研究

磁铁矿氧化球团富氢气基直接还原的特性研究

潘 建[1]，朱德庆[1]，韩基祥[2]，曹鹏飞[2]，翟 勇[2]，陈昭尧[3]，易安南[3]，胡文祥[3]

（1. 中南大学 资源加工与生物工程学院，湖南 长沙 410083；2. 中钢设备有限公司，北京 100080；
3. 福建三钢闽光股份有限公司，福建 三明 365000）

摘要：以 DRI 为原料的电炉炼钢短流程是冶炼优质钢和特种钢的重要工艺。为制备优质 DRI，本文首先以某全铁品位高达 71.68% 的国产 M 矿为含铁原料制备了 $M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$ 球团，然后参考 HYL 法气基直接还原标准，将球团在富氢（$H_2/CO=2.6$）条件下进行气基直接还原，系统研究了该球团矿的 *RI*、*RSI*、还原后 *CCS* 和物相变化。结果表明：在 800～950 ℃范围内，两种球团矿的 *RI* 与还原温度线性相关，且 *RI* 均大于 4；固定还原温度，两种球团矿的 *RSI* 随着还原的进行先急剧增加后逐渐下降，在还原度为 50%～80% 之间达到峰值，且 *RSI* 随还原温度增高而增大；还原过程中，两种球团矿还原后的 *CCS* 先大幅度下降，后略微上升，且随着还原温度增加而明显降低。整体来看，$M_{R=0.09}$ 球团的 *RI*、*RSI* 及还原后 *CCS* 均优于 $M_{R=0.4}$ 球团。还原过程由球团外层逐渐向内部推进，在 Fe_2O_3 转变为 Fe_3O_4 和浮士体的过程中，球团矿体积膨胀最为严重，导致其内部结构遭到破坏，使球团矿抗压强度大幅度下降，之后金属铁晶粒互连聚集，膨胀率逐渐下降，抗压强度也有所提高。

关键词：高品位磁铁精矿；气基；富氢；直接还原；还原膨胀；非高炉炼铁

中图分类号：TF046.6 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2022)01－0048－10

doi：10.13403/j.sjqt.2022.01.007

Study on hydrogen-rich gas-based direct reduction of oxide pellets made by magnetite concentrate

PAN Jian[1], ZHU Deqing[1], HAN Jixiang[2], CAO Pengfei[2], ZHAI Yong[2], CHEN Zhaoyao[3], YI Annan[3], HU Wenxiang[3]

(1. *School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha* 410083, *Hunan, China*; 2. *Sinosteel Equipment Co., Ltd., Beijing* 100080, *China*; 3. *Fujian Sansteel Minguang Co., Ltd., Sanming* 365000, *Fujian, China*)

Abstract: The short process of electric furnace steel-making with DRI as raw material is an important process for smelting high-quality and special steels. In order to prepare high-quality DRI, pellets with $M_{R=0.09}$ and $M_{R=0.4}$ are prepared using a domestic M ore with a total iron grade of 71.68% as the iron-bearing raw material. HYL method gas-based direct reduction standard is consulted, the pellets are subjected to gas-based direct reduction under hydrogen-rich ($H_2/CO=2.6$) conditions, and the *RI* of the pellets, *RSI*, *CCS* and phase change after reduction are systematically studied. The results show that the *RI* of the two pellets is linearly correlated with the reduction temperature in the range of 800～950 ℃, and the *RI* is greater than 4. The *RSI* of the two pellets increase sharply and then decreased gradually with the reduction, and then reach the peak between 50% and 80%, while the *RSI* increases with the increase of the reduction temperature. During the reduction process, the *CCS* of both pellets after reduction first decreases sharply and then increases slightly, and decreases significantly with increasing reduction temperature. Overall, the *RI*, *RSI* and reduced *CCS* of the $M_{R=0.09}$ pellets are better than those of the $M_{R=0.4}$ pellets. The reduction process gradually advances from the outer layer of the pellet to the inner layer, and the volume of the pellet expands most

收稿日期：2021－12－05；**修回日期**：2022－01－05

基金项目：国家自然科学基金资助项目(52174329)

作者简介：潘 建(1977—)，男，教授，博士生导师，从事烧结球团及直接还原、二次资源综合利用、复杂难处理矿的综合利用、钢铁冶金环境保护等方面的研究工作。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

severely during the transformation of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 and faujasite, resulting in the destruction of its internal structure and a significant decrease in the compressive strength of the pellet, followed by the interconnected aggregation of metallic iron grains. The swelling rate gradually decreases and the compressive strength increases.

Key words: high-grade magnetite concentrate; gas-based; hydrogen-rich; direct reduction; reduction expansion; non-blast furnace ironmaking

钢铁生产流程主要有转炉炼钢长流程和电炉炼钢短流程。与长流程相比，电炉炼钢具有流程短、投资相对较低、建设速度更快、节能环保的优点[1-3]。2019 年 12 月 23 日在京召开的全国工业和信息化工作会议指出将推动电弧炉短流程炼钢发展，同时“地条钢”的大量清除和废钢的大量累积也为电炉炼钢提供了原料，这为我国钢铁行业进入结构调整、转型升级创造了良好的环境。

直接还原工艺，是一种将铁氧化物在低于熔化温度的条件下还原而得到金属铁的工艺，其产品为直接还原铁(DRI)。95% 以上的 DRI 被用于代替废钢应用于电炉炼钢，部分也应用于转炉、高炉和化铁炉[4]。DRI 应用于电炉炼钢具有化学成分稳定、有害杂质含量低以及易于控制钢的成分等优点，对于冶炼高品质钢和特种钢有显著优势[5-6]。2016 年至 2020 年，世界 DRI 产量从 7.7×10^7 t 增加至 1.06×10^8 t，但我国直接还原铁产量较低，世界钢铁协会未统计 2016 年至 2020 年中国的直接还原铁产量数据[7]。

