

The Effect of Pyrite Removal on Volatile-N and Char-N Precipitation in Coal Combustion

Yungang Li¹, Shenwei Long², Tongsheng Ma², Yuanhai Wang², Hui Meng¹, Yu Sun¹, Yongzheng Wang^{1*}

¹School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan Shandong

²Shandong Fengyuan Group Corporation Limited, Zaozhuang Shandong

Email: lyguy021079@163.com, *sddxwyz@163.com

Received: Apr. 7th, 2020; accepted: Apr. 22nd, 2020; published: Apr. 29th, 2020

Abstract

Experiments have been carried out to investigate the effect of pyrite removal to the generation of volatile-N and char-N. HCL + HF acid washing and HNO₃ acid washing were separately made to Huangtai coal and Yangquan coal, and we analyzed the volatile-N and char-N that generated from raw coal and acid washing coal in three temperature conditions. The results show that the percent conversion of volatile-N to NO (f_{vol}) of two kinds of coal all increased with the temperature rising. But it is decreased for Yangquan coal in the condition of 1100°C. The percent conversion of char-N to NO (f_{char}) of coal that removes pyrite was all lower than which of coal that removes ash. The f_{coal} of the two kinds of coal is greater than the corresponding ($f_{char} + f_{vol}$).

Keywords

Volatile-N, Char-N, Iron Pyrites, Coal Combustion

黄铁矿脱除对燃煤挥发分氮和焦炭氮析出的影响规律探讨

李云罡¹, 龙慎伟², 马同胜², 王元海², 孟 辉¹, 孙 宇¹, 王永征^{1*}

¹山东大学能源与动力工程学院, 山东 济南

²山东丰源通达电力有限公司, 山东 枣庄

Email: lyguy021079@163.com, *sddxwyz@163.com

收稿日期: 2020年4月7日; 录用日期: 2020年4月22日; 发布日期: 2020年4月29日

*通讯作者。

文章引用: 李云罡, 龙慎伟, 马同胜, 王元海, 孟辉, 孙宇, 王永征. 黄铁矿脱除对燃煤挥发分氮和焦炭氮析出的影响规律探讨[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(3): 153-160. DOI: 10.12677/hjct.2020.103021

摘要

本文研究了 HNO_3 酸洗脱除黄铁矿对煤粉热解挥发分氮和焦炭氮析出的影响规律。分别对黄台煤和阳泉煤进行了 $\text{HCl} + \text{HF}$ 酸洗和 HNO_3 酸洗处理,在 800°C , 950°C 和 1100°C 三个温度工况测取和分析原煤和酸洗煤挥发分和焦炭中 NO 的析出量。研究表明:温度升高,黄台煤和阳泉煤挥发分 NO 转化率 f_{vol} 均有所增加,但是阳泉煤 1100°C 时 f_{vol} 降低;三个温度下,脱除黄铁矿后焦炭 NO 转化率 f_{char} 均低于对应的脱灰煤;黄台煤和阳泉煤在三个温度工况下的煤粉 NO 转化率 f_{coal} 均大于与之对应的 $(f_{\text{char}} + f_{\text{vol}})$ 。

关键词

挥发分氮, 焦炭氮, 黄铁矿, 煤燃烧

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

煤粉的燃烧包括挥发分燃烧和焦炭燃烧两个过程,当煤加热后,煤中的氮和挥发分一起进入气相,随着温度的升高,氮的释放速率增加。释放出来的氮进入气相主要表现为 HCN 和 NH_3 ,这部分氮称之为挥发分氮[1]。而没有随挥发分析出,残余在焦炭中的那部分氮,称之为焦炭氮。煤燃烧产生的氮氧化物主要是 NO 和 NO_2 ,这两者统称为 NO_x ,此外,还有少量 N_2O 产生[2]。按照生成机理的不同,氮氧化物划分为热力型 NO_x 、快速型 NO_x 和燃料型 NO_x 。在高温环境下,由燃烧用空气中的氮气氧化生成的称之为热力型 NO_x ;快速型 NO_x 是通过燃料产生 CH 原子团撞击 N_2 分子,生成 CN 类化合物,再进一步氧化成 NO_x ;燃料型 NO_x 是燃料中含有的氮化合物在燃烧过程中热分解而又接着氧化生成的。

