

钛合金制备

含钛高炉渣碳化过程钛-渣分离研究

简廷芳^{1,2}, 赵 朗^{1,2}, 罗翔宇^{1,2}, 扈玫珑^{1,2}

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学, 钒钛冶金及新材料重庆市重点实验室, 重庆 400044)

摘 要:高炉冶炼钒钛矿过程产生了大量含钛高炉渣,攀钢针对渣中钛资源的回收利用成功开发出了高温碳化-低温氯化工艺,但是该工艺存在碳化渣磨矿和氯化尾渣利用等技术性难题,还需要继续探索绿色、经济的处理方法。针对高温碳化过程中 Ti(C,N) 弥散分布的问题,提出高温碳化过程加铁富集 Ti(C,N) 的思路,试验考察了铁/渣(质量比)、生铁添加批次、保温富集时间及预配铁量等因素对富集过程的影响。结果表明,熔渣中 Ti(C,N) 能聚集在熔铁表面并随其下沉至坩埚底部,水淬后附着有 Ti(C,N) 的铁块可与残渣实现自然分离,按铁/渣为 1.50,在原料中预配 15% 铁,1 600 °C 保温 30 min 后于 30 min 内分批向熔渣中加入铁的富集效果较好,可将渣中 Ti 含量从 13.79% 降低到 4.59%,Ti 的回收率达到 66.72%。

关键词:高钛型高炉渣;碳化;铁;Ti(C,N);富集

中图分类号:TF823, X757

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2021)06-0051-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Study on separation of titanium and slag during carbonization of titanium-bearing blast furnace slag

Jian Tingfang^{1,2}, Zhao Lang^{1,2}, Luo Xiangyu^{1,2}, Hu Meilong^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Vanadium-Titanium Metallurgy and Advanced Materials, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The technology of high-temperature carbonization and low-temperature chlorination has been successfully developed by Pangang Group Company Limited to recover titanium from a large number of Ti-containing blast furnace slag produced during the application of the BF ironmaking technology to V-bearing titanomagnetite. However, It is also necessary to explore green and economic treatment methods because there are some challenges for this technology, such as grinding of carbide slag and utilization of chlorinated tailings. In view of the dispersion distribution of Ti(C,N) particles in high-temperature carbonization process, the idea of enrichment of Ti(C,N) by adding iron in carbonization process is proposed in this paper, and the effects of factors such as the mass ratio of iron to slag, the batches of adding iron, the holding time for enriching Ti(C,N) and the pre-adding content of iron on the enrichment process were investigated by experiment. The result shows that Ti(C,N) particles in the molten slag can aggregate on the surface of the molten iron which later sinks to the bottom of the crucible, and the lump iron coated by Ti(C,N) can be naturally separated from the residue by water quenching. With a specific iron-slag mass ratio of 1.50, iron added in two steps, i.e. 15%Fe is prepared in the slag and the

收稿日期:2021-09-13

基金项目:国家重点研发计划项目(2018 YFC190050404)资助。

作者简介:扈玫珑(1980—),女,甘肃会宁人,教授,博士生导师,通讯作者,主要从事冶金固废有价资源综合利用、高熵合金及钛合金低成本制备及性能提升、加钛护炉等方面研究, E-mail:hml@cqu.edu.cn。

rest of iron is added in batches within 30 min after holding at 1 600 °C for 30 min, shows good enriching effect. The Ti-content in the slag under this enrichment condition can be reduced from 13.79% to 4.59%, the enrichment rate of Ti(C,N) in carbonized slag can reach to 66.72%.

Key words: high-titanium blast furnace slag, carbonization, iron, Ti(C,N), enrichment

0 引言

含钛高炉渣主要为 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 的五元渣系,攀钢高炉渣中约含 21%~25% 的 TiO_2 ,既不能分离 TiO_2 ,也不能用来产生矿渣水泥,自高炉冶炼钒钛矿以来已经积累了 5 000 多万吨高炉渣,而且还在以每年 300 万 t(含 60 多万吨 TiO_2) 的速度增加,造成资源浪费、堆积占地及污染环境等问题^[1-3]。自高炉冶炼钒钛矿以来,我国冶金工作者对含钛高炉渣提钛利用方面进行了大量的探索研究,主要集中在制备钛合金、湿法处理、选择性析出、碳氮化处理等几个方面^[1-9]。相对于其他方法,碳(氮)化处理含钛高炉渣被公认为是最具有研究前景的方法。碳(氮)化处理含钛高炉渣的方法能有效地将渣中钛组分富集于 Ti(C,N) 相,然而,粒径细小的 Ti(C,N) 间隙相弥散于高温熔渣中,用物理分离技术很难将 Ti(C,N) 从结晶渣中分离出来,有关学者为此做了大量试验研究,主要包括高温碳化-选择性分离 Ti(C,N) 和高温碳化-低温氯化制备 TiCl_4 两个方面^[9]。

Ti(C,N) 的选择性分离研究主要集中在化学浸出处理、浮选、磁选、重选及真空还原等方面^[10-18],目前均未得到实际应用。由于碳化渣中 CaO 、 MgO 等氧化物含量大、 Ti(C,N) 颗粒细小、磨矿难,酸浸处理工艺会消耗大量盐酸,造成尾渣污染、废酸生成等二次污染;磁选、超重力分离等物理方法不易提高碳化渣中 Ti(C,N) 的回收率;真空还原条件苛刻,得到的碳化渣中 Ti(C,N) 的分离也需要结合其他化学方法或者物理方法。

