

内蒙古地区煤矸石与玉米秸秆混合燃烧特性

龚振, 宋长忠, 刘银, 刘岩, 李媛媛, 李泽

(内蒙古工业大学能源与动力工程学院, 呼和浩特010051)

摘要：利用热重-热差同步热分析仪，对内蒙古地区煤矸石和玉米秸秆进行混合燃烧试验，研究了试样中不同含量玉米秸秆对燃烧特性的影响，利用Coats-Redfern积分方程对其动力学特性进行分析。结果表明：随着玉米秸秆含量增加，试样总失重率和最大失重率均呈现增大的趋势，固定碳燃烧峰呈现降低并向低温方向移动的趋势，着火温度和最大失重温度均呈现先降低后升高的趋势，相同温度下转化率更大；掺烧适当比例玉米秸秆能降低试样活化能，改善综合燃烧特性。

0引言

煤矸石作为煤炭洗选过程中的废弃物，是目前排放量最多的工业废弃物之一，2017年内蒙古地区煤炭产量为8.788亿t，产生的煤矸石在1亿t以上。这些煤矸石中含有较多的重金属元素，大量的堆积不仅会对水体和土壤造成污染，在阳光的照射下还可能出现自燃和阴燃现象。煤矸石具有低挥发分、高灰分的特点，发热量一般小于12.55MJ/kg，在能源日益紧缺，环保要求越来越严格的当下，煤矸石的资源化利用越来越受到各国的重视。考虑到煤矸石本身的特点，很多研究者选择将煤矸石与褐煤、烟煤及生物质等进行混合燃烧。文献[4]利用TG-DSC热重分析法对褐煤和煤矸石混合进行了热解试验；文献[5]利用热重分析法对洗中煤和煤矸石进行混和燃烧实验，结果表明，洗中煤含量的增加，混合煤样的着火指数、燃尽温度和综合燃烧指数均得以提升，燃烧过程符合1.5级化学反应模型；文献[6]对煤矸石和石油焦进行了混合热解试验，发现升温速率和粒度对热解特性影响较大。

生物质作为一种产量大、分布广、价格低廉、可再生能力强、污染物排放低的燃料，具有高挥发分、低灰分的特点。传统农业生产过程中，对秸秆通常采取田间焚烧，这不仅造成了资源的浪费，还对当地环境产生很大的污染，将煤矸石与生物质进行混合燃烧，利用煤矸石与生物质性质上的互补性，能够降低混合燃料的着火温度，提高燃烧的稳定性；同时，大量生物质的燃烧利用，可以减少碳排放，符合国家的节能环保政策。因此，本试验采用内蒙古产粮区河套平原的玉米秸秆和内蒙古地区的煤矸石进行混合燃烧实验，探究两者混合燃烧的机理。为二者在实际锅炉混合燃烧提供一定的理论指导。

1试验样品及设备

1.1试验材料

试验采用的煤矸石来自内蒙古锡林郭勒煤田，粒径为100-120目，生物质为玉米秸秆，粒径为80~100目。在试验开始前，分别将煤矸石和玉米秸秆干燥120min，干燥温度为105℃。使用元素分析仪、工业分析仪和量热仪分别对干燥后的煤矸石和玉米秸秆进行测定，测定结果如表1所示。

表 1 试样的工业分析和元素分析

类别	工业分析/%				元素分析/%					发热量/ kJ·kg ⁻¹
	M _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}	V _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	O _{ad}	S _{ad}	
煤矸石	0.81	53.61	32.69	12.89	34.07	1.37	0.41	9.73	1.09	11 386
玉米秸秆	1.89	8.50	17.84	71.69	44.23	5.64	1.17	38.49	0.19	16 757

1.2试验设备及条件

试验采用法国SetSYS Evo TG-DTA同步热重分析仪，试验装置示意图如图1所示。对煤矸石和玉米秸秆进行混合燃烧试验，玉米秸秆含量分别为20%、30%、40%、50%，每次试样质量10mg左右，燃烧气氛为空气，流量30mL/min，升温速率为30℃/min，温度范围从室温~1000℃。

