

# 含钛高炉渣/绿矾协同焙烧富集金红石机理研究

刘维燥<sup>1</sup>, 何民宇<sup>1</sup>, 刘清才<sup>1</sup>, 张强<sup>2</sup>

1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044;  
2. 龙佰四川钛业有限公司, 四川 德阳 6182093

中图分类号: TD982; TF046. 2; X758 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0075-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.011

**摘要** 含钛高炉渣和绿矾是以钒钛磁铁矿为原料经选矿后冶炼生铁和二氧化钛工艺中排出的两种主要固体废弃物, 上述两种固废的共同处置对钛铁工业的发展具有重要意义。采用含钛高炉渣和绿矾为原料, 提出了一种富集金红石的新工艺。含钛高炉渣和绿矾经过共焙烧, 其中绿矾热分解为二氧化硫和三氧化二铁, 进而二氧化硫和含钛高炉渣中的钙钛矿及含钛辉石发生硫酸化反应, 钙镁组分转化为硫酸盐, 而钛组分被富集为金红石。系统地研究了工艺参数对含钛高炉渣富集过程的影响。研究发现, 加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可以显著提高 Ti 的富集效率。在绿矾与含钛高炉渣质量比为 2、硫酸钠添加量为 10%、焙烧温度为 650 °C、保温时间 4 h 的最优条件下, 含钛高炉渣中钛的转化率达 98%, 富集后金红石含量约为 8.6%, 后续可通过浮选进一步富集。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的加入促进了熔融  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  的形成, 熔融物能够渗透含钛高炉渣内部进行硫酸化反应, 气液固相反应加速了钛的富集过程。

**关键词** 含钛高炉渣; 硫酸亚铁; 金红石; 工业固废; 富集分离

## 引言

钢铁工业是支撑国家发展和经济建设的脊梁, 也是反映一个国家综合实力的重要标志。然而, 钢铁工业也是最大的固体废弃物排放源之一, 主要包括高炉渣和钢渣。据统计, 每生产 1 t 生铁将排放 250 ~ 300 kg 高炉渣。2021 年, 我国生铁产量约为 8.8 亿 t, 排放高炉渣 2.2 ~ 2.8 亿 t, 占全球的 60% 以上<sup>[1]</sup>。目前, 高炉渣主要用于生产水泥和混凝土, 属于低值利用。攀西地区高炉渣是以钒钛磁铁矿为原料冶炼生铁而产生的特殊高炉渣, 其中含  $\text{TiO}_2$  17% ~ 25%, 难以直接用于建材生产。目前, 攀西地区含钛高炉渣堆存量已达 1 亿 t, 且每年增量 700 万 t。含钛高炉渣的堆放不仅占用大量土地还浪费宝贵的钛资源。目前含钛高炉渣主要以“高温碳化—低温氯化”的方法生产金红石型钛白粉<sup>[2]</sup>, 但该过程存在设备腐蚀严重、环境恶劣、产生含氯钛渣等问题。含钛高炉渣的高效资源化利用手段有待进一步开发。

含钛高炉渣中  $\text{TiO}_2$  弥散于多个含钛物相中(钙钛矿、富钛透辉石、低价钛等), 且含钛物相晶粒细小, 导

致其综合利用困难。目前, 含钛高炉渣的利用途径主要有:(1) 制备硅钛或硅铝钛合金<sup>[3-5]</sup>, 该方法可以使渣中钛直接制备成有价值的冶金产品, 残渣可作为普通高炉渣进行处理, 但工艺成本高, 合金应用不广泛;(2) 酸或碱处理<sup>[6-11]</sup>, 可以实现钛的高效分离, 但酸碱助剂消耗大, 浸出废液带来二次污染;(3) 高温碳化—低温氯化<sup>[12-13]</sup>, 将含钛高炉渣中的钛还原为纯度较高的 TiC, 进一步在低温下氯化获得  $\text{TiCl}_4$  作为海绵钛或钛白生产的原料, 此工艺可以实现钛的碳化率在 90% 以上, 碳化高炉渣中钛的氯化率大于 85%, 但该过程设备腐蚀严重, 环境恶劣, 副产含氯钛渣难以处理;(4) 选择性结晶<sup>[14-15]</sup>, 将  $\text{TiO}_2$  富集到一种物相中并通过选矿的方式实现含钛相与杂质相的分离, 该方法处理过程污染少, 且处理量大, 成本也相对较低, 具有一定的发展潜力。在选择性结晶法中, 钙钛矿、金红石和黑钛石常作为目标富钛相进行选择分离<sup>[16-17]</sup>。东北大学隋智通等<sup>[18]</sup>将钙钛矿作为最佳钛富集相, 形成了“选择性析出技术回收攀枝花含钛高炉渣中钛组分”的系统路线, 其基本思路为: 选取钙钛矿作为提取钛的高温富集相, 将渣中弥散的钛尽可能地富集于钙