通过多年的试验探索研究,攀钢提出了高温碳化-低温氯化制取 TiCl_4 技术^[19-20],即先在高温下使含钛高炉渣中的 TiO_2 与 C 反应生成 TiC (所得渣称为碳化渣),再在低温下通入氯气选择性氯化碳化渣,使 TiC 转变成 TiCl_4 ,氯化尾渣经水洗后再利用。目前高温碳化-低温氯化制取 TiCl_4 工艺已经较为成熟,此工艺用价格低廉的焦炭或者无烟煤作还原剂,以液态掺碳的方式大规模处理含钛高炉渣,有效利用了熔融渣的物理热且具有较高的碳化率^[21]。然而,

碳化过程形成颗粒细小的 TiC 弥散分布在熔渣中使其不易与渣分离,对 CaO 、 MgO 含量高的高炉渣而言,该工艺的氯化工序仍存在很多技术性难题,如磨矿难、氯气消耗量大、氯化反应器易被腐蚀、氯化残渣难利用及污染环境等,而且该过程中产生的低熔点且不易挥发的 CaCl_2 和 MgCl_2 极易造成床层黏结而阻碍氯化反应,进而阻碍氯化反应进行^[21-24]。

因此,我国许多冶金工作者仍然致力于碳氮化处理新工艺的开发。目前主要存在 Ti(C,N) 选分难、工艺复杂、残渣无法直接利用及“三废”排放量大等问题,需要继续探索寻找节能环保的富集分离方法来回收高炉渣中的有价钛元素,以实现钢铁工业废弃物的有效利用。笔者提出高温碳化过程加铁富集 Ti(C,N) 的思路,根据铁水和熔渣的密度差及其与 Ti(C,N) 润湿性特性,利用液态铁水穿过渣层将渣中 Ti(C,N) 富集在铁水表面随其下沉,从而实现 Ti(C,N) 与炉渣的分离,后续通过电化学法和硫酸酸浸法将铁块和 Ti(C,N) 分离。此处主要探究富集过程中铁/渣的质量比、添加批次、保温富集时间及预配铁量对 Ti(C,N) 富集效果的影响,以得到较好的富集分离条件。

1 试验方法

本试验以攀西地区典型的含钛高炉渣为研究背景,采用 CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等分析纯试剂按炉渣化学成分(见表 1)配制原料,以活性炭(平均粒径为 9.97 μm)为还原剂,所通气体为普通工业氯气,其含量大于 95.00%。理论需碳量按渣中 TiO_2 全部转化为 Ti(C,N) 估算,由于高温碳化难度较大,按 C: TiO_2 摩尔比值为 5.4(即配碳量为 18.6%)配还原剂,以保证渣中钛氧化物充分转化为碳氮化钛。试验加热设备为 MoSi_2 棒高温管式炉(KSS-1 600 °C, $\varnothing 90\text{ mm}$,恒温区 70 mm),试验时通入流量为 800 mL/min 的氯气,以 10 °C/min 加热至 1 000 °C,再以 5 °C/min 分别加热至试验温度。

采用 CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等分析纯试剂配制 20 g 炉渣,并称取一定量的金属铁一起放入玛瑙研钵中研磨混匀,将研磨均匀的原料放入外

套石墨坩埚 (内径 60 mm, 高度 120 mm) 的刚玉坩埚 (内径 25 mm, 高 100 mm) 中, 把坩埚迅速放入 MoSi₂ 棒高温管式炉恒温带处。通入流量为 1 L/min 的氩气, 以 10 °C/min 加热至 1 000 °C, 然后以 5 °C/min 加热至 1 600 °C 并保温。还原一段时间后于一定时间内向熔渣中加铁富集 Ti(C,N), 加铁结束后在 1 600 °C 继续保温 30 min。试验结束时迅速取出刚玉坩埚, 放入水中急冷后将其置于 100 °C 的烘箱中烘干, 然后敲碎刚玉坩埚取出沉积在坩埚底部的铁块, 并取部分残渣进行 XRD 衍射分析和 ICP 分析以确定残渣的化学组成和残余 Ti 含量, 由此判断碳化渣中 Ti(C,N) 的富集分离效果。通过改变保温时间、铁/渣 (质量比, 下同)、加入的批次及金属铁的加入方式, 研究不同条件下的富集分离效果, 从而确定高温碳化渣中 Ti(C,N) 富集试验最佳工艺参数, 具体试验方案见表 2。

表 1 含钛高炉渣化学组成

Table 1 Chemical compositions of Ti-bearing blast furnace slag %				
TiO ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
23	28.8	26.2	14	8

