第 42 卷 第 3 期 西 安 交 通 大 学 学 报 Vol. 42 №3
2008 年 3 月 JOURNAL OF XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY Mar. 2008

热解及燃烧过程中燃料氮的 N_2 转化特性

刘海峰, 刘银河, 刘艳华, 车得福
(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 利用气相色谱设备实验研究了国内 4 种煤在热解及燃烧过程中煤中燃料氮向 N_2 的转化特性. 研究结果表明:在煤的热解过程中,燃料氮能够转化为 N_2,煤种不同,N_2 的转化率也不同;神木煤氮的 N_2 转化率最高,焦作煤最低;随热解温度的升高,燃料氮的 N_2 转化率升高;在煤燃烧过程中,燃料氮同样能够转化为对环境无害的 N_2,转化率同样与温度有关且随着温度的升高而增加,但当燃烧温度达到 1 100 ℃时,除神木煤外,其他煤中燃料氮的 N_2 转化率均有明显下降;无论是热解还是燃烧,所研究煤中的矿物质均能够促进燃料氮向 N_2 的转化;无论脱灰与否,低温燃烧时燃料氮的 N_2 转化率远比低温热解时高,但在 1 100 ℃下的热解与燃烧时,N_2 转化率与煤种有关.

关键词: N_2 转化率;热解;煤燃烧;燃料氮
中图分类号: X131.1 **文献标志码**: A **文章编号**: 0253-987X(2008)03-0350-04

N_2 Formation from Coal Nitrogen During Pyrolysis and Combustion

LIU Haifeng, LIU Yinhe, LIU Yanhua, CHE Defu
(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Four kinds of native coals were applied to investigate for N_2 formation from coal nitrogen during pyrolysis or combustion with a gas chromatographic analysis system. The experimental results show that a part of coal nitrogen can be converted into N_2 during pyrolysis. The percentage of N_2 formation from fuel nitrogen is highest for Shenmu and lowest for Jiaozuo coal. N_2 formation percentage formed increases with the increase of temperature. During coal combustion, N_2 can also be formed from coal nitrogen, and N_2 formation percentage also depends on temperature. The percentage of N_2 formation from coal nitrogen increases with temperature at the temperature lower than or equal to 900 ℃ for the coals studied while it decreases obviously at 1 100 ℃ except Shenmu coal. The minerals in the coals studied can enhance the N_2 formation whether during pyrolysis or during combustion process. The percentage of N_2 formation during low temperature combustion is greater than that during low temperature pyrolysis while it depends on coal types at 1 100 ℃.

Keywords: N_2 percentage from coal nitrogen; pyrolysis; coal combustion; fuel nitrogen

在煤氮迁移规律的研究中,氮氧化物前驱物(以 NH_3 和 HCN 为主)的生成规律是最被关注的焦点之一[1-3]. 研究结果表明[4-8],在煤的热解过程中,部分煤中燃料氮可以直接转化为 N_2,且环境条件及矿物质(煤中固有的或添加的)对该转化过程有重要影响. 可以断定,在煤燃烧的挥发分释放阶段除了 NH_3 和 HCN 等中间含氮组分外,也有 N_2 生成. 有关燃料氮向 N_2 转化方面的研究报导不多,燃烧过程中燃料氮向 N_2 转化方面的报导更少,而该方面的工作对于采用主动方式促使尽可能多的燃料氮转化为无害的 N_2,减少 NH_3、HCN 等中间含氮产物的生成,进而减少煤燃烧全过程燃料型 NO_x 的生成

收稿日期: 2007-06-25. 作者简介: 刘海峰(1982 -),男,硕士生;刘艳华(联系人),女,博士,教授. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50576071,50676076).

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

量有重要意义. 本文利用气相色谱分析设备,对比研究了国内 4 种煤在热解及燃烧过程中燃料氮向 N_2 的转化特性,以及煤中的固有矿物质对燃料氮向 N_2 转化特性的影响.

1　实验原理与设备

1.1　实验系统及方法

实验系统如图 1 所示,石英玻璃管滴管炉内径为 26 mm,长度为 1 m,最高工作温度为 1 300 ℃. 煤粉经微量给粉装置进入反应器,反应气由气瓶经过流量计和混合装置由进气孔进入并与煤粉混合. 煤粉在反应器内热解或燃烧,残留物被阻留于石英棉挡板,而生成的热解气体或烟气则经由过滤装置进入分析设备——气相色谱仪. 热解实验用 He 作反应气,燃烧实验用 He 和 O_2 的混合气作反应气(模拟空气),所用 He 和 O_2 的质量分数均为 99.999 %.

