

含钛高炉渣选择性析出分离技术研究进展*

易小祥^{1,2}, 李亚伟¹, 杨大兵²

(1. 武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉, 430081; 2. 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉, 430081)

摘要: 简述了攀钢含钛高炉渣综合利用研究现状, 指出了选择性富集、长大和分离钙钛矿技术是提取渣中钛元素、达到含钛高炉渣综合利用目的最有效途径之一, 并分析了影响该技术的相关因素。

关键词: 攀钢高炉渣; 钙钛矿; 选择性富集; 长大; 分离; 影响因素

中图分类号: TF534.2; X757 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2007)06-0042-05

State of Arts: Selective Separation of Ti-bearing Blast Furnace Slag

YI Xiao-xiang, LI Ya-wei, YANG Da-bing

(Hubei Province Key Laboratory of Ceramics and Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Some kinds of comprehensive utilization technologies for recovering titanium from Ti-bearing blast furnace slag have briefly been summarized in this paper. Based on the above, selective enriching of perovskite, and its growth and separation technology is regarded as one of the most effective approaches to extract Ti element from the slag and to comprehensively utilize Ti-bearing blast furnace slag. Some factors related to the technology also have been discussed.

Key words: Ti-bearing blast furnace slag from PanSteel; perovskite; selective enriching; growth; separation; influencing factors

1 引言

我国蕴藏着极为丰富的钒钛磁铁矿, 主要集中在攀枝花-西昌地区, 其钒钛磁铁矿储量达 57 亿吨, 占世界钛资源储量的 35.02%, 占全国钛总储量的 90.54%^[1], 数量相当可观。攀西地区的 TiO₂ 伴生于钒钛磁铁矿中, 在回收钒钛磁铁矿时, 一半左右进入磁选尾矿, 一半左右存在于铁精矿中。当对铁精矿进行冶炼时, 钛元素以氧化物、碳氮化物等形式进入渣相, 这种渣含 22%~25% TiO₂, 含钛矿物弥散地分布于炉渣中^[2-3], 很难被分离出来^[4-5]。攀

钢每年排放 200~300 万吨含钛高炉渣, 大量的炉渣堆积如山, 既浪费资源, 又污染环境。因此研究如何综合利用含钛高炉渣具有重要的意义。

从上世纪 60 年代起我国就开展了含钛高炉渣综合利用的研究工作, 60 年代末重庆大学用承德钛精矿配制成近似的含钛高炉渣(41.70% TiO₂) 在 50 kVA 实验室电炉上冶炼硅钛铁合金获得成功^[6], 此后又研究了攀钢渣用作混凝土骨料、水泥混合材料、道路水泥和大坝水泥, 于 1976 年开始在十九冶、攀钢、攀矿及市政建设中大量应用^[7]; 1997 年中国建材研究院与攀枝花钢铁研究院合作, 用攀钢高钛渣

* 收稿日期: 2007-04-13; 修回日期: 2007-10-30

基金项目: 湖北省自然科学基金(2005ABA018) 以及湖北省高校优秀中青年科技创新团队计划资助项目

作者简介: 易小祥(1982-), 男, 湖北钟祥人, 硕士研究生, 主要从事选矿、烧结和球团方面的研究。

部分代替熟料试验生产水泥,得到的水泥也达到国家标准^[8];西南工学院在1998年用熟料、攀钢高钛渣、激发剂、外加剂等生产道路水泥,结果也同样达到了国家标准要求^[9]。在提取TiO₂方面,中国核动力研究设计院的王道奎^[10]、重庆硅酸盐研究所的杨大为等人^[11]通过盐酸处理攀钢高炉渣生产钛白获得中国发明专利;攀枝花钢铁研究院陈启福等人提出了一种由含钛高炉渣提取TiO₂和Sc₂O₃的方法^[12-13];攀钢研究院用攀钢含钛高炉渣制取TiCl₄^[14]。东北大学的张力、李光强等人研究了改性处理对高钛渣中钛组分选择性富集以及富钛相金红石晶体析出长大的影响^[15];武汉科技大学的李慈颖等人研究探讨了这种含钛高炉渣在耐火材料中应用的可能性^[16]。但至今这些方法的工业规模推广使用还十分有限^[17]。以上综合利用的共同点是:规模小,处理量少;钛回收率低,经济效益较差。显然,综合利用攀钢高炉渣必须要做到:(1)处理量要大;(2)合理利用钛资源;(3)具有明显的经济效益。针对这种情况,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^[18]。

