

Na/Ca/Fe 金属间相互作用对高碱煤热解氮变迁的影响

刘一文¹, 魏砾宏¹, 周艳玲², 赵永昊¹, 尚吉锋¹, 娄堃堃¹

(1. 沈阳航空航天大学 能源与环境学院, 辽宁 沈阳 110136; 2. 中国航空发动机集团有限公司 贵阳发动机设计研究所, 贵州 贵阳 550081)

摘 要:我国新疆高碱低阶煤具有低灰、高钠和高反应活性的特点, 开发高碱煤清洁高效转化为高值化学品技术, 将对解决高碱煤资源利用、助力“双碳”目标的实现具有重要战略意义。高碱煤中活性矿物组分 Na、Ca、Fe 对煤热解具有催化活性, 对氮的演化有显著影响。目前尚缺乏矿物组分之间相互作用对燃料氮热转化的影响机制研究。阐明金属间相互作用对高碱煤热解过程中氮变迁的影响, 对制定高碱煤梯级利用过程中氮在气、液、固三相中分配的调控策略具有重要的指导意义。通过等体积浸渍法与顺序浸渍法分别将 Na、Ca、Fe 单金属和双/三金属负载到脱灰煤上, 开展高碱煤固定床热解氮转化研究。利用 GC-MS、XPS、溶液吸收法, 定量分析单金属与双/三金属对煤热解含氮产物分布影响, 对比分析热解试验结果与理论计算值, 研究双/三金属间相互作用关系。通过分析煤样热解含氮产物的产率/残留率变化, 研究双/三金属对高碱煤热解氮转移路径的影响。结果表明: 双/三金属通常对氮向气相的迁移具有金属间拮抗作用, 对 HCN、NH₃ 的抑制强于单金属。Na/Ca、Fe/Ca 组合对半焦中 N-6、N-5 组分向焦油中杂环氮、胺-N 等物质的转化具有金属间的协同作用, 其对焦油中含氮物质生成的促进作用往往强于单金属。Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合对半焦内部 N-6 向 N-Q 的转化起到金属间的协同作用, 促进了氮的固定。

关键词: 高碱煤; 热解; 氮转化; 钠; 钙; 铁; 金属间相互作用

中图分类号: TQ530.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)03-1769-12

Effects of Na/Ca/Fe intermetallic interactions on nitrogen transformations in high-alkali coal pyrolysis

LIU Yiwen¹, WEI Lihong¹, ZHOU Yanling², ZHAO Yonghao¹, SHANG Jifeng¹, LOU Kunkun¹

(1. College of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2. Guiyang Engine Research Institute, Aero Engine Corporation of China, Guiyang 550081, China)

Abstract: China Xinjiang high-alkali low-rank coal has the characteristics of low ash, high sodium content and high reactivity. Developing clean and efficient conversion technology for high alkali coal into high-value chemicals will have important strategic significance for solving its resources utilization and helping to achieve the “dual carbon” goal. The mineral components Na, Ca and Fe in high-alkali coal have catalytic activity in coal pyrolysis, which has a significant influence on nitrogen transformation. There is still a lack of research on the effects of interactions between mineral components on the thermal conversion mechanisms of fuel-N. This study aims to elucidate the effects of intermetallic interactions on nitrogen transformation during pyrolysis of high-alkali coal. The results have significant implications for formulating con-

收稿日期: 2024-01-25 策划编辑: 钱小静 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0103

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2020YFC1909305); 沈阳航空航天大学创新创业训练计划资助项目 (202310143003)

作者简介: 刘一文 (2002—), 男, 河南洛阳人。E-mail: 1370413763@qq.com

通讯作者: 魏砾宏 (1975—), 女, 黑龙江五大连池人, 教授, 博士。E-mail: weilihong@sau.edu.cn

引用格式: 刘一文, 魏砾宏, 周艳玲, 等. Na/Ca/Fe 金属间相互作用对高碱煤热解氮变迁的影响[J]. 煤炭学报, 2025, 50(3): 1769-1780.

LIU Yiwen, WEI Lihong, ZHOU Yanling, et al. Effects of Na/Ca/Fe intermetallic interactions on nitrogen transformations in high-alkali coal pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(3): 1769-1780.



移动阅读

trol strategies of nitrogen distribution in gas, liquid and solid phases during the cascade utilization of high-alkali coal. Na, Ca, Fe mono-metal and poly-metals were added to deashed coal by equal volume impregnation and sequential impregnation methods, and nitrogen transformation was studied in fixed-bed pyrolysis of high-alkali coal. GC-MS, XPS and solution absorption method were used to quantitatively analyze the effects of mono-metals and polymetals on the distribution of nitrogen-containing products in coal pyrolysis, and interactions between them were analyzed by comparing the results of experiments results with theoretical calculations results. The effect of poly-metals on the pathway of N transformation in pyrolysis of high-alkali coal was studied by analyzing yield/residual rate of nitrogen-containing products. The results indicate that poly-metals usually exhibit an intermetallic antagonism on the migration of nitrogen into the gas phase, with stronger inhibition of HCN, NH_3 than monometallic. The synergistic effects of Na/Ca and Fe/Ca significantly enhance the conversion of N-6 and N-5 in char to heterocyclic nitrogen and amine-N in tar, which demonstrates stronger promotion of nitrogen-containing compound formation in tar compared to mono-metallic systems. Furthermore, Na/Fe and Na/Fe/Ca play a synergistic role for conversion of N-6 to N-Q in char though intermetallic interaction, thus promoting the fixation of nitrogen in char.

Key words: high-alkali coal; pyrolysis; nitrogen transformation; sodium; calcium; ferrum; intermetallic interaction

0 引 言

煤炭作为我国重要的战略资源,在能源生产中发挥“压舱石”的作用,2022 年我国煤炭资源消耗占能源消费总量的 56.2%^[1],以煤炭为主的能源消费结构短时间内不会轻易改变。新疆高碱煤灰分含量低、着火温度低、燃尽性能优良,是优质的动力和化工用煤^[2-5]。热解作为煤热转化的第一步,其产生的气体和焦油产物经进一步加工可转化为高价值化学原料。通过热解实现高碱煤的能源梯级利用,将其转化为高附加值化学品,符合我国在双碳目标下能源规划的总体定位^[6-8]。在热解过程中,煤中的氮主要以半焦和焦油的形式存在,少量以气相的形式释放^[9]。研究煤热解过程中氮在气、液、固三相中的变迁规律,能为控制含氮物种在三相中的分配提供理论依据,以便降低制备高附加值化学品的除杂成本,充分开发高碱煤的资源特性。

尽管学者对此开展了广泛研究,但由于煤结构的复杂性和热解条件的多样性,影响煤热解的因素有很多。目前仍缺乏对煤热解氮变迁机制的清晰阐述,尤其是金属间相互作用对氮转化影响机制的研究鲜见报道。高碱煤灰分中含量较高的 Na、Ca、Fe 等金属元素均存在对煤热解的催化作用^[10-12],其对煤热解过程中氮的变迁具有显著影响^[13-16]。目前关于 Na、Ca、Fe 等单一金属元素对煤热解氮转化的研究较为丰富。研究发现,Na、Fe、Ca 能够增强半焦中 N-5、N-6 的原子间键合力,提高 N 从苯环中剥离所需要的活化能,抑制氮向 HCN 的转化^[14-17]。此外,本课题组研究发现少量的 Na 具有固定半焦氮的作用,而大量的 Na(质量分数 2.5%、3.5%) 则促进氮的挥发^[18-19]。另有研究