1.2　N_2 转化率的定义

煤在热解或燃烧过程中由燃料氮生成的氮气的量用 N_2 转化率表示,公式如下

$$y_{N_2} = \frac{(2 \times 14/22.4)\phi_{N_2} V \times 10^{-6}}{mw(\mathrm{N})} \tag{1}$$

式中:ϕ_{N_2} 为烟气中 N_2 的体积分数,μL/L;V 为烟气的体积,L;m 为煤样的质量,g;$w(\mathrm{N})$ 为煤中 N 的质量分数.

1.3　燃料的特性参数

选取国内 4 种煤为研究对象,其分析结果见表 1. 对神木原煤和焦作原煤进行了脱矿物质处理,脱矿物质过程按 GB7560-87 标准进行.

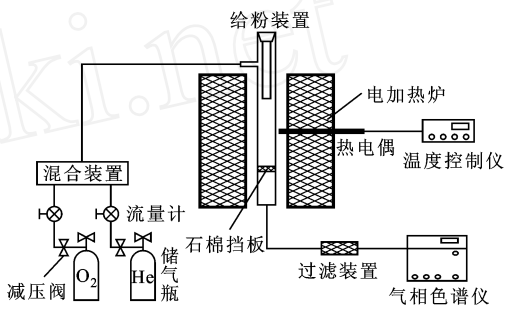


图 1　实验系统

表 1　燃料的分析结果

煤种	代号	w/ %							
		灰分	挥发分	固定碳	C	H	N	S	O
神木	SM	9.24	37.18	53.58	71.83	4.29	1.14	0.81	12.69
焦作	JZ	19.04	5.14	75.82	75.61	2.25	0.73	0.73	1.64
河津	HJ	24.09	16.43	59.48	65.92	3.32	0.87	0.44	5.36
铜川	TC	38.41	14.74	46.85	45.23	2.52	0.80	3.61	9.43
神木脱除矿物质	SM-dem	0.54	34.84	64.62	77.08	4.32	1.06	0.31	16.69
焦作脱除矿物质	JZ-dem	5.70	4.17	90.13	80.06	2.13	0.86	0.68	10.57

2　实验结果与分析

2.1　热解过程中燃料氮的 N_2 转化特性

图 2 给出的是不同热解温度条件下,燃料氮转化为 N_2 的转化率曲线. 可以看出,所研究的 4 种煤在热解过程中燃料氮均能够转化为 N_2,但煤种不同,即使在相同的热解温度下燃料氮的 N_2 转化率也不同. 相同热解温度下神木煤氮的 N_2 转化率最高,焦作煤氮的 N_2 转化率最低,而河津煤及铜川煤氮的 N_2 转化率居中,且河津煤及铜川煤氮的 N_2 转化率在各热解温度条件下均相近.

由图 2 还可以看出,温度对煤氮的 N_2 转化率影响很大,无论煤种如何,随着热解温度的升高,燃料氮的 N_2 转化率均升高.

