

氢气协同生物质还原钒钛磁铁矿试验研究

袁艺旁, 周玉青, 洪陆阔*, 李亚强, 艾立群, 刘泽华, 雷悦

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山 063210)

摘要: 针对钒钛磁铁矿所含元素较多、结构较为复杂且铁钛紧密共生等特殊的物化性质以及充分综合利用难度较大的问题, 研究了高温下钒钛磁铁矿与 Na_2CO_3 反应之后其物相的变化, 讨论了温度以及生物质木屑对还原产物金属化率的影响。结果表明, Na_2CO_3 的加入可促进钒钛磁铁矿与 H_2 反应, 降低 H_2 还原钒钛磁铁矿中铁钛氧化物的难度; H_2 还原钒钛磁铁矿时, 升高温度和在钒钛磁铁矿中加入生物质木屑均对还原有利。在加热温度为 1 100 °C 时, 钒钛磁铁矿金属化率可达 80.22%, 相同条件下加入生物质木屑可使还原产物的金属化率提升至 84.47%。采用 H_2 还原钒钛磁铁矿的同时加入生物质木屑, 有望实现铁的高效富集。

关键词: 钒钛磁铁矿; 还原; 氢气; 生物质; 物相分析; 金属化率

中图分类号: TF55

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)01-0113-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.01.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Experimental study on reduction of vanadium-titanium magnetite with hydrogen and biomass

Yuan Yipang, Zhou Yuqing, Hong Lukuo*, Li Yaqiang, Ai Liqun, Liu Zehua, Lei Yue

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: Vanadium-titanium magnetite has its unique characteristics like containing many valuable elements, complex phase structure and close intergrowth of iron and titanium, as well as the difficulty of full comprehensive utilization. In this paper, the phase change of vanadium-titanium magnetite reacted with Na_2CO_3 at high temperature were studied, and the influence of temperature and biomass sawdust on the metallization rate of the reduction product was discussed. The results show that the addition of Na_2CO_3 can promote reaction of vanadium-titanium magnetite with H_2 and favour reducing the iron-titanium oxide in vanadium-titanium magnetite with H_2 . Increasing the temperature and addition of biomass sawdust both are beneficial to reduction of vanadium-titanium magnetite by H_2 . The is. When the reducing temperature is 1 100 °C, the metallization rate of vanadium-titanium magnetite can reach 80.22%, and the metallization rate can be increased to 84.47% by adding biomass sawdust under same conditions. The use of H_2 to reduce vanadium-titanium magnetite while adding biomass sawdust is expected to achieve high-efficiency enrichment of iron.

Key words: vanadium-titanium magnetite, reduction, hydrogen, biomass, phase analysis, metallization rate

收稿日期: 2021-11-11

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(E2019209160, E2021209101); 河北省教育厅科技基础研究资助项目(JQN2020029); 河北省研究生创新资助项目(CXZZBS2020131); 博士科研启动基金项目(BS201846); 创新创业项目(X2021215)。

作者简介: 袁艺旁(1997—), 男, 河北辛集人, 硕士生, 研究方向: 炼钢新技术与资源综合利用, E-mail: 373525633@qq.com;

*通讯作者: 洪陆阔, 男(1986—), 博士, 讲师, 研究方向: 炼钢新技术与资源综合利用, E-mail: honglk@ncst.edu.cn。

0 引言

我国钒钛磁铁矿资源储量丰富,冶炼钒钛磁铁矿不仅能产出大量的生铁,而且还可提取大量的金属钒、钛等,具有极高的综合利用价值,为相关产业提供了不可替代的物质基础^[1]。由于钒钛磁铁矿矿物结构较为复杂,所含元素较多,冶炼温度高,且铁钛紧密共生,冶炼难度也比较大^[2]。通过高炉工艺处理钒钛磁铁矿具有生产规模大、生产效率高等优点,但由于在强还原气氛下,随着高炉炉膛内温度的升高, TiO_2 易发生过还原形成 TiC 和 TiN 等高熔点化合物,至少有 90% 以上的钛资源进入到了含钛炉渣中^[3],形成的含钛炉渣中钛品位仅为 20% ~ 25%,使其无法用作 TiCl_4 及钛白粉的制作原料,钛资源经济回收性太差,造成了钛资源大量浪费的同时又带来了环境污染^[4]。

