铁矿烧结过程低含量 CO 气相氧化行为研究

代梦博[1]，刘柯佳[1]，龙 防[1]，周东锋[2]，公 毅[2]，春铁军[3]
（1. 河南钢铁集团有限公司 a. 河南省先进钢铁材料产业研究院；b. 河南省金冶新材料科技有限公司，河南 郑州 450046；2. 安阳钢铁股份有限公司，河南 安阳 455000；
3. 安徽工业大学 冶金工程学院，安徽 马鞍山 243002）

摘要：铁矿烧结烟气中 CO 排放尚未得到有效控制。本文针对烧结料层内低含量 CO 的氧化问题，通过石英管反应器模拟烧结料层内的气相条件，分别在程序升温和恒温条件下考察干基和湿基环境 CO 的氧化行为。结果表明：引入蒸汽显著促进了 CO 氧化，并引发爆燃效应；在含有 8.0% 水蒸气的条件下，CO 氧化反应速率及程度均显著提高，起始温度由干基的 826 ℃显著降低至 676 ℃，且在 700 ℃以上时，CO 氧化接近完全；料面喷吹蒸汽或烟气循环技术为 CO 爆燃营造了高温、含水、含氧的条件；推荐的料面气流介质水蒸气体积分数为 6.1%～8.0%，以避免料层过湿或 CO 爆燃条件不足。本文研究结论为烧结过程中 CO 减排提供理论依据，对生产实践具有指导意义。

关键词：铁矿烧结过程；气相；湿基；CO 氧化；蒸汽喷吹
中图分类号：TF046.4；X701.7 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2024)06－0087－09
doi：10.13403/j.sjqt.2024.06.094

Research on gas phase oxidation behavior of low-content CO in iron ore sintering process

DAI Mengbo[1], LIU Kejia[1], LONG Fang[1], ZHOU Dongfeng[2], GONG Yi[2], CHUN Tiejun[3]
(1. Henan Iron and Steel Group Co., Ltd. a. Henan Advanced Iron and Steel Material Industry Research Institute, b. Henan Jinye New Material Science and Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450046, Henan, China; 2. Anyang Iron and Steel Group Co., Ltd., Anyang 455000, Henan, China; 3. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China)

Abstract: CO emissions from iron ore sintering gas have not been effectively controlled. Aiming at the oxidation problem of low-content CO in the sintering material layer, a quartz tube reactor is used to simulate the gas phase conditions in the sintering material layer, and the CO oxidation behavior in dry and wet bases is investigated under programmed temperature and constant temperature conditions. The results show that the introduction of steam significantly promotes CO oxidation and triggers the deflagration effect; under the condition of 8.0% water vapor, the CO oxidation reaction rate and degree are significantly improved, and the starting temperature is significantly reduced from 826 ℃ on a dry basis to 676 ℃, and CO oxidation is almost complete above 700 ℃; the steam injection or gas circulation technology on the material surface creates high temperature, water bearing and oxygen bearing conditions for CO deflagration; the recommended water vapor volume fraction of the material surface air flow medium is 6.1%～8.0% to avoid over-humidification of the material layer or insufficient conditions for CO deflagration. The research conclusions provide a theoretical basis for CO emission reduction during the sintering process and have guiding significance for production practice.

Key words: iron ore sintering process; gas phase; wet basis; CO oxidation; steam injection

收稿日期：2024－10－05；**修回日期**：2024－10－29
基金项目：安徽省自然科学基金面上项目(2008085ME175)；安徽省高校自然科学研究项目(YJS20210328)
作者简介：代梦博(1994—)，男，博士，从事烧结烟气污染物减排方面的研究。
通信作者：春铁军(1984—)，男，教授，从事烧结、球团理论与新技术方面的研究。

铁矿烧结过程中，固体燃料燃烧为粉矿同化团聚提供热量的同时，不可避免产生相当量的气态污染物，其中的 SO_2、NO_x 和 CO 等分别占到了钢铁工业烟气污染物排放的 79%、74%、47%，铁矿烧结无疑是钢铁生产流程中烟气污染最严重的工序[1]。目前我国钢铁工业已迈入低碳化绿色化发展阶段，绝大多数钢铁厂经过烟气末端治理改造，实现了对烧结烟气中 SO_2、NO_x 和粉尘的超低排放控制[2]。然而，当前国内大多数钢铁企业尚未考虑对烧结 CO 的治理工作[3]。烧结过程碳素利用率较高，烟气中 CO 含量较低，质量浓度为 10 000 mg/m^3 左右，且 $w(CO_2)/[w(CO)+w(CO_2)]$ 近 90%[4]。然而，烧结工艺高风量特点决定了其 CO 总排放量较大，以一台 360 m^2 烧结机为例，按年产 350 万吨烧结矿计算，吨烧结矿排放 CO 可达 25.7 kg，CO 的年排放量约为 9 万吨，按热值可折算为 2.4 亿 m^3 的高炉煤气[5]。将烧结烟气 CO 直接排入空气造成了大量化学能的浪费[6]。此外，暴露于空气中的低含量 CO 具有潜在的毒性，是诱发心血管疾病的因素之一[7]。部分地方率先就烧结烟气 CO 排放进行了规定，如河北省要求：企业所在设区市环境空气质量中存在超标的，烧结机机头 CO 排放质量浓度不高于6 000 mg/m^3。

