

$\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ 的高温热容和冶金性能研究

曾俊杰¹, 李 刚², 陈 炼³, 薛钰霄¹, 吕学伟^{1*}

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 钒钛冶金及新材料重庆市重点实验室, 重庆 400044; 2. 中冶赛迪信息技术(重庆)有限公司, 重庆 400041; 3. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 烧结矿的质量很大程度上取决于其粘结相的特性。为促进钒钛磁铁矿资源在烧结领域的高效利用, 对含 TiO_2 的钙铁氧体体系进行了研究。在含钛铁矿烧结矿中发现了 $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ (CTF) 的存在, 后经由固态反应成功制备出了 CTF, 并通过 Drop 法测定了 CTF 的高温热容, 得到了其高温热容量的拟合函数。同时, 还对其冶金性能(熔化性能和还原行为)进行了检测分析。结果表明, CTF 的软化温度、熔化温度和流动温度分别为 1 418、1 461 °C 和 1 480 °C。非等温还原结果表明, CTF 被一步还原成 Fe、CaO 和 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, 当温度达到 1 150 °C 时, CTF 还原完成。

关键词: 烧结; 钒钛磁铁矿; $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$; 高温热容; 冶金性能

中图分类号: TF046

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0141-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.019

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

High-temperature heat capacity and metallurgical performance of $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$

Zeng Junjie¹, Li Gang², Chen Lian³, Xue Yuxiao¹, Lü Xuewei^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing Key Laboratory of Vanadium-Titanium Metallurgy and New Materials, Chongqing 400044, China; 2. CISDI-INFO Co., Ltd., Chongqing 400041, China; 3. Panzhihua Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Pangang Group, State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The quality of the sintered iron ores is dominated by their bonding phases properties. The calcium ferrite system containing TiO_2 was investigated to promote the efficient utilization of vanadium and titanium magnetite resources in the field of sintering. In this paper, $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ (CTF) was found in titanium-bearing sintering ores, and CTF was successfully prepared by solid-state reaction. The high-temperature heat capacity of CTF was determined by the Drop method, and the corresponding fitting function was obtained. In addition, the metallurgical properties (including melting properties and reduction behavior) of CTF were determined. The results showed that the softening, melting and flowing temperatures of CTF were 1 418 °C, 1 461 °C and 1 480 °C, respectively. The non-isothermal reduction results showed that CTF was reduced to Fe, CaO and $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ in one step, and the reduction process of CTF was completed when the temperature reached 1 150 °C.

Key words: sintering, vanadium-titanium magnetite, $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$, high-temperature heat capacity, metallurgical properties

收稿日期: 2023-11-22

作者简介: 曾俊杰, 2000 年出生, 男, 汉族, 重庆长寿人, 硕士, 研究方向: 铁矿石烧结, E-mail: 13667688492@163.com;

* 通讯作者: 吕学伟, 1982 年出生, 男, 汉族, 山东莱芜人, 博士, 教授, 研究方向: 复杂难处理铁矿冶炼, 炉渣高温物理化学, 低碳冶金, 冶金热力学与相图及钒钛冶金与新材料等, E-mail: lvxuewei@163.com。

0 引言

钒钛磁铁矿富含铁、钒、钛、镍、铬等多种金属元素,其综合利用价值极高^[1-3]。我国钒钛磁铁矿资源丰富,现已探明储量 180 亿 t,主要集中在河北承德、四川攀西等地区,其中仅攀西地区就有 100 亿 t,是我国最大的钒钛磁铁矿矿床^[4]。如何利用好丰富的钒钛磁铁矿资源对铁、钒、钛三大金属元素的富集回收至关重要。

钒钛磁铁矿利用工艺主要包括高炉炼铁^[5-6]、回转窑直接还原铁^[7-8]、电炉冶炼高钛渣^[9]等。烧结-高炉-转炉长流程仍是我国钒钛磁铁矿利用的主流工艺^[10]。为了降低成本和提高资源利用率,许多现代炼钢厂已将更多的钒钛磁铁矿用于铁矿石烧结。

