



球团矿 NH_3 - H_2 还原动力学研究

杨佳龙¹, 米 澳¹, 张晓萍^{1,2}, 从俊强¹, 胡正洪¹, 李家新¹, 温宝良²

(1. 安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 马鞍山钢铁股份有限公司 技术中心, 安徽 马鞍山 243003)

摘要:氨还原赤铁矿是一种潜在的环保炼铁方法, 有利于解决氢的运输和储存所面临的物流和能源问题。然而, 先前研究中氨还原球团矿的样品质量通常仅为 2.8 g, 且缺乏对氨氢共同还原球团矿活化能的讨论。为进一步分析 NH_3 - H_2 还原球团矿的还原动力学, 本文采用 50 g 球团矿进行还原试验, 讨论 NH_3 - H_2 还原球团矿过程中的动力学行为, 并通过热力学与 XRD 分析研究球团矿 NH_3 - H_2 还原过程中的相结构组成与变化。研究表明, 使用 100% NH_3 还原 50 g 球团矿的速率低于 50% NH_3 与 50% H_2 的混合气体, 而后者又低于 100% H_2 。随着温度的升高, 50% NH_3 与 50% H_2 对球团矿的还原效果逐渐接近于 100% H_2 。从常见的气固反应数学模型中选取相边界控制模型中的收缩圆柱模型作为最概然反应机理函数, 对于还原 50 g 球团矿, 使用 100% NH_3 、50% NH_3 与 50% H_2 和 100% H_2 的还原反应活化能分别为 65.42、54.37 kJ/mol 和 29.17 kJ/mol。 NH_3 的分解反应对 Fe_2O_3 的还原具有负面影响。热力学与 XRD 分析结果表明: 100% NH_3 还原 Fe_2O_3 过程中会伴随有少量 Fe_4N 生成; 由于 NH_3 分压之间的差异, 使用 50% NH_3 与 50% H_2 还原球团矿会大幅减少 Fe_4N 的生成。本文研究成果可拓展氨还原球团矿动力学研究范围, 为后续的工业应用提供理论基础。

关键词: 可持续炼铁; 氨还原; 氢还原; 球团矿; 还原动力学

中图分类号: TF046.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)04-0040-08

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.04.056

Research on reduction kinetics of pellets using NH_3 - H_2

YANG Jialong¹, MI Ao¹, ZHANG Xiaoping^{1,2}, CONG Junqiang¹,

HU Zhenghong¹, LI Jiaxin¹, WEN Baoliang²

(1. School of Metallurgical and Engineering, Anhui University of Technology, Ma' anshan 243032, Anhui, China;

2. Technology Center, Ma' anshan Iron and Steel Co., Ltd., Ma' anshan 243003, Anhui, China)

Abstract: Ammonia-reduced hematite is a potential environmentally friendly ironmaking method, which is beneficial to solve the logistics and energy problems faced by the transportation and storage of hydrogen. However, the sample mass of ammonia-reducing pellets in previous researches is usually only 2.8 g, and there is a lack of discussion on the activation energy of ammonia-hydrogen co-reduced pellets. In order to further analyze the reduction kinetics of NH_3 - H_2 reduced pellets, 50 g pellets are used for reduction experiments, and the dynamic behavior of NH_3 - H_2 reduced pellets is discussed, and the phase structure composition and changes of NH_3 - H_2 pellets are studied by thermodynamics and XRD analysis. The results show that the rate of reduction of 50 g pellets with 100% NH_3 is less than that of a mixture of 50% NH_3 and 50% H_2 , and the latter is less than 100% H_2 . With the increase of temperature, the reduction effect of 50% NH_3 and 50% H_2 on pellets gradually approaches 100% H_2 . The shrinkage cylindrical model in the phase boundary control model is selected as the most general reaction mechanism function from the common mathematical models of gas-solid reaction, and the

收稿日期: 2024-10-13; 修回日期: 2025-11-05

基金项目: 安徽省重大产业创新计划资助项目(AHZDCYCX-LSDT2023-01); 国家自然科学基金青年基金资助项目(52204330)

作者简介: 杨佳龙(1964—), 男, 教授, 从事炼铁新技术与理论方面的研究。

通信作者: 温宝良(2000—), 男, 博士, 从事铁精矿造块新技术与理论方面的研究。

activation energies of 100% NH_3 , 50% NH_3 , 50% H_2 and 100% H_2 are 65.42 kJ/mol, 54.37 kJ/mol and 29.17 kJ/mol, respectively. The decomposition reaction of NH_3 has a negative effect on the reduction of Fe_2O_3 . The results of thermodynamics and XRD analysis show that a small amount of Fe_4N is formed during the reduction of Fe_2O_3 by 100% NH_3 , and the formation of Fe_4N is greatly reduced by reducing pellets with 50% NH_3 and 50% H_2 due to the difference between the partial pressure of NH_3 . The results can expand the research scope of ammonia reduction pellet dynamics and provide a theoretical basis for subsequent industrial applications.

