富氢气氛下球团矿的热力学计算与物相转变行为

唐世明[1]，孙强超[2]，程红伟[2]
（1. 宝钢湛江钢铁有限公司 炼铁厂，广东 湛江 524000；2. 上海大学 材料科学与工程学院，上海 200444）

摘要：为实现钢铁工业的低碳转型，本文研究了富氢气氛（H_2、CO 及 CO-H_2 混合气体）下铁精矿球团的还原过程与碳沉积行为。结合热力学计算与高温原位 X 射线衍射技术，系统分析了不同气氛与温度条件下球团矿的相变路径与热力学特征。结果表明：H_2 还原速率显著高于 CO，还原气利用率随温度和 H_2 比例升高而增加；CO 气氛在 400～800 ℃区间易引发碳沉积，温度高于 900 ℃，析碳受到抑制；Fe_3C 的生成依赖于气氛碳势与温度，高 CO 分压与低氧是有利条件。研究可为富氢直接还原工艺的优化提供理论依据和试验支持。

关键词：球团矿还原；富氢气体；高温原位 XRD；碳沉积；热力学分析
中图分类号：TF046.6；TF19 **文献标志码**：A **文章编号**：1000－8764(2026)01－0164－12
doi：10.13403/j.sjqt.2026.01.014

Thermodynamic calculation and phase transformation behavior of iron ore pellets in hydrogen-rich atmospheres

TANG Shiming[1], SUN Qiangchao[2], CHENG Hongwei[2]
(1. Ironmaking Plant, Baosteel Zhanjiang Iron & Steel Co., Ltd., Zhanjiang 524000, Guangdong, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: In order to achieve low-carbon transition in the iron and steel industry, the reduction process and carbon deposition behavior of iron ore concentrate pellets in hydrogen-rich atmosphere (H_2, CO, and CO-H_2 mixtures) were studied in this paper. By combining thermodynamic calculations with high-temperature in-situ X-ray diffraction (XRD), the phase change pathways and thermodynamic characteristics of pellets under different atmospheres and temperature conditions were systematically analyzed. The results indicate that the reduction rate of H_2 is significantly higher than that of CO, and the utilization efficiency of reducing gas increases with temperature and higher H_2 proportions. Carbon deposition is prone to occur within the temperature range of 400～800 ℃ in a CO atmosphere, while carbon precipitation is suppressed when temperature is above 900 ℃; the formation of Fe_3C depends on both the carbon potential of the atmospheres and temperature, and high CO partial pressure and low oxygen are favorable conditions. This work provides a theoretical basis and experimental support for the optimization of hydrogen-based direct reduction processes.

Key words: pellet reduction; hydrogen-rich gas; high-temperature in-situ XRD; carbon deposition; thermodynamic analysis

钢铁工业是高碳排放重点领域，每生产 1 t 粗钢平均 CO_2 排放为 1.8 t[1]。2024 年，我国钢铁企业直接 CO_2 排放量高达 18 亿 t[2-3]，其主要碳排放源于以焦炭为核心的高炉—转炉长流程，占比超全流程的 90%[4-5]。在此背景下，开发以富氢气体为还原剂的直接还原技术，已成为突破传统工艺碳排放瓶颈的关键方向之一。

传统高炉炼铁工艺虽技术成熟，但存在显著缺陷：一是依赖优质冶金焦，其生产过程高排放，喷吹含氢物料仅能有限降焦比；二是烧结工序能

收稿日期：2025－09－22；**修回日期**：2025－10－10
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52574471；52404423)
作者简介：唐世明(1981—)，男，工程师，从事烧结球团及氢冶金工艺技术方面的工作。

耗占炼铁总能耗的 12%～15%，每吨烧结矿排放 CO_2 为 0.18～0.22 t 且需复杂造块处理[6-7]。相比之下，直接还原铁(DRI)短流程工艺优势突出：以 CO-H_2 混合气体为还原剂，理论降碳 70% 以上，产品 DRI 成分稳定，是优质电炉炼钢原料[8-9]。但富氢还原仍面临多项挑战：H_2 还原快但吸热需精确控温，CO 还原放热却易在 400～800 ℃发生碳沉积；适度渗碳可降低还原铁熔点并钝化其表面，但过量碳沉积会堵塞孔隙、降低气体利用率[10-11]；Fe_3C 生成与气氛碳势相关，高 CO 分压、低氧位易形成渗碳体，增加了工艺参数优化的复杂度[12-13]。

我国作为全球最大钢铁生产国，资源禀赋特殊(天然气少、煤炭丰富且工业副产氢潜力大，可通过煤制气/焦炉煤气改质获富氢气)[14-15]，然而，现有研究多集中于单一气体还原行为，缺乏 CO-H_2 混合气氛下相变规律、碳沉积热力学及动力学机制的系统认知[如 MIDREX 工艺 $V(H_2):V(CO)$ 为 1.5～2.0，HYL-III 工艺达 5～6，配比差异下的还原路径尚未明确][16-17]。此外，还原过程涉及多相复杂反应：H_2 含量增加可提高还原速率，但超 80% 后边际效应减弱；CO 利用率在 $V(H_2):V(CO)$ 为 1 时达峰值；碳沉积随时间加速且受金属铁催化，这种气－固－碳三相交互作用，使得工艺参数优化需综合考虑热力学平衡与动力学控制[18-19]。

针对上述问题，本文系统探讨富氢气氛下球团矿的还原行为与碳沉积热力学。通过热力学计算与高温原位 X 射线衍射技术，揭示球团矿在纯 H_2、纯 CO 及两者不同配比混合气体下的不同温度下相变规律，阐明 $V(H_2):V(CO)$ 对还原速率、还原气用量及碳沉积行为的影响机制。以期为球团矿富氢还原工艺参数优化提供理论支撑，助力中国钢铁行业的低碳转型。

1　试验材料与方法

1.1　试样制备及预处理

试验所用原料为某钢铁公司生产现场提供的球团矿。为满足高温原位 X 射线衍射(XRD)测试需求，使用 180 目数砂纸对样品表面进行均匀的环形打磨，使其从原始球形逐渐转变为高 5 mm、直径约 1.2 cm 的圆柱体。该预处理可有效修正样品几何形状，去除表面杂质和粗糙点，提升平整度。最终的圆柱体样品与高温原位 XRD 设备样品台形状高度匹配，确保测试过程中样品固定稳定，提升数据准确性。

试验使用的反应气体为 H_2 和 CO，保护性气体为 N_2，气体纯度均为 99.99%。

1.2　试验方法

将预处理后的球团矿样品放置于样品台，组装设备并进行高度校准，按设定程序启动试验，详细考察了以下两种高温工艺条件下，H_2、CO、CO-H_2 混合气体下的铁精矿球团的还原过程与相变规律的影响，并利用扫描电子显微镜(SEM)观察试样的微观形貌，利用合能谱分析仪(EDS)分析元素分布。

(1) 为探究温度对球团矿还原行为的影响，设置多个温度梯度，在整个热处理过程中采用目标气氛还原球团，以 10 ℃/min 的升温速率，每升高 50 ℃进行一次 XRD 测试，到达目标温度后自然冷却。

(2) 为减少碳沉积对 XRD 结果的干扰，并研究保温时间的影响，先在 N_2 保护下以 10 ℃/min 升至目标温度，随后切换成目标气体并保温 4 h，期间每 30 min 进行一次 XRD 测试。保温结束以 10 ℃/min 冷却至 500 ℃，每降 50 ℃进行一次 XRD 测试，最后自然冷却。

1.3　热力学计算方法

为充分了解 Fe_2O_3 在 CO-H_2 体系中的物相转变规律，本文采用 HSC chemistry 软件的 Reaction Equations 模块和 Equilibrium Compositions 模块，在封闭体系下对其进行热力学物相平衡计算。旨在从热力学平衡角度研究还原气量、还原温度、气体成分等因素对气体利用率、还原气用量、表面积碳等方面的影响。

2　试验结果与分析

2.1　球团矿化学成分和结构表征

球团矿主要化学成分如表 1 所示。由表 1 可知，球团矿 $w(TFe)$ 为 64.32%，$w(Fe_2O_3)$ 为 91.89%，表明铁主要以赤铁矿形式存在。硅质量分数为