发现,以离子交换形式自然存在的 Ca^{2+} 对挥发性氮的分配起到决定作用,促进了 NH_3 的生成,抑制氮向 HCN 和焦油组分转化^[20]。Fe 对煤热解氮转化的研究结论存在差异:有研究认为 Fe 不仅抑制了氮的挥发,还能与 NH_3 和 HCN 结合形成铁氮化合物,促进气相氮的分解^[21];另有研究认为 Fe 能够抑制腈和杂环氮的分解,并通过二次反应促进 HCN 向 NH_3 转化,从而抑制 HCN 的生成,促进 NH_3 产率的提高^[22]。

近年来也有学者关注并研究了多金属催化剂对煤热解的催化作用:HE 等^[23]研究了固有矿物中碱金属与碱土金属对铁催化煤热解的影响,发现 AAEMs 促进了铁的还原与铁颗粒的分散,提高了 Fe 的催化活性。JIANG 等^[24]发现 Na/Fe 双金属催化剂在催化煤焦水蒸气气化时,Na 能够促进 Fe 的还原和分散,Fe 能够抑制 Na 的挥发和结晶,双金属表现出比单金属更好的催化活性。BAI 等^[25]在研究 Ca/Na 化合物对煤热解气化反应中煤焦特性的影响时,发现 Ca/Na 双金属催化剂的催化效果优于单金属,原因是 Na 与 Ca 间存在协同作用,使煤在气化过程中产生了更多的活性中间体。目前,对金属间相互作用的研究仅限于对煤热解和气化的影响,而对煤热解过程中氮变迁的影响尚不明确。课题组通过对比研究高碱煤逐级萃取后氮的变迁规律发现,金属间存在一定的相互作用,影响了高碱煤热解过程中氮的变迁^[26]。因此,需要进一步深入开展高碱煤热解过程中金属间相互作用对氮变迁的影响研究,为控制高碱煤热解含氮产物的分配提供理论依据。

笔者采用等体积浸渍法将单金属 Na、Ca、Fe 负载到脱灰煤上,并采用顺序浸渍法完成双/三金属煤的制备,而后开展固定床热解试验氮转化研究。采用

GC-MS、XPS、溶液吸收法定量分析三相含氮产物的变化,探究双/三金属间对煤热解氮转化的相互作用关系(简称金属间相互作用)。研究结果将为高碱煤清洁利用技术的开发起到支撑作用。

1 试 验

1.1 试验煤样

本研究煤样采自中国新疆奇台煤田中的红沙泉煤(称为HSQ煤)。首先,将HSQ煤研磨并选取粒径小于74 μm 的颗粒。然后,在105 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中持续干燥24 h以除去水分待用。根据我国煤炭工业分析标准(GB/T 30732—2014)和元素分析标准(GB/T 31391—2015)对HSQ煤样进行分析,具体分析结果见表1。

值得注意的是,由于高温会造成部分Na的挥发^[27],导致测得的Na含量与实际情况偏低。因此,本试验根据中华人民共和国国家标准(GB/T 30725—

表1 红沙泉煤煤质分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis results for the Hongshaquan coal

煤种	红沙泉煤	
工业分析(干燥基)	<i>A</i>	8.80
	<i>V</i>	35.99
	<i>FC</i>	55.21
元素分析(干燥基)	<i>C</i>	72.09
	<i>H</i>	4.20
	<i>O</i>	13.44
	<i>N</i>	0.98
	<i>S</i>	0.49

2014)采用X射线荧光光谱(XRF, PANalytical Axios, omnian-3600w)和低温制灰法对煤样进行灰分分析,具体结果见表2。

表2 红沙泉煤灰分分析
Table 2 Ash analysis of HSQ coal

化学成分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
质量分数/%	39.77	13.93	0.95	16.73	8.89	5.55	0.61	5.34	0.30

1.2 煤样制备

1.2.1 脱灰处理

为消除煤中固有金属对煤热解试验结果的影响,对HSQ煤依次使用HCl(6 mol/L, 6 h, 300 r/min)、HF(1 mol/L, 4 h, 300 r/min)、HCl(1 mol/L, 4 h, 300 r/min)溶液进行搅拌洗涤^[28]。然后,使用去离子水反复淋洗酸洗后的煤样,直至滤液的pH为6.5 \pm 0.2,并添加1 mol/L的AgNO₃标准溶液,直至不产生白色沉淀。最后,将煤样置于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥24 h,得到脱灰煤样(下文称DH煤)。

1.2.2 金属负载

HSQ煤中的Na、Ca、Fe主要以水溶性Na、酸溶性Ca、Fe的形式存在^[29]。因此,本试验选取NaCl、C₄H₆O₄Ca和FeSO₄作为HSQ煤中的代表性矿物质。首先通过等体积浸渍法将碱金属负载到DH煤上。然后,在60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,将样品置于摇床上以120 r/min的速度连续搅拌6 h。完成后,将样品置于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥12 h,并进行密封保存。试验前,使用玛瑙研钵对干燥样品进行充分研磨,以确保金属能够均匀负载。此外,为了能够直观展现出双/三金属间相互作用对高碱煤热解氮变迁的影响,Na、Ca、Fe金属元素的负载比例通过对原煤金属含量加倍放大获得。最终折算到Na、Ca、Fe原子负载质量分数分别为1.98%、

6.35%和4.88%,并将制成的单金属煤样命名为Na煤、Ca煤和Fe煤。而后采用顺序浸渍法完成双/三金属煤样的制备,并将其命名为NaCa煤、NaFe煤、FeCa煤和NaFeCa煤。

1.3 试验方法

1.3.1 热解试验

本试验使用了立式管式炉石英反应器,电炉加热炉膛尺寸为30 mm \times 250 mm的不锈钢反应器,并通过K型热电偶监测反应温度,如图1所示。在反应器底部石英孔板上均匀铺放石英棉和称量的(3.000 0 \pm 0.000 2)g煤样品,通过外部电炉以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度将反应器加热至600 $^{\circ}\text{C}$,并保持60 min。试验过程中,氩气以100 mL/min的流速吹入炉膛内,以确保热解在氩气气氛中进行。

热解试验启动后,挥发性产物首先进入冰水冷凝系统收集焦油组分,然后连接含有H₂SO₄或NaOH的洗气瓶收集含氮气体组分。在试验前后需要对使用的容器进行称重,差值作为焦油产率。试验容器用二氯甲烷清洗以便收集焦油产物,加入硫酸镁使液体混合物脱水,然后在旋转蒸发器中蒸发除去二氯甲烷。随后向获得的焦油样品中加入少量正己烷,超声波振动10 s后,提取上清液部分以获取轻油用于GC-MS测试。

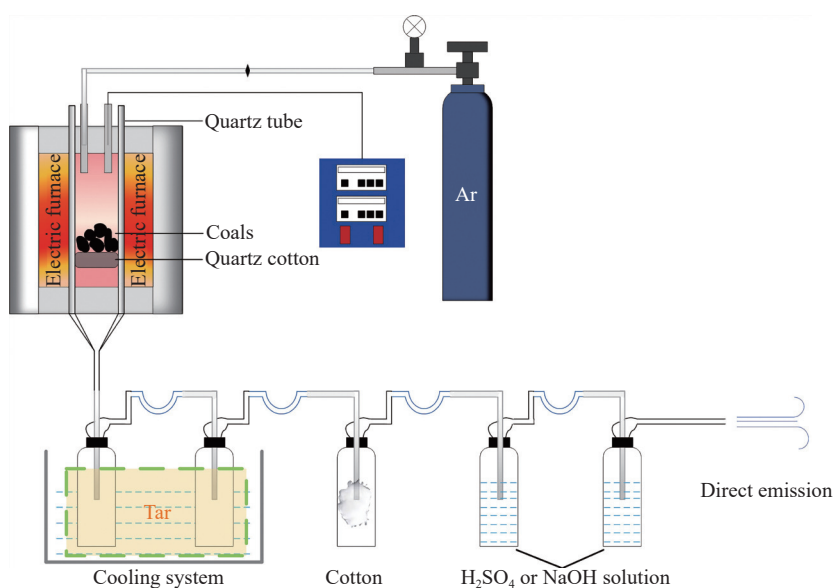


图 1 固定床反应系统

Fig.1 System diagram of the tube furnace

1.3.2 气相氮分析测定

试验中采用溶液吸收法分别测定 HCN 和 NH_3 。 NH_3 的收集使用 0.005 mol/L H_2SO_4 溶液; HCN 的收集使用 0.2 mol/L NaOH 溶液。 NH_3 和 HCN 的测定分别按照 HJ 535-2009 和 HJ 484-2009 进行。

