



## 《煤炭学报》网络首发论文

题目： 基于FES技术的O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃烧气氛下准东煤中不同类型碱金属盐的释放特性研究

作者： 赵京，杨本超，魏小林，倪文翔，乔瑜，娄春

DOI： 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1544

收稿日期： 2023-11-15

网络首发日期： 2024-02-08

引用格式： 赵京，杨本超，魏小林，倪文翔，乔瑜，娄春. 基于FES技术的O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃烧气氛下准东煤中不同类型碱金属盐的释放特性研究[J/OL]. 煤炭学报. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2023.1544>



**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:10.13225/j.cnki.jccs.2023.1544

# 基于 FES 技术的 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧气氛下准东煤中不同类型碱金属盐的释放特性研究

赵京<sup>1</sup>, 杨本超<sup>2</sup>, 魏小林<sup>1\*</sup>, 倪文翔<sup>2</sup>, 乔瑜<sup>3</sup>, 娄春<sup>3</sup>

(1. 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; 2. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049;  
3. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术被认为是一种清洁的燃煤发电技术, 然而高碱准东煤燃烧过程中释放的大量碱金属通常是引起锅炉受热面积灰、结渣以及腐蚀的重要物质, 严重危害了设备的安全稳定运行。因此, 探讨 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧气氛下准东煤中不同类型碱金属盐的释放特性对于煤炭的清洁高效利用具有重要意义。基于火焰发射光谱技术 (FES), 在金属丝网反应器上研究了煤粉燃烧过程中不同类型碱金属盐在 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 两种气氛下的释放特性。结果表明: 在 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛下, 挥发份燃烧会产生明亮的火焰; 与 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛相比, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下煤粉燃烧强度降低, 火焰温度下降, 着火时间延迟, 挥发份和焦炭的燃烧时间延长, 使得煤粉中气相 Na 的释放过程受到抑制。对于 NaAc、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 来讲, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛延迟了释放浓度降低的时间, 使煤粉中气相 Na 从开始释放就进入稳定释放阶段, 气相 Na 浓度变化率波动不大; 但 NaCl 会在释放的 4 秒左右浓度变化率变为负值, 导致气相 Na 的释放浓度一致降低。同时 CO<sub>2</sub> 气氛还会使得 NaAc、NaCl 等类型盐转化形成更难释放的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 进一步抑制气相 Na 的释放过程。而 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的释放率在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下也降低的主要原因则是 CO<sub>2</sub> 抑制了 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 向 Na<sub>2</sub>O 的分解过程。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 则由于其本身释放就比较困难, 因此其释放率降低的主要原因还是因为燃料燃烧温度和强度降低导致的。以上研究成果预期能够为高碱煤的高效清洁利用提供一定的参考和指导。

**关键词:** O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧; 碱金属; 火焰发射光谱技术; 金属丝网反应器; 释放特性

中图分类号: TQ534

文献标识码: A

## Study on release characteristics of alkali metal salts with different type in Zhundong coal under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion atmosphere based on FES technology

ZHAO Jing<sup>1</sup>, YANG Ben-chao<sup>2</sup>, WEI Xiao-lin<sup>1\*</sup>, NI Wen-xiang<sup>2</sup>, QIAO Yu<sup>3</sup>, LOU Chun<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of High-Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Xi'an, China; 3. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

收稿日期: 2023-11-15 修回日期: 2024-01-18 责任编辑: 张晓宁

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFB4102703); 国家自然科学基金重点项目 (51736010)

作者简介: 赵京 (1992-), 男, 河北沧州人, 助理研究员。E-mail: zhaojing@imech.ac.cn

通讯作者: 魏小林 (1967-), 男, 陕西西安人, 研究员。E-mail: xlwei@imech.ac.cn

**Abstract:**  $O_2/CO_2$  combustion technology is a clean coal-fired power generation technology. However, A large amount of alkali metals released during the combustion of high-alkali coal is usually an important substance that causes ash deposition, slagging and corrosion on heating surface of boiler, which seriously endangers the safe and stable operation of equipment. It is of great significance to study the release characteristics of alkali metal salts with different occurrence in Zhundong coal under  $O_2/CO_2$  combustion atmosphere for the clean and efficient utilization of coal. Based on flame emission spectroscopy (FES), the release characteristics of different alkali metal salts in  $O_2/N_2$  and  $O_2/CO_2$  atmospheres during pulverized coal combustion were studied in a metal wire mesh reactor. The results show that the combustion of volatile compounds produces a bright flame under the  $O_2/N_2$  atmosphere. The combustion intensity and flame temperature of the pulverized coal in  $O_2/CO_2$  atmosphere decrease compared with  $O_2/N_2$ , the ignition time is delayed, the combustion time of volatiles and coke is prolonged, and the release of  $Na(g)$  is inhibited. For  $NaAc$ ,  $Na_2CO_3$  and  $Na_2SO_4$ , the  $O_2/CO_2$  atmosphere delayed the time of decreasing the release concentration, so that the  $Na(g)$  in the pulverized coal entered a stable release stage from the beginning, and the concentration variation rate of  $Na(g)$  did not fluctuate much. However, the concentration variation rate of  $NaCl$  will turn negative about 4 seconds after release, resulting in a consistent decrease in the release concentration of  $Na(g)$  in the gas phase. At the same time, the  $CO_2$  atmosphere also causes the conversion of  $NaAc$ ,  $NaCl$  and other types of salts to form  $Na_2CO_3$ , which is more difficult to release, and further inhibits the  $Na(g)$  release process. The main reason that the release rate of  $Na_2CO_3$  also decreases under  $O_2/CO_2$  atmosphere is that  $CO_2$  inhibits the decomposition process of  $Na_2CO_3$  to  $Na_2O$ .  $Na_2SO_4$  is more difficult to release itself, so the main reason for the reduction of its release rate is due to the reduction of fuel combustion temperature and intensity. The above research results are expected to provide some reference and guidance for the efficient and clean utilization of high-alkali coal.