表 2 试验方案

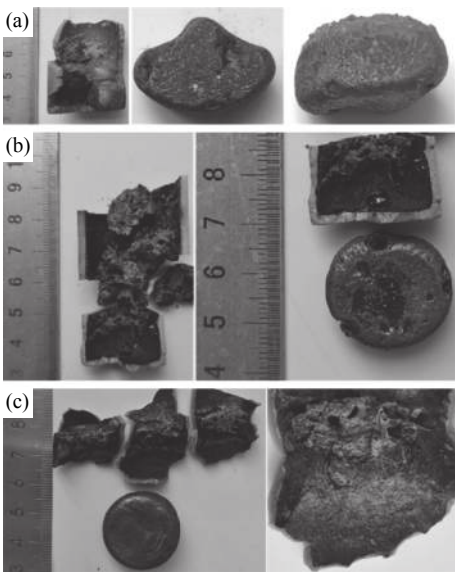
Table 2 Experimental scheme

序号	铁/渣	预配铁/%	添加批次	总保温时间/min	富集开始时间/min
1	0.70	0	5	90	30
2	1.50	0	5	90	30
3	2.00	0	5	90	30
4	1.50	0	1	150	60
5	1.50	0	5	150	60
6	1.50	0	10	150	60
7	1.50	15	5	90	30
8	1.50	30	5	90	30
9	1.50	75	5	90	30

2 结果与讨论

2.1 铁/渣对碳化渣中 Ti(C,N) 富集分离效果的影响
在 1 600 °C 温度下保温 30 min 后, 30 min 内分别按铁/渣为 0.70、1.50、2.00 分批向熔渣中加入金属铁, 然后保温 30 min 取出水淬, 所得残渣和铁块的实物分别见图 1 中 (a)、(b)、(c), 铁块表面附着金黄色物质, XRD 衍射分析表明该物质即为 Ti(C,N),

附有 Ti(C,N) 的铁块表面 XRD 谱见图 2。由图 1(a) 可知, 当铁/渣为 0.70 时, 铁液下沉后聚集在坩埚底部一角, 这是因为铁水表面张力较大, 与熔渣润湿性较差, 由于体液体积小, 沉积到坩埚底部的铁液成球聚集到坩埚一角, 上部炉渣的压力作用和铁液自身重力作用使得铁液冷却后在底部成饼状分布。铁块表面附着金黄色物质后易与残渣解离, 金黄色物质即为 Ti(C,N), 残渣整体呈黑色且结构质密, 残渣界面上没有观察到金黄色物质, Ti(C,N) 与渣分离良好。



(a) 铁/渣为 0.70; (b) 铁/渣为 1.50; (c) 铁/渣为 2.00

图 1 不同铁/渣富集试验所得残渣和附有 Ti(C,N) 的铁块照片实物

Fig. 1 Photos of residual slag and lump iron coated by Ti(C,N) obtained by different mass ratios of iron to slag

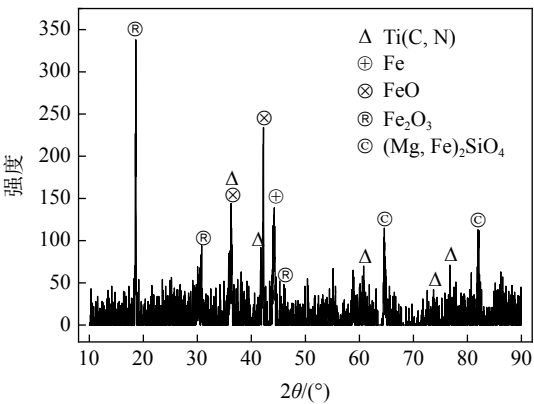


图 2 附着有 Ti(C,N) 的铁块表面 XRD 谱

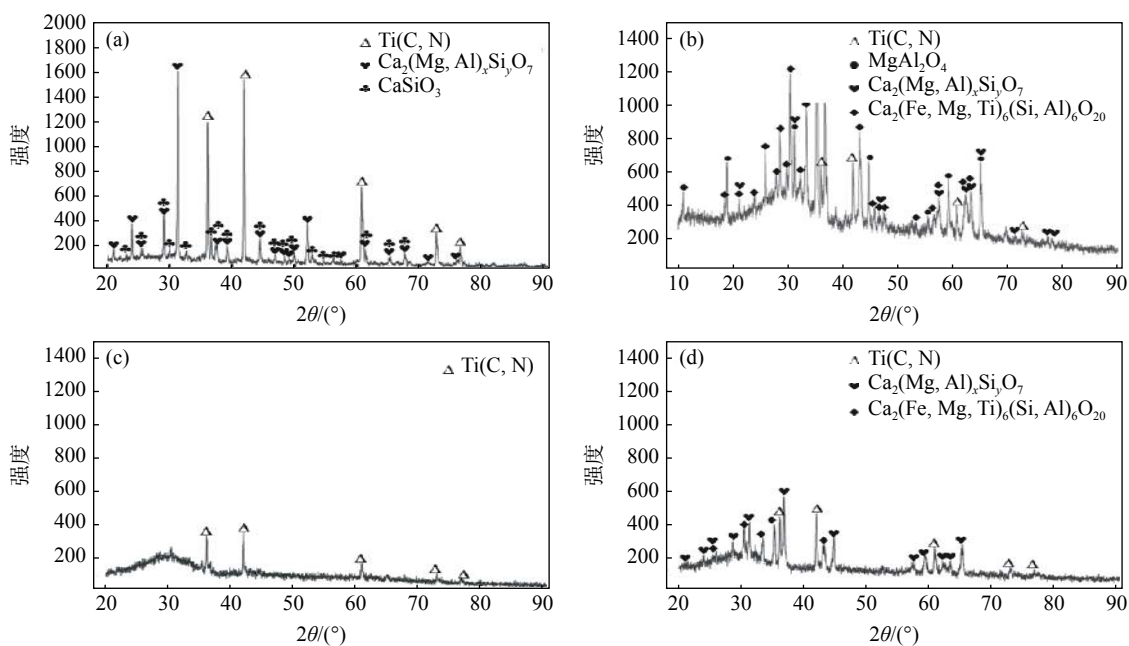
Fig. 2 XRD patterns of lump iron coated by Ti(C,N)

