

铸 造 焦 生 产

甘敬铨 编著

冶金工业出版社

前 言

铸造焦是冲天炉熔炼的专用焦炭。铸造焦生产与高炉焦生产,从原料的选择、配制,炼焦的工艺制度及焦炭的质量检验方法,都有所不同。本书根据国内外铸造焦的研究成果及国内各厂家铸造焦生产的实践经验,对铸造焦的性质,生产铸造焦的原料及配制,炼制铸造焦的工艺方法和铸造焦的质量检验方法,进行了系统的介绍。本书共4章15节,可供大专院校有关专业师生使用,尤其适用于铸造及焦化工程技术人员参考。

本书在编写过程中,承蒙武汉钢铁学院吕佐周副教授对初稿进行了全面的审阅和修改,并得到武汉钢铁学院煤化工教研室教师的大力支持,在此表示衷心感谢。

由于作者水平有限,书中难免出现错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

1994年4月

目 录

绪论	(1)
1 铸造焦的性质	(5)
1.1 冲天炉的熔炼与焦炭层状燃烧	(5)
1.2 冲天炉内的热交换	(20)
1.3 冲天炉内的冶金反应	(27)
1.4 铸造焦的性质	(32)
2 原料的性质及其配制	(54)
2.1 煤的基本性质	(54)
2.2 添加剂	(76)
2.3 铸造焦生产的原料配制	(80)
2.4 成型工艺生产铸造焦的原料	(94)
3 铸造焦生产工艺	(97)
3.1 煤料的洗选	(97)
3.2 备煤	(98)
3.3 炼焦	(109)
3.4 筛焦	(140)
3.5 成型工艺	(144)
4 铸造焦质量的检验方法	(168)
4.1 铸造焦的质量指标	(168)
4.2 铸造焦质量的检验方法	(168)
参考文献	(205)

绪 论

铸造焦是冲天炉熔炼的主要燃料,其生产工艺有两种,即室式炉工艺和型焦工艺。

室式炉有常规顶装和捣固侧装两种。这种工艺系统与现有生产高炉焦的焦炉工艺系统并无大的差别,仅是备煤、筛焦系统及加热制度有所不同,生产铸造焦时要精选原料及严格掌握配料比,同时还要适当降低焦炉火道温度及延长结焦时间。

一些国家为扩大煤资源的利用,尽量少用好的炼焦煤,采用了较差的粉煤,利用加粘结剂的成型工艺制取铸造焦。

德国埃森的采矿研究所用焦粉添加 10% 沥青制成型块,并使型块于沙浴炉中在 350℃ 的氧化性气氛中硬化,生产出了各种型焦,供冲天炉化铁试验用。早在 1956 年德国将 86% 的焦粉,6% 的肥煤,6%~6.5% 的焦油和 1.5%~2% 的沥青组成配合料,并将其压成枕形、卵形、方形大块状型煤,再对型煤进行热处理,热处理后的型焦用于化铁试验,结果表明可以节焦,但焦块的高磨损性是一个明显的缺点。

由德国煤矿研究所与鲁奇公司共同开发的 BFL 铸造用型焦技术,生产的是双组分热压型焦,以半焦为热载体,使之与粘结性煤混合,将混合物热压并在 600~850℃ 进行后处理。

原苏联用 85% 无烟煤或贫煤、8% 肥煤、7% 粘结剂作配料,将其加热到 120℃,然后压成型块并使其炭化,结果证明型焦反应性低,是化铁用的比较理想的燃料。

日本开发出了两种铸造用型焦的制作方法,即旭焦法和铁研焦法。旭焦法所用原料为无烟煤、石油焦、粘结性煤及一般煤的混合料;铁研焦法所用原料为粉焦及粘结性煤的混合料。两种方法均

为将混合料冲压成型并进行炭化。旭焦法至今还用于生产,且年产2.4万t。

波兰采用高挥发分、弱粘结性煤,利用鲁奇炉炭化制取半焦,将半焦粉碎至块度小于10mm,并以自产的焦油提取的沥青为粘结剂,配入量为10%~12%,将配合好的料压成140×110×90mm的枕形块,然后在隧道窑中氧化,制取氧化铸造用型焦,其年产量达45万t。

