生物质碳基熔剂性球团制备及冶金性能研究

尹 寒[1]，毛凌波[1]，杨佳毅[1]，王中丙[1]，操龙虎[1]，梁利生[2]
（1. 广东工业大学 a. 材料与能源学院；b. 低碳冶金工程创新交叉研究院，广东 广州 510006；
2. 宝钢湛江钢铁有限公司，广东 湛江 524072）

摘要：随着化石能源供应趋紧与碳减排压力加剧，生物质炭作为含碳球团的新型还原剂，已成为推动冶金行业可持续发展的重要技术路径。本文选用荔枝木炭为还原剂，探究其配比对球团矿机械强度及冶金性能的影响。研究结果表明：生球抗压及落下强度随碳含量升高呈缓慢下降趋势；球团矿焙烧后抗压强度随碳含量增加呈先降低后增加再降低的趋势，当碳质量分数为 9% 时仍达 2 229 N/P，但升至 12% 时强度急剧衰减。同时，球团矿金属化率随碳含量增加逐渐提高，而孔隙率则同步增大。当碳质量分数 ≥3% 时，Fe_2O_3 全部被还原，黏结相由 $CaSiO_3$ 转变为复杂硅酸盐，还原膨胀指数均小于 0.4%，有效抑制还原膨胀现象的发生。此外，所有球团矿均表现出良好的低温还原粉化性能。其中，当碳质量分数为 6% 时，综合冶金性能最优。

关键词：生物质炭；含碳球团；碳含量；机械强度；冶金性能
中图分类号：TF046.6 **文献标志码**：A **文章编号**：1000－8764(2026)01－0154－10
doi：10.13403/j.sjqt.2026.01.013

Study on preparation and metallurgical properties of biomass-derived carbon-based fluxed pellets

YIN Han[1], MAO Lingbo[1], YANG Jiayi[1], WANG Zhongbing[1], CAO Longhu[1], LIANG Lisheng[2]
(1. Guangdong University of Technology a. School of Materials and Energy; b. Research Institute of Interdisciplinary Innovation of Low-Carbon Metallurgical Engineering, Guangzhou 510006, Guangdong, China;
2. Baosteel Zhanjiang Iron & Steel Co., Ltd., Zhanjiang 524072, Guangdong, China)

Abstract: With the intensifying supply shortage of fossil energy and increasing pressure for carbon emission reduction, biomass char, as a novel reductant for carbon-containing pellets, has become an important technological pathway for promoting sustainable development in the metallurgical industry. In this study the lychee wood charcoal was selected as the reductant to investigate the effects of its proportioning ratio on the mechanical strength and metallurgical properties of pellets. The study results indicate that the compressive strength and drop strength of green pellets slowly decrease with the increasing of carbon content. The compressive strength of roasted pellets shows an initial decrease, followed by an increase and then a further decrease with the increasing of carbon content. When the carbon mass fraction of the pellet is 9%, the compressive strength still reaches 2 229 N/P, but it sharply decreases when the carbon mass fraction increases to 12%. Meanwhile, the metallization rate of the pellets gradually increases with the increasing carbon content, while porosity also increases accordingly. When the carbon mass fraction is ≥3%, Fe_2O_3 is completely reduced, and the binding phase transitions from $CaSiO_3$ to complex silicates. The reduction swelling index remains below 0.4% in all cases, thus effectively inhibiting reduction swelling. Additionally, all pellets show excellent low-temperature reduction disintegration performance,

收稿日期：2025－09－27；**修回日期**：2025－11－03
基金项目：国防科技重点实验室基金资助项目(61420052024KJW04)
作者简介：尹 寒(2000—)，男，硕士研究生，从事氢冶金直接还原铁方面的研究。
通信作者：毛凌波(1980—)，男，副教授，从事氢冶金直接还原铁方面的研究。

and when the carbon mass fraction of the pellets is 6% ,the overall metallurgical properties of the pellets are optimal.

Key words: biomass char; carbon-containing pellets; carbon content; mechanical strength; metallurgical properties

钢铁行业作为我国国民经济的基础性、战略性产业，是民族复兴和国家富强的重要支撑。碳是冶金过程中不可缺少的还原剂，可直接用于高炉，也可用于含碳球团的制备。含碳球团作为一种重要的炼铁原料，因其在高温下具备优异的自还原特性，在优化高炉冶炼、降低焦比及减少碳排放方面展现出显著潜力[1-3]。传统含碳球团主要依赖焦炭或无烟煤作为碳源。然而，这些化石碳资源面临日益严峻的供应压力、成本波动以及高碳排放问题[4-5]，与钢铁行业的绿色发展诉求相悖。生物质炭作为生物质热解转化的固体产物，因其来源广泛、可再生以及高孔隙结构等特点[6-7]，被视为一种极具潜力的替代碳源。生物质碳基含碳球团的开发相较传统含碳球团制备具有双重价值，既为含铁炉料制备开辟了新路径，又有效削减了焦炭等化石能源的消耗。

