

文章编号: 0253-2409(2007)01-0005-05

含铁煤热解过程中 HCN 形成的主要影响因素分析

徐明艳, 崔银萍, 秦玲丽, 常丽萍, 谢克昌

(太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室 山西 太原 030024)

摘要:煤中矿物质和外加含铁化合物对氮氧化物主要前驱体之一 HCN 在热解过程中的释放具有重要的作用。使用固定床反应器进行了程序升温过程中 Ar 气氛下的神东、平朔和常村原煤以及相应的脱灰煤、浸渍法加铁煤和沉淀法加铁煤的热解实验。重点研究了 HCN 释放的影响因素。实验结果表明,煤中的矿物质和外加铁对 HCN 释放的作用较大程度上取决于煤的变质程度,变质程度越低的煤影响越明显,矿物质和含铁化合物的作用主要出现在升温时挥发分释放的过程,并且因添加方式不同以及煤种不同而对 HCN 的形成与释放具有不同的作用规律;沉淀法添加的铁在变质程度较低的煤中分散效果较好,对 HCN 生成量的减少作用明显。同时热解反应温度、煤样粒度和恒温阶段停留时间的长短对 HCN 释放也有影响。

关键词:煤;热解;矿物质;HCN;铁

中图分类号:TQ530.2 **文献标识码:**A

Key factors influencing the release and formation of HCN during iron-containing coal pyrolysis

XU Ming-yan, CUI Yin-ping, QIN Ling-li, CHANG Li-ping, XIE Ke-chang

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Minerals inherently presented in coal and iron-containing compounds externally added have an important influence on the formation and release of HCN—one of the NO_x precursors during coal pyrolysis. The experiments on the pyrolysis of raw coal and demineralized coal with different carbon contents and iron-containing compounds were carried out in a fixed bed quartz reactor with the temperature programmed. The influencing factors of HCN formation and release during coal pyrolysis were examined. The results show that the effect of iron-containing compounds in coal on HCN release depends on the coal types. And the iron added to coal by impregnation and precipitation method can significantly reduce the formation of HCN for lower coalification coals. Additionally, the effects of particle size and reaction time on HCN formation during pyrolysis of coal with iron were also studied.

Key words: coal; pyrolysis; mineral; HCN; iron

氮氧化物是煤转化过程中产生的主要有害气体之一,也是中国“煤烟型”大气污染的主要污染物之一。热解是煤转化过程中的基础和必经步骤。热解过程中煤氮将部分以挥发分氮(如焦油氮、NH₃、HCN 和 N₂ 等)的形式释放到气相,部分滞留于焦中,在后续的加工利用过程中它们通过不同的反应途径进一步转化生成氮氧化物。为了寻找有效的氮氧化物抑制方法,作为 NO_x 主要前驱体的 HCN 和 NH₃ 的形成与释放的研究备受关注^[1-7]。常丽萍^[1]研究了不同反应气氛下煤的特性和实验操作条件对 HCN 和 NH₃ 生成与释放规律的影响。赵娅鸿^[2]探讨了灰分和铁添加物的作用,认为煤中的矿物质和添加物对煤氮的释放规律和释放形态均具有

较大的影响,特别是含铁矿物质或铁、钙化合物添加剂。文献[3,4]对矿物质作用下煤氮热解转化为 N₂ 以减少燃煤污染的研究发现,低阶煤中固有的、外加的含铁化合物转化形成的金属铁精细粒子可以催化焦氮向氮气的转化。赵宗彬等^[8-10]研究发现,煤中矿物质和浸渍法负载到半焦中的铁、钙、钠都可以催化 NO-半焦还原生成氮气的反应。Guan 等^[5]认为,浸渍法添加的铁可以催化 HCN 向 N₂ 转化。详细研究各形态铁对煤热解时 HCN 形成的影响规律,对于了解煤氮转化机理,有效地促进煤氮定向转化以减少氮氧化物释放具有重要意义。本研究将在已有工作基础上,进一步探讨以不同的方法引入中等变质程度煤中的铁添加物对煤热解过程中 HCN