收稿日期: 2022-03-29

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52104322)

作者简介: 刘维燥, 男, 博士, 讲师, 研究方向为固体废物资源循环利用, E-mail: liuwz@cqu.edu.cn。

通信作者: 张强, E-mail: 491408119@qq.com。

钛矿相,使其充分长大,再选矿分离,钙钛矿用于提钛,剩余尾渣中  $\text{TiO}_2$  低于 10% 时用于生产矿渣水泥。Li 等<sup>[19]</sup> 研究以金红石作为目标富钛相,考察了二元碱度和  $\text{TiO}_2$  含量对含钛高炉渣选择性结晶的影响,发现渣样碱度小于 0.6 时,钛富集相为金红石相,碱度大于 1.0 时,钛富集相为钙钛矿。

绿矾(主要成分为  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )是以钛铁矿为原料经硫酸法生产钛白所排放的固体废弃物之一,每生产 1 t 钛白将副产 3.5 t 绿矾。2020 年我国硫酸法钛白产量约为 320 万 t,排放的绿矾 1 100 万 t。绿矾中含有锰、钙、铝、镁、钛、锌等杂质,需要采用重结晶等复杂工序进行提纯,成本较高<sup>[20]</sup>。通过绿矾热分解的方法制酸,能耗较高,制酸成本高于现有的硫磺制酸<sup>[21]</sup>。随着钛白粉行业的快速发展,副产物绿矾的利用问题亟待解决。

含钛高炉渣与绿矾作为以钒钛磁铁矿为原料冶炼钛铁排放的两大固体废弃物,在本质上它们同根同源,且排放地点靠近,因此,研究含钛高炉渣与绿矾的协同处置工艺对以钒钛磁铁矿为原料的钛铁循环经济产业链发展至关重要。本文探讨了以绿矾为助剂从含钛高炉渣中富集金红石的可能性。在这个过程中,含钛高炉渣和绿矾首先在 550 ~ 750 °C 的温度范围内进行焙烧,将钙和镁转化为相应的硫酸盐,而含钛高炉渣中的钛则被富集为金红石。本研究首先分析了焙烧热力学,并系统地研究了工艺参数对含钛高炉渣富集金红石过程的影响,最后提出了绿矾改性含钛高炉渣富集金红石的机理。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

本研究中使用的含钛高炉渣是由攀枝花钢铁集团有限公司(中国四川)提供,使用的绿矾由龙佰四川钛业有限公司提供。所有样品都用球磨机粉碎,以获得具有不同粒度分布的颗粒。通过 X 射线荧光(XRF)分析,含钛高炉渣及绿矾的化学成分见表 1。可以看出,含钛高炉渣中  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  的总含量达到 37%。同时,它还含有大约 18% 的  $\text{TiO}_2$ ,具有一定的回收价值。图 1 为研磨后的含钛高炉渣的 X 射线衍射图谱(XRD)。结果显示,含钛高炉渣的主要成分是钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )和含钛的透辉石 $[\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ 。

表 1 含钛高炉渣及绿矾化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of the titanium-bearing blast furnace slag and copperas

物质	CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	其他
含钛高炉渣	30.38	26.11	18.36	11.00	7.14	2.69	1.86	/	2.47
绿矾	/	/	1.43	/	2.00	/	48.70	47.28	0.59

含钛高炉渣中的钛分散在许多含钛相中(钙钛矿、富含钛的透辉石、低价氧化钛等),因此将钛富集成为单独相进行回收至关重要。

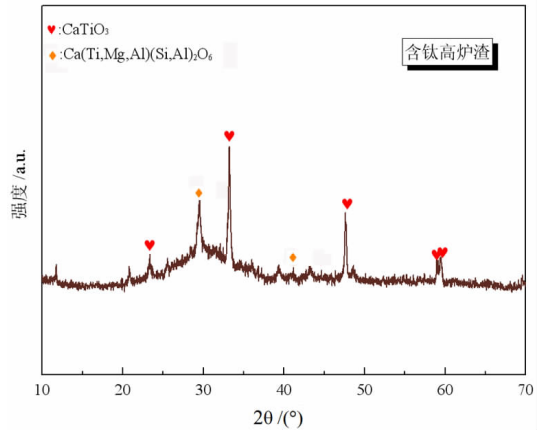


图 1 含钛高炉渣 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the titanium-bearing blast furnace slag

