

高等学校教学用书

炼焦学

冶金工业出版社

高等学校教学用书

炼焦学

马鞍山钢铁学院 姚昭章 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街满铁院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 21 1/4 字数510千字

1983年5月第一版 1986年3月第二次印刷

印数3,001~7,100册

统一书号: 15062·3982 定价(4.55元

3.5)

前 言

《炼焦学》包括高炉焦和炼焦煤、炼焦生产、焦炉热工以及炼焦新工艺四个部分。本书深入阐述了配煤、结焦等工艺原理和煤气燃烧、焦炉气体力学、焦炉传热等热工原理，以及广泛用于炼焦新工艺的竖炉原理和固体流化原理。在工艺原理的论述中介绍了煤岩学配煤、液晶(中间相)成焦机理、焦炭显微结构和高温反应性能等炼焦技术的新成就。本书还比较详细地讲述了焦炉构造及其发展方向，并扼要叙述了煤场机械、配煤粉碎工艺、焦炉煤气设备、护炉设备等方面的基本知识，及有关焦炉机械化和焦炉污染控制的一般知识。根据国内今后炼焦技术发展的需要，对国内外已经得到实际运用或具有发展前途的炼焦新工艺本书亦介绍了其效果、机理和基本工艺。此外，还介绍了一些煤场、配煤和焦炉热工统计管理方面的知识。

本书为冶金高等院校焦化专业用书，也可供其他煤综合利用专业、城市煤气专业和钢铁冶金专业作为教学参考用书。

本书由马鞍山钢铁学院姚昭章同志任主编，第一、二、四章，第九章的第四节，第十一章的第三节由鞍山钢铁学院张家埭同志编写，其余各章节由姚昭章同志编写。本书初稿经华东化工学院杨笈康、鞍山焦耐院王振远、鞍山热能研究所韩文葆等同志为组长的，有武汉钢铁学院、鞍山钢铁学院、马鞍山钢铁学院、河北矿冶学院等院校的有关同志参加的审稿小组进行审查和讨论，并经有关院校试用。根据审稿会的意见和试用中发现的问题，由编者对初稿作了修改，最后由主编对全书作了最终修改、整理和统编。编写过程中得到鞍山焦耐院、鞍山热能所和煤科院北京煤化所等单位一些同志的支持和协助，在此表示感谢。马鞍山钢铁学院焦化教研室的一些同志参加了本书的整理。

编 者

1982年8月

目 录

绪言	1
第一篇 高炉焦和炼焦煤	3
第一章 焦炭	3
第一节 焦炭的通性与用途	3
第二节 焦炭在高炉内的行为与高温性能	13
第三节 焦炭的显微结构及其与高温反应性能的关系	25
第二章 室式炼焦过程与配煤原理	32
第一节 炭化室内结焦过程特点	32
第二节 配合煤质量与备煤炼焦条件	38
第三节 配煤原理及焦炭质量的预测方法	44
第三章 炼焦煤料的预处理	54
第一节 原料煤的接受与贮存	54
第二节 炼焦用煤的粒度控制	68
第三节 炼焦用煤的配合管理	75
第二篇 炼焦生产	84
第四章 炼焦炉及其设备	84
第一节 炉体构造	84
第二节 筑炉材料	98
第三节 护炉设备	106
第四节 煤气设备	113
第五节 炭化室尺寸和炉组选择	121
第五章 炼焦生产操作	131
第一节 焦炉装煤	131
第二节 焦炉出焦和熄焦	134
第三节 筛焦	145
第四节 焦炉加热管理	148
第三篇 焦炉热工	163
第六章 焦炉内煤气燃烧与热工评定	163
第一节 焦炉加热用煤气	163
第二节 煤气的燃烧	166
第三节 燃烧计算	178
第四节 热工评定	186
第七章 焦炉气体力学原理	192
第一节 焦炉用气体柏努利方程式及其应用	192
第二节 动量原理在焦炉上的应用	203
第三节 斜道的设计计算	215
第八章 焦炉传热	222
第一节 火道向炉墙的传热	222

第二节	炉墙的传热	227
第三节	炭化室煤料的传热	232
第四节	蓄热室的传热	240
第四篇	炼焦新工艺	252
第九章	扩大炼焦配煤的预处理技术	252
第一节	配煤掺油	252
第二节	捣固炼焦	252
第三节	干燥煤炼焦	255
第四节	预热煤炼焦	256
第五节	配型煤炼焦	264
第六节	添加人造粘结剂和改质煤	270
第七节	添加瘦化剂(抗裂剂)炼焦	277
第十章	型焦	278
第一节	冷压型焦	279
第二节	热压型焦	284
第三节	型焦质量	289
第十一章	炼焦新工艺用设备与过程原理	295
第一节	炭化炉型和竖炉原理	295
第二节	沸腾炉与流化原理	309
第三节	载流管	323
	主要参考资料	333

绪 言

烟煤隔绝空气加热到 950~1050°C, 经过干燥、热解、熔融、粘结、固化、收缩等阶段最终制得焦炭, 这一过程叫高温炼焦(高温干馏)。由高温炼焦得到的焦炭用于高炉冶炼、铸造、气化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原料; 经净化后的焦炉煤气既是高热值燃料, 又是合成氨、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。

