

高钠煤掺烧煤矸石固钠和协同作用研究

颜井冲¹, 杨启同¹, 张丽², 方红新^{1,3}, 雷智平¹, 李占库¹, 水恒福¹

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院 煤清洁转化与高值化利用省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002;

2. 安徽工业大学 计算机科学与技术学院, 安徽 马鞍山 243002; 3. 安徽国星生物化学有限公司, 安徽 马鞍山 243000)

摘要:为研究高钠煤掺烧煤矸石抑制煤灰沾污结渣可行性, 采用热重分析仪和固定床反应器考察了二者掺烧性能及掺烧对煤灰中 Na 保留的影响。通过掺烧前后灰渣中 Na 含量的差异, 评价高钠煤掺烧煤矸石提高 Na 在灰渣中保留的可行性。通过对比理论和试验燃烧失重和质量变化速率, 确定二者掺烧中协同转化性能。试验用高钠煤中的 Na 主要以水溶性、酸溶性和胺溶性钠为主, 但燃烧前后均未检测到含钠化合物的晶体衍射峰。掺烧可显著提高灰渣中钠含量, 当高钠煤燃烧中添加 10% 煤矸石时, 灰渣中 Na 含量提高 50%~75%, 证实了掺烧煤矸石可实现燃烧中固钠。同时, 掺烧提高了燃烧反应速率, 降低了最大燃烧失重峰温, 表现出明显的协同转化作用。通过进一步优化掺烧工况, 有望实现高钠煤与煤矸石协同、高效、安全转化, 达到节能减排目的。

关键词:高钠煤; 煤矸石; 协同效应; 催化燃烧; 固钠

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)04-0149-08

Study on sodium fixation and synergistic effect of cofiring high sodium coals with coal gangues

YAN Jingchong¹, YANG Qitong¹, ZHANG Li², FANG Hongxin^{1,3}, LEI Zhiping¹, LI Zhanku¹, SHUI Hengfu¹

(1. Anhui Province Key Laboratory of Coal Clean Conversion and High Value-added Utilization, School of Chemistry & Chemical Engineering,

Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 2. School of Computer Science and Technology, Anhui University of Technology,

Maanshan 243002, China; 3. Anhui Costar Biochemical Co., Ltd., Maanshan 243000, China)

Abstract: For investigation of the feasibility of cofiring high sodium coals (HSC) mixed with coal gangues (CG) to inhibit fouling and slagging of coal ash, thermogravimetric analyzer and fixed bed reactor were used to evaluate the cofiring performance and effect on Na fixation in coal ash. By comparison of Na content in ash before and after combustion, the effect of cofiring on Na fixation was evaluated. By comparing the differences of weight loss and mass change rate between theoretical and experimental combustion, the synergistic of cofiring was confirmed. The results show that the Na forms in HSC mainly consist of H₂O-soluble, HCl-soluble and NH₄Ac-soluble Na, while the Na-containing compounds cannot be detected with XRD analysis before and after combustion. Cofiring effectively enhances the residual of Na-containing compounds in ash, the Na retention in ash increases by 50%–75% through cofiring 10% CG with 90% HSC, thus verifying the effectiveness of Na fixation in ash. Meanwhile, cofiring enhances the combustion rate and reduces the peak temperatures of the mixed fuel, and shows obvious synergistic effect. By further optimizing cofiring conditions, it is expected to realize synergistic, efficient and safe conversion of HSC and CG, which favors the energy conservation and emission reduction undoubtedly.

Key words: high sodium coals; coal gangue; synergistic effect; catalytic combustion; sodium fixation

0 引言

目前我国能源生产和消费结构以煤电为主, 据

统计, 2019 年我国总发电量中煤电约占 70%, 消费煤炭 20 亿 t, 煤炭清洁燃烧是保障国民经济发展能源供给的关键。新疆准东煤田预测煤炭储量 3 900

收稿日期: 2021-03-21; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CE21032101

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22178001, 21808002, 21776001)

作者简介: 颜井冲(1987—), 男, 山东曲阜人, 副教授, 博士, 从事洁净煤利用技术研究。E-mail: yanjingchong@163.com。通讯作者: 水恒福, 教授。E-mail: shhf@ahut.edu.cn

引用格式: 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.



移动阅读

亿 t,是我国目前最大的整装煤田。准东煤具有高挥发分和低灰分特征,燃烧性能良好,是优良的动力煤。但准东煤灰分中氧化钠含量超过 2%,有的甚至高达 10%,远高于其他地区动力用煤(1%以下),具有很强的结渣沾污倾向,极大限制了准东煤的燃烧应用^[1]。目前针对准东煤的燃烧利用主要采用掺烧弱沾污性煤的方法,但这种控制方法无法从根本上解决煤灰结渣沾污难题,同时,较低的准东煤掺烧率提高了电站燃料成本^[2]。

研究表明,使用燃烧添加剂,尤其是富含硅铝成分的黏土类矿物质(如高岭土、蒙脱土、硅藻土),通过燃烧过程中矿物质与钠蒸气间多相反应实现对钠的捕获,同时与煤中固相钠基组分反应,减少钠的气相析出,提高煤灰熔点,是解决高钠煤燃烧强沾污和易结渣难题的有效途径^[3]。Zhou 等^[4]研究了不同添加剂对准东煤富氧燃烧煤灰烧结特性的影响,发现添加 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和高岭土可抑制煤灰熔融,而 SiO_2 显著促进煤灰熔融, CaO 有效抑制煤灰烧结和熔融,添加 Al_2O_3 后高熔点硅铝酸钠的形成有效减缓了煤灰沾污和结渣问题。燃煤过程中加入高岭土可有效吸附水溶钠,与气态钠化合物发生气固两相反应,将其固定于灰渣中,从而抑制其挥发释放,减缓锅炉沾污和结渣^[5]。陈晓平等^[6]研究了高钠煤富氧燃烧条件下高岭土对 NaCl 迁移和释放规律的影响,发现高岭土可有效吸附低熔点钠(NaCl),减少其向气相迁移,煤灰中钠含量随高岭土添加量($\leq 9\%$)的增加而提高,高岭土通过物理吸附和化学吸附反应将低熔点水溶钠转化为高熔点硅铝酸盐^[7]。Dai 等^[8]在 30 MW 煤粉炉中研究了石英添加剂对准东煤灰沉积特性的影响,发现准东煤中石英添加量超过 4%后,炉内水冷壁和对流受热面的灰沉积问题均得到了有效改善。

