

中石化典型地区气化炉渣基础物性分析研究

杨宏泉¹, 孙志刚¹, 曲江山^{2,3,4}, 曾宪松¹, 张建波^{2,3}, 李少鹏^{2,3}, 李会泉^{2,3}

(1. 中石化宁波技术研究院有限公司, 浙江 宁波 315103; 2. 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; 3. 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:随着煤炭资源高值转化技术的不断开发与升级, 气化渣是我国近年来产生的重要固废, 年产生量巨大, 对环境造成严重的污染。针对气化渣的资源属性, 目前以低端建工建材和高端陶瓷等铝硅复合材料制备两大方面为主, 但随着我国基础设施建设日趋完善, 建工建材利用日趋饱和, 因此气化渣高值转化利用成为当前的研究热点。但因缺乏对气化渣自身元素/物质组成的稳定性、赋存状态等方面的认识, 目前多数复合材料制备处于实验室研究阶段, 尚不足以实现工业化生产。以中石化不同地区气化渣为原料, 分别考察不同地区细渣/粗渣的元素组成、物质组成、微观形貌及元素赋存形态, 明确气化渣以铝硅酸盐玻璃体(约 40%)和无定型碳颗粒(5%~50%)为主, 铝硅含量总量在 40%左右, 铁钙含量在 20%~40%, 大部分钙铁与其形成共熔体, 少部分钙铁单独存在; 细渣和粗渣的主要区别在于粗渣颗粒含碳量(5%~20%)比细渣(20%~50%)低, 细颗粒含碳量高, 粗颗粒玻璃相反应活性高于细渣。

关键词: 气化渣; 元素组成; 物质组成; 微观形貌; 元素赋存

中图分类号: **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2021)03-0101-08

Analysis and research on basic physical properties of gasification slag in representative areas of Sinopec

YANG Hongquan¹, SUN Zhigang¹, QU Jiangshan^{2,3,4}, ZENG Xiansong¹, ZHANG Jianbo^{2,3},
LI Shaopeng^{2,3}, LI Huiquan^{2,3}

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

Abstract: With the continuous development and upgrading of high-value conversion technologies for coal resources, gasification slag has a huge annual output and causes serious pollution to the environment as an important solid waste produced in China in recent years. In view of the resource characteristics of gasification slag, it is currently mainly used to prepare low-end building materials and high-end ceramics and other aluminum-silicon composite materials. However, the market for construction and building materials utilization has become increasingly saturated with the improvement of Chinese infrastructure construction, so the high-value conversion and utilization of slag has become a current main research hotspot. However, due to the lack of knowledge about the stability and occurrence of the element/material composition of the gasification slag, the preparation of most composite materials is currently in the laboratory research stage, which is not enough to realize industrial production. In response to the above problems, gasification slag from four different regions was selected as the raw material for this article, and the element composition, material composition, micro morphology and element occurrence forms of fine slag/coarse slag in different regions were studied. It can be seen that the gasification slag is mainly composed of aluminosilicate glass ($\approx 40\%$) and amorphous carbon particles (5%–50%). The total content of aluminum and silicon is about 40%, and the content of iron

收稿日期: 2021-03-02; **责任编辑:** 张晓宁 **DOI:** 10.13226/j.issn.1006-6772.SW21030201

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1904302); 国家自然科学基金资助项目(51804293); 中国科学院 A 类战略性先导科技专项资助项目(XDA21040601); 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)

作者简介: 杨宏泉(1975—), 男, 山东济南人, 副高级工程师, 从事石油化工和煤化工技术研发及管理。E-mail: yanghq. snec@sinoproc.com。通讯作者: 张建波, 副研究员, 硕士生导师。E-mail: zhangjianbo@ipe.ac.cn

引用格式: 杨宏泉, 孙志刚, 曲江山, 等. 中石化典型地区气化炉渣基础物性分析研究[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 101-108.

YANG Hongquan, SUN Zhigang, QU Jiangshan, et al. Analysis and research on basic physical properties of gasification slag in representative areas of Sinopec[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 101-108.



移动阅读

and calcium is 20%–40%; Most of the calcium and iron form a eutectic with it, and only a small amount of calcium and iron exist alone. The main difference between the fine slag and the coarse slag is that the content of carbon in coarse slag (5%–20%) is lower than that in fine slag (20%–50%), the carbon content of fine slag is higher, and the glass phase reactivity is higher than that of the fine slag.

