



钒在高钛渣系与铁液间分配行为与热力学分析

王振阳, 张建良, 邢相栋, 刘征建

(北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了提高钒的回收率, 增加熔分过程中渣铁间钒的分配比, 在实验室条件下, 利用分析纯试剂, 研究了钒在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ 低碱度高钛渣系与铁液间的分配行为。结果表明: 在实验研究范围内, 钒在铁渣间的分配比随碱度的升高而增加, 随终渣 V_2O_3 含量的升高而降低。由热力学活度因子模型, 终渣碱度与钒含量的变化影响了炉渣和铁液中钒的活度因子以及表征还原势的系统活度因子, 从而引起钒还原势与分配比的改变。同时, 利用实验所得钒在渣铁间分配的相关数据, 结合瓦格纳和聚集电子相模型, 计算了钒碳热还原反应的平衡常数 K 和吉布斯自由能 ΔG^\ominus , 这些值与相关发表的数据相差较小, 误差分别为 1.91% 和 0.56%, 因而, 提供了一种较准确的钒在渣铁间分配的热力学计算模型。

关键词: 钒; 高钛渣; 分配比; 相平衡; 还原势; 活度因子

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

Distribution behaviors and thermodynamic analysis of vanadium between molten iron and high titanium slag

WANG Zhen-yang, ZHANG Jian-liang, XING Xiang-dong, LIU Zheng-jian

(School of Metallurgical and Ecological Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to improve the vanadium recovery rate and the vanadium distribution ratio between slag and molten iron, the distribution behaviors of vanadium between molten iron and low basicity and high titanium slag of $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ was studied using analytical-grade reagent under laboratory conditions. The results show that, the distribution ratios of vanadium increase as the basicity of final slags increase and decrease as the V_2O_3 content increase. Based on the thermodynamic activity factor models, the variation of basicity and vanadium content of final slags affect the vanadium activity coefficients in molten iron and slag, which leads to the change of vanadium reduction potential and distribution ratio. At last, equilibrium constant K and Gibbs free energy ΔG^\ominus of carbothermic reduction of vanadium were calculated by the distribution ratios of vanadium obtained from the experiments and Wagner and Aggregate-electron-phase models.

Key words: vanadium; high titanium slag; distribution ratio; phase equilibria; reduction potential; activity factor

据统计, 世界钒年产量的 88% 来自钒钛磁铁矿。由于高钛渣铁对高炉操作影响较大, 因此高钛型钒钛矿一般采用回转窑预还原和电炉熔分的冶炼工艺^[1]。高钛矿预还原后, 矿石中钛含量进一步增大, 使得电炉熔分时, 炉渣中 TiO_2 含量将超过 50%。基于此, 对高钛渣条件下钒分配行为的研究就显得很有必要了。

熔分过程中, 提高钒的铁渣分配比可以有效增加钒的回收率, 对提高后续转炉提钒工艺中的钒渣品位具有较大意义^[2-5]。目前, 已有学者对中低钛渣条件下 ($w(\text{TiO}_2)_s \leq 20\%$) 影响钒分配比的因素进行了研究。刘天中等^[6]的研究表明, 当炉渣二元碱度小于 1.5 时, 碱度对钒的分配比没有显著影响, 而随着碱度的增加,

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB720401); 国家自然科学基金资助项目(U1260202)

收稿日期: 2014-07-29; **修订日期:** 2015-02-13

通信作者: 张建良, 教授, 博士; 电话: 010-62332550; E-mail: jl.zhang@ustb.edu.cn

钒在铁、渣间的分配比 $w(V)_f/w(V)_s$ 呈现降低趋势; 但 RYO 等^[7]的研究则表明, 钒的分配比与炉渣碱度 R 之间存在最大值关系, 当 R 大于或小于某一碱度值 R_{max} 时, $w(V)_f/w(V)_s$ 均会降低, 故低碱度下钒的分配行为还不明确, 特别是对高钒渣条件下钒分配行为的研究鲜有文献报道。目前, 已有学者对钒渣提钒工艺进行了深入研究并取得进展^[8-10], 但对电炉熔分阶段钒的分配行为以及利用热力学模型进行理论分析则研究较少。

