钢铁冶金与材料

富氢冶炼对钒钛磁铁矿球团软熔滴落行为及渣相演变的影响

马凯辉[1,2], 干　显[3], 陈剑锋[3], 方云鹏[1,2], 郭　庆[3], 胡　鹏[1,2*], 唐文博[1,2]

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 成都 610000; 2. 钒钛资源高质化利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 3. 攀钢集团西昌钢钒有限公司, 四川 西昌 615000)

摘　要: 为揭示富氢冶炼条件下钒钛磁铁矿球团在高炉软熔带中的演变规律, 进行了高温荷重还原软熔滴落试验, 在固定体积分数 φ(CO)=30% 的前提下, 采用 H_2 以体积分数 0、5%、10%、15%、20% 梯度等量替代 N_2 配制还原气体, 系统研究了 H_2 含量对钒钛磁铁矿球团软化收缩特征温度、压差演化、料柱透气性指数(S 值)的影响, 并对中断样品和终态残渣进行化学成分及场发射电子探针显微分析仪(EPMA/WDS)分析。结果表明: 随 H_2 含量升高, 填充床软化开始温度 T_{10}(收缩率 10%)由 1 139 ℃ 微幅波动至 1 110 ~ 1 115 ℃, 软化区间 ΔT_1 由 98 ℃ 增加至 130 ℃。熔融开始温度 T_s 由 1 253 ℃ 最终升至 1 315 ℃, 滴落温度 T_d 由 1 491 ℃ 升至 1 513 ℃, 熔化滴落区间 ΔT_2 由 238 ℃ 显著收窄至 198 ℃; 最大压差由 20.29 kPa 降至 5.71 kPa, 透气性综合指数(S 值)由 1 986 kPa·℃ 大幅降至 715 kPa·℃, 降幅达 64%。H_2 促进铁氧化物及含钛铁相的还原, 形成多孔金属铁骨架, 延缓连续液相引起的床层压差上升; 高 H_2 条件下残渣中 FeO 含量降低且出现 Ti (C,N), 预示局部深还原风险。在试验条件范围内, H_2 体积分数 15% 时可兼顾料柱透气性改善与渣相稳定性, 可作为进一步工业验证的优选条件。

关键词: 钒钛磁铁矿球团; 富氢冶炼; 软熔带; 透气性指数; 渣相演化; 碳氮化钛; 高炉

中图分类号: TF53　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1004−7638(2026)05−0001−11

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.05.001　　**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):**

听语音 聊科研 与作者互动

Effects of hydrogen-enriched smelting on the softening-melting behavior and slag phase evolution of vanadium-titanium magnetite pellets

MA Kaihui[1,2], GAN Xian[3], CHEN Jianfeng[3], FANG Yunpeng[1,2], GUO Qing[3], HU Peng[1,2*], TANG Wenbo[1,2]

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610000, Sichuan, China; 2. Sichuan Provincial Key Laboratory for High-Value Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. Pangang Group Xichang Steel & Vanadium Co., Ltd., Xichang 615000, Sichuan, China)

Abstract: To elucidate the evolution behavior of vanadium-titanium magnetite pellets within the blast furnace cohesive zone under H_2-enriched smelting conditions, high-temperature load-reduction softening and melting experiments were conducted. With the CO volume fraction fixed at φ(CO) = 30%, H_2 was used to replace N_2 at gradients of 0, 5%, 10%, 15%, and 20% to prepare the reducing gases. The effects of H_2 content on the softening-shrinkage characteristic temperatures, pressure drop evolution, and bed permeability index (S-value) of the pellets were systematically investigated. Chemical composition analysis and EPMA/WDS characterization were performed on both interrupted samples and final

收稿日期: 2026−07−01; **修回日期:** 2026−07−27; **接受日期:** 2026−07−31

基金项目: 重庆市自然科学基金创新发展联合基金项目(CSTB2023NSCQ-LZX0124)。

作者简介: 马凯辉, 1994 年出生, 男, 宁夏固原人, 博士, 高级工程师, 研究方向: 钒钛磁铁矿高炉冶炼, E-mail: makaihuiii@163.com; *通信作者: 胡鹏, 1988 年出生, 男, 四川苍溪人, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 钒钛磁铁矿造块及高炉冶炼, E-mail: hupeng526417@163.com。

residues. The results indicate that as H_2 content increases, the softening onset temperature T_{10} (10% shrinkage) fluctuates slightly from 1139 ℃ to 1 110-1 115 ℃, while the softening interval ΔT_1 increases from 98 ℃ to 130 ℃. The melting onset temperature T_s rises from 1 253 ℃ to 1 315 ℃, and the dripping temperature Td increases from 1 491 ℃ to 1 513 ℃, narrowing the melting-dripping interval ΔT_2 significantly from 238 ℃ to 198 ℃. The maximum pressure drop decreases markedly from 20.29 kPa to 5.71 kPa, and the comprehensive permeability index (S-value) drops sharply from 1 986 kPa·℃ to 715 kPa·℃, representing a 64% reduction. H_2 facilitates the reduction of iron oxides and titanium-bearing iron phases, promoting the formation of a porous metallic iron skeleton that delays the rise in bed pressure difference caused by continuous liquid phase formation. Under high H_2 conditions, the FeO content in the residual slag decreases, and Ti(C,N) appears, indicating a risk of localized deep reduction. Within the tested conditions of this study, an H_2 volume fraction of 15% offers an optimal balance between improved permeability and slag stability, serving as a preferred condition for further industrial validation.

Key words: vanadium-titanium magnetite pellets; hydrogen-enriched smelting; cohesive zone; permeability index; slag phase evolution; Ti(C,N); blast furnace

0 引言

钢铁工业作为国民经济的基础产业，其可持续发展直接关系到国家经济安全与生态文明建设。据世界钢铁协会统计，2025 年全球粗钢产量达到 18.49 亿 t，其中中国粗钢产量为 9.61 亿 t，占全球总产量的 52%[1]。然而，钢铁工业也是典型的高能耗、高排放行业，约 10% 的全球人为二氧化碳排放源于钢铁生产[2-4]。目前，全球约有 75% 的钢铁产品采用高炉-转炉长流程工艺生产，该工艺高度依赖碳质化石燃料，不仅消耗大量不可再生资源，还带来了严峻的环境压力[5-6]。

在全球碳中和背景下，钢铁工业的绿色低碳转型已迫在眉睫。富氢冶炼技术，即通过向高炉喷吹富氢燃料（如焦炉煤气、天然气、氢气等）或在炉身喷吹富氢气体，利用氢的高还原性替代部分碳质还原剂，被认为是现阶段高炉炼铁最具可行性的减碳路径之一[7-13]。研究表明，高炉喷吹富氢燃料不仅能降低焦比，还能通过氢的零碳排放特性直接减少过程碳排放，理论减碳潜力可达 10% ~ 30%[14-23]。

中国四川攀西地区蕴藏着极其丰富的钒钛磁铁矿资源[24-26]，其储量巨大且伴生钒、钛等多种战略金属元素，是我国重要的铁、钒、钛原料基地[24-28]。与普通铁矿不同，钒钛磁铁矿含有较高的 TiO_2（通常为 8% ~ 12%），在高炉冶炼过程中，钛元素的行为对炉况顺行具有决定性影响[29-30]。一方面，钛是重要的合金元素，其回收具有极高的经济价值；另一方面，高 TiO_2 炉渣具有高熔点、高黏度、低流动性等特点，且在还原气氛下极易生成高熔点 Ti(C,N) 夹杂，导致炉渣黏稠、透气性恶化，甚至引发炉缸堆积等严重事故[31-35]。

高炉软熔带是炉内透气性最差的区域，其位置、形状和厚度直接影响煤气流分布、热交换及还原过程。软熔带作为高炉内透气性最差的“瓶颈”区域，其形成源于炉料在下降过程中受高温还原气流作用，经历软化、熔融、滴落及渣铁分离等一系列复杂的物理化学变化[31-35]。对于钒钛磁铁矿而言，软熔带内的渣相演变尤为复杂，随着温度升高，含钛矿物逐步还原，生成多种低熔点钛氧化物和钛酸盐，同时伴随着金属铁的形成与渗碳。当还原度过高时，Ti^{4+}被还原为 Ti^{3+}乃至金属 Ti，进而与炉内的 C、N 反应生成 Ti(C,N)，其熔点高达 3 150 ℃，极易在软熔带孔喉处析出，造成透气性急剧恶化[36-37]。

