

固定床生物质热解气化过程 N 迁移实验研究

杨会凯^{1,2}, 常国璋^{2,3}, 张晓鸿^{2,3}, 谢建军^{2*}, 阴秀丽², 吴创之²

(1. 中国科技大学化学与材料科学学院, 安徽 合肥 230026;
2. 中国科学院广州能源研究所中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用管式炉反应器对麦秆 (MG)、砂光粉 (SGF)、松木 (SM) 3 种生物质进行热解/气化实验, 研究了温度 (550 ~ 950℃)、气氛 (Ar、CO₂、CO₂ + H₂O) 对 3 种生物质热解/气化过程中 N 气体 (HCN 和 NH₃) 及半焦 N 生成比例的影响。实验结果表明 3 种生物质在 Ar 下热解气相 N 产物 (HCN + NH₃) 生成比例随温度增加而上升且以 NH₃ 为主; 550 ~ 950℃ 下 HCN 的转化率一直增加, NH₃ 的转化率在 900℃ 达最大值; 改变气氛对 SGF 含 N 气体的转化率影响不明显, H₂O 的加入在 850 ~ 950℃ 下可促进 NH₃ 生成; SGF 的燃料 N 较 MG 和 SM 更容易释放, SGF 半焦 N 的质量分数明显低于原料 N, MG 半焦 N 与原料 N 的质量分数基本相等, SM 半焦 N 质量分数比原料显著增加; 3 种生物质热解气化过程半焦 N 逐渐减少, 气相 N 逐渐增加, 900℃ 时 3 种生物质燃料 N 转化为挥发分 N 的质量分数大于 75.5%, 挥发分 N 中气相 N 占 26.7% ~ 76.6%。

关键词: 生物质; 热解气化; HCN; NH₃; 半焦 N

中图分类号: TK46

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0116-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.027

Nitrogen transformation with biomass pyrolysis and gasification in a fixed-bed reactor

YANG Hui-kai^{1,2}, CHANG Guo-zhang^{2,3}, ZHANG Xiao-hong^{2,3}, XIE Jian-jun^{2*},
YIN Xiu-li², WU Chuang-zhi²

(1. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Fuel-N conversion during pyrolysis/gasification of wheat straw (MG), wood dust (SGF) and pine wood (SM) at 550 ~ 950℃ and under Ar/CO₂/CO₂ + H₂O surroundings in a fixed-bed reactor is discussed in this paper. Experiment results show that the selectivity towards gas N (HCN + NH₃) is increased with the increasing temperature and the main gas-N product is NH₃. At the temperature range of 550 ~ 950℃, the conversion of fuel-N to HCN exhibits a steady increment and the conversion of fuel-N to NH₃ can reach the maximum values at 900℃. The changes of atmosphere have not led to a significant influence on the fuel-N conversion of SGF, however, the introduction of water in the gasification greatly improves the production of NH₃ at 850 ~ 950℃. A much larger amount of fuel-N of SGF is released than that of MG and SM. The content of char-N for SGF is far lower than the fuel-N. In contrast, the content of char-N for MG is substantially equal to the fuel-N but the content of char-N for SM is significantly greater than the fuel-N. The amount of gas-N is surged while char-N is sharply dropped with the increasing of temperature during pyrolysis/gasification of three kinds of biomass. When the temperature reaches 900℃, the percentage of fuel-N converted to volatile-N is larger than 75.5%, among which the amount of gas-N accounts for about 26.7% ~ 76.6%.

