预氧化与钠基添加剂强化新疆钒钛磁铁矿煤基直接还原研究

梁建业[1,2], 陈德胜[2,3*], 赵宏欣[2], 甄玉兰[2], 孔　栋[1,2], 袁章福[1], 王丽娜[2]

(1. 北京科技大学钢铁协同共性创新中心, 北京 100083; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 3. 河北中科同创钒钛科技有限公司, 河北 衡水 053000)

摘　要: 以新疆某地钒钛磁铁精矿为研究对象, 考察了还原温度、还原时间以及配煤量等对直接还原过程金属化率的影响, 并研究了添加剂与预氧化强化还原过程, 分析了还原产物物相、微观形貌。研究结果表明: 还原温度、还原时间和配煤量对金属化率的影响较大, 在还原温度 1 200 ℃、20% 配煤量、还原时间 4 h 的条件下, 金属化率达 84.2%; 添加了五种钠盐添加剂, 发现强化效果顺序为 Na_2CO_3 >CH_3COONa > NaOH > NaF > $NaHCO_3$; 在添加 3% Na_2CO_3 的情况下, 金属化率提升至 92.1%; SEM 分析表明, 添加 Na_2CO_3 可促进铁氧化物向金属铁的转化, 并有利于铁颗粒的团聚长大。经过预氧化后的产物形貌发生了显著变化, 具体表现为有较多孔隙生成; 预氧化处理能强化还原, 提升金属化率, 预氧化温度 900 ℃, 时间 30 min 的预氧化矿的还原金属化率可达到 92.8%, 研究结果为钒钛磁铁精矿煤基直接还原过程的强化调控与工艺优化提供了试验依据和理论支撑。

关键词: 钒钛磁铁精矿; 碳热还原; 金属化率; 强化还原; 预氧化

中图分类号: TF55　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1004−7638(2026)05−0053−09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.05.006　　**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID) :**

听语音 聊科研 与作者互动

Coal-based direct reduction of Xinjiang vanadium–titanium magnetite enhanced by pre-oxidation and sodium-based additives

LIANG Jianye[1,2], CHEN Desheng[2,3*], ZHAO Hongxin[2], ZHEN Yulan[2], KONG Dong[1,2], YUAN Zhangfu[1], WANG Lina[2]

(1. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Hebei Zhongke Tongchuang Vanadium Titanium Technology Co., Ltd., Hengshui 053000, Hebei, China)

Abstract: A vanadium–titanium magnetite concentrate from Xinjiang was selected as the research object to investigate the effects of reduction temperature, reduction time, and coal addition on the metallization degree during the coal-based direct reduction process. The strengthening effects of sodium salt additives and pre-oxidation treatment were also examined. Meanwhile, the phase composition and microstructural evolution of the reduced products were systematically analyzed.The experimental results show that reduction temperature, reduction time, and coal addition have significant influences on the metallization degree. Under the conditions of a reduction temperature of 1 200 ℃, a coal addition of 20%, and a reduction time of 4 h, the metallization degree reached 84.2%. Five sodium salt additives

收稿日期: 2026−01−14; **修回日期:** 2026−03−12; **接受日期:** 2026−03−18

基金项目: 地球深部探测与矿产资源勘查国家科技重大专项(2024ZD1003408)。

作者简介: 梁建业, 1998 年出生, 男, 广东佛山人, 硕士研究生, 研究方向: 冶金工程, E-mail: liangjianyeipe@163.com; *通信作者: 陈德胜,1983 年出生, 男, 安徽蚌埠人, 博士, 副研究员, 研究方向: 冶金工程, E-mail: dshchen@ipe.ac.cn。

were evaluated, and their strengthening effects followed the order: Na_2CO_3 > CH_3COONa > NaOH > NaF > $NaHCO_3$. When 3% Na_2CO_3 was added, the metallization degree increased to 92.1%. SEM analysis indicates that the addition of Na_2CO_3 promotes the reduction of iron oxides to metallic iron and facilitates the aggregation and growth of iron particles. Pre-oxidation treatment resulted in significant changes in the microstructure of the samples, characterized by the formation of abundant pores. Pre-oxidized samples exhibited enhanced reducibility, and a metallization degree of 92.8% was achieved for samples pre-oxidized at 900 ℃ for 30 min. The present study provides experimental data and a theoretical basis for the strengthening regulation and process optimization of coal-based direct reduction of vanadium–titanium magnetite concentrates.

Key words: vanadium–titanium magnetite concentrate; carbothermic reduction; metallization degree; enhanced reduction; pre-oxidation

0 引言

钒钛磁铁矿是我国重要的战略资源，富含铁、钒、钛等多种有价元素。作为钒钛材料的主要原料，其在钢铁、航空航天、冶金化工及新材料等领域具有不可替代的战略价值[1]。矿产资源是不可再生资源，随着我国经济社会的发展，对铁、钒、钛等矿产品的需求量日益增加[2]。截至 2023 年底，探明新疆钒钛磁铁矿资源量达 10 亿 t，预测远景资源量达 50 亿 t，其储量可观、开发潜力大[3]。研究开发利用新疆地区钒钛磁铁矿对保障国家战略资源安全和推动西部工业发展具有重大意义。

目前，高炉流程仍是当前钒钛磁铁矿利用的主流工艺，但通过取铁—存钒—弃钛，钒的利用率不足 47%，钛仅在选矿阶段回收，回收率不足 20%[4]，含钛高炉渣未得到有效回收利用，累计堆存量过亿 t，造成严重资源浪费和环境污染[5]。直接还原工艺为钒钛磁铁矿的高效利用开辟了新的途径[6-10]。国内外学者对钒钛磁铁矿直接还原做了大量研究与探索[11-23]，陈双印等[24]、周诗发等[25]、洪陆阔等[26] 分别从热力学、动力学及物相演变角度研究了还原温度、时间、配碳比等参数对金属化率的影响规律；赵龙胜[27] 通过对钒钛磁铁矿精矿直接还原试验，研究了不同还原剂和添加剂对还原过程金属铁颗粒长大的影响。吕亚男[28] 则系统研究了预氧化对攀枝花钒钛磁铁矿还原行为的强化作用，并提出预还原球团电炉冶炼工艺，实现铁、钒、钛高效分离。以上研究主要是针对攀枝花和承德地区钒钛磁铁矿的研究。而当前针对新疆钒钛磁铁矿的研究仍显不足，主要集中在选矿技术，冶炼工艺研究相对较少。王越[29] 等以新疆南天山-东天山地区某低品位钒钛磁铁矿为研究对象，深入分析矿石的矿物组成、结构特性以及有价元素的赋存状态；马东林[30] 等针对新疆某低品位钒钛磁铁矿资源，进行了铁、钛选矿高效综合回收试验研究。因此，提升新疆钒钛磁铁矿资源的综合利用水平是该矿开发利用的关键。

