

煤气化中 NO_x 及其前驱物释放规律研究

林俊光¹ 翁青松¹ 武田直辉^{1,2} 刘银河¹ 刘艳华¹ 车得福¹

(1. 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;
2. 东京工业大学碳循环及能源研究中心, 东京)

摘要 采用 U型管反应系统, 研究了氧浓度、气流速率和气化温度对神木煤气化过程中 NO_x 及其前驱物的释放规律。研究发现: 气化时生成的 HCN 和 NH_3 总量比热解时大幅下降, 表明 O_2 的引入抑制了 H 自由基的可获得性。随着氧浓度的增加, NO 的收率先减后增, 而 NO_2 收率几乎没有变化。氧浓度较低时, 生成的高浓度 CO 阻止了挥发分氮向 NO 的转化。气流速率对含氮气相产物释放影响各不相同。低温气化产物以 NO_2 和 HCN 为主, NO_2 主要来自进样期挥发分的缓慢氧化, 而高温气化产物中的 NH_3 的生成主要来源于焦炭氮。

关键词 煤; 气化; NO_x ; HCN; NH_3

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2009)09-1593-04

RELEASE OF NO_x AND ITS PRECURSORS DURING COAL GASIFICATION

LIN Jun-Guang¹ WENG Qing-Song¹ TAKETA Naoki^{1,2} LIU Yin-He¹ LIU Yan-Hua¹ CHE De-Fu¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Research Center for Carbon Recycling and Energy, Tokyo Institute of Technology, Tokyo Japan)

Abstract The formation and release of NO_x and its precursors are investigated during the gasification of Shenmu coal in O_2/Ar with a U-type reactor, the effects of oxygen concentration, gas flow rate and gasification temperature are examined. Experimental results show that the yields of HCN and NH_3 during gasification are much less than those during pyrolysis. It suggests that the presence of O_2 inhibit the availability of H radical. The yield of NO first decreases, and then increases with increased oxygen concentration, whereas the yield of NO_2 hardly changes. The high concentration of CO restrains the conversion of volatile-N to NO while oxygen concentration is low. The gas flow rate exerts a different effect on the release of different N-containing gas product. NO_2 and HCN are predominant N-containing products at low temperatures, and NO_2 may originate from the gradual oxidation of volatile-N while NH_3 from char-N at high temperatures.

Key words coal; gasification; NO_x ; HCN; NH_3

0 前言

随着未来日益严格的环保标准的出台, NO_x 的排放也越来越受到限制。相对于利用高温气体净化技术脱除含氮气相产物而言, 通过对煤中氮化学的更深入了解来优化气化条件并设计出更合理的气化炉, 无疑是减少 NO_x 排放的更好选择。许多学者对煤热解和燃烧中的氮迁移规律有了较为深入的研究, 但对部分有氧气化条件下的研究相对较少, 煤中各含氮组分的生成机理尚未明了^[1,2]。

各含氮气相产物的生成很大程度上取决于气化条件。本文主要选取神木煤对不同氧浓度、气流速率、温度条件下研究 NO_x 及其前驱物的瞬时释放

规律, 进一步探索各含氮气相产物的生成路径。

1 实验装置和方法

1.1 实验系统及实验过程

实验系统如图 1 所示。电加热炉内的反应器为 U型石英玻璃管进气侧内径为 22 mm, 出气侧管内径为 8 mm, 管长 420 mm。反应气由气瓶经过流量计和混合装置携带煤粉进入反应器, 其中煤粉经微量螺旋给粉机以 100 mg/min 的速率进样, 进样时间为 300 s。煤粉在反应器内气化后, 残留物被阻留于石英棉挡板上, 而生成的气化产物则经由过滤装置

收稿日期: 2008-11-24; 修订日期: 2009-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.50576071, No.50676076)

