

有机组分原位再吸附对生物质-褐煤燃料品质调控研究

杨 鹏¹, 徐 力¹, 刘 宁², 杨 旭², 王卓智², 沈伯雄²
(1. 安徽省特种设备检测院, 合肥 230051; 2. 河北工业大学化工学院, 天津 300401)

摘 要: 面对化石能源渐趋枯竭与生态压力持续加剧的双重挑战, 可再生能源已被各国提升至能源战略核心, 其中储量庞大、可循环再生的生物质尤受瞩目, 其高效转化与规模化应用被认为是应对能源与环境双重挑战的关键路径. 生物质与褐煤混合掺烧是一种可行性很强的利用手段. 针对褐煤高含水、易自燃及提质后复吸难题, 本文以云南小龙潭褐煤与河南小麦秸秆为原料, 在固定床中经空气和氩气气氛、170~270 °C 共烘焙 30 min 制备 0~100% 掺混的联合提质燃料. 利用热重、动力学计算、BET、SEM、接触角及水分复吸实验系统评估其燃烧反应性与疏水性能. 结果表明, 空气气氛下 75% 生物质掺混并于 220 °C 提质效果最佳; 改性燃料着火与燃尽温度分别降低 149.6 °C 和 90.5 °C, 平均活化能降至 99.7 kJ/mol; 生物质焦油在煤粒表面形成致密覆层, 改性燃料疏水性明显增强, 水接触角为 135.1°; 过度升温或惰性气氛会破坏焦油膜完整性导致水分复吸率回升. 该工艺以廉价生物质副产物替代石化添加剂, 可以实现褐煤低能耗提质与长周期储运, 为低阶煤和农林固体废弃物清洁、高效资源化利用提供新的途径.

关键词: 褐煤; 生物质; 燃料品质; 燃烧特性; 疏水性

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2026)03-0309-12

In-situ Redistribution of Organic Components for Regulating the Fuel Quality of Biomass-Lignite Blends

Yang Peng¹, Xu Li¹, Liu Ning², Yang Xu², Wang Zhuozhi², Shen Boxiong²
(1. Anhui Special Equipment Institute, Hefei 230051, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: In response to the dual challenges of depleting fossil fuel reserves and escalating ecological pressures, renewable energy has been elevated to the core of national energy strategies. Among various renewable sources, biomass characterized by its abundant reserves and renewable nature has attracted particular attention. Its efficient conversion and large-scale utilization are regarded as key pathways for addressing both energy and environmental challenges. Blending and co-firing with lignite is a usable method. To address the problems of high moisture content, easy spontaneous combustion and re-absorption after quality improvement of lignite, this paper uses lignite from Xiaolongtan, Yunnan Province and wheat straw from Henan Province as raw materials to prepare a blended fuel with improved quality at a 0—100% blending ratio by torrefying them in a fixed bed at 170—270 °C for 30 minutes under an air or argon atmosphere. The combustion reactivity and hydrophobic performance were evaluated by thermogravimetric, kinetic calculation, BET, SEM, contact angle and moisture re-absorption test systems.

收稿日期: 2025-12-09.

基金项目: 安徽省质量基础设施标准化专项资助项目(2023MKS19).

作者简介: 杨 鹏(1986—), 男, 硕士, 工程师, yangpengyang1986@126.com.

通信作者: 王卓智, 男, 博士, 副教授, 2021115@hebut.edu.cn.

The results show that the optimal quality improvement is achieved when 75% biomass is mixed at 220 °C in an air atmosphere. The ignition and burnout temperatures decrease by 149.6 °C and 90.5 °C respectively, and the average activation energy drops to 99.7 kJ/mol. Tar derived from biomass forms a dense hydrophobic film on the surface of coal particles, resulting in strong hydrophobicity with a water contact angle of 135.1°, which is significantly superior to traditional asphalt/petroleum coke modification. Excessive heating or an inert atmosphere can damage the integrity of the tar film, leading to a rebound in the reabsorption rate. This technology will substitute petrochemical additives for inexpensive biomass by-products, enabling low-energy consumption upgrading and long-term storage and transportation of lignite. It provides a new pathway for the clean and efficient resource utilization of low-rank coal and agricultural and forestry solid waste.

Keywords: lignite; biomass; fuel quality; combustion characteristics; hydrophobicity

煤炭作为不可再生的基础能源,在全球及中国能源体系中占据核心地位,其作为主要能源供应的角色在中长期将持续稳固^[1]。我国褐煤探明储量约1300亿吨,占我国煤炭总储量的13%,集中分布于内蒙古、云南等省份^[2]。凭借仅相当于烟煤约1/3的价格,褐煤成为全球能源领域关注的焦点之一。但其高内在水分、低能量密度及强自燃倾向等特点,极大地阻碍了其高效清洁利用和安全储存运输。为实现褐煤的高效规模化应用,学者提出通过干燥提质技术提升其燃料品质。常见的褐煤蒸发脱水提质方法主要包括回转管式干燥工艺、澳大利亚BCB工艺、以及脱水热压提质(HPU)技术等。这些干燥提质技术会有效改善褐煤品质^[3-4]。

传统的干燥技术需要输入大量的能量来维持干燥温度(600 °C)。高温干燥不仅会导致褐煤脱除水分,还会导致煤中部分有价值的挥发分物质(如焦油、轻质烃类)提前热解和析出,造成能源品质的损失。褐煤结构疏松,富含羟基、羧基等亲水性含氧官能团。高温会导致这些化学键断裂,同时水分急剧蒸发产生巨大的内部蒸汽压力,共同引发煤粒发生剧烈的热碎裂,暴露出更多新的亲水表面。仅依靠高温干燥得到的褐煤产品不仅品质低下,而且极易在储存和运输过程中发生水分复吸和自燃,限制了其应用。目前,在干燥过程中添加疏水性材料是解决上述问题的有效提质技术。研究表明,石油焦、煤沥青等疏水性添加剂被广泛应用于褐煤干燥工艺。这些添加剂的作用远不止物理混合:在中等温度(200~500 °C)下,这些富含芳烃的添加剂会熔融并释放出挥发性疏水芳烃组分。Zhang等^[5]对中国褐煤在不同温度(200~500 °C)下与不同浓度的沥青添加(质量分数0~10%)进行了改性后褐煤化学结构的变化研究,发现随着沥青浓度的增加,褐煤的孔隙被沥青覆盖,表面变得更加光滑,导致孔隙体积和比表面积减小。改性

褐煤的吸湿率和自燃倾向随温度的升高而降低,而沥青对其吸湿和燃烧特性的影响与温度有关。Ren等^[6]通过添加石油焦来改善褐煤的理化性质来显著减弱褐煤的复吸水分能力,结果表明煤质改善,含氧官能团明显减少,表面极性负变少,比表面积和孔容增大,平均孔径减小,大孔向中孔和微孔转变。当添加质量分数10%石油焦时,褐煤的燃料品质达到最优。更为关键的机制在于,这些释放出的挥发性疏水芳烃,能够以气相形式有效渗入并吸附在褐煤的微观孔隙内表面。这一过程不仅在煤粒表面,更在其内部构建了一层致密的化学吸附疏水薄膜。该疏水膜通过物理覆盖和化学作用,持久地隔离了环境湿气与褐煤表面亲水性活性位点(如含氧官能团)的相互作用,从而从根本上抑制了水分复吸。因此,深入研究这些有机芳烃组分的释放行为、迁移路径及其在煤孔隙内的吸附固定机制,对于理解疏水层构建的本质、优化提质工艺、并最终实现褐煤燃料品质的跨越式提高具有至关重要的意义^[7-8]。

将生物质与褐煤进行掺混燃烧,可协同实现污染物减排与燃烧反应活性优化。二者均属于低热值、低密度、高水分燃料,其提质升级均面临低能耗、提升疏水性和维持活性结构的共同挑战。低温热提质是优化生物质燃料品质的关键步骤之一。在该过程中会产生大量芳烃类组分,通常被视为低价值副产品。苯、甲苯、苯乙烯、苯酚和萘等疏水性有机物是生物质焦油裂解的主要产物,可占总焦油质量的50%~75%^[9]。利用生物质改性过程中产生的尾气干燥高水分褐煤,不仅可实现尾气余热的回收,还能借助其中所含的焦油及其裂解产物在褐煤颗粒表面构建疏水屏障或钝化亲水基团,从而有效抑制干燥后褐煤的水分再吸附倾向。此外,芳烃组分对煤中水分的置换作用有助于提高干燥褐煤的能量密度和燃烧反应活性,进一步提升其燃料品质。该方法为高水分煤

基燃料的脱水改性提供了新思路,兼具节能与提质双重优势.本研究将探索利用生物质低温热解副产物——富含多环芳烃(PAHs)的组分,将其通过物理填充和表面修饰作用,显著增强干燥后褐煤的疏水性,有效抑制其在储存或运输过程中的水分再吸附现象,保障燃料品质.