目前,除高炉—转炉为代表的长流程以外,关于钒钛磁铁矿冶炼主要集中在高温直接还原技术,主要工艺有竖炉—电炉、转底炉—电炉、回转窑—电炉等流程。由于其熔分温度大都高于 1 500 $^{\circ}\text{C}$,导致熔分分离效果不理想,所得钛渣品位仅为 40% 左右,炉渣中钒钛的资源化利用难度依然较大,且工艺流程能耗高,生产成本不经济^[5-8],对改善我国钒钛磁铁矿资源综合利用现状仍影响较小。有研究者提出采用碱法处理含钛炉渣^[9],此方法可在一定程度上解决含钛炉渣堆积问题,对钛资源进行回收,但此工艺处理含钛高炉渣,需要对固态炉渣进行升温处理,导致能源消耗增大,而若在渣铁分离后直接对熔融态含钛炉渣进行碱熔处理,会导致钠碱随烟气损耗,使其利用率降低。在此基础上采用碱法直接处理钒钛磁铁矿,在冶炼阶段向钒钛磁铁矿中添加一定量的碱熔剂(如 NaOH 、 Na_2CO_3 等),有望降低渣铁分离的温度。另一方面,当下钒钛磁铁矿的冶炼主要采用高炉—转炉的方法,高炉炼铁产能大、效率高,但高炉高焦比高能耗的现实与环境绿色发展的矛盾日益突出。高炉炼铁正在研究包括用天然气或生物燃料替代焦炭、以富氢气体喷吹代替喷煤等一系列技术,但焦炭的骨架、还原和热源的主导地位不会改变。综上所述,现有钒钛磁铁矿冶炼技术实质上是以碳基为还原剂和热源的“碳冶炼”过程,气基还原钒钛磁铁矿的研究尚不多。面对焦炭资源的日益枯竭和基于碳排放的环境压力,气基还原钒钛磁铁矿将会取得更大的发展^[10-14]。 H_2 是一

种清洁能源,具有效率高、还原快、反应过程无污染等优势,而气基还原反应的动力学条件是影响还原效果的重要因素,加入生物质木屑可以改善气基反应的动力学条件^[15-16]。

针对钒钛磁铁矿特殊的物化性质,为了使铁、钛等元素有更高的收得率,研究高温下钒钛磁铁矿中铁钛氧化物的还原过程及其物相变化是非常必要的。笔者在实验室考察了 Na_2CO_3 、 H_2 和 H_2 +生物质木屑与钒钛磁铁矿粉反应之后其物相的变化,旨在探讨通过加入 Na_2CO_3 、用 H_2 还原和 H_2 +生物质木屑等手段处理钒钛磁铁矿的反应规律,为钒钛磁铁矿绿色冶炼和钒钛资源的高效利用提供新的思路。

1 试验条件与方法

1.1 试验原料

试验所用原料采用某地的钒钛磁铁矿,其 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,该矿的主要物相为磁铁矿(Fe_3O_4)、钛铁矿(FeTiO_3)以及两者共存的钛磁铁矿。钛磁铁矿是磁铁矿、铁钛矿片晶、镁铝尖晶石、钛铁晶石复合体,其中主晶为磁铁矿,其它 3 种为客晶。客晶的特点是粒度极细,通过常规的机械方法无法使其分离解体,这是钒钛磁铁矿中含有元素较多的主要原因。生物质为木屑颗粒,气体采用高纯氢气和高纯氩气。

