

含钛高炉渣综合利用研究进展

许莹, 李单单, 杨姗姗, 蔡艳青

(华北理工大学材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 从整体利用和局部利用两个方面对含钛高炉渣的综合利用现状进行了综述。指出把含钛高炉渣中的钛有效地富集到富钛相, 然后分离并实现工业化生产, 是高炉渣局部利用研究的重点和方向。从热力学角度分析了炉渣中钙钛矿相、攀钛透辉石、富钛透辉石、Ti (C、N) 和黑钛石相作为富钛相的可行性, 并对它们的结晶行为研究进展进行了总结, 最后从重选和浮选两个角度分析了炉渣中钙钛矿分离的可行性。

关键词: 含钛高炉渣; 选择性富集; 可行性; 钙钛矿; 分离

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.004

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0023-09

我国钒钛磁铁矿储量丰富^[1-2], 经高炉冶炼后产生的含钛高炉渣按 TiO₂ 含量可分为低钛渣 (TiO₂ < 10%)、中钛渣 (TiO₂ 10% ~ 15%) 和高钛渣 (TiO₂ 20% ~ 25%)^[3]。攀钢的高炉渣属于典型的高钛渣, 其主要成分^[4]见表1。

表1 攀钢含钛高炉渣主要的成分 /%

Table 1 Main components of PangangTi-bearing blast furnace slag

V ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Ti ₂ O ₃
0.22	24.38	17.60	14.59	20.34	8.20	0.45	2.1

表2 攀钢含钛高炉渣中 TiO₂ 的分布

Table 2 Distribution of TiO₂ in thePangangTi-bearing blast furnace slag

矿物名称	重量 %	各矿物中 TiO ₂ 含量 /%	TiO ₂ 总 含 量 /%	TiO ₂ 分布率 /%
钙钛矿	20.7	55.81	11.553	48.02
攀钛透辉石	58.9	15.47	9.112	37.87
富钛透辉石	5.8	23.61	1.369	5.69
镁铝尖晶石	3.6	7.22	0.260	1.08
Ti(C,N)	1.0	95.74	0.957	3.98

表2为攀钢含钛高炉渣中 TiO₂ 的分布^[5]。低钛渣可直接用于生产水泥^[6]; 由于高钛渣中 TiO₂

含量高, 不能作水泥掺合料使用。高钛渣中的钛至少分散在钙钛矿、富钛透辉石、攀钛透辉石、镁铝尖晶石和碳氮化钛这五种矿物相中, 且这些含钛矿物相结晶粒度很小 (平均在 10 μm 左右), 单纯采用物理选矿方法很难将其从渣中分离来, 导致钛渣堆积如山, 环境污染严重^[7]。因此, 如何实现含钛高炉渣中钛资源有效回收利用, 解决含钛高炉渣环境污染, 是亟待解决的问题。为此, 我国科研工作者们对含钛高炉渣的利用做了大量的研究工作。主要分为两种思路: 整体利用和局部利用。整体利用主要有: ①制备混凝土和作水泥掺和料: 攀钢用 TiO₂ 含量为 29.12% 的水淬含钛高炉渣配制出性能优于天然砂的混凝土^[8-9]。②制备陶瓷砖、地砖、釉面砖和免烧免蒸砖: 攀钢研究院等^[10]用攀钢含钛高炉渣配合陶土制备出陶瓷砖、地砖和釉面砖; 许莹^[11]等制备出免烧免蒸砖。上述几种方法在技术上可行, 生产的产品可用于建筑行业, 但生产成本高, 并且由于各方面条件

收稿日期: 2019-11-14; 改回日期: 2020-02-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51574109) 资助

作者简介: 许莹 (1971-), 女, 博士, 教授, 博士生导师。

的限制,未能投入工业生产。③制备微晶玻璃:肖兴成^[12]等以攀钢高钛渣为原料成功制备出微晶玻璃制品。④制备耐火补炉料:王怀斌、郝建璋^[13]等用碳化高钛渣配制的耐火补炉料能满足冶金工业炉的使用要求。⑤制备光催化材料:杨合等^[14]将含钛高炉渣混合硅酸钠溶液,涂覆于玻璃表面,制成光催化材料。⑥制备抗菌、抗腐蚀材料:邹爽等^[15]试验出含钛高炉渣对某些菌种有一定的抑制作用。张馨予等^[16]利用含钛高炉渣制备出了具有很强的抗侵蚀性能的产品。⑦制复合肥料:张跃等^[17]以含钛高炉渣为原料,添加硫酸铵制备出复合肥料。⑧用作吸附剂、净水剂和絮凝剂:孔德彧等^[18]测试出用含钛高炉渣制备的吸附材料吸附性能比市售活性炭好。郑建忠^[19]等的实验表明用水淬含钛高炉渣净化的高炉煤气水可用于循环使用。综上所述,以上几种含钛高炉渣的整体利用思路充分利用了含钛高炉渣的结构和成分特征,制备了具有一定经济附加值产品,一定程度上实现了宝贵资源的再利用,且比较绿色环保,为含钛高炉渣的综合利用提供了新思路。但综合来看处理含钛高炉渣的能力有限,含钛高炉渣的综合利用率较低,导致炉渣中的钛资源未得到有效回收利用,钛资源浪费问题仍然未得到解决,未能充分挖掘含钛高炉渣应有的价值。因此,为了提高含钛高炉渣利用的经济价值和社会价值,含钛高炉渣的提钛利用更具有研究意义。

