

煤矸石与气化飞灰的热重-质谱混燃机理

林建功^{1,2}, 张孝禹¹, 惠吉成^{1,4}, 朱书骏¹, 朱建国^{1,3}

(1. 中国科学院工程热物理研究所 煤炭高效低碳利用全国重点实验室, 北京 100190; 2. 山西大同大学 煤炭工程学院, 山西 大同 037009;
3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

摘要: 为了明确煤矸石与气化飞灰的混燃机理, 在获得乌海煤矸石和宿迁气化飞灰理化特性的基础上, 采用热重-质谱分析方法对乌海煤矸石、宿迁气化飞灰及其混合物的燃烧特性以及气体释放特性进行研究。热重分析结果表明: 与宿迁气化飞灰相比, 乌海煤矸石具有更好的着火特性, 乌海煤矸石可提高混合燃料的着火性能, 宿迁气化飞灰则可提高混合燃料的高温燃烧特性。基于 Coats-Redfern(C-R) 法、Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 法和 Kissinger-Akahira-Sunose(KAS) 法进行燃烧动力学特性分析, 结果表明: 乌海煤矸石表观活化能为 48.25~152.22 kJ/mol, 燃烧反应符合 Jander 模型; 宿迁气化飞灰表观活化能为 106.34~312.79 kJ/mol, 反应符合 $n=1/4$ 的反应级数模型; 乌海煤矸石与宿迁气化飞灰掺混的质量比为 1:3 时的表观活化能为 102.24~301.58 kJ/mol, 反应符合成核生长模型。通过混合燃料质量变化速率理论值与测试值之间的偏差来探究各组分间的相互作用, 结果表明: 乌海煤矸石与宿迁气化飞灰混燃过程存在明显耦合作用, 整体相互促进, 改善了燃烧反应特性, 相互促进作用随宿迁气化飞灰质量占比增加逐渐增强。综合燃烧特性与气体释放特性, 乌海煤矸石与宿迁气化飞灰较佳的掺混质量比为 1:3。含氮气体释放特性研究表明: 在挥发分和固定碳燃烧阶段 NH_3 均有释放, NO 和 NO_2 气体释放最高强度的峰值对应的温度与热重曲线最大反应速率对应的温度基本一致。

关键词: 煤矸石; 气化飞灰; 混燃机理; 动力学

中图分类号: TK16; TQ534 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)11-4634-12

Study on the co-combustion mechanism of coal gangue and coal gasification fly ash based on thermogravimetric mass spectrometry

LIN Jianguo^{1,2}, ZHANG Xiaoyu¹, HUI Jicheng^{1,4}, ZHU Shujun¹, ZHU Jianguo^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Coal Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037009, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The combustion characteristics and gas release characteristics of the Wuhai coal gangue, the Suqian coal gasification fly ash, and their mixtures were revealed by thermogravimetric mass spectrometry analysis. The co-combustion mechanism of the Wuhai coal gangue and the Suqian coal gasification fly ash was studied by combining the physicochemical properties of the two fuels. The thermogravimetric analysis results indicate that the Wuhai coal gangue has better ignition characteristics than Suqian coal gasification fly ash. The ignition characteristics of the mixtures are improved by the

收稿日期: 2023-09-05 策划编辑: 张晓宁 责任编辑: 戴春雷 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1098

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (52006233)

作者简介: 林建功 (1997—), 男, 山西朔州人, 硕士研究生。E-mail: lb9638520741@163.com

通讯作者: 张孝禹 (1994—), 男, 黑龙江七台河人, 博士后。E-mail: zhangxiaoyu2020@iet.cn

引用格式: 林建功, 张孝禹, 惠吉成, 等. 煤矸石与气化飞灰的热重-质谱混燃机理[J]. 煤炭学报, 2024, 49(11): 4634-4645.

LIN Jianguo, ZHANG Xiaoyu, HUI Jicheng, et al. Study on the co-combustion mechanism of coal gangue and coal gasification fly ash based on thermogravimetric mass spectrometry[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(11): 4634-4645.



移动阅读

Wuhai coal gangue, while the high-temperature combustion characteristics are improved by the Suqian coal gasification fly ash. The combustion kinetics were analyzed based on the Coats-Redfern (C-R), Flynn-Wall-Ozawa (FWO), and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) methods. The results show that the apparent activation energy of the Wuhai coal gangue is 48.25–152.22 kJ/mol, and the combustion reaction conforms to the Jander model. The apparent activation energy of the Suqian coal gasification fly ash is 106.34–312.79 kJ/mol, and the reaction conforms to the reaction level model with $n=1/4$. When the mass ratio of the Wuhai coal gangue to the Suqian coal gasification fly ash was 1 : 3, the apparent activation energy was 102.24–301.58 kJ/mol, which corresponds to the synthesis of a nuclear growth model. The interaction of these fuels was examined by comparing the deviation between the theoretical and experimental weight loss rate of mixtures. The results show that there is a significant coupling effect between the Wuhai coal gangue and the Suqian coal gasification fly ash, mutually enhancing their combustion characteristics. This promoting effect is gradually strengthened with the increasing mass proportion of the Suqian coal gasification fly ash. Based on the comprehensive co-combustion characteristics and gas release characteristics, the better mass ratio of the Wuhai coal gangue to the Suqian coal gasification fly ash is 1 : 3. NH_3 is released during the volatile fraction and fixed carbon combustion process. The temperature corresponding to the peak intensity of the NO and NO_2 release is essentially consistent with the temperature corresponding to the maximum reaction rate on the thermogravimetric curve.

Key words: coal gangue; coal gasification fly ash; co-combustion mechanism; kinetic analysis

0 引 言

人类社会与工业化进程的不断推进与发展,越来越多的固体废弃物出现在工业生产与社会生活中。煤矸石与气化飞灰作为煤矿开采和能源利用的副产品,成为环境污染和资源利用的焦点之一。煤矸石是煤矿开采和洗选过程中产生的固体废弃物,占煤炭总产量的 15%~25%^[1-2]。长期自然堆积不仅积占土地,造成水土流失,甚至会引发自燃、爆炸等事故。此外,煤矸石中含有多种重金属元素,会造成土壤和地下水污染^[3]。煤矸石因其热值低、灰分高难以单独燃烧利用^[4-6],常与易燃物质如生物质等混合燃烧。气化飞灰是一种典型的固体废弃物,具有含碳量高($\geq 30\%$)、灰分高、挥发分低(0~5%)以及粒径细(几十微米)、碳石墨化程度高等特征,难以燃烧。气化飞灰主要散逸在垃圾填埋场中,造成土壤、水的污染以及能源的浪费^[7-8]。虽然浮选技术可脱除气化飞灰中的碳,但其成本高,无法大规模利用。合理利用这 2 类固废是降低环境污染和优化资源利用的重要举措。

工业固废燃烧处理已逐渐成为我国最主要的大规模消纳手段。燃烧过程产生的热能可用于火力发电,燃烧后飞灰量低于原工业固废干基的 1/10,同时产生的灰渣除了填埋处理外,还可用于路基、制砖^[9]等建材领域。因此,燃烧的处置方式可实现工业固废燃料化、资源化和减量化处理。

煤矸石与气化飞灰的燃烧特性,国内外学者已开展了部分研究工作。颜井冲等^[10]利用高钠煤掺烧煤矸石实现燃烧中固钠,发现混燃可提高燃料的燃烧反应速率,降低最大燃烧失重峰对应的温度,存在明显

协同转化作用。戴若薇等^[11]利用热重分析仪和管式炉实验对煤矸石与半焦混燃特性进行研究,表明与半焦混燃和提高 O_2 体积分数均可显著改善燃料的燃烧性能,混燃半焦可有效降低 NO 排放量。廖新杰等^[12]对煤泥、煤矸石、末煤混燃过程中的交互作用进行研究,发现 3 种燃料混燃存在明显交互作用,随着煤矸石或末煤比例的提高,混燃过程中的交互作用逐渐增强。通过将生物质与煤矸石进行混燃,李媛媛等^[13-15]发现适当烘焙温度、掺混比例等可改善煤矸石燃烧性能,混燃有促进作用,2 种燃料混燃是较好的共处理方式。

