

钙及其赋存形态对煤热解过程中氮转化的影响

潘凤萍¹, 罗嘉¹, 张煜枫², 肖黎¹, 黄卫剑¹, 徐义书²

(1. 广东电科院能源技术责任有限公司, 广东 广州 510680; 2. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:燃煤 NO_x 生成与煤中含氮物质的种类及其在热解、燃烧中的转化特性密切相关。利用酸洗—物理混合/溶液浸渍添加方法制备获得含不同赋存形态 Ca 的煤粉, 在水平管式炉上研究了不同赋存形态 Ca 对煤热解过程中氮转化特性的影响。结果表明, 无机形式存在的 Ca 会使热解后的焦氮含量升高, 而有机形式存在的 Ca 倾向于降低热解后的焦氮含量。添加以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为模型物质的无机含钙矿物会抑制煤热解过程中 NH_3 的生成。添加以醋酸钙为模型物质的外在或内在有机含钙矿物后, NH_3 均降低而 HCN 生成量升高, 表明有机含钙矿物会促进煤中氮向 HCN 的转化。与以外在矿物形式添加的醋酸钙相比, 以内在矿物形式添加的醋酸钙对热解中氮转化行为的影响较小。

关键词: 钙赋存形态; 氮转化; 氮氧化物; 热解; HCN; NH_3

中图分类号: TK227

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2019)01-0092-06

Effects of Ca and occurrence forms on transformation behavior of nitrogen during coal pyrolysis

PAN Fengping¹, LUO Jia¹, ZHANG Yufeng², XIAO Li¹, HUANG Weijian¹, XU Yishu²

(1. Guangdong Diankeyuan Energy Technology Co., Ltd., Guangzhou 510680, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: NO_x roles as one of those important atmospheric pollutants and the formation of NO_x during coal combustion is related to the occurrence of N in coal and their behavior in the pyrolysis and combustion process. Coal powder with Ca in different occurrence forms was prepared by physical mixing and impregnation, and effect of Ca in different occurrence forms on nitrogen conversion characteristics was researched during pyrolysis on a tube furnace. Results show that Ca in inorganic form can increase coke nitrogen content during pyrolysis, while Ca in organic form tends to decrease coke nitrogen content. The excluded type mineral $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reduces the formation of NH_3 . Adding calcium acetate, both in excluded and included type, reduce the formation of NH_3 while improves the yield of HCN, which indicates that organic Ca would promote the partitioning of nitrogen in coal into HCN. What's more, the effects of calcium acetate in the excluded type is more remarkable than that in included the type.

Key words: Ca occurrence form; transformation behavior of nitrogen; NO_x ; pyrolysis; HCN; NH_3

0 引言

燃煤产生的氮氧化物(主要为 NO 和 NO_2)会诱发酸雨、光化学烟雾污染,是引发温室效应的重要诱因。研究煤热解及燃烧过程中,煤中氮的迁移转化机制对理解 NO_x 的形成过程和释放特性、进行 NO_x 危害评价和排放法规制定具有重要意义^[1-3]。煤粉

燃烧过程中产生的 NO_x 根据生成机理不同可分为燃料型、快速型和热力型 3 种。其中,快速型 NO_x 由燃烧形成的氰化物经过进一步氧化反应形成的。而燃料型 NO_x 由燃料热解、燃烧过程中形成的氰化物或氨类等挥发分氮及焦氮进一步反应形成。通常,燃料型 NO_x 占生成 NO_x 总量的 80% ~ 100%,其向 NO_x 的转化特性既与燃料中含氮物质含量有关,

收稿日期: 2018-10-19; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.18101902

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51806075); 南方电网公司科技资助项目(GDDW2120160301JY00029)

作者简介: 潘凤萍(1967—),女,河南南阳人,高级工程师,博士,研究方向为先进控制理论在热工系统中的应用。E-mail: panfpwxh@163.com。通讯作者: 徐义书,男,博士后,从事燃煤污染物控制研究。E-mail: xuyishu@hust.edu.cn

引用格式: 潘凤萍,罗嘉,张煜枫,等. 钙及其赋存形态对煤热解过程中氮转化的影响[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(1): 92-97.

