

燃烧温度对神华烟煤加压燃烧过程中 C/N 转化特性的影响

张 屿 杜尚斌 张文达 赵义军 孙绍增

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 加压 O_2/CO_2 燃烧技术是一种可以实现 CO_2 高效捕集的新型燃烧技术。为探究煤粉在加压 O_2/CO_2 气氛下的燃烧特性和污染物释放特性,采用加压沉降炉试验系统在 0.9 MPa 压力下对神华烟煤的加压燃烧(燃烧时间 0.3 s)特性和 N 元素迁移释放特性进行研究。通过在线测量手段分析了 O_2/CO_2 气氛下,温度(1 073~1 273 K)对燃烧过程中气相产物 CO 、 N_2O 以及 NO 生成规律的影响。通过离线表征手段分析了温度对燃烧残炭物理化学结构变化的影响。结果表明,煤粉加压燃烧过程中,升高燃烧温度会导致煤中燃料 N 的气相 NO_x 转化率先升高后降低,相比 N_2O ,升高燃烧温度对 NO 释放的影响较弱,煤中燃料 N 向气相 NO_x 转化主要由 N_2O 决定。煤粉加压 O_2/CO_2 燃烧过程中, CO 和 NO 浓度随燃烧温度的升高逐渐减小和增大,而 N_2O 释放随燃烧温度的升高先增后减。燃烧温度 1 273 K 时, CO 、 NO 、 N_2O 体积分数分别达到 363.5×10^{-6} 、 10.2×10^{-6} 和 6.8×10^{-6} 。FTIR 结果表明,煤粉颗粒表面 $O-C=O$ 结构含氧官能团比 $C-OH$ 结构含氧官能团具有更高的燃烧反应活性。燃烧温度从 1 073 K 升至 1 273 K 时, $C-O$ 相对含量变化较小, $O-C=O$ 、 $C=O$ 、 $C-H$ 相对含量分别减小了 1%、1% 和 7%,而 $C=C/C-C$ 相对含量增加了 7%。表明加压燃烧过程中升高温度会促进 $C-H$ 结构快速消耗,同时提升残炭的芳香程度。1 273 K 时,煤粉燃烧残炭表面以 N-5、N-6 形式赋存的 N 元素相对含量分别减少 7% 以及增加 5%。加压 O_2/CO_2 燃烧过程中释放的 NO_x 含氮前驱物主要来源于焦炭中固有的 N-Q 结构,其相对含量变化较小。

关键词: 加压燃烧; 神华烟煤; 氮转化; 焦炭结构; 加压沉降炉

中图分类号: TQ53; TK114 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2022)08-0043-07

Effect of combustion temperature on pressurized combustion and C/N transformation characteristics of Shenhua bituminous coal

ZHANG Yu, DU Shangbin, ZHANG Wenda, ZHAO Yijun, SUN Shaozeng

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Pressurized O_2/CO_2 combustion technology is a new combustion technology that can achieve efficient CO_2 capture. In order to explore the combustion and pollutant emissions characteristics of pulverized coal in a pressurized O_2/CO_2 atmosphere, the pressurized combustion (residence time is 0.3 s) and N transformation characteristics of Shenhua bituminous coal were investigated by a pressurized drop tube furnace (PDTF) experimental system at a pressure of 0.9 MPa. Effect of combustion temperature (1 073–1 273 K) on the formation rules of gaseous products (CO , N_2O and NO) in the O_2/CO_2 combustion process was analyzed by online measurement, and effect of combustion temperature on the physical and chemical structure of combustion residues was analyzed by off-line characterization. In the pressurized combustion process of pulverized coal, the increase of combustion temperature causes the conversion rate of fuel nitrogen to NO_x in coal to increase first and then decrease. In the combustion temperature range of 1 073–1 273 K, compared with N_2O , the in-

收稿日期: 2022-07-15; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.LH22071501

基金项目: 国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”基金资助项目(2019YFE0100100-14); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2022ZFJH004)

作者简介: 张 屿(2000—),男,四川梓潼人,硕士研究生。E-mail: 1581004699@qq.com

通讯作者: 赵义军(1981—),男,湖北仙桃人,教授,博士。E-mail: zhaoyijun@hit.edu.cn

引用格式: 张屿,杜尚斌,张文达,等.燃烧温度对神华烟煤加压燃烧过程中 C/N 转化特性的影响[J].洁净煤技术,2022,28(8): 43-49.

ZHANG Yu, DU Shangbin, ZHANG Wenda, et al. Effect of combustion temperature on pressurized combustion and C/N transformation characteristics of Shenhua bituminous coal[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(8): 43-49.



