

氧化处理对煤气化细渣残碳结构特性和 气化反应性的影响研究

任亮¹, 田佰起³, 吴亚娟¹, 龚岩¹, 郭庆华^{1,2}, 于广锁^{1,2}

(1. 华东理工大学 洁净煤技术研究所, 上海 200237; 2. 煤液化气化及高效低碳利用全国重点实验室, 上海 200237;
3. 陕西未来能源化工有限公司, 陕西 榆林 719054)

摘要: 煤气化细渣作为气流床气化的固废产物难以被直接利用, 将其分离后的富碳组分进行二次气化是实现煤气化细渣规模化利用的有效方法之一。为了提升煤气化细渣残碳的气化反应性, 以空气、二氧化碳、过氧化氢和硝酸为氧化剂, 对煤气化细渣浮选残碳(RC)进行了氧化处理。使用热重分析法研究了氧化后RC的水蒸气气化反应性, 采用拉曼光谱、X射线衍射仪和N₂吸/脱附仪解析了氧化后RC的结构特性。结果表明: 相较于RC, 氧化后RC的气化特征温度更低, 失重速率更快, 气化反应性提升显著; 结构改善是氧化后RC反应性提升的本质原因, 利用空气和二氧化碳氧化后的RC比表面积和孔体积大幅增加, 而利用过氧化氢和硝酸氧化有助于RC的活性基团比例和无定形碳结构的显著提升; 氧化后RC的结构特性决定了其气化反应性, 其中表面活性基团和碳结构无序化程度侧重促进氧化RC的气化初始阶段, 孔结构主要影响氧化RC的气化中期阶段。

关键词: 煤气化细渣; 残碳; 氧化; 结构特性; 气化反应性

中图分类号: TQ 534; TD 98 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)03-0503-09

Study on the structure characteristics and gasification reactivity of residual carbon from coal gasification fine slag after oxidation

REN Liang¹, TIAN Baiqi³, WU Yajuan¹, GONG Yan¹, GUO Qinghua^{1,2}, YU Guangsu^{1,2}

(1. Institute of Clean Coal Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. State Key Laboratory of Coal Liquification, Gasification and Utilization with High Efficiency and Low Carbon Technology, Shanghai 200237, China; 3. Shaanxi Future Energy and Chemicals Co., Ltd., Yulin, Shaanxi 719054, China)

Abstract: Coal gasification fine slag (CGFS), as a solid waste from entrained-flow coal gasification process, is difficult to be directly utilized, and the gasification of carbon-rich fraction after separation is one of the effective methods to realize large-scale utilization of CGFS. In this study, the residual carbon (RC) from CGFS was oxidized by air, CO₂, H₂O₂ and HNO₃ to improve gasification reactivity. The steam gasification reactivity of oxidized RC was studied by thermogravimetric analyzer, and the structural characteristics of oxidized RC were analyzed

收稿日期: 2024-12-16 修回日期: 2025-02-19 DOI: 10.13247/j.cnki.jcmt.20240597

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3904302)

通信作者: 郭庆华(1981—), 男, 河北省邢台市人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事气流床煤气化应用基础与技术开发方面的研究。

E-mail: gqh@ecust.edu.cn Tel: 021-64251312

引用格式: 任亮, 田佰起, 吴亚娟, 等. 氧化处理对煤气化细渣残碳结构特性和气化反应性的影响研究[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(3): 503-511.

REN Liang, TIAN Baiqi, WU Yajuan, et al. Study on the structure characteristics and gasification reactivity of residual carbon from coal gasification fine slag after oxidation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 503-511.

using N_2 adsorption/desorption analyzer, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. The results demonstrate that compared to RC, the gasification characteristic temperatures of oxidized RC are lower, the weight loss rates are faster, and the gasification reactivities are significantly improved. The enhanced gasification performance of oxidized RC primarily stems from structural modification. The specific surface area and pore volume of the RC oxidized by air and CO_2 are greatly increased, while the oxidation of H_2O_2 and HNO_3 contributes to the significant improvement of active group proportions and amorphous carbon structures of the RC. The gasification behavior of oxidized RC is jointly determined by its structural characteristics. The active groups and the amorphous carbon structures mainly promote the initial stage of gasification of oxidized RC, while the pore structure mainly affects the middle stage of gasification.

Key words: coal gasification fine slag; residual carbon; oxidation; structure characteristics; gasification reactivity

气流床气化是实现煤炭资源清洁高效转化的重要途径. 煤气化渣作为气流床气化的主要固废, 其产量逐年递增. 相较于煤气化粗渣, 煤气化细渣残碳含量高、粒径细、吸水性强, 目前缺乏对其成熟有效的利用方式, 仍以堆积填埋处理为主^[1-2]. 因此, 煤气化细渣的规模化利用对煤气化渣的综合治理至关重要.

