

# 微波强化钒钛磁铁矿直接还原过程研究

赵 涛, 余少武, 温 靖, 邹志雪, 李 林, 姜 涛\*

(东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:**以钒钛磁铁矿精矿为原料, 直接还原工艺为基础, 系统比较了不同加热方式对还原过程的影响。结果表明: 与传统加热相比, 微波加热能加快钒钛磁铁矿还原反应的进行, 并且随温度升高效果越显著, 在 1 350℃ 时铁金属化率可达到 91.91%, 提高了 5.32 个百分点; 微波加热不会改变还原产物的物相组成, 但使还原产物结构致密, 气孔减少, 晶粒粗大且分布均匀, 脉石与金属铁嵌布紧密程度降低, 相互之间夹杂的现象减少, 有利于后续磨矿磁选过程中金属铁与脉石相的分离; 另外, 微波加热可以明显去除还原产物中 P 元素, 而对于 S 元素的去除效果不显著, 在 1 350℃ 时传统加热获得的产物中 P 含量为 0.077%, S 含量为 0.29%, 微波加热获得的产物中 P 含量为 0.038%, S 含量为 0.28%。

**关键词:** 钒钛磁铁矿; 直接还原; 微波加热; 金属化率

中图分类号: TF55 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)04-0105-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.04.018

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音  
与作者  
聊科研

## Research on microwave enhanced direct reduction of vanadium titano-magnetite

Zhao Tao, Yu Shaowu, Wen Jing, Zou Zhixue, Li Lin, Jiang Tao\*

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

**Abstract:** In this paper, the vanadium titano-magnetite concentrate was used as the raw material, and the influence of different heating methods on the reduction process was systematically compared based on the direct reduction process. The results show that compared with traditional heating, microwave heating can accelerate the reduction reaction of vanadium titano-magnetite, and the effect is more significant with the increase of temperature. At 1 350 °C, the metallization rate of iron can reach 91.91%, increased by 5.32%. Microwave heating does not change the phase composition of the reduction product, but make the reduction product structure compact, less pores, coarse grains and uniform distribution. In addition, microwave heating can obviously remove the P element in the reduction product, but the removal effect of the S element is not significant. When heating temperature is 1350℃, P and S contents in resulted product for traditional process are 0.077% and 0.29%, respectively, while for microwave process those values are 0.038% and 0.28%, respectively.

**Key words:** vanadium titano-magnetite, direct reduction, microwave heating, metallization rate

收稿日期: 2021-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51174051, 51090383)。

作者简介: 赵涛 (1996-), 男, 硕士研究生, E-mail: 1901642@stu.neu.edu.cn; \* 通讯作者: 姜涛 (1973-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事钢铁冶金基础研究工作, E-mail: jiangt@smm.neu.edu.cn。

## 0 引言

钒钛磁铁矿是一种以铁、钒、钛为主,伴生多种有价元素(如铬、钴、镍、铜、钨、镓和铂族元素等)的多元共生铁矿。我国的钒钛磁铁矿资源十分丰富,主要分布在四川的攀枝花地区和河北的承德地区,其中承德地区储量约为81.82亿t,约占全国总储量的15%左右<sup>[1-3]</sup>。目前采用高炉冶炼工艺处理钒钛磁铁矿,只能回收铁和钒,钛以 $\text{TiO}_2$ 形式进入高炉渣而未能回收利用,从而造成资源浪费<sup>[4]</sup>。

直接还原工艺由于具有利用率高、原料适应性强、产品质量好等优点而广泛应用于钒钛磁铁矿,相继提出了“回转窑直接还原-电炉熔分-提钒工艺”、“转底炉-电炉熔分-含钒铁水提钒-含钛炉渣提钛”等工艺流程<sup>[5-8]</sup>。其中刘功国<sup>[5]</sup>等通过后者,实现了铁、钒、钛金属回收率分别为90.77%、43.82%和72.65%的良好工艺指标。钒钛磁铁矿直接还原法虽然丰富了我国非高炉冶炼工艺,降低了冶炼工艺条件,但存在总体能耗高、效率低、操作难度大、钒钛回收率未达到预期目标等问题,使其工业化受限<sup>[9]</sup>。

