

## The technical state and development trend of the direct reduction of titanomagnetite by fluidized bed

Haoyan SUN, Qingshan ZHU\*, Hongzhong LI

Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** Vanadium and titanium are the important production and living materials. More than 90% vanadium and titanium resources deposit in titanomagnetite. China is rich in titanomagnetite ore. But due to the limitation of blast furnace operating condition in the modern blast furnace–converter industrial process, titanium element in titanomagnetite has not been extracted and utilized. The direct reduction–electric furnace smelting process, which is the new generation environmental technology of titanomagnetite resource comprehensive extraction and utilization, has received extensive attention. By dividing the reactions in blast furnace into reduction and smelting two steps, the direct reduction–electric furnace smelting process is very beneficial to the reaction condition control. With the same smelting reactor, the process can be classified as rotary kiln, rotary hearth furnace, shaft furnace and fluidized bed direct reduction according to the different reduction reactors. Taking the advantages of high heat and mass transfer efficiency and directly using ore powder, the fluidized bed exhibits the significant advantage in the industrial application of the direct reduction of titanomagnetite. In this work, the fluidized direct reduction process of titanomagnetite was expound and compared. By analyzing the difficult reduction characteristics of titanomagnetite ore, the reduction reinforcing method by pre-oxidation was emphatically introduced. The titania–ferrous oxides in titanomagnetite ore need much higher reduction potential than normal iron oxides, resulting in the low metallization degree and the high cost. The pre-oxidation can dissociate the titania–ferrous oxides to easily reducible free  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , improving the reaction efficiency and balance metallization degree. Concluding the main influence factors of defluidization, containing operating temperature, metallization degree, particle size, reducing atmosphere, particle shape and gangue content in the fluidized direct reduction process, five restrain methods for defluidization including inert additive, carbon coating, field force addition, granulation and bed structure improvement were summarized. Further, research and development directions were proposed for MgO inert additive, carbon coated and the bed structure improving methods.

### Key learning points:

- (1) The direct reduction–electric furnace smelting process is very beneficial to the composite mineral resources comprehensive extraction and utilization.
- (2) The fluidized bed direct reduction has outstanding advantages of high reaction efficiency at low temperature and directly using ore powder.
- (3) The titania–ferrous oxide in titanomagnetite is the main factor of difficult reduction, and the pre-oxidation treatment can improve the reaction efficiency and balance metallization degree significantly.
- (4) In the fluidized bed direct reduction, MgO inert additive, carbon coated and the bed structure improving methods are more practical for restrain defluidization.

**Key words:** fluidized-bed; fluidization; reduction; titanomagnetite; oxidation

收稿: 2018-09-05, 修回: 2018-09-27, 网络发表: 2018-11-08, Received: 2018-09-05, Revised: 2018-09-27, Published online: 2018-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21736010; 51404228)

作者简介: 孙昊延(1985-), 男, 河北省唐山市人, 博士, 副研究员, 从事矿产资源综合利用研究, Tel: 15201456494, E-mail: sunhaoyan910@163.com; 朱庆山, 通讯联系人, Tel: 010-62536108, E-mail: qszhu@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 孙昊延, 朱庆山, 李洪钟. 钒钛磁铁矿流态化直接还原技术现状与发展趋势. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1146–1159.  
Sun H Y, Zhu Q S, Li H Z. The technical state and development trend of the direct reduction of titanomagnetite by fluidized bed (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(6): 1146–1159, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218275.

# 钒钛磁铁矿流态化直接还原技术现状与发展趋势

孙昊延， 朱庆山\*， 李洪钟

中国科学院过程工程研究所，北京 100190

**摘 要：**钒、钛是重要的生产生活资料，90%以上赋存于钒钛磁铁矿中。我国钒钛磁铁矿资源储量丰富，但在当前高炉-转炉工业流程中，受高炉冶炼条件限制，钒钛磁铁矿精矿中的钛元素未能得到回收利用。面对钒钛磁铁矿精矿铁钒钛资源全面提取利用难题和资源环保集约综合利用的迫切需求，直接还原-电炉熔分两步法流程受到广泛关注，其中流化床法因直接采用粉矿入炉、工序流程短、低温综合反应效率高，在直接还原工序中优势突出。本工作阐述并对比了钒钛磁铁矿精矿流化床直接还原工艺，分析了钒钛磁铁矿难还原的原因，重点介绍了流态化预氧化强化还原方法，同时归纳流化床直接还原过程中影响粘结失流的主要因素，总结了 5 种抑制铁矿粉粘结失流的直接方法，并提出了添加 MgO 惰性添加剂、碳包覆及改进床型结构的研究发展方向。

**要 点：**

- (1) 直接还原-电炉熔分两步法非高炉流程在多金属复合矿产资源综合利用领域应用前景广阔。
- (2) 流化床直接还原技术具有直接利用粉矿和低温高效反应的突出优势。
- (3) 含钛铁氧化物是造成钒钛磁铁矿难还原的主要原因，预氧化处理可显著提高直接还原效率和金属化率。
- (4) 针对流化床直接还原过程，添加 MgO 惰性添加剂、碳包覆及改进床型结构在诸多抑制粘结失流方法中更具潜力。

**关键词：**流化床；流态化；还原；钒钛磁铁矿；氧化

**中图分类号：**T-19      **文献标识码：**A      **文章编号：**1009-606X(2018)06-1146-14

## 1 前 言

钒、钛是世界公认的战略资源。钒有“现代工业味精”和“金属维生素”之称，广泛应用于冶金、航空航天和化工领域<sup>[1]</sup>。钒产量中约 17%直接来自钒钛磁铁矿，约 71%来自钢铁冶金工业加工钒钛磁铁矿所得富钒钢渣<sup>[2]</sup>。钛工业主要产品有钛白(TiO<sub>2</sub>)、金属钛(钛及钛合金材)和钛铁等<sup>[3]</sup>，其中钛资源开采量 80%以上都消耗于钛白生产<sup>[4]</sup>。全球约 98%的钒储量和 91%的钛储量

都赋存于以钒钛磁铁矿为主的复合矿物中<sup>[5]</sup>。我国钒钛磁铁矿资源十分丰富，钒、钛储量全球排名分列第一和第二。据 2015 年勘测数据，仅四川攀西(攀枝花和西昌)地区的钒钛磁铁矿储量就达 146 亿吨，伴生钒 1832 万吨，伴生钛 8.02 亿吨<sup>[6]</sup>。原矿经选矿富集后铁元素的 75wt%、钒元素的 82wt%和钛元素的 54wt%进入钒钛磁铁矿精矿中，占原矿质量的 43%~45%，攀枝花钒钛磁铁矿的成分见表 1<sup>[7]</sup>，属于铁、钒、钛有价金属元素复合共生矿，综合利用价值极高<sup>[8]</sup>。

表 1 攀枝花钒钛磁铁矿精矿主要成分<sup>[7]</sup>  
Table 1 Chemical composition of titanomagnetite concentrate<sup>[7]</sup>

Component	TFe	FeO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Content/wt%	55~57	23~24	12~13	0.5~0.6	1~2	1~2	3~4	2~3	0.2~0.3	0.2~0.5

但我国目前钒钛磁铁矿资源综合利用总体水平仍不高。作为当前钒钛磁铁矿加工主要工业流程的高炉工艺，铁、钒、钛回收利用率分别为 91%、73%和 1%，钛元素几乎未提取利用<sup>[6]</sup>。仅攀枝花钢铁集团每年就有约 100 万吨以上的 TiO<sub>2</sub> 进入高炉渣(TiO<sub>2</sub> 含量 22wt%~25wt%)无法提取，造成了资源的极大损失。同时，高炉法还存在流程长、能耗高、污染大等问题。因此，国家一直高度重视钒钛磁铁矿资源的综合利用。2011 年四川省攀枝花钒钛磁铁矿资源综合利用示范基地成为国土资源部、财政部首批 4 个黑色金属类矿产资源综合利用基地之一。同年 7 月，钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟在北京成立<sup>[9]</sup>，由攀枝花钢铁集团

和中国科学院过程工程研究所共同发起，共 18 家单位组建。2013 年国家发改委批准设立了攀西战略资源创新开发试验区，是至今国家批准设立的唯一一个资源开发综合利用试验区，其主要目的是引导钒钛磁铁矿利用重点由铁、钒向钒、钛，尤其是向钛资源利用方向转变。

在国家大力倡导资源环保集约利用的大政方针下，开发矿产资源中有价金属元素的先进高效综合提取工艺技术，对提高以钒钛磁铁矿为代表的特色多金属共生矿产资源综合利用总体水平具有深远意义。本工作对钒钛磁铁矿精矿流化床直接还原技术的特点和发展历程进行阐述和比较，同时结合钒钛磁铁矿特性对流态化直接还原工艺设计及其流化行为进行讨论。

## 2 钒钛磁铁精矿的非高炉冶炼流程及流态化直接还原技术

自 20 世纪七、八十年代开始,我国就组织开展了钒钛磁铁精矿非高炉直接还原流程的攻关探索,即采用直接(预)还原-电炉(终)还原熔分工艺冶炼钒钛磁铁精矿,以实现铁、钒、钛资源的全面提取综合利用。

直接(预)还原-电炉(终)还原熔分流程将高炉中进行的相还原和渣金熔化分离两步分在两个不同的反应器中进行,称为两步法流程,即先在还原反应器中将大部分铁氧化物还原为金属铁,再在电炉中完成最终还原和熔化分离。中间直接还原产品称为直接还原铁(Direct Reduced Iron, DRI),产品指标以金属化率定义,即矿物中还原出的金属铁( $\text{Fe}^0$ )占全部铁元素( $\text{Fe}^0+\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$ )的质量比。由于还原和熔分过程分开进行,可单独控制温度、还原势等参数,因而能调控熔分过程中  $\text{TiO}_2$  的还原,有效避免高炉工艺中  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  和低价钒氧化物等导致渣铁难分离物相大量生成,无需像高炉那样配加普通矿和造渣熔剂,熔分渣  $\text{TiO}_2$  含量可达 50wt%~60wt%,为后续钛升级利用创造有利条件<sup>[10]</sup>。不仅如此,与传统高炉流程相比,两步法流程不需要焦炭,可省去传统高炉冶炼制焦工艺,污染物排放大幅降低,也被称为“短流程”非高炉炼铁工艺<sup>[11]</sup>。在当前主流两步法流程中,第二步终还原熔分反应器(电炉)基本相同,因此一般以预还原反应器类型区分,主要包括回转窑、转底炉、竖炉、流化床等<sup>[5,12]</sup>。

