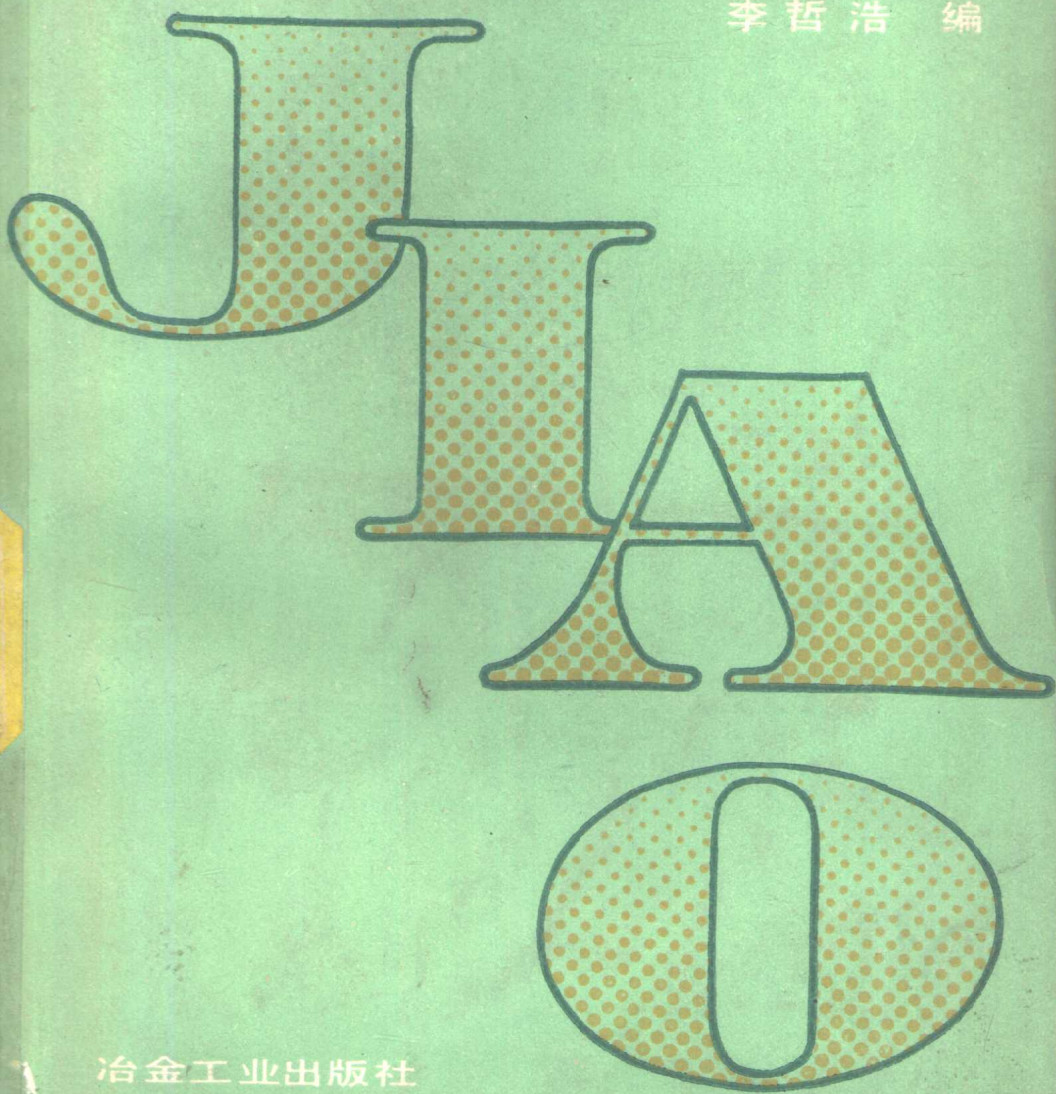


炼焦新技术

李哲浩 编



冶金工业出版社

炼焦新技术

李哲浩 编

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了国内外炼焦工业近二十年来所研究和开发的一些新技术和新方法，其中详细地叙述了煤结构研究的新进展及煤的成焦机理；配煤理论和扩大炼焦煤源的新炼焦工艺以及焦炭质量的预测方法；焦炉结构发展的新方向；焦炉节能的途径；炼焦生产中的环境保护；焦炉操作机械化和自动化等。

