

# 煤泥热解和燃烧过程的行为特性研究

全翠<sup>1</sup>, 郭爱军<sup>2</sup>, 胡雅迪<sup>1</sup>, 许联航<sup>2</sup>, 宁永安<sup>2</sup>, 谭厚章<sup>1</sup>, 高宁博<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049;

2. 国家能源集团神东煤炭集团有限责任公司, 陕西 榆林 719300)

**摘要:** 为了研究煤泥的热化学转化特性, 本文利用热重分析仪进行了不同升温速率(10 °C/min、20 °C/min、30 °C/min)下的热解和燃烧试验, 采用 Flynn Wall Ozawa (FWO) 和 Kissinger Akahira Sunose (KAS) 2种动力学计算方法对煤泥热解和燃烧过程的动力学参数进行计算并比较。结果表明: 随升温速率的提高, 煤泥的热解和燃烧过程的热重(TG)与微商热重(DTG)曲线向高温方向偏移。煤泥热解过程的DTG曲线主要呈现两个明显的失重峰。而燃烧过程中, 由于挥发物和固定碳燃烧过程的重叠, 在300~580 °C范围内其DTG曲线出现一个明显的失重峰, 燃尽时间随升温速率的增大而减小。FWO法和KAS法计算得到的煤泥热解第一阶段活化能分别为175.78 kJ/mol和163.40 kJ/mol, 第二阶段活化能分别为225.37 kJ/mol和209.51 kJ/mol。FWO法和KAS法计算得到的煤泥燃烧过程活化能分别为109.12 kJ/mol和102.65 kJ/mol, 2种计算方法的结果具有较好的一致性, 2种动力学计算方法综合使用有利于对煤泥的热解和燃烧过程形成更为全面的认识。

**关键词:** 煤泥; 热解; 燃烧; 动力学分析; 资源化

**中图分类号:** TQ536 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2024)S1-0156-09

## Study on the Behavior Characteristics of Coal Slime Pyrolysis and Combustion Process

QUAN Cui<sup>1</sup>, GUO Aijun<sup>2</sup>, HU Yadi<sup>1</sup>, XU Lianhang<sup>2</sup>, NING Yong'an<sup>2</sup>, TANG Houzhang<sup>1</sup>, GAO Ningbo<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. National Energy Group Shendong Coal Group Co., Ltd, Yulin 719300, China)

**Abstract:** In order to study the thermochemical conversion characteristics of coal slime, pyrolysis and combustion experiments at different heating rates (10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min) were carried out using a thermogravimetric analyzer. Two kinetic methods of calculation, Flynn Wall Ozawa (FWO) and Kissinger Akahira Sunose (KAS), were used to calculate and compare the kinetic parameters of coal slime pyrolysis and combustion process. The results indicate that with the increase of heating rate, the thermal gravimetric (TG) and differential thermal gravimetric (DTG) curves of pyrolysis and combustion of coal slime shift towards high temperature direction. The DTG curve of the coal slime pyrolysis mainly presents two obvious weight loss peaks. During the combustion process, due to the overlap of volatile and fixed carbon combustion processes, a significant weight loss peak appears in the DTG curve within the range of 300—580 °C, and the burnout time decreases with the increase of heating rate. The activation energies of the first stage of coal slurry pyrolysis calculated by the FWO method and KAS method were 175.78 kJ/mol and 163.40 kJ/mol, respectively, and the activation energies of the second stage of pyrolysis were 225.37 kJ/mol and 209.51 kJ/mol, respectively. The activation energies of coal slurry combustion process calculated by the FWO method and KAS method are 109.12 kJ/mol and 102.65 kJ/mol, respectively. The results obtained by these two methods have good consistency, and the comprehensive use of the two kinetic calculation methods is conducive to forming a more comprehensive understanding of the pyrolysis and combustion process of coal slurry.

**Key words:** coal slime; pyrolysis; combustion; kinetic analysis; resource utilization

收稿日期: 2023-08-20; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23082001.

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(52276211)

作者简介: 全翠(1985—), 女, 广西罗城人, 副教授, 博士。E-mail: quancui@xjtu.edu.cn

通讯作者: 高宁博(1978—), 男, 陕西礼泉人, 教授, 博士。E-mail: nbogao@xjtu.edu.cn

引用格式: 全翠, 郭爱军, 胡雅迪, 等. 煤泥热解和燃烧过程的行为特性研究[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(S1): 156-164.

QUAN Cui, GUO Aijun, HU Yadi, et al. Study on the Behavior Characteristics of Coal Slime Pyrolysis and Combustion Process[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(S1): 156-164.

## 0 引言

我国的能源结构特点是“富煤、贫油、少气”,根据国家统计局发布的数据,2022年,我国一次能源生产总量为46.60亿t,煤炭消费量占能源消费总量的56.20%,未来煤炭在我国能源供应中的主导地位预计保持不变<sup>[1-2]</sup>。煤泥(CS)是原煤(RC)洗选过程中的副产品,是一种由大量煤粉、胶体、有机碎屑、无机颗粒、细菌等组成的非常复杂的非均质物质,具有高水分、高灰分、高黏度、低热值的特点。煤泥露天堆放占地面积大,会以粉尘的形式加剧环境污染,并且遇到雨水后会随着雨水渗入土壤深处,对环境造成二次污染,危害人体健康。面对能源短缺和生态环境问题,寻找清洁、高效的煤泥处理方法刻不容缓。

