

玉米秸秆/褐煤型煤的制备及燃烧性能

王文雅, 吴鹏*, 吕玉庭, 魏立国, 宋微娜, 解丽萍 (黑龙江科技大学环境与化工学院, 黑龙江哈尔滨 150022)

摘要 为了解决玉米秸秆资源化利用率低和褐煤难于成型、成型后燃烬率不高等问题,以褐煤和玉米秸秆为原料,考察了玉米秸秆添加量、水添加量、成型压力因素对制备玉米秸秆/褐煤型煤抗碎强度的影响,采用热重分析法对制备的玉米秸秆/褐煤型煤的燃烧性能进行了测试。结果表明:当成型压力为 $1\ 961.330\ \text{N}/\text{cm}^2$,水添加量为 $0.2\ \text{mL}$,玉米秸秆添加量为 50% 时得到的玉米秸秆/褐煤型煤的抗碎性能最佳。热重分析结果表明,添加玉米秸秆后玉米秸秆/褐煤型煤的着火点由 $433\ ^\circ\text{C}$ 降至 $282\ ^\circ\text{C}$,燃烬率由 94.72% 提升至 99.88% ,单位时间发热量增加。研究结果为玉米秸秆/褐煤型煤的制备提供了试验基础和理论依据,为玉米秸秆和褐煤的高效清洁利用提供了有效途径。

关键词 褐煤;玉米秸秆;型煤;抗碎强度;燃烧性能

中图分类号 TQ 536 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)08-0203-04

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2021.08.053



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Preparation and Combustion Performance of Corn Stalks/Lignite Briquette

WANG Wen-ya, WU Peng, LÜ Yu-ting et al (School of Environmental & Chemical Engineering, Heilongjiang University of Science & Technology, Harbin, Heilongjiang 150022)

Abstract In order to solve the problems of low molding rate and low burning rate of lignite briquette, low molding rate, and low utilization rate of corn straw resources utilization rate, the effects of adding amount of corn stalk, adding amount of water and forming pressure on the crushing strength of prepared corn stalk/lignite briquette were studied. The combustion performance of the prepared corn stalk/lignite briquette was tested by thermogravimetric analysis. The results showed that the corn stalk/lignite briquette had the best crush resistance when the molding pressure was $1\ 961.330\ \text{N}/\text{cm}^2$, the adding amount of water was $0.2\ \text{mL}$, and the addition amount of corn stalk was 50% . The results of the thermogravimetric analysis showed that the ignition point of corn stalk/lignite briquette was reduced from $433\ ^\circ\text{C}$ to $282\ ^\circ\text{C}$, the burning rate was increased from 94.72% to 99.88% , and the calorific value per unit time increased. The research results provided experimental and theoretical basis for the preparation of corn stalk/lignite briquette, and provided an effective way for the efficient and clean utilization of corn stalk and lignite.

Key words Lignite; Corn stalks; Briquette; Crushing strength; Combustion performance

我国褐煤资源丰富,但褐煤的高水分、低热值、容易风化等特点限制了其有效利用^[1]。褐煤成型可以有效解决其燃烧产尘量高、易风化、不易运输^[2]等问题,并可防止因褐煤高水分而对投料设备的堵塞和黏连。但仅用褐煤成型也有明显缺陷,一方面,由于褐煤自身水分含量高^[3],导致型煤不容易脱模,成型率低,抗碎效果差;另一方面,由于褐煤的独特性质,成型后密度大,孔隙几乎消失,导致型煤燃烧困难,燃烬率低。为改善这一状况,可向褐煤型煤中掺杂一定比例的生物质成分^[4-5]。玉米秸秆是一种具有较高发热量的生物质材料^[6],其含有的大量木质素、纤维素等物质形成的纤维束^[7],对型煤成型可以起到黏连作用^[8],有助于褐煤成型。玉米秸秆的加入既可以增加型煤中的孔隙数量,也可提高型煤的燃烬率。此外,将农业废料玉米秸秆作为褐煤型煤的添加剂,可以有效解决玉米秸秆占地面积大、燃烧污染环境等问题^[9],同时达到回收玉米秸秆中有机热量的目的。