近年来，关于富氢冶炼对铁矿石软熔行为的影响已有较多报道[38-39]，但结论存在较大分歧。多数研究者认为，H_2 的高扩散性和高反应活性能够加速铁矿石还原，降低软化开始温度，缩小软熔区间，改善料柱透气性[39-42]。例如，Lan 等[41] 研究发现，当还原气体中 H_2 含量从 0 增加到 30% 时，烧结矿的软化开始温度降低了约 40 ℃，软熔区间收窄了 15%。然而，Du 等[43] 却得出了相反的结论，认为 H_2 的引入会抑制液相生成，导致软化温度升高。Yang 等[44] 则指出存在一个临界 H_2 浓度（约 16%），低于此浓度时 H_2 降低软化温度，高于此浓度则产生相反效果。这些争议主要源于试验条件的差异，特别是气体成分的配比方式（是固定总还原势还是单纯替换惰性气体）以及原料特性的不同。

值得注意的是，现有研究多聚焦于普通铁矿（赤铁矿、磁铁矿）或常规烧结矿[38-42]，针对高 TiO_2 钒钛磁铁矿在富氢条件下的软熔行为研究尚处起步阶段，缺乏针对低碱度高钛球团相演变与透气性关系的系统证据。特别是，H_2 等量替代 N_2 时，H_2 的动力学效应与混合气总体还原性增强相互叠加，需要在讨论中明确其试验边界。

基于此, 笔者在 CO 体积分数固定为 30% 的条件下, 以 H_2 按 0、5%、10%、15% 和 20% 梯度等量替代 N_2, 开展钒钛磁铁矿球团高温荷重还原软熔滴落试验。通过收缩与压差曲线、特征温度、S 值、1 350 ℃ 中断试样及终态残渣的成分与 EPMA/EDS 结果, 阐明 H_2 对床层结构、液相和含钛渣相演变的影响, 并提出试验工况下的富氢冶炼操作建议。

1　试验原料与方法

1.1　试验原料

试验所用钒钛磁铁矿球团矿取自攀西某高炉工业生产用氧化球团。原料在试验前于 105 ℃ 烘箱中干燥 24 h, 去除物理水。球团的化学成分结果如表 1 所示, 球团 TFe 含量为 53.12%, TiO_2 含量高达 9.64%, 二元碱度 R_2(n(CaO)/n(SiO_2))为 0.11, 属于低碱度高钛球团矿。球团粒度控制在 10 ~ 12.5 mm。

表 1　钒钛磁铁矿球团的主要化学成分

Table 1　The main chemical composition of the vanadium-titanium magnetite pellet　%

TFe	FeO	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_5
53.12	1.61	0.63	5.54	3.54	4.10	9.64	0.69

1.2　试验装置与方案

软熔滴落试验装置示意图如图 1(a)所示。整套设备由温度控制系统、加热系统、数据采集系统、供气与配气系统四部分组成。为模拟高炉软熔带上部炉料填充床的有效载荷, 在加热炉顶部设置了加压装置。试验过程中, 采用位移传感器实时监测填充床的高度变化; 混合气体由底部鼓入石墨坩埚, 并经由顶部排气口排出; 底部布置有压差传感器, 用于测定料柱压差; 滴落物接收装置则用于称量滴落样品的质量。

装料的石墨坩埚如图 1(b)所示, 石墨坩埚内径为 75 mm, 高度为 280 mm, 其底部开设有 13 个直径为 5 mm 的气孔。坩埚内采用三层装料结构: 上、下两层分别装入粒度为 10 ~ 12.5 mm 的焦炭样品, 每层质量为 40 g; 中间层装入粒度为 10 ~ 12.5 mm 的钒钛磁铁矿球团, 初始质量与高度分别为 500 g 和 70 mm。临近料面处布置有 B 型热电偶, 用于检测试验实时温度。

试验工况如图 1(c)所示, 当温度达到 1 000 ℃ 时, 升温速率降至 3 ℃/min, 气体流量增至 10 L/min, 并通入由 H_2、CO 和 N_2 组成的还原气体(具体成分见表 2, 由于 CO 比例不变, 下文讨论只展示 H_2 比例)。从 1 000 ℃ 升至 1 600 ℃ 阶段, 升温速率恢复为 6 ℃/min, 还原气体流量保持 10 L/min。试验全程在填充床上部施加恒定的 30 kg(9.8 N/cm^2)载荷。当位移变化趋于稳定时, 试验结束, 随即通入流量为 3 L/min 的 N_2 将样品冷却至室温。

1.3　软熔滴落特征参数定义

典型的软熔滴落试验所得的特征参数如图 2 所示。T 为温度, ℃, 其中, T_{10} 定义为试样收缩率达 10% 时的软化开始温度; T_{40} 则为试样收缩率达 40% 时的软化终了温度; T_s 对应于压差陡增至拐点处的温度(即压差值达到 0.5 kPa 时的温度), 用于表征连续液相对床层通气产生显著影响的起点; P 表示压力, kPa, 其中, P_m 是某温度下的填充床压差; ΔP_s 是指 T_s 时的压差; 最大压差记为 ΔP_{max}; T_p 代表压差达到峰值时的温度, 标志着试样已基本完成熔化; T_d 为滴落开始温度。软化区间定义为 ΔT_1=$T_{40}-T_{10}$, 熔融区间定义为 ΔT_2=T_d-T_s。此外, 透气性指数(S 值, kPa·℃)表征为压差曲线随熔化温度区间变化的积分值, 其具体计算公式如式(1)所示, S 值越小, 表明软熔带透气性越好。

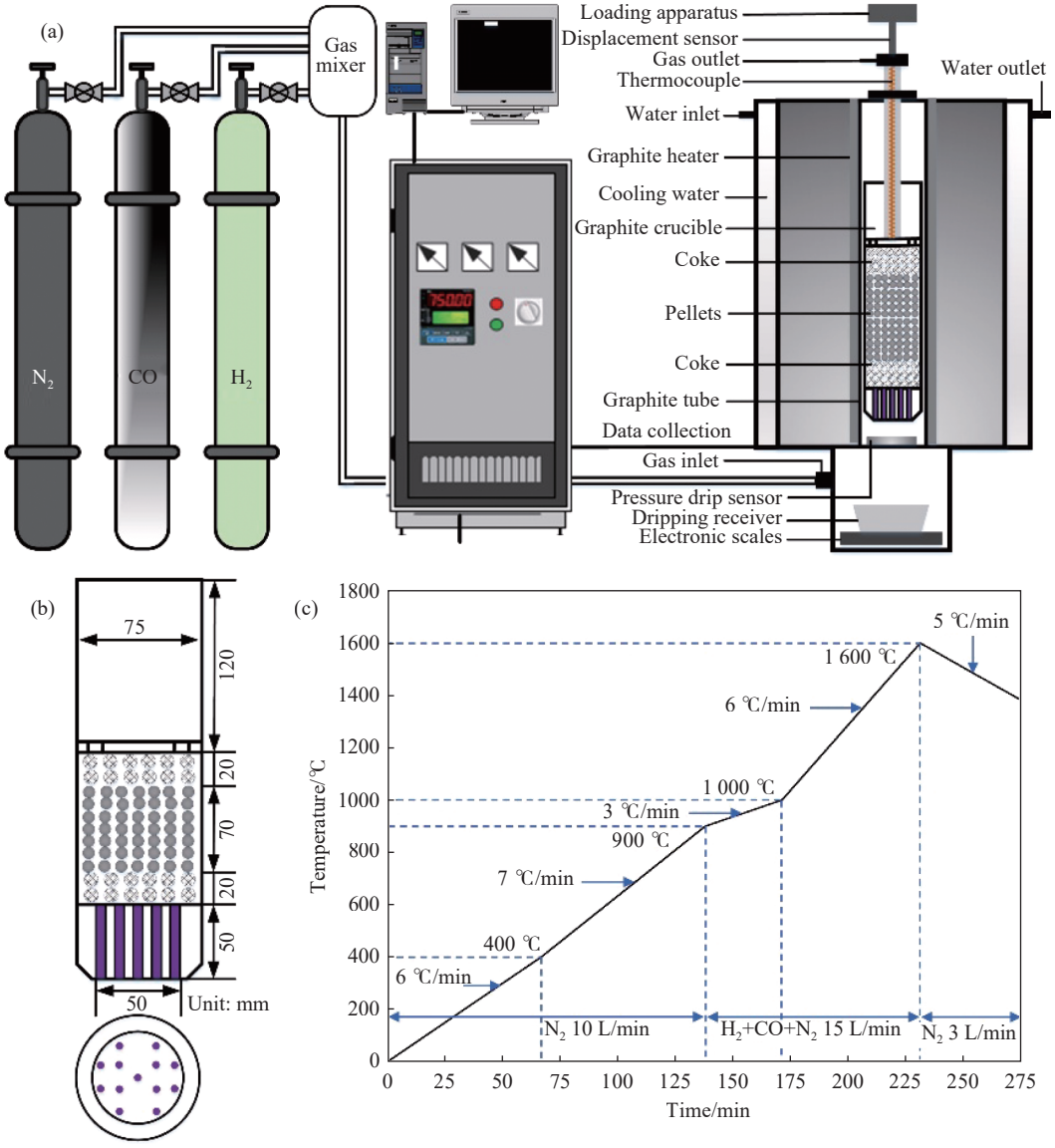
$$S=\int_{T_s}^{T_d}(P_m-\Delta P_s)\cdot \mathrm{d}T \tag{1}$$

