

综合评述

# 国内外直接还原现状及发展

刘国根,王淀佐,邱冠周

(中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室,湖南 长沙 410083)

**摘要:**概述了国内外直接还原生产的发展状况以及直接还原工艺的最新进展。从资源特点及经济条件看,我国应立足煤基回转窑直接还原,发展和推广“冷固球团一步法”工艺。指出了直接还原的发展方向。

**关键词:**直接还原;回转窑;一步法

**中图分类号:**TF55 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2001)05-0020-06

铜矿的浮选产生影响。实际矿石浮选结果表明,含钙氧化剂 CK 在 pH 值 9.5~10 时,可以实现黄铜矿与黄铁矿的有效分离。其主要原因可能是一方面氧化剂的加入提高了矿浆电位,增大了黄铜矿与黄铁矿的表面性质的差异,使黄铁矿优先氧化形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  等亲水物质。另一方面  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等物质在黄铁矿表面产生吸附,从而阻止或

减少黄药的吸附而被抑制。而黄铜矿因表面性质较稳定不易氧化,也不易吸附含钙的各种离子,其可浮性不受影响。黄铁矿表面的黄药吸附量测定及接触角测定结果也表明,CK 氧化剂的加入确能降低黄药的吸附量,减小接触角,增大亲水性。因此含钙的氧化剂 CK 是一种在低碱介质中对黄铁矿有较强抑制作用的调整剂,具有较好的开发应用前景。

## Study on Depression Behavior and Oxidation Mechanism of Pyrite

QIU Ting-sheng, LUO Xian-ping, FANG Xi-hui

(Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou, Jiangxi, China)

**Abstract:** Effects of hypochlorite sodium, persulfate ammonium and calcareous agent CK on flotation behavior of pyrite and chalcopyrite were studied with pure minerals test. The rationality of the results was proved by using actual minerals. According to galvano-chemistry, measurement results of contact angle, adsorption of xanthate on the mineral surface, and the surface properties of depressed pyrite in oxidized state were analyzed. The results show that the oxidants can reduce contact angle of pyrite and increase its hydrophilicity, prevent or reduce adsorption of xanthate on mineral surface, thus the flotation of pyrite was depressed.

**Key words:** Oxidant; Flotation; Pyrite

基金项目:国家教育部跨世纪人才基金资助项目

收稿日期:2000-12-29

作者简介:刘国根(1963—),男,工学博士,中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室副主任,副教授,主要从事矿物加工工程方面的工作。

在世界钢铁工业中,随着直接还原工艺的发展和日臻完善,直接还原—电炉冶炼短流程发展迅猛,如今电炉钢已超过世界总钢产量的 1/3,因为短流程是钢铁工业实现结构调整的方向。发展短流程,首要任务是发展直接还原铁(DRI)生产,DRI 又称海绵铁,它的成份稳定,是国内外公认的优质电炉炉料,不仅可以作为废钢的代用品,而且是生产优质钢(特殊钢)不可缺少的稀释剂,因此,加快发展 DRI 的生产是解决电炉炉料的有效途径。

1 世界直接还原工业现状

早在 1800 年 Champlain 就提出了在矮

炉内用煤进行直接还原的原理,大约 100 年以后,Jenes 在回转窑内用炭和天然气进行直接还原尝试<sup>[1]</sup>。20 世纪以来,许多国家对各种铁矿石的直接还原工艺进行过大量的研究,但直接还原工艺首次应用于工业生产还是 1952 年瑞典的维贝格(Wiberg)法。目前,全世界工业规模的直接还原法有 12 种<sup>[2]</sup>,见附表。世界上 DRI 主要生产国有 24 个,建有百余家直接还原厂,据专家预测 2000 年世界 DRI 产量将达到 4000~4500 万 t。

