

煤气化细渣活化耦合酸浸过程结构演化特性

孙振杰¹, 唐彪¹, 董开明¹, 吴松涛¹, 尤晓东¹, 黄潇洋¹, 刘元¹, 张浩², 田佰起², 郭飞强¹
(1. 中国矿业大学 低碳能源与动力工程学院, 江苏 徐州 221116; 2. 陕西未来能源化工有限公司, 陕西 榆林 719054)

摘要: 煤气化细渣(CGFS)是一种富含 Si, Al 和 C 的无机固体废弃物。然而, 其中由硅铝酸盐所形成的玻璃相具有一定惰性, 且其内部包裹大量金属元素, 严重影响了 Si, Al, C 资源的高效回收和高附加值产品的质量。为促进 CGFS 中 Si, Al 资源有效浸出并实现 Si, Al, C 资源的协同利用, 本研究以煤气化细渣为原料, 设计了基于 Na_2CO_3 活化的强化酸浸工艺, 以提高煤气化细渣中 Si, Al 元素在盐酸中的浸出率。系统考察了活化温度、时间和 CGFS 与 Na_2CO_3 的质量比对 Si, Al 元素在盐酸中浸出率的影响。结果表明: 活化温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $m(\text{CGFS}) : m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1$ 、活化时间为 60 min 的条件下, Al 元素浸出率达到 95.65%, Si 元素浸出率为 52.48%。采用多种表征手段分析了 CGFS 在活化、酸浸过程中的结构演化机理, 发现 Na_2CO_3 活化有效破坏了 CGFS 中的玻璃相, 释放出被包裹的金属元素, 部分物相转化为易溶于酸的霞石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)相, 显著提高了后续酸浸的效率。酸浸后样品的比表面积从 $94.53\text{ m}^2/\text{g}$ 显著增加到 $462.81\text{ m}^2/\text{g}$, 形成了大量微孔和介孔结构。 Na_2CO_3 活化、强化酸浸工艺可有效提高煤气化细渣中 Al, Si 元素的酸浸出率。

关键词: 煤气化细渣; 活化; 强化酸浸; 元素浸出率; 结构演化

中图分类号: TD 98; X 705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)03-0524-10

Mechanistic study on the structural evolution of coal gasification fine slag during coupled activation-acid leaching

SUN Zhenjie¹, TANG Biao¹, DONG Kaiming¹, WU Songtao¹, YOU Xiaodong¹,
HUANG Xiaoyang¹, LIU Yuan¹, ZHANG Hao², TIAN Baiqi², GUO Feiqiang¹

(1. School of Low-Carbon Energy and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; 2. Shaanxi Future Energy and Chemicals Co., Ltd., Yulin, Shaanxi 719054, China)

Abstract: Coal gasification fine slag (CGFS) is an inorganic solid waste rich in Si, Al, and carbon resources. However, the aluminosilicate-derived glass phase in CGFS demonstrates chemical inertness and encapsulates a large number of metal elements, severely restricting efficient resource recovery and limiting its potential high-value applications. In this work, a coupled Na_2CO_3 activation-acid leaching process was developed for enhanced Si and Al extraction from CGFS. The effects of activation temperature, duration, and $m(\text{CGFS})/m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ratio on the leaching efficiencies of Al and Si were systematically investigated. The results show that under optimal conditions of $850\text{ }^\circ\text{C}$, $m(\text{CGFS}) : m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1$, and 60 min activation,

收稿日期: 2024-12-16 修回日期: 2025-03-12 DOI: 10.13247/j.cnki.jcumt.2024.05.98

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3904301)

通信作者: 郭飞强(1985—), 男, 山东省菏泽市人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事煤/生物质热解气化技术、固体废弃物治理等方面的研究。

E-mail: fqguo@cumt.edu.cn Tel: 0516-83592000

引用格式: 孙振杰, 唐彪, 董开明, 等. 煤气化细渣活化耦合酸浸过程结构演化特性[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(3): 524-533.

SUN Zhenjie, TANG Biao, DONG Kaiming, et al. Mechanistic study on the structural evolution of coal gasification fine slag during coupled activation-acid leaching[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 524-533.

leaching efficiencies of 95.65% for Al and 52.48% for Si have been achieved. Multiple characterization methods were employed to analyze the structural evolution of CGFS during activation and acid leaching. The results show that Na_2CO_3 activation effectively disrupt the glass phase in CGFS, releasing the encapsulated metal elements and partially transforming some phases into acid-soluble nepheline (NaAlSiO_4), thereby significantly improving the efficiency of subsequent acid leaching. After acid leaching, the specific surface area of the sample increase significantly from $94.53 \text{ m}^2/\text{g}$ to $462.81 \text{ m}^2/\text{g}$, with the formation of abundant microporous and mesoporous structures. Consequently, the Na_2CO_3 -activation enhance acid leaching process proves highly effective in improving the extraction of Si and Al from CGFS.

Key words: coal gasification fine slag; activation; enhanced acid leaching; element leaching ratio; structural evolution

煤气化技术是现代煤化工的基础,也是煤炭洁净高效利用的关键,在我国能源供给系统中占据重要地位. 煤气化生产过程中产生大量的煤气化渣(CGS),据不完全统计,每年有超过5 000万t的煤气化渣产生. 目前,煤气化渣的处理方式以堆积和填埋为主,不仅增加了气化渣的处理成本,还造成了严重的环境污染. 煤气化渣的治理和利用被视为是影响煤化工过程绿色循环的重要因素. 煤气化渣中含有丰富的Si, Al和C资源,对灰渣进行合理利用,不仅可以消除灰渣的危害,还可回收大量矿物资源,变废为宝^[1-2].

煤气化渣分为煤气化粗渣(CGCS)和煤气化细渣(CGFS). 根据其理化性质的差异,煤气化渣的利用方式呈现2种方向. 煤气化粗渣因其含碳量少、物理强度高和颗粒大等优点常被用于建筑建材等领域,易于实现规模化利用^[3-4]. 煤气化细渣由于具备含碳量较高、硅和铝含量高、比表面积大等优点,具有制备介孔二氧化硅材料、高分子复合材料、沸石/活性炭及复合材料等高附加值产品的潜力^[5]. 作为建材的规模化利用虽然可以实现煤气化渣的大规模消纳,减小煤气化渣存量,但产生的经济效益相对有限. 此外,煤气化渣中的残碳与无机矿物成分相互嵌布,存在重金属泄露的风险,一定程度上制约了其在建筑建材制造方面的利用. 因此,开展煤气化渣功能化、高值化利用是目前煤气化渣利用的有效途径和迫切要求^[6].