### 2.1 回转窑法

回转窑法是指采用回转窑作为钒钛磁铁精矿直接(预)还原设备的方法,工艺过程是将精矿与固体碳质还原剂、脱硫剂(石灰或白云石)混合后送入回转窑窑尾,窑头装有空气或燃料烧嘴进行供热,同时沿窑身长度方向安装有喷嘴,喷入空气和补充燃料以调整  $\text{CO}/\text{CO}_2$  气氛和温度。当温度达到 800℃ 后钒钛磁铁精矿与固体碳开始固-固还原,最终由窑头排出还原产品物料<sup>[13]</sup>。该法工业化应用的代表厂家是南非海威尔德钢铁厂和新西兰钢铁公司。以新西兰钢铁为例,于 1969 年开始以含钒低钛海砂铁矿为原料、褐煤为还原剂进行回转窑法生产<sup>[14]</sup>,精矿、煤、石灰石混合均匀后送入多层炉中预热至 650℃,脱除水分和挥发分,预热后再进入回转窑中直接还原。回转窑内气体温度约 1100℃,出料温度 900~1000℃<sup>[12]</sup>。为保证电炉还原熔分工艺顺行,在还原熔分过程中外加大量调渣剂,使渣中  $\text{TiO}_2$  含量降至 35wt% 以下,未回收渣中的钛。

回转窑法于 20 世纪 70 年代中期在我国作为重点钢

铁冶炼新流程研发。攀钢研究院于 1977 年开始研究,1985 年在西昌 410 厂建成  $\Phi 2\text{ m}\times 30\text{ m}$  的直接还原回转窑,处理量 1 万 t/a,7 个多月的中试生产运行基本顺畅。该流程的特点为在钒钛磁铁精矿回转窑还原后经磁选除去其中的煤灰渣,且电炉冶炼时不添加造渣剂,含钛炉渣中  $\text{TiO}_2$  含量可达约 55wt%,相比高炉和新西兰流程回收了钛元素,实现了铁钒钛三种元素的综合提取富集,取得了显著进步,整体流程中铁、钒、钛的回收率分别为 69.8%、53.96% 和 73.33%<sup>[15]</sup>,但其中铁、钒回收率与高炉流程回收率(91% 和 73%)相比还有一定差距。同时该工艺对还原煤要求苛刻,所得铁水质量较差,经济效益欠佳。试验过程中还发现一些实际生产问题,如直接还原过程需解决造球、结圈、冷却及防止再氧化、磁选分离等问题,技术操作难度较大<sup>[6,16,17]</sup>。

### 2.2 转底炉法

转底炉直接还原技术出现于 1978 年,最初用于钢铁企业内部含铁尘泥回收处理,至 20 世纪 90 年代中期,逐步发展成为处理铁精矿生产直接还原铁的工艺之一。转底炉的炉底是一种环形可旋转的盘状结构,也称作环形炉,其特点是炉料通过布料机均匀布在炉底上,炉内通过烧嘴燃烧燃料供热,炉温可达 1400℃ 以上。工艺过程是将铁精矿、煤粉及黏结剂混合造球,干燥后均匀铺在炉底,炉料在炉底旋转过程中逐渐被加热、还原,还原时间可控制在 15~25 min 内,物料旋转一圈后直接还原产品通过螺旋排料机出炉<sup>[15]</sup>。转底炉具有高温、快速直接还原的工艺优势,及炉底与炉料相对静止不动的设备特点,对球团强度要求低,操作性好<sup>[6,15]</sup>。

2007 年和 2010 年攀枝花龙鳞矿冶有限公司及攀钢研究院先后建成了单台年产能 7 万吨和 10 万吨规模的转底炉中试生产线,并配套了钛渣熔炼电炉。中试线在长时间试验过程中炉底出现了上涨,主要原因是原料中的煤粉灰分和铁精矿中的低熔点物质形成了液相<sup>[18]</sup>,对顺行造成一定影响。同时,转底炉受炉内燃烧供热和辐射传热限制,一般为炉底单层球团布料,产能较低,如美国动力钢公司 1998 年 7 月建成的年产 52 万吨直接还原铁的转底炉直径已达 50 m<sup>[19,20]</sup>。目前转底炉在钒钛磁铁精矿直接还原工业化生产中已基本停用。

### 2.3 竖炉(移动床)法

直接还原根据还原剂形态不同分为煤基和气基两种,2016 年全球直接还原铁产量达 7200 万吨,其中气基还原占 82.5%。气基竖炉直接还原普通铁精矿最典型的是 MIDREX 和 Energiron 工艺<sup>[21]</sup>,工艺过程为将富含  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的热还原气由竖炉还原区下部通入,球块状铁精矿物料由竖炉还原区顶部加入,铁矿与还原气逆流运

动, 实现良好的热交换和还原反应, 还原好的铁精矿物料通过排料机构出炉。

1977~1978 年间, 成都钢铁厂进行了  $5\text{ m}^3$  竖炉气基直接还原的半工业试验(产能  $25\text{ t/d}$ )。钒钛磁铁矿原料经圆盘造球机制成直径  $8\sim 15\text{ mm}$  的生球后在  $300\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  的竖炉中干燥, 再经  $1200\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$  回转窑氧化焙烧制得氧化球团以提高球团强度, 随后送入竖炉还原。中试结果显示, 还原带温度  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  时, 金属化率大于  $85\%$ ; 温度达  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  时, 金属化率可达  $90\%$  以上<sup>[22]</sup>。1979 年 8 月攀枝花钢铁研究院与成都钢铁厂、重庆钢铁设计院等单位共同在成都钢铁厂  $1.5\text{ t}$  电弧炉上采用炭质炉衬进行了竖炉直接还原金属化球团的熔化分离半工业试验, 熔化分离温度控制在  $1510\sim 1550\text{ }^\circ\text{C}$ , 铁水中铁收得率大于  $95.9\%$ , 熔分渣中钒、钛收得率分别大于  $85\%$  和  $99.3\%$ <sup>[23]</sup>。

竖炉工艺存在的主要问题是钒钛磁铁矿氧化性球团还原过程中会发生膨胀, 球团强度急剧降低, 进一步粉化并粘结, 使竖炉还原无法继续进行<sup>[24]</sup>。还原温度  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  时有粘结块排出,  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  时排料困难,  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  时完全粘死, 降低温度和控制排料速度后可有所缓解, 但金属化率降低<sup>[22]</sup>。实验结果也显示, 一般认为的  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  还原过程晶格转变抑或球团只含钠离子或钒、钛氧化物都不会带来球团还原过程的异常膨胀, 膨胀是由于同时含铁、钒、钛的氧化物所致, 如果含钠盐会加剧恶性膨胀程度<sup>[24]</sup>。

## 2.4 流化床法

流化床直接还原法是一种在流化床内利用气体通过颗粒状固体层使固体颗粒处于悬浮运动状态(流态化)并进行气固还原反应的方法。20 世纪 40 年代石油催化裂化开拓了现代流化床反应技术, 并被引入气基直接还原工业<sup>[8,25]</sup>。代表性的流化床直接还原技术有 FINMET 和 FINEX 工艺。FINMET 工艺由委内瑞拉奥菲尔公司奥钢联开发, 其技术基础是 1962 年美国 Exxon 研究与工程公司研发成功的 FIOR 工艺<sup>[26]</sup>, 包含顺次串联四级流化床, 起到逐级预热和还原铁矿物料的功能。还原气来自流化床炉顶循环气和天然气重整气的混合气<sup>[27]</sup>。FINEX 工艺则是由奥钢联与韩国浦项钢铁公司联合开发, 采用多级流化床反应器生产较高金属化率的直接还原铁粉, 压球后供熔融气化炉冶炼铁水。FINEX 工艺可以看成是 FINMET 多级流化床预还原炉和 COREX 工艺熔融气化炉的嫁接, 也是一种预还原-终还原熔分的结构配置(图 1)。FINEX 工艺研发始于 1992 年, 用改质炉顶煤气循环混合熔融气化炉煤气作为多级流化床的反应气体和流化介质, 2014 年在韩国浦项建成投产了年产

200 万吨铁水规模的工业装置, 相比传统高炉流程, 其  $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  及粉尘排放大幅减少  $94\%$ ,  $91\%$  和  $41\%$ <sup>[28]</sup>, 环保效益显著。

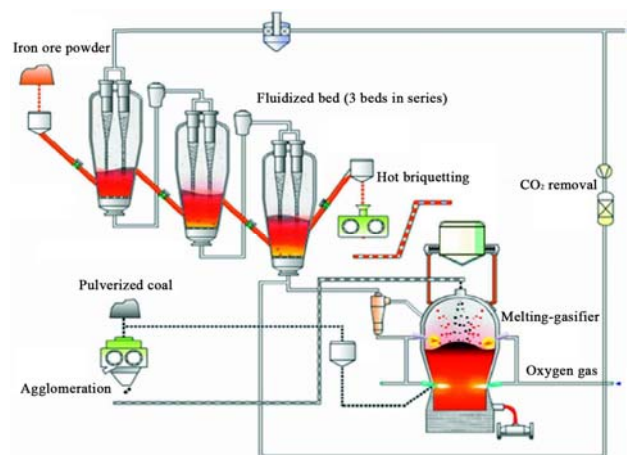


图 1 FINEX 流化床直接还原流程图

Fig.1 FINEX fluidized bed direct reduction flow chart

中国科学院化工冶金研究所(过程工程研究所前身)于 1973 年接受国家流态化焙烧还原钒钛铁矿任务, 设计方案将钒钛磁铁矿精矿粉直接送入还原反应器还原, 还原后粉料不经压块制球直接喷入电炉进行终还原熔化分离。20 世纪 80 年代前后在山东枣庄进行了吨级流态化还原钒钛磁铁矿工业试验, 反应器由预还原流化床和还原流化床两级组成, 流化床内径为  $600\text{ mm}$ , 单级流化床总高  $9\text{ m}$ , 使用  $70\%\text{ H}_2+30\%\text{ N}_2$  的还原气, 所用钒钛磁铁矿精矿粉粒度小于  $40$  目( $380\text{ }\mu\text{m}$ ), 其中小于  $200$  目( $75\text{ }\mu\text{m}$ )的占  $40\%$  以上。预热流化床温度为  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 还原流化床温度为  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 在不失流条件下获得了金属化率约  $90\%$  的直接还原钒钛磁铁矿产品, 吹损率小于  $10\%$ <sup>[27]</sup>。华东冶金学院(安徽工业大学前身)也采用两段流态化还原设备进行了中试试验, 以合成氨原料气( $70\%\text{ H}_2+30\%\text{ N}_2$ )为还原剂气源, 处理能力为  $2.2\text{ t/炉}$ , 钒钛磁铁矿精矿粉粒度大于  $100$  目( $150\text{ }\mu\text{m}$ )的占  $56.65\%$ , 小于  $200$  目( $75\text{ }\mu\text{m}$ )的占  $4.05\%$ 。经  $500\sim 550$  和  $800\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$  两级流态化还原后, 再经流态化冷却器钝化出炉, 其流态化操作线速度为  $0.8\text{ m/s}$ , 直接还原金属化率达  $70\%\sim 75\%$ <sup>[29]</sup>。但由于中试设备用加热炉废气代替惰性气冷却还原后的热矿粉, 矿粉在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  开始的冷却过程中会在弱氧化性废气中发生氧化, 降低了最终产品金属化率。

