

文章编号: 0253-2409(2013)10-1153-07

升温速率对胜利褐煤热解过程中 N 迁移转化的影响

张书^{1,2}, 白艳萍¹, 米亮¹, 郑盼盼¹, 陈绪军¹, 许德平¹, 王永刚¹

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 华东理工大学煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 在固定床/流化床管式石英反应器中进行了胜利褐煤的快速热解和慢速热解实验, 考察了升温速率对 N 迁移转化及对半焦内部 N 化学形态变化的影响。研究表明, 快速升温热解气相 N(NH₃ 和 HCN) 生成量明显高于慢速热解时的生成量, 且随着温度的升高, 两者差值均逐渐增大。在多数情况下, NH₃ 或 HCN 的产率在 973 K 左右并不随温度的升高而增加, 这与高温下的半焦热缩聚反应以及挥发分的二次反应有关。快速热解条件下, 半焦 N 的释放速率要快于半焦炭本身失重速率。X 射线光电子能谱(XPS)分析认为, 热解使得吡咯型 N(N-5) 部分转化为吡啶型 N(N-6) 和季氮型 N(N-Q), 快速热解有利于生成 N-6, 而慢速热解下半焦中 N-Q 含量较高。

关键词: 褐煤; 热解; 升温速率; N 迁移

中图分类号: TQ541 **文献标识码:** A

Effect of heating rate on migration and transformation of N during pyrolysis of Shengli brown coal

ZHANG Shu^{1,2}, BAI Yan-ping¹, MI Liang¹, ZHENG Pan-pan¹,
CHEN Xu-jun¹, XU De-ping¹, WANG Yong-gang¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering,

China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The effects of heating rate on migration, transformation and occurring forms of nitrogen during pyrolysis of Shengli brown coals were studied in a fixed-bed/fluidised-bed quartz reactor. The results indicate that the yields of NH₃ and HCN from the fast pyrolysis were much higher than those from the slow pyrolysis. The difference in the yields of NH₃ and HCN between the fast and slow heating rates increases with the increasing pyrolysis temperature. The maximum productions of NH₃ and HCN mostly occur at 973 K, which is attributed to the enhanced condensation and secondary reactions with the increasing pyrolysis temperature. The release rate of char-N is faster than the weight loss rate of char itself at fast heating rate. The results from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis imply that the pyrolysis process has facilitated the transformation of pyrrolic (N-5) to quaternary type nitrogen (N-Q) and pyridinic (N-6). It seems that the fast heating rate favors the formation of N-6 while the content of N-Q in char is relatively high at the slow heating rate.

Key words: brown coal; pyrolysis; heating rate; nitrogen transformation

煤在燃烧和气化过程中 N 的逸出会导致一系列的问题, 燃烧过程中产生的 NO_x 会导致酸雨和光化学烟雾等环境问题, 气化过程中煤中 N 在还原性气氛下转化成的含 N 污染物主要为 NH₃ 和 HCN, 其中, NH₃ 对气化系统的安全长期运行产生影响, 而含氰废水会严重污染环境^[1,2]。热解是煤燃烧和气化过程中的基础和必经步骤, 因此, 许多研究者致力于研究煤中 N 在热解过程中的迁移转化规律。在世界范围内高阶煤利用率较高, 为社会的发展带来巨大经济效益, 因此, N 迁移转化的研究成果多集

中于烟煤热解上^[3-5]。Nelson 等^[6-8]研究了煤阶及温度对 HCN、NH₃ 和焦油中 N 存在形态的影响, 文献^[9-14]用新型固定床/流化床反应器研究了快速热解过程中 NH₃、HCN 的释放规律, 研究表明, 不同煤阶、不同成煤环境下其热解行为相差较大。Basilakis 等^[15]研究认为, 加热速率影响 NH₃ 和 HCN 的生成速率和生成量。Leppalahti^[16]研究认为, 加热速率变化会导致二次反应发生的程度不同, 从而影响 N 的迁移转化。然而到目前为止, 升温速率对热解过程中 N 的迁移转化影响这方面的研究

收稿日期: 2013-01-28; 修回日期: 2013-04-26。

基金项目: 国家科技支撑计划 (2012BAA04B02)。

联系作者: 王永刚, Tel: 010-62339882, E-mail: wyg1960@126.com; 张书, Tel: 010-62331048, E-mail: zhangshuwo@hotmail.com。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

还不充分,尤其是褐煤热解过程中 N 的迁移转化规律的研究报道甚少。事实上即使同属于褐煤,不同产地的褐煤在物理和化学组成上(包括 N 元素的含量和存在形态)也会相差很大。

中国褐煤储量大,资源量约 3.2×10^{11} t,褐煤转化和加工利用工业化技术不尽成熟,对褐煤的开发利用率较低。褐煤热转过程中仍存在着控制 NO_x 等强污染性气体的问题,因此,从机理上理解褐煤热解过程中 N 的迁移转化规律,为开发低污染褐煤热转化系统工艺技术提供基础数据。

