

提钒尾渣与赤泥共处置过程中铬硫元素的分配行为

王春会¹, 郁健², 冯晓明³, 张延玲^{1*}, 张帅¹

(1. 北京科技大学, 绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083; 2. 北京北科环境工程有限公司, 北京 100083; 3. 建龙钢铁控股有限公司, 北京 100070)

摘要: 钒渣钠化焙烧-水浸提钒过程会产生含有 30%~40% Cr_2O_3 的提钒尾渣, 形成年堆积百万吨固废。通过加入高铁赤泥协同还原提钒尾渣, 赤泥中的 Fe_2O_3 在低于铬氧化物初始还原温度下已经被 C 还原, 促使铬还原反应快速进行, 从而提升 Cr 的回收效率。使用 FactSage 热力学软件对整个反应体系进行模拟, 计算了原料铬铁比、炉渣碱度和配 C/Si 量对铬、硫元素分配行为的影响, 得到原料适宜的铬铁比是 0.18, 炉渣碱度是 1.8, 配 C 量 $n_{\text{C/O}}=1.1$, 配 Si 量 $n_{\text{Si/O}}=0.2$ 。该研究为含铬提钒尾渣和高铁赤泥的资源化处理和增值化应用提供了一种新的可行性方案。

关键词: 提钒尾渣; 高铁赤泥; 协同还原; 铬回收; 脱硫; 热力学计算

中图分类号: X757

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0101-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Distribution behavior of chromium and sulfur elements during co-treatment of vanadium extraction tailings and red mud

Wang Chunhui¹, Yu Jian², Feng Xiaoming³, Zhang Yanling^{1*}, Zhang Shuai¹

(1. University of Science and Technology Beijing, National Key Laboratory of Green and Low-Carbon Iron and Steel Metallurgy, Beijing 100083, China; 2. Beijing Beike Environmental Engineering Co., Ltd., Beijing 100083, China; 3. Jianlong Steel Holdings Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: The process of blast furnace iron-oxygen top blowing converter blowing vanadium extraction-vanadium slag followed by sodium roasting-water leaching and vanadium extraction will form vanadium tailings containing 30%~40% Cr_2O_3 , forming an annual accumulation of millions of tons of solid waste. In this study, the vanadium tailings were extracted by synergistic reduction of high-iron red mud, and the Fe_2O_3 in the red mud was reduced by carbon at a temperature lower than the initial reduction temperature of chromium oxide, which promoted the rapid progress of chromium reduction and improved the recovery efficiency of Cr. The whole reaction system was simulated by FactSage thermodynamic software, and the effects of the chromium iron ratio, slag alkalinity and C/Si content on the partition behavior of chromium and sulfur were calculated. The suitable Cr/Fe ratio of the raw materials was 0.18, the alkalinity of the slag was 1.8, the amount of carbon was $n_{\text{C/O}}=1.1$, and the amount of Si was

收稿日期: 2024-03-22

基金项目: 国家“十三五”重点专项资助项目(U1960201); 国家自然科学基金钢铁联合基金资助项目(2019YFC1905701)。

作者简介: 王春会, 1998年出生, 女, 河北邢台人, 硕士研究生, 主要从事提钒尾渣回收利用研究, E-mail: wxh17731916724@163.com; *通讯作者: 张延玲, 1972年出生, 女, 教授, 博士生导师, 主要从事固废资源化综合利用研究, E-mail: zhangyanling@metall.ustb.edu.cn。

$n_{\text{SiO}} = 0.2$. This study provides a new feasible scheme for the resource treatment and value-added application of Cr-containing vanadium tailings and high-iron red mud.