当铁/渣为 1.50 和 2.00 时, 铁液穿过渣层下沉至坩埚底部后均匀分布, 冷却后呈饼状, 这是因为铁

液体积较大时受力较均匀,使得铁液在坩埚底部均匀分布,受铁液表面张力和上部熔渣共同作用,铁液在坩埚底部呈饼状分布。当铁/渣为 1.50 时,坩埚壁上附着有薄薄一层渣且结构密实,远离坩埚壁的残渣呈浅灰色泡沫状,增至 2.00 时所得大部分残渣结构紧实、质地坚硬并包裹有少量直径小于 1 mm 的小铁珠,靠近铁块的炉渣界面上有金黄色 Ti(C,N)。从实物图可知,饼状铁块表面呈现金黄色且铁/渣为 2.00 所得铁饼整体表面颜色较 1.50 淡,可推知铁液体积增大时,附着在铁液表面的 Ti(C,N) 密集度降低,使得熔渣透过 Ti(C,N) 层与铁液接触,降低了铁液对 Ti(C,N) 的黏附作用,导致冷却时部分 Ti(C,N) 残留在渣铁界面。

铁/渣为 0.70、2.00 富集试验所得残渣 XRD 衍射谱分别见图 3 中 (a)、(b),图 3 中 (c)、(d) 分别为铁/渣为 1.50 时所得上部渣和下部渣的 XRD 衍射谱。炉渣 XRD 谱在 $20^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 出现的“馒头峰”代表

非晶态,其高度随着渣中非晶体含量增加而增高,由图 3 可知残渣中存在一些非晶相玻璃体。对比图 3 可知,当铁/渣为 1.50 时,残渣结晶度最低。铁/渣为 0.70 时,残渣主要由 Akermanite-gehlenite(钙铝、钙镁黄长石, $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Al})_x\text{Si}_y\text{O}_7$)、Wollastonite(硅灰石, CaSiO_3) 及 Ti(C,N) 组成, Ti(C,N) 的衍射峰强度接近 1 600。从图 3(b)、(c)、(d) 可知,当铁/渣增至 1.50 和 2.00 时,残渣中 Ti(C,N) 的衍射峰强度减弱至 700 以下,这是因为铁液表面面积增大增强了对 Ti(C,N) 的富集效果。当增加铁/渣至 2.00 时,残渣中 Ti(C,N) 的衍射峰强度较铁/渣为 1.50 时略有增加,且渣中含钛物相 Rhonite(钛硅镁钙石, $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ti})_6(\text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{20}$) 的衍射峰显著增强。可以初步判断当铁/渣为 1.50 时可以较好地将碳化渣中 Ti(C,N) 富集分离。因此,在本试验条件下,将炉渣加热到 $1\,600\,^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min 后,30 min 内分别按铁/渣为 1.50 分批向渣中加入铁,其富集效果较好。



(a) 铁/渣为 0.70; (b) 铁/渣为 2.00; (c) 铁/渣为 1.50, 上部渣; (d) 铁/渣为 1.50, 下部渣

图 3 不同铁/渣富集试验所得残渣的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of residual slags obtained by different mass ratios

2.2 金属铁添加批次对碳化渣中 Ti(C,N) 富集分离效果的影响

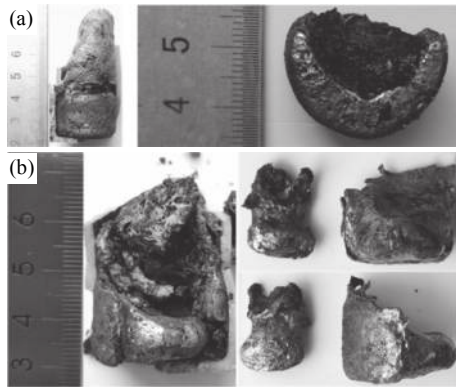
在 $1\,600\,^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h 后,按铁/渣为 1.50,1 h 内分别一次性、分 10 批次向渣中加入铁,保温 30 min 后取出水淬,其实物分别见图 4 中 (a)、(b)。

由图 4(a) 可以看出,一次性加入铁熔化后穿过渣层下沉至坩埚底部靠壁聚集,未与铁水接触的残

渣呈黑色且结构密实,分 10 批次加入的金属铁在坩埚底部均有分布且所得结构密实的黑色很少,各试验所得上部渣和下部渣 XRD 检测结果分别如图 5(a)、(b) 所示。

由图 5 可知,各试验所得渣主要由钙镁、钙铝黄长石和 Ti(C,N) 组成,在上部疏松部分残渣中几乎没有出现 Ti(C,N) 的衍射峰,分批加入金属铁富

集后所得结构质密的下部渣中 Ti(C,N) 衍射峰较一次性加入时强度低,可知在还原过程中分批加铁有利于熔渣中 Ti(C,N) 的富集分离。



(a) 一次性加铁; (b) 分批加铁

图4 不同批次加铁富集实验所得残渣和附有 Ti(C,N) 的铁块的实物

Fig. 4 Photos of residual slags and lump iron coated by Ti(C,N) obtained by different batches of Fe

