

# 钒钛磁铁矿直接还原试验研究

孙 瑜, 董 越, 郑海燕, 沈峰满

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 在热力学分析的基础上研究了实验室条件下钒钛磁铁矿配煤直接还原的特点, 考察了还原机理及还原温度、反应时间和配碳量对金属化率的影响. 结果表明: 采用直接还原可使钒钛磁铁矿中铁的氧化物优先还原为金属铁, 钛仍以氧化物的形态存在; 随着温度升高, 球团金属化率呈上升趋势, 且上升趋势随之减缓; 在  $x_C/x_O = 0.9:1$  时, 延长反应时间金属化率增加, 但反应时间过长金属铁会被再氧化, 反应时间控制在 20 min 为宜; 在  $x_C/x_O = 1.1:1$  时, 40 min 内未出现再氧化现象; 低配碳 ( $x_C/x_O = 0.8:1$ ) 时, 球团的金属化率随还原时间、还原温度的增加而增加, 1 300 ℃ 下还原 10 min 后金属化率即达到了 90 % 以上.

**关 键 词:** 钒钛磁铁矿; 直接还原; 热力学分析; 金属化率; 含碳球团

中图分类号: TP 556

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)01-0063-05

## Experimental Study on Direction Reduction of Vanadium-Bearing Titanomagnetite

SUN Yu, DONG Yue, ZHENG Hai-yan, SHEN Feng-man

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHENG Hai-yan, E-mail: zhenghy@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** The direct reduction behavior of vanadium-bearing titanomagnetite pellets containing coal was experimentally studied in laboratory based on thermodynamic analysis. The reduction mechanism and influences of reduction temperature, reduction time, and the  $x_C/x_O$  on metallization ratio were investigated. The results showed that direct reduction iron (DRI) can be obtained in this process, while titanium exists as the form of titanium oxide in the slag. With the increase of reduction temperature, the metallization ratio increases quickly first and then slowly. For carbon-containing pellets with 0.9 of  $x_C/x_O$ , the metallization ratio reached the highest at 20 min and DRI was re-oxidized after 20 min. When the  $x_C/x_O$  in the pellets was 1.1:1, no re-oxidization happened within 40 min. With less coal addition (0.8 of  $x_C/x_O$ ), there were similar phenomena with that of 1.1 of  $x_C/x_O$  and the metallization ratio was up to 90 % at 1 300 ℃ after 10 min.

**Key words:** vanadium-bearing titanomagnetite; direction reduction; thermodynamic analysis; metallization ratio; pellets containing coal

钒钛磁铁矿是一种以铁、钒、钛为主, 伴生多种有价元素的多元共生铁矿. 我国钒钛磁铁矿床分布广泛, 储量丰富, 而钒钛磁铁矿精矿中的主要矿石矿物是含钒的钛磁铁矿, 其主要元素是铁、钒和钛<sup>[1-3]</sup>. 对钒钛磁铁矿精矿的加工利用主要是围绕着如何有效回收铁、钒和钛展开的. 现有的生产工艺未能充分利用钒钛磁铁矿资源, 攀枝花的钒钛磁铁矿经选矿分离后, 约有 53% 的钛进入铁

精矿, 经高炉冶炼后, 全部进入渣相<sup>[1]</sup>. 该含钛 20% ~ 23% 的高炉渣既不能用于生产钛白, 又不能用于生产矿渣水泥<sup>[4-6]</sup>. 由于一直没有找到切实可行的利用途径, 造成了大量高钛高炉渣的堆积, 这不仅浪费了宝贵的钛资源, 还严重地污染了环境, 制约了企业的发展.

直接还原炼铁工艺原料不用烧结矿, 可以使用冷压球团, 而且不用焦炭炼铁, 是一种优质、低

耗、低污染的炼铁工艺. 因此,直接还原炼铁工艺成为高炉炼铁技术的重要补充<sup>[7-8]</sup>. 国内外一些学者对普通铁矿石直接还原进行过研究<sup>[9-12]</sup>,而本文主要考察钒钛磁铁矿配煤直接还原的特点,为钒钛磁铁矿直接还原技术提供理论基础.