本实验主要考察了胜利褐煤在氩气气氛下升温

速率对 N 迁移转化的影响,旨在探明不同的升温方式对气相 N (NH_3 和 HCN) 的生成、固相 N 的释放和转化规律的影响。因为升温速率不仅对 N 在气固相中的分布有很大影响,在一定程度上也会改变气固相中 N 的存在状态。

1 实验部分

1.1 实验原料

胜利褐煤的工业分析和元素分析见表 1。原煤经过破碎、研磨、筛分后,选取粒径 $60 \sim 96 \mu\text{m}$ 的煤样以四分法混合均匀,装入样品瓶密封保存,使用前将煤样在 40°C 真空烘箱内烘 10 h。

表 1 胜利褐煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of Shengli lignite

Proximate analysis $w/\%$				Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$				
M_{ad}	A_{d}	V_{d}	FC_{d}	C	H	O^*	N	S
7.80	8.16	46.68	45.16	72.45	4.99	20.99	0.95	0.62

* by difference

1.2 热解实验

图 1 为热解实验装置的流程示意图,本实验采用的反应器是具有流化床/固定床反应器特性的一种石英管式反应器^[17]。反应器内部有上下两块石英烧结筛板,实验过程中石英砂在底部筛板上流化,流化气体从筛板的下方通入。顶端筛板主要起到阻挡煤粉/半焦等逃出反应器的作用。反应器的上部是一个引出反应气体产物的出口,侧面的进口是一个外面有水冷管保护的套管。水冷管的作用是阻止煤样在进入石英砂流化床前就发生反应。反应器的温度主要由电炉外部加热维持,反应器反应区(两个筛板之间)温度由热电偶进行直接测量标定。在快速恒温热解实验时,首先对通有氩气反应器加热到预定的温度,然后在恒定的温度下使用氩气 (1.0 L/min) 以一定的进料速率 ($\sim 100 \text{ mg/min}$) 夹带煤样进入反应器,约 10 min 加完 1 g,产品气体由上部反应管出口引出。对于慢速热解实验来说,首先将准确称取的 1.0 g 左右的煤样预置于石英反应管的下筛板上,开始升温至所需温度,相比于上述流化床快速升温 $10^3 \sim 10^4 \text{ K/s}$ ^[18],煤样的受热过程是一个非常缓慢过程,升温速率约为 25 K/min 。热解气中的 HCN 用 50 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液吸收, NH_3 用 50 mL 0.02 mol/L H_2SO_4 溶液吸收,快速热解实验中分别收集进样时期以及非进样期内不同恒温时间段的 NH_3 和 HCN;慢速热解中分别采集升温时间段和不同恒温时间段的 NH_3 和 HCN。

HCN 和 NH_3 的吸收分别在两次独立的实验中进行。

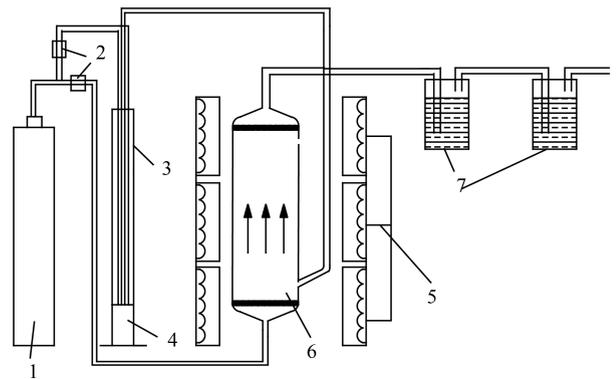


图 1 热解实验装置流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of coal pyrolysis reaction system

- 1: argon; 2: flow rate controller; 3: coal feeder; 4: coal; 5: electrical furnace; 6: fluidised-bed/fixed-bed reactor; 7: NaOH or H_2SO_4 solution in absorption bottles

1.3 样品分析方法

本研究采用 TU-1901 型紫外可见分光光度计分析 H_2SO_4 溶液中的 NH_4^+ 和 NaOH 溶液中的 CN^- 。 NH_4^+ 用纳氏试剂分光光度法分析,检测下限是 $0.025 \mu\text{g/mL}$ 。 CN^- 用异烟酸-吡啶啉酮分光光度法分析,检测下限是 $0.004 \mu\text{g/mL}$ 。实验所用 NH_4^+ 标准溶液为自配, CN^- 标准溶液购自国家标准物质研究中心。分析校准曲线见图 2, NH_4^+ 浓度为 $0 \sim 100 \text{ mg/L}$, CN^- 浓度为 $0 \sim 5 \text{ mg/L}$ 。标准曲线的回归率均为 0.9998,可见在此浓度范围内的线性关系

