

氢-碳协同还原钒钛磁铁矿试验研究

张双武¹, 邢相栋^{1,2*}, 赵贵清¹, 代文林², 郭鹏辉²

(1. 酒泉钢铁(集团)有限责任公司, 甘肃 嘉峪关 735100; 2. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用钒钛磁铁矿精矿粉内配兰炭骨料与氢气进行协同还原的方式, 探究了骨料量和还原温度对钒钛磁铁矿气基还原金属化率以及抗压强度的影响, 并运用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)以及X射线计算机断层扫描(XCT)方法分析了还原产物物相、微观形貌以及孔隙结构变化。结果表明, 在氢气气氛下内配兰炭还原可显著提升钒钛磁铁矿的还原效果; 在氮气气氛下, 兰炭并未将钒钛磁铁矿还原。内配兰炭的钒钛磁铁矿还原后, 金属铁的XRD衍射峰增强, 而碳的衍射峰降低。在内配兰炭还原后的试样表面, 兰炭颗粒保存较好且附近孔隙较多, 内嵌兰炭提高了试样内部的孔隙数量并增大了孔径, 促进还原气体深入试样参与还原, 从而提高了钒钛磁铁矿还原效果。

关键词: 钒钛磁铁矿; 直接还原; 兰炭; 金属化率; 氢-碳协同

中图分类号: TF556

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0118-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Experimental study on hydrogen-carbon synergistic reduction of vanadium-titanium magnetite

ZHANG Shuangwu¹, XING Xiangdong^{1,2*}, ZHAO Guiqing¹, DAI Wenlin², GUO Penghui²

(1. Jiuquan Iron & Steel (Group) Co., Ltd., Jiayuguan 735100, Gansu, China; 2. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: The study explored the effects of aggregate quantity and reduction temperature on the gas-based reduction metallization rate and compressive strength of vanadium-titanium magnetite through a synergistic reduction method using vanadium-titanium magnetite concentrate powder internally mixed with semi-coke aggregate and hydrogen. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray computed tomography (XCT) were employed to analyze the phase composition, micro-morphology, and pore structure changes of the reduced products. The results indicated that the reduction effect of vanadium-titanium magnetite was significantly enhanced when reduced with internally mixed semi-coke in hydrogen atmosphere. In contrast, no reduction of vanadium-titanium magnetite was observed with semi-coke in a nitrogen atmosphere. After the reduction of vanadium-titanium magnetite mixed with semi-coke, the XRD diffraction peaks of metallic iron were intensified, while the semi-coke diffraction peaks were decreased. On the surface of the samples after reduction with semi-coke, the semi-coke particles remained relatively intact, with numerous pores in their vicinity. The embedded semi-coke increased the number of pores within the samples and enlarged the pore diameters, facilitating the penetration of reducing gases into the samples for reduction, thus enhancing the reduction effect of vanadium-titanium magnetite.

收稿日期: 2024-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(52174325); 陕西省创新能力支撑计划(2023-CX-TD-53)。

作者简介: 张双武, 1971年出生, 男, 河南通许人, 高级工程师, 主要从事冶金新技术、循环经济新技术等领域的研究工作,

E-mail: 17693110936@163.com; *通讯作者: 邢相栋, 1983年出生, 男, 山东日照人, 教授, 主要从事高炉炼铁相关研究工作,

E-mail: xaxxd@xauat.edu.cn。

Key words: vanadium-titanium magnetite, direct reduction, semi-coke, metallization rate, hydrogen-carbon synergy

0 引言

钒钛磁铁矿矿物组成复杂,是钒、钛、铬等重要资源的主要载体。我国拥有丰富的钒钛磁铁矿资源,而高效合理地利用钒钛磁铁矿中的铁、钒、钛资源是一项重要任务^[1-3]。目前,传统高炉冶炼工艺是处理钒钛磁铁矿的常用方法,但由于焦炭资源有限、能源消耗大以及含钛高炉渣未得到有效回收利用而造成严重污染等原因,其发展受到限制^[4-6]。

近年来,直接还原工艺得到了迅速发展,这为钒钛磁铁矿的高效利用开辟了新的途径。其中气基还原工艺凭借效率高、能耗少、污染低等特点引起了研究者的广泛关注^[7-13]。 H_2 作为新型清洁能源,还原产物是无害的水,可以减少温室气体二氧化碳的排放,用 H_2 代替焦炭进行还原可以有效地减少环境问题^[14-16]。许多研究者采用氢气还原铁矿石^[19-22],高晗等^[17]使用原位观察法,研究了 H_2 气氛下温度对高磷矿还原过程矿相结构演变规律以及金属铁析出的影响,发现调节还原温度可以避免气基还原过程中矿粉颗粒黏结失流,同时提升高磷矿还原效率。张伏龙等^[18]在 $800 \sim 1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的 H_2 气氛条件下,对贵州鲕状赤铁矿进行了恒温还原研究,发现当还原温度为 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$,还原时间为 150 min ,二元碱度为 1.0 时,可以获得金属化率为 91.15% 的直接还原产物,而原矿中 CaO 的加入促进了 $FeAl_2O_4$ 和 Fe_2SiO_4 的还原,是还原产物金属化率提高的主要原因。

现阶段关于钒钛磁铁矿直接还原的研究主要集中在煤基还原和气基还原^[23-26]。煤基还原以碳质材料作为核心还原剂,使用消耗量大;而气基还原中一般采用混合气体,单独采用氢气还原钒钛磁铁矿的研究较少。作为碳质材料的兰炭一般都只会被用作煤基还原剂来使用,兰炭还有强度较高且耐高温的特点,若将其用作骨料是非常适合的选择,团队先前的研究^[27]表明钒钛磁铁矿内配兰炭做骨料能提高含氢气基还原效果。基于此,笔者以内配兰炭为钒钛磁铁矿粉骨料,开展了骨料量和还原温度对钒钛磁铁矿氢/碳耦合还原后产物金属化率及抗压强度影响的研究。利用XRD、SEM-EDS以及XCT等表征技术,分析还原产物的物相转变、微观形貌变化以及内部结构变化,揭示了氢-碳协同还原钒钛磁

