引文格式:陆一铭,陈晓鸣,高利坤,等. 湿法浸出含钛高炉渣提钛废液综合利用[J]. 中国有色冶金,2025,54(2):36 -45.
LU Yiming, CHEN Xiaoming, GAO Likun, et al. Comprehensive utilization of titanium extraction waste liquid from wet leaching of titanium containing blast furnace slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(2):36 -45.

湿法浸出含钛高炉渣提钛废液综合利用

陆一铭,陈晓鸣,高利坤,饶 兵,王蓓琳
(昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘 要] 含钛高炉渣提钛废液中含有多种有价金属,对其进行回收利用,不但能解决环境污染问题,还可以通过在回收过程中制备工业产品提高企业收益率。根据浸出工艺可将提钛废液分为硫酸提钛废液、盐酸提钛废液、硫酸铵焙烧-硫酸提钛废液和硝酸提钛废液。硫酸提钛废液中含有大量的 Al^{3+},常采用提取制备硫酸铝铵和氢氧化铝和废酸循环再利用方式实现综合利用,但制备副产品方法铝脱除率较低,产生的 $Al(OH)_3$ 胶体过滤较为困难;对于盐酸提钛废液常采用沉淀法回收金属离子,但该方法最终处理废液中含有 Cl^-,无法实现绿色排放;对于硫酸铵提钛废液常通过回收溶剂再循环浸出及结晶分离铝硅等组分实现综合利用,具有很好的工业应用价值,但此工艺对设备要求高,絮凝产物为胶冻状液体,过滤较为困难;对于硝酸提钛废液常通过沉淀制备氢氧化铝、碳酸钙、碳酸镁及蒸发母液制得硝酸铵肥料的方法进行综合利用,该方法在酸浸过程中没有消耗硝酸,且工艺简单,有很好的应用前景。未来该领域应在关注钛元素提取效率的同时,发展其他有价元素的回收利用工艺,研发生物浸出、电化学浸出等更为环保的处理技术,减少有害副产品的生成,实现更加可持续的处理流程。

[关键词] 含钛高炉渣; 提钛废液; 硫酸提钛; 盐酸提钛; 硫酸铵提钛; 硝酸提钛; 综合利用
[中图分类号] TD952 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0036-10
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.004

0 引言

钛是国家战略金属,广泛应用于航空航天、汽车、化工医疗等领域[1-3]。随着我国工业的发展,钛资源的消耗量逐年增加,高品位的钛矿逐渐枯竭,企业开始转向廉价且品位较高的钛渣。据统计,每生产 1 000 kg 生铁约排放 300 kg 含钛高炉渣[4],以攀钢为例,生铁经高温冶炼后约有 50% 的 TiO_2 进入了攀钢特有的高钛型含钛高炉渣中[$\omega(TiO_2)>20\%$],目前已堆存的高炉渣中约有 1 300 多万吨 TiO_2,且每年新增至少 60 万 tTiO_2[5]。含钛高炉渣提钛工艺主要有湿法浸出、金属热还原法、碳还原法,其中湿法浸出相对于金属热还原法和碳还原法具有回收率高、工艺简单等优点[6-8],我国各企业采用湿法浸出来提取高炉渣中的钛,钛回收率高达 90% 以上[9],但湿法浸出提钛后所产生的废液回收处理逐渐成为热点问题。

目前,含钛高炉渣提钛废液根据浸出剂种类可分为硫酸提钛废液、盐酸提钛废液、硫酸铵提钛废液和硝酸提钛废液[10],处理工艺主要有溶剂萃取[11]、离子交换[12]、化学沉淀[13]、絮凝沉淀[14]、蒸发和结晶[15]等。工艺的选取取决于含钛高炉渣提钛废液的离子组成、所需回收金属的性质以及经济和技术的可行性。本文在分析提钛废液的特点及性质基础上,重点介绍了各废液的处理工艺,并总结了各工艺的优缺点,对含钛高炉渣提钛废液的综合利用的展望。

[收稿日期] 2024-10-20 [修订日期] 2024-11-24
[录用日期] 2024-11-26 [出版日期] 2025-04-01
[第一作者] 陆一铭(2000—),男,硕士研究生,研究方向为资源综合利用。
[通信作者] 陈晓鸣(1981—),女,博士,讲师,主要从事资源综合利用研究。

1 含钛高炉渣提钛废液特征及危害

1.1 含钛高炉渣提钛废液特征

根据湿法浸出浸出剂的不同,将含钛高炉渣的

浸出工艺分为硫酸浸出、盐酸浸出、硫酸铵焙烧-硫酸浸出和硝酸浸出四类[16-18]。前三种酸浸工艺中，钛元素富集在浸出液中，后续可通过水解方式回收；而在硝酸浸出法中，钛元素富集在渣相中，四种酸浸工艺对应的提钛废液分别为硫酸提钛废液、盐酸提钛废液、硫酸铵焙烧-硫酸提钛废液和硝酸提钛废液。其性质、组分及特点如表 1 所示。

表 1　含钛高炉渣提钛废液性质、组分及特点

Table 1　Properties, components and characteristics of the leach solution of titanium-containing blast-furnace slag

提钛废液分类	化学组分	特点
硫酸提钛废液	Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}	①硫酸盐含量较高，尤其是硫酸氧钛和硫酸铁； ②pH 较低，酸性较强。
盐酸提钛废液	Al^{3+}, Mg^{2+}, Si^{4+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Cl^-	①溶液中留有过量的盐酸； ②处理时可能产生氯气，需要考虑氯气的收集和处理。
硫酸铵焙烧-硫酸提钛废液	Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, NH_4^+, HSO_4^-	金属离子更易被浸出，溶液中金属离子含量高。
硝酸提钛废液	Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, NO_3^-	①溶液中含有硝酸铝，硝酸铁等硝酸盐，硝酸根离子在溶液中较稳定； ②硝酸具有氧化性，可能会氧化部分铁和钛，改变浸出液的化学组成； ③硝酸根对后续处理工艺有影响。

