

节能减排

煤气化残渣的基本特性研究

赵永彬¹, 吴辉¹, 蔡晓亮¹, 卓锦德¹, 赖世耀¹, 刘洪刚², 井云环², 袁伟²

(1. 北京低碳清洁能源研究所 功能材料研发中心, 北京 102211; 2. 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:为了拓展煤气化残渣综合利用途径, 进一步提高煤气化残渣的附加值, 研究了宁煤集团3种煤气化残渣的物理、化学及矿物相的基本性质。研究发现气化残渣的真密度为2.24~2.68 g/cm³, 其粒径主要集中在0.4~4.75 mm。此外, 不同的煤气化技术及工艺造成气化残渣的残炭量差异较大, 化学组成主要包括SiO₂(30%~51%)、Al₂O₃(14%~19%)、CaO(8%~20%)、Fe₂O₃(12%~23%)等, 其晶相主要以非晶态玻璃体为主, 其含量达到67%以上。基于气化残渣的基本特性研究其在建筑、防火、耐高温等领域中应用的可能性, 为气化残渣综合利用提供理论基础。

关键词:煤气化; 气化残渣; 陶瓷材料; 水泥填料

中图分类号: TQ546 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2015)03-0110-04

Basic characteristics of coal gasification residual

ZHAO Yongbin¹, WU Hui¹, CAI Xiaoliang¹, JOW Jinder¹, LAI Shihyaw¹, LIU Honggang²,
JING Yunhuan², YUAN Wei²

(1. Performance Materials Research and Development Center, National Institute of Clean and Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China;
2. Research and Development Center, SNCG Coal Chemical Company, Yinchuan 750411, China)

Abstract: In order to broaden the utilization ways of coal gasification residual and improve its added value, the basic characteristics of physical, chemical and mineral composition of three coal gasification residuals from Ningmei Group were studied. The results showed that, the true density of gasification residue ranged from 2.24 g/cm³ to 2.68 g/cm³, the diameter of most particles were between 0.4 mm and 4.75 mm. In addition, the amount of residual carbon oxides was effected by coal gasification technology and process. The content of SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ in residual fluctuated within the scope of 30% to 51%, 14% to 19%, 8% to 20%, 12% to 23% respectively. The amorphous vitreous was the main crystal phase which accounted for above 67%. The feasibility research of coal gasification residual application in building, fire protect, temperature resistance and so on could find theoretical reference from the investigation of coal gasification residual basic characteristics.

Key words: coal gasification; gasification residue; ceramic material; cement material

0 引言

煤气化是将煤与气化剂(空气、氧气或水蒸气)在一定温度和压力下进行反应, 使煤中可燃部分转化为可燃气体, 而煤中灰分以废渣的形式排出的过程^[1]。气流床气化炉因其煤种适应性较宽, 碳转化

率、有效气含量和冷煤气效率均较高而备受关注, 已成为煤气化的首选技术^[2]。在高温气流床气化过程中, 煤中的灰分通常熔融为液态渣, 在重力及气流作用下沿气化炉壁流出排渣口, 经冷却后形成气化残渣^[3]。对于高煤灰熔融性的煤种, 还需要添加适量的助熔剂(石灰石)以降低煤灰的熔融温度与黏

收稿日期: 2014-12-01; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.03.028

基金项目: 人社部高层次留学人才资助计划(2013年); 神华集团科技创新项目(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研究工作。E-mail: zhaoyongbin@nicenergy.com

引用格式: 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, 74.

ZHAO Yongbin, WU Hui, CAI Xiaoliang, et al. Basic characteristics of coal gasification residual[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 110-113, 74.

