

煤泥与玉米芯混燃过程 TG-MS 研究

武俊智^{1,2}, 杨凤玲^{1,2}, 程芳琴^{1,2}

(1. 山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006; 2. 国家环境保护煤炭废弃物资源化高效利用技术重点实验室, 山西 太原 030006)

摘要:为了研究煤泥与玉米芯的混燃特性,利用热重-质谱(TG-MS)联用技术研究了煤泥、玉米芯单独及混合燃烧的着火、燃尽等特性,在线监测了气体释放物 CO₂、SO₂ 和 NO₂,并分析了其变化规律。结果表明,当升温速率为 10 °C/min 时,煤泥中掺烧玉米芯可以使混合样品着火温度降低 204.62 °C,燃尽温度降低 26.52 °C,燃烧性能得到明显改善。随着升温速率提高,混合样品在挥发分析出燃烧阶段,以及固定碳燃烧阶段的燃尽温度和最大失重速率都相应提高,而混合样品的着火温度变化不大。各样品燃烧时,CO₂ 和 NO₂ 释放峰与其燃烧失重峰对应。煤泥中掺混玉米芯燃烧,降低了 SO₂ 气体的排放。

关键词:煤泥;玉米芯;混燃;TG-MS

中图分类号:TK16 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)05-0072-05

TG-MS analysis of co-combustion of coal sludge and corncobs

WU Junzhi^{1,2}, YANG Fengling^{1,2}, CHENG Fangqin^{1,2}

(1. Institute of Resources and Environment Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Efficient Utilization Technology of Coal Waste Resources, Taiyuan 030006, China)

Abstract: To investigate the co-combustion characteristics of coal sludge and corncobs, the combustion behavior, such as ignition temperature and burnout temperature of coal sludge, corncobs and their blend were studied; and emission characteristics of CO₂, SO₂ and NO₂ were analyzed by simultaneous TG-MS technique. The results show that with a heating rate of 10 °C/min the ignition and burnout temperature of the mixture of coal sludge and corncobs can be lowered by 204.62 °C and 26.52 °C, respectively. With the increase of heating rate, the burnout temperature and the maximum weight loss of mixtures can be enhanced, but the ignition temperature appears to be approximately stable in different stages. The emission curves of CO₂ and NO₂ along combustion is resembled with the DTG curves. SO₂ emission from the co-combustion of coal sludge and corncobs is lower than those from coal sludge combustion.

Key words: coal sludge; corncobs; co-combustion; TG-MS

0 引言

煤泥是煤炭在开采和分选过程中排出的废弃物,其产量是原煤产量的 10% ~ 20%^[1]。随着煤炭产量的增加,煤泥产量也在逐步增加,截至 2015 年,我国产生的煤泥量已为 2 亿 t 左右。而由于煤泥具有水分大、粒度细和灰分高等特点,利用率并不高,同时还会引起严重的环境问题。生物质作为一种可

再生能源,是仅次于煤、石油和天然气之后的第四大能源^[2-3]。与煤泥相比,生物质具有高挥发分、低碳、低灰、高水分和高碱金属含量等特征^[4]。玉米是世界上产量较大的农作物,每生产 1 kg 玉米就会产生 0.15 kg 玉米芯^[5-6],而玉米芯是重要的生物质燃料。煤泥中掺入玉米芯混合燃烧,不仅综合利用了煤泥和玉米芯,提高了煤泥燃烧效率,同时也减少了煤泥燃烧时污染物的排放,保护了生态环境。

收稿日期:2017-03-08;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.05.014

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1610254);山西省科技重大专项招标项目(MD2015-01);山西省煤基重点科技攻关项目(MD2014-03)

作者简介:武俊智(1982—),女,山西古交人,博士研究生,研究方向为废弃物清洁高效燃烧。E-mail:wjz8239@126.com。通信作者:程芳琴,教授,博士,博士生导师,研究方向为固体废弃物资源化利用。E-mail:cfangqin@sxu.edu.cn

引用格式:武俊智,杨凤玲,程芳琴.煤泥与玉米芯混燃过程 TG-MS 研究[J].洁净煤技术,2017,23(5):72-76.

