"煤-电-化领域废弃物资源化利用技术"专题

煤气化粗渣特性分析及利用技术研究进展

张可伟1,廖昌建2,王 晶2,金 平2,王 坤2,徐婉怡2

(1.中国石油化工集团公司化工事业部,北京 100728;2.中石化(大连)石油化工研究院有限公司,辽宁大连 116000)

要:煤气化是实现煤炭清洁高效利用的核心技术,我国煤气化渣产量大、利用率低,通常采用堆存 摘 与填埋方式处置,造成严重的土地资源浪费与环境污染。气化渣的资源化利用已成为煤化工行业的 研究重点,尤其是占气化渣总排放量70%~80%的气化粗渣。介绍了3种主要煤气化工艺及气化粗 渣的形成过程,总结了气化粗渣的理化特性与环境风险,归纳了气化粗渣在建材化利用、土壤改良及 高值化利用方面的研究进展。受煤种、煤气化工艺等主要控制因素影响,不同来源气化粗渣的理化特 性与环境风险不尽相同,但具有一定共同性。从理化特性看,粗渣粒径远高于细渣,约50%以上粗渣 粒径超过 0.5 mm,且小于 0.5 mm 各粒度级粗渣含量随粒径减小而降低,粗渣还具有较小的比表面积 和较大的平均孔径。粗渣中残炭含量低于细渣.粗渣残炭质量分数在3%~20%且在各粒度级内分配 不均,0.25 mm 左右中等粒度级粗渣残炭含量较高。粗渣中无机组分均以 SiO,、Al,O3、CaO、Fe,O3为 主,其中酸性氧化物占45%~75%,碱性氧化物占20%~45%。从环境风险看,气化粗渣中存在一定重 金属富集现象,富集较多的重金属包括 Ba、Co、Cs、Th 等亲石元素与 Cr、Ni 等难挥发或半挥发性元素。 此外, 粗渣中 Ni、Cd、As、Cu 与 Zn 等重金属的酸可提取态含量较高, 具有较大环境风险, 需特别关注。 粗渣的理化特性及其环境风险对适用的资源化利用方式影响较大:粗渣由于残炭含量较低、硅铝等无 机组分含量较高,可广泛应用于矿井回填、筑路、水泥与混凝土、陶粒与墙体材料等建材化利用领域; 残炭含量较高的气化粗渣具有更疏松多孔的结构特征,可用于土壤改良;粗渣的特殊结构和丰富的硅 铝组分使粗渣在制备多孔吸附材料及制备陶瓷方面潜力很大:粗渣还可用于制备催化剂或提取回收 氧化铝等其他高值化利用。气化粗渣中含有一定种类重金属,具有一定环境风险,制约了粗渣的综合 利用。因此,粗渣资源化利用前,要全面分析粗渣中各种重金属的富集情况与赋存状态,严格把控粗 渣环境风险评价,避免粗渣资源化利用带来的二次污染。

关键词:煤气化粗渣;理化特性;重金属;资源化利用;建材化;土壤改良;高值化

中图分类号:TQ546;X705 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2024)07-0013-17

Review on characteristics and resource utilization of coal gasification coarse slag

ZHANG Kewei¹, LIAO Changjian², WANG Jing², JIN Ping², WANG Kun², XU Wanyi²

(1. Chemical Institute of China Petrochemical Corporation, Beijing 100728, China;

2. Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian 116000, China)

Abstract: Coal gasification is the core technology to achieve clean and efficient utilization of coal. In China, the output of coal gasification slag is large while the utilization rate is low. Coal gasification slag is usually disposed by storage and landfill, resulting in serious waste of land resources and environmental pollution. The resource utilization of coal gasification slag has become the research emphasis of coal chemical industry, especially the coal gasification coarse slag, which accounts for 70%-80% of the total coal gasification slag. In this paper, three coal gasification processes and the formation of coal gasification coarse slag were introduced, and the physicochemical charac-

ZHANG Kewei, LIAO Changjian, WANG Jing, et al.Review on characteristics and resource utilization of coal gasification coarse slag[J].Clean Coal Technology, 2024, 30(7):13-29.



收稿日期:2024-04-02;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.CPC24040202

基金项目:中国石油化工股份有限公司资助项目(CHG23085)

作者简介:张可伟(1979—),男,河南洛阳人,高级工程师,硕士。E-mail:zhangkewei@sinopec.com

通讯作者:廖昌建(1984—),男,四川达州人,研究员,硕士。E-mail:liaochangjian.fshy@sinopec.com

引用格式:张可伟,廖昌建,王晶,等.煤气化粗渣特性分析及利用技术研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(7):13-29.

teristics and environmental risks of coal gasification coarse slag were summarized, and the research progress of coal gasification coarse slag in the utilization of building materials, soil improvement and high value utilization were sum up. Affected by the main control factors such as coal type and coal gasification process, the physical and chemical characteristics and environmental risks of the gasification coarse slag from different sources are not the same, but they do have some commonalities. The particle size of coarse slag is much higher than that of fine slag, about 50% of coarse slag has a particle size of more than 0.5 mm, and the content of coarse slag of different particle sizes less than 0.5 mm decreases with the decrease of particle size, and the coarse slag also has a smaller specific surface area and a larger average pore size. The carbon residue content of coarse slag is lower than that of fine slag, and the carbon residue content of coarse slag is generally in the range of 3%-20%, which is unevenly distributed in different particle size grade. Generally, the medium particle size coarse slag of about 0.25 mm has a higher carbon residue content. The inorganic components in the slag are mainly SiO₂, Al₂O₃, CaO and Fe₂O₃, of which the acid oxides account for 45%-75%, while the basic oxides account for about 20%-45%. There is a certain enrichment of heavy metals in the coarse slag, including some lithophilic elements such as Ba, Co, Cs, Th, and some non-volatile or semi-volatile elements such as Cr and Ni. In addition, the acid extractable content of heavy metals such As Ni, Cd, As, Cu and Zn in coarse slag is high, which has great environmental risks and needs special attention. The physical and chemical characteristics of coarse slag and its environmental risks have a great impact on the applicable resource utilization. Coarse slag can be widely used in building materials such as mine backfill, road construction, cement and concrete, ceramide and wall materials due to its low carbon residue content and high inorganic component content such as silicon and aluminum. Coarse slag with higher carbon residue content has more loose and porous structure characteristics, which can be used for soil improvement. The special structure of coarse slag and its abundant silicon and aluminum components make the coarse slag have great potential in preparing porous adsorption materials and ceramics. The coarse slag can also be used to prepare catalyst or extract and recycle alumina and other high value utilization. The coarse slag contains certain kinds of heavy metals, which has certain environmental risks and restricts the comprehensive utilization of the gasification slag. Therefore, before the resource utilization of coarse slag, it is necessary to comprehensively analyze the enrichment and occurrence state of various heavy metals, and strictly control the environmental risk assessment, thus avoiding the secondary pollution caused by the resource utilization of coarse slag. Key words; coal gasification coarse slag; physical and chemical characteristics; heavy metals; resource utilization; building materials; soil

improvement; high value utilization

0 引 言

煤炭是我国主体能源,2023年我国煤炭消费总 量高达 43.5 亿 t, 且我国煤炭消费已进入峰值平台 期,预计 2025 年前后将达到峰值 43.7 亿 t^[1]。煤炭 消费途径除传统火力发电外,还包括煤制油、煤制烯 烃、煤制天然气、煤制乙二醇等现代煤化工产业链。 煤气化是煤化工主要工艺,也是实现煤炭清洁高效 利用的核心技术,我国每年向煤气化产业投入约 6%的煤炭,通过煤气化转化的原料煤近2.5亿t^[2]。 据中国石化预测,我国石化化工煤消费量将持续增 长至"十五五"末期,预计2030年左右达峰,峰值约 3.7 亿 t^[3]。煤气化过程中,煤中有机物大部分转化 为粗煤气,煤中无机矿物质经历了一系列物理化学变 化后与未完全反应的碳颗粒共同形成气化渣。由于 煤中含有一定量无机组分,且气化时煤中有机组分难 以实现100%的转化率,因此不可避免产生富含残炭 及无机组分的气化渣副产物。根据煤气化渣产生与 收集过程不同,通常将煤气化炉底部得到的气化渣称 为气化粗渣,将顶部合成气干法分离及湿式洗涤得到 的气化灰与气化滤饼统称为气化细渣[4]。

我国煤气化渣产量大,每年排放的煤气化渣总

量超过3300万t^[5],但煤气化渣利用率低,且尚无 合适的大规模资源化利用技术,当前只能通过堆存 与填埋处置。但堆存与填埋不仅占用大量土地资 源,还会因长期堆放造成粉尘污染,同时气化渣与水 接触后,其中有害微量元素浸出导致土壤与地下水 污染,严重威胁人类身体健康与生态环境安全。研 究人员对煤气化渣特性与资源化利用进行研究,但 多侧重于气化细渣的高值化利用与炭灰分离技 术^[6-8],对气化粗渣单一固废资源化利用的关注较 少。由于煤种与煤气化工艺等条件不同,气化粗渣 与气化细渣中残炭含量、矿物质与重金属种类、含量 均有所差异,使二者对应的资源化利用方式也不同。 且气化粗渣占气化渣总排放量的70%~80%^[9],远 高于气化细渣产量,因此必须重点关注气化粗渣的 资源化利用。

1 主要煤气化工艺及粗渣形成过程

煤气化是以固体燃料煤为原料,在高温、常压或 加压条件下与气化剂发生化学反应,将原料中可燃 性有机物转化为气体产物和少量残渣的过程。根据 原料在气化炉中流动方式不同,可将煤气化技术分 为固定床、流化床与气流床三大类。

1.1 固定床煤气化技术

在固定床气化炉中,原料煤颗粒从顶部送入并 在重力作用下向下流动,气化剂由底部引入后逆流 而上与煤颗粒发生反应。固定床气化的代表性技术 是 Lurgi 固定床加压气化、BGL 固定床熔渣气化 与 SEDIN 碎煤移动床加压气化技术^[10-12]。固定床 可在较低投资成本下实现较高煤气产率,但具有处 理量小且煤气中含有焦油与酚类的缺点^[13]。

固定床气化炉多以块煤或型煤为原料,但是由 于设计温度不同,固定床以干灰或熔渣的形式排灰。 如 Lurgi 气化炉内最高温度低于灰熔融温度,因此 得到干灰,干灰经炉篦排入灰锁经灰斗与管道排至 水力排渣系统。BGL 固定床气化炉内最高温度高 于灰熔融温度,足以使灰熔融,炉底渣池内形成的熔 渣经激冷室激冷后呈玻璃态碎渣排出。尽管固定床 气化炉的排灰形式有所不同,原料煤均从顶部锁斗 进入,在由上至下运动的过程中依次完成预热、干 燥、热解、气化与燃烧^[14]。气化剂从底部进入,与煤 逆流接触,依次通过灰渣层、氧化层、还原层、干馏 层、干燥层与气相空间[13,15]。气化剂与煤中的碳在 气化区发生复杂的气化反应生成粗煤气,煤中未完 全反应的碳与气化剂中的氧气在燃烧区反应后得到 气化粗渣。由于煤在固定床气化炉中的停留时间较 长,碳转化率比较高,因此气化渣中残炭含量比 较低。

1.2 流化床煤气化技术

在流化床气化炉内,煤粉被底部高速送入的气 化剂流化至沸腾态,通过剧烈的湍流及返混实现煤 粉与气体的传质、传热及反应。流化床气化技术主 要包括 HTW 气化、U-gas 灰熔聚气化、SES 褐煤流 化床 加 压 气 化 及 CAGG 灰 熔 聚 常 压 气 化 技 术^[3,16-18]。流化床气化炉的气化温度低于灰熔融温 度,反应条件较温和,使气化反应速率与碳转化速率 受到影响,因此流化床气化渣中的含碳量较高。