LI 等^[16-17]研究了气化飞灰与烟煤的混燃,结果表明,气化飞灰孔隙结构复杂,为反应提供大量的接触点,化学反应活性良好,具有二次利用价值。在气化飞灰中添加烟煤降低了混合料的活化能,提高了气化飞灰的燃烧性能和燃烧稳定性。在混合燃烧过程中,气化飞灰与烟煤之间发生了显著的协同作用,减少了气态污染物(NH_3 、 NO 、 NO_2 和 SO_2) 的形成。CHEN 等^[18]研究了气化飞灰在空气气氛中燃烧的热力学特性,结果表明, Kissinger 法对计算气化飞灰样品的表观活化能有一定的适用性,气化飞灰的表观活化能为 107.89 kJ/mol,燃烧性能优于阳泉无烟煤。GUO 等^[19]对气化飞灰与污水污泥混燃特性进行研究,发现污水污泥和雾化飞灰混燃过程中的反应机理为一级化学反应和三维扩散,2 者混燃能提高燃烬性能、燃烧稳定性和综合燃烧性能。雾化飞灰掺混比为 60% 时,协同效应最强。JIA 等^[20-21]研究雾化飞灰与玉米秸秆炭、竹渣的混燃特性,发现可燃性均提高。上述研究表明混燃可改善燃料的综合燃烧性能,且有利于着火温度

及反应活化能的降低。这可能与各燃料间的交互作用有关。目前关于煤矸石和气化飞灰在空气气氛下混合燃烧特性研究较少,其在混燃过程中的机理有待进一步探索。因此,为了更好利用煤矸石与气化飞灰基于热值与挥发分的互补特性,有必要对混燃过程中的交互作用展开研究。

笔者主要围绕乌海煤矸石与宿迁气化飞灰,采用热重-质谱(TG-MS)联用的方法系统研究煤矸石与气化飞灰的单独燃烧特性及混燃特性,探究掺混质量比对混合燃料燃烧特性的影响。通过对比质量变化速率理论值与试验值之间的差异以及 CO_2 气体释放规律,分析混燃过程中的耦合作用。同时,结合 Coats-Redfern(C-R)法、Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法和 Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)法求解燃料单独燃烧时

以及混燃时的机理函数模型,并计算燃烧过程的反应动力学参数。最后,对燃烧过程中主要含氮气体释放特性进行质谱分析,以期为煤矸石与气化飞灰协同清洁高效燃烧利用提供理论指导。

1 试验原料与方法

1.1 试验样品制备

乌海煤矸石(简称煤矸石)取自乌海地区某煤矿,宿迁气化飞灰(简称气化飞灰)取自某 $25\ 000\ \text{Nm}^3/\text{h}$ 循环流化床煤气化炉二级旋风分离器分离下的气化飞灰,对应的原煤为褐煤^[7-8],其工业分析及元素分析见表1。煤矸石碳元素质量分数为11.66%,热值较低,挥发分为14.37%;气化飞灰的碳元素质量分数为54.19%,约为煤矸石的5倍,热值较高,挥发分为2.70%。

表1 煤矸石与气化飞灰的工业分析和元素分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of coal gangue and coal gasification fly ash

样品	工业分析/%				元素分析/%					$Q_{\text{net,ar}}/(\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1})$
	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}^*	
煤矸石	3.02	75.17	14.37	7.44	11.66	1.72	0.22	2.12	6.09	5.21
气化飞灰	5.22	37.93	2.70	54.15	54.19	0.68	0.70	1.18	0.10	19.02

注: *表示氧含量由差减法获得。

1.2 试验设备及方法

1.2.1 热重-质谱试验

热重-质谱联用仪由美国TA仪器公司生产的TGA55型热重分析仪和Discovery MS型质谱仪组成。热重分析仪的加热炉为逸出气体炉(EGA),运行温度为 $20\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$,温度精度在 $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ 内。Discovery MS型质谱仪用于在线检测气体产物成分,检测的气体相对分子质量范围在 $1\sim 100$,扫描间隔为6 s。热重分析仪和质谱仪之间采用不锈钢毛细管连接,为了防止气体产物冷凝,毛细管外部有辅热装置可将其加热。热重-质谱试验系统如图1所示。

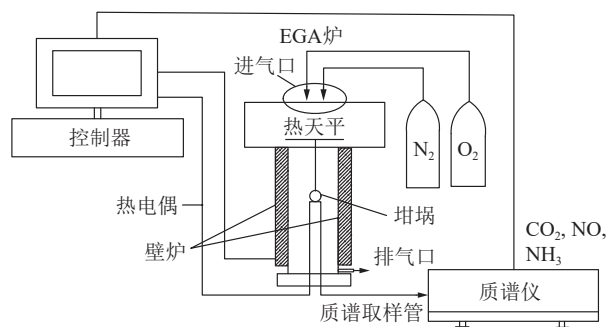


图1 热重-质谱试验系统原理

Fig.1 Schematic diagram of thermogravimetric mass spectrometry test system

将约5 mg的燃料样品均匀铺在氧化铝坩埚中。采用氮气瓶和氧气瓶组供气,为了模拟空气气氛燃烧,按照氮气与氧气体积比4:1进行均匀混合,通入TG-MS系统中,其中氮气和氧气的总流量为50 mL/min。试验过程中将试验燃料以不同升温速率和不同掺混比例,从 $20\ ^\circ\text{C}$ 加热到 $815\ ^\circ\text{C}$,分析升温过程中燃料的质量变化并计算反应动力学参数。燃烧过程中主要气体产物(如 NH_3 、 NO 、 CO_2 和 NO_2 等)经过质谱仪在线监测离子强度,定性分析反应过程中的气体释放特性。HCN释放速率在试验测试过程中处于较小的量级,仪器测试信号的相互影响导致并未在仪器上监测到HCN的峰值,与先前研究结果^[22]一致。

1.2.2 燃烧特性参数

为了对单一燃料及其混合燃料燃烧特性进行综合评价。在TG-DTG曲线中可以利用TG-DTG切线法求取着火温度 T_i ^[23-24],将燃料质量变化率达到98%对应的温度定义为燃烬温度 T_h ^[25],2者可较为直观的代表燃料的燃烧性能。

1) 最大质量变化速率。DTG曲线表示燃料在燃烧过程中的质量变化速率,其峰值对应的即为最大质量变化速率 $(\text{d}\alpha/\text{d}t)_{\text{max}}$,%/min。最大质量变化速率表示燃料在燃烧过程中反应最剧烈的点,其所对应的温度记作 T_{max} ,最大质量变化速率越大,燃烧反应越剧

烈, 燃烧效果越好。

2) 可燃性指数。可燃性指数 F_{ith} 表征燃料的前期反应能力, 在热重曲线上表示着火点至燃烧反应速率最大值这一区间的变化趋势。可燃性指数越高, 燃料的可燃性越好^[26], 其计算式为

$$F_{\text{ith}} = \frac{(d\alpha/dt)_{\text{max}}}{T_i^2} \quad (1)$$

3) 燃烧特性指数。燃烧特性指数 S 包含燃料着火特性和燃尽特性, 是综合评价燃料燃烧性能的重要参数, 其值越高说明燃料的燃烧特性越好^[27], 表达式为

$$S = \frac{(d\alpha/dt)_{\text{max}}(d\alpha/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_h} \quad (2)$$

式中: $(d\alpha/dt)_{\text{mean}}$ 为 DTG 曲线中的平均质量变化速率, %/min。

1.3 试验工况

热重-质谱试验工况见表 2, 主要研究不同升温速率和不同掺混比例对煤矸石与气化飞灰燃烧特性的影响, 且探究了单一燃料与混合燃料的气体释放特性。

表 2 热重-质谱试验工况

Table 2 Thermogravimetric mass spectrometry test conditions

试验工况	试验燃料	掺混质量比	升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
1		—	10
2	煤矸石	—	20
3		—	30
4		—	10
5	气化飞灰	—	20
6		—	30
7		1 : 3	20
8		1 : 2	20
9		1 : 1	20
10	煤矸石 : 气化飞灰	2 : 1	20
11		3 : 1	10
12		3 : 1	20
13		3 : 1	30