1 局部利用

含钛高炉渣的局部利用的重点是提取出炉渣中的钛元素,然后再加以利用。目前,含钛高炉渣的提钛利用途径主要有:①制取钛合金:李祖树^[20]等用直流电硅热法从含钛高炉渣中冶炼出了含钛量小于30%,含硅量大于35%的钛硅合金,钛的回收率大于80%。武汉科技大学^[21]采用高温等离子体熔融还原法处理含钛高炉渣得到了含

钛43%以上的硅钛合金,且 TiO_2 回收率可达到90%。以上方法虽然可回收部分钛,但耗电量大,成本较高,并且硅钛合金的应用范围窄,用量相对较少,不能消耗大量的含钛高炉渣,因此不能解决含钛高炉渣的综合利用问题。②酸碱法提钛:酸碱法提钛主要包括硫酸法^[22-23]、盐酸法^[24-25]、硫酸铵-氨水沉淀法^[26]和碱法提钛^[27-28]。酸法提钛在技术上可行,但使用的都是浓酸,成本高、危险较大,且对设备的有很大的腐蚀性,另外,酸浸后的尾渣和废液会造成二次污染,因此必须对尾渣和废液进行有效回收,降低环境污染。碱法提钛需消耗较大量的碱,成本较高,效果不理想,且碱法提钛需要高温环境,耗能大且对空气污染严重,该技术应用前景不大。③高温碳化-低温氯化处理高钛渣:攀钢研究院提出了高温碳化-低温氯化的提钛工艺^[29],采用液态渣掺碳熔融选择性还原碳化 TiO_2 制备 TiCl_4 ,钛的碳化率可达90%以上,碳化后的渣经低温沸腾氯化制备 TiCl_4 ,氯化钛的氯化率可达95%以上。此工艺流程较长,对炉渣的处理能力有限,市场应用前景受 TiCl_4 的影响,且制取 TiCl_4 需使用大量的酸和氯气,既提高了成本又污染环境,因此很难大规模推广应用。针对以上情况,一种适合于处理含有价元素复合矿冶金炉渣的新技术——“选择性富集、选择性长大、选择性分离”技术应运而生^[30]。该技术处理量大,成本低且绿色环保,在含钛高炉渣的提钛利用途径中最具有工艺潜力。

选择性富集是通过对炉渣进行改性处理,把分散到各种矿物相中的钛转移并最大程度富集到一个合适的矿物相内,然后再长大、分离。选择较佳的富钛相是实现选择性富集过程中首要且关键的一步。较佳富钛相的选取应遵循以下选择原则:①热力学上,在尽量不改变炉渣成分的前提下,富钛相可以生成;②富钛相中钛的富集度应

尽可能高，理论可以达化学平衡态数值（富集度是指富集相中钛含量占整个渣中钛含量的质量百分数）；③钛的富集过程较简单，工程上便于操作，成本较低。

2 选择性富集富钛相的可行性

2.1 富集相为钙钛矿相^[31]

钙钛矿相是渣中富含 TiO_2 最多的矿相。其热力学方程如下：



渣中 (TiO_2) 和 (CaO) 为固态纯物质标准态，所以根据 ΔG^θ 来计算平衡常数，得到

$$\ln K^\theta = \ln \frac{1}{\alpha_{\text{TiO}_2} \alpha_{\text{CaO}}} = \frac{9610}{T} + 0.403 \quad (2)$$

在温度为 1450 ~ 1260 °C 时，由上式算得：

$$\alpha_{\text{TiO}_2} \alpha_{\text{CaO}} = 1.27 \times 10^{-3} \text{ 或 } x_{\text{TiO}_2} = \frac{1.27 \times 10^{-3}}{\alpha_{\text{CaO}} \gamma_{\text{TiO}_2}} \sim \frac{2.53 \times 10^{-3}}{\alpha_{\text{CaO}} \gamma_{\text{TiO}_2}} \quad (3)$$

式(3)中 x_{TiO_2} 是析出 CaTiO_3 时渣中 TiO_2 的最低摩尔分数， γ_{TiO_2} 是 TiO_2 的活度系数。由文献^[32]知，在含钛高炉渣中 $\alpha_{\text{CaO}} = -0.00849 + 0.02011R$ ， R 为高炉渣的碱度。含钛高炉渣的碱度约为 1.1，则得 $\alpha_{\text{CaO}} = 0.0136$ 。根据文献^[33]： γ_{TiO_2} 为 0.3 ~ 3 之间，取 $\gamma_{\text{TiO}_2} = 1$ 并将 $\alpha_{\text{CaO}} = 0.0136$ 代入式(3)得： $x_{\text{TiO}_2} = 0.093 \sim 0.186$ 。即含钛高炉渣中， TiO_2 若超过 0.093 ~ 0.186 即可能在 1260 °C 到 1450 °C 内析出 CaTiO_3 ，大约相当于渣中 $w(\text{TiO}_2)$ 为 11% ~ 22%，而实际高炉渣中 $w(\text{TiO}_2)$ 为 24.38%，故在计算的温度范围内钙钛矿可作为炉渣的富钛相。