Key words: sustainable ironmaking; ammonia reduction; hydrogen reduction; pellets; reduction kinetics

目前,高炉炼铁在提升能效和减少碳排放方面已取得显著进展,而开发可持续和创新的低碳排放技术,以应对全球变暖已成为冶金领域重要的研究方向^[1-3]。在全球范围内,多种新型低排放炼铁技术正在开发和推进,旨在通过诸如高炉顶气回收、氢基直接还原—电炉熔分(HyDR-EAF)、电解和碳捕获与储存(CCS)等突破性方法,在炼铁过程中实现低二氧化碳排放^[4]。如日本的COURSE50、欧洲的ULCOS、美国的氢闪速炼铁技术以及瑞典的HYBRIT等项目^[5-7]。采用HyDR-EAF替代传统高炉—转炉(BF-BOF)工艺,是目前减少炼铁过程中二氧化碳排放最有前景的方法之一^[8]。国际上Midrex、Energiron、HYBRIT、ULCORED等氢基直接还原工艺得到了不断的发展^[9],国内宝武湛江钢铁、河钢集团张宣科技以及山西中晋公司等也均在氢基直接还原炼铁技术方面取得了一定进展^[10]。研究显示,与BF-BOF的传统路线相比,HyDR-EAF工艺可以将每吨粗钢的二氧化碳排放显著降低至低于0.3 t,并有可能减少总量约84%的二氧化碳排放^[11]。然而,氢的使用和运输面临着如扩散系数大、易燃易爆、液化难度高、液氢的储存密度低等问题^[12]。目前,氢的运输主要以长管拖车等公路方式为主,长距离管道输氢技术仍处于项目示范阶段,运输成本高且效率低,严重制约了氢能产业进一步发展^[13]。

相比较氢,氨由于储存方便、安全性高、运输体系成熟,使得其在储氢载体市场方面有极大发展潜力^[14]。主要表现为,在所有的氢载体中,氨可在 $-33\text{ }^\circ\text{C}$ 、标准大气压条件下液化,而氢的液化温度则为 $-252.9\text{ }^\circ\text{C}$;液氨的体积密度比液氢高1.5至1.7倍,此外,由于氨分子远大于氢分子,氨的泄漏和爆炸风险也较低^[15]。氨同样是一种清洁能源,其燃烧产物为氮气和在水蒸气,可直

接用于赤铁矿还原^[16]。HOSOKAI等^[17]通过四极杆质谱分析研究认为,氨还原赤铁矿的温度从 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 开始,随着还原温度的升高,还原机制由赤铁矿被氨直接还原,转变为赤铁矿被氨热分解所产生的氢间接还原。YASUDA等^[18]研究了0.27 g赤铁矿粉末在不同氨气气氛条件下的还原和氮化行为。研究认为,赤铁矿会在 $500\sim 590\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下被氨直接还原成磁铁矿。赤铁矿与氨反应生成的磁铁矿会在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下被氨分解产生的氢还原为铁,氨还原赤铁矿速率要弱于氢。MA等^[19]在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下,使用纯度为99.999%、气体流速为10 L/h的氨气和氢气,对单个球团矿进行热重(TG)试验。研究认为,氨还原与氢还原的动力学过程相似, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 氨还原球团矿所得的铁中伴随有大量氮化铁掺杂。TRIANA等^[1]利用FactSage 8.2软件对氨还原赤铁矿行为进行热力学计算,详细研究了不同反应条件下各稳定相的存在条件,以及氮化铁相的形成和稳定性,并构建了氨还原赤铁矿优势区域的面积图。JOVIC ĆEVIĆ-KLUG等^[2]同样研究了单个球团矿氨还原的热动力学及氮化效应,讨论了温度对还原效率和氮化物形成的影响,分析了扩散对还原铁相形成和化学演化行为的影响。虽然用氨还原赤铁矿是一种潜在的环保炼铁方法,但它也存在一些问题,包括氨的高成本、由氨的毒性和危险性质而引起的复杂处理和安全问题、较低效率和产量、氨在高温下分解以及其他环境下的可持续性问题。同时,氨的生产需要耗费大量能源,而且通常依赖于化石燃料,这可能会抵消一些预期的可持续性优势。此外,前述研究表明,氨还原赤铁矿的反应通常需要在高温才可有效进行。在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,该还原速率较慢;而在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,由于部分氨被分解为氮和氢,赤铁矿则会被氨分解产生的氢还原为铁。

先前研究中,氨还原球团矿的样品质量仅为 2.8 g,且缺乏对氨氢共同还原球团矿活化能的分析。为进一步分析 $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 还原球团矿过程中的动力学行为,本文采用 50 g 球团进行还原试验,通过热力学与 XRD 分析,研究球团矿 $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 还原过程中相结构组成与变化,旨在拓展氨还原球团矿的动力学研究范围。

1 原料性能与研究方法

1.1 原料性能

球团矿的抗压强度使用某公司生产的全自动铁矿球团压力试验机(ETM204C-Y)进行检测。抗压强度实际检测值为 $(3\ 238.5 \pm 724.6)$ N/P。

使用 Buehler ECOMET 250 Pro 设备配加金刚石喷雾抛光剂,将 3 个球团矿样品沿直径磨抛出平面。采用蔡司光学显微镜(ZEISS AX10)观察并测量球团矿的孔隙率。在 50 倍放大条件下,从 3 个球团矿平均选取出 9 个观察点,使用 ImageJ 1.54k 软件对图像进行预处理,根据灰度特征值的测量方法,计算每个观察点的孔隙率,并对 9 个观察点的结果取平均值,得到最终的球团矿孔隙率。孔隙率实际检测值为 $24.2\% \pm 0.6\%$ 。

