

铝热还原含钛高炉渣制取钛硅铝合金

丁满堂

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的文章。在氩气保护下, 用铝还原含钛高炉渣制得钛硅铝合金。实验结果显示: 在 1500 °C, 氩气保护下, 铝粉占高炉渣的 30%~40%、石灰占 5%~15%、萤石 ≥5% 时, 还原得到的合金主要为钛硅相、铝硅相、钛相; 合金中钛、硅、铝的含量为分别 35%~40%、26%~33%、23%~32%, 钛、硅、铝的回收率分别为 73%~88%、84%~95%、67%~77%。

关键词: 冶金工程; 含钛高炉渣; 铝热还原; 提钛; 钛硅铝合金

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.06.009

中图分类号: TD989;TF805.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 06-0054-05

引用格式: 丁满堂. 铝热还原含钛高炉渣制取钛硅铝合金[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 54-58+66.

DING Mantang. Titanium-containing blast furnace slag produced titanium-silicon-aluminum alloy by aluminothermic reduction[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 54-58+66.

攀枝花钛资源占全国钛资源的 90%, 而攀枝花高钛高炉渣中的钛资源又占攀枝花钛资源的 50% 左右。攀枝花每年产生 600 万~700 万 t 含 20%~24% TiO₂ 的含钛高炉渣。加上攀枝花 1970 年高炉出铁以来, 历史积存的含钛高炉渣有 1.5 亿~2 亿 t。攀枝花二氧化钛含量高的高钛型高炉渣, 是宝贵的战略资源和二次资源。因此, 尽可能地综合利用攀枝花高钛型高炉渣, 是未来的发展方向。攀枝花高钛型高炉渣主要化学成分见表 1。

表 1 攀枝花高钛型高炉渣成分/%

Table 1 Composition of Panzhihua high titanium blast furnace slags

TiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	MFe	V ₂ O ₅	MnO ₂
20~24	20~30	8.0~8.9	17~19	14~16	3.0~4.2	1~3	0.2~0.25	0.3~0.5

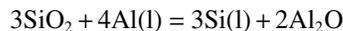
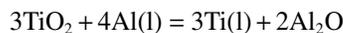
当前处理含钛高炉渣的工艺主要有 2 种思路, 第一种不提钛, 整体利用。通过使用含钛高炉渣来制作光催化原料、道路水泥、微晶玻璃、彩瓷、建筑材料、卫生瓷板、混凝土骨料等^[1-2]。这种思路在现阶段有效缓解了含钛高炉渣堆积压力, 缺点是造成钛资源损失不可回收。第二种提

取含钛高炉渣中的有价组分钛。主要工艺方法有: 选择性析出与解离提钛、酸浸提钛^[3-4]、碱处理提钛、盐处理提钛、高温碳化-低温氯化提钛^[5-6]、制取含钛合金^[7-9]等, 均未实现工业化应用。CN2013101343150 的专利申请公开了一种含钛高炉渣铝热法提钛工艺, 但未说明其产品钛、铝回收利用率大小与产品实物大小, 无法评价其优劣与可操作性。本研究采用铝热还原含钛高炉渣制取钛硅铝合金。本研究的创新之处在于还原温度与配料, 志在提供一种可操作的使用方法与产品实物可运用于指导生产借鉴使用。

1 工艺、原理

本研究采用的工艺路线为:

含钛高炉渣→粉碎→磁选除铁→配料→氩气保护下铝还原→冷却→渣、合金分离→钛硅铝合金
实验反应原理:



通过 HSC6.0 热力学软件计算铝热反应的温

收稿日期: 2022-04-17

作者简介: 丁满堂 (1971-), 男, 副教授, 主要从事钒钛铁矿冶金与教学。

度-标准自由能图见图1、2。从图1、2可知：只要是液态铝就能与含钛高炉渣的TiO₂、SiO₂反应生成Ti(l)、Si(l)。在1371℃，液态铝就能与部分SiO₂反应生成SiO(g)气体逸出反应生成的Ti(l)、Si(l)与反应物Al(l)一起生成钛硅铝合金。反应生成的SiO(g)气体逸出对合金没有影响。反应生成的钛硅铝合金与原渣相、新生成的渣相Al₂O₃等可以通过密度差异渣金分离方式分离，得到致密的钛硅铝合金。