Key words: biomass; pyrolysis/gasification; HCN; NH₃; char-N

随着生物质能源的利用与开发, 生物质气化技术越来越为人们所重视。生物质气化产生的含 N 气体副产物 (如 HCN、NH₃、HCNO 等) 是生成 NO_x、N₂O 的重要前体物, NO_x 是导致酸雨及光化学烟雾的主要原因, N₂O 在大气里引起的温室效应是 CO₂ 的 300 倍^[1]。为满足日趋严格的环境标准, 对生物

质热解气化过程中 NO_x 气相前体物 HCN、NH₃ 的研究引起了诸多学者的广泛兴趣。

大量研究认为生物质 N 物种的存在形式主要为生物质蛋白质中的氨基酸和少部分游离态的氨基酸^[2-5]; 但也有学者认为除了氨基酸, 还有一些 N 以热稳定性更高的杂环化合物 (如吡啶核苷酸或核

收稿日期: 2016-04-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51176194, 51576200)

作者简介: 杨会凯 (1988-) 男, 硕士研究生, 主要从事生物质气化含 N 污染物迁移研究, 327441821@qq.com; 谢建军 (1976-) 男, 博士, 副研究员, 主要从事固体燃料洁净转化研究, 通讯联系人, 020-87057757, xiejij@ms.giec.ac.cn。

酸) 的形式存在^[6-7]。基于模型化合物的热解研究表明, 氨基酸热解气相 N 产物以 NH_3 为主; 含 N 杂环如吡咯、吡啶热解 HCN 生成量较大^[8-9]。

Leppalahti^[7] 利用固定床进行树皮、泥煤慢速热解研究, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从 250°C 升至 910°C , 发现 NH_3 的产率大于 HCN, 随着升温速率的提高, HCN 转化率的增加量大于 NH_3 。高升温速率的生物质热解实验表明, 燃料 N 转化为气相 N 的主要物种为 HCN^[12]。

周建强等^[11] 用甘氨酸酐热解来研究金属盐对 N 转化的影响, 发现 K、Ca、Fe 盐均对甘氨酸酐热解 N 转化具有催化作用, 其中 K、Ca 有利于促进 NH_3 、HCN 的生成, Fe 对 HCN 的生成具有促进作用, 但对 NH_3 的生成起到抑制作用。Ren 等^[12] 利用热重红外研究金属离子对生物质 N 转化的催化作用, 发现 Fe、Si、Al 会抑制生物质 N 向 NH_3 转化, Fe、Si 会抑制生物质 N 向 HCN 转化。

为明晰高、中、低 3 种 N 含量生物质在较高升温速率条件热解气化的 N 迁移规律, 笔者选取麦秆、松木、砂光粉为研究对象, 管式炉反应器为实验器(样品升温速率达几百 $^\circ\text{C}/\text{min}$), 考察了反应温度 ($550 \sim 950^\circ\text{C}$)、反应气氛 (Ar 、 CO_2 、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 等条件对燃料 N 转化为 NH_3 及 HCN 的影响, 并对比研究了上述条件下半焦 N 的质量分数及 N 在气、液、固三相产物中的分布规律。

1 实验部分

1.1 实验样品与处理

选取麦秆 (MG)、松木 (SM)、砂光粉 (SGF) 为生物质原料, 粉碎处理后取 80 ~ 100 目作为实验样品, 在 105°C 下干燥处理 12 h 后备用。3 种原料的工业分析和元素分析如表 1 所示。由表 1 可以看出, 来自木材加工厂的废弃边角料 SGF 因含有脲醛树脂

等胶黏剂, 其 N 质量分数明显高于 SM 及 MG。

表 1 生物质样品的工业分析与元素分析

样品	质量分数/%							
	工业分析			元素分析				
	V	A	FC	N	C	H	S	O
MG	73.50	10.06	16.44	0.83	40.84	5.51	0.16	42.61
SGF	78.35	3.43	18.22	5.30	42.74	5.57	0.02	48.24
SM	81.48	1.15	17.37	0.07	47.53	6.47	0.02	44.83

1.2 实验平台与装置

生物质热解/气化实验装置如图 1 所示。该装置主要包括卧式硅碳棒加热电炉、气源及水蒸气发生器系统、石英反应管、HCN/ NH_3 吸收瓶等。卧式电加热炉外径为 300 mm, 内径为 60 mm, 长为 700 mm, 设置 4 根硅碳棒加热部件和 1 支 K 型控温热偶, 电炉额定功率为 6 kW, 控温 K 型热偶精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$, 卧式电炉中部恒温段约为 300 mm。石英反应管长为 1200 mm, 外径为 50 mm, 壁厚为 3 mm, 水平放置于卧式电炉中。由高压钢瓶提供的 Ar 或 CO_2 及由水蒸气发生器提供的蒸汽分别经流量计计量后进入石英反应管。热解/气化气中 HCN 与 NH_3 采用 2 个串联的装有吸收液的孟氏吸收瓶吸收。

