

TiO₂碳热还原机理及影响因素的研究

张国鹏¹, 沈峰满¹, 章苇玲^{1,2}, 郑海燕¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 宝钢湛江钢铁有限公司 制造管理部, 广东 湛江 524072)

摘要: 高炉冶炼钒钛磁铁矿过程中TiO₂过度还原会严重影响高炉顺行。基于TiO₂碳热还原热力学计算,并采用失重法探究温度、气氛及还原剂类型对TiO₂碳热还原过程的影响。结果表明,固溶体Ti(C_x,N_y)的生成起始反应温度随着TiC摩尔分数的增加而升高;相同温度下,TiN在Ti(C_x,N_y)中的摩尔分数随N₂分压增加而增大;相同反应时间内,TiO₂的还原度随温度升高而增加;在Ar和N₂气氛中,TiO₂可与石墨发生碳热还原反应生成TiC及TiN,而在空气和CO₂气氛中石墨会优先与空气中的O₂及气氛中的CO₂发生氧化反应;在所有还原剂中,TiO₂与石墨的反应难度最大,提高入炉焦炭的石墨化程度可有效抑制高炉中TiO₂的过度还原。

关键词: 钒钛磁铁矿;TiO₂;碳热还原;Ti(C_x,N_y)固溶体;还原度

中图分类号: TF 111.13

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2025)11-0066-07

Research on Mechanism and Influencing Factors of TiO₂ Carbothermal Reduction

ZHANG Guo-peng¹, SHEN Feng-man¹, ZHANG Wei-ling^{1,2}, ZHENG Hai-yan¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Department of Technical Management, Baosteel Zhanjiang Iron and Steel Co., Ltd., Zhanjiang 524072, China. Corresponding author: SHEN Feng-man, E-mail: shenfm@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Excessive reduction of TiO₂ in the process of smelting vanadium-bearing titanomagnetite in the blast furnace has a great effect on the smooth operation of the blast furnace. Based on the thermodynamic calculation of the carbothermal reduction of TiO₂, the effects of the temperature, atmosphere, and the type of reductant on the carbothermal reduction process of TiO₂ were explored by the loss-in-weight method. The results indicate that the starting reaction temperature of Ti(C_x,N_y) solid solution increases with the increase in the mole fraction of TiC. The mole fraction of TiN in Ti(C_x,N_y) increases with the increase in the partial pressure of N₂ at the same temperature. The reduction degree of TiO₂ increases with the increase in temperature within the same reaction time. TiO₂ can be reduced to produce TiC or TiN with graphite under the atmospheres of Ar or N₂, while in the air and CO₂ atmosphere, graphite will be oxidized with O₂ and CO₂. Of all the reductants, TiO₂ has the greatest difficulty in undergoing carbothermal reduction with graphite. Increasing the graphitization degree of the coke in the blast furnace is conducive to inhibiting the excessive reduction of TiO₂ in the blast furnace.

Key words: vanadium-bearing titanomagnetite; TiO₂; carbothermal reduction; Ti(C_x,N_y) solid solution; reduction degree

钒钛磁铁矿是一种宝贵的矿产资源,其含有V、Ti等多种有价值元素,具有极高的综合利用价值^[1-2]。钒钛磁铁矿作为高炉炼铁工艺的主要原料,其中V元素还原进入铁水,在铁水中提取V进行回收利用;Ti元素则以氧化物的形式进入渣

中并以固废的形式排出,难以实现经济回收,因此造成资源浪费^[3]。目前,钒钛磁铁矿在高炉中的使用比例约为65%,渣中TiO₂的质量分数约为22%~23%^[4-6]。进一步提高钒钛磁铁矿在高炉原料中的比例有利于提高后续工艺中V、Ti的回收

收稿日期: 2024-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52274322, 52074072)。

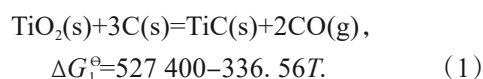
作者简介: 张国鹏(1995—),男,山西运城人,东北大学博士研究生;沈峰满(1958—),男,黑龙江密山人,东北大学教授,博士生导师。

率,但当高炉入炉原料中钒钛铁矿的配比由 70% 增加到 100% 时,炉渣中 TiO₂ 的质量分数将会增加到 30% 左右.长期的生产实践表明,当炉渣中 TiO₂ 的质量分数提高到 23% 以上时,会面临炉渣粘稠、泡沫渣及铁损高等问题.主要原因是 TiO₂ 在高炉高温区被过度还原形成高熔点物质 Ti(C,N),其以固态形式弥散分布在炉渣中,导致高炉操作条件困难^[6-8].随着外矿价格的攀升及行业内竞争压力的增大,配加外矿来解决钒钛铁矿冶炼困难已不再具有竞争力,并且不利于钒钛等有价元素的回收利用.因此实现高比例钒钛铁矿甚至全钒钛铁矿的高炉冶炼势在必行.随着钒钛铁矿在高炉炼铁原料中比例的升高,炉渣中 TiO₂ 的含量增加,并在渣中形成 Ti(C,N)^[9-10].随着冶炼过程的进行,炉料下降,其周围的温度和气氛不断发生变化,高炉中钛化合物的还原条件与 Ti(C,N) 的形成条件也发生着连续的变化.前人对此做了一些研究与探讨:Gao 等^[11]认为 Ti(C,N) 固溶体的形成与高炉热力学状态直接相关,其在炉缸内部主要以 TiC_{0.3}N_{0.7} 形式存在;Qiu 等^[12]研究发现含钛渣中形成 Ti(C,N) 的影响因素由强到弱依次为温度、TiO₂ 含量、炉渣碱度、MgO 和 Al₂O₃ 的含量;Narita 等^[13]研究认为高炉内形成的钛化合物主要为 TiC 和 TiN 的固溶体,其形态与温度、氮分压等条件相关;Zhen 等^[14]研究发现含钛炉渣的还原速率与含碳比例及温度成正比,并且 Fe 对钛渣的还原过程也有促进作用.总而言之,前人研究各有见解,并没有统一的观点,因此建立 Ti(C,N) 形成热力学体系对于控制其在高炉中的发展至关重要.

