

冶炼工艺

引文格式:向罗丹,赵秋月,董瑞康,等.低阶煤回收镓的预处理工艺基础研究[J].中国有色冶金,2025,54(2):46-55.

XIANG Luodan, ZHAO Qiuyue, DONG Ruikang, et al. Basic research on pretreatment process of gallium recovery from low rank coal[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 46-55.

低阶煤回收镓的预处理工艺基础研究

向罗丹¹, 赵秋月^{1,2}, 董瑞康¹, 张延安^{1,2}

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 镓是现代新能源和高科技产业的支撑材料,其需求量不断增长;我国低阶煤储量丰富且伴生有金属镓,但我国低阶煤具有碳硅含量高、镓含量低的特点,使得镓浸出干扰大,造成浸出率低和镓分离难。本文提出一种利用布多尔反应脱除低阶煤中碳元素的预处理工艺,研究在表征分析的基础上,进行了TG-DSC分析,并进行了低阶煤CO₂气化脱碳过程的单因素试验,得到以下主要结论。低阶煤的化学成分主要为碳、氧、铝、硅,镓含量为13 μg/g,主要物相结构为高岭石、石英、方解石、赤铁矿和有机物等;低阶煤在Ar气氛下质量损失约29%,而在CO₂气氛下的质量损失超过75%,归因于在CO₂气氛下发生了布多尔反应;在脱碳温度为1 100 ℃、脱碳时间为60 min和CO₂气体流量为5 L/min的较优脱碳条件下,低阶煤的脱碳率可以达到90.43%,且镓的含量从13 μg/g提高到99 μg/g,富集了6.6倍。该方法利用工业生产过程中的CO₂废气,将低阶煤中难以直接利用的碳资源转化为易于收集利用的气体能源CO,而且实现了低阶煤中镓元素的有效富集。

[关键词] 低阶煤; 镓回收; TG-DSC分析; 布多尔反应; CO₂气化脱碳预处理

[中图分类号] TF843.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2025)02-0046-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.005

0 引言

低阶煤是处于低变质阶段的煤,根据中国煤层煤分类GB/T 17607标准,低阶煤的定义是Qgr.maf < 24 MJ/kg的煤,我国煤炭资源储量相对丰富,处于低变质阶段的低阶煤占我国已探明煤炭储量的55%以上,达5 612亿t^[1-3]。煤类分为低变质烟煤和褐煤,其中,低变质烟煤包括长焰煤、不黏煤、弱黏煤^[4]。低阶煤由于其反应活性高,化学能丰富,拥有广阔的发展前景,但目前我国低阶煤运用合理化

欠缺,约80%低阶煤用于发电和提供热能^[5],燃烧虽提供了大量的热能,但是也造成了能量的损失,浪费了低阶煤中宝贵的氢碳组分和油气能源,同时由于燃烧后处理不充分、不科学,对环境造成了不可逆转的破坏^[6]。随着国家绿色发展理念和“碳达峰、碳中和”的战略目标的不断深化,如何实现低阶煤的高附加值回收利用,实现绿色循环经济,引起了学术界的广泛研究^[7]。

镓(Ga)金属作为当今高新技术的支撑材料,需求量不断增长。镓在自然界分布很广,但含量极微,在煤中较为富集,如:准格尔煤田黑岱沟矿区的6号煤层中镓平均含量为89.2 μg/g,预测储量为85.7万t,属于超大型镓矿床^[8];宁武煤田平朔矿区的4号、9号和11号主采煤层中Ga的总储量分别为2.86万t、8.07万t和4.09万t^[9];陕西省黄陵煤田的侏罗系煤层中镓含量为21~249 μg/g,平均含量

[收稿日期] 2024-09-16 [修订日期] 2024-11-04

[录用日期] 2024-11-09 [出版日期] 2025-04-01

[第一作者] 向罗丹(1998—),女,湖南衡阳人,硕士研究生,主要研究方向为湿法冶金。

[通信作者] 赵秋月(1978—),女,辽宁沈阳人,教授/博士生导师。主要研究方向为多相搅拌反应器的优化与放大、冶金反应工程学。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(U21A20321)。

为 $71\text{ }\mu\text{g/g}^{[10]}$ 。由此可见,煤具有成为替代提镓资源的潜力,与其他矿物相比,经济效益可观。

布多尔反应是指高温下固体碳被二氧化碳还原的反应,即碳的溶损反应或气化反应,反应式为 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ 。该反应是可逆反应,具有较大的正焓值(298 K 时为 172 kJ/mol),是高度吸热的反应。常温下,平衡位于左侧,主要产物为二氧化碳(CO_2);在高温下,当焓分量以大的正熵项($T\Delta S$)为主时,吉布斯自由能变为负值($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$),反应自发向右进行,生成 $\text{CO}^{[11]}$ 。

由于煤炭资源中镓含量较低,若想要回收其中的金属镓,需要采取一定的预处理方法对煤炭进行处理,常见的预处理方法有焙烧法^[12-13],该方法通过加入碱性助剂进行焙烧,能够显著提高煤中镓的回收率,但所用助剂耗量大、后续耗酸多、灰渣量大且有凝胶状 SiO_2 的生成,后续过滤分离难,浸出液除杂难度大。因此需要开发新的方法对煤炭中的镓进行预处理富集回收。本试验针对低阶煤中碳、硅等含量高、干扰大,同时镓含量低、浸出率低和分离难的问题,开展低阶煤 CO_2 气化脱碳富集稀散金属镓的研究。该方法不仅能利用工业生产过程中产生的 CO_2 废气,将低阶煤中难以直接利用的碳资源转化为易于收集利用的气体能源 CO ,而且能实现低阶煤中镓元素的有效富集。

