

氢基竖炉用耐火材料服役环境模拟及设计

于国瀚¹, 崔竞文², 赵 飞², 徐恩霞², 何志军³, 王恩会¹, 侯新梅¹

(1. 北京科技大学碳中和创新研究院, 北京 100083; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052; 3. 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 随着氢冶金技术及氢基竖炉的发展与推广, 对其关键部位用耐火材料提出更高要求, 明晰耐火材料服役环境特点并进行针对性的性能设计尤为关键。利用 Ansys 软件对氢基竖炉还原段内部及壁面服役过程中的温度、压强以及气相浓度分布进行数值模拟研究, 并利用 FactSage 软件计算传统耐火材料典型组分在服役状态下的热力学稳定性。结果表明, 高温高压服役区域集中在进气口附近, H_2O 集中在炉顶及炉底区域。提高入炉气体温度对炉内温度场有一定影响, 对压强场及气相组成基本无影响。传统耐火材料典型组分中 Al_2O_3 、 ZrO_2 、镁铝尖晶石、六铝酸钙及 TiO_2 的热力学稳定性较强, 可作为炉壁耐火材料组分, AlN 或 TiC 可作为添加剂提高相关性能, 同时避免引入 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 B_4C 、 BN 杂质组分。本研究可为氢基竖炉用耐火材料服役环境仿真及材料组分选择提供理论基础和方法支持。

关键词: 氢基竖炉; 耐火材料; 数值模拟; 热力学计算

中图分类号: TQ17 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0619-09

网络出版时间: 2023-02-07



Service Environment Simulation and Design of Refractory for Hydrogen-Based Shaft Furnace

YU Guohan¹, CUI Jingwen², ZHAO Fei², XU Enxia², HE Zhijun³, WANG Enhui¹, HOU Xinmei¹

(1. Innovation Research Institute for Carbon Neutrality, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 3. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: With the development of hydrogen metallurgy and hydrogen-based shaft furnace, the corresponding refractories for critical parts have higher requirements. Understanding the service environment characteristic and implementing targeted design for the performance are thus particularly important for refractories. In this paper, the temperature, pressure and gas phase concentration distribution for interior and wall surface in reduction domain of hydrogen-based shaft furnace were simulated by a software named Ansys. Also, the thermodynamic stability of typical components of traditional refractory during the process was calculated by FactSage. The results show that the high-temperature and high-pressure service area is concentrated near the gas inlet, while H_2O is concentrated in the top and bottom areas of the furnace. Increasing the temperature of inlet gas has a certain effect on the temperature field, but has little effect on the pressure field and gas phase composition. Among the typical components of conventional refractory, Al_2O_3 , ZrO_2 , magnesium aluminum spinel, calcium-hexaluminate and TiO_2 exhibit a thermodynamic stability, which can be used as potential refractory components of furnace walls. AlN or TiC can be used as additive materials to improve the relevant properties of these refractories. In addition, some impurity components as SiO_2 , MgO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , B_4C and BN can be eliminated. This study can provide a theoretical basis and methodological support for the service environment simulation and material component selection of refractory for a hydrogen-based shaft furnace.

Keywords: hydrogen-based shaft furnace; refractory; numerical simulation; thermodynamic calculation

收稿日期: 2022-10-10。 修订日期: 2022-11-02。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52025041, 51974021); 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-TP-20-02C2)。

第一作者: 于国瀚(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王恩会(1990—), 男, 博士, 副研究员;

侯新梅(1979—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-10-10. Revised date: 2022-11-02.

First author: YU Guohan (1998—), Male, Master Candidate.

E-mail: g20209268@xs.ustb.edu.cn

Correspondent author: WANG Enhui (1990—), Male, Ph.D., Associate Professor;

HOU Xinmei (1979—), Female, Ph.D., Professor.

E-mail: wangenhui@ustb.edu.cn;

houxinmeiustb@ustb.edu.cn

面对“碳达峰”和“碳中和”任务的时代诉求,以钢铁行业为代表的高温过程工业面临巨大挑战^[1-2]。根据中国钢铁工业协会 2017 年统计数据,以高炉-转炉长流程为主导的中国钢铁工业的 CO₂ 排放量占全国排放总量的 15% 左右^[3],其降碳潜力巨大。氢基竖炉直接还原-电弧炉的短流程工艺因 CO₂ 排放量仅为传统高炉-转炉长流程工艺的 29%^[4-5],已成为当前重点发展的关键工艺技术路线。

氢基竖炉作为关键冶金设备,已成为目前行业及研究的热点^[6-7]。但由于能源体系分布不均衡、氢气制备成本高、直接还原技术发展不成熟等原因,氢基竖炉的实际工业生产装置仍处于探究研发阶段^[8-10]。目前对于氢基竖炉的研究多集中于球团矿还原过程和能源利用效率的提高等,主要研究方向如下^[11-16]:还原气体制备与成分控制、氢气的储存及运输、高品位球团矿制备、富氢气氛下球团矿还原过程及反应机理、氢基竖炉模拟仿真以及工艺参数优化等。针对炉壁的服役环境(温度、压力、气氛等)及对应耐火材料设计与优化方面的研究还很少,这是因为目前实际工业生产多使用重整气, H₂ 占比较低且操作温度不高,对于关键部位耐火材料服役及选材问题未得到充分的重视^[14,17]。但随着制氢成本的降低和氢基竖炉冶炼工艺的革新,会引起氢基竖炉内温度、压强以及气相成分等工况发生明显变化,耐火材料作为钢铁安全高效生产的重要基础保障^[17],其服役环境将面临新的挑战。

氢基竖炉由上料系统、还原段、过渡段、冷却段、排料系统、尾气净化系统等组成,其中还原段为服役环境最复杂的部位,其服役温度范围一般为 1073~1373 K,同时存在高还原性气体和水蒸气还原产物等^[16]。氢基竖炉用耐火材料的损毁主要归结为 3 个方面,即气体侵蚀、热应力和机械载荷作用,其中,以气体侵蚀为主^[18-19]。目前针对氢基竖炉用耐火材料的选用多采取经验选材,相关研究和报道较为匮乏,尚未形成成熟的材料体系,亟需根据氢基竖炉服役特性对耐火材料的组分进行热力学稳定性分析和筛选设计^[20-21]。