近些年,由于微波加热具有升温快速、整体加热和无加热惯性等优点,可以作为一种强化手段而广泛应用于矿石的破碎、难选金矿的预处理、从低品位矿石和尾矿中回收稀有金属、铁矿石和钒钛磁铁矿的碳热还原等等<sup>[10-11]</sup>。其中武文华等<sup>[10]</sup>研究了

微波加热钒钛磁铁矿造球过程,并对固结机理进行了探讨,结果表明:和普通干燥焙烧方法相比,微波法干燥焙烧球团矿温度上升迅速且内部温度分布均匀;干燥速度很快,干燥过程中不出现裂纹和爆裂现象。而王俊鹏等<sup>[11]</sup>研究了微波加热对钒钛磁铁矿磨矿性能的影响,揭示了钒钛磁铁矿在微波作用下选择性破碎与界面破碎特性。但上述研究多限于工艺层面,对钒钛磁铁矿固相还原过程中有价组元强化迁移分离规律、调控方法及相关机理涉及较少。

为考察微波对钒钛磁铁矿还原过程的影响,笔者以钒钛磁铁矿精矿为原料,无烟煤为还原剂进行直接还原过程研究。利用XRD、SEM、EDS等分析表征手段,研究还原产物的物相组成及微观形貌的变化,优化钒钛磁铁矿直接还原工艺参数,为我国钒钛磁铁矿综合利用的新工艺和新技术的研究与开发利用提供理论依据。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

本试验所用原料为河北承德地区磁选后的钒钛磁铁矿,其主要化学成分见表1。由表1可以看出,该钒钛磁铁矿铁品位为58.61%, $\text{TiO}_2$ 含量为7.01%, $\text{V}_2\text{O}_5$ 含量为0.291%,此外还含有少量P、S有害杂质。

表1 钒钛磁铁矿精矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of vanadium titano-magnetite ore concentrate

%

| TFe   | FeO   | $\text{TiO}_2$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | MgO  | CaO  | $\text{V}_2\text{O}_5$ | P     | S    |
|-------|-------|----------------|----------------|-------------------------|------|------|------------------------|-------|------|
| 58.61 | 27.63 | 7.01           | 3.2            | 3.0                     | 1.35 | 0.92 | 0.291                  | 0.028 | 0.19 |

试验所用还原剂为无烟煤粉,化学成分分析结果见表2。可见该无烟煤固定碳为82.49%,固定碳含量较高,符合直接还原用煤的一般要求(GB/T 15224.1—2004),是一种良好的还原剂。

表2 无烟煤的工业分析

Table 2 Industry analysis results of anthracite

| 固定碳/<br>% | 挥发份/<br>% | 灰分/<br>% | S/<br>% | 弹筒发热量/<br>( $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) |
|-----------|-----------|----------|---------|----------------------------------------------|
| 82.49     | 9.20      | 8.78     | 0.30    | 28.35                                        |

采用X射线衍射分析技术对钒钛磁铁矿精矿进行物相分析,结果见图1。可知,钒钛磁铁矿精矿中主要物相为磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )。

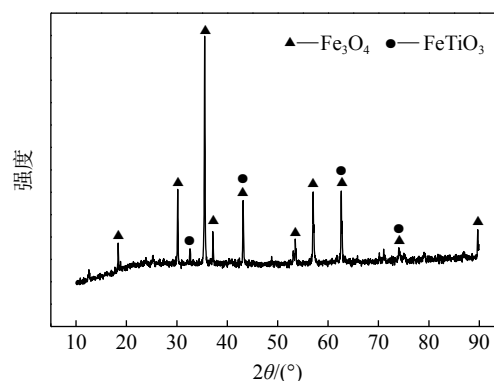


图1 钒钛磁铁矿精矿 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the vanadium titano-magnetite ore

### 1.2 试验方法

首先将干燥的钒钛磁铁矿精矿与无烟煤(粒度

均小于 0.074 mm) 按照一定的比例混合, 混料加入粘结剂并压制成块。为比较传统加热和微波加热对直接还原过程的影响, 将样品分别放在升降式电阻炉和微波高温烧结炉内, 关闭炉盖和进气与排气阀门, 使得钒钛磁铁矿还原反应处在封闭的环境中进行。待还原反应结束后, 自然冷却至室温。

