

# TGA and Dynamic Analysis about Mixture with Coal and Coal Gangue

Hailiang Diao<sup>1</sup>, Ruihua Liu<sup>2</sup>, Bo Lou<sup>1</sup>, Fang Wang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Electric Power, Guangzhou, China, 510640

<sup>2</sup> Lianzhou power plant, Lianzhou, China, 513400

Email: diaohailiang@sina.com

**Abstract:** Thermal gravimetric analysis is applied to study the combustion characteristic of mixture of coal and coal gangue under different conditions. Not only the weight loss curve but also the exothermic-endothermic curve has been analyzed. Dynamics parameters are calculated and the influenced factor of the combustion is analyzed. It is analyzed the difference of the combustion characteristic between the mixture and coal and coal gangue. It has found that the combustion of mixture is classical segmented chemical reaction. When coal gangue is added, it can make a great influence to fixed coal burning in the last burning section. When the blending ratio is between 20%-80%, antagonism is very obvious.

**Keywords:** coal gangue, co-combustion, TGA, Kinetics, antagonism

## 煤与煤矸石掺烧的热重分析及动力学研究

刁海亮<sup>1</sup>, 刘润华<sup>2</sup>, 王芳<sup>1</sup>, 楼波<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 华南理工大学电力学院, 广州, 中国, 510640

<sup>2</sup> 连州发电厂, 连州, 中国, 513400

Email: diaohailiang@sina.com

**摘要:** 采用热重法研究了不同条件下煤与煤矸石不同比例的掺烧, 对失重曲线及吸放热曲线进行分析并计算了动力学参数, 探讨了掺烧的影响因素, 对煤或煤矸石单独燃烧与掺烧做了差异性分析。发现煤与煤矸石掺烧是典型的分段燃烧, 煤矸石的掺烧对燃烧反应后端固定碳的燃烧有明显影响, 当煤矸石掺混比例在 20%-80%之间时, 拮抗作用明显。

**关键词:** 煤矸石; 掺烧; 热重分析; 反应动力学; 拮抗作用

### 1 引言

煤矸石灰分含量达到 60%—90%, 而热值一般为 3000—12000kJ/kg, 这些特点决定其虽然可以在流化床锅炉较好完成掺烧, 但同时会引发一些新问题, 例如, 燃烧的稳定性、受热面磨损、锅炉负荷及汽温特性、易结焦、排渣困难等。前人对煤或煤矸石的燃烧、热解特性研究较多<sup>[1-3]</sup>, 在燃烧反应动力学的研究上, 国外学者研究了矿物质与焦炭的结构变化对燃烧机理和反应特性的影响。连州电厂位于广东省西北部连州, 地处的粤北地区和比邻的湖南都有大量的煤矸石燃料, 电厂拥有两台 440T/H 流化床锅炉, 适合掺混燃用低价劣质的煤矸石燃料。本文利用热重分析方法研究煤矸石与煤不同

比例掺烧的燃烧特性、反应机理、影响因素、反应动力学等, 为该厂更好完成掺混煤矸石燃烧提供指导。

### 2 热重实验方法

热重分析方法是在一定的加热速度条件下, 连续测量出样品的质量变化与温度(或时间)的函数关系。本实验采用 STA 409PC 型同步热分析仪, 实验所用煤和煤矸石均来自连州电厂, 其工业分析如下表 1。实验初始温度为 40℃, 终温为 910℃, 升温速率分别为 10K/min, 20K/min, 30K/min。试样质量(10±0.5)mg, 在氧气与氮气体积比为 2:8 的气氛中进行实验。气体流量为 100mL/min。

Table 1 Industry analysis of coal and coal gangue  
表 1 煤和煤矸石的工业分析

| 煤种  | 元素分析/% |      |     |      |      | 工业分析/% |      |      | 低位<br>发热量<br>/MJ·Kg <sup>-1</sup> | 密度<br>Kg/m <sup>3</sup> |
|-----|--------|------|-----|------|------|--------|------|------|-----------------------------------|-------------------------|
|     | Cad    | Had  | Oad | Nad  | Sad  | Aad    | Mad  | Vad  |                                   |                         |
| 煤   | 59.6   | 1.83 | 5.3 | 1.04 | 0.62 | 29.72  | 1.89 | 6.81 | 21.82                             | 1.5                     |
| 煤矸石 | 27.17  | 1.63 | 3.9 | 0.78 | 0.14 | 64.39  | 1.99 | 4.76 | 3.24                              | 2.6                     |

