

高等院校规划教材

焦 化 工 艺 学

Jiaohua Gongyixue

周敏 倪献智 李寒旭 编

中国矿业大学出版社

T0520.6
Z-519

高等院校规划教材

焦 化 工 艺 学

周敏 倪献智 李寒旭 编

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书系统地叙述了炼焦生产和炼焦化学产品回收与加工的原理、方法、工艺和设备,炼焦化学产品回收与加工的主要生产过程及设备的计算方法。全书共有十四章,分上下两篇,上篇内容包括:焦炭的性质和质量的评定、炭化室内的成焦过程和炼焦配煤原理、焦炉的构造和设备、焦炉的生产操作与加热管理、焦炉热工和炼焦新工艺;下篇内容包括:炼焦化学产品的生成、煤气的初冷和焦油氨水的分离、煤气的输送及焦油雾的清除、煤气中氨的回收、煤气中苯族烃的回收、煤气的脱硫、粗苯精制和煤焦油加工。

本书为高等学校煤化工专业教学用书,也可供从事焦化科研、设计和生产管理的工程技术人员参考。

责任编辑 黄 维

责任校对 马景山

高等院校规划教材

焦化工艺学

周敏 倪献智 李寒旭 编



中国矿业大学出版社出版

新华书店经销 中国矿业大学印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 17.75 字数 428 千字

1995 年 9 月第一版 1995 年 10 月第一次印刷

印数 1—2500 册

ISBN 7-81040-421-0

TQ·2

定价:13.70 元

前 言

本书是根据高等学校化工工艺专业(煤化工)教学计划和“炼焦化工”课程教学大纲编写的。

本书内容覆盖了焦化生产过程的各个方面,在炼焦部分侧重于对焦炭质量、炼焦及配煤原理、焦炉结构和加热管理有关内容的介绍;在炼焦化学产品回收与加工部分,重点论述炼焦化学产品回收与加工的基本原理、典型工艺和主要设备,并介绍了各种典型生产工艺和设备选型的计算方法和计算实例。

焦化生产过程所涉及的内容多、在已公开出版的有关书籍中,一般都是侧重炼焦或化产回收与加工某一方面,作为一本教材,本书将二者合并,使读者能系统了解和学习这两方面的内容,这是本书的特点。在本书的编审过程中,先后得到中国矿业大学煤综合利用系和山东矿业学院煤化工系的有关领导的关心和支持,在此致以衷心的感谢。

本书第一、二、三、四、五章由中国矿业大学周敏编写,第六、七、八、九、十二章由淮南矿业学院李寒旭编写,第十、十一、十三、十四章由山东矿业学院倪献智编写。全书由周敏主编和统校,由于作者水平有限,错误和缺点之处,敬请读者指正。

编者 1994.9

11/1/97

目 录

上篇 炼焦学

绪言	(1)
第一章 焦炭	(3)
第一节 焦炭的性质与用途	(3)
第二节 焦炭在高炉内的作用与性状	(10)
第三节 焦炭的显微结构	(13)
第二章 成焦过程与配煤原理	(17)
第一节 炭化室内的结焦过程	(17)
第二节 配合煤质量与备煤炼焦工艺条件	(20)
第三节 配煤原理与焦炭质量的预测	(25)
第四节 配煤工艺	(30)
第三章 焦炉的构造和设备及生产过程	(34)
第一节 炉体构造	(35)
第二节 筑炉材料	(41)
第三节 护炉设备	(45)
第四节 煤气设备	(48)
第五节 焦炉炉型介绍	(54)
第六节 炼焦生产操作	(70)
第四章 焦炉热工	(81)
第一节 焦炉加热用煤气	(81)
第二节 热工评定	(85)
第三节 流体力学原理在焦炉上的应用	(90)
第五章 炼焦新工艺	(104)
第一节 配型煤炼焦	(104)
第二节 捣固炼焦	(107)
第三节 煤干燥炼焦和预热炼焦	(109)
第四节 其它炼焦方法	(113)

下篇 炼焦化学产品回收与加工

第六章 炼焦化学产品的生成、组成和产率	(115)
第一节 炼焦化学产品的生成、组成和产率	(116)
第二节 影响炼焦化学产品产率的因素	(119)
第三节 回收与加工化学产品的方法及典型流程	(121)
第七章 煤气的冷却和焦油氨水的分离	(123)
第一节 煤气在集气管的冷却	(123)