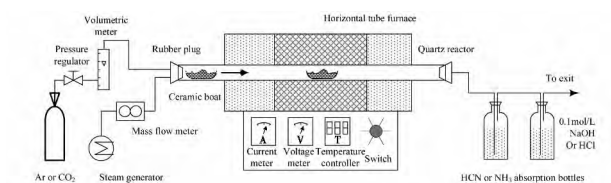


图 1 生物质热解/气化实验装置

1.3 实验方法

每组实验生物质用量为 3.0 g, 气体流量为 150 mL/min, 吸收瓶中装入 100 mL 0.1 mol/L 的 NaOH (吸收 HCN 用) 或 HCl 溶液 (吸收 NH_3 用), 当反应气氛为 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 时, CO_2 体积流量为

(上接第 115 页)

- [7] Zhang H, Chen Y, Wang W *et al.* Hierarchical Mo-decorated Co_3O_4 nanowire arrays on Ni foam substrates for advanced electrochemical capacitors [J]. *J Mater Chem A* 2013, 1(30): 8593–8600.
- [8] Lee H, Kim Y J, Dong J L *et al.* Directly grown Co_3O_4 nanowire arrays on Ni-foam: Structural effects of carbon-free and binder-free cathodes for lithium-oxygen batteries [J]. *J Mater Chem* 2014, 2(30): 11891–11898.
- [9] Qiu K, Yan H, Zhang D *et al.* Hierarchical 3D mesoporous conch-like Co_3O_4 nanostructure arrays for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta* 2014, 141(28): 248–254.

- [10] Qiu K, Lu Y, Cheng J *et al.* Ultrathin mesoporous Co_3O_4 nanosheets on Ni foam for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta* 2015, 157: 62–68.
- [11] Zheng J, Zhang B. Facile chemical bath deposition of Co_3O_4 nanowires on nickel foam directly as conductive agent-and binder-free anode for lithium ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 11377–11380.
- [12] Hui K S, Hui K N, Yin C L *et al.* Synthesis of Co_3O_4 nanowires on nickel foam by a novel microwave-assisted template-free method [J]. *Materials Letters* 2013, 97(2): 154–157.
- [13] Qing X, Liu S, Huang K *et al.* Facile synthesis of Co_3O_4 nanoflowers grown on Ni foam with superior electrochemical performance [J]. *Electrochimica Acta* 2011, 56(14): 4985–4991. ■

75 mL/min, H₂O 质量流量为 60 mg/min。实验前将电炉加热到指定温度,并通入与反应气氛相同的气体排掉石英管中空气。待电炉温度恒定,将装有生物质的瓷舟迅速推入反应器恒温段并开始计时,生物质自放入反应管到升温至设定的实验温度约需 90 s。热解/气化产生的 HCN 和 NH₃ 分别采用相同的 2 组实验进行吸收与测定,10 min 后停止,并将瓷舟推出石英管,在惰性气氛下驻留冷却 5 min,取半焦称重并进行元素分析。

1.4 分析方法

利用吡啶-吡唑啉铜分光光度法测定 CN⁻,测量范围为 0.002 ~ 0.240 mg/L; 采用水杨酸分光光度法测定 NH₄⁺,测量范围为 0.4 ~ 50.0 mg/L。实验所用 NH₄⁺ 及 CN⁻ 标准溶液均购自国家标准物质研究中心,在上述仪器测量范围内建立 NH₄⁺ 及 CN⁻ 标准曲线,得到其线性相关性均为 0.998,表明该方法具有较好的稳定性和重复性。半焦 N 质量分数采用 CE-440 元素分析仪测定。未对焦油 N 质量分数定量,以“其他 N”表示焦油 N 及气相 N 未检测组分,如 N₂、HNCN、NO_x 等所有未测定 N 质量分数之和。

