

基于煤气化细渣分选富碳组分的多孔材料制备及其对有害气体吸附性能的研究

李睿¹, 史兆臣¹, 张锋¹, 刘夏青², 石岩³, 张浩⁴, KHUDA B¹,
范美军¹, 陈永强¹, 张伊黎¹, 王学斌¹

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710000; 2. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油化工公用设施管理分公司, 宁夏 银川 750411; 3. 青岛达融能源科技有限公司, 山东 青岛 266300;
4. 陕西未来能源化工有限公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 煤气化渣孔隙结构发达, 具有制备高值吸附材料的潜力; 通过对煤气化渣分选精碳进行活化, 进一步丰富其孔隙结构, 从而扩大其比表面积. 本研究选取煤气化细渣分选后的高碳产品进行高值化利用相关试验, 评价分选技术体系的有效性和高碳产品资源化利用潜力. 通过 BET 测试对高碳产物孔隙率和比表面积进行了表征, 探讨了其作为吸附剂的潜力, 其中活化温度为 900 °C, 活化时间为 120 min, 活化剂 KOH 与气化渣质量比为 3:1 时样品孔隙结构较发达, 比表面积达到 1 063.522 m²/g. 通过固定床反应器试验, 考察了不同活化温度、活化时间与活化剂用量制备改性高碳材料对 SO₂、NO_x 等有害气体的吸附能力, 评价了改性高碳材料作为吸附剂的产品价值. 改性高碳材料对 NO 和 SO₂ 吸附效果明显, 其中活化温度为 900 °C, 活化时间为 120 min, 活化剂 KOH 与气化渣质量比为 3:1 工况条件下样品对 NO 和 SO₂ 的吸附量分别达到 4.842 和 13.629 mg/g. 通过对吸附过程的吸附动力学分析, 利用准二阶模型、Elovich 模型及内扩散模型对 NO 和 SO₂ 的吸附机理进行探索. 对煤气化渣的活化改性研究为其处置方式提供了新思路, 对其高值化利用具有一定的参考价值.

关键词: 煤气化细渣; 活化改性; BET; 烟气吸附

中图分类号: TD 98 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)03-0534-11

Coal gasification fine slag-based high-carbon products: Porous material synthesis and pollutant adsorption

LI Rui¹, SHI Zhaochen¹, ZHANG Feng¹, LIU Xiaqing², SHI Yan³, ZHANG Hao⁴,
KHUDA B¹, FAN Meijun¹, CHEN Yongqiang¹, ZHANG Yili¹, WANG Xuebin¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710000, China; 2. State Energy Group Ningxia Coal Industry Co., Ltd. Coal to Oil Chemical Public Facilities Management Branch, Yinchuan, Ningxia 750411, China; 3. Qingdao Darong Energy Engineering and Technology Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266300, China; 4. Shaanxi Future Energy and Chemicals Co., Ltd., Yulin, Shaanxi 719000, China)

Abstract: Characterization studies indicates that gasification slag exhibits a well-developed pore structure, suggesting its potential utility in the synthesis of high-value adsorbent materials.

收稿日期: 2024-12-17 修回日期: 2025-03-13 DOI: 10.13247/j.cnki.jcumat.2024.06.01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3904300)

通信作者: 王学斌(1984—), 男, 山东省潍坊市人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事清洁低碳燃烧与有机固废资源化处置方面的研究.

E-mail: wxb005@mail.xjtu.edu.cn Tel: 13991108401

引用格式: 李睿, 史兆臣, 张锋, 等. 基于煤气化细渣分选富碳组分的多孔材料制备及其对有害气体吸附性能的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(3): 534-544.

LI Rui, SHI Zhaochen, ZHANG Feng, et al. Coal gasification fine slag-based high-carbon products: Porous material synthesis and pollutant adsorption[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 534-544.

Through carbon sorting and activation processes, the porous architecture of this material can be further optimized, resulting in an enhanced specific surface area. This investigation focuses on the valorization of high-carbon products derived from sorted coal gasification fine slag, with systematic evaluation of sorting technology efficacy and resource utilization potential. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis was employed to characterize the porosity and specific surface area of processed materials for adsorbent capability assessment. Optimal activation parameters were identified as 900 °C activation temperature, duration of 120 minutes, and KOH-to-slag mass ratio of 3 : 1, under which the resulting material exhibited a maximized specific surface area of 1 063.522 m²/g with enhanced pore structure development. Experiments conducted using a fixed-bed reactor have demonstrated significant adsorption capacities of the modified carbon material for harmful gases, with maximum adsorption capacities for NO and SO₂ reaching 4.842 mg/g and 13.629 mg/g respectively, under the specified optimal conditions. An analysis of the adsorption mechanism, employing the pseudo-first order model, Elovich model, and intra-particle diffusion model revealed the complex nature of the adsorption processes. This investigation provides methodological insights for the sustainable management of coal gasification residues while establishing a technical foundation for their high-value applications in environmental remediation technologies.

Key words: coal gasification fine slag; activation modification; BET; flue gas adsorption

我国的能源分布呈现富煤、少油、贫气的特点,煤炭在我国能源结构中占主体地位,随着对煤炭的大规模利用,造成了严重的环境污染^[1].煤炭的清洁利用技术迅速发展,其中煤气化是煤炭清洁利用的一项重要技术^[2].煤炭气化是指在一定温度及压力下使煤中有机质与气化剂发生一系列化学反应,将固体煤转化为含有一氧化碳、氢气、甲烷等可燃气体和二氧化碳、氮气等非可燃气体的合成气的过程^[3].煤气化除了产生清洁的可燃气体,还产生了固体废弃物气化渣,随着煤气化产业规模的逐年攀升,每年气化渣的年产量不断增加.目前,气化渣的主要处置方式为堆存及填埋,造成大量的土地资源浪费^[4],并且由于长期浸沥后的重金属渗出,对环境造成危害^[5].气化渣仍以每年3 000万t的排放量在增长^[6],已成为一种亟待处置消纳的固体废弃物^[7].

