

# 富氧率对钒钛磁铁矿球团还原行为的影响

郑常乐<sup>1</sup>, 邵球军<sup>2</sup>, 张建良<sup>1</sup>, 王广伟<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 冶金与生态学院, 北京 100083; 2. 中铁物产控股发展有限公司, 北京 100083)

**摘 要:** 模拟研究了不同富氧率条件下钒钛磁铁矿氧化球团的还原过程. 通过扫描电镜观察钒钛磁铁矿球团还原过程中的微观结构变化, 结合能谱仪研究分析了还原过程中产物的分布变化. 结果表明, 富氧率的提高对还原度和还原速率提高有明显促进作用. 还原过程中钛铁分离伴随着 Al 元素向高钛矿中迁移富集, 最终 Al 与 Ti 原子数比为 1:3, Al 很可能与钛铁氧化物固溶, 形成某种复合化合物并导致球团矿还原难度增加. 运用三种不同模型对球团矿还原过程对比分析, 发现混合模型可以很好地表征球团矿不同阶段的还原过程. 利用混合模型计算得出球团矿还原过程的动力学参数. 结果表明, 随着富氧率的升高, 球团矿还原活化能逐渐降低, 从不富氧到富氧 79% 条件下, 活化能由 26.5 kJ/mol 降低到 19.68 kJ/mol, 活化能的降低增加了相同条件下活化分子的数量, 提高了反应速率, 有利于球团矿在较低还原温度条件下快速反应.

**关 键 词:** 钒钛磁铁矿; 球团矿; 还原过程; 富氧率; 动力学

**中图分类号:** TF 046 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2016)02-0198-06

## Influence of Oxygen Enrichment Rate on Reduction Behavior of Titanomagnetite Pellets

ZHENG Chang-le<sup>1</sup>, SHAO Qiu-jun<sup>2</sup>, ZHANG Jian-liang<sup>1</sup>, WANG Guang-wei<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. China Railway Materials Development Holding Company Limited, Beijing 100083, China. Corresponding author: SHAO Qiu-jun, E-mail: ustbshao@126.com)

**Abstract:** The reduction process of titanomagnetite concentrate pellets was studied under the simulated condition of blast furnace with different oxygen enrichment rate. The microstructure of the pellets during reduction was observed by scanning electron microscopy. The distribution of different elements in ores was identified by energy dispersive spectrometry. The kinetics of the reduction process was also analyzed. The results show that both the reduction rate and reaction rate increases with the increase of oxygen enrichment rate. Al atoms migrate and get enrichment in high titanium content iron ores, eventually Al and Ti atomic number ratio is 1:3. Al is likely to solute into titanium iron oxides to form a kind of composite iron compound which results in the restrain of reduction. Three models were used to analyze the reduction process comparatively, and it was shown that the hybrid model was in good agreement with the whole process. The kinetic parameters of pellets reduction process were calculated using the hybrid model. The results exhibit that with the increase of the rate of oxygen enrichment from zero to 79%, the reduction activation energy decreases from 26.5 kJ/mol to 19.68 kJ/mol.

**Key words:** titanomagnetite; pellets; reduction process; oxygen enrichment rate; kinetics

含钛铁矿石在全球储量丰富, 并正成为炼铁的主要原料之一<sup>[1-3]</sup>. 在中国攀枝花有一种储量丰富的特殊的铁矿石叫做钒钛磁铁矿. 目前攀枝

花钢铁公司大部分钒钛磁铁矿都用作炼铁的主要原料<sup>[4]</sup>. 然而众所周知, 由于钛的存在形成了一种特殊的晶体结构, 导致钛磁铁矿具有更好的热

收稿日期: 2014-06-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB720401); 国家自然科学基金委员会与宝钢集团有限公司联合资助项目(51134008).

作者简介: 郑常乐(1989-), 男, 安徽合肥人, 北京科技大学博士研究生; 张建良(1965-), 男, 天津人, 北京科技大学教授, 博士生导师.

稳定性<sup>[1,5-8]</sup>,所以钛磁铁精矿还原要比磁铁矿还原难得多,这意味着相对于普通铁矿石,钛磁铁精矿在高炉中的冶炼时间更长,也将消耗更多的还原剂和能源,因此,提高攀枝花钛磁铁矿的还原效率是很有意义的.已经有很多关于提高钛磁铁矿还原速率的研究,例如向钛磁铁矿中加热碱金属盐和直接还原时加入硅铁等<sup>[4,6]</sup>,研究发现,通过以上方法都能加速攀枝花钛磁铁矿的还原速率.然而上述两种方法都有一定的缺陷,碱金属盐进入高炉后会加速侵蚀炉衬耐火材料,而利用硅铁还原将会付出额外的投资成本.