基于上述背景与思路,本研究旨在通过实验系统验证“利用生物质热解过程原位产生的芳烃组分对褐煤进行燃料品质改性”这一方法的可行性,并深入揭示其内在规律.本研究设计了系统的实验方案:将生物质与褐煤按不同质量比例(0、25%、50%、75%、100%)进行掺混,在选定的低温至中温区间(170℃、220℃和270℃)及不同气氛(空气与氩气)下进行联合提质预处理.选择这些温度是为了涵盖生物质焦油开始生成、挥发及与褐煤发生相互作用的关键阶段;对比不同气氛旨在辨析热解与温和氧化的各自作用;设置不同的掺混比例则是为了定量揭示生物质衍生芳烃的贡献程度.本研究的核心在于综合利用热重分析(TGA)和水分复吸实验,精确表征不同提质条件下所得产物的燃烧特性与疏水性能,阐明温度、气氛及掺混比这3个关键因素对联合提高燃料品质

的影响机制.本研究期望为生物质与褐煤的低成本、高效协同提质与清洁利用提供可靠的理论依据和实用的工艺指导.

1 实验材料和方法

1.1 实验原料

本实验选取来自云南小龙潭矿区褐煤(O-L)、河南省周口市的小麦秸秆(O-W)作为原料.将实验原料分别粉碎后筛分至粒径为0.2~1 mm,然后放置于鼓风干燥箱中60℃干燥12 h后取出^[10-11].对处理好的生物质、褐煤进行掺混预处理,其方法如下:称取O-W和O-L掺混燃料(0.5 g)放入石英舟,生物质掺混质量分数为0、25%、50%、75%和100%,然后放置于固定床反应系统(图1)中,分别在空气气氛和Ar气氛(2 L/min)中以10℃/min的加热速率分别升温至170℃、220℃和270℃恒温预处理30 min,样品于管式炉内冷却至室温后取出,随即密封保存(联合提质样品命名举例:25 ILW-T170-Air为从170℃的空气气氛中获得的25%小麦秸秆掺混联合提质燃料).

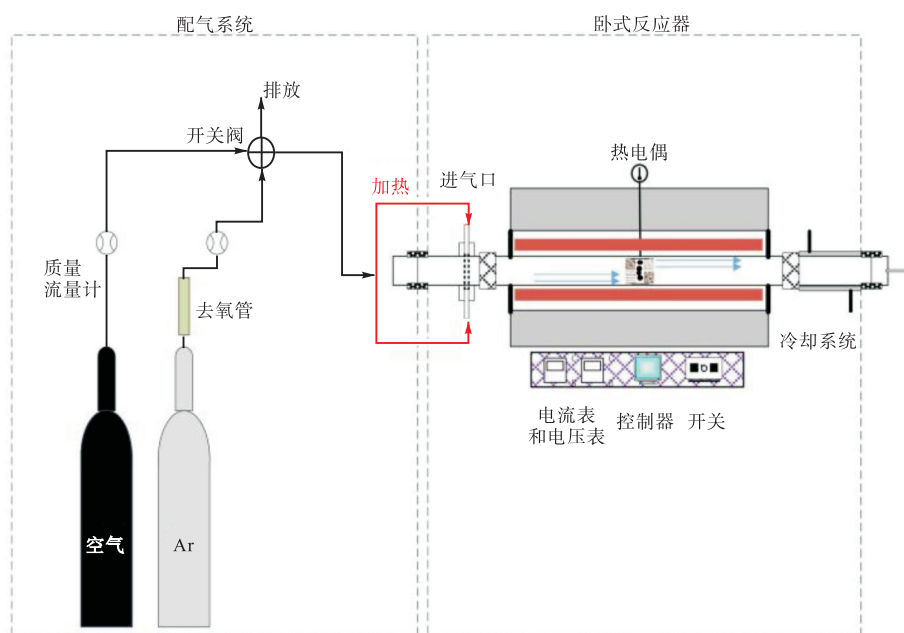


图1 固定床反应系统

Fig.1 Fixed-bed reaction system

实验原料及其联合提质燃料的元素分析和工业分析见表1.由表可见,原始褐煤的固定碳和灰分分别为58.20%和17.64%,分别较原始小麦秸秆高约21.00%和4.00%,而小麦秸秆的挥发分含量高出褐煤25.00%.可以看出,随着提质温度升高,水分迅速脱除.(2种气氛下,220℃提质75%小麦秸秆掺混燃

料的水分都低于原煤的3.00%).联合提质燃料的挥发分随着温度的升高迅速降低,固定碳增加.

1.2 燃烧反应特性及动力学分析

使用北京东方化玻热重分析仪(MH30-HTG-1K)进行燃烧特性分析.将4 mg样品装入氧化铝坩埚,在空气气氛(流量100 mL/min)下,以10℃/min的速

率从 25 ℃ 程序升温至 800 ℃. 在 TG 和 DTG 曲线中 采用切线法确定样品的着火温度 T_1 和燃尽温度 T_2 .

表 1 燃料元素分析和工业分析

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of fuels

样品	工业分析/%				元素分析/%					热值/ (MJ/kg)
	M_{ar}	A_{ar}	V_{ar}	F_{Car}	$W_{C,daf}$	$W_{H,daf}$	$W_{N,daf}$	$W_{S,daf}$	$W_{O,daf}^{1)}$	
O-L	6.84	17.64	17.32	58.20	54.23	3.69	1.28	1.25	39.55	18.92
O-W	7.15	13.38	41.78	37.69	33.75	4.56	2.34	0.24	59.11	10.75
0 ILW-T170-Air	2.54	20.86	17.52	59.08	60.87	5.00	1.33	1.41	31.39	23.58
25 ILW-T170-Air	3.08	19.48	40.87	36.57	58.61	4.55	1.20	1.08	34.56	21.93
50 ILW-T170-Air	2.53	18.25	42.03	37.19	57.23	4.39	1.12	0.76	36.51	21.05
75 ILW-T170-Air	1.97	9.96	45.66	42.41	51.25	3.61	0.97	0.43	43.74	17.44
100 ILW-T170-Air	2.26	21.01	32.26	44.47	42.48	5.89	0.67	0.10	50.86	16.07
0 ILW-T220-Air	2.97	16.74	18.02	62.27	59.49	3.58	1.01	1.26	34.66	21.16
25 ILW-T220-Air	2.70	15.97	41.45	39.88	58.46	3.42	0.96	0.96	36.20	20.44
50 ILW-T220-Air	2.63	15.03	42.41	39.93	57.02	3.22	0.89	0.67	38.21	19.49
75 ILW-T220-Air	3.61	7.66	48.18	40.55	52.00	2.77	0.78	0.37	44.08	16.72
100 ILW-T220-Air	3.11	22.80	27.93	46.16	52.74	3.04	0.25	0.07	43.90	16.98
0 ILW-T270-Air	3.46	17.53	17.31	61.70	53.72	4.18	0.88	1.30	39.92	19.30
25 ILW-T270-Air	3.88	19.01	23.04	54.07	55.21	3.99	0.83	1.01	38.96	19.63
50 ILW-T270-Air	5.03	23.67	29.04	42.26	58.13	3.98	0.85	0.72	36.33	20.79
75 ILW-T270-Air	4.80	25.14	31.44	38.62	58.74	3.71	0.81	0.42	36.32	20.62
100 ILW-T270-Air	3.47	24.22	22.28	50.03	56.39	1.53	0.36	0.13	41.59	16.68
0 ILW-T170-Ar	3.83	17.66	25.84	52.67	63.06	3.34	3.10	1.43	29.07	22.66
25 ILW-T170-Ar	3.65	16.80	44.45	35.10	59.62	3.88	1.95	1.12	33.43	21.66
50 ILW-T170-Ar	3.47	16.51	48.46	31.56	55.91	4.76	1.37	0.81	37.15	21.00
75 ILW-T170-Ar	3.12	16.65	50.23	30.00	47.67	4.94	0.97	0.49	45.93	17.39
100 ILW-T170-Ar	3.76	18.06	43.41	34.77	46.74	4.03	1.13	0.18	47.92	15.73
0 ILW-T220-Ar	3.56	18.64	25.78	52.02	59.26	3.25	1.20	1.31	34.98	20.62
25 ILW-T220-Ar	3.30	18.36	33.25	45.09	55.94	3.95	1.01	1.02	38.09	19.94
50 ILW-T220-Ar	2.89	18.27	31.25	47.59	55.16	4.12	0.83	0.72	39.18	19.73
75 ILW-T220-Ar	2.80	18.07	24.99	54.14	49.06	4.74	0.76	0.43	45.01	17.71
100 ILW-T220-Ar	3.47	20.91	37.45	38.17	50.33	4.73	0.82	0.13	43.99	18.15
0 ILW-T270-Ar	3.25	20.25	26.33	50.17	56.30	2.58	1.22	1.34	38.56	18.40
25 ILW-T270-Ar	3.06	21.89	35.07	39.98	56.17	3.25	1.12	1.04	38.42	19.09
50 ILW-T270-Ar	2.81	22.15	30.69	44.35	54.28	3.93	1.03	0.75	40.01	19.04
75 ILW-T270-Ar	2.74	24.14	26.35	46.77	53.47	4.46	1.12	0.45	40.51	19.25
100 ILW-T270-Ar	3.06	26.77	32.41	37.76	51.23	3.92	0.91	0.15	43.79	17.41