本书可供炼焦工业的工程技术人员、焦化厂的生产管理人员和工人阅读，也可供高等院校煤化工专业的师生参考。

炼 焦 新 技 术

李 哲 浩 编

责任编辑 许 晓 海

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街高碑院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

河北阜城印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 12 字数 315 千字

1988年4月第一版 1988年4月第一次印刷

印数00,001~2,870 册

ISBN 7-5024-0266-7

TQ·13 定价：3.50 元

前 言

焦化工业已经历了一百多年的历史。它所以能发展到今天，其原因是焦化工业为钢铁工业提供了焦炭和燃气；为化学工业、医药工业、农业以及国防工业等国民经济部门提供了原料；对城市煤气化起了促进作用。目前，炼焦工业已发展到相当高的水平。

过去，炼焦工业一直依赖储量有限的优质炼焦煤资源。七十年代以来，高炉冶炼技术进入大型化和电子计算机控制时代，因此，各国对提高焦炭质量的研究工作日益重视，对冶金焦质量要求更加严格。近年来，国内外通过对高炉解剖的研究，为研究焦炭在高炉内劣化机理提供了有价值的信息；中间相理论的发展以及对煤和焦炭光学性质、显微结构的研究结果，为探求改善焦炭质量和扩大炼焦煤源的途径提供了理论基础。为了减少炼焦工业对优质炼焦煤的依赖程度，改善炼焦生产的环境污染问题，二十年来，各国炼焦工作者在开发扩大炼焦煤源的炼焦新工艺方面做了不懈努力，在炼焦炉的节能及环保方面取得了显著的成效。

解放后，我国的炼焦工业发生了翻天覆地的变化。现在我们能设计出具有世界先进水平的大容积焦炉，并在焦炉操作管理等方面积累了丰富的经验。炼焦工业已成为国民经济的重要组成部分。编写此书的目的，是为我国的炼焦工作者提供参考资料，从而促进炼焦新技术在我国的应用和推广。

该书在编写过程中得到了武汉钢铁学院陶著教授、鞍山焦化耐火材料设计院何本文高级工程师、张孔祥高级工程师，以及鞍山焦耐院情报科、武钢焦化厂的大力支持，作者在此一并表示感谢。由于编者水平有限，书中难免出现不妥之处，望读者批评指正。

编 者

一九八四年八月三十日

目 录

绪论	(1)
第一章 研究煤的成焦机理的新进展	(8)
第一节 煤结构研究的新进展	(8)
一、关于煤的化学结构	(8)
二、研究煤结构的方法	(10)
三、表征煤化学结构的结构参数	(19)
第二节 成焦机理的发展	(21)
一、胶质层理论	(22)
二、自由基理论	(22)
三、胶质体中不挥发的液相产物的研究	(26)
四、中间相理论的形成与发展	(37)
五、今后研究的方向	(60)
第二章 配煤理论及焦炭质量预测	(61)
第一节 配煤理论的发展	(61)
第二节 焦炭质量预测的方法	(64)
一、 V^r-G 法	(64)
二、 $VM-C.I$ 法	(67)
三、 $V-MF$ 法	(69)
四、最大流动度-镜煤平均反射率方法	(69)
五、根据煤岩特征来预测焦炭强度	(72)
第三章 水平室式焦炉设计的新方向	(80)
第一节 焦炉结构的发展历史	(80)
一、木炭窑	(80)
二、蜂巢式焦炉	(81)
三、倒焰炉	(81)
四、带副产回收的焦炉	(81)
五、第一个带废热回收的焦炉	(82)
第二节 现代炼焦炉结构	(83)

