

煤气化渣综合利用研究进展

曲江山^{1,2,3}, 张建波^{1,2}, 孙志刚⁴, 杨晨年^{1,2,3}, 史 达⁵, 李少鹏^{1,2}, 李会泉^{1,2,3}

(1. 中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程中科院重点实验室, 北京 100190; 2. 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中石化宁波技术研究院有限公司, 浙江 宁波 315103; 5. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:我国富煤、贫油、少气的能源结构特点, 石油、天然气对外依存度高的实际情况以及对煤炭高效清洁利用的重视赋予了煤化工产业发展的机遇, 作为煤化工产业龙头的煤气化技术在中国蓬勃发展。随着煤气化技术的大规模推广, 煤气化渣的堆存量及产生量越来越大, 造成了严重的环境污染和土地资源浪费, 对煤化工企业的可持续发展造成不利影响, 煤气化渣处理迫在眉睫。笔者介绍了煤气化渣的产生及其带来的环境问题, 煤气化渣的基本特点, 综述了国内外煤气化渣在建工建材(骨料、胶凝材料、墙体材料、免烧砖)、土壤水体修复(土壤改良、水体修复)、残碳利用(残碳性质、残碳提质、循环掺烧)、高值化利用(催化剂载体、橡塑填料、陶瓷材料、硅基材料)等方面的研究进展, 提出了煤气化渣综合利用思路。煤气化渣主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 C 组成, 气化细渣残碳含量较气化粗渣高, 煤气化渣的主要矿相为非晶态铝硅酸盐, 夹杂着石英、方解石等晶相, 富含硅、铝、碳资源的化学组成特点和特殊的矿相构成是煤气化渣回收利用的基础。目前煤气化渣规模化处置利用主要聚焦在建工建材、生态治理等方面, 但因其碳含量高、杂质含量高等特点, 导致建工建材掺量低、品质不稳定, 生态治理二次污染严重等问题, 经济和环境效益差。在资源化利用方面, 结合煤气化渣资源特点, 目前主要在碳材料开发利用、陶瓷材料制备、铝/硅基产品制备等方面引起广泛关注, 虽然经济效益相对显著, 但均处于实验室研究或中试试验阶段, 主要存在成本高、流程复杂、杂质难调控、下游市场小等问题, 无法实现规模化利用。为了提高企业经济效益, 同时解决企业环保难题, 结合煤气化渣堆存量、产生量大、处理迫切的现状以及富含铝、硅、碳资源的特殊属性, 建议煤气化渣的综合利用思路为“规模化消纳解决企业环保问题为主+高值化利用增加企业经济效益为辅”。开发过程简单、适应性强、具有一定经济效益的煤气化渣综合利用技术路线, 是目前煤气化渣利用的有效途径和迫切需求。

关键词: 煤气化渣; 建工建材; 土壤水体修复; 高值化利用; 规模化消纳

中图分类号: TQ546

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)01-0184-10

Research progress on comprehensive utilization of coal gasification slag

QU Jiangshan^{1,2,3}, ZHANG Jianbo^{1,2}, SUN Zhigang⁴, YANG Chennian^{1,2,3}, SHI Da⁵, LI Shaopeng^{1,2}, LI Huiquan^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China; 2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Beijing 100190, China; 3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 4. Sinopec Ningbo Technology Research Institute Co., Ltd., Ningbo 315103, China; 5. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The energy structure characteristics of rich coal, poor oil and little gas, the actual situation of high external dependence of oil and natural gas, and the attention to the efficient and clean utilization of coal in China give the coal chemical industry development opportunity.

收稿日期: 2020-01-03; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20010301

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804293, U1810205); 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室开放基金资助项目(SWR-2019-005); 中石化合作企业横向资助项目(419035-3); 山西省科技重大专项资助项目(20181102017, MC2016-05)

作者简介: 曲江山(1996—), 男, 山东青岛人, 博士研究生, 从事煤气化渣资源化利用方面的工作。E-mail: jsqu@ipe.ac.cn。

通讯作者: 张建波, 助理研究员。E-mail: zhangjianbo@ipe.ac.cn; 李会泉, 研究员, 从事资源循环利用方面研究。

E-mail: hqli@ipe.ac.cn

引用格式: 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.

QU Jiangshan, ZHANG Jianbo, SUN Zhigang, et al. Research progress on comprehensive utilization of coal gasification slag [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 184-193.



移动阅读

ties. As a leading technology in coal chemical industry, coal gasification technology is developing rapidly in China. With the large-scale promotion of coal gasification technology, the storage and production of coal gasification slag become larger and larger, which has caused serious environmental pollution and waste of land resources, and has adversely affected the sustainable development of coal chemical enterprises. The treatment of coal gasification slag is imminent. The background of coal gasification technology, the generation of gasification slag and its environmental problems, and the basic characteristics of coal gasification slag were introduced. The research progress on utilization of coal gasification slag at home and abroad was reviewed, including construction and building materials (aggregate, gelling material, wall material, non-burnt brick), soil and water restoration (soil improvement, water body repair), residual carbon utilization (residual carbon properties, residual carbon upgrading, cycle blending combustion), high value utilization (catalyst carrier, rubber-plastic filler, ceramic material, silicon-based material), etc. Suggestions for comprehensive utilization of coal gasification slag were proposed. The coal gasification slag is mainly composed of SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 and C. The residual carbon content of gasified fine slag is higher than that of coarse slag. The main mineral phase of coal gasification slag is amorphous aluminosilicate, which is mixed with quartz, calcite and other crystalline phase. The chemical composition characteristics are rich in silicon, aluminum, carbon resources and the special mineral phase composition is the basis for the recovery and utilization of coal gasification slag. At present, the large-scale utilization of coal gasification slag is mainly focused on construction materials and ecological treatment. However, its characteristics of high carbon content and high impurity content lead to low incorporation of construction materials, unstable quality, and serious secondary pollution caused by ecological control. The economic and environmental benefits are poor. In terms of resource utilization, combined with the characteristics of coal gasification slag resources, it has attracted extensive attention in the development and utilization of carbon materials, the preparation of ceramic materials, and the preparation of aluminum/silicon based products. Although the economic benefits are relatively significant, they are all in the stage of laboratory research or expanding test. There are many problems, such as high cost, complicated process, difficult control of impurities, small downstream market and so on, which cannot realize large-scale utilization. In order to improve the economic benefits of enterprises and solve the environmental problems of enterprises, combined with the current situation of large coal gasification slag heap, large production volume, and urgent treatment, as well as the special properties rich in aluminum, silicon and carbon resources, it is suggested that the idea of comprehensive utilization of coal gasification slag is to solve the environmental problems of enterprises mainly by scale consumption and to increase the economic benefits of enterprises supplemented by high-value utilization. It is an effective way and urgent demand to develop a comprehensive utilization technology route of coal gasification slag with simple process, strong adaptability and certain economic benefit.