在电炉熔分工艺流程中, 会在保证渣中钒品位的基础上, 对炉渣碱度进行调整, 以满足渣铁黏度、铁水中硅、硫含量等工艺指标; 另外, 由于原料成分、冶炼条件的波动, 渣中 V_2O_3 含量也会发生变化, 从而对 V 的分配比与回收率等参数产生影响^[11-13]。因此, 本文作者通过模拟预还原后高钒型钒钛矿在电炉熔分过程中的渣铁成分, 研究了碱度和终渣钒含量与钒分配比的关系, 并采用聚集电子相和瓦格纳模型, 得到了一系列钒分配反应的热力学参数和关系式, 为高钒型钒钛矿中钒元素在熔分工艺中的高效利用提供了理论基础。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料采用分析纯化学试剂, 品种及纯度见表 1。将实验所用粉状的 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 和 V_2O_3 试剂在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、氩气氛下恒温焙烧 2 h, 以去除试剂中微量存在的碳酸盐和氢氧化物, 进一步提高原料纯度, 降低实验误差, 焙烧结束后将试剂冷却至室温待用。

表 1 实验原料及其纯度

Sample	Component	Purity/%	Supplier
Slag	CaO	98	Sinopharm
	SiO_2	99	Sinopharm
	MgO	98.5	Sinopharm
	Al_2O_3	99	Sinopharm
	V_2O_3	95	Alfa Aesar
	TiO_2	98	Sinopharm
Metal	Iron powder	98	Sinopharm
	Graphite	99	Sinopharm
Gas	Ar	99.9	AGA Gas

1.2 实验设备与方法

实验采用多孔高纯石墨坩埚, 以缩小各组渣铁反应之间的条件差异, 保证实验精度。工业上为保证终渣钒品位, 对熔分渣成分调整较小, 炉渣碱度基本处于酸性范围, 有研究表明^[1], 铁含量为 54%(质量分数), 钒含量为 0.52%(质量分数)的钒钛磁铁矿经预还原-选分-熔分后, 渣中钒氧化物含量会达到 5.4%(质量分数), 故实验设计渣铁成分见表 2, 其中按渣 10 g、铁 20 g 配制, 且调整炉渣碱度制得 a 组试样, 调整初渣 V_2O_3 含量制得 b 组试样, 各组渣铁样品分别在玛瑙研钵中研磨 40 min, 以保证混合均匀。

表 2 实验渣铁配制成分

Table 2 Experimental slag and iron composition

Sample No.	Mass fraction/%						Binary basicity
	CaO	$C^{(1)}$	Al_2O_3	MgO	TiO_2	V_2O_3	
a1	6.17	4.5	6.93	1.52	55.13	5.14	0.25
a2	10.27	4.5	6.93	1.51	55.68	5.07	0.51
a3	13.20	4.5	7.02	1.49	55.79	4.93	0.75
a4	15.28	4.5	6.99	1.55	56.03	4.99	1.01
b1	10.78	4.5	6.97	1.54	55.96	3.04	0.50
b2	10.18	4.5	7.06	1.43	56.29	4.90	0.51
b3	9.57	4.5	6.99	1.45	56.01	7.09	0.51
b4	8.79	4.5	7.05	1.59	55.53	8.94	0.49

1) Iron is 20 g; other is slag 10 g.

将铁样放入多孔坩埚底部, 渣样置于铁样上方, 渣铁样品压实后将坩埚放入钼丝篮待用。在流量为 3 L/min 的 Ar 保护气氛下, 管式电阻炉以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 温度恒定后, 将装有渣铁样品的多孔坩埚通过钼丝篮缓慢放入电阻炉恒温区, 待炉温重新到达设定温度后开始计时。保温 8 h 后取出坩埚, 迅速放入冰水中极速冷却至室温, 坩埚经干燥后分离渣铁。铁样利用超声波去除粘附在表面的石墨和高钒渣, 然后机械制屑, 得到检测前样品; 渣样利用粉碎制样机制成小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ 粉末, 样品通过化学分析得到铁样与渣样成分^[14-15]。实验设备及多孔石墨坩埚见图 1。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

a 组炉渣由酸性逐渐向碱性变化, 若采用多元碱

度表征, Al_2O_3 和 TiO_2 的两性会使碱度描述不准确, 故本实验中碱度的表征采用二元碱度, 计算方法见式(1)。

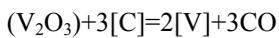
$$R = \frac{w(\text{CaO})}{w(\text{SiO}_2)} \quad (1)$$