煤气化细渣由残碳和无机组分组成,残碳质量分数为20%~50%,无机组分主要为 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 和 Fe_2O_3 等物质. 针对煤气化细渣高含碳的特点,研究人员采用浮选和酸浸等方法富集残碳^[7-9],并开发了基于残碳的多种高附加值产品. 例如,文献[10]通过对煤气化细渣中的浮选残碳进行简单洗涤和活化,成功制备出一种用于苯

酚降解的高效催化剂. 文献[11]在水热条件下对煤气化细渣进行酸浸和碱洗深度清灰,提取富碳组分并活化,制备出电化学性能优异的活性炭电极材料;在1 A/g电流密度下,该材料表现出226.24 F/g的比电容,且在经过10 000次循环充放电后,比电容保持率达到101.7%,展现出极佳的稳定性. 然而,由于无机组分颗粒与碳相互夹杂,难以对煤气化细渣中的碳实现有效分离. 而无机组分中含有大量Si, Al元素,主要以硅铝酸盐玻璃相的形式赋存于煤气化渣中^[12];此外,Fe, Ca和Mg等元素与Al, Si元素均匀夹杂分布,被包覆在化学惰性较强的硅铝酸盐玻璃相中. 这不仅增加了Si, Al资源的利用难度,也影响了残碳的质量. 因此,开展有效的活化处理技术研究,明确煤气化细渣在活化处理前后的结构变化,促进煤气化细渣中Si, Al资源的有效浸出,实现Si, Al, C资源的协同开发具有重要的理论和实践意义.

煤气化细渣与粉煤灰等煤基固废化学构成类似,目前的活化方式有物理活化和化学活化2种方式. 物理活化是在不改变原料化学组成的前提下,通过机械研磨等技术提高煤气化渣的活性. 化学活化主要利用酸、碱、盐等活化剂来改变硅铝固废中玻璃相的结构,激发其活性. 具体活化方法主要有高温活化、碱活化/酸处理和常压酸浸3种,其中,酸浸法操作简单,耗能低. 例如,文献[13]研究了单酸处理、混酸处理和两步酸处理对煤气化细渣的脱灰效果,结果表明,在相同浓度的酸处理下,盐酸对Al, Fe等元素的去除效果最好. 文献[14]采用质子酸对煤气化渣进行活化除杂,实现了Si, Al资源的协同利用. 然而,酸浸法和高温活化法对煤气化渣的活化程度有限. 由于无机灰分中的 SiO_2 为酸性氧化物、 Al_2O_3 为两性氧化物,这些物质在碱性环境中更容易激发其活性. 因此采

用碱活化可促进灰分中物质的晶相转变,大幅提高煤气化渣的活性.在粉煤灰的提铝研究中,碱活化方法已被大量研究.例如,文献[15]采用 Na_2CO_3 作为活化助剂,可有效打开粉煤灰中莫来石的硅铝键,使氧化铝的浸出率达到95%.文献[16]使用硫酸铵与碳酸钠2种不同助剂活化粉煤灰,研究发现采用这2种助剂焙烧活化均能实现粉煤灰中Si,Al的分离回收,硫酸铵与碳酸钠焙烧酸浸粉煤灰试验中Al的浸出率分别为92.65%与92.23%.

尽管煤气化细渣的无机组分成分与粉煤灰相似,但两者在理化性质上却存在显著差异,且采用碱性活化剂活化煤气化细渣的研究较少.因此,针对煤气化细渣高杂、高碳和活性不足的特点,本文以煤气化细渣为原料,以 Na_2CO_3 为活化助剂,分别探究活化温度、活化时间、CGFS与 Na_2CO_3 的质量比对Si,Al以及杂质金属浸出效率的影响,深入研究煤气化细渣在 Na_2CO_3 活化与酸浸联合处理过程中的结构演化特性,明确活化处理对硅铝酸盐玻璃相结构破坏、惰性矿相转化及元素释放的作用机制,将为进一步提高煤气化细渣中Si,Al元素的浸出效率提供重要的理论依据和技术指导,有助于推动煤气化渣的资源化和高附加值利用.

1 试验部分

1.1 试验原料

试验中使用的CGFS取自山东济南某煤气化

公司生产的水煤浆气化细渣.该CGFS的固定碳含量为18.47%,灰分含量为78.28%,仅含有少量的挥发分.采用扫描电子显微镜(SEM)及X射线衍射仪(XRD)获得了CGFS的微观形貌和物相组成,如图1所示.由图1可见CGFS由大小不一的球状颗粒和絮状物组成.XRD谱图呈现宽衍射峰特征,反映出CGFS中残碳和无定形硅铝酸盐玻璃相的存在^[17].进一步分析发现,CGFS的主要晶相为石英(SiO_2)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和方解石(CaCO_3),但莫来石结晶率较低.CGFS的灰分组成如表1所示. SiO_2 质量分数高达53.96%, Al_2O_3 质量分数为15.88%.综合上述测试结果可知,大量金属元素被包覆在硅铝酸盐玻璃相形成的球体中.球体被残碳包覆、附着.由于这种结构存在一定惰性,活性较低,因此为了实现CGFS中功能元素的高效浸出,在酸浸之前需要对CGFS进行活化处理.

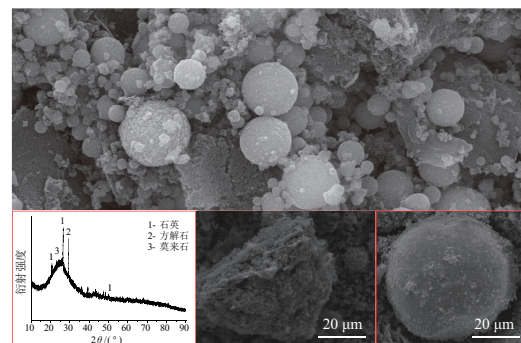


图1 煤气化细渣的SEM图和XRD图谱
Fig. 1 SEM image and XRD pattern of CGFS

表1 煤气化细渣的灰分组成
Table 1 Ash composition of CGFS

| 成分 | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | Fe_2O_3 | SO_3 | K_2O | P_2O_5 | MgO | 其他 |
|--------|----------------|-------------------------|-------|-------------------------|---------------|----------------------|------------------------|------|------|
| 质量分数/% | 53.96 | 15.88 | 10.01 | 8.84 | 3.06 | 2.46 | 1.98 | 1.92 | 1.89 |

1.2 煤气化细渣活化试验

将CGFS放入温度为105℃的干燥箱中干燥12h后取出.称取10g干燥后的CGFS,与 Na_2CO_3 按照2:1,1:1和1:2的质量比混合,球磨20min,使其混合均匀.球磨后,将混合样品放入刚玉舟中,置于管式炉内,通入 N_2 (体积分数为99.999%)作为保护气,尽量避免残碳损失.在700,800,850,900和1000℃下分别活化30,60,90和120min后取出.将活化后的样品进行研磨,过孔径约0.25mm的标准筛,放入样品袋中备用.活化样品分别命名为CGFS-X-Y-Z,其中X为温度,Y为CGFS与 Na_2CO_3 的质量比,Z为活化时间.