相比其它钒钛磁铁矿预还原反应器, 流化床工艺除了具有气基还原不用焦炭、污染物排放低的优点外, 还是唯一一个采用粉矿直接入炉的直接还原工艺。与球块料相比, 粉体颗粒比表面积成倍增加, 相同温度下流

化床的反应效率也因此提高。根据文献<sup>[30,31]</sup>数据,钒钛磁铁精矿直接还原的金属化率如图 2 所示,无论是采用回转窑、转底炉、竖炉还是流化床直接还原工艺,都能获得金属化率 90% 以上的直接还原物料,但各工艺还原时间和还原温度差异明显。转底炉反应时间最短,仅需 30 min,但反应温度需高至约 1300 °C。竖炉和回转窑的反应温度较接近,约为 1100 °C(一般竖炉操作温度会略

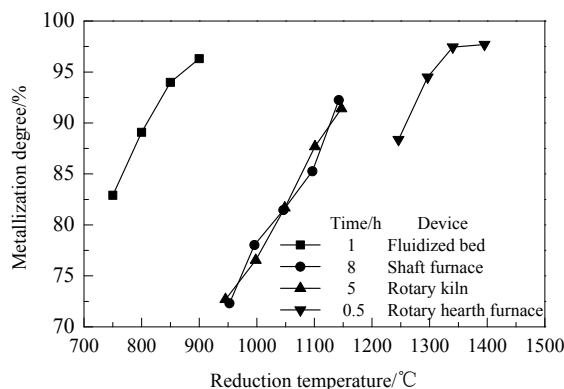


图 2 不同直接还原工艺钒钛磁铁精矿的金属化率  
Fig.2 Metallization degree of titanomagnetite by different processes direct reduction

表 2 直接还原工艺设备部分关键指标

Table 2 Key index of different direct reduction processes equipment

Equipment	Rotary kiln	Rotary hearth furnace	Shaft furnace	Fluidized bed
Reduction type	Coal-based	Coal-based	Gas-based	Gas-based
Ore size/mm	6.5~50	12~22	6~32	0~7
Pellet and lump ore performance requirement	High	Low	High	None
Largest scale for single equipment/(Mt/a)	0.2	0.5	2.5	2

综上,流化床比其它直接还原工艺在综合反应效率和设备适用性上优势突出。虽然流化床直接还原普通铁精矿已有工业规模化应用,但由于钒钛磁铁精矿物相组成和内部结构的复杂性,不能简单直接套用普通铁精矿直接还原的工艺指标,需基于反应原理的特殊性有针对性地进行设计。且为尽可能发挥流化床高效传热传质的特点,还期望使用尽可能细的钒钛磁铁矿颗粒,这又可能会带来直接还原铁颗粒的粘结失流问题。这是流化床直接还原技术用于在钒钛磁铁精矿工艺中需面对的两个主要问题。

### 3 钒钛磁铁精矿气基直接还原特性及流态化预氧化强化还原

#### 3.1 钒钛磁铁精矿气基直接还原特性

钒钛磁铁精矿主要由钛磁铁矿 $[3(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot (2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)]$ 、钛铁矿 $(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)$ 和赤铁矿 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 组成,比普通铁精矿多了钛磁铁矿和钛铁矿两种含钛物相<sup>[33]</sup>。含铁氧化物气相还原经历 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$

低于回转窑),较转底炉工艺温度大幅降低,但由于其入炉原料与转底炉相同,都是球块料,反应温度降低导致还原时间大幅延长至 5~8 h。流化床反应温度在所有直接还原工艺中最低,约为 850 °C,但由于直接使用粉料,反应效率显著增加,因此反应时间受温降影响不大,1 h 金属化率即可达 90%。综合考虑反应效率的时间和温度因素,流化床低温综合反应效率最优。

回转窑和转底炉煤基直接还原产能限制在了年产 50 万吨以下,而流化床和竖炉气基直接还原可达年产 200 万吨以上,更具规模优势<sup>[32]</sup>,能满足新技术产业化发展需求。同时,针对钒钛磁铁精矿直接还原钛资源利用要求,煤基还原会引入煤灰分杂质,降低后续熔分钛渣中 $\text{TiO}_2$ 品位,进而影响钛资源的富集利用。因此,气基还原更清洁,也更适合钒钛磁铁精矿等终产品有价金属元素富集度要求高的工艺流程。竖炉原料只能以球块状态入炉,对经磨选工艺产出的钒钛磁铁精矿需增加造球工序,一般还需焙烧固结提高球块性能。而流化床工艺能直接用粉矿入炉,无矿石原料球块性能要求,进一步缩短了两步法流程,对原料的适应性更强。各直接还原工艺设备部分关键指标对比见表 2。

的反应过程,最后一步 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ 过程热力学要求最高,如式(1)和(2)所示:

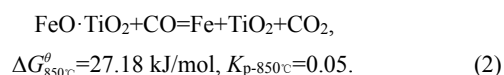
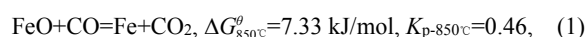


图 3 为铁氧化物气相还原过程 CO 平衡浓度随温度的变化情况( $\text{H}_2$  还原与此相近)。由图可知,在 FeO 还原为金属铁阶段,CO 平衡浓度约为 68%,即 CO 的理论热力学转化率约在 32%,这是普通铁精矿的情况。但将钒钛磁铁矿中的 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 还原为金属铁时,CO 平衡浓度则急剧增至 95%,CO 的理论热力学转化率仅约 5%,最高气体利用率也仅为 5%左右,考虑到实际过程很难达到热力学平衡,气体的利用率会更低,这将导致还原过程效率低,生产成本大幅增加,这也是钒钛磁铁精矿比普通铁精矿难还原的主要原因。一般将钒钛磁铁精矿各铁氧化物还原分为两部分<sup>[8,34]</sup>,一部分是普通铁氧化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的还原,另一部分是含钛铁氧化物



$2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  和  $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  的还原, 路径分别如下:

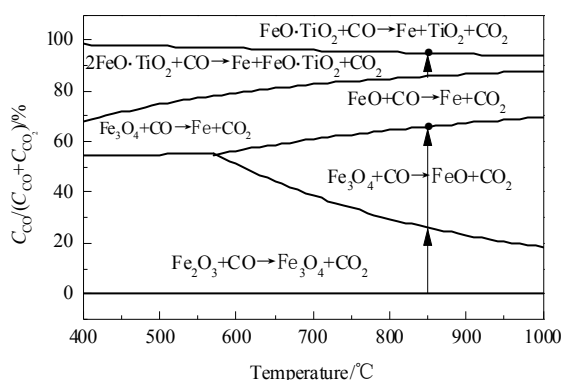
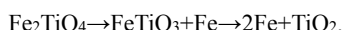
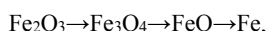
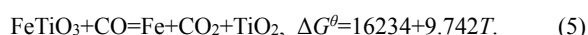
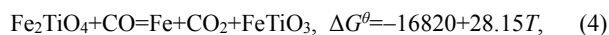
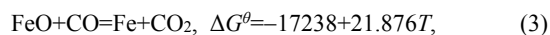


图 3 铁氧化物还原过程  $\text{CO}-\text{CO}_2$  平衡浓度与温度的关系  
Fig.3 Relationship of temperature and the equilibrium  $\text{CO}-\text{CO}_2$  reduction potential for different iron oxides reduction

根据反应难易可将钒钛磁铁矿的还原分为由以下 3 个反应主导的 3 个阶段:



以 TFe 含量 55.5wt%,  $\text{TiO}_2$  含量 11.7wt% 的钒钛磁铁矿为例, 其中钛铁矿中的铁约占全铁的 15%. 为最后获得 15% 的金属化率, 反应器内须持续维持还原势  $(\text{CO} + \text{H}_2)\text{vol}\% / (\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})\text{vol}\% = 95\%$  以上的高品质还原气(图 4 中虚线), 这已接近现有气基直接还原新鲜原料气的还原势水平, 为此将耗费大量成本.

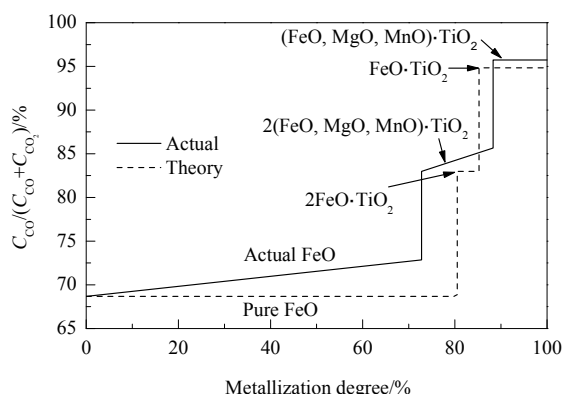
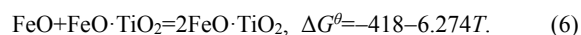


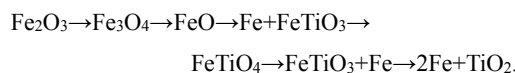
图 4 850 °C 下钒钛磁铁矿还原过程  $\text{CO}-\text{CO}_2$  平衡浓度与金属化率的关系

Fig.4 Relationship of the metallization degree and the equilibrium  $\text{CO}-\text{CO}_2$  reduction potential at 850 °C

孙昊延等<sup>[35]</sup>在钒钛磁铁矿两步法工艺直接还原研究中发现, 普通铁氧化物还原和含钛铁氧化物还原实际上并不是简单的相互独立关系, 还原过程中  $\text{FeTiO}_3$  会与部分  $\text{FeO}$  结合生成  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ , 反应路径将改变如下:



钒钛磁铁矿精的“化合”还原路径为



该化合反应将减少钒钛磁铁矿中“自由” $\text{FeO}$  含量, 增加  $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  含量, 最终降低普通铁氧化物  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  还原阶段的金属化率(图 4 实线). 即使将钒钛磁铁矿直接还原金属化率目标设定在阶段二[式(4)], 由于化合反应的存在[式(6)], 产品金属化率还会降低约 8%, 这给后续电炉熔分工艺增加了负担. 因此, 突破含钛铁氧化物还原过程的热力学限制, 提高直接还原反应效率和经济性, 是钒钛磁铁矿两步法短流程面对的关键基础问题. 矿物学分析证实<sup>[33]</sup>, 钒钛磁铁矿中的  $\text{FeO}$  中固溶有  $\text{MgO}$  和  $\text{MnO}$ . 按照理想固溶体计算铁氧化物还原热力学<sup>[36]</sup>, 矿物中  $\text{MgO}$  和  $\text{MnO}$  含量不同将会不同程度降低原始  $\text{FeO}$  活度, 并提高各还原阶段的热力学还原势, 进一步增加钒钛磁铁矿还原难度(图 4 斜线).