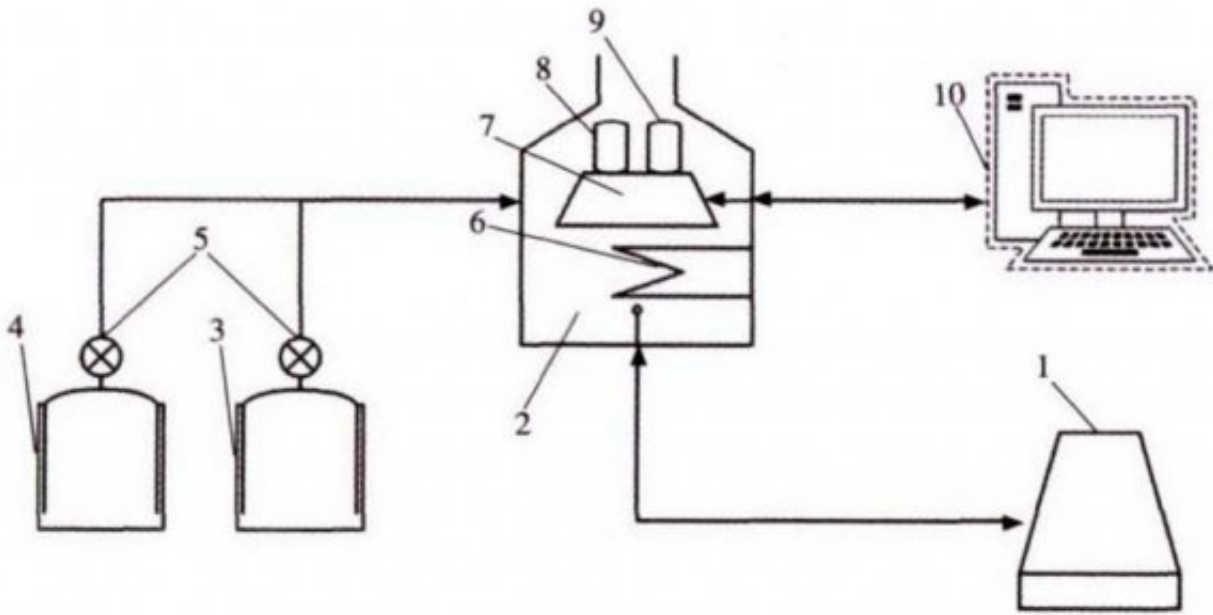


图 1 同步热重分析仪装置示意图

1. 水冷器 2. 炉体 3. 保护气瓶 4. 载气瓶 5. 减压阀 6. 加热装置
7. 热天平 8. 燃料坩埚 9. 对比坩埚 10. 计算机

2 试验结果与分析

2.1 混合试样燃烧TG、DTG特性分析

通过热重分析仪对不同含量玉米秸秆混合试样进行燃烧实验，得到TG、DTG曲线如图2、图3所示。

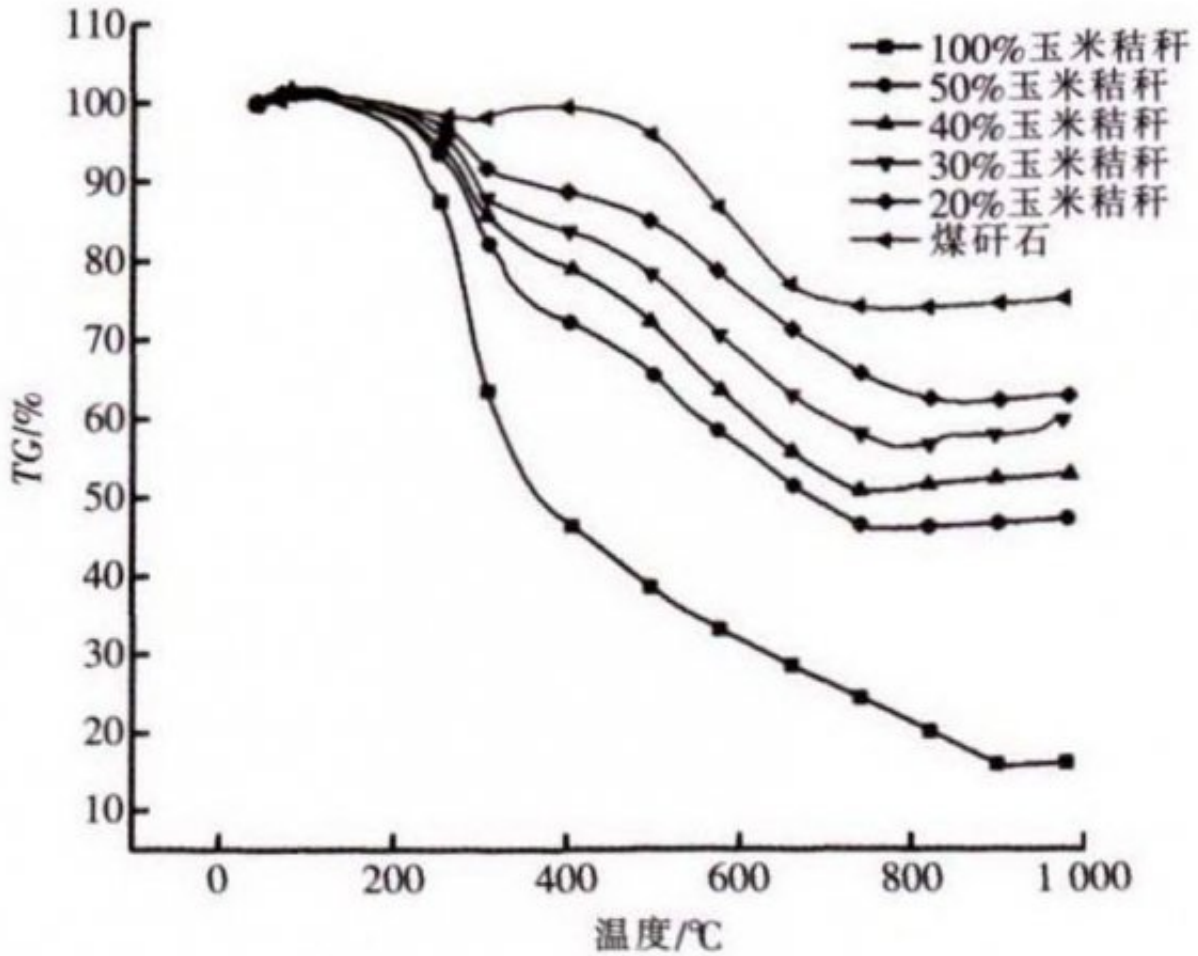


图 2 混合燃烧 TG 曲线

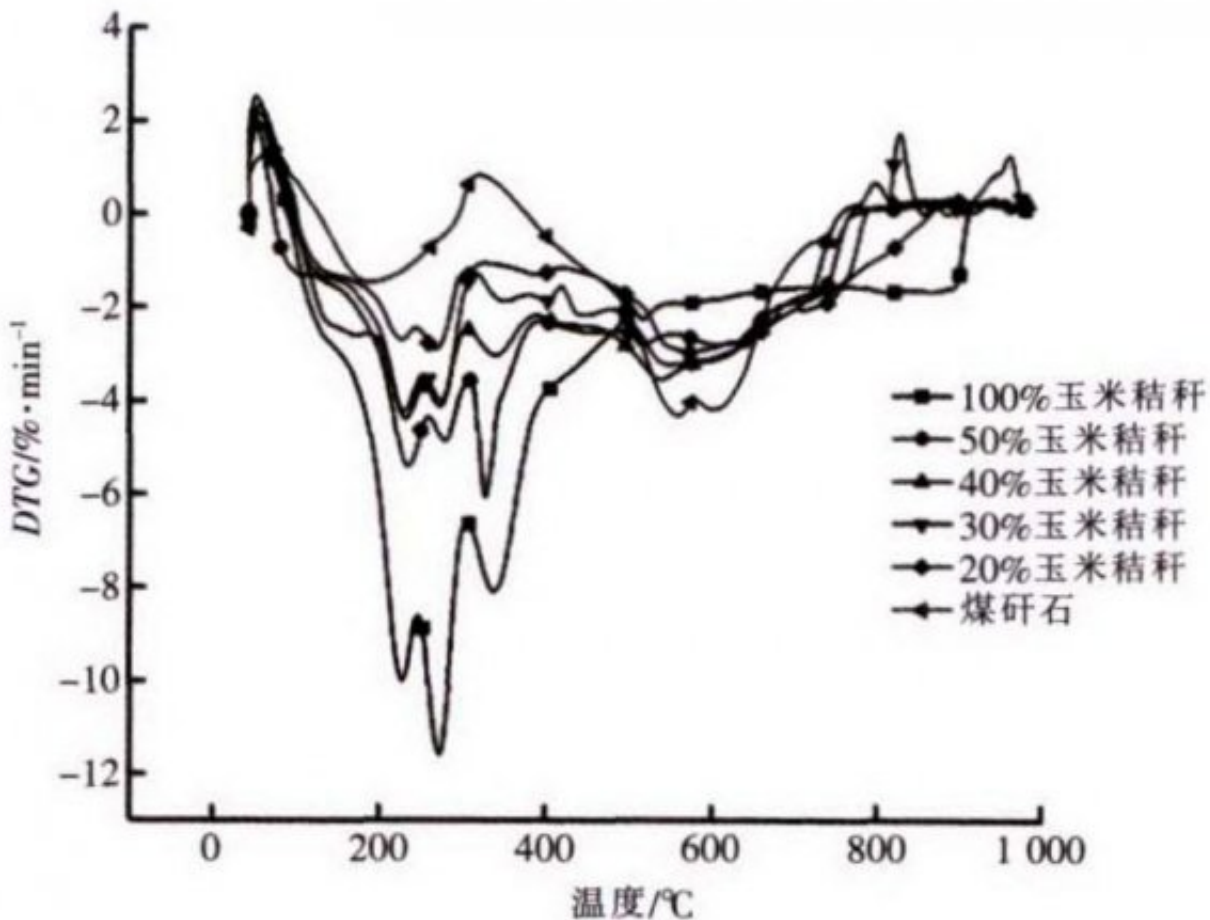


图 3 混合燃烧 DTG 曲线

由TG曲线可知，煤矸石在300 ~400 出现了明显的增重现象，总增重率达到3.5%。由文献[2]可知，煤矸石中含有较多的Al、Fe、Ca、K、Mg、Pb、Hg、Cd、Cr等金属及重金属元素，当温度达到300 °C时，由于煤矸石中挥发分及水分含量很低，此时水分及挥发分的析出不足以弥补金属元素与空气中的氧气发生氧化反应的增重，使得TG曲线有所上升，具体的氧化反应机理还需结合有关试验进一步研究。而添加了玉米秸秆的混合试样，由于玉米秸秆中挥发分含量很高，水分和挥发分的析出速率，高于煤矸石中金属及重金属元素氧化反应增重，掩盖了煤矸石的增重现象，且随玉米秸秆含量的增加，混合试样的TG曲线越靠近玉米秸秆的TG曲线。