移动阅读

crease of combustion temperature has less effect on NO release, and the conversion of fuel nitrogen in coal to gas-phase NO_x is mainly determined by the generation of N₂O. In the process of coal pressurized O₂/CO₂ combustion, the concentrations of CO and NO gradually decrease and increase with combustion temperature, while the release of N₂O increases first and then decreases with combustion temperature. At 1 273 K, the emission concentrations of CO, NO and N₂O reach 363.5×10⁻⁶, 10.2×10⁻⁶ and 6.8×10⁻⁶, respectively. The FTIR results show that the oxygen-containing groups of the O—C=O structure on the surface of pulverized coal particles have higher combustion reactivity than C—OH structure. As the combustion temperature increases from 1 073 K to 1 273 K, the relative content of C—O does not change much, and the relative contents of O—C=O, C=O and C—H decrease by 1%, 1% and 7%, respectively, while the relative content of C=C/C—C increases by 7%. It shows that the increasing pressurized combustion temperature can promote the rapid consumption of the C—H structure, and increase the aromatization of the carbon residues. When the temperature is 1 273 K, the relative content of N elements in the form of N-5 and N-6 on the surface of pulverized coal combustion residues decreases and increases by 7% and 5%, respectively. The main source of NO_x nitrogen-containing precursors released during pressurized O₂/CO₂ combustion is the inherent N-Q structure in coke, and its relative content varies little.

Key words: pressurized combustion; Shenhua bituminous coal; N transformation; char structure; pressurized drop tube furnace(PDF)

0 引言

当前,煤炭在中国能源结构中占比 54.7%左右,截至 2040 年中国煤炭需求仍将占世界总量约 40%,说明未来一段时间内煤炭作为我国主要能源的格局不会改变。其中,燃煤电厂碳排放量占国内各行业之首,约占全国 CO₂排放量的 43%,会加剧全球气候变化。因此实现节能减排、加大燃煤发电过程中 CO₂高效捕集是我国能源发展的重中之重^[1-2]。O₂/CO₂燃烧技术是一种可基于现有电站设备改造的燃煤电站 CO₂高效减排技术^[3-5]。该技术是以纯氧和烟气循环中 CO₂混合物作为氧化剂的一种新型燃烧技术^[6-8],可实现燃煤电厂 CO₂高效捕集,近年来备受关注^[9-10]。

燃烧过程是煤粉颗粒热化学转化过程的关键反应阶段。燃烧压力、燃烧温度、燃烧气氛以及燃烧停留时间等试验条件变化会影响煤粉燃烧过程气-固产物的演化。相比在 O₂/N₂气氛下燃烧,O₂/CO₂气氛会推迟煤粉点火延迟时间,这是由于 CO₂自身较高的热容影响了燃烧过程中的热传递;同时,CO₂的存在可能影响煤粉燃烧过程中一些碳氢自由基的形成^[11-12]。学者针对煤粉加压 O₂/CO₂燃烧开展了广泛研究^[9,13-22]。

研究者认为燃烧压力升高对煤粉燃烧有先促进后抑制的作用^[19,21]。随温度和压力的增加,加压 O₂/CO₂燃烧过程逐渐由动力学控制区向扩散控制区转移^[23]。相比常压条件下的 O₂/CO₂燃烧,加压 O₂/CO₂燃烧中 CO₂与样品的气化过程更加显著^[3]。除外部环境因素(温度、压力及气氛等)会影响煤粉加压 O₂/CO₂燃烧特性外,样品本身在加压燃烧过程中表面物理化学结构的演变也会影响其燃烧特

性。此外,燃烧过程中 NO_x排放控制问题也不容忽视,一些研究者针对 0.5 MPa 以内的加压 O₂/CO₂燃烧过程中 NO_x的释放规律进行研究,认为升高燃烧压力会降低 50%左右的 NO_x释放^[17,20,24],主要是由于压力升高导致煤粉颗粒内外的压力梯度降低,抑制了燃烧过程中生成的 NO 从颗粒内部向外部扩散,延长了 NO 与煤粉颗粒的接触时间,促进了其与煤粉中的碳发生异相还原反应,最终导致加压燃烧过程中 NO_x排放量降低。也有研究者认为升高燃烧压力会促进 NO_x排放^[25]。而对于 N₂O 在煤粉加压燃烧过程中的释放规律,尚未获得一致结论^[24,26]。

目前,研究者在实验室尺度上开展了加压富氧燃烧试验研究,主要关注压力对煤粉 O₂/CO₂气氛下着火和燃烧过程的影响,对于单颗粒煤粉加压燃烧过程中,温度对半焦内在物理化学结构的演变和气相产物的生成规律并未详细解析,煤粉加压燃烧过程中 NO_x释放特性在现有文献中尚不一致。笔者采用加压沉降炉试验台对神华烟煤单颗粒加压燃烧过程进行探究,通过在线测量 CO、NO 以及 N₂O 等气相产物获得加压燃烧中温度对燃料中 N 元素迁移转化规律的影响,通过对燃烧半焦的离线分析表征获得加压燃烧半焦的表面理化特性以及 O₂/CO₂气氛下煤粉加压燃烧过程中的气固产物生成特性。