气化渣的处置消纳方式除堆存和填埋以外,还包括制备建筑材料^[8]、生态修复^[9-10]、制备高值化材料^[11]和燃烧热处置^[12]等,各研究团队对气化渣的处置消纳做了相关研究工作.文献[13]研究了煤气化渣添加量对硅酸盐水泥凝胶强度和抗压强度的影响,10%的气化渣添加量可以使凝结的时间缩短、抗压强度增强,但过量的气化渣会使硅酸盐水泥的凝结时间延长、抗压强度下降.文献[14]研究了添加气化渣的混凝土的综合性能,添加气化渣的混凝土不仅可以满足普通建筑的要

求,而且增强了混凝土的抗冻能力,但会使其对抗硫酸盐侵蚀的能力下降.文献[15]研究显示一定量的气化渣和土壤混合后对植被的生长具有一定的促进作用.文献[16]利用气化渣作为土壤改良剂研究了其对碱性砂质土理化性质的改善作用,气化渣的高比表面积和孔体积提高了土壤容重和保水能力,在气化渣的质量分数为20%的条件下玉米和小麦的发芽率提高至100%.文献[17]利用气化渣制备了复合材料(聚丙烯/煤气化细渣玻璃珠),经活化改性后的复合材料的拉伸强度、热稳定性和结晶能力均得到提高.文献[18]研究了气化渣的基本燃烧特性,其燃烧性能与对应原煤相比略有下降,但与原煤进行掺烧可以显著改善气化渣的燃烧性能.这些研究对气化渣的处置消纳做了很多的探索,但存在处置成本高和价值提升有限等问题.在高值化利用方面,气化细渣自身残碳含量高,孔隙结构发达,制备高值材料的潜力巨大.文献[19]以煤气化细渣为前驱体制备活性炭,试验产物对Pb²⁺的吸附量可达141 mg/g.文献[20]分别使用KOH低温火法活化和HNO₃低温活化的方式提高其电化学性能,制得样品的比电容值分别达到86和97 F/g.文献[21]利用浮选技术获得高含碳量的气化渣产物并使用KOH对其进行活化,产物的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分别为1 292和278 mg/g.目前针对活化改性后产品的研究主要集中于电极材料和液相吸附,对

气相吸附的研究较少. 浮选技术可以对气化细渣实现一定程度的碳灰分离, 浮选后的产物较气化细渣原料的含碳量更高, 但需使用的药剂量大, 无法在实际工业生产中使用, 也无法做到对气化细渣的规模化全消纳. 因此, 我们需要用一个成体系的、低成本的技术路线来进行对气化细渣全规模消纳的研究. 分选技术主要用于矿业化工工程中, 是用于将矿物中可以利用或不易处理的成分分离出来, 以便进行矿物的加工处理^[22]. 文献[23]采用强化重选法脱除粉煤灰中的未燃碳, 获得二级和三级合格灰产品, 产率分别为 12%~23% 和 23%~69%; 文献[24]采用超声辅助无水乙醇法对气

化细渣中不同类型的碳进行分离, 得到轻碳沉积和重碳渣 2 类产物.

分选技术在气化渣上的利用也是一个具有重要研究意义的开创^[25], 本研究早期对气化渣的分选做了较多前期研究工作^[26-27]. 研究发现气化渣不同粒度产品的含碳量及灰分表现出一定规律, 并利用低成本的分级工艺获得了精碳产物、中碳产物、低碳产物, 根据 3 类产品不同的含碳量及性质, 可以以此形成一个完备的体系对气化渣进行处置消纳, 如图 1 所示, 这样的技术体系可以从气化渣的产生直至全消纳做到全流程覆盖.

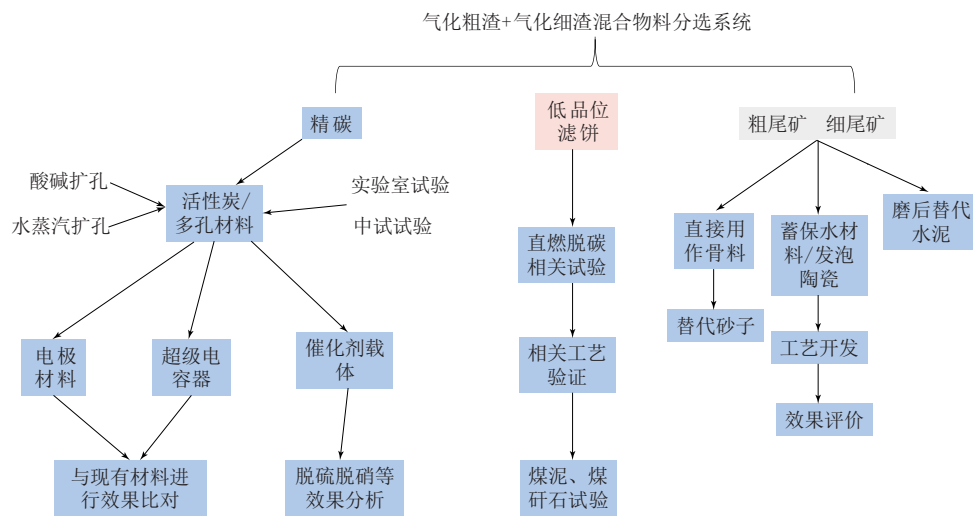


图 1 气化渣分级分质规模化全消纳技术路线

Fig. 1 Gasification slag graded and classified large-scale full utilization technology route

分选后精碳产物较分选前碳含量明显增加且孔隙结构发达, 适用于制备多孔材料, 用作活性炭、电极材料和催化剂载体等方面, 进行高值化利用. 中碳产物可以直燃脱碳供能利用, 燃烧后的灰渣可以用作水泥胶砂材料的掺混料. 低碳产物含碳量低、可代替砂石用作水泥胶砂材料掺混料从而实现资源化利用. 该技术路线可以实现气化渣的规模化全消纳处置, 不会产生剩余废料. 本文将针对分选得到的精碳产品, 将该产品改性制备吸附材料, 并对其进行气相吸附试验, 对高碳产品高值

化利用的技术路线进行探索.

1 试验装置与过程

1.1 试验原料、试剂与仪器

经工业设备分选气化渣产出的精碳产物, 来源于陕北某化工厂; 氢氧化钾(KOH, 分析纯)、盐酸溶液(1 mol/L)、去离子水来源于天津市大茂化学试剂厂; pH 试纸, 来源于奥克生物工程有限公司. 使用的原料及高碳产品基础性质如表 1 所示.

表 1 原料及分选高碳产品基础性质

Table 1 Characteristics of raw materials and sorting high-carbon products %

样品	工业分析				元素分析				烧失量
	M_t	A_d	V_d	FC_d	$w(C)$	$w(H)$	$w(N)$	$w(S)$	
气化细渣	61.78	68.68	5.39	25.93	29.34	0.678	1.27	1.66	11.98
精碳	19.89	22.56	5.27	72.18	74.9	0.241	1.74	0.41	62.04

注: M_t 表示全水分; A_d 表示干基灰分; V_d 表示干基挥发分; FC_d 表示干基固定碳.