WU Junzhi, YANG Fengling, CHENG Fangqin. TG-MS analysis of co-combustion of coal sludge and corncobs[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(5): 72-76.

热重分析(TG)技术得到的数据可以计算出燃料的燃烧特性参数及动力学参数等,该技术广泛用在煤、生物质及其混燃过程的研究中^[7-11]。质谱监测仪与热重分析仪联用,可以实时在线监测燃烧试验中气体释放过程,了解气体释放随温度的变化情况,以及气体释放与燃烧反应之间的对应关系。利用热重-质谱(TG-MS)联用技术进行煤与生物质混燃特性及燃烧过程中气态产物释放情况的研究比较少^[12-13]。

本文采用 TG-MS 技术对煤泥、玉米芯及二者混合样品进行燃烧试验,研究同一升温速率下,煤泥

中掺混玉米芯对燃烧特性的影响,以及不同升温速率对煤泥与玉米芯混合样品燃烧特性的影响。另外,研究了煤泥中掺混玉米芯对燃烧过程气体释放特性的影响。该研究为煤泥和玉米芯的有效燃烧利用提供一定的参考。

1 试 验

1.1 试验样品

试验所用的煤泥样品为山西省晋城某矿煤泥,玉米芯取自山西省忻州市。样品的工业分析与元素分析见表 1。

表 1 煤泥和玉米芯的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of the coal sludge and corncobs

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}^*	N_{ad}	S_{ad}
煤泥	1.01	18.78	28.9	51.31	58.07	3.44	6.28	1.01	1.29
玉米芯	7.73	72.45	4.22	15.60	44.02	5.01	37.95	0.97	0.10

注: * 表示采用差量法计算。

1.2 试验方法

将煤泥样品在空气中干燥,研磨过筛,选择粒径在 0.074 mm 以下的样品待用。玉米芯研磨过筛取粒径在 0.18 mm 以下的样品待用。将煤泥与玉米芯按质量比 6 : 4 混合。混合时将称好的混合样品放入玛瑙研钵中充分研磨混合 20 min,以保证样品混合均匀。试验采用氧化铝坩埚,试样质量为 (5.00 ± 0.01) mg,保护气为氩气,反应气为空气,空气流量为 60 mL/min,升温速率分别为 10、20、30 °C/min。试验温度从室温 25 °C 开始加热,升温到 1 000 °C。每个试验重复 2 次,以保证试验结果的重复性,且误差在可接受范围内。

1.3 试验仪器

TG-MS 联用仪由法国 Setaram 公司的 Setsys Evolution 型热重分析仪和德国 Pfeiffer 公司的 Omnistar GSD320 型质谱分析仪组成。质谱分析仪采用多离子(multiple ion detection, MID)方法,在线监测并记录燃烧产生气体产物的离子强度随温度的变化。

2 结果与讨论

2.1 煤泥、玉米芯及其混合样燃烧特性

2.1.1 TG 和 DTG 曲线分析

图 1 为煤泥、玉米芯及其混合样品在升温速率

为 10 °C/min 下燃烧的 TG 曲线和 DTG 曲线。

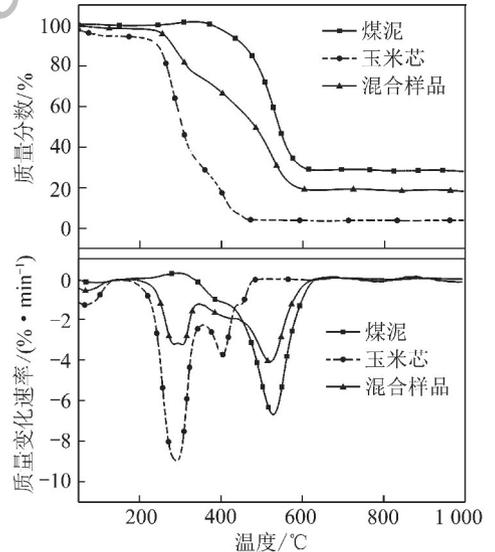


图 1 煤泥与玉米芯混合燃烧的 TG 曲线和 DTG 曲线
Fig. 1 TG and DTG curves of combustion for coal sludge, corncobs and their blend

