

综合评述

铁矿直接还原工艺及理论的研究现状及进展*

徐承焱¹, 孙体昌¹, 杨慧芬¹, 莫晓兰¹, 李永利¹, 杨大伟¹, 祁超英^{1,2}, 李志祥²

(1. 北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京, 100083; 2. 武汉钢铁集团矿业有限责任公司, 武汉, 430080)

摘要:论述了国内外铁矿直接还原的现状 & 进展, 从铁矿直接还原工艺研究、理论研究及铁矿直接还原中使用的不同还原剂的影响方面, 阐述了在直接还原铁氧化物或铁矿石球团的研究中所取得的成果。还原过程动力学是铁矿直接还原理论研究的主要方向, 国内外学者普遍认为其直接还原过程是分步进行的。对于挥发分物质在铁矿煤基直接还原中的作用, 研究者们说法不一。

关键词: 铁矿; 直接还原; 还原理论; 还原过程; 动力学; 热力学; 挥发分物质

中图分类号: TF55 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2010)04-0048-07

The Research Current Situation and Progress of Iron Ore Direct Reduction Process and Theory

XU Cheng-yan, SUN Ti-chang, YANG Hui-fen, et al.

(State Key Laboratory of High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper described the current situation and progress of iron ore direct reduction at home and abroad. From the aspects of the research in iron ores direct reduction process, theory and the effect of different reductants used in direct reduction of iron ore, the achievements of research in direct reduction of iron oxides and iron ore pellets were expounded. Reduction kinetics was the focus of the research in iron ore direct reduction theory. Scholars at home and abroad generally considered that the direct reduction process was conducted step by step. As for the role of volatile matter in coal-based direct reduction of iron ore, the researchers had different opinions.

Key words: iron ore; direct reduction; reduction theory; reduction process; kinetics; thermodynamics; volatile matter

直接还原法是非高炉炼铁的主要方法之一, 它在 20 世纪 50 年代曾与氧气转炉炼钢、连续铸钢, 共称为冶金技术上的三项革命。直接还原法是指铁矿石在低于熔化温度下还原成海绵铁的生产过程, 其产品叫直接还原铁 (Direct Reduction Iron 简称 DRI)。其主要特征是含碳量比生铁低 (<2%), 空

隙率、金属化率和全铁含量高, 以及硫、磷含量低、环境污染少等, 但其保留了铁矿石中全部脉石杂质。因其含碳低, 所以直接还原铁具有很高的反应活性和优良的物化性能, 使其成为废钢代用品的首选^[1-2]。

* 收稿日期: 2009-11-10; 修回日期: 2010-03-09

基金项目: “十一五”科技支撑计划项目 (编号: 2007BAB15B01)

作者简介: 徐承焱 (1982-), 男, 河南信阳人, 在读博士研究生, 研究方向: 复杂共生矿产资源综合利用, Email: chengyan12325@163.com。

1 国内外铁矿直接还原研究的现状及进展

1.1 国内铁矿直接还原研究现状及进展

近年来,对铁矿直接还原的研究主要集中在球团直接还原和粉(块)矿直接还原上,还有少数科研单位提出的深度还原。其中,在球团直接还原中,中南大学提出的“一步法”煤基直接还原工艺显示出其优势。朱德庆等利用新疆产优质磁铁精矿和煤造球低温下预热,在1 050℃的温度下,采用“一步法”直接还原新工艺,可制备出总铁含量为90.33%、金属化率为94.15%的优质海绵铁^[3];在链算机一回转窑直接还原扩大试验中,所得直接还原球团铁品位达93.43%,金属化率达95.88%^[4]。在随后的微细粒贫赤铁矿的研究中,对含铁品位为28.83%的超细赤铁矿,采用预热团块—煤基直接还原(焙烧温度950℃)—磨矿—磁选工艺,最终得到全铁品位为69.54%、金属化率高达97.87%的铁精矿^[5]。彭志坚等^[6]用碎焦粉做内配煤,烟煤为外配煤,对巴西赤铁富矿粉原矿进行压球直接还原试验研究,在焙烧温度1 250℃下可实现最高金属化率为91.6%,接近国家海绵铁 ZHT-1 技术等级标准。

