球团

氧气体积分数对钒钛磁铁矿球团氧化过程的影响

罗 杰[1]，郑 魁[1,2]，黄 云[3]，林文康[3]，王 炜[1]

（1. 武汉科技大学 a. 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室；b. 钢铁冶金新工艺湖北省重点实验室，湖北 武汉 430081；2. 攀钢集团研究院有限公司，四川 攀枝花 617000；
3. 攀钢集团西昌钢钒有限公司，四川 西昌 615000）

摘要：提高高炉球团配比有利于降低钢铁行业的污染物和碳排放，为了使钒钛磁铁矿球团在高炉中得到更好的应用，本文研究了氧气体积分数对钒钛球团氧化速率的影响，利用动力学模型分析了其氧化反应的控速环节，分析了钒钛球团氧化过程物相组成、矿相结构等演变规律。结果表明：富氧能促进钒钛磁铁矿球团的氧化，钒钛磁铁矿球团的氧化过程符合未反应核模型，氧化过程前期以界面化学反应控速为主，后期以内扩散控速为主，内扩散阻力大于界面化学反应时的氧化度随着氧气体积分数的增加而降低。钒钛磁铁矿球团的氧化伴随着 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$、$Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4 \rightarrow Fe_2TiO_4/FeTiO_3 \rightarrow Fe_9TiO_{15}$ 的物相转变过程，在预热氧化过程会出现赤铁矿连晶，致使矿物间的孔隙率降低，氧气内扩散的阻力增大，氧化反应的速率降低。

关键词：氧气体积分数；钒钛磁铁矿球团；动力学；矿物组成

中图分类号：TF046.6 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2024)04－0049－08

doi：10.13403/j.sjqt.2024.04.057

Effect of oxygen volume fraction on the oxidation process of vanadium-titanium magnetite pellets

LUO Jie[1], ZHENG Kui[1,2], HUANG Yun[3], LIN Wenkang[3], WANG Wei[1]

(1. Wuhan University of Science and Technology a. Key Laboratory for Ferous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, b. Hubei Provincial Key Laboratory for New Processes of Ironmaking and Steelmaking, Wuhan 430081, China; 2. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China;
3. Pangang Group Xichang Steel & Vanadium Co., Ltd., Xichang 615000, Sichuan, China)

Abstract: Increasing the pellet ratio of blast furnace is conducive to reducing pollutants and carbon emissions in the iron and steel industry. In order to make the oxidation rate of vanadium titanium magnetite pellets better applied in blast furnaces, this paper studied the influence of oxygen volume fraction on the oxidation rate of vanadium titanium pellets, analyzed the speed control link of the oxidation reaction by using the kinetic model, and analyzed the evolution law of phase composition and mineral phase structure during the oxidation process of vanadium titanium pellets. The results show that oxygen enrichment can promote the oxidation of vanadium titanium magnetite pellets, and the oxidation process of vanadium titanium magnetite pellets accords with the unreacted core model. The oxidation process is dominated by interfacial chemical reaction in the early stage and internal diffusion in the later stage. Oxidation degree of vanadium-titanium magnetite pellets decreases with increasing oxygen volume fraction when internal diffusion resistance is greater than the interfacial chemical reaction. The oxidation of vanadium titanium magnetite pellets is accompanied by the phase transformation process of $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$, $Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4 \rightarrow Fe_2TiO_4/FeTiO_3 \rightarrow Fe_9TiO_{15}$. During the preheating oxidation

收稿日期：2024－02－04；**修回日期**：2024－05－07

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51974212)；武汉市科技重大专项资助项目(2023020302020572)

作者简介：罗 杰(2001—)，男，硕士研究生，从事烧结球团研究。

通信作者：王 炜(1974—)，男，博士，从事低碳冶金、智能冶金等研究。

process, hematite crystal will appear, resulting in decrease in the porosity between minerals, increase in the resistance of diffusion in oxygen, and decrease in the oxidation reaction rate.