2　结果与讨论

2.1　H_2 对软化收缩与熔融边界的影响

不同体积分数下的 H_2 填充床软熔滴落的特征温度与透气性指标如表 3 所示。H_2 由 0 增至 10% 时, T_{10} 基本稳定在 1 139 ~ 1 140 ℃; 当 H_2 为 15% 和 20% 时, T_{10} 降至 1 110 ~ 1 115 ℃。与此同时, T_{40} 在 1 236 ~ 1 255 ℃ 变化, ΔT_1 由 98 ℃ 扩大至 126 ~ 130 ℃。这一结果表明, H_2 富集并未使球团在宏观上单调“更易软化”, 而是改变了颗粒软化和床层承载的相对进程: 较低的 T_{10} 对应更早出现可测收缩, 较宽的 ΔT_1 则反映的是收缩的渐进过程。

填充床软化收缩过程如图 3 所示, 软化区间 ΔT_1 在 0→10% H_2 由 98 ℃ 展宽至 116 ℃, 15%→20% H_2 进一步扩至 126 ~ 130 ℃。与 T_{10} 和 ΔT_1 相比, T_s、T_d 及 ΔT_2 更直接对应床层压差显著上升和滴落分离阶段。H_2 从 0 增加至 20% 时, T_s 由 1 253 ℃ 连续升至 1 315 ℃, T_d 由 1 491 ℃ 升至 1 513 ℃, 而 ΔT_2 由 238 ℃ 缩短至 198 ℃。因此, 富氢条件下并不是初始液相必然被消除, 而是床层保持可通气结构的温度范围延长, 直至液相连通并显著抬升压差。这一趋势与普通炉料在某些富氢试验中“软化段变宽、熔融滴落段收窄”的结果一致, 但高钛低碱度球团的具体幅度受 FeO-TiO_2-硅酸盐体系和铁相骨架共同控制。



(a) 试验装置; (b) 石墨坩埚尺寸; (c) 升温制度

图 1　软熔滴落试验装置示意及升温制度

Fig. 1　Schematic diagram of softening and melting test apparatus and thermal schedule

表 2　还原气体组成

Table 2　Compositions of reducing gases　%

Gases	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3	Scheme 4	Scheme 5
H_2	0	5	10	15	20
CO	30	30	30	30	30
N_2	70	65	60	55	50

2.2　H_2 对熔融滴落与残渣组成的影响

1 300 ℃ 以上的收缩行为、熔融滴落特征温度及滴落物形貌如图 4 所示。T_s 随 H_2 增加而升高，说明在试验条件下 H_2 并未使床层更早形成贯通液相。考虑到 T_s 由压差阈值定义，该变化应理解为金属铁骨架、焦炭层和局部液相共同作用下的床层通气响应，而不能直接等同于热力学初渣温度的升高。

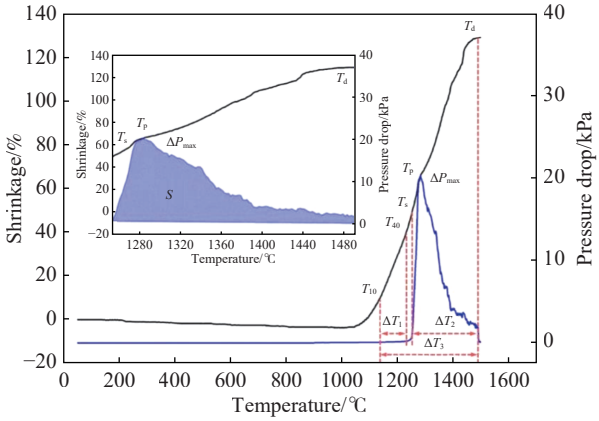


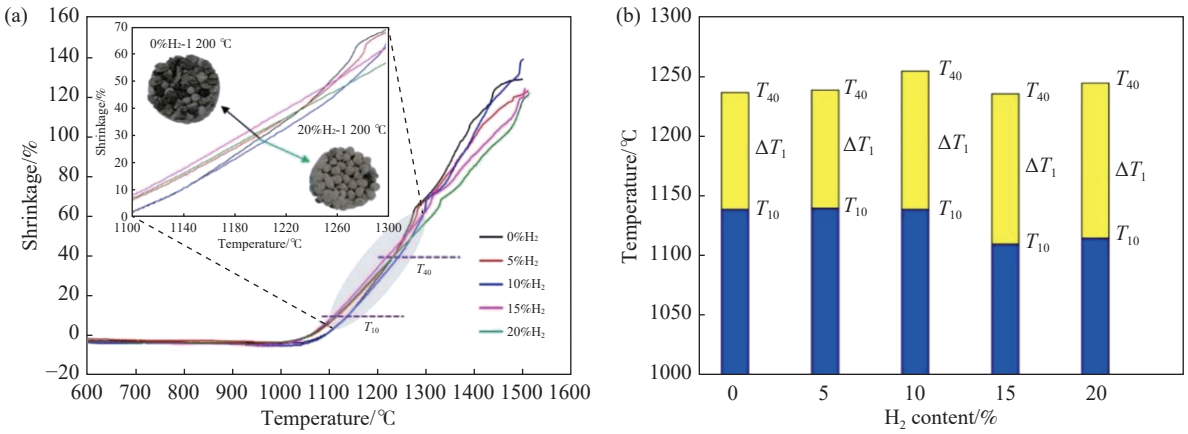
图 2　软熔滴落试验所得的典型特征参数

Fig. 2　Characteristic parameters for a typical result of the softening and melting experiment

表 3　H_2 比例对填充床软熔滴落特征参数的影响

Table 3　Effect of H_2 ratio on characteristic temperatures and permeability indices of the packed bed

Reduce H_2/%	T_{10}/℃	T_{40}/℃	ΔT_1/℃	T_s/℃	T_d/℃	ΔT_2/℃	ΔP_{max}/kPa	S/(kPa·℃)
0	1 139	1 237	98	1 253	1 491	238	20.29	1 986
5	1 140	1 239	99	1 263	1 493	230	17.51	1 837
10	1 139	1 255	116	1 281	1 493	212	14.55	1 576
15	1 110	1 236	126	1 296	1 498	202	5.93	785
20	1 115	1 245	130	1 315	1 513	198	5.71	715



(a)填充床瞬态收缩与温度的比较; (b)填充床软化过程中的特征参数

图 3　填充床软化收缩过程及特征参数

Fig. 3　The softening process of the packing bed and its characteristic parameters