采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对生物质表面的组成和化学状态进行分析,得到的 XPS 曲线采用高斯分峰法进行拟合,分峰位置为 398.5、398.8 eV 和 400.1 eV,分别代表吡啶 N、胺基 N、吡咯 N^[6] 结果如表 3 所示。

表 2 生物质样品的 XPS 分析 质量分数/%

样品	吡啶 (398.5 eV)	氨基 (398.8 eV)	吡咯 (400.1 eV)
MG	13.1	25.1	61.8
SGF	20.8	39.5	39.7
SM	20.7	28.9	50.4

2 结果与讨论

2.1 原料对 HCN、NH₃ 生成的影响

以 HCN + NH₃ 表示燃料 N 向气相 N (HCN 与 NH₃) 迁移的质量分数,以 HCN/NH₃ 表示燃料 N 分别转化为 HCN 与 NH₃ 的相对大小。3 种生物质在 Ar 条件下热解时 HCN/NH₃ 及 HCN + NH₃ 生成比例之和随热解温度的变化趋势如图 2 所示。由图 2 可以看出,SGF 热解时燃料 N 转化为 HCN + NH₃ 的总质量分数明显高于 SM 与 MG; 在小于 750℃ 的低

温段,SM 热解时 HCN + NH₃ 的质量分数基本在 12% 左右,高于 MG 燃料 N 向气相 N 的转化; 当温度高于 750℃ 时,SM 的 HCN + NH₃ 的质量分数略有上升,于 950℃ 达到最大值 20%,在此温度区间 MG 燃料 N 转化为气相 N 的质量分数较 SM 增加幅度更大,其燃料 N 中有约 20% ~ 35% 转化为 HCN 与 NH₃。

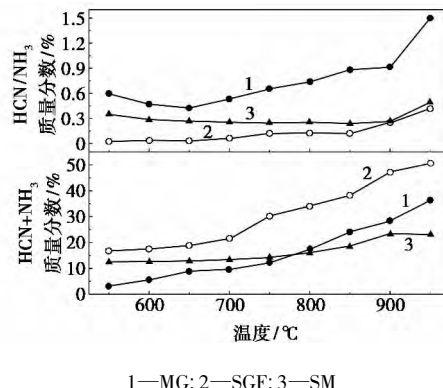


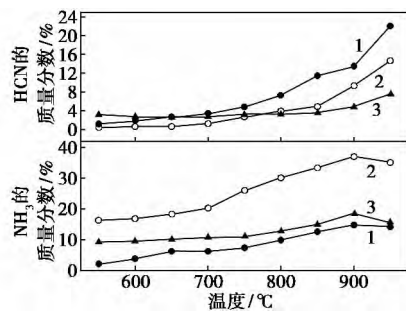
图 2 3 种生物质热解时 HCN/NH₃ 及 HCN + NH₃ 质量分数随温度变化趋势

由图 2 还可看出,3 种生物质燃料 N 转化为 NH₃ 的份额按以下顺序排列: SGF > SM > MG。在 550 ~ 800℃ 的较低温度区间,3 种生物质热解时 HCN 生成比例远小于 NH₃,仅为 NH₃ 的 10% ~ 35%; 当反应温度大于 850℃ 时,HCN 生成比例渐渐接近 NH₃,这种现象以 MG 尤为明显。3 种生物质原料 N 质量分数为 SGF > MG > SM,通过 XPS 对原料 N 结构解析表明,SGF 的燃料 N 和胺基 N 质量分数要高于 MG 和 SM (如表 2 所示)。MG 的胺基 N 稍小于 SM,且吡咯 N 质量分数高于 SM,由于含 N 分子结构物质的热稳定性大小为吡啶 N > 吡咯 N > 胺基 N,因此,低温区以胺基 N 的热分解占主导地位,此时 SM 的气相 N 生成量比例高于 MG; 随着温度升高,杂环 N (吡咯、吡啶) 开始分解,所以高于 800℃ 时 MG 气相 N 生成比例超过 SM。