煤矸石是煤炭生产和洗选过程中产生的大宗固体废弃物,占煤炭产量的 10%~15%。我国现已累积堆存煤矸石 45 亿 t~50 亿 t,且以 3.7 亿 t/a~5.5 亿 t/a 的规模增加^[9]。受制于社会、经济、技术等要素,煤矸石目前利用率仅 30%~40%^[10]。煤矸石大量堆积严重威胁矿区周边生态环境。因此,煤矸石的减量化处理和利用迫在眉睫。煤矸石是由 50%~70%黏土类矿物(高岭石、伊利石、蒙脱石、勃母石)、20%~30%砂岩(石英)和 10%~20%碳及其他矿物所组成的复杂混合物,其化学成分包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、C、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 和 Na_2O 等,其中 SiO_2 含量约 50%^[11]。煤矸石中含有部分碳和其

他可燃物质,碳含量超过 20%的煤矸石可用作发电或供热。燃烧发电是目前最有效的煤矸石减量化处理利用和节能减排措施,具有良好的经济和环保效益。但煤矸石矿物质含量高、碳含量和热值较低,单独燃烧困难,易造成锅炉运行参数大幅波动和锅炉热效率低等难题。掺烧和催化助燃是提高矸石燃烧性能和燃烧效率的有效途径。研究表明,可通过掺烧其他燃料(如煤、生物质和污泥等)提高煤矸石的燃烧性能^[12]。煤矸石与煤的掺烧研究发现,增加煤的比例可加速挥发分凝聚和燃烧,降低起燃和燃尽温度,提高综合燃烧指数和燃烧性能^[13]。污泥燃烧温度低于矸石(200~360 °C),矸石与污泥掺烧具有更低的着火温度和更优异的燃烧特性^[14]。生物质挥发分高、灰含量低,与矸石掺烧可稳定火焰,提高矸石燃烧性能^[15]。此外,碱金属和碱土金属化合物可显著催化矸石燃烧,改善燃烧性能,助燃效果顺序为: $\text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$ ^[11]。

根据高钠煤与煤矸石的组成与结构差异特点,针对高钠煤燃烧钠挥发引起煤灰沾污结渣、煤矸石燃烧速率低和燃尽困难等难题,本文将高钠煤掺烧煤矸石,利用高挥发分和反应性、高热值低灰分的高钠煤中,碱金属钠催化提高低挥发分和反应性、低热值高灰分煤矸石的燃烧性能,实现二者协同高效燃烧。同时,利用矸石中丰富的含硅铝矿物质捕集燃烧烟气中具有挥发性、低熔点的含钠化合物,生成稳定的硅铝酸盐将钠固定于灰渣中,从而减少高钠煤燃烧锅炉沾污和结渣的发生。目前关于高钠煤掺烧煤矸石抑制煤灰沾污结渣的研究较少,而对高钠煤催化煤矸石燃烧也鲜见报道。为考察高钠煤与煤矸石掺烧抑制煤灰沾污结渣可行性,从掺烧中煤矸石矿物质固钠和二者共燃烧特性角度研究并确定协同作用的存在和作用机制,为实现高钠煤与煤矸石协同、安全、高效转化提供理论支撑。

1 试 验

1.1 试验样品

选取新疆地区 HSQ、WCW 和 ZD 三种高钠煤及 ATB 和 XJ 两种煤矸石为燃料进行掺烧试验。将晾干的样品破碎、研磨并筛分至粒径小于 0.2 mm 进行工业和元素分析(表 1)。为减少高温燃烧过程中煤中钠的挥发,高钠煤在 500 °C 下燃烧完全后采用 ARLAdvant' X Intellipower™ 3600 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析灰成分;按照 GB/T 30732—2014 对煤矸石燃烧后的灰分进行分析,结果见表 2。

表1 高钠煤和煤矸石工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of the high sodium coals and coal gangues

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	O_{daf}^*	S_{daf}
HSQ	11.4	2.9	27.8	58.0	83.75	3.73	0.76	11.27	0.50
ZD	13.4	3.6	29.5	53.6	79.07	3.76	0.61	15.99	0.57
WCW	12.0	3.7	30.0	54.4	77.42	3.53	0.57	17.88	0.60
ATB	1.3	59.0	21.1	18.6	80.49	3.55	0.81	13.34	1.81
XJ	1.9	66.9	10.6	20.6	79.77	3.64	1.09	14.14	1.35

注: * 表示差减法获得。

表2 高钠煤和煤矸石灰成分分析

Table 2 Ash composition of three high sodium coals and two coal gangues

样品	含量/%										
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Cl	P ₂ O ₅	TiO ₂	Others
HSQ	23.81	21.54	13.56	13.02	11.36	7.35	6.74	1.28	0.70	0.27	0.38
WCW	34.72	20.17	11.87	9.98	8.69	7.80	3.52	1.84	0.46	0.31	0.65
ZD	36.70	20.85	13.44	8.75	6.67	6.43	4.55	1.46	0.45	0.31	0.39
ATB	17.31	41.00	26.29	5.82	0.05	0.36	6.20	0.03	0.06	1.54	1.34
XJ	10.16	49.61	18.14	1.45	2.94	2.49	12.94	—	—	0.83	1.44