### 3 试验结果分析

#### 3.1 热重曲线分析

图 1 为煤和煤矸石在不同比例下掺烧的 TG 和 DSC 曲线图, 失重较为明显的区域在 200℃--700℃, 掺煤矸石比例较小时, 温度区域 200℃--600℃的失重率大, 掺煤矸石比例大时, 温度区域扩大到 200℃--700℃。即随着掺烧的煤矸石比例的增加, 失重曲线向右上方移动, 失重速率下降。

观察 DSC 曲线图, 煤单独燃烧时, 低温段均匀下降, 无明显放热峰, 这是由于实验所用煤为无烟煤, 挥发分少 (因挥发分少, 图 1 中峰值不明显, 但在 Proteus Analysis 分析软件中, 依然可以得到峰值等参数, 具体见表 2), 析出困难, 且从析出到燃烧结束的温度范围大, 煤在 550℃左右处出现高温段峰值。反观煤矸石单独燃烧时, 低温段也无明显放热峰, 高温段的 DSC 峰较窄, 在 700℃左右处出现峰值。当煤与煤矸石混烧时, 随着掺烧煤矸石量的增加, 低温段曲线无明显变化, 而高温峰在 550℃--700℃分化为两个峰。这说明混合物的燃烧特性从总体上表现为煤和煤矸石共同作用的结果。

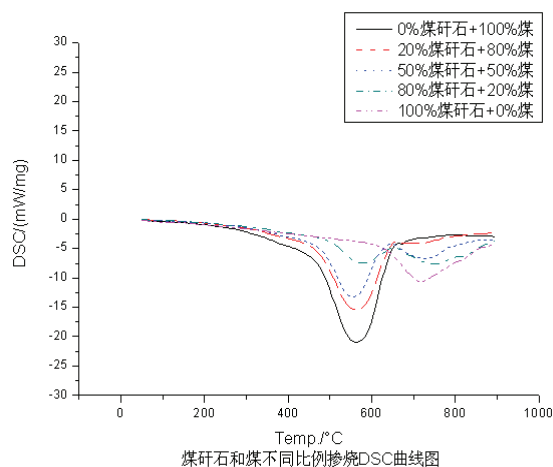
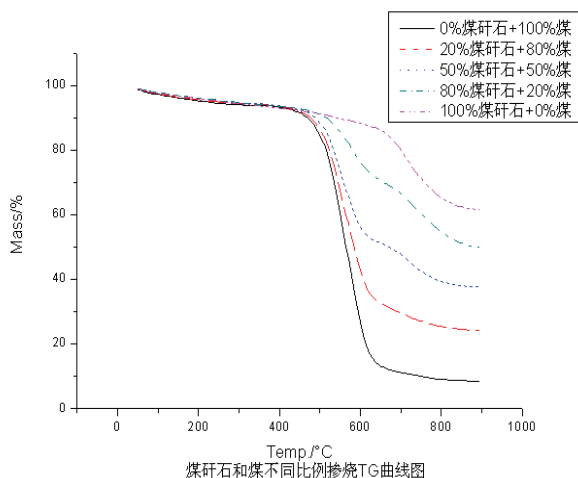


Figure 1 TG and DSC curves for coal gangue, coal and their blends

图 1 煤和煤矸石不同掺烧比例下 TG 曲线和 DSC 曲线

#### 3.2 燃烧特征值

着火点温度  $T_s$  能够直观的反应出试样燃烧的难易程度。挥发份析出燃烧阶段时最大失重率用 DTGmax1 来表示; 对应的温度用 Tmax1 来表示; 固定碳燃烧阶段最大失重率用 DTGmax2 表示, 对应的温度用 Tmax2 来表示; 燃烬温度取烧掉 98%可燃质的点所对应的温度, 用  $T_e$  表示。

表 2 是不同掺混比例时对应的燃烧特征值, 表中可见: 着火点处在挥发分最大失重点与煤固定碳最大失重点之间 (掺混比例较高时, 分段燃烧明显, 两个固定碳失重点分别为煤中固定碳和煤矸石中固定碳燃烧失重点)。在掺烧的煤矸石未超过一定比例 (50%) 时, 混合物的着火点几乎维持在 505℃左右不变, 这一温度是实验所用煤的着火点, 说明该无烟煤在煤矸石掺烧比不大 (低于 50%) 时, 混合物的着火性能受煤矸石影响不大, 在掺混了煤矸石比例大于 50%后, 因挥发分低, 着火温度升高。在固定碳燃烧阶段, 掺烧煤矸石比例不大时, 最大失重速率点对应的温度比较接近, 在 560℃左右; 当达到一定掺烧比时 (50%), 混合物呈现典型的分段燃烧, 两个波峰分别对应煤的