1 试验介绍

1.1 试验原料

本试验原料低阶煤,取自山西省某煤业有限公司,烘干、破碎并磨样混匀,采用激光粒度分析仪检测低阶煤的粒度分布情况,结果如图 1 所示,低阶煤

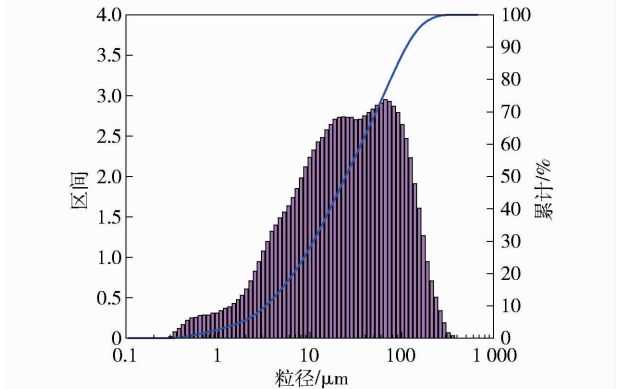


图 1 低阶煤的粒度分布图

Fig. 1 Particle size distribution of low rank coal

的平均粒度为 $25.80\text{ }\mu\text{m}$,粒度较小,且分布均匀,满足试验要求。

1.2 试验试剂

试验用到的主要试剂及规格等信息见表 1。

表 1 试验主要试剂清单

Table 1 List of mainreagents for the experiment

试剂	规格/编号	厂家
镓标准液	3,5,7,10 ppm	国家有色金属及电子材料分析测试中心
氩气	UN1006	沈阳锦酸液化空气有限公司
二氧化碳	UN1013	沈阳锦酸液化空气有限公司

1.3 试验设备

试验用到的主要设备及型号等信息见表 2。

表 2 试验辅助设备清单

Table 2 List of experimental auxiliary equipment

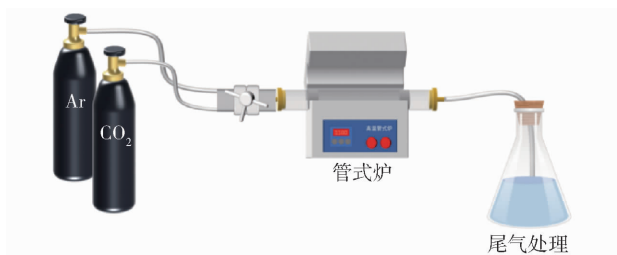
设备名称	型号	生产厂家
真空气氛管式电阻炉	SGM6817EK	洛阳市西格马仪器制造有限公司
棒磨机	RK/ZQM	沈阳科晶自动化设备有限公司
粉末压样机	BP-1	丹东北苑仪器设备有限公司
振动研磨机	SM-1	丹东北苑仪器设备有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	101	北京市永光明医疗仪器厂
电子天平	JA2103	上海民桥精密科学仪器有限公司

1.4 试验方法

利用布多尔反应进行 CO_2 气化脱碳试验,试验装置流程如图 2 所示。称取一定量已干燥的低阶煤煤粉,放入刚玉坩锅中,再缓慢推至真空气氛管式电阻炉中部位置(这个位置是管式炉的恒温带,可以确保刚玉坩锅中低阶煤均匀受到一致的热量),然后,通入氩气(Ar)并升温至目标温度后,关闭 Ar ,通入 CO_2 保温一定时间。反应结束降温阶段通 Ar 隔绝空气,待温度降至室温,取出产物,进行检测分析。

1.5 分析检测手段

采用激光粒度分析仪(BT-9300S ,丹东百特仪器有限公司)检测低阶煤原料的粒度分布情况,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)(ZSX Primus IV ,日本理学公司)分析原料及脱碳产物中常量元素的含量,采用 X-射线衍射仪(XRD)(D8 ADVANCE ,德国布鲁克公司)表征原料及脱碳产物的物相组成,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(Prodigy Plus ,美国利曼)测定原料及脱碳产物中的镓含

图2 CO₂脱碳试验装置流程图Fig.2 Flow chart of CO₂ decarbonization experiment device

量,采用扫描电镜配合能谱仪 (SEM-EDS) (Apreo 2C,美国赛默飞世尔公司)表征原料的微观结构和微区元素组成,采用同步热分析仪 (Netzsch STA 449F3,德国耐驰公司)分析低阶煤分别在 CO₂ 和 Ar 气氛下的加热过程中的质量损失及热量变化情况。

1.6 计算方法

脱碳率一般可直接由原料和脱碳产物的重量以及碳含量 (质量分数) 计算得到,但根据低阶煤原料的热重分析结果可知,低阶煤在加热到一定温度后会进行脱水脱气、热分解、解聚等反应,发生失重现象,也可能在通气过程中被吹走,或者粘在坩埚内壁上,导致脱碳产物的重量无法确定,因此不能用上述计算方法计算脱碳率。而试验温度最高仅为 1 150 ℃,未达到硅元素反应温度,故而硅元素在原料和脱碳产物中的总量是不变的,所以使用原料和脱碳产物的碳硅比来计算脱碳率,计算方法见式(1)。

$$\eta = \frac{\frac{\omega_{C_1} - \omega_{C_2}}{\omega_{Si_1}}}{\frac{\omega_{C_1}}{\omega_{Si_1}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为脱碳产物的脱碳率,%; ω_{C_1} 为原料中碳的质量分数,%; ω_{C_2} 为脱碳产物中碳的质量分数,%; ω_{Si_1} 为原料中硅的质量分数,%; ω_{Si_2} 为脱碳产物中硅的质量分数,%。

2 试验结果与讨论

2.1 原料分析

2.1.1 化学成分分析

借助 XRF 检测低阶煤中主要的化学成分,结果如表 3 所示。低阶煤中碳、氧、铝、硅含量较高,还含有少量钙、铁。碳质量分数高达 57.60%,氧、铝、硅

质量分数分别为 31.8%、4.28%、3.53%。借助 ICP-OES 测定低阶煤中镓含量,测得结果为 13 $\mu\text{g/g}$,高于世界低阶煤中镓含量的平均值 5.5 $\mu\text{g/g}$ ^[14],具有一定的研究价值。

表3 低阶煤的主要化学成分 (质量比)

Table 3 Main chemical composition of low rank coal

	(mass percent)					%
成分	C	O	Al	Si	Ca	Fe
含量	57.60	31.80	4.28	3.53	0.86	0.31

2.1.2 物相组成分析

借助 XRD 分析低阶煤的物相组成,结果如图 3 所示。低阶煤的矿物成分比较复杂,主要物相为高岭石 (Al₂Si₂H₄O₉)、石英 (SiO₂)、方解石 (CaCO₃)、赤铁矿 (Fe₂O₃)、有机物 (C₁₀H₁₀O₂)。镓的占比相对较小且没有独立成矿,因此 XRD 图谱中没有其特征峰。