由混合试样TG和DTG曲线可知，随着玉米秸秆含量的增加，试样总失重率和最大失重率呈现增大的趋势，而固定碳燃烧峰呈现降低并向低温方向移动的趋势。这是由于玉米秸秆含量的增加，使试样总的挥发分含量增大、总的固定碳含量降低所致。由文献[7]可知，易燃试样对混合试样会产生促进和抑制2种作用，2种作用相互竞争决定了混合试样的燃烧特性，促进作用表现为易燃试样燃烧后为难燃试样提供了大量的热量，促进了难燃试样的燃烧；抑制作用表现为易燃试样燃烧过程中产生的灰分覆盖在难燃试样的表面，热量的传递受到阻碍，抑制了难燃试样的燃烧。加入玉米秸秆后，玉米秸秆先燃烧放出大量的热量，提高了燃烧初期的温度，对煤矸石的燃烧产生了促进作用，使得混合试样固定碳燃烧阶段向低温方向移动。不同含量的玉米秸秆混合试样燃烧特征参数如表2所示。

表 2 混合燃烧特征参数

玉米秸秆含量/%	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_r/^\circ\text{C}$	$DTG_{\max}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	总失重率/%
纯煤矸石	478	558	728	4.29	25.54
20	226	265	803	2.91	37.65
30	208	238	775	4.22	43.50
40	201	232	758	4.50	49.37
50	268	327	763	6.06	54.14
100	228	271	874	11.54	83.61

注: T_f 燃烧过程的着火温度, T_p 最大失重温度, T_r 燃尽温度, DTG_{\max} 最大失重率

由表2可知, 煤矸石的着火温度和最大失重温度均较高, 这是由于煤矸石中挥发分含量较低、固定碳含量高, 固定碳燃烧是其主要燃烧阶段, 且自身挥发分燃烧放出的热量不足以引燃固定碳, 因此具有较高的着火温度和最大失重温度。加入玉米秸秆后可迅速降低混合试样的着火温度和最大失重温度, 且随着玉米秸秆含量的增加, 二者均呈现先降低后升高的趋势。加入玉米秸秆后, 试样的燃尽温度有所提高, 这是由于玉米秸秆密度低, 相同质量下所占体积更大, 试样表面燃烧后产生的灰烬阻碍外部热量传入试样内部, 即试样内部产生了热滞后, 导致了燃尽温度升高。混合试样的最大失重率和总失重率均随着玉米秸秆含量的增加而升高, 这是由于玉米秸秆含量增加, 混合试样总的挥发分含量增大、总的灰分减小所致。