国内外学者针对生物质炭在含碳球团中的应用开展了一系列研究。CHAI 等[8]研究发现，提高热解温度和延长热解时间有利于去除生物质热解碳中的挥发性物质，使其表面成为多孔结构，并且热压压力、温度、时间和碳氧比都会影响含碳球团的强度。李栋栋等[9]研究表明，热压生物质含碳球团的最佳制备工艺参数：热压温度为 300 ℃、热压压力为 40 MPa 和热压时间为 3 min。WU 等[10]研究发现，当 $n(C)/n(O)$ 为 0.7 ~ 0.9、还原时间为 15 ~ 25 min 时，含碳球团矿金属化率和强度均满足要求，金属化率在 80% 以上。但在 900 ℃和 1 000 ℃下，球团出现严重的体积膨胀和低强度等。ZHU 等[11]、WANG 等[12]研究发现，随着预还原温度的升高，含碳球团金属化率随之升高，且残余碳含量降低。WANG[13]等研究表明，在低温还原过程且相同温度和时间下，含碳球团的热压强度随其尺寸增大而线性上升，但随配碳量增加而逐渐下降，且温度越高，配碳量增加导致的强度下降幅度越大。高温还原阶段，热压强度随温度升高呈现先增后降的趋势。方书霖等[14]研究了生物质炭种类、还原温度和时间对含碳球团还原过程和动力学行为的影响。结果表明，含碳球团还原性能受温度影响较大。此外，花生壳生物质炭因质地疏松和较大比表面积，使其具有较好的还原性能。SHENG 等[15]研究表明，将木屑、稻壳和竹子 3 种生物质分别加入球团矿中，不仅增加了球团的孔隙率，还增强了球团的预还原能力。ROSSO 等[16]、李大伟等[17]用农作物废料制备的生物质炭部分替代矿物煤制备含碳球团并探究其对强度和还原性的影响，结果表明，添加生物质炭的球团比添加矿物煤具有更高的机械强度和还原效果。赵满祥等[18]以生物质热解碳为还原剂，探究了成型压力、含水量、焙烧制度及黏结剂种类对含碳球团机械强度的影响。YUAN 等[19]、韩弘亮等[20]、苑鹏等[21-22]用竹炭、木炭和秸秆纤维 3 种生物质炭与煤粉制备含碳球团并进行还原焙烧试验，从金属化率、抗压强度和体积收缩率 3 个维度对比分析了生物质还原剂对转底炉直接还原工艺的影响。马玉升等[23]、柴志鹏等[24]用木炭和无烟煤作为还原剂，分别研究了还原温度、碳氧比、还原时间对球团金属化率的影响，结果表明，木炭作为还原剂与无烟煤的还原效果相当，以木炭作为还原剂直接还原含碳球团是可行的。

为了更好的为生物质碳基含碳球团的制备与应用提供理论与技术支持，本文采用广东地区资源丰富的荔枝木炭作为还原剂，以 3 种不同铁矿粉、石灰石和白云石作为原料，通过改变荔枝木炭的配比，制备了二元碱度为 1.0 的碱性含碳球团。并系统探究其在相同焙烧制度下，含碳量变化对球团机械强度、微观形貌及其冶金性能的影响规律。

1　试验原料与方法

1.1　试验原料

试验以 A、B、C 3 种铁矿粉为含铁原料、以荔枝木炭为还原剂，以石灰石和白云石作为熔剂。其中，加入石灰石和白云石熔剂是为了调节球团矿的碱度和提高含碳球团的抗压强度。含铁原料及熔剂主要化学成分见表 1。荔枝木炭的固定碳含量见表 2。由表 1 可知，3 种矿粉均属于中高品位

表1 含铁原料及熔剂主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of iron-bearing raw materials and fluxes %

原料	TFe	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	MnO	TiO_2	K_2O	BaO	SO_3
A矿粉	62.35	—	5.26	0.10	1.17	0.11	0.36	0.08	—	—	—
B矿粉	63.77	—	4.95	0.11	1.15	0.17	0.22	0.10	—	—	—
C矿粉	64.95	—	6.04	0.35	0.13	0.42	0.07	0.20	—	—	—
石灰石	—	0.16	1.44	92.87	0.70	3.29	—	—	0.04	—	—
白云石	—	—	24.58	28.77	1.71	18.45	—	—	—	3.37	1.94

表2 荔枝木炭工业分析(质量分数)

Table 2 Proximate analysis of lychee wood charcoal %

固定碳	挥发分	灰分	水分
72.17	21.57	2.48	3.78

酸性铁矿，几乎不含自溶性成分。其中，C矿粉w(TFe)为64.95%，属于高品位铁矿。A、B矿粉Fe_2O_3含量均处于可控范围，而C矿粉的Fe_2O_3含量极低，有助于获得性能更优的炉渣。石灰石中w(CaO)高达92.87%，是理想的钙质熔剂；白云石则同时提供可观的w(CaO)(28.77%)和w(MgO)(18.45%)，有利于优化炉渣物化性能。由表2可知，荔枝木炭的固定碳质量分数为72.17%，灰分质量分数仅为2.48%，属于优质生物质碳源。

1.2 试验方法

1.2.1 球团矿制备

试验制备了二元碱度为1.0，MgO质量分数为1.5%，碳质量分数分别为0、3%、6%、9%、12%的含碳球团。制备球团所用的铁矿粉中，粒径<0.074 mm的颗粒质量分数为85%，(0.074，0.150) mm的颗粒质量分数为15%，荔枝木炭、石灰石和白云石粒径均<0.074 mm。

将试验原料在105 ℃下干燥24 h备用，干燥后的原料按照试验配比充分混匀，放入圆盘造球机中逐渐加入质量分数为8%~9%的水造球。选取直径为10~12.5 mm的合格生球放入干燥箱中，在60、90、105 ℃下分别干燥12 h(分梯度干燥防止干燥速度过快导致球团破裂)。将干燥后的球团放在1 200 ℃的马弗炉中焙烧45 min后取出冷却，并隔绝空气保存备用。

1.2.2 生球性能测定

每组生球分别选取10颗，利用万能试验机对其施加压力，直至生球破裂，以生球破裂的平均压力值作为该组生球的抗压强度。此外，每组生球分别选取10颗从0.5 m的高度自由落在钢板上，反复进行，直至球团破裂，以生球落下次数的平均值作为该组生球的落下强度。

1.2.3 球团矿性能测定

经过焙烧后的球团矿每组选取10颗，利用万能试验机测定其抗压强度，以平均压力值作为该组球团的抗压强度。通过FactSage模拟焙烧过程中液相生成情况，利用XRD和SEM-EDS对5组含碳球团的物相组成和微观结构进行分析，且通过ImageJ软件结合SEM图计算其平均孔隙率。

