



华中科技大学学报(自然科学版)

Journal of Huazhong University of Science and Technology(Natural Science Edition)

ISSN 1671-4512,CN 42-1658/N

《华中科技大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 高碱煤热利用过程中碱金属释放特性研究进展
作者: 李腾, 赵京, 魏小林
DOI: 10.13245/j.hust.239070
收稿日期: 2022-01-17
网络首发日期: 2022-07-19
引用格式: 李腾, 赵京, 魏小林. 高碱煤热利用过程中碱金属释放特性研究进展[J/OL]. 华中科技大学学报(自然科学版). <https://doi.org/10.13245/j.hust.239070>



网络首发: 在编辑部工作流程中,稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定,且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件,可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定;学术研究成果具有创新性、科学性和先进性,符合编辑部对刊文的录用要求,不存在学术不端行为及其他侵权行为;稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准,正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性,录用定稿一经发布,不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容,只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约,在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版,以单篇或整期出版形式,在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z),所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI: 10.13245/j.hust.239070

高碱煤热利用过程中碱金属释放特性研究进展

李腾 赵京 魏小林

(中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要 基于高碱煤燃烧过程中碱金属通常会以 NaCl, NaOH 等形式释放到烟气中去, 对燃烧过程中 NO_x 等污染物的生成造成影响, 但目前对碱金属释放机制及影响 NO 生成的详细机理缺乏系统讨论, 在综述前人工作基础上, 结合最新的研究成果, 通过实验和化学反应计算详细探讨了碱金属盐的释放特性及其对 NO 生成的影响机制。结果表明: 碱金属的释放速率以及释放量会受到反应温度、升温速率、反应气氛以及其他矿物元素等因素的影响, 并且在释放过程中还伴随着不同赋存形式碱金属之间的相互转化。通过计算分析发现, 释放的 NaCl 等碱金属盐能够通过影响 H, O 和 OH 自由基的重组来影响 NO 的生成, 各种基元反应之间的竞争性关系决定了 NaCl 对 NO 最终的影响。

关键词 高碱煤; 碱金属; 释放特性; NO_x; 基元反应; 竞争关系

中图分类号 X511 文献标志码 A 文章编号 1671-4512(XXXX)XX-XXXX-XX

Research progress of alkali metals release characteristics during thermal utilization of high-alkali coals

LI Teng ZHAO Jing Wei Xiaolin

(State Key Laboratory of High-Temperature Gas Kinetics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract During high-alkali coal combustion, the alkali metals will be released into flue gas in the form of NaCl, NaOH, etc., which will influence the formation and emission of NO_x. However, there is still a lack of in-depth and systematic discussions on the release of alkali metals and effect mechanism of alkali metals on NO formation. Based on the review of previous work and the latest research results of the research group, the release of alkali metals and its influence on the NO formation are discussed in detail through experiments and chemical reaction calculations. The results show that the release rate and release amount of alkali metals will be affected by the reaction temperature, heating rate, reaction atmosphere and other mineral elements, and the release process is also accompanied by the mutual conversion of different occurrence forms of alkali metal. It is found that the released alkali metal salts such as NaCl can affect the production of NO by influencing the recombination of H, O and OH radicals according to the kinetic calculation. The competitive relationships among various elementary reactions determine the final results.

Key words high-alkali coal; alkali metals; release characteristics; NO_x; elementary reactions; competitive relationships

煤炭工业是我国重要的基础工业之一, 长期以来, 煤炭占我国能源总消费的三分之二以上, 尽管目前煤炭的占有比重有一定的下降, 但我国的能源储备情况以及使用情况仍决定了煤炭在未来 50 年内作为主要能源的局面不会改变^[1-2]。此外, 煤炭仍

是我国火电厂使用的核心能源之一, 并将会长期在我国煤炭使用过程中占据主导地位^[3]。2017 年中国煤炭消耗占比为 60.4%, 几年来尽管中国煤炭消耗有一定的下降趋势, 但仍远高于 2017 年 20.6% 的世界平均水平^[4], 因此煤炭的开发和使用将一直成为

收稿日期 2022-01-17.

作者简介 李腾 (1978-), 男, 高级工程师, E-mail: liteng@imech.ac.cn.

基金项目 国家自然科学基金重点基金资助项目(51736010).

我国经济命脉和能源安全的重要相关基础产业。随着中东部地区的煤炭资源逐渐枯竭，目前煤炭资源主要集中在中西部地区，如山西、新疆、鄂尔多斯等，西北地区的煤炭开采和利用变得越发重要。例如，位于我国新疆准格尔盆地东部地区的准东煤田是我国目前发现的最大的整装煤田，准东煤的预测储量已经达到 3900 亿吨，目前探明的煤炭资源储量为 2136 亿吨。准东煤具有开采成本低、储量丰富以及燃烧特性好等优点，是我国最重要的煤炭资源之一^[5-7]。但是，在实际使用过程中，准东煤锅炉的高温受热面出现了严重的积灰、结渣和腐蚀问题^[8-12]，主要表现为：1) 炉膛内水冷壁结焦严重，进而导致炉膛出口的烟气温度升高；2) 过热器的高温热受热面积灰、结渣现象严重(如图 1 所示)，进而导致温度过高而引起爆管，严重影响锅炉的安全稳定运行。

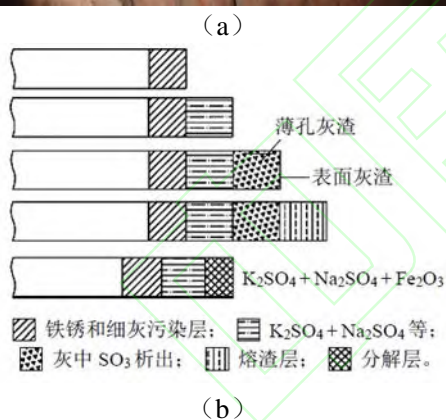


图 1 准东煤电厂换热面粘污情况及硫酸盐型腐蚀过程^[11]

根据我们先前的研究结果，发现高碱燃料中的碱金属是造成结渣、腐蚀的主要因素^[13, 14]。由于特殊的成煤环境，与其他类型的煤相比，高碱煤中通常含有较高的碱金属 Na，如图 2 所示，煤中碱金属 Na 的质量分数的变化范围主要在 0.15%-0.4% 之间，有的地区更高，Na 含量达到了 0.6%-0.7%^[15]。高碱煤中碱金属引起的结渣、腐蚀严重制约了高碱煤的进一步开发和利用，尽管掺烧结渣性低的煤种能够延缓高碱煤的结渣现象，但并未从根本上解决问题。主要原因在于目前对于高碱煤中碱金属的具体赋存形式以及燃烧过程的释放迁移行为研究还比较缺乏，

因此不能采取有效的方式来解决高碱煤电厂的结渣问题。此外，随着国家对火电厂污染物排放的管理越来越严，关于氮氧化物的排放标准限制也越来越严格，但目前关于高碱煤燃烧利用过程中碱金属对 NO_x 生成的影响机制尚不完全清楚。随着未来煤炭的不断消耗，在今后一段时间内，高碱煤电厂将在我国“西电东输”中占据越来越重要的地位，因此针对高碱煤热利用过程中碱金属释放特性及其对氮氧化物生成的影响进行回顾与探讨，将会对高碱煤锅炉的安全稳定运行以及煤炭的清洁高效利用有重大的意义。

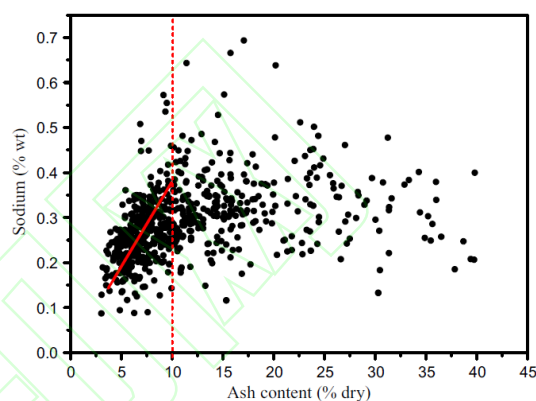


图 2 准东煤中 Na 含量与灰分的关系^[15]