球团矿样品直径取用范围为 10 ~ 12 mm。球团矿中的 FeO 质量分数通过重铬酸钾溶液滴定法检测,化学成分通过 XRF 检测。除 Fe、S、P 外,其他元素使用氧化物形式进行表示。最终球团矿化学成分如表 1 所示。由表 1 可知,所使用球团矿中 SiO_2 质量分数大于 5%,其余参数则均在正常范围内。球团矿的矿相结构如图 1 所示。由图 1 可知,所使用球团矿内部 Fe_2O_3 晶粒间连结率高,存有少量 Fe_3O_4 ,孔隙较为圆润, SiO_2 多呈多边形片状嵌布在 Fe_2O_3 晶粒间。氨气、氢气及氮气均由南京某公司提供,纯度为 99.9%。

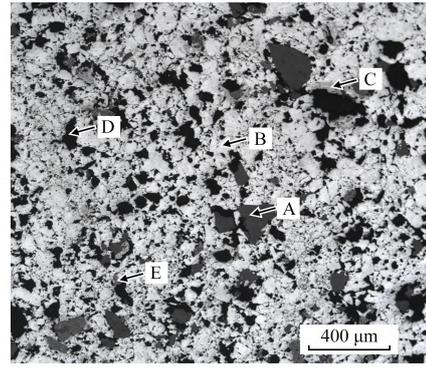
表 1 球团矿主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of the pellet %

TFe	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	S	P
64.04	1.25	6.09	1.20	0.64	0.88	0.04	0.02

1.2 研究方法

球团矿 $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 还原试验装置如图 2 所示。试验于标准大气压下开展,试验系统包括气体流量



A— SiO_2 ; B— Fe_2O_3 ; C— Fe_3O_4 ; D—孔洞; E—渣相。

图 1 球团矿的光学矿相结构

调节器、管式反应器及精密称重装置。将质量为 (50 ± 1) g 的球团矿置入直径为 60 mm 的吊篮,将吊篮挂于精度为 0.001 g 的天平下方,一同置入直径 86 mm 的管式反应器内部。起始阶段,以 (7 ± 0.2) L/min 流量通入氮气保护系统。随后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率将反应管升温至所需设定值(700、750、800、850 $^\circ\text{C}$),温度达标后保持恒温,并以相同流量将氮气切换为还原气体流通于反应床内,同时监测样品失重情况。各组 $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 体系的反应气氛及温度设定如表 2 所示。为便于图表呈现和说明,100% NH_3 记为 A100,50% NH_3 与 50% H_2 混合气记为 A50H50,100% H_2 记为 H100,各编号“-”后数值代表反应温度。试样还原试验终止后,停止通入还原气体,持续通入氮气至管温低于 100 $^\circ\text{C}$,再取出球团矿进行 XRD 分析。

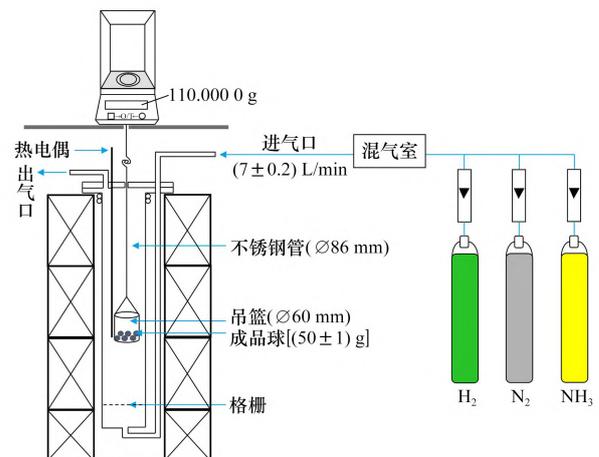


图 2 球团矿 $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 还原试验装置

Fig. 2 $\text{NH}_3\text{-H}_2$ reduction experimental device of the pellet

表2 球团矿 NH₃-H₂ 还原反应气氛和温度条件
Table 2 NH₃-H₂ reduction reaction atmospheres and temperature conditions of the pellet

还原气体组成	流量/(L·min ⁻¹)		保温温度/℃	编号
	NH ₃	H ₂		
100% NH ₃	7	0	700	A100-700
			750	A100-750
			800	A100-800
			850	A100-850
50% NH ₃ + 50% H ₂	3.5	3.5	700	A50H50-700
			750	A50H50-750
			800	A50H50-800
			850	A50H50-850
100% H ₂	0	7	700	H100-700
			750	H100-750
			800	H100-800
			850	H100-850

球团矿的还原度随时间变化曲线通过试验过程中球团矿的质量变化来绘制。曲线绘制过程中忽略其他组分的影响,将全部失重考虑为铁氧化物还原。依据《高炉用铁矿石用最终还原度指数表示的还原性的测定》(GB/T 24189—2024)规定的方法来计算还原度。XRD 分析仪器(D8 ADVANCE)由

