



洁净煤技术  
*Clean Coal Technology*  
ISSN 1006-6772, CN 11-3676/TD

## 《洁净煤技术》网络首发论文

题目: 气化细渣掺烧煤和生物质的燃烧特性及动力学分析  
作者: 孙晓慧, 颜济青, 方梦祥, 王勤辉, 匡建平  
DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.Q22031401  
网络首发日期: 2022-05-23  
引用格式: 孙晓慧, 颜济青, 方梦祥, 王勤辉, 匡建平. 气化细渣掺烧煤和生物质的燃烧特性及动力学分析[J/OL]. 洁净煤技术.  
<https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.Q22031401>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.Q22031401

# 气化细渣掺烧煤和生物质的燃烧特性及动力学分析

孙晓慧<sup>1</sup>, 颜济青<sup>1</sup>, 方梦祥<sup>1,2</sup>, 王勤辉<sup>1</sup>, 匡建平<sup>3</sup>

(1.浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; 2.浙江大学青山湖能源研究基地, 浙江 杭州 311305; 3.宁夏神耀科技有限责任公司, 宁夏 银川 750000)

**摘要:** 气化细渣因其热值低、灰分高、水分含量高的特点, 目前处理方式主要以堆放填埋为主, 大量气化细渣露天堆放, 给煤化工企业带来极大的环保压力, 低热值气化细渣的高效利用是目前关注的热点。合成甲醇和煤油的煤气化工艺排出的两种气化细渣总量较大, 处理较为困难, 为了更有针对性地利用, 对两种气化细渣进行了工业元素分析、粒径分析及 SEM 观察, 发现气化细渣粒径较小, 大部分小于 100 $\mu\text{m}$ , 整体结构破碎, 由较多熔融聚合形成的球形颗粒和不规则大小孔隙构成。掺烧是利用低热值燃料的一种有效手段, 为了提高气化细渣的燃烧性能, 并确定经济合理的掺烧比例, 采用热重方法, 对气化细渣与煤和生物质以不同比例掺烧, 进行燃烧特性分析, 并使用 Coats-Redfern 方法进行动力学特性分析, 发现气化细渣与煤和生物质掺烧可以大幅度提高气化细渣燃烧性能, 降低燃烧所需活化能, 且煤油渣掺烧时的燃烧特性优于甲醇渣。纯甲醇渣、煤油渣燃烧所需活化能为 105.10 kJ/mol 和 100.80 kJ/mol, 甲醇渣、煤油渣和煤掺烧后, 在所有掺烧比例下, 活化能皆降低, 且在气化细渣掺烧比例为 30%时, 综合燃烧特性指数最高, 分别为  $23.64 \times 10^8$  和  $25.96 \times 10^8$ ; 活化能最低, 分别为 89.46 kJ/mol 和 83.76 kJ/mol。气化细渣的粒径小于煤, 内含丰富的孔隙结构, 一定比例的气化细渣与煤掺烧可以增大可燃物质与空气的接触面积, 利于气体的吸附扩散, 增加活化分子, 缩短燃烧达到最大燃烧速率的时间, 提前最大燃烧强度。甲醇渣、煤油渣和生物质掺烧, 在气化细渣掺烧比例为 30%时, 活化能最小, 分别为 72.14 kJ/mol、69.59 kJ/mol, 生物质的燃烧温度区间低于气化细渣, 主要燃烧成分为挥发分, 在前期燃烧放热, 对后续燃烧过程起到预热作用, 显著降低了气化细渣固定碳燃烧所需活化能。结果表明, 两种气化细渣与煤和生物质掺烧, 气化细渣比例为 30%左右时, 能够获得较好的燃烧特性, 可以认为 30%的气化细渣掺烧比例最佳。

**关键词:** 低热值燃料; 气化细渣; 掺烧; 热重; 燃烧特性; 动力学分析

中图分类号: TQ53; TK116

文献标志码: A

## Combustion characteristics and kinetic analysis of gasified fine slag blended with coal and biomass

SUN Xiaohui<sup>1</sup>, YAN Jiqing<sup>1</sup>, FANG Mengxiang<sup>1,2</sup>, WANG Qinhui<sup>1</sup>, KUANG Jianping<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Zhejiang Hangzhou 310027, China;

2. Qingshanhu Energy Research Base, Zhejiang University, Zhejiang Hangzhou 311305, China;

3. Ningxia Shenyao Technology LLC, Ningxia Yinchuan 750000, China)

**基金项目:** 国家重点研发计划 (NKRD) (2018YFB0605000)

**作者简介:** 孙晓慧 (1998 -), 女, 山东济南人, 硕士研究生, 主要研究煤炭清洁利用多联产技术。E-mail: 22027070@zju.edu.cn

**通讯作者:** 方梦祥 (1965 -), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究煤和生物质流化床热解、气化和燃烧, CO<sub>2</sub> 化学吸收技术。E-mail: mxfang@zju.edu.cn

**Abstract:** Due to its low calorific value, high ash and high moisture content, the gasification slag is mainly disposed of in landfills, a large amount of gasification slag is piled up in the open air, which brings great environmental pressure to coal chemical enterprises. The total amount of two kinds of gasification slag discharged from the coal gasification process of synthetic methanol and kerosene is large and difficult to handle. In order to utilize them in a more targeted way, proximate and ultimate analysis, particle size analysis and SEM observation were conducted on two kinds of fine gasification slag, and it was found that the particle size of gasification slag is small, mostly less than 100 $\mu\text{m}$ , and the overall structure is broken, consisting of many spherical particles formed by molten polymerization and irregular size pores. In order to improve the combustion performance of fine gasification slag and to determine an economic and reasonable blending ratio, the combustion characteristics of fine gasification slag blended with coal and biomass in different ratios were analyzed by thermogravimetric method and kinetic analysis was performed using Coats-Redfern method, and it was found that the blending of fine gasification slag with coal and biomass could substantially improve the combustion performance of fine gasification slag. The combustion properties of kerosene gasification slag were found to be better than those of methanol gasification slag when it was blended with coal and biomass, and the activation energy required for combustion was reduced. The activation energy required for combustion of pure methanol slag and kerosene slag was 105.10 kJ/mol and 100.80 kJ/mol, and the activation energy decreased for methanol slag, kerosene slag and coal blending at all blending ratios, and the combined combustion characteristics index was highest at 30% of gasification slag for  $23.64 \times 10^8$  and  $25.96 \times 10^8$  respectively; the activation energy was lowest for 89.46 kJ/mol and 83.76 kJ/mol respectively. The particle size of fine gasification slag is smaller than that of coal and contains rich pore structure, so a certain proportion of fine gasification slag and coal blending can increase the contact area of combustible materials with air, facilitate the adsorption and diffusion of gas, increase the activation molecules, shorten the time to reach the maximum combustion rate and advance the maximum combustion intensity. Methanol slag, kerosene slag and biomass blending, at 30% of gasification slag blending ratio, the activation energy is the smallest for 72.14 kJ/mol and 69.59 kJ/mol respectively, and the combustion temperature range of biomass is lower than that of fine gasification slag, the main combustion components are volatile fraction, which is exothermic in the early combustion and plays a preheating role in the subsequent combustion process, significantly reducing the activation energy required for the combustion of fixed carbon of fine gasification slag. The results show that the two fine gasification slags can obtain better combustion characteristics when blended with coal and biomass with a fine gasification slag ratio of about 30%, and the 30% fine gasification slag blending ratio can be considered the best.

