

温度对微波碳热还原钒钛磁铁矿的影响研究

马莽原 白晨光 邱贵宝 于要伟 邓青宇
(重庆大学)

摘要 基于温度是影响扩散系数和反应速率的重要因素,通过试验研究了相同时间、不同温度下钒钛磁铁矿还原过程的变化规律,探究了微波碳热还原钒钛磁铁矿的机理。研究表明,1 400 ~ 1 500 °C 的温度区间能显著改善传质条件和还原效果,实现渣铁分离,得到钒铁合金。

关键词 微波 钒钛磁铁矿 温度

Effect of Temperature on Reduction of Vanadium and Titanium Magnetite by Microwave Carbon Thermal Method

Ma Mangyuan Bai Chenguang Qiu Guibao Yu Yaowei Deng Qingyu
(Chongqing University)

Abstract Temperature is an important factor to affect the diffusion coefficient and the reaction rate. The experimental study on the variation of reduction process of vanadium titanium magnetite at the same time and different temperatures was performed, and the reduction mechanism of vanadium-titanium magnetite by microwave carbon-thermal was explored. The results showed the conditions of mass transfer and the reduction effects of can be significantly improved at 1 400 ~ 1 500 °C, thus achieving vanadium alloy by removing iron slag.

Keywords Microwave, Vanadium-titanium magnetite, Temperature

微波是指频率在 0.3 ~ 300 GHz 范围的电磁波,具有整体加热物体、加热速度快、无污染和易于控制等特点,已逐步应用于研究和生产。基于碳和部分金属氧化物可以被微波加热的特性,微波辅助碳热还原金属氧化物成为可能。Standish 等^[1]首次对这方面进行了研究,开展了微波还原铁矿石的试验,试验证实了这一思路的可行性。Kotaro Ishizaki 等^[2-4]研究了微波还原含碳磁铁矿球团,结果表明球团在还原过程中对微波有选择性消耗和局部过热现象,还原产物中有生铁出现。归纳起来说,微波加热还原铁矿石比常规加热还原速率更快,用煤作为还原剂比用焦炭效果更好,适当过量的碳可以提高还原速率。

钒钛磁铁矿在我国攀西地区储量丰富,大约有 100 亿 t,目前高炉冶炼钒钛磁铁矿的生产工艺不能充分利用钒钛磁铁矿中的钒、钛元素,造成高钒、钛炉渣堆积如山,造成严重的资源浪费和环境污染。基于此种情况,为获得综合利用钒钛磁铁矿的途径,进行了钒钛磁铁矿微波碳热还原的研究。

1 试验

1.1 原材料

试验所用原料为攀钢钒钛磁铁矿粉、兰碳,其化学成分见表 1 和表 2。

表 1 钒钛磁铁矿化学成分分析 %

成 分	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	TFe	V ₂ O ₅	FeO
含 量	2.29	0.90	2.91	12.93	53.13	0.58	30.33

表 2 兰碳试验化学成分分析 %

成 分	S	H ₂ O	C	灰分	挥发份
含 量	0.48	7.33	71.41	18.41	12.02

1.2 试验设备

试验所用的微波炉如图 1 所示,其主要技术指标及功能:

(1) 工作频率 2 450 MHz,最大输出功率 20 kW,炉膛尺寸为 760 mm × 750 mm × 1 000 mm。

(2) 红外辐射测温范围为 350 ~ 1 800 °C。

马莽原(1982—),男,重庆大学材料科学与工程学院,硕士研究生,400045 重庆市沙坪坝区沙正街 174 号。

(3) 功率可以连续调节,可以实现温度控制。

(4) 可以调节炉内气氛和炉内真空度。

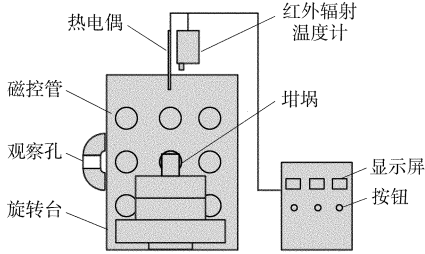


图 1 试验装置示意

样品检测采用 XRD 等方法。

1.3 试验方法

将钒钛磁铁矿粉和还原剂兰碳粉末混匀放入刚玉坩埚,外加保温材料放入微波炉,在一定的初始真空度下,选择一定的功率加热到目标温度(无保护气氛)。

2 试验结果和讨论

2.1 温度变化规律

将编号为 1,2,3,4 的 4 个样品置入微波炉中,加温前的初始气压为 0.06 MPa,加热装置的功率分别为 13,14,14,14 kW,在恒定功率下分别连续加热到 1 200,1 300,1 400,1 500 °C,达到目标温度后,通过调节微波功率恒温 30 min,绘制的温度-时间曲线见图 2。