1.4 燃烧动力学方程

动力学参数的计算一般采用无模型方法和模型拟合方法。采用无模型法 (也称为等转换法) 可精确计算表观活化能, 该方法不依赖于具体函数。相比之下, 模型拟合方法依赖于某种机理函数的假设, 可分析燃料的燃烧特性。本文结合以上 2 种方法分别得到表观活化能及反应机理函数。选用 Coats-Redfern^[12, 28-29]

积分模型拟合法对不同燃料的表观活化能和指前因子进行求解, 其中 Coats-Redfern 积分表达式为

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \times 100\% \quad (3)$$

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

其中, m_0 为燃料初始质量, mg; m_t 为燃烧反应过程的燃料瞬时质量, mg; m_f 为燃料燃尽后质量, mg; α 为燃烧过程的转化率, %; A 为指前因子, min^{-1} ; E_a 为燃烧反应表观活化能, kJ/mol; R 为理想气体常数, 取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $G(\alpha)$ 为机理函数的积分式。利用 $1/T$ 与 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 的线性相关性, 对式 (4) 进行线性回归, 通过拟合直线方程的斜率和截距即可分别计算出表观活化能 E_a 和指前因子 A 。

Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 法和 Kissinger-Akahira-Sunose(KAS) 法是典型的等转化率无函数模型积分法^[30], 可用于计算表观活化能 E_a , 而无需任何转换函数, 其表达式为

FWO 法:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

KAS 法:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_a g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

其中, $g(\alpha)$ 为机理函数积分获得。在 FWO 法和 KAS 法中通过选择 β 和 α , 得到 $\ln \beta$ 以及 $\ln \beta/T^2$ 与 $1/T$ 的线性关系, 利用拟合直线的斜率求取表观活化能 E_a 。

1.5 耦合作用

为研究煤矸石与气化飞灰燃烧过程中的混燃耦合机理, 假设 2 种燃料混燃过程中不发生相互作用, 以煤矸石和气化飞灰试验所得质量变化速率曲线为基础, 按照不同的掺混质量比进行加权, 得到混合样品的理论质量变化速率曲线, 计算方法为

$$S_{\text{cal}} = \alpha_{\text{CG}} S_{\text{CG}} + \beta_{\text{GFA}} S_{\text{GFA}} \quad (7)$$

其中, S_{cal} 为质量变化速率理论值, %/min; α_{CG} 、 β_{GFA} 为煤矸石和气化飞灰的质量分数, %; S_{CG} 和 S_{GFA} 为煤矸石和气化飞灰的质量变化速率试验值, %/min。进一步通过理论值与混合燃料测试值的偏差来评估各组分之间的相互作用程度, 其中偏差 ΔS 的计算公式为

$$\Delta S = S_{\text{exp}} - S_{\text{cal}} \quad (8)$$

其中, S_{exp} 为质量变化速率试验值, %/min。当 $\Delta S > 0$ 时, 表示混合燃料的质量变化速率实验值大于

理论值,即煤矸石与气化飞灰反应过程中存在抑制作用;反之, $\Delta S < 0$ 时,反应过程存在促进作用; $\Delta S = 0$ 时,反应过程不存在相互作用。 ΔS 绝对值反映抑制或促进作用的强弱。

2 结果与讨论

2.1 煤矸石与气化飞灰的单燃及混燃特性

煤矸石与气化飞灰单独燃烧以及混合燃烧的 TG-

DTG 曲线如图 2 所示。由图 2 可知,单一燃料及混合燃料在燃烧过程中存在一个失重峰,主要失重阶段在 410~680 °C。该阶段主要发生 2 种反应:挥发分的析出与燃烧过程和固定碳的氧化过程。随着燃料温度的升高,挥发分开始析出并燃烧,燃烧释放的热量能够对剩余固定碳的燃烧进行预热,进而进入固定碳的氧化过程^[31-32]。燃烧反应的剧烈程度与质量变化速率呈正相关。

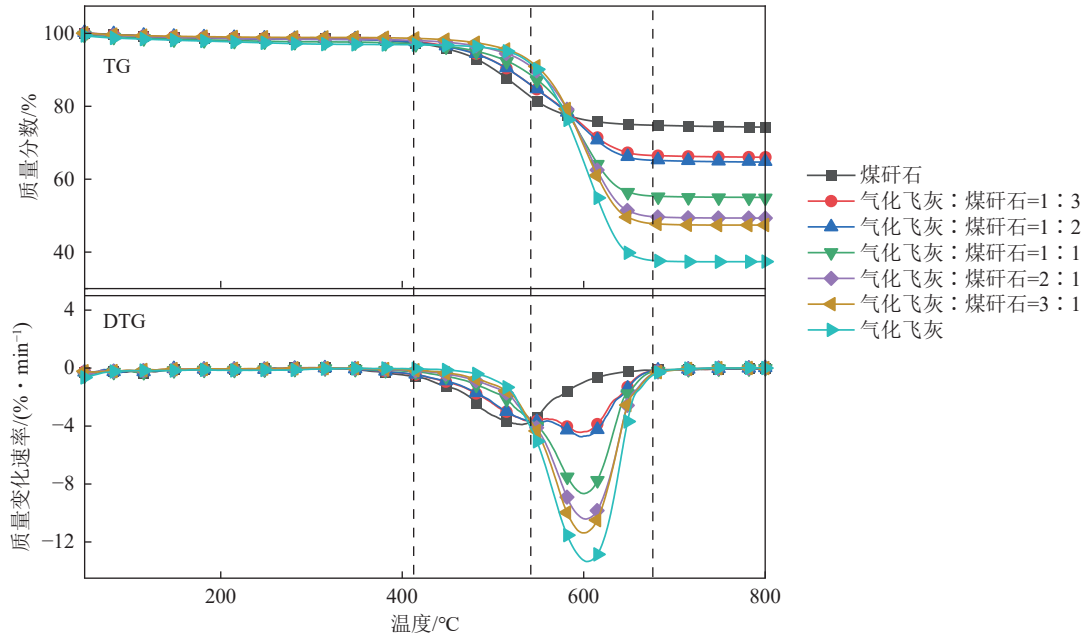


图 2 不同掺混比的煤矸石与气化飞灰的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of coal gangue and coal gasification fly ash under different mixed ratios

煤矸石与混合燃料的最大质量变化速率均低于气化飞灰,这主要是由于燃烧过程中外表面被内部析出的灰分包裹,形成致密的灰壳,增加了扩散阻力和传热阻力,阻碍了固定碳与氧气的接触。煤矸石难以燃烬^[33],从而降低了固定碳的燃烧反应速率。随着煤矸石质量占比的增加,混合燃料灰分逐渐增加,燃烧反应速率逐渐降低,混合燃料燃烧反应达到最大质量变化速率时的温度约为 600 °C。随着混合燃料中气化飞灰质量占比的增加,最大质量变化速率对应的峰值逐渐增大,这主要是由于煤矸石质量占比减小,降低了混合样品中的灰分,减弱了灰分对燃烧过程的抑制作用。同时气化飞灰中较高的固定碳有利于燃烧反应。混合燃料总失重率随着气化飞灰质量占比的增加逐渐增大。

表 3 为煤矸石与气化飞灰按不同比例混合时的燃烧特性参数。燃料中挥发分的差异是导致着火温度不同的主要原因,混合燃料着火温度比气化飞灰低,但高于煤矸石的着火温度。随着煤矸石质量占比的增加,着火温度由 544.53 °C 降至 480.69 °C。由于煤