# 1 试验原料和试验方法

## 1.1 试验原料

试验所用钒钛磁铁矿如表 1 所示. 煤粉的主要成分(质量分数)为 60.49% 固定碳,75.40% 全

表 1 钒钛磁铁矿主要成分(质量分数)									
Table 1 Composition of vanadium-bearing titanomagnetite (mass fraction)									%
种类	TFe	FeO	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
矿 A	57.45	21.94	12.28	0.94	2.92	2.22	0.10	0.56	0.50
矿 B	49.81	27.31	10.15	7.93	3.58	4.01	1.82	0.58	—

为刚玉坩埚(空气气氛);在球团  $x_C/x_O$  为 0.8 的直接还原试验阶段使用的加热炉为高温箱式炉,试验用坩埚为石墨坩埚(模拟还原性气氛). 首先,按试验所需配比称取铁精矿粉和煤粉,配以 1% 的膨润土,充分混匀后造球. 造好球团置于干燥箱里面,105 ℃ 恒温干燥 4 h. 待加热炉升温到试验温度,将盛有干燥球团的坩埚放入加热炉内,进行固态直接还原. 反应到指定时间取出坩埚,迅速用石墨坩埚盖住刚取出的坩埚,隔绝空气冷却. 等金属化球团充分冷却后,制样,采用化学分析和 XRD 等检测分析手段检测样品,计算金属化率,探讨直接还原机制.

直接还原试验从还原温度、反应时间和配碳比( $x_C/x_O$ )三方面对球团金属化率进行考察:在前期探索阶段, $x_C/x_O$  选取 0.9:1 和 1.1:1,还原温度选取 1 050,1 150 和 1 250 ℃,恒温时间选取 5,20,30 和 40 min;在球团  $x_C/x_O$  为 0.8 的直接还原试验阶段,还原温度选取 1 100,1 150,1 200,1 250 和 1 300 ℃,恒温时间选取 5,10,15,20 和 25 min.

# 2 结果与讨论

## 2.1 钒钛磁铁矿的还原历程

钒钛磁铁矿精矿的主要矿物成分为钛磁铁矿 [ $m\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)$ ], 其次为钛铁矿 ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) 和钛铁晶石 ( $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ), 其物质组成和结构特点决定了它的还原历程的复杂性. 本文中热力学分析进行了一定程度的简化,原料中

碳,31.23% 挥发分,8.28% 灰分,6.68% 水. 膨润土主要成分(质量分数)为 2.03%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 69.74%  $\text{SiO}_2$ , 16.60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2.41%  $\text{CaO}$ , 1.14%  $\text{MgO}$ . 钒钛磁铁矿精矿粉和煤粉粒度均为  $-0.074\text{ mm}$ . (直接还原试验的前期探索阶段所用钒钛磁铁矿与  $x_C/x_O$  为 0.8 的试验所用的钒钛磁铁矿分别为矿 A、矿 B)

## 1.2 直接还原试验

直接还原试验分为前期探索阶段以及球团  $x_C/x_O$  为 0.8 的直接还原试验两个部分:在前期探索阶段所使用的加热炉为马弗炉,试验用坩埚

杂质氧化物在还原过程中的热力学行为不予讨论,同时将三价铁的氧化物均看作游离的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 忽略各组分之间的固溶效应. 因而本研究体系中,主要考察钒钛磁铁矿中 Fe、Ti 等主要物质的氧化物分别被固体 C 和 CO 气体还原情况,其可能发生化学反应的标准生成吉布斯自由能<sup>[13]</sup>与温度的关系如图 1 所示.

