第41卷 第11期 西安交通大学学报 Vol.41 №11
2007年11月 JOURNAL OF XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY Nov. 2007

抚顺煤热解过程中 N_2 生成的实验研究

姚明宇, 闫晓, 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: 利用固定床反应器在600~1 300 ℃范围内进行抚顺煤的热解实验, 研究了热解过程中燃料N向N_2的转化, 以及脱除矿物质元素和添加催化剂对N_2生成的影响. 升温速率是20 ℃/min, 热解载气为高纯He, 热解产生的N_2用气相色谱方法定量分析. 实验结果表明, 抚顺原煤在600 ℃热解时N_2生成量很少, 不足10%. 随着热解温度的进一步升高, 煤中N向N_2的转化率几乎呈线性增长. N_2的来源一是直接从煤的大分子结构中释放, 二是由矿物质元素与燃料氮之间的固相反应产生. 抚顺煤脱除矿物质后热解时, N_2的生成量明显减少. Ti、Na、K、Fe、Ca类矿物质元素的加入不同程度地促进了N_2生成, 而且其作用温度区间各不相同.

关键词: N_2生成; 气相色谱方法; 热解; 脱除矿物质; 催化剂
中图分类号: TK16 文献标识码: A 文章编号: 0253-987X(2007)11-1293-05

Experimental Investigation on N_2 Formation During Pyrolysis of Fushun Coal

Yao Mingyu, Yan Xiao, Liu Yanhua, Che Defu
(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The formation of N_2 during pyrolysis of Fushun coal with and without catalyst was investigated in a fixed-bed reactor with a heating rate of 20 ℃/min up to 1 300 ℃. N_2 emission was measured by a gas chromatograph. pyrolysis experiment shows that a little N_2 releases below 600 ℃, while N_2 emission increases linearly with the temperature over 600 ℃. The demineralization dramatically changes N_2 formation profiles and reduces nitrogen conversion to N_2. Addition of 3% (mass fraction) catalyst promotes N_2 formation of the demineralized coal, but the catalytic effect depends on temperature and the species of mineral matter. Ti, Fe, K and Ca enhance N_2 emission significantly, but the effects of Na and Mg on N_2 formation are weaker. These observations imply that minerals are important to catalyze N_2 formation during coal pyrolysis. Ti, Fe and K evidently catalyze N_2 formation at the temperature higher than 600 ℃, while Na, Ca and Mg do at the temperature over 800 ℃. It is likely that N_2 can directly release from the macromolecular structure of coal and can form via the solid-phase reaction between the minerals and the nitrogen in coal.

Keywords: N_2 formation; gas chromatograph; pyrolysis; demineralization; catalyst

在我国, 煤总产量的84%用于直接燃烧, 排放大量的污染物, 造成严重的环境问题, 氮氧化物就是其中的一类污染物[1-4]. 煤燃烧过程中生成的氮氧化物包括NO、NO_2和N_2O, 其中NO和NO_2称为NO_x, NO占到NO_x的90%以上. 燃煤一直是我国氮氧化物排放的主要来源, 其NO_x排放占总排放量的70%以上. 如何有效地抑制氮氧化物的产生, 一直是煤燃烧领域重要的研究课题.

收稿日期: 2007-04-23. 作者简介: 姚明宇(1977~), 男, 博士生; 车得福(联系人), 男, 教授, 博士生导师. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50676076, 50576071).

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

煤燃烧时, 其大分子结构首先发生热分解, 析出挥发分, 形成挥发分和焦炭 2 种产物, 随后挥发分和焦炭发生氧化反应, 完成燃烧. 燃料氮也随着煤的热解分别进入挥发分相和残留于煤焦中. 挥发分中含氮产物主要包括焦油氮、HCN、NH_3、N_2 等, 通常把焦油氮、HCN 和 NH_3 中含有的氮通称为挥发分氮, 而煤焦中残留的氮称为焦炭氮. 挥发分氮和焦炭氮在后续的燃烧过程中可以部分转化为 NO_x, 而 N_2 是绿色无害的. 如果使燃料氮在热解时尽可能多地向无害的 N_2 转化, 意味着在随后的燃烧阶段以氮氧化物形式排放的燃料氮比例降低. 煤热解过程中 N_2 的排放规律并未得到应有的重视, 国外的学者(主要是日本的一个研究小组) 曾经对此做了一些研究[5-9], 他们认为 N_2 来自于煤焦氮, 是在挥发氮完全析出后由矿物质元素与煤焦中的氮发生固相反应生成, 但这个观点并未得到广泛的认可. 本文在前人研究的基础上, 通过对抚顺煤、脱除矿物质抚顺煤以及脱除矿物质后添加不同添加剂的抚顺煤进行热解实验, 测量不同热解工况下 N_2 的生成量以及焦炭氮和主要的挥发分氮(HCN、NH_3) 的变化, 提出了新的 N_2 生成机理, 同时讨论了脱除矿物质和添加催化剂对煤热解时 N_2 生成的影响.