2 选择性富集、长大和分离的影响因素

一般而言,处理大宗炉渣最经济的方法是选矿分离,可以采用选矿方法从含钛高炉渣中分离钛应是首选技术。前人也做过类似的尝试^[19],但未成功,其原因是攀钢高炉渣属人造矿,渣中含钛矿物的主要特征可归纳为两点:“分散”和“细小”。“分散”指渣中钛至少分散在五种矿物相中:钙钛矿、富钛透辉石、攀钛透辉石、尖晶石、碳氮化钛;“细小”指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出来。解决的办法是对渣进行预处理,把分散到多种矿物相中的钛尽可能地富集到一种矿物相中,实现由分散到集中的转化,然后再促使富集钛的矿物相长大粗化,达到选矿分离对粒度的要求,实现从“细小”到“粗化”的转化,通过选矿的方法将钛以钙钛矿的形式分离出来。

东北大学基于攀钢高炉渣的矿物特点^[4],经过深入系统研究,在实验室开发出攀钢高炉渣选择性分离技术,该技术通过对高炉熔渣进行改性处理,使85%以上的、分散于五种矿物相中的TiO₂富集到钙

钛矿中^[20],实现了钛的选择性富集。采用必要的热处理措施,控制熔渣的结晶过程,可使渣中钛大部分以钙钛矿相存在,实现选择性析出,使钙钛矿相的平均晶粒尺寸达到100~110 μm的范围,为后续的选择性分离环节创造了必要的条件,实现钙钛矿从细小到粗大的转化。影响钙钛矿结晶和长大的因素很多,主要有:碱度、熔化温度、降温速率、添加剂、以碳氮化钛为中心富集和氧化气氛等。