**Key words:** low calorific value fuel; gasified fine slag; blending; TGA; combustion characteristics; kinetic analysis

## 0 引 言

近年来, 随着我国以实现“双碳”为目标, 不断优化产业、能源结构, 煤炭产业的转型升级速度加快, 并大幅发展了煤气化合成化工品和油气等多元化开发利用技术, 与之同时, 煤气化工艺的固废排放量大幅增加, 产生了大量气化渣。气化渣可根据粒径分为粗渣和细渣, 气化粗渣可以混入建材原料中再利用, 或者回填处理; 而气化细渣具有含水率高 (50%-60%)、挥发分低、热值低 (1000-2200kcal/kg) 的特点<sup>[1]</sup>, 不符合建筑掺混原料的国家和行业标准, 使得大量气化细渣无法利用。大量气化细渣露天堆放、填埋处理, 将占用土地, 气化细渣中含有有毒元素, 会造成土壤、水体及扬尘污染等环境问题<sup>[2]</sup>, 还容易产生安全隐患, 环保压力较大, 因此需要将气化细渣综合处理利用。

气化细渣中的未燃碳, 具有一定的利用价值, 吴思萍<sup>[3]</sup>等人研究了气化细渣浮选技术, 采用泡沫

浮选方法对气化细渣进行未燃碳脱除试验, 使用“一粗两精”分选工艺, 得到产率为 11.06% 的精矿; 中国科学院工程热物理研究所研发了气化残碳燃烧技术, 该技术可将气化细渣中的含碳量从 40% 左右降至 0.88%, 燃烧效率达到 98.6%<sup>[4]</sup>; 史兆臣<sup>[5]</sup>研究了预热脱碳工艺, 以提高气化细渣的燃尽率, 实验发现, 提高预热温度, 可以缩短燃尽时间, 提高气化细渣的燃尽率。气化细渣还可以通过掺烧的方式进行利用<sup>[6]</sup>, 杜杰等<sup>[7]</sup>通过实验研究了气化细渣基础燃烧特性, 将不同比例的气化细渣和原煤掺烧, 结果表明: 气化细渣和原煤掺烧存在显著的协同效应, 掺烧能改进气化细渣的燃烧特性; 汪伦<sup>[8]</sup>研究了不同粒径气化细渣燃烧后的残碳形态及燃烧特性, 发现气化细渣粒径越小, 燃烧速率降低, 燃料煤掺烧 30% 的气化细渣, 协同作用最好; 郑清清<sup>[9]</sup>建立了气化渣掺烧与干燥系统计算模型, 通过其模型计算发现: 掺烧干燥后的气化细渣 (25% 水分) 对烟气成分、锅炉效率影响不大, 但提高了经济效益。

本论文研究的气化细渣水分含量高，燃烧失重率低，因此通过掺烧利用气化细渣是较好的处理方式。通过热重实验，使用煤、生物质以 10%、30%、50%、70%、90%的比例与两种气化细渣进行掺混，计算气化细渣在不同比例下掺烧的燃烧特征参数与动力学参数，确定最佳掺烧比例，从而为综合利用气化细渣、优化气化细渣掺烧方案，提供理论依据。

## 1 热重实验

### 1.1 实验材料及方法

本实验采用的煤种是山西柳林煤（简称 L），生物质为稻壳（简称 D），两种气化细渣原料分别是宁夏神耀科技有限责任公司提供的甲醇厂气化细

渣（简称 Q<sub>1</sub>，甲醇渣）和煤油十五区的气化细渣（简称 Q<sub>2</sub>，煤油渣）。实验前，将所有样品分别放入 105℃的烘箱中干燥 6 小时，烘干后，筛分柳林煤和稻壳样品，选择粒径小于 120 目的样品作为热重实验样品。完成后，将煤和生物质与两种气化细渣分别按照不同质量比例制备掺混样品。煤、生物质及气化细渣的工业分析和元素分析（均以收到基计，且换算成空气干燥基，ad）结果如表 1 所示。

热重实验使用的仪器为德国耐驰 STA449F3 同步热分析仪，实验条件设置为：从 40℃开始加热，终温为 900℃，升温速率为 20℃/min，空气气氛，空气流速为 50mL/min，每次取 5mg 样品进行实验。

表 1 样品工业元素分析

Table.1 Proximate and ultimate analysis of samples

样品名称	工业分析/%				元素分析/%				
	M <sub>ad</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>	FC <sub>ad</sub>	C <sub>ad</sub>	H <sub>ad</sub>	N <sub>ad</sub>	O <sub>ad</sub>	S <sub>ad</sub>
柳林煤	1.20	39.08	25.31	34.41	42.49	2.16	0.94	2.47	11.66
甲醇渣	1.01	84.45	2.95	11.95	11.61	0.63	0.04	0.13	2.13
煤油渣	1.67	77.96	2.32	18.5	17.57	0.59	0.06	0.22	1.93
稻壳	2.31	10.55	68.27	18.87	45.39	5.24	0.31	0.20	36.0

### 1.2 燃烧特性计算

为了分析不同样品的燃烧特性，本文采用如下燃烧特性参数定义：

(1) 着火温度  $T_i$ ：着火点是衡量样品着火特性的重要特征点<sup>[10]</sup>，其对应温度定义为着火温度，着火温度可以反映着火的难易程度，着火温度越高，样品越难被点燃。通过系统中的分析软件 NETZSCH Proteus Thermal Analysis 求起始点，确定为着火温度。

(2) 着火特性指数  $D_i$ ：用来评估燃料的着火特性，可用式 (1)<sup>[11, 12]</sup>计算。

$$D_i = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max}}{t_i t_p} \quad (1)$$

其中  $(dw/dt)_{\max}$  为最大燃烧速率，%/min； $t_i$  为着火点对应的的时间，min； $t_p$  为最大燃烧速率对应的的时间，min。

(3) 燃尽温度  $T_b$ ：燃尽温度为样品不再有显著质量变化的温度，反映了燃料燃尽的难易程度，本文通过 NETZSCH Proteus Thermal Analysis 分析软件求终止点，确定为燃尽温度。

(4) 燃尽特性指数  $D_b$ ：可以评估燃料的燃尽特性，可用式 (2)<sup>[11, 12]</sup>计算。

$$D_b = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max}}{\Delta t_{1/2} t_p t_f} \quad (2)$$

其中  $(dw/dt)_{\max}$  为最大燃烧速率，%/min； $\Delta t_{1/2}$  为  $(dw/dt)/(dw/dt)_{\max}=1/2$  的时间区间，min； $t_p$  为最大燃