热解可有效将低热值的煤泥转化为高附加值的产品,是实现低热值燃料增值利用的重要途径之一<sup>[3-4]</sup>。同时,热解是其他热化学转化(如燃烧和气化)的第一步。LING等<sup>[5]</sup>采用TG-FTIR和Py-GC/MS对煤泥和原煤进行了热解试验,结果表明,在较低的热解温度下,煤泥大分子发生了显著的裂解反应。随着热解温度的升高,煤泥中挥发性物质析出,烷烃和烯烃发生二次反应。烯烃通过聚合反应、环化反应最后缩合形成芳香烃。REN等<sup>[3]</sup>研究了煤泥的微波热解特性,结果表明,随着热解温度的提高,且由于微波能量的存在,大量的烷烃和烯烃开始发生环化反应和缩聚反应,从而形成更多的芳香化合物。煤泥中含有一定量的可燃物质,通过燃烧可实现煤泥中的能量回收。SINISYN等<sup>[6]</sup>运用软件对煤泥燃烧进行计算评估,发现相较于常规煤燃烧,其污染物排放更低。因此,掌握煤泥热解和燃烧的特性及其动力学过程将有助于深刻认识其热转化特性,从而为煤泥热化学转化工艺的改进及新工艺的开发提供理论支撑。

通常在非等温条件下采用热重(TG)分析并通过不同的动力学分析方法对非等温热重试验数据进行动力学评价,以此来预测燃料的热解和燃烧过程。其中,动力学分析方法主要分为静态法和动态法。静态法是在恒温条件下进行测量,将反应速率常数看作是定值,运用差值法得出反应活化能。考虑到大多数反应过程伴有热效应的产生,因此静态法的局限性也很明显。动态法可以分为单升温速率法和多升温速率法。多升温速率法由于具有比单升温速率法更加准确的结果而被广泛使用。随着研究的深入,多升温速率法也分化出了2种不同的计算模式。

一种是模型拟合方法,如Coats-Redfern和Dolye等方法<sup>[7]</sup>,但最概然函数的计算和选取是决定计算准确度一个非常重要的指标。因此,模型拟合法对于复杂混合物的适用性也随之降低。另一种是无模型法(又称为等转化率法)。无模型法可以在热解反应机理函数不确定的条件下准确估算活化能,避免了机理函数选择不当带来的误差。而目前大多数研究主要采用模拟拟合法获取煤泥热化学转化过程的动力学参数。由于煤泥组分比较复杂,热解反应机理函数无法确定,因此,有必要探究无模型法在煤泥热化学转化过程中的适用性。

因此,本文首先采用热重分析仪进行了不同升温速率(10℃/min、20℃/min、30℃/min)下的热解和燃烧试验,分析升温速率对煤泥热解和燃烧过程中失重特性的影响,获取不同升温速率条件下煤泥热解和燃烧过程的特征参数。接着从无模型法的原理出发,而无模型法的数据处理方法分为积分法和微分法,其中积分法以FWO法为代表,微分法以KAS法为代表<sup>[8-9]</sup>。从机理上看,积分法的温度解析式无简单解析式,只能采取近似估算,而微分法的精度与试验测量的精度有直接关系,2种方法的计算对比有助于我们更好地了解无模型法在煤泥热化学转化过程中的适用性。基于热重分析所得数据,采用FWO法和KAS法计算煤泥热解和燃烧过程的动力学参数,为煤泥热化学转化工艺提供理论依据。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

试验所用煤泥来自国家能源集团神东煤炭集团有限责任公司,试验前将煤泥在105℃的烘箱里烘干去除水分,并用研钵将其研磨过筛(100目)备用。煤泥样品的含水率、工业分析、元素分析及热值分析结果见表1。可知,煤泥中水分含量较高,其含水率为27.45 wt.%,煤泥的高位热值为18.22 MJ/kg。元素分析结果表明,煤泥中碳含量达49.15%,其次是氧含量和氢含量,分别为14.78%和2.75%,而氮含量和硫含量均低于1%,其中H/C为0.67。煤泥中的灰分含量较高,为31.94%。挥发分含量为27.87%。

### 1.2 煤泥的热重分析

利用日本岛津的EXSTAR TG/DTA6300热重分析仪对煤泥样品进行热重分析,取5~15 mg样品置于坩埚中,在氮气气氛下进行热解,在空气气氛下燃烧,气体流速为75 mL/min,以10℃/min、20℃/min、30℃/min的速率升温至900℃并保持5 min获取

表1 试验所用煤泥性质

工业分析/wt%,d			元素分析/wt%,d					高位热值/(MJ·kg <sup>-1</sup> )	含水率/wt%
V	A	FC	C	H	N	S	O*		
27.87	31.94	40.19	49.15	2.75	0.87	0.51	14.78	18.22	27.45

\*差减法

煤泥热解和燃烧过程中的TG和DTG曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤泥的热失重特性

#### 2.1.1 煤泥热解热重分析

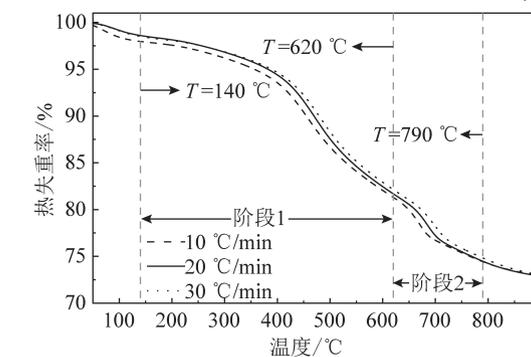
图1显示了在不同加热速率(10℃/min、20℃/min和30℃/min)下,煤泥热解的TG曲线和DTG曲线,可知,煤泥的TG曲线和DTG曲线在不同加热速率下的曲线形状相似。TG曲线和DTG曲线随着加热速率的降低向低温区移动,DTG曲线上有一个强峰、两个弱峰。因此,煤泥热解分别由干燥、脱挥发和缩聚三个反应阶段组成。煤泥热解的三个阶段:第一阶段,在140℃以下,归因于吸附水和结合水的释放,以及羧酸基团的分解。在该温度范围内,煤泥的失重率为1.12%。由于煤泥中硅和铝等无机成分含量较高,阻碍了热解的发生。因此,在热解反应初期,煤泥需要更高的能量才能发生热解。第二阶段为140~620℃,是煤泥热解的主要失重阶段,主要通过热解反应释放焦油及CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>

