

# 钒钛磁铁矿碳热还原研究

周兰花<sup>1,2,\*</sup>, 陶东平<sup>1</sup>, 方民宪<sup>2</sup>, 曾富洪<sup>2</sup>, 蒲霞<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 攀枝花学院材料工程学院, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:** 采用回归正交法设计实验, 在实验室用电阻炉模拟转底炉工艺研究了温度、时间、配碳量、金属粉配比和钠盐配比等因素对钒钛磁铁矿碳热还原过程中的金属化率和失氧率的影响。对试验结果回归, 建立了金属化率、失氧率与因素间的关系模型, 并解决和验证了各因素的优化解。结果表明, 添加金属粉和钠盐后钒钛磁铁矿还原温度明显降低; 添加 2.5% 金属粉和 0.5% 钠盐, 还原温度在 1280 左右, 还原时间 30 min 左右, 配碳量 22.7% 时, 钒钛磁铁矿还原的金属化率可达到 95% 以上。

**关键词:** 钒钛磁铁矿; 碳热还原; 回归正交; 金属化率

doi: 10.3969/j.issn.0258-7076.2009.03.024

中图分类号: TF55 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2009)03-0406-05

钒钛磁铁矿主要用来生产金属铁、钒渣和含钛物质, 目前处理这种矿较为广泛的方法是比较传统且较成熟的高炉炼铁法。这种矿经高炉炼铁能实现铁的全部回收和钒的部分回收, 钛进入炉渣难以回收利用, 资源浪费大。为有效地综合利用钒钛磁铁矿, 20 世纪 70~80 年代开始我国组织了钒钛磁铁矿钢铁冶炼新流程科技攻关<sup>[1~3]</sup>, 探索采用直接还原冶炼钒钛磁铁矿。伴随转底炉直接还原技术的逐步升起, 为钒钛磁铁矿资源综合利用提供了可行的途径。转底炉直接还原采用的是内配碳技术, 还原反应界面大, 还原温度高, 还原速度快。更重要的是, 转底炉具有炉料与炉底相对静止不动的特点, 可以在很大程度上减轻钒钛磁铁矿球团膨胀粉化程度, 很好地满足钒钛磁铁矿还原特点的要求。

国内外一些学者已对普通铁矿石直接还原进行过研究, 研究<sup>[4~15]</sup>结果表明, 铁矿石直接还原过程复杂, 难以得到统一的认识。而钒钛磁铁矿属于一种特殊矿石, 其特殊矿物组成导致其还原过程比普通矿石更繁杂, 采用转底炉工艺开发利用这种矿的初期进行试验研究十分必要。钒钛磁铁矿还原过程的影响因素多, 采用常规的试验方法要找出各因素对还原过程的影响规律, 十分困难。若采用回归正交法安排试验, 可以在因素的试验

范围内选择适当的试验点, 用较少的试验建立精度高、统计性质好的回归方程, 并能解决试验优化问题<sup>[16]</sup>。因此, 本研究采用回归正交法设计试验, 利用电阻炉模拟转底炉工艺进行钒钛磁铁矿碳热还原, 以找出一些因素对钒钛磁铁矿还原的影响规律, 为工艺生产的实现奠定理论基础。

## 1 实验

### 1.1 实验方案

试验采用回归正交法安排试验, 试验因素选取水平与编码见表 1, 试验方案见表 2。以产品的金属化率 ( $y_1$ ) 和失氧率 ( $y_2$ ) 作为试验目标函数, 预期回归出目标函数与各因素间的关系, 并对各因素进行估计和调整, 以优化实验。

表 1 试验因素选取水平与编码

Table 1 Level and code of the process parameters

Code $Z_j$	Temperature/	Time/	Carbon	Metal power	Sodium salt
		min	rate/%	rate/%	rate/%
	1280 0	120 0	22.7	4.0	1.5
+	1224 2	102 0	21.3	3.4	1.2
0	1140 0	75 0	19.3	2.5	0.75
-	1055 8	48 0	17.3	1.6	0.3
-	1000 0	30 0	15.9	1.0	0.0
Factor code	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$