Key words: coal gasification slag; construction building materials; soil and water restoration; high value utilization; scale consumption

0 引言

我国是一个富煤、贫油、少气的国家,能源结构以煤炭为主。2018年,我国原煤产量36.8亿t,消费量39亿t,分别占一次能源产量和消费量的69.6%、59%^[1]。煤气化是煤炭清洁高效利用的核心技术之一,也是煤基化学品合成、液体燃料合成、IGCC发电等过程工业的基础,具有国家战略意义。2018年,我国原油产量1.89亿t,进口量4.62亿t,对外依存度高达70%;天然气产量1 610亿 m^3 ,进口量1 254亿 m^3 ,对外依存度达45.3%^[2]。在国内能源结构与实际需求的作用下,煤制油与煤制天然气前景看好,作为煤化工龙头的煤气化技术在中国蓬勃发展^[3]。

煤气化是指煤与气化剂作用进行各种化学反应,将煤炭转化为合成气和少量残渣的过程^[4]。2018年,现代煤化工共转化煤炭9 560万t,2019年上半年,转化煤炭约5 570万t。随着煤气化技术的大规模推广,导致气化渣的大量产生,年生产气化渣超过3 300万 $\text{t}^{[5]}$ 。

煤气化渣是煤与氧气或富氧空气发生不完全燃烧生成CO与 H_2 的过程中,煤中无机矿物质经过不同的物理化学转变伴随着煤中残留的碳颗粒形成的固态残渣,可分为粗渣和细渣两类。粗渣产生于气化炉的排渣口,占60%~80%;细渣主要产生于合成气的除尘装置,占20%~40%。目前气化渣的处理方式主要为堆存和填埋,尚未大规模工业化应用,造成了严重的环境污染和土地资源浪费,对煤化工企业的可持续发展造成不利影响,气化渣的处理迫在眉睫。本文概述了煤气化技术、煤气化渣的产生及危害、煤气化渣的基本特点,综述了国内外对煤气化渣综合利用的研究进展,提出了煤气化渣综合利用思路,指出规模化消纳为主、高值化利用为辅是气化渣利用的重要发展方向,为相关领域科研工作者提供参考。

1 煤气化渣的基本特点

杨帅等^[6]分析了宁煤集团德士古、四喷嘴对置式、GSP三种煤气化炉细渣的化学组成,主要

由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 C 组成,其中显著不同的是 SiO_2 含量和烧失量,其烧失量分别为 31.28%、20.61% 和 21.44%。赵永彬等^[7] 分析了宁煤集团德士古、四喷嘴对置式、GSP 三种煤气化炉粗渣的化学组成及矿相构成,化学组成主要包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 C ,不同气化技术得到的粗渣烧失量差异较大,其烧失量分别为 39.27%、13.40% 和 4.34%,矿相主要以非晶态玻璃体为主,其晶相组成为石英、莫来石、方铁矿和方解石等。帅航等^[8] 研究了航天炉、渭河德士古、咸阳德士古、神木德士古、多喷嘴对置式气化炉粗渣的化学组成及矿相构成,各种炉渣的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 和残余碳,还含有少量的 Na_2O 、 MgO 、 P_2O_5 、 K_2O 、 TiO_2 和 S 等,其中航天炉渣残碳量最高,达 27.99%,多喷嘴对置式炉渣残碳量最少,为 15.32%,5 种气化炉渣的矿相均以非晶相铝硅酸盐

和无定形碳为主,其晶相为石英,其次还有方解石。高旭霞等^[9] 分析了德士古、多喷嘴对置式、壳牌炉等气流床煤气化粗渣和细渣的矿物组成、可燃物含量。结果表明,气化渣主要由大量的非晶态物质以及少量的结晶矿物质组成,细渣在气化炉内的停留时间较粗渣短,故细渣的可燃物含量较粗渣高。表 1 为从陕北煤化工基地、宁东能源化工基地以及鄂尔多斯煤化工基地选取的代表性气流床气化渣的化学组成,图 1 为从陕北煤化工基地选取的典型煤气化渣的矿相构成。尽管不同的煤气化工艺、煤种及原煤产地所产生的气化渣成分有所不同,但煤气化渣主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 C 组成,细渣残碳含量较粗渣高,煤气化渣主要矿相为非晶态铝硅酸盐,夹杂着石英、方解石等晶相,富含硅、铝、碳资源的化学组成特点和特殊的矿相构成是煤气化渣回收利用的基础。

表 1 气化渣化学组成

Table 1 Chemical composition of gasification slag

气化渣种类	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	烧失量
陕西粗渣	35.75	8.71	15.87	14.19	1.76	2.91	16.08
陕西细渣	14.86	7.72	8.16	8.73	1.55	1.55	52.91
宁夏粗渣	53.36	16.81	8.11	10.04	2.15	2.13	1.19
宁夏细渣	40.75	12.66	6.79	7.27	2.40	1.92	22.81
内蒙古粗渣	27.33	14.43	19.04	23.90	0.94	2.13	6.99
内蒙古细渣	32.01	12.88	11.19	11.48	0.86	3.22	25.39

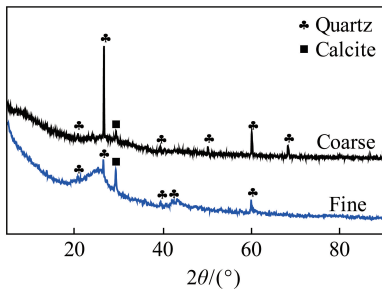


图 1 陕西煤气化渣 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectrum of Shaanxi coal gasification slag

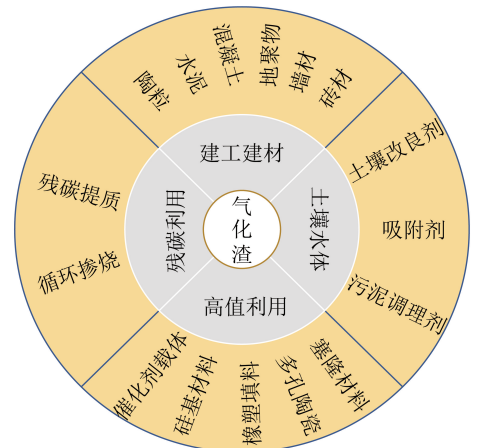


图 2 煤气化渣综合利用

Fig.2 Comprehensive utilization of coal gasification slag

陶粒、水泥、混凝土、墙体材料以及砖材等,是煤气化渣规模化消纳的重要途径。

2.1.1 煤气化渣作骨料

陶粒具有耐火性、强度高、抗震性好、保温隔热等优良性能,在建筑工程、耐火材料、轻骨料领域应用广泛。目前陶粒的制备途径主要是页岩和黏土制陶粒,该方式会造成严重的环境破坏。Zhao 等^[10]

