

含钛高炉渣提钛技术研究现状及展望

居殿春^{1,2*}, 武兆勇¹, 张荣良^{1,2}, 王海风³, 王 锋³, 严定鏊³

(1. 江苏科技大学(张家港)冶金与材料工程学院, 江苏 张家港 215600;

2. 江苏科技大学(张家港)产业技术研究院精细冶金研究所, 江苏 张家港 215600;

3. 钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:含钛高炉渣是钒钛磁铁矿高炉炼铁工艺的主要固体废弃物,是钢铁工业固废资源化综合利用的难点和热点。近年来含钛高炉渣的综合利用更侧重于钛元素的提取技术研究,从湿法冶金(硫酸法、盐酸法、硫酸-盐酸法、氨水法)和火法冶金(碳化法、钠化法、熔盐法、铝热法)两大类工艺流程概述了含钛高炉渣提钛技术的研究进展。不同提钛工艺流程各有优缺点,但总体而言,尤其是在目前较为严苛的环境政策条件下,火法冶金工艺流程更具工业化应用前景。

关键词:含钛高炉渣;钒钛磁铁矿;固体废弃物;综合利用

中图分类号:X757

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)S-0104-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.022

Research progress and prospect on titanium extraction from titanium-bearing BF slag

JU Dian-chun^{1,2*}, WU Zhao-yong¹, ZHANG Rong-liang^{1,2}, WANG Hai-feng³,
WANG Feng³, YAN Ding-liu³

(1.School of Metallurgical and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology (Zhangjiagang), Zhangjiagang 215600, China; 2.Fine Metallurgy Institute, Zhangjiagang Industrial Technology Research Institute, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, China; 3.State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Titanium-bearing blast furnace (BF) slag is the main solid waste from BF ironmaking process with vanadium-titanium magnetite as raw materials. It is a difficult point for the comprehensive utilization of solid waste resources in the steel industry. In recent years, the research on comprehensive utilization of titanium-bearing BF slag focuses more on extraction technology of titanium element. In this paper, the research progress in extraction technology of titanium-bearing blast furnace slag is summarized from two categories: hydrometallurgy (sulfuric acid method, hydrochloric acid method, sulfuric acid-hydrochloric acid method, and ammonia-water method) and fire metallurgy (carbonation, sodium method, molten salt method, and aluminothermics). There are advantages and disadvantages in different technologies of titanium extraction, but in general, especially under the conditions of strict environmental protection policy, the fire metallurgy processes have a broader industrial application prospect.

Key words: titanium-bearing blast furnace slag; vanadium-titanium magnetite; solid wastes; comprehensive utilization

含钛高炉渣是钒钛磁铁矿经过高炉炼铁后产生的副产物。含钛高炉渣是一种宝贵的钛资源,但因缺少高效的处理工艺,含钛高炉渣大量堆积,对环境污染治理带来了巨大压力。随着钛资源的日益短缺和环保力度的不断加大,含钛高炉渣资源化再利用一直是国内研究探索的重点。

含钛高炉渣的处理方法有两种:提钛技术和非提钛技术。非提钛技术将含钛高炉渣作为建筑材料、肥料、光催化剂和抗菌材料的原料。但是非提钛

技术的含钛高炉渣使用量低,难以解决其日益堆积的难题,同时还造成了含钛高炉渣中钛资源的浪费。本文从湿法和火法两个方面介绍了目前国内提钛技术的研究进展。

1 湿法提钛

湿法提钛是使用酸液或碱液浸出含钛高炉渣,并通过后续工序制备钛白粉的方法。湿法提钛的方法有硫酸法、盐酸法、氨水沉淀法等。湿法提钛相对

收稿日期:2019-05-28;修回日期:2019-07-17

基金项目:国家重点实验室开放基金资助项目(SKLASPP201601);江苏科技大学博士启动基金资助项目(120140008);钛冶金行业特色数据库开发(横向合作项目)

