

中国煤炭学会煤粉锅炉专业委员会专栏

预热燃烧还原性气氛下煤中 C/O/N 元素的迁移特性

张毅^{1,2},朱建国^{1,2},吕清刚^{1,2},张孝禹¹,张嘉航^{1,2},潘飞^{1,2}

(1.中国科学院工程热物理研究所,北京 100190;2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要:煤燃烧过程的深度控制是煤燃烧的最终目标。从气体和固体表面官能团转化 2 方面出发,针对煤粉预热燃烧过程 4 个还原性气氛区域内燃料的 C/O/N 元素迁移规律进行分析;从气体转化分析可得,整个过程的 C 主要以 CO 和 CO₂ 气体形式释放,O 主要伴随碳氧化物和 NO_x 释放,而 N 在预热阶段主要以 N₂ 的形式释放,在燃烧阶段主要以 NO₂ 和 NO 的形式释放,其含氮形式与和燃烧室顶部的距离有关;从固体官能团转化分析可得,原煤经历预热过程后,其表面的含碳双键和含氮官能团种类增多;在燃烧室的 3 个还原性区域内,燃料表面的含碳双键被多次消耗和生成,表面的吸附氧被多次释放和吸附,含氮官能团种类发生变化;预热半焦和 400 mm 处的固体样品生成的含碳双键最多,且重新生成吸附氧,因此这 2 个样品的活性最大;100 mm 和 900 mm 处样品所含不稳定含 N 官能团种类最多,导致样品中 N 在这 2 个位置更易以气体形式释放,结果为煤燃烧过程中 NO_x 的深度控制提供基础试验数据支撑。

关键词:煤粉;预热燃烧;官能团转化;赋存形态;氮氧化物(NO_x);反应性

中图分类号:TQ534 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2022)04-0018-08

Analysis of migration characteristics of C/O/N elements in coal under preheated combustion reducing atmosphere

ZHANG Yi^{1,2}, ZHU Jianguo^{1,2}, LYU Qinggang^{1,2}, ZHANG Xiaoyu¹, ZHANG Jiahang^{1,2}, PAN Fei^{1,2}

(1. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The deep control of the coal combustion process is the ultimate goal pursued by coal combustion researchers. Based on the gas conversion and the solid functional group conversion, the C/O/N element migration discipline of the fuel in the four reducing atmosphere regions was mainly analyzed and elaborated during the pulverized coal preheating combustion process. From the gas transformation analysis, it can be obtained that the carbon element in the whole process is mainly released in the form of CO and CO₂, the oxygen element is mainly released with gaseous carbon oxide and nitrogen oxide, and the nitrogen element is mainly released in the form of N₂ during the preheating stage. It is mainly released in the form of NO₂ and NO during combustion stage, its nitrogen-containing form is related to the distance from the top of the combustion chamber. From the analysis of solid functional group transformation, it can be seen that the types of carbon-containing double bonds and nitrogen-containing functional groups on the surface of raw coal increase after preheating. In the three reducing regions of the combustion chamber, the carbon-containing double bonds on the fuel surface are consumed and generated for many times, the adsorbed oxygen on the surface is released and adsorbed for many times, and the types of nitrogen-containing functional groups also change. The preheated char and the solid sample at 400 mm generate the most carbon-containing double bonds and there is the regeneration of adsorbed oxygen, thus the samples generated at these two positions are the most active. The samples at 100 mm and 900 mm contain the most types of unstable N-containing functional groups, which makes the nitrogen in the sample easier to be released in the form of gas at these two locations. The experimental results can provide basic experimental data support for the depth control of NO_x during coal combustion.

Key words: pulverized coal; preheating combustion; functional group transformation; occurrence form; NO_x; reactivity

收稿日期:2021-02-12;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.HY21031001

基金项目:国家能源集团科技创新资助项目(GJNY-18-62)

作者简介:张毅(1996—),女,湖南娄底人,博士研究生。E-mail: zhangyi18@iet.cn

引用格式:张毅,朱建国,吕清刚,等.预热燃烧还原性气氛下煤中 C/O/N 元素的迁移特性[J].洁净煤技术,2022,28(4):18-25.

ZHANG Yi, ZHU Jianguo, LYU Qinggang, et al. Analysis of migration characteristics of C/O/N elements in coal under preheated combustion reducing atmosphere[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(4): 18-25.



移动阅读

0 引言

国家统计局颁布的 2021 年中国统计年鉴数据显示,我国 2020 年共消耗 49.8 亿 t 标准煤,其中煤炭消耗占整个能源消耗量的 56.8%^[1],且煤炭消耗占能源消耗的主导地位在未来很长一段时间内难以改变^[2-3],因此,如何实现煤炭清洁高效利用仍是当前热点话题之一。

煤炭深度控制是煤炭清洁高效利用的有效途径,近年来,学者利用各种分析手段从不同角度剖析了煤燃烧过程,包括氮吸附比表面积、X 射线衍射、核磁共振、傅里叶红外和拉曼光谱等^[4-7],其中,拉曼光谱常用来分析煤样品中活性位点数量和碳结构有序性,进而对比不同样品间的反应性。LIU 等^[8]采用拉曼光谱分析了加氢气化过程中半焦结构的演变过程;XU 等^[9]利用拉曼光谱分析 3 种典型的生物质热解后生成的生物碳性能;一般研究以多种研究手段联合分析,ZHAO 等^[10]采用热重、傅里叶红外和氮吸附等分析了填充床反应器热解和气化半焦物化结构和气化反应性;HE 等^[11]采用傅里叶红外和拉曼光谱分析了多种煤阶煤的官能团分布;SONIBARE 等^[12]采用 X 射线衍射、拉曼光谱和傅里叶红外光谱分析了 6 种尼日利亚煤的晶体结构、含官能团种类和碳结构有序性。