3.79%，主要以 SiO_2 形式存在，有助于提高球团矿的还原性。球团矿的微观结构显示其表面致密，主体元素分布均匀(图 1)。

2.2 CO-H_2 混合气还原铁氧化物热力学计算

实际生产中，铁矿石的还原涉及多种铁氧化物的逐步还原，CO 及 H_2 还原铁氧化物的平衡见图 2，相关反应如式(1)~(8)。当温度低于 550 ℃时，还原历程依次为 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$；而当温度高于 550 ℃时，还原历程则变为 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$[20]。

CO 还原氧化铁的过程：

$$3Fe_2O_3 + CO(g) = 2Fe_3O_4 + CO_2(g) \quad (1)$$

$$Fe_3O_4 + CO(g) = 3FeO + CO_2(g) \quad (2)$$

$$Fe_3O_4 + CO(g) = 3FeO + CO_2(g) \quad (3)$$

550 ℃以下，磁铁矿直接还原为金属铁：

$$1/4Fe_3O_4 + CO(g) = 3/4Fe + CO_2(g) \quad (4)$$

CO 还原球团矿，除 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 步骤外，其他反应都为放热反应。

H_2 还原氧化铁的反应与 CO 还原相似：

$$3Fe_2O_3 + H_2(g) = 2Fe_3O_4 + H_2O(g) \quad (5)$$

$$Fe_3O_4 + H_2(g) = 3FeO + H_2O(g) \quad (6)$$

$$FeO + H_2(g) = Fe + H_2O(g) \quad (7)$$

550 ℃以下，磁铁矿直接还原为金属铁：

$$1/4Fe_3O_4 + H_2(g) = 3/4Fe + H_2O(g) \quad (8)$$

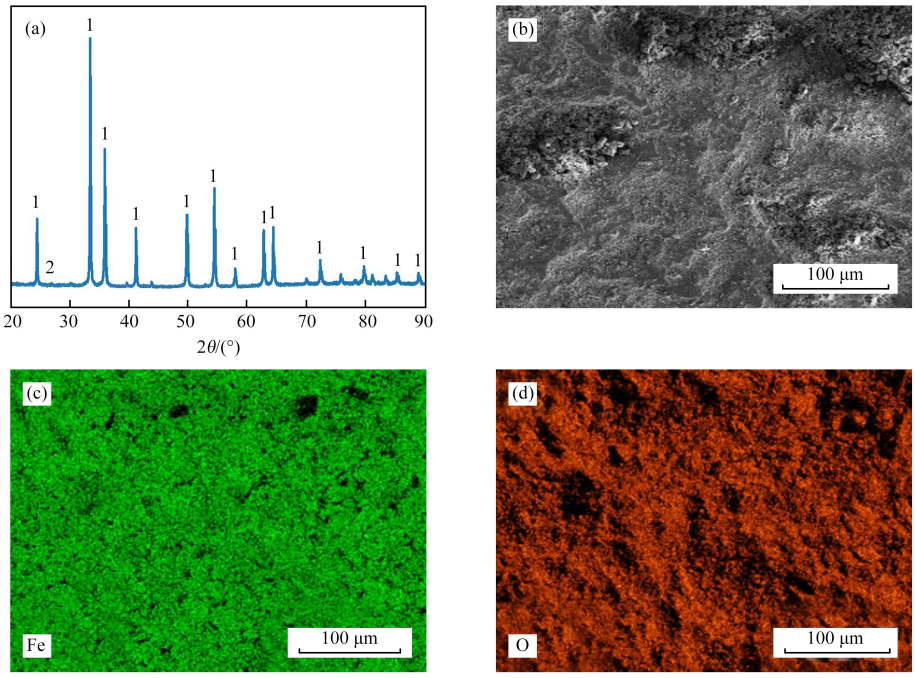
由图 2 可知，CO 与 H_2 的还原曲线相交于 818 ℃，说明该温度下二者的还原能力相当。高于该温度时，H_2 的还原曲线位于 CO 的还原曲线下方，即在此区间 H_2 的还原能力高于 CO。低于该温度时，CO 与氧的亲和力大于 H_2，所以低温下 CO 的还原能力更强。

由平衡原理可知，欲使铁氧化物发生还原，气相中的 CO 与 H_2 浓度必须高于平衡时的浓度，因此，就涉及到了还原气及其利用率的问题。这里以竖炉为例，还原气进入炉内后首先进行第三

表 1 球团矿主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of pellets %

TFe	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	TiO_2	MnO	NiO	P_2O_5	K_2O
64.32	91.89	3.79	2.67	0.88	0.24	0.15	0.13	0.11	0.09	0.04

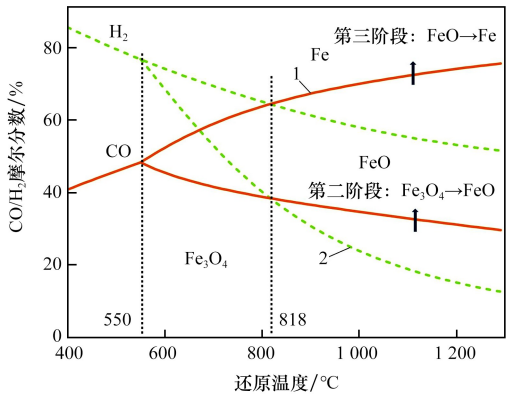


(a) XRD 图谱；(b) SEM 图像；(c)、(d) EDS 能谱

1—氧化铁；2—二氧化硅。

图 1 球团矿 XRD 图谱、SEM 图像以及 EDS 能谱

Fig. 1 XRD patterns, SEM images, and EDS spectra of pellets



1—CO 气氛还原；2—H_2气氛还原。

图 2　CO 及 H_2还原铁氧化物平衡示意

Fig. 2　Equilibrium diagram of CO and H_2 reducing iron oxides

阶段的还原，第三阶段的还原尾气作为第二阶段的还原气，而第二阶段的还原尾气则作为第一阶段的还原气[21]。还原气的综合利用率指的是依次完成 3 个阶段还原后的还原气利用率。以 CO 与 H_2还原铁氧化物，还原气的利用率(η)可定义为公式(9)。

$$\eta = \frac{\chi_{CO_2} + \chi_{H_2O}}{\chi_{CO_2} + \chi_{CO} + \chi_{H_2} + \chi_{H_2O}} \tag{9}$$

由于第一阶段还原对气氛要求很低，在此不作考虑。对于第二阶段和第三阶段，根据平衡气相组成与温度的关系、还原气利用率的定义，假设还原气由 CO 与 H_2组成，它们的摩尔分数分别为χ_{H_2}和χ_{CO}。因此，第二、第三阶段的还原气利用率可分别表示为公式(10)和(11)。

$$\eta_2 = \frac{\chi_{CO} K'_{P_2}}{1 + K'_{P_2}} + \frac{\chi_{H_2} K''_{P_2}}{1 + K''_{P_2}} \tag{10}$$

$$\eta_3 = \frac{\chi_{CO} K'_{P_3}}{1 + K'_{P_3}} + \frac{\chi_{H_2} K''_{P_3}}{1 + K''_{P_3}} \tag{11}$$

式中：K'_{P_2}为第二阶段的 CO 反应平衡常数；K'_{P_3}为第三阶段的 CO 反应平衡常数；K''_{P_2}为第二阶段的 H_2反应平衡常数；K''_{P_3}为第三阶段的 H_2反应平衡常数。

不同阶段还原利用率热力学计算具体如图 3 所示(各阶段压力均为 101 325 Pa)。由图 3(a)、(b)可知，在 818 ℃左侧，随着还原气中 H_2比例的增加其利用率逐渐减小；而在 818 ℃右侧的情况则正好相反，其中纯 H_2在该阶段的理论利用率可达 90% 以上。而在第三阶段 CO 还原是放热反应，CO 的利用率随温度的上升而降低。H_2还原是吸热反应，H_2的利用率随温度的上升而提高。至于 CO-H_2混合还原气体的行为较复杂，H_2含量高时，属于类 H_2还原气。H_2含量低时，属于类 CO 还原气。它的性质取决于混合气体还原的热效应[22]。

由于气基竖炉的还原过程是按顺序进行的，因此，每还原出 1 mol 铁在第三阶段中实际消耗还原剂 1 mol。第二阶段从 Fe_3O_4 还原至 FeO 自身消耗还原剂 1/3 mol，加上第三阶段的消耗共 4/3 mol。因此，为了保证第三阶段的还原气氛，最低还原气供应量：$n_3 = 1/3\eta_3$。为了保证第二阶段的还原，所需还原气最低量：$n_2 = 4/3\eta_2$。