还原铁的金属化率作为钒钛磁铁矿精矿的评价指标。金属化率的计算方法如下:

$$\eta = \frac{MFe}{TFe} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $\eta$  是金属化率, %;  $MFe$  和  $TFe$  分别为还原产物中金属铁和全铁的含量, %。

### 1.3 分析表征手段

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES, PerkinElmer Optima 4300DV)分析钒钛磁铁矿精矿和还原后样品的化学成分( $FeO$  和  $MFe$  除外, 通过化学分析检测)。采用 X 射线衍射分析(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析钒钛磁铁矿精矿直

接还原过程中的物相组成和微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波加热对还原产物宏观形貌的影响

为研究微波对钒钛磁铁矿直接还原产物宏观形貌的影响, 本试验在 1 100 ~ 1 350℃、C/O 为 1.2、还原 30 min 的条件下进行试验研究, 结果见图 2。

由图 2 可知, 在较低温度还原时, 还原产物表面出现较多的裂缝, 一方面还原温度过低导致煤的气化反应活性不足, 热解反应进行地较为缓慢, 降低煤的热塑性和黏结性, 减弱矿粉颗粒间的结合力; 另一方面不同物质对于微波吸收能力的不同, 导致矿物内部形成明显的局部温差, 产生热应力, 当热应力增大到一定程度超过颗粒间的结合力, 导致样品开裂。当温度升高时, 还原气氛导致煤的气化反应活性增强, 表面的裂缝尺寸逐渐减小, 当温度升到 1 300℃ 时, 裂缝完全消失, 继续升高温度达到 1 350℃ 时, 会熔融形成海绵铁。

