

程序升温气化过程中氮的释放规律研究

刘银河¹ 张晓燕² 刘艳华³ 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. 霍尼韦尔综合科技(中国)有限公司, 上海 浦东 201203;
3. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 陕西 西安 710049)

摘 要 采用 U 型管反应系统研究了不同煤种在程序升温条件下在四种气氛中反应时燃料氮的释放规律。研究发现热解时主要的含氮产物为 HCN, 如果煤中含有较多的氧, 即使在惰性气氛下也会释放出 NO。没有检测到 NH₃ 的生成, 证实 NH₃ 来源于 HCN 在焦表面的二次反应。N₂O 仅在有氧气气氛中气化时生成, 说明氧气是 N₂O 生成的必要条件。气化时的总固定氮 TFN 高于热解时, 且气化剂中 O₂ 含量越高则总固定氮 TFN 越高。

关键词 煤; 热解; 气化; 燃料氮

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2009)12-2125-04

NITROGEN RELEASE DURING TEMPERATURE PROGRAMMED COAL GASIFICATION

LIU Yin-He¹ ZHANG Xiao-Yan² LIU Yan-Hua³ CHE De-Fu¹

- (1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Honeywell Integrated Technology (China) Co. Ltd., Shanghai 201203, China;
3. School of Human settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract Investigations of fuel nitrogen release during pyrolysis/gasification of four coal samples in different gas atmospheres, including N₂, CO₂, 3%O₂/CO₂ and 6%O₂/CO₂, are performed in a U tube fixed-bed quartz reactor via temperature-programmed heating. The results show that the dominant N-containing species (excluding N₂) are HCN during temperature-programmed pyrolysis and NO is also detected besides HCN for coals with high oxygen content. No NH₃ is detected in all experiments, and N₂O is formed in an atmosphere with oxygen. The total fixed nitrogen (TFN) increases firstly and then decreases with increased O₂.

Key words coal; pyrolysis; gasification; fuel nitrogen

0 前 言

在煤中, 通常含有质量分数为 0.2%到 2.5%的化学结合氮^[1,2]。煤燃烧产生大量的氮氧化物等污染环境。在煤粉燃烧中, 75%~95%的 NO_x 排放来源于煤中的燃料氮, 在流化床燃烧中, 几乎所有的 NO_x 和 N₂O 都来源于煤中的氮。NO 是酸雨的前驱物, 并可以参与光化学烟雾的形成, N₂O 是一种具有强烈温室效应的气体。燃料型 NO_x 在整个的 NO_x 排放中占有绝对的优势, 因此, 对煤燃烧氮氧化物进行控制的关键就是抑制燃料型 NO_x 的生成。

煤中氮的结构形式不同, 分解行为不同, 而不同的分解行为对燃料型 NO_x 的生成有不同的影响。因此, 详细了解燃料氮在煤的热解与气化过程中的迁

移规律是煤燃烧污染物排放的重要研究课题。在文献 [4] 中作者侧重对影响燃煤还原气体生成特性的因素进行了研究, 本文着重对煤在程序升温热解/气化过程中各含氮产物生成的规律进行分析研究。

1 实验装置和实验方法

1.1 燃料的特性参数

研究选用焦作无烟煤、神木烟煤、三斜褐煤、铜川贫煤, 粒径小于 180 μm。煤样的元素分析和工业分析数据参见文献 [4] 中表 1。

1.2 反应系统和实验过程

热解/气化实验是在 U 型管固定床反应系统上

收稿日期: 2008-11-24; 修订日期: 2009-11-09

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

作者简介: 刘银河 (1975-), 讲师, 工学博士, 研究方向燃料气化与清洁燃烧。

进行的, 实验系统见文献 [4], 此处仅作简要介绍。程序升温速率设为 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 初温为室温, 终温设为 1000°C , 达到终温后保持温度不变。给煤装置一次性加煤至石英棉固定床, 给煤量为 0.15 g 。