作者简介:居殿春(1981-),男,博士,讲师,研究方向为冶金资源综合利用,通讯联系人, judianchun@just.edu.cn。

于火法提钛而言,设备投资和生产成本、能源消耗、有价金属综合利用率等方面占据优势,但是耗酸量、设备腐蚀、废液及废渣处理等难题制约着湿法提钛的工业化发展。

1.1 硫酸法

硫酸法是我国目前生产钛白粉的主要方法^[1],工艺相对成熟。硫酸浸出含钛高炉渣,将其中的 TiO_2 变为 TiOSO_4 ,经过后续过滤、水解、煅烧得到钛白粉。硫酸法存在的问题有硫酸消耗量大、生产效率低,并且产生大量目前难以处理的废酸、绿矾,对环境污染严重。

严芳等^[2]对水淬含钛高炉渣的酸解进行了研究,发现硫酸浸出含钛高炉渣分两个阶段进行,可以优化工艺进行20%硫酸一段浸出后,再在50%硫酸、酸渣比(100%硫酸与高炉渣的质量比)1.33:1、90℃条件下边磨边浸进行二段浸出,钛的酸解率可达94%以上。

薛鑫等^[3]研究了影响酸解率的因素,其中最主要的因素为酸浓度、酸渣比和反应时间,在合适的工艺参数下 TiO_2 品味可达98%以上。浓度85%的硫酸、酸渣比(100%硫酸与高炉渣的质量比)为(1.8~2.2):1浸出含钛高炉渣40 min,结束后再经160℃恒温熟化4 h,熟化完成后加水浸取,浸取浓度50 g/L,时间8 h,温度50℃,在此条件下酸解率最高可达90%。

Jiang等^[4]对比了硫酸浸出水淬含钛高炉渣和空冷含钛高炉渣的差异,发现水淬含钛高炉渣更容易浸出,在相同的浸出条件下,水淬含钛高炉渣中钛的浸出率达到72%,而空冷含钛高炉渣中钛的浸出率仅为45%。

1.2 盐酸法

针对空冷含钛高炉渣硫酸法浸出困难的问题,有研究人员采用盐酸浸出空冷含钛高炉渣。熊瑶等^[5]研究了盐酸浸出空冷含钛高炉渣的行为,发现钛浸出缓慢的原因是由于钙钛矿反应活性差导致的,采用边磨边浸的方式可以提高钛的浸出率到72%。

曹洪杨等^[6]使用盐酸加压浸出改性含钛高炉渣,得出了盐酸加压浸出的适宜条件。改性含钛高炉渣研磨后,在反应釜中使用30%浓度的盐酸于120℃下恒温浸出2.5 h,酸渣比(盐酸体积与高炉渣质量比, mL/g)15:1,将酸解液水解、煅烧后可得到 TiO_2 纯度大于95%的富钛料。

张鹏等^[7]采用盐酸法常压下浸出水淬含钛高

炉渣,并对影响浸出率的因素进行了研究,发现主要影响因素有盐酸浓度、反应温度、反应时间、酸渣比。30%以上浓度的盐酸在90℃下恒温浸出水淬含钛高炉渣120 min,酸渣比(盐酸体积与高炉渣质量比, mL/g)7.5:1,钛的浸出率可达90%以上。

因 TiO_2 不易溶于盐酸,可用盐酸浸出含钛高炉渣的方式富集 TiO_2 制富钛料^[8-9]。熊瑶等^[10]使用盐酸浸出含钛高炉渣初步富集 TiO_2 ,然后高温热处理酸浸渣使 TiO_2 还原为 Ti_3O_5 结晶析出,再通过重选的方法分离 Ti_3O_5 相。

盐酸法存在酸解时间过长、盐酸消耗量大、产生大量废酸和废渣二次污染物等不足,因此盐酸法仅存在于理论中,无法用于实际生产。

1.3 混合酸浸法

李晨等^[11]为了避免硫酸法、盐酸法的弊端,发挥各自的优点,针对空冷含钛高炉渣组织结构特征,使用硫酸、盐酸混合酸浸含钛高炉渣,富集钛组分。盐酸、硫酸体积比为3:1,混合酸浓度6 mol/L,在80℃下酸浸空冷含钛高炉渣5 h,酸渣比(100%硫酸与100%盐酸之和与高炉渣质量比)1.2:1,滤渣中 TiO_2 含量可达30%以上。

