

## 高钛高炉渣综合利用现状及展望

高洋, 贵永亮, 宋春燕, 胡宾生

(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063000)

**摘要:** 我国存在极为丰富的钒钛磁铁矿资源, 主要集中在攀西地区和河北承德地区。而高钛渣正是钒钛磁铁矿经过冶炼以后产生的废弃物, 随着高炉渣的逐渐增多, 环境的问题也越来越严重。本文简介了几种从高钛渣中提取钛资源技术, 高炉渣水淬之后制备混凝土材料、矿棉、矿渣砖等建筑材料。阐述了高钛高炉渣综合利用的经济效益和环保效益, 最后展望了未来高钛高炉渣开发利用的方向。

**关键词:** 钒钛磁铁矿; 高钛高炉渣; 提钛; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.002

中图分类号: TD989; X753 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0006-05

截止到 2012 年底, 攀西地区钒钛磁铁矿已经探明储量超过 100 亿 t, 其中铁矿石储备约达到 60 多亿 t, 大约占国内铁矿总储量的 10%; 其中 TiO<sub>2</sub> 的存储总量达 13 × 10<sup>5</sup> 万 t, 占国内已探明储量的 90% 以上。随着矿产资源不断地开发利用, 目前该地区已累积堆存 6000 多万 t 高炉渣, 并且每年还以 360 万 t 的速度递增<sup>[1]</sup>。大量的炉渣堆积如山, 不仅对环境造成了污染, 而且对钛资源造成了严重地浪费。因此研究含钛高炉渣的回收利用问题, 对于企业可持续发展的延续, 以及政府倡导“资源节约型, 环境友好型”的理念, 具有相当重要的经济意义和社会效益。

## 1 含钛高炉渣的特点和矿物组成

普通的高炉渣主要含化学成分有四个主要成分分为 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 以及微量的化学元素 MnO、FeO、S 等。另外矿渣种类不同, 含原料化学成分见表 1, 除了含有 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 四种主要成分之外, 还有大量的 TiO<sub>2</sub>, 是宝贵战略资源和二次资源。

表 1 原料化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of the material

TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22 ~ 25	22 ~ 26	16 ~ 19	22 ~ 29	7 ~ 9	0.2 ~ 0.44

高炉渣中的氧化物以各种硅酸盐矿物的形式存在, 其中黄长石、橄榄石、硅酸二钙、硅钙石、硅灰石和尖晶石这几种矿物是碱性高炉渣最常见的, 而酸性高炉渣根据不同的冷却速率形成不同的矿物<sup>[2]</sup>。当快速冷却结成玻璃体, 往往出现结晶的矿物相, 如黄长石, 假硅灰石, 斜长石等。而对于钒钛磁铁矿, 由于在冶炼过程中, 一部分的 TiO<sub>2</sub> 因铁和钛紧密共生连在一起, 进入铁精矿中, 冶炼后的炉渣的 TiO<sub>2</sub> 在 20% 以上, 形成的高炉渣的矿物组成见表 2, 主要有钙钛矿、攀钛透辉石、富钛结晶矿、尖晶石和碳化钛等。

表 2 原料矿物组成

Table 2 Mineral composition of the material

名称	钙钛矿	攀钛透辉石	富钛透辉石	尖晶石	重钛酸镁	碳氮化钛
含量 /%	48 ~ 50	36 ~ 38	4 ~ 5	约为 1	3 ~ 4	约为 4

收稿日期: 2017-07-08; 改回日期: 2018-08-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51404087); 河北省留学回国人员科技活动项目 (CL201616)