1 高碱煤热利用过程中碱金属的释放迁移行为

碱金属在高碱煤中的存在形式及含量将会决定其在热转化过程中的释放迁移特性。Takarada 等^[16]在固定床反应器上对分别添加 NaCl 和 Na_2CO_3 的样品进行实验发现，热解过程中 Na 在 600°C 时开始释放。当热解温度达到 1000°C 后，添加 NaCl 的样品 Na 的释放率要高于添加 Na_2CO_3 的样品。姚宇翔等^[17]在研究准东煤中 Na 的释放行为时认为，碱金属的存在形式对 Na 的释放影响较大，通常煤中的水溶性碱金属 Na 的含量越高，在燃烧过程的释放率越大；并且在燃烧过程部分水溶性 Na 将会向着不溶性 Na 转变。此外，反应温度、升温速率、反应气氛以及煤中其他矿物元素等也将影响碱金属的释放形式以及释放量，尤其是反应温度对碱金属释放的影响。因为只有达到碱金属化合物晶体的熔点，才可能导致碱金属的大量释放，而反应温度将会通过影响碱金属的化学平衡和相平衡来影响碱金属的释放形式以及释放量。

1.1 温度对碱金属释放的影响

Wang 等^[18]在研究高碱准东煤在锅炉中的沉积

机制时发现,当反应温度从 400℃ 升高至 800℃, 80% 的碱金属 Na 以及 100% 的 Cl 将被释放, Na 的主要释放形式为 NaCl(g)、NaOH(g) 以及 Na(g) 等, 剩余的 Na 将会在 800~1000℃ 释放, 并且在烟气中存在 SO₂ 的条件下被硫化形成的 Na₂SO₄ 以及 Na₂SO₄ 的液态沉积物是造成换热器结渣的主要原因。余圣辉等^[19]针对准东煤燃烧过程中的燃烧灰及再热灰研究发现, Na 的释放受到加热温度、加热时间以及燃烧放热的影响, 认为在 800℃ 之前 Na 主要以 NaCl 形式释放, 并且发现燃烧过程有部分可溶性 Na 转化为不溶性 Na 并存在于灰中。刘大海等^[20]在研究五彩湾煤中 Na 燃烧释放规律时发现, 在 815℃ 之前大部分碱金属 Na 已经析出, 815℃ 之后随着温度的升高 Na 的析出量仍有所增加, 并且析出量与温度基本上是线性关系; 并认为煤中可溶性 Na(H₂O-Na、CH₃COONH₃-Na 以及 HCl-Na) 主要通过 NaCl 挥发以及有机 Na 转化成挥发成分的形式释放。Li 等^[21]在研究两种典型准东煤燃烧过程中 Na 的迁移行为时发现, 燃烧温度对钠的释放和转化有着较大的影响。随着温度的升高, 会有更多的钠析出进入气相, 残灰中水溶性钠的比例显著降低, 并产生更多的酸溶性钠。当燃烧温度较低时, 在煤灰中仍可发现 NaCl 的存在, 但随着反应温度的升高, 碱金属 Na 则将会朝着不可溶的硅铝酸盐形式转化。Jiang 等^[22]在研究煤灰对 Na 蒸气捕获机制过程时, 总结了碱金属的迁移释放路径, 如图 3 所示, 主要认为在挥发分释放阶段一部分水溶性 Na 将会直接释放, 且温度越高, 无机碱金属的释放量越大; 另外一部分无机 Na 以及有机 Na 将会与羧基发生固 Na 反应, 并在焦炭燃烧阶段以 Na(g) 的形式进行大量释放; 在灰化阶段, 释放的 NaCl(g)、Na(g) 等会与 H₂O 发生反应而生成 NaOH, 并在 SO₂ 存在的条件下被硫化形成 Na₂SO₄。

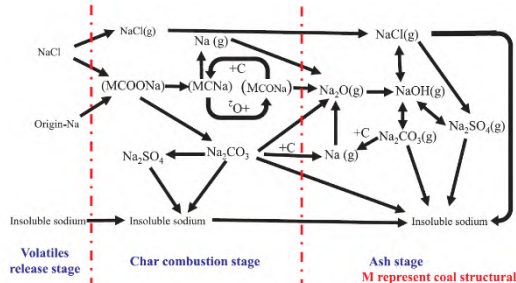


图 3 富钠煤燃烧过程中钠的转化机理^[22]

王智化等^[13]在研究准东煤中碱金属的赋存形态及其在热解过程中的迁移规律时通过 FactSage 软件模拟计算发现, 反应温度在 700℃ 前, 碱金属 Na

主要以 NaCl(s) 形式存在, 但 NaCl(s) 会随着温度的进一步升高转化为 NaCl(g), 其含量将急剧减少。碱金属 K 成分随着温度的变化与 Na 相似, K 在反应温度为 500~600℃ 时主要以 KCl(s) 形式存在, 随着反应温度从 600℃ 升高至 900℃, KCl(s) 开始逐渐转化形成 KCl(g)。刘敬等^[23]通过计算也发现随着反应温度的升高 NaCl(s) 将会向 NaCl(g) 以及熔融态 Na₂O(slag) 转变, Na₂O(slag) 在 700℃ 达到最大值 50%。

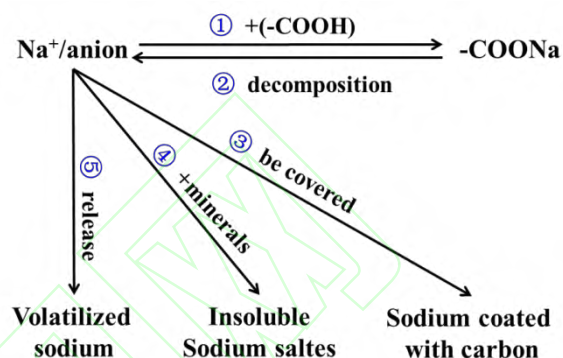


图 4 准东煤热解过程中钠的转化机理^[28]

一些研究也发现随着温度的升高, 不同赋存形式的碱金属之间也存在着相互转化。杨燕梅等^[24]在惰性气氛下研究准东煤中 Na/Ca 释放特性的过程发现, 水溶性 Na 在 600℃ 之前会先变成不溶性 Na, 随着加热温度升高又重新转变形成水溶性 Na; 并认为 Na 的释放率与可溶性 Na 含量直接相关, 低温下主要是有机 Na 的释放, 温度达到 800℃ 后, 开始大量释放无机 Na。Manzoori 等^[25]在流化床燃烧条件下对较大煤颗粒(5.5~9.0mm)进行热解和燃烧实验时发现, 水溶性碱金属 Na 在大量释放的同时, 少量的酸溶性 Na 将会转化形成水溶性 Na 以及不溶性 Na, 并且温度越高, 生成的不溶性 Na 越多。Wang 等^[26]在研究固定床反应器上对准东煤在 400℃ 至 1100℃ 进行热解过程中碱金属 Na 迁移的实验时发现, 大部分水溶性 Na 在煤热解过程释放, 剩余的小部分 Na 将会转化成不溶性 Na。Liu^[27]等在研究厨余垃圾焙烧过程时发现, 随着焙烧温度的升高, 水溶性 Na(NaHCO₃ 和 Na₂CO₃) 将会转化形成铵溶性 Na, 并且铵溶性 Na 也可重新转化形成水溶性 Na; 此外, 小部分水溶性 Na 或铵溶性 Na 将会在高温焙烧过程中生成酸溶性 Na, 详细路径分析如图 4 所示。Xu 等^[28]在研究准东煤热解过程中 Na 的迁移机制时认为随着温度的增加, 不同赋存形式的 Na 之间将发生转化。当反应温度低于 400℃ 时, 水溶性 Na 将会通过与 -COOH 反应形成铵溶性 Na; 随着反应