如果按燃料的类别来分,直接还原工艺可分为气基直接还原和煤基直接还原两大类。到目前为止,气基直接法已安装的生产能力和实际产量均占主导地位,为总生产能力

附表 各种直接还原法

类别	还原工艺	矿石种类	燃料/重整剂	压力	产品
回转窑法	ACCAR	块矿及球团矿	煤和煤气	常压	DRI
	CODIR	块矿及球团矿	煤	常压	DRI
	DAV	球团矿	煤	常压	DRI
	DRC	球团矿	煤	常压	DRI
	SL/RN	块矿及球团矿	煤	常压	DRI
	TISCO	球团矿	煤	常压	DRI
反应罐法	HYL I	球团矿	天然气/蒸汽	456kPa	DRI
流化床法	FIOR	粉矿	天然气/蒸汽及转换炉	456kPa	HBI
竖炉法	HYL III	球团矿及块矿	天然气/蒸汽	456kPa	DRI
	K-M	球团矿	煤	常压	DRI
	MIDREX	球团矿及块矿	天然气	常压	DRI/HBI
	PUROFER	球团矿	天然气/蒸汽	常压	DRI

和总产量的 90%<sup>[3]</sup>。气基直接还原有竖炉法、流化床法和罐式法,其中以米德列斯(Midrex)法和希尔(HYL)法为主,占总生产能力的 80%以上,尤其以 Midrex 法突出,达总产量的一半以上,罐式法正逐步被改造成竖炉法,流化床法已进入稳定生产阶段。气基直接还原迅速发展的原因是:易于控制,反应器利用率高,能量利用较好,产品洁净,碳量可根据要求调整。煤基直接还原主要有回转窑法和竖炉法,煤基竖炉直接还原法虽工艺

简单,生产费用低,但其生产能力太小,反应管昂贵,至今未能推广。回转窑直接还原反应器利用率较低,需要磁选分离,还因表面积对体积比大和热耗高,难于大型化。

2 国外直接还原技术的发展

2.1 直接还原工艺取得突破性进展

虽然直接还原工艺较成熟,但是工艺方面的科研工作仍没有停止,而且取得一些突破性的进展。

### (1) 气基竖炉法

Sidor 公司研制的一种新的 AREX — SBD 直接还原新工艺,将催化重整炉和竖炉合二为一,天然气在竖炉下冷却海绵铁时,因铁的催化作用而得到重整,该工艺已投入工业生产,产品金属化率达 92%,天然气消耗为 260 标  $\text{m}^3/\text{t}_{\text{DRI}}$ ,DRI 产量提高 30%,只需对现有竖炉法稍加改进,既可提高产量,又可降低成本和能耗。

### (2) 气基反应罐法

HYL 工艺中 DRI 含碳 1.2%~2.4%,为了使其含碳达到 2.4%~4.0%,开发了 Hytemp 工艺,高碳 DRI 具有足够的抗氧化能力,与生产热压块铁(HBI)相比,生产成本有所下降,电炉炼钢时,可提高电炉生产率,降低能耗。

### (3) 气基流化床法

1992 年 11 月开始,委内瑞拉 Fior 公司与奥地利林茨的奥钢联合开发出新型气基流化床法(FINMET),以天然气为还原剂还原铁矿粉,然后生产热压块铁(HBI),新 Fior 厂于 1994 年 5 月完成初步设计,年产 100 万 tHBI,现已投入工业生产,可直接使用矿粉,无需造块,每吨 HBI 的生产成本仅 50 美元。

### (4) 煤基流化床法

Lurgi 公司于 1992 年成功地开发出循环流化床煤基直接还原新工艺(CIR — COFER 法),以矿粉为原料,煤粉为还原剂和发热剂,生产出低成本的 DRI,采用过量碳和气化还原区分的技术诀窍,攻克了物料粘结、结瘤和再氧化的难题,该方法的特点是:直接使用粉矿和煤,无需造块设备,闭路能量循环,一次能耗低,单位容积产量高,投资低,产品质量高,废弃物(气)少。

## 2.2 煤基直接还原的发展

从长远观点看,世界能源总贮藏量中煤是天然气的 70~80 倍,而且,天然气是重要的化工原料,用于石化工业利用率可达 95%,而用于直接还原最好也只有 65%,特

别是 70 年代以来,天然气质量和价格大幅度波动,以及天然气产地限制,使气基直接还原法的发展受到严重影响,专家们一致认为,在直接还原工业中,扩大煤基直接还原是总趋势,就连气基直接还原法的开发者之一的米德列斯公司也在积极地开拓煤基直接还原工艺。

