术. RMS技术的主要产品方案, 如图2所示.

1.1 工艺流程简介

RMS技术的工艺流程, 详见图3(a). 以原煤物料为例, 湿法介质为水, 主要包括以下步骤: (1) 根据来料的工艺矿物学特性, 选择性地破磨, 制成0.5 mm以下细颗粒. (2) 基于矿物嵌布形态表征结果, 确定微粒碳质组分-无机组分离的优选粒度, 通过高效解离磨, 将细颗粒进一步制成微细颗粒, 实现碳质组分与无机组分的高效解离. (3) 在制好的微细煤浆中, 添加专用助剂, 并辅以剪切活化、定位空化等手段以改变颗粒的表面性能, 在专门设计的微纳分离塔中辅以微纳米气泡、选择性絮团、气液固流型调控等手段实现碳质、无机颗粒的高效分离, 获得富含碳质颗粒的CPS物流和无机颗

图2 微矿分离工艺的主要产品方案

Figure 2 Schematic diagram of RMS process related products

图3 (网络版彩色)微矿分离工艺。(a) 工艺流程; (b) 25万吨/a微矿分离工业生产装置

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of RMS process. (a) Process flow diagram; (b) layout diagram of 2.5×10^5 t/a industrial RMS plant

粒的SRM物流。针对入料灰分(即“矿物质含量”)高达55%的原煤或者煤泥,可燃体回收率(即“碳质组分的提取率”)可达83%以上,同时CSF产品灰分可控制在6%左右。采用常规分离设备处理同等原料,很难同时达到CSF灰分低于7%与可燃体回收率高于80%的工艺指标。(4) 分离之后形成的CPS物流,可脱水制成CSF,也可以不经脱水或部分脱水进入PLF制备单元。在CPS物流中加入级配颗粒群(通常粒度范围为150~500 μm),通过构造多峰分布来配制水基PLF。此燃料的固含率可达65%~72%,表观黏度为800~1200 mPa s(CSF干基热值约为7500 kcal/kg)。常规水煤浆(非常普遍的工业原料、工业燃料)的固含率为60%~63%,相比而言,PLF在气化

效率、燃烧效率方面的潜在对比优势相当大。(5) 分离之后形成的SRM物流,先进入沉降池去除80%左右的水(此水打循环到破磨与分离单元回用),沉降池底流经压滤机脱水至含水量30%以下。压滤后产生的SRM滤饼可用于下游制备NMF和SRA。

利用RMS技术不仅可加工利用优质煤,也可加工利用劣质煤、中煤、煤泥、尾煤、煤矸石及其他煤基固体废弃物,提高煤炭利用效率,变次为好,变废为宝^[14~18]。该技术已于2020年10月在山东滕州完成了3000 t/a工业放大试验及示范,处理灰分49%~55%的劣质煤泥,CSF产品灰分4%~7%,可燃体回收率83%~87%。基于该类劣质煤泥,经微矿分离制得的SRA,施

用于当地的土豆大田试验,经3个季度的多轮翻土再耕验证,与当地常规种植制度相比,增产率可达14%~26%。年产25万吨PLF的微分离工业生产装置(图3(b))自2020年10月开始建设,预计2021年建成投产。

1.2 超细颗粒解离

我们在近期研究中发现煤炭中矿物质的解离度与磨矿所致颗粒粒度有很明显的依赖关系,即在一定的尺度范围,解离度随颗粒粒度的减少而显著增加。基于矿物解离度分析仪(mineral liberation analyzer, MLA)对煤炭颗粒进行矿物嵌布形态表征,发现在一定粒度范围内分离工艺产物矿物质解离度与颗粒粒径呈明显的线性关系,此规律未见报道。图4为山东滕州地区一个煤泥样品(矿物质含量为65%)的矿物嵌布形态表征以及解离度分析结果。分离过程入料的颗粒最大直径D100在10~40 μm 范围内,CSF产物的矿物质含量与D100呈现明显的线性关系;而在D100大于70 μm 时,CSF产物的矿物质含量变化幅度较小(矿物质含量均在15%以上),相应于较低的解离度水平,解离度不足限制了分离工艺性能;D100小于10 μm 的情况下,CSF矿物质含量已小于2%,逐步趋近于微粒碳质组分-无机组分解离度的极限。

由于控制出料粒度D100到40 μm 以下的煤粒粉碎成本很高,现有粉体制备工艺达到同一粒度所需的耗电量在50~150 kW h/t干煤的水平。这严重制约了微细粒尺度下煤炭矿物质分离工艺的研究开发与应用。目前用于颗粒超细粉碎的设备可分为3种类型:(1)带磨介运动式磨机,包括搅拌磨、振动磨、球磨等;(2)无

