

准东高铁煤与稻草秆热解 NO_x 前驱物 释放规律研究

冯泳程^{1,2}, 梁鹏飞², 郁鸿凌¹, 张瑞璞¹

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 中国船舶重工集团公司 第七一一研究所, 上海 201108)

摘要: 氨(NH_3)和氰氢酸(HCN)是燃料热解过程中的主要含氮化合物,也是燃烧过程中重要的 NO_x 前驱物,因此研究热解过程中HCN/ NH_3 的释放规律与转化机制,对降低 NO_x 排放意义重大。借助热重-质谱联用(TG-MS)系统开展实验研究,探讨了准东高铁煤与稻草秆热解过程中 NO_x 前驱物的释放规律。研究表明:准东高铁煤与稻草秆的热解产物中, NH_3 是主要的 NO_x 前驱物; NH_3 与HNCO、HCN与 CH_3CN 的释放规律趋同;同等实验条件下,稻草秆热解的 NO_x 前驱物释放量明显高于准东高铁煤的;准东高铁煤与稻草秆混合热解时,当稻草秆掺混质量百分比从10%增加至40%时, NO_x 前驱物的释放量呈先减少后增加的趋势, NO_x 前驱物释放量最低时的掺混比为30%,说明稻草秆与准东高铁煤共热解时,二者对 NO_x 前驱物的释放具有一定的协同耦合抑制作用。

关键词: 准东高铁煤; 稻草秆; 热解; NO_x 前驱物

中图分类号: X 511 文献标志码: A

Release of NO_x Precursors in Pyrolysis Process of Zhun Dong High-Iron Coal and Straw Stalk

FENG Yongcheng^{1,2}, LIANG Pengfei², YU Hongling¹, ZHANG Ruipu¹

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Shanghai Marine Diesel Engine Research Institute, China Shipbuilding Industry Group Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

Abstract: NH_3 and HCN are the main nitrogen containing compound in the pyrolysis process and important NO_x precursors in the combustion process of solid fuel. The conversion and control rules of HCN and NH_3 during the pyrolysis process are of great significance to reduce the NO_x emission. Experiments using the TG-MS technique were carried out to analyze the release behaviors of NO_x precursors in the pyrolysis process of Zhun Dong high-iron content coal and straw stalk. The results indicate that the NH_3 is the main NO_x precursors product in the pyrolysis process of Zhun Dong high-iron content coal and straw stalk. The release behaviors of NH_3 with HNCO and HCN with CH_3CN are similar. The emission of NO_x precursors in the straw stalk pyrolysis process is apparently more than in

收稿日期: 2017-12-21

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAA04B03)

第一作者: 冯泳程(1989-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 清洁燃烧与污染物排放. E-mail: fengyc_007@163.com

通信作者: 郁鸿凌(1953-), 男, 教授. 研究方向: 热能工程和节能技术. E-mail: yuhongling@usst.edu.cn

that of Zhun Dong high-iron content coal. The experiments show that iron compounds and minerals in coal have reduction effects on the NO_x precursors release. In co-pyrolysis process of Zhun Dong high-iron content coal and straw stalk, with the mass percent of straw stalk increased from 10% to 40%, the emission of NO_x precursors is firstly reduced then increased. The emission is the lowest at the mass percent of 30%. It is shown there is synergistic effect on the reduction of NO_x precursors release by the co-pyrolysis of Zhun Dong high-iron content coal and straw stalk.

