

引用格式:李会泉, 胡应燕, 李少鹏, 等. 煤基固废循环利用技术与产品链构建[J]. 资源科学, 2021, 43(3): 456-464. [Li H Q, Hu Y Y, Li S P, et al. Recycling and product chain of coal-based solid waste[J]. Resources Science, 2021, 43(3): 456-464.] DOI: 10.18402/resci.2021.03.03

煤基固废循环利用技术与产品链构建

李会泉^{1,2,3}, 胡应燕^{1,2,4}, 李少鹏^{1,2}, 李 强^{1,2}, 朱干宇^{1,2}, 张建波^{1,2}, 王兴瑞^{1,2}

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程中科院重点实验室, 北京 100190;

2. 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

摘 要:煤基固废的大规模循环利用, 对于中国西北大型能源基地的可持续发展和生态环境保护具有重要现实意义。本文以中国典型能源基地为研究对象, 采用区域内固废、产业协同配置的思路, 通过煤基固废制备化学品、环保材料、建材等关键技术开发, 构建电石渣、气化渣、废催化剂等典型煤基固废循环利用关键产品链。结果表明: ①电石渣、气化渣、废催化剂等煤基固废可通过杂质快速分离、矿相调控和载体重构等技术的耦合集成, 制备性能良好的脱硫剂、水玻璃、催化剂等系列产品, 直接用于区域内煤-电-化企业生产过程; ②煤基固废中90%以上的钙、硅、铝得到有效利用, 废催化剂中钨、钼、钛金属循环利用率超过90%, 气化渣中残碳被有效分离利用。以上构建的循环产品链将煤炭、水资源利用效益分别提升36%和27%, 3类典型固废综合利用率由28%提升至85%左右, 为煤炭固废的大规模利用提供了新路径, 从而可实现煤炭及其伴生/二次资源区域内的高效循环。

关键词:煤基固废; 电石渣; 气化渣; 废催化剂; 产品链; 西北地区

DOI: 10.18402/resci.2021.03.03

1 引言

中国煤炭资源主要分布于内蒙古、山西、陕西、新疆等西北地区, 目前已经形成内蒙古鄂尔多斯、陕西榆林、宁夏宁东、新疆准东等多个千万t级大型煤-电-化一体化能源基地^[1], 有力支撑了中国经济社会快速发展对电力、基础化学品等重大产品的迫切需求。但目前煤-电-化转化过程中, 大约占原煤质量30%的Al、Si、Fe等无机组份主要以固废形式从主流流程中输出。上述基地每年集中产生约数亿t粉煤灰、电石渣、气化渣等典型煤基固废, 并主要以粉煤灰制备建材^[2]、废催化剂回掺^[3]、电石渣制备水泥^[4]、脱硫石膏制备纸面石膏板^[5]等建工建材方式利用, 但受限于运输半径及周边市场容量, 固废资源综合利用率低于40%。近60%煤基固废以堆存、填埋为主, 资源浪费严重, 环境风险与经济压力巨大。

国外煤基固废的传统利用方式为水泥、混凝土

等建材化利用领域^[6,7], 近年来的研究转向地质聚合物合成、稀有元素提取等途径^[8], 但由于国外煤基固废在区域产生量、种类等方面均不同于中国西北大型煤炭能源基地, 因此在Al、Si、Ca组分大规模高效利用的技术路线及产品方案设计方面难以供国内借鉴。国内则在传统建材化利用的研究基础上, 逐渐转向Al、Si、Ca元素高效分离、关键矿相分质利用与精细化性能调控等方面, 更加关注As、Cr等毒害组分的脱除固化, 非晶相、氧化钙等主要矿相的分质提取利用, 以及反应活性、晶体结构强化调控等方面的研究, 开辟煤炭伴生无机组分综合利用新途径。例如, 针对煤气化灰渣, 主要开展了重金属固化生态修复^[9]和Al、Si、C分质利用^[10]等方面的研究; 针对电石渣, 主要开展了电石渣活性调控制备氧化钙、轻质碳酸钙^[11,12]、活化除杂制备脱硫剂^[13]等研究; 针对废脱硝催化剂, 主要开展了V、W组分分离回

收稿日期: 2020-10-09, 修订日期: 2021-02-25

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目(U1810205); 中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA21040600)。

作者简介: 李会泉, 男, 辽宁盘锦人, 研究员, 从事清洁生产与循环利用方面研究。E-mail: hqli@ipe.ac.cn

2021年3月

收^[14]以及载体重构循环回用研究^[15]。综合上述情况,目前国内已经开始针对中国西北大型能源基地煤基固废元素组成及矿相结构,进行伴生组分高值化利用的相关研究,但往往从延伸下游建材产品角度设计,较少考虑本地区内产业和资源协同配置,使得煤-电-化能源基地内上下游产业缺乏固废循环衔接,气化渣、电石渣等煤基固废中Al、Si、Ca组分利用率低,难以满足基地产业高质量发展需求。

本文将针对中国西北煤-电-化能源基地固废综合利用难题,从关键技术开发与生态产品链构建两个方面,探讨煤基固废综合利用解决新途径,探索建立中国典型煤基固废产品链综合利用解决方案,推动煤-电-化能源基地二次资源的合理配置,为煤基固废大规模高质量循环利用提供新路径。