一、奥托焦炉	(83)
二、迪迪尔焦炉	(84)
三、克虏伯-考伯斯焦炉	(85)
四、卡尔-斯梯尔焦炉	(87)
五、其他炉型的焦炉	(88)
第三节 焦炉结构发展的新方向	(98)
一、增大焦炉炭化室的几何尺寸	(99)
二、采用下喷及下调式的焦炉结构	(110)
三、研制大容积高效焦炉	(113)
四、研制节能焦炉	(131)
第四章 扩大炼焦煤源	(137)
第一节 扩大炼焦煤源的理论基础	(137)
一、提高炼焦煤料的堆比重	(137)
二、改变煤料的加热速度	(147)
三、添加惰性添加剂	(152)
四、煤料岩相粉碎	(155)
第二节 扩大炼焦煤源的炼焦工艺	(161)
一、煤预热炼焦工业化	(161)
二、捣固炼焦技术的新进展	(194)
三、型焦生产	(219)
四、炼焦煤料粘结剂的研制	(257)
五、部分煤压块的煤料炼焦	(276)
六、闭路循环分级粉碎系统	(288)
第五章 炼焦炉的节能	(298)
第一节 炼焦炉内的热流动态	(298)
第二节 炼焦炉的节能途径	(303)
一、回收红焦的物理热	(303)
二、回收荒煤气带出的热量	(324)
三、回收燃烧产物带走的热量	(330)
四、减少焦炉表面的热损失	(336)
第六章 炼焦生产中的环境保护	(339)
第一节 炼焦生产中的污染源	(339)

第二节 焦炉防尘措施	(340)
一、装煤时的防尘	(340)
二、推焦时的防尘	(347)
第三节 减少炼焦过程中产生的气味污染物质	(352)
一、炼焦操作时气味污染物质的来源	(353)
二、减少气味污染物质散发的措施	(353)
第七章 焦炉操作机械化和自动化	(359)
第一节 焦炉机械结构的变革	(359)
第二节 焦炉操作机械化和自动化	(362)
一、焦炉机械集中自动控制	(362)
二、焦炉加热管理自动化	(363)
参考文献	(367)

绪 论

目前,虽然炼焦工业取得了很大成就,炼焦技术达到了一定的水平,但由于下述原因,炼焦工作者仍须不断地研究和开发炼焦新技术。

1. 钢铁工业的发展,对冶金焦的数量和质量提出了更高的要求

到目前为止,虽然世界上已经研制出一些铁矿石直接还原的中间试验设备,但预计在今后二十年,甚至更长时期内,还不可能用新的冶炼工艺取代传统的冶炼工艺,高炉仍将是炼铁的主要设备,焦炭仍将是炼铁的主要燃料(据统计,目前世界上用于炼铁的铁矿石有98%是在高炉内被焦炭还原的)。文献[1]的作者指出,1977年世界人口为40亿,粗钢产量为7亿吨,平均每人每年为165公斤粗钢。但是,从表1所列的数字看出,发展中国家与发达国家相比,差距是十分悬殊的。按照人口增长的速度,预计到2000年粗钢的需求量达10.5亿吨(维持165公斤/年·人的水平)。这仅仅是从人口增长的角度来预测本世纪末的粗钢产量,而有些潜在的因素是不能忽视的。例如,从表中的数据可以看出,不少国家每年人平均粗钢的消费量在164公斤以下,这些国家将会以更高的速度发展本国的钢铁工业。毫无疑问,炼焦工业生产的焦炭的数量必须与钢铁生产发展的需要相适应。

另一方面,近年来高炉炼铁技术发展相当迅速,高炉已进入大型化和电子计算机控制的年代。许多国家已建造了大容积高炉,其中日本的大、中型容积的高炉居世界首位。据统计,到1975年底为止,日本高炉的总数就达到69座,其中 2000m^3 以下的有35座; $2001\sim 2500\text{m}^3$ 7座; $2501\sim 3000\text{m}^3$ 12座; $3001\sim 3500\text{m}^3$ 5座; $3501\sim 4000\text{m}^3$ 2座;大于 4000m^3 的8座;最大的为 4930m^3 [2]。目前,全世界工作容积为 2400m^3 以上的高炉有60座,日本就占了24座。高炉大型化与电子计算机技术的结合,对

表1 1977年世界各国(地区)每人平均占有的粗钢量

第一类国家或地区		第二类国家或地区		第三类国家或地区	
国别	公斤/年·人	国别	公斤/年·人	国别	公斤/年·人
美国	618	沙特阿拉伯	207	中国	38
苏联	572	南朝鲜	186	东南亚	28
东欧	518	伊朗	137	埃及	26
日本	512	巴西	107	非洲	25
西欧9国	408	中近东	96	印度	16
澳大利亚	365	中南美	91	印度尼西亚	6
				埃塞俄比亚	2