据报道,利用CO完全还原钛磁铁矿中铁氧化物需要在高还原势中1273 K温度以上才能完成<sup>[7]</sup>.研究含钛铁矿石还原速率的影响因素需要详细了解还原过程中矿石颗粒结构和物相转变的规律,已有很多研究<sup>[1,5,7,9]</sup>利用纯CO或者H<sub>2</sub>气体还原钛磁铁矿(TTM),研究其还原机理.有研究表明,相对于CO气体,H<sub>2</sub>具有更好还原铁矿石的能力,降低能源消耗的潜力并能减少温室气体的排放<sup>[10]</sup>.高炉中还原气氛主要为CO、N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的混合气体,最近几年提高富氧率强化冶炼的技术迅速发展,使高炉气氛中氢含量有所增加,然而关于添加氢气对利用CO还原含钛铁矿石的影响的研究却并不多见,因此有必要对CO和H<sub>2</sub>混合气体还原含钛铁矿石的还原行为进行基础研究.本文运用SEM、EDS等分析方法在实验室模拟研究了不同富氧率下攀枝花含钛氧化球团的还原行为,并分析了其反应动力学.

## 1 实验

实验所用钒钛磁铁矿球团样品由中国攀枝花钢铁公司提供,球团矿的化学组成(质量分数,%)为:TFe 52.8, FeO 2.21, CaO 0.92, SiO<sub>2</sub> 8.38, MgO 3.13, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.91, MnO 0.35, TiO<sub>2</sub> 7.17, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.55.球团矿原样XRD分析结果表

明,球团矿的主要物相成分为Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>和赤铁矿.

还原反应在具有电子天平的还原炉内进行,炉内用惰性气体保护(流量为3 L·min<sup>-1</sup>),直到炉内达到预定的还原温度.将试样放入还原炉天平上并通入5 L·min<sup>-1</sup>还原气体,代替惰性气体开始实验.实验中所用CO、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>分别为超高纯、超高纯和高纯气体.实验中试样的质量变化由电子天平(Mettler Toledo AL204-IC)监控并由计算机实时记录.反应后试样的物相及形貌结构利用XRD(Nikkaku D/max-RB, Cu Kα),电子扫描电镜(JEOL JSM-6510A)和EDS检测分析.试样的还原度利用球团中氧含量进行计算,计算方法如式(1)所示:

$$RI(\%) = \frac{m_0 - m_t}{m_p} \times 100 \quad (1)$$

式中:RI为还原t时间的还原度;m<sub>0</sub>为反应开始时的试样质量,g;m<sub>t</sub>为还原t时间的试样质量,g;m<sub>p</sub>为试样中铁氧化物最大可能的失氧量,g.

## 2 实验结果及分析

### 2.1 富氧率对还原的影响

图1为球团矿分别在1173、1273、1373 K温度下不同富氧率时还原度RI及还原反应速率RI'随时间的变化曲线.从图1可以看出,随富氧率的增加,还原反应速率加快,还原度增加.还原温度为1273 K时,传统高炉气氛条件下球团矿还原120 min后的还原度只有50.7%,而富氧5%的条件下还原度达到68.0%,由此可见,提高富氧率可以有效提高钛磁铁矿的还原效率.还原速率RI'随富氧率的提高而增加,并且温度越高,富氧率对初始还原速率的影响越大.还原温度为1173 K时还原气氛从传统高炉条件转变到全氧高炉条件,初始还原速率从0.94%·min<sup>-1</sup>增加到2.90%·min<sup>-1</sup>,而在1373 K温度下初始还原速率从1.7%·min<sup>-1</sup>增加到5.4%·min<sup>-1</sup>.