按照还原剂种类的不同，直接还原工艺可分为气基直接还原和煤基直接还原。目前世界范围内运行的直接还原工艺以气基直接还原为主，Midrex 法和 HYL-Ⅲ/Energiron 法是两种主要的气基直接还原工艺。相较于 Midrex 法，HYL-Ⅲ/Energiron 法以水蒸气作为裂化剂，还原气中 H_2 占比更高，CO_2 排放量更低，更有利于节能环保[8-10]。但我国因天然气短缺，之前对直接还原的研究主要集中在煤基直接还原工艺[11]。在“碳达峰，碳中和”背景下，我国科研工作者基本达成了发展气基直接还原的共识[12-13]。气基直接还原的主要原料是球团矿和块矿，但我国优质块矿资源短缺，因此发展球团直接还原技术是我国发展气基直接还原的最佳选择[14]。

目前，我国球团厂以生产酸性球团矿为主，而国外球团厂制备电炉炼钢用球团矿时为保证炉渣具有较小的侵蚀能力和较高的脱除杂质能力，会在球团中添加 CaO 制备熔剂性球团[15]。我国目前尚无气基直接还原工艺应用，相关机理研究也较为片面，如磁铁矿球团、酸性球团和熔剂性球团的还原性能的变化规律及机制缺乏研究。为此，本文以某铁品位高达 71.68% 的国产超纯磁铁精矿(M 矿)为原料制备了 $M_{R=0.09}$(自然碱度为 0.09)和 $M_{R=0.4}$(碱度为 0.4)的球团，模拟 HYL 法开展了铁精矿球团富氢气基直接还原试验，探索了进行气基直接还原时，磁铁精矿球团、酸性球团和熔剂性球团的性能变化规律及机理，以期为磁铁矿氧化球团富氢气基直接还原制备优质的直接还原铁提供参考制度和理论基础。

1　试验原料与方法

1.1　试验原料

本文采用某国产磁铁精矿(M 矿)作为球团制备原料，其主要化学成分见表 1。由表 1 可知：M 矿的全铁品位高达 71.68%，FeO 质量分数为 29.49%，SiO_2、Al_2O_3 分别仅占 0.16% 与 0.15%，其它有害元素占比也较低，是非常优质的直接还原用铁精矿。

表 1　M 矿主要化学成分和烧损(质量分数)

Table 1　Main chemical compositions and burning loss of iron ore concentrate　　%

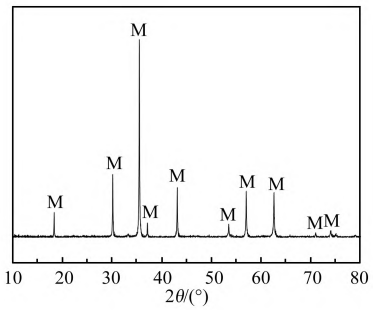
TFe	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	P	S	烧损
71.68	29.49	0.16	0.035	0.038	0.15	0.008 7	0.015	0.002	0.005	−3.12

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

M矿的XRD分析见图1。由图1可见，M矿的矿物种类单一，含铁矿物主要为磁铁矿。

M矿的粒度组成见表2，其它物理性能见表3。由表2可知，M矿粒度极细，-0.025 mm粒级占比为95.50%，远超过造球对原料粒度的要求。由表3可知，M矿比表面积较高，为2 782 cm^2/g，但其静态成球性指数很低，仅为0.13，属于无成球性铁精矿[16]。

M矿的微观颗粒形貌见图2。由图2可见，M矿粒度较细，表面较光滑，只有少量微细颗粒粘附在较大颗粒上。



M—磁铁矿。

图1 M矿的XRD分析

Fig. 1 The XRD pattern of M concentrate

表2 M矿粒度组成(质量分数)

Table 2 Size distributions of M concentrate %

+0.180 mm	0.074~0.180 mm	0.043~0.074 mm	0.038~0.043 mm	0.025~0.038 mm	-0.025 mm
0	0.14	0.62	0.21	3.53	95.50

表3 M矿物理性能

Table 3 Physical properties of M concentrate

比表面积/($cm^2\cdot g^{-1}$)	堆密度/($g\cdot cm^{-3}$)	真密度/($g\cdot cm^{-3}$)	毛细水迁移速率/($mm\cdot min^{-1}$)	最大毛细水/%	最大分子水/%	静态成球性指数
2782	1.569	5.073	4.32	18.07	2.07	0.13

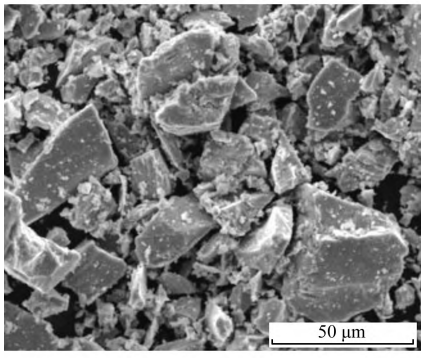


图2 M矿微观颗粒形貌

Fig. 2 Particle micro-morphology of M concentrate

1.2 试验方法

1.2.1 氧化球团的制备

以M矿干重3.5 kg为基准进行配料，配加0.1%有机黏结剂PAM及0.8%印度膨润土作为黏结剂，若调整碱度时则以石灰石为熔剂，混合料水分为7.5%，将原料混匀后在∅1 000 mm的圆盘造球机中造球，造球机倾角为45°、边高为0.3 m、转速为22 r/min，造球时间为25 min，生球水分为9.5%左右。在上述条件下，制备出$M_{R=0.09}$和$M_{R=0.4}$的合格生球团。将生球在105 ℃下干燥4~6 h后，使用双段卧式管炉模拟链算机-回转窑进行干球的预热和焙烧实验。两种球团最佳预热温度和时间均为950 ℃和10 min，此时预热球抗压强度达到500 N/P以上。$M_{R=0.09}$球团所需焙烧温度、焙烧时间分别为1 240 ℃、15 min，$M_{R=0.4}$球团所需焙烧温度和焙烧时间分别为1 240 ℃、9 min，焙烧球抗压强度均达到2 500 N/P以上。