收稿日期: 2008-10-24; 修订日期: 2008-11-22

基金项目: 国家自然科学基金 (50764006) 资助项目

作者简介: 周兰花 (1969-), 女, 湖南祁东人, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 钒钛磁铁矿综合利用

\*通讯联系人 (E-mail: zhoulanhua@163.com)

1.2 实验材料及过程

试验用钒钛磁铁精矿粉化学成分为：TFe 56.50%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 54.39%，FeO 23.45%，TiO<sub>2</sub> 12.53%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.41%，SiO<sub>2</sub> 2.36%，CaO 1.25%，C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub> 0.095%，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.40%。煤粉化学成分为：固定碳 78.26%、灰分 11.76%、挥发物 9.98%。配料中，为降低钒钛磁铁矿碳热还原温度，考虑铁氧化物还原中气体反应的触媒效应对还原的作用，选用金属粉与钠盐(碳酸钠)作联合催化剂。试验用原料按比例混合均匀制成球团，室温下干燥固结后置于封闭高温电阻炉内加热还原。实验结束，还原产物迅速从炉内取出，经盖碳密封冷却后进行成分分析。

2 结果与讨论

由试验结果分析计算得到的金属化率(y<sub>1</sub>)和

失氧率(y<sub>2</sub>)列入表3中。由表3可知，在实验条件下，经碳热还原钒钛磁铁矿的金属化率最低为62.1%，最高可达97.97%。

2.1 目标函数与因素间的关系模型

二次多项式能为平滑函数提供满意的经验模型，可反映变量间的非线性特性和交互作用，表现出综合效应。本研究采用五元二次多项式对金属化率(y<sub>1</sub>)、失氧率(y<sub>2</sub>)与因数间的关系进行统计回归，得到金属化率、失氧率与因数间关系模型(即目标函数与因素间的关系模型)如下：

$$y_1 = 0.475x_3^2 + 2.194x_4^2 + 8.839x_5^2 - 0.027x_1x_5 - 0.023x_2x_3 + 2.565x_4x_5 + 0.122x_1 + 0.565x_2 - 16.109x_3 - 12.685x_4 + 11.276x_5 + 84.425 \quad (1)$$

表 2 试验方案

Table 2 Scheme of experiment

Trial No	z1	z2	z3	z4	z5	Trial No	z1	z2	z3	z4	z5	Trial No	z1	z2	z3	z4	z5
1#	+	+	+	+	+	16#	+	-	-	-	-	31#	-	-	-	-	+
2#	+	+	+	+	-	17#	-	+	+	+	+	32#	-	-	-	-	-
3#	+	+	+	-	+	18#	-	+	+	+	-	33#		0	0	0	0
4#	+	+	+	-	-	19#	-	+	+	-	+	34#	-	0	0	0	0
5#	+	+	-	+	+	20#	-	+	+	-	-	35#	0		0	0	0
6#	+	+	-	+	-	21#	-	+	-	+	+	36#	0	-	0	0	0
7#	+	+	-	-	+	22#	-	+	-	+	-	37#	0	0		0	0
8#	+	+	-	-	-	23#	-	+	-	-	+	38#	0	0	-	0	0
9#	+	-	+	+	+	24#	-	+	-	-	-	39#	0	0	0		0
10#	+	-	+	+	-	25#	-	-	+	+	+	40#	0	0	0	-	0
11#	+	-	+	-	+	26#	-	-	+	+	-	41#	0	0	0	0	
12#	+	-	+	-	-	27#	-	-	+	-	+	42#	0	0	0	0	-
13#	+	-	-	+	+	28#	-	-	+	-	-	43#	0	0	0	0	0
14#	+	-	-	+	-	29#	-	-	-	+	+	44#	0	0	0	0	0
15#	+	-	-	-	+	30#	-	-	-	+	-						

Note:  $z_1 = \frac{x_1 - 1140}{84.2}$ ,  $z_2 = \frac{x_2 - 75}{27}$ ,  $z_3 = \frac{x_3 - 2.5}{0.9}$ ,  $z_4 = \frac{x_4 - 19.3}{2.0}$ ,  $z_5 = \frac{x_5 - 0.75}{0.45}$