图4 (网络版彩色)某煤泥样品在不同最大入料粒度条件下CSF产物的矿物质含量

Figure 4 (Color online) Mineral content of CSF products by using coal slime samples with different maximum feeding particle sizes

磨介运动式磨机,包括雷蒙磨、胶体磨、高压辊磨等;(3)冲击式磨机,包括机械冲击磨、气流磨等。在研磨出料粒度D100小于40 μm 时,搅拌磨已被证明具有明显的技术优势,主要体现在设备紧凑、可长周期操作、能耗及材料综合消耗低。我们试制了一套新型的高效解离磨,采用高速剪切部件与高硬耐磨磨介,辅以超细颗粒表面改性剂、微粒碳质组分-无机组分优选解离尺度表征,在入料粒度0~500 μm 、出料粒度0~40 μm 条件下的干物料耗电量在20~50 kW h/t水平,已达到行业先进水平。基于颗粒破碎过程机理,尝试建立了矩阵-粒群平衡模型(matrix population balance model, M-PBM)用于预测超细研磨过程的能耗, M-PBM已被证明可精确地预测实验室规模搅拌磨机的粒度分布迁移规律和能耗值^[19]。

此能耗水平还有进一步的改进空间,而且超细颗粒解离领域也必须长期探索如何显著提升电能转化为微粒表面能的有效比例(目前这一比例为1%~5%)。在受限空间内引入超声波空化、微射流和共振等外加场,提高颗粒间的相互冲挤、剪切作用强度,是未来有望实现技术突破的一大设计理念。

1.3 超细颗粒矿物质分离

随着颗粒粒度不断变小,颗粒的表面活性官能团组成、表面亲疏水特性、表面电位特性等都会发生显著的变化。与颗粒惯性力相比,表面力的作用逐渐成为主导因素。分离工艺是否先进,很重要的一个特征是否能合理地分配颗粒表面改性的外场力及外部输入能量流。

在料浆被泵入微纳分离塔之前,根据颗粒粒度及表面特性,决定好分离助剂的主要成分与用量;分离助剂的主要功能是调节固体颗粒表面的亲疏水性及电性能,并调节液相的表面张力。通过剪切活化、定位空化分两级实现微粒表面改性。所谓剪切活化,指的是通过输入能量使料浆形成高度湍流,微粒表面实现更新活化,并使分离助剂与微粒发生充分混合。所谓定位空化,其主要原理是通过调控浆体压力分布,在液固界面上定向产生可稳定存在的微纳米气泡。两级微粒表面改性的能量输入分配,与颗粒群性质紧密相关。

经表面改性处理的料浆进入微纳分离塔后,黏附微纳米气泡的微粒,经多相界面后发生选择性絮团,碳质组分与无机组分的絮团尺度及介观性能发生显著变化。可采用化工多相流型调控手段实现碳质、无机

颗粒的高效分离,进而在分离塔顶获得富含碳质颗粒的CPS物流、在塔底获得富含无机颗粒的SRM物流,主要分离过程如图5(a)所示。RMS技术可用于处理超细颗粒体系,对于此类体系,采用现有的煤分选技术仍未能实现工业化^[20~23]。

1.4 类液体燃料制备

含碳材料源经微矿分离加工后,可得到CPS。CPS可进一步制取清洁锅炉燃料、湿法气化原料以及发动机燃料,可选用的介质包括水、醇醚、油等。液体燃料是指可以产生热能或动力的液态可燃物质。液态介质中加入微细碳粒,使得混合液具有部分液体燃料的流动性质,但又不是严格的液体燃料,所以称为PLF。

PLF的不同应用在碳粒清洁度、介质、助剂、化学转化速率、稳定性等方面的需求差异较大。对于锅炉、气化炉用料,一般采用优质煤作为固体原料、水作为介质,制成的水煤浆(固含率一般为60%~63%)就是一种PLF。RMS技术可将劣质高灰原煤及煤基固废加工成清洁的PLF,以劣质、高灰原煤及煤基固废替代优质煤,是不可再生能源的一种高效资源化利用途径。

PLF虽然在储运、使用、安全性等方面有很大优

势,但是燃烧与气化过程水分所需要的气化潜热占固体燃料热值的5%~7%,提升PLF(水煤浆)的固含率是提高系统能效非常重要的技术手段。采用6500 kcal/kg的固体燃料制备PLF,当固含率由60%提升到70%^[24],PLF的热值由3684 kcal/kg提高到4388 kcal/kg,增幅为19.1%。在CPS中加入粗颗粒与细颗粒,辅以分散剂、稳定剂与高速剪切混合,提高颗粒之间的填充效率,实现定向分散,进而获得清洁高浓PLF,其制备流程如图5(b)所示。