注:1)表示由差减法获得.

在燃烧反应的动力学分析中,根据 Arrhenius 方程和反应速率 $k(T)$ 的动力学关系,采用均质化学反应和一阶全局动力学的瞬态模式进行过程建模,根据式(1)来计算燃烧反应的转化率^[12-13]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式中: A 为指前因子; E_a 为活化能; R 为气体常数; T 为反应温度; $f(\alpha)$ 为反应机理函数; $k(T)$ 为温度函数; t 为反应时间.

固体材料向气体和挥发物的初级转化率(α)根据式(2)计算:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_h} \quad (2)$$

式中: m_0 、 m_h 和 m_t 分别表示样品的初始质量、最终质

量和时间 t 时的质量.

等温条件下,升温速率定义可与式(1)关联,并进行积分得到式(3):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\gamma} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (3)$$

等转换法无需预知反应机理函数,即可准确估算燃烧反应的活化能,其反应速率仅取决于温度. 采用两种无模型方法(KAS 和 FWO 模型)计算燃烧反应的动力学参数,对应式(4)和式(5)^[14-15].

$$\ln\left[\frac{g(\beta)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\gamma E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

$$\ln[g(\beta)] = \ln\left[\frac{AE}{R\beta}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

该实验在升温速率为 10 ℃/min、15 ℃/min 和

20 °C/min 的条件下进行非等温热重实验。

1.3 疏水性分析

将样品在 10 MPa 的压力下压制成直径约 10 mm、厚约 2.5 mm 的圆柱形片状样品,采用芬兰百欧林接触角测量仪 (Theta Flow) 采集液滴图像,测定水接触角。在湿度 60%、温度 25 °C 环境下的江苏春兰恒温恒湿箱 (HCL-250) 中,吸水率由吸收水分质量与干样品质量之比计算得出。

采用欧洲赛默飞扫描电镜 (Apreo 2) 观测原料及提质样品表面形貌。样品制备时,用导电胶带固定于样品台。测试前经喷金处理,防止电荷积累。

采用液氮吸附法,利用北京贝仕德 (BSD-660M) 型全自动比表面积分析仪测定原始褐煤、原始小麦秸秆以及提质预处理褐煤-生物质混合燃料的比表面积。

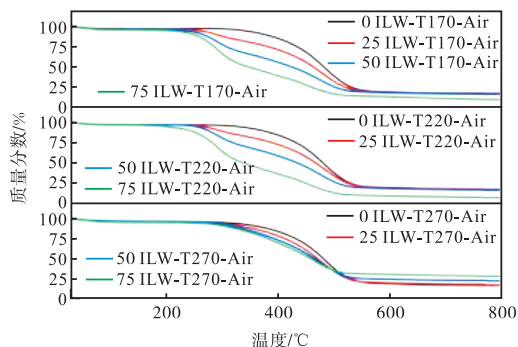
2 结果及讨论

2.1 联合提质预处理燃料燃烧反应性能

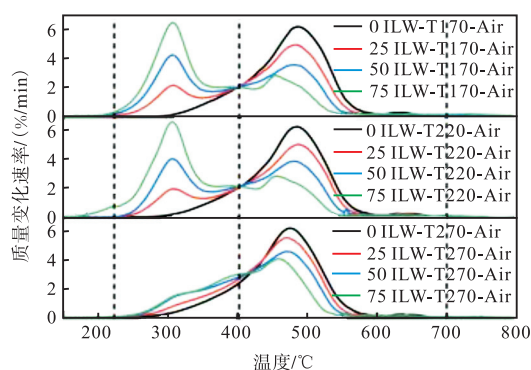
2.1.1 燃烧反应性能

图 2 展示了原料及不同气氛下联合提质样品的 TG/DTG 曲线。与原样相比,小麦秸秆的掺入显著改变了燃料的热失重行为。提质样品在空气和氩气气氛中的主要失重区间分别为 240 ~ 680 °C 与 240 ~ 710 °C,这体现了气氛差异和秸秆添加对反应路径的影响。秸秆的引入首先极大地丰富了燃料的挥发分含量。在 DTG 曲线上,这直接表现为低温区 (200 ~ 400 °C) 失重峰强度的显著增强,该区间的失重主要源于秸秆中半纤维素和纤维素的快速热解。与单纯煤燃烧相比,共混样品在此阶段的失重率明显更高,这表明秸秆的掺入有效提高了燃料的反应活性。然而,反应气氛与秸秆添加产生了复杂的交互效应。在空气气氛下,秸秆富含的碱金属发挥了关键的催化氧化作用,该机制在生物质燃烧领域已被广泛报道^[16]。这些碱金属不仅催化了自身挥发分的释放,更促进了煤焦的低温燃烧,导致氧化反应剧烈、集中,从而使 DTG 主峰前移 (向低温移动) 并在 680 °C 前基本结束失重。失重终点的提前是外部氧气渗透与内置碱金属催化双重作用的结果。在氩气气氛中,缺乏外部氧源,反应依赖于热解。秸秆的掺入同样改变了热解路径:丰富的挥发分释放增加了低温失重率;碱金属同样可能催化焦油二次裂解等反应,秸秆灰分与煤焦在高温下的相互作用可能影响了缩聚过程。这导致虽然低温失重加剧,但高温段 (500 °C 后) 的芳构化缩聚反应依然持续,稠环芳烃持续发生缩聚脱氢,其缓慢动力学特性导致失重延续至更高温度^[17-19]。同时提

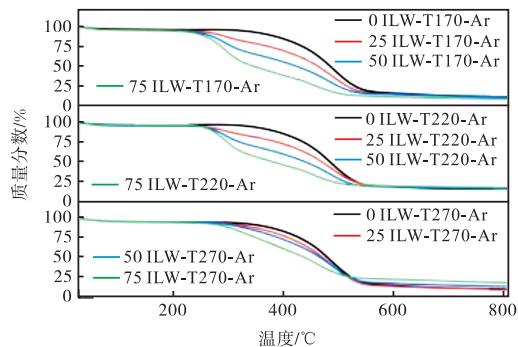
高芳香度,加剧高温段热解缩聚的惰性气氛依赖性,从而扩大了 2 种气氛下失重终点的温差。