表 3 试验结果

Table 3 Results of experiment

Trial No	Objective function/%		Trial No	Objective function/%		Trial No	Objective function/%		Trial No	Objective function/%	
	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>		y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>		y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>		y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>
1#	96.45	87.02	12#	97.97	101.09	23#	78.55	84.15	34#	62.10	67.40
2#	92.43	84.10	13#	84.09	89.77	24#	72.20	77.77	35#	77.49	85.46
3#	86.38	92.30	14#	89.74	86.30	25#	74.42	68.29	36#	75.60	79.47
4#	95.51	82.56	15#	83.15	92.12	26#	68.94	66.15	37#	81.79	73.44
5#	94.61	88.9	16#	84.95	86.91	27#	70.17	67.97	38#	79.21	98.46
6#	94.77	84.70	17#	76.03	74.70	28#	68.60	66.08	39#	80.38	78.37
7#	92.73	91.54	18#	74.30	76.64	29#	62.23	73.60	40#	79.45	82.52
8#	94.82	72.32	19#	79.58	84.04	30#	65.39	69.85	41#	82.34	84.95
9#	95.70	84.80	20#	79.06	82.83	31#	68.61	76.56	42#	77.56	74.73
10#	80.70	99.87	21#	77.71	84.90	32#	64.32	76.98	43#	78.20	78.38
11#	82.69	84.15	22#	77.30	79.32	33#	81.35	90.95	44#	80.19	78.10

表 4 各因数对目标函数影响的 F 检验值

Table 4 F value of effect of operating parameters on the target function

Intercept	y <sub>1</sub>		y <sub>2</sub>		Intercept	y <sub>1</sub>		y <sub>2</sub>	
	F	Significance	F	Significance		F	Significance	F	Significance
z1	132.854	* *	53.768	* *	z1z5	1.573	*	0.038	
z2	19.76	* *	2.124	*	z2z3	2.374	*	0.227	
z3	1.863	*	2.844	*	z2z4	0.024		0.040	
z4	0.064		0.712		z2z5	0.002		4.466	*
z5	0.130		2.221	*	z3z4	0.085		0.379	
z1z2	0.822		16.179	* *	z3z5	0.049		4.489	*
z1z3	0.378		3.983	*	z4z5	1.668	*	0.503	
z1z4	0.342		0.720						

Note: F<sub>0.25</sub>(1, 23) = 1.39

$$y_2 = 0.494x_3^2 - 0.002x_1x_2 + 0.011x_1x_3 + 0.163x_2x_5 - 2.203x_3x_5 - 0.015x_1 + 1.812x_2 - 30.788x_3 + 33.169x_5 + 266.353 \quad (2)$$

各因数对金属化率、失氧率的影响程度见表 4。由表 4 可知，各因素及各因素间的交互作用对钒钛磁铁精矿的还原均有一定程度的影响。其中，还原温度、还原时间影响最显著。

2.2 金属粉与钠盐的联合催化作用

分析钒钛磁铁矿不同直接还原方式实验结果<sup>[1~3]</sup> (图 1) 可以看出，采用竖炉、流化床和回转窑法可获得 90% 以上的金属化率，但所需时间长。因这些设备在高温下工作难以维持较长时间，因此，竖炉、流化床和回转窑法难以实现工业化。采用转底炉直接还原在较短时间内就能获得 90% 以上的金属化率，但配料中若不添加一定量的催化剂，还原所需温度很高，实现连续化生产比较困难。为实现钒钛磁铁矿的转底炉法工业化应用，降低还原温度是一个值得考虑的问题。

使用添加剂是降低矿石还原温度措施之一。添加剂可考虑采用钠盐 (如碳酸钠)、金属物质等。添加有碳酸钠的钒钛磁铁矿在还原过程中，一方面，由于碳酸钠分解产生的 Na<sub>2</sub>O 与氧化铁生成亚铁酸盐，Na<sup>+</sup> 与基体相 Fe<sup>2+</sup> 换位能提高氧化铁的空穴浓度，有助于提高气体还原剂 CO 吸附活性；另一方面，碳酸钠分解产生 CO<sub>2</sub> 可起疏松料柱和促进还原剂 CO 形成，均有利于钒钛磁铁矿的还原。钒钛磁铁矿还原过程与普通矿石一样，其浮士体还原成金属铁的阶段比较缓慢，若此阶段有金属粉存在时，因其热电传导良好、结构稳定及金属表面原子的空配位具有较强的化学作用力，对反应