式中: R 为炉渣的二元碱度; $w(\text{CaO})$ 与 $w(\text{SiO}_2)$ 分别为渣中 CaO 与 SiO_2 的质量分数。

根据检测结果, 结合式(1), 可以得到高钛渣系条件下钒还原反应后的渣铁成分和炉渣碱度(见表 3)。

2.2 铁渣相中钒的分配比

实验中, 钒在渣铁间分配的主要反应为



$$K = \frac{w_{[\text{V}]}^2 \gamma_{\text{V}}^2 (p_{\text{CO}} / p^\ominus)^3}{x_{\text{V}_2\text{O}_3} \gamma_{\text{V}_2\text{O}_3} \times a_{[\text{C}]}^3} \quad (2)$$

式中: K 为反应平衡常数; $w_{[\text{V}]}$ 为金属相中钒的质量分数; p_{CO} 为反应界面处 CO 的分压; $x_{\text{V}_2\text{O}_3}$ 为渣相中 V_2O_3

的摩尔分数; γ_{V} 、 $\gamma_{\text{V}_2\text{O}_3}$ 分别为金属钒、三氧化二钒在铁水和渣相中的活度因子; p^\ominus 为标准大气压; a_{C} 为 C 在铁液中的活度。其中, 反应界面处 CO 基本处于饱和状态, 故 p_{CO}/p^\ominus 近似为 1^[16]; 实验使用石墨坩埚, 故碳在铁水中基本处于饱和状态, 其 C 在铁液的活度 a_{C} 可近似为 1^[17], 由此可得式(3):

$$K = \frac{w_{[\text{V}]}^2}{x_{\text{V}_2\text{O}_3}} \times \frac{\gamma_{\text{V}}^2}{\gamma_{\text{V}_2\text{O}_3}} \quad (3)$$

定义钒在铁渣两相中的分配比 L_{V} 和系统活度因子 γ_{sys} 分别为

$$L_{\text{V}} = \frac{w_{[\text{V}]}^2}{x_{\text{V}_2\text{O}_3}} \quad (4)$$

$$\gamma_{\text{sys}} = \frac{\gamma_{\text{V}_2\text{O}_3}}{f_{\text{V}}^2} \quad (5)$$

将式(4)、(5)代入式(3), 则可得平衡常数 K 为

$$K = \frac{L_{\text{V}}}{\gamma_{\text{sys}}} \quad (6)$$

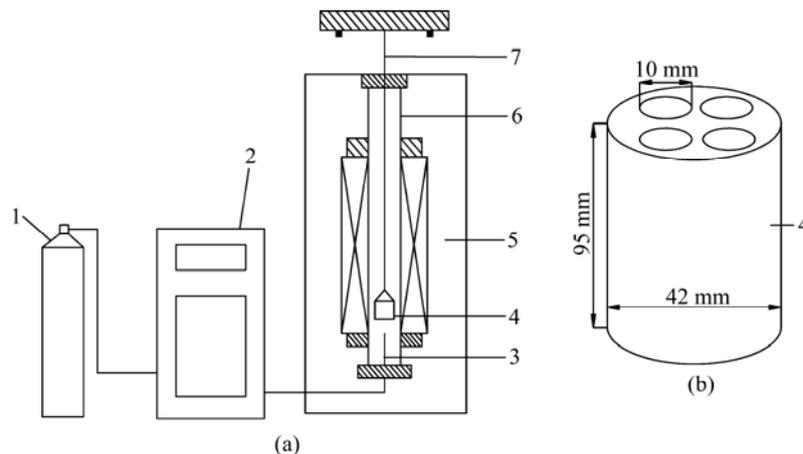


图 1 管式电阻炉及多孔坩埚示意图

Fig. 1 Schematic diagram of tubular furnace and porous crucible (1—Ar; 2—Control system; 3—Thermal couple; 4—Porous crucible; 5—Resistance furnace; 6—Alumundum tube; 7—Molybdenum basket): (a) Tubular furnace; (b) Porous crucible