2.2混合试样燃烧DTA曲线分析

混合试样燃烧DTA曲线如图4所示, 由图4可知, 不同含量玉米秸秆混合试样DTA曲线变化较为相似, 在300 °C和500 °C左右均出现了1个较小的下降峰, 300 °C之前变化均较为缓慢; 300 °C之后, DTA曲线迅速上升, 呈现出玉米秸秆含量越高, 上升速度越快, 上升至第1个峰值点越高, 可见玉米秸秆含量的增加对混合试样放热有一定的促进作用, 但促进作用不是呈线性增加的, 玉米秸秆含量从20%上升至30%促进作用增加的较为明显, 而玉米秸秆含量从30%上升至50%促进作用增加较为平缓。混合燃烧DTA曲线的特征值如表3所示。

表 3 混合燃烧 DTA 曲线特征值

玉米秸秆含量/%	DTA 顶点温度/ $^\circ\text{C}$	最高热流/ μV	热流总量/ $(\mu\text{V})^2$
纯煤矸石	703	42.6	15 201
20	793	33.1	14 991
30	748	40.1	17 343
40	710	36.9	17 502
50	677	38.9	17 610
100	893	37.5	18 594

注: 热流总量可对 DTA 曲线积分求得

由表3可知, 纯玉米秸秆燃烧时DTA顶点温度较高, 与煤矸石进行混合燃烧后DTA顶点温度可迅速降低, 且呈现出玉米秸秆含量越高DTA顶点温度越低的趋势, 说明玉米秸秆含量越高混合试样的最大放热温度越低, 放热温度区间

越短，所表现出的协同作用越明显。加入20%玉米秸秆后，混合试样的热流总量较煤矸石有所降低；玉米秸秆含量增加到30%后，热流总量迅速上升，且热流总量随着玉米秸秆含量的增加而增大，但增量较平缓，说明在混合试样中加入30%玉米秸秆时对发热有较大的促进作用。