1.3 活化样品酸浸试验

将活化样品放入装有浓度为2mol/L盐酸的250mL锥形瓶中,将锥形瓶用保鲜膜封口防止盐酸挥发,放置于恒温水浴磁力搅拌器中,在温度为90℃,转速为500r/min的条件下酸浸2h.然后,通过布氏漏斗进行固液分离,用沸水冲洗滤饼3次,使其中的金属元素充分进入酸液中,收集浸出的酸液,量取体积,测试其离子浓度.酸浸残渣样品分别命名为CGFS-X-Y-Z-H,H表示样品经过盐酸酸洗处理.

1.4 样品的表征

样品的表面形貌采用高分辨场发射扫描电镜(FSEM, TESCAN MAIA3 LMH, 捷克)进行观

察,并利用其配套的能量色散 X 射线谱仪(EDS)在 Mapping 模式下分析表面元素分布及含量,软件自动进行标准化半定量计算,所有元素含量以质量分数表示.采用 XRD(SmartLab 系列,日本)在 Cu 的 $K_{\alpha 1}$ 射线辐射下测定出 $2\theta = 5^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 范围内煤气化细渣、活化样品和酸浸样品的 X 射线衍射图谱,利用 Jade Pro 软件对其进行定性分析.通过 X 射线荧光光谱仪(XRF, Axios FAST 型,荷兰)对煤气化细渣进行物质及元素的定量分析.煤气化细渣、活化样品和酸浸样品的比表面积和孔隙结构等特征采用比表面积和孔隙度分析仪(BET, BSD-PM1 型,中国)测定.滤液中离子浓度采用等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Thermo Fisher Scientific PRO X, 美国)测定.金属离子浸出率通过式(1)计算.

$$\eta = \frac{C_i V_L}{m_0 \omega_{XRF,i}}, \quad (1)$$

式中: η 为 i 元素的浸出率,%; C_i 为滤液中 i 元素的离子浓度,mg/L; V_L 为酸浸滤液的体积,L; m_0 为煤气化细渣的质量,g; $\omega_{XRF,i}$ 为 i 元素在煤气化细渣中的质量分数,%.

2 结果与讨论

2.1 活化温度对元素浸出率的影响

当 $m(\text{CGFS})/m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1:1$ 、活化时间为 60 min 时,活化温度对煤气化细渣中主要金属元素的浸出率如图 2 所示.由该图可见,随着活化温度从 700°C 增加到 850°C , Al, Fe, Ca, Si 元素的

浸出率逐渐增大,在 850°C 时 Al, Fe 和 Si 元素浸出率达到最大值,此时 Al 元素浸出率达到 95.65%;随着温度进一步升高, Ca 元素浸出率在 900°C 时达到最大,而 Al, Fe, Si 的浸出率则呈现下降趋势.

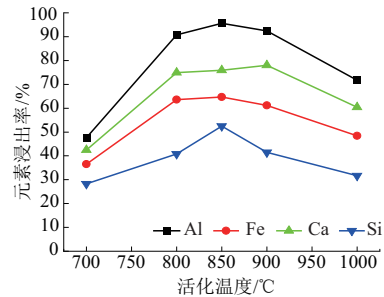


图 2 活化温度对元素浸出率的影响
Fig. 2 Influence of activation temperature on the elemental leaching rate

结合不同活化温度(θ)下活化样品及其酸浸残渣的 XRD 图谱(图 3),对各元素的浸出率变化进行分析.与煤气化细渣 XRD 图谱(图 1)相比,图 3 中在衍射角为 $15^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 处的宽衍射峰基本消失,表明在 700°C 以上, Na_2CO_3 可以有效破坏煤气化细渣中的玻璃相.而在 700°C 活化样品的 XRD 图谱中,仍存在石英的衍射峰,说明活化温度较低时,对 CGFS 的活化不够彻底.在酸浸残渣的 XRD 图谱中,仍能清晰地观察到石英的衍射峰,说明 Fe, Ca 被包覆在硅铝酸盐玻璃相中,硅铝酸盐玻璃相起到了保护膜的作用,因此在 700°C 时 Al, Fe, Ca, Si 的浸出率最低.

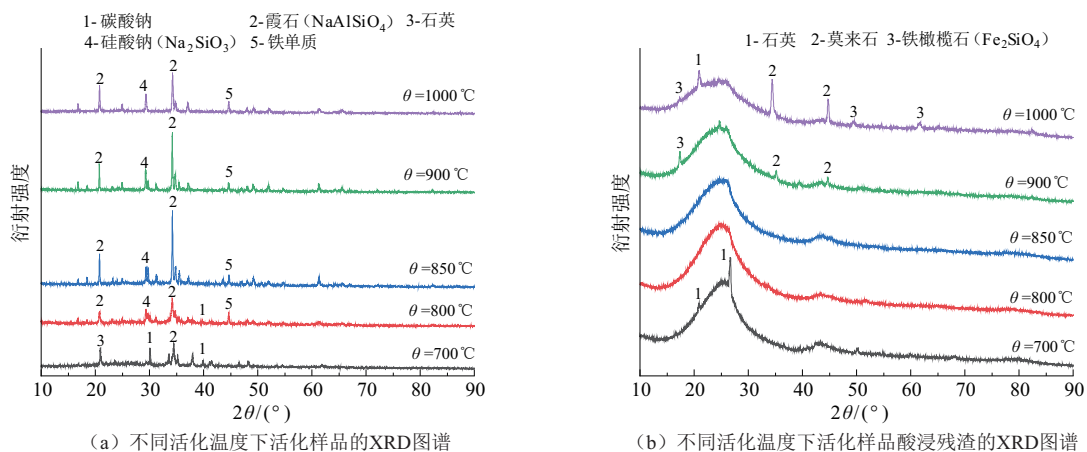


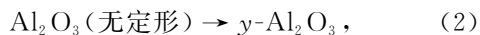
图 3 不同活化温度下活化样品及其酸浸残渣的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of activated samples and acid leaching residues with different activation temperatures