得到的氧化球团理论化学成分如表4所示。由表4可知，M球团理论含铁品位达69%以上，纯度极高，其他杂质占比很低。

1.2.2 氧化球团气基直接还原

将制备好的氧化球团进行气基竖炉直接还原试验，并以HYL法气基还原冶金性能检测标准为基础[17-20]，检测球团矿的还原度(*R*)、还原度指数(*RI*)、还原膨胀率(*RSI*)、还原后的抗压强度(*CCS*)、低温还原粉化率(*RDI*)等性能，设备如图3所示。首先取(500±1)g球团(粒度组成为10~12.7 mm占50%，12.7~16 mm占

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 4　M 成品球团理论主要化学成分(质量分数)

Table 4　Theoretical mian chemical compositions of M roasted pellet　　%

试样	TFe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	P	S
$M_{R=0.09}$	69.14	0.54	0.05	0.06	0.34	0.009	0.032	0.003	0.005
$M_{R=0.4}$	69.01	0.55	0.22	0.06	0.34	0.010	0.032	0.003	0.005

50%)置于还原罐中；再通入 N_2(10 L/min)保护下使之升温至还原温度(800～950 ℃)，再通入还原气体(55 L/min)(还原气体体积比为 H_2∶CO∶CO_2∶N_2 = 55∶21∶14∶10)，当还原度达到95%时结束还原；最后通入 N_2(5～10 L/min)使之冷却至室温。还原度指数计算方法如式(1)～(3)所示。

在达到95%还原度时的还原速率：

$$\delta R/\delta t = k\cdot(1-R) \tag{1}$$

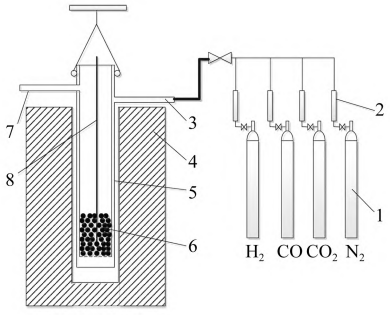
式中：R 为还原度,%；k 为速率常数；t 为还原度达到95%时所需的时间，min。

通过积分可得出还原速率公式如下：

$$\ln[1/(1-R)] = k\cdot t \tag{2}$$

还原度系数 RI 为：

$$RI = 100\cdot k \tag{3}$$



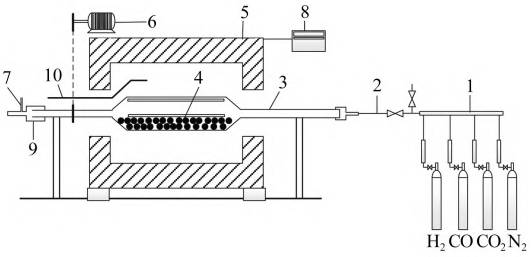
1—气瓶；2—流量计；3—进气口；4—电炉；5—还原罐；6—球团；7—尾气出口；8—热电偶。

图 3　实验用还原炉

Fig. 3　Furnace for gas-based direct reduction

RDI 检测装置如图 4 所示，检测 *RDI* 时取(1 000 ±0.2) g(粒度组成同上)置于还原罐中，先通 N_2(2 L/min)保护升温至还原温度 500 ℃开始还原，再通还原气体(20 ±1) L/min 还原 2 h(还原气体体积比为 H_2∶CO∶CO_2∶N_2 = 55∶21∶14∶10)，还原结束后通 N_2(5 L/min)使之冷却至室温。

对还原后球团检测其 *CCS*、*RI*、*RSI* 及 *RDI*，HYL 法还原球团矿性能要求如表 5 所示。



1—气体混合器；2—进气口；3—还原管；4—球团；5—电炉；6—电动机；7—尾气出口；8—温控仪；9—密封圈；10—热电偶。

图 4　HYL 法气基直接还原低温还原粉化率检测设备

Fig. 4　HYL low temperature disintegration test equipment

表 5　HYL 法还原球团矿性能要求[20]

Table 5　Performance requirements of fired pellets in HYL process

CCS/(N·P^{-1})	*RI*	*RSI*/%	*RDI*/%		
			$RDI_{+6.3\ mm}$	$RDI_{-3.2\ mm}$	RDI_{UP}
>500	>4	≤15	>80	<10	>60

注：RDI_{UP} 中 UP 表示完整球团

2　结果与讨论

2.1　球团气基直接还原冶金性能

成品球团采用 HYL 法进行气基直接还原的冶金性能如表 6 所示。由表 6 可见，$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$ 球团还原度指数均远大于 4；800 ℃还原膨胀率均远低于 15%，950 ℃时 $M_{R=0.4}$ 球团的还原膨胀率高于 15%；$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$ 球团的动态低温还原粉化率 $RDI_{+6.3\ mm}$ 均高于 99%，故下文不再对还原粉化特性做过多研究。

2.2　球团还原度指数变化

还原温度对 $M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$ 球团 *RI* 的变化如图 5 所示。由图 5 可见，随着还原温度的升高，$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$ 球团的 *RI* 均增大，说明两种球团随着还原温度升高，还原度达到 95% 所需要的时间越短。当还原温度为800 ℃时，$M_{R=0.09}$、