第二节	煤气的初步冷却	(126)
第三节	焦油氨水的分离	(135)
第八章	煤气的输送及焦油雾的清除	(137)
第一节	煤气的输送系统及管路	(137)
第二节	煤气鼓风机	(138)
第三节	焦油雾的清除	(140)
第九章	煤气中氨的回收	(143)
第一节	饱和器法生产硫酸铵	(143)
第二节	粗轻吡啶盐基的回收	(154)
第三节	蒸氨及黄血盐的生产	(155)
第四节	无饱和器法生产硫酸铵	(157)
第五节	水洗氨法	(159)
第六节	磷酸法制取无水氨	(162)
第十章	煤气的终冷和除萘	(164)
第一节	概述	(164)
第二节	煤气终冷和除萘的工艺	(165)
第三节	煤气终冷和洗萘设备的计算	(170)
第十一章	煤气中粗苯的回收	(180)
第一节	粗苯、轻苯和重苯	(180)
第二节	洗油吸苯	(182)
第三节	木格填料洗萘塔的计算	(191)
第四节	富油的脱萘	(195)
第十二章	煤气的脱硫、脱氰和脱一氧化氮	(207)
第一节	干法脱硫	(207)
第二节	湿法脱硫	(209)
第三节	其它脱硫方法	(217)
第四节	煤气中有机硫及 NO ₂ 的脱除	(220)
第十三章	粗苯的精制	(222)
第一节	粗苯的组成及精制产品	(222)
第二节	轻苯的初馏	(228)
第三节	混合馏分的净化	(230)
第四节	已洗混合分的精馏	(239)
第十四章	煤焦油加工	(249)
第一节	焦油的组成及主要产品	(249)
第二节	焦油的前处理	(254)
第三节	焦油的蒸馏	(255)
第四节	工业萘的生产	(262)
第五节	粗酚、粗重吡啶的提取	(269)
第六节	粗蒽的制取及沥青的冷却	(274)

绪 言

炼焦是煤炭转化最古老的方法,炼焦工业的发展与冶金工业的发展和技术进步有密切的关系。在一百多年的发展过程中,炼焦工业为冶金工业提供了焦炭这种特殊的燃料。在炼焦过程中,经回收精制得到的化学产品是化学、医药和国防等工业宝贵的原料。在我国,炼焦厂还是城市煤气的重要气源。

关于炼焦工业的前景,存在着不同的观点。一种观点认为,生产生铁的非高炉冶炼技术将会得到发展,可不使用焦炭作还原剂,这就意味着炼焦工业将走向衰落。但大部分人认为在高炉中还原铁矿石的工艺技术将继续改进和发展,因此炼焦工业还将继续存在下去,但它将向更加现代化、低污染、低能耗和低成本的方向发展。

提高焦炭质量,扩大炼焦煤源是炼焦工业面临的重要课题。由于高炉炼铁工艺技术的进步,高炉向大容积发展,高炉采用富氧鼓风以及喷吹技术,大大降低了焦比,导致高炉对焦炭质量的要求越来越高。另一方面,由于世界范围内优质炼焦煤资源明显短缺,并日趋严重,优质焦炭与优质煤源之间的矛盾是推动配煤炼焦技术以及非炼焦煤炼焦技术发展的主要原因和动力。

充分研究和认识焦炭在高炉内的行为,确定更加反映实际的焦炭质量评定指标,研究煤的热解和成焦机理,建立焦炭质量与煤性质之间的定性定量关系,这是炼焦配煤技术发展的方向。随着煤岩学的发展和煤岩成分分析技术的完善与普及,煤岩配煤技术必将为配煤技术的发展提供一个新的手段。传统的配煤技术为了适应煤种的变化以及提高配煤质量,引进计算机对配煤过程进行管理和控制,也是今后发展的必然方向。

焦炉结构的发展和完善既标志着炼焦工业发展所达到的水平,也是决定炼焦工业未来发展的重要因素,焦炉经历了从小到大、从能耗高到能耗低、从污染严重到低污染、从劳动强度大到自动化程度高的发展过程。重视节能与环境保护是炼焦工业今后发展的方向,焦炉大型化的发展,不但实现了与大型高炉的配套,带动焦炉生产的机械化和自动化的发展,同时又减轻焦炉生产过程中污染物的排放。焦炉的大型化,也给焦炉的加热管理提出了更高的要求,采用计算机对焦炉的加热过程进行管理和控制是解决这一问题的最佳途径。