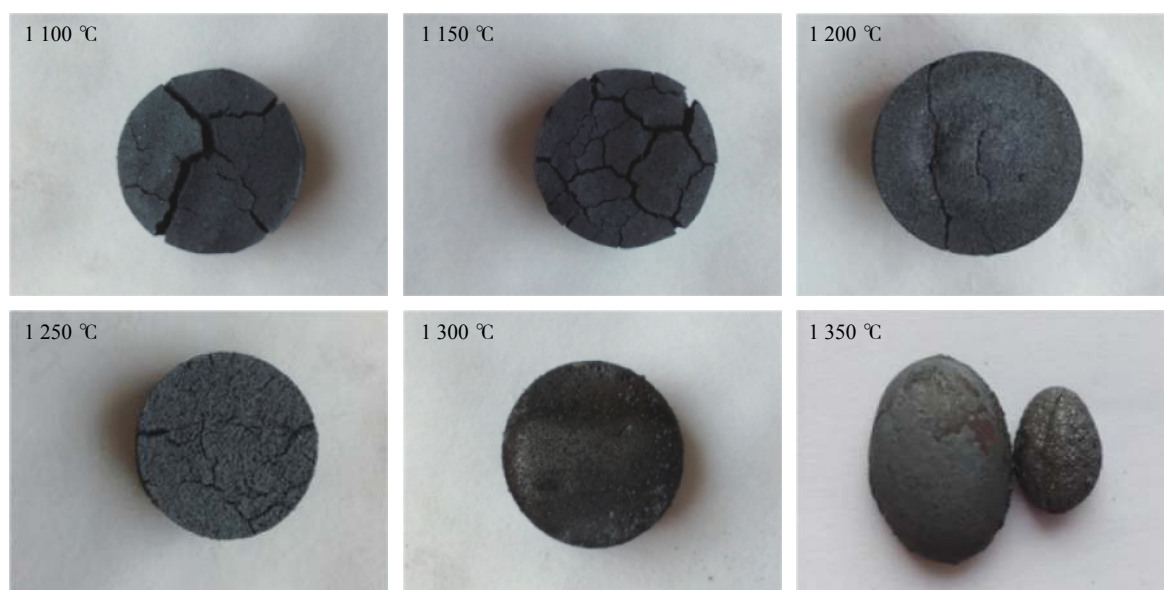


图 2 微波还原的还原产物宏观形貌

Fig. 2 Macro-morphology of reduction products in microwave reduction

### 2.2 微波加热对还原产物物相及微观形貌的影响

上述试验条件下所得到还原产物的 XRD 如图 3 所示。由图 3 可知, 微波加热所得到的还原产物物相主要由金属铁( $Fe$ )、反式钒铁尖晶石( $Fe_2VO_4$ )和含铁黑钛石( $Fe_{0.5}Mg_{0.5}Ti_2O_5$ )组成。其中磁铁矿和钛铁矿还原得到金属铁,  $FeO$  与  $V_2O_5$  反应生成反式钒铁尖晶石, 而含铁黑钛石是由钛铁矿与固体碳反应生成亚铁假板钛矿,  $Mg^{2+}$  固溶入  $FeTi_2O_5$  的晶格

中形成的。还原产物中还含有少量的  $Fe_3O_4$  和  $Fe_2O_3$ , 主要是由于还原后期及降温过程中金属铁再氧化导致的。通过对比传统加热条件下的还原产物 XRD 可以得到结论: 在钒钛磁铁矿还原过程中, 微波加热不会改变其还原产物的物相组成。

采用扫描电镜对上述试验条件下所得到还原产物的微观形貌进行了观测分析, 如图 4 所示。图 4 表明, 传统加热得到的还原产物中金属铁与脉石相



嵌布紧密,相互之间夹杂共生,而且样品内的孔隙较多,结构疏松;当采用微波加热时,还原产物中金属晶粒不断聚集、长大,形成片状分布,并且尺寸较大,相互之间夹杂的现象减少,另外还原后的样品结构致密,气孔减少。一方面由于微波具有整体性加热的

特点,使得样品各个区域不存在较大的温度梯度,形成的晶粒发育良好;另一方面,各种微小粒子在高频微波的作用下迁移更容易,从而减少晶格内部缺陷和空位,使得形成的晶粒结构均匀,样品结构也更致密。

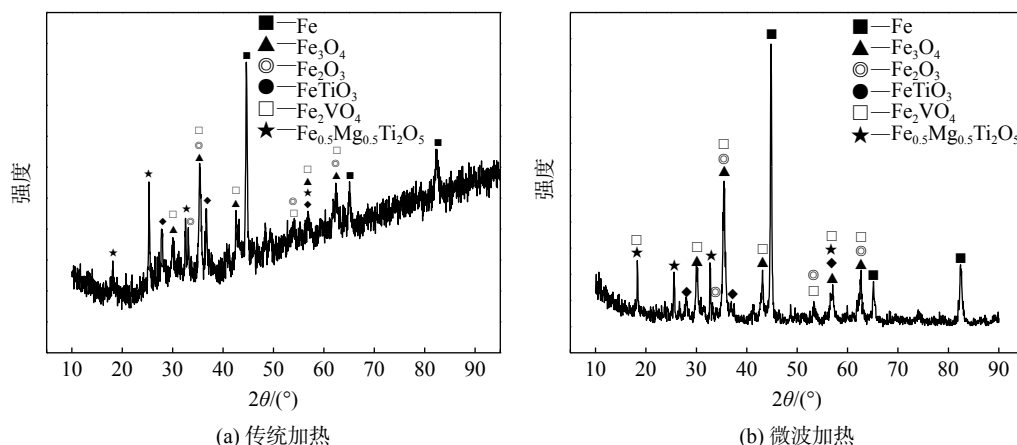


图3 不同加热方式下1300℃还原30min的还原产物XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of reduction products reduced at 1300℃ for 30 min under different heating methods

