

高压湿烟气中煤燃烧及挥发分氮迁移特性研究

咎海峰, 陈晓平, 马吉亮, 梁财

(东南大学 能源与环境学院, 南京 210096)

摘要: 加压富氧燃烧(POFC)是一种具有巨大发展潜力的清洁高效燃烧技术。由于烟气的循环利用, 烟气中的水蒸汽体积分数高于常规燃烧形式, 这就丰富了烟气中的自由基池, 从而影响煤燃烧过程及气态污染物的排放。利用固定床反应器进行了煤及其挥发分的 POFC 实验, 并结合化学动力学模型研究了挥发分氮的迁移机理。研究表明, 压力和水蒸汽的协同作用会显著影响燃烧过程, 缩短燃烧时间, 降低尾气中的 CO 体积分数, 提高燃烧效率。挥发分氮来自煤中部分吡咯、吡啶和全部季胺的热解。更高的压力影响了 NO 形成的主要反应途径, 同时增强了整体 NO 的还原并最终抑制 NO 排放。

关键词: 加压富氧燃烧; 水蒸气; NO; CO

中图分类号: TK 038 **文献标志码:** A

Coal combustion and volatile nitrogen migration characteristics in high pressure wet flue gas

ZAN Haifeng, CHEN Xiaoping, MA Jiliang, LIANG Cai

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Pressurised oxy-fuel combustion (POFC) is a clean and efficient combustion technology with great potential. Due to the recycling of flue gas, the volume fraction of steam in flue gas is higher than that of conventional combustion, which enriches the free radical pool in the flue gas and thus affects the coal combustion process as well as the emission of gaseous pollutants. POFC experiments of coal and its volatiles were carried out in a fixed bed reactor, and the migration mechanism of volatile-N was studied in conjunction with chemical kinetic modeling. The results indicate that the synergistic effect of pressure and steam can significantly influence the combustion process, the combustion time is shorten, the volume fraction of CO is reduced in the exhaust gas and the combustion efficiency is improved. The volatile nitrogen comes from the pyrolysis of part of pyrrole, pyridine, and all quaternary nitrogen in coal. The higher pressure affects the main reaction pathway of NO formation, enhances the overall NO reduction and ultimately suppresses NO emission.

Keywords: pressurized oxy-fuel combustion; steam; NO; CO

收稿日期: 2023-05-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0600800)

第一作者: 咎海峰 (1991-), 男, 博士研究生. 研究方向: 燃煤气态污染防治. E-mail: zanhf0506@163.com

通信作者: 陈晓平 (1967-), 男, 教授. 研究方向: 流化床燃烧、CO₂ 减排技术. E-mail: xpchen@seu.edu.cn

由温室效应引起的环境问题日益严重。虽然可再生能源技术的发展日趋成熟,但世界范围内用于发电的燃料结构并没有出现明显变化^[1]。全球电气化进程也在加速进行,这包括电池及超高功率充电桩的研发,新能源汽车大有替代家用燃油车的势头。燃煤电站也因集中排碳的特点备受关注。减少温室气体排放的有效方法之一是使用碳捕获和封存(carbon capture and storage, CCS)技术。富氧燃烧(oxy-fuel combustion, OFC)技术在CCS技术中具有独特的优势^[2]。富氧燃烧过程中,空气被循环烟气和纯氧取代,尾气主要由CO₂和H₂O组成。经过冷凝和除水后,尾气中的CO₂浓度高于90%^[3],大大方便了CO₂的后续处理^[4-6]。遗憾的是,传统发电站经改造采用富氧燃烧技术后,发电站的净效率至少降低10%^[7]。为了提升电站净效率便提出了加压富氧燃烧(pressurized oxy-fuel combustion, POFC)技术,该技术通过减少系统压力损耗和从高压尾部烟气中回收潜热来提高系统效率。大量学者^[8-9]利用Aspen plus进行系统评估后,虽未能对系统的最佳运行压力得出一致结论,但炉膛工作压力不低于0.3 MPa时,整个系统的净效率至少提升2%。然而关于加压富氧燃烧的实验研究较少,对这项技术的认识十分有限。

煤中的含氮物质可分为3类:吡咯类(pyrrole)、吡啶类(pyridine)及季胺类(quaternary)^[10-12]。它们经热分解形成含氮前体进而形成NO_x。由于含氮前体化学性质活跃,存在时间极短,且存在HCN向NH₃的二次转化反应,使燃料氮的迁移路径非常复杂且不易检测^[13-15]。杨慧芳等^[16]利用ReaxFF MD模拟了吡啶类含氮物质的热解和燃烧过程,发现吡啶类中的氮全部转化为HCN。Liu等^[17-18]使用密度泛函理论研究吡咯热解的可能途径。研究表明吡咯热解可以形成两种中间物,即HCN和NH₃,但通往HCN的路径具有较低的能垒。加压燃烧的相关研究表明煤燃烧过程中压力的增加将抑制氮氧化物的排放。王昱升等^[19]、Lasek等^[20]通过小型鼓泡床研究POFC技术连续供料的污染物排放特性,结果表明提升压力能够有效抑制NO_x和SO_x的排放。Pang等^[21]通过15 kW_{th}加压流化床研究NO_x排放特性时,得到了一致的结论。邓立华等^[22]、Duan等^[23]利用小型加压流化床实验装置,研究了POFC的机制,发现更高的压力会促进热解。然而,已有的POFC实验研究只考虑了干烟气,而在实际应用中,烟气的循环利用导