铁矿的机理,为钒钛磁铁矿资源的绿色高效利用开辟了新途径。

1 试验条件

1.1 试验原料

试验所用钒钛磁铁矿精矿的化学成分如表1所示。

表1 钒钛磁铁矿精矿化学成分
Table 1 The composition of vanadium-titanium magnetite concentrates %

TFe	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
55.00	32.13	9.50	0.73	4.20	4.10	0.84	3.30	0.68

对试验所用骨料(兰炭)进行工业分析。骨料的主要成分为 81.05% 的固定碳、 9.82% 的灰分和 9.13% 的挥发分。内配骨料的固定碳含量较高,而灰分和挥发分含量较低。

利用XRD研究了钒钛磁铁矿精矿的相组成,并用Jade软件进行分析。由图1可知,钒钛磁铁矿精矿的矿相组成较为复杂,主要为钛磁铁矿($Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4$)、钛铁矿($FeTiO_3$)、钛铁晶石(Fe_2TiO_4)和钒磁铁矿(Fe_2VO_4)。

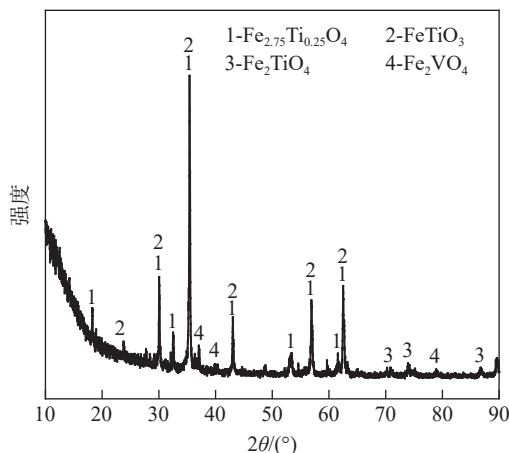


图1 钒钛磁铁矿精矿 XRD 谱图

Fig. 1 XRD analysis of vanadium-titanium magnetite

1.2 试验方法

将钒钛磁铁矿精矿粉和兰炭分别破碎至 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 和 $150 \sim 180\text{ }\mu\text{m}$,烘干后将一定比例的聚乙烯醇加入其中混合均匀(依据与钒钛磁铁矿精矿粉的质量比确定兰炭与聚乙烯醇的用量,矿粉的用量为 6.00 g/个)。使用手板式压片机在 15 MPa 的压力状态下持续 3 min ,将混合物压制成 $\text{Ø}10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$

的团块。将压好的团块置于烘箱内,在 105 ℃ 下干燥 6 h 后,烘干水分,并称量团块质量。将其置于坩埚并在竖炉中通入 3 L/min 的氮气,按 10 ℃/min 的速率升温至设定温度(试验装置如图 2 所示)。随后,密封反应器后迅速切换至同样流量的氢气。还原结束后,立即切换至氮气气氛冷却,排空反应气体,冷却至室温后取出试样,称量质量并测量其抗压强度。氮气气氛下的试验则不切换气体,其他方法同氢气还原试验一致。

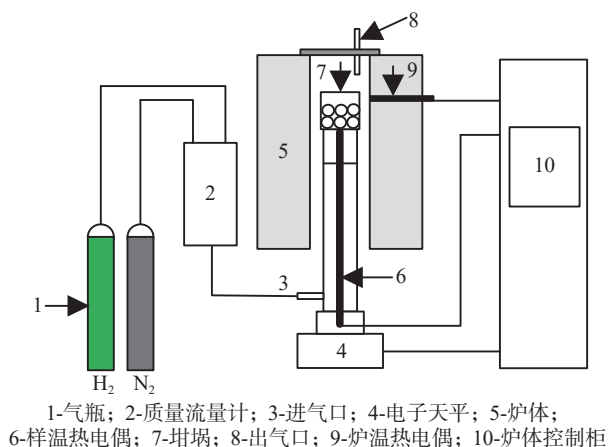


图 2 竖炉设备示意

Fig. 2 Schematic diagram of shaft furnace equipment

利用数显压力强度测试机检测还原后试样的强度。启动设备,待仪器载物台的样品破裂且仪器停止读数时,记录所得数据。

采用 X 射线计算机断层扫描(XCT)对不同气氛下内嵌骨料还原后试样进行表征,然后进行切片、三维重构和阈值处理。

试样的金属化率由还原后试样中金属铁与全铁质量比确定,如式(1)所示。

$$\eta = \frac{M_{\text{Fe}}}{T_{\text{Fe}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为试样的金属化率,%; M_{Fe} 为试样的金属铁含量, g; T_{Fe} 为试样的全铁含量, g。

金属铁与全铁的测定:按照 GB/T 6730.6-2016 规定使用三氯化铁-乙酸钠滴定法测定试样的金属铁含量;按照 GB/T 6730.5-2022 规定使用三氯化钛还原滴定法测定试样的全铁含量。

2 结果与讨论

2.1 还原因素的影响

2.1.1 骨料量

图 3 为 H_2 和 N_2 两种气氛下还原温度 1 100 ℃、

还原时间 60 min,加入兰炭做骨料,骨料量对钒钛磁铁矿金属化率的影响。

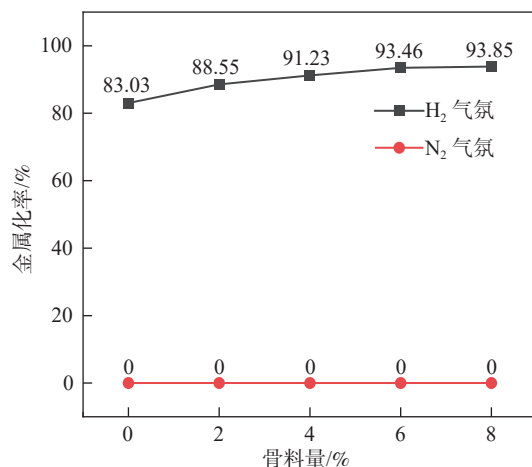


图 3 骨料量对钒钛磁铁矿金属化率的影响

Fig. 3 Effect of aggregate quantity on metallization rate of vanadium-titanium magnetite

由图 3 可知,加入兰炭做骨料后,钒钛磁铁矿在 H_2 气氛下的还原效果显著提高。随着骨料添加量的增加,钒钛磁铁矿金属化率呈显著上升趋势;当骨料量增加到一定程度后,继续增加骨料量,金属化率上升幅度变小。在 N_2 气氛下,试样的金属化率始终为 0。表明在 N_2 气氛下,无论配加多少兰炭骨料都无法将矿物中的含铁化合物还原成金属铁。