1.3.3 焦油氮分析测定

采用气相色谱-质谱 (GC-MS, Agilent8890-7000D) 和 HP-5 毛细管柱 (内径 30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) 对焦油中的有机化合物进行具体组成的分析。测试过程中使用高纯度氮气作为载气, 气流设置为 1.0 mL/min, 分流比为 10 : 1。GC-MS 的升温程序如下: GC 在初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 8 min, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升至 280 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 20 min, 进样温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。成分测定根据测试系统的 NIST11 数据库, 并以 Chemstation 软件作为参考进行分析确定。

1.3.4 半焦氮分析测定

采用 X 射线光电电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha) 对半焦样品进行测定, 在 5×10^{-7} Pa 的压力下, 使用 Al K α X 射线源 (12 kV 和 6 mA) 照射样品, 以确定固体残留物中的含氮官能团分布。XPS 光谱以 0.05 eV 的分辨率记录, 并在 1 350~0 eV 的结合能范围内以 1.0 eV 的步长和 1 s 的停留时间进行测量。数据处理时使用 Advantage 软件进行峰值拟合。在峰拟合之前, 通过基于 284.8 eV 处的 C1s 峰对所有样品的 N1s 峰进行能量校正。

此外, 为了计算三相氮平衡, 根据中国国家标准 GB/T31391—2015, 利用元素分析测试半焦中氮元素含量, 见表 3。本文所有金属煤样热解试验数据均以理论负载比例归一化到相同质量的 DH 煤样进行比较。

表 3 半焦氮元素分析

Table 3 Nitrogen ultimate analysis of char

煤样	DH煤	Na煤	Ca煤	Fe煤	NaCa煤	NaFe煤	FeCa煤	NaFeCa煤
N质量分数/%	0.75	0.70	0.80	0.76	0.45	0.77	0.49	0.73

1.4 金属间相互作用强度的描述

采取试验值与理论计算值进行数值比较的方法, 研究金属之间相互作用对氮转化的影响。本次研究中, 双/三金属煤样热解产物的理论计算值是根据单金属煤样热解产物的试验值确定的, 双金属煤样热解产物 β 的理论计算值:

$$C_{V_{ab}}^{\beta} = \frac{E_{V_a}^{\beta} + E_{V_b}^{\beta}}{2} \quad (1)$$

其中, $C_{V_{ab}}^{\beta}$ (calculated value) 为气相、半焦和焦油含氮产物的理论计算值; $E_{V_{ab}}^{\beta}$ (experimental value) 为试验值; ab 分别为 Na、Ca、Fe 中的 2 种不同金属; β 代表气相、半焦和焦油含氮产物。三金属煤样的理论计算方法同双金属。此外, 为了定量描述金属间相互作用的强弱, 根据文献[30], 引入协同系数这一参数。对于热解产物 β , ab 煤中金属 a 与金属 b 之间的协同系数计算方程为

$$S_{C_{ab}}^{\beta} = \frac{E_{V_{ab}}^{\beta} - C_{V_{ab}}^{\beta}}{C_{V_{ab}}^{\beta}} \quad (2)$$

其中, S_C (synergistic coefficient) 为协同系数; $S_{C_{ab}}^{\beta}$ 为对于产物 β , 金属 a/b 之间的协同系数。协同系数的绝对值越大, 代表 a/b 之间的相互作用越强, 反之则越弱。

2 结果与讨论

2.1 双/三金属对煤热解氮产物分布的影响

焦油中氮含量通过差减法获得, 其中包含了焦油氮和极少量含氮气体 (N_2 、 NO 、 N_2O 等)。Na、Ca、Fe 与双/三金属对煤热解气、液、固三相产物中氮分布的影响如图 2 所示。从三相氮分布的数据上看, 在本试验条件下, 单金属与双/三金属均抑制了气相氮的生成, 双/三金属间的相互作用主要影响了氮在焦油与半焦之间的迁移过程。其中, Na/Ca、Fe/Ca 组合促进了半焦氮向焦油氮的转化; Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合则促进了半焦氮的固定, 不利于焦油氮的生成。

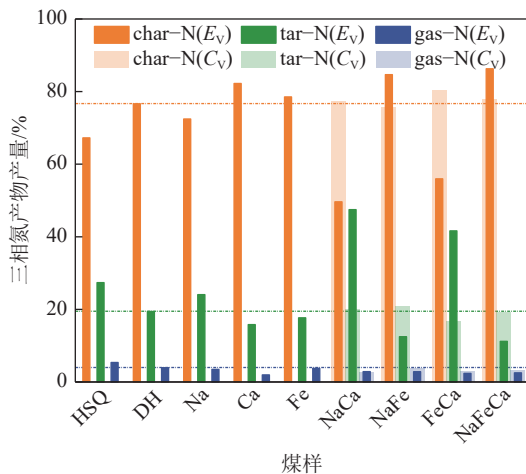


图2 金属及其组合对三相氮产物分布影响

Fig.2 Effect of metals and their combinations on the distribution of three-phase N-containing products

1) Na/Ca、Fe/Ca 组合金属间相互作用分析。与 DH 煤相比, NaCa 和 FeCa 煤样热解产物中半焦氮残留率分别减少了 27.98% 和 20.65%, 而焦油氮产率分别增加了 28.05% 和 22.20%。固相氮减少的量与液相氮增加的量数值相当, 说明 Na/Ca 和 Fe/Ca 组合主要促进了半焦氮向焦油氮的转化。对于焦油氮, Na/Ca、Fe/Ca 间的协同系数分别为 1.38 和 1.49, 金属间存在相互促进作用使焦油氮的产率高于单金属的单独作用效果, 说明 Na/Ca、Fe/Ca 组合对焦油氮的生成具有强烈的协同作用。

2) Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合金属间相互作用分析。

与 DH 煤相比, NaFe 和 NaFeCa 煤样热解产物中半焦氮残留率分别增加了 8.05% 和 9.66%, 焦油氮产率分别减少了 6.96% 和 8.24%。Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合与 Na/Ca、Fe/Ca 组合的作用效果相反, 促进了氮的固定。对于半焦氮, Na/Fe、Na/Fe/Ca 间的协同系数分别为 0.12 和 0.11, 说明 Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合对半焦氮的固定具有一定的协同作用。Na/Fe/Ca 组合半焦氮残留率与 Na/Fe 组合相当, 三金属间的相互作用可能以 Na/Fe 间的协同为主, Ca 的影响不大。

2.2 双/三金属对煤热解气相氮的影响

Na、Ca、Fe 与双/三金属对煤热解过程中 HCN 和 NH_3 析出的影响, 如图 3 所示。在 600 °C 热解终温下, Na 主要以原子的形式释放并发挥作用^[31], Ca 多以原子和氧化物的形式释放^[32], Fe 则主要以氧化物和少量还原态 α -Fe 存在^[23,33]。为方便描述, 下文统一使用元素符号代表不同形态下的 Na、Ca、Fe。

