

# 高铬型钒钛磁铁矿煤基直接还原研究

姜涛, 徐静, 关山飞, 薛向欣  
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘 要:** 将高铬型钒钛磁铁矿、还原剂煤粉和黏结剂按一定比例配料、混匀、模压成型后进行直接还原,研究了煤种、碳氧摩尔比(COR)、还原温度、还原时间和添加剂等因素对高铬型钒钛磁铁矿还原产物金属化率的影响,采用X射线衍射对还原产物进行物相分析.结果表明:以无烟煤为还原剂,碳氧摩尔比1.2、还原温度1350℃、还原时间60 min的条件下,未采用添加剂时产物金属化率最高可达89.80%;在碳氧摩尔比1.2、还原温度1250℃、保温时间30 min、添加质量分数为3% CaF<sub>2</sub>条件下,还原产物金属化率达85.27%,有效降低了还原过程的能耗.还原温度低于1250℃时,产物主要物相为金属铁,同时还有少量的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>C、Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和TiO<sub>2</sub>;1300℃时,还原产物中出现Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>;高于1350℃时,还原产物中出现了(Fe, Cr)和Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.

**关 键 词:** 高铬型钒钛磁铁矿;煤基直接还原;金属化率;添加剂;物相分析

中图分类号: TP 19

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)01-0077-05

## Study on Coal-Based Direct Reduction of High-Chromium Vanadium-Titanium Magnetite

JIANG Tao, XU Jing, GUAN Shan-fei, XUE Xiang-xin

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: JIANG Tao, E-mail: jiangt@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** High-chromium vanadium-titanium magnetite, reductant coal and binder were mixed and pressed into pellets, and then direct reduction of the pellets was conducted. The effects of coal types, COR, reduction temperature, reduction time and additive on the metallization rate of the reduction products were studied. The minerals of the reduction products were analyzed by X-ray diffraction. The results showed that, under the condition of anthracite, COR of 1.2, temperature of 1350℃, and reaction time of 60 min, the maximum metallization rate is 89.80% without any additive. Under the condition of COR of 1.2, temperature of 1250℃, and reaction time of 30 min, the maximum metallization rate is 85.27% with 3% CaF<sub>2</sub> addition, showing that the energy consumption of the reduction process can be reduced. When the reduction temperature is lower than 1250℃, the main mineral of the product is metallic iron, and the others are small amounts of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub>. When the temperature is 1300℃, Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> appeared in the reduction products. When the temperature is 1350℃, (Fe, Cr) and Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> appeared in the reduction products.

**Key words:** high-chromium vanadium-titanium magnetite; coal-based direct reduction; metallization rate; additive; mineral analysis

钒钛磁铁矿是一种铁、钒、钛等多种有价值元素共生的复合矿.我国钒钛磁铁矿资源主要分布在攀西、承德等地区.钒钛磁铁矿储量达180亿t以上<sup>[1]</sup>.目前,钒钛磁铁矿的冶炼方法主要分高

炉法和非高炉法两大类.高炉冶炼所需焦炭量大,且资源综合利用率较低<sup>[2-3]</sup>.非高炉法分为熔融还原炼铁工艺和直接还原炼铁工艺两种.直接还原技术根据还原剂不同可分为气基和煤基直接还

原<sup>[4-5]</sup>.我国煤炭资源尤其是非焦煤资源储量丰富,且价格便宜,因此煤基直接还原工艺是我国发展的重要方向.

攀枝花红格矿区拥有 36 亿 t 高铬型钒钛磁铁矿<sup>[6]</sup>,由于矿石中伴生有宝贵的铬资源,因此具有更高的综合利用价值.与普通钒钛磁铁矿相比,高铬型钒钛磁铁矿矿物组成更加复杂,使原料造块、高炉冶炼及钒、钛、铬资源综合利用变得更加困难.目前,国内外尚无成熟的高铬型钒钛磁铁矿火法分离技术,导致该矿尚未进行大规模开采与工业化利用,相关基础研究也比较缺乏.为此,本实验以与我国攀枝花红格钒钛磁铁矿相似的俄

罗斯高铬型钒钛磁铁矿为研究对象,对其固相直接还原行为进行研究,主要考察煤种、碳氧摩尔比、还原温度、还原时间和添加剂对高铬型钒钛磁铁矿还原金属化率的影响,为我国高铬型红格钒钛磁铁矿的利用奠定实验基础.

