文章编号: 0253-2409(2008)02-134-05

煤热解过程中含氮气相产物转化规律的实验研究

刘海峰, 刘银河, 刘艳华, 车得福
(西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 为了研究煤在热解过程中含氮气相产物的生成规律, 在滴管炉反应系统中对四种原煤以及两种脱除矿物质煤样分别在 500℃、700℃、900℃和 1 100℃进行了实验研究。结果表明, 随着温度的升高, 作为 NO前驱物的 HCN和 NH_3的收率随之增加, N_2的收率也增加。煤种对含氮气相产物的生成规律也有着较大的影响, 煤化程度比较低的煤在热解过程中, 燃料氮向气相含氮产物的转化率较高; 煤化程度比较高的煤转化率则偏低, 大部分的氮缩聚在多环芳香结构中, 成为焦炭氮。煤中的矿物质对燃料氮向 N_2的转化起到了促进作用, 而对燃料氮向 HCN和 NH_3的转化起到了抑制作用。

关键词: 煤; 热解; HCN; NH_3; N_2
中图分类号: X131.1 文献标识码: A

Experimental investigation on the conversion of nitrogenous gas products during coal pyrolysis

LIU Hai-feng, LIU Yin-he, LIU Yan-hua, CHE De-fu
(State Key Laboratory of Multiphase flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The conversion of nitrogenous gas products during coal pyrolysis was investigated in the drop tube reactor. Four raw coals and two demineralized coals have been used to pyrolyse at 500℃, 700℃, 900℃ and 1 100℃. The pyrolysis results indicate that the yields of N_2 and NO precursors, such as HCN and NH_3, increase with increased temperature. The coal type has significant effect on the yield of nitrogenous gas products. For low rank coal sample, the conversion ratio of fuel nitrogen is higher. The most of fuel nitrogen in high rank coals is built into condensed aromatic structures to form Char-N. The mineral substances in coal promote the conversion of fuel nitrogen to N_2, but they suppress the conversion of fuel nitrogen to HCN and NH_3.

Key words: coal; pyrolysis; HCN; NH_3; N_2

煤炭燃烧生成的污染物是大气污染物的主要来源之一, 其中产生的 NO_x是造成酸雨和光化学烟雾的主要前驱物, N_2O会造成大气的温室效应。所以燃煤电站锅炉的 NO_x排放控制问题已经成为国内外研究的热点。煤在热解过程中氮元素的转化规律是比较复杂的, 诸多因素都会影响到这一规律。这些因素包括煤阶、煤中氮的含量及其赋存形态、热解温度、煤中矿物质的组成、煤焦的结构与反应性等[1~3]。现在普遍认为, 煤热解过程产生的 HCN和 NH_3是燃烧阶段产生 NO的主要前驱物, 燃料氮在热解中还会转变成为焦油氮(Tar-N)和 N_2, 这些含氮产物(HCN、NH_3、N_2和 Tar-N)可以称之为挥发分氮, 其余的氮则赋存在煤焦中, 成为焦炭氮。由于众多影响因素的综合作用, 煤热解过程中 HCN和 NH_3的生成机理还没有完全的认识清楚。有研究者认为 HCN可能来源于焦油氮的分解[4]; 有的研究者认为 NH_3是 HCN和煤中的氢在微孔内发生二次反应而生成的[5]; 还有的则认为 HCN和 NH_3是燃料氮与自由基发生反应生成的[6]。N_2生成机理的研究相对于 HCN和 NH_3的研究还比较少。本研究通过建立滴管炉热解装置, 在快速升温的条件下对煤在脱挥发分阶段含氮气相产物的转化规律进行了实验研究, 对 HCN、NH_3和 N_2的生成机理和影响因素进行了分析, 旨在查找能够使燃料氮无害转化的路径, 为减少煤燃烧引起的大气污染开发新一代低 NO_x排放技术。

1 实验部分

1.1 实验系统及实验过程 图 1为石英玻璃管滴管炉反应系统。石英玻璃管分为中心给粉管和外层套管两部分。中心给粉管内径为 φ10 mm, 长度 300 mm, 煤粉经微量给粉装置经中心管由气体携带

