

生物质热解产物强化海砂矿选择性 还原-磁选分离

黄柱成*, 舒阳, 李屹鑫, 唐婷婷, 谢晨曦

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要:以清洁、碳中性、高活性、可再生的生物质作为还原剂,通过密封性气塞限制热解产物的逃逸,对海砂矿内配生物质直接还原行为进行了研究,研究表明,限制生物质热解产生热解产物(CO 、 H_2 、 CO_2 、 H_2O 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$)的逃逸,在反应罐内迅速形成了 60 kPa 的压力,有利于 H_2 、 CO 的参与还原。其中焦油具有更高的活性,且保障了后期 H_2 的来源,促进了海砂矿的低温快速还原。在还原温度 1 120 °C、还原 80 min 的条件下,可获得金属化率为 97.81%、铁回收率为 97.81% 的铁粉,以及 TiO_2 回收率为 69.98% 和 V_2O_5 回收率 59.93% 的富钛渣。

关键词:海砂矿;低温快速直接还原;生物质;热解产物

中图分类号:TF55

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2023)03-0016-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.03.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Biomass pyrolysis product-enhanced selective reduction-magnetic separation of iron sand

Huang Zhucheng*, Shu Yang, Li Yixin, Tang Tingting, Xie Chenxi

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Using clean, carbon neutral, highly reactive and renewable biomass as a reducing agent, limiting the escape of pyrolysis products by hermetic gas plugs, the direct reduction behavior of the biomass allotted within the iron sand was studied. The results show that a pressure of 60 kPa is rapidly developed in the reaction tank as a result of limiting the escape of pyrolysis products (CO 、 H_2 、 CO_2 、 H_2O 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) from biomass pyrolysis, which facilitates the participation of H_2 、 CO in the reduction. The tar has higher activity and guarantees the source of H_2 in the later stage, which promotes the rapid reduction of iron sand at low temperature. Under the conditions of reduction temperature of 1 120 °C and reduction for 80 min, the iron powder with 97.81% metallization and 97.81% Fe recovery can be obtained, as well as the titanium-rich slag with a TiO_2 recovery of 69.98% and a V_2O_5 recovery of 59.93%.

Key words: iron sand, rapid direct reduction by low temperature, biomass, pyrolysis products

0 引言

海砂矿源自火山喷发形成,在海滨地区经海浪、

河流与潮汐等冲刷作用形成的富含铁元素的铁砂矿^[1],储量丰富,是仅次于石油、天然气的第三大海洋资源^[2-3]。近年来,随着国内外铁矿石价格不断上

收稿日期:2023-03-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52174330)。

作者简介:舒阳,1996年出生,男,湖南怀化人,硕士研究生,主要从事低碳清洁冶金相关工作, E-mail: 205611026@csu.edu.cn; *通讯作者:黄柱成,1964年出生,男,博士生导师,教授,从事钢铁冶金与资源综合利用研究, E-mail: zchuangcsu@126.com。

涨, 成本低、易运输的钒钛磁铁矿/海砂矿逐渐成为国内研究人员关注的热点^[4-7]。

目前海砂矿/钒钛磁铁矿的处理工艺主要可分为选矿法、高炉法以及非高炉法^[8]。由于海砂矿致密的结构特点, 简单的选矿法难以实现铁、钛、钒元素的分离。高炉法用于海砂矿难以实现钛的回收利用, 且工艺流程长、污染大, 不满足目前绿色发展的需求。非高炉法又分为预还原-电炉法与直接还原-磨选法, 其中预还原电炉法熔分温度高, 钛渣不能完成回收; 而直接还原-磨选法可在实现铁氧化物还原的同时保留钒、钛的活性, 为铁、钒、钛的分离奠定基础, 因此逐渐成为处理钒钛磁铁矿/海砂矿的研究热点^[9-10]。但受我国天然气匮乏(仅占世界 5%)的影响, 阻碍了我国的气基直接还原的发展; 但煤基直接还原纯度差, 且生产过程中污染大, CO₂ 排放大, 不符合目前“双碳”的发展方向^[11]。生物质作为一种碳中性、低灰分、活性高的绿色可再生能源, 对于减少碳排放, 走绿色可持续发展具有非常显著的优势^[12-13]。

目前, 国内外学者对生物质作为还原剂已经开展了较多的研究^[14], 但生物质中超过 80% 的挥发分未能得到有效的利用, 以及生物质热解产生的焦油对海砂矿还原的影响的研究尚少。笔者以海砂矿为

原料, 生物质为还原剂, 采用密封性设备限制还原过程中生物质挥发分以及焦油的逃逸的方法实现增大罐内的压力, 促进碳氢元素的循环, 对海砂矿内配生物质直接还原进行了研究。

