

引文格式:韩吉庆,张力,殷红梅,等. 钙钛矿晶形转变技术提升含钛高炉渣钛回收率的研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(1): 65-75.

HAN Jiqing, ZHANG Li, YIN Hongmei, et al. Improving titanium recovery rate of titanium-bearing blast furnace slag by perovskite crystal morphological transformation technology[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 65-75.

钙钛矿晶形转变技术提升含钛高炉渣 钛回收率的研究

韩吉庆¹, 张 力², 殷红梅¹, 张红胜¹, 冯秋平¹, 徐志强¹

(1. 江苏电子信息职业学院 数字装备学院, 江苏 淮安 223003; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

[摘 要] 我国每年排放的含钛高炉渣超过 300 万 t, 该渣 TiO_2 含量为 10%~25%, 目前对此渣的综合利用主要是制备建筑材料, 攀西地区建设了含钛高炉渣制备富钛料、碳化钛或碳氮化钛的工业示范生产线, 但均存在一定的局限性, 现阶段多数含钛高炉渣的处置方式为堆存。有学者提出选择性析出技术, 即通过添加剂改性含钛高炉渣, 使钛以钙钛矿形式存在, 然后通过重选分离钙钛矿并作为提钛原料, 此方法的钛回收率低于 48%。针对此问题, 本研究在此基础上提出了钙钛矿晶形转变技术, 即通过添加 CaO 、高钛渣、 CaTiO_3 转变钙钛矿晶形来提升重选回收率, 采用试验考察了各添加剂对钛回收率的影响, 并根据表征结果进行了晶形转变机理分析, 得到以下主要结论。当 CaO 、高钛渣、 CaTiO_3 添加量分别为 20%、25%、17% 时, 钙钛矿以等轴晶析出, 钛的重选回收率为 68.41%; 后续循环生产时, 采用重选精矿代替钙钛矿添加, 最佳精矿添加量为 50%, 此时钛的重选回收率为 68.42%; 钙钛矿晶形转换技术与选择性析出技术的主要区别在于钙钛矿的晶形, 晶形转换技术的产物是等轴晶, 选择性析出技术的产物是树枝晶, 等轴晶钙钛矿单体解离度更高, 从而增大钛回收率。本研究结果可以为含钛高炉渣的资源回收利用提供参考。

[关键词] 含钛高炉渣; 钛回收; 钙钛矿; 重选回收; 单体解离度; 晶形转变技术; 树枝晶; 等轴晶

[中图分类号] TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)01-0065-11

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.008

0 引言

目前, 在钒钛磁铁矿的冶炼流程中, 高炉炼铁-

转炉提钒-炼钢这一流程占据主导地位。例如, 我国的攀枝花钢铁公司、承德钢铁公司, 以及俄罗斯邱索夫钢铁公司等企业, 均采用这一流程进行钒钛磁铁矿的冶炼。经高炉炼铁后, 绝大部分钛组分进入渣相, 形成含钛高炉渣, TiO_2 含量为 10%~25%。我国每年排放的含钛高炉渣超过 300 万 t, 累计排放量已超过 1 亿 t。现阶段, 多数含钛高炉渣的处置方式仅限于堆放在渣场, 这不仅占用大量宝贵的土地资源, 还造成钛资源的严重浪费, 极大违背了资源高效利用的原则和可持续发展理念。鉴于此, 探寻切实可行的方法以实现含钛高炉渣的综合利用, 已成为冶金领域迫在眉睫、亟待攻克的关键核心问题。

为实现含钛高炉渣的综合利用, 冶金学者进行了大量研究, 以各研究方法所得产物为分类标准,

[收稿日期] 2025-09-10 [修订日期] 2025-10-11

[录用日期] 2025-10-13 [出版日期] 2026-02-01

[第一作者] 韩吉庆(1990—), 男, 山东济宁人, 博士, 副教授, 主要研究方向为钒钛资源综合利用。

[通信作者] 张力(1969—), 男, 辽宁沈阳人, 博士, 教授, 博导, 研究方向为冶金固废综合利用。

[基金项目] 江苏省高等学校基础科学研究面上项目(24KJB450001); 淮安市基础科学研究计划项目(HABZ202320); 江苏电子信息职业学院自然科学研究项目(JSEIY2023002); 淮安市创新服务能力建设计划项目(HAP202303); 淮安市自认科学研究计划项目(HABZ202222); 江苏省高校优秀科技创新团队资助项目; 江苏电子信息职业学院校级青年基金项目(JSEIZYB202403)

主要有以下几种应用。

1) 制备建筑材料^[1-4]。普通高炉渣广泛应用于建筑材料生产,如水泥、混凝土。然而,由于含钛高炉渣含有较高钛氧化物,钛氧化物具有较强的析晶能力,使得这种炉渣在水碎时难以形成玻璃相,因此不能直接用于生产水泥、混凝土等建筑材料。含钛高炉渣需加入一定量的萤石、钢渣、普通高炉渣或水泥熟料才能生产出合格的水泥、混凝土。此外,含钛高炉渣还可用于制备砖、微晶玻璃等建筑材料。虽然该技术能够实现含钛高炉渣的综合利用,但是无法回收渣中的钛组分,导致钛资源浪费。目前,该技术仅实现小规模工业化应用。

2) 制备光催化材料^[5,6]。钙钛矿具有一定的光催化活性,而含钛高炉渣的主要含钛相为钙钛矿,因此含钛高炉渣也具有一定的光催化活性,可用于降解甲基蓝、含酚等废水。但含钛高炉渣的降解能力较差,且只能处理较单一的废水,因此需通过添加 CeO_2 、 Y_2O_3 等氧化物来提高其光催化能力,进而增加甲基蓝、含酚等废水的降解率。将含钛高炉渣用作光催化材料,虽属高附加值的综合利用手段,但该渣的光催化性能欠佳。目前,该技术处于实验室研发阶段,尚未实现工业化应用。

3) 制备钛硅合金^[7-9]。该技术以硅铁、金属铝等为还原剂,生石灰、石灰石等为熔剂,将含钛高炉渣中的钛氧化物还原为金属钛,制备出钛硅合金。这种工艺可使渣中的钛组分直接转化为有价值的冶金产品,产生的残渣因 TiO_2 含量低可直接作为生产水泥的原料。以含钛高炉渣为原料生产钛硅合金,虽能达到综合利用目标,但该合金应用范围狭窄,使用量较小。目前,该技术尚未实现大规模工业化应用,仅在攀西地区完成工业试验与工程化验证,未形成稳定量产线与商业化供应体系。