当温度提升到 800°C 时, XRD 图谱中观察到 Fe 单质的衍射峰,这是由煤气化细渣中的 Fe_2O_3 在高温下(温度大于 500°C)的碳热还原反应形成的^[18].温度提高至 850°C 时, Al, Si 浸出率最高,同

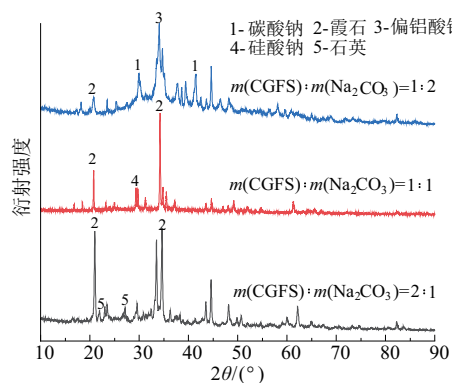
时,硅铝酸盐玻璃相结构被破坏后,内部的 Fe 和 Ca 元素也被大量浸出.造成这一现象的原因有 2 点:一方面,此时霞石(NaAlSiO_4)的衍射峰最强,霞石更容易被酸溶解;另一方面,这可能也与

Na_2CO_3 (Na_2CO_3 的熔点为 $851\text{ }^\circ\text{C}$ ^[19]) 的熔融有关. 在反应中出现液相时, 固-固反应向固-液反应进行转化, 由于液相的存在, 反应物之间的接触面积增大, 促进了硅铝酸盐的熔融反应, 从而生成更多的酸溶物. 因此, 温度升高有利于碱熔反应的进行^[20]. 当温度继续升高至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, Al 和 Si 的浸出率下降, 可能是由于煤气化渣中的部分无定形氧化铝转变为 γ -氧化铝, 并与无定形 SiO_2 反应生成了莫来石^[21], 其反应方程式如式 (2), (3) 所示. 此外, 在高温下原本的无定形硅铝酸盐玻璃相可能发生再结晶, 形成更稳定的晶态硅铝酸盐, 抗酸性增强, 同时导致 Si 元素浸出率降低. Fe 元素浸出率下降的原因可能是 Fe 元素与 SiO_2 在高温下发生固相反应, 生成铁橄榄石 (Fe_2SiO_4), 影响了 Fe 的浸出. 此外, 高温下, 活化样品会产生新的晶型转变, 硬度增加, 不仅降低了元素浸出率, 而且活化样品附着在刚玉舟内壁, 难以取出. 因此, 活化温度对 CGFS 的影响并非越高越好.



2.2 煤气化细渣与 Na_2CO_3 质量比对元素浸出率的影响

根据 2.1 节的研究确定了最佳活化温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$. 在此温度下, 当活化时间为 60 min 时, CGFS 与 Na_2CO_3 质量比对元素浸出率的影响如



(a) 不同CGFS与 Na_2CO_3 质量比所得活化样品的XRD图谱

图 4 所示. 随着 Na_2CO_3 用量的增加, Al 元素的浸出率逐渐上升, Si 元素的浸出率呈现下降趋势. 当 Na_2CO_3 用量继续增大时, Al 和 Si 元素的浸出率变化幅度不明显.

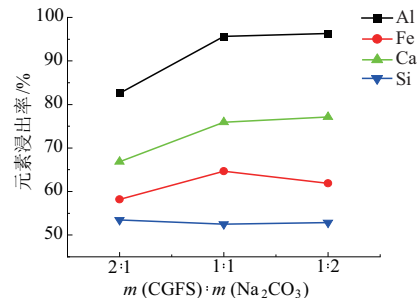
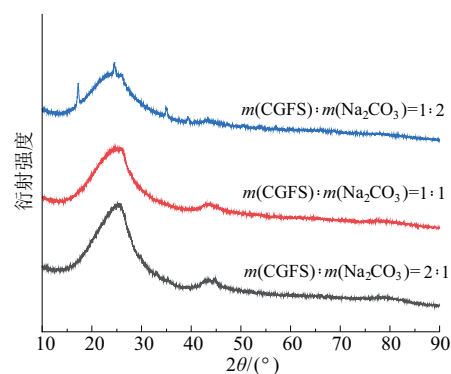


图 4 CGFS 与 Na_2CO_3 质量比对元素浸出率的影响
Fig. 4 Influence of CGFS and Na_2CO_3 mass ratio on the elemental leaching rate

不同 CGFS 与 Na_2CO_3 质量比的活化样品及其酸浸残渣的 XRD 图谱如图 5 所示. 由该图可见, 当 CGFS 与 Na_2CO_3 质量比过高或过低时, 活化样品的 XRD 图谱中均出现了大量衍射峰, 表明生成了较多复杂的矿物相. 当 $m(\text{CGFS}) : m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 : 1$ 时, 活化样品中仍能观察到微弱的石英衍射峰, 说明此时 Na_2CO_3 用量不足, 无法充分活化煤气化细渣. 随着 Na_2CO_3 用量的增加, 霞石衍射峰减弱, 这是由于过量的 Na_2CO_3 与霞石反应, 生成了偏铝酸钠 (NaAlO_2) 和硅酸钠 (Na_2SiO_3), 从而破坏了霞石的晶体结构.



(b) 不同CGFS与 Na_2CO_3 质量比所得活化样品酸浸残渣的XRD图谱

图 5 不同 CGFS 与 Na_2CO_3 质量比所得活化样品及其酸浸残渣的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of activated samples and acid leaching residues with different CGFS and Na_2CO_3 mass ratio

由图 5b 中宽衍射峰的强度也可以看出 Na_2CO_3 用量越多, 对硅铝酸盐玻璃相的破坏程度越大. 当 $m(\text{CGFS}) : m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1$ 时, 铝元素的浸出率为 95.65% . 进一步增加 Na_2CO_3 用量时, Al 元素的浸出率仅提升了 0.69% . 过量的 Na_2CO_3 不仅会造成资源浪费, 还需要消耗更多的酸进行中和处理. 因此, 综合考虑浸出效果和经济

成本, 选择 $m(\text{CGFS}) : m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1$ 作为最佳活化条件.