增强料层内 CO 的氧化放热(标准摩尔燃烧焓为 283 kJ/mol)有助于充分利用碳素的化学能，进而降低烧结固体燃料的比例，促进烧结降碳目标的实现。在烧结过程中，碳粒的燃烧主要受 O_2 和 CO_2 的扩散控制。采取改善料层透气性、提高风机风量、减小燃料粒度、进行富氧燃烧等加强气体扩散效率的措施，往往有利于提高燃烧速率，强化烧结过程[8]。但因生产效率的限制，烧结生产现场的工艺参数难以调控。因此，目前主流的节能技术是通过外扩设备或添加原料气来强化烧结过程，包括料面喷吹蒸汽、料面喷吹燃料气(如天然气、焦炉煤气、高炉煤气等)、烟气循环、厚料层烧结和富氧烧结等[9-11]。这些技术通过促进碳素利用率来减少烧结烟气中的 CO 排放，但减排效果有限，通常难以使烟气 CO 质量浓度降至 6 000 mg/m^3 以下。

在固体燃料燃烧过程中，碳粒表面 2 mm 边界层内的 CO 体积分数从 4% 降低至 0.5%，而在高温条件下 CO 相对稳定，烧结燃烧带中未完全燃烧的 CO 将随抽风过程进入烟气成为污染物[12]。尽管料面喷吹蒸汽和烟气循环等料面补水技术有助于 CO 减排，但对气相 CO 氧化行为的基础研究尚显不足[13-14]。文献[15]观察到低含量 CO 在含水环境中存在爆燃现象，但其与烧结工艺的结合分析仍需进一步深化。为此，本文探讨烧结工艺中气相低含量 CO 氧化的条件及其限制，为工业应用提供理论基础。

1 原料与方法

1.1 原料与装置

试验反应平台如图 1 所示，包括配气系统、石英管、蒸汽发生装置和尾气检测系统。石英管由高纯 SiO_2 制成，该装置在试验温度下对反应气体呈惰性。试验所用原料气由南京某公司提供，包括纯度为 100% 的 CO、N_2、O_2，其他气体的纯度均超过 99.99%。通过质量流量计控制气瓶供气。混合气流量为 1.15 L/min，所有平衡气体均为高纯 N_2。石英管的中心温度区域高度为 500 mm，内径为 7 mm。据此可计算混合气体的停留时间为 1.20 s。试验前，将气体流量和成分在室温下进行校准，以确保高温测试的准确性。

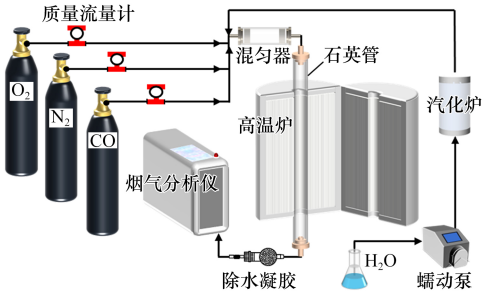


图 1 石英管反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of quartz tube reactor

通过蠕动泵将高纯水输送至 150 ℃的汽化炉，加热后产生蒸汽。高纯水流量由蠕动泵来控制，如式(1)所示。

$$q_{水}=\frac{0.01\times\varphi_s\times M_s\times Q_0\times\dfrac{100}{100-\varphi_s}}{\rho_{水}\times 0.001(\mathrm{mL/\mu L})\times 22.4(\mathrm{L/mol})}=\frac{804\varphi_s Q_0}{100-\varphi_s} \quad (1)$$

式中：$q_{水}$ 为液态水流量，μL/min；φ_s 为设计的气相 H_2O 体积分数，%；M_s 为水的摩尔质量，取 18 g/mol；$\rho_{水}$ 为液态水的密度，取 1 g/mL；Q_0 为除水之外的混合气流量，取 1.15 L/min。

使用 MRU-MGA6 型烟气分析仪对反应器出口的尾气进行检测。该装置电化学 O_2 传感器工作范围为 0～25%，精度为 0.2%；红外 CO 及 CO_2 传感器工作范围分别为 0～5% 及 0～40%，精度为满量程的 2%。采样流量设定为 1.0 L/min，测试频率为 1 次/s，采样在室温条件下进行。对于需配入蒸汽的试验，在采样口前端加装除水凝胶，用以去除出口水分。每次测试前均检查系统的气密性。

1.2　试验方法

烧结配燃料量约为混合料总质量的 4%～5%，固体燃料单位颗粒质量约为混合料的 20%[8]。在燃烧的碳粒附近，高温和还原性气氛占主导地位；而在邻近不含碳的区域，空气穿透导致温度较低，并形成明显的氧化气氛[10]。设定进口 CO 和 O_2 体积分数分别为 2.2% 和 2.0%，低于 CO 气相氧化的化学当量比。此时，氧气过剩，可用来评估高温低氧环境中 CO 气相的氧化潜力。CO 氧化反应是变体积反应，体积减少约 1/3。在恒压条件下，2.2% CO 完全转化导致体积减少 1.1%，对流量的影响可以忽略。因此，将过程视为恒容。CO 转化率（η_{CO}，%）按式（2）计算，CO 的转化量（N_{CO}，mmol）按式（3）计算。

$$\eta_{CO}=\frac{n_0-n_i}{n_0}\times 100\%=\frac{\varphi_{in}-\varphi_{out}}{\varphi_{in}}\times 100\% \tag{2}$$

