

含钛高炉渣钛回收技术及专利分析

王 妤

(国家知识产权局专利局, 北京 102206)

[摘要] 国内每年产生约400万t的含钛高炉渣,目前堆存量已超过8000万t,攀西地区含钛高炉渣中 TiO_2 含量大于20%,具有较高钛资源利用价值,现有提取钛产品主要包括3个技术分支:制备 TiO_2 ,制备 TiC/TiCl_4 以及制备钛合金。本文对上述技术分支及应用现状进行了介绍,并从专利角度分析了各技术分支的专利申请量、申请人类型、主要申请人、国际专利分类号及专利文献的被引证次数,在此基础上,对未来含钛高炉渣的提钛技术发展进行了研判:提钛制品为 TiO_2 的技术研发仍是未来的重点,主流工艺技术为选择性析出分离提钛以及酸浸水解湿法冶金提钛,研究方向为通过改善分离或酸浸或水解工艺,以提高提钛效率、降低酸耗和减轻对环境的污染;提钛制品为 TiC/TiCl_4 的技术将以高温还原为基础,并以钛转化率(即碳化率)和生产效率的提高为目标开展研究;提钛制品为钛或钛合金的技术则需要通过改变还原剂或者改进工艺生产金属钛或拓宽钛合金的产品范围。

[关键词] 含钛高炉渣; 钛回收; 专利分析; 引证次数; 研究方向

[中图分类号] TF534.2; TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0025-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.004

0 引言

含钛高炉渣通常指高炉冶炼钒钛磁铁精矿形成的高炉渣,高炉渣中的钛主要以二氧化钛的形式存在,分布在钙钛矿、攀钛透辉石、富钛透辉石、尖晶石、碳氮化钛等多种矿相中,矿相结构、嵌布关系复杂,由于分散在炉渣中的钛组分晶粒细小,同时复合钒、铁、铝、镁、锰等元素,难以用传统的选矿技术将其回收利用^[1]。近几年含钛高炉渣以约400万t/a的速度在增长,目前我国的含钛高炉渣堆存量已达到8000多万t,对环境造成了巨大压力^[1]。

国外高炉渣含钛量较低($\text{TiO}_2 < 10\%$),主要用于生产水泥等建筑材料^[2-4]、吸附剂^[5-6]等,综合利用率接近100%。国内含钛高炉渣综合利用率小于80%,但钛含量较高,尤其是攀西地区含钛高炉渣,二氧化钛含量大于20%^[7]。目前国内含钛高炉渣

应用最多的是作为建筑材料,有少部分用于生产肥料^[8-9]、水泥^[10-11]及一些新型的材料等^[12],经济价值较低,没有实现钛资源的有效利用,造成钛资源流失。面对钛资源的不断枯竭,含钛高炉渣中钛资源的有效提取受到了众多学者的广泛关注。对于含钛高炉渣提钛技术路线,从提取钛产品的角度,主要包括以下3个技术分支:制备 TiO_2 ,制备 TiC/TiCl_4 以及制备钛或钛合金。

专利文献信息披露了与发明创造技术内容有关的技术、作者、单位等信息,通过对某一领域专利文献的统计分析可以了解该技术领域的技术现状及其发展态势。本文从提取钛产品的角度对含钛高炉渣的利用技术进行阐述,并对相关的专利技术进行统计分析,探讨含钛高炉渣处理技术的发展现状和发展态势,以期为国内相关企业或科研院所的研发人员在制订技术研发计划时提供参考。

1 含钛高炉渣提钛技术

1.1 制备 TiO_2 技术

从含钛高炉渣中制备 TiO_2 的技术主要有酸浸、加硫酸铵焙烧-酸浸、加碱焙烧-酸洗工艺等。

[收稿日期] 2023-01-26

[作者简介] 王妤(1977—),江西吉安人,硕士,二级调研员,主要从事冶金领域专利审查工作。

[引用格式] 王妤. 含钛高炉渣钛回收技术及专利分析[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 25-33.