本文以 Ti(C,N) 形成的热力学机理为基础,将 TiO₂ 的还原过程作为研究对象,在不同气氛条件下,利用不同种类的还原剂对 TiO₂ 进行还原试验,探究其还原过程的变化并总结规律,为钒钛铁矿高炉冶炼中物化条件对 Ti(C,N) 生成与分布趋势提供理论及试验参考.

1 TiO₂ 碳热还原过程的热力学分析

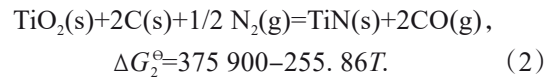
钒钛铁矿在高炉冶炼过程中使渣中 TiO₂ 含量升高,在高温强还原条件下 TiO₂ 会与高炉中的 C 发生过度还原反应生成 TiC,如反应式(1)所示^[15-17]:



式中: ΔG_1^\ominus 为 TiO₂ 与 C 反应的标准吉布斯自由能,

J/mol; T 为绝对温度, K.

传统高炉空气鼓风中含有大量 N₂, 因此在高炉内部 TiO₂ 同时还会与 N₂ 发生反应生成 TiN, 如反应式(2)所示:



式中, ΔG_2^\ominus 为 TiO₂ 与 C、N₂ 反应的标准吉布斯自由能, J/mol.

根据反应式(1)和反应式(2)的标准吉布斯自由能与温度的关系,可得其关系曲线如图 1 所示.由图可知, TiN 形成的初始反应温度为 1 469 K, TiC 形成的初始反应温度为 1 567 K.

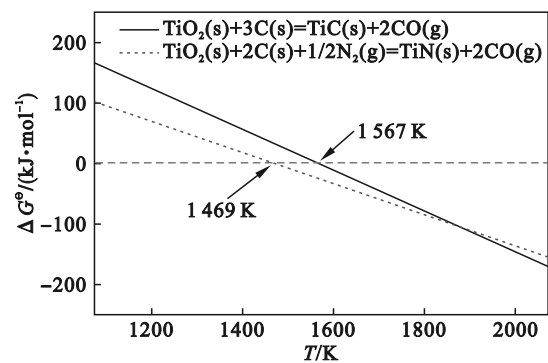
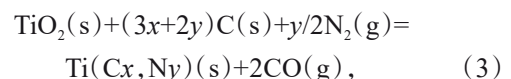


图 1 TiN 和 TiC 生成的标准吉布斯自由能变化
Fig. 1 Standard Gibbs free energy variation for TiN and TiC generation

由文献[18-20]可知, TiN 和 TiC 在高炉中通常是以 Ti(C,N) 固溶体的形式存在的.因此现假设 Ti(C,N) 固溶体中含摩尔分数为 x 的 TiC 和摩尔分数为 y 的 TiN, 即 Ti(C,N) 的形式可以表示为 Ti(C _{x} , N _{y}), 其中 $x+y=1$. 结合反应式(1)和反应式(2)可以得到 Ti(C _{x} , N _{y}) 的反应式为 x 倍式(1)与 y 倍式(2)之和, 通过推导可以得出下式:



$$\begin{aligned} \Delta G_3^\ominus &=x\Delta G_1^\ominus+y\Delta G_2^\ominus=x(527\,400-336.56T)+ \\ & y(375\,900-255.86T). \end{aligned} \quad (4)$$

式(3)表示形成固溶体 Ti(C _{x} , N _{y}) 的反应式, ΔG_3^\ominus 为 Ti(C _{x} , N _{y}) 的标准生成吉布斯自由能, J/mol; 其中 $x+y=1$, 将 $y=1-x$ 代入式(4)可得式(5):

$$\Delta G_3^\ominus=151\,500x+375\,900-(80.7x+255.86)T. \quad (5)$$

基于式(5)计算了不同 TiC 摩尔分数的 Ti(C _{x} , N _{y}) 固溶体的标准生成吉布斯自由能, 并据此绘制了其变化关系图, 结果如图 2 所示. 由图可知, 随着 Ti(C _{x} , N _{y}) 固溶体中 TiC 摩尔分数的增加, 其形成的初始反应温度升高. 如图 3 所示, 当 TiC 在 Ti(C _{x} , N _{y}) 固溶体中的摩尔分数从 0 增加

到 1 时, $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 固溶体形成的初始反应温度从 1 469 K 增加到 1 567 K. 国内小高炉冶炼钒钛磁铁矿解剖试验研究表明^[21-22], TiN 首先出现在温度为 1 473 K 左右的软熔带上部炉料边缘区域, 随着炉料的下降, 温度逐渐升高, TiC 开始形成, 并在滴落带区域 TiC 的质量分数迅速增加且远大于 TiN 的质量分数. 因此, 该热力学计算得到的 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 固溶体形成的初始反应温度与实际生产中的结果一致.