从 TG 曲线可以看到,煤泥从燃烧开始到燃烧结束过程中,失重曲线没有明显的波动,比较光滑,说明煤泥的燃烧过程比较稳定。从 DTG 曲线可以看出,煤泥单独燃烧时,DTG 曲线在 305 ~ 650 °C 之间只有一个明显的峰,出现在 526 °C 附近,即挥发分和固定碳的燃烧没有明显的界限。相比于煤泥,由

于玉米芯的水分和挥发分含量较高,固定碳含量较低,其失重曲线各段出现明显的变化。反应于DTG曲线中,玉米芯整个燃烧过程存在有3个明显的峰,分别是由失去水分、挥发分燃烧和固定碳燃烧所致。具体而言,玉米芯燃烧主要经历3个阶段:第1阶段发生在50~150℃,主要是水分受热蒸发;第2阶段发生在150~360℃,主要是生物质中纤维素、半纤维素和木质素的裂解及挥发分释放燃烧过程,此阶段DTG曲线出现最大的峰值(8.94%/min),峰值出现在290℃附近,表明在此阶段挥发分析出燃烧最快;第3阶段发生在360~480℃,固定碳燃烧占主要地位。

从TG曲线可以看到,混合样品燃烧失重曲线位于煤泥和玉米芯单独燃烧失重曲线之间。DTG曲线中煤泥与玉米芯混合燃烧大致可以分为3个阶段:第1阶段为混合样中水分析出;第2阶段主要为混合样品中挥发分迅速析出及燃烧阶段;第3阶段主要为混合样品中固定碳燃烧阶段。

2.1.2 燃烧特性分析

表2中的着火温度采用TG-DTG方法确定^[14-15]。可以看出,玉米芯的着火温度(T_i)和燃尽温度(T_f)明显低于煤泥。玉米芯的最大失重速率最大,煤泥次之,混合样品的最小。玉米芯最大失重速率对应的温度(T_p)最低,而煤泥与混合样品对应的 T_p 值相近,且远高于玉米芯的 T_p 值。煤泥与玉米芯的混合样品,其着火温度与玉米芯的着火温度接近,比煤泥单独燃烧的着火温度降低了204.62℃。而混合样品的燃尽温度与煤泥的燃尽温度接近,比煤泥的燃尽温度仅低26.52℃,但比玉米芯的燃尽温度高127.23℃。燃烧残渣率,煤泥最大,混合样品次之,而玉米芯最小。这主要是由于煤泥灰分远大于玉米芯所致。

表2 煤泥、玉米芯及其混合样品的燃烧特性参数

Table 2 Characteristic parameters of coal sludge, corncobs and their blend

样品	T_i / ℃	T_f / ℃	T_p / ℃	最大失重速 率/(%·min ⁻¹)
煤泥	470.91	639.69	526.72	6.67
玉米芯	257.45	485.94	290.06	8.94
混合样品	266.29	613.17	521.30	4.03

2.1.3 升温速率对煤泥与玉米芯混燃特性的影响

不同升温速率下煤泥与玉米芯混燃的TG曲

线和DTG曲线如图2所示,可以看出,虽然升温速率不同,但煤泥与玉米芯混燃的TG曲线和DTG曲线都具有相同的变化趋势。残渣率随升温速率提高变化不大,说明升温速率对煤泥与玉米芯混燃残渣率几乎没有影响。从TG曲线可以看出,随着升温速率增大,TG曲线向高温区移动,这是由于存在热滞后现象导致的。从DTG曲线可以看出,随着升温速率提高,混合样品燃烧不同阶段对应的失重峰值逐渐增大,失重峰跨越的温度区间增宽,表明随着升温速率提高,混合样品的反应活性提高。这可能是由于混合样中的一些难燃组分除了需要燃烧反应过程提供的热量外,还需要外加温度提供热量。