1.1.1 酸浸

利用酸浸工艺从含钛高炉渣中提钛的技术主要有硫酸浸出、盐酸浸出、混合酸浸出等,浸出液经过净化除杂、水解后,再经煅烧可得到钛白粉。

中南工业大学于1986提交的专利申请提出了采用硫酸对高炉渣进行酸解获得硫酸钛溶液,水解获得偏钛酸沉淀后焙烧获得钛白粉^[13]。重庆市硅酸盐研究所提出了采用盐酸对含钛高炉渣进行酸解,然后用草酸水解,获得偏钛酸沉淀,再煅烧后获得钛白粉^[10]。四川大学提出了对高炉渣分段浸出方法,第一段采用低浓度硫酸浸出,第二阶段采用高浓度硫酸浸出,然后经水解和煅烧获得钛白粉^[11]。

硫酸法从高炉渣中回收钛的工艺流程如图1所示,酸浸过程发生的主要化学反应见式(1)~(4)^[14]。含钛浸出液经过除杂以后进行水解,得到难溶物质偏钛酸,经固液分离后,得到偏钛酸固体,再经过煅烧去除H₂O和SO₂,即可得到钛白粉。有研究表明,钛的浸出率随着液固比和硫酸浓度的提高而提高,液固比不宜过大,以免产生过多废水,硫酸的最佳浓度为5%~10%^[15]。

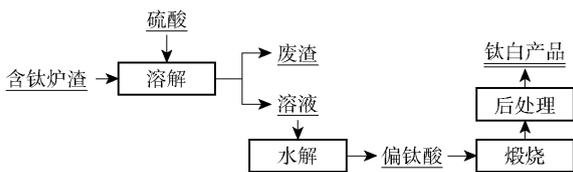
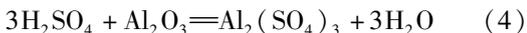


图1 硫酸法制取钛白工艺流程简图

Fig.1 Technological process of preparing titanium dioxide by sulfuric acid method



采用酸浸后再水解获得二氧化钛的方法技术成熟、成本低,原料适应性强,而且对设备要求不高,但存在酸耗高、产生废酸和尾渣较多、对环境污染较大的缺陷。

1.1.2 碱熔盐法

针对酸浸法环境污染严重的问题,中国科学院过程研究所提出亚熔盐钛清洁冶金新工艺,王强等^[16]基于该工艺提出采用钠碱熔盐法制备金红石型二氧化钛,试验原料为富钛渣,该富钛渣含钛50%左右,同时铁镁铝钙含量也较高,如果采用传统

的硫酸法很难将杂质元素与钛分离。

试验在钠碱熔融状态下加入富钛渣,在常压、温度773 K、搅拌时间1 h的条件下进行反应,然后将得到的产物用去离子水进行三级逆流洗涤,再在323 K温度下用稀硫酸溶解4 h,过滤干燥后得到固体硫酸氧钛(TiOSO₄);后续处理方法与酸浸法相同,最终制得纯度96.66%的金红石型二氧化钛。

碱熔盐法以钠碱熔盐为反应介质,实现了钛与杂质元素的分离,而且减少了环境污染,推进了钛回收工业的发展。

1.1.3 抗坏血酸+硫酸浸出

罗培强等^[17]针对酸浸法和碱熔盐法存在的能耗高、环境污染等问题,借鉴氰化钠浸金的思路,提出了采用(抗坏血酸+硫酸)浸出高炉渣-树脂吸附-水解的方法制备钛白粉,其中抗坏血酸能够与钛配合,提高钛浸出率。该方法将高炉渣研磨成粉,在粒度-350目(-42 μm)、固液比1:3、抗坏血酸浓度10%、浸取时间24 h、洗脱剂硫酸浓度10%的条件下,钛的回收率达到了82.94%。试验中使用的抗坏血酸可以多次循环利用,生产成本低且环境友好,提钛后的固废渣可以用于制备水泥、建材等,可以实现含钛高炉渣的有效综合利用。

1.1.4 高温富集-选择性分离

高温富集-选择性分离技术是采用高温使得高炉渣中钛组分富集于钛矿(钙钛矿或者黑钛石)中,通过控制合适的温度使得钛矿选择性长大,然后通过选矿技术将凝渣中的钛矿选择性分离出来,得到富钛料。

姜太平等^[18]将含钛高炉渣进行热处理后,钛组分富集于钙钛矿,实现了钙钛矿的选择性析出;马俊伟等^[19]通过对钙钛矿和钛辉石进行工艺矿物学分析,发现两者不适用于磁选和重选分离,宜采用浮选工艺分离。胡志波等^[20]采用高温富集-选择性分离技术处理攀西地区含钛高炉渣。高温富集条件为球料比3:1、粒度-200目(-74 μm)、5℃/min升温至900℃恒温2 h、5℃/min升温至1500℃恒温2 h、5℃/min降温至1320℃恒温2 h、5℃/min降温至1100℃恒温2 h,冷却至室温,得到改性含钛高炉渣;选择性分离条件为磨矿5 min、矿浆pH值5~6、EDTA用量2000 g/t、OHA用量112.5 g/t、水玻璃用量600 g/t,经过1粗3精2扫的开路浮选流程,获得了TiO₂品位42.38%的富钛料,二氧化钛回收率