为了获得燃烧性能良好,抗碎性强的玉米秸秆/褐煤型煤,笔者采用单因素试验的方法,分别考察了成型压力^[10]、水添加量、玉米秸秆添加量对制备的玉米秸秆/褐煤型煤抗碎强度的影响,采用热重分析方法研究了添加玉米秸秆后型煤燃烧着火点以及燃烬率等性能^[11]的变化,旨在为玉米秸

秆/褐煤型煤的制备提供了试验基础,为其实际应用提供了理论数据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 试验材料。褐煤源于黑龙江省宝清县朝阳煤矿,玉米秸秆源于哈尔滨市郊区。

1.1.2 设备。嵌样机,产自河南鹤壁设备制造公司。

1.2 原材料预处理 将秋季干燥玉米秸秆切割成小于 $30\ \text{mm}$ 的短茎后,继续在粉碎机中破碎至粒径 $5\ \text{mm}$ 以下。使用粉碎机将空气干燥基褐煤破碎至粒径小于 $5\ \text{mm}$ 。

1.3 原材料性能分析 采用 GB/T 211—2008 煤炭工业分析标准方法获得褐煤工业分析数据。采用 GB/T 35835—2018 玉米秸秆颗粒标准方法获得玉米秸秆工业分析。

1.4 制备玉米秸秆/褐煤型煤 将预处理后褐煤和玉米秸秆按照一定的比例,在嵌样机中通过一定的压力形成直径 $1.5\ \text{cm}$ 的球形型煤。采用单因素试验法,首先,控制煤粉与秸秆总添加量为 $2.5\ \text{g}$,秸秆添加质量占总添加量的 20% ,水添加量为 $0.2\ \text{mL}$,改变成型压力,控制成型压力分别为 784.532 、 $1\ 176.798$ 、 $1\ 569.064$ 、 $1\ 961.330$ 、 $2\ 353.596\ \text{N}/\text{cm}^2$;其次,控制玉米秸秆添加量为 20% ,成型压力为 $1\ 961.330\ \text{N}/\text{cm}^2$,改变水添加量,控制水添加量分别为 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 $0.30\ \text{mL}$;最后,控制成型压力为 $1\ 961.330\ \text{N}/\text{cm}^2$,水添加量为 $0.20\ \text{mL}$,控制玉米秸秆添加量分别为 10% 、 20% 、 30% 、 40% 、 50% 、 60% 和 70% 。

1.5 燃烧性能测定 使用北京恒久科学仪器厂 HCT-3 型热

基金项目 黑龙江省省属本科高校基本科研业务项目(Hkdxp201903)。
作者简介 王文雅(1995—),女,山东泰安人,硕士研究生,研究方向:煤炭洁净利用。*通信作者,教授,博士,从事煤炭洁净利用研究。
收稿日期 2020-08-13

重分析仪对制备的型煤进行热重分析,取样品 10~15 mg,褐煤程序控制升温速率 15 °C/min,其他样品程序控制升温 20 °C/min,温度为 20~900 °C。

1.6 抗碎强度检测 将成型后的型煤在空气中阴干 7 d 左右,在地上铺制铁板,距离铁板高 1.5 m 处使型煤自由下落,收集落地后的型煤块,进行测量并计算其平均粒径。

2 结果与分析

2.1 褐煤与玉米秸秆的工业分析 褐煤与玉米秸秆工业分析见表 1。褐煤全水分(M_t)高达 42%,其内在水(M_{ad})为 11.6%,这导致褐煤的低位发热量($Q_{net,v,ar}$)远低于秸秆的低位发热量,且灰分含量(A_{ad})较高,导致着火点升高,燃尽时间拉长,故褐煤燃烧困难。而玉米秸秆灰分含量较低,仅 4.95%,且挥发分含量(V_{ad})高达 72.61%,具有较高的固定碳含量(FC_{ad}),故其发热量较高,着火点低,容易燃烧。基于玉米秸秆和型煤的工业分析数据可推测出,通过掺杂玉米秸秆制备型煤,因加入了高挥发分、高发热量的玉米秸秆,可以降低型煤的着火点,使其易于点燃,并可以提高型煤的发热量。因此,掺杂玉米秸秆制备型煤具有理论上和实际上的可行性。