4) 制备钛白^[10-12]。以含钛高炉渣为原料制备钛白的方法有两种,一种是硫酸法,即利用浓硫酸与含钛高炉渣反应,使渣中的钛氧化物以离子形式进入溶液,溶液经过除杂、水解得到偏钛酸,再经洗涤、煅烧等工艺获得钛白粉;另一种是碱熔盐法,即先将含钛高炉渣与 NaOH 或 Na_2CO_3 等碱熔盐在高温下反应,酸性氧化物 TiO_2 、 SiO_2 等与碱熔盐反应生成相应熔体,而碱性氧化物 CaO 、 FeO 、 MnO 、 MgO 等不反应且保持固态,故与熔体分离,熔体冷却后进行水解, SiO_2 以硅酸钠形式进入溶液, TiO_2 以偏钛酸形

式沉淀,经固液分离后,固相再经煅烧即可获得钛白粉。由于含钛高炉渣杂质元素总含量超过 70%,利用浓硫酸浸出含钛高炉渣制备钛白的方法酸耗大,且产生较多废酸和废渣,严重污染环境。碱熔盐法制备钛白的碱消耗量大,回收钠盐成本高,且高温下用碱处理含钛高炉渣会造成严重环境污染。目前,该技术尚未实现大规模工业化应用,仅在实验室研发、小试与中试阶段取得进展。

5) 制备富钛料^[13-18]。富钛料的种类包括人造金红石、钛渣,其中钛渣的制备基于含钛高炉渣中的钛氧化物不与稀盐酸反应的原理,使用稀盐酸将含钛高炉渣中的 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 等碱性氧化物浸出,提高渣中 TiO_2 含量,获得钛渣,同时回收浸出液中的 Fe 、 Al 等有价元素,实现含钛高炉渣的综合利用。利用稀盐酸浸出含钛高炉渣中的碱性氧化物获得富钛料,该方法酸浸时间长,盐酸消耗量大,产生大量废酸和废渣。目前,该技术已在攀西地区实现工业示范应用,建成多条中试示范生产线,但尚未形成全国性大规模稳定量产,核心技术与经济性仍在持续优化。

6) 制备碳化钛或碳氮化钛^[19,20]。钒钛磁铁矿在高炉炼铁过程中生成的含钛高炉渣具有一定的还原性,其中的 TiO_2 易被碳还原成低价钛。通过相关反应的标准吉布斯自由能变化可知,与 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物相比, TiO_2 被碳还原成碳化钛的反应趋势更大。在 H_2 气氛下,含钛高炉渣碳热还原的产物为碳化钛;在 N_2 气氛下,产物为碳氮化钛。碳化钛是一种磁性物质,后续可通过磁选进行选择分离。将含钛高炉渣在高温下进行碳化处理,使钛组分富集于碳化钛或碳氮化钛,这些晶体的平均直径仅为几微米,导致后续磨矿的解离度低,此外,碳化电耗过高这一关键问题未解决,电费占总成本的 70%~80%。目前,该技术尚未实现大规模工业化应用,仅在攀西地区有以“高温碳化-低温氯化”为基础的碳化渣工业示范。

综上所述,上述方法虽能实现含钛高炉渣的综合利用,但均存在一定局限性,制约了其工业化应用。为克服上述方法的局限性,实现含钛高炉渣的真正综合利用,东北大学隋智通团队^[21-26]提出了“选择性析出技术”,该技术选择钙钛矿作为富集相,进行了大量实验研究,最终形成了“选择性析出技术回收含钛高炉渣中钛组分”的工艺路线,实现了含

钛高炉渣的综合利用。该技术对熔融含钛高炉渣进行改性处理,无需额外加热,所用添加剂为常规试剂或钢渣,生产成本较低。此外,分离出的钙钛矿可作为提钛原料,尾渣(TiO_2 含量小于10%)可用来生产矿渣水泥,该技术通过控制冷却速度、添加合适种类和数量的添加剂等手段优化钙钛矿的形核和长大条件,使钙钛矿晶体尽可能粗化,增大钙钛矿晶体的粒径,从而提高后续磨矿过程中的单体解离度。然而,该技术忽略了钙钛矿晶体形貌对磨矿过程单体解离度的影响,由于钙钛矿以树枝状析晶,与脉石相结合紧密,导致后续磨矿过程中钙钛矿的单体解离度不高,进而降低后续重选、浮选等选矿过程的钛回收率。

为解决上述问题,本论文首次提出一种提高含钛高炉渣中钙钛矿选矿回收率的新技术。即在含钛高炉渣中添加CaO、高钛渣、 CaTiO_3 ,并在1500℃下进行改性,使钙钛矿晶体由树枝状向等轴晶转变,然后通过重选获得钙钛矿精矿和尾矿。其中,钙钛矿精矿可用作制备钛合金和硫酸法钛白的原料,尾矿的 TiO_2 含量小于10%,可作为生产水泥、混凝土等建筑材料的原料,从而实现含钛高炉渣的综合利用。试验考察了CaO、高钛渣(TiO_2 含量大于90%)、 CaTiO_3 等的添加量对重选钛回收率的影响,并对各添加剂影响钙钛矿形貌转变的机理进行了分析,研究结果可以为含钛高炉渣的资源回收利用提供参考。

1 试验

1.1 试验原料及添加剂

本论文的试验原料为含钛高炉渣,产自攀钢集团有限公司,其化学成分分析见表1,XRD图谱如图1所示,金相照片见图2所示。实验用添加剂包括高钛渣、 CaTiO_3 和CaO,其中高钛渣的 TiO_2 含量为90.57%,产自攀枝花地区; CaTiO_3 的纯度为99.50%,购置于国药集团化学试剂有限公司,后续经球磨机磨至粒度小于10 μm ;CaO的纯度为98.00%,购置于国药集团化学试剂有限公司。

表1数据表明,含钛高炉渣的 TiO_2 含量为19.15%,属于中钛型含钛高炉渣。图1表明,含钛高炉渣的主要物相组成包括钙钛矿、黄长石、透辉石和尖晶石。图2中白色树枝状晶体为钙钛矿,原料中其以树枝状形式析出。

表1 含钛高炉渣的主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical components of titanium-containing blast furnace slag (mass fraction) %

成分	CaO	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	MnO	其他
含量	27.53	26.39	19.15	12.28	6.55	4.64	0.71	2.75

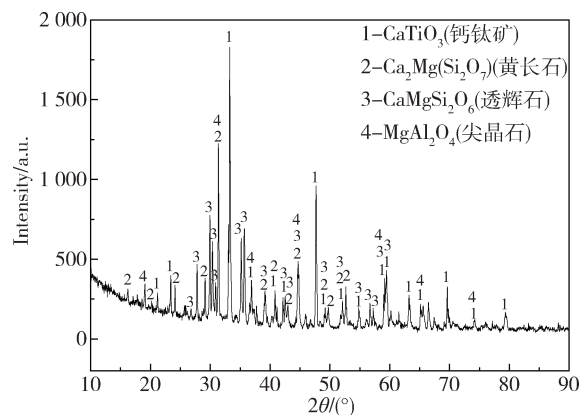


图1 含钛高炉渣的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of titanium-containing blast furnace slag