1 原料与方法

1.1 海砂矿

试验采用印尼某地海砂矿, 其化学成分分析、粒度分析如表 1、2 所示。从表 1 可以看出, 海砂矿中的主要有价成分为铁、钛、钒, 其中 Fe、TiO₂、V₂O₅ 的品位分别为 54.27%、10.88%、0.68%, 表 2 为海砂矿的粒度分析, 由表 2 可知, 海砂矿粒度的粒度较粗, +150 μm 的占 45.52%, 75 ~ 150 μm 占 52.14%, -75 μm 占 2.34%。XRD(图 1)结果显示, 海砂矿主要矿物为钛磁铁矿、钛铁矿、赤铁矿等; 海砂矿扫描电镜照片如图 2 所示, 可见海砂矿颗粒多为表面光滑, 形状规则, 多为椭圆状, 结构致密, 粒度比较均匀。

1.2 生物质

本试验所用生物质为中国某地的林木类生物质, 将其在 100 °C 下干燥 3 ~ 4 h 后破碎至 -1 mm, 其工业分析、元素分析及灰分分析结果如表 3、4 所示, 其微观结构如图 3 所示, 图 4 为生物质在 He 气氛下的 TG-DTG 曲线。

表 1 海砂矿化学成分
Table 1 Chemical composition of iron sand

TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	烧失
54.27	29.08	45.27	10.88	0.68	4.01	3.67	0.48	3.68	0.44	0.079	0.020	0.059	0.027	0.29

表 2 海砂矿粒度组成
Table 2 Iron sand particle size composition

粒度/μm	粒级含量/%
+212	22.22
150 ~ 212	23.30
75 ~ 150	52.14
45 ~ 75	1.78
-45	0.56
合计	100

由表 3、4 可知, 生物质的挥发分高达 80.13%、固定碳为 12.61%, 灰分含量较低为 1.71%, 其中灰分 CaO 含量最高, 达 61.60%, 其次为 SiO₂ 为 16.13%, 此外还含有少量的 Mg、Na、K 等氧化物。破碎后的生物质主要呈纤维状结构(如图 3), 其中细小生物质占比较多, 存在稍大的棒状和块状生物质。

从图 4 可以看出, 生物质在惰性气氛下热解时, 首先在 100 ~ 200 °C 时脱除水分; 200 °C 之后产生

挥发分, 364.75 °C 附近发生剧烈的热解反应, 此时失重率达到最大, 为 8.19%/min, 此后缓慢热解, 最终在 899 °C 时, 残留质量为总质量的 17.84%。

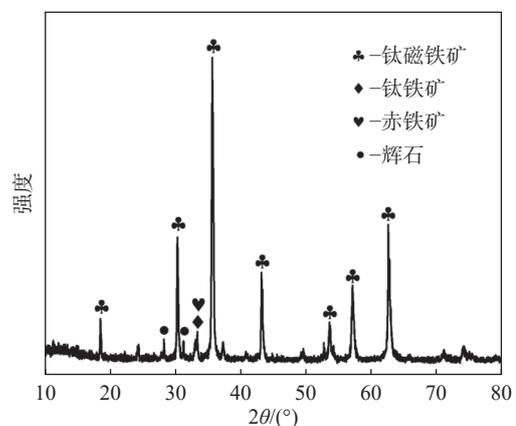


图 1 海砂矿的 XRD 谱
Fig. 1 XRD spectrum of iron sand

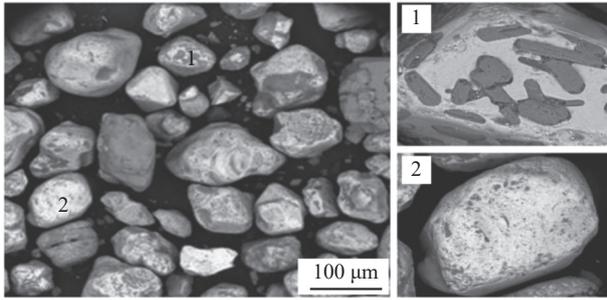


图2 海砂矿的SEM-EDS形貌
Fig. 2 SEM-EDS map of iron sand

表3 还原剂分析
Table 3 Analysis of reducing agents %

生物质工业分析				生物质元素分析				
水分	挥发分	固定碳	灰分	C	H	O	N	Cl
5.55	80.13	12.61	1.71	48.57	6.09	43.82	0.18	0.014

表4 生物质灰分分析
Table 4 Analysis of ash content of biomass %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
16.13	3.34	61.60	7.16	0.83	2.94	0.013

