

文章编号:1000-582X(2010)02-0083-04

劣质混煤的热解与燃烧特性

王 炯,张 力,蒲 舸

(重庆大学 动力工程学院,重庆 400044)

摘 要:利用热重法研究了洗选煤矸石与洗中煤混合而成的劣质混煤的热解与燃烧特性,获得了着火温度、燃尽温度、综合燃烧特性指数、燃尽指数等特征参数,通过动力学分析得到了活化能与频率因子等参数。研究结果对优化循环流化床锅炉的运行、节约燃料减少污染排放具有重要意义。

关键词:煤矸石;热重分析;燃烧特性;热解特性

中图法分类号:TQ534

文献标志码:A

Characteristics of pyrolysis and combustion of low quality mixing coal

WANG Jiong, ZHANG Li, PU Ge,

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: The characteristics of pyrolysis and combustion of low quality mixing coal are investigated by thermogravimetry, in which the coal is mixed by washed coal gangue and washed middling coal. The ignition temperature, burnout temperature, comprehensive combustion parameters and burnout parameters are obtained. The activation energy frequency factor of samples are acquired by analyzing combustion kinetics. It is found that the ignition temperature is 473 °C and the burnout temperature is 670 °C. The activation energy is about 232.55 kJ/mol and the volatile matter is separated out from 415 °C.

Key words: coal gangue; thermogravimetry analysis; combustion characteristic; pyrolysis characteristic

煤矸石是在煤炭开采,洗选及加工过程中产生的废弃物,约占煤炭产量的 15%~20%,因为其具有低挥发分、高灰分、低热值和难燃烧等特点,所以往往被堆存起来而没有得到充分的利用。我国煤矸石的历年堆存量已超过 70 亿 t,每年排放量约 1.5 亿 t,综合利用率仅为 30%,更多的煤矸石则自然松散地堆置于矿井周围,所形成的矸石山占据了相当多的土地,长期堆存的煤矸石会对环境造成相当大的危害^[1-3]。

按煤矸石来源可划分为:掘进矸石和洗选矸石两大类,掘进矸石即通常所称的“矿井白矸”,主要是由

煤矿巷道掘进中产生的大量岩块组成,其热值很低。洗选矸石一般是由工作面采出的夹矸以及小量的顶底板岩石经原煤洗选分离后排出,通常称为“黑矸”,其热值可达 3 300~6 300 kJ/kg。煤矸石主要用于生产建筑材料,与煤混烧发电,此外还可用于回收煤炭与黄铁矿^[1-3]。在很多煤矿附近建有资源综合利用循环流化床发电站,这些电厂大多采用煤矸石与劣质煤混合作为燃料。

目前对煤和煤矸石单独的热解和燃烧特性已有较多报道,而对煤矸石与劣质煤混合而成的劣质混煤

收稿日期:2009-08-21

基金项目:重庆市科技攻关项目(CSTC,2005AC6028)

作者简介:王炯(1968-),男,重庆大学博士研究生,主要从事燃烧与环保方向研究。

张力(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail)lizhang@cqu.edu.cn。

的热解与燃烧特性的研究还未见报道,对其进行深入研究,可优化循环流化床锅炉的运行,节约燃料,减少污染排放。

1 实验样品及其基本特性

实验样品来至重庆某煤矿由洗选矸石与洗中煤混合而成的劣质混煤。根据《商品煤样采取方法》(GB475-1996)进行采样,并根据《煤样的制备方法》(GB474-1996)制备得到空气干燥劣质混煤实验样品。

采用《煤的工业分析方法》(GB212-91)对样品进行了工业分析,其空气干燥基成分数据见表 1。

表 1 工业分析成分 %

样品	M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}
劣质混煤	3.53	16.77	48.36	31.34

2 实验仪器与方法

实验仪器是 ZRY-2P 型热分析仪。

试样样品破碎至 0.2 mm 以下,实验前,将试样放入 105 °C 的热风干燥炉中干燥 1 h,去除水分对实验结果的影响。实验时,试样的质量为 8~9 mg。

做热解特性实验时,通以流量为 80 mL/min 的高纯氮气,做燃烧特性实验时,通以流量为 80 mL/min 干燥空气,使试样以 20 °C/min 的一定速度连续升温,试样重量(TG)、重量变化率(DTG)及差热(DTA)曲线由热分析仪的电脑自动记录。