1 试验

1.1 试验样品制备

选用神华烟煤作为试验样品,经破碎、研磨和筛分后选取煤粉粒径 53~125 μm 样品进行后续试验,样品的工业分析和元素分析见表 1。

表 1 神华烟煤工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Shenhua bituminous coal

%

工业分析				元素分析				
M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}^a
4.14	27.84	9.15	58.87	71.99	4.16	1.26	0.36	8.94

注: ^a 表示氧元素含量通过其他 4 种元素含量折算得到。

加压沉降炉试验系统如图 1 所示。试验过程中微量给粉系统给粉速率设置为 1.5~6.0 g/h, 气体总流量为 3.45~13.80 L/min, 煤粉颗粒通过 N₂ 流携带进入沉降炉反应器主体, 石英反应管外用 N₂ 作为平衡气来维持压力平衡, 石英反应管内用适当比例的 N₂、O₂ 和 CO₂ 气体作为反应气, 且其总量与平衡气相同。反应管内的均热段为 600 mm, 内径为 50 mm。试验结束后, 取出收集器内的焦炭, 密封放置于 4 °C 环境中保存, 用于后续固相样品分析。

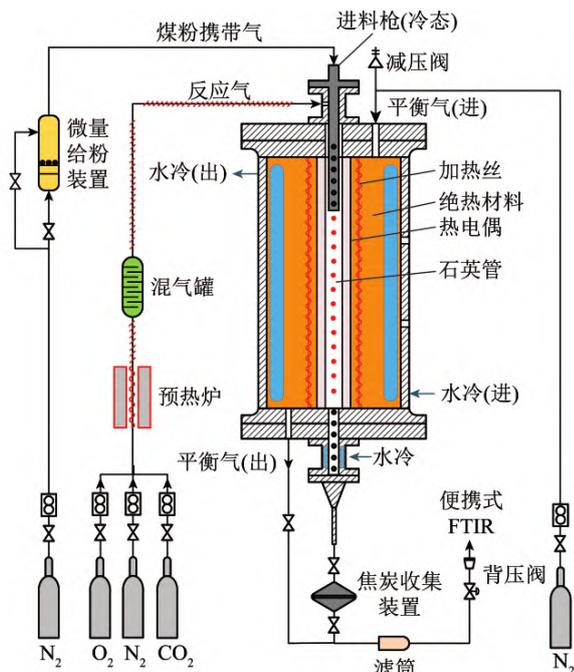


图 1 加压沉降炉试验系统

Fig.1 PDTF experimental system

1.2 试验分析方法

1.2.1 加压燃烧过程中气相产物数据分析方法

加压燃烧试验过程中气相产物在线测量采用便携式傅里叶变换红外光谱烟气分析仪(FTIR), 具体参数见文献[16]。加压燃烧试验工况见表 2。试验过程中, 通过便携式 FTIR 烟气分析仪在线测量 CO、NO 及 N₂O 等燃烧过程中生成气体的实时浓度(精度为 2%)。选取 1 273 K/0.9 MPa 工况进行重复试验, 以验证试验系统的稳定性。燃烧过程中各种气相产物的 N 转化率可表示为

$$m(N - NO) = \frac{M(N) Q}{V_m} \int_0^t 10^{-6} C(NO) dt, \quad (1)$$

$$m(N - N_2O) = \frac{2M(N) Q}{V_m} \int_0^t 10^{-6} C(N_2O) dt, \quad (2)$$

$$m(N - NO_2) = \frac{M(N) Q}{V_m} \int_0^t 10^{-6} C(NO_2) dt, \quad (3)$$

$$\eta(N) = \frac{m(N - NO) + m(N - N_2O) + m(N - NO_2)}{mf(N)} \times 100\%, \quad (4)$$

式中 $m(N - NO)$ 、 $m(N - N_2O)$ 、 $m(N - NO_2)$ 分别为燃烧过程中产生的 NO、N₂O、NO₂ 中 N 元素质量, g; $\eta(N)$ 为燃料 N 向 NO_x 的转化率, %; $M(N)$ 为 N 原子的摩尔质量, g/mol; $f(N)$ 为样品中含氮量, %; $C(NO)$ 、 $C(N_2O)$ 和 $C(NO_2)$ 分别为燃烧过程中产生的 NO、N₂O、NO₂ 物质的量浓度, mol/L; t 为反应时间, s; Q 为烟气总流量, L/min; V_m 为理想气体标准摩尔体积, 22.4 L/mol; m 为加压燃烧试验过程的进料总量, g。

表 2 加压燃烧试验工况

Table 2 Experimental conditions of pressurized combustion experiments

参数	数值
温度/K	1 073、1 123、1 173、1 273
压力/MPa	0.3、0.6、0.9、1.2
停留时间/s	0.2、0.3、0.6、0.9
给料速率/(g · h ⁻¹)	1.5、3.0、4.5、6.0
总气流量/(L · min ⁻¹)	3.45、6.90、10.35、13.80

