

国家示范院校工学结合系列教材

GUOJIA SHIFAN YUANXIAO GONGXUE JIEHE XILIE JIAOCAI

# 炼焦工艺

LIANJIAO GONGYI

温福星 主编

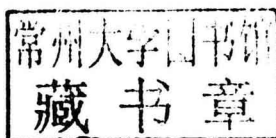
中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

工学结合系列教材

# 炼焦工艺

主 编 温福星



中国矿业大学出版社

## 内 容 提 要

本书主要介绍了炼焦用煤的预处理、炼焦炉及机械设备、炼焦生产操作等内容,并介绍了炼焦炉的开工准备及日常维护、炼焦炉的热工评定、焦炉气体力学原理、焦炉加热方式等。

本书可作为高职高专煤化工及相关专业的教材,也可作为大中型焦化企业相关人员的参考资料。

### 图书在版编目(CIP)数据

炼焦工艺/温福星主编. —徐州:中国矿业大学出版社, 2014. 1

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2238 - 1

I. ①炼… II. ①温… III. ①炼焦—工艺学  
IV. ①TQ520.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第020182号

书 名 炼焦工艺  
主 编 温福星  
责任编辑 张 岩 耿东锋  
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 17 字数 424 千字  
版次印次 2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷  
定 价 31.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

## 前 言

烟煤隔绝空气加热到 950~1 050 ℃, 经过干燥、热解、熔融、黏结、固化、收缩等过程最终制得焦炭, 这一过程叫高温炼焦(高温干馏)。由高温炼焦得到的焦炭可供高炉冶炼、铸造和化工等工业部门作为燃料或原料; 炼焦过程中得到的干馏煤气经回收、精制可得到各种芳香烃和杂环化合物, 供合成纤维、染料、医药、涂料和国防等工业作为原料; 经净化后的焦炉煤气既是高热值燃料, 也是合成氨、合成燃料和一系列有机合成工业的原料。因此, 高温炼焦是煤综合利用的重要方法之一, 也是冶金工业的重要组成部分。

中国第一座机械化焦炉建于 20 世纪 20 年代, 自 50 年代末开始, 自主设计、建设的焦炉成为产业发展的主流, 80 年代后进入产业快速发展时期。到 2004 年初, 全国有 700 多家炼焦企业, 1 900 多座焦炉, 焦炭生产能力达到约 170 Mt/a。受钢铁工业快速发展的拉动, 从 2002 年开始中国焦化工业呈现高速增长趋势, 2003 年焦炭总产量 178 Mt, 比 2002 年增加 20%, 约占世界焦炭总产量的 46%; 国内表观消费量约 163 Mt, 同比增长约 19%, 其中钢铁业消费约 76%, 其他行业(化工、机械制造、有色冶炼等)消费约 24%; 出口焦炭 14.7 Mt, 约占世界焦炭贸易总量的 56%。

据估算, 2003 年中国炼焦消耗原料精煤约 237 Mt, 涉及洗选加工原煤约 400 Mt, 超过当年煤炭消费总量的 20%, 已成为消耗原料煤数量最大的煤化工产业。中国已成为世界焦炭生产、消费及贸易第一大国。

中国的炼焦技术已进入世界先进行列, 大容积焦炉已实现国产化, 大中型机械化焦炉发展很快, 炭化室为 4 m 以上的焦炉达 300 多座, 2003 年机械化焦炉生产的焦炭约占焦炭总产量的 75%; 干熄焦、地面除尘站等环保技术已进入实用化阶段; 化学产品回收加强; 淘汰小型焦炉、土焦及改良焦炉的工作进展显著。

从 2003 年开始, 新焦炉建设数量大增, 建成投产机械化焦炉 66 座, 新增产能 21 Mt/a。预计 2004 年焦炭产量将超过 200 Mt/a, 国内焦炭市场供需基本实现平衡。预计今后随着限制和取缔土焦或改良焦炉生产以及关闭污染严重的小型机械化焦炉等措施的不断实施, 焦炭产量的增长速度会趋于平稳。

2004 年初, 中国政府通过宏观调控, 调整和减缓了钢铁业的发展速度, 稍后(2004 年 5 月)又加强了对新建焦炉的审批管理, 之后焦炭生产适应市场需求, 进入相对平稳的发展状态。稳定原料煤资源, 优化配煤技术, 提高焦炭质量, 注重煤焦油化学品的集中深加工和焦炉煤气的有效利用, 将是焦化企业发展的重要方向。

污染控制是当前焦化工业发展的迫切问题, 要严格取消土法炼焦, 建设大型焦炉替代工艺落后、污染严重的中小型焦炉, 推动大型和新建的焦炉采用先进的污染治理技术, 切实搞好环境保护。