挥发分氮主要是 HCN 和 NH_3 ,在热解的初始阶段, HCN 和 NH_3 主要来自于煤中脂肪族的断裂以及 NH 、 CN 基团的析出。温度逐渐升高,产生的 H 、 CH_3 等自由基有利于多环芳烃的开环反应,形成 HCN 和 NH_3 [3]。常丽萍、谢克昌等[4]研究了 HCN 和 NH_3 的生成和释放,结果显示:煤受热时,含氮基本结构单元间的弱键会断裂,其中一部分裂解为 HCN 和 NH_3 , HCN 释放速度相比 NH_3 较迅速。尤先锋等[5]分别对3种不同煤阶的煤样进行了实验,在低温热解的条件下, NH_3 主要是由于脱挥发分过程直接生成,其产量的决定性因素是终温。焦炭氮的生成机理比挥发分氮更为复杂,焦炭氮的生成速率与焦炭中的温度、氧浓度、 N 含量和煤颗粒孔隙结构等因素有关,焦炭表面对 NO 的还原作用也会有一定的影响[6]。在燃烧过程中,焦炭氮首先以 HCN 及 CN 等形式逸出,然后在焦炭表面通过多相气固反应形成 NO_x [7]。

NO_x 的生成与煤的燃烧方式、燃烧工况有关, NO_x 排放量收到燃烧的温度水平、煤种以及煤、空气和燃烧产物的混合程度等因素的影响[8][9]。何雪程[10]挑选3种不同的煤进行试验后发现,随着煤阶的升高, NH_3 的生成量逐渐降低, HCN 的生成量逐渐升高, NO 生成总量也会增加。李丽君等[11]在不同气氛下对煤燃烧进行了实验研究,发现不同的 CO_2 浓度下挥发分 NO 析出几乎无影响,而焦炭 NO 峰值随 CO_2 浓度升高呈减小趋势。张秀霞等[12]以伊敏褐煤焦为样品进行了实验,结果表明,焦炭氮向 NO 的转化率随温度的升高而降低,水的添加使得 NO 生成总量及焦炭氮向 NO 的转化率略有上升。

近年来,大量学者对挥发分氮和焦炭氮的析出机理及影响因素进行了研究,但是关于燃烧过程中硫

对氮析出的影响却没有深入的了解。本文采用酸洗的方法去除灰分和黄铁矿，研究黄铁矿的脱除对煤燃烧过程中挥发分氮和焦炭氮的析出造成的影响。

2. 实验装置及实验方法

2.1. 实验装置

实验设备采用管式炉，实验系统如图 1 所示，其中第一个管用于煤粉热解析出挥发分，气氛为 N_2 气氛，流量为 120 ml/min。在两个管的连接部分接一个三通铜管，通入 O_2 ，流量为 30 ml/min，空气作为平衡气。由于烟气分析仪自身抽力高于 N_2 和 O_2 ，因此 O_2 不会发生倒流，从第一个管析出的挥发分在第二个管中遇到 O_2 发生反应，生成 NO；当 NO 生成结束，此时关掉 N_2 ， O_2 和空气，并让第一个管中空气自由进入，直至反应结束。