温度继续增加至 600℃，铵溶性 Na 将发生分解又重新转化形成水溶性 Na；当反应温度超过 600℃后，Na 将主要以水溶性 Na 进行挥发，同时部分水溶性

Na 可能与煤中矿物元素结合或被碳基体捕获而转化形成不溶性 Na。

表 1 温度对碱金属释放特性的影响

作者	结论
Wang ^[18] (2015 年) 刘大海 ^[20] (2015 年) Jiang ^[22] (2019 年)	反应温度决定着碱金属的释放量，反应温度升高至 800℃时，80%的碱金属 Na 以及 100%的 Cl 将被释放，且在烟气中存在 SO ₂ 的条件下被硫化形成碱金属硫酸盐。
余圣辉 ^[19] (2018 年)	Na 在 800℃之前主要以 NaCl 形式释放，在燃烧过程部分可溶性 Na 会转化形成不溶性 Na。
Li ^[21] (2016 年)	随着温度的升高，残灰中水溶性 Na 减少，酸溶性和不溶性的硅铝酸盐形式的 Na 会增加。
杨燕梅 ^[24] (2018 年) Xu ^[28] (2018 年)	水溶性 Na 在 600℃之前会先变成不溶性 Na，随着加热温度升高又重新转变成水溶性 Na；低温下主要是有机 Na 的释放，温度达到 800℃后，开始大量释放无机 Na
Manzoori ^[25] (1992 年) Wang ^[26] (2015 年)	大部分水溶性 Na 在煤热解过程释放，剩余的少量的酸溶性 Na 将会转化形成水溶性 Na 以及不溶性 Na。

1.2 反应气氛及煤中矿物元素对碱金属释放的影响

反应气氛对碱金属的释放迁移路径也有较大的影响。如图 5 所示，Song 等^[29]在 0.25 t/d 循环流化床对准东煤进行燃烧与气化实验时发现，原煤中的碱金属在热转化过程中首先以 Na(g)、Na₂O(g)以及 NaCl(g)进行释放，在氧化燃烧气氛下，硫元素将会被氧化形成 SO₂，并将部分气相碱金属硫化形成 Na₂SO₄(g)；而在气化气氛下，由于氧气含量不足，S 将以 H₂S 的形式进行释放，碱金属在烟气中仍以 Na(g)、Na₂O(g)以及 NaCl(g)的形式存在。Bläsing 等^[30]在研究水蒸气对碱金属释放影响时发现，在脱挥发分阶段，水蒸气对碱金属等矿物蒸气的释放有强烈的影响，水蒸气存在的条件下，碱金属氢氧化物的释放量显著增加。Kosminski 等^[31]针对高硫的澳大利亚褐煤，在研究气化环境(气体类型、温度和时间)对钠的转化和气化程度的影响时发现，与高硫煤理论平衡计算结果相反，NaAc 并没有转化形成碱金属硫化物，实验结果表明高硫煤在气化或热解过程中形成 Na₂CO₃；而且碱金属 Na 在水蒸气或 CO₂ 气化过程中的释放量要高于在氮气热解过程中的释放量。Guo 等^[32]在新型流化床反应器中研究了 O₂/C 摩尔比对高钠准东煤气化性能和钠转化行为的影响，表明随着 O₂/C 的摩尔比例增加，在飞灰和底渣中的水溶性 Na 以及酸不溶性 Na 的含量减少，但是酸溶性 Na 与醋酸铵溶性 Na 的含量则增加。

Jaffri 等^[33]利用 FactSage 计算软件研究了煤及生物质中 K/Na 与 Cl/S 在气化条件下的释放特性，发现与燃烧条件相比，气化条件将会抑制 NaCl 的析出，但 KCl 的释放将会被促进。

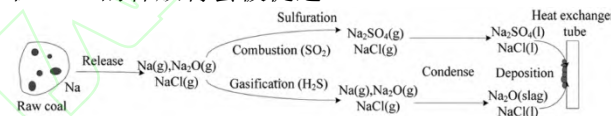


图 5 Na 的迁移释放机理^[29]

从上述分析可知，碱金属在热利用过程中通常为氯化物的形式，并会在 SO₂ 存在的条件下被硫化为碱金属硫酸盐，因此煤中的 Cl 和 S 元素对碱金属的释放非常重要。Oleschko 等^[34, 35]在分析德国褐煤时也发现，碱金属 Na 和 K 主要以 NaCl 和 KCl 的形式进行释放，他们的释放量主要依赖煤中 Cl 的含量。Gottwald 等^[36]发现流化床燃烧过程中 Cl 的含量对燃烧过程中碱金属的排放水平也有决定性的影响。此外，煤中的 Si、Al 等矿物元素等也会对碱金属的释放产生影响^[37-41]，其主要是通过和碱金属形成硅酸盐或者硅铝酸盐来抑制碱金属的释放。宋维健等^[42]在研究准东煤气化过程中 Na 的迁移行为时发现，随着气化温度的升高，飞灰中碱金属 Na 的含量增加，其主要为水溶性的 NaCl 以及少数不溶的硅酸铝盐；而底渣中以硅铝酸盐形式存在的碱金属含量随着气化温度的增加而降低，这表明灰中的硅铝氧化物能够通过形成硅铝酸盐来影响碱金属的释放。此外，一些研究表明升温速率对碱金属的释放也有一定的影响。Quyn 等^[43]在向 Loy Yang 煤中添加

NaCl 并进行热解实验时发现, 当反应温低于 500℃ 时, Cl 已经开始释放, 而 Na 的释放量减少, 且升温速率越快, Cl 的释放速率则越快。随着温度进一步升高至 800℃, Cl 会与焦炭新形成的自由基结合而被固定在焦炭中导致释放率降低, 但随着温度继续升高至 900℃, 其又被重新释放出来; Na 的开始

释放温度为 600℃, 当升温速率较低时, 挥发分与焦炭反应生成自由基的概率降低, 从而导致 Na 与焦炭结合而降低其释放率; 但在快速升温条件下, 挥发分会与焦炭反应生成大量的自由基, 进而加快了 Na 的释放。

表 2 反应气氛及煤中矿物元素对碱金属释放的影响

作者	结论
Song ^[29] (2016 年)	碱金属在热转化过程中受到氧化还原气氛的影响, 氧气充足时, S 将会被氧化形成 SO ₂ , 将气相碱金属硫化形成 Na ₂ SO ₄ (g); 而低含氧量时, S 将以 H ₂ S 的形式进行释放, 不影响烟气中碱金属的存在形式。
Bläsing ^[30] (2012 年)	在脱挥发分阶段, 存在水蒸气的条件下, 碱金属氢氧化物的释放量显著增加。
Kosminski ^[31] (2006 年)	高硫煤在气化或热解过程中 NaAc 会转化形成 Na ₂ CO ₃ , 而非硫酸钠, 且碱金属 Na 在水蒸气或 CO ₂ 气化过程中的释放量要高于在氮气热解过程中的释放量。
Guo ^[32] (2019 年)	随着 O ₂ /C 的摩尔比例增加, 在飞灰和底渣中的水溶性 Na 以及酸不溶性 Na 的含量减少, 酸溶性 Na 与醋酸铵溶性 Na 的含量增加。
Jaffri ^[33] (2013 年)	气化条件会抑制 NaCl 的析出, 但 KCl 的释放将会被促进。
Oleschko ^[34, 35] (2007 年)	碱金属 Na 和 K 主要以 NaCl 和 KCl 的形式进行释放, 他们的释放量主要依赖煤中 Cl 的含量。
Gottwald ^[36] (2001 年)	Si、Al 等矿物元素与碱金属形成硅酸盐或者硅铝酸盐来抑制碱金属的释放。
宋维健 ^[42] (2016 年)	随着气化温度的升高, 飞灰中碱金属 Na 的含量增加, 其主要为水溶性的 NaCl 以及少数不溶的硅酸铝盐。
Quyn ^[43] (2002 年)	Na 的开始释放温度为 600℃, 升温速率较低时, 挥发分与焦炭反应生成自由基的概率降低, 导致 Na 与焦炭结合而降低其释放率; 在快速升温条件下, 挥发分会与焦炭反应生成大量自由基, 进而加快了 Na 的释放。
赵京 ^[48] (2019 年)	在热解过程中, 随着温度的升高, 水溶性 Na 会向氨溶性 Na 转化, 并在焦炭的作用下进一步转化为酸溶性 Na 以及不溶性 Na。同时, 煤灰中的 SiO ₂ 和 Al ₂ O ₃ 等也会与其他类型的 Na 反应形成不溶的硅酸盐或硅铝酸盐, 导致不溶性 Na 含量的增加。