表 3 还原反应后的渣铁成分

Table 3 Slag and iron composition after reduction

Sample No.	Content in slag, w/%						Content in iron, w/%				Binary basicity
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₃	V	Ti	Si	C	
a1	7.78	22.39	9.13	3.4	57.11	0.19	1.58	0.58	0.83	4.62	0.35
a2	12.29	18.24	9.13	3.16	57.01	0.17	1.61	0.47	0.76	4.66	0.67
a3	15.42	15.15	8.97	3.36	56.94	0.16	1.63	0.42	0.67	4.67	1.01
a4	16.85	13.21	9.26	3.67	56.87	0.14	1.65	0.41	0.55	4.75	1.28
b1	12.84	18.41	8.4	3.59	56.69	0.07	1.01	0.55	0.73	4.59	0.70
b2	12.46	18.28	8.54	3.77	56.76	0.19	1.55	0.47	0.86	4.55	0.68
b3	12.08	17.71	8.72	3.94	57.14	0.41	2.21	0.45	0.78	4.53	0.68
b4	11.81	17.09	8.99	4.06	57.30	0.75	2.82	0.43	0.85	4.50	0.69

式中： γ_{sys} 为系统活度因子。

在温度和压强一定的条件下，平衡常数 K 保持不变，故温度压强恒定时，钒在铁渣间的分配系数 L_V 只与系统活度因子 γ_{sys} 相关。其中，钒的分配比 L_V 表示钒从渣相迁移至铁相的还原程度；而系统活度因子 γ_{sys} 为反应物与产物活度因子之比，用于表征在特定温度和压强下钒在渣铁间的还原势。例如，在钒的渣铁平衡体系中，当系统组分含量发生改变时，会引起钒在渣铁间还原势的变化，反映在式(5)上即为通过影响渣铁相中钒的活度因子 $\gamma_{V_2O_3}$ 和 f_V^2 来改变系统活度因子 γ_{sys} ，从而引起钒分配比 L_V 的变化，也就是说组分含量的改变利于钒的还原，则钒还原势与 γ_{sys} 相应增加，从而促进钒分配比 L_V 的增大，反之亦然^[18]。

利用式(7)，将表 3 中 V_2O_3 的质量分数转换为摩尔分数，代入式(4)，可得钒在铁渣间的分配比 L_V 随碱度、 $w(V_2O_3)_s$ 的变化关系，见图 2。

$$x_{V_2O_3} = \frac{w(V_2O_3)_s}{M_{V_2O_3} \sum \frac{w(i)_s}{M_i}} \quad (7)$$

式中： i 为渣中组元 CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 V_2O_3 ； M_i 为组元 i 的摩尔质量； $w(i)_s$ 为组元 i 在渣中的质量分数； $M_{V_2O_3}$ 为 V_2O_3 的摩尔质量。

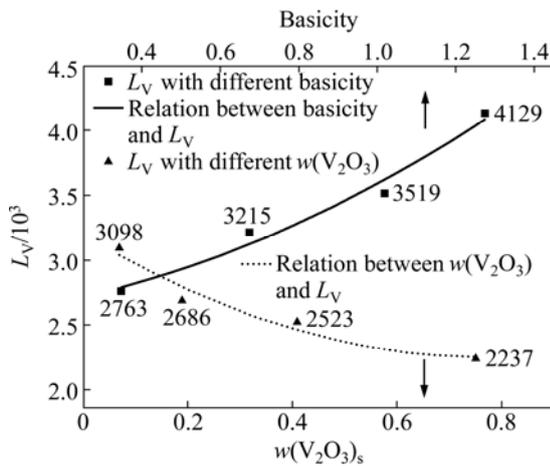


图 2 钒分配比 L_V 随碱度和终渣 V_2O_3 含量的变化
Fig. 2 Change of vanadium distribution L_V with basicity and V_2O_3 content of final slag

由图 2 可知，当终渣 V_2O_3 含量在 0.15%~0.2%(质量分数)范围时，随着炉渣碱度的增加，钒分配比 L_V 呈现增加趋势，当终渣碱度为 0.35 时，钒分配比为 2763，而当碱度增加至 1.28 时，钒分配比为 4129，增加了 49%。钒分配比与 $w(V_2O_3)_s$ 的关系则呈现相反趋势，在炉渣碱度处于 0.68~0.70 范围时，当 $w(V_2O_3)_s$ 为 0.07 时，钒分配比为 3098，而当 $w(V_2O_3)_s$ 为 0.75

