

文章编号: 1000-582X(2012)11-067-08

# 基于氧气高炉的烧结矿还原动力学分析

薛庆国<sup>1</sup>, 蓝荣宗<sup>1,2</sup>, 王静松<sup>1</sup>, 韩毅华<sup>1</sup>, 王琳涛<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083;

2. 中国铁路物资厦门钢铁有限公司, 福建 厦门 361008)

**摘要:** 采用热天平减重法在氧气高炉气氛下进行烧结矿的还原实验, 考察还原度  $RI$  和还原速率  $RI'$  的变化情况, 并进行烧结矿还原动力学分析。结果表明: 在氧气高炉气氛 900 °C 下还原时, 烧结矿的还原度  $RI$  高达 98.2%; 还原终了时间随还原温度的提高而缩短, 由 900 °C 时的 117 min 缩短到 1 100 °C 时的 63 min; 氧气高炉气氛下, 烧结矿还原的开始阶段由界面化学反应控速, 还原约 20 min 后转变为由界面化学反应和内扩散混合控速; 氧气高炉气氛 900~1100 °C 时, 烧结矿还原反应开始阶段的表观活化能为 38.30 kJ/mol。

**关键词:** 高炉; 烧结矿; 还原; 反应动力学; 活化能

**中图分类号:** TF 533.1

**文献标志码:** A

## Kinetics analysis of sinter-reduction base on oxygen blast furnace

XUE Qingguo<sup>1</sup>, LAN Rongzong<sup>1,2</sup>, WANG Jingsong<sup>1</sup>, HAN Yihua<sup>1</sup>, WANG Lintao<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. China Railway Materials Xiamen Steel Co., Ltd., Xiamen, Fujian 361008, China)

**Abstract:** The reduction experiment of sinter has been taken in oxygen blast furnace atmosphere by thermal balance weight loss method. The changes of reduction  $RI$  and reduction rate  $RI'$  have been examined, and then kinetics analysis of sinter reduction have been carried on. Results show the reduction of sinter is significantly improving in oxygen blast furnace atmosphere and the reduction  $RI$  measures up to 98.2% when the sinter is reducing at 900 °C. With the reduction temperature increasing, the reduction rate of sinter speeds up significantly, and the end time of reduction is shorten from 117 min at 900 °C to 63min at 1 100 °C. When sinter is reducing in oxygen blast furnace atmosphere, the reductive reaction is mainly controlled by the interface chemical reaction in the beginning, and then turn to hybrid controlled by both interface chemical reaction and internal diffusion about 20 min later. The apparent activation energy of reaction that sinter reducing in oxygen blast furnace atmosphere at 900 ~ 1 100 °C is 38.30 kJ/mol.

**Key words:** blast furnace; sinter; reduction; reaction kinetics; activation energy

近年来, 低碳经济成为全球关注的焦点。钢铁工业是主要的 CO<sub>2</sub> 排放行业之一, 中国钢铁工业的 CO<sub>2</sub> 排放量占总排放量的 12% 左右, 其中高炉炼铁是钢铁生产过程中 CO<sub>2</sub> 的主要排放工序, 与之相关

的 CO<sub>2</sub> 排放量几乎超过钢铁生产过程 CO<sub>2</sub> 总排放量的 90%<sup>[1-2]</sup>。因而降低吨铁 CO<sub>2</sub> 排放量已经成为炼铁工作者的首要任务。徐匡迪曾指出“节能、提效、减排, 发展循环经济, 是走向低碳经济的第一

收稿日期: 2012-06-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB720401); 国家科技支撑计划资助项目(2011BAC01B02)

作者简介: 薛庆国(1966-), 男, 北京科技大学教授, 博士生导师, 主要从事冶金资源综合利用等研究; (Tel) 010-62332785; (E-mail) xueqingguo@ustb.edu.cn。

步”<sup>[2]</sup>。因此要实现高炉低碳炼铁可从提高高炉能量利用率、降低焦比、高炉煤气循环利用等方面着手。

氧气高炉是用纯氧鼓风取代传统的预热空气鼓风操作,并将炉顶煤气脱除 CO<sub>2</sub> 后返回高炉利用的炼铁新工艺<sup>[3-4]</sup>,具有生产率高、喷煤量大、焦比低、煤气热值高等优点<sup>[4]</sup>,具有实现高炉低碳炼铁的较大潜力,因而受到炼铁界的关注。近年来国内外学者建立了各种氧气高炉数学模型和工艺流程,对氧气高炉在工业体系中的优势与不足进行了大量探讨,并进行了不少实验室和工业试验研究,然而对于氧气高炉气氛下烧结矿还原动力学的研究却鲜见报道,相关的动力学参数也相对缺乏<sup>[5-12]</sup>。笔者采用热天平减重法,在氧气高炉气氛下进行烧结矿的还原实验,对氧气高炉气氛下烧结矿的还原动力学进行深入分析,总结氧气高炉条件下烧结矿的还原行为规律。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验原料

实验所用原料为国内某大型钢铁公司提供的烧结矿,其主要化学成分见表 1。

表 1 烧结矿主要化学成分(质量分数) %

TFe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
52.4	6.56	13.18	2.4	2.05
S	TiO <sub>2</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub>
0.024	0.192	9.1	—	2.01