作者简介: 林俊光 (1984-), 男, 浙江宁波人, 硕士生, 主要从事煤中氮的迁徙规律的研究。

进入分析设备—傅立叶变换红外烟气分析仪。气化实验用质量分数均为 99.999% 的 Ar 和 O₂ 的混合气作为反应气。

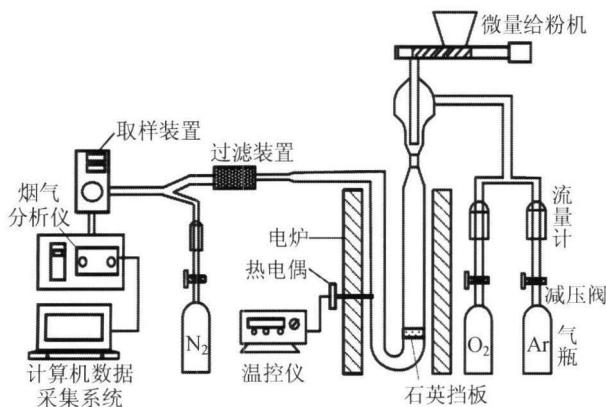


图 1 实验系统

Fig. 1 Experiment system

1.2 煤种特性及煤样制备

本文选取神木煤进行气化实验，其工业分析和元素分析见表 1。原煤经过研磨后，筛分成直径为 75~98 μm 的颗粒。

表 1 神木煤成分分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of shenmu coal

Ultimate analysis w _d /%					Proximate analysis w _d /%		
C	H	O	N	S	V	A	FC
71.83	4.29	12.69	1.14	0.81	35.55	4.82	51.10

2 实验结果与分析

2.1 氧浓度的影响

由图 2 可以看出，800°C 时，两种 NO_x 前驱物 HCN 和 NH₃ 的总收率以 HCN 为主，并随着氧浓度的增加而减少，最后趋于平缓。气化过程中生成的 HCN 和 NH₃ 总量要比热解时有大幅下降。有研究表明^[2,3]，HCN 和 NH₃ 的生成量主要由有效的自由基（尤其是 H 自由基）所决定的，H 自由基由气相与固体颗粒反应生成。而 O₂ 的引入抑制了 H 自由基的可获得性，尽管氧浓度的进一步增加可能使更多的含氮芳香杂环破裂^[4]，产生更多的含氮活性区，但 HCN 和 NH₃ 的总量并没有明显增加。HCN 的生成量主要来源于进样期间，这也进一步证实了煤气化中 HCN 的生成所需要的氮主要来源于煤中的挥发分氮的说法^[5]。但在氧浓度大于 2.91% 后，进样期间的 HCN 生成量降至占整个气化反应的 50% 左右。

在不同氧浓度的气化条件下，NH₃ 的生成量均相对较少。

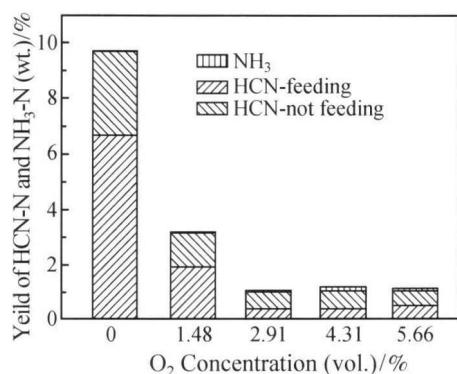


图 2 氧浓度和 HCN 和 NH₃ 收率的关系

Fig. 2 Yield of HCN and NH₃ versus O₂ concentration

从图 3 得出，800°C 时，NO 的收率和进样期的 NO_x 生成量占总量的比率都是随着氧浓度的增大先减少再增加，而 NO₂ 收率几乎没有变化。作者认为，在氧浓度小于 2.91% 范围内，由于气化反应生成了高浓度的 CO，使得 NO 的生成在强还原性气氛中受到很大的抑制。而当氧浓度大于 2.91% 时，随着氧浓度的增加，大量的 CO 被氧化成 CO₂，造成 CO 的浓度大大减少，从而促进了进样期间的 NO 生成量的迅速增加，即挥发分中的氮主要通过气相反应逐渐向 NO 转化。N₂O 在氧浓度小于 2.91% 时几乎为零，直到大于 4.31% 才有少量生成，并随着氧浓度的提高而增加。结合图 2，作者认为可以通过式 (1) 来解释：NO 与表面含氮基团 C(N) 反应生成 N₂ 和表面含氧基团 C(O)^[6]，由于氧浓度的增加生成了更多的表面含氧基团 C(O)，在一定条件下促进了反应向右进行，生成了 N₂O。

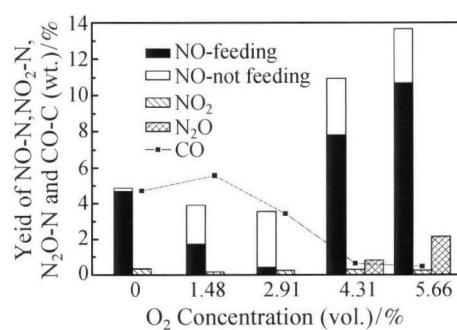
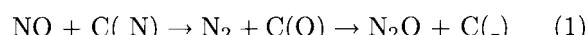


