

⑥ 32-38

钛矿渣电硅热法生产钛硅合金时 渣中 TiO_2 的还原贫化行为

Behaviour of Reduction and Impoverishment of TiO_2 in
Molten Slag in Smelting Silico-titanium Ferroalloy Using
Titanium-bearing slags by Electrosilicothermic Method

李祖树

Li Zushu

徐楚韶

Xu Chushao

TF534.2

(重庆大学冶金及材料工程系, 重庆, 630044)

摘要 建立了实验条件下钛矿渣电硅热法冶炼钛硅合金时, 渣中 TiO_2 还原贫化行为的数学模型; 通过实验和数学模型研究了冶炼温度、炉料初始碱度、还原剂用量、冶炼时间、渣中 TiO_2 等冶炼条件对渣中 TiO_2 还原贫化的影响。

关键词 钛渣; 还原; 钛铁 / 高炉钛矿渣; 电硅热法; 钛硅合金

二氧化钛

中国图书资料分类法分类号 TF534.2; TF634.1

ABSTRACT In this paper the mathematical model is established on the behaviour of reduction and impoverishment of TiO_2 in molten slag in smelting silico-titanium ferroalloy using titanium bearing slag by electrosilicothermic process under experimental conditions. It is studied that the influences of smelting conditions, such as smelting temperature, initial basicity of burden, quantity of reductant, smelting time and TiO_2 content of slag on the reduction and impoverishment of TiO_2 in molten slag.

KEYWORDS titanium slags; reduction; ferrotitanium / titanium-bearing blast furnace slags; electrosilicothermic method; silico-titanium Ferroalloy

0 引 言

高炉钛矿渣用电硅热法生产钛硅合金是正在研究开发的攀钢高炉钛矿渣的综合利用途径之一。该生产工艺将渣中 TiO_2 还原进入钛硅合金, 贫化渣中 TiO_2 含量, 提高残渣活性, 以用作水泥活性混合材。研究钛矿渣电硅热法冶炼钛硅合金新工艺过程中渣中 TiO_2 还原贫化行为, 特别是考察冶炼温度、炉料初始碱度、还原剂用量、冶炼时间及渣中 TiO_2 含量等冶炼条件对渣中 TiO_2 还原贫化的影响, 对该工艺完善和发展有着重要意义。

* 收文日期 1994-01-03

高等学校博士学科点专项科研基金资助项目

1 实验条件下渣中 TiO₂还原速度模型

1.1 实验方法

实验使用的高炉钛渣主要化学成分为：22.57%TiO₂、26.18%CaO、23.04%SiO₂、13.43%Al₂O₃、8.41%MgO、2.20%TFe、2.98%F⁻；还原剂为含Si73.65%的硅铁；炉料初始碱度用CaO试剂调整。炉料入炉前均磨细至~60目后混匀。

实验在高温 MoSi₂炉内进行。实验使用石墨坩埚，内套刚玉套管。实验温度用双铂铑热电偶测量和控制，温度波动在±5℃，实验装置图1。实验时，先将盛有炉料的坩埚在马弗炉内于700~800℃温度下预热，等 MoSi₂炉内温度接近实验温度时，将坩埚放入炉膛内，以反应温度达到规定温度时为贫化反应的起点，尔后每隔一定时间取样，分析渣中 TiO₂含量变化。实验在氮气气氛下进行。

1.2 实验条件下渣中 TiO₂还原速度模型

实验条件下，含钛炉渣电热法生产钛硅合金时，硅铁还原剂微粒弥散分布在钛矿渣熔渣中，渣中 TiO₂还原贫化包括两个方面：单个金属还原剂微粒与其周围熔渣间还原反应的微观动力学；金属还原剂微粒群体与熔渣间反应的宏观动力学行为。