在块矿直接还原研究中,广西大学沈慧庭等^[7]针对某难选鲕状赤铁矿,采用环状装料方式下直接还原焙烧,用无烟煤作还原剂,CaCO₃为固体碳的气化促进剂,在1 050℃下还原焙烧,焙烧产物经解离磁选后得到的海绵铁品位达到89%以上,金属化率90%以上。在同类的高磷鲕状赤褐铁矿处理中,李广涛等^[8]对含铁品位38%原矿,采用还原焙烧—磁选的流程,在1 000℃的焙烧温度下能够得到铁品位60%以上、铁回收率70%以上的铁精矿。此外,通过研究^[9]发现,用焙烧—磁选技术来处理低品位难选铁矿石,其流程简单,焙烧矿的可磨度和金属回收率大幅度提高,同时可降低磨矿电耗成本、提高产值,为选矿总体成本降低提供了依据。在直接还原实验室研究中,大多数都采用马弗炉,但也有采用其它装置的,其中,在竖式管炉中,张清岑^[10]采用品位为50%左右的铁矿石和各种煤在还原焙烧温度为1 050℃下进行煤基直接还原—渣铁分离,可获得铁品位≥91%、金属化率大于92%、铁回收率大于84%的优质直接还原铁。朱子宗等^[11]采用固定床

罐式法煤基还原贫菱铁矿,得到高金属化率的还原矿,经球磨磁选得到 TFe > 80%、SiO₂ < 6% 的海绵铁(铁粉)。陈述文等^[12]在固定床(马弗炉)和回转窑中,对贵州赫章铁矿分别采用进行了直接还原—磁选研究,结果发现:固定床直接还原磁选的结果远高于回转窑试验结果,两种焙烧产品的铁物相分析结果对比可见,固定床直接还原焙烧,84%左右的铁以金属铁存在,而回转窑直接还原,除了金属铁,硅酸铁含量占到很大的比例。

东北大学在处理鲕状赤铁矿中,提出了深度还原—磁选工艺^[13],对某地 TFe 为40.18%、P 为0.86%的鲕状赤铁矿,在还原温度1 350℃下进行了深度还原研究,可以得到金属化率97%左右的还原物料,磁选后精矿铁品位达85%以上,金属化率97%以上,金属铁的回收率达92%以上。根据转底炉工艺高温快速还原的特点,段东平等^[14]在实验室模拟生产条件下,进行了以普通品位铁矿为基础的 direct 还原试验,在1 350℃的温度下进行煤基直接还原焙烧,可获得金属化率为90%~95%的产品,采用先筛分后磁选分离的工艺,金属铁的回收率可达80%以上。

近年来,北京科技大学针对难选铁矿石开展了一系列的原矿直接还原研究,其中为开发利用鄂西“宁乡式”高磷鲕状赤铁矿,进行了添加脱磷剂还原焙烧—磁选的试验研究。试验中对还原剂用量、脱磷剂用量、温度、时间等条件进行了研究。结果表明,在1 000℃下加入脱磷剂进行还原焙烧磁选,可以达到提高铁品位、降低磷含量的效果,最终得到产品铁品位90.09%,铁回收率88.91%,磷含量0.07%^[15]。

1.2 国外铁矿直接还原的现状及进展

当今,用高炉生产生铁是炼钢中的主要工艺,但高炉炼铁需要还原剂——冶金焦,由于其不可再生、费用高以及污染环境等因素,迫使钢铁企业转变传统炼铁工艺,发展新的炼铁工艺,即用非焦煤直接还原铁矿石。特别是在一些发展中国家的炼钢中,对使用电炉的小型钢铁厂而言,直接还原铁和作为纯铁来源的熔融金属铁的重要性,将会继续增加^[16]。有研究发现^[17]:添加焦粉和高炉渣,用直接还原的方法可以从热连轧机油泥中回收铁。在加热方式上,用微波加热^[18],煤作还原剂,磁铁矿球团的还原