由表 1 可知，四种基础液组分复杂，其中硫酸提钛废液和硫酸铵焙烧-硫酸提钛废液主要由 Al、Mg、Fe 等金属氧化物的硫酸盐形式组成[19-20]，两者 pH 值均较低且硫酸盐含量较高。盐酸提钛废液中金属元素以金属氯化物形式存在，此外由于溶液中留有过量的盐酸，因此通过一系列工艺可实现酸液循环再生，但溶液中的氯离子处理时可能产生氯气，需要考虑氯气的收集和处理[21-22]。而硝酸提钛废液中的主要组分为 Ca、Al、Mg、Fe 等的硝酸盐[23]，因此硝酸提钛废液通过沉淀方法可制得轻质碳酸钙、碱式碳酸镁、铵肥等产品。

1.2　含钛高炉渣提钛废液危害

含钛高炉渣提钛废液会对环境造成极大危害，因为其中含有大量金属离子，并且酸性较强，若被排放至土壤或水体中，将引起水体和土壤中重金属浓度的持续上升。对于水环境而言，鉴于其生态系统中存在众多水生生物，重金属含量的不断增加不仅会严重影响水生动植物的生长和发育，还可能引发水生植物和动物的生存危机[24-26]。对土壤而言，有害物质的排放不仅会渗入土壤地质结构中，引起土壤硬化和结构破坏，而且对土壤中生长的植物群落也会产生负面影响[27-30]。因此，对于含钛高炉渣选冶过程中产生的废水，必须进行全面的危害元素分析，以识别和量化其中的风险成分；同时，需要加强废水的整体治理措施，以减少对环境的潜在影响，确保生态安全和可持续发展。

2　含钛高炉渣提钛废液的处理工艺

2.1　硫酸提钛废液处理工艺

硫酸提钛废液主要组分包括 Al^{3+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、SO_4^{2-}，目前回收再利用的方式常采用沉淀或结晶的方法制备含铝化合物及钛白废酸循环再利用。

2.1.1　硫酸提钛废液脱铝制含铝化合物

脱铝制含铝化合物是硫酸提钛废液常见处理方式，主要分为两种：通过 Al_2O_3 与浸出液中硫酸反应生成 $Al_2(SO_4)_3$，结晶产生硫酸铝晶体，最后添加硫酸铵与硫酸铝晶体反应生成硫酸铝铵，具体反应见式(1)(2)；加入碱性试剂通过调节溶液 pH 值依次分离有价金属离子，再通过过滤干燥等方式得到工艺产品，具体反应式见式(3)(4)，工艺流程如图 1 所示。

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2[NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O] \downarrow \quad (2)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4 \quad (3)$$

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4 \quad (4)$$

徐程浩等[31]针对攀枝花钢铁公司炼铁高炉渣硫酸浸出废液硫酸盐及钛含量大的特点，采用提钛后酸液结晶制备硫酸铝铵。首先在酸液沸腾时加入

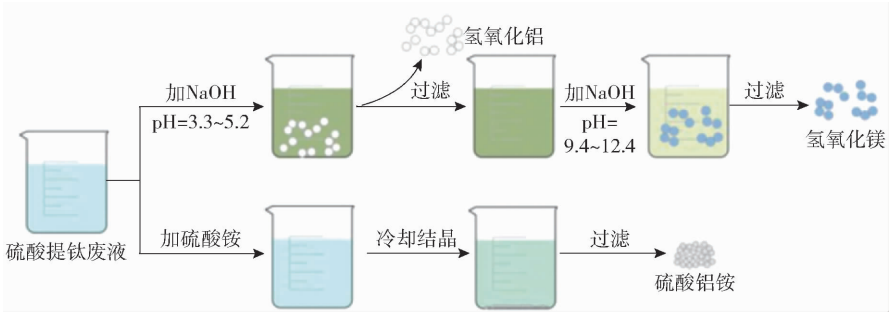

图 1 硫酸提钛废液脱铝制含铝化合物流程

Fig. 1 Flow chart of aluminum containing compounds produced by dealumination of sulfuric acid titanium extraction waste liquid

一定量的硫酸铵,使其全部溶解在酸液中,在 $m[Al_2O_3]:m[(NH_4)_2SO_4]=1:1.33$ 的最佳工艺条件下,脱铝率能达到 60.68%,硫酸铝铵纯度≥97%,实现了硫酸铝铵晶体的制备。此外,脱铝后滤液再水解可以制备 10% ~15% 的硫酸,实现了硫酸提钛废液的循环利用。

何思祺等[32]针对硫酸焙烧-水解提钛后所得的酸液进行综合回收利用。在硫酸浸出液沸腾水解分离钛后,钛以偏态酸的形式存在于固相中,Mg、Al 组分富集在液相中,利用 NaOH 与溶液中的 Al、Mg 离子反应生成 $Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$。

脱铝制含铝化合物可以有效回收利用硫酸提钛废液中的 $Al_2(SO_4)_3$,生产硫酸铝铵和氢氧化铝等产品,这两种综合利用工艺较为简单、流程短、组分提取效率高,有利于工业推广,不仅降低了硫酸废液对于环境的危害,而且还产生了一定的经济效益,降低了处理成本。但是硫酸浸出液结晶制取硫酸铝铵具有温度变化大、对设备要求高、成本较高等缺点,而第二种工艺只对溶液中的金属离子进行了回收,反应之后的废液并没有得到回收利用,为实现金属化合物的高效生产,需要继续增强对设备及工艺的研究,开发更加简洁和可靠的工艺流程及生产设备。