残碳组分和无机矿物是实现煤气化细渣资源化利用的基础. 在已有报道中, 残碳组分可制备为具有发达孔隙的多孔炭, 其可用作吸附剂、催化剂和电极材料^[3-5]. 煤气化细渣中的无机矿物可制备为多孔二氧化硅和分子筛, 其具有较好的有机物、重金属离子吸附性能^[6-7]. 虽然上述渣基材料具有较高的经济价值, 但受限于制备过程中的高经济成本和环境污染风险, 目前难以规模化生产. 作为燃料进行气化或燃烧是最便捷和最具有吸引力的煤气化细渣大规模利用方法^[8]. 然而, 反应活性差是制约煤气化细渣作为燃料利用的最大阻碍^[9-10]. 针对上述问题, 目前研究者主要采用将煤气化细渣与低阶煤或生物质掺混的方法作为解决方案, 该方法通过低阶煤或生物质挥发分的优先燃烧、煤焦或生物质焦的加速传热以及碱金属和碱土金属的催化作用促进煤气化细渣的返炉利用^[11-13]. 然而, 掺混利用法没有实际提升煤气化细渣残碳自身的反应性, 并且存在煤气化细渣掺混比例低、操作性差和设备磨损加剧等实际工业问题. 因此, 提升煤气化细渣残碳的自身反应性是其资源化和规模化利用的关键.

煤气化细渣残碳的反应性由其结构决定, 酸洗、碱活化和氧化是目前改善煤气化细渣残碳结构的主要方法. 盐酸、氢氟酸处理可以使得煤气化

细渣的碳结构疏松, 并促使残碳表面形成丰富的缺陷碳结构, 进而提升其反应活性^[14-15]. 氢氧化钾活化作为碱活化的代表方法, 其在高温下通过刻蚀碳骨架可使煤气化细渣残碳的表面积接近 $1\ 000\ m^2/g$ ^[4,16]. 此外, 空气、过氧化氢(H_2O_2)和硝酸(HNO_3)等氧化处理也被证实能够有效改善煤气化细渣的表面含氧基团和缺陷碳结构^[17-18]. 相较酸洗和碱活化, 氧化处理操作简单, 经济成本低, 其对煤气化细渣残碳规模化改性更具应用潜力, 故深入研究不同氧化剂处理对煤气化细渣残碳结构和反应性的影响机制对其大规模返炉利用具有重要意义.

因此, 本研究使用空气、 CO_2 、 H_2O_2 和 HNO_3 为氧化剂, 对气化细渣浮选残碳(RC)进行了氧化处理, 分析了不同氧化剂处理对 RC 水蒸气气化反应性的影响, 解析了不同氧化 RC 的结构特性, 揭示了氧化 RC 气化反应性与结构特性的内在关联, 以为煤气化细渣清洁高效利用提供理论基础.

1 试验原料与方法

1.1 原料性质

本研究使用来自某工业多喷嘴对置式水煤浆气化炉的气化细渣为基础原料, 通过煤气化细渣的浮选强化工艺获得 RC. 详细强化浮选流程如图 1 所示, 其中矿浆质量浓度为 $80\ g/L$, 超声波输出功率为 $600\ W$, 捕收剂为柴油, 用量为 $9\ kg/t$, 起泡剂为仲辛醇, 用量为 $1.5\ kg/t$ ^[19]. 煤气化细渣及 RC 的工业分析及烧失量如表 1 所示. 相较于煤气化细渣, RC 的灰含量显著降低, 同时固定碳和烧失量显著增加. 表 2 展示了煤气化细渣及 RC 的灰分组成, 可以看到两者的灰分组成比较相似.

表1 样品的工业分析及烧失量
Table 1 Proximate analysis of the samples

样品	工业分析				烧失量
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	
煤气化细渣	1.44	76.95	2.62	18.99	23.62
RC	1.82	28.46	11.97	57.75	73.08

表2 样品的灰分组成
Table 2 Chemical composition of the ash

样品	灰分组成									
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	SO_3	TiO_2	其他
煤气化细渣	45.29	17.87	10.71	15.37	2.65	1.88	1.70	2.29	0.94	1.30
RC	47.90	19.28	8.67	11.63	2.49	1.90	1.42	4.28	1.19	1.24

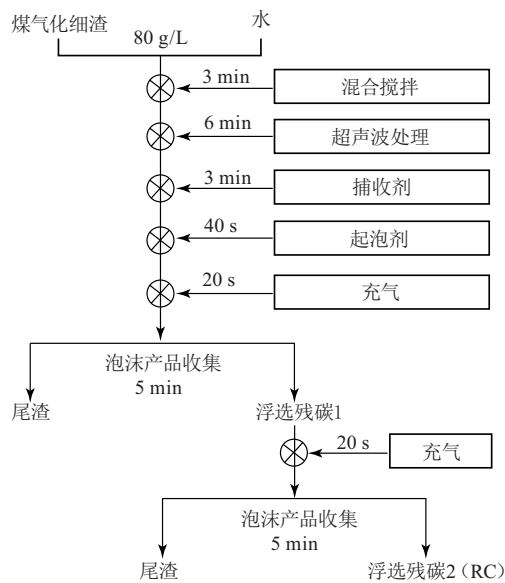


图1 煤气化细渣浮选流程示意

Fig. 1 The procedure diagram of the coal gasification fine slag flotation

1.2 氧化试验

本研究使用空气、 CO_2 、 H_2O_2 和 HNO_3 对 RC 进行氧化处理. RC 在空气和 CO_2 中的氧化条件根据前期的研究确定, RC 在空气中的氧化温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 在 CO_2 中为 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 氧化时间均为 2 h, 该试验在固定床反应器中进行^[20]. 在分别使用 H_2O_2 (质量分数为 30%) 和 HNO_3 (质量分数为 30%) 对 RC 进行氧化过程中, RC 与氧化剂的比例为 1 g : 10 mL, 在温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下氧化 2 h, 之后过滤、水洗并干燥. 经空气、 CO_2 、 H_2O_2 和 HNO_3 氧化后的 RC 分别命名为 RC-A, RC-C, RC-O 和 RC-N.