目前,针对钒钛磁铁矿烧结方面已开展了大量的研究。研究^[11-15]表明,钒钛磁铁矿中高 TiO_2 含量对其烧结的冶金性能有极大的负面影响,如增加其熔化温度、增加其低温还原粉化率($\text{RDL}_{0.5\text{ mm}}$)、降低其强度和增加其还原指数(RI)等。林文康^[16]等研究了 TiO_2 含量对钒钛磁铁矿烧结的成矿规律,结果表明,烧结矿中 TiO_2 的含量从 6.0% 降到 0.5%,钒钛烧结技术各项指标明显改善。王耀祖^[17]等研究发现,适当增加烧结矿中 $w(\text{TiO}_2)$ ($<2\%$) 有利于改善烧结矿的液相生成量。甘勤^[18]等研究发现, TiO_2 的增加不利于针状铁酸钙的生成。Yin^[19]等研究表明, TiO_2 含量(0.9%~2.1%)增加会恶化烧结矿各项指标,并指明烧结过程中的 TiO_2 含量应控制在 1.3% 以下。可以看出, TiO_2 含量高是导致钒钛磁铁矿难烧结的主要原因。

因此,为促进钒钛磁铁矿资源在烧结领域的高效利用,对含 TiO_2 的钙铁氧体体系进行研究具有重要意义。项南^[20]等人研究了 $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ (简称 CTF) 的生成机理,结果表明:CTF 是由 C_2F 和 CaTiO_3 反应生成,即 CaO 分别与 Fe_2O_3 、 TiO_2 反应生成 C_2F 、 CaTiO_3 后,然后二者再结合得到。另外,等摩尔 Fe_2O_3 和 CaO 下只要存在 TiO_2 ,就会有 CTF 生成。付信元^[21]等进一步研究了等质量的 Fe_2O_3 、 CF 、 CFA 和 SFC 分别与 CTF 混合的烧结过程,结果表明,CTF 和 CF 可以稳定共存,但与其他三种物质混合出现液相后会发生分解。因此,只要控制当 Ti 离子扩散进入铁酸钙渣中的量,哪怕 TiO_2 与 CF 反应生成了 CaTiO_3 ,也将在 CTF 的生成反应中消耗殆尽,从而抑制钙钛矿的生成。

笔者以钒钛磁铁矿烧结矿中的 CTF 为研究对象,先经固态反应制备出 CTF,后通过 Drop 法测定 CTF 的高温热容,计算出其高温热容量的拟合函数,并对 CTF 的熔化性能和还原行为进行测定分析,揭示 CTF 的高温特性与冶金性能。

1 试验方法

1.1 CTF 制备

CTF 的制备采用分析纯 TiO_2 、 Fe_2O_3 和 CaCO_3 按照摩尔比 1:1:3 由粉末烧结法合成。首先,准确称取试剂,然后于玛瑙研钵中充分混匀 30 min;取 4 g 混合料置于直径为 15 mm 的模具中,在最大压力 15 MPa 下保持 2 min,压制成圆柱状试样。将试样置于硅钼加热炉中,在空气气氛下,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升高到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 60 min,保证 CaCO_3 的充分分解,随后继续升温到 $1\text{ }280\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 24 h,以保证 CTF 的充分合成。最后,将焙烧后的样品破碎细磨通过 200 目(74 μm)网筛。

图 1 为 CTF 样品的 XRD 图谱,可以看出,CTF 样品的衍射峰与标准卡片的衍射峰高度一致,样品的纯度较高。

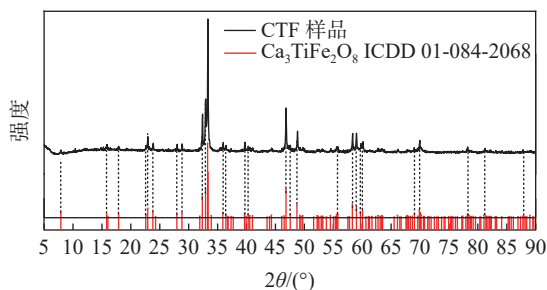


图 1 CTF 试样的 XRD 图谱与 CTF 标准图谱
Fig. 1 XRD patterns of CTF sample and its standard PDF card