2.2 温度对 HCN、NH₃ 生成的影响

Ar 气氛下 3 种生物质热解时温度对 HCN、NH₃ 生成比例的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出, MG、SGF、SM 在 Ar 气氛下 HCN、NH₃ 的生成比例随温度的升高而增加,但 NH₃ 生成比例在反应温度 900℃ 达到最大值后随温度升高而略有降低。

热解温度对 HCN 生成比例的影响分为 2 个阶段: ①热解温度较低时 (550 ~ 800℃), HCN 的生成比例增长缓慢,温度对燃料 N 向 HCN 的转化的影响不大; ②较高温度 (850 ~ 950℃) 下, HCN 生成比



1—MG; 2—SGF; 3—SM

图3 3种生物质热解时温度对 HCN、NH₃ 生成比例的影响

例急剧增加。这是因为在较低温度时胺基 N 的分解是主要过程,此阶段杂环 N 分解少,所以温度对 HCN 的影响不大;当温度大于 850℃,杂环 N (吡啶、吡咯) 的分解作用明显,此时 HCN 的生成比例也因此显著增加,高温显著促进 HCN 的生成^[11]。

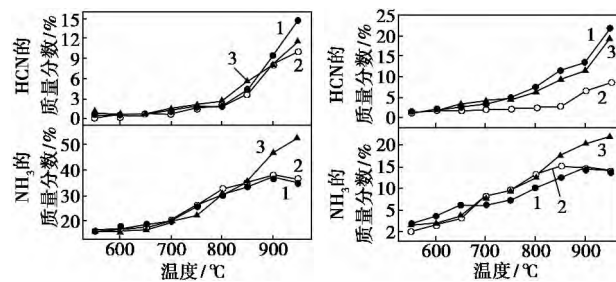
NH₃ 生成比例随热解温度的变化趋势可分 3 个阶段,且原料不同生成比例差别较大:①较低温度(550~50℃)下,NH₃ 的增长较为缓慢,但生成比例明显高于 HCN,温度对 NH₃ 的影响不明显;②800~900℃温度区间 NH₃ 生成比例的增长较为明显,不过增加的幅度小于 HCN;③当温度高于 900℃,3 种生物质的 NH₃ 生成比例均开始减小。

袁帅等^[8-9]研究吡啶、吡咯快速热解发现,吡啶高温热解主要产物为 HCN,而吡咯的主要热解产物为 NH₃。在 800~900℃,NH₃ 生成比例的增加主要是杂环 N 的热解引起的。上述现象是以下两方面原因综合的结果:一方面,随着温度的升高,含 N 挥发分的二次分解作用更加明显,促进 NH₃ 的生成,所以在 900℃以下 NH₃ 的生成比例随着温度的升高而增加;另一方面,950℃时 NH₃ 自身的热分解反应^[13]及 NH₃ 在还原气氛下对燃料 N 转化为 NO_x 的还原分解反应造成了 NH₃ 生成比例降低^[14-15]。

2.3 不同气氛对 HCN、NH₃ 生成的影响

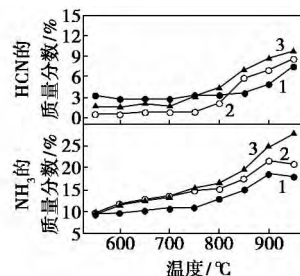
SGF、MG、SM 在 Ar、CO₂、CO₂/H₂O 气氛下的 HCN 和 NH₃ 生成比例随温度的变化曲线如图 4 所示。

由图 4 可以看出,在 3 种气氛下 3 种生物质中燃料 N 转化为 HCN 的份额没有显著的差别。H₂O 的加入没有带来明显的变化;3 种生物质 NH₃ 的转化规律相似。Ar 与 CO₂ 气氛下 NH₃ 的生成比例比较相似,呈现先增加而后稍有减少的趋势;CO₂/H₂O 气氛下,由于水蒸气的加入使得 NH₃ 生成比例与