致载气中蒸汽的富集。Liu等^[24]利用量子化学研究了蒸汽对含氮有机物热解的影响,发现H基大大降低了吡咯热解的能垒,蒸汽促进了NH₃的形成。此外,有实验研究表明,更高的压力会促进蒸汽对氮氧化物的抑制作用^[25]。煤燃烧过程中燃料氮会分别形成挥发分氮和焦炭氮。挥发分氮释放极快,在短暂的挥发分燃烧阶段剧烈反应。焦炭氮的释放则伴随焦炭燃烧的整个阶段。这两类燃料氮转化过程并不相同。因此区别研究才能够更准确地了解NO的形成机理。此外,压力和蒸汽共同作用对NO形成机制的研究也十分有限。

针对现有研究的局限,本文的主要目的是通过煤燃烧研究挥发分氮在POFC条件下的NO形成过程。目前的工作包括使用固定床反应器进行POFC实验和均相化学动力学模拟研究。通过上述工作,广泛阐明压力和蒸汽对煤燃烧特性的影响,同时对挥发分氮的迁移机制进行了分析。

1 实验方法及模型介绍

1.1 样品制备

选择一种典型的中国烟煤作为实验原料。样品颗粒尺寸为0.1~0.3 mm。在120℃下干燥2 h后,样品被储存在密封袋中。部分样品在管式炉中进行了30 min的脱挥发过程,以获得煤焦样品。煤和煤焦的工业分析和元素分析列于表1。

1.2 实验装置及表征方法

加压固定床实验系统如图1(a)所示。固定床反应器的内径为50 mm,旨在尽量减少反应物的轴向分散(近似模拟柱塞流)。表2总结了所有实验的环境工况。在这项研究中,载气流量被设定为3 L/min。在预设的工作条件下稳定5 min后,将装有0.5 g煤样或0.32 g焦样(对应质量的焦样)的石英舟迅速送至反应器中心。反应器的温度曲线是在氮气流量为3 L/min时测量的,典型的曲线显示见图1(b)。烟气经过无水氯化钙后,通过傅里叶变换红外光谱仪(Antaris IGS, Thermo Fisher Scientific Inc.)进行实时检测。此外,对原煤和脱挥发后煤焦分别进行了X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试(Thermo escalab 250Xi, Thermo Fisher, USA),以确定样品的氮化合物含量及氮元素的结合状态。由于在实验测量中只捕获了极少量的CH₄,在数据处理过程中只考虑了CO和CO₂。图2给出了在不同的燃烧实验条件下

表 1 工业分析和元素分析结果

Tab.1 Results of industrial and elemental analyses

燃料样品	工业分析					元素分析			
	C _{daf}	H _{daf}	O _{daf}	N _{daf}	S _{daf}	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}
烟煤	84.91%	4.96%	6.97%	1.42%	1.74%	1.36%	11.27%	30.58%	56.79%
0.1 MPa制焦	91.67%	1.19%	3.79%	1.43%	1.92%	—	—	—	—

注: A-灰分; M-水分; V-挥发分; FC-固定碳; daf-干燥无灰基; ad-空干基

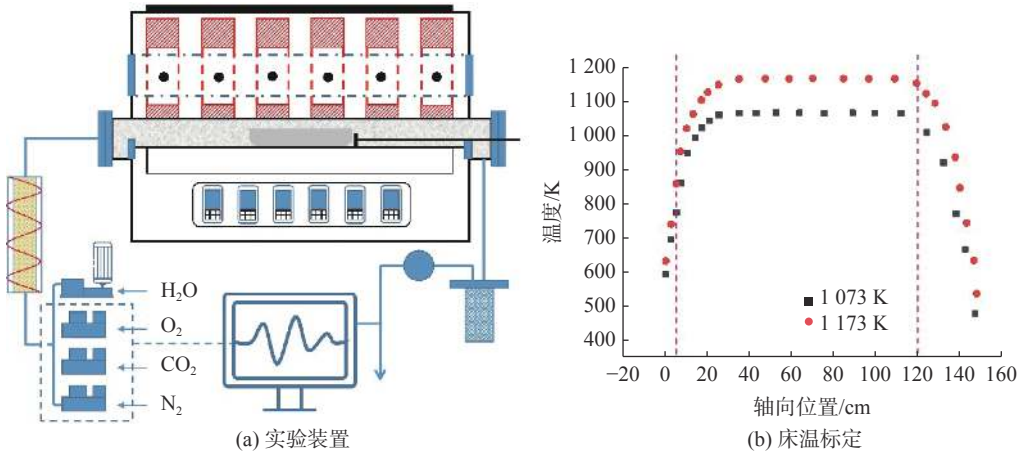


图 1 加压固定床实验系统示意图及床温标定图

Fig.1 Schematic diagram of the pressurised fixed bed experimental system and bed temperature calibration

