

准东煤成灰过程中钠的迁移特性及形态变化

张晓羽^{1,2}, 张海霞², 那永洁²

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190)

摘要:为研究准东煤成灰过程中钠的迁移特性及形态变化,通过热重试验分析了5种准东煤的着火温度和燃烬温度,在575和815℃成灰温度下对5种准东煤进行灰化试验;重点研究了成灰温度对准东煤成灰特性的影响,采用X射线荧光光谱仪(XRF)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜-能谱分析仪(SEM-EDS)等方法对成灰理化特性进行了表征,最后采用化学热力学软件FactSage模拟了准东木垒煤灰化过程中钠的迁移特性。结果表明,5种准东煤的着火温度均低于400℃,燃烬温度均低于500℃。575和815℃成灰物质形态与理化特性差异明显,815℃时5种准东煤成灰中钠含量相比575℃分别降低了47.67%、88.89%、62.45%、52.48%和85.78%,成灰表面钠含量分别降低了67.52%、75.70%、44.87%、63.71%和90.08%。成灰温度不仅影响煤灰中钠含量,还影响钠的赋存形态,800℃以上高温灰中出现黏结现象。最终确定5种准东煤的成灰温度为575℃,既能保证煤样成灰完全,又能最大限度减少灰化过程中碱金属钠元素的损失。

关键词:准东煤;灰化;灰成分分析;钠迁移

中图分类号:TQ534

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)02-0045-06

Migration characteristics and morphological changes of sodium during ashing process of Zhundong coal

ZHANG Xiaoyu^{1,2}, ZHANG Haixia², NA Yongjie²

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In order to study the Migration characteristics and morphological changes of sodium during ashing process of Zhundong coal, Zhundong coal samples from five coal mines were ashed at 575℃ and 815℃, meanwhile, the ignition temperature and burnout temperature of the samples were analyzed through thermogravimetric experiment. The influence of ashing temperature on ash characteristics of Zhundong coal was investigated. The ash was characterized with X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope and energy dispersive spectrometry (SEM-EDS). FactSage was used to explain and forecast sodium migration characteristics during ashing process. The results showed that, the ignition temperature of five Zhundong coals was below 400℃, the burnout temperature was below 500℃. The form and physicochemical properties of ash which were obtained at 575℃ and 815℃ respectively had large differences. Compared with the sodium in ash gotten at 575℃, the sodium content decreased by 47.67%, 88.89%, 62.45%, 52.48%, 85.78% at 815℃. The sodium on the surface of ash decreased by 67.52%, 75.70%, 44.87%, 63.71% and 90.08%. The ashing temperature influenced not only the sodium content, but the form of sodium. When the ashing temperature was higher than 800℃, the ash showed adhesive phenomenon. At last, 575℃ was determined finally as ashing temperature which ensured complete combustion of Zhundong coal and reduced volatilization of sodium content.

Key words: Zhundong coal; ash; ash composition analysis; sodium migration

收稿日期: 2014-10-18; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.010

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21306193); 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA07030100)

作者简介: 张晓羽(1990—), 女, 山东济南人, 硕士研究生, 从事准东煤气化过程碱金属迁移转化方面的研究。E-mail: zhangxiaoyu12@iet.cn。通讯作者: 张海霞, 女, 助理研究员, 从事煤炭高效清洁利用方面的研究。E-mail: zhanghaixia@iet.cn

引用格式: 张晓羽, 张海霞, 那永洁. 准东煤成灰过程中钠的迁移特性及形态变化[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 45-50, 55.

ZHANG Xiaoyu, ZHANG Haixia, NA Yongjie. Migration characteristics and morphological changes of sodium during ashing process of Zhundong coal[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 45-50, 55.

0 引 言

近年来,新疆陆续发现巨大煤田,其中准东煤田是我国乃至世界上最大的整装煤田,预测煤炭资源储量达 390 Gt,占新疆煤炭总储量的 17.8%,占全国煤炭总储量的 7.2%^[1]。准东煤开采成本低、燃烧反应活性好、易燃烬。然而,准东煤中碱金属含量总体在 2% 以上,导致燃用准东煤的电厂出现炉内燃烧器区域结渣严重,尾部受热面沾污、积灰、堵塞等问题,影响锅炉安全稳定运行^[2]。煤的灰成分分析是表征其燃料特性的重要指标。然而,煤中钠在加热过程中极易挥发,过高的成灰温度导致准东煤中钠的分析结果产生较大偏差,影响煤灰熔融特性、结渣特性的预测和判断。因此,研究准东煤成灰过程中钠的迁移特性及形态变化意义重大,可为准东煤合理成灰温度的确定及钠含量的分析提供依据。目前,国际上对于高碱金属含量煤没有特殊的灰成分分析标准,我国煤灰成分分析按照 GB/T 1574—2007《煤灰成分分析方法》进行。生物质含有较多的碱金属(主要为钾),对于生物质灰成分分析,国际上多采用 ASTM E1755 - 01 (2007)《Standard test method for ash in biomass》。秦建光^[3]采用 GB/T 1574—2007 和 ASTM E1755-01 (2007) 2 种成灰标准,考察了制灰条件对生物质灰测试的影响,研究发现,GB/T 1574—2007 的高温灰化法可降低灰分 40% 多,但改变了灰成分,影响生物质黏结性的判断,认为 ASTM E1755-01(2007)的制灰方法更为合理。付子文等^[4]结合 2 种成灰标准考察了 4 个成灰