时，钒分配比下降至 2237，故可得钒分配比在酸性高钛渣条件下与炉渣碱度呈正相关关系，而与 $w(V_2O_3)_s$ 呈负相关关系。在实际冶炼中，高钛型炉渣钒的回收率一般低于低钛型炉渣，并且钒的回收率随炉渣中 TiO_2 含量的提高而降低，故碱度的增加促使钙钛矿 ($CaTiO_3$) 生成量增加，从而降低了 TiO_2 的活度以及 TiO_2 对于钒还原的负相关作用，增加了 V_2O_3 的活度因子，故 L_V 有所增加；而当渣中 V_2O_3 含量增加后，促使 V_2O_3 在炉渣中活度因子下降，从而降低了钒在渣铁间的分配比 L_V 。

2.3 铁渣相钒的活度因子与系统活度因子

利用瓦格纳模型，可以得到特定温度和组分条件下，多组元铁液中钒的活度因子。1500 °C 下铁液中各元素对钒的相互作用系数见表 4，计算公式见式(8)。

$$\lg f_V = \sum_{j=2}^n e_{Vj}^j w(j)_i \quad (8)$$

式中： j 为铁液中的元素 C、Si、V、Ti； e_{Vj}^j 为元素 j 对钒元素的活度相互作用系数； $w(j)_i$ 为铁液中元素 j 的质量分数。

表 4 1500 °C 下铁液各元素对钒的相互作用系数

Table 4 Interaction coefficients of elements relating to vanadium in molten iron at 1500 °C

j	C	Si	V	Ti
e_{Vj}^j	-0.34	0.042	0.015	-

利用作为聚集电子相的炉渣组分活度模型，可以得到渣相中 V_2O_3 的活度因子，计算过程中需要用到原子能量标量，见表 5，其具体计算过程如下：

$$\gamma_V^{-1} = \sum x_j \exp[-\varepsilon_{Vj} / (RT)] \quad (9)$$

$$\varepsilon_{Vj} = \frac{1}{2} (\chi_V^{1/2} - \chi_j^{1/2})^2 \quad (10)$$

$$a_{V_2O_3} = x_{V_2O_3} \gamma_{V_2O_3} = x_V \gamma_V \quad (11)$$

$$\gamma_{V_2O_3} = \frac{x_V \gamma_V}{x_{V_2O_3}} \quad (12)$$

式(9)~(12)中： γ_V 为钒原子的活度因子； x_j 为原子 j 的摩尔分数； ε_{Vj} 为原子钒与 j 的交换能； χ_j 为原子 j 的能量标量； $a_{V_2O_3}$ 为 V_2O_3 的活度。

由此可得铁液中[V]的活度因子 γ_V 、渣相中 V_2O_3 的活度因子 $\gamma_{V_2O_3}$ 以及系统活度因子 γ_{sys} 与终渣碱度和 $w(V_2O_3)_s$ 的关系见图 3。

表 5 原子能量标量

Table 5 Atomic energy scalar (kJ·mol⁻¹)

<i>j</i>	Ca	Si	Al	Mg	Ti	O	V
χ	104.6	171.54	125.52	146.44	133.89	1255.2	184.10

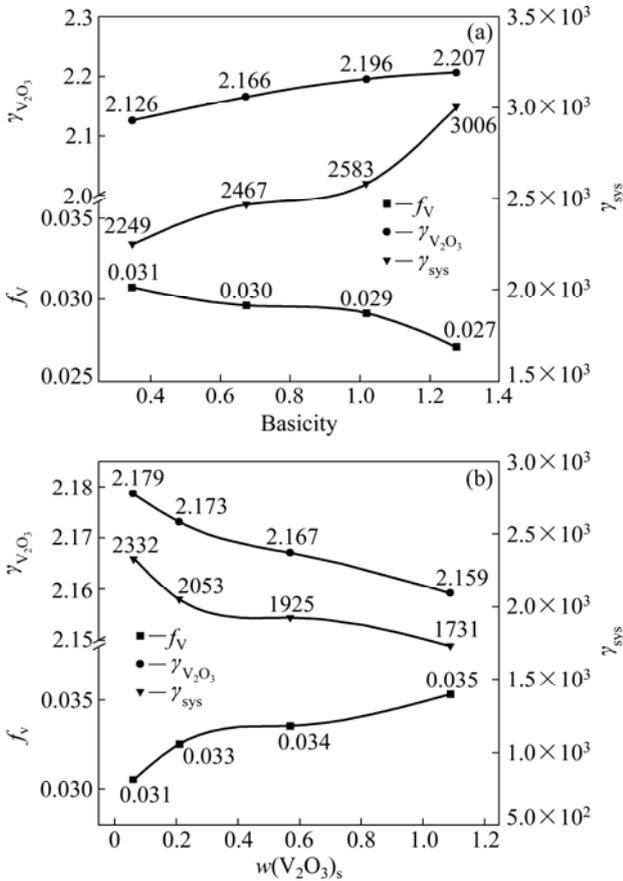


图 3 活度因子随碱度和终渣 V₂O₃ 含量的变化
Fig. 3 Change of activity coefficient with basicity (a) and V₂O₃ content (b)