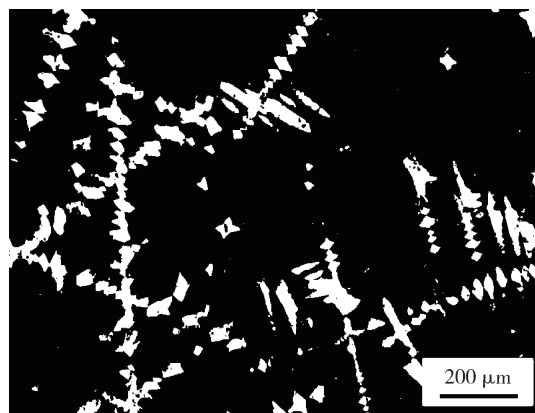


图2 含钛高炉渣的金相照片

Fig. 2 Metallographic photograph of titanium-containing blast furnace slag

1.2 试验设备

改性实验是在二硅化钼高温炉(自制设备)中进行的,控温热电偶为B型热电偶丝,高温炉的绝对温度精度为 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。实验所使用的氧化气体为压缩空气,流量由转子流量计控制。改性实验装置示意图如图3所示。

1.3 试验方法

试验流程如图4所示,具体实验步骤如下所述。

1) 一次改性。将含钛高炉渣、CaO、高钛渣

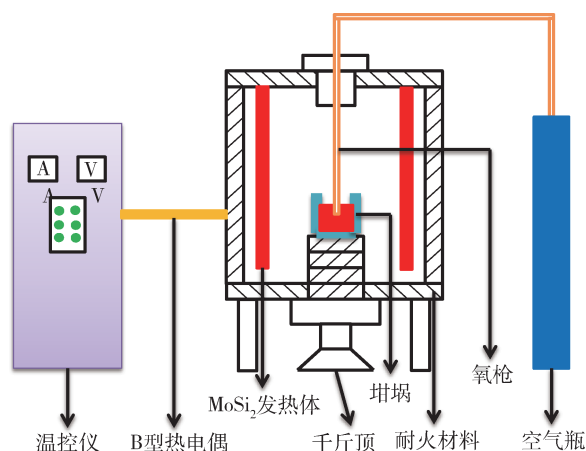


图3 改性试验装置图

Fig. 3 Device diagram of modification experiment

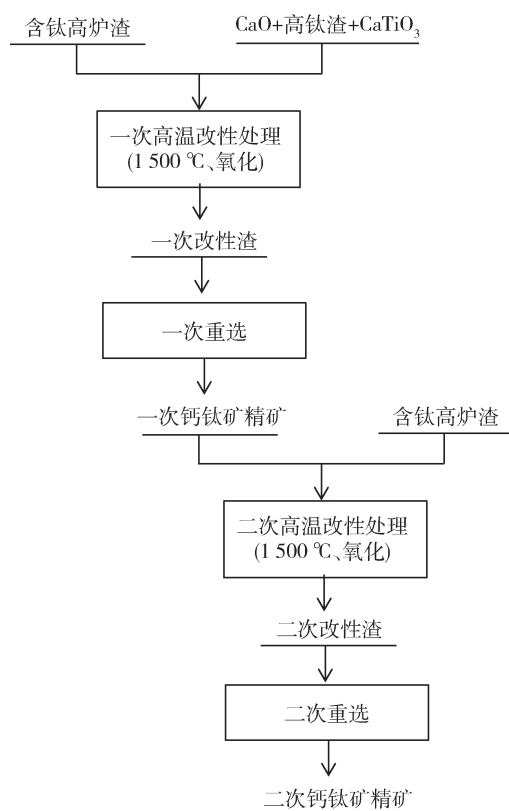


图4 试验流程图

Fig. 4 Experimental flowchart

(TiO_2 含量大于90%)、 CaTiO_3 加热至1500℃。其中, CaO 的添加量为含钛高炉渣质量的15%~30%,高钛渣的添加量为含钛高炉渣质量的15%~30%, CaTiO_3 的添加量为含钛高炉渣质量的9%~21%。保温60 min后,向熔渣中喷吹空气,喷吹时间为8 min,空气流量为4 L/min。喷吹结束后开始降温,直至冷却

至室温,获得一次改性渣。

2)一次重选。将一次改性渣破碎并磨至200目(0.074 mm)筛下,进行一次摇床重选,获得一次钙钛矿精矿和尾矿。

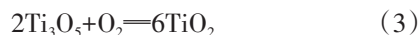
3)二次改性。将含钛高炉渣与一次钙钛矿精矿加热至1500℃。其中,一次钙钛矿精矿的添加量为含钛高炉渣质量的20%~50%。保温60 min后,向熔渣中喷吹空气,喷吹时间为8 min,空气流量为4 L/min。喷吹结束后开始降温,直至冷却至室温,获得二次改性渣。

4)二次重选。将二次改性渣破碎并磨至200目(0.074 mm)筛下,进行二次摇床重选,获得二次钙钛矿精矿和尾矿。

5)结束或重复执行步骤3)和步骤4)。

1.4 化学反应

本研究涉及的相关化学反应见式(1)~(4)。



由反应(1)~(3)可知,向熔渣中喷吹空气的作用是将含钛高炉渣和高钛渣中的低价钛氧化物全部氧化为高价的 TiO_2 。然后由反应(4)可知, TiO_2 与添加剂 CaO 反应生成目标产物 CaTiO_3 。

1.5 分析及计算方法

本研究采用X射线荧光光谱分析获得原料与产物的化学组成,使用X射线衍射仪分析原料的物相组成,运用金相显微镜观察原料与产物的微观形貌,采用电感耦合等离子光谱发生仪测量产物中的 TiO_2 含量,再借助式(5)计算钛的重选回收率。

$$R = (m_1 \times w_1) / (m_0 \times w_0) \quad (5)$$

式中: R 为钛的重选回收率,%; m_1 为重选精矿质量,g; w_1 为重选精矿的 TiO_2 含量,%; m_0 是重选前物料的质量,g; w_0 是重选前物料的 TiO_2 含量,%。

2 结果与讨论

2.1 CaO 添加量对钙钛矿晶体形貌、钛的重选回收率的影响

高钛渣添加量固定为含钛高炉渣质量的25%, CaTiO_3 添加量固定为含钛高炉渣质量的5%,考察 CaO 添加量对钙钛矿晶体形貌、钛的重选回收率的影响,结果如图5图6所示。