用先进的大焦炉淘汰落后的小焦炉,是中国平项山能源化工集团(简称中平能化集团)炼焦产业近年来出现的新现象。中平能化集团是我国重要的煤炭生产基地,且煤种齐全,尤其适合炼焦的煤种特别多。为此,中平能化集团为延长产业链,提高产品附加值,在朝川矿、十一矿等上马了多套炼焦装置,特别是近年来,为打造具有国际竞争力的能源化工集团,集团提出了“打造(年产)千万吨级的国内最大的炼焦基地”,提高产品市场话语权。于是,在不断放大炼焦产能的同时,中平能化集团也自觉遵守国家环保政策,上大压小,实行产业升级。除投资武钢焦化、扩大朝川焦化的规模外,还控股了首山焦化、中鸿煤化、京宝焦化等焦化企业,使焦化产能短时间内逼近千万吨(武钢焦化除外)。与此同时,该集团取缔了十一矿 15 万 t 的焦炉,淘汰了天宏焦化公司 66 型焦炉。2010 年,中鸿煤化公司的两座共 30 万 t 焦炉,也随着该公司 260 万 t 一期新焦炉项目的陆续投产而取缔。同年,首山焦化公司年产 200 万 t 7.63 m 大型焦炉一期工程投产。随后,京宝焦化公司也启动了 260 万 t 焦化一期焦炉项目。2011 年已建成一座 6 m 捣鼓焦炉。中平能化集团各焦化企业对河南省焦化行业起到示范引领作用。

本书编写分工如下:课题四、课题七、课题六由平顶山工业职业技术学院温福星编写,课题八、课题九由中平能化集团天宏焦化有限公司卢凤莉编写,课题二、课题五由平顶山工业职业技术学院吴济民编写,课题一、课题十由平顶山工业职业技术学院司爱丽编写,课题三由平顶山工业职业技术学院罗晓强编写。全书由温福星统稿。

本书在编写过程中,得到了中平能化集团天宏焦化有限公司、平顶山工业职业技术学院教务处、平顶山工业职业技术学院化工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

## 目 录

课题一 焦炭认知	1
任务一 焦炭质量评定	1
任务二 高炉炼铁	9
任务三 非高炉用焦的选用	17
课题二 室式结焦生产	22
任务一 炭化室内的结焦过程认知	22
任务二 炼焦化学产品回收与加工	26
课题三 炼焦用煤的预处理	34
任务一 炼焦配煤	34
任务二 扩大炼焦配煤	48
任务三 来煤的接受与储存	65
任务四 炼焦用煤的粉碎与配合	67
课题四 炼焦炉的认知	77
任务一 炼焦技术发展认知	77
任务二 炉体及炉型认知	80
任务三 典型炉型认知	94
课题五 炼焦炉的机械设备应用	106
任务一 护炉设备的选用	106
任务二 煤气设备认知	114
任务三 焦炉机械的使用	124
课题六 炼焦炉的生产操作	130
任务一 装煤与推焦操作	130
任务二 熄焦和筛焦操作	138
课题七 炼焦炉的开工准备及日常维护	146
任务一 筑炉材料的选用	146

任务二	炼焦炉的筑炉及开工准备	154
任务三	炼焦炉的烘炉操作	160
任务四	炼焦炉的维护与修理	176
任务五	焦炉常见事故及处理	182
课题八	炼焦炉内煤气的燃烧及热工评定	184
任务一	炼焦炉加热煤气的选用	184
任务二	煤气的燃烧评定	189
任务三	燃烧计算	193
任务四	焦炉的热平衡及热工评定	201
课题九	炼焦炉的气体力学原理及其应用	211
任务一	焦炉实用气流方程式及其应用	211
任务二	烟囱的设计	217
任务三	动量原理在焦炉上的应用	224
课题十	炼焦炉加热方式的选用	230
任务一	焦炉内传热过程的认知	230
任务二	炉墙和煤料的传热分析	238
任务三	温度加热制度及其调节	245
任务四	压力制度及其调节	254
任务五	炼焦炉加热的特殊操作	260
参考文献		266

# 课题一 焦炭认知

## 任务一 焦炭质量评定



### 主要知识

1. 焦炭的宏观物理性质；
2. 裂纹度及检测方法；
3. 气孔平均直径与孔径分布的测量方法；
4. 转鼓实验方法；
5. 工业分析包括的内容；
6. 焦炭元素组成并确定其化学成分；
7. 冶金焦的质量标准(GB/T 1996—2003)。



### 能力目标

1. 能使用相关设备仪器测量焦炭反应性及反应后强度；
2. 能操作相关转鼓实验设备仪器测定耐磨强度、抗碎强度等指标，并判断焦炭强度性质。

#### 一、焦炭的宏观构造

焦炭是一种质地坚硬，以碳为主要成分的含有裂纹和缺陷的不规则多孔体，呈银灰色。其真密度为  $1.8 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ ，视密度为  $0.80 \sim 1.08 \text{ g/cm}^3$ ，气孔率为  $35\% \sim 55\%$ ，堆密度为  $400 \sim 500 \text{ kg/m}^3$ 。用肉眼观察焦炭都可看到纵横裂纹。沿粗大的纵横裂纹掰开，仍含有微裂纹的是焦块。将焦块沿微裂纹分开，即得到焦炭多孔体，也称焦体。焦体由气孔和气孔壁构成，气孔壁又称焦质，其主要成分是碳和矿物质。焦炭的裂纹多少直接影响焦炭的粒度和抗碎强度。焦块微裂纹的多少和焦体的孔孢结构则与焦炭的耐磨强度和高温反应性能有密切关系。孔孢结构通常用气孔平均直径、孔径分布、气孔壁厚度和比表面积等参数表示。