Key words: gasification slag; element composition; material composition; micro morphology; element occurrence

0 引言

目前,我国现代煤化工用煤量可达1亿t/a,其中煤气化技术占现代煤化工用煤总量的90%以上^[1-4],煤与氧气或富氧空气在气化炉内不完全燃烧后产生的气化渣超过3300万t/a^[5-8],对大气、水体、土壤等造成严重污染。气化渣以Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、CaO和C为主,因不同地区煤种不同,其气化渣中铝硅含量分别高达10%~30%和30%~50%,主要以非晶态铝硅酸盐和石英相形式存在;铁钙含量均在10%~30%,主要与铝硅酸盐嵌黏夹裹;碳含量在10%~30%,主要以游离态形式存在,同时夹杂少量无机铝硅钙铁等^[9-12]。其丰富的资源特点为其资源化利用提供基础,但综合利用率低于20%,且主要以低端建材、建工^[13-15]为主,受限于运输半径及我国基础设施建设速度放缓,建材化利用前景尚不明朗。因此,针对气化渣的资源属性,通过表面改性、矿相调控、元素/矿相分离、净化除杂等方法实现其高值化利用,对环境和经济发展具有重要意义。

目前气化渣高值化利用主要集中在材料制备方面,包括陶粒、陶瓷、Sialon材料等。方斌正等^[16]以粉煤灰和气化渣为原料,按照粉煤灰40%~90%、气化渣10%~30%、钾长石0~20%和钠长石0~20%以

及0~4%的助溶剂配比进行混料-成型,在1120~1200℃烧结制得表观密度达1200kg/m³的轻质陶粒。赵永彬等^[17-18]以气化渣为主要原料,采用模压成型工艺,在1100℃下烧结制得成分以莫来石相和石英相为主的多孔陶瓷,具有高通量和低成本的优点。汤云^[19]和尹洪峰^[20]等基于气化渣的元素组成,在1500℃氮气气氛下进行碳热还原氮化,制备了Sialon基复合粉体,具有较高的断裂韧性和弯曲强度。但上述工艺均存在杂质含量高、工程放大产品性能不稳定等问题,因此,深入分析矿相/元素组成及赋存特点对改进现有工艺具有指导意义。

为了深入明晰气化渣的基础物化性质,本文以中石化天津、茂名、枝江和岳阳等4个地区的气化细渣和粗渣为研究对象,研究其元素组成、物质组成、微观形貌、元素/矿相赋存形态,明确不同元素/矿相结构特点对其反应活性和改性的影响规律,以期为气化渣的有价资源高值转化提供指导。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为天津、茂名、枝江和岳阳4个地区的中石化气化工艺产生的细渣和粗渣,共8个样品,其气化工艺的基本参数见表1。

表1 不同地区气化工艺基本参数

Table 1 Basic parameters of gasification processes in different areas

| 原料 | 进料方式 | 炉型 | 气化温度/℃ | 运行工况 |
|--------------|------|---------|-----------|------|
| 天津细渣 天津粗渣 | 粉煤 | 两段炉废锅 | 1380~1480 | 全煤 |
| 茂名细渣 茂名粗渣 | 水煤浆 | GE激冷 | 1200~1280 | 全煤 |
| 枝江细渣 枝江粗渣 | 粉煤 | SHELL废锅 | 1380~1480 | 全煤 |
| 岳阳细渣 岳阳粗渣 | 粉煤 | SHELL废锅 | 1380~1480 | 全煤 |

1.2 分析方法

无机元素组成主要通过X射线荧光光谱仪进行定量分析(XRF,荷兰PANalytical公司);碳含量定量分析采用碳-硫分析仪(C-S,北京纳克分析仪器有限公司);物质组成分析采用X射线衍射仪(XRD,荷兰PANalytical公司);颗粒形貌及赋存状

态分析主要采用扫描电镜结合能谱分析(SEM-EDS,FEI电子光学公司)。

2 试验结果及讨论

2.1 气化炉渣元素组成

不同地区气化细渣和粗渣元素组成见表2。可

知气化细渣和粗渣主要包含 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 C , 总含量超过 80%, 同时夹杂少量 MgO 、 SO_3 、 Na_2O 等。其中气化过程气化渣经水粹得到的底渣为粗渣, 悬浮液中固体经过滤后得到细渣, 导致细渣

碳含量明显比粗渣高, 增加了建材化利用难度; 粗渣中铁钙等元素含量明显高于细渣, 增加了产品高值转化难度。因此, 深入分析不同元素的物质组成及元素赋存形态是解决其高值转化难度大的关键。

