

文章编号: 0253-2409(2012)08-0919-08

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

谢建军^{1,2}, 杨学民¹, 朱文魁^{1,2}, 丁同利^{1,2}, 宋文立¹, 林伟刚¹

(1. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 在固定床装置上进行了三种煤的热解实验, 考察了热解温度、热解时间等因素对煤氮迁移转化的影响。热解实验表明, A 煤 1 073 K 热解产生 HCN, 在热解前 3 min 释放完毕, 早于 NH₃ 释放, 且当 NH₃ 开始逸出后 HCN 生成量急剧减少; 三种煤热解 HCN、NH₃ 的累积释放量在不同时刻达到各自最大值后急剧下降; 半焦氮随热解温度的升高而增加。在 973 ~ 1 123 K 三种煤热解有 50% ~ 60% 煤氮转化为焦氮, 40% ~ 50% 煤氮随挥发分一起释放, 挥发分氮有 20% ~ 50% 的氮物种以 NH₃ 和 HCN 的形式存在, 其中, HCN 占气相氮的 50% ~ 60%、NH₃ 占 40% ~ 50%。

关键词: 煤; 解耦燃烧; 热解; NH₃; HCN

中图分类号: TQ531 **文献标识码:** A

Nitrogen transformation during coal decoupling combustion I: release behavior of coal-nitrogen during pyrolysis stage

XIE Jian-jun^{1,2}, YANG Xue-min¹, ZHU Wen-kui^{1,2}, DING Tong-li^{1,2}, SONG Wen-li¹, LIN Wei-gang¹

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Effect of temperature and residence time on coal-nitrogen transformation during pyrolysis of 3 coals from west China was studied in a fixed bed reactor. The results show that the duration time of HCN releasing is about 3 min at 1 073 K for pyrolysis of coal A. The start release time of HCN is earlier than that of NH₃, and the released amount of HCN quickly drops to zero as NH₃ starts to release. The accumulated release amounts of HCN and NH₃ first reach the maximum value at different pyrolysis time and then decrease sharply. The yield of char-nitrogen increases with increasing temperature. At 973 ~ 1 123 K, about 50 ~ 60 mass percentage of the coal-nitrogen exits in char as char-nitrogen and the rest is released as volatiles, in which about 20 ~ 50 mass percentage of the volatile-nitrogen is NH₃ and HCN. The mass percentage of NH₃ accounts for 40% ~ 50% and that of HCN about 50% ~ 60% in the volatile-nitrogen.

Key words: coal; decoupling combustion; pyrolysis; NH₃; HCN

燃烧过程贡献了全球每年氮氧化物排放总量的绝大部分, 对人类健康、作物生长及全球气候有很大的影响^[1]。过去 20 年世界各国学者对煤利用过程(热解、气化、燃烧)的 N 迁移转化进行了深入细致的研究^[1~6], 通常的氮氧化物控制方法是减少 HCN、NH₃ 等前驱物的生成量, 并让所有含 N 物种最大份额地转化为 N₂。理论上存在三种基本手段来降低煤转化过程中的 NO 和 N₂O 排放浓度^[7]: 寻找合适的热解/气化条件使燃料氮直接转化为 N₂; 在燃烧反应进行前将热解/气化反应生成的 NH₃ 和 HCN 转化为 N₂; 寻找合适的操作参数将生成的 NH₃ 和 HCN 用作还原剂来还原燃烧过程产生的 NO 和 N₂O, 最终生成 N₂。HCN、NH₃ 主要在煤的热解阶段产生, 无限度地降低其生成量是不现实的, HCN、NH₃ 为 N 呈负价态的还原性物种, 这两种 NO_x 前驱

物可以在合适反应条件下还原分解氮氧化物。

基于上述原理并结合煤燃烧过程的转化特性, 中国科学院过程工程研究所^[8,9]提出了固体燃料循环流化床(Circulating Fluidized Bed, CFB)解耦燃烧技术, 将传统的燃煤过程分成煤炭热解区、半焦燃烧区、氮氧化物还原区、残炭燃烬区, 在不同的区域使操作条件分别满足脱除某种气体(SO₂、NO、N₂O、CO)所需的最佳条件, 并利用燃料热解产生的 HCN、NH₃ 等含 N 前驱物在适宜操作条件下还原半焦燃烧过程产生的 NO 与 N₂O, 达到同时降低多种污染物排放的目的。为实现上述学术观点, 热解阶段煤 N 分配与迁移规律的研究非常重要, 本实验在固定床装置上考察了三种煤样在 N₂ 气氛、不同温度与反应时间条件下热解时煤中 N 的释放规律, 旨在探明煤炭热解阶段热解终温与热解时间对煤 N 在

收稿日期: 2011-11-03; 修回日期: 2012-01-26。

基金项目: 国家自然科学基金(50576101)。

联系作者: 杨学民, Tel: 010-82622893, Fax: 010-82622893; E-mail: yangxm71@home.ipe.ac.cn。