焦炭的质量要求就更高。近年来,国内外均进行过高炉解剖的研究[3,4,5,6],以探讨焦炭在高炉内降解(劣化)的机理。得出的结论是,作为高炉用焦,除了需要具备较高的冷却强度、适宜的块度、低灰和低硫的条件以外,还应具有较高的热态下的机械强度,也就是在高温下与 CO_2 、 H_2O 反应后仍有较高的机械强度。此外,焦炭的各项质量指标应保持稳定,以适应大型高炉自动化程度不断提高的需要。

在现有的水平室式炼焦炉生产冶金焦的方法中,焦炭质量的优劣,在很大程度上取决于炼焦煤料的质量。钢铁工业的发展,对冶金焦的数量和质量将提出更高的要求,其结果势必增加对优质炼焦煤(低灰、低硫、强粘结性的煤)的依赖程度,或促进开发新的炼焦技术,以适应钢铁工业发展的需要。

2. 优质炼焦煤短缺

据统计,世界煤的探明可采储量大约为6万亿吨,其中炼焦煤约占1万亿吨。并且炼焦煤主要集中在少数的国家内,例如有3/4的炼焦煤集中在美国、苏联和中国,其余部分主要分布在澳大利亚、波兰和哥伦比亚等国[7,8,9,10]。可见,就世界范围来

说，炼焦煤资源分布是不均衡的。

另一方面，一些国家为了生产冶金焦，较多地考虑焦炭的灰分、硫分和强度问题，曾经一度采取以开采好炼焦煤为主的措施，这样便减少了优质炼焦煤的比例。目前，在西欧、日本以及东欧等一些国家，好的炼焦煤的供应是得不到保证的。例如在对炼焦煤的依赖程度方面，意大利为100%，荷兰82%，土耳其38%，法国30%，日本80%（见图1）。除美国以外，其他国家，甚至象苏联和我国这样的煤炭资源丰富的国家，都感到优质炼焦煤不足。

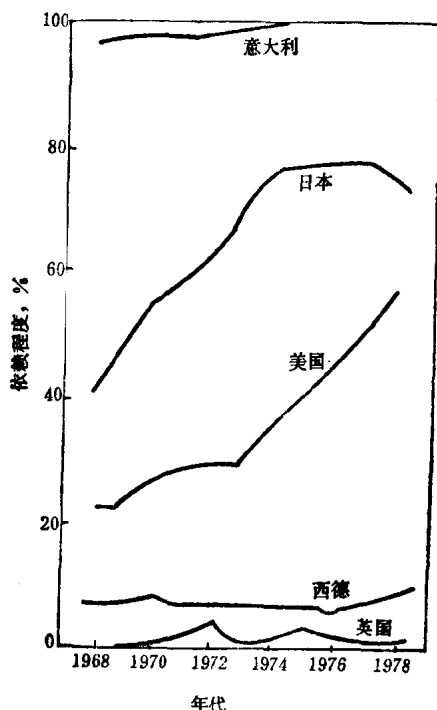


图1 一些国家对炼焦煤的依赖程度(1)

我国炼焦煤资源是丰富的，但是，在炼焦煤中，气煤储量占54.7%，而肥煤、焦煤和瘦煤合起来的储量还不到炼焦煤储量的一半〔12,13〕。此外，我国炼焦煤的分布是极不均衡的，除华北

表2

我国炼焦煤资源

项 目	总计, %	炼	
		合 计	气 煤
炼焦煤占全国煤炭储量, %	100.00	36.78	20.84
占炼焦煤储量, %	—	100.00	56.66
生产、基建占全国煤炭储量, %	16.04	8.93	4.43
占炼焦煤储量, %	—	100.00	46.55
东 北 区	炼焦煤占全国煤炭储量, %	3.32	4.83
	占本区煤炭储量, %	100.00	53.37
	占本区炼焦煤储量, %	100.00	71.17
华 北 区	炼焦煤占全国煤炭储量, %	66.50	61.32
	占本区煤炭储量, %	100.00	33.92
	占本区炼焦煤储量, %	100.00	57.96
华 东 区	炼焦煤占全国煤炭储量, %	6.73	15.18
	占本区煤炭储量, %	100.00	82.95
	占本区炼焦煤储量, %	100.00	78.10
中 南 区	炼焦煤占全国煤炭储量, %	3.62	3.32
	占本区煤炭储量, %	100.00	33.69
	占本区炼焦煤储量, %	100.00	13.78
西 南 区	炼焦煤占全国煤炭储量, %	10.79	7.19
	占本区煤炭储量, %	100.00	24.51
	占本区炼焦煤储量, %	100.00	14.02
西 北 区	炼焦煤占全国煤炭储量, %	9.03	8.16
	占本区煤炭储量, %	100.00	33.22
	占本区炼焦煤储量, %	100.00	53.45

