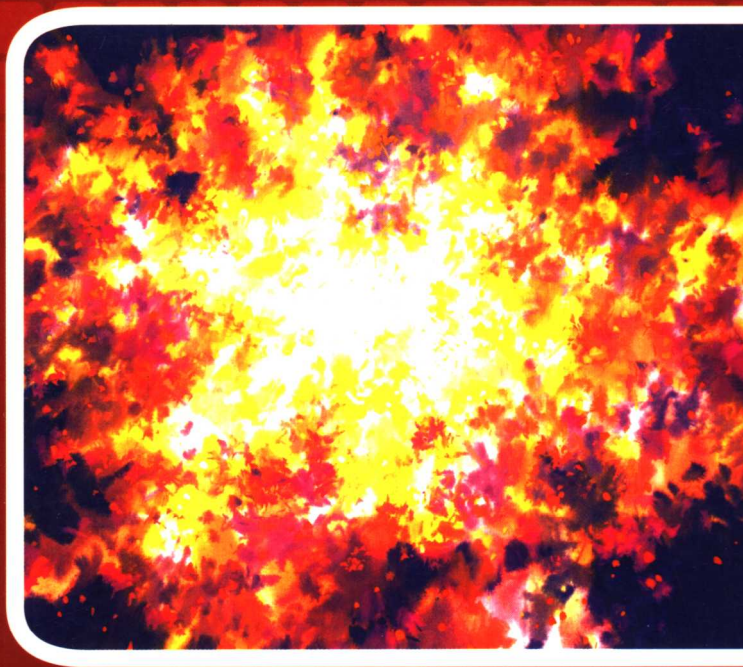


非焦煤 冶金技术

陈津 林万明 赵晶 编著



化学工业出版社

非焦煤冶金技术

陈津 林万明 赵晶 编著



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

非焦煤冶金技术/陈津,林万明,赵晶编著. —北京:
化学工业出版社, 2006.9
ISBN 7-5025-9322-5

I. 非… II. ①陈…②林…③赵… III. 冶金-技术
IV. TF1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 109802 号

非焦煤冶金技术

陈津 林万明 赵晶 编著

责任编辑:丁尚林

文字编辑:张燕文

责任校对:顾淑云 宋 夏

封面设计:水閣雲天工作室

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 382 千字

2007年1月第1版 2007年1月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-9322-5

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

非焦煤是指煤炭资源中不能供炼焦用的原料煤。据统计，我国煤炭资源虽比较丰富，但在全国 10024.9 亿吨煤炭保有储量中，炼焦煤仅为 2632 亿吨，占 26.25%，而非焦煤资源却占到了近 3/4。焦煤是冶金工业的主要原料。因此，在冶金工业中开发使用非焦煤的冶金技术就成为具有战略意义的研究课题。

自焦炭冶金替代木炭冶金以来，非焦煤冶金技术的研究就已开始，到现在已有一百多年的历史，随着 21 世纪世界焦煤资源的快速消耗和日趋匮乏，该技术近年来在国内外发展很快，有些工艺已进入工业生产阶段，成为现代冶金技术的标志之一。为了更好地研究和开发非焦煤冶金技术，需要对该领域进行系统的研究。为适应发展的需要，我们编撰了本书。本书共分 8 章，其中第 1 章、第 2 章和第 7 章由陈津编写；第 4 章、第 6 章、第 8 章由林万明编写；第 3 章、第 5 章由赵晶编写。对本书所参考的有关资料的作者和单位，在此表示感谢。需要特别感谢的是，本书得到国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助项目（项目批准号：50274033 和 50474083）的资助。