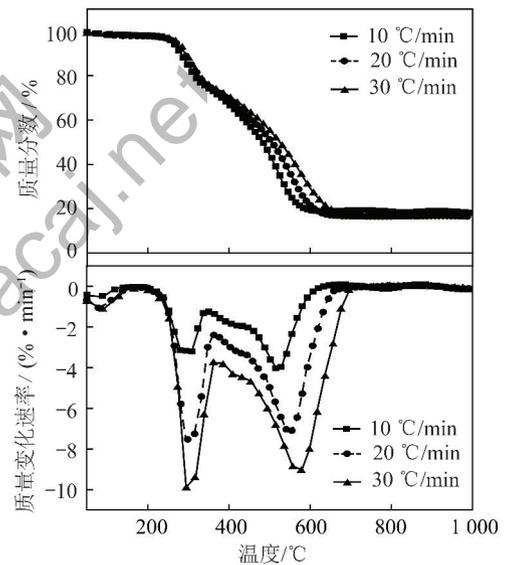


图2 不同升温速率下煤泥与玉米芯混燃的TG曲线和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of blending of coal sludge and corncobs at different heating rates

由于煤泥与玉米芯混合样品燃烧失水在整个燃烧失重过程只占很小的比例,所以,在以下研究混合样品燃烧特性的过程中,只考虑挥发分析出燃烧和固定碳燃烧2个阶段。表3为不同升温速率下煤泥与玉米芯的燃烧特性参数。DTG_{max2}和DTG_{max3}分别为挥发分析出燃烧阶段以及固定碳燃烧阶段的的最大失重速率, T_{p2} 和 T_{p3} 分别为DTG_{max2}和DTG_{max3}所对应的温度。

从表3可以看出,随着升温速率升高,混合样品的DTG_{max2}和DTG_{max3}均明显呈逐渐增大趋势。而其中,DTG_{max2}对应的温度随升温速率升高变化不

大,但 DTG_{max3} 对应的温度随升温速率升高是明显增大的。升温速率提高,对混合样品的着火温度影

响不大,但随着升温速率提高,混合样品的燃尽温度是显著升高的。

表 3 不同升温速率下煤泥与玉米芯混合样品的燃烧特性参数

Table 3 Effect of heating rate on the characteristic parameters of blending of coal sludge and corncobs

升温速率/(%·min ⁻¹)	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$DTG_{max2}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{p3}/^\circ\text{C}$	$DTG_{max3}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$
10	266.29	613.17	290.06	3.16	521.68	4.03
20	267.61	652.02	298.18	7.53	549.63	7.16
30	268.80	682.03	300.23	10.14	572.49	9.10

2.2 气体释放特性分析

选择 CO_2 ($m/z=44$)、 SO_2 ($m/z=64$) 和 NO_2 ($m/z=46$) 为主要研究气体^[13,16-17]。图 3 为当升温速率

为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,煤泥、玉米芯及其混合样品燃烧过程中气体产物 CO_2 、 SO_2 和 NO_2 离子强度随温度变化的曲线。