流化床气化炉原料为粉煤,气化温度低于灰熔 融温度,排灰形式为干灰或灰熔聚。原煤在流化床 气化炉内先后经历干燥、破黏、挥发分脱除、热裂解、 燃烧、气化、灰团聚和灰分离等过程^[15]。煤粉通过 气动装置经锁斗进入流化床气化炉,气化剂通过布 风板与中心管喷入气化炉,煤粉与气化剂在高温高 压下发生一系列反应,并在炉内中心管上方形成局 部高温区,灰渣在局部高温区内软化并黏聚成团粒, 当团粒重力大于逆向气流阻力时,团粒向下流动落 入灰斗并经水冷后排出气化炉得到粗渣^[19]。流化 床的气化温度较低,且煤在固定床气化炉中的停留 时间较短,碳转化率较低,因此气化渣中的残炭含量 较高。

1.3 气流床煤气化技术

气流床煤气化技术是目前应用最广泛的主流煤 气化技术,将煤粉或水煤浆与气化剂混合后通过特 殊喷嘴送入气流床气化炉,在高温辐射下煤氧混合 物迅速燃烧并产生大量热量,具有煤种适应范围广、 气化温度高、气化效率高等优点。气流床气化技术 根据煤粉进料的干湿状态可分为干煤粉进料和水煤 浆进料,具有代表性的干煤粉进料气流床气化主要 包括 SHELL、GSP、航天(HTL)、SE 东方炉粉煤加压 气化、多喷嘴对置式粉煤加压气化、华能两段式干煤 粉加压气化技术等^[4,20-23],典型的水煤浆进料气流 床有 GE(Texaco)、E-Gas、Tsinghua、单喷嘴水煤浆 (多元料浆)气化、多喷嘴对置式水煤浆气化、SE 单 喷嘴水煤浆气化技术等^[2,24-25]。气流床气化炉的气 化温度高于灰熔融温度,因此排渣形式为熔渣。

在气流床气化炉内高温高压条件下,煤先脱除 挥发分生成煤焦,随后气化剂在气化炉内迅速扩散, 与煤焦接触并进入煤焦孔隙通道中,与煤焦碳基质 中的活性位点发生气化反应。随气化反应进行,煤 焦碳基质被逐渐消耗,孔隙通道逐渐增大,直至煤焦 碎裂成小颗粒^[6]。原本被煤焦碳基质包裹的内在 矿物质不断暴露出来,矿物质与煤焦小颗粒发生均 相及非均相反应生成大量熔融状态的颗粒^[26-27]。 在重力与炉内流场强烈湍流的作用下,部分高温熔 渣附着在气化炉内壁并向下流动,经过渣口下降管 在激冷室骤冷迅速固化、沉降并从排渣口排出得到 粗渣。尽管煤在气流床气化炉中的停留时间很短, 但由于气化温度足够高,使气化反应较完全、碳转化 率高,因此气流床气化渣中残炭含量较低。

2 煤气化粗渣的理化特性

2.1 煤气化粗渣的物理特性

从宏观来看,煤气化粗渣一般以灰褐色或黑色 块状为主,含有少量丝状与粉末状物质,表面致密有 光泽。气化渣颜色多介于灰白色、棕褐色与黑色之 间,颜色主要取决于残炭含量与矿物质成分。邬士 军^[28]认为气化渣中 Fe 含量较高时颜色较深,Ca 含 量较高时颜色较浅,残炭含量较高时颜色呈黑色。 由于粗渣在气化炉中的停留时间长,煤气化反应较 充分,因此粗渣密度较大且残炭量较低,机械强度也 较高^[29]。气化粗渣的微观形貌多为表面光滑的片 状、球状颗粒及不规则块状、絮状颗粒,颗粒表面边 缘部分存在狭窄棱角,可促进渣样颗粒的熔融与烧 结^[22,30]。煤气化过程中,原煤中矿物质与非矿物质 所包含的无机物部分熔化成为液相,随后在冷却过 程中部分结晶形成多种不同的矿物相,由于表面张 力作用,矿物相多呈球形非晶相玻璃体^[31-32]。煤气 化渣中的矿物质在高温高压条件下发生团聚,但残 炭在一定程度上抑制团聚的进行。残炭表面较粗糙 且疏松多孔,由絮状物与不规则多孔颗粒组成,多孔 颗粒孔中嵌入许多具有少量圆形或不规则孔隙的球 形尾灰颗粒^[31,33]。由于粗渣中表面粗糙的残炭颗 粒较少但惰性的致密煤焦颗粒较多,因此与细渣相 比,气化粗渣比表面积较小^[34]。粗渣颗粒主要来自 壁面熔渣的冷却破碎,孔隙主要由熔渣中的气泡产 生,故粗渣平均孔径较细渣大^[4]。

煤气化渣的粒度组成是气化渣的基本特性之一,对碳的赋存形态、分离效率及反应活性具有重要作用^[25]。煤气化粗渣的粒径远高于细渣粒径,且不同来源的气化粗渣粒径分布有所不同。国内部分气化粗渣的粒度组成见表 1,约 50%以上粗渣的粒径超过 0.5 mm,对于粒径小于 0.5 mm 的粗渣,各粒度级的粗渣含量随粒径减小而降低。

表1 国内部分气化粗渣粒度组成

Table 1 Particle size composition of partial coal gasification coarse slag in China

廿日	相对质量分数/%						
1+-11	≥1.000	<1.000~0.500	< 0.500 ~ 0.250	<0.250~0.125	< 0.125 ~ 0.075	< 0.075 ~ 0.045	< 0.045
宁煤 GSP[3]	9.5	40.8	19.6	20.8	5.3		4.0
兖矿多喷嘴 ^[35]	4	9.1	24.5	13.2	7.0		6.3
宁煤神宁炉[36]	14.2	29.2	38.4	13.2	2.8	1.8	0.4
宁煤 GSP ^[36]	8.1	25.9	37.2	21.0	4.3	3.2	0.4
宁煤四喷嘴[36]	49.1	15.2	19.3	8.4	4.5	2.7	0.8

2.2 煤气化粗渣的化学组成

国内部分气化粗渣的主要无机物组分见表 2, 尽管原煤种类、气化工艺及运行工况等不同,但煤气 化粗渣的无机组分较类似,均以 SiO₂、Al₂O₃、CaO、 Fe₂O₃为主,此外还包含少量 MgO、TiO₂、Na₂O 及 K_2 O等成分。通常认为气化渣中的 SiO₂、Al₂O₃与 TiO₂为酸性氧化物,而 CaO、Fe₂O₃、MgO、Na₂O 与 K_2 O为碱性氧化物。气化粗渣中的酸性氧化物占气 化渣无机组分的 45%~75%,而碱性氧化物占气化 渣无机组分的 20%~45%。

Table 2 Main inorganic components of partial coal gasification coarse slag in China

样品 -	氧化物相对质量分数/%							
	Si	Al	Ca	Fe	Mg	Ti	Na	K
扬子 SE ^[4]	46.3	24.9	14.9	9.8	0.8	1.1	0.8	0.8
陕西四喷嘴[35]	41.4	13.9	17.4	17.4	2.3	0.7	1.4	1.5
陕西 Texaco ^[37]	50.7	15.7	15.9	6.1	1.5	0.8	1.8	2.4
鄂尔多斯多喷嘴[38]	55.3	19.1	8.7	9.8	1.1	1.2	1.5	2.4
航天炉[39]	45.6	17.0	20.9	7.5	1.3	0.6	0.9	1.3
岳阳 Shell ^[40]	35.6	18.0	20.0	13.5	1.8	—	2.0	1.0
天津两段炉[40]	28.9	15.3	20.2	25.3	1.0	—	2.3	0.5
宁煤 GSP ^[41]	50.6	18.4	8.8	12.1	3.3	1.2	1.2	2.1

气化粗渣无机物组分所差异主要受以下因素影响:① 气化过程中碱金属化合物极易挥发,挥发后即在低温下冷凝并附着于飞灰颗粒;② 硅酸盐或硅 钼酸盐等因灰熔融温度高而多在底渣富集;③ 元素 迁移受元素含量、气化压力与氧煤比等因素影响; ④ 主要元素来源除原煤与助熔剂中矿物质外,另外 还有一部分(Ca、Fe)来自于气化炉等设备的腐蚀 脱落^[19,22,42-43]。

国内部分气化粗渣的晶相矿物组成见表 3,基

本上为玻璃态熔渣,主要晶相矿物为石英、方解石、 莫来石和赤铁矿等,与原煤中矿物成分相比,粗渣则 由于停留时间更长出现了更多高温晶相^[4]。不同 气化粗渣中晶相矿物种类与含量差异还受气化工 艺、气化渣冷却方式、原煤中矿物质及气化渣中残炭 等因素影响^[22,48]。

国内部分气化粗渣的残炭含量见表 4,不同气 化炉对应的粗渣中残炭量差别较大,但整体来说残 炭质量分数较低,在 3%~20%,少数气化粗渣残炭

老	₹3	国内部分气化粗渣的晶相矿物组成
Table 3	Cr	ystalline mineral composition of partial coal
	g	asification coarse slag in China

-	-
样品	晶相矿物质组成
宁煤 Texaco ^[41]	石英、方解石、莫来石、方铁矿
宁煤四喷嘴[41]	石英、方解石、莫来石、方铁矿
宁煤 GSP ^[41]	石英、方解石、莫来石
宁煤 Texaco ^[44]	石英、镁铝柱石
宁煤 GSP ^[44]	石英、钙铝长石
贵州天福 Shell ^[45]	石英、莫来石、赤铁矿、高岭石
气流床[46]	石英、FeS、硬石膏
Lurgi 固定床 ^[47]	莫来石、石英、铁尖晶石、磁铁矿、方石 英、硬石膏、赤铁矿
宁东 GE ^[47]	方解石、石英、钠长石、钙铝黄长石、钙 铁辉石、莫来石、高岭石等
宁东 GSP ^[47]	石英、方解石、钙长石、莫来石、微斜长 石、菱铁矿、六方钾霞石

质量分数超过20%,这是由于粗渣是气化炉内的熔 融态炉渣沿内壁向下流动至排渣口遇冷融合而成的 大颗粒,粗渣在炉内停留时间更长、气化率更高,因 此粗渣中的残炭含量较细渣少[52]。残炭的存在是 多个过程共同作用的结果,因此残炭含量的影响因 素很多,主要包括气化工艺、反应温度、原煤结构与 性质、煤粉颗粒进料尺寸及氧煤比等。粗渣中残炭 含量在不同粒级粗渣中分布不均匀,许多学者关于 不同粒径气化粗渣中的残炭含量进行研究,并得到 不同结论。吴阳等^[44]对 Texaco 气化粗渣进行研 究,发现粒径大于 0.25 mm 的粗渣残炭含量随粒度 增大而明显减少,0.25~0.50 mm 中等粒级粗渣残炭 含量最高。宋瑞领等^[49]分析了四喷嘴对置式气化 炉粗渣的残炭,发现 0.25~0.50 mm 中等粒级粗渣 的残炭量最高。PAN等^[46]对气流床气化粗渣的残 炭量进行了研究,发现粗渣中的残炭大部分集中干 0.105~0.28mm粒径范围的粗渣。WU 等^[49]对 GE 气化粗渣进行残炭分析,发现粒径 0.10~0.45 mm 粗渣中残炭含量最高,粗渣粒径大于1.65 mm 时残 炭含量最低。可知中等粒度粗渣残炭含量较高,对 应的粒度等级多为0.25 mm 左右中等粒度级。虽然 粗渣中残炭含量较低,但粗渣中残炭总活性位点较 多,特别是以 sp,—sp,混合键形式存在的活性位点 较多^[49],因此粗渣反应活性较高,XU等^[53]研究发 现粗渣残炭的气化活性是细渣的 1.11~1.88 倍。