XPS 能有效分析煤中元素存在形态^[13-15],原理为基于不同电子结合能对应不同物质,根据电子吸收峰位置鉴别样品中的元素及化合物中同种元素的不同形态,WANG 等^[16]采用 XPS 分析了煤在 O₂/H₂O 燃烧气氛下颗粒表面的含氮官能团和 C(N) 演变特性;LEVI 等^[17]探测煤焦氧化过程中表面氧化物的化学性质。目前采用 XPS 技术分析不同煤样品间的含氮、含碳和含氧官能团的研究较多^[18-20],但预热燃烧技术作为目前极具发展潜力的低氮燃烧技术,降氮效果明显,采用 XPS 分析方法对预热燃烧过程中燃料热改性的研究较少,为进一步拓宽该技术的应用,仍需深入研究其降氮机理和燃料热改性程度等。

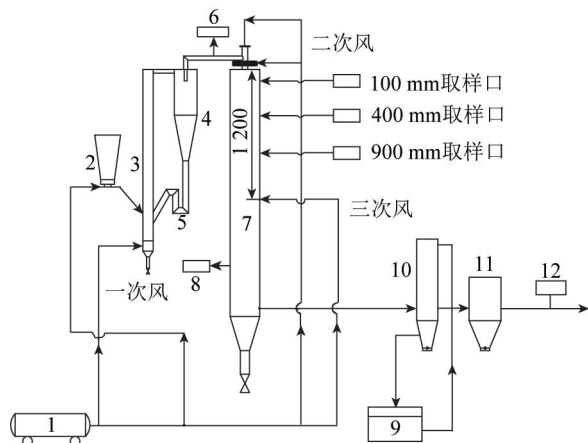
因此,笔者从预热燃烧过程出发,采用 XPS 分析了预热燃烧过程生成样品中碳、氧和氮元素的气体转化路径及固体所含官能团转变规律,旨在为煤粉预热燃烧过程的深度控制提供指导。

1 试验

1.1 试验装置和原理

试验在 30 kW 预热燃烧试验台上开展,装置如

图 1 所示,该装置的介绍见文献[21-22]。煤粉在该试验台的燃烧利用过程可分成预热和燃烧 2 部分。煤粉首先在预热器内与低过量空气混合发生部分气化和燃烧,部分气化和燃烧产生的热量将预热器内所有燃料预热至 800 °C 以上;煤粉预热后,转变为高温煤气和高温预热半焦,统称为高温煤基燃料;高温煤基燃料进入下行燃烧室与二次风和三次风混合后燃尽。煤粉燃烧过程中,二次风可以 2 个入口同时或单独给入:环形和中心;三次风从距离燃烧室顶部 1 200 mm 的位置给入(图 2)。



1—空气压缩机;2—螺旋给料机;3—提升管;4—旋风分离器;5—返料器;6—取样口;7—下行燃烧室;8—取样口;9—水箱;10—水冷器;11—布袋除尘器;12—气体分析仪

图 1 试验台系统流程

Fig.1 System flow of the test platform

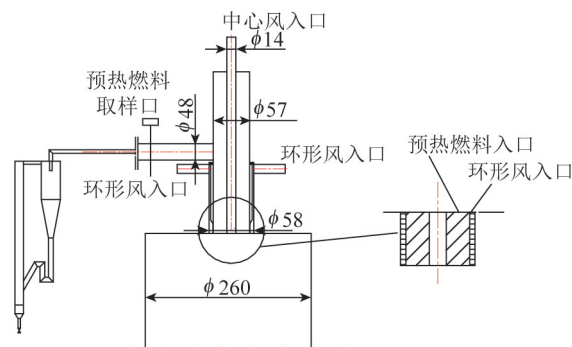


图 2 二次风和预热燃料入口示意

Fig.2 Diagram of secondary air inlet and preheated char inlet

循环流化床出口、下行燃烧室沿程各测点和尾部的 O₂ 可以用 KM9106 在线测量;旋风分离器出口的煤气成分用 Micro GC 3000 分析仪测量;下行燃烧室沿程的其他气体,如 NO、NO₂、N₂O、CO、CO₂、H₂O、NH₃ 和 HCN 用 GASMET FTIR DX-4000 测量,气体测量精度均在 ±2% 以内。

1.2 燃料特性

选用金鸡滩煤作为试验燃料,主要分析了金鸡滩煤在预热出口以及距离燃烧室顶部 100、400、

900 mm 和尾部的各元素迁移规律。金鸡滩煤的工业分析和元素分析结果见表 1。煤粉粒径 0 ~

0.355 mm, 累计体积分数 10%、50% 和 90% 所对应的最大粒径分别为 11.5、94.6 和 285.7 μm 。

表 1 金鸡滩煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Jinjitan coal

工业分析/%				元素分析/%					$Q_{\text{net,ad}}/$ ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}	
2.46	8.56	34.36	54.62	72.83	4.41	1.00	0.56	10.18	28.49

1.3 试验工况

流化床空气当量比为 0.55, 还原区空气当量比为 0.91, 总过量空气系数为 1.30, 各参数的计算公式见文献[21], 预热温度约 991 $^{\circ}\text{C}$, 二次风全部从环形入口给入, 三次风从距离燃烧室顶部 1 200 mm 位置给入。