1.4 氨水沉淀法

氨水沉淀法是以氨水为沉淀剂,使经硫酸铵熔融法得到的含钛滤液中的钛沉淀,达到提取 TiO_2 的目的。

张悦等^[12]使用氨水沉淀法提取出了 TiO_2 质量分数为96.35%的产物,发现反应过程中铁与钛一起沉淀、硅酸胶粒凝结脱水形成 SiO_2 。螯合剂EDTA与2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸可抑制铁、硅的沉淀,提高产物中 TiO_2 的纯度。向硫酸铵熔融法得到的含钛滤液中加入氨水,控制 $\text{pH}=2.0$,并加入螯合剂,控制EDTA与铁物质的量比为3,2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸与硅物质的量比为1,使钛选择性水解,反应90 min得到沉淀物,沉淀物干燥后在600℃下煅烧得到 TiO_2 。

氨水沉淀法的产物 TiO_2 纯度高,工艺较简单,但是反应过程中氨水大量挥发,腐蚀设备,处理不当会造成环境污染,必须对挥发的氨气进行处理。

2 火法提钛

2.1 碳化法

TiC 性能优异,熔点高、硬度高、导电导热性好、密度小,是一种应用领域广泛的材料,碳化法可将含

钛高炉渣中的 TiO_2 在高温下碳化成 TiC , 可以分离回收 TiC , 也可以氯化 TiC 制取 TiCl_4 。

胡蒙均等^[13]和扈玫瑰等^[14]进行了真空碳热还原联合酸浸工艺处理含钛高炉渣的实验研究, 发现当渣碳比(质量比)为 100:38、还原温度达到 1 400℃时, 硅、镁完全离开渣系, 可降低酸浸过程的耗酸量。高启瑞等^[15]在 1 600℃下碳热还原含钛高炉渣 5 h 得到还原渣, 利用超重力技术在重力系数 $G=300$ 、1 320℃下分离 20 min, 可富集 TiC 含量达 26% 的精矿。

龙雨等^[16]研究了影响含钛高炉渣碳化的因素, 发现主要跟含钛高炉渣粒度、渣碳比、温度有关, 含钛高炉渣粒度减小, 渣碳比降低, 温度升高, TiO_2 碳化率随之升高。含钛高炉渣碳化的适宜条件为含钛高炉渣粒度在 200 目以下, 渣碳比(质量比)1.7:1, 温度 1 450℃。

王凯飞等^[17]发现, 加入 Fe_2O_3 可促进碳热还原过程中 TiC 晶粒长大, 最大可达 50 μm , 从而易与渣相分离, Fe_2O_3 的适宜加入量为渣质量的 5%。

2.2 硫酸铵熔融法

硫酸铵熔融法是通过含钛高炉渣混合硫酸铵高温熔融, 将钛组分转化为水溶性物质从而提取钛。硫酸铵熔融法工艺简单、原料廉价易得、钛回收率高, 所得含钛滤液可经氨水沉淀法制备 TiO_2 , 滤渣也可用于建筑材料。该法经进一步工艺改造可实现工业应用。

Zhang^[18]将水淬含钛高炉渣与硫酸铵、 K_2SO_4 以比例 1:8:1(质量比)混合, 在空气气氛下加热到 410℃并保温 35 min。在此过程中, 含钛高炉渣中的钛组分转变为水溶性物质 TiOSO_4 。将生成物用去离子水溶解, 大约 94.7% 的钛组分转移到了滤液中。 K_2SO_4 可以轻微提升钛组分的回收率。

王思佳等^[19]研究了硫酸铵加入量、 KHSO_4 加入量、加热温度、保温时间对钛回收率的影响。结果表明, 反应温度、保温时间对钛回收率的影响较大, 适宜条件是反应温度 350℃, 保温时间 27 min, 含钛高炉渣与硫酸铵的最佳比例(质量比)为 1:6, 再提高硫酸铵的比例不能提高钛的溶出率。 KHSO_4 的影响不明显。

2.3 碱熔盐法

碱熔盐法是使用强碱与含钛高炉渣中的钛组分在高温下反应生成水溶性物质, 然后经过水浸、水解和煅烧等工艺获得钛白粉的方法。碱熔盐法提钛的

效果好, 但是存在碱消耗量大、钠盐回收成本高、能耗大、会造成环境污染等缺陷, 工业化应用的可能性不大。

刘旭隆等^[20]使用 NaOH 为分离剂提取含钛高炉渣中的钛组分, NaOH 与含钛高炉渣以 33:50(质量比)的比例混合, 在焙烧温度 1 350℃、氩气气氛保护的条件下焙烧 30 min, 焙烧产物经过水浸、酸洗后得到偏钛酸结晶, 偏钛酸结晶在 700℃下加热分解可得到纯度较高的 TiO_2 。