由表 1 知 CaO 、 SiO_2 和 TiO_2 占炉渣总成分的 60% 以上，且 CaO 和 TiO_2 是钙钛矿的主要成分，下面对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 三元体系相图进行分析，了解含钛高炉渣中的钛向钙钛矿相富集的可行性。

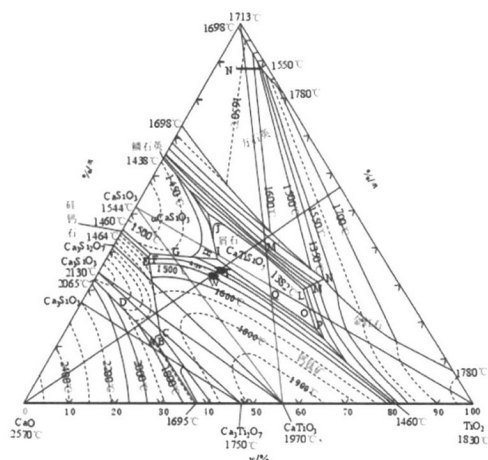


图 1^[35] $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 三元相

Fig.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ternary phase diagram

由图 1 可知，根据原渣的组成，其成分点 T 位于 $\text{CaTiO}_3\text{-CaSiO}_3\text{-CaTiSiO}_5$ 区域中，靠近 $\text{CaSiO}_3\text{-CaTiSiO}_5$ 边界，根据三元相图的重心法则，此时 CaTiO_3 含量低。因此，固定 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比例，调整 CaO 的含量在 T- CaO 点连线上移动，增加 CaO 时， CaTiO_3 相含量将会提高。若成分点在 $\text{CaTiO}_3\text{-Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaSiO}_3$ 区域中，则只有 CaTiO_3 ，但其熔化温度较高，且大量的 CaO 会导致熔渣黏度增大，不利于钙钛矿结晶；当炉渣成分点在 $\text{CaTiO}_3\text{-CaSiO}_3\text{-CaTiSiO}_5$ 内且接近重心 W 点时，添加少量的 CaO ，可使钙钛矿的含量增加。如张士秋^[34]等用 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 三元体系相图分计算出当向含钛高炉渣中添加 2.54% 的 CaO 时，最有利于炉渣中的钛向钙钛矿富集。

基于以上理论，很多学者进行了大量关于含钛高炉渣中的钛富集于钙钛矿相的研究工作。Liu^[35]等采用共聚焦扫描激光显微镜研究了冷却速率对高钛渣中钙钛矿结晶的影响。研究发现，炉渣在 10 K/min 和 30 K/min 的冷却速率下，钙钛矿

的树枝状晶体倾斜地交叉,而它们在 20 K/min 的冷却速率下是正交的,在 40 K/min 和 50 K/min 的冷却速率下是六角形的。这样在不同冷却速率下获得的这三种晶体形态分别对应于斜方晶系,四方晶体和六方晶体结构。说明钙钛矿的形态和结构随冷却速率而变化。

付念新等^[36]研究了 CaF_2 和 Cr_2O_3 对含钛高炉渣中钙钛矿相析出行为的影响,结果表明,向炉渣中添加 3% ~ 5% 的 CaF_2 或 Cr_2O_3 ,均促进钙钛矿的析出和长大,且 Cr_2O_3 的效果更明显。这是因为向炉渣中加入 CaF_2 和 Cr_2O_3 均会使熔渣的粘度和熔化性温度降低,增加了 Ca^{2+} 和 TiO_3^{2-} 的扩散速率,有利于钙钛矿的析出和长大。

张士秋^[37]等研究了钙钛矿作为富钛相时,不同热处理条件对钙钛矿相析出行为的影响。结合相图分析,探究了 Fe_2O_3 加入量、结晶时间、结晶温度及降温速度对钙钛矿富集效果的影响,结果表明,向炉渣中加入 1% 的 Fe_2O_3 ,在 1470℃ 下保温 60 min,并以 0.5℃/min 速率降到 1320℃ 并恒温 90 min,最终获得的改性渣中钙钛矿结晶量为 30.62%、晶粒大小为 63.17 μm,实现了含钛高炉渣中 TiO_2 的有效富集,为钙钛矿与钛辉石的浮选分离创造了条件。对实现含钛高炉渣中钛组分的有效回收具有实际意义。

2.2 富集相为富钛透辉石相

富钛透辉石的生成反应见式 (4)



由 (4) 知要使炉渣中的钛完全富集到富钛透辉石中,必须提高炉渣中 Ti_2O_3 的含量,但高炉炼铁生成的 Ti_2O_3 的含量较少,仅为 2.1% 左右。我们也可将渣中的 TiO_2 还原为 Ti_2O_3 来提高渣中 Ti_2O_3 的含量,但这需要还原剂和消耗大量的热量,在经济上是不可取的。同时,由于渣中镁铝尖晶石