1.2.4 球团矿冶金性能测定

低温还原粉化性能依据GB/T 13242—2023测定；还原膨胀性能依据GB/T 13240—2023测定，并分析其高温稳定性。

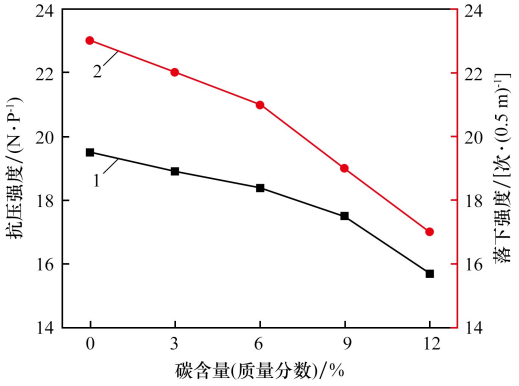
2 试验结果与分析

2.1 碳含量对球团矿机械强度及微观形貌的影响

2.1.1 碳含量对生球抗压强度及落下强度的影响

生球的运输设备和焙烧设备对生球的抗压强度和落下强度有一定的要求，以确保生球在运输过程中和焙烧时的完整性。一般情况下，带式焙烧机和链算机—回转窑要求单颗生球抗压强度为9.8 N/P以上[25]。碳含量变化对生球抗压及落下强度的影响如图1所示。由图1可知，不同碳含量生球抗压强度均在15 N/P以上，符合回转窑等焙烧设备的进炉要求。此外，不同碳含量生球落下强度均在17次/(0.5 m)，满足后续转运和焙烧要求。试验所制备的生球含水量均在8%~9%，水在铁矿粉和熔剂颗粒间形成液桥，表面张力使液面收缩产生毛细压力将颗粒拉紧，使得相邻的

矿粉颗粒不容易发生相对移动，增强结合力。从整体上看，生球的抗压强度和落下强度都随碳含量的增加呈现缓慢降低的趋势。其原因是碳粉具有疏水性，而非亲水性，所以会削弱原料颗粒间的结合力[26]。



1—抗压强度；2—落下强度。

图 1　不同碳含量的生球抗压及落下强度

Fig. 1　Compressive and drop strength of green pellets with different carbon contents

2.1.2　碳含量对球团矿抗压强度的影响

在马弗炉 1 200 ℃下焙烧 45 min 后，球团矿的抗压强度如图 2 所示。由图 2 可知，碳质量分数为 0 的生球焙烧后抗压强度最高，达到3 503 N/P；当碳质量分数达到 12% 时，抗压强度大幅下降，平均抗压强度仅为 729 N/P，较碳质量分数为 0 时抗压强度衰减 79.19%；整体上球团矿的抗压强度随着碳含量的增加呈先降后增再下降的趋势。值得注意的是，当碳质量分数为 6% 时，抗压强度回升至 3 209 N/P；此外，即使碳质量分数增加至 9%，球团矿仍具有较高强度(2 229 N/P)。

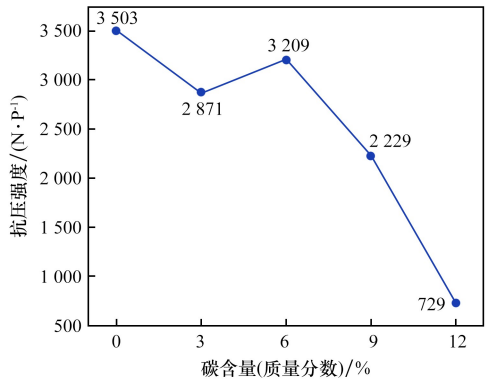
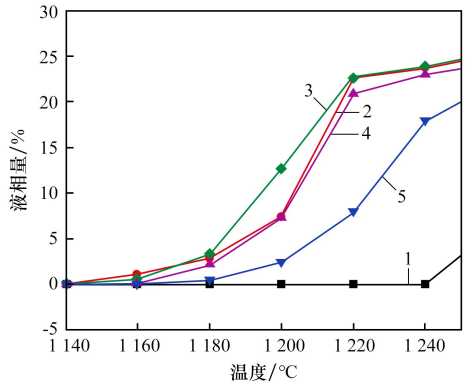


图 2　不同碳含量焙烧球团矿抗压强度

Fig. 2　Compressive strength of fired pellets with different carbon contents

FactSage 模拟液相量生成的结果如图 3、4 所示。由图 3 可知，碳含量对球团液相生成温度具有显著影响。当碳质量分数为 3%～9% 时，在 1 140 ℃ 下开始有液相生成；当碳质量分数为 12% 时，液相生成温度为 1 160 ℃；而碳质量分数为 0 球团的液相生成温度高达 1 240 ℃。这一变化主要是因为碳的加入使得 FeO 作为中间产物大量生成，而 FeO 可与脉石中的 SiO_2、CaO 等组分形成低温液相。反之，在不含碳的条件下，焙烧过程中无 FeO 生成，难以生成低温液相。此外，由图 4 可知，在 1 200 ℃下液相生成量随碳含量增加呈先增加后降低的趋势，碳质量分数为 6% 时最高，达到 12.68%。因此，导致抗压强度降低的直接原因是球团矿孔隙增多，内部结构恶化。即随着碳含量的增加，球团在焙烧过程中参与还原反应的碳量增多，碳被消耗后在球团矿内部留下大



含碳量(质量分数)/%：1—0；2—3；3—6；4—9；5—12。

图 3　不同碳含量焙烧过程中球团矿的液相生成温度

Fig. 3　Liquid phase formation temperature of pellets during roasting with different carbon contents