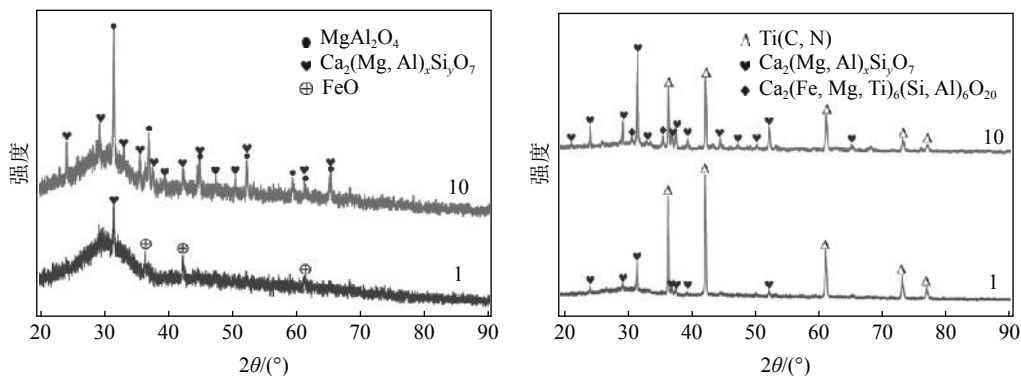
2.3 保温富集时间对碳化渣中 Ti(C,N) 富集分离效果的影响

探究了两种不同时间制度的保温富集方式对富集情况的影响。在 1 600 °C 保温 30 min 后, 30 min 内按铁/渣为 1.50 分批向熔渣中加入金属铁, 所得残

渣和铁块的实物见图 1 (b); 在 1 600 °C 保温 1 h 后, 1 h 内按铁/渣为 1.50 分批向熔渣中加入铁, 然后保温 30 min 取出水淬, 所得残渣和铁块的实物见图 4(b)。30 min 内分批加入金属铁熔化后形成液滴聚集到一起并将 Ti(C,N) 附着在铁液表面随其下沉至坩埚底部, 当金属铁加入时间间隔较长时, 不利于铁液在渣中下沉, 也将影响 Ti(C,N) 的富集效果。两种不同保温时间下富集所得残渣 XRD 衍射谱见图 6。对比图 6 可知, 在保温 1 h 后在 1 h 内加铁富集所得残渣中 Ti(C,N) 的衍射峰明显比在保温 30 min 后在 30 min 内加铁富集所得下部渣和上部渣的 Ti(C,N) 高, 说明在保温 1 h 后在 1 h 内加铁富集所得残渣中 Ti(C,N) 含量很高。由此可知长时间的保温并不利于 Ti(C,N) 的富集。

2.4 预配 Fe 量对碳化渣中 Ti(C,N) 富集分离效果的影响

按铁/渣为 1.50, 首先在原料中分别配入 0、15%、30%、75% Fe, 在 1 600 °C 保温 30 min 后, 再于 30 min 内分批向渣中加入余下的金属铁, 然后保温 30 min 后取出水淬, 其实物分别见图 1(b) 和图 7 中 (a)、(b)、(c)。



(a) 疏松多孔的上部渣; (b) 质密的下部渣

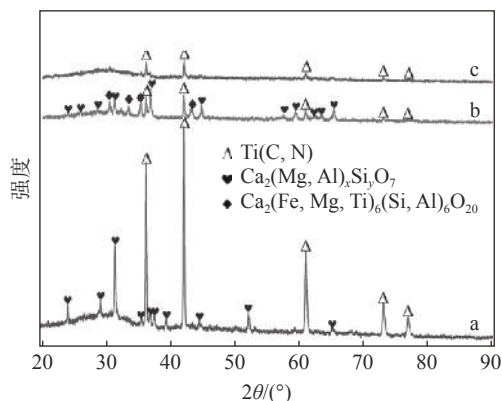
图5 分不同批次加铁富集实验所得残渣 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of residual slags obtained by different batches of Fe addition

对比图 1(b) 和图 7 中 (a)、(b)、(c) 可知, 各试验均成功富集到了 Ti(C,N), 分批向熔渣中加入余下金属铁穿过渣层时聚集渣中金属铁和 Ti(C,N) 随其下沉至坩埚底部, 预配铁为 15% 时所得铁块在坩埚底部分布最为均匀且易与残渣解离。还可以看出, 预配 Fe 的质量分数对残渣颜色及空隙大小影响较大, 残渣颜色变化主要是活性炭分布变化引起的, 由于碳在一定程度上溶解于铁水, 当穿过渣层的铁水吸附 Ti(C,N) 的同时也会溶解附近的碳, 渣中碳溶于

铁水越多其水淬渣颜色越浅, 所以炉渣颜色变化也能一定程度上反映出 Ti(C,N) 的富集情况。没有预配金属铁时, 残渣大部呈深灰色和灰白色, 结构密实的黑色渣较少, 由 XRD 衍射谱(图 8)可知, 其成分主要为玻璃体、Akermanite-gehlenite ((钙铝-钙镁黄长石, $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Al})_x\text{Si}_y\text{O}_7$))、Rhonite(钛硅镁钙石, $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ti})_6(\text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{20}$) 和 Ti(C,N)。当预配 15% 金属 Fe 时, 所得残渣绝大部分呈黄白色泡沫状, 结构密实的黑色渣极少, 在和结构疏松、黄白色上部