本书可作为冶金工程技术人员和研究生的参考用书，也可作为钢铁冶金专业本科生的教学参考书。

由于时间和条件所限，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

2007 年 1 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 钢铁工业发展的现状和未来	1
1.1.1 钢铁工业发展现状	1
1.1.2 非焦煤冶金技术研究内容	3
1.2 非焦煤冶金技术的产生与发展	8
1.2.1 直接还原技术的产生和发展	8
1.2.2 熔融还原技术的产生和发展	25
参考文献	34
第 2 章 非焦煤冶金热力学与动力学基础	35
2.1 氧化物还原热力学条件	35
2.2 氧化物的间接还原反应	37
2.2.1 CO 及 H ₂ 还原氧化物的热力学	37
2.2.2 间接还原反应机理	44
2.2.3 影响还原速率的因素	48
2.3 氧化物的直接还原反应	51
2.3.1 固体碳还原氧化物的热力学原理	51
2.3.2 固体碳还原氧化铁的平衡图	55
2.3.3 复杂氧化铁的还原	57
2.3.4 铁以外的其他金属氧化物的还原	58
2.3.5 固体氧化物直接还原反应的动力学	61
2.4 金属热还原反应	63
2.5 铁的渗碳及含碳量	66
2.5.1 碳化物及碳势	66
2.5.2 碳在固体 Fe-C 系中的存在状态	68
2.5.3 CO-CO ₂ 气体对铁的渗碳反应	69
2.5.4 CH ₄ 对铁的渗碳反应	72
2.5.5 铁的渗碳过程及生铁的含碳量	73

2.6	熔渣中氧化物的还原反应	75
2.6.1	还原反应的分配常数及其影响因素	75
2.6.2	SiO ₂ 的还原	77
2.6.3	MnO 的还原	79
2.6.4	TiO ₂ 的还原	81
2.6.5	其他氧化物的还原	83
2.6.6	结论	87
2.7	冶炼中的脱硫反应	87
2.7.1	气-固相的脱硫反应	87
2.7.2	熔渣-金属液间的脱硫反应	88
2.7.3	熔渣脱流动力学	91
2.8	铁浴熔融还原反应	92
2.8.1	熔融还原过程	92
2.8.2	还原反应动力学	92
	参考文献	96
第3章 非焦煤冶金原料及燃料		97
3.1	非焦煤冶金原料	97
3.1.1	含铁原料的化学成分	97
3.1.2	含铁原料的物理性质	99
3.1.3	含铁原料的冶金性能	101
3.2	非焦煤冶金燃料与还原剂	101
3.2.1	冶金用煤	101
3.2.2	冶金还原气	106
	参考文献	119
第4章 直接还原工艺流程与主要设备		120
4.1	竖炉直接还原法	120
4.1.1	竖炉法的发展	120
4.1.2	竖炉法的工作原理	121
4.1.3	竖炉法工艺过程	137
4.2	回转窑直接还原法	153
4.2.1	回转窑法的工作原理	154
4.2.2	回转窑法工艺	171
4.2.3	回转窑基本尺寸的确定	189

4.3	罐式直接还原法	192
4.3.1	罐式法工作原理	192
4.3.2	罐式法工艺过程	195
4.4	流化床直接还原法	200
4.4.1	流化床概念	200
4.4.2	铁矿石的流化床还原	210
4.4.3	流化床法工艺过程	212
4.5	其他直接还原法	218
4.5.1	EDR 法	218
4.5.2	Höganäs 法	221
4.5.3	转体炉法	222
4.5.4	冷固结球团煤基直接还原新工艺及其应用	225
4.6	直接还原铁的储存、运输和应用	230
4.6.1	直接还原铁的储存和运输	230
4.6.2	直接还原铁的应用	235
	参考文献	251

第5章 熔融还原工艺流程与主要设备

5.1	熔融还原法分类及特点	253
5.2	熔融还原法基本原理	256
5.2.1	铁氧化物熔融还原反应	256
5.2.2	熔融还原能耗分析	257
5.3	熔融还原法工艺介绍	260
5.3.1	COREX 法	260
5.3.2	FINEX 法	277
5.3.3	HISMELT 法	281
5.3.4	DIOS 法	282
5.3.5	COIN 法	285
5.3.6	AISI 法	286
5.3.7	川崎法	288
5.3.8	SC 法	290
5.3.9	ROMELT 法	292
5.3.10	CCF 法	293
5.3.11	AUSIRON 法	294
5.3.12	Hi-QIP 法	297