2 煤气化渣的综合利用

目前,国内外针对气化渣应用的研究主要集中于以下几个方面:① 建工建材制备:骨料、胶凝材料、墙体材料、免烧砖等;② 土壤、水体修复:土壤改良、水体修复等;③ 残碳利用:残碳性质、残碳提质、循环掺烧等;④ 高附加值材料制备:催化剂载体、橡塑填料、陶瓷材料、硅基材料等。煤气化渣综合利用现状如图 2 所示。

2.1 煤气化渣用于建工建材

煤气化渣在建工建材方面的应用主要包括制备

使用煤气化粗渣制备了非烧结陶粒,最佳原料配比为:气化粗渣 73%,水泥 15%,石英砂 12%,制得的陶粒抗压强度为 6.76 MPa,吸水率为 20.12%。由于煤气化渣颗粒具有一定的级配,可作为混凝土生产过程中的骨料和掺合料。刘开平等^[11]发现在混凝土中掺入研磨后的气化粗渣,其抗压强度远高于基准混凝土,且随着龄期延长后期强度持续上升,提出可以在混凝土中使用研磨后的气化粗渣部分替代天然砂作为细集料。

2.1.2 煤气化渣制备胶凝材料

煤气化渣的化学成分主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 等,与硅酸盐水泥成分相近,且具有一定的火山灰活性,是优良的水泥原料。Li 等^[12]研究了气化渣与水泥或石灰的水化产物的特性。结果表明,细渣残碳含量高,阻碍气化渣与水泥或石灰之间的胶凝反应;粗渣中丰富的活性矿物相有利于胶凝反应,提高砂浆强度。袁蝴蝶等^[13]利用 Texaco 炉气化渣制备硅酸盐水泥。黏土添加量为 5%、烧成温度为 1 450 °C 时,烧制的水泥 28 d 抗折强度、抗压强度分别为 8.0、50.9 MPa,推断其标号为 42.5 水泥。杭美艳等^[14]研究了煤气化渣微粉胶凝体系水化机理,发现掺加 30% 煤气化粗渣微粉的水泥,3 d 水化产物生成大量结晶度较低的纤维状水化硅酸钙凝胶,28 d 水化产物由结晶度较低的纤维状水化硅酸钙凝胶转化为结晶度较高的类似于硬硅钙石的针状晶体,胶砂强度增强。王军龙等^[15]研究了煤矸石和煤气化渣在水泥生料配料中的应用,发现在生料配料中掺加煤矸石和煤气化渣均能起到降低熟料热耗、提高余热发电量、改善熟料质量的效果。地质聚合物是一种兼具有机物、水泥、陶瓷特点的新型胶凝材料,近年来在国际上受到广泛关注。其具有强度高、耐腐蚀、耐高温、硬化快等优点,有望在未来替代水泥。Lee 等^[16]利用整体煤气化联合循环发电排放的气化渣,制备出具有纳米结构的地质聚合物。在液固比 0.26~0.28 的条件下,用含 50%~70% 水玻璃的 NaOH 作为碱激发剂制备的地质聚合物抗压强度为 75~80 MPa,符合韩国高强度混凝土的设计标准(40 MPa)。Chen 等^[17]以壳牌炉气化渣和钢渣为原料合成了一种新型地质聚合物复合材料。最佳原料配比为:67% 气化渣,30% 钢渣,3% 偏高岭土,在液固比为 0.33 的条件下,用 8 mol/L 的 NaOH 和 Na_2SiO_3 混合溶液活化,得到的地质聚合物复合材料的 3、7 和 28 d 无侧限抗压强度值分别为 11.2、37.4 和 65.6 MPa。

2.1.3 煤气化渣制备墙体材料

利用气化渣中的残碳作为造孔剂和内部燃料,可降低烧结制品的密度和导热率,从而制备保温隔热、低密度的墙体材料。Aineto 等^[18]研究了煤气化渣作为黏土添加剂在建筑陶瓷中的应用。结果表明,将 IGCC 气化渣添加到中等塑性的黏土中,压制成试样,在 900 °C 下焙烧,能够改善烧结体的吸收、饱和以及力学性能,且对收缩、变色或风化无负面影响。冯银平等^[19]以气化渣为原料,采用挤出成型法,制备轻质隔热墙体材料。在 1 000 °C 烧成时,添加 20% 黏土可制备出体积密度为 1.00 g/cm^3 、导热系数为 0.19 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和耐压强度为 5.3 MPa 的轻质烧结自保温墙体材料;添加 30% 黏土可制备出体积密度为 1.20 g/cm^3 、导热系数为 0.23 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和耐压强度达到 20.1 MPa 的烧结自保温可承重墙体材料;添加 40% 黏土可制备出体积密度为 1.18 g/cm^3 、导热系数为 0.26 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和耐压强度达到 16.6 MPa 的烧结自保温可承重墙体材料。李国友等^[20]利用高含碳量的气化渣取代湿排粉煤灰和水泥制备轻质隔墙板。最佳原料配比为:水泥 22.86%,0~3 mm 气化渣 5.71%,气化炉渣粉 14.29%,低品质矿渣 57.14%,所制备的产品性能满足国家标准要求。云正等^[21]在铁尾矿中添加 20% 的气化渣,950 °C 烧结时,可制备出密度低于 1.45 g/cm^3 、导热系数低于 0.23 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、抗压强度高于 30 MPa 的墙体材料。

2.1.4 煤气化渣制备免烧砖

近年来,随着环保压力的增大,传统的烧砖企业生存困难,部分黏土烧砖企业关停,砖价上涨。免烧砖的制备过程节能环保,具有良好的发展前景。章丽萍等^[22]以气化渣和锅炉渣为主材料,以生石灰、水泥、除尘灰为辅料,以石膏为激发剂制备免烧砖。最佳原料配比为:气化渣 35.6%,锅炉渣 32.4%,除尘灰 14%,石灰 8%,石膏 4%,水泥 6%,在 100 °C 蒸养 18 h 可制备出符合 JC/T 422—2007《非烧结砖垃圾尾矿砖》和 GB 11945—1999《蒸压灰砂砖》要求的免烧砖。