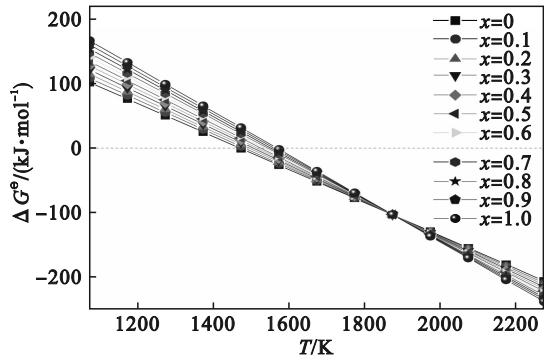


图 2 不同 TiC 摩尔分数的 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 固溶体的标准生成吉布斯自由能

Fig. 2 Standard Gibbs free energy of $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ solid solution generation for different molar fractions of TiC

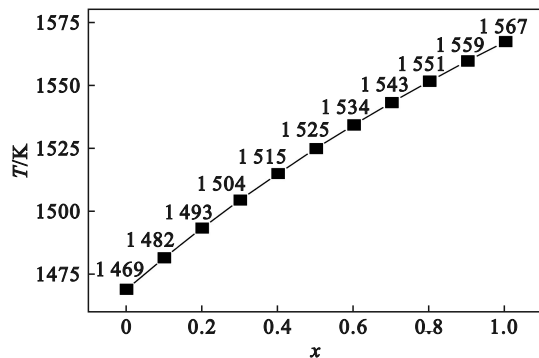
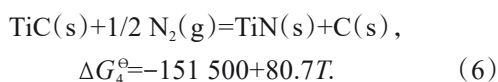


图 3 不同 TiC 摩尔分数的 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 固溶体生成的初始反应温度

Fig. 3 Initial reaction temperatures for $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ solid solution generation with different molar fractions of TiC

在高炉冶炼钒钛磁铁矿的过程中不仅要考虑其初始形成的温度变化, 还需要对 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 中 TiC 与 TiN 之间的相互转化进行研究. 具体反应式可根据反(1)和式(2)得到, 如式(6)所示^[23-27]:



式中: ΔG_4^\ominus 为 TiC 转化为 TiN 反应的标准吉布斯自由能, J/mol .

由此可知, 式(6)的反应吉布斯自由能 ΔG_4 可

以表示为

$$\Delta G_4 = \Delta G_4^\ominus + RT \ln K = \Delta G_4^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{TiN}} \cdot a_{\text{C}}}{a_{\text{TiC}} (p_{\text{N}_2}/p^\ominus)^{1/2}}. \quad (7)$$

式中: R 为气体常数; K 为反应平衡常数; a_{TiN} 为 TiN 的活度; a_{C} 为 C 的活度; a_{TiC} 为 TiC 的活度; p_{N_2} 为高炉中 N_2 的分压; $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$.

在理想固溶体中, 物质的活度近似等于其摩尔分数, 且对于固态 C , 有 $a_{\text{C}} = 1$. 因此式(7)可以表示为

$$\Delta G_4 = \Delta G_4^\ominus + RT \ln K = \Delta G_4^\ominus + RT \ln \frac{1 - x_{\text{TiC}}}{x_{\text{TiC}} (p_{\text{N}_2}/p^\ominus)^{1/2}}. \quad (8)$$

当反应处于平衡状态时 $\Delta G_4 = 0$, 则可以得到:

$$x_{\text{TiC}} = \frac{1}{e^{\frac{-\Delta G_4^\ominus}{RT}} \sqrt{p_{\text{N}_2}/p^\ominus} + 1}. \quad (9)$$

结合式(6)~式(9)可以确定固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 中 TiC 与 TiN 的组成. 图 4 为 N_2 的分压为 101.325 kPa 时固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 组成随温度的变化. 由图可知, 随着温度的升高, 固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 中 TiC 的摩尔分数逐渐升高, TiN 的摩尔分数逐渐降低.

