# 面向双碳目标的煤粉纯化–燃烧：纯化反应 N 转化研究

张　驰[1,2]，任强强[1,2]，韩绍博[1,2]，胡玉洁[1,2]，崔瑞芳[1,2]，李林宣[1,2]
（1.中国科学院工程热物理研究所 煤炭高效低碳利用全国重点实验室，北京　100190；2.中国科学院大学，北京　100049）

**摘　要：**在“双碳”战略目标驱动下，煤炭高效清洁利用技术革新已成为能源领域的重要研究方向。煤粉纯化–燃烧耦合技术作为新型热转化工艺，其核心在于通过预纯化过程实现燃料氮的高效脱除，为后续燃烧环节的 $NO_x$ 源头控制提供新路径。为探究反应温度对煤粉纯化反应氮析出与转化特性的影响，基于高温热化学转化机理，在自行搭建的 1 700 ℃ 四温区滴管炉试验台上，设置不同温度条件进行纯化反应。结果表明：反应温度从 900 ℃ 提升至 1 300 ℃，煤气中 $H_2$ 和 CO 占比大幅度增加，煤气产率和煤气组分均有所增加；各组分转化率有所增加，N 元素向气相的转化率从 48.26% 跃升至 83.14%，相当一部分焦炭 N 在高温时发生转化，仅有 16.86% 燃料 N 残留在固相焦炭 N 中，这部分氮将是后续燃烧过程中 $NO_x$ 的主要来源。当温度达到 1 000 ℃ 时，燃料 N 向 $N_2$ 的转化率超过 50%，且温度升高能进一步提高还原成 $N_2$ 的比例，同时转化为 $NH_3$ 和 HCN 的比例也有所增加，而促进燃烧前燃料 N 的析出并还原成 $N_2$ 是煤燃烧 $NO_x$ 减排的关键所在。另一方面，神木烟煤经过纯化反应，比表面积和孔容积大幅增加，最高分别增加为原煤的 66.3 倍和 10.5 倍，平均孔径有所减小，燃料碳架稳定性下降，反应活性位点增加，燃料燃烧特性有所改善，且随温度升高这种改善作用进一步提升，可见纯化反应有利于后续燃料的清洁高效燃烧。

**关键词：**煤粉；纯化反应；滴管炉；燃烧性能；氮转化
**中图分类号：**TK16　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1006–6772(2025)02–0190–08

# Pulverized coal purification-combustion for the target of carbon peaking and carbon neutrality: Research on nitrogen transformation of purification reaction

ZHANG Chi[1,2], REN Qiangqiang[1,2], HAN Shaobo[1,2], HU Yujie[1,2], CUI Ruifang[1,2], LI Linxuan[1,2]
(1. *State Key Laboratory of Coal Conversion*, *Institute of Engineering Thermophysics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing*　100190, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing*　100049, *China*)

**Abstract:** Under the background of “carbon peaking and carbon neutrality”,the innovation of efficient and clean coal utilization technologies has become a significant research direction in the energy sector. The coal purification-combustion coupling technology, as a novel thermal conversion process, focuses on the efficient removal of fuel nitrogen through a pre-purification process, offering a new pathway for the source control of $NO_x$ in subsequent combustion stages. To investigate the influence of reaction temperature on the nitrogen release and transformation characteristics during coal purification, experiments were conducted at varying temperatures on a self-constructed 1 700 ℃ four-temperature zone drop-tube furnace, based on high-temperature thermochemical conversion mechanisms. The results indicate that as the reaction temperature increased from 900 ℃ to 1 300 ℃, the proportions of $H_2$ and CO in the coal gas significantly increased, along with the gas yield and composition. The conversion rates of various components also increased, with the conversion rate of nitrogen to the gas phase jumping from 48.26% to 83.14%. A considerable portion of coke nitrogen was transformed at high temperatures, leaving only 16.86% of fuel nitrogen in the solid phase coke, which would be the primary source of $NO_x$ in subsequent

**收稿日期：**2024–01–08；**策划编辑：**白娅娜；**责任编辑：**刘雅清　　**DOI:** 10.13226/j.issn.1006-6772.24010803
**基金项目：**中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划资助项目（YSBR-028）
**作者简介：**张　驰（1998—），男，湖北黄冈人，硕士研究生。E-mail: zhangchi@iet.cn
**通讯作者：**任强强（1983—），男，江苏宿迁人，研究员，博士。E-mail: renqiangqiang@iet.cn
**引用格式：**张驰，任强强，韩绍博，等.面向双碳目标的煤粉纯化–燃烧：纯化反应 N 转化研究 [J].洁净煤技术，2025，31(2)：190–197.
ZHANG Chi, REN Qiangqiang, HAN Shaobo, et al. Pulverized coal purification-combustion for the target of carbon peaking and carbon neutrality: Research on nitrogen transformation of purification reaction[J].Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 190–197.

combustion processes. When the temperature reached 1 000 ℃, the conversion rate of fuel nitrogen to $N_2$ exceeded 50%, and higher temperatures further increased the proportion reduced to $N_2$, while also increasing the proportions converted to $NH_3$ and HCN. Promoting the release and reduction of fuel nitrogen to $N_2$ before combustion is crucial for $NO_x$ emission reduction in coal combustion. On the other hand, after the purification reaction, the specific surface area and pore volume of Shenmu bituminous coal significantly increased, up to 66.3 times and 10.5 times that of the raw coal, respectively, with a decrease in average pore diameter. The stability of the fuel carbon framework decreased, and the number of reactive sites increased, improving the combustion characteristics of the fuel. This improvement was further enhanced with increasing temperature, demonstrating that the purification reaction is beneficial for the subsequent clean and efficient combustion of the fuel.