Keywords: Zhun Dong high-iron coal; rice straw; pyrolysis; NO_x precursors

热解是煤炭与生物质资源利用的重要方式之一,也是固体燃料燃烧的必经反应过程。氨(NH_3)和氰氢酸(HCN)是燃料热解过程中的主要含氮化合物,是燃烧过程中重要的 NO_x 前驱物。因此研究热解过程中 HCN/ NH_3 的释放规律,对控制 NO_x 排放意义重大。众多研究者对煤、生物质等固体燃料热解过程中 NH_3 和 HCN 等的生成、转化行为进行了大量研究^[1-3]。国内外很多学者在研究煤及生物质热解过程中氮的转化规律时,发现矿物质对燃料的热解特性及氮的转化规律有明显的影响^[4-6]。文献[7-9]指出,含铁矿物质对于煤和生物质热解过程中氮的释放有非常重要的影响。顾颖等^[10]研究了不同气氛下添加 FeCl_3 对煤热解过程中氮释放的影响规律,发现在 Ar, N_2 的热解气氛下, FeCl_3 的添加,均能显著降低 NH_3 的生成。Guan 等^[11]将 Fe 化合物浸渍在焦炭中,发现 Fe 化合物使 NH_3 和 HCN 的生成量大幅下降。Liu 等^[12]借助热重(TG)实验,研究矿物质对无烟煤燃烧过程中氮化合物析出的影响,发现 Fe 可以明显降低 NH_3 的释放。侯封校等^[13]研究了矿物质对污泥热解中 NO_x 释放规律的影响,同样发现 Fe 化合物对 NH_3 的释放有抑制效果。

准东煤田是我国近几年发现的特大整装煤田^[14],煤质具有着火特性好、发热量高、低灰等优点,是优良的动力用煤。准东煤灰中碱金属、碱土金属含量较高,将军煤是典型的准东高铁煤。稻草秆是我国主要的农业残余物之一。由于前人对于高铁煤、稻草秆热解过程中 NO_x 前驱物释放特性以及二者的耦合作用的认识尚存在局限性,因此本文利用热重-质谱联用(TG-MS)技术,进行实验研究,揭示准东高铁将军煤与稻草秆热解过程中 NO_x 前驱物的释放规律,并探究二者共热解过程中的耦合作用。

1 实验研究

1.1 实验样品

选用安徽省某地的稻草秆和准东高铁将军煤(以下简称将军煤)作为研究样品,其工业分析、元素分析如表 1 所示,将军煤、稻草秆的灰成分分析见表 2。将军煤、稻草秆研磨后用 80 目标准筛进行筛分,并在 105 ℃ 的 N_2 气氛下烘干至恒重,储存备用。

表 1 将军煤和稻草秆的工业分析和元素分析

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of Jiang Jun coal and straw stalk

样品	工业分析/%				元素分析/%					$Q_{\text{net.ad}}/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	
将军煤	12.78	6.74	25.59	54.89	65.82	3.30	10.16	0.74	0.46	24 650
稻草秆	11.40	14.72	59.32	14.56	36.16	6.31	31.03	0.32	0.06	14 274

表 2 将军煤与稻草煤灰成分分析

Tab.2 Ash composition analysis of Jiang Jun coal and straw stalk

样品	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	$\text{CaO}/\%$	$\text{MgO}/\%$	$\text{Na}_2\text{O}/\%$	$\text{K}_2\text{O}/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{SO}_3/\%$
将军煤灰	29.72	17.63	5.06	4.63	2.19	3.32	7.68	26.44
稻草秆灰	0.51	1.26	0.46	0.24	4.14	88.14	0.90	0.06

1.2 实验方法及实验工况

实验采用德国 Netzsch 热重(TG)分析仪和质谱仪(MS)系统联用。为防止气相产物冷凝,热重分析仪和质谱仪之间的连接管路采用梯度升温;实验样品为 10 mg。将纯度为 99.999% 的高纯氩气通入系统内以置换体系内的空气,待系统信号稳定后,进行程序升温,并进行在线实验数据记录。实验中氩气流量取 50 mL/min,升温速率取 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,实验温度范围 40~900 $^{\circ}\text{C}$ 。将实验结果进行归一化处理。用 k 表示稻草秆与高铁煤混合燃料中稻草秆所占的质量百分比。为确保实验数据的准确性,进行 3 组平行实验取平均值。

