

矿物质对煤转化过程中含氮物迁移的影响

赵娅鸿¹ 常丽萍¹ 谢克昌¹ 李灵芝²

(1. 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;

2. 太原制药厂, 山西 太原 030024)

摘要: 综述了煤本身所固有的矿物质和外来添加物在煤热解、气化过程中的作用, 主要针对煤中氮的形态变化和迁移规律进行了讨论。煤中的含氮物在热解/气化过程中以 HCN、NH₃、N₂ 等形式释放于气相产物之中, 还是以大分子杂环化合物形式残留于煤焦和焦油之中, 煤中固有的矿物质和添加剂对其在各形态间的分配比例具有较大影响。含 Fe、Ca 等金属元素的化合物是对含氮物迁移转化存在明显作用的代表性物质, 同时对 Fe、Ca 在煤氮催化转化生成 N₂ 中的可能机理和在氮氧化物形成之前进行其前驱体的抑制进行了分析。

关键词: 煤; 热解; 气化; 氮; 矿物质

中图分类号: TQ530.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0011-03

Effect of mineral matter on transformation of nitrogen during coal conversion

ZHAO Ya-hong, CHANG Li-ping, XIE Ke-chang, LI Ling-zhi

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Shanxi Province and the Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Taiyuan Pharmaceutical Factory, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The effect of mineral matter on transformation of nitrogen during the coal pyrolysis/gasification was reviewed. The mineral matter in coal and additives can catalyze the coal pyrolysis/gasification reaction and improve the distribution of coal nitrogen in gaseous products, char and tar during the pyrolysis and gasification. The mineral matter and Fe, Ca catalyst can improve N₂, NH₃ and HCN formation and decrease tar-N and char-N yields. The relation of mineral matter with the release of coal nitrogen is affected by coal types, additives loaded and kinds of additive precursor. Based on above-mentioned analysis, there is possibly a new approach to minimize coal nitrogen pollution before NO_x formation.

Key words: coal; pyrolysis; gasification; nitrogen; mineral matter

煤中的矿物质是煤的重要组成部分, 主要由含 Fe、Ca、K、Na、Mg、Al、Si 等元素的化合物组成, 其来源有原始成煤植物含有的原生矿物质、成煤过程中进入煤层的次生矿物质、采煤过程中混入煤中的外来矿物质和为了达到特殊目的而通过特殊方法负载到煤上的添加矿物质。已有研究表明这些矿物组分在煤的热解、气化或燃烧过程中起着不可忽视的作用^[1-6], 矿物质的组成及实验条件的不同将产生不同的影响。在快速热解阶段矿物质具有可改变煤焦微孔结构和比表面的作用, 在气化阶段矿物质可以催化或抑制气化反应的进行^[1-2]; Na 具有催化 NO-焦反应的作用, Fe 则对 NO-CO 反应具有明显的催化活性^[3]; Ca 和 Fe 在一定条件下可以促进 N₂ 的形成, 减少焦中的氮含量^[4-5]; 煤中的矿物质和添加剂 Fe 在煤热解和气化过程中的作用也有所不同^[6]。采用有效的方式合理利用矿物质的作用, 达到抑制

煤热解、气化或燃烧过程中对环境不利的各形态气相含氮物 (NO_x、N₂O、HCN、NH₃ 等) 的生成, 促使其向无污染的 N₂ 转变是我们关心的主要问题, 笔者就煤本身所固有的矿物质和外加矿物质在煤转化过程中氮化物迁移中的作用的研究内容作一系统概述。

1 煤中固有的矿物质对氮分配的影响

1.1 矿物质在煤热解/气化过程中的催化作用

一般来说, 煤自身所含矿物质中, 碱金属、碱土金属及过渡金属都具有催化作用, 然而使用不同的煤种及反应条件, 得到的结果也不尽相同。Walker 及其合作者^[7-8]曾对系列美国煤样的反应性进行了研究, 所用气化剂为空气、CO₂、H₂ 及水蒸气, 结果表明, 煤中矿物质具有一定的催化作用, 煤灰中的 CaO 含量与煤的反应性存在线性关系; 同时随煤灰中 MgO 含量的增加, 煤的反应性增大, 而铁含量与钾、

收稿日期: 2003-09-22; 修回日期: 2004-02-18

基金项目: 国家自然科学基金(20276046)和山西省自然科学基金(20041018)共同资助项目

作者简介: 赵娅鸿(1978-), 女, 硕士生; 常丽萍(1964-), 女, 博士, 教授, 从事煤洁净转化方面的研究, 通讯联系人, lpchang@tyut.edu.cn, 0351-6018080。