1.2 高钠煤及煤矸石中 Na 含量测定

将3种高钠煤研磨至0.075~0.180 mm,利用化学萃取法测定不同形态的钠含量^[16]。萃取步骤为:称取空气干燥基煤样约1 g,放入烧杯中并加入100 mL去离子水,在60℃恒温水浴中搅拌加热24 h后过滤。将澄清滤液定容至100 mL,用1 mol/L NH₄Ac溶液、1 mol/L HCl溶液对滤饼重复萃取得到萃取液。萃取残渣80℃烘干12 h后置于灰皿中,于600℃下灼烧3 h,燃烧灰渣采用HCl和HF进行消解,利用ICPS-7510 PLUS型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定Na离子含量。根据滤液中Na离子含量及萃取用煤样质量计算得到高钠煤中不同形态钠的含量和分布。

1.3 煤矸石矿物组成及元素分析

高钠煤、矸石、单独燃烧及掺烧后灰渣中矿物组成采用D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)测定,利用Cu靶K α 射线测定样品中矿物质的物相组成。扫描范围为10°~80°,步长为0.02°,扫描速率为5(°)/min。对煤矸石在马弗炉内600℃灰化处理后,经HCl和HF消解后利用ICP-AES测定钠含量。

1.4 煤矸石与高钠煤的掺烧性能

将煤及煤矸石样品研磨至粒度小于75 μ m后利用STA 449 F3 Jupiter型热重分析仪进行程序升温燃烧试验。温控程序为:室温下将约10 mg样品置于热重坩埚中,在100 mL/min空气中以10℃/min升温速率升温至900℃,保持30 min至燃烧

完全。为减小试验误差,各试验重复2次。

利用热重分析仪进行煤与矸石单独燃烧以及掺烧试验,矸石添加比例为5%、10%、20%、50%和80%。样品的燃烧性能通过燃烧特征温度着火温度(T_1)、燃烧峰温(T_2)、燃尽温度(T_3)和综合燃烧指数(S_N)等燃烧特性参数进行评价。燃烧特征温度由TG-DTG切线法确定^[17-18](图1)。综合燃烧指数 $S_N(K^{-3} \cdot \text{min}^{-2})$ 定义为

$$S_N = \frac{DTG_{\max} DTG_{\text{mean}}}{T_1^2 T_3}, \quad (1)$$

式中, DTG_{\max} 为最大质量变化速率,%/min; DTG_{mean} 为平均质量变化速率,%/min。

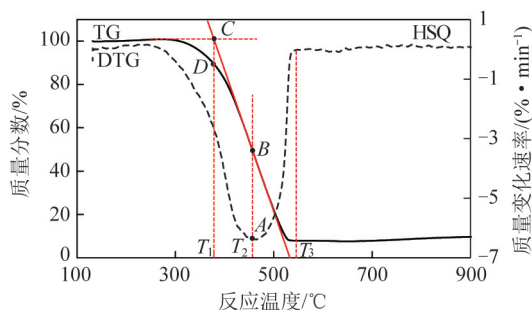


图1 TG-DTG切线法确定燃烧特性温度

Fig.1 Determination of combustion characteristic temperature from the TG-DTG curves

1.5 煤矸石与高钠煤掺烧灰渣固钠性能

900℃下,在固定床反应器进行高钠煤与煤矸石单独燃烧和掺烧试验,40 min至燃烧完全。收集

燃烧后灰渣利用 HCl-HF 进行消解并测定 Na 离子含量,进而确定灰渣中的钠质量。根据燃烧灰渣和燃料中钠含量比值确定燃烧固钠率 η_{Na} ,即

$$\eta_{Na} = \frac{m_{Na-ash}}{m_{Na-coal} + m_{Na-gangue}} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, m_{Na-ash} 、 $m_{Na-coal}$ 、 $m_{Na-gangue}$ 分别为灰渣、煤、煤矸石中 Na 的质量。

2 试验结果与分析

2.1 高钠煤中钠形态及矸石矿物组成

通过逐级萃取测定滤液中 Na 离子含量并定量分析,得到 3 煤中钠形态分布如图 2 所示。可知 HSQ、WCW 和 ZD 煤中总钠含量分别为 5.03、6.07 和 5.68 mg/g,与表 2 中煤灰中高 Na_2O 含量一致。3 种煤中钠含量远高于普通动力煤中 Na_2O 含量 (<1%)。Na 的主要存在形式为水溶性钠、酸溶性钠和胺溶性钠,不溶性钠含量很低。水溶性和胺溶性钠在燃烧过程中挥发进入气相是造成锅炉沾污结渣的重要原因,因此,对于 3 种高钠煤燃烧中固钠是实现高钠煤安全燃烧的必要前提。

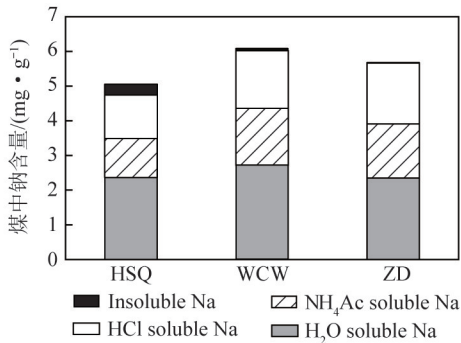
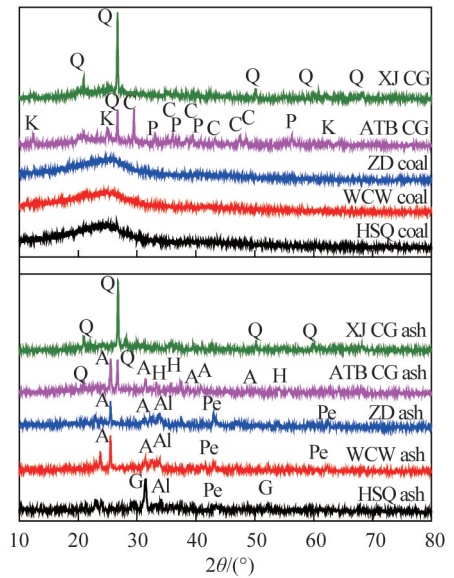