由图 3(a)可得,随着终渣碱度从 0.35 升高至 1.28,渣中 V₂O₃ 活度因子逐渐增加,从 2.126 增加至 2.207,而铁液中 V 活度因子则呈现降低趋势,从 0.031 降低至 0.027,由于系统活度因子 γ_{sys} 与 $\gamma_{V_2O_3}$ 呈正相关,而与 f_V^2 呈负相关,故随着碱度的增加, γ_{sys} 逐渐上升,从 2249 增加至 3006,表明钒在渣铁系统中的还原势升高,从而导致钒分配比 L_V 逐渐增加。由图 3(b)可知,当终渣碱度维持在 0.69 左右时,随着炉渣中 $w(V_2O_3)_s$ 从 0.07 增加至 0.75, V₂O₃ 与 V 活度因子分别从 2.179 和 0.031 变化至 2.159 和 0.035,而系统活度因子 γ_{sys} 则从 2332 降低至 1731,使得钒在渣铁两相间的还原势下降,故钒分配比 L_V 随 $w(V_2O_3)_s$ 升高而逐渐降低。

由图 3 可知,随着 $w(V_2O_3)_s$ 的增加, V₂O₃ 的活度因子逐渐下降,而随着碱度的增加, V₂O₃ 的活度因子

则呈现相反趋势。HOWARD 等^[19]的研究表明,在高氧势和高碱度条件下,炉渣中的钒以 V⁵⁺氧化物为稳定状态,而在大气氧势下,当二元碱度 R 从 0.6 增加至 1.4 时, VO_x 中 x 从 1.5 增加至 2.0,本实验中终渣二元碱度 R 从 0.35 增加至 1.28,但由于氧势极低,故可以判断钒在渣中主要以 V³⁺形式存在。又由于 V₂O₃ 呈碱性,因此,炉渣中 SiO₂ 的降低利于钒的还原,故炉渣碱度的升高使得 V₂O₃ 的活度因子逐渐增高,这与相关学者^[20-21]的研究结果一致。

铁液中碳对钒的活度相互作用系数较大,故碳含量对钒活度因子的影响较为显著且二者呈负相关关系,随着碱度的升高, SiO₂ 活度因子下降,抑制了 C 对 SiO₂ 的还原^[22],故 $w(C)_i$ 从 4.62 增加至 4.75,并导致 V 的下降;同理,随着 $w(V_2O_3)_s$ 含量的增加, $w(V)_i$ 也相应增加,使得 $w(C)_i$ 从 4.59 下降至 4.50,从而 f_V 逐渐升高。

2.4 钒碳热还原反应热力学参数的计算

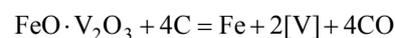
根据本实验中所得钒的系统活度因子与分配比,结合式(6)与吉布斯自由能公式,可得钒分配反应的平衡常数和吉布斯自由能,见表 6。

表 6 1500 °C 下钒还原反应热力学平衡常数和吉布斯自由能

Table 6 Thermodynamic equilibrium constant and Gibbs free energy of vanadium reduction at 1500 °C

Sample No.	R	$w(V_2O_3)_s$	L_V	γ_{sys}	K	$\Delta G^\ominus / (kJ \cdot mol^{-1})$
a1	0.35	0.19	2763	2249	1.23	-3.03
a2	0.67	0.17	3215	2467	1.30	-3.90
a3	1.01	0.16	3519	2583	1.36	-4.56
a4	1.28	0.14	4129	3006	1.37	-4.68
b1	0.70	0.07	3098	2332	1.33	-4.19
b2	0.68	0.19	2686	2053	1.31	-3.96
b3	0.68	0.41	2523	1925	1.31	-3.99
b4	0.69	0.75	2237	1731	1.29	-3.78
Average	-	-	-	-	1.313	-4.011

