

生物质与烟煤混燃烧结过程热重特性研究

付史祖¹, 刘清华², 姚锡文¹, 姜文苑¹, 周鹏¹, 丁高辉¹

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳110819;

2. 宁德时代新能源科技股份有限公司, 福建宁德352100)

[摘要] 随着我国“双碳”目标的提出, 燃煤发电耦合掺烧生物质技术因其具有低碳环保、资源高效利用等优点, 成为能源领域的重点发展方向。然而, 生物质中碱金属含量高, 与煤混燃过程中产生的飞灰易沉积在锅炉受热面上, 发生烧结、腐蚀等危害, 严重影响锅炉的安全高效运行。为了深入理解生物质与煤混燃过程的烧结规律, 本文选用我国典型的神木烟煤与玉米秸秆作为试验样品, 研究不同掺混比例及不同升温速率对烧结过程中混燃样品质量变化、失重速率及失重过程中吸放热效应的影响。结果表明, 随着混燃样品中玉米秸秆的含量增加, 热重曲线整体呈现向低温区域移动的趋势, 最大失重速率峰明显增大, 逐渐由 $-6\%/min$ 增加至 $-12\%/min$ 左右; 加入少量玉米秸秆可使神木烟煤的燃烧更加充分, 但其质量分数不宜超过 25% ; 提高升温速率, 混燃样品燃烧更充分, 失重速率显著上升, 而且升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/min$ 和 $30\text{ }^\circ\text{C}/min$ 相比 $10\text{ }^\circ\text{C}/min$ 放热较多, 说明在一定范围内提高升温速率有助于促进锅炉的热转化效率。研究结果对于深入理解生物质与烟煤混燃过程的烧结规律以及寻找抑制混燃灰烧结的技术或方法具有重要意义。

[关键词] 生物质; 烟煤; 混燃灰; 热重分析; 烧结特性

[中图分类号] TK62 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)05-0088-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.05.013

0 引言

相比风能、核能、地热能等可再生能源, 生物质以更低的投入成本、更广的获取途径, 具有较高的环境和经济效益, 成为目前最有前景的可再生能源之一^[1-2]。生物质中富含的钾、钠等碱金属元素和钙、镁等碱土金属元素可以作为煤燃烧的天然催化剂, 提高煤炭资源利用率, 减少有害气体产生, 从而有助

于推动我国碳减排战略的实施^[3]。生物质与煤混燃方式可分为3种: ①直接混燃, 把处理后的生物质与煤直接送入锅炉燃烧; ②间接混燃, 即把生物质气化生成的燃气通入锅炉与煤混燃; ③并联混燃, 即生物质和煤在并联的单独锅炉中燃烧, 产生的蒸汽送到发电机组耦合发电。目前生物质与煤混燃过程大多采用直燃耦合的方式, 但是不容忽视的是, 在混燃过程中, 碱金属和碱土金属元素与硅、铝等元素反应, 生成大量的低温共熔体, 致使灰产生熔融烧结现象, 易造成锅炉受热面积灰、结渣, 影响设备运行效率和安全性能。

近些年, 国内外学者对煤和生物质混燃灰的结渣特性开展了大量研究工作。Fang等^[4]发现生物质灰易结渣的根本原因在于其碱金属/碱土金属含量较高, 此类物质形成的无机盐熔点较低, 使灰分易在低温下发生熔融。Li等^[5]系统研究了我国9种典型生物质灰的熔融结渣特性, 结果发现 SiO_2 和 Al_2O_3 有利于提高灰熔融特征温度, 进而降低结渣倾向, 且 Al_2O_3 降低结渣的效果要强于 SiO_2 。Wu等^[6]在研究生物质燃烧所产生飞灰颗粒物的排放特性时发现, 较高温度下, 生物质灰中亚微米级的颗粒占大部分, 说明生物质在燃烧过程中产生的飞灰颗

[收稿日期] 2025-02-20

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52474214); 国家级大学生创新创业训练计划项目(240052)。

[作者简介] 付史祖(2001—), 东北大学安全工程2022级本科生在读。

[通信作者] 姚锡文(1987—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为生物质能安全、生物质燃气净化等。

[引用格式] 付史祖, 刘清华, 姚锡文, 等. 生物质与烟煤混燃烧结过程热重特性研究[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(5): 88-92.

FU Shizu, LIU Qinghua, YAO Xiwen, et al. Study of thermogravimetric characteristics of biomass and bituminous coal during co-combustion and sintering process[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(5): 88-92.