### 1.2 实验设备

实验采用的设备如图 1 所示,包括:还原炉,电子天平,控温仪,还原管,还原气体清洗及混合系统,计算机数据采集、处理系统。

还原炉的型号为 ISO7215,炉身尺寸  $\phi 500 \text{ mm} \times 700 \text{ mm}$ ,发热元件为铁铬铝电炉丝,额定功率为 8 kW,工作电压为 0~220 V,最高工作温度为 1 100 °C。还原管的尺寸  $\phi 75 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ ,能耐 1 100 °C 以上的温度。电子天平的精度为 0.1 g。控温仪可精确控制的升温速率为 1 °C/min。

### 1.3 实验方法

实验采用热天平减重法在不同还原气氛、气体流量和温度下对烧结矿进行还原,计算还原度  $RI$  和还原速率  $RI'$ (还原度  $RI$  对时间  $t$  的一阶导数),分析烧结矿的还原动力学规律。实验中所用的氧气高

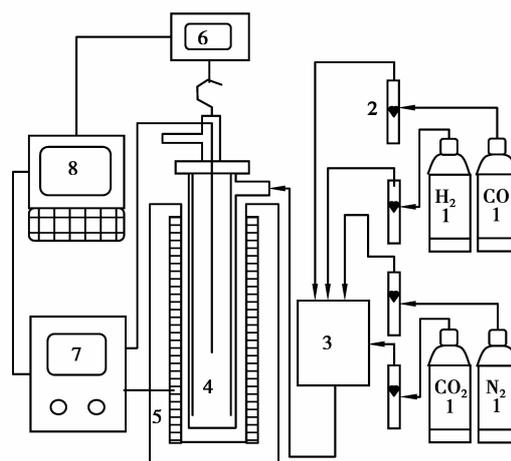


图 1 还原实验装置示意图

1—气瓶;2—流量计;3—气体混合器;4—还原反应管;  
5—还原炉;6—天平;7—控温仪;8—数据采集、处理系统

炉气氛为根据表 2 中的参数经全炉物料平衡与热平衡计算得出的炉身平均煤气成分(见表 3)的近似值(71%CO+15%H<sub>2</sub>+2%CO<sub>2</sub>+12%N<sub>2</sub>),对比气氛(传统高炉气氛)采用标准还原气氛(30%CO+70%N<sub>2</sub>)。实验相关参数见表 4。

表 2 氧气高炉模拟计算参数

参数	数值
焦比/(kg·tHM <sup>-1</sup> )	200
煤比/(kg·tHM <sup>-1</sup> )	200
氧耗(纯度 90%)/(Nm <sup>3</sup> ·tHM <sup>-1</sup> )	239
矿石量/(kg·tHM <sup>-1</sup> )	1 660
渣量/(kg·tHM <sup>-1</sup> )	327
直接还原度	0.12
物料平衡的相对误差/%	0.10
煤气热值/(kJ·Nm <sup>-1</sup> )	6 218
脱除 CO <sub>2</sub> 和 H <sub>2</sub> O 量/(Nm <sup>3</sup> ·tHM <sup>-1</sup> )	414
理论燃烧温度/K	2 370
外供煤气量/(Nm <sup>3</sup> ·tHM <sup>-1</sup> )	50
预热炉身煤气燃烧量/(Nm <sup>3</sup> ·tHM <sup>-1</sup> )	118
预热风口煤气燃烧量/(Nm <sup>3</sup> ·tHM <sup>-1</sup> )	71
全炉热损失/%	5.38

实验过程:称取(500±1)g 试样(粒度:10~12.5 mm),在(105±5)°C 下烘干 2 h 以上。冷却后放入还原管,密封,通入 N<sub>2</sub>(5L/min)。接着将还原管放到加热炉内(炉温<200 °C),悬挂在称量中心,

保证反应管不与炉子或加热元件接触。然后开始加热,升温速度 $<10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。当试样达到预定温度时,增大 $\text{N}_2$ 流量到 $15\text{ L}/\text{min}$ 。恒温 $30\text{ min}$ 后以预定流量的还原气体代替 $\text{N}_2$ ,开始还原,由计算机自

动记录试样的质量变化。待还原至试样 $5\text{ min}$ 不减轻时,实验结束,切断还原气体,向还原管中通入 $5\text{ L}/\text{min}$ 的 $\text{N}_2$ ,冷却至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,密封保存,以备后用。

表 3 氧气高炉各区域平均煤气成分(模拟计算结果)

区域	煤气成分/%					煤气量/ $(\text{Nm}^3 \cdot \text{tHM}^{-1})$
	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
炉缸	74.61	16.24	9.15	—	—	878
炉腹	76.17	15.24	8.59	—	—	935
炉身	70.97	15.49	11.77	1.56	0.21	1 430
炉顶	40.20	10.49	11.69	31.52	6.10	1 447
炉身循环	61.14	15.95	17.79	4.50	0.62	495
风口循环	61.14	15.95	17.79	4.50	0.62	300

表 4 烧结矿还原实验参数

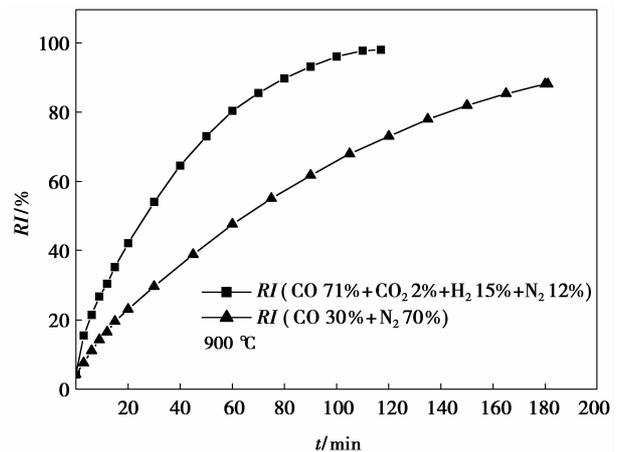
序号	流量 $/(\text{NL} \cdot \text{min}^{-1})$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	煤气成分/%			
			CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1	15	900	71	15	12	2
2	15	900	30	0	70	0
3	15	1 000	71	15	12	2
4	15	1 100	71	15	12	2