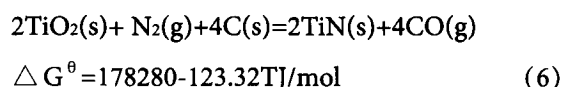
的析出温度 (1350 ~ 1550℃) 高于富钛透辉石 (1200 ~ 1350℃),所以在正常情况下镁铝尖晶石先析出,反应见式 (5)。取 100g 含钛高炉渣,由表 1 知,渣中 MgO 为 0.205 mol, Al_2O_3 为 0.143 mol,假设 (5) 反应完全,则 MgO 剩余 0.062 mol,显然需补加一定量的 MgO 才可使 (4) 式反应完全。但由文献^[38]知,炉渣中 MgO 含量增加,会使熔渣熔化性温度和黏度上升,当 $R=1.1$ 时,每增加 1% 的 MgO ,其熔化温度会上升 7.5℃ 黏度会增加 3.5 Pa·s,这不利于富钛透辉石的生成和长大。显然与钙钛矿相比富钛透辉石不是较佳的富钛相。

2.3 富集相为攀钛透辉石相

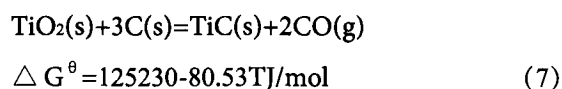
攀钛透辉石在炉渣中含量最高,析晶温度最低 (约 1200 ~ 1300℃),正常情况下会最晚析出,要使炉渣中的钛完全以攀钛透辉石的形式析出,必须控制钙钛矿 (熔点约为 1970℃)、富钛透辉石 (约为 1668℃) 和 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体等高熔点的含钛矿物相的析出,在工艺上不易操作,故不能选攀钛透辉石作较佳富钛相。

2.4 富集相为 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 相

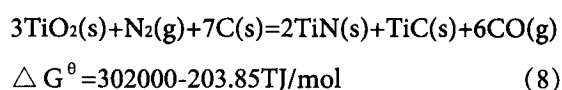
$\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 在炉渣中含量较少,且生成条件苛刻。若高炉渣在纯氮气氛下,用碳高温还原发生如下反应^[39]:



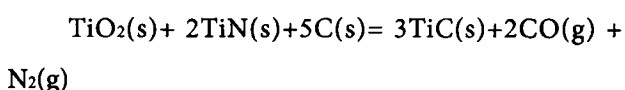
$T=1445.67\text{K}$ 时, $\Delta G^\theta=0$



$T=1555.07\text{K}$ 时, $\Delta G^\theta=0$

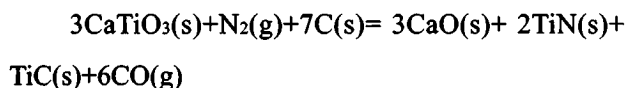


$T=1481.48\text{K}$ 时, $\Delta G^\theta=0$



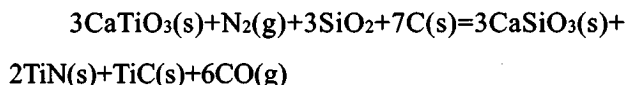
$$\Delta G^{\circ}=193840-116.94T/\text{mol} \quad (9)$$

$$T=1657.60\text{K 时}, \Delta G^{\circ}=0$$



$$\Delta G^{\circ}=355540-193.03T/\text{mol} \quad (10)$$

$$T=1841.89\text{K 时}, \Delta G^{\circ}=0$$



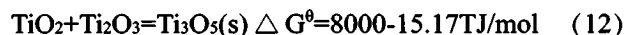
$$\Delta G^{\circ}=322900-191.89T/\text{mol} \quad (11)$$

$$T=1682.73\text{K 时}, \Delta G^{\circ}=0$$

基于以上反应, 要使炉渣中的钛大部分或完全转化为 Ti(C、N), 反应温度必须高于 1600℃。李慧^[40]等将高钛渣进行碳(氮)化处理, 在 ≥ 1700℃ 高温下保持 1 h, 可使渣中钛的碳(氮)化率达到 92%, 然后用重选的方法分离, 钛的回收率可达 90% 以上。且必须要在纯氮气气氛下, 才能生成 Ti(C, N), 此操作在工程上难以实现, 且经济上不合理, 故 Ti(C, N) 不是较佳富钛相。

2.5 富集相为黑钛石相

用热处理的方式可促进炉渣中黑钛石(Ti₃O₅)相的结晶长大^[41], 实现选矿分离。炉渣的富集反应通常是在高碱度和高氧位(热力学)的环境中进行, 分析黑钛石在此条件下的析出反应:



现对 1450℃、1330℃ 和 1260℃ 时的反应(式(12))进行讨论:

$$T=1723\text{K 时}, \Delta G^{\circ}=-1.81 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

当反应达平衡时, $\Delta G^{\circ}=-RT \ln K=-RT \ln \frac{1}{a_{\text{TiO}_2} a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}}$ 从而可得 $a_{\text{TiO}_2} a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}=0.283$ 。同理可得到其它温度时 $a_{\text{TiO}_2} a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$ 的数值(见表 3)。

表 3 活度积与温度的关系

Table 3 Relationship between activity product and temperature

温度 /K	1723	1623	1533
$a_{\text{TiO}_2} a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$	0.283	0.292	0.302