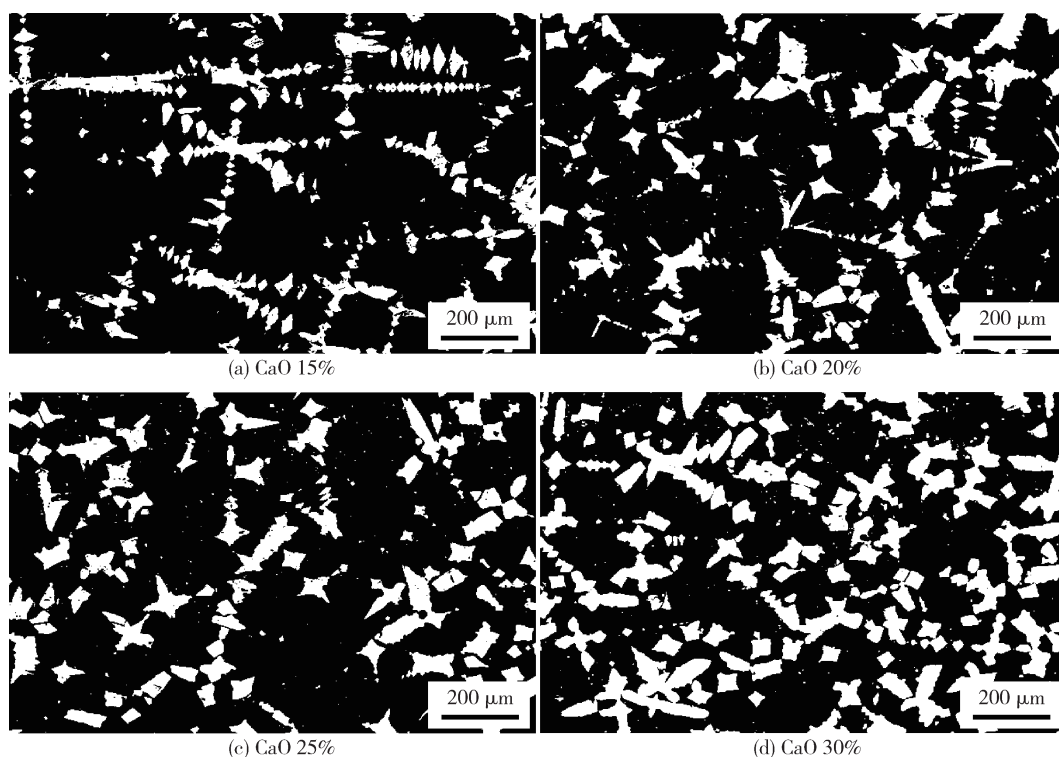


图5 CaO添加量对钙钛矿形貌的影响

Fig. 5 Effect of CaO addition on the morphology of perovskite

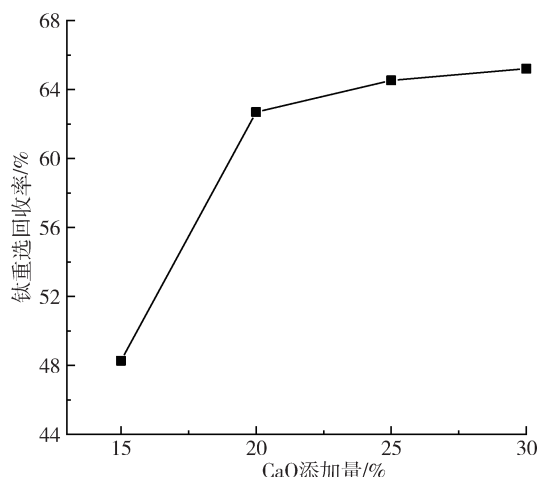


图6 CaO添加量对钛重选回收率的影响

Fig. 6 Effect of CaO addition on the titanium recovery rate of gravity separation

由图5可知,当CaO添加量为15%时,钙钛矿晶体的形貌为树枝状。而当CaO添加量为20%、25%、30%时,钙钛矿晶体的形貌为等轴晶。因此,CaO添加量的增加可实现钙钛矿晶体形貌从树枝状向等轴晶的转变。

由图6可知,当CaO添加量为15%时,钛重选回

收率在48%左右;当CaO添加量增至20%时,钛重选回收率提升至62.69%,增幅显著;当CaO添加量从20%增加至30%时,钛重选回收率增长缓慢。因此,最佳的CaO添加量应为20%。显著增长的原因在于:当CaO添加量由15%增至20%时,钙钛矿晶体的形貌实现了由树枝状向等轴晶的转变,即等轴晶在磨矿过程中的单体解离度远高于树枝状晶体,有利于后续钛重选回收率的提高。

2.2 高钛渣添加量对钙钛矿晶体形貌、钛的重选回收率的影响

CaO添加量固定为含钛高炉渣质量的20%, CaTiO_3 添加量固定为含钛高炉渣质量的5%,考察高钛渣添加量对钙钛矿形貌、钛的重选回收率的影响,结果如图7图8所示。

由图7可知,当高钛渣添加量为15%和20%时,钙钛矿晶体的形貌呈树枝状。而当高钛渣添加量增至25%和30%时,钙钛矿晶体的形貌转变为等轴晶。由此可见,增加高钛渣添加量能够实现钙钛矿晶体形貌从树枝状向等轴晶的过渡。