作者简介: 高洋 (1993-), 男, 硕士, 主要从事高炉渣制作微晶玻璃工作。

通讯作者: 贵永亮 (1979-), 男, 教授。Email: gyl@ncst.edu.cn

## 2 高钛型高炉渣回收利用现状及意义

由于  $TiO_2$  含量在高钛高炉渣中很高，导致攀枝花的高钛高炉渣中钛资源已占该地区钛资源总量的一半左右。近半个世纪以来，我国的研究人员对高钛高炉渣的综合利用问题做了大量的研究工作，但目前对于高炉渣的利用只局限于少量用作建筑材料，或做铺路材料，其余部分高钛高炉渣，要么堆放储存在渣场、要么是随意丢弃。导致严重的土地资源浪费、生态环境污染问题。特别是造成宝贵战略资源白白地流失，以后无法富集再生。相反，如果能够有效的从高炉渣当中提取钛，便可以“变废为宝”，获得一笔相当可观的矿产资源，具有十分重要的环保效益和经济效益。

## 3 高钛型高炉渣综合利用的新途径

研究学者主要对该问题形成两种观点。其中的一种是提钛的方法，但是提钛的工艺局限于两个方面，一是攀西地区高炉渣的钛的分布过于分散，钛元素普遍存在于钙钛矿、攀钛透辉石、富钛透辉石、尖晶石和碳氮化钛等多种矿物，且矿石矿物和脉石矿物结合方式错综复杂；二是分布在高炉渣中的含钛矿物晶粒尺寸特别小，平均只有  $10\sim 15\ \mu m$ ，因此想要通过直接选矿技术分离回收钛十分困难<sup>[3]</sup>。而且直接提钛的工艺成本高，投资大，收益比较小。

从上世纪七十年代开始，围绕两种路线先后开展了大量的研究和实践探索，取得了许多成果，部分已实现产业化。其中提钛法主要进行了三大方面的研究：

一是传统的酸浸过程<sup>[4]</sup>；二是高温碳化，低温氯化的工艺；三是高炉渣“再冶再选”工艺。

随着时间的发展，攀西地区钒钛磁铁矿已经形成了固定的流程：钒钛磁铁矿的选矿产品主要是钒钛磁铁矿精矿和铁精矿（简称铁精矿和钛精矿）；铁精矿经过烧结、高炉冶炼，得到含钒铁水；铁精矿中的  $TiO_2$  进入高炉渣，经过电炉还原以及硫酸法或氯化法处理，先是转化成高品位

钛渣再变成高品位的钛制品。该过程将  $TiO_2$  分为两部分，其中约一半的  $TiO_2$  被加工成铁精矿，最后约 0.19%  $TiO_2$  进入生铁，22% 的  $TiO_2$  进入高炉渣，为下一步从高炉渣中提钛作准备。其余部分的钛通过选铁尾矿进入到悬浮液，经分离选铁后进入到钛精矿中，用作生产钛白粉和海绵钛的原料。工艺流程见图 1。

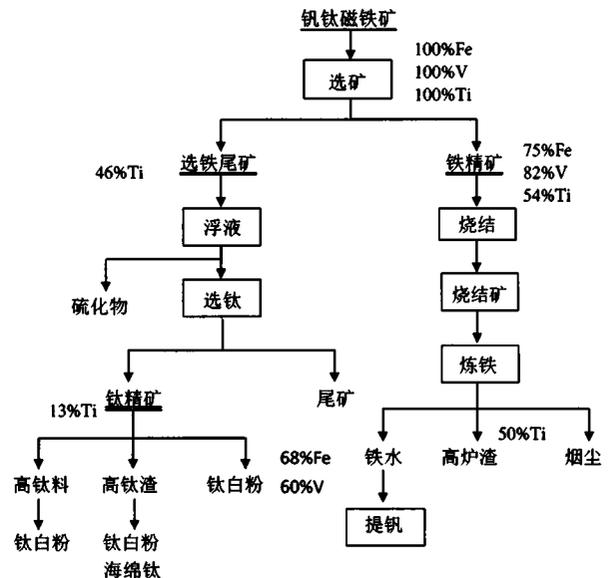


图 1 高钛渣高炉-转炉冶炼法提钛流程

Fig.1 Flow chart of high titanium slag blast furnace-converter smelting titanium method for titanium extraction