远在16世纪已经开始发展高温炼焦, 它始于炼铁的需要, 是煤综合利用最成熟、应用最广泛的方法。几百年来高温炼焦随冶金、化工的发展而不断变革。近十几年来随高炉技术的发展和能源构成的变化, 高温炼焦技术正在出现新的进展。

高炉大型化和高压喷吹技术的发展, 对焦炭质量的要求日益严格。随着人们对高炉内焦炭行为的深入了解, 传统的冷态强度、化学成分和筛分组成等指标已不足以全面评定焦炭的质量。焦炭的高温性能、显微结构及其他新的检验和评定焦炭质量的方法正在逐步建立, 以适应低燃料比和大型高效高炉稳定操作的需要。另一方面由于世界优质炼焦煤明显短缺, 优质焦炭与低质煤炭间的矛盾日益尖锐。它推动着配煤炼焦和非炼焦煤炼焦技术的发展。

以粘结组分和纤维质组分作为配煤基本概念的配煤原理正在形成, 反映该二种组分的各粘结性参数和煤化度参数, 正由宏观的粘结性指数、流动度、膨胀度和挥发分、发热量、C/H比等转向以煤岩学为基础的组织平衡指数和强度指数等。这标志着配煤研究从宏观走向微观, 为实验室预测焦炭强度提供了有效途径。与此同时, 中间相(液晶)理论用于煤热解过程的分析, 正在使人们加深对煤向焦转化过程的认识, 并通过对煤的显微组分和焦炭显微结构之间建立定性和定量关系的研究, 寻找它们之间的相关数学模型, 使计算机自动确定配煤组成和控制配煤操作成为现实。

为了扩大炼焦煤源, 将弱粘结煤或不粘结煤用于炼焦。适合于常规焦炉配煤炼焦的各种新技术(煤干燥、预热、选择粉碎、捣固、配型煤、配用人造粘结煤或抗裂剂等)已达到工业化水平, 从而成为解决用较差的炼焦煤炼出优质焦炭的主要方法。型焦作为广泛利用劣质煤的最有效方法, 经过二十多年的试验和发展, 世界上已有年产20~50万吨的工业性试验装置, 这将成为今后发展冶金和非冶金用焦的重要方向。

为使焦炉与大型高炉配套, 实现高效低耗, 焦炉日趋大型化和高效化。焦炉大型化主要在于提高炭化室高度并适当增加长度, 由此在焦炉结构的发展上, 愈来愈多的采用分段加热及贫煤气和空气全下喷的方式。加热煤气设备向全自动调节和程序加热方向发展。为了实现焦炉高效化, 减薄炭化室炉墙, 提高燃烧室温度已属人们最关注的课题, 为此采用既能确保炉体坚固严密, 又能提高炉温和传热速率的高密度高强度硅砖, 这是焦炉用耐火材料的主要研制方向。

焦炉大型化对焦炉操作的全盘机械化和自动化提出了更高要求。各种机械化和自动化方案正在试用, 计算机开始用于焦炉生产(操作和加热管理)。焦炉操作的机械化和自动

化为环境保护创造了条件，各种装煤和出焦的防尘设施不断出现。干熄焦的采用不仅有利于熄焦过程的环境保护，还可以节约能源、改善焦炭质量和扩大次煤用量，国内外均愈益重视。

伴随焦炉大型化和对焦炭质量要求的进一步提高，10万吨级以上的大型货轮、卸煤机和处理量达每小时几千吨原煤的大型堆取料机等煤场机械已用于煤的装卸和贮存。分级粉碎和选择粉碎等先粉后配流程正逐渐代替先配后粉流程。备煤过程的全自动作业也成为现实。

用溶剂精制煤、石油残油蒸汽裂解得到的ASP粘结剂等作为配煤或型煤的组分，粉煤快速干馏用于型焦生产或制取优质碳粒，由煤或焦炉煤气制取高炉喷吹或直接还原用的还原性气体……，这些新工艺的出现，标志着传统的高温炼焦工业已开始被煤的液化、气化等工业所渗透。

