

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2018.07.015

高炉热储备区温度对煤气利用率的影响

孟繁超, 邹宗树

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了高炉热储备区内温度与煤气利用率的关系. 结合热力学和实际情况, 热储备区内只发生氧化亚铁的还原. 因此需要利用吉布斯自由能计算和单界面未反应核模型对热储备区内还原反应进行热力学和动力学分析. 结果表明: 只有在 $H_2 + H_2O$ 体积分数小于 0.3 时降低热储备区温度才能提高煤气利用率. 从 1 273 K 降温到 1 223 K, 氢气还原速率降低得比 CO 还原速率降低得多, 说明温度对氢气还原的影响更大. 对一般高炉来说, 炉料在热储备区中还原所需的时间比其停留时间长或接近, 说明热储备区内的还原反应没有达到平衡, 降低温度不利于提高煤气利用率.

关 键 词: 高炉; 热储备区; 热力学; 动力学; 煤气利用率

中图分类号: TF 531 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2018)07-0985-05

Influence of Thermal Reserve Zone Temperature in Blast Furnace on Gas Utilization Rate

MENG Fan-chao, ZOU Zong-shu

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: MENG Fan-chao, E-mail: 741651549@qq.com)

Abstract: The relationship between temperature of thermal reserve zone and the gas utilization rate of blast furnace was investigated. Considering thermodynamics and practical condition, only the reduction of ferrous oxide occurs in the thermal reserve zone. Thus, the thermodynamic analysis and kinetic analysis of reduction reactions in thermal reserve zone were carried out with standard Gibbs free energy calculation and unreacted shrinking core model, respectively. The results of thermodynamic analysis show that only when the ($H_2 + H_2O$) volume fraction is smaller than 0.3, lowering temperature is effective for improving gas utilization. The kinetic analysis shows that decreasing temperature from 1 273 K to 1 223 K, the reduction rate with H_2 decreases more than that with CO, showing that the influence of temperature on the reduction with H_2 is greater than that with CO. For most blast furnaces, the required reduction time is somewhat longer than the burden residence time in the thermal reserve zone, which means that the reduction reactions in thermal reserve zone don't attain their equilibria, and lowering temperature is not effective for improving gas utilization.

Key words: blast furnace; thermal reserve zone; thermodynamics; kinetics; gas utilization

高炉热储备区是炉身处煤气与炉料间热交换非常缓慢的区域. 一般认为, 热储备区底端温度由焦炭溶损过程决定, 不应低于高炉用焦炭溶损反应的起始温度^[1-2]. 热力学上, 在高炉热储备区温度下, 含铁炉料中 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 和 $FeO \rightarrow Fe$ 的还原均有可能发生. 但在实际生产中, 热储备区内主

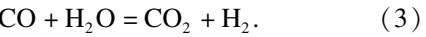
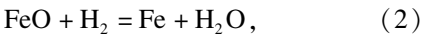
要以 $FeO \rightarrow Fe$ 的反应为主. 由 CO 还原铁氧化物的叉子曲线可知, 降低热储备区温度会使 FeO 还原反应的平衡向 CO/CO_2 减小的方向移动, 提高煤气利用率^[3]. 基于此, 日本学者提出了使用高反应性焦炭来降低热储备区温度, 从而提高煤气利用率和降低高炉燃料比的操作工艺^[4-5]. 之后,

相关研究还进一步延伸到涉及焦炭反应性、含铁炉料还原性和合理炉料结构等方面^[6].

这里需要指出的有两点. 第一, 上述结论仅从热力学角度考虑, 若考虑反应动力学, 降低热储备区温度势必降低反应速率, 不利于煤气的利用. 第二, 相关研究仅考虑 CO, 而未考虑 H₂ 的影响. 理论上, H₂ 还原 FeO 的叉子曲线与 CO 恰好相反, 即降低热储备区温度会使 FeO 还原反应的平衡朝 H₂/H₂O 增大的方向移动, 降低了氢气利用率^[7], 因此应充分重视 H₂ 的作用. 鉴于以上两点, 本文综合考虑 CO-H₂ 混合煤气体系, 分别从热力学和动力学角度进行理论分析和计算, 进一步阐明高炉热储备区温度变化对煤气利用率的影响规律.