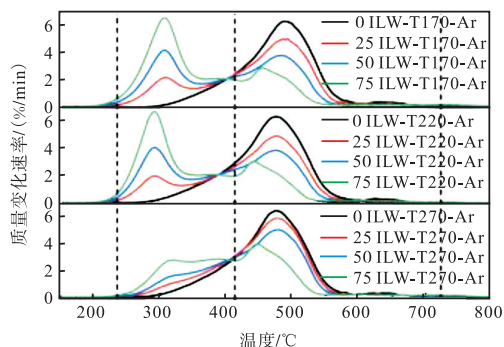
(a) 空气气氛的 TG 曲线



(b) 空气气氛的 DTG 曲线



(c) Ar 气氛的 TG 曲线



(d) Ar 气氛的 DTG 曲线

图 2 联合提质样品燃烧过程的 TG-DTG 曲线

Fig.2 The TG-DTG curve of the combustion process of the combined quality improvement sample

两种气氛下失重终点温差的扩大,根源在于秸秆添加后,燃料对气氛的敏感性增强了.提质处理在脱除部分挥发分的同时,也浓缩了具有催化作用的无机物.在氧化性气氛中,这些成分能剧烈催化燃烧;而在惰性气氛中,它们对复杂热解反应的调制作用相对较弱,从而凸显了气氛差异带来的动力学分歧.尽管气氛导致失重终点不同,但共混样品在两种气氛下的DTG曲线在主要失重阶段呈现出相似的轮廓,这印证了煤与小麦秸秆共混提质后,形成了一种性质均一的新燃料,其燃烧性质相似且与煤掺烧趋势一致.

随小麦秸秆掺混比例增加,失重开始温度逐渐降低,420~550℃是燃烧快速失重期,纯褐煤在这一阶段约失重90%,联合提质样品中小麦秸秆比例增大,质量分数不断减少.这可能是由于燃烧过程中小麦秸秆中的纤维素、半纤维素在预处理过程中发生分解导致挥发分大量流失,导致燃烧过程中减少了固定碳析出^[20].图3为联合提质预处理前后样品燃烧参数的变化,研究结果表明小麦秸秆掺混比例、预处理温度及气氛对燃料燃烧特性的复杂影响.未经处理的原料点火与燃尽温度最高,表明其燃烧性能较差.小麦秸秆的引入极大地改善了燃料的点火特性,在所有温度和气氛条件下,仅掺混25%的秸秆也使得点火温度从约400℃急剧降至250℃左右.这源于小麦秸秆中碱金属的催化作用,显著降低了反应的活化能^[21].预处理温度是调制燃料燃烧性能的另一关键因素.在170℃和220℃下,提高秸秆掺混比例能持续改善燃尽特性.220℃的处理温度呈现出最优效果,此温度下的样品通常具有最低的燃尽温度.图3(b)表明在220℃下,燃尽温度随秸秆比例增加呈明显下降趋势.这主要是因为该温度下水分和挥发分的有效脱除显著提升了燃料的孔隙率,这不仅改善了氧气向颗粒内部的扩散效率,也为固定碳的充分燃烧创造了更有利的物理条件.燃尽温度的降低主要归因于传质过程的改善,而非单纯由均相反应活性的提升所驱动.升温过程有效促进了联合提质燃料中挥发分的高效释放,其裂解生成的轻质焦油等易燃产物选择性沉积于混合物表面,通过降低点火能垒与加速氧化链式反应,显著提升样品的燃烧反应活性^[22].当温度升高至270℃时,点火性能劣化,燃尽温度也明显回升.这是由于过高温度导致燃料颗粒发生熔融或烧结,严重阻碍燃烧后期氧气向颗粒内部以及燃烧产物向外部的扩散,拖长了燃尽过程.预处理气氛的作用同样明显.对比空气与氩气气氛的处理效果可以发现,在170℃和220℃下,空气气氛通常能获得更低的燃尽温度,由于空气中进行的预处理伴随温和氧

化,在燃料表面形成了更多含氧官能团,在燃烧的后期固定碳氧化阶段可以作为活性位点,直接促进固-气界面的非均相氧化反应,有助于降低燃尽温度.以上结果表明,在空气气氛中,小麦秸秆掺混比为75%的联合提质样品在提质温度220℃时,样品的燃烧性能最好.

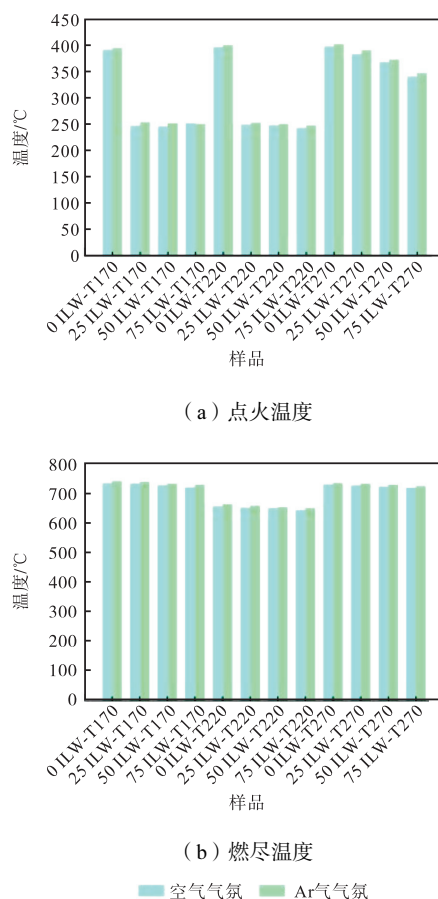


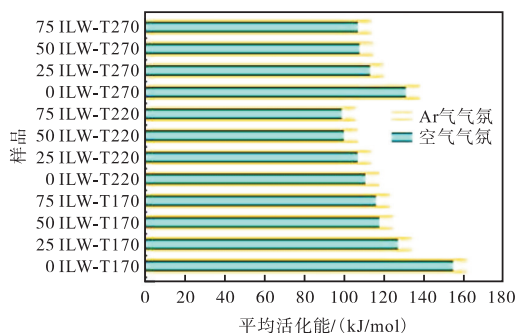
图3 联合提质样品的燃烧特性参数

Fig.3 Combustion characteristic parameters of the combined quality improvement samples

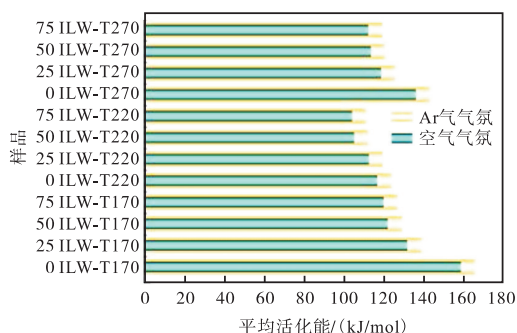
2.1.2 动力学分析

75 ILW-T220-Air 提质燃料的燃烧性能最好.为了更好地说明联合提质褐煤-秸秆复合燃烧的燃烧特性,于无模型动力学原理(FWO法、KAS法),量化了原样与提质样品燃烧活化能的演变差异,以揭示掺混物燃烧特性.KAS法所得活化能整体高于FWO法,此差异源于两方法在温度区间及活化能适用精度的差异.为减小误差,最终取各 α 值下KAS与FWO活化能的均值作为样本代表值(图4).由图4(a)和图4(b)可知,空气气氛下预处理样品的 E_a 值普遍低于氩气气氛下的结果.这是由于氧化性环境中,氧气扩散至煤活性位点^[23].形成的过氧自由基中间体催化C—C/C—H键断裂,使挥发分析出与焦炭氧化的表观活化能降低;而在惰性氩气预处理中的样品,其燃

烧反应依赖煤自身化学键热裂解,稠环芳烃脱氢缩聚需克服高能垒。提质过程脱除的含氧基团虽削弱低温氧化,但提高的芳香度进一步强化了惰性气氛中的高能垒特性,最终放大活化能差异。



