

气流床气化细渣富碳组分成型及其气化反应特性研究

李金鑫¹, 刘斌¹, 吕鹏¹, 白永辉¹, 宋旭东¹, 郭庆华², 于广锁^{1,2}

(1. 宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021; 2. 华东理工大学 洁净煤技术研究所, 上海 200237)

摘要: 气流床煤气化技术作为煤炭清洁高效利用的核心手段, 在大规模利用的同时也造成了大量煤气化细渣的产生, 如何将其规模化消纳并实现资源化利用迫在眉睫。本文选取榆林某气流床煤气化细渣分选后的富碳组分为研究对象, 首先对其化学成分、粒径分布和孔结构等理化性质进行了分析, 之后通过添加复合黏结剂冷压成型, 并对成型渣的冷强度、热强度和热稳定性进行了评价, 最后利用热重分析仪在 CO₂ 气氛下评价了富碳型渣的气化反应特性。结果表明: 煤气化细渣分选后的富碳组分具有固定碳含量高和孔隙结构发达的特点, 制备的复合黏结剂可有效实现富碳组分的成型, 富碳型渣的冷、热强度可分别达到 4.48 和 1.77 MPa, 热稳定性超过 85%, 可满足常压固定床气化要求。随着升温速率的提高, 富碳型渣气化失重峰向高温区偏移, 最大失重温度、最大失重速率均有所提高, 利用 FWO 法和 KAS 法计算得到的富碳型渣与 CO₂ 的气化反应活化能分别为 164 和 153 kJ/mol。研究结果可为开发富碳型渣气化技术提供一定的依据。

关键词: 气流床; 气化细渣; 黏结剂; 成型; 反应性

中图分类号: TQ 544; TD 98 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)03-0494-09

Forming of carbon-rich components from entrained-flow gasification fine slag and its gasification reactivity

LI Jinxin¹, LIU Bin¹, LYU Peng¹, BAI Yonghui¹, SONG Xudong¹, GUO Qinghua², YU Guangsu^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Ningxia, Yinchuan 750021, China;

2. Institute of Clean Coal Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: As a core technology for clean and efficient coal utilization, entrained-flow coal gasification technology has generated substantial amounts of coal gasification fine slag (CGFS) during its large-scale applications, making its scaled disposal and resource utilization an urgent priority. In this study, the carbon-rich components from Yulin CGFS was selected as the research object. Firstly, its chemical composition, particle size distribution and thermal stability and other physicochemical properties were analyzed. Then it was cold-pressed by adding composite binder, and the cold strength, thermal strength and thermal stability of the formed car-

收稿日期: 2024-12-17 修回日期: 2025-03-29 DOI: 10.13247/j.cnki.jcumt.2024.06.05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3904302)

通信作者: 白永辉(1987—), 男, 宁夏回族自治区中宁县人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事气流床煤气化细渣源头减排调控及资源化方面的研究。

E-mail: yhbai@nxu.edu.cn Tel: 15809511463

引用格式: 李金鑫, 刘斌, 吕鹏, 等. 气流床气化细渣富碳组分成型及其气化反应特性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(3): 494-502.

LI Jinxin, LIU Bin, LYU Peng, et al. Forming of carbon-rich components from entrained-flow gasification fine slag and its gasification reactivity[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 494-502.

bon-rich component were evaluated. Finally, the thermal gravimetric analyzer was used to investigate the reaction of the formed carbon-rich slag in the CO_2 atmosphere. The results show that the carbon-rich component exhibit high fixed carbon content and developed pore structure, the composite binder effectively achieves the carbon rich component forming, yielding cold and thermal strengths of 4.48 and 1.77 MPa respectively. And the thermal stability exceed 85%, which can meet the requirements of atmospheric fixed-bed gasification. With increasing heating rates, the gasification reaction shift toward higher temperature regions, and the activation energies calculated by FWO and KAS methods are 164 and 153 kJ/mol, respectively. These findings provide theoretical references for developing gasification technologies using formed carbon-rich slag.

Key words: entrained-flow; gasification fine slag; binder; molding; reactivity

气流床煤气化技术是煤炭清洁高效利用的核心手段之一^[1]. 煤气化技术在大规模利用的同时, 造成大量气化细渣的排放, 其主要是由气化粗煤气气流携出并经初步洗涤净化, 再经絮凝沉淀、压滤得到的含水渣, 含有 20%~40% 的残碳成分^[2]. 目前煤气化细渣的资源化利用方式主要有农业土壤改良、循环掺烧和高附加值功能材料的制备等^[3-5], 但总体利用程度较低, 绝大部分气化细渣仍以简单掩埋、堆积的方式处理, 占用土地资源、污染土壤和水体^[6]. 因此, 规模化消纳气化细渣迫在眉睫.