1 热力学分析

CO-H₂ 混合煤气在高炉热储备区内可能发生的反应有



文献[8]表明, 可以忽略反应(3)的影响. 下面以热储备区温度从 1 273 K 降至 1 223 K 为例, 应用热力学平衡计算, 考察热储备区温度对煤气利用率的影响.

对于反应(1)和(2), 表 1 是应用热力学数据手册^[9]得到的热储备区温度时使用的吉布斯自由能二项式. 采用表 1 中数据进行计算, 温度为 1 273 K 和 1 223 K 时, 反应(1)的平衡常数分别为 0.388 和 0.412, 反应(2)的平衡常数分别为 1.106 和 1.071.

煤气利用率一般定义为

$$\eta = \frac{\varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}}{\varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}}. \tag{4}$$

其中, φ 为不同煤气组元的体积分数.

表 1 反应(1)和(2)的标准吉布斯自由能二项式				
Table 1 Binomial expressions of standard Gibbs free energy of reactions (1) and (2) J/mol				
反应	温度/K	$\Delta G^\ominus = a + bT$		
		a	b	
(1)	1 184 ~ 1 650	-18 628	4.406	
(2)	1 184 ~ 1 650	16 826	-26.493	

高炉煤气中 N₂ 体积分数最大, 约为 50%, 而 CH₄ 很少, 可以忽略. 因此, 假设式(4)右端分母

为 0.5, $\varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5, 基于平衡常数计算不同温度下的煤气利用率, 其结果如图 1 所示, 随着 $\varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ 的提高, 高炉煤气利用率线性增大. 当 $\varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ 小于 0.3 时, 低温时的煤气利用率较高. 然而, 在 $\varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ 大于 0.3 时, 情况正好相反. 以上计算结果表明, 只有在 $\varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ 小于 0.3 时, 降低热储备区温度才有利于煤气利用率的提高. 这种情况适用于大部分高炉煤气, 所以仅从热力学角度考虑, 降低热储备区温度能够起到提高煤气利用率的作用.

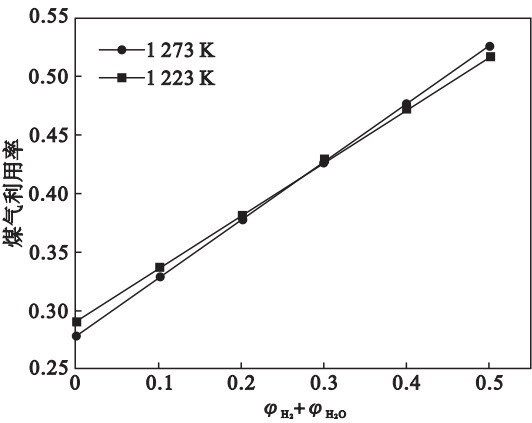


图 1 不同温度下煤气利用率随 (H₂ + H₂O) 体积分数的变化
Fig. 1 Variations of gas utilization rate with (H₂ + H₂O) volume fraction under different temperatures

2 动力学分析

2.1 模型建立

根据未反应收缩核模型理论, 煤气还原 FeO 反应的总速率由外扩散传质速率 N₁, 内扩散传质速率 N₂ 和界面化学反应速率 N₃ 构成^[10]. 外扩散传质速率 N₁ 可表示为

$$N_1 = 4\pi r_0^2 k_g (c_A^0 - c_A^s).$$

式中: r_0 为铁矿石原始半径, m; k_g 为气体边界层内传质系数, m/s; c_A^0 和 c_A^s 分别为组元 A 气相本体以及在矿石外表面处的浓度, mol/m³.