图 4 显示了在 H_2 气氛下还原温度 1 100 ℃、还原时间 60 min 条件下,骨料量对钒钛磁铁矿试样抗压强度的影响。随骨料添加量的增加,还原后试样的抗压强度呈下降趋势。在初始阶段,试样抗压强度随骨料量增加明显降低;骨料量超过 6% 后,抗压强度下降幅度减小。

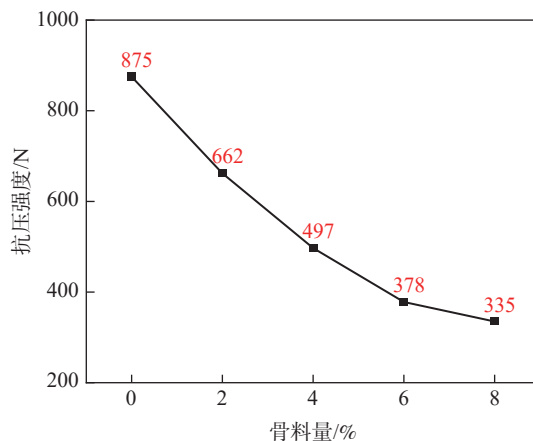


图 4 骨料量对钒钛磁铁矿抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of aggregate quantity on compressive strength of vanadium-titanium magnetite

2.1.2 还原温度

图5为 H_2 和 N_2 两种气氛下,骨料量6%、还原时间60 min条件下,还原温度对钒钛磁铁矿金属化率的影响。试样的金属化率随还原温度的升高而增大,还原温度低于1100℃时,提升还原温度对金属化率影响显著。然而,还原温度提升至1100℃以上时,试样的金属化率增幅较小。在 N_2 气氛下,试样的金属化率始终为0。说明在 N_2 气氛下,兰炭骨料无法将矿物中的含铁化合物还原成金属铁。

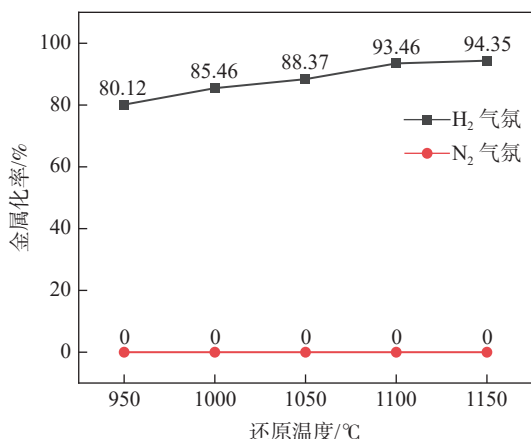


图5 还原温度对钒钛磁铁矿金属化率的影响

Fig. 5 Effect of reduction temperature on metallization of vanadium-titanium magnetite

图6为 H_2 气氛下骨料量6%、还原时间60 min,还原温度对试样抗压强度的影响。随着还原温度提高,试样的抗压强度逐渐减小。还原温度从950℃升至1100℃时,抗压强度下降幅度较大;进一步升高温度至1150℃,抗压强度下降幅度减小。

2.2 物相分析

为了探究内配兰炭骨料对钒钛磁铁矿还原过程中物相转变的影响,采用了XRD对骨料量为0和6%的试样在1100℃的 N_2 和 H_2 气氛下还原后进行了检测。由图7可知,在 H_2 气氛下,内配兰炭骨料与未配兰炭骨料进行氢/碳耦合的试样相比,内配兰炭骨料的物相出现了碳的衍射峰,且金属Fe衍射峰增强,说明更多的单质Fe被还原出来。在 N_2 气氛下,内配兰炭骨料还原后的物相并未发生改变,只是各衍射峰强度有所不同,且C衍射峰一直存在,说明内配兰炭在 N_2 气氛下并未将钒钛磁铁矿还原或还原程度非常低,内配兰炭骨料难以在1100℃作为钒钛磁铁矿的还原剂。

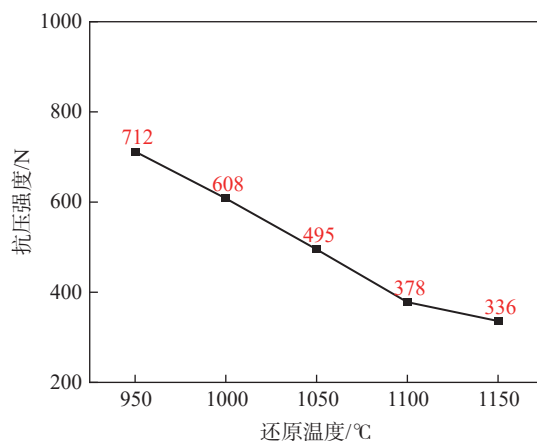


图6 还原温度对钒钛磁铁矿抗压强度的影响

Fig. 6 Effect of reduction temperature on compressive strength of vanadium-titanium magnetite