为 23.99%。

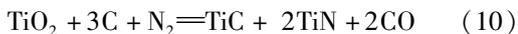
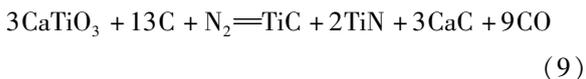
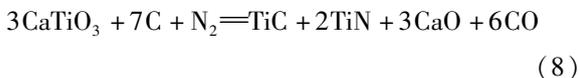
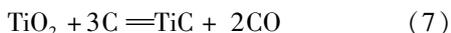
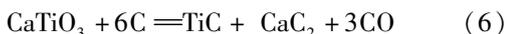
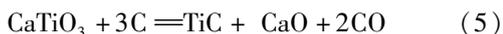
黑钛石中 TiO_2 的理论含量为 70% ~ 90%，密度为 4.19 g/cm^3 ，远大于钙钛矿的 2.8 g/cm^3 ，适用重选工艺进行选择分离。王习东等^[21]以攀钢高炉渣为原料，采用结晶分离法将高炉渣中的钛富集于黑钛石中，试验结果认为还原氛围比中性氛围更有利于黑钛石的结晶，中性氛围需要加入适量的 SiO_2 才会出现黑钛石的晶相，最佳条件下，最佳结晶量达到 26%。

高温富集-选择性分离方法仍存在诸多问题：钙钛矿中存在细小分枝和颗粒，不利于选矿分离，需要与湿法工艺相结合；黑钛石的结晶条件过于理想化，实现工业生产还需进一步完善。

1.2 制备 TiC/TiCl_4 技术

TiC/TiCl_4 制备技术包括高温碳化工序和低温氯化工序。将含钛高炉渣高温碳化后可以得到 TiC ，再将 TiC 在低温下进行氯化，就可以得到 TiCl_4 。 TiCl_4 主要用于制备钛盐、虹彩剂、人造珍珠、颜料、织物媒染剂等； TiC 因其高熔点、高硬度、高弹性模量、高电导率、低密度及稳定的化学性质等被广泛用于航空航天、机械制造、表面工程、电子工业等领域。

制备 TiC 的方法有常压高温碳化和真空高温碳化 2 种方法。高温碳化的原理是在高温下将高炉渣中的钛组分富集于钙钛矿中，然后与碳、氮反应，生成 TiC 或者 TiN ，主要化学反应见式(5) ~ (10)^[22]。



常压高温碳化工艺将含钛高炉渣与焦粉和煤粉混合造球，然后在常压 $1\ 600 \sim 1\ 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下进行碳化，再经过常温磁选后得到 TiC 或 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 精矿，再通过 $400 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 的低温氯化得到 TiCl_4 。常压高温碳化工艺存在周期长、还原温度高、电耗高、泡沫化严重等问题，致使生产成本高，工业化推广受到限制。

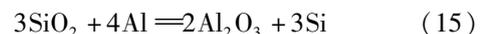
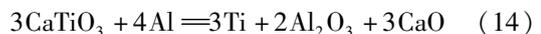
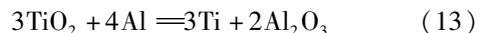
真空高温碳化工艺是将含钛高炉渣与焦粉和煤粉混合造球，然后在真空状态下进行碳化，碳化温度

比常压碳化低 $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ，避免了过度液化和泡沫化问题。将产出的富钛料经过破碎、球磨、磁选后，可以得到碳化钛精矿，钛回收率为 55% ~ 85%^[7]。

攀枝花钢铁公司钢铁研究院提出将液态高炉渣流入密闭式电炉进行碳化，碳化率可达 90% 以上；碳化高炉渣在流化床中低温氯化，氯化率大于 85%。该公司又提出二步还原碳化法，在还原炉中进行第一阶段低温预还原，第二阶段高温还原，由此获得碳化钛，碳化率最高达 94.7%^[23]。

1.3 制备钛合金技术

制备钛合金的方法主要是金属热还原法，高温下，高炉渣中的 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 相互结合，形成硅酸盐、铝酸盐或硅铝酸盐等物相，还原出来的钛与硅、铝等结合成钛硅合金或钛硅铝合金。提钛的基本原理见式(11) ~ (15)^[7,24]。



重庆大学和重庆铁合金厂研发了二步法冶炼钛铝合金，将硅铝合金 ($\text{Al} 31.55\% \sim 38.4\%$ ， $\text{Si} 40\%$) 与含钛高炉渣在矿热炉内冶炼，得到的钛铝合金成分为 $\text{Ti} 26\% \sim 34\%$ 、 $\text{Si} 37.4\%$ 、 $\text{Al} 2.94\%$ ，钛回收率为 76.7%^[10]。由于该方法硅含量高，导致冶炼电耗过高，未进行工业化生产。李祖树等^[25]使用铝硅铁作为还原剂，冶炼出成分为 $[\text{Ti}] > 32.5\%$ 、 $[\text{Si}] < 28.4\%$ 的钛硅铁合金，该方法已在攀钢 200 kVA 直流矿热炉内进行了半工业化试验，得到的钛硅铁合金的钛含量均大于 30%，硅含量均小于 35%。