为此，笔者开展了新疆某钒钛磁铁矿的直接还原试验研究，考察了还原温度、还原时间、配煤量等因素对钒钛磁铁精矿金属化率的影响，并探讨了钠基添加剂及预氧化强化还原的效果，为工业生产探索规律。

1 试验

1.1 材料与试剂

研究使用的钒钛磁铁矿精矿来自于新疆某地区，其主要化学成分列于表 1。还原剂选用了无烟煤，其工业分析结果如表 2 所示，其中，M_{ad} 为空气干燥基水分；A_d 为干燥基灰分；V_{daf} 为干燥基挥发；FC_{ad} 为干燥基固定碳。图 1 与图 2 分别给出了该钒钛磁铁矿精矿的 XRD 测试结果及 MLA 矿物学解离分析谱图。

表 1 新疆钒钛磁铁精矿化学成分

Table 1 Chemical composition of vanadium-titanium magnetite concentrate from Xinjiang %

TFe	V_2O_5	TiO_2	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	Cr_2O_3
58.94	0.44	10.87	2.34	1.91	0.68	3.24	0.14

表 2 还原煤工业分析

Table 2 Industrial analysis of reducing coal

FC_{ad}	M_{ad}	A_d	V_{daf}
86.67	1.54	4.85	6.94

XRD 测试分析结果表明，矿物的物相组成主要是 Fe_3O_4、$FeTiO_3$ 和以 $Ca_3Al_2Si_2O_6$ 为代表的硅酸盐相。MLA 分析结果表明，该精矿的矿物组成较为复杂，主要载铁矿物中钒钛磁铁矿（V-Ti-Magnetite）含量最高，质量分数为 81.41%，磁铁矿（Magnetite）占 7.52%，还含有 2.28% 的钛铁矿（Ilmenite）。除上述含铁矿物外，样品中还存在辉石、角闪石、斜长石等多种硅酸盐矿物。

试验试剂: Na_2CO_3(GR, 99.8%, 天津风船化学试剂科技有限公司)、$NaHCO_3$(AR, 99.5%, 西陇科学股份有限公司)、CH_3COONa(AR, 98%, Aladdin)、NaF(AR, 98%, Macklin)、NaOH(AR, 96%, 国药集团化学试剂有限公司), 其中 GR 是优级纯, AR 是分析纯。

1.2　分析仪器

所有还原试验均在高温箱式炉(KSL-1700X-A2, 合肥科晶材料技术有限公司)中完成。产物物相通过 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD, PANalytical, 荷兰, 40 kV, Cu Ka 靶)解析, 矿物解离特征与微观结构采用 FEI MLA 250 及扫描电镜获取。粉碎后的产物使用 XRD 确定相组成, SEM-EDS 用于形貌与组分分析。

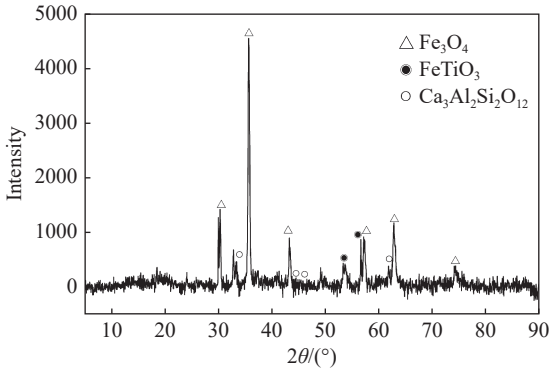


图 1　钒钛磁铁精矿 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of vanadium-titanium magnetite concentrate

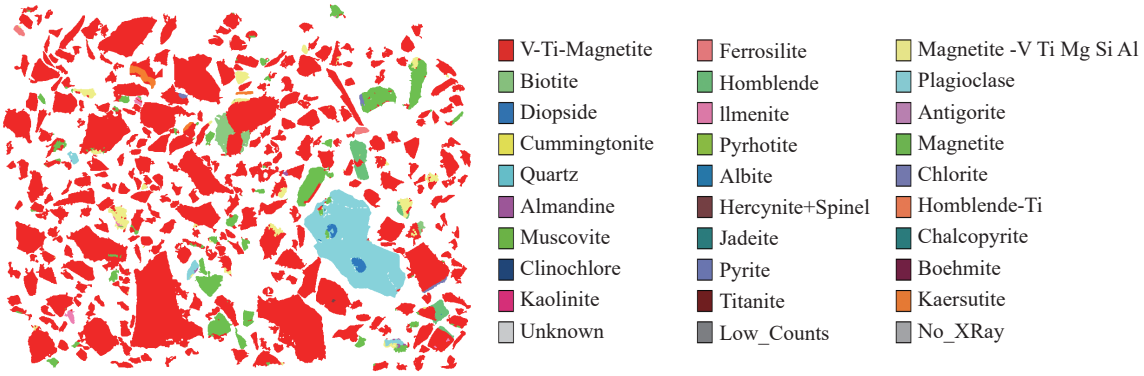


图 2　钒钛磁铁精矿 MLA 矿物分析

Fig. 2　MLA mineral analysis of vanadium-titanium magnetite concentrate

1.3　试验方法

1.3.1　基础还原试验

将一定质量的钒钛磁铁矿精矿与还原煤粉均匀混合, 置于加盖的碳化硅坩埚中。将坩埚放入已预热至设定温度(1 000~1 200 ℃)的马弗炉内, 反应一定时间后取出。待样品空冷至室温后, 取样并分析其金属化率。金属化率η的计算如式(1)所示。

$$\eta = \frac{w(\mathrm{MFe})}{w(\mathrm{TFe})} \times 100\% \tag{1}$$

式中, w(MFe)为还原样品金属铁的质量分数, %, w(TFe)为还原样品全铁的质量百分数, %。

1.3.2　添加剂强化还原试验

在基础还原试验的配矿方案下, 加入不同钠盐作为添加剂进行还原试验。为比较添加剂的影响, 定义碱矿比 RN 为添加钠盐添加剂 Na^+的物质的量与钒钛磁铁矿质量的比值。反应完成后, 样品同样经空冷、取样与分析。