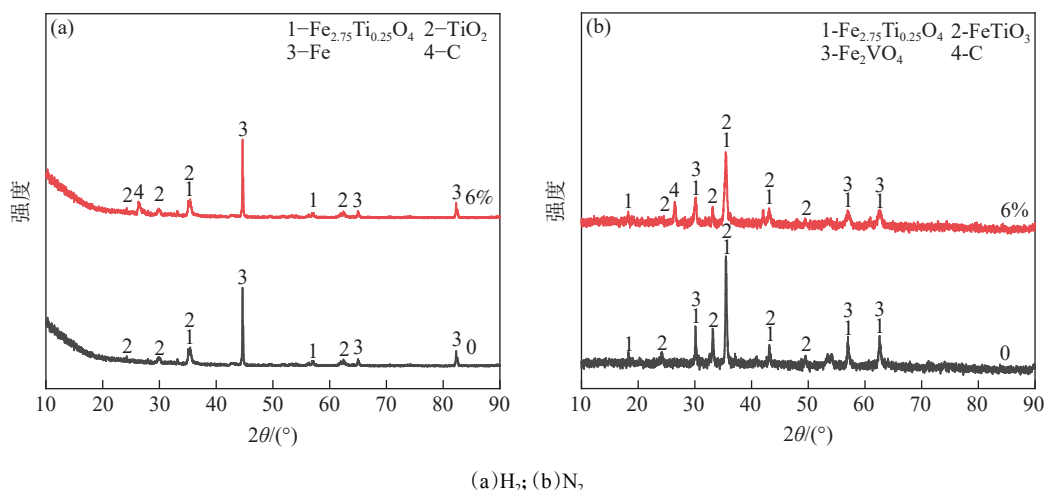


图7 还原产物的XRD图谱

Fig. 7 XRD patterns of reduction products

2.3 微观形貌

图8是骨料含量为6%的试样在 H_2 气氛、还原时间为60 min,不同温度还原后的SEM图,图9

是图8中点1、点2、点3的EDS图。由图8可见,内配兰炭骨料的试样在 H_2 气氛下进行氢碳耦合还原过程中,随着温度的升高,还原效果提升较为明显,

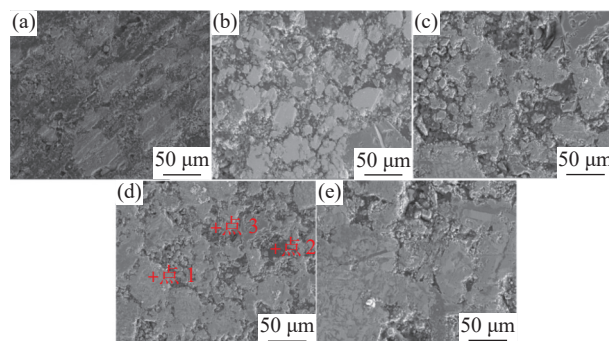
大面积的金属 Fe 连着形成片状区域。C 颗粒较完整地保存在试样表面,同时,在 C 颗粒的附近分布着大量的孔洞。

由图 9 可见,点 1 是金属铁,点 2 是兰炭,点 3 是渣相。大量金属 Fe(点 1)生长聚集形成片状与渣相(点 3)分离,C 颗粒(点 2)集中分布在孔隙附近。

图 10 为 6% 骨料量的试样在 H_2 气氛下还原后的图谱扫描分析结果。由图 10 可知,试样的还原效果良好,铁元素非常集中且大面积存在,碳元素主要在孔隙中,钛、钒和硅等元素主要集中在渣相中,且钛和钒紧密相连。

图 11、12 分别展示了在 N_2 气氛下,骨料含量为 6%、还原时间为 60 min 的试样在不同还原温度下的 SEM 及 EDS 分析结果。由图 11 可知,随着还原温度的升高,试样的孔隙数量逐渐增多,兰炭颗粒

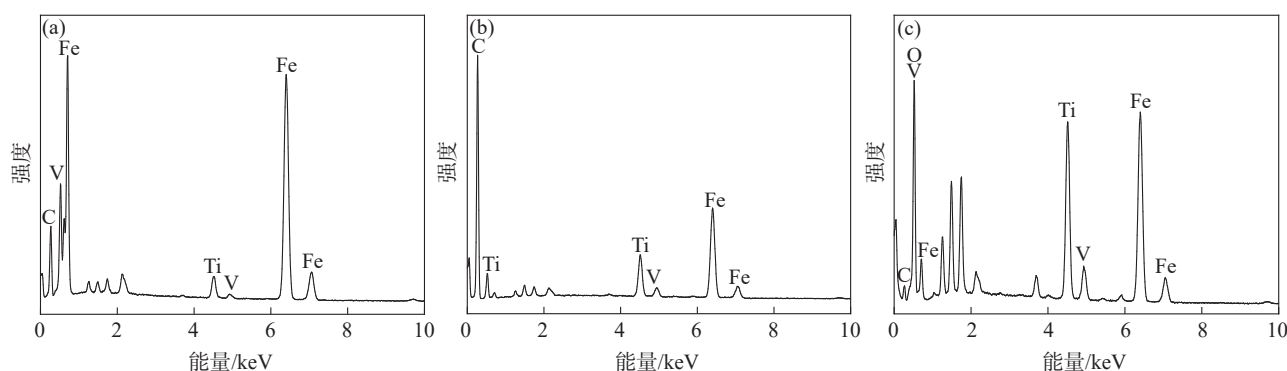
较好地保存在试样内部,可以清晰地看到孔隙主要集中在兰炭颗粒附近,兰炭颗粒的骨架作用有助于孔隙形成。



(a)950 °C; (b)1 000 °C; (c)1 050 °C; (d)1 100 °C; (e)1 150 °C

图 8 钒钛磁铁矿 H_2 气氛还原的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of vanadium-titanium magnetite reduced in H_2 atmosphere



(a)点 1; (b)点 2; (c)点 3

图 9 钒钛磁铁矿 H_2 气氛还原后的 EDS 图像

Fig. 9 EDS images of vanadium-titanium magnetite after reduction in H_2 atmosphere

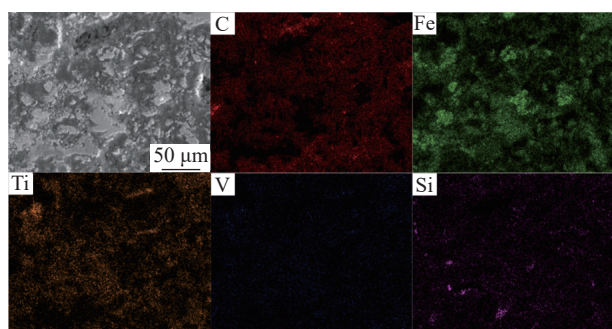


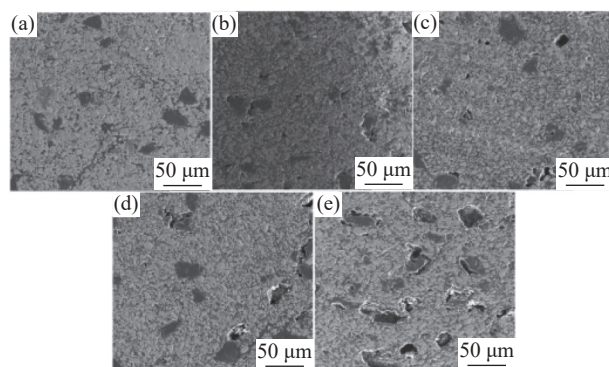
图 10 钒钛磁铁矿 H_2 还原的图谱扫描分析

Fig. 10 EDS maps of vanadium-titanium magnetite reduced in H_2 atmosphere

由图 12 可以看出,大量的兰炭颗粒(点 1)在高温下仍可以完整地存在,几乎不受影响,矿相(点 2)未发生还原反应,没有单质 Fe 的存在。

N_2 气氛下内嵌骨料还原面扫描结果如图 13 所示。可看出 C 主要分布在孔隙附近,兰炭起到良好

的骨料作用,增加了试样内部的孔隙数量;V、Ti 和 Si 富集在 Fe 中,说明试样基本未发生还原反应,各种元素紧密共生在一起。



(a)950 °C; (b)1 000 °C; (c)1 050 °C; (d)1 100 °C; (e)1 150 °C.