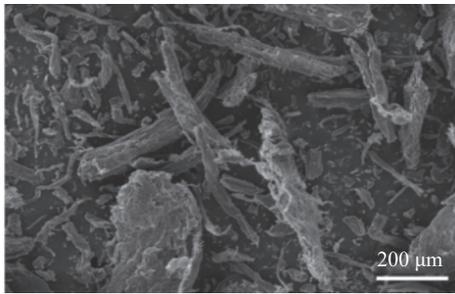


图3 破碎后生物质的微观结构
Fig. 3 Microstructure of crushed biomass

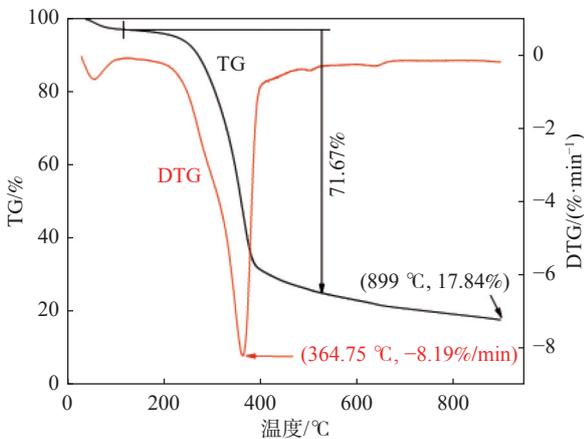


图4 生物质在氦气下TG-DTG曲线
Fig. 4 TG-DTG diagram of biomass under helium gas

1.3 研究方法

海砂矿内配生物质还原的试验流程如图5所示。首先将破碎过的生物质与海砂矿按照质量比为0.95,内配5%的Na₂CO₃添加剂,同时外配10%的水分,混合均匀后装入反应罐中,然后迅速放入设置恒定温度的电炉(VSF1700-II)中进行还原,当炉内温度回升到设定温度开始计时。反应罐内外配水、生物质和海砂矿随着炉内温度快速升高到还原温度,开始进行耦合热解及铁氧化物的还原反应,罐内压力迅速升高,通过调压阀尽量保持压力恒定,加强碳氢化合物在体系内的循环,尤其加强H₂的循环气化反应,充分发挥H₂降低还原所需条件的优势。取部分冷却后还原产物,采用重铬酸钾滴定法,以金属化率评价产物的还原程度。

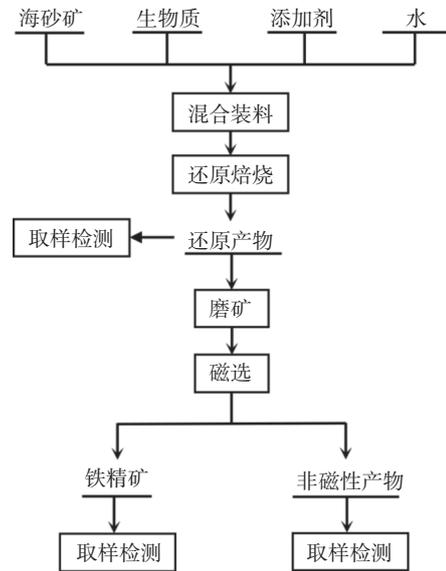


图5 海砂矿内配生物质还原工艺流程
Fig. 5 Process flow diagram of biomass reduction allotted within iron sand

采用球磨机(PMUW)和磁选管(XCGS-73)对还原产物进行磨矿磁选,以铁粉中TFe、TiO₂、V₂O₅品位评价分离富集效果。

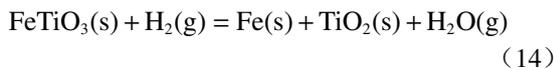
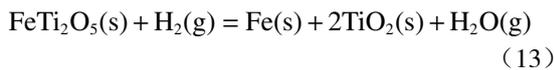
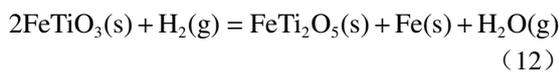
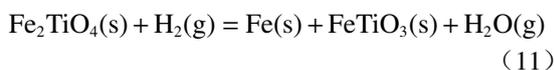
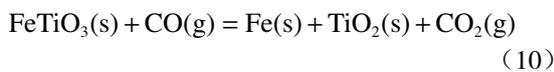
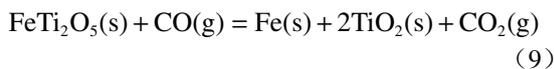
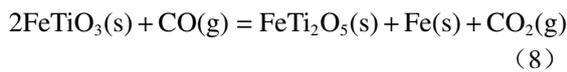
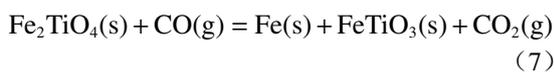
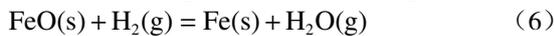
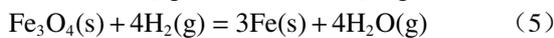
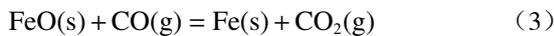
采用扫描电镜(JSM-IT500LV)对还原产物进行了SEM-EDS分析,对海砂矿还原过程中的物相转化、结构演变进行表征分析。

