

煤气化渣利用技术研究现状及应用趋势分析

甘成成 武建军

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油分公司气化一厂 宁夏 银川 750411

摘要:近年来,煤气化技术在我国得到广泛应用,煤气化渣用量不断增加,填埋、预理填埋等方式持续处置,不仅增加了经济压力,而且对环境有影响,煤气化渣需要得到有效控制。在此基础上,首先确定煤气化渣处理技术的特点,然后研究煤气化渣处理技术的应用现状,最后分析煤气化渣处理技术的未来使用趋势,为推进煤气化渣处理打下良好的基础。提高今后煤气化渣处理的技术水平。

关键词:煤气化;利用;废渣

引言

我国多煤少油气,煤炭长期成为主要能源。煤油生产技术作为煤炭洁净利用的重要手段得到了广泛关注和发 展,但该技术也是废渣的重要来源。据统计,100万吨煤制油中间体每年产生炉渣90万吨以上,主要为煤气化炉渣和底灰,分别约占炉渣总产量的95%和5%。因此,研究煤气化渣资源化减量化利用技术是实施煤气化和中间油生产企业降低煤气化渣处理成本,获得经济效益和环境效益的关键。

1 煤气化渣的特点

煤气化是指煤在气化炉中在高压高温条件下与气化剂发生反应,使煤中的有机物转化为气态燃料的过程。煤气化渣是上述过程中产生的无机矿物和煤颗粒,包括粗渣和细渣,粒度为14-4目和200目以下,粗渣含量为5%~30%。细底灰含碳量30%~50%,产量20%。不同煤气化工艺产生的气化渣也不同:如固定式气化炉工艺,以块煤和烟道焦为主要原料,气化剂流动方向相反。气化剂从底部进入,炭块从顶部进入,气化渣从底部排出。这样气化反应更彻底,热效率和气化效率更高。在循环流化床气体发生器中,炭块的粒径为3-5mm,上述炭块在气化剂作用下呈连续悬浮状态。气化渣的成分和性质与原煤种类和装料方式密切相关:气化渣表面有一定光泽,以黑色为主,粗渣主要来自发生器底部。该比例为60%至80%。细渣主要集中在除尘单元,粒径小于50 μm 。主要呈粉状,湿度大。用量为20.5%~40%。可燃物分布分析表明,气化渣中可燃物分布较杂乱,煤颗粒表面孔隙结构较发达。根据气化渣的化学性质,气化渣的主要成分是二氧化硅,还含有氧化钙、氧化镁等物质。不同地区、不同产区的煤炭产生的最终气化渣成分较为相似,细渣含碳量较高^[1]。

2 煤气化渣利用技术的应用现状

2.1 用作建材原料

气化粗渣可用作建筑材料,因为它在成分和性能上与水泥和混凝土等建筑材料相似。将含气化渣的水泥原料与不含气化渣的水泥原料进行对比发现,从配料成本、节煤量和单位煤耗煤量来看,使用气化渣后的节煤效果明显。熟料100%,约10 $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$ 。随着原煤价格的不断上涨,利用气化渣的经济优势越来越明显——一项长期的环保政策。为扩大矿渣在混凝土中的应用,通过分析矿渣溶液的微观结构、元素、矿物质和强度,对气化粗渣与水泥或石灰的综合性能进行了详细研究。结果表明,粗、细矿渣的结构和性能存在显著差异:矿渣中残留的碳抑制了矿渣与水泥或石灰之间的胶结反应,而矿渣中的活性矿物显著增强了矿渣与水泥或石灰之间的胶结反应炉渣。矿渣和水泥或石灰。水泥。水泥或石灰。由于气化渣的成分与粉煤灰相似,燃烧后残留在其中的碳形成许多孔隙,可有效降低材料的密度和导热系数。以气化炉渣为原料,加入粘土,经挤压生产出符合要求的轻质保温墙体材料。利用煤气化渣的高破碎值和高吸水性,通过改变水泥用量和粉煤灰含量,将其作为铺路的基材。

2.2 气化渣在土壤改良中的应用

由于气化渣经激冷处理后形成的具有孔隙结构均匀、比表面积大等特点,且含有大量的有机碳和微量元素,使其成为一种潜在的土壤改良材料。比如,研究表明,将气化渣用做堆肥的助剂,能够有效地提高堆肥的高温时间,从而实现对堆肥的全面无害化。②降低了氨氮的挥发性,提高了氨氮的保持作用;③降低VOCs的释放,提高堆肥的生态效益;④促进菌种萌发,减少菌种毒素,促进菌种的腐烂。在研究6中,煤气化渣对农用废物堆肥过程中抗生素抗性基因的作用进行了探讨,并设定了对照组CK(猪粪+秸秆)、煤气化渣占减少组L