## 2 实验结果与分析

### 2.1 还原气氛对烧结矿还原的影响

图 2 为氧气高炉和传统高炉两种气氛下 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还原时烧结矿的还原度 $RI$ 随时间变化的曲线图。从图中可以看出在氧气高炉气氛下烧结矿的还原快于在传统高炉气氛下的还原,117 min时烧结矿的还原度 $RI$ 已经高达 $98.2\%$ ;而在传统高炉气氛下,还原 $180\text{ min}$ 时烧结矿的还原度 $RI$ 也只有 $88.3\%$ 。这是因为氧气高炉气氛中的还原气体( $\text{H}_2 + \text{CO}$ )占 $86\%$ ,与传统高炉气氛相比,氧气高炉气氛下烧结矿还原反应的摩尔吉布斯自由能较低,具有更好的还原热力学条件<sup>[13-14]</sup>。

图 3 为氧气高炉和传统高炉两种气氛下 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还原时烧结矿的还原速率 $RI'$ 随时间变化的曲线图。从图中可以看出氧气高炉气氛下烧结矿的开始还原速率 $RI'$ ( $3.73\%/ \text{min}$ )高于传统高炉气氛下的开始还原速率 $RI'$ ( $1.10\%/ \text{min}$ )。图中两条速率曲线的交点 $A$ 的坐标为( $66.84, 0.52$ ),说明在还原的

图 2 不同气氛下 $RI$ 随时间的变化曲线

前 $67\text{ min}$ 左右,烧结矿在氧气高炉气氛中的还原速率一直比在传统高炉气氛中的还原速率快,而还原 $67\text{ min}$ 以后则正好相反,但此时烧结矿在氧气高炉气氛中的还原度 $RI$ 已经达到 $85\%$ ,而在传统高炉气氛中的还原度仅为 $52\%$ 。图中还原速率曲线上的转折点 $B$ 的横坐标为 $20$ ,说明传统高炉气氛下还原至 $20\text{ min}$ 左右时还原速率的变化率发生了较大的变化,这是因为前期还原出的金属铁附着在矿石表面,开始影响反应气相在矿石内部的扩散,但从后文的推导可知:此时还原反应的控速环节依然是界面化学反应。

### 2.2 还原温度对烧结矿还原的影响

图 4、图 5 为在氧气高炉气氛下不同还原温度( $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )还原时,烧结矿的还原度 $RI$ 和还原速率 $RI'$ 随时间变化的曲线图。从图 4

中可以看出,在氧气高炉气氛下还原时,烧结矿均有很高的还原度  $RI$ ,并且还原度  $RI$  随还原温度的提高而上升,分别为 98.2%(900 °C)、99.15%(1 000 °C)和 99.24%(1 100 °C)。随着还原温度的提高,烧结矿的还原速率明显提高(见图 5),还原终了时间由 900 °C 时的 117 min 缩短到 1 100 °C 时的 63 min。究其原因是提高还原温度可同时改善还原反应的热力学条件和动力学条件。

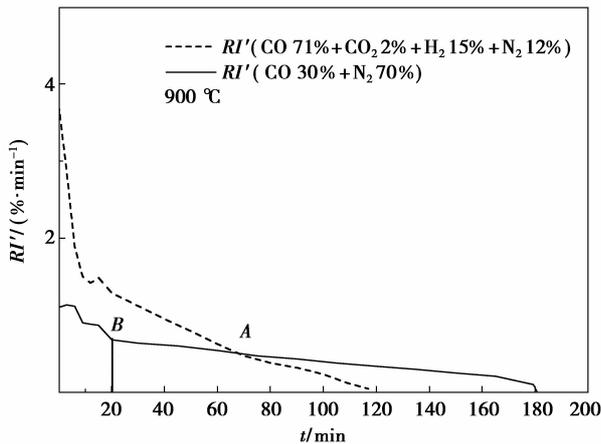


图 3 不同气氛下  $RI'$  随时间的变化曲线

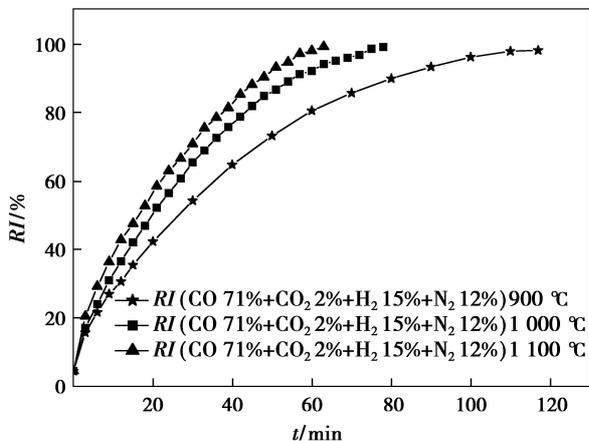


图 4 不同还原温度时  $RI$  随时间的变化曲线

由反应:  $\frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO} = \frac{2}{3}\text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2$ ,

$$\Delta H_{298}^\theta = -9281 \text{ J/mol},$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -8734 + 0.03T \text{ J/mol};$$