2 实验结果及分析

2.1 将军煤与稻草秆单独热解时 NO_x 前驱物释放规律

图 1 为将军煤与稻草秆单独热解时 NO_x 前驱

物氨(NH_3)、氰氢酸(HCN)、乙腈(CH_3CN)、异氰酸(HNCO)的释放曲线。由图 1 可知,将军煤、稻草单独热解时的 NO_x 前驱物中, NH_3 是最主要的成分,其释放峰值较其他前驱物高 1~2 个数量级; NH_3 与 HNCO 的释放规律接近; CH_3CN 与 HCN 的释放特性基本相同。

图 1(a)表明,将军煤热解时 NH_3 , HCN , CH_3CN , HNCO 的释放温度段均集中在 40~400 $^{\circ}\text{C}$ 和 400~900 $^{\circ}\text{C}$ 两个温度区间,且分别在 230 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右达到峰值;400~900 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间,是 NH_3 释放的主要温度区间。前人研究表明,在 40~400 $^{\circ}\text{C}$ 温度段,含氮支链的断裂会产生 NH_3 ;在 400~900 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间,将军煤的半焦、挥发分中的芳香环、含氮杂环和脂肪链会发生热裂解或脱氢缩聚,产生 H 自由基,继而进攻含氮杂环,使含氮位点全氢化产生 NH_3 ^[2]。

将军煤热解时, HCN 在 40~380 $^{\circ}\text{C}$ 温度段出现第一个释放峰值,380~700 $^{\circ}\text{C}$ 是 HCN 主要的