式中：n_0 和 n_i 为 CO 的初始和终态物质的量，mol；φ_{in} 和 φ_{out} 分别为进口和出口 CO 体积分数，%。

$$N_{CO}=\int_a^b \frac{(\varphi_{in}-\varphi_{out})\times 1.15(\mathrm{L/min})\times 1\,000(\mathrm{mmol/mol})}{100\times 22.4(\mathrm{L/mol})\times 60(\mathrm{s/min})}\mathrm{d}t \tag{3}$$

式中：a 和 b 分别表示反应的开始和终止时刻，s。

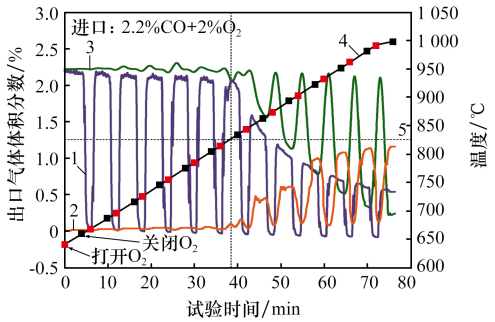
研究升温对反应的影响时，设定程序升温速率为 10 ℃/min。在干基升温过程中不提供蒸汽，保持 CO 的连续供应；而在湿基条件下，保持 CO 和 10% 水蒸气的连续供应。O_2 供应按照开 4 min、关 2 min 的制度循环进行，使 CO 氧化反应周期性发生，从而观察 CO 氧化随温度变化的趋势。在恒温条件下，通过控制供应指定时间的蒸汽来模拟短暂的湿基环境，以研究 CO 在干、湿基条件下的氧化行为规律。

2　结果与讨论

2.1　程序升温试验

2.1.1　干基 CO 氧化

干基 CO 氧化对温度较敏感，只有达到一定温度，反应速率才开始变得显著。干基 CO 氧化随程序升温及 O_2 周期性开关变化的结果如图 2 所示。由图 2 可知，在 800 ℃以前，出口 CO、O_2 均保持进口时的体积分数。表明在 800 ℃以下，反应速率极慢，CO 氧化反应几乎不发生。当温度达到 826 ℃时，CO 氧化才会实质性进行，尾气 CO 及 O_2 的含量按反抛物线的形式下降；而 CO_2 含量开始明显增加，按抛物线的形式上升。要使 CO 转化率至少达到 50%，温度须超过 900 ℃。当温度靠近 1 000 ℃时，CO 的氧化速率已趋于极限，尾气中 CO 含量随温度的变化趋于平稳，此时出口 CO 体积分数为 0.24%、O_2 体积分数为 0.54%，CO 转化率达 89.09%。CO 氧化反应为不可逆反应，提高温度则有利于加快正向反应的化学反应速率，从而提高 CO 的转化率。与文献[15]结果一致，在 700 ℃以下的干燥无水环境中，表观上 CO 不发生气相氧化，此时反应活化能约为 125～146 kJ/kmol。



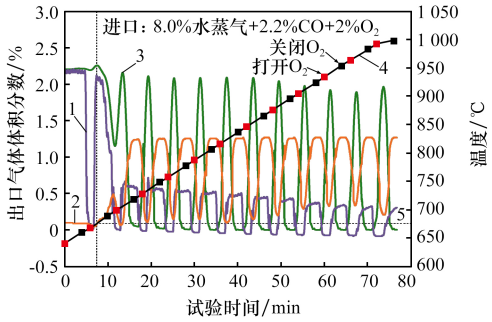
1—O_2 体积分数；2—CO_2 体积分数；3—CO 体积分数；4—温度；5—826 ℃。

图 2　开关 O_2 的干基程序升温 CO 氧化

Fig. 2　O_2 switch on dry base on the temperature program for CO oxidation

2.1.2 湿基 CO 氧化

由于水蒸气显著促进了 CO 的氧化，反应速率较干基条件下有显著提升。在混合气中持续加入 8.0% 的水蒸气，并通过 O_2 的周期性供应来研究湿基条件下 CO 氧化的变化(图 3)。由图 3 可见，在湿基条件下，CO 氧化的起始温度降低，676 ℃后出口 CO 含量迅速下降，700 ℃时转化率已近 100%；随着温度的进一步升高，CO 几乎完全氧化。试验结果表明，在标准压力、700 ℃以上、含有 8.0% 水蒸气的环境中，当停留时间超过 1.20 s，低含量 CO 几乎被 O_2 完全氧化。



1—O_2 体积分数；2—CO_2 体积分数；3—CO 体积分数；4—温度；5—676 ℃。

图 3 开关 O_2 的湿基程序升温 CO 氧化

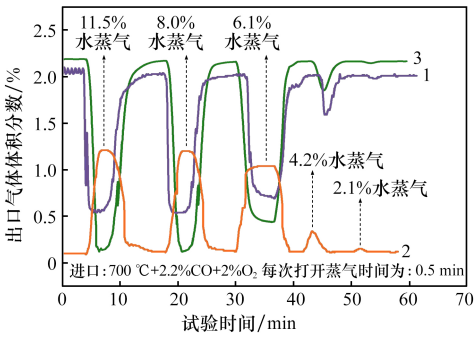
Fig. 3 O_2 switch on wet base on the temperature program for CO oxidation