收稿日期:2006-05-11;修回日期:2006-08-25。

基金项目:国家自然科学基金(90410018,20276046);山西省高等学校青年学术带头人基金和太原市科技项目。

联系作者:常丽萍, Tel: 0351-6018080, Fax: 0351-6018453, E-mail: lpchang@tyut.edu.cn。

作者简介:徐明艳(1984-),女,河南开封人,硕士研究生,主要从事煤洁净转化的研究。

释放的影响。

1 实验部分

1.1 煤样 选择常村煤(CC)、平朔煤(PS)和神东煤(SD)作为实验原料,原煤总的标示为R-coal。采

集的煤样经室温空气干燥、粉碎、筛分后,分别选取0.250 mm~0.420 mm、0.125 mm~0.149 mm和0.074 mm~0.083 mm的样品备用。煤样的工业分析、元素分析和灰分分析见表1和表2。

表1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal

Coal type	Proximate analysis $w/\%$			Ultimate analysis $w_{daf}/\%$				
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	C	H	N	S	O*
SD	9.80	4.50	33.72	79.53	4.16	0.91	0.48	14.39
PS	2.23	17.93	37.19	80.41	5.20	1.38	1.06	11.95
CC	0.23	12.13	13.33	87.75	4.02	1.39	6.62	0.22

* by difference.

表2 煤样的灰分分析

Table 2 Ash analysis of coal

Coal type	Ash composition $w/\%$							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Other
SD	23.28	9.66	15.98	27.48	3.23	0.08	2.30	17.99
PS	48.31	44.66	2.25	1.33	0.13	0.17	0.06	3.09
CC	61.83	19.95	3.79	9.23	1.01	2.89	0.47	0.82

采用酸洗法进行煤中矿物质的脱除,首先配制18%的盐酸溶液,以每克煤样10 mL盐酸溶液的比例,在373 K的水浴中搅拌12 h,冷却至室温,并用去离子水洗涤至无氯离子存在后真空干燥得脱灰煤样,总的标示为DM-coal,具体分别标以DCC、DPS和DSD。表3为实验所用三种脱矿物质煤样的元素分析。

表3 脱矿物质煤样的元素分析

Table 3 Ultimate analyses of demineralized coal

Coal type	Ultimate analysis $w_{daf}/\%$				
	C	H	N	S	O*
DSD	78.95	4.90	1.08	0.64	14.43
DPS	79.09	5.46	1.57	0.99	12.89
DCC	89.18	5.05	1.65	0.49	3.63

* by difference.

选用分析纯化学试剂FeCl₃·6H₂O作为铁添加剂的前驱体,按铁添加量为0.3%^[2]计算,称取所需FeCl₃·6H₂O的量配成溶液,加入一定量的脱灰煤样浸泡12 h后真空干燥,得到浸渍法添加铁的煤样,总的标示为DM-coal + Fe1,具体分别标以DCC + Fe1、DPS + Fe1和DSD + Fe1;按照浸渍法操作,浸泡2 h以后的煤样中加入适当比例的Ca(OH)₂粉末进行沉淀并搅拌12 h,过滤并洗涤至无氯离子存在,干燥得到沉淀法添加铁的煤样,总的标示为DM-coal + Fe2,具体分别标以DCC + Fe2、DPS +

Fe2和DSD + Fe2。

1.2 热解实验 实验在石英玻璃管反应器和外热式电阻炉组成的程序升温反应的装置上进行,实验装置在文献[1,2]中有详细的描述。为了避免氮气的影 响,热解反应气氛采用氩气,气体流量为360 mL/min。实验前先将称取的约0.5 g煤样预置于反应管内的石英烧结板上,连接好管线后,反应管中引入氩气进行吹扫净化,然后以15 K/min的升温速率由室温加热至预设温度并恒温。在升温 and 恒温阶段进行不同时间段的样品采集,反应后的气相产物随载气引出后经焦油捕集器,再用0.1 mol/L的氢氧化钠溶液对生成的HCN进行吸收,吸收液用美国Dionex公司DX-500型离子色谱仪对吸收液进行定量分析。热解所得半焦残留在石英烧结板上,保持氩气流量360 mL/min,取出石英反应管,冷却30 min,收集半焦进行元素分析。HCN的释放量(Y)用实测的吸收液中HCN中的N占煤样含N的百分比表示。半焦中的C/N摩尔比使用实验后半焦元素分析结果计算获得。

2 结果与讨论

2.1 不同煤种煤样热解时HCN的形成与释放 三种煤样及其相应的脱矿物质煤、浸渍法加铁煤和沉淀法加铁煤在反应终温为1073 K,恒温停留时间40 min下热解生成HCN的量和相应半焦中的C/N