##### 1. 裂纹度

裂纹度即焦炭单位面积上的裂纹长度。裂纹分纵裂纹和横裂纹两种，规定裂纹面与焦炉炭化室炉墙面垂直的裂纹称纵裂纹；裂纹面与焦炉炭化室炉墙面平行的裂纹称横裂纹。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。常用测量方法是 will 将方格 ( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) 框架平放在焦块上，量出纵裂纹与横裂纹的投影长度即得。所用试样应有代表性，一次试验要用 25 块试样，取统计平均值。

##### 2. 气孔率

焦炭的气孔率是指气孔体积与总体积比的百分率。气孔率可以利用焦炭的真密度和视密度的测定值加以计算。焦炭的气孔数量还可以用比孔容积来表示，即单位质量多孔体内



部气孔的总容积,可用四氯化碳吸附法测定。

$$\text{气孔率} = \left(1 - \frac{\text{视密度}}{\text{真密度}}\right) \times 100\% \quad (1-1)$$

### 3. 气孔平均直径与孔径分布

焦炭中存在的气孔大小是不均一的,一般称直径大于  $100 \mu\text{m}$  的气孔为大气孔,  $20 \sim 100 \mu\text{m}$  的为中气孔,小于  $20 \mu\text{m}$  的为微气孔。焦炭与  $\text{CO}_2$  作用时,仅大的气孔才能使  $\text{CO}_2$  进入,因此焦炭的孔径分布常用压汞法测量。

$$r = \frac{75\,000}{p} \quad (1-2)$$

式中  $r$ ——外加压力为  $p \text{ kgf/cm}^2$  ( $1 \text{ kgf/cm}^2 \approx 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ ) 时,汞能进入孔中的最小孔径。

设半径在  $r$  到  $r+dr$  范围内的孔体积为  $dV$ ,孔径大小的分布函数为

$$dV = D(r)dr$$

对式(1-2)微分得

$$dr = -75\,000 \frac{dp}{p^2}$$

代入上式得

$$D(r) = \frac{dV}{dr} = -\frac{p^2}{75\,000} \cdot \frac{dV}{dp} \quad (1-3)$$

$p$  和  $\frac{dV}{dp}$  可由实验测出,由此可按式(1-2)、式(1-3)分别得出  $r$  和  $D(r)$ ,按  $D(r)$  对  $r$  绘图,即得孔径分布曲线,进而算出气孔平均直径。

### 4. 比表面积

比表面积指单位质量焦炭内部的表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ ),一般用气相吸附法或色谱法测定。

## 二、焦炭的物理机械性能

高炉生产对焦炭的基本要求是:粒度均匀、耐磨性强、抗碎性强。焦炭的这些物理机械性能主要由筛分组成和转鼓试验来评定。

### 1. 筛分组成

焦炭是外形和尺寸不规则的物体,只能用统计的方法来表示其粒度,即用筛分试验获得的筛分组成计算其平均粒度。一般用一套具有标准规格和规定孔径的多级振动筛将焦炭筛分,然后分别称量各级筛上焦炭和最小筛孔的筛下焦炭质量,算出各级焦炭的质量百分率即焦炭的筛分组成,国际标准允许筛分试验用方孔筛(以边长  $L$  表示孔的大小)和圆孔筛(以直径  $D$  表示孔径的大小)。相同尺寸的两种筛,其实际大小不同,试验得出的两者关系为:

$$D/L = 1.135 \pm 0.04 \quad (1-4)$$

即圆孔筛直径为  $60 \text{ mm}$  时,对应的方孔筛  $L = 60/1.135 = 52.86 \text{ mm}$ ,通过焦炭的筛分组成计算焦炭的平均粒度及粒度的均匀性,还可估算焦炭的比表面、堆积密度并由此得到评定焦炭透气性和强度的基础数据。

#### (1) 平均粒度

根据筛分组成及筛孔的平均直径可由下式来计算焦炭的平均粒度:

$$d_s = \sum \frac{\alpha_i}{d_i} \quad (1-5)$$

或

$$d_b = \left(\sum \alpha_i d_i\right)^{-1} \quad (1-6)$$

式中  $\alpha_i$ ——各粒级的质量分数, %;

$d_i$ ——各粒级的平均粒度, 由粒级上、下限的平均值计算;

$d_s$ ——算术平均直径;

$d_b$ ——调和平均直径(是以实际焦粒比表面与相当球体比表面相同的原则确定的平均粒度)。

## (2) 粒度均匀性

粒度均匀性可由下式计算:

$$k = \frac{\alpha_{40 \sim 80}}{\alpha_{>80} + \alpha_{25 \sim 40}} \times 100\% \quad (1-7)$$

式中  $\alpha_{25 \sim 40}$ 、 $\alpha_{40 \sim 80}$ 、 $\alpha_{>80}$ ——分别表示焦炭中 25~40 mm、40~80 mm 和 >80 mm 各粒级的百分含量。

$k$  值愈大, 粒度愈均匀。也可按  $k = \frac{\alpha_{25 \sim 40}}{\alpha_{>40} + \alpha_{10 \sim 25}} \times 100\%$  计算。