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

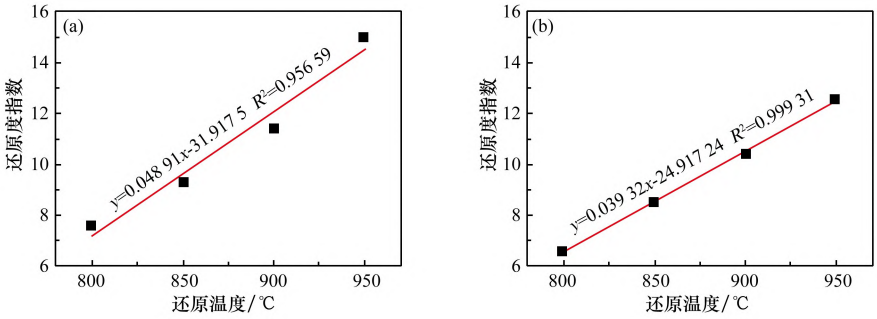
表 6 成品球团 HYL 法气基直接还原冶金性能

Table 6 Metallurgical performance of fired pellets in HYL process

试样	*RI*		*RSI*/%		*RDI*/%		
	800 ℃	950 ℃	800 ℃	950 ℃	$RDI_{+6.3\ mm}$	$RDI_{-3.2\ mm}$	RDI_{UP}
$M_{R=0.09}$	7.54	15.01	2.15	13.45	99.88	0.11	78.61
$M_{R=0.4}$	6.54	12.44	−4.42	19.19	99.85	0.15	72.98

$M_{R=0.4}$球团的 *RI* 分别为 7.54、6.54，已经远高于 HYL 法对球团矿 *RI* 大于 4 的要求。当温度提高至 950 ℃时，$M_{R=0.09}$球团的 *RI* 高达 15.01，$M_{R=0.4}$球团的 *RI* 提高至 12.44。

此外，温度每增加 50 ℃，$M_{R=0.09}$球团的 *RI* 增加 26% 左右，说明温度的增加显著提高了 $M_{R=0.09}$球团还原过程反应速率；而还原温度每增加 50 ℃，$M_{R=0.4}$球团的 *RI* 增加 24% 左右。可见，$M_{R=0.4}$球团相对于 $M_{R=0.09}$球团还原度指数较小，还原速率较慢，还原度达到 95% 所需要的时间更长。其原因在于碱度增加时，形成的渣相粘附在 Fe_2O_3 晶粒表面，降低了还原反应的接触面积，表观活化能从 41.40 kJ/mol 增至 42.17 kJ/mol，从而增加了还原难度。



（a）$M_{R=0.09}$球团；（b）$M_{R=0.4}$球团

图 5 还原温度对 $M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团 *RI* 的影响

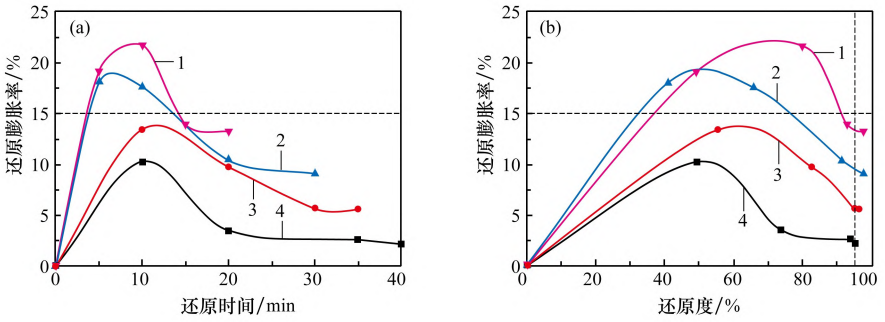
Fig. 5 Effect of reduction temperature on *RI* of $M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$ pellets

2.3 球团还原膨胀行为

不同的还原温度下，$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团的还原膨胀率(*RSI*)随还原时间和还原度的变化分别如图 6、7 所示。由图 6(a)、7(a)可知，固定还原温度，随着还原时间的延长，两种球团的 *RSI* 先急剧增加，在 10 min 内均可达到最大膨胀率，随后 *RSI* 大幅度下降，在还原末期趋于稳定。由图 6(b)、7(b)可知，两种球团的 *RSI* 在还原度为 50%~80% 时达到峰值。还原温度对两种球团的 *RSI* 影响较大，随着还原温度的提高，还原膨胀率最大值及还原终点的膨胀率显著增加，球团发生膨胀主要是由于物相转变和晶体结构的改变，说明还原温度对其物相转变和晶体结构的影响较大。

此外，当温度为 800、850 ℃时，$M_{R=0.09}$球团还原过程中 *RSI* 均低于 15%；当温度为 900、950 ℃时，$M_{R=0.09}$球团最大还原膨胀率高于 15%，而还原终点膨胀率低于 15%；当温度为 800 ℃时，$M_{R=0.4}$球团还原过程中 *RSI* 均低于 15%，甚至在还原末期发生了轻微的收缩；当温度为 850、900 ℃时，$M_{R=0.4}$球团最大还原膨胀率高于 15%，而还原终点膨胀率低于 15%；当温度为 950 ℃时，$M_{R=0.4}$球团最大还原膨胀率和还原终点膨胀率均高于 15%。同一还原温度下，$M_{R=0.4}$球团的最大还原膨胀率要明显较 $M_{R=0.09}$球团高，这主要是因为在还原前期，酸性球团中形成的铁橄榄石可在一定程度起到黏结作用而抑制球团膨胀，而 $M_{R=0.4}$球团生成的玻璃质渣相粘附在赤铁矿颗粒上，降低了 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的迁移速率，导致球团内外层赤铁矿还原膨胀速率的差异，形成同心裂纹，从而引起膨胀[21-23]。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

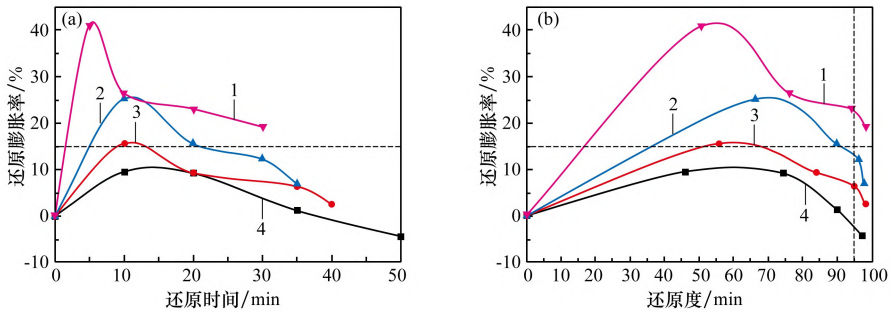


（a）还原时间；（b）还原度

还原温度/℃：1—950；2—900；3—850；4—800。

图 6　800～950 ℃下还原时间、*R* 对 $M_{R=0.09}$ 球团 *RSI* 的影响

Fig. 6　Effect of reduction duration、*R* on *RSI* of $M_{R=0.09}$ pellets under 800～950 ℃