北京科技大学张国华等^[26]提出的专利仅采用铝粉作为还原剂对含钛高炉渣进行还原，在含钛高炉渣与铝粉质量比 100:25.98、温度 $1\ 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下，保温 10 min，并于 $1\ 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 热取放入水中冷却，再放入干燥箱干燥，经过机械分离得到高铝渣和钛合金，钛收得率最高达 91%。武汉科技大学柯昌明等^[27]的专利技术为在电炉中通过添加碳、铝等还原剂，利用熔融热还原将含钛高炉渣中含钛化合物还原为金属钛或钛合金，钛收得率可达 85% ~ 90%。

北京科技大学刘征健等^[28]的专利申请提出利用氢作为还原剂，通过等离子枪送入还原炉内对含

钛高炉渣进行还原,获得液态金属钛。北京科技大学的焦树强等^[29]提出了一种将含钛渣电解提取钛的方法,尝试从含钛高炉渣中制取高纯钛。

2 专利分析

2.1 分析方法

本文采用中国专利文摘库(CNABS)作为数据源,该库的专利信息主要有中国专利的著录项目信息、摘要信息、WO公布的中国权利要求信息及收录到DOCDB数据和DWPI数据中的中国数据的著录项目信息、摘要信息等信息,以及中国深加工引文信息、中国标准化引文信息、DOCDB引文信息、德温特引文信息、法律状态信息等,包含中英文两种信息。在该数据库中,针对申请日在2022年01月01日前涉及的含钛高炉渣回收利用的相关专利进行检索,并对检索结果去重、去噪后进行统计和分析。

2.2 我国含钛高炉渣处理专利申请量分析

涉及含钛高炉渣处理的专利申请量趋势如图2所示。

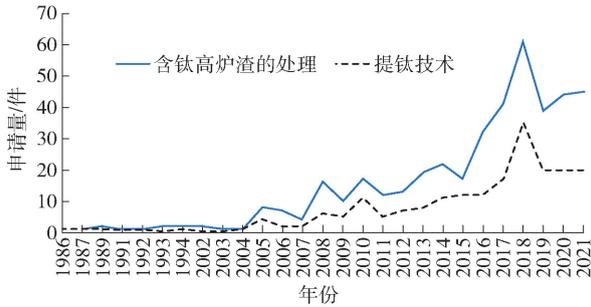


图2 国内含钛高炉渣处理的专利申请量趋势
Fig.2 Trend of patent applications for titanium-bearing blast furnace slag in China

在所检索到的专利申请中,我国最早涉及含钛高炉渣处理的专利申请涉及的是一种利用含钛高炉渣制取钛白粉的方法^[13]。由图2可以看出,涉及含钛高炉渣处理的专利申请主要可以分为3个阶段:1986—2004年期间的萌芽阶段,期间年专利申请量不超过2件;2005—2015年的成长阶段,在该阶段,年专利申请量增长较快,年申请量最高达20件左右;2016年以后进入高速发展阶段,并于2018年达到峰值年申请量超过60件,2018年以后申请量略有回落,但仍保持在年40件左右的专利申请量。

2.3 含钛高炉渣提钛技术路线分析

对于含钛高炉渣提钛技术路线,从提取钛产品的角度,主要包括以下几个技术分支,制备TiO₂,制备TiC/TiCl₄以及制备钛合金。

我国最早的含钛高炉渣提钛技术的专利申请是中南工业大学在1986年提交的专利申请(CN86108511),主要内容为通过采用酸浸含钛高炉渣的方法制取钛白粉。图3表明,在含钛高炉渣的提钛技术中,提钛制品为二氧化钛所占的比例占全部提钛技术钛产品的一半以上,而碳化钛和钛合金的比例相差不大。

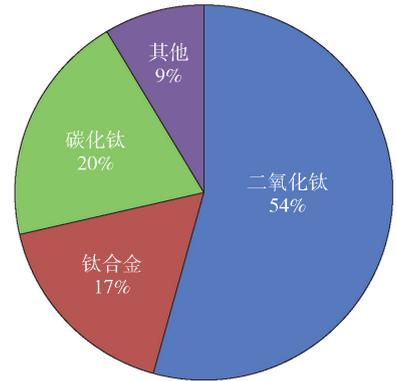


图3 含钛高炉渣提钛各制品占比
Fig.3 Proportion of titanium products from titanium-bearing blast furnace slag