(a) MG

(b) SGF



(c) SM

1—Ar; 2—CO₂; 3—CO₂+H₂O图4 SGF、MG、SM 在 Ar、CO₂、CO₂+H₂O 3 种气氛下热解 HCN 和 NH₃ 生成比例随温度的变化趋势

Ar、CO₂ 气氛下热解有较大的差异:①在 550~850℃,NH₃ 生成比例缓慢增加,H₂O 的加入没有带来明显的变化;②当反应温度大于 850℃,NH₃ 生成比例明显持续增加,并未出现 Ar 和 CO₂ 气氛下 NH₃ 的生成比例减少的情形。

NH₃ 的生成主要源于胺基 N 分解,后者主要存在于氨基酸中,氨基酸中 C—NH₂ 的断裂是生成 NH₃ 的关键过程,断裂的 NH₂ 自由基结合 H 自由基是生成 NH₃ 的主要途径^[16];杂环 N 分解也会产生 NH₂ 自由基和 NH 自由基,这些自由基都需与 H 自由基结合才能生成 NH₃。在较低温度下,H₂O 的加入产 H 自由基的量较少^[17],所以此时对 NH₃ 的生成没有明显的影响;反应温度大于 850℃时,H₂O 的加入会引入较多 H 自由基,可显著促进 NH₃ 的生成。由于 HCN 的生成途径异于 NH₃,其反应机理为位于杂环 N 中的 NH₂ 和 NH 自由基先经历脱 H,其产物再通过三键 N 与 C 原子结合产生 HCN^[8],因而 H₂O 的加入对 HCN 的生成没有带来与 Ar、CO₂ 气氛下显著不同的影响。

2.4 半焦 N

MG、SGF、SM 在 Ar、CO₂、CO₂/H₂O 气氛下热解半焦 N 质量分数随温度的变化情况如图 5 所示。由图 5 可见 3 种生物质在热解过程中,半焦 N 的变化规律差异较大,其中 SGF 半焦 N 的质量分数明显低于原料 N;MG 半焦 N 在低温时(<700℃)比原料

N 质量分数稍高,在高温时(>700℃) 半焦 N 质量分数略低; SM 热解后的半焦 N 质量分数比原料显著增加。

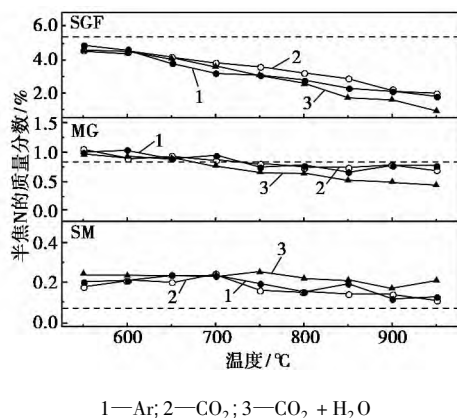


图 5 MG、SGF、SM 在 Ar、CO₂、CO₂ + H₂O 气氛下热解半焦 N 质量分数随温度的变化

半焦属于脱挥发分的产物,半焦 N 质量分数的变化主要取决于热解过程脱挥发分速率与脱 N 速率的相对大小。SGF 原料中的 N 主要来自与木材呈机械混合状态的脲醛树脂类粘结剂,随热解温度上升,SGF 热解过程脱挥发分与脲醛树脂脱 N 这两个反应相对独立,且热稳定性较低的脲醛树脂分解速度较快,其中的 N 物种更多的以挥发分 N 的形式释放,表现为半焦 N 质量分数减少明显,且均低于原料 N 质量分数。MG、SM 原料中的元素 N 以共价键的形式与生物质大分子结构相连,具有较高的热稳定性,且燃料 N 质量分数较低,尤其是 SM 仅为 0.07%,因此脱挥发分的速度大于脱 N 速度,故而半焦 N 质量分数高于原料 N。