收稿日期: 2007-08-11; 修回日期: 2007-11-09。
基金项目: 国家自然科学基金(50676076, 50576071)
联系作者: 车得福, E-mail: dfche@mail.xjtu.edu.cn。
作者简介: 刘海峰(1981-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生, 研究方向为煤中的氮的迁徙规律。E-mail: liomany@stu.xjtu.edu.cn。
本文的英文电子版由 Elsevier出版社在 ScienceDirect上出版(http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813)。
© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

一次性送入到外层套管。外层套管内径为 φ26mm, 长度 1 000 mm。气瓶出来气体的经过流量计和混合装置经由内径为 φ6 mm 的进气孔分别进入外层套管和微量给粉装置, 实验中所用的 He气的纯度为 99.999%。He气总流量为 1 000 mL/min。煤粉在石英玻璃管中发生反应, 反应后的残留物落在石英棉挡板。实验过程中生成的气体经由过滤装置分别进入气相色谱仪和傅里叶红外气体分析仪进行组分和浓度分析。其中 N_2 采用气相色谱仪进行分析, 热解过程中产生的其他气体采用傅里叶红外气体分析仪分析, 红外气室的体积为 1.07 L。实验数据由计算机系统自动采集并进行记录。

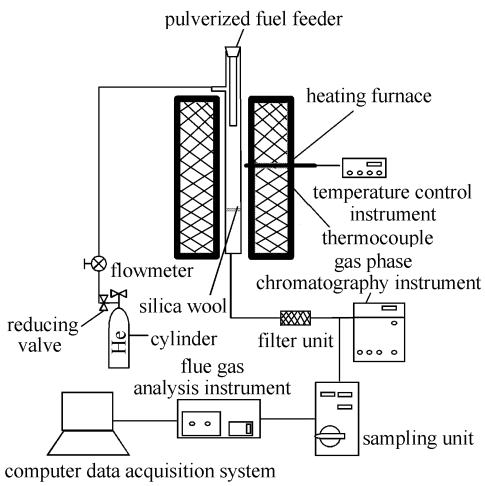

图 1　滴管炉反应器示意图

Figure 1　Diagram of drop tube reactor equipment system

1.2　热解产物收率的定义　煤在热解过程中各含氮产物的收率由以下几个式子定义, 其物理含义是单位时间内某种含氮产物生成量与煤中总含氮量的质量分数。

$$x_{HCN\text{-}N} = \frac{(14/22.4) \times \int_0^t c_{HCN} \times Q \times 10^{-6} \times dt}{m \times N_d/100} \times 100\% \quad (1)$$

$$x_{NH_3\text{-}N} = \frac{(14/22.4) \times \int_0^t c_{NH_3} \times Q \times 10^{-6} \times dt}{m \times N_d/100} \times 100\% \quad (2)$$

$$x_{N_2\text{-}N} = \frac{(2 \times 14/22.4) \times c_{N_2} \times V \times 10^{-6}}{m \times N_d/100} \times 100\% \quad (3)$$

$$x_{other\text{-}N} = (1 - x_{HCN} - x_{N_2} - x_{NH_3}) \times 100\% \quad (4)$$

式中, x 表示某物质在一定时间内的收率; c 表示某物质的浓度, μL/L; m 表示煤样质量, 本实验中煤样质量均为 0.15 g; N_d 表示煤样的含氮量, %; Q 表示进入红外气体分析仪气室的气体体积流量, L/s; V 表示收集到的烟气的体积, L; t 表示煤样热解反应时间, 本实验中 t 均取 400 s。其中 other-N 代表了焦炭氮 (Char-N) 和焦油氮 (Tar-N)。

1.3　煤种特性及煤样制备　本实验选择了四种煤样, 分别为神木 (SM)、焦作 (JZ)、河津 (HJ) 和铜川 (TC) 原煤, 并对其中的神木原煤和焦作原煤进行了脱矿物质处理。煤样的工业分析与元素分析见表 1。煤样脱矿物质过程严格按照 GB/T7560-2001 标准进行。

表 1　煤样工业分析与元素分析

Table 1　Proximate and ultimate analyses of coal samples

Sample	Proximate analysis w_d/%			Ultimate analysis w_d/%				
	A	V	FC	C	H	N	S	O
SM	9.24	37.18	53.52	71.83	4.29	1.14	0.81	12.69
JZ	19.04	5.14	75.82	75.61	2.25	0.73	0.73	1.64
HJ	24.09	16.43	59.48	65.92	3.32	0.87	0.44	5.36
TC	38.41	14.74	46.85	45.23	2.52	0.80	3.61	9.43
SM-dem	0.54	34.84	64.62	77.08	4.32	1.06	0.31	16.69
JZ-dem	5.70	4.17	90.13	80.06	2.13	0.86	0.68	10.57