**Key words:**  $O_2/CO_2$  combustion; alkali metals; flame emission spectroscopy; metal wire mesh reactor; release characteristics

我国的能源结构组成注定在未来一段相当长的时间内仍将以煤炭为主<sup>[1]</sup>。准东煤田是目前发现的最大整装煤田,该煤种具有灰分低、挥发份高和热值高等优点。但准东煤中通常含有较高含量碱金属<sup>[2,3]</sup>,在燃烧过程中释放后极易和烟气中的  $Cl$ 、 $S$  及各种金属氧化物产生反应,形成复杂的熔融态盐,能够显著降低飞灰的熔点,增强飞灰的黏结性,在沉积到换热器表面后容易造成结渣、腐蚀等问题<sup>[4-6]</sup>。 $O_2/CO_2$  燃烧技术被认为是一种清洁的燃煤发电技术,不仅能够实现燃煤电站  $CO_2$  的大规模捕集,而且能够显著降低  $NO_x$  的排放<sup>[7-9]</sup>。但陈午凤等<sup>[10]</sup>研究发现准东煤  $O_2/CO_2$  燃烧过程中会出现严重的积灰、结渣现象。因此,需要深入研究碱金属在  $O_2/CO_2$  氛围下的释放、转化特性,这对于准东煤的清洁利用具有十分重要的意义。

Riaza 等<sup>[11]</sup>研究了四种煤粒在不同体积配比的  $O_2/N_2$  和  $O_2/CO_2$  气氛下的燃烧特性,发现相较于  $O_2/N_2$  气氛,煤粉在  $O_2/CO_2$  气氛下的燃烧温度和火焰辐射更低,且挥发份燃烧温度和焦炭表面燃烧温度都会降低。Quyn 等<sup>[12]</sup>发现  $CO_2$  气氛对

$Na$  的释放具有抑制作用,可能是  $CO_2$  与自由基反应抑制了  $Na$  的释放。Wang 等人<sup>[13]</sup>研究了  $N_2$  和  $CO_2$  气氛下准东煤中碱金属的释放转化特性,发现在脱挥发份阶段  $CO_2$  气氛下碱金属的释放和水溶态  $Na$  向不溶态  $Na$  的转化均受到抑制。由此可见,高浓度  $CO_2$  气氛对于准东煤中气相  $Na$  的释放具有显著影响。

此外,高碱燃料中碱金属的赋存形式和含量对碱金属的释放特性和煤粉的燃烧特性也有重要影响。姚宇翔等<sup>[14]</sup>在研究准东煤中  $Na$  的释放行为时发现: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;并且在燃烧过程中部分水溶性  $Na$  会向着不溶性  $Na$  转变。翁青松等<sup>[15]</sup>在研究准东煤在经过不同方式萃取后的燃烧实验时发现,水溶性和有机形式存在的碱金属会对煤燃烧过程起到显著的催化作用。Liu<sup>[16]</sup>向煤粉中添加了煤中常见的三种水溶性  $Na$  ( $NaCl$ 、 $NaOH$  和  $Na_2SO_4$ ),探究了其释放特性和催化效果,发现不同赋存形式  $Na$  的释放特性存在差异,在  $Na$  的添加量相同的条件下,其对煤燃烧的催

化效果为  $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$ 。因此，研究高碱煤燃烧过程中不同类型钠盐对气相 Na 释放的影响也具有十分重要的意义。

当前，开发高碱煤  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧技术是实现燃煤电站温室气体减排，最终促进新疆准东煤高效、清洁、安全利用的重要途径之一。为了探明  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  氛围下高碱煤燃烧过程中碱金属的释放迁移特性，本文基于火焰发射光谱技术 (FES)，在能够快速加热的金属丝网反应器上分别研究了  $\text{O}_2/\text{N}_2$  和  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  氛围下不同类型碱金属盐气相 Na 的释放行为。研究结果预期能够为高碱煤的高效清洁利用提供一定的参考和指导。

表 1 五彩湾煤样的工业分析与元素分析

工业分析/%					元素分析/%				
$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{ad}}$	$V_{\text{ad}}$	$FC_{\text{ad}}$	$C_{\text{ad}}$	$H_{\text{ad}}$	$O_{\text{ad}}$	$N_{\text{ad}}$	$S_{\text{ad}}$	
14.10	10.08	26.22	49.60	58.36	2.12	13.59	0.41	1.34	

表 2 五彩湾煤样的灰分析/%

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
16.61	5.86	15.33	22.66	3.94	0.44	29.18	0.24	0.58	3.10

根据之前的研究结果<sup>[17, 18]</sup>，本文所使用的来自新疆准东地区的五彩湾煤样品中不同赋存形态 Na 的含量分布如图 1 所示。从图中可以看出，煤中 Na 主要以水溶态形式存在，比例高达 78.4%，不溶态的 Na 占比最低，仅为 3.6%。因此，经过水洗后可以将原煤中占绝对多数的水溶性碱金属脱除。残余碱金属盐中酸溶性和不溶性盐通常在燃烧过程中释放量很低，而铵溶性盐尽管会释放，但其含量相对较低。因此，本文的碱金属负载实验采用水洗煤作为载体原样，水洗后残余碱金属盐不会对本文实验的测量结果产生显著影响。