### 3.2 钒钛磁铁矿的预氧化强化还原

从晶体结构角度<sup>[36]</sup>分析, 磁铁矿的还原效率可通过将其氧化至赤铁矿得以提高. 磁铁矿到赤铁矿的氧化过程会发生从面心立方到密排六方的晶格转变, 增加 24% 的晶格体积, 加速还原. 实验<sup>[35]</sup>表明, 钒钛磁铁矿于 775~950 °C 经不同时间氧化后(氧化度约 85%), 在相同气基还原条件下直接还原效率明显提高, 特别是在还原后期, 金属化率平均提高 10% 以上.

氧化除对磁铁矿还原有促进效果外, 也能促进钛铁矿还原, 这方面国外研究较多, 但结论不完全统一. Gupta 等<sup>[37]</sup>认为烧结过程中形成的固溶铁板钛矿比钛铁矿更易还原. Jones<sup>[38]</sup>认为预氧化钛铁矿降低了还原效率, 仅增加了终点还原金属化率. Merk 等<sup>[39]</sup>认为钛铁矿仅在 700~800 °C 下预氧化的还原效果最佳. 钛铁矿只是钒钛磁铁矿精矿中的主要含钛物相之一, 所以钒钛磁铁矿精矿的氧化机制更复杂. 对此, 最近 Adetoro 等<sup>[40]</sup>基于钒钛磁铁矿精矿的流化床反应结果, 证实预氧化对还原的改善作用主要集中在两个物相的变化: 低价铁氧化物向  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的转变和含钛铁氧化物的分解. 低价铁氧化物向  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  转变有利于改善动力学条件, 而含钛铁氧化物分解的意义在于释放还原后两个阶段反应[式(4)和(5)]中

的部分铁氧化物至还原的第一阶段[式(3)],从而增加低还原势下的金属化率。不过,当氧化温度高于  $800^{\circ}\text{C}$  时,又会发生  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = \text{Fe}_2\text{TiO}_5$  化合反应,降低自由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量,进而降低第一阶段的还原金属化率,这两者间存在竞争关系,化合生成的  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  量在氧化初始阶段较少,此时以含钛铁氧化物的分解占优;后期  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  生成量增加,化合反应占优,氧化提高金属化率的效果减弱。所以,  $800^{\circ}\text{C}$  以上预氧化处理存在参数最优值。如图 5 所示,调控适宜的预氧化参数,第一、二阶段平衡金属化率可分别提高约 14% 和 5%,使电炉的深还原生产效率提高 26% 和 25%。因此,在气基直接还原工艺中可增加预氧化工序,一方面能显著提高还原动力学效率,另一方面还可突破原矿热力学限制,通过矿物物相改性提高直接还原产品金属化率,从而最大程度发挥两步法流程第一步直接还原的效果,达到提高电炉生产效率和改善熔炼工况的目标。

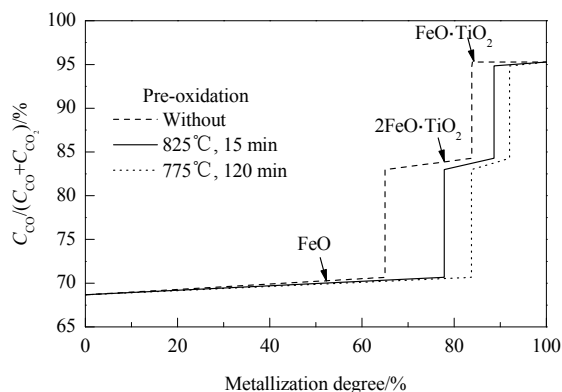


图 5 预氧化后钒钛磁铁矿直接还原金属化率与  $\text{CO}-\text{CO}_2$  平衡浓度的关系

Fig.5 Relationship of the metallization degree and the equilibrium  $\text{CO}-\text{CO}_2$  reduction potential after pre-oxidation treatment

但应注意的是,因为高温预氧化存在参数理论最优值,在高温快速预氧化提高还原效果时,要尽可能保证矿物内部反应均匀进行,这方面流化床粉体焙烧工艺比回转窑和竖炉的块料焙烧工艺优势突出,但实际生产中的宽粒径分布不可避免,在设计工艺参数前仍需考虑颗粒粒径分布与氧化反应进程间的动力学联系。

## 4 流态化直接还原过程中的粘结失流及其抑制方法

细颗粒及高金属化率直接还原铁颗粒的粘结失流长期以来被认为是限制流态化直接还原发展的主要工艺因素。粘结失流是指在流态化直接还原过程中,铁颗

粒之间在高温下因粘结发生团聚,若团聚体生长得不到控制,将引起部分或全床层物料失流,导致流态化操作被迫终止<sup>[41]</sup>。

### 4.1 影响粘结失流的因素

用于定量描述粘结失流程度的参数主要有失流温度<sup>[42]</sup>和失流时间<sup>[43]</sup>等。失流温度是指还原过程中粘结失流出现的最低温度,失流时间是指从还原开始到流化床内发生失流的时间。以上述参数为基本判断依据,影响粘结失流的主要因素有以下几个:

(1) 操作温度。操作温度是影响颗粒粘结失流的首要因素,操作温度低于失流温度时,不会发生粘结。低温下颗粒粘性较小,不易形成稳定的团聚体。而当操作温度超过失流温度后,操作温度越高,失流时间越短<sup>[43]</sup>。150~224  $\mu\text{m}$  粒径的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒在  $700\sim 900^{\circ}\text{C}$  温度区间内  $\text{CO}$  还原的实验结果<sup>[44]</sup>显示,失流时间的自然对数与还原温度的倒数呈线性关系。钟怡玮<sup>[45]</sup>对比了多种金属的高温流化行为,发现失流温度与其熔点的比值集中在 0.4~0.6。根据晶格动力学理论<sup>[46]</sup>,在  $(0.3\sim 0.6)T_m$  ( $T_m$  为固体熔点)温度下,固体晶格中的原子和缺陷开始活化,扩散加强,粘结速率显著增强,此温度也称为塔曼温度 (Tammann temperature),如金属铁的塔曼温度为  $767^{\circ}\text{C}$  ( $0.5T_m$ )。文献<sup>[43]</sup>结果也表明金属铁的易失流温度在  $700^{\circ}\text{C}$  以上。同时颗粒的高温粘性还依赖于其晶体类型,粘性原子晶体>离子晶体>金属晶体。原子晶体和离子晶体的键能较强,晶格原子扩散困难,所以不易粘结。

(2) 金属化率。一般铁矿粉的粘结趋势随金属化率提升而增加,原因在于高金属化率时颗粒表面析出的金属铁多,碰撞时颗粒发生粘结的概率高<sup>[47]</sup>。但粘结趋势也并非随金属化率提高而一直升高。根据未反应收缩核模型<sup>[48]</sup>,直接还原过程中,铁矿粉先在表面生成一层金属铁,此后金属化率的提高源自颗粒内部未反应核的进一步还原,其不再影响颗粒的粘性。所以,金属化率对粘结失流的影响存在阈值,根据实际情况在金属化率高于某一值后需调整后续流态化还原条件,以实现更高的金属化率。如鲁奇冶金公司开发的普通铁精矿 Circored 工艺采用两级流化床串联还原<sup>[49]</sup>,第一级循环流化床  $850\sim 900^{\circ}\text{C}$  下先将铁矿粉还原至金属化率 70%,随后在第二级鼓泡流化床中降低反应温度到  $630^{\circ}\text{C}$  以保证流化状态再还原至金属化率 92%。

(3) 矿粉粒度。根据 Langston 等<sup>[50]</sup>提出的粘结趋势表达式,粘结趋势与颗粒粘性和接触面积成正比,与颗粒动量成反比。粒径对粘结失流的影响主要在于粒径对颗粒流化过程中动量的影响。相同密度的铁矿粉,颗粒质量与直径的三次方成正比,因此颗粒粒径小会造成颗

粒动量减小,从而更易发生粘结。普通铁精矿 FINMET 工艺将矿粉粒度上限提高到 12 mm<sup>[49]</sup>,以满足终还原流化床 780~800 °C 较高温度下的稳定流化运行,最终产品金属化率约为 93%。

(4) 还原气氛。还原气氛对粘结失流的影响较复杂。根据最小流化气速计算公式<sup>[51]</sup>,相同流速下,气体粘度越大,颗粒所受动量越大,越不易发生粘结失流,气体粘度  $\text{CO} > \text{Ar} > \text{N}_2 > \text{H}_2$ 。但实验结果<sup>[44]</sup>显示,直接还原在  $\text{H}_2$  气氛下比  $\text{CO}$  气氛下不易发生粘结失流。870 °C 时  $\text{H}_2$  的扩散系数为  $1.76 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ,而  $\text{CO}$  的扩散系数为  $0.37 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ,且  $\text{H}_2$  的还原表现活化能低于  $\text{CO}$ ,还原过程中  $\text{CO}$  还原效率低于  $\text{H}_2$ 。 $\text{CO}$  气氛中铁离子固态扩散速率大于界面化学反应速率。由于铁离子产生的速率小于铁离子扩散的速率,还原出的铁离子将扩散到最易成核的位置。随还原反应进行,铁离子通过这些铁核逐渐向外结晶析出,形成铁晶须<sup>[52]</sup>。郭占成等<sup>[41]</sup>研究认为铁晶须的存在对粘结失流有两种作用,一是铁晶须间的物理勾连,二是强化了新析出铁的烧结。由此可见还原气氛对粘结失流的影响主要是通过改变颗粒表面形貌而间接起作用,气体粘度改变颗粒动量的效果并不明显。实际生产中,普通铁精矿 FIOR 法采用天然气和水蒸气催化裂化后的还原气,通过水煤气反应再增氢的方法制

备富氢气体( $\text{H}_2$  占 85%)作为流化还原气<sup>[49]</sup>,一方面提高了直接还原反应效率,另一方面也降低了粘结失流发生的趋势。