德国某公司生产,测试角度为5°~85°。

2 试验结果与讨论

2.1 还原度曲线

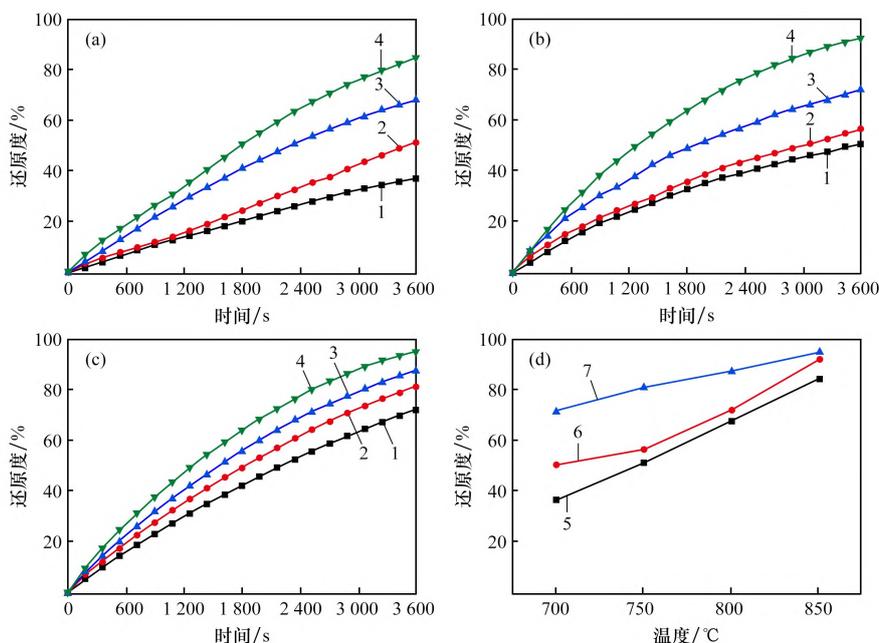
不同温度与气氛下的球团矿 NH₃-H₂ 还原度随时间变化曲线如图3所示。由图3可知,从700℃至850℃,A100还原球团矿的还原速率小于A50H50和H100。随着温度的升高,H100逐渐与A50H50还原球团矿的还原度曲线变化接近。3600s时,不同气氛还原球团矿的还原度随温度变化存在明显差异,H100还原球团矿的还原度要高于A50H50和A100。从700℃至850℃,A100还原球团矿的还原度由37.06%提高至84.69%,A50H50还原球团矿的还原度从50.77%提高至92.28%,而H100还原球团矿的还原度则从72.03%提高至94.66%。

2.2 还原动力学

球团矿还原过程中反应速率可以用如下两种不同形式的方程表示^[20]。

微分形式:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (1)$$



(a) A100; (b) A50H50; (c) H100; (d) 3600 s时不同温度下各球团矿的还原度
温度/℃: 1—700; 2—750; 3—800; 4—850。5—A100; 6—A50H50; 7—H100。

图3 不同温度和气氛下球团矿还原度随时间的变化曲线

Fig. 3 Time varying curves of reducibility index of pellet under different atmospheres and temperatures

积分形式:

$$g(x) = k(T)t \quad (2)$$

式中: x 为还原度, %; t 为时间, min; $k(T)$ 为反应速率常数与温度 T (K) 关系式, min^{-1} ; $f(x)$ 为反应机理函数的微分形式; $g(x)$ 为反应机理函数的积分形式。

$f(x)$ 与 $g(x)$ 之间存在以下关系:

$$f(x) = \frac{1}{g'(x)} \quad (3)$$

$k(T)$ 与反应温度 T (绝对温度) 之间的关系可用 Arrhenius 方程表示:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: E_a 为还原反应活化能, kJ/mol; A 为还原反应活化能指前因子; R 为通用常数, 取值为 8.314 J/(K·mol)。

化简可得 $\ln[k(T)]$ 与 $1/RT$ 的关系如下。

$$\ln[k(T)] = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$

等温条件下, 对于简单反应而言, 速率常数 $k(T)$ 可以表达为常数项 k 。通过将 $g(x)$ 与 $k-t$ 构建线性关系, 即可获得某一温度下的反应速率常数 k , 此时选取的 $g(x)$ 函数为反应机理函数。利用同样的方法, 在不同温度下算出不同的速率常数, 则可进一步获得反应活化能。具体步骤: 在 $x-t$ 曲线上选取一组 x 、 t 值带入常见的动力学机理函数 $g(x)$ 中, 选取能令直线线性拟合最佳的 $g(x)$ 为最概然反应机理函数, 得到直线斜率 k 。

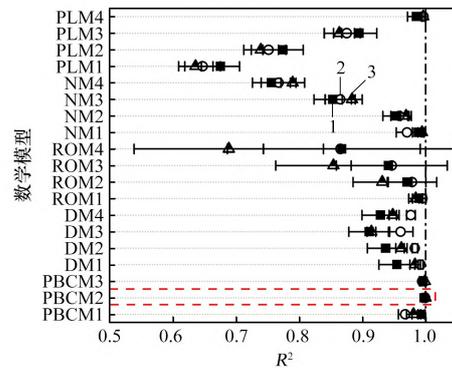
在 SPREITZER 等^[21] 的综述中, 气固反应的常见数学模型如表 3 所示。模型有相边界控制模型 (phase-boundary-controlled models, PBCM)、扩散模型 (diffusion models, DM)、反应顺序模型 (reaction-order models, ROM)、反应核模型 (nucleation models, NM)、幂律模型 (power-law models, PLM)。