2 煤基固废循环利用生态产品链构建

中国西北地区煤-电-化能源基地产生的典型固废包括煤矸石、粉煤灰、电石渣、气化渣、脱硫石膏、废催化剂等,其组成、来源、产生等特性如表1所示。

由表1可知,以上煤基固废以Al、Si、Ca、Ti、W、V等作为主要价组分,可通过新技术应用和产品链构建实现较常规建材利用更高的资源利用效率。例如,气化渣由于均经过高温分解、快速冷却过程,导致Al、Si等无机组份主要物相结构同时包括微晶莫来石、刚玉及不同铝、硅配位结构存在的多种非晶相铝硅酸盐,常规建材难以利用,但可通过不同铝硅物相选择性剥离,实现Al、Si、Ca等组分90%以上转化为水玻璃、聚合氯化铝等产品。电石渣常规建材利用比例约40%,主要利用其中Ca、Si、Al组分,但通过Si、Fe等杂质离子的脱除,90%以上电石渣可用作煤化工、煤电企业的脱硫剂,大幅提

高Ca、Al组分利用效率。因此,本研究团队针对煤-电-化基地煤炭转化、利用及烟气治理等核心过程产生的气化渣、电石渣和废SCR催化剂等难处理固废为典型代表,以二次资源循环利用理论为指导,构建了煤基固废关键循环利用产品价值链(图1),下文将重点围绕电石渣、气化渣、废SCR催化剂关键循环产品链进行详述。

2.1 电石渣快速净化制备脱硫剂

电石渣是煤基聚氯乙烯(PVC)过程产生的大宗工业固废,2019年中国PVC总产能达到2498万t,80%采用煤基路线,由此产生电石渣浆(湿基,含水90%)约3亿t/年^[16,17]。电石渣排放主要集中在新疆、宁夏等中西部大型能源基地,仅40%左右可应用于水泥等建材行业^[18],由于相关行业产能压缩、地理位置限制等影响,电石渣综合利用率不高,是急需解决的生态环境重大瓶颈问题。

采用XRD、XRF和SEM对某厂典型电石渣的主要组成和物相进行了分析,结果如表2。

电石渣主要成分是钙,原渣中CaO湿基含量为46.63%,物相和形貌分析发现钙主要以片状形式的Ca(OH)₂存在,且分布凌乱,堆叠成大小不一的六面体状态,表面结构较为疏松,颗粒间不规则分布形成许多尺寸差别较大的孔隙,同时还存在少量棒状结构^[19]。通过上述分析可以发现电石渣具有良好的资源属性,是作为烟气环保脱硫的优良材料^[20],但是电石渣中含有1.99%的SiO₂硅杂质,这部分杂质通常颗粒较大,会在脱硫浆液的循环过程造成设备磨损较为严重,需通过分选方式预先去除。基于以上分析,本文提出了电石渣重力场条件下的多级旋流分离纯化制备脱硫剂的工艺路线(图2),一方面通过重力场条件下颗粒运动规律模拟研究,实现大颗

表1 典型煤基固废产生特点

Table 1 Typical generation characteristics of coal-based solid waste

固废名称	来源	产生情况	主要元素	主要物质
粉煤灰	电厂/锅炉	>1200℃,急冷	Al、Si、Fe、Ca、Li、Ga	玻璃相、莫来石/刚玉、铁质微珠
煤矸石	煤炭开采/洗选	常温、分选	Al、Si、Fe、Ca、Li、Ga	高岭土、炭
电石渣	电石制备乙炔/发生炉	80~90℃,3~15 KPa	Ca、Al、Si、Mg	氢氧化钙、氧化硅
气化渣	煤气化/气化炉	>1200℃,急冷	C、Al、Si、Fe、Ca、Li、Ga	玻璃相
废SCR催化剂	电厂/煤气化脱硝	350℃	Ti、W、V	二氧化钛
脱硫石膏	电厂脱硫	50~90℃	Ca、S	硫酸钙、氢氧化钙、碳酸钙