为解决上述问题,本研究首先利用 Ansys 有限元模拟软件对氢基竖炉还原段建立数值模型明晰炉内服役环境,剖析炉壁边界探究耐火材料服役环境特征,并提高入炉气体温度探究炉内极限温度下炉壁服役环境的变化。在此基础上,利用 FactSage 热力学计算软件对传统耐火材料典型组分进行热力学稳定性计算分析,提出适用于氢基竖炉的耐火材料

组分,为氢基竖炉用耐火材料的组分选择提供理论基础。

1 氢基竖炉还原段炉内及耐火材料服役环境数值模拟

1.1 模型建立

氢基竖炉为气固逆流反应器,计算区域为还原段及过渡段上部,通过 Ansys 有限元软件,根据气固相的质量、动量及能量的守恒规律建立模型。模型参数参考 Midrex 及 Energiron 竖炉相关数据^[22-23],模型尺寸及结构如图 1 所示,炉顶内径为 6 m,还原段和过渡段上部分别与竖直方向呈 2°、1° 的夹角。炉壁喷吹中心高度为 3.675 m,模型总高度约为 13 m。为简化计算,将竖炉简化成二维轴对称模型。

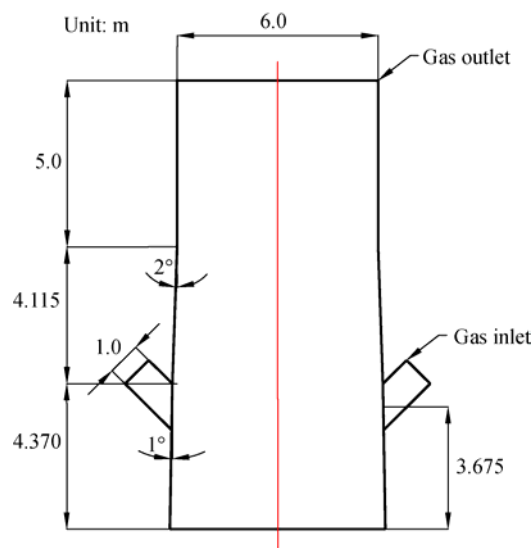
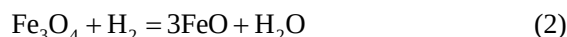
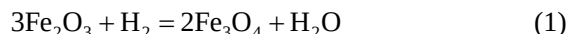


图 1 氢基竖炉还原段模型

Fig. 1 Reduction domain model of hydrogen-based shaft furnace

根据热力学研究^[24],在氢基竖炉内 H₂ 与球团矿的反应为 3 步逐级反应,过程如下:



本工作的研究对象为竖炉稳定服役过程中炉内及炉壁内衬耐火材料所处的服役环境,因此将模拟的重心放在炉内温度场、压力场以及 H₂ 及 H₂O 的浓度分布的计算上,因此对模型做出以下假设:

- 1) 竖炉初始状态为铁矿球团多孔介质填充状态,且在计算过程中始终被视为多孔介质固定床;
- 2) 球团矿粒度分布均匀,为各向同性的多孔介

质, 成分为 Fe_2O_3 , 不考虑多孔性及高温下的变形;

3) 忽略反应过程中竖炉内含铁原料内部成分、压力、温度分布;

4) 仅考虑铁氧化物与氢气之间的化学反应;

5) 忽略炉内物质的物性参数随温度的变化;

6) 只考虑气体与固体炉料间的传热, 不考虑固体炉料间的传热;

7) 由于 H_2 与铁氧化物的还原呈现为吸热反应^[25], 故选择在混合还原气体中添加反应性较弱且热容更大的 N_2 来提供补充热量^[26]。

1.2 模型控制方程及参数设置

模型控制方程主要包括质量守恒方程、动量守恒方程和组分运输及质量扩散方程等。

质量守恒方程:

$$\frac{\partial(\gamma\rho)}{\partial t} + \nabla(\gamma\rho\vec{v}) = 0 \quad (4)$$

其中: ρ 为介质密度; γ 为孔隙率; t 为时间; v 为流体的速度矢量。

动量守恒方程:

$$\frac{\partial(\gamma\rho\vec{v})}{\partial t} + \nabla(\gamma\rho\vec{v}\vec{v}) = -\gamma\nabla p + \nabla(\gamma\vec{\tau}) + \gamma\vec{B}_f + S_i \quad (5)$$

其中: S_i 为多孔介质的动量源项。

$$S_i = -\left(\sum_{j=1}^2 D_{ij}\mu\nu_j + \sum_{j=1}^2 C_{ij}\frac{1}{2}\rho|\nu_j|\nu_j\right) \quad (6)$$

式中: D_{ij} 为黏性阻力系数, 取 $1.52\times 10^8 \text{ m}^{-2}$; C_{ij} 为惯性阻力系数, 取 $1.6963\times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 。

能量守恒方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\gamma\rho_f E_f + (1-\gamma)\rho_s E_s) + \nabla(\vec{v}(\rho_f E_f + p)) \\ = \nabla\left[k_{\text{eff}}\nabla T - \left(\sum_i h_i J_i\right) + (\vec{\tau} \cdot \vec{v})\right] + S_f^h \end{aligned} \quad (7)$$

式中: E_f 为流体总能量; E_s 为固体介质总能量; k_{eff} 为介质有效导热系数; S_f^h 为流体热焓源项。

模型求解的边界条件如下:

1) 竖炉下部侧面为还原气入口, 边界条件定义为速度入口边界条件。还原气组成、速度、温度一定, 即 $T_{\text{gas}}=T_{\text{gas, in}}$ 。