图 3 NO_x 与 CO 收率和氧浓度的关系

Fig. 3 Yield of NO_x and NH₃ versus O₂ concentration

2.2 气流速率的影响

气体速率的大小决定着产物在反应器内停留时间的长短。如图 4 所示, 800°C、氧浓度为 1.48% 时, 随着气流速率从 1.0 L/min 增大到 2.4 L/min, HCN 的收率大为减少, NH_3 的收率开始并没有太大变化, 随着气流速率的进一步增大稍有增加, 而 NO 收率几乎呈直线上升趋势。作者认为气流速率的增加可能导致挥发分二次裂解的程度降低, HCN 量随之减少; 或者是由于 HCN 的稳定性较弱, 随着气流速率增加, 导致反应器中绝对氧量增加, 使得 HCN 进一步转化为其他诸如 NO 的含氮产物。由图 4 可见, 800°C 时有少量的 NO_2 生成, 且稳定存在不受气流速率的影响, 可能是该实验条件下的气化反应中 NO_2 的生成处在反应动力区。

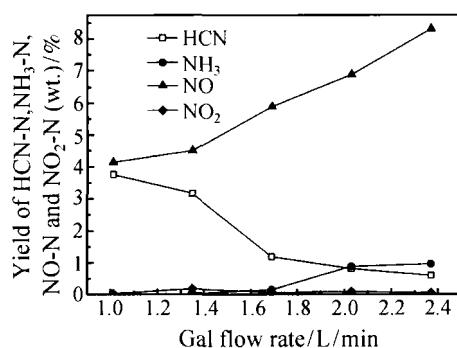


图 4 含氮气相产物收率和气流速率的关系

Fig. 4 Yield of gas nitrogenous products versus gas flow rate

2.3 温度的影响

氧浓度为 1.48% 时, NO_x 及其前驱物随气化温度变化的释放规律如图 5 所示。图 6 和图 7 分别表示了在温度 400°C 和 850°C, 氧浓度为 1.48% 时神木煤气化中各产物气体随反应时间的变化规律。由图 6 可见, 在 400°C 的低温气化条件下, NO_x 及其前驱物的释放时间较长, 伴随着煤中碳的气化反应而进行, 产物以 NO_2 和 HCN 为主, NH_3 和 NO 的量极少。

随着温度的升高, HCN 量先降低, 800°C 时达到最小值后再迅速增加。 NH_3 在 650°C 至 950°C 之间呈双峰状分布, 在 850°C 达到最大值。 NO_2 收率在 400°C 至 600°C 温度范围内基本不变, 当气化温度超过 600°C 后 NO_2 收率急剧降低直至微量存在。NO 量随着温度的提高几乎呈线性增长在 750°C 达到最大值后再下降。在 750°C 左右, 由于挥发分氮和焦炭氮分别通过均相和异相反应氧化生成 NO, 包括 HCN 和 NH_3 向 NO 转化, 使得 NO 释放量维持在较高水平。随着温度的进一步升高, NO 与含氮

表面基团通过式(2)反应生成 N_2 的反应可能占主导作用^[6], 导致 NO 量迅速降低。

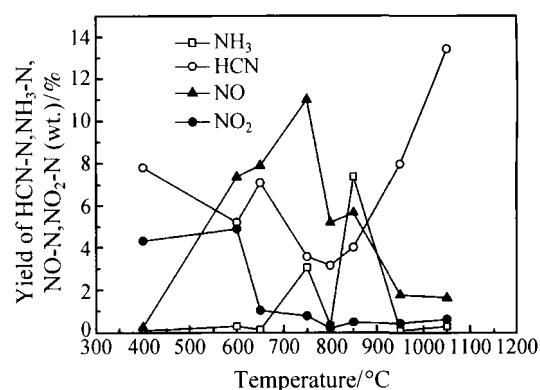
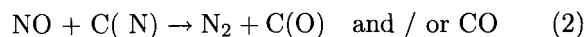