PAN Fengping, LUO Jia, ZHANG Yufeng, et al. Effects of Ca and occurrence forms on transformation behavior of nitrogen during coal pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 92-97.



移动阅读

还与含氮物质的种类和分布以及其在热解、燃烧中的转化特性密切相关^[4]。煤热解是煤燃烧中的重要过程,氮在热解过程中的转化行为已有广泛关注^[5-10]。Tian 等^[11-12]、Chang 等^[13]研究表明,煤粉热解过程中形成的 NO_x 主要前体物为 HCN 和 NH_3 , HCN 的生成明显快于 NH_3 , 是煤粉燃烧等快升温速率燃烧条件下挥发分氮形成过程中的主要产物。HCN 或其前驱物会与煤焦继续发生反应。因此,研究煤粉热解过程中氮的转化规律对认识和控制整个燃烧过程中的 NO_x 生成具有重要意义。

Ca 是煤中重要的矿物质,对煤的热解、燃烧过程以及飞灰颗粒物、 SO_x 、 NO_x 等污染物的生成均有不同程度影响^[14-15]。Ca 会影响煤的热解过程,影响煤焦结构^[16]。Yasuo 等^[17]通过固定床热解试验,对比研究了碱金属 Na、K 和碱土金属 Ca 对煤热解过程中含氮物分布的影响。结果显示,温度低于 700 ℃ 时, NH_3 是主要的含氮产物。且在 450 ~ 600 ℃ 时,添加 NaOH、KOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 能促进 NH_3 生成而抑制 HCN 生成。结果表明,在温度低于 1 000 ℃ 的热解条件下, Ca 对煤中氮向 HCN、 NH_3 或 N_2 转化的作用较 Na、K 更为显著。Wu 等^[18]利用类煤模型材料研究了不同矿物质对煤热解过程中含氮物生成和释放的影响规律,结果显示热解过程中生成大量 HCN 含氮产物,且铁和钙都能影响 HCN 的生成速率。煤中 Ca 根据化学性质不同可分为碳酸钙、白云石等无机含钙矿物形式和与有机官

能团结合的有机钙形式;而按其和煤中有机质的关联程度又可分为内在矿物质和外在矿物质。不同化学性质和赋存形式的含钙矿物在煤粉热解过程中具有不同的转化特性,对煤中氮的迁移及不同含氮物的生成可能有不同作用,而目前鲜见相关研究。

本文利用酸洗方法处理原煤制备获得脱钙煤,选用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和醋酸钙,通过物理混合、溶液浸渍等方法制备含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或醋酸钙的煤粉。其中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和醋酸钙分别作为无机含钙矿物和有机含钙矿物的模型物质,而物理混合添加方式和溶液浸渍方式分别模拟以外在形式和内在形式存在的矿物质。在 Ar 和 N_2 气氛中进行了煤粉热解试验,探讨了煤中氮在热解过程中向主要含氮物(HCN、 NH_3 、NO 和焦氮)的转化特性。

1 试 验

1.1 试验原料

试验选用一种典型中国烟煤(贵州六枝煤),通过盐酸酸洗去除煤中原有的含钙矿物,获得脱钙煤样(标记为 DEM)。酸洗方法参考文献[19],酸洗后获得的煤样中 Ca 含量降低至 0.06%。盐酸酸洗对煤的有机结构及硅铝酸盐等无机矿物含量等影响相对较小,可最大程度保持煤的原有性质^[20-21]。煤质特性见表 1。顾颖^[19]、Kopsel 等^[22]、Ohtsuka 等^[23]研究表明,使用酸洗方法分析煤热解过程中含氮物的释放特性是一种行之有效的办法。

表 1 煤样性质
Table 1 Properties of coal samples

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}
原煤	2.06	41.73	15.52	40.69	42	2.48	0.75	5.36	3.39
DEM	1.86	38.26	12.21	47.67	49.00	2.61	0.85	4.41	3.12

样品	灰成分分析/%								
	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Others
原煤	0.92	26.66	48.64	10.50	0.85	0.48	3.72	7.27	0.96
DEM	0.87	29.48	52.08	1.29	0.77	0.06	2.99	2.81	9.65