气相(热解气)、固相(半焦)等的分配规律的影响,从而为煤炭解耦燃烧工艺提供下行床热解阶段的基础实验数据。

1 实验部分

1.1 实验装置

固定床热解实验装置示意图见图1。该装置主要包括电阻丝加热炉、石英反应管、焦油冷凝器、溶液吸收瓶等。电阻丝加热炉外径200 mm,内径40 mm,高600 mm,纵向设置三组电阻丝加热部件和三支K型控温热偶,三组电阻丝加热部件电炉丝额定功率均为1.5 kW,控温K型热偶控温精度均为 ± 5 K,电阻丝加热炉中部恒温段约为300 mm。石英反应管外径26 mm,内径22 mm,高900 mm。反应管顶部有一磨口管帽,既可置放测温热偶亦可用作石英吊篮自由出入反应管的通道。盛放煤样的石英吊篮高40 mm,直径16 mm,吊篮内石英筛板孔径为180目,石英吊篮与吊篮支架采用磨口连接。热解产生的气体和焦油自石英管下方导出,焦油经由U形冷凝管与焦油接收瓶组成的焦油冷凝器收集。焦油冷凝器的U形冷凝管出口连接一根长约15 cm的玻璃管。玻璃管中填充脱脂棉(用于吸附未冷凝焦油,测定 NH_3 时采用)或醋酸铅脱脂棉(用于吸附未冷凝焦油及 H_2S 气体)。热解气中HCN与 NH_3 采用大包氏气体吸收瓶吸收。用作热解气的高纯 N_2 气

体流量由质量流量计控制为250 mL/min。

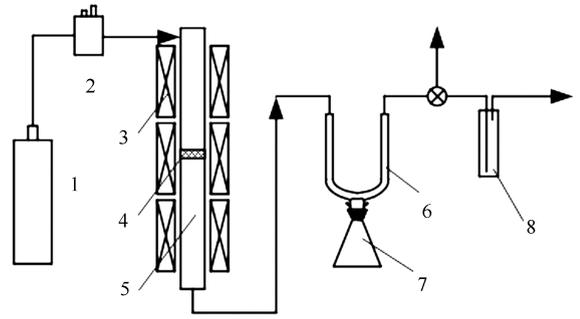


图1 煤固定床热解实验装置图

Figure 1 Schematic diagram of coal pyrolysis in a fixed bed reactor

1. N_2 cylinder; 2. mass flow controller; 3. electric furnace;
4. sample bracket; 5. quartz reactor; 6. cooler;
7. tar condenser; 8. absorption bottle

1.2 实验原料

本研究采用中国西部的三种煤(如无特殊说明,下文所有图、表均以A煤、B煤、C煤分别表示上述三种煤)进行热解实验。煤样粒径0.154~0.600 mm(30~100目),每次实验用煤1 g左右,实验前将煤在383 K的烘箱中干燥4 h,煤样的工业分析和元素分析见表1。自制乙酸铅脱脂棉,用100 g/L乙酸铅溶液浸透脱脂棉2 h,取出后压除多余溶液并使其疏松,在373 K以下干燥后贮存于玻璃瓶中备用。

表1 三种煤的工业分析和元素分析

Table 1 Chemical composition of applied three kinds of coal samples

Fuel	Proximate analysis			$w_{\text{daf}}/\%$	Ultimate analysis				
	VM	A	FC ^a		VM	C	H	N	S
A	26.4	13.1	60.5	30.4	84.0	4.3	1.4	0.7	9.7
B	30.7	18.4	50.9	37.6	80.6	5.1	1.5	2.0	10.8
C	36.2	5.5	58.3	38.3	76.6	4.9	1.4	0.5	16.6

note: a, by difference

1.3 实验操作

连接图1所示热解实验装置的管路与气路,确定系统密封良好;将反应器加热至指定温度后开启载气,载气流量恒定为250 mL/min,称取1 g左右煤样置于石英吊篮,开启石英管管帽,迅速将石英吊篮搁置于反应器中部的吊篮支架,然后盖好石英管管帽并开始计时。煤样自放入反应管到升温至设定的实验温度需90 s左右。热解气中HCN用0.1 mol/L的NaOH溶液吸收, NH_3 用0.1 mol/L的 H_2SO_4 溶液吸收。HCN和 NH_3 分别采用相同的两组实验吸收与测定。吸收液中的 NH_4^+ 和 CN^- 含量采用下述

方法测定。

1.4 实验分析方法

本研究采用比利时 Consort-P901型离子计,并配备相应的离子选择电极测定吸收液中的 CN^- 和 NH_4^+ 含量,测定 CN^- 时采用313型氰电极作指示电极,801型双液接饱和甘汞电极作参比电极;测定 NH_4^+ 时采用501型氨气敏电极。上述电极均产自江苏江分电分析仪器有限公司,氰电极与氨气敏电极的最低检测限分别为0.013与0.03 mg/L。实验所用 NH_4^+ 标准溶液为自制, CN^- 标准溶液购自国家标准物质研究中心。半焦氮含量采用CE-440元素分

析仪测定。热解产生的焦油经冷凝后收集,但由于焦油产率很少且收集困难,本研究未对焦油N含量定量,以“其他N”表示焦油N及气相N未检测组分,如 N_2 、 $HNCO$ 、 NO_x 等所有未测定N含量之和。

2 结果与讨论

2.1 热解时间的影响

2.1.1 A煤12 min热解过程 NH_3 与HCN的释放规律

A煤在1073 K热解12 min所释放的 NH_3 与HCN见图2。实验过程共计4个取样点,即实验进行到第1、3、6、12 min时所测的 NH_3 与HCN量。图2(a)与2(b)分别是第1、3、6、12 min时 NH_3 与HCN的累积释放量;图2(c)与2(d)分别是上述四个时