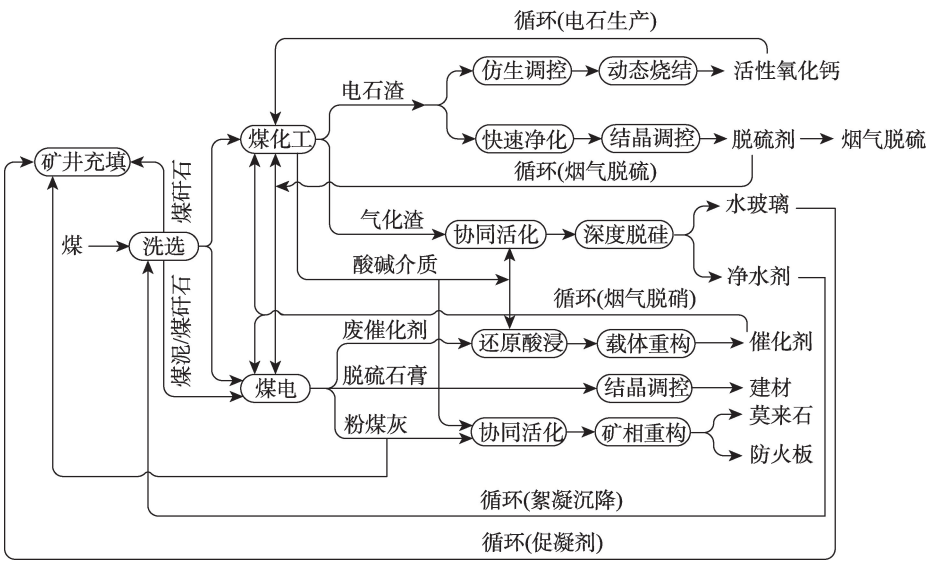


图1 煤基固废循环利用产品链

Figure 1 Recycling product chain for coal-based solid waste

表2 典型电石渣组成(湿基)

组成	CaO	SiO ₂	MgO	Cl	含水
百分数/%	46.63	1.99	0.15	0.08	35.26

表3 脱硫剂产品组成与应用指标对照表

Table 3 Comparison between chemical composition of desulfurizing agent and application indicators		
组成	脱硫剂产品/%	应用指标/%
CaO	52.61	49.00
SiO ₂	1.72	2.50
MgO	0.11	1.00
Cl	0.06	0.06
含水	27.20	30.00

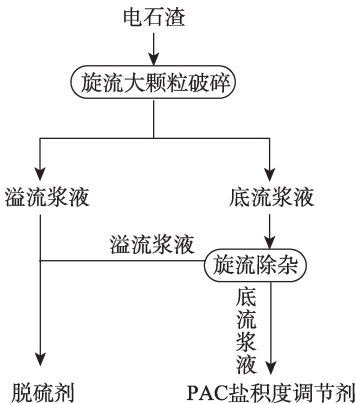


图2 电石渣旋流分离制备脱硫剂工艺路线图

Figure 2 Technical flowchart for the preparation of desulfurizing agent through hydrocyclone of calcium carbide

粒碰撞破坏Ca(OH)₂的堆积状态,释放分离包裹的硅杂质并减少产品中的夹带水含量;同时根据不同钙质组分的形貌粒级区别进行非活性组分的有效分离,实现电石渣快速除杂。通过上述方法制备得到各项指标均达到烟气脱硫行业使用要求的脱硫剂(表3),产品中湿基CaO含量由46.63%提高至52.61%,同时Si、Mg等杂质含量降低。

本技术已在河南建成20万t/年电石渣制备脱硫

剂示范工程并实现长期稳定运行,相比传统石灰石湿法脱硫过程,电石渣经过旋流分离后颗粒组份较细,无需经过粉磨;同时电石渣脱硫剂的主要组分为Ca(OH)₂,相同温度下溶解度比石灰石高10000倍,活性高且消溶特性好的特性使得浆液中Ca²⁺浓度比石灰石浆液高,SO₂吸收速率远高于石灰石法。通过模拟烟气脱硫过程对不同工艺条件下电石渣基脱硫剂应用过程进行验证,优化的工艺条件脱硫率可提高至99.10%。因此,电石渣基脱硫剂的快速脱硫特点使其烟气中硫浓度的适用范围更广,从而可大幅提高能源行业高硫煤的掺杂量,2台60万机组估算燃煤和能源成本可节约数千万元,经济效益显著。

2.2 气化渣耦合调控制备功能材料

煤气化技术是煤炭清洁转化增值利用的重要途径之一,气流床作为目前的主要床型,其进料方

2021年3月

式主要包括干粉进料和水煤浆进料^[21,22]。有机组分以甲醇、烯烃等高附加值产品形式产出,无机组分经熔融态水淬得到气化粗渣和气化滤饼,其中气化粗渣占比约为60%~80%,气化滤饼占比约为20%~40%。因其含碳量高^[23,24],目前主要以堆存为主,少部分气化粗渣低掺量用于建工建材利用^[25],另有少部分高碳滤饼用于循环掺烧,综合利用率小于10%,造成了其中C、Al、Si等组分的浪费。

本文分析了气化灰渣元素赋存状态及其不同矿相形态,气化渣主要元素为铝硅钙铁碳,其中4种无机元素集中富集,为熔融过程形成的共熔玻璃体。进一步通过SEM-EDS分析(图3),发现气化灰渣中碳的赋存形态主要分为不规则碳颗粒(A)、煤焦颗粒(B)、与无机矿物形成的伴生体(C)、絮状碳(F)4种形态,铝硅钙铁主要以共熔体的形式存在,另外含有少部分石英相。以上气化渣丰富的矿相组成为其资源化利用提供基础。

气化灰渣惰性铝硅酸盐活化重构与聚合改性技术解决了气化渣资源化利用过程铝硅酸盐反应活性低、含碳量高、杂质高等瓶颈,实现了气化渣铝硅碳高效分质转化利用(图4),制备得到的净水剂产品氧化铝含量大于8.5%(国标6.5%),重金属含量均低于国标要求;水玻璃产品模数大于3.2,铁铝杂质含量均小于0.1%,满足国标要求;富碳相碳含量富集至80%以上,比表面积 $>200\text{ m}^2/\text{g}$,可作为活性炭材料的重要原料。该技术已完成了百公斤扩试试验,得到的产品均满足国标要求。气化渣经过全流程处理后,综合利用率大于95%,重金属实现了定向脱除与固化,降低了对环境的风险,同时实现