2 结果与分析

为全面分析金鸡滩煤在还原性气氛下各元素的转化规律, 将预热燃烧系统的还原性区域分成 4 部

分: 预热器、预热器出口到距离燃烧室顶部 100 mm、100~400 和 400~900 mm, 以下对这 4 部分的 C、O 和 N 元素的转化进行详细阐述。

2.1 预热器内的 C/O/N 元素转化分析

在预热器内, 煤粉与低过量空气系数的空气混合后发生部分气化和燃烧反应, 一部分煤粉转化成高温煤气, 另一部分被固存在预热半焦中, 生成的预热半焦工业分析和元素分析见表 2, 同时可根据灰平衡计算元素释放率^[21], 计算结果见表 2。

表 2 预热半焦的工业分析、元素分析以及释放率

Table 2 Conversion ratio, proximate and ultimate analysis of preheated char

项目	工业分析				元素分析				%
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	
预热半焦	3.2	15.9	2.1	78.7	81.82	0.65	0.94	0.92	
释放率	74.6	0	97.8	54.9	62.50	94.60	67.40	23.30	

由表 2 可知, 煤粉在预热过程中, 挥发分和 H 元素释放率超过 94%, 水分、C 元素和 N 元素释放率均超过 60%, 只有小部分 C 元素和 N 元素以固体形式固留在预热半焦中, 以下从高温煤气的具体成分和预热半焦的官能团角度分析元素迁移转化规律。预热器出口的煤气成分见表 3。

表 3 煤气成分分布

Table 3 Distribution of coal gas components

煤气成分	CO	CH ₄	H ₂	CO ₂	NH ₃	HCN	%
体积分数	8.51	0.71	3.78	13.13	0.000 8	0.000 5	

由于预热器内属于强还原性气氛, 因此结合表 2 可知, O 元素和 C 元素的释放主要以 CO 和 CO₂ 为主, 还有少量以 CH₄ 和 HCN 释放, 而煤中氢主要以 CH₄、H₂、NH₃、HCN 和水分的形式随挥发分释放。由表 2 可知, 67.4% 的 N 元素以高温气体形式释放, 而由表 3 可知, 生成的 NO_x 前驱物极少, 因此, 高温煤气中大部分 N 元素以 N₂ 形式

存在。

采用 X 射线衍射仪测试原煤和固留在预热半焦中的 C、O、N 官能团赋存形态, 采用 XPS PEAK 4.0 和 origin 8.0 对 X 射线衍射仪的测试数据进行分峰拟合并统计单个官能团赋存形态的峰面积和总谱峰面积的相对比值, 定性分析原煤和预热半焦中官能团的转变过程, 原煤和预热半焦的 C、O、N 分峰拟合曲线如图 3 所示 (N—X 为氧化吡啶; N—Q 为质子化吡啶; 2 者与 N—5 (吡咯) 和 N—6 (吡啶) 为氮的 4 种官能团形态)。

由图 3 可知, 原煤和预热半焦中的 C_{1s} 官能团主要有 4 类: C—C、C—H; C—O、C—O—C; C=C、C=C—O; O_{1s} 官能团主要有 4 种: C=O、C—O、COO—、吸附氧; N_{1s} 官能团主要有 2 种: N—5 和 N—Q。可根据每个样品的 C_{1s}、O_{1s}、N_{1s} 分峰拟合所得的各官能团占整个谱峰面积之比的变化来定性分析官能团形态的变迁, 原煤和预热半焦中含碳、氧和氮的各官能团面积比值分布情况如图 4 所示。