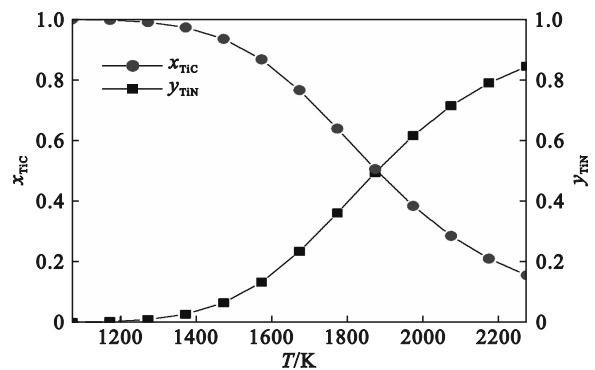
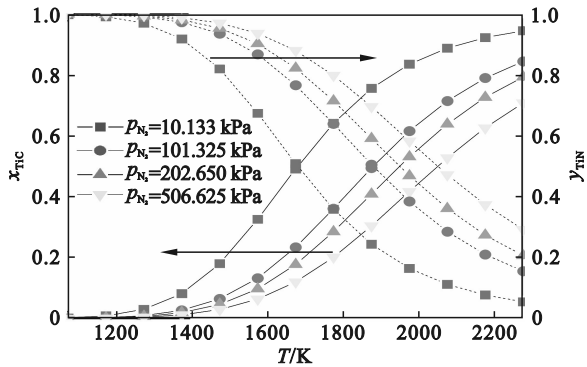


图 4 N_2 分压为 101.325 kPa 时固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 中 TiC 和 TiN 的摩尔分数随温度的变化

Fig. 4 Variation of TiC and TiN mole fractions in $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ solid solution with temperature at N_2 partial pressure of 101.325 kPa

为探究不同 N_2 分压条件下固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 中 TiC 和 TiN 的摩尔分数变化, 分别对 N_2 分压为 10.133 kPa, 101.325 kPa, 202.650 kPa 以及 506.625 kPa 时对应固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 中 TiC 和 TiN 的摩尔分数随温度的变化进行计算, 计算结果如图 5 所示. 由图 5 可见, 在同一温度条件下, 随着 N_2 分压的增大, TiN 在固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 中的摩尔分数逐渐增加, TiC 在固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 中的摩尔分数逐渐降低. 因此, 在高炉中降低 N_2 的分压, 升高炉温可以使 TiC 在固溶体 $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_y)$ 中稳

定存在,降低 TiN 在固溶体中的摩尔分数,甚至可以使 TiN 不在高炉内部形成.



注:实线标目见左轴,虚线标目见右轴,下同.

图 5 不同 N₂ 分压下固溶体 Ti(C_x, N_y) 中 TiC 和 TiN 摩尔分数随温度的变化

Fig. 5 Variation of TiC and TiN mole fractions in Ti(C_x, N_y) solid solution with temperature at different N₂ partial pressures

提供,其余还原剂均由某钢铁企业提供.将所有还原剂干燥后破碎至 74 μm 以下,为保证 TiO₂ 能够充分还原,按照 TiO₂ 与还原剂以摩尔比为 1:3.3 的比例进行配比(如表 1 所示).将配制好的 TiO₂ 和各还原剂粉末分别在玛瑙坩锅中充分混匀,并将混合均匀的试验原料在 12 MPa 压力下压成直径为 8 mm、质量为 1 g 的柱状块样品,以备后续试验使用.高纯 Ar, N₂ 和 CO₂ 均由沈阳市顺泰气体厂提供.

表 1 试验样品的成分配比(摩尔比)
Table 1 Composition ratios of test samples (mole ratios)

样品编号	成分组成	配比
TSM1	TiO ₂ +石墨	1:3.3
TJT2	TiO ₂ +焦炭	1:3.3
TYM3	TiO ₂ +烟煤	1:3.3
TWYM4	TiO ₂ +无烟煤	1:3.3

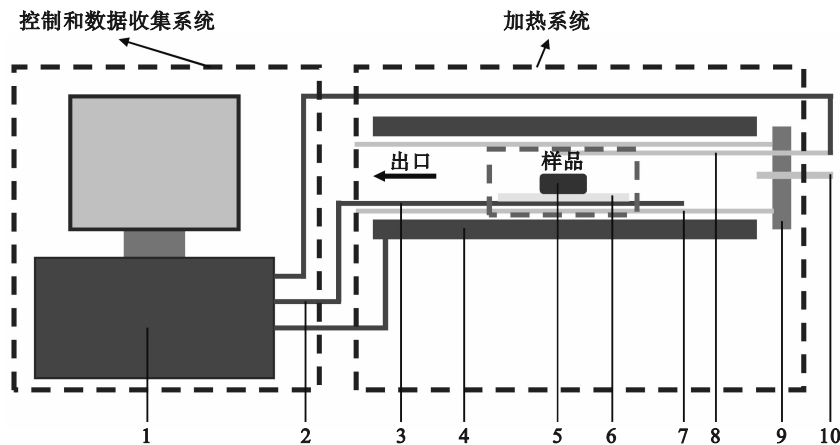
2 试验原料及方法

2.1 试验原料

本文使用的 TiO₂ 试剂由国药集团化学试剂有限公司提供, TiO₂ 的相对分子质量为 79.87, 纯度 ≥99.9%. 还原剂种类包括石墨、焦炭、烟煤以及无烟煤, 其中石墨粉由麦克林生化科技有限公司

2.2 试验方法

TiO₂ 的碳热还原过程在硅钼棒管式电阻炉中进行, 试验装置由温度及气体流量控制系统和加热炉两部分组成, 如图 6 所示. 样品质量变化监测采用定时分段记录法, 每隔固定时间对其质量变化进行记录, 精度控制在 0.001 g.