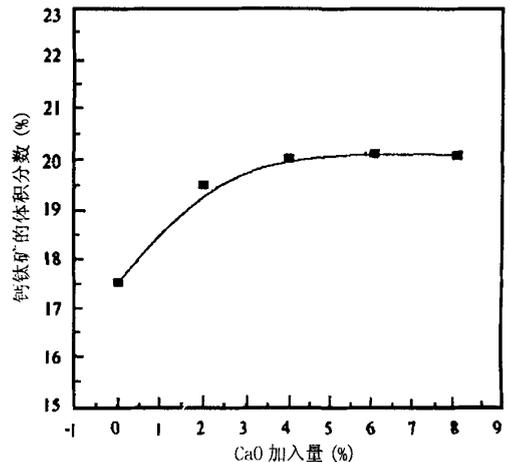


图1 CaO加入量对钙钛矿相结晶量的影响

Fig. 1 Amount of CaO rate on the precipitation of perovskite phase

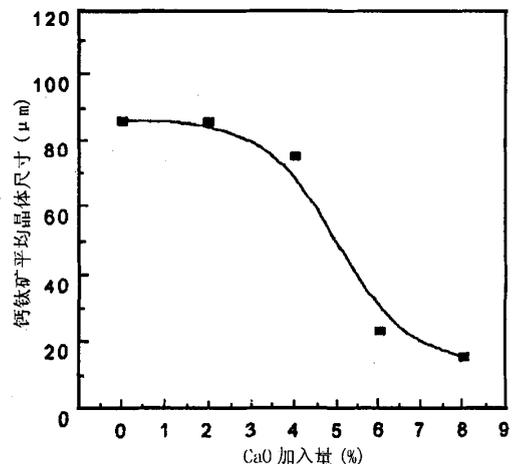


图2 CaO加入量对钙钛矿平均晶体尺寸的影响

Fig. 2 Amount of CaO rate on the precipitating of perovskite size

2.1 碱度的影响

碱度对钙钛矿结晶及生长有双重影响(如图1、2所示)。加入适量(如5wt%)氧化钙,可使熔渣中

氧化钙的活度增加,必然利于氧化钙与渣中氧化钛的反应向正向进行,促进富钛相——钙钛矿的结晶与析出^[21-23];但氧化钙加入量过多(>8wt%),使熔渣粘度及熔化温度显著提高,也增大了钙的硅、铝酸盐等析出的热力学趋势,反而抑制钙钛矿结晶长大。渣中钙钛矿晶粒生长与氧化钙含量的关系显示,随氧化钙加入量提高,钙钛矿由粗大的树枝晶转变为细小等轴晶,说明加入过多氧化钙不利于钙钛矿晶体粗化^[24-25]。

2.2 热处理条件的影响

热处理条件(熔化温度、降温速率等)对钙钛矿的结晶量存在明显影响。已有报道攀钢高炉渣钙钛矿开始析出温度为1400℃左右^[26],当熔化温度较低(如1430℃)时,熔体中仍然存在大量的近程有序排列的钙钛矿晶坯,一旦热处理温度低于钙钛矿结晶开始温度,这些弥散分布的晶坯就会形成晶核,并竞相生长。由于其具有大致相同的晶体尺寸,粗化困难,钙钛矿晶粒细小。当熔化温度高至1470℃并保温30min时,原有钙钛矿相能充分熔化,消除了未熔的晶体残片,与此同时,构成钙钛矿的Ca²⁺、TiO₃²⁻离子和离子团的微区富集和近程有序的离子团的数量也有可能减少,使熔体成分均匀性得到改善,有利于钙钛矿晶体的长大与粗化;另一方面,在五种矿相中最先析出的相是尖晶石,然后依次是碳氮化钛、钙钛矿、透辉石,而钙钛矿和透辉石的结晶温差近100℃,所以提高熔化温度,使钛从其它含钛矿物如富钛透辉石和攀钛透辉石的离子团中解离出来,使之在冷却过程中,钛元素尽量富集在钙钛矿相中,促进钙钛矿结晶量的增加。

降温速率也显著影响钙钛矿相结晶与晶粒尺寸长大。根据玻璃形成动力学理论,晶体的成核速率与晶粒的生长速率均随熔体粘度的降低而增大,当冷却速度较快时,熔体粘度迅速增大,使得构成钙钛矿的Ca²⁺、TiO₃²⁻传输困难,降低了晶体成核与生长速率,如图3、4所示,不仅使结晶量减小,而且晶体来不及粗化,组织细小^[28]。缓慢冷却时,钙钛矿晶体多数为粗大的块状及短柱状^[29],而当冷却速率较大时,大多为细小的块状等轴晶以及没有充分粗化的树枝晶。由于缓慢冷却时结晶作用缓慢进行,晶核数量少,且有利于晶体的粗化。而快速冷却时不平衡结晶程度加重,晶体易于生长成表面能较大

的树枝状^[27-28],不利于钙钛矿相的粗化。因此,为使钙钛矿充分析出并长大粗化,应尽量降低降温速率。

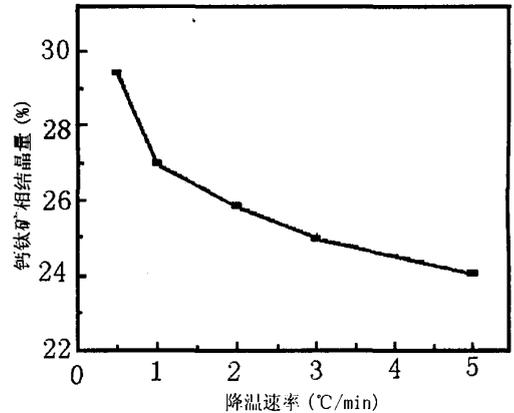


图3 降温速率对钙钛矿相结晶量的影响
Fig.3 Effect of cooling rate on the precipitation of perovskite