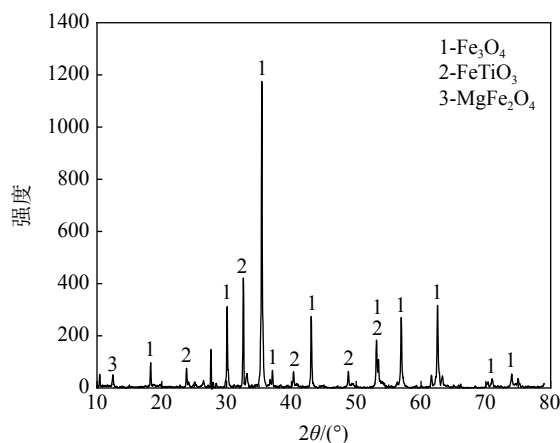


图 1 钒钛磁铁矿 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of vanadium-titanium magnetite

1.2 试验装置

试验主体设备为高温卧式管式炉(温度上限为 1 200 $^{\circ}\text{C}$),如图 2 所示,该装置由可控气氛箱和电阻加热炉两部分所组成,加热炉采用硅钼棒加热,可以设定加热温度和加热时间。管式炉炉膛为石英管,石英管的两端通过法兰密封,可控气氛箱通过阀门

控制 Ar 和 H₂ 气体的任意组合输出, 每路气体流量均可以通过气体质量流量计控制, 气体首先进入气体混合室混匀, 然后通入加热炉, 与反应物在高温下进行反应后排出。

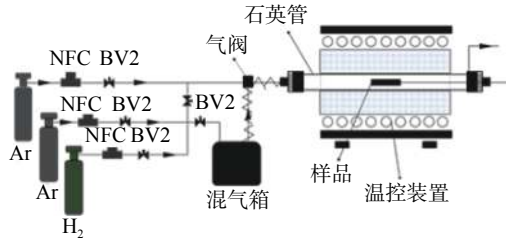


图 2 高温卧式管式炉

Fig. 2 High temperature horizontal tube furnace

1.3 试验方案

本试验研究高温下 Na₂CO₃、H₂ 以及 H₂+生物质木屑对钒钛磁铁矿的物相影响, 由热力学分析确定钒钛磁铁矿与 H₂ 反应温度为 770 ℃ 以上, 因此本试验选取的温度为 800 ~ 1 100 ℃。

1) 高温下 Na₂CO₃ 对钒钛磁铁矿物相影响试验

将钒钛磁铁矿粉在恒温干燥箱中 150 ℃ 温度下烘干 2 h 至水分完全蒸发, 取 1.5 g Na₂CO₃ 粉末与 13.5 g 钒钛磁铁矿粉混合均匀, 将样品放于刚玉坩埚内, 置于炉膛加热部分。选取加热温度 800、900、1 100 ℃, 保温时间 40 min。反应过程中全程通入 Ar。

2) 高温下 H₂ 对钒钛磁铁矿物相影响试验

取 13.5 g 烘干后的钒钛磁铁矿粉放于刚玉坩埚内, 置于炉膛加热部分。选取加热温度 900、1 000、1 100 ℃, 保温时间 40 min。升温降温过程中通入 Ar, 保温过程中通入 30% H₂+70% Ar。

3) 高温下 H₂+生物质木屑对钒钛磁铁矿物相影响试验

取 0.5 g 生物质木屑和 13.5 g 烘干后的钒钛磁铁矿粉混合均匀放于刚玉坩埚内, 置于炉膛加热部分。选取加热温度 900、1 000、1 100 ℃, 保温时间 40 min。升温降温过程中通入 Ar, 保温过程中通入 30% H₂+70% Ar。

1.4 分析方法

1) 采用德国布鲁克公司生产的 D8 ADVANCE X 型射线衍射仪对上述试验所得的样品进行 XRD 物相分析, 设备参数: 铜靶; 扫描范围: 2θ=10° ~ 90°; 步长 5 °/min。将所得 XRD 图谱进行峰形拟合, 去除杂峰。