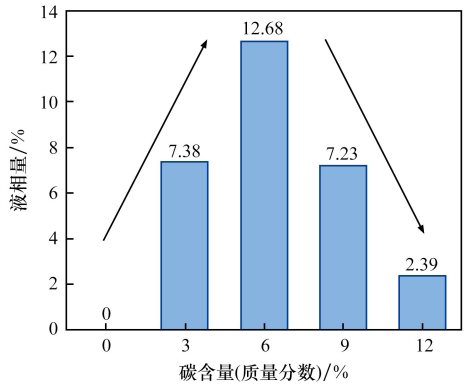


图 4　1 200 ℃下不同碳含量球团矿的液相生成量

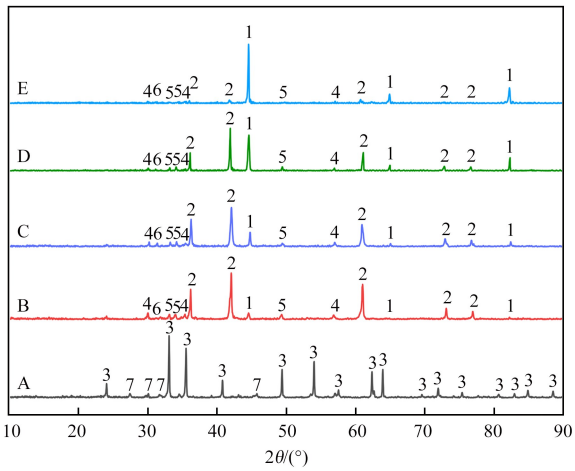
Fig. 4　Amount of liquid phase formed of pellets at 1 200 ℃ with different carbon contents

量孔隙，阻碍了金属铁相和脉石相的界面结合，从而导致球团矿的抗压强度降低。此外，由于碳质量分数为 3% 时，球团液相生成少，抗压强度发生衰减；碳质量分数为 6% 时，虽然孔隙率增加，但由于液相量生成较多，有效抵消孔隙增多带来的负面影响，实现了抗压强度的回升。碳质量分数为 9% 的球团在孔隙率增加和液相生成减少的双重影响下，其抗压强度降低；当碳质量分数增至为 12% 时，球团孔隙率急剧增加，液相生成极低，致使抗压强度显著下降。

2.2 碳含量对球团矿物相组成及微观形貌的影响

2.2.1 碳含量对球团矿物相组成的影响

在马弗炉温度为 1 200 ℃ 下焙烧 45 min 后，不同含碳量球团矿的物相组成如图 5 所示。由图 5 可知：当碳质量分数为 0 时，球团矿物相主要以 Fe_2O_3 和 $CaSiO_3$ 为主；当碳质量分数为 3%～12% 时，球团矿物相主要由 FeO、Fe 和复杂硅酸盐相组成，随体系碳含量升高，FeO 的特征峰强度逐渐减弱，而 Fe 的特征峰强度相应增强，证实了 FeO 向 Fe 的还原反应程度随碳含量增加而显著提升。此外，复杂硅酸盐相主要包括钙铁橄榄石固溶体[$Ca(Fe_{0.77}Mg_{0.22})SiO_4$]和铝镁黄长石固溶体[$Ca_2(Mg_{0.25}Al_{0.75})(Si_{1.25}Al_{0.75}O_7)$]。脉石相的转变



碳含量(质量分数)/%：A—0；B—3；C—6；D—9；E—12

1—Fe；2—FeO；3—Fe_2O_3；4—Fe_3O_4；5—$Ca(Fe_{0.77}Mg_{0.22})SiO_4$；6—$Ca_2(Mg_{0.25}Al_{0.75})(Si_{1.25}Al_{0.75}O_7)$；7—$CaSiO_3$。

图 5 不同碳含量焙烧球团矿 XRD 分析

Fig. 5 XRD analysis of fired pellets with different carbon contents

是因为含碳球团焙烧环境为还原性以及 FeO 的存在，所以促进了复杂硅酸盐相的生成。

2.2.2 碳含量对球团矿微观结构的影响

焙烧球团矿平均孔隙率及孔隙结构特征结果分别如图 6、7 所示，其中孔隙率数据利用 ImageJ 软件计算得出。由图 6 可知：当碳质量分数为 0 时，孔隙率为 12.79%；当碳质量分数为 12% 时，孔隙率达到 22.61%，焙烧球团矿孔隙率随生球碳含量的增加而增大。由图 7 可知，随碳含量增加，球团孔隙结构发生显著变化，无碳时孔隙尺寸相对较小；当碳质量分数增至 3% 时，孔隙明显变大；当碳质量分数达到 6% 时，部分孔隙开始连通形成网络；当碳质量分数增至 9% 时，球团内出现明显的孔隙群，结构开始恶化；当碳质量分数达到 12% 时，大量孔隙相互贯通、连接成网状，球团结构严重恶化，致使球团抗压强度大幅下降。

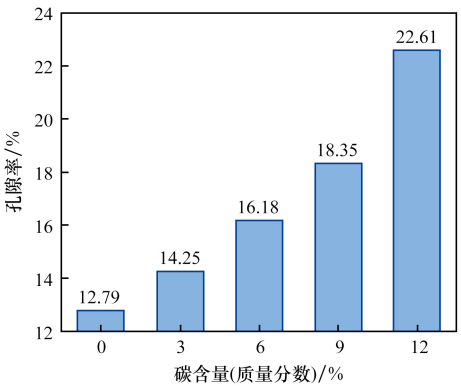
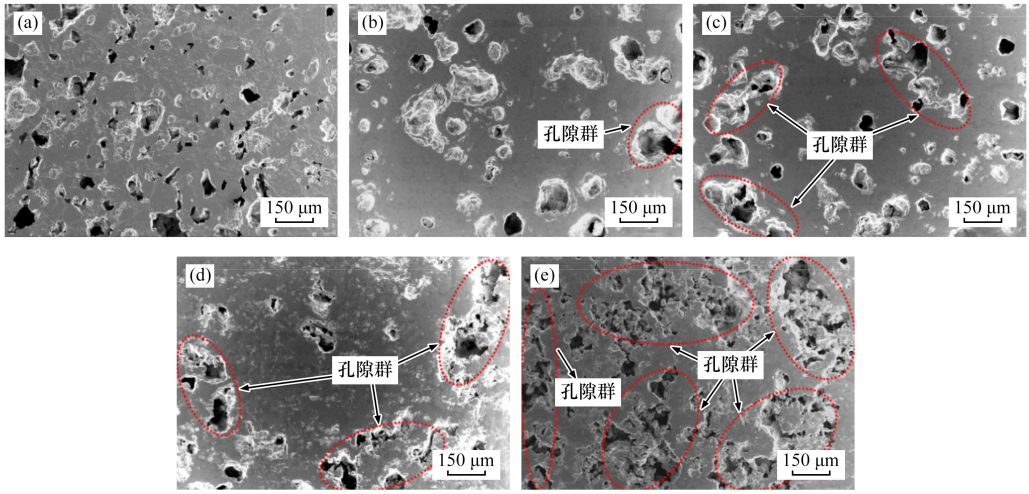