钠总含量均与反应性无关。沙兴中等^[9]对 10 种不同品位的煤焦在水蒸气下进行气化,发现年轻褐煤中的矿物质具有很强的催化作用,能降低反应活化能,而在褐煤和无烟煤中矿物质的催化作用不很明显。经 HCl-HF 酸洗脱灰后,褐煤的反应性大大降低,而无烟煤的反应性却有一定的提高,这被认为是矿物质的催化作用变化和酸洗脱除后内表面积增加两方面的共同作用所致^[1,4]。文献[1]的研究还发现 CaCO₃ 和 Fe₂O₃ 对脱灰煤焦气化有明显的催化作用, SiO₂ 和 Al₂O₃ 不仅无此作用还可能与 K₂CO₃ 生成不具有催化作用的非水溶化合物而消耗外加催化剂;矿物质对煤中的 3 种基本有机显微组分的 CO₂ 气化反应性的作用能力也有所不同,强弱顺序为:丝质组 > 镜质组 > 壳质组;添加物 Al₂O₃ 对镜质组和丝质组的气化具有催化作用, CaO 对丝质组具有催化作用, K₂CO₃ 具有明显催化镜质组和丝质组焦样的 CO₂ 气化作用。

1.2 矿物质在煤氮迁移变化中的作用

矿物质对煤的表面性能的影响和其催化作用,必将进一步影响到煤中含氮物的迁移变化, Wu 等^[10]将脱灰前后的煤样置于相同的反应条件下进行热解,发现煤脱灰后 N₂ 的产率从 48% 降为 13%, 焦中氮的质量分数从 37% 上升为 68%, 在排除了孔和表面结构在热解过程中对含氮化合物的影响后,认为煤中含 Fe、Ca 和 Mg 的矿物质促进了 N₂ 的形成,且煤中固有的矿物质在煤热解过程中的均匀分散和协同作用有利于含氮物向 N₂ 生成的方向进行。他们^[4]对褐煤与生物降解水杉叶慢速热解的对比实验研究发现,2 种样品 N₂ 转化率的峰值出现在不同温度段,酸洗脱灰后 N₂ 的释放量均大大降低,且低温峰值温度向高温方向移动,高温峰消失,这种现象被认为是样品中所含矿物质的成分和量的不同所致。

Friebel 等^[11]对德国低阶煤的热解研究中发现,酸洗脱灰煤热解时释放的 NH₃ 大大减少,且起始释放温度提高;还发现 NH₃ 释放量的降低并不相应地伴随着 HCN 释放的增加;HCN 最初的形成主要受煤中矿物质的作用,且不是某种元素的单一作用,而是各种矿物质共同作用的结果;还进一步指出如果不存在一定量的矿物成分, NH₃ 的形成只有在较高温度才有可能, NCO 作为中间物是非常重要的。Tsubouchi 等^[12]发现低阶煤脱除矿物质后,热解时生成的 HCN、焦氮和焦油氮增加, NH₃ 和 N₂ 却减少了,有趣的是脱灰前后挥发分氮,也就是 HCN、NH₃ 和焦油

氮三者之和基本不变。Zhao 等^[3]对煤焦燃烧过程中和 NO-半焦还原反应过程中矿物质的作用研究,认为矿物质对 NO 的形成、释放与还原有较大的影响,矿物质中的 Na、K 催化半焦氮的低温氧化,并抑制半焦燃烧过程中 NO 的排放;Fe 对 NO-CO 反应具有明显的催化作用,但 Fe、Ca 只有在较高的燃烧温度下才使半焦氮的转化率降低。

2 外来添加物对煤氮分配的影响

2.1 添加物铁对氮分配的影响

以不同的化合物形态,各种方式负载于煤样上的添加物 Fe 在煤转化过程中对氮化物影响的研究是众多添加物中最常见的一种^[5,13-18]。Mori 等^[13]对褐煤与烟煤分别进行了负载 Fe 催化剂样品的热解实验发现,质量分数 0.2% ~ 0.7% 的 Fe 负载量对褐煤的作用明显,促进 N₂ 的生成而抑制 HCN、NH₃、半焦氮和焦油氮的形成;Fe 主要以 2 种可能的作用机理发生作用,一种是促进挥发分的二次分解反应,使大多数挥发分氮在铁催化作用下有选择地转化为 N₂;另一种是 Fe 在固相中发生作用,也就是促使焦中的氮转化为 N₂,且以后一种作用机理为主。