摩尔比结果见图 1 和表 4。

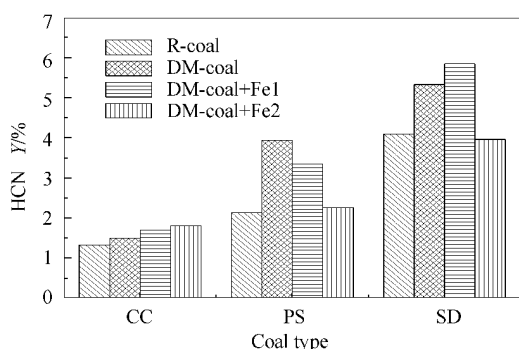


图 1 不同煤种原煤、脱矿物质煤和加铁煤热解过程中 HCN 的释放率

Figure 1 Release of HCN from different types of raw coal, demineralized coal with and without iron additive during pyrolysis at 1 073 K

表 4 原煤半焦、脱矿物质煤半焦及加铁煤半焦中的 C/N 摩尔比

Table 4 Mole ratio of C/N from residual char after pyrolysis at 1073K for raw coal, demineralized coal with and without iron additive

Sample	DSD	DSD + Fe1	DSD + Fe2	SD
C/N	83.41	83.92	85.06	86.10
Sample	DPS	DPS + Fe1	DPS + Fe2	PS
C/N	52.29	52.75	55.01	53.25
Sample	DCC	CC + Fe1	CC + Fe2	CC
C/N	58.93	62.21	64.95	62.46

由图 1 可以看出,原煤、脱矿物质煤以及两种含铁化合物煤样的 HCN 释放量均以 SD 煤为最多,PS 煤居中,CC 煤最少。由表 1 可知,三种煤样的碳含量由小到大的顺序依次为 SD < PS < CC。因此,可以推断 HCN 的释放量与煤变质程度的关系密切,即随碳含量的增大而降低。事实上,煤中氮转化生成气相含氮物 HCN 的反应是随煤受热过程中挥发分的释放而发生,其释放量的大小主要与煤中相对热不稳定氮的结构有关^[1]。变质程度最大的 CC 煤的挥发分含量最小,其氮化物的释放也应该最少;但挥发分含量相对较大的 PS 煤释放出少于 SD 煤的 HCN 量,从中可以看出,煤的变质程度是热解过程中 HCN 释放的决定因素,但也存在着其他影响因素。CC 煤的变质程度较高,含氮官能团的热稳定性较大,受热时含氮杂环大分子结构较难断裂形成 HCN。图 1 中 CC 原煤样品、脱矿物质的样品和添加含铁矿物质的样品热解时,HCN 释放量变化不大的结果说明,煤中含氮结构的稳定性占主导地位,

煤样组成特性对于含氮结构相对稳定的高变质程度煤种的影响相对较低。PS 煤和 SD 煤均为中等变质程度煤,其含氮结构的热稳定性相对较低。图 1 中矿物质脱除样品及添加含铁矿物质样品的 HCN 释放量发生明显变化。这表明煤样组成特性对中等变质程度煤具有明显的影响。