Key words: oxygen volume fraction; vanadium-titanium magnetite pellets; kinetics; mineral composition

球团矿对比烧结矿具有能耗低、生产污染小的优势，提高球团矿在高炉炼铁中的配比有利于降低钢铁行业的污染物和碳排放[1]。钒钛磁铁矿是我国重要的战略性矿产资源，四川攀西地区的钒钛磁铁矿探明储量超过100亿t，高炉—转炉流程是钒钛磁铁矿冶炼的最主要工艺[2]。然而，钒钛烧结矿转鼓强度低、低温还原粉化率高[3]，不利于高炉的稳定顺行和低碳冶炼，攀钢等企业开始提高钒钛球团矿的用量[4]，改善了高炉的生产指标。钒钛磁铁矿相对于普通磁铁精矿粉更难氧化，氧化开始温度高、氧化速率慢、预热球氧化程度低，不利于焙烧固结时赤铁矿晶粒的再结晶长大，会导致球团矿的抗压强度低[5]。因此，明确钒钛磁铁精矿的氧化机理，改善反应条件以提高其氧化程度对于改善钒钛球团的质量具有重要意义。

为促进钒钛磁铁矿的利用，国内已有许多学者对其氧化固结机理进行了相关研究：陈双印等[6]在500～1 250 ℃下对钒钛磁铁矿球团进行了预氧化处理，通过对物相组成和微观结构的观测，发现在50 ℃下Fe_2O_3的晶型转变，当温度大于50 ℃时，矿相钛磁铁矿和钛铁矿发生氧化，晶型变得紧密。陈许玲等[7]研究指出，相对于普通磁铁精矿粉，钒钛磁铁矿更难氧化，需要延长预热时间和提高焙烧温度来提高其质量。李尉等[8]分析了红格钒钛磁铁矿矿粉的氧化行为，在10 ℃/min的升温速率下，在220～380、380～500、500～800 ℃三个温度段的反应活化能分别为47.02、14.95、30.36 kJ/mol。汤卫兵等[9]研究了氧化温度和时间对红格钒钛磁铁矿球团氧化速率的影响，结果表明，球团矿的氧化速率随温度的升高而加快，而随反应时间的提高而减慢，氧化过程主要受到扩散控制，温度和时间的增加会促进赤铁矿晶粒的生成、长大和再结晶。

现有研究主要集中于氧化温度、时间和原料特性对不同钒钛磁铁矿的氧化机理研究[10-12]，而球团生产过程中的气氛条件对其生产过程也极为重要。提高氧气体积分数有助于氧化反应的发生，可促进球团焙烧过程的强化固结[5,13]。因此，本文在900 ℃下研究了氧气体积分数对钒钛磁铁矿球团氧化过程的影响，利用未反应核模型分析了钒钛球团氧化反应过程的控速环节，结合光学显微镜、扫描电镜和X射线衍射(XRD)等手段分析了钒钛球团氧化过程物相组成、矿相结构等的演变规律，以期能为钒钛磁铁矿的强化焙烧提供参考。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验所用钒钛磁铁精矿取自国内某企业，主要化学成分如表1所示，粒度组成和比表面积如表2所示。由表1可知，该钒钛磁铁矿全铁质量分数较低，FeO和TiO_2质量分数分别为31.72%和10.58%，属于高钛型钒钛磁铁矿。由表2可知，其粒度在0.074 mm以下的占比超过了90%，满足制备合格生球的需要。制球配加的膨润土主要化学成分如表3所示。由表示3可知，此膨润

表1 钒钛磁铁矿主要化学成分和烧损(质量分数)

Table 1 Main chemical compositions and losses on ignition of vanadium titanomagnetite chemical composition %

TFe	FeO	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	MnO	TiO_2	V_2O_5	S	烧损
56.67	31.72	0.18	2.73	2.17	2.93	0.4	10.58	0.72	0.26	2.44

表2 钒钛磁铁矿粒度组成和比表面积

Table 2 Size distribution and specific surface area of vanadium titanomagnetite

粒度组成(质量分数)/%				比表面积/($cm^2 \cdot g^{-1}$)
<0.045 mm	[0.045,0.074)mm	[0.074,0.100)mm	[0.100,0.200)mm	
76.06	14.94	5.42	3.58	1 305

表 3　膨润土主要化学成分和烧损(质量分数)

Table 3　Main chemical compositions and losses on ignition of bentonite

TFe	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	P	S	烧损
10.05	1.4	1.96	43.11	13.63	0.15	2.91	0.13	0.03	21.75

土主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3，SiO_2 质量分数超过 40%，且烧损量为 21.75%，进行热重试验时需要预热去除挥发分。

1.2　试验方法

试验采用圆盘造球机制备钒钛磁铁矿球团，膨润土配比为 1%，圆盘直径为 1 000 mm，转速为 20 r/min，圆盘倾角为 45°，造球时间为15 min，生球水分控制在 8%~9%，试验所用球团粒度取 10.0~12.5 mm。将所得球团放置烘箱 105 ℃干燥 4 h，干燥结束后进行氧化热重试验。