添加物铁改变煤中氮分配的同时,本身的存在形态也发生了变化。徐秀峰等^[14]对褐煤热解时铁催化剂对氮元素迁移的影响研究认为,铁元素在低温制备的煤焦中的主要物相是 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄,而在高温制备的煤焦中,还原态 α -Fe、铁碳物种 (Fe₃C 和 Fe₅C₂) 是铁元素的主要存在形式,这表明在煤的热解过程中,先是发生煤中挥发分的逸出和铁盐的分解反应,热解产生的焦将氧化态的铁物种逐渐还原为 α -Fe,乃至碳化铁。

Mori 等^[13]的研究发现,低阶煤在 900℃ 下热解时,无添加剂存在下 NH₃ 是主要的气相产物,但当加入仅仅 0.73% 的 Fe 时,不但生成的 NH₃、HCN 和焦油氮减少, N₂ 相应增加,而且改变了产物的分配,但挥发分氮的总量降低了,认为铁能催化挥发分氮转化为 N₂。Ohtsaka 等^[15]认为脱灰煤中负载的铁盐或煤本身矿物质中的含铁化合物,能催化煤中部分氮在热解过程中转化为 N₂,且产生的 N₂ 主要来源于焦氮,还有一些研究者^[14]认为煤的热解过程中,可能是在 Fe 催化剂的作用下,挥发分中的一部分氮进入了煤焦的芳香环骨架中,致使低温煤焦中的氮含量有所增加,煤焦中氮含量的增加,将引起煤热解过程中气相含氮物释放的减少。随着热解温度的升高,焦中氮再以无污染性气体 N₂ 的形式释放出来。

铁催化剂对不同形态的氮化物,在煤热解过程中逸出的影响有所不同,铁能催化季铵盐在较低温度下分解,与吡咯氮相比较,铁优先催化吡啶氮脱除^[14]。而 Ohtsaka 等^[16]则认为在低阶煤 900℃ 热解时,铁可以降低焦中吡咯型与吡啶型氮的比例,可能是铁能优先催化吡咯型氮。而 Wu 等^[5]对含有吡咯型和吡啶型氮的模型化合物进行研究,得到类似于煤样的添加物 Fe 的作用,Fe 催化剂抑制了 HCN 的生成,且大大降低了焦氮的含量。

在 Fe 作为 N₂ 形成的催化剂使用效果方面,以负载到煤样中催化剂的分散性为依据,铁粒子的分散性越高,其催化效果越好,铁的催化效果还依赖于煤种和反应气氛。Hayashi 等^[17]分别采用二茂(络)铁,醋酸铁为 Fe 的前驱体在四氢呋喃、乙醇和四氢呋喃/乙醇溶液中负载于煤样以及 FeCl₃ 以离子交换法负载于煤样等,进行 Fe 催化剂对煤氮作用的研究发现,煤在有机溶剂中溶胀引起结构的多微孔性有利于催化剂前驱体的较好分散,HCN 和 NH₃ 被有效地抑制而促进 N₂ 的形成,而二茂(络)铁更为有效;分散于焦微孔中的催化剂 Fe 改善了 CO₂ 气化反应,使焦中的碳和氮分别被催化生成 CO 和 N₂。

2.2 添加物钙对氮分配的影响

由于石灰石等含钙物质在固硫方面起着重要的作用,许多研究者希望得到在固硫的同时又能起脱氮作用的添加物,故钙及其化合物对氮化物转化的影响也成为研究的焦点。Wu 等^[18-19]在程序升温固定床热解条件下对褐煤进行了 Ca 催化剂的影响研究,发现褐煤热解过程中 N₂ 的形成分别出现在低温区和高温区,Ca 的添加抑制了低温区的 N₂ 形成而选择性催化高温区的 N₂ 形成;Ca 的加入对 HCN、NH₃ 和焦油氮的影响较小,主要是减少了焦中的氮含量。他们^[5]对含有吡咯型和吡啶型氮的模型化合物进行研究还发现,Ca 能够催化分解模型化合物中的吡咯氮和吡啶氮的分解,有助于煤中吡咯型和吡啶型氮的脱除;Ca 催化剂促进 NH₃ 的形成,但抑制 HCN 的形成。

Tsubouchi 等^[12]对 10 种煤脱除灰后加入 Ca 催化剂的高温热解研究发现:Ca 的加入使 N₂ 的产量从 47% 上升为 65%,焦中氮的质量分数从 28% 降低为 13%,钙抑制氮在焦油和焦中的分配,同时促进 N₂ 和 NH₃ 的形成,即钙促进焦油氮分解为 HCN 和 NH₃;低阶煤在温度大于或等于 1 000℃ 热解时,可以催化焦氮转化为 N₂,而在低于 1 000℃ 时却抑制 N₂ 的形成。这种现象被解释为,氧化钙促进碳结晶,周