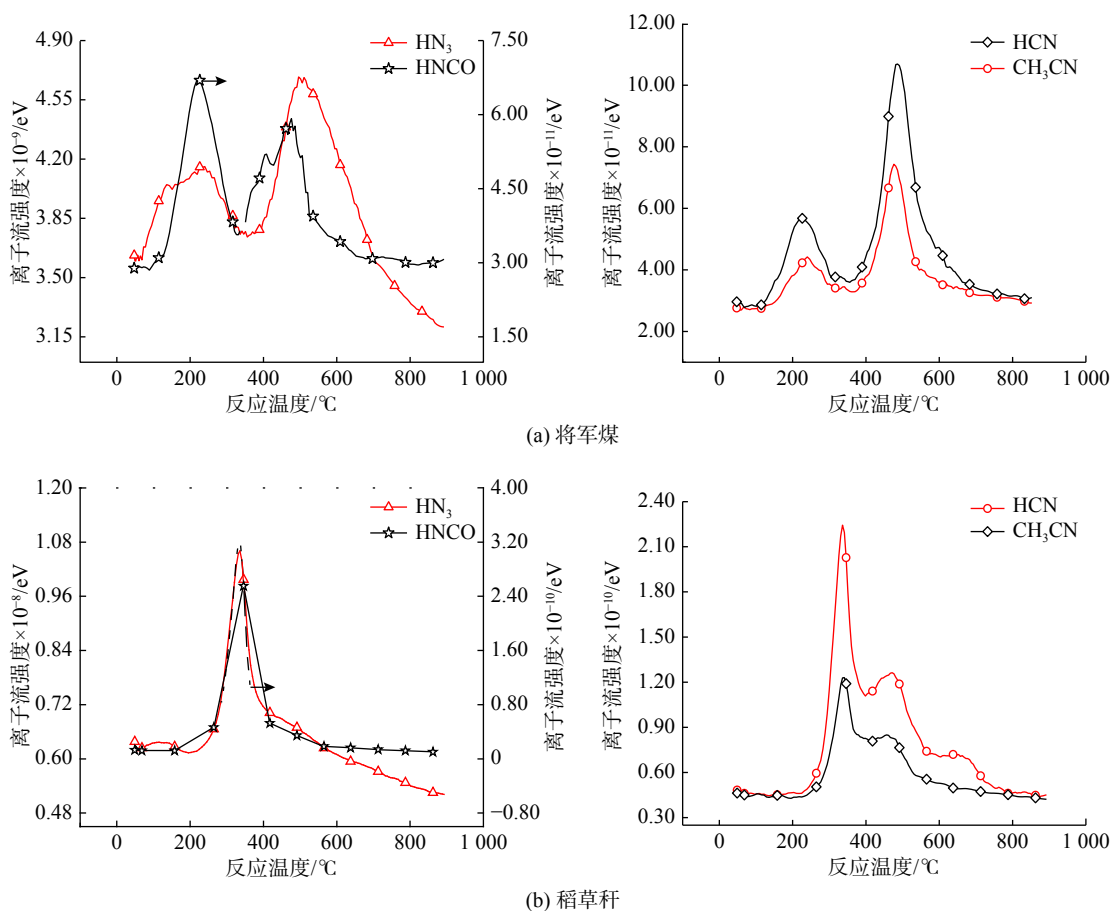


图 1 将军煤、稻草秆单独热解时 NO_x 前驱物释放曲线

Fig.1 Release characteristics of the main NO_x precursor in the Jiang Jun coal and straw stalk pyrolysis process

释放温度区间,此温度段内的HCN主要来源于焦油中含氮杂环的热分解^[15]。

HNCO、CH₃CN是过渡产物,释放浓度明显低于NH₃和HCN。HNCO主要由热解产物环酰胺断裂生成,性质不稳定,遇水、H₂极易反应生成NH₃^[16]。CH₃CN释放特性与HCN基本相同。

图1(b)表明,稻草秆热解时NH₃的主要释放区间为200~900℃,且在380℃附近达到峰值。稻草秆中具有活性侧链蛋白质在此温度区间会发生交联反应、脱水反应以及含氮基结构脱氮作用,从而生成NH₃^[3,17]。

与将军煤相比,稻草秆热解过程中HCN和CH₃CN的释放主要集中在200~700℃温度段,并在380℃左右达到峰值,较将军煤主释放峰值对应的温度低。这是因为稻草秆中一些含氧基团在热解时明显比缩合芳核活泼,较低温度下就开始裂解生成相应的自由基,生成的自由基会进攻含氮杂环化合物,使之发生裂解反应,因此在300℃左右就生成大量的HCN^[18]。图中还发现,稻草秆在400~500℃,600~700℃区间,有一肩状峰,这是因为随着温度的升高,木质素、焦炭中比较稳定的含氮化合物发生裂解,生成少量的HCN。

CH₃CN是一种有机挥发性含氮产物^[19]。稻草秆热解时CH₃CN的释放在350℃左右达到峰值,400℃之后随着温度升高,其产量不断减少。

由于将军煤、稻草秆热解产物中NO_x前驱物的主要成分是NH₃和HCN,因此对这两种成分的释放进行了分析比较。图2是将军煤与稻草秆单独热解时NH₃与HCN的释放曲线及释放量的对比图。其中图2(a)~(b)是释放特性曲线,图2(c)是NH₃和HCN释放量的对比图。

由图2(a)~(b)可知,稻草秆热解过程中NH₃和HCN的释放峰值高于将军煤的;将军煤热解时NH₃和HCN的初始峰值对应的温度较稻草秆的低,但主要释放段峰值对应的温度较稻草秆的高。这是因为煤中含氮官能团主要以吡啶氮、吡咯氮、季氮和胺等形态存在,季氮和胺易在较低的温度下直接分解生成NH₃,而吡啶氮和吡咯氮的分解温度相对较高。稻草秆中的N主要以氨基酸的形式存在,分解释放的温度较吡啶氮和吡咯氮的低,但较季氮和胺的分解温度高。

