

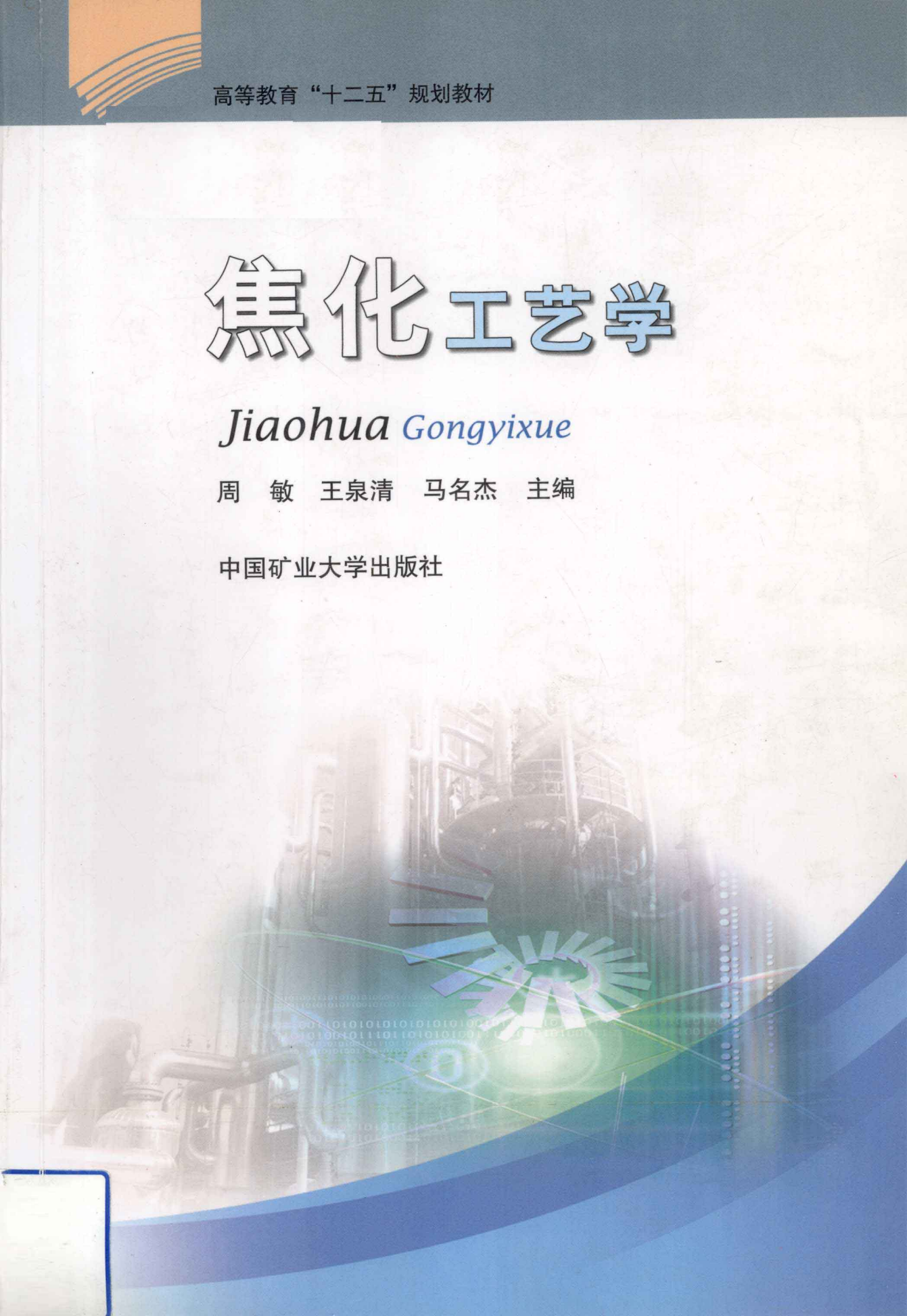
高等教育“十二五”规划教材

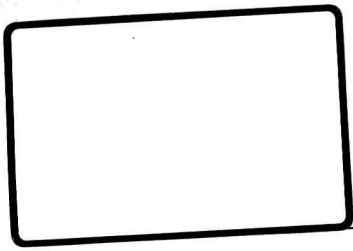
# 焦化工艺学

*Jiaohua Gongyixue*

周 敏 王泉清 马名杰 主编

中国矿业大学出版社





”规划教材

# 焦 化 工 艺 学

周 敏 王泉清 马名杰 主编

中国矿业大学出版社

## 内 容 简 介

本书主要介绍了煤炭炼焦生产的各个方面,在炼焦部分侧重介绍焦炭质量、炼焦工艺、焦炉结构与生产操作等内容,在炼焦化学产品回收与加工部分,重点介绍炼焦化学产品回收与加工的典型工艺和主要设备,并给出典型生产工艺过程和主要设备的选型的计算方法。

本书可作为高等院校煤化工及相关专业的本科生教材,也可作为相关专业科研人员的参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

焦化工艺学/周敏,王泉清,马名杰主编. —徐州:中国矿业大学出版社,2011.5

ISBN 978 - 7 - 5646 - 0978 - 8

I. ①焦… II. ①周… ②王… ③马… III. ①焦化—生产工艺 IV. ①TQ520.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 034914 号

书 名 焦化工艺学  
主 编 周 敏 王泉清 马名杰  
责任编辑 周 红  
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司  
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)  
营销热线 (0516)83885307 83884995  
出版服务 (0516)83885767 83884920  
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com  
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司  
开 本 787×1092 1/16 印张 16.25 字数 406 千字  
版次印次 2011 年 5 月第 1 版 2011 年 5 月第 1 次印刷  
定 价 26.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