矸石质量占比的增加导致混合燃料的挥发分增加,有利于燃料着火。但混合燃料灰分的增加使燃烬温度升高。尽管气化飞灰着火温度较高,但气化飞灰的燃烧特性指数约为煤矸石的 6 倍,燃烧特性仍优于煤矸石,这主要是气化飞灰固定碳和热值较高,平均质量变化速率与最大质量变化速率更高,燃烧特性更优。煤矸石与气化飞灰相比,大量灰分导致总失重率较低,仅为 25.87%。混合燃料的综合燃烧特性指数与可燃性指数随着气化飞灰掺混质量比的增大均有所升高。因此,增大气化飞灰占比有利于混合燃料综合燃烧特性的提升。综上,煤矸石与气化飞灰的掺混质量比为 1:3 时,混燃燃料的燃烧特性较好。

2.2 煤矸石与气化飞灰的耦合特性

煤矸石与气化飞灰混合燃烧的 DTG 曲线理论值与实际值对比如图 3 所示。混合燃料在低温段与高温段均出现相互抑制作用,这可能是由于在低温段时(20~200 °C)环境温度与颗粒温度存在温差,抑制了挥发物的释放^[34];而高温段时(650~700 °C)煤矸石中的灰分阻碍了混合燃料的燃烧。煤矸石与气化飞

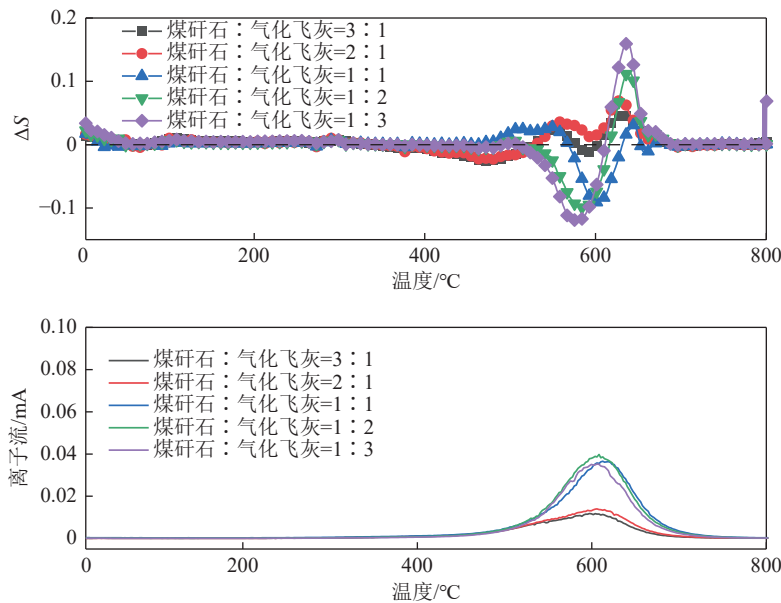
表 3 煤矸石与气化飞灰不同掺混比的燃烧特性参数

Table 3 Combustion characteristics of coal gangue and coal gasification fly ash under different mixed ratios

掺混质量比	着火温度 $T_i/^\circ\text{C}$	燃尽温度 $T_b/^\circ\text{C}$	可燃性指数 $F_{\text{ith}}/$ $(10 \cdot \text{min} \cdot ^\circ\text{C}^2)^{-1}$	燃烧特性指数 $S/$ $(10^4 \cdot \text{min}^2 \cdot ^\circ\text{C}^3)^{-1}$	最大质量变化速率/ $(\% \cdot \text{min}^{-1})$	总失重 率/%
煤矸石	448.80	707.22	2.05	22.76	4.14	25.87
煤矸石: 气化飞灰=3: 1	480.69	676.46	1.91	30.91	4.43	34.17
煤矸石: 气化飞灰=2: 1	486.43	672.54	2.00	33.70	4.74	35.47
煤矸石: 气化飞灰=1: 1	531.10	660.31	3.07	65.59	8.66	45.11
煤矸石: 气化飞灰=1: 2	540.22	661.19	3.56	86.14	10.41	50.71
煤矸石: 气化飞灰=1: 3	544.53	660.27	3.81	98.08	11.37	52.55
气化飞灰	552.10	658.40	4.44	128.77	13.35	62.62

灰掺混质量比为 3 : 1 与 2 : 1 时, 当反应温度达到 350~540 $^\circ\text{C}$, 挥发分开始释放着火。由于煤矸石中大量挥发性物质的释放, 增加了颗粒之间的孔隙, 促进了混合燃料的燃烧, 随着温度升高, 挥发分释放与固

定碳燃烧反应逐渐减弱, 促进作用逐渐减弱。继续升温至 540~700 $^\circ\text{C}$ 时, 反应为剩余固定碳的燃烧。因煤矸石灰分较大而形成灰壳, 燃烧反应出现抑制作用, 随温度升高, 抑制作用逐渐减弱, 直至燃尽。

图 3 不同掺混比的煤矸石与气化飞灰的偏差以及 CO_2 的质谱曲线Fig.3 Deviation graphs and mass spectrum curves of CO_2 for coal gangue and coal gasification fly ash under different mixed ratios

煤矸石与气化飞灰掺混质量比为 1 : 1、1 : 2 和 1 : 3 时, 燃烧反应出现先促进后抑制的相互作用。当温度达到 510~640 $^\circ\text{C}$ 时, 随着气化飞灰质量占比的增加, 耦合作用偏差绝对值增大, 由 0.09 增至 0.13, 促进作用的起始温度由 574 $^\circ\text{C}$ 降至 522 $^\circ\text{C}$, 这可能是由于燃料中的无机组分通过表面空隙增强了对氧的吸附, 增加了燃料表面的氧气含量, 从而提高了固定碳的燃烧速度。燃料中的金属/半金属氧化物增强燃料的燃烧活性, 并催化燃料的燃烧^[35]。此外, 煤矸石中的挥发分在燃烧阶段释放的热量对固定碳和其他难燃大分子化合物进行了预热, 减弱了孔隙堵塞作用, 促进了混合燃料的燃烧与大分子化合物的分解。煤

矸石的多孔结构, 增加了燃料与氧气的接触面积, 促进混合燃料中无机物的降解^[36]。混燃结果说明, 混合燃料固定碳的增加有利于燃烧反应的进行, 这与燃烧特性的规律一致。燃烧反应最大速率对应的温度与促进作用峰值对应的温度一致。640 $^\circ\text{C}$ 后, 混合燃料因灰分影响出现抑制作用, 混合燃料燃烧反应速率降低, 接近燃料燃尽温度, 抑制作用逐渐减弱。

结合质谱分析: 混合燃料的 CO_2 释放区间主要在 500~700 $^\circ\text{C}$, 与混合燃料耦合反应区间对应, CO_2 的释放源于固定碳的氧化反应。因而质谱曲线中 CO_2 释放可间接反映混燃过程中的耦合作用。随着混合燃料气化飞灰质量占比的增加, CO_2 的释放强度

逐渐增加, CO_2 开始释放的温度对应抑制作用的减弱和促进作用的增强。在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 内, CO_2 离子流强度曲线表现为缓慢增加, 可能是燃料本身羧基、芳香族中一些弱键、醚键、稳定的含氧杂环和碳酸盐的分解^[37]。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 后曲线迅速增加, 开始加热到着火燃烧前, 不稳定的有机结构如脂肪链断裂形成碳氢化合物析出, 少量燃料因活化能较低而发生氧化反应产生 CO_2 , 导致其释放强度改变。促进作用的增强伴随着热量积累, 固定碳燃烧反应加快, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现 CO_2 释放峰^[38-39]。大量 CO_2 释放, 脂肪族化合物、芳香族化合物和不饱和烃等也会被氧化生成 CO_2 ^[40]。

2.3 动力学分析

由混燃特性可知, 煤矸石与气化飞灰掺混质量比为 $1:3$ 时, 效果较好。因此对此掺混比下的混合燃料及 2 种单一燃料的动力学参数继续分析, 探究 2 者混燃过程的机理函数。