(a) FWO 法



(b) KAS 法

图4 空气气氛与 Ar 气氛所得混合燃料燃烧平均能垒对比

Fig.4 Comparison of the average energy barriers of mixed fuel combustion obtained in air environment and Ar environment

将提质温度由低温升至 220 °C 时, 75 ILW-T220-Air 的平均反应能垒达到最低值 99.7 kJ/mol. 170 °C 条件下, 联合提质燃料的热解可能仍处于缓慢的能量吸收阶段, 此时需要较高的活化能. 相比之下, 在 220 °C 和 270 °C 提质后, 燃料燃烧可能进入更快速的吸热阶段, 吸附作用减弱, 界面反应主导进程, 故所需活化能较低. 无论在何种预处理气氛或温度下, 小麦秸秆掺混比为 75% 时, 其燃烧反应活化能普遍低于其他比例. 这表明联合提质预处理燃料的燃烧特性主要受高挥发分组分的影响. 这与 Wang 等^[15]的研究结论具有一致性. 联合提质燃料的燃烧特性不仅受总挥发分含量的影响, 更与生物质热解焦油及其作用机制密切相关. 在较高生物质掺混比下, 联合提质过程中产生的大量焦油类物质, 在褐煤颗粒表面形成一层易燃的有机薄膜. 该薄膜在燃烧初期率先反应, 迅速放热, 为后续煤焦的燃烧提供了良好的热氛围. 焦油裂解产生的高活性自由基能参与并促进了煤焦的氧化反应, 从而改变了燃烧反应路径, 共同导

致了活化能的显著降低.

表 2 为 75 ILW-T220-Air 和 75 ILW-T220-Ar 活化能随转化率的变化数据. 可见, 拟合曲线的决定系数 R^2 均位于 0.941 4 ~ 0.998 4 的高相关区间, 显示出拟合结果具有较高的精确度. 由表 2 可以看出空气和 Ar 气氛下提质燃料活化能随转化率的变化总体呈现出相似的趋势, 联合提质燃料在燃烧过程中, 随着转化率的增加, 活化能增大, 当转化率增大到 0.6% 时, 活化能达到最大, 此时对应的温度约为 370 °C, 褐煤中的挥发分和固定碳处于初期燃烧阶段, 反应相对困难. 提质燃料中的挥发分和固定碳处于初期燃烧阶段, 反应相对困难. 当转化率大于 0.6% 时, 活化能逐渐降低, 此时挥发分和固定碳处于剧烈燃烧状态.

表 2 75ILW-T220-Air 和 75 ILW-T220-Ar 不同转化率下的活化能

Tab.2 The activation energies of 75 ILW-T220-Air and 75 ILW-T220-Ar at different conversion rates

样品 转化率 α	75 ILW-T220-Air		75 ILW-T220-Ar	
	$E_a / (\text{kJ/mol})$	R^2	$E_a / (\text{kJ/mol})$	R^2
0.2	98.6	0.972 9	104.6	0.984 6
0.3	91.0	0.997 6	96.0	0.991 3
0.4	93.3	0.956 4	100.3	0.941 4
0.5	104.5	0.998 4	113.5	0.997 9
0.6	106.4	0.973 7	119.4	0.954 4
0.7	103.0	0.979 7	108.0	0.931 6
0.8	101.0	0.960 3	105.0	0.947 3
平均值	99.7		106.7	

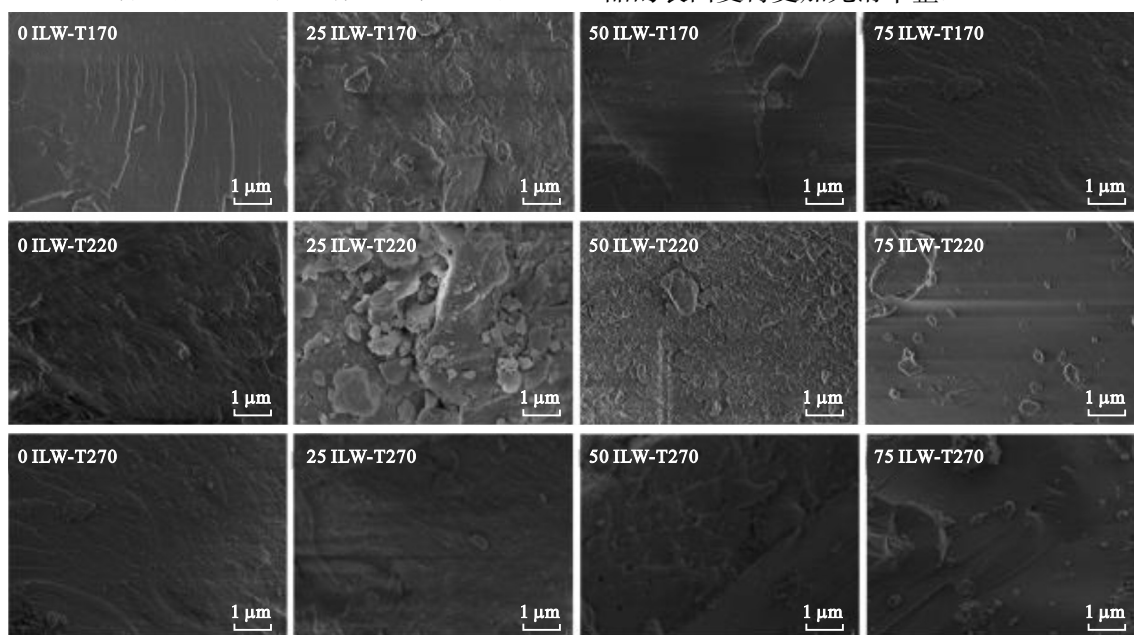
深入对比两种预处理气氛下的数据发现, 其活化能存在系统性差异. 在转化率区间 (0.2 ~ 0.8) 内, Ar 气氛预处理样品的活化能始终高于空气气氛下的样品, 其平均值 (106.7 kJ/mol) 比后者 (99.7 kJ/mol) 高出约 7%. 这种差异在燃烧的核心阶段 (转化率 $\alpha = 0.5 \sim 0.6$) 最为显著, 此时活化能差值最大可达 13 kJ/mol. 这一现象源于预处理过程中气氛化学作用的本质不同: 空气气氛下的处理是一个温和氧化过程, 氧气在燃料表面引入了丰富的含氧官能团, 这些官能团作为活性位点有效降低了后续燃烧反应的能垒; 而 Ar 气氛下的处理是纯粹的热解, 虽能脱除水分和部分挥发分, 但无法创造新的活性位点, 反而可能使结构发生轻微致密化, 从而导致其燃烧需要克服更高的活化能. 因此, 在联合提质预处理燃料的燃烧过程中, 随着转化率的提高, 活化能持续增大; 当转化率提升至 0.6% 左右 (对应温度约 400 °C) 时, 活化能达到峰值. 此阶段标志着挥发分和固定碳处于燃烧初期, 反应活性相对较低, 燃烧较为困难. 一旦转化率超过 0.6%, 活化能则开始逐渐降低. 此时, 挥发分和固定碳进入剧烈燃烧状态, 反应活性显著增强.