（a）还原时间；（b）还原度

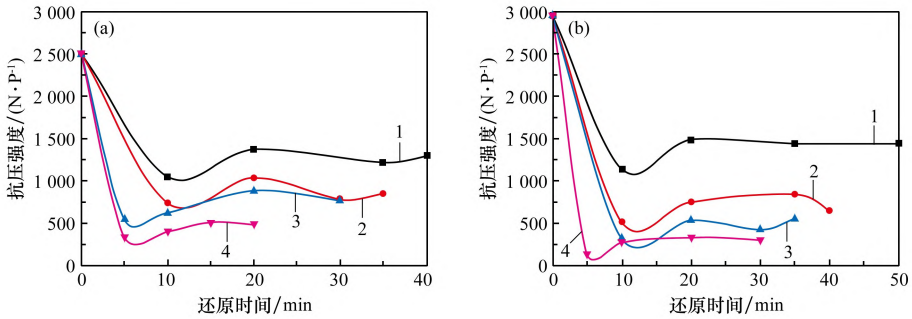
还原温度/℃：1—950；2—900；3—850；4—800。

图 7　800～950 ℃下还原时间、*R* 对 $M_{R=0.4}$ 球团 *RSI* 的影响

Fig. 7　Effect of reduction duration、*R* on *RSI* of $M_{R=0.4}$ pellets under 800～950 ℃

2.4　球团还原后抗压强度变化

在还原温度为 800～950 ℃时，$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团的 *CCS* 随还原时间的变化如图 8 所示。由图 8 可知，同一温度下，两种球团的 *CCS* 随着还原时间的延长，首先急剧下降，然后较小幅度上升，在还原后期波动不大，随着还原温度的增加，两种球团的 *CCS* 最低值及还原终点球团的 *CCS* 显著降低。对于 $M_{R=0.09}$ 球团，800、850 ℃时 *CCS* 最低值均大于 500 N/P，而 900、950 ℃时 *CCS* 最低值均低于 500 N/P。而对于 $M_{R=0.4}$ 球团，仅在 800 ℃时，*CCS* 最低值大于500 N/P。在800～900 ℃时，还原终点



（a）$M_{R=0.09}$球团；（b）$M_{R=0.4}$球团

还原温度/℃：1—800；2—850；3—900；4—950。

图 8　800～950 ℃下还原时间对 $M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团 *CCS* 的影响

Fig. 8　Effect of reduction duration on *CCS* of $M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$ pellets under 800～950 ℃

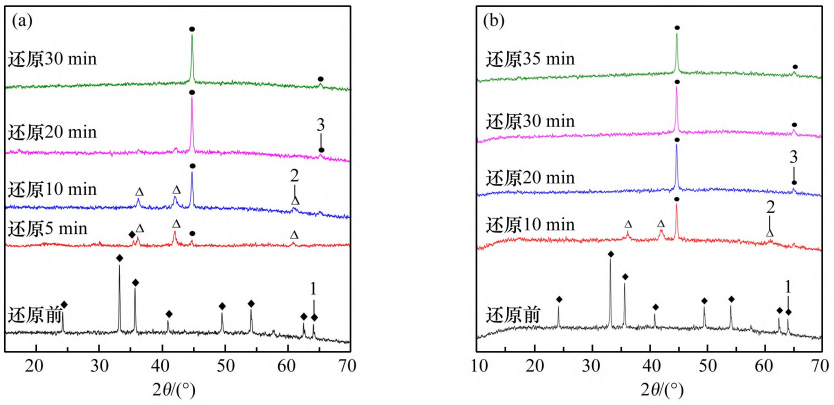
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

时两种球团 *CCS* 均大于 500 N/P，而 950 ℃时 $M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$还原终点的 *CCS* 仅分别为 484、307 N/P。同一还原温度下，$M_{R=0.09}$球团的最低抗压强度要明显较 $M_{R=0.4}$球团高，这是因为 $M_{R=0.4}$球团生成的玻璃质渣相较酸性球团中的铁橄榄石机械强度低，且此时 $M_{R=0.4}$球团的体积膨胀较 $M_{R=0.09}$球团剧烈，导致其抗压强度也较低[21,23-24]。

2.5 球团还原过程物相变化

球团还原膨胀和抗压强度的变化与其还原过程中的物相转变有显著联系，综合考虑两种球团还原膨胀率和还原后抗压强度，选择以 900 ℃时的还原过程进行 $M_{R=0.09}$球团和 $M_{R=0.4}$球团还原过程物相变化研究。图 9 为 900 ℃条件下 $M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团在不同还原时间下的 XRD 图谱，图 10 为还原过程中不同还原时间下球团的剖面宏观形貌图。

由图 9 可知，还原前 $M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团物相组成为单一的 Fe_2O_3 相，随着还原的进行，球团物相从单一的 Fe_2O_3 转变为浮士体和金属铁。还原 20 min 时，$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团均只有金属铁的物相。同时由图 10 可知，$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团分别在还原 5、10 min 后，球团有一层很薄的白色外壳，为金属铁，球团内部呈灰黑色，以浮士体 Fe_xO 为主，此时两种球团的孔隙均较多，*RSI* 达到最大值，*CCS* 最低。随着还原时间的延长，球团的亮白色金属铁外壳明显增厚，最终球团剖面整体呈亮白色。$M_{R=0.09}$球团在还原 20、30 min 时，还原度分别为 91.28%、97.21%；$M_{R=0.4}$球团在还原 20、30、35 min 后，还原度分别为 92.27%、96.02% 和 97.63%。两种球团的孔隙均随着还原时间的延长明显减少，还原膨胀和抗压强度得到改善，但 $M_{R=0.4}$球团的孔隙较 $M_{R=0.09}$球团多，导致 900 ℃时 $M_{R=0.4}$球团的还原膨胀较厉害，抗压强度较低。