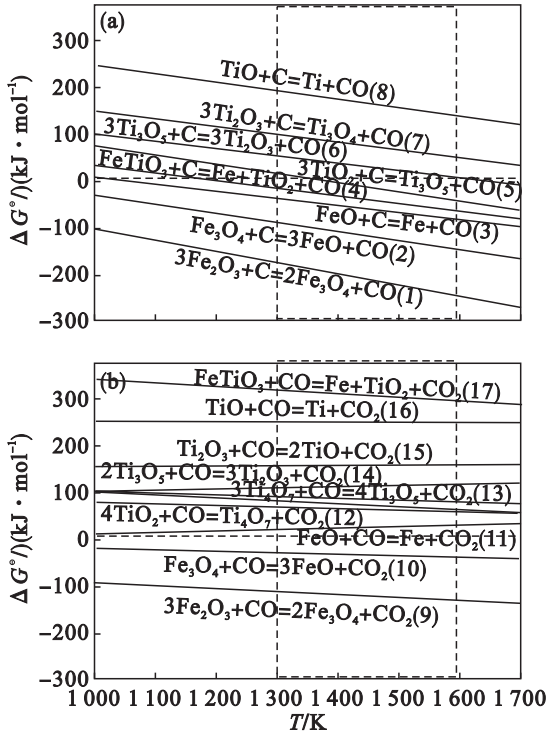


图 1 标准吉布斯自由能  
Fig. 1 Gibbs free energy change  
diagram of some reactions  
(a)—与 C 反应; (b)—与 CO 反应.

由图 1a 可以看出,各反应均为吸热反应,随着温度的升高,其吉布斯自由能减小,因此,提高反应温度有利于 C 参与的还原反应的发生.此外,在温度为 1 350 K 到 1 600 K 范围内,碳参与的铁氧化物的还原反应的吉布斯自由能都为负值,而钛氧化物的还原反应的吉布斯自由能只有部分为负值.因此,在此温度范围内,铁的氧化物能够被完全还原,形成金属铁;而钛的氧化物很难被完全还原,只能存在于渣相,这就可通过渣铁分离实现铁和钛的分离.因此,把还原温度选择在此区间内,以实现铁钛的分离,在热力学分析的基础上是可行的.

由图 1b 可以看出,反应(9),(10),(12),(13),(16),(17)为吸热反应,反应(11),(14),(15)为放热反应.这说明当温度提高时,不利于 CO 还原铁和钛的低价氧化物.在 1 300 K 到 1 600 K 范围内,只有反应(9)和反应(10)的吉布斯自由能为负值,即标态下在此温度范围内,CO 不能与 FeO 反应,且不会还原钛的氧化物.说明 1 300 K 到 1 600 K 温度范围内,标态下 FeO 的还原只能为直接还原方式.

对矿 A 及其还原后得到的金属化率为 75.89% 和 94.83% 的球团进行 X 射线衍射分析得到图 2.从图 2a 可以看出,原矿中铁和钛的主要存在形式为磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )和  $\text{TiO}_2$ ,此外还可能含有少量的镁铝尖晶石( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ );从图 2 b 可以看出,金属化率为 75.89% 的金属化球团中主要含有的物相为金属铁(Fe)和铁钛矿( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ );从图 2c 可以看出,金属化率为 94.83% 的金属化球团中,铁和钛存在的主要形式为金属铁和  $\text{TiO}_2$ ,此外还可能含有少量的镁钛矿( $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ ).因此,在还原反应进行过程中,钒钛磁铁矿中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  首先被还原为 FeO,在此过程中反应得到部分 FeO 与  $\text{TiO}_2$  化合生成铁钛矿;之后,随着还原反应的进行, $\text{FeTiO}_3$  被还原生成金属铁和  $\text{TiO}_2$ .以上 XRD 结果与前文中的热力学分析是相吻合的,即在此还原试验条件下,采用直接还原可使铁优先还原为金属铁,钛仍以氧化物的形态存在.

2.2 还原温度对球团金属化率的影响

还原温度对钒钛磁铁矿球团金属化率的影响如图 3 所示(反应时间均为 20 min).从图中可以看出, $x_c/x_o$  分别为 0.9:1 和 1.1:1 时,球团金属化率随着温度升高均呈上升趋势,最高可达 94.83%.在还原温度从 1 150 ℃ 升高到 1 250 ℃ 的过程中,球团金属化率增加幅度明显低于还原

温度从 1 050 ℃ 升高到 1 150 ℃ 时球团金属化率增加的幅度.由此可知,在相同的反应时间条件下,提高还原温度虽然具有促进铁氧化物还原,使钒钛磁铁精矿还原进程加速的作用,从而有利于产品的金属化率的提高,但这种促进作用随温度升高会在一定程度上减弱.