5.3.13	PLASMAMELT 法	297
5.3.14	ELRED 法	299
5.3.15	INRED 法	302
5.3.16	COMBISMELT 流程	304
	参考文献	305
第 6 章 其他非焦煤冶金方法 306		
6.1	电炉法	306
6.1.1	概述	306
6.1.2	回转窑-电炉法	311
6.1.3	竖炉-电炉法	314
6.2	ITmk3	316
6.3	Iron Carb 工艺	319
6.4	粒铁法	321
6.5	生铁水泥法	327
6.6	转鼓炉法	329
6.7	等离子冶金	331
6.7.1	等离子气体及其特性	332
6.7.2	等离子冶金的应用及发展	333
6.8	其他能源炼铁法	334
6.8.1	熔盐电解法的工艺	334
6.8.2	H ₂ 作还原剂的工艺	334
6.8.3	喷吹废塑料	336
	参考文献	338
第 7 章 非焦煤冶金新技术——微波冶金 339		
7.1	微波加热原理和特点	339
7.1.1	微波加热微观机制	342
7.1.2	微波加热能量传递方程	347
7.2	冶金物料介电性能	353
7.2.1	物料电介质体仿真模型	353
7.2.2	含碳铁矿粉介电常数估计	353
7.3	微波冶金动力学	354
7.3.1	分子轨道跃迁能量	354
7.3.2	CO 分子杂化轨道组成和特点	355

7.3.3	微波电离气体的基元过程、荷电粒子的扩散和迁移	357
7.3.4	界面化学吸附	358
7.4	微波加热碳热还原反应	360
7.4.1	相界面颗粒自还原反应传递过程模型	364
7.4.2	微波加热还原含碳铁矿粉动力学研究	369
7.5	微波加热还原-电炉直接炼钢工艺	372
7.5.1	微波体还原优越性	372
7.5.2	微波加热还原冶金工程学研究	373
7.5.3	含碳铁矿粉微波加热还原能耗	376
7.5.4	微波加热还原-电炉直接炼钢工艺流程	378
	参考文献	383

第8章	非焦煤冶金技术经济评价	387
8.1	技术经济指标	387
8.2	钢铁生产工艺流程的基本参数及其比较	390
8.3	直接还原技术经济评价	396
8.3.1	世界直接还原铁产量	396
8.3.2	不同直接还原法比较	399
8.3.3	直接还原-电炉流程和高炉-转炉流程的比较	400
8.4	熔融还原技术经济评价	405
8.4.1	熔融还原的产量	405
8.4.2	不同熔融还原法的比较	406
8.4.3	熔融还原和高炉炼铁的比较	409
8.4.4	熔融还原的发展	415
8.5	我国非焦煤冶金技术经济评价	418
8.5.1	投资比较	418
8.5.2	成本比较	420
8.5.3	能耗比较	423
8.5.4	效益比较	424
	参考文献	424

第 1 章 绪 论

1.1 钢铁工业发展的现状和未来

1.1.1 钢铁工业发展现状

钢铁工业是重要的原材料工业之一，从一百多年前形成钢铁大工业生产以来，钢铁工业得到了飞跃式的发展。世界钢产量从 1880 年的 440 万吨^[1]，发展到 1989 年的 7.8 亿吨。根据国际钢铁协会发表的统计数据，2004 年世界钢铁产量达到 10.2 亿吨，这是世界钢铁行业最高的年产量，比 2003 年世界钢铁产量 9.68 亿吨增加了 5.37%，并且在质量、品种方向，向洁净钢和增加合金钢的方向发展。

自新中国成立以来，我国粗钢产量年年增加，1949 年全国粗钢产量仅为 45 万吨，而 1996 年粗钢产量首次突破 1 亿吨大关，成为世界第一钢铁生产大国。2002 年中国大陆粗钢产量达到 1.8155 亿吨，2003 年达到 2.2234 亿吨，2004 年我国钢铁产量达到 2.73 亿吨(图 1-1^[2])。根据中国钢铁工业协会统计数字，到 2005 年中国大陆的钢铁企业总共有 871 家，其中大型钢铁联合企业有 15 家，2005 年中国钢铁产量达到 3.47 亿吨。根据专家预测分析，到 2006 年中国钢铁产量将超过 4.0 亿吨。

预计在今后 50~100 年内，只要还有焦炭供应，高炉仍将是主要的炼铁设备(图 1-2)。但是，高炉必须使用资源较少的焦煤(炼制焦炭)，经选矿得到的铁矿粉也需先进行造块才能使用。此外，由于主要产钢国家焦炉的老化和拆除，焦炭供应日趋紧张，因而高炉炼铁工艺已面临潜在的挑战。国际冶金界认为，研究直接使用非焦煤和铁矿粉炼铁生产工艺对人类社会和资源环境具有重大意