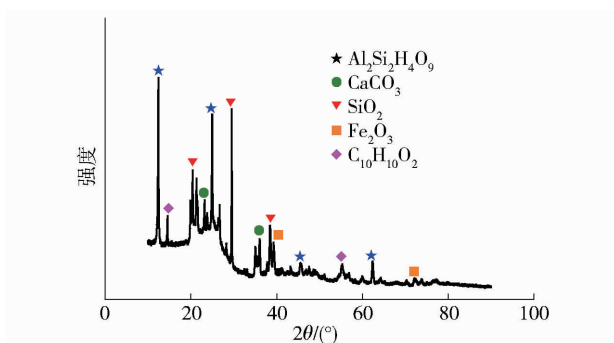


图3 低阶煤的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of low rank coal

2.1.3 SEM-EDS 分析

借助 SEM 对低阶煤进行主要元素分布研究,结果如图 4 所示。由图 4 可知,氧、铝、硅元素分布位置基本一致,说明这些区域可能存在 $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ 。碳元素分布位置部分与氧、铝、硅重合,说明碳元素可能镶嵌在矿石表面。

借助 SEM-EDS 对低阶煤中主要矿物进行进一步分析,结果如图 5 所示。从图 5(a)可以看出,该物质由片状结晶堆垛形成,呈典型的层状结构,结合点 1 处的能谱分析可以推测出,该物质主要是由 Al、Si、O 组成的具有晶体结构的铝硅酸盐,并且三种元素的分布具有较好相关性,原子比接近 2:2:9,可以判断该矿物为高岭石。由图 5(b)观察到颗粒表面光滑平整,无明显缺陷,结晶性较好;结合点 2

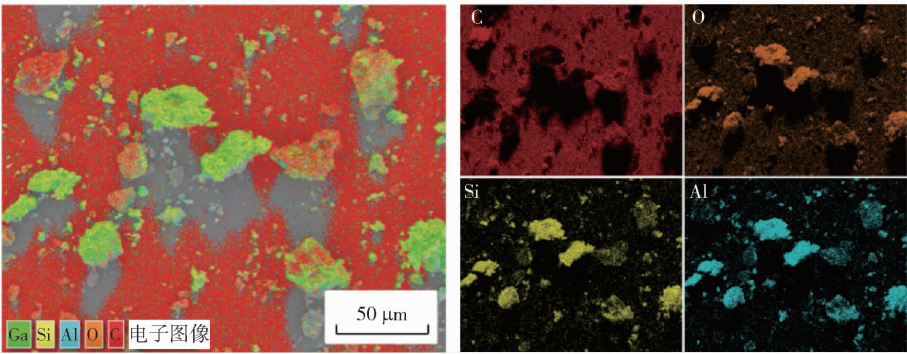


图 4 低阶煤的 EDS 图和元素分布图

Fig. 4 EDS diagram and elemental distribution of low rank coal

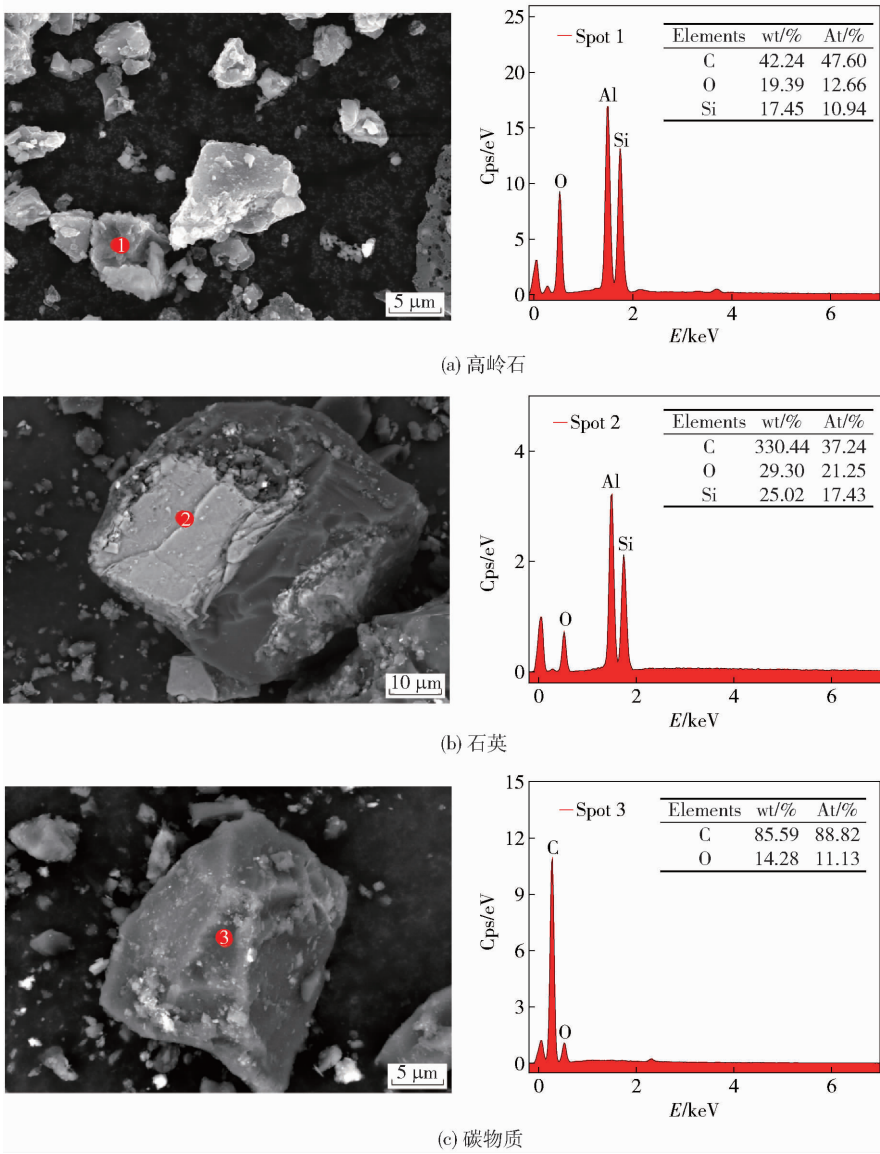


图 5 低阶煤中矿物的 SEM 图像及 EDS 分析

Fig. 5 SEM images and EDS analysis of minerals in low rank coal

处的元素分布结果显示 Si 和 O 相关性较强,原子比接近 1:2,可以判断该矿物为石英。从图 5(c)中可以看出颗粒为单独碳粒,其轮廓清晰,结合点 3 处的能谱分析显示碳原子占比高达 88.82%,可以判断该矿物为碳物质。上述分析结果表明低阶煤组成矿物为高岭石、石英和碳物质等,与 XRD 分析结果一致。