1.5 天然远古矿物质用于土壤改良

微矿分离过程制得的SRM未经表土矿物质流失与污染、来源广泛、成本低廉,并具有比表面积较大、阳离子交换量高、矿质养分种类丰富、重金属含量低等特点,具有开发制成NMF及SRA的优势。前期研究已基本证明SRM可应用于无机肥料控缓释、土壤改良与调理、生物质腐熟发酵、沙漠与矿山的土壤重构等领域(图6)。合理利用SRM可有效缓解农业生产氮、磷、钾大量元素利用过程中的流失,提高肥料利用率,促进实现减肥增效;同时,可对土壤进行调理和结构重塑,提高土壤的保墒保肥与抗侵蚀能力,促进地力提升与

图5 超细颗粒矿物质分离过程(a)和清洁高浓PLF制备过程(b)示意图

Figure 5 Diagram of ultrafine mineral separation process (a) and schematic diagram of clean and high concentrated PLF preparation (b)

图6 SRM应用于土壤改良与生态修复

Figure 6 Applications of SRM on soil remediation and ecological restoration

矿区生态恢复, 对保障我国土地和粮食安全具有重要意义。

2 工艺技术验证与应用分析

2.1 小试及工业放大

在完成RMS小试的基础之上, 开展工业放大装置的设计与建设。表1给出了RMS小试装置与工业放大装置所处理原料的处理能力及煤质分析结果。由表1可知, 小试实验中原料干基灰分(即灰含量)为55%左右, CSF产率为38%~41%, 可燃体回收率达到79%~83%; 工业放大装置中, 原料干基灰分为50%, CSF产率为44%~46%, 可燃体回收率达到83%~87%。经由小试、工业放大装置所制得CSF与SRM产物的样品分析测试结果表明: (1) 小试装置中原料干基灰分为55%左右, 经过RMS工艺处理后, 获得的CSF干基灰分降低至7.58%, 底部富集的SRM干基灰分为86.16%; (2) 工业放大装置中, 原料干基灰分为50%左右, 经RMS工艺处理后CSF

干基灰分降低至6.12%, SRM干基灰分为86.26%。

RMS技术已由实验室的小规模工艺论证阶段迈向半工业生产, 初步实现了产学研相结合的目标。由表1中数据可以看出, 技术放大过程中分离性能表现出了一致性, 从CSF品质提升(分离助剂用量大幅下降)与可燃体回收率整体上升, 可判断本次工艺放大已达到预期。

长石、高岭石和绿泥石是健康土壤的重要组成部分。经矿物学分析, SRM中富含上述三类矿物成分, 总质量比例在50%~80%范围。某滕州煤泥经微矿分离加工所得SRM的矿物学和元素含量分析结果见表S1和S2。SRM可促进植物的生长, 其作用机理包括: (1) 调节土壤结构和pH; (2) 提供枸溶态中微量元素; (3) 促进重金属固定及稳定化; (4) 提高土壤固碳能力。

2.2 技术竞争力分析

2.2.1 微矿分离工业项目技术经济性分析

年产25万吨微矿分离工业生产装置, 联合应用1.4节所述PLF制备技术, 合计可生产75万吨PLF产品, 用于下游大型能源化工企业用户的气化制甲醇。而甲醇价格受制于油价, 表S3给出了该项目在不同市场条件下的技术经济性。

对比案例A~D, 分析了国际油价在30~90美元/桶范围内波动时项目的技术经济性。由表可知, 内部收益率(internal rate of return, IRR)随着国际油价的增长而降低, 当国际油价高达90美元/桶时(最近一次, 2014年平均油价为90美元/桶), IRR降低至28.92%。但敏感性分析显示, 项目盈亏平衡点变化不大, 当生产负荷保持35%时均可保证项目盈亏平衡。

案例E显示了原料品质对经济性的影响。基准工况中原料煤泥的干基灰分为50%, 将原料品质调整为干基灰分60%时, IRR降低至14.59%, 装置需要53.73%的生

表1 RMS小试和工业放大试验原料的分析测试结果^{a)}

Table 1 Analysis results of raw materials in a lab scale RMS test unit and another industrial scale-up RMS test unit

项目	小试(2019年10月)	小试(2020年9月)	工业放大(2020年12月)	工业放大(2020年12月)
处理能力	6.6 kg/h(50 t/a)		500 kg/h(3600 t/a)	
原料干基灰分(wt%)	54.46	55.69	49.96	49.96
CSF产率(wt%)	41.17	37.95	43.96	46.54
可燃体回收率(wt%)	83.06	79.63	83.39	86.47

a) 两个小试所用的原料批次不同, 2020年9月小试所用分离助剂约为2019年10月小试的一半, 其他条件一致; 两个工业放大试验所用的原料相同, 二者所用的分离助剂类型不同, 其他条件一致; 两个工业放大试验所采用的分离助剂量, 约为2020年9月小试的一半