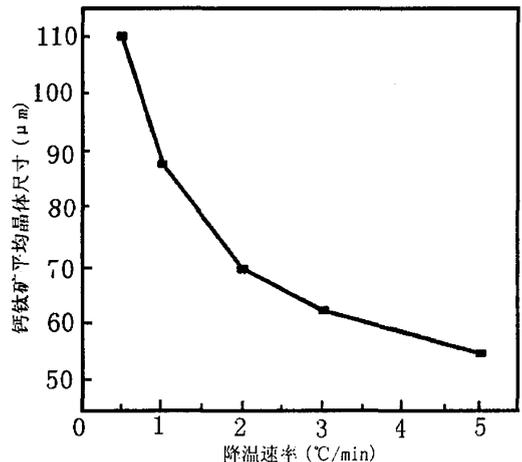


图4 降温速率对钙钛矿相平均晶粒尺寸的影响
Fig.4 Effects of cooling rate on the precipitating of perovskite size

2.3 添加剂的影响

粘度是冶金熔体重要的物理化学性质之一,在均相熔体中,粘度表征了负离子团的几何结构及聚合程度,负离子团越复杂,熔体粘度越大。同时粘度的大小也反映了负离子团的大小及其运动的难易程度。而钙钛矿结晶过程进行的难易程度取决于TiO₃²⁻离子团的扩散,因此降低渣的粘度有利于钙钛矿相的生成和长大。添加MnO、Fe₂O₃、CaF₂等能降低高温时渣的粘度^[25],比较而言MnO的效果最

好,但其售价太高,而 CaF_2 的效果和 MnO 相近,且价格便宜,所以一般选择 CaF_2 做添加剂,图 5 给出了 CaF_2 的加入量与粘度的关系。

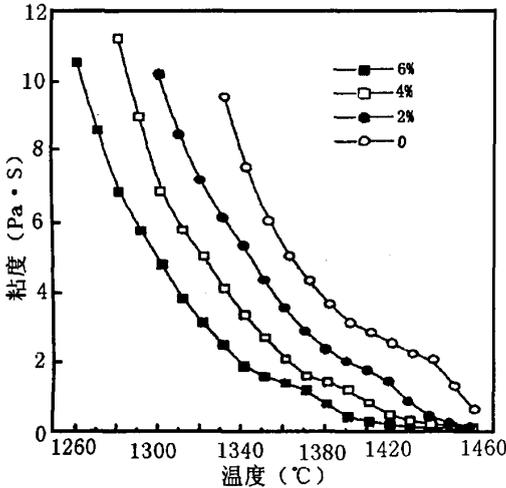


图 5 萤石加入量与渣粘度的关系

Fig. 5 The relationship between CaF_2 rate and viscosity

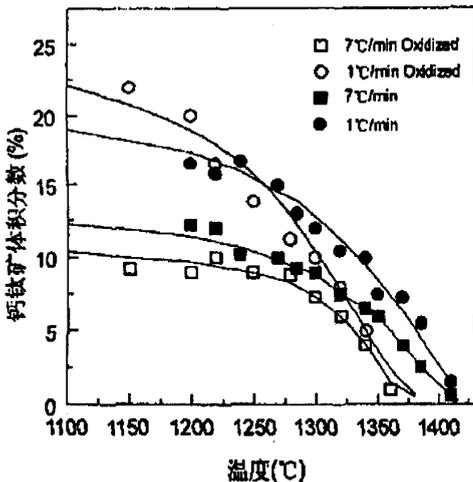


图 6 未氧化渣和氧化后渣中钙钛矿体积分数

Fig. 6 The volume fraction of perovskite phase in unoxidized slag

2.4 结晶中心的影响

攀钢高炉渣中含有 1% 左右的碳氮化钛,其熔点高,在缓冷过程中是最早析出的矿物,以弥散的固体质点存在,有关文献报道^[21]在重熔处理过程中,可做钙钛矿相非均质形核核心。在钙钛矿颗粒中存在 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的微粒包裹体,其颗粒提供了钙钛矿形核的衬底,同时它又是钙钛矿的有效结晶核心,使钙钛矿以异质晶核为基础析出长大。