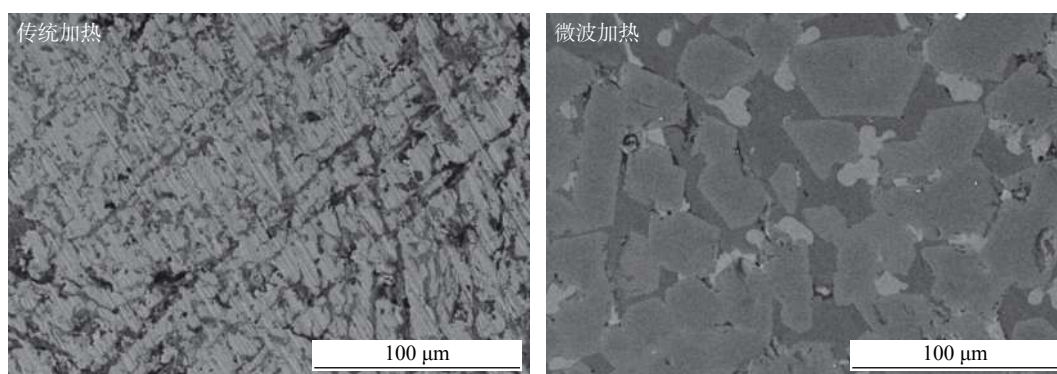


图4 不同加热方式的还原产物的SEM照片

Fig. 4 SEM images of reduction products under different heating methods

### 2.3 微波加热对还原产物金属化率的影响

为了比较传统加热与微波加热对还原产物金属化率的影响,在1100~1350℃、C/O为1.2还原30min的条件下进行试验,结果如图5所示。

由图5可知,微波加热有助于提高钒钛磁铁精矿直接还原金属化率,并且随温度升高逐渐增大,当还原温度为1350℃时,金属化率可达91.91%,比传统加热提高了5.32个百分点;但在较低温度下,金属化率反而比传统加热稍低,主要是由于在1100℃碳的气化反应受到限制,导致还原性气氛不足,加上样品裂缝的存在,限制了离子的扩散和电子的交换,不利于金属铁的还原。当还原温度升高时,一方面

碳的活性得到增强,还原性气氛增多,动力学条件得到改善;另一方面,裂缝和孔隙相对减少,进一步强化了离子在晶格内的扩散以及电子的交换,促进了还原过程的进行,从而提高金属化率。

### 2.4 微波加热对还原产物S、P含量的影响

S和P过高会对钢铁产品质量产生不利的影响,其中S能使钢产生“热脆”,P会使钢产生“冷脆”。因此,严格控制铁水中S和P的含量就显得十分重要。

表3为不同加热方式得到的还原产物中的S、P含量。从表3可见,在较低的温度下,微波加热对脱硫有不利影响,与传统加热相比,还原产物中的S含量反而升高,当温度升高到1250℃时,微波加热

可以脱除一部分的硫。原因在于,一方面微波的极化作用使得硫铁矿中的 Fe-S 键容易断裂,另一方面微波加热可以促使硫铁矿与 CO 发生热脱硫反应,从而形成的游离硫会与周围的氢和氧发生反应,生成  $H_2S$ 、 $SO_2$  和  $COS$  等气态硫<sup>[12]</sup>。而在低温条件下,还原性气氛不足导致脱硫反应和游离硫的扩散变得更难进行,造成脱硫效果不佳,当随温度升高,这一现象会逐渐得到改善。

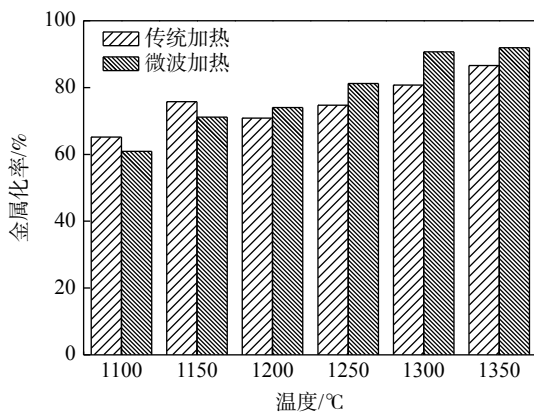


图5 加热方式对金属化率的影响

Fig. 5 Effect of heating method on metallization rate

从表3可见,微波加热对磷的去除效果显著,并且随着温度的升高脱磷效果更明显。这是由于随着温度升高,还原反应剧烈,产生了大量的 CO 和  $CO_2$  气体,在气体向外逸出的过程中将会带出更多的气态磷。另外,对于吸热反应,温度升高有利于反应的进行,脱磷效果更佳。微波加热具有极化作用,可以使磷灰石表面的空位缺陷更容易获得电子和吸附还原性气体,强化了  $Ca_3(PO_4)_2$  的还原,促进了磷的去除<sup>[13]</sup>。