粒的粒度较小,较易造成锅炉积灰、磨损、腐蚀等危害。

烧结是物质内部颗粒相互联结的过程,是一种自主发生的、不可逆转的行为,与熔融现象常伴随出现。烧结过程中灰内部的矿物成分相互传输,促使其粘附力加强,很难彻底清除,直接影响设备的安全高效使用^[7-8]。从宏观角度来说,随着温度的升高,物质形态逐渐由固体-气体转化为固体-固体,颗粒表面自由能降低,混燃灰结构更稳定,出现了烧结现象。从微观角度分析,混燃灰颗粒相互粘结,灰内部孔隙大小的改变导致压强差改变,从而混燃灰体积收缩,出现烧结现象。因此,深入分析混燃灰的烧结特性,揭示混燃灰烧结规律,寻找减轻烧结现象的方法是促进煤和生物质共燃技术发展、保障热转化设备安全运行必须面临的问题。

将灰的烧结特性作为评判这一物质结渣特性的依据一直是被广泛应用的煤灰结渣倾向判别方法,灰分烧结过程中存在许多吸放热反应、质量变化及组分间化学反应。热重分析技术被许多学者用于研究煤灰的烧结过程。Schimpke等^[9]借助热重分析、X射线衍射仪和扫描电子显微镜系统研究了三种灰样的烧结过程,对灰样的烧结温度及其矿物晶相转变进行了对比分析。龚宇森等^[10]借助TGA-DSC研究了不同掺混比例下耐火材料与煤混燃灰的烧结过程,然后对比分析了掺混比例对混燃灰烧结特征

温度的影响。

本文选取神木烟煤与玉米秸秆为试验样品,利用热重分析仪研究不同掺混比例以及不同升温速率对玉米秸秆与神木烟煤混合样品烧结过程的影响规律,并对比分析不同工况条件下混合样品的质量变化规律、失重速率变化规律以及失重过程中的吸放热效应,以期揭示混燃灰烧结过程的热重特性变化规律。研究结果对于深入理解生物质与煤混燃灰的烧结过程及寻找抑制混燃灰烧结的技术或方法具有重要意义,同时可为防治生物质与煤混燃过程易发生的烧结与结渣现象提供科学指导。

1 实验部分

1.1 实验材料

本文研究选用的实验材料为中国陕西典型的神木烟煤(SM)以及沈阳周边的玉米秸秆(YM)。实验开始前将原料置于55℃条件下烘干3h,使用磨粉机研磨粉碎,过80目筛,筛分得到粒径小于187.5μm的样品,常温防潮保存。原料的工业分析和元素分析结果见表1。由表1可知,神木烟煤中的C、H、S等元素含量和固定碳含量相对玉米秸秆较高,而玉米秸秆水分和挥发分含量远高于神木烟煤,且含有较多的O元素,在燃烧过程中可提供一定的化学需氧量,进而提高燃烧效率。

表1 原料工业分析和元素分析结果(空气干燥基)

材料	工业分析(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%				
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	O	N	S
神木烟煤	2.79	6.11	32.92	58.18	69.75	8.74	10.96	0.85	0.80
玉米秸秆	5.35	6.78	72.66	15.21	47.82	6.53	32.65	0.65	0.22

1.2 实验方法与分析

利用热重分析仪(Setline TGA,法国塞塔拉姆公司)对神木烟煤与玉米秸秆的混合样品烧结过程进行热重分析。首先,打开恒温冷凝水系统,初始温度为室温,约25℃,打开气瓶,通入流量为30 mL/min的空气,取10 mg左右的试样放入悬挂天平,然后打开CALISTO 2.0热分析软件,设置终止温度为1000℃及升温速率(10℃/min、20℃/min、30℃/min)。同时,设置一组升温速率分别为10℃/min、20℃/min、30℃/min的空白对照实验,同步记录待分析样品的质量及热流变化情况。实验结束后利用Origin软件处理实验数据,并绘制热重分析(TG-DTG-DSC)曲线,研究不同掺混比例和不同升温速率对混合样品

烧结过程中质量、失重速率以及吸放热变化规律的影响。

2 结果与讨论

2.1 不同掺混比例混燃试样烧结过程热重分析

热重曲线中,TG曲线显示样品质量百分比随着燃烧温度变化而变化的规律;DSC表示扫描量热曲线,表征样品的吸、放热规律,样品放热时曲线凸起,吸热时曲线凹陷;DTG曲线显示样品失重速率随着燃烧温度的变化而变化的规律。