1.2 试验设备

试验设备主要有 XRD(Rigaku D/Max 2 500)、SEM-EDS(TESCAN VEGA2, ZRISS/ULTRA-55)、高温量热仪(MHTC 96 线,法国 Setaram)、熔渣温度特性测试仪(MT-1 600)、热重仪(Setsys Evo TG-DTA 1 750,法国 Setaram)等。

1.3 试验内容

1.3.1 高温热容测试

CTF 的高温热容是在 $300\sim1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下,采用 Drop 法测定的,试验设备为中高温量热仪,测量被测样品从室温掉落到一个固定的温度环境中在

温度恒定后的焓变。试验采用液压机($\sim 6\text{ MPa}$)制备圆柱状样品($\text{Ø } 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$),控制样品质量范围为 $80 \sim 100\text{ mg}$, 以确保与标准试样(蓝宝石 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 99.999%)的重量一致。一个测量序列的典型热流曲线包括四滴研究样品和四滴蓝宝石。在温度和热流稳定后,将样品和蓝宝石滴入 MHTC 96 线的坩埚中,通过试验得到样品的焓变数据。

在不同温度下完成试验后,得出焓变与温度的函数关系,并根据其差值按式(1)计算出热容量。

$$C_p = (\text{d}H/\text{d}T)_p \quad (1)$$

其中, C_p 表示热容(J/K); H 表示焓(J); T 表示温度(K); 下标 p 表示比热容,是在恒压条件下测定的。

1.3.2 熔化性能测试

CTF 的熔化性能是通过基于半球法的熔渣温度特性测试仪测量的。所用设备为高温管式炉,大气气氛。将制备好的 CTF 样品研磨至 -200 目 ($74\text{ }\mu\text{m}$),压制成圆柱体($\text{Ø } 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$),然后放在刚玉垫片上,放入管式炉中进行熔化性能测试,每个样品重复测试 3 次,取平均值。升温速率设置为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,利用配套相机记录样品熔化过程,根据样品熔化过程的高度变化,将具体高度所对应的温度分别定义为软化温度($3/4$ 高度)、半球温度($1/2$ 高度,即熔化温度)以及流动温度($1/4$ 高度)。

1.3.3 还原行为测试

CTF 的还原行为是通过热重仪测定的。为测定样品在不同反应阶段和固定温度下的还原行为,进行了两组试验,即非等温还原试验和等温还原试验。在非等温试验中,称量 30 mg 样品置于刚玉坩埚($\text{Ø } 8\text{ mm} \times 6\text{ mm}$)中,然后在流量为 20 mL/min 的混合气氛中($30\% \text{ CO} + 70\% \text{ N}_2$),以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至反应平衡温度。在不同的加热阶段,对 $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ 的相变进行了中断试验。当反应达到不同的加热阶段时,通入 200 mL/min 的高纯度氩气。在还原温度 $705\text{ }^\circ\text{C}$ ($\alpha=-0.03$), $820\text{ }^\circ\text{C}$ ($\alpha=0.13$), $950\text{ }^\circ\text{C}$ ($\alpha=0.88$) 取样进行 XRD 和 SEM-EDS 测试,以探究 CTF 的还原转变过程。在等温试验中,样品在 N_2 ($> 99.99\%$) 气氛中以 20 mL/min 的速率从室温加热到 $875\text{ }^\circ\text{C}$,然后切换到 $30\% \text{ CO}$ 和 $70\% \text{ N}_2$ 的混合气体,以 20 mL/min 的流量进行还原。