(猪粪+秸秆+5% CGS)和煤气化渣占增加组 H (猪粪+秸秆+10% CGS)3个处理。在这些处理中,加入气化渣能够加快堆肥体系的启动,使堆肥的温度变得更高,同时还能够使 pH值下降,从而加快有机质的降解,从而提升堆肥的效率。尤其是在加入10%的气化渣之后,在堆肥完成之后,所有处理中,C、N元素质量比小于20,GI指数(种子萌发指数)都超过80%,达到了完全腐熟的目标。此外,气化渣的加入还能够加快有害物质的降解,降低堆肥产品的毒性,从而增强其腐熟程度^[2]。

2.3 煤气化渣残碳利用

由于煤的高残余碳、低热值和高水分,造成了煤的直接混燃率低,混燃时需要增设附属装置,提高了操作费用。鉴于此,国内外众多学者开展了残炭特性、残炭提质和残炭回收利用等方面的研究。

2.3.1 煤气化渣的残炭特性

因此,弄清煤中残余炭的特性是实现残余炭资源化的关键。本项目针对褐煤灰熔点下的煤焦微粒的汽化特性进行了深入的分析,并指出由于煤焦微粒上有一层灰烬或炉渣,使得CO无法进入焦炭微粒,使其内部含有大量的残余碳。本文对煤气炉煤气炉渣中残留炭进行了分析,并对其进行了分析。研究发现,与细渣中的碳比较,其孔体积小,碳晶体结构杂乱,活性位点多,汽化活性高。本文对煤粉气化渣中残留炭的反应性进行了分析。研究发现,由于粗渣炭中所含的具有催化剂功能的金属比细渣炭中所含的更多,而且炭的石墨化度也比细渣炭中的要小,因此,粗渣炭的气化性能比细渣炭更好。

2.3.2 煤气化渣残碳提质

煤气化渣的资源化以残余炭和无机盐为主,两者之间存在着互相限制,因此,对炭灰分进行有效的分离是煤气化渣大规模消纳和高值化的关键。通过对气化渣的碳灰的研究,研究了气化细渣的灰分的粒度、粒度及粒度分布,并通过悬浮式和悬浮式两种方法进行了分离试验,结果表明:气化细渣的灰分含量从50.71%降低到25.00%以内,其基本热值从16.59兆焦/公斤上升到26.36兆焦/千克以上。本项目拟利用分级浮选技术,对40 μ m以内的粉体进行旋流-微泡浮选,而40 μ m以上的粉体则利用混合气浮选,实现气化渣中残碳的有效分离。结果表明,在酸碱度为8.3时,反浮选分离汽化渣中的残炭比正浮选好,浮选精矿的得率为17.08%,灰分为83.62%,浮选尾矿的得率为82.92%,灰分为55.27%。利用煤油作为捕收剂,2号油作为发泡剂,利用KOH激活和一氧化碳激活两种方法制备出的浮选精碳,并将其用于混凝土搅拌。申请者前期研究采用了物理解离与筛分相结合的方式将煤

粉中的炭进行了分选,并在粗渣中的碳富集在小粒径物料中,并将其应用到了泡沫玻璃的生产中^[3-4]。

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,将燃煤炉内高含气化渣进行混烧,既可充分发挥燃煤炉内高炭含量的优势,又可实现燃煤炉内高炭含量炉渣向低炭转化,实现燃煤炉内高炭含量炉渣的综合利用。本文从气化细渣碳素回收资源化、气化细渣混烧循环流化床锅炉和将气化细渣碳素作为燃料三个方面对气化细渣碳素资源进行了研究。通过对气化渣物理化学性质和在循环流化床内进行试验,确定气化渣与煤泥按1:1的比例掺烧,使气化渣、煤泥和原煤三种不同类型的煤泥与煤泥的复合供能,从而达到气化渣中的碳素资源化的目的。

2.4 气化渣制备陶瓷材料应用

由于其组成中含有SiO₂、Al₂O₃、CaO和C等氧化物,其组成与常规的陶瓷原料组成类似,故可用来生产陶瓷。利用低温热压法从煤的灰烬中成功地合成出了一种新型的多孔陶瓷材料,该材料的孔隙尺寸达到了5.96微米,孔隙率达到49.2%,并且表现出了优良的综合性能。以煤气化粗渣为原料,通过改良的无燃烧方法生产出了一种陶瓷颗粒,实验结果显示,在优化的实验条件下,陶瓷颗粒的圆筒压缩强度达到了GB/T17431.1-2010的要求,陶瓷颗粒的各项指标都达到了环保和安全性的要求;通过对脱除过程中的有毒物质的分析,证明了脱除过程可以有效地固化煤炭粗渣中的重金属,具有很好的市场发展潜力。除了以上几种工艺之外,碳热还原渗氮工艺也是一种成本低廉,操作简单的氮化工艺。这是因为采用了IGCC工艺中的空分设备,可以为该工艺提供所需要的氮源,从而达到了节约能源的目的。