图 2 3 种高钠煤中钠形态分布

Fig.2 Distribution of Na forms in the three high sodium coals

图 3 为 3 种高钠煤、2 种矸石及单独燃烧灰渣中矿物质的 XRD 衍射谱图。3 种高钠煤燃烧前未检测到明显的矿物质衍射峰,这与其灰分很低一致(表 1)。3 种高钠煤单独燃烧后,煤灰矿物质组成差异明显,HSQ 煤灰主要由方铅矿、铁酸铝和方镁石组成,WCW 和 ZD 煤灰主要由硬石膏、铁酸铝和方镁石组成。XJ 矸石中的矿物质以石英为主,燃烧前后矿物质组成变化不大。ATB 矸石中的矿物质主要包含高岭土、石英、方解石和黄铁矿,燃烧后灰渣矿物以硬石膏、石英和赤铁矿为主。虽然 3 种煤中 Na 含量很高,但在原煤及燃烧后的煤灰中未检测到相应含 Na 矿物质的衍射信号,这可能是由于其他矿物质(如硬石膏)强衍射峰的掩盖作用或含 Na 化合物燃烧中挥发有关,抑或与含 Na 化合物的

存在形态(如以非晶态形式存在)有关。

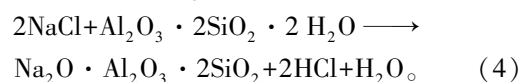
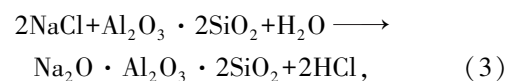


Q—quartz (SiO_2); C—calcite($CaCO_3$); A—anhydrite($CaSO_4$); K—kaolinite($Al_2Si_2O_5(OH)_4$); P—pyrite(FeS_2); Al—($AlFeO_3$); H—hematite(Fe_2O_3); Pe—periclase(MgO); G—Gelerite($Ca_2Al_2SiO_7$)

图 3 高钠煤、矸石和燃烧后灰渣的 XRD 衍射谱图
Fig.3 XRD patterns of high sodium coals, coal gangue and ashes

2.2 高钠煤掺烧煤矸石灰渣固钠性能

图 4 为掺烧灰渣中钠含量随 ATB 和 XJ 添加比例的变化。可知,3 种高钠煤单独燃烧时固钠率均低于 40%,说明高钠煤燃烧时大部分 Na 进入气相。同时,灰渣固钠率随 ATB 添加量的增加而增加,这是由于 ATB 矸石中含有丰富的硅铝类矿物质(如高岭土),在掺烧过程中与高钠煤中的 Na 反应生成稳定的硅铝酸钠,从而将其固定在灰渣中。以水溶性 NaCl 为例,高岭土的加入可将低熔点 NaCl 转变为高熔点、不可溶的硅铝酸钠,从而有效减少受热面引起的结渣问题(式(3)、(4))。掺烧中即使矸石添加比例很低(5%),灰渣中 Na 含量仍可提高约 50%,表明高钠煤掺烧少量矸石可显著降低进入气相中的 Na 含量,实现燃烧中固钠。XJ 与 ATB 的固钠行为相似,添加 5% XJ 矸石后,固钠率提高约 75%,说明 XJ 矸石具有更优良的灰渣固钠性能,这与 XJ 比 ATB 具有更高的矿物质含量有关。但固钠率在 XJ 矸石添加量 10% 和 20% 时变化不明显,表明掺烧中煤矸石固钠性能与矿物质含量和种类有关。



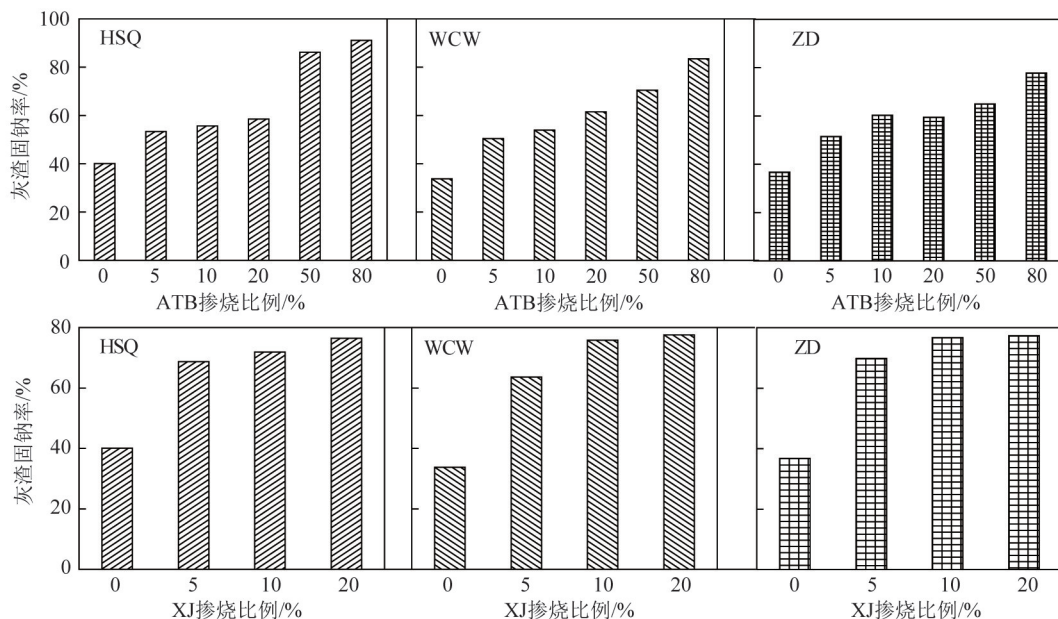


图4 ATB和XJ掺烧比例对固钠率的影响

Fig.4 Effect of blending proportion of ATB and XJ on Na retention during cofiring