表 2 燃烧实验工况汇总

Tab.2 Summary of experimental conditions

燃料样品	T/℃	P/ MPa	O ₂ 体积分数	H ₂ O 体积分数
原煤/煤焦	800, 900	0.1~0.6	21%, 30%	0%, 10%, 20%, 30%

CO 和 CO₂ 的体积分数。

在这项研究中, 评估了实验测量的可靠性, 并利用碳平衡计算确定了反应时间, 具体如下:

碳平衡比率 = $\frac{W_{CO_2,\infty} + W_{CO,\infty}}{W_{C,0}} \times 100\%$

式中: $W_{CO_2,\infty}$ 和 $W_{CO,\infty}$ 分别代表尾气中检测的 CO₂ 和 CO 中的碳质量, 由排放量对时间的积分获得; $W_{C,0}$ 代表样品的总碳质量。部分测试条件下的碳平衡比率如图 3 所示, 对于所有的测试结果都选择在 93.7%~108.1% 的范围内, 这表明获得的测量结果是准确和可靠的。

1.3 模型介绍

CHEMKIN-PRO 软件包中的塞流反应器(PFR)模型被用来模拟挥发物的稳态燃烧过程。本文采用了 Zhang 开发的动力学反应机制, 其中包含 681 个反应和 37 个物种^[26]。该机制包括烃基、

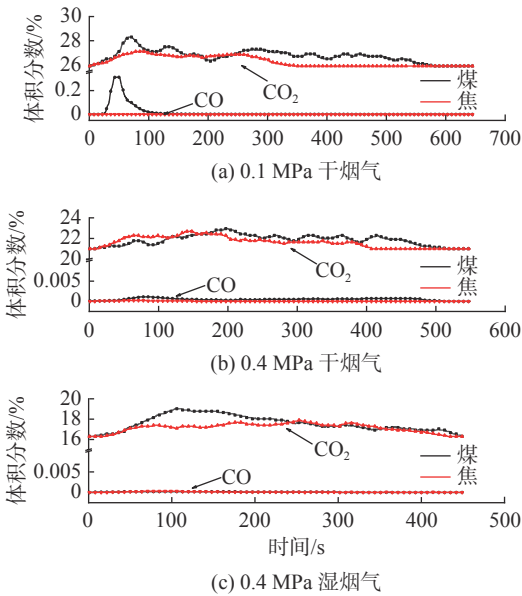


图 2 燃烧实验中 CO 和 CO₂ 的体积分数(800 °C, 21% O₂)

Fig.2 Volume fractions of CO and CO₂ in combustion experiments(800 °C, 21% O₂)

HCN、NH₃ 的氧化以及烃基和含氮物种之间相互作用的子集。氮烃的动力学机制基本上与 Miller 和 Bowman 机制高度相关^[27], 尽管存在高浓度的 CO₂, 但这两种机制都能很好地捕捉到 NO 和

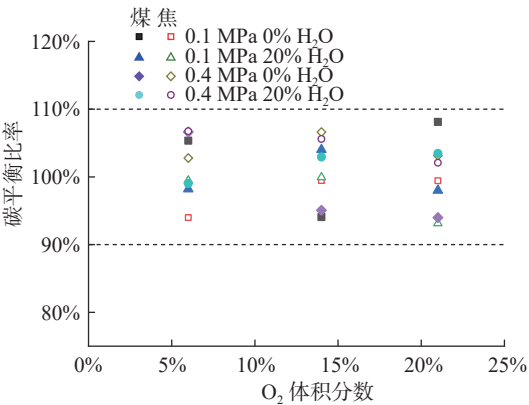


图3 不同条件下的碳平衡比率

Fig.3 Carbon balance ratio under different conditions

表3 主要热解气体产品的摩尔分数

Tab.3 Molar fraction of main pyrolysis gas products

温度/℃	摩尔分数/%							γ/%
	CH ₄	C ₂ H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	HCN	NH ₃	
800	0.1403	0.408	0.1132	0.0423	0.1406	0.1055	0.0496	91.4
900	0.108	0.4032	0.1258	0.0466	0.1512	0.1487	0.0165	92.3

2 结果与讨论

2.1 碳消耗特性

图4是800℃，O₂体积分数为21%的环境下碳反应速率和转化率。在0.1 MPa下，以干烟气环境为例，当石英舟载着样品快速到达反应区中心时，燃料立即燃烧，大量释放的挥发分被迅速消耗，形成挥发分排放峰。随着碳反应速率的降低，以挥发性物质燃烧为主的燃烧过程逐渐结束，焦炭燃烧逐渐取代挥发分燃烧，形成焦炭排