本项目拟通过对煤气化渣的碳热还原氮化过程中网络结构、物相变化及形貌变化的系统分析,揭示出煤气化渣的碳热还原氮化过程中以Ca-Si-Al-O玻璃为主,而无定型煤热解氮是以AlO₄四面体为分支的SiO₄四面体框架网络构成,可以作为玻璃组元来对待。煤气化渣氮化工艺以Ca-Si-Al-O玻璃为起始,通过玻璃的持续氮化,在炉体表层先生成O-SiAlON,再生成富氮SiAlONs,最后生成Ca- α -SiAlON,各阶段均存在显著的形貌转变。采用二次提纯的方法,得到了转化率为45%的高纯度钙- α -SiAlON。通过对煤气化炉渣中的氧化物进行碳热还原氮化,制备出一种新型的高温陶瓷材料--SiAlON。实验中使用的5种煤气化炉渣,都可以制备出Ca- α -SiAlON粉末,其生成工艺完全相同。以煤气化炉渣为原料,通过对其进行综合加工,可获得较高的综

合利用率和较低的产品残留量。然而,目前该类材料的制备工艺复杂,成本较高,制约了其产业化进程^[5-6]。

2.5 气化渣在吸附材料领域的应用

原煤在气化过程中产生的气化渣的表面具有多孔结构,被广泛应用于工业污水的治理。以汽化灰渣为例,通过对汽化灰渣用于污水治理时,发现汽化灰渣对污水中 COD和酚的脱除率分别达到41.9%和71.2%。采用酸碱-浸出法,对气化渣进行了处理,结果表明,经碱处理的气化渣对汽化废液中的酚类物质有较大的吸附能力,达到了7.236 mg/g。通过对汽化炉渣进行酸碱结晶,结果表明,结晶后的炉渣 COD脱除率达到66.7%。采用煤灰为原料制得的活性炭,随着反应时间的延长,其碘的吸附量为582.19 mg/g, Cu的去除量为40.63%。另外,还对气化渣处理污水的技术展开了深入的探讨,结果表明,通过该方法来处理含氟污水,不但能够从污水中高效地提取出2,6-二氟苯甲酰胺,还能够提升原材料的利用率,同时该方法还可以实现节能降耗,不需要使用任何化学物质,因此,该方法能够产生较大的社会和经济效益。

3 结语与展望

随着煤炭工业的迅速发展,煤炭气化残留物的年产量不断攀升,对其进行清洁、高效、合理的处置和综合利用已成为当前亟待解决的问题。针对煤层气中的高碳含量和发育的孔隙结构,对目前煤层气中的煤层气的使用技术和应用前景进行了初步的探讨。

(1)由于各种原因,如原煤种类,加料方式,气化炉的种类,很少有通用的办法来解决这些问题。然而,目前国际上关于该类材料的研究还处于起步阶段,且其使用率较低。针对不同特性的煤粉,要有针对性地开发出

相应的应用方法,才能使其充分地发挥出应有的潜力。

(2)考虑到煤气化渣的巨大储量,将其作为建筑材料和土地改良的大规模应用,是煤气化渣的重要处理方法。然而,由于其残存的高比例焦炭已成为限制其推广应用的主要原因,故实现残存焦炭的高效回收是实现其资源化的核心技术。

(3)另外一项制约煤气化渣资源化的技术难题是:如何有效地处置这些炉渣及其所生成的废水。比如,采用酸浸法制备 Al/Si基体时,如果处理不好,会引起二次环境问题。因而,将精炼与大规模处置有机地结合起来,是我国煤气化渣处置技术的发展方向。

参考文献

- [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]. (2020-10-11). <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]. (2020-11-05). <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, 2020, 46(4):22-28.
- [4]王倩, 张小庆, 杨永忠, 等. 中国煤气化技术进展及应用概况[J]. 山东化工, 2020, 48(3):58-61.
- [5]汪宝林. 煤气化化学与技术进展[J]. 洁净煤技术, 2020, 20(3):69-74.
- [6]商晓甫, 马建立, 张剑, 等. 煤气化炉渣研究现状及利用技术展望[J]. 环境工程技术学报, 2020, 7(6):712-717.