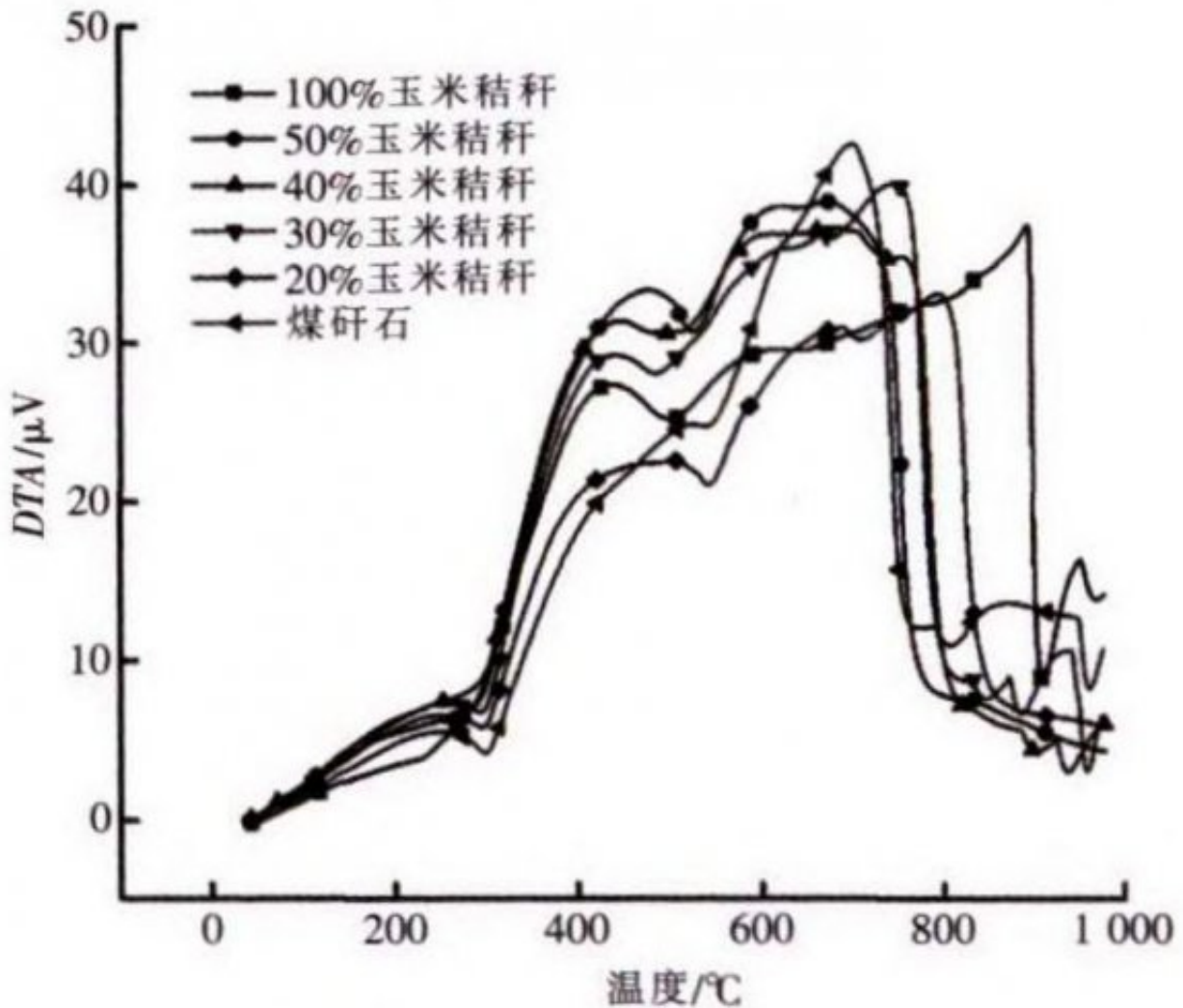


图 4 混合燃烧 DTA 曲线

2.3混合试样燃烧转化率的分析

混合试样转化率随加热温度之间变化曲线如图5所示，转化率

$$a = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中 w_0 ——样品初始质量分数, %;
 w_t ——样品在 t 时刻的质量分数, %;
 w_f ——样品燃尽时的质量分数, %。

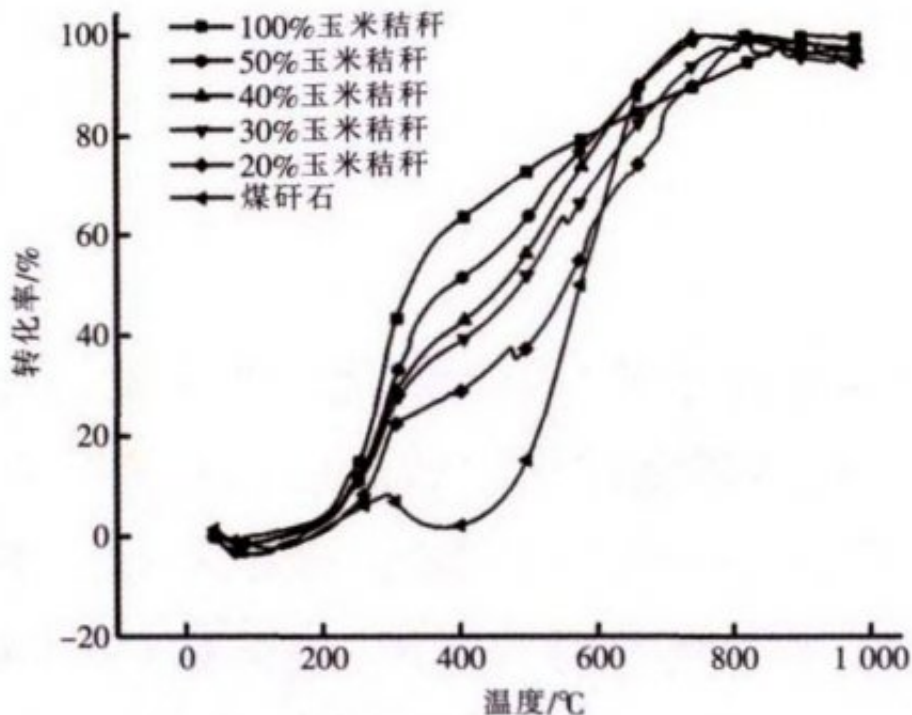


图5 混合试样转化率曲线

由图5可知,混合试样转化率呈现出随着温度的升高而升高的趋势,温度越高转化率越大。加入玉米秸秆后转化率变化曲线较纯煤矸石差别较大,说明加入玉米秸秆对煤矸石的转化率影响较大。混合试样在200 °C之前转化率均很低,200 °C之后混合试样开始加速转化,转化率迅速升高,且玉米秸秆含量越高,转化速度越快。320 °C之后混合试样转化速度逐渐放缓,温度至720 °C左右时,混合试样转化率均趋近于100%。320 °C~720 °C阶段,混合试样随着玉米秸秆含量的增加,转化曲线向低温方向移动,呈现出相同温度下转化率更大的趋势。