2) 采用 TP-114 电子天平、50 mL 酸式滴定管

和 752 分光光度计检测还原产物中的金属铁和全铁, 金属化率 η 计算方法为:

$$\eta = \frac{M_{Fe}}{T_{Fe}} \times 100\%$$

式中, M_{Fe} 为还原产物中金属铁含量; T_{Fe} 为还原产物中全铁含量。

2 钒钛磁铁矿还原反应热力学分析

由钒钛磁铁矿 XRD 物相分析可知, 该钒钛磁铁矿主要以磁铁矿和铁钛矿物为主。为便于分析, 钒钛磁铁矿的还原热力学分析忽略杂质元素及氧化物的还原反应热力学。根据钒钛磁铁矿的 XRD 检测分析和关于钒钛磁铁矿还原反应已有文献 [17] 研究, 可知钒钛磁铁矿中钛铁氧化物还原过程中可能发生的主要化学反应如下, 钒钛磁铁矿中钛铁氧化物还原反应的标准吉布斯自由能随温度变化关系如图 3 所示。

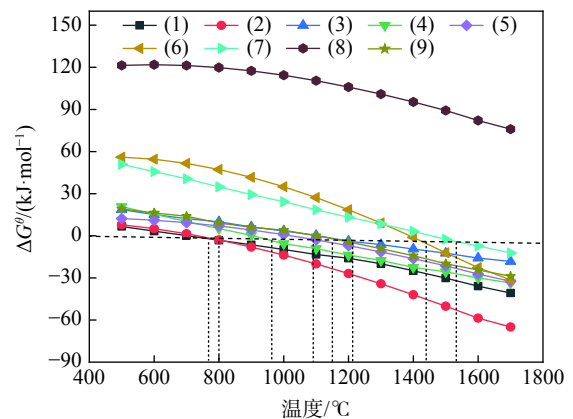
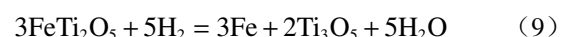
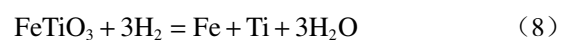
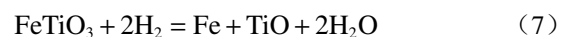
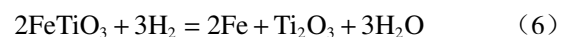
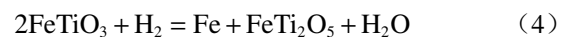
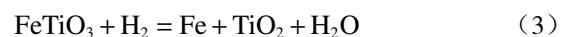
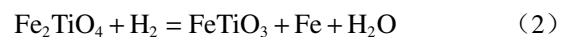
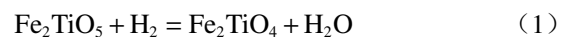


图 3 钛铁氧化物还原反应吉布斯自由能随温度变化关系

Fig. 3 The relationship between Gibbs free energy and temperature during reduction reaction of ferro-titanium oxide



由图 3 可以看出, 钒钛磁铁矿中钛铁氧化物还原反应的吉布斯自由能均随着温度的升高呈降低趋势, 可见铁钛氧化物与 H₂ 的反应为吸热反应, 升高

温度有利于反应向右进行,即反应向吸热方向进行,八个反应均有可能发生。当还原温度超过 770 ℃ 时,反应(1)的吉布斯自由能开始小于零,铁钛氧化物中的 Fe_2TiO_5 开始被 H_2 还原为 Fe_2TiO_4 ; 当温度超过 800 ℃ 后,反应(2)的吉布斯自由能开始小于零, Fe_2TiO_4 开始被 H_2 还原生成金属铁和 FeTiO_3 ; 当温度超过 960 ℃ 后,反应(4)的吉布斯自由能开始小于零, FeTiO_3 开始被 H_2 还原生成金属铁和 FeTi_2O_5 ; 当温度超过 1 090 ℃ 后,反应(5)的吉布斯自由能开始小于零, FeTi_2O_5 开始被 H_2 还原生成金属铁和 TiO_2 ; 当温度超过 1 150 ℃ 后,反应(9)的吉布斯自由能开始小于零, FeTi_2O_5 开始被 H_2 还原生成金属铁和 Ti_3O_5 ; 当温度超过 1 210 ℃ 后,反应(3)的吉布斯自由能开始小于零, FeTiO_3 被 H_2 还原生成金属铁和 TiO_2 ; 当温度超过 1 420 ℃ 后,反应(6)的吉布斯自由能开始小于零, FeTiO_3 被 H_2 还原生成金属铁和 Ti_2O_3 ; 当温度超过 1 520 ℃ 后,反应(7)的吉布斯自由能开始小于零, FeTiO_3 被 H_2 还原生成金属铁和 TiO 。反应(8)的吉布斯自由能远高于其他七个反应,金属钛难以被从钛氧化物中直接还原出来,这是钒钛磁铁矿中钛资源难以被直接利用的主要原因之一。根据以上钒钛磁铁矿还原反应热力学分析,可大致得到钒钛磁铁矿中铁钛氧化物逐级还原的过程为 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ 。