2.2 联合提质预处理燃料疏水性与结构表征

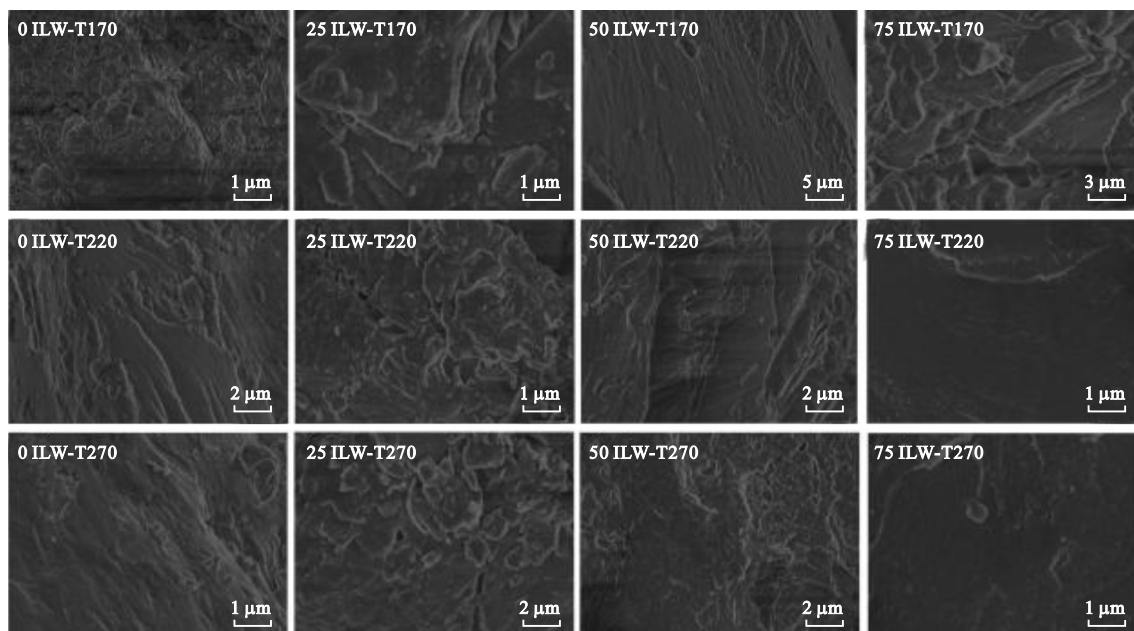
2.2.1 表面形貌和结构变化

图5清晰呈现了反应温度、小麦秸秆掺混比例及反应气氛对褐煤与小麦秸秆掺混混合燃料表面形貌的影响差异。图5表明,反应温度是决定联合提质预处理混合燃料颗粒表面形貌的关键因素。当反应温度由低温升至220℃时,褐煤颗粒的外观在联合提质过程中发生了显著变化:在温度的作用下,颗粒表层

有机质发生熔融、软化及重排,致使原本高度粗糙的表面形态趋于均一化和平滑;快速升温及内部挥发分释放产生的热应力超过材料强度极限,诱发并加剧了颗粒内部及表面的裂纹萌生与扩展;脆化表面区域或裂纹尖端附近物质在机械应力作用下发生局部崩解,形成可观察到的细小碎片。无论在空气气氛还是Ar气氛中,随着小麦秸秆掺混比例的增加,联合提质样品的表面变得更加光滑平整。



(a) 空气气氛



(b) Ar 气氛

图5 联合提质样品的 SEM 图像

Fig.5 SEM image of the jointly improved quality sample

联合提质预处理前后燃料比表面积如表3所示,经过预处理后,纯褐煤的比表面积减少,这是由于煤

粒在干燥预处理过程中脱水而使部分孔结构崩溃,在空气气氛中,当经过生物质大比例掺混后,其比表面

积得到了进一步改善,这是由于氧气的存在导致生物质纤维素热解焦油大量产生^[24]. 原本占据水分的细孔被热解焦油及其裂解芳烃组分所取代,覆盖了部分孔隙堵塞孔隙从而减少比表面积. 这便是生物质热解焦油的封孔作用产生的结果,且 75% 生物质掺混提质样品的封孔效果最佳.

表 3 比表面积的测定

Tab.3 Determination of specific surface area

样品	比表面积/ (m ² /g)	样品	比表面积/ (m ² /g)
0 ILW-T170-Air	5.50	0 ILW-T170-Ar	5.06
25 ILW-T170-Air	4.83	25 ILW-T170-Ar	4.74
50 ILW-T170-Air	4.52	50 ILW-T170-Ar	4.81
75 ILW-T170-Air	3.75	75 ILW-T170-Ar	6.45
100 ILW-T170-Air	6.26	100 ILW-T170-Ar	4.41
0 ILW-T220-Air	3.43	0 ILW-T220-Ar	4.93
25 ILW-T220-Air	3.26	25 ILW-T220-Ar	4.20
50 ILW-T220-Air	3.13	50 ILW-T220-Ar	4.30
75 ILW-T220-Air	2.51	75 ILW-T220-Ar	6.31
100 ILW-T220-Air	3.30	100 ILW-T220-Ar	4.07
0 ILW-T270-Air	3.84	0 ILW-T270-Ar	4.89
25 ILW-T270-Air	3.76	25 ILW-T270-Ar	4.02
50 ILW-T270-Air	3.51	50 ILW-T270-Ar	4.32
75 ILW-T270-Air	3.06	75 ILW-T270-Ar	4.26
100 ILW-T270-Air	4.70	100 ILW-T270-Ar	4.22

2.2.2 疏水性变化

图 6 展示了 25 °C、60% 湿度条件下不同提质燃料的水分吸收过程. 原料及提质燃料的吸水速率在初始阶段较高,随后随时间延长而逐渐降低,最终达到水分平衡,该趋势与张锦萍和李先春的研究结果相似^[25-26]. 对本文的原样及联合提质燃料来说,在前 10 h 内吸水率增加较快,10 h 之后增加速率逐渐降

低,1 d 后基本稳定. 褐煤与提质燃料的水分吸附过程遵循物理吸附与化学吸附的双阶段机制. 在物理吸附阶段,水分子通过范德华力及氢键作用瞬时结合于煤体表层的含氧官能团,形成动态可逆的表面分子层,其吸附速率随游离位点饱和而逐渐趋缓. 化学吸附阶段则表现为水分子与煤基质活性位点发生电子交换,触发共价/离子键合,该过程伴随煤体结构重构并呈现不可逆特性. 物理吸附构建的水分子网络为化学键合提供传输路径,而化学吸附诱导的微观结构变化又反向调控物理吸附位点的可及性. 使褐煤的吸湿行为同时受表面官能团分布、孔隙拓扑及活性位点密度的综合调控,共同决定其最终吸湿能力^[6].

图 6(a) ~ (c) 表明在空气气氛中,随小麦秸秆掺混比例增加和热解温度升高,改性燃料的疏水性均较 O-L 和 O-W 显著提高,且 75% 掺混比的燃料表现出最佳疏水性能. 其中,75 ILW-T220-Air 燃料的吸水率最低(0.992%),较 O-L 降低了 3.542%,较 O-W 降低了 2.619%. 该现象揭示了生物质与褐煤在共热解过程中的关键协同相互作用:在空气气氛下,氧气的存在促进了小麦秸秆中木质素和纤维素等组分的氧化降解,在较高温度(220 °C)下大量热解析出的富含芳烃和脂肪族非极性组分的焦油. 这些焦油蒸气迅速在富含含氧官能团的褐煤颗粒表面发生吸附、冷凝与铺展,通过 π - π 键相互作用或疏水作用力与煤表面结合,形成一层致密的疏水膜. 该疏水膜的非极性特性因难溶于水而排斥水分子,同时有效封堵了褐煤本身的大量亲水孔道(这与比表面积测定结果变化结果一致),迫使液相在膜界面形成高度有序的结构,从