度^[4],从而导致气化残渣的性质与煤种、助熔剂、气化技术和冷却方式等多种因素有关。气化残渣是煤中灰分在还原为主的高温反应下形成,与普通电厂粉煤灰的形成过程差异较大,所以其组成和结构与粉煤灰不同。

宁煤集团宁东能源化工基地为国家规划建设规划的六大煤化工基地之一。利用宁夏地区的煤炭资源,宁煤集团开发了多个大型煤气化项目。其中包括25万t/a甲醇项目、60万t/a甲醇项目和50万t/a烯烃项目。目前,宁煤集团这3个煤气化项目每年排放气化炉渣约为112万t。笔者主要通过真密度仪、场发射扫描电镜、X-射线衍射仪以及化学滴定等方法研究了宁煤集团3种气化残渣的物理、化学和矿物学性质。基于气化残渣的基本特性研究其在建筑、防火、耐高温等领域中应用的可能性,为气化残渣综合利用提供理论基础。

1 实验原料和方法

1.1 实验原料

气化残渣样品来自宁煤集团3个煤气化项目产出的气化炉渣,分别标记为小甲醇(25万t/a甲醇项目)、大甲醇(60万t/a甲醇项目)和烯烃(50万t/a烯烃项目)。25万t/a甲醇项目和60万t/a甲醇项目的原料煤来自宁煤灵武矿区羊场湾煤矿,50万t/a烯烃项目的原料煤来自宁东鸳鸯湖矿区的梅花井矿。25万t/a甲醇项目采用美国GE公司的Texaco水煤浆加压气化技术,60万t/a甲醇项目采用四喷嘴水煤浆加压气化技术,50万t/a烯烃项目采用德国西门子公司GSP干煤粉加压气化技术。

1.2 实验方法

采用美国Micromeritics公司AccuPyc II 1340型全自动真密度仪测试气化残渣的真密度。采用FEI公司Nova Nano SEM 450型场发射扫描电子显微镜观察气化残渣的微观形貌。采用日本理学ZSX Primus IIX型X射线荧光光谱仪进行测试气化残渣的化学成分。由于测定气化残渣的烧失量没有可依据的现行国家标准或行业标准,所以参考GB 1596—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》中灼烧差减法对气化残渣的烧失量进行测定。利用日本理学RINT2000型X射线衍射(XRD)仪对气化残渣的矿物学性质进行表征,采用Cu K α 辐射,X射线管压40 kV,管流100 mA,扫描速率为2(°)/min,步宽

0.02°,2 θ 为5°~70°连续扫描。

2 结果与讨论

2.1 物理性质

由于气化残渣采用湿法排渣,含水量较大。因此,在进行粒度分析前,先将3种气化残渣样品在105~110℃的烘箱内烘干至水分小于1%,取出后放置在干燥器中冷却至室温。取样量不低于200g,移锥法混匀3次,并用四分法缩分,用4.75、1和0.42 mm的方孔筛进行筛分,筛分分析结果见表1。

表1 气化残渣的筛分分析

粒级/ mm	小甲醇		大甲醇		烯烃	
	个别产 率/%	正累积 产率/%	个别产 率/%	正累积 产率/%	个别产 率/%	正累积 产率/%
>4.75	9.89	9.89	0	0	4.11	4.11
4.75~1.00	57.14	67.03	9.42	9.42	44.28	48.39
1.00~0.42	16.48	83.51	30.34	39.76	23.46	71.85
<0.42	16.49	100.00	60.24	100.00	28.15	100.00
合计	100.00	—	100.00	—	100.00	—

由表1可知,气化残渣的粒径远比粉煤灰大。与大甲醇气化残渣相比,小甲醇和烯烃气化残渣含有较大粒径颗粒较多,其中>1.00 mm颗粒含量分别为67.03%和48.39%,而大甲醇气化残渣>1.00 mm颗粒含量仅占9.42%。此外,小甲醇气化残渣和烯烃气化残渣的颗粒粒径主要集中在4.75~1 mm,其所占比例分别达到57.14%和44.28%,而大甲醇气化残渣中60.24%的颗粒粒径小于0.42 mm,这可能是由于大甲醇采用较新生产工艺,且生产规模较大,气化残渣在形成过程中水煤浆气化更加完全所致。