### 3.1 硫酸法提取钛白

钛白粉生产方法主要有硫酸法和氯化法。

硫酸法是一种古老生产钛白粉的方法。用硫酸分解含钛高炉渣，在酸溶液中加入硫酸酸解钛渣，得到硫酸氧钛溶液，经水解、过滤和洗涤，得到偏钛酸沉淀；再进入转窑煅烧产出钛白粉颜料产品见图 2。硫酸法的特点是非连续生产工艺，工艺流程长且复杂，需要 20 道左右的工艺步骤，产生大量的废水，废酸，绿矾等无法回收，会造成对环境的污染。

从高钛型高炉渣中提钛，钛资源得到了很好的回收和利用。但是残留下来的提钛渣该如何处理，是企业中不得不面对的一个难题。

张巨松等<sup>[5]</sup>在硫酸法钛白的生产过程中，提出了将提钛后的尾矿、低品位铝矾土、含钛石膏制备高硅贝利特硫铝酸盐水泥的观点，由于其较

低的烧结温度，凝结时间与强度介于硅酸盐水泥和快硬硫铝酸盐水泥之间，含钛尾矿和石膏并没有对高硅贝利特硫铝酸盐水泥性能产生明显的负面影响。李胜等<sup>[6]</sup>以攀钢提钛渣和工业氧化铝为原料，制备出了六铝酸钙-镁铝尖晶石多孔材料，通过对烧成温度以及提矿渣加入量的研究，可以得到六铝酸钙-镁铝尖晶石对物相组成、物理性能和显微结构的影响。还有其他研究学者以提钛渣和一定含量的水泥、石灰、米石及黄砂为原料，制备了强度等级 M15 的免烧砖、强度等级 M10 的蒸养砖<sup>[7]</sup>。另外，利用活性 CaO 显著地提高提钛渣的硫容量、光学碱度值，以及改善其熔化性能。可以研制出良好脱硫性能的超低硫钢精炼脱硫剂，从而为提钛渣新的应用途径打开了一扇门<sup>[8]</sup>。

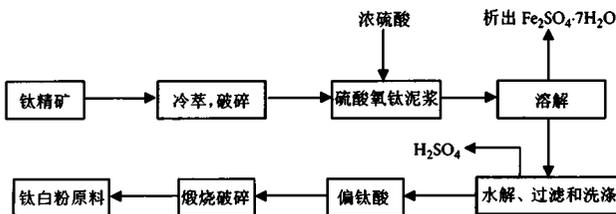


图 2 硫酸法提取钛流程

Fig. 2 Flow chart of titanium extraction by sulfuric acid process

王文秀等<sup>[9]</sup>通过“磁选-硫酸法”对高炉渣进行处理，得到了含磁性铁 80% 产品，铁回收率为 77%，用于炼钢。然后经过高炉渣磁选和硫酸钛浸出后，超过 85% 的钛浸出，小于在 TiO<sub>2</sub> 3% 残留在酸液中。东北大学刘晓华、隋智通<sup>[10]</sup>通过对 20%~60% 的稀硫酸酸解含钛高炉渣的动力学模型的研究，可以得到大于 90%TiO<sub>2</sub> 的产品。中国动力研究设计院王道奎等<sup>[11]</sup>对用稀盐酸酸解含钛高炉渣的技术进行了研究，获得了国家发明专利。

### 3.2 高温碳化低温氯化法提钛

氯化法的工艺技术是将高钛的高炉渣为原料进行高温熔融处理，然后选择性碳化，生成 TiC。冷却粉碎之后，通过磁选分离得到较高纯度的 TiC。然后再将其进行低温选择氯化，在经过分离之后粗 TiCl<sub>4</sub>，粗 TiCl<sub>4</sub> 经过过滤除杂后得到精 TiCl<sub>4</sub><sup>[12]</sup>。TiC 精矿也用作耐火材料和磨料，TiCl<sub>4</sub> 是制取海绵钛和氯化法钛白的主要原料，其余的