注:灰成分分析中使用低温灰。

本文选用醋酸钙和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 两种含钙物质分别模拟煤中的有机态钙和无机钙 2 种含钙矿物形式^[14,24]。通过湿式溶液浸渍和干式机械掺混 2 种方法将 2 种含钙矿物添加入脱钙煤样中,分别模拟煤中以外在矿物形式和内在矿物形式存在的含钙矿物质。浸渍添加过程参考文献[19]方法,按比例将脱钙煤样加入饱和醋酸钙溶液中,室温下搅拌、浸渍

20 h,随后加热至 60 ℃ 干燥去除水分。2 种添加方法中,Ca 的添加量均为 1%。

1.2 试验过程与方法

1) 试验在石英管水平管式炉上进行,试验工况见表 2。反应器内径 50 mm,长 1 500 mm,采用电阻丝加热。为控制反应速度以便于检测分析,试验温度为 1 000 ℃。热解气氛为氮气气氛,流量设定为

3.5 L/min。设置氩气对比气氛,用于进一步分析热解气氛中 N₂ 与热解产物中含氮物质的交互反应。

表 2 试验工况
Table 2 Experimental conditions

样品	制备方法	试验气氛
原煤	—	N ₂ 、Ar
脱钙煤 DEM	盐酸酸洗	N ₂ 、Ar
以外在矿物形式添加无机含钙矿物质的煤样 DEM+Ca(OH) ₂ (P)	脱钙煤样中干式机械掺混醋酸钙	N ₂ 、Ar
以外在矿物形式添加有机含钙矿物质的煤样 DEM+CaAc(P)	脱钙煤样中干式机械掺混醋酸钙	N ₂ 、Ar
以内在矿物形式添加有机含钙矿物质的煤样 DEM+CaAc(S)	脱钙煤样中湿式溶液浸渍醋酸钙	N ₂ 、Ar

2)煤粉样品(0.3 g)盛放在瓷舟中,推入反应器恒温区内反应。热解反应的气态产物通过保温管线通入便携式傅里叶变换红外气体分析仪 (FT-IR gas analyzer,GASMET DX4000),在线监测产物中 HCN、NH₃、NO 等含氮气态产物浓度。保温温度为 200 ℃,热解反应时间为 10 min。

3)热解反应结束后,将盛有热解焦样品的瓷舟推至反应管低温段,在惰性气氛中降温,待充分冷却后取出保存。采用元素分析仪分析各工况条件下制备的热解焦样品中的焦氮含量。

4)为分析热解过程中,煤中以有机形式存在的含钙矿物质转化过程及其对 NO 生成的影响,本文通过热力学计算程序 HSC 分析了醋酸钙在试验热解温度条件下的转化行为。

5)利用热力学计算软件 HSC 分析了有机形态的钙在不同热解气氛条件下的转化行为。模拟的热力学系统为醋酸钙:热解气体=1 kmol/1 kmol,反应温度和压力分别为 900 ℃和 1.01 kPa,计算获得反应系统在达到热力学平衡条件下各反应物、生成物的浓度分布。

2 结果与讨论

2.1 脱矿物质对煤中氮转化的影响

为评价试验的可靠性,根据试验结果计算了原煤、脱矿物质煤及添加不同形式含 Ca 矿物质煤样在 2 种热解试验气氛中的氮平衡,结果如图 1 所示。由图 1 可知,大部分试验工况下的氮平衡都在 90%~110%。氮气热解气氛下的氮平衡略高于 Ar 热解气氛,这可能是由于热解气氛氮气中部分 N 参与了反应,转化为部分含氮组分。