3种气化残渣样品的真密度采用美国Micromeritics公司AccuPyc II 1340型全自动真密度仪测试。结果表明3种气化残渣的真密度中,小甲醇气化残渣的密度最大,达到2.68 g/cm³,而大甲醇和烯烃气化残渣的真密度分别为2.24和2.54 g/cm³。结合表1中气化残渣的筛分分析结果可知,气化残渣的颗粒越大,真密度越高。

图1为3种气化残渣的SEM照片,由图1可以看出,气化残渣中的物质分为两大类:残碳和熔融体。气化残渣中的残碳以絮状无定形态存在。气化残渣中熔融体是由于原煤中的矿物质在气化炉内的高温条件下熔融形成。大颗粒气化残渣的熔融体结

构致密,表面几乎观察不到孔结构的存在,熔融体表面附着有大量的微小颗粒物质,其中微小颗粒物质已出现了明显的熔融团聚现象,呈类粉煤灰状的球形结构。Zhao等^[5]研究表明,气化残渣中的矿物质在高温下容易发生灰渣的熔融聚合,而残碳在一定程度上阻止了这种聚合,从而形成了小颗粒熔融体。对比图1中3种气化残渣样品,小甲醇气化残渣中残碳含量大于大甲醇气化残渣和烯烃气化残渣。

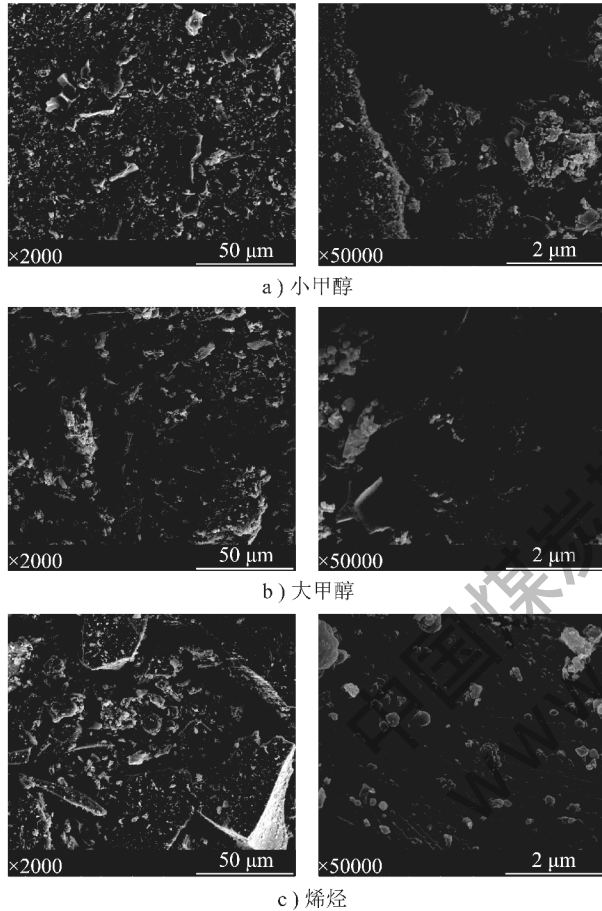


图1 3种气化残渣的SEM照片

2.2 化学性质

气化残渣化学组成的差异与煤的灰分组成、助

熔剂类型和引入量以及气化工艺等因素有关。3种气化残渣的化学组成见表2,气化残渣的化学成分主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 4种氧化物构成的。3种气化残渣样品的4种氧化物的含量均大于85%,气化残渣中酸性氧化物($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)含量超过45%,而碱性氧化物含量小于30%。

大甲醇和小甲醇气化残渣中 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 含量高于烯烃气化残渣,这是由于25万t/a甲醇项目和60万t/a甲醇项目的原料煤来自宁煤灵武矿区羊场湾矿,该矿各煤层煤质总体以低灰、特低硫、特低磷、较高发热量的低变质(0-I变质阶段)不黏结煤为主^[6]。煤的灰分中 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 含量高于一般煤,所以煤的灰熔融性低,熔融的灰渣流动性好,适宜作液态排渣的造气用煤^[7]。50万t/a烯烃项目的原料煤来自宁东鸳鸯湖矿区的梅花井矿。该矿以不黏煤为主,长焰煤次之。该矿煤质以低灰、低硫、低磷、高发热量的不黏煤为主。煤中矿物质以黏土类矿物为主^[8]。