分子的活化能力很大，可在一定程度上消除与产生金属相有关的能量的困难，缩短还原过程的诱导期，从而加快还原过程。本研究的试验中，钒钛磁铁矿联合添加金属粉和钠盐后，还原温度只有 1280℃，还原时间 30 min 时，金属化率可达 95% 以上。与资料<sup>[17]</sup> (试验结果一并列入图 1 中) 相比可见，使用金属粉和钠盐添加剂，钒钛磁铁矿还原温度明显降低。

2.3 目标函数一致性的检验

还原金属化率、失氧率与因数间关系模型预测值与实际测定值拟合情况如表 5 和图 2 所示。由表 5 和图 2 可知，模型预测的还原金属化率 (y<sub>1</sub>) 与实际测定值拟合得较好，但模型预测的失氧率 (y<sub>2</sub>) 与实

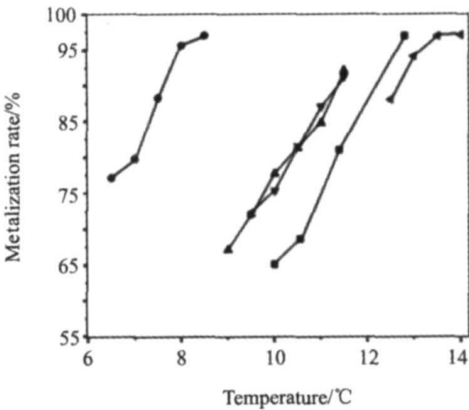


图 1 钒钛磁铁矿不同直接还原方式比较

Fig 1 Comparison of various directed reduction methods of V-Ti magnetite ore

(○ experiment results in 48 min; ● results of V-Ti magnetite ore direct reduction in fluidized bed in 2 h; ▲ results of V-Ti magnetite ore direct reduction in rotary kiln in 5 h; ▼ results of V-Ti magnetite ore direct reduction in shaft furnace in 8 h; ◆ results of V-Ti magnetite ore direct reduction in RHF in 30 min<sup>[17]</sup>)

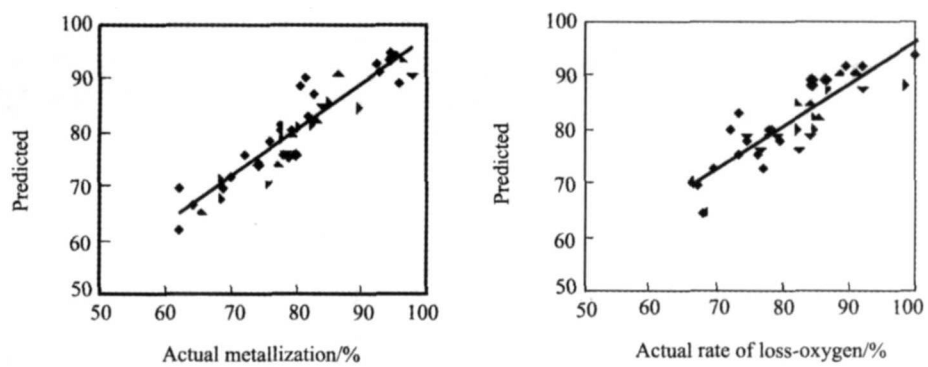


图 2 模型预测值

Fig 2 Predicted value of the model

际测定值拟合得较差。这主要是由于计算失氧率时只考虑了钒钛铁精矿中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeO}$  的还原失氧, 未考虑其他氧化物的还原失氧。事实上温度在 1000 以上铁精矿中  $\text{TiO}_2$  已发生了部分还原, 有失氧。

2 4 因数优化与验证

在钒钛磁铁矿碳热还原过程中, 为获得高的金属化率或失氧率, 需优化影响因素。为此, 由式 (1), (2) 分别令:

$$\frac{\partial y}{\partial x_1}=0; \frac{\partial y}{\partial x_2}=0; \frac{\partial y}{\partial x_3}=0; \frac{\partial y}{\partial x_4}=0; \frac{\partial y}{\partial x_5}=0$$