由图8可见,在高钛渣添加量为15%和20%的情况下,钛的重选回收率均维持在46%左右。然

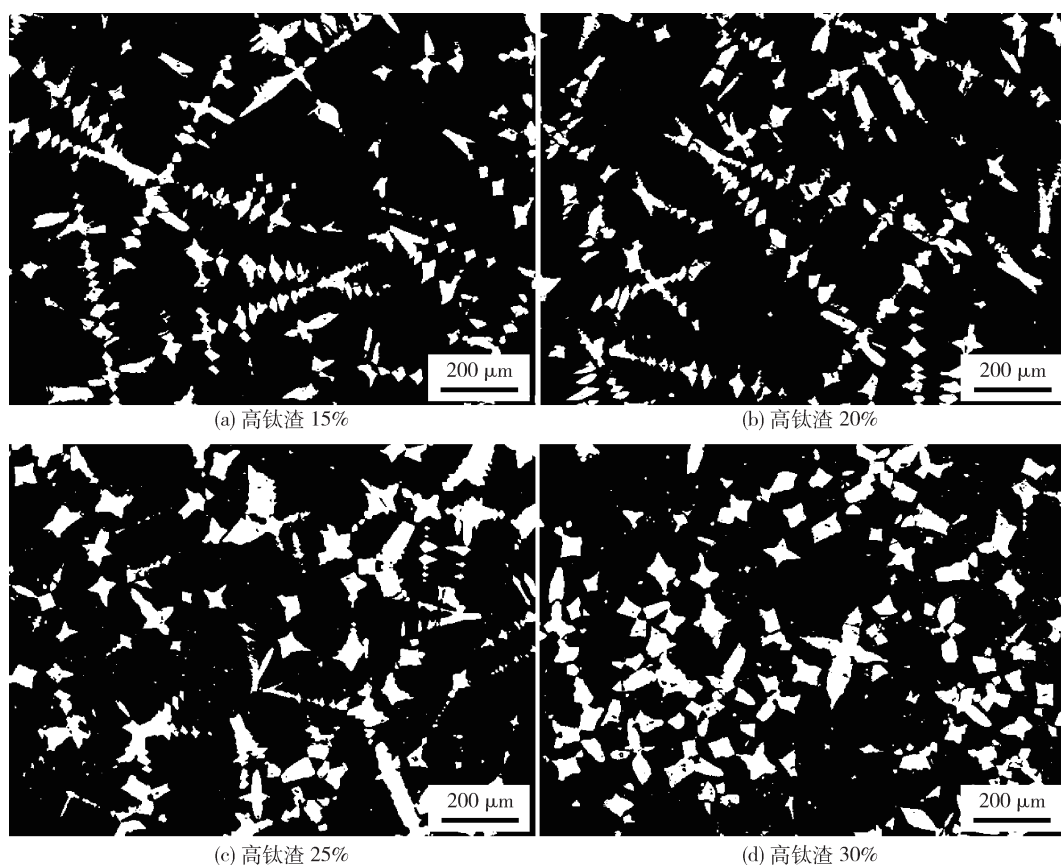


图7 高钛渣添加量对钙钛矿形貌的影响

Fig. 7 Effect of high-titanium slag addition on perovskite morphology

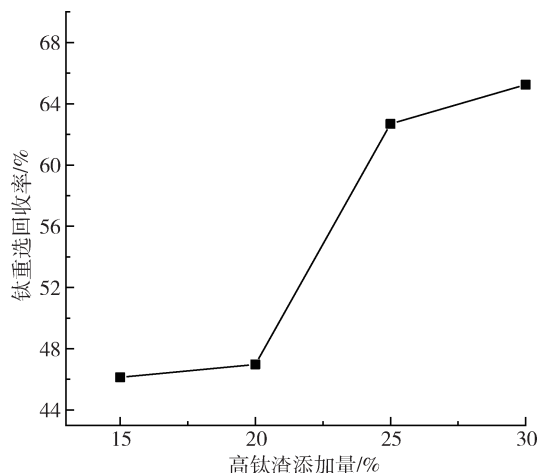


图8 高钛渣添加量对钛重选回收率的影响

Fig. 8 Effect of high-titanium slag addition on the titanium recovery rate of gravity separation

而,当高钛渣添加量提升至25%和30%时,钛的重选回收率超过62%。因此,25%的高钛渣添加量被视为最佳选择。这一显著增长的原因在于:当高钛渣添加量从20%增加到25%时,钙钛矿晶体的形貌

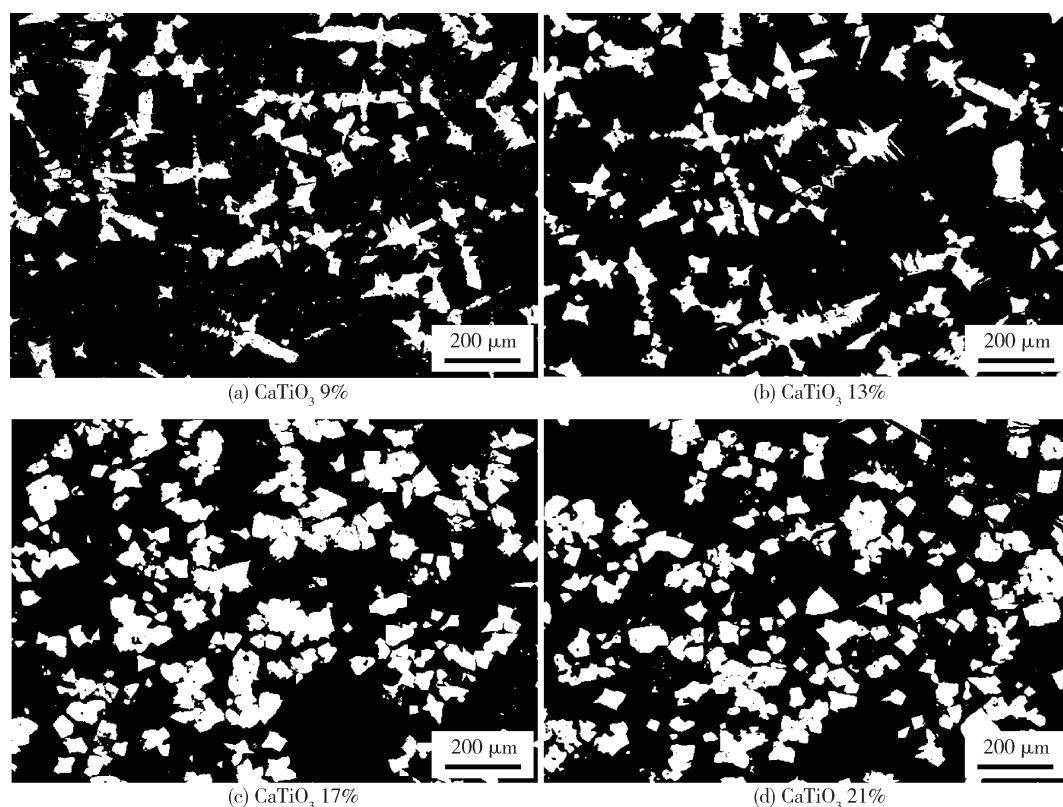
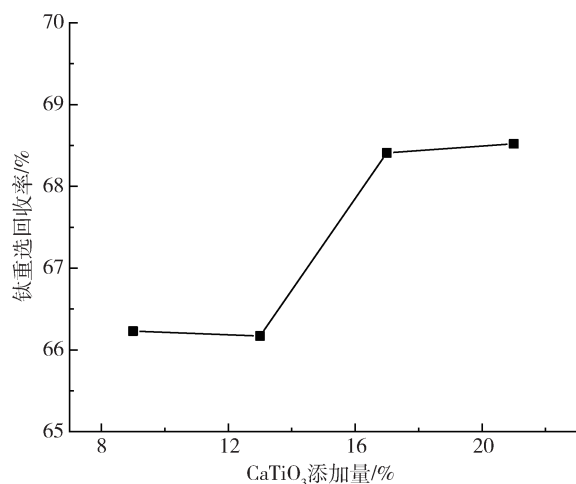
完成了从树枝状到等轴晶的转换,有利于提升后续钛的重选回收率。

2.3 CaTiO_3 添加量对钙钛矿晶体形貌、钛的重选回收率的影响

CaO 添加量固定为含钛高炉渣质量的20%,高钛渣添加量固定为25%,考察 CaTiO_3 添加量对钙钛矿晶体形貌、钛的重选回收率的影响,结果如图9图10所示。

由图9可知,当 CaTiO_3 添加量为9%、13%、17%、21%时,钙钛矿晶体的形貌均为等轴晶。区别在于,随着 CaTiO_3 添加量从13%增加至17%,钙钛矿的等轴晶程度有所提升。因此,增加 CaTiO_3 添加量可实现钙钛矿晶体形貌由树枝状向等轴晶的转变。

由图10可知,当 CaTiO_3 添加量为9%、13%时,钛的重选回收率均在66%左右。而当 CaTiO_3 添加量为17%、21%时,钛的重选回收率则高于68%。因此,最佳的 CaTiO_3 添加量为17%。出现小幅度