2.2 煤气化渣用于土壤水体修复

将煤气化渣应用于土壤水体修复是气化渣资源化利用的重要途径之一,符合以废治废的环保理念,目前许多学者尝试将气化渣用作土壤改良剂、污泥调理剂、水处理吸附剂等。

2.2.1 煤气化渣用于土壤改良

Zhu 等^[23]研究了煤气化细渣在碱沙地土壤改良中的应用,发现在土壤中添加 20% 的煤气化细渣

能有效改善碱沙地土壤的容重、pH值、阳离子交换能力、保水能力等理化性质。Zhu等^[24]利用化学和植物吸收试验对煤气化细渣用作硅肥的潜力进行了研究。在相同的工艺条件下,煤气化细渣的可盐酸浸出硅含量高于其他硅源样品;水稻生长试验茎的强度指数和总硅含量表明,5%的煤气化细渣对水稻的生长有明显的促进作用。

2.2.2 煤气化渣用于水体修复

煤气化渣富含铝、硅、碳资源,是制备硅吸附材料、碳吸附材料、碳硅复合材料以及聚合氯化铝等水处理剂的优良原料。Liu等^[25]以煤气化细渣为硅源,利用酸浸技术,制备出比表面积 $364\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔容 $0.339\text{ cm}^3/\text{g}$ 的介孔玻璃微球,其对亚甲基蓝的最大吸附量为 $140.57\text{ mg}/\text{g}$ 。胡文豪等^[26]以煤气化渣酸浸液为原料制备出氧化铝含量为 $10\%\sim 11\%$ 、盐基度为 $44\%\sim 50\%$ 的聚合氯化铝净水剂。杨会朵^[27]以煤气化渣为铝源, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镁源合成镁铝水滑石,其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的最大吸附量为 $95.38\text{ mg}/\text{g}$ 。姚阳阳^[28]利用水蒸气对气化粗渣中的炭进行活化,通过水热晶化反应制备出活性炭/沸石复合吸附材料,其对水溶液中亚甲基蓝和重金属 Cr^{3+} 的去除率可达 90% 和 85% 。鲍超等^[29]发现研磨和氢氟酸改性后的煤气化渣对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 112.07 、 40.18 、 $31.21\text{ mg}/\text{g}$ 。胡俊阳等^[30]以2号油为起泡剂,煤油为捕收剂对气化渣进行浮选,浮选精炭作为吸附剂用于甲基橙废水处理,所需的精炭添加量为商品活性炭的1.28倍。顾彧彦等^[31]以煤气化细渣为原料制备碳硅复合材料,并利用过硫酸铵进行表面改性。改性后的碳硅复合材料比表面积为 $474\text{ m}^2/\text{g}$,在 $\text{pH}=5$ 时,对 Pb^{2+} 的平衡吸附量为 $124\text{ mg}/\text{g}$, Pb^{2+} 去除率可达 98.2% 。刘冬雪等^[32]采用浮选法分选出煤气化渣中的炭,并以此精炭为前驱体、 KOH 为活化剂制备活性炭。当碱炭质量比为2.0、活化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、活化时间为 1.5 h 时,制备出的活性炭比表面积为 $1\ 226.8\text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.694\text{ cm}^3/\text{g}$,碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分别为 $1\ 292$ 和 $278\text{ mg}/\text{g}$ 。徐怡婷等^[33]以煤气化渣为原料制备出高比表面积的活性炭,并采用浸渍法负载 Fe^{3+} ,用于非均相Fenton体系降解染料废水中甲基橙,在最佳条件下甲基橙降解率可达 97% 。凌琪等^[34]采用研磨和氢氟酸改性后的煤气化渣对污泥进行调理,在改性煤气化渣添加量为污泥干重的 20% 时,污泥脱水性能最佳。凌琪等^[35]采用超声波协同改性煤气化渣调理污泥,在超声波功率 60 W ,作用时间 30 s ,改性煤气化渣添加量 30% 时效果最

佳。凌琪等^[36]发现添加气化渣可以使动态膜生物反应器对印染废水中 COD 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 TN 、 TP 、色度的平均去除率分别提高 6.12% 、 9.21% 、 8.14% 、 2.89% 、 6.00% 。凌琪等^[37]发现添加气化渣可以将动态膜生物反应器对造纸废水中 COD 、色度、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均去除率分别提高到 96.74% 、 94.30% 、 90.86% 。

2.3 煤气化渣残碳利用

煤气化渣残碳含量高、发热量低、水分高,导致其直接掺烧比例较低,掺烧需增加辅助设备,从而增加运行成本。针对煤气化渣的这些特点,许多学者对残碳性质、残碳提质以及循环掺烧等方面进行了研究。

2.3.1 煤气化渣残碳性质

明确煤气化渣中残碳的性质对残碳资源的利用具有重要的意义。Liu等^[38]研究了褐煤焦炭颗粒在灰熔融温度的气化特征,提出气化渣表面覆盖的变形灰或熔渣阻碍了 CO_2 向焦炭颗粒中扩散,从而导致气化渣中存在残碳。Wu等^[39]研究了气流床煤气化渣中残碳的结构特征和活化活性。结果表明,与细渣中的残碳相比,粗渣中的残碳具有较低的孔表面积和孔容积、更无序的碳晶体结构、更多的活性位点、更高的活化活性。许慎启^[40]研究了气化渣中残碳的反应活性。结果表明,粗渣含有的催化作用的金属元素较细渣丰富,且残碳的石墨化程度较细渣低,使得粗渣残碳活化反应活性高于细渣。

2.3.2 煤气化渣残碳提质

煤气化渣资源化利用主要利用其中的残碳和无机矿物质,但二者的利用相互制约,气化渣的碳灰分离是实现其规模化消纳与高附加值利用的重要保障。葛晓东^[41]发现气化细渣表面具有一定的疏水性,采用浮选机或浮选柱分选,均可将气化细渣的灰分由 50.71% 降至 25.00% 以下,干燥基发热量由 $16.59\text{ MJ}/\text{kg}$ 提高至 $26.36\text{ MJ}/\text{kg}$ 以上。张晓峰等^[42]提出采用分级浮选技术对煤气化细渣进行浮选脱碳,对于 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下的颗粒采用旋流-微泡浮选柱,对于 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上的颗粒采用机械搅拌式浮选机进行浮选。吴阳^[43]发现反浮选对气化渣中残碳分选效果优于正浮选,在 $\text{pH}=8.3$ 时浮选精矿产率 17.08% ,灰分 83.62% ,浮选尾矿产率 82.92% ,灰分 55.27% ,反浮选效率为 15.69% 。胡俊阳^[44]以煤油为捕收剂,2号油为起泡剂对煤气化渣进行浮选,浮选精炭采用 KOH 活化法和 CO_2 活化法制备活性炭,浮选尾矿作水泥混合材。景娟等^[45]通过物理解离和筛分的方法分离航天炉气化粗渣中的碳,发现粗渣中的碳富集在小粒径物料中,提出此部分渣可用