氯化残渣可以用于生产水泥和复合肥料<sup>[13]</sup>，不存在其中的二次污染。

氯化法生产技术与硫酸法生产技术相比，工

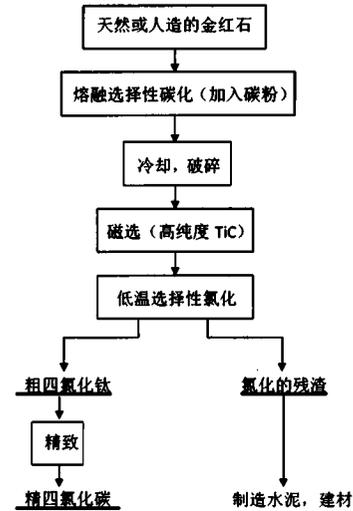


图 3 高温碳化低温氯化法提钛

Fig. 3 High temperature carbonization and low temperature chloride method for titanium extraction

艺流程短，过程相对简单，工艺控制环节少，连续自动化程度高，可以达到优质产品，控制了废弃物的产生<sup>[14]</sup>，所以在产品精制的过程较硫酸法更有优势。目前，全球钛白粉大约 60% 采用氯化法。但是该方法也存在以下的问题：投资大，需要的设备结构相对复杂，要求装置有耐高温、耐腐蚀的特点，同时却难以维修，研发难度大。

### 3.3 高炉渣“再冶再选”工艺

针对中含钛物相多且分散、粒度细小的特点，近些年来，东北大学二次资源开发与利用<sup>[15-18]</sup>，研究了含钛析出物的高炉渣，该理论的基本思想是：创造条件使分散在钛的各种矿物相尽可能富集在一种矿物相，并使之生长和粗化，然后用将其分离出来。基于这一思想，以钙钛矿为富钛相，确立了含钛组分富集、生长、分离的技术路线，并取得了重要进展<sup>[19]</sup>。这里将研究成果概述如下：

添加适量的 CaO，使绝大部分的钛富集到钙钛矿中，增加钙钛矿的结晶量，促使钙钛矿规则地析出；将适量的 CaF<sub>2</sub> 和 MnO 加入到熔渣中，能使熔渣粘度降低，提高组元的扩散速率，从而增加了钙钛矿的数量和尺寸；控制熔渣的熔化温

度来改变钙钛矿的析出形态。

采取以上做法，可以有效地使钙钛矿晶粒的平均尺寸增加到40~50 μm，TiO<sub>2</sub>的含量占到熔渣的40%~45%，并且85%以上的TiO<sub>2</sub>都分布在钙钛矿中。最后依照矿石的性质确定分选流程，实现钙钛矿与炉渣的分离<sup>[20]</sup>。钙钛矿是用作生产钛白粉的原料，尾矿可用作生产水泥和复合肥料<sup>[13]</sup>。

### 3.4 等离子提钛工艺

另外以武汉科技大学等<sup>[12]</sup>单位开发等离子提钛工艺，该工艺包括以下步骤：先将高钛高炉渣与还原剂混合均匀后，放到等离子炉内熔炼，获得硅钛铁合金，残渣用于制备水泥或炼钢精炼脱硫剂。最终得到钛含量达到43%以上的还原合金，其中残渣中TiO<sub>2</sub>含量小于2%。这是一条绿色高钛渣高效利用的重要途径，但需要研究关于硅钛合金应用的相关问题。

## 4 高钛渣在其他方面的应用

### 4.1 高钛渣在混凝土方面的应用

在高钛高炉渣未经提钛之前，其TiO<sub>2</sub>含量一般较高，一般在达到20%以上。由于TiO<sub>2</sub>与CaO生成钙钛矿<sup>[21]</sup>，钙钛矿作为一种晶体，大大减小了高炉渣制作水泥的水硬性。因此不能直接用作水泥的活性材料，需要通过某些手段进行预处理。

在承德钢铁公司等一些企业中，将TiO<sub>2</sub>10%的高炉渣作水泥添加剂，由于高炉渣中TiO<sub>2</sub>含量过高、结晶性能强、活性低，不能大量添加到水泥中，因此没有得到大范围的应用。攀枝花环业公司利用高钛高炉渣、钢渣和粉煤灰，经研磨、均质等工艺使S75标准的高性能混凝土与水泥添加剂。现已广泛使用，产品经久耐用<sup>[22]</sup>。