图4表明,提钛制品为碳化钛的专利申请量近年来增加较为明显,二氧化钛的年申请量较其他2种制品的申请量高,但近年来申请量呈波动下降

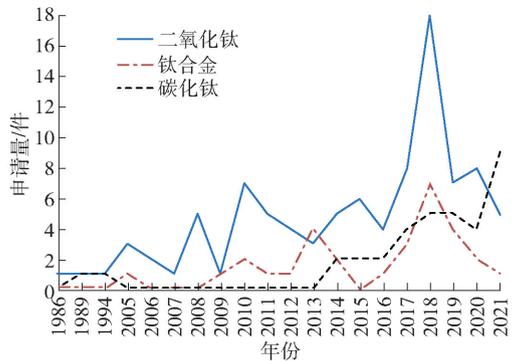


图4 含钛高炉渣提钛技术主要制品历年专利申请量
Fig.4 Patent applications number of main products of titanium metallurgy technology from titanium-bearing blast furnace slag

趋势。碳化钛/四氯化钛的申请量在近年来的申请量呈持续增长态势,分析原因应该是电池材料及超级电容器的快速发展促进了该增长。对于提钛制品为钛合金的专利申请量则一直处于低位徘徊。

2.4 含钛高炉渣提钛技术专利申请人分析

图5为历年含钛高炉渣提钛技术申请人分析。数据表明,除2018年外,我国科研院校涉及含钛高炉渣的提钛技术路线的专利申请量略高于生产企业。2018年四川星明能源环保科技有限公司和四川省川威集团有限公司集中申请了11件相关的专利申请。另外,图5数据还显示出科研院校和生产企业在该领域的申请量逐年波动增加,但生产企业在该技术领域专利申请量的增长幅度更大。表明在含钛高炉渣的提钛技术路线仍然处于研发的发展阶段,生产企业开始逐步重视对提钛技术的研发。表1表明,在含钛高炉渣提钛专利申请量前5的申请人中,科研院校占大多数,研发力度更高一些。

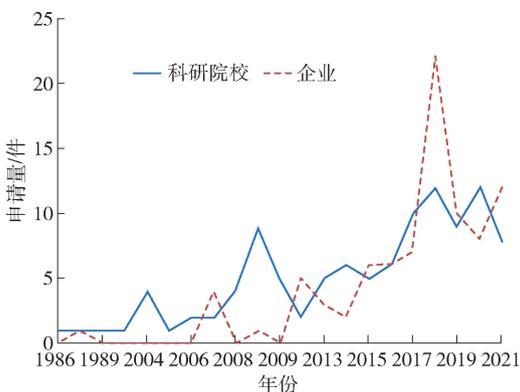


图5 含钛高炉渣提钛技术申请人类型及历年专利申请量

Fig. 5 Patent applications number of titanium metallurgy technology from titanium-bearing blast furnace slag based on types of applicants

表1 含钛高炉渣处理的专利申请量前5专利申请人

Table 1 Top 5 patent applicants for titanium-bearing blast furnace slag

申请量/件	申请人
33	攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司
13	重庆大学
11	北京科技大学
11	四川星明能源环保科技有限公司
10	武汉大学

经统计可知,提钛制品为二氧化钛的专利申请量前三的申请人分别为四川星明能源环保科技有限公司、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司以及北京科技大学;提钛制品为钛合金的专利申请量前三的申请人为北京科技大学、武汉大学以及昆明理工大学;而提钛制品为碳化钛专利申请量前三的申请人为攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司、重庆大学以及攀枝花学院。攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司对于含钛高炉渣提钛技术主要关注点在制品为二氧化钛和碳化钛的研发,北京科技大学则更多的关注于制品为二氧化钛和钛合金的研发。

2.5 我国含钛高炉渣提钛技术路线发展趋势分析

专利的被引证次数,是指该专利被其他专利在背景技术中提到的次数。被引证次数越多,表明基于该专利后续的可能改进发明就越多,这也表明该专利在该技术领域处于愈加重要和基础的地位。通过了解被引证次数多的专利申请,可以知晓在该技术分支的技术研究重心从而预期其发展趋势。表2为含钛高炉渣提钛技术领域被引证次数前10的专利申请情况。