管式炉(SK-G05123K), 来自天津中环电炉股份有限公司; 超声波震荡机(SHZ-82A), 来自常州

朗越仪器制造有限公司; 比表面积测试仪(JW-TB440A), 来自北京精微高博仪器有限公司; 烟气

分析仪(testo350),来自德国德图公司。

1.2 样品制备

将在气化渣中分选出的精碳产物与研磨成粉的 KOH 以一定的质量比(分别为 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1)混合均匀,称取一定量混合粉末置于方舟中再放入管式炉内,通入氮气并升至一定温度(分别为 800, 900, 1 000 °C)后将样品推进恒温区进行活化,活化一定时间(分别为 30, 60, 90, 120 min)后将样品推出管式炉,待其降至常温后取出,试验系统如图 2 所示。

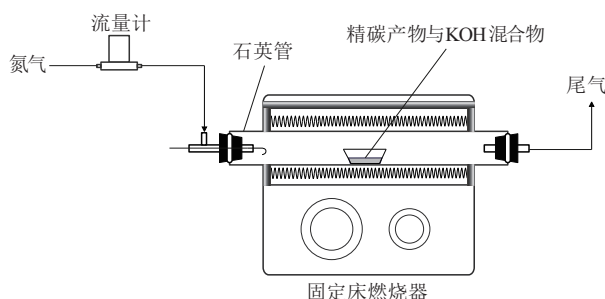


图2 管式炉活化改性反应系统

Fig. 2 Tube furnace activation modification reaction system

将取出后的样品用 1 mol/L 的 HCl 溶液浸泡洗涤并使用超声震荡机进行震荡,使用 HCl 洗涤 2 次后,再用去离子水对样品反复洗涤直至洗涤液呈中性,然后将其放入烘箱烘干 12 h,得到精碳产品改性的多孔材料。样品记作精碳吸附材料(HCAM),例如,活化剂与气化渣质量比为 3:1、活化温度为 900 °C、活化时间为 120 min 的样品记为 HCAM900-3:1-120。

1.3 吸附试验

试验装置由固定床主体、承载样品的石英管、各段气路和烟气分析仪组成,如图 3 所示。

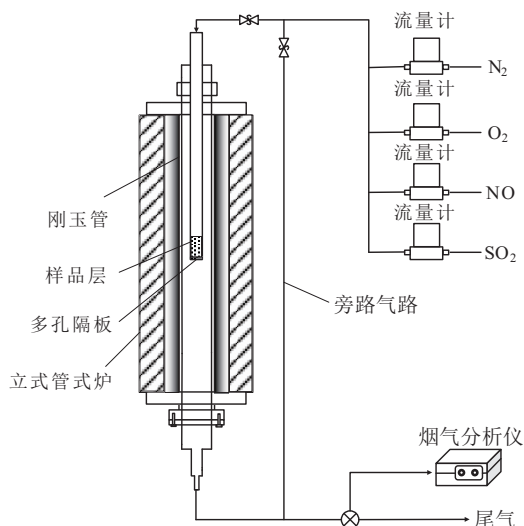


图3 吸附试验系统

Fig. 3 Adsorption experiment system diagram

试验主要通过对尾部烟气成分的检测来体现吸附过程。待炉温升至预定温度,将等质量的样品加入中间套管中,形成一定厚度的物料层,将经过标定的气流通入试验装置中,使用烟气分析仪对经过吸附的尾部气流进行检测,收集数据。

以锅炉尾部烟气温度为参考^[28],设置试验温度为 150 °C;设置 NO 体积分数(浓度)为 300×10^{-6} ,SO₂ 浓度为 500×10^{-6} ,气体总流量为 3 L/min,设置每次检测时间为 1 000 s。从检测开始至 NO 和 SO₂ 示值超过终值 5% 的时间记作穿透时间,当 NO 和 SO₂ 示值达到终值的 95%,将此时记作吸附饱和时间。

2 试验结果与分析

2.1 比表面积及孔径分析

利用比表面积和孔径分析仪对不同工况下制备的精碳吸附材料进行氮气吸附试验。表 2 为不同工况下制备的精碳吸附材料的比表面积以及孔径数据汇总。

由表 2 可见随着活化时间的增长,比表面积呈现出先减后增的趋势,当活化时间为 30 min 时,HCAM900-3:1-30 的比表面积达到 1 038.394 m²/g,在 60 和 90 min 时依次减少,当活化时间过长时,活化剂对残碳骨架过度刻蚀,导致碳骨架坍塌,此时比表面积与孔体积均呈下降趋势。当时间达到 120 min,比表面积和孔体积升高,且平均孔径减小,说明在碳骨架重构后继续进行活化有助于微孔的发育。活化剂比例较低时,KOH 对残碳骨架的刻蚀程度不足,扩孔程度不足,比表面积、孔体积、孔径均处于较低水平。活化剂与气化渣质量比为 3:1 时比表面积最大,为 718.778 m²/g,继续增大活化剂比例之后其比表面积下降,一方面因为过量的 KOH 与残碳进行反应,微孔介孔向着大孔发展,导致比表面积下降;另一方面由于 KOH 覆盖层过厚,只有靠近残碳的 KOH 发生反应生成 K₂CO₃ 并被包裹在 KOH 覆盖层中,未能及时分解,导致比表面积甚至是孔径的减小。

温度是影响活化效果的一个重要因素。随着温度升高,比表面积和孔体积先增后减,孔径在温度为 900 °C 时最小。温度由 800 °C 升至 900 °C 时,比表面积快速增长,这一过程中 KOH 与碳反应速率快速提高,并且反应生成的 K₂CO₃ 也在逐步分解,样品中形成丰富的孔隙结构,孔体积的增加与孔径的减小说明在此过程中活化剂在残碳表面的刻蚀作用推动孔隙结构的形成。活化温度为 1 000

℃时,样品的比表面积与孔体积下降,由于较高的温度,使活化剂与残碳发生了过度的活化反应,反

应产生的钾单质插入碳骨架中扩大孔隙结构,导致已形成的孔结构发生塌陷.

表 2 精碳吸附材料比表面积和孔径参数
Table 2 Specific surface area and pore size parameters of samples

改性多孔材料	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(m ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
HCAM900-3 : 1-30	1 038. 394	0. 706	2. 718
HCAM900-3 : 1-60	879. 269	0. 638	2. 902
HCAM900-3 : 1-90	718. 778	0. 571	3. 177
HCAM900-3 : 1-120	1 063. 522	0. 743	2. 794
HCAM900-1 : 1-90	341. 459	0. 242	2. 838
HCAM900-2 : 1-90	372. 707	0. 263	2. 823
HCAM900-4 : 1-90	496. 231	0. 413	3. 331
HCAM900-5 : 1-90	394. 161	0. 314	3. 186
HCAM800-3 : 1-90	211. 177	0. 183	3. 473
HCAM1000-3 : 1-90	396. 068	0. 352	3. 557

图 4 为各组样品的吸/脱附曲线. 样品的等温线均呈“S”型分布,中间段出现回滞环,表明多孔材料上出现毛细凝聚现象,该曲线属于等温线的 IV 型 H3 类曲线,这类曲线来自具有介孔的吸附材料,且 H3 类回滞环一般出现在具有片状颗粒或有狭缝状孔隙的吸附材料中,说明由气化渣改性制得的多孔材料具有楔形孔隙结构,在这样的楔形结构、狭缝结构中发生了物理吸附过程. 有较多微孔存在时,材料与氮有较强的作用力,等温线起始段偏 Y 轴,即样品中含有较多微孔. 因此由精碳产物改性制备的多孔材料属于一种微孔-中孔材料.