1 实验系统及过程

1.1 固定床反应器

本文实验在一个固定床反应器中进行, 结构如图 1 所示. 固定床反应器是一个内径为 22 mm 的石英管, 加热段长度为 720 mm, 在加热段中部装有孔板作为固定床的床面. 受石英管工作极限温度的限制, 该反应系统的最高工作温度为 1 300 ℃, 气体流量采用校准后的转子流量计进行控制.

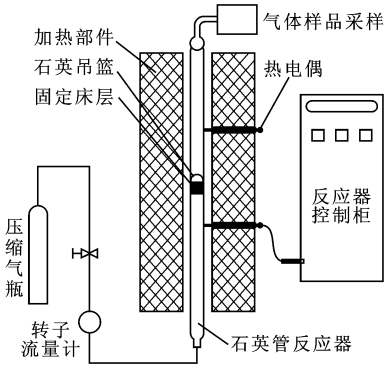


图 1 固定床反应系统

1.2 实验过程

每次实验称量 0.5 g 试样(精确到 0.000 1 g), 以石英吊篮作为盛放器皿, 吊放在固定床层上. 检查系统的密闭性, 压缩气瓶提供的高纯 He(φ(He) = 99.999%) 通过转子流量计以 0.15 L/min 的流量排空系统中的残留空气. 在反应系统的出口检测氧气浓度, 待氧气浓度降低到 0 以后, 以 20 ℃/min 的加热速率升温至终温并保持 45 min. 热解完成后继续通入高纯 He, 待煤样冷却后拉出吊篮, 收集残焦称量, 并留待分析. 用去离子水吸收 HCN, 甲烷磺酸溶液吸收 NH_3, 用铝膜集气袋收集热解烟气用来分析 N_2.

1.3 测量系统及测量仪器

采用 PE2400 Series Ⅱ CHNS/O 元素分析仪分析煤焦, 得到样品中的 $w(N_2)$. 煤焦样品通过精密天平称量, 结合样品的元素分析结果, 可以得到燃料氮向焦炭氮转化的总质量.

用戴安 DX-100 型离子色谱仪检测 HCN 吸收液, 得到吸收液中 CN^- 的质量浓度, 根据吸收液的总体积, 折算出燃料氮转化为 HCN 的那部分氮元素的质量. NH_3 吸收液采用岛津 UV-1601 型紫外-可见分光光度计进行分析, 得到吸收液中 NH_4^+ 的质量浓度, 根据吸收液的总体积, 折算出燃料氮转化为 NH_3 的那部分氮元素的质量. 用 Agilent-6890 型气相色谱仪分析铝膜集气袋中烟气中的 N_2, 得到烟气中 N_2 的体积浓度, 结合铝膜集气袋的总体积, 折算出燃料氮向 N_2 转化的那部分氮元素的质量. 样品的称量均在 BS201S 型精密电子天平上进行.

2 实验结果与分析

2.1 煤热解时 N_2 的生成

煤热解过程中燃料氮在各含氮中间产物中的分配比例用各种含氮产物的转化率来加以说明. 转化率定义为各种含氮产物中氮的质量占参与反应的试样中氮元素的总质量, 即质量分数 w.

图 2 是抚顺原煤热解时, 各种形态氮的转化率随温度的变化曲线. 从图中可以看出热解终温在 600 ℃以上时, 便有明显的 N_2 生成. 热解终温为 600 ℃时 $w(N_2)$ 为 8.7%, 而当热解终温升高到 1 300 ℃时, $w(N_2)$ 急剧升高到 35.1%.