最大失重点和煤矸石的最大失重点。另外，混合物的燃烬温度比单纯的煤或单纯的煤矸石的燃烬温度都高，这是因为混合物是分段燃烧，前期煤的燃烧产物

可能有一定的焦结性，改变了残存煤矸石颗粒表面微观结构，降低了煤矸石的反应有效活性面，活性中心减少，反应时间增长。

Table 2 Combustion eigenvalue in different ratio  
表 2 不同掺混比例时对应的燃烧特征值

| 试样                    | 着火点 $T_s$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 挥发分最大失重点<br>$T_{\max 1}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 挥发分最大失重速率 $v_1$<br>(%/min) | 固定碳最大失重点 $T_{\max 2}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 固定碳最大失重速率 $v_2$ (%/min) | 燃烬点 $T_e$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 100%Coal              | 505.0                               | 331.2                                           | -0.01                      | 565.7                                        | -7.04                   | 708.8                               |
| 20%Coalgangue+80%Coal | 504.8                               | 331.9                                           | -0.03                      | 564.6                                        | -5.26                   | 766.8                               |
| 50%Coalgangue+50%Coal | 505.8                               | 331.9                                           | -0.05                      | 555.4                                        | -4.10                   | 781.6                               |
| 80%Coalgangue+20%Coal | 521.8                               | 378.1                                           | -0.10                      | 576.2                                        | -1.96                   | 812.9                               |
| 100%Coalgangue        | 651.5                               | 420.6                                           | -0.12                      | 711.7                                        | -1.84                   | 739.7                               |