Key words: vanadium residue removal disposal, high iron red mud, synergistic reduction, chromium extraction, desulfurization, thermodynamic calculation

0 引言

钒钛磁铁矿不仅是铁的重要来源,而且伴生的钒、钛、铬、钴、镍、铂族和铈等多种组份,具有很高的综合利用价值^[1-2]。目前钒钛磁铁矿主要通过高炉炼铁-转炉炼钢吹钒-钒渣钠化焙烧-水浸提钒^[3-6]工艺生产,此提钒过程废水处理会生成含 Cr 等危险固废,其中包括 30%~40% Cr_2O_3 的提钒尾渣^[7-10]。目前我国钢铁行业每年产生的提钒尾渣将近百万吨^[11],仅鞍钢、承钢等企业每年排放的提钒尾渣就接近 50 万 t^[12]。Cr 作为重要合金元素,具有较高的回收利用价值^[13],属于典型的矿产资源型固体废物^[14]。同时,每年产生和丢弃的提钒尾渣中含有有害的 V^{4+} 、 V^{5+} 和 Cr^{6+} ,严重污染环境^[15-16]。因此在固废危害和资源匮乏的双重影响下,将提钒尾渣作为二次资源回收提取 Cr 元素,不仅可带来不俗的经济、环境效益,而且对于资源的循环利用具有重要意义^[17]。

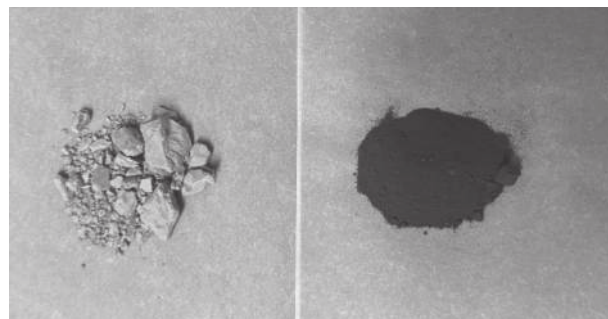
含铬提钒尾渣的综合利用需无害化处理为前提,常用的回收 Cr 元素手段包括碳热还原和硅铁还原。由于提钒尾渣单独进行碳热还原^[18]会生成碳化铬,是一种高熔点物质,需要的反应温度较高,使渣铁分离困难。因而有研究^[19]通过在提钒尾渣中加入 Fe_2O_3 协同还原,在低于铬氧化物初始还原温度下已经被 C 还原,形成大量的低熔点 Fe-C 液滴,可以对 Cr_2O_3 的还原产物 Cr 进行原位稀释,降低 Cr 的活度,促使铬还原反应快速进行,从而提升 Cr 的回收效率^[20-21]。另一方面,高铁赤泥作为氧化铝工业生产过程的伴生固体废物,含有 30%~80% 的 Fe_2O_3 ,是合适的 Fe_2O_3 提供方。若能在提取铬的同时实现 Fe 的协同回收^[19],不仅有利于资源的充分利用,而且符合环保方面的治理需求。

笔者将提钒尾渣和高铁赤泥协同处理,通过碳热还原法制备铬铁合金,实现资源综合利用。使用 FactSage 模拟软件对含铬提钒尾渣-高铁赤泥体系进行热力学分析,计算了原料铬铁比、炉渣碱度和配 C/Si 量对铬、硫元素分配行为的影响,为含铬提钒尾渣和高铁赤泥的资源化处理和增值化应用提供了数据参考。

1 热力学模型建立

1.1 试验材料

热力学模型建立所需材料含铬提钒尾渣和高铁赤泥,取自河北承德建龙不锈钢厂,其宏观形貌如图 1 所示,主要化学成分见表 1、2。含铬提钒尾渣 XRD 谱如图 2 所示。



(a) 含铬提钒尾渣; (b) 高铁赤泥

图 1 材料宏观形貌

Fig. 1 Macroscopic morphology of the material

表 1 含铬提钒尾渣的主要化学成分

Table 1 The main chemical composition of vanadium tailings containing chromium %						
Na_2O	SiO_2	CaO	V_2O_5	Cr_2O_3	SO_3	其他
6.27	21.92	1.27	4.35	30.5	13.85	21.84

表 2 高铁赤泥的主要化学成分

Table 2 The main chemical composition of high-iron red mud %							
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	其他
7.23	3.46	76.05	2.90	2.53	0.44	0.83	6.56