在固定床上的实验研究[5-9] 表明, N_2 是煤热解过程中最主要的气态含氮产物, 燃料氮向 N_2 的转化率通常都维持在较高的水平. 本文的实验也发现, 在煤的热解过程中 N_2 的生成比较明显, 而且 N_2 生成量与热解的终温有关.

从图 2 可以看出, 随着温度的升高, $w(N_2)$ 几乎

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

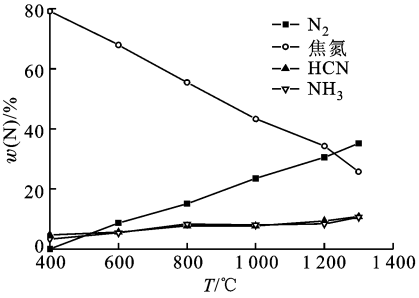


图 2　抚顺原煤不同形态氮转化率随温度的变化

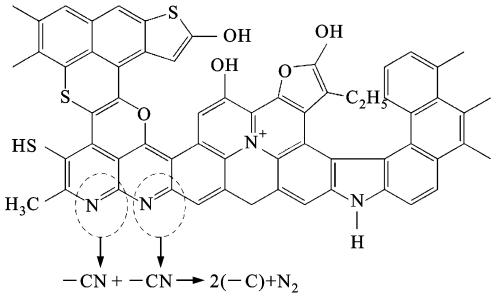


图 3　煤热解过程中 N_2 直接释放机理

线性增加, 而焦中氮的变化趋势与 $w(N_2)$ 相反, 随着温度的升高线性减小. 与此同时, HCN 和 NH_3 中氮的质量分数在本实验研究的温度范围内, 随着温度的升高呈现微弱的增加趋势, 其变化受温度影响很小. 以往的研究者也发现了相近的结果[7, 10-11], 他们推断随温度升高而增加的 N_2 来自于煤焦中的固相反应, 热解过程中 CaO 颗粒与焦炭氮发生反应生成 Ca-C-N 复合物, 然后这些复合物分解释放出 N_2[11]. 有学者对添加了含铁类催化剂热解后的煤焦进行了分析[7], 他们认为在热解过程中, 铁粒子首先与煤焦中的氮原子结合形成中间化合物, 随后这种铁氮化合物分解成 N_2 和 α-Fe, 析出的铁粒子迁徙到其他氮原子位置继续发生结合-分解反应, 煤焦中的氮进一步以 N_2 的形式析出.

文献[8] 在煤的程序升温热解实验中发现, 在 600 ℃的时候挥发分氮基本释放完毕, 只有小于 1% 的燃料氮转化为 N_2, 到了 800 ℃以上, 却有大量的 N_2 生成, 也就是说 N_2 在挥发分氮完全释放后才生成, 因此他们推测焦炭氮是煤热解过程中 N_2 的来源, 即燃料氮热解后首先转化为挥发分氮和焦炭氮, 然后一部分焦炭氮随温度的升高转化为 N_2. 本文认为燃料氮在热解过程中转化为 3 种形态: 挥发分氮、焦炭氮和 N_2, N_2 直接来自于煤颗粒本身, 而不是焦炭氮, 焦炭氮只是热解的一种产物. 焦炭氮与 N_2 随温度升高所表现出来的相反的变化趋势只是反映了燃料氮在热解过程中向不同含氮产物的分配随温度的变化, 而不能说 N_2 从焦炭氮转化而来. 因此, 我们认为在热解过程中, 煤大分子结构中的氮直接以 N_2 的形式释放, 其生成机理如图 3 所示. 热解时煤中的氮随着杂环结构的裂解以(—CN) 的形式存在, (—CN) 进一步发生反应生成 N_2 和(—C), (—C) 是煤热解过程中形成的表面活性点.

2.2　脱除矿物质元素对 N_2 生成的影响

图 4 是脱除了矿物质的抚顺煤样(DFS) 和抚顺原煤(FS) 在热解时 $w(N_2)$ 随温度变化的对比. 从中可以看出, 在整个实验温度范围内, 脱除矿物质后 $w(N_2)$ 都比原煤低很多. DFS 在 600 ℃热解时几乎检测不到 N_2 的形成, 而温度升高到 1 300 ℃时, N_2 转化率从原煤的 35.1% 减少为 20.9%.