不同阶段还原气利用率热力学计算具体如图 3 所示。由图 3(c)可知，在特定的还原气体组分下，第二阶段和第三阶段所需最低供气量会相交于 T_0；交点的右侧，表示第三阶段还原尾气足以完成第二阶段的还原，即第三阶段为还原过程的关键步骤；反之，第二阶段是关键步骤。此外，关键步骤的转变温度(T_0)随还原气中 H_2含量的提高而降低，说明富氢条件，还原气的综合利用率提高[23]。在竖炉实际生产中($T > T_0$)，故还原气最低用量按第三阶段反应平衡计算。图 3(d)表明，随着还原气用量增加，铁氧化物逐步还原为金属铁，最终可能形成 Fe_3C。

在气基竖炉流程中 CO-H_2混合还原气中的 CO 含量一般高于平衡组分，处于不稳定状态且新还原出的铁具有很高的催化活性，CO 很容易发生裂解而渗碳，反应过程如反应式(12)和(13)所示[24]。

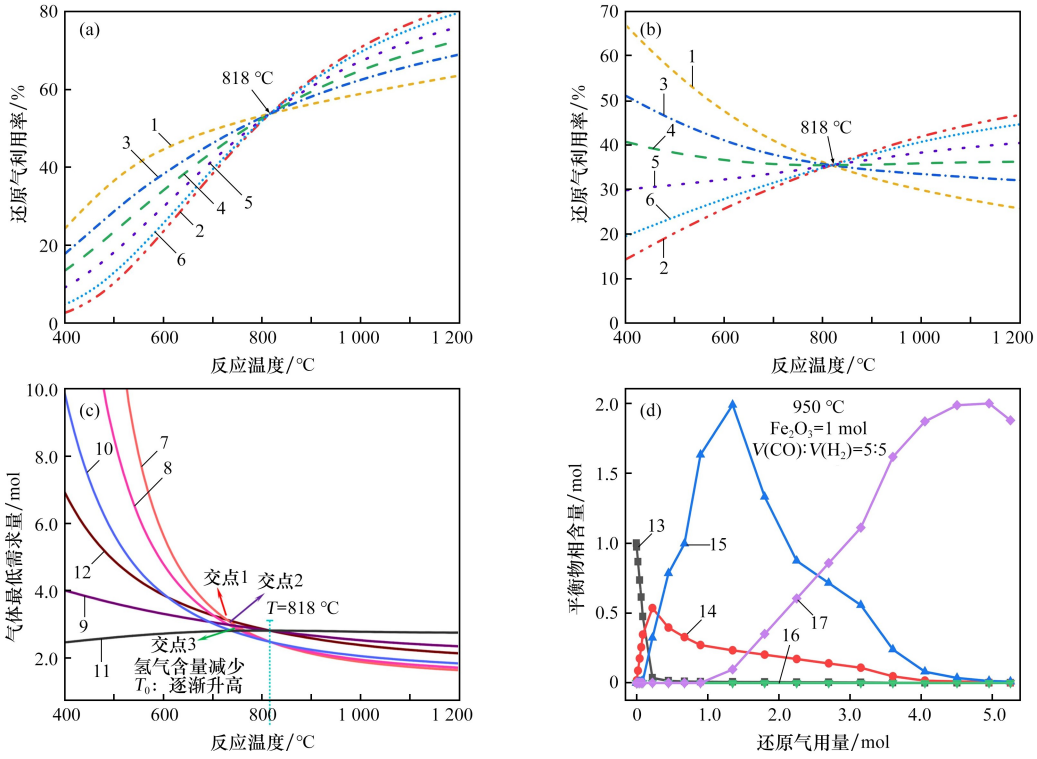
$$2CO(g) = C(s) + CO_2(g) \tag{12}$$

$$H_2(g) + CO(g) = C(s) + H_2O(g) \tag{13}$$

不同还原体系中积碳反应平衡规律与气体组分对最低还原气用量的影响如图 4 所示。由图 4(a)可知：低温区 400 ~ 800 ℃，碳沉积明显；温度高于 900 ℃，碳沉积基本停止。高 CO 比例和高压促进碳沉积，富氢条件可减轻该现象。

在高碳势条件下，金属铁不仅会催化 CO 发生歧化反应(12)，同时会形成渗碳体[Fe_3C，反应式(14)]。与石墨碳相比，Fe_3C 为亚稳态相，在一定条件下又会分解为金属铁和石墨[25]。

$$Fe_3C(s) \leftrightarrow C(s) + 3Fe(s) \tag{14}$$



（a）第二阶段（Fe_3O_4→Fe）；（b）第三阶段（FeO→Fe）；

（c）H_2-CO 混合气在不同还原阶段的最低需求量；（d）平衡态固相组成与还原气量的关系

1—100% CO；2—100% H_2；3—$V(H_2):V(CO)=3:7$；4—$V(H_2):V(CO)=5:5$；5—$V(H_2):V(CO)=7:3$；

6—$V(H_2):V(CO)=9:1$；7—100% CO，FeO→Fe；8—100% CO，Fe_3O_4→FeO；9—$V(H_2):V(CO)=2:8$，Fe_3O_4→Fe；

10—$V(H_2):V(CO)=2:8$，Fe_3O_4→FeO；11—$V(H_2):V(CO)=5:5$，FeO→Fe；12—$V(H_2):V(CO)=5:5$，Fe_3O_4→FeO；

13—Fe_2O_3；14—Fe_3O_4；15—FeO；16—Fe_3C；17—Fe。

图 3 不同阶段还原气利用率热力学计算

Fig. 3 Thermodynamic calculation of the utilization rate of reducing gas at different stages

以温度为横坐标，碳势的对数为纵坐标，便可得到碳势与还原气组分、温度、压力的变化规律。如图 4(b)所示，T_0为气相碳势与 Fe_3C 活度相等时的温度，T_m为气相碳势为 1 h 的温度。在 CO-CO_2体系中[反应式(12)]，当反应压力一致时，混合气体中 $V(H_2):V(CO)$比值增大，即碳势增高，曲线越向右移动，碳的沉积区域变大；当反应温度一定时，随着反应压力的升高，曲线发生右移，碳沉积的温度区域变宽。因此，根据热力学计算结果，在高 CO 含量、高压与低温条件下，更容易造成碳沉积，这也与图 4(a)中的计算结果相吻合。图 4(c)给出了 CO-H_2-H_2O 体系中[反应式(13)]还原气体成分、温度与压力对碳势的影响。当反应压力一致时，固定 H_2O 含量，随着混合气体 $V(H_2):V(CO)$比值的增大，即富氢程度增高，曲线越向左移动，碳的沉积区域减小；当反应温度一定时，随着反应总压的升高，曲线发生右移，碳沉积的温度区域越大；H_2O 含量降低，气体的碳势升高，曲线向右移动，碳沉积区域变大。尽管从热力学角度考虑，竖炉中的高压工况，有利于渗碳的热力学条件，但由于固态铁的渗碳动力学受限，其内部含碳量一般远低于理论值。

因此，以 950 ℃的还原过程为例，对还原铁氧化物还原气理论需求量进行计算。假定还原铁中金属铁的百分含量为 M_{Fe}，则在 CO-H_2混合还原气还原 1 t 铁所需要的理论还原气用量为(这里没对渗碳和 CH_4转化的两部分还原气体损耗做考虑)[26]：

$$V=\frac{[(10^6\times M_{Fe})/56]\times 22.4\times 10^{-3}\times[(900+273)/273)}{\eta\times\varphi}=\frac{1\,718.7\times M_{Fe}}{\eta\times\varphi} \tag{15}$$

式中：V 为还原出 1 t 海绵铁所需理论还原气量，m^3；η 为 950 ℃时还原气在第三阶段的气体综合利用率；φ 为还原气中($CO + H_2$)占气体总量的百分数，取 90%。