3 结果与分析

3.1 高温下 Na_2CO_3 对钒钛磁铁矿物相影响

碳酸钠添加量为 10%, 保温时间 40 min 的条件下,研究钒钛磁铁矿粉在 800、900、1 100 ℃ 温度下加入 Na_2CO_3 对其物相的影响, XRD 谱见图 4。

由图 4 可以看出,加热温度为 800 ℃ 时,主要衍射峰为 Fe_3O_4 、 Fe_2TiO_4 和 Na_2TiO_3 ; 加热温度为 900 ℃ 和 1 100 ℃ 时,主要衍射峰为 Fe_3O_4 和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 可见在高温条件下 Na_2CO_3 可以与钒钛磁铁矿中的铁钛氧化物发生反应,生成 Na_2TiO_3 和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。利用 Factsage 热力学软件分析 Na_2TiO_3 和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 与 H_2 反应后的产物可知, H_2 与 Na_2TiO_3 反应之后生成 Ti_3O_5 的温度为 640 ℃; H_2 与 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 反应之后生成 Ti_3O_5 的温度为 625 ℃; 而钒钛磁铁矿直接与 H_2 反应生成 Ti_3O_5 的最低温度是 1 150 ℃。由此可见, Na_2CO_3 的加入使钒钛磁铁矿与 H_2 反应的路径由原来的铁钛氧化物与 H_2 反

应改变成钠钛氧化物与 H_2 反应,还原生成钛氧化物的温度由 1 150 ℃ 降至 625 ℃, Na_2CO_3 可在一定程度上促进钒钛磁铁矿与 H_2 反应,从而降低钒钛磁铁矿中铁钛氧化物的还原难度,因此利用 Na_2CO_3 的钠化作用有利于实现钒钛磁铁矿在相对较低温度下达到较高还原效果。

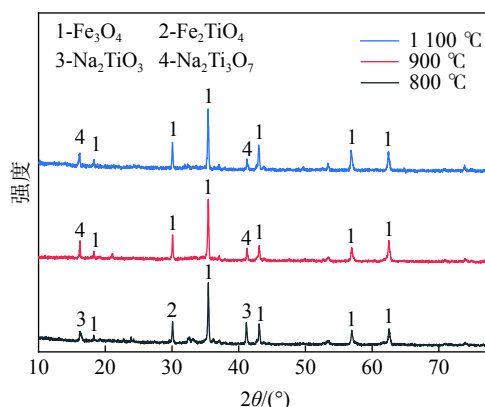


图 4 不同温度下加入碳酸钠后钒钛磁铁矿 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of resulted vanadium-titanium magnetite reacted with sodium carbonate at different temperatures

3.2 高温下 H_2 对钒钛磁铁矿物相影响

研究在不同温度下 H_2 对钒钛磁铁矿物相的影响以及加热温度对还原产物金属化率的影响。不同温度下 H_2 还原钒钛磁铁矿的 XRD 图谱如图 5 所示。

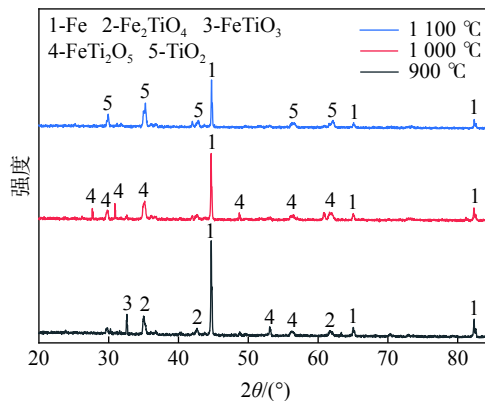


图 5 不同温度下 H_2 还原钒钛磁铁矿 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of resulted vanadium-titanium magnetite reduced by H_2 at different temperatures