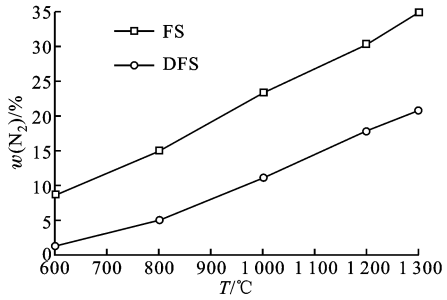


图 4　脱除矿物质元素对 N_2 转化率的影响

从图 4 可以看出, 煤中的矿物质元素对于燃料氮向 N_2 的转化有着非常重要的影响, 矿物质元素的脱除明显减少了燃料氮向 N_2 转化, 在以往的研究[1-15] 中也发现, 在煤中或者模型化合物中添加矿物质元素可以促进热解过程中 N_2 的生成. 这说明, 在煤的热解过程中由矿物质元素参与的固相反应促进了 N_2 的生成, 其可能的反应机理如图 5 所示, 图中 M 是煤中的金属矿物质元素.

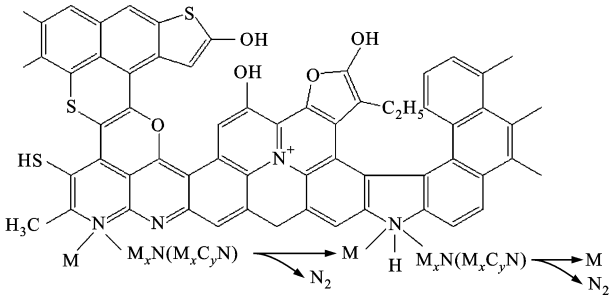


图 5　矿物质元素与燃料氮反应生成 N_2 的机理

从图 4 还可以看到, 脱除矿物质元素后, N_2 的转化虽然减少, 但是仍然明显存在, 而且在 1 000 ℃ ~ 1 300 ℃热解时有高达 11% ~ 21% 的燃料氮向

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

N_2 转化. 这说明在没有金属矿物质元素作用的条件下, 煤热解时燃料氮仍然可以向 N_2 转化, 间接证明了图 3 描述的反应机理的存在.

