

煤气化粗渣分级及其产品性质分析

李宇¹, 侯丽华¹, 王云飞¹, 吴永丽¹, 王建敏¹, 韩文静¹, 张弦^{1,2}

(1. 鄂尔多斯应用技术学院化学工程系, 内蒙古 鄂尔多斯 017010; 2. 鄂尔多斯市碳中和研究应用有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017010)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。气化渣是煤气化过程中产生的副产物, 较难进行工业化处理。为实现对气化渣的合理有效利用, 对我国鄂尔多斯地区典型的水煤浆工艺所产的气化粗渣进行简单的筛分处理, 将其分为高、中和低碳三类碳渣。利用 XRF、元素分析仪、XRD、SEM、BET 比表面积分析仪、热重分析仪和 ICP-MS 等分析设备对三类碳渣的物理化学性质、重金属含量、碳含量、微观形貌、矿相组成和孔隙结构等进行表征分析。高、中和低碳三类碳渣具有显著的性质差异, 筛分作业能较好地实现了气化渣的初步分质, 为气化渣的利用奠定了基础。

关键词: 矿物加工工程; 煤气化渣; 筛分; 物理化学性质; 孔结构组成

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.007

中图分类号: TD94 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 05-0046-06

引用格式: 李宇, 侯丽华, 王云飞, 等. 煤气化粗渣分级及其产品性质分析[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 46-51.

LI Yu, HOU Lihua, WANG Yunfei, et al. Classification and properties of coal gasification coarse slags[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 46-51.

煤气化渣是煤气化反应过程中产生的副产物, 是煤中无机矿物质和残留的碳质颗粒的集合体^[1]。气化渣与煤矸石及粉煤灰在性质和组成上相似, 属于煤基固体废物^[2-4]。气化渣的大量堆积, 对大气、水体和土壤等周围环境造成污染^[5-6]。因此, 对气化渣特性进行系统研究分析, 根据其特性进行合理开发利用, 具有重要意义^[7]。

吕飞勇等^[8]对气化渣中的磁性灰粒进行了研究, 分析了不同粒级粗渣和细灰中磁性灰粒的分布情况, 阐释了气化过程中磁铁矿的形成迁移机制, 为气化渣的磁选分质利用和源头减量提供了基础数据支撑。吴阳等^[9]以宁东煤 Texaco 气化炉和 GSP 气化炉产生的灰渣为研究对象, 对比了两种气化装置产生的粗渣和细渣在表面形态和碳含量等方面的特性。王文钰等^[10]着重对宁夏和大同等煤化工基地 Texaco 炉、航天炉和 shell 炉三种炉

型所产气化细渣的燃烧脱碳特性进行了分析, 结果表明, 就目前常规的燃烧脱碳技术无法实现气流化床煤气化细灰的高效脱碳。

气化渣分为粗渣和细渣, 粗渣占比 70% 左右, 气化渣的特性与煤种和生产工艺条件密切相关^[11]。本文以中国鄂尔多斯某大型煤化工企业水煤浆气化工艺所产气化粗渣为研究对象, 通过粒度分级初步实现气化粗渣中碳灰的分离富集, 并对分级后产品的矿相组成、吸附性能、热解行为和重金属含量等特性进行分析, 为气化渣的规模化分级改质利用奠定基础。

1 实验

1.1 原料

实验所用煤气化渣为粗渣, 由多喷嘴对置式水煤浆气化工艺生成。原料基本物性见表 1。

收稿日期: 2022-10-27

基金项目: 鄂尔多斯应用技术学院校级科研项目 (KYYB2019011)

作者简介: 李宇 (1988-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为煤基固废综合利用。

通信作者: 张弦 (1983-), 男, 博士, 教授, 研究方向为煤基固废综合利用。

1.2 筛分处理

粗渣原料筛分前在 120 °C 充分干燥 24 h，依次过 1.7、0.85、0.55、0.425、0.30、0.25、0.20、

0.18、0.15、0.106、0.074 和 0.055 mm 筛，所得样品标记为 (QHCZ-X, X=01, 02, 03, …12, 13)，详情见表 2。