低碱度钒钛磁铁矿球团在升温还原过程中, FeO、TiO_2、SiO_2、MgO 和 Al_2O_3 构成的多元氧化物体系可形成局部液相; 液相的生成温度与数量受 FeO 含量、还原程度和矿物解离状态制约。H_2 富集促进铁氧化物还原, 使金属铁较早以细小、多孔的形态析出。当骨架尚连续时, 即使颗粒接触区存在少量液相, 也可能维持一定孔隙连通性, 从而推迟明显压差的出现。

T_d 由 1 491 ℃ 增至 1 513 ℃, 表明高 H_2 组的渣铁穿过焦炭层并实现首次滴落需要更高温度。这可能与高还原度下残渣中 FeO 降低、耐熔氧化物相比例增加及液相黏度变化有关; 但由于研究未直接测定高温黏度和液相线, 上述解释应视为基于残渣成分和显微结构的合理推断, 而非对熔点或黏度的定量结论。

滴落物的宏观形貌、成分、质量如图 4(c)~(e)所示, 无 H_2 组的滴落物呈不规则块状, 表面粗糙且带有大量黏附渣相, 颜色深灰; 5% ~ 10%H_2 组的滴落物呈碎块状, 表面渣相减少; 15% ~ 20%H_2 组的滴落物则多为细小颗粒状, 部分呈金属光泽的球形颗粒, 渣相分离明显, 说明高 H_2 下渣铁分离效果显著改善。生铁中 C 含量随着 H_2 含量的增加而降低, 这与滴落温度升高相对应, Si、Ti、V 含量分别随着 H_2 含量的增加而升高。滴落物随 H_2 含量升高逐渐增加, 从 20.08 g 增加至 23.95 g, 这与高 H_2 下滴落温度升高、部分渣相滞留有关。综合而言, H_2 的引入增加了滴落物的质量, 改善了渣铁分离效果。

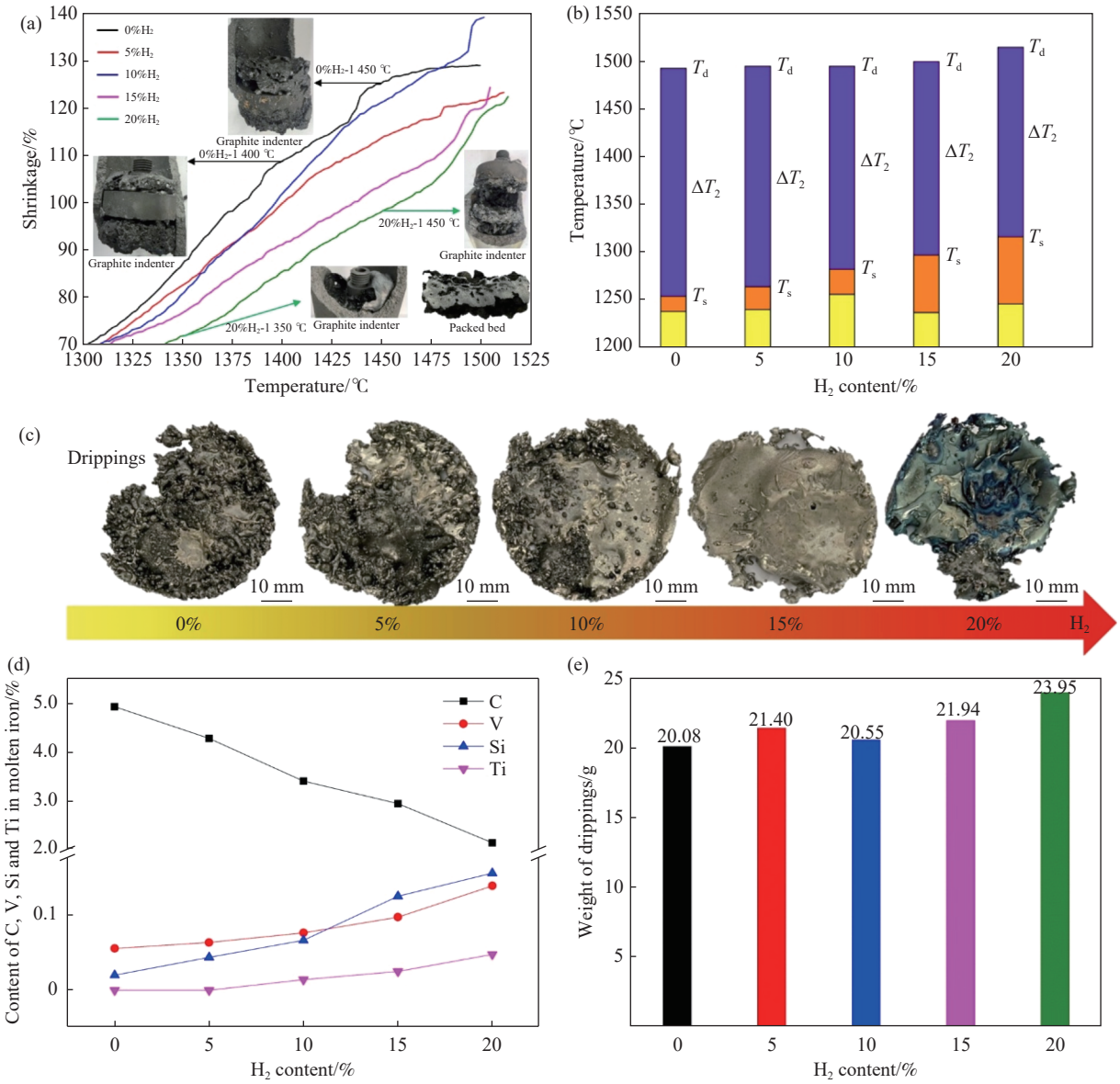
终态压头上残渣化学成分如表 4 所示。与无 H_2 组相比, 含 H_2 组残渣中 FeO 明显增加; 在 15% H_2 时达到 9.05%, 20% H_2 时降至 5.78%。终态残渣经历的滴落、分离和滞留程度不同, 该“先升后降”趋势不宜单独解释为同温度下的还原动力学轨迹; 它更适合用于说明不同工况结束时残留渣相的氧化性状态存在差别。

TiO_2 为 32.57% ~ 35.59%, 未呈现严格单调变化。因此, 不能仅以质量分数变化判定钛的绝对富集程度。但 20% H_2 组较 15% H_2 组 FeO 降低, 同时 MgO 和 Al_2O_3 相对含量提高, 提示残渣可能向更耐熔的钛-铝-镁硅酸盐体系演化。这一变化与 T_d 升高相互印证, 也提示高 H_2 操作需要兼顾渣相稳定性与滴落分离能力。

整体上, H_2 对体系的影响表现为“早期收缩更易发生-压降显著上升被推迟-熔融滴落区间收窄”。该表征结果反映了低熔点氧化物液相形成与多孔金属铁骨架支撑之间的竞争: 前者促使接触区黏结和收缩, 后者则延缓液相贯通造成的床层失稳。

为进一步比较不同 H_2 条件下高温阶段的渣相状态, 选择 0 和 20% H_2 工况在 1 350 ℃ 中断试验, 压

头上残渣成分如表 5 所示。20% H_2 组 FeO 由 31.57% 降至 18.67%，而 TiO_2 由 21.45% 升至 25.07%。在相同中断温度下，该结果更直接说明 H_2 富集提高了铁氧化物的还原程度，并改变了残渣的相对组成。



(a)温度高于 1 300 ℃ 时填充床的瞬态收缩；(b)填充床熔融过程中的特征温度；(c)滴落物的宏观形貌；(d)滴落物中的关键元素含量；(e)滴落物的质量

图 4　填充床高温熔融过程的收缩行为与滴落特性

Fig. 4　Shrinkage behavior and dripping characteristics of the packed bed during high-temperature melting