通过将气化细渣进行碳灰分离可获得具有高碳含量的富碳组分^[7](图 1), 将其再气化是实现气化细渣规模化利用的主要方式之一. 气化细渣富碳组分碳化程度高、反应活性低, 需要选择合适的气化炉型对其进行处理. 常压固定床气化技术具有原料停留时间长、碳转化率高的特点, 有望为实现气化细渣富碳组分的再气化提供理想的反应条件. 但其对原料粒度具有严格的要求, 只能使用粒径为 5~50 mm 的块状原料^[8]. 因此, 通过向气化细渣富碳组分中添加黏结剂将其加工成具有一定机械强度的富碳型渣, 将其用作固定床气化的原料, 既可降低原料成本, 又可规模化消纳气化细渣.

由于气化细渣富碳组分粒度小、塑性差, 其成型过程对黏结剂要求较高. 相较于单一的有机或无机黏结剂, 复合的黏结剂可以结合这 2 种黏结剂的优点. 复合黏结剂用于粉煤黏结的报道较多, 鲜有用于气化细渣或富碳细渣黏结成型的报道. 文献^[9]研究了在低阶粉煤中添加由小麦秸秆水解残渣、碱性淀粉、膨润土和腐植酸钠(各组分的质量分数分别为 12.5%, 1.0%, 3.0%, 3.0%)配制的复合黏结剂, 制备的型煤落下强度及热稳定性分别达到 98% 和 99%, 冷压强度及热强度分别为

3 161, 1 231 N/个. 文献^[10]研究了以羧甲基纤维素钠、糖蜜、淀粉、硅酸钠和膨润土为黏结剂将含高磷鲕粒赤铁矿和煤黏结成型, 所制得复合型煤的抗压强度可达 404.6 N/个. 为更好地提高所制型块的强度, 很多学者考虑添加一些强度较大的物质作为增强骨料, 研究表明废弃风机叶片主要由玻璃纤维和树脂等制成, 可用作增强骨料以提高复合材料的力学强度^[11-14]. 文献^[15]将破碎的废旧风机叶片用于填料制备玻璃纤维复合材料, 其添加量(质量分数)分别为 4%, 8% 时均显示出良好的力学性能, 所得复合材料的抗压强度分别可达 85 和 88 MPa. 文献^[16]将退役风力叶片作为整体混凝土添加物, 其添加量(质量分数)为 1.5% 时即可获得压缩强度为 62.8 MPa 的混凝土混合物, 强度提高了 8.3%. 基于文献启示, 本研究考虑选用废弃风机叶片作为富碳型渣的增强材料.

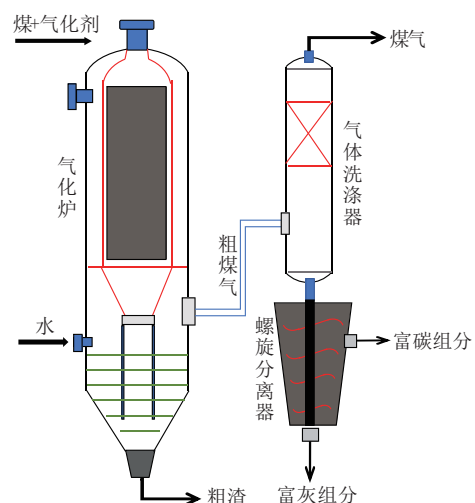


图 1 气化细渣富碳组分产生示意

Fig. 1 Schematic diagram of the formation of carbon-rich slag

在气化细渣碳灰分离后的富碳组分再气化方面, 文献^[17]探究了气化细渣分离后的富碳组分

在 CO_2 气氛下的气化反应性,结果表明其气化反应性优于原始气化细渣,并且随着升温速率的提高,富碳细渣的气化反应区间均向高温区偏移.文献[18]对气化细渣进行了酸处理脱灰操作,产生了较多的碳活性位点,通过减少灰分含量缩短了气化反应时间,同时碳活性位点提前了初始气化反应性,碳转化率超过 80% 后气化反应速率降低.目前研究者对于富碳细渣气化反应性的研究较少,将富碳细渣黏结成型用于固定床的研究更是鲜有报道,因此有必要对富碳型渣的气化反应性进行深入研究.

本文选取榆林某气流床煤气化细渣分选后的富碳组分为原料,采用工业分析仪、元素分析仪、比表面积及孔径分析仪等仪器对原料理化性质进行了系统表征,之后通过添加含废弃风机叶片的复合黏结剂将富碳细渣黏结成型,采用扫描电镜对富碳型渣微观结构进行了分析,并对其冷热强度进行了检测,分析其热稳定性,最后利用热重分析仪对富碳型渣气化反应特性进行了评价,以期对气化细渣资源化消纳提供理论依据.

1 试验部分

1.1 试验原料及表征

试验以榆林某煤化工企业气流床气化细渣经重选分离得到的富碳细渣为原料,对其进行工业分析、元素分析及灰成分分析.采用 Malvern Mastersizer 2000 型激光粒度仪分析富碳细渣的粒径分布特征.采用 JW-BK100 型比表面积及孔径分析仪对富碳细渣的孔隙结构进行分析.先将样品在温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下脱气 12 h,然后在相对压力 P/P_0 (N_2 实际压力与饱和蒸气压的比值) 为 $0\sim 1$ 、温度为 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行 N_2 物理吸附试验,并分别采用 BET 和 BJH 模型计算富碳细渣的比表面积及孔径分布.