2　结果与讨论

2.1　温度的影响　实验煤 HCN 和 NH_3 的收率随温度的变化见图 2。热解过程中生成 NO_x 前驱物的 HCN 和 NH_3 的收率随着温度的升高而增加。有研究表明[7], 煤中的含氮官能团在热解过程中转化生成了 HCN 和 NH_3, 其中吡啶氮 (N-6) 和部分的吡咯氮 (N-5) 转化成为 HCN, 而季氮 (N-Q) 则转化为 NH_3。实验中发现随着温度的升高, HCN 和 NH_3 的转化率不断增大, 这是由于温度的升高促进了煤中含氮官能团的转化。在温度较低时, 煤中少量不稳定的含氮官能团发生分解, 生成 HCN; 当温度不断升高, 大量的自由基粒子 (主要是 H• 和 •OH 自由基) 攻击煤中较稳定的含氮官能团, 生成 HCN 和 NH_3, 同时在这一过程中自由基粒子会与生成的 HCN 和 NH_3 发生反应生成大量的 N 原子, 而 N 原子会自相结合生成 N_2, 也可能与煤中的较稳定的含

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

氮官能团反应生成 N_2。N_2 的转化率随温度的变化见图 3。在温度高于 700 ℃时 N_2 成为挥发分氮的主要产物, N_2 的转化率随温度的升高而不断增加。这一转化可能的路径见图 4。煤中其余的氮则缩聚在煤的多环芳香结构中, 形成焦炭氮。

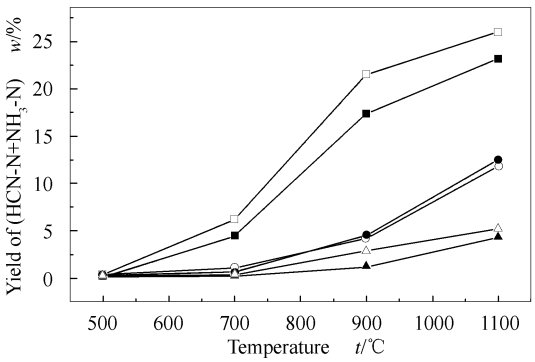

图 2 HCN、NH_3 收率和温度的关系

Figure 2 Yield of HCN and NH_3 versus temperature

■: SM; □: SM-dem; ▲: JZ; △: JZ-dem; ●: HJ; ○: TC

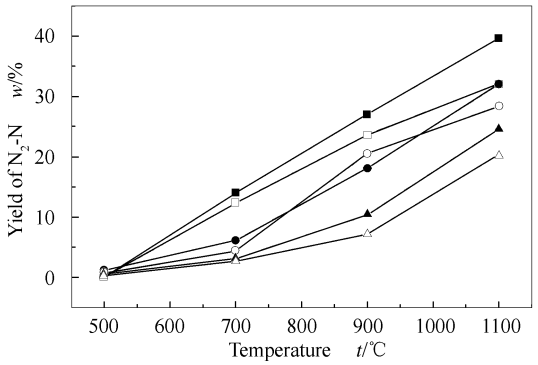

图 3 N_2 收率和温度的关系

Figure 3 Yield of N_2 versus temperature

■: SM; □: SM-dem; ▲: JZ; △: JZ-dem; ●: HJ; ○: TC

在热解过程中 H• 自由基可能有以下几种产生方式[6]: 分子量较大的取代基与芳香环结构分离会产生 H• 自由基; 脂肪族和芳香族物质在脱氢过程中会产生 H• 自由基; 芳香族物质之间的缩聚反应也会产生 H• 自由基。