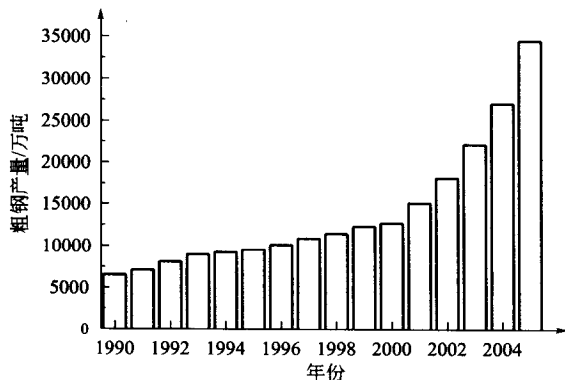


图 1-1 1990 年以来中国粗钢产量统计

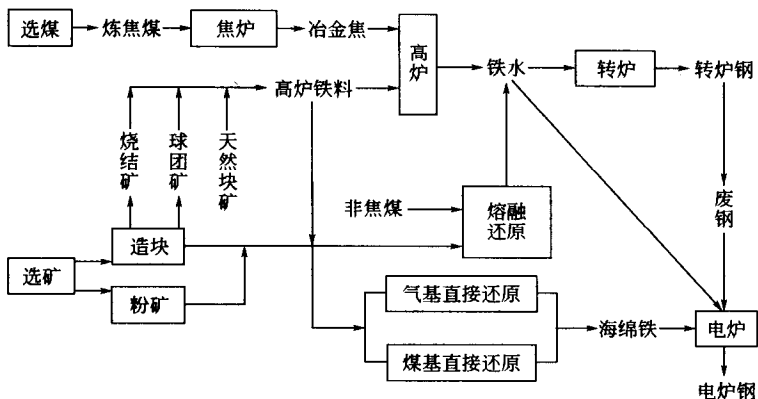


图 1-2 现代钢铁生产全流程解析

义。目前，世界上几种直接还原技术和熔融还原工艺已投入工业化生产，用非焦煤冶金生产的铁源比例在今后将大幅度提高。

据统计，世界燃料总储量约为 90000 亿吨标准煤，其中天然气占 2.3%，石油约占 4.3%，煤炭占 92%，其余为油页岩^[3]。

我国是一个能源生产和消费大国，能源资源分布格局具有富煤、缺油、少气的特点。仅以煤炭资源而论，我国目前虽然探明的

煤炭储量已超过 10000 亿吨，但炼制焦炭的焦煤资源还是相对较少，炼焦煤储量仅占我国煤炭总储量的 26.25%^[4]。

近年来，随着我国钢铁产量逐年攀升，每年焦煤开采量至少为 47425 万吨。按煤炭详查资源总量估算，2070 年以后我国的焦煤资源将面临枯竭，传统的高炉炼铁工艺将无法进行正常生产。与此相反，大量的非焦煤资源在炼铁工艺中却无法得到充分利用，因此开发和采用非焦煤冶金工艺流程迫在眉睫。

从钢铁企业的社会、经济角度来分析，未来钢铁企业生产流程主要有三种功能：钢铁产品制造功能；能源转换功能；社会大宗废弃物处理-消化功能。未来钢铁企业不仅仅是生产钢铁产品的单一企业，它还是集发电、化工、废弃物处理为一体的多功能联合企业（图 1-3^[2]）。钢铁生产应以综合回收、循环利用、可持续发展为前提，逐步实施清洁生产、绿色制造等技术进步措施，解决好钢铁企业与环境-资源-生态和谐发展的关系，即在获得良好市场竞争力的同时，实现多元发展。