通过热力学软件 FactSage 可计算添加不同硅铝组分后,高钠煤中 Na 与之反应的矿物质组成。计算结果表明,将富含硅铝成分的煤矸石与高钠煤在 800~1 000 °C 掺烧,煤矸石中高岭土等矿物质可与气相中 Na_2O 反应,生成高熔点钠盐而残留于固体灰渣中,减少气相 Na_2O 含量,有利于抑制高钠煤燃烧煤灰引起的沾污和结渣现象。从锅炉燃烧角度考虑,煤矸石掺入量应控制在 10% 以下,既不会明显降低锅炉热效率,又可显著抑制煤灰沾污和结渣,实现高钠煤和矸石协同、安全、高效燃烧利用。

2.3 高钠煤、矸石和燃烧灰渣的矿物组成

图 5 为高钠煤与煤矸石掺烧(煤矸石掺烧比 20%) 所得灰渣的 XRD 衍射谱图。由于 3 种高钠煤灰分很低,掺烧 20% 煤矸石时的灰渣大多源于矸石中矿物质。由图 5 可以看出,20% ATB 与 3 种高钠煤掺烧后的灰渣组成相似,主要物相均为石英、硬石膏和蓝晶石 (Al_2SiO_5); 20% XJ 与高钠煤掺烧的灰渣组成相似,主要物相为石英、蓝晶石和斜方钙沸石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),说明掺烧灰渣物相组成主要与煤矸石的矿物质组成有关。掺烧灰渣中未检测到含 Na 矿物的信号峰,原因与 2.1 节相同。燃烧过程中煤矸石矿物质与高钠煤中 Na 的反应需进一步通过煤矸石的模型矿物质和含钠化合物的反应进行考察,从而揭示煤矸石中具有固钠作用的矿物质种类以及固钠反应作用机理。

2.4 高钠煤掺烧煤矸石协同转化效应

图 6 为不同配比 WCW 高钠煤与 ATB 和 XJ 煤

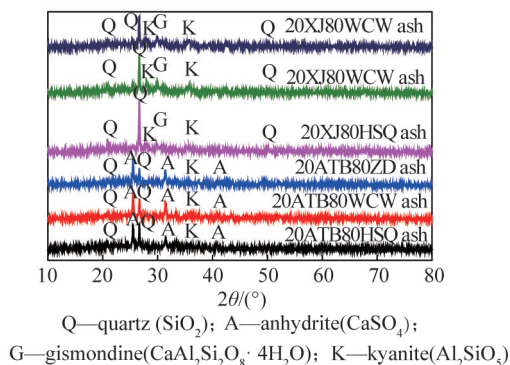


图5 高钠煤掺烧 20% 矸石所得灰渣的 XRD 衍射谱图

Fig.5 XRD patterns of ashes of cofiring high sodium coals with 20% coal gangues

矸石掺烧的 TG 和 DTG 曲线,不考虑二者相互作用时,可通过 WCW 和 ATB 单独失重曲线计算获得掺烧的理论 TG 和 DTG 曲线。2 种煤矸石与 WCW 高钠煤掺烧,失重试验值与理论值接近或略大,但试验最大质量变化速率显著高于理论值,最大失重峰温降低,表明高钠煤与煤矸石掺烧具有协同作用,掺烧可加快二者燃烧速率,实现协同燃烧转化,这与文献 [19-20] 的结论一致(AAEM(如 Na_2O 、 K_2O 和 CaO 等)在燃烧过程中通过得/失氧原子促进了氧原子向固态碳颗粒的传递,强化了气固相接触性能,从而提高燃烧反应活性和速率)。

表 3 为高钠煤与煤矸石掺烧特征温度,可以看出,随着矸石掺烧比例增加, T_1 、 T_2 和 T_3 均升高。与矸石单独燃烧相比,高钠煤掺入显著降低了燃烧特征温度,这与高钠煤中钠的催化作用有关^[21]。