1.2.2 加压燃烧过程中固相产物数据分析方法

测试仪器采用美国尼高力公司生产的 Nicolet5700 型傅里叶红外光谱仪, 扫描范围 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。采用 KBr 压片法对原煤和不同条件下制取的加压焦炭样品进行预处理, 试验样品与 KBr 粉末的掺混质量比为 1:200^[27], 压片质量为 160 mg。对红外光谱的原始曲线分段, 并对各段分峰拟合, 获得样品内脂肪性结构、芳香性结构和含氧官能团结构的分布规律并进行半定量分析。采用 ESCALAB 250Xi 型号的 X 射

线光电子能谱仪,使用单色 Al K α X 射线,光子能量为 1 486.6 eV,以 C1s (284.8 eV) 为定标标准,测量原煤和不同停留时间的加压热解焦炭样品表面元素赋存形态。采用 Gauss 和 Lorentz 联合分峰法对 XPS 原始谱图进行分峰拟合,获得焦炭表面 C/O/N 等元素的赋存形态。Raman 光谱测试利用 invia 反射拉曼光谱仪测定了残炭样品的碳骨架结构特征,使用 532 nm 激发激光的光源波长记录 800 ~ 1 800 cm $^{-1}$ 的光谱范围。

2 试验结果与讨论

2.1 温度对燃烧气相产物生成特性的影响

煤粉加压燃烧的试验压力和停留时间分别设置为 0.9 MPa 和 0.3 s,煤粉颗粒在加压沉降炉试验台内的反应气氛为 10% O $_2$ /20% CO $_2$ /70% N $_2$ 。煤粉在不同温度(1 073 ~ 1 273 K) 下加压燃烧过程中气相产物的生成特性及 N 元素释放演变规律如图 2 所示。

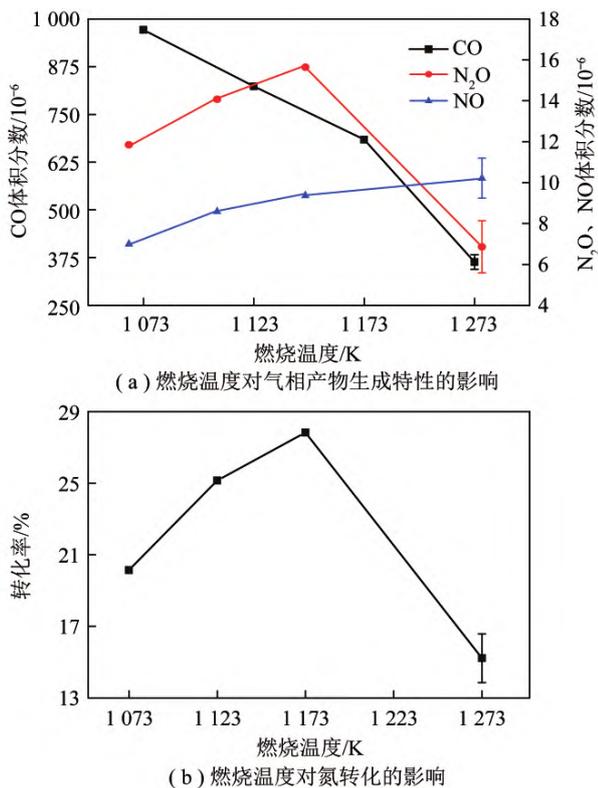
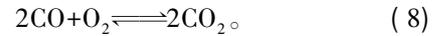
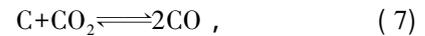
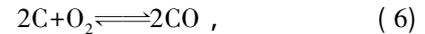


图 2 气相产物生成和氮转化特性

Fig.2 Gas phase product formation and nitrogen conversion characteristics

由图 2(a) 可知,煤粉颗粒在高温高压 O $_2$ /CO $_2$ /N $_2$ 环境下快速燃烧时,随燃烧反应区域内反应温度从 1 073 K 逐渐升高至 1 273 K,煤粉燃烧气相产物中 CO 释放量逐渐降低,煤粉燃烧过程可近似看作

碳与氧之间的气固反应,主要有 4 个可能的反应:



升高燃烧温度会促进反应(5)和(8)进行,升高燃烧温度会加速 O $_2$ 向煤粉颗粒表面扩散,进一步促进了煤粉颗粒与 O $_2$ 的反应,使煤粉颗粒燃烧更充分,从而降低不完全燃烧时 CO 生成,有利于燃烧过程中气相空间内 CO 与 O $_2$ 发生氧化反应,加速燃烧过程中 CO 消耗。因此煤粉颗粒加压燃烧过程中,升高燃烧压力会降低 CO 释放量。