图 5 含氮气化产物收率和温度的关系

Fig. 5 Yield of gas nitrogenous products versus temperature

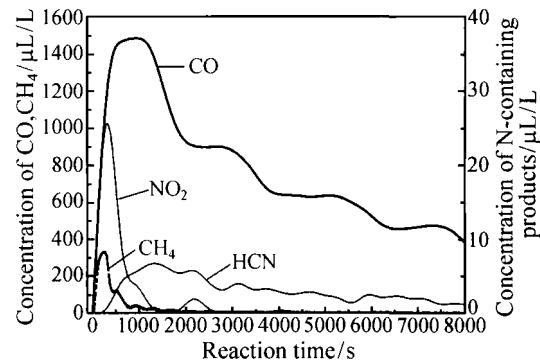


图 6 400°C 时各产物气体随反应时间变化

Fig. 6 Gas products concentration as functions of reaction time at 400°C

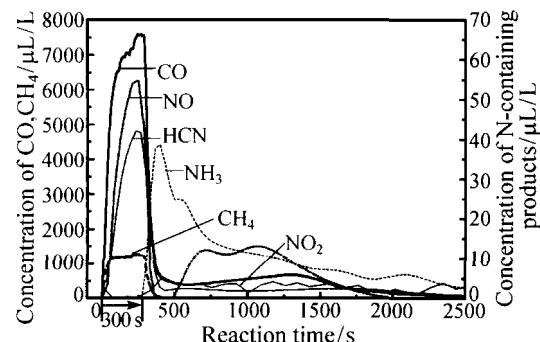


图 7 850°C 时各产物气体随反应时间变化

Fig. 7 Gas products concentration as functions of reaction time at 850°C

在 850°C 左右的较高温度区，挥发分和在低温下相对稳定的分子结构破坏速率都升高较快，表面活性基团的浓度也相对较高。由图 7 可以看出，HCN 主要在进样期释放，而 NH₃ 在进样结束后迅速增加达到最大值后再缓慢下降，这也证实了 NH₃ 的生成主要来源于焦炭氮的说法^[2]。NO 在进样期间出峰后的第 500 s 又开始上升持续一段平缓期后再下降；在进样期间检测不到 NO₂ 的释放，仅在非进样期持续检测到微量的 NO₂ 释放，表明此时的 NO₂ 主要来源于焦炭氮的氧化。对比图 6，可以认为低温区（400°C）和较高温度区（850°C）气相含氮产物释放机理显著不同。由此可见，温度是影响煤气化中含氮产物释放的一个重要因素。

3 结 论

本文在 U 型管反应系统中对神木煤的气化反应进行了研究，考察了氧量、气流速率、温度对含氮气相产物释放规律的影响，得出了以下结论：

(1) 800°C 时，HCN 和 NH₃ 的总收率随着氧浓度的增加而减少，最后趋于平缓。HCN 主要在进样期生成。气化生成的 HCN 和 NH₃ 总量比热解时大幅下降，表明 O₂ 的引入抑制了 H 自由基的可获得性。NO 的收率随着氧浓度的增大先减少再增加，而 NO₂ 收率几乎没有变化。氧浓度较低时，生成的高浓度 CO 阻止了挥发分氮向 NO 转化。

(2) 随着气流速率增加，HCN 的收率大为减少，NH₃ 的收率开始并没有太大变化，随着气流速率的进一步增大稍有增加，而 NO 收率几乎呈直线

上升趋势；只有少量的 NO₂ 生成，且稳定存在不受气流速率的影响。

(3) 400°C 的低温气化时，产物以 NO₂ 和 HCN 为主，NO₂ 主要来自进样期挥发分的缓慢氧化。随着温度的升高，HCN 先降低再增加，而 NH₃ 呈双峰状分布；NO 先增加后减少，NO₂ 在低温区基本不变，600°C 后急剧降低直至微量存在。850°C 气化时，NH₃ 的生成主要来源于焦炭氮。低温区和较高温度区气相含氮产物释放机理显著不同。

参 考 文 献

- [1] Leppälähti Jukka, Koljonen Tiina. Nitrogen Evolution from Coal, Peat and Wood During Gasification: Literature Review. Fuel Processing Technology, 1995, 43(1): 1-45
- [2] Chang Liping, Xie Ke-Chang, Li Chun-Zhu. Release of Fuel-Nitrogen During the Gasification of Shenmu Coal in O₂. Fuel Processing Technology, 2004, 85(8-10): 1053-1063
- [3] Li Chun-Zhu, Tan Li Lian. Formation of NO_x and SO_x Precursors During the Pyrolysis of Coal and Biomass. Fuel, 2000, 79(15): 1899-1906
- [4] McKenzie Lachlan J., Tian Fu-Jun, Li Chun-Zhu. Effects of Volatile-Char Interaction on the Formation of HCN and NH₃ During the Gasification of Victorian Brown Coal in O₂ at 500°C. Fuel, 2006, 85(14-15): 2148-2154
- [5] Feng Jie, Li Wen-Ying, Xie Ke-Chang, et al. Studies of the Release Rule of NO_x Precursors During Gasification of Coal and its Char. Fuel Processing Technology, 2003, 84(1-3): 243-254
- [6] Chambrion Philippe, Oriksa Hironori, Suzuki Takeshi, et al. A Study of the C-NO Reaction by Using Isotopically Labelled C and NO. Fuel, 1997, 76(6): 493-498