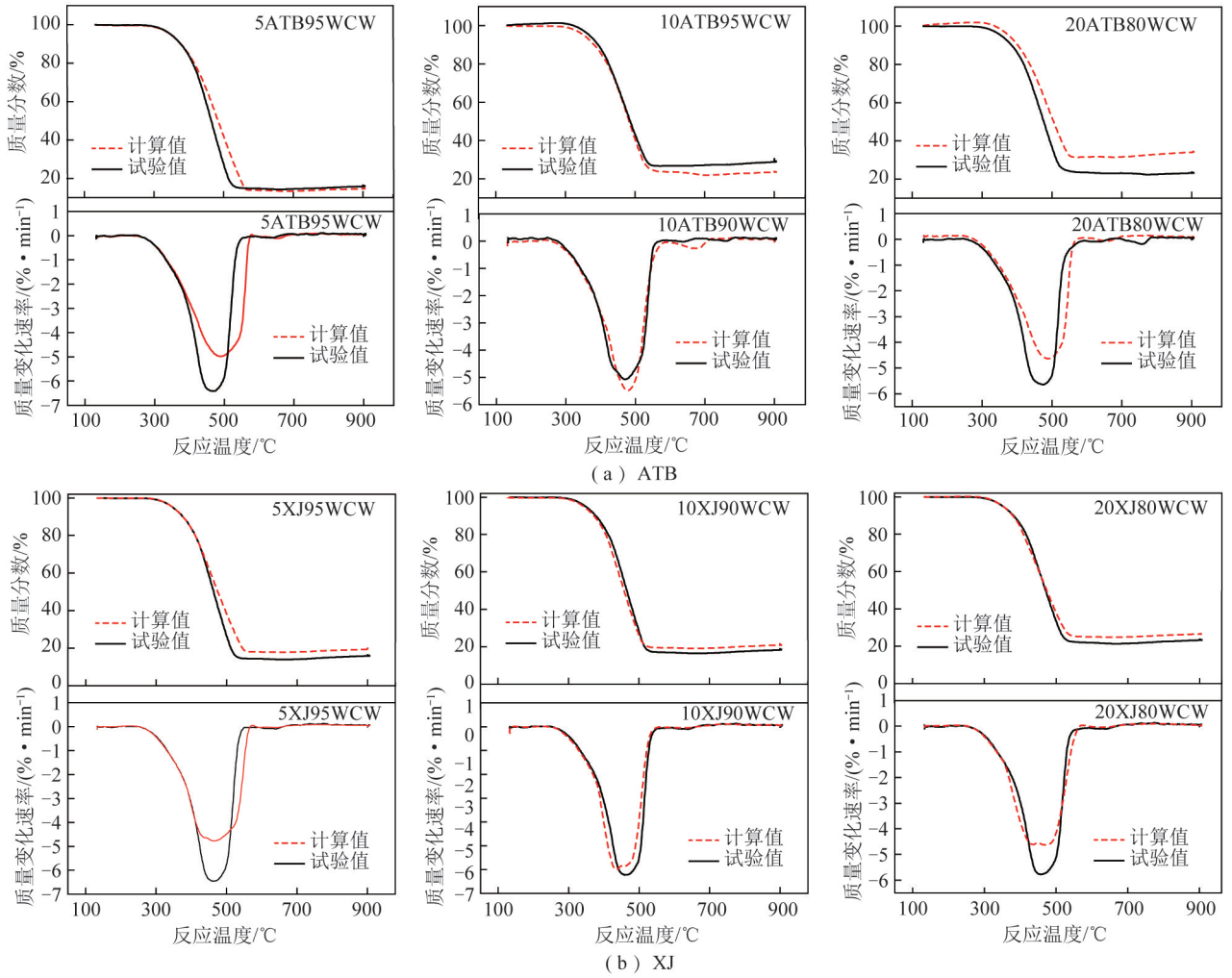


图6 WCW高钠煤掺烧ATB和XJ煤矸石的协同作用
Fig.6 Synergistic effect in cofiring WCW and ATB and XJ coal gangue

表3 高钠煤与煤矸石掺烧特征温度

Table 3 Characteristic temperatures of cofiring HSC and CG

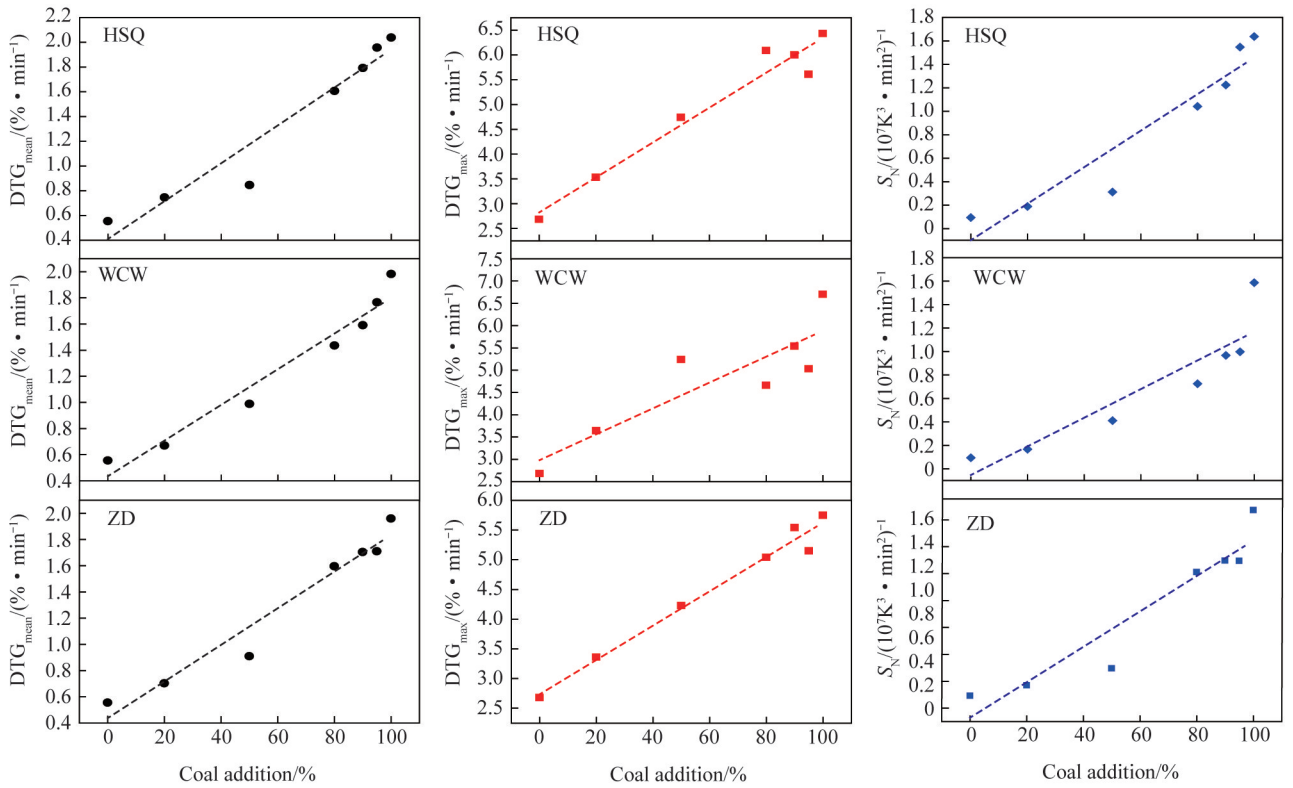
ATB 掺烧比例/%	T_1			T_2			T_3		
	ZD	WCW	HSQ	ZD	WCW	HSQ	ZD	WCW	HSQ
100	446.9	446.9	446.9	524.8	524.8	524.8	802.1	802.1	802.1
80	419.6	431.8	419.7	484.0	484.0	482.1	791.2	783.1	795.1
50	413.8	411.7	409.9	490.2	480.2	482.2	759.2	745.2	767.1
20	368.8	396.9	396.9	455.1	493.3	483.3	584.6	584.6	596.3
10	385.4	393.7	388.7	478.3	478.3	481.6	579.7	587.9	581.3
5	373.7	387.1	358.7	470.1	493.3	448.5	576.4	594.7	551.5
0	370.4	390.4	378.7	465.0	466.8	458.4	558.1	549.7	558.1
100	375.4	375.4	375.4	433.5	433.5	433.5	704.2	704.2	704.2
20	376.0	368.8	368.8	435.4	470.1	470.1	551.4	574.7	574.7
10	374.1	376.1	374.0	445.0	437.3	454.4	549.2	554.6	547.9
5	372.1	372.1	378.1	421.6	465.0	460.4	540.5	576.4	541.8
0	370.4	390.4	378.7	465.0	466.8	458.4	558.1	549.7	558.1