产负荷才能盈亏平衡。目前市面上大部分的煤泥均为干基灰分50%的煤泥,对于处理干基灰分60%的煤泥,需要通过技术改进实现经济性的提高。

2019年10月~2020年3月期间,突发新型冠状病毒疫情和国际能源局势变化。案例F和G讨论了该特殊时期煤泥原料价格对技术经济性的影响,便于理解项目将来遇到特殊市场环境时的适应性。案例F中,煤泥价格处于高位时(100元/t),税后IRR为19.11%,盈亏平衡点为46.48%。案例G中,市场状况较为理想,即适中的原料价格和平均的产品价格,税后IRR为38.87%,盈亏平衡点为30%左右。

2.2.2 类液体燃料浓度对甲醇生产成本的影响

以煤制甲醇工艺流程考察PLF固含率变大后,对单位甲醇生产成本的影响。当PLF固含率变大时,气化效率提升,整个气化装置所使用的原料煤用量、氧耗量以及用水量都相应下降;同时,由于进入气化炉中水量减少,所需的水分气化潜热显著下降,而节省的这部分热量可将CO₂转变为CO和O₂,从而减少了CO₂排放。

以180万吨/a甲醇生产装置为例,进行技术经济性评估。由表S4可知,当PLF固含率由60%增加至70%后,每年可节省原料煤43万吨(14.5%),氧耗量降低3.8亿Nm³(21.5%),用水量减少89万吨(45%),同时CO₂排放量减少135万吨(32%)。

在不同PLF固含率下,甲醇生产成本随生产规模及煤炭价格的变化如图7所示。当PLF固含率由60%提升至70%,各条件下的甲醇生产成本普遍降低且降低幅度较大。同时,在不同生产规模下甲醇生产厂对煤炭价

格波动的应对能力增强。以年甲醇生产规模180万吨及煤炭价格500元/t进行计算,当PLF固含率为60%时,甲醇生产成本为1307元/t;当PLF固含率提高到70%时,甲醇生产成本降低至1177元/t。故PLF固含率提升10%之后,每年可为该工厂节约生产成本2.34亿元。由此可知,降低PLF原料成本、提升PLF固含率,都是增加企业竞争性和促进产业节能减排的重要措施。

2.2.3 微矿分离技术市场竞争力分析

RMS技术的主要竞争力分析如下。

(1) 使用常规的商业技术和设备,很难获得可燃体回收率大于80%的同时灰分小于7%的洁净煤产品。经小试和工业放大试验验证,RMS工艺在CSF制备方面具有独到优势。

(2) CSF产品替代现有固体燃料,因其高热值与低灰分(燃烧污染主要来源)特点,将显著提高热/电生产效率,同时可以减少煤炭燃烧过程的污染物(SO_x/NO_x/PM等)排放量,各类污染物的控制处理成本预计可降低30%以上。这将有助于有效减排和控制雾霾,尤其是对于中小型锅炉的减排。

(3) 与传统水煤浆相比,PLF产品固含率和能量密度可显著提升,进而提高气化和燃烧过程的热效率。同时,因为碳质颗粒中灰分可显著调低,气化、燃烧过程的结焦、结渣等现象将显著降低,有助于核心反应装置及管道的长周期稳定运行,可提高长期的运行效率,运行维护成本预期可降低40%。

(4) CSF产品可用作天然气和油品的添加剂,明显降低燃料的综合成本,并提高了燃料热值及能量密度。

图7 (网络版彩色)在60%(a)和70%(b)PLF固含率下甲醇生产成本随生产规模和煤炭价格的变化

Figure 7 (Color online) Variation of methanol production cost with production scale and coal price under solid mass fraction of PLF of 60% (a) and 70% (b)

CSF产品可进一步通过热解、加氢等处理制得用于固体燃料、液体燃料(如汽柴油)以及气体燃料(如天然气)的添加剂,降低石油和天然气宝贵资源的依赖度。

(5) 由SRM制成的SRA具有土壤改良及修复、保肥保墒、提升农作物营养成分及产量等作用。由SRM制成的NMF具有肥料缓释作用,可减少肥料养分在土壤中的损失、减少施肥作业次数及人工成本,并避免过量施肥问题。

(6) 有效管理土壤和作物系统,可促进CO₂的封存。因为土壤中的碳储存可通过有机质分解累积与腐殖质转化过程实现^[25,26],同时可通过SRA促进植物增产而强化光合作用量实现碳封存。所生产的SRA已被证明可有效促进植物增产,具有良好的固碳应用潜力。同时该微米级矿物进入土壤系统后,经一系列生物化学转化将可能产生微纳米级活性固碳矿物,进一步提高土