1.3.3　预氧化-还原试验

先将钒钛磁铁矿精矿置于刚玉坩埚中, 在自然通风条件下于 800~950 ℃ 进行预氧化处理一定时间。氧化产物空冷至室温后取样分析, 再以其为原料, 按基础还原试验步骤进行后续还原试验, 以考察预氧化处理方式对还原效果的影响。

2　结果与讨论

2.1　不同直接还原工艺参数对金属化过程的影响

2.1.1　还原温度对金属化反应的影响

在直接还原过程中, 还原温度不仅决定了直接还原反应的热力学驱动力, 还会对煤基还原反应的动力学行为产生重要影响, 明确还原温度对金属化率的作用对深入理解直接还原机制具有重要意义。在还原时间为 4 h, 配煤量为 20% 的条件下, 对还原温度(1 000~1 200 ℃)范围金属化率的变化特征进行了研究, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 当还原温度为 1 000 ℃, 还原 4 h, 金属化率仅达到 18.1%, 这说明该条件含铁氧化物被还原为铁的动力学条件总体仍然较差, 1 200 ℃ 时金属化率最高, 可达到 84.2%。还原温度从 1 000 ℃

升高至 1 200 ℃, 金属化率呈增加趋势, 原因主要有以下几点: 随还原温度升高, 更有利于布多尔反应平衡向生成 CO 的方向进行, 且一定程度上能促进 CO 气体的扩散, CO 与钒钛磁铁矿中的含铁氧化物更充分发生反应; Fe_xO_y→Fe 的界面反应速率常数遵循 Arrhenius 关系, 随还原温度的升高, 更利于铁颗粒的析出、长大。还原温度在 1 150~1 200 ℃ 时金属化率增速减缓, 这可能与颗粒表面发生烧结行为抑制 CO 与 CO_2 气体的扩散过程有关, 选择 1 200 ℃ 为最优的还原温度。

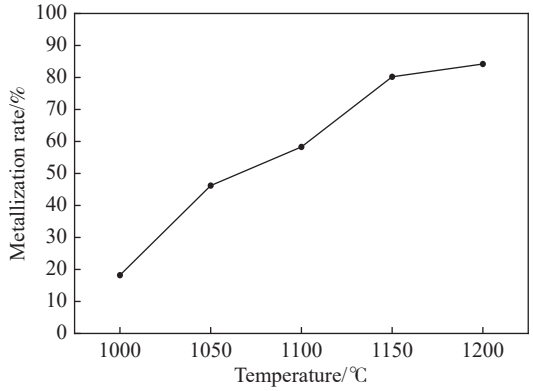


图 3 不同还原温度对金属化率的影响

Fig. 3 Effect of reduction temperature on metallization degree

2.1.2 还原时间对金属化过程的影响

还原时间是决定铁氧化物向金属铁转化程度的关键动力学参数。煤基直接还原反应中, 煤在高温下首先发生气化生成 CO 等还原性气体, 随后这些气体与固体铁氧化物发生还原反应, 因此煤基还原反应本质上是以气—固反应为主的还原过程。未反应核模型作为研究气—固动力学行为的经典模型, 能够较好地描述铁氧化物被还原的动力学过程。在还原温度为 1 200 ℃, 配煤量为 20% 的条件下, 系统考察了还原时间对金属化率变化特征的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 还原时间从 20 min 延长至 1 h,还原产物的金属化率由 24.5% 增加至 57.5%。还原反应初期, 还原产物层较薄, 气体传质阻力小, 还原动力学条件良好。当还原时间从 1 h 延长至 4 h 时, 金属化率由 57.5% 显著提升至 82.4%。然而, 当还原时间进一步延长至 5 h 时, 金属化率并未继续上升, 反而略有下降。这主要是因为在 1 200 ℃ 的高温条件下, 随着反应时间过长, 还原生成的金属铁层发生了烧结致密化。致密的铁层显著增加了还原气体的内扩散阻力, 阻碍了 CO 向颗粒内部未反应核的渗透, 从而限制了还原反应的进一步进行。且随着还原反应的进行, 煤粉含量不断减少, 当还原产物内部产生的 CO 与 CO_2 的比值过小, 平衡反应向产生 CO 的方向进行, 化学反应式如式(2)所示。

$$Fe + CO_2 = FeO + CO \quad (2)$$

即铁会被再氧化, 导致产物金属化率下降。综上, 延长还原时间超过 4 h 难以继续提升金属化率, 甚至会因再氧化导致金属铁含量下降, 因此将最优还原时间确定为 4 h。

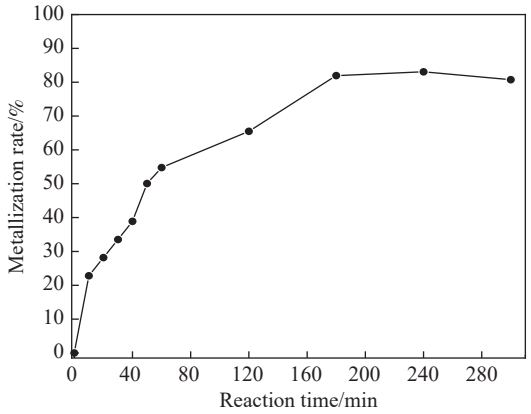


图 4 不同还原时间对金属化率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on metallization degree