1.3 碱金属的释放机制

综上所述, 碱金属的释放过程将受到温度、反应气氛、煤种等多种因素的影响, 因此目前对碱金属的释放机理并未形成比较统一的结论。李勇等^[44]将 Na 的释放阶段分为燃烧初期以及燃烧后期两个阶段, 认为在燃烧初期时不同赋存形式的 Na 之间发生相互转化, 在燃烧后期 Na 开始大量释放, 并会同烟气中的其他成分发生相互反应。通常, 水溶性与铵溶性碱金属是烟气中碱金属的主要来源。Brinsmead 等^[45]认为 NaCl 在释放过程, 除了会以

NaCl(g)形式释放外, 还会与 H₂O 发生化学反应生成 NaOH(g)和 HCl, 或者与 H 自由基发生反应生成 Na(g)和 HCl。Van Eyk 等^[46]在研究维多利亚褐煤碱金属释放路径时认为, 一部分水溶性碱金属会以气相形式 MCl(M 代表 Na 或 K)释放, 还有部分水溶性碱金属会通过羧基反应的固 Na 反应留在焦炭中; 在焦炭燃烧阶段, 留在焦炭中的 Na 将会被氧气氧化形成氧化物, 并在最终灰化阶段形成以 Na₂O, 同 H₂O 反应生成 NaOH(g), 具体路径如图 6 所示。此外, Quyn 等^[43]在研究 Loy Yang 煤热解过程也发现 Na 的释放率低于 Cl, 说明 NaCl 可能与半焦发生了

固 Na 反应。目前可推断碱金属除了以水溶性氯化物的形式释放外，一些水溶性以及醋酸铵溶性碱金属的还可能存在如下的释放路径：

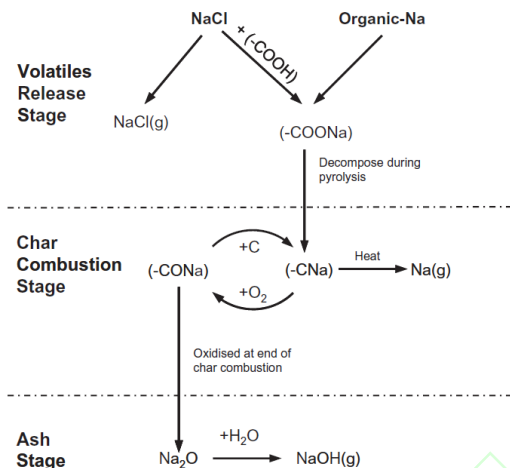
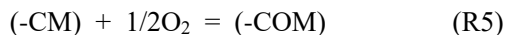
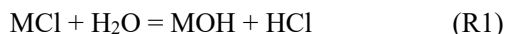


图6 褐煤燃烧过程中Na的释放机制^[46]

通过萃取方法^[47]，我们团队对准东五彩湾煤在不同温度热解后的样品中 Na 的赋存形态及含量进行了分析^[48]，结果如图7所示。可以发现，当热解温度为 500℃时，一些水溶性 Na 可能会与煤中的羧基通过 R8 和 R9 发生反应而将水溶性 Na 转化成铵溶性 Na 导致其含量增加。此外通过 R8 反应生成的 R-COONa(R 代表焦炭基体)可能会在焦炭的作用下继续发生 R10 所示的分解反应，将 Na 固定在焦炭上，而将铵溶性 Na 转化为酸溶性 Na 以及不溶性 Na。与此同时，煤灰中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等也可能会与其他类型的 Na 反应形成不溶的硅酸盐或硅铝酸盐，导致不溶性 Na 含量的增加。随着热解温度的继续升高，无机 Na 以及有机 Na 的释放量开始增加，将会导致其含量进一步降低。我们在研究麦秆热解过程中碱金属的迁移转化行为时也发现了类似的现象^[49]。

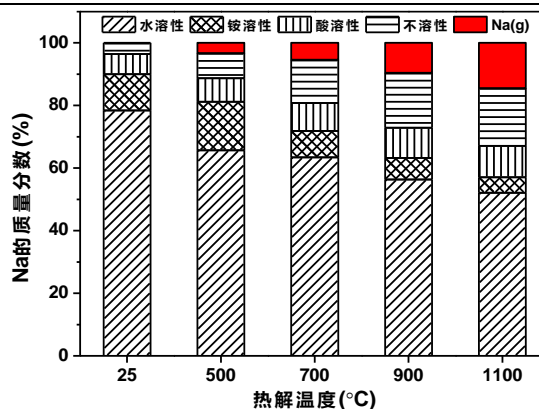
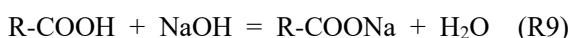


图7 热解过程不同形态Na之间的转变^[48]

2 高碱煤燃烧过程中碱金属对NO_x生成的影响

2.1 氮氧化物生成机理

氮氧化物(NO_x)和微细颗粒物(PM)被认为是燃煤电厂排放的主要污染物之一^[50-52]。其中，氮氧化物排放不仅造成一次污染，还会形成光化学烟雾和酸雨，造成二次污染，对生态环境和人类健康构成严重威胁^[53-54]。在煤燃烧期间，氮氧化物主要是 NO 和 NO₂，并且产生少量的 N₂O。通常，NO 占粉煤燃烧产生的 NO_x 的 90%~95%，NO₂ 仅占 5%~10%^[55]。因此本章主要针对 NO 的生成过程进行探讨。通常，燃料-N 首先会先形成挥发性-N 以及焦炭-N，然后再进一步氧化生成 NO 或 N₂，挥发性-N 主要以 NH₃ 和 HCN 为主，约占总量的 90%~95%^[56, 57]，如图7分析所示。通常在煤燃烧过程，通过挥发性-N 生成的 NO 占燃料型 NO 总量的 60%~80%，而焦炭-N 生成的 NO 占燃料型 NO 总量的 20%~40%^[58]。

NH₃ 主要通过 NH₂、NH 和 HNO 等的转化形成 NO^[59]，HCN 最终通过 NCO，HNCO 和 CN 等中间产物形成 NO，而焦炭-N 则可以通过表面的气固反应直接生成 NO^[60]。此外，在煤燃烧过程中焦炭-N 可能会与 NO 发生非均相还原反应，降低 NO 的生成^[61]。NO 的形成受许多因素的影响，如燃烧器类型(固定床，流化床等)、燃料类型、反应温度、化学计量比(氧化或还原气氛)以及燃料中矿物质(Cl, Br, Ca, Na/K 等)^[62]。由于与宏观参量相比，矿物质通常在燃料中以相当小的含量存在，因此在燃料燃烧分析中通常假设它们不影响整个燃烧过程。然而，一些研究显示，煤中碱金属等微量元素的释放可能会影响燃烧过程中污染物的产生，即 Na/K 可能会通过间接地与自由基池的相互作用来影响 NO 的生成，或者直接通过化学反应来影响 NO 的释放。

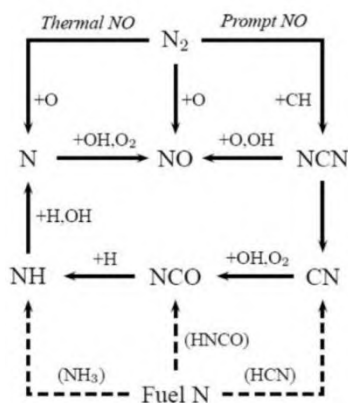


图 8 热力型 NO、快速型 NO 和燃料型 NO 形成步骤的简化反应路径图^[57]