## 1 实 验

### 1.1 实验原料

本实验所用原料为俄罗斯高铬型钒钛磁铁矿(黑龙江建龙钢铁有限公司),其主要化学成分见表 1.还原剂为烟煤和无烟煤.

表 1 钒钛磁铁矿的主要化学成分(质量分数)										
Table 1 Chemical composition of vanadium titanomagnetite ore concentrate (mass fraction)										%
TFe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S
60.40	28.10	1.92	3.21	0.05	1.07	6.66	1.08	0.486	0.005	0.14

### 1.2 实验方法

将钒钛磁铁矿精矿粉与煤粉按碳氧摩尔比 1.0~1.3 进行配料.原料混匀后以聚乙烯醇为黏结剂,在 5 MPa 压力下模压成型.将成型后的试样放入石墨坩锅中,并在试样周围覆盖煤粉.将坩锅置于电阻炉中,在 1 150~1 400 ℃ 条件下还原 15~90 min,随后自然冷却至室温.将还原后的样品用制样机细磨至 -0.074 mm,经化学分析后计算其金属化率.

金属化率的计算公式:

$$\eta = \frac{w(\text{MFe})}{w(\text{TFe})} \times 100\%$$

(1)

式中: $\eta$  为金属化率,% ; $w(\text{MFe})$  为还原样品中金属铁的质量分数,% ; $w(\text{TFe})$  为还原样品中全铁的质量分数,% .

采用荷兰 Panalytical 公司 X'Pert Pro MPD/PW3040 型 X 射线衍射仪对还原产物进行物相分析.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 煤种和配碳量对金属化率的影响

在还原温度为 1 250 ℃,保温时间为 30 min 的实验条件下,研究了烟煤和无烟煤在碳氧摩尔比(COR)为 1.0~1.3 对产物金属化率的影响,结果如图 1 所示.

由图 1 可见,在相同还原温度和保温时间下,采用烟煤作还原剂的还原产物金属化率大多小于无烟煤作还原剂的还原产物金属化率.因此,本实

验将会采用无烟煤作为后续研究的还原剂.

在还原温度为 1 250 ℃、还原时间 30 min 的条件下,随 COR 的增加,直接还原产物金属化率增大.当 COR 达到 1.2 时,金属化率达到峰值 75.42%.继续增大 COR,金属化率明显降低.

由于 COR 的增大,配碳量增多,造成了还原气氛的增强,从而使还原效果增强,金属化率增大.据相关文献报道<sup>[7]</sup>,COR 过大,未反应的残碳和残留的灰分将阻碍铁相的扩散凝聚,使铁氧化物还原不完全,从而降低了还原产物的金属化率.因此本实验的最佳 COR 为 1.2.

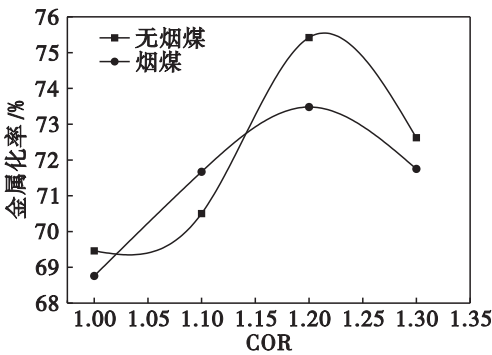


图 1 1 250 ℃保温 30 min 条件下碳氧摩尔比对金属化率的影响  
Fig. 1 Influence of COR on metallization rate at 1 250 ℃ for 30 min

### 2.2 还原温度对金属化率的影响

在保温时间 30 min, COR 为 1.2 条件下,考察还原温度 1 150~1 400 ℃对还原过程的影响.试验中还原产物金属化率和还原温度的关系如图 2 所示.