间段内各自的 NH_3 与HCN的平均释放量。由图2(a)与2(b)可见,本实验条件下每克A煤热解的 NH_3 与HCN的累积释放量分别为1.0与1.25 mg。 NH_3 与HCN的释放具有明显不同的瞬时特征,见图2(c)与2(d),热解初期 NH_3 生成量较少,第3~6 min时释放量占总量的85%,第6~12 min NH_3 生成量约占总量的5%左右;大部分HCN则在热解过程的前3 min释放,此后第3~12 min仅有少量逸出。由图2可知,热解产生的 NH_3 与HCN处于同一数量级水平, NH_3 释放迟滞于HCN且前者峰肩较宽,两者释放量在某一时刻达到各自最大值后急剧下降,即当气相氮逸出峰值过后较少煤氮向气相氮迁移。

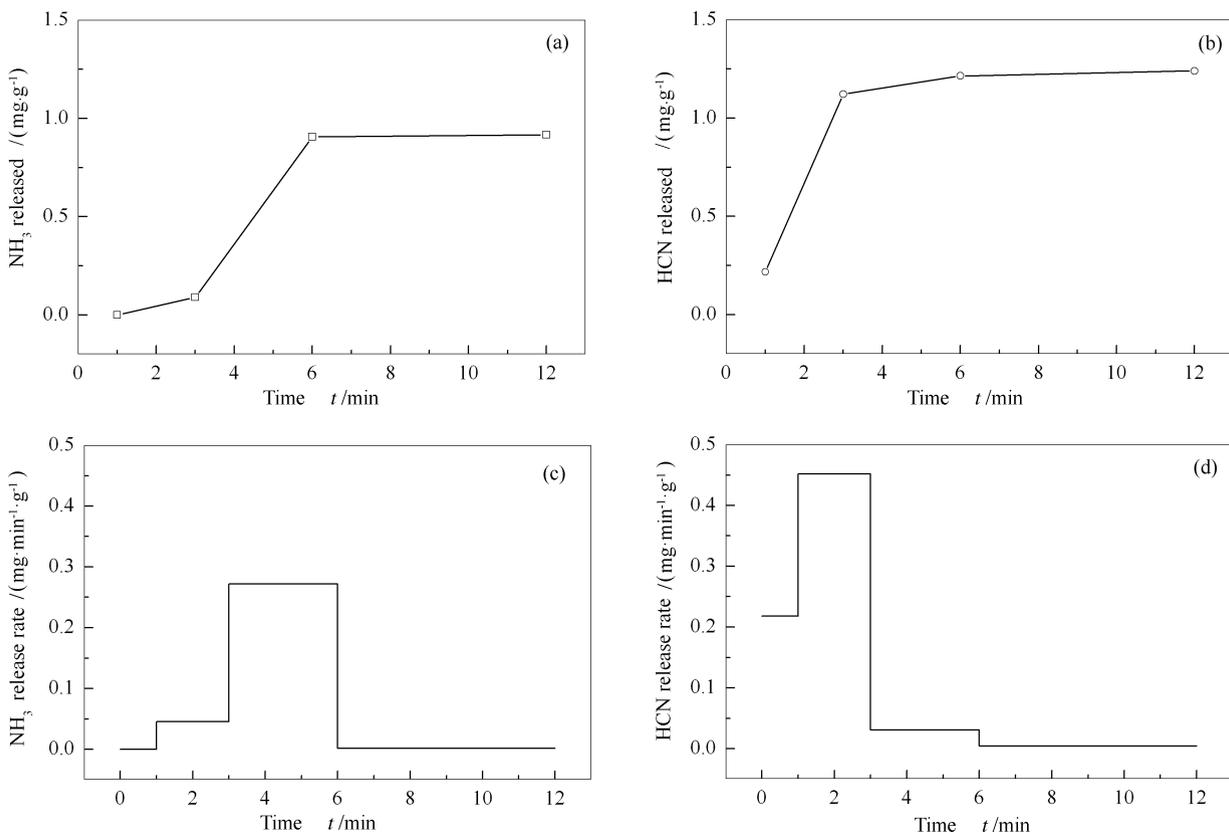


图2 A煤1073 K条件下12 min热解 NH_3 与HCN的释放量

Figure 2 Formation of NH_3 and HCN as a function of time during pyrolysis of coal A at 1073 K

(a), (b): accumulated release amount of NH_3 and HCN; (c), (d): average release amount of NH_3 and HCN

2.1.2 三种煤40 min热解过程 NH_3 与HCN的释放规律

A、B、C三种煤在1073 K热解40 min内 NH_3 与HCN的释放规律见图3。四个数据点分别是实验进行到第10、20、30、40 min时的测量值。图3(a)与3(b)分别是第10、20、30、40 min时 NH_3 与HCN的累积释放量;图3(c)与3(d)分别是上述四个时间段

内各自的 NH_3 与HCN的平均释放量。由图3(a)与3(b)可见, NH_3 释放随热解时间延长而缓慢增加;HCN释放量则在40 min内基本维持不变;三种煤 NH_3 释放量 $C \approx B > A$,HCN释放量 $B > A \approx C$,且B煤HCN释放量约为A煤或C煤释放量的两倍。