表 1 原料粗渣基本物性/%

Table 1 Basic physical properties of raw material coarse slags

C	H	N	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量	含水量
19.89	0.14	0.31	0.31	48.83	17.88	12.54	12.6	1.22	2.21	0.82	1.6	1.61	0.15	24.67	20.50

表 2 样品标记/mm

Table 2 Sample marking

-0.055	-0.074+0.055	-0.106+0.0740	-0.15+0.106	-0.18+0.15	-0.2+0.18	-0.25+0.2	-0.30+0.25	-0.425+0.30	-0.55+0.425	-0.85+0.55	-1.7+0.85	+1.7
QHCZ-13	QHCZ-12	QHCZ-11	QHCZ-10	QHCZ-9	QHCZ-8	QHCZ-7	QHCZ-6	QHCZ-5	QHCZ-4	QHCZ-3	QHCZ-2	QHCZ-1

1.3 分析测试方法

无机化学成分分析：采用 S8 TIGER X 射线荧光光谱仪 (XRF) 定量分析煤气化渣无机化学成分。测试前，按照国家标准 GB/T 212 中的缓慢灰化法将入炉煤及灰渣进行灰化。

物相分析 (XRD)：采用 PAN alytical X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪进行测试，操作电压 40 kV，操作电流 40 mA，Cu 靶 K α 辐射 ($\lambda=0.15418$ nm)。

热分析：采用 STA-8000C 型热重分析仪，升温速率为 20 K/min，温度范围为室温~1 000 °C，N₂ 流量为 20 mL/min。

元素分析：重金属元素分析采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测试，C、H、N 和 S 采用 PE2400 元素分析仪测定，形貌采用 PhenomTM 型场发射扫描电子显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 原料粗渣分级

从表 1 分析结果看出，粗渣原料组成主要为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 和有机碳。图 1 为原料粗渣各粒级产率。图 2 为粗渣原料筛分后，各粒级 C、H、N、S 元素和烧失量分析结果。原料粗渣各粒级具有明显的性质差异。其中+0.85 mm 粒级碳含量与烧失量较低，含碳量均不超过 5%，-0.85+0.15 mm 粒级碳含量和烧失量较高，含碳量均在 30%~50% 之间，-0.15 mm 粒级碳含量和烧失量次之，含碳量维持在 10%~20%，与原料粗渣相近。由于激冷的成渣条件使得形成的煤气化粗渣有较宽的颗粒粒径分布范围，且原料粗渣碳含量分布具有显著的规律，因此可以将原料粗渣通

过简单的筛分 (分别过 0.85 mm 和 0.15 mm 筛) 将其分为高碳渣 (-0.85+0.15 mm)、中碳渣 (-0.15 mm) 和低碳渣 (+0.85 mm)，以作为气化渣分级利用的基础。另外除 C 含量 (图 3) 在各粒级中有明显的规律分布外，各粒级中 H 元素 (图 4) 和 N 元素 (图 5) 几乎与 C 元素的分布规律保持一致性，而 S 元素 (图 6) 基本富集在粒径较小的气化渣颗粒中 (中碳渣)。筛分后得到高、中、低三类碳渣元素含量及产率见表 3。

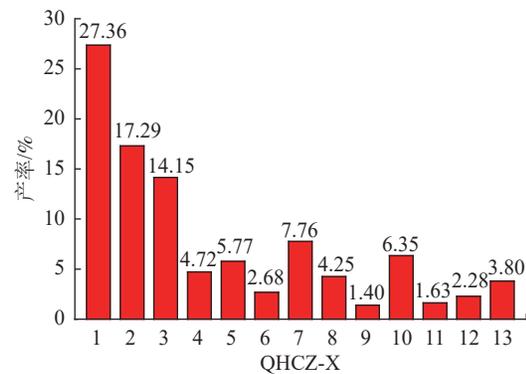


图 1 原料粗渣各粒级产率

Fig.1 Yield of each particle class of coarse slags

2.2 物相及形貌分析

图 7 为低、中和高三类碳渣的 XRD。低碳渣在 2 θ 角为 20~30° 之间出现明显的馒头峰，说明有大量的非晶相存在，几乎不含晶相。煤中无机矿物质的固有晶型在经过剧烈的高温氧化、熔融和急冷凝聚为较大粒径的玻璃体物质。结合表 1 和表 3 数据，非晶相主要为铝硅酸盐玻璃体，夹杂铁、钙、镁和钠等。而中碳渣和高碳渣中存在大量非晶相的同时也存在一定的晶相。非晶相主要由铝硅酸盐玻璃体和无定形碳构成，晶相为石英和方解石，其中高碳渣中含较多石英相。从煤