反应:  $\frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2 = \frac{2}{3}\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,

$$\Delta H_{298}^\theta = 31\,982 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = 27\,268 - 32.13T \text{ J/mol}$$

可知,尽管 CO 还原铁氧化物的反应为放热反应,但其标准摩尔吉布斯自由能受温度影响不大;而  $\text{H}_2$  还原铁氧化物的反应伴随着强烈的吸热<sup>[13-14]</sup>,

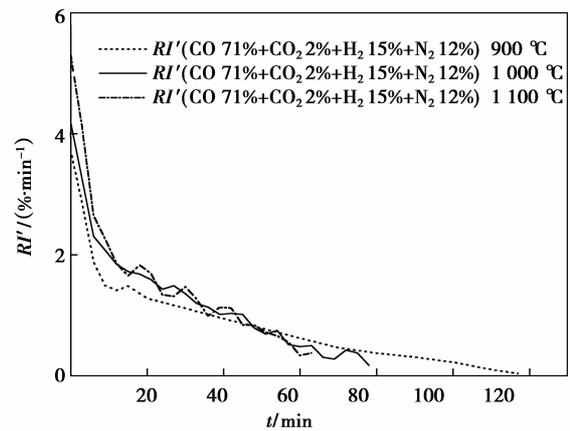
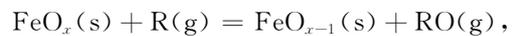


图 5 不同还原温度时  $RI'$  随时间的变化曲线

反应的标准摩尔吉布斯自由能随温度升高而降低。又对于矿石还原总反应:



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{\varphi(\text{RO})}{\varphi(\text{R})}.$$

其中:R 代表 CO 或  $\text{H}_2$ ,RO 代表  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}$ 。由于实验所用还原气氛中  $\varphi(\text{RO})/\varphi(\text{R})$  远小于 1,因此随着还原温度的提高还原反应的吉布斯自由能降低,可促进还原反应正向进行。

动力学方面,随着还原温度的提高,气相边界层更新速率加快,反应动力学条件改善,还原反应速率提高。

### 3 烧结矿还原动力学分析

#### 3.1 还原反应限制性环节的确定

根据经典的未反应核模型<sup>[14-15]</sup>,气体还原铁矿石的总过程可归纳为外扩散、内扩散和界面化学反应 3 个步骤。这 3 个步骤都有可能成为还原过程的限制性环节,也可能是由其中的几个环节混合控速。

铁矿石还原的总速率方程为

$$\frac{dRI}{dt} = \frac{1}{d_0 r_s} \frac{3(C_A^0 - C_A)}{\frac{1}{k_g} + \frac{r_s}{D_e} [(1-RI)^{-\frac{1}{3}} - 1] + \frac{K}{k_+ (1+K)} (1-RI)^{-\frac{2}{3}}}, \quad (1)$$

式中: $k_g$  为气相边界层内的气相传质系数, mol/s; $r_s$  为颗粒原始半径, m; $C_A^0$  为还原气体在气相主流中的浓度, mol/ $\text{m}^3$ ; $C_A$  为还原气体的平衡浓度, mol/ $\text{m}^3$ ; $D_e$  为还原气体在产物层中的扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ; $K$  为还原反应的平衡常数; $d_0$  为铁矿石中的氧密度,实验取 56 361.6 mol/ $\text{m}^3$ ; $k_+$  为界面反应速率常数。

当界面化学反应为限制性环节时,式(1)可以简化为

$$1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}} = \frac{k_+ (1 + K) C_A^0 - C_A^e}{K} \frac{t}{d_0 r_s} \quad (2)$$

此时,  $[1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}}]$  与时间  $t$  成良好的线性关系, 并可通过直线的斜率求出还原反应的表观速率常数  $k_+$ 。

当内扩散为限制性环节时, 式(1)可以简化为

$$1 - 3(1 - RI)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - RI) = \frac{6D_e(C_A^0 - C_A^e)}{d_0 r_s^2} t \quad (3)$$

此时,  $[1 - 3(1 - RI)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - RI)]$  与时间  $t$  成良好的线性关系, 并可通过直线的斜率求得还原过程的扩散系数  $D_e$ 。

当界面化学反应和内扩散混合控速时, 式(1)可以简化为

$$\frac{t}{1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}}} = \frac{d_0 r_s^2}{6D_e(C_A^0 - C_A^e)} [1 + (1 - RI)^{\frac{1}{3}} - 2(1 - RI)^{\frac{2}{3}}] + \frac{d_0 r_s K}{k_+ (1 + K)(C_A^0 - C_A^e)} \quad (4)$$

此时,  $[t/(1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}})]$  与  $[1 + (1 - RI)^{\frac{1}{3}} - 2(1 - RI)^{\frac{2}{3}}]$  成良好的线性关系, 并可通过直线的斜率和截距分别求出还原反应的扩散系数  $D_e$  和反应速率常数  $k_+$ 。