图7为ATB和XJ煤矸石与3种高钠煤掺烧中

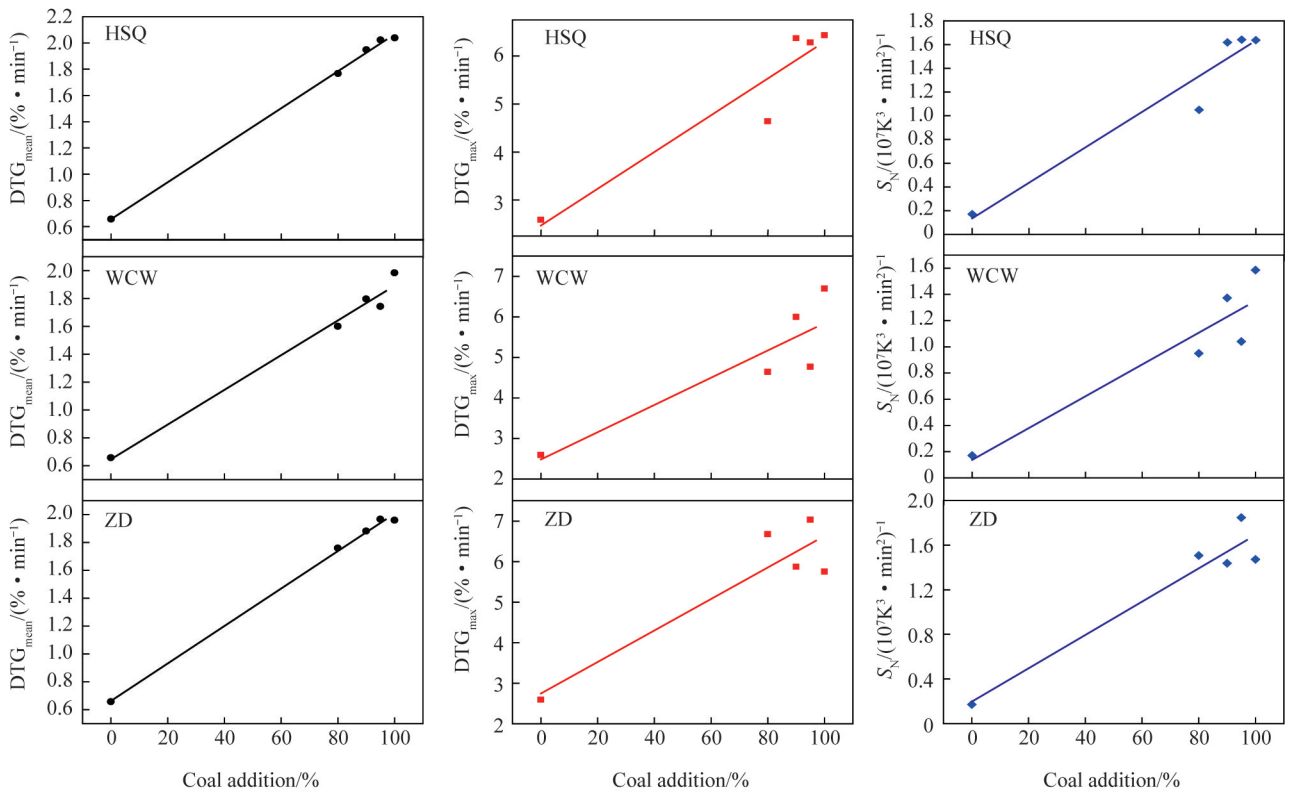
DTG_{max} 和 DTG_{mean} 和 S_N 随高钠煤掺烧比例的变化。

可知随着煤的掺烧比例增加, DTG_{max} 、 DTG_{mean} 和 S_N 均增大, 这与煤的高燃烧活性相关。即使煤的掺烧

比例较低 (<20%), 燃烧速率和 S_N 均较显著提高, 即高钠煤能有效催化煤矸石燃烧。



(a) ATB



(b) XJ

图7 高钠煤与 ATB 和 XJ 煤矸石的掺烧性能

Fig.7 Cofiring performances of high sodium coals with ATB and XJ coal gangue

3 结 论

1) 3种高钠煤中的Na形态主要以水溶性、酸溶性和胺溶性3种形式存在,不溶性钠含量很低。高钠煤燃烧时大部分钠挥发进入气相,只有少部分残留于灰渣中。由于灰分低,高钠煤中无法检测到含Na化合物的衍射峰。