表 2 不同地区气化细渣和粗渣元素组成

Table 2 Elemental composition of gasification fine slag and coarse slag in different regions

| 炉渣 | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | K_2O | Na_2O | SO_3 | C | Others | % |
|------|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|---------------|------------|--------|---|
| 天津细渣 | 12.88 | 32.01 | 11.48 | 11.19 | 0.86 | 1.05 | 3.22 | 4.00 | 21.39 | 1.92 | |
| 天津粗渣 | 14.43 | 27.33 | 23.90 | 19.04 | 0.94 | 0.49 | 2.13 | 1.46 | 5.53 | 4.75 | |
| 茂名细渣 | 14.74 | 29.81 | 5.57 | 9.71 | 0.99 | 0.25 | 4.56 | 2.38 | 30.46 | 1.53 | |
| 茂名粗渣 | 10.10 | 22.58 | 17.61 | 24.40 | 0.68 | 0.37 | 4.11 | 2.79 | 13.51 | 3.85 | |
| 枝江细渣 | 16.20 | 29.85 | 5.59 | 3.84 | 0.70 | 0.57 | 1.65 | 2.02 | 37.82 | 1.76 | |
| 枝江粗渣 | 12.80 | 23.98 | 15.88 | 9.34 | 0.90 | 0.63 | 1.42 | 1.34 | 29.61 | 4.10 | |
| 岳阳细渣 | 15.38 | 26.21 | 4.84 | 4.85 | 0.80 | 0.83 | 1.50 | 2.07 | 41.72 | 1.80 | |
| 岳阳粗渣 | 12.21 | 24.19 | 9.14 | 13.60 | 1.19 | 0.67 | 1.36 | 1.58 | 32.03 | 4.03 | |

2.2 气化炉渣 XRD 分析

不同地区气化细渣与粗渣的 XRD 谱图如图 1 所示, 可以看出, 气化渣的主要矿相为玻璃相, 结合表 1 的元素分析, 玻璃相主要为铝硅酸盐玻璃体, 夹杂铁、钙、镁、钠等, 但茂名地区气化渣因煤种不同, 其矿相中含有石英相。比较不同地区的气化粗渣和细渣, 其物质组成基本一致, 但气化粗渣的玻璃相反应活性明显大于气化细渣。

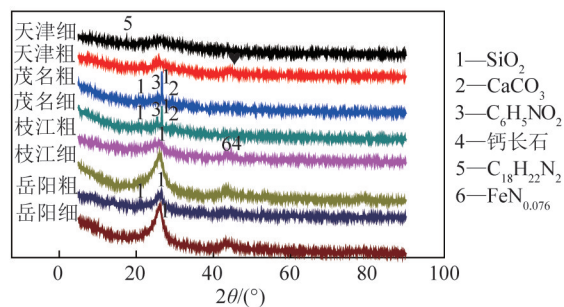


图 1 不同地区气化细渣与粗渣 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of gasification fine slag and coarse slag in different regions

2.3 气化炉渣 SEM-EDS 分析

气化渣中主要矿相为玻璃相, 铁、钙、钠等元素夹杂于铝硅酸盐玻璃体, 但铁、钙、钠、碳等元素与铝硅酸盐玻璃体的赋存特点尚不明晰, 因此, 通过 SEM-EDS 研究不同地区气化细渣和粗渣形貌及元素的赋存特点。

2.3.1 天津气化炉渣

1) 细渣

天津地区气化细渣颗粒形貌如图 2 所示, 可以看出, 该气化渣主要以块状和絮状大颗粒为主, 同时夹杂细小的无定型颗粒和球形颗粒。对图 2 中颗粒 1~4 进行 EDS 元素分析, 结果见表 3。颗粒 1 主要

为氧化铁, 夹杂少量钙、铝、硅等元素; 颗粒 2 主要为无定型碳颗粒, 夹带少量铝硅钙铁元素; 颗粒 3 大块状主要为钙基化合物; 颗粒 4 主要为铝硅酸盐玻璃体夹杂铁钙钠硫等元素。因此, 天津气化细渣玻璃体主要有 4 种形态: 富铁基玻璃体、富钙基玻璃体、铝硅酸盐基玻璃体和无定型碳颗粒, 细碳颗粒由合成气夹带, 经水洗和水粹急冷后产生的黑水经过滤后得到, 导致其含碳量较高。