以升温速率20℃/min为例,通过热重实验得到了5种掺混比例混燃样品(100%神木烟煤、25%玉米秸秆+75%神木烟煤、50%玉米秸秆+50%神

木烟煤、75% 玉米秸秆 + 25% 神木烟煤、100% 玉米秸秆)的热重分析(TG-DTG-DSC)曲线,如图1~图3所示。

从图1可以看出,混合样品的燃烧过程可划分为三个阶段:第一阶段表现为水分蒸发,伴随部分有机物分解,一些氧化物与空气中水分及二氧化碳反应;第二阶段是主要失重阶段,该阶段神木烟煤和玉米秸秆迅速裂解,部分碳酸盐组分和硫酸盐组分分解,根据 Yang 等^[11]的发现,生物质中的纤维素和半纤维素大致在 220~400 °C 发生分解,木质素在 200~900 °C 发生分解,所以当样品处在这个温度范围内时,纤维素和半纤维素会极速分解,质量下降的速率加快;第三阶段又叫炭化阶段,此时产生很多焦炭^[12]。随着玉米秸秆的含量增加,TG 曲线整体呈现向左侧低温区域移动的趋势,即与纯煤燃烧相比,混燃样品燃烧过程中主要失重阶段的温度区间变窄,其中第一阶段的结束温度由 335 °C 左右降至约 220 °C,第二阶段的结束温度由 800 °C 左右降至约 534 °C。

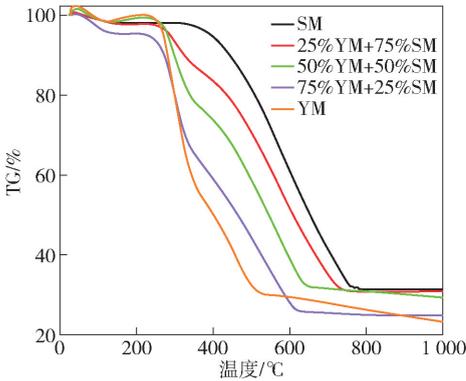


图1 不同掺混比例混合样品烧结过程 TG 曲线

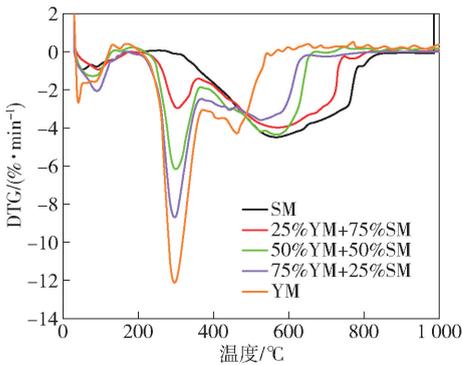


图2 不同掺混比例混合样品烧结过程 DTG 曲线

从图2可以看出,神木烟煤燃烧过程的 DTG 曲线为双峰曲线,第一个峰值出现在燃烧过程第一阶段,第二个峰值出现在燃烧过程第二阶段,其失重速

率要显著大于第一个峰值失重速率;加入玉米秸秆后 DTG 曲线出现三个峰值,第二个失重速率峰要显著大于第一、三个峰值失重速率。随着混合燃料中玉米秸秆含量的增加,最大失重速率峰逐渐由 -6%/min 增加至 -12%/min 左右。由此说明玉米秸秆质量分数越大,失重速率越大,这主要是由于玉米秸秆富含碱/碱土金属元素,是煤燃烧过程的天然催化剂,在提高煤燃烧速率的同时有助于推动我国的减煤降碳战略。Davidsson 等^[13]研究表明随着热解温度升高,部分碱/碱土金属类盐会进一步催化燃料内部产物的裂解,导致样品失重速率加快,失重量增加。

从图3可以看出,在燃烧初始阶段之前,DSC 曲线有一个较小的凹陷,原因是该阶段水分蒸发吸收热量,对应 DTG 曲线中出现第一个峰值。之后神木烟煤大量放热,对应于 TG 曲线第二阶段失重以及 DTG 曲线第二个失重速率峰。当玉米秸秆质量分数超过 25% 时,DSC 曲线放热峰面积变小。

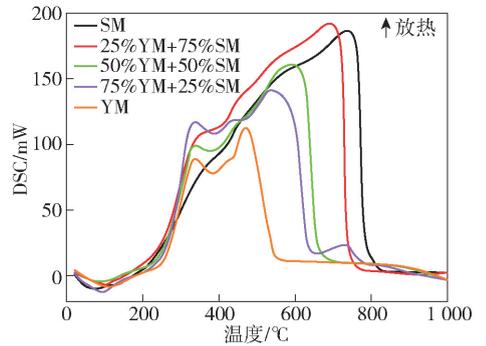


图3 不同掺混比例混合样品烧结过程 DSC 曲线

2.2 不同升温速率下混燃试样烧结过程热重分析

以 50% 玉米秸秆 + 50% 神木烟煤为例,通过热重实验得到了 3 种不同升温速率(10 °C/min、20 °C/min、30 °C/min)下混合样品的 TG-DTG-DSC 曲线,结果如图4~图6所示。

