

文章编号: 0253-9993(2008)09-1053-05

煤的模型化合物混合燃料气流床气化过程中 NH_3 的生成率

陈 忠, 袁 帅, 王增莹, 梁钦锋, 王辅臣, 于遵宏

(华东理工大学 煤气化教育部重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 将煤的含氮模型化合物吡啶配入柴油中模拟煤中氮的存在形式, 考察了该混合燃料在四喷嘴对置式气化炉实验装置中, 不同氧碳比对气化室出口 NH_3 生成率的影响. 结果表明, 在氧碳比 1.05 ~ 1.97 m^3/kg 范围内, NH_3 生成率存在最大值; 当燃料中 N 含量过高时, NH_3 生成率较低; 碳转化率和气化炉型也是影响 NH_3 生成率的重要因素.

关键词: 模型化合物; 气流床; NH_3 ; 四喷嘴对置式气化炉; 氧碳比

中图分类号: TQ541 **文献标识码:** A

The formation of ammonia in entrained-flow gasifier by using model compound fuel combination

CHEN Zhong, YUAN Shuai, Wang Zeng-ying, LIANG Qin-feng, WANG Fu-chen, YU Zun-hong

(Key Laboratory of Coal Gasification of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The coal nitrogen-containing model compound pyridine was added to diesel oil to simulate the existence of coal nitrogen. The gasification process of this fuel combination was taken in a laboratory platform of opposed multi-burner gasifier, which gasified temperature approaching factory. Effects of the ratio of O_2 to carbon on the yields of NH_3 and its formation process were researched. The results show the maximum yield exists in the O_2/C ratio of 1.05 ~ 1.97 m^3/kg . The fuel combination with the highest nitrogen content gets the lowest yield of NH_3 . The carbon conversion and gasifier type also influence the yield of NH_3 .

Key words: model compound; entrained-flow; NH_3 ; opposed multi-burner gasifier; O_2/C

工业实践表明, 气化过程中燃料中部分 N 会转化为 NH_3 , 危害环境并对气化系统长周期运转带来严重影响. 煤气化过程中 NH_3 的生成机理已受到各国学者的重视^[1-4]. 研究表明, 煤中氮主要以吡啶型和吡咯型杂环存在^[5], 但由于煤化学结构复杂, 直接研究煤中氮的反应机理较困难, 而选用具有确定化学组成和结构特征的模型化合物进行研究, 实验简单, 可排除一些非主要因素的干扰. 国内外许多研究者曾选用多种含氮模型化合物进行了有意义的研究^[6-9]. 相关研究主要集中在模型化合物的热解过程, 对气化过程的研究较少; 实验均采用单纯的含氮模型化合物, 与煤中氮的存在环境有差异; 反应器多集中在较小的固定床、流化床反应器中, 对气流床的研究较少; 实验条件与工业实际有较大差距, 且针对现有工业气

收稿日期: 2007-10-08 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划基金资助项目 (IRT0620); “教育部新世纪人才支持计划”基金资助项目 (NCET-05-0415)

作者简介: 陈 忠 (1980—), 男, 山东淄博人, 博士研究生. Tel: 021-64252831, E-mail: cz021@163.com; 联系人: 王辅臣 (1966—), 男, 甘肃岷县人, 教授, 博士. Tel: 021-64252521, E-mail: wfch@ecust.edu.cn

化炉型的研究较少。

本研究在四喷嘴对置式气流床气化炉实验平台上,考察了气化条件对 NH_3 生成率的影响. 实验选择在氮含量可忽略的化石燃料柴油中配入煤的含氮模型化合物吡啶作为气化介质. 该燃料组成既可模拟煤中含氮物结构和存在环境,又避免了杂质对反应过程的干扰,克服了直接用煤浆和煤粉实验的困难.

1 实验部分

1.1 实验流程与设备

实验考察了不同配比含氮燃料在不同氧碳比条件下气化室出口 NH_3 的生成率. 实验流程如图 1 所示,混合燃料由齿轮泵(美国 A-73004-00)打入喷嘴内通道,根据所需氧碳比,氧气(m^3/h)经气体质量流量计调节进入喷嘴外通道,二者经喷嘴高速喷入气化炉 1,瞬间雾化发生反应,并与对面喷嘴喷出的混合燃料气对撞. 反应产物出气化室后进急冷室 3 洗涤冷却后,经出口 2 涡街流量计计量总气量后高空排放. 待气化温度稳定后开始计时、取样.