1.2.1 还原剂微粒——熔渣间微观动力学模型

单个金属还原剂微粒与其周围熔渣之间发生还原反应的微观动力学模型可表示如图2，金属还原剂微粒从熔渣中提取的钛的物质流密度 $j^{[1]}$ 为：

$$J = \bar{k}((Ti) - [Ti] / K) \tag{1}$$

式中
$$K = \frac{[Ti]^*}{(Ti)^*} \tag{2}$$

K 表示界面反应趋于平衡时界面浓度(以“*”号表示)之比

$$\frac{1}{\bar{k}} = \frac{1}{\beta_s} + \frac{1}{K\beta_m} + \frac{1}{k} \tag{3}$$

β_s ：渣相内物质的传质系数

β_m ：金属相内物质的传质系数

k：界面化学反应速度常数

\bar{k} ：表示总反应速度常数

设金属还原剂微粒表面积为 A，体积为 V，则金属微粒中钛浓度变化为：

$$\frac{d[Ti]}{dt} = j \left(\frac{A}{V} \right)_p \tag{4}$$

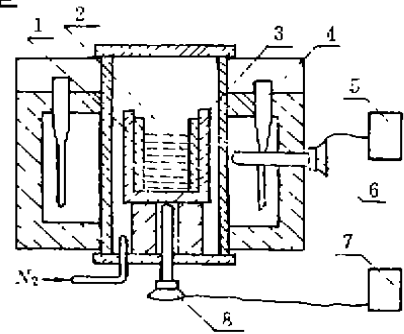


图1 实验装置示意图

- 1—石墨坩埚
- 2—渣、金溶体
- 3—刚玉套管
- 4—MoSi₂发热元件
- 5—KSY 可控硅温控柜
- 6—控温热电偶(LL-2)
- 7—电位差计
- 8—测温热电偶(LL-2)

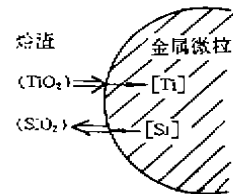


图2 熔渣中TiO₂还原微观动力学示意图

P 表示金属微粒。

对半径为 r 的球形颗粒,
$$\left\{ \frac{A}{V} \right\}_r = \frac{3}{r} \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{Ti}]}{dt} = \bar{k} \left\{ \frac{A}{V} \right\}_r (\langle \text{Ti} \rangle - [\text{Ti}] / K) \quad (6)$$

设金属微粒在渣中平均停留时间为 \bar{t}_n ; 单个金属微粒在沉降过程中, 周围熔渣中 TiO_2 含量变化很小, $\langle \text{Ti} \rangle$ 可视为常数处理。同时, 金属中钛浓度的边界条件为:

$$\begin{aligned} t = 0 \text{ 时} & \quad [\text{Ti}] = [\text{Ti}]_0 \\ t = \bar{t}_n \text{ 时} & \quad [\text{Ti}] = [\text{Ti}] \end{aligned} \quad (7)$$

对(6)式积分得:

$$[\text{Ti}] = [\text{Ti}]_0 \exp\left\{ -\frac{\bar{k}}{K} \left\{ \frac{A}{V} \right\}_r \bar{t}_n \right\} + K \langle \text{Ti} \rangle \left\{ 1 - \exp\left\{ -\frac{\bar{k}}{K} \left\{ \frac{A}{V} \right\}_r \bar{t}_n \right\} \right\} \quad (8)$$

当金属还原剂微粒中初始钛浓度为零 ($[\text{Ti}]_0 = 0$) 时,

$$[\text{Ti}] = K \langle \text{Ti} \rangle \left\{ 1 - \exp\left\{ -\frac{\bar{k}}{K} \left\{ \frac{A}{V} \right\}_r \bar{t}_n \right\} \right\} \quad (9)$$

公式(8)、(9)给出了单个金属微粒与熔渣间反应, 由熔渣相沉降至金属熔体中时金属微粒中钛浓度。

1.2.2 还原剂微粒群体-熔渣间宏观动力学模型

设 100 克高炉钛矿渣中金属还原剂配入量为 W_n 克, 在金属微粒平均停留时间内, 根据渣——金间质量平衡^[2]可得:

$$-\frac{d\langle \text{Ti} \rangle}{dt} = \frac{W_n}{t_n} (\langle \text{Ti} \rangle - [\text{Ti}]_0) \quad (10)$$