内扩散传质速率 N₂ 为

$$N_2 = 4\pi \frac{r_0 r_i}{r_0 - r_i} D_{\text{eff}} (c_A^s - c_A^i).$$

式中: r_i 为未反应核半径, m; D_{eff} 为有效扩散系数, m²/s; c_A^i 为组元 A 在反应界面处的浓度, mol/m³.

界面化学反应速率 N₃ 可表示为

$$N_3 = 4\pi r_i^2 k_+ \left(1 + \frac{1}{K}\right) (c_A^i - c_A^e).$$

式中: k_+ 为正向反应的速率常数, m/s; K 为平衡常数; c_A^e 为组元 A 的平衡浓度, mol/m³.

根据准稳态原理,各环节的速率相等,并等于总反应过程的速率,所以总反应速率为

$$R_A = N_1 = N_2 = N_3. \quad (5)$$

利用式(5)可消去未知浓度 c_A^s 和 c_A^i , 得到

$$R_A = \frac{4\pi r_0^2 (c_A^0 - c_A^e)}{\frac{1}{k_g} + \frac{r_0}{D_{\text{eff}}} \frac{r_0 - r_i}{r_i} + \frac{K}{k_+ (1 + K)} \frac{r_0^2}{r_i^2}}. \quad (6)$$

引入矿石转化率 f , 并基于氧元素的质量守恒, 可得如下关系式:

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{dr_i} \frac{3(c_A^0 - c_A^e)}{\frac{1}{k_g} + \frac{r_0(X^{-\frac{1}{3}} - 1)}{D_{\text{eff}}} + \frac{KX^{-\frac{2}{3}}}{k_+(1+K)}}. \quad (7)$$

式中, 未转化率 $X = 1 - f$.

忽略 k_g 及 D_{eff} 在还原过程中的变化, 则可将式(7)分离变量并积分, 最终得到

$$\frac{c_A^0 - c_A^e}{c_s r_0} t = \frac{1 - X}{3k_g} + \frac{r_0(1 - 3X^{\frac{2}{3}} + 2X)}{6D_{\text{eff}}} + \frac{K(1 - X^{\frac{1}{3}})}{k_+(1 + K)}. \quad (8)$$

式中: c_s 为固相的浓度, mol/m^3 ; t 为反应时间, s .

2.2 模型基本参数

1) 氧化亚铁还原反应的反应速率常数为^[11]

$$k_{\text{CO}} = 17 \exp\left(-\frac{8\,359}{T}\right) k_{\text{H}_2} = 30 \exp\left(-\frac{7\,654}{T}\right).$$

其中, T 为气体温度, K .

2) 二元气相扩散系数的确定^[12]:

$$D_{\text{AB}} = \frac{1 \times 10^{-7} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\frac{1}{2}}}{p(V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}})^2},$$

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{AB}} \frac{\varepsilon_v}{\tau}.$$

式中: D_{AB} 为 A 和 B 的互扩散系数, m^2/s ; M_i 为 i 的摩尔质量, g/mol ; V_i 为 i 的扩散体积, cm^3/mol ; $p = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$; ε_v 为固体孔隙度; τ 为曲折系数.

3) 传质系数的确定^[12]:

$$k_g = 2.06 \frac{u_g}{\varepsilon} Re^{-0.575} Sc^{-0.666},$$

$$Re = \frac{u_g d \rho_{\text{煤气}}}{\mu_{\text{煤气}}}, Sc = \frac{\mu_{\text{煤气}}}{\rho_{\text{煤气}} D_{\text{AB}}}.$$

式中: Re 为雷诺准数; Sc 为施密特准数; u_g 为气体速率, m/s ; d 为颗粒直径, m ; $\mu_{\text{煤气}}$ 为煤气黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; $\rho_{\text{煤气}}$ 为煤气密度, kg/m^3 .