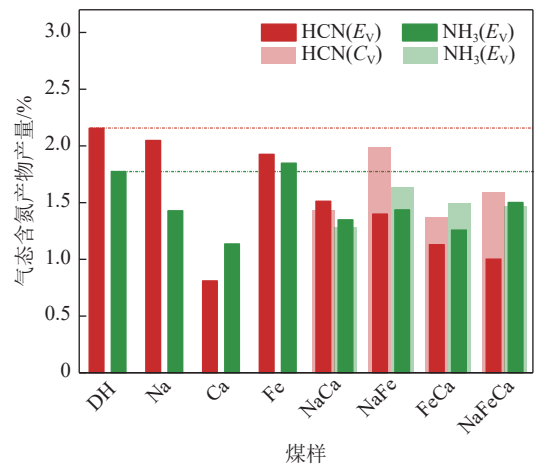


图3 金属及其组合对气相氮产物分布影响

Fig.3 Effect of metals and their combinations on the distribution of gas-N

1) 双/三金属对气相氮中 HCN 的影响。与 DH 煤相比, 单金属与双/三金属均能有效抑制 HCN 的生成, Ca 对 HCN 的抑制作用最强, Na 最弱。Na、Ca、Fe 可能增强了杂环氮中 N、C 原子间的键合力, 抑制氮向 HCN 的转化, 研究结果与文献^[14-17]的结论一致。双/三金属中 Na/Fe/Ca 的共同作用对 HCN 的抑制最强, Na/Ca 组合最弱, Na 和 Fe 的加入削弱了 Ca 对 HCN 的强抑制作用。对于 HCN, 双/三金属的协同系数分别为 0.06、-0.29、-0.18 和 -0.37, 除 Na/Ca 组合外, 其余金属组合间均表现出拮抗作用。Na、Ca 可能促进了 Fe 颗粒的扩散, 增强了 Fe 对 HCN 的抑制, 导致 NaFe 煤、FeCa 煤 HCN 析出量的试验值低于理论值。此外, 可能由于 Na 的金属活性强于 Ca, 使其在摩尔数小于 Ca 的情况下, Na/Fe 间的相互作用强于 Fe/Ca

组合^[23]。对于三金属组合,由于理论与试验的差值更接近,推测 Na/Fe/Ca 间以 Na/Fe 间的相互作用为主, Ca 的加入进一步抑制了 HCN 的生成。

2) 双/三金属对气相氮中 NH_3 的影响。与 DH 煤相比, Na、Ca 与双/三金属均抑制 NH_3 的生成, Fe 则起促进作用。据目前研究, NH_3 的生成主要有以下 3 种途径^[34]: ① 通过煤氮直接热解生成; ② 通过 HCN 的二次反应生成; ③ 通过半焦氮与自由基发生直接加氢反应生成, 这被认为是 NH_3 主要的生成途径。由图 3 可知, 与 DH 煤相比, Fe 可能促进了部分 HCN 加氢转化为 NH_3 , 导致 HCN 产率降低, NH_3 产率提高, 与文献^[22]研究结果一致。根据文献^[35], Ca 可能通过抑制半焦中 N-Q 被 H 自由基氢化为 NH_3 的过程, 减少 NH_3 的生成; Na 的作用机理与 Ca 相似, 使 NH_3 的生成少于 DH 煤。对于 NH_3 的生成, 双/三金属的协同系数分别为 0.05、-0.12、-0.16 和 0.02, Fe 与 Na、Ca 结合后, 对 NH_3 的促进转变为抑制, Na/Fe、Fe/Ca 间表现为金属间的拮抗。Na 与 Ca 结合后, 削弱了 Ca 对 NH_3 的强抑制作用, 使 Na/Ca 间表现为金属间的协同, 并在三金属间相互作用中占主导地位。

2.3 双/三金属对煤热解焦油氮的影响

本文将焦油中含氮物种分为 6 类^[36]: 杂环 > 1 N (杂环中氮原子数量 > 1)、杂环 = 1 N、胺-N、腈-N、酰胺-N 和氧化物-N。利用 GC/MS 统计各类含氮物质

的峰面积占比, 获得焦油氮的产物分布 (图 4)。Na/Ca、Fe/Ca 组合显著提高了焦油氮的总量。DH 煤与 FeCa 煤热解焦油中杂环=1 N 所占比例最高, 分别占焦油氮总量的 38.00% 和 50.78%; HSQ 煤热解焦油中酰胺-N 占比最大, 达到 32.03%; 其余煤样胺-N 占比最大, 占 38.58%~51.31%。

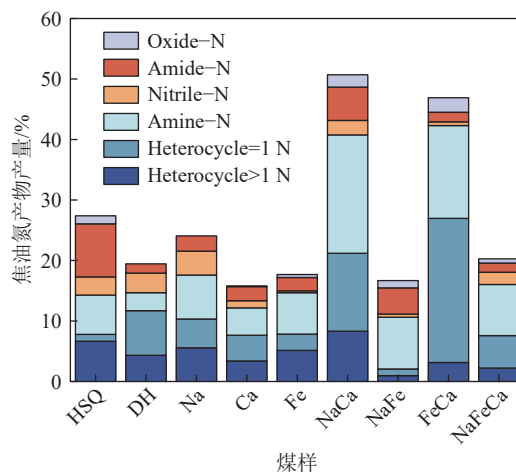


图 4 煤热解焦油中含氮化合物的分布

Fig. 4 Distribution of N-species in tar during coal pyrolysis

1) 双/三金属对焦油氮中胺-N 的影响。如图 5 所示, 与 DH 煤相比, 单金属与双/三金属均促进了胺-N 的生成, 且双/三金属的促进效果优于单金属。双/三金属煤样胺-N 产率较 DH 煤分别提升了 560.21%、

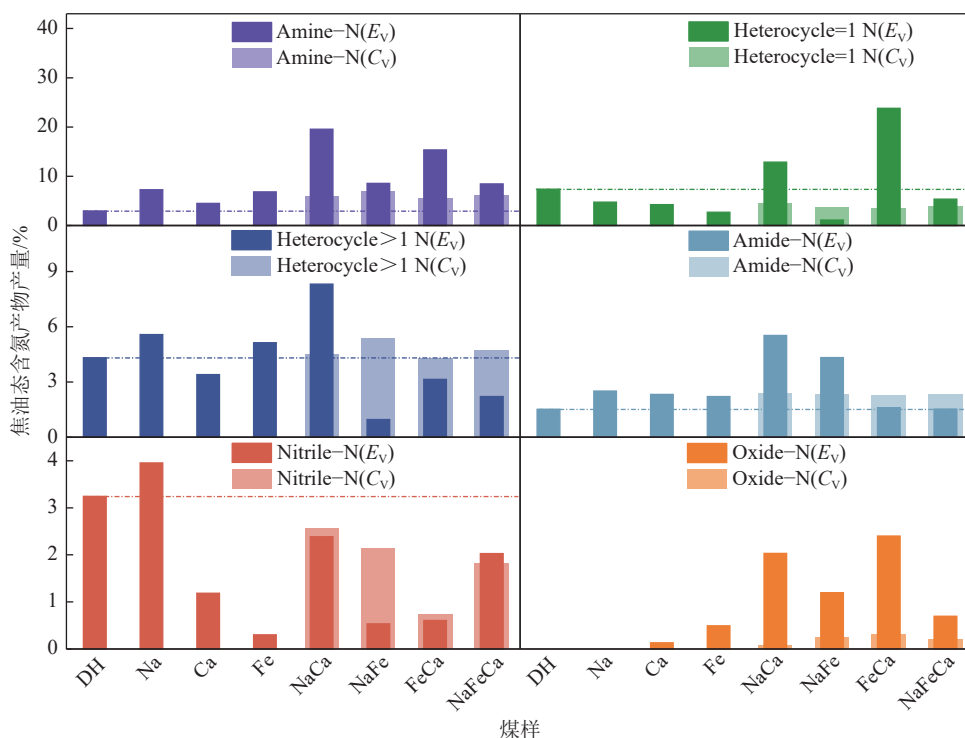


图 5 金属及其组合对焦油氮产物分布影响

Fig. 5 Effect of metals and their combinations on the distribution of N-species in tar