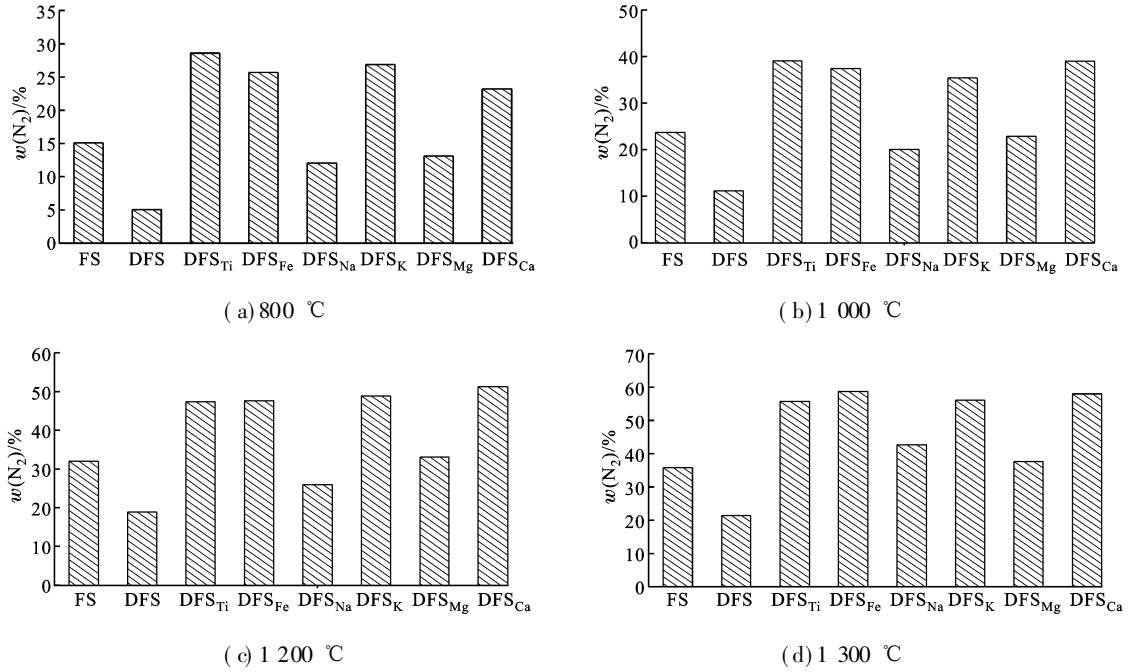
2.3 矿物质元素对 N_2 生成的催化作用

煤中的矿物质元素种类繁多, 已有的研究表明, 碱金属(Na、K)、碱土金属(Ca、Mg)和过渡金属(Fe、Ti)对煤热解过程氮的释放有显著的作用. 本文对脱除矿物质的抚顺煤分别添加 Na、K、Ca、Mg 和 Fe 等的金属盐类以及 TiO_2, 以研究单一矿物质元素的影响, 相应的试样分别用 DFS_{Na}、DFS_K、DFS_{Ca}、DFS_{Mg}、DFS_{Fe} 和 DFS_{Ti} 来表示. 对这些煤样进行热解实验, 结果如图 6 所示.

由图 6 可见, 各种矿物质元素对 N_2 都有促进作用, Fe、Ti、Ca 和 K 对热解过程中 N_2 释放的催化作用比较明显, 而 Na 和 Mg 的作用相对要小一些. 在热解温度大于 800 ℃的时候, 过渡金属元素 Ti 和 Fe 对煤热解过程中 N_2 的释放有非常明显的促进作用. 以往的很多文献[7-9, 14]研究了 Fe 的影响, 也发现 Fe 可以显著催化 N_2 的生成反应, 但对 Ti 的研究很少. 从本文的实验结果可以看出, 在 800~1 300 ℃的实验温度内, 过渡金属元素 Ti 对于煤热解过程中 N_2 的释放具有和 Fe 相近的催化效果. 碱金属 K 的作用很明显, 但是同为碱金属, Na 的催化作用就小很多, 这和文献[12]的研究结果一致. 同样, 对碱土金属而言, 其催化作用也出现了分化. 从图 6 可以看出, Ca 的作用很明显, 前期很多学者的工作也支持这个观点[12, 15], Mg 虽然也一定程度地促进了 N_2 的生成, 但相比 Ca 而言, 其促进作用小很多. 利用 X 射线衍射(XRD)方法研究发现[11], MgO 的晶粒直径大于 100 nm, 而且 MgO 的熔点较 CaO 高, 因此相对于 Ca 而言, Mg 的分布性较差, 从而造成其与煤焦氮的反应能力减弱, 对 N_2 释放的催化效果也相应减弱. 另外, 从图 6 也可以看到, 添加了单一矿物质元素的煤样热解时释放的 N_2 不但比脱除矿物质后的煤样多, 而且也比原煤多. 在原煤中, 各种矿物质元素是混合存在的, 因此实验结果也说明虽然任何单一矿物质元素都可以催化煤热解过程中 N_2 的生成, 但多种矿物质混合存在的时候, 其催化效果有可能减弱.

图 7 是热解时各种煤样的 N_2 转化率随温度的变化, 可以看出, Fe、Ti 和 K 类添加剂从 600 ℃开始对燃料氮的分布有显著影响, 而 Na、Ca 和 Mg 等类添加剂的显著作用温度区间则高于 800 ℃. 在工程实际中, 很多的燃烧技术可以把煤燃烧分成不同的阶段进行, 例如燃料分级燃烧、空气分级燃烧、再燃等, 不同的阶段有不同的燃烧环境. 根据矿物质元素起作用的温度区间, 在不同的燃烧区域可以选择不同的金属催化剂, 从而让更多的燃料氮向 N_2 转化, 达到控制氮氧化物排放的目的.

关于煤热解过程中各种矿物质促进燃料氮向 N_2 生成的机理, 有待于对这些矿物质元素在煤热解过程中的中间形态, 特别是矿物质元素与氮元素结



(a) 800 ℃ (b) 1 000 ℃ (c) 1 200 ℃ (d) 1 300 ℃

图 6 热解过程中不同温度下催化剂对 N_2 转化率的影响

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

合形成的中间产物的形态进行更系统的研究, 这需要借助 X 射线边缘结构吸收能谱(XANES)和 X 射线吸收精细结构(XAFS)等技术[13]来进行.