(5) 颗粒形状及脉石含量。Hayashi 等<sup>[47]</sup>研究了 19 种矿物的粘结失流情况,发现不同形状矿粉的接触面积不同,接触面积越大,粘结趋势也越大。粘结趋势多角矿粉 > 块状矿粉 > 球形矿粉,同时高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  铁矿粉更不易失流。这是由于矿粉脉石含量较高时,表面金属铁含量相对较少。但如果有低熔点共熔物( $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ )生成,也可能导致矿粉颗粒间高温(>850 °C)粘结<sup>[43]</sup>。这种情况一般发生在还原度大于 33%、有  $\text{FeO}$  生成后。矿石的脉石成分含量对粘结失流的影响对钒钛磁铁精矿的稳定流态化还原是一个积极因素。钒钛磁铁精矿比普通铁精矿铁含量低( $\text{TFe} < 56\text{wt}\%$ ),非铁氧化物含量高(>20wt%),且都是高熔点非铁氧化物( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。同时由于钒钛磁铁矿的复杂结构,直接还原后高熔点非铁氧化物以原位网状结构存在<sup>[53]</sup>,铁氧化物则由于还原后体积减小及内聚现象,导致颗粒表面非铁氧化物多(图 6),活性金属铁位点少,不易失流,利于流化。郭慕孙<sup>[54]</sup>的实验也表明只有温度高于 850 °C、还原气含  $\text{CO}$  高于 30%,且金属化率高于 90%时,才有可能出现局部还原铁粘结失流现象。

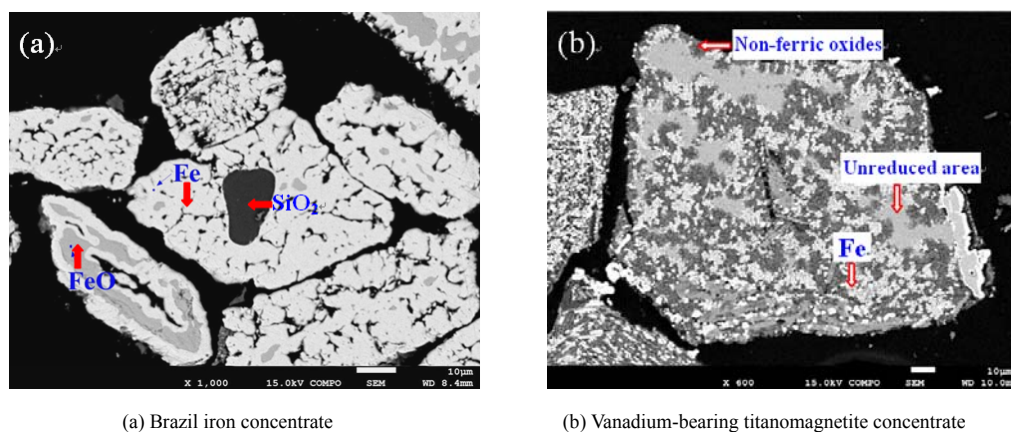


图 6 巴西铁精矿( $\text{TFe}=69\text{wt}\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3=96.8\text{wt}\%$ )和钒钛磁铁精矿( $\text{TFe}=54\text{wt}\%$ ,  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3=76\text{wt}\%$ )气基直接还原过程物相分布

Fig.6 The phase distribution of Brazil iron concentrate ( $\text{TFe}=69\text{wt}\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3=96.8\text{wt}\%$ ) and vanadium-bearing titanomagnetite concentrate ( $\text{TFe}=54\text{wt}\%$ ,  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3=76\text{wt}\%$ ) in the gas direct reduction

## 4.2 抑制粘结失流的方法

结合实际流态化直接还原条件分析粘结失流因素。操作温度低虽然有利于保持良好的流化,但反应时间大幅延长。以平均粒径为 246 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒还原为例,焦炉煤气条件下,700 °C 下还原 2 min 金属化率即可达 95%,而 500 °C 时则需 20 min 才能达到相同的金属化率,反应时间呈数量级增加<sup>[55]</sup>,因此工业生产中一般操作温

度都约为 850 °C。流化床直接还原的优势一方面在于直接利用粉矿,传热传质动力学效果好,颗粒粒径变大必然影响反应效率<sup>[56]</sup>,特别是当粒径大于 1 mm 后反应效率降低显著<sup>[55]</sup>。另一方面,结合实际选矿工艺,随入选铁矿品位降低,选矿产品粒度越来越细<sup>[25]</sup>,当前钒钛磁铁矿岩矿选矿后得到的钒钛磁铁精矿粒度大部分在 40~150  $\mu\text{m}$  范围内。所以从反应动力学和实际选矿角



度,粗颗粒都受到限制.虽然  $H_2$  气氛有利于减轻粘结发生和增加反应效率,但实际生产中的气源由当地现场条件决定,如与化工合成氨联产则可获得高氢原料气,如果采用天然气重整或煤制气则原料气中必然含大量 CO,而现有气基直接还原厂所用基本上也都是富含 CO 的还原原料气.从两步法工艺的综合经济能耗角度,一般高品质直接还原铁金属化率不低于 90%,即使对于钒钛磁铁精矿这种复杂难还原铁矿的金属化率也是期望越高越好,而颗粒形状及脉石含量是无法改变的.所以铁矿类的流态化直接还原基本上无法调整影响粘结失流的因素,只能另辟蹊径开发新的抑制粘结失流的方法.

根据流态化颗粒受力平衡分析及现有失流机理的描述<sup>[51]</sup>,颗粒间粘结与否主要与颗粒在高温流化过程中所受粘性作用力和破碎作用力相关,若粘性作用力占主导则会发生粘结,反之粘结不会发生.据此,现有抑制粘结失流的方法与手段可以分为两类,一类为降低颗粒内粘性力,避免颗粒间出现粘结,如惰性添加剂法和碳包覆法等;另一类为增加颗粒破碎力,如加外场力法、造粒法、改进床型结构等,在颗粒间发生粘结的情况下,控制团聚体的尺寸,防止进一步失流.

#### 4.2.1 添加惰性添加剂

添加惰性添加剂能阻隔金属铁颗粒间接触,降低粘结概率,达到缓解失流的目的.添加剂种类较多,已有研究证实  $CaO$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  和白云石等均能一定程度上抑制粘结失流发生<sup>[57-59]</sup>,其中  $MgO$  和  $CaO$  来源广泛,有利于冶金造渣,效果显著,研究较多.根据矿物不同,添加剂的用量一般在 0.5wt%~5.0wt%.惰性添加剂的加入方式有粉末法和溶液法两种,前者将添加剂直接与矿粉混匀后加入,后者是将矿粉先浸渍在惰性氧化物的硝酸盐等溶液中,烘干后获得表面包覆惰性氧化物的铁矿粉颗粒.杨若薰等<sup>[60]</sup>在 20 世纪 70 年代研究流态化焙烧钒钛磁铁精矿实验中就曾采用粉末法直接添加  $MgO$ 、 $CaO$  和  $TiO_2$  等惰性氧化物,考察其抑制粘结失流的效果.其中含  $MgO$  的添加剂效果最明显,添加 1wt%~2wt%  $MgO$  能延长失流时间一个数量级,金属化率大于 92%.吨级试验还发现添加剂加入必须掌握适当时机,第一次在金属化率约 70%时加入为宜,第二次可在流态化质量变差时加入.相同量的添加剂分多次加入比一次加入效果更好.Zhong 等<sup>[61]</sup>采用溶液法对华联铁精矿(TFe 含量 60.38wt%)进行  $MgO$  包覆流化还原,相比粉末法,当氧化物加入量小于 1wt%时,溶液法和粉末法效果相同,当加入量大于 1wt%后,溶液法效果好于粉末法. $MgO$  的防粘效果优于  $CaO$  是由于  $MgO$  与  $Fe_2O_3$  生成的  $MgO \cdot FeO$  化合物较难被还原为金属铁,而

$CaO \cdot FeO$  在热力学上可被还原为金属铁,因此其对粘结失流的抑制作用是暂时的. Du 等<sup>[62]</sup>采用扩散偶实验和活化能计算证实低温时  $MgO$  以物理阻隔效应为主,800℃以上时化学阻隔效应(形成  $MgO \cdot FeO$  惰性扩散层)强于物理阻隔效果(图 7).  $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$  和  $FeO$  与  $MgO$  形成扩散层的难易程度逐步降低,  $MgO$  惰性添加剂的加入时间应在  $Fe_3O_4$  还原至  $FeO$  阶段.

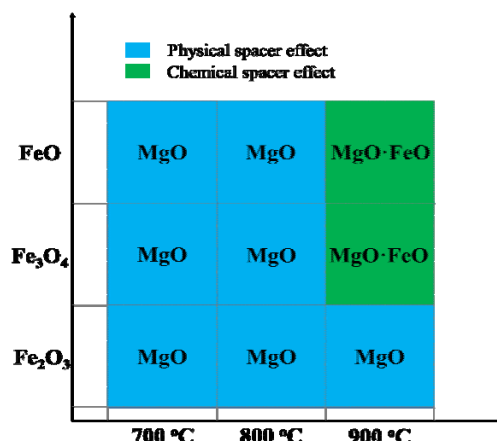


图 7  $MgO$  与不同价态铁氧化物结合抑制粘结失流的机制  
Fig.7 Mechanism of  $MgO$  restrains defluidization with different iron oxides

#### 4.2.2 碳包覆法

CO 作为气基直接还原的主要还原剂之一,低于 700℃会发生歧化分解反应( $2CO=CO_2+C$ ).因此,高温还原前在低温下对矿粉进行预还原,使其表面生成一定量的游离碳或  $Fe_3C$ ,可阻碍高温还原过程矿粉表面金属铁直接接触从而防止失流,即附碳-还原方法.该方法与添加剂法相比不引入惰性杂质,但目前对附碳量的研究结果尚不统一. Neuschütz<sup>[63]</sup>对纽曼赤铁矿粉的实验认为,550℃下附碳量需达到 13.3wt%才能实现 800℃以上的稳定流化,达到最终金属化率 95%.朱凯荪等<sup>[64]</sup>对鞍山铁矿粉在 550℃下预附碳后流化床还原,若要 900℃下还原 20 min 内达到金属化率 90%以上,附碳量需 5wt%.张奔<sup>[44]</sup>的赤铁矿实验结果显示,650℃下预还原附碳 16.8wt%后,900℃下流态化还原可实现金属化率 80%以上不失流. Lei 等<sup>[65,66]</sup>研究了低温附碳对巴西铁精矿粉(粒径 106~150  $\mu m$ , TFe 含量 68.94%)高温还原流化性能的影响规律,结果显示降低附碳率可有效抑制沉积碳团聚,提高碳包覆的均匀性,降低最低附碳量约 30wt%~3wt%,最终金属化率达 90%,产品碳含量小于 5wt%.