2.3 活化时间对元素浸出率的影响

活化时间对元素浸出率的影响如图 6 所示. 结果表明, 活化时间对硅元素浸出率有显著影响. 当活化时间从 30 min 延长至 120 min 时, Si 元素的浸出率呈现先增加后降低的趋势, 在 60 min 时达

到最大值 52.48%。Al、Fe 和 Ca 元素的浸出率随活化时间的变化规律基本一致。

不同活化时间(t)下活化样品及其酸浸残渣的 XRD 图谱如图 7 所示。由该图可见,随着活化时间的延长,Fe 和 Si 元素的浸出率降低,可能是由于发生以下化学反应而导致的:在 N_2 氛围下, Fe_2O_3 在高温下被还原成 Fe 和 FeO,接着 FeO 和 SiO_2 反应生成铁橄榄石^[22]。高温和延长的活化时间有助于促进这一反应的进行,导致 Fe 和 Si 元素被固定在难溶的铁橄榄石中,进而降低了其浸出率。铝在活化 60 min 时的浸出率最高,这可能是因为此时形成了较多的霞石。从图 7b 可以看出,活化 60min 时霞石的衍射峰最强,表明霞石在这一

条件下生成量最为显著。因此,综合考虑能耗和时间成本,活化时间选择 60 min 为宜。

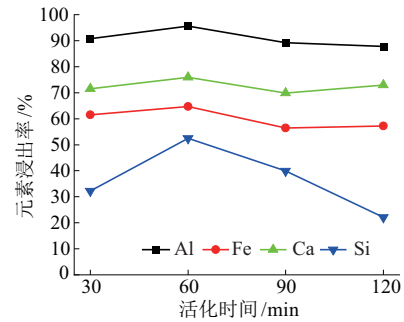


图 6 活化时间对元素浸出率的影响
Fig. 6 Influence of activation time on elemental leaching rate

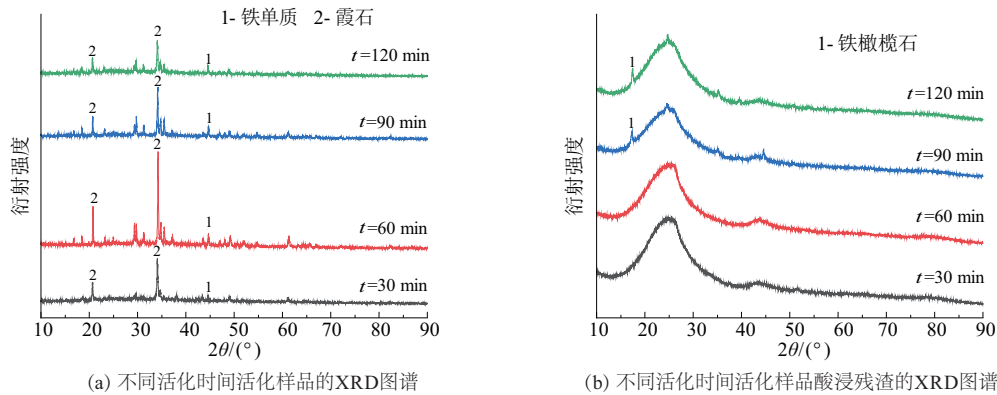


图 7 不同活化时间活化样品及其酸浸残渣的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of activated samples and acid leaching residues with different activation times

2.4 活化强化酸浸的作用机理探究

为了验证 Na_2CO_3 活化在提升元素浸出率方面的作用,在相同酸浸条件下,省略活化步骤,仅将原料 CGFS 直接进行酸浸,结果如表 2 所示。由图 2 可见,未活化情况下, Si, Al, Fe, Ca 元素的浸出率分别仅为 3.31%, 33.25%, 37.64% 和 44.32%,远低于活化后的浸出率。

表 2 样品 CGFS 与 CGFS-850-1 : 1-60 各元素浸出率对比

Table 2 Comparison of leaching rate of each element between CGFS and CGFS-850-1 : 1-60

| 样品 | 各元素浸出率/% | | | |
|-------------------|----------|-------|-------|-------|
| | Al | Fe | Ca | Si |
| CGFS | 33.25 | 37.64 | 44.32 | 3.31 |
| CGFS-850-1 : 1-60 | 95.65 | 64.68 | 75.95 | 52.48 |

造成这一显著差异的主要原因在于:未活化时,CGFS 中的硅铝酸盐玻璃相仍保持完整,酸浸难以有效溶出其内部所包裹的功能元素。而经过 Na_2CO_3 活化后,惰性硅铝酸盐玻璃相被破坏,其内部的功能元素得以暴露,显著提高了酸浸效率。该对照试验进一步证明了 Na_2CO_3 活化对本研究

体系中 Si, Al 等元素浸出效率提升的关键作用。

为进一步深入探究煤气化细渣活化、强化酸浸的作用机理,对原料、最优参数下制备的活化样品(CGFS-850-1 : 1-60)及其酸浸残渣的孔隙特征、表面形貌和元素分布进行了系统研究:探究活化过程中样品的孔结构和比表面积变化,以揭示活化作用对样品微观结构的影响;通过对表面形貌和元素分布的观察,了解活化过程中样品表面的微观结构变化,以及元素在样品表面的分布情况。

样品 CGFS, CGFS-850-1 : 1-60 和 CGFS-850-1 : 1-60-H 的 N_2 吸附/解吸等温线和孔径分布情况如图 8 所示,图中 D 为孔径, V 为孔体积。由该图可见,三者的吸附/解吸等温线的类型均近似于国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类标准中的 IV 型^[23],吸附线与解吸线均不完全重合,并在相对压力 $P/P_0 > 0.4$ (P 为 N_2 分压, P_0 为同温度下 N_2 的饱和蒸气压)的位置出现迟滞回线(回滞环)。该类回滞环一般是由材料中介孔的吸附行为产生的,在高相对压力下,吸附质分子在介孔中发生毛

细凝聚,从而导致了脱附的滞后.煤气化灰渣和活化样品的回滞环均属于 H3 型,反映了片状颗粒或缝形孔材料的吸附特征,在相对压力较高时,未出现吸附平台限制^[24].而酸浸后的残渣的回滞环属于 H2 型,H2 型回滞环通常与墨水瓶型孔结构有关,后者具有狭窄的入口和宽阔的内部孔隙.H2 型回滞环表明孔道中存在狭窄的瓶颈,对吸附质

的吸附和解吸过程产生显著影响,导致明显的滞后效应^[25].这可能是由于酸浸过程中,样品中的某些物相(霞石、硅酸钠)被溶解,产生了新的孔隙和空洞,导致样品内部结构从裂缝状孔变为更复杂的墨水瓶型孔,包括微孔和中孔的生成,以及原有孔道的扩大.