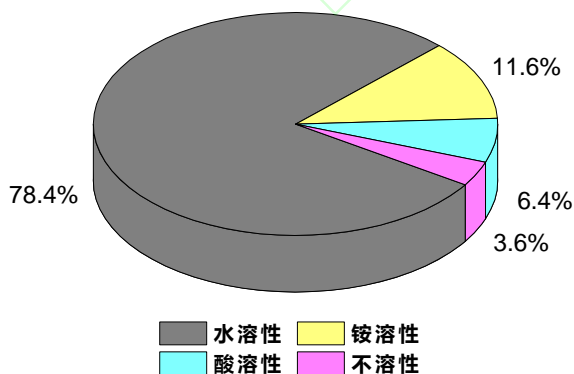


图 1 煤粉不同赋存形态 Na 的比例

## 1.2 实验方法

本文研究所用的实验装置如图 2 所示，图 2(a)

## 1 实验

### 1.1 实验样品

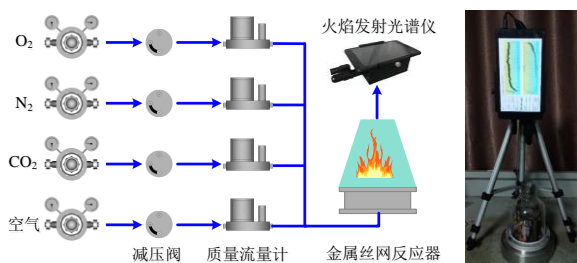
本文实验样品采用中国新疆准东煤田出产的五彩湾煤。参照 GB 474-2008《煤样的制备方法》将样品破碎筛分，取粒径 120-180  $\mu\text{m}$  作为原样进行分析，依据国家标准 (GB/T212-2008, GB/T214-2007, GB/T476-2008, GB/T19227-2008, GB/T 1574-2007)，分别对样品的进行工业分析、元素分析以及灰分析，氧元素含量采用差减法计算得到，测试结果见表 1 和表 2。

为实验系统图，图 2(b)为系统实物图，参与反应的气体包括氧气、氮气、二氧化碳和空气在内的四种气体，流量通过质量流量计进行控制。四路气体使用连接器连接在一起并在管路中完成混合，通过调节不同阀门的开度完成气氛的变换。混合气体通过金属丝网反应器下方接口进入反应器，反应器上方为一透明玻璃罩，玻璃罩与反应器之间放置圆形橡胶圈，并使用挡圈和箍环固定，使反应器与玻璃罩紧密贴合。本文所使用的金属丝网加热反应器通过电加热控制系统与程序可实现精确控制升温速率、峰值温度和加热停留时间，最大加热速率可达 1000  $^\circ\text{C}/\text{s}$ ，与传统管式电阻炉或马弗炉 (加热速率为 10-30  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 相比，更能接近实际煤粉锅炉的燃烧情况。使用时，通过实验台电源控制系统给金属丝网供电加热，点燃上方实验材料使其产生火焰，然后被置于玻璃罩上方的火焰发射光谱仪采集到光谱强度，用于计算释放的气相碱金属浓度。火焰发射光谱技术 (Flame Emission Spectroscopy) 是目前测量碱金属的主要技术之一，能够对一定范围内的气相碱金属进行测量<sup>[19]</sup>。光谱峰强度和碱金属浓度对应关系遵循赛伯-罗马金公式：

$$I = a \cdot C^b$$

式中， $a$ -与激发方式、试样组成等有关的一个常数； $b$ -自吸收系数， $b \in (0, 1)$ ，浓度较低时，碱金属的浓度与辐射强度呈正比例关系， $b$  的值

近似为 1，此时，碱金属离子的自吸收现象对辐射强度的影响可以近似忽略不计；C-碱金属浓度/ $\text{mol m}^{-3}$ 。其中，a 和 b 的值由 Na/K 浓度标定法决定。实验过程中尽量将仪器设备调整到能够检测整个火焰燃烧范围的位置，可以使测量结果相对更加准确<sup>[20, 21]</sup>。光谱仪与平板电脑相连，检测的数据实时传输记录。



(a) 实验系统示意图 (b) 装置实物图

图 2 实验系统图

实验气氛为  $\text{O}_2/\text{N}_2$  和  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  两种类型混合气体，气体配比为 21% 氧气和 79% 其他气体，气体流量为  $4 \text{ L/min}$ ，每组实验添加实验材料  $100 \text{ mg}$ 。煤粉中负载的碱金属盐为  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaAc}$ ，负载方法为：首先将煤粉浸渍到含有碱金属盐的水溶液中，然后充分搅拌均匀，最后放入到干燥箱中烘干，取出后作为实验原样。每种负载碱金属盐以 Na 离子质量为标准，添加 0.5%、1.5% 和 2.5% 三个浓度。实验详细流程如下：1) 打开电加热控制装置及配套系统，使其进入预加载状态；2) 打开加热装置，设置温度为  $1000^\circ\text{C}$ ，加热金属丝网 10 s，使其钝化；3) 将实

验材料倒入金属丝网圆形凹陷区域中，使用金属棒轻敲模具，使材料均匀分布在限定区域内；4) 加装玻璃罩（容积 1 L），使用箍环和挡圈将玻璃罩与基座紧密贴合，保证密封性；5) 打开光谱仪，开始进行实验，检测到的碱金属浓度基本为 0 且保持 5 秒不变后关闭系统。鉴于光学实验的特殊性，每组实验重复 4-5 次，筛选其中较为稳定的数据并取平均。光谱仪每秒采集一次实验数据，将数据进行曲线绘图，可以得到不同类型 Na 盐在  $\text{O}_2/\text{N}_2$  和  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  气氛下的释放曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应气氛对碱金属释放特性的影响