### 1.2 试验方法

含钛高炉渣的主要成分是钙钛矿。因此,化学纯钙钛矿首先被用来研究含钛高炉渣和绿矾的焙烧反应。具体试验过程如下:首先将钙钛矿粉末和绿矾以一定的质量比充分混合,并放置在一个有盖的陶瓷坩埚中。将装有样品的坩埚放入马弗炉(KSL-1200,合肥科晶材料科技有限公司,中国合肥),以 10 °C/min 的速度加热到所需的温度并焙烧一段时间。待炉子冷却到室温后,取出样品。通过测定焙烧后的钙钛矿中  $\text{CaSO}_4$  和可溶性铁离子的含量,计算出钛从钙钛矿到金红石的转化效率和绿矾的热分解率,计算公式如式(1)、(2)所示。在钙钛矿的最佳硫酸化条件下,用同样的试验流程对含钛高炉渣进行了焙烧试验。

$$\alpha = \frac{m_2 \times \omega_2}{m_1 \times \omega_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\theta = \left(1 - \frac{m_2 \times \omega_4}{m_3 \times \omega_3}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $\alpha$  为转化率,  $\theta$  为绿矾的热分解率,  $m_1$  为含钛高炉渣或钙钛矿质量,  $\omega_1$  为含钛高炉渣或钙钛矿中钙的质量分数,  $m_2$  为焙烧样品质量,  $\omega_2$  为焙烧样品中可溶性钙的质量分数,  $m_3$  为绿矾质量,  $\omega_3$  为绿矾中铁的百分含量,  $\omega_4$  为焙烧样中可溶性铁的质量分数。

### 1.3 试验测试方法

焙烧后的钙钛矿及含钛高炉渣中的  $\text{CaSO}_4$  含量在完全溶解钙离子后用 ICP-OES 测定,可溶性铁离子也在 30 °C 下溶于水后用 ICP-OES 测定<sup>[22]</sup>。样品的矿相组成采用 Rigaku D/max-2500 PC 衍射仪进行分析。含钛高炉渣化学成分分析采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, XRF-1800, 日本岛津公司)。焙烧后的样品被

安装在环氧树脂中进行抛光,用 SEM(SU - 1500, Hitachi, Japan) 观察焙烧样品的微观结构特征。

## 2 试验结果和讨论

### 2.1 热力学分析

表 2 为钙钛矿 (CaTiO<sub>3</sub>) 及钛辉石 [Ca(Ti, Mg, Al)(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] 与绿矾焙烧过程中可能发生的反应。钙钛矿/钛辉石与绿矾的反应(反应 1、2)可能由两个连续的子反应组成,即 FeSO<sub>4</sub> 的热分解(反应 3)以及分解释放出的 SO<sub>2</sub> 与钙钛矿/钛辉石的反应(反应 4、5)。由于含钛高炉渣中钛主要以钙钛矿的形式存在,

表 2 CaTiO<sub>3</sub> 与 FeSO<sub>4</sub> 共焙烧可能发生的反应

Table 2 Possible reactions when roasting ferrous sulfate with CaTiO<sub>3</sub>

Reaction equations	
CaTiO <sub>3</sub> + 2FeSO <sub>4</sub> → CaSO <sub>4</sub> + TiO <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub> (g)	(1)
Ca(Ti, Mg, Al)(Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + FeSO <sub>4</sub> → Ca/MgSO <sub>4</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub>	(2)
2FeSO <sub>4</sub> → Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2SO <sub>2</sub> (g) + 1/2O <sub>2</sub> (g)	(3)
CaTiO <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub> (g) + 1/2O <sub>2</sub> (g) → CaSO <sub>4</sub> + TiO <sub>2</sub>	(4)
Ca(Ti, Mg, Al)(Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → Ca/MgSO <sub>4</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub>	(5)

且钛辉石的热力学数据缺失,本文仅计算了钙钛矿与绿矾的反应热力学。反应的标准吉布斯自由能变化(ΔG<sup>θ</sup>)如图 2 所示(由 HSC Chemistry 9.0 的反应方程式模块计算)。从图 2a 可以看出,反应 1 的 ΔG<sup>θ</sup> 值在所有的温度范围内都是负的,说明 CaTiO<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 反应生成金红石在热力学上是可行的。

通过 HSC Chemistry 9.0 的平衡成分模块模拟了 FeSO<sub>4</sub> 和 CaTiO<sub>3</sub> 反应的热力学平衡成分变化,结果如图 2b。随着温度的升高,CaTiO<sub>3</sub> 和 FeSO<sub>4</sub> 之间的反应在低温下就可以进行(约 100 °C)。其中间/最终产物包括 CaSO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>、FeSO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。随着温度上升,生成的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 反应,形成新的含钛相 (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>),这对金红石的富集是不利的。Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 在大约 550 °C 时生成,在 800 °C 时完全分解为 SO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。可以得出结论,通过与硫酸亚铁焙烧,将 CaTiO<sub>3</sub> 转化为 CaSO<sub>4</sub> 和金红石在热力学上是可行的,但过高的温度不利于这种转化。同时,在焙烧过程中会形成竞争相,即 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>。