（a）$M_{R=0.09}$球团；（b）$M_{R=0.4}$球团

1—赤铁矿；2—浮士体；3—金属铁。

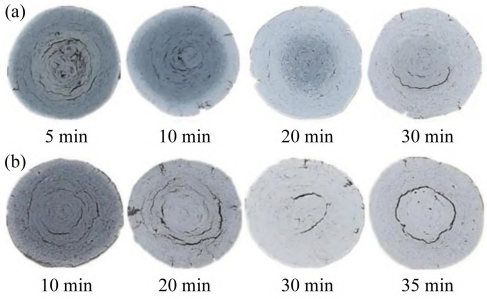
图 9 球团还原过程 XRD 分析(900 ℃)

Fig. 9 XRD patterns of reduced pellets(900 ℃)

图 11 为 900 ℃时不同还原时间下 $M_{R=0.09}$球团的微观形貌图。由图 11 可知：还原过程中，$M_{R=0.09}$球团外层变化不大，主要为亮白色颗粒，为金属铁，另有少量孔洞，而内层发生的变化则较大。还原 5 min 后，球团内层以灰黑色的浮士体 Fe_xO 为主，大量大孔洞、小孔洞相间分布；还原 10 min 后，内层有分散的金属铁晶粒出现；还原 20 min 后，此时球团内部的金属铁晶粒继续增多，孔隙率明显减小，使得 *RSI* 减小、*CCS* 增大。还原 30 min 后，还原为金属铁的反应早已推进至球团内层，球团内外层的微观形貌差别不大，内层晶粒呈被金属铁包围的浮士体状，故在放大倍数较小时表现为亮白色的金属铁相。

图 12 为 900 ℃时不同还原时间下 $M_{R=0.4}$球团的微观形貌图。由图 12 可知，$M_{R=0.4}$球团外层受还原时间的影响不大，与 $M_{R=0.09}$球团外层的微观形貌相似。还原 10 min 后，$M_{R=0.4}$球团

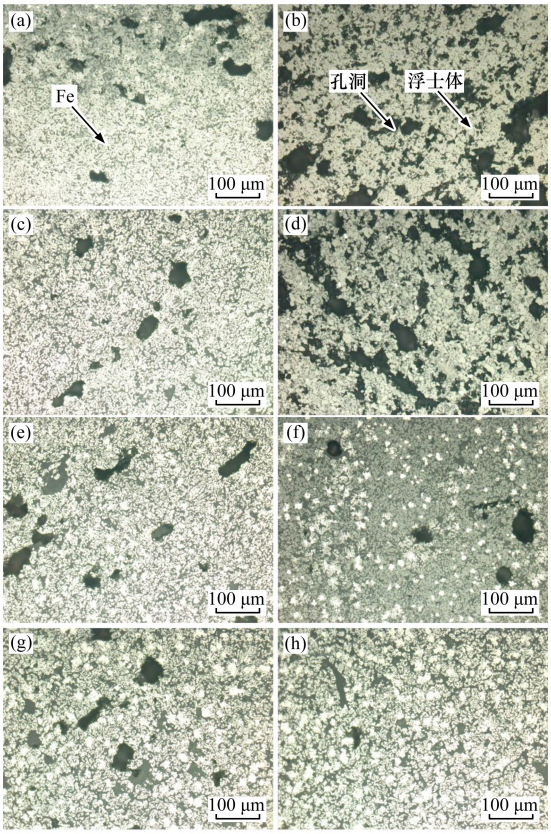
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



（a）$M_{R=0.09}$球团；（b）$M_{R=0.4}$球团

图 10　还原过程球团剖面图宏观形貌(900 ℃)

Fig. 10　Macroscopic morphology of pellets during reduction process(900 ℃)

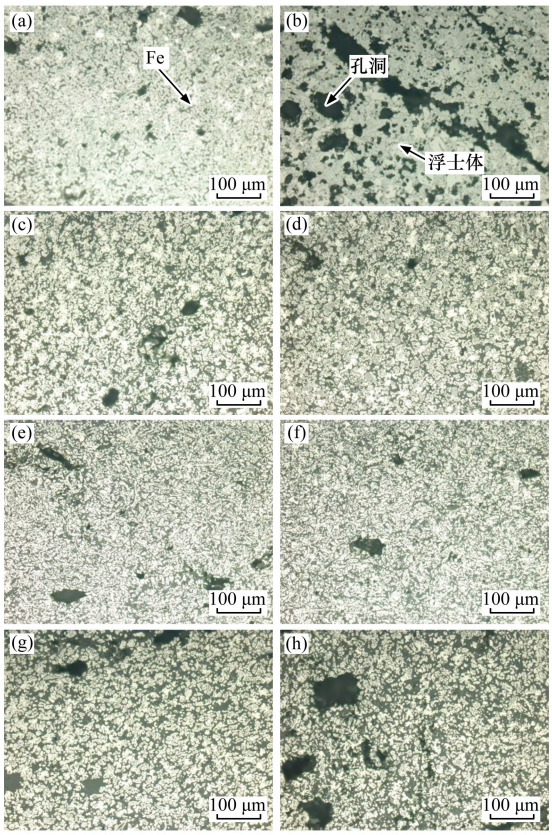


（a）5 min 外层；（b）5 min 内层；（c）10 min 外层；（d）10 min 内层；（e）20 min 外层；（f）20 min 内层；（g）30 min 外层；（h）30 min 内层