1.2 富碳细渣的成型及性能测试

富碳细渣的成型工艺流程如图 2 所示.称取一定量研磨后的富碳细渣,分别添加不同量的复合黏结剂(其添加质量分数分别为 15%, 20%, 25%),再加入 27%(在体系中的质量分数)的浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液,充分搅拌均匀后在 10 MPa 的压力下冷压成型,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下固化 4 h 后,再在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下保温 8 h,得到试验所需富碳型渣,并通过 SU500 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对其微观结构进行分析.本试验复合黏结剂的添加量按富碳细渣的质量百分比计.所用的

复合黏结剂经配比优化后,确定由工业淀粉、膨润土、腐植酸、废弃风机叶片按质量比为 $48:32:17:3$ 复配得到.

根据《工业型煤冷压强度测定方法》(MT/T748—1997)和《工业型煤热强度测定方法》(MT/1073—2008),测试富碳型渣的冷压强度和热强度.利用热重分析仪研究气化细渣富碳组分及富碳型渣的热稳定性^[19],分别称取 $(10.0\pm 0.5)\text{ mg}$ 的气化细渣富碳组分和富碳型渣,以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在纯 CO_2 气氛下气化完全.

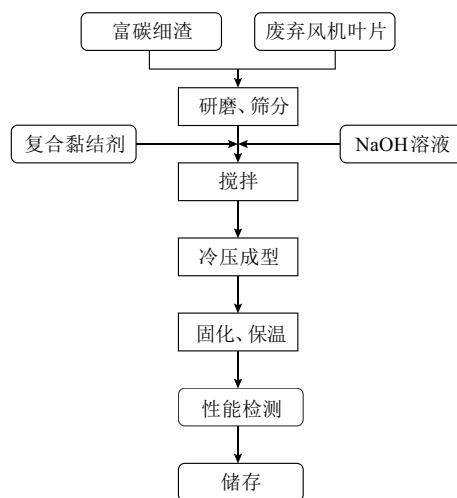


图 2 富碳细渣的成型工艺流程
Fig. 2 Forming process of carbon-rich slag

1.3 富碳型渣的气化反应特性

1.3.1 富碳型渣热重分析

称取 $(10.0\pm 0.5)\text{ mg}$ 的富碳型渣碎样,置于刚玉坩埚中,设定线性升温速率分别为 $10, 15, 20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为室温至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$,在流量为 $60\text{ mL}/\text{min}$ 的高纯 CO_2 气氛下,采用 Ar 作为保护气,其流量设为 $40\text{ mL}/\text{min}$,对富碳型渣的 CO_2 气化反应性进行分析.

1.3.2 富碳型渣气化动力学

等转化率法^[20]是一种不涉及反应机理函数的活化能计算方法,其原理为在相同转化率下反应速率仅由温度控制,利用多个升温速率下测得的失重曲线,可得出不同转化率下的活化能.常用的等转化率法有 Flynn-Wall-Ozawa 法(FWO 法)和 Kissinger-Akahira-Sunose 法(KAS 法),本文利用这 2 种方法来计算富碳型渣在纯 CO_2 气氛下气化的活化能.

根据富碳型渣的失重曲线,可按式(1)计算富碳型渣与 CO_2 气化反应的碳转化率 α :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_a}, \quad (1)$$

式中: m_0 为反应前样品的质量, mg; m_t 为 t 时刻样品的质量, mg; m_a 为反应后样品的最终质量, mg.

富碳型渣与 CO_2 的气化反应假定为气固非均相反应, 其反应速率可以描述为

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \quad (2)$$

式中: k 为阿伦尼乌斯速率常数, 可表示为 $k = A \exp(-E/RT)^{[21]}$, 其中 E 为反应活化能, kJ/mol; R 为通用气体常数, 其值为 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K; A 为频率因子, s^{-1} ; $f(\alpha)$ 为反应机理函数.

一般可假设函数 $f(\alpha)$ 与温度 T 和时间 t 无关, 只与碳转化率 α 有关. 可以得到:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (3)$$

式中 β 为升温速率, K/min. 对上式积分即可得到积分形式的动力学参数 $G(\alpha)$ 的求解式:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \approx \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (4)$$

FWO 法^[22] 的数学表达式为

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT}. \quad (5)$$

KAS 法^[23] 的数学表达式为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{EG(\alpha)}\right] - \frac{E}{RT}. \quad (6)$$

当转化率 α 为一定值时, 式(5)中的 $\ln\beta$ 与 $1/T$ 和式(6)中的 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 均成线性关系, 通过拟合其线性方程, 可由斜率求出某一特定转化率下的活化能.