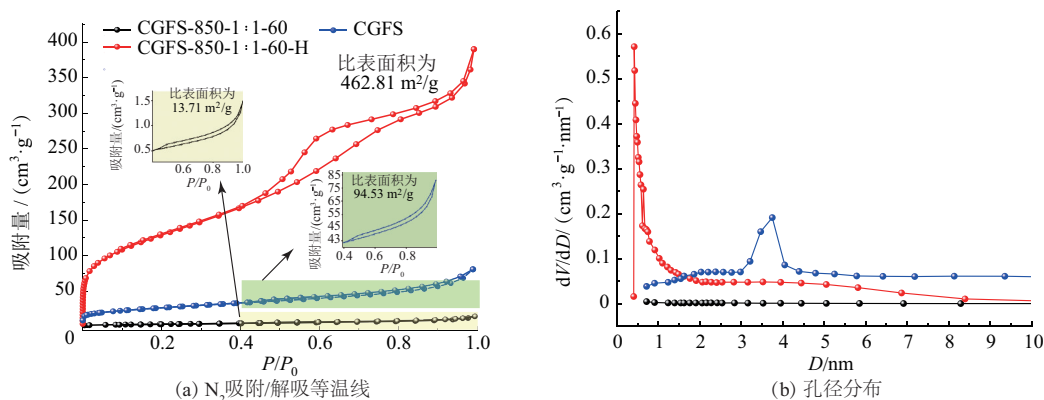


图 8 样品 CGFS,CGFS-850-1:1-60 和 CGFS-850-1:1-60-H 的 N₂ 吸附/解吸等温线和孔径分布
Fig. 8 N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of CGFS, CGFS-850-1:1-60 and CGFS-850-1:1-60-H

样品 CGFS,CGFS-850-1:1-60 和 CGFS-850-1:1-60-H 的孔隙结构参数如表 3 所示,煤气化细渣的比表面积为 94.53 m²/g,结合孔径分布图(图 8b)可知,其内部含有大量孔径为 2~5 nm 的介孔结构.与未经活化的煤气化细渣相比,在活化温度为 850 °C、 $m(\text{CGFS}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1:1$ 、活化时间为 60 min 的条件下,活化样品(CGFS-850-1:1-60)的比表面积显著降低至 13.71 m²/g,孔容由 0.125 4 cm³/g 显著减至 0.022 1 cm³/g.说明在 850 °C 的高温和 Na₂CO₃ 的作用下,煤气化细渣内部孔隙被堵塞,孔壁局部发生熔融、塌陷,形成更致密的结构.此外,活化过程中原本无定形或多孔的物质可能发生相变,形成晶体结构更致密的矿物,进一步减少了表面孔隙,导致比表面积下降.酸浸后样品的比表面积增加到 462.81 m²/g,远高于原始煤气化细渣和活化样品.这是因为酸浸过程溶解了活化样品中的一些可溶性矿物相(霞石、硅酸钠、残留的 Na₂CO₃),在样品内部及表面形成了大量微-介孔结构,显著提升了残渣的比表面积.

煤气化细渣在活化和酸浸过程中发生了显著的微观结构变化,包括孔结构的转变、比表面积的变化以及物相的重构.活化作用导致煤气化细渣的比表面积降低和结构致密化,而酸浸则通过溶解作用使样品孔隙度增加,显著提高了其比表

面积.

表 3 CGFS,CGFS-850-1:1-60 和 CGFS-850-1:1-60-H 的孔隙结构参数
Table 3 Pore structure parameters of CGFS, CGFS-850-1:1-60 and CGFS-850-1:1-60-H

| 样品 | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | D_{av}/nm |
|-------------------|---|--|---------------------------|
| CGFS | 94.53 | 0.125 4 | 5.300 6 |
| CGFS-850-1:1-60 | 13.71 | 0.022 1 | 6.448 6 |
| CGFS-850-1:1-60-H | 462.81 | 0.593 0 | 5.125 2 |

注: S_{BET} 为比表面积, V_{tot} 为总孔容, D_{av} 为平均孔径.

对试样 CGFS,CGFS-850-1:1-60 和 CGFS-850-1:1-60-H 的表面性质作进一步分析,样品的 SEM-EDS 的表征结果如图 9 所示.该图展示了样品的扫描特征面、各元素分布情况以及相对含量.由图 9a 可见,CGFS 中硅铝酸盐球状物表面基本不含 C 元素,Fe,Ca 和 Al 等元素在其表面分布较少.这是因为 CGFS 在高温气化过程中,矿物质熔融形成硅铝酸盐玻璃相,进而包裹了 Fe,Ca 和 Al 等金属元素,从而使其难以在表面检测到.这种硅铝酸盐玻璃相对内部元素起到保护作用,使其在后续酸处理过程中不易被直接浸出.图 9b 中活化样品的 SEM-EDS 结果显示,Na 元素在其表面分布较为均匀,同时 Al,Si 和 Ca 的分布也趋于均匀.这是因为在 Na₂CO₃ 活化过程中,Na₂CO₃ 在高温下与 CGFS 中硅铝酸盐玻璃相中的物质发生反应,破坏了原有的硅铝酸盐玻璃相结构,释放出内

部被包覆的金属元素. 这一过程导致 Al 和 Ca 等元素从硅铝酸盐玻璃相中释放出来, 在样品表面呈现出较为均匀的分布. 同时, Na 元素的均匀分布表明 Na_2CO_3 与 CGFS 发生了充分的反应, 促进了硅铝酸盐玻璃相的破坏, 使得更多的金属元素暴露于样品表面, 为后续酸浸提供了更好的反应

条件. 图 9c 显示, 酸浸残渣表面各元素分布均匀, 但 Al 仅剩 0.06%, Fe 为 0.12%, Ca 无法检测到, 表明酸浸处理有效地溶解了活化样品中的可溶性物相. 再次验证了活化-酸浸联合工艺对 Al, Fe, Ca 和 Si 的高效提取.