### 2.2 焙烧过程工艺参数优化

图 3a 为焙烧温度对 CaTiO<sub>3</sub> 转化率及铁分解率的影响(焙烧条件:绿矾与 CaTiO<sub>3</sub> 的质量比为 2 : 1,焙烧时间为 3 h)。如图所示,随着焙烧温度的增加,Ti 的转化效率先增加后减少,而绿矾的分解率先增加,在 625 °C 时趋于平稳。在低温下(550 °C),由于绿矾分解不充分(分解率为 81%),SO<sub>2</sub> 不足以与 CaTiO<sub>3</sub> 反应导致钛的转化效率低(55%)。当温度达到 650 °C 时,绿矾完全分解,此时钛的转化效率最高为 68%。在更高温度下,即使绿矾被完全分解,钛转化效率也会下降。在这种情况下,FeSO<sub>4</sub> 的分解速度非常快,释放的 SO<sub>2</sub> 来不及与 CaTiO<sub>3</sub> 发生反应,导致钛的转化效率下降。同时高温下有可能生成 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 也导致钛的转化率下降。

图 3b 为绿矾与 CaTiO<sub>3</sub> 的质量比 (F/C) 对钛转化效率的影响(焙烧条件:温度为 650 °C,焙烧时间为 3 h)。当 F/C 为 1 : 1 时,Ti 的转化效率仅为 48%,绿矾的分解率为 100%。随着 F/C 的增加,Ti 的转化效率迅速提高。当 F/C 为 2 : 1 时,Ti 的转化效率增加到 68%,而绿矾的分解率保持不变。

图 3c 为焙烧时间对 Ti 转化效率的影响(焙烧条件:温度为 650 °C,F/C 为 2 : 1)。与上述讨论的因素相比,焙烧时间的影响较小。随着保温时间的增加,Ti 的转化效率先上升后下降,而绿矾的分解率先上升后趋于平稳。当保温时间为 4 h 时,Ti 的转化效率达到 65%。随着保温时间的继续增加,Ti 的转化效率逐渐下降到 63%。同时,绿矾的分解率几乎达到 100%。因此,最佳焙烧条件如下:焙烧温度为 650 °C,FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 与 CaTiO<sub>3</sub> 的质量比为 2 : 1,保温时间为 4 h。

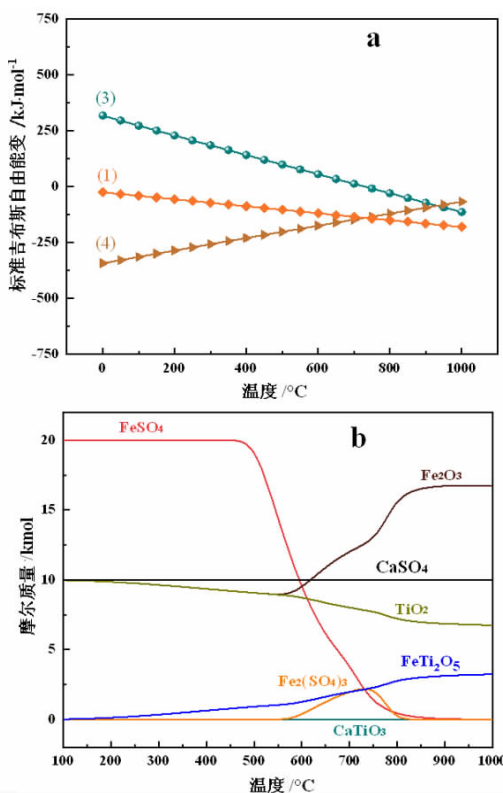


图 2 CaTiO<sub>3</sub> 与 FeSO<sub>4</sub> 反应的(a)标准吉布斯自由能变化及 (b)平衡组成

Fig. 2 (a) Standard Gibbs free energy change and (b) equilibrium composition for the reaction of CaTiO<sub>3</sub> with FeSO<sub>4</sub>

由于在最佳条件下 Ti 的转化率仍然很低,为了进一步提高  $\text{CaTiO}_3$  的转化率,本文研究了在焙烧阶段分别加入 5% 质量分数的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  和硫磺,考察钛转化效率(绿矾与  $\text{CaTiO}_3$  的质量比为 1.5 : 1)。图 3 (d) 显示,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  都能显著提高 Ti 的转化效

率,分别从 65% 增加到 75% 和 74%。而硫磺抑制了硫酸化反应,使 Ti 的转化效率降低到 42%。由于  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的溶解度对温度很敏感(0 °C 时为 4.9 g/100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 40 °C 时为 48.8 g/100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ),用过的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可以通过蒸发和碳化后的结晶回收。因此,选