2.1.2 废酸循环再利用

除了制备硫酸铝铵和氢氧化铝,硫酸提钛废液还可制备硫酸浸出剂。由于含钛高炉渣硫酸浸出液水解提钛后产生的酸液中 SO_4^{2-} 浓度较高,可将废酸与高浓度硫酸混合后再用于含钛高炉渣的浸出,浸出过程发生的反应见式(5) ~(10)。

$$CaTiO_3+2H_2SO_4\rightarrow TiOSO_4+CaSO_4\downarrow+2H_2O \quad (5)$$

$$TiOSO_4+2H_2O\rightarrow H_2TiO_3+H_2SO_4 \quad (6)$$

$$H_2TiO_3=\!=H_2O+TiO_2 \quad (7)$$

$$Al_2O_3+3H_2SO_4\rightarrow Al_2(SO_4)_3+3H_2O \quad (8)$$

$$MgO+H_2SO_4\rightarrow MgSO_4+H_2O \quad (9)$$

$$Fe_2O_3+3H_2SO_4\rightarrow Fe_2(SO_4)_3+3H_2O \quad (10)$$

杨德建等[33]利用废酸对含钛高炉渣进行处理,旨在降低镁和铝的含量,提升钛品位。研究发现将钛水解后酸液与高浓度硫酸配置后,在酸矿比 8∶1、酸浓度 10%、温度 65 ℃、搅拌转速 400 rpm、反应时间 0.5 h 的条件下,高炉渣中镁、铝的脱除率分别可达 72.89% 和 29.45%,钛的损失率仅为 10.21%,而损失的钛可通过水解回收后返回酸解;处理后的浸出渣经过硫酸分解,可得到高纯度的 $Ti(SO_4)_2$ 溶液,为生产高品质钛白粉提供了原料,整个工艺实现了对废酸的循环利用。

水解提钛后的酸液循环利用可以使得整个酸浸流程无废酸排出,形成绿色生产工艺,但由于试验中采用的酸浓度较低,使得反应结束后溶液的 pH 值一般保持在 2.5 以上,导致此工艺铝脱除率较低,在生产过程中由于 $Al_2(SO_4)_3$ 水解产生 $Al(OH)_3$ 胶体,导致过滤困难。

2.2 盐酸提钛废液的综合利用

盐酸提钛废液主要组分包括 Al^{3+}、Mg^{2+}、Si^{4+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Cl^-,目前常采用沉淀法分离有价元素和废酸循环再利用两种工艺来实现其综合利用。

2.2.1 沉淀法分离有价元素

沉淀法是盐酸提钛废液处理最常见的方法,通过添加硫酸、磷酸和氨水使浸出液中 Ca^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+} 先后沉淀,具体反应见式(11) ~(16),工艺流程如图 2 所示。

$$AlCl_3+3NH_3\cdot H_2O=\!=Al(OH)_3\downarrow+3NH_4Cl \quad (11)$$

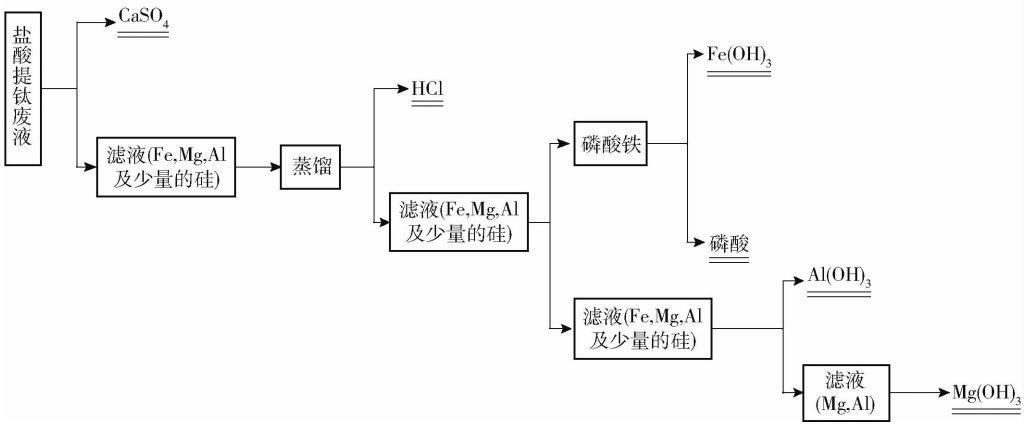

图 2　沉淀法分离有价元素流程

Fig. 2　Flow chart of precipitation method for separating valuable elements

$$3NH_3\cdot H_2O + FeCl_3 = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl \quad (12)$$

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O\uparrow \quad (13)$$

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O \quad (14)$$

$$FePO_4\cdot 2H_2O(s) + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(s) + HPO_4^{2-} + 2H^+ \quad (15)$$

$$CaCl_2 + H_2SO_4(稀) = CaSO_4\downarrow + 2HCl \quad (16)$$

龚银春等[34]采用沉淀法处理盐酸提钛废液中 Ca^{2+}、Al^{3+} 和 Fe^{3+}，首先向提钛后酸液中加入过量硫酸，将 Ca^{2+} 沉淀，煮沸 1 h 后过滤得到 $CaSO_4$ 沉淀，作为制备石膏原料；其次添加磷酸 pH = 2，使 Fe^{3+} 与磷酸反应生成磷酸铁，然后再经调浆、焙烧后可得到 Fe_2O_3；最后添加氨水，调节 pH 值至 7 ~ 8，使废液中的 Al^{3+} 沉淀，再将 pH 值升高至 10 ~ 12，沉淀 Mg^{2+}。该工艺沉淀了废液中的有价金属离子，实现了有价金属的回收利用。

通过沉淀法分离废液中的有价金属元素是较为常见的综合利用工艺，由于各金属元素沉淀 pH 值存在差异，通过添加不同沉淀剂，可依次得到 $CaSO_4$、$Fe_2(PO_4)_3$、$Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$，但此工艺流程较为复杂，而且在处理废液过程中，会产生氯化物，因此过滤时需要对滤饼进行充分洗涤，避免夹带氯化物。此外，沉淀后废液中含有大量氯离子，直接排出会导致盐碱化问题，影响淡水资源的质量，同时还会加剧土壤的盐渍化，影响植物生长，所以需要研发更加绿色、经济的分离 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 的工艺路线。

2.2.2　盐酸再生

盐酸再生包括两种工艺。一类是对提钛废液中氯化物进行化学处理，氧化还原成盐酸，工艺原理见式(17) ~ (21)；另一类是向含氯化物溶液中加入硫酸和石灰沉淀 Ca^{2+}、Mg^{2+}，回收盐酸，工艺原理见式(22)(23)。

$$2Fe_2O_3 + 8HCl = 4FeCl_2 + 4H_2O + O_2 \quad (17)$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O \quad (18)$$