2.3 煤气化粗渣的环境风险

煤气化过程中,重金属元素释放迁移行为是非 常复杂的过程,受煤种、气化温度、气化压力与气化 表 4 国内部分气化渣残炭含量

Table 4	Carbon 1	residue	content	of	partial	coal
g	asificatior	1 coarse	e slag in	Cl	nina	

样品	残炭量/%	文献
安庆 Shell	3.67	[4]
南京扬子 SE	3.69	[4]
陕西四喷嘴	18.79	[37]
宁煤四喷嘴	13.4	[41]
宁煤 Texaco	6.09	[44]
气流床	7.43	[46]
上海 GE	20.49	[49]
山东瑞星航天	5.00	[50]
陕西 Texaco	18.68	[51]
鲁西航天	27.99	[51]
山东多喷嘴	15.32	[51]

气氛等多种因素影响,重金属元素越难挥发,越易在 气化粗渣中富集。国内部分气化粗渣中重金属富集 情况见表5,气化粗渣中主要重金属包括 Cr、Ni、Cu、 V、As、Ba、Co等重金属,其中,Ba、Co、Cs、Th等元素 多是亲石元素,气化后易富集在粗渣中,或在粗渣与 细渣间均等分配^[47]。Cr 与 Ni 分别是难挥发性与半 挥发性元素,由于气化炉内由 Fe-Cr-Ni 合金制成 的气化组件发生腐蚀导致部分 Cr 与 Ni 留存在粗渣 中^[47,57],因此 Cr 与 Ni 易在粗渣中富集^[58]。

表 5 国内部分气化粗渣中重金属的富集情况

 Table 5
 Heavy metals enrichment of partial coal

 gasification coarse slag in China

样品	相对富集系数	重金属种类
宁煤 Tex-	≥1.0	Pb_Ba_Cr_Cu_V_As
aco ^[54]	<1.0	Zn_Se
宁煤 GSP ^[54]	≥1.0	Ba、Cu、Cr、V、Zn
	<1.0	As_Pb_Se
宁煤 GE ^[47]	≥1.0	Ni、Co、Cr、Sr、Th、U、Be、V、Cs、Mo
	0.5~<1.0	Se Tl As Cd Ba Sb Pb
	<0.5	Cu ,Zn ,Hg
宁煤 GSP ^[47]	≥1.0	Ni ,Sr ,Co ,Th ,U ,Ba ,Be ,As ,Mo
	0.5~<1.0	Cr_Cs_Cd_Tl_Se_Sb_Pb
	<0.5	Cu Zn Hg
实验室	≥1.0	Ni 、V 、Cr 、Sb 、Cu 、Co 、Be 、As 、Sr 、U 、Ba
Lurgi ^[55]	0.7~<1.0	Cs Mo Th Zn
	<0.7	Tl Cd Pb Se Hg
大唐 Lur-	≥1.0	As,Be,U
gi ^[56]	0.5~<1.0	Cr Ni Li Zn
	<0.5	Cu_Ba_Cd_Pb_Hg

重金属元素对人类健康及生态环境的影响不仅 与重金属元素含量有关,很大程度上还依赖于重金 属元素的赋存状态^[47]。重金属在气化粗渣中的赋 存形态按照生物毒性由强到弱可分为酸可提取态、 可还原态、可氧化态与残渣态。对一种重金属元素 而言,即使其在气化渣中的含量较高,但主要以残渣 态存在、酸可提取态较少时,该重金属也不会对环境 造成太大风险,反之,酸可提取态较多、残渣态较少 时,则一般认为其对环境存在较大潜在风险。国内 部分气化渣的重金属元素赋存状态见表 6,粗渣中 Ni、Cd 与 As、Cu、Zn 的酸可提取态含量较高,需特别 关注。

表 6 国内部分气化粗渣的重金属元素赋存状态

Table 6 Heavy metal occurrence state of p	partial coal gasification coarse	e slag in China
---	----------------------------------	-----------------

元素	酸可提取态质量分数/%	残渣态质量分数/%	总重/(mg・kg ⁻¹)
Cr	$0.06^{[47]}$ $0.01^{[47]}$ $1.57^{[59]}$	$88.02^{[60]}$	100 ^[59] 861.35 ^[60]
Ni	$0.01^{[47]}$ $(16.29^{[59]})$	46.63 ^[60]	$62.00^{[59]}$ $146.82^{[60]}$
Cu	$0.01^{[47]}$ $0.02^{[47]}$ $7.57^{[59]}$	$48.87^{[60]}$	$56.00^{\left[59 ight]}$ $81.14^{\left[60 ight]}$
Zn	$0.11^{[47]}$ $0.06^{[47]}$ $7.71^{[59]}$	17.33 ^[60]	57.94 ^[60]
Pb	$0.06^{[47]}$ $0.01^{[47]}$ $1.14^{[59]}$	97.30 ^[60]	25.00 ^[59] 11.53 ^[60]
As	$3.27^{[47]}$ $1.64^{[47]}$ $7.29^{[59]}$	5.24 ^[60]	$20.00^{[59]}$ $21.99^{[60]}$
Со	$0.02^{\llbracket 47 bracket}$, $0.05^{\llbracket 47 bracket}$, $6.86^{\llbracket 59 bracket}$	39.05 ^[60]	40.00 ^[59] 28.03 ^[60]
V	$0.27^{[47]}$ $0.05^{[47]}$ $0.93^{[59]}$	$9.99^{[60]}$	$125.00^{[59]}$ $168.03^{[60]}$
Cd	$0.39^{\llbracket 47 brace}$, $0.29^{\llbracket 47 brace}$, $12.29^{\llbracket 59 brace}$	$2.56^{[60]}$	$1.00^{[59]}$ $1.56^{[60]}$
Мо	7.22 ^[47] 、2.85 ^[47]	—	_

3 煤气化粗渣的资源化利用

3.1 粗渣用于建材化利用

3.1.1 矿井回填材料

矿井回填是消纳大宗固体废物的重要途径之 一,将气化渣等固废回填至矿井采空区,既可解决地 表煤气化渣等的堆积问题,又可控制上覆岩层的下 沉,还可减少回填水泥用量、降低填充成本。粗渣用 于矿井回填的研究主要有粗渣作为充填骨料、充填 凝胶材料两大方向。曹天伟[61]针对任家庄煤矿进 行了多元煤基固废膏体充填材料的配比研究,得到 了多掺量气化粗渣与粉煤灰基膏体充填材料的最优 配比,发现粗渣颗粒较大、胶结性差、难溶于水,充填 料浆中含量较高时易出现固液分离,长距离管输过 程易堵塞, 目粗渣越多充填材料的强度越低, 因此需 控制大粒径粗渣的掺量。陈瑞毅^[62]将气化粗渣作 为替代部分煤矸石的粗骨料,得到了膏体充填材料 的最佳配比,发现与煤矸石相比,粗渣对充填材料抗 压强度的影响程度更大。常贯峰[63]以气化粗渣、粉 煤灰脱硫石膏与炉底渣为主要成分制备充填用胶凝 材料,结合煤矸石作为粗骨料,获得了多源固废材料 制备充填料浆的最优配比。屈慧升等^[64]以气化粗 渣与少量水泥混合作为凝胶材料,煤矸石作为骨料, 并添加硫酸钠作为激活剂,通过不同配比研究得到 了满足环保要求与矿山充填要求的新型充填材料。

3.1.2 筑路材料

路面结构由面层、基层与垫层组成,其中,面层 是直接通行车、与大气相接触的层位,基层是整个道 路的承重层,起稳定路面的作用。面层材料类型主 要为水泥混凝土、沥青混凝土与沥青渗透层等,基层 主要分为水泥混凝土基层、沥青类基层、粒料型基层 与整体型基层。气化炉渣在欧洲国家建筑和道路行 业中的应用已进入工业化阶段,国内关于气化炉渣 应用于路基层与面层材料的研究起步较晚^[35]。气 化粗渣的 SiO,、Al,O,和 Fe,O,含量高、残炭含量低,具 有如同细集料和砂的级配,可满足标准 JTG/T F20-2015《公路路面基层施工技术细则》中粉煤灰等工业 废渣用于基层时 SiO₂、Al₂O₃和 Fe₂O₃总含量大于 70%、烧失量不高于 20%、含水率不超过 35% 的要 求^[27]。雷彤^[65]进行了 GE 炉煤气化细渣与粗渣用 作道路半刚性基层材料的对比研究,结果表明只有 粗渣才适合应用于半刚性基层材料,并确定了最佳 煤气化粗渣掺量对应悬浮密实与骨架密实分别为 25%与20%。曹金生[66]对比煤气化粗渣与细渣后 选用粗渣对黄土路基进行改良,发现粗渣改良黄土 的抗压强度显著提高,随粗渣掺量增加,改良黄土的 抗压强度、黏聚力及压缩系数先增大后减小.目粗渣 与粉煤灰按一定比例混掺后的改良效果优于单产气 化粗渣的改良效果。高鹏[67]通过工程试验研究了 水泥粉煤灰稳定粗渣(固定床)的力学、抗冻与抗裂 等性能,结果表明水泥粉煤灰稳定粗渣路面基层施

工 12 个月内未见收缩开裂及冻融破坏现象,论证了 水泥粉煤灰稳定粗渣用于路面基层的可行性,同时 进行了经济与社会效益分析,得到每压实方水泥粉 煤灰稳定粗渣可节约 30%材料成本,并消纳粗渣 1.38 m³。许云龙^[68]将气化粗渣等质量代替河砂制 作水泥砂浆,发现在最优替代率 80%的条件下煤粗 渣混凝土可较好抵抗氯离子侵蚀,混凝土抗冻等级 为 F125,可用于农村公路水泥混凝土路面,满足交 通量无标准轴载路线使用 10 a。郭磊等^[69]利用气 化粗渣与细渣、聚丙烯腈纤维与聚合物改性沥青等 原料制得了一种高模量沥青混凝土,发现气化渣因 富含石墨相可与沥青有效兼容,提高了沥青与集料的 黏附性,同时由于气化渣疏松多孔,有助于沥青组分 及高聚物组分渗入其中,提高了沥青胶浆的弹性和刚 度模量,可有效抑制沥青混凝土路面车辙的产生。

3.1.3 水泥与混凝土材料

煤气化粗渣的残炭量低、结构致密,包含大 量 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃与 CaO 组分,与硅酸盐水泥成 分相近,火山灰活性较高,有利于水化产物后期强度 的增长,因此可用作水泥与混凝土的骨料或掺和 料^[70-71]。掺加气化粗渣制备水泥与混凝土材料可 以改善混凝土性能,不仅可提高抗压强度、抗裂性能 与折压比,还可减少凝结时间与干缩率^[72-73]。向舒 畅等[74]采用气化粗渣作为细集料代替天然砂、粉煤 灰作为辅助凝胶材料制备混凝土,发现粗渣掺量不 超过30%时,粗渣的粒径优势能充分发挥,可增加 混凝土的密实度,有利于抗压强度提升,折压比也随 气化渣产量的增加而增大。傅博等[75]研究了不同 掺量气化粗渣粉对普通工艺盐水泥的凝结时间与抗 压强度的影响,发现10%掺量的气化粗渣在水泥浆 体中起到成核作用,促进水化反应的发生,可缩短水 泥凝结时间并提高抗压强度,但掺量高于10%时, 随粗渣掺量增加,凝结时间增长、抗压强度降低。党 理文等[76] 以粗渣作为生料配料应用于水泥生产,发 现掺加 5% 粗渣所制备的生料易烧性更好, 熟料抗 压强度提高、标准稠度用水量下降、凝结时间适中, 单位熟料节约煤耗约10 kg/t。