利用粉煤成型制取铸造用焦的方法很多,但除少数厂家实现工业化生产外,其他均在进一步研制开发中。部分国家的铸造焦质量和产量见表0-1。

表 0-1 部分国家的铸造焦质量及产量情况

国家	灰分 %	硫分 %	挥发分 %	转鼓强度/%		落下强度 %	气孔率 %	块度 mm	产量 万 t/a
				M_{80}	M_{10}				
美国	<7.0	<0.6	<1.0			>95	45~50	76~230	350
英国	<7.0	<0.7	<1.0		>80	>90	45~50	75~150	110
法国	9~10	<0.7	<1.0	65~70	87~93		45~52	60~150	
日本	6~14	<0.8	<2.0			70~90.1	25~40	>35	120
德国	7.5~8.5	0.8~0.95		60~75	85~90			>80	100
原苏联	9.5~12.5	0.45~1.4	<1.2		70~75		<51	>40	370

各国炼焦工作者围绕提高铸造焦质量开展了很多研究工作。研究表明:通过加入瘦化剂(无烟煤、贫煤、石油焦、半焦、焦粉、细炭粉等),降低火道温度,减慢结焦速度,以降低半焦收缩系数,增大块度,提高强度及对焦炭进行炉外处理等措施,都能在一定程度上改善铸造焦的质量。

1980年之前,我国的焦炭产品比较单一,忽略了铸造用焦、铁合金用焦等专用焦炭的开发和生产。铸造焦与高炉焦相比,通常要求灰分、硫分低,强度、块度大,反应性低。但长期以来,我国不生产优质铸造焦,而铸造行业一直使用高炉焦、制气焦和土焦,致使铸造行业的技术发展受到很大限制,导致铸件废品率高、质量差、原

材料消耗高。据不完全统计,全国机械工业部系统现有各种不同类型的化铁炉 6500 座左右,其中以焦炭为燃料的冲天炉约 6000 座,占总数的 93%。由于油、天然气、电力等能源供应紧张,以焦炭为燃料的冲天炉还有新的增长。

根据铸造行业的迫切要求,由国家统一布置,在科研院所、大专院校及生产厂的共同协作下,于 1982 年研制成功一级铸造焦,使冲天炉铁水温度突破 1500℃,铸件质量得到改善,焦炭消耗下降。此后又研制出特级铸造焦。经过几年的努力,到 1990 年底已有 9 个省、市的 12 个厂通过对原有焦炉生产系统的改造及新建焦炉系统,形成了年产 105 万 t 铸造焦的生产能力,并可根据原料条件及用户需要生产不同等级的铸造焦。

“七五”期间铸造焦定点生产厂确定的生产计划,由于原料短缺、产销脱节、交通运输困难等原因未能实现。全国实际生产铸造焦 30 多万 t,其中出口 10 多万 t,部分机械产品已进入国际市场。与生产高炉焦相比,多创利税 1100 万元,创汇 1130 万美元。铸造行业使用铸造焦后,节支约 3 亿元,并节约了大量外汇。

目前,我国已经初步形成铸造焦的生产行业,铸造焦生产及熔炼技术有了很大发展,铸造焦质量已达到国际先进技术标准,这些都大大地促进了我国机械制造业的技术改造及产品的更新换代,并已取得很大的经济效益。但是,这与机械制造业对铸造焦的要求相比,不论从数量上还是质量上差距都很大。据初步预测,“八五”末期全国需要铸造焦 320 万 t/a,而规划 1995 年由几个重点铸造焦厂生产一、二级铸造焦(含少量特级)100 万 t。这远远满足不了需要。由于我国地域辽阔,机械制造业比较分散,加之国内铸造焦生产起步晚,与工业发达国家之间的差距较大,尽管“七五”期间全国铸造焦生产技术推广组在“六五”常规焦炉生产铸造焦的攻关基础上,开展了广泛的技术推广工作,但国内焦炭生产延续了几十年的品种单一的局面未能从根本上得到改变。由于体制、原料供应、