于制备泡沫玻璃。

2.3.3 煤气化渣循环掺烧

煤气化渣烧失量过高是其难以利用的原因之一,对高含碳量气化渣进行循环掺烧,不仅利用了其中的碳资源,而且使高碳渣转变成低碳渣,有利于气化渣的建材化利用。董永波^[46]提出气化细渣碳回收资源化、气化细渣掺烧循环流化床锅炉以及蒸汽干燥用作燃料3种气化细渣碳资源利用方法。晁岳建等^[47]研究了气化渣的理化特性及入炉燃烧的可行性,提出控制含水量为 $30\% \pm 2\%$ 时,气化渣与煤泥以质量比1:1混合成浆后泵送至循环流化床锅炉进行掺烧,气化渣、煤泥与原煤掺烧的综合发热量满足锅炉设计的燃料要求,可实现气化渣中碳资源的利用。

2.4 煤气化渣高值化利用

煤气化渣高值化利用主要包括制备催化剂载体、橡塑填料、SiAlON材料、多孔陶瓷、硅基材料等。现阶段利用煤气化渣能够制备出高附加值的产品,但是由于技术不成熟,无法实现规模化利用。

2.4.1 煤气化渣作催化剂载体

Teoh等^[48]以气化渣为载体,合成了高机械强度的茶水蒸气重整镍基催化剂,Ni的活性约为商业催化剂的3.2倍。Han等^[49]研究了煤气化渣负载钒催化剂对NO的选择性催化还原活性。结果表明,浸渍1%钒的煤气化渣基催化剂具有最佳的脱硝活性,随着温度的升高(200~250℃),NO转化率可从60%提高到100%。Wu等^[50]发现由于Fe-Ca氧化物和Fe氧化物等催化组分的存在,使气流床煤气化渣中的无机成分对碳气化产生明显的催化作用,且气化粗渣的催化活性优于气化细渣。

2.4.2 煤气化渣作橡塑填料

Ai等^[51]研究了煤气化细渣玻璃珠填充聚丙烯复合材料的力学和非等温结晶性能。结果表明,煤气化细渣玻璃珠能够提高聚丙烯材料的热稳定性,但使其结晶能力下降;同时发现煤气化细渣玻璃珠经KH 570改性或HCl活化后制得的复合材料的抗拉强度、热稳定性和结晶能力均有明显提高。Ai等^[52]发现煤气化细渣填充低密度聚乙烯的抗拉强度随煤气化细渣尺寸的减小而增加,且由于未燃碳的存在,表现出良好的抗拉性能。

2.4.3 煤气化渣制备陶瓷材料

SiAlON材料是 Si_3N_4 中元素经置换而形成的一大类固溶体的总称,具有高温强度高、化学稳定性高、耐磨性强、热稳定性好等优点,广泛应用于钢铁冶金、陶瓷、航空航天等领域。部分学者利用煤气化

渣合成了SiAlON材料,为气化渣在陶瓷领域的高效利用开辟了途径。Tang等^[53]对气化渣碳热还原氮化后,通过两步纯化工艺获得了高浓度Ca- α -SiAlON粉末,转化率高达45%。汤云等^[54]以3种气化炉型的5种气化渣为研究对象,分别在1350~1500℃进行碳热还原氮化,均可合成出Ca- α -SiAlON粉体。汤云^[55]以Texaco炉煤气化渣为原料在1500℃碳热还原氮化合成Ca- α -Sialon—SiC复相粉体,并以此为原料热压制备出Ca- α -Sialon—SiC复相陶瓷。结果表明,随着热压温度的升高,Ca- α -Sialon—SiC复相陶瓷致密化程度增加,硬度和断裂韧性均有提高。尹洪峰等^[56]将一定比例的气化渣细粉与碳黑混合,以纸浆废液为结合剂,采用碳热还原氮化法合成了Ca- α -sialon和 β -sialon粉体。多孔陶瓷具有相对密度小、化学稳定性好、机械强度高、耐热性好、比表面积高、热导率低、吸附性能好等特点,广泛应用于环保、吸声、隔热、催化和生物工程等领域。煤气化渣中含有丰富的硅、铝、钙、铁等氧化物,适于制备多孔陶瓷。赵永彬等^[57]以煤气化渣为主要原料,采用模压成型工艺,在1100℃时烧结制备了煤气化渣基多孔陶瓷,其孔隙率为49.2%,平均孔径为5.96 μm ,0.01 MPa压力下平均 N_2 通量为2452.6 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,抗弯强度为8.96 MPa。吴海骏^[58]以神华集团产出的气化渣为原料,加入5%羧甲基纤维素钠作为黏结剂,升温速率为10℃/min,在1200℃下保温3h制备出多孔陶瓷,孔隙率和抗弯强度分别为39.2%和13.17 MPa,平均孔径为8.37 μm ,氮气通量为230000 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。

2.4.4 煤气化渣制备硅基材料

针对煤气化渣中硅、碳资源丰富特点,许多学者以气化渣为原料制备了高附加值硅基材料。Zhang等^[59]以煤气化细渣为原料,利用酸浸技术,制备出比表面积为393 m^2/g 、孔容积为0.405 cm^3/g 的高效煤气化细渣基除臭剂,其在273 K下对丙烷的最大吸附量可达121.61 mg/g ,其对聚丙烯树脂中挥发性有机物的去除效果是常用沸石除臭剂的3倍。Gu等^[60]以水煤浆气化细渣为原料,采用KOH活化-盐酸浸出法,制备出BET比表面积为1347 m^2/g 、总孔容积为0.69 cm^3/g 的碳-硅复合材料。李辰晨等^[61]利用煤气化渣酸浸提铝后的残渣,采用非水热溶胶凝胶法合成了孔道(2.91~3.65 nm)呈六方有序排列的MCM-41,其比表面积为1347 m^2/g 、孔容积为0.83 cm^3/g 。Du等^[62]发现用醋酸和盐酸处理的气化渣比表面积比未处理的气化渣分别增加20倍和86倍,提出酸浸气化渣可作