煤粉在  $\text{O}_2/\text{N}_2$  气氛下燃烧时不同工况气相 Na 的释放曲线如图 3 所示，从图中可以看出，所有工况下气相 Na 的浓度变化均为先上升，在开始释放的 4 秒左右浓度达到最大值，之后浓度开始降低，直至降到 0。其中，负载低浓度  $\text{NaAc}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的煤粉燃烧过程中气相 Na 的浓度在下降时存在一段稳定释放的过程。但在负载高浓度  $\text{NaAc}$  和  $\text{NaCl}$  时，气相 Na 的浓度从峰值一直下降到 0，没有出现类似的稳定释放阶段。此外，从图中还发现，煤粉中负载的 Na 盐质量分数越高，气相 Na 的峰值浓度越大，但燃烧过程中气相 Na 的释放时间越短。例如，负载 Na 盐质量分数为 2.5% 时的煤粉燃烧时，气相 Na 往往是最早停止释放的。

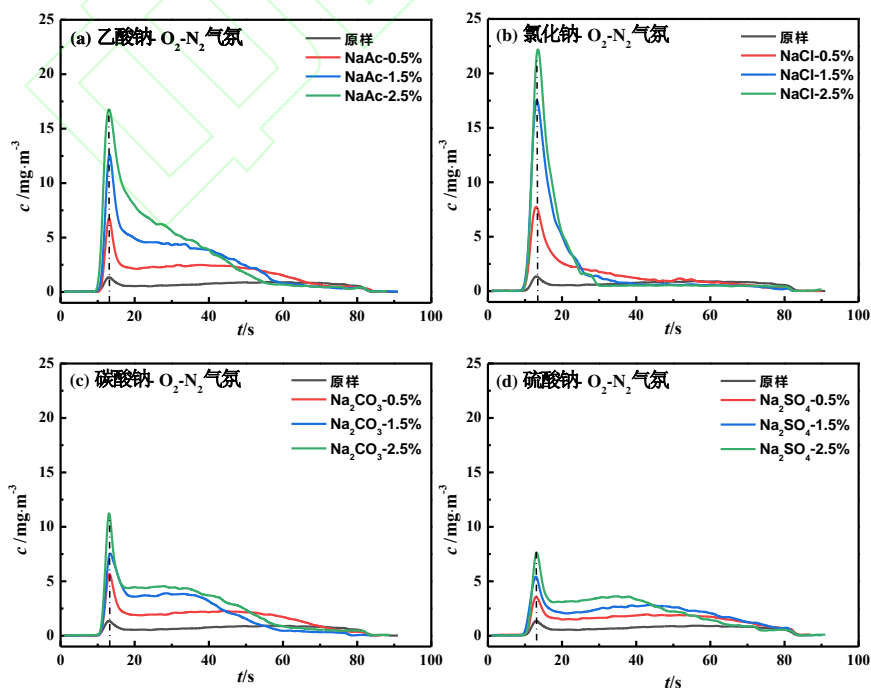


图 3 煤粉在  $\text{O}_2/\text{N}_2$  气氛下燃烧时不同工况气相 Na 的释放曲线

图 4 为煤粉在  $O_2/CO_2$  气氛下燃烧时不同工况气相 Na 的释放曲线。从图中可以看出，相比于  $O_2/N_2$  气氛，在  $CO_2$  气氛下气相 Na 的最大释放浓度显著降低。而且负载 NaCl 盐的煤粉燃烧时气相 Na 的释放曲线与负载其他三种 Na 盐时存在显著的不同。负载 NaCl 的煤粉燃烧时气相 Na

释放具有明显的峰值；而负载 NaAc、 $Na_2CO_3$  和  $Na_2SO_4$  的煤粉燃烧时，气相 Na 释放过程中并未发现明显的峰值，只有一段凸起，在该阶段气相 Na 能够相对稳定地释放。因此，与  $O_2/N_2$  气氛相比， $O_2/CO_2$  气氛显著抑制了不同类型碱金属盐的释放过程。

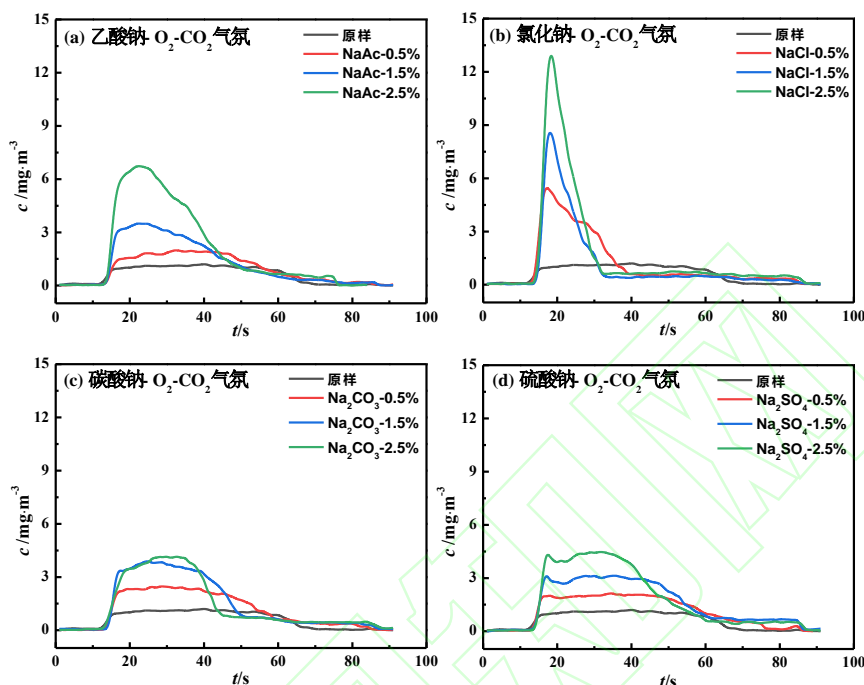
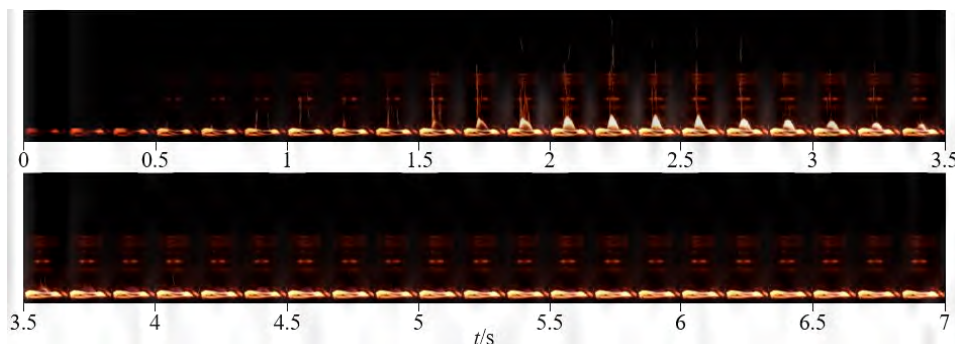