**Key words**: pulverized coal; purification reaction; drop tube furnace; combustion performance; conversion of nitrogen

## 0　引　　言

在“双碳”背景下，传统能源体系面临根本性变革。然而我国以煤炭为主的能源禀赋决定了在未来相当长的一段时间内仍离不开煤炭，煤炭是国家能源安全的压舱石，如何引领绿色发展、实现碳中和目标是煤炭行业发展的重中之重[1-2]。我国煤炭主要的利用方式是燃烧发电，直接燃烧会产生大量污染物，主要包括 $NO_x$、$SO_2$ 与颗粒物[3-4]。其中，大量 $NO_x$ 排放会引起光化学烟雾和土壤酸化等问题，对生态环境造成严重威胁。为了减少燃煤过程中的 $NO_x$ 排放，各种低氮技术被学者们广泛研究，如分级燃烧、烟气再循环和无焰燃烧技术等[5-7]。但仅靠上述传统方法，$NO_x$ 的减排是有限的，远远不能满足当前碳中和目标下清洁燃烧的需要[8]。为此，大多低氮技术结合燃烧后尾气脱硝技术，包括选择性催化还原 (SCR)[9] 和选择性非催化还原 (SNCR) 技术[10]，才能进一步减少 $NO_x$ 排放。

在此背景下，吕清刚等[9] 提出了循环流化床预热燃烧技术，其具有自维持预热、燃料适应性强、$NO_x$ 排放低、负荷调节灵活等优点。该技术原理为：煤粉进入炉膛前，以较低过量空气系数在循环流化床进行部分燃烧，释放热量维持流化床稳定运行，同时将煤中大部分挥发分氮和少部分焦炭氮释放到气相中，在还原性气氛下将大部分挥发分还原为 $N_2$，少量转化为含氮中间产物，而后预热产物经旋风分离器在下行燃烧器进行燃烧，从而实现大幅降低 $NO_x$ 排放的目的[10]。随后，OUYANG 等[11-13] 将预热燃烧技术进一步耦合空气分级燃烧技术，$NO_x$ 排放可进一步降低；在此基础上，LIU 等[14-16] 将预热燃烧技术与无焰燃烧技术相结合，验证了预热产物更容易实现稳定的无焰燃烧，且实现了 $NO_x$ 的超低排放。目前，预热燃烧技术已得到工业应用[17]。预热燃烧技术降氮的基本原理是在燃烧前将煤中燃料 N 析出并还原成 $N_2$，王帅等[18] 研究表明提高预热区温度，能够促进煤氮在预热阶段析出，从而进一步降低 $NO_x$ 排放。然而，受限于流化床自身结构特点，预热燃烧技术的预热温度无法超过 1 000 ℃，这对煤氮中焦炭 N 的析出有所限制[19]。

双碳目标下煤炭燃烧面临严峻挑战，必须创新煤炭利用方式。笔者提出了煤粉纯化–燃烧技术，纯化反应的内涵是利用煤炭的燃料与原料双重属性，将煤由固体燃料转变为气体，改变煤炭的燃烧反应路径，进而解决煤燃烧的低碳性、灵活性、清洁性难题。本文主要研究煤粉纯化反应氮元素析出与转化特性，在自行搭建的 1 700 ℃ 四温区滴管炉上，在不同的反应温度下，分析了出口气体组分、原煤和反应后焦炭的孔隙结构及拉曼光谱分峰结果，详细讨论了各组分的转化率及燃料 N 析出与转化特性。

## 1　试　　验

### 1.1　试验系统

1 700 ℃ 四温区滴管炉平台主要由电加热炉本体、测控系统、给料系统、供气系统和辅助系统等组成，系统流程如图 1 所示。测控系统包括流量计、温度和压力测点等，用于试验过程中气体流量、温度、压力的检测。供气系统由气瓶提供，试验用气包括压缩空气、$O_2$、$N_2$ 等各路气体流量均采用质量流量计调节。给料系统为失重式喂料机，主要包含物料输送部分（机械部分）和电气控制部分（包括重量信号采集、处理、控制）。辅助系统主要包括旋风分离器、尾部烟道、灰斗等。

其中，失重式双螺旋微量给料机，给料量为 130 ~ 1 750 g/h，立式管式电加热炉加热内衬材料采用高纯度氧化铝纤维制成，电加热元件采用硅钼棒，电加热炉额定功率为 30 kW，炉膛加热区长度 300 mm×4 段，恒温区长度 250 mm×4 段，炉膛内径为 82 mm，设计温度为 1 700 ℃，推荐升温速率为 1 ~ 10 ℃/min。刚玉管上下两侧采用法兰盘及氟胶圈进行固定，法兰盘及氟胶圈通过冷却水泵抽取冷却水箱中的水来进行冷却，冷却水箱的容量为 100 L，冷却水泵的整体尺寸为 155 mm×85 mm×120 mm，功率为 55 W，工作温度为 35 ℃ 左右，循环流量为 2 000 L/h，循环冷却水为自来水。燃料通过给料机