为介孔材料进一步使用。温龙英^[63]采用低温固相烧结法活化煤气化细渣,并以活化渣为原料,利用稀酸浸,取滤液作为硅源,制备出比表面积为 $1\ 248\sim 1\ 573\ \text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $2\ \text{nm}$,纯度高达99.6%的二氧化硅材料。

煤气化渣残碳含量高,与无机颗粒相互夹杂难以有效分离,铝、硅元素主要以非晶相铝硅酸盐的形式赋存于气化渣中,其他杂质元素如铁和钙等与铝、硅元素均匀夹杂分布,大多包裹在非晶相铝硅酸盐中,非晶相存在一定的惰性。基于上述研究进展,针对煤气化渣高碳、高杂、非晶相铝硅酸盐活性不足的资源属性,中科院过程所李会泉团队^[64]提出“质子酸循环活化—稀碱脱硅—尾渣分质利用”工艺思路。采用循环酸浸法对煤气化渣进行活化除杂,高效溶出赋存于非晶相内部的铝资源,同时脱除大部分杂质,活化液用于制备聚合氯化铝净水剂;活化渣在低碱浓度下即可达到硅的高效脱除,脱硅液用于制备高模低杂水玻璃,模数高达3.2以上;针对脱硅渣碳含量高的特点,最后得到的富碳相掺入水煤浆配料应用于气化炉循环利用,该工艺实现了气化渣中铝、硅、碳资源的协同利用。

3 结语及展望

随着煤化工产业的迅猛发展,气化渣年排放量与日俱增,其规模化处置与资源化利用迫在眉睫。目前气化渣规模化处置利用主要聚焦在建工建材、生态治理等方面,但因其含碳量高、杂质高等特点,导致建工建材掺量低、品质不稳定,生态治理二次污染严重等问题,经济和环境效益差,因此煤气化灰渣规模化安全处置技术亟待解决。在资源化利用方面,结合气化渣资源特点,目前主要在碳材料开发利用、陶瓷材料制备、铝/硅基产品制备等方面引起广泛关注,虽然经济效益相对显著,但均处于实验室研究或扩试试验阶段,主要存在成本高、流程复杂、杂质难调控、下游市场小等问题,无法实现规模化利用。因此为了提高企业经济效益,同时解决企业环保难题,结合煤气化渣堆存量、产生量大、处理迫切的现状以及富含铝硅碳资源的特殊属性,建议气化渣的综合利用以“规模化消纳解决企业环保问题为主+高值化利用增加企业经济效益为辅”处置思路。开发过程简单、适应性强、具有一定经济效益的煤气化渣综合利用技术路线,是目前气化渣利用的有效途径和迫切需求。

参考文献 (References):

[1] 煤化工信息网. 国家能源局:积极支持煤炭清洁高效利用相关

项目的技术、装备研发[EB/OL].(2019-10-11).<http://www.meihuake.net/detail-1-2887-c.html>.

- [2] 煤化工信息网. 现代煤化工是煤炭清洁高效利用的重要途径[EB/OL].(2019-11-05).<http://www.meihuake.net/detail-2-3097-c.html>.
- [3] 吴治国. 煤气化原理及其技术发展方向[J]. 石油炼制与化工, 2015,46(4):22-28.
WU Zhiguo. Coal gasification principle and its technology development direction [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2015,46(4):22-28.
- [4] 唐宏青. 现代煤化工新技术[M]. 北京:化学工业出版社,2016.
- [5] 煤化工信息网. 现代煤化工如何迈向高质量发展[EB/OL].(2019-07-15).<http://www.meihuake.net/detail-6-2124-c.html>.
- [6] 杨帅,石立军. 煤气化细渣组分分析及其综合利用探讨[J]. 煤化工,2013,41(4):29-31.
YANG Shuai, SHI Lijun. Composition analysis of the fine slag from coal gasification and its comprehensive utilization [J]. Coal Chemical Industry, 2013,41(4):29-31.
- [7] 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.
- [8] 帅航,尹洪峰,袁蝴蝶,等. 煤气化炉渣的高温物相组成演变与黏温特性[J]. 煤炭转化,2015,38(3):44-48.
SHUAI Hang, YIN Hongfeng, YUAN Hudie, et al. Phase composition evolution and viscosity-temperature characteristics of gasification slags at high temperature [J]. Coal Conversion, 2015,38(3):44-48.
- [9] 高旭霞,郭晓儒,龚欣,等. 气流床煤气化渣的特征[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2009,35(5):677-683.
GAO Xuxia, GUO Xiaolei, GONG Xin, et al. Characterization of slag from entrained-flow coal gasification [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2009,35(5):677-683.
- [10] ZHAO Shenwei, YAO Linying, HE Haibin, et al. Preparation and environmental toxicity of non-sintered ceramsite using coal gasification coarse slag [J]. Archives of Environmental Protection, 2019,45(2):84-90.
- [11] 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.
LIU Kaiping, ZHAO Hongyan, LI Zuzhong, et al. Influence of coal gasification slag on cement concrete performance [J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2017,34(5):190-195.
- [12] LI Zuzhong, ZHANG Yayun, ZHAO Hongyan, et al. Structure characteristics and composition of hydration products of coal gasification slag mixed cement and lime [J]. Construction and Building Materials, 2019,213:265-274.
- [13] 袁蝴蝶,尹洪峰,汤云,等. Texaco 气化炉渣制备硅酸盐水泥的研究[J]. 硅酸盐通报,2017,36(9):3053-3056.
YUAN Hudie, YIN Hongfeng, TANG Yun, et al. Preparation of