2.1.3 配煤量对金属化反应行为的影响

配煤量不仅影响碳热还原反应体系的还原气氛条件、热量条件, 煤粉中的灰分也会影响还原反应的动力学条件, 因此是影响金属化率的重要参数。在还原温度为 1 200 ℃, 还原时间为 4 h 的条件下, 研究配煤量对金属化率的影响, 结果如图 5 所示。

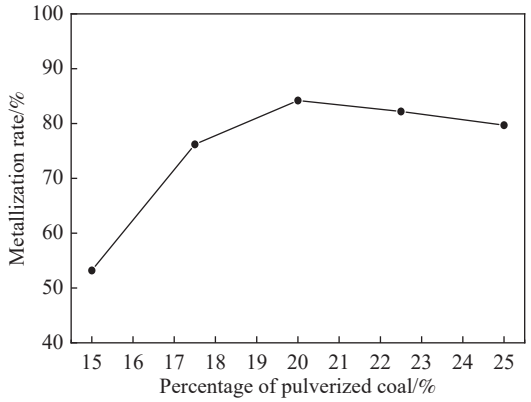


图 5 不同配煤量对金属化率的影响

Fig. 5 Effect of varying coal blending ratios on metallization degree

当配煤量由 15% 增加至 20% 时, 金属化率明显提高。适量碳源通过 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ 和 $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ 等反应, 为体系提供了稳定的 CO 分压, 提高了还原势。从动力学角度看, 较高的 CO 浓度提高了 CO 向颗粒内部的扩散驱动力, 从而提升

Fe_3O_4、FeO 的还原速率, 然而, 当配煤量进一步增加至 25% 时, 金属化率由 84.2% 降至 80.1%, 这表明过量配煤反而抑制了还原反应, 这是因为高配煤量会引入更多灰分, 灰分与残碳会阻碍生成铁相的界面反应顺利进行。过量的碳发生不完全气化亦会在颗粒表面积累, 引发碳沉积, 阻碍 CO/CO_2 向未反应核心的传质, 从而影响还原效率。综合考虑选择 20% 的配煤量条件。

2.1.4　含铁物相的还原与转化过程的演变规律

为揭示还原温度对钒钛磁铁矿中含铁物相的调控作用, 分析了在配煤量为 20%, 还原时间 4 h 的不同还原温度产物的物相变化, 还原产物的 XRD 谱图如图 6 所示。

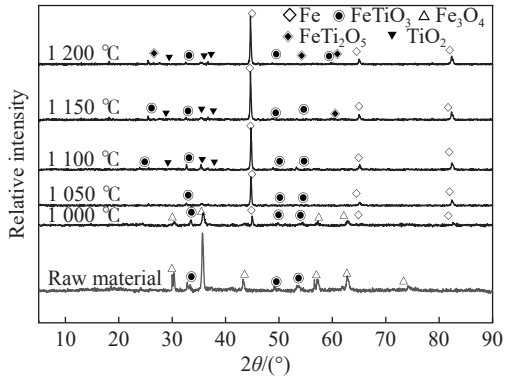


图 6　不同还原温度的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns at different reduction temperatures

由图 6 可知, 还原温度为 1 000 ℃ 时, 有单质 Fe 峰的出现, 产物物相主要为 Fe、Fe_3O_4、$FeTiO_3$; 主要发生的反应如式(3)(4)所示。

$$Fe_3O_4+C=3FeO+CO \quad (3)$$

$$Fe_3O_4+4C=3Fe+4CO \quad (4)$$

还原温度为 1 050 ℃, 产物物相主要为 Fe、$FeTiO_3$, 与 1 000 ℃ 条件下的产物相比, $FeTiO_3$ 峰减弱, Fe 峰增强, Fe_3O_4 峰基本消失, 此阶段 $FeTiO_3$ 部分被还原; 还原温度升高至 1 100 ℃ 时, $FeTiO_3$ 峰进一步减弱, Fe 峰继续增强, 主要发生如式(5)所示的反应。

$$FeTiO_3+C=Fe+CO+TiO_2 \quad (5)$$

还原温度升高至 1 150 ℃ 时, 产物物相主要为 Fe、$FeTiO_3$、$FeTi_2O_5$, 说明到达 1 100 ~1 150 ℃ 过程发生了 $FeTiO_3 \rightarrow FeTi_2O_5$ 转变, 还原温度从 1 150 ℃ 升高至 1 200 ℃ 时, 产物 Fe 峰增强。除反应(5), 还发生了如式(6)所示的反应。

$$2FeTiO_3+CO=FeTi_2O_5+Fe+CO_2 \quad (6)$$

黑钛石($FeTi_2O_5$)等物相会显著降低体系中铁的活度, 进而大幅抑制铁氧化物的还原进程, 故应该通过控制温度等手段调控产物的物相组成。

在还原温度为 1 200 ℃, 20% 配煤量条件下, 分析了不同还原时间反应产物的物相变化, 还原产物的 XRD 谱图见图 7。

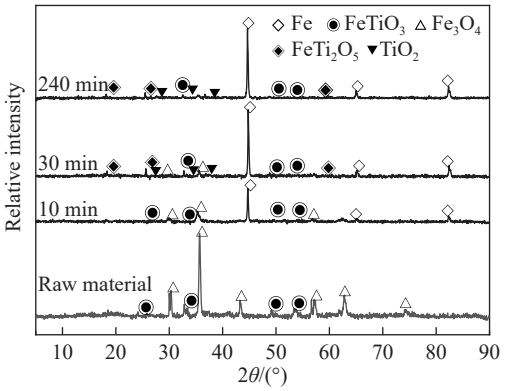


图 7　不同还原时间的 XRD 谱

Fig. 7　XRD patterns at different reaction time

由图 7 可知, 在还原温度 1 200 ℃, 还原时间为 10 min 时, 产物物相主要为 Fe、Fe_3O_4、$FeTiO_3$, 与原料相比, Fe_3O_4 峰大幅减弱, 金属 Fe 峰已经出现, 发生了 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ 的转变, 主要发生了反应(4); 随着时间延长至 30 min, Fe_3O_4 峰强度快速下降, 金属 Fe 峰明显增强。还原时间延长至 240 min 时, 产物物相主要为 Fe、$FeTiO_3$、$FeTi_2O_5$, 30 ~ 240 min 发生了 $FeTiO_3 \rightarrow FeTi_2O_5$ 转变, 即主要发生了如式(5)(6)所示的反应。