## 前 言

本书是高校课程改革立项建设教材,依据高校“化学工程与工艺”专业对煤化工方向“煤炭炼焦与化产回收”课程的教学大纲的要求,更新内容,拓宽知识面,在1995年版《焦化工艺学》教材的基础上重新编写的一本专业教材。

本书内容涵盖了煤炭炼焦生产的各个方面,在炼焦部分侧重介绍焦炭质量、炼焦工艺、焦炉结构与生产操作等内容,在炼焦化学产品回收与加工部分,重点介绍炼焦化学产品回收与加工的典型工艺和主要设备,并给出典型生产工艺过程和主要设备的选型的计算方法。近年来,随着我国钢铁工业的快速发展,我国炼焦工业也步入了大规模、高水平 and 快速化的发展道路,炼焦工业追求高效、低耗、低污染的发展道路。本书在相关内容论述中力求体现上述理念,注重介绍反映节能、环保的新工艺、新技术和新装备。

本书编写分工如下:第一至第五章、第七章、第八章、第十二章由中国矿业大学周敏编写,第九章、第十一章由山东轻工学院王泉清编写,第六章、第十章由河南理工大学马名杰编写。全书由周敏统稿。

本书在编写过程中,得到了中国矿业大学教务处、化工学院、应用技术学院的领导和同行的大力支持和帮助,书中引用了同行的相关成果和文献资料,在此谨向他们表示真诚的感谢!

由于编者水平有限,书中难免存在问题和不足,恳请读者批评指正。

编 者

2011年3月28日

## 目 录

第一章 焦炭的性质与用途	1
第一节 焦炭的外观与孔结构	1
第二节 焦炭的化学组成	2
第三节 焦炭的物理机械性质	4
第四节 焦炭的化学反应性能	7
第五节 高炉用焦炭的作用	8
第六节 非高炉用焦炭	11
第七节 焦炭的显微结构	12
第二章 配煤炼焦的原理与配煤工艺	15
第一节 煤在焦炉炭化室内的结焦过程	15
第二节 配煤质量与备煤炼焦工艺条件	18
第三节 配煤原理与焦炭质量的预测	22
第四节 炼焦配煤工艺	28
第三章 炼焦炉及生产过程	33
第一节 焦炉炉体结构与设备	34
第二节 焦炉炉型介绍	51
第三节 焦炉的生产能力和发展方向	64
第四节 焦炉的开工	66
第五节 焦炉装煤与出焦操作	68
第六节 熄焦操作	72
第七节 焦炉的热工评定	77
第四章 非常规炼焦技术与工艺	83
第一节 配型煤炼焦	83
第二节 捣固炼焦	85
第三节 煤干燥后炼焦和预热炼焦	88
第四节 其他炼焦方法	91
第五章 炼焦化学产品的回收与煤气净化	94
第一节 炼焦化学产品的组成和产率	94
第二节 炼焦化学产品回收的方法及典型流程	98

<b>第六章 煤气的冷却和输送以及焦油氨水的分离</b> .....	100
第一节 煤气在集气管内冷却.....	100
第二节 煤气的初步冷却.....	101
第三节 焦油氨水的分离.....	104
第四节 煤气的输送.....	105
第五节 煤气中焦油雾的清除.....	108
<b>第七章 煤气中氨的回收</b> .....	110
第一节 饱和器法生产硫铵.....	110
第二节 粗轻吡啶盐基的回收.....	116
第三节 蒸氨及黄血盐的生产.....	119
第四节 无饱和器法生产硫铵.....	120
第五节 水洗氨与浓氨水蒸馏.....	123
第六节 磷铵法制取无水氨.....	125
<b>第八章 煤气中粗苯的回收</b> .....	127
第一节 煤气终冷和除萘的工艺.....	127
第二节 洗油吸收法回收粗苯的原理与工艺.....	133
第三节 填料洗苯塔的计算.....	141
第四节 富油脱苯.....	145
<b>第九章 煤气脱硫</b> .....	153
第一节 煤气的干法脱硫.....	154
第二节 改良蒽醌二磺酸钠法脱硫.....	158
第三节 萘醌法脱硫.....	162
第四节 用氨水脱除焦炉煤气中的硫化氢.....	166
第五节 苦味酸法脱硫脱氰(FRC法).....	171
第六节 乙醇胺法脱硫.....	174
<b>第十章 粗苯的精制</b> .....	178
第一节 酸洗净化法粗苯精制.....	179
第二节 粗苯加氢精制.....	184
<b>第十一章 煤焦油的加工</b> .....	193
第一节 煤焦油的组成、性质和加工前的处理.....	193
第二节 煤焦油的初步加工.....	196
第三节 焦油盐基的分离精制.....	201
第四节 焦油酚类化合物的分离精制.....	203
第五节 萘及其同系物的分离精制.....	210

## 目 录

---

第六节 洗油馏分的分离·····	221
第七节 煤焦油沥青的加工利用·····	223
<b>第十二章 焦炉煤气制甲醇·····</b>	<b>237</b>
第一节 焦炉煤气制甲醇的原理·····	237
第二节 焦炉气的净化·····	238
第三节 焦炉气的转化·····	239
第四节 甲醇的合成与精馏·····	242
<b>参考文献·····</b>	<b>248</b>