由文献^[32]知: 对于生成的含钛高炉渣, $a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}=39.04a_{\text{TiO}_2}^2$, 基于 2.1 节的讨论并结合渣中 TiO₂ 的含量(表 1), 可得 $a_{\text{TiO}_2}=0.178$, 则 $a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}=1.23$, 从而 $a_{\text{TiO}_2} a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}=0.22$, 与表 3 对比可见, 在计算温度范围内渣中 $a_{\text{TiO}_2} a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$ 小于黑钛石对活度积的要求, 说明黑钛石在此条件下不能稳定存在。即在 1450℃ ~ 1260℃ 之间所讨论的炉渣中不存在黑钛石相。

Li 等^[42]研究了在 C/CO 平衡气氛下 SiO₂ 含量对含钛高炉渣结晶行为的影响。



反应(14)和反应(15)的吉布斯自由能变化值比反应(13)的吉布斯自由能变化值小, 说明在 Al₂O₃ 和 MgO 存在的条件下 CaO 优于与 SiO₂ 反应, 而不是与 TiO₂ 反应。即还原气氛下炉渣中 SiO₂ 含量的增加减少了反应(13)的可能性。因此, SiO₂ 的加入有利于炉渣中的钛组分富集到黑钛石相中。结果表明, 还原气氛下在炉渣中加入高达 35% 的 SiO₂, 所形成的初级相可从钙钛矿变为黑钛石相。即要使炉渣中的钛富集到黑钛石中, 必须在还原气氛下进行, 且需要添加大量的 SiO₂, 在工程上操作复杂, 在经济上增加了成本, 所以黑钛石不是较佳富钛相。

根据以上分析讨论知, 钙钛矿作为富集相在工艺上易于实现, 经济上合理, 是较佳富钛相。

3 富集的意义

富集的目的是把分散在多种矿物相中的钛富集到一种矿物相中, 使之长大和粗化, 达到选矿分离的粒度要求(≥ 40 μm), 然后用选矿方法分离出富钛相。目前, 前人研究最多是对炉渣中的钛富集到钙钛矿中, 然后进行分选。钙钛矿的富集率可达到 90% 以上, 富集后炉渣中的有用矿物

是钙钛矿相（存在与尖晶石伴生情况），主要脉石矿物为钛辉石。由于钙钛矿（ $24 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ ）和钛辉石（ $16 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ ）的比磁化系数相近，均处于非磁性矿物与弱磁性矿物之间，故不能用磁选法分离出钙钛矿；钙钛矿和钛辉石的密度分别为 4.01 g/cm^3 和 3.306 g/cm^3 ，重选系数大于 1.25，脉石的解离性较好，可用重选法分离；此外，由于钙钛矿与钛辉石的表面性质不同，也可使用浮选法。

3.1 重选分离

马俊伟等^[43]用重选法把改性炉渣中的钙钛矿相与钛辉石进行分离，采用分级-摇床的试验流程，用显微镜观察得出， $-75 \mu\text{m}$ 粒级的单体解离度较好，可以得出最终精矿； $-150+75 \mu\text{m}$ 粒级的粗精矿品味较低；微细级别易得到合格精矿，但因为粒度过细，容易随水漂走，使尾矿品味偏高。

在重选过程中，因为单体解离度不完全，在显微镜下可看到粗精矿中有大量连生体，其尾矿大多为单体解离的脉石颗粒，这是由于钙钛矿经选择性富集长大后常与二期尖晶石连生，与脉石矿物穿插生长，且钙钛矿多为柱状，磨矿时易折断，故不能在较大颗粒时单体解离，但此在粒级中脉石的单体解离度较大，因此，可在较粗粒级中预先抛尾，降低下一步作业的处理量。

3.2 浮选分离

贺成红^[44]等用浮选方法回收钙钛矿，先用混合试剂 Hc 对炉渣进行预处理并进行一次粗选，可得到 TiO_2 的品位为 30% ~ 31%，回收率为 33% ~ 35% 的精矿指标，采用“磨矿-预处理-一粗三精二扫-精矿再磨-再预处理-再一粗三精二扫”的闭路流程，得到 TiO_2 的品位为 40.33%，回收率为 30.02% 的钛精矿指标。基于此，再增加精选作业的次数到四次，即采用“磨矿-预处理-一粗四精二扫-精矿再磨-再预处理-再一粗四精二扫”的闭路流程，可使钛精矿 TiO_2 的品位提高到

43.01%，回收率为 29.89%。

由于攀钢高炉渣中钙钛矿的晶体结构较细、与尖晶石连生且嵌布特征复杂，使单体解离困难，可通过预处理改善钙钛矿的处理指标。因为 Hc 试剂可以选择性溶解矿石表面的 Ca^{2+} ，钙钛矿受的抑制作用减弱，但脉石会受到很强的抑制作用，增加了钙钛矿与脉石矿物的可浮性差异，有利于钙钛矿的浮选分离。

沈杰明^[45]对含钛高炉渣中钙钛矿的可浮性进行了研究，先用盐酸对改性渣进行预处理，得到的渣中 TiO_2 的品位为 20.17%。然后进行粗选试验，硫酸用量为 100 g/t，OHA 用量为 100 g/t，水玻璃用量为 500 g/t 时，可获得 TiO_2 的品位为 29.74%，回收率为 49.95% 的精矿。