等小分子气体产物,重量损失达15.60%。在此期间,当温度升到300℃时,煤泥表面的结合水被释放,羧酸发生分解反应;温度在500℃以内时,煤泥中脂肪碳类物质的共价键发生断裂,放出H、O、N等自由基;温度在500~600℃时,煤泥中的芳香碳类物质的共价键发生断裂,放出O、S自由基和小分子烃类物质。

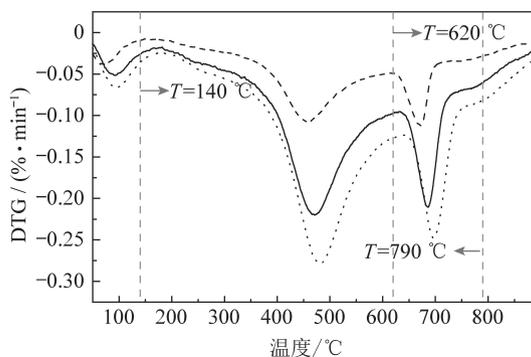
在620~790℃下,在缩聚反应的最后阶段,非均相胶体缩聚为半焦炭,失重率为10.92%。在此阶段,可以明显看到煤泥的失重峰,对应碳酸钙等无机化合物的分解峰<sup>[11]</sup>。这一结果主要是由于洗煤过程中无机矿物的富集,以及碳酸盐分解释放的CO<sub>2</sub>,由于煤泥中较高的灰分阻止了其连续热解,导致其有较高的残留量,达到72.36%(在20℃/min)。随着升温速率的增加,TG曲线和DTG曲线均向高温区移动,这一结果主要是与煤泥热解过程是吸热反应有关,由于煤泥的灰分含量和黏附指数较高,导致挥发物分解缓慢。由图1中可知,随着升温速率的增加,煤泥的脱挥发率也显著增加,在10℃/min下,煤泥的加热相较于另外两个升温状况发生得更加缓慢,具有更长的停留时间,这直接作用于煤泥内部的热传递,从而导致煤泥内部颗粒间具有更高效的热传递。煤泥内部颗粒间由于具备了更高效的热传递,促使高分子物质发生裂解,导致挥发物形式的重量损失得更多。

#### 2.1.2 煤泥燃烧热重分析

煤泥在不同升温速率下燃烧的热重曲线如图2所示。煤泥的燃烧可以分为四个阶段:水分的挥发、挥发分燃烧、半焦燃烧和燃尽<sup>[12]</sup>。随着煤泥燃烧温度的不断升高,煤泥会先进行水分的挥发,煤泥的燃烧主要集中在300~580℃,其中挥发物和固定碳燃烧过程的重叠导致其出现明显的失重峰<sup>[13]</sup>,伴随挥发分和焦的着火及燃烧过程,如图2所示。由于煤泥是经过干燥处理的,因此其失水过程并不明显由图可知,在着火前期,煤泥出现明显失重峰之前,TG曲线有轻微上升趋势,这是由于煤泥对空气中的氧气进行化学吸附所致,这与WANG等<sup>[14]</sup>发现的现象类似,随着升温速率的增大,煤泥燃烧的TG曲线和DTG曲线均向高温区移动,变化幅度大,且其峰宽不断增大。