烧速率对应的时间, min;  $t_f$  为燃尽点对应的的时间, min。

(5) 最大燃烧温度  $T_{\max}$  (°C): 最大燃烧速率下对应的温度。

(6) 最大燃烧速率  $(dw/dt)_{\max}$ : DTG 曲线最高峰所对应的失重速率, 反应了燃料燃烧的剧烈程度。

(7) 平均燃烧速率  $(dw/dt)_{\text{mean}}$ : 着火点至燃尽点之间的平均失重速率, 反应燃料燃烧的快慢。

(8) 综合燃烧特性指数 S: 为了较为全面地评价样品的燃烧特性, 引入综合燃烧特性指数 S 来评价样品的燃烧性能, 较高的 S 值意味着更好的燃烧反应特性, S 可用下式计算<sup>[13]</sup>:

$$S = \frac{R}{E} \cdot \left[ \frac{d\left(\frac{dw}{dt}\right)}{dT} \right]_{T_i} \cdot \frac{(dw/dt)_{\max}}{(dw/dt)_{T_i}} \cdot \frac{(dw/dt)_{\text{mean}}}{T_b} \quad (3)$$

$$= \frac{(dw/dt)_{\max} (dw/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_b}$$

其中  $(dw/dt)_{\max}$  为最大燃烧速率, %/min;  $(dw/dt)_{\text{mean}}$  为平均燃烧速率, %/min;  $T_i$  为着火温度, °C;  $T_b$  为燃尽温度, °C。

### 1.3 动力学理论

燃烧反应的动力学参数, 可以通过 TGA 方法确定, 可以认为反应过程是温度的函数, 反应的转化率可以表示为  $d\alpha/dt$ , 可通过下式表示<sup>[14,15]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

其中  $\alpha$  为转化率;  $t$  为时间, s;  $T$  为绝对温度, K;  $k(T)$  是只与温度有关的比例恒量;  $f(\alpha)$  为反应机理函数。转化率  $\alpha$  可被表示为:

$$\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f) \quad (5)$$

其中  $m_0$  为样品的初始质量, mg;  $m_f$  为样品的最终质量, mg;  $m_t$  为样品在  $t$  时刻的质量, mg。

常量  $k(T)$  可以定义为下式:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

其中 A 为指前因子, /min; E 为活化能, kJ/mol; T 为热力学温度, K; R 为反应气体常数,  $R=8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$ 。在反应时, 样品的加热速率为恒定值 (本文为 20K/min), 用加热速率常数  $\beta$  表示,  $\beta=dT/dt$ , 式 (4) 可以写为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (7)$$

对上式积分可得

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

函数  $P(E/RT)$  没有确定解, 因此需要用数值方法或近似值来求解式 (8)。

### 1.4 基于模型的方法——Coats-Redfern 积分法

设  $f(\alpha)$  为反应机理函数,  $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ , 其中 n 为反应级数, 式 (4) 可以写为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (9)$$

对式 (9) 积分得到如下公式:

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (n=1) \quad (10)$$

$$\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (11)$$

使用 Coats-Redfern<sup>[16]</sup> 积分法对不同气化细渣掺烧混燃方案进行动力学计算, 对燃烧过程中的温度范围和大部分的 E 值, 可以认为  $E/RT \geq 1$ 、 $(1-2RT/E) \approx 1$ , 对式 (10)、式 (11) 进一步简化可得:

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (n=1) \quad (12)$$

$$\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (13)$$

对  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]_{-1/T}$  和  $\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]_{-1/T}$  作图, 得到直线的斜率和截距, 通过斜率、截距可分别计算得到活化能 (E) 和指前因子 (A), 可假定几个

不同的反应级数，依据最佳拟合原则，最终确定反应级数。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 粒径及 SEM 图像分析

激光粒度测试仪分析得到两种气化细渣的粒径较小，在  $100\mu\text{m}$  左右，柳林煤和两种气化细渣的微观形貌 SEM 图如图 1 所示。图中可以看出，柳林煤主要由大小不同的破碎块状成分组成，气化细渣含有大小不均的球状颗粒及众多不规则孔隙、裂隙。气化细渣的球状结构是由于反应过程中，反应物质在高温下熔融后聚合而成，众多孔隙裂隙结构是由于焦炭发生膨胀、破碎形成。煤的微观结构较为致密，与煤相比，气化细渣的孔隙更大，数量更多，结构更松散。

### 2.2 煤和气化细渣掺烧 TG、DTG 曲线分析

煤 (L) 和甲醇渣 ( $Q_1$ )、煤油渣 ( $Q_2$ ) 以不同比例掺烧的 TG、DTG 曲线如图 2、3 所示。柳林煤失重开始的温度在  $450\text{--}480^\circ\text{C}$  之间，随着气化细渣掺烧比例的增加，失重开始温度逐渐升高，两种纯气化细渣的失重开始温度均为  $550^\circ\text{C}$  左右；在  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  的温度范围内，是燃烧快速失重期，纯柳林煤在这一阶段约失重 95%，随着煤中气化细渣掺烧比例的增大，失重量不断减少，纯甲醇渣的失重量约为 15%、纯煤油渣的失重量约为 20%，煤油渣失重量略高，可能因为煤油渣中固定碳的含量 (18.5%) 高于甲醇渣中固定碳的含量 (11.95%)，燃烧可以使得更多固定碳析出。柳林煤的燃尽温度在  $750^\circ\text{C}$  左右，与两种气化细渣掺烧后，燃尽温度逐渐降低。两种气化细渣除了失重率有轻微差别，燃烧性质较为相似，与煤掺烧曲线走向也相同。