注:1—控温系统; 2—数据记录; 3—硅钼棒; 4—C-Si管; 5—试样; 6—刚玉片; 7—炉管; 8—热电偶; 9—密封铁阀; 10—气体入口.

图 6 试验设备示意图

Fig. 6 Schematic diagram of test equipment

将混合均匀并压制成块的试验样品送入指定温度的反应炉内,进行碳热还原反应,每隔 10 min 记录 1 次样品质量.反应过程中全程通入流量为 3 L/min 的气体进行气氛控制,所涉及的气氛包括 Ar, N₂, CO₂ 以及空气.将反应后得到的样品保留以备后续检测使用.

通过反应式(1)可知,当 TiO₂ 完全发生碳热还原反应后,样品的理论失重率 *s* 为

$$s = \frac{M_{\text{TiC}} - (M_{\text{TiO}_2} + 3 \times M_{\text{C}})}{M_{\text{TiO}_2} + 3 \times M_{\text{C}}} \times 100\% = \frac{60 - (80 + 36)}{80 + 36} \times 100\% = -48.3\% \quad (10)$$

式中： M_{TiO_2} 为 TiO_2 的相对分子质量； M_C 为碳(C)的相对原子质量； M_{TiC} 为 TiC 的相对分子质量。

由式(10)可知,该样品在试验过程中理论最大失重率可达到-48.3%。本文将还原度 α 定义为 TiO_2 与 C 在还原过程中质量减少的量与完全还原后理论减少质量的百分比,如式(11)所示^[28]：

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_1} \times 100\% \quad (11)$$

式中： m_t 表示还原到 t 时刻试样的质量,单位为 g； m_0 表示试样的初始质量,单位为 g； m_1 表示试样被完全还原的理论失重质量,单位为 g。

本文的物相表征手段为 X 射线衍射分析仪 (XRD-7000, Shimadzu Co., Ltd.)。

3 结果与讨论

3.1 温度对 TiO_2 碳热还原过程的影响

温度是影响 TiO_2 碳热还原反应的关键因素,依据热力学计算可知,随着温度的升高,还原反应的 ΔG 向负方向增大,表明还原反应的趋势越强,达到平衡状态时的反应量越大。温度对 TiO_2 与石墨发生碳热还原反应过程的影响,如图 7 所示。由图 7 可知,在相同反应时间的条件下,反应温度越高,失重率的绝对值越大, TiO_2 还原形成 TiC 的还原度越高。温度升高使分子热运动加剧,扩散速度加快,反应速率提升。另一方面, TiO_2 碳热还原反应属于强吸热反应,因此温度越高,越有利于该反应的进行^[29-31]。

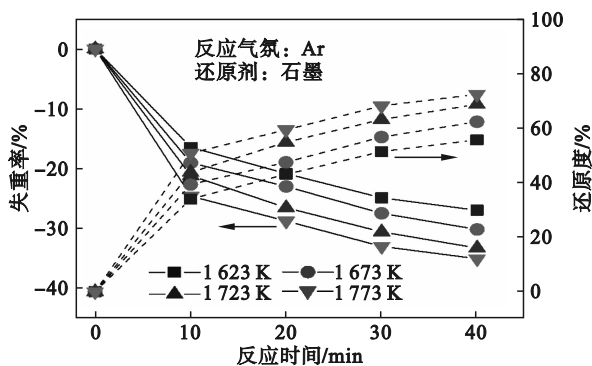


图 7 不同温度条件下 TiO_2 碳热还原后样品的失重率及还原度变化

Fig. 7 Variation of weight loss rate and reduction degree of samples after carbothermal reduction of TiO_2 at different temperatures

3.2 气氛对 TiO_2 碳热还原过程的影响

不同气氛条件下 TiO_2 与石墨的碳热还原反应过程结果如图 8 所示。由图可知,在空气和 CO_2

气氛条件下, TiO_2 的碳热还原过程基本一致;在 N_2 和 Ar 气氛条件下, TiO_2 碳热还原过程基本一致。在空气和 CO_2 气氛条件下的反应速率大于 N_2 和 Ar 气氛条件下的反应速率。同时,由失重率随时间的变化可知,在空气和 CO_2 气氛条件下,反应时间达到 20 min 后样品的质量稳定不变,反应过程结束。

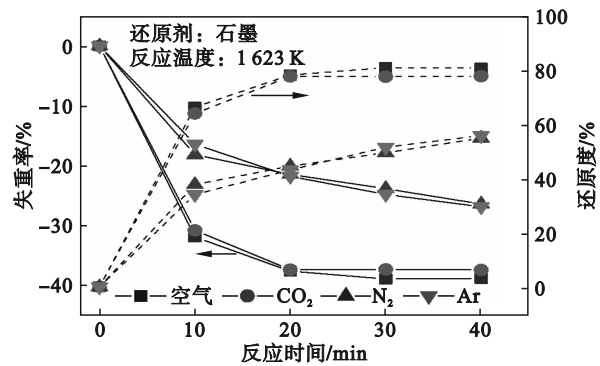


图 8 不同气氛条件下 TiO_2 碳热还原反应的失重率和还原度变化

Fig. 8 Variation of weight loss rate and reduction degree in carbothermal reduction reaction of TiO_2 under different atmosphere conditions