李鑫等^[21]使用 NaOH 、 NaF 混合浸出含钛高炉渣中的钛组分, 并研究了影响因素, 确定了最佳工艺条件为碱渣比 3:1(质量比)、 $n(\text{NaOH}):n(\text{NaF})=3:1$ 、熔盐反应温度 500℃、反应时间 3 h, 在此条件下钛元素的浸出率为 99.8%。煅烧产物水洗后在 $\text{pH}=0.1\sim 0.2$ 的范围内水解 4 h, 水解温度 100℃。产物煅烧后制得的 TiO_2 纯度为 98.5%。

2.4 钠化法

张俊等^[22-23]探索了碳热钠化还原处理钒钛磁铁矿的工艺, 即在钒钛磁铁矿含碳球团中添加钠化剂, 加热过程中氧化物的还原与钛的钠化同步进行, 将反应产物进行碱液浸出, 浸出残渣经磁选后可回收铁元素, 调整浸出液中硅/铝以去除浸出液中硅、铝等杂质元素, 利用 CO_2 调节浸出液 pH 值, 实现钛、钒元素和钠化剂的回收。

居殿春等^[24]沿用碳热钠化工艺思路, 采用渣碱共熔法对含钛高炉渣进行钠化实验研究, 结果表明, 碳可以促进含钛高炉渣的钠化, 随着配碳量的增加, 含钛高炉渣的钠化率增加, 在含钛高炉渣粒径 d_0 为 0.075 mm、反应温度为 1 200℃、反应时间为 2 h 的条件下, 当配碳量为 $n(\text{C}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=2:1$ 时, 含钛高炉渣的钠化率达到 78% 并维持稳定状态, 但后续研究未见公开报道。

3 结语

目前含钛高炉渣提钛的方法有很多, 但都尚未完成工业化, 且仍有需要完善的技术问题。酸处理含钛高炉渣产生大量废水、废酸需要处理; 碱处理含钛高炉渣关键要控制好时间和温度; 高温碳化法分离 TiC 耗酸量大, 产生大量稀盐酸和含氯残渣等二次污染; 硫酸铵-氨水沉淀法还需解决一些技术问题。这些处理方法都存在污染问题, 含钛高炉渣中除钛以外的有价元素也没有得到回收。因此, 含钛高炉渣的应用研究方向应该是在考虑分离提取其中