良好。由于朗伯比尔定律在吸光度为 0.2 ~ 0.8 线性关系较好,因此,测试样品时,每次将样品稀释到

吸光度值为 0.4 ~ 0.6 时算出相应的浓度值。

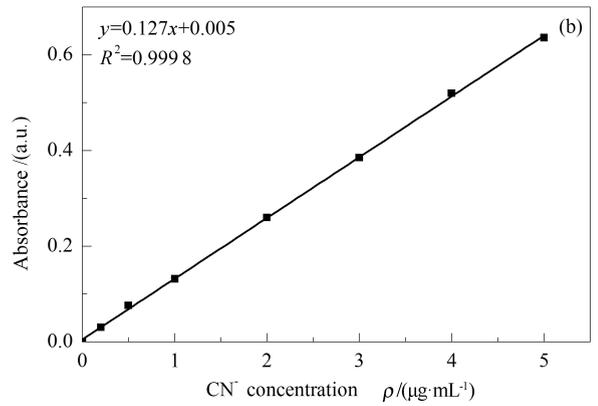
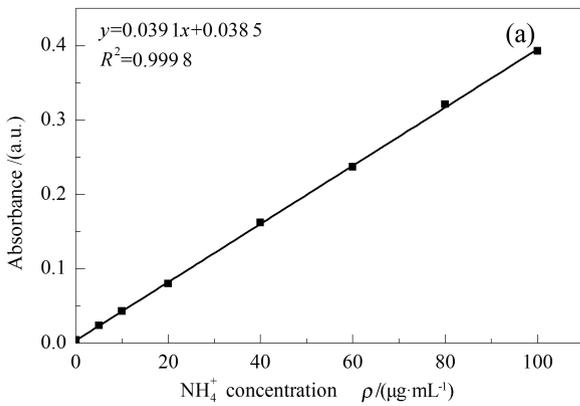


图 2 NH₄⁺、CN⁻的校正曲线

Figure 2 Calibration curves of NH₄⁺ and CN⁻
(a): NH₃; (b): HCN

原煤和半焦 N 含量采用 Elementar Vario MICRO cube 型元素分析仪测定。XPS 测定是在 Thermo Fisher Scientific 250XI 型光电子能谱仪上完成,使用光源 Al K α 作为激发线,通过能量为 40 eV,步长为 50 meV,用 C 1s(287.6 eV)做内标进行校正。热解产物的生成量以样品中 N 为基准进行计算,计算公式如下:

HCN 或 NH₃ 的生成率 = [生成的 NH₃ 或 HCN 所含的氮 N(mg)]/[煤中的氮 N(mg)] \times 100% (1)

半焦氮 N 产率 char-N (%) = [半焦 N 含量(mg)]/[原煤中 N 含量(mg)] \times 100% (2)

2.1 快速热解过程中 NH₃ 和 HCN 释放规律

胜利褐煤在快速热解过程中 NH₃ 与 HCN 的累积释放量见图 3。实验过程共计 5 个取样点,图 3 (a)是实验进行到第 10、50、90、130、170 min 时 NH₃ 的累积释放量,反应前 10 min 称为进料期,此时煤粉不断地随着载气流入反应器内,后 160 min 为恒温期,此时煤粉进样结束,反应器内的半焦继续在 Ar 气氛中发生热解反应。图 3(b)为第 20、30、40、50 min 时 HCN 的累积释放量,实验中 HCN 的累计释放量较少,为了减少实验误差,进料时间设定为 20 min,恒温时间为 30 min。

2 结果与讨论

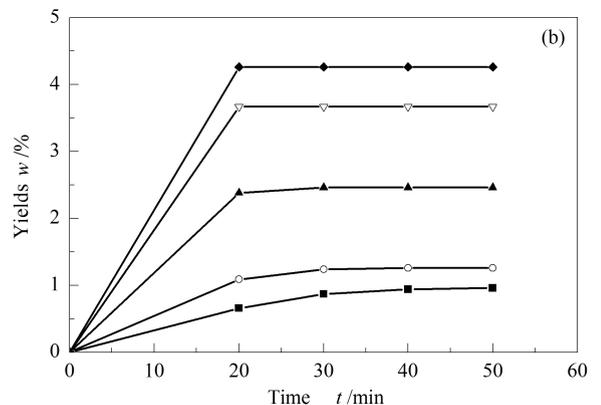
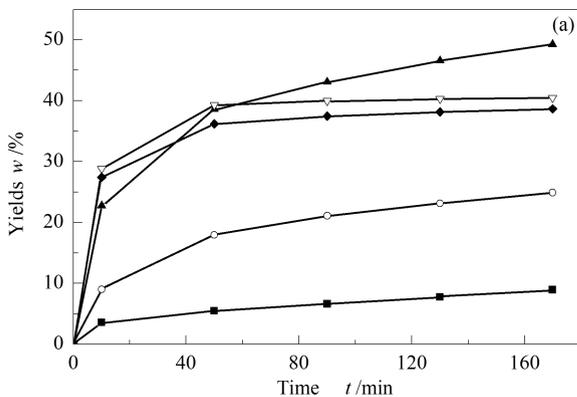