4 单独燃烧与混燃差异性分析

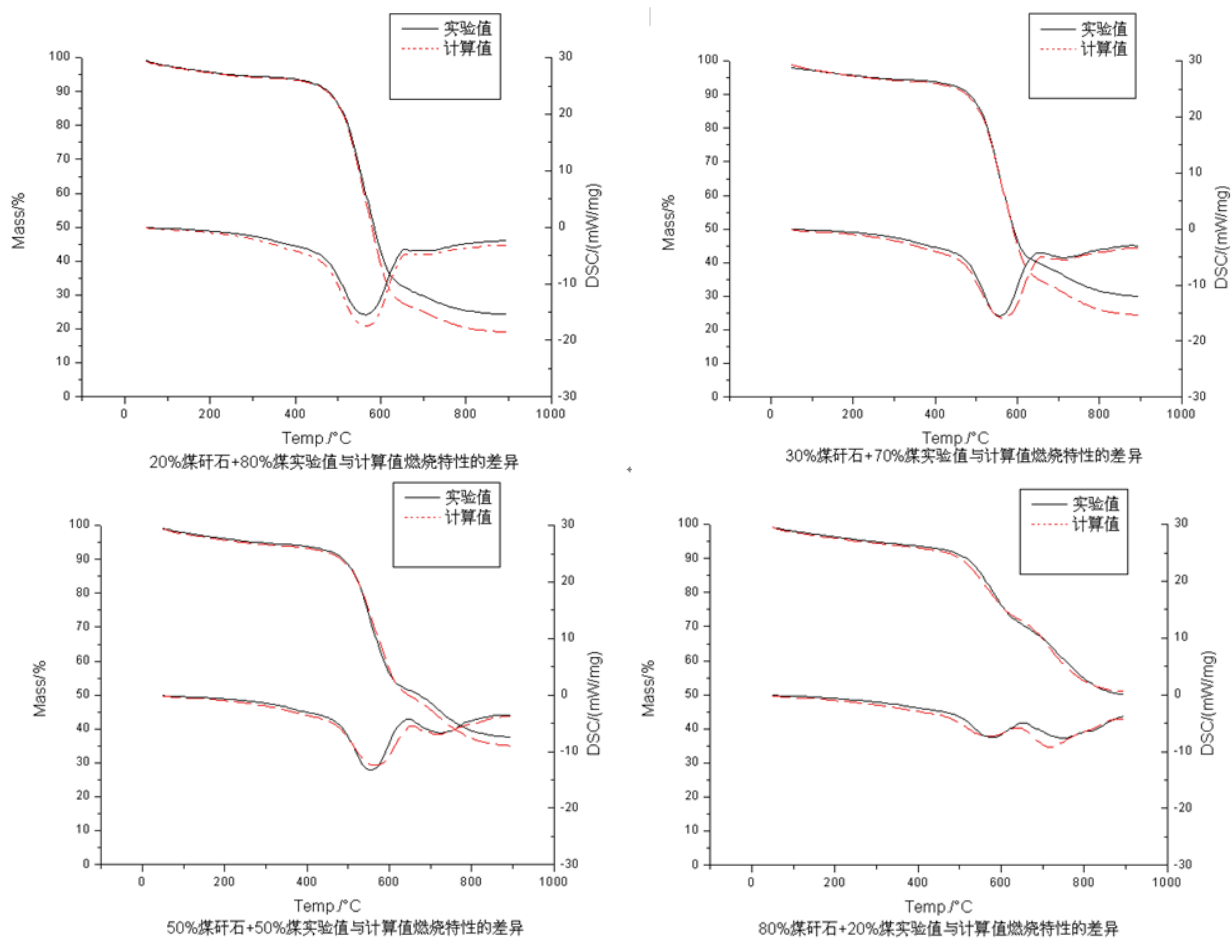


Figure 2 Differences for combustion feature between experimental value and calculated value  
图 2 不同掺混比例下实验值与计算值燃烧特性的差异

为了进一步研究掺烧混合物的燃烧特性,通过质量加权平均计算出混合物的 TG、DSC 曲线,并将其与实验得到的 TG、DSC 曲线进行比较。图 2 为不同掺混比例混合物在 10K/min 升温速率下燃烧特性的实验值与计算值曲线图,通过比较发现:在 50℃--580℃ 温度区间,两曲线高度吻合,说明在挥发分析出与燃烧阶段,煤矸石和煤各自保持其燃烧特性,各组分之间可视为没有拮抗作用。在 580℃--900℃ 温度区间,从 TG 曲线上观察可发现,试验值要比计算值大,说明了在这段温度范围内实验值相对于计算值混烧的燃烧速度有所降低,失重率也相对减小,存在明显的拮抗作用。从 DSC 曲线上观察可发现,随着掺烧比例的增大,在 580℃--900℃ 温度区间内,混合物燃烧呈现出分段燃烧的现象,整体表现为两者共同作用的效果。这可能是由于混烧过程中由于煤矸石灰分较高,导致反应速率有所减慢,后期燃烧不充分,失重率和热量均有所降低。掺烧比例在 20%-80% 之间拮抗作用明显,超过 80% 后,拮抗作用又表现不明显。

## 5 反应的动力学分析

根据热分析动力学理论,固体非均相体系反应动力学方程一般表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times e^{-\frac{E}{RT}} \times f(\alpha) \quad (1)$$

式中: $\alpha$  为在燃烧中消耗的燃料份额; $A$  为频率因子; $E$  为活化能; $R$  为气体常数; $T$  为反应温度; $f(\alpha)$  为与固体未燃反应物和反应速率有关的函数;方程  $f(\alpha)$  表示为:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (2)$$

式中  $n$  是反应级数.将 (2) 式代入 (1) 式中得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-\frac{E}{RT})(1-\alpha)^n \quad (3)$$

如果时间步长选择足够小,那么式(3)可变为

$$\Delta\alpha = A \exp(-\frac{E}{RT})(1-\alpha)^n \Delta t \quad (4)$$

假设 TG 曲线的初始转化率  $\alpha_0$  和初始温度  $T_0$ ,那么曲线的下一点能由式 (5) 计算:

$$\alpha_i = \alpha_{i-1} + A \exp(-\frac{E}{RT})(1-\alpha_{i-1})^n (t_i - t_{i-1}) \quad (5)$$

式 (6) 是几个平衡反应的叠加过程。 $P$  级反应过程的表达式为:

$$\alpha_i = \sum_p \alpha_{p,i-1} + \sum_p A_p \exp(-\frac{E_p}{RT_{i-1}})(1-\alpha_{p,i-1})^{n_p} (t_i - t_{i-1}) \quad (6)$$

利用式(6)能够构造理论 TG 曲线并可以计算出反应动力学参数。本研究利用直接非线性方法求解式(6),样品的反应动力学参数见表 3

从表 3 可以看出,掺混燃烧反应是典型的分段反应,在不同的温度区间,有着不同的反应级数,反应大体可分为 3 段:挥发分失重段为 1.4 级反应,温度区间为 150℃—450℃;煤固定碳失重段为 1.6 级反应,温度区间为 450℃—650℃;煤矸石固定碳失重段也为 1.6 级反应,温度区间为 600℃—750℃。从表 3 还可以发现,各反应阶段的活化能基本上随着反应程度的加深而呈增大的趋势,而不同掺混比例下的各段反应活化能基本对应相等。产生这种现象的原因是:①挥发份反应是气相均相反应,活化能较低,又由于煤和煤矸石挥发份分别为 6.81%、4.76%,相差不大,且成分大致相同,即使掺混比例增大,活化能也基本维持在 31kJ·mol<sup>-1</sup> 左右不变。②煤固定碳或煤矸石固定碳失重阶段由于是气固两相非均相反应,故活化能较高,为 1.6 级反应。③单纯的煤矸石在固定碳失重阶段反应活化能比掺烧时要低,掺烧后煤矸石固定碳的反应级数也由原来的 1.6 变为 1.7 (掺烧比例在 20%-80% 时现象明显),这可能是由于掺烧时,煤先于煤矸石发生反应,改变了混合物的微观结构 (650℃ 已经达到了煤中灰份某些酸性氧化物的变形温度),导致后续反应的煤矸石活性中心减少,从而进一步导致了反应活化能的升高,存在明显的拮抗作用。