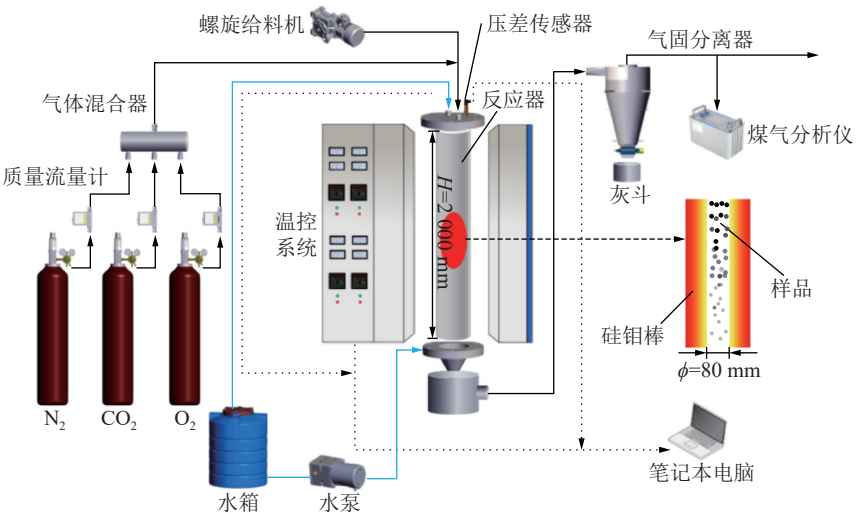


图 1　1 700 ℃ 四温区滴管炉试验平台流程图工艺流程

Fig. 1　Flow chart of test platform of 1 700 °C four-temperature zone dropper furnace

给入后与气体发生反应，反应生成的气固两相样品经过气固分离器分离。

原料的粒径分布由 Mastersizer2000 型粒度分析仪测得；煤气成分（$CH_4$、$H_2$、CO 等）由便携式煤气分析仪（Gasboard-3100P）进行测量；$NH_3$ 及 HCN 使用可抽取便携式检测管（GASTEC）进行测量；$NO_x$ 由可抽取便携式检测管（KITAGAWA）进行测量；每个工况持续 1.5 h 后，生成的尾部飞灰进入灰斗随后收集。

### 1.2　煤质及工况安排

试验以神木烟煤作为燃料，其工业分析和元素分析、煤灰成分、灰熔融性见表 1—表 3，其中工业分析和元素分析均采用干燥基数据；试验所用神木烟煤粒径如图 2 所示，煤粉颗粒累计体积分数 10%、50% 及 90% 的粒径分别为 11、50、138 μm。

**表 1　神木烟煤工业分析及元素分析**

**Table 1　Industrial analysis and element analysis of Shenmu coal**

| 燃料 | 元素分析/% | | | | | 工业分析/% | | | | 热值/MJ/kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_d$ | $H_d$ | $O_d$ | $N_d$ | $S_d$ | $M_d$ | $A_d$ | $V_d$ | $FC_d$ | $Q_{net}$ |
| 神木烟煤 | 77.02 | 4.26 | 12.62 | 1.01 | 0.33 | 0 | 4.76 | 34.60 | 60.64 | 27.61 |

**表 2　神木烟煤煤灰成分**

**Table 2　Ash composition of Shenmu coal**

| 燃料 | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $TiO_2$ | $SO_3$ | $K_2O$ | $Na_2O$ | $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 神木烟煤煤灰成分/% | 28.40 | 12.95 | 10.62 | 30.60 | 1.05 | 0.57 | 10.66 | 0.42 | 1.40 | 0.20 |

反应温度是影响煤纯化反应过程的重要因素，试验工况参数见表 4。反应温度分别控制在 900、1 000、1 100、1 200、1 300 ℃,给煤量保持在 325 g/h，风量保持在 11.4 L/min，空气当量比 λ 为 0.3。其中，空气当量比 λ 为通入反应器内的空气量与煤粉理论完全燃烧所需要的空气之比。

**表 3　神木烟煤灰熔融性**

**Table 3　Ash fusibility**

| 燃料 | DT | ST | HT | FT |
|---|---|---|---|---|
| 神木烟煤弱还原性/℃ | 1 140 | 1 150 | 1 160 | 1 180 |

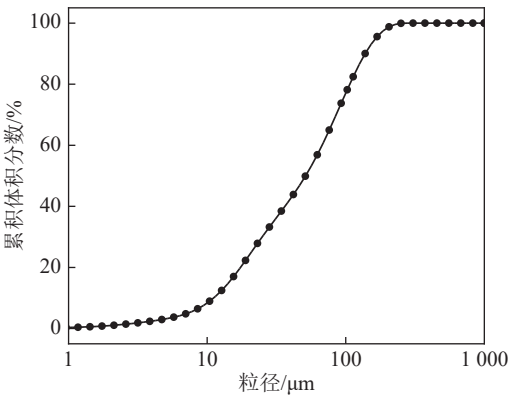


图 2　试验所用煤粉粒径分布

Fig. 2　Particle size distribution of pulverized coal used in test

### 1.3　数据处理方法

#### 1.3.1　纯化反应过程煤气产率及煤气热值

煤气产率及煤气热值式为

$$Y_{gas} = \frac{0.79V_p}{X_{N_2}F_{in}} \tag{1}$$

$$Q = 35.19 \times X_{CH_4} + 10.79X_{H_2} + 12.64X_{CO} \tag{2}$$

其中，$X_{N2}$、$X_{CH4}$、$X_{H2}$、$X_{CO}$ 分别为出口煤气中 $N_2$、$CH_4$、$H_2$、CO 的体积分数，%；$F_{in}$ 为给煤

表 4　试验工况运行参数

Table 4　Operating parameters under test conditions

| 工况 | 反应温度/℃ | 给煤量/（kg · h$^{-1}$） | 空气量/（L · min$^{-1}$） | 空气当量比λ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 900 | 0.325 | 11.4 | 0.3 |
| 2 | 1 000 | 0.325 | 11.4 | 0.3 |
| 3 | 1 100 | 0.325 | 11.4 | 0.3 |
| 4 | 1 200 | 0.325 | 11.4 | 0.3 |
| 5 | 1 300 | 0.325 | 11.4 | 0.3 |