2.2 低阶煤在 Ar/CO₂ 气氛下的 TG-DSC 分析

为了高效富集低阶煤中的镓元素,对低阶煤分别在 Ar 和 CO₂ 气氛下的反应过程进行研究,分析其在加热过程中的质量损失及热量变化,同时找出脱碳反应发生的大致温度范围,借助同步热分析仪记录低阶煤分别在 Ar 和 CO₂ 气氛下的 TG-DTG-DSC 曲线,设置升温速率为 10 °C/min,结果如图 6 所示。

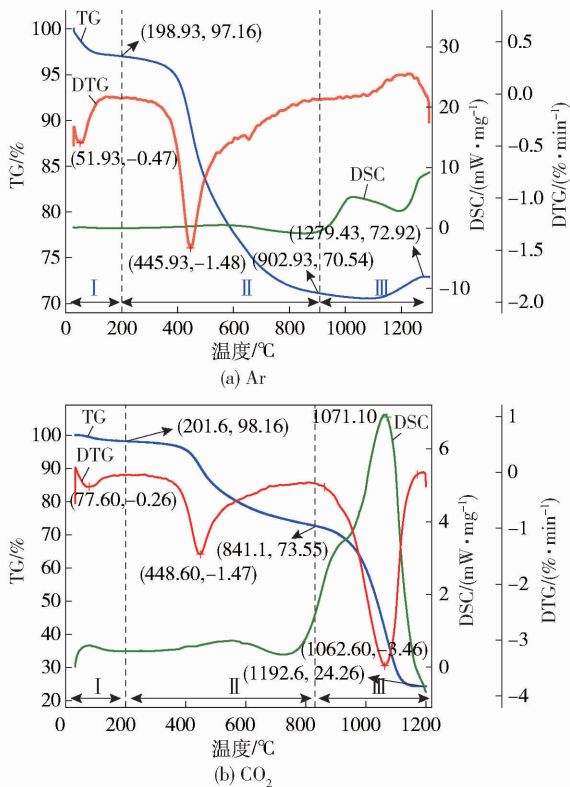


图 6 低阶煤在 Ar/CO₂ 气氛下的 TG-DTG-DSC 曲线

Fig. 6 TG-DTG-DSC curves of low rank coal under Ar/CO₂ atmosphere

分别对两种气氛下的 TG-DTG-DSC 曲线进行划分,如图 6 所示。发现低阶煤失重过程分为三个阶段,第 I 阶段和第 II 阶段在 Ar 与 CO₂ 气氛下的

热失重特性表现一致。第 I 阶段标定为从室温升温至 200 °C 左右的过程中, TG 曲线呈下降的趋势, DTG 曲线上有一个失重峰,原因是低阶煤试样加热干燥,其内部水(含结晶水)、表面结合水的脱除以及吸附小分子的析出。第 II 阶段标定为温度 200 ~ 900 °C 左右,图中显示在 Ar 气氛下该阶段的 DTG 曲线 445.9 °C 处存在一个明显的失重峰,失重速率为 1.48%/min;在 CO₂ 气氛下该阶段的 DTG 曲线上 448.6 °C 处存在一个失重峰,失重速率为 1.47%/min;低阶煤在该阶段的失重率下降了 24.83%,由此可知,CO₂ 替代 Ar 后没有影响最大失重速率和最大失重速率所对应的温度。第 III 阶段标定为 900 ~ 1 200 °C 左右,在 Ar 气氛下 TG 曲线呈缓慢下降的趋势,试样继续失重,可能是残留有机物组分和无机矿物的分解;而在 CO₂ 气氛下 TG 曲线出现明显的下降趋势, DTG 曲线在 1 062.6 °C 处有一个明显的失重峰,此时达到最大的失重速率 3.46%/min,失重率下降最多,约为 50%;并且 DSC 曲线在 1 071.1 °C 处有一个明显的吸热峰;可见此时布多尔反应的速率达到最大, CO 含量急剧增加。最终结果为低阶煤在 Ar 气氛下整个加热过程中质量损失约 29%,而在 CO₂ 气氛下质量损失超过 75%。

综上可知,温度未达到 900 °C 之前, CO₂ 是相对稳定的,表现为惰性气体^[15-16],与 Ar 所起到的作用一致。所以低阶煤在两种气氛下的质量损失差异归因于第 III 阶段在 CO₂ 气氛下进行了布多尔反应^[17],并且在 1 071.1 °C 左右布多尔反应的速率达到最大。因此将低阶煤在 CO₂ 气氛下的脱碳反应温度设置在 1 070 °C 左右。

2.3 低阶煤 CO₂ 气化脱碳过程的影响因素

2.3.1 预试验

在进行单因素试验之前,首先要对涉及到的变量的可行性和科学性进行详细检验,以确保试验能够达到预期的结果。因此,设置两组预试验,试验条件分别为:第一组:脱碳温度 1 100 °C, CO₂ 流量 6 L/min,反应时间 60 min;第二组:脱碳温度 1 100 °C, CO₂ 流量 10 L/min,反应时间 60 min。两组预试验得到的脱碳率分别为 89.63% 和 55.67%。从结果可以推测 CO₂ 流量应该控制在 6 L/min 以下,因为 CO₂ 流量过大脱碳率下降;脱碳温度 1 100 °C 反应 60 min 脱碳率接近 90%,效果不错,因此选择脱碳时间为 30 ~ 90 min,脱碳温度范围为 900 ~ 1 150 °C。

