

## 增碳剂煅烧脱氮工艺实验研究

孙亚琴 陈麒忠 张 琢 金鸣林  
(上海应用技术学院材料工程系, 上海 200233)

**摘 要** 对 95 增碳剂(0.10% N)、石油焦(0.93% N)和沥青焦(0.40% N)进行煅烧脱氮试验, 试验结果表明: 随煅烧温度的提高, 3 种增碳剂中的氮含量都下降, 温度大于 2 000 °C 时, 各增碳剂中的氮含量均小于  $100 \times 10^{-6}$ 。1 800 °C 煅烧时, 95 增碳剂的氮含量小于  $300 \times 10^{-6}$ , 石油焦或沥青焦的氮含量小于  $100 \times 10^{-6}$ 。

**关键词** 增碳剂 煅烧 脱氮

## Experiment on Calcined Denitrating Process of Recarburizer

Sun Yaqin, Chen Qizhong, Zhang Zhuo and Jin Minglin  
(Department of Material Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200233)

**Abstract** The experiment on calcined denitrating process of recarburizer 95 (containing 0.10% N), petroleum coke (0.93% N) and pitch coke (0.40% N) has been carried out. The results indicated that with increasing calcined temperature the nitrogen content in 3 kinds of recarburizer decreased and as the temperature was more than 2 000 °C, the nitrogen content in each recarburizer was less than  $100 \times 10^{-6}$ . As calcined temperature was 1 800 °C, the nitrogen content in recarburizer 95 was less than  $300 \times 10^{-6}$  while that in petroleum coke or pitch coke was less than  $100 \times 10^{-6}$ .

**Material Index** Recarburizer, Calcine, Denitrating

### 1 原料的选取

因低氮增碳剂对固定碳含量要求很高, 而对氮、硫含量要求很低, 故选用了如下原料(成分见表 1):

- (1) 较好的煤基增碳剂(95 增碳剂);
- (2) 煅烧石油焦;
- (3) 电极粉;
- (4) 沥青焦。

表 1 各种增碳剂的基本成分和氮含量/%

Table 1 Basic ingredient and nitrogen content of 4-kinds of Recarburizer / %

增碳剂	固定碳	灰分	挥发物	硫	氮含量
95 增碳剂	95.9	3.58	0.56	0.12	0.10
石油焦	>98.5	<0.34	<0.50	<0.50	0.93
电极粉	>98.5	<0.50	<0.50	<0.05	0.02
沥青焦	>98.0	<0.50	<0.80	<0.50	0.40

由表 1 可见, 上述原料中除电极粉的固定碳、氮和硫含量基本满足要求外, 其它原料的氮含量离要求相差甚远; 石油焦和沥青焦中的固定碳含量满足要求, 但硫含量也不能满足要求, 因此必须进行脱氮、脱硫处理。

### 2 原料煅烧实验

目前各钢厂使用的增碳剂一般都是由无烟煤煅烧而来, 因此增碳剂中氮的存在形式应该和煤中相似, 文献[1~3]用 X 射线光电子能谱 XPS 研究表明: 不同地方的煤虽然氮含量不同, 其存在形式也不完全相同, 但总的来讲煤中氮的形态有: (1) 吡啶型氮(N-6); (2) 吡咯型氮(N-5); (3) 并入煤分子多重芳香结构单元内部的吡啶氮(N-Q); (4) 氮的氧化物(N-X)。

煅烧实验在石墨化炉中进行, 通氩气保护。实验时称取一定量的原料装入石墨坩埚内, 把它放入石墨化炉内, 首先对石墨化炉抽真空, 并通入氩气(0.28 L/min), 然后按 10~20 °C/min 的升温速率进行升温, 达到规定温度后, 恒温 30 min, 然后降温, 在降温过程中继续通氩气, 到室温时, 打开石墨化炉, 取出样品, 进行分析。

样品中的氮含量用氧-氮分析仪分析; 固定碳、灰分、挥发物根据 GB/T3521-1995 标准分析, 硫含量根据 ASTM E1019-2003 标准分析。

### 3 实验结果及讨论

#### 3.1 煅烧温度对氮含量的影响

从表2可见,在煅烧时间一定时(30 min),随着煅烧温度的提高,各种原料中的氮含量都下降。而且对石油焦和沥青焦来讲,当温度升高到1 800 °C时氮含量急剧下降,95 增碳剂中的氮含量则下降得比较缓慢。这可能是由于石油焦和沥青焦中的氮主要以有机物形式存在,当温度升高到1 800 °C时,其能量足以克服掉以吡啶、吡咯型存在的氮的键能,而在95 增碳剂中可能还存在一部分无机氮,它的脱除需要更多的能量,因此它的氮含量下降得比较缓慢。