反应气氛四种: 高纯 N_2 , 高纯 CO_2 , 3% 的 O_2 与 CO_2 的混合气体, 6% 的 O_2 与 CO_2 的混合气体。

气体产物经过滤后进入 Gasmet DX-4000 烟气分析仪在线监测其成分和浓度, 待不再有气体产物析出时停止实验。

1.3 物质产率的计算方法

煤在气化过程中各含氮产物的产率 y 是在 $100\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内含氮产物生成量占煤中总含氮量的质量分数。计算方法参见文献 [4]。总固定氮 y_{TFN} 是 $y_{\text{N}_2\text{O}}$ 、 y_{HCN} 和 y_{NO_x} 之和。

2 实验结果与讨论

2.1 气氛对产物种类和释放起始温度的影响

由图 1 可见, 神木煤在 N_2 中热解时含氮产物主要为 HCN 和 NO 。HCN 主要在 $570\sim 900^{\circ}\text{C}$ 温度窗口生成, 而 NO 主要在较低的 $400\sim 750^{\circ}\text{C}$ 温度窗口生成, 峰值在 480°C 出现, 在更高的 $870\sim 950^{\circ}\text{C}$ 温度窗口也有少量 NO 释放。 CH_4 主要在 $370\sim 830^{\circ}\text{C}$ 的温度窗口生成, 峰值在 500°C 出现。 CO 的浓度在 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 范围内存在一个峰值, 随后稍有下降, 900°C 后再次回升, 1000°C 时达到第二个峰值, 温度稳定在终温后即开始下降。神木煤样在 N_2 中热解时, 达到 1000°C 以后能检测到的产物仅有 CO 。

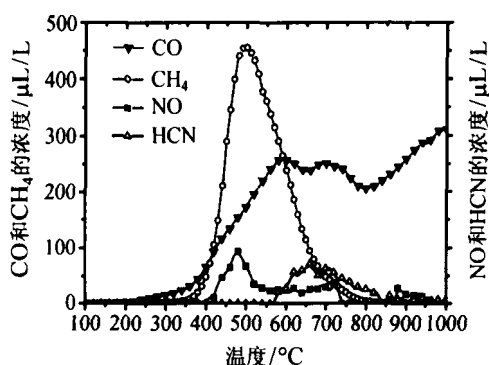


图 1 神木煤在 N_2 中热解时的气体产物释放

Fig. 1 Gaseous products release during SM pyrolysis in N_2

由图 2 可见, 神木煤在纯 CO_2 中气化的含氮产物主要有 HCN 和 NO 。在 CO_2 中气化时, CO 的浓度在升温过程中一直呈上升趋势, 达到终温后即很快出现最高值, 随后释放速率缓慢下降。 CH_4 主要在 $370\sim 740^{\circ}\text{C}$ 的温度窗口生成, 峰值在 490°C 出现。神木煤 $400\sim 550^{\circ}\text{C}$ 释放出 NO , 在 900°C 左右

有 NO 出现, 温度保持在 1000°C 时随着焦中碳环的断裂 NO 平稳地释放出来。 HCN 在高于 630°C 开始释放出来, 且释放曲线呈现双峰形状。

对比图 1 和图 2 可以发现, N_2 气氛中 NO 的释放主要在 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 范围内, 即与挥发分的释放同步进行, CO_2 气氛中 NO 的释放则存在明显的两个温度区段: $400\sim 550^{\circ}\text{C}$ 以及 $880\sim 1000^{\circ}\text{C}$, 低温区段为挥发分中含氮基团与含氧基团反应的结果, 高温区段则是焦炭进一步气化的作用, 含氮杂环的断裂为 N 的来源, 而经历了较长时间和较高温度脱挥发分的煤焦所含的氧元素已经极少, 形成 NO 所需的氧可能来源于气氛中, 如 CO_2 气化煤焦时在煤焦表面形成的表面氧化物 $\text{C}(\text{O})$ 。