1.2 取样分析方法

实验中取样管水平插入气化室出口取样孔,由气体预处理柜 6 中的取样泵抽取气样,依次通过装有吸收液的吸收瓶 5,取样 30 min. 吸收瓶置于冰水浴中,进气管末端采用多孔结构,可使气体破碎成微小气泡易于吸收. NH_3 的吸收液用离子色谱仪以 NH_4^+ 形式定量分析. 为减少分析中外部因素的影响,吸收液用与离子色谱洗液一致的稀 H_2SO_4 溶液. 气体中的 CO , H_2 , CO_2 , CH_4 由质谱仪在线分析. 实验结束后将吸收瓶及管线中的液体全部收集混合,过滤,调 pH 值小于 5,重新测定体积,从滤液中吸取样品分析. 实验前需对取样分析系统进行气密性检测,管路间距离要尽量短,以利于气体中冷凝水和被气体带到管路中的吸收液的收集. NH_3 的生成率以燃料中氮为基准计算.

1.3 实验条件

煤中氮含量随煤种及其组成的变化一般为 0.5%~3.0%^[10],实验分别按氮含量 1.0%,1.5%,2.0%,2.5%和 3.0%将吡啶配入柴油中作为混合燃料,各燃料实际含氮量由元素分析仪测得(表 1). 实验选用氧气作气化剂,5 个氧碳比条件及其对应的喷嘴平面温度见表 2.

表 1 混合燃料元素分析

Table 1 Ultimate analysis of fuel %

燃料样品	$w(\text{C})$	$w(\text{H})$	$w(\text{N})$
含氮 1.0% 的燃料	86.36	13.11	1.07
含氮 1.5% 的燃料	86.40	13.08	1.64
含氮 2.0% 的燃料	85.45	12.95	1.91
含氮 2.5% 的燃料	85.78	13.05	2.53
含氮 3.0% 的燃料	83.87	12.57	3.21
柴 油	86.68	13.72	0.30

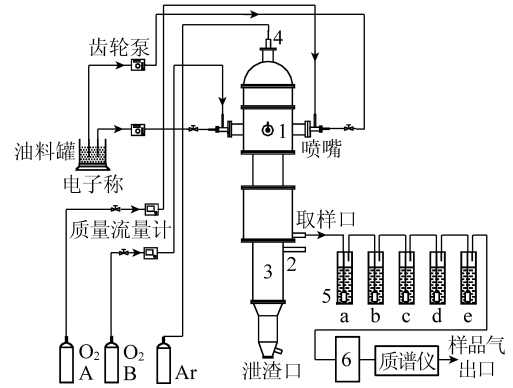


图 1 实验流程

Fig. 1 Schematic diagram of experiment

1——气化炉; 2——合成气出口; 3——洗涤冷却室;
4——摄像仪; 5——气体吸收瓶; 6——气体预处理柜

表 2 不同氧碳比对应的喷嘴平面温度

Table 2 Relationship of O_2/C and nozzle plane temperature

$\frac{w(\text{O}_2)}{w(\text{C})} / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	1.05	1.28	1.51	1.74	1.97
喷嘴平面温度/ $^{\circ}\text{C}$	1 236	1 329	1 393	1 478	1 571

2 实验结果与讨论

2.1 氧碳比对 NH_3 生成率的影响

图 2 为 NH_3 生成率随氧碳比的变化,可见,氧碳比对 NH_3 生成率有较大影响,在氧碳比 1.05 ~

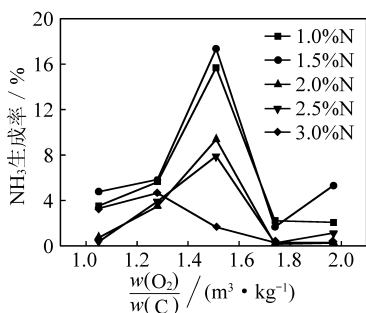


图2 氧碳比对 NH₃ 生成率的影响
Fig.2 Effect of O₂/C on NH₃ yield ratio

1.97 m³/kg范围内, NH₃ 生成率变化幅度较大, 在氧碳比为 1.51 时有 4 种混合燃料 NH₃ 生成率出现最大值, 氧碳比降低和升高 NH₃ 生成率降低.