(a) 煤泥热解TG曲线



(b) 煤泥热解DTG曲线

图1 不同升温速率下煤泥热解的TG-DTG图

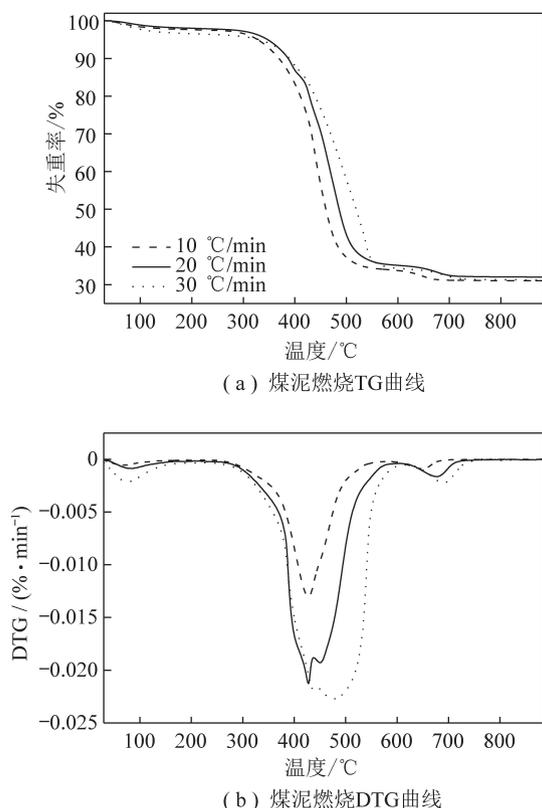


图2 不同升温速率下煤泥燃烧的 TG-DTG 图

从图2的TG曲线可以看出,煤泥在33~209℃的温度区间内质量缓慢下降,这主要是由煤泥中结合水和游离水的释放引起的。DTG曲线中煤泥燃烧的峰值可能与煤泥中挥发性物质和固定碳的燃烧有关<sup>[15]</sup>。在300~500℃可以观察到煤泥出现明显质量衰减,这与煤泥大分子物质被氧化断键产生挥发分有关。煤泥燃烧明显衰减区间和热解明显衰减区间存在极高的相似性。这是因为在这个阶段,升温改变煤泥结构产生胶质体,符合煤泥热解过程,但氧气的存在使得胶质体迅速发生氧化产生挥发分,导致质量急速衰减。在600~700℃附近可以观察到图2(b)中有一明显的小倒峰,这可能是煤泥中无机物质在高温区域分解引起的。由于煤泥的灰分含量较高,在燃烧过程中可能会逐渐积聚在颗粒表面,进而阻止下一步反应<sup>[16]</sup>。此外,煤泥的灰分含量还削弱了其燃烧后期的传热,并抑制了氧气向焦炭表面的扩散,导致需要在更高的温度下燃烧固定碳。这主要是由于煤泥的表面结构较为紧凑,从而导致煤泥需要克服表面阻力,在更高的温度下释放挥发性物质<sup>[17]</sup>。同时,煤泥中的碱金属和碱土金属(AAEMs)已被证明对燃烧具有显著催化作用。一些金属氧化物和金属盐等,如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,还可以提高燃烧活性,且其对煤泥燃烧的促进作用主要表现在固定碳的燃烧阶段。但是,由于煤泥中的挥发性物质

低,释放速率缓慢,导致挥发性物质的燃烧过程与固定碳的燃烧过程没有明显的界限。通过对比图1和图2可知,煤泥的热解过程更为复杂,这与热解过程本身几乎不存在氧化性有直接关系。由于煤泥燃烧是氧化过程,大分子物质的氧化裂解更容易、更彻底;而煤泥的热解随着温度升高,煤泥结构中侧链开始断裂,进而形成胶质体,温度继续升高,挥发分析出,热解焦开始出现,进而形成焦炭。因此,煤泥的热解过程相较燃烧过程而言,会出现多阶段衰减的现象。

由图2可知,随着升温速率的不同,其TG-DTG曲线也随之变化,也影响着煤泥的燃烧特性指数。根据其TG曲线和DTG曲线,在不同升温速率(10、20、30℃/min)下,找出煤泥燃烧对应的失重最大点,以及着火点,如图3(a)所示。表2表明了升温速率对煤泥燃烧特性的影响。可知,随着升温速率的增大,煤泥燃烧的燃尽时间逐渐缩短,稳燃特性指数逐渐降低,燃尽特性指数逐渐增大,且其变化明显。值得注意的是,在30℃/min时,煤泥的燃尽特性指数较好,高达 $135.83 \times 10^{-4}/\text{min}$ ,其燃烧更加彻底,由此说明,煤泥需要更高的点火温度。如图3(a)所示,煤泥燃烧的着火点在10、20、30℃/min下分别为368.77、393.99、400.50℃。如图3(b)所示。随着升温速率的增大,煤泥燃烧的着火点不断升高,

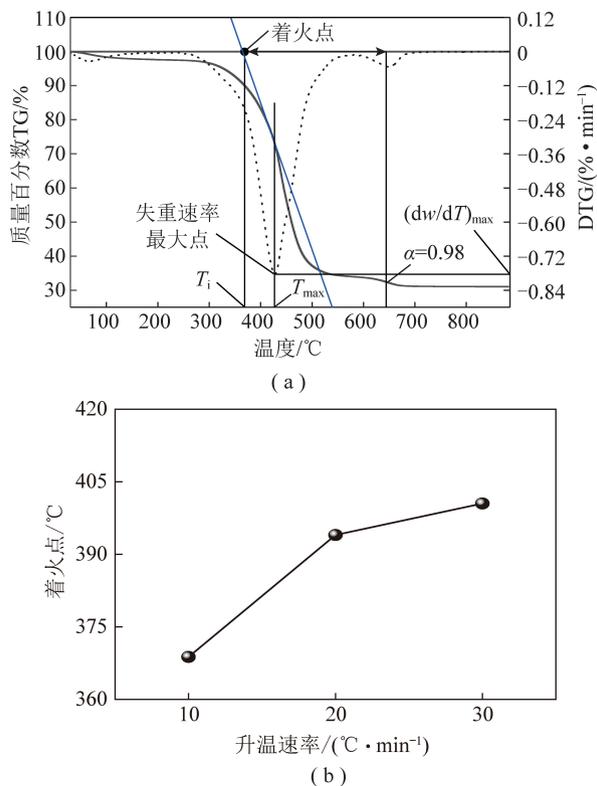


图3 (a)着火点示意图和(b)升温速率对着火点的影响

这是由于温度快速升高,燃烧反应向高温区移动,从而出现着火点温度升高的现象。)

表 2 升温速率对煤泥燃烧特性参数的影响

升温速率/( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	燃尽时间/min	可燃特性指数/ ( $\% \times 10^{-6} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-3}$ )	稳燃特性数	燃尽特性指数 ( $10^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$ )
10	28.71	-5.77	3.04	41.90
20	15.07	-0.63	2.94	91.68
30	10.33	-0.83	2.77	135.83