通过王喜庆^[23]发表的有液态铁存在时钒碳热还原反应的吉布斯自由能公式,可以得到 1500 °C 下钒的平衡常数和吉布斯自由能,见式(13)。



$$\Delta G^\ominus = 19450 - 13.197T$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K \tag{13}$$

由式(13)可得, 1500 °C下钒碳热还原反应的吉布斯自由能为-3.936 kJ/mol, 平衡常数 K 为 1.306。而利用本实验数据、瓦格纳和聚集电子相模型计算出的 ΔG^\ominus 和 K 分别为-4.011 kJ/mol 和 1.313。相对误差分别为 1.91%和 0.56%, 两组数据相差很小, 误差在允许范围内, 从而验证了本实验方法的合理性, 并提供了一种较为准确的渣铁热力学计算模型。

3 结论

1) 温度压强一定时, 钒在高钛渣系中的分配比 L_V 与系统活度因子 γ_{sys} 成正比, γ_{sys} 则与 $\gamma_{\text{V}_2\text{O}_3}$ 负相关, 而与 f_V^2 正相关, γ_{sys} 用于表征渣铁两相间钒的还原势。

2) 碱度从 0.35 增加至 1.28 时, 钒的分配比逐渐升高, 碱度升高导致渣相中 V_2O_3 活度因子增加以及金属相中钒活度因子降低, 使得 γ_{sys} 相应升高, 促进钒还原势的提高, 故 L_V 有所升高。

3) 碱度为 0.68~0.70 时, 随着 $w(\text{V}_2\text{O}_3)_s$ 从 0.07 增加至 0.75, 钒的分配比逐渐降低, 原因在于炉渣中增加的 V_2O_3 使得 V_2O_3 的活度因子降低以及钒的活度因子升高, 导致 γ_{sys} 与钒还原势的降低, 故 L_V 出现降低趋势。

4) 根据实验所得钒的分配比以及瓦格纳和聚集电子相模型, 计算出在 1500 °C 条件下, 钒在渣铁碳热还原反应中的平衡常数为 1.313, 吉布斯自由能为 -4.011 kJ/mol。

REFERENCES

- [1] 陈双印, 郭鹏辉, 吴祥龙, 储满生. 钒钛磁铁矿金属化还原-选分-电热熔分新工艺[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(3): 378-382.
CHEN Shuang-yin, GUO Peng-hui, WU Xiang-long, CHU Man-sheng. New process of metallization reduction magnetic concentration electroheat melting separation for vanadium titanomagnetite[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2013, 34(3): 378-382.
- [2] SHIN D Y, WEE C H, KIM M S. Distribution behavior of vanadium and phosphorus between slag and molten steel[J]. Metals and materials international, 2007, 13(2): 171-176.
- [3] 叶国华, 童雄, 路璐. 含钒钢渣的选矿预处理及其对后续浸出的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(11): 2233-2238.
YE Guo-hua, TONG Xiong, LU Lu. Pretreatment for V-bearing steelmaking slag by beneficiation methods and its effect on followed leaching procedure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(11): 2233-2238.
- [4] LUNDKVIST K, BRAMMING M, LARSSON M. System analysis of slag utilization from vanadium recovery in an integrated steel plant[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 47(10): 43-51.
- [5] 刘辉斌, 杜浩, 刘彪, 王少娜, 郑诗礼, 张懿. KOH 亚熔盐中钒渣的溶出行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1129-1139.
LIU Hui-bin, DU Hao, LIU Biao, WANG Shao-na, ZHENG Shi-li, ZHANG Yi. Dissolution behavior of vanadium slag in KOH sub-molten salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1129-1139.
- [6] 刘天中, 王大光, 宜德茂. 碳饱和铁水与 $\text{CaO-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 熔渣平衡体系内各组元的分配[J]. 钢铁钒钛, 1991, 12(4): 1-4.
LIU Tian-zhong, WANG Da-guang, YI De-mao. The distribution between carbon saturated molten iron and the balance system of $\text{CaO-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1991, 12(4): 1-4.
- [7] RYO I, HIDEAKI S. Distribution of vanadium between liquid iron and MgO saturated slags of the system $\text{CaO-MgO-FeO}_3\text{-SiO}_2$ [J]. ISIJ, 1982, 22(9): 705-714.
- [8] 李兰杰, 陈东辉, 白瑞国, 杜浩, 王少娜, 郑诗礼. 含钒炉渣碱法水热过程提取钒机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1365-1374.
LI Lan-jie, CHEN Dong-hui, BAI Rui-guo, DU Hao, WANG Shao-na, ZHENG Shi-li. Mechanism of vanadium extraction from vanadium-bearing slags using alkaline hydrothermal process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1365-1374.
- [9] 潘自维, 王大卫, 杜浩, 陈刚, 郑诗礼, 王少娜, 张懿. 活性炭强化钒渣中钒、铬提取技术[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2171-2180.
PAN Zi-wei, WANG Da-wei, DU Hao, CHEN Gang, ZHENG Shi-li, WANG Shao-na, ZHANG Yi. Extraction technology of vanadium and chromium from vanadium slags in presence of activated carbon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(8): 2171-2180.
- [10] 邓志敢, 魏昶, 李兴彬, 徐红胜, 李旻廷, 李存兄, 樊刚. 钒钛磁铁矿提钒尾渣浸取钒[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1170-1177.
DENG Zhi-gan, WEI Chang, LI Xing-bin, XU Hong-sheng, LI Min-ting, LI Cun-xiong, FAN Gang. Leaching vanadium from extracted vanadium residue of vanadium titanomagnetite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1170-1177.
- [11] PHILIPPE M, MOHAMED G. Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: a computer model[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 3359-3367.
- [12] WANG L J, TENG L D, KUOCHIH C, SEETHARAMAN S. Determination of vanadium valence state in CaO-MgO-