速率明显增加,可以得到高纯的铁,并且不产生烟尘。在球团煤基直接还原中,Nargin 等^[19]对在旋转炉中用本地褐煤还原铁矿石球团,在焙烧温度为 1 000℃下做了半工业试验,焙烧后的球团矿平均金属化率为 93%。墨西哥的 Imexa 公司^[20]用赤铁矿,混合石灰石、白云石、焦粉来造球,在二元碱为 0.35% 时,可得到金属化率为 94.0% 的 DRI。在鲕状赤铁矿直接还原研究中,有学者^[21]用埃及阿斯旺地区原矿品位为 45.23% 的高磷高铝鲕状赤铁矿经还原焙烧磁选后,可得到品位 TFe 为 59.6%、回收率为 90% 的铁精矿。在鲕状赤铁矿中,鲕状同心层间距小和高孔隙率的颗粒,更容易被还原,其金属铁的长大也更容易^[22]。Varajão 等^[23]用堆密度来评价高品位硬质赤铁矿在直接还原过程中的还原性,结果发现,孔隙度对其还原性影响很大。

2 铁矿直接还原理论研究现状及进展

2.1 铁矿还原过程动力学研究现状及进展

目前,对于用固态还原剂还原铁氧化物,研究者通常认同以下结论^[24,25]:各种铁氧化物被固体碳还原主要是通过中间气体产物 CO、CO₂ 进行,即布多尔反应参与了还原过程,在固体碳还原金属氧化物的过程中起着重要作用;还原过程中,碳的气化反应的速度小于铁氧化物的气—固反应的速度。

对于铁氧化物,研究者们^[26]普遍认为其还原过程是分步进行的,不同的研究者提出了不同的还原历程。其中,在印度,有学者^[27]认为回转窑中煤基还原铁矿石的过程经历了两个阶段:(1)铁矿石和一氧化碳的还原反应: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$; (2)煤中碳和 CO₂ 的气化反应: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ 。对于人工合成的铁氧化物,用氢气来还原,Wagner 等^[28]认为其还原过程是一个多阶段的反应,最长的一步是还原后期维氏体向金属铁的转变;用碳^[25]来还原,其还原过程分两个阶段完成,首先形成 FeO, Fe₂O₃ 还原成 FeO 要比 FeO 还原成 Fe 要快,这是由于前者 CO₂/CO 平衡比要高,从而碳的氧化速率要快。在 CO 气氛下还原铁氧化物,Mondal 等^[29]研究其反应动力学控制模型中发现,反应是按铁氧化物还原、布多尔反应和形成碳化铁进行的。

对于球团矿的还原历程,研究者针对不同的球团提出了不同的观点。对于铁精矿—煤复合球团,

Wang 等^[24]认为其还原反应经历了三个主要的阶段:煤热解和通过挥发分中的 CO 和 H₂ 进行的还原反应;通过挥发分中裂解的烃类所产生的 H₂ 和 C 进行的还原和直接还原反应;通过气态中间物进行的直接还原反应。Yang 等^[30]认为用碳高温还原赤铁矿—石墨复合球团时,初始阶段以直接还原为主,在还原后期主要以间接还原和碳溶损反应为主。

在直接还原反应中,其过程的还原速率是动力学研究的主要焦点,国内外的研究者对此说法不一,其中,对于含煤焦的赤铁矿和磁铁矿球团,Seaton 等^[31]在其非等温动力学研究中发现,在 800 ~ 1 200℃ 的范围内,还原速率随着温度和氧化钙用量的增加而增大,碳气化反应和热传导的速率对整个还原过程的速率有很大的影响,布多尔反应速度控制着整个还原反应的速率。对于铁精矿—煤复合球团,真正的直接还原是通过挥发分中 CO 和 H₂ 发生的,还原速率低;在高于快速还原的特征温度时,由于挥发分中裂解的烃类所产生的 H₂ 和 C,通过它们所发生的还原反应和通过气态中间物进行的直接还原反应使还原速率迅速增加^[24]。Coetsee 等^[32]在研究磁铁矿—煤球团的还原反应的速率控制步骤中发现,还原和气化或两者都控制着反应的速率。在铁氧化物的还原中,Fruehan^[25]认为,CO₂ 对 C 的氧化作用控制着总的反应速率;也有人^[28]认为,固态扩散可能是动力学的限制步骤。用固态还原剂直接还原铁氧化物的动力学已有不少研究,由于涉及到固—固、气—固众多反应,其动力学规律非常复杂,许多因素对其还原速率都有影响,如在高温还原赤铁矿—石墨球团^[30]中,石墨粒度的减小可以有效地提高还原速率。在赤铁矿球团表面增加石灰的用量或加入一定量的水,都会加快球团矿的还原速率^[33-34]。