3 结论

3 种生物质热解产生的气相 N 以 NH₃ 为主;温度是影响含 N 气体生成比例的最主要因素。在 550 ~ 800℃,提高温度对 HCN 和 NH₃ 生成比例的促进作用不明显;在 800 ~ 950℃,HCN 的释放比例急剧增加,NH₃ 的生成比例先显著增加而后稍有减少。

在较低温度段(< 850℃),气氛的改变对 SGF 热解/气化含 N 气体的生成比例影响很小;在高温段(850 ~ 950℃),H₂O 的加入可促进 NH₃ 的生成,对 HCN 的生成则没有明显作用。

参考文献

[1] IPCC. 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories [R]. IPCC 2006: 102 - 103.

[2] 任强强,赵长遂,梁财,等. 麦秆热解过程中氮迁移特性的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 99 - 104.

[3] Becidan Michaë, Skreiberg Øyvind, HUSTAD Johan E. NO_x and N₂O precursors (NH₃ and HCN) in pyrolysis of biomass residues [J]. Energy & Fuels 2007 21(2): 1173 - 1180.

[4] Ren Qiangqiang, Zhao Changsui. NO_x and N₂O precursors (NH₃ and HCN) from biomass pyrolysis: Interaction between amino acid and mineral matter [J]. Applied Energy, 2013, 112(SI): 170 - 174.

[5] Yuan Shuai, Zhou Zhi-Jie, Li Jun, et al. HCN and NH₃ released from biomass and soybean cake under rapid pyrolysis [J]. Energy & Fuels 2010 24(11): 6166 - 6171.

[6] Aho Martti J, Hamalainen Jouni P, Tummuvaori Jouni L. Importance of solid-fuel properties to nitrogen-oxide formation through HCN and NH₃ in small-particle combustion [J]. Combustion and Flame, 1993 95(1/2): 22 - 30.

[7] Leppalahti Jukka. Formation of NH₃ and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark [J]. Fuel, 1995, 74(9): 1363 - 1368.

[8] 袁帅, 李军, 陈雪莉, 等. 吡咯型氮快速热解中 NH₃ 和 HCN 生成机理研究[J]. 燃料化学学报 2011 39(11): 801 - 805.

[9] 袁帅, 李军, 周志杰, 等. 吡啶型氮快速热解中 HCN 和 NH₃ 生成机理研究[J]. 燃料化学学报 2011 39(06): 413 - 418.

[10] Hansson, Karl-Martin, Samuelsson Jessica, Åmand Lars-Erik, The temperature's influence on the selectivity between HNCO and HCN from pyrolysis of 2,5-diketopiperazine and 2-pyridone [J]. Fuel, 2003 82(18): 2163 - 2172.

[11] 周建强, 高攀, 董长青, 等. 秸秆含氮模型化合物热解氮转化规律的实验研究[J]. 燃料化学学报 2015 43(12): 1427 - 1432.

[12] Ren Qiangqiang, Zhao Changsui, Wu Xin, et al. Catalytic effects of Fe, Al and Si on the formation of NO_x precursors and HCl during straw pyrolysis [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010 99(1): 301 - 306.

[13] Egawa Chikashi, Nishida Tetsuya, NAITO Shuichi, et al. Ammonia decomposition on (1 1 10) and (0 0 1) surfaces of ruthenium [J]. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 1, 1984 80(6): 1595 - 1604.

[14] Wendt J O L, Sternlin. Cv. Effect of ammonia in gaseous fuels on nitrogen oxide emissions [J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1974 24(11): 1055 - 1058.

[15] 谢建军, 杨学民, 陈安合, 等. 煤炭解耦燃烧过程 N 迁移与转化 III: 多组分气相化学反应实验 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(10): 1172 - 1178.

[16] Li Chun-zhu, Tan Li-liang. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part III. Further discussion on the formation of HCN and NH₃ during pyrolysis [J]. Fuel 2000, 79(15): 1899 - 1906.

[17] 郭林丹. 水蒸气对煤与生物质共热解的影响 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013. ■