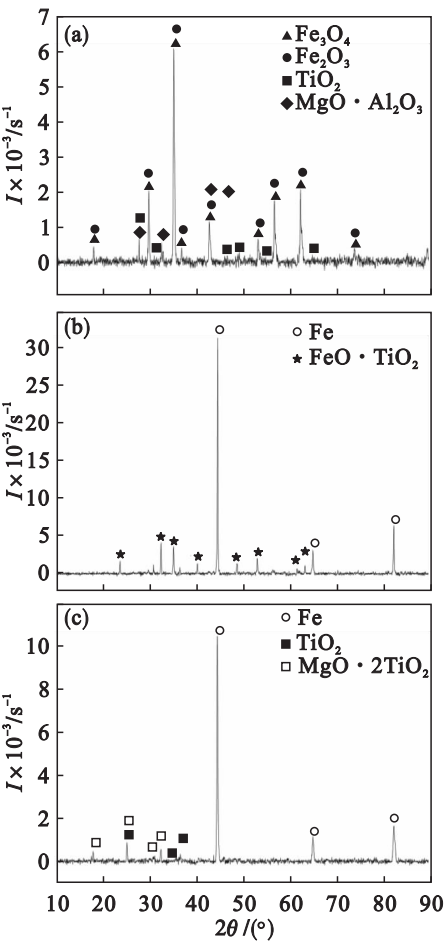


图 2 原矿 A 与其还原试样的 X 射线衍射图  
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ore A and some reduction samples  
(a) —矿 A; (b) —金属化率为 75.89% 的球团;  
(c) —金属化率为 94.83% 的球团.

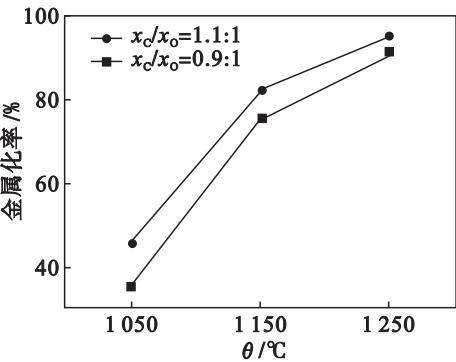


图 3 还原温度对球团金属化率的影响(20 min)  
Fig. 3 Effect of reduction temperatures on metallization ratio(20min)

2.3 反应时间对球团金属化率的影响

反应时间对球团金属化率的影响如图 4 所示. 图 4a 显示当  $x_C/x_O=0.9:1$  时,随着反应时间的延长球团金属化率先升高,当反应时间延长至 20 min 后,球团金属化率逐渐降低. 这是由于从反应开始到反应 20 min,主要进行直接还原反应,因而金属化率逐渐变大;当还原反应进行至 20 min,碳大部分参加了还原反应,金属化率达到最大值,而试验中设备不是封闭的,且没有通入保护性气体,故继续加热导致已被还原的金属铁和氧气发生反应,被再氧化,金属化率出现下降趋势. 而且温度越高,被氧化的速度越快.

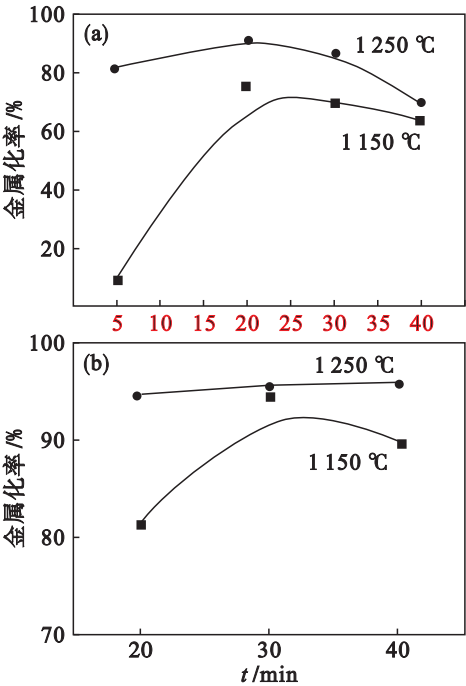


图 4 反应时间对球团金属化率的影响  
Fig. 4 Effect of reaction time on metallization ratio  
(a)— $x_C/x_O=0.9:1$ ; (b)— $x_C/x_O=1.1:1$ .