在直接还原过程中,铁氧化物或球团都会发生形态学的变化。Bahgat^[35]认为在赤铁矿还原成磁铁矿的过程中,在磁铁矿相成核形成之前,赤铁矿表面没有发生形态学的变化;针状的磁铁矿核随机地分布在晶粒的表面,晶粒边界对磁铁矿成核的趋势没有影响,但在同一作者相似的研究^[36]中,晶粒边界对维氏体还原过程中金属铁的成核影响很大,并且,金属铁的成核和铁核的增大都发生在晶粒边缘附近。Deo 等^[37]认为用氢气还原赤铁矿时,大范围铁离子的迁移(扩散)导致微孔的形成、裂隙,最终

导致大范围的晶粒碎裂。Zhou 等^[38]在用纯氢气还原人工合成的铁氧化物时,应用 Johnson - Mehl - Avram 动力学模型来分析产品铁的转变。他们认为:在直接还原过程中,金属铁在矿石表面瞬时成核,接着由外向中心的一维方向上长大。周继程等人^[39]提出了以下观点:高磷鲕状赤铁矿直接还原过程中,金属铁颗粒成核及晶核长大的过程是破坏原矿鲕状结构的过程;提高还原温度以及延长还原时间有利于铁颗粒的聚集长大,提高渣相碱度不利于铁颗粒的聚集长大。

2.2 铁矿还原过程热力学研究现状及进展

对于煤基直接还原铁矿石热力学,Liu 等^[26]做了系统的研究,发现在加热铁矿石和煤的混合物的过程中,煤热解和铁氧化物的还原是同时发生的,促使铁矿石还原的气体 CO 和 H₂,主要由煤热解和煤焦气化所产生。对于铁矿石—煤焦复合球团,Donskoi 等^[40]在其还原过程中建立了非等温数学模型,该模型预测的结果和试验数据吻合得较好,随着球团的初始尺寸变大,还原速率限制步骤——传热变得更重要,从而大尺寸的球团中的铁矿还原更慢。在其相似的研究^[41]中发现,在还原过程中,球团矿的外层和内层的温度差别很大,其金属化率的相对差别程度更高。Shi 等^[42]在轴对称等温场中,建立了还原过程的传导和对流模型,结果发现:在球团矿周围,均匀的温度场能产生更好的平均还原效果。Sun 等^[43]认为,由于多孔介质低效的热传导性和碳气化反应中的高吸热性,在物料层和固体反应混合物中的热传导,是整个过程中反应速率的主要限制步骤。用氢气来还原人工合成的铁氧化物时^[28]:在 550 ~ 900℃ 的范围内,温度的增加能加速反应的进行。

3 铁矿直接还原中使用的不同还原剂的影响研究现状及进展

国内在直接还原的研究中,主要使用的固态还原剂有碎焦粉^[6]、烟煤^[6,12,14]、褐煤^[10]、结焦煤^[10]、无烟煤^[12,14,44,46]、焦炭^[44]、石油焦^[45]、冶金焦^[46]等。在实验室研究方面,龚国华等^[44]采用不同的还原剂对赤铁矿石和磁铁矿石进行了固态下碳还原研究,结果表明:采用合适的还原剂可以大大降低还原温度,缩短还原反应时间,从而降低生产能耗和成本,