2 试验结果分析

2.1 CTF 的高温热容性能

图 2 为 CTF 在 1175 、 $1075\text{ }^\circ\text{C}$ 以及 $775\text{ }^\circ\text{C}$ 下

八次下落试验的热流曲线,其中 I、III、V、VII 表示标准蓝宝石的吸热峰,II、IV、VI、VIII 表示 CTF 样品的吸热峰。

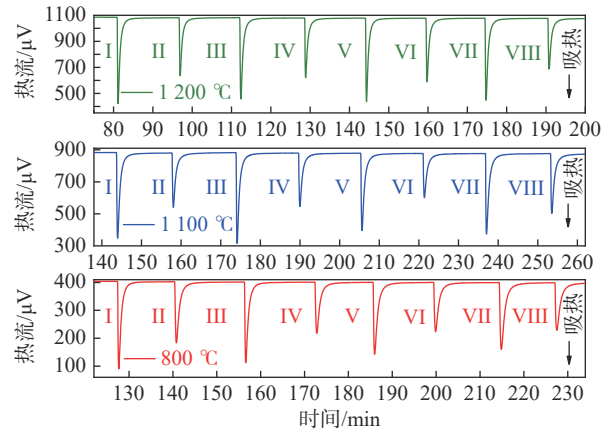


图 2 在 1200 、 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 以及 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下所测的样品与蓝宝石热流峰

Fig. 2 Heat flow curves of specimens and sapphire obtained by the drop calorimeter at 1200 、 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ and $800\text{ }^\circ\text{C}$

对 CTF 样品在 $300 \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下的焓变、热容进行拟合,结果分别如式(2)、(3)所示。

$$\begin{aligned} \Delta H = & -112\,821.124 + 351.348T - \\ & 0.000\,153T^2 + 2\,917\,480T^{-1} \\ & (\sim \text{J} \cdot \text{mol}^{-1})(300 \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} C_p = & 351.348 - 0.000\,306T - 2\,917\,480T^{-2} \\ & (\sim \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(300 \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}) \end{aligned} \quad (3)$$

2.2 CTF 的熔化性能

通过观察圆柱体样品在不同温度下的形状和高度变化,确定 CTF 的熔化性能。随着温度的不断升高,试样逐渐熔化,熔化过程中,样品呈现出不同的高度代表了不同的熔化阶段。当温度达到约 $1393\text{ }^\circ\text{C}$ 时,CTF 的上部形状变软,样品高度随着样品的熔化变形而降低。在 $1436\text{ }^\circ\text{C}$ 时,CTF 呈半球形,样品基本熔化成不规则液体。此外,CTF 在刚玉垫片上具有良好的铺展能力。 $1455\text{ }^\circ\text{C}$ 时,CTF 的接触角接近 0° ,样品已完全铺展开来。因此,CTF 的软化、熔化和流动温度分别为 1418 、 1461 、 $1480\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.3 CTF 的还原行为

为探究 CTF 的还原行为,进行了非等温还原试验,并将其还原结果与赤铁矿($\text{H}^{[22]}$)、铁酸一钙($\text{CF}^{[22]}$)、钛榴石($\text{AT}^{[23]}$)进行了对比,结果如图 3 所示。可以看出,DTG 值在 $550 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时小于 0,表明样品发生了增重,原因在于 CO 的析碳反应^[24],

该现象在 CF 的还原中同样被观察到。当温度超过 700 °C 后, CTF 还原开始, 在 855 °C 时失重速率达到最大值, 样品在 870 °C 之后还原速率降低, 在 920 °C 左右存在一个相对较小的失重速率峰; 当温度为 900 °C 时, 其还原度可达 63.72%。当温度到达 970 °C 时, CTF 的还原度为 0.92, 然后还原速率大大降低, 到达 1 150 °C 时, CTF 还原完成, 还原率达到 99% 以上。