温度(575、655、735 和 815 ℃)对 3 种准东煤灰理化特性的影响,认为 655 ℃ 成灰比较适合准东煤。刘敬等^[5]考察了准东煤中碱金属的赋存形态及其燃烧过程中的迁移规律,认为 700 ℃ 条件下钠对准东煤中低温共熔物的形成有很大贡献。笔者着眼于准东煤成灰过程,结合 GB/T 1574—2007 及 ASTM E1755-01(2007),在低温 575 ℃ 和高温 815 ℃ 下对 5 种典型准东煤进行灰化试验,考察了不同成灰温度下准东木垒煤的成灰特性,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜-能谱分析仪(SEM-EDS)等方法对煤灰分进行表征,分析了准东煤灰化过程中钠含量变化及转化特性,利用化学热力学软件 FactSage 6.1 对准东木垒煤灰化过程进行模拟计算,分析了钠的析出特性与迁移规律,提出了合理的准东煤成灰温度。

1 试验条件

1.1 燃料特性

试验选用 5 种产自准东煤田的木垒煤(ML)、天池木垒煤(TCML)、天池五彩湾煤(TCWCW)、神华五彩湾煤(SHWCW)、沙尔湖煤(SEH)为原料,经破碎筛分后煤样粒级为 0.18 ~ 0.355 mm。试验前将煤样置于鼓风干燥箱中,在 105 ℃ 下干燥 24 h,取出后置于密封瓶中备用。煤样工业分析和元素分析见表 1,灰成分分析(GB/T 1574—2007)见表 2。由表 1、表 2 可知,试验用准东煤挥发分较高、灰分较低、灰成分中钠含量较高,属于高钠煤。

表 1 5 种准东煤的工业分析和元素分析 %

煤样	工业分析				元素分析					
	A_d	V_d	V_{daf}	FC_d	$w(C_d)$	$w(H_d)$	$w(N_d)$	$w(O_d)$	$w(S_{t,d})$	$w(Cl_d)$
ML	9.55	30.08	33.25	60.38	71.73	3.54	0.72	13.29	1.17	0.704
TCML	3.69	31.54	32.75	64.77	75.34	3.53	0.61	16.31	0.53	0.065
TCWCW	11.50	30.39	34.34	58.11	68.96	3.28	0.77	14.31	1.19	0.093
SHWCW	5.96	40.37	42.93	53.66	64.50	2.02	0.82	26.23	0.47	0.123
SEH	16.48	34.23	40.98	49.29	57.92	2.65	0.65	22.17	0.12	1.279

表 2 5 种准东煤的灰成分分析 %

煤样	$w(SiO_2)$	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(TiO_2)$	$w(SO_3)$	$w(P_2O_5)$	$w(K_2O)$	$w(Na_2O)$
ML	23.28	9.26	18.26	10.95	2.72	0.54	18.58	0.54	0.86	7.86
TCML	3.73	6.16	5.37	33.45	5.42	0.41	29.34	0.00	0.45	7.28
TCWCW	20.81	10.54	29.70	11.36	4.51	0.60	14.91	0.04	0.89	2.71
SHWCW	17.24	11.90	5.76	28.74	5.34	0.60	19.58	0.05	0.38	3.92
SEH	41.98	17.59	6.78	19.39	2.49	1.08	1.82	0.18	0.66	4.38

1.2 试验仪器

BSA2245 型精密电子天平称量样品,精度为 0.1 mg;STA-449F3 型热重分析仪;SRJX-4-13 型马弗炉;XRF-18 型 X 射线荧光光谱分析仪;D8 Advanced 型 X 射线衍射仪;S4300 型场发射扫描电子显微镜-X 射线能谱分析仪。

1.3 试验方法

1)为确定煤样的着火温度和燃烬温度,使用 STA-449F3 型热重分析仪对 5 种准东煤进行燃烧试验。样品质量为 10 mg, O_2 和 N_2 流量分别为 21 和 79 mL/min,温度为 30 ~ 1000 $^{\circ}C$,升温速率为 10 $^{\circ}C/min$ 。低温灰样的热失重试验也按照此方法进行。每个试验设置 3 次平行试验,保证试验结果具有良好的重复性。