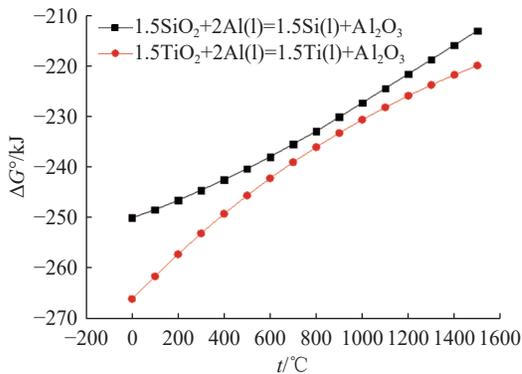


图1 含钛高炉渣铝热反应生成Ti、Si的T-ΔG°
Fig.1 T-ΔG° of Ti and Si generated by aluminothermic reaction of titanium-bearing blast furnace slags

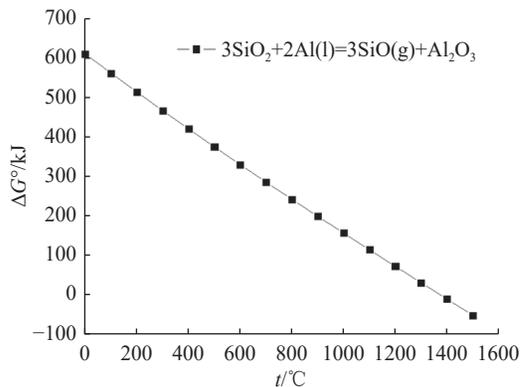


图2 含钛高炉渣铝热反应生成SiO的T-ΔG°
Fig.2 T-ΔG° of SiO generated by aluminothermic reaction of titanium-bearing blast furnace slags

在生产实践中，根据化学反应式计量关系式计算出含钛高炉渣中钛、硅全部参与反应所需材料的基础上按过量5%~10%进行理论配料，然后根据实验效果进行增减。

2 实验

实验原材料主要有：含钛高炉渣、铝粉工业级、石灰(CaO≥88%)、萤石分析纯。在高温竖式

气氛加热炉内进行。

实验方法、步骤：(1)将含钛高炉渣、铝粉、石灰、萤石粉碎至粒度≤0.5 mm；(2)将粉碎、除铁后固态含钛高炉渣、铝粉、石灰、萤石粉混合均匀；(3)将混合均匀物料放入氩气保护的还原反应装置中，进行还原冶金反应；(4)反应完毕，将反应产物隔绝空气冷却至室温后，经破碎、渣合金分离，得到钛硅铝合金。

3 结果分析与讨论

3.1 渣、合金分离

当反应温度为1500℃，保温0.5 h，含钛高炉渣为100 g时，产品冷却后，渣、合金分离界面清晰，很容易相互剥离，整体分离效果较好。但在渣中也存在少量弥散的小颗粒合金球形颗粒聚集，合金中也有少许夹杂。主要原因是试样量少，保温时间不够长，以致物质相互迁移分离时间不足。随试验样品量增加、保温时间延长、反应温度增高，分离效果会更好。

3.2 数据分析

3.2.1 铝影响

当反应温度为1500℃，保温0.5 h，含钛高炉渣为100 g、石灰10 g、萤石5 g时，铝用量对合金中成分影响见图3；对钛、硅回收率、铝利用率的影响见图4。由图3、4可知：(1)合金中Ti含量随用铝量的增大而增大。当用铝量超过合理用量后，Ti含量逐渐降低。主要原因是铝过量后，过量的铝会增大合金中铝含量，相应稀释合金中其他成分的含量了。铝用量不足，将会造成Ti还原出来的量不足，自然造成合金中Ti的品位与回收率降低。合理用铝量是30~40 g，Ti的含量、回收率35.47%~39.98%、50.87%~88.31%。

(2)合金中Si含量与回收率在还原剂Al足量时，铝用量影响不大。当Al不足量时，会随Al用量的增加而在增加。当Al过大时，还原出的Si量与Si回收率是相对稳定，但因合金中Al量增大，会相应降低Si品位含量。Si含量、回收率分别是33.49%~26.85%、75.47%~94.61%。

(3)合金中Al含量与Al回收率随用量的增大而增大。同时会因合金Al量过大，降低其他成分的相对含量。Al的含量、回收率分别是23.12%~32.44%、58.54%~75.07%。