2.4混合试样综合燃烧特性分析

为进一步研究不同比例玉米秸秆对混合试样燃烧特征的影响,对综合燃烧特征指数S进行计算,综合燃烧指数可全面地反应试样的着火性能和燃尽性能,S值越大对应试样燃烧性能越好,计算结果如表4所示。

表 4 混合试样综合燃烧特征指数

玉米秸秆 含量/%	$(dw/dt)_{\max}$ %/min ⁻¹	$(dw/dt)_{\text{aver}}$ %/min ⁻¹	$S \times 10^{-7}$ %/min ⁻² ·℃ ⁻³
纯煤矸石	4.29	0.80	0.21
20	2.91	1.77	1.26
30	4.22	1.59	2.01
40	4.50	1.54	2.26
50	6.06	1.69	1.87
100	11.54	2.61	6.63

综合燃烧特征指数

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

式中 $(dw/dt)_{\max}$ ——试样最大燃烧速率, %/min;

$(dw/dt)_{\text{aver}}$ ——试样平均燃烧速率, %/min。

由表4可知,煤矸石的综合燃烧指数很低,说明单独燃烧煤矸石时的燃烧性能较差,加入玉米秸秆后综合燃烧指数得以迅速提升,说明加入玉米秸秆对煤矸石的燃烧有较好的促进作用。玉米秸秆含量在20%~40%时,随着玉米秸秆含量的增加,综合燃烧指数呈现上升的趋势,但50%含量时,综合燃烧指数反而降低,说明掺烧适当比例的玉米秸秆能够较好地促进试样的综合燃烧指数。

2.5混合试样燃烧过程动力学分析

动力学分析可深入揭示燃烧过程中物理和化学变化规律,了解燃烧过程中的反应机理并确定相关动力学参数,为研究提供一定的理论基础。不同物质的燃烧反应对应不同的反应机理,所得出的方程也不尽相同。试验选用计算结果准确、过程简单的Coats-Redfern近似积分方程(3)来求解试样的反应动力学参数。

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

方程中 $E/RT \gg 1$, 可简化为:

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

式中 a —— 转化率, %;

T —— 反应温度, K;

A —— 频率因子, s^{-1} ;

R —— 气体常数, $R = 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$;

β —— 升温速率, K/min;

E —— 活化能, kJ/mol。

式(4)可看作 $\ln[g(a)/T^2]$ 与 $1/T$ 的一次函数, 斜率为 $-E/R$, 截距为 $\ln(AR/\beta E)$, 通过对实验值拟合可求出该函数的斜率和截距, 进而求出活化能 E 和频

率因子 A 。选取不同动力学模型的 $g(a)$, 对试样燃烧过程各级阶段进行拟合计算, 可得到不同法则下不同玉米秸秆含量的线性系数, 进而求出相关度最高的拟合结果, 拟合结果如表 5 所示。

表 5 混合试样动力学拟合结果

玉米秸秆含量/%	温度区间 / $^{\circ}\text{C}$	拟合度	活化能 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	频率因子 / min^{-1}	反应模型
纯煤矸石	478~728	0.996 4	78.60	4.72×10^6	一级反应
20	226~318	0.988 2	52.53	4.08×10^6	二级反应
	396~485	0.983 3	6.70	9.86×10^9	二级反应
	486~803	0.922 6	67.78	8.60×10^6	一级反应
30	208~325	0.994 7	39.36	3.81×10^7	二级反应
	326~486	0.923 3	6.15	5.19×10^9	二级反应
	487~775	0.965 5	17.16	1.82×10^9	一级反应
40	201~311	0.996 3	49.15	5.26×10^6	二级反应
	312~465	0.959 8	7.81	4.28×10^9	二级反应
	466~758	0.961 8	24.88	1.36×10^9	一级反应
50	260~334	0.995 7	46.97	7.38×10^6	二级反应
	335~500	0.937 7	7.32	3.07×10^9	二级反应
	501~763	0.936 8	19.50	2.12×10^9	一级反应
100	270~400	0.923 8	8.29	1.05×10^9	二级反应
	401~700	0.910 7	5.84	1.34×10^9	二级反应
	701~874	0.909 4	69.49	7.01×10^6	一级反应