含氮杂环的脱氮反应较为困难, 只有所在杂环饱和后才能破裂, 这样的反应常常需要激烈的反应条件才能进行^[11]. 大量研究表明^[12-13], 气化时 NH₃ 的形成需要 3 个条件: ① 大量的氮活性基和氢自由基结合; ② 一定的停留时间使气相反应充分进行及发生二次反应使炭中的氮进一步转化; ③ 生成的 NH₃ 向其它氮化物 (如 NO_x, N₂) 的转化程度.

2.1.1 较低氧碳比对 NH₃ 生成率的影响

高温和 O₂ 的冲击作用是氮环破裂的重要条件. 氧碳比较低时 (如 1.05), 条件①受到限制. 活性氧具有破坏氮环释放 N 活性基和 H 自由基的作用^[14], 氧碳比降低, O₂ 量减少, O₂ 对氮环的冲击破裂作用减弱; 同时, 低氧碳比时气流速率较低, 雾化、撞击效果减弱, 液滴与氧的接触反应不充分, 氮环也不能完全破裂; 另外, 氧碳比 1.05 时喷嘴平面炉壁处温度比 1.97 时低约 300 °C, 气化温度相对较低, 使氮环的破裂较高氧碳比时困难. 这些都使释放的 N 活性基减少, 从而 NH₃ 生成率较低. CH₄ 对 NH₃ 的影响也是一个原因 (条件③). 实验中 CH₄ 随氧碳比的变化如图 3 所示, 低氧碳比时 CH₄ 含量相对较高, 氧碳比升高 CH₄ 迅速减少, 氧碳比高于 1.51 时, 几乎没有 CH₄.

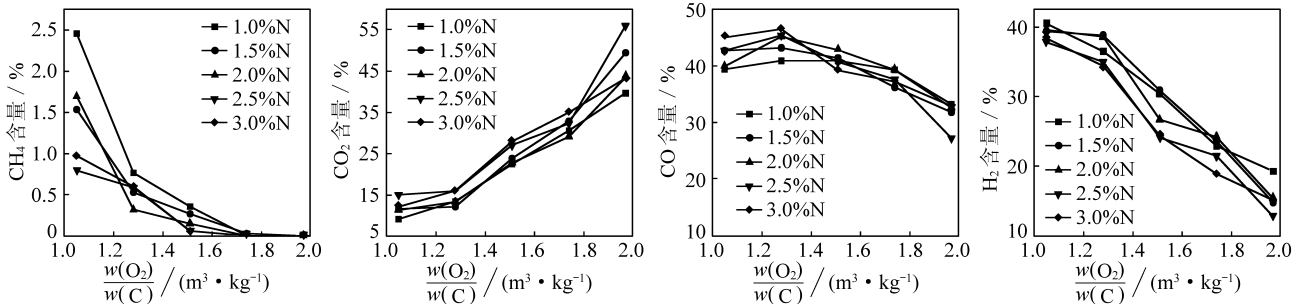
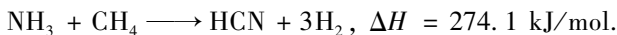


图3 CH₄, CO₂, CO 和 H₂ 含量随氧碳比的变化

Fig.3 Effect of O₂/C on yields of CH₄, CO₂, CO and H₂

气化反应中存在反应:



该反应的平衡常数计算式为

$$\ln \frac{1}{K_p} = -\frac{a_0}{T} + a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + F_0,$$

式中, K_p 为平衡常数; T 为反应温度, K;

a₀ ~ a₄, F₀ 为常数, 其值见表 3.

经计算, 该反应在 1 300 °C 时的 ΔH 约 274 kJ/mol, K_p = 26 815, 可见该反应为吸热反应, 在 1 300 °C 附近反应极易进行. 氧碳比为 1.05 和 1.28 时, CH₄ 浓度为 1.0% ~

2.5%, 含量相对较高, 可消耗较多 NH₃; 氧碳比增高, CH₄ 含量大幅降低, 对 NH₃ 的消耗作用减弱.

2.1.2 较高氧碳比对 NH₃ 生成率的影响

氧碳比较高时, NH₃ 生成率降低主要是因为受条件②和③的限制. 在较高氧碳比 (如 1.97) 时, 通

表 3 反应平衡常数计算式系数

Table 3 Coefficient of equilibrium constant

a ₀ × 10 ⁻³	a ₁	a ₂ × 10 ³	a ₃ × 10 ⁶	a ₄ × 10 ⁹	F ₀
-28.211 0	-6.810 0	-0.750 6	4.806 6	-1.931 3	19.733 0

入的 O_2 量较大约为低氧碳比 (如 1.05) 时的 2 倍. 气体流量增大, 使气化炉中炭黑的平均停留时间减少, 炭黑中的残氮与气相组分接触进一步生成 NH_3 的二次反应程度降低.