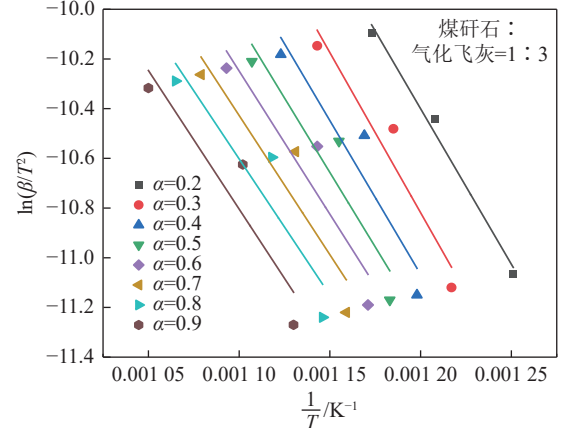
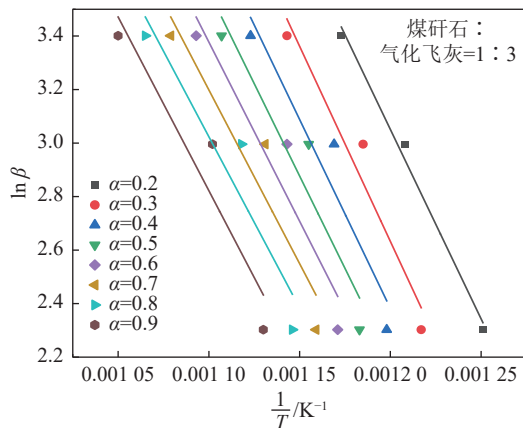
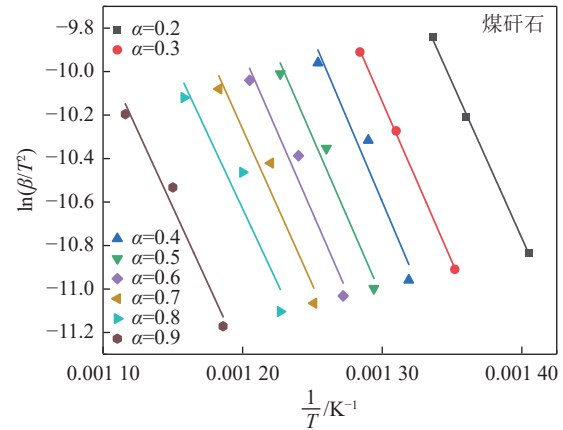
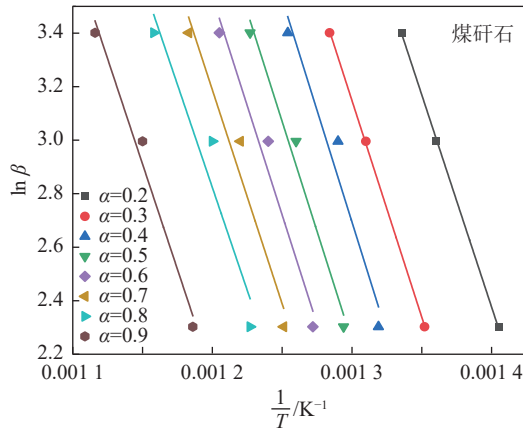
基于 FWO 法与 KAS 法计算的煤矸石、气化飞灰及其混合燃料的表观活化能见表 4。混合燃料基于 2 种方法的表观活化能平均值分别为 107.53 、 98.32 kJ/mol , 煤矸石表观活化能分别为 127.05 、 120.27 kJ/mol , 气化飞灰表观活化能分别为 128.49 、 120.80 kJ/mol 。气化飞灰固定碳高, 燃烧反应需要更多能量, 活化能较高。混合燃料的表观活化能较 2 种

燃料单独燃烧时低, 表明混合燃料比单一燃料更易燃烧。2 者在混燃过程中, 煤矸石的高挥发分促进了混合燃料的着火, 促进了化学键的断裂, 混合燃料着火温度降低; 气化飞灰的高热值为混合燃料的充分稳定燃烧提供能量。以图 4 中宿迁气化飞灰基于 FWO 法的拟合直线为例, 随着反应温度的升高, 转化率间隔为 0.1 所对应的温度区间存在差异。在燃烧反应前期 (转化率 $0.2\sim 0.3$) 及部分燃烧反应后期 (转化率 $0.8\sim 0.9$) 反应速率减缓, 反应温度区间延长; 在固定碳燃烧的阶段 (转化率 $0.4\sim 0.7$) 反应剧烈, 反应温度区间缩短。不同升温速率在同一转化率的反应温度存在差异, 这主要是由于燃料颗粒在较低的加热速率下的加热速度较慢, 燃料颗粒各区域的温度较均匀。而较高的加热速率会导致颗粒表面的温度迅速升高,

表 4 基于 FWO 法和 KAS 法的煤矸石与气化飞灰的表观活化能

Table 4 Apparent activation energy of coal gangue and coal gasification fly ash based on FWO and KAS methods

燃料	表观活化能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
	FWO 法	KAS 法
煤矸石	127.05	120.27
煤矸石: 气化飞灰=1:3	107.53	98.32
气化飞灰	128.49	120.80



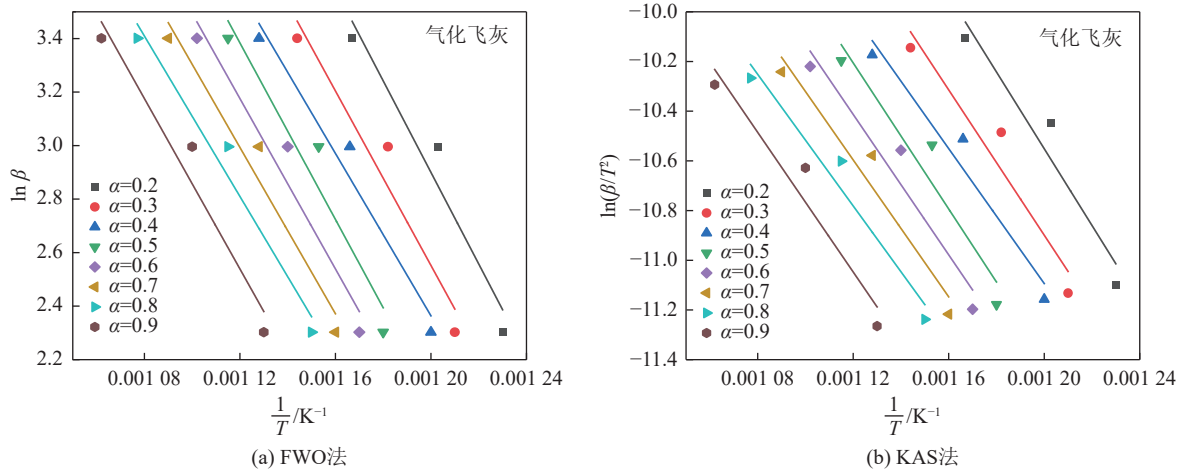


图 4 煤矸石、气化飞灰及混合燃料不同转化率的拟合直线

Fig. 4 Fitting lines for different conversion rates of coal gangue, coal gasification fly ash and mixtures

使颗粒内外产生较大的温度差,增加了从表面到内部热传递所用的时间,从而导致热滞后现象的出现^[41-42]。

采用 Coats-Redfern 法分析燃烧反应的机理函数,对于 Coats-Redfern 法,主要针对燃料燃烧反应过程中转化率在 0.1~0.9 反应区间内的表观活化能平均值^[43]。混合燃烧反应涉及气相与固相之间的相互转化以及复杂的化学反应过程,选取扩散模型、相变反应模型、化学反应级数模型等机理函数^[44-48]对表观活化能进行计算,结果见表 5。不同机理函数计算得到的表观活化能不同,煤矸石的表观活化能为 48.25~152.22 kJ/mol,通过比较发现三维扩散(Jander 方程)的相关性系数最大值为 0.993,说明拟合程度最好,煤矸石燃烧反应符合此扩散模型,此模型下表观