在炼焦化学产品回收与加工生产领域,生产规模和方法与焦化厂的经济效益有密切的关系。一个完整的焦化厂应该拥有完善的煤气净化和化学产品回收系统,该系统应包括煤气的冷却和焦油氨水的分离;煤气的输送和焦油雾的清除;煤气中氨的回收和粗苯的回收;煤气脱硫。

在煤气初冷工艺中,将间接冷却和直接冷却相结合的工艺以及采用横管冷却器越来越受到重视。我国新建的大中型焦化厂,大都采用了横管冷却器。在氨回收工艺中,传统的以生产硫酸铵为产品的饱和器法开始受到挑战,无水氨工艺及无饱和器法生产硫酸铵的工艺都各具其特色,有较强的竞争力。

洗油吸收法回收煤气中的粗苯是一项成熟的工艺,在焦化厂几乎毫无例外被采用,近年

来使用管式炉加热富油的脱苯工艺也已推广。如何在洗苯的同时解决洗萘的问题,在工艺上具有重要意义。目前广泛采用的终冷水洗萘工艺存在诸多的缺点,有条件的工艺都尽可能采用油洗萘工艺。

已实现工业应用的煤气脱硫方法较多,其中以改良 A、D、A 法、萘醌法以及氨水脱硫工艺等应用较为广泛,特别是萘醌法采用前脱硫工艺,不但脱硫,同时脱除煤气中的氰化氢,这样就解决了终冷水污染环境的问题。

粗苯精制的传统方法采用酸洗加精馏的方法,酸洗法正在被加氢精制法所取代,后者具有产品质量高、生产过程污染物排放少等优点。我国目前还有不少分散的小精苯加工厂,它们生产的产品质量差、回收率低、污染严重,应该逐步向大型化集中加工发展。

焦油加工是一项最为古老的化工蒸馏技术,为了提高产品的加工深度和质量,增加品种,焦油加工也必须向大型化的集中加工发展,国内现有的中小型焦化厂,不配套建设焦油蒸馏工序,这是值得推广的,应选择有条件的厂建设大型装置,这样更有利于焦油加工技术发展。

近几年来,我国钢铁工业进入了快速发展的阶段,这必将促进我国炼焦工业的进一步发展。值得指出的是,在我国的部分地区,还存在原始、落后的土法炼焦,土法炼焦不但消耗了大量优质炼焦煤,造成资源浪费,制约了炼焦工业自身的合理发展,而且还污染了环境。因此,我国的炼焦工作者应更加努力,为实现炼焦工业的技术进步做贡献。

上篇 炼焦工艺学

第一章 焦炭

焦炭产品主要用于高炉炼铁生产过程,其次用于铸造、造气、电石生产和有色金属冶炼等方面。据统计,全世界每年用于高炉生产的焦炭约占焦炭总产量的85%以上。高炉炼铁所用的焦炭称为冶金焦或高炉焦,在高炉冶炼生产中,焦炭起着极其重要的作用,其质量的好坏对高炉的生产过程有至关重要的影响,因此研究焦炭的质量是研究炼焦方法的基础。

第一节 焦炭的性质与用途

焦炭的性质是多方面的,不同用途的焦炭对其性质的要求也不同,故有不同的质量标准。归结起来,与焦炭质量有关的性质有以下几方面。

一、焦炭的外观与气孔结构

焦炭是由粘结性煤料在隔绝空气的条件下干馏所得到的多孔性固体块状物,用肉眼可以观察到焦炭中的裂纹和气孔结构。沿裂纹裂开的焦块内含有微裂纹,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,气孔壁是由煤干馏所得到的固体化学产物,称为焦质。焦炭的裂纹和气孔结构对焦炭其它性质有很大的影响,尤其是焦炭的强度和反应性能。

1. 裂纹

焦炭中的裂纹分为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。常用的测量方法是方格(1×1cm)框架平放在焦块上,量出纵裂纹的投影长度即得,一次试验要用25块焦样,取其统计平均值。