CO_2 , CO 和 H_2 随氧碳比的变化如图 3 所示. 氧碳比为 1.74, 1.97 时 CO_2 含量大幅增高, 阻碍了 H 自由基的扩散及与 N 活性基的结合, 同时 CO_2 含量的升高会因消耗 H 自由基而降低 NH_3 的产率^[14]. CO 和 H_2 在低氧碳比时较高, 随氧碳比增高大幅降低. 已有研究表明^[15]: NH_3 的分解不受 CO 影响, 而 H_2 有利于 NH_3 生成, 随 H_2 浓度降低 NH_3 分解速率迅速加快, 在空气作气化剂的气流床气化炉内将 H_2 浓度降至 9% 时, 测得 NH_3 分解率约 60%. 实验结果也显示, 较高氧碳比时 NH_3 生成率降低, 而 N_2 浓度由氧碳比 1.05 时的约 0.3% 升至 1.97 时的约 0.45%. 低氧碳比时虽然 H_2 浓度高, 但由于 N 杂环破裂不完全, 释放的 N 活性基较少, 所以 NH_3 生成率仍然较低. 高氧碳比 (如 1.97) 时, 高活性、强氧化能力的 O 使部分 N 活性基直接被氧化成氮氧化物, 同时大量 O 消耗 H 自由基, 已生成的部分 NH_3 也会进一步被氧化为 N_2 或 NO_x ^[14], NH_3 生成率降低.

2.2 燃料中 N 含量对 NH_3 生成率的影响

煤中的氮含量随煤阶增加而增大, 煤的反应性随变质程度增大而减弱^[6]. 煤基本结构单元的缩合度和缩合芳环数一般随煤化程度增加而增加. 由图 2 可见, 氮含量越高的燃料其 NH_3 生成率相对较低. 这可能是因为: 对于 1% 氮含量的混合燃料, 吡啶含量较低约 5.6%, 燃料反应性较高, 气化时 N 杂环较易破裂, 生成较多 N 活性基, 有利于 NH_3 生成; 而燃料中氮含量增高至 3% 时, 吡啶含量较高约 17%, 在气化时部分含 N 杂环不易开环断裂完全释放而残存于炭黑中, NH_3 生成率降低.

2.3 碳转化率对 NH_3 生成率的影响

氧碳比降低, 炉膛内炭黑大量增加. 经估算, 氧碳比较低时反应器的碳转化率较低约为 65%, 对出口气中炭黑进行氮元素分析, 并据此可算得燃料中约有 13% 的氮残存于炭黑中. 可见碳转化率的高低关系到炭黑中残氮的多少, 也即燃料 N 转化为气相产物的多少, 从而影响 NH_3 的生成率. 有资料介绍, 工业生产中燃料氮约 20% 转化为 NH_3 ^[16], 本研究所得 NH_3 生成率低于该值, 究其原因是进料反应强度、操作压力与工业生产存在差距, 从而使碳、氮转化率低于工业实际.

2.4 气化炉型对 NH_3 生成率的影响

不同的气化炉型碳转化率亦有差异, 碳转化率高有利于燃料中 N 活性基的释放和 NH_3 的生成. 工业生产表明, 四喷嘴对置式气化炉整体运行比 Texaco 气化炉碳转化率高 1% ~ 2%^[17], 本热模实验炉型 NH_3 生成率总体高于国外顶部单喷嘴气流床研究者的实验结果^[18]. 可见, 不同的气化炉型 NH_3 生成率也不尽相同.

3 结 论

(1) 低氧碳比时雾化效果弱, O_2 减少, 反应温度低, 不利于含 N 杂环的破裂和 N 活性基的释放, NH_3 生成率降低. 氧碳比过高, 缩短了停留时间, 使炭黑中氮的二次反应不完全, CO_2 的增加和 H_2 的减少不利于 NH_3 的形成, 部分 NH_3 也会被氧化. 燃料中 N 含量增加, 使部分 N 杂环缩合度增高, 不利于 N 活性基的完全释放. 碳转化率、气化炉型也是影响 NH_3 生成率的重要因素.