量，kg/h；$V_p$ 为给入的空气量，m$^3$/h；$Y_{gas}$ 为煤气产率，m$^3$/kg；$Q$ 为煤气热值，MJ/m$^3$。

1.3.2　纯化反应过程各组分转化率

根据灰平衡假设[11]：燃料中灰分在燃烧过程中不会参与反应以及燃烧过程中会有新的灰分生成。在此假设下，煤粉纯化反应过程各成分的转化率 $\alpha_x$ 为

$$\alpha_x = \left(1 - \frac{A_1 X_2}{A_2 X_1}\right) \times 100\% \tag{3}$$

$$\alpha_{Char} = 100\% - \alpha_x \tag{4}$$

其中，$A_1$、$A_2$ 分别为原煤和高温焦炭中灰分质量分数；$X_1$、$X_2$ 分别为所求转化率的组分在原煤和高温焦炭中的质量分数；$\alpha_{Char}$ 为该组分存在高温焦炭中的占比；下标 $x$ 可以代表某元素（H、N、C 等），也可以代表挥发分（$V$）、固定碳 ($FC$) 等。

1.3.3　燃料 N 转化率

在煤粉纯化反应过程中，一部分燃料 N 以固相氮的形式存在热改性焦炭中，另外一部分燃料氮以气相氮的形式释放出去。纯化反应过程中燃料 N 的其他转化率可由以下式计算得出：

$$\alpha_{NH_3-N} = \frac{14 \times 10^{-6} Y_{gas} \rho_{NH_3}}{17 N_f} \times 100\% \tag{5}$$

$$\alpha_{HCN-N} = \frac{14 \times 10^{-6} Y_{gas} \rho_{HCN}}{27 N_f} \times 100\% \tag{6}$$

$$\alpha_{N_2-N} = 100\% - \alpha_{NH_3-N} - \alpha_{HCN-N} - \alpha_{Char-N} \tag{7}$$

其中，$N_f$ 为神木烟煤中 N 元素的质量分数，%；$\rho_{NH3}$ 和 $\rho_{HCN}$ 分别为高温煤气中 $NH_3$ 和 HCN 的质量浓度，mg/Nm$^3$；$\alpha_{NH3-N}$、$\alpha_{HCN-N}$、$\alpha_{N2-N}$、$\alpha_{Char-N}$ 分别为纯化反应过程燃料 N 向 $NH_3$、HCN、$N_2$ 的转化率和高温焦炭中固相 N 的占比。

## 2　结果与分析

### 2.1　出口气体组分分析

工况稳定后在气固分离器出口进行煤气测量，煤气组分结果如图 3 所示。出口煤气组分主要包括 $N_2$、CO、$H_2$、$CO_2$，另外有少量的 $CH_4$，体积分数不到 0.5%，当温度提升至 1 300 ℃ 时，煤气中检测不到 $CH_4$，这主要是高温对 C—H 键强烈的破坏作用所致。随反应温度升高，煤气中可燃组分占比提高，且 CO 占比增涨幅度高于 $H_2$ 占比增长幅度；与此同时，$CO_2$ 占比逐渐下降，尤其当反应温度增长到 1 300 ℃ 时，$CO_2$ 占比仅 1.88%。由此可见，随温度升高，神木煤纯化反应过程气化反应中 $CO_2$ 的还原反应有所增强，即 $C+CO_2 \longrightarrow 2CO$，该反应为吸热反应，温度升高，促进了反应平衡正向移动，以至于大量 CO 的生成，当温度提升至 1 300 ℃ 时，CO 占比提升至 25.19%。

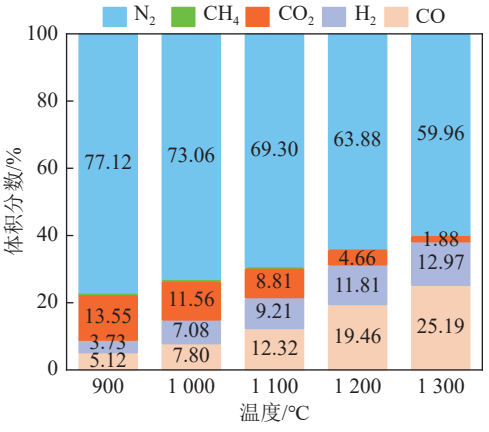


图 3　不同温度下出口气体组分

Fig. 3　Export gas components at different temperatures

不同温度下出口煤气热值和煤气产率如图 4 所示。温度升高，促进了煤气化反应的发生，可燃组分中 CO 和 $H_2$ 占比明显提高，因此煤气热值和煤气产率都有所提高，煤气热值从 1.22 MJ/m$^3$ 提升至 4.58 MJ/m$^3$，煤气产率从 2.16 m$^3$/kg 提升至 2.78 m$^3$/kg。

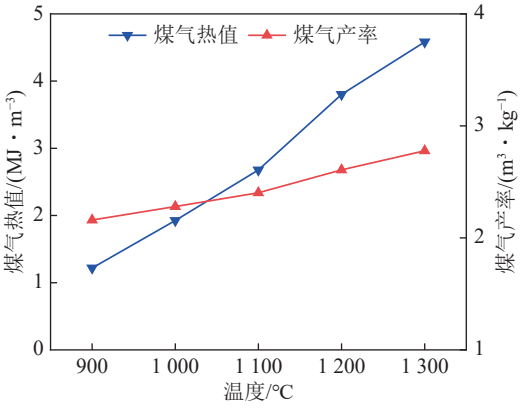


图 4　不同温度下出口气体煤气热值和煤气产率

Fig. 4　Calorific value of gas and gas yield of gas

不同温度下出口煤气 $NH_3$ 和 HCN 体积分数如图 5 所示。温度升高，出口气体 $NH_3$ 和 HCN 的体积分数均有所提高，当温度增加至 1 100 ℃ 时，上