2) 竖炉炉顶为还原气出口, 边界条件定义为压力出口, 炉顶压力一定, 定义为 $P_{\text{gas}}=P_{\text{gas, out}}$ 。

3) 炉壁边界条件为无滑移边界, 并且忽略炉壁热损, 即 $q=0$ 。

选取的生产工艺参数参考 Midrex 及 Energiron 的工厂数据^[27]。为研究入炉气体温度对炉内及炉壁服役情况的影响, 增加一对照组。由于还原中间产

物 FeO 的熔点为 $(1\,642\pm 1)\text{ K}$, 因此将对照组温度设定为 $1\,573\text{ K}$ ^[28], 模型设定的基本参数见表 1。

表 1 氢基竖炉还原段参数

Table 1 Reduction domain parameters of hydrogen-based shaft furnace

Classification	Parameters
Reducing gas inlet temperature	$t_0=1\,173\text{ K}$, $t_1=1\,573\text{ K}$
Iron pellet inlet temperature	300 K
Reducing gas composition (Mole fraction)	$55\%\text{H}_2$, $5\%\text{H}_2\text{O}$, $40\%\text{N}_2$
Reducing gas inlet speed	15 m/s
Porosity of iron pellet	0.35
Viscous resistance coefficient	$1.52\times 10^8 \text{ m}^{-2}$
Inertia resistance coefficient	$1.6963\times 10^4 \text{ m}^{-1}$
Gas pressure at the top	0.3 MPa

1.3 数值求解

含铁物料与还原气体的还原反应模型通过软件 Ansys Workbench 进行求解, 首先通过 Meshing 模块对竖炉模型进行划分网格, 将进气口与竖炉主体部分接触面设为 interface, 保证计算数据的传输。计算区域分为气体计算区域和含铁物料与还原气发生还原反应的区域。将设置好的模型导入 Fluent 进行求解。由于还原反应的过程随着时间而变化, 因此通过瞬态求解器进行计算。在处理压力和速度之间的联系的时候选择 Simple 算法。参与计算的方程主要包括质量方程、动量方程、能量方程以及组分运输方程, 湍流模型选取的是 $k-\epsilon$ 模型, 压力差值格式选择 PRESTO! 格式, 组分运输方程选取 Quick 方式, 模型的求解精度保证在 10^{-3} 范围以内。

2 氢基竖炉用耐火材料组分材料性能分析及设计

根据对氢基竖炉用耐火材料服役环境的数值模拟分析结果, 获取关键部位耐火材料的温度场、压力场、及气相成分分布特征。通过对传统耐火材料典型组分进行热力学计算, 分析其在氢基竖炉服役环境下的热力学稳定性。利用 FactSage8.1 软件中的 Equilibrium 和 Reaction 模块进行计算^[29], 探究传统耐火材料典型组分在 H_2 气氛、 H_2O 气氛及氢基竖炉服役环境下的热力学稳定性。

3 结果与讨论

3.1 氢基竖炉还原段数值模拟分析

3.1.1 炉内环境数值分析 图 2 为入炉还原气体

温度为 1 173 K 时, 氢基竖炉内温度场、压强场以及 H_2 和 H_2O 摩尔分数分布的模拟结果。由图 2 可见, 还原段区域的金属化率可达 95%, 可实现对铁氧化物的还原, 符合实际和生产需求^[6]。将炉顶温度的数值模拟数据与 Energiron 工厂实际检测结果^[30]进行比较分析, 本模拟结果为 635 K, 实际测量温度为 657.78 K, 数据基本吻合, 误差为 3.46%, 表明本数值模拟模型具有较高的精确度和真实性。由图 2a 可见, 氢基竖炉内, 热还原气体向炉内喷吹, 温度随着高度升高而逐渐降低, 高温区在气体喷吹处附近。过渡段上部及炉顶存在低温区域, 还原段中下部气体等温线密集, 表明该区域气相与固相进行较强的热交换, 是还原反应主要区域。由图 2b

可见, 氢基竖炉内气体压强随着高度升高逐渐降低, 水平方向分布较为均匀, 进口压强约为 640 kPa, 与炉顶之间总压降约为 300 kPa。由图 2c 和图 2d 所示, H_2 在进入竖炉还原段区域与球团矿发生还原反应生成 H_2O , 随着反应进行 H_2 含量随着入炉深度而降低, H_2O 在轴线位置含量较高, 在喷吹点高度以上其分布随着高度的升高呈散状, 炉顶气体出口处水蒸气体积分数可达 0.35, 这与炉内气体温度分布情况较为对应。由于 H_2 分子量较小、 H_2 还原 Fe_2O_3 表现为吸热反应等因素, 竖炉下部存在低温低 H_2 浓度区域, 可以在邵磊等^[31]对还原竖炉的研究, 以及 Zghadi 等^[32]对单气体喷射竖炉的模拟研究中获得验证。