#### 4.2.3 增加外场力

直接增加外场力是克服粘结失流、破碎团聚体最直接的方法,声场<sup>[67]</sup>、磁场<sup>[68]</sup>、振动<sup>[69]</sup>、搅拌<sup>[70]</sup>等外场

力能起到改善气固接触质量、延长失流时间的作用。但声场流化床中声源设备成本高、安装困难, 磁场流化床只适用于带磁性的物料, 振动流化床装置复杂, 都给实际操作和设备放大带来困难。相对而言, 搅拌装置为工业生产常用设备, 结构简单, 有条件在高温工况下使用。宋乙峰等<sup>[70]</sup>在内径 50 mm 的搅拌流化床内进行了平均粒径 239 nm 的超细氧化铁粉流态化及 500 °C 下的氢气还原实验, 与普通流化床相比, 搅拌能使失流时间由 3 min 延长至 15 min, 样品金属化率由 15% 提高至 76%。

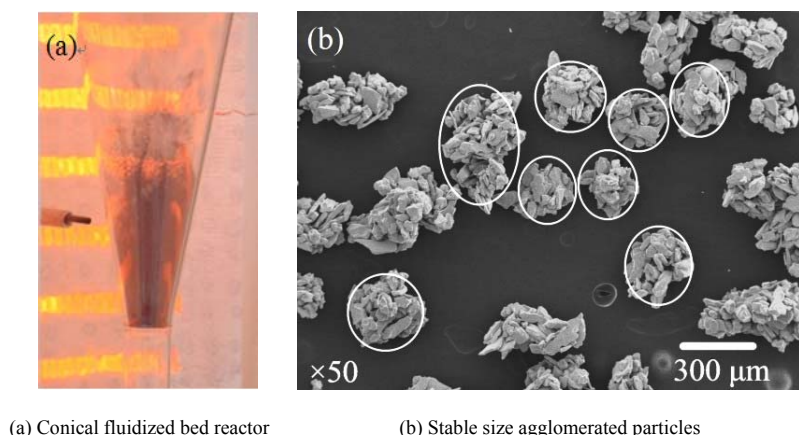
#### 4.2.4 造粒法

Lei 等<sup>[71]</sup>以弹性理论<sup>[72]</sup>和固桥烧结力<sup>[73]</sup>为基础, 并基于颗粒/团聚体的受力平衡分析, 建立了高温流化/失流理论模型, 对铁粉团聚体流化与慢速失流形成机制进行了计算, 结果表明, 当颗粒间碰撞力小于粘性力且两者处于同一数量级时, 团聚体的形成与长大会增大碰撞力而对粘性力无明显影响, 使碰撞力与粘性力逐渐达到平衡。若达到该理论平衡状态时团聚体对应的最小流化速度低于操作气速, 便会出现稳定的团聚流化行为, 反之则会出现慢速失流。造粒法的基本原理是通过控制流化床内的颗粒直径(一般将细颗粒造粒成粗粒级颗粒), 提高其在流化状态下所能承受的碰撞力, 达到改善流化质量的目的。现有造粒方法一种为流化床外的预造粒, 另一种为流态化过程中的自造粒。Zhu 等<sup>[74]</sup>通过预造粒将平均粒径 246 nm 的超细氧化铁粉制成粒径 150~180  $\mu\text{m}$  的氧化铁颗粒, 再送入流化床内还原, 直接还原流化状态得到极大改善, 同时保持了原有超细铁粉的还原效率, 450 °C 下失流时间由 9.5 min 延长至 26.4 min, 还原后金属化率可达 84.3%。Li 等<sup>[75,76]</sup>则将超细(约 8  $\mu\text{m}$ )氧化镍粉和超细(约 250 nm)氧化铁粉直接送入还原流化床内, 在 350~450 °C 的低温还原过程中进行自造粒, 再升温进行快速还原, 利用金属氧化物粉还原生成的新

金属的粘性, 在低温不宜失流的还原过程中适当控制流化气速和还原时间, 调控细颗粒铁粉生成直径约 100  $\mu\text{m}$  的团聚体, 实现了在更高还原温度下(500~600 °C)的良好流化性能, 600 °C 下 38 min 可稳定流化还原, 金属化率达 99%。该方法也称为低温预还原造粒-升温快速还原两段方法。

#### 4.2.5 改进床型结构(提高操作气速)

提高操作气速是另一种提高流态化过程中破碎力的手段, 高气速能增加对颗粒的曳力, 提升颗粒间碰撞力。在普通柱形流化床中, 操作气速只能在颗粒的最小流化气速和终端气速间进行调节, 当操作气速大于颗粒终端速度后, 会有大量细粉被吹出反应体系。而颗粒的终端速度与颗粒粒径正相关, 粉体越细其操作气速可调节范围越窄。因此, 提高操作气速往往需与流化床型配合进行, 如循环流化床<sup>[77]</sup>、喷动床<sup>[78]</sup>、锥形流化床<sup>[79,80]</sup>等。颗粒在循环流化床提升管内, 较高气速下可有效抑制粘结, 但在返料立管处, 却由于颗粒运动速率小而可能发生粘结; 喷动床流域往往针对 D 类粗颗粒, 细铁矿粉不宜直接利用<sup>[81]</sup>; 锥形流化床则因其下小上大逐渐扩大的结构, 具有较大的气速操作范围, 可以使用(锥形床底部气速)超过柱形床终端速度的操作气速, 十分适用于宽粒径分布的粉体流化, 在解决细铁矿粉粘结失流问题上潜力巨大。Chaouki 等<sup>[82]</sup>和 Tong 等<sup>[83]</sup>研究认为, 超细粉形成团聚体后向锥形床床层底部沉积, 底部高气速可将大团聚体破碎成小团聚体或单颗粒, 从而强化流化; 同时, 颗粒上升后顶部的低气速区域还会发生自造粒行为, 增加破碎力, 平衡流化状态下的受力。He 等<sup>[84]</sup>以全铁含量 69wt%、平均粒径 87  $\mu\text{m}$  的巴西赤铁矿为原料, 对比了普通柱形床和锥形床粘结失流情况。在普通柱形床中, 775 °C、还原气速 0.36 m/s(终端速度)条件下, 6 min 后便粘结失流, 此时金属化率仅为 25.4%; 在半



(a) Conical fluidized bed reactor

(b) Stable size agglomerated particles

图8 锥形流化床反应器和调控形成的尺寸稳定的团聚颗粒

Fig.8 Conical fluidized bed reactor and stable size agglomerated particles

锥角  $10^\circ$  的锥形床中, 相同温度和还原气条件下, 采用  $1.2\text{ m/s}$  的操作气速, 可稳定流化  $60\text{ min}$  以上不失流, 金属化率高于  $95\%$ , 自团聚造粒平均粒径约  $300\text{ }\mu\text{m}$  (图 8)。若采用低温预还原造粒-升温快速还原的两段方法, 则  $775^\circ\text{C}$  下预还原  $5\text{ min}$  后再于  $900^\circ\text{C}$  下快速还原  $7.5\text{ min}$ , 可在稳定流化条件下实现金属化率大于  $95\%$ 。相比普通柱形床, 虽然锥形床操作气速高, 但其操作温度提高了  $100^\circ\text{C}$  (由  $675^\circ\text{C}$  升至  $775^\circ\text{C}$ ), 反应时间也大幅缩短 (由  $120\text{ min}$  缩短至  $20\text{ min}$ ), 气体利用率反而增加  $20\%$ 。进一步采用预还原造粒两段法, 由于快速还原温度提高, 气体利用率又提高  $1$  倍<sup>[85]</sup>。

综上, 现有的抑制粘结失流方法, 无论是降低颗粒内粘性力的惰性添加剂法和碳包覆法, 还是增加颗粒破碎力的加外场力法、造粒法、改进床型结构等, 都能强化细铁精矿还原的稳定流化。从钒钛磁铁精矿两步法流程最终产品钛渣成分要求角度,  $\text{MgO}$  作为惰性添加剂更利于钛渣形成黑钛石物相, 利于后续酸浸<sup>[86]</sup>。碳包覆法在流化床工艺中可以布置在低温预还原阶段, 附碳防失流的同时提高气体利用率、促进碳迁移利用。加外场力法效果直接, 但在百万吨级设备的应用上目前仍存在较大难度。造粒法可与锥形床结合, 优化床型结构和反应器设计, 进一步提高反应温度和反应效率。具体抑制粘结失流方法的选择还需根据钒钛磁铁精矿原料的粒度、成分、流化特性等情况, 多管齐下或单一针对性实施, 以达到低耗高效稳定流态化还原的目标。

## 5 结语与展望

直接(预)还原-电炉(终)还原熔分两步法非高炉流程具有环保减排和反应条件易于调控的特点。流化床因直接采用粉矿入炉, 工序流程短, 且作为理想的传热传质反应器, 低温综合反应效率高, 装备优势突出, 在多金属复合矿产资源综合提取利用领域应用前景广阔。

钒钛磁铁精矿中含钛物相造成其直接还原反应比普通铁精矿困难, 采用氧化-还原工艺可突破含钛铁氧化物还原过程的热力学限制, 提高直接还原反应效率和金属化率。但高温预氧化存在参数理论最优值, 反应设计应考虑颗粒粒径分布对氧化反应进程动力学的影响。

由于钒钛磁铁精矿的结构特性, 其比普通铁精矿易于保持稳定流化还原。结合直接还原两步法工艺流程要求, 诸多抑制粘结失流的方法中, 添加  $\text{MgO}$  惰性添加剂、碳包覆及改进床型结构相对更适用。后续可以向优化惰性添加剂加入条件、降低  $\text{MgO}$  用量, 将碳包覆法与还原气尾气析碳提高气体利用率相结合, 锥形床设计与造粒法耦合调控的方向发展。