壤的固碳能力。如图8所示,使用RMS技术发电厂的CO₂净排放量可显著降低,主要原因包括:(1) SRM的pH为8.0~8.8,施用后可明显增强土壤的碳吸附量;(2) 由于植物增产带来碳封存增量;(3) 使用更为清洁的燃料CSF提高了发电效率,相对降低了碳排放量。相比之下,如不采用RMS技术,CO₂将被直接释放,无法获得任何碳封存的补偿,而且不得不承担大量灰渣的处理成本和环境负担(伴有相应的CO₂排放)。从理论上讲,在森林和农业等土地应用中,施用SRA,可通过植物增产30%~80%而使得固碳率提高30%~80%。表2提供了燃用CSF并同时施用不同SRA的3套CO₂吸放量模拟预测数据,其中RMS装置原料的矿物质含量在50%~62%,CSF产品产能固定为25万吨/a。随着原料矿物质含量增大,SRM产量变大且SRA可涵盖种植总面积也随之变大,可达到5800~9600公顷/a。施用SRA后,森林系统的

图8 (网络版彩色)基于微矿分离技术的燃煤发电过程的CO₂足迹示意图。(a) 传统电厂;(b) 基于RMS技术的电厂

Figure 8 (Color online) Schematic diagram of CO₂ footprint in coal-fired power generation process based on RMS. (a) Traditional power plant; (b) power plant with RMS technology

表2 燃用CSF与施用SRA的CO₂吸放量估算结果^{a)}

Table 2 Estimation of CO₂ uptake and discharge by burning CSF and applying SRA

原料中矿物质含量	50%	56%	62%
CSF产量(万吨/a)	25.0	25.0	25.0
SRM产量(万吨/a)	25.0	31.8	40.8
SRA可涵盖种植总面积(公顷/a)	5861	7456	9566
燃用CSF导致的CO ₂ 排放量(万吨/a)	69.5	69.5	69.5
施用SRA后森林系统CO ₂ 固化量(万吨/a)	48.7	61.9	79.4
“煤炭-电厂-森林”系统CO ₂ 排放量(万吨/a)	+20.8	+7.6	-9.9

a) 假设有效土壤厚度为18 cm, 土壤容重1.2 t/m³, SRM在有效土层中的平均质量分数为2%; 假设发电厂的CO₂排放量为2.78 t/t CSF, CSF碳含量为76wt%; 施用SRA后森林系统的CO₂固化速率基于林地固碳速率2.3 kg C/(m² a)估算^[27]; “煤炭-电厂-森林”系统CO₂排放量的正值代表总体排放CO₂, 负值代表总体吸收CO₂

CO₂固化量预计可从48.7万吨/a提高到79.4万吨/a,“煤炭-电厂-森林”三元系统的CO₂排放量可从总体排放CO₂转化为总体减排CO₂。这是基于煤炭新型利用技术理念实现碳中和的新契机。

2.3 技术应用前景分析

微矿分离技术已进入工业示范阶段,如果该技术的低设备投资和低运行成本指标可以在工业规模装置上得到进一步验证与规模化推广,将深刻影响电力、分布式能源、热力、陆运、船运、化工、农业等行业。具体应用前景,分析如下。

(1) 清洁能源与绿色化工应用。CSF及PLF可广泛应用于电站锅炉、工业锅炉和工业窑炉代油、代气、代煤燃烧,以及宾馆、住宅、酒店、办公楼等各种建筑物供暖、供冷和生活热水,是洁净煤技术的重要组成部分。按全国散煤年消费总量约为5亿吨测算,此领域CSF及PLF产品的保守市场容量在5000万吨/a以上。

CSF及PLF可用于煤化工行业如合成氨、甲醇、二甲醚等,还可用于煤的直接与间接液化、以煤气化为基础的多联产等领域,并可大大降低煤气化联合循环的投资和运营成本,为这一技术的商业化应用开辟了新途径。煤气化作为洁净煤技术的重要组成部分具有龙头地位,它将廉价的煤炭转化成为清洁合成气,增强煤化工产品面对石油化工产品竞争的成本领先地位。按2020年煤化工原料市场容量2亿吨测算,此领域CSF及PLF产品的保守市场容量在2000万吨/a以上。

CSF可用于提高汽柴油、煤油、燃料油、醇醚、天然气等各种高性价比燃料的热值和能量密度。可广泛用于航运、海运、陆运、电力、热力、军事装备等行业,提高燃烧效率、续航能力和设备动力。

(2) 土壤改良与绿色农业应用。中国的农业生产普遍存在过量施肥问题,目前中国主要粮食产区的化肥施用量为世界平均水平的3~4倍。减肥增效是中国农业实现可持续发展的重要途径。