图 6 不同碳含量焙烧后球团矿的孔隙率

Fig. 6 Porosity of fired pellets with different carbon contents

在马弗炉温度为 1 200 ℃ 下焙烧 45 min 后，不同碳含量球团矿的 SEM-EDS 分析结果如图 8 和表 3 所示，表 3 分别对应图 8 中各点的元素质量百分比。

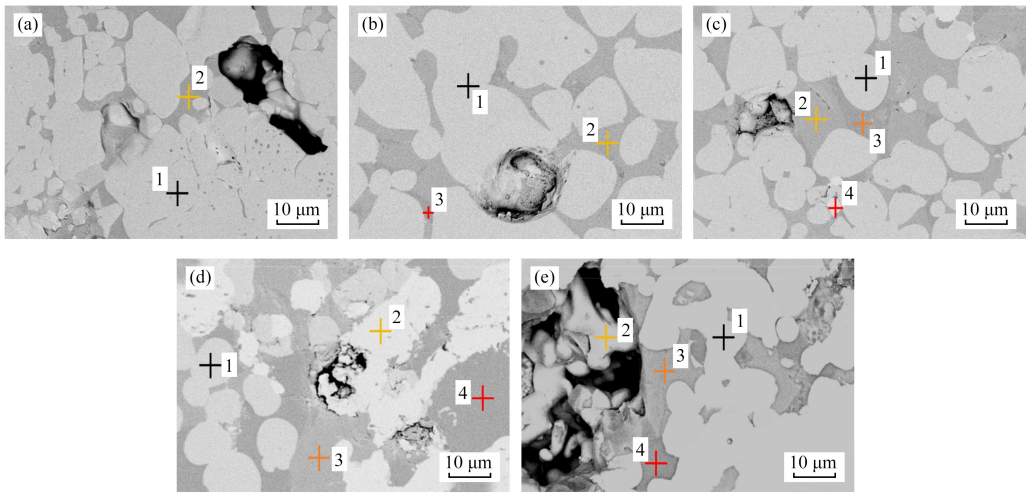
由图 8 可知：① 当碳质量分数为 0 时，球团矿主要物相为 Fe_2O_3，且周围夹杂着 $CaSiO_3$[图 8(a)]，这主要是因为 Fe_2O_3 在焙烧过程中发生再结晶和晶粒长大过程，形成较大的晶粒组织，同时微晶在颗粒间隙中生长，构成晶桥互相连接，辅助球团固结。② 当碳质量分数为 3% 时，球团矿主要物相为 FeO，且晶粒长大并通过微晶生长构成晶桥形成连续的网络结构[图8(b)]。此外，



碳含量(质量分数)/%：(a) 0；(b) 3；(c) 6；(d) 9；(e) 12

图 7　不同碳含量焙烧球团矿孔隙结构特征

Fig. 7　Pore structure characteristics of fired pellets with different carbon contents



碳含量(质量分数)/%：(a) 0；(b) 3；(c) 6；(d) 9；(e) 12

图 8　不同碳含量焙烧球团矿微观结构

Fig. 8　Microstructure of fired pellets with different carbon contents

$CaSiO_3$转变为钙铁橄榄石和铝镁黄长石的复杂硅酸盐相，且部分被 FeO 晶粒分割，其黏结作用减弱。③ 当碳质量分数为 6% 时，球团矿物相由 FeO、Fe 以及复杂硅酸盐相组成。其中，部分 FeO 晶粒通过晶桥相互连接，且外形较为圆润[图 8(c)-1]。同时，FeO 晶粒周围的硅酸盐相形成连续的网状结构，黏结作用增强。除此之外，有少量独立的金属铁相出现[8(c)-4]。总体上看，除了球团矿焙烧后留下的气孔外，球团矿各相间有较好的黏结。④ 当碳质量分数为 9% 时，球团矿主要物相为 FeO 和 Fe，分别如图 8(d)-1 和图 8(d)-2 所示。有明显的 Fe 晶粒生成，并相互连接形成较大的晶粒。除此之外，复杂硅酸盐相分布于 FeO 和 Fe 晶粒周围，作为黏结相辅助球团固结。⑤ 当碳质量分数为 12% 时，球团矿主要物相为 Fe[8(e)-1、8(e)-2]。此时，金属铁晶粒的尺寸显著长大，且形成连续的网状结构，直接连接增强。但复杂硅酸盐相被 Fe 晶粒切割，未能形成连续结构，黏结作用减弱[8(e)-3、8(e)-4]。此外，因内部孔隙大幅增加，结构恶化，导致 Fe 晶粒与黏结相的界面结合弱化，最终致使球团矿抗压强度显著衰减。

2.3　碳含量对球团矿冶金性能的影响

2.3.1　碳含量对球团矿焙烧过程自还原性的影响

表 3 不同碳含量焙烧球团矿 EDS 分析结果(质量分数)