活化能为 122.22 kJ/mol。气化飞灰不同机理函数的表观活化能为 106.34~312.79 kJ/mol,反应符合 $n=1/4$ 的反应级数模型,此模型下相关性系数最大,为 0.999,表观活化能为 129.30 kJ/mol。煤矸石与气化飞灰掺混质量比为 1:3 时的表观活化能为 102.24~301.58 kJ/mol,经计算成核生长模型相关性系数最大,为 0.999,此模型下表观活化能为 102.24 kJ/mol,此掺混比例下的混合燃料燃烧反应与单独燃烧时的机理反应有所变化,2 者的相互作用可改变混燃过程中的反应机理。

混合样品的表观活化能较煤矸石与气化飞灰单独燃烧时降低,表明混合样品更易反应,与前文研究中有促进作用相一致。混合燃料的燃烧过程可理解

表 5 基于 Coats-Redfern 法的不同燃料的表观活化能

Table 5 Apparent activation energies of different fuels based on the Coats-Redfern method

函数编号	反应机理	$G(\alpha)$	煤矸石		气化飞灰		煤矸石:气化飞灰=1:3	
			活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	相关性系数 R^2	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	相关性系数 R^2	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	相关性系数 R^2
D1	一维扩散	α^2	121.78	0.988	254.11	0.991	245.37	0.993
D2	二维扩散	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	135.31	0.991	280.37	0.996	270.58	0.997
D3	三维扩散(Jander方程)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	122.22	0.993	312.79	0.999	301.58	0.998
D4	三维扩散(G-B方程)	$(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$	140.88	0.992	291.06	0.997	280.54	0.998
D5	三维扩散(反Jander方程)	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	109.29	0.985	229.30	0.986	221.50	0.990
F1	化学反应($n=1$)	$-\ln(1-\alpha)$	78.78	0.989	166.61	0.998	160.42	0.996
F2	化学反应($n=2$)	$(1-\alpha)^{-1}-1$	111.95	0.965	229.33	0.978	220.65	0.973
F0.25	化学反应($n=1/4$)	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	69.71	0.992	129.30	0.999	107.79	0.998
R1	一维Mampel Power法则	α	54.49	0.984	119.96	0.989	115.62	0.992
R2	圆柱形对称	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	65.55	0.991	141.32	0.998	136.13	0.998
R3	球形对称	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	71.88	0.991	153.46	0.998	143.79	0.998
A1.5	成核生长模型 ($n=1.5$)	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	48.25	0.988	106.34	0.998	102.24	0.999

为: 燃烧初期挥发分等产物从混合样颗粒内部向四周扩散, 随着温度升高, 扩散通道出现坍塌。同时煤矸石的灰分逐渐堵塞颗粒孔隙, 扩散作用减弱, 最终燃烧残余物在高温作用下逐渐熔融成核, 燃烧反应机理由煤矸石单独燃烧时的扩散反应与气化飞灰单独燃烧时的反应级数模型转变为混合燃料的成核模型。

2.4 含氮气体排放特性

对煤矸石与气化飞灰单独燃烧以及混合燃烧过程中含氮气体的释放特性进行研究, 其中 NH_3 的质谱曲线如图 5 所示, 混合燃料在燃烧过程中主要含氮气体的释放包括 NH_3 、 NO 和 NO_2 , 离子流强度可用来表征气体释放强度。对于 NH_3 的释放, 煤矸石释放温度在 $100\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, 峰值温度为 $360.94\text{ }^\circ\text{C}$ 。而气化飞灰存在 2 个析出峰, 一个在 $50\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, 对应挥发分的释放燃烧阶段; 另一个在 $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, 对应固定碳的燃烧与氧化。中低温条件下, 胺氮化合物脱氨基和脱氢生成 NH_3 ^[49], $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NH_3 主要来源于含氮化合物的裂解^[50]。煤矸石与气化飞灰掺混后, 混合燃料中释放的相对强度有所降低。混合样品中煤矸石质量占比增加, NH_3 释放相对强度增加, 释放速率加快, 这可能是煤矸石挥发分高导致的。气化飞灰质量占比增加, NH_3 释放相对强度减少。

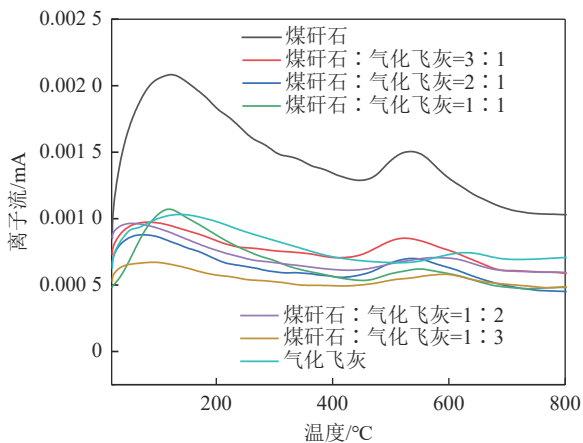


图 5 煤矸石、气化飞灰及混合燃料的 NH_3 质谱曲线
Fig.5 NH_3 mass spectrometry curve of coal gangue, coal gasification fly ash and mixtures

煤矸石、气化飞灰及不同掺混质量比下燃料的 NO 质谱曲线如图 6 所示, NO 离子流强度曲线出现一个明显的峰, 煤矸石的 NO 最大释放强度时的温度低于气化飞灰, 气体释放峰值对应的温度与热重曲线中最大反应速率的温度相对应。气化飞灰释放的离子流强度高于煤矸石, 说明反应速率越大, 气体释放相对强度越高。燃烧过程中 NH_3 的整体释放强度高于 NO , 这是由于含氧状态下的燃烧通常先产生 NO_x 的前驱物 NH_3 , NH_3 气体在被氧化前通过较大的气流量

直接吹入质谱仪中, 导致监测到的 NH_3 释放强度高于 NO 。混合样品中气化飞灰质量占比增加, NO 释放强度增大, 说明燃烧反应的持续进行以及反应速率的增加, 增强了 NH_3 向 NO 的部分转化反应。

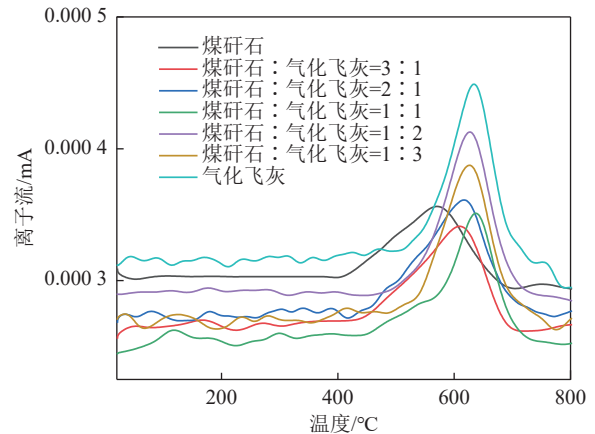


图 6 煤矸石、气化飞灰及混合燃料的 NO 质谱曲线
Fig.6 NO mass spectrometry curve of coal gangue, coal gasification fly ash and mixtures

不同燃料的 NO_2 质谱曲线如图 7 所示, 可以看出, 不同燃料的 NO_2 和 NO 质谱曲线的变化趋势以及释放温度区间一致。对比 NO 和 NO_2 质谱曲线峰可知, NO 释放强度大于 NO_2 , 这因为在热重-质谱试验过程中, 燃料燃烧始终有充足的氧气供应, 促进了一部分 NO 向 NO_2 的转化过程, 煤矸石中 N 元素含量相较气化飞灰低, 因此煤矸石与气化飞灰相比, 气体释放强度更低。