## 2.2 煤泥热解、燃烧过程的动力学分析

### 2.2.1 动力学分析方法

煤泥的热解和燃烧可以看作是一个不可逆的气-固反应过程。基于热重分析的动力学方法主要分为单速率扫描法和等转化率法。以 Coats - Redfern 方法为代表的单速率扫描法是一种基于模型的方法,此方法在获得动力学参数之前需要借助 Malek 法确定最概然机理函数。鉴于煤泥本身的复杂性,配合动力学补偿效应带来的误差,极有可能导致计算结果和真实结果相差较大。而等转化率法作为一种无模型动力学方法,其基本假设是在不同加热条件下、相同转化率下,相应的表观活化能和指数前因子是相同的,代表性方法是 FWO 法和 KAS 法。大部分文献中采取的模型拟合法都是将热解和燃烧机理看作一级反应,但一级反应并不能完全解释复杂混合物的热解和燃烧过程。FWO 法和 KAS 法由于可以避免对机理函数的假设,因此更适合计算复杂化合物的动力学参数。此外,FWO 法和 KAS 法互补可提高分析结果的可靠性,获得更真实的表观活化能<sup>[8-9]</sup>。

因此,研究采用 FWO 法和 KAS 法分析煤泥热解和燃烧过程的活化能。

对于煤泥热解和燃烧过程, $t$  时刻转化率  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f m_{\infty}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, $m_0$  为反应初始时刻的煤泥质量,mg; $m_t$  为反应过程中  $t$  时刻煤泥的瞬时质量,mg; $m_{\infty}$  为反应后煤泥的剩余质量,mg; $\alpha$  为  $t$  时刻的转化率,%。

FWO 法和 KAS 法的动力学计算方法表达式分别如式(2)和式(3)所示<sup>[5]</sup>:

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{AR}{G(\alpha)E}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{G(\alpha)E}\right] - \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

式中, $\beta$  为速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;  $A$  为指前因子, $\text{min}^{-1}$ ;  $R$  为

摩尔气体常数,取  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $E$  为反应的活化能,kJ/mol; $G(a)$  为反应机理函数; $T$  为热力学温度,K。对于某个转化率  $\alpha$ ,以  $\ln\beta$  和  $\ln[\beta/T^2]$  为 Y 值分别对  $1/T$  作图,通过拟合曲线的斜率来计算特定转化率下样品在热解、燃烧过程中的表观活化能。

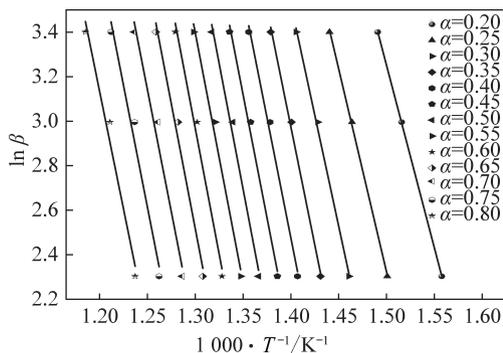
### 2.2.2 煤泥热解过程的动力学分析结果

表 3 展示了煤泥在不同升温速率(10、20、30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )下的热解特征参数。利用 FWO 法和 KAS 法 2 种无模型动力学方法计算煤泥热解过程的活化能,图 4 是煤泥在相同转化率下不同热解阶段表观活化能的拟合曲线。图 4 显示的这 2 种模型图的拟合曲线在平面上并不平行,说明了在整个过程中动态参数是不断变化的<sup>[18]</sup>,图中回归直线的斜率与其对应的活化能  $E$  有关,通过 FWO 法和 KAS 法在不同转化率下煤泥热解的活化能,见表 4。由图 4 可知,煤泥在不同热解阶段活化能的拟合曲线具有较好的相关性,并且这两种无模型方法对应的表观活化能的变化趋势基本一致。随着转化率的增大,其表观活化能也随之变化,这可能与煤泥热解反应过程的程度相关<sup>[19]</sup>。虽然二者在活化能上存在差异,但是整体随转化率增大表现出的趋势相似。表 4 也显示了煤泥热解活化能拟合曲线的相关系数,可知,采用 FWO 法得到的煤泥在第 I 阶段的活化能在 136.45 ~ 188.09 kJ/mol 波动,平均值为 175.78 kJ/mol。而采用 KAS 法得到的热解第 I 阶段活化能较低。这跟现有文献的结果一致<sup>[20-21]</sup>,这是因为 KAS 法在计算时将温度作为变量纳入了计算中,从而导致所得计算结果略低于 FWO 法所得计算结果。表 4 所示的是煤泥在不同热解阶段拟合曲线的相关系数  $R^2$ ,通过 FWO 法得到的热解第 I 阶段的  $R^2$  值在 0.974 1 ~ 0.999 9,平均值为 0.987 3, KAS 法得到的  $R^2$  平均值为 0.989 0,拟合效果较好,具有良好的相关性。

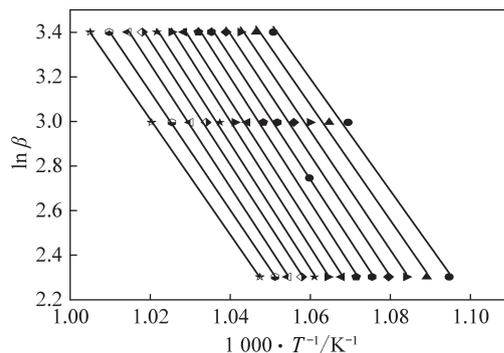
随着转化率  $\alpha$  的增加,煤泥热解的表观活化能分布在两个阶段,分别为  $\alpha=0.20 \sim 0.60$  和  $\alpha=0.60 \sim 0.80$ 。在  $0.20 < \alpha < 0.60$  时,利用 FWO 方法得到的煤