2.2 碱金属对氮氧化物生成的影响

目前，国内外针对碱金属对 NO_x 生成的影响主要集中在燃烧后期烟气选择性非催化还原(SNCR)或选择性催化还原(SCR)进程当中。孙桐等^[63]研究了 Na/K 添加剂对 SNCR 脱硝及 NO 还原机制的影响，认为 Na/K 添加剂能够显著提高低温区 (<800 °C) SNCR 脱硝效率，但其对高温区 (>900 °C) SNCR 的促进效果并不显著。Hao 等^[64]在研究 Na/K 添加剂以及飞灰对 SNCR 过程中 NO 脱除的影响时发现，碱金属添加剂能够显著促进 NO 还原并增加 SNCR 脱硝区间，不同碱金属盐的促进效果顺序为：Na₂CO₃>KCl>NaCl。Lu 等^[65]在研究生物质再燃对 NO 脱除影响时发现，碱金属添加剂能够显著促进再燃过程中 NO 排放的降低，不同碱金属盐的促进效果顺序为 NaCl>NaOH ≈ Na₂CO₃>KCl，但当 Na 盐添加剂(NaCl 和 NaCO₃)浓度超过 5×10⁻⁵ 后，继续增加烟气中的 Na 浓度并不能再显著促进 NO 的还原。我们团队郭啸峰等^[66]研究了 SNCR 过程中碱金属盐对 NO 催化还原的影响，发现碱金属盐能使“温度窗口”向低温方向扩展，并能够在较大的温度范围内增加脱氮效率，并且 Na 盐的脱氮效率要高于 K 盐，而碱金属浓度对脱氮效率影响不明显，结果如图 9 所示。

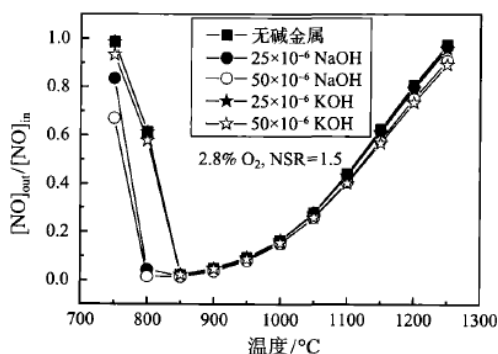
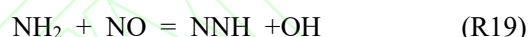
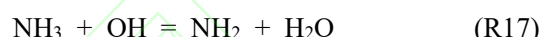
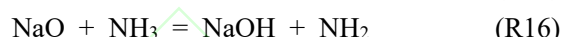
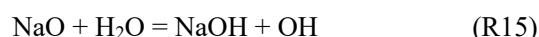
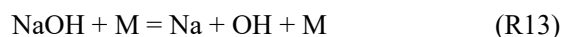
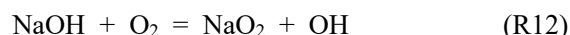
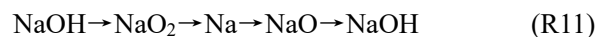


图 9 碱金属种类和浓度对 SNCR 影响的柱塞流模拟结果^[66]

Zamansky 等^[67]和 Lissianski 等^[68]发现，少量的 HCOONa、CH₃COONa、NaNO₃ 以及 Na₂CO₃ 能够显著提高脱硝效率，并能够增大 SNCR 最佳脱硝区间；动力学模拟结果表明，Na 盐添加剂能够通过均相的链式反应能够快速生成 NaOH，在脱硝过程 NaOH 能够产生大量的 OH 自由基，进而促进 SNCR 的进程，详细的反应机理分析如下：



针对碱金属对 SCR 进程的影响，主要集中在碱金属对脱硝催化剂中毒的影响。Chen 等^[69]通过在 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 纳米催化剂上掺杂碱金属进行脱硝实验研究，结果表明，水溶性碱金属离子具有很高的流动性，更容易迁移到催化剂表面与酸性位结合，导致催化剂活性降低，并且碱金属中毒程度为：K>Na>Ca>Mg，主要是由于 K 和 Na 占据催化剂 B 酸位抑制反应物吸附，进而使催化剂活性降低。Gao 等^[70]同样采用 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂负载 1%K₂O，结果表明，在 350 °C 时，V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂脱硝效率为 95%，而负载碱金属后催化剂活性降低至 55%。为了实现中低温脱硝，Guo 等^[71]在 Mn/TiO₂ 催化剂上负载碱金属 K，Na，对比了碱金属对催化剂活性的影响，结果表明，当反应温度为 200 °C 时，3 种催化剂的活性大小顺序为：

Mn/TiO₂(99%)>Na-Mn/TiO₂(88%)>K-Mn/TiO₂(42%)，K 中毒程度最高，主要是由于 K⁺主要毒化催化剂表面 B 酸位，占据活性位(Mn⁴⁺-O-K⁺)，抑制 NH₃ 吸附，使脱硝效率大大降低。Huang^[72]等研究采用草酸作为造孔剂制备了 V₂O₅/HWO 抗碱金属中毒催化剂，在 350 °C 下负载碱金属 K⁺(350 μmol/g)后，催化剂并未出现失活，脱硝效率仍为 92%，结合 DFT 计算结果表明，HWO 特有的六方晶型孔道结构可实现 K⁺的自发迁移与孔道捕获，而不占据催化剂表面活性位。近期我们团队 Kang 等^[73]研究发现，催化剂活性位与碱金属捕获位的“双位协同”方式是有效实现抗碱金属中毒的主要原因，如图 10 所示。棒状 HWO 载体为碱金属捕获位，其内部特有的孔道结构较好地实现了碱金属 K 离子的捕获，使其以

K-O 键的形式固定在 HWO 孔道内部, 与 HWO 表面的 V_2O_5 活性位分离开, 进而有效实现了抗碱金属中毒。

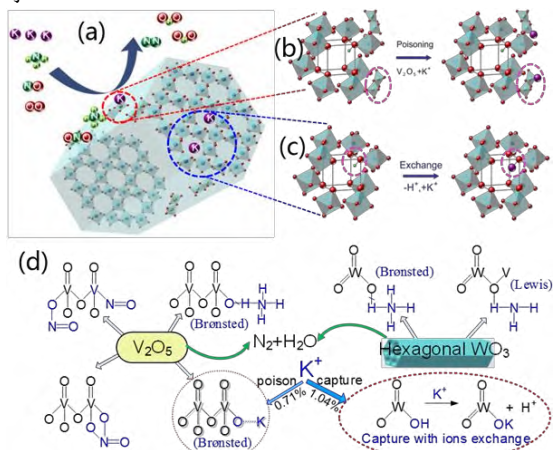


图 10 K- V_2O_5 /HWO-C 催化剂双位协同效应^[73]

上述研究结果表明碱金属盐添加剂能够通过自由基的反应而影响其浓度, 进而对 SNCR 进程产生影响; 并且碱金属能够占据 SCR 催化剂的活性位, 降低催化剂的活性, 进而影响催化剂表面的 NH_4^+ 的氧化, 降低脱硝效率。但是目前关于煤初始燃烧过程中碱金属对 NO_x 生成的相关报道较少。Zhao 等^[74]在管状石英固定床反应器中, 对我国褐煤脱矿前后的程序升温燃烧进行了研究, 探讨了煤中原生矿物以及负载碱金属和碱土金属(Na, Ca)对氮氧化物的影响, 发现煤中碱金属 Na 等矿物质能够显著抑制 Fuel-N 向 NO_x 的转化(如表 3 所示), 但能够促进煤的燃烧过程, 碱金属 Na 的添加对煤燃烧和 NO_x 的降低具有较高的催化活性。刘银河等^[75]通过向煤中添加碱金属研究煤燃烧过程氮的释放特性, 发现碱金属能够催化 Fuel-N 的低温氧化, 并通过抑制 HCN 和 NH_3 的释放而抑制 NO 的生成, 并认为 NaCl 的抑制效果要强于 Na_2CO_3 。杨天华等^[76]研究了秸秆与煤混燃过程中 K 对氮的迁移释放影响, 发现经过酸洗脱灰后的煤中加入一定比例的秸秆能够有效抑制 NO 的释放。然而, 上述结论主要是基于实验现象对相应的结果进行了分析, 并未对碱金属对 NO 生成的抑制机理进行深入的研究, 主要原因有两方面: (1) 碱金属在煤中的赋存形式以及燃烧过程的释放行为并未形成统一结论; (2) 关于碱金属对 NO 释放的反应机理研究并不完善。因此, 有必要从反应机理层面阐明高碱煤燃烧过程中碱金属等矿物质如何影响 NO 的生成, 这将对深入理解高碱煤热利用过程中的氮氧化物生成的反应机制提供帮助。