3 实验结果与分析

3.1 实验结果与分析

劣质混煤热解特性曲线见图 1、图 2 所示。

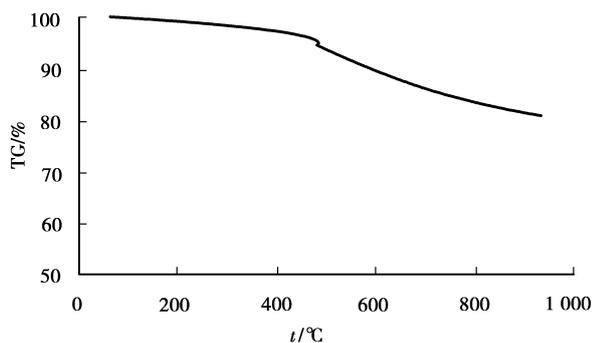


图 1 热解特性 TG 曲线

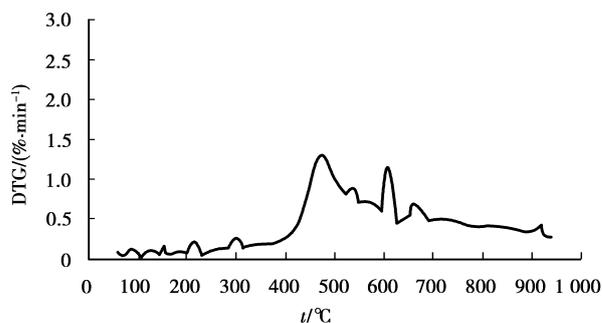


图 2 热解特性 DTG 曲线

从图 1 与图 2 可以看出,劣质混煤在 415 °C 时开始出现较为明显的质量减少,说明这时挥发分开始析出,从 462~521 °C, TG 曲线较陡,说明挥发分析出速率较快,并在 DTG 曲线上形成第一个峰值。DTG 曲线上在 602~617 °C 区间有一个持续时间较短的峰,说明这时挥发分析出速率也较大。温度上升到 617 °C 以后, TG 下降趋势逐渐趋缓, DTG 曲线上也没有明显的峰值。

劣质混煤燃烧特性曲线见图 3-5。

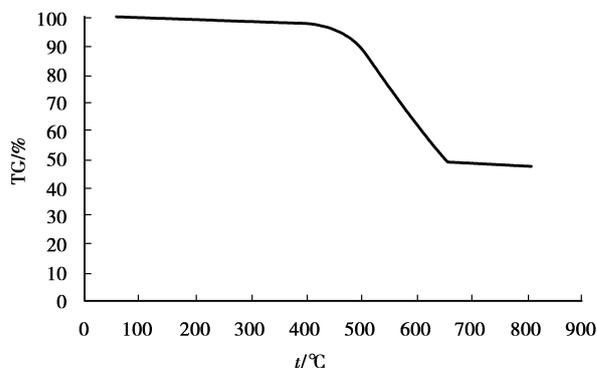


图 3 燃烧特性 TG 曲线

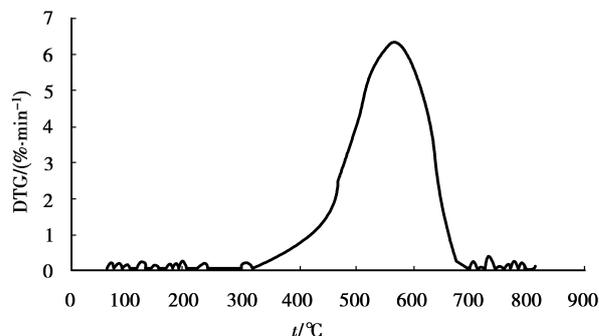


图 4 燃烧特性 DTG 曲线

由图 3 可以看出从 415 °C TG 开始出现明显的下降,直到 670 °C 以后, TG 曲线趋平。415~670 °C 为劣质混煤挥发分析出,开始着火,固定碳燃烧,以及燃尽过程。其 DTG 曲线只有一个明显的峰值。

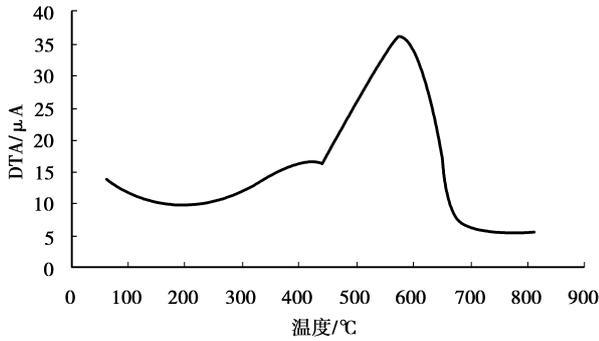


图 5 燃烧 DTA 曲线

从 DTA 曲线可以看出,温度 120 °C 以下时,由于少量水分蒸发吸热,DTA 曲线略有下降。318 °C 至 460 °C 由于样品被氧化,放出少量热量,形成一个肩部。473 °C 以后,DTA 曲线快速上升,说明样品开始燃烧,DTA 曲线有一个明显的峰值。670 °C 以后由于燃烧过程基本结束,DTA 曲线趋平。