渣和结构密实的黑色下部渣中均没有检测到 Ti(C,N) 的衍射峰。由图 7 (c)、(d) 可知, 当预配的 Fe 增至 30% 和 75% 时, 疏松多孔的上部渣开始减少且颜色转向深灰色, 从图 8 可知当预配的 Fe 增至 30% 时结构密实的渣中出现 Ti(C,N) 衍射峰, 继续增加至 75% 时结构密实的下部渣和结构疏松的上部渣中都出现了 Ti(C,N) 衍射峰且强度增高。



(a) 保温 60 min 后在 60 min 内加铁富集所得残渣; (b) 保温 30 min 后在 30 min 内加铁富集所得下部渣; (c) 保温 30 min 后在 30 min 内加铁富集所得上部渣

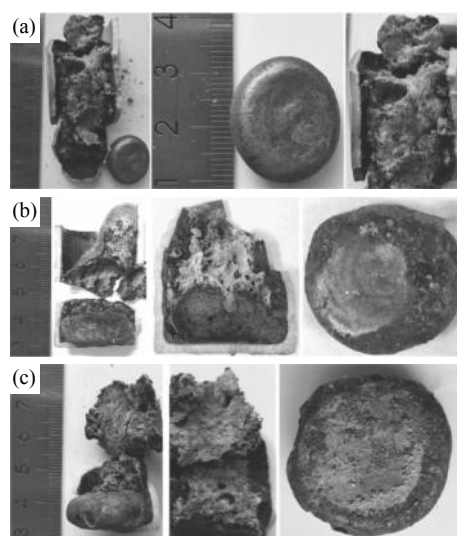
图 6 不同时间的保温富集所得残渣 XRD 衍射谱

Fig. 6 XRD pattern of residual slags obtained by different holding time for enrichment

可知, 预配一定量的金属铁有利于 Ti(C,N) 的富集, 因为预配部分的 Fe 在 Ti(C,N) 形成时就能较好地将其富集, 且预配的铁融化后均匀分布在熔渣里, 后续加铁富集时有利于与熔渣润湿性差的铁液在渣中的渗透, 使得在下沉过程中铁液能够保持径向均匀分布, 进而具有良好的富集效果。但是预配铁粉过多时, 熔化时容易聚集到一起, 由于 Fe 的熔

点低于炉渣, 铁液自身重力作用使其在 Ti(C,N) 还没有生成时就下沉到坩埚底部, 后续加入的少量 Fe 只能够富集到少量 Ti(C,N)。

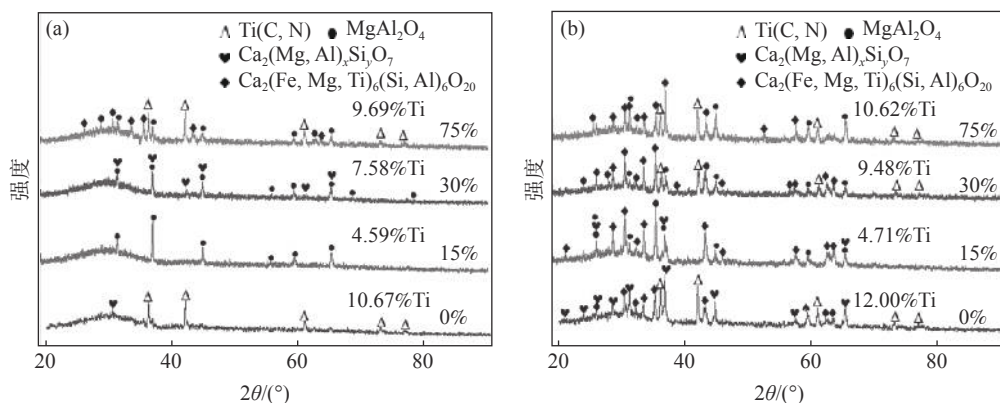
本研究表明按铁/渣为 1.50, 首先在炉渣原料中分别配入 15% Fe, 再在 1 600 °C 保温 30 min 后在 30 min 内分批向渣中加入余下的金属 Fe, 然后保温 30 min 取出水淬, 对碳化渣中 Ti(C,N) 的富集效果最好, 此条件下所得残渣通过 XRD 未分析到 Ti(C,N) 的衍射峰, 定量分析结果表明残渣 Ti 含量从原料中的 13.79% 降低到了 4.59%, 碳化渣中 Ti(C,N) 的富集率达到了 66.72%。



(a)15%;(b)30%;(c)75%

图 7 预配不同质量的 Fe 富集试验所得残渣和附有 Ti(C,N) 的铁饼实物

Fig. 7 Photo of residual slag and lump iron coated by Ti(C,N) obtained by varying content of pre-added Fe



(a) 上部渣; (b) 下部渣

图 8 预配不同质量的 Fe 富集试验所得上部渣和下部渣的 XRD 谱

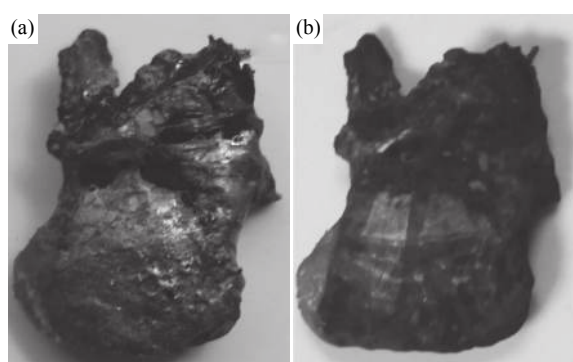
Fig. 8 XRD patterns of residual slags obtained by different pre-adding content