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3 \quad (19)$$

$$4FeCl_2 + 4H_2O + O_2 = 2Fe_2O_3 + 8HCl \quad (20)$$

$$2FeCl_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6HCl \quad (21)$$

$$CaCl_2 + H_2SO_4(稀) = CaSO_4 + 2HCl \quad (22)$$

$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 = Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2 \quad (23)$$

王蓦超等[35]利用 Fe_2O_3 处理盐酸浸出废液，废液经过洗氯、Fe_2O_3 处理、氯化焙烧、喷淋等工序实现了盐酸的再生和利用；此外，还可以通过优化盐酸再生分离塔浓缩酸密度控制工艺提高盐酸再生生产率，将生产流程中的添加制度由“原来的浓缩酸浓度超过 1.38 kg/L 时自动加水”改为“浓缩酸浓度超过 1.38 kg/L 时自动加废盐酸”，使盐酸再生生产率提高了 10%。

刘西分等[36]针对盐酸提钛废液，采用 $Ca(OH)_2$ 沉镁、硫酸再生盐酸的工艺实现盐酸再生；提钛废液经上述工艺处理可得到高品质氢氧化镁、二水石膏和盐酸，极大降低了酸浸剂的成本。

盐酸提钛废液的循环再生减少了盐酸的消耗，一方面降低了选矿成本，另一方面回收了钙镁矿物，充分利用了矿产资源，提高了选厂的经济效益。但该工艺需要设备具有较强的耐腐蚀性能，且盐酸循环过程中由于盐酸具有挥发性，会产生大量酸雾，危害环境和人身安全，若没有妥善处理便会造成二次污染。该工艺后续研究重点在于提高设备耐腐蚀性

能及探索高效简单环保的废酸处理工艺。

2.3 硫酸铵提钛废液的综合利用

硫酸铵提钛废液主要成分为 Al^{3+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、SO_4^{2-}、NH_4^+、HSO_4^-，目前主要使用水解和结晶两种方法进行回收利用。

2.3.1 回收溶剂循环浸出

硫酸铵提钛废液水解制取硫酸铵是利用硫酸铵水解后产生硫酸铝铵沉淀，而 Fe^{2+}、Al^{3+} 等离子则在氨水作用下沉淀，具体工艺流程如图 3 所示，具体原理见式(24)～(27)，过滤后的滤液以硫酸铵为主，可再用于浸出。

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2[NH_4 \cdot Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O] \downarrow \quad (24)$$

$$FeSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O) = Fe(OH)_2 \downarrow + (NH_4)_2SO_4 \quad (25)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 \quad (26)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 \quad (27)$$

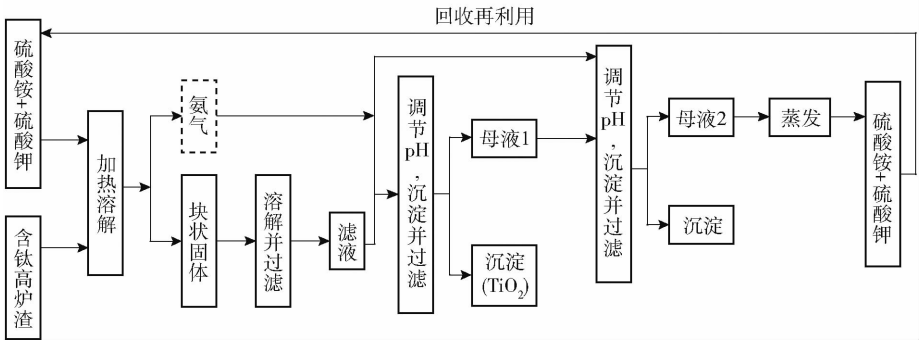

图 3 制回收溶剂循环浸出流程图

Fig. 3 Recycling solvent circulation leaching process diagram

白丽丽等[37]针对硫酸铵-硫酸提钛废液的回收利用，通过水解回收溶剂，并将溶剂再浸出含钛高炉渣；结果表明，采用向提钛废液中添加螯合剂，并添加氨调节 pH 值至 7，可使铝和镁全部沉淀，过滤后滤液经加热蒸干后，便可得到回收溶剂，将其用于再浸出。此外，采用回收溶剂再浸出含钛高炉渣，Fe 和 Ti 的溶出率分别是 91.5% 和 96.1%，说明该回收溶剂可替代硫酸和硫酸铵实现钛的高效浸出。

通过水解回收溶剂与酸液再生原理相似，都是利用硫酸铵提钛废液的性质，使其中浸出剂主要成分以固体或液体的形式被重新回收，并再用于处理含钛高炉渣；该工艺不仅实现了浸出剂的替代，降低了药剂成本，而且工艺简单有效，安全可靠，可在中性条件下实现再生溶剂的生产。

2.3.2 结晶法处理硫酸铵提钛废液

结晶法处理硫酸铵提钛废液就是采用冷却结晶的方式使浸出液中的铝、硅、镁、铁等组分分离制得矾土和微孔硅基等工艺材料，而硫酸铵被冷却结晶，后作为浸出剂用于再浸出，具体工艺流程如图 4 所示。

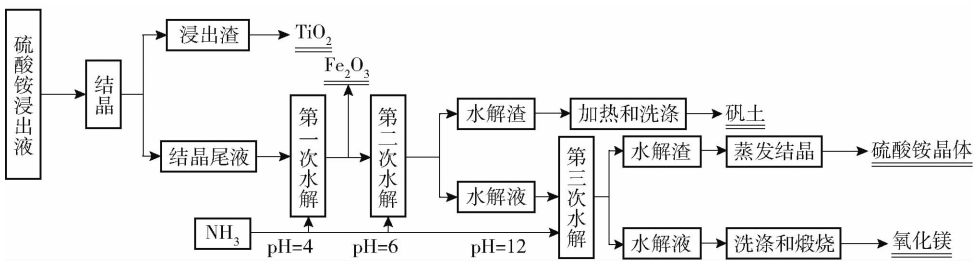

图 4 结晶法处理硫酸铵提钛废液流程图

Fig. 4 Flow Chart of Crystallization Method for Treating Ammonium Sulfate Titanium Extraction Wastewater