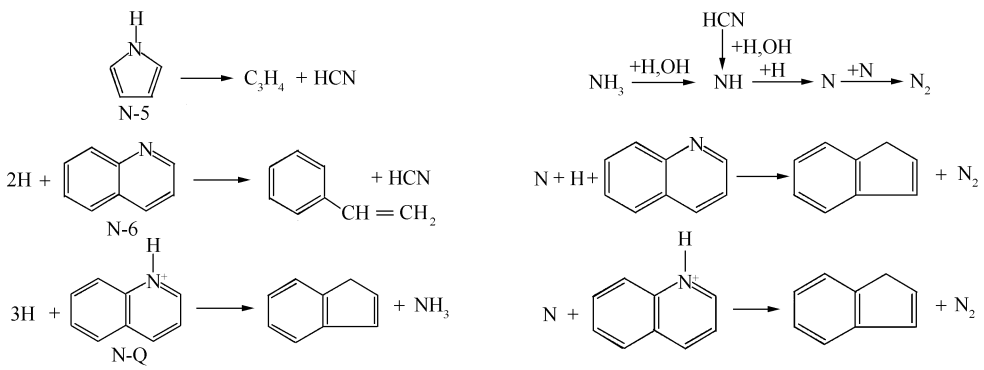

图 4 含氮官能团向气相含氮产物的转化路径

Figure 4 Conversion of nitrogen functionalities to gas nitrogenous products

2.2 煤种的影响 四种原煤 HCN + NH_3 和 N_2 的收率随挥发分的变化曲线见图 5和图 6。

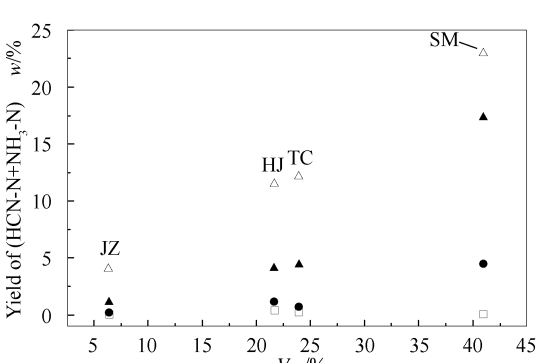

图 5 HCN、NH_3 收率和挥发分的关系

Figure 5 Yield of HCN and NH_3 versus volatile content

□: 500 ℃; ●: 700 ℃; ▲: 900 ℃; △: 1 100 ℃

挥发分通常被作为煤化程度的指标, 如以干燥无灰基为基准, 挥发分随煤化程度增加呈线性关系下降[8]。温度较高 (900 ℃和 1 100 ℃)时, 挥发分的含量越高即煤化程度越低的煤在热解过程中, HCN 和 NH_3 的转化率越大。随着煤化程度的提高, 煤的芳香化程度不断的提高, 与此同时, 氧元素的含量不断降低, 而氧元素可以破坏煤中的芳香环结构, 这些都导致煤中的芳香环结构越来越难打开, 自由基粒子的产生也变得越来越困难。H• 自由基的减少导致了 H• 自由基与煤中含氮杂环接触的机会减少, N 元素更多地缩聚在煤的多环芳香结构中, 成为焦炭氮。本研究小组曾对焦炭氮的形成和变化规律做了详细的研究, 研究也表明随着煤阶的增加, 焦炭氮的比例不断升高[9]。由于 H• 自由基也决定着 N_2的生成, 所以随着煤化程度的提高, N_2 的收率趋势是降低的 (见图 6)。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