① 牌号不明中包括30.71%的天然焦, 其中安徽占15.38%, 山东占7.56%, 江 苏

分 布 (截至1979年底)

焦 用 煤				非 炼 焦 用煤合计	牌 号① 不 明
肥 煤	焦 煤	瘦 煤	未分牌号		
4.58	6.21	4.55	0.59	62.64	0.58
12.46	16.89	12.38	1.59	—	—
1.71	1.51	1.12	0.16	7.50	0.21
19.15	16.97	12.51	1.82	—	—
0.67	5.08	2.55	8.43	2.47	1.07
0.92	9.49	3.49	1.48	46.44	0.19
1.72	17.78	6.54	2.79		
67.81	53.70	63.47	24.66	70.06	9.23
4.67	5.02	4.35	0.22	66.00	0.08
13.78	14.80	12.81	0.65		
14.93	2.31	2.36	49.03	1.24	64.51
10.17	2.13	1.60	4.26	11.49	5.56
12.26	2.57	1.93	5.14		
5.45	6.03	9.37	0.03	3.79	4.88
6.90	10.36	11.79		65.52	0.78
20.48	30.74	34.98	0.02		
9.33	20.21	10.90	16.11	12.95	5.87
3.96	11.64	4.60	0.87	75.18	0.32
16.16	47.48	18.78	3.56		
1.82	12.67	11.34	1.74	9.50	14.54
0.92	8.71	5.72	0.11	65.84	0.94
2.88	26.23	17.20	0.24		

占6.41%。

地区煤种比较均衡外，其他地区的炼焦煤不是储量少，就是煤种太少（见表2）。例如，华东及东北区气煤的储量分别为本区炼焦煤储量的78.1%和71.17%，而肥煤与焦煤的储量分别为14.83%和19.50%；西北区气煤占本地区炼焦煤储量的53.45%，肥煤仅占2.88%；西南区则有点特殊，焦煤占47.48%，而气煤占14.02%。这种分布及储量不均衡，以及炼焦煤中高挥发分煤储量大的状况，使得一些地区的焦化厂炼制优质冶金焦有一定的困难。

此外，从我国炼焦煤的质量分析来看，高硫（指 $S_o > 2.0\%$ ）的炼焦煤占全国炼焦煤资源的20.62%，而且这部分高硫煤主要集中在肥煤、焦煤和瘦煤等煤种上，例如，高硫的肥煤占全国煤储量的47.95%，高硫焦煤占焦煤储量的1/3左右，高硫瘦煤占56.64%，而气煤和弱粘结煤的硫分一般较低，高硫的气煤仅占全国气煤储量的3.5%。除了在焦煤和肥煤储量中高硫煤较多外，而且煤的可选性也差，洗煤的灰分普遍在11%以上。在我国现有的炼焦煤资源中，只有湖南省牛马司煤矿的主焦煤属于低硫、低灰的优质炼焦煤，这远远满足不了钢铁工业发展的需要。

总的来说，我国虽然有丰富的煤炭资源，但优质炼焦煤资源是不多的。优质炼焦煤短缺的问题，是我国各大、中、小焦化厂长期以来最为突出的、急待解决的问题。

3. 环境保护日益严格，威胁着焦化厂的生存

众所周知，焦化厂在生产钢铁工业和化学工业的原料和产品的同时，产生大量污染环境的物质，这些物质包括：含有大量有机物、氰化物、硫化物、硫氰酸盐及油污的废水，含有高分子碳氢化合物、 CO 、 SO_x 、 NO_x 、细小而分散的炭及烟尘的气体。由于这些物质严重危害人体、污染环境，迫使世界上许多国家，特别是工业发达的国家不得不制订严格的环境保护法规，以限制焦化厂排出物的数量。尽管不同的国家和地区的环境保护法规有一定的差别，但是各国颁布的防止空气和水域质量变坏的指标和法令都是类似的。各国都设有环境监测机构，以监督和检查各企