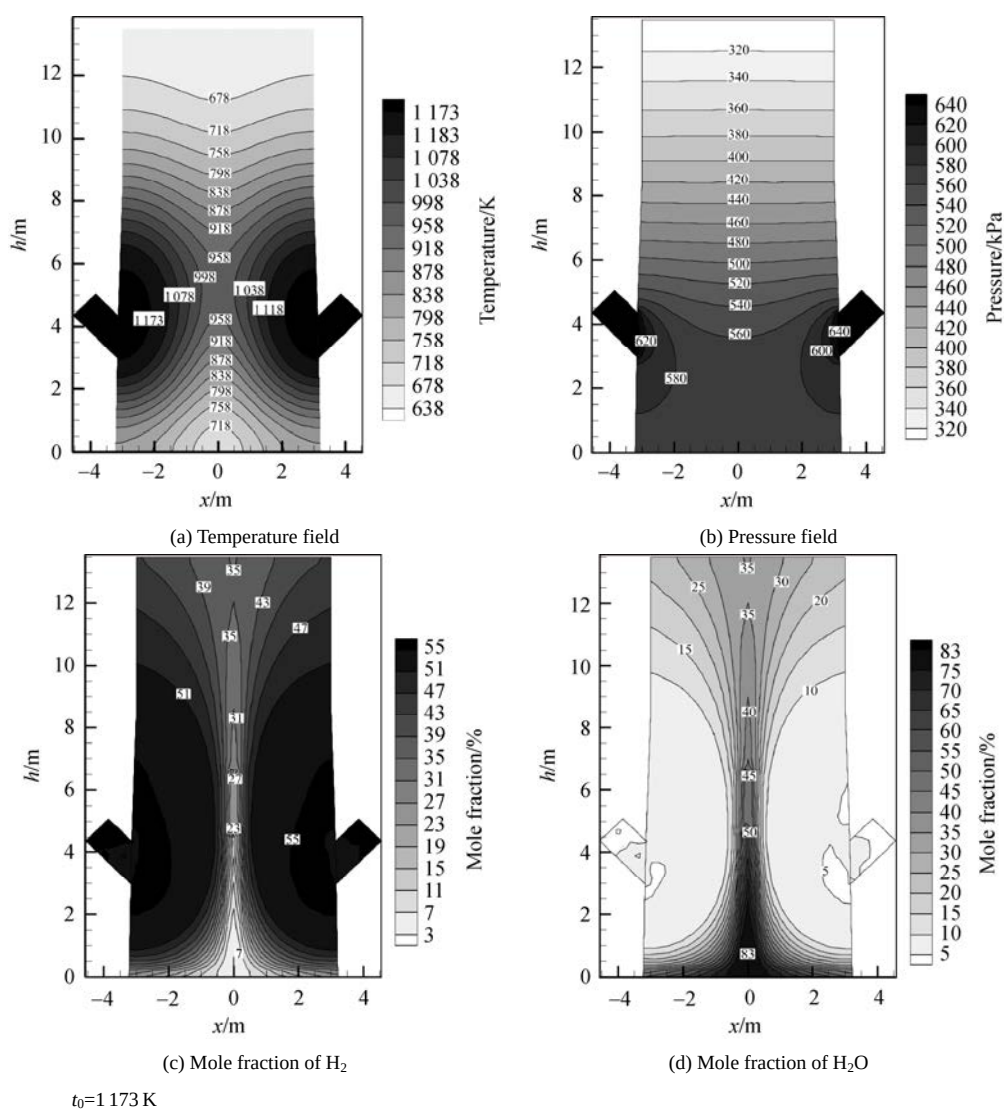


图 2 氢基竖炉内气相模拟数据

Fig. 2 Simulation data of the gas phase in hydrogen-based shaft furnace

3.1.2 入炉还原气体温度对炉内环境的影响 为研究入炉还原气体温度对竖炉内服役环境的影响,

并探究炉内极限温度下炉壁服役环境的变化, 对还原气体入炉温度为 1 173 K 和 1 573 K 条件下, 氢基

竖炉内温度场、压力场及气相成分分布的模拟数据进行对比。

图 3 中各图对称轴左侧即 $x < 0$ 一侧为喷吹温度为 1 173 K 的模拟结果, 对称轴右侧即 $x > 0$ 一侧为喷吹温度为 1 573 K 的模拟结果。由图 3 可见, 当入炉还原气体温度提高时, 炉内等温线特别是喷吹处更为密集, 表明炉内温度梯度增加(见图 3a); 相同炉顶压强条件下, 喷吹处压强略有降低(见图 3b); 在炉体中心区域, H_2 的低浓度区和还原产物 H_2O 高浓度区向竖炉中轴线略微集中, 而炉顶气体成分及浓度几乎没有变化(见图 3c 和图 3d)。

3.1.3 耐火材料服役分析 为明晰氢基竖炉用耐火材料服役特性, 对上述模拟条件下炉壁边界位置处的服役环境进行进一步计算分析。

图 4 为还原气体入炉温度分别为 1 173、1 573 K 条件下, 氢基竖炉喷吹侧炉壁界面温度及压强沿还原

段高度的变化结果。由图 4 可见, 对于炉壁耐火材料, 高温高压区在喷吹处附近。当还原气入炉温度为 1 173 K 时, 最高温度为 1 173.54 K (点 A, 高度为 4.95 m)、最大压强为 631.46 kPa (点 B, 高度为 3.57 m); 当还原气入炉温度为 1 573 K 时, 最高温度为 1 574.36 K (点 C, 高度为 4.56 m)、最大压强为 603.43 kPa (点 D, 高度为 3.57 m)。还原气体入炉温度的提高, 使得炉壁耐火材料高温服役区域更为集中, 对压强影响不明显。说明进气口附近应采用抗高温高压还原性气氛性能较好的材料。

图 5 为还原气体入炉温度分别为 1 173、1 573 K 条件下氢基竖炉喷吹侧炉壁界面 H_2 及还原产物 H_2O 的摩尔分数沿高度的变化结果。由图 5 可知, 还原气体入炉温度对气相分布影响较小, H_2O 主要集中在还原段底部及炉顶中低温区域。说明炉底及炉顶中低温区应采用抗水化性能较好的材料。