2 结果与讨论

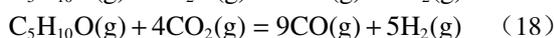
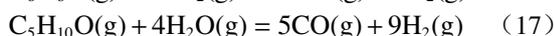
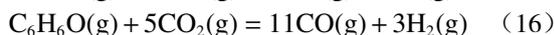
2.1 反应热力学分析

在钒钛磁铁矿中,铁元素主要存在形式为磁铁矿以及钛铁矿,其中主要以Fe₂TiO₄形式存在,在生物质作还原剂的直接还原过程中,钛磁铁矿可能发

生的气固反应如式(1)~(14)所示。



根据(1)~(14)各式的吉布斯自由能物 $\Delta_r G_M^\theta$ 可以得出, CO 与 H₂ 还原铁氧化物与钛铁氧化物的曲线如图 6 所示。由图 6 可知, CO 与 H₂ 还原铁氧化物与钛铁氧化物的曲线都交于 819 °C 左右, 在 819 °C 以下, H₂ 的还原能力弱于 CO, 高于 819 °C 则相反; 当温度低于 1 156 °C 时, 钛铁矿直接被还原成金属铁与 TiO₂, 温度高于 1 156 °C 时, 钛铁矿先还原成金属铁与亚铁甲板钛矿(FeTi₂O₅), 而后 FeTi₂O₅ 继续被还原成金属铁与 TiO₂。从图 6 还能看出, H₂ 用于还原钛铁氧化物所需的还原温度以及气体浓度更低, 这表明 H₂ 参与还原能够促进铁氧化物与钛铁氧化物的低温快速还原。因此限制生物质挥发的逃逸, 增加 H₂ 的循环能够促进海砂矿的低温快速还原。此外, 生物质热解产生的焦油(主要由酚类、酮类有机物组成)^[15] 在罐内受热会发生一系列的重整反应, 如(15)~(18)所示。



焦油的重整反应产生大量的 CO 与 H₂, 增加了罐内还原气体的浓度, 并且保证了后续 H₂ 的来源, 经过热力学分析生物质焦油的活性比 CH₄、CO 更高, 还原钛铁氧化物、铁氧化物所需的温度更低, 有

利于实现海砂矿的低温快速还原。因此, 限制生物质热解产生挥发分(H₂O、H₂、CO、CO₂)与焦油的逃逸, 不仅保证了后续 H₂ 的来源, 充分利用了 H₂ 降低还原温度的作用, 而且强化了后续碳的水煤气反应与布多尔反应, 有利于 H₂、CO 循环参与还原, 为低温快速还原钒钛海砂矿提供了理论基础。

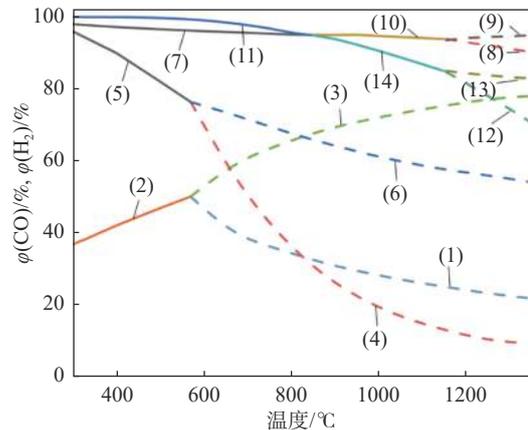


图 6 FeTi₂O₄ 与 Fe₃O₄ 还原反应气相平衡
Fig. 6 Gas phase equilibrium diagram of FeTi₂O₄ and Fe₃O₄ reduction reaction

2.2 温度对海砂矿还原-磁选分离的影响

图 7 为还原时间 80 min 条件下反应罐内压力随时间的变化曲线。从图 7 可以看出, 反应罐放入电炉后, 料层中生物质随着反应罐的升温发生燃烧与热解反应, 产生大量的小分子气体(H₂O、CO、H₂、CO₂、CH₄、C₂H₄ 和 C_mH_n 等)及焦油, 罐内压力迅速上升, 在 3 min 达到峰值, 表明该阶段生物质热解反应迅速, 释放气体速度最快, 随后调控调压阀, 使压力维持在 60 kPa, 以减缓挥发分与焦油的逃逸, 加强 CO、H₂、焦油参与还原反应; 随后在 28 min 时, 关闭调压阀也难以维持 60 kPa 的压力, 此后压力缓慢下降直至 5 kPa, 该阶段表明生物质以及生物质焦油热解充分, 气体释放速度减缓。