煤粉燃烧过程中 NO $_x$ 来源主要有燃料型 NO $_x$ 、热力型 NO $_x$ 以及快速型 NO $_x$ 。1 073 ~ 1 273 K,燃烧过程中几乎不产生热力型 NO $_x$ 。根据试验过程中给料量和反应气流量计算过量空气系数为 3.76,通常情况下,快速型 NO $_x$ 在过量空气系数 $\alpha < 1$ 时形成,对于 $\alpha > 1$ 时 NO $_x$ 生成速度可用热力型 NO $_x$ 生成速度描述^[28]。因此本文煤粉加压燃烧过程中产生的 NO $_x$ 主要为燃料型 NO $_x$ 。

由图 2(a) 还可知,随着反应温度从 1 073 K 逐渐升高至 1 273 K,煤粉燃烧气相产物中 NO 释放量逐渐升高,且随燃烧温度升高,NO 释放量增速变缓,这表明升高温度会促进煤粉燃烧过程中燃料中 N 元素向气相 NO 转化。根据笔者课题组先前研究^[16]可知,煤粉加压热解过程中会生成以 HCN 和 NH $_3$ 为主要构成的含 N 前驱物,且这 2 种物质的生成量随热解温度的升高而逐渐增加,且在 1 173 K 后增幅明显放缓,可知温度对煤粉加压燃烧过程中 NO 生成趋势的影响与 HCN 和 NH $_3$ 相同。表明 HCN 和 NH $_3$ 是煤粉加压燃烧过程中生成 NO 的主要前驱物。此外,煤粉加压燃烧过程中升高燃烧温度可促进焦炭 N 向 NO 释放的转化,因此煤粉加压快速燃烧过程中,NO 的生成既来源于燃料中挥发分 N 也来源于焦炭 N。

此外,随反应温度从 1 073 K 逐渐升高至 1 273 K,煤粉燃烧气相产物中 N $_2$ O 释放量先增加后减小,且 N $_2$ O 释放量的峰值燃烧温度为 1 173 K。表明燃烧温度从 1 073 K 升高至 1 173 K 时,升高燃烧温度会促进煤粉加压燃烧过程中 N $_2$ O 释放,燃烧温度超过 1 173 K 后, N $_2$ O 分解速度开始显著提升,导致燃烧过程中生成 N $_2$ O 速率低于 N $_2$ O 在高温下分解速率,最终使煤粉加压燃烧过程中 N $_2$ O 生成量由升转降。这与段元强等^[26] 结论相近,其认为煤粉加压燃烧过程中 N $_2$ O 会在 850 $^{\circ}$ C 后开始大量分解。

由图 2 (b) 可知,煤粉加压燃烧过程中,升高燃烧温度会导致煤中燃料 N 元素向气相 NO_x 的转化率先升高后下降,且拐点在 1 173 K,此处含 N 气相产物主要包括 N_2O 和 NO (NO_2 生成量相比 N_2O 和 NO 极低)。1 073~1 273 K 下,相比燃烧温度对 N_2O 的显著影响,升高燃烧温度对 NO 释放影响较弱,煤中燃料 N 元素向气相 NO_x 的转化趋势主要由 N_2O 的释放决定。

2.2 温度对燃烧固相产物生成特性的影响

不同燃烧温度下煤粉加压燃烧固相残炭的 Raman 光谱分析结果和傅里叶变换红外光谱分析结果如图 3 所示。2 种测试方法的数据处理方法可参考文献 [16]。通过参数 $I_{\text{D1}}/I_{\text{D3}}$ 和 $I_{\text{G}}/I_{\text{All}}$ 对煤中大芳环结构与小芳环结构的相对比例和有序化程度进行表征。