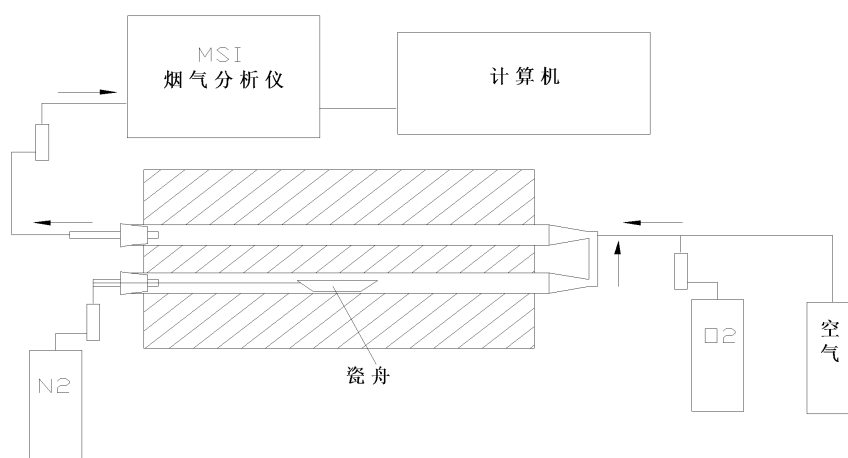


Figure 1. Schematic diagram of experimental system
图 1. 实验系统示意图

2.2. 实验方法

为了研究煤粉燃烧过程中灰分和黄铁矿对 NO 生成的影响，本实验采用 HCl + HF 酸洗脱灰，并将脱灰后的煤样再用 HNO_3 酸洗，以脱除黄铁矿。灰分的脱除采用混酸酸洗法进行，首先配制含 45% 盐酸，15% 氢氟酸和 40% 水的混合溶液，以酸煤比为 10 (ml):1 (g) 的比例，进行 80℃ 水浴加热 6 小时，后冷却至室温，然后用去离子水洗至没有氯离子为止。黄铁矿的脱除采用 HNO_3 酸洗脱除，使用 15% 的硝酸溶液 100 ml，加入 5 g 煤，80 度水浴加热 6 小时，最后用去离子水洗涤若干次。

2.3. 实验参数

实验煤种为黄台贫煤和阳泉无烟煤，煤粉粒径小于 0.2 mm，其工业分析和元素分析见表 1 和表 2。

Table 1. Proximate analysis of coal

表 1. 煤的工业分析

煤种	标识	工业分析 W/% ad			
		Mad	Aad	Vad	FCad
阳泉	YQ	1.42	22.63	8.91	67.04
黄台	HT	1.10	32.30	14.40	52.14

Table 2. Ultimate analysis of coal
表 2. 煤的元素分析

煤种	标识	元素分析 W/%ad							
		C	H	O	N	St	Ss	Sp	So
阳泉	YQ	64.75	3.16	3.92	0.83	1.88	0.04	0.84	1.00
黄台	HT	58.96	2.93	1.82	0.98	1.88	0.06	1.16	0.66

3. 实验结果及分析

图 2 为不同温度下两种煤的氮析出曲线。由图 2 可以看出, 800℃和 950℃时, 黄台原煤和阳泉原煤的焦炭氮析出峰值明显高于其对应的脱灰煤和脱黄铁矿煤, 1100℃时, 黄台脱黄铁矿煤和阳泉脱黄铁矿煤焦炭氮析出峰值均超过原煤, 但是峰宽较 800℃和 950℃时明显变窄, 这是由于随着温度的升高, NO 的生成时间一般都有所变短[13]。