## 第一章 焦炭的性质与用途

焦炭是由黏结性煤在隔绝空气的条件下高温干馏所得到的固体产物,其性质可从多方面进行评价。焦炭的用途不同,对其性质的要求也不同。归结起来,与焦炭质量有关的性质主要有:焦炭的外观与孔结构、焦炭的化学组成、焦炭的物理机械性质和焦炭的化学反应性能。

### 第一节 焦炭的外观与孔结构

用肉眼可以观察到焦炭表面的裂纹和孔隙结构,沿大裂纹裂开的焦块内还含有微裂纹,沿微裂纹分开即是焦炭的焦体。焦体是由气孔和气孔壁构成,气孔壁是煤干馏所得到的固体产物,称为焦质,它是焦炭中的实体部分。焦炭的裂纹和气孔结构对焦炭其他性质有很大的影响,尤其是焦炭的机械强度和反应性能。

#### 一、焦炭裂纹

焦炭中的裂纹分为纵裂纹和横裂纹两种,炼焦生产规定裂纹面与焦炉炭化室炉墙面垂直的裂纹称为纵裂纹;裂纹面与焦炉炭化室炉墙面平行的裂纹称为横裂纹。焦炭中的裂纹有长短、深浅和宽窄的区分,可用裂纹度指标进行评价。测量方法是将方格(1 cm×1 cm)框架平放在焦块上,量出纵裂纹的投影长度即得,一次试验用 25 块焦样,取其统计平均值。

#### 二、焦炭气孔率

焦炭的气孔率是指焦炭中气孔体积与焦炭总体积比的百分数。气孔率可以利用焦炭的真密度和视密度加以计算。焦炭的气孔还可以用比孔容积来表示,即单位质量焦炭内部气孔的总容积。

#### 三、气孔平均直径与孔径分布

由于原料煤性质差异和炼焦方法的不同,生产得到的焦炭中气孔的大小是不均一的,不同开口孔径的气孔对焦炭性质的影响也不相同。一般将直径大于 100  $\mu\text{m}$  的气孔称为大孔(macropore),直径为 20~100  $\mu\text{m}$  的气孔称为中孔(intermediate pore),直径小于 20  $\mu\text{m}$  的气孔称为微孔(micropore)。

对于焦炭中的微孔,可采用气相吸附法测定其孔径分布;而对于大孔,则采用压汞法进行测定,其原理是利用汞的表面张力较大的性质,当施加外压力将汞压入微小气孔中时,气孔的直径与所需施加的压力之间存在对应的关系,而且由施加的外压力大小可计算出对应的孔径尺寸。

$$r = \frac{-2\sigma\cos\theta}{p} \quad (1-1)$$

式中  $r$ ——外加压力  $p$  时,汞能压入的气孔的最小直径,mm;



- $p$ ——外加压力, Pa;
- $\sigma$ ——汞的表面张力, J/mm<sup>2</sup>;
- $\theta$ ——汞与焦炭的接触角。

测定过程中,逐步增加汞的压力,可以使汞进入更加微小的气孔,这样通过测定汞的体积变化可得出孔径分布曲线,进一步计算出气孔平均直径。除了采用气孔率和孔径分布,还可以用比表面积的指标来表征焦炭的多孔性。

研究表明,焦炭的孔结构主要由煤在炼焦过程的塑性阶段决定的,气孔的生成机理可划分为4个阶段:①煤的颗粒内生成小气孔;②当煤颗粒间的空隙完全被填满时,颗粒内的气孔增大,接着是气孔膨胀和固体熔融;③固体熔融后,气孔增大到最大尺寸;④气孔收缩,导致在固化温度范围区间内形成结构紧密的气孔结构,孔结构与炼焦温度的关系见图1-1。从图1-1可以看出,400~500℃的温度范围是决定焦炭气孔性质的关键区段,是进一步研究如何降低气孔率的一个出发点。

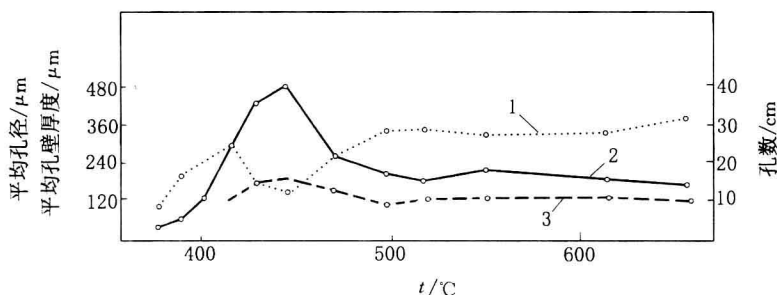


图 1-1 焦炭孔结构与炼焦温度的关系  
1——孔数;2——平均孔径;3——平均孔壁厚度

#### 四、焦炭的多孔性与煤质关系

在工业应用上,冶金焦和铸造焦的气孔率应尽可能低,从而降低焦炭的反应性,提高焦炭质量。在特定的炼焦条件下,焦炭的气孔率主要取决于煤焦煤质条件。一般情况下,焦炭的气孔率与煤的挥发分产率成正比,即随煤化程度的增加,所得焦炭的气孔率下降。

## 第二节 焦炭的化学组成

主要指标:灰分、硫分

### 一、焦炭的工业分析

焦炭的工业分析包括水分、灰分、挥发分和固定碳的测定,其测定方法与煤的工业分析基本相同。

#### (一) 水分 $M_t$

刚出炉的焦炭不含水分,湿法熄焦后的焦炭的水分可达6%以上,若采用干法熄焦,焦炭水分含量较低,因吸附大气中的水汽使其含水1%~1.5%。水分的高低对焦炭质量影响不大,但作为冶金焦使用,水分含量的波动会影响高炉的操作。我国现行的关于焦炭技术条件的国家标准将水分作为生产控制指标,不作为焦炭的质量分级的考核指标。