图 6 为传统高炉气氛下  $[1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}}]$  与  $[1 - 3(1 - RI)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - RI)]$  与时间  $t$  的关系图。从图中可以看出, 在传统高炉气氛下烧结矿还原的整个过程中,  $[1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}}]$  与  $t$  都呈现很好的线性关系。还原约 70 min 后  $[1 - 3(1 - RI)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - RI)]$  与  $t$  也呈现较好的线性关系, 并且在相同的时间范围内  $[t/(1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}})]$  与  $[1 + (1 - R)^{\frac{1}{3}} - 2(1 - R)^{\frac{2}{3}}]$  也呈现良好的直线关系(如图 7 所示)。说明传统高炉气氛下烧结矿还原的前期由界面化学反应控速, 而还原约 70 min 后则进入界面化学反应与内扩散混合控速阶段。

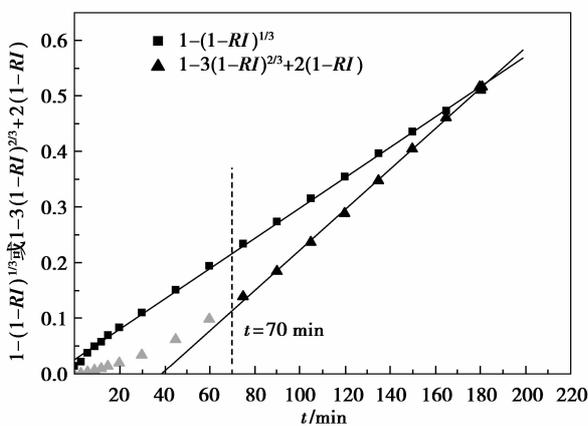


图 6 传统高炉气氛下  $[1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}}]$  与  $[1 - 3(1 - RI)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - RI)]$  与  $t$  的关系

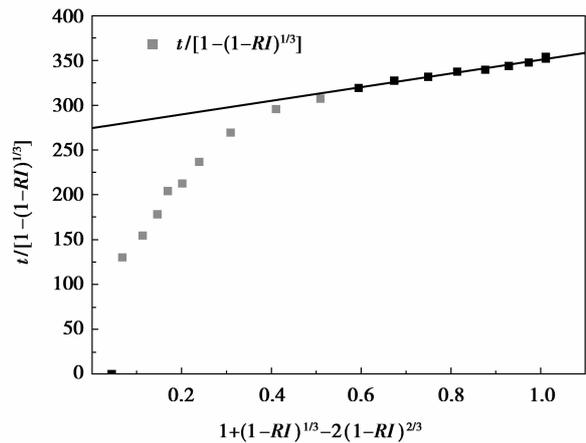


图 7 传统高炉气氛下  $[t/(1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}})]$  与  $[1 + (1 - RI)^{\frac{1}{3}} - 2(1 - RI)^{\frac{2}{3}}]$  的关系

图 8 为氧气高炉气氛下  $[1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}}]$  与  $t$  的关系图。从图中可以看出还原温度为 900 °C 和 1 000 °C 时,  $[1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}}]$  与  $t$  都具有良好的线性关系; 而在 1 100 °C 下,  $[1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}}]$  与  $t$  基本能满足线性关系, 但在反应的后期偏离较大。

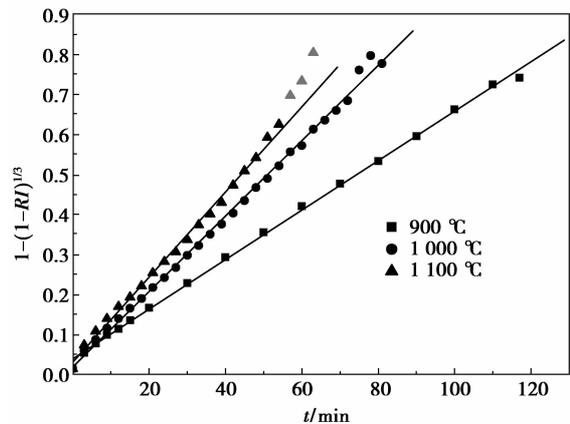


图 8 氧气高炉气氛下  $[1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}}]$  与  $t$  的关系

图 9 为氧气高炉气氛下  $[1 - 3(1 - RI)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - RI)]$  与  $t$  的关系图, 从图中可以看出, 3 种还原温度下  $[1 - 3(1 - RI)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - RI)]$  与  $t$  均不能满足还原全过程的线性相关; 然而, 在约 20 min 以后的一定时段内,  $[1 - 3(1 - RI)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - RI)]$  与  $t$  都具有较好的线性相关性。  $[t/(1 - (1 - RI)^{\frac{1}{3}})]$  和  $[1 + (1 - RI)^{\frac{1}{3}} - 2(1 - RI)^{\frac{2}{3}}]$  的关系也呈现类似的规律(见图 10), 而且呈现良好线性关系的时间区段非常吻合。说明氧气高炉气氛下, 烧结矿还原的前期主要是由界面反应控速, 而在还原约 20 min 后进入由界面反应和内扩散混合控速阶段。