煤在高温气化过程中,碳转化率通常达不到100%,因此气化残渣中含有残留的未燃碳粉颗粒。残碳含量与煤种、气化工艺、运行情况等因素有关,因此不同种类的气化残渣中残碳含量差异较大,从而导致气化残渣的烧失量差异较大。由于气化残渣的烧失量绝大部分来源于残碳,所以气化残渣的烧失量高低直接反映残碳含量的高低。通过灼烧差减法测定气化残渣的烧失量发现,大小甲醇气化残渣分别为13.4%和39.27%,远高于烯烃气化残渣的烧失量,这是因为烯烃项目采用GSP气化工艺,该工艺的碳转化率为98%~99%^[9],说明大小甲醇项目的气化工艺的碳转化率低于烯烃项目,尤其值得关注的是小甲醇气化残渣的烧失量高达39.27%,可能是气化炉的工艺等条件不同所造成。

表2 气化残渣的主要化学成分

项目	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	%
小甲醇	31.83	15.83	19.80	18.40	2.13	4.68	1.46	1.33	0.94	
大甲醇	30.43	14.90	19.68	22.74	1.72	3.76	1.64	1.31	0.72	
烯烃	50.59	18.44	8.77	12.06	1.20	3.27	2.13	1.18	0.31	

2.3 矿物学性质

气化残渣的XRD图谱如图2所示,3种气化残渣的XRD图谱中在 $12^\circ \sim 50^\circ$ 区域出现“馒头峰”,

尖锐而强烈的衍射峰较少,说明煤在高温还原气氛下,矿物相已完全熔融,发生分解和相互反应,液态熔渣经急冷后生成以非晶态玻璃体为主的气化残

渣。从表3气化残渣的矿物组成中可以看出,3种气化残渣的结晶度均不超过33%,尤其是烯烃的气化残渣结晶度仅为8.87%。气化残渣的主要矿物组成为石英、莫来石、方铁矿和方解石。气化残渣中石英相主要来自气化过程中未得及参与反应的石英颗粒,煤中石英约在800℃时与高岭石等其他成分发生反应,生成新的矿物质或非晶质,其衍射峰在1600℃时趋于消失。一般认为,莫来石是经过高岭石→偏高岭石→Al-Si尖晶石→莫来石一系列连续变化反应而成,在1000℃左右出现,在1000~1400℃莫来石含量随着温度升高而增加。少量方解石来自于煤中矿物质。此外,与煤中矿物质高温燃烧生成粉煤灰不同的是,菱铁矿和黄铁矿不转化为赤铁矿或磁铁矿,由于气化炉内为还原性气氛,菱铁矿在还原性气氛中保持氧化亚铁(FeO)的形式。

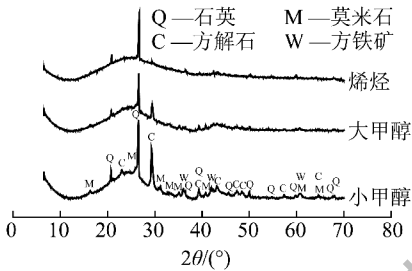


图2 气化残渣的XRD图

表3 气化残渣的矿物组成 %

项目	结晶度	石英	莫来石	方铁矿	方解石
小甲醇	32.31	41.30	15.95	10.17	32.58
大甲醇	10.75	43.95	22.67	2.88	30.50
烯烃	8.87	85.98	4.82	—	7.93