线一致,活化温度与活化时间的变化并没有改变材料的孔隙种类.

图 5 为不同活化时间和不同活化温度下制得精碳吸附材料的吸/脱附曲线. 曲线类型与图 4 中曲

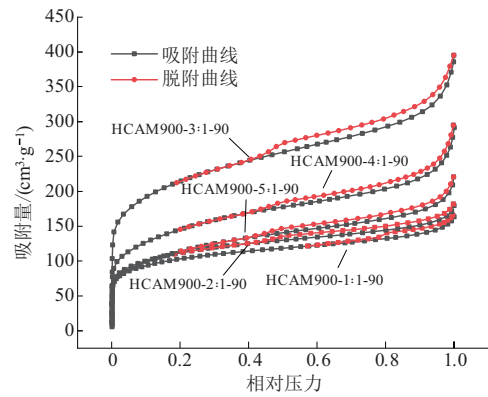
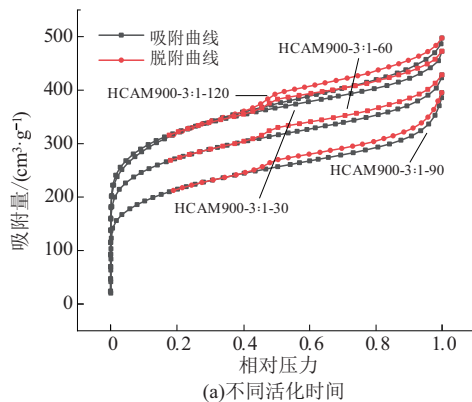
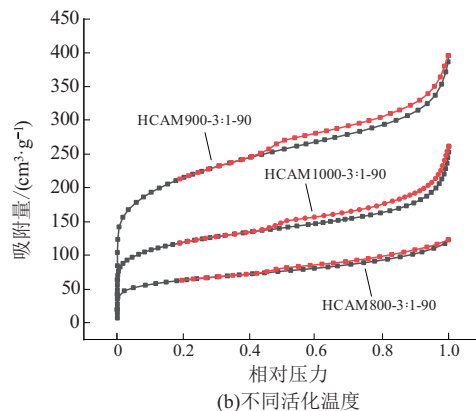


图 4 氮气吸/脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption and desorption isotherm



(a)不同活化时间



(b)不同活化温度

图 5 氮气吸/脱附等温线

Fig. 5 Nitrogen adsorption and desorption isotherm

2.2 吸附试验结果

2.2.1 不同活化剂用量

为考察活化剂用量对多孔材料性能的影响,以不同活化剂与气化渣比例进行改性并测试其对 NO 和 SO₂ 的吸附能力. 图 6 为在活化温度为 900 ℃,活化时间为 90 min,不同活化剂用量(活化剂

与气化渣质量比为 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1) 的工况下制备的样品,在进行 NO 与 SO₂ 吸附时的穿透曲线. 表 3 列出了该工况下多孔材料对 NO 和 SO₂ 的吸附量.

由图 6 可知,吸附 NO 和 SO₂ 的曲线整体趋势相似,在试验开始时以较高的吸附速率进行吸

附,经过一段时间后,吸附速率逐渐平缓并逐渐达到饱和.多孔材料对于 NO 和 SO₂ 的吸附穿透时间大多一致,但 HCAM900-3 : 1-90 对 NO 的吸附穿透时间长达 14 s. 由于较大的比表面积,HCAM900-3 : 1-90 对于 NO 和 SO₂ 的吸附量均为最高值,分别是 4.431 和 8.987 mg/g. 精碳产品

与活化剂质量比为 1 : 1 与 1 : 2 时虽然孔径更接近于 NO 的最佳吸附孔径,但比表面积过小,对 NO 的吸附量只有 2.176 和 2.672 mg/g,当活化剂用量过高时,比表面积开始下降,孔径增大,相应地,吸附能力随之明显下降.

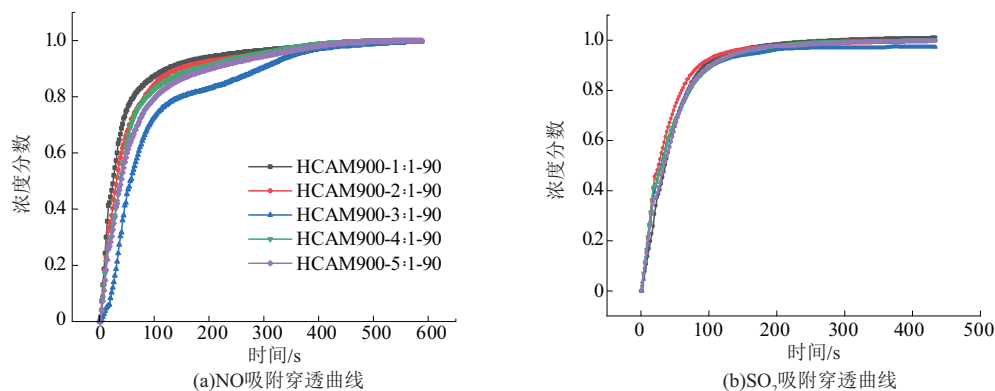


图 6 不同活化剂用量时精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附的穿透曲线

Fig. 6 NO and SO₂ adsorption by modified porous material: Activator dosage effects

表 3 不同活化剂用量时精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附情况及吸附量

Table 3 NO and SO₂ adsorption and adsorption capacity of modified porous materials at different dosage of activator

活化剂与精碳质量比	NO 吸附穿透时间/s	SO ₂ 吸附穿透时间/s	NO 吸附饱和时间/s	SO ₂ 吸附饱和时间/s	NO 吸附量/(mg · g ⁻¹)	SO ₂ 吸附量/(mg · g ⁻¹)
1 : 1	4	6	236	132	2.176	7.494
2 : 1	6	4	294	126	2.672	8.166
3 : 1	14	6	360	178	4.431	8.987
4 : 1	6	4	286	146	2.843	8.442
5 : 1	6	4	318	144	3.183	8.235

2.2.2 不同活化时间

为考察活化时间对制备多孔材料性能的影响,以不同的活化时间进行改性并测试其对 NO 和 SO₂ 的吸附能力.图 7 为在活化温度为 900 °C,

活化剂与气化渣质量比为 3 : 1,不同活化时间(30, 60, 90, 120 min)工况下制备的样品在进行 NO 与 SO₂ 吸附时的穿透曲线.表 4 列出了该工况下多孔材料吸附 NO 和 SO₂ 的吸附量.