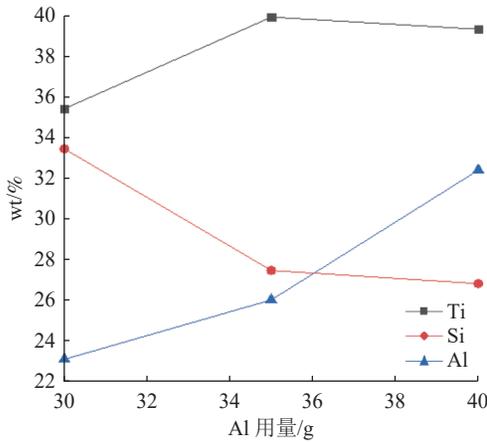


图3 铝用量对合金中成分影响
Fig.3 Effect of aluminum dosage on composition of alloy

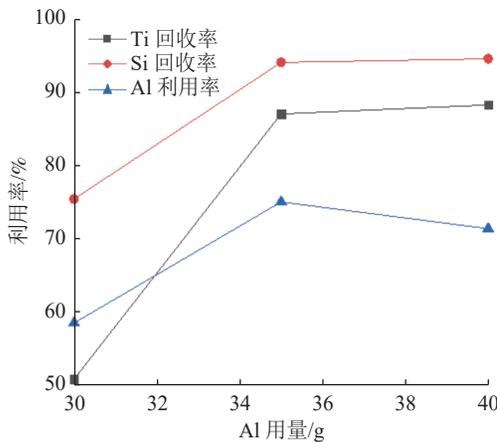


图4 铝用量对钛、硅回收率、铝利用率影响
Fig.4 Effect of aluminum dosage on titanium and silicon recovery and aluminum utilization rate

3.2.2 石灰影响

当反应温度为 1 500 °C，保温 0.5 h，含钛高炉渣为 100 g、铝 35 g、萤石 5 g 时，石灰用量对合金质量影响见 图 5；对钛、硅回收率、铝利用率影响见 图 6。从 图 5、6 可知，石灰用量在 5~15 g 时，渣金分离效果相对较好。渣中弥散的合金颗粒相对较少。同时，合金中夹渣也相对较少。此时，钛、硅、铝的回收率、利用率都相对较高，分别为 73.38%~88.14%、83.90%~95.27%、67.00%~76.90%。石灰的作用在于与反应产物氧化铝一起形成低熔点的 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 1 535 °C）或 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 1 455 °C）渣，降低渣相熔点，使渣在反应温度范围内呈流动性良好的熔渣，便于渣与合金分离良好。既减少渣中弥散的合金量，又促进合金的分离、沉降、聚集长大，减少合金中的夹杂（渣）。当 CaO 过多，渣相中

高熔点物 (>1 700 °C) $\text{CaO}+3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合相会增大，相应提高渣的熔点，渣的流动性降低，不利于合金沉降分离聚合增大。当 CaO 过少， Al_2O_3 会相对增加，会增加渣相中高熔点物 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 1 604 °C）、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 1 755 °C）、 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 1 950 °C）的量，相应提高渣的熔点，渣的流动性降低，不利于合金沉降分离聚合长大。

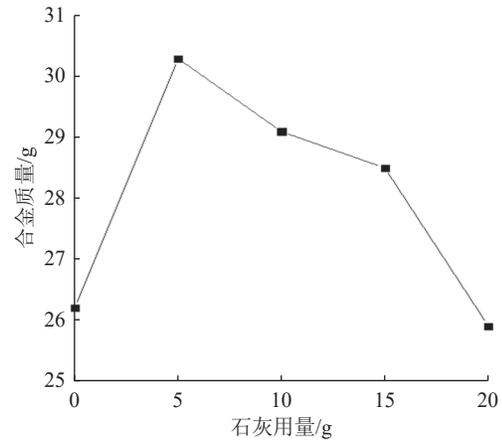


图5 石灰用量对合金质量影响
Fig.5 Effect of lime dosage on alloy quality

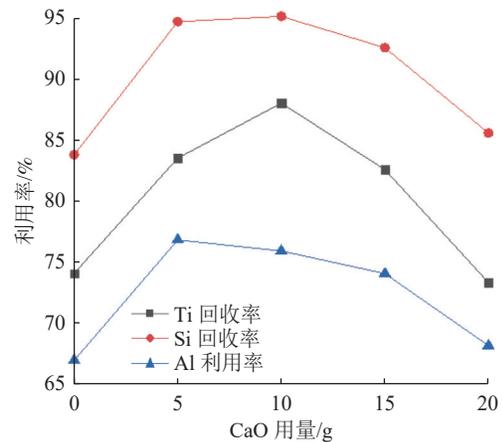


图6 石灰对钛、硅回收率、铝利用率影响
Fig.6 Effect of lime on recovery rate of titanium and silicon and utilization rate of aluminum