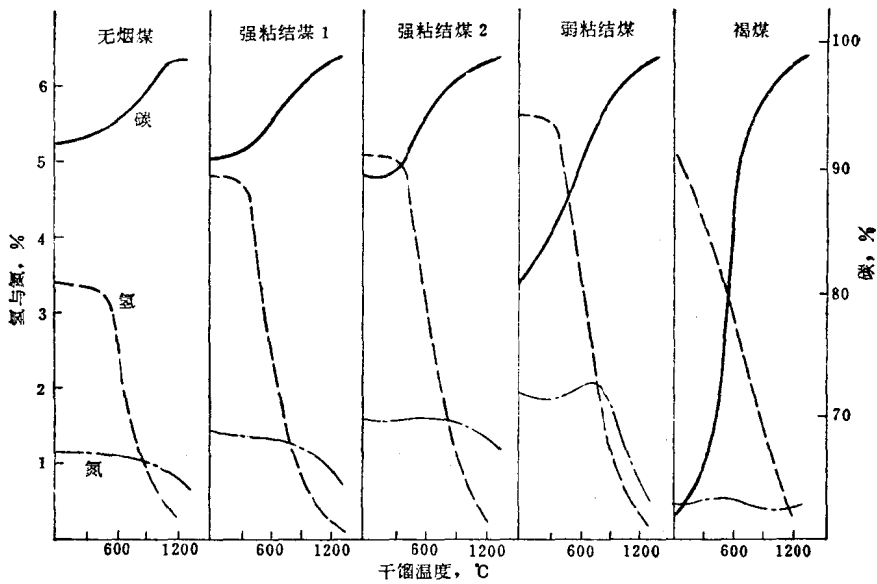


图 1-3 各种煤的C、H、N含量随干馏温度升高而变化的规律

2) 熄焦过程中部分硫化物被氧化生成的少量硫酸盐如 FeSO_4 、 CaSO_4 。

3) 炼焦过程中生成的气态含硫化合物在析出途中与高温焦炭作用而进入焦炭的碳硫复合物。

高炉内由炉料带入的硫分中仅5~20%随高炉煤气逸出，其余的参加炉内硫循环，只能靠炉渣排出。焦炭含硫高会使生铁含硫提高，降低质量，或增加炉渣碱度使高炉操作指标下降。通常焦炭硫分每增加0.1%，焦炭消耗量增加1.2~2.0%，生铁产量减少2%以上。一些国家对高炉焦硫分指标的规定如表1-4。

几个国家的高炉焦硫分指标

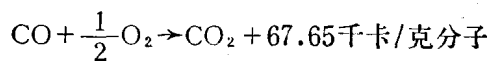
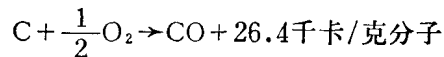
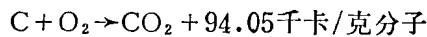
表 1-4

国 别	中 国			美 国	西 德	法 国	英 国	日 本 (大高炉)	苏 联 (大高炉)
	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	0.6

(4) 磷 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，通常焦炭含磷约0.02%。

五、焦炭的反应性能

1. 焦炭的反应性 高炉炼铁、铸造生铁及煤气制造等过程中，都存在着焦炭与 O_2 、 CO_2 和水汽之间的化学反应：



分布的方法很多，通常用气相吸附法测定细孔的孔径分布，用压汞法测定粗孔的孔径分布。

直径 >100 微米的气孔为大气孔， $20\sim 100$ 微米的为中气孔， <20 微米的为微气孔。近年来的研究表明，焦炭与 CO_2 作用时，仅大的气孔才能为 CO_2 进入，因此焦炭的孔径分布常用压汞法测量。

压汞法是利用外加压力以克服汞的表面张力所引起的阻止汞进入孔隙的阻力，根据汞进入并充满某给定孔径的孔隙所需要的外加压力来衡量孔径的大小。

设焦炭的气孔为半径 r 的圆柱体，汞与焦炭的接触角为 θ ，汞的表面张力为 σ ，则沿汞与焦炭接触圆周的张力为 $2\pi r\sigma$ ，其垂直于接触圆周平面的分力（即由于表面张力而产生的阻止压入方向的力）为 $-2\pi r\sigma\cos\theta$ ，若外加压力为 p ，则平衡时应有下列关系

$$-2\pi r\sigma\cos\theta = \pi r^2 p$$

$$\therefore r = \frac{-2\sigma\cos\theta}{p}$$

对于汞， $\sigma = 480$ 达因/厘米， $\theta = 140^\circ$ ，则上式化简为

$$r = \frac{75000}{p}, \quad [\text{\AA}] \quad (1-3)$$

式中 r ——外加压力为 p 〔公斤/厘米²〕时，汞能进入孔中的最小孔径。

设半径在 r 到 $r+dr$ 范围内的孔隙体积为 dV ，孔径大小的分布函数为 $D(r)$ ，则

$$dV = D(r) \cdot dr$$

对(1-3)式微分得
$$dr = -75000 \frac{dp}{p^2}$$

代入上式得
$$D(r) = \frac{dV}{dr} = -\frac{p^2}{75000} \cdot \frac{dV}{dp} \quad (1-4)$$

p 和 dV/dp 可由实验测出，由此可按式(1-3)、(1-4)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 指单位重量焦炭内部的表面积〔米²/克〕。一般用气相吸附法（BET法——由Brunauer Emmett, Teller研究的方法）或色谱法测定。BET法的基本原理是单分子层吸附，所以可在实验测定吸附量以后用下式计算

$$A = a_m N_A s \quad (1-5)$$

式中 A ——比表面积，米²/克；

a_m ——每克焦炭表面上形成一个吸附质单分子层时的吸附量，摩尔/克；

N_A ——阿佛加德罗常数， 6.023×10^{23} 摩尔⁻¹；

s ——每个吸附质分子的横断面积，米²。

色谱法则以多层吸附理论为基础，用下式计算

$$A = \frac{V_m}{22400} \cdot \frac{N_A s}{W}, \quad \text{米}^2/\text{克} \quad (1-6)$$