表 3 煤燃烧过程中 Na 的 NO_x 排放的影响^[74]

Na loaded (%)	Peak temperature (°C)	Peak value (ppm)	Conversion of fuel-N to NO_x (%)
0	550	104	11.3
2.5	497	93	8.1
3.8	477	82	7.9
5.0	462	61	7.0

我们团队先前的研究发现^[77-80], 燃料中 Cl 等微量的矿物元素, 在燃料燃烧过程中会以 HCl 和 Cl_2 的形式进行释放, 进而能够通过影响自由基的重组来影响氮氧化物的生成。有鉴于此, 我们团队在 800 和 1000°C 的温度条件下, 在管式流动反应器中进行了均相的实验和模拟研究^[81]。煤燃烧的真实反应气氛是比较复杂的, 因此我们将真实的燃烧气氛简化为 $CO/NH_3/O_2/H_2O/NaCl$ 系统, 并使用 N_2 作为平衡气体。NaCl 溶液可以通过雾化器并被 N_2 携带到反应系统中, 结果如图 11 所示, 其中符号表示实验数据, 而实线表示计算值。实验和模拟结果表明, 加入 NaCl 能够显著抑制 NO 生成。

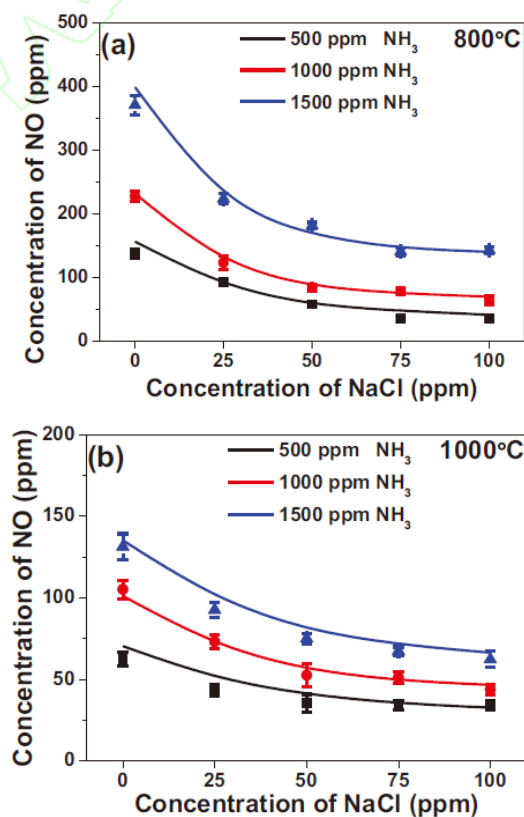
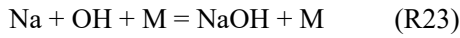
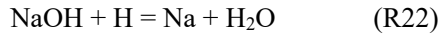


图 11 NaCl 对 NO 形成的影响, 其中符号表示实验数据, 实线表示计算值^[81]

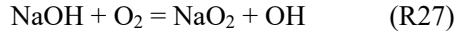
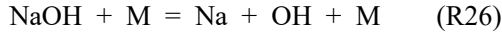
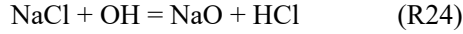
根据 CHEMKIN 的计算结果, 可发现 NaCl 对 NO 形成的抑制作用由两组反应之间的竞争关系决

定。

抑制反应：



促进反应：



5×10^{-5} NaCl 对 H, O 和 OH 自由基浓度的影响如图 12 所示。从图中可以看出, 加入 NaCl 后, OH 自由基的浓度为没有加入时的一半, O 自由基浓度为 1/3, 而 H 自由基浓度则为 1/6。由于 H, O 和 OH 自由基的减少, NO 的形成将被显著抑制。此外, 加入 NaCl 后可以保证在燃烧后期 OH 自由基的浓度维持在一个较高的水平, 因此在实际煤燃烧的过程中, 对于烟气的后处理, 碱金属的存在能够通过生成 OH 自由基而促进 SNCR 脱硝效果, 该结果与 Hao^[64]以及我们团队 Li 等^[82]的研究结果一致。

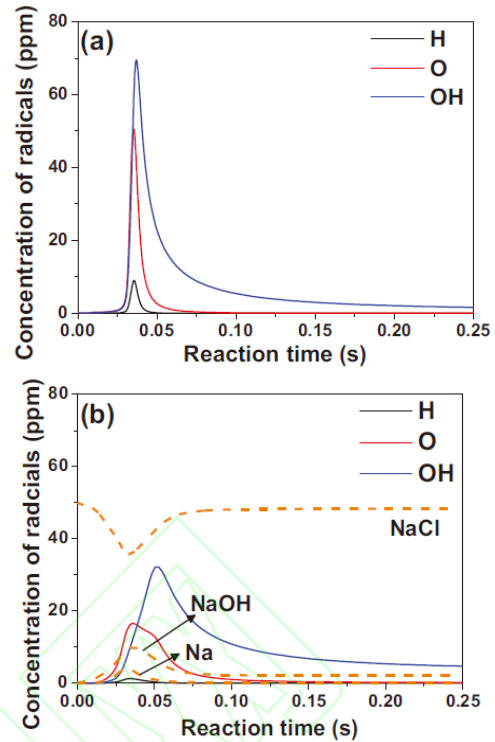


图 12 NaCl 添加对 H, O 和 OH 自由基浓度的影响^[81]

表 4 碱金属对氮氧化物生成的影响

作者	结论
孙桐 ^[63] (2017 年)	Na/K 添加剂能够显著提高低温区(<800°C)SNCR 脱硝效率, 但其对高温区(>900°C)SNCR 的促进效果并不显著。
Hao ^[64] (2015 年)	
Zamansky ^[67] (1999 年)	碱金属添加剂能够显著促进 NO 还原并增加 SNCR 脱硝区间。
Lissianski ^[68] (2001 年)	
Lu ^[65] (2016 年)	碱金属添加剂能够显著促进再燃过程中 NO 排放的降低, 但当 Na 盐添加剂(NaCl 和 NaCO ₃)浓度超过 5×10^{-5} 后, 继续增加烟气中的 Na 浓度并不能再显著促进 NO 的还原。
Chen ^[69] (2011 年)	水溶性碱金属离子更容易迁移到催化剂表面与酸性位结合, 导致催化剂活性降低。
Gao ^[70] (2017 年)	在 350°C 时, V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 催化剂脱硝效率为 95%, 而负载碱金属后催化剂活性降低至 55%。
Guo ^[71] (2017 年)	反应温度为 200 °C 时, 3 种催化剂的活性大小顺序为: Mn/TiO ₂ (99%)>Na-Mn/TiO ₂ (88%)>K-Mn/TiO ₂ (42%), K 中毒程度最高, 使脱硝效率降低。
Kang ^[73] (2021 年)	棒状 HWO 载体为碱金属捕获位, 其内部特有的孔道结构较好地实现了碱金属 K 离子的捕获, 使其以 K-O 键的形式固定在 HWO 孔道内部, 与 HWO 表面的 V ₂ O ₅ 活性位分离开, 进而有效实现了抗碱金属中毒。
Zhao ^[74] (2006 年)	煤中碱金属 Na 等能够显著抑制 Fuel-N 向 NO _x 的转化, 碱金属 Na 的添加对煤燃烧和 NO _x 的降低具有较高的催化活性。
刘银河 ^[75] (2005 年)	碱金属能够催化 Fuel-N 的低温氧化, 并通过抑制 HCN 和 NH ₃ 的释放而抑制 NO 的生成, NaCl 的抑制效果要强于 Na ₂ CO ₃ 。
杨天华 ^[76] (2009 年)	酸洗脱灰后的煤中加入一定比例的含 K 秸秆能够有效抑制 NO 的释放
Guo ^[66] (2013 年)	发现碱金属盐能使“温度窗口”向低温方向扩展, 并能够在较大的温度范围内增加脱氮效率, 并且 Na 盐的脱氮效率要高于 K 盐, 而碱金属浓度对脱氮效率影响不明显。
Zhao ^[81] (2021 年)	在实际煤燃烧的过程中, 加入 NaCl 能够降低 H、O、OH 自由基的浓度来抑制 NH ₃ 氧化形成 NO。释放的气相碱金属盐中自由基的浓度来影响 NO 的生成以及脱硝进程。在 SNCR 脱硝阶段, 烟气中形成的 NaOH, 能够使得烟气中 OH 自由基的浓度保持在相对较高的水平, 进而提高 SNCR 的脱硝效率。