图 9 为不同气氛条件下 TiO_2 碳热还原反应 40 min 后样品的物相分析(XRD)结果。结合反应后样品的物相分析结果可以看出,样品在 Ar 气氛条件下反应 40 min 后的主要物相组成为 TiC ,以及部分未反应完全的石墨 C 和 TiO_2 。在 N_2 气氛下,反应后样品物相包括生成的 TiN 和部分未反应完全的石墨 C 和 TiO_2 ;在空气和 CO_2 气氛条件下,反应后物相为 TiO_2 。由此可知, TiO_2 在 Ar 及 N_2 气氛下可以发生还原反应,在空气和 CO_2 气氛条件下,在石墨与 TiO_2 进行碳热还原反应之前会先被空气中的 O_2 及气氛中的 CO_2 氧化,因此提高鼓风中 O_2 或 CO_2 气体比例可以抑制高炉中 TiO_2 的过度还原^[32-34]。

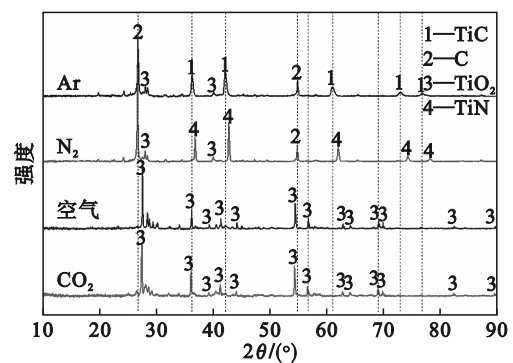


图 9 不同气氛条件下 TiO_2 碳热还原后样品的物相分析

Fig. 9 Physical phase analysis of samples after carbothermal reduction of TiO_2 under different atmosphere conditions

3.3 还原剂对 TiO₂ 碳热还原过程的影响

图 10 为在 Ar 气氛保护条件下, 基于不同还原剂的 TiO₂ 碳热还原过程试验结果. 由图 10 可知, 在 Ar 气氛条件下, TiO₂ 与石墨的还原速率最慢, TiO₂ 与焦炭、烟煤及无烟煤的还原反应均在 20 min 后失重率达到稳定, 反应结束. 由于焦炭的石墨化程度低于石墨, 因此, TiO₂ 与焦炭反应生成 TiC 的反应速率大于 TiO₂ 与石墨反应生成 TiC 的反应速率. 另外, 由于烟煤中的挥发分含量比无烟煤及焦炭高, 在反应达到平衡时失重率的绝对值大于 TiO₂ 与焦炭和无烟煤反应后的失重率. 因此, 除了 TiO₂ 与石墨之间的反应还原度为真实还原度外, 与焦炭、烟煤及无烟煤的碳热还原反应还原度均为伪还原度. 总体而言, TiO₂ 与石墨发生碳热还原反应的难度最大, 提高入炉焦炭的石墨化程度有利于抑制高炉中 TiO₂ 的过度还原^[35-37].

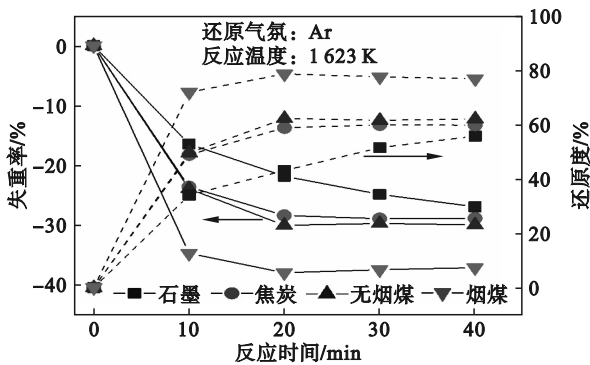


图 10 不同还原剂条件下 TiO₂ 碳热还原反应的失重率和还原度变化

Fig. 10 Variation of weight loss rate and reduction degree in carbothermal reduction reaction of TiO₂ under different reductant conditions

图 11 为在 Ar 气氛保护条件下, TiO₂ 与不同还原剂进行碳热还原反应后样品的物相分析(XRD)结果.

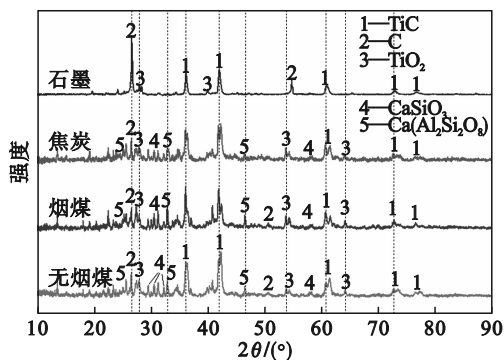


图 11 不同还原剂条件下 TiO₂ 碳热还原反应后的样品物相分析

Fig. 11 Physical phase analysis of samples after carbothermal reduction reaction of TiO₂ under different reductant conditions

由图可知, 当还原剂为石墨时, 反应后的样品物相组成主要为 TiC 以及部分未完全反应的石墨 (C) 和 TiO₂; 在还原剂为焦炭、烟煤及无烟煤时, 样品反应后生成的物相比较丰富, 除了主要生成的 TiC 以外, 还包括一些残留的灰分组成.