2)按照 GB/T 1754—2007 和 ASTM E1755-01 (2007),分别选取 575 和 815 $^{\circ}C$ 为成灰温度,对应的中间停留温度分别为 300 和 500 $^{\circ}C$,以保证煤样缓慢灰化,避免爆燃。对比分析 5 种准东煤在 575 和 815 $^{\circ}C$ 成灰温度下的成灰量、灰成分、成灰中钠含量等成灰特性。

3)为系统研究成灰温度对准东煤灰理化特性的影响,以 ML 煤为试验煤样,在 500、600、700、800、900 $^{\circ}C$ 下灰化,中间停留温度和时间分别为 300 $^{\circ}C$ 和 30 min。步骤如下:称量 5 g 煤样平铺于刚玉舟中(确保不超过 0.15 g/ cm^2);将刚玉舟置于马弗炉恒温区,在自然通风和炉门留有 15 mm 缝隙的条件下,以不超过 10 $^{\circ}C/min$ 的升温速率缓慢升温至 300 $^{\circ}C$ (或 500 $^{\circ}C$),停留 30 min;之后以不超过 10 $^{\circ}C/min$ 的升温速率缓慢升温至设定的成灰温度,停留 2 h;试验结束后,取出刚玉舟,于空气中放置约 5 min 后转入干燥器中密封保存,待冷却至室温后称重。每次灰化试验设置 3 个平行试验以保证重复性。最后采用 XRF、XRD、SEM-EDS 等方法对煤灰中元素含量、物相组成、表面形貌及元素分布进行表征。

1.4 热力学计算方法

为获得准东煤灰化过程中钠的迁移规律,采用 FactSage6.1 化学热力学软件对准东煤灰化过程进行平衡态模拟计算。FactSage 基于 Gibbs 自由能最小原理,根据输入反应条件,预测反应达到化学平衡时的产物组成及其产量。FactSage 软件含有碱金属组元和 Cl 的化合物数据库,被广泛应用于燃烧过程模拟及化学平衡组分计算^[6]。

为模拟准东煤样的慢速灰化过程,平衡计算中以 1000 kg 干燥基准东煤作为基准(基准量的选取不影响计算结果),采用 Equilib 多组分平衡模型,选择气相 ideal gas 以及固态相 pure solids 数据库作为计算依据,计算温度 500 ~ 1000 $^{\circ}C$,温度步长 50 $^{\circ}C$,系统压力 101.3 Pa。由于燃烧系统中过量空气系数对碱金属释放的影响很小^[7],研究中选取过量空气系数为 1.2。

2 结果与讨论

2.1 着火温度与燃烧稳定性

采用热重分析仪考察了 5 种准东煤的着火温度和燃烬温度。热重试验以 ML 煤为例,结果如图 1 所示。着火温度和燃烬温度的确定方法为:在 DTG 曲线峰值处做垂线,与 TG 曲线交于点 C,过点 C 做 TG 曲线的切线,切线与失重开始(失水之后)平行线的交点所对应的温度定义为着火温度 T_i ,切线与失重基本结束时的平行线交点所对应的温度定义为燃烬温度 T_r ^[8]。

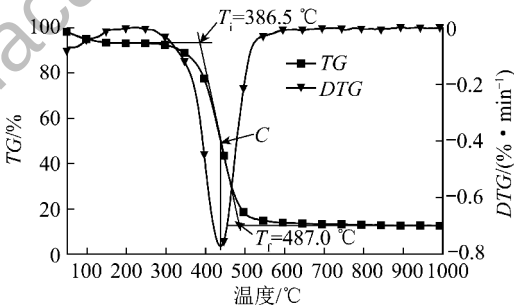


图 1 ML 煤热重试验结果

5 种准东煤的着火温度和燃烬温度见表 3。由表 3 可知,5 种准东煤的着火温度均低于 400 $^{\circ}C$,燃烬温度均低于 500 $^{\circ}C$ 。因此试验所选成灰温度可以保证煤种的燃烧与燃烬。

表 3 5 种准东煤的着火温度和燃烬温度

煤样	着火温度/ $^{\circ}C$	燃烬温度/ $^{\circ}C$
ML	386.5	487.0
TCML	398.7	452.3
TCWCW	387.0	452.1
SHWCW	380.0	441.4
SEH	337.1	457.9