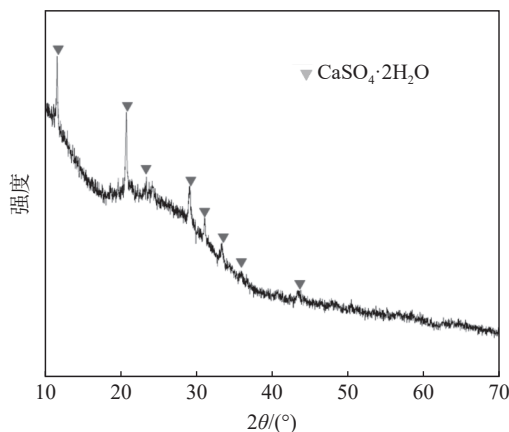


图 2 含铬提钒尾渣 XRD 谱

Fig. 2 XRD results of vanadium tailings containing chromium

含铬提钒尾渣中 Cr_2O_3 含量为 30.5%, V_2O_5 含量为 4.35%, 同时含有大量的硫, SO_3 含量为 13.85%。所以, 我们需要处理含铬提钒尾渣中的铬和硫, 实现铬硫资源回收。高铁赤泥中 Fe_2O_3 含量为 76.05%, 含有较低含量的脉石成分, CaO 含量为 2.53%、 SiO_2 为 3.46%。

含铬提钒尾渣 XRD 矿相分析显示, 主要矿相是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并没有发现其他矿相, 原因是含铬提钒尾渣在 105 $^{\circ}\text{C}$ 温度下只有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是结晶相, 而其中的 Cr_2O_3 和 SiO_2 是以非结晶相形式存在的, 非晶物质其峰值属于明显的馒头峰。

1.2 模型计算方法

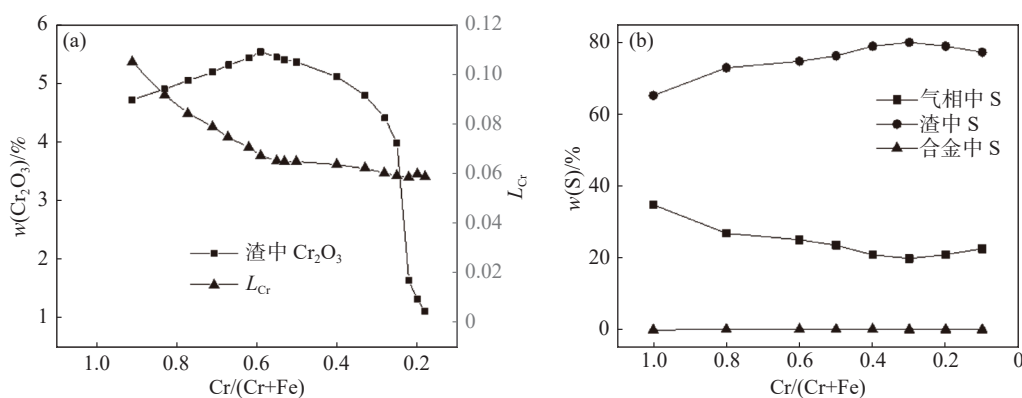
热力学计算采用 Factsage8.3 软件中平衡模块 (Equilib), 以含铬提钒尾渣和高铁赤泥为基准, 设置原料铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})$ 来调整含铬提钒尾渣和高铁赤泥的比例。由于试验材料含铬提钒尾渣中 Cr_2O_3 含量过高, 在 30% 以上, 还原剂按 $n_{\text{C/O}}=1.1$ 配 C 后, 再添加还原能力比 C 更强的 Si, 按照 $n_{\text{Si/O}}=0.2$ 配加少量 Si。助溶剂采用 CaF_2 , 可以降低炉渣黏度, 促进渣铁分离。虽然氧化铬还原生成金