2 结果与讨论

2.1 富碳细渣理化性质

2.1.1 富碳细渣的基本特性

富碳细渣的工业分析、元素分析结果见表 1, 灰成分分析结果见表 2. 由表 1 可知, 富碳细渣中固定碳的质量分数为 70.91%, 这表明通过重选分离的方式使气化细渣实现碳灰分离, 显著提高了富碳组分中的固定碳含量; 富碳细渣中 H 元素质量分数小于 3%、C 元素质量分数大于 74%, 这是因为在气流床气化过程中大部分挥发分已经被析出. 由表 2 可知, 富碳细渣灰分的主要成分为 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , 这 4 种氧化物质量分数之和大于 88%.

表 1 富碳细渣和富碳型渣工业分析及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of carbon-rich slag and the molding of carbon-rich slag %

样品	工业分析			元素分析				
	A_d	V_d	FC_d	$w(C_d)$	$w(H_d)$	$w(S_d)$	$w(O_d^*)$	$w(N_d)$
富碳细渣	20.90	8.19	70.91	74.62	2.64	0.90	0.52	0.41
富碳型渣	33.30	12.55	54.15	58.01	1.01	0.75	6.56	0.37

注: * 表示差减法.

表 2 富碳细渣和富碳型渣灰成分分析

Table 2 Ash chemical composition of carbon-rich slag and the molding of carbon-rich slag $w_B/\%$

样品	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	Na_2O	K_2O	其他
富碳细渣	46.44	17.97	14.05	9.85	3.54	3.18	1.53	3.44
富碳型渣	33.12	14.52	9.63	8.88	4.40	24.91	0.95	3.59

2.1.2 粒径分析

富碳细渣的粒径分布特征如图 3 所示, 其粒径分布曲线呈典型的单峰分布, 峰值出现在粒径约为 475 μm 处. 富碳细渣粒径分布范围为 1~2 000 μm , 其中粒径小于 25.69, 373.53 和 1 127.63 μm 的渣颗粒体积百分比分别为 10%, 50% 和 90%. 富碳细渣粒径分布较为分散, 主要集中在 100~1 600 μm 之间. 原煤颗粒在气化炉中反应时, 高温条件下会发生膨胀与破碎以及灰渣的熔融现象, 颗粒破碎会导致其粒径减小, 而碳颗粒被灰渣包

裹造成细渣粒径增大, 且随着粒径增大固定碳含量也增多.

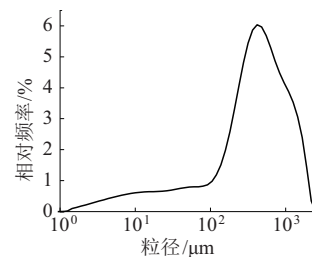


图 3 富碳细渣粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of carbon-rich slag

2.1.3 孔隙结构特征

富碳细渣的 N_2 吸/脱附曲线及孔结构分布如图 4 所示,图中 D 为孔径, V 为孔体积。

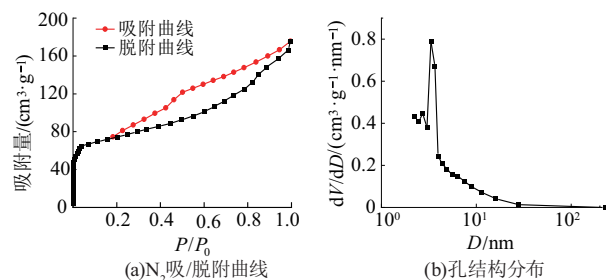


图 4 富碳细渣的 N_2 吸/脱附曲线和孔结构分布

Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of carbon-rich slag

由该图可见,富碳细渣的 N_2 吸/脱附等温曲线基本符合国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类中的 II 型物理吸附特征^[24-25].具体而言,在低相对压力区域($P/P_0 < 0.1$),吸附量迅速增加,当 P/P_0 的值介于 0.2~1.0 之间时,吸附曲线与脱附曲线发生明显分离,细渣颗粒出现了明显的 H4 型滞后环.此外,图 4 中孔结构分布曲线显示富碳细渣在孔径为 2~5 nm 之间存在一个显著峰,这说明富碳细渣中存在典型的介孔结构. N_2 吸附过

程中相应的孔结构参数表明:富碳细渣的平均孔径为 3.89 nm,这说明其孔隙属于中孔结构;富碳细渣的比表面积为 $272.14 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积为 $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$,这表明富碳细渣是一种比表面积较大、孔隙结构发达的介孔材料。

2.2 富碳型渣微观结构及性能评价

2.2.1 富碳型渣微观形貌

富碳型渣的微观结构如图 5 所示.由图 5a 可以看出,富碳细渣与复合黏结剂中的各个组分相互作用,形成块状团聚物.一般认为,膨润土溶于水后有较强的吸附作用^[26],可与富碳细渣发生物理作用,形成连续相接的结晶体和絮凝体.工业淀粉和腐植酸与 NaOH 溶液作用分别形成糊化淀粉和腐植酸钠,糊化淀粉具有很强的黏结性^[27],腐植酸钠具有较强的吸附和黏合作用^[28],二者均有利于富碳细渣黏结成型.由图 5b 可以看出,富碳细渣与黏结剂之间交叉相连形成网状结构,这些结构有望提高富碳型渣的强度,同时废弃风机叶片中的玻璃纤维起到了骨架支撑作用,也有利于富碳细渣与黏结剂的聚合.由图 5c 可见朵状的黏结物,这是淀粉糊化后形成的朵状凝胶体,可使富碳细渣颗粒固化。