188.83%、417.68% 和 184.95%, 金属间协同系数分别为 2.32、0.21、1.70 和 0.36。Na/Ca、Fe/Ca 组合的协同作用最强, 极大地促进了半焦氮向焦油中胺-N 的迁移。从三相氮产物分布来看, Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合虽抑制了焦油氮的生成, 但对胺-N 却表现为促进作用, 主要抑制了氮向焦油中杂环氮的迁移。分析金属组合对胺-N 生成的影响, 发现三金属作用下胺-N 的生成量与 Na/Fe 组合相当, 推测 Ca 对 Na/Fe 协同促进胺-N 生成的影响不大, 尽管 Ca 与 Na 和 Fe 组合后表现出了明显的协同催化效果。

2) 双/三金属对焦油氮中杂环=1 N 的影响。杂环=1N 主要包括吡啶类、吡咯类等单环含氮物质, 与 DH 煤相比, Na/Ca、Fe/Ca 组合促进了杂环=1 N 的生成, 单金属与 Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合则表现为抑制。Na/Ca、Fe/Ca 组合杂环=1 N 产率相较于 DH 煤分别增加了 74.33% 和 222.42%, 协同系数分别为 1.86 和 5.84, 金属间存在极大协同作用, 使焦油中杂环=1 N 产率相较于单金属煤样大幅提高。Na/Fe、Na/Fe/Ca 煤样杂环=1 N 的产率相较于 DH 煤分别减少了 85.10% 和 27.31%, 协同系数分别为 -0.70 和 0.37。Na/Fe 间表现出拮抗作用, Na/Fe/Ca 间却表现出较弱的协同。分析金属组合对杂环=1 N 生成的影响, 发现含有 Ca 的金属组合均对杂环=1 N 的生成具有金属间的协同作用, 推测 Ca 对杂环=1 N 的生成具有主导作用。在三金属中, 推测 Na/Fe 间强烈的拮抗作用阻碍了 Na/Ca、Fe/Ca 对杂环=1N 的协同促进作用。

3) 双/三金属对焦油氮中杂环>1 N 的影响。与 DH 煤相比, Na、Fe 和 Na/Ca 组合对杂环>1 N 的生成具有促进作用, Ca 与其余金属组合则抑制其生成, 金属间协同系数分别为 0.85、-0.82、-0.26 和 -0.53。NaCa 煤杂环>1 N 产率相较于 DH 煤提高了 92.52%, Na/Ca 间表现出强烈协同作用, 极大促进了半焦氮向焦油中杂环>1 N 的转化。Na/Fe、Fe/Ca、Na/Fe/Ca 组合间表现出较强的拮抗作用, 抑制了杂环>1 N 的生成, 其杂环>1 N 产率相较于 DH 煤分别减少了 77.73%、27.27% 和 48.73%。推测 Fe 对杂环>1 N 的抑制起主导作用。Na 和 Fe 通过金属间相互作用进一步强化了这种抑制作用; Ca 的参与会削弱 Na/Fe 之间的相互作用, 使 Na/Fe/Ca 作用下杂环>1 N 的产率介于 Na/Fe 和 Fe/Ca 组合之间。杂环>1 N 主要是指苯并咪唑、嘧啶、咪唑等, 是高附加值的精细化学品, 其中咪唑类在医药方面用途广泛。未来可以通过调节煤热解焦油氮的组成探索提取这类化学品的潜在途径。

4) 双/三金属对焦油氮中酰胺-N 的影响。酰

胺-N 可能源于半焦中 N-5、N-6 的热解^[37]。与 DH 煤相比, 单金属与双/三金属均促进了酰胺-N 的生成。双/三金属煤样酰胺-N 产率较 DH 煤分别增加了 262.90%、183.98%、5.11% 和 0.53%, 金属间协同系数分别为 1.29、0.83、-0.29 和 -0.25。Na/Ca、Na/Fe 间存在强烈的协同作用, 是其负载煤样酰胺-N 产率相较于 DH 煤大幅提升的主要原因。Fe/Ca、Na/Fe/Ca 间则存在一定的拮抗作用, 使其对酰胺-N 的促进作用弱于单金属。推测 Na/Fe/Ca 组合以 Fe/Ca 间的相互作用为主, Na 的加入几乎不对二者产生影响。

5) 双/三金属对焦油氮中腈类-N 的影响。相较于 DH 煤, Na 表现为促进腈类-N 的生成, Fe、Ca 与双/三金属则表现为抑制。双/三金属煤样腈类-N 产率相较于 DH 煤分别减少了 26.42%、83.54%、81.29% 和 37.50%, 推测双/三金属抑制了半焦氮向腈类-N 的转化。双/三金属间协同系数分别为 -0.07、-0.75、-0.18 和 0.12, Na/Ca、Na/Fe、Fe/Ca 间表现出金属的拮抗作用; 不同于双金属, Na/Fe/Ca 则表现出金属间的协同效果, 但整体上仍抑制了腈类-N 的生成。

6) 双/三金属对焦油氮中氧化物-N 的影响。氧化物-N 在焦油氮中含量最低, DH 煤与 Na 煤热解焦油氮中不存在氧化物-N, Ca、Fe 能保留少量的氧化物-N, 双/三金属能够极大提升氧化物-N 的产率。对于氧化物-N, 双/三金属的协同系数分别为 29.76、3.87、6.69 和 2.34, 均表现出极强的协同作用。三金属的氧化物-N 产率与协同系数均小于双金属煤样, 推测 Na、Fe、Ca 同时存在时, 金属间的相互作用削弱了 Na/Ca、Na/Fe、Fe/Ca 间的协同作用效果。

2.4 双/三金属对煤热解半焦氮的影响

如图 6 所示, 通过 XPS 分析了原煤半焦中各含氮物质的占比, 根据已有研究将 XPS N1s 光谱图分为 4 个峰, 结合能量位置为 (398.8±0.4)eV、(400.5±0.2)eV、(401.5±0.3)eV 和 (403.5±0.5)eV^[38], 分别对应于吡啶氮 (N-6)、吡咯氮 (N-5)、季氮 (N-Q) 和氧化物氮 (N-X)。通过 XPS 分峰得到煤半焦中各类含氮物质占比再乘以半焦氮含量, 得到煤热解半焦中含氮产物分布。由图 6 可知, 金属及双/三金属煤样热解半焦产物中 N-6 与 N-5 占主体地位, 占总半焦氮的 61.00%~79.24%。

1) 双/三金属对半焦氮中 N-6 的影响。由图 7 可知, 双/三金属煤样热解半焦产物中 N-6 残留率相较于 DH 煤分别降低了 64.41%、17.95%、33.70% 和 8.10%, 金属间协同系数分别为 -0.59、-0.10、-0.19 和 0.06。对于 N-6 在半焦中的固定, Na/Ca、Na/Fe、Fe/Ca 组合表现出金属间拮抗作用。结合对 2.3 节焦

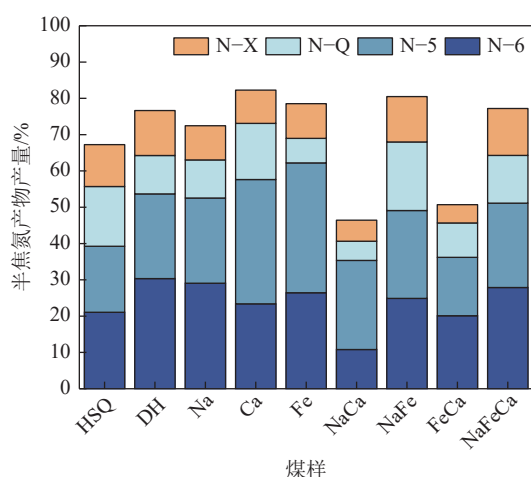


图 6 煤热解半焦中含氮化合物分布

Fig.6 Distribution of N-species in char during coal pyrolysis

油组分的分析结果,认为这些金属可能通过协同作用促进了 N-6 向焦油中胺-N,以及少量酰胺的转化,减少了 N-6 的残留。Na/Fe/Ca 间则表现出微弱的协同作用,鉴于其 N-6 在半焦的残留与 NaFe 组合更接近,推测 Ca 的加入破坏了 Na/Fe 之间的拮抗作用,但整体上 Na/Fe/Ca 仍减少了 N-6 的残留。