2.4 3种气化残渣的综合利用方式

气化残渣是煤气化过程中不可避免的副产物,由于环境问题“零排放”已经成为煤气化的发展趋势,因此气化残渣的综合利用开始受到各界重视。Wagner等^[10]和Matjie等^[11]讨论了固定床气化残渣的未燃烧碳和矿物组成特性。Wu等^[12]就德士古气化残渣中未燃烧碳的物理化学特性展开探索。高旭霞等^[13]也采用TGA、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。Acosta等^[14]利用气化炉渣(烧失量仅为2.64%)与黏土制备建筑用砖,当样品气化炉渣含量达到50%时可制得满足建筑用砖使用要求。尹洪峰等^[15]采用Texaco气化残渣为原料在氮气氛围下1450℃合成Ca-

α -Sialon-SiC复合陶瓷。

基于文献调研,结合上述性能测试结果建议3种气化残渣的综合利用的方式如下:

1)粒径较大的气化残渣可用作路基材料,如小甲醇气化残渣和烯烃气化残渣,>1mm粒径颗粒分别占67.03%和48.39%。

2)玻璃相含量高的气化残渣可取代矿渣作混凝土的矿物掺合料,如烯烃和大甲醇气化残渣的玻璃相含量分别为91.13%和89.25%,具有较高的火山灰活性。

3)高含碳量的气化残渣可制备多孔吸附材料或泡沫陶瓷。高含碳量的气化残渣可以为泡沫陶瓷提供硅铝质材料,并提供成孔剂,如小甲醇气化残渣的烧失量为39.27%。

4)高SiO₂含量的气化残渣可替代硅质原料制备水泥熟料,如烯烃气化残渣的SiO₂含量为50.59%。另外,气化残渣中的残碳在水泥熟料煅烧过程中作为燃料,节约能耗。

5)结合气化残渣中CaO、SiO₂、C含量,制备Ca- α -Sialon-SiC复合陶瓷材料。

6)3种气化残渣均可作为矿井回填材料。

3 结 论

1)气化残渣的粒径远比粉煤灰大。小甲醇和烯烃气化残渣的颗粒粒径主要只集中在1~4.75mm,其所占比例分别达到57.14%和44.28%,而大甲醇气化残渣中60.24%的颗粒粒径小于0.42mm。气化残渣的真密度为2.24~2.68g/cm³。

2)气化残渣中的物质分为两大类:残碳和熔融体。气化残渣中残碳以絮状无定形态存在。大颗粒熔融体结构致密,表面附着有大量球形结构的小颗粒熔融体。

3)气化残渣的化学成分主要为SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃。化学组成的差异与煤的灰分组成等因素有关。大甲醇和小甲醇气化残渣中CaO、MgO、Fe₂O₃含量高于烯烃气化残渣,这是因为大甲醇和小甲醇项目的原料煤来自羊场湾矿,煤的灰分中CaO、MgO、Fe₂O₃含量高于一般煤。不同气化残渣的烧失量差异较大,小甲醇气化残渣的烧失量高达39.27%,大甲醇和烯烃气化残渣的烧失量为13.4%和4.34%。

(下转第74页)

2) 液化反应中,由反应组分转化得到的主要产物是油和沥青质;沥青质向油的转化是油增加的速率控制步骤,沥青质向酚的转化是酚增加的速率控制步骤。液化反应中沥青质向酚转化的反应速率对温度较敏感。

3) 在一定反应时间内,反应组分是直接转化成油和酚的主要来源。随着反应时间的延长,由反应组分转化得到的油和酚的量先增加后趋于恒定,由沥青质转化得到的油和酚的量则逐渐增加,因此实行分段加氢液化反应有利于控制和提高油和酚产率,最后对褐煤温和液化分级反应工艺提出初步设想,为煤直接液化分级反应工艺提供一定的理论指导依据。

参考文献:

[1] 郭治,王勇,艾军. 煤直接液化反应动力学模型研究[J]. 神华科技,2009,7(2):73-76.

[2] 艾军,郭治,李克健. 神东煤富惰质组加氢液化反应动力学的研究[J]. 煤炭转化,2008,31(2):25-27.

[3] 高晋生,张德祥. 煤液化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:141-146.