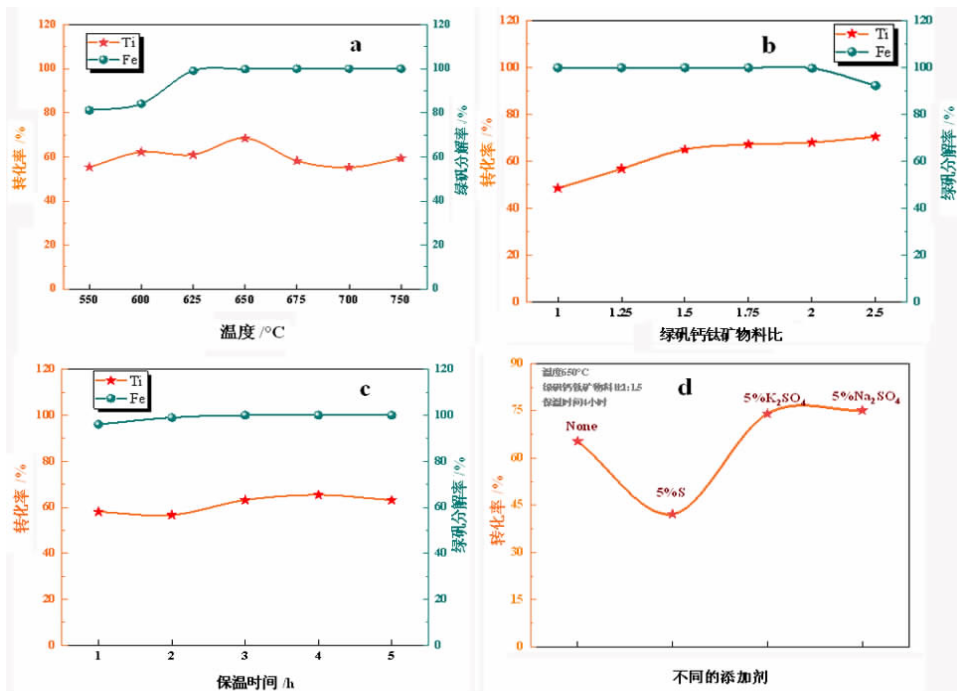


图 3 焙烧温度(a)、物料比(b)、保温时间(c)和添加剂(d)对钙钛矿转化率和绿矾分解率的影响

Fig. 3 Effects of roasting temperature (a), mass ratio (F/C) (b), holding time (c) and additives (d) on the conversion of Ti and decomposition ratio of copperas

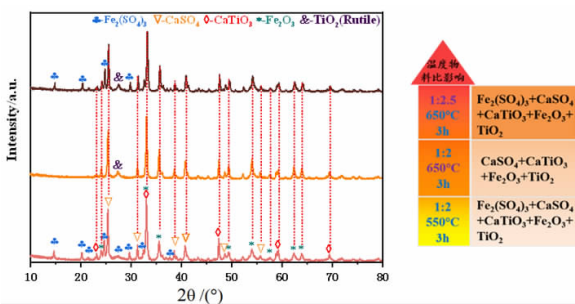


图 4 不同焙烧温度和物料比影响下焙烧渣的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD of the roasted slag at different roasting temperatures and mass ratio (F/C)

择  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为辅助剂来提高  $\text{CaTiO}_3$  的转化率。

图 4 为在不同温度、不同物料比条件下获得的焙烧炉渣的 XRD 图谱。在 550 °C 时,焙烧渣的主要物相包括赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、硫酸钙 ( $\text{CaSO}_4$ )、金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 以及  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。当温度超过 650 °C 时,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的峰消失,同时金红石的衍射峰变得更加明显。XRD 结果证实,低温下 Ti 转化率低的原因是由于部分绿矾没有被完全分解,参与反应的  $\text{SO}_2$  气体较少。同样地,

当物料比超过 2.5 : 1 时,绿矾的分解率开始下降, XRD 出现硫酸铁的衍射峰,这证实绿矾过量导致硫酸铁没有完全分解。

在最优焙烧条件下(焙烧温度为 650 °C,绿矾与  $\text{CaTiO}_3$  的质量比为 2 : 1,保温时间为 4 h)进一步研究了不同  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加量对  $\text{CaTiO}_3$  及含钛高炉渣的 Ti 转化效率的影响(图 5a)。从图 5a 可以发现,加入硫酸钠后,  $\text{CaTiO}_3$  和含钛高炉渣的 Ti 转化效率明显提高。当硫酸钠的质量含量为 5% 时,  $\text{CaTiO}_3$  中 Ti 的转化效率从 71% 上升到 93%,而含钛高炉渣中 Ti 的转化效率从 53% 上升到 75%。随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  用量的继续增加,含钛高炉渣中 Ti 的转化效率迅速提高,在加入 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  后达到 98%。同时,随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  用量的继续增加,硫酸铁的分解率先增加(从 93% 增加到 98%),然后略有下降(从 98% 下降到 97%)。因此,最佳的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  用量为 10%。