图 11　$M_{R=0.09}$还原过程球团微观形貌(900 ℃)

Fig. 11　Microstructure of $M_{R=0.09}$ pellets during reduction process(900 ℃)

中层有少量金属铁颗粒零星分布在浮士体中，内层以浮士体为主，同时内层有大量孔洞，呈蜂窝状，此时 $M_{R=0.4}$球团的 *RSI* 最大，*CCS* 最小；当还原 20 min 时，球团内层中可见金属铁与浮士体相互交织，孔洞明显减少，此时还原度已经大于 90%；而还原时间超过 30 min 后，球团内层以金属铁为主，有少量的浮士体存在，均位于大晶粒中间，原因是还原气体在还原晶粒时由外向内，由于内部被包裹，气体扩散不易，致使大晶粒核心未被完全还原。



（a）10 min 外层；（b）10 min 内层；（c）20 min 外层；（d）20 min 内层；（e）30 min 外层；（f）30 min 内层；（g）35 min 外层；（h）35 min 内层

图 12　$M_{R=0.4}$还原过程球团微观形貌(900 ℃)

Fig. 12　Microstructure of $M_{R=0.04}$ pellets during reduction process(900 ℃)

3　结　论

（1）在 800～950 ℃范围内，$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团的 *RI* 均随还原温度提高而显著提高，且温度对 $M_{R=0.09}$球团的 *RI* 影响更为显著，温度每增加 50 ℃，其 *RI* 提高约 26%。$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团的 *RI* 在 800～950 ℃内均大于 4。

（2）$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$球团还原过程的 *RSI* 变化规律较为相似。固定还原温度，*RSI* 先急剧增加，达到最大值后逐渐下降。且还原温度增

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

高，*RSI* 最大值和还原终点时的 *RSI* 增大。还原度为 50%～80% 时，球团的 *RSI* 达到峰值。而 $M_{R=0.4}$ 球团较 $M_{R=0.09}$ 球团更易发生还原膨胀。

（3）固定还原温度，$M_{R=0.09}$、$M_{R=0.4}$ 球团的 *CCS* 随着还原时间的延长，先大幅度下降后略微上升；随着还原温度的增加，球团的 *CCS* 最大值及还原终点的 *CCS* 值均明显降低。在 800～900 ℃时，还原终点两种球团的 *CCS* 大于 500 N/P。整体来看，$M_{R=0.09}$ 球团还原后的抗压强度较 $M_{R=0.4}$ 球团更高。

（4）氧化球团的气基直接还原反应由外向内逐层进行。在还原过程中，球团内的大晶粒逐渐被破坏，出现较多的微孔，还原后的金属化球团孔隙率较高。球团的还原膨胀、抗压强度的变化与其物相变化紧密相关。在由赤铁矿转变为磁铁矿和浮士体的过程中，球团的体积膨胀最为严重，还原膨胀破坏了球团内部结构使其抗压强度下降；之后金属铁晶粒互连聚集，其膨胀率逐渐下降，球团抗压强度也有所提高。

参考文献：

[1] 汪鹏,姜泽毅,张欣欣,等. 中国钢铁工业流程结构、能耗和排放长期情景预测[J]. 北京科技大学学报,2014,36(12):1683－1693.
WANG Peng, JIANG Zeyi, ZHANG Xinxin, et al. Long-term scenario forecast of production routes, energy consumption and emissions for Chinese steel industry[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014, 36(12): 1683－1693.

[2] 翁宇庆. 电炉钢与废钢的相关性[J]. 中国废钢铁,2013(6):18－36.
WENG Yuqing. Correlation between electric furnace steel and scrap steel[J]. Iron & Steel Scrap of China, 2013(6): 18－36.

[3] 徐匡迪,洪新. 电炉短流程回顾和发展中的若干问题[J]. 中国冶金,2005,15(7):1－8.
XU Kuangdi, HONG Xin. Review of electric arc furnace process and problems in its development[J]. China Metallurgy, 2005, 15(7): 1－8.

[4] 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分)[M]. 北京:冶金工业出版社,1991:259－260.
WANG Xiaoliu. Iron and steel metallurgy (iron making section)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 259－260.

[5] CHUKWULEKE O P, CHUKWUJEKWN S. Shift from coke to coal using direct reduction method and challenges[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(2): 1－5.

[6] KOPFLE J, HUNTER R. Direct reduction's role in the world steel industry[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2008, 35(4): 254－259.

[7] 2021 年世界钢铁统计数据[Z]. 布鲁塞尔:世界钢铁协会,2021:19.
World steel statistics 2021[Z]. Brussels: World Steel Association, 2021: 19.

[8] JIANG X, WANG L, SHEN F M. Shaft furnace direct reduction technology-midrex and energiron[J]. Advanced Materials Research, 2013: 654－659.

[9] 郭汉杰,孙贯永. 非焦煤炼铁工艺及装备的未来(2)——气基直接还原炼铁工艺及装备的前景研究(上)[J]. 冶金设备,2015(3):1－13.
GUO Hanjie, SUN Guanyong. Future of process and equipment on non-coking coal ironmaking(2)-prospect study on process and equipment for gas-based direct reduction ironmaking(the first volume)[J]. Metallurgical Equipment, 2015(3): 1－13.

[10] 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(5－6): 335－342.

[11] 陶江善,王杰. 天津钢管煤基回转窑生产回顾与经验借鉴[J]. 中国废钢铁,2017(5):35－40.
TAO Jiangshang, WANG Jie. Production review and experience reference of Tianjin steel tube coal-based rotary kiln[J]. Iron & Steel Scrap of China, 2017(5): 35－40.

[12] 沈峰满,姜鑫,高强健,等. 直接还原铁生产技术的现状及展望[J]. 钢铁,2017,52(1):7－12.
SHEN Fengman, JIANG Xin, GAO Qiangjian, et al. Situation and prospect on production technology of direct reduction iron[J]. Iron and Steel, 2017, 52(1): 7－12.