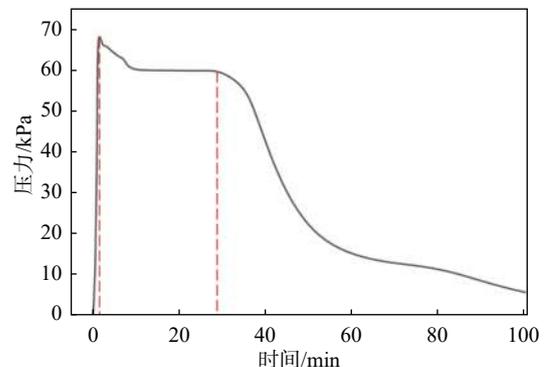


图 7 还原时间为 80 min 时反应罐内压力随时间的变化
Fig. 7 Variation of pressure in the reaction tank with time for a reduction time of 80 min

在还原时间 80 min, 质量比 0.95 的条件下, 不同还原温度下海砂矿的金属化率与残碳含量如图 8 所示, 由图 8 可知, 随着温度的升高, 海砂矿的金属化率逐渐升高, 当温度小于 1 080 °C 时, 金属化率随着温度的上升呈“直线”上升, 增加幅度明显, 而温度从 1 080 °C 提高至 1 120 °C 时, 金属化率增幅较小, 此时的金属化率为 97.81%。还原产物的残碳含量随着温度的上升而降低, 在 1 040 °C 后, 下降幅度增大, 当温度从 1 000 °C 升至 1 120 °C 时, 残碳量从 6.27% 下降至 3.19%。以上结果表明, 升高温度有利于生物质残留碳的气化反应, 降低了还原产物中的残碳量, 增大生物质的利用效率, 有利于后续钛铁氧化物、铁氧化物的还原, 从而实现铁、钒、钛的分离。

在还原时间 80 min, 质量比 0.95 的条件下, 探究还原温度对海砂矿磁选分离的影响, 结果如图 9 所示。还原产物磨矿-磁选的条件为矿浆浓度 1 : 1, 磨矿 15 min, 磁场强度 0.08 T。由图 9 可知, 经过磨矿磁选后得到铁粉的铁品位与铁回收率都随着温度的上升而上升, 温度由 1 000 °C 提升至 1 120 °C 时, 铁粉中的铁品位与回收率分别由 70.70%、76.35%

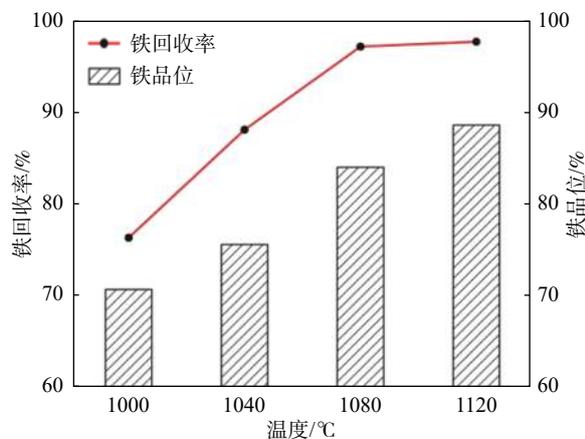


图 9 不同还原温度下海砂矿的还原及分离富集效果

Fig. 9 Reduction and separation enrichment effect of iron sand under different reduction temperatures

2.3 海砂矿内配生物质还原行为

图 10 为还原时间 80 min 时不同还原温度所得的焙烧产物的微观结构。由图 10 可知, 随着温度的上升, 银白色金属铁相(A 点)逐渐增大, 还原温度为 1 000 °C 时, 金属铁相密而小, 呈鱼鳞状, 且相中间夹杂着大量的杂质矿物, 而还原温度增至 1 040 °C 时, 灰黑色的硅酸盐相与富钛相出现明显的相界, 同时金属铁开始相互连结, 金属铁相增大, 呈蠕虫状。继续提高温度至 1 080 °C, 金属铁颗粒进一步长大(图 10 (c)), 形成了界限分明的三相, 此时海砂矿中