通过比较不同气氛和反应模型下四种温度线性拟合 R^2 平均值来选取最概然反应机理函数, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 相边界控制模型中收缩圆柱模型 (PBCM2) 和收缩球模型 (PBCM3) 最适宜用来描述球团矿还原过程。相边界控制模型假定在相变的初期, 成核 (即新相的形成) 过程快

表 3 常见动力学机理函数

Table 3 Common kinetic mechanism functions

模型名称	模型符号	模型说明	$g(x)$
相边界控制模型	PBCM1	无限平板	x
	PBCM2	收缩圆柱	$1 - (1-x)^{1/2}$
	PBCM3	收缩球	$1 - (1-x)^{1/3}$
扩散模型	DM1	1 维	x^2
	DM2	2 维	$x + (1-x) \ln(1-x)$
	DM3	3 维 Jander	$[1 - (1-x)^{1/3}]^2$
	DM4	3 维 Ginstling	$(1 - 2/3x) - (1-x)^{2/3}$
反应顺序模型	ROM1	1 阶反应顺序	$-\ln(1-x)$
	ROM2	1.5 阶反应顺序	$2[(1-x)^{-1/2} - 1]$
	ROM3	2 阶反应顺序	$(1-x)^{-1} - 1$
	ROM4	3 阶反应顺序	$1/2[(1-x)^{-2} - 1]$
成核模型	NM1	$n = 1.5$	$[-\ln(1-x)]^{2/3}$
	NM2	$n = 2$	$[-\ln(1-x)]^{1/2}$
	NM3	$n = 3$	$[-\ln(1-x)]^{1/3}$
	NM4	$n = 4$	$[-\ln(1-x)]^{1/4}$
幂律模型	PLM1	—	$x^{1/4}$
	PLM2	—	$x^{1/3}$
	PLM3	—	$x^{1/2}$
	PLM4	—	$x^{3/2}$



1—A100; 2—A50H50; 3—H100。

图 4 不同动力学机理函数拟合 R^2 值

Fig. 4 Fitting R^2 values to different kinetic mechanism functions

速且几乎瞬时。由于成核所需的时间相对于相变过程本身非常短, 通常将其忽略不计。从而, 模型假定反应过程受到相边界反应的限制, 新相通过相边界的扩展逐渐取代原来的相。相界面的移动决定了相变的速度和性质, 即反应速率受限于

相界面的移动速度,而不是成核速率。考虑到反应容器的圆柱形状,本文优先选用收缩圆柱模型(PBCM2)作为最概然反应机理函数。

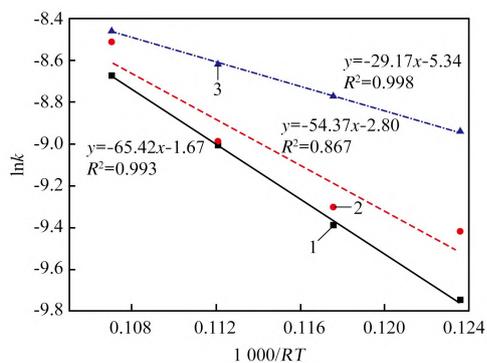
使用收缩圆柱模型(PBCM2)所获得的反应速率常数 k 如表4所示。由表4可以看出,A50H50混合气氮体系相比A100与H100单一因素控制的反应系统的离散程度更高。A50H50在700~800℃时反应速率常数 k 值与A100相接近,在850℃时反应速率常数 k 值与H100接近。

表4 收缩圆柱模型拟合反应速率常数 k 值

Table 4 Contraction cylinder model fit to reaction rate constant k values

温度/ ℃	A100/ ($k \times 1000$)	A50H50/ ($k \times 1000$)	H100/ ($k \times 1000$)
700	0.058 6	0.081 4	0.130 6
750	0.083 6	0.091 1	0.156 0
800	0.123 2	0.125 4	0.178 6
850	0.171 1	0.200 9	0.213 3

反应速率常数 k 值的对数 $\ln k$ 与 $1/RT$ 的线性拟合关系如图5所示。由图5可知,A100还原球团矿的反应活化能为65.42 kJ/mol,A50H50还原球团矿的反应活化能为54.37 kJ/mol,而H100还原球团矿的反应活化能为29.17 kJ/mol。



1—A100; 2—A50H50; 3—H100。

图5 球团矿还原 $\ln k$ 与 $1000/RT$ 线性拟合曲线

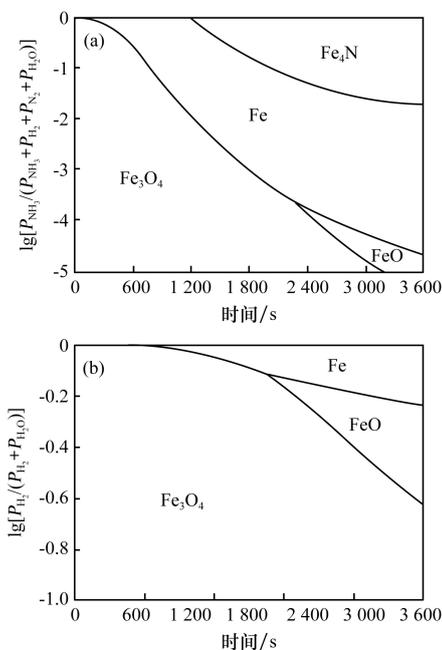
Fig. 5 Linear fitting curve of $\ln k$ and $1000/RT$ for pellet reduction

