炼焦煤氮元素在焦炭和煤气中转化规律研究*

李晓炅[1], 陈 影[2], 付利俊[1]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司煤焦化工分公司, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 通过对包钢6 m焦炉炼焦精煤氮元素的全面研究, 建立了入炉煤氮元素在固相和气相中的数据转化关系, 为下一步调整配煤比和降低焦炭中氮含量以及焦炉煤气中氨含量提出数据指导; 同时也为包钢煤气净化系统改造方案的制定和6 m、7 m焦炉配套的焦炉烟气脱硫脱硝的设计, 提供了理论依据。

关键词: 炼焦煤; 氮元素; 数据转化规律
中图分类号: TQ520.62 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-5438(2021)04-0001-03
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2021.04.001

Study on Transformation Rule of Nitrogen for Coking Coal in Coke and Gas

Li Xiao-jiong[1], *Chen Ying*[2], *Fu Li-jun*[1]

(1. *Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *Coke Chemical Engineering Branch Co. of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The data transforming relationship of nitrogen for as-fired coal in solid and gaseous phases is established through the comprehensive study of nitrogen in metallurgical coal concentrate for 6 m coke oven of Baotou Steel, which could provide the data guidance for adjusting coal blending ratio, reducing nitrogen content in coke and ammonia content in coke oven gas as well as the theoretical basis for formulating modification scheme of gas purification system of Baotou Steel and design of matched coke oven flue gas desulfurization and denitrification for 6 m and 7 m coke ovens.

Key words: coking coal; nitrogen; transformation rule of data

氮是煤中常见元素, 煤燃烧产生大量的氮氧化物(NO_x和N_2O), 是大气中氮氧化物的主要人为来源。国内外研究人员主要关注煤中氮的赋存形态、燃烧释放机制、污染控制机制, 重点在电力行业及超低排放做了大量研究[1]。目前研究煤在隔绝空气下氮元素的释放机制及转化分布相对还比较少。包钢地处内蒙古中部, 是距离蒙古人民共和国最近的大型钢铁联合企业。近几年, 为降低焦炭中硫分, 蒙古煤的使用比例逐步增大。而同时发现焦炉煤气中氨含量也随之大增, 为饱和器的生产带来极大困难, 并加重了对焦化生产及下游焦炉煤气用户管道的腐蚀。因此, 对包钢所用炼焦精煤的氮含量进行全面

* **收稿日期**: 2021-05-12
作者简介: 李晓炅(1974-), 男, 内蒙古包头市人, 硕士, 正高级工程师, 现从事配煤炼焦工作。

普查,同时对入炉煤在焦炉内热解过程中焦炭以及焦炉煤气氨的转化规律进行研究尤为重要。

1 煤中氮含量的检测方法要点

煤和焦炭中氮含量测定简要过程如下:煤在沸腾的浓硫酸中经催化剂(硫酸铜)的作用,其中有机质被氧化为二氧化碳和水,煤中氮的绝大部分被转化成氨并与硫酸作用生成硫酸氢铵。当加入过量的氢氧化钠中和硫酸之后,氨能从氢氧化钠溶液中蒸发出来,由硼酸或硫酸溶液吸收,最后用酸碱滴定法求出煤中氮含量。

2 各地区炼焦精煤氮含量

选取包钢6 m焦炉生产所用炼焦精煤进行氮含量的检验分析,研究不同地区炼焦煤氮含量的大致分布特征。表1是包钢20种精煤氮含量检验分析的平均值。

表1 各地区炼焦煤氮含量(质量分数)

序号	煤种	名称	氮含量/%
1	蒙古焦煤	3#蒙古	2.46
2		3#蒙古	2.14
3		5#蒙古	2.13
4		2#蒙古	1.97
5	陕西焦煤	陕西1#	1.79
6		陕西2#	1.53
7	山西瘦焦煤	瘦焦1#	1.63
8		瘦焦2#	1.58
9	山西焦煤	柳林高灰	1.38
10		柳林煤矿	1.28
11		镇城底	1.23
12		上白霜	1.23
13	乌海肥煤	高硫肥1#	1.35
14		乌海中硫肥	1.29
15		高硫肥2#	1.22
16	乌海焦煤	中硫主焦	1.22
17	乌海1/3焦煤	乌焦1#	1.25
18		乌焦2#	1.11
19		乌焦3#	1.04
20	青海焦煤	江仓木里	0.96

通过对表1数据的分析,包钢6 m焦炉所用的炼焦煤氮含量大体在1.0%~2.5%之间。其中以蒙古方向焦煤氮含量最高,大体在2.0%以上,陕西次之,山西随后,乌海地区和青海地区炼焦煤氮含量相对较低。

3 炼焦煤氮元素转化规律研究

煤中的氮来源于成煤植物所含的蛋白质、氨基酸、生物碱、叶绿素等成分。由于煤中氮元素的赋存以及不同温度下的转化是一个非常复杂的过程,同时受检测条件的限制,未对氮的赋存形态进行定性和定量分析。通过查阅资料,国内外科学家做过大量试验证明,氮是煤中唯一完全以有机状态存在的元素。煤中有机氮化物被认为是比较稳定的杂环和复杂的非环状结构的化合物[2]。同时煤中氮含量与灰分有显著负相关性。