表 1 褐煤与玉米秸秆工业分析

Table 1 Proximate analysis of lignite and corn stalk

原料 Materials	M_t %	M_{ad} %	A_{ad} %	V_{ad} %	FC_{ad} %	$Q_{net,v,ar}$ kJ/kg
褐煤 Lignite	42	11.60	25.09	38.65	24.66	9 910
玉米秸秆 Corn stalk	—	8.41	4.95	72.61	14.04	19 634

2.2 成型压力对型煤抗碎强度的影响 不同成型压力条件下制备的玉米秸秆/褐煤型煤的抗碎强度见图 1。从图 1 可以看出,随成型压力的增大,抗碎强度呈现先增加后减小的趋势,当成型压力为 1 961.330 N/cm² 时抗碎强度试验获得的型煤的平均粒径为 1.5 cm,型煤几乎不发生破裂,此时型煤的抗碎强度最大,随着成型压力继续增加,抗碎强度反而略有降低。其原因在于:型煤成型中加压使煤粒之间结构产生变化,缩小了煤粒之间的间隙,褐煤充分与玉米秸秆接触,增大了型煤的抗碎强度^[12]。但成型压力过小会导致煤粒不能充分粘结,容易破碎;成型压力大则会导致型煤内部结构被破坏,出现裂纹,型煤抗碎强度反而降低,还会导致不必要的能耗。因此,当成型压力为 1 961.330 N/cm² 时,可以获得抗碎强度最佳的型煤。

2.3 水添加量对型煤抗碎强度的影响 不同水添加量条件下制备的玉米秸秆/褐煤型煤的抗碎强度见图 2。从图 2 可以看出,随着水添加量的增大,抗碎强度呈现先增加后减小的变化趋势,当水添加量为 0.20 mL 时,抗碎强度试验获得的型煤的平均粒径为 1.5 cm,型煤几乎不发生破裂,此时型煤的抗碎强度最大,随着水添加量的继续增加,抗碎强度反而略有降低。其原因在于:水存在使煤粒间相互运动顺利,促进粘结。若水添加量过多,会造成型煤水分分布不均出现压溃现象,抗碎强度降低,容易破碎;若水添加量太少,则不利

于粘结,易破碎。另外,褐煤本身含有较多水分,相较于其他类似研究,试验中水添加量仅为材料总量的 8% 左右,整体水添加量较少,充分利用了褐煤中的水分,节约了水资源。因此,当水添加量为 0.20 mL 时,可以获得抗碎强度最佳的型煤。

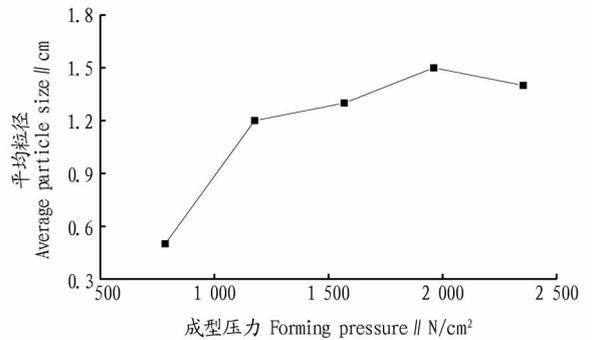


图 1 不同成型压力对型煤抗碎强度的影响

Fig.1 The effects of different forming pressures on the crushing strength of briquette