提高至 88.61%、97.81%。还原温度对 TiO_2 与 V_2O_5 的品位与回收率也有着明显的作用, 都随着温度的上升而上升, 当还原温度为 1 000 °C 时, 富钛渣中 TiO_2 与 V_2O_5 回收率仅为 48.01% 与 22.21%, 未能实现铁钒钛的分离富集, 当温度升至 1 120 °C 时, 富钛渣中 TiO_2 与 V_2O_5 回收率分别提高至 69.98% 与 59.93%, 展现出了良好的分离效果。

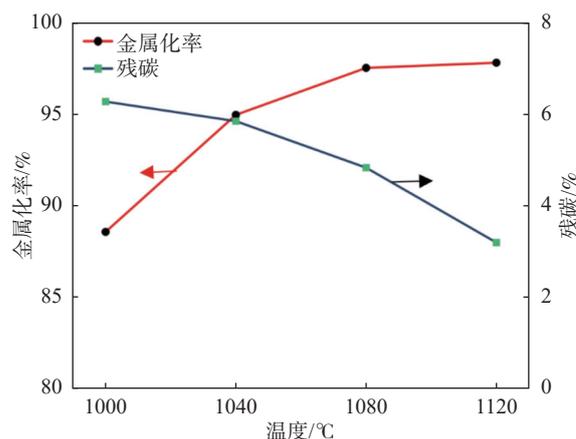
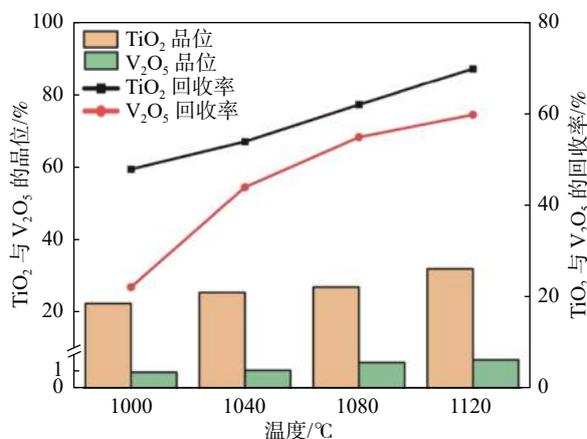


图 8 不同温度下海砂矿的金属化率和残碳含量

Fig. 8 Metallization rate and residual carbon content of sea sand ore at different temperatures

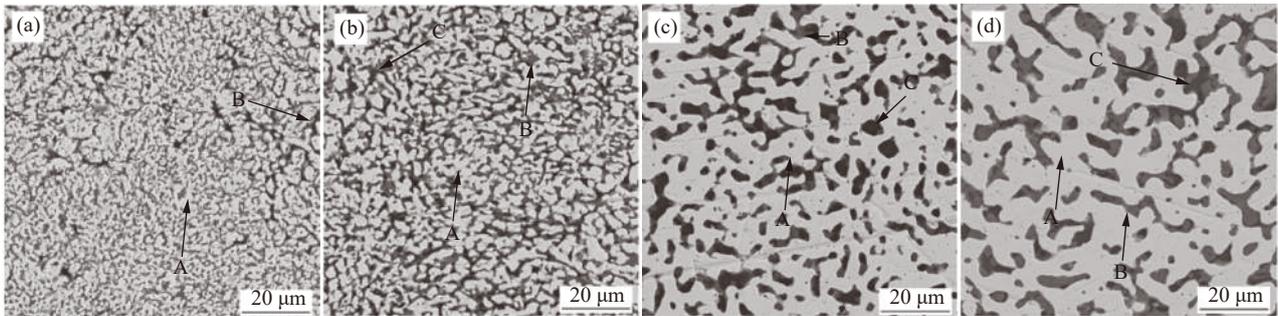


大部分的铁氧化物被还原成金属铁; 当还原温度提高至 1 120 °C 时, 金属铁颗粒之间连接更密切, 颗粒尺寸达到最大, 金属铁相中细小的富钛相与硅酸盐相消失, 金属铁相纯度达到最高。与 1 120 °C, 80 min 还原时间的分选效果相符。

对还原温度 1 120 °C, 还原 80 min 所得的还原产物进行 SEM-EDS 分析, 结果如图 11 所示。由图 11 可以看出, 焙烧后的海砂矿主要由金属铁相、富钛相以及硅酸盐相组成, 其中金属铁相(点 1)主要成分为高浓度的铁含量与少量的钒与钛元素组成,

Fe 的质量分数为 99.52%, Ti 为 0.34%, V 为 0.13%, 浅灰色为富钛相(点 2), Ti 的质量分数为 59.04%, V 为 0.88%, Fe 为 4.55% 以及其他杂质元素, 灰黑色的相区为硅酸盐相(点 3), 其主要由外配的钠盐以及海砂矿中的杂质元素组成, 其中 Na 的质量分数为 15.87%, Al 为 8.16%, Si 为 16.23%。上述结构