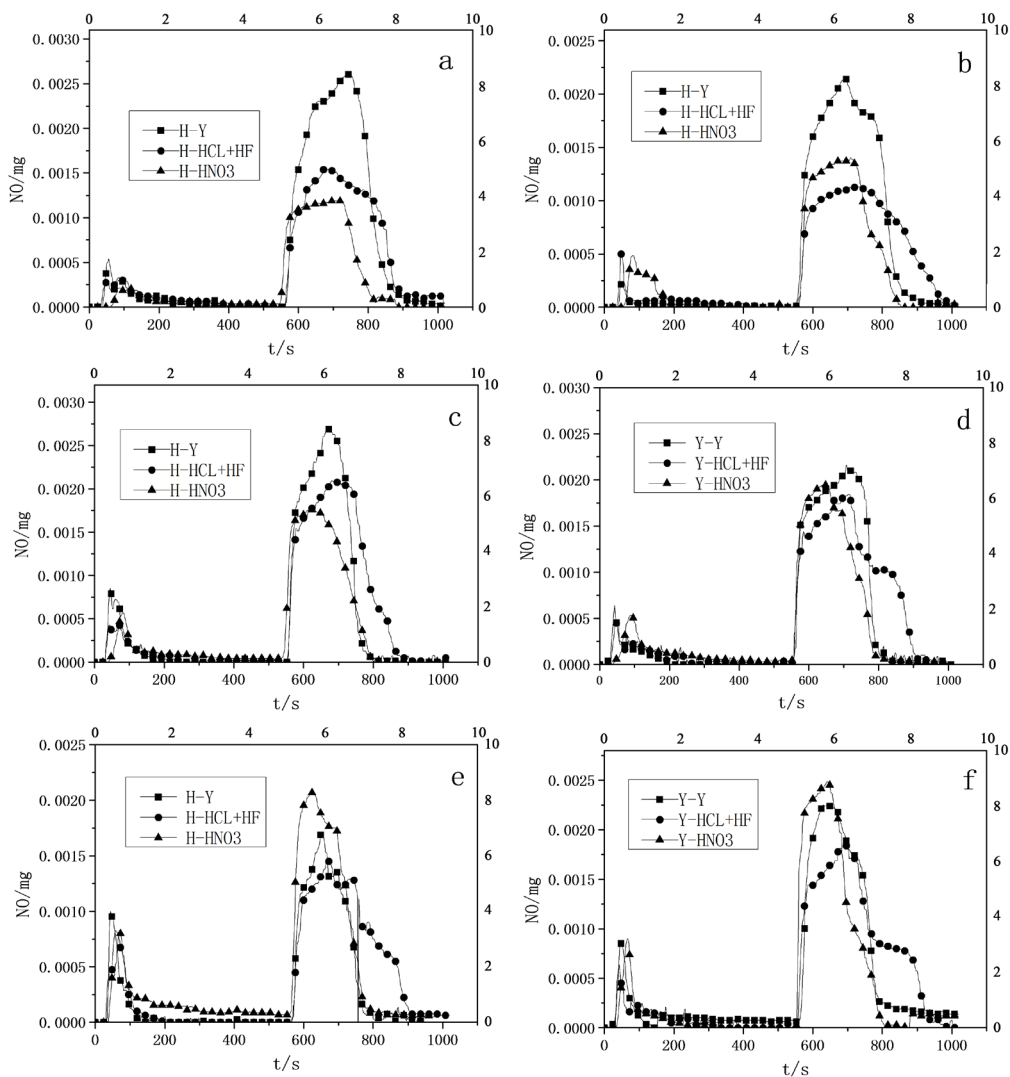


Figure 2. The nitrogen precipitation curves of Huangtai coal and Yangquan coal
图 2. 黄台煤和阳泉煤氮析出曲线

其中 a、c、e 分别为黄台煤 800℃、950℃ 和 1100℃ 温度下氮析出曲线；b、d、f 分别为阳泉煤 800℃、950℃ 和 1100℃ 温度下氮析出曲线。

为了便于比较分析，现引用三个概念：煤粉 NO 转化率 f_{coal} ，焦炭 NO 转化率 f_{char} 和挥发分 NO 转化率 f_{vol} ，其标准定义如下：