由图 5 可知,在 900 ~ 1 100 ℃ 用 H_2 还原钒钛磁铁矿后均检测到了 Fe 的存在,在 900 ℃ 时除 Fe 和 FeTiO_3 的衍射峰外还出现了 Fe_2TiO_4 和(亚铁板钛矿) FeTi_2O_5 的衍射峰,表明在 900 ℃ 时钛铁矿的还原反应已经开始进行,此时主要反应为式(1)式(4),还原后的钒钛磁铁矿主要物相为金属 Fe、 Fe_2TiO_4 、 FeTiO_3 和 FeTi_2O_5 ; 当温度达到 1 000 ℃ 时,

除 Fe 的衍射峰之外, 其余主要衍射峰全部为 FeTi_2O_5 , 说明此时钒钛磁铁矿中的 FeTiO_3 已经完全转变为 FeTi_2O_5 ; 随着温度继续升高至 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, FeTi_2O_5 衍射峰已完全消失, 出现了 TiO_2 的衍射峰, 说明此温度下发生了反应式(5)。

在 900 、 $1\,000$ 、 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下 H_2 还原钒钛磁铁矿 40 min 后的金属化率分别为 70.95% 、 74.76% 、 80.22% , 随着温度升高, 钒钛磁铁矿还原产物的金属化率也随之增加, 在 $900\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 还原产物的金属化率提升了大约 10 个百分点, 可以看出还原温度对 H_2 还原钒钛磁铁矿的效果有重要影响。

3.3 高温下 H_2 +生物质木屑对钒钛磁铁矿物相影响

研究在不同温度下 H_2 还原钒钛磁铁矿时加入生物质木屑对其物相的影响, 以及加热温度对两者协同时还原产物金属化率的影响。不同温度下 H_2 +生物质木屑还原钒钛磁铁矿的 XRD 图谱如图 6 所示。

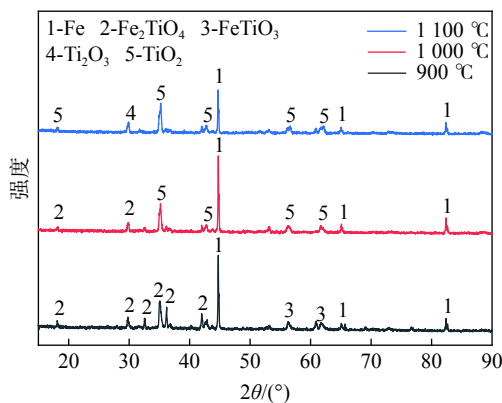


图 6 不同温度下 H_2 +生物质木屑和钒钛磁铁矿反应后 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of resulted vanadium-titanium magnetite reacted with H_2 + biomass sawdust at different temperatures

由图 6 可知, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下 H_2 +生物质木屑还原钒钛磁铁矿后物相组成为金属 Fe、 Fe_2TiO_4 和 FeTiO_3 , 没有出现 Fe_2TiO_5 的衍射峰, 说明 H_2 协同生物质木屑在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时已将 Fe_2TiO_5 完全还原; 随着温度升高至 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, FeTiO_3 的衍射峰消失, 出现了 TiO_2 的衍射峰, 此时发生反应式(3); 当温度达到 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, 此时还原产物中除金属 Fe 和 TiO_2 的衍射峰除此之外还出现了 Ti_2O_3 的衍射峰, 此时发生反