2.5.1 二氧化钛制备技术路线分析

从表2可知,在被引证次数前10的专利申请中,涉及提钛制品为二氧化钛技术分支的专利申请有6件,占据被引证的专利数量一半以上,该数据表明,利用含钛高炉渣制备二氧化钛技术的完善及研发仍是该领域的重点方向。上述6件专利申请中,其中采用高温富集-选择性分离技术获得二氧化钛的引证文献3件,为东北大学以及隋智通申请的专利^[6,8-9];另外3件则是通过酸浸提取二氧化钛的专利,分别为中南工业大学采用硫酸酸解再经水解、焙烧工序获得钛白粉^[13],重庆市硅酸盐研究所采用盐酸酸解再经草酸水解、煅烧获得钛白粉^[10],四川大学采用两段硫酸浸出再经水解、煅烧获得钛白粉^[11]。高温富集-选择性分离技术可以得到TiO₂含量40%~45%的富钛料,但有文献表明该方法二氧化钛回收率较低,仅为23.99%^[20],而酸浸法获得的二氧化钛纯度和回收较为理想,但存在酸耗高、环境污染问题。虽然现有技术中获取二氧化钛制品的技术路线中还包括碱熔盐法,但由于反应过程中氢氧化钠容易挥发,且容易腐蚀设备,近些年相关的专利申请不多。

表 2 含钛高炉渣提钛技术领域被引证次数前 10 的专利申请

Table 2 Top 10 patent applications cited in the field of titanium metallurgy technology from titanium-bearing blast furnace slag

被引次数	专利公开号	申请人	发明名称
12	CN1757772A	武汉科技大学	利用含钛炉渣制备钛及钛合金的方法
10	CN1952188A	隋智通	从含钛高炉渣中分离生产富钛料的方法
9	CN86108511A	中南工业大学	用含钛炼铁高炉渣制取钛白粉的方法
9	CN1033264A	冶金工业部攀枝花钢铁公司钢铁研究院	含钛高炉渣制取四氯化钛的方法
7	CN101905327A	隋智通	从含钛高炉渣中分离出富钛料与夹带铁的方法及所用设备
7	CN103173628A	北京科技大学	一种含钛高炉渣铝热法提钛工艺
7	CN1253185A	东北大学	从含钛渣中分离钛组分的方法
7	CN1036799A	重庆市硅酸盐研究所	用盐酸分解高炉渣制取化工产品的方法
7	CN1743386A	四川大学	用含钛高炉渣制取颜料级钛白粉及粗钛白的方法
6	CN105256152A	攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	快速还原熔炼含钛炉渣的方法

由此可以预期,未来二氧化钛制备领域的研发将仍将围绕冶金改性以及酸浸水解这 2 种工艺,通过改善分离或者酸浸或者水解过程,来提高提钛效率、降低酸耗和减少对环境的污染等。如清华大学等^[30]在 2020 年申请专利,提出在水解过程中添加微量特定表面活性剂和配合剂从而提高酸解转化率,降低硫酸用量,以及在水解过程中添加无机盐和絮凝剂促进硫酸氧钛的水解。另外,罗培强等^[17]于 2022 年提出的抗坏血酸+硫酸浸出高炉渣-树脂吸附-水解的方法制备钛白粉的方法具有生产成本低、环境友好且提钛后渣可综合利用等优点,可能会成为未来该领域的一个发展方向。

2.5.2 碳化钛/氯化钛制备技术路线分析

高温碳化和低温氯化技术总体存在电耗高、工艺复杂、工艺周期长等问题,而且低温氯化时氯化残渣难以处理,氯化设备易被腐蚀。

在被引证次数前 10 的专利申请中,涉及提钛制品为碳化钛/氯化钛技术分支的专利申请有 2 件^[22-23],均由攀枝花钢铁公司钢铁研究院申请,该专利技术虽然能够直接利用熔融含钛高炉渣产出四氯化钛,碳化钛转化率可达 94.7%,氯化率大于 85%,能够减少能耗及碳耗,缩短冶炼周期,但是因产品中杂质含量较高,还需经过精制才能用于产生海绵钛或者钛白。

提钛制品为碳化钛/氯化钛技术分支的技术路线仍将以高温还原为基础,未来研发将会围绕高温还原工艺进行,以降低能耗为目标的钛转化率(即

碳化率)和生产效率的提高仍将是研究趋势。

2.5.3 钛及钛合金制备技术分析

在被引证次数前 10 的专利申请中,涉及提钛制品为钛合金的专利申请有 2 件。武汉科技大学柯昌明等^[27]与北京科技大学张国华等^[26]的专利技术均以熔融热还原为工艺基础,通过改变还原剂、工艺参数或其他添加剂等进行钛或钛合金的制备,钛收得率达到 85% 以上。