$$f_{coal} = (\text{煤粉实际生成NO量} / \text{煤粉理论生成NO量}) \times 100\%$$

$$f_{char} = (\text{焦炭实际生成NO量} / \text{煤粉理论生成NO量}) \times 100\%$$

$$f_{vol} = (\text{挥发分实际生成NO量} / \text{煤粉理论生成NO量}) \times 100\%$$

以下是黄台煤和阳泉煤 f_{vol} 在进行脱灰处理和脱黄铁矿处理后和原煤进行的对比，如图 3 和图 4 所示。

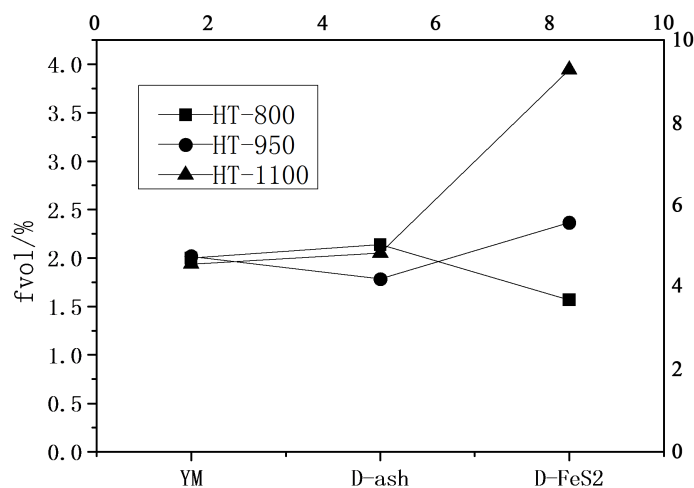


Figure 3. Conversion rate curve of volatile-N in HT

图 3. 黄台煤挥发分氮转化率曲线

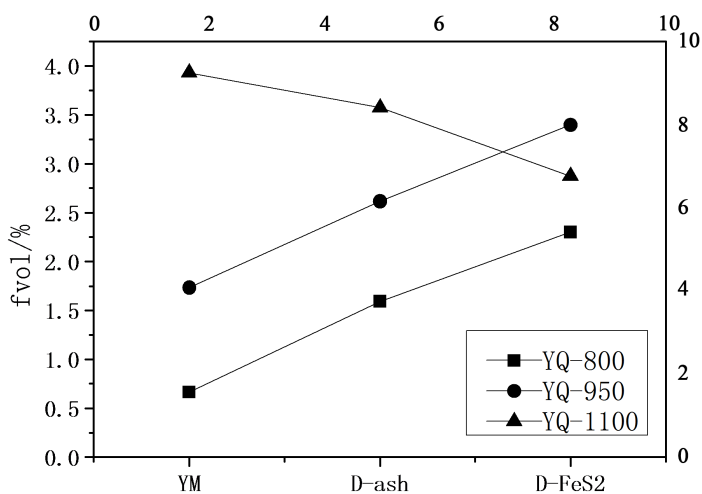


Figure 4. Conversion rate curve of volatile-N in YQ

图 4. 阳泉煤挥发分氮转化率曲线

由于黄台煤和阳泉煤挥发分含量较小，因此两种煤挥发分 NO 转化率都比较低，而且挥发分含量越低，其挥发分 NO 转化率越低，由图 4 也可以看出，黄台煤 f_{vol} 在 800℃ 和 950℃ 均高于阳泉煤。对于黄

台原煤,三个温度工况下的 f_{vol} 基本一致,而阳泉原煤受温度的影响较为明显,表现为 f_{vol} 随着温度的升高而增大,促进了 NO 的生成,这一点和 K. Mark Thomas [14] 的研究结果一致。黄台煤和阳泉煤脱除灰分后 f_{vol} 均有所增加,对于阳泉煤表现更为明显。

挥发分自煤粉中逸出,除了与析出挥发分中 NO_x 前驱物 HCN 和 NH_3 的比例及氧浓度有关外[15],煤的孔隙结构也很关键, HCl/HF 脱灰过程去除了原煤中大部分的矿物质,改善了煤的多孔结构,使得在煤的多孔结构中质量和热量传递增强,结果脱灰后煤的活性增加[16],导致脱灰后挥发分较原煤更容易逸出,从而使 f_{vol} 高于原煤,而对于固定碳含量较高的阳泉无烟煤,当温度升高至 1100°C 时,焦炭表面迅速黏结,使得煤粉表面的孔结构变差,不利于挥发分 NO 的析出,因此在 1100°C 下,阳泉脱灰煤的 f_{vol} 低于原煤。对于 HNO_3 洗煤,黄台煤随着温度的升高 f_{vol} 逐渐增大,阳泉煤 f_{vol} 也明显高于脱灰煤,这是残留在煤中的 $-\text{NO}_3$ 造成的,对于 HNO_3 酸洗去除黄铁矿后挥发分 NO 是否来自于煤粉本身,由于煤中的 $-\text{NO}_3$ 的影响而变得无法确定。