由图 2 可知,温度由 1 150 ℃ 提升至 1 400 ℃,金属化率呈上升趋势,1 200 到 1 300 ℃ 时金属化率增加显著,1 300 到 1 400 ℃ 时上升趋于平缓,1 400 ℃ 时金属化率最高,达到 87.30%。这是由于随着温度的提高,以固体碳为还原剂时,还原反应主要是布多尔反应产生的 CO 与铁的氧化物、钛铁晶石、钛铁矿之间的反应,还原产物为金属铁和钛化合物,而且还原温度的升高有利于金属铁颗粒的析出、兼并与长大。虽然 1 350 ℃ 时的金属化率比 1 400 ℃ 时的小 1% 左右,但是考虑到实际生产的能耗问题,本实验选取 1 350 ℃ 作为最佳还原温度。

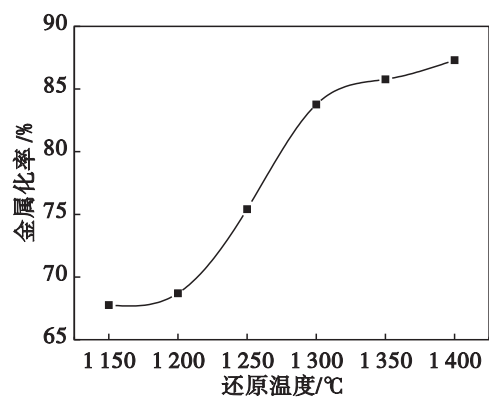


图 2 碳氧摩尔比 1.2 保温 30 min 条件下还原温度对金属化率的影响  
Fig. 2 Influence of temperature on metallization rate under COR = 1.2 for 30 min

2.3 还原时间对金属化率的影响

选取不同的保温时间 15 ~ 90 min,在 COR 为 1.2,还原温度 1 350 ℃ 的条件下分别进行试验。试验中还原产物的金属化率和保温时间的关系见图 3。

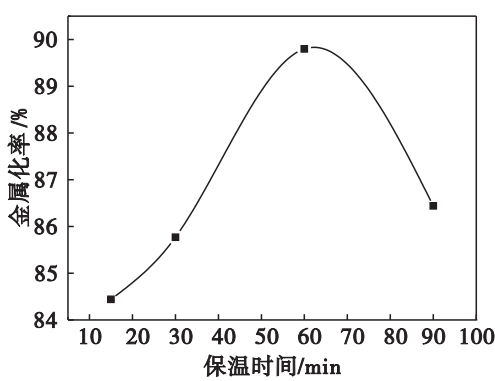


图 3 1 350 ℃ 碳氧摩尔比 1.2 的条件下保温时间对金属化率的影响  
Fig. 3 Influence of reduction time on metallization rate under COR = 1.2 at 1 350 ℃

由图可见,保温时间由 15 min 增加到 60 min

时,还原产物的金属化率由 84.44% 增加到 89.80%。进一步延长还原时间,金属化率反而下降。导致这一现象的原因是随着还原时间延长,直接还原反应趋于反应完全,还原剂煤粉大量消耗,但还原时间继续延长,体系还原性气氛逐渐变弱,试样发生二次氧化现象,导致金属化率逐渐降低。因此本实验确定的最佳保温时间为 60 min。

2.4 添加剂对金属化率的影响

添加剂是指能降低其物质的软化、熔化或液化温度的物质。在冶金上可降低冶炼金属和生成物的熔点,使其在较低温度下也能进行冶炼和还原。本实验选取 CaF<sub>2</sub> 作为添加剂,旨在降低钒钛磁铁精矿的还原温度和还原时间,提高产物金属化率,从而减低反应过程能耗。