图 3 胜利褐煤快速热解过程中 NH₃ 和 HCN 释放量的变化

Figure 3 Accumulative amounts of NH₃ and HCN with different holding time during the fast heating pyrolysis of Shengli brown coal
(a): NH₃; (b): HCN

■: 773 K; ○: 873 K; ▲: 973 K; ▽: 1073 K; ◆: 1173 K

由图 3 可知,快速恒温热解实验中 NH₃ 的累积

释放总量随温度的变化趋势为先升高后降低,973 K

时出现最大值,这与文献^[19]的结论一致。在前10 min的进料期内, NH_3 的释放量随温度升高而增加,然而随着恒温时间的延长,低温段(低于973 K)时, NH_3 释放量随热解时间延长而缓慢增加,3 h后仍然有少量的 NH_3 释放。当温度高于973 K时,恒温40 min后几乎不再有 NH_3 释放出来。 HCN 的产率随温度的升高保持逐渐增大的趋势, HCN 的释放较快,40 min以内 HCN 基本释放完全。

煤加热到一定温度后才开始脱除挥发分,产生焦油,继续升温发生不同程度的二次裂解反应,煤中的N以 NH_3 、 HCN 等气态形式释放或者滞留于半焦、焦油组分中。温度越高,则挥发分的形成与释放速率越大, NH_3 及 HCN 释放量越大,焦油、半焦中的N含量越低。当温度高于973 K以后, NH_3 出现降低的趋势。随温度的升高, NH_3 与石英反应器和石英砂的相互作用将不断加强,导致 NH_3 热分解转化生成 N_2 ^[9];此外,胜利褐煤中含有丰富的Na等矿物质元素,低温时可以促进热解中 NH_3 的释放,抑

制 HCN 的生成^[20],温度较高时Na会大量的挥发^[21],对促进 NH_3 生成的催化作用减弱,这不仅是 NH_3 释放量降低的原因之一,也是 HCN 的产率会继续随温度的升高而增大的主要原因。

2.2 慢速热解过程中 NH_3 和 HCN 的释放规律

图4为胜利褐煤在慢速升温热解过程中升温段和恒温段的 NH_3 和 HCN 释放规律。慢速升温的升温速率约为25 K/min。由图4可知,升温段煤热解生成 NH_3 的量随温度的升高而增加, NH_3 生成的总量是随着温度先升高后降低,在973 K附近达到最大。慢速热解生成 HCN 的量较少,且在升温结束后几乎没有 HCN 的生成。 HCN 的一处最大值也在973 K附近,这可能是因为在慢速加热过程中挥发分的析出缓慢,在反应器内有利于挥发分在煤粉颗粒内部二次反应的进行(1073 K二次反应相对比较剧烈),部分含N前驱体没能“逃离”出颗粒内活性组分的捕捉。

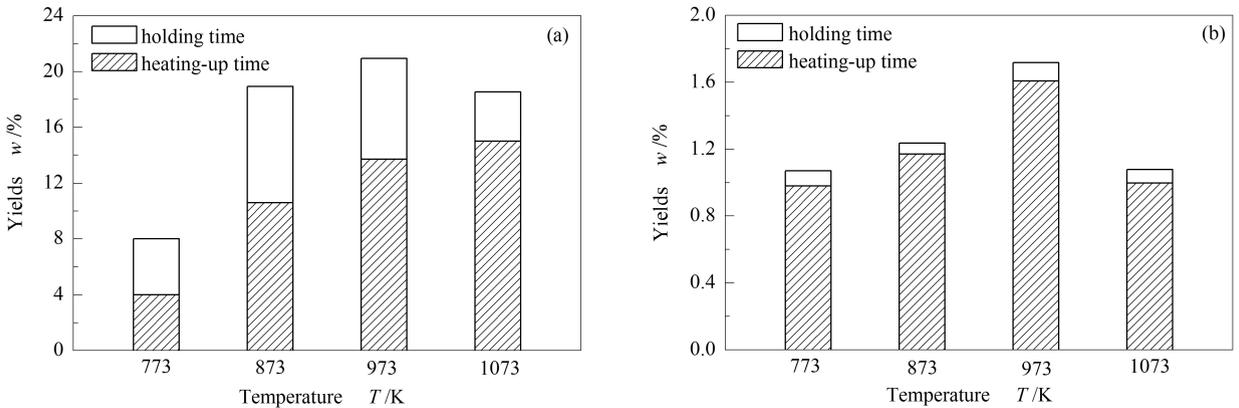


图4 胜利褐煤在慢速热解过程中 NH_3 与 HCN 释放量随温度的变化

Figure 4 Formation of NH_3 and HCN during the slow heating pyrolysis as a function of temperature