从图 1 还可以看出,脱除矿物质后三种煤样中 HCN 的释放量均表现为增大的趋势。这说明内在矿物质具有改变煤中氮在气、固相中的分配或促进氮化物由 HCN 转化为其他含氮物存在形态的能力。这种作用随煤变质程度的不同而不同,低变质程度的煤变化较大,而高变质程度煤的变化不明显。本实验脱除矿物质采用盐酸酸洗,该法对 Al、Si 类矿物质的洗脱效率较低,主要洗脱的为 Fe、Ca、Na 和 K 等矿物质。这说明它们中的一种或多种是能抑制 HCN 形成或催化转化。添加含铁化合物后相应的 HCN 释放量随煤种的不同而呈现出不同的变化趋势。PS 脱灰煤和 SD 脱灰煤用沉淀法添加铁后都明显表现为减少 HCN 释放的作用;用浸渍法添加铁后的 SD 煤 HCN 释放量大于无添加物存在时的脱矿物质煤。煤中氮的受热分解反应非常复杂,除可以生成气相含氮物 HCN 外,还可生成 NH₃ 和 N₂ 等,而一次热裂解生成的气相含氮物也会进一步发生二次反应。含铁添加物存在时 HCN 释放量的变化可能是煤氮向 HCN 及其他含氮物转化反应的变化或 HCN 二次反应发生能力的变化所致。由表 4 可以看出,脱矿物质煤热解残留物中的 C/N 原子比最小,即热解后滞留在半焦中的含氮物相对比例最大,原煤和添加含铁化合物的脱矿物质煤热解残留物中含氮量相对减少。这说明内在矿物质和铁添加物均能够促进煤氮由固相向气相含氮物的转化。铁在煤中的分散度和存在形态与其作用能力的大小有关。Wu 等^[11]认为,沉淀法添加到低阶煤中的铁因低阶煤中含有丰富的自由羧基和羟基,铁在煤热解过程中可以被还原为高度分散的粒子,而添加到高阶煤中的铁可能只存在于煤粒表面,在热解过程中它被还原为较大尺寸的粒子。文献^[12]表明,浸渍法添加的铁大部分填充到煤的孔隙结构中,只有很少一部分发生水解,通过离子交换达到高的分散。因此,铁在煤中分散度的高低和它与煤基质之间相互作用的强弱是决定两种方法添加铁的不同作用的关键因素。

2.2 不同温度条件下热解时 HCN 的形成与释放
不同反应温度下 SD 原煤及其脱矿物质煤样和添

加铁煤样热解时,HCN 形成与释放的结果见图 2。

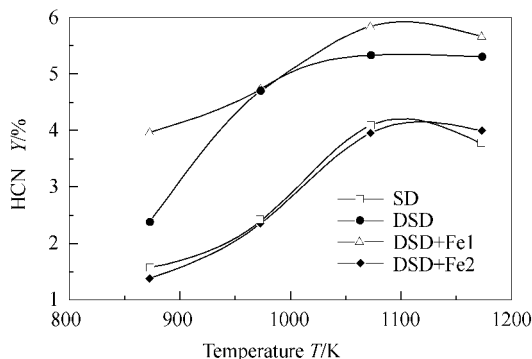


图 2 不同反应温度下 SD 原煤、脱矿物质煤和加铁煤热解过程中 HCN 的释放率

Figure 2 Release of HCN from pyrolysis of SD raw coal, demineralized coal with and without iron additive at different temperatures

由图 2 可知,所有煤样热解形成的 HCN 都在约 1 073 K 达到最大值,终温高于 1 073 K 时 HCN 的释放量开始减少。这说明 HCN 在低于 1 073 K 的温度下随热解反应的发生而释放的能力大于 HCN 的二次反应能力,温度高于 1 073 K 时 HCN 的二次反应速率加大。由图 2 还可以看出,内在矿物质和添加物铁存在时 1 173 K 温度下 HCN 的二次反应能力明显高于脱矿物质煤样。浸渍法添加的铁表现为促进煤中氮热解生成 HCN 的能力高于 HCN 的二次反应,而沉淀法添加的铁则表现出促进 HCN 二次反应的能力较强并且类似于内在矿物质的作用。这应该与它们在煤中存在形态和分散程度有关。Asami 等^[13]认为,分散度是影响沉淀法添加铁的活性的重要因素。文献[3,4,11]发现,沉淀法添加的铁具有催化焦氮向 NH_3 和 N_2 转化而减少 HCN 形成的作用,并且推断高度分散的铁具有催化 HCN 二次反应形成 NH_3 和 N_2 的作用。

2.3 程序升温阶段和恒温阶段 HCN 的分配
1 073 K 下 SD 煤热解在程序升温阶段和恒温(40 min)阶段形成 HCN 量的分配见图 3。

由图 3 可知,HCN 的释放主要集中在升温阶段,恒温阶段也有少量的 HCN 形成。在程序升温阶段原煤、浸渍法加铁煤和沉淀法加铁煤释放的 HCN 比例都要高于脱矿物质煤在该阶段形成 HCN 的比例。这说明内在矿物质和含铁添加物在程序升温阶段主要促进 HCN 的释放。由图 3 可知,在整个 SD 煤热解过程中,原煤和沉淀法加铁煤释放 HCN 的量始终低于脱矿物质煤,而浸渍法加铁煤的 HCN 形成量却高于脱矿物质煤,这表明在恒温阶段内在