N₂的总体趋势。产率(rate of production，ROP)分析法被用来研究氮氧化物形成和消耗的主要反应途径，它被广泛用于解释实验结果和机制分析。对于选定的物质，产率分析法掌握了相关反应的速率以及对该物质形成或消耗的贡献。热解产物作为近似模拟的输入参数。由于反应机制包只包含C1和C2的结构，我们把重点放在烟煤热解中最丰富的碳氢化合物产品CH₄和C₂H₂上。挥发分成分的测定是通过烟气分析仪和元素分析进行的。挥发分成分的组成测试结果见表3。质量平衡比被定义为 $\gamma=(m_o/m_i)\times100\%$ 。其中， m_o 为烟气中检测到的物质的质量； m_i 为热解样品的质量。

放峰。随着焦炭的不断消耗，反应速率逐渐减慢直至停止，整个过程持续了581 s。不同工况下的排放峰结构略有差异，如图4(a)所示。高压和水蒸汽都会加速燃烧过程，但影响机制有所不同。在0.1 MPa的湿烟气环境中，蒸汽促进燃料热解，挥发性排放峰向前移动，峰值从1.55 mg/s增加到1.73 mg/s。此外，C-H₂O的反应速率比C-CO₂的反应速率快^[20-21]，促进了混合燃烧过程，削弱了焦炭排放峰。在高压干燥烟气环境中，挥发物峰值出现延迟，峰值从1.55 mg/s下降到1.32 mg/s。

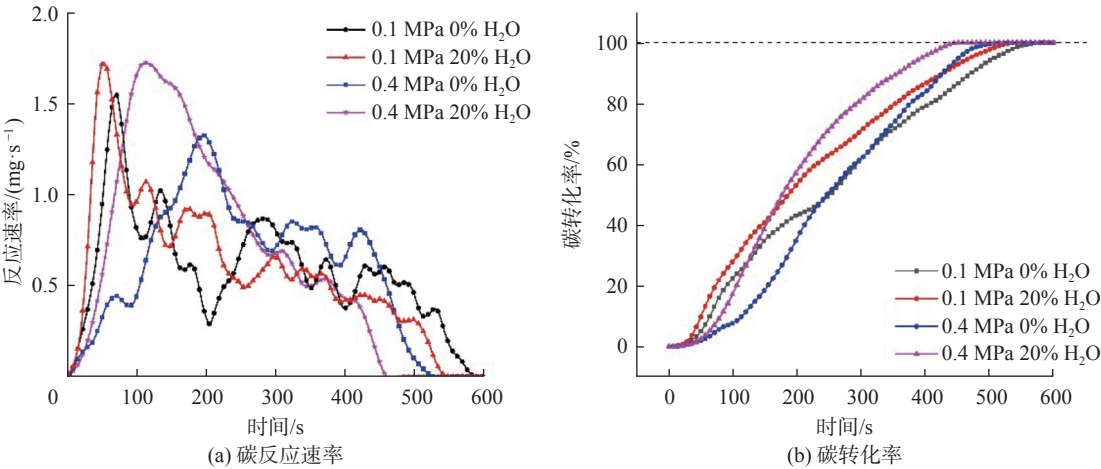


图4 不同条件下的碳反应速率和转化率(800℃，21%O₂)

Fig.4 Reaction rate and efficiency of carbon conversion under different conditions (800℃，21%O₂)

因此,压力的增加抑制了挥发物的燃烧。同时,高压加速了反应速度,促进了焦炭的消耗^[21-22],使焦炭的燃烧峰值提前。受样品细小颗粒的影响,整个燃烧过程趋向于混合燃烧。高压湿式烟气环境结合了这两个方面的特点,燃尽时间也缩短至 455 s。如图 4(b) 所示,较高压力对挥发分的燃烧有抑制作用,但对焦炭的燃烧有促进作用。

通常 CO 的排放量间接反应煤的燃烧过程,加压富氧燃烧技术中 CO 的排放是一个重点受关注对象。图 5 给出了不同条件下的 CO 排放曲线。在 0.1 MPa 时,大量的 CO 排放集中在挥发燃烧阶段。由于 CO 和 H₂O 之间的反应^[23],常压湿烟气中 CO 的排放率和峰值变小,峰值位置也推迟了。相反,在 0.4 MPa 的干燥烟气条件下,CO 排放率急剧下降,这主要是因为高压降低了气体扩散系数,丰富的孔隙结构增加了停留时间,促进了 CO 消耗反应。在高压环境下,蒸汽也表现出抑制作用,只捕捉到少量的 CO。然而,根据图 5 的对比曲线,高压的效果要比水蒸汽的效果明显。