升趋势均有所增强，分别在 1 300 ℃ 达到最大值 0.069 8%、0.037 3%，主要原因是温度升高促进了神木烟煤燃料 N 的析出，将在 2.2 节进行论述。

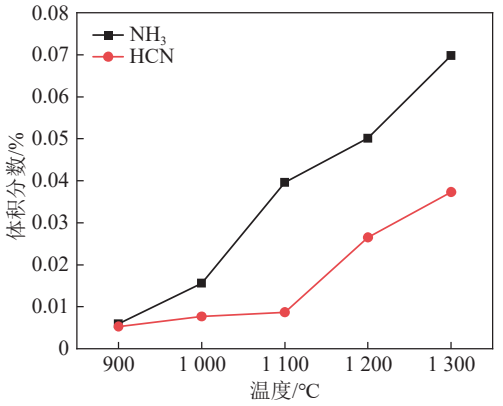


图 5　不同温度下出口气体 $NH_3$ 和 HCN 体积分数

Fig. 5　Outlet gas $NH_3$ and HCN concentration

## 2.2　各组分转化率及燃料 N 析出与转化特性分析

在气固分离器出口收集的纯化反应煤焦进行工业分析和元素分析，再利用转化率式（3）计算得到挥发分、固定碳、N 元素、H 元素、C 元素的转化率，结果如图 6、图 7 所示。

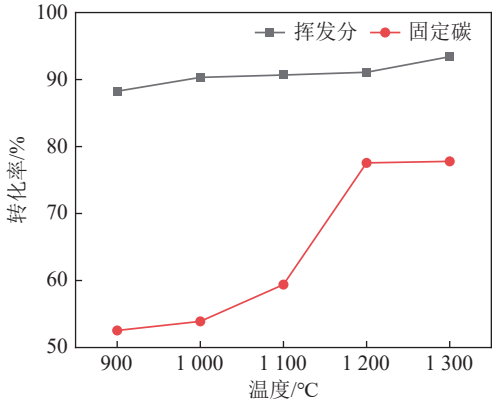


图 6　不同温度下挥发分和固定碳转化率

Fig. 6　Conversion of volatile and fixed carbon

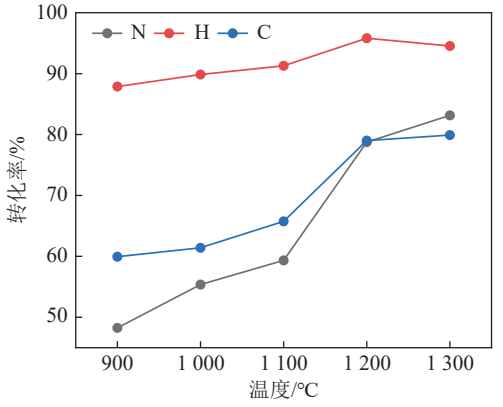


图 7　不同温度下 C、H、N 元素转化率

Fig. 7　Conversion of C、H and N elements

温度从 900 ℃ 提高到 1 300 ℃，挥发分转化率有所提高，从 88.26% 提升至 93.40%，可见挥发分在 900 ℃ 时就开始大量析出；然而，随着温度升高，固定碳转化率大幅上升，从 52.55% 上升至 77.78%，可见温度是决定固定碳转化的决定性因素之一，C 元素的转化率随温度变化的规律与固定碳类似。

与挥发分类似，H 元素在 900 ℃ 时转化率可达 87.87%，随温度上升至 1 300 ℃ 最终升至 94.54%，这是因为 H 元素反应活性较高，C—H 键键能较小，在 900 ℃ 就发生大量断裂，温度进一步提升时，对其转化率影响不大。

由于纯化反应过程空气当量比维持在 0.3，神木烟煤始终处于强还原性气氛下，且用 $NO_x$ 检测管未能在煤气中检测出 $NO_x$，结合煤气成分结果分析可知该过程燃料 N 向气相 N 转化存在 2 种路径：一是燃料 N 转化为 HCN 和 $NH_3$ 这类 $NO_x$ 前驱物，二是被还原成 $N_2$。分析图 7 氮元素转化率规律可知：温度提高能显著促进 N 元素的析出，温度从 900 ℃ 提升至 1 300 ℃，N 元素转化率从 48.26% 跃升至 83.14%，可见温度是决定 N 元素析出的主要影响因素；结合前面挥发分转化率变化不大的结果，可以推测温度升高不仅能促进挥发分 N 的析出，也能促进一部分焦炭 N 的析出。

通过 1.3 节计算式得出纯化反应过程神木烟煤燃料 N 在不同温度下的转化率如图 8 所示。显然，反应温度从 900 ℃ 到 1 300 ℃，燃料 N 向气相 N 转化率增大，其中燃料 N 向 $NH_3$、HCN 以及 $N_2$ 的转化率均有所提高，当温度达到 1 000 ℃ 时，燃料 N 向 $N_2$ 的转化率超过 50%；反之，燃料 N 转化为焦炭固相 N 比例从 51.74% 降低至 16.86%，在营造合适的还原区的条件下，将纯化反应过程生成的 $NO_x$ 前驱物还原成 $N_2$，焦炭固相 N 将是后续燃烧中 $NO_x$ 的主要来源。在煤进入燃烧室前，提高燃料 N 向气相 N 的转化率是降低煤粉燃烧 $NO_x$ 排放的主要途径之一[20]。