2.2 5 种准东煤不同温度下成灰特性对比

2.2.1 成灰量

定义灰化所得煤灰质量与煤样质量的百分比为

成灰量,定义 815 ℃ 成灰量减小值相对于 575 ℃ 成灰量绝对值的百分数为成灰量相对变化率。5 种准东煤 575 ℃ 和 815 ℃ 下成灰量和相对变化率见表 4。由表 4 可知,815 ℃ 的成灰量均小于 575 ℃ 的成灰量,不同煤种的减小幅度不同,最小为 1.23%,最大达 20.07%。

表 4 5 种准东煤 575 ℃ 和 815 ℃ 成灰量对比

煤样	成灰量/%		
	575 ℃	815 ℃	相对变化率
ML	10.51	10.38	1.23
TCML	4.41	3.56	19.27
TCWCW	10.11	9.77	3.36
SHWCW	18.27	17.33	5.15
SHE	16.14	12.90	20.07

2.2.2 灰成分

5 种准东煤 575 ℃ 和 815 ℃ 灰成分的 XRF 分析如图 2 所示。由图 2 可知,815 ℃ 成灰的 XRF 分析结果与表 2 灰成分分析结果相近。575 和 815 ℃ 下,Na₂O 和 Cl 含量差距较大。这是由于标准状态下,NaCl 和 KCl 的熔点分别为 801 和 776 ℃,当成灰温度超过物质熔点时会加速物质挥发。

2.2.3 成灰中钠含量

5 种准东煤在 575 和 815 ℃ 成灰温度下成灰中钠含量分析如图 3 所示。由图 3 可知,与 575 ℃ 相比,815 ℃ 时 5 种准东煤成灰中的钠含量大幅降低,分别降低了 47.67%、88.89%、62.45%、52.48% 和 85.78%。因此,GB/T 1754—2007 的高温灰化法为准东煤灰中钠含量分析带来很大偏差。