#### (二) 灰分 $A_d$

焦炭中的灰分来自煤中的矿物质,矿物质是煤中的惰性物质,在结焦过程中不黏结。炼焦生产过程中,煤中的灰分全部进入焦炭,焦炭内高灰分含量使焦炭的强度降低,对高炉生产带来了不利的影响。

高炉炼铁生产中,焦炭中的灰分和矿石中的杂质与熔剂转化成炉渣排出,焦炭灰分增高,使得高炉的生产能力受到影响,同时炼铁的能耗相应也增大。一般焦炭灰分每升高1%,高炉熔剂消耗量约增加4%,炉渣量约增加3%,每吨生铁消耗焦炭量(焦比)增加1.7%~2.0%,生铁产量降低2.2%~3.0%。因此降低炼焦用精煤的灰分对提高焦炭的质量具有重要意义。

### (三) 挥发分 $V_{daf}$ 和固定碳 $FC_d$

焦炭的残余挥发分是焦炭成熟度的标志,成熟良好的焦炭挥发分为0.9%~1.0%。当焦炭的挥发分大于1.2%时,则表明炼焦不成熟。成熟度不足的焦炭耐磨性差,影响其强度;过熟的焦炭其块度将受到影响。在焦炉生产的推焦到熄焦过程中,焦炭中残余挥发产物还可能造成对大气的污染,因此挥发分指标也是炼焦生产中控制焦炉污染的一个考虑因素。

固定碳含量可利用水分、灰分和挥发分的测定值进行计算得出:

$$\text{固定碳} = 100\% - (\text{水分} + \text{灰分} + \text{挥发分})\% \quad (1-2)$$

目前我国焦化企业的冶金焦质量大致分为:水分  $M_d$  大多数厂控制在6%以下;灰分  $A_d$  在11%~15%之间,小企业的控制值偏高;挥发分  $V_{daf}$  控制在0.9%~1.6%之间,多数企业控制在1.3%以下。

## 二、焦炭的元素组成分析

焦炭的元素分析包括C,H,O,N,S,P等主要化学元素的测定,其测定方法与煤的元素分析方法基本相同。焦炭的元素组成是进行燃烧计算和评定焦炭中有害元素的依据。

碳和氢是焦炭中的有效元素,氢元素的存在主要是由焦炭中残余挥发分造成的,氢含量的高低也可以表征焦炭的成熟度。焦炭中碳的微晶结构对焦炭的性质有较大的影响,因此单纯用碳含量的值不能评定焦炭的质量。

焦炭中硫含量是焦炭质量的另一个重要指标。由于煤中硫的存在形态有多种,炼焦生产过程中,硫的变化以及所生成的气态硫化物与高温焦炭反应,导致焦炭中硫的存在形式也是多样的,工业上一般只测定焦炭的全硫分  $S_t$ 。

高炉炼铁生产过程中,由炉料带入的硫分,除少量随高炉煤气带出,其余大部分进入高炉内的硫循环。为维持高炉内硫的进出平衡,炉料带入的大部分硫将随炉渣排出炉外。生铁中含硫量一般不允许超过0.05%,由于焦炭带入的硫分占炉料硫分的80%以上,如果焦炭含硫量高,为了将硫分脱除,高炉的生产操作将由此产生诸多不利因素。

焦炭中的硫分与煤的硫分有如下关系:

$$S_{\text{焦}} = \frac{\Delta S}{K} S_{\text{煤}} \quad (1-3)$$

式中  $S_{\text{焦}}$ ,  $S_{\text{煤}}$ ——分别为焦炭硫分和煤的硫分, %;

$K$ ——炼焦煤的成焦率, %;

$\Delta S$ ——煤料中硫分转入焦炭中的百分数, %。

$\Delta S$  数值受煤料硫分和炼焦温度的影响,一般在70%左右,在炼焦温度范围内,可以用下式估算:

$$\Delta S = 137 - 0.054t \quad (1-4)$$

式中  $t$ ——炼焦的最终温度, °C。

我国焦化生产企业硫分  $S_1$  一般控制在 0.4%~0.6%, 大多数企业控制在 0.5% 以下, 少数煤质条件差的企业硫分值高至 0.8% 以上。

由式(1-3)知, 在炼焦生产中, 要降低焦炭的含硫量, 必须降低原料配煤的硫分。

磷也是焦炭中的有害元素, 高炉炉料中的磷全部转入生铁。一般要求生铁含磷低于 0.01%~0.015%。煤中的磷几乎全部残留在焦炭中, 通常焦炭含磷约 0.02%。

对焦炭中氧和氮两种元素的研究并不多, 一般认为焦炭中的氮元素是焦炭燃烧生成  $\text{NO}_x$  的来源。

### 第三节 焦炭的物理机械性质

焦炭在高炉炼铁过程中的作用, 要求焦炭具有适当的块度和较高的强度, 焦炭块度大小与均匀性受焦炭强度的影响, 因此焦炭的强度是焦炭质量的重要指标。

#### 一、焦炭的筛分组成与平均粒度

焦炭是外形和尺寸不规则的物料, 只能用筛分试验获得的筛分组成及计算得到的平均粒度进行表征。我国现行冶金焦质量标准规定粒度小于 25 mm 焦炭占总量的百分数为焦末含量, 块度大于 40 mm 为大块焦, 25~40 mm 为中块焦, 大于 25 mm 为大中块焦。