对三个影响因素分别做单因素试验,根据试验结果进一步调整试验条件,寻找脱碳率的拐点。

2.3.2 脱碳时间的影响

为了考察不同脱碳时间对低阶煤脱碳率及脱碳产物的物相结构的影响。选取脱碳温度 1 100 ℃, CO₂ 流量为 5 L/min, 调整脱碳时间为 30 min、60 min、70 min、80 min 和 90 min 进行脱碳试验。通过 XRF 检测脱碳产物中主要元素含量, ICP-OES 测定铈含量, 结果如表 4 所示。根据表中数据按照式 (1) 计算脱碳率, 绘制脱碳时间对脱碳率影响的效果图, 如图 7(a) 所示。

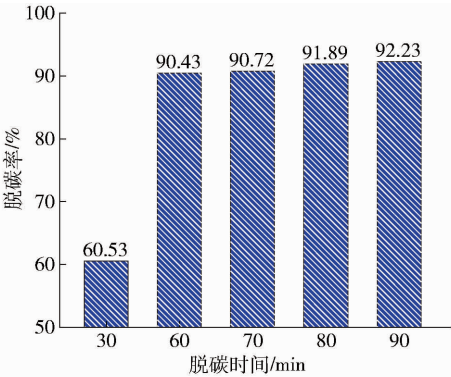
表 4 不同脱碳时间下脱碳产物中主要元素及铈含量(质量比)

Table 4 Major elements and gallium content in decarburization products at different times (mass percent) %

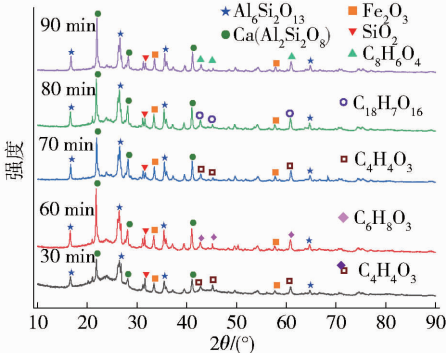
时间/min	C	O	Al	Si	Ca	Fe	Ga
30	34.7	51.3	5.72	5.39	0.698	0.187	0.005 6
60	14.0	65.5	8.30	8.99	0.789	0.251	0.009 9
70	13.7	65.7	9.01	9.05	0.982	0.328	0.009 8
80	12.6	66.0	9.27	9.52	1.060	0.375	0.009 0
90	12.2	66.4	9.42	9.61	1.110	0.392	0.008 9

由表 4 可知,随着脱碳时间的延长,低阶煤中碳含量逐渐减少, Si、Al 等元素得到富集, 同样, Ga 等稀疏元素也得到富集。因为在脱碳过程中, 低阶煤中的碳、硫等杂质会被脱除, 而不参与反应的金属含量不变, 质量分数从而增大。但是, 随着脱碳时间延长至 70 min 后, 低阶煤中铈元素含量却减少, 这可能是因为金属铈长时间在弱氧化性气氛中燃烧, 会生成易挥发的低价氧化物或其有机衍生物致使其含量降低^[18]。

由图 7(a) 可知, 随着脱碳时间的延长, 脱碳率升高, 在脱碳反应前 30 min 内完成了大约 60% 的脱碳率, 30 ~ 60 min 之间低阶煤脱碳率上升了 30% 左右, 60 ~ 90 min 之间上升不到 2%。可见在 1 100 ℃ 下碳与 CO₂ 的反应速度是很快的, 刚玉坩埚内上层低阶煤和 CO₂ 得到了充分的接触, 反应较快, 下层的低阶煤接触 CO₂ 面积较少, 并且碳和 CO₂ 反应在低阶煤表面会生成 CO, 降低了 CO₂ 的浓度, 也会降低反应速率。由此可知, 低阶煤脱碳大部分发生在前 60 min。



(a) 脱碳时间对脱碳率的影响



(b) 脱碳产物的XRD图谱

图 7 不同脱碳时间下的脱碳效果及脱碳产物的物相分析

Fig.7 Decarburization effects and phase compositions of decarburized products at different times

对脱碳产物进行 XRD 检测分析, 结果如图 7 (b) 所示。将图 7(b) 与低阶煤的 XRD 图谱对比可知, 进行脱碳反应后, 低阶煤中高岭石相和方解石相被破坏转化为莫来石相 (Al₆Si₂O₁₃) 和钙长石相 (Ca (Al₂Si₂O₈))。当脱碳时间为 60 min 时, XRD 图谱中 Al₆Si₂O₁₃、Ca (Al₂Si₂O₈) 物相结构的衍射峰强度已经较高, 继续延长脱碳时间到 90 min, 发现图谱中各物相的衍射峰强度没有较大的变化。兼顾考虑脱碳效果和能耗问题, 选择脱碳时间为 60 min 进行后续脱碳试验条件的探索。

2.3.3 CO₂ 气体流量的影响

为考察不同 CO₂ 流量对低阶煤脱碳率及脱碳产物的物相结构的影响。选取脱碳温度为 1 100 ℃, 脱碳时间为 60 min, 调整 CO₂ 流量分别为 2 L/min、3 L/min、4 L/min、5 L/min 和 6 L/min 进行脱碳试验。通过 XRF 检测脱碳产物中主要元素含量, ICP-OES 测定铈含量, 结果如表 5 所示。根据表中数据按照式 (1) 计算脱碳率, 绘制 CO₂ 流量对脱碳率影

响的效果图,如图 8(a)所示。

表 5 不同 CO₂ 流量下脱碳产物中主要元素及镓含量(质量比)

Table 5 Major elements and gallium content in decarburization products at different CO ₂ flow rates(mass percent)							
流量/ L·min ⁻¹	C	O	Al	Si	Ca	Fe	Ga
2	35.6	51.7	5.38	5.39	0.634	0.193	0.005 3
3	33.1	52.3	6.58	5.89	0.678	0.211	0.006 4
4	24.5	56.8	7.38	6.46	0.777	0.239	0.007 4
5	14.0	65.5	8.30	8.99	0.789	0.251	0.009 9
6	14.8	64.7	8.10	8.72	0.767	0.201	0.009 5