表3 不同加热方式还原产物的 S、P 含量  
Table 3 S and P contents of reduction products under different heating methods

| 温度/℃  | w(S)/% |      | w(P)/% |       |
|-------|--------|------|--------|-------|
|       | 传统加热   | 微波加热 | 传统加热   | 微波加热  |
| 1 100 | 0.24   | 0.31 | 0.10   | 0.027 |
| 1 150 | 0.24   | 0.32 | 0.11   | 0.035 |
| 1 200 | 0.28   | 0.35 | 0.095  | 0.041 |
| 1 250 | 0.32   | 0.30 | 0.081  | 0.024 |
| 1 300 | 0.32   | 0.29 | 0.090  | 0.032 |
| 1 350 | 0.29   | 0.28 | 0.077  | 0.038 |

### 3 结论

以钒钛磁铁矿精矿为原料,无烟煤为还原剂进行直接还原过程研究,考察了不同加热方式对还原过程的影响,得到结论如下:

1)微波加热得到的还原产物的金属化率随温度升高逐渐增大,在还原温度为 1 350℃ 时,金属化率可达到 91.91%,比传统加热提高了 5.32 个百分点。

2)相比于传统加热,微波加热不会改变还原过程中的物相组成,但能够使还原产物中晶粒分布均匀,尺寸变大,有利于后续磁选过程中金属铁与脉石相的分离。

3)微波加热可以明显去除物料中 P 元素,而对于 S 元素的去除效果不显著,在 1 350℃ 时传统加热获得的产物中 P 含量为 0.077%,微波加热为 0.038%,相应地,产物中 S 含量分别为 0.29% 和 0.28%。

### 参考文献

- [1] Du Hegui. Principle of smelting vanadium titanium magnetite in blast furnace[M]. Beijing: Science Press, 1996: 1-16.  
(杜鹤桂. 高炉冶炼钒钛磁铁矿原理[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 1-16.)
- [2] Wang Xiqing. Blast furnace smelting of vanadium titanium magnetite[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 1-18.  
(王喜庆. 钒钛磁铁矿高炉冶炼[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 1-18.)
- [3] Tan Qiyong, Chen Bo, Zhang Yushu, et al. Resource characteristics and comprehensive recycling status of vanadium titanium magnetite in Panxi area[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2011, (6): 6-9.  
(谭其尤, 陈波, 张裕书, 等. 攀西地区钒钛磁铁矿资源特点与综合回收利用现状[J]. *矿产综合利用*, 2011, (6): 6-9.)
- [4] Liang Diande. Discussion on the application of direct reduction technology in separation and extraction of vanadium from vanadium titanium magnetite[J]. *Chongqing Iron and Steel Technology*, 2002, 45(3): 1-6.  
(梁典德. 直接还原技术在钒钛磁铁矿铁钛分离和提钒工艺中的利用探讨[J]. *重钢技术*, 2002, 45(3): 1-6.)
- [5] Liu Gongguo. Experimental study on comprehensive utilization of vanadium titanium magnetite based on rotary hearth furnace direct reduction process[J]. *Iron and Steel Research*, 2012, 40(2): 4-7.