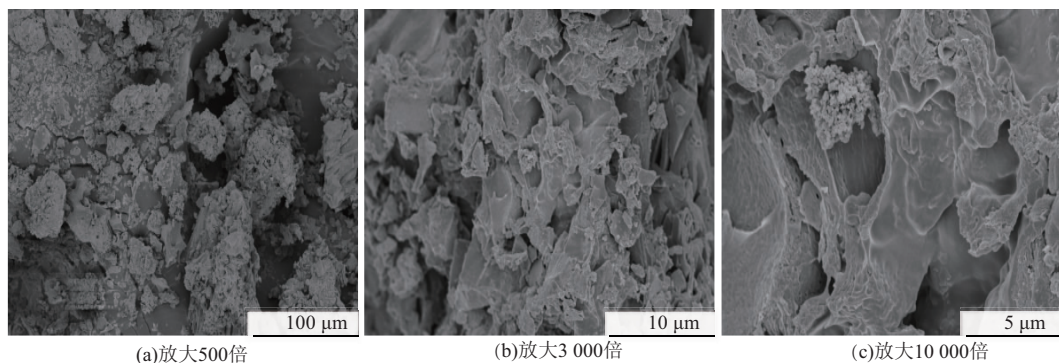


图 5 富碳型渣的微观形貌

Fig. 5 Microstructure of molded carbon-rich slag

2.2.2 富碳型渣冷压强度、热强度

不同复合黏结剂添加量和复合黏结剂中不同废弃风机叶片添加量对富碳型渣冷压强度、热强度的影响规律如图 6 所示.由图 6a 可知,当复合黏结剂添加量从 15% 增加到 25% 时,富碳型渣的冷压强度、热强度均呈增加的趋势,冷压强度由 2.65 MPa 增加到 5.49 MPa,热强度由 1.42 MPa 增加到 2.10 MPa.结合图 5 可知,复合黏结剂添加量的增加可促进富碳细渣颗粒间的黏结成型,经过搅拌后,复合黏结剂与富碳细渣均匀地分布,添加 NaOH 溶液后,润湿的膨润土、糊化淀粉、腐植酸钠与富碳细渣作用后紧密相连,同时加入废弃风

机叶片作为填料可极大地提高富碳型渣的冷压强度.图 6b 表明,不添加废弃风机叶片时,富碳型渣的冷压强度、热强度分别仅为 2.23 和 1.31 MPa;废弃风机叶片在复合黏结剂中的质量分数由 2% 增加到 4% 时,富碳型渣的冷压强度由 3.63 MPa 提高到 5 MPa,热强度由 1.69 MPa 增加到 2.08 MPa,富碳型渣的冷压强度、热强度均显著提高.这是由于废弃风机叶片中难降解的玻璃纤维对富碳型渣热强度的提高起到了很大的促进作用.此外,相较于热强度,复合黏结剂对富碳型渣冷压强度提升的影响更为灵敏.这是由于在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下,复合黏结剂中的一些有机成分会分解,生成

熔融物,同时气态产物从富碳型渣缝隙中析出,整体渣结构发生变化,导致其热态强度变弱。

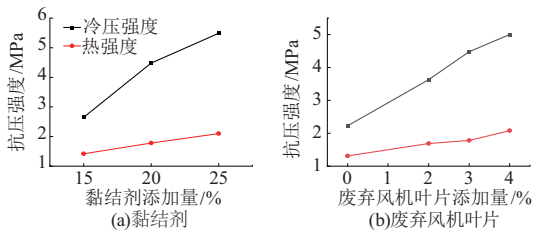


图6 黏结剂和废弃风机叶片添加量对富碳型渣的影响
Fig. 6 Effect of binder and retired wind turbine blades dosage on molded carbon-rich slag

2.2.3 富碳型渣热稳定性

气化细渣富碳组分及富碳型渣的热重-微商热重(TG-DTG)曲线如图7所示。图中从室温至170℃的初始阶段为样品的干燥脱水阶段。富碳型渣在温度为300℃时有一个失重峰,主要归因于复合黏结剂中废弃风机叶片所含的酚类、酯类等有机物的热解。随着温度进一步升高,富碳型渣中的工业淀粉、腐植酸等有机物缓慢降解而使其质量缓慢下降,而富碳细渣因其几乎没有挥发分而不影响曲线的变化。在温度为740℃左右时,富碳型渣的质量开始快速下降,温度达到930℃时,富碳型渣的失重速率达到最大;而富碳细渣的质量在温度为840℃左右时开始快速下降,温度达到1000℃时其失重速率达到最大。与富碳细渣相比较,富碳型渣的起始降解温度和最大失重速率温度提前了11.9%和7%,显示出较弱的热稳定性。富碳型渣最大失重速率小于富碳细渣,这可能是复合黏结剂中无机组分在细渣颗粒表面形成致密的包裹层,一定程度上抑制了碳颗粒的反应。