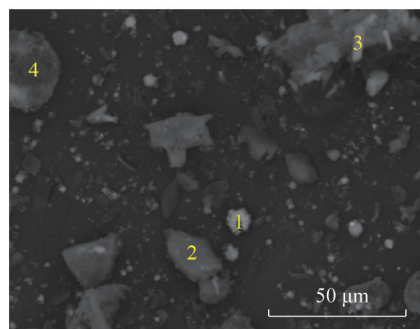


图 2 天津地区气化细渣形貌

Fig.2 Morphology of gasification fine slag in Tianjin area

表 3 天津地区气化细渣不同颗粒元素组成与分布

Table 3 Element composition and distribution of different particles of gasification fine slag in Tianjin area

| 元素 | 含量/% | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | 颗粒 1 | 颗粒 2 | 颗粒 3 | 颗粒 4 |
| O | 36.33 | 5.36 | 60.60 | 36.10 |
| C | 0 | 92.21 | 0 | 0 |
| Fe | 58.61 | 0.31 | 0.59 | 14.29 |
| Ca | 1.73 | 0.21 | 37.74 | 7.88 |
| Al | 0.27 | 0.06 | 0.27 | 16.57 |
| Si | 2.37 | 0.24 | 0.80 | 15.84 |
| Na | 0 | 0 | 0 | 5.71 |
| S | 0 | 0 | 0 | 1.57 |

2) 粗渣

天津地区气化粗渣颗粒形貌如图3所示,可以看出,该气化渣主要以大块状颗粒为主,粒径在100 μm 左右,同时夹杂细小的无定型颗粒。对图3中颗粒1~4进行EDS元素分析,结果见表4。大块状颗粒1主要为铝硅酸盐玻璃体,夹杂铁、钙、钠等;颗粒2主要为氧化铁,该部分铁处于游离态,通过磁选可将其高效分离;颗粒3大块状主要为无定型碳颗粒;颗粒4主要为铝硅酸盐玻璃体夹杂铁钙钠等,与颗粒1组成相近。因此,天津气化粗渣玻璃体主要以铝硅酸盐玻璃体和无定型碳颗粒为主,大部分铁、钙、钠等元素与铝硅酸盐玻璃体赋存,部分铁以氧化物形式存在。由于干粉进料气化温度高,碳的分解效率相对于水煤浆进料较高,因此,干粉进料产生的气化渣含碳量低于水煤浆进料产生的气化渣,但因细碳颗粒进入黑水经过滤进一步富集,导致其含碳量比粗渣含碳量高。

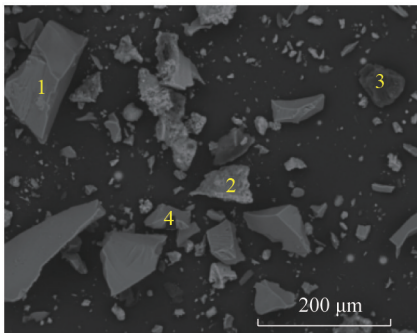


图3 天津地区气化粗渣形貌

Fig.3 Morphology of gasification coarse slag in Tianjin area

表4 天津地区气化粗渣不同颗粒元素组成与分布

Table 4 Element composition and distribution of different particles of gasification coarse slag in Tianjin area

| 元素 | 含量/% | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | 颗粒1 | 颗粒2 | 颗粒3 | 颗粒4 |
| O | 40.91 | 30.89 | 3.33 | 50.71 |
| C | 0 | 0 | 94.69 | 0 |
| Fe | 1.41 | 69.11 | 0.78 | 1.40 |
| Ca | 10.37 | 0 | 0.32 | 8.72 |
| Al | 9.69 | 0 | 0.37 | 7.83 |
| Si | 16.22 | 0 | 0.26 | 12.29 |
| Na | 1.44 | 0 | 0.09 | 2.30 |

2.3.2 茂名气化炉渣

1) 细渣

茂名地区气化细渣颗粒形貌如图4所示,可以看出,该气化渣主要以球形颗粒和无定型颗粒为主,粒径在20 μm 左右,并夹杂细小的无定型颗粒。对

图4中颗粒1~4进行EDS元素分析,结果见表5。球形颗粒1主要为富铁颗粒,同时夹杂大量钙、铝、硅等,该部分铁无法通过磁选脱除;颗粒2为小球颗粒,主要为铝硅酸盐夹带大量钙、铁、钠元素;颗粒3主要为粒径较小的无定型态,其组成与颗粒2相似;颗粒4主要是粒径约为25 μm 的无定型碳颗粒,夹带少部分铝硅钙铁等无机组分。因此,茂名气化细渣玻璃体主要为铝硅酸盐玻璃体和无定型碳颗粒,铁、钙等元素主要与铝硅酸盐赋存。德士古炉气化温度低,使碳分解效率低,导致其含碳量较高。