属铬的理想温度是 1 251 $^{\circ}\text{C}$, 但是这个温度随金属中 C 含量的不同而不同, 由于铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})=0.1 \sim 0.5$ 区间时, Fe-Cr-C 三元相图的最高液相线温度是 1 566 $^{\circ}\text{C}$ 。所以在 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 温度, 101.325 kPa 压强下, 将含铬提钒尾渣与相应比例的高铁赤泥和还原剂 C 和 Si、助熔剂 CaF_2 等发生渣金反应, 生成铬铁合金和低铬熔渣。考察不同高铁赤泥、 CaO 、C 及 Si 加入量对提钒尾渣中铬、硫元素流向的影响。

2 分析与讨论

2.1 原料铬铁比对铬、硫元素分配行为的影响

为了探究计算过程中原料的最佳铬铁比, 原料铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})$ 在 0.91 ~ 0.18 区间时进行热力学计算 ($n_{\text{C/O}}=1.1$, $n_{\text{Si/O}}=0.2$, O 为混合物中铬铁氧化物所含氧), CaF_2 添加剂比例按 10%, CaO 和 MgO 添加量 (1:1) 按炉渣碱度 $R=1.8$ 计算, 研究原料铬铁比对铬、硫元素分配行为的影响, 结果如图 3 所示, 图中铬在渣金间的分配比 $L_{\text{Cr}}=(\% \text{Cr})/[\% \text{Cr}]$ 。



(a) 渣中 Cr_2O_3 含量及铬在渣金间的分配比; (b) 硫在气-渣-金三相中的分配

图 3 原料铬铁比对铬、硫元素分配行为的影响

Fig. 3 Effect of raw material chrome-iron ratio on distribution behavior of chromium and sulfur elements

图 3(a) 显示, 铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})$ 在 0.91 ~ 0.18 区间, 残余渣中铬含量在 1.3% ~ 5.5% 范围内先增大后减小, 在铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})=0.18$ 时, 残余渣中铬含量最低, 是 1.1%; 在铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})=0.6$ 时, 残余渣中铬含量最高, 是 5.5%。原因是渣中氧化铬的活度最高, 是 0.3。铬在渣金间的分配比 L_{Cr} 则随着铬铁比的减小而逐渐减小, 最后降低到 0.06 左右。

原料铬铁比对 S 在气-渣-金三相中分配的影响如图 3(b) 所示。可以看出, 原料铬铁比对生成合金中 S 含量影响较小, 且合金 S 含量满足国家标准

GB/T 5683-2008 的要求^[15]。还可以看出, 在探究原料铬铁比对脱硫的影响中, 20% 左右的硫以气相形式排出, 其他硫几乎从提钒尾渣还原进入到熔渣中。由于在原料铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})=0.18$ 时, 残余渣中铬含量最低。因此, 热力学计算含铬提钒尾渣-高铁赤泥体系中原料最佳铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})$ 是 0.18。

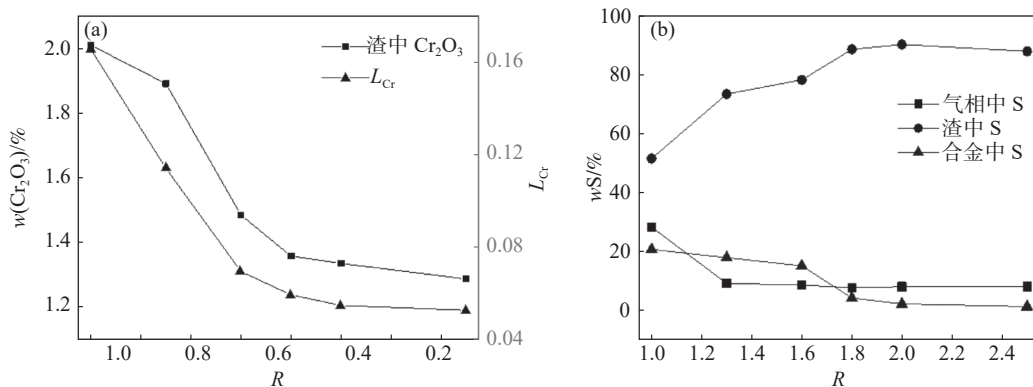
2.2 炉渣碱度对铬、硫元素分配行为的影响

为了探究计算过程中生成熔渣的最佳碱度, 控制原料铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})=0.2$, 碱度 $R[(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2]$ 在 1.0 ~ 2.5 时进行热力学计算 ($n_{\text{C/O}}=1.1$,