## 2. 耐磨强度和抗碎强度

### (1) 转鼓试验方法

焦炭强度通常用抗碎强度和耐磨强度两个指标来表示。焦炭无论在运输途中还是在使用过程中, 都会受摩擦力作用而磨损, 受冲击力作用而碎裂。焦炭在常温下进行转鼓试验用来鉴别焦炭强度。焦炭在一定转速的转鼓内运行, 可以模仿其在运输和使用过程中的受力情况。当焦炭表面承受的切向摩擦力超过气孔壁的强度时, 会产生表面薄层分离现象形成碎屑或粉末, 焦炭抵抗此种破坏的能力称耐磨性或耐磨强度, 用  $M_{10}$  表示。

$$M_{10} = \frac{\text{出鼓焦炭中小于 } 10 \text{ mm 的质量}}{\text{入鼓焦炭质量}} \times 100\% \quad (1-8)$$

当焦炭承受冲击力时, 焦炭沿结构的裂纹或缺陷处碎成小块, 焦炭抵抗此种破坏的能力称焦炭的抗碎性或抗碎强度。用  $M_{25}$  ( $M_{40}$ ) 表示。

$$M_{25} = \frac{\text{出鼓焦炭中大于 } 25 \text{ mm 的质量}}{\text{入鼓焦炭质量}} \times 100\% \quad (1-9)$$

焦炭的孔泡结构影响耐磨强度  $M_{10}$  值, 焦炭的裂纹度影响其抗碎强度  $M_{25}$  值。 $M_{25}$  和  $M_{10}$  值的测定方法很多, 我国多采用德国米贡转鼓试验方法。焦炭转鼓试验数据如表 1-1 所示。

表 1-1 焦炭转鼓试验数据

转鼓特性		焦炭试样			筛分		强度指标	
(直径/长度) /(mm/mm)	转速 /r·min <sup>-1</sup>	转数 /r	质量 /kg	粒度 /mm	孔型	筛孔 /mm	耐磨强度 $M_{10}$ /%	抗碎强度 $M_{25}$ /%
1 000/1 000	25	100	50	>60	圆形	25, 10	<10	>25

### (2) 焦炭在转鼓内的运动特征

焦炭在转鼓内要靠提料板才能提升, 故转鼓内均设有不同规格的提料板。焦炭在转鼓内随鼓转动时的运动情况可由图 1-1 表示, 装入转鼓的焦炭在转鼓内旋转时, 一部分被提料板提升, 达到一定高度时被抛出下落(图中位置 A), 使焦炭受到冲击力的破碎作用, 一部分

超出提料板的焦炭在提料板从最低位置刚开始提升时,就滑落到鼓底(位置 B),这部分焦炭仅能在转鼓底部滚动和滑动(位置 C),故破坏作用不大,当靠到下一块提料板时再部分被提起。此外转鼓旋转时焦炭层内焦炭间彼此相对位移及焦炭与鼓壁间的摩擦,是焦炭磨损的主要原因,鼓内焦炭的填充量愈多,这种磨损作用就愈明显。

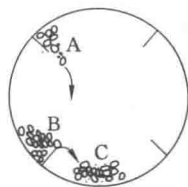


图 1-1 焦炭在转鼓内的运动情况

### 三、焦炭的化学组成

焦炭的化学组成主要通过焦炭工业分析和元素分析数据来加以体现。

#### 1. 工业分析

焦炭的工业分析包括焦炭水分、灰分和挥发分的测定以及焦炭中固定碳的计算。

(1) 水分( $M_1$ ) 焦炭的水分是焦炭试样在一定温度下干燥后的失重占干燥前焦样的百分率。生产上要求稳定控制焦炭的水分,水分波动会使焦炭计量不准,从而引起炉况波动。

此外,焦炭水分提高会使  $M_{25}$  偏高,  $M_{10}$  偏低,给转鼓指标带来误差。但水分也不宜过低,否则不利于降低高炉炉顶温度,且会增加装卸即使用中的粉尘污染。焦炭水分因熄焦方式而异,并与焦炭粒度、焦粉含量、采样地点、取样方法等因素有关。湿熄焦时,焦炭水分约 4%~6%,因喷水、沥水条件和焦炭粒度不同而波动;干熄焦时,焦炭在贮运过程中也会吸附空气中水汽,使焦炭水分达 0.5%~1%。我国规定冶金焦水分为: >40 mm 粒级为 3%~5%; >25 mm 粒级为 3%~7%,含有适量水分,有利于降低高炉炉顶温度。

(2) 灰分( $A_d$ ) 灰分是焦炭中的有害杂质,主要成分是高熔点的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等酸性氧化物,在高炉冶炼中要用  $\text{CaO}$  等熔剂与它们生成低熔点化合物,才能以熔渣形式由高炉排出。如果是灰分高,就要适当提高高炉炉渣碱度,否则将不利于高炉生产。此外,焦炭在高炉内被加热到高于炼焦温度时,由于焦质和灰分热膨胀性不同,会沿灰分颗粒周围产生并扩大裂纹,加速焦炭破碎或粉化。灰分中的碱金属还会加速焦炭同  $\text{CO}_2$  的反应,也使焦炭的破坏加剧。