表 2 为 COR = 1.2、还原温度 1 250 ℃、保温时间 30 min、添加质量分数为 3% CaF<sub>2</sub> 条件下还原产物的金属化率。由表 2 可知,添加剂 CaF<sub>2</sub> 显著提升了还原产物的金属化率,比未加添加剂试样的金属化率提高 9.85%,与还原温度 1 350 ℃、保温时间 30 min 还原产物的金属化率相近。由于钒钛磁铁精矿还原过程中产生的 FeO 会与煤灰分和矿石中的脉石矿物生成低熔点且难还原的铁橄榄石类物质,阻碍了铁的还原。加入 CaF<sub>2</sub> 后,会生成 CaO,可置换出铁橄榄石中的 FeO,从而促进了铁氧化物的还原<sup>[8]</sup>。此外,氟离子可破坏硅酸盐矿物结构,使得铁氧化物更易还原。

表 2 加入添加剂条件下还原产物的化学成分和金属化率			
Table 2 Influence of additive on metallization rate under COR = 1.2 at 1 250 ℃ for 30 min			
添加剂	w(TFe)/%	w(MFe)/%	金属化率/%
无	63.11	47.60	75.42
3% CaF <sub>2</sub>	63.63	54.26	85.27

2.5 还原产物物相分析

为研究直接还原的行为,取 COR 为 1.2,还原时间 30 min,不同还原温度下的还原产物进行 XRD 衍射分析,其结果见图 4。

由图可见,在 1 150 ℃ 时,还原产物主要物相为金属铁,同时还有少量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (含铁黑钛石)和 TiO<sub>2</sub>。由热力学分析可知,当温度大于 680 ℃ 时,磁铁矿开始被还原为金属铁。当温度超过 920 ℃ 时,钛铁矿开始被还原为金属铁和 TiO<sub>2</sub>。还原后期及降温过程中少量金属铁发生二次氧化生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。化学反应式见式(2) ~ 式(6)。

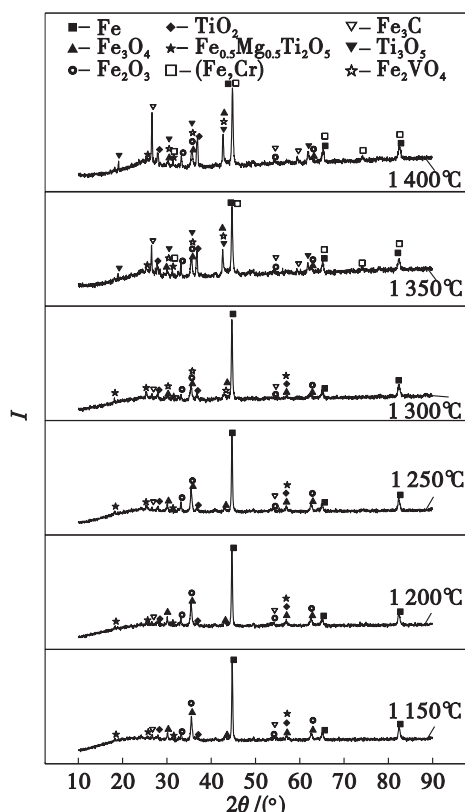
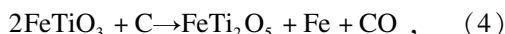
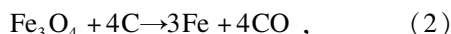


图 4 不同温度下还原产物 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of reduction products at different temperatures



由式(4)可知,钛铁矿被还原生成铁时,同时生成了亚铁假板钛矿( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ).由于 $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ 晶体结构不是很稳定,只有在温度高于 $1130^\circ\text{C}$ 时能稳定存在,同时 $\text{Mg}^{2+}$ 半径 $0.066\text{ nm}$ 比 $\text{Fe}^{2+}$ 半径 $0.074\text{ nm}$ 小于 $15\%$ ,符合同质类相形成条件, $\text{Mg}^{2+}$ 很容易进入 $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ 的晶格中,替换出 $\text{Fe}^{2+}$ 增加其稳定性<sup>[9]</sup>,形成稳定的完全同质类相体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_5$ . $\text{Fe}_3\text{C}$ 是渗碳体,是高温时活性碳原子渗入到海绵铁生成的一种具有复杂晶格的金属化合物.