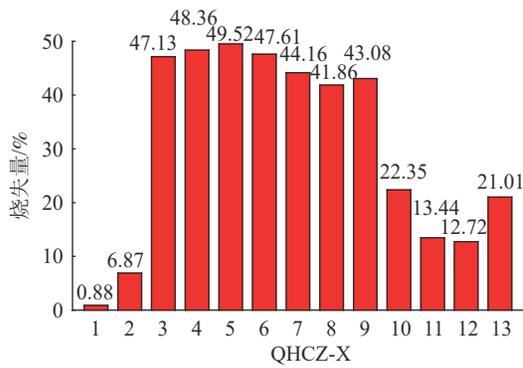


图 2 原料粗渣各粒级烧失量

Fig.2 Loss of each particle class of coarse slags

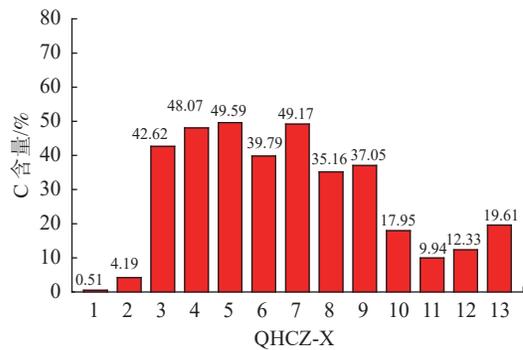


图 3 原料粗渣各粒级 C 含量

Fig.3 C content of each particle class of coarse slags

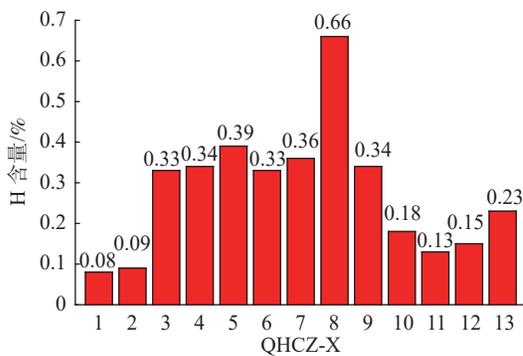


图 4 原料粗渣各粒级 H 含量

Fig.4 H content of each particle class of coarse slags

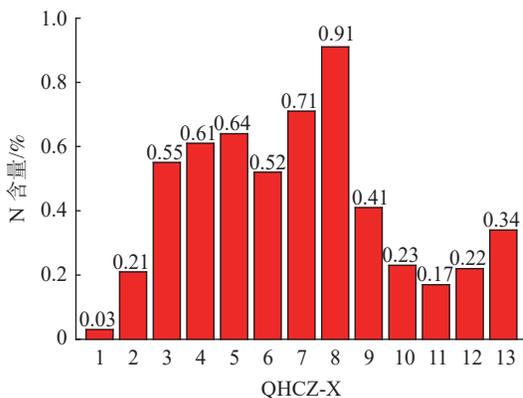


图 5 原料粗渣各粒级 N 含量

Fig.5 N content of each particle class of coarse slags

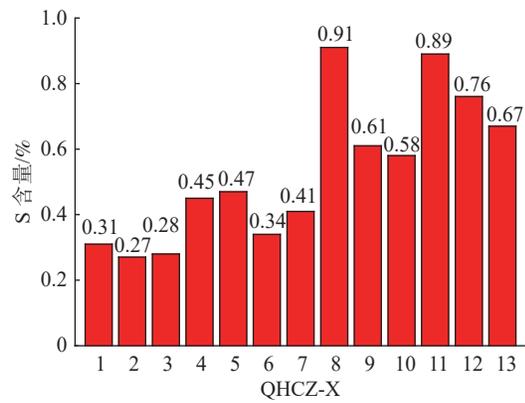


图 6 原料粗渣各粒级 S 含量

Fig.6 S content of each particle class of coarse slags

表 3 三类碳渣元素含量及产率

Table 3 Element content and yield of three types of carbon slags

	元素含量/%				烧失量/%	产率/%
	C	H	S	N		
高碳渣	44.33	0.38	0.43	0.63	46.39	40.73
中碳渣	16.58	0.19	0.67	0.25	19.45	14.62
低碳渣	1.94	0.09	0.29	0.10	3.20	44.65