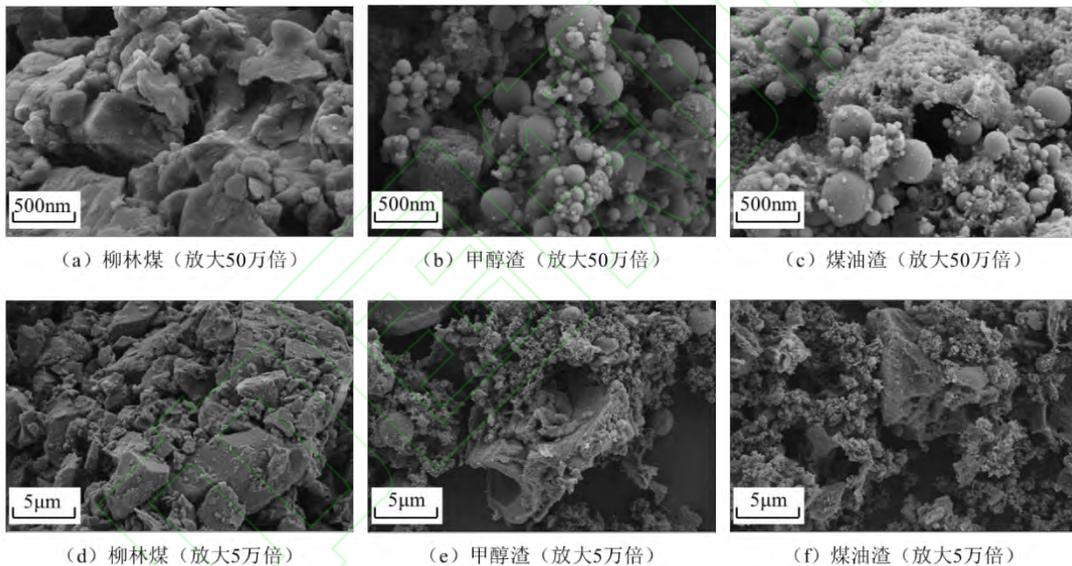


图 1 柳林煤、甲醇渣、煤油渣 SEM 图像

Fig.1 Liulin coal, methanol slag, cinder SEM image

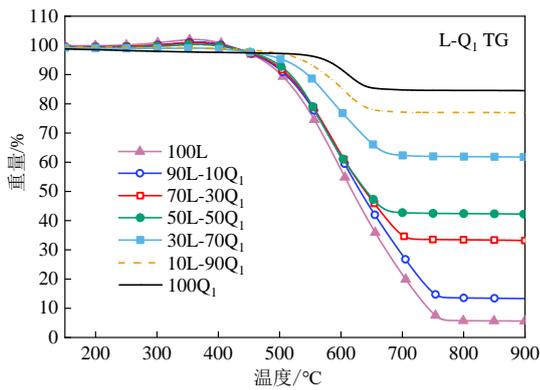


图2 柳林煤-甲醇渣掺烧 TG-DTG 曲线

Fig.2 TG-DTG curves of Liulin coal-methanol slag blending samples

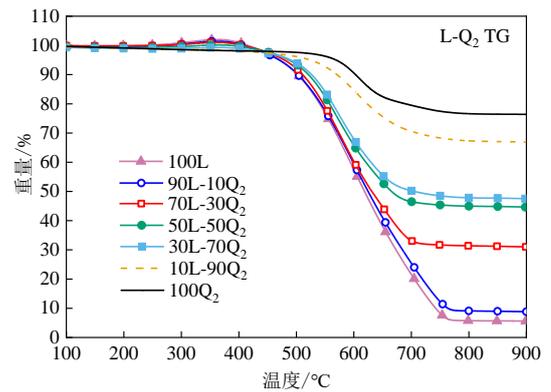


图3 柳林煤-煤油渣掺烧 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG curves of Liulin coal-cinder blending samples

DTG 曲线中可以看出, 纯柳林煤和两种气化细渣的 DTG 曲线都为单峰, 燃烧只包括一个阶段。煤中有较高比例的固定碳含量, 固定碳燃烧较为缓慢, 着火时为非均相着火, 挥发分和焦炭同时燃烧, 失重峰的范围较宽。甲醇渣掺烧比例小于 50% 时, 峰高没有显著降低, 掺烧比例大于 70% 后, 峰高显著变低, 表明掺烧比例大于 70% 后, 燃烧速率显著下降; 煤油渣中固定碳含量高于甲醇渣, 在掺烧比例小于 50% 时, 燃烧速率与等比例甲醇渣和煤掺烧时相差不大, 但煤油渣掺烧比例为 70% 时, 燃烧速率较大, 煤油渣掺烧比例大于 70%, 燃烧速率同样显著下降。

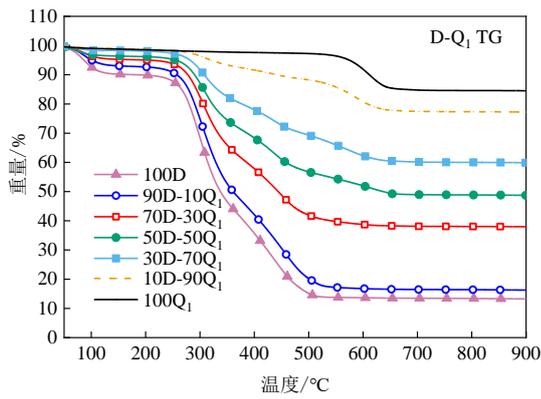


图4 稻壳-甲醇渣掺烧 TG-DTG 曲线

Fig.4 TG-DTG curves of rice husk-methanol slag blending samples

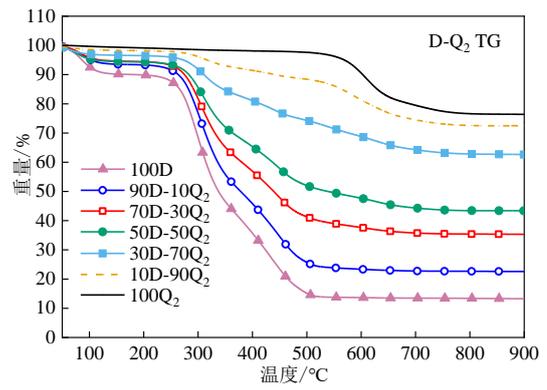


图5 稻壳-煤油渣掺烧 TG-DTG 曲线

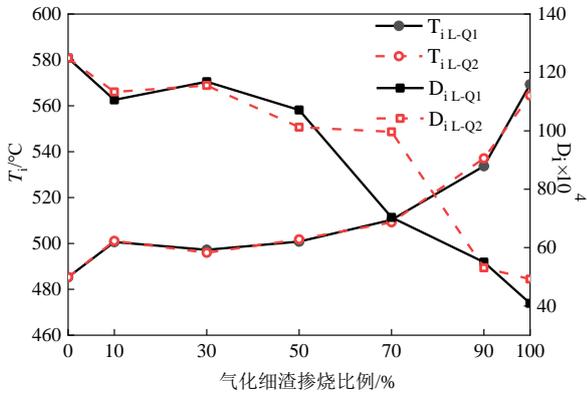
Fig.5 TG-DTG curves of rice husk-cinder blending samples

### 2.3 生物质和气化细渣掺烧 TG、DTG 曲线分析

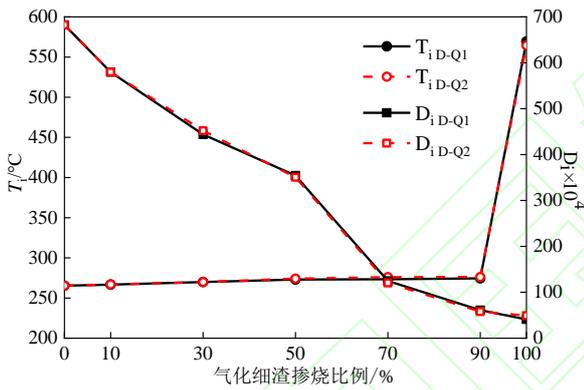
生物质 (D) 和甲醇渣、煤油渣 ( $Q_1$ 、 $Q_2$ ) 掺烧的 TG、DTG 曲线如图 4、5 所示。气化细渣掺烧比例较小时, DTG 曲线与生物质燃烧曲线较为接近, 呈现 3 个峰, 随着气化细渣掺入比例的增大, DTG 曲线出现了接近气化细渣燃烧峰的第 4 个峰, 而接近生物质燃烧的第 2、3 个峰逐渐趋于不明显。纯生物质的失重开始温度在  $250^{\circ}\text{C}$  左右, 大大低于纯气化细渣的失重开始温度 ( $550^{\circ}\text{C}$  左右), 掺烧生物质可以缩短开始燃烧时间。在  $300\sim 500^{\circ}\text{C}$  的温度范围内, 是燃烧快速失重期, 纯生物质在这一阶段失重约 90%, 随着生物质中气化细渣掺烧比例的增大, 失重量不断减少。纯生物质的燃尽温度在  $500^{\circ}\text{C}$  左右, 与气化细渣掺烧后, 燃尽温度逐渐升高, 但保持在生物质和气化细渣两种纯物质的燃尽温度之间。