2.3 计算结果与讨论

本文假设 $\varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$. 为了

分析讨论碳氢比的影响, 分别取 $\varphi_{\text{H}_2\text{O}} + \varphi_{\text{H}_2} = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, 在 $1\,273 \text{ K}$ 和 $1\,223 \text{ K}$ 时用式(6)和式(9)计算 FeO 的还原反应速率如图 2 所示. 总反应速率为

$$R_{\text{总}} = \varphi_{\text{CO}} R_{\text{CO}} + \varphi_{\text{H}_2} R_{\text{H}_2}. \quad (9)$$

由图 2 可看出, 随着 $\varphi_{\text{H}_2\text{O}} + \varphi_{\text{H}_2}$ 的增加, 反应总速率单调增加, 并且两个温度下反应总速率的差距也越来越大.

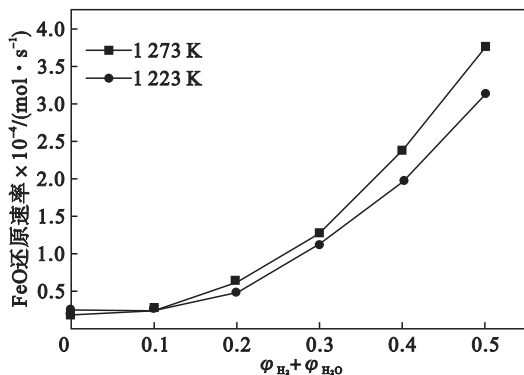


图2 1 273 K 和 1 223 K 时 $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$ 体积分数与 FeO 还原速率的关系

Fig. 2 Variations of FeO reduction rate with $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$ volume fraction at 1 223 K and 1 273 K

由上述分析可得出, 在 FeO 还原中, 随着氢元素的增加, 高温时总反应速率增加幅度比低温时大, 由此可以看出氢元素在高炉煤气中所占的比例对反应速率有很大的影响.

下面对反应速率和反应时间进行分析. 本文中采用表 2 的操作条件, 应用式(6)和式(7)计算 $1\,273 \text{ K}$ 和 $1\,223 \text{ K}$ 时反应速率和反应时间. 另外由于煤气本体浓度是变化的, 本文只是取平均数据进行定性研究. 取炉料到达热储备区下端的转化率为 0.5, 并且由转化率可得到 r_i .

$1\,273 \text{ K}$, 转化率为 $0 \sim 0.5$ 时, 氢气和一氧化碳分别还原氧化亚铁的平均反应速率为

$$R_{\text{H}_2} = 1.459\,9 \times 10^{-4} \text{ mol/s},$$

$$R_{\text{CO}} = 2.943\,9 \times 10^{-5} \text{ mol/s}.$$

$1\,223 \text{ K}$, 转化率为 $0 \sim 0.5$ 时, 氢气和一氧化碳分别还原氧化亚铁的平均反应速率为

$$R_{\text{H}_2} = 1.264\,1 \times 10^{-4} \text{ mol/s},$$

$$R_{\text{CO}} = 2.850\,8 \times 10^{-5} \text{ mol/s}.$$

计算结果表明, 氢气还原反应速率减小了 13%, 而一氧化碳还原反应速率减小了 3%. 说明温度对 H_2 还原 FeO 的影响更大.

根据转化率和 r_0 , 以及平衡浓度, 计算出反应所需时间. 在 $1\,273 \text{ K}$, $f = 0.5$ 时氢气和一氧化碳分别还原氧化亚铁的反应时间为

$$t_{\text{H}_2} = 1.199\,6 \times 10^3 \text{ s}, t_{\text{CO}} = 5.182\,3 \times 10^3 \text{ s}.$$

表 2 高炉操作条件
Table 2 Blast furnace operation conditions

空塔流速 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	煤气初始体积分数/%				煤气黏度	煤气密度	烧结矿			料柱空隙度/%
	H_2	CO	H_2O	CO_2	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	直径/m	孔隙度/%	迷宫度	
4.5	16	31.6	0.4	1.0	11.7×10^{-6}	1.35	0.025	35	3.0	45

在 1 223 K, $f=0.5$ 时氢气和一氧化碳分别还原氧化亚铁的反应时间为

由文献[13]得热储备区高度可按照炉身高度的 50%~60% 计算. 表 3 为 2 000~5 050 m³ 不同规格高炉的热储备区高度.