因此,一般焦炭灰分每增加 1%,高炉焦比(每吨生铁消耗焦炭量)约提高 2%,炉渣量约增加 3%,高炉熔剂用量约增加 4%,高炉生铁产量约下降 2.2%~3.0%。

几个国家冶金用焦炭与精煤灰分国标( $A_d$ )见表 1-2。

表 1-2 冶金用焦炭与精煤灰分国标( $A_d$ )

国别	中 国			美国	俄罗斯	德国	法国	日本
	I 级	II 级	III 级					
焦炭灰分/%	≤12.0	≤13.5	≤15.0	<7.0	<10.0	<8.0	<9.0	<10.0
精煤灰分/%	<12.5			5.5~6.5	8.0~8.5	6.0~7.0	<7.0	6.6~8.0

可见,我国高炉焦的灰分指标与其他一些国家相比偏高,它是焦炭质量差的主要原因,焦炭灰分高是由炼焦精煤的灰分高所致。若能将焦炭灰分由 14.5% 降至 10.5%,以年产 7 000 万 t 生铁的高炉计算,可以节约熔剂 227 万 t、焦炭 385 万 t,同时可以增加生铁 1 015 万 t,还可大大降低铁路运输量。

精煤合理灰分要从煤炭资源特点,如煤的可选性、各级选煤的回收率,并结合选煤技术、

中煤和矸石的合理利用等方面,进行综合经济技术分析加以确定,炼焦精煤的灰分以7%左右为宜。

(3) 挥发分( $V_{\text{daf}}$ )和固定碳( $FC$ ) 挥发分是衡量焦炭成熟程度的标志,通常规定高炉焦的挥发分应为1.2%左右,若挥发分大于1.9%,则表示生焦,其不耐磨,强度差;若挥发分小于0.7%,则表示过火,过火焦裂纹多且易碎。焦炭的挥发分同原料煤的煤化度及炼焦的最终温度有关,如图1-2、图1-3所示。

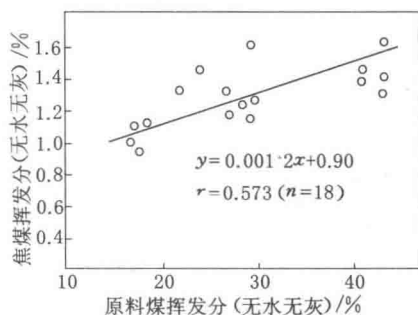


图 1-2 焦炭挥发分与原料煤挥发分的关系

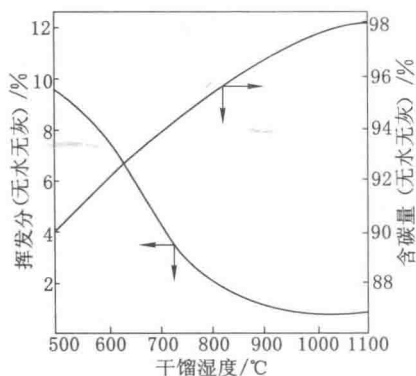


图 1-3 焦炭挥发分与炼焦温度的关系

焦炭挥发分也是焦化厂污染控制的指标之一,挥发分升高,推焦时粉尘排放量显著增加,烟气量及烟气中的多环芳烃含量也增加。

固定碳是煤干馏后残留的固态可燃性物质,由计算得:

$$\text{固定碳} = 1 - \text{水分} - \text{灰分} - \text{挥发分}, \%$$

## 2. 元素分析

焦炭元素分析是指焦炭按碳、氢、氧、氮、硫和磷等元素组成确定其化学成分,也称为元素分析。

(1) 碳和氢 碳是构成焦炭气孔壁的主要成分,氢则包含在焦炭的挥发分中,将焦炭试样在氧气中燃烧,生成的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  分别用吸收剂吸收,由吸收剂的用量确定焦样中的碳和氢。其成分为:碳 92%~96%,氢 1%~1.5%。结焦过程中,不同煤化度的煤中 C、H、N 元素含量随干馏温度升高而变化的规律如图 1-4 所示。

从图 1-4 可以看出,由不同煤化度的煤制取的焦炭其含碳量基本相同。氢气量随炼焦温度的变化比挥发分随炼焦温度的变化明显,且测量误差也小,因此以焦炭的氢含量可以更可靠地判断焦炭的成熟程度。

(2) 氮 焦炭中的氮是焦炭燃烧时生成  $\text{NO}_x$  的来源,结焦过程中氮含量变化不大,仅在干馏温度达 800 °C 以上时才稍有降低。

焦样在催化剂( $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ )存在的条件下,能和沸腾浓硫酸反应使其中的氮转化为  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,再用过量  $\text{NaOH}$  反应使  $\text{NH}_3$  分出。经硼酸溶液吸收,最后用硫酸标准溶液滴定,以确定焦样中的含氮量。其成分为 0.5%~0.7%。