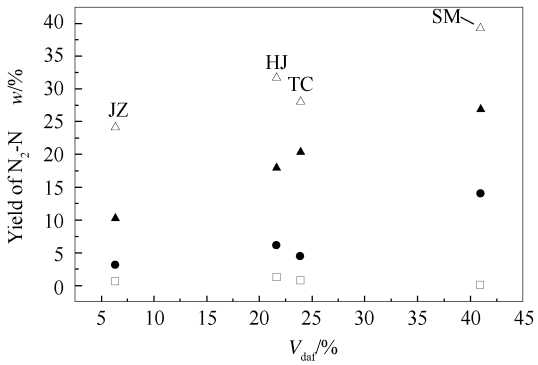

图 6　N_2 收率和挥发分的关系

Figure 6　Yield of N_2 versus volatile content

□: 500℃; ●: 700℃; ▲: 900℃; △: 1 100℃

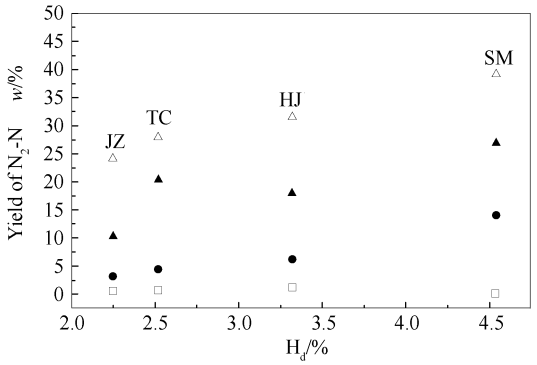

图 8　N_2 收率和煤中氢含量的关系

Figure 8　Yield of N_2 versus hydrogen content

□: 500℃; ●: 700℃; ▲: 900℃; △: 1 100℃

煤中 H 元素在中等煤化程度以前大致不变或变化幅度很小, 进入无烟煤阶段后则明显减少, 这也是 H• 自由基生成量减少的原因之一。

如图 7和图 8所示, 随着原煤中氢含量的增加, 含氮气相产物的收率有增大趋势, 这表明原煤供氢能力决定了燃料氮向 NO 前驱物和 N_2 转化的能力。

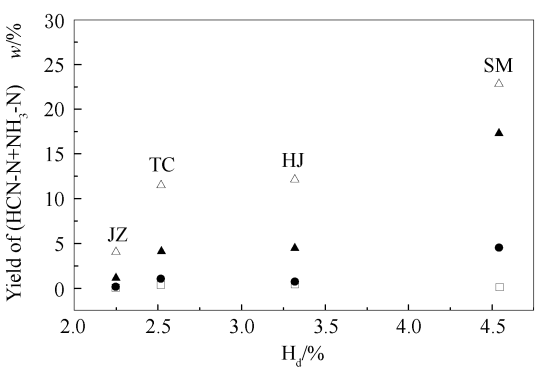

图 7　HCN、NH_3 收率和煤中氢含量的关系

Figure 7　Yield of HCN and NH_3 versus hydrogen content

□: 500℃; ●: 700℃; ▲: 900℃; △: 1 100℃

本研究小组的关联研究也得到相同结论[10]。

2 3　煤中矿物质的影响　图 9是 900℃和 1 100℃时神木与焦作原煤和与其脱矿物质煤样各含氮组分收率的比较。煤样脱矿物质以后, HCN 和 NH_3 的收率增加, 而 N_2 的收率降低, 可见煤中的矿物质促进了燃料氮向 N_2 转化, 而抑制了向 HCN 和 NH_3 的转化。这可能是由于煤中的矿物质, 在煤的热解过程中, 会与含氮杂环芳香类化合物发生反应, 生成了 M C*x*N*y*H*z*(其中 M 代表矿物质元素, 如 Ca、Fe等), 从而使得芳香环结构更加的不稳定, N 原子更加容易被激发成为自由基粒子, N• 再经过一系列反应生成 N_2。Tsubouchi等[11]在研究中也发现, Ca对 N_2 的生成起到了催化的作用。Guan等[12]以模型化合物为研究对象, 在模型化合物上负载 Ca和 Fe化合物进行热解实验, 发现 Ca和 Fe可以催化 HCN 和 NH_3 向 N_2 的转化。这间接表明了煤中矿物质元素对含氮气相产物的影响, 和本文的研究结果相符。