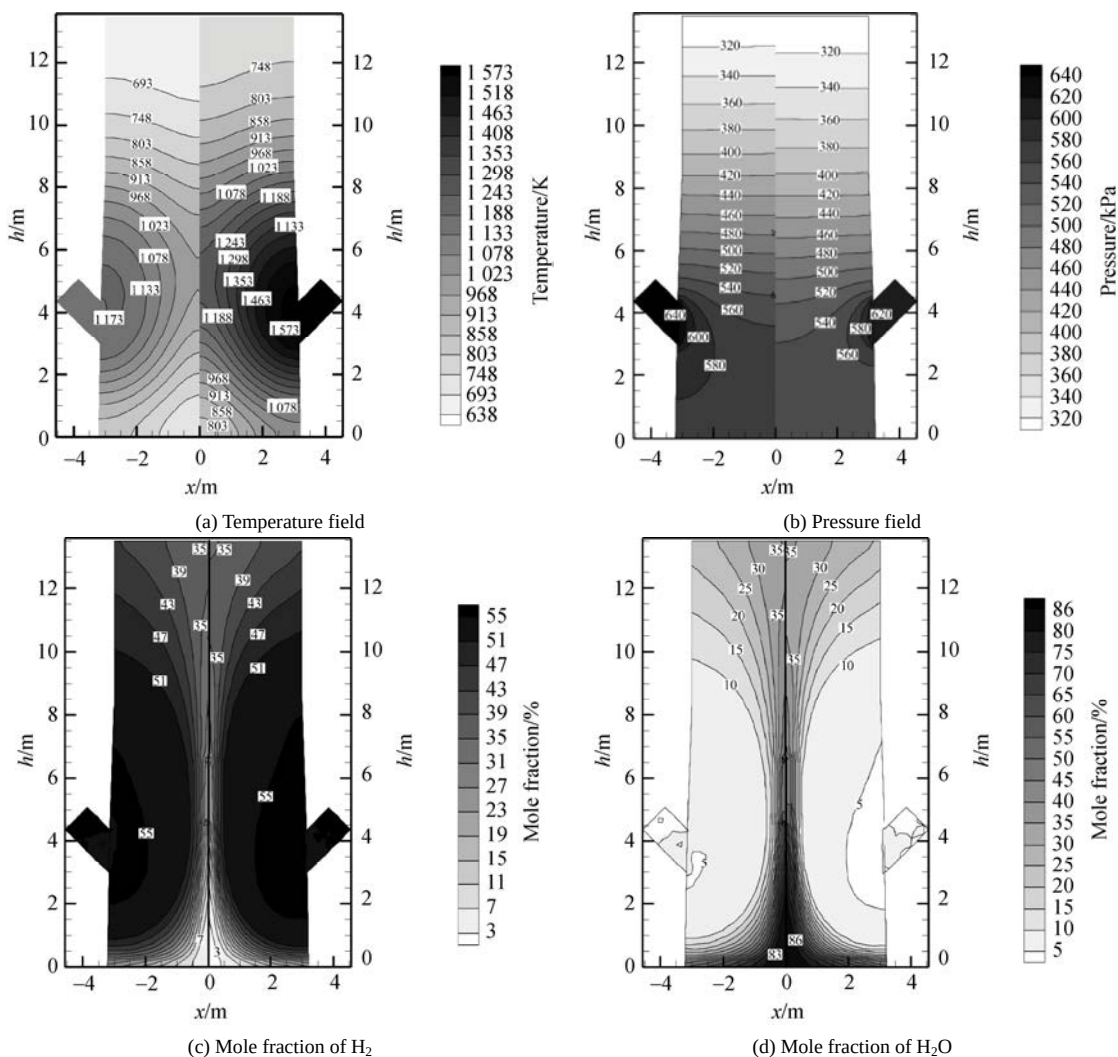


图 3 氢基竖炉内气相模拟数据对比

Fig. 3 Comparison of gas-phase simulation data in hydrogen-based shaft furnace

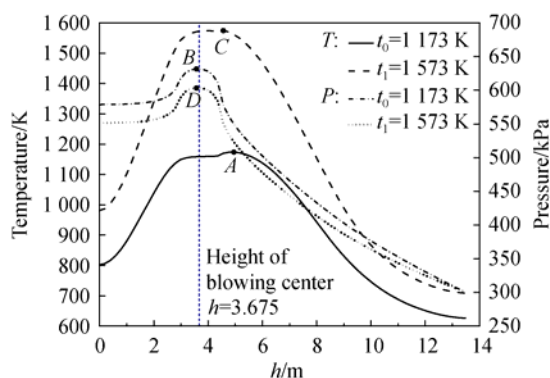


图4 炉壁界面温度及压强沿还原段高度变化曲线

Fig. 4 Variation of temperature and pressure at the furnace wall interface along the height of reduction domain

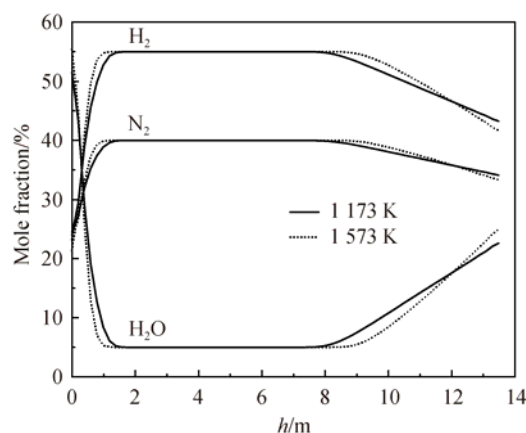


图5 炉壁界面气相摩尔分数沿还原段高度变化曲线

Fig. 5 Variation of mole fraction of gas phase at the furnace wall interface along the height of the reduction domain

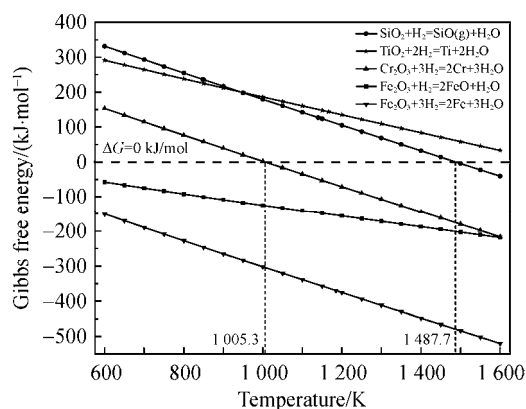
3.2 氢基竖炉用耐火材料组分热力学稳定性分析及设计

以传统耐火材料典型组分作为研究对象, 选择氧化物组分 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、镁铝尖晶石(MA)、六铝酸钙(CA_6)、 Fe_2O_3 及非氧化物组分 SiC 、 Si_3N_4 、 B_4C 、 BN 、 AlN 、 TiC 。

3.2.1 典型组分在氢气气氛热力学稳定性分析
表2为温度在600~1600 K时所研究的典型组分与 H_2 间的潜在反应, 其中非氧化物组分以及氧化物组分中的 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 ZrO_2 、MA、 CA_6 与 H_2 间的反应的 ΔG 大于0, 反应不能正向进行, 说明此些组分材料在氢气气氛下稳定。图6为在温度范围内其余典型组分与 H_2 间潜在反应的Gibbs自由能与温度的关系曲线。由图6可知, Fe_2O_3 及 Cr_2O_3 易被氢气还原侵蚀, SiO_2 在温度高于1487.7 K时会发生反应并生成气相 SiO 。说明研究组分中 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及 SiO_2 抗 H_2 还原性能较弱, 高温服役部位耐火材料应避免引入此类杂质。