[4] Weller S. Kinetics of coal hydrogenation conversion of asphalt[J]. Industrial and Engineering Chemistry,1951,43(7):1572-1575.

(上接第113页)

4) 液态熔渣经急冷后生成以非晶态玻璃体为主的气化残渣。气化残渣的非晶相均大于67%,其中烯烃的非晶相含量为91.13%。结晶相主要为石英、莫来石、方铁矿和方解石。

参考文献:

[1] 屈利娟. 流化床煤气化技术的研究进展[J]. 煤炭转化,2007,50(2):81-85.

[2] 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.

[3] 周志杰,李德侠,刘霞,等. 煤灰熔融黏温特性及对气流床气化的适应性[J]. 化工学报,2012,63(10):3243-3254.

[4] 宋文佳,唐黎华,朱学栋. Shell 气化炉中灰渣的熔融特性与流动特性[J]. 化工学报,2009,60(7):1781-1786.

[5] Zhao Xianglong,Zeng Cai,Mao Yanyan,et al. The surface characteristics and reactivity of residual carbon in coal gasification slag[J]. Energy and Fuels,2009,24(1):91-94.

[6] 田晓华. 羊场湾井田构造复杂程度与煤层稳定程度定量划分[J]. 煤田地质与勘探,2009,37(2):6-9.

[7] 张西春. 浅谈宁夏煤质特征及加工利用[J]. 煤炭加工与综

[5] 刘霁斌. 胜利褐煤直接液化动力学研究[D]. 大连:大连理工大学,2009:42-49.

[6] 王志忠,凌大琦. 内蒙胜利煤直接液化反应速度的研究[J]. 燃料化学学报,1983,11(4):19-25.

[7] 赵鹏,李文博,梁江朋,等. 低阶煤提质技术现状及发展建议[J]. 洁净煤技术,2015,21(1):37-40.

[8] 李刚,凌开成. 煤的结构对直接液化反应性影响的分析[J]. 洁净煤技术,2008,14(4):35-39.

[9] 杜淑凤,舒歌平. 日本褐煤直接液化工艺[J]. 洁净煤技术,2001,7(3):34-37.

[10] Tanabe K,Hattori H,Yamaguchi T,et al. Effect of SO_4^{2-} on catalytic activity of Fe_2O_3 for hydrocracking of coal[J]. Fuel,1982,61(4):389-390.

[11] 朱晓苏. 煤炭直接液化高分散度固体酸催化剂的研制[J]. 煤炭转化,2001,24(2):66-76.

[12] 王知彩. 神华煤的预处理及新型固体酸催化液化研究[D]. 上海:华东理工大学,2007:72-73.

[13] 王建友. 神华煤直接液化的催化加氢反应特性研究[D]. 大连:大连理工大学,2013:26-30.

[14] 史士东. 煤加氢液化工程学基础[M]. 北京:化学工业出版社,2012:68-69.

[15] Cronauer D C,Shah Y T,McIleried H G,et al. Kinetics of thermal liquefaction of Belle Ayr subbituminous coal[J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development,1978,17(3):281-288.

[16] 李显. 神华煤直接液化动力学及机理研究[D]. 大连:大连理工大学,2008:38-43.

合利用,1993(2):3-5.

[8] 张鹏. 宁夏鸳鸯湖矿区煤的可选性特征[J]. 中国煤炭地质,2009,21(11):38-40.

[9] 马乐波,焦洪桥,任淑荣. Texaco、GSP2 种煤气化工艺在神华宁煤的应用分析[J]. 煤化工,2013(1):52-54.

[10] 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.

[11] 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.

[12] Wu Tao,Gong Mei,Lester Ed,et al. Characterization of residual carbon from entrained-bed coal water slurry gasifiers[J]. Fuel,2007,86(7/8):972-982.

[13] 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.

[14] 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.

[15] 尹洪峰,汤云,任耘,等. 气化渣合成 Ca-a-Sialon-SiC 复相陶瓷[J]. 硅酸盐学报,2011,39(2):233-238.