业、事业单位执行国家卫生标准和污染物排放标准的情况。一个国家可能有几个监督机构，以致于焦化企业同时受一个或好几个机构的监督。在这种情况下，焦化企业必须投入大量的资金研究符合环境保护要求的新技术。因此，各国的焦化工作者十分关注这一严重的问题。近十年来，有关焦化企业环境保护方面的研究有了很大的发展，促进了炼焦技术的进步。

4. 提高焦化工业产品的竞争能力

水平室式炼焦炉炼焦已经有一百多年的历史，在本世纪30年代，炼焦技术就已达到相当高的水平。当时已经发展了第一批大容积焦炉。在石油工业及天然气工业尚未发展到较大规模时，炼焦化学工业具有足够的竞争能力，盈利较大。然而进入50年代以后，石油化学工业和天然气工业发展很快，炼焦化学工业的产品除了焦炭及少数的化学产品外，其他大多数产品均可被石油化学工业的产品所代替，这就使得焦化工业产品的竞争能力削弱了。为了恢复焦化工业过去那样的盈利性，就迫切需要研究和开发更新的和经济效益高的炼焦技术。

第一章 研究煤的成焦机理的新进展

第一节 煤结构研究的新进展

早在本世纪二十年代,一些煤化学家已经开始研究烟煤的粘结成焦机理。由于成焦机理的研究工作与研究煤的结构及煤的各种性质有着密切的关系,所以,只有对煤的结构的认识不断深入和发展,才能对成焦理论不断地有所创新。

一、关于煤的化学结构

早在30年以前,荷兰的煤化学家 Van Krevelen、苏联学者 Л.П.涅斯捷连科 (Нестеренко)、В.И.卡萨托奇基 (Касатоцкий)、С.Г.阿罗诺夫 (Аронов) 等就对煤的化学结构提出了各种假说,例如高分子化合物的假说,由芳香族缩合的核部分和侧链原子官能团、原子基团组成的基本结构单位的假说等。以后,采用溶剂抽提、分子蒸馏、加氢分解和氧化分解等方法使煤降解分离,证实煤是“具有相类似结构的物质的集合体”。所谓相类似结构的物质就是煤的基本结构单位。这个结构单位并不是单一的东西,而是具有不同的分子量分布和不同的物理、化学性质的一系列化合物的混合物,故认为煤的基本结构单位是一系列化合物的平均值^[14,15,16]。至今,大多数学者认为,煤的基本结构单位是以芳香族结构为主,并与脂肪族结构和脂环结构等结合而成的,此外还有醚型的氧原子,在结构单位内呈氧桥的结构形态。芳香族有一环的苯、双环的萘、三环的菲,以及除蒽以外的四环和五环以上的缩合环的形态;脂肪族结构指的是结合在芳香族结构和脂环结构之间的侧链。随着煤化度的增加,煤的基本结构单位的芳香族缩合的环数增加,活性基团及非芳香族部分的比例减少。1963年Van Krevelen 提出的假说最直观地阐明了在煤化过程中煤的基本结构单位的变化^[14],见图1—1。