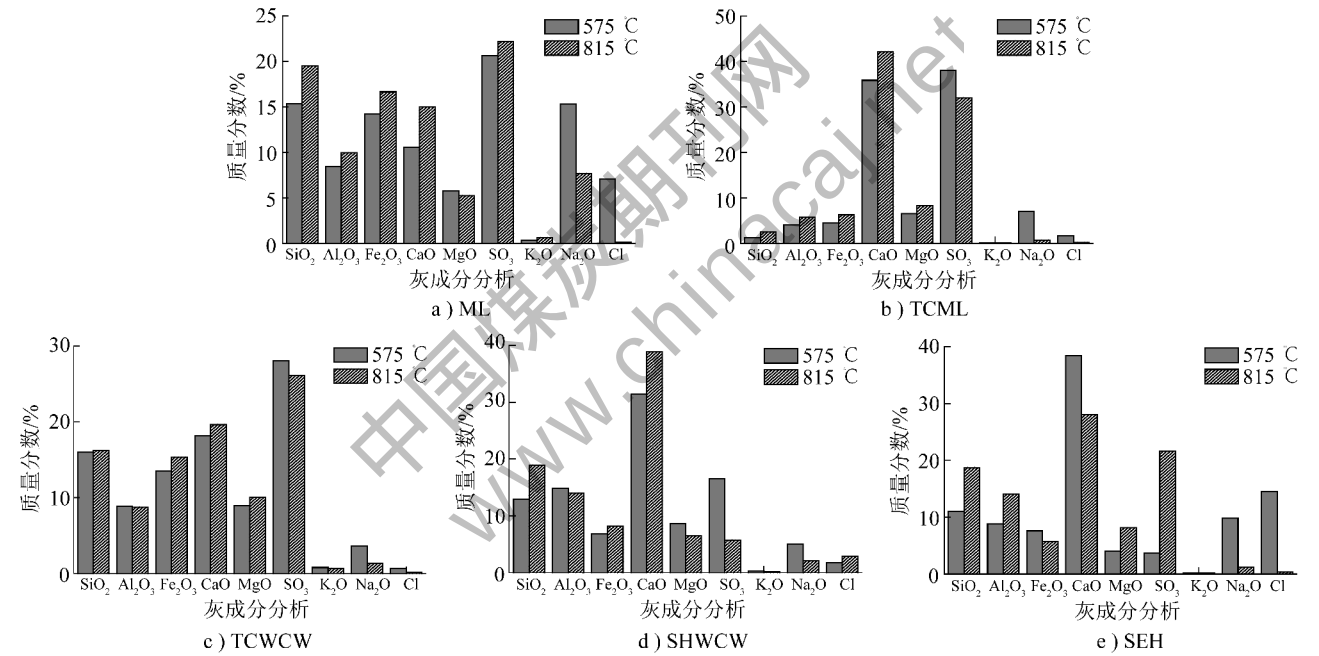


图 2 5 种准东煤 575 和 815 ℃ 成灰成分分析

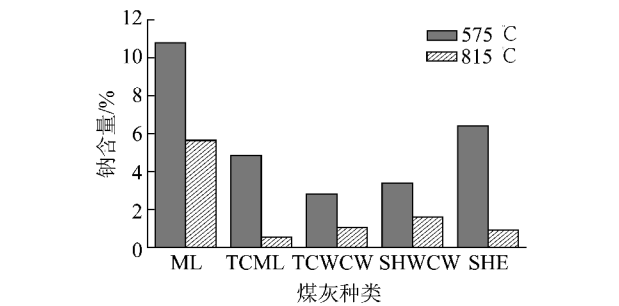


图 3 5 种准东煤 575 和 815 ℃ 成灰中钠含量

5 种准东煤 575 和 815 ℃ 下成灰表面钠含量 EDS 分析如图 4 所示。由图 4 可知,与 575 ℃ 相比,

815 ℃ 时 5 种准东煤成灰表面的钠含量大幅下降,分别降低了 67.52%、75.70%、44.87%、63.71% 和 90.08%。对比图 3 可知,815 ℃ 高温成灰中钠含量均显著减少。因此,成灰温度对准东煤中钠含量分析有重要影响,较低的成灰温度可以保证更多的钠元素留在成灰中。

2.3 成灰温度对木垒煤灰理化特性的影响

为全面了解成灰温度对准东煤成灰特性的影响,以 ML 煤为试验煤样,系统研究了成灰温度分别为 500、600、700、800 和 900 ℃ 时成灰的物相、微观形貌及挥发特性。

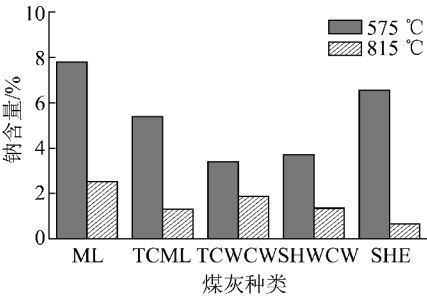


图 4 5 种准东煤 575 和 815 °C 成灰表面钠含量 EDS

2.3.1 成灰的物相分析

ML 煤不同成灰温度下灰成分 XRD 分析如图 5 所示。表 2 中 ML 煤灰成分中主要元素按照 Si、Fe、Ca、Al 和 Na 依次递减。图 5 中 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 CaSO_4 存在于 5 个成灰温度的成灰中。在 500 和 600 °C 的低温成灰中,钠元素主要以 NaCl 的形式存在,检测不到其他形式,低温下水溶性钠还没有挥发,新的化合物也没有形成。随着成灰温度的升高, NaCl 物相消失,钠元素主要存在形式转化为硅铝酸盐。在 700 °C 的成灰中, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (钠长石) 相开始出现;当成灰温度升高至 800 °C 时, NaAlSiO_4 (霞石) 相出现。600 °C 的低温成灰中, $\text{Al}_6\text{SiO}_{18}$ (莫来石) 相出现,温度升高,大部分铝元素转化为硅铝酸盐形式,900 °C 灰中出现 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石) 相^[9]。XRD 分析表明,随着成灰温度的升高,成灰中钠元素的赋存形态发生变化,由水溶性相逐渐转变为硅铝酸盐相。

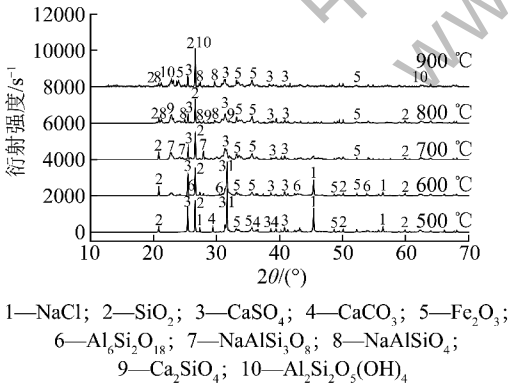


图 5 ML 煤不同成灰温度下灰成分 XRD

在 ML 煤灰化过程中,钠元素的挥发分为 2 个阶段:灰化的初始阶段为水溶形式 (NaCl 或水溶离子);随着灰化过程的进行,水溶性钠以 NaCl 、有机钠或原子钠的形式挥发,逐渐转换为酸溶形式 (有机钠)^[10]。从化学热力学原理出发,钠可以在挥发前后与煤灰中其他化合物反应,温度是决定反应的重要因素^[11]。后续将结合化学热力学计算结果进