从 图 5、6 可知：石灰用量在 5~15 g 时，渣金分离效果相对较好。渣中弥散的合金颗粒相对较少。同时，合金中夹渣也相对较少。此时，钛、硅、铝的回收率、利用率都相对较高，分别为 73.38%~88.14%、83.90%~95.27%、67.00%~76.90%。石灰的作用在于与反应产物氧化铝一起形成低熔点的 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 1 535 °C）或 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 1 455 °C）渣，降低渣相熔

点，使渣在反应温度范围内呈流动性良好的熔渣，便于渣与合金分离良好。既减少渣中弥散的合金量，又促进合金的分离、沉降、聚集长大，减少合金中的夹杂（渣）。当CaO过多，渣相中高熔点物（ $>1700\text{ }^\circ\text{C}$ ） $\text{CaO}+3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合相会增大，相应提高渣的熔点，渣的流动性降低，不利于合金沉降分离聚合增大。当CaO过少， Al_2O_3 会相对增加，会增加渣相中高熔点物 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 $1604\text{ }^\circ\text{C}$ ）、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 $1755\text{ }^\circ\text{C}$ ）、 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ （熔点 $1950\text{ }^\circ\text{C}$ ）的量，相应提高渣的熔点，渣的流动性降低，不利于合金沉降分离聚合长大。

3.2.3 萤石影响

当反应温度为 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 0.5 h ，含钛高炉渣为 100 g 、铝 35 g 、石灰 10 g 时，萤石用量对合金质量影响见图7；对钛、硅回收率、铝利用率影响见图8。从图7、8可知：助熔剂萤石用量 $\geq 5\text{ g}$ 时，渣金分离效果相对较好。渣中弥散的合金颗粒相对较少。同时，合金中夹渣也相对较少。此时，钛、硅、铝的回收率、利用率都相对较高，分别为 $57.92\%\sim 87.23\%$ 、 $66.11\%\sim 94.35\%$ 、 $52.71\%\sim 75.35\%$ 。助熔剂萤石的作用在于降低渣相熔点与粘度，使渣在降低的温度范围内呈流动性良好的熔渣，便于渣与合金分离良好。既减少渣中弥散的合金量，又促进合金的分离、沉降、聚集长大，减少合金中的夹杂（渣）。

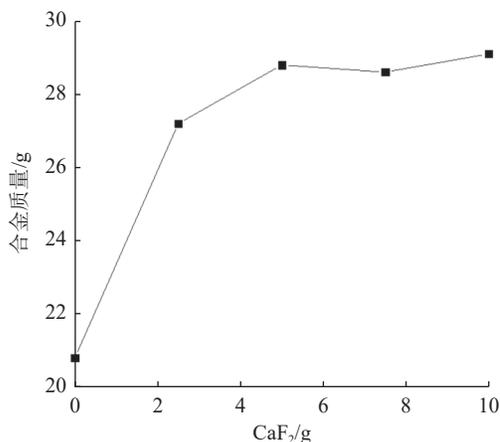


图7 萤石对合金质量影响
Fig.7 Effect of fluorite on alloy quality

3.2.4 温度影响

含钛高炉渣为 100 g 、铝 35 g 、石灰 10 g 、萤石 5 g ，保温 0.5 h 时，温度对合金质量影响见图9。从图9可知：（1）当温度 $\geq 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 后，合

金质量相对较大，大于 28 g ；（2）温度 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ，合金较少，只有 15.8 g ；（3）温度大于 $1525\text{ }^\circ\text{C}$ 后，合金增加量不多。主要原因是温度低于 $1475\text{ }^\circ\text{C}$ 时，渣金相互弥散，合金聚集物较小，成型的大块合金极少。只有当反应温度 $\geq 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时，渣、合金才相对分离良好。反应温度越高，渣、合金分离效果越好，合金聚集物更加呈完整的一个整体，故本实验将反应温度定在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间 0.5 h 。