1973年, W·H·怀泽 (Wiser) 提出了新的煤的化学结构模

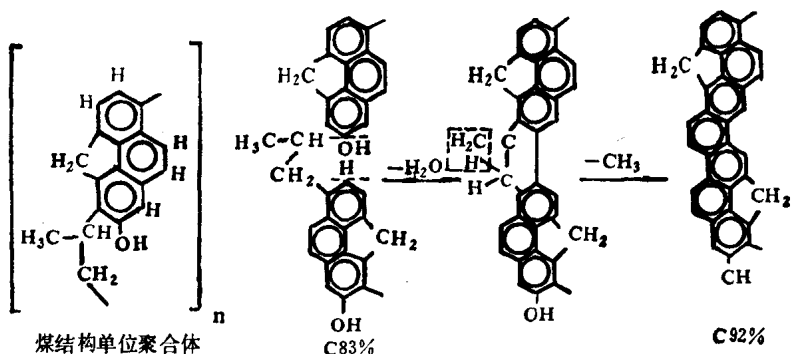


图1—1 煤化过程中煤的基本结构单位变化的模型

型(图1—2)。他将煤的结构解释为由1~5环构成的芳香族环的聚合块,通过一些醚链、亚甲基链连结形成架桥状的高次聚合的

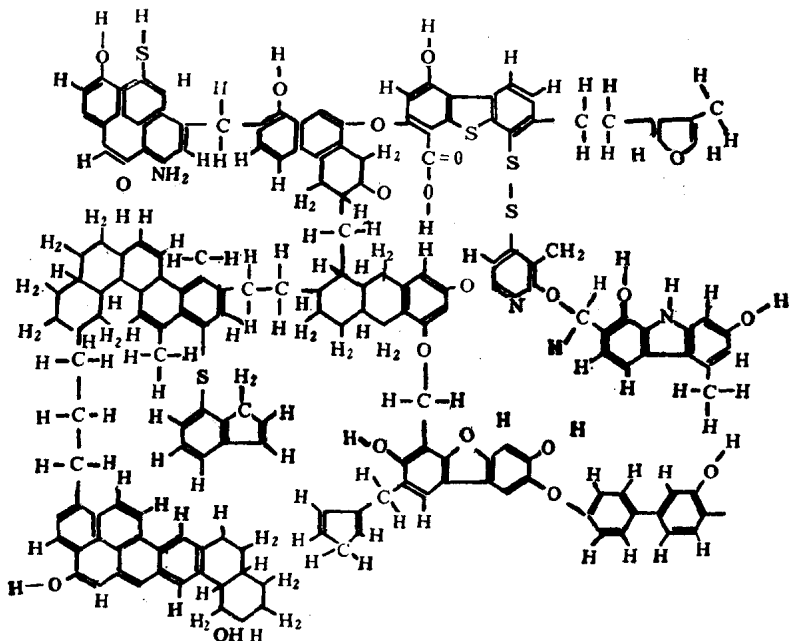


图1—2 怀泽提出的煤的结构模型

结构,亦即芳香族环的骨架结构是通过一些脂肪族侧链(—OH、—COOH、—CO等链)连接起来的。另外,一些氮原子、硫原子也以杂环的形式存在于架桥结构中。

为了证实煤具有聚合物的结构,比格斯(Biggs)用苯在260℃的条件下将煤抽提,以同样的 Adokins 催化剂和同样的条件,在350℃下对抽出物和残渣进行氢化分解,然后再用 Raney 镍催化剂在200℃的条件下对分解的产物进行加氢处理,通过分离得到各种馏分。然后比较各馏分的分子量、沸点、折射率、H/C原子比,发现从抽出物和残渣得到的馏分,其上述性质都相类似。布莱登(Blayden)、赫希(Hirsch)、奥宁(Orning)、布朗(Brown)等人也进行了同样的研究,他们也把煤理解为由比较均一的基本结构单位构成的聚合物的混合物。

有人为了解释煤在热分解和溶剂抽提时的转化,提出了如图1—3所示的煤的物理构造模型^[15]。在该模型中把煤成分A、B、C等三种分子量较低的成分,总称为L成分;而其余的高分子成分分为R成分。这些成分分别以球体表示。球的平均尺寸代表芳香族缩合的环数,球上打斜线部分表示在加热时挥发分逸出的部分。这部分的量随煤化度增加而逐渐减少。并且,在总的斜线部分中,仅有一部分斜线属于L成分(属于低分子量的成分)。

目前,用¹H核磁共振波谱法(¹H—NMR)通过对煤的可溶物的测定来推断煤的结构,这是一种最直接的而且可信度最大的方法。用X射线衍射等物理方法能够确定固体煤中芳香族骨架的尺寸。

二、研究煤结构的方法

仪器分析的种类很多,包括热重量分析(热天平)、差热分析、气相色谱、高速液相色谱、质谱仪、红外分析、喇曼光谱分析、紫外光谱、荧光

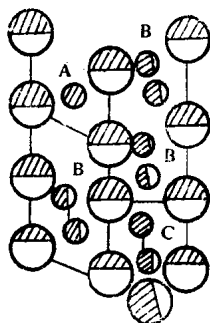


图1—3 80% C 煤的物理构造模型