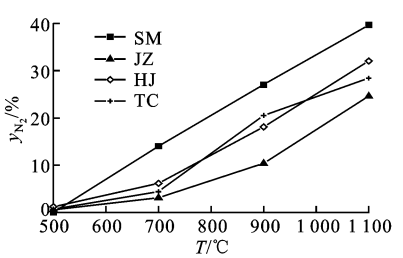


图 2　热解温度对燃料氮的 N_2 转化率的影响

图 3 给出的是神木煤与焦作煤在脱除矿物质前后、不同热解温度下,燃料氮的 N_2 转化率曲线. 可

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

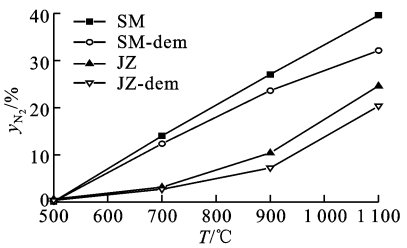


图3 煤中矿物质对燃料氮的 N_2 转化率的影响

以看出,这2种煤在脱除了矿物质后热解,燃料氮转化为 N_2 的转化率均下降,说明所研究的2种煤中的矿物质能够促进燃料氮向 N_2 转化,当煤中的这类成分被脱除后,无论热解温度如何,由燃料氮转化为 N_2 的转化率与其原煤相比均下降,下降幅度与热解温度有关,随着热解温度的升高,其下降幅度也增大.因此,可以发现:所研究的这2种煤中所含的矿物质在热解过程中均能够促进煤氮向 N_2 转化,而且随着热解温度的升高,矿物质的促进作用增强;无论脱矿物质与否,随着温度的升高,燃料氮向 N_2 的转化率均升高,说明热解温度是影响煤氮向 N_2 转化的重要因素;不同煤种在脱除了矿物质后,煤氮的 N_2 转化率不同,焦作煤脱除矿物质后煤氮向 N_2 的转化率仍较脱除矿物质后的神木煤低很多,说明源于燃料氮的 N_2 转化率与煤的有机结构也相关,燃料氮在煤中的形态影响燃料氮向 N_2 转化[9].矿物质对 N_2 形成的影响机理很复杂,作者将在进一步的研究工作后另文报导.

2.2 燃烧过程中燃料氮的 N_2 转化特性

图4给出的是燃烧条件下,燃料氮的 N_2 转化率随温度的变化曲线.可以看出,在煤的燃烧过程中,燃料氮同样能够转化为对环境无害的 N_2.神木煤在燃烧过程中,燃料氮向 N_2 的转化率随着温度的升高而增大,而其他3种煤,当燃烧温度低于或等于900 ℃时,燃料氮的 N_2 转化率随着温度的升高而增大,但当燃烧温度达到1 100 ℃时,除神木煤外,所研究的3种煤的燃料氮的 N_2 转化率与900 ℃相比均有明显的下降.

与热解过程相近,当煤种不同时,即使在相同温度下燃料氮的 N_2 转化率也不同,其差别随燃烧温度的升高而加剧.同样(与热解时相比),在相同温度下,煤燃烧时神木煤氮的 N_2 转化率最高,焦作煤氮的 N_2 转化率最低,而河津煤及铜川煤氮的 N_2 转化率居中,且河津煤及铜川煤氮的 N_2 转化率在各热解温度条件下均相近.

图5给出的是神木煤与焦作煤脱除矿物质前后、在900和1 100 ℃的温度条件下燃烧时煤氮的 N_2 转化率数据.可以看出,与热解时的情况相近,在相同温度下煤燃烧时,脱除矿物质后的煤中的燃料氮向 N_2 的转化率均比原煤低,这说明对于所研究的这2种煤来讲,煤中的矿物质在燃烧条件下,也能够促进燃料氮向 N_2 的转化.当脱除矿物质后,煤中燃料氮向 N_2 的转化率下降.

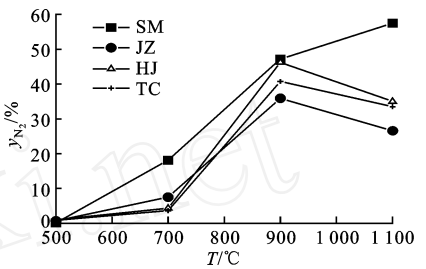


图4 燃烧过程中温度对燃料氮的 N_2 转化率的影响

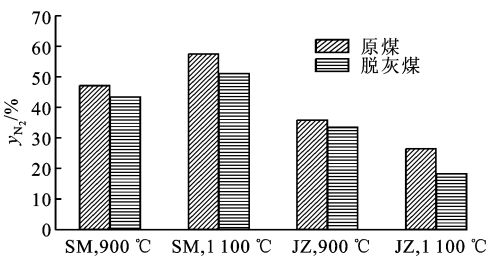
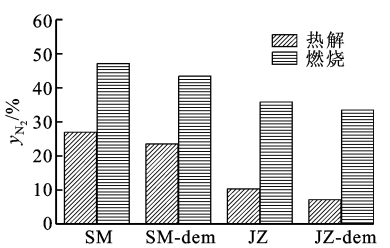