2.2 恒温试验

2.2.1 水蒸气含量的影响

试验前，保持反应器管路为干基状态，通过设置蠕动泵的不同流量，调控水蒸气在混合气中的含量。在 700 ℃下，设定蒸汽通入时间为 0.5 min，考察不同水蒸气含量对 CO 氧化的影响，结果如图 4 所示。

恒温条件下，水蒸气对 CO 氧化依然具有极大的促进作用。在 700 ℃干基条件下，CO 氧化反应几乎不发生。通入 11.5% 水蒸气后的较短时间内，出口 CO 含量迅速降低，大量 CO 被消耗，表明存在水蒸气时 CO 氧化反应才可剧烈发生。由于通入量有限，蒸汽流量随混合气的流出而减少，氧化反应伴随着水蒸气的消耗殆尽而结束，CO 体积分数逐渐回升至进口时的 2.2%。该现象再次表明，存在水蒸气时，CO 氧化反应才可剧烈发生，CO 氧化会发生爆燃现象，此时反应活化能下降至 40 kJ/mol[16]左右。



1—O_2 体积分数；2—CO_2 体积分数；3—CO 体积分数。

图 4 700 ℃下水蒸气含量对 CO 氧化的影响

Fig. 4 Effect of steam content on CO oxidation at 700 ℃

H_2O 催化 CO 氧化对水蒸气的含量有一定要求。当体积分数由 11.5% 降低到 8.0% 时，水蒸气均能促进 CO 剧烈氧化，此时，出口 CO 及 O_2 含量迅速下降、CO_2 含量迅速提高。当水蒸气体积分数减少至 6.1% 时，CO 氧化程度开始减弱。可知，CO 剧烈氧化的适宜水蒸气体积分数为 6.1% 以上。当水蒸气体积分数减少至 4.2% 时，CO 氧化程度被明显削弱，该值降低至 1.8% 后，CO 氧化程度迅速回升；当水蒸气体积分数减至 2.1% 时，出口 CO 含量曲线仅产生较小波动，几乎与干基进口的含量持平。由于蒸汽仅通入 0.5 min，不同水蒸气体积分数的通入方式导致混合气中 H_2O 总量不同。H_2O 量愈多，CO 氧化愈剧烈并且反应持续时间越长，H_2O 可能参与了 CO 氧化反应。湿基条件下，CO 氧化主要依赖于“$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$”链分支反应，具有较低的活化能和高活性。当水蒸气含量较低时，OH 自由基生成速率减慢，气相中可用于 CO 氧化的 OH 数量减少，CO 氧化效率降低。

2.2.2 温度的影响

在恒温条件下进行不同温度点的独立试验，通入 8.0% 水蒸气的时间均为 1 min，出口 CO 体积分数随温度递增的变化如图 5 所示。可直观发现，在通入等量蒸汽的条件下，随着温度升高，CO 氧化程度逐渐提高。在 640 ℃时，CO 转化量近乎为零，CO 爆燃现象并未发生。当反应温度超过 650 ℃时，CO 氧化反应较弱，CO 转化量仅为 0.11 mmol。当反应温度超过 670 ℃后，出口 CO 含量开始显著下降，680 ℃时转化量达到 6.10 mmol。该现象表明，在湿基条件下，表观

CO 爆燃现象发生的起始温度约为 670 ~ 680 ℃，与在程序升温 CO 氧化试验(图 3)观察到的 676 ℃ 起始温度相符。CO 氧化链式反应需要足够的热量来提供活化能，当温度不足时，即使气相环境中存在足量水蒸气，CO 爆燃现象也无法触发。

随着温度进一步上升，在通入等量蒸汽的条件下，CO 氧化可持续的时间明显延长，CO 转化量因此不断提高，700 ℃ 时的 CO 转化量可达到 28.63 mmol。温度升高有助于加快反应速率，从而在有限量蒸汽条件下提高 CO 的氧化效率。随着反应温度继续由 700 ℃ 升至 710 ℃，CO 转化量的增幅减小。在有限量的蒸汽条件下，水蒸气对 CO 氧化的促进作用存在上限，此时，CO 氧化效率已趋于极限，CO 转化量则主要受初始 CO 含量限制。

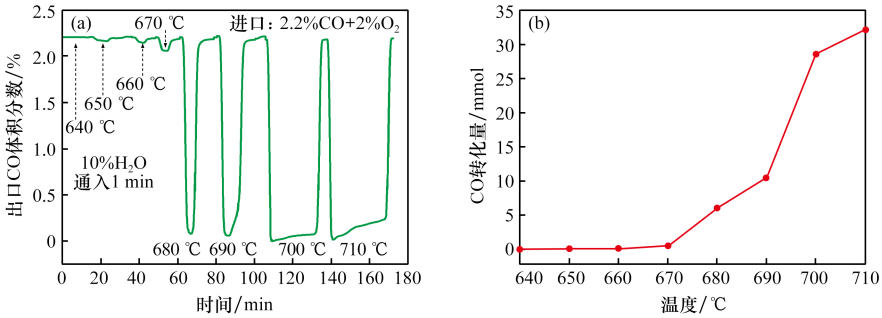
2.2.3　氧气含量的影响

在 700 ℃ 进行不同进口含氧量的独立试验，通入 8.0% 水蒸气的时间均为 1 min，出口 CO 体积分数随含氧量递增的变化如图 6 所示。在通入等量蒸汽的条件下，随着含氧量由 1.0% 逐渐提高至 3.0%，CO 氧化程度逐渐提高。但当进口含氧量超过 2.0% 后，CO 转化量的增幅明显减小，含氧量为 2.0% ~ 3.5% 时，CO 转化量为 28.63 ~ 31.09 mmol。该现象表明，实际 CO 氧化并非严格按照化学当量比进行，而需要过剩的氧气。在试验条件下，过剩氧气系数至少要达到 1.82(2.0%/1.1%)，CO 氧化才能达到接近完全。在氧气过剩的条件下，由于 CO 氧化效率已趋于极限，CO 转化量则主要受蒸汽量及初始 CO 含量的影响。延长蒸汽通入时间有利于延长 CO 高效氧化的时间，从而提高 CO 转化量；在过剩氧气条件下提高进口 CO 含量，CO 保持高效氧化也将导致 CO 转化量的提高。