表 3 煤泥不同升温速率下的热解特征参数

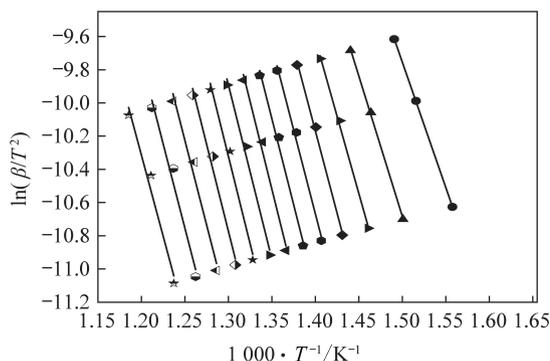
$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	第 I 阶段			第 II 阶段		
	$T_{i1}/\text{°C}$	$T_{p1}/\text{°C}$	$-R_{p1}/\%$	$T_{i2}/\text{°C}$	$T_{p2}/\text{°C}$	$-R_{p2}/\%$
10	142.02	615.19	16.47	615.19	706.12	4.95
20	175.13	637.42	17.29	637.42	738.51	5.23
30	171.65	658.83	17.58	658.83	748.68	4.77



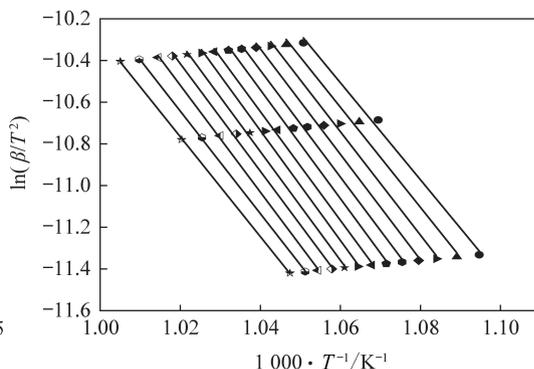
(a) FWO法得到的第 I 阶段拟合曲线



(b) FWO法得到的第 II 阶段拟合曲线



(c) KAS法得到的第 I 阶段拟合曲线



(d) KAS法得到的第 II 阶段拟合曲线

图 4 煤泥在不同热解阶段活化能的拟合曲线

表 4 FWO 法和 KAS 法得到的煤泥在不同热解阶段的活化能  $E$  和相关系数  $R^2$

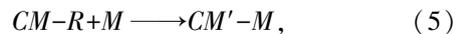
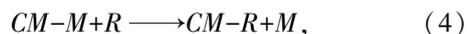
$\alpha$	第 I 阶段				第 II 阶段			
	FWO 法		KAS 法		FWO 法		KAS 法	
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R^2$						
0.20	136.45	0.999 9	125.55	1.000 0	208.97	0.991 8	193.48	0.990 3
0.25	151.68	0.999 1	140.38	0.999 4	215.26	0.991 0	199.69	0.989 4
0.30	166.06	0.995 9	154.46	0.997 6	221.91	0.993 8	206.28	0.992 7
0.35	176.55	0.993 8	164.72	0.996 4	226.09	0.994 1	210.40	0.993 1
0.40	180.22	0.988 2	168.19	0.993 2	228.72	0.995 8	212.97	0.995 1
0.45	184.05	0.986 7	171.84	0.992 3	232.82	0.995 4	217.02	0.994 6
0.50	187.75	0.982 3	175.36	0.989 8	232.79	0.997 3	216.93	0.996 9
0.55	186.85	0.978 5	174.28	0.987 6	235.08	0.996 6	219.17	0.996 1
0.60	188.09	0.974 1	175.34	0.985 0	232.82	0.997 5	216.86	0.997 1
0.65	186.65	0.971 9	173.70	0.983 7	230.34	0.997 4	214.33	0.997 0
0.70	182.72	0.982 0	169.54	0.978 4	229.16	0.999 1	213.10	0.998 9
0.75	182.16	0.993 0	168.72	0.977 7	220.51	0.999 8	204.38	0.999 7
0.80	175.92	0.989 9	162.19	0.975 9	215.27	0.999 8	199.08	0.999 8
均值	175.78	0.987 3	163.40	0.989 0	225.37	0.996 1	209.51	0.995 4

泥热解的表观活化能分别为 136.45 ~ 188.09、208.98 ~ 232.82 kJ/mol, 然而利用 KAS 法得到的表观活化能分别为 125.55 ~ 175.34、193.48 ~ 216.86 kJ/mol, 二者均表现出随转化率  $\alpha$  的增大而不断增大的趋势。煤泥中高含量的硅元素和铝元素也延长了其热解过程, 并对活化能的提高起到积极作用。当  $\alpha > 0.60$  时, 随着转化率的增大, 其表观活化能表现出下降的趋势, 可能是在反应过程中, 具有极性核的 AAEMs 阳离子可以嵌入 CS 大分子晶格中, 导致 CS 大分子结构上电子云分布的转变, 并通过动态诱导效应形成动态极化反应。最后, 动态诱导效应通过改变 C—C 键的电子云, 增加了 C—C 的极性, 降低了其活化能<sup>[22]</sup>。

在煤泥热解的第 II 阶段, 随着  $\alpha$  的增大其  $E$  值也表现出与第 I 阶段相同的趋势, 即先增大后减少, FWO 法和 KAS 法得到的活化能在 208.98 ~ 235.08 和 193.48 ~ 219.17 kJ/mol 波动。第 II 阶段, 当  $0.20 < \alpha < 0.80$  时, 利用 FWO 法和 KAS 法得到煤泥的表观活化能随着转化率的增大而减少, 利用 FWO 法和 KAS 法得到的活化能最大值分别为 230.34 和 219.17 kJ/mol ( $\alpha = 0.55$ )。第 II 阶段通过 FWO 法和 KAS 法得到的煤泥的表观活化能平均值分别为 225.37 kJ/mol 和 209.51 kJ/mol, 均比第 I 阶段的活化能大, 说明热解第 II 阶段所需的能量高于初始反应。当  $0.20 < \alpha < 0.55$  时, 随着转化率  $\alpha$  的增大, 利用 2 种无模型方法得到的活化能均增大了, 这与煤泥热解过程中的缩聚反应有关, 其大分子通过自由基反应逐渐稳定形成焦油和焦炭, 并且在此过程中可能伴随 AAEMs 的挥发。