围的碳结晶影响 CaO 在焦中的迁移或者杂环氮在焦中主要存在于无定形碳中,随着结晶碳的增加而影响其催化作用,而高温时 N₂ 的释放随着碳结晶程度的加深而增加。他们认为钙催化 N₂ 形成的可能机理是,钙离子首先与脱灰煤发生离子交换形成 CaO,再与半焦氮生成 CaC_xN_y 和 CO,然后 CaC_xN_y 分解为 CaC₂ 和 N₂。

把钙掺入原煤和脱灰煤中进行的研究,可以发现不同煤种其 N₂ 的形成速率出现最大值的温度段区间各异,而脱灰煤中掺入钙后,其温度段却大致相同,这主要是内在矿物质和外加物钙共同作用的结果所致^[20]。

2.3 其他金属添加剂对氮分配的影响

除上述讨论的 Fe 和 Ca 外,还有一些其他金属化合物也具有改变煤氮变化迁移的作用。Ohtsuka 等^[21]还研究了氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙对脱灰煤氮分布的影响,通过流化床反应器上的实验发现,温度小于 700℃ 时,NH₃ 是主要产物;当温度为 450~600℃ 时,上述 3 种负载物都促进了 NH₃ 的形成,其作用能力大小顺序为,无金属添加剂 < Na < K = Ca;Na 和 K 对 HCN 的形成无影响,氢氧化钾对氮气的形成影响小于氢氧化钠;氢氧化钙可使氮气的形成温度降低约 100℃;催化效果依次为:氢氧化钠 < 氢氧化钾 < 氢氧化钙;对转化为 NH₃、HCN 和 N₂ 的总量的影响排序:Na < 无金属添加剂 < K < Ca。还有文献认为,Mo 在 550~1 000℃ 也能促进 N₂ 的形成,尤其是 600℃ 左右^[4];Ni 能有效降低 NH₃ 的生成;Mg 对 N₂ 的形成几乎没有影响^[19]。Takei 等^[22]选择 NO/H₂/Ar、NO/CH₄/Ar 和 NO/CO/Ar 分别作为反应气氛进行 NO 催化还原实验研究发现,NO 的减少相应地出现 N₂O 的增多以及 NO/H₂/Ar 系统中 NH₃ 的增加,NO/CH₄/Ar 系统中 HCN 的增加,无含氢组分的体系 NO/CO/Ar 中不出现 NH₃ 和 HCN;实验没有发现 N₂ 等其他含氮物的形成。

3 结语

由于煤结构的复杂性及其矿物质存在形态的不确定性,目前对煤中矿物质在热解/气化过程中氮分配的影响只能做出笼统的解释,关于煤中所添加的某一种金属化合物与煤中相应的矿物质组分在氮分配方面作用的差异及其与煤特性间的确切关系还没有得到一致的结论。煤中固有的矿物质及外加添加剂对煤转化过程中孔的扩展和表面生成具有促进作用

(下转第 15 页)

强度。

氧化铝中加入不同助剂,形成种类众多的固体酸催化剂。如在氧化铝中加入 MoO_3 会出现本来没有的 B 酸,加入 TiO_2 在一定程度上能改进酸度,加入 ZrO_2 时能明显增加酸性等。而 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系具有较强的 B 酸和总酸,这是因为 Al^{3+} 同晶取代 Si^{4+} ,产生的负电荷需一阳离子来平衡造成的。

Oshima 等^[4]对 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂催化丙烯在近、超临界水中的水合反应进行了研究,在水的近临界温度点,丙烯有最大转化率。表明 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在水中有高催化活性,可大大增加水相中 H^+ 的浓度,因此具有很强的耐水性。

1.2.2 氧化铈和磷酸铈

水合五氧化二铈($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)是不溶于水的金属氧化物,在水中有较高的酸强度^[5]。氧化铈在乙醇脱水 and 酯化反应中有较高活性,另外它在乙烯水合反应中的活性要高于负载磷酸根的硅石^[2]。

磷酸铈在环境友好水介质中的反应具有一定的活性。磷酸铈在 528 K、高真空条件下处理 6 h,可以得到 2 种磷酸铈^[6]:P/N1 和 P/N2(将磷酸和铈酸混合搅拌再进行煅烧制得 P/N1,P/N1 再用 NaCl 处理可得 P/N2)。用处理过的磷酸铈催化果糖水溶液降