1.3 气化试验

氧化 RC 的水蒸气气化试验在热重分析仪中进行. 试验采用非等温方法, 将质量为 10 mg 的样

品以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温加热至 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始通入水蒸气. 本研究使用以下参数评价氧化 RC 的气化过程: 初始气化温度 (T_i), 对应气化反应开始的温度; 峰值气化温度 (T_p), 对应样品气化失重速率最大值时的温度; 结束气化温度 (T_f), 对应气化反应完成时的温度. T_i , T_p 和 T_f 通过切线法确定^[21]. 此外, 综合气化特征指数 S 通过下述公式^[22] 计算:

$$S = \frac{(dw/dt)_{\max} \times (dw/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 \times T_f}, \quad (1)$$

式中: w 为气化反应中氧化 RC 的质量分数, %; t 为气化反应时间, min; $(dw/dt)_{\max}$ 和 $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 分别为最大失重速率和平均失重速率, %/min.

1.4 动力学模型

气化反应动力学方程可表示为温度 T 与转化率 α 的函数, 即

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (2)$$

式中: $k(T)$ 为温度函数; $f(\alpha)$ 为转化率函数.

反应速率与温度的关系可用 Arrhenius 方程表达, 即

$$k(T) = A e^{-E/RT}, \quad (3)$$

式中: R 为气体常数, 其值为 $8.314\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; A 为指前因子, s^{-1} ; E 为气化反应的活化能, kJ/mol .

将式(3)代入式(2), 可得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha). \quad (4)$$

当升温速率 β 恒定时, $\beta = dT/dt$, 则式(4)可写为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha). \quad (5)$$

对式(5)进行积分,得到式(6),其中 $g(\alpha)$ 为 $d\alpha/dt$ 的积分形式,该式为大多数情况下采用动力学方法计算动力学参数的基础方程。

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (6)$$

在不清楚具体反应模型的情况下,可采取无模型方法计算动力学参数,该方法假定反应速率值取决于反应温度. KAS 法和 FWO 法是 2 种代表性的无模型动力学计算方法. 在本研究中,使用 KAS 和 FWO 方法计算不同样品的气化反应动力学参数^[20, 23],这 2 种方法的表达式为

KAS 法:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_a^2}\right) = \ln\left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right] - \frac{E_a}{RT_a}, \quad (7)$$

FWO 法:

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT_a}, \quad (8)$$

式中: T_a 为转化率 α 下对应的气化温度, K; E_a 为转化率 α 下对应的气化反应活化能, kJ/mol. 对于给定的 α , KAS 法中的 E_a 可以 $1/T_a$ 为横坐标和以 $\ln\left(\frac{\beta}{T_a^2}\right)$ 为纵坐标作图获得; FWO 法中的 E_a 可以 $1/T_a$ 为横坐标和以 $\ln\beta$ 为纵坐标作图求得。

1.5 表征方法

样品的孔结构通过 N_2 吸/脱附仪 (Micrometrics ASAP 2460 型, 美国) 进行分析, 样品在 120 °C 温度下脱气 12 h, 之后置于液氮中进行后续分析. 样品的表面形貌通过扫描电子显微镜 (SEM, Oxford Xplore 50 型, 德国) 进行表征, 在测试前样品均匀铺展在导电胶上, 并进行喷金处理. 样品的表面基团通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha 型, 美国) 进行测定, 基于 C 1s 轨道 284.8 eV 的结合能进行荷电校正, 对 C 1s 和 O 1s 轨道的高分辨率谱峰进行分峰拟合, 通过计算各拟合峰面积占总峰面积之比得到各类型基团的比例. 样品的碳微观结构通过拉曼光谱仪 (Thermo Fisher, 美国) 进行分析。

1.6 分形维数计算

表面分形维数是描述不规则和复杂孔结构的简单有效方法, 其可通过式(9)^[24]进行计算:

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = (D - 3) \ln\left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right] + C, \quad (9)$$

式中: P 为气体吸附平衡压力, kPa; P_0 为气体吸附的饱和压力, kPa; V 为在吸附平衡压力下的气体吸附体积, cm^3/g ; V_0 为气体在单层中的吸附体

积, cm^3/g ; C 为气体吸附常数; D 为分形维数. 基于 N_2 吸附等温线数据, 通过以 $\ln[\ln(P_0/P)]$ 为横坐标和以 $\ln V$ 为纵坐标作图即可获得 D 的值. 通常, D 值介于 2~3 之间。