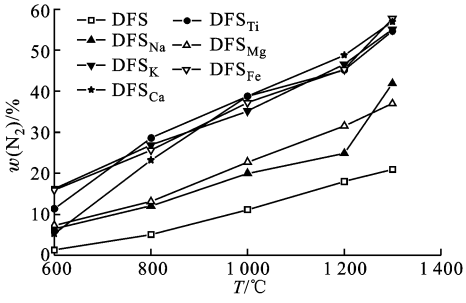


图 7　热解时各种煤样的 N_2 转化率随温度的变化

3　结　论

(1) 抚顺煤热解时, N_2 在热解温度大于 600 ℃时开始显著出现, 而且随着温度的提高, N_2 的排放几乎呈线性增加.

(2) 抚顺煤热解时, N_2 主要有两个来源, 一个是在煤的大分子结构受热裂解过程中直接释放, 另一个是矿物质元素在煤热解过程中与含氮杂环官能团发生固相反应生成 N_2.

(3) 脱除矿物质元素会使热解时 N_2 的释放明显减少. 抚顺煤中的矿物质元素显著地催化了燃料氮向 N_2 转化的固相反应.

(4) 各种矿物质元素都不同程度地使抚顺煤热解时 N_2 的转化率增加, 其中过渡金属 Ti、Fe 元素的影响很明显, 而且二者的作用基本相同. 碱金属 K 的影响明显优于 Na, 而 Mg 的促进作用比 Ca 要小很多. 不同矿物质元素的显著作用温度不同, Fe、Ti 和 K 类添加剂从 600 ℃开始对燃料氮向 N_2 的转化有显著影响, Na、Ca 和 Mg 类添加剂的显著作用温度区间高于 800 ℃.

参考文献:

[1] Liu Yanhua, Che Defu, Xu Tongmo. The effects of indigenous minerals in a coal on the emissions of NO and SO_2 during combustion [J]. Combustion and Flame, 2004, 138(4): 404-406.

[2] 刘圣华, 姚明宇, 张宝剑. 洁净燃烧技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 175-220.

[3] Liu Yinhe, Che Defu. Releases of NO and its precursors from coal combustion in a fixed bed [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(4): 355-362.

[4] Glarborg P, Jensen A D, Johnsson J E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29(2): 89-113.

[5] Wu Zhiheng, Ohtsuka Y. Nitrogen distribution in a fixed bed pyrolysis of coals with different ranks: formation and source of N_2[J]. Energy and Fuels, 1997, 11(2): 477-482.

[6] Wu Zhiheng, Ohtsuka Y. Remarkable formation of N_2 from a Chinese lignite during coal pyrolysis [J]. Energy and Fuels, 1996, 10(6): 1280-1281.

[7] Mori H, Asami K, Ohtsuka Y. Role of iron catalyst in fate of fuel nitrogen during coal pyrolysis [J]. Energy and Fuels, 1996, 10(4): 1022-1027.

[8] Wu Zhiheng, Ohtsuka Y. Key factors for formation of N_2 from low-rank coals during fixed bed pyrolysis: pyrolysis conditions and inherent minerals [J]. Energy and Fuels, 1997, 11(4): 902-908.

[9] 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(15/17): 2057-2064.

[10] Hayashi J, Kusakabe K, Morooka S. Role of iron catalyst impregnated by solvent swelling method in pyrolytic removal of coal nitrogen [J]. Energy and Fuels, 1995, 9(6): 1028-1034.

[11] Tsubouchi N, Ohshima Y, Ohtsuka Y. Effect of alkaline earth metals on N_2 formation during fixed bed pyrolysis of a low rank coal [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(8/10): 1039-1052.

[12] 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(14/15): 1361-1367.

[13] Huggins F E, Shah N, Huffman G P, et al. In situ XAFS investigation of Ca and K catalytic species during pyrolysis and gasification of lignite chars [J]. Fuel, 1988, 67(12): 1662-1667.

[14] Ohtsuka Y, Takashi W, Kenji A. Char-nitrogen functionality and interactions between the nitrogen and iron in the iron-catalyzed conversion process of coal nitrogen to N_2[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(6): 1356-1362.

[15] Wu Zhiheng, Sugimoto Y, Kawashima H, Formation of N_2 from pyrrolic and pyridinic nitrogen during pyrolysis of nitrogen-containing model coals [J]. Energy & Fuels, 2003, 17(3): 694-698.

(编辑　王焕雪)

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