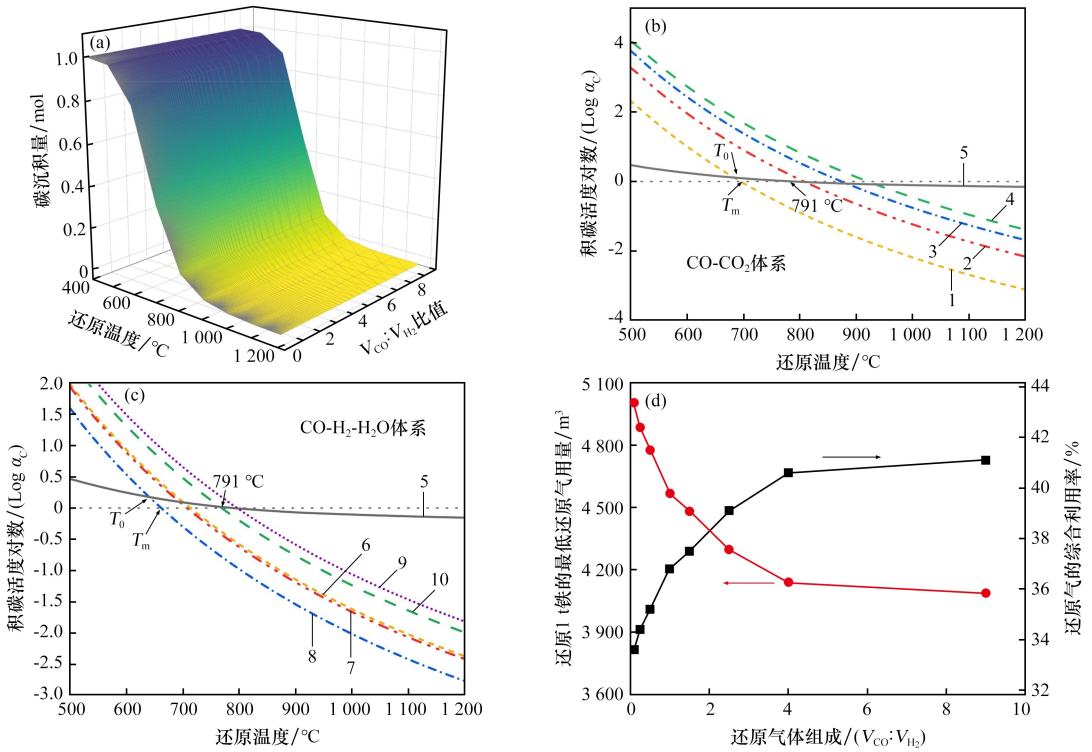
图 4(d)给出了不同 $V(H_2):V(CO)$ 还原气组分条件下，还原出 1 t 铁所需的理论最低还原气用量。950 ℃还原过程中还原气的最低需要量为第三阶段。由图 4(d)可知，最低还原气用量随着还原气中 H_2 配比的增大而减少，这主要是因为在 950 ℃时，H_2 利用率比 CO 高，还原气中 H_2 配比的增加使得气体的综合利用率升高，还原气需要量降低。

2.3　单一气氛下球团矿的还原过程与相变规律

由前文的热力学分析部分可知，在还原的第四阶段，CO 会发生析碳反应；当温度高于 850 ℃时，金属铁与固体碳之间将进一步发生渗碳反应。因此，深入掌握不同气氛条件下球团矿的还原行为，全面了解在不同反应温度及还原气组成条件下还原产物的物相转变规律，对于明晰竖炉内球团矿的还原反应进程以及提升还原气利用率具有重要意义[27]。前人的研究大多采用试验后取样分析的方法，该方法无法实时在线呈现还原过程中的物相转变情况。本工作借助一系列高温原位 XRD 以及非原位 XRD 辅助试验，对富氢还原球团矿的物相转变过程进行实时监测，系统观察了 N_2、CO、H_2 等不同气氛条件对球团矿相变行为的影响。

2.3.1　纯 N_2 气氛下球团矿的还原过程

N_2 气氛下球团矿的热稳定性研究结果如图 5 所示。由图 5(a)、(b)可知，在整个升温及降温过程中，球团矿的物相始终维持为 Fe_2O_3。证实了该球团矿在升温过程中并未出现杂质生成以及其他化学反应，展现出优异的高温稳定性。此外，由图5(c)～(f)可知，测试后样品的微观形貌基

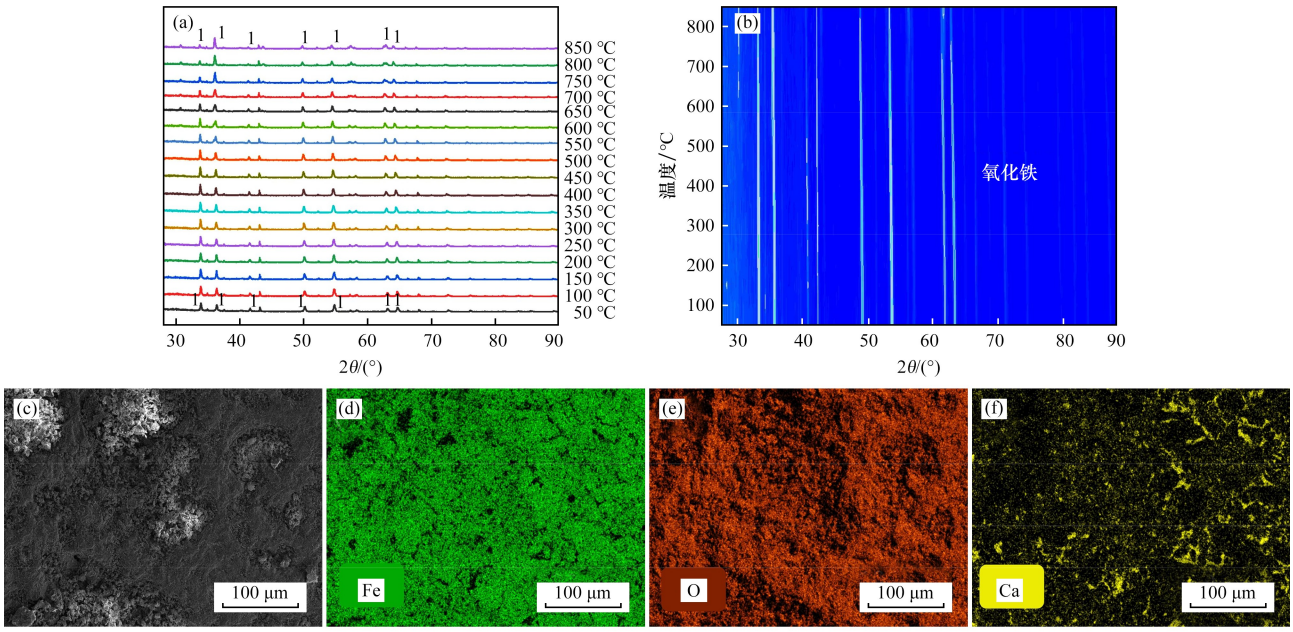


(a) 碳沉积热力学平衡；(b) CO-CO_2 体系；(c) CO-H_2-H_2O 体系；(d) 最低还原气用量

1—$V(CO):V(CO_2)=6:4$，$P=101\ 325$ Pa；2—$V(CO):V(CO_2)=9:1$，$P=101\ 325$ Pa；3—$V(CO):V(CO_2)=9:1$，$P=3\times101\ 325$ Pa；4—$V(CO):V(CO_2)=9:1$，$P=6\times101\ 325$ Pa；5—Fe_3C；6—$V(H_2):V(CO):V(H_2O)=4:5:1$，$P=101\ 325$ Pa；7—$V(H_2):V(CO):V(H_2O)=6:3:1$，$P=101\ 325$ Pa；8—$V(H_2):V(CO):V(H_2O)=8:1:1$，$P=101\ 325$ Pa；9—$V(H_2):V(CO):V(H_2O)=80:18:2$，$P=101\ 325$ Pa；10—$V(H_2):V(CO):V(H_2O)=8:1:1$，$P=6\times101\ 325$ Pa。

图 4　不同还原体系中积碳反应平衡规律与气体组分对最低还原气用量的影响

Fig. 4　Carbon deposition reaction equilibrium in various reduction systems and the effect of gas composition on the minimum consumption of reducing gas