高炉生产对焦炭的块度要求比较严格, 大高炉使用的焦炭一定要作分级处理, 甚至要对焦炭进行整粒。高炉焦的适宜粒度范围在 25~80 mm 之间, 炼焦生产中应尽可能增加该粒度范围内焦炭的产率。对于铸造用焦质量, 则要求大于 80 mm 级为佳。

焦炭的筛分组成主要与炼焦配煤的性质和炼焦条件有关, 一般气煤炼制的焦炭块度小, 而焦煤和瘦煤炼制的焦炭块度大。

#### 二、焦炭的强度

强度是冶金焦和铸造焦物理机械性能的重要指标。由于焦炭是一种多孔、易碎、无固定形状的固体, 相对于结构材料而言, 其强度是一种难以评价的性质。曾提出和使用过的各种不同的试验方法都是经验性的, 这主要是因为对焦炭在高温下破碎机理的研究不足, 以及焦炭在高炉内或铸造化铁炉内工艺特性的复杂性所导致。目前评价焦炭强度最通行的方法是采用各种转鼓试验来测定焦炭的强度, 通常所指的焦炭强度是在常温下测得的结果, 为了与高温下测得的焦炭强度加以区分, 常温下测得的焦炭强度又称为焦炭的冷强度。

对于铸造焦质量的评价, 美国认为采用坠落试验优于转鼓试验, 我国现行的国家标准《铸造焦炭》(GB 8729—88) 同时给出两种强度考核指标, 但当两个指标并列使用不一致时, 以转鼓强度指标为准。

##### (一) 转鼓试验方法

转鼓试验是将一定量块度大于某一规定值的焦炭试样, 放入一个特定结构尺寸的转鼓内, 转鼓以恒定的转速转动一定转数。由于转鼓内提料板的翻动作用, 焦炭在鼓内产生翻滚和上下跌落运动, 受这种复杂运动的作用力影响, 抗碎能力差的焦块必定碎裂。同时对于耐磨能力差的焦炭, 表面焦炭层将产生脱落而生成碎颗粒。这样可用转鼓试验后大于某一块度的焦炭占总的入鼓焦炭的百分比作为焦炭抗碎强度的指标, 而用转鼓试验后小于某一较

小粒度的焦炭量(或大于)占总的入鼓焦炭量的百分比作为焦炭的耐磨强度指标。

我国采用米贡(Micum)转鼓试验方法测定焦炭的强度,该方法采用的转鼓是由钢板制成的无穿心轴的密封圆筒。鼓内径 1 000 mm,鼓内宽 1 000 mm,鼓壁厚 5~8 mm,转鼓圆筒内壁上沿轴向焊有 4 根 100 mm×50 mm×10 mm(高×宽×厚)的角钢,相互间隔 90°。鼓门尺寸为 600 mm×500 mm,米贡转鼓结构示意图如图 1-2 所示。

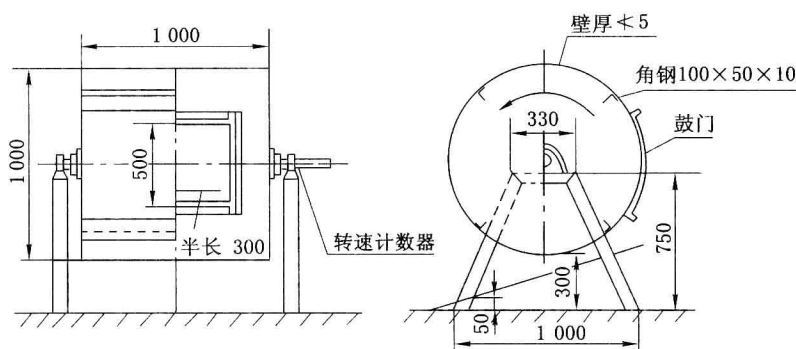


图 1-2 米贡(Micum)转鼓结构示意图

转鼓由电机带动,经减速后以 25 r/min 的转速转动,每次试验共转 100 转。

用于转鼓试验的焦炭的采样要求:试样总量不少于 300 kg,试样份数不少于 20 份,每份试样的质量不低于 15 kg。从采集的 300 kg 以上的试样中,用直径 60 mm 的圆孔筛人工筛分出 60 mm 以上的部分,从中称取 50 kg 作为入鼓焦炭。

转鼓试验后,将出鼓焦炭分别用 40 mm 和 10 mm 的圆孔筛筛分,对筛分得到的大于 40 mm、40~10 mm、小于 10 mm 三部分分别称重,并计算强度指标。

抗碎强度用  $M_{40}$  表示,按下式计算:

$$M_{40} = \frac{\text{出鼓焦炭中大于 } 40 \text{ mm 组分的质量}}{\text{入鼓焦炭质量}} \times 100\% \quad (1-5)$$

耐磨强度用  $M_{10}$  表示,按下式计算:

$$M_{10} = \frac{\text{出鼓焦炭中小于 } 10 \text{ mm 组分的质量}}{\text{入鼓焦炭质量}} \times 100\% \quad (1-6)$$

在现行的国家标准《冶金焦炭》(GB/T 1996—2003)中,用  $M_{25}$  代替  $M_{40}$  评定焦炭的抗碎强度。

其他主要工业国家和地区焦炭强度的转鼓试验方法见表 1-1。

为了能够评价焦炭在高温作用及受化学作用之后的焦炭强度,世界各国还发展了焦炭的高温机械强度和反应后强度的测定方法。各种研究方法的试验结果共同得到如下的结论:

- ① 焦炭在高温下的强度比常温下要低;
- ② 在室温下测得的焦炭强度不能代表高温下的强度;
- ③ 当试验温度高于焦炭的制造温度时,焦炭的高温强度下降;
- ④ 炼焦时间延长可改善焦炭的高温强度;
- ⑤ 焦炭的冷强度愈高,由温度引起的高温强度的降低愈小。

采样 300kg, 再在 300kg 中取样 50kg 转鼓  
焦化工艺学

表 1-1 焦炭常温转鼓试验方法

国别	试验方法	转鼓条件			焦炭试样		筛分条件		强度指标	
		直径长度/mm	转速/(r·min <sup>-1</sup> )	转数	质量/kg	粒度/mm	孔型	筛孔/mm	耐磨强度级别/mm 指标	抗碎强度级别/mm 指标
德国	Micum	1 000/1 000	25	100	50	>60	圆孔	40,10 (20)	<10 M <sub>10</sub>	>40 >20 M <sub>10</sub> M <sub>20</sub>
法国	钢研所 (Irsid)	1 000/1 000	25	500	50	>20	圆孔	20,10 (40)	<10 I <sub>10</sub>	>20 >40 I <sub>20</sub> I <sub>40</sub>
英国	BS	762/457	18	1 000	12.5	60~90	不规定	3.17	>3	>17
日本	JIS	1 500/1 500	15	30,150	10	>50	方孔	15,50	>15 DI <sub>15</sub> <sup>50</sup> DI <sub>50</sub> <sup>30</sup>	>50 DI <sub>50</sub> <sup>150</sup> DI <sub>30</sub> <sup>50</sup>
美国	ASTM	914/457	24	1 400	10	50.8 76.2	方孔	25,6.4	>6.4 T <sub>6</sub> 硬度指标	>25 T <sub>25</sub> 稳定性指标

评价焦炭的强度还有显微强度、抗拉强度等，前者测定结果反映焦质中气孔壁<sup>的强度</sup>，后者是研究焦炭热破坏机理一种手段。

(二) 我国冶金焦炭质量标准

我国冶金焦炭质量分级指标见表 1-2。

表 1-2 冶金焦炭质量分级指标

类别	抗碎强度 M <sub>25</sub> /%	耐磨强度 M <sub>10</sub> /%	灰分(干燥基) /%	硫分(干燥基) /%	挥发分(无水无灰基) /%	
I	≥92.0	M <sub>25</sub> 时: ≤7.0 M <sub>10</sub> 时: ≤7.5	≤12.0	≤0.60	≤1.8	
II	≥88.0	≤8.5	12.01~13.50	0.61~0.80		
III	≥83.0	≤10.5	13.51~15.00	0.81~1.00		
块度种类		大块焦(>40 mm)		大中块焦(>25 mm)		中块焦(25~40 mm)
全水分/%		4.0±1.0		5.0±2.0		≤12.0
焦末含量/%		≤4.0		≤5.0		≤12.0

注: (1) 水分只作生产控制指标, 不作为质量考核依据;

(2) 焦末含量系指 25 mm 以下部分, 并以湿基计算;

(3) 本表摘自国标《冶金焦炭》(GB/T 1996-2003)。

(三) 真密度与表观密度

真密度是单位容积焦炭的质量, 表观密度即视密度, 由这两个指标可以计算焦炭的气孔率。冶金焦炭的真密度在 1.70~2.0 g/cm<sup>3</sup> 之间, 随炼焦温度的增加或焦炭残余挥发分的减少, 焦炭的真密度相应增加。值得一提的是, 焦炭的真密度用不同的介质进行测定, 其结

果有一定的差异。

## 第四节 焦炭的化学反应性能

不同用途的焦炭在使用过程中所发挥的作用不完全相同,但是在使用中都存在焦炭与  $O_2$ 、 $CO_2$  或水蒸气之间的化学反应,焦炭在与这些气体发生反应过程中所表现出的化学反应性能,对不同的生产过程有着不同的影响。对于冶金焦或铸造焦来说,要求反应性低,而对于气化焦则希望反应性高。

### 一、焦炭化学反应性与测定方法

焦炭与  $CO_2$  或水蒸气反应的反应速率称为焦炭的化学反应性,可以用反应后气体中  $CO$  和  $CO_2$  的百分浓度来表示,也可以用在一定反应条件下,反应一定时间之后所消耗的焦炭量占参加反应的焦炭量的百分率来表示。

目前一些国家采用块焦反应率这一指标,即将一定量的焦炭试样在规定的条件下与纯  $CO_2$  气体反应一定时间,然后充氮气冷却、称重,这样反应前后焦炭试样质量差与焦炭试样质量之比的百分率即为块焦反应性  $CRI$ :

$$CRI = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100\% \quad (1-7)$$

式中  $G_0$  —— 参加反应的焦炭试样质量, kg;

$G_1$  —— 反应后残存焦炭质量, kg。

也可用化学反应后,载气中  $CO$  浓度和  $(CO + CO_2)$  浓度之比的百分率表示块焦反应性,即:

$$CRI = \frac{C_{CO}}{C_{CO} + C_{CO_2}} \times 100\% \quad (1-8)$$

式中  $C_{CO}, C_{CO_2}$  —— 反应后气体中  $CO, CO_2$  气体浓度, %。

在实际应用中,上述两种方法测试得到的结果数值是不相同的,我国现行国家标准《焦炭反应性及反应后强度试验方法》(GB/T 4000—2008)采用块焦反应性指标,测试焦样粒度为  $(\phi 20 \pm 1)$  mm,一次装入反应器的试样为  $(200 \pm 0.5)$  g,反应温度为  $1100^\circ C$ ,试样与  $CO_2$  气体  $(5 L/min)$  的反应时间为 2 h。