值得注意的是, 当  $0.55 < \alpha < 0.80$  时, 随着转化率  $\alpha$  的增大, 利用 FWO 法和 KAS 法得到的活化能随之降低, 这可能与发生了式(4)和式(5)的反应有关 (CM 和 CM' 是碳基质, M 表示 AAEM, R 表示自由基)。QUYN 等<sup>[23]</sup>研究了在反应后挥发的 AAEM 具有高度反应性, 其能在其他的碳位点重新反应, 形成碳基质。在此过程中, 由于煤泥中一部分 AAEM 挥发导致前期活化能降低, 而另一部分与自由基进行

结合, 随着转化率不断增大, 热解温度也不断提高, 那部分与自由基结合的 AAEM 在反应中发挥催化作用, 使得煤泥在第 II 阶段的活化能随之降低, 但幅度不大。由表 4 可知, 利用 FWO 法和 KAS 法得到的煤泥热解第 II 阶段活化能拟合曲线, 其相关系数  $R^2$  的平均值分别为 0.996 1 和 0.995 4, 均大于 0.995 0, 说明拟合曲线具有较好的相关性。



### 2.2.3 煤泥燃烧过程的动力学分析

根据式(2)和式(3), 通过在不同升温速率(10、20 和 30 °C/min)下获得的 TG 曲线, 获取煤泥在不同燃烧阶段的表观活化能。图 5 是利用 FWO 法和 KAS 法得到的煤泥燃烧活化能的拟合曲线, 其斜率为煤泥样品在燃烧过程中的表观活化能 ( $E$ ), 其具体数值见表 5。由表 5 可知, 运用

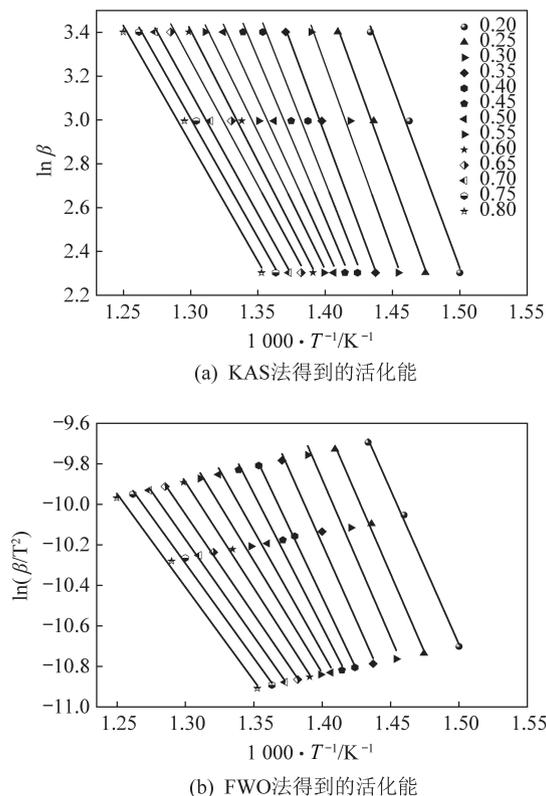


图 5 利用 FWO 法和 KAS 法得到的煤泥燃烧活化能的拟合曲线

表 5 FWO 法和 KAS 法得到的煤泥燃烧的活化能 ( $E$ ) 和相关系数 ( $R^2$ )

转化率 $\alpha$	FWO 法		KAS 法	
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$R^2$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$R^2$
0.20	131.33	0.994 5	126.69	0.997 9
0.25	134.01	0.997 8	129.40	0.997 4
0.30	134.92	0.992 3	129.71	0.977 8
0.35	130.80	0.998 7	126.03	0.989 7

续表

转化率 $\alpha$	FWO 法		KAS 法	
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$R^2$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$R^2$
0.40	123.76	0.985 2	118.21	0.999 2
0.45	115.25	0.986 1	109.46	0.992 3
0.50	106.19	0.989 3	99.69	0.990 4
0.55	99.02	0.991 3	92.02	0.992 6
0.60	94.58	0.995 7	87.10	0.997 5
0.65	89.99	0.988 0	82.10	0.999 2
0.70	87.82	0.997 6	79.70	0.999 0
0.75	85.91	0.996 8	77.71	0.997 8
0.80	84.93	0.992 9	76.67	0.995 7
平均值	109.12	0.992 8	102.65	0.994 3

FWO 法和 KAS 法得到的  $R^2$  平均值分别为 0.992 8 和 0.994 3, 说明其拟合效果较好。

随着转化率  $\alpha$  的增大, 煤泥燃烧的活化能变化趋势不断减小, 见表 5。在燃烧初期活化能较高, 说明其所需的能量更多。利用 FWO 法和 KAS 法得到的煤泥燃烧活化能分别在 84.93~131.33 kJ/mol 和 76.67~126.69 kJ/mol 波动, 其  $E$  值平均值分别为 109.12 kJ/mol 和 102.65 kJ/mol, 煤泥固定碳含量高, 能释放大热量, 降低燃尽温度。利用 FWO 法和 KAS 法得到的煤泥燃烧表观活化能相差不大, 但 FWO 法得到的表观活化能始终高于 KAS 法。