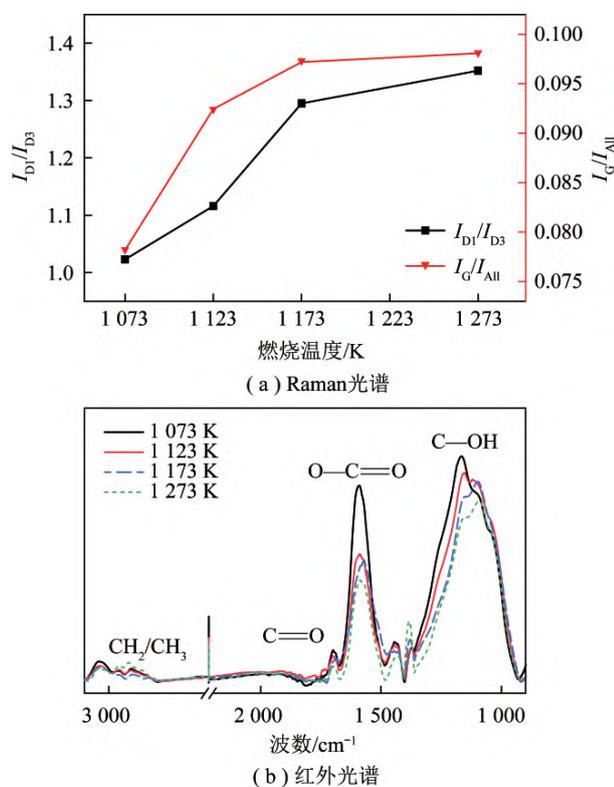


图 3 燃烧残炭的 Raman 分析和 FTIR 分析

Fig.3 Raman analysis and FTIR analysis of combustion residues

由图 3 (a) 可知, $I_{\text{D1}}/I_{\text{D3}}$ 和 $I_{\text{G}}/I_{\text{All}}$ 均随燃烧温度的升高而增加,温度高于 1 173 K 后增幅减缓。这表明随燃烧温度升高,样品表面的不规则微晶结构在燃烧过程中优先被消耗,导致燃烧残炭的碳结构逐渐缩合,石墨化程度增加。燃烧温度升高至 1 173 K 的过程中可强烈消耗煤粉样品表面小芳香环结构和不规则微晶结构,燃烧温度继续升高至 1 273 K 对相应结构的消耗作用影响有限。

由图 3 (b) 可知,波数 3 100~2 800 cm^{-1} 和

1 800~950 cm^{-1} 通常用来表示脂肪族结构和含氧官能团结构。煤粉在加压沉降炉内燃烧时温度从 1 073 K 逐渐升高至 1 273 K 时,燃烧残炭表面不同含氧官能团相对含量变化趋势相同。随燃烧温度升高,煤粉加压燃烧残炭表面 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 以及 $\text{C}=\text{O}$ 相对含量逐渐减少,这表明升高燃烧温度加剧了加压燃烧过程中煤粉颗粒表面碳原子和氧原子结合的官能团的断键和消耗,使其转化为 CO 和 CO_2 等气相产物。此外,燃烧温度对 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 的影响最明显,这表明煤粉在加压燃烧过程中表面 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 活性最高,最易受燃烧温度影响而率先消耗,氧化后最终生成 CO_2 。

采用 XPS 测试燃烧固相残炭的表面含 C/含 N 元素赋存形态,其中,1 273 K 下 C 1s 和 N 1s 的 XPS 数据分峰拟合曲线如图 4 所示。

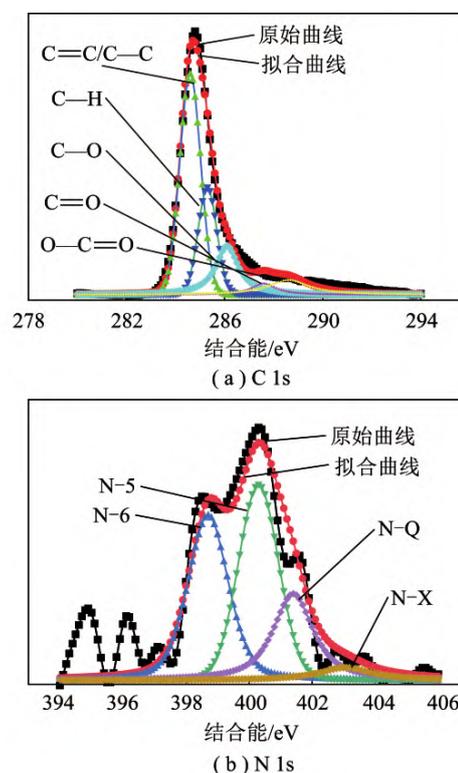


图 4 1 273 K 下煤粉加压燃烧固相残炭的 C 1s 和 N 1s 分峰拟合结果

Fig.4 Fitting results of C 1s and N 1s peaks of solid-phase carbon residues produced by pressurized combustion at 1 273 K

不同燃烧温度下煤粉加压燃烧固相残炭表面含 C 元素和含 N 元素表面赋存形态的 XPS 测试分析结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随燃烧温度升高, $\text{C}-\text{O}$ 相对含量变化较小, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 相对含量分别减小了 1%、1% 和 7%,而 $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ 相对含量增加了 7%。随燃烧过程中环境温度的升高,煤粉加压