价格以及运输等方面的问题得不到圆满解决,国内铸造焦生产与发展依然步履维艰。这就必须根据我国国情,采取有力措施,加速发展铸造焦生产,以满足机械行业的需要。

1 铸造焦的性质

铸造焦是化铁炉熔铁的专用焦炭。其作用是熔化炉料并使铁水过热，支撑料柱以保证其良好的透气性。

1.1 冲天炉的熔炼与焦炭层状燃烧

现在广泛使用的铸铁熔化炉，大体上有冲天炉、电弧炉、工频及高频电炉、反射炉、回转炉等。冲天炉的历史很久，随着作为燃料的焦炭质量的提高，它的功能得到了高度的评价，直到现在仍然保持着铸铁熔化的主要地位。

冲天炉是由炉底与炉基、炉体、烟囱、送风及除尘装置等部分组成，还必须配备鼓风设备、加配料设备、控制与调节设备以及有关的测试仪器、仪表。冲天炉的结构简图见图 1-1。

1.1.1 冲天炉的熔炼过程

冲天炉开工时，加入木柴点火燃烧，并往内加入底焦、石灰石，然后进行装料，每加入一批金属料后，再加层焦和石灰石，有时还加入少量萤石。装料完毕，焖炉一小时左右即开风。

冲天炉开风后，经风口进入炉内的空气与底焦发生燃烧反应，产生了热量，由此而生成的高温炉气向上流动，并使底焦面上的第一批金属炉料熔化。熔化后的铁滴，在底焦层内下落的过程中，被高温炉气和炽热焦炭进一步过热，然后经炉缸和过桥而进入前炉。随着底焦的燃烧损耗和金属炉料的熔化，料层逐渐下降，由层焦和批料不断加以补偿，使熔化过程连续地进行。在炉气的热作用下，石灰石分解成二氧化碳和石灰。后者与焦炭中的灰分和侵蚀的炉衬结合成熔点较低的炉渣。在炉气、焦炭和炉渣的作用下，金属的化学成分也会发生一定的变化，铁水的最终化学成分，就是金属炉料的原始成分在熔炼过程中经过变化的结果。

从上述冲天炉工作的一般过程可知,在冲天炉内同时进行着三个重要过程,即底焦燃烧、热量传递和冶金反应。其中,底焦燃烧是热量传递和冶金反应赖以进行的基础,因而是决定冲天炉工作的根本因素。

1.1.2 焦炭层状燃烧的基本规律

层状燃烧是指固体块状燃料呈层状堆积时所进行的燃烧,冲天炉内底焦的燃烧就属于这种方式。

1.1.2.1 焦炭层状燃烧的一般过程

焦炭的燃烧是从加热到焦炭的着火温度开始的。如图 1-2 所示,当焦炭被加热到 P 点温度时,焦炭开始着火。

反应速度随温度升高而急剧上升,至 n 点后开始变慢。此后,反应速度随着气流速度(图中气流速度 A 大于 B 和 C)的提高而增大,而与温度的关系较小。因此,焦炭的燃烧过程可以归结为以下三个环节:

(1) 加热着火。冷焦炭在气流中受热,至着火温度开始燃烧。焦炭的着火温度实际上就是焦炭在该温度下进行氧化反应所放出的热量等于或超过传给周围环境的热量。因此,焦炭的挥发物含量愈高,气孔率愈大,含灰量愈低,着火温度就愈低。在图 1-2 中,当焦炭处于气体温度曲线 a 的环境中时,即使是炽热的焦炭,也会被冷却到 m 点而熄灭。