热重试验在竖式管式炉(如图 1 所示)中进行，每次取约 30 g 合格球团放置于铁铬合金吊篮内部，将炉温由室温升温至 900 ℃温度保温，通入 5 L/min的氩气；将装入球团的吊篮放入恒温区，预热 10 min，使球团内的水分和挥发分受热分解，避免影响后续 Fe_3O_4 氧化过程的质量变化；然后根据氧化条件不同分别将氩气更换为 10%、15%、21%、25%和 30%体积分数的氧气进行预热氧化。其中体积分数为 21%氧气即为空气氧化，气体流量为 5 L/min(消除外扩散的影响)。上部天平实时记录试样的质量，天平精度为 0.001 g。当球团氧化过程的质量基本不变时，停止数据记录。为研究氧化过程中的物相转变，分别在氧化 1、5、10 min时，中断试验淬火保留不同氧化试验下的球团样品，进行孔隙率计算、物相和微观形貌分析。

氧化过程即为 Fe_3O_4 的氧化，氧化理论反应式可表示为式(1)，定义球团氧化度(x)如式(2)所示。

$$4Fe_3O_4(s)+O_2(g)=6Fe_2O_3(s) \quad (1)$$

$$x=\frac{m_t-m_0}{\Delta m_\infty} \quad (2)$$

式中：m_0 为开始通入氧气时的试样质量，g；m_t 为氧化时间为 t 时的试样质量，g；Δm_∞ 为理论 Fe_3O_4 完全氧化后的质量变化量，g。

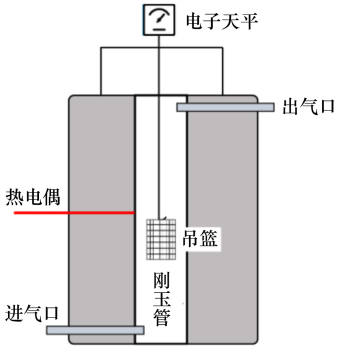


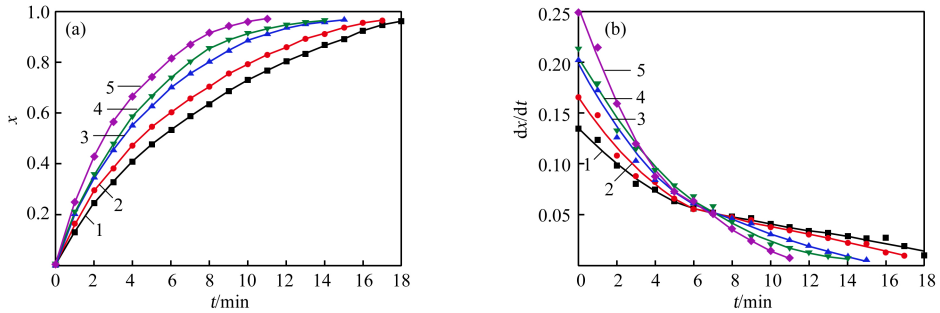
图 1　球团矿预热氧化设备示意

Fig. 1　Schematic diagram of preheating and oxidation equipment for pellets

2　结果与讨论

2.1　氧气体积分数对钒钛球团氧化行为影响

900 ℃时氧气体积分数对钒钛球团氧化度(x)和氧化度变化率(dx/dt)的影响规律如图 2 所示。由图2可以看出，当氧气体积分数由10%增加



体积分数/%：1—10；2—15；3—21；4—35；5—30。

(a) 氧化度；(b) 氧化速率

图 2　氧气体积分数对钒钛球团氧化度和氧化速率的影响

Fig. 2　Effect of oxygen volume fraction on the oxidation degree and oxidation rate of vanadium titanium pellets

到 30% 时，钒钛球团预热过程最终氧化度基本相同，均约为 0.97，表明在 900 ℃时，钒钛球团中的 Fe_3O_4 基本可以完全氧化成 Fe_2O_3。在温度保持不变时，氧气体积分数的增加会降低钒钛球团达到完全氧化的时间，在氧气体积分数为 30% 时，球团在约 10 min 时氧化度已基本稳定，而在氧气体积分数为 10% 时，需要 18 min 后才能达到相同的氧化程度。从氧化速率的结果来看，在钒钛球团氧化反应开始时，氧气体积分数为 30% 时的氧化速率约为氧气体积分数为 10% 时的 2 倍，氧气体积分数的增加，有利于钒钛球团氧化速率的加快，提高氧气体积分数可以降低钒钛球团的氧化时间。