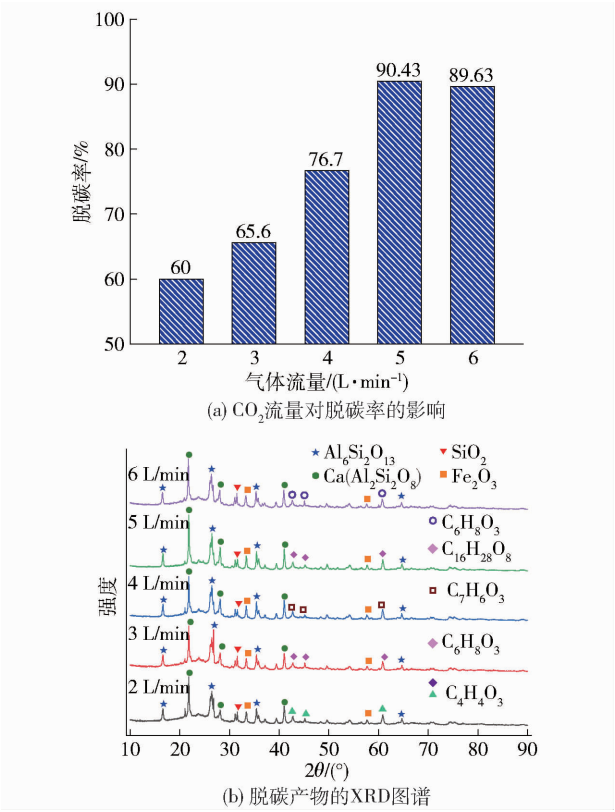


图 8 不同 CO₂ 流量下的脱碳效果及脱碳产物的物相组成

Fig. 8 Decarbonization effect and phase composition of products at different CO₂ flow rates

由图 8(a)可知,当喷吹 CO₂ 流量增大时,反应容器内 CO₂ 流量随之增加,一定程度上增加了物料与 CO₂ 的接触面积,低阶煤的脱碳率也有一定程度

的提高。当喷吹 CO₂ 流量为 5 L/min 时,脱碳率达到最高点后出现拐点,脱碳率开始下降,由此可知 CO₂ 流量为 5 L/min 时,脱碳效果最好,脱碳率达到 90.43%。说明在一定范围内随着 CO₂ 喷吹流量的增大可以提高低阶煤的脱碳率,但喷吹 CO₂ 流量需要适量,喷吹流量过高会将反应容器内的低阶煤吹走,造成低阶煤损失,反而达不到脱碳效果。

对脱碳产物进行 XRD 检测分析,结果如图 8(b)所示。当 CO₂ 喷吹流量为 5 L/min 时,脱碳产物的 XRD 图谱中 Al₆Si₂O₁₃、Ca(Al₂Si₂O₈) 的衍射峰强度最强。综合上述分析,选择 CO₂ 流量为 5 L/min 进行后续脱碳试验条件的探索。

2.3.4 脱碳温度的影响

为了考察不同脱碳温度对低阶煤脱碳率及脱碳产物物相结构的影响。选取脱碳时间为 60 min, CO₂ 流量为 5 L/min,调整脱碳温度分别为 900 ℃、950 ℃、1 000 ℃、1 050 ℃、1 100 ℃和 1 150 ℃进行脱碳试验。通过 XRF 检测脱碳产物中主要元素含量,ICP-OES 测定镓含量,结果如表 6 所示。根据表中数据按照式(1)计算脱碳率,绘制温度对脱碳率影响的效果图,如图 9(a)所示。

表 6 不同脱碳温度下脱碳产物中主要元素及镓含量(质量比)

Table 6 Major elements and gallium content in decarburization products at different temperatures(mass percent)							
温度/℃	C	O	Al	Si	Ca	Fe	Ga
900	38.9	51.3	4.63	3.23	0.617	0.156	0.002 1
950	25.8	57.7	6.99	6.85	0.690	0.173	0.007 8
1 000	18.4	62.0	7.39	8.74	0.720	0.216	0.008 6
1 050	15.9	64.1	7.78	8.89	0.734	0.235	0.009 4
1 100	14.0	65.5	8.30	8.99	0.789	0.251	0.009 9
1 150	13.9	66.3	8.50	9.19	0.815	0.256	0.010 0

由图 9(a)可知,随着温度升高,脱碳率有大幅度升高,说明温度对低阶煤脱碳的影响效果显著。脱碳率在 900 ~ 950 ℃上升幅度大,约为 55%;而在 1 100 ~ 1 150 ℃之间趋于平缓,1 100 ℃后脱碳率虽然上升,但是上升幅度较小,仅有不到 0.5%,表明此时温度对脱碳率的影响已经到了最大值。可见升高温度,加快了低阶煤中碳原子与 CO₂ 的结合速率,从而使脱碳率有所提升。

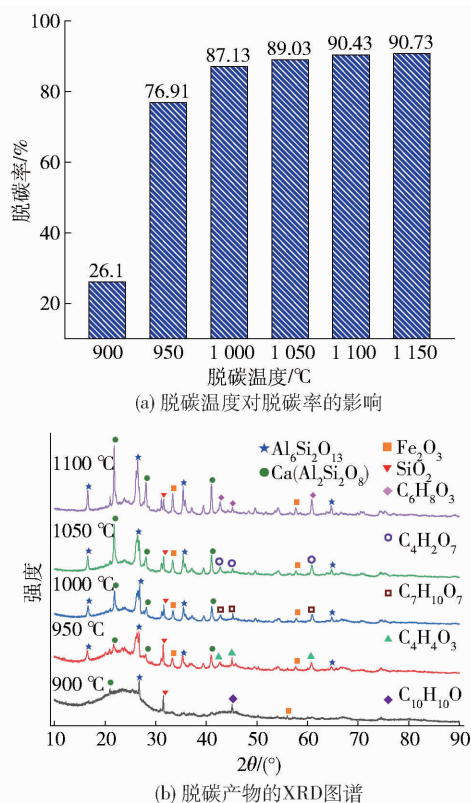


图9 不同温度下的脱碳效果及脱碳产物的物相组成

Fig.9 Decarburization effects and phase compositions of products at different temperatures