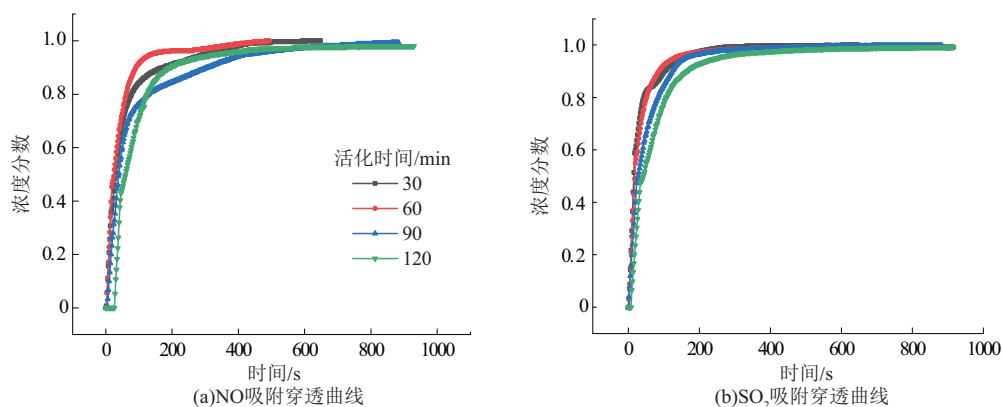


图 7 不同活化时间时精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附的穿透曲线

Fig. 7 NO and SO₂ adsorption by modified porous materials: Activation time effects

图 7a 中 NO 的 4 条吸附穿透曲线趋势基本相同,在试验开始时以较高的吸附速率进行吸附,在

大约 100 s 过后吸附速率放缓,开始平缓增长直至吸附完全,而其中活化时间为 90 和 120 min 的样

品在较低饱和度时就达到该转折点. 图 7b 中活化时间为 120 min 的样品在 40 s 处时吸附穿透曲线就首先放缓, 接近 100 s 时穿透曲线再次放缓. 由表 4 可以看出随着活化时间的延长, 比表面积与孔体积在逐渐增加, 穿透时间和饱和时间随之增加.

表 4 不同活化时间时精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附情况及吸附量

Table 4 NO and SO₂ adsorption and adsorption capacity of modified porous materials at different activation time

活化时间/ min	NO 吸附穿透 时间/s	SO ₂ 吸附穿透 时间/s	NO 吸附饱和 时间/s	SO ₂ 吸附饱和 时间/s	NO 吸附量/ (mg · g ⁻¹)	SO ₂ 吸附量/ (mg · g ⁻¹)
30	4	4	308	152	2.958	6.274
60	4	4	144	132	2.157	5.687
90	14	6	360	178	4.431	8.987
120	28	10	346	279	4.842	13.629

2.2.3 不同活化温度

为考察活化温度对制备多孔材料性能的影响, 以不同的活化温度进行改性并测试其对 NO 和 SO₂ 的吸附能力. 图 8 为在活化时间为 90 min,

活化时间到达 120 min 时, 比表面积和孔体积最高, 孔隙结构得到了良好的发育, 该组样品的 NO 和 SO₂ 吸附量达到最高, 分别为 4.842 和 13.629 mg/g.

活化剂与气化渣质量比为 3 : 1, 不同活化温度 (800, 900, 1 000 °C) 工况下制备的样品, 在进行 NO 与 SO₂ 吸附时的穿透曲线. 表 5 列出了该工况下多孔材料吸附 NO 和 SO₂ 的吸附量.

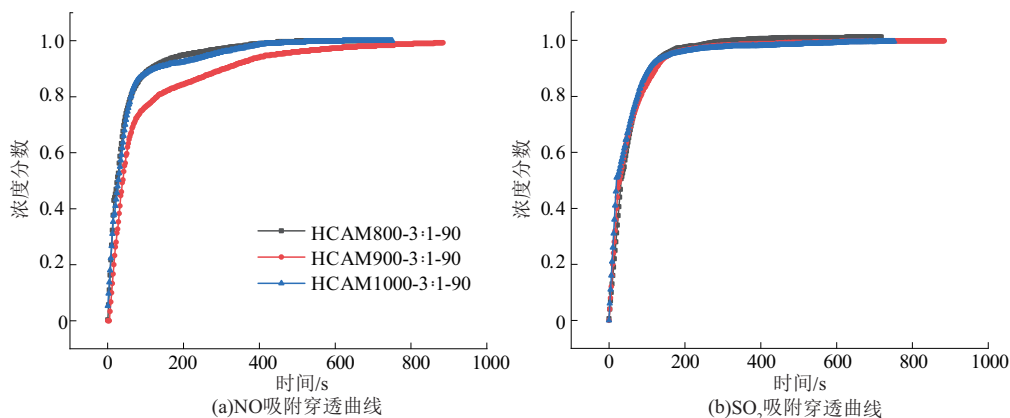


图 8 不同活化温度时精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附的穿透曲线

Fig. 8 NO and SO₂ adsorption by modified porous materials: Activation temperature effect

如图 8 所示, 对于 NO 吸附的 3 条曲线中, HCAM900-3 : 1-90 的曲线在 90 s 之后穿透曲线明显低于另外 2 组样品, 使得该组样品具有更高的吸附量; 对于 SO₂ 吸附的 3 条曲线中, 曲线的趋势

基本相同, 结合表 5 中所列信息, 活化温度为 900 °C 的样品的穿透时间和饱和时间都略高于另外 2 组, 相应地, 该组样品的吸附量也略高于另外 2 组.

表 5 不同活化温度时改性多孔材料对 NO 和 SO₂ 的吸附情况及吸附量

Table 5 NO and SO₂ adsorption and capacity of modified porous materials at varying activation temperature

活化温度/ °C	NO 吸附 穿透时间/s	SO ₂ 吸附 穿透时间/s	NO 吸附饱和 时间/s	SO ₂ 吸附饱和 时间/s	NO 吸附量/ (mg · g ⁻¹)	SO ₂ 吸附量/ (mg · g ⁻¹)
800	4	4	214	150	2.362	7.917
900	14	6	360	178	4.431	8.987
1 000	2	2	282	164	2.638	8.327

如表 5 所示, 几种样品对 NO 和 SO₂ 的吸附量大小关系为: HCAM900-3 : 1-90 > HCAM1000-3 : 1-90 > HCAM800-3 : 1-90. 在活化温度为 900 °C 时, 样品的比表面积与孔体积均为最大值, 说明该组样品孔隙结构的发育程度良好, 所以具有更好的吸附性能.