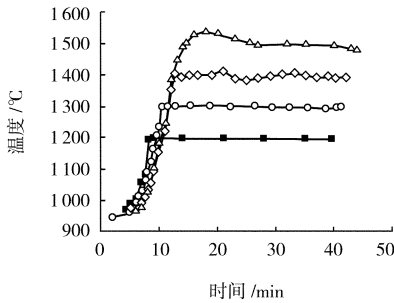


图 2 样品的温度随时间变化曲线

■—1 200 °C; ○—1 300 °C; ◇—1 400 °C; △—1 500 °C

由图 2 可以看出,在升温阶段,4 个样品的升温速率几乎一致,随着加温时间的延长,温度几乎同步快速上升,这种表现与试验条件相近呼应。恒温通过调节微波功率实现,因而恒温调节具有滞后性,从而导致实际温度在目标温度附近波动,且目标温度越高,实际温度波动幅度也越大。

试验过程中发现样品 1,2,3,4 分别在 972,947,975 和 1 387 °C 出现燃烧。出现燃烧的原因是在高温、有碳条件下,发生还原反应,产生的 CO 达到一定浓度后就与炉腔内残存的 O₂ 发生了激烈的

燃烧反应。

2.2 炉膛压力变化规律

在前述的样品加热过程中,既有升温对气压的影响,同时新生成的气体也是气压变化的重要因素,气压与加热时间关系曲线见图 3。

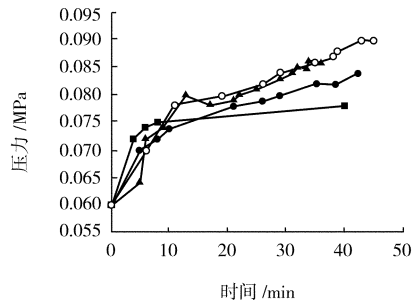


图 3 炉膛压力随时间的变化曲线

■—1 200 °C; ●—1 300 °C; ▲—1 400 °C; ○—1 500 °C

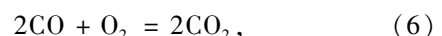
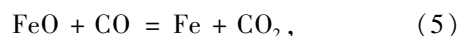
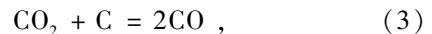
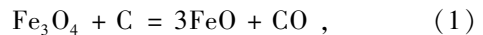
从图 3 可以看出,4 个样品随着加热时间的延长,炉膛压力逐渐升高。在 0~5 min,压力增长最快,这主要是温度对气压的影响;在 5~10 min,压力增长减缓,此阶段气体膨胀的效应开始减弱,反应新生成的气体产物开始增加;在 10~45 min,压力增长开始平缓,表明炉内温度恒定后,压力增长动因来源于反应新生成的气体,因此压力曲线显得十分平稳。

2.3 还原反应结果分析

按试验计划安排,达到设定的目标温度并恒温 30 min 后取出试验产物,产物外观见图 4。

从产物外观照片看:①样品 1 中有部分原料得到还原,产生灰白色颗粒状粘结物;②样品 2 与样品 1 的产物形貌相似,不同之处是粘结物相对连贯和密集;③在样品 3 底部发现多孔的金属块,但仍然不同程度分散有物料粉末;④样品 4 中无可见的原料粉末,反应器皿底部是连贯的金属饼和熔融态的反应残渣,且呈现渣铁分离状态。

钒钛磁铁矿粉和煤粉在微波炉膛里发生了一系列的氧化还原反应,方程式如下:



还原反应的初始阶段是钒钛磁铁矿粉与固体煤粉在界面发生的直接反应(1),生成的 CO 与矿粉发

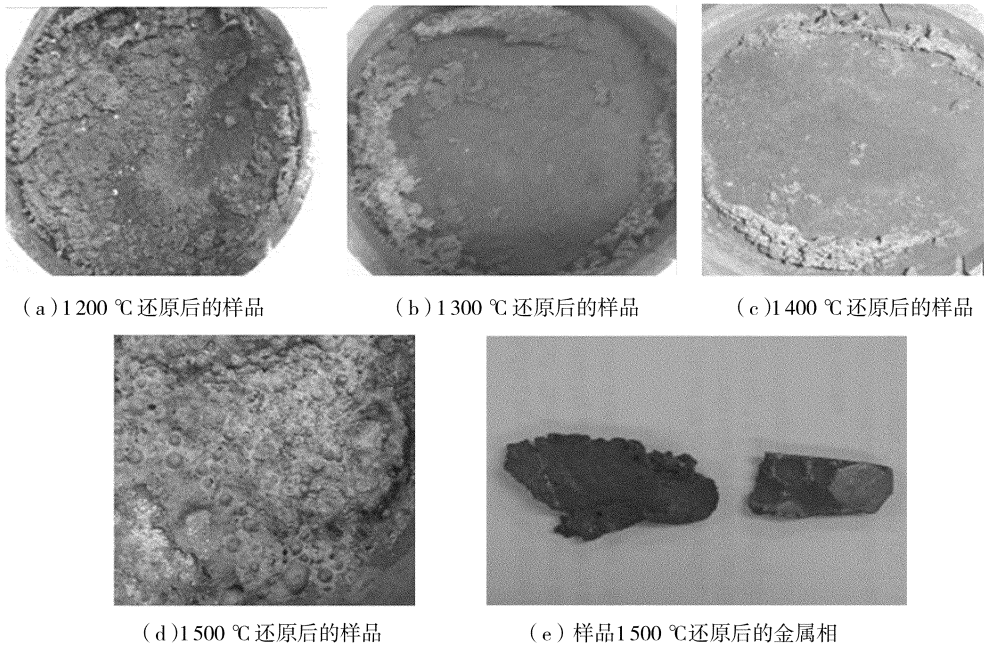


图4 还原产物形观图

生间接还原反应(2),生成物 CO_2 在高于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下与固体碳发生气化反应(3),反应(2)和反应(3)循环进行。产物中出现 FeO 后,发生反应(4)和(5),由反应(2)和(3)组成的直接还原反应占主导地位,反应(3)成为限制性环节,C 通过两种方式逐渐被消耗^[5]。未反应的 CO 逸出,当 CO 温度和浓度达到燃烧临界点,发生反应(6),出现燃烧现象。反应继续进行,残存的 O_2 减少,物料成分发生变化, FeO 增多,碳含量减少,物料逐渐呈现熔融状态,发生反应(7)和碳的气化反应(3),液态 FeO 与 CO 的反应(7)成为限制性环节,反应速度受温度影响很大^[6]。物料温度分布从底部至表面逐渐降低,当还原产物难以维持熔融状态,并且碳含量逐渐降低时,还原反应速率减小,最终导致物料只有部分还原。

结合温度变化曲线和压力变化曲线,4 个样品在升温过程中,压力变化剧烈;在保温还原阶段,样品 1 压力变化很小,样品 2 压力有一定的变化,样品 3,4 压力变化最大,但都呈现压力变化减缓的状态。而压力变化表明反应过程产生的气体量变化,最终反映了还原进行的剧烈程度,4 个样品最终还原产物情况与压力变化情况相符合。

样品 1,2,3 还原不完全,主要是恒温阶段,反应界面处的还原温度偏低;样品 4 完全还原,主要是反应界面处的还原温度维持在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$,物料维持在熔融状态,还原反应以气固液多相形式进行。

对样品 2 和样品 4 的还原产物进行了金属相

XRD 检测,结果如图 5 和图 6 所示。

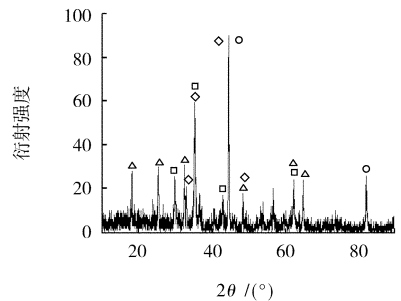


图5 样品 2 还原产物 XRD 图谱

△— Fe_2TiO_5 ; □— Fe_3O_4 ; ◇— $FeTiO_3$; ○— Fe

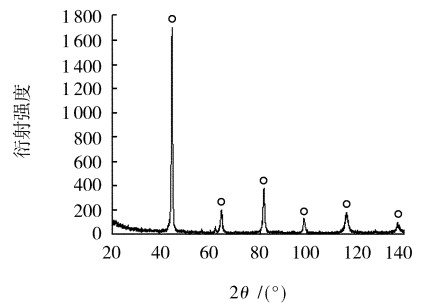
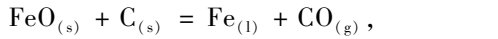


图6 样品 4 还原产物金属相 XRD 图谱

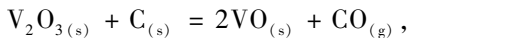
○— Fe_9V

由图 5 可以确定,反应产物呈现金属 Fe , Fe_3O_4 , Fe_2TiO_5 并存状态,与从样品 2 还原产物的形貌所作出的推断一致,样品 1,3 与样品 2 状况类似。