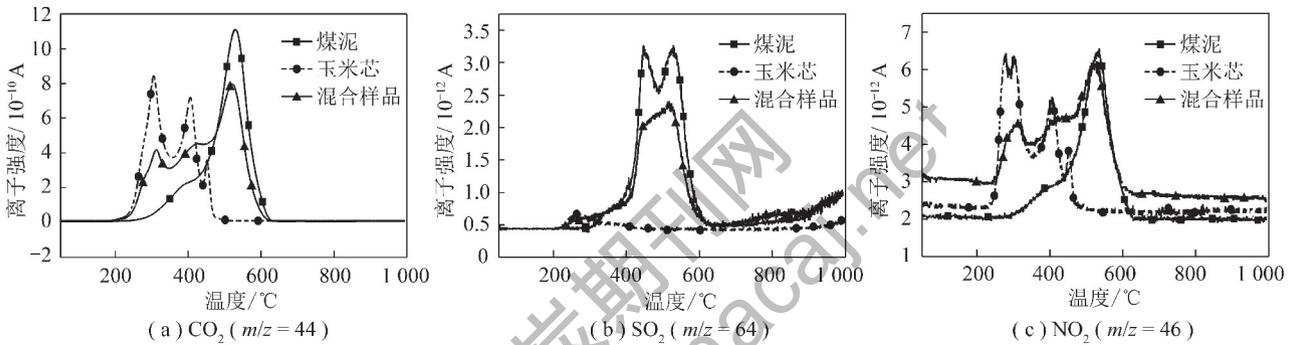


图 3 煤泥、玉米芯及其混合样燃烧的 CO_2 、 SO_2 和 NO_2 气体释放曲线

Fig. 3 CO_2 , SO_2 and NO_2 emission curves of combustion of coal sludge, corncobs and their blend

煤泥、玉米芯及其混合样品燃烧的 CO_2 释放曲线形状分别与其对应的 DTG 曲线形状是相似的。煤泥单独燃烧时, CO_2 的释放峰出现在 $230 \sim 620^\circ\text{C}$, 其中既有挥发分燃烧产生的 CO_2 , 也包含有固定碳燃烧产生的 CO_2 。玉米芯单独燃烧的 CO_2 释放发生在 $230 \sim 480^\circ\text{C}$, 为 3 个相关联的峰。玉米芯单独燃烧产生的第 1 个与第 2 个 CO_2 释放峰强度相差不大, 没有 DTG 曲线的第 1 个峰与第 2 个峰之间的区别明显。煤泥与玉米芯混合样品燃烧产生的 CO_2 离子强度曲线覆盖范围最广, 在 $210 \sim 620^\circ\text{C}$ 。

由于玉米芯中硫含量很低, 所以在程序升温过程中, 在 $220 \sim 330^\circ\text{C}$ 出现一个微弱的 SO_2 峰。而且, 由于玉米芯的着火温度比煤泥低, 挥发分含量高, 所以玉米芯可以在较短时间较快热解燃烧, 并在较低温度即可释放出 SO_2 气体。煤泥单独燃烧时在 $340 \sim 630^\circ\text{C}$ 出现 2 个 SO_2 释放峰。玉米芯的加入使混合样品燃烧的 SO_2 释放量明显低于煤泥单独燃烧。究其原因, 可能在于玉米芯本身硫含量很低, 同时玉米芯中和煤泥中都含有碱金属和碱土金属, 对

固硫有一定的影响作用^[18]。另外, 研究发现生物质中含有的腐殖酸和木质素具有巨大的比表面积, 有较强吸附 SO_2 的能力, 一定程度上延缓了 SO_2 的析出速度, 增加了反应面积^[19]。

煤泥、玉米芯及其混合样品燃烧的 NO_2 释放曲线形状分别与其对应的 DTG 曲线形状也是相似的。 NO_2 从大约 240°C 开始释放, 煤泥与玉米芯混合样品燃烧产生的 NO_2 释放峰最大值与煤泥单独燃烧 NO_2 释放峰最大值所对应温度相差不大。但是, 与煤泥单独燃烧比较, 混合样品在 310°C 也存在有峰, 出现温度与玉米芯单独燃烧接近, 这是由于混合样品中同时存在煤泥与玉米芯 2 种物质的原因。

3 结 论

1) 从煤泥、生物质及其混合样品的热重试验可以得到, 煤泥的燃烧主要发生在固定碳燃烧阶段, 生物质的燃烧主要发生在挥发分的析出燃烧阶段。煤泥与生物质混合样品在挥发分燃烧和固定碳燃烧 2 个阶段都比较明显。

2)在同一升温速率下,煤泥掺混玉米芯混合燃烧,降低了煤泥单独燃烧时的着火温度与燃尽温度,尤其着火温度降低可达204.62℃。玉米芯的加入使煤泥能够更充分燃烧。升温速率对煤泥和玉米芯混合燃烧有影响,随着升温速率提高,混合样品的各燃烧参数均呈增大趋势。