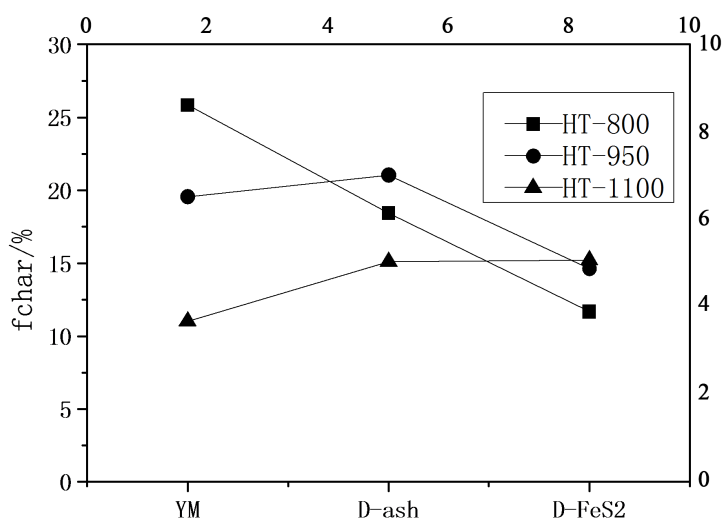


Figure 5. Conversion rate curve of char-N in HT

图 5. 黄台煤焦炭氮转化率曲线

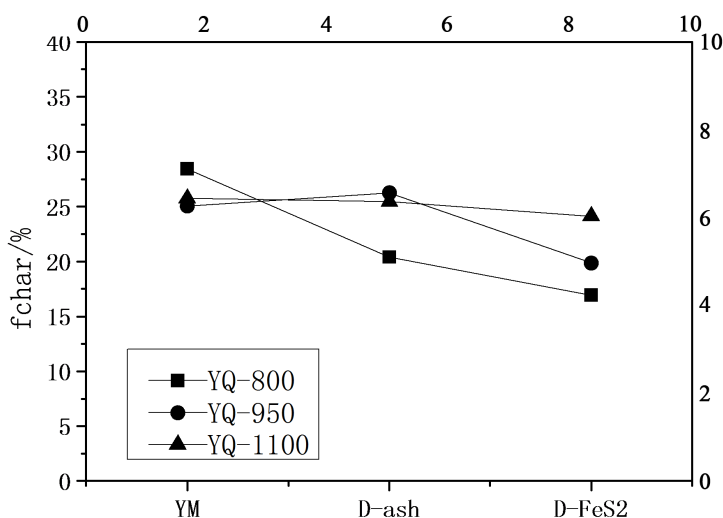


Figure 6. Conversion rate curve of char-N in YQ

图 6. 阳泉煤焦炭氮转化率曲线

图5和图6为黄台煤和阳泉煤焦炭氮转化率曲线,由图中可以看出800℃时两种煤脱灰后, f_{char} 均明显低于原煤,这是由于温度较低时,焦炭NO的释放以其在焦炭表面的还原为主,脱灰后煤的多孔结构得到改善,比表面积增大,更加促进了NO在焦炭表面的还原;800℃时两种煤脱除黄铁矿后, f_{char} 继续降低,低于其对应的脱灰煤,这是由于在脱灰煤的基础上脱除黄铁矿后,NO在焦炭表面的还原程度加剧,即黄铁矿促进了焦炭NO的生成,这一点和前面的结论相一致。

焦炭氮转化为NO的概率主要由两个反应决定:N的氧化反应和NO的还原反应[13]。当温度升高时,如图5和图6所示,950℃和1100℃时两种煤脱灰后, f_{char} 均明显高于原煤,这主要是由于脱灰煤样中的氮在热解过程中更倾向于残留在煤焦中,对于低阶煤来说更为明显[17],而温度的升高使得焦炭的表面黏结,表面积减小,NO的转化率则随着表面积的减小而增大[18],所以在高温时以N的氧化反应为主,脱灰后 f_{char} 增加。950℃和1100℃时两种煤脱黄铁矿后, f_{char} 均降低,但仍高于800℃时的 f_{char} 。

另外,黄台煤和阳泉煤对应的原煤,脱灰煤和脱黄铁矿煤,在三个温度工况下,其 f_{coal} 均大于与之对应的($f_{char} + f_{vol}$),这是由于挥发分和焦炭分开热解,挥发分首先析出,导致固定碳和挥发分的比例(FC/V)增加,所以当焦炭氮析出时,NO转化率变小,即相对于挥发分和焦炭共热解而言,其NO还原率增加了;另外,在挥发分单独热解的过程中在焦炭的表面碳原子活性位产生大量的络合物,会与生成的NO发生反应促进了NO的还原,因此挥发分和焦炭共热解时的 f_{coal} 大于挥发分和焦炭分开热解时的($f_{char} + f_{vol}$),这也是950℃和1100℃时,两种煤脱灰后 f_{char} 大于原煤,而 f_{coal} 却小于原煤的原因。