表 4　石墨压头上渣化学成分

Table 4　The chemical compositions of the slag above the graphite indenter　%

Reduce H_2	CaO	MgO	SiO_2	TiO_2	V_2O_5	Al_2O_3	FeO	Ti(C,N)
0	2.88	13.20	30.11	35.59	1.59	16.63	0.00	0.332
5	2.51	12.42	26.91	32.57	1.33	15.44	8.82	0.315
10	2.65	12.64	26.46	33.80	1.33	15.51	7.62	0.338
15	2.46	13.26	25.53	32.91	1.44	15.36	9.05	0.327
20	2.37	14.19	25.43	34.22	1.37	16.64	5.78	0.359

FeO 既是初渣形成的重要组分，也是反映渣相氧化性的重要指标。1 350 ℃ 时较高的 FeO 含量有利于形成较低熔点的铁氧化物-硅酸盐液相，而 H_2 富集导致 FeO 降低后，液相形成和流动行为会同时受到含钛相、硅酸盐相及金属铁骨架的调节。因此，单一 FeO 指标不能决定床层压差，必须结合连续液相比例、润湿渗流和焦炭床孔隙结构综合分析。

终态残渣中 Ti(C,N) 分析值由 0.332% 增至 0.359%，增幅有限但 20% H_2 组达到最高。结合石

墨坩埚和焦炭提供的高碳活度, 以及炉气中仍存在 N_2, 局部低氧势区域具备形成钛碳氮化物的热力学条件。该结果仅表明高 H_2 条件下深还原的可能性增加, 尚不能据此量化 Ti(C,N) 对整体透气性的贡献。

表 5　无 H_2 和 20%H_2 工况在 1 350 ℃ 时石墨压头上残留渣化学成分

Table 5　Chemical compositions of the residue above the graphite indenter at 1 350 ℃ for 0 and 20% H_2　　%

Reduce H_2	CaO	MgO	SiO_2	TiO_2	V_2O_5	Al_2O_3	FeO	Ti(C,N)
0	2.27	8.34	24.04	21.45	0.98	11.34	31.57	0.286
20	2.77	10.99	28.50	25.07	0.78	13.21	18.67	0.332

由此可见, 20% H_2 工况虽进一步降低 S 值, 但与 15% H_2 相比, 透气性改善的边际改善效应已明显递减, 同时出现更低 FeO 含量和更高 Ti(C,N) 含量的组合特征。对于高钛炉料, 富氢程度的选择应以“透气性改善-滴落分离-深还原风险”三者的综合平衡为原则。

2.3　H_2 对填充床透气性的影响

S 值是评价软熔带透气性最具综合性的指标, 如图 5 所示, S 值和 ΔP_{max} 随 H_2 含量增加均显著下降, H_2 由 0 增至 20% 时, ΔP_{max} 由 20.29 kPa 降至 5.71 kPa, S 值由 1 986 kPa·℃ 降至 715 kPa·℃, 降幅分别为 71.9% 和 64.0%。其中, S 值与 ΔP_{max} 在 H_2 由 10% 增至 15% 时降幅最为显著; 由 15% 继续增加至 20% 时, S 值仅由 785 kPa·℃ 降至 715 kPa·℃, 表明改善效应趋于平缓。

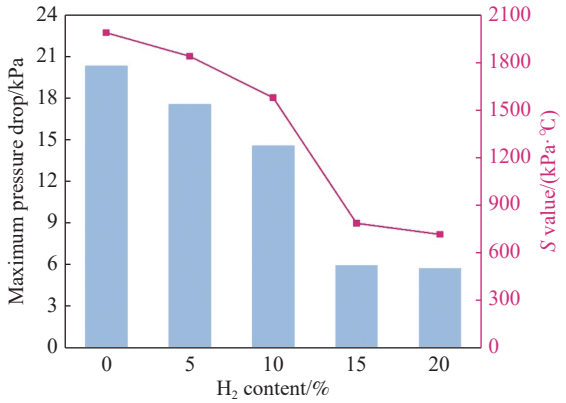


图 5　H_2 对填充床最大压差和 S 值的影响

Fig. 5　Effect of H_2 on the maximum pressure drop and S value of packed beds

填充床透气性改善主要归因于以下三方面: ①H_2 分子直径小、扩散能力强, 有利于还原气体在多孔球团内外传质; ②H_2 富集加速铁氧化物还原, 形成的多孔金属铁网络在一定程度上支撑颗粒接触区并维持气体通道; ③ΔT_2 缩短且实测软熔层厚度由 37.8 mm 降至 26.9 ~ 31.2 mm, 降低了熔融阶段气体通过高阻力区域的温度跨度和空间尺度。

需要指出的是, S 值由试验压差曲线积分获得, 受气体物性、料层几何结构、焦炭床结构和液相渗流共同影响, 不能简单归因于单一的气体黏度变化, 也不能直接换算为工业高炉软熔带厚度。其工程意义在于揭示: 在相同装料和荷重边界条件内, H_2 富集显著降低了高钛球团填充床在熔融阶段的综合透气阻力。

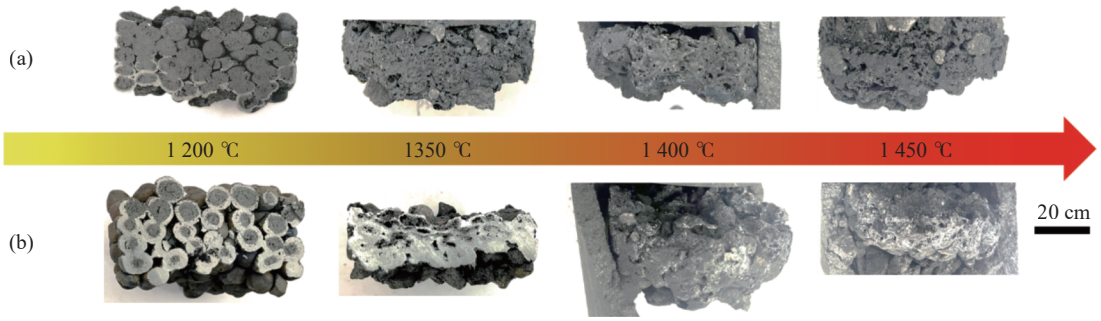
结合表 4 可知, 15% H_2 工况已形成较低压差和较薄软熔层; 进一步提高至 20% H_2 时, 尽管 S 值继续下降, 但终态残渣的 FeO 含量降低和 Ti(C,N) 含量升高提示其渣相窗口可能收窄。因此, 评价富氢高钛高炉炉料时, 应同时考察压差指标、滴落温度和含钛难熔相的析出情况, 避免将 S 值作为唯一评价依据。

2.4　富氢条件下的宏观/微观结构与渣相演变

为进一步直观揭示富氢气氛对钒钛磁铁矿球团软熔行为的影响, 对不同温度(1 200、1 350、1 400、1 450 ℃)下中断的 0、20% H_2 工况下的料层进行了宏观形貌分析, 如图 6 所示。结果表明, 气氛组成对料层的高温结构形态具有决定性影响。在无 H_2 条件下, 整个升温过程中料层始终保持深灰色, 且随着温度升高, 颗粒间发生明显的致密化粘连, 料层整体收缩明显, 未观察到明显的金属化区域(图 6(a))。这种宏观致密化特征表明, 在无氢条件下, 铁氧化物还原缓慢, 生成的金属铁以微小颗粒形式分散于硅酸盐渣相中, 无法形成连续的刚性骨架, 导致料层在高温下孔隙极易被液相充填堵塞。

相比之下, 20% H_2 条件下的料层宏观形貌呈现出截然不同的特征。在 1 200 ℃ 低温还原阶段, 料层表面及颗粒间隙即出现大面积银白色的金属光泽, 直观证明了 H_2 对铁的氧化物具有极强的还原能力, 促使金属铁大量析出。随着温度升至 1 350 ℃ 以上, 料层呈现出明显的“多孔泡沫状”结构, 内部保留了大量相互连通的宏观孔隙(图 6(b))。这种宏观可见的多孔骨架结构, 在微观上对应着由初生金属铁相互搭接形成的连续三维网络。它不仅有效支撑了料层的整体结构, 抑制过度塌陷, 更为高温气体提供了稳定的流动通道。因此, 在富氢条件下, 尽管料层发生软化, 但由于内部多孔骨架的“刚性支撑”作用, 气流阻力(压差)并未急剧上升, 从而显著改善了熔融阶段的床层透气性。

