

魏砾宏, 姜秀民, 杨天华, 等. 2006 矿物成分对超细化煤粉燃烧过程中氮转化的影响 [J]. 环境科学学报, 26(11): 1780-1784

Wei L H, Jiang X M, Yang T H, et al. 2006. Influence of mineral matter on nitrogen conversion in coal during combustion [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 26(11): 1780-1784

矿物成分对超细化煤粉燃烧过程中氮转化的影响

魏砾宏^{1,3}, 姜秀民^{2*}, 杨天华³, 李延吉³, 王雷³

1 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001

2 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240

3 沈阳航空工业学院清洁能源与环境工程研究所, 沈阳 110034

收稿日期: 2006-01-12 修回日期: 2006-09-25 录用日期: 2006-09-28

摘要: 选用超细化鹤岗、铁法、准葛尔 3 种脱灰煤 (HC/HF 脱灰), 分别添加 NaOH、MgO、CaO、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 矿物成分制成试验样品. 采用 DTG (热重/差热连用仪) 和 GCMS (气相色谱质谱连用仪) 对不同样品进行燃烧实验, 设定气体流量为 50 mL·min⁻¹, 氧气体积分数为 20%, 升温速率为 20°C·min⁻¹, 研究矿物成分对煤粉燃烧时氮转化的影响. 结果发现, 经脱灰处理的超细化煤粉在氧气体积分数为 20% 时燃烧过程中 NO 的释放曲线是单峰曲线; NaOH、Al₂O₃ 对 NO 的还原反应均表现出不同程度的催化作用, NaOH 的催化能力最强; Fe₂O₃、CaO 和 MgO 对还原反应有催化或抑制作用, 其作用的类别和大小与煤的种类和矿物质的含量有关, 超细化可促进 NO 的还原.

关键词: 超细化煤粉; 脱灰煤; 矿物成分; NO

文章编号: 0253-2468 (2006) 11-1780-05 中图分类号: X51 文献标识码: A

Influence of mineral matter on nitrogen conversion in coal during combustion

WEI Lihong^{1,3}, JIANG Xiumin^{2*}, YANG Tianhua³, LI Yanji³, WANG Lei³

1 School of Energy Science and Engineering Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

2 School of Mechanical Engineering Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240

3 Institute of Clean energy and environmental Engineering Shenyang Institute of Aeronautical Engineering Shenyang 110034

Received 12 January 2006 received in revised form 25 September 2006 accepted 28 September 2006

Abstract In this paper firstly, each of five kinds of mineral substances (NaOH, MgO, CaO, Al₂O₃ and Fe₂O₃) was mixed into three kinds of deashed micro-pulverized coals (obtained from Hegang, Tiefa, Zhungeer) to make experimental samples for the combustion experiments respectively. Then using an online thermogravimetric-gas chromatographic system, the combustion experiments of these samples were conducted at the heating rate of 20°C·min⁻¹ and the reactive gas flow of 50 mL·min⁻¹ where the O₂ molar concentration was 20%. On the basis of the experimental results the effect of mineral substances on the nitrogen conversion of micro-pulverized coals was analyzed. There only existed a peak in the NO emission curve obtained from the combustion of the micro-pulverized coals. Among these mineral substances, NaOH has the strongest catalytic effect on the reduction reaction of NO. In particular in this experiment these micro-pulverized coals showed a strong catalytic effect on the reduction reaction as a result of particle size.