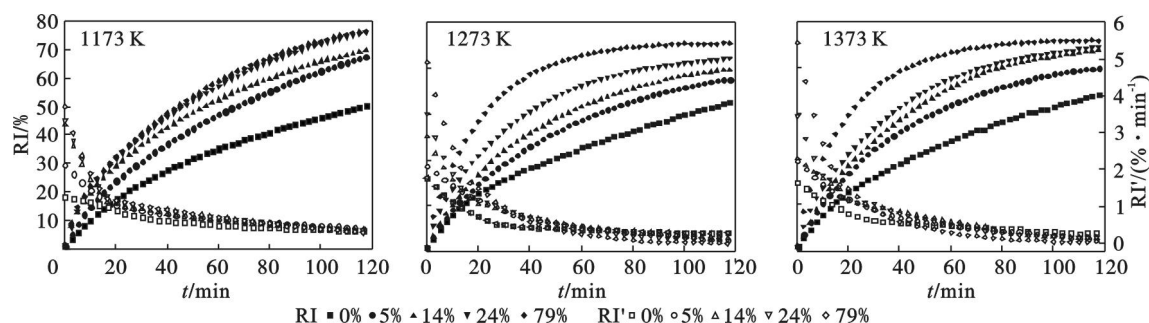


图1 不同富氧率下还原度RI及还原反应速率RI'随时间的变化曲线

Fig. 1 Curves of reduction rate RI and reaction rate RI' with different oxygen enrichment rates

从还原率  $RI'$  变化曲线可以看出, 在所有实验条件下反应进行到 20 ~ 30 min 时反应速率变化趋势都有明显的改变, 这可能是由于以下原因导致: 首先, 随着还原反应的进行铁氧化物含量迅速降低, 反应速率也因而快速下降; 其次, 从  $RI'$  变化曲线可以明显看出拐点处曲线并不光滑, 而是有一个突变, 这说明拐点前后还原反应可能完全发生了改变, 这可能是由于球团矿中  $Fe_2TiO_5$  及赤铁矿在拐点处完全被还原成钛铁尖晶石和  $Fe_3O_4$ , 而钛铁尖晶石和  $Fe_3O_4$  的还原速率要慢很多, 导致  $RI'$  变化曲线发生突变; 第三, 可能是此阶段球团矿外层铁氧化物大量还原生成的铁液限制了还原气体的内扩散速率。

图 2 为反应 120 min 后还原度随富氧率的变化曲线。氢气还原铁氧化物是吸热反应, 提高温度可以改善还原的热力学条件。由图 2 可以看出, 温度从 1 173 K 升到 1 273 K 时, 在所有实验气氛条件下球团矿的还原度都有很大提高, 而温度从 1 273 K 提高到 1 373 K 时还原度却并没有提高很多, 这说明当温度达到 1 273 K 时通过继续提高温度改善热力学条件对还原反应的促进作用已经减弱了, 此时动力学条件更为重要。

## 2.2 物相分析

图 3 为温度在 1 373 K 时不同富氧率气氛下

还原反应 120 min 后球团矿微观结构 SEM 图。由图可见还原后的物相主要有四种, EDS 能谱分析如表 3 所示, 得知白色物相为金属 Fe, 浅灰色物相为浮氏体, 灰色物相为含钛铁氧化物, 深灰色物相为渣相或脉石。从图上可以看出, 随富氧率提高, 析出的金属铁逐渐增多, 渣铁分离愈加明显, 在富氧 79% 时, 金属铁成片出现且面积较大, 还原程度最好。Fe 元素都在原位还原并优先在矿石颗粒边缘及气孔附近还原析出, 而在钛铁矿边缘还原出的金属铁将会限制气体的内扩散速率, 因而降低了气固反应的反应速率。

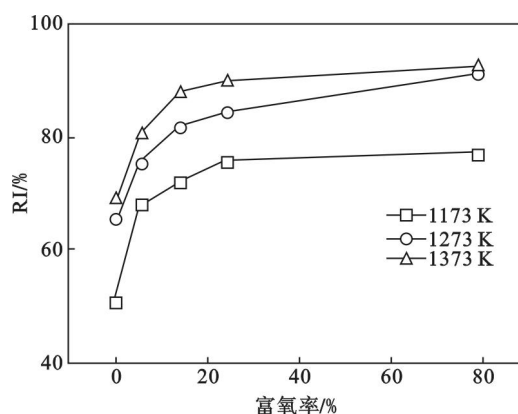


图 2 反应 120 min 后还原度随富氧率的变化曲线  
Fig. 2 Curves of reduction rate  $RI$  vs. oxygen enrichment rates after 120 min reduction