图 9 CaTiO_3 添加量对钙钛矿形貌的影响Fig. 9 Effect of CaTiO_3 addition on perovskite morphology图 10 CaTiO_3 添加量对钛重选回收率的影响Fig. 10 Effect of CaTiO_3 addition on the titanium recovery rate of gravity separation

增长的原因在于:当 CaTiO_3 添加量从 13% 增加至 17% 时,钙钛矿晶体的等轴晶程度小幅提升,等轴晶程度越高,越有利于磨矿过程中钙钛矿晶体单体解离度的提高,进而提升后续钛的重选回收率。

2.4 重选精矿添加量对钙钛矿晶体形貌、钛的重选回收率的影响

考察工业化后不需要添加剂时,重选精矿添加量对钙钛矿晶体形貌、钛的重选回收率的影响,结果如图 11 图 12 所示。当精矿添加量为 50% 时,重选所得尾矿的主要化学成分见表 2。

由图 11 可知,当精矿添加量为 20% 时,钙钛矿晶体形貌为树枝状。而当精矿添加量为 30%、40%、50% 时,钙钛矿晶体形貌则转变为等轴晶。因此,增加精矿添加量可实现钙钛矿晶体形貌由树枝状向等轴晶的转变。

由图 12 可知,当精矿添加量从 20% 增加至 30% 时,钛的重选回收率从 47.16% 迅速增加至 62.39%。这一快速增加的原因是,精矿添加量从 20% 增加至 30% 时,钙钛矿晶体形貌由树枝状转变为等轴晶。而当精矿添加量从 30% 增加至 50% 时,钛的重选回收率则从 62.39% 缓慢增加至 68.42%。因此,最佳精矿添加量为 50%,此时钛的重选回收率为 68.42%。

由表 2 可知,重选尾矿的 TiO_2 含量小于 10%,可

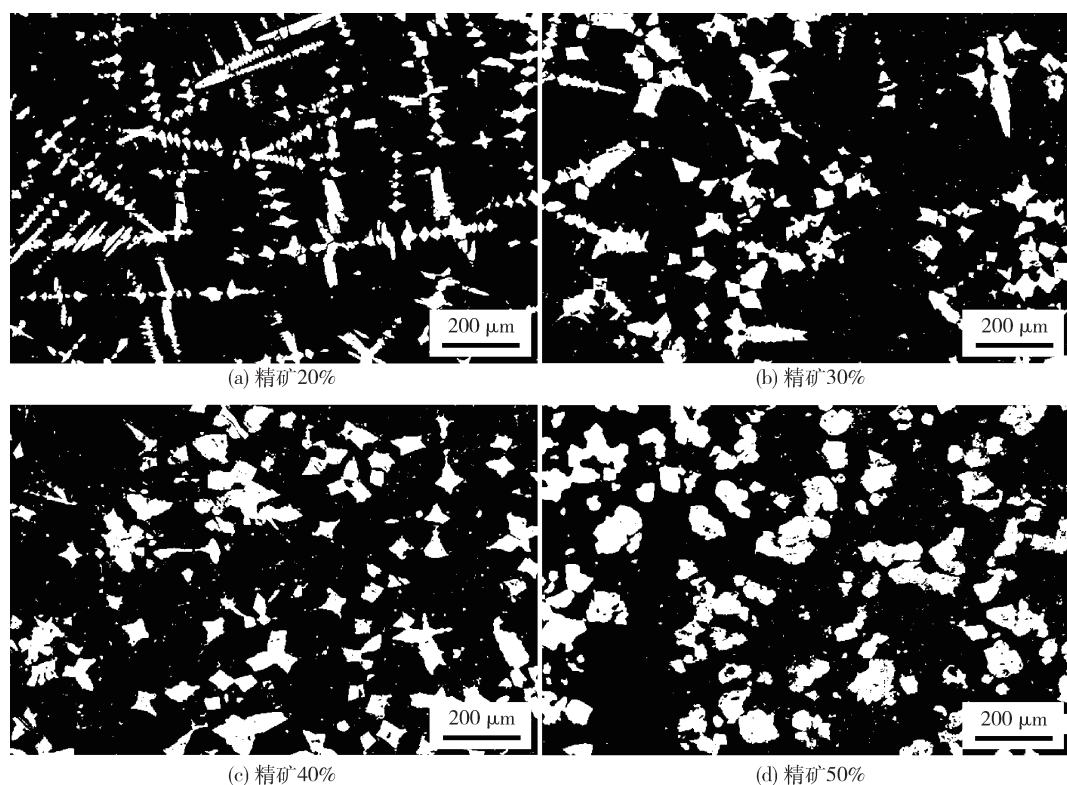


图 11 精矿添加量对钙钛矿晶体形貌的影响

Fig. 11 Effect of concentrate addition on perovskite morphology

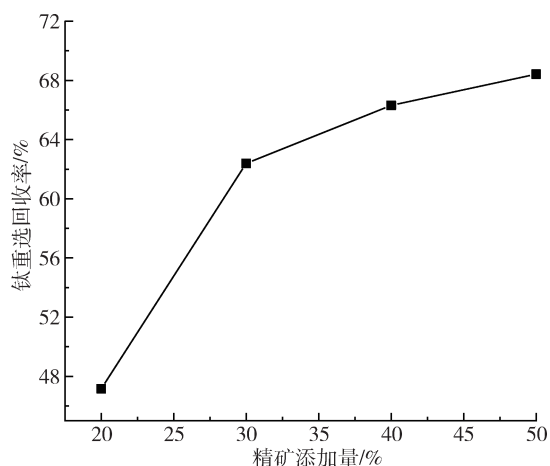


图 12 精矿添加量对钛重选回收率的影响

Fig. 12 Effect of concentrate addition on the titanium recovery rate of gravity separation

表 2 重选尾矿的主要化学成分(质量分数)

Table 2 Main chemical components of gravity tailings (mass fraction) %

成分	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	其他
含量	35.76	29.97	7.16	12.84	6.38	3.84	0.33	3.72

作为生产水泥、混凝土等建筑材料的原料,从而真正实现含钛高炉渣的综合利用。

2.5 钙钛矿晶体形貌转变机理分析

根据 2.1-2.4 节的试验结果,添加 CaO、高钛渣、CaTiO₃和重选精矿(钙钛矿精矿)能够实现含钛高炉渣中钙钛矿晶体形状由树枝状向等轴晶的转变。各添加剂对钙钛矿形貌转变的影响机理如下所述。

1)CaO。在高温条件下,CaO 与 TiO₂(含钛高炉渣与高钛渣中的低价钛氧化物被空气氧化,从而获得 TiO₂)反应,生成 CaTiO₃(钙钛矿)^[27],从而提高熔渣中钙钛矿的浓度,增加 CaTiO₃的形核速率^[28],促进钙钛矿晶体由树枝状向等轴晶的转变。