从图4可以看出,不同升温速率下(10 °C/min、20 °C/min、30 °C/min)样品的 TG 曲线变化趋势相同,均可分为 3 个失重阶段。但在相同试验条件下,升温速率提高,样品燃烧程度加深,样品内部成分会继续分解产气,失重量显著增加且失重过程延长。

从图5可以看出,样品 DTG 曲线存在三个峰值,第三个峰值温度随升温速率的提高而提高,这是由于升温速率较大的情况下样品内外升温状况不一致使得内外温差较大,从而气体扩散不易,影响了样

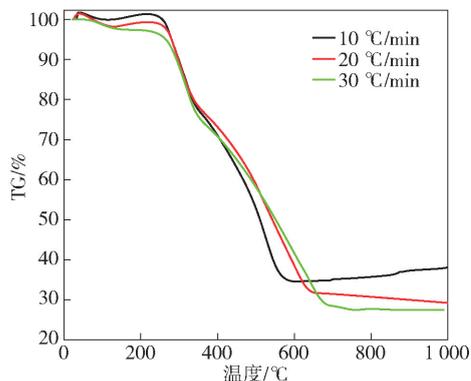


图4 不同升温速率下试样烧过程 TG 曲线

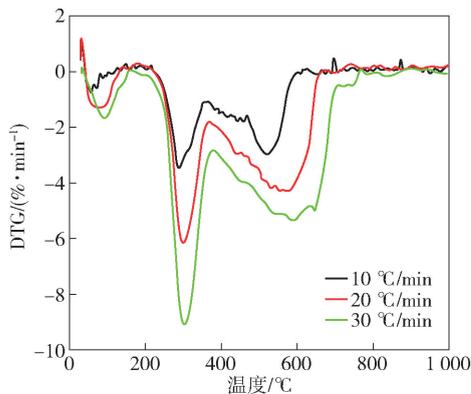


图5 不同升温速率下试样烧过程 DTG 曲线

品的失重过程。同时 DTG 曲线峰面积随着升温速率的提高而逐渐扩大,这与 TG 曲线中样品失重过程延长相对应,表明了升温速率提高,样品内成分分解更彻底,失重更多。

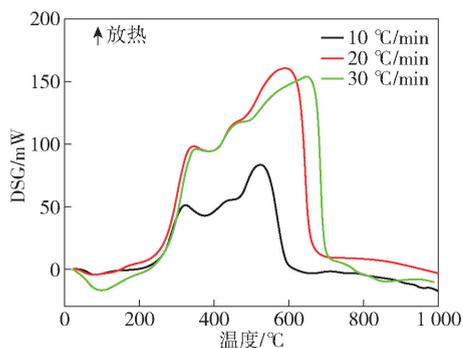


图6 不同升温速率下试样烧过程 DSC 曲线

从 DSC 变化曲线(图6)可以明显看出,随着升温速率提高,样品在燃烧初期的吸热现象越显著,这一现象主要是由样品内水分蒸发的程度不同导致的。随着温度持续升高,样品内纤维素、半纤维素以及一些矿物组热解放热,造成 DSC 曲线向上凸起。此外,升温速率为 20 °C/min 和 30 °C/min 时样品放热峰面积比较接近,升温速率为 10 °C/min 的样品

放热峰面积远远小于前两者,所以实际应用中玉米秸秆与煤混燃时升温速率的选择十分重要。

3 结论

本文利用热重分析研究了不同掺混比例和不同升温速率对玉米秸秆与神木烟煤混燃烧过程中样品质量变化、失重速率变化以及热效应变化规律的影响,得出主要结论如下:

1)随着混合样品中玉米秸秆质量分数的逐渐增加,混合燃料中低熔点物质及低温易挥发物质增多,总失重逐渐增加,失重速率明显增大。随着混燃样品中玉米秸秆的含量增加,燃烧过程最大失重速率峰由 $-6\%/min$ 逐渐增加至 $-12\%/min$ 左右,整体燃烧失重速率峰值向低温区移动,这主要是由玉米秸秆富含的碱金属成分可以进一步催化煤燃烧所致。