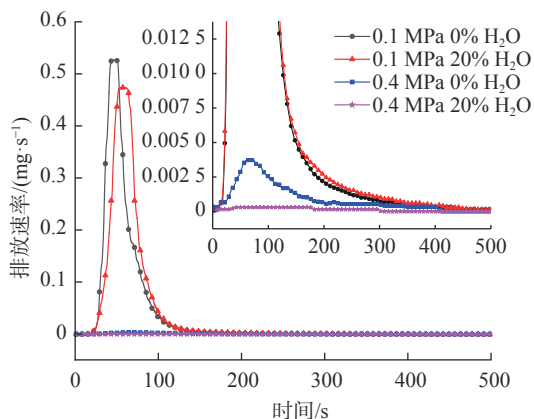


图 5 CO 排放曲线
Fig.5 CO emission curve

2.2 热解过程中挥发分 N 的分析

XPS 表征结果如图 6 所示。样品含有 3 种类型的氮元素,包括吡啶类、吡咯类和季胺类。吡啶氮和吡咯氮位点是嵌入碳骨架的主要物种,其结合能分别为 398.8 eV 和 400.5 eV^[28]。位于 401.4 eV 位置的 XPS 峰代表季胺^[29]。根据 XPS 分析,在热解过程中热稳定性差的季胺将完全热分解,只有部分吡啶型和吡咯型存在于炭中,这部分热解的含氮基团将作为形成 NO 的前体物存在于挥发物中^[30]。表 3 的结果显示,挥发物中 HCN 的浓度高于 NH₃ 的浓度,说明 HCN 是烟煤热解过程中的主要含氮产物,这与许多学者的研究结果一致^[31]。

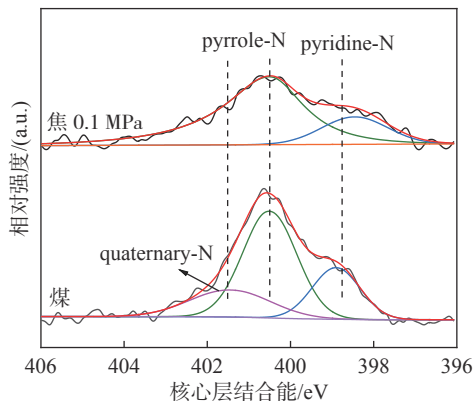


图 6 烟煤和煤焦的 XPS 谱图(0.1 MPa, 900 °C)

Fig. 6 XPS patterns of bituminous coal and char (0.1 MPa, 900 °C)

燃料氮的热解产物主要包括 HCN、NH₃ 和 N₂^[22, 32],其中 HCN 和 NH₃ 是形成氮氧化物的关键含氮前体。然而,随后排放的氮氧化物是复杂的氧化-还原反应的结果,含氮大气在离开燃料燃烧区时将继续反应。

2.3 模型结果与实验测量的比较

通过比较模型预测值和实验结果验证建模的准确性。图 7 给出了不同条件下挥发分 N 的转化率。图 8 给出了水蒸气体积分对 NO 转化率的影响。实验测量结果用符号表示,模型结果对应于实线。图中动力学模型输出的 NO_x 值位于反应器的出口处,这里燃烧反应进行得比较完全,气相产物保持稳定状态。随着环境压力的增加,尾气中的 NO 转化率呈下降趋势,并且这一趋势逐渐放缓。更高的温度会促进 NO 的排放,这与 NO 的温度敏感性是一致的^[33]。掺混水蒸汽的研究结果表明,随着 O₂/CO₂ 中水蒸汽体积分数的增加,NO 转化率均有不同程度的下降。在 0.1/0.3/0.6 MPa 的 3 种压力环境下,转化率分别从 30.1%, 20.9%, 15.3% 下降到 25.6%, 15.7%, 13.6%。实验过程中焦炭氮会少量释放,因此实验测量值高于模拟结果。测量结果与模型结果误差不超过 10%,实验趋势证实了模型预测值,并且压力越高,实验值越接近模拟值。总体来说,模型预测值与实验结果吻合。接下来,通过动力学模型进一步研究挥发分燃烧阶段 NO 的排放机制。

2.4 压力对 NO 排放的影响

氮氧化物形成相关的化学反应极为繁复。通过动力学模型对氮氧化物的生成率(rate of production, ROP)进行分析,选择对氮氧化物贡献最大的 10 个反应(与总排放量偏差在 ±20% 以

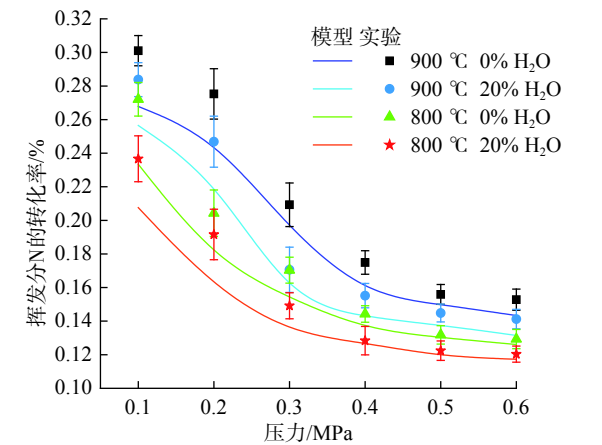


图 7 不同压力下挥发分 N 转化率的实验值和模拟值

Fig. 7 Experimental and simulated values of volatile-N conversion efficiency under different pressures