经盐酸处理后的改性渣，精矿品味有一定的提升，但不能达到很好的效果，且经盐酸处理后会有大量含酸废水产生。浮选指标较差主要是因为改性后的矿物渣中钙钛矿和脉石矿物表面差异较小，不利于浮选分离。

4 结 语

(1) 含钛高炉渣的利用可分为两类：整体利用和局部利用，其中局部利用中的选择性富集和分离技术是提取含钛高炉渣中钛元素的一种新技术。该技术是把含高炉渣中的钛组分选择性富集于合适的富钛相中，然后把富钛相分离出来，其中最关键的技术是选择合适的富钛相，然后研究富钛相析出和长大的影响因素，使炉渣中富钛相的析出和长大达到最优，最后用选矿的方法分离出富钛相。

(2) 以钙钛矿作为富钛相，其富集过程简单、易于操作，技术特点是清洁、低成本和处理能力大，但富集率还不够高。富集后的钙钛矿因晶粒大小不一，钙钛矿中 TiO_2 品位较低（40% 左右），与尖晶石伴生，使钙钛矿单体解离效果差，且钙钛

矿相的密度与玻璃相密度相近,所以后续钙钛矿相与熔渣的分离存在一定的困难。

(3) 该工艺对钛渣的处理量大,二次污染少,成本也相对较低,是一种具有潜力的钛渣处理工艺。但是该技术目前工业化利用价值比较低,未来我们应该从提高钙钛矿的富集率、降低伴生和富集后的选矿分离进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 谭其尤,陈波,张裕书,等.攀西地区钒钛磁铁矿资源特点与综合回收利用现状[J].矿产综合利用,2011(6):6-9.
- TAN Q Y, CHEN B, ZHANG Y S, et al. Characteristics and current situation of comprehensive utilization of vanadium titanomagnetite resources in Panxi region[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2011, (6): 6-9.
- [2] 张贤明,曾亚,陈凌,等.高炉钛渣综合利用研究现状及展望[J].环境工程,2015,33(12):100-104.
- ZHANG X M, ZENG Y, CHEN L, et al. Research status and prospect of comprehensive utilization of titanium slag in blast furnace[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(12): 100-104.
- [3] 张朝晖,莫涛.高炉渣综合利用技术的发展[J].中国资源综合利用,2006,7(5):12-15.
- ZHANG C H, MO T. Development of comprehensive utilization technology of blast furnace slag[J]. Comprehensive Utilization of Resources in China, 2006, 7(5): 12-15.
- [4] 杜鹤桂.高炉冶炼钒钛磁铁矿原理[M].北京:科学出版社,1996.
- DU H G. Principle of smelting vanadium-titanium magnetite[M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [5] 李大纲.高炉渣中有价组分选择性析出与解离[D].沈阳:东北大学,2005.
- LI D G. Selective precipitation and separation of valuable constituent blast furnace slag[D]. Shenyang Northeastern University, 2005.
- [6] Sungmo J, Fruehan R J. Foaming characteristics of BOF slags[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2000, 40(4): 348-355.
- [7] 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.
- WU S L. Research progress of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2013, 31(2): 39-43.
- [8] 董海刚.从含钛高炉渣中回收钛的基础研究[D].长沙:中南大学,2006.
- DONG H G. Study on the Recovery of Titanium from Titanium-Bearing Blast Furnace Slag[D]. Changsha: Central South University, 2006.
- [9] 丁满堂.高钛高炉渣利用研究现状[J].四川冶金,2016(3):1-5.
- DING M T. Preparation of high titanium blast furnace slag utilization[J]. Sichuan Metallurgy, 2016(3): 1-5.
- [10] 徐美君.利用炉渣生产彩瓷[J].建材工业信息,1995(6):8.
- XU M J. Using slag to produce colored porcelain[J]. Building Materials Industry Information, 1995 (6): 8.
- [11] 许莹,张晓蒙,施展.含钛高炉渣制备免烧免蒸砖的研究[J].新型建筑材料,2015,42(8):53-55.
- XU Y, ZHANG X M, SHI Z. Preparation of titanium-free blast furnace slag from no-burning bricks[J]. New Building Materials, 2015, 42(8): 53-55.
- [12] 肖兴成,江伟辉,王永兰.钛渣微晶玻璃晶化工艺的研究[J].玻璃与搪瓷,1999(2):9-13.
- XIAO X C, JIANG W H, WANG Y L, et al. Study on crystallization process of titanate-slag glass-ceramics[J]. Glass and Enamel, 1999 (2): 9-13.
- [13] Li Yuhai, Lou Taiping. Chinese Journal of Nonferrous Metals[J]. 1999, 3(12): 4-14.
- [14] 杨合,薛向欣,左良等.含钛高炉渣催化剂光催化降解亚甲基蓝[J].过程工程学报,2004,4(3):265-268.
- YANG H, XUE X X, ZUO L, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue with blast furnace slag containing titanate[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4(3): 265-268.
- [15] 邹爽,王辉,杨和.含钛高炉渣的抑菌性能研究[J].钢铁钒钛,2016,37(3):66-69.
- ZOU S, WANG H, YANG H. Study on bacteriostatic properties of titanium-bearing blast furnace slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(3): 66-69.
- [16] 张馨予,蔡艳青,许莹,等.含钛高炉渣制备抗侵蚀材料的研究[J].环境工程,2016(S):726-729.
- ZHANG X Y, CAI Y Q, XU Y, et al. Study on preparation of anti-erosion materials for titanium-bearing blast furnace slag[J]. Environmental Engineering, 2016(S): 726-729.
- [17] 张悦,杨合,薛向欣.含钛高炉渣合成复合肥料及大豆栽培试验研究[J].稀有金属,2010,34(4):601-605.
- ZHANG Y, YANG H, XUE X X, et al. Synthesis of Compound Fertilizer from Titanium-Bearing Slag and Cultivation of