表2 典型组分与 H_2 间的潜在反应Table 2 Potential reactions between typical components and H_2

No.	Reaction equation	Gibbs free energy
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G > 0$
2	$\text{SiO}_2 + \text{H}_2 = \text{SiO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	
3	$\text{MgO} + \text{H}_2 = \text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G > 0$
4	$\text{CaO} + \text{H}_2 = \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G > 0$
6	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	
7	$\text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G > 0$
8	$\text{MA} + n\text{H}_2 = \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2$	$\Delta G > 0$
9	$\text{CA}_6 + n\text{H}_2 = \text{CaO} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2$	$\Delta G > 0$
10	$\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G > 0$
11	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	
12	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	
13	$\text{SiC} + 2\text{H}_2 = \text{SiH}_4 + \text{CH}_4$	$\Delta G > 0$
14	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2 = 3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3$	$\Delta G > 0$
15	$\text{B}_4\text{C} + 2\text{H}_2 = 4\text{B} + \text{CH}_4$	$\Delta G > 0$
16	$\text{BN} + 3/2\text{H}_2 = \text{B} + \text{NH}_3$	$\Delta G > 0$
17	$\text{AlN} + 3/2\text{H}_2 = \text{Al} + \text{NH}_3$	$\Delta G > 0$
18	$\text{TiC} + 2\text{H}_2 = \text{Ti} + \text{CH}_4$	$\Delta G > 0$

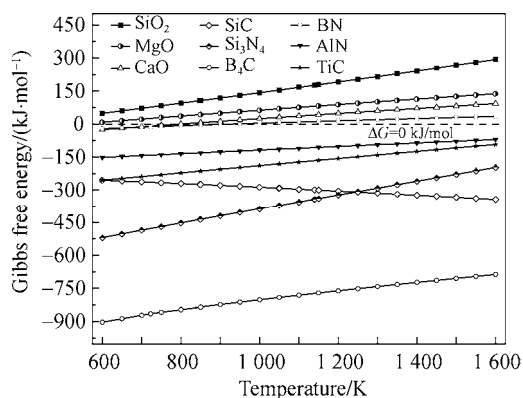
图6 典型组分与 H_2 反应的 ΔG - T 关系曲线Fig. 6 ΔG - T relationship for the reaction of typical components with H_2

3.2.2 典型组分在水蒸气环境下热力学稳定性分析
表3为温度在600~1600 K时所研究的典型组分与 H_2O 间的潜在反应, 其中 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、MA、 CA_6 及 Fe_2O_3 与 H_2O 间的反应的 ΔG 大于0, 反应不能正向进行, 说明此些组分材料在水蒸气气氛下稳定。图7为在温度范围内其余典型组分与 H_2O 间潜在反应的Gibbs自由能与温度关系曲线。由图7可知, 氧化物组分 SiO_2 、 MgO 及 CaO 在低温阶段易发生水化反应, 而对于非氧化物组分, 在高温水

蒸气气氛下会被氧化生成对应的氧化物, 说明炉底及炉顶中低温区耐火材料应选择抗水化性能良好的组分, 避免引入相关杂质。

表 3 典型组分与 H_2O 间的潜在反应Table 3 Potential reactions between typical components and H_2O

No.	Reaction equation	Gibbs free energy
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3$	$\Delta G > 0$
2	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4$	
3	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$	
4	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$	
6	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\Delta G > 0$
7	$\text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zr}(\text{OH})_4$	$\Delta G > 0$
8	$\text{MA} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$	$\Delta G > 0$
9	$\text{CA}_6 + 19\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 12\text{Al}(\text{OH})_3$	$\Delta G > 0$
10	$\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	$\Delta G > 0$
11	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\Delta G > 0$
12	$\text{SiC} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2 + \text{CO}$	
13	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_3$	
14	$\text{B}_4\text{C} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CH}_4 + 4\text{H}_2$	
15	$\text{BN} + 3/2\text{H}_2\text{O} = 1/2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3$	
16	$\text{AlN} + 3/2\text{H}_2\text{O} = 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3$	
17	$\text{TiC} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{CH}_4$	

图 7 典型组分与 H_2O 反应的 ΔG - T 关系曲线Fig. 7 ΔG - T relationship for the reaction of typical components with H_2O

3.2.3 氢基竖炉服役环境分析热力学稳定性分析
为研究典型组分在氢基竖炉服役环境下的热力学稳定性, 根据喷吹温度为 1573 K 时的模拟计算数据, 选择 4 个重要服役点位进行分析, 分别为点 M , 服役温度最高点; 点 N , 气体压强最高点; 点 O , 炉底 H_2O 含量最高点; 点 P , 炉顶 H_2O 含量最高点。各关键点位服役参数见表 4 所示。

表 4 炉壁关键点位服役参数

Table 4 Service parameters of critical points on the wall

Critical points	h/m	T/K	p/kPa	Mole fraction/%		
				H_2O	H_2	N_2
M	4.559	1 574.36	517.52	3.79	55.81	40.40
N	3.571	1 316.48	603.43	5.88	54.41	39.71
O	0	981.45	551.36	55.47	21.34	23.19
P	13.485	709.30	300.83	24.94	41.70	33.36

h — High; T — Temperature; p — Pressure.