式中 V_m ——焦炭表面上吸附的气体量（换算成标准状态），毫升；

W ——焦炭试样量，克。

若用 N_2 作吸附质，在液氮温度下 $s = 16.2 \text{\AA}^2$ ，则式(1-6)可化简为

$$A = 4.36 \frac{V_m}{W}, \text{ 米}^2/\text{克} \quad (1-7)$$

V_m 可根据多层吸附理论由作图法求出。当吸附层数 $n \rightarrow \infty$ 时的吸附方程式为

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1-8)$$

p_0 是吸附平衡温度下被吸附气体的饱和蒸汽压（由手册查出）。通过实验测定一系列对应的 p 和 V 值后，据式（1-8）以 $\frac{p}{V(p_0 - p)}$ 为纵坐标， $\frac{p}{p_0}$ 为横坐标作图，可得一条

直线，其截距 $a = \frac{1}{V_m c}$ ，斜率 $b = \frac{c-1}{V_m c}$ 。所以 $V_m = \frac{1}{a+b}$

当用热导池气相色谱仪作直接标定时，平衡时气体吸附量 V 用下式计算

$$V = \frac{f}{f_s} \cdot V_s \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p_A}{760} \quad (1-9)$$

式中 f ——试样脱附峰面积；

f_s ——标定峰面积；

V_s ——标定的 N_2 量；

T ——操作温度，K；

p_A ——大气压，毫米汞柱。

二、焦炭的材料力学性质

焦炭的材料力学性质通常指显微强度、抗拉强度和弹性模量等。后两者在研究内热式炭化炉内型焦升温速度适宜值、干法熄焦过程和高炉内焦炭热破坏等方面应用较多。

1. 显微强度 通常将预粉碎至一定粒度（如0.6~1.18毫米）的焦炭试样，放在一定规格的内装若干不锈钢球的圆柱形转鼓内，经一定转数后，测量鼓内大于某粒度（如0.6毫米）的焦炭百分含量，作为显微强度指标，它反映焦炭气孔壁的强度。

2. 抗拉强度 一般脆性材料易受拉力而开裂，因此选择抗拉强度作为焦炭的一种材料力学性质。通常将焦炭制成方截面长条状试样，用拉力试验机测定，也可将焦炭制成直径为1~1.5厘米的圆柱状试样，在压力试验机上进行径向压缩检验。

焦炭的抗拉强度值因煤种和配煤比不同而不同，肥煤焦炭的抗拉强度最高，瘦煤的最低。气煤和焦煤的介乎中等。但都随炼焦温度升高而增大，因焦炭气孔率增大而降低。据日本数据，高炉焦的抗拉强度平均约40公斤/厘米²。

3. 弹性模量 如同其他材料，焦炭的弹性模量也是指试样承受简单的拉伸或压缩作用力时，对纵向变形的抵抗力或刚性。焦炭的弹性模量值也因煤料、炼焦条件不同而不同，随气孔率增大而降低。

三、焦炭的物理机械性能

1. 筛分组成与平均粒度 焦炭是外形不规则、尺寸不均一的物料，只能用统计方法表示其粒度，即筛分组成或平均粒度。

用多级振动筛将一定量的焦炭试样进行筛分，然后分别称量各级筛上焦炭和最小筛孔的筛下焦炭重量，算出各级焦炭占试样总量的重量百分率，即得此焦炭的筛分组成。平均粒度则由筛分组成为基础，从各级焦炭的重量百分率 γ_i 和该级焦炭上下两层筛孔的平均尺

寸 d_i 算出:

$$d_o = \sum_{i=1}^n \gamma_i d_i \quad (1-10)$$

或

$$d'_o = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i}{d_i} \right)^{-1} \quad (1-11)$$

式中 d_o ——算术平均直径;

d'_o ——平均当量直径。

通常焦炭平均粒度用算术平均值,而在某些计算中(如焦炭层阻力计算)则用平均当量直径。

2. 耐磨强度和抗碎强度 焦炭是内部结构不均一,且含有裂纹和局部缺陷的多孔体,用一般材料试验方法测定某一试样的强度,难以从总体上反映焦炭的实际情况。

过去,由于对焦炭的破坏机理认识不足,认为焦炭在高炉内的破坏如同运输途中一样,主要受摩擦力作用而磨损,受冲击力作用而碎裂。由此,多数采用在常温下进行转鼓试验来鉴定焦炭强度,由于操作方便,又有多年经验,具有一定参考价值,故一直沿用至今。

各国的转鼓试验,在装置尺寸、鼓内构造、试样粒度和重量、转鼓的转速和转数,以及筛孔与表示方法等方面(表1-1)都有所不同。因此反映焦炭强度的灵敏性也不尽相同,其中法国的Irsid法和美国的ASTM法,由于试验所用转数较大,受取样地点的影响较小。但是各种转鼓都对焦炭施加摩擦力和冲击力作用。当焦炭外表面承受的摩擦力超过气孔壁强度时,产生表面薄层分离现象,形成碎屑和粉末,焦炭抵抗此种破坏的能力称耐磨性或耐磨强度。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为抗碎性或抗碎强度。因此焦炭在转鼓内被破坏到一定程度后,可用粒度小于或大于某定值的碎焦数量或占试样的百分率表示耐磨强度。而用粒度大于某定值的块焦数