$t_{\text{H}_2}=1.416\,4\times 10^3\,\text{s},t_{\text{CO}}=5.460\,6\times 10^3\,\text{s}.$

表 3 不同规模高炉的热储备区高度和炉料停留时间
Table 3 Height of thermal reserve zone and burden residence time for different-size blast furnaces

高炉容积/ m^3	2 000	2 500	3 000	3 200	4 000	5 050
热储备区高度/ m	6.7~8.04	8~9.6	9.25~11.1	8.6~10.5	9.05~10.86	8.45~10.14
停留时间 $\times 10^{-3}/\text{s}$	2.25~2.70	3.13~3.75	3.13~3.76	3.22~3.93	2.97~3.56	2.88~3.46

由高炉利用系数 P 和炉型尺寸以及焦比、堆密度(其中堆密度是考虑压缩比后的堆密度,压缩比取经验公认的 11%)和热储备区高度等参数可计算出炉料在热储备区内的停留时间,如式(10)所示:

$$t=\frac{86\,400\,h\rho S}{10^3\cdot\frac{PV}{\alpha}+cPV}.$$

(10)

式(10)计算结果如表 3 所示. 比较反应时间和炉料停留时间可以看出,只有氢气还原时,反应时间比停留时间短,而一氧化碳则相反. 高炉中一氧化碳体积比氢气大,所以对一般高炉来说,所需反应时间比炉料在热储备区中的停留时间长或接近,说明反应没有达到平衡,需要考虑动力学的影响.

另一方面,近年来出现了关于高炉使用高反应性焦炭的讨论^[4-6,14],也有使用高反应性焦炭但燃料比并未增加的生产实例. 这是由于焦炭的反应性指数与溶损反应起始温度并不完全对应. 因此,在现有高炉的条件下,只有在进一步改善含铁炉料还原性的前提下,使用低溶损反应起始温度的焦炭,才有可能通过降低热储备区温度提高煤气利用率.

3 结 论

- 1) 铁氧化物还原热力学计算表明,对于大部分高炉煤气,降低热储备区温度有利于提高煤气利用率.
- 2) 铁氧化物还原动力学计算表明,降低温度对氢气还原速率的影响大于对一氧化碳还原速率

- 的影响.
- 3) 完成热储备区转化率所需时间比炉料的停留时间长或接近,需要考虑动力学的影响.
- 4) 只有在进一步改善含铁炉料还原性的前提下,使用低溶损反应起始温度的焦炭,才有可能通过降低热储备区温度提高煤气利用率.

参考文献:

[1] 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分)[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,2013:152.
(Wang Xiao-liu. Metallurgy of iron and steel (ironmaking) [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013:152.)

[2] Naito M,Okamoto A,Yamaguchi K,et al. Improvement of blast furnace reaction efficiency by temperature control of thermal reserve zone[R]. Tokyo:Nippon Steel,2006.

[3] Ariyama T,Murai R,Ishii J,et al. Reduction of CO₂ emissions from integrated steel works and its subjects for a future study [J]. *ISIJ International*, 2005, 45 (10): 1371-1378.

[4] Naito M,Okamoto A,Yamaguchi K,et al. Improvement of blast furnace reaction efficiency by use of high reactivity coke [J]. *Tetsu-to-Hagané*,2001,87(5):357-364.

[5] Nomura S,Ayukawa H,Kitaguchi H,et al. Improvement in blast furnace reaction efficiency through the use of highly reactive calcium rich coke [J]. *ISIJ International*,2005,45 (3):316-324.