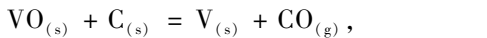
由图 6 可以确定,还原出的金属相是钒铁合金。 V 在钒钛磁铁矿中以 V^{3+} 的形态固溶于磁铁矿晶格。固体碳还原浮氏体和 V_2O_3 的反应如下:



$$\Delta G_1 = 173\,000 - 158.45T \text{ J/mol}; \quad (8)$$



$$\Delta G_2 = 239\,100 - 199.22T \text{ J/mol}; \quad (9)$$



$$\Delta G_3 = 310\,300 - 165.81T \text{ J/mol}. \quad (10)$$

热力学计算表明,在浮氏体还原结束后, V_2O_3 的还原才开始。反应(10)是 $\text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{V}$ 的限制性环节,在 1 500 °C 的熔融状态下,气体还原产物 CO 逸出熔体,与 O_2 发生燃烧反应。反应(10)达到平衡时,CO 的平衡分压是 0.033 MPa。从炉膛压力最终升高 0.032 MPa 及 CO 的燃烧可知,CO 分压小于 0.033 MPa,所以 $\text{VO} \rightarrow \text{V}$ 反应不会达到平衡,V 可以被还原出来。

3 结 论

(1)当体系为负压且有氧气存在时,钒钛磁铁矿粉和煤粉混合物温度达到 940 °C 以上即出现燃烧现象。

(2)1 400 ~ 1 500 °C 存在温度转变区间,还原物状态发生变化,发生熔融还原,还原产物为熔融态的

金属相和渣相,渣铁分离。

(3)钒钛磁铁矿粉和煤粉混合物在 1 500 °C 还原 35 min,出现钒铁合金,试验结果与热力学分析相符合。

参 考 文 献

- [1] Standish N, Huang W. Microwave application in carbothermic reduction of iron ores[J]. ISIJ International, 1991(4):241-245.
- [2] Ishizaki Kotaro, Nagata Kazuhiro, Hayashi Tetsuro. Production of pig Iron from magnetite ore-coal composite pellets by microwave heating[J]. ISIJ International, 2006(10):1403-1409.
- [3] Ishizaki Kotaro, Nagata Kazuhiro. Selectivity of microwave energy consumption in the reduction of Fe_3O_4 with carbon black in mixed powder[J]. ISIJ International, 2007(6):811-817.
- [4] Ishizaki Kotaro, Nagata Kazuhiro, Hayashi Tetsuro. Localized heating and reduction of magnetite ore with coal in pellets using microwave irradiation[J]. ISIJ International, 2007(6):817-822.
- [5] 陈 津, 刘 浏, 曾加庆, 等. 微波加热含碳铁矿还原矿相结构研究[J]. 电子显微学报, 2005(2):114-119.
- [6] 秦民生. 非高炉炼铁[M]. 北京:冶金工业出版社, 1987.

(收稿日期 2010-08-05)

· 信息苑 ·

鞍钢总经理张晓刚当选世界钢铁协会副主席

在刚刚结束的世界钢铁协会第 44 届年会上,鞍钢集团总经理张晓刚当选世界钢铁协会副主席,这是首位中国钢铁业高管担任这一职务。

世界钢铁协会第 44 届年会 10 月 3 日至 5 日在日本召开,全球 380 多位钢铁业巨头云集东京,共同探讨世界钢铁行业未来发展的重要问题。会上推选了本届轮值主席和副主席,日本 JFE 总裁兼首席执行官马田一当选世界钢铁协会主席,鞍钢集团总经理张晓刚当选副主席。此前,世界钢协主席在日、美和欧洲国家的钢铁企业经营者间按照 1 年的周期轮值,2006 年和 2007 年在世界钢协执行委员会中增加了宝钢和鞍钢两个中国钢铁企业。世界钢协主席产生原则是,为保证工作的连续性,上届轮值主席担任下届副主席,上届副主席担任下届主席。按照此惯例,张晓刚很可能接替马田一出任下一届轮值主席。业内人士指出,近年来中国在世界钢铁工业的地位与日俱

增,中国粗钢产量从 1998 年占全世界产量的 13%,10 年间增长至 38%,2004 年鞍钢、宝钢等 5 家中国钢铁企业加入了世界钢协,此次张晓刚出任世界钢协重要领导,再次印证中国在世界钢铁行业的重要性。鞍钢是中国处于领军地位的国有特大型钢铁联合企业,2009 年其钢、铁产量双双突破 2 000 万 t。根据国家《钢铁产业调整和振兴规划》,鞍钢将力争在 2011 年发展成为产能达 5 000 万 t,具有国际竞争力的中国钢铁龙头企业。张晓刚于 2007 年 1 月出任鞍钢集团公司总经理至今,2007—2009 年曾担任中国钢铁工业协会会长一职,目前为中国钢铁工业协会副会长。

世界钢铁协会成立于 1967 年,总部设在比利时的布鲁塞尔,在北京设立代表处,是世界上最大和最具活力的工业组织之一。目前,协会共有 156 家会员,会员的钢铁产量占全世界钢铁总产量的 85% 左右。

(人民网 2010-10-09)

欢 迎 投 稿 欢 迎 订 阅