## 参考文献

- [1] 赵海燕. 钒资源利用概况及我国钒市场需求分析 [J]. 矿产保护与利用, 2014, (2): 54-58.  
Zhao H Y. Analysis of vanadium resources utilization and demand for vanadium in China [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014, (2): 54-58.
- [2] 陈东辉. 钒产业2016年年度评价 [J]. 河北冶金, 2017, (10): 8-17.  
Chen D H. Annual evaluation for vanadium industry in 2016 [J]. Hebei Metallurgy, 2017, (10): 8-17.
- [3] 孙康. 钛提取冶金物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 7-19.  
Sun K. The physical of chemistry titanium extractive metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 7-19.
- [4] 陈朝华. 钛白粉的性能及其在涂料中的应用 [J]. 现代涂料与涂装, 2004, (3): 24-26.  
Chen C H. Performance of titanium dioxide pigment and its application in paints [J]. Modern Coating and Painting, 2004, (3): 24-26.
- [5] 杨邵利, 盛继符. 钛铁矿熔炼钛渣与生铁技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 2-21.  
Yang S L, Sheng J F. Technology of ilmenite smelting to produce titanium slag and pig iron [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 2-21.
- [6] 王帅, 郭宇峰, 姜涛, 等. 钒钛磁铁矿综合利用现状及工业化发展方向 [J]. 中国冶金, 2016, 26(10): 40-44.  
Wang S, Guo Y F, Jiang T, et al. Comprehensive utilization and industrial development direction of vanadium-titanium magnetite [J]. China Metallurgy, 2016, 26(10): 40-44.
- [7] 邓君, 薛逊, 刘功国. 攀钢钒钛磁铁矿资源综合利用现状与发展 [J]. 材料与冶金学报, 2007, 6(2): 83-86.  
Deng J, Xue X, Liu G G. Current situation and development of comprehensive utilization of vanadium-bearing titanomagnetite at Pangang [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2007, 6(2): 83-86.
- [8] 杨邵利. 钒钛磁铁矿非高炉冶炼技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 1-7.  
Yang S L. Non-blast furnace smelting technology of vanadium titano-magnetite [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 1-7.
- [9] 杨冬梅. 钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟在京成立 [J]. 钢铁钒钛, 2011, 32(3): 6.  
Yang D M. Strategic alliances was built in Beijing for the industrial technology innovation of the comprehensive utilization of vanadium-titanium resources [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2011, 32(3): 6.
- [10] Sun H Y, Wang J S, Dong X J, et al. A literature review of titanium slag metallurgical processes [J]. Metallurgia International, 2012, 17(7): 49-56.
- [11] Harada T, Tanaka H. Future steelmaking model by direct reduction technologies [J]. ISIJ Int., 2011, 51(8): 1301-1307.
- [12] 储满生, 唐珏, 柳政根, 等. 高铬型钒钛磁铁矿综合利用现状及进展 [J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(5): 335-344.  
Chu M S, Tang Y, Liu Z G, et al. Present situation and progress of comprehensive utilization for high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite [J]. Journal of Iron & Steel Research, 2017, 29(5): 335-344.

- [13] 龙飞虎. 攀西钒钛磁铁矿直接还原两种工艺的技术分析与选择 [J]. 四川冶金, 2011, 33(5): 1-4.  
Long F H. Research and choice on the two direct reduction processes for dealing with vanadium titanium magnetite resources in Pan-xi area [J]. Sichuan Metallurgy, 2011, 33(5): 1-4.
- [14] 秦洁, 刘功国, 李占军, 等. 直接还原处理钒钛矿资源的几种典型工艺评述 [J]. 矿冶, 2014, 23(4): 79-82.  
Qin J, Liu G G, Li Z J, et al. Comparison of several typical processes for dealing with vanadium titanium magnetite resources [J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(4): 79-82.
- [15] 胡途. 钒钛磁铁矿精矿转底炉多层球还原基础研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2013: 15-20.  
Hu T. Fundamental study on coal-based reduction of vanadium-titanium magnetite concentrates with multi-layer pellets in rotary hearth furnace [D]. Chongqing: Chongqing University, 2013: 15-20.
- [16] 叶匡吾. 钒钛磁铁矿链篦机-回转窑直接还原工艺设计的若干问题(续) [J]. 烧结球团, 1991, (2): 30-33.  
Ye K W. Certain questions about the process design for the vanadium titanium magnetite ore direct reduction by grate-rotary kiln (continuation) [J]. Sintering and Pelletizing, 1991, (2): 30-33.
- [17] 王雪松. 钒钛磁铁矿直接还原技术探讨 [J]. 攀枝花科技与信息, 2005, 30(1): 3-8.  
Wang X S. Discussion about the vanadium titanium magnetite ore direct reduction technique [J]. Panzhihua Sci-tech and Information, 2005, 30(1): 3-8.
- [18] 李占军, 刘功国, 秦洁, 等. 钒钛矿转底炉直接还原炉底上涨成因及对策 [J]. 中国冶金, 2015, 25(7): 40-45.  
Li Z J, Liu G G, Qin J, et al. Cause and countermeasures of bottom rising of the rotary hearth furnace in vanadium titanium magnetite direct reduction process [J]. China Metallurgy, 2015, 25(7): 40-45.
- [19] 何桂珍, 都兴红, 曲赫威, 等. 非高炉冶炼技术的发展现状与展望 [J]. 矿产综合利用, 2014, (3): 1-7.  
He G Z, Du X H, Qu H W, et al. Present status and development perspective of non-blast furnace ironmaking technology [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014, (3): 1-7.
- [20] 刘松利, 白晨光, 张雪峰, 等. 钒钛磁铁矿直接还原技术配套设备的选择 [C]//中国金属学会非高炉炼铁学术委员会. 2010年全国非高炉炼铁学术年会暨钒钛磁铁矿综合利用技术研讨会论文集. 2010: 311-316.  
Liu S L, Bai C G, Zhang X F, et al. Corollary equipment selection for the vanadium titanium magnetite direct reduction[C]//Non-blast Furnace Ironmaking Academic Committee of the Chinese Society for Metal. 2010 Non-blast Furnace Ironmaking Academic Annual Conference & Vanadium Titanium Magnetite Resources Comprehensive Utilization Technical Seminar. 2010: 311-316.
- [21] Technologies M. 2016 world direct reduction statistics [Z]. New Jersey: Technologies, Midrex, 2017: 2-5.
- [22] 陆文雄, 冯忠岐. 竖炉直接还原钒钛磁铁矿 [J]. 钢铁钒钛, 1980, (2/3): 32-37.  
Lu W X, Feng Z Q. Vanadium titanium magnetite direct reduction by shaft furnace [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1980, (2/3): 32-37.
- [23] 陈书元, 姚良之, 刘昌廷. 含钒钛金属化球团电炉熔化分离 [J]. 钢铁钒钛, 1980, (1): 1-6.  
Chen S Y, Yao L Z, Liu C T. Smelting and segregation of vanadium and titanium containing metallized pellet by electric furnace [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1980, (1): 1-6.
- [24] 陈厚生, 傅文章, 范先国. 攀枝花钒钛磁铁矿直接还原的某些物理化学特点[C]//中国金属学会非高炉炼铁学术委员会. 2010年全国非高炉炼铁学术年会暨钒钛磁铁矿综合利用技术研讨会论文集. 2010: 326-333.  
Chen H S, Fu W Z, Fan X G. Certain Physicochemical characteristics of Panzhihua vanadium titanium magnetite [C]//Non-blast Furnace Ironmaking Academic Committee of the Chinese Society for Metal. 2010 Non-blast Furnace Ironmaking Academic Annual Conference & Vanadium Titanium Magnetite Resources Comprehensive Utilization Technical Seminar. 2010: 326-333.
- [25] 邵剑华. 流态化炼铁技术的必要性与研究现状 [J]. 中国冶金, 2011, 21(8): 1-7.  
Shao J H. Necessity of fluidized bed process for ironmaking in China and research progress [J]. China Metallurgy, 2011, 21(8): 1-7.
- [26] 方觉. 非高炉炼铁工艺与理论, 第2版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 140-141.  
Fang J. Technology and theory of non-blast furnace ironmaking, 2nd Ed. [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 140-141.
- [27] 范建峰, 李维国, 周渝生, 等. 流化床处理粉铁矿工艺研究 [J]. 钢铁, 2007, 42(11): 17-20.  
Fan J F, Li W G, Zhou Y S, et al. An introduction to processes for fine iron ore treating in fluidized bed [J]. Iron and Steel, 2007, 42(11): 17-20.
- [28] Primetals Technologies. The FINEX process [Z]. Austria: Climatepartner, 2015.
- [29] 朱凯荪. 2.2 t/炉级流态化还原钒钛磁铁矿试验研究 [J]. 钢铁, 1987, 22(7): 39-42.  
Zhu K S. The experimental study on the direct reduction of vanadium titanium magnetite ore by fluidized bed in 2.2 t per furnace scale [J]. Iron and Steel, 1987, 22(7): 39-42.
- [30] 攀枝花资源综合利用办公室. 攀枝花资源综合利用科研报告汇编, 第六卷 [R]. 重庆: 攀枝花资源综合利用办公室. 1985: 453-467.  
Panzhihua Resources Comprehensive Utilization Office. Research report collection of Panzhihua resources comprehensive utilization, the 6th volume [R]. Chongqing: Panzhihua Resources Comprehensive Utilization Office. 1985: 453-467.
- [31] 薛逊. 钒钛磁铁矿直接还原实验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2007, 28(3): 37-41.  
Xue X. Research on direct reduction of vanadic titanomagnetite [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2007, 28(3): 37-41.
- [32] Battle T, Srivastava U, Kopfle J, et al. Treatise on process metallurgy, the direct reduction of iron [M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Ltd., 2014: 121-134.
- [33] 程希翔. 钒钛磁铁矿的工艺矿物学研究 [J]. 矿冶工程, 1983, 3(4): 27-32.  
Chegn X A. A study on process mineralogy of vanadium-bearing titaniferous magnetites [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1983, 3(4): 27-32.
- [34] Park E, Ostrovski O. Reduction of titania-ferrous ore by hydrogen [J]. ISIJ Int., 2004, 44(6): 999-1005.
- [35] 孙昊延, Adetoro A A, 王珍, 等. 钒钛磁铁矿气基直接还原过程机制及相变调控强化 [C]//中国金属学会非高炉炼铁学术委员会. 2016年全国非高炉炼铁学术年会论文集. 2016: 189-194.