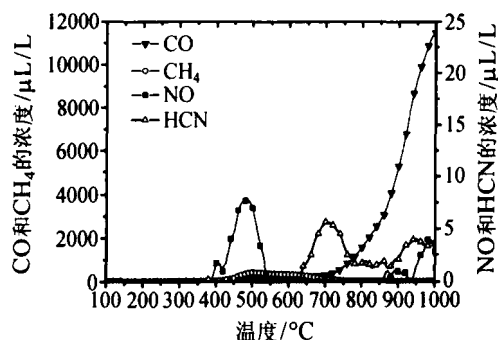


图 2 神木煤在 CO_2 中气化时的气体产物释放

Fig. 2 Gaseous products release during SM gasification in CO_2

由图 3 可见, 神木煤在 3% O_2/CO_2 中气化 NO 的释放呈现双峰, 达到终温时仍有 NO 释放出来。在含 3% O_2 的气化剂中气化时, 除 NO 和 HCN 两种主要产物外, 还有相当一部分氮以 N_2O 存在。 N_2O 在 650°C 时开始出现, 同时 HCN 浓度达到最大值并开始减小, 而此时 NO 的生成率开始降低, 660°C 时 N_2O 产率达到最大, 同时 NO 产率则降至该段温度范围内的最小值, 随后开始增大。

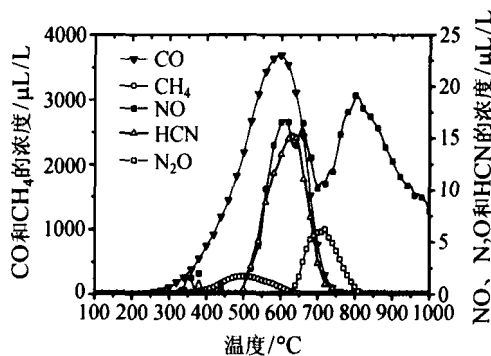


图 3 神木煤在 3% O_2/CO_2 中气化时的气体产物释放

Fig. 3 Gaseous products release during SM gasification in 3% O_2/CO_2

CH_4 停止释放后即有 N_2O 生成, 说明 H 基的存在抑制了 N_2O 的生成或能有效还原 N_2O . H 基还原 N_2O 的反应式为: $\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$.

由图 4 可以看出, 6% O_2/CO_2 条件下神木原煤气化所得的含氮产物主要有 NO、 N_2O 和 HCN. 但达到终温 1000° 时煤样已燃烧完全, 无气体释放.

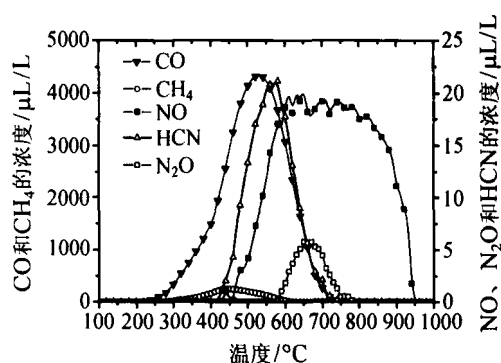


图 4 神木煤在 6% O_2/CO_2 中气化时的气体产物释放

Fig. 4 Gaseous products release during SM gasification in 6% O_2/CO_2

综合图 1~4 可见, 神木煤在各种气氛下热解/气化所得的主要含 N 产物是 HCN 和 NO, 而 N_2O 只在 3% O_2/CO_2 和 6% O_2/CO_2 两种气氛中气化时检测到, 所有实验工况均没有检测到 NH_3 的释放.

有学者^[4,5]研究了不同升温速率下含氮产物的析出规律, 发现热重中进行程序升温热解时有大量 NH_3 生成, 快速热解时则主要为 HCN, 而没有 NH_3 生成, 由此他们推测慢速热解时 NH_3 主要来自 HCN 在煤孔隙中发生的二次反应, 而 HCN 向 NH_3 转化的程度取决于析出的 HCN 与煤或煤焦的接触时间. 本研究中升温速率虽然较慢, 但热解保护气/气化剂穿过很薄的煤层将热解/气化产生的气体迅速带走, HCN 与煤和煤焦的接触时间较短, 因此未检测到 NH_3 的释放, 这也从侧面证实了 NH_3 来源是 HCN 在焦表面的二次反应.