2)高钛渣。高钛渣主要含有低价钛氧化物(包括 TiO、Ti₂O₃、Ti₃O₅),其添加目的是提供低价钛氧化物通过空气氧化生成 TiO₂,TiO₂再与 CaO 反应生成 CaTiO₃^[27],提升熔渣中钙钛矿的浓度,增加 CaTiO₃的形核速率^[28],促进钙钛矿由树枝状向等轴晶的转变。

3)CaTiO₃。首先,作为形核剂,提高形核速

率^[28],实现 CaTiO_3 由树枝状向等轴晶的转化;其次,提升含钛高炉渣中 CaTiO_3 的浓度,进一步增加 CaTiO_3 的形核速率^[28],促进其由树枝状向等轴晶的转化;最后,提高含钛高炉渣的黏度,因 CaTiO_3 的熔点高达 $1\,975^\circ\text{C}$,添加后以固态颗粒形式存在,降低溶质扩散速度^[29,30],大幅减小钙钛矿晶体在三维方向的生长速度,并减小各方向生长速度的差异,使生长速度趋于一致,最终导致钙钛矿以等轴晶形式析出。

4)重选精矿。添加重选精矿的作用与添加 CaTiO_3 类似。

2.6 钙钛矿晶形转换技术与选择性析出技术对比分析

选择性析出技术的基本思想是:①创造适宜的物理化学条件,促使散布于各矿物相内的有价元素在化学位梯度的驱动下,选择性地转移并富集于设计的矿物相内,完成“选择性富集”;②合理控制相关因素,促进富集相的“选择性析出与长大”;③将改性渣经磨矿、分选,完成富集相的“选择性分离”,得到的富集相即为富含待提取元素的人造富矿。

钙钛矿晶形转换技术是在选择性析出技术基础上提出的,其与该技术的最大不同之处在于,转换技术的产物是等轴晶,选择性析出技术的产物是树枝晶,导致后续磨矿过程中转换技术的钙钛矿单体解离度更高,从而增大钛回收率。与该技术相比,本技术的主要优势如下:①钙钛矿的回收率较高,比“选择性析出技术”高出约15%;②本技术仅第一炉试验需购买添加剂 CaO 、高钛渣、 CaTiO_3 ,从第二炉试验开始,使用重选钙钛矿精矿为添加剂,生产成本显著降低。

3 结论

针对含钛高炉渣中钙钛矿的回收问题,本研究采用晶形转变技术提升钙钛矿的重选回收率,试验考察了 CaO 、高钛渣、 CaTiO_3 添加量对钛回收率的影响,并根据表征结果进行了晶形转变机理分析,得到以下主要结论。

1)当 CaO 、高钛渣、 CaTiO_3 添加量分别为20%、25%、17%时,钙钛矿以等轴晶析出,表明在含钛高炉渣中添加 CaO 、高钛渣、 CaTiO_3 能够实现钙钛矿晶体形貌由树枝状向等轴晶的转变。在该条件下,钛重选回收率为68.41%。

2)当钙钛矿为树枝晶时,钛的重选回收率低于48%;而当钙钛矿为等轴晶形态时,钛的重选回收率超过62%,说明含钛高炉渣中钙钛矿晶体形貌由树枝状向等轴晶的转变可显著提高钙钛矿的重选回收率。

3)喷吹空气可以将含钛高炉渣和高钛渣中的低价钛氧化物氧化成 TiO_2 ,然后 TiO_2 与 CaO 反应生成 CaTiO_3 ,因此添加高钛渣和 CaO 可以增大 CaTiO_3 浓度,进而提高形核率。此外,添加 CaTiO_3 粉末不仅可以提供晶核,而且提高 CaTiO_3 浓度,因此也可提高形核率。综上所述,上述添加剂均可增大形核率,从而促进等轴晶钙钛矿的析出。

4)后续循环生产时,采用重选精矿代替钙钛矿添加,最佳精矿添加量为50%,此时钛的重选回收率为68.42%。

5)钙钛矿晶形转换技术与选择性析出技术的主要区别在于钙钛矿的晶形,晶形转换技术的产物是等轴晶,选择性析出技术的产物是树枝晶,等轴晶钙钛矿单体解离度更高,从而增大钛回收率。

[参考文献]

- [1] 杨合,赵苏. 高炉渣在建材领域的应用[J]. 矿产保护与利用, 2004, 1: 47-51.
YANG He, ZHAO Su. Comprehensive utilization of BF slags in building materials [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2004, 1: 47-51.
- [2] WU Hangmi, TENG Wenxin, FENG Xin, et al. Preparation and properties of the glass-ceramics from low Ti-bearing blast furnace slag and waste glass [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2024, 21(2): 844-854.
- [3] LIANG Yuehua, WANG Jie. Effect of electric furnace steel slag powder on the strength of green low-carbon concrete with high-titanium blast furnace slag [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2024, 89. DOI: 10.1016/j.jcou.2024.102957.
- [4] XIAO Hanning, LIU Yang, SHI Haixi. Effects of the content of blast slag and heat-treatment parameters on the properties of slag glass-ceramics [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2003, 42(01): 107-110.
- [5] 杨合,薛向欣,左良,等. 含钛高炉渣催化剂光催化降解亚甲基蓝[J]. 过程工程学报, 2004, 4(03): 265-268.
YANG He, XUE Xiangxin, ZUO Liang, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue with blast furnace slag containing titania [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4(03): 265-268.
- [6] 雷雪飞,薛向欣. 掺杂硫酸盐对含钛高炉渣光催化性能的影响[J]. 材料导报, 2009, 23(02): 63-66.
LEI Xuefei, XUE Xiangxin. Effect of sulfate on photocatalytic