（a）XRD 分析；（b）XRD 二维堆积图谱；（c）SEM 分析；（d）Fe 元素分布；（e）O 元素分布；（f）Ca 元素分布

1—氧化铁。

图 5 球团矿在 N_2 气氛下的物相演变规律

Fig. 5 Phase evolution mechanism of pellets in N_2 atmosphere

本未发生改变，这进一步为球团矿的热稳定性提供了有力证据。

2.3.2 纯 H_2 气氛下球团矿的还原过程

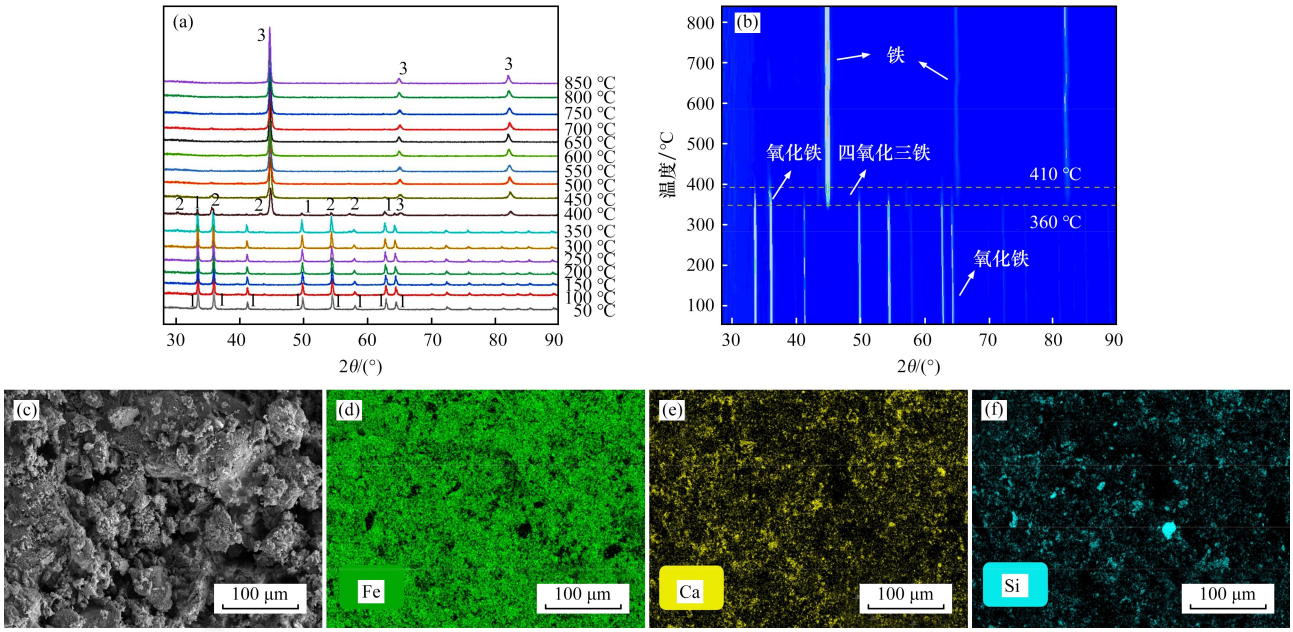
采用高温 XRD 技术对 H_2 气氛下球团矿的高温相变行为进行了分析，结果如图 6 所示。由图 6（a）、（b）可知，初始球团矿物相以 Fe_2O_3 为主，脉石成分主要为 SiO_2。在温度升至 350 ℃之前，样品中主要物相仍为 Fe_2O_3，但已开始出现少量 Fe_3O_4。在 330～400 ℃温度区间内，Fe_2O_3 逐渐被还原为 Fe_3O_4，并伴随微量金属铁（Fe）的生成，这与前面的热力学计算结果相一致[28]。当温度超过 400 ℃后，金属 Fe 逐渐成为主导物相。试验结果表明，在纯 H_2 环境下，Fe_3O_4→FeO 的还原反应速率显著加快，并迅速进一步还原为 Fe，表明 H_2 气氛有效促进了还原反应的进行。

由图 6（c）～（f）可知，还原后样品呈现明显疏松多孔结构。这一现象主要归因于 H_2 的强还原性以及反应过程中气体的逸出行为。这些气体在排出样品过程中形成大量孔洞和裂隙，导致整体结构变得疏松，表面呈现显著的多孔特征。该微观结构变化与 XRD 相变分析结果一致，共同揭示了 H_2 还原过程中物相转变与微观形貌演变的耦合关系。

2.3.3 纯 CO 气氛下球团矿的还原过程

保温时间对物相的转变过程具有显著影响。为深入研究不同温度下保温过程中物相的演变行为，试验以 10 ℃/min 的速率升温到指定温度（700 ℃和 800 ℃），并在该温度下分别保温 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 h 和 4.0 h，随后降温至 500 ℃，降温期间每间隔 50 ℃进行一次物相检测，并采集对应温度的 XRD 数据，结果如图 7 所示。

由图 7（a）～（c）可知，当温度升至 700 ℃并保温 0.5 h，开始有金属 Fe 生产，此时主要物相为 FeO 和 Fe。延长保温时间至 1.5 h，Fe_3C 开始出现，此时物相组成包括 FeO、Fe_3C 和 Fe。保温 2.0 h 后，部分 Fe 进一步碳化生成 Fe_3C，Fe_2C 等碳化物，产物以 FeO、Fe_3C 和 Fe 为主。图 7（a）是保温 4 h 后开始降温，当温度降至 650 ℃时，其余物相逐渐转变为 Fe、Fe_3C，最终产物主要为 Fe_3C 和 Fe。由图 7（d）～（f）所示，当温度为 800 ℃时，保温 0.5 h 即出现 Fe_3C。同时，FeO 开始转化为 Fe 和 Fe_3C，此时产物为 FeO、Fe_3C 和 Fe。保温 1.5 h 后，由于碳势足够大，Fe 发生明显碳



（a）XRD 分析；（b）XRD 二维堆积图谱；（c）SEM 分析；（d）Fe 元素分布；（e）Ca 元素分布；（f）Si 元素分布

1—FeO；2—Fe_3O_4；3—Fe。

图 6　球团矿在 H_2 气氛下的物相演变规律

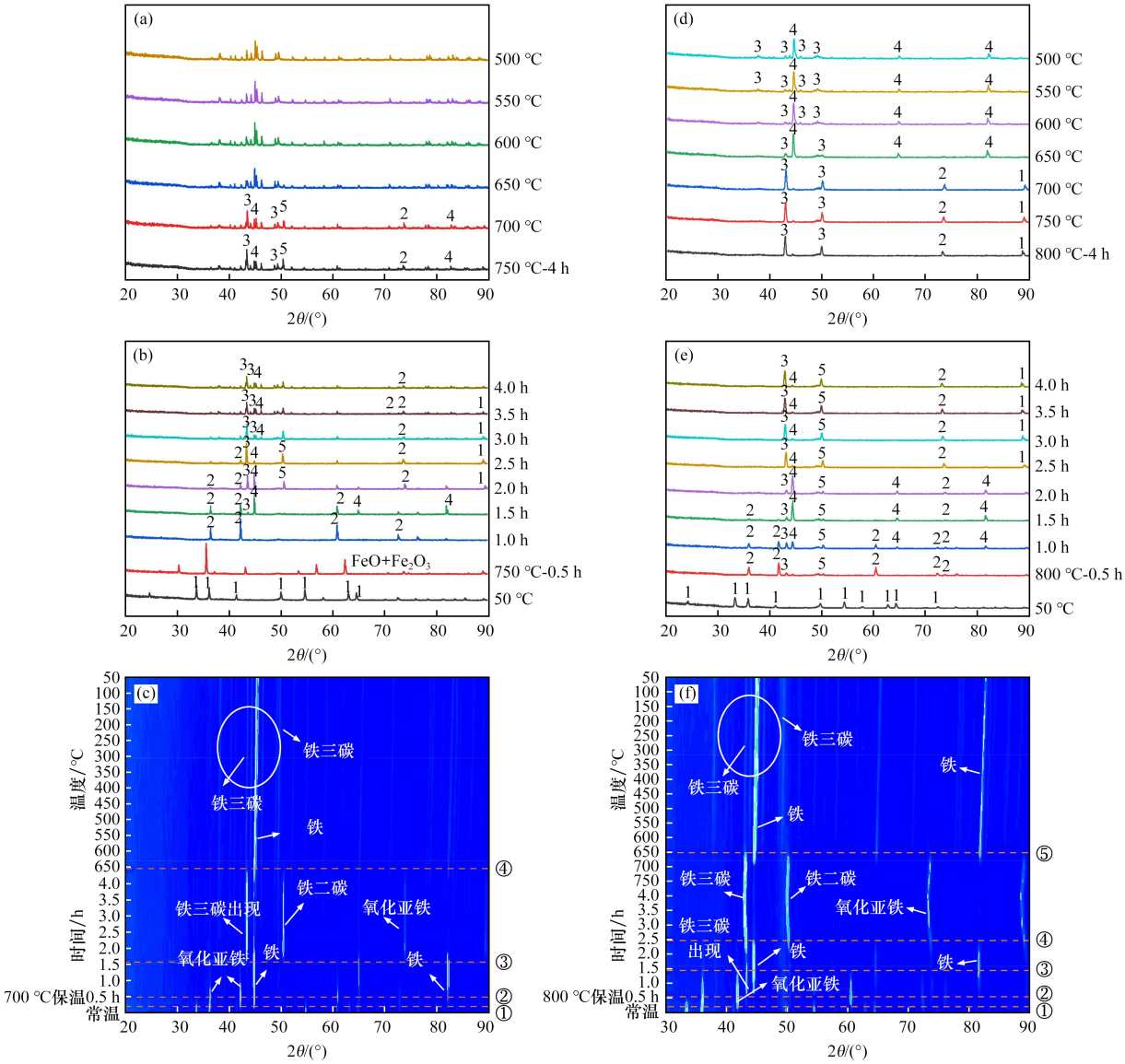
Fig. 6　Phase evolution mechanism of pellets in H_2 atmosphere