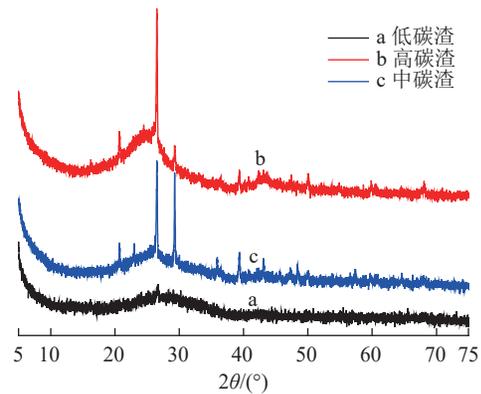


图 7 三类碳渣的 XRD

Fig.7 XRD of three kinds of carbon slags

气化反应过程分析，一方面由于炉内气化反应条件限制，石英在经历炉内高温高压条件后仍有部分未熔融而保持晶体结构，另一方面是熔融的石英在急冷过程中析出晶体。从高、中、低碳渣三者碳含量和 XRD 图谱对比分析可以推测，气化过程中由于受停留时间、流率分布以及热量传递和分布等因素影响，导致其炉内局部反应不充分，最终表现为炉内部分无机矿物未融和部分原料经气化后仍含有较高的碳含量。

图 8 为低碳渣、高碳渣和中碳渣 SEM 图像。从形貌上看，气化粗渣总体上存在致密光滑的球形颗粒 (a)、致密平滑的不规则块状及片状颗粒

(b) 和多孔的不规则絮状颗粒 (c) 三种结构。结合相关文献^[12]中 SEM-EDS 分析结果，致密平滑的不规则块状及片状颗粒和致密光滑的球形颗粒主要以 O、Si、Al、Ca 和 Fe 等元素为主，并含有少量碳。多孔的不规则絮状颗粒主要以碳元素为主。低碳渣中主要存在致密平滑的不规则块状及片状颗粒结构，结合 XRD 谱图和以上结果，这种结构为无定形的铝硅酸盐，Ca、Fe、Mg、Na 和 C 等元素掺杂或被包裹其中。高碳渣主要以多孔的不规则絮状颗粒为主，并夹杂着一定量的致密平

滑的不规则块状和片状颗粒结构。中碳渣中同时含有不等量的上述两种结构，并且还明显独立存在一定数目的致密光滑的球形颗粒结构。上述分析也与高、中和低碳渣中碳含量分析结果保持了一致性。基于气化渣中几种颗粒相互混杂、附着和包裹的特点，通过简单的筛分，就能较好地实现气化渣的分质，为气化渣的分级利用奠定了基础。但要进一步脱除其碳质组分和金属元素，必须选用合适的物理化学方法，破坏玻璃体包裹层，进而提高分质效果。