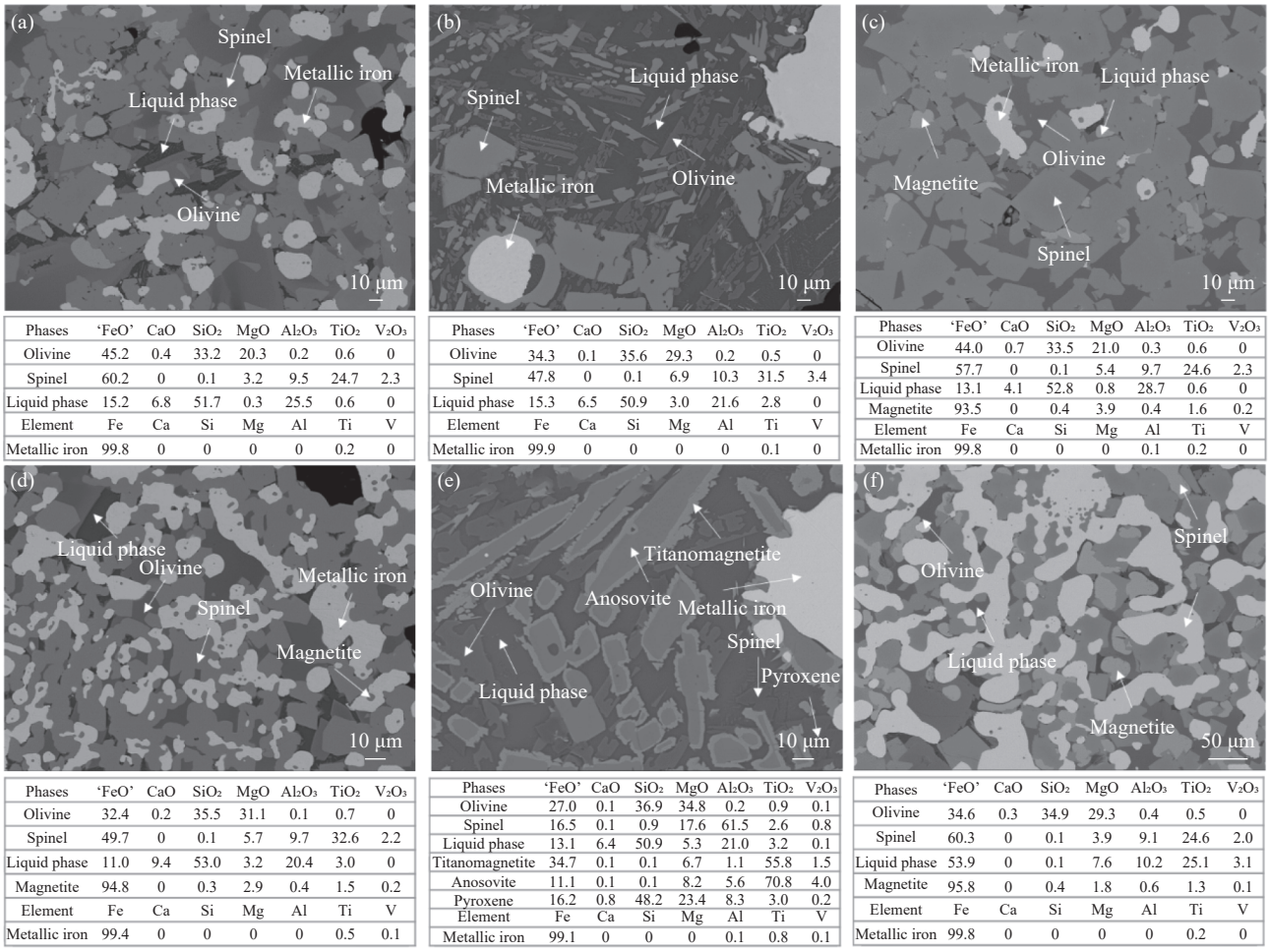
采用场发射电子探针显微分析仪(FE-EPMA, JXA-iHP200F)对填充床软熔滴落过程中 1 200 ℃与 1 350 ℃中断试样的炉渣进行微观形貌及 WDS(波长色散谱)分析, 如图 7 所示。由于 WDS 仅可实现元素总量的准确定量分析, 无法区分铁的价态, 为统一表述、便于对比, 研究将渣相中所有铁氧化物均折算为“FeO”; 渣相矿物晶型的判定由晶体微观形貌特征与固溶元素组成共同确定。



(a)无 H_2; (b)20% H_2

图 6　不同体积分数 H_2 在不同温度下中断试验料层的宏观形貌演变

Fig. 6　Comparative macroscopic morphology of the interrupted sample packed beds under different H_2 contents across different temperatures



Phases	'FeO'	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_3
Olivine	45.2	0.4	33.2	20.3	0.2	0.6	0
Spinel	60.2	0	0.1	3.2	9.5	24.7	2.3
Liquid phase	15.2	6.8	51.7	0.3	25.5	0.6	0
Element	Fe	Ca	Si	Mg	Al	Ti	V
Metallic iron	99.8	0	0	0	0	0.2	0

Phases	'FeO'	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_3
Olivine	34.3	0.1	35.6	29.3	0.2	0.5	0
Spinel	47.8	0	0.1	6.9	10.3	31.5	3.4
Liquid phase	15.3	6.5	50.9	3.0	21.6	2.8	0
Element	Fe	Ca	Si	Mg	Al	Ti	V
Metallic iron	99.9	0	0	0	0	0.1	0

Phases	'FeO'	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_3
Olivine	44.0	0.7	33.5	21.0	0.3	0.6	0
Spinel	57.7	0	0.1	5.4	9.7	24.6	2.3
Liquid phase	13.1	4.1	52.8	0.8	28.7	0.6	0
Magnetite	93.5	0	0.4	3.9	0.4	1.6	0.2
Element	Fe	Ca	Si	Mg	Al	Ti	V
Metallic iron	99.8	0	0	0	0.1	0.2	0

Phases	'FeO'	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_3
Olivine	32.4	0.2	35.5	31.1	0.1	0.7	0
Spinel	49.7	0	0.1	5.7	9.7	32.6	2.2
Liquid phase	11.0	9.4	53.0	3.2	20.4	3.0	0
Magnetite	94.8	0	0.3	2.9	0.4	1.5	0.2
Element	Fe	Ca	Si	Mg	Al	Ti	V
Metallic iron	99.4	0	0	0	0	0.5	0.1

Phases	'FeO'	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_3
Olivine	27.0	0.1	36.9	34.8	0.2	0.9	0.1
Spinel	16.5	0.1	0.9	17.6	61.5	2.6	0.8
Liquid phase	13.1	6.4	50.9	5.3	21.0	3.2	0.1
Titanomagnetite	34.7	0.1	0.1	6.7	1.1	55.8	1.5
Anosovite	11.1	0.1	0.1	8.2	5.6	70.8	4.0
Pyroxene	16.2	0.8	48.2	23.4	8.3	3.0	0.2
Element	Fe	Ca	Si	Mg	Al	Ti	V
Metallic iron	99.1	0	0	0	0.1	0.8	0.1

Phases	'FeO'	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_3
Olivine	34.6	0.3	34.9	29.3	0.4	0.5	0
Spinel	60.3	0	0.1	3.9	9.1	24.6	2.0
Liquid phase	53.9	0	0.1	7.6	10.2	25.1	3.1
Magnetite	95.8	0	0.4	1.8	0.6	1.3	0.1
Element	Fe	Ca	Si	Mg	Al	Ti	V
Metallic iron	99.8	0	0	0	0	0.2	0

(a)无 H_2-压头上渣-1 200 ℃; (b)无 H_2-压头上渣-1 350 ℃; (c)无 H_2-压头下渣-1 350 ℃; (d)20%H_2-压头上渣-1 200 ℃; (e)20%H_2-压头上渣-1 350 ℃; (f)20%H_2-压头下渣-1 350 ℃