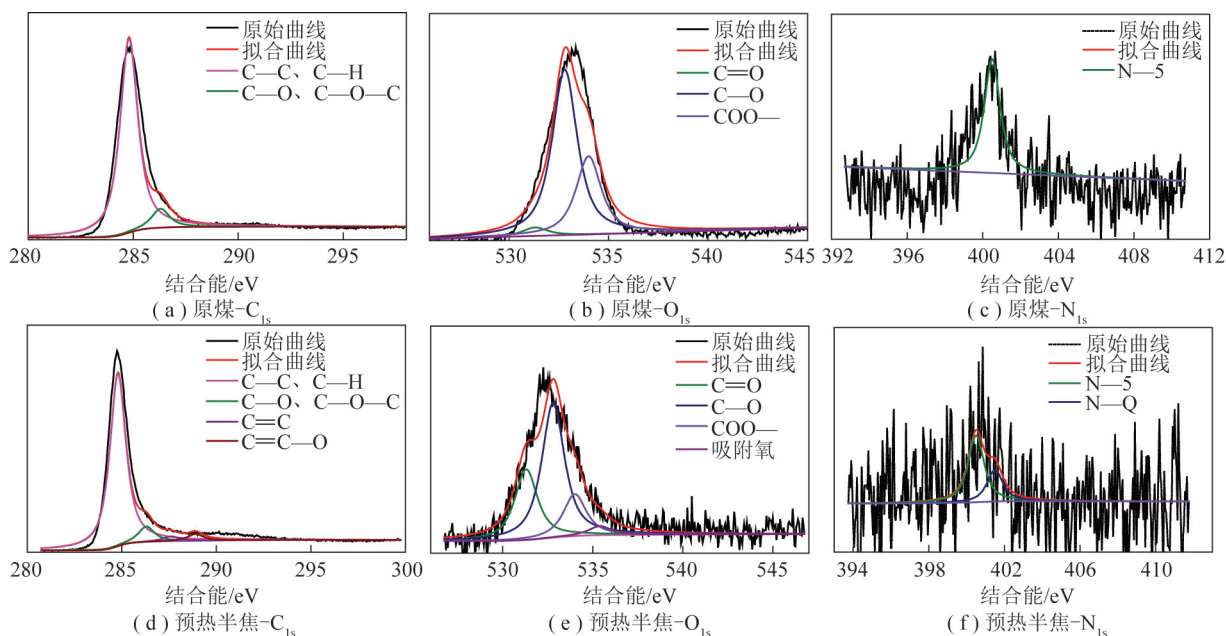


图 3 原煤和预热半焦的 X 射线衍射分峰拟合曲线

Fig.3 X-ray diffraction peak fitting curves of raw coal and preheated char

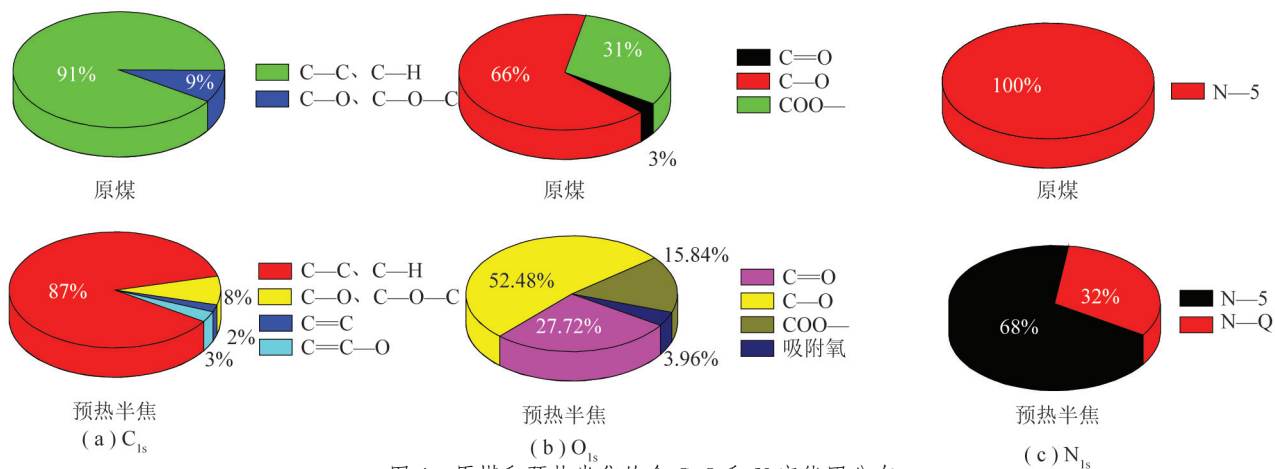


图 4 原煤和预热半焦的含 C、O 和 N 官能团分布

Fig.4 Distribution of C, O and N functional groups in raw coal and preheated char

由图 4 可知,原煤经历预热过程后,预热半焦表面生成了 C=C 和 C=C—O,同时原煤中的 C—C、C—H 和 C—O、C—O—C 等单键含量一定程度降低;预热半焦表面出现吸附氧,含氧官能团 C=O 增加明显;金鸡滩原煤的含 N 官能团赋存形态只有 N—5,而经历预热过程后,极大一部分 N—5 转化成 N—Q。由上述现象可以看出预热半焦相比原煤各双键明显增多,导致其反应活性相应增加;部分含氮官能团从稳定的 N—5 形态转变成了较不稳定的 N—Q,有利于预热半焦中含氮官能团在燃烧过程中的释放。

2.2 燃烧过程的 C/O/N 元素转化分析

温度对高温煤基燃料的燃烧过程有重要影响,因此首先分析整个燃烧室的温度分布,下行燃烧室

沿程的温度分布如图 5 所示。

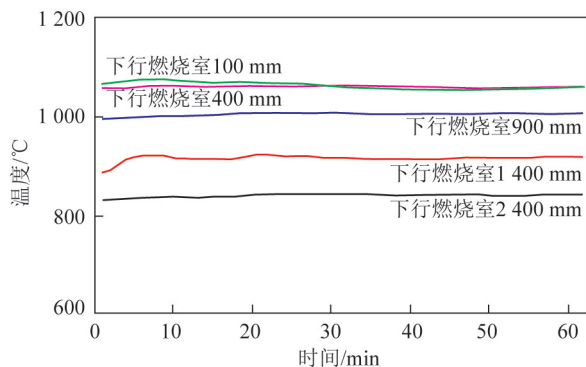


图 5 下行燃烧室沿程的温度分布

Fig.5 Temperature distribution along the DFC

由图 5 可知,整个燃烧过程中,燃烧室的温度分

布均匀且稳定,燃烧室内位于燃烧室顶部至距离顶部 400 mm 之间燃烧反应最剧烈,最高温度约 1 060 ℃,随后燃烧室内的燃烧强度和温度随与燃烧室顶部距离的增加而降低,直至最后燃尽;由于三次风从距离燃烧室顶部 1 200 mm 位置给入,因此燃烧室顶部至三次风入口区域内均属于还原性气氛,根据燃烧室的取样口布置将燃烧室内的还原性气氛区域分成 3 部分:燃烧室顶部至距离燃烧室顶部 100 mm 区域内,距燃烧室顶部 100~400 mm,距燃烧室顶部 400~900 mm。

2.2.1 燃烧室顶部至距离燃烧室顶部 100 mm 区域内

试验过程中,二次风从燃烧室顶部给入炉膛,预热器产生的高温煤气和高温预热半焦在该区域与二次空气发生部分混合和燃烧,采用 GASMET 在线测量距离 DFC 顶部 100 mm 位置处的气体样品,其气体成分见表 4。