将SRM进行表面处理、微生物活化、生化调控,在螯合剂的作用下,与现有肥料复合可制得富含中微量元素及矿物质的新型肥料NMF,包括控释肥料与缓释肥料。通过不同的调控手段,有效控制肥料养分释放速率和释放期,有效降低施肥量,提高肥料当季利用率。据2019年中国化肥施用折纯量为5403.59万吨测算,此领域NMF产品的保守市场容量在500万吨/a以上。

我国有机固体废弃物的肥料化是环境保护和农业

生产的双重需求。有机物料腐熟效率、臭气及温室气体减排、有害物质的固定化和减量化(重金属与抗生素)是影响有机固废肥料化的关键问题。基于矿物、有机质与微生物三者间的交叉协同作用,通过将SRM与有机质联合共发酵可有望促进以上关键问题的解决。

SRM通过有机质耦合调控、功能菌剂激活和靶向养分分配技术可制备矿物复合高效菌剂的新型有机肥NMF及土地复垦用调理剂SRA,可用于调节土壤团聚体结构、提高土壤有机质水平、补充土壤有益微生物与中微量元素。同时,可增加土壤的黏结性以达到减少水土流失、修复退化土壤、促进地区生态恢复的目的。据2019年有机肥实际产能为3300万吨测算,此领域NMF及SRA产品的保守市场容量在330万吨/a以上。

(3) 土地复垦与生态修复。截至2017年底,中国矿产资源造成土地破坏面积为5440万亩(1亩=666.667 cm²),其中破坏面积较大的省份为山西、内蒙古、河北、山东、新疆。地貌重塑、土壤重构、植被重建、微生物多样性恢复是矿区土地复垦与生态修复的关键技术。

SRM比表面积大、黏性大,经表面处理、微生物活化和生化调控,可作为土壤重构基质用于矿区土地复垦。利用所得天然中微量元素及矿物质为土壤提供养分,并利用其良好的黏结性和保水性提高待修复土壤的保墒能力及抗风蚀能力。将土壤评价、土壤重构、生态修复、景观规划等环节有机系统结合,利用植物土壤反馈体系的调控机制,实现采矿区土地、严重退化土地以及沙漠的综合治理。按国家与地方的土地复垦、城乡建设用地指标置换管理办法,可利用复垦后的工矿废弃地进行城乡建设用地指标置换,这将有效缓解严守耕地红线与建设用地紧缺的矛盾,具有良好的社会效益和经济效益。

3 结论

针对煤炭及煤基固废等含碳材料源,基于矿物材料纳米尺度解构、超细颗粒微米尺度解离、多相流表界面改性及调控等理念提出了一种新型的矿物分离工艺技术,即RMS技术。该技术可有效地将含碳材料源中的微量元素及矿物质分离出去。围绕RMS技术,开展了深入的基础研究、工艺开发和放大试验,测试了20种以上不同的含碳材料源,在山东滕州已建成了工业放大试验及示范装置。这项技术从原理上不同于其他煤炭加工技术,具有良好的技术竞争力与市场竞争力。通过该技术可制备CSF、PLF和SRM等主要产品。

CSF及PLF可用作燃料或材料的替代品,在电力/热力、钢铁冶金、煤气化/液化以及煤化工等行业具有很好的应用前景。由于其低灰和高热值等特点,将显著提高生产过程效率,降低运行维护成本,同时可以有效减少污染物排放量。RMS技术可实现煤中可燃组分与无机矿物的高效分离,这对于合理利用煤炭资源、改善环境污染问题同时改良土壤都具有重要意义。

SRM经一系列的物理化学和生化处理,可制成富含有益矿物质及有机质的复合型肥料和SRA。将其用于土壤改良与修复,预期可促进土壤健康,有助于提高食物链中的营养成分含量和均衡程度。近期研究结果表明,施用新型SRA可以显著提高作物产量。经3个季

度的多轮翻土再耕验证,与当地土豆常规种植制度相比,增产率可达14%~26%。SRM应用技术的开发与实践,将在化肥减量增效、有机废弃物资源化利用、土地复垦与生态修复、沙漠治理等方面产生重要的影响。SRM的使用可以大幅提高植物产量及光合作用量,以植物形式固定更多的CO₂,结合CSF的高效燃烧及单位热值CO₂减排,可显著减少煤炭利用过程中的CO₂排放量。

RMS技术已取得了显著的进展,产业前景非常可观,但仍有很多科学和技术问题待进一步研究和探索。这一新技术的持续研究开发与实践应用,将为煤炭清洁化与土壤改良带来新契机。