2.3 吸附动力学分析

吸附动力学模型通常用来研究吸附系统中物质的吸附过程, 揭示吸附过程的机理和规律. 本研究选取活化时间不同的一组吸附结果, 考察了其 与准二阶模型和 Weber-Morris 内扩散模型的拟合情况.

2.3.1 准二阶动力学模型

多孔吸附材料吸附烟气中的 NO 和 SO₂ 属于气-固吸附,本节采用准二阶模型对吸附结果进行拟合,准二阶模型通常用于描述高浓度吸附,特别是吸附过程中有化学吸附时,吸附速率与剩余吸附站点的数量成二次关系,其表达式如下:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}, \quad (1)$$

式中: k_2 为准二阶吸附速率常数, $g/(mg \cdot min)$; q_t 为时间为 t 时的吸附量, mg/g ; q_e 为平衡吸附

量, mg/g ; t 为吸附时间, s .

准二阶模型的拟合曲线如图 9 所示.由图 9 可知,准二阶模型的拟合相关系数 R^2 均大于 0.95,准二阶模型对吸附的拟合值与试验值的误差平均不超过 9%,表示该模型良好地反映了 NO 与 SO₂ 在改性多孔材料上的吸附过程.拟合结果说明吸附过程中除了有物理吸附,还同时存在化学吸附.有研究表明 NO 与 SO₂ 的吸附过程中伴随着化学转变^[29-30],与本研究得出结论一致.

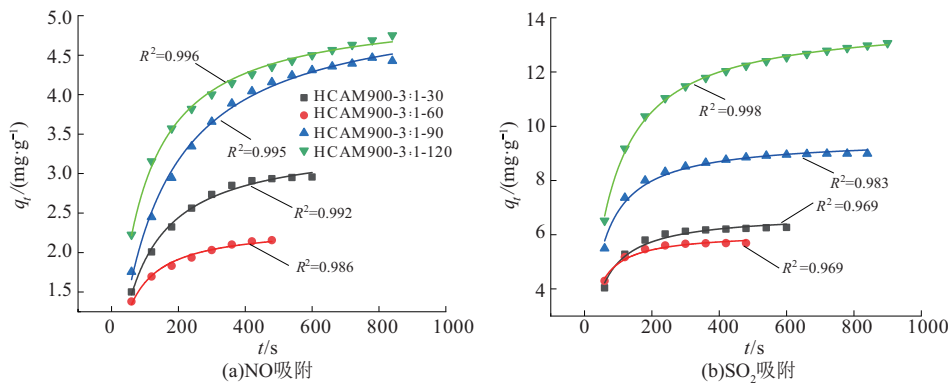


图 9 精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附的准二阶模型

Fig. 9 Pseudo-second-order model of NO and SO₂ adsorption by modified porous materials

2.3.2 Elovich 模型

Elovich 模型是一种常用于描述化学吸附动力学的半经验模型,适用于吸附速率随时间递减的非均相吸附过程,如表面活性位点逐渐饱和的情况.其数学方程式为

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(a \cdot b) + \frac{1}{b} \ln t, \quad (2)$$

式中: a 为初始吸附速率常数, $mg/(g \cdot min)$; b 为脱附速率常数, g/mg ,与表面覆盖程度和化学吸附的活化能有关.

由图 10a 可以看出该组数据进行 Elovich 模型拟合后 R^2 均接近于 1,表面模型对吸附过程的

描述较准确. a 值反映初始吸附速率,HCAM900-3:1-60 和 HCAM900-3:1-120 的 a 值较高,说明在这些活化时间下,材料对 NO 的初始吸附能力较强,吸附过程较快;而 HCAM900-3:1-30 和 HCAM900-3:1-90 的 a 值较低,初始吸附速率较慢. HCAM900-3:1-60 组的 b 值最大,表明在此活化时间下,材料表面的吸附反应最容易进行,吸附过程受表面反应控制的程度较大;而 HCAM900-3:1-90 的 b 值最小,说明其吸附过程受表面反应控制的程度较小,可能更倾向于其他吸附机制.

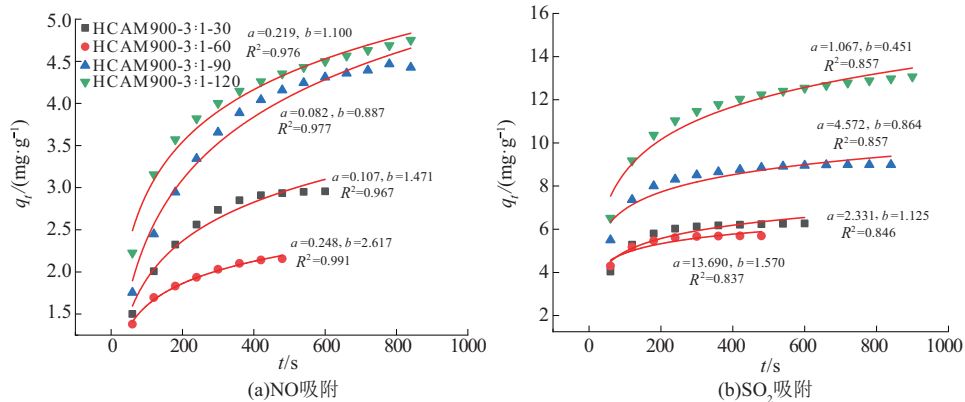


图 10 精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附的 Elovich 模型

Fig. 10 Elovich model of NO and SO₂ adsorption by modified porous materials

由图 10b 可以看出,在对 SO₂ 进行吸附时并非所有组的 R² 都较高,表明 Elovich 模型对某些活化时间下的吸附数据拟合效果较好,而对其他组则不然.这说明吸附过程可能受到多种机制的影响,Elovich 模型在部分条件下更适用.

HCAM900-3 : 1-60 组的 a 值最高,说明在 60 min 活化时间下,材料对 SO₂ 的初始吸附能力最强,吸附过程较快.而 HCAM900-3 : 1-120 组的 a 值较低,初始吸附速率较慢. b 值与表面反应的难易程度有关,HCAM900-3 : 1-120 组的 b 值最小,表明在此活化时间下,吸附过程受表面反应控制的程度较小,可能更倾向于其他吸附机制,如扩散控制.