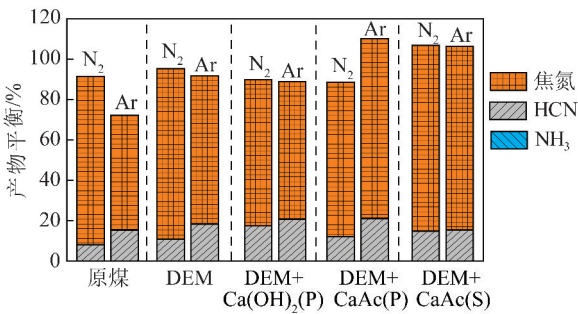


图 1 热解产物的氮平衡
Fig. 1 Balance of the products

原煤和 DEM 在试验条件下热解,燃料中含有的氮大部分仍存在于煤焦中,热解气态产物中的主要含 N 组分为 HCN 和 NH₃,未检测到 NO。原煤和 DEM 在 N₂ 和 Ar 两种气氛中热解时,煤中 N 的转化特性不同。相比于 N₂ 热解气氛,2 种煤在 Ar 气氛中热解反应时,产生的气态产物 HCN 增多而固态产物煤焦中 N 减少,表明有等多的 N 转化为气态产物并释放,可能与热解气氛中的 N₂ 参与反应有关。

原煤与 DEM 的热解产物对比如图 2 所示(热解产物含量均为燃料中每克氮转化为不同形式产物中的氮,下同)。与原煤相比,脱除矿物质后,热解气态产物 HCN 生成量增多,固体热解焦中焦氮含量升高,而气态产物 NH₃ 生成减少,表明煤中矿物质特别是 Ca 对热解过程中氮的转化行为有一定影响^[25]。

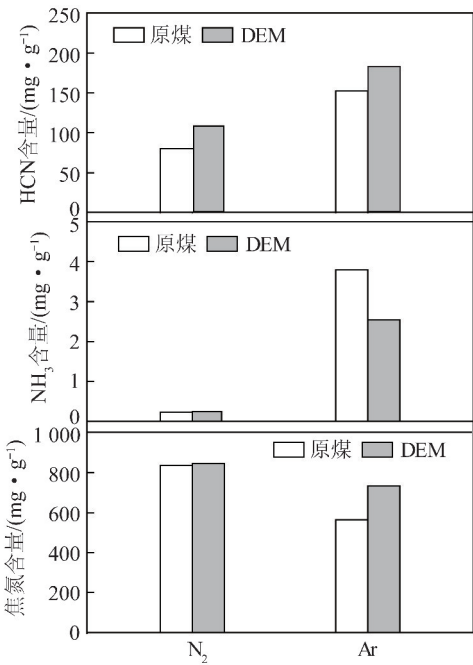


图 2 脱除矿物质对煤热解中 N 转化的影响
Fig. 2 Effects of mineral removal on nitrogen transformation

2.2 无机形态钙对氮转化的影响

2 种热解气氛中,煤中添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对热解产物中含氮物生成的影响如图 3 所示。由图 3 可知,添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后煤样热解气态产物仍以 HCN 和 NH_3 为主,而以外在矿物形式添加的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对热解过程中氮转化的影响与热解气氛有关。在 N_2 热解气氛条件下,添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 导致焦中氮含量和气态含氮产物 HCN 均有所升高(约 9%),另一种气态组分 NH_3 生成量无显著改变。在 Ar 热解气氛条件下,添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后焦中氮含量同样呈升高趋势(约 24%),而气态含氮产物 HCN 和 NH_3 均略有降低。添加 Ca 后 NH_3 的生成减少与 Ohtsuka 等^[24] 研究结果一致,说明 Ca 不仅会抑制含氮中间产物的形成,还会促进 NH_3 向 N_2 的转化。因此,热解气氛特别是气氛中 N_2 分压会影响 NH_3 向 N_2 的转化过程,进而导致 Ca 对 2 种热解气氛中 NH_3 生成的影响有所差异。添加 Ca 对热解过程中 HCN 生成特性的影响与 Ca 对 HCN 与 NH_3 的催化转化反应有关^[25]。

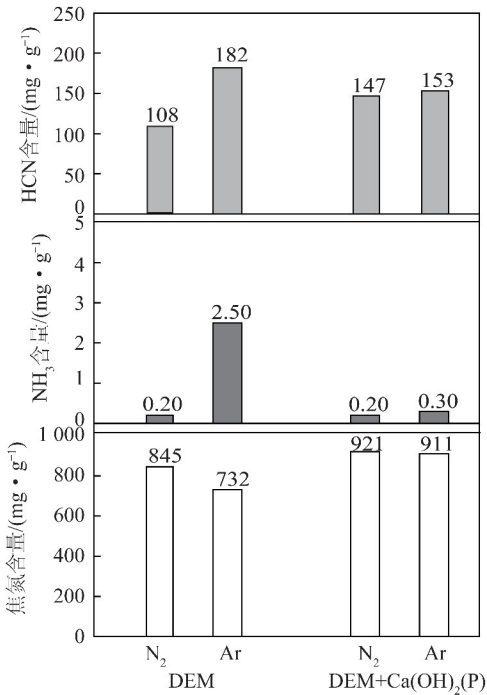
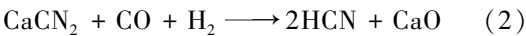
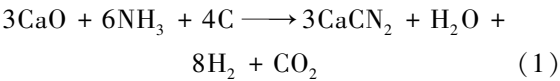