N_2O 的形成机理尚未有一致的看法, Winter 等人^[6,7]认为 N_2O 只能通过 HCN 均相氧化反应生成. Goel 等人^[8]则认为 N_2O 是异相反应生成的, O_2 打开煤焦含氮杂环形成 (-I), (-I) 可能是 -CNO 或 -NCO, 它可进一步氧化成为 NO 或与 NO 反应生成 N_2O .

这两种机理中, NCO 自由基或 (-CNO) 表面络合物与 NO 的反应是 N_2O 的主要来源. 而 O_2 的存在能使 CN 自由基转化为 NCO 或使煤焦中的 (-CN) 基转化为 (-CNO) 基, 从而生成 N_2O . 在本研究中, 纯 CO_2 中气化时亦有较多的 NO 和 HCN 生

成, 但没有生成 N_2O , 说明 O_2 的存在是 N_2O 生成的必要条件之一.

2.2 气氛对各含氮产物产率的影响

由图 5 可见, 气化过程中的氮氧化物产率比热解时高, 气化时随着气氛中氧含量的增加, 各含氮产物及其总量均随之增加. 这是因为在氧化剂的攻击下, 有更多的碳环被打开, 将碳环中的氮释放出来, 生成 HCN、NO、 N_2O 等产物.

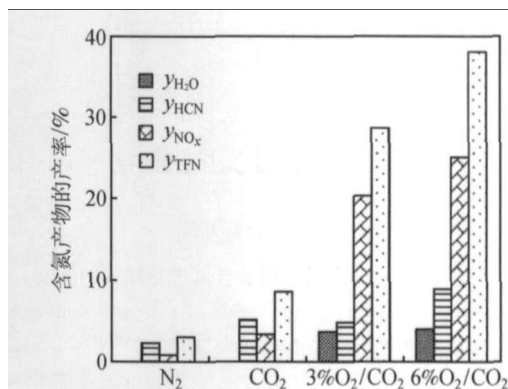
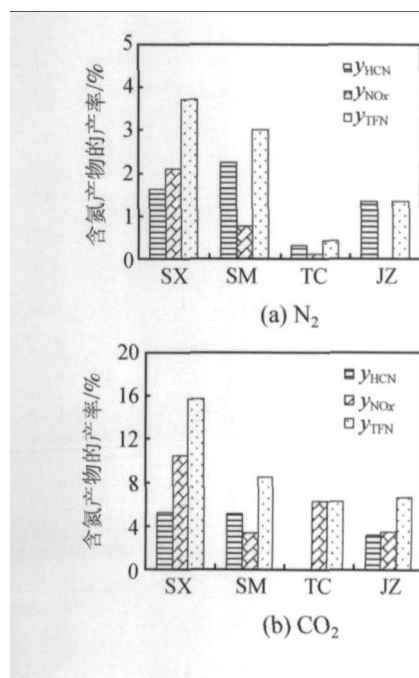


图 5 神木煤在各气氛中热解/气化时含氮产物的产率

Fig. 5 Yields of nitrogen containing products during pyrolysis/gasification of SM in different atmospheres

2.3 煤种对各含氮物质产率的影响

由图 6 可见, 除 TC 煤以外, 在 N_2 和 CO_2 气氛下 NO_x 和总固定氮的产率随煤阶的升高而降低, 在有氧气氛下气化时则呈相反趋势. 而 N_2O 和 HCN 则没有表现出明显的随煤阶变化的规律, 它们的生成同时受其他产物 (如 CO、 CH_4 等)、各含氮产物相互转化等因素的影响. 从图 6 还可以看出, 热解