当温度为 $1200^\circ\text{C}$ 和 $1250^\circ\text{C}$ 时,还原产物的物相组成没有发生变化,但金属铁和黑钛石的衍射峰逐渐增强,这是由于温度提高有利于增强碳的活性,促进了钛铁矿及铁氧化物的还原,使得生成的黑钛石增多.

当温度达到 $1300^\circ\text{C}$ 时,还原产物中出现反式钒铁尖晶石( $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ ).研究表明<sup>[10]</sup>,当温度大于 $1270^\circ\text{C}$ ,钒钛磁铁精矿还原过程中 $\text{FeO}$ 与

$\text{V}_2\text{O}_5$ 可发生反应(7),生成 $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ ,这与本实验所得结果相符.



当温度大于 $1350^\circ\text{C}$ 时,还原产物相中出现 $(\text{Fe,Cr})$ 和 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .这是因为高温时 $\text{TiO}_2$ 发生还原反应(8)而生成 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .根据热力学计算<sup>[11-12]</sup>,自 $1103^\circ\text{C}$ 开始, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 被 $\text{C}$ 逐级还原为铬的低价氧化物, $1253^\circ\text{C}$ 后被还原为 $\text{Cr}$ .但是由于原料中铬的含量较少,因此低温时的XRD图中未见明显 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 还原产物衍射峰.高温时,还原生成 $\text{Cr}$ 的质量分数增加,并与 $\text{Fe}$ 固溶形成 $(\text{Fe,Cr})$ 相,且在XRD图谱上出现较明显的衍射峰.此外,高温时 $\text{Fe}_3\text{C}$ 的衍射峰显著增强,这是由于金属铁中渗碳量会随着温度的增加而增加.

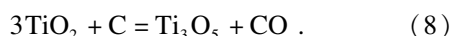
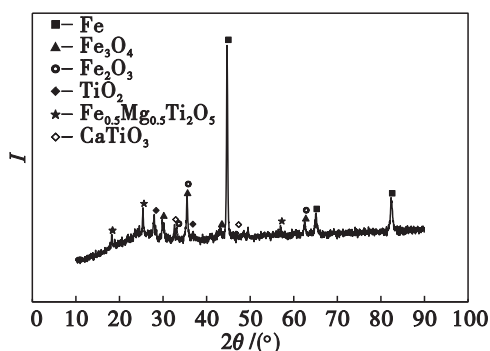


图5为 $1250^\circ\text{C}$ ,保温 $30\text{ min}$ ,添加质量分数为 $3\%$   $\text{CaF}_2$ 条件下还原产物的X射线衍射图谱.由图可知,加入添加剂的还原产物中除出现少量 $\text{CaTiO}_3$ (钙钛矿)相外,其他物相未有明显改变.

图 5 添加  $\text{CaF}_2$  还原产物的 XRD 图谱Fig. 5 XRD pattern of reduction product with  $\text{CaF}_2$  addition at  $1250^\circ\text{C}$  for  $30\text{ min}$ 

### 3 结 论

1) 以无烟煤作还原剂有利于提高高铬型钒钛磁铁精矿还原产物的金属化率.

2) 在 $\text{COR}$ 为 $1.2$ ,还原温度 $1350^\circ\text{C}$ ,还原时间 $60\text{ min}$ 条件下,还原产物金属化率可达 $89.80\%$ .

3) 添加剂 $\text{CaF}_2$ 对直接还原过程具有明显促进作用.在 $\text{COR}$ 为 $1.2$ ,还原温度 $1250^\circ\text{C}$ ,还原时间 $30\text{ min}$ , $3\%$   $\text{CaF}_2$ 条件下,产物金属化率即可达到 $85.27\%$ ,可实现在较低温度下获得较高的金属化率.

4) 还原产物物相分析表明,当还原温度小于 $1250^\circ\text{C}$ 时,产物主要物相为金属铁,同时还有少

(下转第 85 页)