$n_{\text{SiO}}=0.2$, O 为混合物中铬铁氧化物所含氧), 添加剂比例保持 10% CaF_2 不变, 研究炉渣碱度对铬、硫元素分配行为的影响, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着炉渣碱度从 1.0 增加到

2.5, 熔渣中 Cr 的残余含量及铬在渣金间的分配比均逐渐降低。炉渣碱度增大, 熔渣中铬含量降低, 有利于铬氧化物的还原^[22], 这一结果分别与 Hu^[23]、Morita 和 Sano^[24] 的研究结果吻合。



(a) 渣中 Cr_2O_3 含量及铬在渣金间的分配比; (b) 硫在气-渣-金三相中的分配

图 4 炉渣碱度对铬、硫元素分配行为的影响

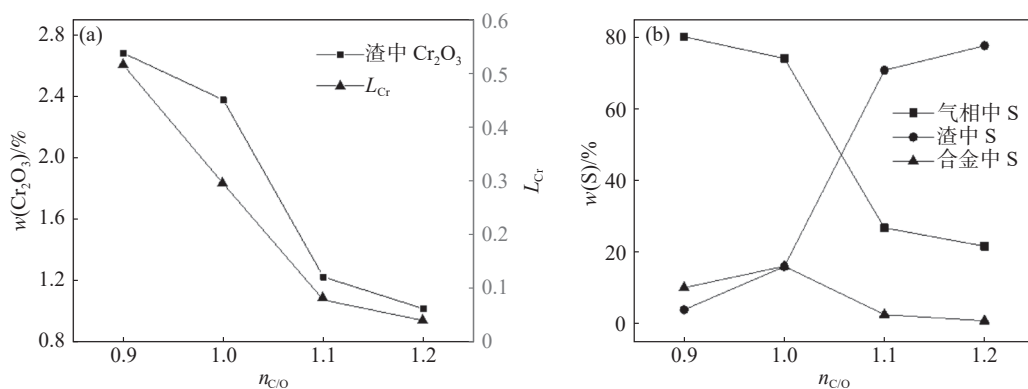
Fig. 4 Effect of slag basicity on distribution behavior of chromium and sulfur elements

根据硫元素的物质平衡计算, 在炉渣碱度 1.0 时(不额外添加氧化钙), 一半以上的硫被还原到气相中。但是, 进入金属相的硫含量是 0.454%, 远远超出了国家标准 GB/T 5 683-2008 的要求^[15]。因此, 有必要对提钒尾渣进行脱硫处理。炉渣碱度对 S 在气-渣-金三相中分配的影响如图 4(b) 所示。可以看出, 随着炉渣碱度的增加, 合金中硫含量迅速下降, 表明增大炉渣碱度对提钒尾渣脱硫效果比较明显。碱度 1.8 时, 88% 以上的硫被还原到渣相中, 合金中 S 含量是 0.046%, 满足国家标准 GB/T 5 683-

2008 的要求^[15], 总脱硫率为 99.3%。因此热力学计算含铬提钒尾渣-高铁赤泥体系中最佳炉渣碱度是 1.8。

2.3 配 C 量对铬、硫元素分配行为的影响

为了探究计算过程中的最佳配 C 量, 控制原料铬铁比 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})=0.2$, 在 C 加入量 $n_{\text{C/O}}=0.9 \sim 1.2$ (O 为混合物中铬铁氧化物所含氧, 下同), Si 加入量为 $n_{\text{SiO}}=0.2$ 时进行热力学计算, CaF_2 添加剂比例按 10%, CaO 和 MgO 添加量 (1:1) 按炉渣碱度 $R=1.8$ 计算, 研究配 C 量对铬、硫元素分配行为的影响, 结果如图 5 所示。