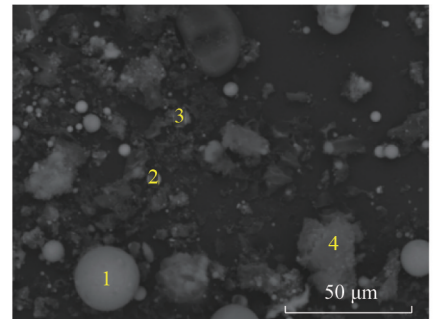


图4 茂名地区气化细渣形貌

Fig.4 Morphology of gasification fine slag in Maoming area

表5 茂名地区气化细渣不同颗粒元素组成与分布

Table 5 Element composition and distribution of different particles of gasification fine slag in Maoming area

| 元素 | 含量/% | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | 颗粒1 | 颗粒2 | 颗粒3 | 颗粒4 |
| O | 30.66 | 49.00 | 40.51 | 17.91 |
| C | 0 | 0 | 0 | 77.66 |
| Fe | 33.39 | 6.23 | 16.02 | 0.79 |
| Ca | 11.41 | 15.25 | 7.84 | 0.93 |
| Al | 7.11 | 7.17 | 12.56 | 0.70 |
| Si | 13.72 | 15.19 | 19.21 | 1.52 |
| Na | 3.25 | 6.78 | 3.64 | 0.46 |

2) 粗渣

茂名地区气化粗渣颗粒形貌如图5所示,可以看出,该气化渣以少量球形颗粒和多数大块状颗粒为主,粒径在150 μm 左右,同时夹杂细小的无定型颗粒。对图5中颗粒1~4进行EDS元素分析,结果见表6。颗粒1主要为无定型碳颗粒,同时夹杂少量钙、铝、硅等无机组分,可通过浮选等物理方法脱除;颗粒2为球型颗粒,主要为铝硅酸盐夹带大量钙、铁元素;颗粒3主要为粒径较小的无定型态,以铝硅酸盐相为主;颗粒4主要是粒径约为200 μm 的富钙铁相,夹带少量铝、硅元素。因此,茂名气化粗渣玻璃体主要为铝硅酸盐玻璃体和无定型碳颗粒,铁钙元素主要与铝硅酸盐赋存。水煤浆进料碱

性元素含量高,熔点低,水淬过程中大部分碳颗粒极易被铝、硅、钙、铁形成的玻璃体包裹,使其比两段炉废锅产生的气化渣含碳量高。

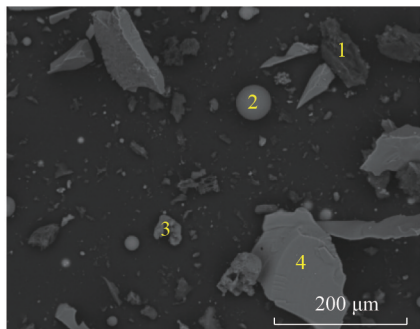


图5 茂名地区气化粗渣形貌

Fig.5 Morphology of gasification coarse slag in Maoming area

表6 茂名地区气化粗渣不同颗粒元素组成与分布

Table 6 Element composition and distribution of different particles of gasification coarse slag in Maoming area

| 元素 | 含量/% | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | 颗粒1 | 颗粒2 | 颗粒3 | 颗粒4 |
| O | 5.36 | 42.02 | 43.51 | 30.86 |
| C | 92.37 | 0 | 0 | 0 |
| Fe | 0.42 | 5.80 | 1.75 | 14.42 |
| Ca | 0.63 | 27.25 | 1.42 | 27.98 |
| Al | 0.37 | 6.00 | 23.98 | 7.09 |
| Si | 0.81 | 15.71 | 25.38 | 16.26 |
| Na | 0.15 | 2.88 | 3.18 | 2.72 |

2.3.3 枝江气化炉渣

1) 细渣

枝江地区气化细渣颗粒形貌如图6所示,可以看出,该气化渣主要以球形颗粒和少量无定型颗粒为主,粒径在10 μm左右。对图6中颗粒1~4进行EDS元素分析,结果见表7。颗粒1主要为碳颗粒负载钙、铁相,同时夹杂少量铝、硅等元素,可通过磁选等物理方法脱除,达到除杂脱碳效果;颗粒2为球形颗粒,主要为铝硅酸盐夹带大量钙、铁等元素;颗