2.5 氧化气氛的影响

为了将高炉渣中的 $1/5 \sim 1/4$ 的 Ti^{2+} 和 Ti^{3+} 转化成 Ti^{4+} ,提高高温时 TiO_2 的活度^[30],从而有利于钙钛矿相的生成,可以喷适量氧气。但是因渣中氧位的提高却限制了钙钛矿晶粒长大,这是因为能使熔渣粘度降低的低价态铁离子被氧化成高价态铁离子,使渣的粘度提高;同时,氧化过程使渣中高熔点 TiC 和 TiN 固体颗粒减少或消失,从而导致钙钛矿晶体异质形核数目减少,降低了钙钛矿开始析出温度,使钙钛矿的结晶区间变小,不利于晶粒粗化,晶粒度较小,体积分数有所提高(如图 6 所示)。

从以上来看,尽管渣中氧位提高对钙钛矿晶粒成长产生一定不利影响,但经过氧化处理后渣中钙钛矿结晶完整,与基底矿物之间的连生关系简单,有利于矿物的单体解离,为后续的选矿试验创造了好的条件;同时渣中低价组分的氧化会释放出化学热使渣温提高^[31-33],节约了能源,所以选择在高温时喷适量的氧气。

3 结束语

综上所述,选择性富集、长大和分离技术是提取攀钢含钛高炉渣的有效方法之一,但从目前该技术现状和进行的试验来看,选出的钙钛矿中 TiO_2 品位只有 35% ~ 40%,结果并不令人满意。目前要解决的问题就是在改性过程中进一步优化钙钛矿长大的工艺参数,同时改变钙钛矿和其它矿物的伴生状况,为下一步的选矿试验提供更好的条件。在选矿试验中,找到合适的捕收剂、起泡剂和调整剂,尽量提高选出的钙钛矿的品位和钛元素的回收率,达到综合利用的目的。

参考文献:

- [1] 邓国珠. 钛冶金的发展和方向讨论[J]. 稀有金属, 2002, 26(5): 391-396.
- [2] 余颂国. 攀钢西渣场开发利用可行性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
- [3] 隋智通, 张培新. 硼渣中硼组分选择性析出行为[J]. 金属学报, 1997, 33(9): 943-951.
- [4] 姜太平. 含钛高炉渣富 Ti 相选择性富集和长大研究[D]. 沈阳: 东北大学, 1999.
- [5] Xia Y H, Li B, Sui Z T. Computer simulation of phase separation in glass[J]. Journal of Northeastern University,