掺加气化粗渣时,除要控制粗渣掺加量,还可通 过物理或化学激发来激发气化粗渣活性^[64]。物理 激发主要指机械研磨,研磨使粗渣中矿物晶格产生 缺陷与错位,减小尺寸的同时使铝酸盐、硅酸盐等活 性微小粒子从玻璃体中分离,降低了矿物晶体中结 合键能,增大了与激发剂的接触面积,促进了粗渣水 化反应的进行^[77]。刘开平等^[78]比较了掺加研磨与 未研磨气化粗渣混凝土的抗压强度,发现掺加研磨

后粗渣混凝土的抗压强度明显高于掺加未研磨粗渣 混凝土与基准混凝土,且后期强度随时间延长而持 续上升,这是由于研磨后粗渣内大量非晶态物质与 水泥充分接触,被水泥活化过程中生成的氢氧化钙 激发,并与之反应生成硅酸钙凝胶,从而使混凝土强 度提高、干缩率降低。郭照恒等[79]研究了不同粉磨 时间对粗渣活性及其制备水泥砂浆强度的影响,发 现粉磨时间 20~120 min,粉磨 60 min 的粗渣活性最 高,且在20%~40%掺加量下对水泥砂浆的抗压强 度与抗折强度提升作用均较好,20%~30%掺加量 下可改变水泥砂浆水化产物性质,提高水泥砂浆的 柔韧性。化学激发是通过添加氢氧化钙、重钙、硫酸 钙与聚合盐等化学激发剂激发粗渣的活性,其激发 作用机理主要是促进玻璃体 SiO₄与 AlO₄四面体的 解聚,阻止或破坏粗渣表面形成致密结构层,提高粗 渣的水化程度^[80-82]。刘娟红等^[83]研究了激发剂对 粗渣的改性效果,发现对试块抗压强度影响效果由 强到弱的激发剂分别是氢氧化钙、聚合盐与硫酸钙, 并通过正交试验得到最优激发剂组合为 0.125% 氢 氧化钙+0.625% 硫酸钙+1.000% 聚合盐。杭美艳 等「77]通过正交试验确定了复合激发剂的最佳组成 为 2.5% 重钙+0.1% 碳酸钠+0.1% 硫酸钠+0.06% 改 性单氰胺+0.04%聚合多元醇,采用复合激发剂可使 掺煤粗渣微粉胶砂3d与28d的抗压强度分别达到 125.4%与119.6%。

由于气化渣中的残炭遇水后在表面形成一层水 膜阻碍水分进一步渗透,抑制了气化渣与水泥或石 灰之间的胶凝反应,从而导致材料的活性降低^[84]。 部分粗渣的烧失量不满足 GB/T 1596—2017《用于 水泥和混凝土中的粉煤灰》中拌制砂浆和混凝土用 粉煤灰烧失量3个等级分别不超过5%、8%与10%、 水泥活性混合材料用粉煤灰烧失量不高于8%的要 求。因此,残炭量较高的气化粗渣用于制备水泥与 混凝土材料时,对粗渣进行预脱碳处理更具可行 性^[3]。LUO 等^[85]研究发现脱碳气化粗渣颗粒由于 致密且不规则的结构,作为掺合料加入水泥基材料 会对其流动性与强度均产生有益的效果。李彦君 等[86]发现脱碳气化粗渣替代 30%水泥制备得到混 凝土的抗压强度及折压比均随龄期的延长而增强, 3 d抗压强度已达到设计强度的 70% 以上、折压比高 于基准组 50%.28 d 抗压强度增长率高达 123%、折 压比高于基准组 78%,表明脱碳粗渣有助于提高混 凝土的强度与韧性。

3.1.4 陶粒

陶粒是一种陶质颗粒,平均粒径 5~20 mm,表

面光滑而坚硬,内部呈蜂窝状,具有密度小、比表面 积大、保温隔热、抗震性好、化学和热稳定性好等特 点,被广泛应用于建材领域^[3,87]。陶粒原料的主要 成分为SiO,与Al,O,等,粗渣中丰富的硅、铝等元素 使其与陶粒原料成分较契合[88]。气化粗渣中含有 一定量残炭,制备陶粒过程中既有助于降低能耗,也 可形成气孔,提高陶粒的孔隙率、降低密度^[35]。刘 琪等[89]以煤气化粗渣为原料,采用热处理工艺在 750~900 ℃制备了堆积密度 0.34~0.61 g/mL 的中 空陶粒,并认为中空陶粒的发泡是升温过程中粗渣 放出 CO₂、CO 与 H₂O 气体在高温下体积膨胀所致。 张凯等[90]以 73%煤气化粗渣、15%水泥与 12%石英 砂为原料,采用改进后的免烧养护法制备得到的陶 粒筒压强度为 5.59~8.71 MPa,满足 GB/T 17431.1—2010《轻集料及其试验方法第1部分:轻 集料》的要求,且吸水率随粗渣含量增加而升高,同 时浸出毒性测试表明该工艺对粗渣中重金属的固定 化能力较高。JIA 等^[91]以 50%煤气化粗渣、25% 黏 土与25%石英砂为原料,在1150℃烧结温度下烧 结 30 min 后,可得到强度 24 MPa、吸水率为 21.36% 的陶粒,在高温下形成的晶体结构可有效改善重金 属的热力学稳定性,降低环境风险。

3.1.5 墙体材料

煤气化粗渣中的主要成分 SiO₂、Al₂O₃、CaO 与 墙体材料成分要求接近,所含残炭还可作为内部燃 料燃烧,因此多被用于制备各种砖及新型墙体材 料^[3]。尹洪峰等^[37]将粗渣与细渣按照气化炉排出 比例混合后磨细并与黏土按质量比7:3混合,以纸 浆废液为结合剂,压制成型后烧结得到 MU7.5 以上 的建筑用砖。CHEN 等^[92] 在黏土与页岩中掺加 10%与20%的气化粗渣制得烧结砖,其抗压强度与 吸水率均满足 ASTM C 62-2005《建筑转(由黏土或 页岩制成的实心砌筑单位)的标准规范》相关要求。 章丽萍等[93]以35.6%气化粗渣与32.4%锅炉渣、 14%除尘灰为原料,以生石灰与水泥为辅料、石膏为 激发剂,在100℃下蒸养制备得到免烧砖的密度、吸 水率、抗压强度及冻融质量损失等性能指标均满足 JC/T 422-2007《非烧结砖垃圾尾矿转》与 GB 11945—1999《蒸压灰砂砖》的要求。云正[94]以20% 混合气化渣(粗渣与细渣按照气化炉排放比例混 合)与铁矿尾矿作为原料,采用挤出成型法制备得 到密度 1.42 g/cm³、导热系数 0.218 W/(m・K)、抗 压强度高于 19.1 MPa 的新型墙体材料。冯银平^[95] 利用气化粗渣与细渣混合气化渣为原料,分别采用 挤出成型法、机械搅拌发泡法与双氧水发泡法制备 得到了综合性能较好的3种轻质隔热墙体材料。

3.2 粗渣用于土壤改良

气化粗渣具有疏松多孔的结构,有利于改善土 壤的级配与气孔结构、优化土壤内部孔隙,使土壤容 重降低、透气性与保水性增强,同时粗渣中富含较多 N、P、K 等作物所需微量元素,增加了养分的增量与 保留,可促进农作物生长并提高产量^[96-97]。尹春艳 等[98]将水煤浆均匀撒施于毛乌素沙地地表进行土 壤改良,并经犁翻与旋耕后播种菊芋,对比改良前后 的土壤特性与菊芋生长情况后发现,施用粗渣可降 低土壤容重、提升持水能力与保水性,并显著提高土 壤速效钾、有效磷、碱解氮与全氮含量,对菊芋的影 响在开花期最明显,开花期的菊芋径粗与地上生物 量分别增加7.08%与2.25%~22.89%, 菊芋产量提 高 6.21%。ZHANG 等^[99]研究发现煤气化粗渣可增 加土壤中有机质和有效磷含量,但对速效钾与碱解 氮含量和土壤粒度组成影响不大,并通过盆栽对比 试验表明,相较生活污泥与粉煤灰,煤气化粗渣对土 壤的改善效果更好。ZHANG 等^[100]利用气化粗渣 对土壤进行改良,结果表明粗渣对土壤保水性改善 效果显著,且土壤保水性能随粗渣含量增加而提高, 粗渣还有助于维持土壤中的速效氮、铵态氮与有效 磷,但对土壤粒度和质地的改善作用有限。研究人 员认为粗渣的粒径组成与待改良土壤差别不大,且 细渣的粉粒与养分含量较粗渣更高,因此认为需将 粗渣、细渣与土壤按一定比例配比[101-102]。李强 等[101]将风沙土、气化粗渣与细渣按质量比9.0:2.2: 1.0 混合得到复配土,发现复配土有利于沙地苜蓿生 长,与单一沙土相比,复配土种植的苜蓿、地上生物 量与根系生物量的增幅分别为 49.5%、24.7% 与 59.5%。赵炜^[102]将风沙土、水煤浆气化粗渣与细渣 混合后进行大田试验,结果表明气化渣可优化土壤 孔隙结构,降低土壤容重、比水容量和水平扩散率, 增加土壤养分与水分含量,促进生物生长发育并提 高产量,并通过粗渣与细渣不同掺加比例发现粗渣 对土壤改良的效果与细渣相比略逊一筹。YIN 等[103] 在盐碱土中掺加不同比例气化粗渣与气化细 渣进行土壤改良,发现添加气化渣后盐碱土的质地 由粉质土壤转变为砂质土壤,土壤容重降低和气化 渣对大孔隙的填充作用导致盐碱土壤孔隙增加,改 善了土壤的渗透性,增强了盐碱土的持水能力和保 水性能,同时发现土壤总孔隙率、非毛管孔隙率与气 化渣添加量无明显相关性,但盐碱土的保水性能随 气化渣掺量的增加而增强。

ZHANG 等^[97]认为虽然气化粗渣可在一定程度

上改善土壤的理化性质,但也存在一些局限性,如无 法增加土壤中黏土含量,难以真正改善土壤中的有 机质、速效氮与有效磷含量等,为此提出可通过减小 气化粗渣粒径,并在粗渣表面负载富含有机质与氮、 磷、钙等元素的材料来解决问题。需要注意的是,气 化粗渣用于土壤改良可能存在一定环境风险,因此 需严格把控粗渣用量及粗渣中重金属含量。 ZHANG 等^[104]认为农垦时在土壤中加入 15% 气化 粗渣后,各典型污染物的地质累积指数、致癌性风险 和危害商均不超过标准限值。李强等[101]研究了气 化粗渣改良土壤上种植的苜蓿在不同生长期所含重 金属变化,发现随种植时间变化,苜蓿的重金属生物 富集系数呈增加趋势,表明苜蓿对重金属的吸收效 率较高。因此,在气化粗渣改良土壤用于农业应用 前,通过培植非食用植物减少改良土壤中重金属含 量是可行的办法,同时微生物措施(如蚯蚓、线虫、 菌落等)对气化粗渣重金属的有效降解和转化也需 长期深入研究^[101,105]。