内)。图 9 给出了在 900 °C、干富氧气氛、不同压力下各主要反应的速率变化。为了便于理解，本文涉及的 NO 生成和消耗反应汇总于表 4。如图 9 所示，在反应种类方面，0.6 MPa 下的两个反应 (R483, R484) 取代了常压环境下的一对反应 (R303, R635)。R303 中含氮中间体 HNO 通过与

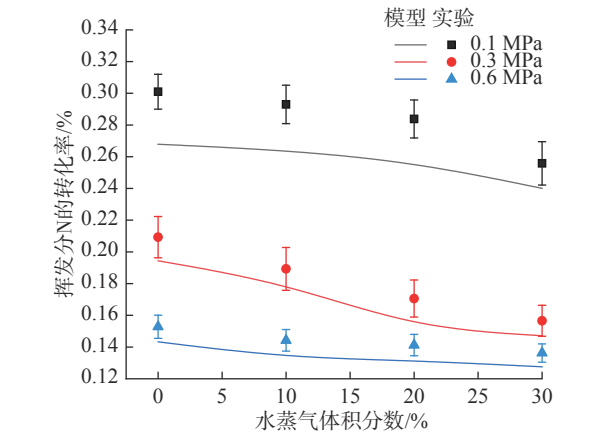


图 8 挥发分 N 转化率随水蒸汽体积分数的变化 (900 °C, 21% O₂)

Fig. 8 Change of volatile-N conversion efficiency with steam volume fraction(900 °C, 21% O₂)

H 自由基结合产生 NO，相反 R635 则通过 NCO 与 NO 反应产生 N₂ 来减少 NO 排放。常压下这对反应对 NO 的影响是相反的。然而，0.6 MPa 下出现的一对反应均表现出消耗 NO 的效果。因此，压力的升高能够丰富挥发分燃烧过程中 NO 的还原路径。

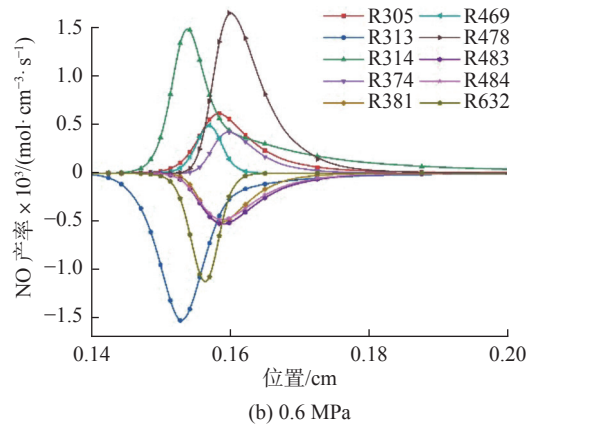
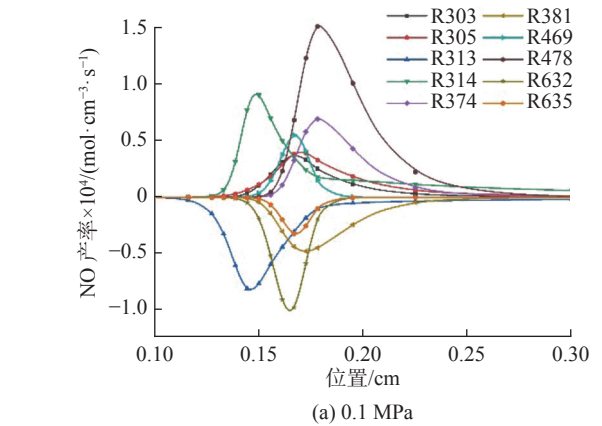


图 9 不同压力下 NO 的 ROP 分析

Fig.9 ROP analysis of NO under different pressures

表 4 参与 POFC 中 NO 形成和消耗的主要基元反应

Tab.4 Main reactions involved in the formation and consumption of NO in POFC

序号	反应	序号	反应
R 303	$\text{HNO}+\text{H}\rightarrow\text{NO}+\text{H}_2$	R 469	$\text{HCNO}+\text{O}\rightarrow\text{HCO}+\text{NO}$
R 305	$\text{HNO}+\text{OH}\rightarrow\text{NO}+\text{H}_2\text{O}$	R 478	$\text{NCO}+\text{O}\rightarrow\text{NO}+\text{CO}$
R 313	$\text{NO}+\text{HO}_2\rightarrow\text{NO}_2+\text{OH}$	R 483	$\text{HCCO}+\text{NO}\rightarrow\text{HCNO}+\text{CO}$
R 314	$\text{NO}_2+\text{H}\rightarrow\text{NO}+\text{OH}$	R 484	$\text{C}_2\text{O}+\text{NO}\rightarrow\text{CO}+\text{NCO}$
R 374	$\text{NH}+\text{O}\rightarrow\text{NO}+\text{H}$	R 632	$\text{NCO}+\text{NO}\rightarrow\text{N}_2\text{O}+\text{CO}$
R 381	$\text{NH}+\text{NO}\rightarrow\text{N}_2\text{O}+\text{H}$	R 635	$\text{NCO}+\text{NO}\rightarrow\text{N}_2+\text{CO}_2$