求得各目标函数的因数优化点为:

$$y_1=206.623 \quad (x_1=3400.058, x_2=314.250, x_3=24.565, x_4=0.249, x_5=4.519)$$
$$y_2=38.988 \quad (x_1=1114.135, x_2=126.986, x_3=24.452, x_4=\text{任意值}, x_5=2.554)$$

进一步判断以上优化点的极值性发现, 因数优化点并不是极值点, 但从优化点可以看出, 目标函数模型中的一些因数点已不在试验范围, 但可作为参考。再在定义域内寻找接近稳定点的点及充分考虑成本及设备要求, 选择温度 1280 、时间 7 和 30 min, 然后根据目标函数模型确定配碳量 20%~22.7%、金属粉配比 2.5%~3.5%、钠盐配比 0.5%~2.0% 安排模型验证试验, 试验安排及其结果见表 6, 并对试验产品照相 (图 3 所示)。结果

表 5 模型统计参数

Table 5 Statistic parameters of the model		
Parameter	Standard deviation ( )	Multiple (r)
$y_1$	4.106	0.930
$y_2$	5.153	0.885

进一步表明, 金属化率与因素间关系模型与实际符合得的较好, 而失氧率与因素间关系模型与实际偏差较大。

表 6 验证试验结果

Table 6 Result of the testify experiment									
No	Scheme				Result/%		Predicted value/%		
	$x_2$ /m in	$x_3$ /%	$x_4$ /%	$x_5$ /%	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	
45#	7	22.7	3.5	1.5	88.45	61.07	100.88	93.65	
46#	7	22.7	2.5	2.0	86.15	61.90	103.59	85.80	
47#	30	22.7	2.5	0.5	95.54	70.53	96.73	94.02	
48#	30	20.0	2.5	0.5	92.28	86.99	87.33	85.15	

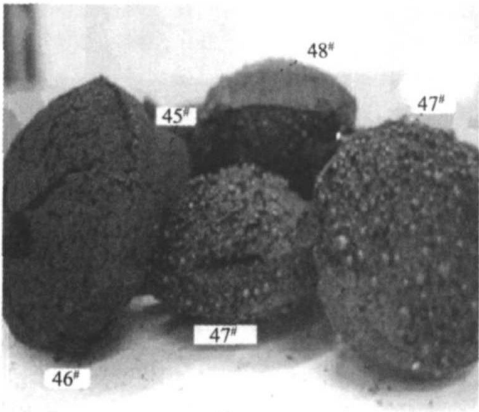


图 3 还原产品照相图

Fig 3 Picture of reduction productions

3 结 论

- 1. 还原温度、还原时间、配碳量、金属粉配比、钠盐配比等各因数以及各因数间的交互作用对钒钛磁铁矿球团还原过程中金属化率、失氧率均有一定的影响。在影响因素中, 温度、时间对钒钛磁铁矿冷固球团还原的影响最显著。
- 2. 正交回归得到钒钛磁铁矿还原金属化率、

失氧率与因素间的关系模型为:

$$y_1 = 0.475x_3^2 + 2.194x_4^2 + 8.839x_5^2 - 0.027x_1x_5 - 0.023x_2x_3 + 2.565x_4x_5 + 0.122x_1 + 0.565x_2 - 16.109x_3 - 12.685x_4 + 11.276x_5 + 84.425$$

$$y_2 = 0.494x_3^2 - 0.002x_1x_2 + 0.011x_1x_3 + 0.163x_2x_5 - 2.203x_3x_5 - 0.015x_1 + 1.812x_2 - 30.788x_3 + 33.169x_5 + 266.353$$

金属化率与因素间的关系式与实际符合得较好,失氧率与因素间的关系式与实际符合得较差。

3. 钒钛磁铁矿球团添加金属粉和钠盐后还原温度明显降低。

4. 还原温度在 1280 左右、还原时间 30 min 左右、配碳量 22.7% 左右、金属粉配比 2.5% 左右、钠盐配比 0.5% 左右的条件下,钒钛磁铁精矿球团还原金属化率可达到 95.54%。钒钛磁铁精矿球团碳热还原可实现快速、高效还原。

参考文献:

- [1] 攀枝花资源综合利用办公室 编辑. 攀枝花资源综合利用可行性研究报告汇编—综合利用新流程(第六卷上) [M]. 攀枝花: 攀枝花资源综合利用办公室出版社, 1985. 6, 243.
- [2] 攀枝花资源综合利用办公室 编辑. 攀枝花资源综合利用可行性研究报告汇编—综合利用新流程(第六卷中) [M]. 攀枝花: 攀枝花资源综合利用办公室出版社, 1985. 453.
- [3] 攀枝花资源综合利用办公室 编辑. 攀枝花资源综合利用可行性研究报告汇编—综合利用新流程(第六卷下) [M]. 攀枝花: 攀枝花资源综合利用办公室出版社, 1985. 509, 700, 793.
- [4] Rao Y K. The kinetics of reduction of hematite by carbon [J]. Metallurgical Transaction, 1971, 2: 1439.
- [5] Srinivasan N S, Lahiri A K. Studies on the reduction of hematite by carbon [J]. Metallurgical Transactions B, 1977, 8B: 175.
- [6] Abraham M C, Ghosh A. Kinetics of reduction of iron oxide by carbon [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1979, 1: 14.
- [7] Reddy G V, Shama T, Chakravorty S. Kinetic rate equation for direction of iron ore by non-coking coal [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1991, 18(3): 211.
- [8] Huang B H, Lu W K. Kinetics and mechanisms of reaction in iron ore/coal composites [J]. ISIJ International, 1993, 33(10): 1055.
- [9] Wang Q, Yang Z, Tian J, Li W, Sun J. Reduction kinetics of iron ore-coal pellet during fast heating [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1998, 25(6): 443.
- [10] Sun S, Lu W K. Building of a mathematical model for the reduction of iron ore in ore/coal composition [J]. ISIJ International, 1999, 39(2): 130.
- [11] Nascimento R C, Mourão M B, Capocchi J D T. Kinetics and catastrophic swelling during reduction of iron ore in carbon bearing pellets [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1999, 26(3): 182.
- [12] Agrawal B B, Prasad K K, Sarkar S B, Ray H S. Cold bonded ore-coal composite pellets for sponge ironmaking (Part 2 Plant trials in rotary kiln) [J]. Ironmaking and Steelmaking, 2001, 28(1): 23.
- [13] Kazuhiro Nagata, Rie Kojima, Taichi Murakami, Masahito Susa, Hiroyuki Fukuyama. Mechanisms of pig-iron making from magnetite ore pellets containing coal at low temperature [J]. ISIJ International, 2001, 41(11): 1316.
- [14] Xu Meng, Guo Mingwei, Zhang Jianliang, Wan Tianji, Kong Lingtan. Beneficiation of titanium oxides from ilmenite by self-reduction of coal bearing pellets [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2006, 13(2): 6.
- [15] Francis A A, Elmidany A A. An assessment of the carbothermic reduction of ilmenite ore by statistical design [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199: 279.
- [16] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 79.
- [17] 薛 逊. 钒钛磁铁直接还原实验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2007, 8(3): 37.

## Carbothermic Reduction of V-Ti Magnetite Ore

Zhou Lanhua<sup>1,2\*</sup>, Tao Dongping<sup>1</sup>, Fang Minxian<sup>2</sup>, Zeng Fuhong<sup>2</sup>, Pu Xia<sup>2</sup> (1. Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Faculty Institute of Material Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

**Abstract:** A test was designed with orthogonal regression, and in laboratory using electric furnace to simulate RHF (rotary hearth furnace) process to investigate the effects of temperature, time, carbon rate, powdered metal and sodium salt ratio on the metallization rate and loss-oxygen rate during V-Ti magnetite ore carbothermal reduction process. The experiment results were regressed and the relation model was built up between the rate of metallization and loss-oxygen

**Key words:** V-Ti magnetite ore; carbothermic reduction; orthogonal regression; rate of metallization

and parameters, and the optimized solution was obtained and validated. The results showed that the reduction temperature of V-Ti magnetite ore with powdered metal and sodium salt could be reduced obviously. And the rate of metallization could be achieved over 95% under the condition of 2.5% of powdered metal, 0.5% of sodium salt, temperature about 1280, and time about 30 min.