4 结 论

1) Ti(C_x, N_y) 固溶体中 TiC 摩尔分数越大, 其形成的初始反应温度越高. 当 TiC 在 Ti(C_x, N_y) 固溶体中的摩尔分数从 0 增加到 1 时, Ti(C_x, N_y) 固溶体形成的初始反应温度从 1 469 K 增加到 1 567 K.

2) 随着温度的升高, 固溶体 Ti(C_x, N_y) 中 TiC 的摩尔分数逐渐升高, TiN 的含量逐渐降低. 在同一温度条件下, 随着 N₂ 分压的增大, TiN 在固溶体 Ti(C_x, N_y) 中的摩尔分数逐渐增加.

3) 在相同反应时间条件下, 反应温度越高, 失重率绝对值越大, TiO₂ 还原形成 TiC 过程的还原度越高, 表明 TiO₂ 在碳饱和的高温条件下更易还原形成 TiC.

4) TiO₂ 在 Ar 和 N₂ 气氛下, 可与石墨碳发生碳热还原反应并生成 TiC 及 TiN; 而在空气和 CO₂ 气氛下, 石墨碳会先被气氛中的 O₂ 或 CO₂ 氧化, 且反应完成时间更短.

5) 通过 TiO₂ 与不同碳源的碳热还原试验发现石墨碳与 TiO₂ 的反应速率最慢、难度最大, 其次是无烟煤和焦炭, 而以烟煤为还原剂时反应最易进行. 因此, 为有效抑制高炉中 TiO₂ 的过度还原, 应提高入炉焦炭的石墨化程度, 降低焦炭的反应性.

参考文献:

- [1] Chen D S, Song B, Wang L N, et al. Solid state reduction of Panzhihua titanomagnetite concentrates with pulverized coal[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(8):864-869.
- [2] Zhang L, Zhang L N, Wang M Y, et al. Precipitation selectivity of perovskite phase from Ti-bearing blast furnace slag under dynamic oxidation conditions[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(22/23):2214-2220.
- [3] Pang Z D, Jiang Y Y, Ling J W, et al. Blast furnace ironmaking process with super high TiO₂ in the slag: density and surface tension of the slag[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(6):1170-1178.
- [4] Valighazvini F, Rashchi F, Khayyam Nekouei R. Recovery of titanium from blast furnace slag[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(4):1723-1730.
- [5] Yuan Z F, Wang X Q, Xu C, et al. A new process for comprehensive utilization of complex titania ore[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(9):975-978.
- [6] Saito N, Hori N, Nakashima K, et al. Viscosity of blast furnace type slags[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003, 34(5):509-516.
- [7] Zheng H Y, Zhou S F, Zhang S, et al. Viscosity estimation