受燃烧压力影响，其余 8 个相同的化学反应速率也出现了显著变化。根据图 9 所示结果，反应压力从 0.1 MPa 增加到 0.6 MPa，反应速率平均增加了一个数量级。因此单从反应速率的增加来判断压力升高对 NO 排放的影响是不可行的。通过整合 ROP 分析数据得到各反应对 NO 的贡献如图 10 所示。NO 的排放是氧化和还原反应相互竞争的结果^[32]。较高的压力加剧了 NO 的动态平衡过程，单从各反应数字上观察，8 个反应对 NO 的贡献均呈现出不同程度的提高。这表明压力升高对 NO 的

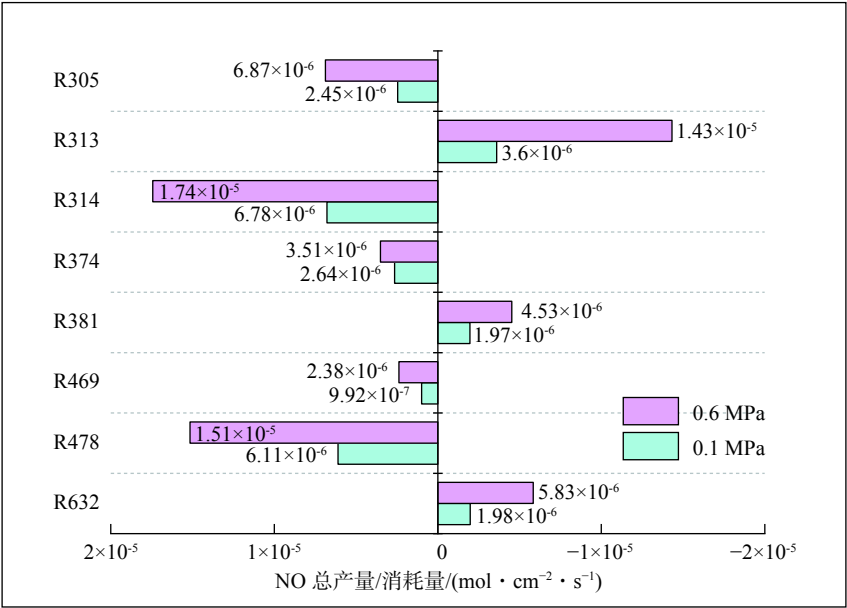


图 10 化学反应的累积效应分析(900 °C，21% O₂)

Fig.10 Analysis of cumulative effects of chemical reactions (900 °C，21% O₂)

产生和消耗两方面均有促进。为了进一步明确压力升高的作用，将 NO 总形成值 RP 与总消耗值 RC 相比，发现随压力的升高，RP/RC 从 2.51 下降为 1.84。因此，较高的压力也通过加强还原作用抑制了 NO 的排放。

3 结 论

通过固定床实验分析和动力学建模，研究了高压湿烟气中煤的燃烧特性及挥发分氮形成 NO 的关键机制。本研究得到的主要结论如下：

- a. 煤粉增压富氧燃烧过程中依然产生两个排放峰，同时 CO 的排量降低，燃料的燃烧效率提升。
- b. 吡啶型、吡咯型和季胺型是烟煤中燃料氮的主要形式。挥发分氮主要由 HCN、NH₃ 和 N₂ 组成，它来自燃料氮中部分吡咯类、吡啶类和所有季胺类的热解。
- c. NO 的最终排放是一个复杂的竞争过程的结果。燃烧压力的增加对 NO 的减排有很大影响。更高的压力会影响主要的 NO 消耗路径。此外，高压在加速化学反应的同时增强了对 NO 的还原作用。

参考文献：

[1] British Petroleum Company. BP statistical review of world energy[R/OL]. London: British Petroleum Company, 2020[2020-06-21]. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-econo>

[mics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf](https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf).
[2] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(5): 1062–1176.
[3] 刘沁雯, 钟文琪, 邵应娟, 等. 固体燃料流化床富氧燃烧的研究动态与进展 [J]. 化工学报, 2019, 70(10): 3791–3807.
[4] WU Y, CHEN X P, MA J L, et al. System integration for coal-fired power plant with post combustion CO₂ capture: comparative study for different solid dry sorbents[J]. Fuel, 2020, 280: 118561.
[5] 于雪菲, 张帅, 刘琳琳, 等. 电厂和碳捕集装置同步集成与调度优化研究 [J]. 化工学报, 2021, 72(3): 1447–1456.
[6] LI S Y, LI H Y, LI W, et al. Coal combustion emission and ash formation characteristics at high oxygen concentration in a 1 MW_{th} pilot-scale oxy-fuel circulating fluidized bed[J]. Applied Energy, 2017, 197: 203–211.
[7] 段元强, 洪涛, 仇兴雷, 等. 增压富氧气氛下 NO_x 均相生成及 SNCR 反应机理研究 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(1): 96–105.
[8] 雷鸣, 吕凯文, 王春波, 等. 大同烟煤增压富氧燃烧过程中硫、氯和氟的析出特性 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(9): 1053–1059.
[9] 李林, 段伦博, 武万强, 等. 煤颗粒流化床增压富氧燃烧脱挥发分模型 [J]. 煤炭学报, 2022, 47(11): 3906–3913.
[10] 刘吉, 陆强, 蒋晓燕, 等. 碱金属离子对吡咯热解生成 NO_x 前驱物 HCN 机理的影响 [J]. 煤炭学报, 2018, 43(9): 2633–2638.
[11] 巩志强, 夏红德, 刘志成, 等. 煤焦燃烧含氮硫气体生成