2.2 钒钛球团氧化动力学分析

2.2.1 钒钛球团氧化动力学模型

钒钛磁铁矿球团的氧化属于典型的非均相气固反应过程，该反应为一级不可逆反应[14]，反应过程由外向内逐渐递进，符合球状未反应核模型。根据球团氧化过程，由于试验通入气体流量较大，可以忽略外部气体传质阻力限制，得到未反应核模型公式如式(3)所示[15]：

$$t=\frac{a\rho r^2}{6cD_e}[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)]+\frac{a\rho r}{ck_c}[1-(1-x)^{1/3}] \tag{3}$$

式中：k_c 为界面化学反应速率常数，cm/s；a 为反应式中 Fe_3O_4 与 O_2 系数的比值，$a=4$；ρ 为矿石中 Fe_3O_4 的摩尔体积分数，mol/cm^3；r 为球团的初始半径，cm；c 为反应界面上的氧气摩尔体积分数，mol/cm^3；D_e 为产物层内气体的有效扩散系数，m^2/s。

即

$$t=A[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)]+B[1-(1-x)^{1/3}] \tag{4}$$

式中：

$$A=\frac{a\rho r^2}{6cD_e},B=\frac{a\rho r}{ck_c} \tag{5}$$

代入数据得到：

$$D_e=\frac{0.026\ 3T}{c_oA},k_c=\frac{0.242T}{c_oB} \tag{6}$$

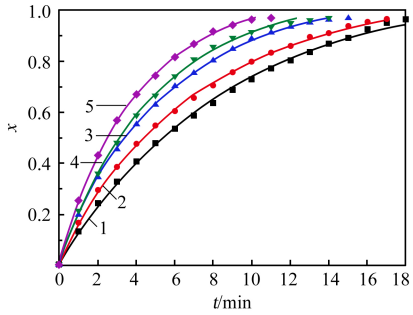
式中：c_o 为反应通入的氧气体积分数，%；T 为反应绝对温度，K。

根据式(4)对试验得到的 x 和 t 进行拟合，拟合结果如图 3 所示。计算得到 A 和 B 的值，并通过公式(6)计算即可求得有效扩散系数 D_e 和界面化学反应速率常数 k_c 如表 4 所示。由表 4 可知，未反应核模型的拟合曲线与实际的数据拟合度均在 0.99 以上，具有良好的拟合效果，从数据上说明未反应核模型能够用于描述钒钛磁铁矿球团的氧化过程。氧化过程的界面化学反应速率常数的平均值为 2.016，不同氧气体积分数下的界面反应常数都处于该值左右，没有因为氧气体积分数的增加产生明显变化趋势，这是由于界面化学反应常数主要影响因素为温度，若反应温度固定，界面化学反应常数基本不变，而内扩散系数随着氧气体积分数的增加而逐渐减小，最终趋于稳定。

表 4 不同氧气体积分数下未反应核模型的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of shrinking core model under different oxygen levels

氧气体积分数/%	A	B	D_e	k_c	R^2
10	23.36	23.73	0.220	1.994	0.996
15	27.11	15.90	0.126	1.984	0.997
21	24.93	10.60	0.098	2.125	0.996
25	22.74	9.66	0.090	1.959	0.991
30	18.16	7.81	0.094	2.019	0.996



体积分数/%：1—10；2—15；3—21；4—25；5—30。

图 3 不同氧气体积分数下钒钛球团氧化度拟合结果

Fig. 3 Results of fitting the oxidation degree of vanadium and titanium pellets under different oxygen volume fractions

2.2.2 钒钛球团氧化过程化学反应限制性环节分析

对于未反应核模型，氧化过程中的气体内扩散阻力 R_e 和化学反应阻力 R_c 计算公式[16]：

$$R_e=\frac{(1-x)^{-1/3}-1}{D_e} \tag{7}$$

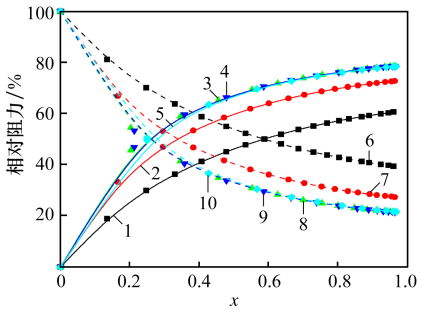
$$R_c = \frac{(1-x)^{-2/3}}{rk_c} \tag{8}$$