2. 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,即单位重量多孔体内部气孔的总容积。

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,不同开口孔径的气孔对焦炭质量的影响也不相同。一般称直径大于100μm的气孔为大孔(Macropore),直径为20~100μm的气孔为中孔(Intermediate Pore),直径小于20μm的为微孔(Micropore)。

对于小孔,通常采用气相吸附法测定其孔径分布;而对于大孔,采用压汞法进行测定,其原理是利用汞的表面张力的性质,当施加外加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,而且孔径的大小可由施加的外力计算出来。

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

式中 r ——外加压力 p 时,汞能压入的气孔的最小孔径,m;

p ——外加压力,Pa;

σ ——汞的表面张力,J/m²;

θ ——汞与焦炭的接触角。

逐步增加压力,可以使汞进入更加微小的气孔,这样由汞的体积变化可测出孔径分布曲线,并进一步计算出气孔平均直径。

除了采用气孔率和孔径分布,还可以用比表面积指标来评价焦炭的多孔性。

研究表明,焦炭的孔结构主要是在焦化的塑性阶段内决定的,气孔的生成机理可划分为4个阶段:

(1) 在煤的颗粒内生成小气孔;

(2) 当颗粒间的空隙完全被填满时,颗粒内的气孔增大,接着是膨胀和熔融;

(3) 熔融后气孔增大到最大尺寸;

(4) 气孔收缩,导致在再固化温度附近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。

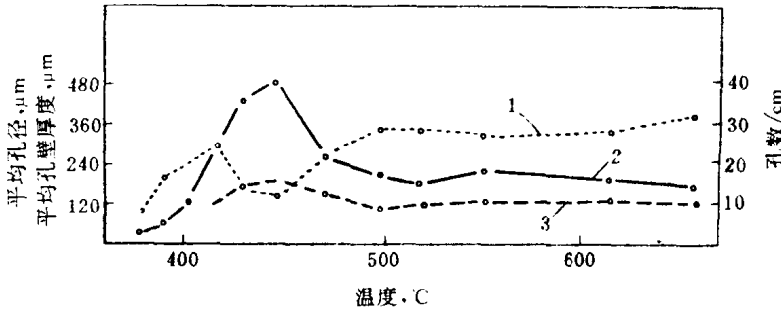


图 1-1 焦炭孔结构与炼焦温度的关系

1—孔数; 2—平均孔径; 3—平均孔壁厚度

由图 1-1 可以看出,400~500°C 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。

二、焦炭的化学组成

1. 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方法基本相同。

1) 水分 M 。刚出炉的焦不含水分,湿法熄焦时,焦炭的水分约 2%~6%,而干法熄焦的焦炭水分含量较低,因吸附大气中的水汽使其含水约 1%~1.5%。水分本身的高低对焦炭的质量并无太大影响,但若作为冶金焦使用,水分含量的波动会影响高炉的操作,而且水分也是焦炭计价的因素。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,而不列入作为焦炭的质量分级依据的考核标准。

2) 灰分 A 。焦炭中的灰分来自煤中的矿物质,灰分的存在,降低了焦炭的质量,对高炉生产带来了诸多不利的影响。

矿物质是煤中的惰性物质,在结焦过程中不粘结,焦炭内大的灰分颗粒周围产生放射状

裂纹,使焦炭的强度降低。高炉生产中,焦炭中的灰分与熔剂转化成炉渣排出,焦炭灰分愈高,高炉的生产能力愈受到影响,能耗相应增加。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%,生铁产量降低约2.2%~3.0%。因此降低洗选精煤的灰分对提高焦炭的质量具有重要意义。

3) 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%左右。当挥发分大于1.2%时,则焦炭成熟不好、耐磨性差。过熟的焦炭其块度将受到影响。挥发分指标还是焦炉生产中控制污染的一项考虑因素,因为在焦炉生产的推焦到熄焦过程,焦炭中残余挥发产物必然造成对大气的污染。

固定碳利用水分、灰分和挥发分的测定值进行计算得出:

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

2. 元素分析

焦炭的元素分析主要包括C、H、O、N、S、P等元素的测定,其测定方法与煤的元素分析方法也基本相同。

碳和氢是焦炭中的有效元素,氢元素的存在主要是焦炭中残余挥发分而造成的,研究表明用氢含量的高低标志焦炭的成熟度,可靠性更高。焦炭中碳的微晶结构对焦炭的性质有较大的影响,单纯给出碳含量的指标不能作为评定焦炭的质量。