XIONG 等[38]为去除硫酸铵提钛废液中铝和硅，回收 TiO_2，进行了酸浸液再分离试验；结果表明，首先将提钛废液在 10 ℃下冷却结晶，过滤后得到硫酸铝铵晶体，然后利用 AEO-9 在 30 ℃的条件下选择性去除滤液中的硅，过滤后可得到 SiO_2 为 97.4% 的微孔硅基材料，最后将滤液在 102 ℃下水解 3 h 去除铝。经上述流程处理，浸出液中钛回收率达到了 90.8%。

BIAN 等[39]针对硫酸铵提钛废液，提出了结晶法除去硫酸铵酸浸液中的铁、铝和镁，回收钛；试验结果表明，首先将硫酸铵提钛废液在沸腾状态下结晶提钛，然后用氨调节结晶尾液 pH = 4，在常温条件下使铁以 Fe_3O_2 形式结晶，最后通过水解、结晶、过滤，得到富镁产品；再加入氨调节滤液 pH 值为 6，滤液水解后加热得到 $Al(OH)_3$；结晶母液与氨继续反应，使得溶液 pH≥12.5，水解产生 MgO，最终实现酸液中杂质离子的脱除。

硫酸铵法提钛废液综合利用方法是较为完整的硫酸铵浸出液处理工艺，该工艺通过水解结晶絮凝等方式能高效提钛的同时，可分离出铝、硅等组分制得硫酸铝铵和微孔硅基等工艺材料，回收的硫酸铝铵也可以作为溶剂再次循环利用；但是此工艺较为复杂，对设备要求较高，加入絮凝剂后所得到的絮凝产物为胶冻状液体，过滤较为困难。

2.4　硝酸提钛废液的综合利用

硝酸浸出含钛高炉渣是近年来的最新工艺，由于硝酸浸出含钛高炉渣用酸量少，产生的有害副产物较少（如硫酸铵法产生二氧化硫和盐酸法产生氯气）。在相同条件下，若用硫酸酸浸生成硫酸氧钛，盐酸酸浸生成氯化氧钛，都会导致钛的流失，而硝酸浸出含钛高炉渣不会导致钛的流失，更利于提高钛回收率[40-42]。硝酸浸出含钛高炉渣，钛富集于浸出渣中，而炉渣表面的钙镁铝铁等元素则被浸出至溶液，直接排放会对环境造成极大危害。

硝酸提钛废液主要成分为 Al^{3+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Ca^{2+}、NO_3^-，目前可用于制备碳酸钙、碳酸镁及铵肥。

2.4.1　制备轻质碳酸钙和碱式碳酸镁

目前常采用添加氨水、NaOH 及碳酸钠的方式来沉淀除去提钛废液中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+} 等离子，并实现回收利用。具体反应见式（28）~（34），工艺流程如图 5 所示。

$$Al(NO_3)_3 + 3(NH_3\cdot H_2O) = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3 \quad (28)$$

$$Ca(NO_3)_2 + 2NaOH = Ca(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3 \quad (29)$$

$$Mg(NO_3)_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3 \quad (30)$$

$$Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaNO_3 \quad (31)$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O \quad (32)$$

$$Mg(OH)_2 + 2CO_2 = Mg(HCO_3)_2 \quad (33)$$

$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \quad (34)$$

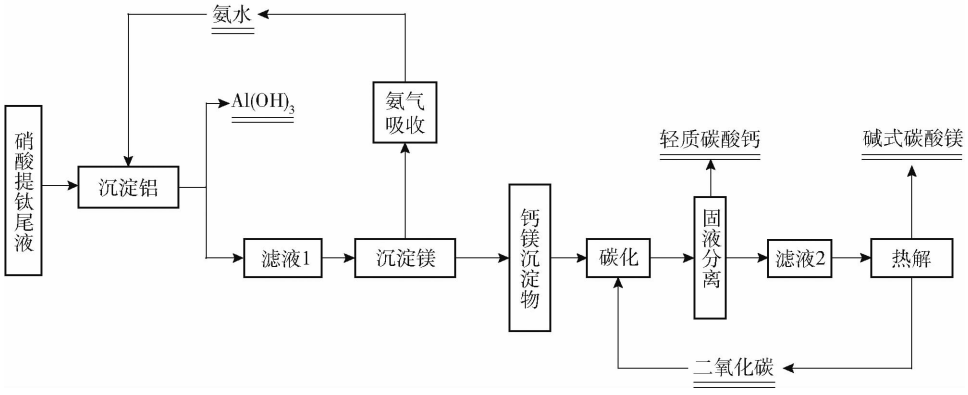

图 5　制轻质碳酸钙和碱式碳酸镁流程

Fig. 5　Process diagram for producing lightweight calcium carbonate and basic magnesium carbonate

姜文杰[43]发现了一种含钛高炉渣提钛废液综合回收利用的方法。首先向硝酸浸出提钛废液中加入低浓度氨水调节 pH 值至 4.5 ~ 5.5，并在反应温度 50 ~ 70 ℃、反应时间 1 ~ 2 h 的条件下进行试验；

结果表明,经过氨水作用,浸出液中 Al^{3+} 会转变为 $Al(OH)_3$ 沉淀。然后向滤液中加入 NaOH 调节 pH 值至 12,并在温度 85 ~ 95 ℃ 条件下反应 1 h,可将 Ca^{2+}、Mg^{2+} 转变为 $Ca(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 沉淀。最后将沉淀产物溶解后通入 CO_2 碳化,固液分离后便可得到碳酸钙;分离后的滤液通过热解可得到碱式碳酸镁;热解所产生的 CO_2 可返回碳化再利用。该方法消除了浸出液中 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+} 等杂质离子,实现了废液绿色排放以及有价金属回收,提高了选厂收益。