(8) 代入(10)得:

$$-\frac{d\langle \text{Ti} \rangle}{dt} = \frac{1}{t_n} W_n \left\{ 1 - \exp\left\{ -\frac{\bar{k}}{K} \left\{ \frac{A}{V} \right\}_r \bar{t}_n \right\} \right\} (K \langle \text{Ti} \rangle - [\text{Ti}]_0) \quad (11)$$

渣中钛浓度变化的边界条件为:

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad \langle \text{Ti} \rangle = \langle \text{Ti} \rangle_0 \\ t = t & \quad \langle \text{Ti} \rangle = \langle \text{Ti} \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

对(11)式积分可得:

$$\frac{\langle \text{Ti} \rangle - [\text{Ti}]_0 / K}{\langle \text{Ti} \rangle_0 - [\text{Ti}]_0 / K} = \exp\left[-\frac{1}{t_n} K W_n \left\{ 1 - \exp\left\{ \frac{\bar{k}}{K} \left\{ \frac{A}{V} \right\}_r \bar{t}_n \right\} \right\} t \right] \quad (13)$$

若金属还原剂相内钛初始浓度为零时 ($[\text{Ti}]_0 = 0$) 时

$$\frac{\langle \text{Ti} \rangle}{\langle \text{Ti} \rangle_0} = \exp\left[-\frac{1}{t_n} K W_n \left\{ 1 - \exp\left\{ \frac{\bar{k}}{K} \left\{ \frac{A}{V} \right\}_r \bar{t}_n \right\} \right\} t \right] \quad (14)$$

公式(13)、(14)表示了钛硅合金冶炼过程中熔渣中钛含量与冶炼条件的关系, 即渣中 TiO_2 的还原贫化速度模型。

2 研究结果及讨论

2.1 冶炼温度对渣中 TiO_2 还原贫化的影响

2.1.1 实验结果

图3给出了炉料初始碱度为 1.60、还原剂用量为 33.0 克含 Si73.65% 硅铁时, 冶炼温度

对渣中TiO₂还原贫化的影响。根据实验结果可得三个温度下渣中TiO₂变化关系式为：

$$1570^{\circ}\text{C} \quad \ln \frac{(\text{TiO}_2)}{(\text{TiO}_2)_0} = -2.24 \times 10^{-2}t - 0.1210 \quad \hat{r} = 0.9892 \quad (15)$$

$$1507^{\circ}\text{C} \quad \ln \frac{(\text{TiO}_2)}{(\text{TiO}_2)_0} = -1.135 \times 10^{-2}t - 0.0583 \quad \hat{r} = 0.9944 \quad (16)$$

$$1452^{\circ}\text{C} \quad \ln \frac{(\text{TiO}_2)}{(\text{TiO}_2)_0} = -0.602 \times 10^{-2}t - 0.0248 \quad \hat{r} = 0.9927 \quad (17)$$

根据三个温度下总反应的表现速度常数,按照 Arrhenius 公式回归得表现活化能为: $E_k = 70.44 \times 4.18 \text{ kJ/mol}$, 该结果与文献[3,4]得到的(Ti⁴⁺)在渣相中扩散活化能为^[3] $62.0 \times 4.18 \text{ kJ/mol}$ 、^[4] $66.60 \times 4.18 \text{ kJ/mol}$ 相近,说明(Ti⁴⁺)在渣相中扩散传质为总反应的限制性环节。

表1 不同温度下TiO₂还原反应的速度常数

冶炼温度/℃	1452	1507	1570
$(1/T) \times 10^4$	5.80	5.62	5.43
$-K_{\text{TiO}_2} \times 10^2$	0.602	1.135	2.24
$-K_{\text{Ti}^{4+}} \times 10^2$	0.665	1.257	2.14