对脱碳产物进行 XRD 检测分析,结果如图 9 (b)所示。900 ℃时各物相衍射峰都不明显,结合表 6 中脱碳产物的主要元素含量可知,低阶煤刚开始进行布多尔反应,虽然正向进行,但是反应温度不够高,所以反应速率缓慢,低阶煤中碳元素含量依然较高;到达 1 000 ℃时,XRD 图谱中物相晶体结构越来越明显,布多尔反应速率变快;当温度达到 1 100 ℃时, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ 的衍射峰强度达到最强,此时低阶煤中碳被脱除的最多,镓元素富集效果也最好。基于实际生产中节约能源和提高经济效益考虑,1 100 ℃为较合适的脱碳温度。

3 结论

针对我国低阶煤含镓,且燃烧后处理不充分的问题,本文开展低阶煤 CO_2 气化脱碳富集稀散金属镓的研究,研究在对低阶煤进行表征分析的基础上,进行了 TG-DSC 分析,并进行了低阶煤 CO_2 气化脱碳过程的单因素试验,得到以下主要结论。

1) 低阶煤的化学成分主要为碳、氧、铝、硅,镓含量为 13 $\mu\text{g/g}$;主要物相结构为高岭石、石英、方解石、赤铁矿和有机物等。

2) 低阶煤在 Ar 气氛下的质量损失约 29%,而在 CO_2 气氛下的质量损失超过 75%,在两种气氛下的质量损失差异归因于低阶煤在 CO_2 气氛下进行了布多尔反应。

3) CO_2 气化脱碳过程中,增加 CO_2 喷吹流量,低阶煤的脱碳率先上升后下降;升高脱碳温度,对低阶煤的脱碳效果呈现正向提升效果,低阶煤的脱碳率随温度升高而升高。在脱碳温度 1 100 ℃、脱碳时间 60 min 和 CO_2 喷吹流量 5 L/min 的条件下,脱碳率达到 90.43%;此时脱碳产物中的镓元素含量为 99 $\mu\text{g/g}$,较低阶煤原料富集了 6.6 倍。

[参考文献]

- [1] 刘守军,王钊,滇康,等. 神府长焰煤加氢增黏反应中催化剂及氢传递机理[J]. 化工进展,2021,40(7):3711-3718.
LIU Shoujun, WANG Zhao, YAN Kang, et al. Catalyst and hydrogen transport mechanism of catalytic hydrogenation of Shenfu long-flame coal[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021,40(7):3711-3718.
- [2] 苏天雄. 浅谈我国低阶煤资源分布及其利用途径[J]. 广东化工,2012,39(6):133-134.
SU Tianxiong. Briefly on the distribution and utilization of low-rank coals resources in china[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012,39(6):133-134.
- [3] 韩永滨,刘桂菊,赵慧斌. 低阶煤的结构特点与热解技术发展概述[J]. 中国科学院院刊,2013,28(6):772-780.
HAN Yongbin, LIU Guiju, ZHAO Huibin. Structural characteristics of low-rank coal and its pyrolysis technology development[J]. Proceedings of the Chinese Academy of Sciences, 2013,28(6):772-780.
- [4] 何鑫,王文峰,章新喜,等. 低阶煤显微组分含氧官能团的分布特征与差异[J]. 煤炭学报,2021,46(9):2804-2812.
HE Xin, WANG Wenfeng, ZHANG Xinxi, et al. Distribution characteristics and differences of oxygen-containing functional groups in macerals of low rank coal[J]. Journal of China Coal Society, 2021,46(9):2804-2812.
- [5] 李美莹,王航,尹时雨. 我国煤炭资源特点及其利用[J]. 当代石油石化,2015,23(11):24-28.
LI Meiyang, WANG Hang, YIN Shiyu. Resource characteristics of china's coal and its utilization[J]. Contemporary Petroleum and Petrochemical, 2015,23(11):24-28.
- [6] 邓永存,谭晓莉. 煤热解分级利用技术现状与发展[J]. 煤化工,2021,49(6):79-83.
DENG Yongcun, TAN Xiaoli. Status and development of

- classification utilization technology of coal pyrolysis [J]. Coal Chemical Industry, 2021, 49(6): 79–83.
- [7] 武飞乐,李世春. “双碳”目标下粉煤灰中有价金属回收技术研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(2): 116–125.
- WU Feile, LI Shichun. Research on recovery technology of valuable metals from coal fly ash under the “double carbon” target [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(2): 116–125.
- [8] 庄新国,杨生科,曾荣树,等. 中国几个主要煤产地煤中微量元素特征[J]. 地质科技情报, 1999, 18(3): 63–66.
- ZHUANG Xinguo, YANG Shengke, ZENG Rongshu, et al. Characteristics of trace elements in coals from several major coal districts in China [J]. Geological Science and Technology Information, 1999, 18(3): 63–66.
- [9] 张国斌. 大高庄井田煤系稀有元素赋存特征与开发利用前景[J]. 中国煤田地质, 2001, 13(2): 15–21.
- ZHANG Guobin. Preservative features of rare elements and Its prospect of exploitation and application in coal-bearing strata of Dagaozhuang mine field [J]. Coal Geology of China, 2001, 13(2): 15–21.
- [10] QIN S J, SUN Y Z, LI Y H, et al. Coal deposits as promising alternative sources for gallium [J]. Earth-Science Reviews, 2015, 150: 95–101.
- [11] HUNT J, FERRARI A, LITA A, et al. Microwave-specific enhancement of the carbon-carbon dioxide (boudouard) reaction [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(51): 26871–26880.
- [12] 韩海军,符宝怡,陈烽雄,等. 粉煤灰中提取镓的研究进展[J]. 广东化工, 2022, 49(16): 79–81.
- HAN Haijun, FU Baoyi, CHEN Fengxiong, et al. Research progress on extraction of gallium from fly ash [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(16): 79–81.
- [13] 薄朋慧,吴士豪,王炎,等. 粉煤灰中有价金属元素铝、镓、锂活化浸出提取研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(8): 1924–1929.
- BO Penghui, WU Shihao, WANG Yan, et al. Research progress of activated leaching and extraction of valuable aluminum, gallium and lithium metal elements from fly ash [J]. Applied Chemical Engineering, 2019, 48(8): 1924–1929.
- [14] KETRIS M P, YUDOVICH Y E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 78(2): 135–148.
- [15] JAMIL K, HAYASHI J I, LI C Z. Pyrolysis of a victorian brown coal and gasification of nascent char in CO₂, atmosphere in a wire-mesh reactor[J]. Fuel, 2004, 83(7–8): 833–843.
- [16] NAREDI P, PISUPATI S. Effect of CO₂ during coal pyrolysis and char burnout in oxy-coal combustion[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(6): 2452–2459.
- [17] 郝成浩. CO₂ 气氛对低阶煤热解三相产物分布及特性的影响[D]. 太原理工大学, 2017.
- HAO Chenghao. Effects of CO₂ on distribution and properties of three-phase products during low-rank coal pyrolysis[D]. Taiyuan University of Technology, 2017.
- [18] 张勇,王西勃,孙莹莹,等. 煤灰化过程中有益元素镓的迁移和变化特征——以内蒙古准格尔富饶煤为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(2): 133–136.
- ZHANG Yong, WANG Xibo, SUN Yingying, et al. Migration and variation of gallium in coal ashing: A case study of gallium-rich coal, Jungar, Inner Mongolia [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27(2): 133–136.