王怀斌等<sup>[23]</sup>将20%~30%的高钛高炉渣微粉掺入到混凝土中，发现其早期强度相比基准混凝土要低，后期强度的增长率特别高，要高于或大致等于基准混凝土强度，结果表明利用高钛高炉渣微粉作混凝土掺合材料是可行的。

### 4.2 高钛渣用做渣棉

攀枝花环业利用高钛高炉渣中可提高熔体的

表面张力和黏度，增强纤维的化学稳定性的性质，从而开展了使用高钛高炉渣生产的新型矿棉技术，TiO<sub>2</sub>含量超过15%的高炉渣作为主要原料生产新的渣棉，改善了传统渣棉短纤维，脆性耐潮，耐高温的缺点，扩大渣棉产品的应用范围<sup>[11]</sup>。

### 4.3 高钛渣制造烧结矿渣砖

高钛渣成分除TiO<sub>2</sub>含量偏高外，其他成分与黏土的成分基本一致，本质是硅酸盐材料。以高钛高炉渣为主要原料，以煤矸石或煤渣为内燃剂，通过控制原料配比和工艺流程，可生产出40%高钛渣含量的板烧砖<sup>[24]</sup>。与传统烧结砖相比，适量的TiO<sub>2</sub>能够有效地提高烧结砖的抗压强度，烧结砖的强度可以达到MU15。

孙希文等<sup>[25]</sup>以其骨料，粉煤灰、石灰为胶凝材料，经过试验室制研及工业试验，生产出强度达到MU10的钛渣砖，并确定生产配方及工艺流程。此外，还开发出等级在MU15以上的钛渣实心砖制品，最终的砖制品成本低、强度高，满足国家标准建筑，有广泛的市场应用前景<sup>[26]</sup>。

## 5 结 语

近年来国内外研究学者对于高钛高炉渣综合利用的研究，主要存在这两种方法：一种是提钛法，另一种是直接利用。直接利用路线主要是将高钛高炉渣直接应用于混凝土、渣棉和混凝土砌块等材料，但是该方法利用途径单一，产品的附加值也低，更严重的是造成了钛资源白白的流失。这种方法违背了我国“可持续发展”的生态理念。而提钛法对高钛型高炉渣钛资源的进行了回收利用，但是由于提钛技术存在较大的难度，往往存在高成本、高污染、高能耗、低效益等问题。尽管这两种方法或多或少都存在一些弊端，但是我们仍然要把提钛作为工作的“重中之重”，最大限度地做到对高钛渣的高效利用。此外，高炉渣提钛是一项复杂的，多元化的问题，我们寄希望于一种工业技术路线的产业化来实现对所有高钛型高炉渣的高收益、无污染的回收利用是不切实际的，高钛渣综合利用的理想模式应该是工