了铝硅碳多组分的分质转化利用,促进了煤化工产业的清洁利用与循环发展。

2.3 废SCR催化剂载体重构与循环再用

废SCR催化剂是能源行业产生的典型难处理多金属危险废物^[26],其中含有活性元素V、W等重金属及烟气中沉积的As、Hg等毒性组分,堆放、填埋处理过程中的浸出毒性易造成水体和土壤等污染^[27]。目前,国内废SCR催化剂年产生量达到50万 m^3 ,大部分以掺混形式利用,其Ti、W、V等组分有效利用率仅70%左右,因而其高效循环已成为当前研究的热点和重点^[28,29]。

废SCR催化剂的主要有价值组分为 TiO_2 、 V_2O_5 和 WO_3 ^[30],具体组成和主要矿相结构如表4所示^[31]。以上分析结果表明废SCR催化剂中含有0.53% V_2O_5 、90.90% TiO_2 和4.23% WO_3 有价值组分,另外有 Fe_2O_3 、 K_2O 和 As_2O_3 等杂质成分。基于废SCR催化剂中高含量的钛钨和锐钛型晶体结构特点,本文开发了回收钛钨载体的工艺,提出载体循环利用技术(图5)。

废SCR催化剂中杂质元素种类多,V、Fe元素存在形态复杂,在杂质 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 含量和孔结构性能等方面均不满足脱硝对钛钨载体的要求。采用预处理和还原酸浸净化脱除废SCR催化剂中杂质元素,在草酸浸出优化条件下V、Fe、Na、K杂质元素浸出率均在80%以上^[31]。通过稀碱重构调控恢复钛钨载体的孔结构,对不同碱浓度下得到的浸出渣孔结构性能分析,随着NaOH浓度的增大,比表面积和孔容逐渐增加^[31]。NaOH浓度增加至2.5~3.0 mol/L时,比表面积增至 $110.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上,孔容增至 $0.59\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上,孔道结构达到新鲜钛钨粉的性能,

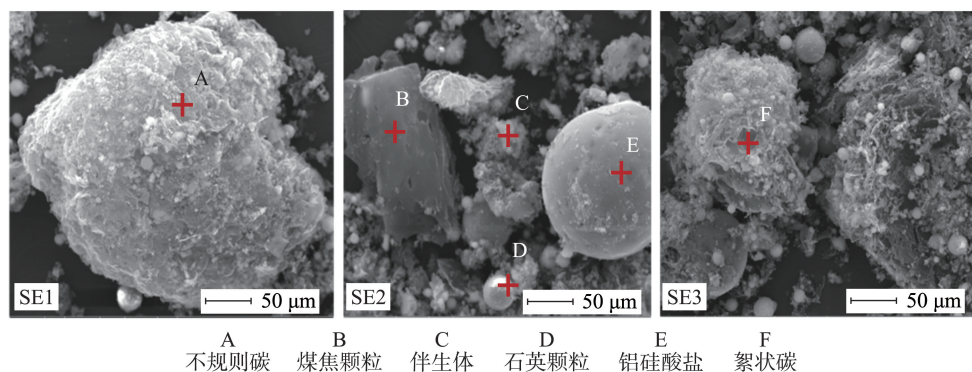


图3 气化灰渣不同矿相形态及赋存状态

Figure 3 Morphology and occurrence of different mineral phases in original slag

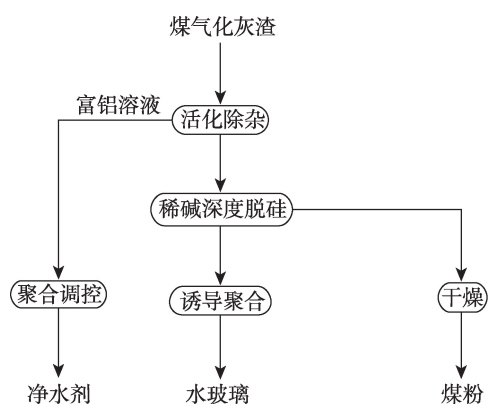


图4 煤气化灰渣活化调控制备水玻璃多联产工艺路线
Figure 4 Preparation of sodium silicate from gasification slag by activation method

表4 废SCR催化剂的化学组成

组成	TiO ₂	WO ₃	V ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
质量分数/%	90.90	4.23	0.53	2.09	0.78	0.54
组成	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Cl	K ₂ O	As ₂ O ₃	
质量分数/%	0.46	0.41	0.01	0.03	0.02	

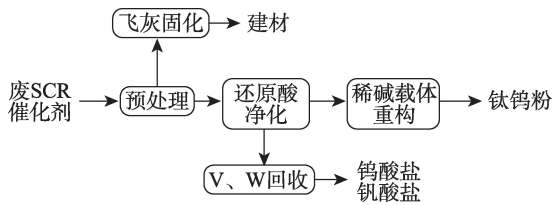


图5 废SCR催化剂载体重构与循环利用技术路线
Figure 5 Technical flowchart for regulation and recycling carrier from spent SCR catalyst