2.4 玉米秸秆添加量对型煤抗碎强度的影响 不同玉米秸秆添加量条件下制备的玉米秸秆/褐煤型煤的抗碎强度见图 3。从图 3 可以看出,随着玉米秸秆添加量的增大,抗碎强度呈现先增加后减小的变化趋势,当玉米秸秆添加量为 50% 时,抗碎强度试验获得的型煤的平均粒径为 1.5 cm,型煤几乎不发生破裂,此时型煤的抗碎强度最大,随着玉米秸秆添加量的继续增加,抗碎强度反而略有降低。其原因在于:玉

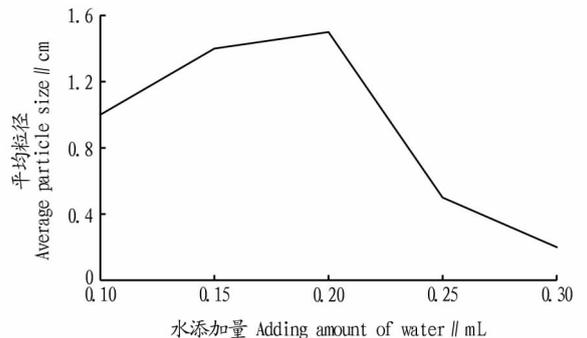


图 2 不同水添加量对型煤抗碎强度的影响

Fig.2 The effects of different adding amount of water on the crushing strength of briquette

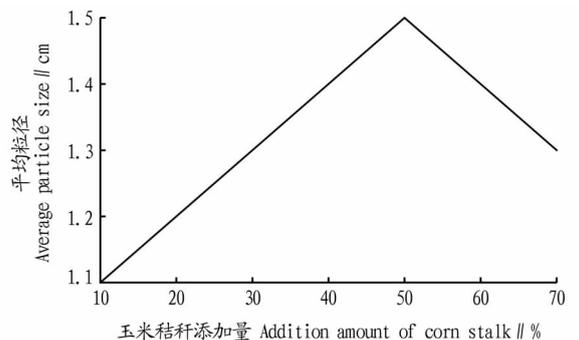
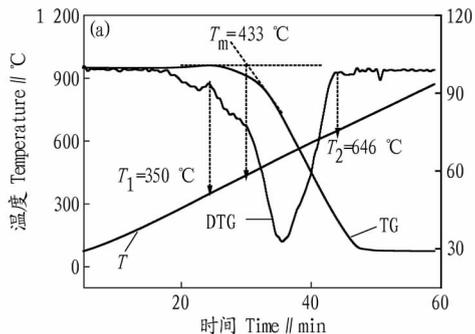


图 3 不同玉米秸秆添加量对型煤抗碎强度的影响

Fig.3 The effects of different addition amount of corn stalk on the crushing strength of briquette

米秸秆含有的木质素、纤维素等物质起到粘结作用^[13],但当秸秆添加量增加到一定程度时,玉米秸秆膨胀作用超过粘结作用,导致型煤易碎。因此,当玉米秸秆添加量为 50% 时,可以获得抗碎强度最佳的型煤。

2.5 燃烧性能 从图 4(a)可以看出,350 °C 时褐煤的热重(TG)曲线开始出现明显下降,且微熵热重(DTG)曲线仅有一个显著峰,到 646 °C 时失重结束,整个失重过程持续了 43 min 左右。这个阶段的失重主要是挥发分逸出和固定碳燃烧造成的。根据着火点算法^[14]可知,褐煤的着火点(T_m)



为 433 °C。

从图 4(b)可以看出,262 °C 时 TG 曲线出现明显下降,此时为挥发分析出的初始温度。图中 TG 曲线有 2 个明显的拐点,对应到 DTG 曲线上有 2 个显著峰,320 °C 时 DTG 曲线出现第一个显著峰,该点为挥发分析出的最大速率对应的温度。422 °C 时 DTG 曲线出现第二个显著峰,此点为固定碳析出最大速率的对应温度。当温度达到 460 °C 时, TG 曲线和 DTG 曲线几乎不发生变化,玉米秸秆燃烧完全。失重过程持续了 23 min 左右。玉米秸秆的着火点为 281 °C。