硝酸提钛废液中富含 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+} 等离子,加入氨水、NaOH,$NaCO_3$ 等药剂可将大部分杂质离子转化为工业产品,使提钛废液达到废液的排放标准。但处理过程中需要添加大量药剂,且对温度、pH 值等有极高要求,导致废液中又引入了其他离子,并提高了设备要求,因此,如何实现提钛废液回收利用过程中的精准化控制,减少设备损耗将是该工艺亟待解决的难题。

2.4.2 制备含钙镁硝酸铵肥料

通过在硝酸提钛废液中加入氨水沉淀 Al^{3+}、Fe^{3+},会引入大量 NH_4^+,因此将 NH_4^+ 制为铵肥已成为处理浸出液中铵根离子的主要手段。

赵林等[44]采用硝酸加压浸出含钛高炉渣,为处理提钛废液,首先将浸出液和浸出渣固液分离,然后向滤液中添加氨水沉淀铁、铝、钒,其沉淀 pH 值分别为 3 ~ 4、6 ~ 7、9 ~ 12;过滤后,沉淀后的母液经蒸发结晶可制得钙镁硝酸铵肥料。

该工艺所用硝酸最终循环利用制成硝酸铵,实现了整体的变废为宝,在酸浸过程中没有消耗硝酸,且工艺简单,有很好的应用前景。

3 结论与展望

含钛高炉渣提钛废液中含有多种有价金属,对其进行回收利用,不但能解决环境污染问题,还可以通过在回收过程中制备工业产品提高企业收益率。

1)含钛高炉渣提钛废液组分复杂,主要含有 Al、Mg、Fe 等有价金属;根据浸出工艺可分为硫酸提钛废液、盐酸提钛废液、硫酸铵焙烧-硫酸提钛废液和硝酸提钛废液,实际生产需要根据提钛废液组分及特点采用特定的的处理工艺进行综合回收和利用。

2)硫酸提钛废液中含有大量的 Al^{3+},目前常用于提取制备硫酸铝铵和氢氧化铝,其中结晶制硫酸铝铵铝脱除率高,效益好,但需要氨水,药剂成本高,且对环境有一定影响;而废酸循环则没有这个问题,但该工艺铝脱除率较低,生产中会产生 $Al(OH)_3$ 胶体,过滤较为困难。

3)盐酸提钛废液目前常采用沉淀法去除 Al^{3+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+} 等金属离子,但该方法最终处理废液中含有 Cl^-,无法实现绿色排放;通过提钛废液制取盐酸可以实现其回收利用。

4)硫酸铵提钛废液目前通过回收溶剂再循环浸出及结晶分离铝硅等组分制硫酸铝铵和微孔硅基等方式实现回收利用,其中回收溶剂方法实现了对原浸出剂的替代,降低了工艺成本,具有很好的工业应用价值;但此工艺对设备要求高,絮凝产物为胶冻状液体,过滤较为困难。

5)硝酸提钛废液中含有 Al^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、NH_4^+ 等,可通过添加氨水、NaOH 及碳酸钠的方式沉淀制成氢氧化铝、碳酸钙、碳酸镁,沉淀后的母液经蒸发结晶可制得硝酸铵肥料;该方法在酸浸过程中没有消耗硝酸,且工艺简单,有很好的应用前景。

6)未来钛废液综合利用的研究方向应在关注钛元素提取效率的同时,发展其他有价元素的回收利用工艺,开发生物浸出、电化学浸出等更为环保的废液处理技术,减少有害副产品的生成,实现更加可持续的处理流程。

[参考文献]

[1] 邓叙燕,马建超,赵伟杰. 高钛焊丝用钢的钢液可浇性改善[J]. 钢铁,2015,50(2):32 - 37.
DENG Xuyan, MA Jianchao, ZHAO Weijie. Castability improvement of high Ti-bearing welding wire steel[J]. Iron and Steel,2015,50(2):32 - 37.

[2] LI X L,LI F,CUI Y, et al. The effect of manganese content on mechanical properties of high titanium microalloyed steels[J]. Materials Science Engineering A,2016,677340 - 348.

[3] 靳贺斌,吉俊德,王时松,等. 钢渣反应对高钛钢保护渣物化特性的影响[J]. 连铸,2021(6):59 - 64.
JIN Hebin, JI Junde, WANG Shisong, et al. Effect of steel-slag reaction on physicochemical properties of mold fluxes of high-Titanium steel[J]. Continuous Casting,2021(6):59 - 64.

[4] ZENG Q S,LIU X M,ZHANG Z Q, et al. Synergistic utilization of blast furnace slag with other industrial solid wastes in cement and concrete industry: Synergistic mechanisms, applications, and challenges[J]. Green Energy and Resources,2023,1(2):

[5] 彭毅. 攀钢高炉渣提钛技术进展[J]. 钛工业进展,2005(3):44 - 48.

PENG Yi. Development of technologies for recovering titanium from Pangang BF slag[J]. Titanium Industry Progress,2005(3):44 – 48.

[6] JIANG,DONG,GUO,et al. Study on leaching Ti from Ti bearing blast furnace slag by sulphuric acid[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy,2010,119(1):33 – 38.

[7] YUN L,WANG C, MA W H, et al. A novel approach to prepare high-purity Si and Si/$TiSi_2$ materials simultaneously using Ti-bearing blast furnace slag[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019,798333 – 341.

[8] 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.
HU Meilong, YIN Fangqing, WEI Ruirui, et al. Preparation of TiC using the blast furnace slag bearing titanium by carbothermal reduction in vacuum and acid leacing[J] Journal of Iron and Steel Research,2016,28(5):24 – 29.

[9] 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 Baichuan, LI Ziyue, JIA Dongfang, et al. Comprehensive utilization of blast furnace slag containing titanium [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2020(6): 1 – 6.

[10] 王浩然,张延玲,安卓卿,等. 攀钢含钛高炉渣湿法提钛工艺[J]. 有色金属科学与工程,2016,7(3):21 – 24.
WANG Haoran, ZHANG Yanling, AN Zhuoqing, et al. Hydrometallurgical process for recovering titanium from titanium-bearing blast furnace slag in Panzhihua Steel Plant [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7 (3): 21 – 24.