解,对反应向 5-羟甲基糠醛进行有高选择性。而其他的固体催化剂,如沸石、离子交换树脂和杂多化合物等用于此体系,均未有满意的结果。

1.2.3 氧化钼和氧化锆混合物及锆的磷酸盐

Okuhara^[2]报道了用氧化钼和氧化锆混合物作催化剂,催化乙酸乙酯水解、乙醇和乙酸酯化,得出酸位多少的变化和催化活性的变化趋势并不一致, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 在有水参与反应中的活性不但和其表面耐水性有关,还和酸的性质有关。

磷酸锆一般是以 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PR})_2$ 形式存在,R 可以是羟基、甲基、苯基和长链烷基等。Segawa 等合成了几种此类磷酸锆,把它们用于酯水解和酯化反应中,反应活性普遍很低($\text{R} = \text{OH}$),只有 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_2\text{H})_2$ 的活性较高(酯化活性略高于 Nafion-H),但它可溶于水。为解决这个问题,又引入第 2 官能团 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$,形成 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_2\text{H})_x(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_{1-x}]_2$ 的形式, $-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{H}$ 是酸性基团, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 是疏水性基团,这样整个分子就具有了酸性和耐水性。

1.3 杂多化合物

杂多酸及其盐总称杂多化合物,是一类含有氧桥的多核配合物,由杂多阴离子、反荷离子、结晶水构成。

(上接第 13 页)

用,同时对挥发分的二次分解和焦油、半焦的进一步转化具有选择性的催化或抑制作用。太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室对煤气化过程中添加物铁的作用进行了初步探讨,对原煤和灰分脱除煤样进行了对比分析,发现 NH_3 、HCN 的形成与添加剂 Fe 间的关系明显地受到煤中灰分和温度的影响,但矿物质的作用在水蒸气气化过程中明显弱于热解,这有待更深入的研究。该研究的深入进行和清楚认识对氮氧化物形成之前进行脱除的机理的了解和方法的优化,以及实现煤的洁净高效转化具有重要的现实意义。

参考文献

- [1] 谢克昌,凌大琦.煤的气化动力学和矿物质的作用[M].太原:山西科学教育出版社,1990.283-370.
- [2] 谢克昌,赵明举,凌大琦.[J].燃料化学学报,1990,18(4):316-323.
- [3] Zhao Z B, Qiu J S, Li W, et al. [J]. Fuel, 2003, 82(8): 949-957.
- [4] Wu Z. [J]. Energy & Fuel, 2002, 16(2): 451-456.
- [5] Wu Z, Sugimoto Y, Kawashima H. [J]. Fuel, 2001, 80(2): 251-254.
- [6] 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.

- [7] Hippo E, Walker P L Jr. [J]. Fuel, 1975, 54(4): 245-248.
- [8] Mahajan O P, Walker P L Jr. [J]. Fuel, 1979, 58(5): 333-337.
- [9] 沙兴中,黄瀛华,曹建勤,等.[J].燃料化学学报,1986,14(2): 108-113.
- [10] Wu Zhiheng, Ohtsuka Y. [J]. Energy & Fuel, 1996, 10(6): 1280-1281.
- [11] Friebe J, Köpse R F W. [J]. Fuel, 1999, 78(8): 923-932.
- [12] Tsubouchi N, Ohtsuka Y. [J]. Fuel, 2002, 81(18): 2335-2342.
- [13] Mori H, Asami K, Ohtsuka Y. [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(4): 1022-1027.
- [14] 徐秀峰,顾永达,陈涌英.[J].燃料化学学报,1998,26(1): 18-23.
- [15] Ohtsuka Y, Wu Z. [J]. Fuel, 1999, 78(5): 521-527.
- [16] Ohtsuka Y. [J]. Coal Sci Technol, 1995, 24(2): 1689-1692.
- [17] Hayashi J, Kusakabe K, Morooka S. [J]. Energy & Fuels, 1995, 9(6): 1028-1034.
- [18] Wu Z, Ohtsuka Y. [J]. Energy & Fuels, 1997, 11(2): 477-482.
- [19] Wu Z, Sugimoto Y, Kawashima H. [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(5): 1119-1120.
- [20] Tsubouchi N, Ohtsuka Y. [J]. Fuel, 2002, 81(11-12): 1423-1431.
- [21] Ohtsuka Y, Wu Z, Furimsky E. [J]. Fuel, 1997, 76(14-15): 1361-1367.
- [22] Takei M, Matsuda H, Itaya Y, et al. [J]. Fuel, 1998, 77(9-10): 1027-1031. ■