Keywords micro-pulverized coal; deashed coal; mineral substance; NO

1 引言 (Introduction)

煤炭中的氮含量一般为 0.5% ~ 2.5%, 它们以氮原子的状态与各种炭氢化合物结合成氮的环状化合物或链状化合物. 煤燃烧时约 75% ~ 90% 的 NO_x 是燃料型 NO_x, 因此, 燃料型 NO_x 是煤燃烧时产

生 NO_x 的主要来源 (Illan Gam ez et al., 1995). 燃料型 NO_x 的生成机理非常复杂, 既包括燃料氮被氧化生成 NO 的过程, 又有 NO 被还原性物质还原成 N₂ 的过程. 虽然多年来世界各国的学者为此做了大量的理论和实验工作, 但仍然不完全清楚. 目前, 一般认为燃烧过程中半焦还原 NO 的反应对于 NO_x 的排

基金项目: 国家高技术研究发展计划基金项目 (No. 2002AA527051); 辽宁省教育厅 A 类计划项目 (No. 2004D079)

Supported by the National High Technology Research and Development of China Program (No. 2002AA527051) and The Educational Department of Liaoning Province of A Program (No. 2004D079)

作者简介: 魏砾宏 (1975-), 女, 博士研究生; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: xiuminjiang@sjtu.edu.cn

Biography: WEI Lihong (1975-), female, Ph.D. candidates * Corresponding author; E-mail: xiuminjiang@sjtu.edu.cn

放具有重要的影响, 煤灰中的金属氧化物大多对煤焦异相还原 NO 有催化作用 (Illan Gámez *et al*, 1995; Guo *et al*, 1996; 唐浩等, 2005; 赵宗彬等, 2003).

矿物质是煤的重要组成部分, 惰质组分如 SiO_2 、 Al_2O_3 等煤中矿物质占绝大部分, 但其对半焦还原 NO 的反应影响不大, 而矿物中的碱金属 Na 或 K、碱土金属 Ca 以及过渡金属 Fe 等在煤燃烧过程中对于半焦还原 NO 的反应有一定的催化作用, 矿物质组分的化学性质决定其催化活性 (Hironi *et al*, 1991; Jose *et al*, 1995; 李莹莹等, 2004; Illan *et al*, 1995; Guo *et al*, 1996; 唐浩等, 2005; 赵宗彬等, 2001a, 2001b, 2002, 2003). 学者们主要研究了实验工况 (温度、SR 数、半焦性质)、添加物种类及添加量对燃煤 NO 排放的影响. 但对粒度对燃煤 NO 析出特性的影响研究目前还未见报道. 因此, 为研究在极细粒度条件下矿物成分对 NO 析出的影响, 本工作选用了 3 种煤作为试验煤种, 通过比较脱灰

煤以及添加了碱金属和碱土金属等单一金属氧化物脱灰煤燃烧过程的 NO 释放特性, 研究煤中常见金属氧化物对 NO 生成的作用, 并分析粒径的影响.

2 实验条件和过程 (Experimental conditions and process)

2.1 样品的选取和制备

实验采用鹤岗 (Hegang)、准噶尔 (Zhungeer) 和铁法 (Tiefa) 3 种低阶煤, 经过碾磨 (分为干磨和湿磨), 制成平均粒径小于 $35\mu\text{m}$ 的细化或超细化煤粉, 其中平均粒径在 $20\mu\text{m}$ 以上试样的采用干式研磨, 平均粒径小于 $20\mu\text{m}$ 的试样通过湿式球磨得到. 原煤的煤质分析数据见表 1 表 2

表 1 原煤煤样矿物成分分析结果 (质量分数)

Table 1 Analysis results of mineral matter in coal samples

煤种	MgO	CaO	Al_2O_3	NaOH	Fe_2O_3
铁法	0.56%	0.38%	6.12%	0.38%	1.81%
准噶尔	0.094%	0.82%	10.41%	0.043%	0.615%
鹤岗	0.24%	1.19%	6.22%	0.18%	1.83%