- (刘功国. 基于转底炉直接还原工艺的钒钛磁铁矿综合利用试验研究[J]. 钢铁研究, 2012, 40(2): 4-7.)
- [6] Zhang Dajiang, Chen Dengfu, Xu Chushao, *et al.* Study on direct reduction process of coal based rotary kiln for low grade iron ore[J]. *Acta Sinica Sinica*, 2009, (S1): 152-156.  
(张大江, 陈登福, 徐楚韶, 等. 低品位铁矿石煤基回转窑直接还原研究过程[J]. 工程学报, 2009, (S1): 152-156.)
- [7] Li Zhanjun, Liu Gongguo, Qin Jie, *et al.* Causes and countermeasures of bottom rise in direct reduction of vanadium titanium ore with rotary hearth furnace[J]. *Metallurgy of China*, 2015, (7): 40-45.  
(李占军, 刘功国, 秦洁, 等. 钒钛矿转底炉直接还原炉底上涨成因及对策[J]. 中国冶金, 2015, (7): 40-45.)
- [8] Zheng Peng. Experimental study on reduction smelting of vanadium titanium magnetite[J]. *Nonferrous Mining and Metallurgy*, 2017, 33(4): 35-37, 17.  
(郑鹏. 钒钛磁铁矿还原熔炼试验研究[J]. 有色矿冶, 2017, 33(4): 35-37, 17.)
- [9] Zhang Wenpu. Research and development progress of microwave heating technology in metallurgical industry[J]. *China Molybdenum Industry*, 2007, 31(6): 20-23.  
(张文朴. 微波加热技术在冶金工业中的应用研发进展[J]. 中国钼业, 2007, 31(6): 20-23.)
- [10] Wu Wenhua, Tang Huiqing, Huang Wudi. Microwave drying and roasting pellets[J]. *Journal of Beijing University of Science and Technology*, 1994, 16(2): 118-122.  
(武文华, 唐惠庆, 黄务涤. 微波干燥和焙烧球团矿[J]. 北京科技大学学报, 1994, 16(2): 118-122.)
- [11] Wang Junpeng, Jiang Tao, Liu Yajing, *et al.* Microwave assisted grinding experiment of vanadium titanium magnetite[J]. *Journal of Northeast University (Natural Science Edition)*, 2017, 38(11): 1559-1563.  
(王俊鹏, 姜涛, 刘亚静, 等. 钒钛磁铁矿微波助磨试验[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(11): 1559-1563.)
- [12] Duan Dongping, Wan Tianji, Guo Zhancheng. Transformation behavior of sulfur in carbon containing pellets[J]. *Acta Iron and Steel Research*, 2005, 17(5): 16-21.  
(段东平, 万天骥, 郭占成. 硫在含碳球团内的转化行为[J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(5): 16-21.)
- [13] Zhang Hui, Jin Yonglong, He Zhijun. Study on extraction and dephosphorization of high phosphorus iron ore by microwave[J]. *Gansu Metallurgy*, 2011, 33(1): 1-3.  
(张辉, 金永龙, 何志军. 微波作用高磷铁矿提铁脱磷的研究[J]. 甘肃冶金, 2011, 33(1): 1-3.)

编辑 杨冬梅

(上接第96页)

- [9] Hu Fangfang, Zhang Yimin, Chen Tiejun, *et al.* Experimental study on alkali-activated stone coal acidizing vanadium tailings based geopolymer[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(12): 2449-2454.  
(胡芳芳, 张一敏, 陈铁军, 等. 石煤提钒尾渣制备地聚合物的研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(12): 2449-2454.)
- [10] Han Tao. The distribute characteristic of slag powder and influence on strength of cement[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2004.  
(韩涛. 矿渣粉粒度分布特征及其对水泥强度的影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2004.)
- [11] Wang Changlong, Ni Wen, Qiao Chunyu, *et al.* Preparation and properties of iron tailings aerated concrete[J]. *Journal of Materials Research*, 2013, (2): 157-162.  
(王长龙, 倪文, 乔春雨, 等. 铁尾矿加气混凝土的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2013, (2): 157-162.)
- [12] Wang Bin. Study on preparation and performance of iron tailings aerated concrete[D]. Shenyang: Shenyang Construction University, 2015.  
(王斌. 铁尾矿加气混凝土的制备及其性能研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2015.)
- [13] Jiao Xiangke, Zhang Yimin. Activation of a low-reactive and silica-rich tailing and evaluation of its reactivity in geopolymeric reaction[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 24(1): 112-119.  
(焦向科, 张一敏. 低活性高硅尾矿的活化及其在矿物聚合反应中的活性评价[J]. 硅酸盐通报, 2015, 24(1): 112-119.)

编辑 邓淑惠