综上所述, 烧结矿在传统高炉和氧气高炉两种气氛下的还原均由开始阶段的由界面反应控速转变

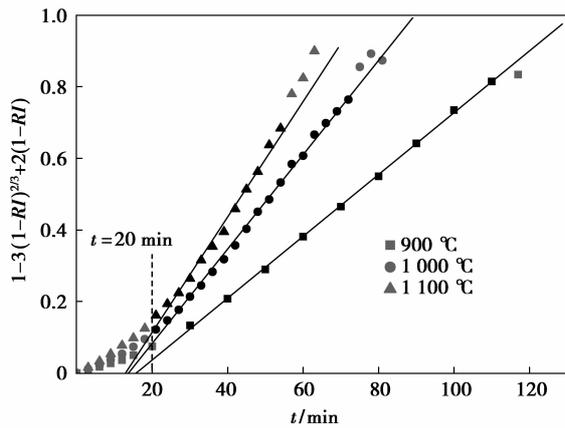


图 9 氧气高炉气氛下 $[1-3(1-RI)^{2/3}+2(1-RI)]$ 与  $t$  的关系

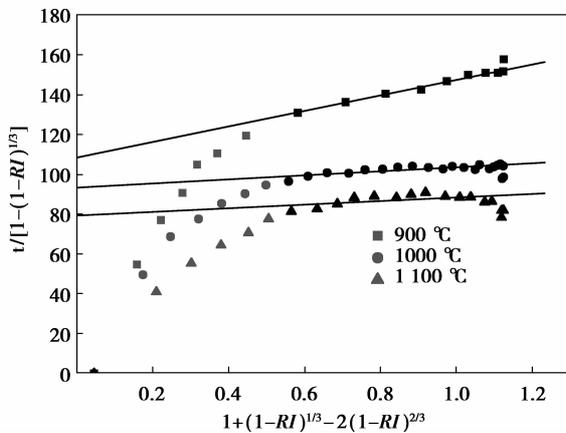
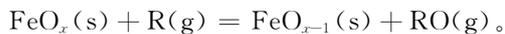


图 10 氧气高炉气氛下 $[t/(1-(1-RI)^{1/3})]$ 与 $[1+(1-RI)^{1/3}-2(1-RI)^{2/3}]$ 的关系

为由界面反应和内扩散混合控速;但两种气氛下的控速环节转变的时间不同,传统高炉气氛下的转变时间在还原进行 70 min 左右,而氧气高炉气氛下的转变时间大大提前,在还原进行 20 min 左右。

### 3.2 还原反应开始阶段动力学参数的确定

对于铁矿石还原总反应:



由前文可知烧结矿在氧气高炉气氛下还原的开始阶段(前 20 min)由界面化学反应控速。因此在确定反应开始阶段的动力学参数时,笔者只对还原开始 20 min 内的数据进行回归处理,得到氧气高炉气氛不同还原温度下还原开始阶段的 $[1-(1-RI)^{1/3}]$ 与  $t$  的关系图(如图 11 所示)。

有:  $C_R^i + C_{RO}^e = C_R^0,$

$$C_{RO}^e / C_R^e = K,$$

$$\text{所以 } C_R^0 - C_R^e = C_R^0 \left( \frac{K}{1+K} \right)。 \quad (5)$$

当界面化学反应控速时,将式(5)代入式(2),

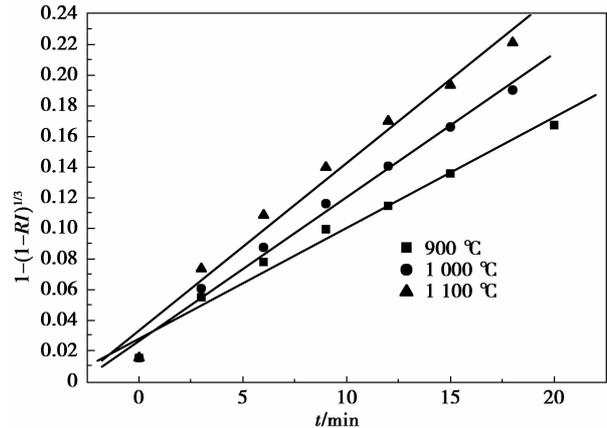


图 11 氧气高炉气氛下 $[1-(1-RI)^{1/3}]$ 与  $t$  的关系

可得:

$$k_+ = \frac{kd_0 r_s}{C_R^0}, \quad (6)$$

式中: $k$  为相应拟合直线的斜率; $C_R^0$  为气相中还原气体的初始浓度, $C_R^0 = \frac{P}{RT}$ 。

表观化学反应速率常数  $k_+$  是温度的函数,满足 Arrhenius 公式<sup>[13-14]</sup>:

$$k_+ = A \exp(-\Delta E/RT)。 \quad (7)$$

两边求对数得:

$$\ln k_+ = \frac{-\Delta E}{RT} + \ln A。 \quad (8)$$

将氧气高炉气氛不同还原温度下烧结矿还原开始阶段的实验数据进行回归处理,并由式(6)计算得到相应的  $k_+$  值(如表 5 所示)。图 12 为相应的  $\ln k_+$  与  $1/T$  关系图,根据线性回归方程的斜率和截距,可分别求出氧气高炉气氛下 900~1 100 °C 烧结矿还原反应开始阶段的表观活化能  $\Delta E_{\text{开始}} = 38.30 \text{ kJ/mol}$ ,频率因子  $A_{\text{开始}} = 0.21 \text{ m/s}$ 。

表 5 氧气高炉气氛不同温度反应开始阶段的速率常数  $k_+$

温度/°C	$k_+ / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
900	0.004 19
1 000	0.005 90
1 100	0.007 40