2.3.3 Weber-Morris 内扩散模型

吸附过程可能包含多个阶段,其中一个或多个阶段会对整个吸附过程起到决定作用,为了进

一步研究改性多孔材料对 NO 和 SO₂ 吸附的步骤与机理,对试验结果进行 W-M 内扩散模型拟合,W-M 内扩散模型主要用于描述吸附过程中的扩散控制阶段,尤其是在颗粒内部的扩散,评估吸附过程中物质的扩散是否受到扩散的影响.W-M 内扩散模型通过考察吸附速率与时间的关系来揭示扩散过程,数学方程式如下:

$$q_t = Kt^{0.5} + C, \tag{3}$$

式中:K 为内扩散吸附速率常数,mg/g/min^{0.5};C 为扩散边界层厚度,mg/g.

W-M 内扩散模型拟合结果如图 11 所示.从图 11 可以看出,拟合数据均不经过坐标轴原点,说明吸附的过程不是由单一步骤控制,是多步骤控制.对吸附量 q_t 与时间 t^{0.5} 的数据进行三段式拟合,三段分别为表面吸附阶段、中孔内扩散阶段和微孔内扩散阶段.

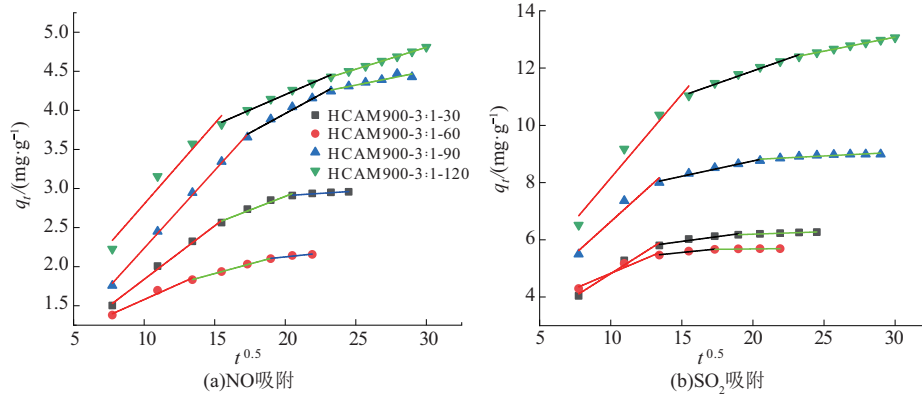


图 11 精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附的内扩散模型

Fig. 11 Internal diffusion model of NO and SO₂ adsorption by modified porous materials

表 6 为精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附内扩散模型的动力学参数.由表 6 可知,3 个阶段的吸附速率常数 K 逐渐减小,扩散边界层厚度 C 逐渐增大,表明吸附速率在逐渐变慢直至达到饱和.表面吸附阶段、中孔内扩散阶段和微孔内扩散阶段 3

个步骤的吸附过程见图 12,NO 和 SO₂ 分子首先在改性多孔材料表面被快速吸附,而后缓慢进入颗粒内部中孔中,有研究表明此时可能发生了化学转变,转变后继续进入微孔之中^[31]

表 6 精碳吸附材料对 NO 和 SO₂ 吸附内扩散模型的动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of the internal diffusion model of NO and SO₂ adsorption by modified porous materials

样品		K ₁	C ₁	R ₁ ²	K ₂	C ₂	R ₂ ²	K ₃	C ₃	R ₃ ²
HCAM900-3 : 1-30	NO	0.137 1	0.465 9	0.994 6	0.070 1	1.497 9	0.970 2	0.011 1	2.676 1	0.946 1
	SO ₂	0.314 3	1.675 6	0.975 7	0.066 8	4.941 3	0.933 4	0.017 1	5.853 1	0.992 5
HCAM900-3 : 1-60	NO	0.080 6	0.771 8	0.976 9	0.049 1	1.175 2	0.998 0	0.018 8	1.747 5	0.936 1
	SO ₂	0.210 5	2.724 5	0.958 2	0.050 1	4.806 9	0.961 6	0.005 3	5.573 2	0.807 7
HCAM900-3 : 1-90	NO	0.199 2	0.243 3	0.998 2	0.098 4	1.991 5	0.977 8	0.035 8	3.428 6	0.896 4
	SO ₂	0.448 5	2.151 0	0.959 6	0.107 1	6.611 8	0.977 7	0.024 8	8.308 2	0.826 4
HCAM900-3 : 1-120	NO	0.206 3	0.737 6	0.963 2	0.078 3	2.635 8	0.990 2	0.056 0	3.127 4	0.999 8
	SO ₂	0.585 4	2.306 7	0.960 4	0.174 6	8.408 8	0.986 7	0.097 9	10.142 1	0.997 4

注:K₁,K₂,K₃ 分别为内扩散模型中 3 个阶段的吸附速率常数,mg/(g · min^{0.5});C₁,C₂,C₃ 分别为内扩散模型中 3 个阶段的扩散边界层厚度,mg/g;R₁²,R₂²,R₃² 分别为内扩散模型中 3 个阶段的模型拟合相关系数.

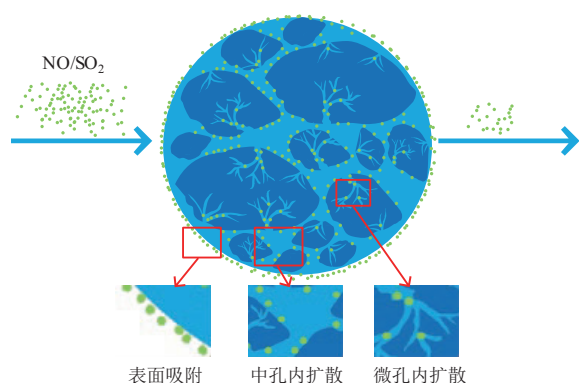


图12 精碳吸附材料对NO和SO₂吸附步骤示意
Fig. 12 Schematic of NO and SO₂ adsorption by porous material

3 结论

1) KOH活化剂可以有效地气化细渣分选出的精碳产物进行活化,最佳制备条件为活化剂与精碳产物质量比为3:1,活化时间为120 min,活化温度为900℃,此时材料的比表面积为1 065.522 m²/g.

2) 精碳产物制备的多孔材料对NO的吸附效果明显,同时在本文研究得到的最佳制备条件下得到的材料吸附效果最好,对NO的吸附量可以达到4.842 mg/g.

3) 最佳制备条件下精碳产物制备的多孔材料对SO₂的吸附效果较NO更加明显,HCAM900-3:1-120是吸附量最高的样品,其吸附量为13.629 mg/g.