计算中设定组分材料的初始质量为 100 g、气相为过量气体、设定为真实气体、气体总量设置为 $44.8 \times 10^4 \text{ nm}^3$ 。表 5 为材料在氢基竖炉炉壁关键点位服役环境下的质量损失率计算数据。根据表 5 计算结果可知, 对于氧化物组分 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Cr_2O_3 及 Fe_2O_3 热力学稳定性差; 而非氧化物组分均反应完全生产对应的氧化物, 根据前文对典型组分在 H_2 及 H_2O 气氛中的热力学稳定性计算, SiC 、 Si_3N_4 反应形成 SiO_2 后会继续与高温 H_2 进一步反应形成气相 SiO 破坏氧化层的保护作用。 B_4C 、 BN 生成的 B_2O_3 的熔点为 723 K, 同样无法阻止反应继续进行。 AlN 及 TiC 在该服役环境下会生成致密的 Al_2O_3 和 TiO_2 氧化层, 氧化产物不再与气相物质发生反应, 可阻止反应的进一步进行^[33-36]。对于氢基竖炉关键部位用耐火材料, 所研究的组分中 Al_2O_3 、 ZrO_2 、

表 5 关键服役点位典型组分的质量损失率

Table 5 Material quality loss rate of critical points

NO.	Components	Quality loss rate/%			
		M	N	O	P
1	Al_2O_3	0.031			
2	SiO_2	37.715	0.006		
3	MgO	32.428	0.424	0.001	
4	CaO	68.316	2.001	0.005	100
5	Cr_2O_3	100	0.72		
6	ZrO_2				
7	MA	1.903	0.03		
8	CA_6	3.037	0.062		
9	TiO_2	0.005		0.001	
10	Fe_2O_3	96.861 4	95.836 6	55.201	0.005
11	SiC	100	100	100	100
12	Si_3N_4	100	100	100	100
13	B_4C	100	100	100	100
14	BN	100	100	100	100
15	AlN	100	100	100	100
16	TiC	100	100	100	100

MA、CA₆ 及 TiO₂ 在氢基竖炉服役环境下稳定性较强, AlN 和 TiC 因其强度高、热膨胀系数小等性能, 且反应产物稳定性强, 具备作为添加剂提高耐火材料相关性能的潜力, 同时避免引入 SiO₂、MgO、CaO、Cr₂O₃、Fe₂O₃ 以及易被水蒸气高温氧化的 SiC、Si₃N₄、B₄C、BN 杂质组分。

4 结论

利用 Ansys 对氢基竖炉还原段进行了数值模拟分析, 探究炉内及炉壁耐火材料服役环境特征, 并利用 FactSage 对传统耐火材料典型组分进行热力学稳定性分析, 主要结论如下:

1) 还原气体以 H₂ 为还原剂, N₂ 作为热量补充, 当氢基竖炉处于稳定状态时, 炉内高温高压区域主要集中于进气口附近, 炉内压降约为 300 kPa, 还原产物 H₂O 集中于炉内轴线区域并在炉底聚集。

2) 当提高入炉还原气体温度时, 炉内温度梯度增加, 喷吹处压强略有降低, 气相成分浓度及分布几乎没有变化。

3) 对于氢基竖炉用耐火材料服役情况, 高温高压服役区域主要集中于喷吹点附近, 水蒸气侵蚀区域集中在炉顶中低温部位及炉底部位。进气口附近应采用抗高温高压还原性气氛材料, 炉底炉顶中低温区应选择抗水化的材料。

4) 传统耐火材料典型组分在氢基竖炉服役环境下的热力学分析表明, Al₂O₃、ZrO₂、MA、CA₆ 及 TiO₂ 热力学稳定性较强, 可作为炉壁耐火材料组分, AlN 或 TiC 可作为添加剂以提升相关性能, 同时避免引入 SiO₂、MgO、CaO、Cr₂O₃、Fe₂O₃、SiC、Si₃N₄、B₄C、BN 杂质组分。

参考文献:

- [1] YANG H Z, LIU J F, JIANG K J, et al. Multi-objective analysis of the co-mitigation of CO₂ and PM_{2.5} pollution by China's iron and steel industry[J]. J Clean Prod, 2018, 185: 331–334.
- [2] 李华鑫, 乐弦, 肖洲, 等. 面向人工生态循环系统的气凝胶材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1422–1435.
LI Huaxin, LE Xian, XIAO Zhou, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(5): 1422–1435.
- [3] 姚同路, 吴伟, 杨勇, 等. “双碳”目标下中国钢铁工业的低碳发展分析[J]. 钢铁研究学报, 2022, 34(6): 505–513.
YAO Tonglu, WU Wei, YANG Yong, et al. J Iron Steel Res(in Chinese), 2022, 34(6): 505–513.
- [4] REN L, ZHOU S, PENG T, et al. A review of CO₂ emissions reduction technologies and low-carbon development in the iron and steel industry focusing on China[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2021, 143: 110846.
- [5] 李新创, 李晋岩, 霍咚梅, 等. 关于中国钢铁行业产品碳足迹评价标准化工作的思考[J]. 中国冶金, 2021, 31(12): 1–7.
LI Xinchuang, LI Jinyan, HUO Dongmei, et al. China Metall (in Chinese), 2021, 31(12): 1–7.
- [6] PATISSON F, MIRGAUX O. Hydrogen ironmaking: How it works[J]. Metals, 2020, 10(7): 922.
- [7] WANG R R, ZHAO Y Q, Babich A, et al. Hydrogen direct reduction (H-DR) in steel industry—An overview of challenges and opportunities[J]. J Cleaner Prod, 2021, 329: 129797.
- [8] 代友训, 余俊杰, 王兆才, 等. 基于焦炉煤气平衡的长短流程冶金工艺布局的思考[J]. 烧结球团, 2022, 47(3): 66–72+113.
DAI Youxun, YU Junjie, WANG Zhaocai, et al. Sinter Pelletiz (in Chinese), 2022, 47(3): 66–72, 113.
- [9] 朱庆山. 超低碳炼铁技术路径分析[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1391–1398.
ZHU Qingshan. Chem Ind Eng Progr (in Chinese), 2022, 41(3): 1391–1398.
- [10] 王成善, 时艳文, 李丹丹, 等. 氢还原竖炉的模拟分析[J]. 重庆大学学报, 2016, 39(4): 57–66.
WANG Chengshan, SHI Yanwen, LI Dandan, et al. J Chongqing Univ (in Chinese), 2016, 39(4): 57–66.
- [11] 王煜, 何志军, 湛文龙, 等. 富氢气氛下不同含铁炉料的还原行为[J]. 钢铁, 2020, 55(7): 34–40, 84.
WANG Yu, HE Zhijun, ZHAN Wenlong, et al. Iron Steel (in Chinese), 2020, 55(7): 34–40, 84.
- [12] 柴锡琴, 岳强, 张钰洁, 等. 氢冶金竖炉还原域的数值模拟分析[J]. 钢铁, 2022, 57(4): 138–147.
CHAI Xicui, YUE Qiang, ZHANG Yujie, et al. Iron Steel (in Chinese), 2022, 57(4): 138–147.
- [13] HAMADEH H, MIRGAUX O, PATISSON F. Detailed modeling of the direct reduction of iron ore in a shaft furnace[J]. Materials, 2018, 11(10): 1865.
- [14] 李红霞. 双碳背景下耐火材料科技创新的思考[J]. 耐火材料, 2021, 55(5): 381–384.
LI Hongxia. Refractories (in Chinese), 2021, 55(5): 381–384.
- [15] 王海龙, 张国军. 新型高熵陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1455.
WANG Hailong, ZHANG Guojun. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1455.
- [16] KURUNOV I F. The direct production of iron and alternatives to the blast furnace in iron metallurgy for the 21st century[J]. Metallurgist, 2010, 54(5): 335–342.
- [17] 王玉龙, 王周福, 王玺堂, 等. 耐火浇注料防爆裂研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1762–1774.
WANG Yulong, WANG Zhoufu, WANG Xitang, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1762–1774.
- [18] 李少飞, 顾华志, 黄奥. 钢铁行业氢冶金技术的发展初探[J]. 耐火材料, 2021, 55(4): 360–363.
LI Shaofei, GU Huazhi, HUANG Ao. Refractories (in Chinese), 2021, 55(4): 360–363.
- [19] 杨杨. 氢气气氛下耐火材料的性能[J]. 耐火与石灰, 2009, 34(6): 29–32.
YANG Yang. Refractri Lime(in Chinese), 2009, 34(6): 29–32.
- [20] 罗琼. Ca₂Mg₂Al₂₈O₄₆的合成及其增强CA₆质耐火材料抗气体侵蚀性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.