### 二、焦炭反应后强度

由于焦炭的高温转鼓试验受试验条件的制约,很难反映出焦炭受化学反应的影响。因此,测定焦炭与  $CO_2$  反应后的转鼓强度,则成为评价焦炭反应性能和高温强度的一项简便的试验方法。具体方法是将经  $CO_2$  反应后的焦炭先用氮气冷却,然后将反应后焦炭全部装入 I 型转鼓内,以 20 r/min 转速转 600 转后取出焦炭,用 10 mm 圆孔筛过筛,并称量筛上焦炭质量  $G_2$ ,试验后粒度大于 10 mm 的焦炭质量  $G_2$  占装入鼓反应后焦炭质量  $G_1$  的百分率即为焦炭的反应后强度  $CSR$ :

$$CSR = \frac{G_2}{G_1} \times 100\% \quad (1-9)$$

测定焦炭反应后强度的小型试验装置如图 1-3 所示。

焦炭的反应性对焦炭在高炉或化铁炉内的作用有重要的影响,是评价焦炭质量的重要

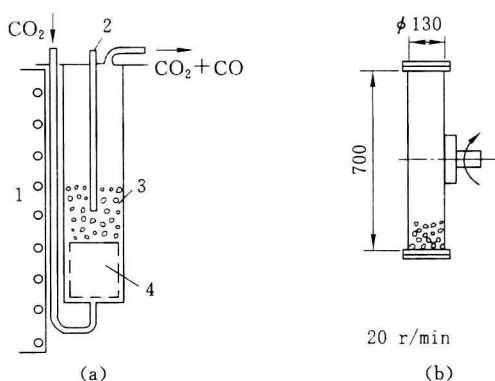


图 1-3 测定焦炭反应后强度试验的小型装置

(a) 反应器;(b) I 型转鼓

1——电热炉;2——热电偶;3——焦炭试样;4——筛板及高铝球

指标之一。焦炭的反应性受焦炭自身的粒度大小、气孔率和比表面积、焦炭内焦质部分的性质以及反应的温度、 $\text{CO}_2$  气体分压和  $\text{CO}_2$  气体的浓度等因素影响,测定焦炭反应性的试验规范性要求较高,由于焦质的性质以及气孔率的大小都与炼焦用煤的性质有关,因此,焦炭的反应性与煤的变质程度和煤的岩相组成之间有着密切的关系,这是煤岩学研究焦炭质量的重要理论基础。

## 第五节 高炉用焦炭的作用

### 一、高炉冶炼原理与焦炭的作用

高炉是中空的竖炉,由上至下分为炉喉、炉身、炉腰、炉腹和炉缸五段,其外形结构如图 1-4 所示。为了使炉料顺利下移,高炉的炉身上口小、下口大,形成倒锥状。炉料由铁矿石、熔剂和焦炭组成,生产中炉料从炉顶依次分批装入炉内,预热的高温空气(热风)由风口鼓入,焦炭在风口前剧烈燃烧,释放出的热量为高炉冶炼过程提供热源。燃烧反应后生成的  $\text{CO}$  是高炉冶炼过程的还原剂。燃烧和还原反应生成的高温煤气穿过料层上升,对下降的炉料进行加热。

炉料在下降过程中,矿石中的铁氧化物经预热、反应,被还原成金属铁,铁在高温下熔化后,铁水将顺焦炭表面落入炉缸。矿石中的脉石以及焦炭中的灰分将与熔剂反应生成炉渣,碱性的炉渣又具有脱硫作用。铁水和液态炉渣分别定期地从高炉的铁口和渣口排出。

在炉腹下部的高温区内,铁矿石和熔剂都将熔化、熔融,只有焦炭还以固态存在,焦炭的存在为炉内下部维持良好的透气性,因此在高炉内焦炭还起到高温填料的作用,也即通常所指的骨架作用。

归结起来,焦炭在高炉内有三方面的作用:① 高温热源作用;② 提供还原剂的作用;③ 疏松骨架作用。

高炉内整个料柱的透气性是高炉操作的重要条件,在高炉炉料中,焦炭约占高炉有效容积的 50%,因此焦炭在炉内的块度、强度以及焦块在高炉下部的停留时间,对高炉的透气性有直接的影响。随着高炉冶炼技术的不断提高,高炉向大型化方向发展,并采用喷吹技术,

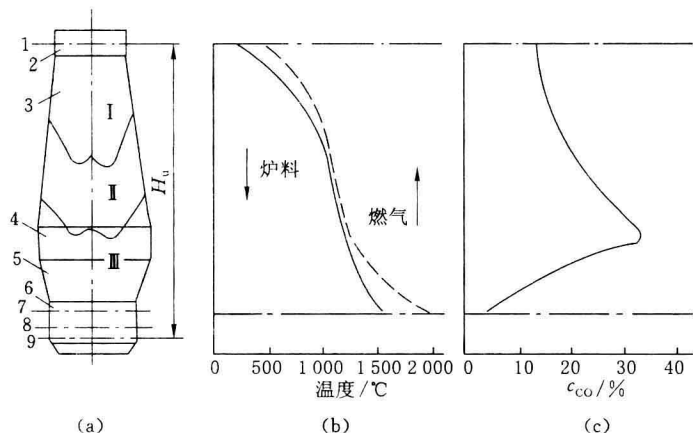


图 1-4 高炉炉型及各部位温度与煤气组成

(a) 炉型; (b) 高炉内温度沿高度的变化; (c) CO 浓度沿高度的变化

I——800 °C 以下区域; II——800~1 000 °C 区域; III——1 100 °C 以上区域;  $H_u$ ——高炉有效高度

1——料钟落位; 2——炉喉; 3——炉身; 4——炉腰; 5——炉腹; 6——炉缸;