3.3 粗渣的高值化利用

3.3.1 多孔吸附材料

气化粗渣的特殊结构和丰富的硅铝等组分,使 粗渣在制备多孔吸附材料方面具有很大潜力。气化 粗渣制备吸附材料的方式主要分为3种:①在气化 粗渣原有结构的基础上,采用酸浸方法将粗渣中金 属氧化物浸出或使用活化剂进行活化,得到介孔氧 化硅或硅铝复合材料;②破坏气化粗渣原有结构, 通过酸碱处理富集硅元素,然后采用水热合成等方 法制备具有高比表面积的有序多孔材料;③充分利 用粗渣中金属氧化物,采用酸浸焙烧法制备金属氧 化物——硅复合材料,或进一步引入外来金属制备 改性气化粗渣吸附材料^[106-107]。

以气化粗渣为原料,通过不同合成方法可制备 得到介孔结构、ZSM-5分子筛、P型沸石、NaP沸 石、Y型沸石、赤铁矿-硅复合材料等多孔吸附材 料。ZHANG等^[108]通过对比试验发现,在酸灰比 1.0、液固比4:1、盐酸浓度20%、酸浸温度90℃的 条件下,气化粗渣经酸浸可形成热稳定性优良的介 孔结构,分析认为酸浸过程中形成的孔壁上会继续 形成新的孔隙,并向内延伸形成更丰富的孔隙结构, 孔隙形态为窄缝状介孔结构。刘转年等^[109]采用酸 碱浸渍法对手工分选后的气化粗渣进行改性,研究 了改性后粗渣对溶液中苯酚的吸附性能,得到4% HCl在50℃改性60min与2% NaOH在50℃改性 80min条件下改性得到的气化粗渣去除苯酚效果最 佳,对苯酚的吸附量分别为7.006 与7.236 mg/g。 LIU 等^[110] 开发了一种以气化粗渣为原料、以 Na₂CO₃ · 10H₂O 为碱活化剂制备 ZSM-5 型沸石的 方法,通过碱作用下的简单研磨实现了硅铝结构的 解聚,并在模板和结晶水的作用下实现结构重新聚 合,得到的单相 ZSM-5 沸石比表面积为 386 m²/g, 孔体积为 0.148 cm³/g, 吸附孔径为 2.11 nm。刘莉 娟[111]以气化粗渣为原料,通过酸浸与碱溶两步法 合成了花瓣状、疏松多孔的 P 型沸石,其比表面积 为178.6 m²/g,孔体积为 0.18 cm³/g,吸附平均孔径 为 6.42nm。JI 等^[112]在气化粗渣中加入少量 NaOH 与去离子水,调节 SiO₂: Al₂O₃: Na,O: H,O 物质 的量比为 5.2: 1.0: 5.0: 100, 经过时效 24 h、 105 ℃结晶 12 h 后可制得比表面积 161.06 m²/g 的 NaP 沸石,所合成的 NaP 沸石用于模拟废水中氨氮 去除时,最佳去除率高达92.67%。王正[113]以宁东 气化粗渣为原料,经过一系列预处理得到高温碱活 化气化粗渣,优化气化粗渣组分含量,并在导向剂凝 胶作用下快速诱导成核,在最佳参数比例条件下合 成了比表面积 538 m²/g, 孔体积 0.350 cm³/g, 吸附 孔径 2.6 nm 的双锥状八面体 Y 型沸石。这些研究 对应的是气化粗渣制备吸附材料的前2种方式,需 将金属氧化物作为杂质除去,在一定程度上造成金 属组分浪费,并带来二次环境污染。考虑到这些金 属氧化物对磷酸盐具有很好的吸附性能, YANG 等[114]提出基于气化粗渣组分特性,将粗渣中的铁 组分作为铁源,利用酸浸渍-焙烧法制备一种低成 本的新型赤铁矿-硅复合材料(HSMC),对磷酸盐的 最大吸附容量为 28.62 mg/g,是气化粗渣吸附容量 的 28 倍以上。在此基础上, YANG 等^[107,115-116]引入 锆、镧、镁与钙(镁渣)进一步提升粗渣对磷酸盐的 吸附性能,所制备金属改性气化粗渣对磷酸盐的吸 附容量分别为 19.83、39.38 与 50.14 mg/g,其中镁渣 改性气化粗渣对磷酸盐的吸附效果最佳,具有较宽 的 pH 适用范围。

除上述以硅源为主制备多孔材料外,还可利用 气化粗渣中残炭制备活性炭,通过浮选或重选等方 法从气化粗渣中分离出精炭,随后以精炭为前驱体 制备活性炭,省去炭化过程,只需活化步骤,制备工 艺简单^[106]。刘冬雪等^[117]以烧失量为 24.46%的气 化炉渣为原料,将浮选法分离出的精炭作为前驱体、 KOH 为活化剂制备出比表面积 1 226.76 m²/g、孔容 0.694 cm³/g 的活性炭,且孔隙以微孔和中孔为主, 微孔体积为 0.321 cm³/g,中微孔比表面积高达 742 m²/g。由于粗渣中残炭含量较低,研究人员多 利用残炭含量较高的气化细渣制备活性炭^[118-121]。

但中等粒度的粗渣,特别是粒级 0.25 mm 左右的中 等粒度粗渣具有较高的残炭含量,通过筛分与解离 的方法将精炭从中等粒度气化粗渣中分离出来,活 化后用于制备活性炭也是气化粗渣高值化利用的一 个方向。

3.3.2 陶瓷材料

气化粗渣中包含丰富的 SiO₂、Al₂O₃、CaO 与 Fe₂O₃等氧化物,与传统制备陶瓷的黏土与偏高岭土 等原料成分相近,因此认为可以气化粗渣为原材料 制备陶瓷^[122]。目前,关于气化粗渣制备陶瓷材料 研究较多的主要有合成 Sialon 与多孔陶瓷 2 个 方向。

Sialon 主要由 Si、Al、O 与 N 四种元素组成,是 Al₂O₃等氧化物在高温下固溶于 Si₃N₄形成的一种新 型高温陶瓷,具备一系列优越的力学性能、热学性 能、电绝缘性与化学稳定性,在钢铁冶金与航空航天 等行业具有极好的应用前景^[53,123]。TANG 等^[124]将 烧失量 25.69%的 Texaco 气化粗渣球磨后,在1500 ℃ 的 500 mL/min N。气氛下进行还原氮化,制得了以 Ca-α-Sialon 为主晶相的 Sialon 粉体。随后汤云 等^[51]以航天炉、Texaco与多喷嘴气化炉的5种气化 粗渣为原料,经过碳热还原氮化后均得到 Caα-Sialon 粉体,并发现不同原料得到的 Ca-α-Sialon 粉体的形成过程相同,均由低温产生的 Ca, Al, SiO, 或 Ca,Al,SiO₈和 O-Sialon 相进一步转化而来,但粗 渣原料差异导致除 Ca-α-Sialon 以外的杂质相存在 差异。YIN 等^[125]将 Texaco 气化粗渣在 1 450 ℃碳 热还原氮化制备得到了 Ca-α-Sialon-SiC 复相粉 体,同时热压试验结果表明随热压温度升高,Caα-Sialon-SiC 复相陶瓷的致密化程度、硬度与断裂 韧性均有所增加,发现添加剂促进热压烧结,对陶瓷 的力学性能影响较大,添加 3% Y,O3+2% MgO 在 1 650 ℃热压下制备得到复相陶瓷的维氏硬度为 18 GPa,断裂韧性为 5.2 MPa・m^{1/2}。

多孔陶瓷也是一种新型陶瓷,具有机械强度与 刚性高、耐高温与化学侵蚀、孔隙率高、抗微生物能 力强及使用寿命长等优点^[126-127]。制备多孔陶瓷膜 是多孔陶瓷的重要应用方向之一,作为一种新型分 离介质,多孔陶瓷膜可弥补有机高分子过滤膜的不 足,近年来受到广泛关注^[128]。赵永彬等^[122]在气化 粗渣中加入助剂与黏结剂经一系列操作后高温烧结 合成多孔陶瓷膜,分析反应机理主要为高温烧结过 程中液相 SiO₂的生成有助于莫来石相的形成及样 品烧结,发现1 100 ℃烧结温度制得的多孔陶瓷膜 具有最佳综合性能,孔隙率为 49.2%,平均孔径为 5.96 µm,抗弯强度为8.96 MPa,0.01 MPa下平均 N_2 通量为2432.6 m³/(m² · h)。吴海骏^[129]研究了烧 结温度对多孔陶瓷膜的影响,随烧结温度由1000℃升 至1200℃,孔隙率总体呈减小趋势,抗弯强度、平均孔 径与氮气通量呈增大趋势,只是在1150℃时产生了反 致密化的烧结过程,导致孔隙率升高而抗弯强度降低, 1200℃烧结得到多孔陶瓷膜的孔隙率为39.2%,平均 孔径为8.37 µm,抗弯强度为13.17 MPa,0.01 MPa下的 平均 N_2 通量为2300 m³/(m² · h)。

3.3.3 其他高值化利用

煤气化渣因含有较丰富的残炭、SiO₂、Al₂O₃、 CaO与Fe₂O₃组分,具有较大比表面积、疏松多孔的 结构和较好的耐硫性能,成为制备催化剂的理想材 料^[35,130]。但由于细渣残炭含量更高、孔隙结构更发 达,因此现有研究大多关于细渣制备催化剂的研 究^[131-133],而关于粗渣制备催化剂的研究^[134-135]较 少。WANG 等[134] 以 2 种 Fe, O, 质量分数分别为 8.338%、19.35%的气化粗渣为研究对象,将其作为 非氨脱硝催化剂用于水泥窑高温烟气的脱硝试验, 结果表明温度1000 ℃、氧气体积分数1%时,含Fe 较高的气化粗渣催化剂可使烟气中 NO 转化率高达 83.49%,并分析认为 Fe³⁺作为活性组分增加了气化 粗渣表面氧空位的数量,有利于活性氧的流动和转 化,使 N-O 键容易断裂,断裂后形成的 O⁻与 NO⁻、 Fe³⁺配位并在高温下发生氧化还原反应分解成 Fe²⁺、N,与 O,。WU 等^[135]用热重分析仪对气流床气 化粗渣与细渣中无机组分的催化作用进行评价,发 现由于 Ca-Fe 氧化物与 Fe 氧化物等无机组分的存 在,使粗渣对碳气化具有明显催化作用,发现粗渣的 催化组分含量高于细渣,表明粗渣较细渣具有更好 的催化活性。

气化粗渣中含有 10%~30%的 Al₂O₃组分,若原 煤为高铝煤,则气化粗渣中 Al₂O₃含量更高。在我 国铝土矿等级划分中,Al₂O₃质量分数高达 40%即归 入三级铝土矿^[136],因此高铝煤气化粗渣,或普通气 化粗渣对铝加以提取浓缩后,将成为宝贵的再生含 铝矿物资源。王永伟等^[137]以孙家壕高铝煤气化粗 渣为原料,分别采用纯碱烧结-水溶法与 NaOH 烧 结-稀盐酸溶解法提取氧化铝,氧化铝的提取率分 别为 39.17%与 98.95%,对煤气化粗渣中氧化铝的 回收提取及后续利用具有重要意义。一些研究人员 基于气化粗渣中非晶态铝硅酸盐活性较高的特点, 将活性氧化铝浸出并制备具有吸附、凝聚与沉淀等 性能的聚合氯化铝,可用于污水处理与饮用水处 理^[138-139]。胡文豪等^[140]考察不同因素对氧化铝浸 出率及聚合情况的影响规律后确定了最佳工艺,在 此工艺条件下,聚合氯化铝产品中氧化铝质量分数 为10%~11%,盐基度为44%~50%,铅、砷、铬等重 金属元素含量均符合 GB/T 22627—2014《水处理聚 合氯化铝》要求。李艳欢等^[141]提出粗渣净化除杂-酸浸提铝的新工艺制备聚合氯化铝,先在低酸体系 下浸出 Fe²⁺、Ca²⁺与少量 Al³⁺后将钙、铁盐与粗渣选 择性分离,再以富铝酸渣为原料酸浸制备聚合氯化 铝,富铝酸渣中 Al₂O₃质量分数由最初的10.84%升 至 14.38%,酸浸后溶液中 Al₂O₃质量浓度达 28.4 g/L, 最终获得的聚合氯化铝满足 GB/T 22627—2014《水 处理聚合氯化铝》要求。