焦炭的常温转鼓试验方法

表 1-1

国别	试验方法	转鼓特性			焦炭试样		筛分		指标, %	
		直径/长度 (毫米)	转速 (转/分)	转数	重量 (公斤)	粒度 (毫米)	孔型	筛孔 (毫米)	耐磨强度 级别(毫米) 指标	抗碎强度 级别(毫米) 指标
西德	米贡	1000/1000	25	100	50	>60	圆孔	40, 10 (20)	$\frac{<10}{M_{10}}$	$\frac{>40}{M_{40}}, \left(\frac{>20}{M_{20}} \right)$
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)	$\frac{<10}{I_{10}}$	$\frac{>20}{I_{20}}, \left(\frac{>40}{I_{40}} \right)$
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	$\frac{>15}{DI_{15}^{150}}, DI_{15}^{30}$	$\frac{>50}{DI_{50}^{150}}, DI_{50}^{30}$
美国	ASTM	914/457	24	1400	10	50.8 76.2	方孔	25, 6.4	$\frac{>6.4}{T_5}$ 硬度指标	$\frac{>25}{T_{25}}$ 稳定性指标

量或占试样的百分率表示抗碎强度。抗碎强度与耐磨强度分别同裂纹度与孔胞结构有密切关系。

目前，我国采用米贡转鼓试验方法，高炉焦强度指标如表1-2。

我国高炉焦强度指标（暂行规定）

表 1-2

指 标 值 项 目	级 别	I	II	III	
				A	B
M_{40}		≥ 76.0	≥ 68.0	≥ 64.0	≥ 61.0
M_{10}		≤ 8.0	≤ 10.0	≤ 11.0	≤ 11.5

用划定某些定值作为评定焦炭常温转鼓强度的指标，没能反映焦炭受冲击和磨损的统计规律，为此各国都曾提出不同的计算方法，用转鼓试验后的粒度分布来评定焦炭质量。

3. 真密度、假密度和堆积密度 真密度是单位容积焦质的质量。焦炭的真密度因煤料的煤化度与惰性组分含量不同而不同，通常为1.7~2.2。假密度是单位容积焦块的质量，与气孔率和真密度有关。堆积密度是单位容积焦炭堆积体的质量，它同水分、假密度有关，尤其同焦炭粒度均匀性有关。焦炭粒度愈均匀，堆积密度就愈小，即堆积体内空隙率愈大。习惯上人们把这三个密度称真比重、假比重和堆比重。

四、焦炭的化学组成

1. 工业分析 焦炭按固定碳、挥发分、灰分和水测定其化学组成时，称工业分析。

(1) 全水分 W ：湿法熄焦时，为充分熄焦，焦炭水分约2~6%，因喷水、沥水条件及焦炭粒度不同而波动。干法熄焦时，焦炭在贮存期间也会吸附空气中水汽，使焦炭水分达1~1.5%。高炉焦含有适量水分，有利于降低高炉炉顶温度，但应力求稳定，以免引起高炉炉况波动。我国规定冶金焦水分为： >40 毫米粒级为3~5%； >25 毫米粒级为3~7%。

(2) 灰分 A 焦炭灰分的主要成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 等酸性氧化物，熔点高，只能用 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。焦炭在高炉内被加热到高于炼焦温度时，由于焦质与灰分的热膨胀性不同，焦炭沿灰分颗粒周围产生并扩大裂纹，使焦炭碎裂或粉化。此外，焦炭灰分高则要求适当提高高炉炉渣碱度，高炉炉气中钾钠蒸汽含量也相应增高，这些均加速焦炭与 CO_2 反应而消耗。

因此，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增加1.7~2.0%，生铁产量约降低2.2~3.0%。

我国高炉焦的灰分指标与某些工业发达国家相比（表1-3），灰分高，它是焦炭质量差的主要因素。灰分高的原因在于炼焦精煤的灰分高。若能将焦炭灰分从14.5%降至10.5%，以年产生铁4000万吨的高炉计，可节省熔剂130万吨、焦炭220万吨，同时增产生铁580万吨，还可大大减少铁路运输量。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，进行综合的技术经济分析加以确定。有人提出炼焦精煤灰分的适宜值以7%左右为好。

(3) 挥发分 V 与固定碳 C_f 焦炭挥发分是焦炭成熟程度的标志，通常规定高炉焦的

挥发分应低于1%。焦炭挥发分同原料煤的煤化度及炼焦最终温度有关（图1-1，1-2）。

几个国家的焦炭与精煤灰分指标

表 1-3

国 别	中 国			美 国	苏 联	西 德	法 国	日 本	英 国
	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	8.0
炼焦精煤灰分 (%)	<10.5			5.5~6.5	8.0~8.5	6.0~7.0	<7.0	6.6~8.0	—