从现有的专利数据来看,热熔融还原仍是从高炉渣中提取钛合金的主流技术,但由于制备获得的钛硅合金存在应用范围较窄、用量少的问题,还是难以消化大量的含钛高炉渣。未来该技术领域的研究方向还在于通过改进还原剂和还原工艺来获得能广泛应用的纯钛金属或者其他非硅钛合金。比如,北京科技大学刘征健等^[28]提出利用氢作为还原剂,并通过等离子枪送入还原炉内,进而对含钛高炉渣进行还原获得液态金属钛;北京科技大学的焦树强等^[29]提出电解含钛渣提取钛的方法,并采用钛高炉渣为原料进行了制取高纯钛的试验。

3 结语

由于含钛高炉渣提钛难度较大,目前各提钛技术路线存在难以产业化的问题,未来含钛高炉渣提钛技术路线仍会有更多的研发空间。提钛制品为二氧化钛技术分支的研发仍是未来的重点,主流工艺技术为选择性析出分离提钛以及酸浸水解湿法冶金提钛,研究方向为通过改善分离或酸浸或水解工艺,

提高提钛效率、降低酸耗和减少对环境的污染;提钛制品为碳化钛/氯化钛技术的技术分支将以高温还原为基础,并以钛转化率(即碳化率)和生产效率的提高为目标开展研究;提钛制品为钛或钛合金的技术分支则需要通过改变还原剂或改进工艺生产金属钛,或拓宽钛合金的产品范围,增加含钛高炉渣的钛资源利用。

[参考文献]

- [1] 郝百川等. 含钛高炉渣的综合利用[J]. 矿产综合利用, 2020(6): 1-2.
HAO Baichuan et al. Comprehensive Utilization of Blast Furnace Slag Containing Titanium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6): 1-2.
- [2] 攀枝花钢城集团有限公司. 高硬度耐磨超高分子量聚乙烯制品及其制备方法; 20181158288. 6[P]. 2018-12-24.
Panzhuhua Steel City Group Co. Ltd. High hardness wear-resistant ultra-high molecular weight polyethylene products and its preparation method; 20181158288. 6[P]. 2018-12-24.
- [3] 攀枝花环业冶金渣开发有限责任公司. 一种利用高钛型高炉渣制备除锈砂的方法; 20181146780. 1[P]. 2018-12-03.
Panzhuhua Environment Metallurgical Slag Development Co. Ltd. A method for preparing derusting sand by using high titanium blast furnace slag; 20181146780. 1[P]. 2018-12-03.
- [4] 北京科技大学. 一种生态矿物材料及其制备方法和采用该生态矿物材料对复合污染土壤的修复方法; 202010847102. 2[P]. 2020-08-21.
University of Science and Technology Beijing. An ecological mineral material and its preparation method and the repair method of composite contaminated soil by using this ecological mineral material; 202010847102. 2[P]. 2020-08-21.
- [5] 唐山元力科技有限公司. 重轨钢坯加热过程中高温防脱碳保护涂料及其制备方法和应用; 201910477012. 6[P]. 2019-06-03.
Tangshan Yuanli Technology Co. Ltd. High temperature anti-decarburization protective coating for heavy rail steel billet during heating and its preparation method and application 201910477012. 6[P]. 2019-06-03.
- [6] 东北大学. 从含钛渣中分离钛组分的方法; CN98114444. 6[P]. 1998-11-10.
Northeastern University. A method for separating titanium components from titanium-containing slag; CN98114444. 6[P]. 1998-11-10.
- [7] 张利凡, 丁满堂, 何翠萍, 等. 含钛高炉渣火法提钛[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(10): 94-96.
ZHANG lifan, DING Mantang, HE Cuiping, et al. Extracting titanium from titanium-containing blast furnace slag by pyrometallurgy [J]. China Resource Comprehensive Utilization, 2020, 38(10): 94-96.
- [8] 隋智通. 从含钛高炉渣中分离生产富钛料的方法; 200610134260. 3[P]. 2006-11-14.
SUI Zhitong. A method for separating and producing titanium-rich material from titanium-bearing blast furnace slag; 200610134260. 3[P]. 2006-11-14.
- [9] 隋智通. 从含钛高炉渣中分离出富钛料与夹带铁的方法及所用设备; 201010178916. 8[P]. 2010-05-21.
SUI Zhitong. The method and equipments for separating titanium-rich material and entrained iron from titanium-bearing blast furnace slag; 201010178916. 8[P]. 2010-05-21.
- [10] 重庆市硅酸盐研究所. 用盐酸分解高炉渣制取化工产品的方法; 89105865. 6[P]. 1989-02-20.
Chongqing Silicate Research Institute. A method for preparing chemical products by decomposing blast furnace slag with hydrochloric acid; 89105865. 6[P]. 1989-02-20.
- [11] 四川大学. 用含钛高炉渣制取颜料级钛白粉及粗钛白的方法; 200510021747. 6[P]. 2005-09-27.
Sichuan University. A method for preparing pigment grade titanium dioxide and crude titanium dioxide from titanium-bearing blast furnace slag; 200510021747. 6[P]. 2005-09-27.
- [12] 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; 20.
ZHEN Yulan. A new way of resource utilization of Panzhuhua titanium-bearing blast furnace slag[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016; 20.
- [13] 中南工业大学. 用含钛炼铁高炉渣制取钛白粉的方法; CN86108511[P]. 1986-12-10.
Central South University of Technology. The method of preparing titanium dioxide from titanium-bearing blast furnace slag; CN86108511[P]. 1986-12-10.
- [14] 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, 10(2): 44.
YANG Dejian, LIU Daijun, XU Chenghao. Study on the dip course of PSTC blast furnace slag [J]. Sichuan Chemical Industry, 2007, 10(2): 44.
- [15] 仲斌年, 薛天艳, 胡国平, 等. 磷酸活化焙烧-酸浸法富集低品位还原钛渣[J]. 过程工程学报, 2013, 13(3): 378.
ZHONG Bingnian, XUE Tianyan, HU Guoping, et al. Enrichment of low grade reduced titanium slag by H_3PO_4 activation roasting and acid leaching [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(3): 378.
- [16] 王强, 张庆武. 熔盐法处理富钛渣制备金红石型 TiO_2 [J]. 应用化工, 2008, 37(2): 140.
WANG Qiang, ZHANG Qingwu. Preparation of rutile titanium dioxide from titanium slag using molten method [J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(2): 140.
- [17] 罗培强, 王攀, 罗红莹. 含钛高炉渣湿法提钛工艺[J]. 环境生态学, 2022, 4(4): 115-118.
LUO Peiqiang, WANG Pan, LUO Hongying. Wet extraction of titanium from titanium-bearing blast furnace slag [J]. Environ-