3　机理分析

3.1　一氧化碳气相氧化机理

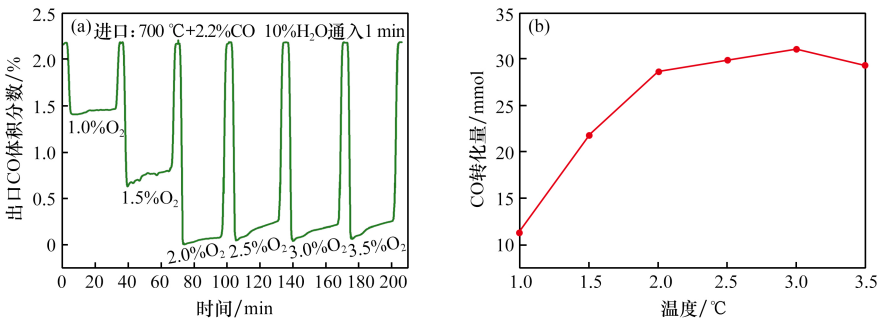
蒸汽的引入为 CO 燃烧提供了有利的动力学条件，H_2O 为 CO 氧化的链分支反应提供了 OH 自由基[17-18]，如式(4) ~ (7)所示，快速的链式燃烧降低了 CO 氧化的活化能。表 1 节选自四川大学燃烧动力学平台的CO氧化机理动力学参数。在无H



(a) 出口 CO 体积分数；(b) CO 转化量

图 5　湿基条件下 CO 氧化随温度的变化

Fig. 5　CO oxidation efficiency at different temperatures on wet basis



(a) 出口 CO 体积分数；(b) CO 转化量

图 6　湿基下 CO 氧化随进口 O_2 含量的变化

Fig. 6　CO oxidation efficiency at different inlet O_2 volume fraction on wet basis

表 1 CO 氧化机理动力学参数

Table 1 CO oxidation mechanism and kinetic parameters

序号	反应式	温度/K	动力学参数		
			n	$A/[(\mathrm{mol\cdot cm^{-3}})^{-1}\cdot \mathrm{s^{-1}}]$	$E/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$
(4)	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$	800 ~ 2 500	0	2.88×10^{12}	200.08
(5)	$H_2O + O \rightarrow 2OH$	250 ~ 2 400	0.95	4.94×10^{9}	71.20
(6)	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	300 ~ 2 000	0	3.10×10^{11}	2.49
(7)	$O_2 + H \rightarrow O + OH$	800 ~ 2 500	−0.49	5.18×10^{15}	67.40

注:反应速率表达式 $k(T) = AT^n \exp(-E/RT)$。其中,k 为反应速率常数;A 为指前因子;T 为温度;n 为温度指数;E 为活化能;R 为气体摩尔常数。

或 OH 参与的干基条件下,CO 氧化缓慢,如反应(4)的活化能高达 200.08 kJ/mol。在湿基条件下,如反应(5),H_2O 分子能够与 O 转化为两个 OH;当 OH 含量达到一定值时,分支链反应被引发,CO 主要通过反应(6)进行剧烈氧化,生成 CO_2 分子及 H,如反应(6)活化能仅为2.49 kJ/mol。而在 H 存在时,如式(7),O_2 可再与 H 反应形成新的 OH,引发 CO 剧烈氧化。因此,在体系中引入富氢气体(如氢气、甲烷等)同样会促进 CO 的氧化。

由表 1 的 CO 氧化机理可知,$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ 反应的进行需要足够的 OH 自由基作为前提。通常,自由基的消失是快速的,主要通过“碰壁销毁”和“气相销毁”两种方式。如果 OH 主要通过 $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ 的气相反应被销毁,则会引发 CO 的爆燃氧化;若 OH 主要通过碰壁方式被销毁,则会以稳定的 H_2O 分子形式保留。通过稳态近似法解各速率方程,可得到压强 - 温度爆燃区域图[19]。图 7 所示为 CO 与 O_2 化学当量比条件下的爆燃区域图[20]。由图 7 可见:随着温度和压力的升高,当自由基碰壁销毁速率与其增殖速率相同时,爆燃达到下限;当自由基气相销毁速率与增殖速率相等时,爆燃终止,达到上限。低于爆燃下限的区域为 CO 慢氧化区,CO 氧化主要通过 $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$ 反应进行,反应速率极慢。因此,水蒸气为 CO 链式氧化提供活性 OH 自由基,其须达一定含量才可促进 CO 氧化。

3.2 料层特性

均一气相体系中,CO、H_2 氧化反应见式(8)和(9),氧势如图8 所示。CO 与 H_2 氧化的势线相交于 849 ℃;高于 849 ℃时,H_2 氧化性大于 CO,高温条件下 H_2O 较 CO_2 稳定。在中高温(低于