不同反应模型的选择会导致计算的反应活化能存在显著差异。WANG等^[22]使用相边界控制模型中的收缩球模型,发现在800~1000℃的温度范围内氢还原球团矿活化能为28.1 kJ/mol。KOVTON等^[23]使用相边界控制模型中的收缩球模型,认为

在700~1000℃的温度范围内氢还原球团矿活化能为33.642 kJ/mol。本文在相边界控制模型中使用的收缩圆柱模型与过去研究模型中所获得的氢还原球团矿活化能相近。活化能是指反应物在进行化学反应时所需克服的能量障碍,反映了反应的难易程度^[24]。活化能越高,反应越难进行;活化能越低,反应越容易进行。因此,较高的活化能意味着氮作为还原剂还原赤铁矿的能力比氢弱。

2.3 还原相结构

使用HSC Chemistry 6.0中的Reaction Equations and Equilibrium Compositions模块平衡数据,分别构建Fe-O-NH₃体系和Fe-O-H₂体系的反应区域优势图,如图6所示。图6(a)绘制了Fe、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄和Fe₄N相随还原NH₃相对分压和温度变化存在的温度稳定区域。图6(b)绘制了Fe、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄相随还原H₂相对分压和温度变化存在的温度稳定区域。可以发现,与H₂还原Fe₂O₃相同,由于Fe₂O₃被NH₃还原为Fe₃O₄所需NH₃分压较低,故其在图6(a)中不显示。图6(a)中的计算结果显示,NH₃还原Fe₂O₃时的Fe₄N和FeO生成区间较窄。当反应温度低于600℃时,Fe₃O₄会直接转化为Fe,而不生成FeO,而当反应温度高



(a) Fe-O-NH₃体系; (b) Fe-O-H₂体系

图6 Fe-O-NH₃体系与Fe-O-H₂体系反应区域优势图

Fig. 6 Predominance area diagram for the Fe-O-NH₃ system and Fe-O-H₂ system

于 600 °C 时, Fe_3O_4 则会进行还原为 FeO 至 Fe 的逐级还原反应。

NH_3 会分解为 N_2 和 H_2 , 这使得实际的 NH_3 还原 Fe_2O_3 反应不仅依赖于 NH_3 本身, 还涉及 NH_3 分解产生 H_2 的作用。 NH_3 分解会减少参与 Fe_2O_3 还原反应的有效 NH_3 分子数量, 同时 Fe_2O_3 的还原反应需要打破 NH_3 分子中的化学键, 这使得 NH_3 还原 Fe_2O_3 过程具有较高的活化能。

不同温度下, A100 和 A50H50 及 H100 还原 60 min 的相结构组成如图 7 所示。由图 7 可见, A100-700 中仍存有部分 Fe_2O_3 , 随着反应温度的增加, Fe_2O_3 逐渐被还原为 Fe_3O_4 , 导致 Fe_3O_4 峰值强度增加; A100-700 至 A100-800, Fe_4N 的峰值强度要弱于 Fe 和 Fe_3O_4 , Fe_4N 随 Fe_3O_4 的峰强度增加而增加。这说明, 在 700~800 °C, 使用 A100 还原 Fe_2O_3 过程中, 受限于 NH_3 分解反应的影响使得 NH_3 分压较低, Fe_4N 的生成量少。A100-850 条件下, 由于更低的 NH_3 分压及 NH_3 的分解行为加剧, 生成的 Fe_3O_4 更倾向于被 NH_3 与 H_2 还原为 Fe 与 FeO , 从而导致 Fe_4N 的峰值强度急剧降低, 并生成了纯净 Fe 相。由于 NH_3 分压