表明, 提高还原温度, 有利于铁元素的迁徙聚集长大, 并且随着温度的升高, 硅酸盐相与富钛相中的铁氧化物被还原成金属铁进入到金属铁相, 完成金属铁的迁徙聚集长大。钛元素与钒元素进入到富钛相中, 从而实现了铁与钒钛的高效分离。



A-金属铁; B-富钛相; C-硅酸盐相

(a) 1 000 °C; (b) 1 040 °C; (c) 1 080 °C; (d) 1 120 °C

图 10 不同温度下海砂矿的还原产物 SEM 形貌

Fig. 10 SEM images of the reduction products of sea sand ore at different temperatures

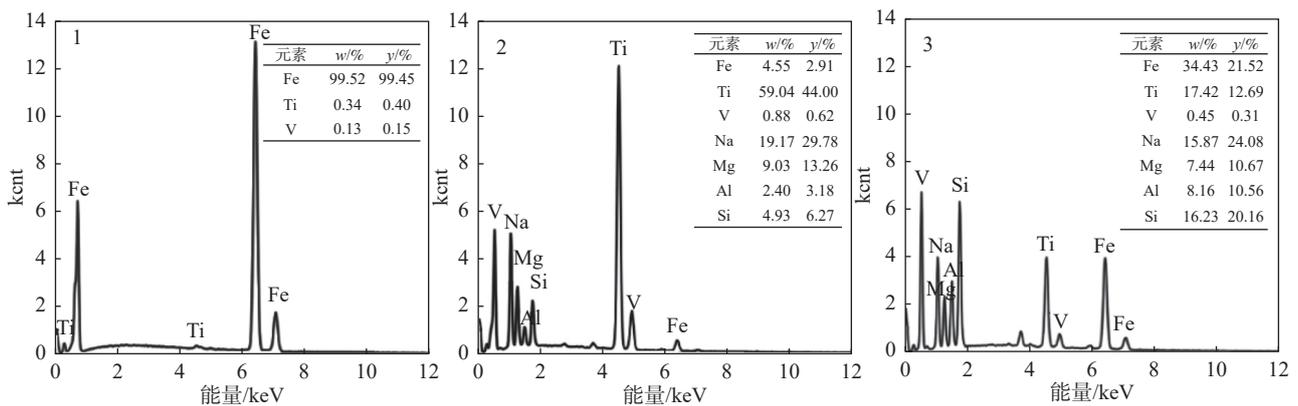
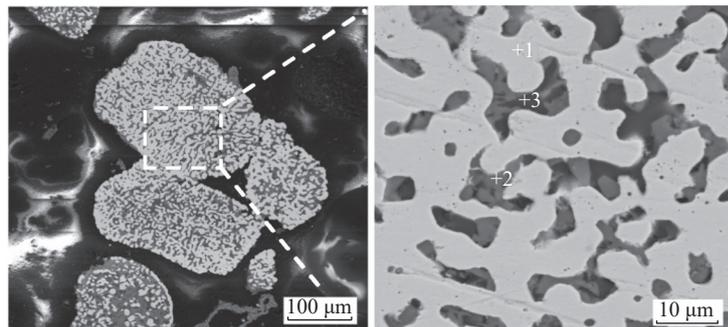


图 11 1 120 °C 下所得还原产物的 SEM-EDS 谱

Fig. 11 SEM-EDS map of the reduction products obtained at 1 120 °C

3 结论

1) 海砂矿内配生物质进行还原焙烧, 生物质受热发生热解产生大量的挥发份与焦油, 在罐内迅速

形成高达 60 kPa 的压力, 保证了罐内高浓度还原气氛的同时, 焦油为后续 CO、H₂ 的产生提供了来源。此外, 焦油中碳的活性更高, 有利于降低铁氧化物的还原温度, 促进了海砂矿在较低温度下的还原

反应。

2) 还原温度对金属铁的生长和聚集具有重要的影响, 较高的温度不仅有利于富钛相与硅酸盐相中铁氧化物的选择性还原, 而且加强了布多尔与水煤气反应, 为强化还原提供了充足的还原性气氛。在

1 120 °C 还原 80 min, 可获得金属化率为 97.81% 的还原产物, 经磁选分离可获得铁品位为 88.61%, 铁回收率为 97.81% 的铁粉, 以及 TiO₂ 品位与回收率分别为 32.12%、69.98% 和 V₂O₅ 品位与回收率分别为 1.72%、59.93% 的富钛渣。