## 2.4 燃烧特性分析

### 2.4.1 着火特性



(a) 煤和两种气化细渣掺烧着火点 ( $T_i$ )、着火特性指数 ( $D_i$ )



(b) 生物质和两种气化细渣掺烧着火点 ( $T_i$ )、着火特性指数 ( $D_i$ )

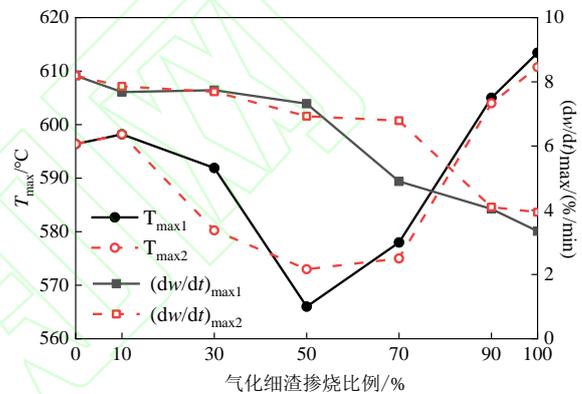
图6 煤、稻壳和气化细渣掺烧着火点 ( $T_i$ )、着火特性指数 ( $D_i$ )

Fig.6 Ignition temperature ( $T_i$ )、combustibility index ( $D_i$ ) of coal、rice husk and fine gasification slag blending

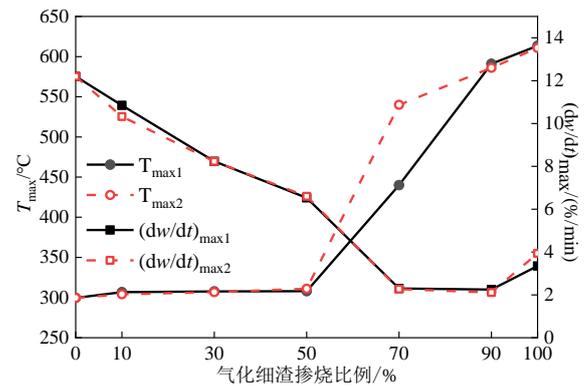
由图6可知, 气化细渣和煤、生物质掺烧着火点、着火特性指数呈现不同的变化规律。纯煤的着火温度、着火特性指数为  $485^{\circ}\text{C}$ 、 $125 \times 10^4$ , 甲醇渣和煤油渣的着火温度明显高于煤, 分别为  $569.32^{\circ}\text{C}$ 、 $564.44^{\circ}\text{C}$ , 着火特性指数明显低于煤, 分别为  $40.924 \times 10^4$ 、 $49.234 \times 10^4$ , 因此, 气化细渣较难点燃, 可燃性差。随着煤中气化细渣掺混比例的增加, 着火温度总体呈上升趋势, 着火特性指数总体呈下降趋势; 在煤中加入30%的甲醇渣、

煤油渣时, 其着火点为掺烧组最低, 分别为  $497.24^{\circ}\text{C}$ 、 $495.93^{\circ}\text{C}$ , 着火特性指数为掺烧组最高, 分别为  $107.15 \times 10^4$ 、 $115.55 \times 10^4$ ; 当煤中加入气化细渣的比例小于50%时, 其着火点、着火特性指数变化不大, 说明煤与气化细渣掺烧时, 添加气化细渣在一定比例范围内, 可以降低着火点, 改善了着火特性。生物质和气化细渣掺烧时, 其着火点呈现持续上升的趋势, 着火特性指数呈现持续下降的趋势, 且气化细渣掺烧比例大于50%时, 着火特性指数大幅度下降。

### 2.4.2 最大燃烧速率及其对应温度



(a) 煤和两种气化细渣掺烧最大燃烧速率  $[(dw/dt)_{max}]$  及对应温度 ( $T_{max}$ )



(b) 生物质和两种气化细渣掺烧最大燃烧速率  $[(dw/dt)_{max}]$  及对应温度 ( $T_{max}$ )

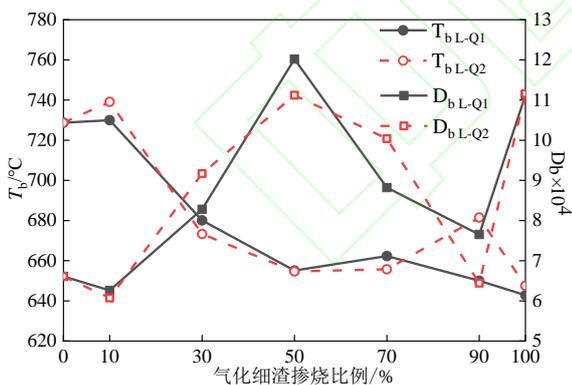
图7 煤、稻壳和气化细渣掺烧最大燃烧速率  $[(dw/dt)_{max}]$  及对应温度 ( $T_{max}$ )

Fig.7 Maximum burning rate  $[(dw/dt)_{max}]$  and corresponding temperature ( $T_{max}$ ) of coal、rice husk and fine gasification slag blending

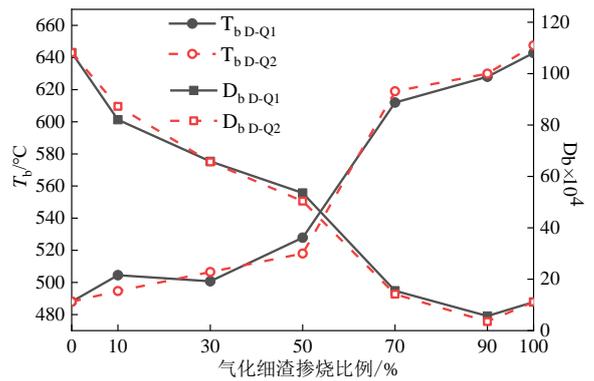
由图 7 可知，当煤和气化细渣掺烧时，随着气化细渣掺混比例的增加，两种气化细渣与煤掺烧的最大燃烧速率呈现波动下降的趋势；对应温度呈现先降低再升高的趋势。掺烧两种气化细渣比例为 30% 时，最大燃烧速率为掺烧组最高，在 8%/min 左右；当气化细渣掺烧比例为 50% 时，最大燃烧速率对应的温度最低，分别为 565°C (Q<sub>1</sub>)、575°C (Q<sub>2</sub>)。添加气化细渣比例在 50% 以内，燃烧速率并未发生显著降低，但明显降低了最大燃烧速率对应的温度，表明添加一定比例气化细渣，可以缩短燃烧达到最大燃烧速率的时间，提前了最大燃烧强度；当气化细渣掺烧比例为 70% 时，最大燃烧速率有明显下降。