(a): NH_3 ; (b): HCN

与图3相比,慢速升温热解过程中煤样 NH_3 和 HCN 生成量均小于其快速升温热解过程,而且随着温度的升高,两者的差距增大。慢速升温过程中,挥发分释放缓慢,与N原子相连的化学键不易同时断裂,导致完全脱附的含N、含氢活性基团量较小,不利于 NH_3 和 HCN 的生成;而快速升温热解过程中反应比较剧烈,短时间内释放出大量挥发分,且进样期间新生成的挥发分在离开反应器前能与吸附在上筛板的半焦粉发生相互作用,促进 NH_3 、 HCN 的生成。

2.3 温度对半焦N和半焦产率影响

图5为胜利褐煤快速热解时半焦产率和半焦N

含量随温度的变化。由图5可知,半焦产率、半焦N含量均随热解温度的升高而降低,很明显,快速热解半焦N含量下降的速率比半焦含量下降的速率快。慢速热解时半焦产率和半焦N产率随温度的变化见图6,慢速热解半焦产率也随着温度的升高呈下降趋势,半焦N含量则先降低,973 K后变化不大;773~973 K慢速热解中半焦N与半焦质量减少速率相近,但是973 K以后半焦N的下降速率比半焦炭缓慢。慢速热解制得的半焦产率均高于快速热解半焦产率;且随着温度的升高两者之间半焦N产率差值增大。

半焦是煤炭热解脱挥发分后留下的固体产物,

随着热解温度的升高,煤炭脱挥发分程度越大,更多的挥发分以气相形式释放,生成半焦的质量相应下降。半焦 N 含量的变化主要取决于热解过程脱挥发分速率与脱 N 速率的相对大小,对于快速升温来说,随着温度的升高煤中的 N 更多地向小分子气态产物转化, N 释放速率超过原煤质量损失以及碳损失^[22],因此,半焦中的 N 含量会比较低,而慢速升温过程中,随着温度的升高,半焦的失重速率大于相应的 N 挥发速率,因此,其半焦中的 N 含量相对较高。

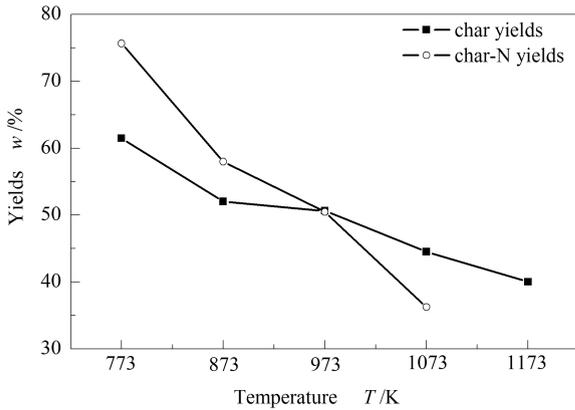


图 5 快速热解过程中半焦和半焦 N 产率随热解温度的变化

Figure 5 Effect of temperature on char yields /char-N yields during fast heating pyrolysis of coals

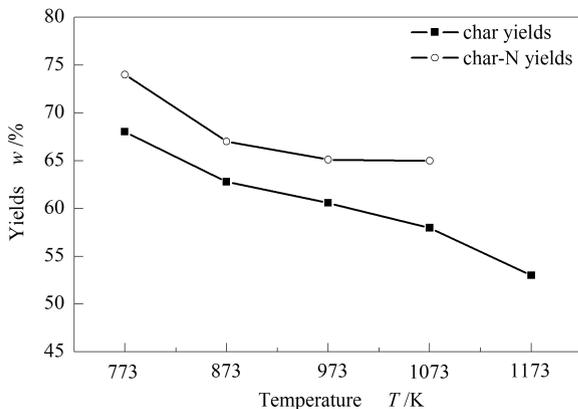


图 6 慢速热解过程中半焦和半焦 N 产率随热解温度的变化

Figure 6 Effect of temperature on char yields and char-N yields during slow pyrolysis of coals

2.4 热解 N 的分布

图 7、图 8 分别是胜利褐煤快速恒温热解和慢速热解过程中 N 分布随温度的变化,其他 N 表示除半焦 N、 NH_3 和 HCN 以外的 N 含量。快速热解中半焦 N 随着温度升高而逐步降低, NH_3 和 HCN 的收率随着温度的升高而逐渐增加,在 773 ~ 973 K,半焦 N 的减少量低于 NH_3 和 HCN 的增加量,这与

文献^[23]中的趋势大体一致,原因在于部分焦油中的 N 热裂解后也以气相 N (NH_3 和 HCN) 的形式释放^[24]。比较而言,慢速升温速率的热解过程中,HCN 和 NH_3 的释放量较低,在快速热解时煤粉不断引入反应区内,挥发分在较短的时间内快速逸出,相对浓度较大,较高浓度的挥发分中含有大量 H 自由基,这些 H 自由基非常活跃,能够激活煤中的 N,并且为 HCN 和 NH_3 的生成提供 H 自由基,而在慢速升温条件下挥发分会从煤/半焦中缓慢释放,H 自由基强度较弱,不利于 HCN 和 NH_3 的生成;另外,慢速热解期间有利于半焦聚合反应的进行,导致半焦的结晶化程度升高,使得含氮结构被“固定”在更稳定结构中^[25]。当热解温度高于 973K 时,其他 N 含量呈现上升的趋势,较高温度时矿物质 Ca 等在高温下的催化作用越来越强,可促使煤中部分 N 向 N_2 转化^[26]从而使其他氮含量增加。