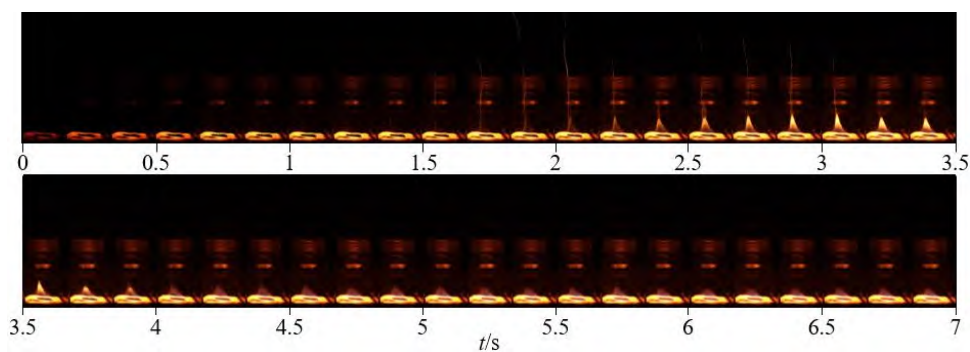
图 4 煤粉在  $O_2/CO_2$  气氛下燃烧时不同工况气相 Na 的释放曲线

图 5 为煤粉在不同时刻燃烧时的图片，采集频率为每秒 6 张。图 5(a)为  $O_2/N_2$  气氛下的煤粉燃烧图，第一张图片中的金属丝网开始处于红热状态，此时煤粉处于干燥过程；随着金属丝网为煤粉升温加热，煤粉在 0.5 秒后开始有火星释放出来，进入挥发份释放和燃烧阶段，在 1.5 秒以后第一次观察到具体的火焰，明亮火焰的产生时间大约维持了 2 秒，此时煤粉中的挥发份几乎完全释放和燃烧；然后，煤粉进入焦炭燃烧阶段，

此时燃烧发出淡淡的蓝紫色火焰，火光大约持续 3 秒左右。图 5(b)为  $O_2/CO_2$  气氛下煤粉燃烧图，从图中可以看出，从加热开始 1.5 秒后第一次出现火星，出现火星 0.5 秒后产生微弱火焰，燃烧 0.5 秒后随着挥发份的释放燃烧加剧，火焰先呈现为黄色，此状态维持了大约 2 秒；之后火焰变为蓝紫色，主要是因为焦炭表面转化形成的 CO 缓慢燃烧引起的，火焰维持了 15 秒左右。



(a)  $O_2/N_2$  气氛



(b)  $O_2/CO_2$  气氛

图 5 金属丝网反应器上煤粉燃烧过程

通过两张图的对比可以发现，在  $O_2/N_2$  气氛下，煤粉燃烧比较剧烈，火焰为亮白色，挥发份燃烧阶段持续时间大约为 3 秒左右，在该阶段气相 Na 的释放较为剧烈，具体表现为浓度上出现明显波峰。3 秒之后的焦炭燃烧为肉眼可见的蓝紫色火焰光芒。与  $O_2/N_2$  气氛相比，在  $O_2/CO_2$  气氛下，煤粉的着火时间大约延迟了 0.5 秒。相比之下，燃烧火焰没有  $O_2/N_2$  气氛下燃烧情况那么剧烈，导致气相 Na 的释放没有出现显著的波峰情况。但  $O_2/CO_2$  气氛下的挥发份燃烧时间却持续了大约 15 秒左右，火焰呈蓝紫色的三角锥形状。这表明  $O_2/CO_2$  气氛抑制了挥发份的快速生成和释放，并且降低了火焰的燃烧温度，使得挥发份的燃烧时间变长。

## 2.2 $O_2/CO_2$ 气氛下气相 Na 释放浓度变化

图 6 为煤粉在  $O_2/CO_2$  气氛下燃烧时不同工况下气相 Na 的浓度变化率，从图 6 中可以看出，

负载 NaCl 的煤粉燃烧时气相 Na 的浓度变化率曲线与负载其他几种盐有很大不同。负载 NaCl 的煤粉燃烧时气相 Na 在开始释放后 2 秒左右达到最大值，浓度变化率最大达到了  $4.5 \text{ mg}/(\text{m}^3 \text{ s})$ ；释放的 4 秒左右浓度变化率变为负值，在这个过程中气相 Na 的浓度一直在降低。其他三种盐气相 Na 的释放浓度最大值仅为  $2.1 \text{ mg}/(\text{m}^3 \text{ s})$ 。与 NaCl 不同的是，气相 Na 的释放达到最大浓度以后，浓度变化率没有立刻降为负值，而是在开始释放 20 秒后，浓度变化率才出现负值，说明在此时气相 Na 的浓度开始降低，然后慢慢停止释放。将该图与图 4 对比可知， $O_2/CO_2$  气氛降低了气相 Na 的浓度变化率，延长了气相 Na 的释放时间。对于 NaAc、 $Na_2CO_3$  和  $Na_2SO_4$  来讲， $O_2/CO_2$  气氛延迟了释放浓度降低的时间，使气相 Na 从开始释放就进入到了稳定释放阶段。