满足载体循环利用的指标。

废SCR催化剂载体重构与循环利用技术解决了废催化剂中杂质元素浸出分离难、载体孔结构调控恢复等问题,实现了废SCR催化剂中有价组分钒钨钛的闭环利用,制备得到钛钨载体中TiO₂金红石含量低于0.5%、K₂O、Na₂O和Fe₂O₃含量低于0.02%、比表面积为90±10 m²/g、孔容大于0.30 cm³/g、平均孔径在10~20 nm,符合商用标准。该技术已完成百公斤级扩大试验,有价值物质流分析如表5所示^[31],废催化剂中TiO₂、WO₃和V₂O₅回收率分别为96.15%、96.84%和93.88%。废催化剂经全流程处理后,极大降低了V和W元素的环境迁移风险和填埋处理量。

表5 废SCR催化剂有价组分输入输出分配比

Table 5 Distribution ratio of main components of spent SCR catalyst in the input and output				
流程	组分	TiO ₂ (wt %)	WO ₃ (wt %)	V ₂ O ₅ (wt %)
输入	废SCR催化剂	100.00	100.00	100.00
输出	钛钨载体	96.15	33.29	0.33
	钨酸盐	0.00	63.55	0.00
	钒酸盐	0.00	0.00	93.55
	排污	3.03	0.55	0.15
	尾渣	0.82	2.61	5.97

3 煤基固废资源循环经济体系构建

依托上述3种典型煤基固废循环关键技术,针对当前煤化工产业联合体进行整体化集成设计,可形成统一设计煤-电-化资源循环利用联合体(图6、图7)。图6所示为基准情景,该煤-电-化联合体包括300 MW火力发电、20万t/年电石法PVC、50万t/年煤制甲醇,各产业间能源、水资源实现梯级综合利用^[16,33]。图7所示为应用煤基固废循环利用关键技术后构建的新型联合体,该体系在原有主导产业基础上,通过煤基固废循环利用构建生态产品链,从而产生相对于常规煤-电-化联合体的伴生组分资源利用、环境污染减排和新增产品经济效益。

如图8所示,通过旋流分离,使得电石渣中90%以上活性钙质Ca组分得到有效利用,可完全替代原来消耗的脱硫剂并对外供应,相对于常规建材40%左右利用率大幅提升;通过耦合调控,使得气化渣中80%以上的C、Al、Si等组分得到分质利用,富碳

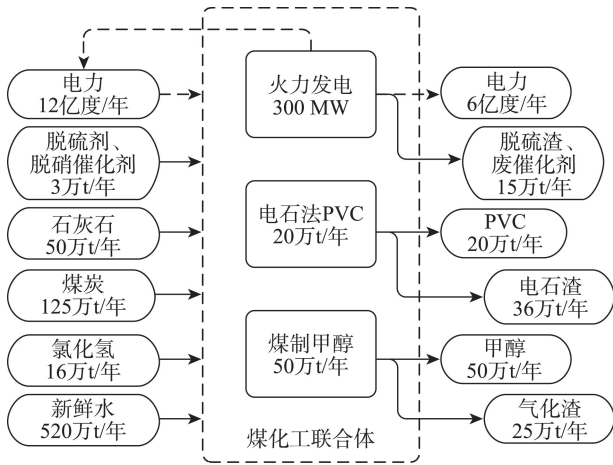


图6 常规煤-电-化联合体(基准情景)
Figure 6 Conventional coal-electricity-chemical complex (baseline scenario)

2021年3月

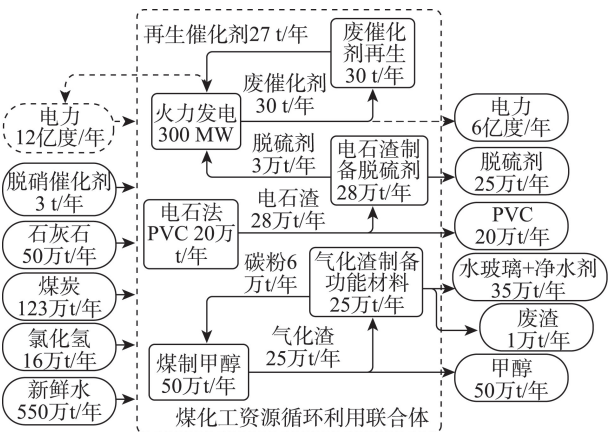


图7 新型煤-电-化资源循环利用联合体
(技术应用后的情景)

Figure7 New coal-electricity-chemical resources recycling complex
(technology application scenario)