在不同温度下气相 N 中各含 N 物质占比如图 9 所示。由此可知，气相 N 中 $N_2$–N 占比均超过了 80%，说明滴管炉内部的强还原气氛将释放的燃料 N 还原成 $N_2$ 提供了良好的环境；当温度超过 1 100 ℃ 时，燃料 N 向 $NO_x$ 的前驱物转化主要以 $NH_3$-N 为主，1 300 ℃ 时 $NH_3$–N 的占比超过 10%。

结合前文的分析，在纯化反应过程中，煤 N 主要分为挥发分 N 和焦炭 N，由于反应温度较高，挥发分 N 大量析出转化为 HCN 和 $NH_3$，由于空气当量比维持在 0.3，仅有少量的 O 基团将 $NO_x$ 前驱物

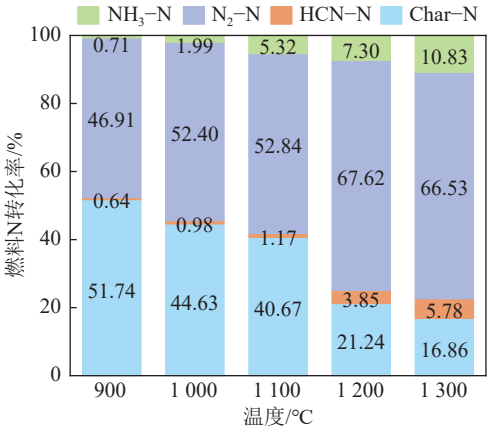


图 8　不同温度下燃料 N 转化率

Fig. 8　conversion of fuel -N

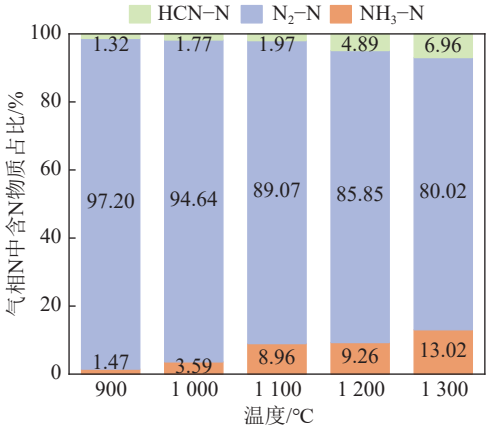


图 9　不同温度下气相 N 中含 N 物质占比

Fig. 9　The proportion of substances in the gas -N

氧化成 NO，生成的 NO 迅速在强还原气氛下被煤焦还原成 $N_2$，符合 Visona 和 Stanmore 提出的如图 10 所示的燃料 N 转化模型。

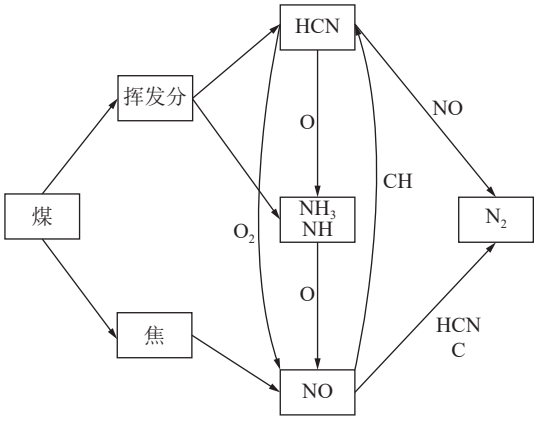


图 10　燃料 N 的 Visona-Stanmore 转化模型[21-22]

Fig. 10　Visona-Stanmore transformation model of fuel-N

进一步得到煤粉纯化反应过程煤 N 析出与转化路径（以反应温度 1 300 ℃ 为例）如图 11 所示。由此可知，纯化反应过程 83.14% 煤氮释放到气相 N 中，66.53 % 的煤氮转化为 $N_2$，这主要得益于高温下焦炭、较高浓度的 $H_2$ 和 CO 所具有的强还原性能将大部分气相 N 还原成 $N_2$；10.83% 煤氮转化为 $NH_3$，5.78% 煤氮转化为 HCN，可见纯化反应过程煤氮大部分析出，释放的煤氮主要转化为 $N_2$，这对于后续的燃烧过程中控制 $NO_x$ 排放至关重要。仅有 16.86% 的煤氮仍留在高温煤焦，这部分氮将是后续燃烧过程中 $NO_x$ 主要来源。

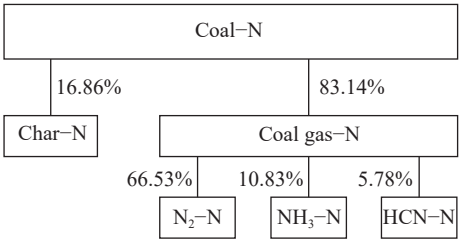


图 11　煤粉纯化反应过程煤 N 析出与转化路径

Fig. 11　Coal-N precipitation and transformation path during pulverized coal purification reaction

## 2.3　原煤及不同温度下焦炭孔隙结构分析

对神木烟煤及在气固分离器出口收集的高温煤焦进行 BET 比表面积、孔容积及平均孔径分析，结果分别如图 12、图 13 所示。从比表面积的变化上可以看到，经过纯化反应，神木烟煤粉的比表面积均有较大幅度的增加，当反应温度为 1 300 ℃，比表面积有最大值 316.2 $m^2/g$，为原煤的 66.3 倍；从孔容积的变化上可以看到，经过纯化反应，神木烟煤粉孔容积有所增加，趋势和比表面积增加趋势相近，在反应温度在 1 300 ℃ 时有最大值0.27 $cm^3/g$，为原煤的 10.6 倍。在煤粉纯化反应中，煤粉中挥发分大量析出导致高温煤焦颗粒内部和表面出现较多的孔洞，从而使燃料颗粒的空隙结构变得发达，导致比表面积和孔容积都有所增加，可见纯化反应对煤粉颗粒物理结构有较大的改善作用。另一方面，经过纯化反应，煤粉的平均孔径有不同程度的减小。