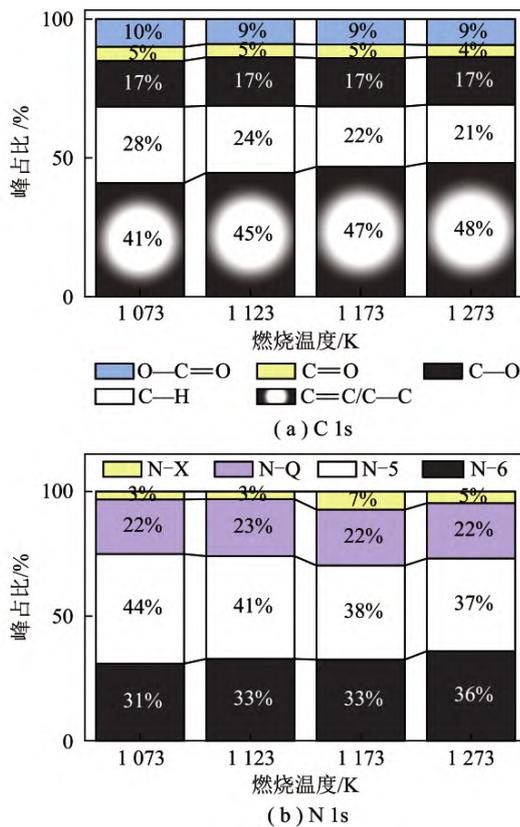


图5 温度对燃烧残炭的XPS峰面积相对含量的影响

Fig.5 Effects of different temperatures on the relative XPS peak area of residual chars

燃烧残炭表面 C=C/C—C 相对含量逐渐增加,且增幅在温度超过 1 173 K 后变缓。C—H 相对含量同样随燃烧温度的升高而降低,且降幅在 1 073 ~ 1 173 K 时最明显,1 173 K 升高至 1 273 K 时,C—H 相对含量降幅明显放缓,这表明升高温度对煤粉表面 C—H 结构的进一步消耗影响不大。这与 Raman 测试表征的碳骨架结构随燃烧温度升高而改变的演变规律一致,表明加压燃烧过程中升高温度会促进 C—H 等快速消耗,提升燃烧残炭表面 C=C/C—C 等芳香性碳相对含量。由图 5(a) 还可知,随环境温度升高,C—O 相对含量变化不大,O—C=O 相对含量逐渐减小,这与固相 FTIR 表征结果相近。表明煤粉颗粒表面 O—C=O 结构含氧官能团比 C—OH 结构含氧官能团具有更高的燃烧反应活性。

由图 5(b) 可知,环境温度从 1 073 K 逐渐升高至 1 273 K 时,燃烧残炭表面的不同 N 元素赋存形态相对含量变化趋势不同。随燃烧温度升高,煤粉燃烧残炭表面以 N-6 形式赋存的 N 元素相对含量增多,以 N-5 形式赋存的 N 元素相对含量减少。这是由于 N-5 活性比 N-6 更强,升高燃烧温度导致 N-5 消耗速度增幅比 N-6 更大,最终导致燃烧残炭

表面的 N-5 相对含量降低了 7%,N-6 相对含量提升了 5%。此外,燃烧残炭表面 N-Q 受燃烧温度的影响不大,结合先前研究^[16]中温度对煤粉加压热解过程中 NH₃生成特性的影响,可以看出,升高环境温度对于 NH₃生成提升效果并不明显,进一步说明煤粉在加压热化学转化过程中形成的 NH₃主要来源于燃料中固相 N 元素中的 N-Q 结构。

3 结 论

1) 煤粉加压 O₂/CO₂ 燃烧过程中,随燃烧温度从 1 073 K 升高至 1 273 K,CO 排放量从 971.42×10⁻⁶ 降至 363.50×10⁻⁶,NO 排放量从 7.01×10⁻⁶ 增至 10.20×10⁻⁶,N₂O 排放量先增加后减小至 6.80×10⁻⁶,且拐点在 1 173 K,此时体积分数为 15.64×10⁻⁶。燃料 N 向 NO_x 的转化率也随燃烧温度升高呈先增加后减小的趋势。

2) 煤粉加压 O₂/CO₂/N₂ 燃烧过程中,随燃烧温度升高,C—O 相对含量变化较小,O—C=O、C=O、C—H 相对含量分别减小了 1%、1% 和 7%,而 C=C/C—C 相对含量增加了 7%。表明燃烧残炭表面的石墨化程度增加,表面含氧官能团相对含量逐渐降低,且 O—C=O 的燃烧反应活性高于 C—OH。

3) 煤粉加压 O₂/CO₂/N₂ 燃烧过程中,随燃烧温度升高,燃烧残炭表面以 N-6 形式赋存的 N 元素相对含量增加了 5%,以 N-5 形式赋存的 N 元素相对含量减少了 7%,同时,表面 N-Q 受燃烧温度的影响变化不大。

参考文献 (References):

- [1] TAN C, GENG S, TAN Z, et al. Integrated energy system-hydrogen natural gas hybrid energy storage system optimization model based on cooperative game under carbon neutrality [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 38: 102539.
- [2] XU S, LI S, SU J, et al. Oxidation of pyrite and reducing nitrogen fertilizer enhanced the carbon cycle by driving terrestrial chemical weathering [J]. Science of the Total Environment, 2021, 768: 144343.
- [3] LI L, DUAN L, YANG Z, et al. Pressurized oxy-fuel combustion characteristics of single coal particle in a visualized fluidized bed combustor [J]. Combustion and Flame, 2020, 211: 218-228.
- [4] ZHAO Y, ZHANG W, FENG D, et al. Experimental study of the flame propagation characteristics of pulverized coal in an O₂/CO₂ atmosphere [J]. Fuel, 2020, 262: 116678.
- [5] YADAV S, MONDAL S S. A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CCS) technology [J]. Fuel, 2022, 308: 122057.
- [6] QIU X, WANG Y, ZHOU Z, et al. Particulate matter formation mechanism during pressurized air-and oxy-coal combustion in