### 3.3 还原反应混合控速阶段动力学参数的确定

当界面化学反应和内扩散混合控速时,将式(5)代入式(4),可得:

$$D_e = \frac{d_0 r_s^2 (1+K)}{6C_R^0 K k}, \quad (9)$$

$$k_+ = \frac{d_0 r_s}{BC_R^0}。 \quad (10)$$

其中: $B$ 为图中相应拟合直线的截距; $K$ 为相应反应的平衡常数,本实验中氧气高炉气氛下不同温度还原的平衡常数如表 6 所示。

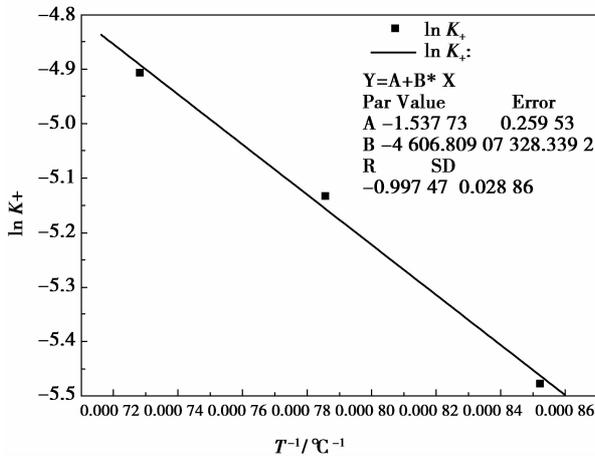


图 12 氧气高炉气氛下还原开始阶段  $\ln k_+$  与  $1/T$  的关系

表 6 氧气高炉气氛不同温度下还原反应的平衡常数

温度/°C	$K$
900	0.62
1 000	2.16
1 100	2.18

将氧气高炉气氛不同还原温度下烧结矿还原的混合控速阶段的实验数据进行回归处理,并由式(9)和式(10)分别计算得到相应的扩散系数  $De$  和反应速率常数  $k_+$ ,如表 7 所示。本研究计算得到 900 °C 时的扩散系数  $De(5.34 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})$  高于文献[16]所报道的 900 °C 时含碳球团内气体的扩散系数  $De(1.42 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s})$ ,这是因为氧气高炉气氛中含有 15%  $\text{H}_2$ ,而  $\text{H}_2$  具有良好的扩散性和穿透性能。从表 7 中可以看出反应速率常数  $k_+$  和扩散系数  $De$  都随温度的提高而增大,这也进一步论证了前文的结论:提高温度可以同时改善还原反应的热力学条件和动力学条件。图 13 为相应的  $\ln k_+$  与  $1/T$  的关系图,根据线性回归方程的斜率和截距可分别求出氧气高炉气氛下 900~1 100 °C 烧结矿还原反应混合控速阶段的表观活化能  $\Delta E_{\text{混合}} = 31.41 \text{ kJ/mol}$ ,频率因子  $A_{\text{混合}} = 0.13 \text{ m/s}$ 。

表 8 显示了国内外众多学者在不同条件下经过试验并计算得到的铁氧化物还原反应的表观活化能[17-20]。将笔者得到的还原反应表观活化能与表中数据相对比可知,氧气高炉气氛下烧结矿还原反应的表观活化能略高于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末在 10%  $\text{H}_2 +$

90%  $\text{N}_2$  气氛中 700~900 °C 下还原反应的表观活化能,而比其他条件下的表观活化能都低,说明烧结矿在氧气高炉气氛中的还原具有明显优势。

表 7 氧气高炉气氛下混合控速阶段的反应速率常数  $k_+$

温度/°C	$k_+ / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$De / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
900	0.005 32	$5.34\text{E}-05$
1 000	0.006 71	$8.27\text{E}-05$
1 100	0.008 52	$9.98\text{E}-05$

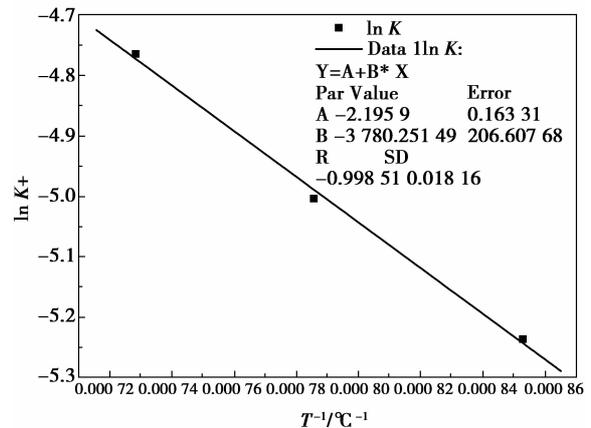


图 13 氧气高炉气氛下混合控速阶段  $\ln k_+$  与  $1/T$  的关系

表 8 国内外学者计算得到的活化能

原料条件	温度/°C	$\Delta E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	气氛条件
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉末	300~900	90.4	5% $\text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉末	250~450	85.7	10% $\text{H}_2 + 90\% \text{N}_2$
球团	700~1 150	72.3	$\text{CO}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末	700~900	122.52	10% $\text{CO} + 90\% \text{N}_2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末	700~900	28.08	10% $\text{H}_2 + 90\% \text{N}_2$
赤铁矿粉末	450~600	78.3	$\text{H}_2$
钒钛磁铁矿	1 000~1 150	163.0	$\text{Ar}$

## 4 结 论

1) 氧气高炉气氛下烧结矿的还原快于传统高炉气氛下烧结矿的还原,900 °C 下,烧结矿在氧气高炉气氛下还原 117 min 的还原度  $RI$  高达 98.2%;随着还原温度的提高,烧结矿在氧气高炉气氛下的还原速率明显提高,还原终了时间由 900 °C 时的 117 min 缩短到 1 100 °C 时的 63 min。