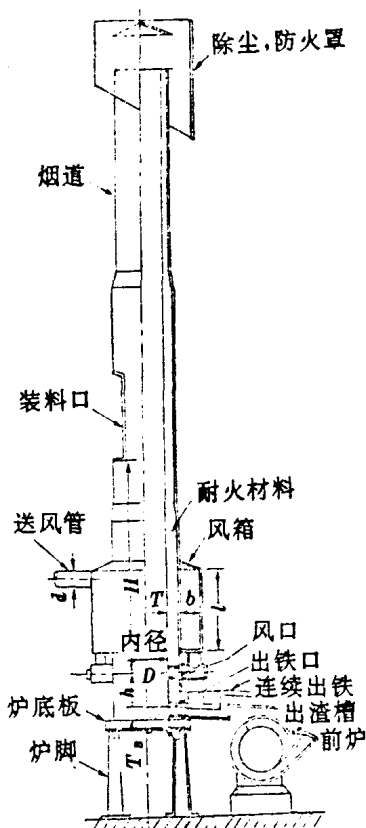


图 1-1 冲天炉结构简图

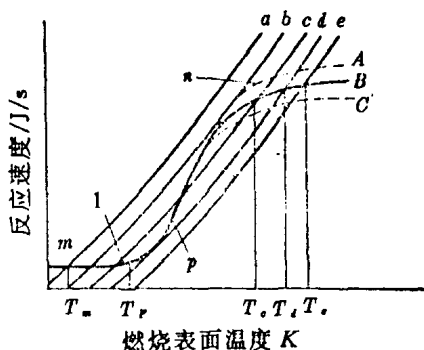


图 1-2 焦炭燃烧反应速度与温度的关系

1—反应速度曲线； $a \sim e$ —气体温度； A, B, C —气流速度

(2) 动力燃烧。在图 1-2 中的 Pn 段内，焦炭的燃烧速度受化学反应速度的制约，称为动力燃烧。温度愈高，焦炭的燃烧速度就愈大。在这一区域内，从着火温度开始，焦炭因燃烧而表面温度提高，因温度提高而反应加速，直到整个燃烧过程不再受化学反应速度的制约为止。

(3) 扩散燃烧。在扩散燃烧区域内，气体反应剂(氧气)扩散至反应表面，或气态燃烧产物脱离反应表面成为整个燃烧过程的限制环节。因此，气流速度愈大，愈有利于加强扩散，从而提高反应速度，提高温度，对强化扩散也有一定的作用。

图 1-3 为焦炭层状燃烧过程示意图。左半图表示在由耐火材料构筑的燃烧室内，焦炭块堆积在呈栅格状的炉栅上，从炉栅下部引入燃烧用的空气。空气在穿越焦炭层的过程中，空气中的氧与焦炭中的碳发生燃烧反应，生成二氧化碳，部分二氧化碳则又被碳还原成一氧化碳。随着燃烧反应的进行，炉气中的氧气逐步消失， CO_2 的浓度逐渐增加，炉气温度也随之上升。从空气开始接触焦炭的位置开始，至炉气中自由氧基本消失， CO_2 浓度达最大值为止，这一区域称为氧化区或氧化带。从氧化带顶面至炉气中 CO_2 与 CO 含量基本上不变的区域，称为还原带。图 1-3 右半图所示为焦

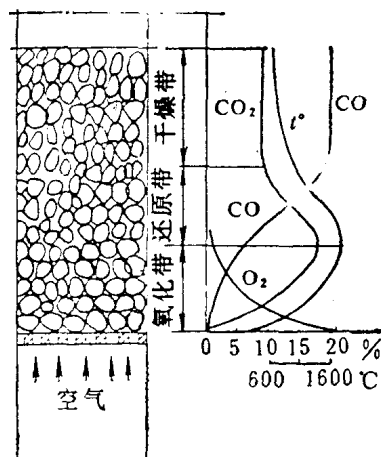


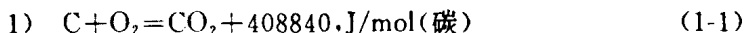
图 1-3 焦炭层状燃烧过程示意图

炭层中炉气成分与温度沿高度的变化。

由上可知,单块焦炭的燃烧经历着加热、着火与燃烧三个步骤,并随周围介质温度不同而使燃烧过程受不同环节的控制。但在焦炭层中,每块焦炭的实际燃烧情况则随其在焦层中所处的位置而异,既可能与 O_2 反应,也可能与 CO_2 反应;既可能在温度较高的区域内反应,也可能在温度较低的区域内反应。因而,为了阐明焦炭层状燃烧的基本规律,就必须进行分区讨论。

1.1.2.2 焦炭层中的氧化带

(1) 氧化带内的主要化学反应。在氧化带内,空气中的氧与焦炭中的碳发生下列反应:



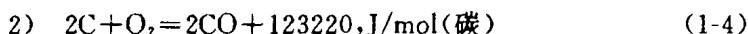
此反应的自由能变化 ΔF 、平衡常数 K_p 和反应活化能 E (设碳取石墨结构) 为:

$$\Delta F = -394400 - 0.84T, J/mol(\text{氧}) \quad (1-2)$$

$$\lg K_p = \frac{20586}{T} + 0.044 \quad (1-3)$$

$$E=121400, \text{J/mol(碳)}$$

这个反应是氧化带内的主要反应,是焦炭燃烧发热的基本反应。按这种反应进行的燃烧称为完全燃烧。



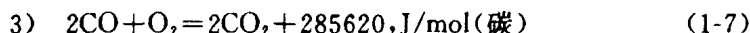
此反应的 $\Delta F, K_p$ 和 E 如下:

$$\Delta F = -223600 - 175.44T, \text{J/mol(氧)} \quad (1-5)$$

$$\lg K_p = \frac{11670}{T} + 9.156 \quad (1-6)$$

$$E=171700, \text{J/mol(碳)}$$

碳按上述反应进行的燃烧称为不完全燃烧,由此所产生的热量只有完全燃烧时的 30% 左右。因此,氧化带内碳的不完全燃烧,不仅增加了焦炭的消耗,而且降低了炉气温度。

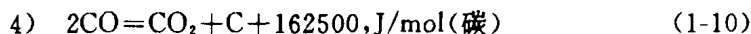


此反应的 $\Delta F, K_p$ 和 E 如下:

$$\Delta F = -565250 + 173.76T, \text{J/mol(氧)} \quad (1-8)$$

$$\lg K_p = \frac{29502}{T} - 9.069 \quad (1-9)$$

$$E=62810, \text{J/mol(碳)}$$



此反应的 $\Delta F, K_p$ 如下:

$$\Delta F = -170830 + 174.60T, \text{J/mol(二氧化碳)} \quad (1-11)$$

$$\lg K_p = \frac{8916}{T} - 9.113 \quad (1-12)$$

图 1-4 所示为上述各反应的 ΔF 和 K_p 与温度的关系。

(2) 氧化带内化学反应的热力学与动力学分析:

1) 热力学分析:由图 1-4 可知,反应 1)、2)、3) 的自由能随温度变化的三条直线 1, 2, 3 相交于 a 点。此点的温度为 978K, 即 705°C。