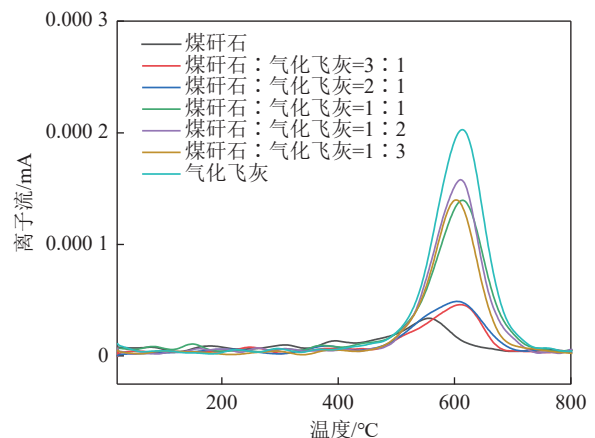


图 7 煤矸石、气化飞灰及混合燃料的 NO_2 质谱曲线
Fig.7 NO_2 mass spectrometry curve of coal gangue, coal gasification fly ash and mixtures

3 结 论

1) 与宿迁气化飞灰相比, 具有更高挥发分的乌海煤矸石着火特性更优; 宿迁气化飞灰固定碳更高, 具有更强的燃烧反应特性。混合燃料中宿迁气化飞灰

质量占比增加有利于燃烧反应的进行。综合分析, 试验条件下最佳掺混比例为煤矸石与气化飞灰的质量比为 1 : 3。

2) 在乌海煤矸石和宿迁气化飞灰混燃过程中, 存在明显的相互耦合作用。随着宿迁气化飞灰质量占比的增加, 反应速率理论值与试验值偏差值的绝对值增大, 促进作用更显著, 燃烧反应更加剧烈。混合燃料的表观活化能低于单一燃料, 混合具有相互耦合作用的作用。耦合作用的增强加速了固定碳的燃烧反应, 进而使 CO_2 的释放最高峰对应的温度提前。

3) 乌海煤矸石的表观活化能为 48.25~152.22 kJ/mol, 燃烧反应符合 Jander 方程; 宿迁气化飞灰的表观活化能为 106.34~312.79 kJ/mol, 反应符合 $n=1/4$ 的反应级数模型; 乌海煤矸石与宿迁气化飞灰掺混质量比为 1 : 3 时的表观活化能为 102.24~301.58 kJ/mol, 反应符合成核生长模型。

4) 在挥发分和固定碳燃烧阶段 NH_3 均有释放, NO 和 NO_2 释放最高强度峰对应的温度与热重曲线最大反应速率对应的温度基本一致。

参考文献(References):

- [1] LI B, LIU G, GAO W, et al. Study of combustion behaviour and kinetics modelling of Chinese Gongwusu coal gangue: Model-fitting and model-free approaches[J]. *Fuel*, 2020, 268: 117284.
- [2] 马淑杰. 新征程下大宗固废综合利用产业发展研究[J]. *中国矿业*, 2023, 32(6): 10-18.
MA Shujie. Research on the development of comprehensive utilization industry of bulk solid waste in the new journey[J]. *China Mining Magazine*, 2023, 32(6): 10-18.
- [3] 王小云, 牛艳霞. 煤矸石研究综述: 分类、危害及综合利用[J]. *化工矿物与加工*, 2023, 52(11): 18-25.
WANG Xiaoyun, NIU Yanxia. Review of research on coal gangue with its classification, hazards and comprehensive utilization[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2023, 52(11): 18-25.
- [4] KE D, ZHANG L, YAN J C, et al. Interactions of co-firing coal gangue and high sodium coal: Combustion characteristics and emission behaviors of polluting gases[J]. *Fuel*, 2023, 339: 127382.
- [5] 高少龙. $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛下煤矸石反应特性[D]. 太原: 山西大学, 2021.
GAO Shaolong. Reaction characteristics of coal gangue in $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ atmosphere[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2021.
- [6] 弋治军, 张旭海, 龙敏, 等. 纯煤矸石燃烧循环流化床锅炉的开发及运行[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2020(4): 60-64, 69.
YI Zhijun, ZHANG Xuhai, LONG Min, et al. Development and operation of circulating fluidized bed boiler burning pure coal gangue[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2020(4): 60-64, 69.
- [7] 孙付成. 煤气化细粉灰的循环流化床燃烧试验研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院 (工程热物理研究所), 2015.
SUN Fucheng. Experimental study on circulating fluidized bed combustion of coal gasification fine ash[D]. Beijing: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [8] 褚福浩. 煤与气化飞灰流态化改性及灰熔融特性试验研究[D]. 北京: 中国科学院大学 (中国科学院工程热物理研究所), 2020.
CHU Fuhao. Experimental study on fluidization modification and ash melting characteristics of coal and gasification fly ash[D]. Beijing: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [9] 朱凯建. 工业固废在路基工程中的关键技术研究及应用[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2021.
ZHU Kaijian. Research and application of key technologies of industrial solid waste in subgrade engineering[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2021.
- [10] 颜井冲, 杨启同, 张丽, 等. 高钠煤掺烧煤矸石固钠和协同作用研究[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(4): 149-156.
YAN Jingchong, YANG Qitong, ZHANG Li, et al. Study on sodium fixation and synergistic effect of cofiring high sodium coals with coal gangues[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(4): 149-156.
- [11] 戴若薇, 赵瑞东, 王志奇, 等. 煤矸石与半焦富氧混烧特性及污染物排放特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(2): 152-159.
DAI Ruowei, ZHAO Ruidong, WANG Zhiqi, et al. Study on the oxy-fuel co-combustion of coal gangue and semicoke and the pollutants emission characteristics[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(2): 152-159.
- [12] 廖新杰, 张世红, 张雄, 等. 煤泥-矸石-末煤混燃交互作用及反应动力学[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(S1): 457-467.
LIAO Xinjie, ZHANG Shihong, ZHANG Xiong, et al. Interaction and kinetics during the co-combustion process of coal slime, coal gangue and slack coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(S1): 457-467.
- [13] 李媛媛, 宋长忠, 龚振, 等. 生物质与煤矸石混合燃烧特性及协同作用分析[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(S2): 254-261.
LI Yuanyuan, SONG Changzhong, GONG Zhen, et al. Analysis on characteristics and synergism of biomass and coal gangue mixed combustion[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(S2): 254-261.
- [14] 郝松涛, 宋长忠, 贾相如, 等. 烘焙生物质与煤矸石混合燃烧特性及协同作用分析[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(S2): 375-381.
HAO Songtao, SONG Changzhong, JIA Xiangru, et al. Mixed combustion characteristics and synergistic effect of torrefaction biomass and coal gangue[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(S2): 375-381.
- [15] 武睿琪, 张乾, 高增林, 等. 煤矸石与生物质共燃烧反应特性及相互作用研究[J]. *煤炭技术*, 2023, 42(4): 249-252.
WU Ruiqi, ZHANG Qian, GAO Zenglin, et al. Interaction and co-combustion analysis of coal gangue and biomass[J]. *Coal Technology*, 2023, 42(4): 249-252.
- [16] LI J W, CHEN Z C, LI L K, et al. Study on pore and chemical struc-