4) 精碳吸附材料对NO和SO₂吸附的准二阶模型拟合情况良好,在吸附过程中同时存在物理吸附与化学吸附。Elovich模型的拟合状况不一,在部分条件下吸附由表面反应控制。由精碳吸附材料对NO和SO₂吸附的内扩散模型可知,整个吸附过程分为表面吸附阶段、中孔内扩散阶段和微孔内扩散阶段,且吸附速率逐渐减小。

参考文献:

- [1] WANG Q, GE S T. Uncovering the effects of external demand on China's coal consumption: A global input-output analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 245:118877.
- [2] WANG K C, ZHANG J, SHANG C. Operation optimization of shell coal gasification process based on convolutional neural network models[J]. *Applied Energy*, 2021, 292:116847.
- [3] MISHRA A, GAUTAM S, SHARMA T. Effect of operating parameters on coal gasification[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2018, 5:113-125.
- [4] 张吉雄, 顾晓薇, 周楠, 等. 煤气化灰渣规模化分质梯级利用与高效处置技术研究[J/OL]. *中国矿业大学学报*, 1-14 [2025-04-15]. <https://doi.org/10.13247/j.cnki.jcumat.20240595>.
- ZHANG Jixiong, GU Xiaowei, ZHOU Nan. Research on the technology for large-scale and hierarchical utilization of coal gasification slag [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 1-14 [2025-04-15]. <https://doi.org/10.13247/j.cnki.jcumat.20240595>.
- [5] PENG Z, GANG W, KOU L H. Preparation of flotation refined carbon from gasification slag [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(8):1193-1200.
- [6] 曲江山, 张建波, 孙志刚. 煤气化渣综合利用研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2020, 26(1):184-193.
- QU Jiangshan, ZHANG Jianbo, SUN Zhigang. Research progress on comprehensive utilization of coal gasification slag[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(1):184-193.
- [7] LIU X D, JIN Z W, JING Y H. Review of the characteristics and graded utilisation of coal gasification slag[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 35:92-106.
- [8] LI Z Z, ZHANG Y Y, ZHAO H Y. Structure characteristics and composition of hydration products of coal gasification slag mixed cement and lime[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 213:265-274.
- [9] YUAN N, ZHAO A J, HU Z K. Preparation and application of porous materials from coal gasification slag for wastewater treatment: A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 287:132227.
- [10] ZHANG R M, LI X N, ZHANG K. Research on the application of coal gasification slag in soil improvement [J]. *Processes*, 2022, 10(12):2690.
- [11] TANG Y, YIN H F, YUAN H D. Phase and morphological transformation stages during carbothermal reduction nitridation process: From coal gasification slag wastes to Ca- α -SiAlON powders[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(5):2232-2237.
- [12] GUO Y, GUO F H, ZHOU L. Investigation on co-combustion of coal gasification fine slag residual carbon and sawdust char blends: Physiochemical properties, combustion characteristic and kinetic behavior [J]. *Fuel*, 2021, 292:120387.
- [13] FU B, CHENG Z Y, WANG D Z. Investigation on the utilization of coal gasification slag in Portland cement: Reaction kinetics and microstructure [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 323:126587.
- [14] ZHU X L, GUO Z H, YANG W. Durability of concrete with coal gasification slag and coal gangue

- powder [J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 8: 791178.
- [15] XIANG Y L, XIANG Y X, WANG L P. Effects of sewage sludge modified by coal gasification slag and electron beam irradiation on the growth of *Alhagi sparsifolia* Shap and transfer of heavy metals[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 11636-11645.
- [16] ZHU D D, MIAO S D, XUE B. Effect of coal gasification fine slag on the physicochemical properties of soil[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2019, 230: 1-11.
- [17] AI W D, LIU S, ZHANG J P. Mechanical and non-isothermal crystallization properties of coal gasification fine slag glass bead-filled polypropylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(30): 47803.
- [18] 杜杰, 戴高峰, 李帅帅. 气化细渣基础燃烧特性试验研究[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(2): 83-88.
DU Jie, DAI Gaofeng, LI Shuaishuai. Experimental study on the fundamental combustion characteristics of fine slag from gasification[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(2): 83-88.
- [19] XU Y T, CHAI X L. Characterization of coal gasification slag-based activated carbon and its potential application in lead removal [J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(3): 382-391.
- [20] 朱嘉琪. 气化细渣残碳的低温活化及其在超级电容器中的应用[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2023.
ZHU Jiaqi. Low temperature activation of residual carbon from gasification fine slag and its application in supercapacitors[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2023.
- [21] 刘冬雪, 胡俊阳, 冯启明, 等. 煤气化炉渣浮选及其精炭制备活性炭的研究 [J]. *煤炭转化*, 2018, 41(5): 73-80.
LIU Dongxue, HU Junyang, FENG Qiming, et al. Study on flotation of coal gasification slag and preparation of activated carbon from carbon concentrate [J]. *Coal Conversion*, 2018, 41(5): 73-80.
- [22] 王纪镇, 荆茂晨, 赵博辉. 菱镁矿及其脉石矿物浮选化学研究进展 [J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(12): 3823-3842.
WANG Jizhen, JING Maochen, ZHAO Bohui. Research progress of the flotation chemistry of magnesite and its gangue minerals[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(12): 3823-3842.
- [23] ZHANG L, YANG F, TAO Y J. Removal of unburned carbon from fly ash using enhanced gravity separation and the comparison with froth flotation [J]. *Fuel*, 2020, 259: 116282.
- [24] WANG Q Y, BAI Y H, LYU P. Separation and characterization of different types of residual carbon in fine slag from entrained flow coal gasification [J]. *Fuel*, 2023, 339: 127437.
- [25] 石旭, 初荣, 董建飞. 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. 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.
- [26] 王学斌, 于伟, 张韬. 基于粒度分级的煤气化细渣特性分析及利用研究 [J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(3): 61-69.
WANG Xuebin, YU Wei, ZHANG Tao. Characteristic analysis and utilization of coal gasification fine slag based on particle size classification [J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(3): 61-69.
- [27] YU W, ZHANG H L, WANG X B. Enrichment of residual carbon from coal gasification fine slag by spiral separator [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 315: 115149.
- [28] 李权. 燃气锅炉排烟温度低的危害与研究 [J]. *现代工业经济和信息化*, 2022, 12(5): 244-245.
LI Quan. Harm and research of low exhaust gas temperature of gas-fired boiler [J]. *Modern Industrial Economy and Informationization*, 2022, 12(5): 244-245.
- [29] 朱中奎. 固定床活性炭烟气脱硫技术研究 [D]. 武汉: 江汉大学, 2022.
ZHU Zhongkui. Study on flue gas desulfurization technology by activated carbon in fixed bed [D]. Wuhan: Jianghan University, 2022.
- [30] ZHANG W J, RABIEI S, BAGREEV A. Study of NO adsorption on activated carbons [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83(1/2): 63-71.
- [31] MANGUN C L, DEBARR J A, ECONOMY J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers [J]. *Carbon*, 2001, 39(11): 1689-1696.