(a) 渣中 Cr_2O_3 含量及铬在渣金间的分配比; (b) 硫在气-渣-金三相中的分配

图 5 配 C 量对铬、硫元素分配行为的影响

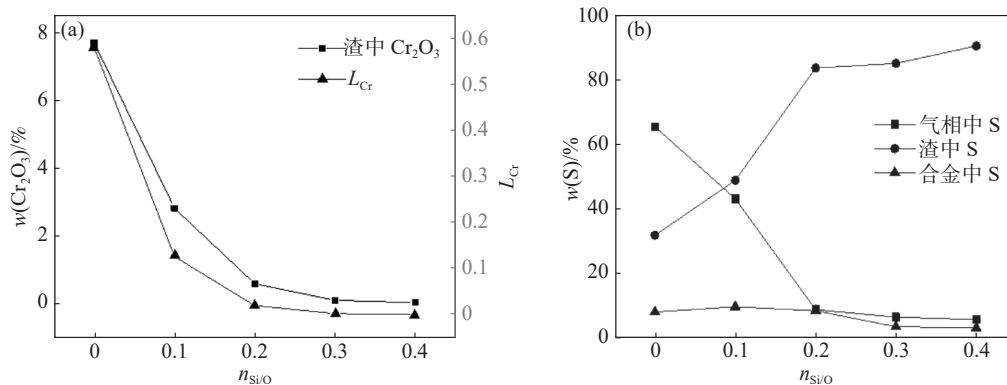
Fig. 5 Effect of carbon amount on distribution behavior of chromium and sulfur elements

从图 5(a) 可以看出, 渣中铬的残留量及铬在渣金间的分配比均随配 C 量的增大而减小。当配 C 量 $n_{\text{C/O}}=1.2$ 时, 铬的残留量降低到 0.9%。

从图 5(b) 可以看出, 随着配 C 量增加, S 在金属相和气相中分配比例下降, 而在渣相中是上升的。说明配 C 量较低时, S 会变成气体跑出; 过高时, S

大多从提钒尾渣还原进入到熔渣中。由于在配 C 量 $n_{C/O}=1.1$ 时,渣中氧化铬含量为 1.2%,且金属中 S 含量小于 0.05%,数值满足国家标准 GB/T 5 683-2008 的要求^[15]。因此热力学计算含铬提钒尾渣-高铁赤泥体系最佳配 C 量 $n_{C/O}=1.1$ 。

2.4 配 Si 量对铬、硫元素分配行为的影响



(a) 渣中 Cr_2O_3 含量及铬在渣金间的分配比; (b) 硫在气-渣-金三相中的分配

图 6 配 Si 量对铬、硫元素分配行为的影响

Fig. 6 Effect of ferrosilicon amount on distribution behavior of chromium and sulfur elements

图 6(a) 显示,只使用固体 C 做还原剂时,残渣中 Cr 的含量大于 7.0%。因此,为了进一步降低残渣中的 Cr 含量,采用了硅铁做助还原剂。配 Si 量对残余渣中铬含量及铬在渣金间的分配比的影响如图 6(a) 所示。从图 6 可以看出, Si 对提钒尾渣中 Cr 的回收有很大的促进作用。配 Si 量 $n_{Si/O}=0.3$ 时, Cr 的残留量降低到 0.5% 以下。

配 Si 量对 S 在气-渣-金三相中分配的影响如图 6(b) 所示。图中可以看出,随着配 Si 量增加, S 在金属相和气相的比例越来越低,但是在渣相的比例逐渐增大。显示配 Si 量 $n_{Si/O}=0.2$ 时, S 大部分从提钒尾渣还原进入到熔渣中,脱硫效果极佳。结合前文中所说较低的铬残留量。得出热力学计算含铬提钒尾渣-高铁赤泥体系最佳配 Si 量 $n_{Si/O}=0.2$ 。