[6] Natsui S,Shibasaki R,Kon T,et al. Effect of high reactivity coke for mixed charge in ore layer on reaction behavior of each particle in blast furnace[J]. *ISIJ International*,2013,53 (10):1770-1778.

[7] 朱苗勇. 现代冶金工艺学(钢铁冶金卷)[M]. 北京:冶金工业出版社,2011:60.
(Zhu Miao-yong. Modern metallurgical technology (ferrous metallurgy) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011:60.)

[8] Guo W T,Xue Q G,Liu Y L. Kinetic analysis of gasification reaction of coke with CO₂ or H₂O[J]. *International Journal*

of Hydrogen Energy,2015,40;13306 – 13313.

[9] 叶大伦.实用无机物热力学手册[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,2002.
(Ye Da-lun. Thermodynamic handbook of practical inorganic materials [M]. 2nd ed. Beijing:Metallurgical Industry Press, 2002.)

[10] 孟繁明. 冶金宏观动力学基础[M]. 北京:冶金工业出版社,2014.
(Meng Fan-ming. Fundamentals of metallurgical macro-dynamics[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,2014.)

[11] Tsay Q T, Ray W H, Szekely J, et al. The modeling of hematite reduction with hydrogen plus carbon monoxide mixtures[J]. *AIChE Journal*,1976,22(6):1064 – 1072.

[12] 张先棹. 冶金传输原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1988 ;400.
(Zhang Xian-zhao. Principles of transfer in metallurgy[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,1988 ;400.)

[13] Geerdes M, Chaigneau R, Kurunov I. Modern blast furnace ironmaking: an introduction [M]. 3rd ed. Delft: Delft University Press,2015;124.

[14] Zhao H B, Bai Y Q, Cheng S S. Effect of coke reaction index on reduction and permeability of ore layer in blast furnace lumpy zone under non-isothermal condition[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*,2012,20(4):6 – 10.



(上接第 984 页)

[3] Kang M C, Je S K, Kim K H, et al. Cutting performance of CrN-based coatings tool deposited by hybrid coating method for micro drilling applications [J]. *Surface and Coatings Technology*,2008,201(22):5629 – 5632.

[4] Huang M D, Lin G Q, Zhao Y H, et al. Macro-particle reduction mechanism in biased arc ion plating of TiN [J]. *Surface and Coatings Technology*,2003,176(1):109 – 114.

[5] Zhang M, Liu L, Yang X X, et al. Influence of pulsed bias on TiO₂ thin films prepared on silicon by arc ion plating: experimental and simulation study[J]. *Surface and Coatings Technology*,2013,229(9):186 – 190.

[6] Zhang S H, Wang L, Wang Q M, et al. A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by multi-arc ion plating: I. microstructure and mechanical properties [J]. *Surface and Coatings Technology*,2013,214(2):160 – 167.

[7] Wang Q M, Kim K H. Effect of negative bias voltage on CrN films deposited by arc ion plating: I. macroparticles filtration and film-growth characteristics [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2008,26(5):1258 – 1266.

[8] Li M S, Wang F H. Effects of nitrogen partial pressure and pulse bias voltage on (Ti, Al) N coatings by arc ion plating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 167 (2): 197 – 202.

[9] Wang T G, Jeong D, Kim S H, et al. Study on nanocrystalline Cr₂O₃ films deposited by arc ion plating: I. composition, morphology, and microstructure analysis [J]. *Surface and Coatings Technology*,2012,206(10):2638 – 2644.

[10] 郑康培, 刘平, 李伟, 等. Al 含量对 CrAlN 涂层微观结构和力学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报,2011,31(6): 686 – 690.
(Zheng Kang-pei, Liu Ping, Li Wei, et al. Impacts of Al content on microstructures and mechanical properties of CrAlN coatings [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*,2011,31(6):686 – 690.)