图 3 添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对煤热解中 N 转化的影响
Fig. 3 Effects of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on nitrogen transformation

2 种热解气氛中,气态产物 HCN 和 NH_3 的差异可能是由于 N_2 热解气氛中部分 N_2 参与了反应而转化成为部分含氮气态产物,改变了反应系统中的氮平衡,反应式如下



2.3 有机形态钙对氮转化的影响

以 2 种不同形式向煤中添加醋酸钙,研究其对热解产物中含氮物生成的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,以外在矿物质形式添加的醋酸钙(P)对 2 种热解气氛中含氮产物生成特性的作用相同。以物理混合方式添加醋酸钙后,热解产物中焦氮减少(7% ~ 14%),HCN 有所增加(14% ~ 61%),同时 NH_3 生成量也降低。与以外在矿物质形式添加的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相比,同样以外在矿物质形式添加的醋酸钙会促进煤粉热解过程中气态含氮产物 HCN 的生成,即促进煤中氮、焦氮或 NH_3 向 HCN 的转化。

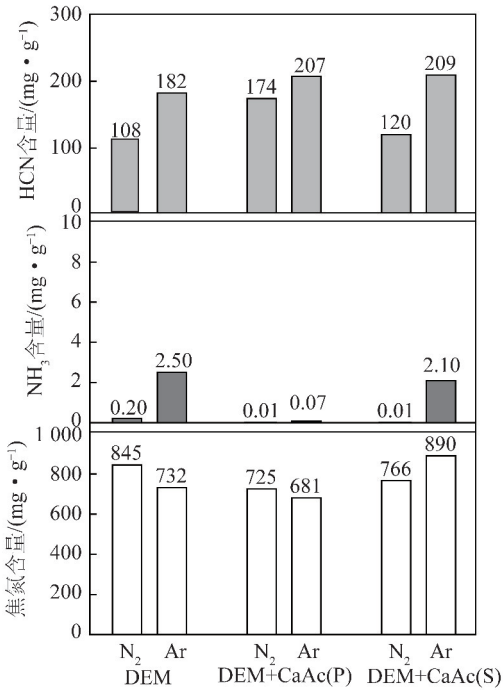


图 4 添加醋酸钙对煤热解中 N 转化的影响
Fig. 4 Effects of calcium acetate on nitrogen transformation

以内在矿物质形式添加醋酸钙(S)对煤粉热解过程中氮转化行为的影响与以外在矿物质形式添加醋酸钙(P)的影响相似。添加醋酸钙(S)后, NH_3 生成减少而 HCN 生成增加。但以内在矿物质形式添加醋酸钙(S)对煤粉热解过程中氮转化行为的影响程度低于以外在矿物质形式添加的醋酸钙(P)。同样在 N_2 热解气氛下,添加以内在矿物质形式的醋酸钙(S)后 HCN 生成量升高约 11%,升高比例远低于添加以外在矿物质形式的醋酸钙(P)的工况(约 61%)。焦氮含量降低约 9%,降幅小于 14%。

HCN 是本文试验条件下生成量最大的气态含氮产物,其随热解时间的释放曲线如图 5 所示。由图 5 可知,煤样在 2 种气氛中热解时的 HCN 形成和释放行为有所不同,煤粉在 Ar 气氛中热解时 HCN