### 3 结 论

采用热重分析仪测定了不同升温速率下煤泥燃烧和热解过程的失重曲线, 采用 FWO 法和 KAS 法计算获得了煤泥燃烧和热解不同阶段的活化能。根据 TG-DTG 曲线, 煤泥燃烧主要集中在 300~580 °C, 其中挥发物和固定碳燃烧过程的重叠导致其出现了明显的失重峰, 并伴随着挥发分和焦的着火和燃烧过程。煤泥燃烧反应动力学分析结果表明, FWO 法和 KAS 法得到的煤泥燃烧的平均表观活化能分别为 109.12 和 102.65 kJ/mol。随升温速率的增大, 煤泥燃烧的燃尽时间逐渐缩短, 稳燃特性指数逐渐降低, 燃尽特性指数逐渐增大。煤泥热解分为干燥、脱挥发分和缩聚三个阶段, 通过 FWO 法得到的煤泥热解第 I 阶段和第 II 阶段平均表观活化能分别为 175.78 和 225.37 kJ/mol, 利用 KAS 法得到的煤泥第 I 阶段和第 II 阶段活化能分别为 163.40 和 209.51 kJ/mol, 其活化能随着转化率  $\alpha$  的增大呈现出先增大后减小趋势, 这是由煤泥中碱金属和碱土金属的挥发及活性位点的影响造成的。

### 参考文献:

- [1] ZHANG B, LUO Z F, ZHAO Y M, et al. Effect of a high-density coarse-particle layer on the stability of a gas-solid fluidized bed for dry coal beneficiation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 132: 8-16.
- [2] JIED F, XU X Y, GUO F. The future of coal supply in China based on non-fossil energy development and carbon price strategies [J]. Energy, 2021, 220: 119644.
- [3] REN L, WANG F, CHENG F Q, et al. Mechanisms of gas generation from conventional and microwave pyrolysis of coal slime [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139388. [Link-Out]
- [4] LIAOX J, ZHANG S H, WANG X C, et al. Co-combustion of wheat straw and camphor wood with coal slime: Thermal behaviour, kinetics, and gaseous pollutant emission characteristics [J]. Energy, 2021, 234: 121292.
- [5] LING P, XU J, LIU T, et al. Pyrolysis kinetics and reaction mechanisms of coal slime for cleaner energy [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 168: 105718.
- [6] SINITSYN A, AKHMETOVA I, FILIPPOVA E, et al. Environmental study of use of coal-water slurry fuel as an alternative to traditional fuels [J]. E3S Web of Conferences, 2020, 178: 01075.
- [7] 廖纯, 谭传明, 吴简, 等. 典型海鲜废弃物热解特性及动力学研究 [J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(3): 330-339.
- [8] QIN L B, HAN J, HE X, et al. Recovery of energy and iron from oily sludge pyrolysis in a fluidized bed reactor [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 154: 177-182.
- [9] XUG Y, CAI X H, WANG S, et al. Characteristics, kinetics, infrared analysis and process optimization of co-pyrolysis of waste tires and oily sludge [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 316: 115278.
- [10] CHAI Y, GAO N B, WANG M H, et al.  $H_2$  production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst Ni-CaO-C [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122947.
- [11] CHENZ Y, LIU J Y, CHEN H S, et al. Oxy-fuel and air atmos-

- phere combustions of Chinese medicine residues: Performances, mechanisms, flue gas emission, and ash properties [J]. *Renewable Energy*, 2022, 182: 102–118.
- [12] VERSHININA K Y, DOROKHOV V V, ROMANOV D S, et al. Combustion dynamics of droplets of aqueous slurries based on coal slime and waste oil [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 104: 98–111.
- [13] WANG Y L, JIA L, GUO B H, et al. Investigation of interaction mechanisms during co-combustion of sewage sludge and coal slime: Combustion characteristics and NO/SO<sub>2</sub> emission behavior [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 851: 158166.
- [14] WANG C X, BI H B, LIN Q Z, et al. Thermal characteristics, kinetics, and volatility of co-combustion of sewage sludge and rice husk [J]. *BioEnergy Research*, 2021, 14(3): 1014–1024.
- [15] ZHAO R D, DAI R W, CHEN T J, et al. Investigation on combustion, gaseous pollutants emission and ash characteristics during co-combustion of semicoke and coal slime [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106249.
- [16] FU B, LIU G J, MIAN M M, et al. Co-combustion of industrial coal slurry and sewage sludge: Thermochemical and emission behavior of heavy metals [J]. *Chemosphere*, 2019, 233: 440–451.
- [17] WANG Y L, JIA L, GUO J R, et al. Thermogravimetric analysis of co-combustion between municipal sewage sludge and coal slime: Combustion characteristics, interaction and kinetics [J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 706: 179056.
- [18] NAQVI S R, TARIQ R, SHAHBAZ M, et al. Recent developments on sewage sludge pyrolysis and its kinetics: Resources recovery, thermogravimetric platforms, and innovative prospects [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2021, 150: 107325.
- [19] MANI Ć N, JANKOVI Ć B, DODEVSKI V. Model-free and model-based kinetic analysis of Poplar fluff (*Populus alba*) pyrolysis process under dynamic conditions [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 143(5): 3419–3438.
- [20] 成 沛 坤, 魏 星, 周 凌 宇, 等. 煤泥和原煤的燃烧动力学特性实验研究 [J]. *热力发电*, 2021, 50(2): 55–61.
- [21] 申 甲, 龚 德 鸿, 吴 冬 梅, 等. 煤泥燃烧动力学特性的非等温热重分析 [J]. *热能动力工程*, 2018, 33(7): 100–105.
- [22] RENS J, LEI H W, WANG L, et al. Thermal behaviour and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by TGA [J]. *Biosystems Engineering*, 2013, 116(4): 420–426.
- [23] QUYN D M, WU H W, BHATTACHARYA S P, et al. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part II. Effects of chemical form and valence [J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 151–158.