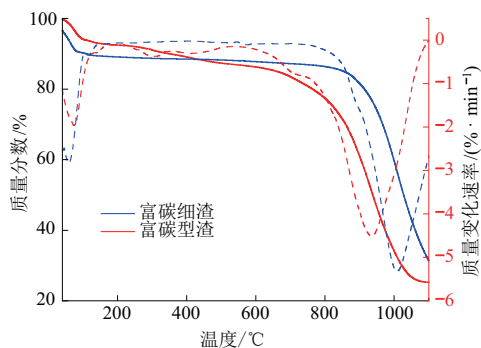


图7 富碳细渣及富碳型渣气化反应 TG-DTG 曲线
Fig. 7 TG-DTG curve of carbon-rich slag and molded carbon-rich slag

根据《工业型煤热稳定性测定方法》(MT/T924—2004),将富碳型渣在850℃的马弗炉中隔绝空气加热30 min,冷却后称量,筛分5 min,以粒度大于13 mm的残渣占总质量之比作为热稳定性

指标,测试得到富碳型渣的热稳定性 $BTS_{+13}^{[29]}$ 超过85%。尽管复合黏结剂的加入使得富碳型渣的热稳定性弱于富碳细渣,但是富碳型渣仍符合常压固定床气化对原料的要求。

2.3 富碳型渣气化反应性

2.3.1 CO₂ 气化反应性

富碳型渣气化反应的 TG-DTG 曲线如图8所示。由该图可见, TG 曲线整体呈现先平缓后陡峭的下降趋势,这是因为复合黏结剂中添加了废弃风机叶片且添加量较小,其中的酚类等有机物在低温阶段会发生热解,热解产生的挥发分较少,从而导致热解阶段曲线较平缓。气化的主反应为 $C + CO_2 \rightarrow CO$, 该反应为强吸热反应,反应需要高温条件。温度达到700℃以后复合黏结剂中的有机物热解基本完成,随着温度进一步升高及热积累,富碳型渣的失重量和失重速率均开始显著增大,气化失重峰开始形成,气化反应剧烈。升温速率分别为10, 15, 20℃/min时,富碳型渣的失重速率在900~1000℃温度区间内均达到最大值。随升温速率提升,气化失重峰均向高温区偏移,最大失重温度、最大失重速率均有所提高,随着升温速率由10℃/min升至20℃/min,气化反应最大失重速率对应的温度(最大失重温度)由916℃提高到952℃,提高了36℃;最大失重速率由2.94%/min升至5.56%/min,涨幅明显。高升温速率虽然在单位时间内为气化反应提供了更多的热量,使反应速率加快,但是反应停留时间缩短,没有足够时间使气化剂CO₂与富碳型渣中的碳颗粒充分接触并反应,导致出现较明显的热滞后现象,从而使气化反应结束延迟。

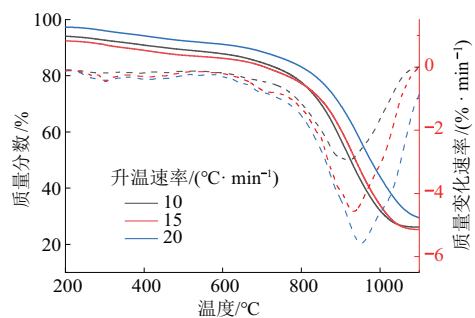


图8 富碳型渣气化反应的 TG-DTG 曲线
Fig. 8 TG-DTG curve of molded carbon-rich slag

2.3.2 气化反应动力学

为得到富碳型渣与CO₂的气化反应活化能,利用10, 15, 20℃/min这3种升温速率下的失重数据,在气化反应的主要阶段,分别采用FWO法和KAS法计算不同转化率($\alpha = 0.1 \sim 0.8$)下的活

化能.采用这2种方法得到的动力学拟合直线如图9所示,通过拟合直线的斜率计算的不同转化率下的反应活化能如图10所示.