在还原温度 705 °C ($\alpha=-0.03$), 820 °C ($\alpha=0.13$), 950 °C ($\alpha=0.88$) 取样进行 XRD 和 SEM-EDS 测试, 以探究 CTF 的还原转变过程, 结果如图 4 所示。在还原温度 705 °C, 即完成析碳反应后, 样品几乎仍以 CTF 物相的形式存在, 仅在 $2\theta=44.673^\circ$ 处略微出现金属铁的特征峰, 未检测到含 C 物质, 其原因可能是析碳量过小。当还原度达到 0.13 后, 样品中金属铁的特征峰明显升高, 同时 CaO、CaTiO₃ 开始被检测到, 而 CTF 的峰强度显著降低。还原温度进一步升高到 950 °C 时, CTF 仅剩一点微弱的特征峰, 金属铁、CaO、以及 CaTiO₃ 对应的峰强度进一步升高。结果表明, CTF 在非等温还原过程中可被一步还原为 Fe、CaO 和 CaTiO₃。其还原过程与 C₂F 类

似, 后者同样可被一步还原, 还原产物为 CaO 及 Fe^[22]。根据 SEM 测试结果可知, 样品在还原度低于 0.13 之前表面光滑、棱角分明, 而还原度到达 0.88 时, 样品中可观察到金属铁的存在, 同时样品表面开始变得粗糙, 其原因应该是样品中 O 原子的脱除所导致; 当还原度进一步提高到 0.99 时(1 150 °C), 样品表面微孔分布更加广泛, 金属铁含量显著增加, 但是没有观察到铁珠的明显聚集长大现象。

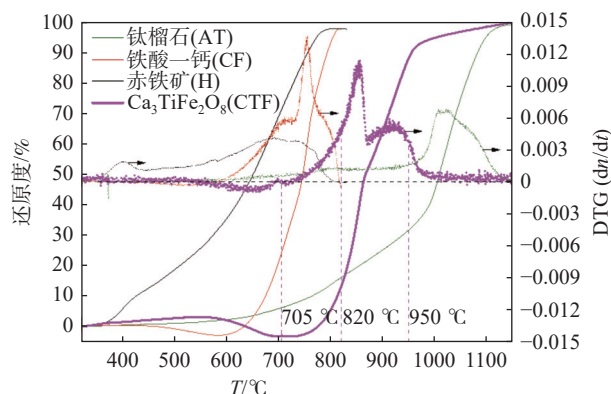


图 3 CTF 的非等温还原与失重速率随温度的变化
Fig. 3 The changes of non-isothermal reduction degree and DTG of CTF with temperatures

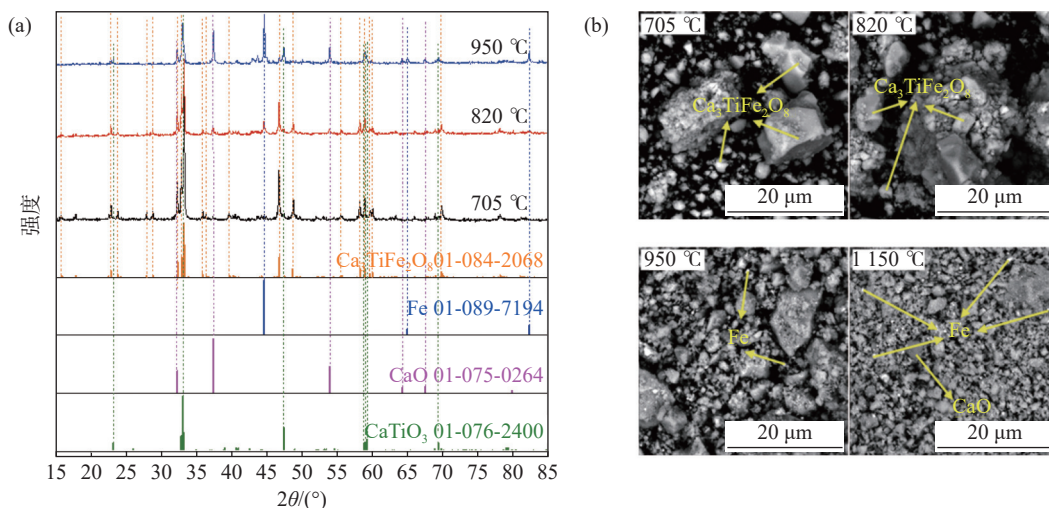


图 4 不同还原温度下 CTF 的物相组成(a)与微观形貌(b)
Fig. 4 Phase composition (a) and microstructures (b) of CTF at different reduction temperatures