由此得到相对阻力为

$$R_{e\%} = \frac{R_e}{R_e + R_c} \tag{9}$$

$$R_{c\%} = 1 - R_{e\%} \tag{10}$$

根据求得的 $R_{c\%}$、$R_{e\%}$，得到不同氧气体积分数下球团反应过程相对阻力变化，结果如图 4 所示。由图 4 可知，在钒钛磁铁矿球团氧化过程中，气体内扩散的相对阻力随着反应的进行逐渐增大，而界面化学反应相对阻力随着反应进行减小，最终以内扩散为主。内扩散阻力大于界面化学反应时的氧化度随着氧气体积分数的增加逐渐变低，主要原因是氧气体积分数增加促进了氧化反应的发生，磁铁矿氧化过程会发生赤铁矿的连晶[17]，降低其孔隙率，导致内扩散阻力增大。值得注意的是，当氧气体积分数低于 21% 时，内扩散阻力超过界面化学反应时的氧化度随着氧气体积分数的增大出现较为明显的降低，而在氧气体积分数大于 21% 后，21%、25%、30% 氧气体积分数下的阻力变化曲线差异不大。由此可见，在钒钛球团氧化前期可以通过提高氧气体积分数和预热温度、降低铁矿粉粒度等手段以提高氧化反应速率[18]；在后期主要是内扩散控速，通过优化预热温度、钒钛球团矿的粒度等手段降低内扩散阻力[19]，都能够有效提高钒钛球团矿的氧化度，提高钒钛球团强度和生产效率。



体积分数(内扩散阻力)/%：1—10；2—15；3—21；4—25；5—30；

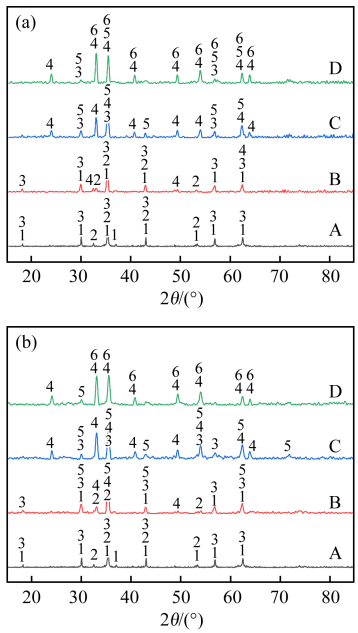
体积分数(反应阻力)/%：6—10；7—15；8—21；9—25；10—30。

图 4　氧气体积分数对钒钛球团反应内扩散和化学反应阻力的影响

Fig. 4　Effect of oxygen volume fractions on diffusion and chemical reaction resistance within vanadium and titanium pellet reactions

2.3　钒钛球团氧化过程矿物组成及其结构演变

氧气体积分数为 21% 和 30% 时不同氧化时间钒钛球团的 XRD 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出，钒钛磁铁矿的主要物相组成为钛磁铁矿($Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4$)，钛铁矿($FeTiO_3$)和磁铁矿(Fe_3O_4)，随着氧化反应的进行，Fe_3O_4 中的 Fe^{2+} 逐渐氧化成 Fe^{3+}，形成 Fe_2O_3；$Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4$ 和 $FeTiO_3$ 发生氧化反应形成 Fe_2TiO_4 和 Fe_9TiO_{15}[20]。对比空气氧化和 30% 氧气体积分数氧化过程，30% 氧气体积分数下的球团氧化 1 min 时出现了物相 Fe_2TiO_4，而空气氧化下的球团在 1 min 时主要物相是 Fe_2O_3；在10 min时空气氧化下的球团还存在着 Fe_3O_4 和 Fe_2TiO_4 的波峰，而 30% 氧气体积分数下的球团已基本氧化完全，主要物相组成为 Fe_2O_3 和 Fe_9TiO_{15}。因此钒钛磁铁矿氧化过程主要的物相变化规律为 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$、$Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4 \rightarrow Fe_2TiO_4/FeTiO_3 \rightarrow Fe_9TiO_{15}$。