Table 3 Kinetics parameters  
表 3 反应动力学参数

| Sample            | Temperature range (°C) | E/(kJ·mol <sup>-1</sup> ) | A/(min <sup>-1</sup> ) | Reaction order | Correlation coefficient |
|-------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|----------------|-------------------------|
| 100%Coal          | 150—450                | 31.417521                 | 68.6072                | 1.4            | 0.940404                |
|                   | 450—650                | 122.297095                | 10803217.9637          | 1.6            | 0.957037                |
| 20%Gangue+80%Coal | 150—450                | 31.43908                  | 68.8827                | 1.4            | 0.958377                |

|                   |         |            |                         |     |          |
|-------------------|---------|------------|-------------------------|-----|----------|
|                   | 450—640 | 127.44197  | 26967863.86             | 1.6 | 0.958377 |
|                   | 640—750 | 327.380765 | $1.6975 \times 10^{17}$ | 1.7 | 0.972168 |
|                   | 150—450 | 31.445253  | 68.9422                 | 1.4 | 0.941024 |
| 50%Gangue+50%Coal | 450—650 | 122.277398 | 10803654.73             | 1.6 | 0.957247 |
|                   | 650—750 | 363.798416 | $1.3614 \times 10^{19}$ | 1.7 | 0.97427  |
|                   | 150—480 | 29.40171   | 34.4533                 | 1.4 | 0.937348 |
| 80%Gangue+20%Coal | 480—650 | 150.819967 | 553039021.3432          | 1.6 | 0.961541 |
|                   | 650—850 | 193.476143 | 1428589268.7666         | 1.6 | 0.957786 |
|                   | 150—600 | 23.65484   | 4.7099                  | 1.4 | 0.922447 |
| 100%CoalGangue    | 600—850 | 144.675677 | 5658495.8838            | 1.6 | 0.951987 |

## 6 结论

(1) 煤与煤矸石单独燃烧时因挥发分低, 只有高温段失重峰值, 而在混烧时, 高温段失重有两个峰值。

(2) 燃烧特征值研究表明, 在煤矸石掺混比例 50% 以内, 着火点几乎不变, 超过 50% 后, 着火点提高。而固定碳的燃烧, 因拮抗作用, 燃尽点温度比煤或煤矸石单独燃烧高, 燃烧速度也慢, 拮抗作用在掺混率 20%-80% 之间。

(3) 煤与煤矸石的掺烧过程反应动力学分为三段, 在 150℃-450℃ 之间为挥发分的析出、燃烧, 为 1.4 级反应; 随着温度不断升高, 在 450℃-650℃ 之间, 由于煤中固定碳的活化能低于煤矸石中固定碳的活化能, 前者优先着火燃烧, 为 1.6 级反应; 随着掺烧比例的提高, 煤矸石中固定碳的燃烧 (大致在 650℃-750℃ 之间) 由 1.6 级反应变为 1.7 级,

存在明显的拮抗作用。可见, 煤矸石混烧时在挥发份逸出燃烧阶段影响不大, 掺混率超过 20% 时固定碳燃烧阶段会有一个拮抗作用, 使反应难度增加。

## References (参考文献)

- [1] Zhengyang Gao. Thermogravimetric study of coal and coal gangue[J]. Power Engineering, 2002, 22(3): 1764-1767.  
高正阳, 方立军, 周健, 等. 混煤燃烧特性的热重试验研究[J]. 动力工程, 2002, 22(3): 1764-1767.
- [2] Xiumin Jiang, Haiping Yang, Hui liu. Combustion Characteristics affection of the size of coal[J]. Chinese Society for Electrical Engineering 2002, 22(12): 142-146.  
姜秀民, 杨海平, 刘辉, 等. 粉煤颗粒粒度对燃烧特性影响热分析[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(12): 142-146.
- [3] Altun E N, Hicyilmaz C, Bagci S A. Influence of coal briquette size on the combustion kinetics[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(12): 142-146(in chinese).