3.1 氮元素热解时转化机理

入炉煤是由各单种煤按照一定比例配合而成且能够进行炼焦的混合煤,其在热解时转化见图1。煤在受热分解过程中,煤中的含氮产物以不同的成分和比例进入挥发分或者焦炭中。挥发分主要包括焦油和焦炉煤气。挥发分析出的初始阶段,煤大分子结构中键能比较弱的支键结构发生断裂而形成环数较小的芳香结构碎片,即焦油。进入挥发分的第二阶段,煤气中的芳香结构发生缩环、开环反应,形成稳定度比较高的结构存在于焦炭中,同时,焦炭中稳定性比较差的杂环结构会发生裂解,这一阶段形成CH_4、CO、H_2等,随着温度的进一步增高,芳香结构进一步裂解,释放出大量的小分子含氮的产物[3],如NH_3、N_2,以及少量的HCN等。

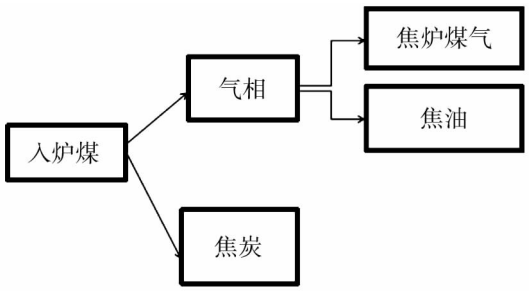


图1 氮元素热解转化图

3.2 氮在焦炭和焦炉煤气中的转化规律

3.2.1 入炉煤中氮含量的加和性

由于各配比的单种煤和入炉煤中的氮存在形态的一致性,因此,入炉煤中氮含量具有加和性,即:

$$N_{配合煤} = A_1N_1 + A_2N_2 + \cdots\cdots + A_nN_n \quad (1)$$

式中: $N_{配合煤}$ 为入炉配合煤的含氮量,%; $A_1\cdots\cdots A_n$ 为各单种煤的配比,%; $N_1\cdots\cdots N_n$ 为各单种煤的氮含量,%。

3.2.2　入炉煤氮含量与焦炭氮含量的关系

入炉煤氮含量与焦炭氮含量转化关系见图 2。

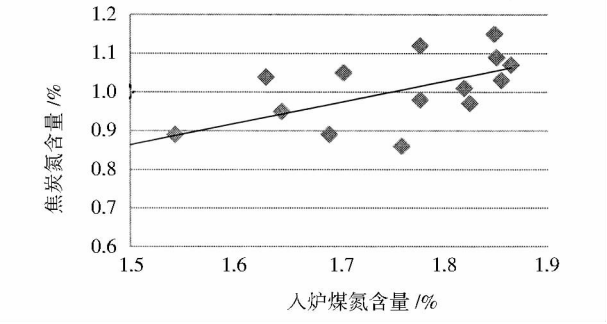


图 2　入炉煤氮含量与焦炭氮含量的关系图

由图 2 可看出,入炉煤中氮含量与同一配比下焦炭中氮含量存在着明显的线性关系。即入炉煤中氮含量与自产焦炭氮含量呈线性关系。焦炭氮转化率占入炉煤氮含量的 55% ~60% 之间。

根据以上数据,利用数理统计工具,得出焦炭氮含量与入炉煤氮含量的一元一次方程。

$$Y_1 = 0.547\ 3X_1 + 0.043\ 4 \quad (2)$$

式中: Y_1 为焦炭含氮含量,%; X_1 为入炉煤氮含量,%。

3.2.3　入炉煤氮含量与焦炉煤气氨含量的关系

入炉煤氮含量与焦炉煤气氨含量转化关系见图 3。

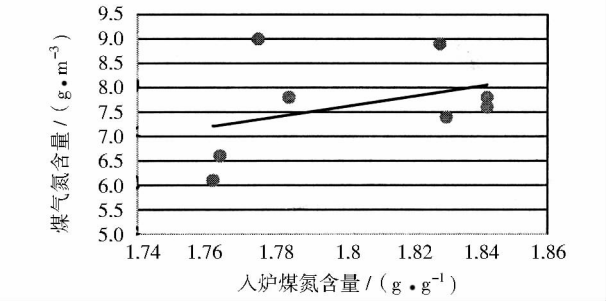


图 3　入炉煤氮含量与焦炉煤气氨含量关系图

由图 3 数据分析,入炉煤氮含量对焦炉煤气中氨含量起到决定性的作用。通过数据回归得出一元线性方程如下:

$$Y_2 = 10.55\ 3X_2 - 11.38 \quad (3)$$

式中: Y_2 为煤气氨含量值; X_2 为入炉煤氮含量值。

4　结论

(1) 包钢 6 m 焦炉所用炼焦煤氮含量集中在 1.0% ~2.5% 之间。其中以蒙古方向焦煤氮含量最高,大体在 2.0% 以上,乌海和青海地区炼焦煤氮含量相对较低。

(2) 入炉煤氮含量与同一配比下焦炭氮含量、焦炉煤气氨含量呈现线性关系。运用数理统计工具,建立了入炉煤中氮与固相(焦炭) 、气相(焦炉煤气) 的数据转化关系。

参　考　文　献

[1] 黄耀. 中国的温室气体排放、减排措施与对策[J]. 第四纪研究,2006,(5):722 -732.

[2] 赵娅鸿,林建英,常丽萍,等. 矿物质对煤热解气化过程中 NH_3 形成的影响[J]. 环境化学,2004,23(1):26 -30.

[3] 侯建材,曲旋,张荣,等. 固体热载体热解煤中氮的迁移特性[J]. 煤炭转化,2006,(2):81 -85.