- of TiO₂-bearing blast furnace slag with high Al₂O₃ at 1 500 °C [J]. *Metals*, 2023, 13(3):573.
- [8] Shankar A, Görnerup M, Seetharaman S, et al. Sulfide capacity of high alumina blast furnace slags [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2006, 37(6): 941-947.
- [9] Sohn I, Wang W L, Matsuura H, et al. Influence of TiO₂ on the viscous behavior of calcium silicate melts containing 17 mass% Al₂O₃ and 10 mass% MgO [J]. *ISIJ International*, 2012, 52(1):158-160.
- [10] Zheng H Y, Zhou X R, Hu X G, et al. Desulphurisation behaviour of blast furnace slag with high Al₂O₃ content at 1823 K[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2022, 49(6):596-603.
- [11] Gao K, Jiao K X, Zhang J L, et al. Dissection investigation of forming process of titanium compounds layer in the blast furnace hearth[J]. *ISIJ International*, 2020, 60(11): 2385-2391.
- [12] Qiu G B, Ma S W, Deng Q Y, et al. Study on the formation of Ti(C,N) between blast furnace hot metal and slag bearing high TiO₂[J]. *Metallurgia International*, 2012, 17(4): 94-99.
- [13] Narita K, Maekawa M, Onoye T, et al. Formation of titanium compounds, so-called titanium bear, in the blast furnace hearth [J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1977, 17(8):459-468.
- [14] Zhen Y L, Zhang G H, Chou K C. Carbothermic reduction of titanium-bearing blast furnace slag[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2016, 35(3): 309-319.
- [15] 张建良,焦克新,刘征建,等.长寿高炉炉缸保护层综合调控技术[J]. *钢铁*, 2017, 52(12):1-7.
(Zhang Jian-liang, Jiao Ke-xin, Liu Zheng-jian, et al. Comprehensive regulation technology for hearth protective layer of blast furnace longevity[J]. *Iron and Steel*, 2017, 52(12):1-7.)
- [16] 赵永彬,张建良,宁晓钧,等.低钛高炉渣中Ti(C,N)形成的研究[J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(1):79-84.
(Zhao Yong-bin, Zhang Jian-liang, Ning Xiao-jun, et al. Study on the formation of Ti(C,N) in low TiO₂ content blast furnace slag[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(1):79-84.)
- [17] 高运明,李慈颖,李亚伟,等.TiO₂碳热还原与高炉钛渣提取碳氮化钛分析[J]. *武汉科技大学学报(自然科学版)*, 2007, 30(1):5-9.
(Gao Yun-ming, Li Ci-ying, Li Ya-wei, et al. Analysis of carbothermal reduction of TiO₂ and extraction of titanium carbonitride from the blast furnace slag bearing titania[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2007, 30(1):5-9.)
- [18] Wang Y Z, Zhang J L, Liu Z J, et al. Carbothermic reduction reactions at the metal-slag interface in Ti-bearing slag from a blast furnace[J]. *JOM*, 2017, 69(11):2397-2403.
- [19] Jiao K X, Zhang J L, Hou Q F, et al. Analysis of the relationship between productivity and hearth wall temperature of a commercial blast furnace and model prediction[J]. *Steel Research International*, 2017, 88(9): 1600475.
- [20] Jiao K X, Zhang J L, Liu Z J, et al. Dissection investigation of Ti(C,N) behavior in blast furnace hearth during vanadium titanomagnetite smelting [J]. *ISIJ International*, 2017, 57(1): 48-54.
- [21] 詹星.小高炉冶炼钒钛磁铁矿解剖研究[J]. *钢铁钒钛*, 1984, 5(2):3-15.
(Zhan Xing. Anatomical study on smelting vanadium-titanium magnetite in small blast furnace [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1984, 5(2):3-15.)
- [22] 郑常乐,邵球军,张建良,等.富氧率对钒钛磁铁矿球团还原行为的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(2): 198-202, 212.
(Zheng Chang-le, Shao Qiu-jun, Zhang Jian-liang, et al. Influence of oxygen enrichment rate on reduction behavior of titanomagnetite pellets [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2016, 37(2): 198-202, 212.)
- [23] 焦克新,张建良,刘征建,等.高炉炉缸含钛保护层物相及TiC_{0.3}N_{0.7}形成机理[J]. *工程科学学报*, 2019, 41(2):190-198.
(Jiao Ke-xin, Zhang Jian-liang, Liu Zheng-jian, et al. Mineralogical phase and formation mechanism of titanium-bearing protective layers in a blast furnace hearth [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2019, 41(2):190-198.)
- [24] 焦克新,张建良,左海滨,等.高炉炉缸黏滞层物相及形成机理[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(7):987-991.
(Jiao Ke-xin, Zhang Jian-liang, Zuo Hai-bin, et al. Composition and formation mechanism of viscous layers in blast furnace hearth [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2014, 35(7):987-991.)
- [25] Wada H, Pehlke R D. Nitrogen solubility and nitride formation in austenitic Fe-Ti alloys [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1985, 16(4): 815-822.
- [26] Ozturk B, Fruehan R J. Thermodynamics of inclusion formation in Fe-Ti-C-N alloys [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1990, 21(5): 879-884.
- [27] Li Y, Li Y Q, Fruehan R J. Formation of titanium carbonitride from hot metal[J]. *ISIJ International*, 2001, 41(12):1417-1422.
- [28] Xiang D W, Shen F M, Jiang X, et al. Pyrolysis characteristics of industrial lignin for use as a reductant and an energy source for future iron making [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(5): 3578-3586.
- [29] Lyu T T, Hu T, Tian F. Hydrogen-enhanced carbothermal reduction for the synthesis of TiC from TiO₂[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1039: 183002.
- [30] Tang S Y, Song G Q, Guo J J, et al. Oxidation behavior of TiC and TiCN and their potential photocatalytic activity in semi-oxidized state[J]. *Nanoscale Advances*, 2025, 7(16): 5031-5041.
- [31] Chen M, Chen B X, Jiang Y, et al. Study of Ti(C,N) formations in TiO₂-containing slags [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2025, 56(1): 1018-1028.
- [32] Sui J H, Yang S T, Wang Q, et al. Influence of blast furnace burden with different TiO₂ contents on the process of reduction and slag formation in cohesive zone [J]. *ISIJ International*, 2025, 65(4): 521-532.
- [33] Zhang S S, Zhang J L, Wang Z Y, et al. Advancements in oxygen blast furnace technology and its application in the smelting of vanadium-titanium magnetite: a comprehensive review[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 212: 108732.
- [34] Huang Y, Zhang Z D, Tang J, et al. Mathematical simulation on smelting vanadium-bearing titanomagnetite by oxygen blast furnace [J]. *ISIJ International*, 2025, 65(11): 1690-1700.
- [35] Chen B X, Chen M, Zhang K X, et al. Metallurgical properties of vanadium titanomagnetite sinter in the cohesive zone of H₂-rich oxygen blast furnace [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2025: 1-12.
- [36] Qu Y X, Xing L, Gao M L, et al. Progress and prospects for titanium extraction from titanium-bearing blast furnace slag [J]. *Materials*, 2024, 17(24): 6291.
- [37] Zheng K, Wang W, Huang T, et al. Influence of temperature and slag composition on wetting behavior of titanium-containing blast furnace slag and tuyere coke [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2025, 32(10): 3298-3307.