表 2 实验样品的工业分析与元素分析

Table 2 Ultimate and proximate analysis of testing coal samples

煤种 Coal	粒径 Particle diameter/ μm	元素分析 (质量分数) Proximate analysis (ad)					工业分析 (质量分数) (ad) Ultimate analysis (ad)			
		C	H	N	S	O ^①	Ash	VM	FC	M
鹤岗烟煤 (HG)	35.9	68.23%	4.678%	0.826%	0.487%	3.104%	20.83%	32.53%	44.815%	1.805%
准噶尔烟煤 (ZGE)	23.3	72.54%	3.336%	1.218%	1.016%	4.40%	13.855%	33.33%	49.17%	3.64%
铁法烟煤 (TF)	19.0	55.69%	3.876%	0.754%	0.585%	10.623%	22.63%	30.296%	41.234%	5.82%

①根据 $w_C + w_H + w_N + w_O + w_S + w_A + w_M = 100\%$ 计算

2.2 煤样脱灰

采用浓盐酸-浓氢氟酸抽取矿物质法 (GB7560-87) 对煤样进行深度脱灰, 去离子水洗涤至中性且无 C 检出后, 110°C 干燥 24h 备用. 脱除的矿物质主要有粘土、硅酸盐、碳酸盐等.

2.3 样品矿物成分的添加

添加的方法是称取一定量的煤粉和某种矿物质按比例混合, 将混合物放入烧杯中制成悬溶液, 充分搅拌后将其过滤、烘干 (105°C), 制备待用实验样品. 实验样品中该矿物质的加入量与原煤中矿物含量相同 (见表 1). 采用这种方法能将矿物成分与煤粉充分的混合.

2.4 实验装置和实验条件

燃烧实验是在日本岛津公司的 60H 型热重差热同时分析仪上进行. 实验条件为: 升温速率为 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 用氧气 (99.999%) 和氩气 (99.999%)

的混合气体作为气氛气体, 氧气体积分数 20%, 气体流量 $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 这样可以避免燃烧过程中其它形式 NO_x 生成对试验的干扰, 所以, 可以认为试验过程中燃烧生成的 NO 全部来自煤中的氮. 首先在样品池中加入 8.7mg 煤样, 用高纯氩 (99.999%) 气吹扫 5h 以赶走炉体内的空气, 再通入混合气体开始燃烧实验. 实验用岛津 QP-5050A 型 GC-MS 分析烟中含氮气体的释放情况.

3 结果 (Results)

3.1 脱灰样品 NO 释放特性

图 1 是鹤岗、铁法和准噶尔煤脱灰样品燃烧过程 NO 的释放曲线. 由图 1 可见, 3 种煤的脱灰样品在体积分数为 20% 氧气下燃烧过程 NO 的释放曲线均是单峰曲线. 挥发分析出量占煤质量约 10% 时 (见图 2), 挥发分 N 才开始析出, 最大释放速率均出

现在 300~ 600℃之间,这一温度范围的超细化煤粉燃烧速率最大,见图 2

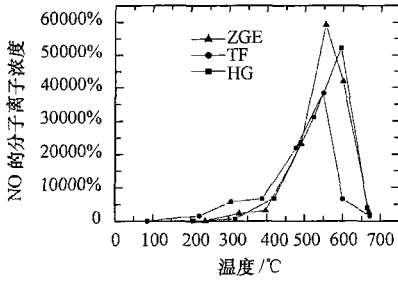


图 1 脱灰煤样 NO 释放曲线

Fig 1 The curve of NO release of deashed coals during combustion

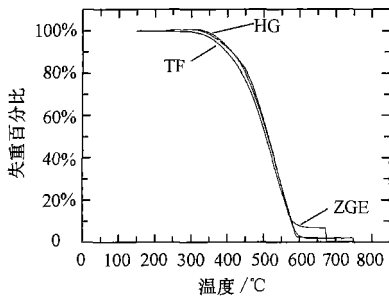


图 2 脱灰煤样的 TG 曲线

Fig 2 The TG curve of deashed coals during combustion

由图 1 比较 3 种脱灰煤样品氮的析出量可知,准噶尔脱灰样品 NO 的析出量最大,其次是鹤岗煤,析出量最少的是铁法煤.这与原煤中氮含量和挥发分的大小关系一致(见表 2).但鹤岗原煤和铁法原煤中氮含量的差别不大,而其脱灰样品在燃烧过程中鹤岗脱灰样品 NO 的析出量却明显多于铁法脱灰样品,这可能由于两者的挥发分含量不同所致.一般认为煤中挥发分越多,NO_x生成量越多(朱全利等,1998).鹤岗煤的挥发分为 32.53%,多于铁法煤的 30.30%,在氮含量相差不大的情况下,鹤岗煤 NO_x的生成量多于铁法煤.