在交点 a 的右方,即温度高于 978K 时,直线 2 低于其他两条直线。因此,在高温条件下,CO 比 CO_2 稳定。由于这三个反应都是

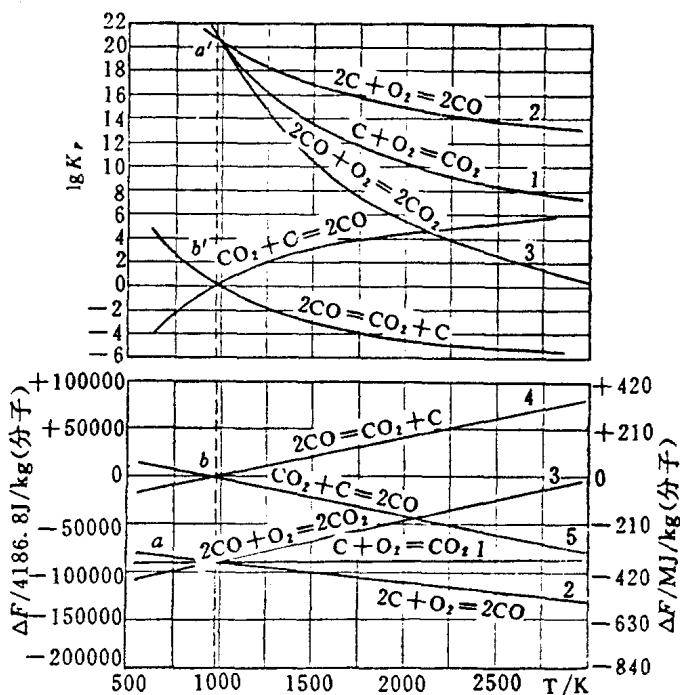


图 1-4 碳-氧系各反应的 $\Delta F, K$, 与温度的关系

放热反应,故随着温度的升高,反应的平衡常数都减小,但以反应 2) 的 K , 减小得最慢,故反应 2) 进行的限度也高于其余两个反应。

在交点 a 的左方,形成 CO_2 的自由能比形成 CO 为低。因此,在低温条件下, CO_2 比 CO 稳定。

上列情况表明,从热力学的观点看,处于高温条件下的氧化带,将有利于形成 CO 。

2) 动力学分析。在化学动力学中,常用速度常数 k 来描绘反应速度的大小。同一化学反应在不同温度时的反应速度,或不同化学反应在相同温度时的反应速度,均可用 k 值来比较其大小。按阿累尼乌斯速度方程, k 可用下式表示:

$$k = ze^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-13)$$

式中 z ——频率因子,表明分子总的碰撞次数;

E ——活化能,这是指能量比一般分子高,且碰撞后能起反应的活化分子,为克服分子之间的排斥力和破坏分子之间原有的结合键所需的能量;

R ——气体常数;

T ——温度。

由上式可知, E 愈大, k 就愈小,亦即反应速度愈慢。

比较氧化带内各反应的活化能可知,以 CO 与 O_2 反应生成 CO_2 的反应活化能最低,而以 C 与 O_2 反应生成 CO 的活化能最高。因此,在有自由氧存在的氧化带内,不易生成 CO ;而且, CO 一经生成,也易于与 O_2 化合生成 CO_2 。

上列情况表明,从化学动力学的观点看,当氧化带内自由氧浓度高时,碳的燃烧产生的主要是 CO_2 ;只是随着炉气含氧量的降低, CO 量才逐渐增加。

必须指出,温度对化学反应速度常数有很大影响。温度愈高,分子所具有的能量也愈大,活化分子也就愈多,活化分子的碰撞次数也相应增加,从而使反应速度迅速增大。因此,当温度超过一定值后,反应速度将不再受化学反应速度的控制,而受制于气流的扩散。这就是上面所说的扩散燃烧。

(3) 氧化带内氧气与二氧化碳浓度的分布:设氧化带内氧气浓度仅随高度而变化,且焦炭块度保持恒定,气体在焦层内分布均匀,则在氧化带内任意高度上,氧气浓度随时间的变化可用下式表示:

$$\frac{dC}{d\tau} = -V \frac{dC}{dh} - skC \quad (1-14)$$

式中 C ——氧气浓度;

τ ——时间;

V ——气体流速；

h ——离氧气浓度最高点的距离；

s ——单位容积内焦炭表面积；

k ——反应速度常数。

由于氧化带内碳的燃烧反应处于扩散区，故 k 值由下式决定：

$$k = D/\delta \quad (1-15)$$

式中 δ ——扩散层厚度， $\delta = 2d_s/\sqrt{Re}$ ，其中 d_s 为焦炭块平均直径， Re 为雷诺数；

D ——扩散系数， $D = KT^n$ ，其中 K 为系数， T 为绝对温度， $n = 1.7$ 。

公式(1-14)中的 $V \frac{dC}{dh}$ 表示因气体流动所造成的氧气浓度沿高度的变化； $-skC$ 则表示因化学反应造成的氧气浓度的变化。当燃烧过程处于稳定状态时， V 为常数，氧化带内氧的浓度分布不随时间而变化，即 $\frac{dC}{d\tau} = 0$ ，故有：

$$V \frac{dC}{dh} = -skC$$

积分得 $\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{ks}{V}h$

即 $C = C_0 e^{-ksh/V} \quad (1-16)$

式中 C_0 ——氧化带内氧的初始浓度，当用空气鼓风时， C_0 近于 21% (体积百分数)。

由上可知，氧化带内氧气浓度在上述假定条件下，是按指数曲线分布的。影响其分布情况的主要因素为： D, s, δ, V, C_0 等。

二氧化碳浓度的分布，如略去氧化带内少量的一氧化碳，则可直接由公式(1-16)导出。由于 O_2 减少的体积百分数与 CO_2 增加的体积百分数相等，因而可得：

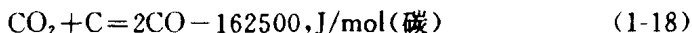
$$C'' = C_0 (1 - e^{-\frac{ksh}{V}}) \quad (1-17)$$