结合预热出口的煤气成分和表 4 的烟气成分可得,当二次风从顶部给入后, NH_3 和 HCN 瞬间被氧化还原,其含量降至很低;由表 2 可知,预热过程中只有 62.5% 的碳和 52.9% 固定碳以气体形式释放,剩余 37.5% 的碳和 47.1% 的固定碳固留在预热半焦中被煤气携带进入下行燃烧室燃烧;由于试验的还原区空气当量比为 0.91,燃料和二次空气在燃烧室顶部的喷射速度较大,导致只有部分燃料在此区域

表 4 距离燃烧室顶部 100 mm 位置处的烟气成分分布

Table 4 Gas composition distribution at 100 mm from the top of DFC

项目	参数
CO_2 体积分数/%	15.05
CO 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	535.4
N_2O 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	2.31
NO 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	259
NO_2 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	2.53
NH_3 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.81
HCN 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	4.11

与高速的空气混合发生部分燃烧和不完全燃烧反应,而未燃尽的燃料在此区域后的其他位置与剩余 O_2 进一步混合发生反应;此区域内,部分含碳物质直接发生完全氧化反应生成 CO_2 ,只有少部分含碳物质发生不完全燃烧反应,导致此处生成的 CO 质量浓度为 535.4 mg/m^3 , NO_2 会与 CO 发生还原反应而转化成 NO 或 N_2 ;由于 100 mm 处温度高达 1 060 ℃, N_2O 几乎全部分解,主要含氮物质以 NO 形式存在,氧元素主要以各种含氧化合物的形式存在。

从官能团角度分析该区域的燃烧过程对预热半焦所含官能团转变的影响,100 mm 处样品所含 C、O 和 N 官能团分布如图 6 所示。

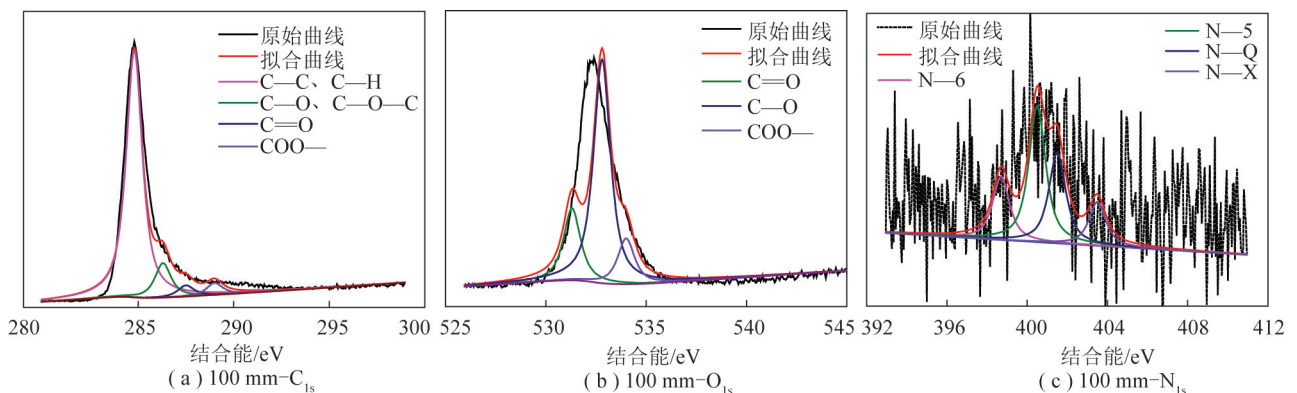


图 6 距离 DFC 顶部 100 mm 处固体样品的 3 类官能团分布

Fig.6 Distribution diagram of three types of functional groups of solid samples at 100 mm from the top of DFC

对该样品单个官能团面积占该类官能团全部面积的比值进行统计,结果如图 7 所示;结合图 4 可知,预热半焦在燃烧室顶部至距离顶部 100 mm 的区域内与二次风结合发生燃烧反应的过程中,燃料内部所含的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ 全部氧化,且小部分 $\text{C}=\text{O}$ 双键和 $\text{COO}-$ 生成,预热半焦表面的吸附氧由于发生剧烈的燃烧反应而全部被释放,含氮官能

团之间相互转化,且生成了 N-6 和 N-X,其含氮官能团赋存形态向更多不稳定形态转变,更加有利于燃料中氮的释放。

2.2.2 燃烧室顶部 100~400 mm 区域

燃料在距离燃烧室顶部 100~400 mm,燃烧反应进一步发生,更多的焦炭与未完全消耗的高速二次空气发生反应,该区域内的烟气成分见表 5。

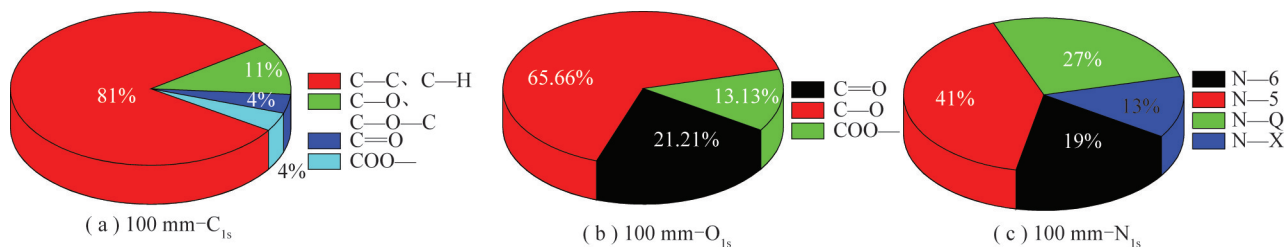


图 7 100 mm 处样品的各官能团面积与该类官能团总面积比值分布

Fig.7 Distribution of the ratio of each functional group area at 100 mm to the total area of each type of functional group