气化粗渣的资源化利用不仅可有效解决粗渣堆 存与填埋带来的问题,还会产生巨大经济效益,对煤 化工行业的绿色发展具有重要意义。目前粗渣的建 材化利用与土壤改良多是实验室研究,现场实测试 验较少且试验周期较短,有待加强更深层次的基础 研究和更全面、长期的现场试验研究,并进一步完善 气化渣中重金属的长期环境风险监测。粗渣的高值 化利用多处于实验室阶段,由于工艺流程复杂、成本 较高,且利用过程会产生一些废液问题,因此仍需进 一步研究与开发。

4 结语及展望

近年来,以煤气化为核心的煤炭清洁高效利用 技术在我国大力发展,煤气化渣的排放量与日俱增, 实现煤气化渣的综合利用具有重大意义,尤其是气 化渣中占比70%~80%的气化粗渣,其合理处置与 资源化利用刻不容缓。气化粗渣的理化特性与煤 种、气化工艺及操作条件等因素直接相关,总体来说 粗渣残炭含量较低、硅铝等无机组分含量较高,可广 泛应用于矿井回填、筑路、水泥与混凝土、陶粒与墙 体材料等建材化利用领域,此外,粗渣用于土壤改良 与制备多孔吸附材料、陶瓷等高值化利用方面也具 有一定应用前景。但我国关于气化粗渣的资源化利 用研究多处于实验室阶段,仍需进一步深入研究,实 现气化粗渣的高效利用与绿色环保的双重目标。

1) 气化粗渣残炭含量低,适用于建材化利用, 但应关注建材化利用过程中重金属的浸出风险,避 免出现二次污染;同时粗渣作为固废建材化利用的 原材料之一,应用时参照粉煤灰标准执行,缺乏针对 气化渣利用的相关标准与规范。

2)残炭含量较高的气化粗渣结构更疏松多孔, 更适用于土壤改良。除与土壤直接混合外,还可在 粗渣表面负载富含有机质与氮、磷、钙等元素来增强 土壤改良效果。需要注意的是,气化粗渣用于土壤 改良存在一定环境风险,因此需严格把控粗渣用量 及粗渣中重金属含量。可在气化粗渣改良土壤农业 应用前培植非食用植物减少改良土壤中重金属,有 必要长期深入研究微生物措施对气化粗渣重金属的 有效降解和转化。

3)气化粗渣的高值化利用主要采用一定方法 提取并制备硅铝基产品,现有方法多为酸浸或碱溶, 产生一定量废液,需考虑废液的有效处理,避免污染 环境。对于气化粗渣中元素提取的技术方法还需深 入研究,并进一步拓展粗渣制备高值产品的领域,实 现经济效益与环境效益共赢。

4)与粉煤灰、煤矸石等其他煤基固废相比,气 化粗渣排放量较小,可研究气化粗渣与其他煤基固 废的协同处理,充分利用各种固废的理化特性,同时 实现各种固废的资源化利用。

参考文献(References):

- [1] 中国石化集团经济技术研究院有限公司.中国能源展望 2060[M].北京:中国石化出版社, 2022.
- [2] 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.
- [3] 高海洋,梁龙,靳开宇,等.煤气化渣资源化利用综述[J/OL]. 煤炭科学技术:1-20[2024-07-01].http://kns.cnki.net/kcms/ detail/11.2402.TD.20231108.1153.001.html.
 GAO Haiyang, LIANG Long, JIN Kaiyu, et al. Review on resource utilization of coal gasification slag[J/OL]. Coal Science and Technology: 1 - 20[2024 - 07 - 01]. http://kns.cnki.net/ kcms/detail/11.2402.TD.20231108.1153.001.html.
- [4] 盛羽静. 气流床气化灰渣的理化特性研究[D]. 上海: 华东理 工大学, 2017.
- [5] 朱菊芬,李健,闫龙,等.煤气化渣资源化利用研究进展及应 用展望[J].洁净煤技术,2021,27(6):11-21.
 ZHU Jufen, LI Jian, YAN Long, et al. Research progress and application prospect of coal gasification slag resource utilization[J].
 Clean Coal Technology, 2021, 27(6):11-21.
- [6] 刘斌,王庆云,柴禛,等.气流床煤气化细渣的形成机理及综合利用研究:进展与前景[J/OL].洁净煤技术:1-12[2024-07-01].http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20231205.1007.005.html.

LIU Bin, WANG Qingyun, CHAI Zhen, et al. Research on the formation mechanism and comprehensive utilization of entrained-flow coal gasification fine slag: Progress and prospects [J/OL]. Clean Coal Technology: 1-12 [2024-07-01]. http://kns.cnki. net/kcms/detail/11.3676.TD.20231205.1007.005.html.

 [7] 杨进进,樊盼盼,樊晓婷,等.煤气化细渣碳灰分离技术研究 进展[J].洁净煤技术,2023,29(7):51-64.
 YANG Jinjin, FAN Panpan, FAN Xiaoting, et al. Research pro-

gress of carbon ash separation technology on coal gasification fine slag[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(7): 51-64.

- [8] RENL, DING L, GUO Q H, et al. Characterization, carbon-ash separation and resource utilization of coal gasification fine slag: A comprehensive review [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 398: 136554.
- [9] 赵江,王云康,王建友,等. 榆林市工业固体废弃物现状与应用进展[J].工业催化,2022,30(3):1-7.
 ZHAO Jiang, WANG Yunkang, WANG Jianyou, et al. Status and utilization of industrial solid wastes in Yulin[J]. Industrial Catalysis, 2022, 30(3):1-7.
- [10] 郭良元.固定床固态排渣碎煤加压气化技术在国内应用现状
 [J].煤质技术,2023,38(4):39-45.
 GUO Liangyuan. Application status of fixed bed dry bottom crushed coal pressurized gasification technology in China
 [J]. Coal Quality Technology, 2023,38(4):39-45.
- [11] 王利峰. 我国煤气化技术发展与展望[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(2): 115-121.
 WANG Lifeng. Development and prospect of coal gasification

technology in China[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(2): 115-121.

 [12] 周丽,梁晨,齐晓宾,等.煤气化灰渣热处理利用技术研究 进展[J].洁净煤技术,2023,29(7):65-77.
 ZHOU Li, LIANG Chen, QI Xiaobin, et al. Research progress of thermal treatment and utilization technology of coal gasification

fine ash and slag[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(7): $65\mathchar`-77.$

- [13] 蒋登豪. 循环流化床煤气化过程强化试验研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所), 2022.
- [14] 段超.固定床加压气化技术的发展现状[J].煤质技术,2014 (1):65-68.

DUAN Chao. Pressurized fixed bed coal gasification technology [J]. Coal Quality Technology, 2014(1): 65-68.

- [15] 刘忠慧. 循环流化床煤气化工艺的模拟与优化研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所),2018.
- [16] 张心潇. 气化细渣与煤混合燃烧动力学及灰渣中重金属析出 特性研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2022.
- [17] WANG Ting, STIEGEL Gary. Integrated gasification combined cycle (IGCC) technologies [M]. UK: Woodhead Publishing, 2016.
- [18] 汪伦.不同粒径气化细渣理化性质及燃烧特性研究[D].淮 南:安徽理工大学,2022.
- [19] 张玉魁. 流化床煤气化细粉灰高温燃烧与熔融特性研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究 所), 2018.
- [20] KRISHNAMOORTHY V, PISUPATI S. A critical review of mineral matter related issues during gasification of coal in fixed, fluidized, and entrained flow gasifiers[J]. Energies, 2015, 8(9): 10430-10463.
- [21] 程晓磊,张鑫.现代煤气化技术现状及发展趋势综述[J].煤 质技术,2021,36(1):1-9.

CHENG Xiaolei, ZHANG Xin. Summary of present situation and development trend of modern coal gasification technology [J].

Coal Quality Technology, 2021, 36(1): 1-9.

- [22] 仇韩峰. 煤气化灰渣资源环境属性研究[D]. 太原: 山西大学, 2021.
- [23] LV B, DENG X W, JIAO F S, et al. Enrichment and utilization of residual carbon from coal gasification slag: A review [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 171: 859-873.
- [24] LIY T, WEI C, LIU X M, et al. Application of gasification slag in construction materials and high value-added materials: A review [J]. Construction and Building Materials, 2023, 402: 133013.
- [25] 李金凤. 气化滤饼中碳赋存形态及循环掺烧可行性研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 224-228.
 LI Jinfeng. Investigation on the occurrence of carbon in gasification filter cake and its feasibility of circulating combustion
 [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 224-228.
- [26] LI S H, WHITTY K J. Physical phenomena of char-slag transition in pulverized coal gasification [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 95: 127-136.
- [27] 吴吴东. 基于粒度分布特征的气流床气化细渣结构解析及反应性研究[D]. 银川:宁夏大学, 2023.
- [28] 邬士军.携带床气化条件下灰渣熔融特性实验研究[D].哈 尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [29] 李俏, 董阳, JOW Jinder, 等. 煤气化渣的基本性能及其应用 途径分析[J]. 新型建筑材料, 2023, 50(3): 33-36, 41.
 LI Qiao, DONG Yang, JINDER J, et al. Fundamental characteristics and application of coal gasification slags[J]. New Building Materials, 2023, 50(3): 33-36, 41.
- [30] 袁蝴蝶.煤气化炉渣本征特征及应用基础研究[D].西安:西 安建筑科技大学,2022.
- [31] 范宁,张逸群,樊盼盼,等.煤气化渣特性分析及资源化利用研究进展[J].洁净煤技术,2022,28(8):145-154.
 FAN Ning, ZHANG Yiqun, FAN Panpan, et al. Research progress on characteristic analysis and resource utilization of coal gasification slag[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(8): 145-154.
- [32] ZHANGJ P, ZUO J, AI W D, et al. Preparation of a new highefficiency 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, 2020, 384: 121347.
- [33] MIAOZ K, CHEN L Q, CHEN K N, et al. Physical properties and microstructures of residual carbon and slag particles present in fine slag from entrained-flow coal gasification [J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(9): 3781-3789.
- [34] 卢珊珊. 气流床煤气化灰渣的特性研究[D]. 上海: 华东理工 大学, 2011.
- [35] 宋瑞领, 蓝天. 气流床煤气化炉渣特性及综合利用研究进展
 [J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(4): 227-236.
 SONG Ruiling, LAN Tian. Review on characteristics and utilization of entrained-flow coal gasification residue[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(4): 227-236.
- [36] 吕飞勇, 初茉, 易浩然, 等. 磁性灰粒在不同粒级气化灰渣

张可伟等:煤气化粗渣特性分析及利用技术研究进展

2024 年第7期

中的分布特性[J]. 化工进展, 2022, 41(5): 2372-2378. LYU Feiyong, CHU Mo, YI Haoran, et al. Distribution characteristics of magnetic ash particles in gasification slag of different particle sizes[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(5): 2372-2378.