为了探究计算过程中的最佳配 Si 量,控制原料铬铁比 $Cr/(Cr+Fe)=0.2$, Si 加入量在 $n_{Si/O}=0 \sim 0.4$ 时进行热力学计算, C 加入量为 $n_{C/O}=1.1$, CaF_2 添加剂比例按 10%, CaO 和 MgO 添加量(1:1)按炉渣碱度 $R=1.8$ 计算,研究配 Si 量对铬、硫元素分配行为的影响,结果如图 6 所示。

3 结论

使用 FactSage 热力学软件模拟了含铬提钒尾渣-高铁赤泥体系的热力学,计算了原料铬铁比、炉渣碱度和配 C/Si 量对铬、硫元素分配行为的影响,得到如下结论:

1) 当铬铁比是 0.18 时,渣中氧化铬含量最低,此时铬在渣金间的分配比为 0.06。铬在渣金间的分配比随炉渣碱度的增大而逐渐降低,适宜的炉渣碱度是 1.8,此时提钒尾渣总脱硫率是 99.3%。

2) 随着配 C/Si 量增大,渣中氧化铬含量逐渐降低,但是当配 C 或 Si 量超过 $n_{C/O}=1.1$ 或 $n_{Si/O}=0.2$ 后,提高配 C/Si 量对渣中氧化铬含量变化影响较小。因此,适宜的配 C 量为 $n_{C/O}=1.1$,配 Si 量是 $n_{Si/O}=0.2$ 。

参考文献

- [1] Xie Zhicheng, Hu Bing, Hu Peiwei. Research on new process of efficient and comprehensive utilization of vanadium titanium magnetite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(5): 14-21.
(谢志诚, 胡兵, 胡佩伟. 钒钛磁铁矿高效综合利用新工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(5): 14-21.)
- [2] Wang Shuai, Guo Yufeng, Jiang Tao, et al. Status quo and industrial development direction of comprehensive utilization of vanadium titanomagnetite[J]. China Metallurgy, 2016, 26(10): 40-44.
(王帅, 郭宇峰, 姜涛, 等. 钒钛磁铁矿综合利用现状及工业化发展方向[J]. 中国冶金, 2016, 26(10): 40-44.)
- [3] Xiang J Y, Huang Q Y, Lv X W, et al. Multistage utilization process for the gradient-recovery of V, Fe, and Ti from vanadium-bearing converter slag[J]. J. Hazard Mater., 2017, 336: 1-7.
- [4] Yue H R, Xue X X. Generated compounds at the V-slag/CaO diffusion surface and diffusion characteristics of V and Ca in