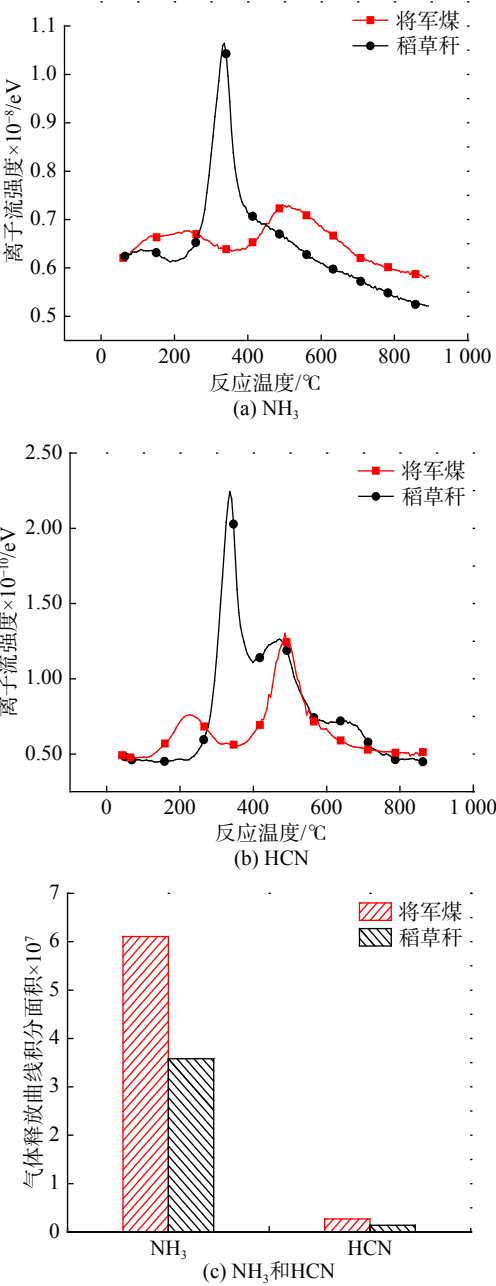


图2 将军煤、稻草秆单独热解时NH₃与HCN的释放曲线及释放量对比

Fig.2 Release characteristics of NH₃ and HCN in the Jiang Jun coal and straw stalk pyrolysis process

本实验过程采用程序升温,因此温度区间可用来表示时间长短,故气体释放曲线与横坐标之间的积分面积即表示对应时间内气体的释放总量。由图2(c)中NH₃和HCN释放曲线的积分面积可知,稻草秆热解过程中NH₃和HCN的释放量是高于将军煤的。

由表1知,稻草秆的挥发分含量是将军煤挥发分含量的2倍,因此热解过程中气态形式的含氮化合物产率较高;但是将军煤中氮含量是稻草

秆中氮含量的 2 倍以上，从理论上讲，二者 NO_x 前驱物的释放量应该基本相当。分析稻草秆热解过程中 NH₃ 和 HCN 的释放量高于将军煤的原因：如表 2 所示，将军煤中铁等金属氧化物含量比稻草秆中的高很多。前人实验证明，高含量的铁等矿物质会抑制焦炭氮在高温下向 NH₃ 和 HCN 转化^[4-5]；另外有学者研究表明^[10, 13]，煤中的 Fe 对含氮杂环氮和腈类化合物热解生成 NH₃ 和 HCN 有一定的抑制作用。因此使得将军煤热解时的

NH₃ 和 HCN 的释放量减少。本实验结果也进一步说明 Fe 化合物对 NH₃ 和 HCN 的生成和释放具有较好的抑制效果。

2.2 将军煤与稻草秆共热解 NO_x 前驱物释放规律

图 3(a)~(d)是将军煤与稻草秆混合热解时 NO_x 前驱物 NH₃，HCN，CH₃CN，HNCO 的释放曲线，图 3(e)~(f)是 NH₃ 和 HCN 的释放量对比图。