应式(6)。无生物质木屑加入时还原温度达到 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, 还原产物中才会出现 TiO_2 , 而加入生物质木屑之后温度达到 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时还原产物中就已经出现了 TiO_2 ; 无生物质木屑加入时温度达到 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, 还原产物中的主要物相金属 Fe 和 TiO_2 , 有生物质木屑加入时温度达到 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, 还原产物中除金属 Fe 和 TiO_2 之外还出现了 Ti_2O_3 。

在 900 、 $1\,000$ 、 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下 H_2 +生物质木屑还原钒钛磁铁矿 40 min 后的金属化率分别为 75.23% 、 82.64% 、 84.47% , 同一条件下无生物质木屑加入时金属化率分别为 70.95% 、 74.76% 、 80.22% , 相比于同条件下 H_2 还原钒钛磁铁矿的金属化率都要高, 由此可见生物质木屑对 H_2 还原钒钛磁铁矿有促进作用。

4 结论

1) 根据钒钛磁铁矿还原反应热力学分析, 结合不同温度下钒钛磁铁矿还原产物的 XRD 检测结果, 可推测出钒钛磁铁矿中铁钛氧化物的逐级还原过程为 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ 。

2) Na_2CO_3 可促进钒钛磁铁矿与 H_2 反应, 改变钒钛磁铁矿 H_2 还原反应路径, 由原来的铁钛氧化物与 H_2 反应改变成钠钛氧化物与 H_2 反应, 还原生成钛氧化物的温度由 $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $625\text{ }^\circ\text{C}$, 因此, Na_2CO_3 的加入可在一定程度上降低钒钛磁铁矿的还原难度。

3) 采用 H_2 还原钒钛磁铁矿时的温度对还原效果有显著影响, 还原温度在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时金属化率为 70.95% , 还原温度在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时金属化率为 80.22% , 温度从 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, 金属化率可提升约 10% 。

4) 矿粉中生物质木屑加入对还原效果影响较大, 加入生物质木屑后还原温度在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时的金属化率已经高于无木屑加入时 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时的金属化率, 在还原温度为 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 加入生物质木屑可使金属化率由 80.22% 提升至 84.47% 。在钒钛磁铁矿气基还原过程中加入生物质木屑, 能够达到良好的还原效果。

参考文献

- [1] Ou Yang, Sun Yongsheng, Yu Jianwen, et al. The research status and development trend of processing and utilization of