- 1999,20(5):511-514.
- [6] MA Jun-wei, SUI Zhi-tong, CHEN Bing-chen. Titanium from treated slag by gravity separating or flotation[J]. Trans. Nonferrous. met. soc. China. 2000, 10(4):520-523.
- [7] 徐楚韶,李祖树. 高炉钛矿渣的综合利用(1)[J]. 钒钛, 1993,(5):47-50.
- [8] 嵇琳,任祥泰,赵鹰立,等. 用攀钢高炉残渣生产水泥[J]. 中国建材科技,1997,6(6):37-41.
- [9] 方荣利,金成昌,许安益. 利用钛矿渣生产道路水泥的试验[J]. 水泥,1998,(7):1-3.
- [10] 王道奎,雷茂林,等. 用稀盐酸处理高炉渣的方法[P]. 中国专利:94108086.2,1994.
- [11] 杨大为,杨小萍,等. 用盐酸分解高炉渣制取化工产品的方法[P]. 中国专利:89105865.6,1989.
- [12] Lou T P, Li Y H, Sui Z T. Study of precipitation of perovskite phase from the oxide slag[J]. Acta Metall. Sin. . 2000,36(2):141-144.
- [13] Li C X, Sui Z T, Li Y H, Computer simulation of perovskite phase pattern on the section of solidified slag[J]. Iron & Steel. , 2001,36(9):4-6.
- [14] S. Huet, T. Belmonte, J. M. Thiebaut, S. Bockel, H. Michel. Reduction of TiO₂ assisted by a microwave plasma at atmospheric pressure[J]. Thin Solid Films, 2005,(11):63-67.
- [15] 马俊伟,隋智通,陈炳辰. 改性高炉渣中钛的赋存状态及分离可能性的研究[J]. 矿产综合利用,2000,(2):22-26.
- [16] 李慈颖,李亚伟,高运明,等. 高钛渣提取碳氮化钛的研究[J]. 钢铁钒钛,2006,27(3):5-9.
- [17] 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.
- [18] 攀钢高炉渣综合利用技术研究[R]. 攀枝花:攀钢研究院,1998.
- [19] Sui Z T, Zhang P X. Selective precipitating behavior of the boron components from the boron slags[J]. Acta Metall. Sin. , 1997,33(9):943-951.
- [20] 王明玉,张力,隋智通,等. 含钛高炉渣中钛组分最佳富集相的选择[J]. 材料与冶金学报,2005,4(3):175-177.
- [21] Li Y H. Selective precipitation and growth of perovskite phase in titanium-bearing blast furnace slag[D]. Shenyang: Northeastern University, 2000.
- [22] 李辽沙,隋智通. TiO₂ 选择性富集的物理化学行为[J]. 物理化学学报,2001,17(9):845-849.
- [23] 郭培民,赵沛. 从相图分析含钛高炉渣选择性分离富集技术[J]. 钢铁钒钛,2005,26(2):5-10.
- [24] Xia Y H, Lou T P, Sui Z T. Study on micrographies of perovskite crystallization[J]. Journal of Northeastern University, 2001,22(3):307-310.
- [25] 李玉海,娄太平,隋智通. 含钛高炉渣中 CaO 和 MnO 对钙钛矿结晶的影响[J]. 钢铁研究学报,2000,12(3):1-4.
- [26] 李玉海,娄太平,隋智通. 钢渣对含钛高炉渣粘度及钙钛矿结晶行为的影响[J]. 沈阳工业学院学报,2002,21(2):6-9.
- [27] 李会莉. 热处理温度对含钛炉渣中钙钛矿相结晶的影响[J]. 沈阳工业学院学报,2000,19(2):91-94.
- [28] 李会莉. 热处理温度与含钛高炉渣中钙钛矿相结晶量和晶粒度关系的研究[J]. 冶金能源,2000,19(4):25-27.
- [29] LI Ying, LIU Cheng-jun, JIANG Mao-fa, CHENG Nai-liang, ZOU Jun-su. Physico-chemical properties of titania slag during cooling process[J]. Journal of Iron & Steel. , Research, 2004,16(3):68-70.
- [30] Zhengzhong Guo, Li Zhang, Zhitong Sui. Effects of Oxidation on the Partitioning of Ti Components in Ti-bearing Blast Furnace Slag[J]. Journal of Northeastern University, 2006,27(9):1011-1013.
- [31] 隋智通,郭振中,张力等. 含钛高炉渣中钛组分的绿色分离技术[J]. 材料与冶金学报,2006,5(2):93-97.
- [32] Lou T P, Li Y H, Sui Z T. Study of precipitation of perovskite phase from the oxide slag[J]. Acta Metall. Sin. . 2000,36(2):141-144.
- [33] Wang M. Y. , Zhang L. N. , Sui Z. T. , and Tu G. F. , Temperature change during oxidization of titanium-bearing slag usng air[J]. Chin. J. Process Eng. (in Chinese), 2005,5(4):407.