(3) 氧 焦炭中氧含量很少,常用减差法计算得到,其成分为 0.4%~0.7%。

(4) 硫 焦炭中的硫包括:煤和矿物质转变而来的无机硫化物( $\text{FeS}$ 、 $\text{CaS}$ 等),熄焦过

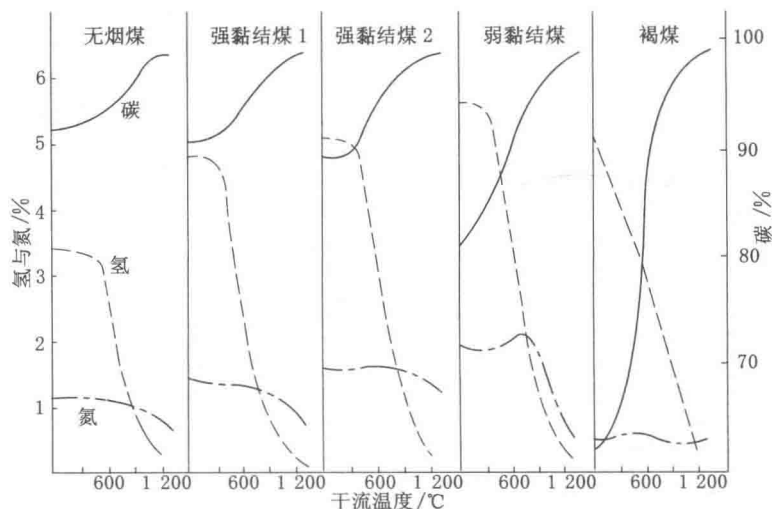


图 1-4 各种煤的 C、H、N 含量随干馏温度升高而变化的规律

程中部分硫化物被氧化生成的硫酸盐( $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ )，炼焦过程中生成的气态硫化物在析出途中与高温焦炭作用而进入焦炭的有机硫，这些硫的总和称全硫。高炉焦的硫约占整个高炉炉料中硫的 80%~90%，炉料中的硫仅有 5%~20% 随高炉煤气逸出，其余的硫靠炉渣排出。

一般焦炭含硫每增加 0.1%，高炉焦比约增加 1.2%~2.0%，高炉熔剂用量约增加 2%，生铁产量约减少 2.0%~2.5%。一些国家对高炉焦含硫指标规定如表 1-3 所示。

表 1-3 几个国家的高炉焦硫分指标

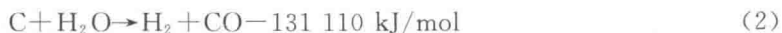
国别	中 国			美国	德国	法国	英国	日本
	I 级	II 级	III 级					
指标值 / %	<0.6	<0.8	<1.0	0.6	0.9	0.8	0.6	0.6

(5) 磷 焦炭中的磷主要以无机盐类形式存在。将焦样灰化后，从灰分中浸出磷酸盐，再用适当的方法测定磷酸盐溶液中的磷酸根含量，即可得出焦样含磷。通常焦炭含磷约 0.02%。高炉炉料中的磷全部转入生铁，转炉炼钢不易除磷，要求生铁含磷低于 0.01%~0.015%。煤中含磷几乎全部残留在焦炭中，高炉焦一般对含磷不作特定要求。

#### 四、焦炭的高温反应性

##### 1. 反应机理

焦炭的高温反应性是焦炭与二氧化碳、氧和水蒸气等进行化学反应的性质，简称焦炭反应性，反应如下：



反应(1)也称焦炭的燃烧性,高炉内主要发生在风口区 1 600 °C 以上的部位。

反应(2)也称水煤气反应。

反应(3)也称碳素溶解反应(高炉内主要发生在 900~1 300 °C 的软融带和滴落带)。

焦炭在高炉炼铁、铸造化铁和固定床气化过程中,都要发生以上三种反应。由于焦炭与氧和水蒸气的反应有与二氧化碳的反应类似的规律,因此大多数国家都用焦炭与二氧化碳间的反应特性评定焦炭反应性。

焦炭是一种碳质多孔体,它与  $\text{CO}_2$  间的反应属气固相反应,其反应是通过到达气孔表面上的  $\text{CO}_2$  和 C 反应来实现的,所以反应速度不仅取决于化学反应速度,还受  $\text{CO}_2$  扩散的影响。当温度低于 1 100 °C 时,化学反应速度较慢,焦炭气孔内表面产生的 CO 分子不多, $\text{CO}_2$  分子比较容易扩散到内表面上与 C 发生反应,因此整个反应速度由化学反应速度控制。

当温度为 1 100~1 300 °C 时,化学反应速度加快,生成的 CO 使气孔受堵,阻碍  $\text{CO}_2$  的扩散,因此,整个反应速度由气孔扩散速度控制。当温度大于 1 300 °C 时,化学反应速度急剧增加, $\text{CO}_2$  分子与焦炭一接触,来不及向内扩散就在表面迅速反应形成 CO 气膜,反应速度受气膜扩散速度控制。当焦炭的粒度加大时,气孔的影响增强,则气孔扩散速度控制区将增大,相应减小气膜扩散速度控制区。