焦炭中硫含量的高低也是最为关注的一个指标,由于煤中硫的存在有多种形态,炼焦过程中,形态硫的变化以及所生成的气态硫的化合物与高温焦炭的反应,导致焦炭中的硫的存在形式也是多样的,一般只测定全硫 S_{t} 。

高炉生产过程中,由炉料带入的硫分,其少量是随高炉煤气带出,其余加入到炉内的硫循环中,大部分硫是由炉渣排出炉外以维持高炉内硫的进出平衡。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,导致高炉的生产操作由此而产生诸多不利因素(详见本章第二节有关内容)。

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 ——成焦率,%;

ΔS ——煤料硫分转入焦炭中的百分数,%。

ΔS 值受煤料硫分和炼焦温度的影响,一般在70%左右。研究表明:

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

式中 t ——炼焦的最终温度,℃。

炼焦温度与硫在焦炭中的分配关系见图1-2,由此可见要降低焦炭中的含硫量,必须通过降低原料煤的硫分才能实现。

由于降低焦炭的硫分对高炉炼铁具有重要意义,硫成为考核焦炭质量的一项重要指标。随着我国炼焦煤资源开采向深层次的发展,高硫煤脱硫的问题将越来越紧迫。

磷也是焦炭中的有害元素,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%。但煤中的含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研究不多,一般认为焦炭中的氮元素是焦炭燃烧生成 NO_x 的来源。

三、焦炭的物理机械性质

焦炭在高炉内所发挥的作用,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,因此研究焦炭的强度非常重要。

1. 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。我国现行冶金焦质量标准规定 $<25\text{mm}$ 焦炭占总量的百分数为焦末含量, $>40\text{mm}$ 称为大块焦, $25\sim 40\text{mm}$ 为中块焦, $>25\text{mm}$ 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,甚至要进行整粒。高炉焦的适宜粒度为 $25\sim 80\text{mm}$ 之间,炼焦生产中应尽可能增加该粒度范围内焦炭的产率,而对于铸造焦则要求 $>80\text{mm}$ 级质量为佳。

焦炭的筛分组成和机械强度主要与炼焦配煤的性质和炼焦条件有关。

2. 焦炭的强度

强度是冶金焦和铸造焦物理机械性能的最重要的指标,由于焦炭是一种易碎、多孔、没有一定形状的固体,它的强度是一种难以评价的性质。曾提出和使用过各种不同的试验方法,所有这些试验方法都是经验性的,这主要是因为对焦炭破碎机理的认识不足,以及焦炭在高炉内或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,为区分与高温下测得的焦炭强度故称为焦炭的冷强度。

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,我国现行的铸造焦炭国际 GB8729—88 同时给出两种强度考核指标,但当两个并列使用相矛盾时,以转鼓指标为准。

转鼓试验是将一定量块度大于某一规定值的试样,放入一个特定尺寸结构的转鼓内,当转鼓以一定转速转动时,由于转鼓内的提料板作用,焦炭在鼓内产生翻动和上下跌落运动,因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。而耐磨能力差的焦炭,将产生表面焦炭层脱落而生成碎屑。用转鼓试验后大于某一块度的焦炭占总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,该方法的转鼓是由钢板制成的无穿心轴的密封圆筒。鼓内径 1000mm ,鼓内宽 1000mm ,鼓壁厚 $5\sim 8\text{mm}$,鼓内焊有 4 根 $L100\times 50\times 10\text{mm}$ 的角钢,相互间隔 90° 。鼓门为 $600\times 500\text{mm}$ (详见图 1-3)。

转鼓由电动机带动,经减速机以 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采样要求:试样总量不少于 300kg ,试样份数不少于 20 份,每份试样的重量不低于 15kg 。从采集的 300kg 以上重量的试样中,用直径 60mm 的圆孔筛人工筛