2.5 铁和 Ti(C,N) 分离结果

本试验中电化学法是以铁棒做阴极, 附有

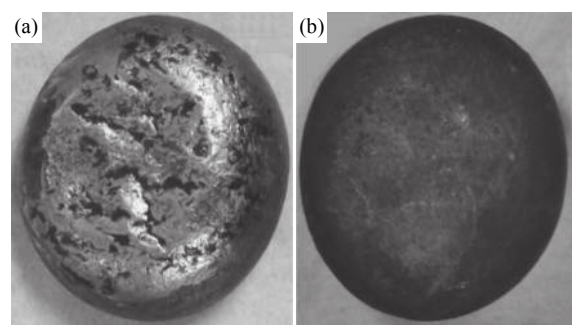
Ti(C,N) 的铁块做阳极, 750 g/L NaCl 溶液做电解质, 设定电压为 3 V, 在室温下电解 9 h, 电解结束后取

出铁块并用清水洗下其表面物质,再通过过滤方法收集此烧杯底部和电解液底部的粉末 Ti(C,N) 。图 9(a)、(b) 分别为电解分离前后铁块的样品实拍。本试验中酸浸法是将附有 Ti(C,N) 的铁块加入 2 mol/L 硫酸溶液的烧杯中,并将置于 60 °C 水浴中加热 2 h。酸浸结束后收集铁块表面和酸浸溶液中的粉末 Ti(C,N) 。铁块酸浸前后的实拍如图 10(a)、(b) 所示。由图 9、10 可知通过电化学方法或者酸浸法均可以成功将附着在铁块表面的 Ti(C,N) 分离下来,并且只有表面少量金属铁参与反应,其剩下的铁可以循环利用。



(a) 电解分离前; (b) 电解分离后
图 9 电解分离前后铁块实物

Fig. 9 Photos of the lump iron before and after electrolysis



(a) 酸浸分离前; (b) 酸浸分离后
图 10 酸浸分离前后铁块实物

Fig. 10 Photos of the lump iron before and after acid leaching

3 结论

碳(氮)化处理含钛高炉渣的方法能有效的将渣中钛组分富集于 Ti(C,N) 相,但是粒径细小的 Ti(C,N) 间隙相弥散于高温熔渣中,化学浸出处理会造成二次污染,用磁选、重选超等物理方法很难将 Ti(C,N) 从结晶渣中分离出来。虽然含钛高炉渣高温碳化-低温氯化工艺已经较为成熟,但是碳化过程形成的 Ti(C,N) 弥散分布在熔渣中,给后续氯化工艺带来很大负担并带来尾渣利用难题。本研究提出高温碳化过程富集 Ti(C,N) 的思路,根据铁水和熔渣的密度差及其与 Ti(C,N) 润湿性特性,利用液态铁水穿过渣层将渣中 Ti(C,N) 富集在铁水表面下沉,从而实现 Ti(C,N) 与炉渣的分离。主要考察了铁/渣(质量比)、生铁添加批次、保温富集时间及预配铁量等因素对熔融碳化渣中 Ti(C,N) 富集的影响,主要结论如下:

1) 向熔融碳化渣中加入金属铁可将 Ti(C,N) 吸附在铁液表面随其下沉至坩埚底部,从而实现了 Ti(C,N) 与炉渣的分离。水淬后 Ti(C,N) 分布在金属铁块表面,通过电化学方法或者酸浸法均可以成功将附着在铁块表面的 Ti(C,N) 分离下来,并且只有表面少量金属铁参与反应。

2) 残渣中各物相的含量与铁/渣、金属铁的加入批次、保温时间及预配铁量等因素有关。在本研究中,按铁/渣为 1.50,首先在炉渣原料中分别配入 15%Fe,再在 1 600 °C 保温 30 min 后在 30 min 内分批向渣中加入余下的金属 Fe,然后保温 30 min 取出水淬,对碳化渣中 Ti(C,N) 的富集效果最好,此条件下所得残渣通过 XRD 未分析到 Ti(C,N) 的衍射峰,定量分析结果表明残渣 Ti 含量从原料中的 13.79% 降低到了 4.59%,碳化渣中 Ti(C,N) 的富集率达到了 66.72%。

参考文献

- [1] Bian Z Z, Feng Y L, Li H R. Extraction of valuable metals from Ti-bearing blast furnace slag using ammonium sulfate pressurized pyrolysis-acid leaching processes[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(10): 2836-2847.
- [2] He S Q, Sun H J, Tan D Y, et al. Recovery of titanium compounds from Ti-enriched product of alkali melting Ti-bearing blast furnace slag by dilute sulfuric acid leaching[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 31: 977-984.
- [3] Liu X H, Gai G S, Yang Y F, et al. Kinetics of the leaching of TiO_2 from Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2008, 18(2): 275-278.
- [4] Sui Z T, Zhang P X, Yamauchi C. Precipitation selectivity of boron compounds from slags[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(4): 1337-1344.