为了研究加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  后 Ti 的转化效率显著增加的原因,对加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的焙烧样品进行表征。图 5b 显示了样品的 XRD 图谱。如图所示,在含钛高炉渣中可以清楚地观察到钙钛矿和含钛辉石的峰。加入绿矾焙烧后,含钛辉石的峰消失了,而出现了  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$

以及 TiO<sub>2</sub>。然而,钙钛矿的峰仍然存在,对应前面相对较低的 Ti 转化率(53%)。当加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5% 或 10%)后,钙钛矿的峰值消失了,对应 Ti 的转化率增加。值得注意的是,当加入 10% 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时,出现了一个 Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的新相。Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的形成是由于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的反应。这可以解释加入 10% 硫酸钠后,硫酸铁的分解率略低于 5%。而 Ti 的转化效率大大增加的原因与 Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的形成有关。

应的进行。

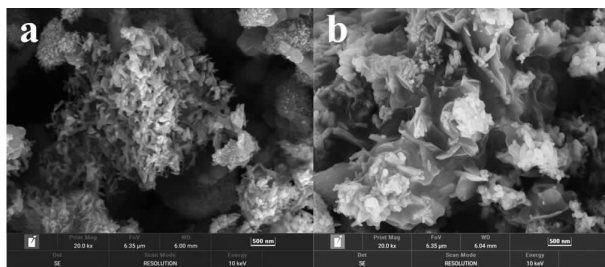


图 6 未添加(a)和添加 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b)时焙烧样品 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of the roasted samples without (a) and with the addition of 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b)

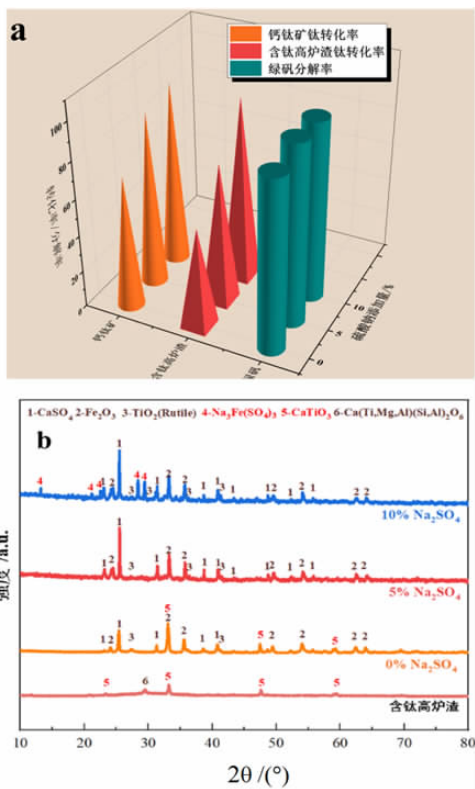


图 5 (a) 不同的硫酸钠添加量对含钛高炉渣、钙钛矿转化率和绿矾分解率的影响和(b)不同焙烧条件下焙烧渣的 XRD 谱图

Fig. 5 (a) Effects of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dosage on conversion efficiency of Ti from CaTiO<sub>3</sub> and titanium-bearing blast furnace slag and decomposition ratio of copperas; (b) XRD patterns of samples under different calcination conditions

### 2.3 金红石富集机理

图 6 为有无 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 参与的焙烧样品的 SEM 图像。对于不添加 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的焙烧渣,聚集了几个长度约为 500 nm 的棒状 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 后,棒状 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 似乎被镶嵌在熔融物质上,熔融物质推断为 XRD 衍射峰中发现的 Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。在没有 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 参与的反应中,主要为 SO<sub>2</sub> 与含钛高炉渣反应(反应式 4、5),为气固反应;加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 后,由于熔融的 Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 生成促进反应转变为气液固多相反应,熔融的 Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 能侵蚀含钛高炉渣内部未反应核,从而促进反

图 7 为加入 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的情况下含钛高炉渣焙烧样品的背散射图像。加入 10% 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 后,形成的赤铁矿与未反应的透辉石和钙钛矿独立。但值得注意的是,在几个颗粒中观察到核壳结构。从图 7 的图谱分析中可以确认,从外层到内芯的核壳结构是 CaSO<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub> 和未反应的钙钛矿/含钛辉石。同时,钠在外层和内核都有分布,说明熔融的 Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 可以渗透到内核,与未反应的含钛高炉渣反应,从而大大促进了反应。总的来说,含钛高炉渣焙烧前化学成分为 CaTiO<sub>3</sub>、Ca(Ti, Mg, Al)(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 焙烧后化学成分为 CaSO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其含量分别为 33.7%、9.8%、8.6%、12.2%、26.9%,其中含钛高炉渣中的钛被富集为金红石,后续可通过浮选进行分离。焙烧过程可以描述为如下三个阶段:(1) 随着温度的升高,绿矾开始脱水并分解为赤铁矿、SO<sub>2</sub> 和中间产物硫酸铁,形成的赤铁矿不会覆盖在未反应的核心上。(2) 绿矾热分解生成的 SO<sub>2</sub> 扩散到含钛高炉渣的表面并反应,形成 TiO<sub>2</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 产物层,形成的产物层阻止了 SO<sub>2</sub> 进一步扩散到未反应核心,抑制了反应。同时,未反应的 SO<sub>2</sub> 气体会迅速从含钛高炉渣的表面逸出。(3) 加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 后,形成的熔融 Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 渗透到矿物内部,与未反应的钙钛矿/含钛辉石反应,从而大大促进