2.1.2 渣中TiO₂还原贫化反应的限制性环节

若令 $k' = \frac{1}{t_n} K W_n \left(1 - \exp \left[-\frac{\bar{k}}{K} \left(\frac{A}{V} \right)_p \bar{t}_n \right] \right)$

$c = \frac{1}{t_n} W_n \left(1 - \exp \left[-\frac{\bar{k}}{K} \left(\frac{A}{V} \right)_p \bar{t}_n \right] \right)$ 则(11)式可

化为:
$$-\frac{d(\text{Ti})}{dt} = k'(\text{Ti}) - c[\text{Ti}]_0 \quad (18)$$

k' 就是渣中TiO₂的还原贫化速度系数。其中 $1 - \exp \left[-\frac{\bar{k}}{K} \left(\frac{A}{V} \right)_p \bar{t}_n \right]$ 为单个金属还原剂微粒的微观动力学因素,而 $K W_n / t_n$ 为金属还原剂微粒群体的宏观动力学因素。贫化速度系数 k' 反映了冶炼条件对渣中(TiO₂)贫化速度的影响。在一定冶炼条件下 k' 、 c 为常数,则熔渣中(TiO₂)还原贫化速度与渣中TiO₂含量呈直线关系,即渣中TiO₂还原贫化反应为表观一级反应。同时,实验求得的反应活化能为 $70.44 \times 4.18 \text{ kJ/mol}$,与(Ti⁴⁺)在渣中扩散活化能相近,据此可判定总反应的限制环节为(Ti⁴⁺)在渣相侧扩散。

2.1.3 模型计算结果

由硅还原二氧化钛制取钛硅合金的化学反应



可知:

界面化学反应平衡常数
$$K_{11} = \frac{a_{[\text{Ti}]}^{\ast} \cdot a_{(\text{SiO}_2)}}{a_{(\text{TiO}_2)}^{\ast} \cdot a_{[\text{Si}]}}$$

界面平衡浓度之比
$$K = \frac{[\text{Ti}]^{\ast}}{[\text{Ti}]} = K_{11} \cdot \frac{a_{(\text{TiO}_2)}^{\ast} \cdot a_{[\text{Si}]}}{a_{[\text{Ti}]}^{\ast} \cdot a_{(\text{SiO}_2)}}$$

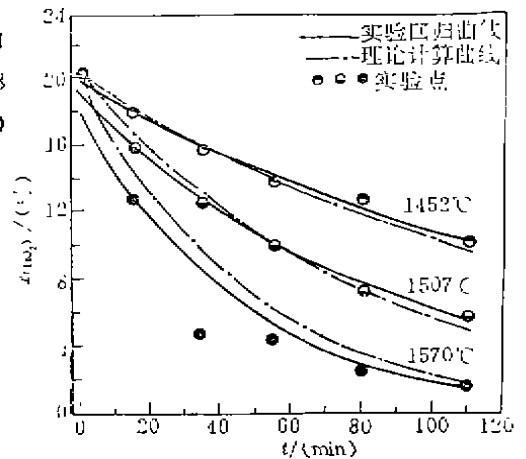


图3 冶炼温度不同时渣中TiO₂含量随时间变化关系

由 ΔG_T^0 可知, 1570℃ 时, $K_{Ti} = 0.1280$. 同时, 根据假设可知, 单个金属微粒在其沉降过程中周围熔渣成分变化很小, 可以认为接近炉渣开始成分, 在开始炉料成分下, 由正规溶液模型计算^[6] 得: $\gamma_{(Ti)}^* = \gamma_{(TiO_2)}^* = 0.1313$; $a_{[Si]}^* = 1.0$; 同时假设在反应界面处 $a_{(SiO_2)}^* = 1.0$; 界面处 $\gamma_{[Ti]}^*$ 可根据 30%Si, 30%Ti, 40%Fe 的成分合金, 采用 Bonnier 公式^[7] 计算可得 Ti 的活度为 0.045 ($N_{Ti} = 0.2593$), 即 $\gamma_{[Ti]}^* = 0.1735$.