氧气体积分数/%：(a) 21；(b) 30；

氧化时间/min：A—0；B—1；C—5；D—10。

1—$Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4$；2—$FeTiO_3$；3—Fe_3O_4；4—Fe_2O_3；5—Fe_2TiO_4；6—Fe_9TiO_{15}。

图 5　氧气体积分数对钒钛球团氧化过程矿物组成的影响

Fig. 5　Effect of on mineral composition during oxidation of vanadium and titanium pellets

氧气体积分数为 21% 和 30% 时不同时刻钒钛球团的微观结构如图 6 所示。由图 6 可以发现，钒钛磁铁矿球团的氧化过程是由外至内逐层进行的，在未完全氧化的截面处可以观测到明显的外部已氧化的赤铁矿区域和内部未反应的磁铁矿区域，证明了钒钛磁铁矿球团的氧化过程符合未反应核模型。在反应 1 min 和 5 min 时，30% 氧气体积分数氧化下的球团已氧化层明显大于空气氧化下的球团，且在反应 10 min 时，空气氧化下的球团仍存在“未反应核心”，而 30% 氧气体积分数氧化下的球团物相颜色一致，基本完全氧化，从矿相变化角度也说明了氧气体积分数增加促进了钒钛磁铁矿的氧化。对不同时刻钒钛球团的孔隙率进行统计，结果如表 5 所示。由表 5 可知，球团的整体孔隙率随着氧化过程的进行而减小，且氧气体积分数越高，孔隙率越低。

表 5 氧气体积分数和氧化时间对钒钛球团孔隙率的影响

Table 5 Effect of oxygen volume fraction and oxidation time on the porosity of vanadium and titanium pellets

氧气体积分数/%	孔隙率/%			
	0 min	1 min	5 min	10 min
21	47.27	43.45	40.26	34.27
30	45.22	44.28	34.69	27.39

钒钛球团未氧化区和已氧化区的矿相形貌如图 7 所示。由图 7 可知，相较于未氧化区，外部已氧化的矿相区域整体更加致密，未氧化区物相整体呈“散乱”分布，而已氧化区物相排布“平整”。在未氧化区域的磁铁矿仍以矿粉颗粒的形式存在，矿粉颗粒棱角分明，而已氧化区域的赤铁矿开始出现相互接触连晶，降低了矿相间的孔隙，阻碍了氧气的内扩散，因此钒钛球团氧化后期主

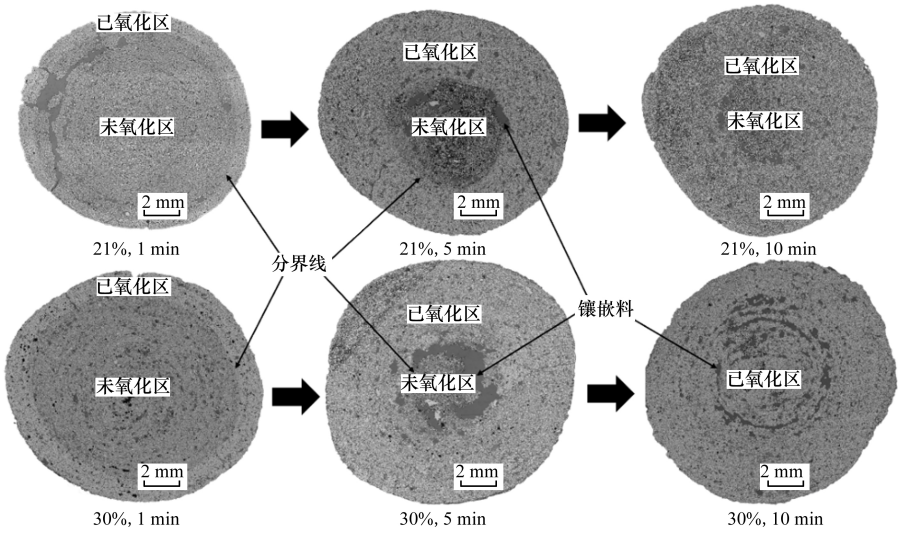
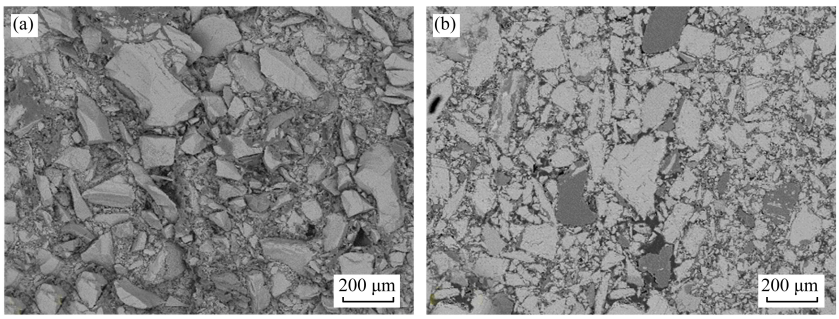