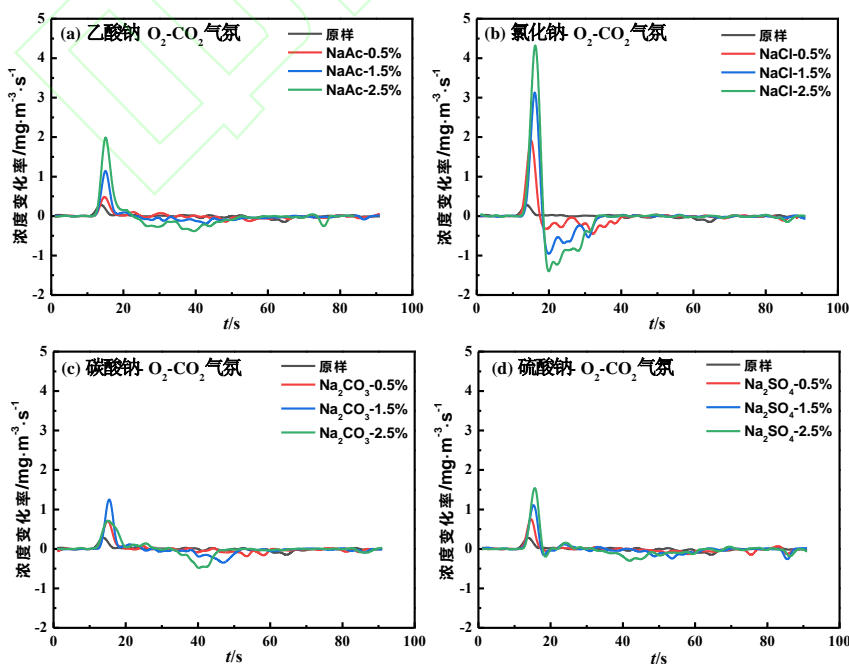


图 6  $O_2/CO_2$  气氛下不同工况气相 Na 浓度变化率

图 7 为煤粉在  $O_2/CO_2$  气氛下燃烧时单位体积不同工况气相 Na 总释放量, 从图中可以看出, 负载 Na 盐的质量分数为 2.5% 时, 释放量最大的为 NaAc。同时, NaAc 和  $Na_2SO_4$  在不同质量分数 Na 盐燃烧的释放规律上表现出高度的一致性, 负载的 Na 盐浓度越高, 燃烧释放的气相 Na 的总质量也越高。NaCl 在质量分数为 0.5% 时释放量与 1.5% 基本相同, 分析原因是因为在高浓度的  $CO_2$  气氛下, NaCl 容易转化为不易挥发的

$Na_2CO_3$ 。而且在焦炭燃烧阶段, 部分熔融的 NaCl 可能会与金属丝网粘接到一起, 导致其释放量进一步降低。此外, 负载  $Na_2CO_3$  质量分数为 1.5% 和 2.5% 的煤粉燃烧时, 气相 Na 的总释放量的最大值也基本一致, 主要是因为负载 1.5%  $Na_2CO_3$  的煤粉燃烧时气相 Na 拥有更长的释放时间, 如图 4 所示。