表 5 距燃烧室顶部 400 mm 处的烟气成分分布

Table 5 Distribution of flue gas composition at 400 mm from the top of DFC

项目	参数
CO ₂ 体积分数/%	15.79
CO 质量浓度/(mg·m ⁻³)	15 958
N ₂ O 质量浓度/(mg·m ⁻³)	0
NO 质量浓度/(mg·m ⁻³)	0
NO ₂ 质量浓度/(mg/Nm ³)	50.93
NH ₃ 质量浓度/(mg·m ⁻³)	1.46
HCN 质量浓度/(mg·m ⁻³)	4.89

结合表 5 可得,燃料与空气在此区域内发生剧烈的燃烧反应,大部分二次风被消耗,但由于缺氧导致焦炭与空气反应以不完全燃烧反应为主,因此该区域内 CO 含量最高,还原性气氛最强,烟气中的碳主要以 CO 和 CO₂ 形式释放,氧主要以 NO_x 和碳氧化物的形式释放;由于此区域内的高 CO 浓度抑制 NO₂ 还原、促进 NO 还原,故氮主要以 NO₂ 为主,其他含氮产物几乎可忽略;该区域内官能团分布情况以及各官能团的面积占该类官能团总面积的比值分布情况如图 8 和图 9 所示。

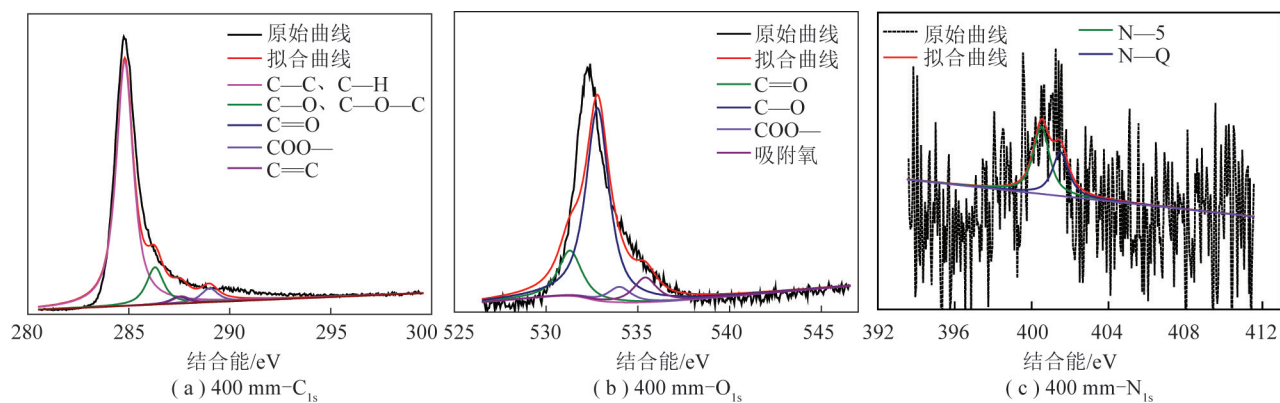


图 8 距离 DFC 顶部 400 mm 处样品的 3 类官能团分布

Fig.8 Distribution of the three types of functional groups in the sample at 400 mm from the top of the DFC

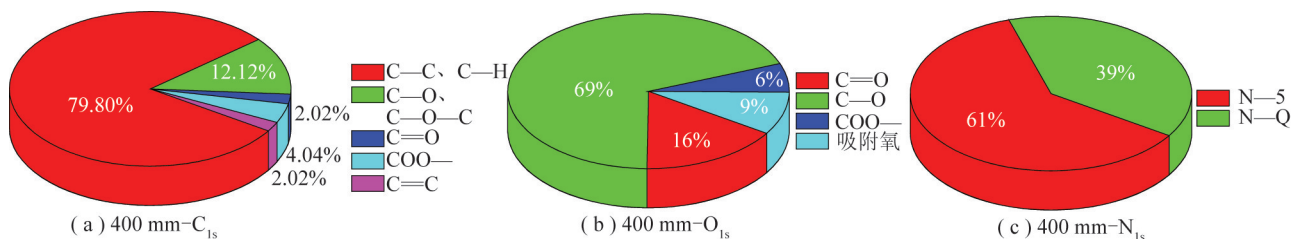


图 9 400 mm 处样品的各官能团面积与该类官能团总的面积比值分布

Fig.9 Distribution of the ratio of each functional group area at 400 mm to the total area of each type of functional group

由图 8 和图 9 可知,在距离燃烧室顶部 100~400 mm,2.02%的 C=C 重新生成,表面的吸附氧重新生成,含氮官能团的赋存形态减少,由 4 种转变成 N-5 和 N-Q 两种,主要原因可能是上一区域生成的不稳定官能团在此区域内发生了氧化和还原反

应,使这些含氮官能团以气体形式释放,燃料表面的含氮官能团又以相对稳定的赋存形态存在。

2.2.3 燃烧室顶部 400~900 mm 区域

分析从距离燃烧室顶部 400~900 mm 烟气和固体样品官能团的变化,距离燃烧室顶部 900 mm 处

测得的烟气成分分布见表6。

表6 距离燃烧室顶部900 mm处的烟气成分分布
Table 6 Distribution of flue gas composition at 900 mm from the top of the DFC

项目	参数
CO ₂ 体积分数/%	16.09
CO 质量浓度/(mg·m ⁻³)	5 186.80
N ₂ O 质量浓度/(mg·m ⁻³)	0
NO 质量浓度/(mg·m ⁻³)	0
NO ₂ 质量浓度/(mg·m ⁻³)	15.58
NH ₃ 质量浓度/(mg·m ⁻³)	1.96
HCN 质量浓度/(mg·m ⁻³)	3.40