Table 3 EDS analysis results of fired pellets with different carbon contents %

分析区域	Fe	O	Si	Ca	Al	Mg	C	物相
(a)-1	63.74	29.72	0	0	0	0	2.07	三氧化二铁(Fe_2O_3)
(a)-2	2.74	35.88	21.90	32.89	0	0	2.34	硅酸钙($CaSiO_3$)
(b)-1	68.21	22.24	0	0	0.66	0.92	2.56	氧化亚铁(FeO)
(b)-2	20.94	33.02	13.79	22.87	0	1.35	2.84	钙铁橄榄石[$Ca(Fe_{0.77}Mg_{0.22})SiO_4$]
(b)-3	5.21	39.12	14.45	24.54	9.12	2.43	2.36	铝镁黄长石[$Ca_2(Mg_{0.25}Al_{0.75})(Si_{1.25}Al_{0.75}O_7)$]
(c)-1	69.82	23.38	0	0	0	1.41	1.99	氧化亚铁(FeO)
(c)-2	19.12	35.39	13.90	22.93	0	1.96	2.52	钙铁橄榄石[$Ca(Fe_{0.77}Mg_{0.22})SiO_4$]
(c)-3	5.40	37.62	13.99	24.50	8.36	2.18	2.98	铝镁黄长石[$Ca_2(Mg_{0.25}Al_{0.75})(Si_{1.25}Al_{0.75}O_7)$]
(c)-4	91.34	1.53	0	0	0	0	2.83	金属铁(Fe)
(d)-1	68.13	24.13	0	0	0	1.31	2.35	氧化亚铁(FeO)
(d)-2	92.72	0	0	0	0	0	3.30	金属铁(Fe)
(d)-3	19.10	35.91	14.09	22.35	0	2.48	2.54	钙铁橄榄石[$Ca(Fe_{0.77}Mg_{0.22})SiO_4$]
(d)-4	5.46	38.50	14.82	24.26	8.75	2.56	2.45	铝镁黄长石[$Ca_2(Mg_{0.25}Al_{0.75})(Si_{1.25}Al_{0.75}O_7)$]
(e)-1	91.21	1.66	0	0	0	0	2.83	金属铁(Fe)
(e)-2	84.40	10.43	0	0.46	0.90	0	1.70	金属铁(Fe)
(e)-3	14.75	37.37	14.41	23.27	0	4.45	2.54	钙铁橄榄石[$Ca(Fe_{0.77}Mg_{0.22})SiO_4$)]

在马弗炉温度为 1 200 ℃下焙烧 45 min 后，不同碳含量对球团矿自还原程度的影响如图 9 所示。由图 9 可知，含碳球团的金属化率随着碳含量的增加而提高，当碳含量增至 12% 时，球团矿金属化率达到 86.59%，整体上呈现明显的递增趋势。同时，XRD 图中 FeO 和 Fe 的峰值变化表明，随着碳含量的增加，Fe 的峰值逐渐增大，这与图 9 中球团矿金属化率的变化趋势一致。此外，含碳球团在焙烧过程中会发生碳的气化反应和铁氧化物的还原反应，其中，还原反应包括直接还原反应和间接还原反应，反应方程式如表 4 所示，其中 $\Delta_r G_m^\theta$ 为标准吉布斯自由能，J/mol；T 为反应热力学温度，K。

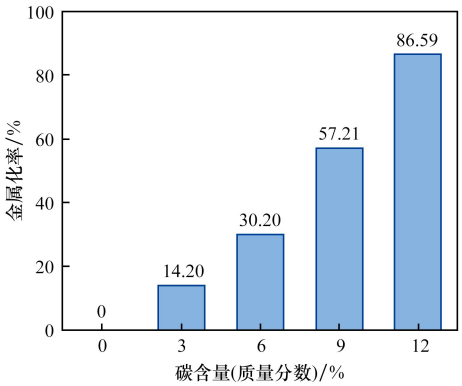


图 9 不同碳含量焙烧球团矿金属化率

Fig. 9 Metallization rate of fired pellets with different carbon contents

虽然球团内部的固体碳能与铁氧化物发生固-固还原反应，但固-固还原反应对于整个还原过程的贡献较小。因受限于动力学因素，除了固相的扩散速率远远小于气相扩散速率之外，固-固还原反应的活化能还远大于气-固还原反应的活化能，使得固-固还原反应的效率低下，除此之外，球团内部固体碳与铁氧化物的接触面积有限，所以只存在局部直接还原，在整个还原过程中 CO 与铁氧化物发生的间接还原反应为主要还原路径。

2.3.2 碳含量对球团矿低温还原粉化性能的影响

碳含量对球团矿低温还原粉化性能的影响如图 10 所示。由图 10 可知：当碳质量分数为 0 ~9% 时，球团矿低温还原粉化性能(>3.15 mm)均在 90% 以上；当碳质量分数为 12% 时，球团矿低温还原粉化性能(>3.15 mm)最低，但也接近 90%。

5 组球团矿经过低温还原后进行粉化试验，除了产生部分细小颗粒和粉末之外，球团矿形态上

表 4　球团矿焙烧过程主要反应方程式

Table 4　Main reaction equations in the fired pellet induration process

反应编号	反应方程式	$\Delta_r G_m^\theta/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}})$
(1)	$3Fe_2O_3(s)+C(g)=2Fe_3O_4(s)+CO(g)$	$\Delta_r G_m^\theta = 120\ 000 - 218.46\ T$
(2)	$Fe_3O_4(s)+C(g)=3FeO(s)+CO(g)$	$\Delta_r G_m^\theta = 207\ 510 - 217.62\ T$
(3)	$FeO(s)+C(g)=Fe(s)+CO(g)$	$\Delta_r G_m^\theta = 158\ 970 - 160.25\ T$
(4)	$C(s)+CO_2(g)=2CO(g)$	$\Delta_r G_m^\theta = 170\ 707 - 174.47\ T$
(5)	$3Fe_2O_3(s)+CO(g)=2Fe_3O_4(s)+CO_2(g)$	$\Delta_r G_m^\theta = -52\ 131 - 41.0\ T$
(6)	$Fe_3O_4(s)+CO(g)=3FeO(s)+CO_2(g)$	$\Delta_r G_m^\theta = 35\ 380 - 40.10\ T$
(7)	$FeO(s)+CO(g)=Fe(s)+CO_2(g)$	$\Delta_r G_m^\theta = -7\ 580 + 10.75\ T$