2.2　添加剂强化还原研究

2.2.1　不同钠盐添加剂的影响

添加钠盐添加剂是强化还原的一种有效手段, 不同的钠盐添加剂的强化还原效果有一定差异, 还原温度 1 200 ℃, 20% 配煤量, 还原时间 4 h, 添加相同钠盐含量(RN=0.001 mol/g), 不同种类添加剂对金属化率的影响结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 添加钠盐添加剂可显著强化钒钛磁铁精矿的还原过程。如图 8 所示, 在基础还原条件(1 200 ℃、20% 配煤量、4 h)下, 分别添加 RN=0.001 mol/g 的 NaF、Na_2CO_3、NaOH、$NaHCO_3$ 及 CH_3COONa 后, 金属化率均高于基准值(84.2%), 提升幅度达 2.1% ~ 7.9%。添加剂强化效果顺序为: Na_2CO_3(92.1%) >CH_3COONa(89.1%) > NaOH (88.0%) > NaF(86.5%) > $NaHCO_3$(86.3%)。

2.2.2　碳酸钠的影响

钠盐添加剂试验结果显示, 碳酸钠对还原过程强化效果最明显。因此考察了在还原温度 1 200 ℃、配煤量为 20%, 添加质量分数 1%、3%、5% Na_2CO_3 在不同还原时间对金属化率的影响, 结果如图 9 所示。

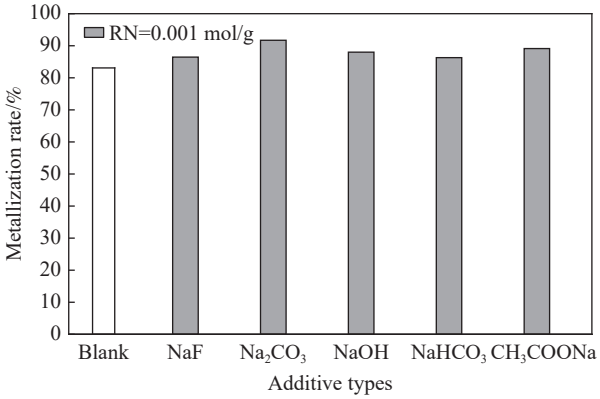


图 8 添加剂种类对金属化率的影响

Fig. 8 Effect of additive type on metallization rate

同一还原时间下，加入 Na_2CO_3 后，钒钛磁铁精矿的金属化率均有不同程度的提高；还原 60 min 时，5% Na_2CO_3 使金属化率达 84.7%，高于 3%（76.5%）和 1%（68.8%），表明 1% Na_2CO_3 强化效果有限，而 3% Na_2CO_3、5% Na_2CO_3 强化效果相对较好；同一添加量下，还原时间也是影响金属化率的一个重要因素，其中 60 min→240 min：添加 3% Na_2CO_3 增幅最显著（76.5%→92.1%，提升 15.4%），添加 5% Na_2CO_3（84.7%→93.8%，提升 9.1%）；添加 5% Na_2CO_3 虽在还原初期（≤60 min）金属化率具有显著提速优势，但后期增幅减小；其机制归因于钠离子渗入 Fe_xO 晶格，降低还原活化能并促进铁相成核，但过量添加会导致晶格畸变效应饱和[8]。添加 3% Na_2CO_3 在还原 4 h 时达到 92.1% 的金属化率，较无添加剂提升 7.9%。同时，在取样时发现，添加 5% Na_2CO_3 还原 4 h 时，碳化硅坩埚会被轻微侵蚀，综合从降低添加剂成本与适当保护耐火材料方面考虑，选择添加 3% Na_2CO_3。

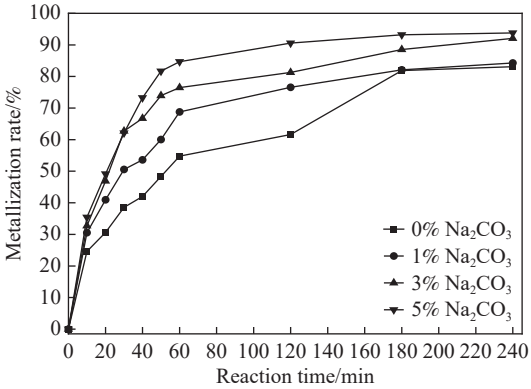
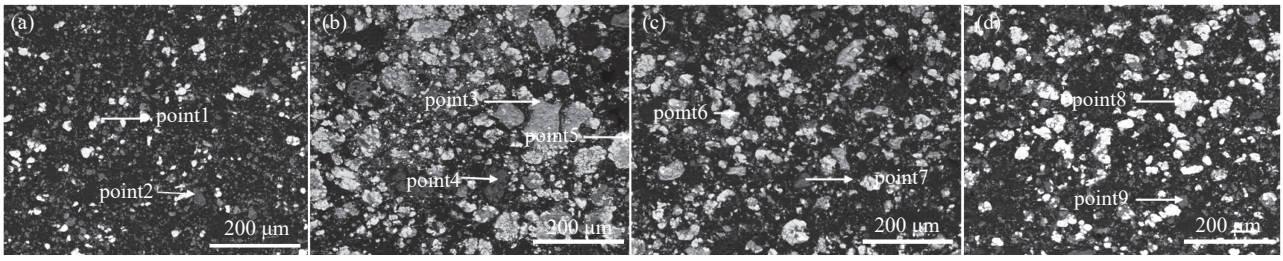


图 9 Na_2CO_3 对金属化率的影响

Fig. 9 Effect of Na_2CO_3 mass percent on metallization degree

图 10 为 1 200 ℃，20% 配煤量下，不同反应条件的扫描电镜点扫描图，其中图 10(a)(b)分别为不加添加剂反应 1、4 h 时的扫描电镜图。图 10(c)(d)分别为加入 3% Na_2CO_3 反应 1、4 h 的扫描电镜图。表 3 是其各对应点的元素分析结果。