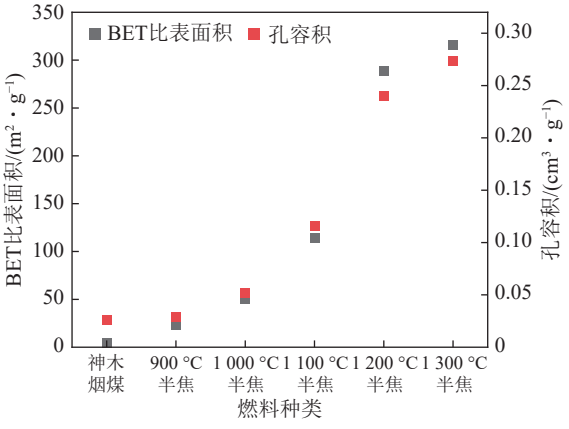


图 12　煤粉及不同温度下焦炭比表面积和孔容积

Fig. 12　Specific surface area and pore volume

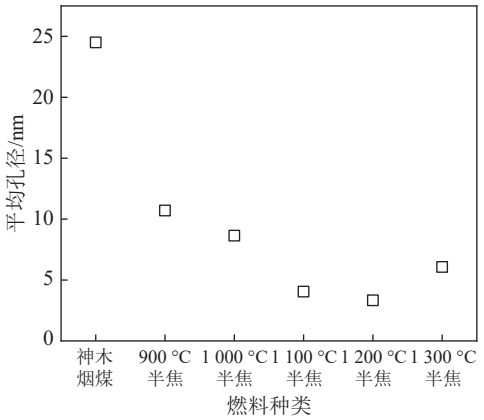


图 13　煤粉及不同温度下焦炭平均孔径

Fig. 13　Average pore diameter

### 2.4　原煤及不同温度下焦炭拉曼分析

借助拉曼光谱对燃料纯化前后碳架稳定性以及反应活性位点进行检测，结果如图 14 所示。含碳物质拉曼光强包括 5 个峰，也即 G、D1、D2、D3、D4，其对应的波长位置分别在 1 580、1 350、1 620、1 530 和 1 150 $cm^{-1}$ 处，G 峰面积与所有峰面积之和的比值（$I_G/I_{ALL}$）可以体现样品的石墨化程度，其值越大，石墨化程度越高，D3 和 D4 峰面积之和与 G 带面积之比（$I_{D3+D4}/I_G$）可反映碳架结构中活性位点的数量，其值越大，活性位点越多[23]。由图 14 可知，煤粉经过纯化反应，$I_G/I_{ALL}$ 下降，且随温度升高其值进一步减小，可见随温度升高，燃料碳架稳定性逐渐下降；另一方面，$I_{D3+D4}/I_G$ 升高，且随温度升高其值进一步增大，可见随温度升高，燃料活性位点增加，燃料的燃烧特性有所改善，与 2.3 节的孔隙结构的变化规律基本一致。

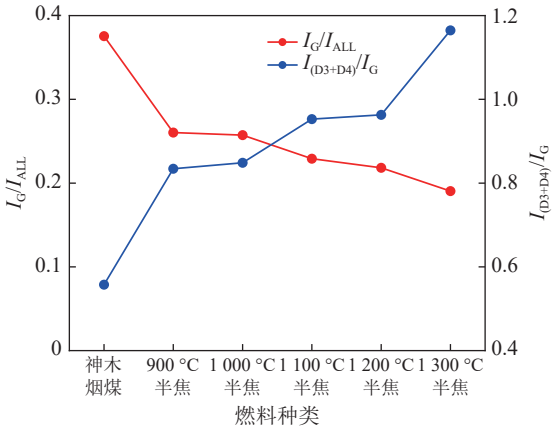


图 14　煤粉及不同温度下焦炭拉曼分峰结果

Fig. 14　Raman peak results of pulverized coal and coke at different temperatures

## 3　结　　论

1）温度从 900 ℃ 提升至 1 300 ℃，煤气可燃组分 CO 和 $H_2$ 显著增加，在 1 300 ℃ 时 CO 占比提升至 25.19%，煤气热值从 1.22 $MJ/m^3$ 提升至 4.58 $MJ/m^3$，煤气产率从 2.16 $m^3/kg$ 提升至 2.78 $m^3/kg$，各组分转化率均有所提高，其中 C 元素和 N 元素的转化率提升较为显著。

2）温度是决定 N 元素析出的主要影响因素，温度从 900 ℃ 提升至 1 300 ℃，N 元素转化率从 48.26% 跃升至 83.14%，相当一部分焦炭 N 在高温时发生转化。

3）在强还原气氛下，当温度达到 1 000 ℃ 时，燃料 N 向 $N_2$ 的转化率超过 50%，且温度升高能进一步提高还原成 $N_2$ 的比例，促进燃烧前燃料 N 的析出并还原成 $N_2$ 是煤粉清洁燃烧的关键所在。

4）煤粉经过纯化反应，比表面积和孔容积大幅增加，最高分别增加为原煤的 66.3 倍和 10.5 倍，平均孔径有所减小，燃料碳架稳定性下降，反应活性位点增加，燃料燃烧特性有所改善。

## 参考文献（References）：

[1]　谢和平, 任世华, 谢亚辰, 等. 碳中和目标下煤炭行业发展机遇 [J]. 煤炭学报, 2021, 46(7): 2197–2211.
XIE Heping, REN Shihua, XIE Yachen, et al. Development opportunities of the coal industry towards the goal of carbon neutrality[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(7): 2197–2211.