由表5可知, 煤矸石整个燃烧过程为1步反应且符合1级反应模型, 而加入玉米秸秆后的试样均表现为3步反应, 第1步和第2步均为2级反应模型、第3步均为1级反应模型, 这是由于煤矸石挥发分含量很低、固定碳含量高, 挥发分析出燃烧阶段未对整个燃烧过程产生大的影响, 整个燃烧过程近似为固定碳燃烧阶段, 因此只表现出1步反应; 加入玉米秸秆后, 混合试样挥发分含量增加, 整个燃烧过程则可表现为挥发分析出燃烧阶段、过渡阶段和固定碳燃烧阶段3步反应。

煤矸石单独燃烧时的活化能值较高, 加入玉米秸秆后得以迅速地降低, 但混合试样活化能的值没有随着玉米秸秆含量的增加而进一步降低, 40%含量时反而较30%含量时的值更高。混合试样中活化能在挥发分析出燃烧阶段和固定碳燃烧阶段值较高, 过渡阶段值较低, 说明挥发分析出阶段和固定碳燃烧阶段开始前需要吸收较多的能量。

3结语

(1)通过分析混合试样TG和DTG曲线可知，随着玉米秸秆含量的增加，试样总失重率和最大失重率呈现增大的趋势，固定碳燃烧峰呈现降低并向低温方向移动的趋势，着火温度和最大失重温度呈现先降低后升高的趋势。

(2)由混合试样的DTA曲线可知，玉米秸秆含量的增加对混合试样放热有一定的促进作用，30%含量时表现出的促进作用更为明显。

(3)对混合试样转化率分析可知，加入玉米秸秆对煤矸石的转化率影响较大，呈现出玉米秸秆含量越高的相同温度下转化率越大的趋势。

(4)对混合试样进行综合燃烧指数分析，煤矸石的综合燃烧指数很低，加入玉米秸秆后综合燃烧指数得以迅速的提升，掺烧适当比例的玉米秸秆能够较好地促进试样的综合燃烧指数。

(5)对混合试样进行动力学分析可知，煤矸石整个燃烧过程为1步反应，加入玉米秸秆后的试样表现出挥发分析出燃烧阶段、过渡阶段和固定碳燃烧3步反应，加入玉米秸秆可降低煤矸石的活化能值。

参考文献：

- [1]左鹏飞.煤矸石的综合利用方法[J].煤炭技术, 2009, 28(1): 186-189.
- [2]张铨, 韩国才, 陈慧, 等.黄土高原煤矿区煤矸石中重金属对土壤污染的研究[J].煤炭学报, 2008, 33(10):1141-1146.
- [3]张圆圆.煤矸石燃烧特性及影响机制研究[D].太原: 山西大学, 2016.
- [4]王苏琛, 宋长忠, 沈炳耘.褐煤和煤矸石混合热解研究[J].电站系统工程, 2012, 28(5):11-13, 17.
- [5]章祥林, 徐建, 靳廷甲.淮北矿区煤矸石与洗中煤混合燃烧特性分析[J].电力科学与工程, 2015, 31(9):17-21.
- [6]刘银, 宋长忠, 石欣颖.煤矸石和石油焦混合热解特性研究[J].煤炭技术, 2018, 37(10):350-352.
- [7]马仑, 汪涂维, 方庆艳, 等.混煤燃烧过程中的交互作用: 机理实验研究与数值模拟[J].煤炭学报, 2015, 40(11):2647-2653.
- [8]鲜晓红, 杜云贵, 张光辉.TG-DTG/DTA研究混煤的燃烧特性[J].煤炭转化, 2011, 34(3):67-70.
- [9]王廷旭, 匡思维, 方庆艳, 等.O₂/CO₂气氛下煤/生物质混燃特性实验研究[J].热力发电, 2017, 46(4): 16-21, 38.
- [10]王瑞杰, 宋长忠, 靳振一, 等.温升速率对混合煤样热解的影响及动力学分析[J].洁净煤技术, 2014, 20(4):73-76.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/178821.html>