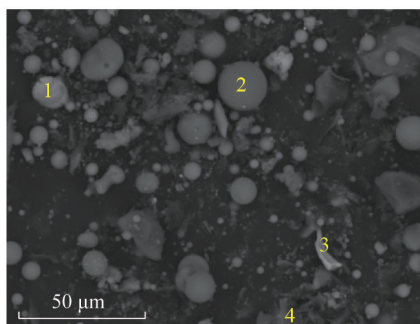


图6 枝江地区气化细渣形貌

Fig.6 Morphology of gasification fine slag in Zhijiang area

表7 枝江地区气化细渣不同颗粒元素组成与分布

Table 7 Element composition and distribution of different particles of gasification fine slag in Zhijiang area

| 元素 | 含量/% | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | 颗粒1 | 颗粒2 | 颗粒3 | 颗粒4 |
| O | 31.07 | 59.57 | 0 | 5.86 |
| C | 20.64 | 0 | 0 | 83.42 |
| Fe | 36.30 | 2.69 | 64.33 | 4.74 |
| Ca | 6.16 | 10.46 | 0 | 5.32 |
| Al | 1.30 | 14.59 | 0 | 0.22 |
| Si | 2.04 | 26.79 | 0 | 0.32 |
| Na | 0.72 | 0.78 | 0 | 0.12 |
| S | 1.77 | 0 | 35.67 | 0 |

粒3主要为片状颗粒,为含铁矿相,通过磁选可将其高效分离;颗粒4主要是无定型的碳颗粒,夹带少量无机组分。因此,枝江气化细渣玻璃体主要为铝硅酸盐玻璃体、富铁相和无定型碳颗粒,部分铁钙元素与玻璃相赋存。由于SHELL炉干粉进料,煤中碱金属含量较低,熔点低,急冷过程极易形成球形小颗粒,将未燃碳包裹,从而导致气化细渣含碳量较高。

2) 粗渣

枝江地区气化粗渣颗粒形貌如图7所示,可以看出,该气化渣主要以大块状颗粒和多孔絮状颗粒为主,粒径在100 μm以上。对图7中颗粒1~4进行EDS分析,结果见表8。颗粒1主要为絮状碳颗粒,夹杂极少量无机组分,可通过浮选进行高效脱除;颗粒2为无定型富铁相,夹带少量钙、硅、铝等元素;颗粒3主要为大块状颗粒,为富钙矿相,与铝硅酸盐赋存;颗粒4为小球颗粒,为铝硅酸盐玻璃体。因此,枝江气化粗渣玻璃体主要为铝硅酸盐玻璃体、富铁相和无定型碳颗粒,赋存状态与细渣一致。气化粗渣含碳量偏高,主要是因为急冷过程形成大块状固体,促进了未燃碳的包裹。

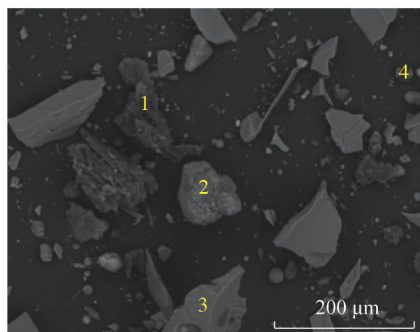


图7 枝江地区气化粗渣形貌

Fig.7 Morphology of gasification coarse slag in Zhijiang area

表8 枝江地区气化粗渣不同颗粒元素组成与分布

Table 8 Element composition and distribution of different particles of gasification coarse slag in Zhijiang area

| 元素 | 含量/% | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | 颗粒1 | 颗粒2 | 颗粒3 | 颗粒4 |
| O | 2.72 | 17.83 | 29.10 | 48.81 |
| C | 95.15 | 0 | 0 | 0 |
| Fe | 0.27 | 69.93 | 4.55 | 1.49 |
| Ca | 0.24 | 0.79 | 36.08 | 0.65 |
| Al | 0.36 | 3.66 | 10.42 | 12.05 |
| Si | 0.87 | 6.43 | 18.62 | 34.13 |
| Na | 0.38 | 1.36 | 1.24 | 2.87 |

2.3.4 岳阳气化炉渣

1) 细渣

岳阳地区气化细渣颗粒形貌如图8所示,可以看出,该气化渣主要以球形颗粒和多孔絮状颗粒为主,粒径基本在10 μm以下。对图8中颗粒1~4进行EDS元素分析,结果见表9。颗粒1主要为絮状