总之,焦炭与  $\text{CO}_2$  的反应速度与焦炭的化学性质及气孔比表面有关。只有采用粒径为几十到几百微米的细粒焦进行反应性实验时,才能排除气体扩散的影响,获得焦炭和  $\text{CO}_2$  的化学动力学性质。通常从工艺角度评价焦炭的反应性,均采用块状焦炭,要使所得结果有可比性,焦炭反应性的测定应规定焦样粒度、反应温度、 $\text{CO}_2$  浓度、反应气流量、压力等。

## 2. 影响反应性因素

(1) 原料煤性质 焦炭反应性随原料煤煤化度变化而变化,如图 1-5 所示。低煤化度的煤炼制的焦炭反应性较高;相同煤化度的煤,当流动度和膨胀度高时制得的焦炭,一般反应性较低;不同煤化度的煤所制得的焦炭,其光学显微组织不同,反应性不同。金属氧化物

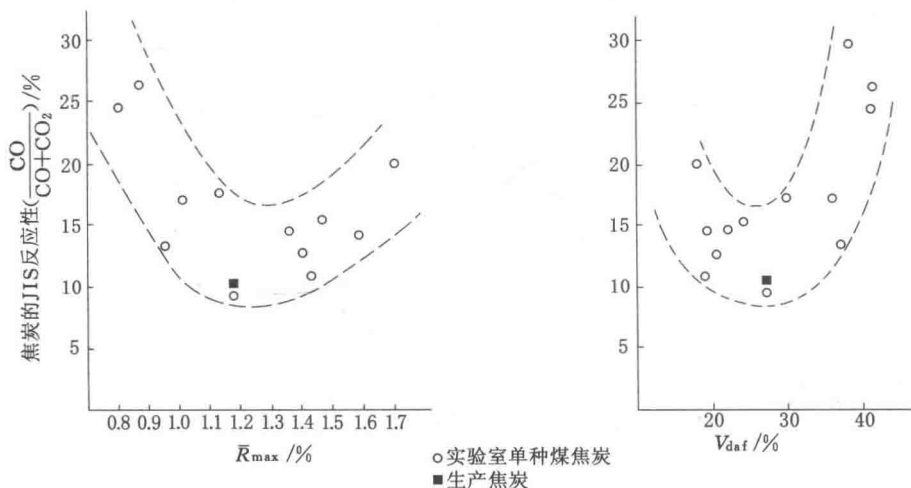


图 1-5 原料煤的煤化度与所得焦炭反应性的关系

对焦炭反应性有催化作用,原料煤灰分中的金属氧化物( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  等)含量增加时,焦炭反应性增高,其中钾、钠的作用更大。一般情况下,钾、钠在焦炭中每增加  $0.3\% \sim 0.5\%$ ,焦炭与  $CO_2$  的反应速度约提高  $10\% \sim 15\%$ 。

(2) 炼焦工艺 提高炼焦最终温度,结焦终了时采取焖炉等措施,可以使焦炭结构致密,减少气孔表面积,从而降低焦炭反应性。采用干熄焦可以避免水汽对焦炭气孔表面的活化反应,也有助于降低焦炭反应性。

(3) 反应速率参数 焦炭与  $CO_2$  的反应是气固相反应,其反应速率决定于化学反应速度和气体的扩散速度。

### 五、焦炭反应率及反应后强度

焦炭与  $CO_2$  反应过程中,反应速度受多种因素的影响,如其他条件不变,在规范化的装置内按统一规定的条件,通过反应前后焦炭试样重量的变化率或气体中  $CO_2$  浓度的变化率,可以表示焦炭的反应速度。目前一些国家均采用焦炭反应率这一指标。它是按取样规范采集一定量的、具有代表性的焦炭,破碎后筛分,取其中符合规定的粒级,从中随机取一定量作为试样。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,反应前后焦炭试样质量差与焦炭试样质量之比的百分率称为焦炭反应率(CRI)。

$$CRI = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100\% \quad (1-10)$$

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。

也可用化学反应后气体中  $CO$  浓度(相当于反应掉的碳)和  $(CO + CO_2)$  浓度之比的百分率表示焦炭反应率,即

$$CRI = \frac{CO}{CO + CO_2} \times 100\% \quad (1-11)$$

式中  $CO$ 、 $CO_2$ ——反应后气体中  $CO$ 、 $CO_2$  气体的浓度,%。

经过  $CO_2$  反应的焦炭,充氮冷却后,全部装入转鼓,转鼓试验后,粒度大于某规定值的焦炭质量( $g_2$ )占装入转鼓的反应后焦炭质量( $g_1$ )的百分率,称为反应后强度 CSR。

$$CSR = \frac{g_2}{g_1} \times 100\% \quad (1-12)$$

焦炭反应率和反应后强度试验有多种形式,我国鞍山热能研究所推荐的小型装置如图 1-6 所示。块状焦炭在一定尺寸的反应器中,在模拟生产的条件下进行的反应性实验属焦炭反应性实验。根据研究目的不同,在试样粒度大小、试样数量、反应温度、反应气组成和指标表示方式等方面各有不同。

此种测定法与日本新日铁相同,都是使实验条件更接近高炉情况。即在  $1500^\circ C$  温度下用纯  $CO_2$  与直径为 20 mm 的焦块反应,反应时间为 12 min,试样重 200 g,反应后失重百分数作为反应性指数。考虑到焦炭受碳溶反应的破坏是不可逆的,故反应后强度的测定在常温下进行,从而大大简化了试验设备和操作。