由图3可见,A、B两种煤在1073 K条件下热解生成的HCN占气相氮的55%~60%, NH_3 占40%

~55% ;C 煤样 NH_3 的释放量明显高于 HCN。三种煤热解过程 NH_3 与 HCN 的释放在前10 min均已基

本进行完毕,这表明此后增加煤炭热解时间对 HCN 与 NH_3 的生成已无明显作用。

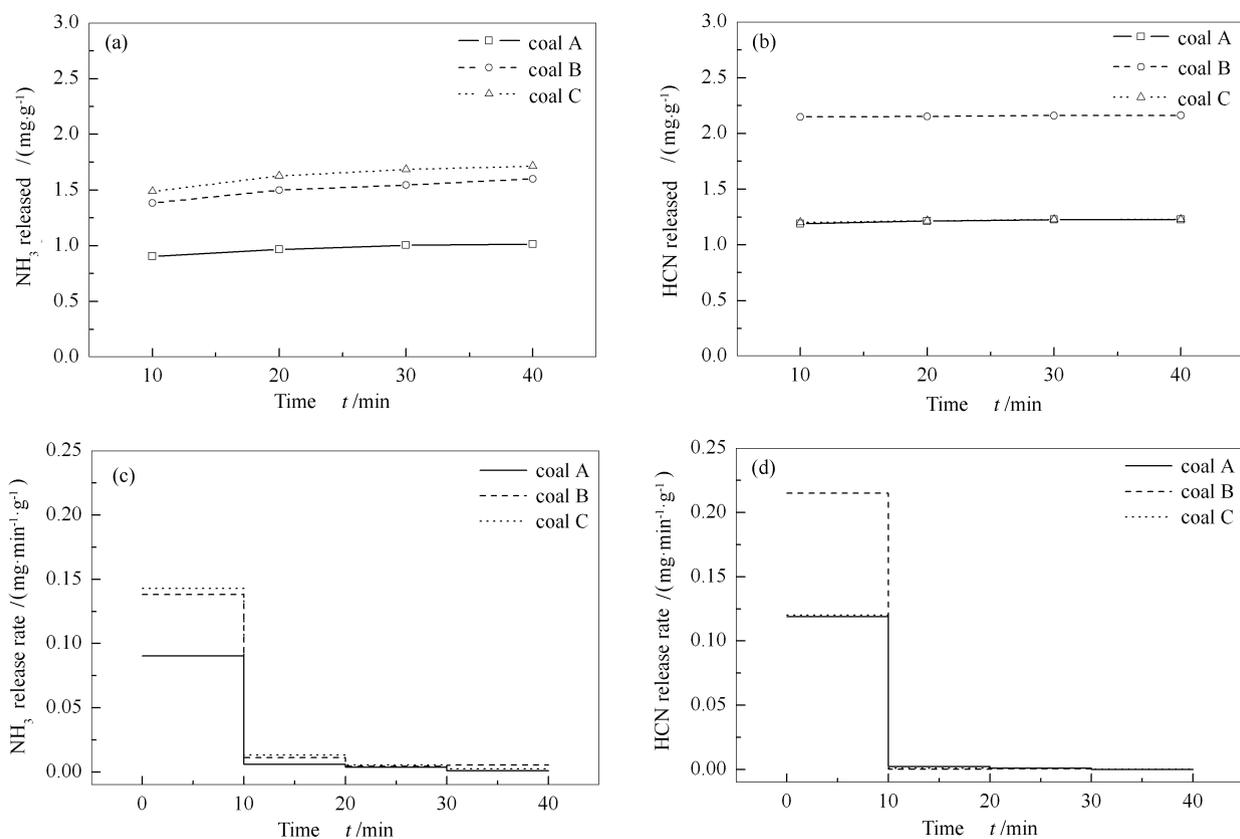


图3 三种煤 1073 K 条件下 40 min 热解 NH_3 与 HCN 的释放量

Figure 3 Formation of NH_3 and HCN as function of time during pyrolysis of 3 coals at 1073 K

(a), (b): accumulated release amount of NH_3 and HCN; (c), (d): average release amount of NH_3 and HCN

大多数研究者认为,煤炭慢速热解^[2,10,11]生成较多的 NH_3 ,快速热解^[1,3]则以 HCN 为主要产物。本实验升温速率大致处于快速热解与慢速热解之间, NH_3 与 HCN 的生成量位于同一数量级水平。由图 2 可知,A 煤 HCN 释放明显早于 NH_3 逸出,且当 NH_3 开始逸出后 HCN 生成量急剧减少,由此可推断,本实验条件下生成较多的 NH_3 可能与 HCN 的二次热解反应有关,HCN 由半焦内表面扩散到气相主体过程时与供氢体反应生成 NH_3 ^[2,4,5,12];HCN 与供氢体在烟炱(soot)表面二次反应生成 NH_3 ^[13]。此外,煤加氢热解可大幅度提高热解气 NH_3 产率^[14]间接证明了这种观点。

2.2 热解温度的影响

2.2.1 NH_3 与 HCN 的释放

图 4 是温度变化对煤热解过程 NH_3 和 HCN 累积释放量的影响。由上节实验结果可知,3 种煤在 15 min 左右大部分 NH_3 、HCN 已经释放完全,因此,在本节考虑热解温度变化对 NH_3 、HCN 释放量的影

响时,热解气取样时间为 15 min。由图 4(a)、4(b)可见,因煤种而异, NH_3 的累积释放量随着热解温度上升,B 煤随之上升,A 煤基本保持不变,C 煤随之降低;热解温度从 973 K 增加到 1073 K,三种煤 HCN 的累积释放量随之上升;随热解温度增加,A 煤 HCN 的累积释放量继续上升,而 B 和 C 煤则在 1073 K 时达最大值。