行分析。

2.3.2 微观形貌

ML 煤不同成灰温度下成灰 SEM 表观形貌如图 6 所示。

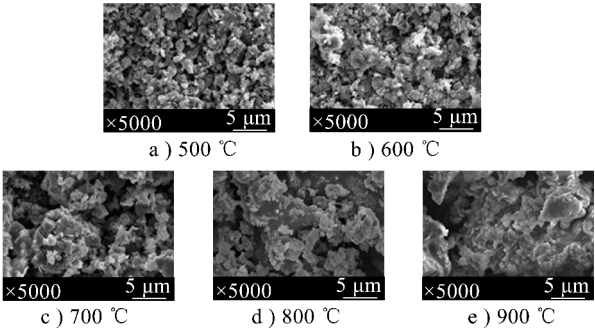


图 6 ML 煤不同成灰温度成灰 SEM

由图 6 可知,5 个温度下成灰表面均为无定型粉末状,但随着成灰温度的升高,黏结现象随之出现并加重。500 °C 的成灰颗粒间有鲜明分界,而 900 °C 成灰表面则呈现出黏结聚团状态。随着成灰温度的升高,成灰中的矿物质成分 (可能含有 Na、Fe、Ca、Al、Si、S 等) 较易从熔点高于 1200 °C 的单一金属氧化物形态聚合为熔点小于 1000 °C 的低温共融物^[12]。结合 XRD 物相分析,随着成灰温度的升高, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、 NaAlSiO_4 、 $\text{Al}_6\text{SiO}_{18}$ 和 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 等硅铝酸盐相与 SiO_2 、 CaSO_4 、 Fe_2O_3 等氧化物相相结合,形成复杂低温共融物,引发黏结现象^[13]。

2.3.3 成灰挥发特性

ML 煤在不同成灰温度下成灰的热重分析如图 7 所示。

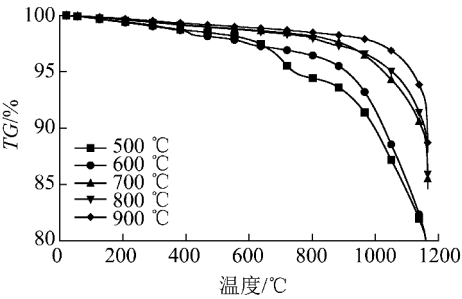


图 7 ML 煤不同成灰温度的成灰热重分析

由图 7 可知,600 °C 以下 5 个成灰的失重率很接近,超过 600 °C 则逐渐显现出差异,成灰温度低的灰样失重大。主要原因为低温灰中保留了更多易挥发的碱金属钠。500 °C 的成灰在加热至 650 °C 左右出现较大失重,这是由成灰中的碳酸盐类分解造成的。1000 °C 左右,5 个成灰均出现较大失重,这是由

成灰中硫酸盐的分解造成的^[14]。

2.4 不同灰化过程中钠的赋存形式模拟

为分析准东煤灰化过程中钠元素的迁移规律,采用 FactSage 6.1 软件模拟 ML 煤在不同成灰温度的灰化过程。ML 煤不同温度灰化过程中钠成分变化如图 8 所示。

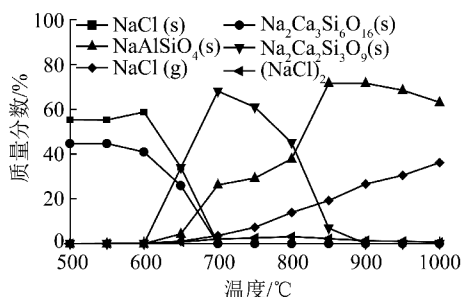


图8 ML煤不同温度灰化过程中钠成分变化

由图8可知,在600℃以下,钠主要以NaCl(s)的形式存在于灰中,这与图5中XRD物相分析中500和600℃灰中检测到NaCl一致;同时600℃以下,钠元素还以Na₂Ca₃Si₆O₁₆(s)的形式存在;当温度超过600℃时,灰中NaCl(s)和Na₂Ca₃Si₆O₁₆(s)含量迅速降低,Na₂Ca₂Si₃O₉(s)和NaAlSiO₄(s)开始出现。结合XRD图谱,在700℃及以上的高温灰中,也检测到NaAlSiO₄相;Na₂Ca₂Si₃O₉(s)出现在600~900℃,超过900℃迅速减小,而NaAlSiO₄(s)含量随温度升高持续增加,这说明Na₂Ca₂Si₃O₉(s)极有可能为钠转化过程中的中间产物,而NaAlSiO₄(s)则为更加稳定的产物。600℃以下几乎没有气相钠元素析出。随着成灰温度的增加,固相产物减少,主要成分为NaCl(g)和中间体(NaCl)₂(g)的气相产物增加,这与刘敬等^[15]和陈安合等^[16]计算结果一致。根据计算结果可知,600℃以下的低温灰化法能够较好地将钠元素保存在灰中,而高温灰化法会为成灰中钠元素分析带来较大偏差。