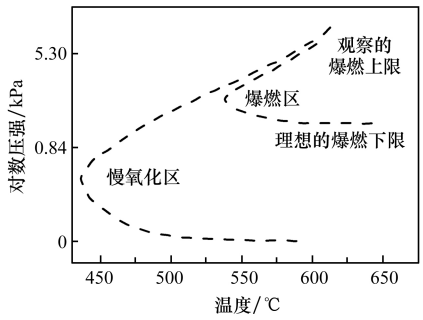


图 7 CO 氧化爆燃区域示意图[20]

Fig. 7 Deflagration zone diagram of CO oxidation

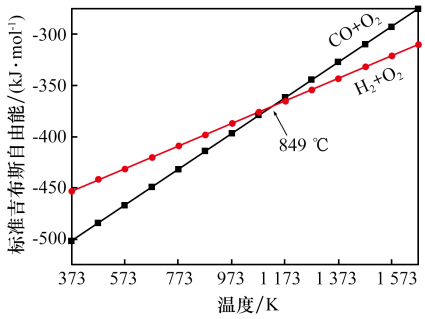


图 8 标准压力下气相体系 CO 及 H_2 氧化势图

Fig. 8 Oxidation potential diagram of CO and H_2 in gas phase system under standard pressure

849 ℃)料层中,H_2 通过水煤气变换反应(10)间接产生。然而,在实际烧结过程中,由于混合料的预热,水分快速向下迁移[21],干燥预热带以上很少含水,只有少量湿空气中的 H_2O 被带入料层,因此气相 H_2 的产生受到抑制。通过料面顶吹蒸汽的工艺,可以向烧结料层中补充 H_2O。由于 H_2O 在高温条件下保持稳定,注入的 H_2O 将穿过燃烧带,在燃烧带下沿增强水煤气变换,进而增强 H_2 氧化放热。H_2 的燃烧氧化为强放热反应,标准摩尔燃烧焓达 382.86 kJ/mol。H_2 燃烧可能发生在燃烧带下沿(蒸汽在此处产生)[10],与固体燃料开始

燃烧的区域一致。烧结杯试验[22]证实，料面蒸汽喷吹技术促进了料层内的水煤气变换，利于在燃烧层下方扩大燃烧区域，提高烧结过程燃烧效率，促进烟气 CO 减排，改善烧结矿产、质量。

$$2CO(g)+O_2(g)\rightarrow 2CO_2(g)\ \Delta G^{\theta}=-565.50+0.173\ 43T(373\sim 1\ 673\ K) \quad (8)$$

$$2H_2(g)+O_2(g)\rightarrow 2H_2O(g)\ \Delta G^{\theta}=-493.72+0.109\ 46T(373\sim 1\ 673\ K) \quad (9)$$

$$CO(g)+H_2O(g)\rightarrow H_2(g)+CO_2(g)(<849\ ℃) \quad (10)$$

料面喷吹蒸汽或烟气循环的烧结工艺技术，通过从料面注入含水蒸气的气流介质，使得通过料层内的气相 CO 爆燃来实现烟气 CO 的减排。烧结过程，混合料在干燥预热带(150～700 ℃)脱水，干燥预热带及其上方的燃烧带(700～1 400 ℃)几乎均不含水[21]。因此，要实现烧结过程料层内 CO 爆燃，应在料面注入蒸汽并抵达燃烧层，为 CO 爆燃创造高温、含水、含氧的条件。在烧结过程中，抽风导致料层处于负压状态。由图 7 可知，在相同温度下，压强降低有利于反应条件进入 CO 爆燃区，使得爆燃区向低温区偏移，故烧结过程的 CO 爆燃起始温度较常压下低，即小于 676 ℃。烧结的固－气热交换极快，料层与气相在同一水平位置视为处于同一温度[8]。因此，通过料面喷吹蒸汽的方式，从干燥预热带开始即可存在 CO 爆燃现象，燃烧带则完全处于爆燃区。

在实际烧结料层中，CO 气相并未完全氧化。烧结过程气体流速极快，CO 爆燃区的停留时间较短，烧结料层爆燃区的停留时间也可能影响低含量 CO 气相氧化效果。以某钢铁厂500 m^2烧结机为例，在标况烟气流量为98.5 万 m^3/h、料层厚度为 0.8 m 条件下，可计算出气流在整个烧结料层的停留时间约为 1.46 s。假设燃烧带厚度为 0.2～0.4 m[8]，且干燥预热带连同燃烧带一起约占料层厚度的十分之一，则气流停留在干燥预热带及燃烧带的时间为 0.15 s，仅约为 CO 氧化试验的十分之一。考虑到膨胀性，高温下气体在燃烧带的停留时间应该更短。

3.3　料面气流介质蒸汽构成

由图 4 可知，在标准压力下，发生 CO 显著爆燃现象的水蒸气含量要求大于 6.1%。根据中国冶金建设协会《关于征求团体标准〈烧结烟气循环设计标准〉(征求意见稿)意见的函》，烟气罩内的气流介质适宜温度推荐范围为 180～280 ℃，水蒸气含量推荐值为 6%～8%，恰好与 CO 氧化试验的水蒸气含量推荐值 6.1%～8.0% 相当。水蒸气含量的提高有利于提高燃料中水煤气的反应效率，一定程度上补偿含氧量不足导致的燃烧不充分问题；而过多的水蒸气将导致料层过湿，当达到露点温度时，水蒸气易凝结成水滴而吸收大量热量，导致料层蓄热能力有所降低，进而影响烧结指标[4]。