2) 烧结矿在传统高炉和氧气高炉两种气氛下还原,均由开始阶段的界面化学反应控速转变为由界

面反应和内扩散混合控速;但两种气氛下的控速环节转变时间不同,传统高炉气氛下的转变时间在还原进行 70 min 左右,而氧气高炉气氛下的转变时间大大提前,在还原进行 20 min 左右。

3) 氧气高炉气氛下烧结矿还原开始阶段的表现活化能  $\Delta E_{\text{开始}} = 38.30 \text{ kJ/mol}$ , 频率因子  $A_{\text{开始}} = 0.21 \text{ m/s}$ 。还原反应混合控速阶段的表现活化能  $\Delta E_{\text{混合}} = 31.41 \text{ kJ/mol}$ , 频率因子  $A_{\text{混合}} = 0.13 \text{ m/s}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 杨天钧. 节能降耗低碳炼铁实现我国高炉生产的科学发展[J]. 冶金信息导刊, 2010(4): 1-6.  
YANG Tianjun. Realizing scientific development of blast furnace ironmaking in China by energysaving, consumption reduction and low carbon iron-making[J]. Metallurgical Information Review, 2010(4):1-6.
- [2] 刘文权. 低碳炼铁和低碳经济[J]. 炼铁, 2010,29(5): 53-56.  
LIU Wenquan. Low carbon ironmaking & low carbon economy[J]. Ironmaking, 2010,29(5):53-56.
- [3] Hideyuki Y, Yasuo K. Experimental study on an oxygen blast furnace process using a small test plant [J]. ISIJ International,1992, 32(6):709-715.
- [4] 张建良. 氧气高炉的应用基础研究[D]. 北京:北京科技大学, 2000.
- [5] 尹建威, 齐渊洪, 杨天钧, 等. 氧气高炉作为 IGCC 发电流程造气岛的研究[J]. 钢铁, 2001, 36(11):9-12.  
YIN Jianwei, QI Yuanhong, YANG Tianjun, et al. Oxygen blast furnace use as IGCC's gas making unit [J]. Iron and Steel, 2001,36(11):9-12.
- [6] 齐渊洪, 严定鑫, 高建军, 等. 氧气高炉工业化试验研究[J]. 钢铁, 2011,46(3):6-8.  
QI Yuanhong, YAN Dingliu, GANG Jianjun, et al. Study on industrial test of the oxygen blast furnace[J]. Iron and Steel, 2011,46(3):6-8.
- [7] Helle H, Helle M, Pettersson F, et al. Multi-objective optimization of ironmaking in the blast furnace with top gas recycling[J]. ISIJ International, 2010, 50(10): 1380-1387.
- [8] Helle H, Helle M, Saxén H, et al. Optimization of top gas recycling conditions under high oxygen enrichment in the blast furnace [J]. ISIJ International, 2010, 50(7):931-938.
- [9] Zhang H, Li H Q, Tang Q, et al. Conceptual design and simulation analysis of thermal behaviors of TGR blast furnace and oxygen blast furnace [J]. Science China: Technological Sciences, 2010, 53(1):85-92.
- [10] Zuo G Q, Hirsch A. The trial of the top gas recycling blast furnace at LKAB's EBF and scale-up[J]. Revue de Métallurgie, 2009, 106(9):387-392.
- [11] Gérard D, Janvander S, Peter S. Heat and mass balances in the ULCOS blast furnace[C]// Proceedings of the 4th Ulcoss Seminar, October 1-2, 2008, Essen, Germany. [S.l.]: Ulcoss, 2008:1-3.
- [12] Hülstrung J. Raceway modeling in the ULCOS blast furnace [J]. Revue de Métallurgie, 2009, 106(9): 393-396.
- [13] Raymond L, Leiv K. Iron ore reduction with CO and H<sub>2</sub> gas mixtures-thermodynamic and kinetic modeling [C]// Proceedings of the 4th Ulcoss Seminar, October 1-2, 2008, Essen, Germany. [S.l.]: Ulcoss, 2008.
- [14] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 2007.
- [15] 华一新. 冶金过程动力学导论[M]. 北京:冶金工业出版社, 2004.
- [16] 郭兴敏, 唐洪福, 张圣弼, 等. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在含碳球团还原中催化机理的研究[J]. 金属学报, 2000, 36(6): 638-641.  
GUO Xingmin, TANG Hongfu, ZHANG Shengbi, et al. Study on the catalysis mechanism of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for reduction of iron ore pellet with carbon [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(6):638-641.
- [17] Piotrowski K, Mondal K, Lorethova H, et al. Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(15):1543-1554.
- [18] Pineau A, Kanari N, Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>: part I: low temperature reduction of hematite[J]. Thermochimica Acta, 2006, 447(1): 89-100.
- [19] 庞建明, 郭培民, 赵沛, 等. 低温下氢气还原氧化铁的动力学研究[J]. 钢铁, 2008, 43(7):7-11.  
PANG Jianming, GUO Peimin, ZHAO Pei, et al. Study on kinetics of hematite reduction by hydrogen at low temperature [J]. Iron and Steel, 2008, 43(7): 7-11.
- [20] 张国华, 烟征, 冯英杰, 等. 攀枝花钒钛磁铁矿还原动力学研究[J]. 中国稀土学报, 2008,26:210-216.  
ZHANG Guohua, YAN Zheng, FENG Yingjie, et al. Reduction kinetics of vanadic titanomagnetite in panzhihua [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26:210-216.