(2) 将吡啶配入柴油中作为混合燃料, 较好地模拟了煤中氮的存在形式和环境, 避免了杂质干扰, 实验装置、气化条件较接近工业实际, 所得数据和规律可为进一步研究煤中氮在气流床中的迁移规律提供有用信息, 也可为工业生产源头污染控制提供参考.

参考文献:

- [1] Takeharu Hasegawa, Mikio Sato. Study of ammonia removal from coal-gasified fuel [J]. Combustion and Flame, 1998, 114: 246 - 258.

- [2] Jukka Leppalahti. Formation of NH_3 and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark [J]. *Fuel*, 1995, 74 (9): 1 363 – 1 368.
- [3] Lee D Hansen, Lee R Phillips, Nolan F Mangelson, et al. Analytical study of the effluents from a high-temperature entrained flow gasifier [J]. *Fuel*, 1980, 59 (5): 323 – 330.
- [4] Amure O, Hanson S, Cloke M, et al. The formation of ammonia in air-blown gasification: does char-derived NO act as a precursor [J]. *Fuel*, 2003, 82: 2 139 – 2 143.
- [5] Sudipa M K, Mullins O C, Van Elp J, et al. Nitrogen chemical structure in petroleum asphaltene and coal by X – ray absorption spectroscopy [J]. *Fuel*, 1993, 72 (1): 133 – 135.
- [6] 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 Liping. Study of the formation and release of coal nitrogen in pyrolysis and gasification [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004.
- [7] Houser T J, Mccarville M E, Biftu T. Kinetics of thermal decomposition of pyridine in a flow system [J]. *Int. Journal of Chemical Kinetics*, 1980 (12): 555 – 568.
- [8] Mackie J C, Meredith B C, Nelson P F. Shock tube pyrolysis of pyridine [J]. *Phys. Chem*, 1990, 94 (10): 4 099 – 4 106.
- [9] Wu Z, Sugimoto Y, Kawashima. Catalytic nitrogen release during a fixed-bed pyrolysis of model coals containing pyrrolic or pyridinic nitrogen [J]. *Fuel*, 2001, 80 (2): 251 – 254.
- [10] 虞继舜. 煤化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 34.
Yu Jishun. Coal chemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 34.
- [11] 魏文德. 有机化工原料大全 (第四卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 314 – 335.
Wei Wende. Major organic industrial chemicals (Vol. 4). Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 314 – 335.
- [12] 徐明艳, 景晓霞, 常丽萍. 离子色谱法测定煤氮转化为 NH_3 和 HCN 的行为 [J]. *现代科学仪器*, 2005 (4): 67 – 69.
Xu Mingyan, Jing Xiaoxia, Chang Liping. Determination of NH_3 and HCN transformed from coal-nitrogen by ion chromatography [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2005 (4): 67 – 69.
- [13] Hao Liu, Bernard M Gibbs. Modeling NH_3 and HCN emissions from biomass circulating fluidized bed gasifiers [J]. *Fuel*, 2003, 82: 1 591 – 1 604.
- [14] 鲍卫仁, 章劲草, 申曙光, 等. 大同煤在等离子体热解中生成 HCN 和 NH_3 的研究 [J]. *煤炭学报*, 2006, 31 (2): 232 – 236.
Bao Weiren, Zhang Jincao, Shen Shuguang, et al. Formation of HCN and NH_3 during Datong coal pyrolysis in arc plasma jet [J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31 (2): 232 – 236.
- [15] Takeharu Hasegawa, Mikio Sato. Study of ammonia removal from coal-gasified fuel [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 114: 246 – 258.
- [16] 于遵宏, 王辅臣, 沈才大, 等. 渣油气化炉的数学模拟 [J]. *石油学报*, 1993, 9 (3): 69 – 77.
Yu Zunhong, Wang Fuchen, Shen Caida, et al. Mathematical simulation for residual oil gasifier [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1993, 9 (3): 69 – 77.
- [17] Wang Fuchen, Zhouzhijie, Dai Zhenhua, et al. Development and demonstration plant operation of an opposed multi-burner coal-water slurry gasification technology [J]. *Front. Energy Power Eng.*, 2007, 3: 251 – 258.
- [18] Tracy D Price, L Douglas Smoot, Paul O. Hedman. Measurement of nitrogen and sulfur pollutants in an entrained – coal gasifier [J]. *Ine. Eng. Chem.*, 1983, 22: 110 – 116.