- Sun H Y, Adetoro A A, Wang Z, et al. The reaction mechanism and phase transform controlling in the vanadium-titanium magnetite direct reduction process [C]//Non-blast Furnace Ironmaking Academic Committee of the Chinese Society for Metal. 2016 China Non-blast Furnace Ironmaking Academic Annual Conference. 2016: 189–194.
- [36] 黄希枯. 钢铁冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 253–256.
- Huang X H. Principle of iron and steel metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 253–256.
- [37] Gupta S K, Rajkumar V, Grieveson P. The role of preheating in the kinetics of reduction of ilmenite with carbon [J]. Can. Metall. Q, 1990, 29(1): 43–49.
- [38] Jones D G. Kinetics of gaseous reduction of ilmenite [J]. J. Appl. Chem. Biotech., 1975, 25: 561–582.
- [39] Merk R, Pickles C A. Reduction of ilmenite by carbon monoxide [J]. Can. Metall. Q., 1988, 27(3): 179–185.
- [40] Adetoro A A, Sun H Y, He S Y, et al. Effects of low-temperature pre-oxidation on the titanomagnetite ore structure and reduction behaviors in a fluidized bed [J]. Metall. Mater. Trans. B, 2018, 49(2): 846–857.
- [41] 郭占成, 公旭中. 流态化还原铁矿粉黏结机理及抑制技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2015: 2–9.
- Guo Z C, Gong X Z. Sticking mechanism and suppression technology of fluidized reduced iron ore powder [M]. Beijing: Science Press, 2015: 2–9.
- [42] Zhong Y W, Wang Z, Guo Z C, et al. Defluidization behavior of iron powders at elevated temperature: influence of fluidizing gas and particle adhesion [J]. Powder Technol., 2012, 230: 225–231.
- [43] Komatina M, Gudenau H W. The sticking problem during direct reduction of fine iron ore in the fluidized bed [J]. Metalurgija—Journal of Metallurgy, 2004, S1: 309–328.
- [44] 张奔.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒流态化气体还原粘结失流基础研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2013: 99–101.
- Zhang B. Research on sticking problem during reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles with gases in fluidized bed [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2013: 99–101.
- [45] 钟怡玮. 气固高温流态化反应过程粘结失流机理研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2013: 32–38.
- Zhong Y W. Mechanism of agglomeration/defluidization in gas–solid fluidization reaction process at high temperatures [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2013: 32–38.
- [46] 西泽泰二. 微观组织热力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 160–188.
- Nishizawa T. Microcosmic material structure thermodynamics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 160–188.
- [47] Hayashi S, Iguchi Y. Factors affecting the sticking of fine iron ores during fluidized bed reduction [J]. ISIJ Int., 1992, 32(9): 962–971.
- [48] 郭汉杰. 冶金物理化学, 第2版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 114–126.
- Guo H J. Physical chemistry of metallurgy, 2nd Ed. [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 114–126.
- [49] Chatterjee A. Sponge iron production by direct reduction of iron oxide [M]. Delhi: PHI Learning, 2014: 194–198.
- [50] Langston B G, Stephens F M. Self-agglomerating fluidized-bed reduction [J]. JOM, 1960, 12(4): 312–316.
- [51] 郭慕孙, 李洪钟. 流态化手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 170–174.
- Guo M S, Li H Z. Handbook of fluidization [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 170–174.
- [52] Nicolle R, Rist A. The mechanism of whisker growth in the reduction of wustite [J]. Metall. Trans. B, 1979, 10: 429–438.
- [53] Sun H Y, Dong X J, She X F, et al. Solid state reduction of titanomagnetite concentrate by graphite [J]. ISIJ Int., 2013, 53(4): 564–569.
- [54] 郭慕孙. 钒钛铁矿综合利用—流态化还原法 [J]. 钢铁, 1979, 14(6): 1–12.
- Guo M S. Comprehensive utilization of titaniferous iron ore containing vanadium—fluidized reduction [J]. Iron and Steel, 1979, 14(6): 1–12.
- [55] 侯宝林. 循环流化床中结构与“三传一反”的关系研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2011: 96–113.
- Hou B L. Basic researches on relationship between flow structure and “transport phenomena–reaction” in circulating fluidized bed [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2011: 96–113.
- [56] 庞建明, 郭培民, 赵沛, 等. 氢气还原氧化铁动力学的非等温热重方法研究 [J]. 钢铁, 2009, 44(2): 11–14.
- Pang J M, Guo P M, Zhao P, et al. Kinetics of reduction of hematite by  $\text{H}_2$  using nonisothermal thermogravimetric method [J]. Iron and Steel, 2009, 44(2): 11–14.
- [57] 邵剑华, 郭占成, 唐惠庆. 流态化还原铁精粉粘结过程试验研究 [J]. 钢铁, 2011, 46(2): 7–11.
- Shao J H, Guo Z C, Tang H Q. Experimental study on sticking process during reduction of iron ore concentrate fines in fluidized bed [J]. Iron and Steel, 2011, 46(2): 7–11.
- [58] 周勇, 张涛, 唐海龙. 铁矿粉流化床直接还原防止粘结的试验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(4): 34–39.
- Zhou Y, Zhang T, Tang H L. Experimental study on sticking prevention in fluidized bed reduction of iron ore powder [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(4): 34–39.
- [59] Hayashi S, Sawai S, Iguchi Y. Influence of coating oxide and sulfur pressure on sticking during fluidized bed reduction of iron ores [J]. ISIJ Int., 1993, 33(10): 1078–1087.
- [60] 杨若薰, 郭慕孙. 攀枝花铁精矿流态化气体还原中粘结失流的研究 [J]. 化工冶金, 1980, (2): 100–115.
- Yang R X, Guo M S. The defluidization of Panzhihua iron ore concentrate in the fluidized bed gas reduction [J]. Chemical Metallurgy, 1980, (2): 100–115.
- [61] Zhong Y W, Wang Z, Guo Z C, et al. Prevention of agglomeration/defluidization in fluidized bed reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  by  $\text{CO}$ : the role of magnesium and calcium oxide [J]. Powder Technol., 2013, 241: 142–148.
- [62] Du Z, Zhu Q S, Yang Y F, et al. The role of  $\text{MgO}$  powder in preventing defluidization during fluidized bed reduction of fine iron ores with different iron valences [J]. Steel Res. Int., 2016, 87(12): 1742–1749.
- [63] Neuschütz D. Sticking prevention during fine-ore metallization in two-stage smelting–reduction processes [J]. Steel Research, 1991, 62(8): 333–337.
- [64] 朱凯菽, 陆克从, 李卫国. 熔融还原流态化预还原中铁精矿粉附碳处理的最佳化 [J]. 华东冶金学院学报, 1992, 9(2): 17–20.
- Zhu K S, Lu K C, Li W G. The best option of the parameters in the



- process of adhering to carbon black during fluidization pre-reduction of iron ore concentrate in smelting reduction [J]. *Journal of East China University of Metallurgy*, 1992, 9(2): 17–20.
- [65] Lei C, Zhang T, Zhang J B, et al. Influence of content and microstructure of deposited carbon on fluidization behavior of iron powder at elevated temperatures [J]. *ISIJ Int.*, 2014, 54(3): 589–595.
- [66] 雷超. 碳包覆抑制铁矿粉流态化还原粘结失流研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2015: 85–96.
- Lei C. Defluidization prevention by carbon coating for direct reduction of fine iron ore in a fluidized bed reactor [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2015: 85–96.
- [67] Guo Q J, Liu H E, Shen W Z, et al. Influence of sound wave characteristics on fluidization behaviors of ultrafine particles [J]. *Chem. Eng. J.*, 2006, 119(1): 1–9.
- [68] Zhu Q S, Li H Z. Study on magnetic fluidization of group C powders [J]. *Powder Technol.*, 1996, 86(2): 179–185.
- [69] Valverde J M, Castellanos A. Effect of vibration on agglomerate particulate fluidization [J]. *AIChE J.*, 2010, 52(5): 1705–1714.
- [70] 宋乙峰, 朱庆山. 搅拌流化床中超细氧化铁粉流态化及还原实验研究 [J]. *过程工程学报*, 2011, 11(3): 361–367.
- Song Y F, Zhu Q S. Experimental study on fluidization and reduction of ultrafine iron oxide powder in an agitation fluidized bed [J]. *Chin. J. Process Eng.*, 2011, 11(3): 361–367.
- [71] Lei C, Zhu Q S, Li H Z. Experimental and theoretical study on the fluidization behaviors of iron powder at high temperature [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2014, 118: 50–59.
- [72] 铁摩辛柯, 古地尔. 弹性理论, 第3版 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2007: 1–15.
- Timoshenko S P, Goodier J N. *Theory of elasticity*, 3rd Ed. [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007: 1–15.
- [73] Mikami T, Kamiya H, Horio M. The mechanism of defluidization of iron particles in a fluidized bed [J]. *Powder Technol.*, 1996, 89(3): 231–238.
- [74] Zhu Q S, Wu R F, Li H Z. Direct reduction of hematite powders in a fluidized bed reactor [J]. *Particuology*, 2013, 11(3): 294–300.
- [75] Li J, Liu X W, Zhou L, et al. A two-stage reduction process for the production of high-purity ultrafine Ni particles in a micro-fluidized bed reactor [J]. *Particuology*, 2015, 19(2): 27–34.
- [76] Li J, Kong J, Zhu Q S, et al. Efficient synthesis of iron nanoparticles by self-agglomeration in a fluidized bed [J]. *AIChE J.*, 2017, 63(2): 459–468.
- [77] Srinivasan N S. Reduction of iron oxides by carbon in a circulating fluidized bed reactor [J]. *Powder Technol.*, 2002, 124: 28–39.
- [78] Ozawa M. Spouted bed reduction of iron ore [J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1973, 59(3): 361–371.
- [79] Kim Y H, Lee I O, Kim H G. Fluidized bed type reducing system for reducing fine iron ore: US6224819 [P]. 2000–12–20.
- [80] Lee I O, Kim Y H, Jung B J, et al. Fluidized bed type reduction apparatus for iron ore particles and method for reducing iron ore particles using the apparatus: US5785733 [P]. 1998–07–28.
- [81] Geldart D. Types of gas fluidization [J]. *Powder Technol.*, 1973, 7(5): 285–292.
- [82] Chaouki J, Chavarie C, Klvana D, et al. Effect of interparticle forces on the hydrodynamic behaviour of fluidized aerogels [J]. *Powder Technol.*, 1985, 43(2): 117–125.
- [83] Tong H, Li H Z. Floating internals in fast bed of cohesive particles [J]. *Powder Technol.*, 2009, 190(3): 401–409.
- [84] He S Y, Sun H Y, Hu C Q, et al. Direct reduction of fine iron ore concentrate in a conical fluidized bed [J]. *Powder Technol.*, 2017, 313: 161–168.
- [85] 何盛一. 锥形流化床中细铁粉矿直接还原过程强化 [D]. 北京: 中国科学院大学, 中国科学院过程工程研究所, 2017: 89–100.
- He S Y. Process intensification for direct reducing fine iron ore concentrates via conical fluidized beds [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2017: 89–100.
- [86] Wang Z, Liu X W, Zhang L, et al. The influence of composition on crystallization and liberation behavior of Ti-rich phase in Ti-bearing slags [J]. *Trans. Indian Inst. Met.*, 2016, 69(1): 97–105.