- a 10 kW_{th} fluidized bed [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 225: 107064.
- [7] PANG L, SHAO Y J, ZHONG W Q, et al. Experimental study of NO_x emissions in a 30 kW_{th} pressurized oxy-coal fluidized bed combustor [J]. *Energy*, 2020, 194: 12.
- [8] LASEK J A, GŁÓD K, SŁOWIK K, The co-combustion of torrefied municipal solid waste and coal in bubbling fluidized bed combustor under atmospheric and elevated pressure [J]. *Renewable Energy*, 2021, 179: 828-841.
- [9] LI L, DUAN L, ZENG D, et al. Ignition and volatile combustion behaviors of a single lignite particle in a fluidized bed under O₂/H₂O condition [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37: 4451-4459.
- [10] ZAN H F, CHEN X P, ZHONG W Q, et al. Coal combustion emissions and ash formation characteristics during oxy-fuel combustion in a 100 kW_{th} pressurized circulating fluidized bed [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 228: 107140.
- [11] SHADDIX C R, MOLINA A. Particle imaging of ignition and devolatilization of pulverized coal during oxy-fuel combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32: 2091-2098.
- [12] MOLINA A, SHADDIX C R. Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31: 1905-1912.
- [13] GOPAN A, KUMFER B M, AXELBAUM R L. Effect of operating pressure and fuel moisture on net plant efficiency of a staged, pressurized oxy-coal combustion power plant [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 39: 390-396.
- [14] LI L, DUAN L, YANG Z, et al. Pressurized oxy-fuel combustion of a char particle in the fluidized bed combustor [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38: 5485-5492.
- [15] YANG Z W, KHATRI D, VERMA P, et al. Experimental study and demonstration of pilot-scale, dry feed, oxy-coal combustion under pressure [J]. *Applied Energy*, 2021, 285: 116367.
- [16] ZHANG W, SUN S, ZHU H, et al. The evolution characteristics of bituminous coal in the process of pyrolysis at elevated pressure [J]. *Fuel*, 2021, 302: 120832.
- [17] PANG L, SHAO Y, ZHONG W. Experimental study of NO_x emissions in a 30 kW_{th} pressurized oxy-coal fluidized bed combustor [J]. *Energy*, 194, 2020: 116756.
- [18] DUAN Y, DUAN L, WANG J, et al. Observation of simultaneously low CO, NO_x and SO₂ emission during oxy-coal combustion in a pressurized fluidized bed [J]. *Fuel*, 2019, 242: 374-381.
- [19] YING Z, ZHENG X, GUI G, et al. Pressurized oxy-fuel combustion performance of pulverized coal for CO₂ capture [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 99: 411-418.
- [20] LASEK J A, JANUSZ M, ZUWAŁA J, et al. Oxy-fuel combustion of selected solid fuels under atmospheric and elevated pressures [J]. *Energy*, 2013, 62: 105-112.
- [21] WANG C, LEI M, YAN W, et al. Combustion characteristics and ash formation of pulverized coal under pressurized oxy-fuel conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25: 4333-4344.
- [22] PANG L, SHAO Y, ZHONG W, et al. Experimental study of SO₂ emissions and desulfurization of oxy-coal combustion in a 30 kW_{th} pressurized fluidized bed combustor [J]. *Fuel*, 2020, 264: 116795.
- [23] BABINSKI P, ŁABOJKO G, KOTYCZKA-MORAŃSKA M, et al. Kinetics of pressurized oxy-combustion of coal chars [J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 682: 178417.
- [24] GONG Z, SHAO Y, PANG L, et al. Study on the emission characteristics of nitrogen oxides with coal combustion in pressurized fluidized bed [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27: 1177-1183.
- [25] LEI M, HUANG X, WANG C, et al. Investigation on SO₂, NO and NO₂ release characteristics of Datong bituminous coal during pressurized oxy-fuel combustion [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126: 1067-1075.
- [26] 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.
DUAN Yuanqiang, HONG Pu, CHOU Xinglei, et al. Study of homogeneous formation of NO_x and SNCR reaction mechanism in pressurized oxy-fuel atmosphere [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2021, 52(1): 96-105.
- [27] ZHAO Y, XING C, SHAO C, et al. Impacts of intrinsic alkali and alkaline earth metals on chemical structure of low-rank coal char: Semi-quantitative results based on FT-IR structure parameters [J]. *Fuel*, 2020, 278: 118229.
- [28] 岑可法, 姚强, 骆仲泱, 等. 燃烧理论与污染控制 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.