2) 双/三金属对半焦氮中 N-5 的影响。相较于 DH 煤,除 Fe/Ca、Na/Fe/Ca 组合外,其余单金属与双金属组合均起到减少 N-5 向其他形态氮转化的作用。

其中, Ca、Fe 煤半焦中 N-5 残留率相较于 DH 煤分别增加了 36.60% 和 49.49%。结合 2.1 节对三相氮分布的分析, Ca、Fe 主要通过抑制氮向挥发分的转化,将更多的 N-5 保留在半焦内部。相较于 DH 煤, NaCa、NaFe 煤样 N-5 残留率仅增多了 5.15% 和 3.65%, FeCa、NaFeCa 煤样分别减少了 31.14% 和 0.47%, 金属间协同系数分别为 -0.15、-0.18、-0.54 和 -0.25。Na 削弱了 Ca、Fe 对 N-5 的固定效果,表现出金属间的拮抗。Ca/Fe 组合引发了更强的拮抗,打破了单金属将 N-5 固定在半焦的能力,导致 N-5 残留率远低于 DH 煤。对于三金属,推测 Na 的掺入削弱了 Fe/Ca 间的强拮抗作用,使 Na/Fe/Ca 组合的协同系数的绝对值明显高于 Na/Ca、Na/Fe 组合,低于 Fe/Ca 组合,但仍表现出金属间的拮抗作用。

3) 双/三金属对半焦氮中 N-Q 的影响。相较于 DH 煤, Na、Fe 和 Na/Ca、Fe/Ca 组合促进 N-Q 向焦油转化而导致其残留率降低; Ca 和 Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合促进半焦中部分 N-6 通过 H 自由基吸附或环缩合向其转化而导致其残留率增加。Ca 可能进一步通过抑制半焦中 N-Q 被 H 自由基氢化为 NH_3 的过程,使更多的氮保留在半焦中。与 DH 煤相比, NaCa、FeCa 煤样 N-Q 残留率分别降低了 50.03% 和 10.28%, 二者的协同系数分别为 -0.59 和 -0.15, Ca 与 Fe 或 Na

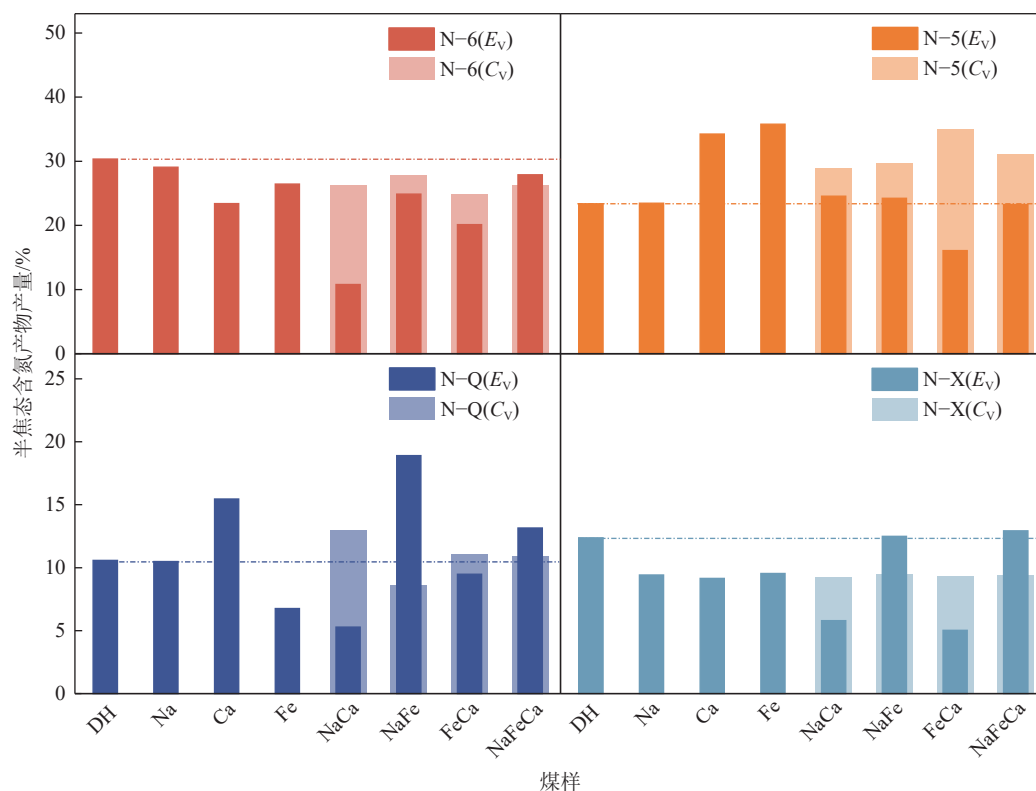


图 7 金属及其组合对半焦氮产物分布影响

Fig.7 Effect of metals and their combinations on the distribution of N-species in char

结合引发了金属间的拮抗,使 Ca 对 N-Q 固定在半焦的促进转变为抑制。NaFe、NaFeCa 煤样 N-Q 残留率较 DH 煤分别增加 78.71% 和 24.35%,二者的协同系数分别为 1.19 和 0.21,Na 与 Fe 结合产生了不同于 Na、Fe 单独作用时的抑制效果,表现出对 N-Q 固定的协同促进。对于三金属,推测 Ca 的掺入与 Na、Fe 引发的拮抗,削弱了 Na/Fe 之间的协同作用,导致 Na/Fe/Ca 间的协同作用弱于 Na/Fe 组合。

4) 双/三金属对半焦氮中 N-X 的影响。相较于 DH 煤,单金属与 Na/Ca、Fe/Ca 组合均对 N-X 在半焦中的固定表现为抑制作用,且双金属的抑制作用强于单金属。NaCa、FeCa 煤样 N-X 残留率相较于 DH 煤分别降低了 53.11% 和 59.33%,结合对 2.3 节焦油组分分析,原因是 Na/Ca、Fe/Ca 间协同促进了半焦中 N-X 向焦油中氧化物-N 的转化。Na/Ca、Fe/Ca 间协同系数分别为-0.38 和-0.46,对半焦中 N-X 的固定表现出金属间的拮抗作用,促进了 N-X 在热解过程中的挥发。Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合对 N-X 的固定表现为金属间的协同作用,且三金属以 Na/Fe 间的协同作用为主,Ca 的影响不大。

2.5 双/三金属对煤热解氮转化路径的影响

将双/三金属煤样热解含氮产物产率/残留率与 DH 煤热解含氮产物产率/残留率做差,得到双/三金属煤样热解含氮产物的产率/残留率变化量(正值代表增加,负值代表减少),做产率/残留率变化量的桑基图,如图 8 所示。图 8 中,左侧连接线代表含氮物种在某双/三金属作用下产率/残留率的减少量;右侧连接线代表含氮物种在某金属组合作用下产率/残留率的增加量,线条颜色代表作用金属的种类,粗细代表产物

产率/残留率变化量的大小(产率/残留率变化小于 1% 不显示)。通过观察在双/三金属作用下煤热解产物的变化,定性分析双/三金属对煤热解过程氮转移路径的主要影响。而后根据分析结果作图 9,图 9 中红线代表线上的金属组合对该转化过程起促进作用,黑线代表抑制作用,All 代表双/三金属组合均对该过程起到积极作用。其中含氮产物所占扇形面积大小代表该产物产率/残留率在某三相氮中的大致比例。