图 6 氧气体积分数 21%和 30%下不同时刻钒钛球团的微观结构

Fig. 6 Microstructure of vanadium and titanium pellets at different times under oxygen volume fraction of 21% and 30%



（a）未氧化区；（b）已氧化区

图 7 钒钛球团未氧化区和已氧化区矿相结构

Fig. 7 Mineral phase structure of unoxidized and oxidized zones of vanadium and titanium pellets

要以内扩散控速为主。

3　结　论

（1）随着氧气体积分数的增加，钒钛球团矿的氧化速率增大，当氧气体积分数为 30% 时钒钛球团氧化完成的时间仅为氧气体积分数为 10% 时的一半。

（2）钒钛磁铁矿球团的氧化过程符合未反应核模型，氧化过程前期以界面化学反应控速为主，后期以内扩散控速为主，内扩散阻力大于界面化学反应阻力时的氧化度随着氧气体积分数的增加而降低。

（3）钒钛磁铁矿氧化过程中主要铁氧化物的转变历程为 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$、$Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4 \rightarrow Fe_2TiO_4/FeTiO_3 \rightarrow Fe_9TiO_{15}$，球团矿的氧化过程会出现赤铁矿的连晶，降低矿物间的孔隙率，增大氧气内扩散的阻力，降低氧化反应的速率。

参考文献：

[1] 许满兴，张玉兰．新世纪我国球团矿生产技术现状及发展趋势[J]．烧结球团，2017，42(2)：25－30.
XU Manxing, ZHANG Yulan. Analysis of pellet technology and production of China in 21st century[J]. Sintering and Pelletizing, 2017, 42(2): 25－30.

[2] 袁壮，潘建，朱德庆，等．钒钛磁铁矿制备镁质熔剂性球团性能研究[J]．烧结球团，2021，46(3)：47－52.
YUAN Zhuang, PAN Jian, ZHU Deqing, et al. Study on the properties of magnesia flux pellets prepared from vanadium-titanium magnetite[J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(3): 47－52.

[3] CHEN B J, WEN J, JIANG T, et al. Phase evolution behavior and oxidation induration mechanism of high-chromium vanadium-titanium magnetite flux pellets[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(1): 178－189.

[4] 付卫国，文永才，谢洪恩．攀钢钒钛磁铁矿高炉强化冶炼技术与生产实践[J]．钢铁钒钛，2013，34(3)：50－53.
FU Weiguo, WEN Yongcai, XIE Hongen. Technologies and practices of BF intensified smelting of vanadium-bearing titanomagnetite at Pangang[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(3): 50－53.

[5] TANG M, CHO H J, PISTORIUS P C. Early gaseous oxygen enrichment to enhance magnetite pellet oxidation [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45(4): 1304－1314.

[6] 陈双印，储满生，唐珏，等．预氧化对钒钛磁铁矿球团矿相及内部结构的影响[J]．东北大学学报(自然科学版)，2013，34(4)：536－541.
CHEN Shuangyin, CHU Mansheng, TANG Jue, et al. Effects of pre-oxidation on phase composition and microstructure of vanadium titano-magnetite[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2013, 34(4): 536－541.

[7] 陈许玲，黄云松，范晓慧，等．钒钛磁铁矿球团氧化焙烧行为和固结特性[J]．中南大学学报(自然科学版)，2016，47(2)：359－366.
CHEN Xuling, HUANG Yunsong, FAN Xiaohui, et al. Oxidation roasting behavior and concretion properties of vanadium-titanium magnetite pellet[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(2): 359－366.

[8] 李尉，付贵勤，储满生，等．红格钒钛磁铁矿氧化物相转变及非等温氧化动力学[J]．东北大学学报(自然科学版)，2017，38(4)：517－521.
LI Wei, FU Guiqin, CHU Mansheng, et al. Phase transformation and non-isothermal oxidation kinetics of hongge vanadium-bearing titanomagnetite[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2017, 38(4): 517－521.