- silicate cement with Texaco gasification slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(9): 3053-3056
- [14] 杭美艳, 吕学涛, 郭艳梅, 等. 煤气化渣微粉胶凝体系水化机理研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2019(2): 94-97.
HANG Meiyang, LYU Xuetao, GUO Yanmei, et al. Study on hydration mechanism of coal gasification slag micropowder gelling system[J]. China Concrete and Cement Products, 2019(2): 94-97.
- [15] 王军龙, 胡鹏刚, 杨冰凌, 等. 煤矸石和气化渣在水泥生料配料中的应用及比较[J]. 水泥, 2018(4): 23-25.
WANG Junlong, HU Penggang, YANG Bingling, et al. Application and comparison of coal gangue and gasification slag in cement raw material ingredients[J]. Cement, 2018(4): 23-25.
- [16] LEE Yuna, BANG John J, KANG Seunggu. Study on a nano-microstructure and properties of geopolimer by recycling integrated gasification combined cycle coal ash slag[J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2019, 19(4): 2193-2197.
- [17] CHEN Yuchi, ZHOU Xian, WAN Sha, et al. Synthesis and characterization of geopolimer composites based on gasification coal fly ash and steel slag[J]. Construction and Building Materials, 2019, 211: 646-658.
- [18] AINETO Mónica, ACOSTA Anselmo, IGLESIAS Isabel. The role of a coal gasification fly ash as clay additive in building ceramic[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(16): 3783-3787.
- [19] 冯银平, 尹洪峰, 袁蝴蝶, 等. 利用气化炉渣制备轻质隔热墙体材料的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(3): 497-501.
FENG Yinping, YIN Hongfeng, YUAN Hudie, et al. Study on the preparation of lightweight heat-insulation wall materials using gasification slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(3): 497-501.
- [20] 李国友, 张涛, 霍亮, 等. Lurgi 气化炉渣基本性能与应用研究[C]//中国硅酸盐学会固废分会成立大会第一届固废处理与生态环境材料学术交流会论文集. 北京: 中国硅酸盐学会, 2015.
- [21] 云正, 于鹏超, 尹洪峰. 气化炉渣对铁尾矿烧结墙体材料性能的影响[J]. 金属矿山, 2010(11): 183-186.
YUN Zheng, YU Pengchao, YIN Hongfeng. Effect of gasification slag on the properties of sintered wall materials with iron ore tailings[J]. Metal Mine, 2010(11): 183-186.
- [22] 章丽萍, 温晓东, 史云天, 等. 煤间接液化灰渣制备免烧砖研究[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(2): 354-358.
ZHANG Liping, WEN Xiaodong, SHI Yuntian, et al. Research on making non-burnt brick from indirect coal liquefaction residues[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(2): 354-358.
- [23] ZHU Dandan, MIAO Shiding, XUE Bing, et al. Effect of coal gasification fine slag on the physicochemical properties of soil[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2019, 230(7): 155.
- [24] ZHU Dandan, XUE Bing, JIANG Yinshan, et al. Using chemical experiments and plant uptake to prove the feasibility and stability of coal gasification fine slag as silicon fertilizer[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(6): 5925-5933.
- [25] LIU Shuo, CHEN Xingtong, AI Weidong, et al. A new method to prepare mesoporous silica from coal gasification fine slag and its application in methylene blue adsorption[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 212: 1062-1071.
- [26] 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.
HU Wenhao, ZHANG Jianbo, LI Shaopeng, et al. Study on the preparation of polyaluminium chloride from coal gasification residue[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 154-159.
- [27] 杨会朵. 类水滑石材料的制备及其对铬离子的吸附性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
YANG Huiduo. Preparation of hydrotalcite-like materials and their adsorption performance for chromium ion[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016.
- [28] 姚阳阳. 煤气化粗渣制备活性炭/沸石复合吸附材料及其性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
YAO Yangyang. Preparation of performance of activated carbon-zeolite composite adsorptive material from coal gasification coarse slag[D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [29] 鲍超, 凌琪, 伍昌年, 等. 改性煤气化灰渣吸附重金属离子的研究[J]. 应用化工, 2016, 45(4): 630-633.
BAO Chao, LING Qi, WU Changnian, et al. Adsorption of heavy metal ions by modified coal gasification slag[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(4): 630-633.
- [30] 胡俊阳, 黄阳, 王维清, 等. 煤气化炉渣浮选精炭在染色废水中的应用[J]. 环境工程, 2018, 36(3): 59-63.
HU Junyang, HUANG Yang, WANG Weiqing, et al. Applied of concentrate carbon from coal gasification slag by flotation on dyeing wastewater[J]. Environmental Engineering, 2018, 36(3): 59-63.
- [31] 顾彦彦, 乔秀臣. 煤气化细渣制备碳硅复合材料吸附去除水中 Pb^{2+} [J]. 化工环保, 2019, 39(1): 87-93.
GU Yuyan, QIAO Xiuchen. Adsorption of Pb^{2+} from water by carbon-silica composite prepared from coal gasification fine slag[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(1): 87-93.
- [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): 73-80.
LIU Dongxue, HU Junyang, FENG Qiming, et al. Study on flotation of coal gasification slag and preparation of activated carbon from carbon concentrate[J]. Coal Conversion, 2018, 41(5): 73-80.
- [33] 徐怡婷, 柴晓利. 铁负载煤气化渣基活性炭非均相 Fenton 体系降解甲基橙染料废水的工艺优化及其机理研究[J]. 山东化工, 2016, 45(22): 159-164.
XU Yiting, CHAI Xiaoli. Kinetic studies of degradation of methyl orange dye wastewater by heterogeneous Fenton-like using coal gasification slag-based activated carbon-Fe[J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(22): 159-164.
- [34] 凌琪, 鲍超, 伍昌年, 等. 改性煤气化灰渣调理污泥脱水性能研究[J]. 安徽建筑大学学报, 2016, 24(3): 50-53.
LING Qi, BAO Chao, WU Changnian, et al. Study on the effect