- [37] 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.
- [38] 张婷,于露,李宇,等.水煤浆气化炉渣的特性分析及应用 探讨[J].当代化工研究,2020(19):88-90.
 ZHANG Ting, YU Lu, LI Yu, et al. Characteristic analysis and application discussion of coal water slurry gasifier slag[J].
 Modern Chemical Research, 2020(19):88-90.
- [39] WUT, GONG M, LESTER E, et al. Characterisation of residual carbon from entrained bed coal water slurry gasifiers [J].
 Fuel, 2007, 86(7/8): 972–982.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 贺根良,郑亚兰,门长贵. 湿法气流床煤气化过程中 N、S、As 元素的迁移分析[J]. 煤化工, 2009, 37(6): 10-14.
 HE Genliang, ZHENG Yalan, MEN Changgui. Analysis on the transfer of nitrogen, sulfur and arsenic in the process of wet-feed entrained flow pressure coal gasification[J]. Coal Chemical Industry, 2009, 37(6): 10-14.
- [43] 马超, 王兵, 樊盼盼, 等. 煤气化渣基氨氮吸附剂的制备及吸附性能研究[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 109-115.
 MA Chao, WANG Bing, FAN Panpan, et al. Research on preparation and adsorption properties of ammonia nitrogen sorbent based on coal gasification slag [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 109-115.
- [44] 吴阳,赵世永,李博. 宁东煤气流床气化残渣特性研究[J]. 煤炭工程,49(3):115-118.
 WU Yang, ZHAO Shiyong, LI Bo. Study on the residue features of Ningdong coal in entrained flow gasifiers [J]. Coal Engineering,49(3):115-118.
- [45] 郭丹,李华,汪飞. 壳牌煤气化粉煤灰的特性研究[J]. 粉煤灰, 2012, 24(5): 5-7, 10.
 GUO Dan, LI Hua, WANG Fei. Research on characteristics of fly ash by shell coal gasification process[J]. Coal Ash, 2012, 24 (5): 5-7, 10.
- [46] PAN C C, LIANG Q F, GUO X L, et al. Characteristics of different sized slag particles from entrained – flow coal gasification

[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(2): 1487–1495.

- [47] 王亚丰. 煤气化产物的矿物学和环境地球化学研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京), 2023.
- [48] SHEN Z J, NIKOLIC H, CAUDILL L S, et al. A deep insight on the coal ash-to-slag transformation behavior during the entrained flow gasification process[J]. Fuel, 2021, 289: 119953.
- [49] WU S Y, HUANG S, JI L Y, et al. Structure characteristics and gasification activity of residual carbon from entrained – flow coal gasification slag[J]. Fuel, 2014, 122: 67–75.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 宋瑞领,李静,付亮亮,等.多喷嘴对置式水煤浆气化炉炉 渣特性研究[J].洁净煤技术,2018,24(5):43-49.
 SONG Ruiling, LI Jing, FU Liangliang, et al. Characteristics of slags generated from multi-nozzle opposed coal-water slurry gasifier[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(5):43-49.
- [53] XU S Q, ZHOU Z J, GAO X X, et al. The gasification reactivity of unburned carbon present in gasification slag from entrainedflow gasifier [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(9): 1062-1070.
- [54] 王晓帅, 唐跃刚, 桓斌斌, 等. 宁东气化厂煤气化过程中几
 种微量元素的富集特性[J]. 中国煤炭地质, 2016, 28(4):
 14-18.

WANG Xiaoshuai, TANG Yuegang, HUAN Binbin, et al. Some trace elements enrichment features during coal gasification process in ningdong coal gasification plant [J]. Coal Geology of China, 2016, 28(4): 14–18.

- [55] WANG Y F, TANG Y G, LIU S Q, et al. Behavior of trace elements and mineral transformations in the super – high organic sulfur Ganhe coal during gasification [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 177: 140–151.
- [56] NIUM F, FU Y G, LIU S Q. Distribution and leachability of hazardous trace elements in Lurgi gasification ash from a Coal – to-SNG plant [J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 98: 223-233.
- [57] SENIORC L, BOOL L E, MORENCY J R. Laboratory study of trace element vaporization from combustion of pulverized coal[J].
 Fuel Processing Technology, 2000, 63(2/3): 109-124.
- [58] BUNT J R, WAANDERS F B. Trace element behaviour in the Sasol - Lurgi fixed - bed dry - bottom gasifier. Part 3: The non-volatile elements: Ba, Co, Cr, Mn, and V[J]. Fuel, 2010, 89(3): 537-548.
- [59] 马晶,马玉龙,朱莉,等.煤气化渣结构组成及其主要金属元素

赋存形态[J/OL].化工进展:1-12[2024-07-01].https:// doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-1496.

MA Jing, MA Yulong, ZHU Li, et al. Structure composition of coal gasification slag and speciation of main metals in coal gasification slag [J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress: 1 - 12 [2024 - 07 - 01]. https://doi.org/10.16085/j. issn.1000-6613.2023-1496.

[60] 相微微,李夏隆,严加坤,等.榆林煤气化渣重金属生物有效性评价[J].农业环境科学学报,2021,40(5):1097-1105.

XIANG Weiwei, LI Xialong, YAN Jiakun, et al. Bioavailability evaluation of heavy metals in Yulin coal gasification slag [J]. Journal of Agro – Environment Science, 2021, 40 (5): 1097-1105.

- [61] 曹天伟. 随采随垮型顶板多源煤基固废膏体充填配比和工艺 优化研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2022.
- [62] 陈瑞毅. 煤基固废膏体充填材料力学特性实验研究[D]. 淮 南: 安徽理工大学, 2022.
- [63] 常贯峰. 多源煤基固废材料充填特性及其与矸石组合承载性 能实验研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2022.
- [64] 屈慧升,索永录,刘浪,等.改性煤气化渣基矿用充填材料制备与性能[J].煤炭学报,2022,47(5):1958-1973.
 QU Huisheng, SUO Yonglu, LIU Lang, et al. Preparation and properties of modified coal gasification slag-based filling materials for mines [J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 1958-1973.
- [65] 雷彤. 掺煤气化粗渣水泥稳定基层材料组成及路用性能研究 [D]. 西安:长安大学, 2018.
- [66] 曹金生.季冻区煤气化渣改良黄土路基填土的力学特性与冻融特性研究[D].银川:宁夏大学,2024.
- [67] 高鹏. 水泥稳定煤气化多孔炉渣路面基层材料的研究与应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2021.
- [68] 许云龙. 煤气化渣混凝土抗冻性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2023.
- [69] 郭磊,李祖仲,魏召召,等.一种掺煤气化渣高模量沥青混 凝土材料及其制备方法: CN105417987A[P]. 2016-03-23.
- [70] 马世申. 粉煤灰-赤泥-气化渣复合胶凝体系力学性能研究 [D]. 太原: 山西大学, 2021.
- [71] 盛燕萍,冀欣,徐刚,等.煤气化渣水泥稳定碎石基层材料 性能研究[J].应用化工,2020,49(6):1407-1412,1417.
 SHENG Yanping, JI Xin, XU Gang, et al. Study on the performance of coal gasification slag cement stabilized macadam base[J].
 Applied Chemical Industry, 2020, 49(6): 1407-1412, 1417.
- [72] FU B, CHENG Z Y, WANG D Z, et al. Investigation on the utilization of coal gasification slag in Portland cement: Reaction kinetics and microstructure [J]. Construction and Building Materials, 2022, 323: 126587.
- [73] ISHIKAWA Yoshitaka. Utilization of coal gasification slag collected from IGCC as fine aggregate for concrete [R]. Greece: Proceedings of the Eurocoalash 2012 Conference, 2012.
- [74] 向舒畅,叶博,马豪,等. 粉煤灰和气化渣对混凝土力学性能的影响[J].四川水泥,2022(10):33-35.
 XIANG Shuchang, YE Bo, MA Hao, et al. Influence of fly ash

and gasification slag on mechanical properties of concrete[J]. Sichuan Cement, 2022(10): 33-35.

[75] 傅博,马梦凡,申旺,等.气化渣对硅酸盐水泥强度和微观
 结构的影响研究[J].硅酸盐通报,2020,39(8):2523-2527.

FU Bo, MA Mengfan, SHEN Wang, et al. Influence of coal gasification slag on strength and microstructure of portland cement [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(8): 2523-2527.

- [76] 党理文, 贾文彬. 气化渣在水泥生料配料中的应用[J]. 水泥, 2017(7): 26-27.
 DANG Liwen, JIA Wenbin. Application of gasification slag in cement raw material blending[J]. Cement, 2017(7): 26-27.
- [77] 杭美艳,吕学涛,郭艳梅,等.煤气化渣微粉活性激发效果的试验研究[J].硅酸盐通报,2019,38(3):878-883,888.
 HANG Meiyan, LYU Xuetao, GUO Yanmei, et al. Experimental study on activation effect of micropowder of coal gasification slag
 [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(3): 878-883,888.
- [78] 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.
- [79] 郭照恒,杨文,祝小靓,等.不同比表面积煤气化渣掺合料 活性及力学性能研究[J].硅酸盐通报,2020,39(11): 3567-3573,3588.

GUO Zhaoheng, YANG Wen, ZHU Xiaoliang, et al. Activity and mechanical properties of coal gasification slag admixture with different specific surface area[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(11): 3567–3573, 3588.

- [80] ZHANG X D, LIANG Y, YUE Y. Experimental study of fly ash activator in the application of aeolian soil[J]. Advanced Materials Research, 2011, 255/260: 3361-3365.
- [81] 方军良,陆文雄,徐彩宣. 粉煤灰的活性激发技术及机理研究进展[J].上海大学学报(自然科学版),2002,8(3):255-260.
 FANG Junliang, LU Wenxiong, XU Caixuan. Progress in activiting techniques and mechanism studies of fly ash [J]. Journal of Shanghai University (Natural Science Edition),2002,
- [82] 王奕仁,王栋民,翟梦怡,等.聚合铝对锂渣-水泥复合胶凝 材料水化硬化特性的影响[J].矿业科学学报,2019,4(1): 86-94.

8(3): 255-260.

WANG Yiren, WANG Dongmin, ZHAI Mengyi, et al. Effect of polymeric aluminum on hydration hardening characteristics of lithium slag-cement composite cementitious materials [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2019, 4(1): 86-94.

[83] 刘娟红,许鹏玉,周昱程,等.改性煤气化渣用于矿山充填的试验研究[J].硅酸盐通报,2020,39(8):2528-2535.
 LIU Juanhong, XU Pengyu, ZHOU Yucheng, et al. Experimental study on modified coal gasification slag used for mine filling[J].

Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39 (8): 2528-2535.