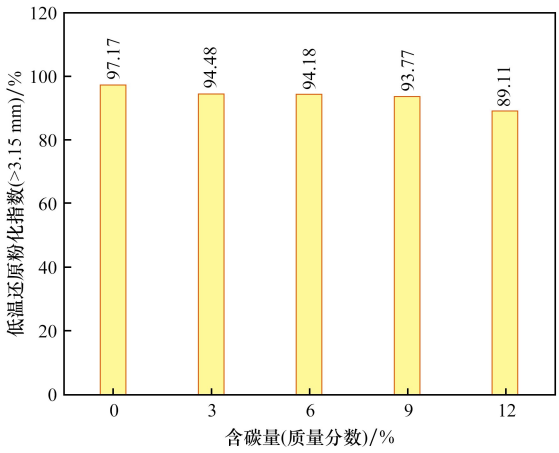


图 10　不同碳含量焙烧球团矿低温还原粉化指数

Fig. 10　Low-temperature reduction disintegration index of fired pellets with different carbon contents

仍然保持完整。对于碳质量分数为 0 的球团来说，虽然 Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 还原时发生晶体结构的转变，导致球团矿内部产生大量内应力，但由于其强度足够高，足以抵抗来自晶体结构转变所产生的内应力，从而能维持完整的球团形态。碳质量分数≥3% 的球团矿经过高温焙烧后，球团矿内无 Fe_2O_3 存在，规避了由 Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 还原时晶体结构转变带来的内应力。除此之外，经过高温焙烧后的含碳球团内有一定的金属铁存在，而金属铁在 400～600 ℃下具有良好的延展性，能有效吸收还原过程中球团产生的内应力，维持了球团矿形态的完整性。

2.3.3　碳含量对球团矿还原膨胀指数的影响

碳含量对球团矿还原膨胀指数的影响如图 11 所示。由图 11 可知，当碳质量分数为 0 时，球团矿膨胀指数为 13.18%，出现明显的膨胀现象，而当碳质量分数为 3%～12% 时，球团矿膨胀指数均小于 0.4%，几乎没有发生还原膨胀。可见，含碳球团经过焙烧过程能够消除还原膨胀现象，从而提高球团矿冶炼过程的稳定性。结合图 5，碳质量分数为 0 时，球团矿内铁氧化物主要是 Fe_2O_3，其在还原为 Fe_3O_4 过程中因晶体结构转变产生大量膨胀应力，导致球团膨胀。而碳质量分数在 3%～12% 时，碳在焙烧过程中参与反应，将 Fe_2O_3 还原为低膨胀风险的 FeO 和 Fe，规避了因晶体结构转变导致的膨胀。同时，碳被消耗后留下的孔隙可缓冲部分应力，进一步抑制还原膨胀，提高后续冶炼过程的稳定性。

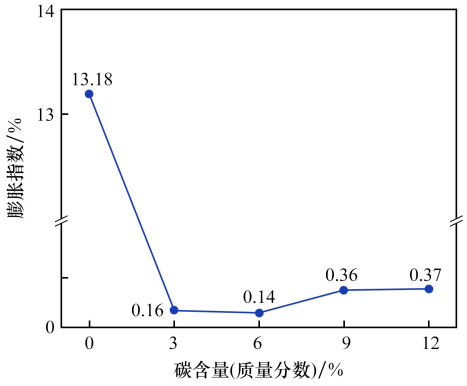


图 11　不同碳含量焙烧球团矿还原膨胀指数

Fig. 11　Reduction swelling index of fired pellets with different carbon contents

3　结　论

(1) 随着碳含量的增加，生球抗压及落下强度整体上缓慢降低。球团矿抗压强度在无碳时最高，达到 3 503 N/P，且随碳含量增加先降低后回升，最终显著下降。当碳质量分数为 6% 时，液相生成最多，有效抵消孔隙增多带来的负面影响，

球团矿强度回升至3 209 N/P。碳质量分数为9%时，球团矿强度仍达到2 229 N/P，但升至12%时强度较无碳球团衰减79.19%。

（2）无碳球团中 Fe_2O_3 呈粗晶结构且与 $CaSiO_3$ 相紧密黏结；碳质量分数≥3%时，无 Fe_2O_3 存在，FeO逐步还原为金属铁并相互连接，且黏结相转变为复杂硅酸盐。此外，随着碳含量增加，金属化率随之升高，但孔隙率也同步上升，当碳质量分数升至12%时内部结构恶化，导致强度衰减严重。

（3）经低温还原处理后，尽管所有球团矿均产生了一定比例的细小粉末，但均未发生严重碎裂，其宏观外形和整体结构保持完整，表现出良好的低温还原粉化性能。碳质量分数≥3%的球团矿焙烧后无 Fe_2O_3 存在，所以还原膨胀指数均小于0.4%，显著提升其还原膨胀性能，但碳质量分数为0的球团仍具有明显的还原膨胀现象。

参考文献：

[1] 张笑菲,王博,居天华,等. 还原剂对含碳球团预还原过程尾气成分的影响[J]. 烧结球团,2020,45(6):5-9.
ZHANG Xiaofei,WANG Bo,JU Tianhua,et al. Influence of reducing agent to tail gas composition during the pre-reduction process of carbon-containing pellets[J]. Sintering and Pelletizing,2020,45(6):5-9.

[2] LI N, WANG F, PAN L M. Influence of furnace temperature and non-uniform heat flux density on direct reduction process of newly designed carbon containing pellet[J]. Journal of Central South University, 2022, 29(1):296-312.

[3] QIE J M,ZHANG Y Y,WANG J,et al. Reduction and melting behavior of pre-reduction metallized carbon-bearing pellets in iron bath smelting reduction furnace [J]. JOM,2022,74(6):2348-2356.

[4] 吴振群,常鸿,欧国标,等."双碳"背景下我国煤炭资源现状及清洁利用技术研究进展[J]. 应用化工,2025,54(4):1036-1041.
WU Zhenqun, CHANG Hong, OU Guobiao, et al. Research on China's coal resource status and progress of clean utilization technology under the "carbon peak and carbon neutrality" background[J]. Applied Chemical Industry,2025,54(4):1036-1041.

[5] 胡健. 全球煤炭资源利用现状、供需格局及发展趋势[J]. 中国煤炭,2024,50(11):153-162.
HU Jian. The utilization status, supply and demand pattern, and development trend of global coal resources [J]. China Coal,2024,50(11):153-162.