- Soybean[J].Chinese Journal of Rare Metals,2010,34(4):601-605.
- [18] 孔德斌,管昊,张倩,等.含钛高炉渣制备甲醛吸附剂的研究[J].钢铁钒钛,2012,33(1):40-43.
- KONG D Y,GUAN H,ZHANG Q, et al.Titanium-containing blastfurnace slag preparation of formaldehyde adsorbent research[J].IronSteel Vanadium Titanium,2012,33(1):40-43.
- [19] 郑建忠,唐丽娟.含钛高炉水淬渣在高炉煤气净化水处理中的应用[J].工业水处理,2001(7):43-44.
- ZHENG J Z, TANG L J. Application of the water quenched titanium-containing blast furnace slag to the treatment of the blast furnace gas purification water[J].Industrial Water Treatment,2001(7):43-44.
- [20] 李祖树,徐楚韶,李在妙.用高炉钛渣冶炼钛硅合金的研究[J].重庆大学学报,1996(4):82-86.
- LI Z S, XU C S, LI Z M, et al.The study smelting Ti-Si ferroalloy by DC electrothermal process using PISC blast furnace titaniferous slag[J].Journal of Chongqing University,1996,(4):82-86.
- [21] 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.
- LI X H, WANG X S, LIU Z L, et al. High-titanium blastfurnace slag comprehensive utilization of new directions[J].IronSteel Vanadium and Titanium,2009,30(3):10-16.
- [22] 刘晓华,隋智通.钛渣酸解液制取水合 TiO_2 及杂质行为研究[J].矿产综合利用,2005(6):12-16.
- LIU X H,SUI Z T.Titanium slag acid solution preparation of hydrated TiO_2 and impurity behavior[J].Mineral Comprehensive Utilization of Mineral Resources,2005(6):12-16.
- [23] Liu X,Gai G,Yang Y,et al. Kinetics of the leaching of TiO_2 from Ti-bearing blast furnace slag[J].Journal of China University of Mining and Technology,2008,18(2):275-278.
- [24] 方秀君,李运刚,何晓凤.含钛高炉渣提取金属钛的研究现状及展望[J].中国资源综合利用,2008,26(10):31-33.
- FANG X J, LI Y G, HE X F. Preparation and prospect of extraction of metallic titanium from titanium-bearing blast furnaceslag[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2008,26(10):31-33.
- [25] 熊瑶,梁斌,李春.自然冷却含钛高炉渣中钛的提取与分离[J].过程工程学报,2008,8(6):1092-1097.
- XIONG Y,LIANG B,LI C.Extraction and separation of titanium from air-cooled Ti-bearing blast furnace slag[J].The Chinese Journal of Process Engineering,2008,8(6):1092-1097.
- [26] 仇圣桃,张明博,李建新.含钛高炉渣资源化综合利用研究现状及展望[J].钢铁,2016,51(7):1-8.
- QIU S T,ZHANG M B,LI J X,et al.Recent progress and prospective of comprehensive utilization of Ti-bearing blast furnace slag[J].Iron and Steel,2016,51(7):1-8.
- [27] 周志明,张丙怀,朱子宗.高钛型高炉渣的渣钛分离试验[J].钢铁钒钛,1999,20(4):35-38.
- ZHOU Z M,ZHANG B H,ZHU Z Z.A test of titania separation from high titania bearing blast furnace slag[J].Iron Steel Vanadium Titanium,1999,20(4):35-38.
- [28] 孙康,胡忠武.相分离法处理攀钢高炉渣新工艺基础研究[J].钢铁钒钛,2000,21(3):54-58.
- SUN K, HU Z W.Phase separation method for the treatment of blast furnace slag in Panzhihua iron and steel[J].Iron Steel Vanadium Titanium,2000,21(3):54-58.
- [29] 刘晓华.改性含钛高炉渣高温碳化低温氯化的研究[D].沈阳:东北大学,2009.
- LIU X H. Study on Low Temperature Chlorination of Modified Titanium-Bearing Blast Furnace Slag at High Temperature[D].Shenyang: Northeastern University,2009.
- [30] 许仁泽,张建良,常治宇.高钛型高炉渣中钛组分选择性富集与析出研究进展[J].钢铁钒钛,2017,38(6):6-12.
- XU R Z, ZHANG J L, CHANG Z Y, et al.Research progress of selective enrichment and precipitation of titanium in high titanium blast furnace slag[J].Iron Steel Vanadium Titanium,2017,38(6):6-12.
- [31] 梁英教.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993.
- LIANG Y J.Inorganic thermodynamic data sheet [M].Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
- [32] 李辽沙.五元渣(CMSTA)中钛选择性富集的基础研究[D].沈阳:东北大学,2001.
- LI L S.Basic study of titanium enrichment selectivity in pentoxide slag(CMSTA)[D].Shenyang Northeastern University, 2001.
- [33] Ozturk.Betal.Thermodynamics of TiO_x in Blast Furnace Slags[J]. Molten Slags, Fluxes and Salts' 97 Conference:59-67.
- [34] 张士秋.攀钢含钛高炉渣中钛组分的高温富集与浮选分离工艺研究[D].绵阳:西南科技大学,2017.
- ZHANG S Q.Study on high-temperature enrichment and flotation separation of titanium components from Ti-bearing blast furnace slag[D].Mianyang:Southwest University of Science and Technology,2017.
- [35] LIU L,HU M L,BAI C G, et al.Effect of cooling rate on the crystallization behavior of perovskite in high titanium-bearing blast furnace slag[J].International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2014, 21(11): 1052-1061.
- [36] 付念新,张力,曹洪杨,等.添加剂对含钛高炉渣中钙钛