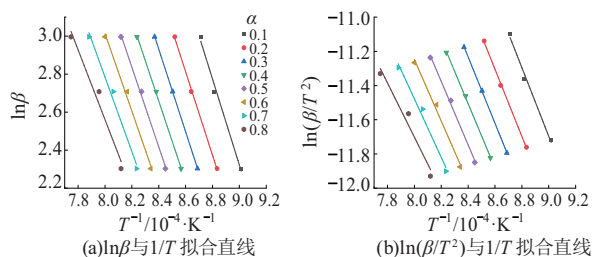


图9 富碳型渣气化反应动力学拟合直线
Fig. 9 Gasification reaction kinetics fitting curves of molded slag

由图9可见,采用FWO法和KAS法拟合出的直线相关系数 R^2 均在0.95以上,具有良好的线性关系,对动力学的计算是准确的.由图10可见,通过FWO法和KAS法计算出的气化反应活化能范围分别为145~179,131~167 kJ/mol,不同转化率下的平均活化能分别为164,153 kJ/mol,计算结果较接近.气化反应所需的活化能随转化率的增大而降低,这是由于随着程序升温富碳型渣中的热逐渐积累,使未反应的碳获得能量处于活化状态,从而使继续气化的难度降低.高转化率时,富碳型渣中的高灰分对气化反应影响较大,导致气化反应性变差^[30],动力学拟合相关性也变差.

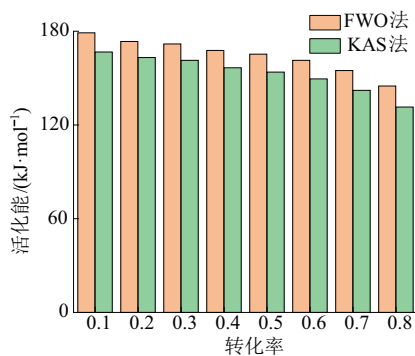


图10 富碳型渣气化反应活化能
Fig. 10 Activation energy of gasification reaction of molded slag

3 结论

1)气流床气化细渣分选后的富碳组分固定碳含量高、粒径较大且孔隙结构发达,但存在活性低、成型困难的问题,将其成型用于固定床气化,可实现气化细渣的资源化利用.

2)由工业淀粉、膨润土、腐植酸、废弃风机叶片按质量比48:32:17:3复配得到的复合黏结

剂,兼具无机、有机黏结剂的优点,用其成型的富碳型渣具有更优良的冷压强度、热强度及热稳定性,均可满足常压固定床气化的要求.

3)在热重分析仪上,升温速率为10,15,20 °C/min时的纯CO₂气氛气化条件下,随着升温速率的提高,最大失重温度和最大失重速率涨幅明显.利用FWO法和KAS法计算得到的富碳型渣与CO₂的气化反应平均活化能分别为164,153 kJ/mol,计算结果接近,说明将等转化率法用于描述富碳型渣气化过程具有较好的适用性.

参考文献:

- [1] 折成林,刘夏青,马利,等.煤气化细渣残炭与煤的掺烧及其气体释放特性[J].宁夏大学学报(自然科学版),2024,45(3):282-289.
SHE Chenglin, LIU Xiaqing, MA Li, et al. Co-combustion characteristic and gas emission characteristic of entrained flow gasification fine slag residual carbon and coal[J]. Journal of Ningxia University (Natural Science Edition), 2024, 45(3): 282-289.
- [2] 史达,张建波,杨晨年,等.煤气化灰渣脱碳技术研究进展[J].洁净煤技术,2020,26(6):1-10.
SHI Da, ZHANG Jianbo, YANG Chennian, et al. Research progress of the decarburization technology of coal gasification ash slag [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 1-10.
- [3] 尹春艳,赵举,刘虎,等.水煤浆气化渣对毛乌素沙地土壤改良与菊芋生长的促进效应研究[J].土壤通报,2021,52(6):1411-1417.
YIN Chunyan, ZHAO Ju, LIU Hu, et al. Effects of coal water slurry gasification slag on soil improvement and Jerusalem artichoke growth in Mu Us Sandy Land [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2021, 52(6): 1411-1417.
- [4] 周丽,梁晨,齐晓宾,等.煤气化灰渣热处理利用技术研究进展[J].洁净煤技术,2023,29(7):65-77.
ZHOU Li, LIANG Chen, QI Xiaobin, et al. Research progress of thermal treatment and utilization technology of coal gasification fine ash and slag [J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(7): 65-77.
- [5] REN L, DING L, GUO Q H, 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.
- [6] 刘斌,王庆云,柴祺,等.气流床煤气化细渣的形成机理及综合利用研究:进展与前景[J/OL].洁净煤技术,1-12 (2023-12-06) [2025-04-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20231205.1007>.