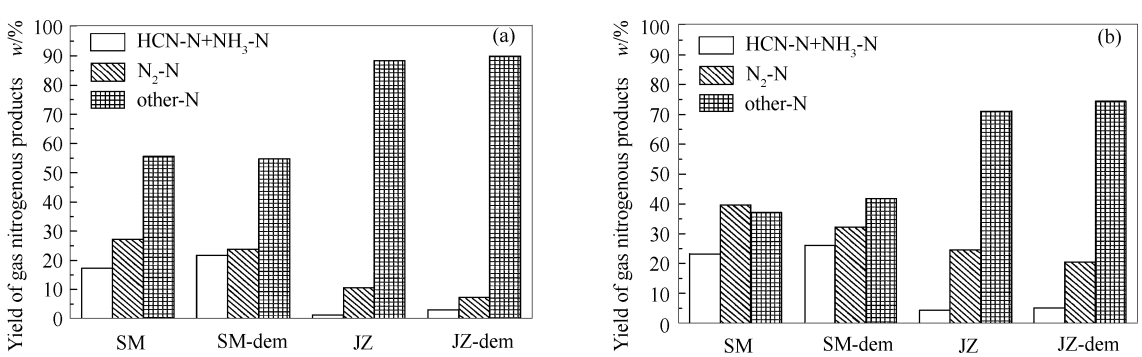

图 9　煤样脱矿物质对含氮气相产物的影响

Figure 9　Influence of demineralization on gas nitrogenous products

(a): 900℃; (b): 1 100℃

3　结　语

煤在热解过程中生成的气相含氮产物主要为 N_2、HCN 和 NH_3, 其中 N_2 在气相含氮产物中所占比例最大, 是煤热解过程的主要含氮产物。随着温

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

度的不断升高, 作为 NO 前驱物的 HCN 和 NH_3 的收率随之增加, N_2 收率也随着温度的升高而增加。

煤种对含氮产物的收率有着直接的影响, 煤化程度越低的煤在热解过程 HCN 和 NH_3 的收率越大, N_2 的收率也满足这一趋势。对于煤化程度比较高的煤, 在实验温度范围内, 大部分氮缩聚在碳的多环芳香结构中, 只有少部分转化为气相产物。而对于煤化程度比较低的煤, 大部分转化为气相产物, 其余的氮缩聚在碳的多环芳香结构中。

通过对脱矿物质前后煤样的热解实验发现, 在同一温度下, 脱矿物质煤样 HCN 和 NH_3 的收率增大, 而 N_2 的收率则降低。这说明煤中矿物质的存在促进 N_2 的生成, 而抑制 HCN 和 NH_3 的生成。

参考文献:

[1] THOMAS K M. The release of nitrogen oxides during char combustion[J]. Fuel, 1997, **76**(6): 457-473.

[2] 徐明艳, 崔银萍, 秦玲丽, 常丽萍, 谢克昌. 含铁煤热解过程中 HCN 形成的主要影响因素分析[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(1): 5-9.
(XU Ming-yan, CUI Yin-ping, QIN Ling-li, CHANG Li-ping, XIE Ke-chang. Key factors influencing the release and formation of HCN during iron-containing coal pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(1): 5-9.)

[3] 刘艳华, 张晓燕, 刘银河, 车得福. 再燃煤粉的 NO 还原特性研究[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(5): 523-527.
(LIU Yan-hua, ZHANG Xiao-yan, LIU Yin-he, CHE De-fu. NO reduction behavior of coal powder used for reburning[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(5): 523-527.)

[4] FRIEBEL J, KÖPEL R F W. The fate of nitrogen during pyrolysis of German low rank coals-a parameter study[J]. Fuel, 1999, **78**(8): 923-932.

[5] BASSILAKIS R, ZHAO Y, SOLOMON P R, SERIO M A. Sulfur and nitrogen evolution in the Argonne coals: Experiment and modeling[J]. Energy Fuels, 1993, **7**(6): 710-720.

[6] LI Chun-zhu, TAN Li-lian. Formation of NOx and SOx 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.

[7] KAMBARA S, TAKARADA T, TOYOSHIMA M, KATO K. Relationship between functional forms and coal nitrogen and NOx emissions from pulverized coal combustion[J]. Fuel, 1995, **74**(9): 1247-1253.

[8] 虞继舜. 煤化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 36-38.
(YU Ji-shun. Coal chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 36-38.)

[9] 闫晓, 车得福, 徐通模. 煤热解过程中焦炭氮变化规律的试验研究[J]. 西安交通大学学报, 2004, **38**(9): 980-984.
(YAN Xiao, CHE De-fu, XU Tong-mo. Experimental investigation on char nitrogen conversion during coal pyrolysis[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004, **38**(9): 980-984.)

[10] 刘银河, 车得福, 徐通模. 煤质特性对快速热解中 HCN 释放的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2004, **10**(6): 539-543.
(LIU Yin-he, CHE De-fu, XU Tong-mo. Influence of coal properties on the release of HCN during rapid pyrolysis of Chinese coal[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2004, **10**(6): 539-543.)

[11] 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.

[12] GUAN R, LI W, CHEN H, LI B. The release of nitrogen species during pyrolysis of model chars loaded with different additives[J]. Fuel Process Technol, 2004, **85**(8-10): 1025-1037.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net