以获得更好的经济效益。国内外回转窑实际使用和试验过的还原煤种有褐煤、次烟煤、烟煤、半无烟煤、无烟煤和焦粉等,从成分看,挥发分含量为 40% ~ 50%,固定碳最低为 37%,灰分最高为 35%,水分最高到 22%,这些煤都实现了回转窑的正常作业,然而应该指出,不是所有煤都能实现回转窑的最高效率和最低能耗。实践证明:随着煤质下降,工艺生产能耗增高,产量下降^[47]。对于处理低品位的铁矿,张清岑等^[48]在其煤基直接还原中采用无烟煤、3 种褐煤、结焦煤作为还原剂,结果表明在直接还原工艺中,还原煤的固定碳含量应在 60% 左右,挥发分应在 30% 左右,而煤的灰分含量越低越好。对于煤基还原赤铁矿而言,反应活性好且挥发分含量适中的煤,所得的海绵铁质量最佳^[49];在同样条件下,优质煤比焦炭的还原能力强得多,采用优质煤作还原剂可以提高还原反应的速度,具有一定性能的煤是决定煤基回转窑直接还原系统能否正常运转的更为重要的因素^[50]。还原剂种类不同,其还原成分的不同,直接影响焙烧效果,无烟煤的还原效果优于褐煤和焦炭^[51]。

国外在直接还原铁氧化物、铁矿石或(复合)球团矿的研究中,研究者们使用了不同种类的碳或煤作为还原剂,其中主要有煤^[18,24,26,32,41~43]、焦炭^[25]、椰子炭^[25]、石墨^[30]、不同类型的焦^[32]、非结焦煤^[52]等。Halder 等^[53]在旋转炉模拟器中研究复合球团矿的还原速率时发现:在原生的赤铁矿或铁磁岩复合球团矿中,木炭的还原速率比煤焦快,但在人工合成的铁氧化物中,速率却相反。Vladimir^[54]用锯末作还原剂还原铁矿石时发现:在铁矿石:锯末(质量百分数)为 70:30,还原反应在温度大于 670℃ 时开始进行,在 1 200℃ 时反应完全,在锯末添加量为铁矿石的 30% (质量)时,铁矿石被主要还原成金属铁。由于在巴西亚马逊东部存在储量巨大的铁矿石和 Tucurui 水电站,Lutero 等^[55]提议,在此区域用电解氢气取代木炭来作直接还原铁矿石的还原剂,从而减缓了生产木炭的来源——森林资源的日益耗尽。在还原剂的种类研究中,煤比木炭有更高的反应速率,这是因为煤在热解过程中释放出还原性物质^[43]。Plaul 等^[56]用氢氩等离子体来还原铁氧化物,在试验炉中的还原试验显示了使用氢氩等离子体还原赤铁矿的可能性,其还原过程耗时短、利用率高、无直接的 CO₂ 排放。有学者^[57]认为在 580 ~

920℃的范围内,煤的种类对还原反应的影响不是主要的。

对于挥发分物质在还原过程中的作用,不同的研究者提出了相互矛盾的结论^[32],Dey等^[52]人认为还原剂中释放出的挥发分物质,优先通过复合球团矿的扩散孔隙还原铁氧化物;Dutta等人^[58]发现用煤和煤焦在相同的试验条件下得到的还原度没有差别,这与Shivaramakrishna等^[59]人得出的结果正好相反,他们发现,对于同一种煤,含煤球团的还原反应系数明显高于含煤焦球团,挥发分高的煤,其反应系数要高于挥发分低的煤;Wang等^[24]首次提出:在磁铁矿—煤复合球团中发生了通过挥发分物质的还原反应,但在其后的研究^[60]中,他们认为在快速还原中,通过挥发分物质进行的还原反应很少。对于铁矿石或磁铁矿—煤复合球团,研究者们^[32,40]认为煤中的挥发分对其还原过程影响非常明显,对于固定碳含量相同的球团,在不包含固定碳气化反应时,挥发分高的还原度要高。