- [84] LI Z Z, ZHANG Y Y, ZHAO H Y, 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.
- [85] LUO Feng, JIANG Yinshan, WEI Cundi. Potential of decarbonized coal gasification residues as the mineral admixture of cement-based material[J]. Construction and Building Materials, 2021, 269: 121259.
- [85] LUO F, JIANG Y S, WEI C D. Potential of decarbonized coal gasification residues as the mineral admixture of cement – based material[J]. Construction and Building Materials, 2021, 269: 121259.
- [86] 李彦君, 阎蕊珍, 王建成, 等. 利用脱碳气化渣制备水泥基 复合材料[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(2): 160-168.
 LI Yanjun, YAN Ruizhen, WANG Jiancheng, et al. Preparation of cement-based composite materials by using decarbonized coal gasification slag[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(2): 160-168.
- [87] LI K J. Effect of municipal sludge on the performance of coal gasification slag - based ceramsite [J]. Ceramics - Silikaty, 2021: 176-186.
- [88] 刘琪.利用煤气化炉渣制备中空陶粒的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2021.
- [89] 刘琪,尹洪峰,汤云,等.利用煤气化炉渣制备中空陶粒及 其发泡机理研究[J].煤炭转化,2020,43(4):89-96.
 LIU Qi, YIN Hongfeng, TANG Yun, et al. Preparation of ceramsite using coal gasification slag and its foaming mechanism[J].
 Coal Conversion, 2020, 43(4): 89-96.
- [90] 张凯,刘舒豪,张日新,等.免烧法煤气化粗渣制备陶粒工 艺及其性能研究[J].煤炭科学技术,2018,46(10): 222-227.
 ZHANG Kai, LIU Shuhao, ZHANG Rixin, et al. Research on

preparation of non-sintered ceramsite from gasification cinder and its performance [J]. Coal Science and Technology, 2018, 46 (10): 222–227.

- [91] JIA J L, HU L, ZHENG J X, et al. Environmental toxicity analysis and reduction of ceramsite synthesis from industrial coal gasification coarse cinder waste [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2017, 26(1): 147–153.
- [92] CHEN Luming, CHOU Meiin M, CHOU Shengfu J, et al. Producing fired bricks using coal slag from a gasification plant in Indiana [R]. USA: World of Coal Ash (WOCA) Conference, 2009.
- [93] 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.
- [94] 云正. 利用铁矿尾矿制备轻质保温墙体材料的研究[D]. 西安建筑科技大学, 2015.

- [95] 冯银平.利用气化炉渣制备轻质隔热墙体材料的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2015.
- [96] 赵炜,赵举,魏占民,等. 气化渣改良风沙土对土壤水分物 理性质的影响[J].水土保持研究,2022,29(2):64-69. ZHAO Wei, ZHAO Ju, WEI Zhanmin, et al. Effect of aeolian sandy soil improved by gasification slag on soil water physical properties[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2022, 29(2):64-69.
- [97] ZHANG Kai, LI Xiaonan, CHANG Bo, et al. Use of coal gasification coarse slag to amend the soil water, nutrient and salt of waste dump in the northwest arid region: Feasibility and potential
 [J]. Environment, Development and Sustainability, 2024. https://doi.org/10.1007/s10668-023-04321-7.
- [98] 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.

YIN Chunyan, ZHAO Ju, LIU Hu, et al. Effects of coal water slurry gasification slag on soil improvement and Jerusalem artichoke growth in Mu Us sandy land [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2021, 52(6): 1411–1417.

- [99] ZHANG R M, LI Y Z, ZHANG K, et al. Improvement and remediation of degraded soil based on solid waste[M]//Advances in transdisciplinary engineering. Holland: IOS Press, 2023.
- ZHANG R M, LI X N, ZHANG K, et al. Research on the application of coal gasification slag in soil improvement [J].
 Processes, 2022, 10(12): 2690.
- [101] 李强,孙利鹏,亢福仁,等.煤气化渣-沙土复配对毛乌素 沙地苜蓿生长及重金属迁移的影响[C]//中国环境科学学 会 2019 年科学技术年会:环境工程技术创新与应用分论坛 论文集(四).西安:[s.n.],2019:590-595.
- [102] 赵炜.水煤浆气化渣对风沙土改良效果与作物生长响应研 究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2022.
- [103] YIN C Y, ZHAO J, LIU X Y, et al. Effect of coal water slurry gasification slag on soil water physical characteristics and properties in saline-alkali soil improvement[J]. Journal of Sensors, 2022, 2022: 1114343.
- [104] ZHANG K, SONG S, ZHAO J G, et al. Land reclamation using typical coal gasification slag in Xinjiang: A full-cycle environmental risk study[J]. Minerals, 2023, 13(10): 1263.
- [105] 相玉琳, 焦玉荣, 王立鹏. 可溶性有机质改性气化渣对黑沙 蒿生长及重金属迁移转化的影响[J]. 榆林学院学报, 2019, 29(6): 1-3.
 XIANG Yulin, JIAO Yurong, WANG Lipeng. Effects of coal gasification slag modified by dissolved organic matter on the growth of artemisia ordosica and transfer of heavy metals[J]. Journal of Yulin University, 2019, 29(6): 1-3.
 [106] 李宇, 王建敏, 张弦, 等. 高附加值煤气化渣基材料开发研
- [106] 李宇,王建敏,张弦,等. 高附加值煤气化渣基材料开发研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(23):94-105.
 LI Yu, WANG Jianmin, ZHANG Xian, et al. Research progress on the development of High value added materials by using coal gasification slag[J]. Materials Reports, 2023, 37 (23):94-105.
- [107] 杨保国. 气化粗渣改性及净化水中磷酸盐的机理研究[D].

武汉:中国地质大学,2024.

- [108] ZHANG J Y, ZUO J, JIANG Y S, et al. Kinetic analysis on the mesoporous formation of coal gasification slag by acid leaching and its thermal stability [J]. Solid State Sciences, 2020, 100: 106084.
- [109] 刘转年,全海山,舒瑞,等.煤气发生炉炉渣改性和吸附性 能[J].环境工程学报,2013,7(3):1139-1144.
 LIU Zhuannian, QUAN Haishan, SHU Rui, et al. Modification and adsorption property of gas furnace slag[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013,7(3):1139-1144.
- [110] LIU L J, JI W X, LI K N, et al. Solid phase ZSM-5 synthesis from coal gasification coarse slag[J]. Silicon, 2022, 14(14): 8855-8868.
- [111] 刘莉娟. 以煤气化废渣为原料资源化制备多级孔 ZSM-5 分 子筛的研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2023.
- [112] JI W X, ZHANG S Y, ZHAO P D, 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.
- [113] 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, 2023.
- [114] YANG B G, LI Y L, HAN F L, et al. Novel composite in situ obtained from coal gasification coarse slag and its mechanism of removing phosphate[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(3): 104512.
- [115] YANG B G, HAN F L, XIE Z M, et al. Study on adsorption of phosphate from aqueous solution by zirconium modified coal gasification coarse slag [J]. RSC Advances, 2022, 12 (27): 17147-17157.
- [116] YANG B G, HAN F L, LI Y L, et al. Phosphate removal mechanism of a novel magnesium slag – modified coal gasification coarse slag adsorbent [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 30 (21): 60607-60617.
- [117] 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.
- [118] HANB B, ZHU J Q, LIU R, et al. Wet activation and electrochemical performance of the residual carbon from coal gasification fine slag[J]. Ionics, 2024, 30(2): 737-747.
- [119] MIAO Z K, GUO Z K, QIU G F, et al. Synthesis of activated carbon from high-ash coal gasification fine slag and their application to CO₂ capture [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2021, 50: 101585.
- [120] TIAN X D, CHEN Z C, HOU J, et al. Sustainable utilization method of using coal gasification fine ash to prepare activated carbon for supercapacitor [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 363: 132524.
- [121] ZHANG Y X, WANG R M, QIU G F, et al. Synthesis of porous material from coal gasification fine slag residual carbon and

its application in removal of methylene blue [J]. Molecules, 2021, $26(20)\,;\,6116.$

- [122] 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.
- [123] 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.
- [124] TANG Y, YIN H F, REN Y, et al. Preparation of sialon powder from coal gasification slag[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2010, 25(6): 1044-1046.
- [125] YIN H F, TANG Y. Preparation of Ca-α-sialon-SiC multiphase ceramics from gasification slag[J]. Materials Science Forum, 2011, 695: 328-331.
- [126] 李方文,吴建锋,徐晓虹,等.应用多孔陶瓷滤料治理环境 污染[J].中国安全科学学报,2006,16(7):112-117.
 LI Fangwen, WU Jianfeng, XU Xiaohong, et al. Disposal of environmental pollution by porous ceramic filtration media [J].
 China Safety Science Journal (CSSJ), 2006, 16(7): 112-117.
- [127] 日本工业调查会编辑部.最新精细陶瓷技术[M].陈俊彦译. 北京:中国建筑工业出版社,1988.
- [128] 韦亚南,杨修春,孙海阔. 有序多孔材料的研究进展[J]. 材料导报,2006,20(S2):10-13.
 WEI Yanan, YANG Xiuchun, SUN Haikuo. Recent progress on ordered porous materials [J]. Materials Reports, 2006, 20 (S2):10-13.
- [129] 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,2016.
- [130] 李梦杰,李鹏,范桂侠.煤气化渣的高值化利用研究进展
 [J].煤化工,2023,51(1):47-53.
 LI Mengjie, LI Peng, FAN Guixia. Research progress on high value utilization of coal gasification slag[J]. Coal Chemical Industry, 2023, 51(1):47-53.
- [131] XU Liya, ONG Kaiming, GUO Feiqiang, et al. Synthesis of zeolite - based porous catalysts from coal gasification fine slag sream reforming of toluene[J]. Energy, 2023, 274: 127294.
- [132] 韩芳.煤气化渣负载金属氧化物脱除焦炉烟气中的 NO_x [D].太原:太原理工大学, 2019.
- [133] GUO Q H, LI H, WANG S M, et al. Experimental study on preparation of oxygen reduction catalyst from coal gasification residual carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 137256.
- [134] WANG Y L, HAN X N, CUI S P, et al. Study on the mechanism of iron-rich coal gasification slag on NO conversion in high temperature flue gas of cement kiln [J]. Fuel, 2023, 332: 126254.
- [135] WU Shiyong, HUANG Sheng, WU Youqing, et al. Characteristics and catalytic actions of inorganic constituents from entrained-flow coal gasification slag[J]. Journal of Energy Institute, 2015, 88: 93-103.

张可伟等:煤气化粗渣特性分析及利用技术研究进展

- [136] 孙俊民, 王秉军, 张占军. 高铝粉煤灰资源化利用与循环经济[J]. 轻金属, 2012(10): 1-5.
 SUN Junmin, WANG Bingjun, ZHANG Zhanjun. Resource utilization of high aluminum fly ash and circular economy [J].
 Light Metals, 2012(10): 1-5.
- [137] 王永伟,王志青,张林仙,等.高铝煤气化残渣提取氧化铝的实验研究[J].化学工程,2016,44(5):65-69.
 WANG Yongwei, WANG Zhiqing, ZHANG Linxian, et al. Experimental study on extraction of alumina from gasification residue of high-aluminium coal [J]. Chemical Engineering, 2016,44(5):65-69.
- [138] 杜凯峰, 汪兴兴, 倪红军, 等. 以含铝资源制备聚合氯化铝及其工艺研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(8):48-51, 53.

DU Kaifeng, WANG Xingxing, NI Hongjun, et al. Research progress in preparation of polyaluminum chloride by aluminum resources[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(8): 48-51, 53.

[139] 郑怀礼,高亚丽,蔡璐微,等.聚合氯化铝混凝剂研究与发

展状况[J]. 无机盐工业, 2015, 47(2): 1-5. ZHENG Huaili, GAO Yali, CAI Luwei, et al. Research and development status of poly aluminum chloride coagulant[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(2): 1-5.

- [140] 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.
- [141] 李艳欢,伍琴,夏举佩,等.煤气化渣除杂富铝制备聚合氯化 铝实验研究[J/OL].煤炭转化:1-17[2024-07-01]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/14.1163.TQ.20240301.1604.
 002.html.

LI Yanhuan, WU Qin, XIA Jupei, et al. Experimental study on preparation of polyaluminum chloride by removing impurity rich aluminum from coal gasification slag[J/OL]. Coal Conversion: 1 – 17 [2024 – 07 – 01]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/14. 1163.TQ.20240301.1604.002.html.