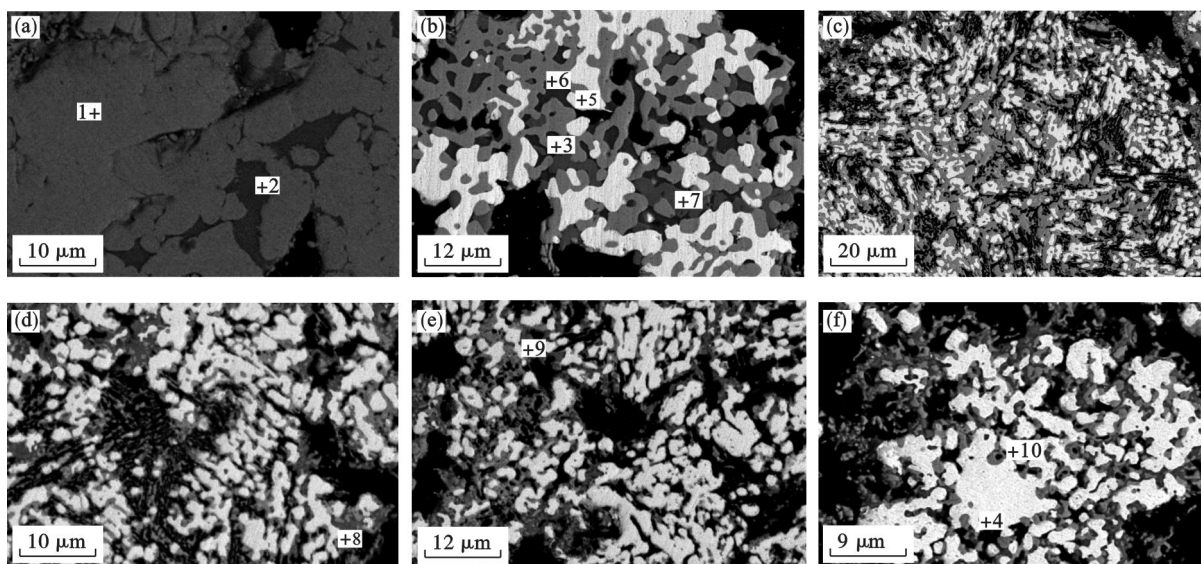


图 3 1 373 K 不同富氧率下还原球团矿 120 min 后的 SEM 物相图

Fig. 3 SEM images of pellets after 120 min reduction with different oxygen enrichment rates

(a)—原矿; (b)—富氧率 0%; (c)—富氧率 5%; (d)—富氧率 14%; (e)—富氧率 24%; (f)—富氧率 79%。

表 1 为图 5 中标记处各点 EDS 分析结果。结合图 3a 可以看出原球团样品中含钛铁矿石具有均匀同性的结构, 并有杂质和脉石混合其中。从表 1 的点 1 和点 2 可知, 钛铁矿石中不含有 Si, Ca

成分, 其主要存在于脉石之中。还原过程中除了点 7 检测到少量的 Si 以外, 其他点都未检测到 Si, Ca 成分, 说明铁矿石从还原析出浮氏体到析出金属铁的过程中渣铁分离很好, 然而 Al 在还原反应

中的行为却并非如此. 从点 1 和点 2 可知 Al 主要存在于脉石之中, 铁矿石中只含有少量的 Al. 而在还原过程中, 如点 3 ~ 点 6 所示, 析出的浮氏体、金属铁和含有高含量 Si 的渣相中并没有检测到 Al 的存在, 在点 7 ~ 点 10 钛富集的铁矿石中却发现了含量相对较高的 Al, 并且可以看出随着钛含量的增加 Al 含量也随之增加, 从检测结果还可以得知迁移的 Al 含量与 Ti 含量原子数比接近 1:3. 这意味着在还原过程中 Al 可能从脉石中分

离进入了含钛铁矿石中. 文献[11]曾指出, MgO 在还原中要与球团中 TiO<sub>2</sub> 结合生成复合化合物, 并固溶于钛铁矿物中, 随着还原的进行, 这部分 MgO 将逐步富集在未还原的含钛铁矿石中, 但在本实验中并没有发现这样的现象, 而 Al 极有可能是由于和钛铁固溶形成某种复合化合物并在未还原的钛铁矿中富集, 这也可能是限制球团矿还原的原因之一. 对于这一现象作者将在后续的实验中进行进一步研究解释.