化生成 Fe_3C，物相以 FeO、Fe_3C 为主。保温 2.0 h 后，Fe 进一步被碳化成 Fe_3C 和 Fe_2C 等，产物主要包括 FeO、Fe_3C 以及 Fe。图 7(d)是经历 800 ℃保温 4 h 后降温并冷却至 650 ℃时，残余物相逐渐转变为 Fe 和 Fe_3C，最终产物为 Fe_3C 和 Fe。

因此，在 CO 还原气氛中升温至 700 ~ 800 ℃并保温时，其物相演变行为依次为 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$，碳势充足时进一步生成渗碳体。虽不同温度下反应速率有差异，但整体变化趋势：升高至设定温度，Fe_2O_3 迅速还原成 FeO；保温 0.5 h，FeO 开始还原为金属 Fe，在 800 ℃时会更早出现 Fe_3C，产物为 FeO、Fe 和部分 Fe_3C；保温 1.5 h，Fe_3C 明显形成，FeO 逐渐减少，物相以 FeO、Fe_3C 和 Fe 为主；保温 2.5 h，FeO 和 Fe 持续被碳化，生成大量的 Fe_3C 和 Fe_2C 等碳化物，渗碳体含量显著增加，产物包括 FeO、Fe_3C 和 Fe；保温至 4 h，物相组成趋于稳定；降温至500 ℃时，最终产物以 Fe_3C 和 Fe 为主。纯 CO 还原气氛处理后的样品其 SEM 图像及 EDS 能谱分析结果如图 8 所示。由图 8(a)可以看出，反应后样品整体呈现明显的疏松多孔结构，该形貌特征符合球团矿在高温还原过程中体积收缩、气体析出及相变重组所产生的典型微观形貌变化。由图 8(b) ~ (d)可以看出，样品表面存在显著的碳元素信号，表明在 CO 还原过程中有碳元素的沉积行为。这与 XRD 中发现的碳化物相相互印证，证实了在 CO 气氛下不仅发生铁氧化物的还原，还伴随明显的渗碳反应，最终导致碳化铁物的形成[29]。

2.4　混合气氛下球团矿的还原过程

通过对纯 H_2 与纯 CO 气氛下还原铁精矿球团的行为比较可知，H_2 的还原能力显著高于 CO，其还原反应速率更快。然而，纯 H_2 还原也存在一些明显缺点：还原过程中易在球团表面形成致密的金属铁层，阻碍气体向内扩散，从而抑制后续还原反应的进行；同时，所得海绵铁活性较高，在空气中容易发生再氧化，为其储存和运输带来困难。相比之下，采用富氢混合气体(如 CO-H_2 混合气)作为还原剂，不仅可有效缓解纯 H_2 还原所带来的上述问题，还能在维持较高还原速率的同时促进铁的渗碳，提高还原产品的金属化率和力学性能[30]。目前，工业上广泛采用的 MIDREX 和 HYL-III 工艺便是以 CO-H_2 混合气为主要还原介质。基于此，本研究系统考察了不同 $V(H_2):V(CO)$ 比值的混合气体在不同温度条件下对铁精矿球团的



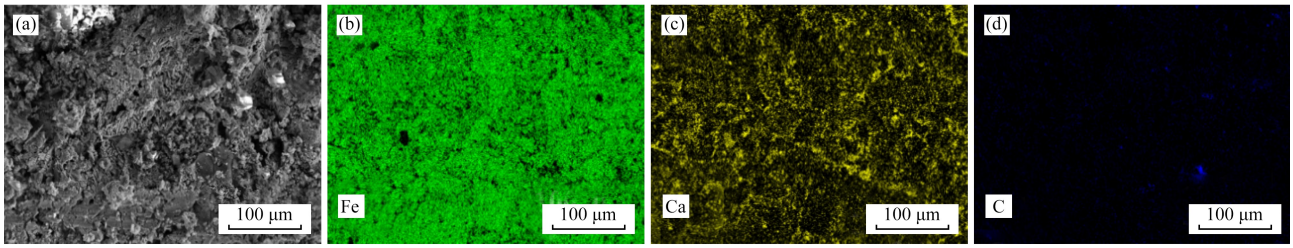
温度/℃：(a)～(c)：700；(d)～(f)：800

1—Fe_2O_3；2—FeO；3—Fe_3C；4—Fe；5—Fe_2C。

图 7 不同温度、纯 CO 还原气氛下球团矿保温不同时间及降温过程的 XRD 分析

Fig. 7 XRD patterns of pellets held at different temperatures and in pure CO reduction atmosphere for different holding times and cooling procedures

(图中①～⑤分别表示各温度下不同新相出现的时间)



(a) SEM 分析；(b) Fe 元素分布；(c) O 元素分布；(d) Ca 元素分布

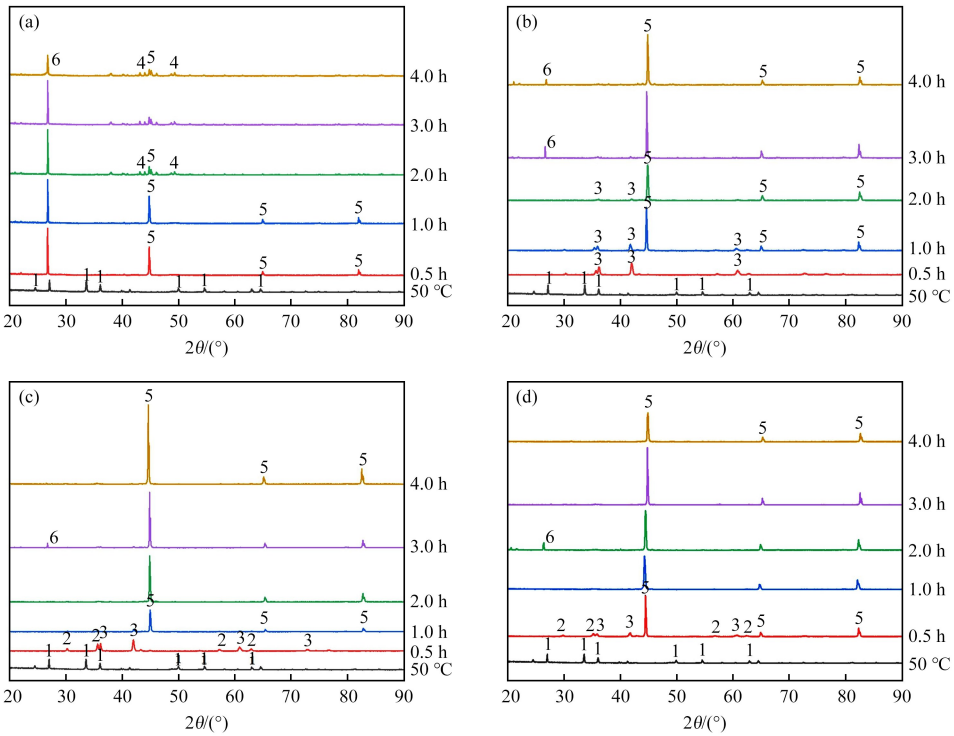
图 8 纯 CO 还原测试后球团矿的 SEM 图像和 EDS 元素分布

Fig. 8 SEM images and EDS element distribution of pellets after reduction in pure CO