不添加添加剂煤基：(a)还原 1 h，(b)还原 4 h；添加 3% Na_2CO_3 煤基：(c)还原 1 h，(d)还原 4 h

图 10 1 200 ℃ 还原条件下的点扫图

Fig. 10 SEM–EDS point-scan images under 1 200 ℃ reduction conditions

表 3 电镜点扫描元素分析

Table 3 Elemental compositions analysis of SEM-EDS point scanning

Point	Chemical composition/%									Main substance
	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	V	
1	5.92	0.98	0.61	0.28	0.34	0.28	0.79	90.79		Iron
2	39.66	16.17	20.69	18.38	1.01	2.09	0.81	1.20		Silicate minerals
3							29.6	70.07	0.32	Ilmenite, titanium-iron oxides
4	45.75	2.18	22.65	26.25	1.64		0.62		0.23	Aluminosilicate minerals
5	3.61		0.31	0.09		0.36	0.84	93.56	0.57	Iron
6								98.76	1.24	Iron
7	46.98	4.75	16.71	21.95		8.13		1.49		Calcium aluminosilicate minerals
8	0.67							99.43		Iron
9	45.78	2.18	22.65		1.64		0.62		0.23	Aluminosilicate minerals

2.3　预氧化强化还原

预氧化是强化直接还原的一种有效手段, 分析了不同温度预氧化物料的煤基还原产物物相变化, 图 11 为钒钛磁铁矿原料在不同预氧化温度下预氧化 30 min 产物的物相变化规律。

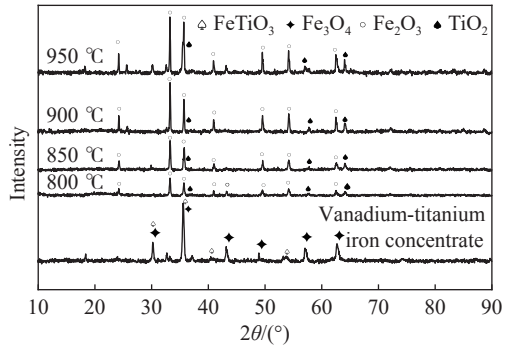


图 11　不同温度下预氧化 30 min 产物的 XRD 谱图

Fig. 11　XRD patterns of Xinjiang ore: raw material and products pre-oxidized at different temperatures for 30 min

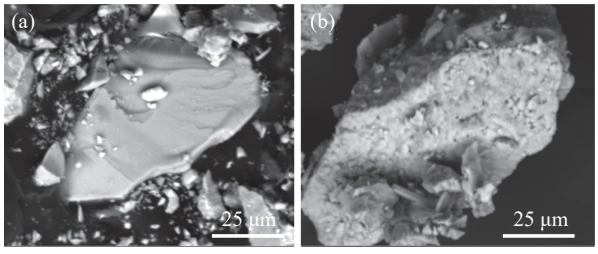
由图 11 可知, 原料在 800 ℃ 预氧化 30 min 过程中, 原料中的 Fe_3O_4 的峰减弱, 且出现了明显的 Fe_2O_3 峰。主要是发生了如式(7)所示反应。

$$4Fe_3O_4+O_2=6Fe_2O_3 \quad (7)$$

800 ~950 ℃ 的物相主要为 Fe_3O_4、Fe_2O_3、TiO_2。预氧化会使矿物原料中的 Fe_3O_4 向 Fe_2O_3 发生转变, 随着预氧化温度升高, $FeTiO_3$ 峰会减弱, 有 TiO_2 相生成, Fe_2O_3 峰更加明显。主要发生了如式(8)所示反应。

$$4FeTiO_3+O_2=2Fe_2O_3+4TiO_2 \quad (8)$$

为了观察预氧化处理对矿物裂隙等结构变化的影响情况, 通过 SEM 进行形貌表征。图 12 为新疆矿原料及新疆钒钛磁铁矿在 900 ℃ 预氧化 30 min 的 SEM 图。



(a)初始原料; (b)900 ℃ 预氧化 30 min

图 12　矿物初始原料及预氧化产物 SEM 图

Fig. 12　SEM images of Xinjiang ore

由图 12 可知, 钒钛磁铁矿原料颗粒相对平整光滑, 而经过预氧化处理后, 矿物颗粒会发生明显变化。预氧化温度为 900 ℃ 时, 矿粉颗粒内部形成了较多的孔隙。

为了系统比较不同预氧化温度对后续还原性能的影响, 研究不同温度预氧化 30 min 的产物在 1 200 ℃ 还原 4 h 的金属化率变化, 结果如图 13 所示。

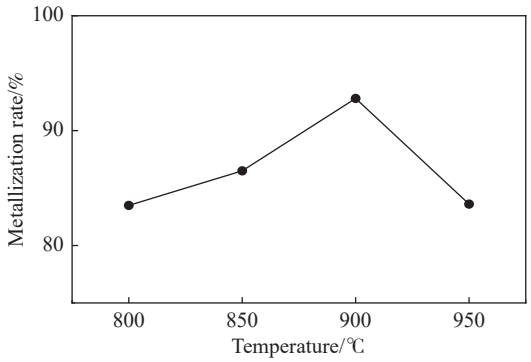


图 13　不同预氧化温度对金属化率的影响

Fig. 13　Effect of different pre-oxidation temperatures on metallization rate

如图 13 所示, 随着预氧化温度从 800 ℃ 升至 900 ℃, 样品在 1 200 ℃ 还原 4 h 后的金属化率由 83.5% 逐步提高至 92.8%, 表明适度预氧化显著促进了后续还原反应的进行。结合预氧化产物 XRD 分析结果(图 11), 可知在 800~900 ℃ 范围内, 矿样中 Fe_3O_4 逐渐被氧化为 Fe_2O_3, 同时 $FeTiO_3$ 相强度减弱, 并伴随 TiO_2 相的少量生成, 此类相变过程涉及 Fe 离子价态和晶体结构的演化。同时由于 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 之间晶格不匹配及体积变化, 矿粒内部更容易产生微裂纹和孔隙, 有利于还原气体的扩散进入颗粒内部, 进而在动力学上促进还原反应的进行[9]。