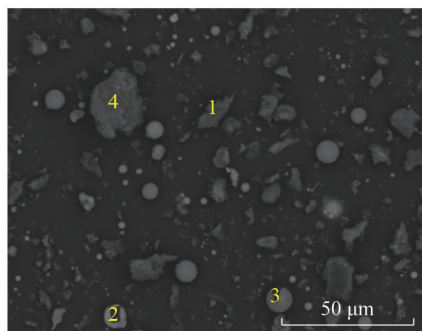


图8 岳阳地区气化细渣形貌

Fig.8 Morphology of gasification fine slag in Yueyang area

表9 岳阳地区气化细渣不同颗粒元素组成与分布

Table 9 Element composition and distribution of different particles of gasification fine slag in Yueyang area

| 元素 | 含量/% | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | 颗粒1 | 颗粒2 | 颗粒3 | 颗粒4 |
| O | 6.83 | 34.65 | 49.72 | 47.68 |
| C | 87.65 | 0 | 0 | 0 |
| Fe | 1.38 | 48.71 | 03.51 | 6.86 |
| Ca | 1.62 | 2.59 | 03.34 | 31.69 |
| Al | 1.04 | 0 | 16.47 | 4.95 |
| Si | 1.43 | 1.59 | 21.98 | 8.15 |
| Na | 0.02 | 0 | 2.15 | 0.37 |
| K | 0.03 | 0 | 1.98 | 0.18 |
| Mg | 0 | 0 | 0.84 | 0.12 |
| P | 0 | 5.65 | 0 | 0 |
| S | 0 | 6.81 | 0 | 0 |

碳颗粒,夹杂极少量无机组分,可通过浮选进行高效脱除;颗粒2为无定型富铁相,夹带少量钙、铝、硅等元素,可通过磁选脱除;颗粒3为球形颗粒,铝硅酸盐矿相为主;颗粒4为无定型多孔颗粒,为富钙基玻璃体。因此,岳阳气化细渣玻璃体铁钙富集相对独立,少部分铁钙与铝硅酸盐玻璃体和无定型碳颗粒赋存,与枝江气化细渣产生过程相似、组成相似。

2) 粗渣

岳阳地区气化粗渣颗粒形貌如图9所示,可以看出,该气化渣主要以块状为主,粒径在50 μm左右,比其他地区气化粗渣粒径小。对图9中颗粒1~4进行EDS元素分析,结果见表10。颗粒1主要为富钙基铝硅酸盐玻璃体;颗粒2为无定型富铁相,夹带少量钙、铝、硅等元素,可通过磁选脱除;颗粒3为无定型碳颗粒,无机组分夹带量少,可通过浮选脱除;颗粒4为铝硅酸盐玻璃体,夹带少量铝、钙等元素。因此,岳阳气化粗渣玻璃体中无定型碳颗粒和富铁相颗粒可采用物理法分离,铝硅酸盐玻璃体中铁、钙等元素可采用化学法分离。岳阳气化粗渣与枝江气化粗渣产生过程相似、组成相似,具有一定的规律性,为其普适性强的资源化利用技术开发提供基础。

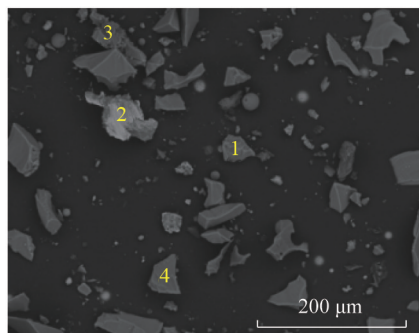


图9 岳阳地区气化粗渣形貌

Fig.9 Morphology of gasification coarse slag in Yueyang area

表10 岳阳地区气化粗渣不同颗粒元素组成与分布

Table 10 Element composition and distribution of different particles of gasification coarse slag in Yueyang area

| 元素 | 含量/% | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|
| | 颗粒1 | 颗粒2 | 颗粒3 | 颗粒4 |
| O | 23.90 | 12.46 | 5.84 | 47.36 |
| C | 0 | 0 | 92.95 | 2.17 |
| Fe | 12.64 | 82.42 | 0.27 | 6.73 |
| Ca | 35.26 | 0 | 0.31 | 6.10 |
| Al | 9.84 | 2.24 | 0.22 | 14.42 |
| Si | 15.96 | 1.75 | 0.32 | 21.59 |
| Na | 2.40 | 1.13 | 0.09 | 1.64 |

综上,中石化作为煤化工行业的龙头企业,其气化渣的规模化处置与资源化利用迫在眉睫。基于气化灰渣的组成、矿相和微观赋存形态研究,气化渣脱碳是其规模化处置和资源化利用的关键,脱碳灰渣在水泥、混凝土等建工建材行业的应用,是其规模化利用的重要途径。另外,气化渣灰渣含有丰富的铝、硅、碳资源,其铝、硅、碳活化分质利用是其资源高值化利用的重要途径之一。

3 结 论

1) 气化渣组成以 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 C 为主,含量>80%;其中铝、硅元素主要以铝硅酸盐玻璃体形式存在,含量在40%左右;大多数钙、铁元素与其赋存,少部分钙铁元素单独存在;部分无定型富铁相,可通过磁选脱除;部分无定型碳颗粒可通过浮选脱除,大部分碳颗粒与少量铝、硅、钙、铁无机组分共伴生,难以通过直接浮选等物理方式高效脱除。