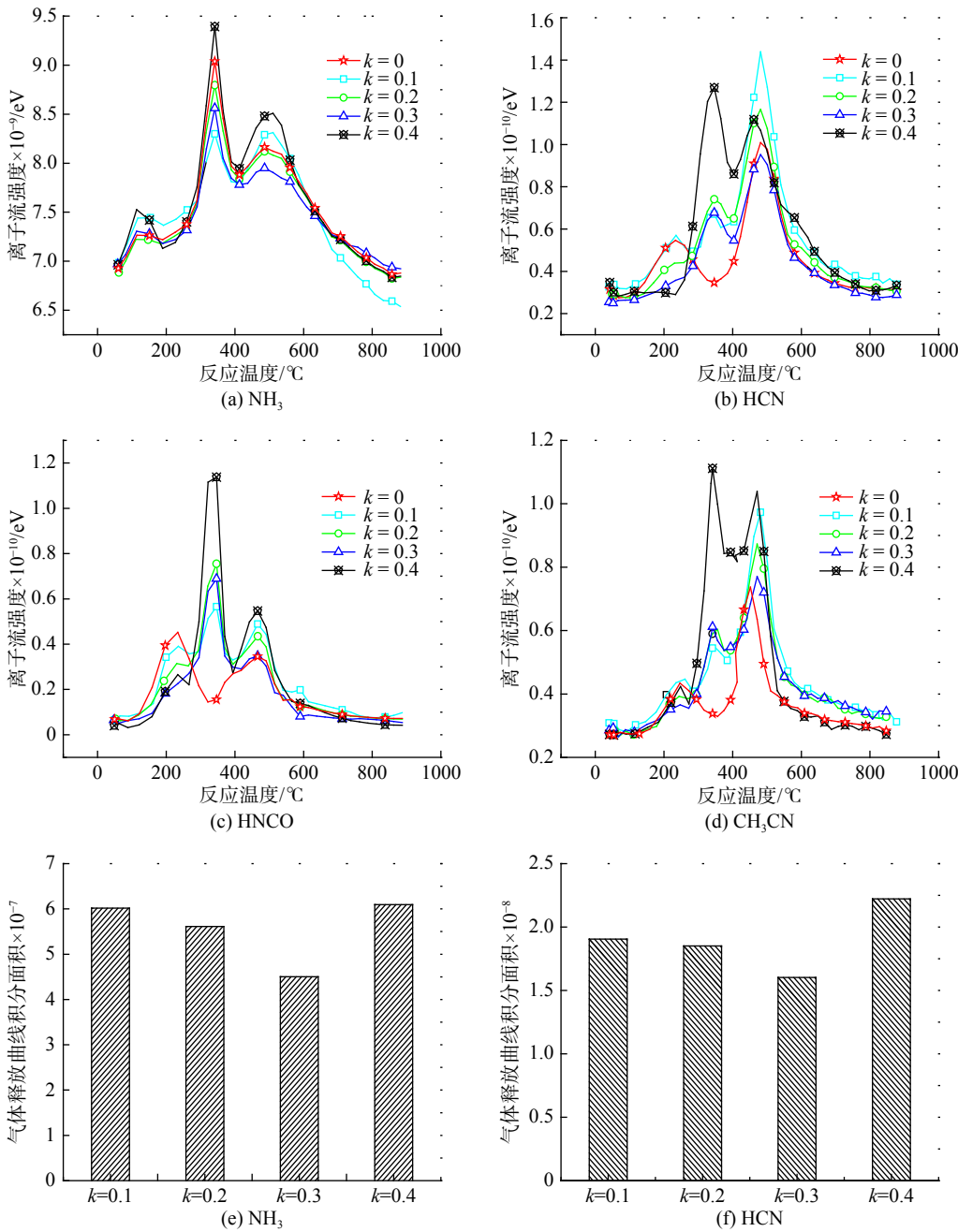


图 3 将军煤和稻草秆共热解 NO_x 前驱物释放曲线及释放量对比

Fig.3 Release characteristics of the main NO_x precursor in the Jiang Jun coal and straw stalk co-pyrolysis process

由图3(a)可知,将军煤与稻草秆混合热解时 NH_3 的释放基本可以分为3个温度区间:第1段40~200℃;第2段200~400℃;第3段400~900℃。主要释放区间在200~600℃之间。当掺混比为10%时, NH_3 的第2段释放峰值低于将军煤单独热解时的, NH_3 的第3段释放峰值高于将军煤单独热解的,说明稻草秆的掺入使 NH_3 的释放推迟。这是因为图2中表明将军煤热解的 NH_3 释放初始峰值较稻草秆的提前;在 NH_3 的第2段、第3段主要释放区间,当掺混比为20%和30%时, NH_3 的释放量均小于将军煤单独热解时的释放量,说明将军煤与稻草秆混合热解时存在耦合作用。