7——风口中心; 8——渣口中心; 9——铁口中心

使得焦炭在高炉内用量逐渐减少, 但所起的骨架作用却愈显得重要。

评价高炉生产操作技术水平的主要技术经济指标有: 焦比  $C$ 、冶炼强度  $I$  和高炉有效容积利用系数  $U$ 。

$$C = \frac{G_c}{P} \quad (1-10)$$

$$I = \frac{G_c}{V_u} \quad (1-11)$$

$$U = \frac{P}{V_u} \quad (1-12)$$

式中  $C$ ——焦比, t(焦)/t(铁);

$I$ ——冶炼强度, t(焦)/ $m^3 \cdot$  昼夜;

$U$ ——高炉有效容积利用系数, t(铁)/ $m^3 \cdot$  昼夜;

$G_c$ ——高炉每昼夜耗焦量, t/昼夜;

$P$ ——高炉产量, t/昼夜;

$V_u$ ——高炉有效容积,  $m^3$ 。

将式(1-10)和式(1-11)合并得:

$$P = V_u \cdot \frac{I}{C} \quad (1-13)$$

从式(1-13)可以看出, 提高高炉生产能力的途径是增大炉容  $V_u$ 、降低焦比  $C$  和提高冶炼强度  $I$ 。当高炉炉容增加到原炉容的 2 倍, 风口个数最多增加到原风口数的  $\sqrt{2}$  倍, 可见, 增加炉容时, 提高冶炼强度不大。因此人们更注意焦比, 这就要求提供优质焦炭, 在使用少量高炉焦的条件下, 起到更好的疏松骨架作用。

目前冶金企业入炉焦比在 400~550 kg(焦)/t(铁), 技术先进的高炉(上海宝钢集团公



司)吨煤比达到 230 kg(煤)/t(铁),入炉焦比已降至 300 kg/t 以下。

## 二、高炉内焦炭降解机理

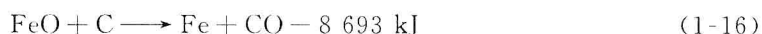
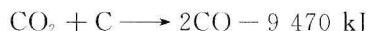
### (一) 焦炭的降解机理

焦炭在高炉内的还原作用可以用以下的方程式表示:



反应式(1-14)发生反应时大量吸热,且消耗碳而使焦炭的气孔壁削弱,故称为碳素溶解损失反应(简称碳溶反应)。

当温度高于 1 100 °C,铁氧化物的还原反应按以下方式进行。



就反应历程来说它是两步气固相反应,但从热力学的观点看,恰如铁氧化物被固态碳还原,因此在 1 100 °C 以上,反应式(1-16)称为固态碳参加的直接还原。由 FeO 直接还原的铁占高炉内铁氧化物还原的总铁量之比,称为直接还原度。国内外一致认为,在高炉冶炼条件下,直接还原度为 0.2~0.3 比较适宜。若高炉的实际操作值指标偏高,原因有两方面:一是因直接还原反应大量吸热而不利于高炉的热能利用,二是因碳溶反应而使焦炭气孔壁削弱。

为了使焦炭在炉内的高温区停留时间延长,发挥其疏松骨架作用,要求焦炭的反应性低、反应后强度高。焦炭的反应性与高炉的操作条件有关,如炉内的碱循环量和炉渣的碱度等,而炉内碱循环及炉渣碱度又与焦炭的灰分和硫分有关。

### (二) 高炉内碱循环及其对焦炭反应性的影响

矿石和焦炭带入高炉内的碱金属多数是硅酸盐和碳酸盐,在高炉内碳酸盐分解成氧化物,硅酸盐则在高炉内被还原成碱金属 M。碱金属的生成对碳溶反应起催化作用,其中钾的催化作用最为显著。



大部分钾、钠在高温下的蒸气随炉内煤气上升至炉顶,因温度降低和 CO 分压的升高[图 1-4(b),(c)所示],生成碳酸盐析出,这些碱金属碳酸盐一部分粘附在炉壁上,但大部分被焦炭和矿石粘附,又随煤料下降,只有少部分随煤气带出,如此形成炉内的碱循环,多余的碱最终由炉渣排出。研究表明,炉内的碱循环量约为炉料带入碱量的 6 倍。为了控制炉内的碱量,一方面应提高炉渣的排出碱量,另一方面应控制炉料的带入碱量,这与焦炭的灰分和硫分又有密切的关系。

### (三) 焦炭的灰分和硫分对焦炭降解的影响

焦炭中灰分的主要成分是 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,它们的熔点分别为 1 713 °C 和 2 050 °C。为了脱除这些灰分,必须加入一些碱性氧化物如 CaO、MgO 或相应的碳酸盐,使之和 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成低熔点化合物,即炉渣,从而在高炉内形成流动性的熔融炉渣。借相对密度的不同和相互不溶性而与铁水分离。因此当焦炭带入炉内的灰分增多时,加入的熔剂也必须增加,这样必然增加炉内的碱量,促进焦炭的降解。

高炉内的硫主要来自焦炭,降低生铁含硫量的途径是减少炉料带入硫量、提高炉渣的脱硫能力。炉渣的脱硫能力与炉渣温度和碱度有关。当炉料带入硫量较高时,必须提高炉缸