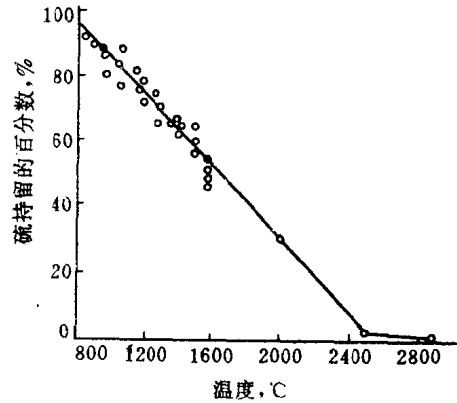


图 1-2 炼焦温度对持留在焦炭中硫的影响

分出 60mm 以上的部分,从中称取 50kg 作为入鼓焦炭。

转鼓试验后,将出鼓焦炭分别用 40mm 和 10mm 的圆孔筛筛分,将焦炭分成大于 40mm、40~10mm、小于 10mm 三级,然后再分别进行称重。

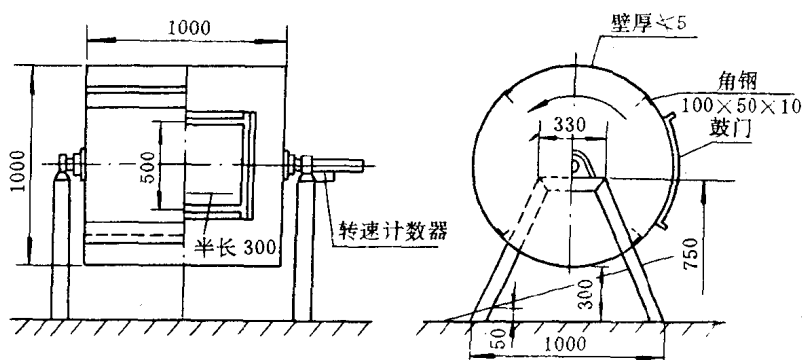


图 1-3 米贡转鼓结构示意图

抗碎强度用 $M_{40}\%$ 表示,按下式计算

$$M_{40} = \frac{\text{出鼓焦炭中大于 } 40\text{mm 的重量}}{\text{入鼓焦炭重量}} \times 100 \quad (1-5)$$

耐磨强度用 $M_{10}\%$ 表示,按下式计算

$$M_{10} = \frac{\text{出鼓焦炭中小于 } 10\text{mm 的重量}}{\text{入鼓焦炭重量}} \times 100 \quad (1-6)$$

在新颁布的国标 GB/T1996-94《冶金焦炭》标准中,用 M_{25} 代表 M_{40} ,其原因是 M_{25} 代表的焦炭粒度范围比 M_{40} 广,测得的抗碎强度更具代表性。

焦炭的常温转鼓试验方法见表 1-1。

表 1-1 焦炭的常温转鼓试验方法

国别	试验方法	转鼓特性			焦炭试样		筛分		指标, %	
		直径/长度 (mm)	转速 (r/min)	转数	重量 (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
西德	米贡	1000/1000	25	100	50	>60	圆孔	40,10 (20)	$\frac{<10}{M_{10}}$	$\frac{>40}{M_{40}}, (\frac{>20}{M_{20}})$
西欧	半米贡	1000/500	25	100	25	>60	圆孔	40,10	$\frac{<10}{M_{10}}$	$\frac{>40}{M_{40}}$
法国	钢研所 (Irsid)	1000/1000	25	500	50	>20	圆孔	20,10 (40)	$\frac{<10}{I_{10}}$	$\frac{>20}{I_{20}}, (\frac{>40}{I_{40}})$
英国	BS	762/457	18	1000	12.5	60~90	不规定	3,17	>3	>17
日本	JIS	1500/1500	15	30,150	10	>50	方孔	15,50	$\frac{>15}{DI_{15}^{10}, DI_{15}^{15}}$	$\frac{>50}{DI_{50}^{10}, DI_{50}^{15}}$
美国	ASTM	914/457	24	1400	10	50.8 76.2	方孔	25,6.4	$\frac{>6.4}{T_6}$ 硬度指标	$\frac{>25}{T_{25}}$ 稳定性指标

为了能够评价焦炭在高炉内受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,则焦炭的高温强度下降;
- (4) 炼焦时间持续可改善焦炭的高温强度;
- (5) 焦炭的冷强度愈高,由温度而引起的高温强度的降低愈小。