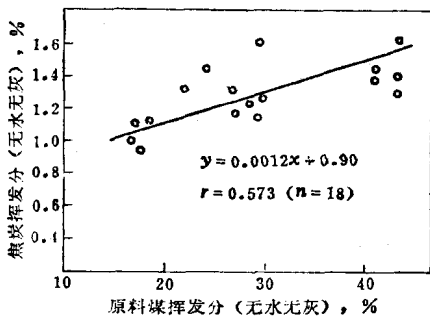


图 1-1 焦炭挥发分与原料煤挥发分的关系

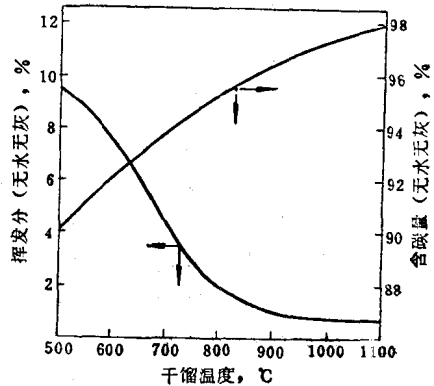


图 1-2 焦炭挥发分与炼焦温度的关系

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，烟气量及烟气中多环芳烃含量也增加。

固定碳用下式计算

$$\text{固定碳} = 100 - (\text{水分} + \text{挥发分} + \text{灰分}) \% \quad (1-12)$$

2. 元素分析 焦炭按C、H、O、N、S、P等元素组成确定其化学组成时，称元素分析。

(1) 碳和氢 碳是焦炭气孔壁的主要成分，氢则包含在焦炭内残留的挥发分中。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1-3所示。

由图表明，当干馏温度达到1000°C以上时，无论煤化度高低，所生成焦炭(或干馏炭)的含碳量几乎相同。但是，用偏光显微镜研究碳的结构及用X射线研究碳的结晶化度所得结果表明，由不同煤炼出的焦炭(或干馏炭)，其碳的结构和结晶化度有明显区别，而且它们与CO₂反应时的活化能也不同。因此元素分析值只反映碳的量而不反映碳的质。

比较图1-2和1-3可见，氢含量随干馏温度的变化比挥发分变化大，尤其是900°C以上。另外，氢含量测量误差较小，因此用氢含量作为焦炭成熟程度的标志，可靠性更高一些。

(2) 氮 焦炭中的氮是焦炭燃烧时生成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。

(3) 硫 焦炭中硫有多种形式。

1) 煤中矿物质转变而来的硫化物，如FeS、CaS以及Fe与S固溶生成的Fe_nS_{n+1}。

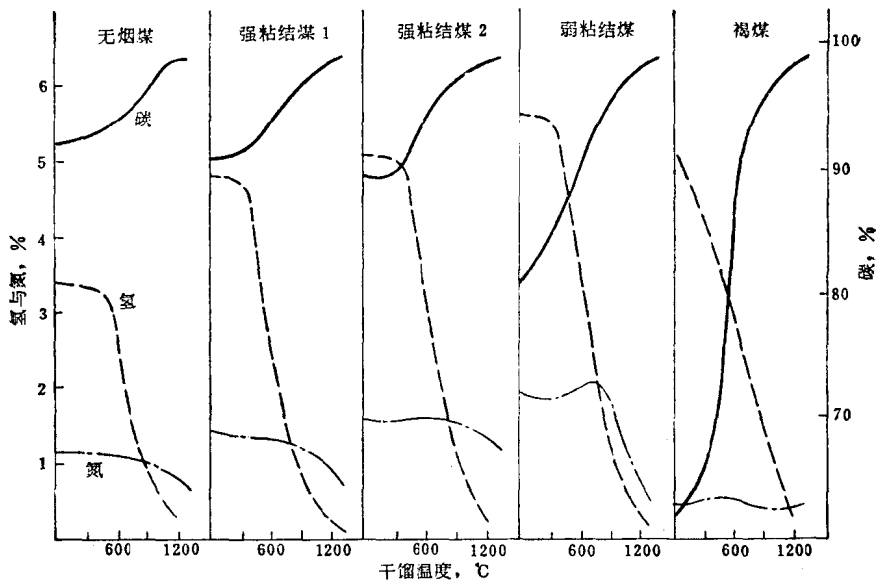


图 1-3 各种煤的C、H、N含量随干馏温度升高而变化的规律

2) 熄焦过程中部分硫化物被氧化生成的少量硫酸盐如 FeSO_4 、 CaSO_4 。

3) 炼焦过程中生成的气态含硫化合物在析出途中与高温焦炭作用而进入焦炭的碳硫复合物。

高炉内由炉料带入的硫分中仅5~20%随高炉煤气逸出，其余的参加炉内硫循环，只能靠炉渣排出。焦炭含硫高会使生铁含硫提高，降低质量，或增加炉渣碱度使高炉操作指标下降。通常焦炭硫分每增加0.1%，焦炭消耗量增加1.2~2.0%，生铁产量减少2%以上。一些国家对高炉焦硫分指标的规定如表1-4。

几个国家的高炉焦硫分指标

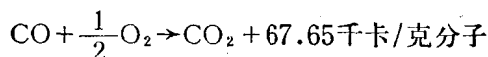
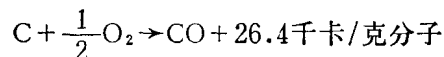
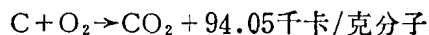
表 1-4

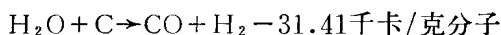
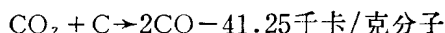
国 别	中 国			美 国	西 德	法 国	英 国	日 本 (大高炉)	苏 联 (大高炉)
	I 级	II 级	III 级						
指标值 (%)	≥0.6	≥0.8	≥1.0	0.6	0.9	0.8	0.6	0.6	0.6