4. 结语

随着温度升高,黄台煤和阳泉煤挥发分NO转化率 f_{vol} 均有所增加,但是阳泉煤1100℃时 f_{vol} 降低,这是由于高温黏结抑制了挥发分的析出所致;800℃时两种煤脱灰后, f_{char} 均明显低于原煤,而950℃和1100℃时两种煤脱灰后, f_{char} 均高于原煤;三个温度下,脱除黄铁矿后 f_{char} 均低于对应的脱灰煤,从而验证了黄铁矿对NO生成的促进作用;黄台煤和阳泉煤对应的原煤、脱灰煤和脱黄铁矿煤,在三个温度工况下,其 f_{coal} 均大于与之对应的($f_{char} + f_{vol}$),这是由挥发分和焦炭分开热解造成的。

基金项目

感谢山东省自然科学基金项目(ZR2017MEE009)资助。

参考文献

- [1] Ohtsuka, Y. and Wu, Z. (1999) Nitrogen Release during Fixed-Bed Gasification of Several Coals with CO₂: Factors Controlling Formation of N₂. *Fuel*, **78**, 521-527. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00187-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00187-2)
- [2] 王路松. 330MW 燃煤锅炉混煤燃烧及NO_x释放特性研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2017.
- [3] 应凌俏. 煤热解和燃烧过程中NO_x的生成规律和控制的基础研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [4] 常丽萍, 谢克昌, 李春柱. 煤热解过程中NH₃和HCN的释放[C]//中国化工学会. 第九届全国化学工艺年会论文集. 北京: 中国石化出版社, 2005: 470-475.
- [5] 尤先锋, 刘美蓉, 刘生玉, 任军, 谢克昌. 煤热解过程中NO_x前驱物气体脱除的探讨[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2001(2): 185-187.
- [6] 任鹏, 范卫东, 李宇, 王康. 温度对燃煤挥发分和焦炭NO生成及相互关系的影响研究[J]. 锅炉技术, 2013, 44(2): 74-80.
- [7] 杨康, 李辉, 嵇鹰, 马智, 徐德龙. 燃烧过程中煤氮热迁移特性研究进展[J]. 环境工程, 2015, 33(5): 81-84.
- [8] 潘越. 燃煤锅炉氮氧化物排放控制研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2017.
- [9] 刘钦甫, 徐占杰, 崔晓南, 郑启明. 不同煤化程度煤的热解及氮的释放行为[J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 450-455.
- [10] 何雪程. 混煤热解和燃烧条件下的氮析出效应研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2019.

- [11] 李丽君, 姜曙, 李丽萍. 不同气氛下煤粉燃烧硫氮污染物析出的特性研究[J]. 电站系统工程, 2015, 31(5): 23-25, 28.
- [12] 张秀霞, 林日亿, 杨德伟. 伊敏煤焦恒温燃烧氮转化特性[J]. 实验室研究与探索, 2019, 38(8): 17-20.
- [13] 胡芝娟, 刘志江, 王世杰. 模拟分解炉中煤焦燃烧生成 NO 的特性[J]. 化工学报, 2005(3): 545-550.
- [14] Thomas, K.M. (1997) The Release of Nitrogen Oxides during Char Combustion. *Fuel*, **76**, 457-473.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00008-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00008-2)
- [15] 刘汉涛, 李慧, 李英杰, 路春美. 煤粉燃烧燃料氮析出研究进展[J]. 山东建筑工程学院学报, 2004, 19(4): 69-72, 80.
- [16] 刘银河, 刘艳华, 车得福, 徐通模. 煤中灰分和钠添加剂对煤燃烧中氮释放的影响[J]. 中国电机工程学报, 2005(4): 138-143.
- [17] 闫晓, 车得福, 徐通模. 煤热解过程中焦炭氮变化规律的试验研究[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(9): 980-984.
- [18] 董洪彬, 曹欣玉, 牛志刚, 等. 烟煤挥发分和焦炭分解燃烧过程中 NO 释放特性[J]. 煤炭学报, 2005, 30(1): 95-99.