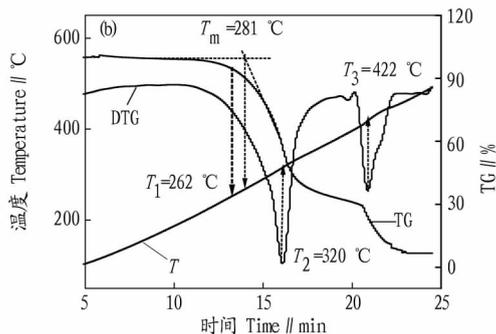


图 4 褐煤(a)与玉米秸秆(b)热重曲线

Fig.4 The thermogravimetric curves of lignite (a) and corn stalk (b)

图 5(a)为成型压力 1 961.330 N/cm²,水添加量为 0.2 mL,玉米秸秆添加量为 20% 的玉米秸秆/褐煤型煤的热重曲线。DTG 曲线 200 °C 出现一个小峰,此时失重主要是内在水的析出造成的。277 °C 下 TG 曲线开始明显下降,这阶段的失重主要是挥发分析出造成的,342 °C 下达到挥发分最大析出率。380 °C 下 TG 曲线继续下降,此时固定碳与挥发分都有析出,420 °C 下析出速率达到最大。506 °C 下 TG 曲线又有明显下降,这阶段主要是固定碳析出,579 °C 下达到最大析出率。根据着火点算法,型煤着火点为 312 °C。

图 5(b)为成型压力 1 961.330 N/cm²,水添加量为 0.2 mL,玉米秸秆添加量为 30% 的玉米秸秆/褐煤型煤的热重曲线。从图 5(b)可以看出,DTG 曲线在 200 °C 时出现了

一个小峰,此点为内在水的最大析出速率。DTG 曲线中有 2 个显著峰,281 °C 时 TG 曲线开始出现明显下降,此时主要为挥发分析出,378 °C 时达到挥发分最大析出率。从 399 °C 开始, TG 曲线继续下降,此时主要为固定碳析出,556 °C 时达到固定碳最大析出率。型煤着火点为 316 °C。

图 5(c)为成型压力 1 961.330 N/cm²,水添加量为 0.2 mL,玉米秸秆添加量为 50% 的玉米秸秆/褐煤型煤的热重曲线。第一阶段失重在 251 °C 时到 320 °C,在此温度区间内 TG 曲线出现明显下降,这个阶段主要发生的挥发分和固定碳的析出。320 °C 后的失重阶段主要是因固定碳析出而造成的。DTG 曲线在 352 °C 和 527 °C 时出现 2 个小峰,但整体变化均匀,样品燃烧稳定。型煤的着火点为 282 °C。

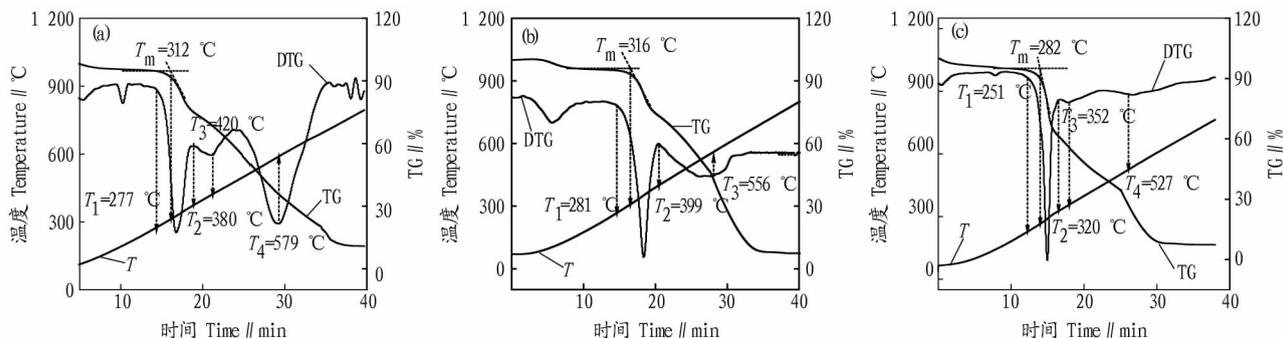


图 5 不同制备条件下型煤的热重曲线

Fig.5 The thermogravimetric curves of briquette under different preparation conditions