参考文献

- [1] Bai Fenglong, He Yongjun, Li Jun. Exploration, mining and sustainable development of sea sand resources in China[J]. *Mineral Deposits*, 2010, 29(S1): 771-772.
(白凤龙, 何拥军, 李军. 中国海砂资源勘查、开采与可持续发展[J]. *矿床地质*, 2010, 29(S1): 771-772.)
- [2] Li Xingyun. Study on the exploitation, utilization and ownership management of sea sand resources at home and abroad[J]. *Co-Operative Economy & Science*, 2018, (24): 49-51.
(李杏筠. 国内外海砂资源开采利用与权属管理探讨[J]. *合作经济与科技*, 2018, (24): 49-51.)
- [3] Sun Lijun, Lv Xianjun, Chen Ping, *et al.* Experimental study on the mineralogical characteristics and processing technique of beach placer[J]. *Mining Research and Development*, 2010, 30(2): 62-65.
(孙丽君, 吕宪俊, 陈平, 等. 某海滨砂矿的矿物学特征与选矿试验研究[J]. *矿业研究与开发*, 2010, 30(2): 62-65.)
- [4] Liu Zhangzheng, Cao Zhicheng, Peng Cheng, *et al.* Study on direct reduction of sea sand ore containing vanadium and titanium by rotary hearth furnace[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(4): 52-57.
(刘长正, 曹志成, 彭程, 等. 钒钛海砂矿转底炉直接还原研究[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(4): 52-57.)
- [5] Yan Fangxing, Zhang Qifu, Cao Chaozhen, *et al.* Experimental study on direct reduction of vanadium and titanium-bearing sea sand ore pellets in gas-based shaft furnace[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(4): 7-11.
(闫方兴, 章启夫, 曹朝真, 等. 气基竖炉用含钒钛海滨砂矿球团直接还原试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(4): 7-11.)
- [6] Hu Bing, Xie Zhicheng, Huang Zhucheng, *et al.* A new process for rapid direct reduction by low temperature of marine placer containing vanadic titanomagnetite[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2020, 45(6): 16-22.
(胡兵, 谢志诚, 黄柱成, 等. 钒钛磁铁矿海砂矿低温快速直接还原新工艺[J]. *烧结球团*, 2020, 45(6): 16-22.)
- [7] Hu Chengfei, Yi Lingyun, Zhang Nan, *et al.* Mechanism for reduction-separation of indonesia iron sand intensified by pre-oxidation treatment[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(6): 161-166.
(胡程飞, 易凌云, 张楠, 等. 预氧化强化印尼海砂矿还原分离及机理研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(6): 161-166.)
- [8] Taylor P R, Shuey S A, Vidal E E, *et al.* Extractive metallurgy of vanadium-containing titaniferous magnetite ores: a review[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2006, 23(2): 80-86.
- [9] Ghiyats Muhammad Faris, Maksum Ahmad, Soedarsono Johny Wahyuadi. Preliminary study on the use of rice husk as a reducing agent in iron sand reduction[J]. *IOP Conference Series:Materials Science and Engineering*, 2019, 553: 12036.
- [10] Geng Chao, Sun Tichang, Yang Huifen, *et al.* Effect of additives on titanium and iron separation from beach titanomagnetite by direct reduction followed by magnetic separation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(8): 1720-1728.
(耿超, 孙体昌, 杨慧芬, 等. 添加剂对海滨钛磁铁矿直接还原磁选钛铁分离的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(8): 1720-1728.)
- [11] Liu Songli, Bai Chenguang. Technology research and development trend of direct reduction[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2011, 23(3): 1-5.
(刘松利, 白晨光. 直接还原技术的进展与展望[J]. *钢铁研究学报*, 2011, 23(3): 1-5.)
- [12] Mauricio C Bagatini, Tao Kan, Tim J Evans, *et al.* Iron ore reduction by biomass volatiles[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2021, (prepublish): 215-226.
- [13] Huang Zhucheng, Cai Wei, Yi Lingyun, *et al.* Conversion characteristics of biomass gasification using vanadium titanomagnetite as oxygen carrier[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(12): 2980-2988.
(黄柱成, 蔡威, 易凌云, 等. 钒钛磁铁矿为氧载体的生物质气化转化特性[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(12): 2980-2988.)
- [14] Guo Dabin, Hu Mian, Pu Chengxi, *et al.* Kinetics and mechanisms of direct reduction of iron ore-biomass composite pellets with hydrogen gas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(14): 4733-4740.
- [15] Chen Wenxuan, Liu Peng, Li Xueqin, *et al.* Research progress of catalytic cracking catalysts for biomass tar[J]. *China Forest Products Industry*, 2022, 59(3): 41-48.
(陈文轩, 刘鹏, 李学琴, 等. 生物质焦油催化裂解催化剂的研究进展[J]. *林产工业*, 2022, 59(3): 41-48.)