- activity of titanium-bearing blast furnace slag [J]. Materials Reports, 2009, 23(02): 63-66.
- [7] HUANG Qiuyu, LV Xuewei, HUANG Rong, et al. Preparation of Ti - Si - Al alloy by aluminothermic reduction of TiO₂ bearing blast furnace slag [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2013, 52(4):413-421.
- [8] LEI Yun, SUN Luen, MA Wenhui, 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.
- [9] PANG Z, CHEN S, JIANG Z, et al. Regular Article Resourceful Utilization of Ironmaking Waste: Synthesis of Ti₅Si₃ Alloy from Titanium-Bearing Blast Furnace Slag [J]. ISIJ International, 2025, 65 (3). DOI: 10.2355/isijinternational. ISIJINT-2024-282.
- [10] LIU Xiaohua, GAI Guosheng, YANG Yufen, et al. Kinetics of the leaching of TiO₂ from Ti-bearing blast furnace slag [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008, 18 (02): 275-278.
- [11] 周志明, 张丙怀, 朱子宗. 高钛型高炉渣的渣钛分离试验 [J]. 钢铁钒钛, 1999, 20(4): 37-40.
- ZHOU Zhiming, ZHANG Binghuai, ZHU Zizong. A test of titania separation from high titania bearing blast furnace slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1999, 20(04): 37-40.
- [12] HUANG Siwen, Wang Kui, WANG Haibo, et al. Comprehensive utilization of titanium-bearing blast furnace slag by H₂SO₄ roasting and stepwise precipitation [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2025, 80: 24-37.
- [13] 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(03): 557-563.
- XIONG Yao, LI Chun, LIANG Bin, et al. Leaching behavior of air cooled Ti-bearing blast-furnace slag in hydrochloric acid [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(03): 557-563.
- [14] 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(03): 467-470.
- MA Guangqiang, ZHOU Min, ZHANG Yun, et al. Preparation of Ti-enriched slag from Ti-bearing blast-furnace slag [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(03): 467-470.
- [15] LI Jing, WANG Xidong, ZHANG Zutai. Crystallization behavior of rutile in the synthesized Ti-bearing blast furnace slag using single hot thermocouple technique [J]. ISIJ International, 2011, 51(9): 1396-1402.
- [16] HAN Jiqing, FENG Qiuping, ZHANG Li. Clean preparation of rutile from Ti-containing mixed molten slag by CO₂ oxidation [J]. Green Processing and Synthesis, 2023, 12(1): 47-51.
- [17] HAN Jiqing, ZHANG Ji, ZHANG Jiahao, CHEN Xiao, ZHANG Li, TU Ganfeng. Extraction of vanadium and enrichment of titanium from modified Ti-bearing blast furnace slag [J]. Hydrometallurgy, 2021, 201: 105577.
- [18] DU Yu, GAO Jintao, LAN Xi, 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.
- [19] 李有奇, 柯昌明, 侯世喜, 等. 碳热法还原攀钢高钛高炉渣工艺研究 [J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(03): 447-451.
- LI Youqi, KE Changming, HOU Shixi, et al. Research on reduction of Panzhihua iron and steel COBF slag by carbon thermal reaction [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(03): 447-451.
- [20] 高运明, 李慈颖, 李亚伟. TiO₂ 碳热还原与高炉钛渣提取碳氮化钛分析 [J]. 武汉科技大学学报, 2007, 30(01): 5-9.
- GAO Yunming, LI Ciyang, LI Yawei. Analysis of carbothermal reduction of TiO₂ and extraction of titanium carbonitride from the blast furnace slag bearing titania [J]. 2007, 30(01): 5-9.
- [21] ZHANG Li, ZHANG Linnan, WANG Mingyu, 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.
- [22] LI Yuhai, LOU Taiping, SUI Zitong. Kinetics of non-isothermal precipitation process of the perovskite phase in CaO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-MgO system [J]. Journal of Material Science, 2000, 35(22): 5635-5637.
- [23] WANG Mingyu, ZHANG Linnan, ZHANG Li, et al. Selective enrichment of TiO₂ and precipitation behavior of perovskite phase in titania bearing slag [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(2): 421-425.
- [24] ZHANG Li, ZHANG Wu, ZHANG Juhua, et al. Effects of additives on the phase transformation, occurrence state, and the interface of the Ti component in Ti-bearing blast furnace slag [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2016, 23(9): 1029-1040.
- [25] WAN Xingbang, SHI Junjie, KIEMETTINEN Lassi, et al. Equilibrium phase relations of CaO - SiO₂ - TiO₂ system at 1400°C and oxygen partial pressure of 10⁻¹⁰ atm [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 847, 156472. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156472.
- [26] 王习东, 毛裕文, 刘向英, 等. 含钛高炉渣结晶规律的研究 [J]. 钢铁研究学报, 1990, (03): 1-6.
- WANG Xidong, MAO Yuwen, LIU Xiangying, et al. Study on crystallization behavior of blast furnace slag containing TiO₂ [J]. Journal of Iron and Steel Research, 1990, 2(03): 1-6.
- [27] HAN Jiqing, ZHANG Jiahao, ZHANG Jing, et al. Combined effect of SiO₂ and O₂ on the crystallization behavior of modified Ti-bearing blast furnace slag [J]. ACS Omega, 2020, 5(15): 8619-8628.
- [28] 李洪桂. 冶金原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 323-328.

- LI Honggui. Principles of Metallurgy [M]. Beijing: Science Press, 2005:323–328.
- [29] Roscoe R. The viscosity of suspensions of rigid spheres [J]. British Journal of Applied Physics, 2002, 3: 267.
- [30] Happel J, Brenner H. Low Reynolds number hydrodynamics [M]. America: Distributed by Kluwer Boston, 1981:235–286.

Improving titanium recovery rate of titanium-bearing blast furnace slag by perovskite crystal morphological transformation technology

HAN Jiqing¹, ZHANG Li², YIN Hongmei¹, ZHANG Hongsheng¹, FENG Qiuping¹, XU Zhiqiang¹

(1. School of Digital Equipment, Jiangsu Vocational College of Electronics and Information, Huai'an 223003, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: More than 3 million tons of titanium-bearing blast furnace slag are discharged every year in China, and the TiO_2 content of the slag is 10%–25%. At present, the comprehensive utilization of the slag is mainly to prepare building materials. An industrial demonstration production line for the preparation of titanium-rich materials, titanium carbide or titanium carbonitride from titanium-containing blast furnace slag has been built in Panxi area, but there are some limitations. At present, most of the titanium-containing blast furnace slag is disposed by stacking. Some scholars have proposed selective precipitation technology, that is, titanium-containing blast furnace slag is modified by additives to make titanium exist in the form of perovskite, and then perovskite is separated by gravity separation and used as raw material for titanium extraction. The titanium recovery rate of this method is less than 48%. In view of this problem, this study proposes a perovskite crystal transformation technology on this basis, that is, by adding CaO, high titanium slag, and CaTiO_3 to transform the perovskite crystal to improve the recovery rate of gravity separation. The effects of various additives on the recovery rate of titanium were investigated by experiments, and the mechanism of crystal transformation was analyzed according to the characterization results. The following main conclusions were obtained. When the addition amount of CaO, high titanium slag and CaTiO_3 is 20%, 25% and 17% respectively, the perovskite is precipitated as equiaxed crystal, and the recovery rate of titanium is 68.41%. In the subsequent cycle production, the gravity concentrate is used instead of perovskite. The optimum concentrate addition is 50%, and the gravity recovery of titanium is 68.42%. The main difference between perovskite crystal transformation technology and selective precipitation technology is the crystal form of perovskite. The product of crystal transformation technology is equiaxed crystal, and the product of selective precipitation technology is dendrite. The degree of dissociation of equiaxed perovskite monomer is higher, thus increasing the recovery rate of titanium. The results of this study can provide a reference for the resource recovery and utilization of titanium-containing blast furnace slag.

Key words: titanium-bearing blast furnace slag; titanium recovery; perovskite; gravity concentration recovery; liberation degree; crystal morphological transformation technology; dendrites; equiaxed crystal