$$\therefore K = 0.0970$$

金属微粒在渣中平均停留时间取 $\bar{t}_n = 1.5 \text{ min}$ ^[2]

W_n 表示还原剂用量, 根据实验情况可知: $W_n = 0.33$

实验采用的硅铁还原剂粒级分布以 -80 目占多数, $r_r = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}$, $\left(\frac{A}{V}\right)_r = \frac{3}{r_r} = 4 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$

综合传质系数 \bar{k} 取决于还原反应速度限制环节的传质系数或化学反应速度常数, 是一个微观动力学因素. 钛在渣金间迁移受渣中钛离子扩散控制, $\bar{k} = \beta_s$. 取 $\bar{k} = 10^{-5} \text{ m/s}$ ^[1]

$$k' = \frac{1}{\bar{t}_n} K W_n \left(1 - \exp\left(-\frac{\bar{k}}{K} \left(\frac{A}{V}\right)_r \bar{t}_n\right) \right) \text{ 中, } \exp\left(-\frac{\bar{k}}{K} \left(\frac{A}{V}\right)_r \bar{t}_n\right) = 0$$

$$\therefore k' = 2.14 \times 10^{-2}$$

$$\ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -0.0214 t \quad (19)$$

根据 Stokes 公式可知, 金属微粒在渣中平均停留时间与熔渣的粘度成正比. 实验条件下, 1452℃、1507℃、1570℃ 三个温度下的粘度之比为 2.90:1.60:1.0^[9], 则 \bar{t}_n 分别为 4.35、2.40、1.50 min. 同理可得 1452℃、1507℃ 条件下渣中 TiO_2 还原贫化规律.

$$1507^\circ\text{C 时} \quad K_{Ti} = 0.130, \gamma_{(Ti)}^* = \gamma_{(TiO_2)}^* = 0.1220 \quad K = 0.0914, k' = 0.01257$$

$$\ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -0.01257 t \quad (20)$$

$$1452^\circ\text{C 时} \quad K_{Ti} = 0.1329, \gamma_{(Ti)}^* = \gamma_{(TiO_2)}^* = 0.1143 \quad K = 0.0876, k' = 0.00665$$

$$\ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -0.00665 t \quad (21)$$

由 (15) ~ (17)、(19) ~ (21) 式及表 1、图 3 可知, 实验规律与模型计算规律相符, 提高冶炼温度有利于提供 (Ti^{4+}) 在渣中扩散所需的活化能, 提高反应速度常数, 加快渣中 TiO_2 还原贫化, 降低渣中 TiO_2 含量.

2.2 炉料初始碱度对渣中 TiO_2 还原贫化的影响

2.2.1 实验结果

碱度不同时, 渣中 TiO_2 还原贫化规律见 (22) ~ (24) 式及图 4.

$$R = 1.14 \text{ 时} \quad \ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -0.914 \times 10^{-2} t - 0.0312 \quad \hat{r} = 0.9965 \quad (22)$$

$$R = 1.22 \text{ 时} \quad \ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -1.058 \times 10^{-2} t - 0.0157 \quad \hat{r} = 0.9992 \quad (23)$$

$$R = 1.60 \text{ 时} \quad \ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -2.240 \times 10^{-2} t - 0.1210 \quad \hat{r} = 0.9892 \quad (24)$$

由实验结果可知, 碱度升高, 渣中 TiO_2 还原贫化速度增大, 残渣中 TiO_2 含量降低, 在其它条件相同时, 碱度由 1.14 升至 1.60, TiO_2 还原速度增大为原来的 2.15 倍.

2.2.2 计算结果

炉料初始碱度升高的作用之一在于使渣中TiO₂活度减小,如碱度为1.14、1.22、1.60时,渣中钛的活度系数分别为0.150、0.1465、0.1313,由计算可知, $K = 0.1108, 0.1082, 0.0970$.