- of modified coal gasification slag on sludge dewatering performance[J]. Journal of Anhui Jianzhu University, 2016, 24(3):50-53.
- [35] 凌琪,鲍超,伍昌年,等. 超声波协同改性煤气化灰渣调理污泥脱水性能研究[J]. 应用化工, 2016, 45(8):1515-1517.
LING Qi, BAO Chao, WU Changnian, et al. Study on the dewatering performance of sludge under synergetic treatment of modified coal gasification slag and ultrasonic energy[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(8):1515-1517.
- [36] 凌琪,孙冰香,伍昌年,等. 投加气化渣对DMBR处理印染废水效果及污泥性能的影响[J]. 应用化工, 2016, 45(9):1629-1632.
LING Qi, SUN Bingxiang, WU Changnian, et al. Effects of dosing gasification slag on the printing and dyeing wastewater treatment and the characteristics of the sludge in DMBR[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(9):1629-1632.
- [37] 凌琪,李尚尚,伍昌年,等. 投加气化渣对DMBR处理造纸废水污泥性能及膜污染的影响[J]. 阜阳师范学院学报(自然科学版), 2018, 35(2):15-20.
LING Qi, LI Shangshang, WU Changnian, et al. Effect of dosing gasification slag on sludge performance and membrane fouling of papermaking wastewater from DMBR treatment[J]. Journal of Fuyang Normal University (Natural Science), 2018, 35(2):15-20.
- [38] LIU Ming, SHEN Zhongjie, LIANG Qinfeng, et al. New slag-char interaction mode in the later stage of high ash content coal char gasification [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(11):11335-11343.
- [39] WU Shiyong, HUANG Sheng, JI Liyuan, et al. Structure characteristics and gasification activity of residual carbon from entrained-flow coal gasification slag[J]. Fuel, 2014, 122:67-75.
- [40] 许慎启. 煤气化反应动力学及渣中残碳反应活性研究[D]. 上海:华东理工大学, 2011.
XU Shenqi. Gasification kinetics study of coal char and unburned carbon in slag [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.
- [41] 葛晓东. 煤气化细渣表面性质分析及浮选提质研究[J]. 中国煤炭, 2019, 45(1):107-112.
GE Xiaodong. Surface properties analysis of coal gasification coal cinder and flotation extraction research [J]. China Coal, 2019, 45(1):107-112.
- [42] 张晓峰,王玉飞,范晓勇,等. 煤气化细渣浮选脱碳分析[J]. 能源化工, 2016, 37(5):54-57.
ZHANG Xiaofeng, WANG Yufei, FAN Xiaoyong, et al. Analysis of decarbonization from coal gasification fine slag by flotation [J]. Energy Chemical Industry, 2016, 37(5):54-57.
- [43] 吴阳. 煤气化灰渣的分选加工利用研究[D]. 西安:西安科技大学, 2017.
WU Yang. Study on the separation and utilization of gasified residues [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2017.
- [44] 胡俊阳. 北方某煤气化炉渣的综合利用研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2018.
HU Junyang. Study on the comprehensive utilization of a coal gasification slag in the North [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [45] 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.
JING Juan, LI Zhaofeng. Study on the coarse slag from Hangtian pulverized coal pressure gasification technology (HT-L) [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(8):2601-2605.
- [46] 董永波. 水煤浆气化细渣碳资源回收及循环利用[J]. 氮肥技术, 2018, 39(3):25-26.
DONG Yongbo. Recovery and recycling of carbon resource from fine dregs of water-coal slurry gasification [J]. Nitrogen Fertilizer Technology, 2018, 39(3):25-26.
- [47] 晁岳建,王洪记. 循环流化床锅炉掺烧气化渣和煤泥的可行性研究[J]. 化肥工业, 2015, 42(3):48-50.
CHAO Yuejian, WANG Hongji. Feasibility study of circulating fluidized bed boiler blending burning gasification slag and coal slime [J]. Fertilizer Industry, 2015, 42(3):48-50.
- [48] TEOH Florence, VEKSHA Andrei, CHIA Victor W K, et al. Nickel-based catalysts for steam reforming of naphthalene utilizing gasification slag from municipal solid waste as a support [J]. Fuel, 2019, 254:115561.
- [49] HAN Fang, GAO Yanchun, HUO Qihuang, et al. Characteristics of vanadium-based coal gasification slag and the NH_3 -selective catalytic reduction of NO [J]. Catalysts, 2018, 8(8):327.
- [50] WU Shiyong, HUANG Sheng, WU Youqing, et al. Characteristics and catalytic actions of inorganic constituents from entrained-flow coal gasification slag [J]. Journal of the Energy Institute, 2015, 88(1):93-103.
- [51] AI Weidong, LIU Shuo, ZHANG Jiupeng, et al. Mechanical and nonisothermal crystallization properties of coal gasification fine slag glass bead-filled polypropylene composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(30):47803.
- [52] AI Weidong, XUE Bing, WEI Cundi, et al. Mechanical and thermal properties of coal gasification fine slag reinforced low density polyethylene composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(17):46203.
- [53] TANG Yun, YIN Hongfeng, YUAN Hudie, et al. Phase and morphological transformation stages during carbothermal reduction nitridation process: From coal gasification slag wastes to Ca- α -sialon powders [J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(5):2232-2237.
- [54] 汤云,袁蝴蝶,尹洪峰,等. 几种典型煤气化炉渣的碳热还原氮化过程[J]. 煤炭学报, 2016, 41(12):3136-3141.
TANG Yun, YUAN Hudie, YIN Hongfeng, et al. Carbothermal reduction nitridation process of several typical coal gasification slag [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(12):3136-3141.
- [55] 汤云. 利用气化炉渣和煤矸石制备 Sialon 基复相陶瓷 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2011.
TANG Yun. Preparation of Sialon-based multiphase ceramics using gasification slag and coal gangue [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011.
- [56] 尹洪峰,汤云,任耘,等. Texaco 气化炉渣基本特性与应用

- 研究[J]. 煤炭转化,2009,32(4):30-33.
- YIN Hongfeng, TANG Yun, REN Yun, et al. Study on the characteristic and application of gasification slag from Texaco gasifier [J]. *Coal Conversion*, 2009, 32(4): 30-33.
- [57] 赵永彬, 吴海骏, 张学斌, 等. 煤气化残渣基多孔陶瓷的制备研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(5): 7-11.
- ZHAO Yongbin, WU Haijun, ZHANG Xuebin, et al. Fabrication of porous ceramic from coal gasification residual[J]. *Clean Coal Technology*, 2016, 22(5): 7-11.
- [58] 吴海骏. 固体废弃物为原料制备无机多孔材料(膜)及其性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- WU Haijun. The preparation and characterization of inorganic porous material (membrane) from solid waste [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [59] ZHANG Jiupeng, ZUO Jing, AI Weidong, et al. Preparation of a new high-efficiency resin deodorant from coal gasification fine slag and its application in the removal of volatile organic compounds in polypropylene composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019: 121347.
- [60] GU Yuyan, QIAO Xiuchen. A carbon silica composite prepared from water slurry coal gasification slag [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 276: 303-307.
- [61] 李辰晨. 燃煤固体废物制备介孔硅基材料[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- LI Chencheng. Mesoporous silica from coal combustion wastes [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [62] DU Meijie, HUANG Jiejie, LIU Zheyu, et al. Reaction characteristics and evolution of constituents and structure of a gasification slag during acid treatment [J]. *Fuel*, 2018, 224: 178-185.
- [63] 温龙英. 低温固相法活化煤气化细渣及其综合利用制备二氧化硅介孔材料[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2015.
- WEN Longying. Use low temperature sintering method of activated coal gasification fine slag and novel synthesis of mesoporous SBA-15/ME-SBA-15 from gasification fine slag [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2015.
- [64] 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.
- HU Wenhao. Basic study on activation separation and resource utilization of Al-Si components in coal gasification residue [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.