[13] 王新东,郝良元. 现代炼铁工艺及低碳发展方向分析[J]. 中国冶金,2021,31(5):1－5.
WANG Xindong, HAO Liangyuan. Analysis of modern ironmaking technology and low-carbon development direction[J]. China Metallurgy, 2021, 31(5): 1－5.

[14] 易凌云. 铁矿球团 $CO-H_2$ 混合气体气基直接还原基础研究[D]. 长沙:中南大学,2013:4－5.
YI Lingyun. Basic research on iron ore pellets direct reduction by $CO-H_2$ mixed gas[D]. Changsha: Central South University, 2013: 4－5.

[15] 吴耀光,肖步庆,朱立光,等. 电炉炼钢钢铁原料的现状分析与展望[J]. 钢铁,2021,56(11):55－62.
WU Yaoguang, XIAO Buqing, ZHU Liguang, et al. Current sit-

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

uation analysis and prospect of iron and steel raw material for electric arc furnace steelmaking[J]. Iron and Steel, 2021, 56(11):55 – 62.

[16] 姜涛. 铁矿造块学[M]. 长沙:中南大学出版社,2015:192.
JIANG Tao. Principle and technology of agglomeration of iron ores[M]. Changsha: Central South University Press, 2015: 192.

[17] International Organization for Standardization. Iron ores-Dynamic test for low-temperature reduction-disintegration: ISO 13930—2015[S].

[18] International Organization for Standardization. Iron ores-Determination of disintegration and metallization of feedstock for direct reduction by gas reforming processes: ISO 11257—1998[S].

[19] International Organization for Standardization. Iron ores-Determination of reducibility and metallization of feedstock for direct reduction by gas reforming processes: ISO 11258—1999[S].

[20] 徐梦杰. 铁精矿球团气基直接还原基础研究[D]. 长沙:中南大学,2018:45.
XU Mengjie. Fundamental research on gas-based direct reduction of pellets made from iron ore concentrates[D]. Changsha: Central South University, 2018:45.

[21] GUO Y, LIU K, CHEN F, et al. Effect of basicity on the reduction swelling behavior and mechanism of limestone fluxed iron ore pellets[J]. Powder Technology, 2021, 393:291 – 300.

[22] 张金良. 熔剂性赤铁矿球团焙烧特性及高炉还原行为研究[D]. 长沙:中南大学,2012:49 – 51.
ZHANG Jinliang. Roasting characteristics and reduction behaviors of fluxed Brazilian Hematite oxidized pellets[D]. Changsha: Central South University, 2012:49 – 51.

[23] 郭宇峰,刘阔,刘雅婧,等. 铁矿球团还原膨胀机理及影响因素的研究进展[J]. 钢铁,2021,56(4):9 – 15.
GUO Yufeng, LIU Kuo, LIU Yajing, et al. Research progress on reduction swelling mechanism and influencing factors of iron ore pellets[J]. Iron and Steel, 2021, 56(4):9 – 15.

[24] YI L, HUANG Z, JIANG T, et al. Swelling behavior of iron ore pellet reduced by H_2-CO mixtures[J]. Powder Technology, 2015, 269:290 – 295.

(上接第 28 页)

[4] 殷瑞钰. 冶金流程工程学(第 2 版)[M]. 北京:冶金工业出版社,2009.
YIN Rui-yu. Metallurgical process engineering[M]. 2nd Edition. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.

[5] 上官方钦,张春霞,胡长庆,等. 中国钢铁工业的 CO_2 排放估算[J]. 中国冶金,2010,20(5):37 – 42.
SHANGGUAN Fangqin, ZHANG Chunxia, HU Changqing, et al. Estimation on CO_2 emission in chinese iron and steel industry and enterprises[J]. China Metallurgy, 2010, 20(5): 37 – 42.

[6] 郦秀萍,上官方钦,周继程,等. 钢铁制造流程中碳素流运行与碳减排途径[M]. 北京:冶金工业出版社,2020.
LI Xiuping, SHANGGUAN Fangqin, ZHOU Jicheng, et al. Carbon flow and carbon emission reduction in iron and steel manufacturing process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020.

[7] 张龙强,陈剑. 钢铁工业实现“碳达峰”探讨及减碳建议[J]. 中国冶金,2021,31(9):21 – 25;52.
ZHANG Longqiang, CHEN Jian. Discussion on achieving “carbon peak” and suggestions for reducing carbon in iron and steel industry[J]. China Metallurgy, 2021, 31(9):21 – 25;52.

[8] 张琦,贾国玉,蔡九菊,等. 钢铁企业炼铁系统碳素流分析及 CO_2 减排措施[J]. 东北大学学报(自然科学版),2013,34(3):392 – 394;403.
ZHANG Qi, JIA Guoyu, CAI Jiuju, et al. Carbon flow analysis and CO_2 emission reduction strategies of Iron-making system in steel enterprise[J]. Journal of Northeastern University (Natrual Science), 2013, 34(3):392 – 394;403.

[9] 周继程,郦秀萍,上官方钦,等. 钢铁制造流程能源转换机制与能源利用效率分析[J]. 钢铁,2019,54(4):76 – 85.
ZHOU Jicheng, LI Xiuping, SHANGGUAN Fangqin, et al. Study on energy conversion mechanism and energy efficiency of steel manufacturing process[J]. Iron and Steel, 2019, 54(4):76 – 85.

[10] 胡长庆. 物质流、能量流分析与新一代钢铁制造流程[D]. 北京:钢铁研究总院,2006.
HU Changqing. Material flow, energy flow analysis and new generation steel manufacturing process[D]. Beijing: Central Iron and Steel Research Institute, 2006.

[11] 周继程. 钢铁制造流程能量流网络构建与案例研究[D]. 北京:钢铁研究总院,2014.
ZHOU Jicheng. Construction and case study on energy flow network of steel manufacturing process[D]. Beijing: Central Iron and Steel Research Institute, 2014.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net