4 结论

(1)国内外对于铁矿直接还原的研究,主要集中在其工艺和设备上,其中含碳(煤)球团直接还原的研究较多。

(2)还原过程动力学是铁矿直接还原理论研究的主要方向,国内外学者普遍认为还原过程是分步进行的,对于不同的铁球团或铁氧化物提出了不同的还原历程及过程反应速率受控步骤。此外,也有人认为对铁矿还原过程热力学和铁物相形态学变化进行了研究。

(3)国内外在铁矿直接还原的研究或应用中使用不同的还原剂,其中国内使用的固态还原剂主要有碎焦粉、烟煤、褐煤、结焦煤、无烟煤、石油焦、焦炭等,国外主要有煤、焦炭、椰子炭、石墨、不同类型的焦、非结焦煤等。对于挥发分物质在铁矿直接还原中的作用,研究者的说法不一。

参考文献:

- [1] 杜俊峰,袁守谦. 积极发展直接还原铁(DRI)生产技术,应对21世纪电炉废钢紧缺的挑战[J]. 西安建筑科技大学学报,2002,(2):6-11.
- [2] 陈宏. HYL海绵铁生产技术[J]. 钢铁,1999,(11):64-67.
- [3] 朱德庆,李建,邱冠周,等. 一步法直接还原新疆磁铁矿[J]. 中南大学学报(自然科学版),2007,38(3):421-427.
- [4] 朱德庆,徐小锋,潘建. 磁铁矿团煤基直接还原工艺中润磨的强化[J]. 中南大学学报(自然科学版),2007,38(5):843-849.
- [5] 朱德庆,翟勇,潘建. 煤基直接还原—磁选超微细贫赤铁矿新工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版),2008,39(6):1132-1138.
- [6] 彭志坚,罗浩,黎应君,等. 巴西赤铁矿富矿粉直接还原试验研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版),2007,30(4):338-341.
- [7] 沈慧庭,周波,黄晓毅. 难选鲕状赤铁矿焙烧—磁选和直接还原工艺的探讨[J]. 矿冶工程,2008,28(5):30-34.
- [8] 李广涛,张宗华,张昱. 某高磷鲕状赤褐铁矿的焙烧—磁选试验研究[J]. 矿业快报,2008,(1):27-30.
- [9] 赵艳,关翔. 铁矿石焙烧—磁选探索性试验研究[J]. 新疆钢铁,2007,(2):10-12.
- [10] 张清岑. 用低品位铁矿石生产直接还原铁和高纯铁粉的研究[J]. 矿产综合利用,1997,(1):16-20.
- [11] 朱子宗,张丙怀. 煤基还原贫菱铁矿冶炼海绵铁的实验研究[J]. 重庆大学学报(自然科学版),1998,12(2):101-105.
- [12] 陈述文,曾永振,陈启平. 贵州赫章鲕状赤铁矿直接还原磁选实验研究[J]. 金属矿山,1997,(11):13-16.
- [13] 孙永升,李淑菲,史广全,等. 某鲕状赤铁矿深度还原试验研究[J]. 金属矿山,2009,(5):80-83.
- [14] 段东平,万天骥,任大宁. 利用普通品位铁矿的煤基直接还原新工艺研究[J]. 钢铁,2001,36(8):7-10.
- [15] 杨大伟,孙体昌,徐承焱,等. 鄂西某高磷鲕状赤铁矿提铁降磷选矿试验研究[J]. 金属矿山,2009,(10):81-83.
- [16] Okonkwo Paul Chukwuleke, Cai I J, Sam C. Shift From Coke to Coal Using Direct Reduction Method and Challenges[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009,16(2):01-05.
- [17] Park Jin Won, Ahn J C, Song H et al. Reduction characteristics of oily hot rolling mill sludge by direct reduced iron method[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2002,34(2):129-140.
- [18] Zhong S, Geotzman H E, Bleifuss R L. SME Transactions [R]. USA:SME,1996.
- [19] Nargin N, Aydm S, Segen K, et al. Reduction of iron ore pellets with domestic lignite coal in a rotary tube furnace [J]. International Journal Mineral Processing,1995,43(1-2):49-59.