随着预氧化温度升高至 950 ℃, 后续还原反应得到的产物金属化率反而降低, 这可能是因为预氧化过程矿粒发生了烧结, 还原剂难以与预氧化产物进行充分接触与反应所致, 因此基本确立 900 ℃ 为适宜的预氧化温度。

需要考虑预氧化工艺对后续煤基还原温度的影响, 在 900 ℃ 预氧化 30 min 条件得到的预氧化产物在不同煤基还原温度的金属化率变化的结果如图 14 所示。由图 14 可以看出, 预氧化产物在 1 150 ℃ 进行还原 4 h 金属化率达到了 83.2%, 原料 1 200 ℃ 直接还原 4 h 的金属化率为 84.2%, 金属化率接近。说明预氧化处理可降低还原温度, 达到强化还原效果。

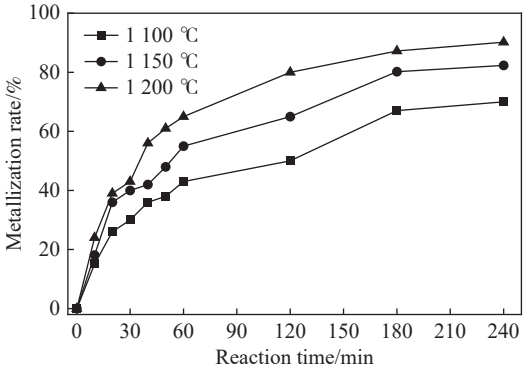


图 14 不同还原温度与时间对预氧化产物金属化率的影响

Fig. 14 Effect of reduction temperature and time on metallization degree of products pre-oxidized

3 结 论

1）还原温度、还原时间和配煤量对新疆钒钛磁铁精矿的还原金属化率影响显著。在还原温度 1 200 ℃、还原时间 4 h 以及配煤量为 20% 的条件下，金属化率最高可达 84.2%。

2）XRD 分析结果表明，钒钛磁铁矿直接还原过程具有显著的温度依赖性与逐级还原特征。体系中磁铁矿 (Fe_3O_4) 还原活性更高，为优先被还原的物相，1 000 ℃ 可检测到 Fe 相 的生成；温度升至 1 150 ℃ 时，钛铁矿发生还原反应的同时伴随黑钛石中间相形成；当温度达到 1 200 ℃，钛铁矿还原程度显著提高，体系中金属 Fe 相富集。由此可见，温度是调控钒钛磁铁矿物相演变及金属化率的关键工艺参数。

3）五种钠盐添加剂对金属化率的提升效果排序为：Na_2CO_3（92.1%）>CH_3COONa（89.1%）> NaOH（88.0%）> NaF（86.5%）> $NaHCO_3$（86.3%）。添加 3% Na_2CO_3 的情况下，金属化率提升至 92.1%。碳酸钠是提升钒钛磁铁精矿金属化率较为适宜的添加剂，其加入可显著改善精矿的还原动力学条件。

4）预氧化处理能强化新疆钒钛磁铁矿精矿的还原，提升金属化率，预氧化温度 900 ℃，时间 30 min 的预氧化矿还原金属化率可达到 92.8%。经过预氧化处理，可以适当降低煤基还原温度，达到强化还原的效果。

参考文献

[1] 杨耀辉, 惠博, 颜世强, 等. 全球钒钛磁铁矿资源概况与综合利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2023(4): 1-11.
Yang Yaohui, Hui Bo, Yan Shiqiang, et al. Overview of global vanadium-titanium magnetite resources and comprehensive utilization[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(4): 1-11.

[2] 严伟平, 张博远, 杨耀辉, 等. 中国钒钛磁铁矿资源概况及综合利用技术进展[J]. 金属矿山, 2024(11): 70-80.
Yan Weiping, Zhang Boyuan, Yang Yaohui, et al. Overview and progress in comprehensive utilization technology of vanadium titanium magnetite resources in China[J]. Metal Mine, 2024(11): 70-80.

[3] 程奋维, 孙海微, 吴见新. 新疆钒钛磁铁矿找矿突破新进展与高效利用[J]. 矿产勘查, 2025, 16(S1): 342-343.
Cheng Fenwei, Sun Haiwei, Wu Jianxin. New progress in prospecting breakthrough and efficient utilization of vanadium-titanium magnetite in Xinjiang[J]. Mineral Exploration, 2025, 16(S1): 342-343.

[4] 李兰杰, 张彩东, 刘洋, 等. 钒钛磁铁矿非高炉冶炼与钛渣综合利用技术研究进展[J]. 中国冶金, 2025, 35(3): 44-54,64.
Li Lanjie, Zhang Caidong, Liu Yang, et al. Research progress of direct reduction of vanadium titanium magnetite and resource utilization of titanium-bearing slag[J]. China Metallurgy, 2025, 35(3): 44-54,64.

[5] 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.
Luo Lingen, Pang Jianming, Li Xin, et al. Separation of iron and titanium by reduction grinding separation process of vanadium titanium magnetite[J]. Iron and Steel, 2024, 59(8): 13-18.

[6] Zhao Yongqiang, Zhou Wentao, Lü Xianjun, et al. Effect of reductant on reducing atmosphere in coal-based direct reduction of seaside titanium magnetite[J]. Journal of Central South University, 2022, 29(11): 3670-3677.

[7] 韩通. 辽西钒钛磁铁矿金属化还原-电磁选分研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2022.
Han Tong. Investigation on metallization reduction-electromagnetic separation of vanadium-titanium magnetite in western Liaoning[D]. Shenyang: Northeastern University, 2022.

[8] 陈德胜, 宋波, 王丽娜, 等. 钒钛磁铁精矿直接还原反应行为及其强化还原研究[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(11): 1351-1356.
Chen Desheng, Song Bo, Wang Lina, et al. Direct reduction and enhanced reduction of vanadium-bearing titaniumagnetic concentrates[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(11): 1351-1356.