碱度升高的另一个作用在于熔渣粘度降低.根据Stokes公式可知,液滴在渣中运动速度 $v \propto \frac{1}{\eta}$,那么运动时间 $\bar{t}_n \propto \eta$,也即熔渣粘度越大,沉降时间要求越长.在碱度为1.14、1.22、1.60,温度为1570℃时,熔渣粘度分别为1.50、1.30、0.60^[9],则渣中金属微粒沉降时间分别为3.75、3.25、1.50 min,得渣中TiO₂还原贫化规律为:

$$R = 1.14 \text{ 时 } \ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -0.975 \times 10^{-2}t \quad (25)$$

$$R = 1.22 \text{ 时 } \ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -1.1 \times 10^{-2}t \quad (26)$$

$$R = 1.60 \text{ 时 } \ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -2.14 \times 10^{-2}t \quad (27)$$

由图4及(25)~(27)可知,模型计算规律与实验规律相吻合.

2.3 还原剂用量对渣中TiO₂还原贫化的影响

实验中,其它条件相同,还原剂用量 $W_R = 18.0, 33.0, 45.0 \text{ g}/100\text{g}$ 时,残渣中TiO₂含量分别为:5.67%、1.54%、0.83%,实验得到的回归方程为:

$$\ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -7.5165W_R - 0.0384 \quad \bar{r} = 0.9892 \quad (28)$$

在公式(14)中,令 $k'' = \frac{1}{t_n}KW_R \left(1 - \exp\left(-\frac{\bar{k}}{K}\left(\frac{A}{V}\right)_e \bar{t}_n\right) \right) t$,则可得到:

$$\ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -k'' \times W_R \quad (29)$$

当 $t = 110$ 分钟时,计算得 $k'' = 7.1133$,即得计算公式为:

$$\ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -7.1133 \times W_R \quad (30)$$

由图5可知,计算公式与实验回归方程相吻合.

因此,在同一冶炼条件(熔渣成分、冶炼温度、初渣碱度、冶炼时间)下,渣中钛迁移与还原剂用量呈直线关系.这主要是由于在冶炼钛硅合金试验过程中,金属微粒成弥散状与熔渣混合,还原剂用量增加,则渣-金间反应界面面积增大,因而钛从渣相向金属相的迁移加快,TiO₂还原速度增大,残渣中TiO₂含量降低.

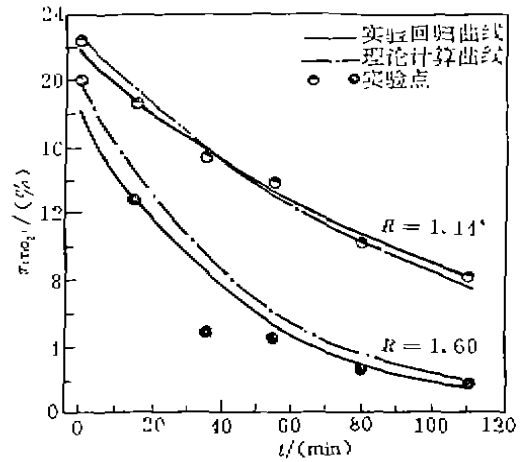


图4 炉料初始碱度不同时渣中TiO₂含量随时间变化关系

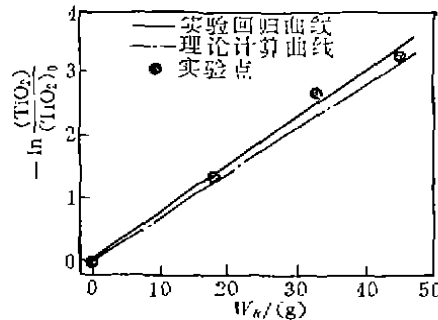


图5 残渣中TiO₂含量与还原剂用量之间的关系

2.4 冶炼时间和渣中 TiO_2 含量对渣中 TiO_2 还原贫化的影响

$$\text{由 2.1 知} \quad \ln \frac{(TiO_2)}{(TiO_2)_0} = -0.0224t - 0.1210$$

这就是渣中 TiO_2 还原贫化与时间的关系。同时,上式可变为:

$$d(TiO_2) / dt = -0.0224(TiO_2) \quad (31)$$

由上式可知,渣中 TiO_2 含量与冶炼时间呈指数关系;渣中 TiO_2 贫化速度与渣中 TiO_2 含量呈直线关系。也即,在一定冶炼时间内,渣中 TiO_2 贫化速度很快,渣中 TiO_2 含量降低很快;过后渣中 TiO_2 贫化速度较小,渣中 TiO_2 含量变化缓慢;二者之间存在一转折点,转折点时间大致在 60~90 分钟之间。因此,从实验结果看,只要渣中 TiO_2 含量到达一定值后,不宜延长冶炼时间,冶炼时间过长于提高生产率不利。

3 结 论

1) 建立了渣、金微粒弥散分布条件下,渣中 TiO_2 还原贫化的速度模型,该模型准确反映了实验体系中 (TiO_2) 的还原贫化行为。模型计算规律与实验规律相吻合。

2) 实验体系下,渣中 TiO_2 还原贫化反应为表现一级反应;渣中 (Ti^{4+}) 扩散为 TiO_2 还原贫化反应的限制环节,表观活化能为 $70.44 \times 4.18 \text{ kJ/mol}$ 。冶炼温度升高,渣中 TiO_2 还原贫化加快。

3) 实验条件下,炉料初始碱度由 1.14 升至 1.60 升时, TiO_2 还原贫化速度增大为原来的 2.45 倍。炉料初始碱度对渣中 TiO_2 还原贫化行为的影响主要体现在对冶炼时熔渣粘度的影响上。

4) 残渣中 TiO_2 含量与还原剂硅铁用量之间呈指数关系。还原剂用量增加,残渣 TiO_2 含量降低。当还原剂用量分别为 18.0、33.0、45.0 克/100 克时,残渣中 TiO_2 含量分别为 5.67%、1.54%、0.83%。

5) 实验条件下,当冶炼时间大于 60~90 分钟后,渣中 TiO_2 的还原贫化速度较小,渣中 TiO_2 含量变化缓慢;而冶炼时间小于 60~90 分钟时,渣中 TiO_2 还原速度较大, TiO_2 含量降低较快。

参 考 文 献

- 1 黄希祐. 钢铁冶金原理. 上册. 修订版, 重庆: 重庆大学出版社, 1986, 157, 142~144(下册)
- 2 Franz Oeters. Kinetic Treatment of Chemical Reactions in Emulsion Metallurgy, *Steel Research*, 1985, 56(2), 69~74
- 3 杜鹤桂等. 钛在渣-铁间迁移过程的研究; 第六届冶金过程物理化学学术会议论文集(上册), 重庆, 1986, 117~123
- 4 刘天中等. 碱饱和铁液与 $CaO-SiO_2-TiO_2$ 系熔渣间 TiO_2 的还原行为. 1992 年全国炼钢学术会议论文集, 中国, 马鞍山, 452~456
- 5 徐楚韶, 刘天福. 用钛矿渣冶炼钛硅合金, 重庆大学学报, 1988, 11(13), 107~113
- 6 徐楚韶, 杨礼平. 含钛炉渣与铁液间的硅钛平衡, 重庆大学学报, 1988, 1(13), 1~6
- 7 O. 库巴谢夫斯基等著, 邱竹贤等译. 冶金热化学. 北京: 冶金工业出版社, 1985, 70~73
- 8 《攀枝花钒钛磁铁矿选矿烧结高炉冶炼试验资料汇编》编写小组. 高炉冶炼钒钛磁铁矿试验总结. 攀枝花钒钛磁铁矿烧结高炉冶炼试验资料汇编. 北京, 1978, 178~216
- 9 谢冬生等. 中性条件下高炉钛渣粘度的研究. 钢铁, 1986, 21(1), 6~11