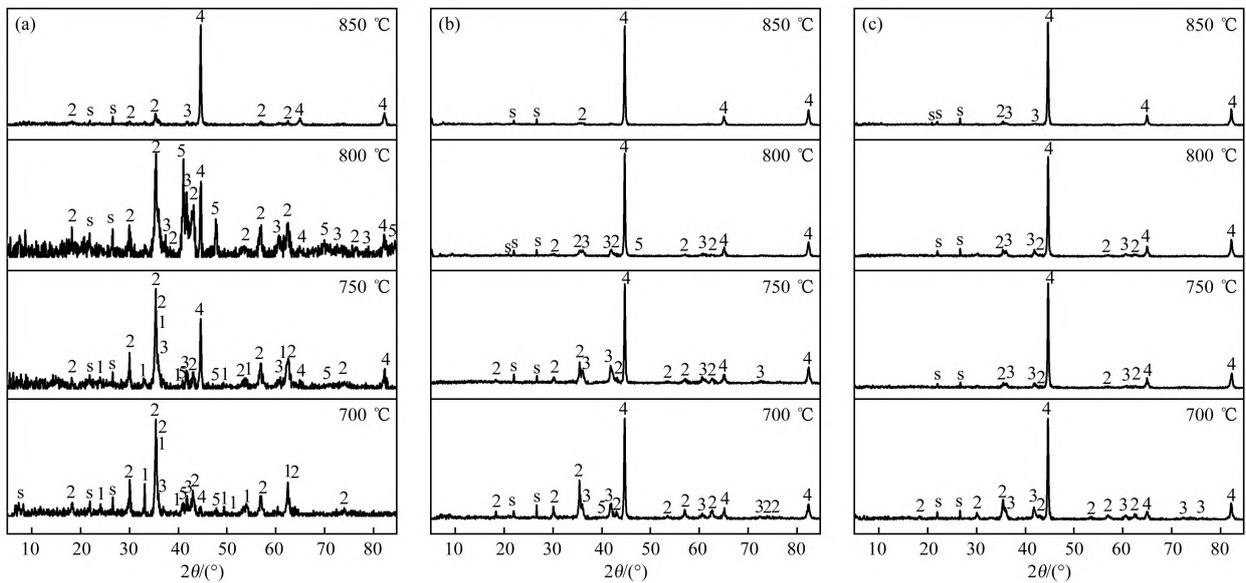
之间的差异, A50H50 还原气氛下 Fe_4N 的峰值强度低, 相比较 H100, A50H50 在等时间和等温度条件下相结构组成中伴随有更多未还原的 Fe_3O_4 和 FeO 。

3 结论

(1) 在还原 50 g 球团矿过程中, 使用 100% NH_3 的还原速率低于 50% NH_3 与 50% H_2 的混合气体, 而后者又低于 100% H_2 。随着温度的升高, 50% NH_3 与 50% H_2 对球团矿的还原效果逐渐接近 100% H_2 。

(2) 从常见的气固反应数学模型中选取相边界控制模型中的收缩圆柱模型作为最概然反应机理函数。对于还原 50 g 球团矿, 使用 100% NH_3 、50% NH_3 与 50% H_2 及 100% H_2 的反应活化能分别为 65.42、54.37 kJ/mol 和 29.17 kJ/mol。 NH_3 的分解反应对 Fe_2O_3 的还原具有负面影响。

(3) XRD 分析结果表明, 100% NH_3 还原 Fe_2O_3 过程中会伴随有少量 Fe_4N 生成。由于 NH_3 分压之间的差异, 使用 50% NH_3 与 50% H_2 还原球团矿会大幅减少 Fe_4N 生成。



(a) A100; (b) A50H50; (c) H100

1— Fe_2O_3 ; 2— Fe_3O_4 ; 3— FeO ; 4— Fe ; 5— Fe_4N ; S— SiO_2 。

图 7 不同气氛和温度下还原 60 min 后球团矿的相结构组成

Fig. 7 The phase structure composition of pellets after 60 minutes of reduction under different atmospheres and temperatures

参考文献:

- [1] TRIANA T, BROOKS G A, RHAMDHANI M A, et al. Iron oxide direct reduction and iron nitride formation using ammonia: Review and thermodynamic analysis[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2024, 10(3): 1428 – 1445.
- [2] JOVI Č EVIC Ć-KLUG M, MA Y, JOVI Č EVIC Ć-KLUG P, et al. Thermal kinetics and nitriding effect of ammonia-based direct reduction of iron oxides[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(26): 9882 – 9896.
- [3] 卢立金,王海风,王锋,等. 氢冶金工艺技术发展现状及应用[J]. *钢铁*, 2024, 59(3): 183 – 196.
- LU Lijin, WANG Haifeng, WANG Feng, et al. Development status and application of hydrogen metallurgy technology[J]. *Iron and Steel*, 2024, 59(3): 183 – 196.
- [4] MIŠKOVI Č OVÁ Z, LEGEMZA J, DEMETER P, et al. An overview analysis of current research status in iron oxides reduction by hydrogen[J]. *Metals*, 2024, 14(5): 589.
- [5] ZHANG X Y, JIAO K X, ZHANG J L, et al. A review on low carbon emissions projects of steel industry in the World[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 306: 127259.
- [6] CHEN W H, SARLES P, PARK Y K, et al. Thermodynamic analysis of novel ammonia addition to raw iron making followed by neural network development prediction[J]. *Fuel*, 2023, 353: 129246.
- [7] 邢奕,崔永康,田京雷,等. 钢铁行业低碳技术应用现状与展望[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(4): 801 – 811.
- XING Yi, CUI Yongkang, TIAN Jinglei, et al. Application status and prospect of low carbon technology in iron and steel industry[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(4): 801 – 811.
- [8] KIM S H, ZHANG X, MA Y, et al. Influence of microstructure and atomic-scale chemistry on the direct reduction of iron ore with hydrogen at 700 °C [J]. *Acta Materialia*, 2021, 212: 116933.
- [9] 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]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 329: 129797.
- [10] 郭学益,陈远林,田庆华,等. 氢冶金理论与方法研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(7): 1891 – 1906.
- GUO Xueyi, CHEN Yuanlin, TIAN Qinghua, et al. Research progress on hydrogen metallurgy theory and method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(7): 1891 – 1906.
- [11] RANZANI DA COSTA A, WAGNER D, PATISSON F. Modelling a new, low CO₂ emissions, hydrogen steelmaking process [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 46: 27 – 35.
- [12] YUE M L, LAMBERT H, PAHON E, et al. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 146: 111180.
- [13] ASIF M, SIDRA BIBI S, AHMED S, et al. Recent advances in green hydrogen production, storage and commercial-scale use via catalytic ammonia cracking [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145381.
- [14] HE T, PACHFULE P, WU H, et al. Hydrogen carriers [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 16059.
- [15] 孙苑岑. 氨气还原铁矿石基础研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2022.
- SUN Wancen. Basic research on reduction of iron ore by ammonia[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2022.
- [16] IWAMOTO I, KURNIAWAN A, HASEGAWA H, et al. Reduction behaviors and generated phases of iron ores using ammonia as reducing agent[J]. *ISIJ International*, 2022, 62(12): 2483 – 2490.
- [17] HOSOKAI S, KASIWAYA Y, MATSUI K, et al. Ironmaking with ammonia at low temperature[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(2): 821 – 826.
- [18] YASUDA N, MOCHIZUKI Y, TSUBOUCHI N, et al. Reduction and nitriding behavior of hematite with ammonia[J]. *ISIJ International*, 2015, 55(4): 736 – 741.
- [19] MA Y, BAE J W, KIM S H, et al. Reducing iron oxide with ammonia: A sustainable path to green steel[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(16): 2300111.
- [20] HEIDARI A, NIKNAHAD N, ILJANA M, et al. A review on the kinetics of iron ore reduction by hydrogen[J]. *Materials*, 2021, 14(24): 7540. (下转第72页)