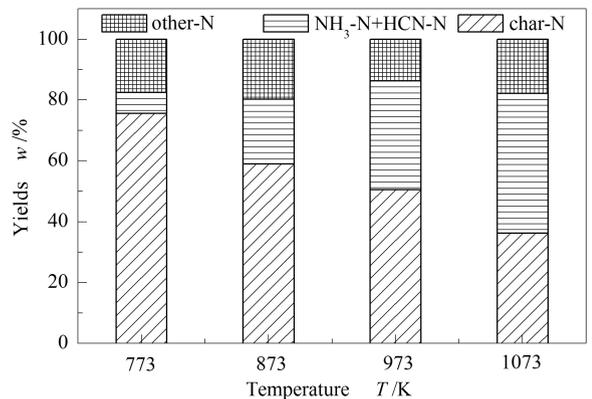


图 7 快速热解过程中氮分配随温度的变化

Figure 7 Nitrogen distribution during fast heating pyrolysis of Shengli brown coal

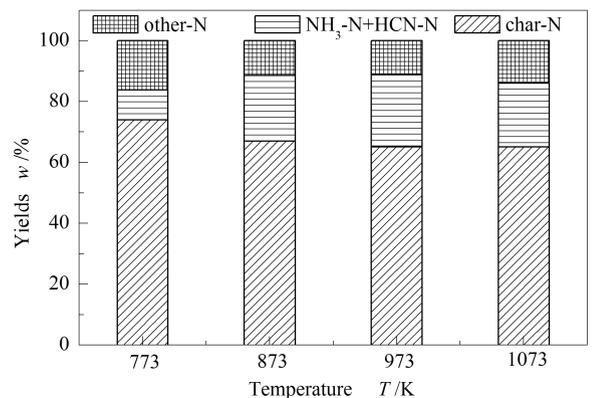


图 8 慢速热解过程中氮分配随温度的变化

Figure 8 Nitrogen distribution during slow heating pyrolysis of Shengli brown coal

2.5 半焦氮存在形态

图9为胜利褐煤原煤、973 K下快速热解半焦以及973 K下慢速热解半焦中N 1s的XPS谱图及其拟合结果,制备半焦的恒温时间均为30 min。

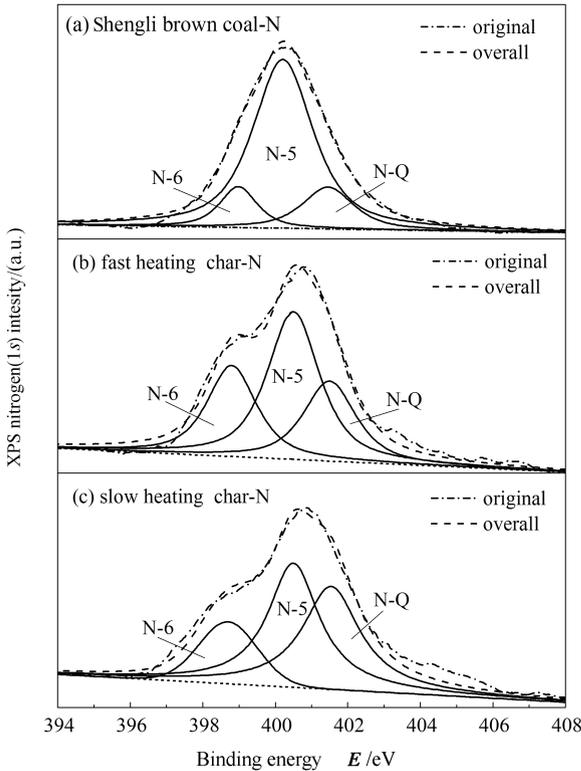


图9 胜利褐煤原煤以及973 K热解半焦XPS(N 1s)谱图
Figure 9 XPS(N 1s) spectra of Shengli lignite and its pyrolysis chars from 973 K

图9中各分峰的面积占谱图总峰面积的百分比见表2。原煤和半焦表面分布的N的形态主要有吡啶型N(N-6)、吡咯型N(N-5)、季氮型N(N-Q),相应的结合能是398.8、400.5、401.5 eV^[27~29]。胜利褐煤原煤中吡咯N是存在的主要形式;其次是季N约占20%,吡啶N约占18%。需要说明的是,胜利褐煤是低阶煤,季N含量相对较多,还存在部分六元环的吡啶酮,其结合能与吡咯型N的结合能接近,用XPS很难检测到,应用XANES技术可以分辨出这种结构^[30]。热解后的半焦中N-5的含量急剧减少,N-6和N-Q的含量增加,这与文献[3]的研究