钛的同时,钙、硅、镁和铝等组分同时得到回收,无二次污染,且可持续性的高效综合利用。

参考文献

- [1] 刘祥海,孙永贵.我国钛白粉生产现状和发展探究[J].中国有色冶金,2018,47(3):43-52.
- [2] 严芳,李春,李斌.水淬含钛高炉渣二段水解工艺[J].过程工程学报,2006,6(3):413-417.
- [3] 薛鑫,李万博,王建伟,等.含钛高炉渣钛提取中酸解率影响因素的研究[J].金属矿山,2009,(3):178-181.
- [4] Jiang T, Dong H G, Guo Y F, et al. Study on leaching Ti from Ti bearing blast furnace slag by sulphuric acid[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy, 2010, 119(1):33-38.
- [5] 熊瑶,李春,梁斌,等.盐酸浸出自然冷却含钛高炉渣[J].中国有色金属学报,2008,18(3):182-188.
- [6] 曹洪杨,付念新,等.改性含钛高炉渣的盐酸加压浸出[J].矿产综合利用,2008,(4):11-14.
- [7] 张鹏,刘代俊,毛雪华,等.水淬含钛高炉渣的盐酸浸取研究[J].钢铁钒钛,2012,33(5):6-9.
- [8] 马光强,邹敏,张云,等.含钛高炉渣制备钛渣的工艺研究[J].稀有金属,2010,34(3):467-470.
- [9] 贾峰,刘荣,杨铭.盐酸直接浸出高钛型高炉渣[J].南京师范大学学报(工程技术版),2012,12(2):43-49.
- [10] 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.
- [11] 李晨,邱克辉,张佩聪,等.混合酸浸法分离含钛高炉渣中的主要成分[J].过程工程学报,2011,11(5):772-776.
- [12] 张悦,王思佳.氨水沉淀法由含钛滤液提取二氧化钛[J].化工学报,2012,63(10):3345-3349.
- [13] 胡蒙均,尹方庆,魏瑞瑞,等.真空碳热还原酸浸含钛高炉渣制备TiC分析[J].重庆大学学报,2015,38(6):99-106.
- [14] 扈玫珑,尹方庆,魏瑞瑞,等.真空碳热还原-酸浸含钛高炉渣制备TiC[J].钢铁研究学报,2016,28(5):24-29.
- [15] 高启瑞,宋波,杨占兵,等.含钛高炉渣碳化及超重力分离碳化钛的研究[J].有色金属科学与工程,2017,8(2):1-7.
- [16] 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(自然科学版),2017,31(8):93-97.
- [17] 王凯飞,张国华,王璐,等.添加Fe₂O₃对碳热还原含钛高炉渣的影响[J].过程工程学报,2018,8(6):1-7.
- [18] Zhang Y. Recovery of titanium from titanium bearing blast furnace slag by sulphate melting[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2014, 53(4):440-443.
- [19] 王思佳,张悦,薛向欣,等.硫酸铵熔融反应法从含钛高炉渣中回收钛[J].化工学报,2012,63(3):991-995.
- [20] 刘旭隆,肖庆,沈敏敏,等.含钛高炉渣渣钛分离研究[J].中国有色冶金,2013,42(6):70-73.
- [21] 李鑫,于浩浩,张侯芳,等.熔盐高效分解含钛高炉渣制备纳米二氧化钛[J].化工学报,2015,66(2):827-833.
- [22] 张俊,戴晓天,严定臻,等.钒钛磁铁矿碳热钠化还原工艺[J].钢铁,2016,51(10):6-9.
- [23] 张俊,严定臻,齐渊洪.钒钛磁铁矿利用新工艺的理论分析[J].钢铁钒钛,2015,36(3):1-5.
- [24] 居殿春,邱家用,徐敏人,等.碳对含钛高炉渣渣化反应热力学及钠化率的影响[J].钢铁,2018,53(1):88-93. ■

2019年度人类社会发展十大科学问题发布

10月16日,在由中国科协、中国科学院和中国工程院共同主办的首届世界科技与发展论坛上,论坛组委会发布了“2019年度人类社会发展十大科学问题”。

“事实证明,实现人类的可持续发展,是任何一个国家或组织都无法独立解决的,必须通过全球范围内的协同合作。”十大科学问题发布人、中国科学院院士蔡荣根说,为此,中国科协组织有关机构,汇聚全球一流科学家的智慧,从人类可持续发展最基本的需求出发,提出了在健康、环境、能源中亟待解决的十大科学问题。

十大科学问题中的4个健康问题包括:如何预防并阻断新发传染病的大规模流行;社会变迁对人的身心健康有哪些影响;能否对未来人类疾病做出准确而全面的预测;哪些新技术可用于癌症的早期诊断和愈后监测。

环境领域的3个问题分别为:人类如何在安全的地球界限内继续发展;如何有效解决跨界空气、水和土壤

的污染;如何实现对废水和污水的完全净化处理。

此外,能源领域的3个问题分别为:可控核聚变能否解决人类未来能源问题;怎样高效转化和存储新能源;大城市如何实现能源-水-食物供给的平衡和平等。

据了解,本次发布的10个问题,围绕联合国2030年可持续发展议程提出的17个发展目标,根据Scopus数据库相关科学研究热门关键词的检索结果,由国内外知名科技期刊的编委、高端战略科学家反复讨论提出候选问题,并通过来自中国、美国、英国、加拿大等10余个国家和地区的多个领域科学家广泛评选,经中国科协九届常委会学术交流专门委员会终审确定。

“全球性问题需要全球性的解决方案,特别是关于气候、空气、水土、海洋等一系列跨国界的问题,各国科学家应携手合作、应对问题,共同寻求科学的解答。”蔡荣根说。
(新华网)