2)随着少量玉米秸秆的添加,神木烟煤的燃烧更加充分,但是其质量分数不宜超过 25%,否则由于玉米秸秆的热值低,生物质与烟煤混合样品燃烧的放热量可能会急剧减少。

3)提高升温速率,混燃灰燃烧更充分,分解更彻底,失重量和失重速率均显著上升。升温速率为 20 °C/min 和 30 °C/min 时放出的热量多于 10 °C/min 时,表明在一定范围内提高升温速率有助于促进锅炉热转化的提高。

[参考文献]

- [1] 周明灿,刘伟. 碳减排与生物质资源利用[J]. 化工设计,2022,32(5):11-14,31,1.
- [2] 张东旺,范浩东,赵冰,等. 国内外生物质能源发电技术应用进展[J]. 华电技术,2021,43(3):70-75.
- [3] 闫亚龙,刘欣玮. 生物质与煤混合燃烧发电技术研究进展[J]. 新能源科技,2023,4(1):32-38.
- [4] FANG X, JIA L. Experimental study on ash characteristics of biomass [J]. Bioresource Technology, 2012, 104: 769-774.
- [5] LI W, LI Q, ZHANG Y, et al. Ashing temperature's impact on the characteristics of biomass ash [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 260-261: 217-223.
- [6] WIINIKKA H, WEILAND F, PETTERSSON E, et al. Characterisation of submicron particles produced during oxygen blown entrained flow gasification of biomass[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(7): 1923-1934.
- [7] LEI T, ZHAO J, ZHANG Z. In-situ ash sintering process

- analysis during the co-combustion of the coal gasification fine slag and corn straw[J]. *Energy*, 2024, 133311.
- [8] 李志坤,姚锡文,许开立,等. 生物质与烟煤混燃过程灰分的烧结特性研究[J]. *绿色矿冶*, 2024, 40(3): 76–82.
- [9] SCHIMPKE R, KLINGER M, KRZACK S, et al. Determination of the initial ash sintering temperature by cold compression strength tests with regard to mineral transitions[J]. *Fuel*, 2017, 194: 157–165.
- [10] 龚宇森,傅培舫,刘洋,等. 准东煤灰与液态排渣煤粉炉耐火材料的烧结特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2021, 27(1): 67–73.
- [11] YANG H, YAN R, CHEN H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2006, 86(12): 1781–1788.
- [12] 姚锡文,许开立,闫放,等. 不同农业生物质废弃物的热解特性及动力学对比[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(11): 1593–1597.
- [13] DAVIDSSON K, KORSGREN J, PETTERSSON J, et al. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass[J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 137–142.

Study of Thermogravimetric Characteristics of Biomass and Bituminous Coal during Co-combustion and Sintering Process

FU Shizu¹, LIU Qinghua², YAO Xiwen¹, JIANG Wenyuan¹, ZHOU Peng¹, DING Gaohui¹

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Contemporary Amperex Technology Co., Limited., Ningde 352100, China)

Abstract: With the proposal of China's dual-carbon goal, the coupled combustion biomass technology of coal-fired power generation has become a key development direction in the energy field because of its advantages of low carbon environmental protection and efficient utilization of resources. However, the high content of alkali metal in biomass, the fly ash produced in the process of mixed combustion with coal is easy to deposit on the boiler heating surface, sintering, corrosion and other hazards, seriously affecting the safe and efficient operation of the boiler. In order to deeply understand the sintering law of the co-combustion process of biomass and coal, the typical Shenmu bituminous coal and corn straw in China were selected as experimental samples in this paper. The effects of different blending ratios and different heating rates on the mass change, weight loss rate and endothermic and exothermic effects of mixed combustion samples during sintering were studied. The results show that with the increase of the content of corn straw in the co-combustion sample, the thermogravimetric curve shows a trend of moving to the low temperature region, and the maximum weight loss rate peak increases significantly, gradually increasing from $-6\%/min$ to $-12\%/min$. Adding a small amount of corn straw can make the combustion of Shenmu bituminous coal more sufficient, but its mass fraction should not exceed 25%. Increasing the heating rate, the mixed combustion sample burns more fully, and the weight loss rate increases significantly. Moreover, the heating rate of $20\text{ }^\circ\text{C}/min$ and $30\text{ }^\circ\text{C}/min$ is more exothermic than that of $10\text{ }^\circ\text{C}/min$, indicating that increasing the heating rate within a certain range is helpful to promote the thermal conversion efficiency of the boiler. The research results are of great significance for understanding the sintering law of biomass and bituminous coal mixed combustion process and finding techniques or methods to suppress the sintering of mixed combustion ash.

Key words: biomass; bituminous coal; co-combustion ash; thermogravimetric analysis; sintering characteristics