矿物质和沉淀法添加的铁主要表现为催化 HCN 的二次反应,而浸渍法添加的铁主要是催化 HCN 的形成和释放或是催化 HCN 二次反应的作用微弱。由表 4 可见,1 073 K 热解所得半焦中氮的滞留量以脱矿物质煤半焦最高,其次为浸渍法加铁煤半焦和沉淀法加铁煤半焦,原煤半焦中氮的残留量最低。由上可知,内在矿物质和沉淀法添加的铁促进了煤中氮从固相向其他气相含氮产物的转移分配,浸渍法添加的铁也催化了煤中氮向气相含氮物的转化,只是转化为 HCN 的比例相对较大。

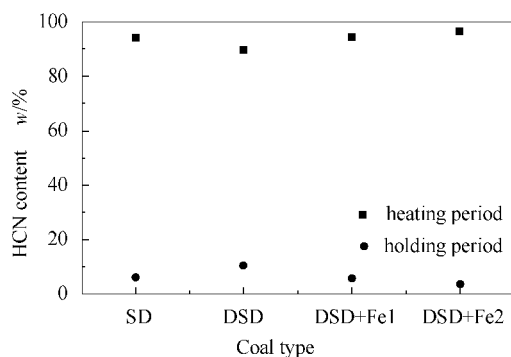


图 3 SD 原煤、脱矿物质煤和加铁煤 1 073 K 热解形成的 HCN 在程序升温阶段和恒温阶段的分配

Figure 3 Percent of HCN in heating and holding period from pyrolysis of SD raw coal, demineralized coal with and without iron additive at 1 073 K

2.4 不同粒度煤样热解时 HCN 的形成与释放

图 4 给出了 1 073 K 下不同矿物质添加时的 SD 原煤热解过程中 HCN 的释放量随煤样粒度的变化规律。

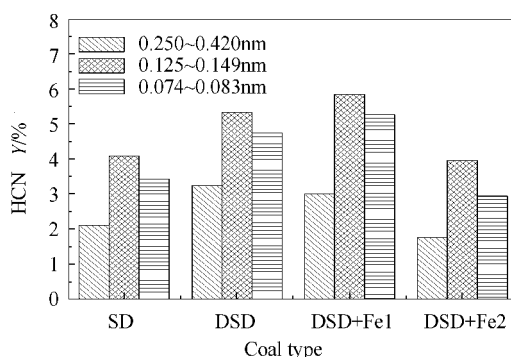


图 4 不同粒度的 SD 原煤、脱矿物质煤和加铁煤热解过程中 HCN 的释放率

Figure 4 Release of HCN from pyrolysis of SD raw coal, demineralized coal with and without iron additive with different particle sizes at 1 073 K

由图 4 可知,无论是 SD 原煤、脱矿物质煤、浸

渍法加铁煤还是沉淀法加铁煤,其热解过程中 HCN 的释放量随煤样粒度的减小均表现为先增加后减弱的趋势。常丽萍^[1]认为煤样粒度减小使得挥发分从析出到脱离煤/焦固体粒子表面经过的途径缩短,减少了煤受热释放时挥发分与新生焦之间二次反应而形成 HCN 的机会,HCN 释放量随煤粒度的减小而减少,但所生成的 HCN 在新生焦中,特别是内在矿物质或含铁添加物存在时,进一步转化反应生成其他含氮物形态的时间也相应减少,HCN 的生成量也应相对较大。对于外加含铁化合物的煤样,粒度的变化还会影响到催化剂分散度的变化。因此,煤样粒度的变化对 HCN 生成量的影响比较复杂,是多种因素共同作用的结果。

由图 4 还可看出,SD 煤在 1 073 K 时,原煤、脱矿物质煤和添加含铁化合物的煤种在不同粒度下的 HCN 释放规律基本一致,即内在矿物质和沉淀法添加铁减少 HCN 释放而浸渍法添加铁促进 HCN 释放。这说明煤本身的组成特性对 SD 煤热解过程中

HCN 释放的影响与粒度关系不大。

3 结 语

HCN 的释放与煤的变质程度密切相关,其释放量随煤变质程度的增加而减少。

添加含铁矿物质的煤样与原煤 HCN 的释放规律相同。脱矿物质煤中因无内在矿物质和外加铁化合物的存在,煤样在程序升温过程中释放的 HCN 相对于矿物质和含铁化合物存在的煤样较少,而新生半焦恒温过程中相应增多。