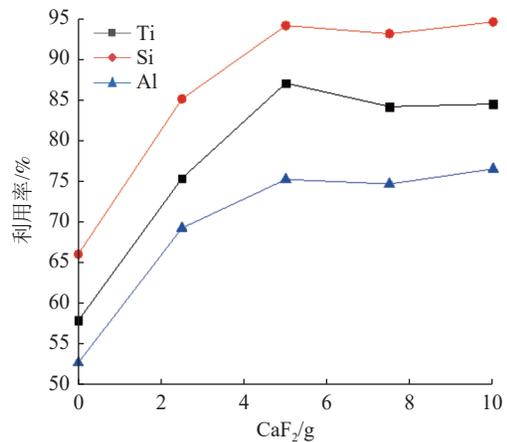


图8 萤石对钛、硅回收率、铝利用率影响
Fig.8 Effect of fluorite on titanium and silicon recovery and aluminum utilization rate

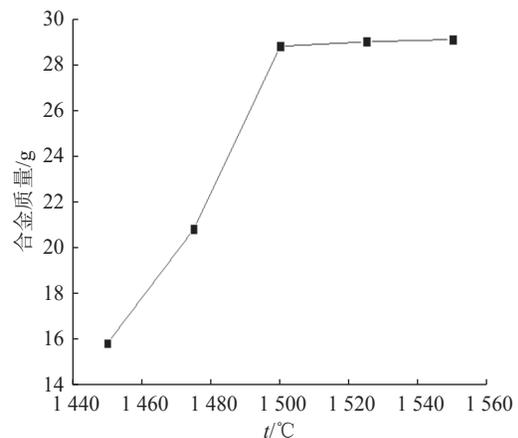


图9 温度对合金质量的影响
Fig.9 Effect of temperature on alloy quality

3.3 合金相组成

合金产品的SEM图见图10。从图10可知：（1）合金组织主要由3种物相组成，分别是Ti相、TiSi相、AlSi相。物相中3种物相的比例是变化的。其变化规律与还原剂的用量相关联。当铝还原剂用量合适时，3种物相组成为钛高，硅适中，铝含量低。（2）还原剂量不足时，钛含量

相对不高, 铝量很少, 硅相对量较高。高炉渣中的钛还原相对不足, 硅基本都还原。(3) 还原剂铝量合适, 高炉渣中硅基本都还原出来, 钛大部分也被还原出来, 铝的量较少。(4) 还原剂铝量过量较大时, 当大部分是钛相, 硅基本都已经还原出来。铝相将随用铝量的增加而增加, 钛相与硅相将随之下降。

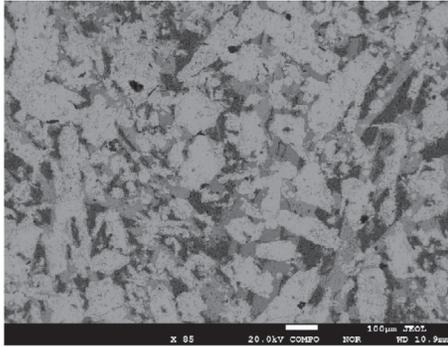


图 10 合金组织 SEM
Fig.10 SEM of alloy structure

4 结 论

(1) 在 1 500 °C 左右铝还原含钛高炉渣可获得钛硅铝合金。

(2) 在铝还原含钛高炉渣制取钛硅铝合金过程中, 较佳的配铝量为含钛高炉渣的 30%~40%, 石灰为含钛高炉渣的 5%~15%; 萤石为含钛高炉渣的 5%。

(3) 应选用 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系组成, 其有利于渣合金分离, 降低合金损失, 减少合金中的带渣量, 提高合金收得率。

(4) 钛硅铝合金中的相组成为 Ti 相、TiSi 相、AlSi 相。

(5) 合金中钛、硅、铝的含量分别为 35%~40%、26%~33%、23%~32%, 钛、硅、铝的回收率、利用率分别为 73%~88%、84%~95%、67%~77%。

(6) 还原剂铝不宜过多, 否则会增大合金中铝的相对含量, 减少钛、硅的相对含量。

参考文献:

[1] 赵青娥, 张继东, 杨仰军, 等. 快速还原熔炼含钛炉渣的方法[P]. 中国专利 201510711318.5

ZHAO Q E, ZHANG J D, YANG Y J, et al. Method for rapid reduction and smelting of titanium-containing slag[P]. China Patent, 201510711318.5

[2] 王勋, 韩跃新, 李艳军, 等. 钒钛磁铁矿综合利用研究现状[J]. 金属矿山, 2019(6):33-37.

WANG X, HAN Y X, LI Y J, et al. Research status on comprehensive development and utilization of vanadium-titanium magnetite[J]. Metal Mine, 2019(6):33-37.