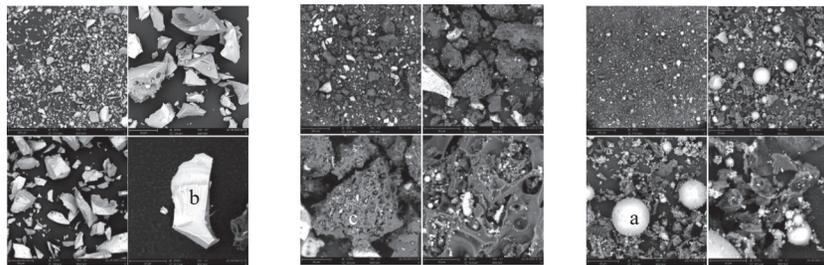


图8 低碳渣（左）、高碳渣（中）和中碳渣（右）的 SEM
Fig.8 SEM of low, high and medium carbon slags

2.3 热分析

三类碳渣的 TG/DTG 曲线见图 9。低碳渣最大失重速率发生在 600 °C 附近，850 °C 时保持恒重，失重率为 2.56%。高碳渣和中碳渣最大失重速率发生在 690 °C，中碳渣在 850 °C 时也保持恒重，而高碳渣在此温度条件下仍然有较大的失重量。中碳渣和高碳渣在 850 °C 失重率分别为 7.96% 和 16.45%。结合高、中和低碳渣原有残碳量（44.393%、16.008% 和 1.935%）分析，低碳渣的失重主要由其中的无机矿物组分间的相互反应转化引起。中碳渣和高碳渣失重主要由其中少部分碳质组分热解引起，大部分残渣颗粒在

600~850 °C 间较难热解，这与碳质组分在气化渣中的存在形态有关。

2.4 吸附性能

图 10 为高碳渣和中碳渣的吸附-脱附曲线，两者均呈现 IV (a) 型等温线特征，属于介孔材料，且吸附-脱附曲线均在相对压力为 0.40~0.50 处发生分离，出现了迟滞环现象。从滞后环的形状上看，按照 IUPAC2015 的分类标准，高碳渣在较低压力下由于微孔的填充吸附，出现了较明显的吸附量，其吸附等温线的滞后环属于 H4 型，含有狭窄的裂隙孔或者层状结构。中碳渣的滞后环属于 H3 型，主要对应于层状结构聚集体或者产生狭缝的介孔。

表 4 给出了气化渣中三类渣 BET 比表面积等数据信息，可以看出其数值大小与含碳量呈现很好的一致性。高碳渣具有较大的比表面积、中碳渣次之，低碳渣很小。可见高碳渣有较发达的孔隙结构，结合 Wagner 等的分析，高碳渣存在较多的多孔或层状碳结构^[9]，若对高碳渣作进一步分选，有直接用作吸附材料的潜力。

2.5 重金属元素分析

相比原料渣，Pb、As 和 Zn 在高碳渣和中碳渣中相对富集，Co、Cu、Ni 和 V 在中碳渣和低碳

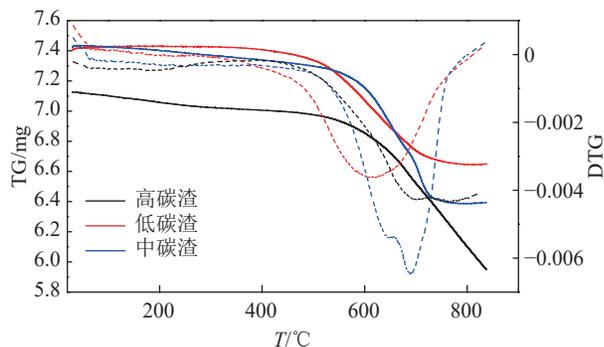


图9 三类碳渣的 TG/DTG
Fig.9 TG / DTG curves of three types of carbon slags

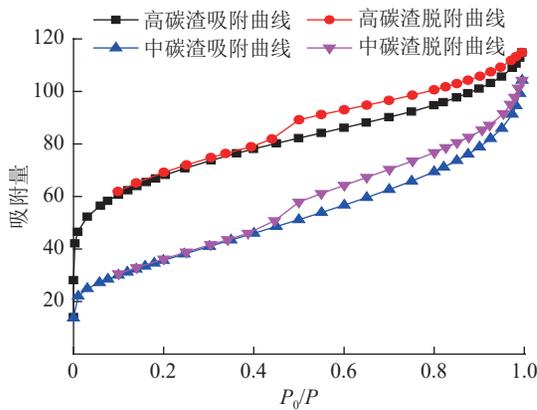


图 10 高碳渣和中碳渣的吸附-脱附曲线

Fig.10 Adsorption-desorption curves of high and medium carbon slags

表 4 BET 比表面积与比孔容积

吸附剂	BET比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm
高碳渣	234.118 8	0.177 677	4.290 5
中碳渣	129.275 4	0.160 892	5.442 9
低碳渣	0.283 2	0.000 171	6.447 3