由表6可知,此处CO₂质量浓度相比于100 mm和400 mm处高,说明在该区域内发生的完全燃烧反应最多,二次风在该区域内几乎全部被消耗完;虽然该区域内CO极大降低,但在还原性气氛下,该CO质量浓度仍对NO的还原有促进作用,对NO₂还原有抑制作用,因此该区域内样品中的氮主要被还原为N₂,只有小部分以NO₂形式存在;C元素和O元素的气体释放方式与上述2个区域相同。对距离燃烧室顶部900 mm处固体样品的官能团赋存形态进行分析,官能团拟合曲线及各官能团面积占总的官能团面积之比分布如图10和图11所示。

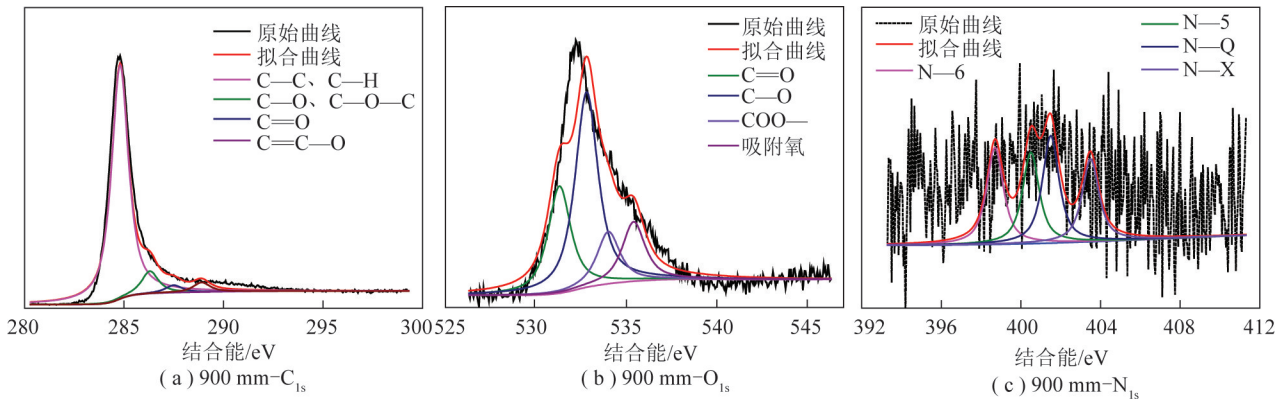


图10 距离DFC顶部900 mm处样品的3类官能团分布

Fig.10 Distribution of the three types of functional groups of the sample at 900 mm from the top of the DFC

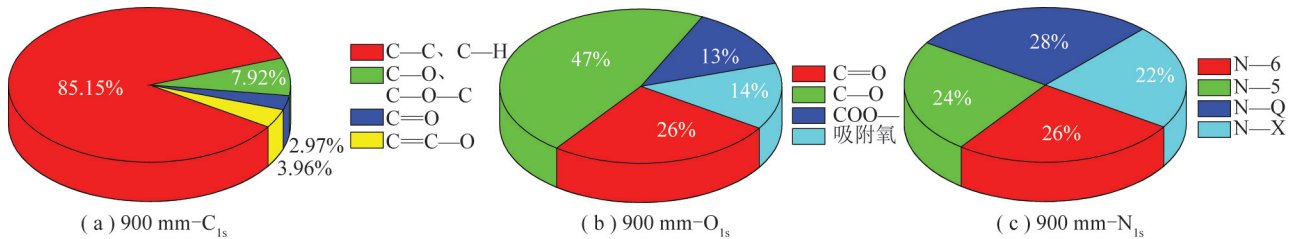


图11 900 mm处样品的各官能团面积与该类官能团总面积的比值分布

Fig.11 Distribution of the ratio of each functional group area at 900 mm to the total area of each type of functional group

由图10和图11可知,距离燃烧室顶部400~900 mm处,C=C和COO—再次全部消耗,同时有C=C—O生成,各含氧官能团的种类未变化,但含量变得更加均匀,900 mm处生成的样品中4类含氮官能团均匀分布。

综上,在燃烧室的还原性区域内,C元素主要转变成CO和CO₂,O元素主要以含氧化合物的方式释放,N主要以NO、NO₂和N₂的方式释放;同时,C=C、C=C—O和COO—等含碳官能团经历多次生成和消耗;含氧官能团中吸附氧随与顶部距离的增加呈从有到无再到有,最终随碳氧化物和NO_x被逐渐释放;含氮官能团之间相互转化,最终以N₂和NO_x的形式被逐渐释放;从含碳双键的分布可得,在距离燃

烧室顶部400 mm处的样品活性最强;从含氮官能团的种类和稳定性可得,距离燃烧室顶部100 mm和900 mm处的样品更有利于N的释放。

3 结论

1)从气体转化角度出发,主要研究氮的转化形式,在预热过程中,有67.4%的N元素以高温气体的形式释放,其中含氮前驱物含量极少,大部分燃料N以N₂形式释放;在燃烧室的3个还原性气氛区域内,N元素的释放形式随燃烧室沿程的还原性气氛强弱而变化,在距离燃烧室顶部100 mm处主要以NO形式存在,而在距离燃烧室顶部更远的位置,主要以NO₂的形式存在。