3.2 矿物成分对 NO 释放的影响

3.2.1 NaOH 和 Al₂O₃ 对 NO 释放的影响 图 3 是鹤岗、铁法和准噶尔煤的脱灰样品和负载了 NaOH、Al₂O₃ 的脱灰样品燃烧过程中 NO 的释放曲线.如图 3 所示,均为单峰曲线,并且负载了 Na 和 Al 的这 3 种脱灰煤 NO 的析出量均少于其相应的脱灰样品.即 NaOH 和 Al₂O₃ 对煤燃烧过程产生的 NO 的还原反应具有较强的催化作用,NO 的还原转化率大幅度提高.对负载 NaOH 的 3 种煤,NO 的最大释放速率

出现的温度有了一定的提前,而对负载 Al₂O₃ 的 3 种煤这种现象不明显.根据笔者以往的研究结果,其原因是 NaOH 可使煤粉的着火温度提前.

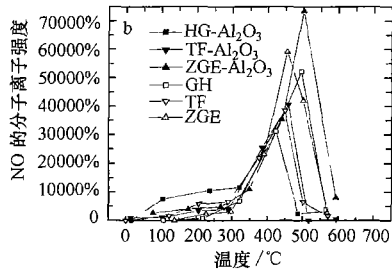
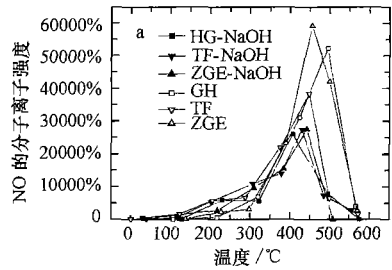
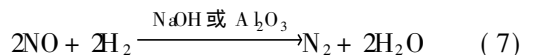
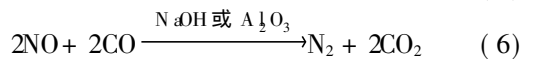
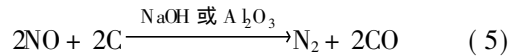
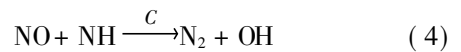
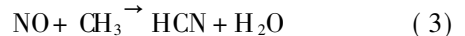
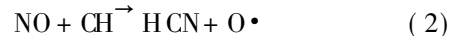
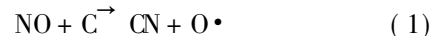


图 3 NaOH 和 Al₂O₃ 对 NO 析出的影响 (a 脱灰和负载 NaOH 的脱灰样品, b 脱灰和负载 Al₂O₃ 的脱灰样品)

Fig 3 Effect of NaOH and Al₂O₃ on NO emission (a demineralized and carried NaOH demineralized coals, b demineralized and carried Al₂O₃ demineralized coals)

研究表明,煤燃烧过程中半焦还原 NO 的反应是削减 NO 排放的重要因素.根据实验和他人的研究,总结了 NaOH、Al₂O₃ 催化炭还原 NO 的反应如下(钟北京等,2003;赵宗彬等,2001):



3.2.2 Fe₂O₃、CaO 和 MgO 对 NO 释放的影响 图 4 是鹤岗、铁法和准噶尔煤的脱灰样品及负载了 Fe₂O₃、CaO 和 MgO 的脱灰样品燃烧过程中 NO 的释放曲线,均为单峰曲线.由这 3 个图可知,对不同煤种,同一金属氧化物的反应活性不同.