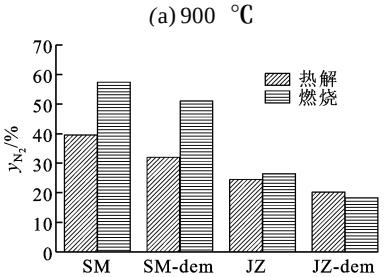
图5 燃烧过程中煤中矿物质对燃料氮的 N_2 转化率的影响

2.3 热解与燃烧环境下 N_2 的生成特性比较

图6给出了900和1 100 ℃时神木与焦作原煤及其脱除矿物质煤在热解及燃烧条件下,煤氮的 N_2 转化率数据.可以看出:在900 ℃时,无论是否脱除矿物质,所研究的2种煤在燃烧条件下煤氮的 N_2



(a) 900 ℃



(b) 1 100 ℃

图6 热解与燃烧环境下燃料氮的 N_2 转化率

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

转化率远比热解时高;在 1 100 ℃时,无论是否脱除矿物质,神木煤在燃烧条件下的 N_2 转化率仍比热解时高很多,但对于焦作煤,无论是否脱除矿物质,燃烧与热解条件下的 N_2 转化率相近. 该结果说明,影响 N_2 转化率的因素,如气氛、温度及煤的种类等相互之间存在交互作用.

3　结　论

(1) 在煤的热解过程中,燃料氮能够转化为 N_2,煤种不同,煤氮的 N_2 转化率不同. 神木煤的 N_2 转化率最高,焦作煤最低. 温度对热解时燃料氮的 N_2 转化率影响很大,随热解温度的升高,N_2 转化率升高. 所研究的这 2 种煤中的矿物质在热解过程中均能够促进煤氮向 N_2 的转化且随着热解温度的升高,矿物质的促进作用增强.

(2) 在煤的燃烧过程中,燃料氮同样能够转化为对环境无害的 N_2,转化率与温度有关,神木煤在燃烧过程中,燃料氮的 N_2 的转化率随着温度的升高而增大,而其他 3 种煤,当燃烧温度低于或等于 900 ℃时,燃料氮的 N_2 转化率随着温度的升高而增大,但当燃烧温度达到 1 100 ℃后,燃料氮的 N_2 转化率均明显下降. 在燃烧条件下,煤中的矿物质同样也能够促进燃料氮向 N_2 的转化.

(3) 无论是否脱除矿物质,低温燃烧时煤氮的 N_2 转化率远比热解时高,但在 1 100 ℃时,燃烧与热解条件下 N_2 的转化差异与煤种有关.

参考文献:

[1] LEPPALAHTI J. Formation of NH_3 and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark [J]. Fuel, 1995, 74(9):1363-1368.

[2] HANSSON K M, SAMUELSSON J, AMAND L E, et al. The temperature's influence on the selectivity between HNCO and HCN from pyrolysis of 2,5-didetopiperazine and 2-pyridone [J]. Fuel, 2003, 82(18):2163-2172.

[3] LI Chunzhu, TAN Liantan. 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.

[4] YAN Xiao, CHE Defu, XU Tongmo. Effect of rand, temperatures and inherent minerals on nitrogen emissions during coal pyrolysis in a fixed bed reactor [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(4): 739-756.

[5] WU Zhiheng, SUGIMOTO Y, KAWASHIMA H. Effect of demineralization and catalyst addition on N_2 formation during coal pyrolysis and on char gasification [J]. Fuel, 2003, 82(15): 2057-2064.

[6] TSUBOUCHI N, OHTSUKA Y. Nitrogen release during high temperature pyrolysis of coals and catalytic role of calcium in N_2 formation [J]. Fuel, 2002, 81(18): 2335-2342.

[7] TSUBOUCHI N, OHSHIMA Y, XU Chunbao, et al. Enhancement of N_2 formation from nitrogen in carbon and coal by calcium [J]. Energy and Fuel, 2001, 15(1): 158-162.

[8] OHTSUKA Y, WU Zhiheng, FURIMASKY E. Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal [J]. Fuel, 1997, 76(14): 1361-1367.

[9] 刘艳华,车得福,李荫堂,等. X 射线光电子能谱确定铜川煤及其焦中氮的形态 [J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(7):661-665.
LIU Yanhua, CHE Defu, LI Yintang, et al. X-ray photoelectron spectroscopy determination of the forms of nitrogen in Tongchuan coal and its chars [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2001, 35(7): 661-665.

(编辑　王焕雪)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net