2) 细渣和粗渣的元素/物质组成差别不大,元素组成稍有波动,主要区别在于粗渣颗粒含碳量低于细渣,但玻璃相反应活性高于细渣,可采用机械活化方式促进其反应活性的提高。针对气化粗渣酸反应活性高的属性,建议采用化学方法提取其中的有价元素;针对气化细渣碳含量高、反应活性低的属性,建议采用机械方法将其无机组分与碳解离后浮选脱碳。

3) 基于气化渣的基础物性特点,气化渣脱碳是其规模化处置的关键,也是水泥、混凝土等建工建材行业规模化利用的前提。为了提高资源的利用率和价值,铝硅碳活化分质利用是气化渣增值利用的热点。

参考文献 (References):

[1] 王辅臣. 煤气化技术在中国: 回顾与展望[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 1-33.
WANG Fuchen. Coal gasification technologies in China: Review and prospect[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 1-33.

[2] 杨芊, 杨帅, 樊金璐, 等. “十四五”时期现代煤化工煤炭消费总量控制研究[J]. 煤炭经济研究, 2020, 40(2): 25-30.
YANG Qian, YANG Shuai, FAN Jinlu, et al. Research on total coal consumption control of modern coal chemical industry in the "Fourteenth Five-Year Plan" period[J]. Coal Economic Research, 2020, 40(2): 25-30.

[3] 谢和平, 吴立新, 郑德志. 2025年中国能源消费及煤炭需求预测[J]. 煤炭学报, 2019, 44(7): 1949-1960.
XIE Heping, WU Lixin, ZHENG Dezhi. Prediction on the energy consumption and coal demand of China in 2025[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(7): 1949-1960.

[4] CHIKNAIKIN N. Coal gasification and its application[M]. Beijing: Science Press, 2009.

[5] 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.
SHI Da, ZHANG Jianbo, YANG Chennian, et al. Research progress of the decarburization technology of coal gasification ash slag[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 1-10.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 唐宏青. 现代煤化工新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
TANG Hongqing. New Technology of modern coal chemical industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.

[9] 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.

[10] WU T, GONG M, LESTER E, et al. Characterisation of residual carbon from entrained-bed coal water slurry gasifiers[J]. Fuel, 2007, 86: 972-982.

[11] MATJIE R H, LI Z, WARD C R, et al. Chemical composition of glass and crystalline phases in coarse coal gasification ash[J]. Fuel, 2008, 87(6): 857-869.

[12] 高旭霞, 郭晓镭, 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(Natural Science Edition), 2009, 35(5): 677-683.

[13] 商晓甫, 游洋洋, 周金倩, 等. 煤气化渣利用技术研究现状及应用趋势浅析[C]//2016 中国环境科学学会学术年会论文集. 北京: [s.n.], 2016: 823-826.
SHANG Xiaopu, YOU Yangyang, ZHOU Jinqian, et al. Research status and application trend of coal gasification residue utilization technology[C]//Proceedings of the 2016 Annual Meeting of the Chinese Society for Environmental Sciences. Beijing: [s.n.], 2016: 823-826.

[14] POMYKALA R. The mechanical properties of coal gasification slag as a component of concrete and binding mixtures[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2014, 23(4): 1403-1406.

[15] WONGKEO W, CHAIPANICH A. Compressive strength, microstructure and thermal analysis of autoclaved and air cured structural lightweight concrete made with coal bottom ash and silica

- fume [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2010, 527(16): 3676-3684.
- [16] 方斌正, 曹建伟, 王习东, 等. 利用粉煤灰和气化渣制备的轻质陶粒及其制法和应用; CN201510148929.3 [P]. 2015-07-15.
FANG Binzheng, CAO Jianwei, WANG Xidong, et al. Lightweight ceramisite prepared from coal ashes and gasification slag as well as preparation method and application thereof; CN201510148929.3 [P]. 2015-07-15.
- [17] 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.
- [18] 赵永彬, 卓锦德, 蔡晓亮, 等. 用于生产过滤陶瓷的组合物以及过滤陶瓷及其制备方法和应用; CN105130487A [P]. 2015-12-09.
ZHAO Yongbin, ZHUO Jinde, CAI Xiaoliang, et al. Composition for producing filtering ceramics, filtering ceramics, preparation method and application thereof; CN105130487A [P]. 2015-12-09.
- [19] 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.
- [20] 尹洪峰, 汤云, 任耘, 等. Texaco 气化炉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.