参考文献

- [1] CHEN Z, YUAN S, LIANG Q F, WANG F C, YU Z H. Distribution of HCN, NH₃, NO and N₂ in an entrained flow gasifier[J]. Chem Eng J, 2009, **148**(2): 312-318.
- [2] 赵伟, 冯杰, 常丽萍, 谢克昌, 刘美蓉. 煤气化过程中生成氮化物的研究[J]. 燃料化学学报, 2002, **30**(6): 519-522. (ZHAO Wei, FENG Jie, CHANG Li-ping, XIE Ke-cang, LIU Mei-rong. Release of nitrogenous species during coal gasification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, **30**(6): 519-522.)
- [3] FRIEBEL J, KOPSEL R F W. The fate of nitrogen during pyrolysis of German low rank coals-A parameter study[J]. Fuel, 1999, **78**(8): 923-932.
- [4] CAI H Y, GUELL A J, DUGWELL D R, KANDIYOTI R. Heteroatom distribution in pyrolysis products as a function of heating rate and pressure[J]. Fuel, 1993, **72**(3): 321-327.

结果一致。在热解过程中,煤结构中的一些桥键、醚键和脂肪侧链首先断裂生成自由基,而N-5的C-N键能为615 kJ/mol, N-6的C-N键能为891 kJ/mol^[31],因此,在热解过程首先发生热裂解的是五元环N-5,部分以气相N释放出去,部分形成结构相对稳定的N-6或者季N,不稳定的吡啶酮也可以转化为吡啶型N。快速热解半焦中含N六元环含量较多,这与Kelemen等^[32]的报道相一致;慢速热解半焦中季N的含量相对较多,相对于快速热解,慢速升温过程反应器中的氢自由基较少,对含N环断裂反应的活化和促进作用相对较弱^[11];同时,低加热速率下炭化和缩聚反应也使含N杂环体系变得更加稳定。

表2 胜利褐煤及其973 K热解半焦中N不同存在形态的相对含量

Table 2 Distribution (relative percentage) of nitrogen occurring modes in coal and chars from pyrolysis at 973 K

Sample	w _i /%		
	N-6	N-5	N-Q
Raw coal	18	61	21
Fast pyrolysis char	27	47	26
Slow pyrolysis char	17	43	40

3 结论

实验主要考察了升温方式在不同温度下对胜利褐煤N迁移转化规律的影响。快速升温热解实验条件下生成的NH₃和HCN总量高于慢速热解时的生成量,当温度较高时,两者的差别更加明显。NH₃或HCN自身的生成量并不总是随温度的升高而增加,在973 K左右呈现最大值,温度进一步升高,有些含N前驱体再次反应变成了半焦N和气相中其他N的形式。慢速热解条件下,半焦N的释放速率略小于半焦炭失重速率,而快速热解条件下,半焦N的释放速率明显快于半焦炭本身失重速率。热解使得半焦中的吡咯型N(N-5)部分转化为吡啶型N(N-6)和季氮型N(N-Q),快速热解不利于季N的生成。