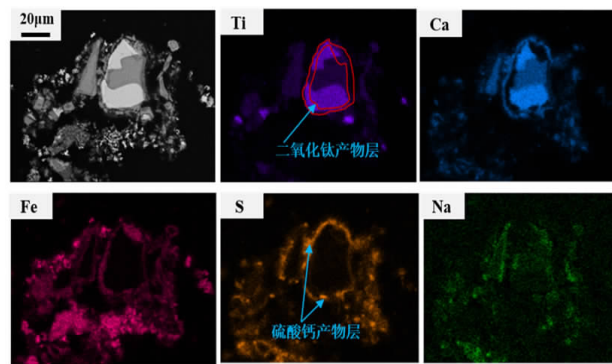


图 7 加入 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 焙烧渣的 EDS 元素分布图  
Fig. 7 EDS elemental mapping of the roasted slag with 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

了反应。同时,  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  会部分分解成  $\text{SO}_2$ , 进一步与含钛高炉渣反应。

### 3 结论

本文通过使用含钛高炉渣和绿矾作为原料, 提出了一种金红石富集的新方法。在这个过程中, 含钛高炉渣、绿矾和硫酸钠首先在  $550 \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧, 将钙和镁转化为相应的硫酸盐, 而含钛高炉渣的钛组分被富集为金红石。最佳焙烧条件为: 含钛高炉渣和绿矾的质量比为  $1:2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  用量为  $10\%$ , 焙烧温度为  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , 焙烧时间为  $4 \text{ h}$ , 其中 Ti 的转化效率达到  $98\%$ , 绿矾的分解率为  $98\%$ 。  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的加入对 Ti 的转化效率有明显的提高, 主要原因为焙烧过程中产生低熔点物质  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , 导致气固反应转变为气液固多相反应, 从而大大促进了反应的进行。

### 参考文献:

- [1] U. S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries 2022 [R]. Washington, DC: U. S. Geological Survey, 2022: 202.
- [2] 刘帅, 张宗旺, 张建良, 等. 高钛型高炉渣钛提取工艺研究现状及发展展望[J]. 中国冶金, 2020, 30(3): 1-7.  
LIU S, ZHANG Z, ZHANG J, et al. Research status and development prospect of titanium extraction from high titanium blast furnace slag, China Metallurgy [J]. 2020, 30(3): 1-7.
- [3] ZHANG G, WANG K. Preparation of  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  by silicothermic reduction of titanium-bearing blast furnace slag [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2017, 57(1): 80-88.
- [4] LEI Y, SUN L, MA W, et al. An approach to employ titanium-bearing blast-furnace slag to prepare Ti and Al-Si alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 983-990.
- [5] WANG C, LEI Y, MA W, et al. An approach for simultaneous treatments of diamond wire saw silicon kerf and Ti-bearing blast furnace slag [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123446.
- [6] 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): 557-563.  
LIU S, ZHANG Z, ZHANG J, et al. Research status and development prospect of titanium extraction from high titanium blast furnace slag [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2008, 18(3): 557-563.
- [7] 李小英, 彭建蓉, 翟忠标, 等. 含钛高炉渣回收钛的工艺研究[J]. 云南冶金, 2018, 47(6): 45-48.  
LI X, PENG J, ZHAI Z, et al. The technical study on titanium recovery from Ti-bearing blast furnace Slag [J]. Yunnan Metallurgy, 2018, 47(6): 45-48.
- [8] 何思祺, 孙红娟, 彭同江, 等. 碱法处理含钛高炉渣的矿相变化及工艺条件探索[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(6): 44-50.  
HE S, SUN H, PENG T, et al. Technological conditions and mineralogical changes of alkaline treatment on Ti-bearing blast furnace slag [J]. Iron Steel vanadium titanium, 2015, 36(6): 44-50.
- [9] 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.
- [10] BIAN Z, FENG Y, LI H. Extraction of valuable metals from Ti-bearing