2 结果与讨论

2.1 气化特性

2.1.1 气化行为分析

在非等温气化过程中, 不同氧化 RC 的热失重行为大致相似. 在 800 °C 之前, 样品的热重 (TG) 和微商热重 (DTG) 曲线基本保持水平不变. 在 800 °C 后, 所有样品只存在一个明显的失重阶段, 对应碳的气化过程, 如图 2 所示. 在图 2a 中, RC-N 的燃尽质量分数显著低于其余样品, 这主要归因于采用 HNO_3 氧化 RC 过程中的脱灰作用. 在图 2b 中, 相较于未改性 RC, 所有氧化后 RC 的 DTG 峰值均向低温区偏移, 而且 RC-A 和 RC-C 的 DTG 峰值明显增大, 这意味着氧化处理可以在一定范围内改善 RC 的气化行为。

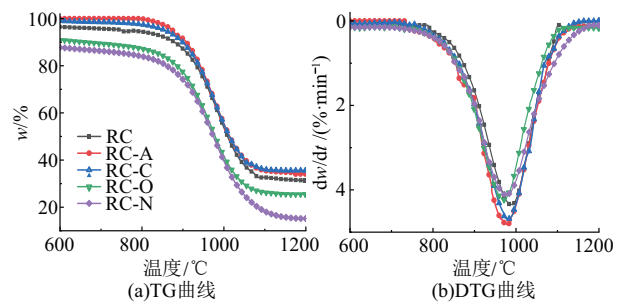


图 2 样品水蒸气气化的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 2 TG and DTG curves of samples for steam gasification

基于 TG-DTG 曲线进一步分析, 得到了样品的气化特征参数, 如表 3 所示. 可以看出, 氧化 RC 的气化特征温度 (T_i , T_p 和 T_f) 几乎都低于 RC, 这表明氧化处理有助于改性后的 RC 在相对较低的温度下完成气化反应. 此外, RC-A 和 RC-C 的 $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 和 $(dw/dt)_{\text{max}}$ 均超过 RC, 因而采用空气和 CO_2 氧化后的 RC 在气化过程中具有更快的失重速率. 本研究为了进一步提高结果的可靠性, 使用气化综合特性指数 (S) 分析了不同样品的水蒸气气化反应性, S 值越大, 则对应样品的气化反应性越高. 不同样品的 S 值排序为: RC-A > RC-C > RC-O > RC > RC-N, 总体来看, 采用空气和 CO_2 氧化后 RC 的气化反应性改善程度要优于采用 H_2O_2 和 HNO_3 .

表 3 样品的气化特征参数
Table 3 Gasification characteristic parameters of samples

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$(d\tau w/dt)_{\text{mean}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$(d\tau w/dt)_{\text{max}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$S/10^8$
RC	901.63	987.23	1 051.16	3.31	4.34	1.68
RC-A	899.50	978.05	1 048.28	3.41	4.81	1.93
RC-C	900.08	980.38	1 045.44	3.35	4.69	1.85
RC-O	880.95	973.08	1 037.06	3.20	4.24	1.70
RC-N	882.83	976.70	1 056.68	3.08	4.12	1.54

2.1.2 气化动力学分析

为了更深入地理解 RC 及氧化后 RC 的气化反应过程,基于 KAS 和 FWO 方法对不同样品的 E_a 进行了计算,结果如图 3 所示.对于同一样品而言,通过 KAS 和 FWO 法计算得到的 E_a 值非常接近,并且随 α 变化呈现出相似的变化趋势,这与其他文献报道相一致^[23].

由图 3 可见,氧化后 RC 的 E_a 与 α 之间的关系与 RC 存在明显差别.对于 RC,RC-A 和 RC-C,三者的 E_a 随 α 增大的变化情况可大致分为 2 个阶段.在第 1 阶段(RC 和 RC-A: $\alpha < 0.7$;RC-C: $\alpha < 0.8$),随 α 的增大 E_a 逐渐降低.在第 2 阶段(RC 和 RC-A: $\alpha \geq 0.7$;RC-C: $\alpha \geq 0.8$),随 α 的增大 E_a 逐渐升高,这与高碳转化率下样品残余碳参与反应所需能量更高有关.对于 RC-O 和 RC-N,两者的 E_a 随 α 增大而缓慢降低.可以发现在不同 α 下 RC-A 和 RC-C 的 E_a 的演变趋势明显不同于 RC-O 和 RC-N,这表明空气和

CO_2 处理对氧化 RC 气化反应性的促进机制不同于 H_2O_2 和 HNO_3 ,因此有必要进一步解析样品的结构特性来明确不同氧化剂处理对 RC 气化反应性的影响机制.

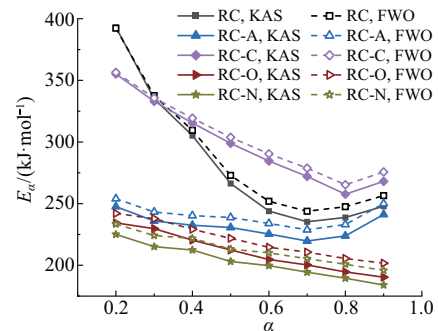


图 3 碳转化率 α 与活化能 E_a 的对应关系
Fig. 3 Relation between E_a and α for the samples

2.2 结构特性

2.2.1 孔结构分析

图 4 展示了样品的孔结构分析结果.