渣中相对富集，而 Cr 主要集中在低碳渣中（表 5）。比照 GB 15618—2018《土壤质量标准农用地土壤污染风险管控标准》，粗渣原料中，Hg 元素含量高于 pH 值<6.5 时的农用地（其他）土壤污染风险筛选值，同时也超过 pH 值<5.5 时的农用地（其他）土壤污染风险管控值，Cr 元素含量高于不同 pH 值的农用地（其他）土壤污染风险筛选值。高碳渣原料中，仅 Hg 元素含量高于 pH 值<5.5 时的农用地（其他）土壤污染风险筛选值。中碳渣中，Hg 元素含量高于不同 pH 值的农用地（其他）土壤污染风险筛选值，也高于 pH 值<6.5 值时的农用地（其他）土壤污染风险管控值，As 高于 pH 值>7.5 的农用地（其他）土壤污染风险筛选值。低碳渣中，Cr 和 Hg 均高于不同 pH 值的农用地（其他）土壤污染风险筛选值，同时 Hg 也高于 pH 值<6.5 时的农用地（其他）土壤污染风险管控制选值。综上，结合气化渣整体组成分析，如将其用作土壤改良剂考虑，相比气化粗渣原料和低碳渣，高碳渣和中碳渣更适合，高碳渣在 pH 值>5.5 时的农用地（其他）土壤生态环境污染风险较低，可忽略。中碳渣在 pH 值>6.5 的农用地（其他）土壤生态环境存在一定的污染风险，原则上应采取安全利用措施，并且在利用过程中，重点关注 Hg 含量的超标问题。

表 5 粗渣原料及三类碳渣重金属元素含量/(mg/kg)
Table 5 Content of heavy metals in raw materials of coarse slags and three types of carbon slags

元素	粗渣原料	高碳渣	中碳渣	低碳渣
Pb	11.7	22.0	32.7	6.2
Cd	0.3	0.2	0.3	0.2
Cr	327.8	127.3	104.6	513.7
Hg	2.2	1.7	3.7	3.8
As	18.0	24.9	27.0	8.8
Co	35.0	22.5	46.6	44.0
Cu	33.6	22.3	46.0	41.0
Ni	32.3	24.0	51.5	33.4
Sb	0.5	0.3	0.8	0.4
Tl	2.4	3.1	2.2	2.4
V	61.4	39.1	69.6	80.0
Zn	33.0	57.0	81.3	23.2

3 结 论

(1) 水煤浆气化工工艺所产气化粗渣的 C、H 和 N 含量随着其粒径的变化，呈现明显的规律性，可以通过筛分处理将其初步分级为高碳渣（-20+0.15 mm）和中碳渣（-0.15 mm）、低碳渣（+0.85 mm），其含碳量分别为 44.331%、16.582% 和 1.935%，产率为 40.73%、14.62% 和 44.65%。

(2) 高、中和低三类碳渣的性质有明显的差异。高碳渣以多孔的不规则絮状颗粒为主，并夹杂着一定量的致密平滑的不规则块状和片状颗粒结构，孔隙结构较发达、具有较高的比表面积、且在 pH 值>5.5 时的农用地（其他）土壤生态环境污染风险较低。中碳渣存在致密光滑的球形颗粒、致密平滑的不规则块状和片状颗粒和多孔的不规则絮状颗粒三种结构，在 pH 值>6.5 的农用地（其他）土壤生态环境存在一定的污染风险。低碳渣几乎不存在晶相，主要含有致密平滑的不规则块状及片状颗粒结构，比表面积小，且 Cr 和 Hg 含量均高于不同 pH 值的农用地（其他）土壤污染风险筛选值。

(3) 气化粗渣通过简单筛分就能较好地实现气化渣的初步分质，为气化渣的分级利用奠定了基础。基于高、中和低碳三类碳渣性质差异性，高碳渣适合于在吸附、低热值燃料以及土壤改良领域使用；中碳渣可以在 pH 值<6.5 的农用地（其他）土壤中使用，生态环境污染风险较低；低碳渣适用于开发高附加值无机非金属材料或者用作建材原料使用。