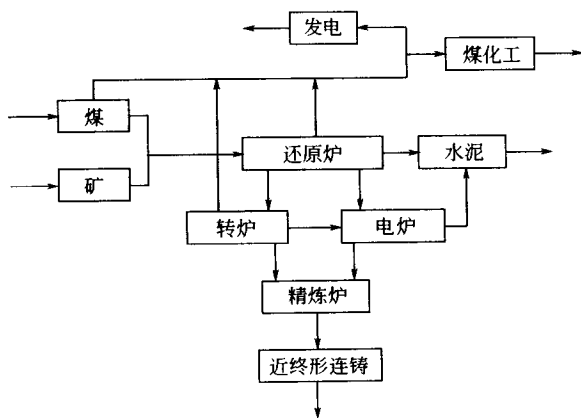


图 1-3 未来钢铁企业生产流程

1.1.2 非焦煤冶金技术研究内容

非焦煤冶金技术是指不使用焦炭进行冶金生产过程的各种工艺方法，按工艺特征、产品类型及用途，可分为直接还原法和熔融还

原法两大类别。

直接还原法(Direct Reduction)是以气体燃料、液体燃料或非焦煤为能源和还原剂,在天然矿石(粉)或人造团块呈固态的软化温度以下进行还原获得金属的方法。由于还原温度低,产品呈多孔低密度海绵状结构,这种含碳量低、未排除脉石杂质的金属产品,称为直接还原(某金属)产品,如直接还原铁(Direct Reduction Iron,简称 DRI),直接还原铁一般也称为海绵铁。

从含碳量低的特点看,直接还原铁具有钢的性质,而且在使用上也多作为废钢的代用品。然而,由于直接还原铁含有较多的脉石杂质又不具有成品钢的作用。从氧化-还原基本冶金原理来分析,直接还原法具有直接把铁矿石炼成钢的一步法特征,这就是“直接还原”一词的由来。一步法(直接还原)是相对于传统钢铁生产二步法流程(高炉还原-转炉氧化)而言的,传统钢铁生产流程是先把铁矿石过度还原(渗碳)生成铁水,然后再把铁水中的碳通过氧化方法脱除精炼成钢。“直接还原(法)”一词是一个工艺概念,与高炉用碳还原氧化铁的“直接还原反应”,是两个完全不同的冶金专业术语。

熔融还原法(Smelting Reduction)则以非焦煤为能源和还原剂,在高温熔融状态下进行金属氧化物的还原,渣铁能完全分离,得到含碳的液态金属。最初开发熔融还原是期望寻求一种理想的全新冶炼方法,既不使用昂贵短缺的焦煤以省去制焦工艺的庞大生产建设费用,又不需要对矿粉进行造块而免除烧结和球团工序,并且没有环境污染。但在发展过程中,人们用更为实际的考虑逐步代替了理想的愿望,现在认为即便使用烧结矿和球团矿,但不以焦炭为主要能源而以煤炭为主要能源,在液态条件下的冶炼方法都属于熔融还原的范畴。与直接还原不同之点是,熔融还原的发展目标只是探索和推广用煤炭代替焦炭的冶炼方法,其产品还是与传统冶炼工艺一样的液态产品(如铁水)。

现今采用焦炭的冶炼方法(如高炉)已经取得巨大进步,达到了空前完善的程度,提供的金属材料品种齐全、质量优良、数量巨大,为人类物质文明和社会进步做出了巨大的贡献,然而,人们并没有放弃对非焦煤冶炼方法的追求和探索,其主要原因如下^[5]。

① 传统冶炼工艺(如高炉)均依赖于焦煤。从已查明的世界煤炭储量来看,焦煤仅占煤总储量的5%~10%,其中以现行技术可以经济开发的只占其中的30%~40%。由于冶金长期巨大的消耗以及焦炭资源在地理上分布的不均匀,传统冶炼工艺的发展和生存将面临着焦煤资源匮乏而无法生产的尴尬局面。

② 传统冶炼工艺存在冶金反应重复进行的过程(图1-4)。例如,在高炉炼铁的还原过程中,当把铁矿石中铁和氧分离的同时,还会使相当数量的Si、Mn、C等元素进入铁水,因此铁水必须进行氧化精炼,去除多余的元素和杂质元素,精炼后的钢水还要进行脱氧,使得冶炼工艺复杂化,造成不必要的能源和原料的消耗。铁矿石直接还原法虽然没能实现矿石一步炼成钢的过程,但它具有一步法的特征,没有传统冶金反应反复进行所带来的矛盾现象。