为了进一步探明 CTF 的还原性能, 在 900 °C 下开展了等温还原试验, 并将 CTF 的中温还原性能与烧结矿中的其他典型物相进行了对比, 主要物相包括赤铁矿(H^[25])、铁酸一钙(CF^[26])、铁酸二钙(C₂F^[27])、铁酸半钙(CF₂^[27])、钛榴石(AT^[23])和磁铁矿(M^[28]), 如图 5 及表 1 所示。结果表明, 当还原时

间为 79 min 时, CTF 的还原程度达到稳定, 还原度为 0.89。其还原曲线与 CF、CF₂ 高度重合, 但最终还原度较二者更低。尽管 CTF 与 C₂F 同样是一步还原, 且二者的最终还原度保持一致, 但是前者的中温还原性显著强于后者, 该结果表明 CaTiO₃ 与 C₂F 结合后, 提高了“C₂F”的还原性。总的来说, CTF 是

一个还原性优异的物相, 在烧结中如果能够增加 CTF 的含量, 不仅能够抑制钙钛矿对烧结矿性能的不利影响, 同时还能够提高烧结矿还原性。此外, 赤铁矿和磁铁矿的还原性能最优, 赤铁矿仅需 35 min 左右就能完全还原; 磁铁矿还原 76.1 min 后达到平衡, 还原度为 0.97。然而, 钛榴石在还原 150 min 后, 其还原度仅达到 0.67; 若继续延长到 250 min, 其还原度也只有 0.78; 由此可知, 钛榴石的还原速率非常缓慢, 远低于 H、M 和二元铁酸钙。根据还原度和相应的还原时间, 确定各烧结矿中物相的还原性能顺序为: $\text{H} > \text{M} > \text{CF}_2 > \text{CF} > \text{CTF} > \text{C}_2\text{F} > \text{AT}$ 。

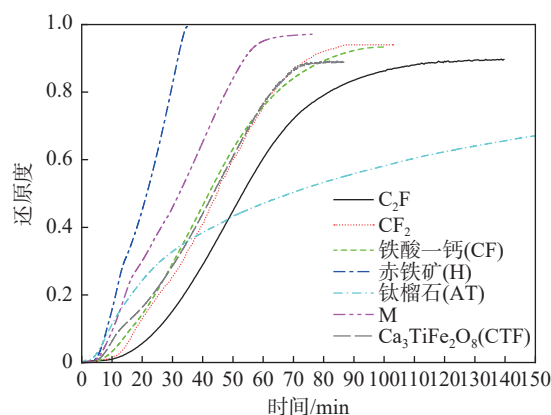


图 5 烧结矿典型物相中温还原度随时间的变化

Fig. 5 Variation of isothermal reduction degree of typical phases in sintered ores with reduction time at 900 °C

表 1 烧结矿典型物相在 900 °C 的最大还原度及其还原时间
Table 1 Reduction degree of the typical phases in sintered ores and the corresponding reduction time

物相	还原度/%	还原时间/min	物相	还原度/%	还原时间/min
H	0.99	35.5	CTF	0.89	79.2
M	0.97	76.1	C_2F	0.89	114.4
CF_2	0.94	92.8	Ki	0.83	141.5
CF	0.93	99.7	AT	0.67	150

3 结论

1)CTF 的软化温度、熔化温度和流动温度分别为 1 418、1 461、1 480 °C。

2)在 300 °C 至 1 200 °C 的温度范围内,CTF 的拟合高温热容多项式方程为: $C_p=351.348-0.000\ 306\ T-2\ 917\ 480\ T^{-2}\ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\ (300\sim1\ 200\ ^\circ\text{C})$ 。

3)CTF 的开始还原温度约 700 °C, 还原温度为 900 °C 时, 还原度可达 63.72%; CTF 可以被一步还原为 Fe、CaO, 和 $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$; 根据还原度和相应的还原时间, 烧结矿中典型物相的中温还原性能顺序为: 赤铁矿>磁铁矿>铁酸半钙>铁酸一钙>钛铁酸钙>铁酸二钙>钛榴石。