- 的 TG-MS 定量分析 [J]. *煤炭转化*, 2016, 39(1): 86–91.
- [12] 苗苗, 张曼, 吕俊复, 等. 流化床燃烧中 N_2O 生成机理与减排技术 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2020, 60(6): 507–517.
- [13] 郭治民, 张会强, 王希麟, 等. 燃料型 NO 生成的实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(5): 881–884.
- [14] PARK D C, DAY S J, NELSON P F. Nitrogen release during reaction of coal char with O_2 , CO_2 , and H_2O [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(2): 2169–2175.
- [15] LI Y P, SUN R, WU J Q, et al. Effect of H_2O on char-nitrogen conversion during char- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ combustion under high-temperature entrained flow conditions[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 207: 391–405.
- [16] 杨慧芳, 关海莲, 李平, 等. 煤颗粒燃烧过程氧化机理及有机氮转化的分子模拟: 以宁东红石湾煤为例 [J]. *化工学报*, 2020, 71(2): 799–810.
- [17] LIU J, ZHANG X L, SHAW A, et al. Theoretical study of the effect of hydrogen radicals on the formation of HCN from pyrrole pyrolysis[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(5): 1468–1475.
- [18] LIU J, ZHANG X L, HU B, et al. Formation mechanism of HCN and NH_3 during indole pyrolysis: a theoretical DFT study[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(2): 649–657.
- [19] 王昱升, 陈前云, 栗晶, 等. 加压富氧条件下单烟煤颗粒的着火燃烧特性 [J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(9): 2299–2304.
- [20] LASEK J A, GLÓD K, JANUSZ M, et al. Pressurized oxy-fuel combustion: a study of selected parameters[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(11): 6492–6500.
- [21] PANG L, SHAO Y J, ZHONG W Q, et al. Oxy-coal combustion in a 30 kW_{th} pressurized fluidized bed: effect of combustion pressure on combustion performance, pollutant emissions and desulfurization[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(3): 4121–4129.
- [22] 邓立华, 孙绍增, 张文达, 等. 压力对煤热解过程及热解焦炭理化结构的影响 [J]. *燃烧科学与技术*, 2021, 27(6): 644–652.
- [23] DUAN Y Q, DUAN L B, WANG J, et al. Observation of simultaneously low CO , NO_x and SO_2 emission during oxy-coal combustion in a pressurized fluidized bed[J]. *Fuel*, 2019, 242: 374–381.
- [24] LIU J, LU Q, JIANG X Y, et al. Theoretical investigation of the formation mechanism of NH_3 and HCN during pyrrole pyrolysis: the effect of H_2O [J]. *Molecules*, 2018, 23(4): 711.
- [25] ZAN H F, CHEN X P, MA J L, et al. Experimental study of NO_x formation in a high-steam atmosphere during a pressurized oxygen-fuel combustion process[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(26): 16037–16044.
- [26] WANG D, JI C W, WANG Z, et al. Measurement of oxy-ammonia laminar burning velocity at normal and elevated temperatures[J]. *Fuel*, 2020, 279: 118425.
- [27] MILLER J A, BOWMAN C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1989, 15(4): 287–338.
- [28] YANG Y L, TAN M W, GARCIA A, et al. Controlling the oxidation state of Fe-based catalysts through nitrogen doping toward the hydrodeoxygenation of *m*-cresol[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(14): 7884–7893.
- [29] KABIR S, ARTYUSHKOVA K, SEROV A, et al. Role of nitrogen moieties in N-doped 3D-graphene nanosheets for oxygen electroreduction in acidic and alkaline media[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(14): 11623–11632.
- [30] DE LAS OBRAS-LOSCERTALES M, MENDIARA T, RUFAS A, et al. NO and N_2O emissions in oxy-fuel combustion of coal in a bubbling fluidized bed combustor[J]. *Fuel*, 2015, 150: 146–153.
- [31] RAHMAN Z U, WANG X B, ZHANG J Y, et al. Nitrogen evolution, NO_x formation and reduction in pressurized oxy coal combustion[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 157: 112020.
- [32] LEI M, ZHANG Y C, HONG D K, et al. Characterization of nitrogen and sulfur migration during pressurized coal pyrolysis and oxy-fuel combustion[J]. *Fuel*, 2022, 317: 123484.
- [33] LIANG X R, WANG Q H, LUO Z Y, et al. Experimental and numerical investigation on nitrogen transformation in pressurized oxy-fuel combustion of pulverized coal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123240.

(编辑: 董 伟)