005. html.
- LIU Bin, WANG Qingyun, CHAI Zhen, et al. Research on the formation mechanism and comprehensive utilization of entrained-flow coal gasification fine slag: Progress and prospects [J/OL]. *Clean Coal Technology*, 1-12 (2023-12-06) [2025-04-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20231205.1007.005.html>.
- [7] 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.
- [8] 程晓磊, 张鑫. 现代煤气化技术现状及发展趋势综述[J]. *煤质技术*, 2021, 36(1): 1-9.
- CHENG Xiaolei, ZHANG Xin. Summary of present situation and development trend of modern coal gasification technology [J]. *Coal Quality Technology*, 2021, 36(1): 1-9.
- [9] 党红艳, 陈明胜, 刘晓华, 等. 小麦秸秆制备热解型煤黏结剂的实验研究[J]. *煤炭技术*, 2024, 43(6): 282-285.
- DANG Hongyan, CHEN Mingsheng, LIU Xiaohua, et al. Study on preparation of pyrolysis briquette binder from wheat straw [J]. *Coal Technology*, 2024, 43(6): 282-285.
- [10] YU W, SUN T C, LIU Z Z, et al. Study on the strength of cold-bonded high-phosphorus oolitic hematite-coal composite briquettes[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2014, 21(5): 423-430.
- [11] ZANJANIJAM A R, WANG X Y, RAMEZANI M, et al. Phenolic resin/coal char composites: Curing kinetics and thermal/mechanical performance [J]. *Polymer*, 2023, 281: 126103.
- [12] REN Q Q, LEI Z W, HU S, et al. Novel photothermal pyrolysis on waste fan blade to generate bisphenol A [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 169: 105828.
- [13] PENDER K, YANG L. Regenerating performance of glass fibre recycled from wind turbine blade [J]. *Composites Part B*, 2020, 198: 108230.
- [14] 杨佳亮, 朱维强, 呼和涛力, 等. 废弃风机叶片微波热解制取酚类化学品及再生纤维[J]. *新能源进展*, 2024, 12(4): 448-458.
- YANG Jialiang, ZHU Weiqiang, HUHE Taoli, et al. Microwave pyrolysis of waste wind turbine blades to produce phenolic chemicals and recycled fibers [J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2024, 12(4): 448-458.
- [15] RIBEIRO M, MEIRA-CASTRO A, SIIVA F, et al. Re-use assessment of thermoset composite wastes as aggregate and filler replacement for concrete-polymer composite materials: A case study regarding GFRP pultrusion wastes [J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2015, 104: 417-426.
- [16] VANESA O, FLORA F, NEREA H, et al. Analysis of raw-crushed wind-turbine blade as an overall concrete addition: Stress-strain and deflection performance effects [J]. *Composite Structures*, 2024, 340: 118170.
- [17] 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.
- [18] 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 and Design*, 2021, 169: 1-8.
- [19] REZA A Z, XINYAN W, MARYAM R, et al. Phenolic resin/coal char composites: Curing kinetics and thermal/mechanical performance [J]. *Polymer*, 2023, 281: 126103.
- [20] FONT R, GARRIDO M. Friedman and n-reaction order methods applied to pine needles and polyurethane thermal decompositions [J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 660: 124-133.
- [21] JOSEPH C, NISHANT P, MEERA G, et al. Evaluating the arrhenius equation for developmental processes [J]. *Molecular Systems Biology*, 2021, 17(8): e9895.
- [22] XIE W H, HUANG J L, LIU J Y, et al. Assessing thermal behaviors and kinetics of (co-) combustion of textile dyeing sludge and sugarcane bagasse [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 131: 874-853.
- [23] ZHAO M, RAHEEM A, MEMON M Z, et al. Iso-conversional kinetics of low-lipid micro-algae gasification by air [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 207: 618-629.
- [24] 陈佩丽, 陈晓丽, 卢思, 等. 生物质碳材料的孔道分析[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(4): 473-478.

- CHEN Peili, CHEN Xiaoli, LU Si, et al. Pore analysis of biomass carbon materials [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(4): 473-478.
- [25] GUO F H, ZHAO X, GUO Y, et al. Fractal analysis and pore structure of gasification fine slag and its flotation residual carbon [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 585: 124148.
- [26] 郭振坤, 贾风军, 荣令坤, 等. 钠基膨润土对气化型煤制备及型煤热解气体的影响研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(5): 158-161.
- GUO Zhenkun, JIA Fengjun, RONG Lingkun, et al. Effect of addition sodium bentonite on briquette gasification and briquette pyrolysis gas[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(5): 158-161.
- [27] 张秋利, 姚 蓉, 周 军, 等. 淀粉类黏结剂对型煤与型焦强度的影响[J]. *煤炭转化*, 2015, 38(2): 66-69.
- ZHANG Qiuli, YAO Rong, ZHOU Jun, et al. Effect of starch binder on the strength of type coal and type coke [J]. *Coal Conversion*, 2015, 38(2): 66-69.
- [28] 谷红伟. “神华优混”煤粉的成型特性研究[J]. *煤炭工程*, 2015, 47(11): 117-119.
- GU Hongwei. Study on briquetting characteristics of “Shenhua premium mixed coal” [J]. *Coal Engineering*, 2015, 47(11): 117-119.
- [29] 车永芳. 型煤强度重复测试波动情况统计分析[J]. *中国煤炭*, 2024, 50(2): 108-114.
- CHE Yongfang. Statistical analysis of fluctuations in repeated testing of coal strength [J]. *China Coal*, 2024, 50(2): 108-114.
- [30] ZHANG R, CHEN Y F, LEI K, et al. The effects of specific surface area and ash on char gasification mechanisms in the mixture of H_2O , CO_2 , H_2 and CO [J]. *Fuel*, 2017, 209: 109-116.

(责任编辑 沈春妮 全 腾)