[6] 陈佩丽,陈晓丽,卢思,等. 生物质碳材料的孔道分析[J]. 中国无机分析化学,2024,14(4):473-478.
CHEN Peili,CHEN Xiaoli,LU Si,et al. Pore analysis of biomass carbon materials[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2024,14(4):473-478.

[7] CASTRO-DÍAZ M,UGUNA C N,FLORENTINO L,et al. Evaluation of hydrochars from lignin hydrous pyrolysis to produce biocokes after carbonization[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2017,124:742-751.

[8] CHAI Y F,LIANG Y F,LIU P J,et al. Effect of hot-pressing process on the strength of biomass carbon-containing pellets[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2024,10(4):2646-2656.

[9] 李栋栋,冯海超,柴轶凡,等. 生物质含碳球团制备及碳氧比对其自还原的影响[J]. 钢铁,2025,60(11):21-31.
LI Dongdong, FENG Haichao, CHAI Yifan, et al. Preparation of biomass carbon-containing spheres and effect of $n(C)/n(O)$ on their self-reduction[J]. Iron & Steel,2025,60(11):21-31.

[10] WU J L,WU S L,AN G,et al. Study on direct reduction in carbon-bearing pellets using biochar[J]. Sustainability, 2023,15(24):16554.

[11] ZHU K S,CHENG X K,LIN Y H,et al. Pre-reduction of carbon-containing pellets of high chromium vanadium-titanium magnetite at different temperatures[J]. High Temperature Materials and Processes, 2022, 41(1): 296-305.

[12] WANG Z Q, MA H F, YUAN P, et al. Study on the release pattern of NO_x precursors during the reduction process of iron ore-biomass composite pellets[J]. Fuel, 2024,369:131683.

[13] WANG H T,WANG Y B,ZHU S X,et al. Mechanism of thermal compressive strength evolution of carbon-bearing iron ore pellet without binders during reduction process [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2025,32(4):871-882.

[14] 方书霖,王浩,孙武,等. 生物质含碳球团还原过程的

影响因素及其动力学行为[J]. 烧结球团,2025,50(4):64 – 72.
FANG Shulin, WANG Hao, SUN Wu, et al. Influencing factors and dynamics behavior of biomass carbon-containing pellets reduction process[J]. Sintering and Pelletizing,2025,50(4):64 – 72.

[15] SHENG H Y, YANG Y T, ZHAN W L, et al. Exploring the effects of biomass utilization on the metallurgical performance and formation mechanisms of iron ore pellets [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2025,186:106977.

[16] ROSSO NETO L, DA SILVA RODRIGUES C, BORGERT C H, et al. Clean carbon steelmaking: Evaluating the replacement of mineral coal with malt biochar in iron ore pelletization[J]. JOM,2025,77(4):2266 – 2273.

[17] 李大伟,岳昌盛,韩宏亮,等. 以秸秆纤维废弃物为还原剂生产金属化球团[J]. 环境工程,2016,34(2):119 – 122.
LI Dawei, YUE Changsheng, HAN Hongliang, et al. Application of straw fiber as the reducing agent in production of metallic pellets[J]. Environmental Engineering,2016,34(2):119 – 122.

[18] 赵满祥,刘嘉雯,贾国利,等. 高强度生物质含碳球团制备及性能优化[J]. 中国冶金,2024,34(4):96 – 105.
ZHAO Manxiang, LIU Jiawen, JIA Guoli, et al. Preparation and performance optimization for biomass carbon-bearing pellets with high strength[J]. China Metallurgy,2024,34(4):96 – 105.

[19] YUAN P, SHEN B X, DUAN D P, et al. Study on the formation of direct reduced iron by using biomass as reductants of carbon containing pellets in RHF process [J]. Energy,2017,141:472 – 482.

[20] 韩宏亮,苑鹏,段东平,等. 生物质用于转底炉直接还原工艺研究[J]. 重庆大学学报,2015,38(5):164 – 170.
HAN Hongliang, YUAN Peng, DUAN Dongping, et al. Application of biomass to the RHF direct reduction process [J]. Journal of Chongqing University, 2015, 38(5):164 – 170.

[21] 苑鹏,韩宏亮,段东平. 不同还原剂用于转底炉直接还原工艺的试验[J]. 河北联合大学学报(自然科学版),2015,37(3):52 – 58.
YUAN Peng, HAN Hongliang, DUAN Dongping. Experimental research on different reductants applied in RHF direct reduction process[J]. Journal of Hebei United University (Natural Science Edition), 2015, 37(3):52 – 58.

[22] 苑鹏,岳昌盛,韩宏亮,等. 生物质还原剂对转底炉直接还原工艺的影响[J]. 环境工程,2015,33(9):113 – 117.
YUAN Peng, YUE Changsheng, HAN Hongliang, et al. Impact of biomass reducing agents on rhf direct reduction process[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(9):113 – 117.

[23] 马玉升,洪陆阔,周朝刚,等. 生物质用于直接还原工艺研究[J]. 钢铁钒钛,2019,40(4):106 – 109.
MA Yusheng, HONG Lukuo, ZHOU Chaogang, et al. Application of biomass to the direct reduction process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2019,40(4):106 – 109.

[24] 柴志鹏,罗德庆,韩红伟,等. 气固基作用下含碳球团还原试验研究[J]. 烧结球团,2023,48(4):65 – 71.
CHAI Zhipeng, LUO Deqing, HAN Hongwei, et al. Experimental research on reduction of carbon-containing pellets under gas-solid base function[J]. Sintering and Pelletizing,2023,48(4):65 – 71.

[25] 包燕平,冯捷. 钢铁冶金学教程[M]. 北京:冶金工业出版社,2008.
BAO Yanping, FENG Jie. Course of iron and steel metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

[26] 郭军斌,秦兴林,张珂. 不同 pH 环境纳米流体对煤粉表面接触角影响研究[J]. 煤炭技术,2025,44(5):190 – 193.
GUO Junbin, QIN Xinglin, ZHANG Ke. Study on influence of nano-fluids on surface contact angle of pulverized coal under different pH environment[J]. Coal Technology,2025,44(5):190 – 193.