3 结论与展望

高碱煤燃烧过程中碱金属在高碱煤中的存在形式及含量将会决定其在热转化过程中的释放迁移特性。通常煤中的水溶性碱金属 Na 的含量越高,在燃烧过程的释放率越大;并且在燃烧过程部分水溶性 Na 将会向着不溶性 Na 转变。其中,反应温度的影响因素是最大的,其会通过影响碱金属的化学平衡和相平衡来影响碱金属的释放形式以及释放量。

释放的气相碱金属盐会通过影响烟气中自由基的浓度来影响 NO 的生成以及脱硝进程。在燃烧阶段,碱金属盐的释放会通过 R19 ($\text{NaOH} + \text{H} = \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$) 和 R20 ($\text{Na} + \text{OH} + \text{M} = \text{NaOH} + \text{M}$) 简单的循环反应,显著降低烟气中 H、O 及 OH 自由基的浓度,进而抑制 NO 的生成。在 SNCR 脱硝阶段,碱金属的存在能够通过 R23 ($\text{NaOH} + \text{M} = \text{Na} + \text{OH} + \text{M}$),使得烟气中 OH 自由基的浓度保持在相对较高的水平,进而提高 SNCR 的脱硝效率。在 SCR 脱硝阶段,碱金属盐在催化剂表面的沉积会造成催化剂的中毒,降低脱硝效率。

该领域将来的研究方向建议深入研究燃料中纳米级碱金属团簇以及羧酸盐有机物的存在结构及分布特性,建立不同燃料及其燃烧过程中碱金属的分布特性预测模型;研究在复杂燃烧气氛、温度、压力以及等离子体强化条件下的碱金属释放特性,建立碱金属释放的动力学模型;探索碱金属与氮、硫、氯等组分复杂反应的关键途径,实现基于详细反应简化机理的固体燃料燃烧模拟。

参 考 文 献

[1] Wang N, Shen RF, Wen ZG, et al. Life cycle energy efficiency evaluation for coal development and utilization [J]. *Energy*, 2019, 179: 1-11.

[2] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京, 2018.

[3] 张维荣. 中国火电产业发展概论[M]. 北京: 中国电力出版社, 2014.

[4] BP 世界能源统计年鉴[R]. 2018.

[5] Zhou JB, Zhuang XG, Alastuey A, et al. Geochemistry and mineralogy of coal in the recently explored Zhundong large coal field in the Junggar basin, Xinjiang province, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 82(1-2): 51-67.

[6] 赵勇纲, 史航, 吴玉新, 等. 高碱煤中碱金属及氯元素析出特性[J]. *洁净煤技术*, 2018, 24(5): 33-37.

[7] Song G L, Song W J, Qi X B, et al. Sodium transformation

characteristics of high sodium coal in circulating fluidized bed at different air equivalence ratios [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 130: 1199-1207.

[8] 王礼鹏, 赵永椿, 张军营, 等. 准东煤沾污结渣特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2015, 36(6): 1381-1385.

[9] 董明钢. 高钠煤对锅炉受热面结渣、粘污和腐蚀的影响及预防措施[J]. *热力发电*, 2010, 37(9): 35-39.

[10] 王云刚, 赵钦新, 马海东, 等. 准东煤灰熔融特性试验研究[J]. *动力工程学报*, 2013, 33(11): 841-846.

[11] 张守玉, 陈川, 施大钟, 等. 高钠煤燃烧利用现状[J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(5): 1-12.

[12] SONG G L, QI X B, SONG W J, et al. Slagging behaviors of high alkali Zhundong coal during circulating fluidized bed gasification [J]. *Fuel*, 2016, 186: 140-149.

[13] ZHAO J, LI B, WEI X L, et al. Slagging characteristics caused by alkali and alkaline earth metals during municipal solid waste and sewage sludge co-incineration [J]. *Energy*, 2020, 202: 117773.

[14] ZHAO J, WEI XL, LI T, et al. Behavior of alkali metals in fly ash during waste heat recovery for municipal solid waste incineration [J]. *Energy Fuels*, 2018, 32(4): 4417-4423.

[15] ZHU C, QU SJ, ZHANG J, et al. Distribution, occurrence and leaching dynamic behavior of sodium in Zhundong coal [J]. *Fuel*, 2017, 190: 189-197.

[16] Takarada T, Ishikawa H, Abe H, et al. Alkali volatilization during pyrolysis and gasification of coal [J]. *Coal Science and Technology*, 1994, 24: 687-690.

[17] 姚宇翔, 金晶, 钟程鹏, 等. 准东煤中钠的赋存形态及其挥发特性[J]. *煤炭转化*, 2016, 39(1): 1-5.

[18] Wang XB, Xu ZX, 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.

[19] 余圣辉, 张成, 张小培, 等. 燃烧放热对准东煤成灰过程中钠盐释放的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(4): 391-398.

[20] 刘大海, 张守玉, 涂圣康, 等. 五彩湾煤中钠在燃烧过程中的迁移释放规律[J]. *化工进展*, 2015, 34(3): 705-709.

[21] Li G Y, Wang C A, Yan Y, et al. Release and transformation of sodium during combustion of Zhundong coals [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2016, 89(1): 48-56.

[22] Jiang F H, Zhang S Y, Huang X H, et al. Sodium vapor capture by coal ash during sodium-rich coal combustion [J].

Applied Thermal Engineering, 2019, 161: 114-127.

[23] 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.

[24] 杨燕梅, 张扬, 张海, 等. 惰性气氛下准东煤 Na/Ca 释放特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(4): 385-390.

[25] Manzoori AR, Agarwal PK. The fate of organically bound inorganic elements and sodium chloride during fluidized bed combustion of high sodium, high sulphur low rank coals [J]. Fuel, 1992, 71(5): 513-522.

[26] Wang C A, Jin X, Yang Y, et al. Release and transformation of sodium during pyrolysis of Zhundong coals [J]. Energy Fuels, 2015, 29(1): 78-85.

[27] Liu S, Qiao Y, Lu ZL, et al. Release and transformation of sodium in kitchen waste during torrefaction [J]. Energy Fuels, 2014, 28(3): 1911-1917.

[28] Xu LF, Liu H, Zhao D, et al. Transformation mechanism of sodium during pyrolysis of Zhundong coal [J]. Fuel, 2018, 233: 29-36.

[29] Song G L, Song W J, Qi X B, et al. Transformation Characteristics of Sodium of Zhundong Coal Combustion/Gasification in Circulating Fluidized Bed [J]. Energy Fuels, 2016, 30(4): 3473-3478.

[30] Bläsing M, Müller M. Investigations on the influence of steam on the release of sodium, potassium, chlorine, and sulphur species during high temperature gasification of coal [J]. Fuel, 2012, 94: 137-143.

[31] Kosminski A, Ross DP, Agnew JB. Transformations of sodium during gasification of low-rank coal [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(11): 943-952.

[32] Guo XW, Zhang HX, Zhu ZP. The effect of O₂/C ratio on gasification performance and sodium transformation of Zhundong coal [J]. Fuel Processing Technology, 2019, 193: 31-38.

[33] Jaffri GER, Gen KF, Wang ZH. Chemical equilibrium prediction on release of Na, K, Cl and S-Species during gasification of biomass, soft and hard chinese coal at elevated temperature and pressure by Factsage [J]. Chemical Advanced Materials Research, 2013, 634-638: 723-730.

[34] Oleschko H, Schimroszyk A, Lippert H, et al. Influence of coal composition on the release of Na-, K-, Cl-, and S-species during the combustion of brown coal [J]. Fuel, 2007, 86(15): 2275-2282.