4)CTF 是钒钛磁铁矿烧结过程中的重要物相, 其性能的测定, 有利于推进钒钛磁铁矿在烧结过程中的利用。

参考文献

[1] Li Shuo, Chen Fulin, Cai Xianyan, *et al.* Experimental study on quality improvement and impurity reduction of a vanadium-titanium iron concentrate in Panxi[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(5): 105–110.
(李硕, 陈福林, 蔡先炎, 等. 攀西某钒钛铁精矿提质降杂试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(5): 105–110.)

[2] Deng Jun, Xue Xun, Liu Gongguo. Current situation and development of comprehensive utilization of vanadium-bearing titanomagnetite at Pangang[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2007(2): 83–86,93.
(邓君, 薛逊, 刘功国. 攀钢钒钛磁铁矿资源综合利用现状与发展[J]. 材料与冶金学报, 2007(2): 83–86,93.)

[3] Jiang Tao, Xu Jing, Guan Shanfei, *et al.* Study on coal-based direct reduction of high-chromium vanadium-titanium magnetite[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2015, 36(1): 77–80,85.
(姜涛, 徐静, 关山飞, 等. 高铬型钒钛磁铁矿煤基直接还原研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015, 36(1): 77–80,85.)

[4] Chen Haibin, Zhou Zhenhua, Zhang Zuojin, *et al.* Research progress in the comprehensive recovery of vanadium-titanium magnetite[J]. Modern Mining, 2023, 39(1): 7–9.
(陈海彬, 周振华, 张作金, 等. 钒钛磁铁矿综合回收研究进展[J]. 现代矿业, 2023, 39(1): 7–9.)

[5] Wang Yanjun. Study on the BF burden structure optimization of Cr-bearing vanadium-titanium magnetite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.
(王艳军. 含铬型钒钛磁铁矿高炉炉料结构优化研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.)

[6] Zhang Yong. Key technology research on blast furnace smelting high chromium vanadium-titanium magnetite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
(张勇. 高铬型钒钛磁铁矿高炉冶炼关键技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.)

[7] Hong Lukuo, Wu Bingqiang, Li Mingduo, *et al.* Direct reduction process for carbon-containing pellets of vanadium-bearing titanomagnetite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(3): 86–89,93.