(4) 磷 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，通常焦炭含磷约0.02%。

五、焦炭的反应性能

1. 焦炭的反应性 高炉炼铁、铸造化铁及煤气制造等过程中，都存在着焦炭与 O_2 、 CO_2 和水汽之间的化学反应：





这些反应对上述各生产过程均有不同的重要影响, 所以不同用途的焦炭应具有不同的反应性能。

焦炭与 CO_2 或水蒸汽反应的反应速率称焦炭的反应性, 通常用反应后气体中 CO 和 CO_2 百分浓度的函数 R 、 CO 生成速率 V_{CO} 、碳(或 CO_2)的反应速率 V_c (或 V_{CO_2})以及反应一定时间后焦炭消耗量占焦炭试样百分率等来表示。

2. 焦炭与 CO_2 的反应速率 焦炭与 CO_2 间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扩散速度。从一系列实验数据得出了如下关系式(对当量直径为 D_p 的单元焦体):

$$V_{\text{CO}_2} = V_c = 4\pi D_p^2 \sqrt{k' \cdot D'} P_{\text{CO}_2}, \text{ 摩尔/秒} \quad (1-13)$$

式中 V_{CO_2} 、 V_c ——以单位时间消耗的 CO_2 量或 C 量表示的反应速率, 摩尔/秒;

D_p ——焦炭的当量直径, 厘米;

P_{CO_2} —— CO_2 分压, 大气压;

$$k' = \alpha k; \quad k = k_0 e^{-E/RT};$$

$$D' = \beta D; \quad D = D_0 T^n;$$

α ——单位容积焦炭的孔隙表面积, 米²/厘米³;

k_0 ——反应速度常数;

E ——固气相反应的活化能, 卡/摩尔;

T ——绝对温度, K;

R ——气体常数, $R = 1.987 \text{ 卡/}^\circ\text{C} \cdot \text{摩尔}$;

β ——焦炭气孔率, %;

D_0 ——扩散系数;

n ——常数 = 1.5~2.0。

因碳的原子量为12, 球体体积为 $\frac{\pi}{6} D_p^3$, 焦炭的密度为 ρ_c (克/厘米³), 则式(1-13)

可化为:

$$V_c = \frac{12 \times 4\pi D_p^2 \sqrt{\alpha k_0 e^{-E/RT}} \cdot \sqrt{\beta D_0 T^n}}{\frac{\pi}{6} D_p^3 \cdot \rho_c} P_{\text{CO}_2}$$

整理得

$$V_c = 288 \frac{\sqrt{\alpha \cdot \beta} \sqrt{k_0 D_0}}{D_p \cdot \rho_c} e^{-E/2RT} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot T^{n/2}, \text{ 克/秒} \quad (1-14)$$

由式(1-14)可见:

1) 实验测定焦炭反应性时, 对焦炭当量粒径 D_p 、反应温度 T 、 CO_2 分压 P_{CO_2} 或流量、浓度等实验条件必须有统一规定, 所得数据才有可比性。

2) 提高反应温度时, 化学反应速度和气体扩散速度都增大, 但前者增加得多, 因此高温时倾向于表层侵蚀, 温度较低时倾向于扩大内部气孔。

3) 焦炭的反应性随焦体的气孔率与比表面增大而增大, 随焦质内碳结构排列规则化

导致反应活化能增大而降低。

3. 焦炭与水蒸气反应的反应性 焦炭与水蒸气反应速率比焦炭与 CO_2 反应速率大 2~3 倍, 由于水蒸气的分子量比 CO_2 小, 分子扩散速度快, 所以水蒸气能深入焦炭内部反应而使焦炭扩孔。

高炉、煤气发生炉、化铁炉等的炉内气体中均有水蒸气, 因此焦炭与 H_2O 汽的反应性应予重视。

日本所进行的试验是取粒度为 3~6 毫米的焦炭 10 克, 装入微型反应器内, 反应温度为 1200°C , CO_2 、 H_2 、 N_2 、 H_2O 的混合气体流量为 2 升/分, 反应性指数 R 以焦炭试样重量减少到 50% 的平均反应速度按下式计算:

$$R = \frac{0.5}{\text{反应时间}}, \text{分}^{-1}$$

当在 CO_2 气中添加水蒸汽或 H_2 时, 得到如图 1-4 的结果, 由图可知, 添加量少时可使反应性降低, CO_2 与 H_2O 混合气体中含 H_2O 约 2.5% 时, R 达到最小值; CO_2 与 H_2 混合气体中含 H_2 约 12% 时, R 达到最小值。这不仅由于添加 H_2O 或 H_2 使 CO_2 分压降低, 当 H_2O 与 CO_2 共存时, 由于 $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$, 生成的 H_2 吸附在焦炭的活性中心上, 从而阻碍了焦炭与 CO_2 的反应。当 CO_2 与 H_2 共存时, $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, 接着又发生 $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ 。