3)通过质谱分析仪在线监测得到的CO₂和NO₂释放曲线与对应的DTG曲线形状相似,出现峰值温度基本一致。但SO₂释放曲线与其对应的DTG曲线是不同的,混合燃烧减少了SO₂的排放。

参考文献(References):

- [1] DUAN Lunbo, LIU Daoyin, CHEN Xiaoping, et al. Fly ash recirculation by bottom feeding on a circulating fluidized bed boiler co-burning coal sludge and coal[J]. Applied Energy, 2012, 95: 295-299.
- [2] 闵凡飞, 张明旭, 陈清如, 等. 新鲜生物质催化热解气化制富氢燃料气的试验研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(5): 649-653.
MIN Fanfei, ZHANG Mingxu, CHEN Qingru, et al. Trial study on catalytic pyrolysis gasification of fresh biomass to reduce hydrogen rich gas[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(5): 649-653.
- [3] 王健, 张守玉, 郭熙, 等. 平朔煤和生物质共热解实验研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(1): 67-73.
WANG Jian, ZHANG Shouyu, GUO Xi, et al. Co-pyrolysis of pingshuo coal and biomass[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(1): 67-73.
- [4] EASTERLY J L, BURNHAM M. Overview of biomass and waste fuel resources for power production[J]. Biomass & Bioenergy, 1996, 10(2/3): 79-92.
- [5] SITTISUN P, TIPPAYAWONG N, WATTANASIRIWECH D. Thermal degradation characteristics and kinetics of oxy combustion of corn residues[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2015: 1-8.
- [6] SOKHANSANJ S, TURHOLLOW A, CUSHMAN J, et al. Engineering aspects of collecting corn stover for bioenergy[J]. Biomass & Bioenergy, 2002, 23: 347-355.
- [7] ZHOU Chuncai, LIU Guijian, WANG Xudong, et al. Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage[J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 418-427.
- [8] GIL M V, CASAL D, PEVIDA C, et al. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14): 5601-5608.
- [9] IDRIS S S, RAHMAN N A, ISMAIL K. Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA)[J]. Bioresource Technology, 2012, 123: 581-591.
- [10] ZHANG Kaihua, ZHANG Kai, CAO Yan, et al. Co-combustion characteristics and blending optimization of tobacco stem and high-sulfur bituminous coal based on thermogravimetric and mass spectrometry analyses[J]. Bioresource Technology, 2013, 131: 325-332.
- [11] LIU Xiang, CHEN Meiqian, WEI Yuanhang. Combustion behavior of corncob/bituminous coal and hardwood/bituminous coal[J]. Renewable Energy, 2015, 81: 355-365.
- [12] YU Dong, CHEN Meiqian, WEI Yuanhang, et al. An assessment on co-combustion characteristics of Chinese lignite and eucalyptus bark with TG-MS technique[J]. Powder Technology, 2016, 294: 463-471.
- [13] OTERO M, SÁNCHEZ M E, GÓMEZ X. Co-firing of coal and manure biomass: A TG-MS approach[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 8304-8309.
- [14] 聂其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(1): 72-76.
NIE Qihong, SUN Shaozeng, LI Zhengqi, et al. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2001, 7(1): 72-76.
- [15] LI Xiangguo, MA Baoguo, XU Li, et al. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres[J]. Thermochimica Acta, 2006, 441(1): 79-83.
- [16] CALVO L F, SANCHEZ M E, MORAN A, et al. TG-MS as a technique for a better monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of two kinds of sewage sludge[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 78(2): 587-598.
- [17] REYES J A, CONESA J A, MARCILLA A. Pyrolysis and combustion of polycoated cartons: kinetic model and MS-analysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58: 747-763.
- [18] 张海清. 生物质混煤燃烧及污染物排放特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2007: 40.
- [19] 刘豪, 邱建荣, 吴昊, 等. 生物质和煤混合燃烧污染物排放特性研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 484-488.
LIU Hao, QIU Jianrong, WU Hao, et al. Study on the pollutant emission characteristics of co-firing biomass and coal[J]. Acta Scientiae Circumstantiae. 2002, 22(4): 484-488.