还原行为，并在指定温度下保温 0.5 ~ 4 h，重点针对 $V(H_2):V(CO)=8:2$的混合气氛开展了球团矿还原过程的 XRD 物相分析，结果如图 9 所示。还原气氛热处理结束后球团矿的 SEM 图像和 EDS 元素分布如图 10 所示。

在 H_2-CO 混合气氛还原过程中，新还原出的金属铁具有极高的催化活性和反应性。在铁的催化作用下，CO 会发生解离并引发碳沉积现象。从图 9 可以看出，在所有试验温度下均出现了一定程度的碳沉积，其中在较低温度阶段(如 650 ℃)碳沉积较为显著，而随着温度升高，其沉积量逐渐减少。在 650 ℃保温 2 h 的样品中检测到明显的 Fe_3C 衍射峰，但在更高温度条件下未观察到该物相，说明提高 H_2配比会抑制 Fe_3C 的生成。

此外，在保温 1.5 h 后，金属 Fe 的衍射峰强度明显下降，这主要是由于表面覆盖的碳层对 X 射线产生了屏蔽效应。该现象在温度升至 700 ℃以上后得到显著缓解，因此为减轻碳沉积对物相

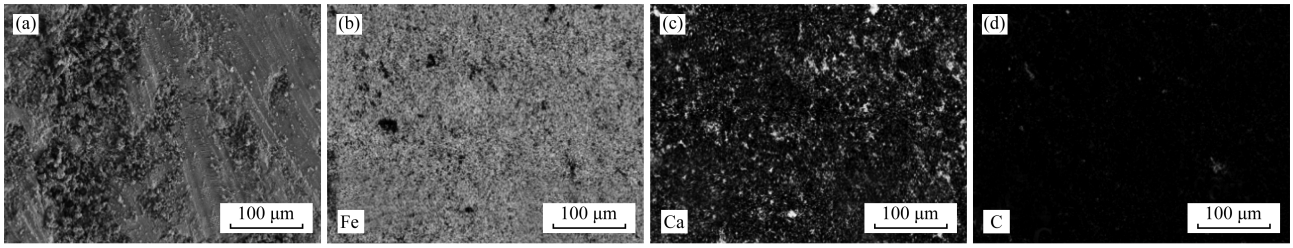


温度/℃：(a) 650；(b) 700；(c) 750；(d) 800

1—Fe_3O_4；2—FeO；3—Fe_3C；4—Fe；5—C。

图 9　H_2-CO 混合气氛下球团矿在不同温度下保温还原不同时间后的 XRD 图谱

Fig. 9　XRD patterns of pellets ore after being held and reduced in H_2-CO mixed atmosphere at different temperatures for various holding time



(a) SEM 分析；(b) Fe 元素分布；(c) O 元素分布；(d) Ca 元素分布

图 10　$V(H_2):V(CO)=8:2$还原气氛热处理结束后球团矿的 SEM 图像和 EDS 元素分布

Fig. 10　SEM images and EDS element distribution of pellet ore after reduction heat treatment in $V(H_2):V(CO)=8:2$ reducing atmosphere

检测的干扰，建议将测试温度控制在700 ℃以上。通过对比各温度点保温0.5 h后的XRD谱图，可清晰识别出Fe_2O_3→Fe_3O_4→FeO→Fe的逐步还原历程，且随着温度升高，还原反应速率明显加快。同时，图10中所示的SEM形貌和EDS能谱分析进一步证实了碳元素在样品表面的沉积，结构疏松多孔，为上述XRD结果提供了可靠的形貌与成分支持。

3 结 论

（1）H_2-CO混合气体可兼顾高还原速率与渗碳促进效果，还原利用率随H_2配比与温度升高而提高，富氢条件有助于优化还原过程并改善产品性能。

（2）碳沉积行为依赖于温度与气氛组成，低温区（400～800 ℃）和高CO分压促进碳沉积与Fe_3C生成，而高温（>900 ℃）与高H_2配比可有效抑制碳沉积，提升气体利用率。

（3）基于热力学与试验分析，建议在实际竖炉工艺中采用$V(H_2):V(CO)=8:2$、中高温（>900 ℃）及适当压力条件，以实现高效还原、可控渗碳与低碳排放的目标。

参考文献：

[1] ONARHEIM K, MATHISEN A, ARASTO A. Barriers and opportunities for application of CCS in Nordic industry: A sectorial approach[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 36: 93 – 105.

[2] BATAILLE C, ÅHMAN M, NEUHOFF K, et al. A review of technology and policy deep decarbonization pathway options for making energy-intensive industry production consistent with the paris agreement[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 187: 960 – 973.

[3] ABDUL QUADER M, AHMED S, DAWAL S Z, et al. Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient ultra-low carbon dioxide (CO_2) steelmaking (ULCOS) program[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 55: 537 – 549.

[4] ZHANG W, LI G X, UDDIN M K, et al. Environmental regulation, Foreign investment behavior, and carbon emissions for 30 provinces in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 248: 119208.

[5] NDUAGU E I, YADAV D, BHARDWAJ N, et al. Comparative life cycle assessment of natural gas and coal-based directly reduced iron (DRI) production: A case study for India[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 347: 131196.

[6] EL-GEASSY A A. Gaseous reduction of Fe_2O_3 compacts at 600 to 1 050 ℃[J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(11): 3889 – 3900.

[7] 王睿博，殷宏，巩越. 锰硅合金除尘灰烧结球团再利用关键技术及应用[J]. 铁合金，2025，56(2)：19 – 22.
WANG Ruibo, YIN Hong, GONG Yue. Key technology and application on the reuse of ferromanganese-silicon dust sintering pellet[J]. Ferro-Alloys, 2025, 56(2): 19 – 22.

[8] 孙海晓. 基于DRI的高品质绿钢电炉智能炼钢控制技术研究[J]. 山西冶金，2025，48(3)：232 – 235.
SUN Haixiao. Research on intelligent steelmaking control technology for high quality green steel electric furnace based on DRI[J]. Shanxi Metallurgy, 2025, 48(3): 232 – 235.

[9] 尹铖，张生富，袁万能，等. DRI与焦/煤混装对钒钛炉料软熔行为的影响[J]. 钢铁，2024，59(9)：130 – 139.
YIN Cheng, ZHANG Shengfu, YUAN Wanneng, et al. Influence of mixed ratio of DRI and coke/coal on softening and melting behavior of vanadium-titanium burden[J]. Iron & Steel, 2024, 59(9): 130 – 139.

[10] 兰臣臣，孙杞榕，王新东，等. 焦炉煤气零重整还原球团矿的冶金性能演变[J]. 钢铁，2024，59(12)：17 – 27.
LAN Chenchen, SUN Qirong, WANG Xindong, et al. Metallurgical properties evolution of coke oven gas zero reforming reduction pellet[J]. Iron & Steel, 2024, 59(12): 17 – 27.

[11] SUN C C, ZHANG H H, WANG X L, et al. Low carbon deposition on $LaCrO_3$-based high-temperature CO_2 sensors [J]. Ceramics International, 2025, 51(19): 29098 – 29107.

[12] 许海法，左海滨. 提升高炉富氢冶炼减碳效果研究[J]. 中国冶金，2025，35(7)：77 – 82.
XU Haifa, ZUO Haibin. Study on enhancing carbon reduction effect of hydrogen-enriched smelting in blast furnace[J]. China Metallurgy, 2025, 35(7): 77 – 82.

[13] 耿淑华，丁伟中，郭曙强，等. 富氢气体直接还原铁矿

石及其碳沉积行为[J]. 上海大学学报(自然科学版),2015,21(6):749 – 756.
GENG Shuhua, DING Weizhong, GUO Shuqiang, et al. Direct reduction of iron ore by hydrogen-rich gases and the carbon deposition behavior[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science Edition), 2015, 21(6): 749 – 756.

[14] FAN P P, GE Z Q, REN Z Y, et al. Experimental research and mechanism analysis of combined gravity-magnetic separation on coal gasification fine slag[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2025, 12(1): 81.