- ing blast furnace slag using ammonium sulfate pressurized pyrolysis-acid leaching processes [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2020, 30(10): 2836-2847.
- [11] VALIGHAZVINI F, RASHCHI F, KHAYYAM NEKOU EI R. Recovery of Titanium from Blast Furnace Slag [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(4): 1723-1730.
  - [12] 黄家旭, 杨仰军, 陆平, 等. 攀钢碳化高炉渣低温氯化试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2011, 32(4): 12-15.  
HUANG J, YANG Y, LU P, et al. Research on low-temperature chlorination process of pangang carbonized slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2011, 32(4): 12-15.
  - [13] LI L, JIANG T, CHEN B, et al. Overall utilization of Ti-extraction blast furnace slag as a raw building material: removal of chlorine from slag by water washing and sintering [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(3): 1116-1127.
  - [14] LIU XH, GAI GS, YANG YF, et al. Kinetics of the leaching of  $\text{TiO}_2$  from Ti-bearing blast furnace slag [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008, 18(2): 275-278.
  - [15] 李玉海, 姜太平, 隋智通. 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.  
LI Y, LOU T, SUI Z, et al. Selective enrichment of Ti component in Ti-bearing blast furnace slag and precipitation behavior of perovskite phase [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 719-722.
  - [16] 常田仓, 章晓林, 赵文迪, 等. 金红石选矿技术研究综述[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 167-173.  
CHANG T, ZHANG X, ZHAO W, et al. Research progress on the mineral processing technology of rutile ore [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 167-173.
  - [17] 朱诗曼, 李怡霏, 张喆怡, 等. 羟氨酸类捕收剂浮选金红石特性及其机理[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 59-63.  
ZHU S, LI Y, ZHANG Z, et al. Flotation characteristics and mechanism of rutile with hydroxamic acid collectors [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(4): 59-63.
  - [18] 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.  
SUI Z, GUO Z, ZHANG L, et al. Green separation technique of Ti component from Ti-bearing blast furnace slag [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2006, 5(2): 93-97.
  - [19] LI J, ZHANG Z T, LIU L L, et al. Influence of basicity and  $\text{TiO}_2$  content on the precipitation behavior of the Ti-bearing blast furnace slags [J]. ISIJ International, 2013, 53(10): 1696-1703.
  - [20] WU L, WANG Z, LI X, et al. Cation-substituted  $\text{LiFePO}_4$  prepared from the  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  waste slag as a potential Li battery cathode material [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 497(1/2): 278-284.
  - [21] 纪利春. 硫酸法钛白副产物绿矾的资源化利用现状[J]. 无机盐工业, 2020(5): 11-17.  
JI L C. Present status of resource utilization of by-product green vitriol from titanium dioxide production by sulfuric acid method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020(5): 11-17.
  - [22] XU X, LIU W, CHU G, et al. Energy-efficient mineral carbonation of  $\text{CaSO}_4$  derived from wollastonite via a roasting-leaching route [J]. Hydrometallurgy, 2019, 184: 151-161.

# Study on the Mechanism of Rutile Beneficiation by Roasting Titanium – bearing Blast Furnace Slag with Copperas

LIU Weizao<sup>1</sup>, HE Minyu<sup>1</sup>, LIU Qingcai<sup>1</sup>, ZHANG Qiang<sup>2</sup>

1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. LB Sichuan Titanium Industry Co., Ltd., Deyang 618209, Sichuan, China

**Abstract:** Titanium – bearing blast furnace slag (TBFS) and copperas are two major solid wastes discharged from pig iron and titania production with vanadium – titanium magnetite ore as feedstock. Co – disposal of the above two wastes is of great importance for the development of ferrotitanium industry. In this study, a novel process for rutile beneficiation was proposed by using TBFS and copperas. TBFS and copperas were co – roasted, where copperas was thermally decomposed into sulfur dioxide and ferric oxide, and the sulfur dioxide continued to react with the  $\text{CaTiO}_3$  and titanium – bearing diopside in TBFS. During the sulfation reaction of TBFS, the calcium and magnesium was converted into corresponding sulfates, while titanium was beneficiated to rutile. The effects of process parameters on beneficiation were studied systematically. It was found that addition of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  significantly enhanced the conversion efficiency of Ti. Under the optimal conditions, i. e. a mass ratio of copperas to TBFS of 2,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dosage of 10%, roasting temperature of 650 °C, roasting time of 4 h, the conversion efficiency of Ti reached 98%. The content of rutile reached 8.6%, which can be further beneficiated by flotation. The addition of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  promoted the formation of molten  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , which was able to penetrate inside the TBFS and proceed sulfation reaction with inner TBFS. And gas – liquid – solid phase reactions facilitated the beneficiation of titanium.

**Keywords:** titanium – bearing blast furnace slag; ferrous sulfate; rutile; industrial solid waste; beneficiation and separation

引用格式:刘维燥,何民宇,刘清才,张强. 含钛高炉渣/绿矾协同焙烧富集金红石机理研究[J]. 矿产保护与利用,2022,42(3):75 – 81.

LIU Weizao, HE Minyu, LIU Qingcai, ZHANG Qiang. Study on the mechanism of rutile beneficiation by roasting titanium – bearing blast furnace slag with copperas[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 75 – 81.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:[kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)