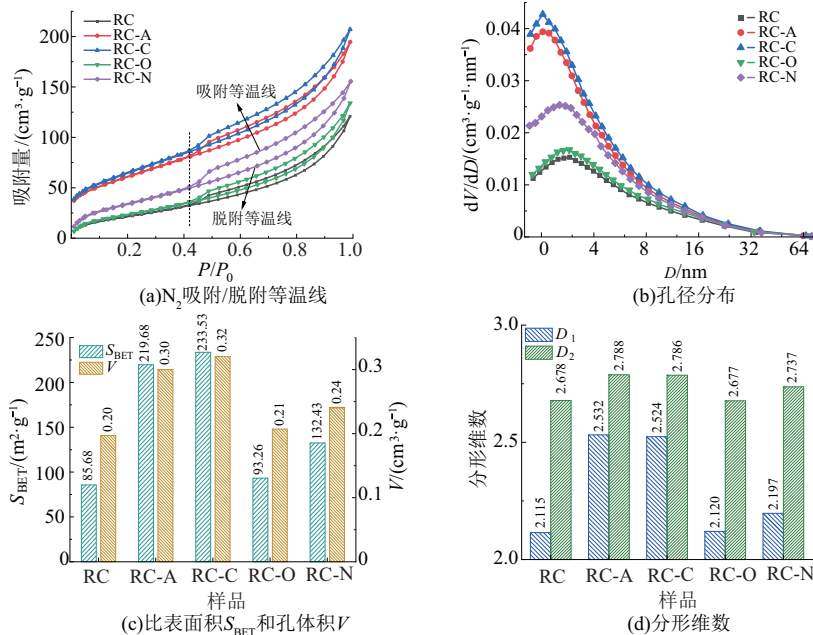


图 4 样品的孔结构分析
Fig. 4 Pore structure analysis of the samples

在图 4a 中,所有样品的 N_2 吸/脱附等温线均呈倒“S”型,属于国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC)分类方法的 II 型曲线^[25].当相对压力

$P/P_0 < 0.42$ 时, N_2 分子在样品微孔表面主要发生单层吸附;当 $P/P_0 > 0.42$ 时,单层吸附发展为多层吸附,并出现毛细凝聚现象.基于吸/脱附等

温线的上述特征,所有样品中均存在从微孔到大孔的完整孔隙结构.此外,RC-A 和 RC-C 的 N_2 吸附量远大于其余样品,这表明 RC-A 和 RC-C 的表面和内部均具有更为发达的孔隙结构.图 4b(图中 D 为孔径)展示的孔径分布曲线特征与上述分析结果相吻合,相较于 RC-O 和 RC-N,RC-A 和 RC-C 的小尺寸微介孔结构数量更多.从比表面积(S_{BET})和孔体积(V)来看(图 4c),具有发达孔结构的 RC-A 和 RC-C 的 S_{BET} 分别为 219.68 和 233.53 m^2/g ,均超过 RC 的 S_{BET} 2.5 倍.相较于 RC,通过强氧化剂 H_2O_2 和 HNO_3 氧化制备的 RC-O 和 RC-N 的 S_{BET} 和 V 仅有轻微增长.因此,通过空气和 CO_2 处理,更能促进改性后 RC 的 S_{BET} 和 V 的显著增加.

基于图 4a 分析可知,在 $P/P_0 < 0.42$ 和 $P/P_0 > 0.42$ 范围内, N_2 在样品表面的吸附机制是不同的,因而分形维数的计算应该分为 2 个阶段进行计算.在 $P/P_0 < 0.42$ 和 $P/P_0 > 0.42$ 区域计算的分形维数分别记为 D_1 和 D_2 . D_1 可用来评价样品表面的粗糙度, D_2 可用来评价多层吸附引起的孔内部的粗糙度.分形维数越高,孔隙结构越不规则或越粗糙.在图 4d 中,所有氧化后 RC 的 D_1 和 D_2 值均显著大于 RC,其中 RC-A 和 RC-C 的 D_1, D_2 增幅尤为明显,这意味着空气和 CO_2 氧化后 RC 的表面最为粗糙.总体来看,相较于 H_2O_2 和 HNO_3 ,RC 经空气和 CO_2 氧化处理后,其表面孔结构的改善最为显著.

2.2.2 表面形貌分析

通过 SEM 表征对比了 RC 和 RC-C 的表面形貌,见图 5.由图 5 可知,RC 由不规则残碳颗粒和球形矿物颗粒共同组成,其中球形矿物颗粒表面光滑,大部分残碳颗粒结构致密,仅少量不规则残碳颗粒表面存在裂缝和堆积孔.当 RC 经 CO_2 氧化后,RC-C 的表面粗糙程度明显增加.对图像进一步放大后可见,除了原有的堆积孔和裂缝外,RC-C 表面形成了新的密集细微孔结构,这些新形成的孔结构是导致 RC-C 的 S_{BET} 和 V 增加的主要原因.

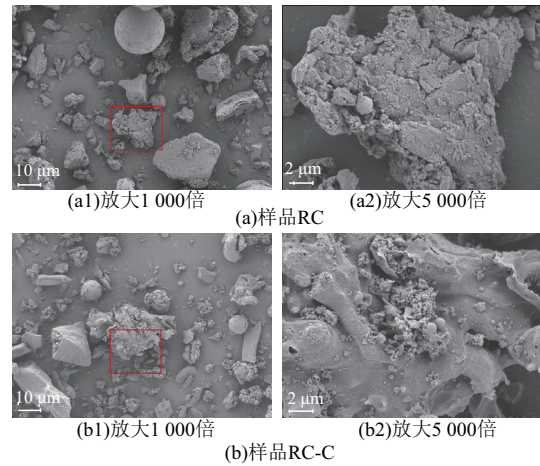


图 5 样品 RC 和 RC-C 的表面形貌
Fig. 5 Surface morphology of RC and RC-C

2.2.3 表面基团分析

使用 XPS 分析了样品表面的含碳和含氧基团分布,结果如图 6 所示.