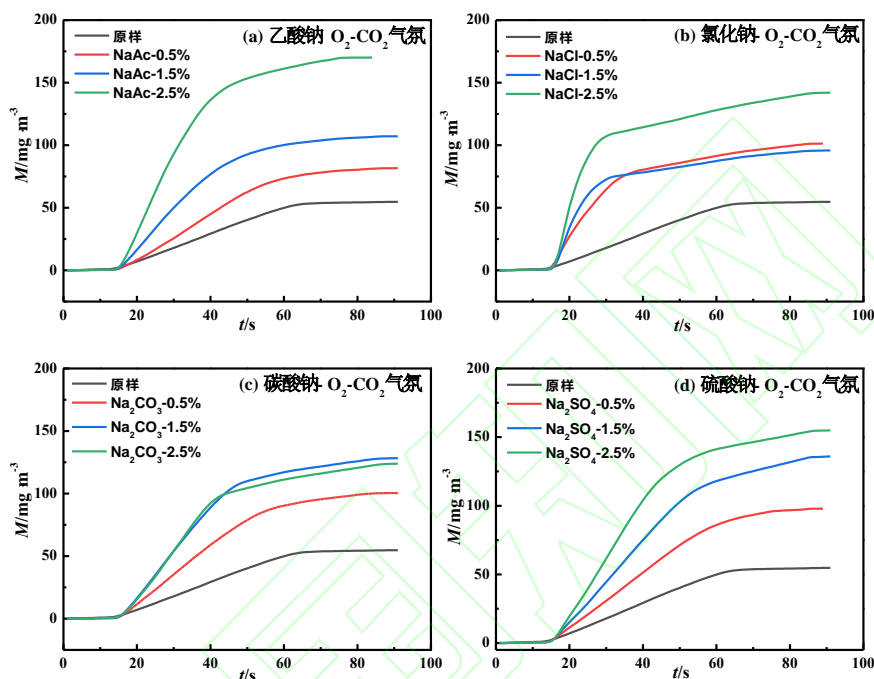


图 7  $O_2/CO_2$  气氛下单位体积不同工况气相 Na 总释放量

图 8 对比分析了负载 0.5% 钠盐时, 煤粉在  $O_2/N_2$  和  $O_2/CO_2$  气氛下燃烧过程气相 Na 的总释放率。从图中可以看出, 在  $O_2/CO_2$  气氛下, 高浓度  $CO_2$  显著抑制了煤粉燃烧过程中气相 Na 的释放。一方面是因为  $CO_2$  氛围降低了挥发份和焦炭的燃烧温度, 使得碱金属盐的释放过程受到抑制; 另一方面是因为  $CO_2$  气氛使得 NaAc、NaCl 等类型盐转化形成了更难释放的  $Na_2CO_3$ , 使得气相 Na 的释放率降低。类似的结论也被李诗诗等<sup>[22]</sup>在研究生物质燃烧过程中 K 盐释放特性时证实。

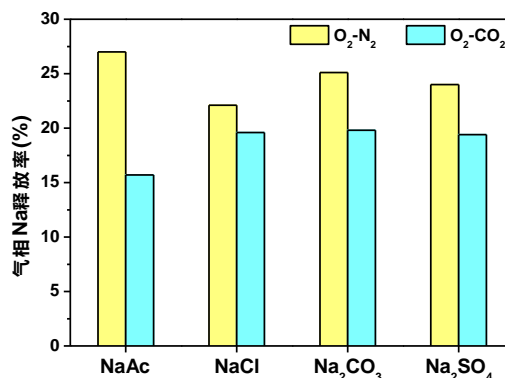


图 8 负载 0.5% 钠盐的煤粉在不同反应气氛下燃烧生成的气相 Na 释放率对比

图 9 展示了不同钠盐在  $CO_2$  气氛下转化为碳酸钠的路径图。结合图 8 的结果分析可知, 在  $O_2/CO_2$  气氛下, NaAc 的释放过程受到了抑制, 因此更多的 NaAc 会分解转化形成更难释放的  $Na_2CO_3$ , 导致气相 Na 的释放率显著降低; 而  $Na_2CO_3$  的释放率在  $O_2/CO_2$  气氛下也降低的主要



原因则是  $\text{CO}_2$  抑制了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  向  $\text{Na}_2\text{O}$  的分解过程。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  则由于其本身释放就比较困难，因此其释放率降低的主要原因还是因为燃料燃烧温度和强度降低导致的。与另外三种盐相比， $\text{NaCl}$  的释放率受  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  气氛下影响相对弱一些。主要是因为尽管部分  $\text{NaCl}$  会通过反应 R1-R3 转化形成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，但是由于  $\text{NaCl}$  比较容易以气相形式直接释放，使其总的释放率受到  $\text{CO}_2$  气氛影响相对于其他类型碱金属盐不是特别显著。

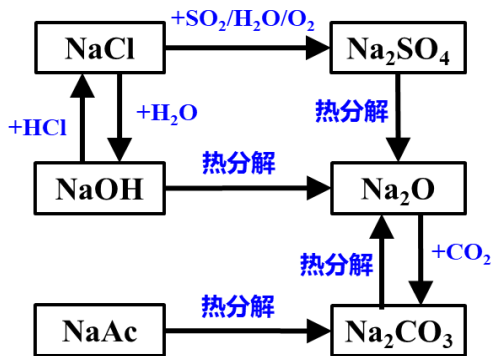
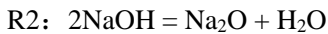
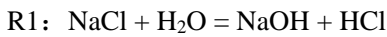


图9 不同Na盐在 $\text{CO}_2$ 气氛下转化形成 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的路径图

### 3 结论

基于火焰发射光谱技术与能够快速加热的金属丝网反应器，研究了高碱准东煤在  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  氛围下碱金属的释放行为，研究结果预期能够为准东煤燃烧利用过程中碱金属迁移转化导致的受热面结渣、腐蚀问题提供一定的指导。获得的主要结论如下：

(1) 高浓度的  $\text{CO}_2$  延迟了煤粉的着火时间，同时降低了煤粉燃烧的剧烈程度，导致煤粉燃烧火焰温度的下降，同时延长了煤粉燃烧过程中挥发份释放的时间，使得煤中挥发份从迅速释放变为缓慢释放，抑制了煤中气相  $\text{Na}$  的释放过程。

(2)  $\text{CO}_2$  气氛延迟了  $\text{NaAc}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的释放浓度降低时间，使其从开始释放就进入稳定释放阶段，但  $\text{NaCl}$  浓度变化率在释放 4 s 后变为负值，释放浓度一直降低。

(3)  $\text{CO}_2$  气氛下更多的  $\text{NaAc}$  会分解转化为更难释放的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ；而  $\text{NaCl}$  则会通过与  $\text{CO}_2$  的反应转化形成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，进而抑制  $\text{NaCl}$  的释放过程。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的释放率降低是因为  $\text{CO}_2$  抑制了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  向  $\text{Na}_2\text{O}$  的分解过程。