峰值浓度时间早于 N_2 气氛,表明 Ar 气氛中 HCN 的形成和释放速率显著高于 N_2 气氛。图 5(a) 中以外在矿物形式添加醋酸钙后,生成 HCN 的峰值浓度升高,峰值浓度时间提前,说明以外在矿物质形式添加的醋酸钙会促进煤粉热解过程中气态含氮产物 HCN 的生成。因此以内在矿物质形式添加醋酸钙(S)对煤粉热解过程中 HCN 形成的影响程度低于以外在矿物质形式添加醋酸钙(P)。

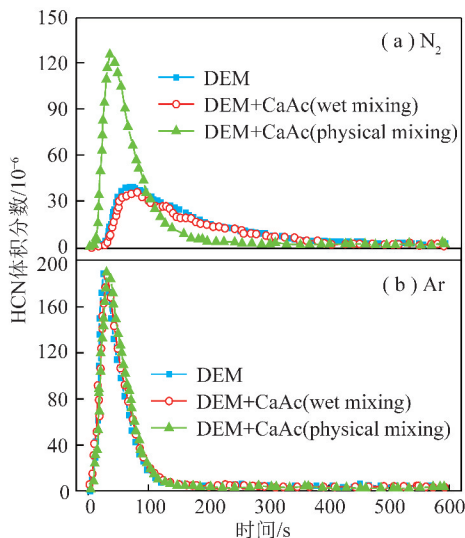


图 5 $Ca(Ac)_2$ 添加方式对 HCN 生成特性的影响

Fig. 5 Effects of calcium acetate on nitrogen formation

为分析热解过程中,醋酸钙的转化过程及其对 NO 生成的影响,本文进一步通过热力学计算程序 HSC 分析了醋酸钙在试验热解温度条件下的转化行为。结果显示,醋酸钙在 N_2 和 Ar 气氛中的分解行为相似,即在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,醋酸钙完全分解为 CaO 、 CO 、 C_3H_6O 和 H_2O 。煤与醋酸钙物理混合时, CaO 是煤热解过程中 Ca 的主要存在形式,是醋酸钙对热解过程中 HCN、 NH_3 和焦氮分布产生影响的重要原因。

与无机形式 $Ca(OH)_2$ 相比,醋酸钙分解产生 CO 等气态组分,这可能是导致 2 种不同形式钙对煤粉热解中含氮物质形成差异的重要原因,可能影响 HCN、 NH_3 等气态含氮产物的生成与转化。另外,内在形式存在的醋酸钙热解释放钙离子的速率小于以外在形式存在的醋酸钙,因此,其对转化的影响程度低于以外在形式存在的醋酸钙。

3 结 论

1) 以无机形式存在的 Ca 会使热解后的焦氮含量升高,而有机形式存在的 Ca 倾向于降低热解后的焦氮含量。

2) 添加以 $Ca(OH)_2$ 为模型物质的无机含钙矿物会抑制煤热解过程中 NH_3 的生成,作用程度受燃烧气氛中 N_2 含量的影响。添加以醋酸钙为模型物质的外在或内在有机含钙矿物后, NH_3 均降低而 HCN 生成量升高,促进煤中氮向 HCN 的转化。与以外在矿物形式添加的醋酸钙相比,以内在矿物形式添加的醋酸钙对热解中氮转化行为的影响较小。

参考文献 (References):