图 7　填充床软熔滴落过程炉渣的微观形貌及 EDS 分析

Fig. 7　Microstructure and EDS analysis (wt.%) of slag during the softening and melting process of the packed bed

在 1 200 ℃ 时, 无 H_2 组颗粒边缘开始圆化, 铁相以弥散状微滴分布于含钛氧化物-硅酸盐基体中, 整体仍保持以固相接触为主的半固态结构。该状态表明较低温度下局部软化和少量液相形成, 但尚不足以形成稳定的贯通渗流通道。

在相同温度下, 20% H_2 组金属铁区域更为连续, 呈现多孔连结特征; 颗粒接触区可见 Fe-Ti-O 富集的暗色区域。这表明富氢条件下还原反应推进更充分, 金属铁骨架和局部氧化物液相可在同一阶段共存。前者有利于维持床层孔隙, 后者则会促进接触区黏结, 二者的竞争决定了 T_{10}、T_s 和压差曲线的演化。

在 1 350 ℃ 时, 无 H_2 组中可见钙镁铝硅钛酸盐基体及富钛相, 金属铁已在局部区域偏聚。20% H_2 组的残渣基体中 FeO 含量较低, MgO 和 Al_2O_3 相对含量较高, 与表 5 的成分变化一致, 表明高 H_2 条件下铁氧化物还原更充分、残渣组成向更富钛铝镁的方向调整。

20% H_2 组局部可见富 Ti 并伴随 C、N 信号的微小区域, 其形貌和元素特征与 Ti(C,N) 富集区相符。考虑到 EPMA/EDS 空间分辨率及 C、N 定量的局限性, 将其作为深还原条件下可能生成 Ti(C,N) 的微观证据, 而不将其作为单独相的最终判定。

2.5　作用机制与低碳冶炼启示

结合特征温度、压差、成分和显微结构, 研究中 H_2 的作用可概括为三步耦合过程: ①H_2 富集提高混合还原气的还原能力并改善气相传质, 促进铁氧化物及含钛铁相还原; ②微细金属铁逐渐形成多孔骨架, 使局部液相出现后床层仍可保持一定透气性, 表现为 T_s 升高、ΔP_{max} 和 S 值降低; ③当 H_2 继续提高时, 残渣中 FeO 含量降低、滴落温度升高, 并出现富 Ti(C,N) 微区, 表明深还原和难熔含钛相的风险增大。

H_2-CO 共同还原下钒钛磁铁矿球团中钛磁铁矿相的演变路径如图 8 所示。从相变路径看, 钛磁铁矿中含钛铁相可在还原过程中经 Fe_2TiO_4、$FeTiO_3$ 等中间相向 TiO_2 富集相演变, 并伴随金属铁析出; 在更低氧势和高碳、氮活度微区, 含钛相存在进一步转化为 Ti(C,N) 的可能。但实际相组成受温度、气体 $\varphi(H_2)/\varphi(H_2O)$ 和 $\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 比值、碳活度及传质条件控制, 未测定尾气组成和氧势, 故不对各相转化的热力学边界进行定量判定。

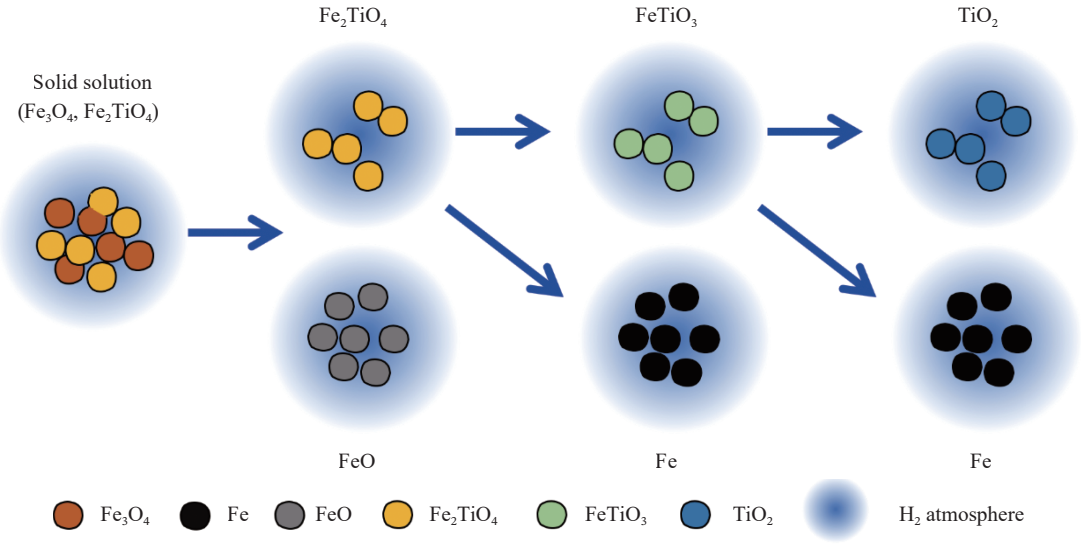


图 8　钒钛磁铁矿球团中钛磁铁矿相的演变路径

Fig. 8　Evolution pathway of ilmenite phase in vanadium-titanium magnetite pellets

试验以 H_2 替代 N_2 而非直接替代 CO 或焦炭, 因此无法据此直接计算焦比、煤比或 CO_2 减排量。其低碳价值在于为富氢炉腹煤气条件下高钛球团的软熔带适应性提供试验依据: 在 CO 为 30% 的试验体系中, 15% H_2 已实现显著的透气性改善, 同时避免了 20% H_2 条件下更明显的深还原信号。后续应结合高温黏度、热力学计算、尾气在线分析和中试高炉数据, 建立富氢比例、热平衡与渣铁分离的耦合评价方法。

3　结论

在 CO 体积分数固定为 30%、H_2 等量替代 N_2 的高温荷重软熔滴落试验条件下, H_2 对低碱度钒钛磁铁矿球团的影响可归纳如下:

1）H_2 由 0 增至 20% 时，T_{10} 在 1 139 ~ 1 115 ℃ 范围内变化，ΔT_1 由 98 ℃ 增加至 130 ℃；T_s 由 1 253 ℃ 升至 1 315 ℃，T_d 由 1 491 ℃ 升至 1 513 ℃，ΔT_2 由 238 ℃ 缩短至 198 ℃。富氢条件下，颗粒收缩与液相贯通、滴落分离，软熔带整体下移。

2）H_2 显著改善熔融阶段床层透气性。ΔP_{max} 由 20.29 kPa 降至 5.71 kPa，S 值由 1 986 kPa·℃ 降至 715 kPa·℃。改善原因在于还原加快形成多孔金属铁骨架、软熔层厚度减小以及熔融滴落区间缩短的协同作用。

3）1 350 ℃ 中断试样中，20% H_2 组残渣 FeO 由 31.57% 降至 18.67%，TiO_2 由 21.45% 升至 25.07%；终态残渣中可见富 Ti(C,N) 微区，且 Ti(C,N) 分析值达到 0.359%。这些结果表明高 H_2 条件下深还原风险增加，但 Ti(C,N) 相的精确定量及其对孔喉堵塞的贡献仍需进一步验证。

4）在试验边界内，15% H_2 工况已使 S 值降至 785 kPa·℃，并在透气性改善、滴落温度和渣相稳定性之间表现出较优平衡。该比例可作为攀西高钛型高炉富氢操作的优先验证区间，而非可直接外推的工业最优值。

参考文献

[1] World Steel Association. World steel in figures[EB/OL]. [2026-1-23]. https://www.worldsteel.org.

[2] Spreitzer D, Schenk J. Reduction of iron oxides with hydrogen—a review[J]. Steel Research International, 2019, 90(10): 1900108.

[3] Ariyama T, Takahashi K, Kawashiri Y, et al. Diversification of the ironmaking process toward the long-term global goal for carbon dioxide mitigation[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019, 5: 276-294.

[4] Karakaya E, Nuur C, Assbring L. Potential transitions in the iron and steel industry in Sweden: Towards a hydrogen-based future[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 195: 651-663.

[5] Shao Lei, Wang Quanle, Qu Yingxia, et al. A numerical study on the operation of the H_2 shaft furnace with top gas recycling[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(1): 451-459.