3.2 热解与燃烧特征参数的确定

1)DTG、DTA 峰值温度见表 2。

DTG 峰值越大,热解与燃烧的最大速率就越大;DTA 峰值越大,燃烧放热最大速率就越大。

表 2 DTG、DTA 峰值温度 °C

实验方式	DTG 曲线		DTA 曲线
	第一峰 温度值	第二峰 温度值	第三峰 温度值
热解	484	607	
燃烧	577		586

2)着火温度

试样着火温度 t_i 采用 TG-DTG 法来确定^[4-5]。具体为,过 DTG 曲线峰值点 A 作垂线与 TG 曲线交于一点 B,过 B 点作 TG 曲线的切线,该切线与失重开始时平行线的交点 C 所对应的温度定义为着火温度,如图 6 所示。劣质混煤的着火温度为 473 °C。

3)燃尽温度

试样失重占总失重 99% 时对应的温度为燃尽温度 t_h ^[4-5]。经计算,劣质混煤的燃尽温度为 670 °C。

4)综合燃烧特性指数

综合燃烧特性指数全面反映了试样的着火和燃尽性能, S_N 越大说明试样的综合燃烧性能越好^[5]。

$$S_N = \frac{(dm/d\tau)_{\max}(dm/d\tau)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_h}, \quad (1)$$

式中: S_N 为综合燃烧特性指数; $(dm/d\tau)_{\max}$ 为

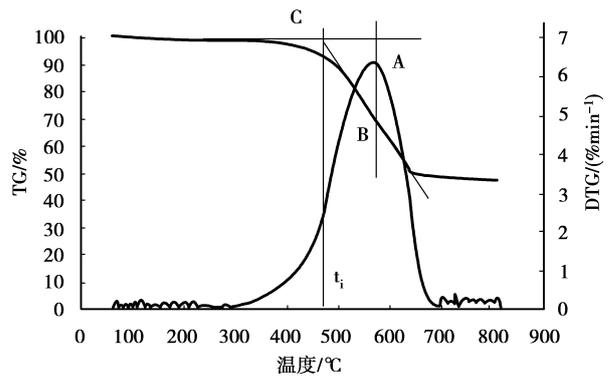


图 6 着火温度定义

最大燃烧速度, %/min; $(dm/d\tau)_{\text{mean}}$ 为平均燃烧速度, %/min; T_i 为着火温度, K; T_h 为燃尽温度, K。试样燃烧特性指数如表 3 所示。

表 3 综合燃烧特性指数

样品名称	T_i/K	T_h/K	$(dw/d\tau)_{\max} / (\% \cdot \text{min}^{-1})$	$(dw/d\tau)_{\text{mean}} / (\% \cdot \text{min}^{-1})$	$S_N / (\text{min}^{-2} \cdot \text{K}^{-3})$
劣质混煤	746	943	6.32	2.81	3.3840E-08

5)燃尽指数

燃尽特性是表征可燃物燃烧性能的一个重要指标,用燃尽指数 C_b ^[5] 来描述劣质混煤燃尽特性, C_b 越大,燃料的燃尽性能越好。可定义如下:

$$C_b = \frac{f_1 \cdot f_2}{\tau_0}, \quad (2)$$

式中 f_1 为 TG 曲线上着火点对应的试样失重量与试样中可燃质含量的比值; τ_0 为燃尽时间,其定义为试样燃烧失重从开始到燃烧 99% 可燃质的时间; f 为总燃尽率,其定义为 τ_0 时刻所对应的试样失重量与试样中可燃质含量的比值; f_2 为后期燃尽率, $f_2 = f - f_1$ 。

表 4 燃尽特性指数

样品名称	τ_0/min	$f/\%$	$f_1/\%$	$f_2/\%$	$C_b / (10^{-4} \cdot \text{min}^{-1})$
劣质混煤	12.75	99	26.92	72.08	152.19