- vanadium-titanium magnetite[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2021, 33(4): 267–278.
(欧杨, 孙永升, 余建文, 等. 钒钛磁铁矿加工利用研究现状及发展趋势[J]. *钢铁研究学报*, 2021, 33(4): 267–278.)
- [2] Zhu Yuexian, Zhang Xian, Xu Yi, *et al.* Patent analysis of key technologies for comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite[J]. *World Science and Technology Research and Development*, 2017, 39(4): 325–331.
(朱月仙, 张娴, 许轶, 等. 钒钛磁铁矿综合利用关键技术专利分析[J]. *世界科技研究与发展*, 2017, 39(4): 325–331.)
- [3] Smirnov L A, Tret'yakov M A, Gladyshev V I. Processing vanadium-bearing titanomagnetites at the nizhniy tagil metallurgical combine[J]. *Metallurgist*, 2001, 45(5-6): 232–234.
- [4] Ju Dianchun, Wu Zhaoyong, Zhang Rongliang, *et al.* Research status and prospects of titanium extraction technology from blast furnace slag containing titanium[J]. *Modern Engineering*, 2019, 39(S1): 104–107.
(居殿春, 武兆勇, 张荣良, 等. 含钛高炉渣提钛技术研究现状及展望[J]. *现代化工*, 2019, 39(S1): 104–107.)
- [5] Wang Yijie, Xue Yazhou, Pan Mao, *et al.* Mineralogy characteristics of directly reduced titanium slag in Panzhihua[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2019, 50(3): 497–505.
(王伊杰, 薛亚洲, 潘懋, 等. 攀枝花直接还原钛渣的矿物学特征[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(3): 497–505.)
- [6] Hao Jianzhang, Zeng Guanwu. One-step separation test of iron, vanadium and titanium from vanadium-titanium magnetite[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2020, (6): 73–78.
(郝建璋, 曾冠武. 钒钛磁铁矿铁、钒、钛一步分离试验[J]. *矿产综合利用*, 2020, (6): 73–78.)
- [7] Hou Yaobin, Hong Lukuo, Sun Caijiao, *et al.* Research on low temperature smelting process of vanadium-titanium magnetite alkali fusion[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(2): 6–13.
(侯耀斌, 洪陆阔, 孙彩娇, 等. 钒钛磁铁矿碱熔低温冶炼工艺研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(2): 6–13.)
- [8] Guo Ke, Zhang Zhiqiang, Wang Shaoyan, *et al.* Study on separation technology of ferro-titanium in vanadium-titanium magnetite concentrate[J]. *Metal Mine*, 2019, (8): 113–119.
(郭客, 张志强, 王绍艳, 等. 钒钛磁铁矿中钛铁分离技术研究[J]. *金属矿山*, 2019, (8): 113–119.)
- [9] Wang Xufeng, Hong Lukuo, Sun Caijiao. Study on the effect of NaOH on the direct reduction of vanadium-titanium magnetite concentrate[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(2): 89–93.
(王旭峰, 洪陆阔, 孙彩娇. NaOH对钒钛磁铁矿直接还原的影响研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(2): 89–93.)
- [10] Zhang Xiangguo, Jia Lijun, Wang Bing. Comparative analysis of smelting process of vanadium-titanium magnetite[J]. *Shandong Metallurgy*, 2019, 41(1): 39–42.
(张向国, 贾利军, 王冰. 钒钛磁铁矿冶炼工艺比较分析[J]. *山东冶金*, 2019, 41(1): 39–42.)
- [11] Wu Shichao, Sun Tichang, Li Xiaohui, *et al.* Research progress in direct reduction technology of vanadium-titanium magnetite[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2018, 47(4): 26–30.
(吴世超, 孙体昌, 李小辉, 等. 钒钛磁铁矿直接还原技术研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(4): 26–30.)
- [12] Shi Liyu. Phase transition law of vanadium-titanium magnetite reduction process in alkali molten salt system[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2018.
(史丽羽. 碱熔盐体系中钒钛磁铁矿还原过程物相转变规律[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.)
- [13] Zhang Jun, Dai Xiaotian, Yan Dingliu, *et al.* Carbothermal sodium reduction process of vanadium-titanium magnetite[J]. *Iron and Steel*, 2016, 51(10): 6–9.
(张俊, 戴晓天, 严定鏊, 等. 钒钛磁铁矿碳热钠化还原工艺[J]. *钢铁*, 2016, 51(10): 6–9.)
- [14] Liu Xianghai. Experimental study on reduction of Panzhihua low-silicon titanium concentrate[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(3): 41–46.
(刘祥海. 攀枝花低硅钛精矿还原试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(3): 41–46.)
- [15] Zheng Peng. Study on the direct reduction characteristics of vanadium-titanium magnetite[J]. *Nonferrous Mining and Metallurgy*, 2018, 34(2): 35–38.
(郑鹏. 钒钛磁铁矿直接还原特性的研究[J]. *有色矿冶*, 2018, 34(2): 35–38.)
- [16] Huang Zhucheng, Jiang Xiong, Yi Lingyun, *et al.* The effect of biomass on the reduction behavior of vanadium-titanium magnetite and process enhancement[J]. *Iron and Steel*, 2021, 56(1): 12–20.
(黄柱成, 姜雄, 易凌云, 等. 生物质对钒钛磁铁矿还原行为影响及过程强化[J]. *钢铁*, 2021, 56(1): 12–20.)
- [17] Xiao Wei. Technology research of the preparation of titanium-rich material and extraction of Ti-Fe alloy based on hydrogen-rich reduction of ilmenite[D]. Shanghai: Shanghai University, 2014: 62–67.
(肖玮. 基于富氢气体直接还原钛铁矿制备富钛料及钛合金的新工艺研究[D]. 上海: 上海大学, 2014: 62–67.)