结合GB/T 1574—2007和5种准东煤的燃烬温度,并参考ASTE E1755-01(2007),建议准东煤的成灰温度为575℃,既能保证煤样成灰完全,又能最大限度保留钠元素。

3 结 论

1) 5种准东煤的575和815℃成灰试验结果表明,815℃成灰量小于575℃成灰量,815℃成灰中钠含量小于575℃,两者的减少幅度与煤种有关。

2) 准东木垒煤成灰试验表明,成灰温度不仅影

响灰中钠元素含量,也影响钠元素的存在形式。在500和600℃的灰中,NaCl为主要存在形式;随着成灰温度的升高,700℃灰中出现NaAlSi₃O₈(钠长石)相,800和900℃煤灰中出现NaAlSiO₄(霞石)相;随着成灰温度升高,灰中钠元素的存在形式由水溶相向硅铝酸盐相转变。FactSage软件模拟计算结果表明,随着成灰温度的升高,挥发的气相NaCl比例升高,而灰中的固态含钠化合物向NaAlSiO₄转变。计算结果与试验结果较为吻合。准东木垒煤在800℃及更高成灰温度的成灰出现黏结现象,原因是随着成灰温度的升高,NaAlSi₃O₈、NaAlSiO₄、Al₆SiO₁₈和Al₂Si₂O₅(OH)₄等硅铝酸盐相与SiO₂、CaSO₄、Fe₂O₃等氧化物相相结合,形成复杂低温共融物,引发黏结现象。

3) 5种准东煤均表现出较低的着火温度和燃烬温度。结合GB/T 1574—2007与本文研究,提出可根据准东煤的燃烬温度选择尽量低的成灰温度。结合ASTE E1755-01(2007),建议将5种准东煤的成灰温度定为575℃,既能保证煤样成灰完全,又能最大限度减少成灰过程中的钠元素的损失。

参考文献:

- [1] 严陆光,夏训诚,吕绍勤,等. 大力推进新疆大规模综合能源基地的发展[J]. 电工电能新技术,2011,30(1):1-7.
- [2] 杨忠灿,刘家利,姚伟. 准东煤沾污指标研究[J]. 洁净煤技术,2013,19(2):81-84.
- [3] 秦建光,余春江,聂虎,等. 生物质灰成分测试中的偏差问题分析[J]. 中国电机工程学报,2009,29(8):97-102.
- [4] 付子文,王长安,车得福,等. 成灰温度对准东煤灰理化特性影响的实验研究[J]. 工程热物理学报,2014,35(3):609-613.
- [5] 刘敬,王智化,项飞鹏,等. 准东煤中碱金属的赋存形式及其在燃烧过程中的迁移规律实验研究[J]. 燃料化学学报,2014,42(3):316-322.
- [6] Glazer M P, Khan N A, Jong W D, et al. Alkali metals in circulating fluidized bed combustion of biomass and coal: measurements and chemical equilibrium analysis[J]. Energy and Fuels, 2005, 19(5):1889-1897.
- [7] Wei X, Schnell U, Hein K R G. Behavior of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilization[J]. Fuel, 2005, 84(7):841-848.
- [8] Wang C A, Liu Y H, Zhang X M, et al. A study on coal properties and combustion characteristics of blended coals in Northwestern China[J]. Energy and Fuels, 2011, 25(8):3634-3645.
- [9] Zhang X Y, Zhang H X. Transformation of sodium during the ashing of Zhundong coal [C]//The 7th world congress of particle technology. Beijing: [s. n.], 2014.

(下转第55页)

制作用。

2) 在通入甲烷的模拟烟气氛围中, H_2O 和 SO_2 共存对甲烷在金属铁表面还原 NO 有一定促进作用。水蒸气在高温下对金属铁的氧化过程中, 生成更多相对疏松的 Fe_2O_3 氧化层, 有利于 NO 向内扩散与金属铁反应。加入 7% H_2O 和 0.02% SO_2 的模拟烟气条件下, 在反应段过量空气系数 $SR_1 = 0.7$ 和燃烬段过量空气系数 $SR_2 = 1.2$ 时, 在 1000 °C 时有、无 H_2O 及 SO_2 脱硝效率分别为 96.9% 和 90.6%。

参考文献:

- [1] 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的钒基催化剂[J]. 化学进展, 2012, 24(4): 445-455.
- [2] Armor J N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: a review[J]. Catalysis Today, 1995, 26(2): 147-158.
- [3] Li Y, Armor J N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1992, 1(4): L31-L40.
- [4] Lónyi F, Valyon J, Gutierrez L, et al. The SCR of NO with CH_4 over Co-, Co, Pt-, and H-mordenite catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 73(1): 1-10.
- [5] Pieterse J A Z, Van den Brink R W, Booneveld S, et al. Influence of zeolite structure on the activity and durability of Co-Pd-zeolite catalysts in the reduction of NO_x with methane[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(2): 239-250.
- [6] Mihaylov M, Hadjiivanov K, Panayotov D. FTIR mechanistic studies on the selective catalytic reduction of NO_x with methane over Ni-containing zeolites: comparison between NiY and Ni-ZSM-5[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(1): 33-42.
- [7] 陈树伟, 闫晓亮, 陈佳琪, 等. 富氧条件下 Mn/ZSM-5 选择催化 CH_4 还原 NO[J]. 催化学报, 2010, 31(9): 1107-1114.
- [8] Maunula T, Ahola J, Hamada H. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by methane on In/ZSM-5 under lean conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 64(1): 13-24.
- [9] 荆国华, 李俊华, 杨 栋, 等. 分子筛类催化剂上甲烷选择性催化还原 NO_x 研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(3): 504-510.
- [10] Worch D, Suprun W, Gläser R. Supported transition metal-oxide catalysts for HC-SCR De NO_x with propene[J]. Catalysis Today, 2011, 176(1): 309-313.
- [11] 荆国华, 李俊华, 杨 栋, 等. 固体超强酸和金属氧化物类催化剂上 CH_4 -SCR 还原 NO_x 研究进展[J]. 环境工程学报, 2010, 4(7): 1441-1447.
- [12] 苏亚欣, 邓文义, 苏阿龙. 甲烷在氧化铁表面还原 NO 的特性与反应机理研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(9): 1129-1135.
- [13] 苏亚欣, 任立铭, 苏阿龙, 等. 甲烷在金属铁及氧化铁表面还

原 NO 的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(11): 1393-1400.

- [14] 苏亚欣, 苏阿龙, 任立铭, 等. SO_2 对甲烷在金属铁表面还原 NO 的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 377-384.
- [15] 周 峰, 苏亚欣, 戚越舟, 等. 水蒸气对甲烷在金属铁表面还原 NO 行为的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(11): 1378-1386.
- [16] 张金桥, 刘于英, 贺 勇, 等. SO_2 对 CoH-ZSM-5 催化 CH_4 还原 NO 催化性能的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1717-1721.
- [17] Komvokis V G, Iliopoulou E F, Vasalos I A, et al. Development of optimized Cu-ZSM-5 de NO_x catalytic materials both for HC-SCR applications and as FCC catalytic additives[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 325(2): 345-352.
- [18] Zenkov V S, Pasichnyi V V, Red'ko V P. Reduction of iron-containing metallurgical waste to obtain hydrogen with iron vapor method[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, 47(11/12): 733-742.
- [19] 侯鹏飞, 赵瑞壮, 上官炬, 等. 水蒸气下氧化铁基高温煤气脱硫剂再生行为[J]. 煤炭学报, 2010, 35(4): 655-660.
- [20] Pujilaksono B, Jonsson T, Halvarsson M, et al. Oxidation of iron at 400~600 °C in dry and wet O_2 [J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1560-1569.
- [21] Jonsson T, Pujilaksono B, Fuchs A, et al. The influence of H_2O on iron oxidation at 600 °C: amicrostructural study[J]. Materials Science Forum, 2008, 595/598: 1005-1012.
- [22] Holbrook B P M, Baylet A, Retailleau L, et al. Sulphated TiO_2 for selective catalytic reduction of NO_x by n-decane[J]. Catalysis Today, 2011, 176(1): 48-55.
- [23] 侯鹏飞, 上官炬, 张海红. 含氧气下氧化铁基高温煤气脱硫剂再生行为[J]. 煤炭学报, 2009, 34(1): 84-88.

(上接第 50 页)

- [10] 李 勇, 肖 军. 燃煤过程中碱金属赋存迁移规律及相关研究进展[J]. 洁净煤技术, 2005, 11(1): 39-44.
- [11] 张 军, 汉春利, 刘坤磊, 等. 煤中碱金属及其在燃烧中的行为[J]. 热能动力工程, 1999, 14(2): 83-85.
- [12] 孟建强. 准东煤燃烧及结渣特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 45-47.
- [13] 范建勇. 准东煤结渣特性及其配煤灰熔融性试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 29-33.
- [14] 邓芙蓉. 利用 TG-DSC、XRD、SEM 等多种手段研究煤灰的熔融特性[D]. 杭州: 浙江大学, 2005: 26-28.
- [15] 刘 敬, 王智化, 项飞鹏, 等. 准东煤中碱金属的赋存形式及其在燃烧过程中的迁移规律实验研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 316-322.
- [16] 陈安合, 杨学民, 林伟刚. 生物质热解和气化过程 Cl 及碱金属逸出行为的化学热力学平衡分析[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(5): 539-547.