沉淀法添加的铁因变质程度较低的煤中存在着相对多的自由羧基和酚羟基而被还原为金属铁粒子的分散度较高,进而引起 HCN 释放规律的变化较大,而高变质程度的煤种热解时 HCN 的释放与矿物质或添加剂的存在关系不大。浸渍法和沉淀法添加的铁对 HCN 形成过程中的作用因煤种的不同而不同。

三种粒度下原煤、脱矿物质煤以及添加含铁化合物的煤种具有相似的 HCN 释放规律。

参考文献:

- [1] 常丽萍. 煤热解、气化过程中含氮化合物的生成与释放研究[D]. 太原:太原理工大学,2004. (CHANG Li-ping. Study on the formation and release of nitrogen-containing compounds during coal pyrolysis and gasification[D]. Taiyuan: Taiyuan university of technology, 2004.)
- [2] 赵娅鸿. 矿物质对煤热解/气化过程中氮迁移的影响[D]. 太原:太原理工大学,2003. (ZHAO Ya-hong. Effect of minerals on transformation of nitrogen during coal pyrolysis/gasification [D]. Taiyuan: Taiyuan university of technology, 2003.)
- [3] Tsubouchi N, Ohtsuka Y. Nitrogen release during high temperature pyrolysis of coals and catalytic role of calcium in N₂ formation[J]. Fuel, 2002, 81(18): 2335-2342.
- [4] Ohtsuka Y, Watanabe T, Asami K, Mori H. Char-nitrogen functionality and interactions between the nitrogen and iron in the iron-catalyzed conversion process of coal nitrogen to N₂[J]. Energy Fuels, 1998, 12(6): 1356-1362.
- [5] 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.
- [6] 赵炜,常丽萍,冯志华,谢克昌. 煤热解过程中生成氮化物的研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(5): 408-412. (ZHAO Wei, CHANG Li-ping, FENG Zhi-hua, XIE Ke-chang. Formation of nitrogenous species during coal pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(5): 408-412.)
- [7] 曹欣玉,牛志刚,应凌俏,王智化,周俊虎,刘建忠,岑可法. 无烟煤燃料氮的热解析出规律[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6): 538-542. (CAO Xin-yu, NIU Zhi-gang, YING Ling-qiao, WANG Zhi-hua, ZHOU Jun-hu, LIU Jian-zhong, CEN Ke-fa. Releasing of fuel-nitrogen during blind coal pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(6): 538-542.)
- [8] 赵宗彬,李文,李保庆. 半焦负载 Na-Fe 催化还原 NO 的研究 I[J]. 环境化学, 2002, 21(1): 19-25. (ZHAO Zong-bin, LI Wen, LI Bao-qing. Reduction of NO over coal chars loaded with Na-Fe catalysts[J]. Environmental Chemistry, 2002, 21(1): 19-25.)
- [9] 赵宗彬,李文,李保庆. 半焦负载钙和铁催化还原 NO 的研究[J]. 环境科学, 2001, 22(5): 17-20. (ZHAO Zong-bin, LI Wen, LI Bao-qing. Catalytic reduction of NO by chars loaded with Ca and Fe[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2001, 22(5): 17-20.)
- [10] 赵宗彬,管仁贵,李保庆. CO 和 O₂ 气氛下煤中矿物质对 NO-半焦还原反应的影响[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(3): 232-237. (ZHAO Zong-bin, GUAN Ren-gui, LI Bao-qing. Influence of mineral matter in coal on NO-char reaction in presence of CO and O₂[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(3): 232-237.)
- [11] WU Z, SUGIMOTO Y, KAWASHIMA H. Effect of demineralization and catalyst addition on N₂ formation during coal pyrolysis and on char gasification[J]. Fuel, 2003, 82(15-17): 2057-2064.
- [12] Abotsi G M K, Bota K B, Saaha G. Interfacial phenomena in coal impregnation with catalysts[J]. Energy Fuels, 1992, 6(6): 779-782.
- [13] Asami K, Sears P, Furimsky E, Ohtsuka Y. Gasification of brown coal and char with carbon dioxide in the presence of finely dispersed iron catalysts[J]. Fuel Process Technol, 1996, 47(2): 139-151.