参考文献

- 1 Power Statistics and Data Center of China Electric Power Union. Operation Profile of Electric Power Industry from January to November 2020 (in Chinese). 2020 [中电联电力统计与数据中心. 2020年1~11月份电力工业运行简况. 2020]
- 2 Liu K. To solve the problems of dispersed coal and diesel engines is critical for haze treatment (in Chinese). Global Times, 2015-04-08 [刘科. 治霾先治散烧煤和柴油机. 环球时报, 2015-04-08]
- 3 Institute of Resources and Environmental Policy, Development Research Centre of the State Council. 2017 China Bulk Coal Treatment Research Report (in Chinese). 2017 [国务院发展研究中心资源与环境政策研究所. 2017中国散煤治理调研报告. 2017]
- 4 Liu K. The major root causes of smog in China and technologies and solutions to reduce it. *Front Eng*, 2016, 3: 343–348
- 5 Le T, Wang Y, Liu L, et al. Unexpected air pollution with marked emission reductions during the COVID-19 outbreak in China. *Science*, 2020, 369: 702–706
- 6 National Development and Reform Commission, National Energy Administration. The 13th Five-Year Plan for Coal Industry Development (in Chinese). 2016 [国家发展改革委, 国家能源局. 煤炭工业发展“十三五”规划. 2016]
- 7 Li H J. Comprehensive Utilization of Coal Gangue (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2010 [李化建. 煤矸石的综合利用. 北京: 化学工业出版社, 2010]
- 8 Gruber K. Agrobiodiversity: The living library. *Nature*, 2017, 544: S8–S10
- 9 Marler J B, Wallin J R. Human Health, the Nutritional Quality of Harvested Food and Sustainable Farming Systems. Nutrition Security Institute White Paper, 2006
- 10 Wang S, Zhang Y, Ju W, et al. Recent global decline of CO₂ fertilization effects on vegetation photosynthesis. *Science*, 2020, 370: 1295–1300
- 11 Arnold B J. Coal formation. In: Osborne D, ed. The Coal Handbook: Towards Cleaner Production. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013
- 12 Wang G, Bai X, Wu C, et al. Recent advances in the beneficiation of ultrafine coal particles. *Fuel Process Technol*, 2018, 178: 104–125
- 13 Hu S, Liu L, Yang X, et al. Influence of different dispersants on rheological behaviors of coal water slurry prepared from a low quality coal. *RSC Adv*, 2019, 9: 32911–32921
- 14 Zhou W, Liu L, Zhou B, et al. Electrokinetic potential reduction of fine particles induced by gas nucleation. *Ultrason Sonochem*, 2020, 67: 105167
- 15 Chen Y, Hu S, Li J, et al. Improvement on combustible matter recovery in coal slime flotation with the addition of sodium silicate. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2020, 603: 125220
- 16 Hu S, Li J, Yang X, et al. Improvement on slurry ability and combustion dynamics of low quality coals with ultra-high ash content. *Chem Eng Res Des*, 2020, 156: 391–401
- 17 Hu S, Chen Y, Wu C, et al. The performance and dispersing mechanism of anionic dispersants in slurries prepared by upgraded coal. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2020, 606: 125450
- 18 Zhao X, Tang Y, Zhao B, et al. Collecting behaviors of high internal phase (HIP) emulsion in flotation of ultrafine high-ash content coal slime. *Int J Coal Prep Util*, 2021, 1–21
- 19 Chu C Q, Zhao B L, Bai X T, et al. Study on ultrafine pulverized coal based on matrix PBM (in Chinese). J China Coal Soc, 2019, 44: 1906–1914 [楚长青, 赵冰龙, 白雪涛, 等. 基于矩阵PBM的煤粉超细粉碎过程研究. 煤炭学报, 2019, 44: 1906–1914]
- 20 Evans G M, Atkinson B W, Jameson G J. The Jameson cell. In: Matis K A, ed. Flotation Science and Engineering. New York: Marcel Dekker, Inc.,

1995. 331–363
- 21 Li B, Tao D, Ou Z, et al. Cyclo-microbubble column flotation of fine coal. *Sep Sci Technol*, 2003, 38: 1125–1140
- 22 Jameson G J. New directions in flotation machine design. *Miner Eng*, 2010, 23: 835–841
- 23 Zhang H, Liu J, Wang Y, et al. Cyclonic-static micro-bubble flotation column. *Miner Eng*, 2013, 45: 1–3
- 24 Hu S, Jiang F, Zhao B, et al. The enhancement on rheology, flowability, and stability of coal water slurry prepared by multi-peak gradation technology. *Energy Fuels*, 2021, 35: 2006–2015
- 25 Kimble J M, Heath S, Birdsey R A, et al. The Potential of U.S. Forest Soils to Sequester Carbon and Mitigate the Greenhouse Effect. Boca Raton: CRC Press, 2002
- 26 Lal R. Carbon sequestration in soils of central Asia. *Land Degrad Dev*, 2004, 15: 563–572
- 27 Zhang Q Y, Lü W Y, Xu B Q. Carbon sequestration capacity of urban green space in North China (in Chinese). *Environ Prot Sci*, 2021, 47: 41–48
[张青云, 吕伟娅, 徐炳乾. 华北地区城市绿地固碳能力测算研究. *环境保护科学*, 2021, 47: 41–48]