图 4b 显示当  $x_C/x_O=1.1:1$  时,在研究时间范围(40 min)内,没有出现金属化率随反应时间延长而大幅度下降的现象. 这是因为碳过量,防止了金属铁被再氧化,但在 20 min 后球团金属化率增加缓慢. 因此反应时间应控制在 20 min 为宜. 从图中还可以看出,温度越高,反应越快,金属化率最高达到 96.15 %.

2.4  $x_C/x_O$  对球团金属化率的影响

由图 3 可以看出,在反应时间均为 20 min 的不同温度条件下, $x_C/x_O$  为 1.1:1 的球团的金属化率比  $x_C/x_O$  为 0.9:1 的球团的金属化率高大约 5 % . 从图 4 可以看出在不同温度条件下,在各个时间点,若以金属化率为评价指标,配碳过量( $x_C/x_O=1.1:1$ )的还原效果要优于配碳不足量

( $x_C/x_O=0.9:1$ )的还原效果. 由此可知,拥有较高的配碳量的球团更容易获得较好金属化率.

2.5  $x_C/x_O$  为 0.8 的直接还原试验

尽管较高的  $x_C/x_O$  有利于球团获得较高的金属化率,但是与此同时,意味着球团中配入较多的煤粉,这就造成了熔分过程中渣量的增多以及钛渣中钛品位的降低. 通过相关研究及理论分析可知,适当降低球团中的  $x_C/x_O$ ,可以有效避免上述问题,而且在球团具有较低金属化率的同时,可以使熔渣中含有一定量的 FeO,这有助于形成低熔点渣系<sup>[14]</sup>,从而有助于后续的渣铁熔融分离. 为此,设计了还原气氛下  $x_C/x_O=0.8:1$  的试验,以探讨降低  $x_C/x_O$  条件下的球团的直接还原规律,其结果如图 5 所示.

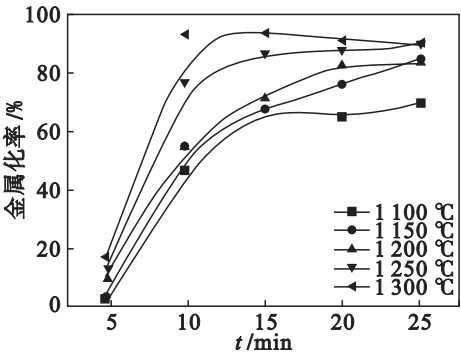


图 5 还原温度及时间对球团金属化率的影响  
Fig. 5 Effects of reduction temperatures and time on metallization ratio

由图 5 可以看出,在球团  $x_C/x_O$  为 0.8 的条件下,球团的金属化率的变化规律与前期探索( $x_C/x_O=1.1:1$ )得到的规律大体相同. 在相同时间条件下,还原温度较高的球团更容易在较短的时间内获得较高的金属化率. 甚至在 1300 °C 时,球团的金属化率在 10 min 即达到了 90 % 以上. 这是由于反应的前期主要是球团中的固体碳对铁氧化物的还原,在较好的还原动力学条件下,反应进行迅速,所以在高温下用较短的时间球团即可获得较高的金属化率. 但金属化球团中并没有出现金属化率超过 95 % 的球团,分析认为球团配碳量低,球团中的固体碳不足以将球团中的铁氧化物还原成金属铁,而本研究实验条件下,CO 不具有将 FeO 还原为 Fe 的能力.

由图 5 还可以看出,大部分温度条件下,球团的金属化率随时间的延长而呈增大的趋势,并在 20 min 左右达到最大值,之后金属化率的变化趋势较平缓或稍许下降(1300 °C,10 min 后). 这是由于随还原反应的进行固体碳被消耗,与此同时反应气氛中的 CO 逐渐增多,在参与铁氧化物的

还原反应的同时,也保护球团不被 CO<sub>2</sub> 再次氧化,即,20 min 以后金属化率是 C/CO 的还原作用与 CO<sub>2</sub> 的再氧化作用相耦合的结果.