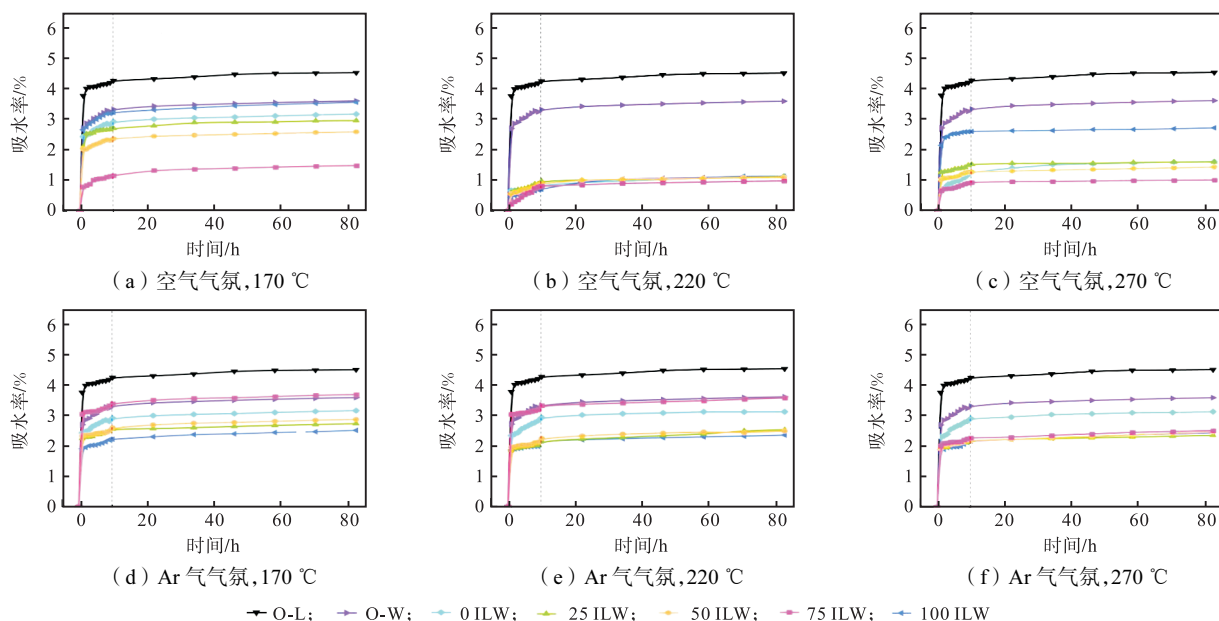


图 6 联合提质样品的吸水率
Fig.6 Water absorption rate of the combined quality improvement samples

物理屏障和化学改性两个层面显著削弱了提质燃料的整体亲水性。随着温度进一步升高至 270 °C, 75 ILW-T220-Air 燃料的吸水率升高至 1.008%。这可归因于热解温度继续升高后, 焦油组分发生过度裂解与缩聚反应, 生成分子量更大但黏度更低、表面活性下降的二次焦油, 其铺展性和对煤基质的亲和力降低, 难以在褐煤颗粒表面发生有效吸附与铺展, 导致原本可形成疏水屏障的焦油膜不连续或缺失, 从而使褐煤固有的亲水表面和孔道重新暴露, 水分更易渗透。

图 6(d) ~ (f) 展示了 Ar 气气氛下提质燃料的吸水率。其改性效果与空气气氛存在显著差异, 这进一步证实了反应气氛通过调控热化学路径决定了相互作用的本质。在空气气氛中, 氧气作为反应物, 主导了氧化裂解反应, 生物质在提质过程中热解释放出富含芳烃的挥发分, 这些组分迁移至褐煤表面, 通过物

理覆盖和化学作用, 形成疏水性焦油膜, 从而改善了联合提质燃料的疏水性能^[27-28]。而在惰性 Ar 气气氛中, 热效应占主导, 褐煤与生物质的热敏官能团(特别是羧基、甲氧基)主要发生热裂解脱除, 直接减少了表面极性位点的数量, 使固有的疏水碳骨架提前暴露。两种途径均能提高疏水性, 但其本质机理迥异: 一为疏水覆盖层(空气气氛), 二为固有疏水结构(Ar 气气氛)。后续吸水性自然降低。

2.2.3 表面湿润性变化

不同方法预处理的提质燃料对水的接触角见图 7, O-L 的接触角为 58.4°, O-W 的接触角为 64.8°。高内水饱和, 羧基酚羟基密集布列, 孔隙发达, 水膜瞬时铺展, 因此亲水性较强。升温提质之后不仅内水蒸发, 而且含氧官能团(羧基、羟基)也随之减少, 使得疏水性增强。而经过生物质掺混析出木质素热解焦

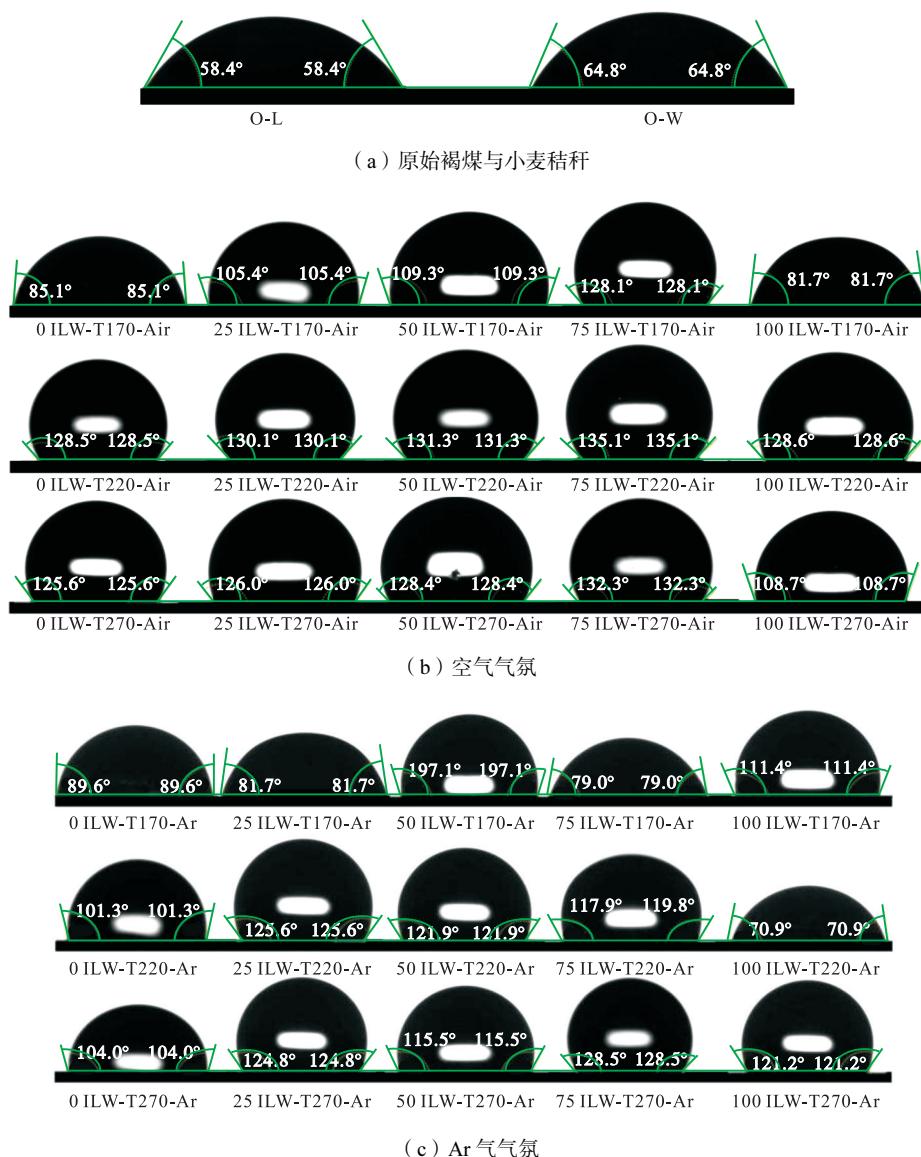


图 7 联合提质样品的接触角

Fig.7 Contact angle of the combined quality improvement samples

油包覆改性之后,疏水性进一步增强,在空气气氛、220℃预处理条件下,随生物质掺混比例的增加,接触角增加,其中75%生物质掺混改性的效果更为显著,瞬间接触角可达到135.1°。褐煤与生物质掺混预处理有利于提质燃料的疏水性的增强。随着温度进一步升高至270℃,燃料的接触角减小。这是由于试样内有机质组分显著减少,而源于矿物质热解转化的无机质组分则显著增加^[29]。这种组分构成的变化,使得试样仍然维持了较强的亲水性。这与上述水分吸收实验结论一致。

3 结 论

本研究系统探讨了不同反应气氛、反应温度及生物质掺混比例对褐煤/小麦秸秆联合提质燃料的燃烧反应性能、疏水性及结构变化的影响,主要结论如下:

(1)在空气气氛下,小麦秸秆掺混的联合提质燃料其着火温度和燃尽温度均较Ar气氛下显著降低,表现出更优的燃烧特性。

(2)动力学分析结果表明,相较于Ar气氛,在空气气氛下进行联合提质预处理后,所得燃料在后续燃烧测试中表现出更低的表现活化能。以75%小麦秸秆掺混比例联合提质时活化能最低,仅为99.7 kJ/mol,说明该比例具有最优的反应活性。