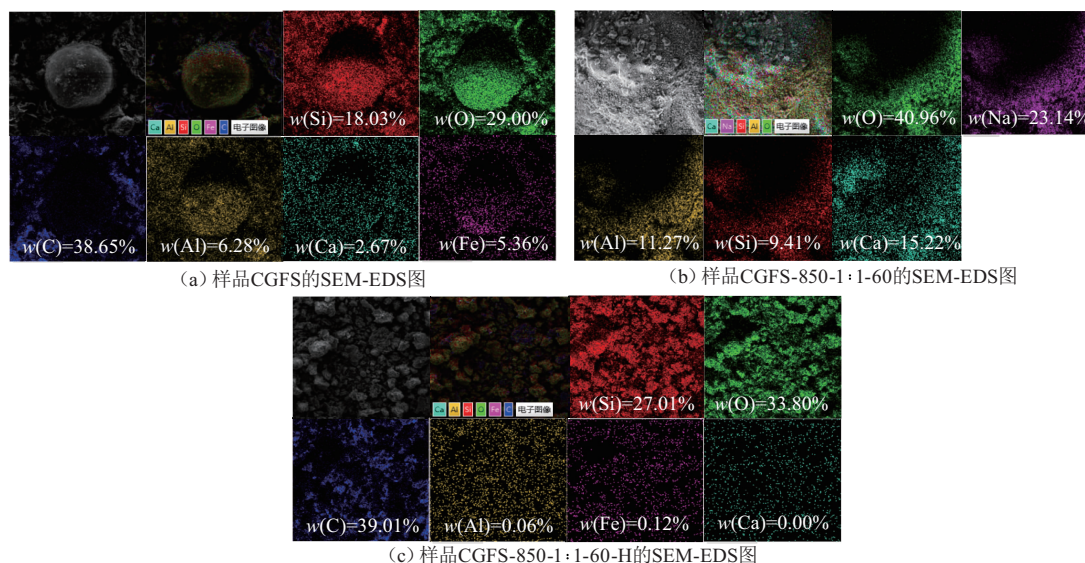


图 9 样品 CGFS, CGFS-850-1 : 1-60 和 CGFS-850-1 : 1-60-H 的 SEM-EDS 图

Fig. 9 SEM images and EDS mapping images of CGFS, CGFS-850-1 : 1-60 和 CGFS-850-1 : 1-60-H

综上所述, 煤气化细渣在 Na_2CO_3 高温活化的作用下, 硅铝酸盐玻璃相的保护膜被破坏, 释放出原本被包覆的金属元素, 并将其部分转化为更易溶于酸的霞石相, 从而显著提高了后续酸浸的效率. 酸浸进一步溶解了这些物相, 显著增加了样品的比表面积和孔隙度, 实现了 Al, Fe 和 Ca 的高效浸出. 这一过程揭示了 Na_2CO_3 活化对煤气化细渣强化酸浸的作用机制, 为煤气化细渣的资源化利用提供了关键的理论依据. 煤气化渣碱活化强化酸浸的作用机理如图 10 所示. 本研究与现有方

法的对比总结如表 4 所示.

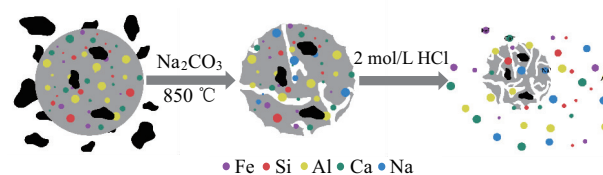


图 10 煤气化细渣活化耦合酸浸过程结构演变机理示意
Fig. 10 Schematic diagram of structural evolution mechanism of CGFS activation coupled with acid leaching process

表 4 煤气化细渣的处理方式
Table 4 Treatment of CGFS

| 利用方式 | 处理工艺 | 元素浸出率或产品特性 | 优缺点 |
|-----------------------------|---------------------------------|--|--|
| 深度脱灰制备活性炭 ^[13] | 酸(HCl, HF)、碱(NaOH, KOH)、混酸 | 灰分降至 0.45%; 活性炭比表面积为 1 151.8 m ² /g | 深度脱灰效果突出, 使用 HF 存在环境和安全风险, 未考虑 Si, Al 元素的资源化利用 |
| 制备碳硅复合材料 ^[26-27] | 直接盐酸酸浸 | 碳硅复合材料比表面积为 300~500 m ² /g | 工艺简单, 保留了残碳价值, 未利用煤气化渣中的金属元素 |
| 制备高模量硅酸钠 ^[28] | 酸活化-碱溶法 | Al, Ca, Fe 浸出率分别为 86.20%, 97.61%, 97.83%; Si 溶解度为 97.85%; 合成的硅酸钠模量为 3.28 | 浸出效率高, 工艺复杂, 成本较高 |
| Si, Al, C 协同利用(本研究) | Na_2CO_3 活化耦合酸浸 | Al, Si 浸出率分别为 95.65%, 52.48%; 残渣比表面积为 462.81 m ² /g | 铝浸出效率高, 工艺简单, 酸浸液与残渣均可进一步高值化综合利用 |

与文献报道的方法相比, 本研究提出的 Na_2CO_3 活化耦合酸浸联合处理工艺在元素浸出

效率、残渣比表面积提升及工艺简便性等方面均展现出明显优势, 为煤气化细渣资源高效利用提

供了一条更为经济、环保和高效的新途径。此外,本研究酸浸液和剩余残渣均具有进一步高值利用的潜力,酸浸液可用于聚合氯化铝或高纯铝产品的制备,残渣可通过进一步脱硅制备水玻璃,同时可将残余碳富集制备高性能碳基材料,从而实现煤气化细渣各组分综合梯级利用。

3 结 论

1)本研究创新性地提出了一种基于 Na_2CO_3 高温活化耦合酸浸的新工艺,通过碱高温活化作用有效破坏煤气化细渣中的惰性硅铝酸盐玻璃相并促进易溶矿物霞石相的形成,从而显著提升其在盐酸中的各元素浸出效率。在最优条件下,Al、Si的浸出效率分别达到 95.65%和 52.48%。

2)酸浸过程显著改善了材料的孔隙结构,使样品的比表面积从初始的 $94.53 \text{ m}^2/\text{g}$ 大幅提升至 $462.81 \text{ m}^2/\text{g}$,形成丰富的微孔-介孔结构。

3)本研究所提出的方法在元素浸出效率、比表面积提升和资源综合利用方面具有明显优势,酸浸液和残渣均具备进一步高值利用的潜力。

参考文献:

- [1] 丁子涵,马 丽,吴俊杰,等.煤气化渣制备功能微纳材料研究进展[J].工程科学学报,2024,46(9):1671-1684.
DING Zihan,MA Li,WU Junjie,et al. Research progress on the preparation of functional micro/nano materials from coal gasification slag [J]. Chinese Journal of Engineering,2024,46(9):1671-1684.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 张丽宏,金要茹,程芳琴.煤气化渣资源化利用[J].化工进展,2023,42(8):4447-4457.
ZHANG Lihong,JIN Yaoru,CHENG Fangqin. Resource utilization of coal gasification slag [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2023,42(8):4447-4457.
- [5] 史兆臣,戴高峰,王学斌,等.煤气化细渣的资源化综合利用技术研究进展[J].华电技术,2020,42(7):63-73.
SHI Zhaocheng,DAI Gaofeng,WANG Xuebin,et al. Review on the comprehensive resources utilization technology of coal gasification fine slag [J]. Huadian Technology,2020,42(7):63-73.
- [6] 高海洋,梁 龙,靳开宇,等.煤气化渣资源化利用综述[J].煤炭科学技术,2024,52(8):192-208.
GAO Haiyang,LIANG Long,JIN Kaiyu,et al. Review on resource utilization of coal gasification slag [J]. Coal Science and Technology,2024,52(8):192-208.
- [7] LYU 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.
- [8] 裴伟伟,马晓敏,樊玉萍,等.基于 BPMA 预测的特低灰煤浮选制备效果[J].中国矿业大学学报,2023,52(2):389-396.
PEI Weiwei,MA Xiaomin,FAN Yuping,et al. Effect of flotation preparation of ultra-low ash coal based on BPMA prediction [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2023,52(2):389-396.
- [9] 石 旭,初 莱,董建飞,等.气流床气化细渣中碳-灰的结合形态及其解离特性[J].中国矿业大学学报,2023,52(3):576-584.
SHI Xu,CHU Mo,DONG Jianfei,et al. Combined morphology and dissociation characteristics of carbon-ash in fine slag of entrained flow gasification [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2023,52(3):576-584.
- [10] SHEN H N,FANG B,YAN K Z,et al. Oxygen vacancy-promoter on flotation residue carbon from coal gasification fine slag for the catalytic degradation of phenol [J]. Process Safety and Environmental Protection,2024,185:864-875.
- [11] XIONG S X,ZHANG W,CHENG J,et al. Preparation of coal gasification fine slag-based supercapacitive carbon using hydrothermal deashing and alkali activation [J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics,2024,35(2):99.
- [12] 冯向港,王海燕,葛奋飞,等.煤气化渣高值化利用的研究进展及应用展望[J].洁净煤技术,2023,29(11):122-132.
FENG Xianggang,WANG Haiyan,GE Fenfei,et al. Research progress and application prospect of high-value utilization of coal gasification slag [J]. Clean Coal Technology,2023,29(11):122-132.
- [13] XIONG S X,YANG N N,WANG X Q,et al. Prepara-

- tion of hierarchical porous activated carbons for high performance supercapacitors from coal gasification fine slag [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(18): 14722-14734.
- [14] 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.
- [15] 王允威, 陈康云, 杨涛, 等. 碳酸钠活化粉煤灰提铝试验研究[J]. *四川冶金*, 2024, 46(2): 29-33.
WANG Yunwei, CHEN Kangyun, YANG Tao, et al. Experimental study on extracting aluminum from fly ash activated by sodium carbonate [J]. *Sichuan Metallurgy*, 2024, 46(2): 29-33.
- [16] 刘能生, 彭金辉, 张利波, 等. 高铝粉煤灰硫酸铵与碳酸钠焙烧活化对比研究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 41(1): 1-6.
LIU Nengsheng, PENG Jinhui, ZHANG Libo, et al. Comparative study of ammonium sulfate and sodium carbonate roasting of high aluminum coal fly ash activation [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2016, 41(1): 1-6.
- [17] 卫月星, 贺子岳, 燕可洲, 等. 改性煤气化渣催化降解双酚A的性能研究[J]. *化工学报*, 2024, 75(3): 877-889.
WEI Yuexing, HE Ziyue, YAN Kezhou, et al. Catalytic degradation of bisphenol A by modified coal gasification slag [J]. *CIESC Journal*, 2024, 75(3): 877-889.
- [18] LOTZ K, WÜTSCHER A, DÜDDER H, et al. Tuning the properties of iron-doped porous graphitic carbon synthesized by hydrothermal carbonization of cellulose and subsequent pyrolysis [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(2): 4448-4460.
- [19] MEI Y G, WANG Z Q, FANG H B, et al. Na-containing mineral transformation behaviors during Na_2CO_3 -catalyzed CO_2 gasification of high-alumina coal [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1235-1242.
- [20] ZHAO X, BI X L, CHANG L J, et al. Using potash feldspar as raw material, study on the synthesis of molecular sieves with $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ alkaline auxiliary agent [J]. *Silicon*, 2022, 14(18): 12645-12656.
- [21] 唐凤翔, 张济宇. 高硅铝比高岭土制取白炭黑的工艺研究[J]. *福州大学学报: 自然科学版*, 2001, 29(2): 109-111.
TANG Fengxiang, ZHANG Jiuyu. Technical investigation on processing white carbon from kaoline with high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition)*, 2001, 29(2): 109-111.
- [22] REN G X, XIAO S W, XIE M Q, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by smelting reduction process based on $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag system [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(2): 450-456.
- [23] SING K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [24] 焦玉荣, 张栩瑞, 张亚, 等. 煤气化渣负载 $\text{Ni@SiO}_2/\text{TiO}_2$ 材料的制备及其催化性能研究[J]. *功能材料*, 2022, 53(2): 2156-2161.
JIAO Yurong, ZHANG Xurui, ZHANG Ya, et al. Preparation and characterization of $\text{Ni@SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite supported on coal gasification slag [J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(2): 2156-2161.
- [25] 宋泽章, 阿比德·阿不拉, 吕明阳, 等. 氮气吸附滞后回环定量分析及其在孔隙结构表征中的指示意义: 以鄂尔多斯盆地上三叠统延长组7段为例[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(2): 495-509.
SONG Zezhang, ABIDE Abula, LYU Mingyang, et al. Quantitative analysis of nitrogen adsorption hysteresis loop and its indicative significance to pore structure characterization: A case study on the Upper Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(2): 495-509.
- [26] LIU S, WEI J L, CHEN X T, et al. Low-cost route for preparing carbon-silica composite mesoporous material from coal gasification slag: Synthesis, characterization and application in purifying dye wastewater [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2020, 45(6): 4647-4657.
- [27] ZHU D D, ZUO J, JIANG Y S, et al. Carbon-silica mesoporous composite in situ prepared from coal gasification fine slag by acid leaching method and its application in nitrate removing [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 707: 136102.
- [28] QU J S, ZHANG J B, LI H Q, et al. Coal gasification slag-derived highly reactive silica for high modulus sodium silicate synthesis: Process and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147771.