煤基直接还原法主要是回转窑法,其中 SL/RN 法生产能力占回转窑法总生产能力的 55.6%,CODIR 法占 22.3%,DRC 法占 9.2%,其他为 TDR 法、AC — CAR 法和 DAV 法。80 年代初,以研究煤基直接还原技术和设备出名的鲁奇公司、克虏伯公司和戴维·麦奇公司,在总结以往回转窑生产经验的基础上,经过深入研究,从工艺技术和设备上进行了重大改进,特别是石油、天然气价格上涨,更促使回转窑直接还原技术稳步发展,1980 年回转窑法生产 DRI 仅 37 万 t,设备运转率为 30.3%,1990 年已有 24 座回转窑在生产炼钢用 DRI,总生产能力达 297 万 t,产量为 136 万 t,设备运转率也提高到 58.4%。值得一提的是,回转窑直接还原在改进窑身供风、预防结圈等技术方面取得了长足进步。

## 3 国内直接还原技术的进展

### 3.1 国内直接还原概况

30~40 年代,抚顺、大连、鞍山等地曾有过多种直接还原法,自 50 年代开始,我国对直接还原进行了大量研究,且主要立足于煤基回转窑法研究,直到 1989 年,福州 40m 回转窑工业试验获得成功,工业试验达到国外生产窑的最好水平<sup>[7]</sup>,大大推动了国内直接还原技术的发展。1991 年 6 月,长沙冶金设计研究院等单位与攀钢 410 厂及辽宁喀左县合作,在  $\Phi 3.4 \times 30\text{m}$  链篦机 — 回转窑上进行了预热球团(900℃)直接入窑煤基直接还原工业试验并取得成功,这标志着我国这一技术已从试验室走向了工业化生产。天津无缝钢管公司引进英国 Davy 公司直接还原技

术,建设两条年产  $15 \times 10^4 \text{ t}$  的回转窑,现已投产,吉林桦甸氧化球团煤基直接还原铁厂也在加紧建设中,同时,国内还有许多研究者开发了适合我国能源条件的直接还原技术,诸如转底炉法,煤制气竖炉法,斜坡炉法、振动床法,以及利用焦炉煤气或半焦煤气为能源的竖炉法和用 Corex 熔融还原尾气的竖炉直接还原法。

长沙直接还原中心 80 年代末研究和开发了复合粘结剂冷固球团“一步法”煤基直接还原新工艺,1990 年与山东鲁中冶金矿山公司、冶金部鞍山黑色冶金矿山设计研究院等单位合作,在  $\Phi 1.0 \times 0.55 \text{ m}$  回转窑上取得良好的技术经济指标,窑容利用系数为  $0.41 \text{ t/m}^3 \cdot \text{d}$ ,产品金属化率为  $92.24\%$ ;合格率  $94.04\%$ ,磁化粉( $-3 \text{ mm}$ )为  $10.56\%$ ,作业率为  $96.01\%$ ,合格产品平均含铁  $88.11\%$ ,平均含硫  $0.023\%$ ,铁回收率为  $91.04\%$ ;干煤耗为  $776 \text{ kg/t}_{\text{DRI}}$ ;工厂成本为  $806 \text{ 元/t}_{\text{DRI}}$ 。1992 年 12 月~1993 年 2 月完成工业试验( $\Phi 2.4 \times 30 \text{ m}$  回转窑),该工艺于 1993 年 4 月通过冶金部组织的专家鉴定。专家认为,该工艺省去了氧化球团高温焙烧作业,具有流程短、投资省、能耗低、见效快、产品质量好等特点,在国内尚属首例。该成果已被国家科委列入“九五”重点科技成果推广项目计划,1998 年被评为全国高校十大科技进步奖。采用该工艺的年产  $5 \times 10^4 \text{ t}_{\text{DRI}}$  工厂正在山东鲁中冶金矿山公司建设之中。

3.2 对国内发展直接还原的看法

我国对直接还原技术进行过长期的试验研究,取得了许多好的经验,也有不少宝贵的教训,作者对发展国内直接还原提出几点看法:

(1)立足非焦煤,积极发展煤基回转窑直接还原工艺

我国煤炭资源十分丰富,煤种齐全,但分布不均。焦煤集中在华北,非焦煤分布均匀,各省区都有较大储量。为发展煤基直接还原

提供了天然条件,因此我国直接还原的发展首先应立足于非焦煤,从煤基直接还原入手。当然,今后随着天然气资源的大量发展,在产气丰富地区也可适当地发展气基直接还原,以促进我国直接还原的更快发展。

(2)还原煤的选择十分重要

煤基回转窑直接还原工艺中,还原煤的选择十分重要。挥发分低,反应性差的无烟煤在小型试验中能满足回转窑工艺要求,也取得过好的试验结果,然而在窑体扩大后,由于窑内可燃物不足,窑中后部温度偏低,高温区过短,因而无法完成窑内正常还原过程,需选用反应性好的褐煤或次烟煤做还原煤。国外生产实践证明,使用高反应性褐煤、次烟煤作还原剂的生产窑,能实现长期稳定和好的作业指标。此外,选用还原煤时还应重视灰熔点指标,它是决定回转窑作业温度的基准。

(3)铁矿石直接影响直接还原铁的质量

矿石的铁品位、有害及夹杂元素的含量都可能直接影响 DRI 的质量,而且从回转窑作业看,矿石软化温度决定着还原作业温度;还原性关系到回转窑的作业效率;矿石热稳定性和还原稳定性则与窑的正常安全运行密切相关。因此对选用原料的性质应十分重视,目前国际上没有统一的原料标准,我国缺少直接还原用优质块矿,然而不乏 S、P 低,夹杂元素甚少的符合欧共体直接还原一级矿标准的优质铁精矿,充分利用好这类资源,对发展优质钢生产有特殊重要意义。

(4)积极发展、推广冷固球团一步法工艺

国外回转窑直接还原多用块矿生产 DRI,我国缺乏富块矿,发展直接还原应立足高品位铁精矿,基于铁精矿为原料,煤基直接还原有“二步法”、“一步法”、“冷固球团一步法”三种工艺方案。目前世界上 DRI 的生产基本上都采用“二步法”。这种生产工艺影响因素比较单一,稳妥可靠,管理较方便,其缺点是:设备多,投资高,能耗高。“一步法”与“二步法”相比,减少了一个高温作业过程,设

备少、投资省,但工艺要求高、作业难度大。“冷固结球团法”是长沙直接还原中心开发的工艺,工艺省去了高温焙烧作业,具有流程短、投资省、能耗低、见效快、产品质量好等特点。我国高品位块矿资源少,细磨深选精矿多,结合国情,适合于发展复合粘结剂冷固球团一步法直接还原。

## 4 直接还原发展方向

综观直接还原法的发展过程及目前面临的资源特点、经济形势和环保要求,直接还原应朝着以下几方面发展。

### (1) 简化工艺流程

氧化球团直接还原能耗大、耐高温设备多、流程长、建设投资大,限制了直接还原法在发展中国家的应用,因此如何简化工艺流程,降低基建投资是所面临的首要问题。非焙烧球团直接还原、环形还原焙烧工艺的推广应用等方面的工作应引起人们重视。

### (2) 节药能耗

还原剂和燃料占直接还原铁成本的25%左右,所以直接还原铁的竞争力在很大程度上取决于使用廉价能源的可能性和能源的使用效率。尽管天然气用于直接还原能耗最低,但由于天然气在化工工业中可加工成价格更高的产品,再加上世界能源结构是气少煤多,所以,应大力发展煤基直接还原工艺,同时发展无副产品的自热联合工艺,使一次和二次能源全部消耗在过程本身。

### (3) 采用高新技术

高新技术引入直接还原铁厂可大大提高产量和质量。例如,采用微波加热 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 所需能耗为常规方法的1/4,因为微波加热可明显降低铁氧化物还原的活化能,还原速率提高一倍。据统计,微波直接还原法的投资和生产成本比常规工艺低15%~50%<sup>[8]</sup>。在煤的气化方面,利用等离子技术,强化煤气发生,降低造气成本,提高产量,从而降低直接还原