图 11 钒钛磁铁矿 N_2 气氛还原的 SEM 形貌

Fig. 11 SEM images of vanadium-titanium magnetite reduced in N_2 atmosphere

2.4 X 射线计算机断层扫描分析

试样还原后的微观结构是影响还原效果的关键因素之一,特别是孔隙数量和尺寸,它决定着还原气体能否深入试样内部深度还原。为了进一步了解内嵌兰炭骨料对还原后试样内部孔隙的影响,采用XCT 表征了不同气氛下内嵌骨料还原后试样,然后

进行切片、三维重构和阈值处理,处理后三维重构及阈值处理的结果如图 14 所示。图 14(a1)~(d1)显示了经切片处理后的三维重构结果,(a2)~(d2)显示了阈值处理后结果,(a3)~(d3)显示了提取的孔隙结构结果。

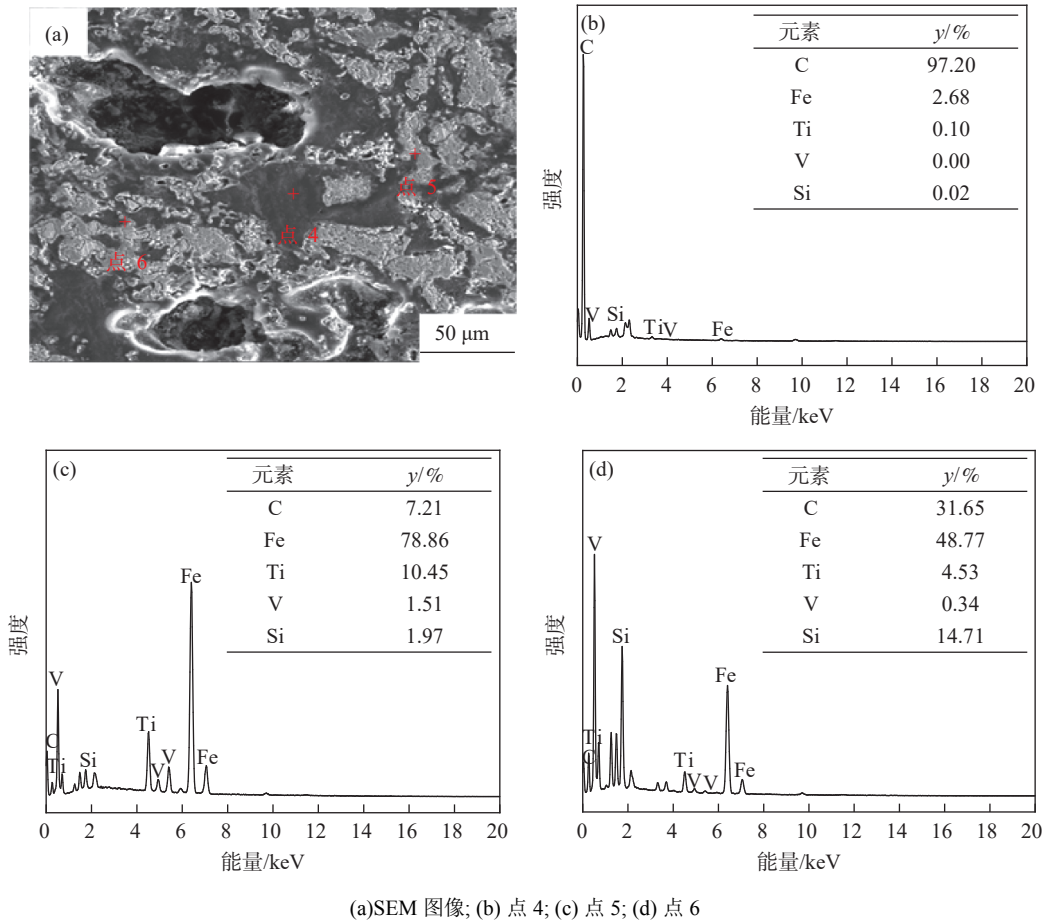


图 12 钒钛磁铁矿 N₂ 气氛还原的 EDS 图像

Fig. 12 EDS images of vanadium-titanium magnetite reduced in N₂ atmosphere

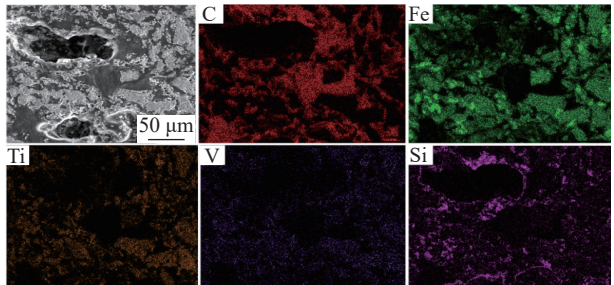


图 13 钒钛磁铁矿 N₂ 还原的图谱扫描分析

Fig. 13 EDS maps of vanadium-titanium magnetite reduced in N₂ atmosphere

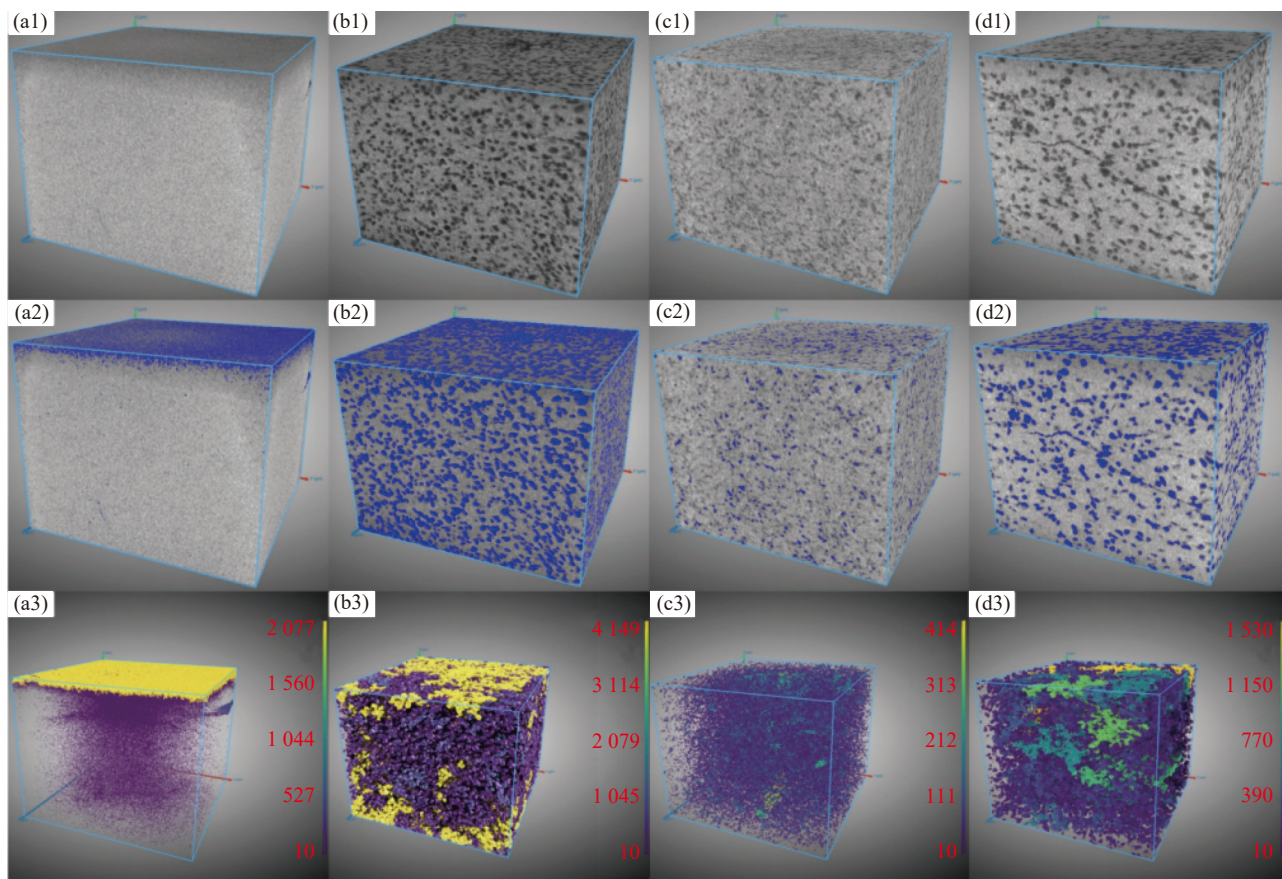
在 H₂ 气氛下内嵌 0 骨料量的试样还原后内部孔隙较少,且主要的孔隙来自于试样表层,这是因为氢气首先接触到试样外部与之发生气固反应,随后逐渐向内还原,但生成的还原产物(FeTi₂O₅ 等)也造