因此高炉气中含有少量 H_2O 或 H_2 时, 对焦炭与 CO_2 的反应有一定的抑制作用。但 H_2O 量进一步增加时, 焦炭的反应性很快增加, 并超过纯 CO_2 对焦炭的反应性。

六、非高炉用焦的特性

1. 铸造焦 它用于冲天炉熔炼。每吨生铁消耗焦炭量称焦铁比 K , 通常 $K = 10\%$ 。冲天炉内的炉料分布、炉气组成和温度的变化以及各区的功能如图 1-5 所示。

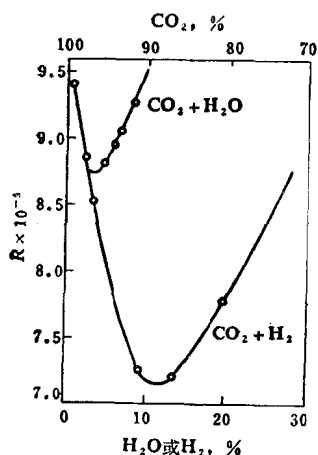


图 1-4 水蒸汽和 H_2 对焦炭和 CO_2 反应性的影响

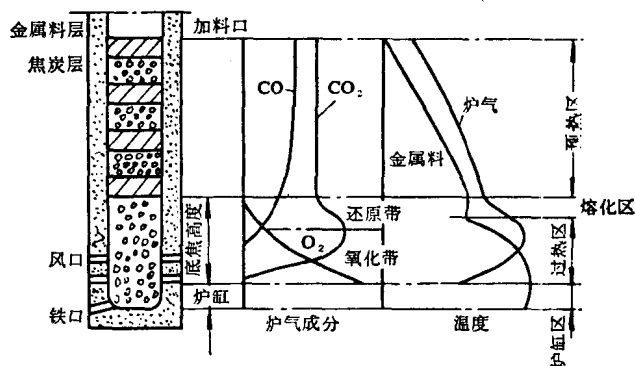


图 1-5 冲天炉内炉料分布、炉气组成和温度变化

由冲天炉的工作原理和实践经验表明, 铸造焦应具有下列特性:

(1) 粒度较大且反应性较低。冲天炉内的主要反应有氧化带 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

还原带 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

为提高冲天炉过热区的温度，使熔融金属的过热温度足够高，流动性好，应保持适宜的氧化带高度 h ，该高度可用下式表示

$$h = A \frac{W \cdot d_K}{v} \quad \text{米} \quad (1-15)$$

式中 A ——系数，为 6.75×10^{-5} ；

W ——送风强度，标米³/米²·分；

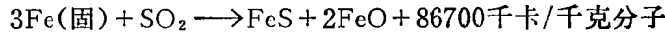
d_K ——铸造焦平均直径，米；

v ——铸造焦在氧化带内燃烧的线速度，米/分。

由式 (1-15) 可知， d_K 小、 v 大(焦炭反应性高)，则 h 小。由于冲天炉内底焦高度是一定的，氧化带高度减小必使还原带高度增加，炉气最高温度降低，进而使过热区温度降低。铸造焦粒度过大，使燃烧区不集中，也会降低炉气温度。因此，铸造焦的粒度以 50~150 毫米为好，并力求均匀。

目前，我国一些铸造焦气孔率高达 40~48%。而有的铸造焦制造时炼焦煤料常添加无烟煤粉或焦粉，这固然可减轻半焦收缩，增大焦炭粒度，但同时使焦炭的比表面增大，碳结构变坏，因此反应性偏高，亟待改善。

(2) 硫分较低 硫是铸铁中的有害元素，通常控制在 0.1% 以下。冲天炉内焦炭燃烧时，焦炭含硫的一部分生成 SO_2 随炉气上升，在预热区和熔化区内与固态金属炉料作用，发生如下反应：



因此，含硫低于 0.1% 的原料铁，经气相增硫后，铁料的含硫量可高达 0.45%。铁料熔化成铁水后，在流经底焦层时硫还要进一步增加。焦炭硫分高、粒度小、气孔率大，则铁水增硫量大。一般在冲天炉内，铁水增硫量约为焦炭含硫量的 30%，而造渣脱硫当炉渣碱度达 1.5~2.0 时，脱硫率不过 50%。所以铸造焦的硫分应严格控制。

此外，铸造焦应具有一定的机械强度，并尽力降低灰分。

我国铸造焦现行的主要质量指标如表 1-5 所示。随着大型和精密铸件的发展，正在研究新的铸造焦标准。

铸 造 焦 质 量 指 标

表 1-5

指 标 名 称	级 别		
	ZJ-1	ZJ-2	ZJ-3
焦粉含量 (<50毫米) (%)	≤4	≤4	≤4
硫含量 (%)	≤0.6	≤1.0	≤1.2
灰分 (%)	≤10	≤12	≤16
强度 (公斤)	≥280	≥280	≥280

2. 气化焦 在发生炉煤气或水煤气制造过程中，焦炭与氧、水蒸汽等发生一系列气化反应，所以气化焦应具有较高的反应性。为了提高气化效率，气化焦中应尽量减少杂质以提高有效成分含量，力求粒度均匀以改善料层的透气性。

以焦炭作原料的煤气发生炉为固定床形式，气化后的残渣以固态排出，所以焦炭灰分