- calcium vanadate[J]. *J. Hazard Mater.*, 2020, 393: 122368.
- [5] Wu K H, Wang Y R, Wang X R, *et al.* Co-extraction of vanadium and chromium from high chromium containing vanadium slag by low-pressure liquid phase oxidation method[J]. *J. Clean. Prod.*, 2018, 203: 873–884.
- [6] Wang G, Lin M M, Diao J, *et al.* Novel strategy for green comprehensive utilization of vanadium slag with high-content chromium[J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, 7: 18133–18141.
- [7] Li X S, Xie B, Wang G E, *et al.* Oxidation process of low-grade vanadium slag in presence of Na_2CO_3 [J]. *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 2011, 121: 1860–1867.
- [8] Li H Y, Fang H X, Wang K, *et al.* Asynchronous extraction of vanadium and chromium from vanadium slag by stepwise sodium roasting-water leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 156: 124–135.
- [9] Jiang T, Wen J, Zhou M, *et al.* Phase evolutions, microstructure and reaction mechanism during calcification roasting of high chromium vanadium slag[J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 742: 402–412.
- [10] Teng A J, Xue X X. A novel roasting process to extract vanadium and chromium from high chromium vanadium slag using a NaOH-NaNO_3 binary system[J]. *J. Hazard Mater.*, 2019, 379: 120805.
- [11] Li Fangfang, Wen Jing, Yu Tangxia, *et al.* Extraction of vanadium tailings by sodium and synergistic acid leaching of vanadium[J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 2023(11): 1–21.
(李芳芳, 温婧, 余唐霞, 等. 钠化提钒尾渣协同酸浸提钒[J]. *矿产综合利用*, 2023(11): 1–21.)
- [12] Hou Jing, Xu Zhong, Wu Enhui, *et al.* Preparation of thermal collector coatings from vanadium waste slag extraction under the background of double carbon and its properties[J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 2022(2): 40–44.
(侯静, 徐众, 吴恩辉, 等. 双碳背景下提钒弃渣制备集热涂层及其性能[J]. *矿产综合利用*, 2022(2): 40–44.)
- [13] Hou Jing, Wu Enhui, Li Jun. Research status and progress of comprehensive utilization of vanadium extraction tailings[J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2017(6): 103–108.
(侯静, 吴恩辉, 李军. 提钒尾渣的综合利用研究现状及进展[J]. *矿产保护与利用*, 2017(6): 103–108.)
- [14] Liu Jinsheng, Ding Xueyong, Xue Xiangxin, *et al.* Research progress on comprehensive utilization of vanadium tailings[J]. *Iron and Steel*, 2021, 56(7): 152–160.
(刘金生, 丁学勇, 薛向欣, 等. 提钒尾渣资源化综合利用的研究进展[J]. *钢铁*, 2021, 56(7): 152–160.)
- [15] Wang G, Diao J, Liu L, *et al.* Highly efficient utilization of hazardous vanadium extraction tailings containing high chromium concentrations by carbothermic reduction[J]. *J. Clean. Prod.*, 2019, 237: 117832.
- [16] Xiang J Y, Huang Q Y, Lv W, *et al.* Recovery of tailings from the vanadium extraction process by carbothermic reduction method: Thermodynamic, experimental and hazardous potential assessment[J]. *J. Hazard Mater.*, 2018, 357: 128–137.
- [17] Xu Zhengzhen, Liang Jinglong, Li Hui, *et al.* Research status and prospect of vanadium recovery in vanadium-containing wastes[J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 2020(3): 8–13.
(徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2020(3): 8–13.)
- [18] Yu Xiong, Sun Lifeng, Wang Hesong, *et al.* Experiments on the carbon-thermal reduction process of vanadium tailings[J]. *Journal of Chongqing University*, 2015, 38(2): 123–129.
(喻雄, 孙丽枫, 王鹤松, 等. 提钒尾渣碳热还原过程实验[J]. *重庆大学学报*, 2015, 38(2): 123–129.)
- [19] Wang Weibin, Zhang Ziyang, Liu Haitao, *et al.* Thermodynamic analysis and properties of iron-vanadium alloys prepared by direct reduction of vanadium slag[J]. *Journal of Process Engineering*, 2023, 23(5): 763–770.
(王伟彬, 张子阳, 刘海涛, 等. 直接还原钒渣制备铁钒合金热力学分析及性能[J]. *过程工程学报*, 2023, 23(5): 763–770.)
- [20] Wu Tuo. Separation, recovery and reduction reaction endpoint control of chromium in typical solid waste in stainless steel industry[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
(吴拓. 不锈钢工业典型固废中铬的分离回收与还原反应终点控制[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.)
- [21] Weng Qingqiang, Zhang Wei. Feasibility analysis of secondary vanadium tailings extracted by blast furnace digestion[J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 2012(3): 59–61.
(翁庆强, 张伟. 高炉消化提钒二次尾渣可行性分析[J]. *矿产综合利用*, 2012(3): 59–61.)
- [22] Keskinilic E, Geveci A, Topkaya Y A. Improving the ladle desulphurization characteristics of ladle furnace slags of a low sulphur steel[J]. *Can Metall Quarte.*, 2013, 46: 391–396.
- [23] Hu X F, Teng L D, Wang H J, *et al.* Carbothermic reduction of synthetic chromite with/without the addition of iron powder[J]. *ISIJ Int.*, 2016, 56: 2147–2155.
- [24] Morita K, Sano N. Thermodynamic properties of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrOx}$ slags for the decarburization of stainless steels[C]//58th Electric Furnace Conference and 17th Process Technology Conference Proceedings. Orlando, Florida. Iron and Steel Society, 2000: 1097–1108.