由图 4a 可知,鹤岗、铁法和准噶尔煤的脱灰样品与负载了 Fe₂O₃ 的脱灰样品相比,Fe₂O₃ 对鹤岗和铁法脱灰样品燃烧过程 NO 的释放没有明显影响,

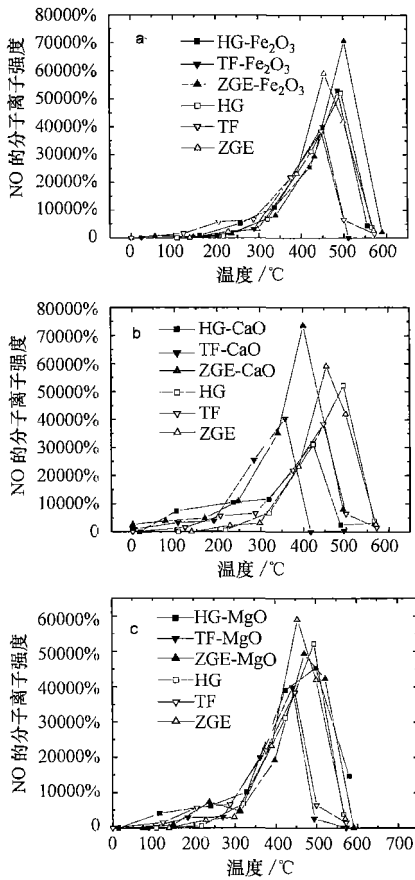


图 4 Fe₂O₃、CaO 和 MgO 对 NO 析出的影响 (a 脱灰和负载 Fe₂O₃ 的脱灰样品, b 脱灰和负载 CaO 的脱灰样品, c 脱灰和负载 MgO 的脱灰样品)

Fig 4 Effect of Fe₂O₃、CaO and MgO on NO emission (a demineralized and carried Fe₂O₃ demineralized coals b demineralized and carried CaO demineralized coals c demineralized and carried MgO demineralized coals)

却在一定程度上增加了准噶尔煤 NO 的析出. 与 Illan (1995) 和唐浩 (2005) 研究中提到的“铁对于活性炭还原 NO 的反应有催化活性”研究结果不同. 铁反应活性的不同可能与所添加铁的化学形态及反应温度有关, 但可以肯定的一点是, 铁的反应活性与煤的种类有关. 即与煤的微观结构、显微组分、表面结构有关.

如图 4b 所示, 本试验中 Ca 的反应能力与煤种有关, 与未添加 Ca 的脱灰样品相比, Ca 减少了鹤岗煤 NO 的排放量, 增加了准噶尔 NO 的排放量, 对铁法煤没有明显影响. 而一般的试验结论认为, Ca 对 NO 的还原反应起催化作用, 其催化能力强于 Fe 催化能力随添加剂量的增大而增加 (唐浩等, 2005). 本试验中脱灰鹤岗煤 Ca 的添加量较高 (1.19%),

在燃烧过程表现出了对 NO 的催化还原作用, NO 的析出量比相应脱灰样品低. 脱灰铁法煤 Ca 的添加量很少 (0.38%), 不足以明显影响 NO 的析出. 脱灰准噶尔煤中 Ca 的添加量为 0.82%, Ca 的加入促进了 NO 的生成. 这可能是由于 Ca 有利于准噶尔脱灰煤燃烧过程生成的含氮中间体氧化为 NO, 或者 CaO 与 CO₂ 反应生成了 CaCO₃, CaCO₃ 不仅对 NO-半焦反应没有催化作用, 反而阻抑氧气与半焦反应形成活泼的碳氧表面络合物, 不利于半焦还原 NO (赵宗彬等, 2001).