- ture characteristics of atmospheric circulating fluidized bed coal gasification fly ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 308: 127395.
- [17] LI J W, FAN S B, ZHANG X Y, et al. Investigation on co-combustion of coal gasification fine ash and raw coal blends: Thermal conversion, gas pollutant emission and kinetic analyses[J]. *Energy*, 2022, 246: 123368.
- [18] CHEN Z C, LI J W, GUAN S, et al. Kinetics, thermodynamics and gas evolution of atmospheric circulating fluidized bed coal gasification fly ash combustion in air atmosphere[J]. *Fuel*, 2021, 290: 119810.
- [19] GUO Y, WU J J, JIA W K, et al. Evaluation of the thermal behavior, synergistic catalysis, and pollutant emissions during the co-combustion of sewage sludge and coal gasification fine slag residual carbon[J]. *Catalysts*, 2021, 11(10): 1142.
- [20] JIA W K, GUO Y, XU J, et al. Assessment on combustion performance and bottom ash properties of carbon-rich fraction from coal gasification fine slag co-combustion with corn straw char[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(12): 16500–16511.
- [21] ZHANG Y X, JIA W K, WANG R M, et al. Investigation of the characteristics of catalysis synergy during co-combustion for coal gasification fine slag with bituminous coal and bamboo residue[J]. *Catalysts*, 2021, 11(10): 1152.
- [22] ZHANG X Y, ZHU S J, ZHU J G, et al. TG-MS study on co-combustion characteristics and coupling mechanism of coal gasification fly ash and coal gangue by ECSA®[J]. *Fuel*, 2022, 314: 123086.
- [23] FU C G, MA S B, TIAN Y S, et al. Discussions of traditional ignition temperature methods with DTA principle and a new DTG-DTA method establishment[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1008-1009: 833–838.
- [24] 傅培舫, 龚雪琦, 张斌, 等. 煤粉高压着火特性及影响因素[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(1): 59–64.
FU Peifang, GONG Xueqi, ZHANG Bin, et al. Ignition characteristics and influence factors of pulverized coal under pressurized combustion[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(1): 59–64.
- [25] 赵磊, 姜未汀, 潘卫国, 等. 煤粉掺烧污泥的热重及动力学研究[J]. 上海电力大学学报, 2022(5): 433–438.
ZHAO Lei, JIANG Weiting, PAN Weiguo, et al. Thermogravimetric and kinetics analysis of pulverized coal blended sludge[J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2022(5): 433–438.
- [26] GUO F H, ZHONG Z P. Optimization of the co-combustion of coal and composite biomass pellets[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185: 399–407.
- [27] 韩洪樵, 王涤非, 唐林. 用快速加热热天平研究煤的可燃性指标[J]. 工程热物理学报, 1990, 11(3): 342–345.
HAN Hongqiao, WANG Difei, TANG Lin. Studies on the combined combustion index of coal by using a rapid heating thermal balance[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 1990, 11(3): 342–345.
- [28] RAZA M, ABU-JDAYIL B, INAYAT A. Pyrolytic kinetics and thermodynamic analyses of date seeds at different heating rates using the Coats–Redfern method[J]. *Fuel*, 2023, 342: 127799.
- [29] WU C L, GE S K, LI J, et al. The effect of N₂/CO₂ blend ratios on the pyrolysis and combustion behaviors of coal particles: Kinetic and thermodynamic analyses[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2023, 84: 105120.
- [30] 李国通, 张玉明, 熊青安, 等. 典型农林类生物质热解油裂解反应特性对比及其动力学研究[J]. 煤炭学报, 2023, 48(6): 2441–2452.
LI Guotong, ZHANG Yuming, XIONG Qing'an, et al. Comparative study on thermal cracking behaviors and kinetics of two typical lignocellulosic biomass pyrolysis oils[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(6): 2441–2452.
- [31] VAMVUKA D, SFAKIOTAKIS S. Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite[J]. *Thermochemica Acta*, 2011, 526(1-2): 192–199.
- [32] LIU X Z, ASIM T, ZHU G Y, et al. Theoretical and experimental investigations on the combustion characteristics of three components mixed municipal solid waste[J]. *Fuel*, 2020, 267: 117183.
- [33] 杜晓杰, 李水清, 高琦, 等. 内在矿物质对煤粉燃烧过程影响的动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2018, 24(3): 270–274.
DU Xiaojie, LI Shuiqing, GAO Qi, et al. Influence of included minerals release on dynamic behavior of pulverized coal combustion[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2018, 24(3): 270–274.
- [34] NI Z S, BI H B, JIANG C L, et al. Influence of biomass on coal slime combustion characteristics based on TG-FTIR, principal component analysis, and artificial neural network[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 843: 156983.
- [35] LIU H P, ZHANG S Q, FENG S Y, et al. Influence of sewage sludge on ash fusion during combustion of maize straw[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(10): 10237–10246.
- [36] WANG T, FU T M, CHEN K, et al. Co-combustion behavior of dyeing sludge and rice husk by using TG-MS: Thermal conversion, gas evolution, and kinetic analyses[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123527.
- [37] 吴亚男. 污泥含碳官能团模型化合物的构建及其热解机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2018.
WU Yanan. Construction and pyrolysis mechanism of carbon-containing functional group model compounds in sludge[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2018.
- [38] 李美芬, 邵燕, 李晔熙, 等. 伊敏褐煤不同组分相互作用的热重-质谱分析[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(6): 161–169.
LI Meifen, SHAO Yan, LI Yexi, et al. Analysis on the interaction between different components of Yimin lignite by TG-MS technique[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(6): 161–169.
- [39] 张晓婉, 龚德鸿. 煤泥燃烧产物析出特性的热重-质谱联用分析[J]. 热能动力工程, 2019, 34(5): 77–83.
ZHANG Xiaowan, GONG Dehong. Thermogravimetric analysis

- and mass spectrometry of coal sludge combustion products[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2019, 34(5): 77–83.
- [40] 张文元, 王晋权, 刘芸, 等. 城市污泥与阳泉煤掺烧及污染物释放特性[J]. *电力科学与工程*, 2018, 34(9): 26–31.
- ZHANG Wenyuan, WANG Jinqun, LIU Yun, et al. Blending effect of municipal sludge on Yangquan coal combustion performance and pollutant release characteristics[J]. *Electric Power Science and Engineering*, 2018, 34(9): 26–31.
- [41] 曹红亮, 李国强, 黄思涵, 等. 基于等转化率法的牛粪热解动力学特性研究[J]. *太阳能学报*, 2015, 36(7): 1773–1778.
- CAO Hongliang, LI Guoqiang, HUANG Sihan, et al. Research on kinetic characteristics of cattle manure pyrolysis using isoconversional methods[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2015, 36(7): 1773–1778.
- [42] 肖懿, 王理明, 李东阳, 等. 市政污泥热解特性及含碳官能团演化过程分析[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(5): 1589–1598.
- XIAO Yi, WANG Liming, LI Dongyang, et al. Pyrolysis characteristics of municipal sludge and transformation of carbon-containing functional groups during pyrolysis process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(5): 1589–1598.
- [43] 张铭芮, 王殷菲, 王猛, 等. 基于等转化率法和广义主图法的植鞣皮革热解动力学研究[J]. *皮革科学与工程*, 2022, 32(6): 6–12.
- ZHANG Mingrui, WANG Yinfei, WANG Meng, et al. Pyrolysis kinetics of vegetable tanned leather by iso-conversional method and generalized principal diagram method[J]. *Leather Science and Engineering*, 2022, 32(6): 6–12.
- [44] ÇEPELİOĞULLAR Ö, HAYKIRI-AÇMA H, YAMAN S. Kinetic modelling of RDF pyrolysis: Model-fitting and model-free approaches[J]. *Waste Management*, 2016, 48: 275–284.
- [45] ZHANG H L, SHU Y X, YUE S L, et al. Preheating pyrolysis-char combustion characteristics and kinetic analysis of ultra-low calorific value coal gangue: Thermogravimetric study[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 229: 120583.
- [46] RAZA M, ABU-JDAYIL B, AL-MARZOUQI A H, et al. Kinetic and thermodynamic analyses of date palm surface fibers pyrolysis using Coats-Redfern method[J]. *Renewable Energy*, 2022, 183: 67–77.
- [47] RASOOL T, CHANDRA SRIVASTAVA V, TOSHNIWAL P, et al. Co-pyrolysis of petroleum coke and wood pellet blend: Kinetic and Thermodynamic Evaluation using Thermogravimetric Analysis[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2023, 56: 103117.
- [48] 赵岩, 刘栗, 邱朋华, 等. 准东煤热解动力学单一扫描速率法应用局限性[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(7): 58–66.
- ZHAO Yan, LIU Li, QIU Penghua, et al. Application limitations of single scanning rate method in pyrolysis kinetics of Zhundong coal[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(7): 58–66.
- [49] 王碧茹, 贾里, 王彦霖, 等. 污泥和煤泥的共燃烧行为研究[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(5): 284–293.
- WANG Biru, JIA Li, WANG Yanlin, et al. Research on co-combustion behavior of sewage sludge and coal slime[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(5): 284–293.
- [50] ZHANG J, TIAN Y, CUI Y N, et al. Key intermediates in nitrogen transformation during microwave pyrolysis of sewage sludge: A protein model compound study[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 132: 57–63.