以安钢 500 m^2 烧结机为例，料面气流介质中水蒸气来源包括锅炉、循环热风及湿空气。根据现场不同气流介质的风量平衡及湿度，可计算出烟罩料面气流介质水蒸气构成，如表 2 所示。锅炉水蒸气是烟罩料面水蒸气的主要来源，占近一半；循环热风中水蒸气占比超过三分之一；而湿空气中水蒸气同样不可忽视，约占水蒸气总量的五分之一。再根据烧结风平衡，可得到烟罩料面气流介质中水蒸气体积分数约为 7.19%。建议在现场提高锅炉水蒸气的温度以满足料面气流介质的温度要求，并减少锅炉水蒸气流向烟罩的流量，使料面气流介质水蒸气体积分数降至 6.1% 以上，以此来降低料层过湿风险，并改善燃烧效率。

表 2　安钢 500 m^2 烧结机烟罩气流介质水蒸气构成

Table 2　Steam composition of airflow medium in the smoke hood of 500 m^2 sinterstrand of Anyang Steel

项目	水蒸气来源			气流介质总和
	锅炉	空气	循环热风	
标况流量/($m^3\cdot h^{-1}$)	19 278	6 751	14 209	40 238
水蒸气占比/%	47.9	16.8	35.3	100.0

4　结　论

(1) 在干基条件下，826 ℃后 CO 显著氧化，CO 转化率虽随温度升高而提高，但其变化速率逐渐减慢。在含水蒸气的湿基环境下，CO 氧化反应活性明显增强，表现出爆燃现象，CO 爆燃氧化于 676 ℃起显著，至 700 ℃以上时已趋近完全。

(2) 2% CO 触发爆燃的水蒸气体积分数要求在 6.1% 以上。采用向料面喷吹蒸汽或烟气循环技

术可向料层气相中补充足量水蒸气，在干燥预热带及燃烧带中营造高温、含水、含氧的条件，从而促进料层内低含量CO氧化。

（3）由于H_2O在高温条件下性质稳定，向料面注入的H_2O将穿过燃烧带，在燃烧带下沿的中高温区域与CO一同增强水煤气变换反应，进而增强料层下部的氧化放热。

参考文献：

[1] ZHANG J J,SHEN H Z,CHEN Y L,et al. Iron and steel industry emissions: A global analysis of trends and drivers[J]. Environmental Science & Technology,2023,57(43):16477－16488.

[2] 上官方钦,殷瑞钰,崔志峰,等. 钢铁工业低碳化发展[J]. 钢铁,2023,58(11):120－131.
SHANGGUAN Fangqin, YIN Ruiyu, CUI Zhifeng, et al. Low-carbon development of steel industry[J]. Iron & Steel,2023,58(11):120－131.

[3] 张建良,尉继勇,刘征建,等. 中国钢铁工业空气污染物排放现状及趋势[J]. 钢铁,2021,56(12):1－9.
ZHANG Jianliang, YU Jiyong, LIU Zhengjian, et al. Current situation and trend of air pollutant emission in China's steel industry[J]. Iron & Steel,2021,56(12):1－9.

[4] 代梦博. 铁矿烧结料层内协同脱除CO及NO_x基础研究[D]. 马鞍山:安徽工业大学,2024.
DAI Mengbo. Basic research on co-removal of CO and NO_x from iron ore sinter beds[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology,2024.

[5] ZHU T Y, LIU X L, WANG X D, et al. Technical development and prospect for collaborative reduction of pollution and carbon emissions from iron and steel industry in China[J]. Engineering,2023,31:37－49.

[6] 程扬,李杰,朱金伟,等. 烧结烟气CO减排研究动态[J]. 矿产综合利用,2022(2):22－25.
CHENG Yang, LI Jie, ZHU Jinwei, et al. Research progress of CO emission reduction in sintering flue gas[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2022(2):22－25.

[7] 陈丽,应圣洁,陈林利,等. 大气低浓度一氧化碳对上海市闵行区呼吸系统疾病死亡人群影响分析[J]. 预防医学情报杂志,2021,37(3):419－424.
CHEN Li, YING Shengjie, CHEN Linli, et al. Effect of low concentrations of ambient CO in air on respiratory disease mortality in Minhang district of Shanghai[J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2021, 37(3):419－424.

[8] 陈铁军. 现代烧结造块理论与工艺[M]. 北京:冶金工业出版社,2018.
CHEN Tiejun. Theory and technology of modern sintering and briquetting[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2018.

[9] CHENG Z L,TAN Z T,GUO Z G,et al. Recent progress in sustainable and energy-efficient technologies for sinter production in the iron and steel industry[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2020,131:110034.

[10] DAI M B,GU B S,SU P C,et al. Examining low nitrogen oxides combustion in iron ore sintering: Utilization of reductants[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2024,205:114864.

[11] 龙红明,丁龙,赵贺喜,等. 典型钢铁生产流程烟气中CO减排研究进展[J]. 钢铁,2023,58(8):1－12;24.
LONG Hongming, DING Long, ZHAO Hexi, et al. Research progress of CO removal in flue gas of typical steel production process[J]. Iron & Steel,2023,58(8):1－12;24.