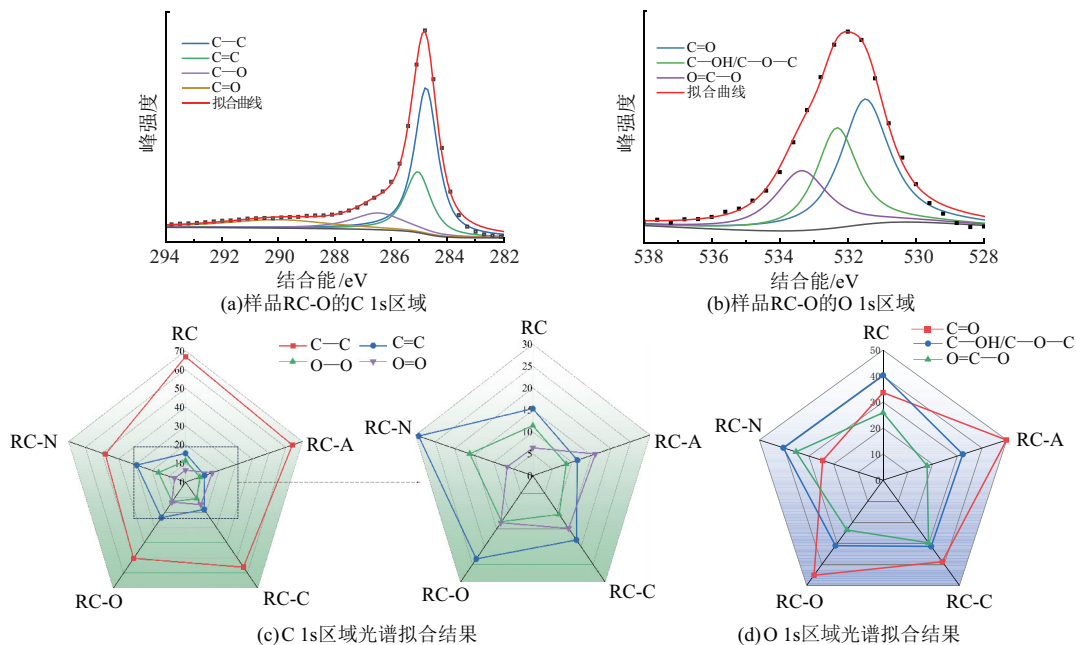


图 6 样品的 XPS 光谱分析
Fig. 6 XPS spectra analysis of the sample

由该图可见,所有样品均存在显著的 C 1s 和 O 1s 谱峰,分别对其进行分峰拟合,结果如图 6a 和 6b 所示.在 C 1s 区域 284.8,285.5,286.3 和 289.5 eV 处的拟合峰分别对应 C—C,C=C,C—O 和 C=O 基团;在 O 1s 区域 531.5,532.4 和 533.6 eV 处的拟合峰分别对应 C=O,C—OH/C—O—C 和 O=C—O 基团.图 6c,6d 分别展示了每种拟合基团占总碳和总氧基团的比例.对于 C 1s 区域光谱拟合得到的基团来说,所有氧化后 RC 中的 C—C 基团比例相较于 RC 均有所降低;与此同时,RC-N 和 RC-O 的 C=C 和 C—O 基团比例的增幅较大,而 RC-A 和 RC-C 的 C=O 基团比例改善较为显著.此外,对于 O 1s 区域光谱拟合得到的基团来说,RC-N 的 C—OH/C—O—C 和 O=C—O 基团比例维持在较高水平;RC-O,RC-A 和 RC-C 的 C=O 基团比例高于 RC-N.因此,氧化处理可以显著提升 RC 表面的活性基团(C=C 和含氧基团)比例,并且 H₂O₂ 和 HNO₃ 氧化处理对 RC 表面缺陷基团的改善能力要优于空气和 CO₂.

2.2.4 碳微观结构分析

通过拉曼光谱仪探究了样品碳结构的石墨化程度,如图 7 所示.在图 7a 中,在 1 350 cm⁻¹ 左右的谱峰对应 D 带,其峰强度 I_D 随着无定形碳结构数量的增加而增加.在 1 580 cm⁻¹ 左右的谱峰对应 G 带,其峰强度 I_G 随着石墨化程度的增加而增加.D 带和 G 带的相对强度 I_D/I_G 可以反映碳微观结构的无序化程度,该值的增加表明样品中与结构无序度相关的碳结构增加^[26].在图 7b 中,样品的 I_D/I_G 值由大到小排序为:RC-O>RC-N>RC-C>RC>RC-A.样品 RC-O 和 RC-N 的 I_D/I_G 值相较于 RC 有显著提升,这表明 H₂O₂ 和 HNO₃ 的氧化处理使得氧化 RC 表面形成了更多的无定形碳结构.RC-C 和 RC-A 的 I_D/I_G 值与 RC 较为接近.因此,相较于空气和 CO₂,H₂O₂ 和 HNO₃ 更能改善 RC 的碳结构.