表2 增碳剂高温煅烧实验结果

Table 2 Experimental results of high temperature calcination of recarburizer

增碳剂	煅烧温度/°C	增碳剂成分/%				
		固定碳	灰分	挥发物	硫	氮含量
95 增碳剂	1 600	96.00	3.35	0.65	0.140	0.058
石油焦	1 600	98.98	0.42	0.60	0.430	0.220
沥青焦	1 600	99.32	0.10	0.58	0.270	0.100
95 增碳剂	1 800	96.51	2.83	0.64	0.110	0.018
石油焦	1 800	98.76	0.68	0.55	0.370	0.004
沥青焦	1 800	99.17	0.16	0.52	0.240	0.012
95 增碳剂	2 000	96.33	3.10	0.57	0.098	0.013
石油焦	2 000	98.92	0.52	0.54	0.330	0.004
沥青焦	2 000	99.26	0.20	0.54	0.230	0.010
95 增碳剂	2 200	96.91	2.46	0.59	0.080	0.010
石油焦	2 200	99.10	0.47	0.50	0.210	0.003
沥青焦	2 200	99.16	0.28	0.51	0.180	0.006
95 增碳剂	2 400	97.49	1.86	0.62	0.070	0.003
石油焦	2 400	99.28	0.25	0.49	0.100	0.003
沥青焦	2 400	99.13	0.37	0.46	0.160	0.003

如采用95 增碳剂来做低氮增碳剂,如要使增碳剂中的氮含量 $<100 \times 10^{-6}$ ,则煅烧温度必须达到2 200 °C以上,而采用石油焦或沥青焦来做低氮增碳剂,则煅烧温度必须达到1 800 °C以上。

### 3.2 煅烧温度对硫含量的影响

随着煅烧温度的增加,各样品中的硫含量都下降,95 增碳剂中的硫含量相对较低(表2),因此脱除率较低,石油焦和沥青焦中的硫含量相对较高,因此脱除率较高,但最终的硫含量仍比95 增碳剂中的高,这可能与硫的存在形式有关,高温下以无机硫形式存在时难以脱除。在本实验购买原料的条件下,如要使低氮增碳剂中的硫含量 $<0.1\%$ ,对石油焦和沥青焦来讲,其煅烧温度必须达到2 400 °C以上。

### 3.3 煅烧温度对固定碳含量的影响

从表2可以看出,95 增碳剂中的固定碳含量

随煅烧温度的提高而增加,这主要是因为随着煅烧温度的提高,增碳剂中的灰分降低,其中的有机物被去除了。而沥青焦、石油焦中本身的固定碳含量就较高,因此随煅烧温度的提高固定碳含量增加不多。

### 3.4 该工艺在工业应用上的可行性

该工艺在工业上的应用有两个关键的地方:

(1)原料的选取,为降低成本,要尽可能选用现有的95 增碳剂或沥青焦,而且这些原料中的硫含量最好能 $<0.1\%$ ,如能选到灰分 $<3\%$ ,硫含量 $<0.1\%$ ,固定碳含量 $>95\%$ 的洗净煤,则低氮增碳剂的成本还会进一步降低;

(2)煅烧设备的选取,从上述分析可知,要制得氮含量 $<100 \times 10^{-6}$ 的增碳剂,其煅烧温度最好能在2 000 °C以上,常规的煅烧设备肯定不能满足要求。目前有报道国内能生产电煅烧式(连续式)石墨化炉<sup>[4]</sup>,其煅烧温度可达到2 300 °C以上,其成本比艾奇逊石墨化炉要低。综上所述,应用该工艺在工业上生产低氮增碳剂有一定的可行性。

## 4 结论

(1)随煅烧温度的提高,各原料中的氮含量均下降。制取 $C \geq 99\%$ , $N \leq 100 \times 10^{-6}$ 低氮增碳剂时,用石油焦制取,煅烧温度应 $\geq 1 800$  °C,用沥青焦制取,应 $\geq 2 000$  °C;用95 增碳剂制取,制取 $N \leq 100 \times 10^{-6}$ 时,煅烧温度应 $\geq 2 200$  °C,如 $N \leq 300 \times 10^{-6}$ ,则应 $\geq 1 800$  °C。

(2)如用本实验购买到的石油焦或沥青焦来制取 $C \geq 99\%$ , $N \leq 100 \times 10^{-6}$ , $S \leq 0.1\%$ 的低氮增碳剂,其煅烧温度必须达到2 400 °C以上。

### 参考文献

- 1 姚明宇,刘艳华,车得福.宜宾煤中氮的形态及其变迁规律研究.西安交通大学学报,2003,37(7):759
- 2 冯志华,常丽萍,任军,等.煤热解过程中氮的分配及存在形态的研究进展.煤炭转化,2000,23(3):7
- 3 刘艳华,车得福,李荫堂,等.X射线光电子能谱确定铜川煤及其焦中氮的形态.西安交通大学学报,2001,35(7):661
- 4 宁前进.电煅烧式石墨化炉制备高纯石墨化焦.炭素技术,2003(4):27

孙亚琴(1966-),女,讲师,1995年上海大学毕业,从事炼钢及连铸工艺研究。