表 1 EDS 分析 1 373 K 不同富氧率条件下还原球团矿 120 min 后矿物组成(原子数分数)

Table 1 Compositions of samples after 120 min reduction with different enrichment rate at 1 373 K %

位置	Fe	Ti	O	Si	Mg	Al	Ca
点 1	30.79	6.83	58.68	—	1.96	1.71	—
点 2	10.06	1.97	52.42	15.71	2.50	11.91	5.43
点 3	47.79	1.37	48.62	—	2.22	—	—
点 4	48.59	1.71	49.71	—	—	—	—
点 5	98.98	1.02	—	—	—	—	—
点 6	26.01	0.54	53.46	14.25	4.33	—	1.42
点 7	37.44	8.33	49.00	—	2.14	3.09	—
点 8	30.80	11.29	53.04	0.17	—	4.70	—
点 9	29.50	11.59	52.49	—	1.97	4.45	—
点 10	26.33	14.47	49.82	—	3.92	5.46	—

2.3 球团矿动力学分析

2.3.1 动力学模型

球团矿气态还原属于典型的气固非催化反应过程, 其反应过程动力学方程一般可以表示为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(P_g, T)f(\alpha) . \tag{1}$$

式中:  $k$  为表观反应速率常数;  $f(\alpha)$  为氧化分解反应动力学机理函数;  $\alpha$  为还原度.

常用的气固反应动力学模型有收缩核未反应芯模型 (URCM)、体积模型 (VM) 和混合模型 (HM), 其中收缩核未反应芯模型假设反应首先发生在颗粒表面, 随着反应的进行反应界面逐步向颗粒内部移动; 体积模型认为反应在颗粒内外同时发生, 反应过程中颗粒质量均匀发生变化; 混合模型为半经验模型. 不同模型当中有关机理函数  $f(\alpha)$  不同, 三种模型中其反应速率表达式分别为

$$\alpha = 1 - (1 - A \cdot \exp(\frac{-E}{RT}) \cdot t)^3 , \tag{2}$$

$$\alpha = 1 - \exp(-A \cdot \exp(\frac{-E}{RT}) \cdot t) , \tag{3}$$

$$\alpha = 1 - ((1 - n)A \cdot \exp(\frac{-E}{RT}) \cdot t)^{\frac{1}{1-n}} . \tag{4}$$

利用式(2) ~ 式(4)当中  $\alpha$  和  $t$  之间的关系,

通过非线性拟合的方法计算试样气化动力学参数  $A$ ,  $E$  和  $n$ .

2.3.2 动力学参数求解

图 4 为分别利用收缩核未反应芯模型 (URCM)、体积模型 (VM) 和混合模型 (HM) 计算基准期不同温度条件下还原度随时间的变化规律. 可以看出, HM 模型在表征球团矿还原过程中具有最高的吻合程度, 收缩核未反应芯模型 (URCM) 和体积模型 (VM) 在表征球团矿还原过程中, 前期模型计算值低于实验值, 后期模型计算值高于实验值, 只有混合模型才能够正确表征球

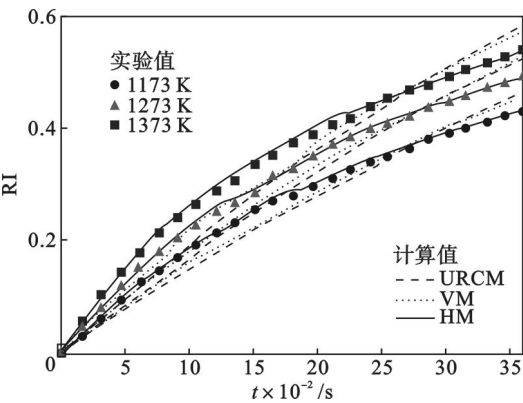


图 4 不同模型的计算值与实验值的比较  
Fig. 4 Comparison of the calculated results with different models and experimental results

团矿在反应不同阶段的还原过程. 因此,在研究球团矿还原动力学中选用混合模型计算不同气氛条件下球团矿的还原过程动力学参数.

图 5 为不同气氛条件下球团矿还原过程实验值与混合模型的计算值. 可以看出,不同条件下球团矿还原过程实验值和模型计算值具有良好的吻合关系,说明在实验条件下,混合模型能够表征球团矿的还原动力学过程,计算所得动力学参数如表 2 所示. 随着富氧率的升高,球团矿还原活化能逐渐降低,从不富氧到 79% 富氧率条件下,活化能由 26.5 kJ/mol 降低到 19.68 kJ/mol,活化能的

降低提高了反应速率,有利于球团矿在较低还原温度条件下快速反应.