式中 C'' ——二氧化碳浓度(体积百分数)。

1.1.2.3 焦炭层中的还原带

(1) 还原带内的主要化学反应。

在一般情况下,还原带内主要进行二氧化碳还原成一氧化碳的反应,其反应式如下:



这是一个吸热反应。反应的结果是炉气中 CO 含量提高,温度下降。因此,为了充分利用焦炭的热量,必须抑制还原反应的发展。

(2) 还原带内化学反应的热力学与动力学分析:

1) 热力学分析:上列反应的自由能 ΔF 和平衡常数 K_p 与温度的关系为:

$$\Delta F = 170830 - 174.60T, \text{J/mol(CO}_2\text{)} \quad (1-19)$$

$$\lg K_p = -\frac{8916}{T} + 9.113 \quad (1-20)$$

按此两式作出的 ΔF 、 $\lg K_p$ 与温度的关系如图 1-4 所示。由图可知,随着温度的提高, ΔF 值减小, $\lg K_p$ 增大。因此,温度愈高,愈有利于 CO_2 还原反应的进行。但当温度低于 b 及 b' 点,即低于 978K 时,将发生 CO 的分解反应。所以,从热力学的观点看, CO_2 的还原反应将终止于 978K 即 705℃。在此温度以上,只要有 CO_2 与 C 存在,就可能发生还原反应。

此外, CO_2 的还原反应伴随着气体体积的膨胀,即由 1 体积 CO_2 转变为 2 体积 CO。所以,当温度相同时,提高气相的压力,将有利于抑制还原反应。

2) 动力学分析:二氧化碳与碳的还原反应,由动力区转入扩散区的转变温度大约为 1300℃ 左右。高于此温度时反应处于扩散区。因此,提高气流速度,将增强扩散区的反应,而对动力区反应影响不大。提高温度,将使扩散区和动力区的反应都得到增强,尤其对动力区的影响更大。这是因为,扩散系数 $D = KT^n$,反应速度常数 $k = ze^{\frac{E}{RT}}$,两者都与温度有关,而温度与 k 为直接的指数关系(E

为活化能,其值约为 167480 J/mol),因而对 k 的影响比对 D 大。

此外,当其他条件相同时,还原反应的强弱还与焦炭的反应性、焦炭块度等因素有关。显然,焦炭反应能力愈强,块度愈小,将愈有利于二氧化碳的还原反应。

(3) 还原带内一氧化碳浓度的分布:

1) CO 的平衡浓度。在用空气燃烧的情况下,还原带内气相的主要组分为 CO, CO₂ 与 N₂。因此,可列出下列关系:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(\text{CO}\%)^2}{\text{CO}_2\%} \frac{P}{100} \quad (1-21)$$

$$P = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{N}_2} \quad (1-22)$$

$$\frac{P_{\text{CO}} + 2P_{\text{CO}_2}}{2P_{\text{N}_2}} \approx \frac{21}{79} \quad (1-23)$$

式中 K_p ——平衡常数;

P ——气相压力;

$P_{\text{CO}}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{N}_2}$ ——CO, CO₂, N₂ 在气相中的分压力。

由此可得 CO 的平衡浓度为:

$$\text{CO}\% = -\frac{30.25K_p}{P} + \sqrt{\frac{915K_p^2}{P^2} + 2100 \frac{K_p}{P}} \quad (1-24)$$

由于焦炭层中气相温度与压力均随高度而变化,因而在焦炭层的不同高度上,CO%之值也是不同的。

2) CO 浓度的分布。设还原带内 CO₂ 的还原反应为一级反应,则用推导氧化带内氧气浓度分布公式类似的方法,可以推得还原带内 CO₂ 的浓度分布:

$$C'' = C''_0 e^{-\frac{k''}{v} x} \quad (1-25)$$

式中 C''_0 ——还原带内二氧化碳的初始浓度;

k'' ——还原反应速度常数;

v ——还原带内气体速度;

h'' ——离还原带起始位置(即氧化带顶面)的距离;