2)从固体所含官能团的角度出发,原煤经历预热过程后,在预热半焦表面生成了活性极强的 C=C、C=C—O,吸附氧、含氧官能团明显增多,含氮官能团由单一稳定的 N—5 形态转变成了 N—5 和 N—Q 两种形态共存,反应活性增强;在燃烧室的 3 个还原性区域内,燃料表面的含碳双键被多次消耗和生成,表面的吸附氧被多次释放和吸附,含氮官能团种类发生变化;从含碳双键的分布可知,在距离燃烧室顶部 400 mm 处的样品活性最强,距离燃烧室顶部 100 mm 和 900 mm 处的样品更有利于 N 的释放。

参考文献 (References):

- [1] 中华人民共和国国家统计局.中国统计年鉴—2019[M].北京:中国统计出版社,2019.
- [2] 陆小泉.我国煤炭清洁开发利用现状及发展建议[J].煤炭工程,2016,48(3):8-10,14.
LU Xiaoquan.China's coal clean development and utilization status and development suggestions[J]. Coal Engineering,2016,48(3):8-10,14.
- [3] 吕清刚,李诗媛,黄黎然.工业领域煤炭清洁高效燃烧利用技术现状与发展建议[J].中国科学院院刊,2019,34(4):392-400.
LYU Qinggang, LI Shiyuan, HUANG Canran. Current status and development suggestions of clean and efficient coal combustion and utilization technology in the industrial field[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences,2019,34(4):392-400.
- [4] LIU Jiaxun, MA Yang, LUO Lei, et al. Pyrolysis of superfine pulverized coal. Part 4. Evolution of functionalities in chars[J]. Energy Conversion & Management,2017,134(2):32-46.
- [5] BAYSAL M, YÜRÜM A, YILDIZ B, et al. Structure of some western Anatolia coals investigated by FTIR, Raman, ¹³C solid state NMR spectroscopy and X-ray diffraction[J]. International Journal of Coal Geology,2016,163:166-176.
- [6] JIANG Jingyu, YANG Weihua, CHENG Yuanping, et al. Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification[J]. Fuel,2019,239:559-572.
- [7] YAN Jingchong, LEI Zhiping, LI Zhanku, et al. Molecular structure characterization of low-medium rank coals via XRD, solid state ¹³C NMR and FTIR spectroscopy[J]. Fuel, 2020, 268: 117038.
- [8] LIU Xuhui, ZHENG Ying, LIU Zhaohui, et al. Study on the evolution of the char structure during hydrogasification process using Raman spectroscopy[J]. Fuel,2015,157:97-106.
- [9] XU Jun, LIU Jiawei, LING Peng, et al. Raman spectroscopy of biochar from the pyrolysis of three typical Chinese biomasses: A novel method for rapidly evaluating the biochar property[J]. Energy, 2020,202:117644.
- [10] ZHAO Hongyu, LI Yuhuan, SONG Qiang, et al. Investigation on the physicochemical structure and gasification reactivity of nascent pyrolysis and gasification char prepared in the entrained flow reactor[J]. Fuel,2019,240:126-137.
- [11] HE X, LIU X, NIE B, et al. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. Fuel, 2017,206:555-563.
- [12] SONIBARE O O, HAEGER T, FOLEY S F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy[J]. Energy,2010,35(12):5347-5353.
- [13] PING An, XIA Wengcheng, PENG Yaoli, et al. Construction of bituminous coal vitrinite and inertinite molecular assisted by ¹³C NMR, FTIR and XPS[J]. Journal of Molecular Structure,2020,1222:128959.
- [14] JING Zhenhua, SANDRA Rodriguesd, EKATERINA Strouninae, et al. Use of FTIR, XPS, NMR to characterize oxidative effects of NaClO on coal molecular structures[J]. International Journal of Coal Geology,2019,201:1-13.
- [15] XIA Wencheng, YANG Jianguo, LIANG Chuan. Investigation of changes in surface properties of bituminous coal during natural weathering processes by XPS and SEM[J]. Applied Surface Science,2014,293:293-298.
- [16] WANG Zhuozhi, ZHAO Yaying, SUN Rui, et al. Effect of reaction conditions on the evolution of surface functional groups in O₂/H₂O combustion process of demineralized coal char[J]. Fuel Processing Technology,2019,195:106-144.
- [17] LEVI G, SENNECA O, CAUSÀ M, et al. Probing the chemical nature of surface oxides during coal char oxidation by high-resolution XPS[J]. Carbon,2015,90:181-196.
- [18] ZHANG Yongchun, ZHANG Jun, SHENG Changdong, et al. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) investigation of nitrogen functionalities during coal char combustion in O₂/CO₂ and O₂/Ar atmospheres[J]. Energy & Fuels,2011,25:240-245.
- [19] 黄序永,黄澈,李小川,等.高浓度 CO₂ 气氛中煤氮官能团转化过程研究[J].华北电力大学学报(自然科学版),2016,43(6):97-101.
HUANG Xiangyong, HUANG Che, LI Xiaochuan, et al. Study on the transformation process of coal nitrogen functional groups in a high-concentration CO₂ atmosphere[J]. Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition), 2016, 43(6):97-101.
- [20] GONG Zhiqiang, WANG Zhentong, WANG Zhenbo, et al. Study on the migration characteristics of nitrogen and sulfur during co-combustion of oil sludge char and microalgae residue[J]. Fuel,2019,238:1-9.
- [21] ZHANG Yi, ZHU Jianguo, LYU Qinggang, et al. Experiment study on combustion characteristics of pulverized coal based on partial gasification of circulating fluidized bed[J]. Energy & Fuels, 2020,34(1):989-995.
- [22] ZHANG Yi, ZHU Jianguo, LYU Qinggang, et al. The ultra-low NO_x emission characteristics of pulverized coal combustion after high temperature preheating[J]. Fuel,2020,277:118050.