[11] ZHANG Y K, LEI Y, MA W H, et al. A green approach for simultaneously preparing Ti_5Si_3 and $Ti_5Si_4 - TiAl_3$ alloys using spent SCR catalyst, Ti-bearing blast furnace slag, and Al alloy scrap[J]. Chemical Engineering Journal,2022,430(P2). DOI: 10.1016/J.CEJ.2021.132916

[12] 林福明,安厚睿,王观石,等. La^{3+}/NH^{4+} 在双电层内交换过程中铵的吸附规律[J]. 中国有色金属学报,2024,34(08): 2762 – 2772.
LIN Fuming,AN Hourui,WANG Guanshi,et al. Adsorption law of ammonium during La^{3+}/ NH^{4+} exchange in double layer[J/OL]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024,34(8): 2762 – 2772.

[13] JU J R,Feng Y L,Li H R,et al. A sustainable method for Ti, Al and Mg recovery from titanium-bearing blast furnace slag coupled with CO_2 sequestration by leaching residue[J]. JOM,2023,75(2): 358 – 369.

[14] 杨志强,王立杰,邓艳霞,等. 以纳滤为核心的矿井水净化技术研究及工程实践[J]. 现代矿业,2023,39(2):156 – 159.
YANG Zhiqiang, WANG Lijie, DENG Yanxia, et al. Research and engineering practice of mine water purification technology with nanofiltration [J]. Modern Mining, 2023, 39 (2): 156 – 159.

[15] WANG L, CHEN L, LIU W Z, et al. Recovery of titanium, aluminum, magnesium and separating silicon from titanium-bearing blast furnace slag by sulfuric acid curing-leaching[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022,29(9):1705 – 1714.

[16] 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 and Technology,2008,18(2):275 – 278.

[17] ZHU S,HU J G, ZHANG C H,et al. Process optimization and kinetics of titanium leaching from mechanically activated titanium-bearing blast furnace slag[J]. Journal of Sustainable Metallurgy,2022,9(1):230 – 239.

[18] XIONG Y J, TAHANI A, LIU W Z, et al. Simultaneous preparation of TiO_2 and ammonium alum, and microporous SiO_2 during the mineral carbonation of titanium-bearing blast furnace slag[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28: 2256 – 2266.

[19] NIE W L,WEN S M,LIU D W,et al. Innovative application of two-stage sulfuric acid leaching for efficient recovery of Ti from titanium-bearing electric furnace slag [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11 (1). DOI: 10.1016/J.JECE.2022.109174.

[20] 李春,汪霖,刘维燥,等. 一种含钛高炉渣矿化二氧化碳联产 TiO_2、Al_2O_3 的方法:CN201610564453.6[P]. 2018 – 01 – 16.
LI Chun, WANG Lin, LIU Weizao, et al. A method for Co-production of TiO_2 and Al_2O_3 by mineralizing carbon dioxide from blast furnace slag containing titanium: CN201610564453.6 [P]. 2018 – 01 – 16.

[21] 张青松,高利坤,陈晓鸣, 等. 含钛高炉渣提钛技术研究进展[J]. 化工矿物与加工,2023,52(12):28 – 36.
ZHANG Qingsong,GAO Likun,CHEN Xiaoming,et al. Research progress of titanium extraction technology from titanium bearing blast furnace slag[J]. Industrial Minerals & Processing,2023,52(12):28 – 36.

[22] DUAN W,WANG D G,WANG Z M,et al. A novel synergistic method on potential green and high value-added utilization of blast furnace slag[J]. Journal of Cleaner Production,2021,329. DOI:10.1016/J.JCLEPRO.2021.129804.

[23] LU H H,LI N,WU X R,et al. A novel conversion of Ti-bearing blast-furnace slag into water splitting photocatalyst with visible-light-response [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2013,44(6):1317 – 1320.

[24] 赵军生,魏总. 有色金属选矿废水处理及循环利用技术研究[J]. 世界有色金属,2024(1):103 – 105.
ZHAO Junsheng,WEI Zong. Research on treatment and recycling technology of nonferrous metal mineral processing wastewater [J]. World Nonferrous Metals,2024(1):103 – 105.

[25] 陈振国. 铅锌选矿废水处理及回用试验研究[J]. 湖南有色金属,2024,40(1):106 – 109.
CHEN Zhenguo. Experimental study on wastewater treatment and

reuse of a lead zinc mineral processing enterprise[J]. Hunan Nonferrous Metals,2024,40(1):106 – 109.

[26] WU M R, SUN W, MENG X S, et al. Natural marmatite photocatalyst for treatment of mineral processing wastewater to help zero wastewater discharge[J]. Journal of Environmental Sciences,2024,142: 83 – 91.

[27] 陈昶华. 铅锌矿选矿废水处理对周边环境的影响及措施[J]. 中国高新科技,2023(7):114 – 117.
CHEN Changhua. Effect and measures of treatment of wastewater from lead and zinc mine on surrounding environment[J]. China High-Tech, 2023(7):114 – 117.

[28] 贝荣塔,马叶,王琳,等. 选矿废水污染的土壤铜量与生物累积的研究[J]. 环境保护科学,2013,39(1):27 – 32.
BEI Rongta, MA Ye, WANG Lin, et al. Study on soil copper content of ore-dressing wastewater pollution and bioaccumulation [J]. Environmental Protection Science,2013,39(1):27 – 32.

[29] ASHA F J, AHMED S F, BISWAS A, et al. Impacts of long-term irrigation with coalmine effluent contaminated water on trace metal contamination of topsoil and potato tubers in Dinajpur area, Bangladesh[J]. Heliyon, 2024, 10(2). DOI: 10. 1016/J. HELIYON. 2024. E24100.

[30] HWANG J, PATNAK P, WANG X C, et al. A novel Fe-Chitosan-coated carbon electrode sensor for in situ As(III) detection in mining wastewater and soil leachate[J]. Sensors Actuators: B. Chemical,2019, 294: 89 – 97.

[31] 徐程浩,刘代俊. 高炉渣制取高钛渣的新工艺研究[J]. 四川化工,2005(5):7 – 9.
XU Chenghao, LIU Daijun. Research on the new process of producing high titanium slag from blast furnace slag [J]. Sichuan Chemical Industry,2005(5):7 – 9.