各种模型化合物的热解表明^[15],热解气成分中 HCN 是最主要含 N 产物,而且随着温度的升高,生成量越来越大。燃料氮转化为 NH_3 的量随着温度的升高在 1 123 K 时达到最大值,随后慢慢下降^[1,2]。Ledesma 等^[13]对焦油裂解过程研究发现, NH_3 随温度升高而增加,到 1 123 K 后逐渐减少,HCN 随温度升高而一直增加。本研究所选用的 C 煤 NH_3 释放高于 B、A 煤可能与 C 煤本身的特性有关。C 煤是一种低变质程度的年青烟煤,这种煤可能含较多芳香胺与季氨氮,通过热解可直接产生较多的 NH_3 ^[1,15,16]。C 煤 NH_3 累积释放量随温度升高

而下降的现象,有关模型化合物^[17]以及 Victorian 褐煤^[18,19]热解也有类似的实验结果,推测是由以下两点原因引起:高温下芳香氨/季氮的分解程度趋向更

加剧烈, NH_i 侧链断裂后并不简单地形成 NH_3 , 而是以 HCN 的形式释放^[17]; NH_3 在催化剂, 如石英玻璃表面的分解反应引起^[20]。

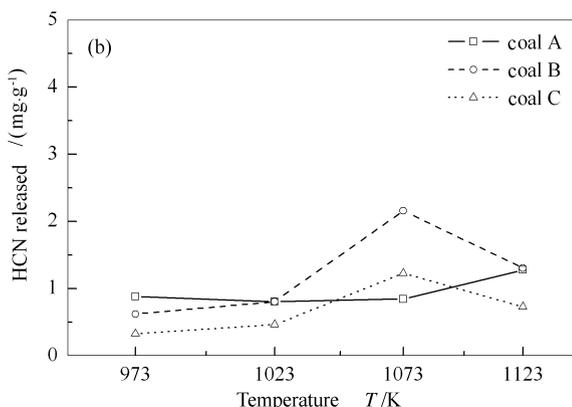
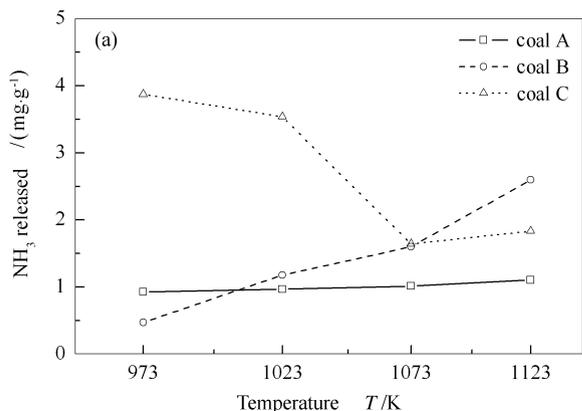


图 4 不同温度下三种煤热解 NH_3 与 HCN 累积释放量

Figure 4 Formation of NH_3 and HCN as a function of pyrolysis temperature during pyrolysis of 3 coals (a): NH_3 ; (b): HCN

煤炭热解过程煤氮迁移到气相中的含氮化合物除 HCN 与 NH_3 外, 也有实验表明存在 HNCO ^[13,17,21]、 N_2 ^[22~27]、 NO_x ^[1,15] 等含氮物种。本研究的主要目的在于探明热解气 NH_3 、 HCN 的含量, 限于实验条件, 未对上述物质测定。

2.2.2 半焦氮

三种煤热解半焦产率以及半焦氮含量随温度的变化见图 5 和图 6。由图 5 和图 6 可见, 半焦产率随热解温度升高而略有降低, 三种煤的半焦产率在 65% ~ 75%; 半焦氮的含量随热解温度增加而升高, 半焦氮占半焦质量比约 1.0%, 由 A 煤得到的半焦 (A 半焦) 的半焦氮含量约高于其原煤的氮含量, B、C 半焦的半焦氮含量约低于其对应的原煤中的煤焦含量。

度升高, 煤炭脱挥发分程度越大, 更多的挥发分以气相形式释放, 生成半焦质量相应下降。较低的热解温度 (~1 200 K 以下) 与较短的停留时间会导致更多的氮物种仍停留在半焦中^[15]。