[15] 冀传玖. 焦炉煤气制 LNG 节能技术的研究与应用[J]. 山东化工,2022,51(21):182 – 183.
JI Chuanjiu. Research and application of energy-saving technology for producing LNG from coke oven gas[J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(21): 182 – 183.

[16] 胡俊鸽,郭艳玲,周文涛. Midrex 技术发展近况[J]. 烧结球团,2016,41(6):44 – 47.
HU Junge, GUO Yanling, ZHOU Wentao. Recent development of Midrex technology[J]. Sintering and Pelletizing, 2016, 41(6): 44 – 47.

[17] HOSSEINI A M, FAGHIH KHORASANI A. Experimental and numerical study of the rib effect in a gas-gas heat exchanger performance used in a sponge iron production plant (MIDREX)[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, 2021, 235(7): 1747 – 1758.

[18] 赵颖颖,冯娜,吴梦凡,等. 烟道气固碳脱硫与海水脱钙的耦合研究[J]. 河北工业大学学报,2017,46(5):45 – 50.
ZHAO Yingying, FENG Na, WU Mengfan, et al. On the coupling of flue gas desulfurization and carbon sequestration with sea water decalcification[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2017, 46(5): 45 – 50.

[19] 王建华,李智,肖斌,等. 连续镀锌退火炉内带钢表面碳沉积机理[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2011,16(2):162 – 166.
WANG Jianhua, LI Zhi, XIAO Bin, et al. Mechanism of carbon precipitation on the surface of steel strip in annealing furnace for continuous galvanizing line[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2011, 16(2): 162 – 166.

[20] 李圣辉,任煜,张江鸣. 含锌尘泥球团直接还原的影响因素与参数优化[J]. 烧结球团,2025,50(4):114 – 121.
LI Shenghui, REN Yu, ZHANG Jiangming. Influencing factors and parameters optimization of direct reduction of zinc-containing dust pellets[J]. Sintering and Pelletizing, 2025, 50(4): 114 – 121.

[21] 王志宇,赵利明. 氢基竖炉用球团开发及投笼试验研究[J]. 宝钢技术,2025(4):1 – 5.
WANG Zhiyu, ZHAO Liming. Development of pellets for hydrogen-based shaft furnace and cage feeding test research[J]. Baosteel Technology, 2025(4): 1 – 5.

[22] 胡兵,黄柱成,王兆才,等. 氧化球团微波加热煤基直接还原过程微观机制[J]. 钢铁研究学报,2016,28(10):43 – 49.
HU Bing, HUANG Zhucheng, WANG Zhaocai, et al. Microscopic mechanism of oxidized pellets during coal-based direct reduction by microwave heating[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2016, 28(10): 43 – 49.

[23] LI W, ZENG R Q. Calcium oxide influence on direct reduction of hongge vanadium titanomagnetite pellet by hydrogen-rich gases[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2025, 11(2): 1226 – 1236.

[24] WU Y Z, SU C, ZHANG C M, et al. A new carbon fuel cell with high power output by integrating with in situ catalytic reverse Boudouard reaction[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(6): 1265 – 1268.

[25] 李智,杨志卿,马秀良. 形变导致渗碳体(Fe_3C)分解的电子显微学研究[J]. 电子显微学报,2010,29(3):268 – 275.
LI Zhi, YANG Zhiqing, MA Xiuliang. TEM investigation of the deformation induced Fe_3C dissolution in pearlite steel[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2010, 29(3): 268 – 275.

[26] 梁之凯,黄柱成,易凌云. 焦炉煤气竖炉法生产 DRI 的煤气用量及利用率[J]. 中国冶金,2017,27(11):18 – 23.
LIANG Zhikai, HUANG Zhucheng, YI Lingyun. Coke oven gas consumption and its utilization ratio for DRI production in shaft furnace[J]. China Metallurgy, 2017, 27(11): 18 – 23.

[27] MISHRA S, MAHANTA J, RATH S, et al. Reduction roasting followed by pelletization study of concentrate fines of a low grade iron ore[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2024, 10(2): 442 – 459.

(下转第 213 页)

[10] 贺东风,胡正彪. 钢铁制造流程物质流与能量流表征与协同评价[J]. 钢铁,2023,58(11):32－42.
HE Dongfeng, HU Zhengbiao. Characterization and collaborative evaluation of material flow and energy flow in steel manufacturing process[J]. Iron & Steel, 2023, 58(11):32－42.

[11] 殷瑞钰. 从开放系统、耗散结构到钢厂的能量流网络化集成[J]. 中国冶金,2010,20(8):1－14.
YIN Ruiyu. From open system and dissipative structure to the integration of energy flow network in steel manufacturing process[J]. China Metallurgy, 2010, 20(8):1－14.

[12] 周继程,赵军,张春霞,等. 炼铁系统物质流与能量流分析[J]. 中国冶金,2012,22(3):42－47.
ZHOU Jicheng, ZHAO Jun, ZHANG Chunxia, et al. Analysis on material flow and energy flow of ironmaking system[J]. China Metallurgy,2012,22(3):42－47.

[13] 李静琪,李承志,张伟,等. 氧气高炉喷吹烧结烟气过程的物质流、能量流和㶲能流[J]. 清洁生产杂志,2022,371:65－72.
LI Jingqi, LI Chengzhi, ZHANG Wei, et al. Material, energy and exergy flows of the oxygen blast furnace process with sintering flue gas injection[J]. Journal of Cleaner Production,2022,371:65－72.

[14] 苗壮,佘雪峰,石建红,等. 协同处理钢厂固废工艺的物质流和能量流分析[J]. 钢铁,2023,58(11):150－162.
MIAO Zhuang, SHE Xuefeng, SHI Jianhong, et al. Analysis of material flow and energy flow in synergistic treatment of solid waste in steel mills[J]. Iron & Steel, 2023,58(11):150－162.

[15] 刘涛,刘颖昊,宋中华. 中国钢铁行业 LCA 背景数据库开发方法研究与实践[J]. 钢铁,2025,60(7):262－270.
LIU Tao, LIU Yinghao, SONG Zhonghua. Research and practice on method of LCA background database development in Chinese steel industry[J]. Iron & Steel, 2025,60(7):262－270.

[16] 杜斌,李然,杨花,等. 基于钢铁超低排放政策的炼焦工序生命周期评价[J]. 中国冶金,2023,33(10):116－124.
DU Bin,LI Ran,YANG Hua,et al. Life cycle assessment of coking process in context of ultra-low emission policy on iron and steel industry[J]. China Metallurgy,2023, 33(10):116－124.

[17] CHEN M Y,ZHOU H,WANG C,et al. Influence of blast furnace pellet proportions on environmental impact and global warming:A life cycle assessment[J]. Fuel,2025, 381:133571.

[18] SONG X C,DU S,DENG C N,et al. Carbon emissions in China's steel industry from a life cycle perspective: Carbon footprint insights[J]. Journal of Environmental Sciences,2025,148:650－664.

[19] 殷瑞钰. 冶金流程工程学[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,2009.
YIN Ruiyu. Metallurgical process engineering[M]. 2nd ed. Beijing:Metallurgical Industry Press,2009.

[20] 刘涛,刘颖昊. 钢铁产品生命周期评价研究现状及意义[J]. 冶金经济与管理,2009(5):25－28.
LIU Tao, LIU Yinghao. Research status and significance of life cycle assessment of iron and steel products[J]. Metallurgical Economics and Management, 2009(5): 25－28.

(上接第 175 页)

[28] ZULKANIA A, ROCHMADI R, HIDAYAT M, et al. Reduction reactivity of low grade iron ore-biomass pellets for a sustainable ironmaking process[J]. Energies,2021, 15(1):137－153.

[29] K. Kawata,Y. Sekiya,T. Umehara,et al. 高性能气体渗碳炉的研发[J]. 热处理,2015,30(3):31－35.
KAWATA K, SEKIVA Y, UMEHARA T, et al. Development of high performance gas carburizing furnace [J]. Heat Treatment,2015,30(3):31－35.

[30] 司新国,赵二敏. H_2-CO 还原钛精粉的热重法试验[J]. 钢铁,2014,49(1):85－91.
SI Xinguo,ZHAO Ermin. Experiment on H_2-CO reduction of titanium concentrate by thermogravimetry[J]. Iron and Steel,2014,49(1):85－91.