[12] HIDA Y, SASAKI M, ITO K. Consideration on the CO and NO formation around the coke specimen during combustion[J]. Tetsu-to-Hagane,1980,66(13):1801－1809.

[13] 罗云飞,杨涛,周江虹,等. 料面喷吹蒸汽对烧结矿产质量和CO排放的影响[J]. 钢铁,2021,56(11):47－54.
LUO Yunfei, YANG Tao, ZHOU Jianghong, et al. Effect of steam injection from material surface on output and quality of sinter and CO emissions[J]. Iron & Steel, 2021,56(11):47－54.

[14] 吴宏亮,罗云飞,周江虹,等. 富氧协同烟气循环对烧结矿质量指标和CO排放的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版),2022,53(4):1179－1188.
WU Hongliang, LUO Yunfei, ZHOU Jianghong, et al. Influence of oxygen enrichment and flue gas circulation on quality index of sinter and CO emissions[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2022,53(4):1179－1188.

[15] 刘斌,汤正怡,高杰,等. 水蒸气催化烟气中CO气相氧化研究[J/OL]. 过程工程学报,2024:1－7[2024－

12 - 03]. http://kns. cnki. net/kcms/detail/11. 4541. TQ. 20240522. 1424. 004. html.
LIU Bin, TANG Zhengyi, Gao Jie, et al. Study on gas phase oxidation of CO in flue gas catalyzed by steam [J/OL]. Journal of process engineering, 2024: 1 - 7 [2024 - 12 - 03]. HTTP://http://kns. cnki. net/kcms/detail/11. 4541. TQ. 20240522. 1424. 004. html.

[16] HADMAN G, THOMPSON H W, HINSHELWOOD C N. The explosive oxidation of carbon monoxide at lower pressures[J]. Proceedings of The Royal Society A, 1932, 138(835): 297 - 311.

[17] 刘天新，沈青. 水蒸气助燃机理的研究与应用[J]. 中国能源，1995，17(10)：20 - 23.
LIU Tianxin, SHEN Qing. Research and application of steam combustion-supporting mechanism[J]. Energy of China, 1995, 17(10): 20 - 23.

[18] 新井纪男. 燃烧生成物的发生与抑制技术[M]. 赵黛青，赵哲时，王昶，等译. 北京：科学出版社，2001.
ARAI K. Generation and inhibition technology of combustion products[M]. ZHAO Daiqing, ZHAO Zheshi, WANG Chang, et al, Trans. Beijing: Science Press, 2001.

[19] 宁也，何萌，祁畅，等. 三元可燃混合气体爆炸极限实验及预测方法[J]. 爆炸与冲击，2023，43(4)：131 - 139.
NING Ye, HE Meng, QI Chang, et al. Experiment and prediction methods on the explosion limit of the ternary flammable gas mixture[J]. Explosion and Shock Waves, 2023, 43(4): 131 - 139.

[20] 陈俊武，许友好. 催化裂化工艺与工程[M]. 3 版. 北京：中国石化出版社，2015.
CHEN Junwu, XU Youhao. Catalytic cracking process and engineering[M]. 3rd ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2015.

[21] LÜ X W, BAI C G, ZHOU C Q, et al. Determination of moisture capacity of Iron ore for sintering [C]//5th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking. Shanghai: Chinese Society of Metals, 2009: 235 - 238.

[22] WU Y F, FAN X H, JI Z Y, et al. Influence of multiple gaseous medium injection on low-carbon iron ore sintering performance: Characteristics of natural gas and steam coupling injection[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 374: 133907.

广　告　目　次

封二	襄阳中和机电技术有限公司
封三	《烧结球团》杂志征订启事
封底	河北同业冶金科技有限责任公司
前彩 1	中冶长天炉窑工程技术公司
前彩 2 - 3	鞍山市昱昊机械设备有限公司
前彩 4 - 5	湖南德尚源耐磨工业有限公司
前彩 6 - 7	湖南晟清环保科技有限公司
前彩 8	江苏中鼎环境工程股份有限公司
前彩 9	罗迪格(北京)机械设备有限公司
前彩 10 - 11	中冶长天(长沙)智能科技有限公司
前彩 12 - 13	朝阳重型机器有限公司
前彩 14 - 15	北京艾瑞机械有限公司
前彩 16	南京三埃工控有限公司
前彩 17	平罗县国宁活性炭有限公司
前彩 18 - 19	湖南中冶长天重工科技有限公司
前彩 20 - 21	北京顺泰克科技有限公司
前彩 22 - 23	河北华通重工机械制造有限公司
前彩 24	焦作市迈科冶金机械有限公司
前彩 25	上海铭伦冶金科技开发有限公司
前彩 26 - 27	唐山市磁石矿冶科贸有限公司
前彩 28 - 29	北京金都泰拓冶金技术研究有限公司
前彩 30	SEW - 传动设备(天津)有限公司
前彩 31	江阴市创裕机械有限公司
前彩 32	成都利君实业股份有限公司
前彩 33	长沙天为华信环保装备有限公司
前彩 34 - 35	武汉誉腾电力科技有限公司
前彩 36	中冶长天国际工程有限责任公司
后彩 1	湖南精城特种陶瓷有限公司
后彩 2	鞍山市明阳金属材料有限公司
后彩 3	湖北中船气体有限公司
后彩 4	中冶京诚工程技术有限公司