参考文献：

- [1] 刘艳丽, 李强, 陈占飞, 等. 煤气化渣特性分析、研究进展与展望[J]. 煤炭科学技术, 2021(10):1-9.
LIU Y L, LI Q, CHEN Z F, et al. Characteristics analysis, research progress and prospect of coal gasification slag[J]. Coal Science and Technology, 2021(10):1-9.
- [2] 朱龙涛, 王庆平, 王彦君, 等. 煤矸石制备地质聚合物注浆材料的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(4):129-133.
ZHU L T, WANG Q P, WANG Y J, et al. Research progress on preparation of geopolymer grouting material from coal gangue[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(4):129-133.
- [3] 聂铁苗, 夏淼, 刘攀攀, 等. 粉煤灰基矿物聚合材料研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(4):123-128.
NIE Y M, XIA M, LIU P P, et al. Research progress on fly ash based geopolymer[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(4):123-128.
- [4] 顾成, 李宇. 煤基固废综合利用研究进展[J]. 煤炭与化工, 2020, 43(9):98-101.
GU C, LI Y. Research progress in comprehensive utilization of coal based solid waste[J]. Coal and Chemical Industry, 2020, 43(9):98-101.
- [5] 周安宁, 高影, 李振. 煤气化灰渣组成结构及分选加工研究进展[J]. 西安科技大学学报, 2021, 4(41):576-584.
ZHOU A N, GAO Y, LI Z. Composition structure and separation processing of ash and slag during coal gasification[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2021, 4(41):576-584.
- [6] LIU S, CHEN X, AI W, 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.
- [7] 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]. 煤炭科学与技术, 2021, 4(49):227-236.
SONG R L, LAN T. Review on characteristics and utilization of entrained-flow coal gasification residue[J]. Coal Science and Technology, 2021, 4(49):227-236.
- [8] WAGNER N J, MATJIE R H, S LAGHUIS J H, et al. Characterization of unburned carbon present in coarse gasification ash[J]. Fuel, 2008(87): 683-691.
- [9] WU TAO, GONG MEI, ED L, et al. Characterization of residual carbon from entrained-bed coal water slurry gasifiers[J]. Fuel, 2007(86): 972-982.
- [10] 吕飞勇, 初茉, 易浩然, 等. 磁性灰粒在不同粒级气化灰渣中的分布特性[J]. 化工进展, 2022, 41(5):2372-2378.
LYU F Y, CHU M, YI H R, 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.
- [11] 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, 2017, 49(3):115-118.
WU Y, ZHAO S Y, LI B. Study on the residue features of Ningdong coal in entrained flow gasifiers[J]. Coal Engineering, 2017, 49(3):115-118.
- [12] 王文钰, 李伟, 梁晨, 等. 西北地区气流床煤气化细灰理化特性研究[J]. 洁净煤技术, 2017, 3(27):94-99.
WANG W Y, LI W, LIANG C, et al. Research on physicochemical characteristics of fine slag from gasification in Northwest China[J]. Clean Coal Technology, 2017, 3(27):94-99.

Classification and Properties of Coal Gasification Coarse Slags

LI Yu¹, HOU Lihua¹, WANG Yunfei¹, WU Yongli¹, WANG Jianmin¹, HAN Wenjing¹, ZHANG Xian^{1,2}
(1. Ordos Institute of Technology Department of Chemical Engineering, Ordos 017010, Inner Mongolia, China; 2. Ordos Carbon Neutral Research and Application Co., Ordos 017010, Inner Mongolia, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. The gasification slag is a by-product produced in the process of coal gasification, which is difficult to be industrialized. In order to realize the rational and effective utilization of gasification slags, the gasification coarse slags produced by the typical coal water slurry process in Ordos area of China are simply separated into high, medium and low carbon slags by screening. The physicochemical properties, heavy metal content, carbon content, micro morphology, mineral phase composition and pore structure of the three types of carbon slags were characterized and analyzed by XRF, element analyzer, XRD, SEM, BET specific surface area analyzer, thermogravimetric analyzer and ICP-MS. The high, medium and low carbon slags have significant differences in characteristics. The screening can better realize the preliminary quality separation of gasified slags, which lays a foundation for the classified utilization of gasified slags.

Keywords: Mineral processing engineering; Coal gasification slags; Screening; Physicochemical properties; Pore structure composition