1) 双/三金属对煤热解氮转移路径的共性影响。如图 9 所示,双/三金属均抑制了半焦中 N-5 向腈类-N 的转化^[39],半焦中 N-6 和焦油中杂环、腈类等含氮物质向 HCN 的转化,以及 N-Q、HCN 向 NH₃ 的转化。同时,双/三金属均对半焦中 N-6 向焦油中胺-N、酰胺-N 的转化起到积极作用。

2) 双/三金属对煤热解氮转移路径的非共性影响。由图 9 可知,Na/Ca、Fe/Ca 组合均促进了半焦中 N-6 向焦油中杂环=1 N 的转化,以及半焦中 N-X 向焦油中氧化物-N 的转化,同时抑制半焦内部 N-6 向 N-Q 的转化。不同的是,Na/Ca 促进了 N-6 向焦油中杂环>1 N 的转化,Fe/Ca 促进了 N-5 向焦油中杂环=1 N 的转化。Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合与 Na/Ca、Fe/Ca 组合对氮转移路径的影响有较大差异,其主要促进了半焦内部 N-6 向 N-Q 的转化。结合图 9 与对半焦、焦油组分的分析,相较于 Na/Ca、Fe/Ca 组合,Fe/Ca、Na/Fe/Ca 组合对半焦向焦油的转化的影响较小。

3 结 论

1) 基于试验研究,发现双/三金属对高碱煤热解氮产物分布的影响效果不仅仅是单金属作用效果的简

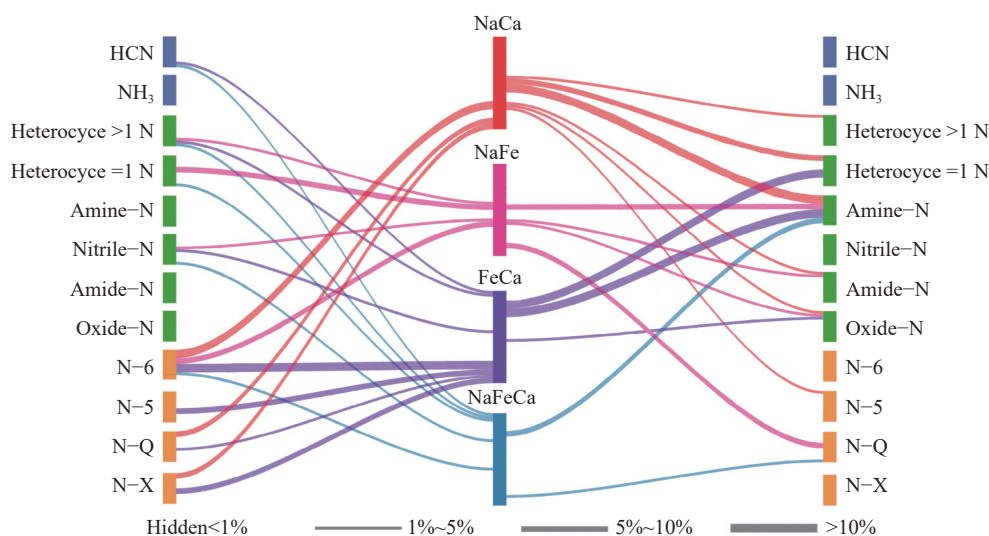


图 8 双/三金属对红沙泉煤热解产物产率/残留率的影响

Fig.8 Effect of poly-metals on yield/residual rate of products in HSQ coal pyrolysis

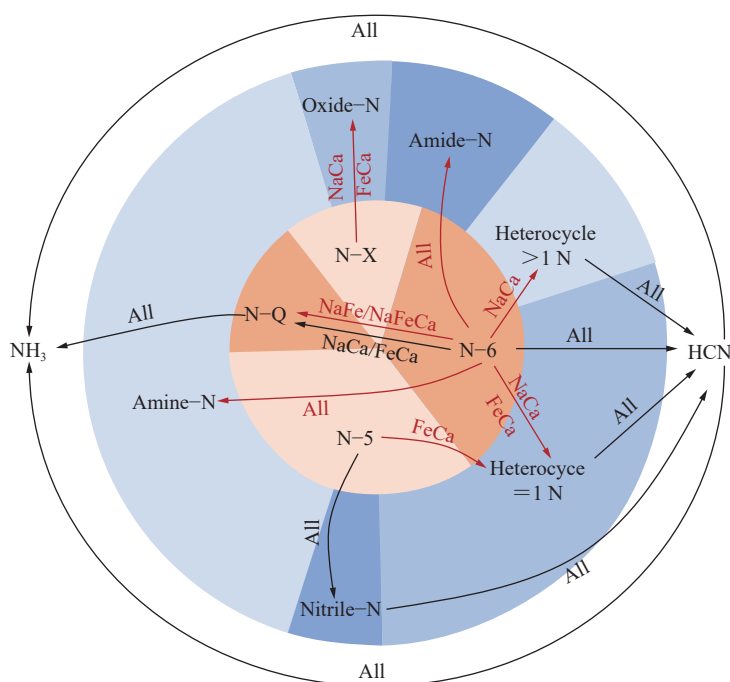


图9 双/三金属对红沙泉煤热解过程氮迁移路径的影响

Fig.9 Effect of poly-metals on nitrogen migration pathways in HSQ coal pyrolysis

单叠加,还涉及金属间相互作用的影响,其中三金属间的相互作用最为复杂。双/三金属的相互作用对氮在气、液、固三相中的迁移过程具有重要影响,且对于不同的氮物质,同种金属组合可能表现出不同的相互作用关系。

2) 对于氮向气相的迁移,双/三金属通常表现出拮抗作用,抑制 NH_3 、 HCN 的生成。Na/Fe/Ca 金属对 HCN 生成的抑制作用,以 Na/Fe 间的协同作用为主;而对 NH_3 生成的抑制作用,则以 Na/Ca 间的协同作用为主。对于氮向焦油组分的迁移,Na/Ca、Fe/Ca 间表现出极强的协同作用,促进半焦中 N-6、N-5 向焦油中杂环氮、胺-N 等物质转化,减少氮在半焦的固定。Na/Fe、Na/Fe/Ca 组合则对氮在半焦中的固定表现出协同作用,主要促进了半焦内部的氮转化。

3) 目前试验研究尚不能详细阐述不同金属配比对煤热解氮转化的影响以及金属间相互作用的微观机制。一方面,课题组希望通过改变 NaCa、FeCa 组合的金属配比进一步开展热解试验研究,探寻更有利于焦油中高附加值组分产出的配比方式。另一方面,课题组将借助反应分子动力学或者结合第一性原理开展密度泛函理论计算,探究金属间相互作用的实质。上述工作对于开发新型多金属催化剂,调控燃煤过程中氮向高附加值化学品转化具有重要意义。

参考文献(References):

[1] 中能传媒研究院. 中国能源大数据报告 (2023)[EB/OL]. (2023-

06-20)[2023-12-25]. https://cpnn.com.cn/news/baogao2023/202306/t20230620_1611029.html

[2] 霍超. 新疆煤炭资源分布特征与勘查开发布局研究[J]. 中国煤炭, 2020, 46(10): 16-21.

HUO Chao. Research on distribution characteristics and exploration and development layout of coal resources in Xinjiang[J]. China Coal, 2020, 46(10): 16-21.

[3] 吕俊复, 史航, 吴玉新, 等. 燃用准东煤过程中碱/碱土金属迁移规律及锅炉结渣沾污研究进展[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 377-385.

LYU Junfu, SHI Hang, WU Yuxin, et al. Transformation of AAEM and ash deposition characteristics during combustion of Zhundong coal[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 377-385.

[4] 江锋浩, 张守玉, 黄小河, 等. 高碱煤燃烧过程中结渣机理研究进展[J]. 煤炭转化, 2018, 41(2): 1-8.