[6] Ma Kaihui, Deng Junyi, Wang Gang, et al. Utilization and impacts of hydrogen in the ironmaking processes: A review from lab-scale basics to industrial practices[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(52): 26646-26664.

[7] Park T J, Lee J H, Dong G K, et al. Estimation of the H_2 gas utilization ratio using a BF shaft inner reaction simulator[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(2): 417-421.

[8] Ma Kaihui, Xu Jian, Deng Junyi, et al. Hydrogen impact on the shrinkage behaviors of wustite packed beds above 900 ℃[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(36): 19555-19562.

[9] Schmöle P. The blast furnace-fit for the future[C]. //Proceedings of the 7th European Coke and Ironmaking Congress (ECIC 2016). Leoben: Austrian Society for Metallurgy and Materials (ASMET), 2016: 3-12.

[10] Astier J, Krug J C, Pressigny Y D L D. Technico-economic potentialities of hydrogen utilization for steel production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1982, 7(8): 671-679.

[11] Nogami H, Kashiwaya Y, Yamada D. Simulation of blast furnace operation with intensive hydrogen injection[J]. ISIJ International, 2012, 52(8): 1523-1527.

[12] Yilmaz C, Wendelstorf J, Turek T. Modeling and simulation of hydrogen injection into a blast furnace to reduce carbon dioxide emissions[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 154: 488-501.

[13] Kazemi M, Pour M S, Sichen D. Experimental and modeling study on reduction of hematite pellets by hydrogen gas[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(2): 1114-1122.

[14] Heo N H, Baek C Y, Yim C H. Analysis of furnace conditions with waste plastics injection into blast furnace[J]. Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 2000, 5(1): 23-30.

[15] Chen Yanbiao, Zuo Haibin. Review of hydrogen-rich ironmaking technology in blast furnace[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2021, 6: 1-20.

[16] Sun Guanyong, Li Bin, Yang Wensheng, et al. Analysis of energy consumption of the reduction of Fe_2O_3 by hydrogen and carbon monoxide mixtures[J]. Energies, 2020, 13(8): 1986.

[17] Pistorius P C, Gibson J, Jampani M. Natural gas utilization in blast furnace ironmaking: Tuyère iInjection, shaft injection and prereduction[J]. The Minerals, Metals & Materials Series, 2017, 283-292.

[18] Ryzhenkov A N, Yaroshevskii S L, Zamuruev V P, et al. Study of a blast-furnace smelting technology which involves the injection of pulverized-coal fuel, natural gas, and an oxygen-enriched blast into the hearth[J]. Metallurgist, 2006, 50: 235-240.

[19] Hlling M, Gellert S. Direct reduction: transition from natural gas to hydrogen[C]//Proceedings of the 7th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking (ICSTI 2018). Toronto: AIST, 2018: 1087-1096.

[20] Guo Tonglai, Chu Mansheng, Liu Zhenggen, et al. Mathematical modeling and exergy analysis of blast furnace operation with natural gas injection[J]. Steel Research International, 2013, 84(4): 333-343.
[21] Wang Chuan, Mellin P, Lövgren J, et al. Biomass as blast furnace injectant-considering availability, pretreatment and deployment in the Swedish steel industry[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 102(1): 217-226.
[22] Feliciano-bruzual C. Charcoal injection in blast furnaces (Bio-PCI): CO_2 reduction potential and economic prospects[J]. Journal of Materials Research & Technology, 2014, 3(3): 233-243.
[23] Aist Staff. 2016 AIST North American blast furnace roundup[J]. Iron & Steel Technology, 2016, 13(10): 256-259.
[24] Zhao Guojun, Shen Wenjin, Zhao Qibin. Discussion on development and utilization of vanadium-titanium magnetite in Panxi[J]. Natural Resource Economics of China, 2018, 031: 36-38.
[25] Deng Jun, Xue Xun, Liu Gongguo. Current situation and development of comprehensive utilization of vanadium-bearing titanomagnetite at Pangang[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2007.
[26] Zhu Zhimin, Lin Jian, Zhang Guoli, et al. Comprehensive utilizations of the strategic mineral resources from vanadium titano-magnetite tailings in the Panxi region, SW China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023, 44(4): 42-49.
[27] Pang Zhengde, Jiang Yuyang, Ling Jiawei, et al. Blast furnace ironmaking process with super-high TiO_2 in the slag: viscosity and melting properties of the slag[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51: 722-731.
[28] Cheng Gongjin, Liu Jianxing, Liu Zhenggen, et al. Non-isothermal reduction mechanism and kinetics of high chromium vanadium–titanium magnetite pellets[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2015, 42(1): 17-26.
[29] Chen Weibin, Dong Zhaoqi, Jiao Yang, et al. Preparation, sintering behavior and consolidation mechanism of vanadium-titanium magnetite pellets[J]. Crystals, 2021, 11(2): 188.
[30] Zhao Wei, Chu Mansheng, Wang Hongtao, et al. Reduction behavior of vanadium-titanium magnetite carbon composite hot briquette in blast furnace process[J]. Powder Technology, 2019, 342: 214-223.
[31] Hino M, Nagasaka T, Katsumata A, et al. Simulation of primary-slag melting behavior in the cohesive zone of a blast furnace, considering the effect of Al_2O_3, Fe_tO, and basicity in the sinter ore[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 30(4): 671-683.
[32] Szekely J, El-tawil Y. The reduction of hematite pellets with carbon monoxide-hydrogen mixtures[J]. Metallurgical Transactions B, 1976, 7(3): 490-492.
[33] Ueda S, Kon T, Miki T, et al. Effects of Al_2O_3 and MgO on softening, melting, and permeation properties of CaO-FeO-SiO_2 on a coke bed[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47: 2371-2377.
[34] Zhou Kai, Song Jiaqi, You Zhixiong, et al. Softening-melting properties and slag evolution behavior of high titanium sinter[J]. ISIJ International, 2020, 60(7): 1409-1415.
[35] Mitra S, Liu Xinliang, Honeyands T, et al. Pressure-drop modelling in the softening and melting test for ferrous burden[J]. ISIJ International, 2020, 60(7): 1416-1426.
[36] Yu Jianwen, Ou Yang, Sun Yongsheng, et al. Hydrogen reduction behaviors and mechanisms of vanadium titanomagnetite ore under fluidized bed conditions[J]. Powder Technology, 2022, 402: 117621.
[37] Xin Ran, Zhao Jianbo, Gao Xudong, et al. Softening–melting properties and slag evolution of vanadium titano-magnetite sinter in hydrogen-rich gases[J]. Crystals, 2023, 13(2): 210.
[38] Chen Weihsin, Lin Murong, Yu Aibing, et al. Hydrogen production from steam reforming of coke oven gas and its utility for indirect reduction of iron oxides in blast furnace[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(16): 11748-11758.
[39] Tang Jue, Chu Mansheng, Li Feng, et al. Development and progress on hydrogen metallurgy[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(6): 713-723.
[40] Qie Yana, Lü Qing, Liu Xiaojie, et al. Effect of hydrogen addition on softening and melting reduction behaviors of ferrous burden in gas-injection blast furnace[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2018, 49(5): 2622-2632.
[41] Lan Chenchen, Zhang Shuhui, Liu Xiaojie, et al. Change and mechanism analysis of the softening-melting behavior of the iron-bearing burden in a hydrogen-rich blast furnace[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(28): 14255-14265.
[42] Wang Hongtao, Chu Mansheng, Zhao Wei, et al. Effect of iron coke hot briquette on softening-melting and dripping properties of blast furnace mixed burden[J]. Journal of Northeastern University, 2016, 37(8): 1108-1112.
[43] Du Chengbo, Liu Zhengjian, Zhang Jianliang, et al. Effect of hydrogen content on reduction and softening-melting properties of iron bearing charges[J]. China Metallurgy, 2018, 28(12): 19-23.
[44] Yang Guangqing, Zhang Jianliang, Chen Yongxing, et al. Influence of hydrogen content of bosh gas on softening-melting property of iron-bearing burden material[J]. Iron & Steel, 2012, 47(9): 14-18.

编辑　徐飞翔