粉可作为燃料内部循环,Al、Si组分则成为高模数水玻璃和净水剂产品;通过载体重构,90%的催化剂可实现高效循环再生,V、W、Ti等重要金属的循环

效率可由常规掺混利用方式的60%提升到90%。由此可见,以上3类典型煤基固废的循环利用可产生显著的资源效益。

进一步分析环境和经济效益^[20,34,35]可知,通过煤基固废循环利用关键技术应用,在资源利用方面,煤炭资源中90%以上的Ca、Si、Al组分可在园区及周边区域内得到有效利用,同时催化剂中Ti、V、W等金属循环利用率超过90%;在能源利用方面,气化渣中残余的C被有效分离利用,实现整体同步节能3%;在环境保护方面,电石渣、气化渣、废催化剂等3大类固废的循环使得固废堆存和对外输出造成的环境影响和风险大幅降低。采用伴生组分利用效益、水资源利用效益、固废综合输出率3项指标分别从资源利用和环境污染控制角度比较两种情景的关键循环经济指标,如表6所示,煤炭资源利用效益和水资源利用效益分别提升36%和27%,以上3类典型固废综合利用率由28%提升至85%左右,具有很好的环境和经济效益。

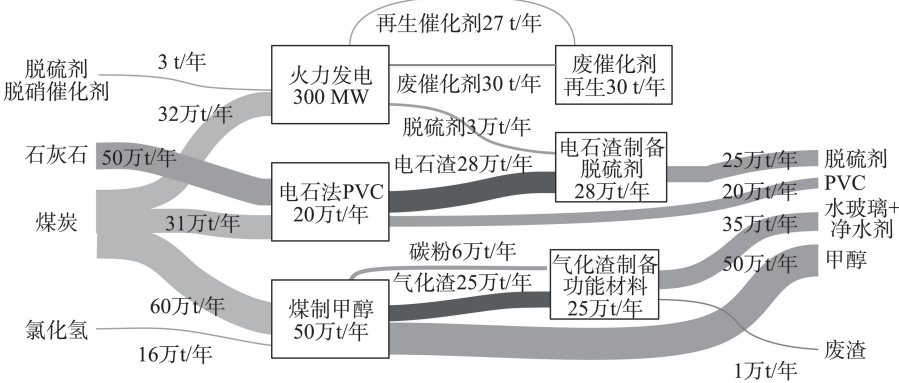


图8 新型煤化工资源循环利用物质流图

Figure 8 Material flow of new coal chemical resources recycling complex

表6 技术应用的循环经济效益分析干活

Table 6 Analysis of circular economy benefit of technology application

	输入输出相关指标						循环经济效益指标		
	主要资源能源消耗			产品产出		固废输出	伴生组分 利用效益	水资源 利用效益	典型固废 综合输出率
	煤炭(资源)	煤炭(能源)	水	脱硫剂	水玻璃+净水剂				
基准情景	60 万 t	65 万 t	520 万 t	-	-	76 万 t	1260 元/t 煤炭	300 元/t 水	28%
技术应用情景	60 万 t	63 万 t	550 万 t	25 万 t	35 万 t	1 万 t	1720 元/t 煤炭	380 元/t 水	85%
技术应用效益	-	-	-	-	-	-	+36%	+27%	+57%

注:伴生组分利用效益=Σ(某一情景下副去产品产量×副产品价格)/煤炭消耗量;水资源利用效益=Σ(某一情景下产品产量×产品价格)/新鲜水消耗量;典型固废综合利用率=Σ(某一情景下每类固废产生量×对应资源综合利用率)/3类典型固废产生总量。

4 结论

针对西北部大型能源基地在煤-电-化转化过程中煤基固废产量大,综合利用率低,环境风险高的问题,提出了基于典型煤基固废循环利用技术的关键产品链优化重构,并评估了新技术应用后相对于常规煤-电-化联合体的资源、环境和经济效益,结论如下:

(1)围绕煤电化基地煤炭转化、利用及烟气治理等核心过程产生的气化渣、电石渣和废SCR催化剂等难处理固废,以二次资源循环利用理论为指导,通过典型煤基固废循环技术的耦合集成构建产品链,电石渣制备所得脱硫剂的脱硫率高于99%,湿基CaO含量由46.63%提高至52.61%,同时Si、Mg等杂质含量降低;气化渣多场耦合调控制备的水玻璃、净水剂等产品可用于环保和功能材料领域;废催化剂通过载体重构可回用到煤电/煤化工产业链中,同时TiO₂、WO₃和V₂O₅回收率分别为96.15%、96.84%和93.88%。通过以上技术的耦合集成可实现煤基固废原位循环利用。

(2)通过情景分析和循环经济效益指标对比可知,联合体新模式相对于常规技术与产品链具有显著优势,围绕电石渣、气化渣、废催化剂3类固废形成了产品链接体系,将煤炭伴生组分资源利用效益、水资源利用效益、3种典型固废综合利用率分别提升36%、27%和57%。

(3)煤基固废的原位高值化利用是煤电-化工-有色-材料-新能源循环经济新模式的重要支撑,可促进大型煤-电-化能源基地与周边化工、新材料等产业有机融合,进而实现煤炭及其伴生资源在本地区内高效循环利用,降低固废及其产品长周期堆存和跨地区运输对生态环境的影响。

参考文献(References):

[1] 国家发展改革委,工业和信息化部. 现代煤化工产业创新发展布局方案[N/OL]. (2017-03-22) [2020-10-09]. http://www.gov.cn/xinwen/2017-03/27/content_5181130.htm. [National Development and Reform Commission Development and Reform Commission, Ministry of Industry and Information Technology. Layout Plan for Innovative Development of Modern Coal Chemical Industry[N/OL]. (2017-03-22) [2020-10-09]. http://www.gov.cn/xinwen/2017-03/27/content_5181130.htm.]