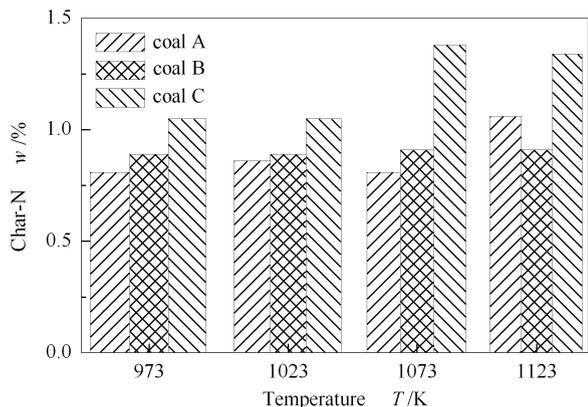


图 6 不同温度下热解半焦中氮含量

Figure 6 Influence of pyrolysis temperature on char-N

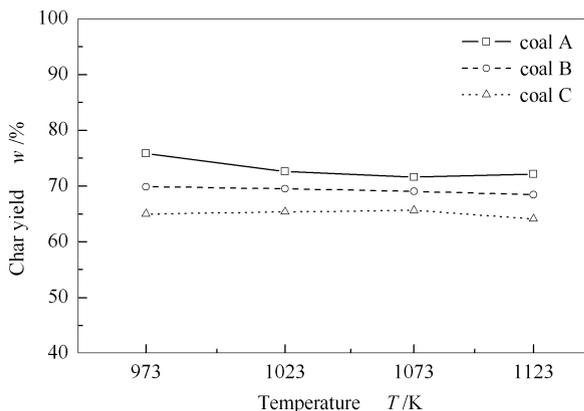


图 5 不同温度下煤热解的半焦产率

Figure 5 Influence of pyrolysis temperature on char yields

一般而言, 大约有 50% 煤氮残留在半焦中, 且高温热解得到的半焦的焦氮比原煤的煤氮具有更稳定的结构与化学性质^[28,29]。焦氮含量的变化主要取决于热解过程脱挥发分速率与脱氮速率的相对大小。随着温度上升, 半焦氮也呈上升的趋势, 具体见图 6。这与 Friebel 等^[30]的研究结果一致。Baxter 等^[31]在气流床反应器中研究了 15 种煤热解、燃烧过程氮释放与碳损失、原煤质量损失的关系, 发现热解阶段低阶煤如褐煤的氮释放速率明显小于原煤质量损失以及碳损失; 高阶煤如低挥发烟煤的氮释放速率超过原煤质量损失以及碳损失; 高挥发分烟煤

半焦是煤炭热解脱挥发分的产物。随着热解温

的氮释放速率与原煤质量损失及碳损失相当。Xu等^[14]通过煤快速热解研究也得出同样的结论。本研究选用的C煤挥发分含量为36.2%,可划分为高挥发分烟煤,其氮释放速率大致与脱挥发分速率相当,较高热解温度所得半焦氮含量略高于其煤氮含量;A、B煤属于低挥发分烟煤,半焦中氮含量略低于煤氮含量。

2.2.3 煤氮在气、固相中的分配

三种煤在不同温度热解过程的煤氮在气、固相中的分配规律见图7。

图7中其他氮表示除半焦N、NH₃、HCN以外的氮含量。图7(a)、(b)、(c)分别代表A、B、C三种煤。由图7可见,三种煤热解后半焦氮随温度升高而逐渐升高,焦油氮随温度升高而逐渐减少,其中,半焦氮占总氮的50%~60%;挥发分氮为40%~50%,而挥发分氮中有20%~50%的氮物种以NH₃和HCN的形式存在。

前人实验研究表明^[32],焦油氮与原煤氮结构相似,热解温度低于970 K时,大量的煤氮随焦油一起释放,而很少以气相形式存在。随热解温度升高焦油氮所占份额减少源于焦油在高温下的二次分解^[15]。Kambare等^[16]研究煤的快速热解表明,较高温度(1 073 K)及较长停留时间(3 s),焦油开始分解,含氮大分子物质裂解为小分子气体,故焦油氮产率减少。由图7可知,A、B煤热解时,在低温下放出大量的焦油,随温度升高而出现焦油氮减少的同时,气相氮所占份额呈现增加的趋势;而含氧量高的C煤变质程度较低,低温热解易发生煤质内大分子物质互相交联的现象,限制了热解分子碎片逸出,焦油较少,但是气相氮较多^[1]。此外,煤中灰分所含矿物质在高温下的催化作用可促使更多的煤氮向气相氮转化^[14,30]。

2.3 HNCN等含氮物种

煤炭热解过程亦可产生HNCN^[13,17,21]、N₂^[22~27]、NO_x^[1,15]等含氮物种,受检测手段限制,本研究未对上述气相氮物种定量。Ledesma等^[13,21]发现,HCNO存在于焦油裂解过程气相产物中。Hansson等^[17]对模型化合物进行热解证实了这一观点,实验发现,热解温度位于973~1 073 K时,HCNO释放量与NH₃处于同一数量级水平,约占总氮质量分数的10%;在较高温度1 073~1 273 K时,出现HCNO浓度降低,HCN升高的现象,由此推断,HCNO是热解过程生成HCN的中间产物。Ohtsuka等^[22~27]长期对煤催化热解生成N₂进行了系列研究

发现,当热解温度为1 273 K时,超过10%的煤氮转化为N₂;通过添加含铁、钙等物质作催化剂可以使50%~60%的煤氮转化成为N₂。尽管本实验热解温度未达1 273 K,但煤炭热解气有N₂存在。