- [5] Zhang L, Zhang L N, Wang M Y, *et al.* Recovery of titanium compounds from molten Ti-bearing blast furnace slag under the dynamic oxidation condition[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(7): 684–693.
- [6] Du Y, Gao J T, Lan X, *et al.* Recovery of rutile from Ti-bearing blast furnace slag through phase transformation and super-gravity separation for dielectric material[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 9885–9893.
- [7] Liang Jingdong. The preliminary and imagine of carbonitride-mineral separation from blast-furnace slags[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1988, 9(2): 72–75.
(梁经冬. 高炉渣碳氮化-选矿初步研究及设想[J]. *钢铁钒钛*, 1988, 9(2): 72–75.)
- [8] Zhang L, Zhang L N, Wang M Y, *et al.* Precipitation selectivity of perovskite phase from Ti-bearing blast furnace slag under dynamic oxidation conditions[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2007, 353(22–23): 2214–2220.
- [9] Jian Tingfang, Ma Tongxiang, Hu Meilong. Research status of carbonization (nitrogenation) for titanium-bearing blast furnace slag [C]// Proceedings of the 2020 National Conference on Ironmaking and Iron Production Technology. Chongqing: The Chinese Society for Metals, 2020: 927–932.
(简廷芳, 马通祥, 扈玫珑. 高钛型高炉渣碳(氮)化处理研究现状[C]//2020年全国炼铁生产学术会议暨炼铁学术年会文集. 重庆: 中国金属学会, 2020: 927–932.)
- [10] Li Hui, Qiu Yonhquan, Yang Zeqi, *et al.* Carbonization (nitrogenation) of titanium-bearing blast furnace slag by plasma furnace[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1996, (3): 231–235.
(李慧, 仇永全, 杨则器, 等. 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.)
- [11] Feng Chengjian, Zhang Jianshu. Preparation of TiC from Panzhihua blast-furnace slags containing TiO_2 [J]. *Mineral Utilization*, 1997, (6): 34–41.
(冯成建, 张建树. 采用攀钢高炉渣制取碳化钛的试验研究[J]. *矿产综合利用*, 1997, (6): 34–41.)
- [12] Yi Xiaoxiang. Separation the titanium carbonitride from modified titanium-bearing blast furnace slag on magnetic separation and flotation [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2008.
(易小祥. 碳氮化处理攀钢含钛高炉渣及其分选研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2008.)
- [13] Gao Qirui, Song Bo, Guo Zhancheng, *et al.* Enrichment and separation of TiC phase from carbonized titanium-bearing blast furnace slag by supergravity[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2018, 42(4): 421–428.
(高启瑞, 宋波, 郭占成, 等. 含钛高炉渣中TiC的超重力富集与分离的研究[J]. *稀有金属*, 2018, 42(4): 421–428.)
- [14] Zhen Yulan. New ways of recycling titanium-bearing blast furnace slag in Panzhihua [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
(甄玉兰. 攀枝花含钛高炉渣资源化利用新途径[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.)
- [15] Xu Yuzhou. Preparation of TiC by vacuum carbothermal reduction in vacuum and acid leaching[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
(许宇宙. 真空碳热还原—酸浸联合工艺制备碳化钛研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.)
- [16] Yin Fangqing. Basic study on preparation of TiC by the carbothermal reduction in vacuum using containing titanium material [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
(尹方庆. 真空碳热还原含钛物料联合酸浸工艺制取Ti(C, N)基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.)
- [17] Hu Meilong, Yin Fangqing, Wei Ruirui, *et al.* Preparation of TiC using the blast furnace slag bearing titanium by the carbothermal reduction in vacuum and acid leaching[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2016, 28(5): 24–29.
(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.)
- [18] Wu K H, Zhang G H, Gou H P, *et al.* Preparation and purification of titanium carbide via vacuum carbothermic reduction of ilmenite[J]. *Vacuum*, 2018, 151: 51–60.
- [19] Zhang Ronglu. Process of titanium tetrachloride from blast furnace slag containing titanium: China, CN1033264[P]. 1989-06-07.
(张荣禄. 含钛高炉渣制取四氯化钛的方法: 中国, CN1033264[P]. 1989-06-07.)
- [20] Huang Shouhua, Pan Jingye, Zhang Ronglu. Pilot test of carbonization of the molten blast furnace TiO_2 slag at Panzhihua Iron and Steel Company[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1994, 15(2): 17–21.
(黄守华, 潘竞业, 张荣禄. 攀钢高炉渣熔融还原碳化 TiO_2 半工业试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 1994, 15(2): 17–21.)
- [21] Peng Yi, Ao Jinqing, Xia Qingrong. The causes and countermeasures for non-hydrated activity of residual slags from chlorination process of Pangang BF slags[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2005, (6): 40–46.
(彭毅, 敖进清, 夏清荣. 攀钢高炉渣氯化残渣无水活化活性原因分析及对策[J]. *矿产综合利用*, 2005, (6): 40–46.)
- [22] Liu Xiaohua. Study on high-temperature carbonization and low-temperature chlorination on modified titanium bearing blast furnace slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
(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.)
- [23] Xing S F, Yuan Z F, Xu C, *et al.* Composition of off-gas produced by combined fluidized bed chlorination for preparation of TiCl_4 [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(1): 128–134.
- [24] Long Panzhong. Experimental researches on removal of chloride in blast furnace slag after extracting titanium[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(3): 42–45.
(龙盘忠. 高炉渣提钛尾渣除氯试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(3): 42–45.)