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的强度,后者是研究焦炭热破坏机理一种手段。

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_{25} %	耐磨强度, M_{10} %	灰分(干基) %	硫分(干基) %	挥发分(无水无灰基) %
I	≥ 92.0	≤ 7.0	≤ 12.00	≤ 0.60	
II	$\geq 92.0 \sim 88.1$	≤ 8.5	12.01~13.50	0.61~0.80	≤ 1.9
III	$\geq 88.0 \sim 83.0$	≤ 10.5	13.51~15.00	0.81~1.00	
块度种类		大块焦(>40mm)	大中块焦(>25mm)	中块焦(25~40mm)	
全水分, %		4.0 ± 1.0	5.0 ± 2.0	≤ 12.00	
焦末含量, %		≤ 4.0	≤ 5.0	≤ 12.00	

注: 1. 水分只作生产控制指标, 不作质量考核依据。

2. 焦末含量系指 25mm 以下部分, 并以湿基计算。

3. 本表摘自国标 GB/T1996-94《冶金焦炭》。

3. 真密度和表现密度

真密度是单位容积焦炭的质量。表现密度即视密度, 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 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。

四、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尽相同, 但是在使用中都存在焦炭与 O_2 、 CO_2 或水蒸气之间的反应, 焦炭在与这些气体之间反应过程中所表现出的化学反应性能的大小, 对不同的生产过程其影响也是不相同的。对于冶金焦或铸造焦, 要求反应性要低, 而对于气化焦则希望反应性要高。

1. 焦炭化学反应性的定义

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。

2. 焦炭反应性的测定方法

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重量差与焦炭试样重量之比的百分率即为块焦反应率 CRI。

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

式中 G_0 ——参加反应的焦炭试样重量,kg;

G_1 ——反应后残存焦炭重量,kg。

也可用化学反应后,载气中 CO 浓度和 $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ 浓度之比的百分率表示块焦反应率,即

$$\text{CRI} = \frac{\text{CO}}{\text{CO} + \text{CO}_2} \times 100\% \quad (1-8)$$

式中 CO 、 CO_2 ——反应后气体中 CO 、 CO_2 气体浓度,%。

3. 反应后强度

由于焦炭的高温转鼓试验受转鼓材料的制约,很难反映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,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,然后全部装入特定的转鼓内进行转鼓试验,试验后粒度大于某规定值的焦炭重量 G_2 占装入鼓反应后焦炭重量 G_1 的百分率即为焦炭的反应后强度 CSR。

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

我国鞍山热能研究所推荐的测定反应后强度的小型试验装置见图 1-4。

焦炭的反应性对焦炭在高炉或化铁炉内的作用有着重要的影响,是评价焦炭质量的重要指标之一。但是由于测定焦炭反应性的试验规范性要求较高,迄今尚没有广泛接受的试验标准。

反应动力学的研究表明,焦炭的反应性受焦炭自身的粒度大小、气孔率和比表面积的大小、焦炭内焦质部分的性质以及反应的温度、 CO_2 气体分压和 CO_2 气体的浓度等因素影响。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一个重要途径。

五、非高炉用焦的介绍

1. 铸造焦

铸造焦用于冲天炉(也称化铁炉)作燃料,冲天炉的作用是将生铁熔化,尽量提高铁水温度,进而提高铸件的质量。焦炭的主要作用就是提供热量,并对铁水进行渗碳。因在冲天炉内不易脱硫,故铸造焦的硫分要求含量低。为了提高铁水温度,延长焦炭在冲天炉内高温过热区的停留时

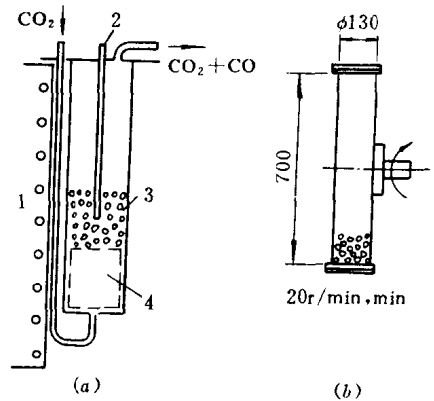


图 1-4 块焦反应率和反应后强度试验的小型装置

a—反应器; b—转鼓;

1—电热炉; 2—热电偶;

3—焦炭试样; 4—筛板及高铝球

间,要求铸造焦的反应性低、块度大、气孔率小。我国铸造焦的质量标准中对气孔率作出规定。

铸造焦在冲天炉内要经受下落的铁块的冲击,并承受重力和摩擦力的作用,对铸造焦的强度要求也较高。要求铸造焦的块度大,一般大于 80mm。因此生产铸造焦一般都选用主焦煤为骨架煤料,生产工艺以捣固炼焦为主。为了降低铸造焦的气孔率和反应性,增大块度,炼焦煤料中常添加无烟煤或焦粉,有时还添加石油沥青焦,以降低铸造焦的灰分。