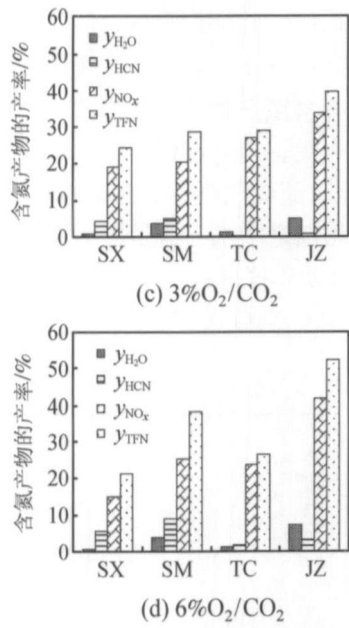


图 6 煤种对热解/气化过程中含氮产物释放的影响
Fig. 6 Effects of coal rank on yields of nitrogen containing products during pyrolysis/gasification

时 SM 煤和 SX 煤生成了少量 NO，根据元素分析数据可以发现，这两种煤的氧元素含量均较高，分别为 17.18%(db) 和 11.38%(db)，另外两种煤的氧含量相对较少，因此热解过程中几乎没有 NO 生成。

3 结 论

本文研究主要结论如下：

- (1) 煤样程序升温热解时主要的含氮产物为 HCN，如果煤中含有较多的氧，也会生成 NO。没有检测到 NH₃ 的生成，证实了 NH₃ 来源于 HCN 在焦表面的二次反应。
- (2) N₂O 仅在有氧气氛中气化时生成，说明氧气是 N₂O 生成的必要条件。

(3) 程序升温条件下，气化时生成的总固定氮 (TFN) 高于热解时，且气化剂中 O₂ 含量越高则总固定氮 (TFN) 越高。

参 考 文 献

- [1] Van Der Lans RP, Glarborg P, Dam-Johansen K. Influence of Process Parameters on Nitrogen Oxide Formation in Pulverized Coal Burners. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1997, 23: 349-377
- [2] 赵宗彬, 陈皓侃, 李保庆. 煤燃烧过程中 NO_x 的生成和还原. *煤炭转化*, 1999, 22(4): 10-15
- [3] ZHAO Zong-Bin, CHEN Hao-Kan, LI Bao-Qing. The Formation and Reduction of NO_x During Coal Combustion. *Coal Conversion*. 1999, 22(4): 10-15
- [4] 刘艳华, 张晓燕, 刘银河, 等. 影响燃煤还原气体生成特性的因素. *西安交通大学学报*, 2008, 42(9): 1061-1064; 1126
LIU Yan-Hua, ZHANG Xiao-Yan, LIU Yin-He, et al. Factors on Generation of Reducing Volatiles from Coal. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2008, 42(9): 1061-1064; 1126
- [5] Kedena K, Hirose Y, Aibara T, et al. Analysis of Nitrogen-Containing Species During Pyrolysis of Coal at Two Different Heating Rates. *Energy and Fuels*, 2000, 14: 184-189
- [6] Basilakis R, Zhao Y, Solomon P R, et al. Sulfur and Nitrogen Evolution in the Argonne Coals: Experiment and Modeling. *Energy and Fuels*, 1993, 7(6): 710-720
- [7] Winter F, Warth C, Löffler G, et al. The NO and N₂O Formation Mechanism During Devolatilization and Char Combustion under Fluidized Bed Conditions. In: 26th Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1996. 3325-3334
- [8] Winter F, Löffler G, Wartha C, et al. NO and N₂O Form Mechanic under Circulating Fluidized Bed Combustor Conditions: from the Single Particle to the Pilot-Scale. *Can. J. Chem. Engng.*, 1999, 77: 275-283
- [9] Goel S, Zhang B, Sarofim A. NO and N₂O Formation During Char Combustion: Is it HCN or Surface Attached Nitrogen. *Combustion and Flame*, 1996, 104: 213-217