- Al_2O_3 - SiO_2 -system by high-temperature mass spectrometry[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, 44(4): 948–953.
- [13] SEETHARAMAN S, SHYROKYKH T, SCHRODER C, SCHELLER P R. Vaporization study from slag surfaces using a thin film technique[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, 44(4): 783–788.
- [14] JUNG S M. Quantitative chemical analysis of fluorine in the slags produced in stainless argon-oxygen decarburization process by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *ISIJ*, 2007, 47(8): 1141–1148.
- [15] MIKKO M, TIMO P, TOMMI K, HANNU M, JYRKI H. Preliminary evaluation of fly ash and lime for use as supplementary cementing materials in cold-agglomerated blast furnace briquetting[J]. *ISIJ*, 2011, 51(5): 776–781.
- [16] 张丙怀, 刘清才, 李长伟, 邹德余, 孙锦彪. 钒钛磁铁矿熔融还原渣系中钒还原的热力学规律[J]. *金属学报*, 1993, 29(5): 193–198.
ZHANG Bing-huai, LIU Qing-cai, LI Chang-wei, ZOU De-yu, SUN Jin-biao. Thermodynamics of reduction in smelting reduction slag for vanadium-titanium-containing magnetite[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1993, 29(5): 193–198.
- [17] PAHLEVANI F, SHIBATA H, MARUOKA N, KITAMURA S Y, INOUE R. Behavior of vanadium and niobium during hot metal dephosphorization by $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}$ slag[J]. *ISIJ*, 2011, 51(10): 1624–1630.
- [18] LINDVALL M, RUTQVIST E, YE G, BJORKVALL J, SICHEN D. Possibility of selective oxidation of vanadium from iron and phosphorus in Fe-V-P melt[J]. *Steel Research International*, 2010, 81(2): 105–111.
- [19] HOWARD R L, RICHARDS S R, WELCH B J, MOORE J J. Vanadium distribution in melts intermediate to ferroalloy production from vanadiferous slag[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1994, 25(2): 27–32.
- [20] DONG P L, WANG X D, SESHADRI S. Activity of $\text{VO}_{1.5}$ in $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ slags at low vanadium contents and low oxygen pressures[J]. *Steel Research*, 2009, 80(4): 252–255.
- [21] YAN B, ZHANG J. The thermodynamics of some transition metals in molten slags[J]. *Steel Research International*, 2010, 81(9): 742–748.
- [22] ANDERSSON A J, ANDERSSON M T, JONSSON P C. A study of some elemental distributions between slag and hot metal during tapping of the blast furnace[J]. *Steel Research*, 2004, 75(5): 294–301.
- [23] 王喜庆. 钒钛磁铁矿高炉冶炼[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 34–36.
WANG Xi-qing. Vanadium titanium magnetite smelt in blast furnace [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 34–36.

(编辑 李艳红)