[2] 马北越, 吴艳, 刘丽影. 粉煤灰的综合利用[M]. 北京: 科学出版社, 2016. [Ma B Y, Wu Y, Liu L Y. Comprehensive Utilization of Fly Ash[M]. Beijing: Science Press, 2016.]

[3] 陈昆柏, 郭春霞, 魏贵臣. 火电厂废烟气脱硝催化剂处理与处置[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2017. [Chen K B, Guo C X, Wei G C. Treatment and Disposal of Waste Flue Gas Denitration Catalysts in Thermal Power Plants[M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 2017.]

[4] 杨华. 科学第一视野: 废物利用[M]. 北京: 现代出版社, 2013. [Yang H. The First Scientific Field of Vision: Waste Utilization [M]. Beijing: Modern Press, 2013.]

[5] 吴小媛. 工业固废处理与利用技术研究及应用新进展[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2017. [Wu X H. New Progress in Research and Application of Industrial Solid Waste Treatment and Utilization Technology[M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2017.]

[6] Garcia-Gonzalez C A, Camino-Rey M C, Alnaief M, et al. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 66: 297-306.

[7] Nalbantoglu Z. Effectiveness of class C fly ash as an expansive soil stabilizer[J]. Construction and Building Materials, 2004, 18(6): 377-381.

[8] Dlodlu M K, Oboirien B, Sadiku R. Microstructural and mechanical properties of geopolymers synthesized from three coal fly ashes from south Africa[J]. Energy Fuels, 2017, 31: 1712-1722.

[9] 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 Y L, Jiao Y R, Wang L P. 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.]

[10] 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 W H, Zhang J B, Li S P, et al. Study on the preparation of polyaluminium chloride from coal gasification residue[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25 (1): 154-159.]

[11] Zhang S, Gong X Z, Wang Z, et al. Preparation of block CaO from carbide slag and its compressive strength improved by H₃PO₄[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 129: 6-11.

[12] 封志明, 杨艳昭, 闫慧敏, 等. 百年来的资源环境承载力研究: 从理论到实践[J]. 资源科学, 2017, 39(3): 379-395. [Feng Z M, Yang Y Z, Yan H M, et al. A review of resources and environment carrying capacity research since the 20th Century: From theory to practice[J]. Resources Science, 2017, 39(3): 379-395.]