- [5] XU W C, KUMAGAI M. Nitrogen evolution during rapid hydrolysis of coal[J]. *Fuel*, 2002, **81**(18): 2325-2334.
- [6] NELSON P F, KELLY M D, WORNET M J. Conversion of fuel nitrogen in coal volatiles to NO_x precursors under rapid heating conditions[J]. *Fuel*, 1991, **70**(3): 403-407.
- [7] NELSON P F, BUCKLEY A N, KELLY M D. Functional forms of nitrogen in coals and the release of coal nitrogen as NO_x precursors (HCN and NH₃)[J]. *Symp (Int) Combust* 1992, **24**(1): 1259-1267.
- [8] LI C Z, BUCKLEY A N, NELSON P F. Effects of temperature and molecular mass on the nitrogen functionality of tars produced under high heating rate conditions[J]. *Fuel*, 1998, **77**(3): 157-164.
- [9] TAN L L, LI C Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH₃ during pyrolysis[J]. *Fuel*, 2000, **79**(15): 1883-1889.
- [10] TAN L L, LI C Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part II. Effects of experimental conditions on the yields of NO_x and SO_x precursors from the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. *Fuel*, 2000, **79**(15): 1891-1897.
- [11] LI C Z, TAN L L. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part III. Further discussion on the formation of HCN and NH₃ during pyrolysis[J]. *Fuel*, 2000, **79**(15): 1899-1906.
- [12] XIE Z L, FENG J, ZHAO W, XIE K C, PRATT K C, LI C Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part IV. Pyrolysis of a set of Australian and Chinese coals[J]. *Fuel*, 2001, **80**(15): 2131-2138.
- [13] CHANG L P, XIE Z L, XIE K C, PRATT K C, HAYASHID J I, CHIBA T, LI C Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VI. Effects of gas atmosphere on the formation of NH₃ and HCN[J]. *Fuel*, 2003, **82**(10): 1159-1166.
- [14] TIAN F J, WU H W, YU J L, MCKENZIE L J, KONSTANTINIDIS S, HAYASHID J I, CHIBA T, LI C Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VIII. Effects of pressure on the formation of NH₃ and HCN during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal in steam[J]. *Fuel*, 2005, **84**(16): 2102-2108.
- [15] BASSILAKIS R, ZHAO Y, SOLOMON P R, SERIO M A. Sulfur and nitrogen evolution in the Aigolme coals-experiment and modeling[J]. *Energy Fuels*, 1993, **7**(6): 710-720.
- [16] LEPPALAHTI J. Formation of NH₃ and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark[J]. *Fuel*, 1995, **74**(9): 1363-1368.
- [17] ZHANG S, LI C Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IX. Effects of volatile-char interactions on char-H₂O and char-O₂ reactivities[J]. *Fuel*, 2011, **90**(4): 1655-1661.
- [18] DIMPLE M Q, WU H W, HAYASHID J I, LI C Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IV. Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity[J]. *Fuel*, 2003, **82**(5): 587-593.
- [19] TAN L L, LI C Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part II. Effects of experimental conditions on the yields of NO_x and SO_x precursors from the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. *Fuel*, 2000, **79**(15): 1891-1897.
- [20] NAOTO T, YASUO O. Nitrogen chemistry in coal cytolysis: Catalytic roles of metal cations in secondary reactions of volatile nitrogen and char nitrogen[J]. *Fuel Process Technol*, 2008, **89**(4): 379-390.
- [21] QUYN D M, WU H, BHATTACHARYA S, LI C Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part II. Effects of chemical form and valence[J]. *Fuel*, 2002, **81**(2): 151-158.
- [22] XIE J J, YANG X M, LV X S, DING T L, YAO J Z, LIN W G. Progress, on transformation behavior of sulfur and nitrogen during coal pyrolysis[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2004, **23**(11): 1214-1218.
- [23] 谢建军, 杨学民, 朱文魁, 丁同利, 宋文立, 林伟刚. 煤炭解耦燃烧过程N迁移与转化 I: 热解阶段煤N的释放规律[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(8): 919-926.
(XIE Jian-jun, YANG Xue-min, ZHU Wen-kui, DING Tong-li, SONG Wen-li, LIN Wei-gang. Nitrogen transformation during coal decoupled combustion I: Release behavior of coal-nitrogen during pyrolysis stage[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, **40**(8): 919-926.)
- [24] JOHNSON J E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion[J]. *Fuel*, 1994, **73**(9): 1398-1415.
- [25] 范晓雷, 杨帆, 周志杰, 王辅臣. 热解过程中煤焦微晶结构变化及其对煤焦化反应活性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2006, **34**(4): 396-399.
(FAN Xiao-lei, YANG Fan, ZHOU Zi-jie, WANG Fu-chen. Variation of the crystalline structure of coal char during pyrolysis and its effect on gasification reactivity[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, **34**(4): 396-399.)
- [26] 赵娅鸿. 矿物质对煤热解/气化过程中氮迁移的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2003.
(ZHAO Ya-hong. Effect of minerals on transformation of nitrogen during coal pyrolysis / gasification[D]. Taiyuan: Taiyuan university of technology, 2003.)
- [27] VALENTIM B, GUEDES A, BOAVIDA D. Nitrogen functionality in "oil window" rank range vitrinite rich coals and chars[J]. *Org Geochem*, 2011, **8**(42): 502-509.
- [28] 姚明宇, 刘艳华, 车得福. 宜宾煤中氮的形态及其变迁规律研究[J]. *西安交通大学学报*, 2003, **37**(7): 759-763.
(YAO Ming-yu, LIU Yan-hua, CHE De-fu. Investigation of nitrogen functionality in Yibin coal and its char[J]. *Journal of Xi'an jiaotong university*, 2003, **37**(7): 759-763.)
- [29] KELEMEN S R, AFEW O, GORBATY M L, KW IATEK P J, SOLUM M S, HU J Z, PUGMIRE R J. XPS and ¹⁵N NMR study of nitrogen forms in carbonaceous solids[J]. *Energy Fuels*, 2002, **16**(6): 1507-1515.
- [30] PELS J R, KAPTEIJN J A, MOULIJN J A, ZHU Q, THOMAS K M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis[J]. *Carbon*, 1995, **33**(11): 1641-1653.
- [31] 顾庆超, 楼书聪, 戴庆平, 黄炳荣, 李乔钧, 黄剑聆. 化学用表一有机物[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1979: 95.
(GU Qing-chao, LOU Shu-cong, DAI Qing-ping, HUANG Bing-rong, LI Qiao-jun, HUANG Jian-ling. Chemical tables-organic matter [M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1979: 95.)
- [32] KELEMEN S R, GORBATY M L, KW IATEK P J. Nitrogen transformations in coal during pyrolysis[J]. *Energy Fuel*, 1998, **12**(1): 159-173.