成了孔隙堵塞,氢气难以深入试样内部继续还原,导致还原效率不高。内嵌 6% 骨料量的试样还原后内部孔隙数量明显增多且深入试样内部,这有利于氢气进入试样内部,提高还原效率。在 N₂ 气氛下内嵌 0 骨料量的试样还原后,孔隙虽然也遍布在试样内部,但孔隙数量较少且孔径较小;而内嵌 6% 骨料量的试样还原后,内部孔隙数量明显增多且孔隙也明显变大,同时在这些孔隙附近可以看到许多兰炭颗粒,说明内嵌骨料在试样内部主要起到支撑孔隙的作用,从而为还原提供了很好的动力条件。

为了进一步说明内嵌骨料对试样还原后的孔隙变化的影响,将还原后试样的孔隙等效直径数据提取并进行整理绘图,所得结果如图 15 所示。在

H_2 气氛下内嵌 0 骨料还原后的试样内部孔隙等效直径基本上都在 $10 \sim 50 \mu m$, 而 $50 \mu m$ 以上的孔隙非常少, 几乎没有 $200 \mu m$ 以上的孔隙。然而内嵌 6% 骨料还原后的试样的孔隙分布频率有了明显变化, 虽然在 $10 \sim 50 \mu m$ 的孔隙频率也很高, 但频率

却下降。在 $50 \sim 500 \mu m$ 的孔隙频率大幅度提高, 在 $500 \sim 2000 \mu m$ 也出现了孔隙。可以明显看到内嵌骨料对试样还原内部孔隙有巨大提升, 从而提升了试样的还原效率。



(a1) ~ (a3) H_2 气氛 0 骨料; (b1) ~ (b3) H_2 气氛 6% 骨料; (c1) ~ (c3) N_2 气氛 0 骨料; (d1) ~ (d3) N_2 气氛 6% 骨料

图 14 还原后样品的 XCT 图像
Fig. 14 XCT image of the reduced sample

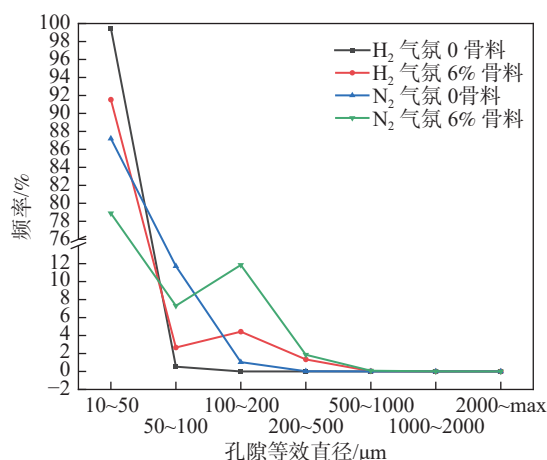


图 15 内嵌骨料还原后的孔径等效直径分布频率

Fig. 15 Frequency diagram of pore size equivalent diameter distribution after embedded aggregate reduction