[2]　吕清刚, 柴祯. “双碳” 目标下的化石能源高效清洁利用 [J]. 中国科学院院刊, 2022, 37(4): 541–548.
LYU Qinggang, CHAI Zhen. Highly efficient and clean utilization of fossil energy under carbon peak and neutrality targets[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37(4): 541–548.

[3]　张琪. 火电行业技术效率及影响因素研究: 基于三要素随机前沿生产函数模型 [D]. 厦门: 厦门大学, 2014.

[4]　ZHU S J, LYU Q G, ZHU J G, et al. Experimental study on $NO_x$ emissions of pulverized bituminous coal combustion preheated by a circulating fluidized bed[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(2): 247–256.

[5]　LIU C C, HUI S E, PAN S, et al. The influence of air distribution on gas-fired coal preheating method for NO emissions reduction[J]. Fuel, 2015, 139: 206–212.

[6]　WANG J C, FAN W D, LI Y, et al. The effect of air staged combustion on $NO_x$ emissions in dried lignite combustion[J]. Energy, 2012, 37(1): 725–736.

[7]　LV Z M, XIONG X H, YU S L, et al. Experimental investigation on NO emission of semi-coke under high temperature preheating combustion technology[J]. Fuel, 2021, 283: 119293.

[8]　吕清刚, 朱书骏, 朱建国, 等. 煤粉预热燃烧技术研发进展 [J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(18): 6535–6547.
LYU Qinggang, ZHU Shujun, ZHU Jianguo, et al. Research and development on preheated combustion of pulverized coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(18): 6535–6547.

[9] 吕清刚, 牛天钰, 朱建国, 等. 高温煤基燃料的燃烧特性及 $NO_x$ 排放试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 81–86.
LYU Qinggang, NIU Tianyu, ZHU Jianguo, et al. Experimental study on combustion and $NO_x$ emissions of high temperature preheated coal-based fuel[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 81–86.

[10] 王帅, 刘洋, 刘愿武, 等. 煤粉预热低 $NO_x$ 燃烧技术进展 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(4): 33–41.
WANG Shuai, LIU Yang, LIU Yuanwu, et al. A review of preheating-low $NO_x$ combustion coupling technology of pulverized coal[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(4): 33–41.

[11] OUYANG Z Q, ZHU J G, LU Q G. Experimental study on preheating and combustion characteristics of pulverized anthracite coal[J]. Fuel, 2013, 113: 122–127.

[12] OUYANG Z Q, DING H L, LIU W, et al. Effect of the primary air ratio on combustion of the fuel preheated in a self-preheating burner[J]. Combustion Science and Technology, 2022, 194(6): 1247–1264.

[13] OUYANG Z Q, SONG W H, LI S Y, et al. Experiment study on $NO_x$ emission characteristics of the ultra-low volatile fuel in a 2 MW novel pulverized fuel self-sustained preheating combustor[J]. Energy, 2020, 209: 118448.

[14] LIU W, OUYANG Z Q, CAO X Y, et al. Effects of secondary air velocity on NO emission with coal preheating technology[J]. Fuel, 2019, 256: 115898.

[15] LIU W, OUYANG Z Q, NA Y J, et al. Effects of the tertiary air injection port on semi-coke flameless combustion with coal self-preheating technology[J]. Fuel, 2020, 271: 117640.

[16] LIU W, OUYANG Z Q, CAO X Y, et al. The influence of air-stage method on flameless combustion of coal gasification fly ash with coal self-preheating technology[J]. Fuel, 2019, 235: 1368–1376.

[17] LIU J Z, LIU Y H, ZHU J G, et al. Bituminous coal deep regulated ultra-low $NO_x$ flameless combustion with fluidized self-preheating fuel: A 2 MWth experimental study[J]. Fuel, 2021, 294: 120549.

[18] 王帅, 龚彦豪, 牛艳青, 等. 煤粉预热–燃烧耦合过程中 NO 生成研究 [J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(9): 2951–2959.
WANG Shuai, GONG Yanhao, NIU Yanqing, et al. Study on NO formation during preheating-combustion coupling of pulverized coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(9): 2951–2959.

[19] 谭厚章, 王肖肖, 周必茂, 等. 煤粉气流床气化炉预热燃烧特性及 $NO_x$ 排放试验研究 [J]. 煤炭学报, 2023, 48(11): 4192–4204.
TAN Houzhang, WANG Xiaoxiao, ZHOU Bimao, et al. Experimental study on preheating combustion characteristics and $NO_x$ emission of pulverized coal based on an entrained-flow gasifier[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(11): 4192–4204.

[20] 欧阳子区, 朱建国, 吕清刚, 等. 预热温度对无烟煤粉燃烧特性的影响 [J]. 工程热物理学报, 2013, 34(11): 2166–2169.
OUYANG Ziqu, ZHU Jianguo, LYU Qinggang, et al. Effects of preheating temperature on combustion characteristics of pulverized anthracite[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(11): 2166–2169.

[21] VISONA S P, STANMORE B R. Modelling NO formation in a swirling pulverized coal flame[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(11): 2013–2027.

[22] VISONA S P, STANMORE B R. Modeling $NO_x$ release from a single coal particle I. Formation of NO from volatile nitrogen[J]. Combustion and Flame, 1996, 105: 92–103. .

[23] 刘玉华, 刘敬樟, 吕清刚, 等. 半焦富氧预热燃烧特性研究 [J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(5): 1875–1884.
LIU Yuhua, LIU Jingzhang, LYU Qinggang, et al. Study on characteristics of semi-coke with oxy-fuel preheating combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(5): 1875–1884.