当生物质和气化细渣掺烧时，随着气化细渣掺混比例的增加，最大燃烧速率呈现持续降低趋势，对应温度呈现持续升高的趋势。由前面 DTG 曲线分析可知，生物质主要为挥发分析出燃烧，燃烧最大速度出现在挥发分析出阶段，当气化细渣掺烧比例大于 50% 时，挥发分大量减少，燃烧逐渐以气化细渣中固定碳燃烧为主，最大燃烧速率显著降低，其对应的燃烧温度显著增高，气化细渣与生物质掺烧的燃烧速率高于同比例与煤掺烧的燃烧速率。

### 2.4.3 燃尽特性



(a) 煤和两种气化细渣掺烧燃尽温度 ( $T_b$ )、燃尽特性指数 ( $D_b$ )

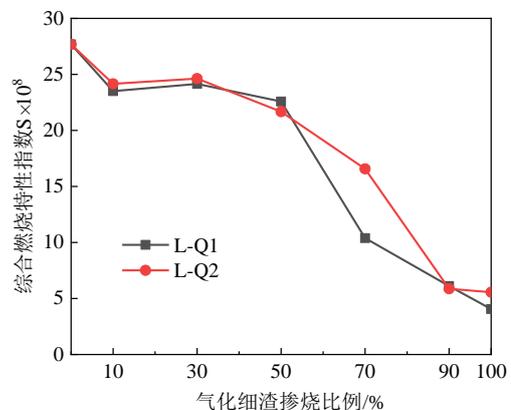


(b) 生物质和两种气化细渣掺烧燃尽温度 ( $T_b$ )、燃尽特性指数 ( $D_b$ )

图 8 煤、稻壳和两种气化细渣掺烧燃尽温度 ( $T_b$ )、燃尽特性指数 ( $D_b$ )

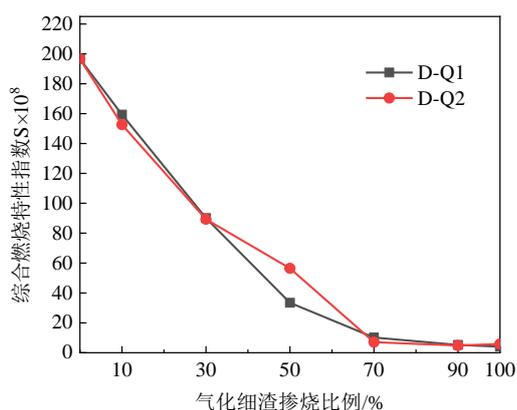
Fig.8 Burn out temperature ( $T_b$ )、burn-out characteristic index ( $D_b$ ) of coal、rice husk and fine gasification slag blending

由图 8 可知，煤的燃尽特性指数为  $6.61 \times 10^4$ ，气化细渣的燃尽特性指数分别为  $11.12 \times 10^4$ 、 $11.16 \times 10^4$ ，煤中添加气化细渣后，燃尽特性指数先升高后降低，在掺烧比例为 50% 时达到最值，分别为  $12.02 \times 10^4$ 、 $11.12 \times 10^4$ 。这是由于煤和气化细渣的着火点燃尽点不同，煤的燃烧对气化细渣具有预热作用，且煤中挥发分含量显著高于气化细渣，从而有利于气化细渣的燃尽；SEM 图中显示，气化细渣内部孔隙较大，粒径小于煤的粒径，在煤中添加气化细渣，可以使燃料与空气更加充分接触，促进焦炭和空气的异相反应，从而也有利于煤的燃尽。



(a) 煤和两种气化细渣掺烧综合燃烧特性指数 ( $S$ )

## 2.5 动力学分析



(b) 稻壳和两种气化细渣掺烧综合燃烧特性指数 (S)

图9 煤、稻壳和气化细渣掺烧综合燃烧特性指数 (S)

Fig.9 Comprehensive combustion characteristics index (S) of coal, rice husk and fine gasification slag blending

当生物质和气化细渣掺烧时，燃尽温度随气化细渣比例增加而持续升高，燃尽特性指数随气化细渣比例增加而持续降低，添加生物质可以显著降低燃尽点并提高燃尽特性指数，且生物质和气化细渣掺烧，其燃尽特性指数远高于与煤掺烧，燃尽点显著低于与煤掺烧。

### 2.4.4 综合燃烧特性

由图9 (a) 可知，当气化细渣和煤掺烧，气化细渣掺混比例在30%时，综合燃烧特性指数为掺烧组最大值，分别为  $23.64 \times 10^8$  ( $Q_1$ ) 和  $25.96 \times 10^8$  ( $Q_2$ )，气化细渣掺混小于50%时，综合燃烧特性指数变化不大。通过前文分析发现，一定比例的气化细渣和煤掺烧可以降低着火点、燃尽点、提高燃尽率和燃烧速率，且其综合燃烧特性指数并未显著降低。和煤相比，气化细渣孔隙较多，比表面积更大，与空气接触充分，有利于气体的吸附和扩散，和煤掺烧，可以大大提高气化细渣的燃烧性质，提高燃烧速率和效率，且也有助于煤的燃尽。由图9 (b) 可知，气化细渣和生物质掺烧时，混合物的综合燃烧特性指数大幅度提高，远高于和煤掺烧的数值，是因为生物质中含有大量的挥发分，使反应更加剧烈，大大降低了着火点和燃尽点，提升了燃烧速率。综合以上燃烧特性分析，使用掺烧的方式最大限度利用气化细渣，且保证燃烧效率不显著降低，气化细渣应当控制在小于50%的添加比例，最佳比例为30%。

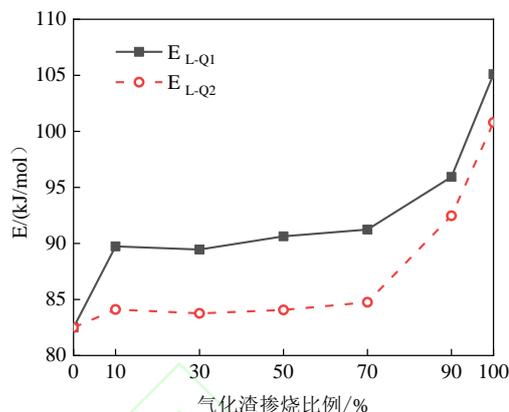
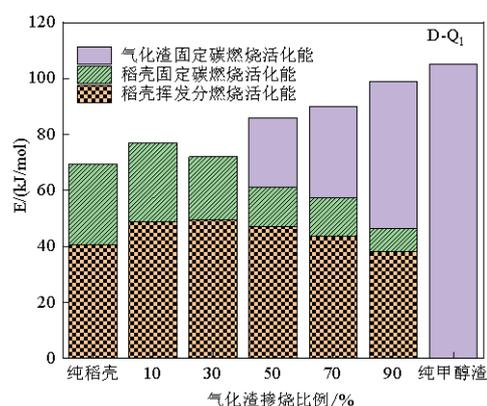