[13] Huo Y T, Chang Z D, Li W J, et al. Reuse and valorization of vana-

2021年3月

- dium and tungsten from waste V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ SCR Catalyst[J]. Waste and Biomass Valorization, 2015, 6(2): 159-165.
- [14] Choi I H, Moon G, Lee J Y, et al. Extraction of tungsten and vanadium from spent selective catalytic reduction catalyst for stationary application by pressure leaching process[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 197: 163-169.
- [15] 戚春萍, 武文粉, 王晨晔, 等. 燃煤电厂废旧SCR脱硝催化剂中TiO₂载体的回收与再利用[J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4239-4248. [Qi C P, Wu W F, Wang C Y, et al. Recycling and reuse of TiO₂ carrier from waste SCR catalysts used in coal-fired power plants[J]. CIESC Journal, 2017, 68(11): 4239-4248.]
- [16] Zhao Y Y, Zhan J Y, Liu G R, et al. Evaluation of dioxins and dioxin-like compounds from a cement plant using carbide slag from chlor-alkali industry as the major raw material[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 330: 135-141.
- [17] 王宜强, 赵媛. 碳基能源资源流动节点的确定及其研究内容[J]. 资源科学, 2018, 40(7): 1459-1472. [Wang Y Q, Zhao Y. Nodal study of carbon-based energy resources flow[J]. Resources Science, 2018, 40(7): 1459-1472.]
- [18] 韦筠寰. 电石渣在酸性废水治理中的应用[J]. 化工进展, 2003, 22(4): 410-412. [Wei Y H. Application of calcium carbide sediment in the treatment of acidity waste water[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(4): 410-412.]
- [19] 牟秀娟, 朱干宇, 颜坤, 等. 干法电石渣性质分析及乙炔气逸出行为研究[J]. 化工学报, 2021, 72(2): 1107-1115. [Mu X J, Zhu G Y, Yan K, et al. Properties analysis of dry-process calcium carbide slag and study on acetylene gas escape behavior[J]. CIESC Journal, 2021, 72(2): 1107-1115.]
- [20] Yang H, Cao J W, Wang Z, et al. Discovery of impurities existing state in carbide slag by chemical dissociation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 130(7): 66-73.
- [21] 莫日根, 王乃继, 程晓磊. 水煤浆在双锥逆喷燃烧器内燃烧过程的数值分析[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(2): 83-89. [Mo R G, Wang N J, Cheng X L. Numerical analysis of coal water mixture combustion in double cone reversed injection burner[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 83-89.]
- [22] 高旭霞, 郭晓镭, 龚欣, 等. 气流床煤气化渣的特征[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2009, 35(5): 677-683. [Gao X X, Guo X L, Gong X, et al. Characterization of slag from entrained-flow coal gasification[J]. Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2009, 35(5): 677-683.]
- [23] 曲江山, 张建波, 孙志刚, 等. 煤气化渣综合利用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(1): 184-193. [Qu J S, Zhang J B, Sun Z G, et al. Research progress on comprehensive utilization of coal gasification slag[J]. Clean Coal Technology, 2018, 26(1): 184-193.]
- [24] 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.
- [25] 沈镭, 钟帅, 胡纾寒. 全球变化下资源利用的挑战与展望[J]. 资源科学, 2018, 40(1): 1-10. [Shen L, Zhong S, Hu S H. Resource utilization under global change: Challenges and outlook[J]. Resources Science, 2018, 40(1): 1-10.]
- [26] Dai Z J, Wang L L, Tang H, et al. Speciation analysis and leaching behaviors of selected trace elements in spent SCR catalyst[J]. Chemosphere, 2018, 207: 440-448.
- [27] 马光路. 脱硝废弃催化剂金属氧化物回收方法及其经济效益估算[J]. 化工管理, 2015, (31): 159-160. [Ma G L. Recovery method on metal oxide of denitrification waste catalyst and its economic benefit estimation[J]. Chemical Enterprise Management, 2015, (31): 159-160.]
- [28] Ferella F. A review on management and recycling of spent selective catalytic reduction catalysts[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118990.
- [29] Zhao Z P, Guo M, Zhang M. Extraction of molybdenum and vanadium from the spent diesel exhaust catalyst by ammonia leaching method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 402-409.
- [30] Shen M Q, Xu L L, Wang J Q, et al. Effect of synthesis methods on activity of V_2O_5 /CeO₂/WO₃-TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(3): 259-267.
- [31] 武文粉. 废脱硝催化剂草酸净化及稀碱调控回收钒钨钛过程基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020. [Wu W F. Basic Research on Recovery of Vanadium, Tungsten and Carrier From Spent Denitrification Catalyst[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.]
- [32] 马晓微, 石秀庆, 王颖慧, 等. 中国产业结构变化对能源强度的影响[J]. 资源科学, 2017, 39(12): 2299-2309. [Ma X W, Shi X Q, Wang Y H, et al. Impacts of industrial structural change on energy intensity in China[J]. Resources Science, 2017, 39(12): 2299-2309.]
- [33] 王云, 朱宇恩, 张军营, 等. 中国煤炭产业生命周期模型构建与发展阶段判定[J]. 资源科学, 2015, 37(10): 1881-1890. [Wang Y, Zhu Y E, Zhang J Y, et al. Construction and development stage decision model of coal industry life cycle in China[J]. Resources Science, 2015, 37(10): 1881-1890.]
- [34] 吕明元, 陈维宣. 中国产业结构升级对能源效率的影响研究: 基于1978-2013年数据[J]. 资源科学, 2016, 38(7): 1350-1362. [Lv M Y, Chen W X. The study on the impact of industrial structure upgrading on energy efficiency in China based on the data from 1978 to 2013[J]. Resources Science, 2016, 38(7): 1350-1362.]
- [35] Shi H, Chertow M, Song Y. Developing country experience with eco-industrial parks: A case study of the Tianjin Economic-Technological Development Area in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18(3): 191-199.

Recycling and product chain of coal-based solid waste

LI Huiquan^{1,2,3}, HU Yingyan^{1,2,4}, LI Shaopeng^{1,2}, LI Qiang^{1,2}, ZHU Ganyu^{1,2},
ZHANG Jianbo^{1,2}, WANG Xingrui^{1,2}

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100190, China; 2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Beijing 100190, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. China Enfi Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Large-scale recycling of coal-based solid waste has important practical significance for the sustainable development and ecological environment protection of the large-scale energy bases in northwestern China. In this study, the typical energy bases in northwestern China were taken as a research object. The principle of collaborative location of solid waste and industry in the region was applied in the analysis. Key technologies such as the use of coal-based solid waste to produce chemicals, environmental protection materials, and building materials were proposed. The key product chains of typical coal-based solid waste recycling such as calcium carbide slag, gasification slag, and spent catalysts were established. The results show that coal-based solid wastes such as calcium carbide slag, gasification slag, and spent catalyst can be used to prepare desulfurizers, water glass, catalysts, and other products with good performance through separation of impurities, phase control, and catalyst carrier refactorings. The products can be directly used in the production process of coal-electricity-chemical enterprises in the region. In the coal-based solid waste 90% of calcium, aluminum, and silicon can be effectively used, and the recycle rate of vanadium, wolfram, and titanium can reach over 90%. Residual carbon can be separated. The utilization efficiency of coal and water resources of the recycling product chain can be increased to 36% and 27%, respectively, which can reduce the emissions of three types of typical solid waste by more than 98%. The process can provide a new way for large-scale utilization of solid waste, and can realize the high efficiency utilization of coal and secondary resources in coal energy bases.

Key words: coal-based solid waste; calcium carbide slag; gasification slag; spent catalyst; product chain; northwestern China