补充材料

表S1 某SRM产品的主要矿物组成

表S2 某SRM产品的相关养分指标含量

表S3 微矿分离制清洁类液体燃料工业项目的技术经济性分析

表S4 类液体燃料提浓前后的年消耗与排放预测值

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “微矿分离：煤炭清洁化与土壤改良的新契机”

A novel mineral separation process: New opportunity for clean coal utilization and soil remediation

Changning Wu^{1,2,3}, Li Weng^{1,2}, Junguo Li^{1,2,3*}, Haolin Jia¹, Xin Wang¹, Jiali Chen¹, Wei Huang¹, Shunxuan Hu¹, Daofan Cao¹, Baonan Zhou¹, Changqing Chu², Binglong Zhao³ & Ke Liu^{1,2,3*}

¹ Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;

² Clean Energy Institute, Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;

³ Shenzhen Engineering Research Center for Coal Comprehensive Utilization, School of Innovation and Entrepreneurship, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

* Corresponding authors, E-mail: lijg@sustech.edu.cn; liuk@sustech.edu.cn

China currently consumes nearly 4 billion tons of coal annually with 64.7% of China's electricity in 2019 being sourced from coal-firing power plants. There are about 700000 small and medium-sized coal-burning boilers which consume 750 million tons of coal annually in 2017. These boilers are one of the major sources of air pollution and smog in China. The cost for equipping each small and medium-sized boiler with desulfurization and denitrification facilities (such as selective catalytic reduction, SCR) is prohibitively high. Additionally, it is not feasible to convert most of these coal-fired boilers to burn natural gas as the natural gas supply in China equates to about 220 million tons of standard coal units. Therefore, the only viable option for reducing air pollution while retaining energy security is to make the coal cleaner cost effectively prior to combustion. Also the introduction of chemical fertilizers (like ammonium nitrate) stimulated greater yield of crops, but changed the subsurface chemistry of the soil structure, locking up calcium, burning out humus, causing acidic soils and destroying the microorganism/mineral balance. A novel mineral separation technology has been developed. This technology (hereafter called “RevTech minerals separation technology” or “RMS technology”) combines milling, separation, particle grading and soil remediation, enhanced by nanotechnology and advanced materials science with an innovative product conditioning system in energy and chemical engineering field. It effectively separates minerals and trace elements from carbonaceous feedstocks, producing high-grade and low-emission fuels, namely clean solid fuel (CSF) and pseudo liquid fuel (PLF), and natural ancient minerals called soil remediation minerals (SRM). The technology mainly involves four process steps: (1) Particles are milled using low-power consumption micronization technology, based on mineralogical characteristics; (2) carbonaceous and mineral particles are separated after specified surface modification and multiphase flow interphase regulation with proprietary reagents; (3) carbonaceous particulate flow is prepared to CSF by de-watering or pumped to PLF preparation unit, while mineral particulate flow is prepared to SRM by de-watering too; (4) the carbonaceous particulate flow is used to produce a high solid concentration PLF via multi-peaking gradation. RMS technology has been well demonstrated in a lab-scale test unit and another industrial scale-up test unit. The dry basis ash content (Ad) of the raw materials is about 55%. In the laboratory scale test unit, Ad of the CSF obtained is reduced to 7.58%, and Ad of the SRM enriched at the bottom is 86.16% using RMS technology process. In the industrial scale-up test unit, Ad of the raw materials is about 50%. Ad of the CSF is reduced to 6.12%, and Ad of SRM is 86.26% using RMS process. The calculation results indicated that when the solid mass fraction of PLF increased from 60% to 70%, the production cost of methanol could be saved by 234 million CNY/a and the CO₂ emission could be decreased by 1.35 Mt/a for a 1.8 Mt/a methanol production plant. A 250 kt/a RMS commercial plant is under construction. This project has been evaluated to have good technical and market competitiveness. SRM is used to produce natural mineral fertilizer (NMF) and soil remediation amendment (SRA), offering potential solutions for soil remediation and topsoil restoration. SRM comprises feldspar, kaolinite and chlorite that are important components of healthy soils, at the total content of 50%–85%. The SRM derived products could increase vegetation productivity, strengthen plant & soil carbon sequestration, and achieve carbon neutrality. RMS technology could provide cost-effective clean fuels, and realize the resource utilization of coal-derived solid wastes. It provides a reliable way for the efficient and clean utilization of coal and CO₂ emission reduction.

mineral separation, clean solid fuel (CSF), pseudo liquid fuel (PLF), soil remediation minerals (SRM), carbon neutrality

doi: [10.1360/TB-2021-0067](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0067)