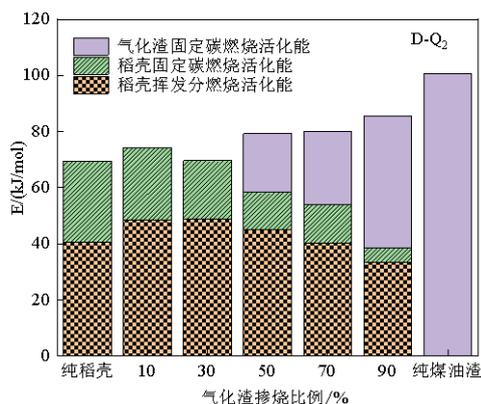
图10 柳林煤和气化细渣掺烧活化能 (E)

Fig.10 Activation energy (E) of coal and fine gasification slag blending

煤和气化细渣纯物质燃烧都为1个阶段，随着煤中气化细渣掺烧比例的增加，反应温度范围、动力学参数、活化能和指前因子均发生了变化，结果见表2。计算时，预设反应级数为1，其相关系数都在97%以上，满足要求，因此预设反应级数为1是合理的。



(a) 稻壳和甲醇渣掺烧活化能 (E)



(b) 稻壳和煤油渣掺烧活化能 (E)

图 11 稻壳和细气化渣掺烧活化能 (E)

Fig.11 Activation energy (E) of rice husk and fine gasification slag blending

煤和细气化渣掺烧的活化能见图10，纯煤燃烧的活化能为82.5kJ/mol，纯细气化渣燃烧活化能分别为105.1kJ/mol (Q<sub>1</sub>)、100.8kJ/mol (Q<sub>2</sub>)，煤的活化能低于细气化渣的活化能。两种细气化渣和煤掺烧的整体趋势一致，细气化渣掺烧比例为30%时，活化能为掺烧组中最低，分别为89.46kJ/mol (Q<sub>1</sub>)和83.76kJ/mol (Q<sub>2</sub>)，之后随细气化渣掺烧比例的增加，活化能持续增加，但始终低于纯细气化渣燃烧的活化能。细气化渣颗粒较细，孔隙结构多，利于气体吸附扩散，掺混后，可燃物质与空气接触更为充分，活化分子增加，活化能降低，但超过一定的比例，因细气化渣主要以灰分为主，可燃性大大降低。说明煤和细气化渣掺烧，存在最佳掺烧比例。两种细气化渣分开来看，煤油渣与煤掺烧所需活化能更小，其燃烧性质好于甲醇渣。

纯稻壳的燃烧集中在挥发分燃烧及焦炭燃烧阶段，随着稻壳中细气化渣掺烧比例的增加，出现了细气化渣中固定碳的燃烧阶段，主要反应的温度范围、动力学参数、活化能和指前因子结果见表3，同样预设反应级数为1，拟合后其相关系数都在97%以上，因此预设反应级数为1可行。

细气化渣和稻壳掺烧活化能如图11所示，纯稻壳燃烧两阶段反应活化能分别为40.72kJ/mol、

28.74kJ/mol，两个燃烧阶段的活化能之和为69.46kJ/mol，显著低于细气化渣燃烧所需的活化能。整体来看，两种细气化渣和稻壳掺烧的燃烧性质及燃烧趋势一致，当细气化渣的掺烧比例为10%、30%时，燃烧过程分为两个阶段，挥发分燃烧阶段和固定碳燃烧阶段，活化能随细气化渣添加比例增加逐渐减小，因为200-540°C的温度区间主要为生物质燃烧阶段，此时细气化渣中的固定碳还未达到燃烧温度，生物质减少，燃烧所需活化能减小。细气化渣掺混比例大于50%后，燃烧曲线出现第三个阶段，该阶段主要为细气化渣中固定碳燃烧，且随细气化渣掺混比例增大，固定碳燃烧活化能逐渐升高，但远低于细气化渣单独燃烧所需活化能。

当甲醇渣、煤油渣掺烧比例为30%时，各阶段活化能之和为掺烧组最低，分别为72.14 kJ/mol、69.59 kJ/mol，说明生物质和细气化渣掺烧同样存在最佳掺烧比例。细气化渣和生物质掺烧存在交互反应，生物质的燃烧温度区间低于细气化渣，挥发分在前期燃烧放热，对后续细气化渣燃烧起到预热作用，显著降低了细气化渣固定碳燃烧所需活化能。

### 3 结 论

1) 煤、生物质分别与细气化渣掺烧的燃烧规律、燃烧阶段显著不同，煤和细气化渣掺烧仅有一个阶段，生物质和细气化渣掺烧随着掺烧比例不同可以分为多个阶段。

2) 甲醇渣、煤油渣和煤掺烧时，通过燃烧特性指数计算发现，当细气化渣掺烧比例为30%时，综合燃烧特性指数最大，分别为  $23.64 \times 10^8$  和  $25.96 \times 10^8$ ，燃烧特性最佳。

3) 通过动力学分析，可以发现，甲醇渣、煤油渣和生物质掺烧，在细气化渣掺烧比例为30%时，活化能为掺烧组最小，分别为 72.14 kJ/mol、69.59 kJ/mol。

4) 可以认为 30%的细气化渣为掺烧的最优比例，并且两种细气化渣与煤、生物质掺烧燃烧特性及动力学特性表现一致，煤油渣的燃烧性质略优于甲醇渣。

表 2 煤与气化细渣掺烧动力学参数表

Table.2 Table of kinetic parameters of coal blending with fine gasification slag

样品	温度区间 (°C)	反应活化能 E (kJ/mol)	A	拟合线性方程	R <sup>2</sup> /%
柳林煤 (L)	400-780	82.50	11.68	y=-9922.961x-2.833	98.62
Q1	550-650	105.10	511.80	y=-12641.605x+0.705	99.15
Q2	550-650	100.80	282.20	y=-12123.875x+0.152	99.30
90%L-10% Q1	400-780	89.74	32.87	y=-10793.402x-1.882	95.58
70%L-30% Q1	400-720	89.46	48.03	y=-10760.728x-1.500	99.49
50%L-50% Q1	410-710	90.64	64.59	y=-10902.186x-1.217	97.62
30%L-70% Q1	420-700	91.24	74.68	y=-10974.664x-1.078	99.07
10%L-90% Q1	450-660	95.93	164.18	y=-11537.978x-0.340	97.96
90%L-10% Q2	400-780	84.11	14.44	y=-10117.244x-2.640	97.02
70%L-30% Q2	400-720	83.76	19.51	y=-10074.152x-2.335	98.22
50%L-50% Q2	410-710	84.07	20.15	y=-10111.568x-2.306	97.25
30%L-70% Q2	420-700	84.75	25.79	y=-10193.346x-2.068	99.20
10%L-90% Q2	450-660	92.47	99.58	y=-11122.075x-0.804	97.52

表 3 稻壳与气化细渣掺烧动力学参数表

Table.3 Table of kinetic parameters of rice husk and fine gasification slag blending