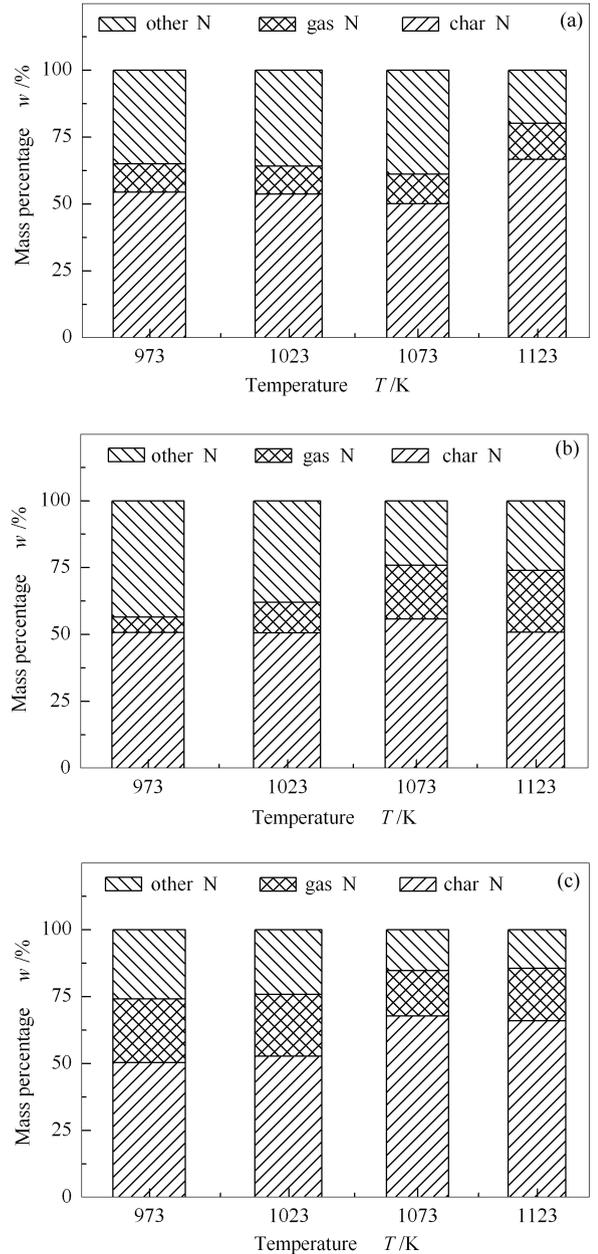


图7 不同温度热解过程的三种煤的煤氮以气相氮、半焦氮以及其他氮的分配规律

Figure 7 Distribution of nitrogen species in gas, char and other N during coal pyrolysis at different temperatures (a): coal A; (b): coal B; (c): coal C

3 结论

A煤在1 073 K热解表明,HCN在热解前3 min释放完毕,早于NH₃释放,且NH₃释放持续时间约6 min,且当NH₃开始逸出后HCN生成量急剧减少;

HCN、NH₃ 累积释放在不同时刻达到各自最大值后急剧下降,A、B两种煤在1073 K条件下热解生成的HCN占气相氮的55%~60%,NH₃占40%~55%;C煤样NH₃的释放量显著高于HCN;气相氮逸出峰值过后较少煤氮向气相氮迁移;半焦产率随热解温度升高而略有降低,三焦种煤的半产率在

65%~75%;随热解温度升高半焦氮含量在1.0%左右变化;三种煤热解结果表明,半焦氮占总氮的50%~60%;挥发分氮为40%~50%,挥发分氮中有20%~50%的氮物种以NH₃和HCN的形式存在。