在 N_2 气氛下内嵌 0 骨料还原后, 试样内部孔隙等效直径在 $10 \sim 414 \mu m$ 范围内, 孔隙大部分集中在 $10 \sim 100 \mu m$ 范围内, $200 \mu m$ 以上的孔隙数量却非常少; 然而在内嵌 6% 骨料还原后, 试样内部的孔隙等效直径明显增大, 孔隙虽然也主要集中在 $10 \sim 100 \mu m$, 但在 $100 \sim 500 \mu m$ 范围内孔隙的数量显著增多, 相较于内嵌 0 骨料的试样, 提升效果明显。这说明即使在 N_2 气氛下内嵌骨料也可以增加试样内部的孔隙数量和增大孔隙尺寸。

2.5 钒钛磁铁矿氢-碳协同还原机理

结合试验和检测分析结果, 总结了钒钛磁铁矿氢-碳协同还原机理, 如图 16 所示。 H_2 扩散至配加兰炭骨料试样表面发生反应产生 H_2O , 随后, H_2O 与兰炭骨料发生水煤气反应, 如式(2)所示。

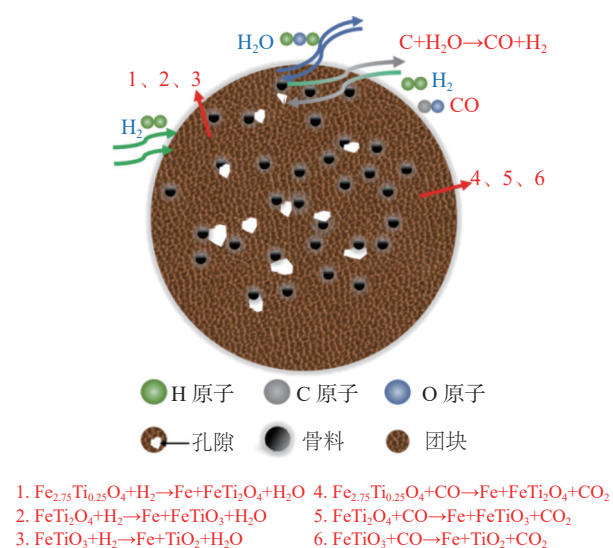
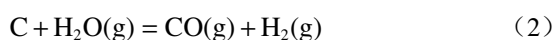


图 16 钒钛磁铁矿氢-碳协同还原机理

Fig. 16 Mechanism diagram of hydrogen-carbon synergistic reduction of vanadium-titanium magnetite



水煤气反应产生的 CO 和 H₂ 在试样内部可以发生微区还原反应。未反应的兰炭骨料起到了支撑

作用, 有助于孔隙的形成, 随着孔隙增多, 为 H₂ 向内扩散提供了通道, 同时, 还原产物能够通过孔隙向外扩散。

3 结论

1) H₂ 气氛下, 骨料量 6%、还原温度 1 100 ℃ 以及还原时间 60 min 条件下, 金属化率可达到 93.85%, 内配兰炭做骨料进行氢/碳耦还原可以显著提升钒钛磁铁矿的还原效果。

2) N₂ 气氛下, 试样的物相并未发生转变, 作为内配骨料的兰炭基本上未参与还原; 兰炭颗粒在试样中保存效果良好, 可以清晰地看到孔隙主要集中在兰炭颗粒附近, 兰炭颗粒的骨架作用有助于孔隙的形成。

3) 兰炭骨料在试样内部起到支撑作用, 改善了还原气体的内部扩散路径。兰炭的添加有效强化了试样内部的还原环境, 与外部还原气氛形成协同效应, 促进了还原性气体更充分地参与反应, 进而大幅度提高了钒钛磁铁矿的还原效率。

参考文献

- [1] LUO L G, PANG J M, LI X, *et al.* Experiment on separation of iron and titanium by reduction-grinding process of vanadium titanomagnetite[J]. Iron and Steel, 2024, 59(8): 13-18, 49.
(罗林根, 庞建明, 李新, 等. 钒钛磁铁矿还原-磨选工艺分离铁钛试验[J]. 钢铁, 2024, 59(8): 13-18, 49.)
- [2] WANG X Y, ZHAO H Q, QI Y H, *et al.* Research and development of direct reduction of vanadium-titanium magnetite[J]. China Metallurgy, 2024, 34(2): 1-8, 51.
(王新宇, 赵海泉, 齐渊洪, 等. 钒钛磁铁矿直接还原的研究与发展[J]. 中国冶金, 2024, 34(2): 1-8, 51.)
- [3] YANG S P, HE S H, WANG M, *et al.* Optimization experiment of coal-based reduction smelting and vanadium recovery of vanadium-titanium magnetite[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2024, 48(7): 989-998.
(杨双平, 何少红, 王苗, 等. 钒钛磁铁矿煤基还原熔分及钒回收率优化试验[J]. 稀有金属, 2024, 48(7): 989-998.)
- [4] YUAN Y P, ZHOU Y Q, HONG L K, *et al.* Experimental study on reduction of vanadium-titanium magnetite with hydrogen and biomass[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(1): 113-118.
(袁艺旁, 周玉青, 洪陆阔, 等. 氢气协同生物质还原钒钛磁铁矿试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(1): 113-118.)
- [5] HOU P, YU W Z, BAI C G, *et al.* Viscous flow properties and influencing factors of vanadium titanium magnetite smelting iron[J]. Iron and Steel, 2022, 57(1): 57-65.
(侯飘, 余文轴, 白晨光, 等. 钒钛磁铁矿冶炼铁水的黏流性能及其影响因素[J]. 钢铁, 2022, 57(1): 57-65.)
- [6] TONG S, AI L Q, HONG L K, *et al.* Metallurgical effect of microwave-hydrogen synergistic reduction for vanadium-titanium magnetite concentrate[J]. China Metallurgy, 2023, 33(11): 48-54.
(佟帅, 艾立群, 洪陆阔, 等. 微波-氢气协同还原钒钛磁铁矿精矿的冶金效果[J]. 中国冶金, 2023, 33(11): 48-54.)
- [7] JI C Q, YANG Y H, XU L, *et al.* Comprehensive utilization of associated sulfur resources of Panxi vanadium titanium magnetite and its significance for low-carbon development[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(4): 19-26.
(冀成庆, 杨耀辉, 徐璐, 等. 攀西钒钛磁铁矿伴生硫资源综合利用及其低碳发展意义[J]. 矿产综合利用, 2023(4): 19-26.)
- [8] CHU M S, TANG Y, LIU Z G, *et al.* Present situation and progress of comprehensive utilization for high chromium vanadium bearing titanomagnetite[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017, 29(5): 335-344.
(储满生, 唐珏, 柳政根, 等. 高铬型钒钛磁铁矿综合利用现状及进展[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(5): 335-344.)
- [9] HU T, LÜ X W, BAI C G, *et al.* Reduction behavior of Panzhuhua titanomagnetite concentrates with coal[J]. Metallurgical and