[3] SUI L, ZHAI Y. Reaction kinetics of roasting high-titanium slag with concentrated sulfuric acid[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3):848-853.

[4] 高洋. 高钛高炉渣综合利用现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2019(1):6-10.

GAO Y. Present situation and prospect of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):6-10.

[5] 龙雨, 张新建, 李书兰, 等. 含钛高炉渣高温碳化制备 TiC 影响因素研究[J]. 重庆理工大学学报, 2017, 31(8):93-97

LONG Y, ZHANG X J, LI S L, et al. Study on influence factors of high temperature carbonization of Ti-bearing blast furnace slag for preparation of TiC[J]. Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science), 2017, 31(8):93-97

[6] 张利凡, 丁满堂, 何翠萍, 等. 含钛高炉渣火法提钛研究[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(10):94-96

ZHANG L F, DING M T, HE C P, et al. Extracting titanium from titanium-containing blast furnace slag by pyrometallurgy[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(10):94-96

[7] 丁满堂. 含钛高炉渣真空减压碳化还原提钛研究[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(1):39-41..

DING M T. Study on vacuum carbonization reduction of extraction titanium from titanium-bearing blast furnace[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(1):39-41.

[8] 郝百川, 李子越, 贾东方, 等. 含钛高炉渣的综合利用[J]. 矿产综合利用, 2020(6):1-6.

HAO B C, LI Z Y, JIA D F, et al. Comprehensive utilization of blast furnace slag containing titanium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):1-6.

[9] 许莹, 李单单, 杨姗姗, 等. 含钛高炉渣综合利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2021(1):23-28.

XU Y, LI D D, YANG S S, et al. Research progress of comprehensive utilization of Ti-bearing blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):23-28.

(下转第 66 页)

on grey correlation method[J]. Highway, 2019, 64(5):23-29.

[18] 杜二鹏, 马松林, 景海民. 基于灰色系统理论的沥青路面使用性能预测[J]. 同济大学学报, 2010, 08(11):4-11.

DU E P, MA S L, JING H M. Prediction of asphalt pavement service performance based on grey system theory[J]. Journal of Tongji University, 2010, 08(11):4-11.

Road Performance of Mica Powder Modified Asphalt Mixture

FENG Chao, BAO Huiming, BAO Huan, ZHAN Wei, YAN Shi
(College of Civil and Construction Engineering, Guilin University of Technology,
Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. In order to investigate the basic road performance of mica powder modified asphalt mixture, modified asphalt with 0%, 3%, 5%, 7%, 9%, and 11% content was prepared. Through rotational viscosity test, penetration test and Fourier infrared spectroscopy test, the performance of mica powder modified asphalt was analyzed. AC-20 mica powder modified asphalt mixture was prepared to explore its road performance and the influence law of mica powder dimension content on asphalt mixture road performance was determined by grey correlation analysis. The test results show that the addition of mica powder can reduce the temperature sensitivity of the asphalt, and the addition of mica powder to the asphalt only causes physical blending. As the content of mica powder increases, the improvement effect of mica powder on asphalt pavement performance first increases and then decreases. When the content of mica powder is 7%, the road performance of mica powder modified asphalt mixture reaches the best. The grey correlation analysis shows that the influence degrees of mica powder dosage on road performance indicators are high temperature stability > moisture stability > low temperature crack resistance.

Keywords: Ceramics and composites; Road engineering; Road performance; Mica powder modified asphalt; Viscosity temperature property; Grey correlation



(上接第 58 页)

Titanium-containing Blast Furnace Slag Produced Titanium-silicon-aluminum Alloy by Aluminothermic Reduction

DING Mantang

(College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. At the protection of argon gas, titanium-containing blast furnace slag produced titanium-silicon-aluminum alloy by aluminothermic reduction. The test result shows at 1 500 °C, at the protection of argon gas, when aluminum powder accounts for 30%~40% of blast furnace slag, lime accounts for 5%~15% and fluorite ≥ 5%, the alloys obtained by reduction are mainly titanium-silicon phase, aluminum-silicon phase, titanium phases. In the alloy, the content of titanium, silicon, aluminum were 35%~40%, 26%~33%, 23%~32%, respectively. The recoveries of titanium, silicon, aluminum were 73%~88%, 84%~95%, 67%~77%, respectively.

Keywords: Metallurgical engineering; Titanium-bearing blast furnace slag; Aluminothermic reduction; Extraction titanium; Titanium-silicon-aluminum alloy