参考文献

- [1] GLARBORG P, JENSEN A D, JOHNSON J E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems[J]. Prog Energy Combust Sci, 2003, **29**(2): 89-113.
- [2] LEPPALAHTI J, KOLJONEN T. Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review[J]. Fuel Process Technol, 1995, **43**(1): 1-45.
- [3] KEDENA K, HIROSE Y, AIBARA T, MURATA S, NOMURA M. Analysis of nitrogen-containing species during pyrolysis of coal at two different heating rates[J]. Energy Fuels, 2000, **14**(1): 184-189.
- [4] 赵炜, 常丽萍, 冯志华, 谢克昌. 煤热解过程中生成氮化物的研究[J]. 燃料化学学报, 2002, **30**(5): 408-412. (ZHAO Wei, CHANG Li-ping, FENG Zhi-hua, XIE Ke-chang. Formation of nitrogenous species during coal pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, **30**(5): 408-412.)
- [5] 常丽萍, XIE Z, 谢克昌, LI Chun-zhu. Loy Yang 褐煤热解过程中 HCN 和 NH₃ 形成的主要影响因素[J]. 化工学报, 2003, **54**(6): 863-867. (CHANG Li-ping, XIE Zongli, XIE Ke-chang, LI C-Z. Some factors influencing formation of HCN and NH₃ during pyrolysis of brown coal[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2003, **54**(6): 863-867.)
- [6] 赵炜, 常丽萍, 谢克昌, 李春柱. 煤燃烧过程生成氮氧化物前驱体的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(4): 385-389. (ZHAO Wei, CHANG Li-ping, XIE Ke-chang, LI Chun-zhu. Release of NO_x precursors during coal combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(4): 385-389.)
- [7] XIE J, YANG X, ZHANG L, DING T, SONG W, LIN W. Emissions of SO₂, NO and N₂O in a circulating fluidized bed combustor during co-firing coal and biomass[J]. J Environ Sci, 2007, **19**(1): 109-116.
- [8] 李静海, 郭慕孙, 白蕴茹, 宋文立, 朱庆山, 姚建中, 杨励丹, 万兴中. 解耦循环流化床燃烧系统及其脱硫与脱硝方法; 中国, 1203117A [P]. 1997-06-25. (LI Jing-hai, GUO Mu-sun, BAI Yun-ru, SONG Wen-li, ZHU Qing-shan, YAO Jian-zhong, WANG Xing-zhong. Decoupling combustion system in a circulating fluidized bed and strategies for desulfurization and de-NO_x; CN, 1203117A[P]. 1997-06-25.)
- [9] 谢建军, 杨学民, 吕雪松, 丁同利, 姚建中, 林伟刚. 煤热解过程中硫氮分配及迁移规律研究进展[J]. 化工进展, 2004, **23**(11): 1214-1218. (XIE Jian-jun, YANG Xue-min, LV Xue-song, DING Tong-li, YAO Jian-zhong, LIN Wei-gang. Progress on transformation behavior of sulfur and nitrogen during coal pyrolysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, **23**(11): 1214-1218.)
- [10] BASSILAKIS R, ZHAO Y, SOLOMON P R, SERIO M A. Sulfur and nitrogen evolution in the argonne coals-experiment and modeling[J]. Energy Fuels, 1993, **7**(6): 710-720.
- [11] 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.
- [12] TIAN F, YU J, MCKENZIE L J, HAYASHI J, LI C-Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass: Part IX Effects of coal ash and externally loaded-Na on fuel-N conversion during the reforming of coal and biomass in steam[J]. Fuel, 2006, **85**(10/11): 1411-1417.
- [13] LEDESMA E B, LI C-Z, NELSON P F, MACKIE J C. Release of HCN, NH₃, and HNCO from the thermal gas-phase cracking of coal pyrolysis tars[J]. Energy Fuels, 1998, **12**(3): 536-541.
- [14] XU W-C, KUMAGAI M. Nitrogen evolution during rapid hydropyrolysis of coal[J]. Fuel, 2002, **81**(18): 2325-2334.
- [15] JOHNSON J E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion[J]. Fuel, 1994, **73**(9): 1398-1415.
- [16] KAMBARA S, TAKARADA T, YAMAMOTO Y, KATO K. Relation between functional forms of coal nitrogen and formation of NO_x precursors during rapid pyrolysis[J]. Energy Fuels, 1993, **7**(6): 1013-1020.
- [17] HANSSON K M, SAMUELSSON J, AMAND L E, TULLIN C. The temperature's influence on the selectivity between HNCO and HCN from pyrolysis of 2,5-diketopiperazine and 2-pyridone[J]. Fuel, 2003, **82**(18): 2163-2172.
- [18] 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.
- [19] XIE Z, 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.
- [20] LI C-Z, NELSON P F. Fate of aromatic ring systems during thermal cracking of tars in a fluidized-bed reactor[J]. Energy Fuels, 1996, **10**(5): 1083-1090.
- [21] NELSON P F, LI C-Z, LEDESMA E. Formation of HNCO from the rapid pyrolysis of coals[J]. Energy Fuels, 1996, **10**(1): 264-265.
- [22] OHTSUKA Y, WATANABE T, ASAMI K, MORI H. Char-nitrogen functionality and interactions between the nitrogen and iron in the iron-catalyzed conversion process of coal nitrogen to N₂[J]. Energy Fuels, 1998, **12**(6): 1356-1362.

- [23] TSUBOUCHI N, ABE M, XU C, OHTSUKA Y. Nitrogen release from low rank coals during rapid pyrolysis with a drop tube reactor[J]. *Energy Fuels*, 2003, **17**(4): 940-945.
- [24] TSUBOUCHI N, OHTSUKA Y. Nitrogen release during high temperature pyrolysis of coals and catalytic role of calcium in N₂ formation[J]. *Fuel*, 2002, **81**(18): 2335-2342.
- [25] TSUBOUCHI N, OHTSUKA Y. Formation of N₂ during pyrolysis of Ca-loaded coals[J]. *Fuel*, 2002, **81**(11/12): 1423-1431.
- [26] WU Z, OHTSUKA Y. Key factors for formation of N₂ from low-rank coals during fixed bed pyrolysis: Pyrolysis conditions and inherent minerals[J]. *Energy Fuels*, 1997, **11**(4): 902-908.
- [27] WU Z, OHTSUKA Y. Nitrogen distribution in a fixed bed pyrolysis of coals with different ranks: Formation and source of N₂[J]. *Energy Fuels*, 1997, **11**(2): 477-482.
- [28] KELEMEN S R, GORBATY M L, KEIATEK P J, FLETCHER T H, WATT M, SOLUM M S, PUGMIRE R J. Nitrogen transformations in coal during pyrolysis[J]. *Energy Fuels*, 1998, **12**(1): 159-173.
- [29] WOJTOWICZ M A, PELS J R, MOULIJN J A. The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion[J]. *Fuel*, 1995, **74**(4): 507-516.
- [30] 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.
- [31] BAXTER L L, MITCHELL R E, FLETCHER T H, HURT R H. Nitrogen release during coal combustion[J]. *Energy Fuels*, 1996, **10**(1): 188-196.
- [32] SOLOMON P R, COLKET M B. Evolution of fuel nitrogen in coal devolatilization[J]. *Fuel*, 1978, **57**(12): 749-755.

如何写好中英文摘要

1. 文摘应包含正文的要点。一般来说,文摘应包含研究对象(目的),研究方法(所用的设备、材料),结果与结论。
2. 文摘要尽量简短,尽可能删掉课题研究的背景信息。
3. 文摘中出现的数字应该是最重要、最关键的数据。
4. 不需要自己标榜自己的研究成果。
5. 二次文献信息应脱离原文而独立存在,因此文摘中不能出现图表参数。
6. 文摘中的内容应在正文中出现,文摘不能对原文进行补充和修改。
7. 文摘中的缩写名称在第一次出现时要有全称。
8. 文摘句子应尽量简短。

——摘自“2004年中国地区美国工程信息公司数据库工作会议资料”