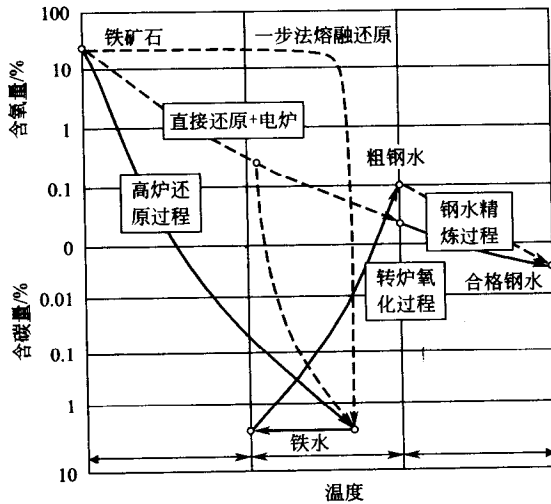


图1-4 钢铁生产过程产品中含氧量、含碳量的变化示意

③ 自然界中有用矿物并不都是单独存在的,常有多种金属元素共生的情况,传统冶炼工艺对复杂的多金属矿处理显得无能为力。此外,冶炼厂和化工厂的粉尘和含金属的渣滓也都是重要的资源,应根据资源特点选择冶炼方法实现综合利用。例如,南非的海

维尔德钢钒铁公司、新西兰钢铁公司采用回转窑-电炉炼铁联合流程成功地处理了含钒钛磁铁矿，回收铁和钒；澳大利亚西部钛公司处理钛铁矿生产人造金红石和铁红；希腊处理贫镍铁矿，同时回收铁和镍；日本开发了处理硫酸渣的新日铁(KOHO)法，回收铁和其他有价金属元素。许多国家成功地解决了含铁粉尘的利用问题，我国也研究出综合利用攀枝花钒钛磁铁矿的工艺，实现了铁、钒、钛的回收，而这些含铁原料都是高炉炼铁无法处理的。

④ 社会发展和科学技术进步，对钢材质量要求越来越高。电炉炼钢技术迅速发展为优质钢生产提供了有效手段，然而日益增加的合金钢生产和应用，使得多次重复回收废钢中的杂质元素得以富集，严重影响了废钢的质量。例如，美国在 25 年内，碳素钢废钢的 Cu 含量增加了 20%，Ni 含量增加了 1.2 倍，Sn 含量增加了 2 倍。由此可见，用洁净的直接还原铁(DRI)代替被污染的废钢，稀释和改善冶炼钢水的化学成分，生产优质钢材已势在必行。

⑤ 传统冶金工厂生产规模大，工艺环节多，需要巨额投资。建设一座年产 200 万吨钢的钢铁厂，需要 165 亿~250 亿人民币的投资。同时，还必须有足够的原料供应和产品销售市场保证。而非焦煤钢铁厂可小型化，投资相对少，建设周期短，可因地制宜地利用当地复杂原料、多种能源和确定机动的产品方向，工艺灵活性大、适应性强。

时至今日，随着全球焦煤资源匮乏，供求矛盾日益突出，造成焦炭价格翻番，这不得不让人们更加关注非焦煤冶金的新工艺和新技术。

从 2002 年初开始，我国焦炭价格突然猛涨。究其原因，除了从 2000 年开始国际上煤炭价格随着石油价格上涨而涨价、国内钢铁产量快速上升造成焦炭供不应求原因外，还有一个原因就是我国入世以前煤炭价格长期没有与国际接轨，遗留下的差价引起与国际接轨后的较大涨幅。焦炭价格翻番以后，改变了铁水成本结构。焦炭的原料是焦煤，生产 1t 冶金焦要消耗 1.4t 洗精焦煤，还要加上其他分摊成本，焦煤和焦炭的涨价是不等量的。另外，非焦煤和焦