3.3 热解与燃烧动力学分析

活化能 E 与频率因子 A 是重要的动力学参数^[6-15],根据实验结果,通过拟合可以计算出 E 和 A 的值。结果见表 5。

劣质混煤热解的活化能大于燃烧的活化能,说明其热解所需的能量大于其燃烧所需能量。

表5 热解与燃烧动力学参数

实验方式	温度范围 /°C	活化能 E /(kJ·mol ⁻¹)	频率因子 A /min ⁻¹
热解	462~929	232.55	5.01 E+00
燃烧	507~653	86.73	4.35E+04

4 结 论

利用热重法研究了洗选煤矸石与洗中煤混合而成的劣质混煤的热解与燃烧特性,获得了着火温度、燃尽温度、综合燃烧特性指数、燃尽指数等特征参数,以及活化能与频率因子等动力学参数。研究结果表明:

1)热解过程劣质混煤在 415 °C 时开始析出挥发分,462 ~521 °C,挥发分析出速率较快,617 °C 以后 TG 下降趋势逐渐趋缓。

2)劣质混煤的着火温度为 473 °C,507~653 °C 燃烧较为猛烈,燃尽温度为 670 °C。

3)劣质混煤热解的活化能为 232.55 kJ/mol,大于其燃烧的活化能 86.73 kJ/mol⁻¹,说明其热解过程需要消耗更多的能量。

参考文献

- [1] 曹建军,刘永娟,郭广礼. 煤矸石的综合利用现状[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(1):19-22.
CAO JIAN-JUN, LIU YONG-JUAN, GUO GANG-LI. The current situation in comprehensive utilization of gangue [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 5(1):19-22.
- [2] 彭岩,李强,郭晓倩,等. 我国煤矸石应用现状及发展方向[J]. 矿业快报, 2008(11): 8-11.
PENG-YAN, LI-QIANG, GUO-XIAO-QIAN, et al. Research on application status of coal hangu and development orientation in china [J]. Express Information Of Minng Industry, 2008(11): 8-11.
- [3] 卞孝东. 浅谈煤矸石的组成特征及综合利用途径[J]. 矿厂保护与利用, 2007(5):52-55.
BIAN XIAO-DONG. Discussion into constitutions characteristics of coal gangue and its comprehensive utilization[J]. Conservation and Utilization of mineral Resource, 2007(5):52-55.
- [4] 冉景煜,牛奔,张力,等. 煤矸石综合燃烧性能及其燃烧动力学特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(15): 58-62.
RAN JING-YU, NIU BEN, ZHANG LI, et al. Study on general combustion performance and kinetic characteristics of combustion of coal residue [J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(15): 58-62.
- [5] 顾利锋,陈晓平,赵长遂,等. 城市污泥和煤混燃特性的热重分析法研究[J]. 热能动力工, 2003, 18(6): 561-563.
GU LI-FENG, CHEN XIAO-PING, ZHAO CHANG-SUI et al. A study of the characteristics of mixed burning of municipal sewage sludge and coal by a thermogravimetric method[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2003, 18(6): 561-563.
- [6] 姜秀民,李巨斌,邱健荣,等. 超细化煤粉燃烧特性的研究[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(6): 71-74.
JIANG XIU-MIN, LI JU-BIN, QIU JIAN-RONG, et al. Study on combustion characteristic of micro-pulverized coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2000, 20(6): 71-74.
- [7] VUTHALURU H B. Investigations into the pyrolytic behaviour of coal/biomass blends using thermogravimetric analysis [J]. Bioresource Technology, 2004, 92(2): 187-195.
- [8] GRAMMELIS P, BASINAS P, MALLIOPOULOU A, et al. Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels [J]. Fuel, 2009, 88: 195-205.
- [9] ARACILL, FONT R, CONESA JA. Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride [J]. J Anal Appl Pyrol, 2005, 74: 465-78.
- [10] GOMEZ CJ, MANYA JJ, VELO JE, et al. Further applications of arevisited summative model for kinetics of biomass pyrolysis[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 901.
- [11] YANG H, YAN R, CHEN H, et al. In-Depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin [J]. Energy Fuels, 2006, 20: 388-93.
- [12] VANVUKA D, KAKARAS E, KASTANAKI E, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite [J]. Fuel, 2003, 82: 1949-60.
- [13] DE JONG W, PIRONE A, WO'JTOWICZ MA. Pyrolysis of Miscanthus giganteus and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics [J]. Fuel, 2003, 82(9): 1139-47.
- [14] WORASUWAN NARAK N, SONOBE T, TANTHAPANICHAKOON W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2007, 78: 265-71.
- [15] YANG H, YAN R, CHIN T, et al. Thermogravimetric analysis-fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis [J]. Energ Fuel, 2004, 18: 1814-1821.

(编辑 陈移峰)