(3)大比例小麦秸秆掺混有利于提升联合提质燃料的疏水性,其中在220℃处理条件下疏水性能最佳,吸水率仅为0.992%,比表面积最低为3.13 m²/g。

未来本研究为利用褐煤与小麦秸秆制备高性能固体燃料提供了明确的应用路径:通过优化工艺制备的燃料,能够显著提升其在工业锅炉或发电系统中的燃烧效率;该技术也可生产出适用于长期储存或长途运输的商品化燃料。该方案为推进煤炭与农业废弃物的清洁、高值化利用,提供了一条切实可行的技术路径。

参考文献:

- [1] 曹庆一,任文颖,梁朝铭,等.中国煤中有害微量元素含量的空间分布[J].煤田地质与勘探,2022,50(5):13-22.
Cao Qingyi, Ren Wenying, Liang Chaoming, et al. Spatial distribution of harmful trace elements in Chinese coals[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, 50(5): 13-22 (in Chinese).
- [2] 赵振新,朱书全,马名杰,等.中国褐煤的综合优化利用[J].洁净煤技术,2008,14(1):28-31.
Zhao Zhenxin, Zhu Shuquan, Ma Mingjie, et al. Comprehensive and optimal utilization of lignite in China[J]. *Clean Coal Technology*, 2008, 14(1): 28-31 (in Chinese).
- [3] 陈际显,尹凤交,吴静,等.褐煤不同干燥技术的优缺点分析[J].山东化工,2023,52(3):123-126.
Chen Jixian, Yin Fengjiao, Wu Jing, et al. Analysis of advantages and disadvantages of different drying technologies for lignite[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(3): 123-126 (in Chinese).
- [4] 蔡念庚.典型褐煤干燥技术比较[J].洁净煤技术,2013,19(5):46-49.
Cai Niangeng. Comparison of typical lignite drying technologies[J]. *Clean Coal Technology*, 2013, 19(5): 46-49 (in Chinese).
- [5] Zhang J P, Zhang C, Qiu Y Q, et al. Evaluation of moisture readsorption and combustion characteristics of a lignite thermally upgraded with the addition of asphalt[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 7680-7688.
- [6] Ren Y G, Zheng J X, Xu Z Q, et al. Effect of petcoke on the physical-chemical properties of lignite under microwave pyrolysis and its moisture re-adsorption capacity[J]. *Fuel*, 2019, 250: 1-7.
- [7] Jia J X, Zhao L X, Liu Z D, et al. Spray atomization characteristics of biomass pyrolysis tar: Influence of methanol addition, temperature, and atomization pressure[J]. *Energy*, 2022, 242: 122534.
- [8] Wang T W, Liu H P, Toan S, et al. Deoxygenated pyrolysis-gasification of biomass for intensified bio-oil and syngas co-production with tar abatement[J]. *Fuel*, 2024, 371: 131883.
- [9] 吴广文.生物质焦油均相转化及其在焦炭中异相脱除的实验研究[D].上海:上海交通大学,2012.
Wu Guangwen. Experimental Investigation of Homogeneous Conversion and Char Heterogeneous Decomposition of Pyrolytic Biomass Tar [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012 (in Chinese).
- [10] 徐少伟.低温干燥过程褐煤失水特征研究[D].淮南:安徽理工大学,2024.
Xu Shaowei. Study on Water Loss Characteristics of Lignite During Low Temperature Drying Process[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2024 (in Chinese).
- [11] 王卓智,张雷,熊力夫,等.烘焙预处理对稻壳燃料品质及热解特性的调控机制研究[J].燃料化学学报,2023,51(3):320-329.
Wang Zhuozhi, Zhang Lei, Xiong Lifu, et al. Study on the regulation mechanism of torrefaction pretreatment on fuel quality and pyrolysis characteristics of rice

- husk[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(3): 320-329(in Chinese).
- [12] Zheng J, Png Z M, Ng S H, et al. Vitrimers: Current research trends and their emerging applications[J]. *Materials Today*, 2021, 51: 586-625.
- [13] Agrizzi T, Oliveira M A, Faria E V, et al. Assessing coconut shell pyrolysis: Biomass characterization, activation energy estimation, and statistical analysis of operating conditions[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2024, 26: 101831.
- [14] Patidar K, Singathia A, Vashishtha M, et al. Investigation of kinetic and thermodynamic parameters approaches to non-isothermal pyrolysis of mustard stalk using model-free and master plots methods[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2022, 5: 6-14.
- [15] Wang R, Liu Z W, Song X L, et al. Co-combustion of pulverized coal and walnut shells in air and oxy-fuel atmospheres: Thermal behavior, synergistic effect and kinetics[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 108: 101243.
- [16] 蒲 舸, 彭瑞祥. 富氧条件下碱金属对煤与生物质混烧特性的影响[J]. 重庆大学学报, 2014, 37(7): 53-58.
- Pu Ge, Peng Ruixiang. Effect of alkali metal on co-combustion characteristics of coal and biomass under oxygen-enriched atmosphere[J]. *Journal of Chongqing University*, 2014, 37(7): 53-58(in Chinese).
- [17] 山石泉, 周志军, 匡建平, 等. 褐煤在 N_2 及 CO_2 气氛下的热解与富氧燃烧特性[J]. 浙江大学学报(工学版), 2019, 53(9): 1826-1834.
- Shan Shiquan, Zhou Zhijun, Kuang Jianping, et al. Lignite pyrolysis and oxy-fuel combustion characteristics under N_2 and CO_2 atmospheres[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2019, 53(9): 1826-1834(in Chinese).
- [18] Uguz Ö, Haykiri-açma H, Yaman S. Combustion kinetics of lignite preheated under oxygen-enriched conditions[J]. *Energy & Environment*, 2020, 31(5): 813-824.
- [19] Wiedemeier D B, Abiven S, Hockaday W C, et al. Aromaticity and degree of aromatic condensation of char[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78: 135-143.
- [20] Guo F H, He Y, Hassanpour A. Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal[J]. *Energy*, 2020, 197: 117147.
- [21] 王振瑜. 矿物质对煤、生物质气化反应动力学的影响研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- Wang Zhenyu. Effect of Minerals on Gasification Kinetics of Coal and Biomass[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022(in Chinese).
- [22] 王雅君. 废油脂提质对褐煤理化结构及水分复吸特性的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- Wang Yajun. Effect of Lignite Upgrading with Waste Oil on its Physicochemical Structure and Moisture Re-adsorption Characteristics[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022(in Chinese).
- [23] Umar D F, Usui H, Dauly B. Change of combustion characteristics of Indonesian low rank coal due to upgraded brown coal process[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87: 1007-1011.
- [24] 余紫苹. 毛竹半纤维素分离及结构研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- Yu Ziping. Bamoo Hemicelluloses Extraction and Their Structural Characterization[D]. Nanchang: Nanchang University, 2012(in Chinese).
- [25] 张锦萍, 张 成, 谭 鹏, 等. 含氧官能团对提质褐煤复吸水特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(35): 6279-6285.
- Zhang Jinping, Zhang Cheng, Tan Peng, et al. Influence of oxygen-containing groups on moisture re-adsorption characteristics of upgraded lignite[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2014, 34(35): 6279-6285(in Chinese).
- [26] 李先春. 褐煤提质及其燃烧行为特性的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- Li Xianchun. The Study on Lignite Upgrading and its Effect on Combustion Characteristics[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011(in Chinese).
- [27] Shen Y. Chars as carbonaceous adsorbent/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43: 281-295.
- [28] Ana J, Ahmad N, Kumar V, et al. Recent advances in biochar engineering for soil contaminated with complex chemical mixtures: Remediation strategies and future perspectives[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 767: 144351.
- [29] 王成勇, 安 倩, 王市委, 等. 热解预处理对昭通褐煤润湿性的影响机制[J]. 煤炭转化, 2024, 47(1): 10-18.
- Wang Chengyong, An Qian, Wang Shiwei, et al. Influential mechanism of pyrolysis pretreatment on wet tability of Zhaotong lignite[J]. *Coal Conversion*, 2024, 47(1): 10-18(in Chinese).