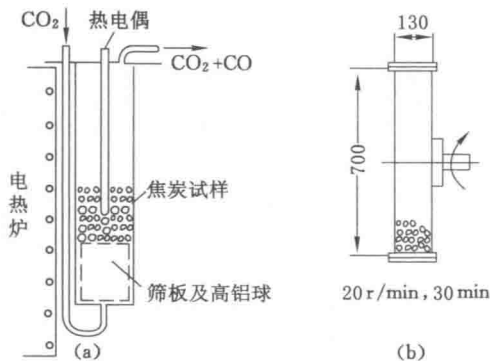


图 1-6 焦炭反应性和反应后强度实验装置示意图

(a) 反应器 ;(b) 转鼓



### 任务考核

1. 简述焦炭的物理机械性质及测定方法。
2. 简述裂纹度及检测方法。
3. 简述转鼓实验方法。
4. 气孔平均直径与孔径分布的测量方法有哪些？
5. 什么是焦炭的反应性？试验焦炭反应后强度有何意义？
6. 试述冶金焦的质量标准(GB/T 1996—2003)。

## 任务二 高炉炼铁



### 主要知识

1. 焦炭的基本用途；
2. 高炉炼铁过程和主要化学反应；
3. 焦炭在高炉中的作用及质量要求；
4. 焦炭各组分在高炉内的变化情况；
5. 焦炭在高炉中的作用及质量要求。



### 能力目标

1. 掌握高炉炼铁的主要化学反应方程式；
2. 画出高炉结构简图。

焦炭主要用于高炉冶炼，其次还用于铸造、气化和生产电石等，它们对焦炭有不同的要求。但高炉炼铁用焦炭(冶金焦)的质量要求最高，用量也最大。中国冶金焦炭的技术指标(GB/T 1996—2003)就是高炉焦质量标准，见表 1-4。



表 1-4 冶金焦炭的技术指标(GB/T 1996—2003)

指 标	级 别		粒 度/mm		
			>40	>25	25~40
灰分 $A_d/\%$	I		$\leq 12.00$		
	II		12.01~13.50		
	III		13.51~15.00		
硫分 $\omega_d(S_t)/\%$	I		$\leq 0.60$		
	II		0.61~0.80		
	III		0.81~1.00		
机械强度	抗碎强度 $M_{25}/\%$ (旧标准 $M_{40}$ )	I	$>92.0(>80)$		
		II	92.0~88.1( $>76\sim 80$ )		
		III	88.0~83.0( $>72\sim 76$ )		
	耐磨强度 $M_{10}/\%$	I	$\leq 7.0$		
		II	8.5		
		III	10.0		
挥发分 $V_{daf}/\%$	$\leq$		1.9		
水分含量 $M_t/\%$			4.0±1.0	5.0±2.0	$\leq 12.0$
焦末含量/ $\%$	$\leq$		4.0	5.0	12.0

注:水分只作为生产操作中的控制指标,不作为质量考核依据;圆括号内数据为旧标准对应值。

## 一、高炉冶炼过程

### 1. 高炉内总体状况

如图 1-7 所示,高炉系中空竖炉,从上到下分炉喉、炉身、炉腰、炉腹、炉缸五段。高炉主体由以下各部分组成:钢筋混凝土制成的炉基、钢板卷成的炉外壳、耐火砖砌成的炉衬、冷却设备以及框架和支柱等。从炼铁的工艺过程来看,它包括上料、鼓风、出铁排渣和煤气等系统。耐火炉衬围成的空间称为高炉炉型,是炼铁过程之所在。

根据炼铁过程的特点,炉型各段结构不同。高炉炉料中的铁矿石(天然矿、烧结矿、球团矿)、焦炭和助熔剂(石灰石或白云石)从炉顶依次分批装入炉内,送风系统将  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以上的高温空气(或富氧空气)由位于炉缸上部的风口鼓入炉内,使焦炭在风口前的回旋区内激烈燃烧而放热,并使高炉下部形成自由空间,上部的炉料借重力稳定地下降,从而构成连续的高炉冶炼过程。

燃烧放出的热量是高炉冶炼过程的主要热源,占冶炼所需热量的  $75\%\sim 80\%$ ,反应后生成的 CO 作为高炉冶炼过程的主要还原剂,使铁矿石中的铁氧化物还原,因此,自下而上煤气温度逐渐降低[图 1-7(b)]。从风口开始,由于煤气中  $\text{CO}_2$  与焦炭反应及铁氧化物被高温焦炭直接还原产生大量 CO,所以煤气中 CO 含量逐渐增加,到炉腹以上部位则由于 CO 与铁氧化物间接还原生成  $\text{CO}_2$  而逐渐降低[图 1-7(c)]。

炉料在下降过程中,经预热、脱水、间接还原、直接还原而转化为金属铁,温度逐渐升高。铁矿石中的脉石(主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的高熔点化合物)同熔剂作用形成低熔点化合物——炉渣。铁水和炉渣在向下流动过程中相互作用,进行脱硫等反应,到炉缸下部,两者