- [20] Mendoza R, Sandoval I, Mendez J, et al. Development of a High Reducibility Acid Pellet at Imexa [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2001, 16(4): 519 – 529.
- [21] Youssef M A, Morsi M B. Reduction roast and magnetic separation of oxidized iron ores for the production of blast furnace feed [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1998, 37(5): 419 – 428.
- [22] Zimmels Y, Weissbergern S, Lin I J. Effect of oolite structure on direct reduction of oolitic iron ores [J]. *International Journal Mineral Processing*, 1988, 24(1 – 2): 55 – 71.
- [23] Varajão C A C, Suckal V, Vilela R A. Bulk Density as a Method to Evaluate Reducibility of Hard Hematite Ore in the Direct Reduction Process [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy C*, 2003, 112(4): 52 – 53.
- [24] Wang Q, Tian J, Li W, et al. Mechanisms of reduction in iron ore – coal composite pellet [J]. *Ironmaking and Steelmaking (UK)*, 1997, 24(6): 457 – 460.
- [25] Fruehan R J. The rate of reduction of iron oxides by carbon [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1977, 8(1): 279 – 286.
- [26] Liu Gui – su, Strezov V, Lucas J A, et al. Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal [J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 410(1): 133 – 140.
- [27] Ray A K, Prasad K K, Sen P K. A model for the isothermal reduction of iron ore with coal char [J]. *Solid state ionics*, 1992, 50(3 – 4): 217 – 226.
- [28] Wagner D, Devisme O, Patisson F, et al. A laboratory study of the reduction of iron oxides by hydrogen [C]. 2006 TMS Fall Extraction and Processing Division; Sohn International Symposium, Spanish San Diego, Kongoli F and Reddy R G, 2006, 2: 111 – 120.
- [29] Mondal K, Lorethova H, Hippo E. Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere – reaction controlled kinetics [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 86(1): 33 – 47.
- [30] Yang Jian, Mori T, Kuwabara M. Mechanism of Carbothermic Reduction of Hematite in Hematite – Carbon Composite Pellets [J]. *ISIJ International*, 2007, 47(10): 1394 – 1400.
- [31] Seaton Carlos E, Foster J S, Velasco J. Reduction Kinetics of Hematite and Magnetite Pellets Containing Coal Char [J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1983, 23(6): 490 – 496.
- [32] Coetsee T, Pistorius P C, Villiers de E E. Rate – determining steps for reduction in magnetite – coal pellets [J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(11): 919 – 929.
- [33] Osorio Eduardo, Rupp H. Influence of Additions on Direct Reduction of Iron Ore with Solid Reducing Agent [J]. *Metalurgia ABM*, 1986, 42(347): 697 – 698.
- [34] Rabieifar A, Towhidi N. The Effect of Lime Coating of Hematite Pellets on Soot Formation and Reduction Rate with CH_4/H_2 [J]. *ISIJ International*, 2009, 49(3): 349 – 354.
- [35] Bahgat M. Magnetite surface morphology during hematite reduction with CO/CO_2 at 1073 K [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(2): 339 – 342.
- [36] Bahgat M, Sasaki Y, Hijino S. The Effect of Grain Boundaries on Iron Nucleation during Wüstite Reduction Process [J]. *ISIJ International*, 2004, 44(12): 2023 – 2028.
- [37] Deo Brahma, Dube R. K., Chatterji S. Formation of porous magnetite in the initial stages of solid state reduction of hematite by metallic iron [J]. *ISIJ International*, 1989, 29(4): 345 – 347.
- [38] Zhou A, Suzuki K, Sahajwalla V. Mossbauer study of the gas – based direct reduction of iron ore fines and application of the Johnson – Mehl – Avrami kinetic model to the reduction process [J]. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1999, 28(2): 65 – 69.
- [39] 周继程, 薛正良, 李宗强. 鲕状高磷赤铁矿直接还原过程中铁颗粒长大特性研究 [J]. *武汉科技大学学报 (自然科学版)*, 2007, 30(5): 458 – 460.
- [40] Donskoi E, McElwain D L S. Mathematical modelling of non – isothermal reduction in highly swelling iron ore – coal char composite pellet [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2001, 28(5): 384 – 389.
- [41] Donskoi E, Olivares R I, McElwain D L S, et al. Experimental study of coal based direct reduction in iron ore/coal composite pellets in a one layer bed under nonisothermal, asymmetric heating [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2006, 33(1): 24 – 28.
- [42] Jingyu Shi, Donskoi E, McElwain D L S. Modelling the Reduction of an Iron Ore – Coal Composite Pellet with Conduction and Convection in an Axisymmetric Temperature Field [J]. *Mathematical and Computer Modelling*, 2005, 42(1): 45 – 60.
- [43] Sun S, Lu W K. A Theoretical Investigation of Kinetics and Mechanism of iron Ore Reduction in an Ore Coal Composite [J]. *ISIJ International*, 1999, 39(2): 123 – 129.
- [44] 龚国华, 霍焱, 朱瀛波. 用铁矿石制备还原铁粉的研究