[32] 何思祺,刘泉,王岩,等. 一种含钛高炉渣处理方法: CN202111634908.4[P]. 2024 – 02 – 09.
HE Siqi, LIU Quan, WANG Yan, et al. A method for treating titanic-containing blast furnace slag: CN202111634908. 4[P]. 2024 – 02 – 09.

[33] 杨德建,刘代俊,徐程浩. 钛白废酸浸取攀钢高炉渣的研究[J]. 四川化工,2007(2):44 – 46.
YANG Dejian, LIU Daijun, XU Chenghao. Study on the dip course of PSTC blast furnace slag [J]. Sichuan Chemical Industry,2007(2):44 – 46.

[34] 龚银春. 含钛高炉渣及其盐酸浸取液中主要组分的分离提取[D]. 成都理工大学,2011.
GONG Yinchun. Separation and extraction of main components from titanium-containing blast-furnace slag and its hydrochloric acid extract[D]. Chengdu University of Technology,2011.

[35] 王蓦超,程浩. 盐酸再生浓缩酸密度控制工艺改进[J]. 南方金属,2009(2):49 – 51, 54.
WANG Mochao, CHEN Hao. Density control of regenerated hydrochloric acid[J]. Southern Metals, 2009(2):49 – 51,54.

[36] 刘西分,常红. 安徽全椒金矿湿法预处理试验研究[J]. 黄金,2018,39(7):58 – 60, 68.
LIU Xifen, CHANG Hong. Experimental research on wet pretreatment process in Quanjiao Gold Mine in Anhui[J]. Gold, 2018,39(7):58 – 60,68.

[37] 白丽丽. 含钛高炉渣热处理后 TiO_2 在水溶液中的溶出[D]. 沈阳: 东北大学,2015.
BAI Lili. Dissolution of TiO_2 in aqueous solution after heat treatment with titanium-containing blast-furnace slag [D]. Shenyang: Northeastern University,2015.

[38] XIONG Y J, ALDAHRI T, LIU W Z, et al. Simultaneous preparation of TiO_2 and ammonium alum, and microporous SiO_2 during the mineral carbonation of titanium-bearing blast furnace slag[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28: 2256 – 2266.

[39] 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.

[40] JU J R, FENG Y L, LI H R, et al. An approach towards utilization of water-quenched blast furnace slag for recovery of titanium, magnesium, and aluminum [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2022,10(4). DOI: 10. 1016/J. JECE. 2022. 108153.

[41] LIU X, 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 and Technology,2008,18(2):275 – 278.

[42] 熊付春,张超. 盐酸法处理高钛型高炉渣的综合利用[J]. 四川环境,2013,32(S1):12 – 17.
XIONG Fuchun, ZHANG Chao. Study on the comprehensive utilization of high titanium bearing blast furnace slag treated by hydrochloric acid treatment [J]. Sichuan Environment, 2013,32(S1):12 – 17.

[43] 姜文杰,席海红,龙泽彬,等. 一种含钛高炉渣浸出液综合回收利用的方法: CN117466321A[P]. 2024 – 01 – 30.
JIANG Wenjie, XI Haihong, LONG Zebin, et al. A method for comprehensive recovery and utilization of leach liquid from blast furnace slag containing titanium: CN117466321A[P]. 2024 – 01 – 30.

[44] 赵林,龙泽彬,赵澎, 等. 一种水淬含钛高炉渣的综合利用方法: CN114620766A[P]. 2022 – 06 – 14.
ZHAO Lin, LONG Zebin, ZHAO Peng, et al. A comprehensive utilization method of water-quenched titanium-containing blast-furnace slag: CN114620766A [P]. 2022 – 06 – 14.

Comprehensive utilization of titanium extraction waste liquid from wet leaching of titanium containing blast furnace slag

LU Yiming, CHEN Xiaoming, GAO Likun, RAO Bing, WANG Beilin

(School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The titanium containing blast furnace slag and titanium extraction waste liquid contain various valuable metals. Recycling and utilizing them can not only solve environmental pollution problems, but also improve enterprise profitability by preparing industrial products during the recycling process. According to the leaching process, the titanium extraction waste liquid can be divided into sulfuric acid titanium extraction waste liquid, hydrochloric acid titanium extraction waste liquid, ammonium sulfate roasting sulfuric acid titanium extraction waste liquid, and nitric acid titanium extraction waste liquid. The waste liquid from sulfuric acid titanium extraction contains a large amount of Al^{3+}, which is often extracted to prepare aluminum ammonium sulfate and aluminum hydroxide, and the waste acid is recycled for comprehensive utilization. However, the method of preparing by-products has a low aluminum removal rate, and the filtration of the resulting $Al(OH)_3$ colloids is difficult; For hydrochloric acid titanium extraction waste liquid, precipitation method is often used to recover metal ions, but this method ultimately treats the waste liquid containing Cl^-, which cannot achieve green discharge; The comprehensive utilization of ammonium sulfate titanium extraction waste liquid is often achieved through solvent recovery, solvent recycling, leaching, and crystallization separation of components such as aluminum and silicon, which has good industrial application value. However, this process requires high equipment requirements, and the flocculation product is a gel like liquid, which is difficult to filter; The method of preparing aluminum hydroxide, calcium carbonate, magnesium carbonate by precipitation and ammonium nitrate fertilizer by evaporating the mother liquor is commonly used for comprehensive utilization of nitric acid extraction waste liquid. This method does not consume nitric acid in the acid leaching process and has a simple process, which has good application prospects. In the future, while focusing on the efficiency of titanium element extraction, this field should also develop recycling processes for other valuable elements, research and develop more environmentally friendly treatment technologies such as biological leaching and electrochemical leaching, reduce the generation of harmful by-products, and achieve a more sustainable treatment process.

Key words: titanium-bearing blast furnace slag; waste liquid after titanium extraction; extraction of titanium by sulfuric acid; titanium extraction by hydrochloric acid; extraction of titanium by ammonium sulfate; extraction of titanium by nitric acid; comprehensive utilization