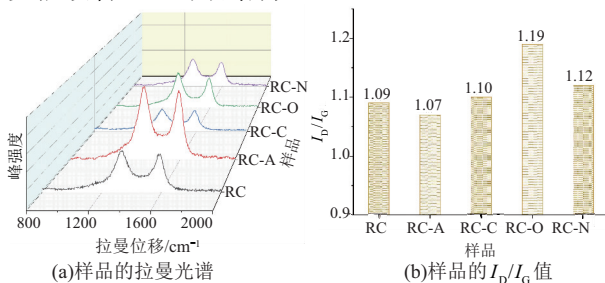


图 7 样品的拉曼光谱及 I_D/I_G 值
Fig. 7 The Raman spectra and the I_D/I_G values of samples

2.3 气化反应性与结构演变的关联分析

氧化处理是改善 RC 气化反应性和结构特性的有效方式,但采用不同氧化剂氧化后 RC 的气化反应性和结构特性差异显著.因此,有必要探讨氧化后 RC 结构特性与其气化反应性的内在关联.相较于 RC,氧化后 RC 具有鲜明的结构特征.经空气和 CO₂ 氧化处理后的 RC-A 和 RC-C 表现出较发达的不规则孔隙结构,而经 H₂O₂ 和 HNO₃ 氧化处理后的 RC-O 和 RC-N 的表面活性基团占比以及碳结构无序化程度较高,这主要归因于不同氧化剂对 RC 的氧化机制不同.相较于空气和 CO₂,H₂O₂ 和 HNO₃ 的氧化性更强,因而 H₂O₂ 和 HNO₃ 氧化后的 RC 的表面活性基团和无定形碳结构改善明显.RC 经空气和 CO₂ 氧化后也在其表面形成了部分表面活性基团和无定形碳结构,但空气和 CO₂ 的高氧化温度使得这些活性基团进一步参与氧化反应而被消耗,在此过程中形成了大量的细微孔结构.

氧化 RC 的结构特性共同决定其气化反应性.然而,不同结构特性影响的气化阶段不同.RC-O 和 RC-N 具有较高的表面活性基团和无定形碳结构,在气化反应开始时具有更低的初始气化温度和反应活化能,即 RC-O 和 RC-N 更容易发生气化反应.然而,H₂O₂ 和 HNO₃ 对 RC 微观结构的改善主要集中在其表面.随着气化反应进行,在高温下表面活性基团和无定形碳结构的快速分解使得 RC-O 和 RC-N 对气化反应的促进作用逐渐减弱,导致这两者的失重速率和 S 值降低.空气和 CO₂ 的氧化处理使得 RC-A 和 RC-C 具有较为发达的孔隙结构,并且分形维数计算结果表明两者的表面及内部孔隙的发达程度都优于 RC-O 和 RC-N.这些孔结构有利于气化剂在氧化 RC 内部扩散和加速传热,致使其在气化中期表现出较高的最大失重速率,并且气化反应活化能随碳转化率的增加迅速降低.

总体来看,H₂O₂ 和 HNO₃ 的氧化侧重改善 RC 的表面活性基团和碳结构无序化程度,致使对应氧化 RC 更容易发生气化反应;而空气和 CO₂ 的氧化侧重改善 RC 的孔隙结构,对应氧化 RC 在气化中期具有更快的反应速率.

3 结论

1)氧化处理是改善 RC 气化反应性的有效方式,所有氧化 RC 的气化温度区间均向低温区迁移.相较于 H₂O₂ 和 HNO₃,RC 经空气和 CO₂ 氧

化后具有更快的气化失重速率和更高的气化综合特征指数。

2)不同氧化 RC 的结构特性存在明显差异。氧化 RC 的孔结构得到不同程度的改善,其中经空气和 CO₂ 氧化后 RC 的孔结构最为发达,其比表面积均超过未改性 RC 的 2.5 倍。此外, H₂O₂ 和 HNO₃ 氧化处理有助于 RC 的 C=C, C=O 等活性基团比例和无定形碳结构的增加。

3)结构改善是氧化 RC 气化反应性提升的本质原因。结合不同氧化 RC 的气化行为和结构特性得出结论:表面活性基团和碳结构无序化程度侧重促进氧化 RC 的气化初始阶段,孔结构主要影响氧化 RC 的气化中期阶段。

参考文献:

- [1] 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, 2021, 27(3): 94-100.
WANG Wenyu, LI Wei, LIANG Chen, et al. Research on physicochemical characteristics of fine slag from gasification in northwest China [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 94-100.
- [2] 吴昊东,邵丰华,吕 鹏,等.气流床煤气化细渣结构、性质与其粒度分布关系研究[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(5): 513-522.
WU Haodong, SHAO Fenghua, LYU Peng, et al. Study on the relationship between structure, properties and size distribution of fine slag from entrained flow gasification [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(5): 513-522.
- [3] 李翠翠,韩 瑞,周安宁,等.煤气化细渣高炭组分超声强化酸浸法制备多孔材料[J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, 52(5): 630-646.
LI Cuicui, HAN Rui, ZHOU Anning, et al. Preparation of porous materials by ultrasound-intensified acid leaching of high-carbon component in coal gasification fine slag [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52(5): 630-646.
- [4] 王思敏,龚 岩,李 恒,等.基于煤气化细渣构建碳基氧还原催化剂及其催化性能研究[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(6): 714-723.
WANG Simin, GONG Yan, LI Heng, et al. Preparation and properties of carbon-based electrocatalysts from gasification fine slag for oxygen reduction [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(6): 714-723.
- [5] LIU B, CHAI Z, LYU P, et al. Graded synthesis of high performance adsorbent from coal gasification fine slag and its application in the removal of methyl blue [J]. Fuel, 2023, 346: 128318.
- [6] LIU B, LYU P, WU R, et al. Coal gasification fine slag based multifunctional nanoporous silica microspheres for synergistic adsorption of Pb(II) and Congo red [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 323: 124478.
- [7] WU Y H, MA Y L, SUN Y G, et al. Graded synthesis of highly ordered MCM-41 and carbon/zeolite composite from coal gasification fine residue for crystal violet removal [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277: 123186.
- [8] REN L, DING L, GUO Q, et al. Characterization, carbon-ash separation and resource utilization of coal gasification fine slag: A comprehensive review [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 398: 136554.
- [9] 吴亚娟,任 亮,龚 岩,等.煤气化细渣及其分离后富碳组分的气化反应性[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(2): 61-71.
WU Yajuan, REN Liang, GONG Yan, et al. Gasification reactivity of coal gasification fine slag and its separated carbon-rich residues [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(2): 61-71.
- [10] DAI G F, ZHENG S J, WANG X B, et al. Combustibility analysis of high-carbon fine slags from an entrained flow gasifier [J]. Journal Environmental Management, 2020, 271: 111009.
- [11] 徐文静,李 平,王 凤,等.气化细渣与原料煤的混合燃烧特性[J]. 石油学报(石油加工), 2021, 37(1): 224-229.
XU Wenjing, LI Ping, WANG Feng, et al. Co-combustion characteristics of gasification fine slag and raw coal [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2021, 37(1): 224-229.
- [12] GUO Y, GUO F H, ZHOU L, et al. Investigation on co-combustion of coal gasification fine slag residual carbon and sawdust char blends: Physicochemical properties, combustion characteristic and kinetic behavior [J]. Fuel, 2021, 292: 120387.
- [13] JIA W K, GUO Y, GUO F H, et al. Co-combustion of carbon-rich fraction from coal gasification fine slag and biochar: Gas emission, ash sintering, heavy metals evolutions and environmental risk evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144312.
- [14] MIAO Z K, GUO F H, ZHAO X, et al. Effects of acid treatment on physicochemical properties and gasification reactivity of fine slag from Texaco gasifier [J]. Chemical Engineering Research & Design,

- 2021,169:1-8.
- [15] LI J W, CHEN Z C, YUAN L X, et al. Effects of flotation and acid treatment on unburned carbon recovery from atmospheric circulating fluidized bed coal gasification fine ash and application evaluation of residual carbon [J]. *Waste Manage.* 2021, 136: 283-94.
- [16] MIAO Z K, GUO Z K, QIU G F, et al. Synthesis of activated carbon from high-ash coal gasification fine slag and their application to CO₂ capture [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 50:101585.
- [17] WANG J F, JIN L J, LI Y, et al. Effect of air pre-oxidization on coal-based activated carbon for methane decomposition to hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 (25): 10661-10669.
- [18] MIAO Z K, QIU G F, ZHAO X, et al. Influence of pre-oxidization on the characterizations of coal gasification fine slag-derived activated carbons for CO₂ capture [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 54:101754.
- [19] REN L, GONG Y, WANG X, et al. Study on recovery of residual carbon from coal gasification fine slag and the influence of oxidation on its characteristics [J]. *Energy*, 2023, 279:128099.
- [20] REN L, WU Y J, GONG Y, et al. Effect of oxidation treatment on structural characteristics and combustion behavior of residual carbon from coal gasification fine slag [J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 286:119697.
- [21] LU J J, CHEN W H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis [J]. *Applied Energy*, 2015, 160:49-57.
- [22] LIANG W, NING X J, WANG G W, et al. Influence mechanism and kinetic analysis of co-gasification of biomass char and semi-coke [J]. *Renewable Energy*, 2021, 163:331-341.
- [23] JIANG P, MENG Y, PARVEZ A M, et al. Influence of co-processing of coal and oil shale on combustion characteristics, kinetics and ash fusion behaviour [J]. *Energy*, 2021, 216:119229.
- [24] LI J W, CHEN Z C, LI L K, et al. Study on pore and chemical structure characteristics of atmospheric circulating fluidized bed coal gasification fly ash [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 308:127395.
- [25] 李树刚, 李泽帆, 刘鹏, 等. 煤对 N₂/CH₄/CO₂ 混合气体竞争吸附特征与机理研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2023, 52(3):446-456.
- LI Shugang, LI Zefan, LIU Peng, et al. Experimental study of competitive adsorption characteristics and mechanism of N₂/CH₄/CO₂ mixture on coal [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(3):446-456.
- [26] 石旭, 初茉, 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.

(责任编辑 沈春妮 全腾)