### 参考文献:

- [1]中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京, 2022.
- [2] SONG Guoliang, QI Xiaobin, SONG Weijian, et al. Slagging behaviors of high alkali Zhundong coal during circulating fluidized bed gasification [J]. Fuel, 2016, 186: 140-149.
- [3]寇希文, 周俊虎, 张彦威, 等. 燃用准东煤电站锅炉炉膛温度场分布及结渣特性试验研究[J]. 能源工程, 2020, (1): 28-33.
- KOU Xiwen, ZHOU Junhu, ZHANG Yanwei, et al. Experimental study on furnace temperature field distribution and slagging characteristic in a power plant boiler burning Zhundong coal [J]. Energy engineering, 2020, (1): 28-33.
- [4]李腾, 赵京, 魏小林. 高碱煤热利用过程中碱金属释放特性的研究进展[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2023, 51(1): 92-100.
- LI Teng, ZHAO Jing, WEI Xiaolin. Research progress of alkali metals release characteristics during thermal utilization of high-alkali coals[J]. J. Huazhong University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2023, 51(1): 92-100.
- [5]吕俊复, 史航, 吴玉新, 等. 烟气气氛对准东煤灰熔融特性影响的显微观察[J]. 煤炭学报, 2021, 46(1): 263-273.
- LYU Junfu, SHI Hang, WU Yuxin, et al. Influence of flue gas atmosphere on Zhundong coal ash melting characteristics through microscopic observation[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(1): 263-273.
- [6] ZHAO Jing, ZHANG Yufeng, WEI Xiaolin, et al. Chemisorption and physisorption of fine particulate matters on the floating beads during Zhundong coal combustion [J]. Fuel Processing Technology, 2020, 200: 106310.
- [7]应芝, 郑晓园, 崔国民. 基于  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  气氛的煤粉燃烧性能研究[J]. 动力工程学报, 2019, 39(1): 7-12.
- YING Zhi, ZHENG Xiaoyuan, CUI Guomin. Analysis on the combustion characteristics of pulverized coal under  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  atmosphere [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2019, 39(1): 7-12.
- [8]何先辉, 顾明言, 李红, 等.  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  气氛下煤粉燃烧 NO 排放特性[J]. 燃烧科学与技术, 2017, 23(6): 554-559.
- HE Xianhui, GU Mingyan, LI Hong, et al. NO emission characteristics of pulverized coal combustion in  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  Atmosphere [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2017, 23(6): 554-559.
- [9] LIU Yuhua, LIU Jingzhang, LYU Qinggang, et al. Effect of oxygen-staging on fluidized preheating combustion of pulverized coal under  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  atmosphere [J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 99: 39-47.
- [10]陈午风, 王长安, 魏邓昶泓, 等. 准东煤  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧过程中硅铝矿物添加剂对钠/钙/铁释放与迁移的影响[J]. 新能源进展, 2017, 5(1): 16-22.
- CHEN Wufeng, WANG Chang-an, WEI Dengchanghong, et al. Influences of Salic Mineral Additives on Release and Migration of Na/Ca/Fe during  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  Combustion of Zhundong Coals [J]. Advances and Re-

newable Energy, 2017, 5(1): 16-22.

[11] RIAZA Juan, KHATAMI Reza, LEVENDIS Yiannis A., et al. Single particle ignition and combustion of anthracite, semi-anthracite and bituminous coals in air and simulated oxy-fuel conditions [J]. Combustion and Flame, 2014, 161(4): 1096-1108.

[12] QUYN Dimple Mody, HAYASHI Jun-ichiro, LI Chunzhu. Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the gasification of a Victorian brown coal in CO<sub>2</sub> [J]. Fuel processing technology, 2005, 86(12): 1241-1251.

[13] WANG Changan, JIN Xi, Wang YK, et al. Release and transformation of sodium during pyrolysis of Zhundong coals[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(1): 78-85.

[14]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.

YAO Yuxiang, JIN Jing, ZHONG Chengpeng, et al. Occurrence mode and volatilization characteristic of sodium in Zhundong coal [J]. Coal Conversion, 2016, 39(1): 1-5.

[15] 翁青松, 王长安, 车得福, 等. 准东煤碱金属赋存形态及对燃烧特性的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2014, 20(3): 216-221.

WENG Qingsong, WANG Chang-an, CHE Defu, et al. Alkali metal occurrence mode and its influence on combustion characteristics in Zhundong Coals [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2014, 20(3): 216-221.

[16] LIU Yingzu, WANG Zihua, WAN Kaidi, et al. In Situ Measurements of the release characteristics and catalytic effects of different chemical forms of sodium during combustion of Zhundong coal [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(6): 6595-6602.

[17] 赵京, 魏小林, 张玉锋, 等. 准东煤中碱金属 Na 的赋存形态及含量分析[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(2): 96-101.

ZHAO Jing, WEI Xiaolin, ZHANG Yufeng, et al. Occurrence modes and content analysis of alkali metal Na in Zhundong coal [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(2): 96-101.

[18] ZHAO Jing, WEI Xiaolin, LI Teng, 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.

[19] 娄春, 张鲁栋, 蒲旸, 等. 基于自发辐射分析的被动式燃烧诊断技术研究进展[J]. 实验流体力学, 2021, 35(1): 1-17.

LOU Chun, ZHANG Ludong, PU Yang, et al. Research advances in passive techniques for combustion diagnostics based on analysis of spontaneous emission radiation [J]. Journal of Experiments in Fluid Mechanics, 2021, 35(1): 1-17.

[20] HE Zilin, LOU Chun, FU Juntao, et al. Experimental investigation on temporal release of potassium from biomass pellet combustion by flame emission spectroscopy [J]. Fuel, 2019, 253: 1378-1384.

[21] HE Xiaohuang, LOU Chun, QIAO Yu, et al. In-situ measurement of temperature and alkali metal concentration in municipal solid waste incinerators using flame emission spectroscopy [J]. Waste Management, 2020, 102: 486-491.

[22] 李诗诗, 董美蓉, 骆发胜, 等. 单颗粒固体燃料燃烧火焰光谱特性研究[J]. 燃烧科学与技术, 2021, 27(3): 271-278.

LI Shishi, DONG Meirong, LUO Fasheng, et al. Study on spectral characteristics of combustion flame of single particle solid fuels [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2021, 27(3): 271-27