- LIANG Lianke. Metallurgical Thermodynamics and kinetics[M]. Shenyang:Northeast Institute of Technology Press,1990.
- [20] 孟黎明,赵庆杰. 铁矿石含碳球团中碳的气化反应速度对球团熔融的影响[J]. 钢铁研究学报,2007,19(12):5-9.
- MENG Fanming, ZHAO Qingjie. Effect of carbon gasification rate on melting behavior of iron ore/carbon composite pellet[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007,19(12):5-9.
- [21] 储满生,王兆才,柳政根,等. 热压含碳球团自还原过程限制性环节的实验研究[J]. 过程工程学报,2010,10(1):121-126.
- CHU Mansheng, WANG Zhaocai, LIU Zhenggen, et al. Experimental study on controlling step of self reduction process of carbon composite iron ore hot briquette[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(1):121-126.
- [22] 潘建,段真,朱德庆,等. 不锈钢尘泥球团煤基直接还原动力学[J]. 钢铁研究学报,2022,34(10):1067-1077.
- PAN Jian, DUAN Zhen, ZHU Deqing, et al. Kinetics of coal-based direct reduction of stainless steel dust pellets [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2022, 34(10): 1067-1077.
- [23] 田彦文,翟秀静,刘奎仁. 冶金物理化学简明教程[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2011.
- TIAN Yanwen, ZHAI Xiujing, LIU Kuiren. Physical Chemistry of Metallurgy[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

(上接第 39 页)

- [29] 龚普勤,张文千,张宝珠等. 有机朗肯循环(ORC)发电在氮肥行业中的应用[J]. 中氮肥,2019(2):30-31.
- GONG Pule, ZHANG Wenqian, ZHANG Baozhu, et al. Application of organic Rankine cycle (ORC) power generation in nitrogen fertilizer industry[J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2019(2):30-31.
- [30] 孙雪强. 有机朗肯循环在化工余热利用中的探讨[J]. 化工装备技术,2023,44(3):21-24.
- SUN Xueqiang. Exploration of organic Rankine cycle in the utilization of chemical waste heat[J]. Chemical Equipment Technology, 2023, 44(3): 21-24.
- [31] 池胜刚. 石化行业首套 ORC 发电机组工业运行评价[J]. 炼油技术与工程,2017,47(2):60-64.
- CHI Shenggang. Assessment of commercial operation of first ORC power generation train in petrochemical industry [J]. Petroleum Refinery Engineering, 2017, 47(2):60-64.
- [32] LEE Y R, LIU L W, CHANG Y Y, et al. Development and application of a 200 kW ORC generator system for energy recovery in chemical processes[J]. Energy Procedia, 2017, 129:519-526.

(上接第 47 页)

- [21] SPREITZER D, SCHENK J. Reduction of iron oxides with hydrogen: A review [J]. Steel Research International, 2019, 90(10):1900108.
- [22] WANG Z C, LIU Z G, TANG J, et al. Analysis of gas thermodynamic utilization and reaction kinetic mechanism in shaft furnace[J]. Journal of Iron and Steel Research (International), 2014, 21(1):16-23.
- [23] KOVTUN O, LEVCHENKO M, ILATOVSKAIA M O, et al. Results of hydrogen reduction of iron ore pellets at different temperatures[J]. Steel Research International, 2025, 96(5):2300707.
- [24] 杨佳龙,胡正洪,李家新,等. 球团矿氨还原特性[J]. 钢铁,2025,60(1):29-39.
- YANG Jialong, HU Zhenghong, LI Jiixin, et al. Characteristics of ammonia reducing pellets[J]. Iron and Steel, 2025, 60(1):29-39.