### 3 结 论

1) 在 1 300 ~ 1 600 K 条件下,采用直接还原工艺可以得到金属铁,而钛以氧化物的形态存在. 球团金属化率随温度升高而增大,但上升趋势随之减缓.

2) 当  $x_c/x_o$  为 0.9 时,反应时间超过 20 min 金属铁将被再氧化;当  $x_c/x_o$  为 1.1 时,在研究时间范围内抑制了再氧化现象的发生. 故配碳量较高时( $x_c/x_o$  为 0.9 以上),反应时间可酌情控制在 20 min 左右.

3) 在还原性气氛条件下,当球团  $x_c/x_o$  为 0.8 时,球团的金属化率随还原时间、还原温度的增加而增加. 在 1 300 ℃时,球团的金属化率在反应 10 min 可达到 90 % 以上.

### 参考文献:

[ 1 ] 傅文章. 攀西钒钛磁铁矿资源特征及综合利用问题的基本分析[J]. 矿产综合利用,1996(1):27-34.  
(Fu Wen-zhang. Features of vanadium-bearing titanomagnetite and analyses on its comprehensive utilization[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*,1996(1):27-34. )

[ 2 ] Chachula F,Liu Q. Upgrading a rutile concentrate produced from Athabasca oil sands tailings [J]. *Fuel*,2003,82(8):929-942.

[ 3 ] 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 Jun,Xue Xun,Liu Gong-guo. Current situation and development of comprehensive utilization of vanadium-bearing titanomagnetite at PANGANG [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*,2007,6(2):83-86. )

[ 4 ] 苟淑云. 对提高攀枝花钛资源利用率的思考[J]. 钢铁钒钛,2009,30(3):89-92.  
(Gou Shu-yun. Discussing on increasing the utilization rate of

titanium in Panzhihua mineral resources [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*,2009,30(3):89-92. )

[ 5 ] 张蕊. 用直接还原工艺处理钛铁矿的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2009.  
(Zhang Rui. Experiment study on ilmenite disposal by directing reduced process [D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology,2009. )

[ 6 ] 马光强,邹敏,张云,等. 含钛高炉渣制备钛渣的工艺研究[J]. 稀有金属,2010,34(3):467-470.  
(Ma Guang-qiang,Zou Min,Zhang Yun,et al. Preparation of Ti-enriched slag from Ti-bearing blast-furnace slag [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*,2010,34(3):467-470. )

[ 7 ] Munnix R,Borlee J,Steylus D,et al. Comet; a new coal-based process for the production of DRI [J]. *Metallurgical Plant and Technology International*,1997,20(2):50-61.

[ 8 ] Steffen R,Lungen H B. State of the art technology of direct and smelting reduction of iron ores [J]. *Revue De Metallurgie*,2004,101(3):171-182.

[ 9 ] Kasai A,Matsui Y,Miyagawa K. Development of carbon composite iron ore hot briquette and basic investigation on its strength enhancing mechanism and reducibility [C]//*Science and Technology of Innovative Ironmaking for Aiming at Energy Half Consumption*. Tokyo:MEXT,2003:119-126.

[ 10 ] Prabhakaran K,Shaft K,Ulman A. Low temperature carbon-free reduction of iron oxide [J]. *Surface Science*,2002,506(2):250-254.

[ 11 ] Li Y,Sun T,Zou A,et al. Effect of coal levels during direct reduction roasting of high phosphorus oolitic hematite ore in a tunnel kiln [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*,2012(3):341-344.

[ 12 ] Narcin N,Aydin S,Şeşen K,et al. Reduction of iron ore pellets with domestic lignite coal in a rotary tube furnace[J]. *International Journal of Mineral Processing*,1995,43(1/2):49-59.

[ 13 ] Barin I. Thermochemical data of pure substances [M]. 3rd ed. Weinheim:John Wiley & Sons Inc,1995.

[ 14 ] 徐冉,宋波,何为,等. 钢渣熔化温度理论研究[J]. 中国稀土学报,2010,28:106-111.  
(Xu Ran,Song Bo,He Wei,et al. Theoretical study on melting temperature of steel slag[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*,2010,28:106-111. )