煤的涨价也是不等量的。因此，非焦煤炼铁工艺的炼铁成本与高炉-烧结-制焦传统工艺的炼铁成本比较，会随焦炭价格的猛涨而出现显著的价格差。

奥钢联的 COREX 工艺过去受到我国冶金界的关注，该工艺用球团矿(富块矿、烧结矿)作为原料，用非焦煤代替焦炭作为还原剂和燃料，每吨铁水耗用 1~1.1t 高挥发分烟煤， 580m^3 (标准)氧气产出 1700m^3 (标准)煤气[发热值 $7500\text{kJ}/\text{m}^3$ (标准)]。但该工艺存在的问题是：虽然不建焦炉，但要建投资昂贵的氧气厂；耗煤量很大且还产出大量较难处理的煤气，如建发电厂又要增加投资。因此在投资上与高炉-烧结-制焦相比无多大优势。在铁水成本上，也比传统工艺高。韩国的 COREX 工艺 C2000(年产 70 万吨)铁水成本比 3800m^3 高炉(年产 300 万吨)高 18%，在当时我国焦炭低价的情况下难过经济关。如今焦炭价格翻番，进口矿的海运费、陆运费猛涨，地处中西部地区，在用电条件较好、附近有合适煤种，并且可以买到国内精矿粉(或球团矿)的中、小炼铁企业，仍可研讨这一工艺的经济性和合理性。除了 COREX 工艺外，还可以因地制宜考虑其他的非焦炼铁工艺，如德国的 INMETCO 工艺、比利时的 SIDMAR 工艺等。需要注意的还有 FASTMELT 工艺，该工艺是日本神户制钢和美国 MIDREX 公司共同开发的非焦炼铁专利技术，目前在日本已有两套商业化机组用以处理钢铁厂内的含铁粉尘：一套在新日铁广畑钢铁厂，能力为 19 万吨/年，2004 年 4 月投产；另一套在加古川钢铁厂，能力 1.4 万吨/年，2001 年 4 月投产。2002 年神户已与尼日利亚签订协议，用 FASTMELT 工艺建设一个 50 万吨/年直接还原铁厂。

FASTMELT 工艺流程是在经干燥后的精矿粉(也可以用富矿粉)中混入煤粉，加黏结剂冷压造球，然后加入底盘旋转的环形快速还原炉中(还原时间小于 12min)制成直接还原铁，然后再热装进入熔融电炉，造渣生产出铁水。如果使用满足直接还原铁要求的矿粉，也可以不经电炉熔化而生产直接还原铁。这种工艺的特点是，可以生产铁水，也可以生产直接还原铁，更适合用精矿粉作为原料。用非焦煤和电置换焦煤，每吨铁水的燃料、动力消

耗为 430kg 非焦煤粉、1.7MJ 燃气、620kW·h 电力。以 50 万吨/年铁水生产规模与高炉-烧结-制焦传统工艺相比，投资较低(表 1-1^[4])。

表 1-1 高炉-烧结-制焦工艺与 FASTMELT 工艺投资对比

高炉-烧结-制焦工艺		FASTMELT 工艺	
项 目	投资/亿元	项 目	投资/亿元
高炉 1×450m ³	1.5	生产铁水的 FASTMELT 工艺	2.6~3.0 (初步估计)
烧结 1×75 m ²	0.6		
制焦 24 万吨/年	2.0		
合计	4.1		

1.2 非焦煤冶金技术的产生与发展

1.2.1 直接还原技术的产生和发展

在欧洲，14 世纪木炭高炉的出现，促进了英国钢铁工业的发展，但也破坏了森林资源。1735 年英国人亚·德尔比发明了煤炭炼焦的方法，以焦炼铁，出现了炼铁史上能源第一次革命性的变革^[6]。这一重大技术革命，奠定了现代高炉的基础。但是，随着焦炭储藏量日趋减少，钢铁工业的能源又面临第二次革命性的变革。这次变革的实质就是如何在“低能耗高产量的条件下使炼铁生产适应任一能源或任一能源组合”。因此对高炉而言，采用非焦煤作为能源组合的非焦煤炼铁方法之一——直接还原法，由于完全舍弃高炉-高炉生产工艺模式，而且产品含碳量介于铁和钢之间，因此是此次变革的重要方面之一。加之后来快速发展的熔融还原法，汇成了当今钢铁工业能源革命的主流。从 20 世纪 40 年代开始研究直接还原法，到 80 年代得到迅速发展，短短的几十年间，直接还原铁由 80 年代的 380 万吨发展到 2003 年的 4945 万吨。

1970 年，世界直接还原铁产量仅为 79 万吨。从 20 世纪 80 年代开始，全球直接还原铁生产能力飞速增加，2000 年达到 4378 万吨。由于受世界经济衰退和废钢价格下降的影响，2001 年全球直