铁的成本。

## 5 结 论

1. 直接还原技术已进入技术成熟、稳定发展的新阶段。在世界钢产量停滞发展的情况下,直接还原铁作为优质钢生产的上等原料得到迅速发展,成为钢铁生产中不可缺少的部分。

2. 气基直接还原法从生产能力和实际产量上目前占主导地位,但从能源储备看,扩大煤基直接还原是总的趋势,今后必将有大的发展。

3. 国内丰富的非焦煤资源,为煤基直接还原提供了有利的发展条件,也决定了煤基回转窑一步法直接还原工艺和冷固球团煤基直接还原工艺是加速我国直接还原工业发展适宜而有效的途径。

## 参考文献:

- 1 Greenwalf R B, Stephenson J G. The role of agglomeration in direct reduction process. The Proceedings of the 2nd Inter. Symp. on Agglomeration, New York, 1977. 765~784.
- 2 Dancy T E. The evolution of direct reduction. 50th Ironmaking Conference Proceedings 1991. 611~624.
- 3 张清岑, 肖奇. 直接还原生产的发展及其在我国应用前景[J]. 烧结球团, 1997, 22(2): 31~35.
- 4 Oscar D. Sidio AREX direct reduction. Iron & Steelmaker, 1992, 19(4): 10~11.
- 5 武内美继. 还原炼铁法的最新发展动向[J]. 国外钢铁, 1996, 21(1): 19~28.
- 6 朱德庆. 铁矿石直接还原工艺的新进展[J]. 矿冶工程, 1996 增刊, (2): 32~36.
- 7 40m 回转窑工业试验组. 福州 40m 回转窑工业试验简介[J]. 烧结球团, 1990, 15(2): 7~8.
- 8 Standish N, Worner H. Microwave application in the reduction of metal oxides with carbon. Iron & Steelmaker, 1991, 18(5): 59~61.



# 我国汽车尾气净化稀土催化剂研究现状及展望

朱昌洛, 史光大, 李 敏

(中国地质科学院成都矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 综述我国汽车尾气净化催化剂研究开发现状, 指出了现有稀土催化剂存在的不足, 展望了未来的发展方向。

关键词: 汽车尾气; 净化; 催化剂; 稀土

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2001)05-0025-03

## 1 前 言

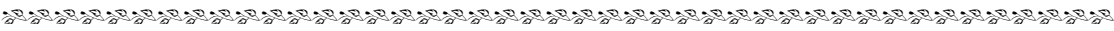
汽车工业的发展, 为人类交通带来便利, 但同时也带来严重的大气污染。40 年代美国洛杉矶市曾发生大面积光化学烟雾, 至今人们仍记忆犹新。现在我国的一些大城市已先后在部分街道或城市 上空出现过光化学烟雾。

汽车排放的尾气主要含对身体有害的 CO、致癌物质 HC、形成酸雨和光化学烟雾的 NO<sub>x</sub>。用来转换 CO、HC 为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 转化 NO<sub>x</sub> 为 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的催化剂称为汽车尾气净化催化剂, 这类催化剂一般由三种组分构成, 俗称三元催化剂。三元催化剂的开发研究

水平直接意味着该汽车厂现代汽车的综合水平, 因为三元催化剂的开发技术就是“现代汽车技术”之一。

## 2 催化转化原理

汽车尾气净化催化剂, 在有毒有害的 CO、HC 和 NO<sub>x</sub> 转化为对身体无害的物质时具有重要作用。转化过程中催化剂本身不受化学反应影响。当加浓氧成分时(氧化反应), CO 和 HC 则转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。NO<sub>x</sub> 则在低氧(在进行氧化之前利用降氧剂 CO 达到)情况下, 利用 CO 的还原性能, 在催化转化器中产生还原反应生成 N<sub>2</sub>, 其主要反应如下:



## Present Status and Trends of Direct Reduction Processes at Home and Abroad

LIU Guo-gen, WANG Dian-zuo, QIU Guan-zhou  
(Central South University, Changsha, Hunan, China)

**Abstract:** In this paper, the present status and new development of direct reduction processes abroad and in China were presented. It is concluded from the analysis of the natural resources and economic condition in our country that it is main trend for China to concentrate on the coal-based rotary kiln direct reduction and to develop technology of cold-bonding pellet one step method. Direction of study of direct reduction has been advanced.

**Key words:** Direct reduction; Rotary kiln; One step method