JIANG Fenghao, ZHANG Shouyu, HUANG Xiaohe, et al. Research progress on slagging mechanism during high alkali coal combustion process[J]. Coal Conversion, 2018, 41(2): 1-8.

[5] 关昱, 张彦迪, 刘银河. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛下红沙泉煤中碱(土)金属的分布及其气化反应特性[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(6): 674-682.

GUAN Yu, ZHANG Yandi, LIU Yinhe. Distribution of alkaline (earth) metals and gasification reaction characteristics of HSQ coal under $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ atmosphere[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(6): 674-682.

[6] ZHAO H B, JIN L J, WANG M Y, et al. Integrated process of coal pyrolysis with catalytic reforming of simulated coal gas for improving tar yield[J]. Fuel, 2019, 255: 115797.

[7] YANG P X, GUO W, YU Z Y, et al. Modified network kinetic mod-

- el for coal pyrolysis with high-value products and low carbon emissions[J]. *Applied Energy*, 2023, 351: 121763.
- [8] LI Q S. The view of technological innovation in coal industry under the vision of carbon neutralization[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2021, 8(6): 1197–1207.
- [9] KELEMEN S R, GORBATY M L, KWIAK P J, et al. Nitrogen transformations in coal during pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(1): 159–173.
- [10] JIAO T T, FAN H L, LIU S J, et al. A review on nitrogen transformation and conversion during coal pyrolysis and combustion based on quantum chemical calculation and experimental study[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 35: 107–123.
- [11] BAN Y P, JIN L J, LI Y, et al. Pyrolysis behaviors and product distributions of coal flotation sample separated by float and sink test[J]. *Fuel*, 2022, 312: 122923.
- [12] XU S Q, ZHOU Z J, XIONG J, et al. Effects of alkaline metal on coal gasification at pyrolysis and gasification phases[J]. *Fuel*, 2011, 90(5): 1723–1730.
- [13] 郑盼盼, 王永刚, 武欣, 等. 载 Na 胜利褐煤热解过程中氮的迁移转化[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(4): 418–426.
- ZHENG Panpan, WANG Yonggang, WU Xin, et al. Transformation of nitrogen during pyrolysis of Na-loaded Shengli brown coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(4): 418–426.
- [14] YAN X, CHE D F, XU T M. Effect of rank, temperatures and inherent minerals on nitrogen emissions during coal pyrolysis in a fixed bed reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(7): 739–756.
- [15] CHEN P, GU M Y, CHEN G, et al. The effect of metal calcium on nitrogen migration and transformation during coal pyrolysis: Mass spectrometry experiments and quantum chemical calculations[J]. *Fuel*, 2020, 264: 116814.
- [16] CHEN P, WANG D F, GU M Y, et al. The effect mechanism of Fe on coal pyrolysis to NO_x precursors: Quantum chemical calculations and mass spectrometry experiments[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(36): 23247–23256.
- [17] ZHANG X X, WU H X, XIE M, et al. A thorough theoretical exploration of the effect mechanism of Fe on HCN heterogeneous formation from nitrogen-containing char[J]. *Fuel*, 2020, 280: 118662.
- [18] WEI L H, CUI B C, GUO L Z, et al. Effect of sodium on three-phase nitrogen transformation during coal pyrolysis: A qualitative and semi-quantitative investigation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 213: 106638.
- [19] WEI L H, ZHOU Y L, ZHOU Q, et al. Effect of sodium on the evolution of nitrogen functionalities during coal pyrolysis: A quantitative experimental and theoretical investigation[J]. *Combustion Science and Technology*, 2024, 196(17): 4508–4527.
- [20] 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.
- [21] GUAN R G, LI W, CHEN H K, et al. The release of nitrogen species during pyrolysis of model chars loaded with different additives[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8–10): 1025–1037.
- [22] 侯封校, 金晶, 林郁郁, 等. Fe_2O_3 对污泥热解特性及部分 NO_x 前驱物转化规律的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2017, 23(1): 90–95.
- HOU Fengxiao, JIN Jing, LIN Yuyu, et al. Influence of Fe_2O_3 on sludge pyrolysis characteristics and partial transformation mechanisms of NO_x precursors[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2017, 23(1): 90–95.
- [23] HE R Z, DENG J, DENG X L, et al. Effects of alkali and alkaline earth metals of inherent minerals on Fe-catalyzed coal pyrolysis[J]. *Energy*, 2022, 238: 121985.
- [24] JIANG Y W, YAN H B, GUO Q H, et al. Multiple synergistic effects exerted by coexisting sodium and iron on catalytic steam gasification of coal char[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 191: 1–10.
- [25] BAI Y H, LV P, LI F, et al. Investigation into Ca/Na compounds catalyzed coal pyrolysis and char gasification with steam[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 184: 172–179.
- [26] WEI L H, LI Y N, CUI B C, et al. Effect of mineral extraction on the evolution of nitrogen functionalities during coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2021, 297: 120752.
- [27] 高继录, 盛增庆, 陈晓利, 等. 准东煤燃烧过程中碱金属迁移规律[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(4): 100–105.
- GAO Jilu, SHENG Zengqing, CHEN Xiaoli, et al. Migration law of alkali metals during Zhundong coal combustion[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(4): 100–105.
- [28] KOU J W, BAI Z Q, BAI J, et al. Effects of mineral matter and temperatures on conversion of carboxylic acids and their derivatives during pyrolysis of brown coals[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 152: 46–55.
- [29] YANG Y M, WU Y X, ZHANG H, et al. Improved sequential extraction method for determination of alkali and alkaline earth metals in Zhundong coals[J]. *Fuel*, 2016, 181: 951–957.
- [30] ZHANG X J, ZHANG L, LI A M. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and pinewood sawdust for nutrient-rich hydrochar production: Synergistic effects and products characterization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 201: 52–62.
- [31] SI T, HONG D K, LI P, et al. The migration and transformation of sodium carboxylate during Zhundong coal pyrolysis and combustion: A ReaxFF simulation study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105098.
- [32] HONG D K, SI T, GUO X. Insight into the calcium carboxylate release behavior during Zhundong coal pyrolysis and combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(3): 4023–4032.
- [33] 阎志中, 张凯霞, 刘月华, 等. 铁助剂对长焰煤“热解–燃烧”过程

- 中的减氮脱硝作用[J]. 煤炭学报, 2021, 46(4): 1155–1163.
- YAN Zhizhong, ZHANG Kaixia, LIU Yuehua, et al. Effect of iron additives on nitrogen reduction and denitrification of long-flame coal during pyrolysis and combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(4): 1155–1163.
- [34] BASSILAKIS R, ZHAO Y, SOLOMON P R, et al. Sulfur and nitrogen evolution in the Argonne coals. Experiment and modeling[J]. Energy & Fuels, 1993, 7(6): 710–720.
- [35] LI C Z, TAN L L. Formation of NO_x and SO_2 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.
- [36] ZHENG M, LI X X, WANG M J, et al. Dynamic profiles of tar products during Naomaohu coal pyrolysis revealed by large-scale reactive molecular dynamic simulation[J]. Fuel, 2019, 253: 910–920.
- [37] SMOLOBOCHKIN A V, GAZIZOV A S, BURILOV A R, et al. Ring opening reactions of nitrogen heterocycles[J]. Russian Chemical Reviews, 2019, 88(11): 1104–1127.
- [38] LIU H, XU L F, ZHAO D, et al. Effects of alkali and alkaline-earth metals and retention time on the generation of tar during coal pyrolysis in a horizontal fixed-bed reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 179: 399–406.
- [39] WU L N, TIAN Z Y, WANG D, et al. Dinitriles and nitriles are common intermediates of pyrrole pyrolysis[J]. Combustion and Flame, 2022, 245: 112358.