[35] Oleschko H, Müller, M. Influence of Coal Composition

and Operating Conditions on the release of alkali species during combustion of hard coal [J]. Energy Fuels, 2007, 21(6): 3240-3248.

[36] Gottwald U, Monkhouse P, Bonn B. Dependence of alkali emissions in PFB combustion on coal composition [J]. Fuel, 2001, 80(13): 1893-1899.

[37] 齐晓宾, 宋国良, 宋维健, 等. 刚玉床料对高钠煤循环流化床气化中钠迁移转化的影响[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(10): 2216-2224.

[38] Zhang XY, Zhang H, Na Y. Transformation of sodium during the ashing of zhundong coal [J]. Procedia Engineering, 2015, 102: 305-314.

[39] Dahlin RS, Dorminey JR, Peng W, et al. Preventing ash agglomeration during gasification of high-sodium lignite [J]. Energy Fuels, 2009, 23(1): 785-793.

[40] Qi X B, Song G L, Song W J, et al. Influence of sodium-based materials on the slagging characteristics of Zhundong coal [J]. Journal of the Energy Institute, 2017, 90(6): 914-922.

[41] 杨艳梅, 张海, 吴玉新, 等. 不同灰化温度下准东煤碱/碱土金属的析出特性[J]. 燃烧科学与技术, 2015, 21(4): 297-300.

[42] 宋维健, 宋国良, 齐晓宾, 等. 准东高钠煤气化过程中 Na 的迁移转化规律[J]. 煤炭学报, 2016, 41(2): 490-496.

[43] Quyn DM, Wu H, Li CZ. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part I. Volatilisation of Na and Cl from a set of NaCl-loaded samples [J]. Fuel, 2002, 81(2): 143-149.

[44] 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.

[45] Brinsmead H, Kear W. Behavior of sodium chloride during the combustion of carbon [J]. Fuel, 1956, 35: 84-93.

[46] Eyk PJV, Ashman PJ, Nathan GJ. Mechanism and kinetics of sodium release from brown coal char particles during combustion [J]. Combustion and Flame, 2011, 158(12): 2512-2523.

[47] Benson SA, Holm PL. Comparison of inorganics in three low-rank coals [J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1983, 24(1): 145-149.

[48] 赵京. 高碱煤热利用过程中碱金属释放特性及其对污染物生成的影响[D]. 中国科学院大学(中国科学院力学研究所), 2019.

[49] Zhang Y F, Xie X Y, Zhao J, et al. The alkali metal

- occurrence characteristics and its release and conversion during wheat straw pyrolysis [J]. *Renewable Energy*, 2020, 151: 255-262.
- [50] 梁占伟, 陈鸿伟, 杨新, 等. 混燃煤气气氛下 NO_x 排放特性与建模预测[J]. *化工进展*, 2017, 36(11): 4265-4271.
- [51] Luan T, Wang XD, Hao YZ, et al. Control of NO emission during coal reburning [J]. *Applied Energy*, 2009, 86(9): 1783-1787.
- [52] Zhao J, Zhang Y F, Wei X L, et al. Chemisorption and physisorption of fine particulate matters on the floating beads during Zhundong coal combustion [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 200: 106310.
- [53] Skalska K, Miller JS, Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(19): 3976-3989.
- [54] Xu H, Smoot LD, Hill SC. Computational Model for NO_x Reduction by advanced reburning [J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(2): 411-420.
- [55] 王阳. 卤素对燃烧污染物生成和碱金属析出的影响[D]. 中国科学院研究生院(中国科学院力学研究所), 2010.
- [56] Li CZ, Li LT. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part II-Further discussion on the formation of HCN and NH₃ during pyrolysis [J]. *Fuel*, 2000, 79(15): 1899-1906.
- [57] Glarborg P, Miller JA, Ruscic B, et al. Modeling nitrogen chemistry in combustion [J]. *Process in Energy and Combustion Science*, 2018, 67: 31-68.
- [58] 林正春, 代茂林, 熊兴才. 常规大容量煤粉锅炉炉内通过燃烧控制低 NO_x 的主要促使探讨[J]. *发电设备*, 2005(2): 15-18.
- [59] Hasegawa T, Sato M. Study of ammonia removal from coal-gasified fuel [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 114(1-2): 246-258.
- [60] Bowman CT. Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: Technology driven by regulation [J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1992, 24(1): 859-878.
- [61] Zhao Z, Li W, Qiu J, et al. Influence of Na and Ca on the emission of NO_x during coal combustion [J]. *Fuel*, 2006, 85(5/6): 601-606.
- [62] 杨少波. 高碱煤/气化飞灰燃烧过程中碱金属的迁移转化与 NO_x 排放特性[D]. 中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所), 2019.
- [63] 孙桐, 卢平, 蔡杰, 等. Na/K 添加剂对 SNCR 脱硝及 NO 还原机制的影响[J]. *化工学报*, 2017, 68(3): 1178-1184.
- [64] Hao J T, Yu W, Lu P, et al. The effect of Na/K additives and flyash on NO reduction in a SNCR process [J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 213-218.
- [65] Lu P, Hao J T, Yu W, et al. Effects of water vapor and Na/K additives on NO reduction through advanced biomass reburning [J]. *Fuel*, 2016, 170: 60-66.
- [66] 郭啸峰, 魏小林, 李森. 碱金属盐对 NH₃ 选择性非催化还原 NO 的影响[J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(8): 1591-1595.
- [67] Zamansky V M, Lissianski V V, Maly P M, et al. Reactions of sodium species in the promoted SNCR process [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 117(4): 821-831.
- [68] Lissianski V V, Zamansky V M, Maly P M. Effect of metal-containing additives on NO_x reduction in combustion and reburning [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 125(3): 1118-1127.
- [69] Chen L, Li JH, Ge MF. The poisoning effect of alkali metals doping over nano V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(2-3): 531-537.
- [70] Gao YF, Tang XL, Yi HH, et al. In-situ DRIFTS for the mechanistic studies of NO oxidation over a-MnO₂, b-MnO₂ and c-MnO₂ catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 525-537.
- [71] Guo RT, Wang SX, Pan WG, et al. Different poisoning effects of K and Mg on the Mn/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A Mechanistic Study [J]. *The journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(14): 7881-7891.
- [72] Huang ZW, Li H, Gao JY, et al. Alkali- and sulfur-resistant tungsten-based catalysts for NO_x emissions control [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49: 14460-14465.
- [73] Kang RN, He JY, Bin F, et al. Alkali metal-resistant mechanism for selective catalytic reduction of nitric oxide over V₂O₅/HWO catalysts [J]. *Fuel*, 2021, 304: 121445.
- [74] Zhao Z B, Li W, Qiu J S, et al. Influence of Na and Ca on the emission of NO_x during coal combustion [J]. *Fuel*, 2006, 85(5/6): 601-606.
- [75] 刘银河, 刘艳华, 车得福, 等. 煤中灰分和钠添加剂对煤燃烧中氮释放的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(4): 136-141.
- [76] 杨天华, 贺业光, 李润东, 等. 秸秆与煤混燃过程中碱金属钾对氮迁移转化的影响[J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(3):

373-376.

[77] Zhao J, Wei XL, Li T, et al. Effect of HCl and CO on nitrogen oxide formation mechanisms within the temperature window of SNCR [J]. *Fuel*, 2020, 267: 117231.

[78] Wang Y, Zhao J, Wei XL, et al. Effect of HCl on NO formation during CO/NH₃ combustion in an entrained flow reactor at 1023-1223 K [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31(3): 3281-3287.

[79] Wei XL, Wang Y, Liu DF, et al. Influence of HCl on CO and NO emissions in combustion [J]. *Fuel*, 2009, 88(10): 1998-2003.

[80] Wei XL, Schnell U, Han XH, et al. Interaction of CO, HCl and SO_x in pulverised coal flames [J]. *Fuel*, 2004, 83(9): 1227-1233.

[81] Zhao J, Wei XL, Li T, et al. Effect of alkali metals on nitrogen oxide emission: Role of Na and its occurrence in coal [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(4): 5299-5309.

[82] Li S, Wei X. Behavior of alkali metal hydroxides/chlorides for NO reduction in a biomass reburning process[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25: 3465 - 3475.