- [1] ZHANG Q, STREETS D G, HE K, et al. NO_x emission trends for China, 1995–2004: The view from the ground and the view from space [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112 (D22): 1–18.
- [2] 张树国, 刘海峰, 高洪培. 煤中氮元素迁徙规律的研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2008, 14(1): 89–91.
ZHANG Shuguo, LIU Haifeng, GAO Hongpei. Advanced research of the conversion law of coal nitrogen [J]. *Clean Coal Technology*, 2008, 14(1): 89–91.
- [3] 于超, 王书肖, 郝吉明. 基于模糊评价方法的燃煤电厂氮氧化物控制技术评价 [J]. *环境科学*, 2010, 31(7): 1464–1469.
YU Chao, WANG Shuxiao, HAO Jiming. Comprehensive fuzzy evaluation of nitrogen oxide control technologies for coal-fired power plants [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(7): 1464–1469.
- [4] GLARBORG P, JENSEN A D, JOHNSON J E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29(2): 89–113.
- [5] 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.
- [6] 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 NH_3 during pyrolysis [J]. *Fuel*, 2000, 79(15): 1899–1906.
- [7] NELSON P F, KELLY M D, WORNAT M J. Conversion of fuel nitrogen in coal volatiles to NO_x precursors under rapid heating conditions [J]. *Fuel*, 1991, 70(3): 403–407.
- [8] 赵宗彬, 李文, 李保庆, 等. 钠、钙、铁对模型化合物热解及燃烧过程中氮逸出规律的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2002, 30(4): 294–299.
ZHAO Zongbin, LI Wen, LI Baoqing, et al. Effect of Na, Ca and Fe on evolution of fuel-nitrogen during pyrolysis and combustion of model compound [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, 30(4): 294–299.
- [9] HÄMÄLÄINEN J P, AHO M J. Conversion of fuel nitrogen through HCN and NH_3 to nitrogen oxides at elevated pressure [J]. *Fuel*, 1996, 75(12): 1377–1386.
- [10] 孙林兵, 倪中海. 煤热解过程中氮、硫析出形态的研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2002, 8(3): 47–50.
SUN Linbing, NI Zhonghai. Research advancement of nitrogen and sulfur separate out form in coal pyrolysis process [J]. *Clean Coal Technology*, 2002, 8(3): 47–50.

- [11] TIAN F J, YU J L, MCKENZIE L J, et al. 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.
- [12] TIAN F J, YU J L, MCKENZIE L J, et al. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VII: Pyrolysis and gasification of cane trash with steam[J]. Fuel, 2005, 84 (4): 371-376.
- [13] CHANG L, XIE Z, XIE K C, et al. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VI: Effects of gas atmosphere on the formation of NH_3 and HCN[J]. Fuel, 2003, 82 (10): 1159-1166.
- [14] TSUBOUCHI N, OHTSUKA Y. Nitrogen chemistry in coal pyrolysis: Catalytic roles of metal cations in secondary reactions of volatile nitrogen and char nitrogen[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(4): 379-390.
- [15] 刘艳华, 车得福, 徐通模. 煤中矿物质对燃煤污染物排放特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(1): 18-23.
LIU Yanhua, CHE Defu, XU Tongmo. Effects of minerals on pollutant emission during coal combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(1): 18-23.
- [16] TSUBOUCHI N, OHTSUKA Y. Nitrogen and sulfur release during high temperature pyrolysis of coals[C]//Abstracts of Papers of the American Chemical Society. Washington USA: Amer Chemical Soc, 2002: U567-U568.
- [17] YASUO O, WU ZHIHENG, EDWARD F. Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal[J]. Fuel, 1997, 76 (14/15): 1361-1367.
- [18] WU Z, SUGIMOTO Y, KAWASHIMA H. Catalytic nitrogen release during a fixed-bed pyrolysis of model coals containing pyrolic or pyridinic nitrogen[J]. Fuel, 2001, 80(2): 251-254.
- [19] 顾颖. 氧/燃料燃烧方式下钙与铁对煤中氮释放特性的影响[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [20] STEEL K M, BESIDA J, O'DONNELL T A, et al. Production of ultra clean coal. Part I: Dissolution behaviour of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids[J]. Fuel Processing Technology, 2001, 70(3): 171-192.
- [21] STEEL K M, BESIDA J, O'DONNELL T A, et al. Production of ultra clean coal. Part II: Ionic equilibria in solution when mineral matter from black coal is treated with aqueous hydrofluoric acid[J]. Fuel Processing Technology, 2001, 70(3): 193-219.
- [22] KPSEL R F W, HALANG S. Catalytic influence of ash elements on NO_x formation in char combustion under fluidized bed conditions[J]. Fuel, 1997, 76(4): 345-351.
- [23] OHTSUKA Y, WU Z, FURIMSKYB E. Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal[J]. Fuel, 1997, 76 (14/15): 1361-1367.
- [24] OHTSUKA Y, XU C, KONG D, et al. Decomposition of ammonia with iron and calcium catalysts supported on coal chars[J]. Fuel, 2004, 83(6): 685-692.
- [25] SCHÄFER S, BONN B. Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion. Part II: Heterogeneous reactions involving limestone[J]. Fuel, 2002, 81(13): 1641-1646.