表 2 不同条件下球团矿还原动力学参数  
Table 2 Reduction kinetics parameters under different conditions

气氛	$A \times 10^{-3}$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$n$	相关系数
不富氧	4.82	26.5	2.04	0.977 0
5% 富氧率	4.60	24.3	1.98	0.981 0
14% 富氧率	4.77	23.8	1.55	0.981 9
24% 富氧率	4.50	22.7	1.35	0.954 7
79% 富氧率	4.70	19.6	1.23	0.964 8

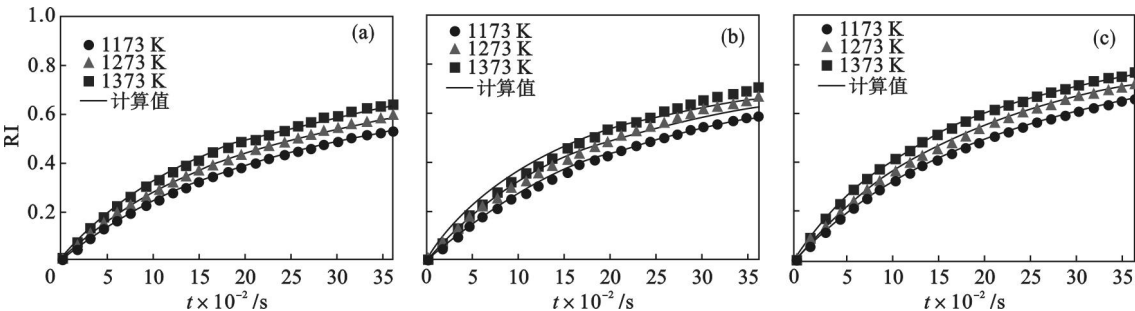


图 5 不同条件下球团矿还原过程实验值与 HM 模型计算值对比  
Fig. 5 Comparison of experimental values and the calculated result with HM model in the reduction process of pellets under different conditions  
(a)—不富氧;(b)—5% 富氧率;(c)—14% 富氧率.

3 结 论

- 1) 富氧条件下球团矿的还原度明显高于传统高炉条件下,1 173 K 还原 120 min 后,富氧率 5% 条件下还原度达到 68.0% ,全氧条件下的还原度达到 77.0% ,远高于传统高炉气氛下的 50.7% .开始还原速率随富氧率的提高而增加,从传统条件下的  $0.94\% \cdot \text{min}^{-1}$  提高到全氧下的  $2.90\% \cdot \text{min}^{-1}$ .
- 2) 温度的提高对球团矿的还原有促进作用.低富氧时,提高温度可以明显提高还原度,而中高富氧条件下,温度的影响作用逐渐减小.因此,富氧率的提高可以使铁矿石在较低温度下也具有较高还原性能.
- 3) 球团矿中 Al 在还原过程中存在从脉石向钛铁矿石中迁移富集的现象,并且 Al 与 Ti 的原子数比接近 1:3,Al 很可能与钛铁氧化物固溶形成某种复合化合物,并可能是导致球团矿还原度未到达 100% 的原因之一.
- 4) 分别利用收缩核未反应芯模型(URCM)、体积模型(VM)和混合模型(HM)计算基准期不同温度条件下还原度随时间的变化规律,可知只

有混合模型才能够正确表征球团矿在反应不同阶段的还原过程.

参考文献:

[ 1 ] Park E, Ostrovski O. Reduction of titania-ferrous ore by carbon monoxide [ J ]. *ISIJ International*, 2003, 43 ( 9 ) : 1316 - 1325.

[ 2 ] Zheng H Y, Xue X, Wei G, et al. Thermodynamics analyses on the comprehensive utilization of vanadium-bearing titanomagnetite [ C ]//*Proceedings of the 5th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking*. Beijing, 2009: 1204 - 1206.

[ 3 ] Wang S L, Li G Q, Lou T P, et al. The conductivity and the crystallization of perovskite (  $\text{CaTiO}_3$  ) from Ti-bearing blast furnace slag studied by A. C. impedance method [ J ]. *ISIJ International*, 1999, 39 ( 11 ) : 1116 - 1119.

[ 4 ] Chen D S, Song B, Wang L N, et al. Solid state reduction of Panzhuhua titanomagnetite concentrates with pulverized coal [ J ]. *Minerals Engineering*, 2011, 24 ( 8 ) : 864 - 869.

[ 5 ] Lee S B, Ostrovski O, Min D J. Reduction of the mixture of titanomagnetite ironsand and hematite iron ore fines by carbon monoxide [ J ]. *ISIJ International*, 2004, 44 ( 1 ) : 214 - 216.

( 下转第 212 页 )