[9] 汤卫东，薛向欣，杨松陶，等．红格含铬钒钛磁铁矿球团矿物学和等温氧化动力学[J]．工程科学学报，2018，40(5)：548－556.
TANG Weidong, XUE Xiangxin, YANG Songtao, et al. Mineralogical characteristics and isothermal oxidation kinetics of Hongge chromium containing vanadium and titanium magnetite pellets[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(5): 548－556.

[10] ZHENG H, SCHENK J, SPREITZER D, et al. Review on the oxidation behaviors and kinetics of magnetite in particle scale [J]. Steel Research International, 2021, 92(8): 202000687.

[11] 顾宝澍，马叙叙，朱子康，等．不同比表面积铁精矿球团氧化动力学[J]．过程工程学报，2023，23(5)：755－762.
GU Baoshu, MA Xuxu, ZHU Zikang, et al. Oxidation

kinetics of pellets prepared from iron concentrate with different specific surface areas[J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2023,23(5):755 – 762.

[12] 朱辛州,吴南勇,陈方,等. $MgO\text{-}Fe_3O_4$ 比例对磁铁矿氧化动力学的影响机制[J]. 矿业工程,2023,21(1):60 – 65.
ZHU Xinzhou, WU Nanyong, CHEN Fang, et al. Influencing mechanism of $MgO\text{-}Fe_3O_4$ ratio on oxidation kinetics of magnetite[J]. Mining Engineering, 2023, 21(1):60 – 65.

[13] ERIKSSON A, ANDERSSON C, AHMED H, et al. Effect of varied oxygen levels on the oxidation of a magnetite pellet bed during pot furnace induration[J]. ISIJ International,2021,61(5):1439 – 1449.

[14] ZHANG H Q, FU J T. Oxidation behavior of artificial magnetite pellets[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials,2017,24(6):603 – 610.

[15] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 4版. 北京:冶金工业出版社,2013:138 – 141.
HUANG Xihu. Principle of iron and steel metallurgy [M]. 4th ed. Beijing: Metallurgical Industry Press,2013: 138 – 141.

[16] 庄剑鸣. 用化学分析法对球团氧化动力学的研究[J]. 烧结球团,1993,18(3):7 – 11.
ZHUANG Jianming. Research on pellet oxidation kinetics through chemical analysing[J]. Sintering and Pelletizing,1993,18(3):7 – 11.

[17] CHEN W B, DONG Z Q, JIAO Y, et al. Preparation, sintering behavior and consolidation mechanism of vanadium-titanium magnetite pellets[J]. Crystals, 2021, 11(2):188.

[18] 陈许玲,刘树,甘敏,等. 高钛球团焙烧行为及其强化技术[J]. 工程科学学报,2016,38(7):920 – 929.
CHEN Xuling, LIU Shu, GAN Min, et al. Roasting behavior and enhancing technology of high-titanium pellets[J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(7):920 – 929.

[19] ZHANG H, BAI K K, LIU W G, et al. Effect of magnetite concentrate particle size on pellet oxidation roasting process and compressive strength[J]. ISIJ International, 2022,62(9):1792 – 1801.

[20] LIU J S, XING Z X, CHENG G J, et al. Oxidation behavior of low-grade vanadiferous titanomagnetite concentrate with high titanium[J]. Journal of Iron and Steel Research International,2024,31(2):329 – 341.

(上接第48页)

XING Yanchun, GAO Tengfei. Application of ARIMAX multivariate time series and BP neural network combined model in the prediction of resident consumption structure [J]. Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition),2021,42(3):56 – 67.

[11] 荆锴,周苗苗,王宏文. 基于WDR和Elman神经网络的烧结风箱废气温度预测[J]. 烧结球团,2013,38(6):11 – 14.
JING Kai, ZHOU Miaomiao, WANG Hongwen. Prediction of exhaust gas temperature of sintering windbox based on WDR and Elman neural network[J]. Sintering and Pelletizing,2013,38(6):11 – 14.

[12] 吴江斌,王璐,夏正兰,等. 基于MS-GARCH-MIDAS的组合预测模型的研究及应用[J]. 重庆理工大学学报(自然科学),2022,36(9):288 – 296.
WU Jiangbin, WANG Lu, XIA Zhenglan, et al. Research and application of commination forecasting model based on MS-GARCH-MIDAS[J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2022, 36(9):288 – 296.