Basic research on pretreatment process of gallium recovery from low rank coal

XIANG Luodan¹, ZHAO Qiuyue^{1,2}, DONG Ruikang¹, ZHANG Ting'an^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Shenyang 110819, China)

Abstract: Gallium is regarded as a crucial material for modern new energy and high-tech industries, with a growing demand. China's low rank coal reserves are abundant and associated with gallium metal, but China's low rank coal has the characteristics of high carbon-silicon content and low gallium content, which makes gallium leaching interference great, resulting in low leaching rate and difficult gallium separation. In this paper, a pretreatment process for the removal of carbon elements from low rank coal by Budor reaction is proposed, and on the basis of characterization analysis, TG–DSC analysis is carried out, and a single factor test of the CO₂ gasification and decarburization process of low rank coal is carried out, and the following main conclusions are obtained. The chemical composition of low rank coal is mainly carbon, oxygen, aluminium, silicon, gallium content is 13 μg/g, and the main phase structure is kaolinite, quartz, calcite, hematite and organic matter. The mass loss of low rank coal in Ar atmosphere is about 29%, while the mass loss in CO₂ atmosphere is more than 75%, which is attributed to the Budor reaction in CO₂ atmosphere. Under the optimal decarburization conditions of 1 100 °C, 60 minutes and

CO₂ gas flow of 5 L/min, the decarburization rate of low rank coal can reach 90.43%, and the gallium content is increased from 13 μg/g to 99 μg/g, which is 6.6 times enriched. In this method, the CO₂ waste gas generated in the industrial production process is used to convert the carbon resources that are difficult to be directly utilised in low rank coal into gas energy CO that is easy to collect and utilise, and the effective enrichment of gallium in low rank coal is realised.

Key words: low rank coal; gallium recovery; TG-DSC analysis; Budor reaction; CO₂ gasification decarburisation pretreatment

一季度有色金属行业重点企业运行情况分析座谈会召开

为做好一季度有色金属工业运行情况分析工作,研究企业在生产经营活动中存在的问题与突出矛盾,听取有关政策建议,4月18日,一季度有色金属行业重点企业运行情况分析座谈会在中国有色金属工业协会本部召开。座谈会是根据工业和信息化部原材料工业司与中国有色金属工业协会建立的常态化工作机制,定期组织召开的有色金属行业部分重点企业会议。

中国有色金属工业协会党委书记、副会长陈学森,工业和信息化部运行监测协调局、原材料工业司相关领导出席会议并作总结发言。陈学森主持会议。

中国铝业集团有限公司、中国五矿集团有限公司、中国有色矿业集团有限公司、中国稀土集团有限公司、江西铜业集团有限公司、信发集团有限公司、河南豫光金铅集团有限责任公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、浙江海亮股份有限公司、山东南山铝业股份有限公司、上海期货交易所、中国钨业协会、中国有色金属工业协会硅业分会和锂业分会相关人员参加会议并分别发言。与会人员结合各自所在企业或行业的具体情况,围绕一季度企业生产运营、资源保障、增储上产、重大项目建设等内容进行交流;分析当前影响企业平稳发展的苗头性、倾向性和趋势性问题,加增关税对行业运行的影响,以及企业在发展过程中面临的挑战;对企业 and 行业全年发展趋势作出初步研判,并根据实际诉求提出务实可行的建议。

工业和信息化部相关领导充分肯定了有色金属行业在一季度取得的成绩,并对企业代表现场提出的问题作出初步回应。近年来,有色金属行业朝着高端化、绿色化、智能化方向加速升级,企业积极推进产品创新以及智能化、绿色化改造,展现出强大的发展韧性。工业和信息化部相关领导强调,企业要高度重视杜绝“内卷式”竞争等问题,共同推动行业高质量发展。有色金属行业要通过总结和推广优秀企业的经验,在“专”上深耕、在“精”上打磨、在“特”上见长、在“新”上发力,从而进一步提高产品质量,实现可持续发展。工业和信息化部将积极与相关部门,以及中国有色金属工业协会一道,全力保障行业平稳运行和高质量发展。

陈学森介绍了有色金属行业一季度运行情况,并分析了进出口管控政策对行业运行的预期影响。他表示,中国有色金属工业协会将充分发挥服务政府、服务行业、服务企业的作用,加强调查研究工作,密切联系企业,倾听企业的诉求与建议,反映企业的所思、所急、所盼,进一步加强与相关部门的互动,及时准确地把握行业发展动态,助力行业企业高质量发展。他指出,企业要提高政治站位,在思想上与国家保持一致;要重视资源保障能力建设,紧抓资源储备;要加强补短板,积极推动行业向高端化、绿色化、智能化发展;要重视优化海外布局,同时推动国内国际双循环建设;要做到行业自律,避免企业之间“内卷式”竞争,维护行业健康发展。

中国有色金属工业协会信息统计部全体人员、有关部室相关人员参加会议。

(资料来源:中国有色金属报)