图3(b)显示,当将军煤和稻草秆混合热解时,HCN的释放主要分布在3个温度区间:第1段100~280℃;第2段280~400℃;第3段400~700℃。随着稻草秆质量掺混百分比的增加,HCN的主释放峰对应的温度逐渐降低,说明稻草秆的加入使含氮杂环裂解生成HCN的反应明显提前。

由图3可知,当稻草秆掺混百分比从10%增加到40%时,共热解的 NH_3 ,HCN, CH_3CN ,HNCN的释放峰值和释放量均出现先减小后增大的趋势;当稻草秆质量百分比为30%时, NO_x 前驱物释放量达到最小,且接近于将军煤单独热解时的释放量。由图2可知,稻草秆单独热解 NO_x 前驱物释放峰值和释放量明显高于将军煤的,但在稻草秆掺混比为10%~30%的范围内,共热解的 NO_x 前驱物释放量却随着稻草秆掺混质量的增加而减小。这可能是由于将军煤中高含量的Fe等矿物质以及稻草秆热解时产生的大量含氧基团协同作用的结果。前人研究表明^[9]:在煤中Fe等矿物质的作用下,部分挥发性氮化合物会进入煤焦的芳环骨架中,导致 NH_3 的释放量明显减少;稻草秆的加入,使含氧官能团增加,其与H自由基化合,减少了H与含氮位点的反应;将军煤与稻草秆热解过程中各基团的协同作用,抑制了 NO_x 前驱物的释放^[18]。

当稻草秆掺混质量继续增加至40%时,此时由于稻草秆的释放特性的影响已经超过将军煤与稻草秆二者耦合的协同作用,因此 NO_x 前驱物释放峰值和释放量又明显增加。

3 结 论

在将军煤、稻草秆单独热解时产生的 NO_x 前

驱物中, NH_3 均是最主要的成分, NH_3 与HNCN的释放规律比较接近;HCN的释放特性与 CH_3CN 的基本相同。稻草秆热解过程中 NH_3 和HCN的释放峰值及释放量明显高于将军煤的。稻草秆掺混比从10%增加到40%时, NH_3 ,HCN, CH_3CN ,HNCN的释放峰值和释放量均出现先减小后增大的趋势,并在30%时, NO_x 前驱物释放量达到最低。将军煤的高铁含量以及稻草秆热解产生的大量含氧基团协同作用,抑制了 NO_x 前驱物的释放。

参考文献:

- [1] DEBONO O, VILLOT A. Nitrogen products and reaction pathway of nitrogen compounds during the pyrolysis of various organic wastes[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015, 114: 222–234.
- [2] LI C Z, LI T. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass (Part III): Further discussion on the formation of HCN and NH_3 during pyrolysis[J]. Fuel, 2000, 79(15): 1899–1906.
- [3] TIAN F J, LI B Q, CHEN Y, et al. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass (Part V): Pyrolysis of a sewage sludge[J]. Fuel, 2002, 81(17): 2203–2208.
- [4] 孙志向. 生物质热解过程中燃料氮转化及碱/碱土金属离子催化转化的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2014.
- [5] TSUBOUCHI N, OHTSUKA Y. Nitrogen chemistry in coal pyrolysis: catalytic roles of metal cations in secondary reactions of volatile nitrogen and char nitrogen[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(4): 379–390.
- [6] 杨凯, 丁志江, 肖立春, 李强. 城市污泥耦合锯末共热解特性及动力学分析[J]. 热能动力工程, 2018, 33(3): 112–118.
- [7] REN Q, ZHAO C, XIN W, et al. Effect of mineral matter on the formation of NO_x precursors during biomass pyrolysis[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2009, 85(1/2): 447–453.
- [8] AHMAD T, AWAN I A, NISAR J, et al. Influence of inherent minerals and pyrolysis temperature on the yield of pyrolysates of some Pakistani coals[J]. Energy Conversion & Management, 2009, 50(5): 1163–1171.
- [9] 徐秀峰, 顾永达. 铁催化剂对煤热解过程中氮元素迁移的影响[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(1): 18–23.
- [10] 顾颖, 刘小伟, 乔瑜, 等. 煤热解过程中 FeCl_3 对氮分布规律的影响[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(35): 59–64.
- [11] GUAN R, LI W, CHEN H, et al. The release of nitrogen species during pyrolysis of model chars loaded with

different additives[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(8/9/10): 1025-1037.