[9] 陈德胜, 王丽娜, 齐涛, 等. 钒钛磁铁精矿的预氧化研究[J]. 湖南科技大学学报 (自然科学版), 2011, 26(3): 95-99.
Chen Desheng, Wang Lina, Qi Tao, et al. Study on preoxidation of vanadium-bearing titanomagnetite concentrates[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2011, 26(3): 95-99.

[10] 王正豪, 陈司宇, 陈良, 等. 基于煤基直接还原钒钛磁铁矿提高铁和钛的回收率[J]. 中国有色金属学报, 2025, 35(10): 3480-3492.

Wang Zhenghao, Chen Siyu, Chen Liang, et al. Enhancing iron and titanium recovery efficiency via coal-based direct reduction of vanadium-titanium magnetite raw ore[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2025, 35(10): 3480-3492.

[11] 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.
Yang Shuangping, He Shaohong, Wang Miao, 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.

[12] Shi Yue, Zhu Deqing, Pan Jian, et al. Investigation into the coal-based direct reduction behaviors of various vanadium titanomagnetite pellets[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 243-262.

[13] Shi Quan, Tang Jue, Chu Mansheng. Optimal process parameters for direct carbothermal reduction of vanadium-titanium magnetite in a rotary kiln[J]. Steel Research International, 2023, 94(12): 2300176.

[14] Wang Mingyu, Zhou Shengfan, Wang Xuewen, et al. Recovery of iron from chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrate by direct reduction[J]. JOM, 2016, 68(10): 2698-2703.

[15] Zhang Yimin, Yi Lingyun, Wang Lina, et al. A novel process for the recovery of iron, titanium, and vanadium from vanadium-bearing titanomagnetite: sodium modification-direct reduction coupled process[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2017, 24(5): 504-511.

[16] Ramachandran P A, Doraiswamy L K. Modeling of noncatalytic gas-solid reactions[J]. AIChE Journal, 1982, 28(6): 881-901.

[17] Shi Yue, Guo Zhengqi, Zhu Deqing, et al. Isothermal reduction kinetics and microstructure evolution of various vanadium titanomagnetite pellets in direct reduction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 953: 170126.

[18] Chen Luming, Zhen Yulan, Zhang Guohua, et al. Carbothermic reduction of vanadium titanomagnetite with the assistance of sodium carbonate[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(2): 239-247.

[19] Li Xiaohui, Kou Jue, Sun Tichang, et al. Effects of calcium compounds on the carbothermic reduction of vanadium titanomagnetite concentrate[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(3): 301-309.

[20] Song Hailin, Zhang Jinpeng, Xue Xiangxin. Kinetics on chromium-bearing vanadia-titania magnetite smelting with high-basicity pellet[J]. Processes, 2021, 9(5): 811.

[21] Heo J, Park H, Kim Y, et al. Ring formation in semi-pilot rotary kiln during salt-roasting of vanadium-bearing titaniferous magnetite concentrate[J]. Minerals Engineering, 2025, 230: 109429.

[22] Sun Yu, Zheng Haiyan, Dong Yue, et al. Melting and separation behavior of slag and metal phases in metallized pellets obtained from the direct-reduction process of vanadium-bearing titanomagnetite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 142: 119-124.

[23] 周兰花, 陶东平, 方民宪, 等. 钒钛磁铁矿碳热还原研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(3): 406-410.
Zhou Lanhua, Tao Dongping, Fang Minxian, et al. Carbothermic reduction of V-Ti magnetite ore[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(3): 406-410.

[24] 陈双印, 唐珏, 储满生, 等. 钒钛磁铁矿的煤粉还原过程[J]. 过程工程学报, 2013, 13(2): 236-240.
Chen Shuangyin, Tang Jue, Chu Mansheng, et al. Reduction progress of vanadium titano-magnetite with coal powder[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(2): 236-240.

[25] 周诗发, 郑海燕, 董越, 等. 钒钛磁铁矿含碳球团的还原历程[J]. 钢铁, 2021, 56(6): 15-20.
Zhou Shifa, Zheng Haiyan, Dong Yue, et al. Reduction dynamics of carbon-containing pellets of vanadium-bearing titaniumo magnetic[J]. Iron and Steel, 2021, 56(6): 15-20.

[26] 洪陆阔, 齐渊洪, 孙彩娇, 等. 钒钛磁铁矿煤基直接还原试验[J]. 钢铁, 2017, 52(11): 15-19.
Hong Lukuo, Qi Yuanhong, Sun Caijiao, et al. Direct reduction of coal based vanadium-bearing titanomagnetite[J]. Iron and Steel, 2017, 52(11): 15-19.

[27] 赵龙胜, 陈德胜, 王丽娜, 等. 钒钛磁铁精矿直接还原过程中金属铁颗粒长大特性[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(12): 1595-1601.
Zhao Longsheng, Chen Desheng, Wang Lina, et al. Grain growth characteristics of metallic iron in the direct reduction of vanadium-bearing titanomagnetite concentrates[J]. Chinese Journal of Engineering, 2014, 36(12): 1595-1601.

[28] 吕亚男. 钒钛磁铁精矿固态还原及高效利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
Lü Yanan. Study on solid state reduction and high efficient utilization of V-Ti magnetite concentrate[D]. Changsha: Central South University, 2009.

[29] 王越, 杨耀辉, 惠博, 等. 新疆某低品位难选钒钛磁铁矿工艺矿物学研究[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(5): 116-122.
Wang Yue, Yang Yaohui, Hui Bo, et al. Study on process mineralogy of a low grade refractory vanadium-titanium magnetite ore in Xinjiang[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(5): 116-122.

[30] 马东林, 杨耀辉, 邓建, 等. 新疆某低品位钒钛磁铁矿铁、钛综合回收试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(5): 15-22.
Ma Donglin, Yang Yaohui, Deng Jian, et al. Study on the comprehensive recovery of Fe and Ti from a low grade vanadium-titanium magnetite in Xinjiang[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(5): 15-22.

编辑　邓淑惠