由表 2 可知,随着掺杂秸秆的质量增加,型煤着火点从 433 °C 逐渐降低到 282 °C,可见玉米秸秆含量对型煤着火点影响不显著。这是由于燃烧过程中玉米秸秆中的挥发分首先析出并燃烧,故着火点降低。随着玉米秸秆的燃烧,在型煤中形成大量的孔隙,扩大了煤与空气接触面积促进燃烧,

随着玉米秸秆添加量的增加,型煤空隙量增大、固定碳含量减少,其燃烧时间也从 43 min 缩短到 30 min,而燃烬率则逐渐提高至 99.88%,同时单位时间型煤释放热量增多。从图 5(c)可以看出,DTG 曲线只有一个明显峰值, TG 曲线失重均匀。以上结果表明玉米秸秆/褐煤型煤燃烧均匀,且在实际

燃烧中具有良好的燃烧性能。

表2 型煤热重分析

Table 2 The thermogravimetric analysis of briquette

样品 Samples	玉米秸秆添加量 Addition amount of corn stalk//%	初始质量 Initial mass mg	剩余质量 Residual mass//mg	燃烧时间 Burning time//min	灰分含量 Ash content %	燃烬率 Burning rate//%	着火点 Ignition point//℃
褐煤 Lignite	0	15	4.356 5	43	25.090	94.72	433
型煤 Briquette	30	12	2.880 0	35	21.062	96.27	312
型煤 Briquette	40	12	2.509 6	33	21.062	99.23	316
型煤 Briquette	50	12	1.836 0	30	15.020	99.88	282

3 结论

(1) 成型压力 1 961.330 N/cm², 水添加量为 0.20 mL, 玉米秸秆添加量为 50% 时, 可获得抗碎强度良好的型煤。

(2) 与褐煤型煤相比, 玉米秸秆/褐煤型煤燃烧性能得到明显改善。着火点由 433 ℃ 降低为 282 ℃; 燃烧时间从 43 min 缩短为 30 min, 单位时间释放热量增加; 燃烬率由 94.72% 提高到 99.88%。

该研究通过控制成型压力、水添加量和玉米秸秆添加量, 获得了燃烧性能良好、抗碎性强的玉米秸秆/褐煤型煤, 为其在生产中的应用提供了理论基础。

参考文献

[1] 赵奇. 中国褐煤资源清洁高效利用现状[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(2): 9-14.

[2] TUMULURU J S, WRIGHT C T, HESS J R, et al. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application[J]. Biofuels, Bioprod Bioref, 2011, 5(6): 683-707.

[3] 张营, 冯莉, 宋玲玲, 等. 褐煤中腐植酸的提取及其含氧官能团的分析[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(24): 12146-12147, 12153.

[4] 朱铃琰, 吴晓慧, 梁雪儿. 生物质型煤的发展与展望[J]. 内蒙古石油化工, 2019, 45(1): 37-38.

[5] 冷三华. 国内生物质型煤技术的研究现状分析[J]. 冶金管理, 2019(9): 113.

[6] 于春竹. 玉米机械化收获后的秸秆处理与再利用途径[J]. 农机使用与维修, 2020(7): 139.

[7] 赵文霞, 杨朝旭, 刘帅, 等. 典型农作物秸秆组成及燃烧动力学分析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 921-927.

[8] 刘佳, 马慎. 氢氧化钠水解小麦秸秆制备型煤黏结剂的研究[J]. 煤化工, 2019, 47(1): 66-69.

[9] 唐英迪, 袁洪印. 浅谈我国玉米秸秆综合利用现状及存在的问题[J]. 农业与技术, 2020, 40(13): 43-44.