- [12] LIU Y, CHE D, XU T. Effects of minerals on the release of nitrogen species from anthracite[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization & Environmental Effects*, 2007, 29(4): 313–327.
- [13] 侯封校, 金晶, 林郁郁, 等. Fe_2O_3 对污泥热解特性及部分 NO_x 前驱物转化规律的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2017, 23(1): 90–95.
- [14] 张守玉. 高钠煤燃烧利用现状[J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(5): 1–12.
- [15] DOUGHTY A, MACKIE J C. Kinetics of pyrolysis of a coal model compound, 2-picoline, the nitrogen heteroaromatic analogue of toluene (2): The 2-picoly radical and kinetic modeling[J]. *Journal of Physical*

Chemistry, 1992, 96(25): 100339–100348.

- [16] HÄMÄLÄINEN J P, AHO M J Effect of fuel composition on the conversion of volatile solid fuel-N to N_2O and NO [J]. *Fuel*, 1995, 74(12): 1922–1924.
- [17] 柏继松. 生物质燃烧过程氮和硫的迁移、转化特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [18] HANSSON K M, SAMUELSSON J, TULLIN C, et al. Formation of HNCO , HCN , and NH_3 from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds[J]. *Combustion & Flame*, 2004, 137(3): 265–277.
- [19] 李尚, 金晶, 林郁郁, 等. 准东煤与污泥共热解过程中 NO_x 前驱物释放规律[J]. *化工学报*, 2017, 68(5): 2089–2095.

(编辑:董伟)

(上接第 544 页)

- [12] ZHU R, HUANG G L, YOON H, et al. Biomechanical strain analysis at the interface of brain and nanowire electrodes on a neural probe[J]. Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine, 2012, 2(3): 31001.
- [13] 马亚坤, 张文光, 李正伟. 基于神经电极形状参数的脑组织微动损伤仿真[J]. 上海交通大学学报, 2015, 49(12): 1882–1887, 1906.
- [14] JI L J, SI Y F, LIU H F, et al. Application of orthogonal experimental design in synthesis of mesoporous bioactive glass[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 184: 122–126.
- [15] HAMZAVI N, TSANG W M, SHIM V P W. Nonlinear elastic brain tissue model for neural probe-tissue mechanical interaction[C]//Proceedings of the 2013 6th International IEEE/EMBS Conference on Neural Engineering. San Diego, CA, USA: IEEE, 2013: 1119–1122.
- [16] RASHID B, DESTRADE M, GILCHRIST M D. Hyperelastic and viscoelastic properties of brain tissue in tension[C]//Proceedings of ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress and Exposition.

Houston, Texas, USA: ASME, 2012: 921–929.

- [17] POLANCO M, YOON H, LEE K, et al. Predicting brain tissue deformation around an implantable electrode due to dynamic micromotion[C]//Proceedings of SPIE 8344, Nanosensors, Biosensors, and Info-Tech Sensors and Systems 2012. San Diego, California, USA: SPIE, 2012: 37–44.
- [18] POLANCO M, YOON H, BAWAB S. Micromotion-induced dynamic effects from a neural probe and brain tissue interface[J]. Journal of Micro/nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2014, 13(2): 023009.
- [19] KARUMBIAH L, NORMAN S E, RAJAN N B, et al. The upregulation of specific interleukin (IL) receptor antagonists and paradoxical enhancement of neuronal apoptosis due to electrode induced strain and brain micromotion[J]. [Biomaterials](#), 2012, 33(26): 5983–5996.
- [20] FUJISHIRO A, KANEKO H, KAWASHIMA T, et al. *In vivo* neuronal action potential recordings via three-dimensional microscale needle-electrode arrays[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4868.

(编辑:石 瑛)