如图 4c MgO 减少了鹤岗和准噶尔脱灰煤 NO 的生成量, 而对铁法脱灰煤无明显影响. 即 MgO 对鹤岗和准噶尔超细煤粉 NO 的还原有较强的催化作用, 催化作用的大小与煤的种类有关.

总之, Fe₂O₃、CaO 和 MgO 对 NO 的还原有促进或抑制作用, 其作用的类别和大小与煤种有关. 另外各种金属氧化剂的催化能力与添加量有关, 随着添加剂量的增大而增加, 并逐渐趋于稳定 (唐浩等, 2005).

3.3 粒径对 NO 释放的影响

图 5 是添加了等量 Al₂O₃ 的不同粒径鹤岗脱灰样品燃烧过程中 NO 的释放曲线. 由图 5 可见, 煤粉粒度对 Al₂O₃ 的催化还原能力有显著影响, 煤粉粒度较小则 NO 的还原转化率较强, 反之则较弱. 这是因为随着煤样粒度的减小, 煤粉挥发分析出与燃烧的速率提高, 以挥发分氮 (V-N) 的形式析出的份额可能会随之增加; 而 O₂ 的消耗速度加快, 颗粒表面生成了大量的 CO 气体, 在碳颗粒表面的还原气氛随之加强, 从而使得部分燃料 NO_x 被还原成 N₂ (姜秀民等, 2000-2004). 金属氧化物对 CO-NO 反应具有较强的催化作用 (赵宗彬等, 2001):

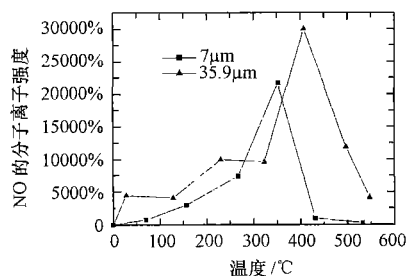
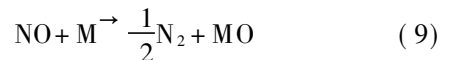
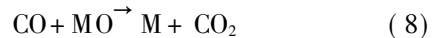


图 5 不同粒径鹤岗煤 NO 析出曲线
Fig 5 The curve of NO release of different diameters Hegang coal

4 结论 (Conclusions)

1) 经脱灰处理的超细化煤粉在氧气体积分数为 20% 时燃烧过程 NO 的释放曲线是单峰曲线, 且 NO 的释放量与样品含氮量的大小一致。

2) NaOH、 Al_2O_3 对 NO 的还原反应均表现出不同程度的催化作用, NaOH 的催化能力最强; Fe_2O_3 、CaO 和 MgO 对还原反应有催化或抑制作用, 其作用的类别和大小与煤的种类和矿物质的含量有关。

3) 煤粉粒度对矿物成分的 NO 的还原转化率有影响, 煤粉超细化可促进 NO 的还原反应。

责任作者简介: 姜秀民 (1956—), 男, 博士生导师。E-mail: xiuminjiang@sjtu.edu.cn TEL: 021-34205681

References:

Guo F, Hecker W C. 1996 The Kinetics of NO Reduction by Char: The Effects of Coal Rank [J]. Preprints American Chemical Society Division of Fuel Chemistry, 41(1): 160—165

Hironi Yanashita Hajime Yamada, Akina Tomita. 1991 Reaction of nitric oxide with metal loaded carbon in the presence oxygen [J]. Applied Catalysis 78: 1—6

Illan Gomez M J Linares Solano A. 1995 Salinas Martinez de lecea C NO Reduction by Activated Carbons 5. Catalytic Effect of Iron [J]. Energy and Fuels 9(3): 540—548

Jose M, Illan-Gomez, Angel Linares-Solano et al. 1995a NO reduction by activated carbons 2. catalytic effect of potassium [J]. Energy & Fuels 9: 97—103

Jose M, Illan-Gomez, Angel Linares-Solano Ljubisa R Radovic et al. 1995b NO reduction by activated carbons 4. catalysis by calcium [J]. Energy & Fuels 9: 112—128