- [J]. 金属矿山, 2008, (11): 55 - 57.
- [45] 冯俊小, 乐恺, 王尚槐. 石人沟矿敞焰煤基直接还原的实验研究[J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(1): 30 - 33.
- [46] 乐毅, 陈述文, 陈启平. 铁矿石制备还原铁粉的碳还原过程的实验研究[J]. 矿冶工程, 2003, 24(2): 51 - 53.
- [47] 史占彪. 回转窑直接还原煤的选择[J]. 东北工学院学报, 1990, 11(2): 113 - 120.
- [48] 张清岑, 邱冠周, 肖奇. 煤种对低品位铁矿煤基直接还原的影响[J]. 中南工业大学学报, 1999, 28(2): 126 - 129.
- [49] 梅贤恭, 袁明亮, 左文亮, 等. 难选赤铁矿内配煤团块直接还原制备海绵铁[J]. 中南工业大学学报, 1996, 27(5): 530 - 533.
- [50] 黄柱成, 徐经沧, 宗退贵. 冷固结球团直接还原工艺对入炉原料的要求[J]. 烧结球团, 1999, 24(6): 24 - 27.
- [51] 王成行, 童雄, 孙吉鹏. 某鲕状赤铁矿磁化焙烧 - 磁选试验研究[J]. 金属矿山, 2009, (5): 57 - 59.
- [52] Dey S K, Jana B, Basumallick A. Kinetics and reduction characteristics of hematite - noncoking coal mixed pellets under nitrogen gas atmosphere[J]. ISIJ International, 1993, 33(7): 735 - 739.
- [53] Halder S, Fruehan R J. Reduction of Iron - Oxide - Carbon Composites: Part II. Rates of Reduction of Composite Pellets in a Rotary Hearth Furnace Simulator[J]. Metallurgical and materials transactions. B, Process metallurgy and materials processing science, 2008, 39(6): 796 - 808.
- [54] Vladimir Strezov. Iron ore reduction using sawdust: Experimental analysis and kinetic modeling[J]. Renewable Energy, 2006, 31(12): 1892 - 1905.
- [55] Lutero Carmo de Limaa, Duartea J B F, Veziroglu T N. A proposal of an alternative route for the reduction of iron ore in the eastern Amazonia[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(6): 659 - 661.
- [56] Plaul Jan Friedemann, Krieger Wilfried, Back Eduard. Reduction of fine ores in argon - hydrogen plasma[J]. Steel Research International, 2005, 76(8): 548 - 554.
- [57] Strezov Vladimir, Liu G S, Lucas J A. Computational Calorimetric Study of the Iron Ore Reduction Reactions in Mixtures with Coal[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2005, 44: 621 - 626.
- [58] Dutta S K, Ghosh A. Study of nonisothermal reduction of iron ore - coal/char composite pellet[J]. Metallurgical Transactions B, 1994, 25(1): 15 - 26.
- [59] Shivaramakrishna N, Sakar S B, Prasad K K. The role of internal coal in the reduction of composite pellets[J]. SEAIISI Quarterly, 1996, (2): 82 - 95.
- [60] Wang Q, Yang Z, Tian J, et al. Reduction kinetics of iron ore - coal pellet during fast heating[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1998, 25(6): 443 - 447.