有关铸造焦的质量规格详见表 1-3。

表 1-3 我国铸造焦炭的质量标准 GB8729—88

等 级	特 级	一 级	二 级
块度, mm	>80	>80	>80
	80~60	80~60	80~60
	>60	>60	>60
水分 $M_t, \% \leq$	5.0	5.0	5.0
灰分 $A_d, \% \leq$	≤ 8.00	8.01~10.00	10.01~12.00
挥发分 $V_{daf}, \% \leq$	1.50	1.50	1.50
硫分 $S_{t,d} \% \leq$	0.60	0.80	0.80
转鼓强度 $M_{40}, \% \geq$	85.0	81.0	77.0
落下强度 $SI_i^0, \% \geq$	92.0	88.0	84.0
显气孔率 $P_t, \% \leq$	40	45	45
碎焦率($<40\text{mm}$), $\% \leq$	4.0	4.0	4.0

注: 1. 表中的强度指标以大于 80mm 为准;

2. 表内规定块度、灰分、硫分、强度都是质量考核指标,其中任一项达不到规定的级别时,则不能作为该级别验收。

3. M_{40} 与 SI_i^0 并列使用,若发生互相矛盾时,以 M_{40} 为准。

2. 气化焦

用于发生炉或水煤气生产的焦炭称为气化焦。气化过程要求焦炭具有良好的反应性,而对焦炭的强度并无特殊要求。因此气化焦可选用气孔率大、强度低、块度小的焦炭。

一般气化炉操作采用固态排渣方式,用焦炭作为气化原料时,要求焦炭的灰熔点 ST 在 1250℃ 以上,保证气化炉操作不发生困难。

第二节 焦炭在高炉内的作用与性状

一、高炉的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 1-5a 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,高温空气(热风)由风口鼓入,焦炭在风口前

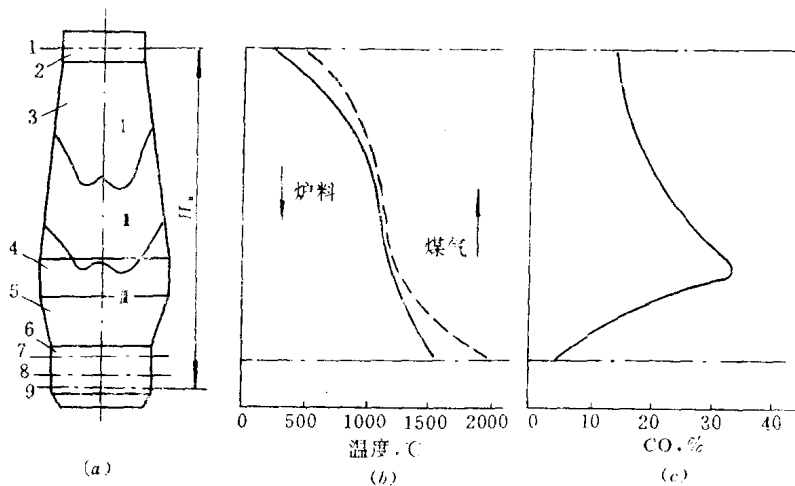


图 1-5 高炉炉型及各部位温度与煤气组成

a—炉型；b—高炉内温度沿高度的变化；c—CO 沿高度的变化；

I—800℃以下区域；II—800~1100℃区域；III—1100℃以上区域；

H_u —高炉的有效高度；

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

激烈燃烧，放出的热量为高炉冶炼过程提供热源。燃烧反应后生成的 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，经预热、反应，矿石中的铁氧化物被还原成金属铁，高温下铁熔化后，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，碱性的炉渣又起脱硫作用。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，焦炭的存在使炉内下部维持良好的透气性，因此高炉内焦炭还起到高温填料的作用，也即通常所指的疏松骨架作用。

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) 发挥疏松骨架作用。

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，焦炭占的比例很大， 1m^3 高炉有效容积内约有 0.5m^3 左右焦炭，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，以及高炉采用喷吹技术，焦炭在高炉内的骨架作用愈显得重要。

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 ；高炉有效容积利用系数 U 。

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

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