样品	温度区间 (°C)	反应活化能 E (kJ/mol)	整体活化能 E ( kJ/mol)	A	拟合直线方程	R <sup>2</sup>
稻壳 (D)	200-380	40.72	69.46	0.64	y=-4898.255x-5.033	97.41
	390-540	28.74		0.04	y=-3456.609x-7.569	96.76
Q1	550-650	105.10	105.10	511.80	y=-12641.605x+0.705	99.15
Q2	550-650	100.80	100.80	282.20	y=-12123.875x+0.152	99.30
90%D-10% Q1	200-380	48.78	77.03	3.18	y=-5867.219x-3.609	98.65
	390-540	28.25		0.028	y=-3398.380x-7.812	97.15
70%D-30% Q1	210-380	49.63	72.14	3.85	y=-5969.620x-3.435	98.39

	390-540	22.51		0.008	$y=-2707.004x-8.847$	98.03
	220-380	47.00		1.83	$y=-5653.409x-4.122$	98.29
50%D-50% Q1	400-500	14.27	86.02	0.001	$y=-1717.112x-10.482$	97.36
	520-640	24.75		0.007	$y=-2976.847x-9.075$	98.56
	230-370	43.80		0.68	$y=-5267.650x-5.038$	98.96
30%D-70% Q1	400-480	13.55	89.97	0.0007	$y=-1629.934x-10.817$	98.73
	510-640	32.62		0.03	$y=-3924.025x-8.018$	98.92
	250-360	38.14		0.14	$y=-4587.483x-6.462$	98.97
10%D-90% Q1	400-470	8.24	99.07	0.0001	$y=-991.619x-12.324$	98.62
	510-640	52.69		0.43	$y=-6337.975x-5.683$	98.41
90%D-10% Q2	200-380	48.44	74.29	3.12	$y=-5826.172x-3.621$	98.39
	390-540	25.82		0.017	$y=-3106.107x-8.206$	95.98
70%D-30% Q2	210-380	48.78	69.59	3.18	$y=-5867.22x-3.609$	98.65
	390-540	20.81		0.005	$y=-2503.487x-9.21$	98.33
	220-380	45.00		1.23	$y=-5413.144x-4.478$	98.85
50%D-50% Q2	400-500	13.32	79.31	0.0008	$y=-1603.045x-10.659$	98.42
	520-640	20.99		0.003	$y=-2524.982x-9.747$	99.12
	230-370	40.41		0.36	$y=-4860.361x-5.611$	98.89
30%D-70% Q2	400-480	13.49	80.2	0.0002	$y=-1622.666x-10.827$	98.35
	510-640	26.30		0.0055	$y=-3163.334x-9.359$	99.71
	250-360	33.45		0.04	$y=-4023.774x-7.551$	98.89
10%D-90% Q2	400-470	5.05	85.63	0.000025	$y=-607.189x-13.094$	98.04
	510-640	47.13		0.11	$y=-5668.175x-6.909$	99.77

## 参考文献(References):

[1]史兆臣, 戴高峰, 王学斌, 等. 煤气化细渣的资源化综合利用技术研究进展[J]. 华电技术, 2020,42(7): 63-73.

SHI Zhaochen, DAI Gaofeng, WANG Xuebin, et al. Review on the Comprehensive Resources Utilization Technology of Coal Gasification Fine Slag[J].

Huadian Technology, 2020, 42(7):63-73.

[2]WANG Y, TANG Y, LI R, et al. Measurements of the leachability of potentially hazardous trace elements from solid coal gasification wastes in China[J]. Science of The Total Environment, 2021,759: 143463.

[3]吴思萍, 赵凯, 董永胜,等. 气化细渣浮选脱碳研究进展[J]. 华电技术, 2020,42(7): 81-86.

WU siping, ZHAO kai, DONG yongsheng, et al. Research progress on flotation decarburization of gasified fine slag [J]. *Huadian Technology*, 2020,42(7): 81-86.

[4]刘嘉鹏. 气流床气化细灰燃烧特性及再利用探讨[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2017(6): 17-20.

LIU jiapeng. Discussion on combustion characteristics and reuse of entrained-flow gasified fine ash [J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2017(6): 17-20.

[5]史兆臣, 王贵山, 王学斌, 等. 煤气化细渣预热脱碳工艺燃烧特性研究[J]. *洁净煤技术*, 2021,27(4): 105-110.

SHI Zhaochen, WANG guishan, WANG Xuebin, et al. Study on combustion characteristics of preheating decarburization process for fine slag in coal gasification [J]. *Clean Coal Technology*, 2021,27(4): 105-110.

[6]杨帅, 石立军. 煤气化细渣组分分析及其综合利用探讨[J]. *煤化工*, 2013,41(4): 29-31.

YANG Shuai, SHI Lijun. Composition analysis of the fine slag from coal gasification and its comprehensive utilization [J]. *Coal Chemical Industry*, 2013, 41(4): 29-31.

[7]杜杰, 戴高峰, 李帅帅, 等. 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, et al. Experimental study on the fundamental combustion characteristics of fine slag from gasification [J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(2): 83-88.

[8]汪伦, 李寒旭, 赵帅, 等. 不同粒径气化细渣的残炭形态及燃烧特性[J]. *煤炭转化*, 2021,44(5): 47-56.

WANG Lun, LI Hanxu, ZHAO Shuai, et al. Residual Carbon Morphology and Combustion Characteristics of Gasification Fine Slag with

Different Particle Sizes[J]. *Coal Conversion*, 2021,44(5): 47-56.

[9]郑清清. 300MW循环流化床锅炉气化渣掺烧与干燥技术研究[D]. 华北电力大学(北京), 2018.

ZHENG qingqing. Study of Circulating Fluidized Bed Boiler Blending Burning and Pre-drying Gasification Slag [D]. North China Electric Power University (Beijing). 2018

[10]MUTHURAMAN M, NAMIOKA T, YOSHIKAWA K. Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals: A thermogravimetric analysis[J]. *Applied Energy*, 2010,87(1): 141-148.

[11]LÓPEZ R, FERNÁNDEZ C, FIERRO J, et al. Oxy-combustion of corn, sunflower, rape and microalgae bioresidues and their blends from the perspective of thermogravimetric analysis[J]. *Energy*, 2014,74: 845-854.

[12]MA B, LI X, XU L, et al. Investigation on catalyzed combustion of high ash coal by thermogravimetric analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2006,445(1): 19-22.

[13]BURATTI C, MOUSAVI S, BARBANERA M, et al. Thermal behaviour and kinetic study of the olive oil production chain residues and their mixtures during co-combustion[J]. *Bioresource Technology*, 2016,214: 266-275.

[14]CHEN C, MA X, HE Y. Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* and coal through TGA[J]. *Bioresource Technology*, 2012,117: 264-273.

[15]FERRARA F, ORSINI A, PLAISANT A, et al. Pyrolysis of coal, biomass and their blends: Performance assessment by thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2014,171: 433-441.

[16]ÁLVAREZ A, PIZARRO C, GARCÍA R, et al. Determination of kinetic parameters for biomass combustion[J]. *Bioresource Technology*, 2016,216: 36-43.