Jose M, Illan-Gomez, Angel Linares-Solano Ljubisa R Radovic et al. 1995c NO reduction by activated carbons 6. catalysis by transition metals [J]. Energy & Fuels 9: 976—983

Jiang X M, Qiu J R, Li J B et al. 2000 A study of NO_x and SO_2 emission of ultrafine coal powder in lower temperature combustion [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 20(4): 431—434 (in Chinese)

Jiang X M, Liu H, Yan C, et al. 2004. NO and SO_2 emission and combustion char characteristics of super fine pulverized coal particle [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering 55(5): 783—787 (in Chinese)

Li Y Y, Liu Y H, Che D F. 2004 Effects of additives on NO emission during coal combustion [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 10(3): 275—277 (in Chinese)

Tang H, Zhong B J. 2005 A Comparison of the Catalytic Ability of

Various Catalysts for the NO Reduction of Demineralized Coal Char [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power 20(1): 27—29 (in Chinese)

Zhao Z B, Guan R Q, Li B Q. 2001 Influence of mineral matter in coal on NO-char reaction in presence of CO and O_2 [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology [J]. 29(3): 232—237 (in Chinese)

Zhao Z B, Li B Q. 2001b Influence of mineral matter in coal on NO-char reaction [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 29(2): 129—134

Zhao Z B, Li W, Li B Q, et al. 2002 Effect of Na, Ca and Fe on evolution of fuel nitrogen during pyrolysis and combustion of model compound [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 10(3): 275—277 (in Chinese)

Zhao Z B, Li W, Li B Q. 2003 Effect of mineral matter on release of NO during coal char combustion [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering 54(1): 100—106 (in Chinese)

Zhong B J, Zhang H S. 2003. Effects of catalysts on kinetic parameters of NO reduction by the lean coal char [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 29(2): 129—134 (in Chinese)

Zhu Quanli, Zeng Hancan, Ni Mingji, et al. 1998. Experimental Investigation of the NO_x emission of coals [A]. Proceedings of Chinese Society of Engineering Thermophysics [C]. Beijing: North China Electric Power University, 58—62 (in Chinese)

中文参考文献

姜秀民, 邱健荣, 李巨斌, 等. 2000 超细化煤粉低温燃烧的 NO_x 、 SO_2 生成特性研究 [J]. 环境科学学报, 20(4): 431—434

姜秀民, 刘辉, 闫澈, 等. 2004 超细煤粉 NO 和 SO_2 排放特性与燃烧特性 [J]. 化工学报, 55(5): 783—787

李莹莹, 刘艳华, 车得福. 2004. 添加剂对燃煤 NO 排放的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 10(3): 275—277

唐浩, 钟北京. 2005. 不同催化剂对脱矿煤焦还原 NO 的催化能力比较 [J]. 热能动力工程, 20(1): 27—29

赵宗彬, 管仁贵, 李保庆. 2001a CO 和 O_2 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, 29(3): 232—237

赵宗彬, 李保庆. 2001b 煤中矿物质对 NO-半焦还原反应的影响 [J]. 燃料化学学报, 29(2): 129—134

赵宗彬, 李文, 李保庆, 等. 2002 钠、钙、铁对模型化合物热解及燃烧过程中氮逸出规律的影响 [J]. 燃料化学学报, 30(4): 294—299

赵宗彬, 李文, 李保庆. 2003 矿物质对煤焦燃烧过程中 NO 释放规律的影响 [J]. 化工学报, 54(1): 100—106

钟北京, 张怀山. 2003 催化剂对贫煤焦还原 NO 动力学参数的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 9(2): 97—99

朱全利, 曾汉才, 聂明局, 等. 1998. 不同煤种 NO_x 生成量的实验研究 [A]. 中国热物理学会燃烧学术会议 [C]. 北京: 华北电力大学, 58—62