2) 在高钠煤燃烧中添加<10%煤矸石,灰渣中Na含量提高50%~75%,说明掺烧煤矸石可减少高钠煤燃烧中Na向气相挥发迁移。尽管掺烧增加了Na在灰渣中的残留,但XRD未检测到灰渣中含Na化合物的信号峰,这可能是由于其他矿物质衍射峰的掩盖和含钠化合物的非晶态存在形式引起的。FactSage热力学软件计算表明,添加含硅铝成分的煤矸石与高钠煤掺烧固钠可行。

3) 掺烧可实现高钠煤与煤矸石协同燃烧,高钠煤可催化煤矸石燃烧,提高燃烧速率,增大综合燃烧指数 S_N 。

4) 高钠煤掺烧煤矸石可协同实现高钠煤催化提高煤矸石燃烧性能和煤矸石中矿物质固定高钠煤中Na的双重目的。

参考文献(References):

[1] YU Z, JIN J, HOU F, et al. Understanding effect of phosphorus-based additive on ash deposition characteristics during high-sodium and high-calcium Zhundong coal combustion in drop-tube furnace[J]. *Fuel*, 2021, 287: 119462.

[2] WANG X, XU Z, WEI B, et al. The ash deposition mechanism in boilers burning Zhundong coal with high contents of sodium and calcium; A study from ash evaporating to condensing[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 80: 150-159.

[3] KYI S, CHADWICK B L. Screening of potential mineral additives for use as fouling preventatives in Victorian brown coal combustion[J]. *Fuel*, 1999, 78: 845-855.

[4] ZHOU H, WANG J, ZHOU B. Effect of five different additives on the sintering behavior of coal ash rich in sodium under an oxy-fuel combustion atmosphere[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29: 5519-5533.

[5] TAKUWA T, NARUSE I. Emission control of sodium compounds and their formation mechanisms during coal combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31: 2863-2870.

[6] YU K, CHEN X, CAI T, et al. The effect of Kaolinite's structure on migration and release characteristics of sodium under oxy-fuel combustion condition[J]. *Fuel*, 2020, 277: 118154.

[7] YU K, TANG H, CAI T, et al. Mechanism of kaolinite's influence on sodium release characteristics of high-sodium coal under oxy-steam combustion conditions[J]. *Fuel*, 2020, 280: 119812.

[8] DAI B, WU X, DE GIROLAMO A, et al. Inhibition of lignite ash slagging and fouling upon the use of a silica-based additive in an in-

dustrial pulverised coal-fired boiler. Part 1. Changes on the properties of ash deposits along the furnace[J]. *Fuel*, 2015, 139: 720-732.

[9] LIANG Y, LIANG H, ZHU S. Mercury emission from spontaneously ignited coal gangue hill in Wuda coalfield, Inner Mongolia, China[J]. *Fuel*, 2016, 182: 525-30.

[10] 王玖玲, 童文彬, 陈民, 等. 中国煤矸石顿村现状的统计分析[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2014(1): 61-64.
WANG Jiuling, TONG Wenbin, CHEN Min, et al. Statistical analysis of coal gangue stockpiling status in China[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2014(1): 61-64.

[11] LI J, WANG J. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 117946.

[12] PALLARÉS J, HERCE C, BARTOLOMÉ C, et al. Investigation on co-firing of coal mine waste residues in pulverized coal combustion systems[J]. *Energy*, 2017, 140: 58-68.

[13] 戴荣家, 宋箭, 章祥林. 淮北矿区煤矸石与煤混合燃烧特性的研究[J]. *安徽建筑工业学院学报: 自然科学版*, 2013, 21(6): 41-45.
DAI Rongjia, SONG Jian, ZHANG Xianglin. Study of the combustion characteristics of coal gangue mixed with coal from Huabei mining area[J]. *Journal of Anhui Institute of Architecture & Industry (Natural Edition)*, 2013, 21(6): 41-45.

[14] XIAO H, MA X, LIU K. Co-combustion kinetics of sewage sludge with coal and coal gangue under different atmospheres[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51: 1976-1980.

[15] ZHANG Y, ZHANG Z, ZHU M, et al. Interactions of coal gangue and pine sawdust during combustion of their blends studied using differential thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 396-403.

[16] 汉春利, 张军, 刘坤磊, 等. 煤中钠存在形式的研究[J]. *燃料化学学报*, 1999, 27(6): 575-578.
HAN Chunli, ZHANG Jun, LIU Kunlei, et al. Modes of occurrence of sodium in coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1999, 27(6): 575-578.

[17] MA B, LI X, XU L, et al. Investigation on catalyzed combustion of high ash coal by thermogravimetric analysis[J]. *Thermochim Acta*, 2006, 445: 19-22.

[18] NIU S, HAN K, LU C. Characteristic of coal combustion in oxygen/carbon dioxide atmosphere and nitric oxide release during this process[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52: 532-537.

[19] WANG Z, OUYANG P, CUI L, et al. Valorizing petroleum coke into hydrogen-rich syngas through K-promoted catalytic steam gasification[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2544-2549.

[20] CHENG J, ZHOU F, XUAN X, et al. Comparison of the catalytic effects of eight industrial wastes rich in Na, Fe, Ca and Al on anthracite coal combustion[J]. *Fuel*, 2017, 187: 398-402.

[21] ZHANG Z, ZHU M, ZHANG Y, et al. Ignition and combustion characteristics of single particles of Zhundong lignite; Effect of water and acid washing[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36: 2139-2146.