- 矿相析出行为的影响[J]. 钢铁研究学报, 2008, 20(4): 13-17.
- FU N X, ZHANG L, CAO H Y, et al. Effects of additives on precipitation behavior of perovskite in the titanium-bearing blast furnace slag[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2008, 20(4): 13-17.
- [37] 张士秋, 王维清, 闫武, 等. 热处理条件对含钛高炉渣中钙钛矿相析出行为的影响[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(2): 8-14.
- ZHANG S Q, WANG W Q, YAN W, et al. Effects of heat treatment conditions on precipitation behavior of perovskite in the titanium-bearing blast furnace slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(2): 8-14.
- [38] 李超. 高 MgO 型高钛高炉渣流动性的试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- LI C. Research on fluidity of high titanium oxide-containing BF slag with high magnesia content[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [39] 戚大光, 李道昭, 张桂欣, 等. 钒钛磁铁矿高炉冶炼的热力学讨论[J]. 钢铁钒钛, 1984(22): 79-86.
- QI D G, LI D Z, ZHANG G X, et al. Thermodynamic discussion on smelting of vanadium-titanium magnetite blast furnace[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1984(22): 79-86.
- [40] 李慧, 仇永全, 杨则器. 等离子炉碳(氮)化处理高钛高炉渣[J]. 北京科技大学学报, 1996(3): 231-235.
- LI H, QIU Y Q, YANG Z Q, et al. Carbonization: Nitrogenation for titanium-bearing blast furnace slag by plasma furnace[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1996(3): 231-235.
- [41] 毛裕文, 王习东. 攀钢含钛高炉渣的改性处理 I. 黑钛石的结晶规律[C]. 北京科技大学, 1994: 487-92.
- MAO Y W, WANG X D. Modification treatment of Titanium-bearing blast furnace slag I. Precipitation behavior of anosovite crystals[C]. Beijing University of Science and Technology, 1994: 487-492.
- [42] LI J, ZHANG Z T, Zhang M, et al. The influence of SiO₂ on the extraction of Ti element from Ti-bearing blast furnace slag[J]. Steel Research International, 2011, 82(6): 607-614.
- [43] 马俊伟, 隋智通, 陈炳辰. 用重选或浮选方法从改性炉渣中分离钛的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2000(2): 26-31.
- MA J W, SUI Z T, CHEN B C, et al. Separating titanium from treated slag by gravity separation/flotation[J]. Nonferrous Metals, 2000(02): 26-31.
- [44] 贺成红. 攀枝花高炉渣中钙钛矿选矿试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
- HE C H. Experimental study on perovskite beneficiation in blast furnace slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology.
- [45] 张士秋, 王维清, 郑禹, 等. 改性含钛高炉渣中钙钛矿浮选分离工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(3): 71-77.
- ZHANG Sh Q, WANG W Q, ZHENG Y, et al. Study on the Flotation Separation of Modified Ti-bearing Blast Furnace Slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(3): 71-77.

Research Progress of Comprehensive Utilization of Ti-bearing Blast Furnace Slag

Xu Ying, Li Dandan, Yang Shanshan, Cai Yanqing

(College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The comprehensive utilization status of Ti-bearing blast furnace slag is reviewed from the aspects of overall utilization and partial utilization. It is pointed out that the focus and direction of the research on the partial utilization of blast furnace slag is to enrich titanium effectively into titanium-rich phase, separate and industrialize the productions. The feasibility of the perovskite phase, the titanite, the Ti-rich diopside, the Ti(C, N) and the anosovite phase as the titanium-rich phase in the slag is analyzed from the thermodynamic, the research progress of their crystallization is summarized. Finally, the feasibility of perovskite in slag separation by gravity separation and flotation is analyzed respectively.

Keywords: Ti-bearing blast furnace slag; Selective enrichment; Feasibility; Perovskite; Separation