工艺流程的多元化,同时产品的多样化。

### 参考文献:

- [1] 李兴华,蒲江涛.攀枝花高钛型高炉渣综合利用研究最新进展[J].钢铁钒钛,2011,32(2):10-14.
- [2] 王筱留.钢铁冶金学:炼铁部分[M].北京:冶金工业出版社,2000.
- [3] 翁庆强.高钛型高炉渣综合利用概述与展望[J].四川冶金,2009,31(6):40-43.
- [4] 许俊,韩志伟.蒙特卡洛优化法在炼焦配煤中的应用[J].燃料与化工,2001,32(1):13-15.
- [5] 张巨松,隋智通,申延明,等.含钛尾矿制备高硅贝利特硫铝酸盐水泥的研究[J].钢铁钒钛,2004,25(3):41-47.
- [6] 李胜,李友胜,李鑫,等.利用提钛尾渣制备六铝酸钙-镁铝尖晶石多孔材料[J].耐火材料,2010,44(2):100-103.
- [7] 朱洪波,王培铭,张继东,等.利用攀钢提钛高炉矿渣制砖[J].新型建筑材料,2010,37(6):31-33.
- [8] 李有奇,柯昌明,甘霖,等.基于攀钢含钛高炉渣提钛尾渣的精炼脱硫剂研究[J].钢铁钒钛,2008,29(4):26-31.
- [9] 王秀文,杨智芳.从攀钢高炉渣中回收铁钛钪的工艺研究及酸浸规律的探讨[J].矿产保护与利用,1991(6):47-52.
- [10] 刘晓华,隋智通.含Ti高炉渣酸解动力学[J].金属学报,2003,39(3):293-296.
- [11] 王道奎,雷茂林,李本恩,等.用盐酸处理高炉渣方法[P]:中国,CN1099424.1995-03-01.
- [12] 丁满堂.高钛高炉渣利用研究现状[J].四川冶金,2016(3):1-5.
- [13] 李有奇,柯昌明,侯世喜,等.碳热法还原攀钢高钛高炉渣工艺研究[J].硅酸盐通报,2007,26(3):447-451.
- [14] 邓捷.钛白粉硫酸法与氯化法清洁生产比较[J].中国涂料,2011(12):14-16+54.
- [15] 李玉海,娄太平,隋智通,等.含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钙钛矿结晶行为[J].中国有色金属学报,2000,10(5):719-722.
- [16] 娄太平,李玉海.等温过程含Ti炉渣中钙钛矿相弥散颗粒长大研究[J].金属学报,1999,35(8):834-836.
- [17] 李晨曦,隋智通,李玉海,等.高Ti炉渣中Ca-Ti矿相析出过程的计算机模拟[J].金属学报,2001,37(7):763-766.
- [18] 夏玉虎,娄太平,隋智通,等.钙钛矿结晶形貌的研究[J].东北大学学报:自然科学版,2001,22(3):307-310.
- [19] 李晨希,王宏,李润霞,等.含钛高炉渣综合利用研究的进展[J].沈阳工业大学学报,2004,26(5):495-498.
- [20] 吴胜利.高钛高炉渣综合利用的研究进展[J].中国资源综合利用,2013,31(2):39-43.
- [21] Gázquez M J, Bolívar J P, García-Tenorio R, et al. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2-3):1429.
- [22] 李兴华,王雪松,刘知路,等.高钛高炉渣综合利用新方向[J].钢铁钒钛,2009,30(3):10-16.
- [23] 王怀斌,范付忠,郝建璋,等.高钛高炉渣在混凝土中的作用机理[J].钢铁钒钛,2004,25(3):48-53.
- [24] 王怀斌,程相利,孙小跃,等.含钛高炉渣用于烧结矿渣砖的研究[J].矿产综合利用,2009(1):36-39.
- [25] 孙希文,张建涛,杨志远,等.高钛型建筑矿渣砖的研制[J].新型建筑材料,2003(3):5-7.
- [26] 戴亚堂,谭克锋,周芝林,等.钛矿渣微观结构及其空心砖的开发[J].西南科技大学学报,2003,18(3):39-42.

## Present Situation and Prospect of Comprehensive Utilization of High Titanium Blast Furnace Slag

Gao Yang, Gui Yongliang, Song Chunyang, Hu Binsheng

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

**Abstract:** China is rich in vanadium and titanium magnetite resources, mainly concentrated in Panxi region and Chengde, Hebei. But it is the waste of high titanium vanadium titanium magnetite after smelting. With the gradual increase of blast furnace slag, environmental problems are becoming more and more serious. This paper introduces several kinds of extraction technology of titanium resources from high titanium slag, the preparation of such building materials as concrete materials, mineral wool, slag brick after blast furnace slag water quenching a. The economic and environmental benefits of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag are expounded. Finally, the future development and utilization of high titanium blast furnace slag are prospected.

**Keywords:** Vanadium titanium magnetite Ore; High titanium blast furnace slag; Titanium extraction; Comprehensive utilization