- (洪陆阔, 武兵强, 李明铎, 等. 钒钛磁铁矿含碳球团直接还原工艺分析[J]. 矿冶工程, 2017, 37(3): 86–89, 93.)
- [8] Xue Xun. Research on direct reduction of vanadic titanomagnetite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2007, 28(3): 37–41.
(薛逊. 钒钛磁铁矿直接还原实验研究[J]. 钢铁钒钛, 2007, 28(3): 37–41.)
- [9] Yang Yang, Li Yang, Guo Min, *et al.* Selective enrichment of Ti element and phase transformation of MgAl_2O_4 in titanium-containing electric furnace molten slag during the alkali fusion process[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(1): 78–85.
(杨洋, 李杨, 郭敏, 等. 含钛电炉熔分渣碱熔过程中 Ti 元素的选择性富集及 MgAl_2O_4 的物相转化规律[J]. 工程科学学报, 2015, 37(1): 78–85.)
- [10] Pownceby M I, Webster N A S, Manuel J R, *et al.* The influence of ore composition on sinter phase mineralogy and strength[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2016, 125(3): 140–148.
- [11] Zhou Mi, Yang S T, Jiang Tao, *et al.* Influence of MgO in form of magnesite on properties and mineralogy of high chromium, vanadium, titanium magnetite sinters[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2015, 42(3): 217–225.
- [12] Pimenta H P, Seshadri V. Influence of Al_2O_3 and TiO_2 degradation behaviour of sinter and hematite at low temperatures on reduction[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2002, 29(3): 175–179.
- [13] Paananen Timo, Kinnunen Kimmo. Effect of TiO_2 - content on reduction of iron ore agglomerates[J]. Steel Research International, 2009, 80(6): 408–414.
- [14] Dehghan-Manshadi Ali, Manuel James, Hapugoda Sarath, *et al.* Sintering characteristics of titanium containing iron ores[J]. ISIJ International, 2014, 54(10): 2189–2195.
- [15] Bristow Neil John, Loo Chin Eng. Sintering properties of iron ore mixes containing titanium[J]. ISIJ International, 1992, 32(7): 819–828.
- [16] Lin Wenkang, Hu Peng. Influence of TiO_2 content and basicity level on the metallogenic regularity of V-Ti sinter[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(2): 94–100.
(林文康, 胡鹏. TiO_2 含量和碱度水平对钒钛烧结矿成矿规律的影响研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(2): 94–100.)
- [17] Wang Yaozu, Zhang Jianliang, Liu Zhengjian. Effects of $w(\text{TiO}_2)$ on mineral structure and softening-melting property of sinter[J]. Iron and Steel, 2017, 52(10): 20–28.
(王耀祖, 张建良, 刘征建. $w(\text{TiO}_2)$ 对烧结矿矿相结构及软熔滴落性能的影响[J]. 钢铁, 2017, 52(10): 20–28.)
- [18] Gan Qin, He Qun. The influence factors of calcium ferrite generation during vanadium-titanium iron ore concentrates sintering[J]. Sintering and Pelletizing, 2008(2): 9–14.
(甘勤, 何群. 影响钒钛烧结矿铁酸钙生成因素的研究[J]. 烧结球团, 2008(2): 9–14.)
- [19] Yin Zhenkui, Li Jingshe, Yang Shufeng. Sintering pot test on improving TiO_2 -containing ore's allocated proportion[J]. Advanced Materials Research, 2011, 311: 850–853.
- [20] Xiang Nan, Guo Yufeng, Guo Xingmin. Formation mechanism of $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ in a $\text{CaO-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(11): 1669–1673.
(项南, 郭玉峰, 郭兴敏. $\text{CaO-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三元系中 $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ 的生成机理[J]. 工程科学学报, 2017, 39(11): 1669–1673.)
- [21] Fu Xinyuan, Guo Xingmin. Effect of $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ on temperature of liquid phase appeared in sintering process of iron ore fines[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(1): 105–112.
(付信元, 郭兴敏. $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ 对铁矿石烧结过程中液相生成温度的影响[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(1): 105–112.)
- [22] Li Gang, Ding Chengyi, Xuan Senwei, *et al.* Non-isothermal reduction kinetics of calcium ferrite and hematite[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(11): 1317–1324.
(李刚, 丁成义, 宣森伟, 等. 铁酸钙与赤铁矿非等温还原动力学[J]. 工程科学学报, 2018, 40(11): 1317–1324.)
- [23] Li Gang. Research on sintering technology of vanadium titanomagnetite with the preformed calcium ferrite[D]. Chongqing: Chongqing University, 2022.
(李刚. 钒钛磁铁矿预制铁酸钙烧结技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.)
- [24] Sayama S, Ueda Y, Yokoyama S, *et al.* Carbon deposition in the reduction of iron ore by CO under high pressure[J]. Tetsu-to-Hagane, 1975, 61(8): 2115–2117.
- [25] Ding Chengyi, Lü Xuewei, Xuan Senwei, *et al.* Powder reduction kinetics of dicalcium ferrite, calcium ferrite, and hematite: Measurement and modeling[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(10): 2503–2513.
- [26] Ding Chengyi, Lü Xuewei, Xuan Senwei, *et al.* Effect of Ca-Fe oxides additives on NO_x reduction in iron ore sintering[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017, 24(12): 1184–1189.
- [27] Ding Chengyi. Crystallization and reduction behavior of calcium ferrites[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
(丁成义. 复合铁酸钙结晶和还原行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.)
- [28] Li Gang, Chen Dan, You Yang, *et al.* Andradite titanium: Preparation, characterization and metallurgical performance[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 105(3): 2209–2220.