- LUO Qiong. Synthesis of $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{20}\text{O}_{46}$ and enhancing gas corrosion resistance of CA_6 based refractories (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
- [21] 赵凯月, 张鹏, 孔祥明, 等. 硅酸盐水泥水化动力学模型与试验方法研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1728–1761.
- ZHAO Kaiyue, ZHANG Peng, KONG Xiangming, et al. J Chin Cream Soc, 2022, 50(6): 1728–1761.
- [22] ATSUSHI M, UEMURA H, SAKAGUCHI T. MIDREX processes[J]. Kobelco Technol Rev, 2010, 29: 50–57.
- [23] DUARTE P E, BECERRA J, LIZCANO C, et al. Energiron Direct Reduction ironmaking-Economical, flexible, environmentally friendly[J]. Steel Times Inter, 2010, 34(3): 25.
- [24] 姚玺, 郭汉杰, 李永麒, 等. 氢气在不同还原条件还原磁铁矿的试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(5): 12–16.
- YAO Xi, GUO Hanjie, LI Yongqi, et al. Nonferrous Metals Sci Eng (in Chinese), 2015, 6(5): 12–16.
- [25] 龙鹄. 氢气直接还原竖炉内气固反应及运动行为研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2017.
- LONG Hu. Research of reduction reaction and movement behavior of gas–solid in the hydrogen shaft furnace (in Chinese, dissertation). Qinhuangdao: Yanshan University, 2017.
- [26] 李胜康. 基于CFD与DEM的气基竖炉数值模拟研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2020.
- LI Shengkang. CFD and DEM simulation of gas-based shaft furnace (in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2020.
- [27] SHAMS A, MOAZENI F. Modeling and simulation of the MIDREX shaft furnace: Reduction, transition and cooling Zones[J]. JOM 2015, 67(11): 2681–2689.
- [28] ZHANG Y, YUE Q, CHAI X, et al. Analysis of process parameters on energy utilization and environmental impact of hydrogen metallurgy[J]. J Cleaner Prod, 2022, 361(6): 132289.
- [29] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTEROV S A, et al. FactSage thermochemical software and databases[J]. Calphad, 2002, 26(2): 189–228.
- [30] ZUGLIANO A, PRIMAVERA A, PIGNATTONE D, et al. Online modelling of energiron direct reduction shaft furnaces[J]. IFAC Proceed Volumes, 2013, 46(16): 346–351.
- [31] 邵磊, 张晓楠, 聂浩, 等. 氢气竖炉内气固热质传递行为的数值模拟[J]. 中国冶金, 2021, 31(9): 110–114.
- SHAO Lei, ZHANG Xiaonan, NIE Hao, et al. China Metall (in Chinese), 2021, 31(9): 110–114.
- [32] ZGHADI A Z, VALIPOUR M S, BIGLARI M. CFD simulation of two-phase gas-particle flow in the Midrex shaft furnace: The effect of twin gas injection system on the performance of the reactor[J]. Inter J Hydrogen Energy, 2017, 42(1): 103–118.
- [33] 付丹扬, 龚建超, 雷丹, 等. PVT法AlN单晶生长技术研究进展及其面临挑战[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(7): 1141–1156.
- FU Danyang, LONG Jiancao, LEI Dan, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2020, 49(7): 1141–1156.
- [34] GU Z, EDGAR J H, WANG C, et al. Thermal oxidation of aluminum nitride powder[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(7): 2167–2171.
- [35] 雷一明. 几种事故容错燃料包壳涂层的设计、制备与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- LEI Yiming. Design, synthesis and properties of protective coatings for accident tolerant fuels (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [36] TANG C, STEINBRUECK M, STUEBER M, et al. Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti_2AlC -coated zircaloy-4[J]. Corros Sci, 2018, 135: 87–98.