[10] 张文彬, 周艳国, 艾子博, 等. 型煤力学性质的影响因素实验研究[J]. 工业安全与环保, 2019, 45(6): 24-28.

[11] 龙尚俊, 刘云贵, 田乙卜, 等. 生物质蕈苕秸秆型煤的制备及其燃烧性能研究[J]. 贵州科学, 2018, 36(3): 60-63.

[12] 周国江, 苏军. 水热处理对褐煤性质及型煤抗压强度的影响[J]. 黑龙江科技学院学报, 2010, 20(2): 107-110.

[13] 陈娟, 刘皓, 李健, 等. 低变质粉煤的玉米秸秆型煤黏结剂的研究[J]. 中国煤炭, 2017, 43(4): 105-108.

[14] 喻秋梅, 庞亚军, 陈宏国. 煤燃烧试验中着火点确定方法的探讨[J]. 华北电力技术, 2001(7): 9-10, 50.

(上接第 202 页)

2.4 实际样品检测 应用该研究建立的 HPLC-QTOF/MS 的高通量筛查方法, 随机抽取 20 份饲料样品进行检测, 采集一级质谱数据、保留时间和二级碎片信息对样品中 35 种有机磷类药物定性筛查同时定量, 均未检出阳性样品。

3 结论

该研究建立了 HPLC-QTOF/MS 测定饲料中 35 种有机磷类药物的检测方法和目标化合物的数据库, 并进行了方法学验证。在 10、50、100 μg/kg 添加浓度下的回收率为 80.87%~114.21%, 相对标准偏差(RSD)为 3.69%~11.65% ($n=6$), 方法定量限(LOQ, $S/N=10$)为 0.2~0.5 μg/kg, 在 5~100 μg/L 质量浓度范围内呈良好线性($R^2 \geq 0.998 4$)。该方法具有简便高效快速、选择性好、灵敏准确等特点, 满足测定大量饲料样品中有机磷类药物的快速、定量的需求, 适用于饲料中有机磷类药物的同时定性筛查和定量分析。

参考文献

[1] 韩俊艳, 张立竹, 纪明山. 植物源杀虫剂的研究进展[J]. 中国农学通报,

2011, 27(21): 229-233.

[2] 林璐璐, 钟永志, 张光玲, 等. 6 种药剂对安徽省草地贪夜蛾的防治效果[J]. 农药, 2020, 59(7): 528-531, 546.

[3] 宋浩蕾, 李艳丽, 李亚红, 等. 不同杀虫剂对草地贪夜蛾的室内毒杀效果及毒力测定[J]. 南方农业学报, 2019, 50(7): 1489-1495.

[4] 邵仁志, 刘小安, 孙兰, 等. 中国植物源农药的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(8): 1401-1405.

[5] 姚凤花, 冯永巍. 高效液相色谱串联飞行时间质谱法快速检测饲料中多种 β-受体激动剂[J]. 粮食与饲料工业, 2013(1): 62-64.

[6] 贡松松, 顾欣, 曹慧, 等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查生鲜牛乳中的 14 种磺胺类药物[J]. 分析测试学报, 2014, 33(12): 1342-1348.

[7] 孟哲, 石志红, 吕运开, 等. 超高效液相色谱-高分辨四级杆飞行时间质谱法快速筛查乳制品中磺胺类与氟喹诺酮类药物[J]. 分析化学, 2014, 42(10): 1493-1500.

[8] HERNÁNDEZ F, PORTOLÉS T, IBÁÑEZ M, et al. Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia[J]. Science of the total environment, 2012, 439: 249-259.

[9] 孙雷, 毕言锋, 张骊, 等. 飞行时间质谱分析技术及其应用研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2009, 43(7): 37-40.

[10] 吴炜亮, 李晓明, 朱文亮, 等. 飞行时间质谱技术及其在食品安全检测中的应用[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 236-241.

[11] 孙秉康, 李晓毓, 宁雪雷, 等. 四极杆-飞行时间质谱技术在食品安全检测中的应用[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(9): 76-77.