- Materials Transactions B, 2013, 44(2): 252-260.
- [10] HUANG Z C, JIANG X, YI L Y, *et al.* Effects of biomass on reduction of vanadium bearing titanomagnetite and process enhancement[J]. Iron and Steel, 2021, 56(1): 12-20.
(黄柱成, 姜雄, 易凌云, 等. 生物质对钒钛磁铁矿还原行为影响及过程强化[J]. 钢铁, 2021, 56(1): 12-20.)
- [11] ZHAO T, YU S W, WEN J, *et al.* Study on microwave enhanced direct reduction process of vanadium titanomagnetite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(4): 105-110.
(赵涛, 余少武, 温靖, 等. 微波强化钒钛磁铁矿直接还原过程研究[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(4): 105-110.)
- [12] LÜ Q, TANG Q, SUN Y Q, *et al.* Relationship between blast furnace slag properties of vanadiumtitanomagnetite and reduction of vanadium oxide[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(6): 1-4.
(吕庆, 唐琦, 孙艳芹, 等. 钒钛磁铁矿高炉冶炼的炉渣性质与钒氧化物还原关系[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(6): 1-4.)
- [13] WANG J L, DAI X, ZHANG W, *et al.* Advances of non-blast furnace flash iron making researches[J]. Iron and Steel, 2020, 55(4): 100-105.
(汪金良, 戴曦, 张伟, 等. 非高炉闪速炼铁研究进展[J]. 钢铁, 2020, 55(4): 100-105.)
- [14] ZHANG F, ZHAO P C, NIU M, *et al.* The survey of key technologies in hydrogen energy storage[J]. Int J Hydrogen Energy 2016, 41: 14535-14552.
- [15] NIGEL P B, JAMES J B. Hydrogen for a net-zero carbon world[J]. Engineering, 2023, 29(10): 8-10.
- [16] PAN C C, PANG J M. Development trace and application prospect of hydrogen metallurgy technology[J]. China Metallurgy, 2021, 31(9): 73-77.
(潘聪超, 庞建明. 氢冶金技术的发展溯源与应用前景[J]. 中国冶金, 2021, 31(9): 73-77.)
- [17] GAO H, GUO L, GAO J T, *et al.* In-situ research on the H₂ based reduction process of high-phosphorous iron ore[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(10): 1284-1290.
(高晗, 郭磊, 高金涛, 等. 高磷矿氢气还原过程的原位研究[J]. 工程科学学报, 2015, 37(10): 1284-1290.)
- [18] ZANG F L, HUANG R, XU B J, *et al.* Reduction of Guizhou oolite hematite by hydrogen[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2016, 28(11): 23-28.
(张伏龙, 黄润, 徐本军, 等. 贵州鲕状赤铁矿的氢气还原行为[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(11): 23-28.)
- [19] LI W, FU G Q, CHU M S, *et al.* Influence of Cr₂O₃ addition on the gas-based direct reduction behavior of Hongge vanadium titanomagnetite pellet with simulated shaft furnace gases[J]. ISIJ International, 2018, 58(4): 604-611.
- [20] YU H, ZHOU J C, LI X P, *et al.* Reconstruction optimization of gas based shaftfurnace direct reduction ironmaking process[J]. China Metallurgy, 2021, 31(1): 31-35.
(于恒, 周继程, 郦秀萍, 等. 气基竖炉直接还原炼铁流程重构优化[J]. 中国冶金, 2021, 31(1): 31-35.)
- [21] SUN H Y, ZHU Q S, LI H Z. The technical state and development trend of the direct reduction of titanomagnetite by fluidized bed[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(6): 1146-1159.
(孙昊延, 朱庆山, 李洪钟. 钒钛磁铁矿流态化直接还原技术现状与发展趋势[J]. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1146-1159.)
- [22] ZENG R Q, WANG N, LI W, *et al.* Influence of SiO₂ on the gas-based direct reduction behavior of Hongge vanadium titanomagnetite pellet by hydrogen-rich gases[J]. Powder Technology, 2021, 386: 90-97.
- [23] WANG Z H, CHEN S Y, CHEN L, *et al.* Enhancing iron and titanium recovery efficiency via coal-based direct reduction of vanadium-titanium magnetite raw ore[J/OL]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1-32 [2024-10-14].
- [24] GAO Y C, HAO S J, JIANG W F, *et al.* Non-isothermal reduction kinetics of carbon-coated vanadium-titanium magnetite powder[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(1): 111-118.
(高一策, 郝素菊, 蒋武锋, 等. 碳包覆钒钛磁铁矿粉非等温还原动力学[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(1): 111-118.)
- [25] ZHENG P. Research on direct reduction of vanadium titanium magnetite[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2018, 34(2): 35-38.
(郑鹏. 钒钛磁铁矿直接还原特性的研究[J]. 有色矿冶, 2018, 34(2): 35-38.)
- [26] SHI X F, XU H J, ZHANG Y Y, *et al.* The experimental study on direct reduction of shaft furnace based gas of vanadium titanium magnetite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(1): 52.
(师学峰, 徐红军, 张颖异, 等. 钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(1): 52.)
- [27] DAI W L, XING X D, MIAO H S, *et al.* Experiment on gas-based reduction of aggregate in vanadium-titanium magnetite ore[J]. China Metallurgy, 2024, 34(5): 37-44.
(代文林, 邢相栋, 苗红生, 等. 钒钛磁铁矿内配骨料气基还原试验[J]. 中国冶金, 2024, 34(5): 37-44.)