- ment Ecology, 2022, 4(4): 115–118.
- [18] 娄太平, 李玉海, 李辽沙, 等. 含 Ti 高炉渣的氧化与钙钛矿结晶研究[J]. 金属学报, 2000(2): 141–144.
LOU Taiping, LI Yuhai, LI Liaoshao, et al. Study of precipitation of perovskite phase from the oxide slag[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000(2): 141–144.
- [19] 马俊伟, 隋智通, 陈丙辰, 等. 钛渣中钙钛矿的浮选分离及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 171–177.
MA Junwei, SUI Zhitong, CHEN Bingchen, et al. Flotation behavior and mechanism on perovskite in Ti-bearing blast furnace slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 171–177.
- [20] 胡志波, 陈桃, 张子浩, 等. 攀西地区含钛高炉渣中钛的分选研究[J]. 化工矿物与加工, 2021(10): 18–21.
HU Zhibo, ZHANG Tao, ZHANG Zihao, et al. Study on separation of titanium components from titanium-bearing blast furnace slag in Panxi area[J]. Industrial Minerals & Processing, 2021(10): 18–21.
- [21] 王习东, 毛裕文, 谢东生, 等. 还原状态下含钛高炉渣的结晶规律[J]. 华东冶金学院学报, 1993, 10(4): 16–20.
WANG Xidong, MAO Yuwen, XIE Dongsheng. Crystallization behavior of the blast furnace slag with titanium at the reduction state[J]. Journal of East China Institute of Metallurgy, 1993, 10(4): 16–20.
- [22] 冶金工业部攀枝花钢铁公司钢铁研究院. 含钛高炉渣制取四氯化钛的方法: 87107488.5[P]. 1987–10–27.
Iron and Steel Research Institute of Panzhihua Iron and Steel Company, Ministry of Metallurgical Industry. The method for preparation of titanium tetrachloride from titanium-bearing blast furnace slag: 87107488.5[P]. 1987–10–27.
- [23] 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司. 快速还原熔炼含钛炉渣的方法: 201510711318.5[P]. 2015–10–28.
Panzhihua Iron and Steel Research Institute Co. Ltd.. The method of rapid reduction smelting of titanium-containing slag: 201510711318.5[P]. 2015–10–28.
- [24] 侯世喜, 柯昌明, 李有奇, 等. 金属热还原含钛高炉渣制取合金及残渣的研究[J]. 铁合金, 2007(5): 20–23.
Hou Shixi, KE Changming, LI Youqi, et al. Preparation alloy and residue from titanium-bearing blast furnace slag of metal othemic reduction[J]. Ferro-Alloys. 2007(5): 20–23.
- [25] 李祖树, 徐楚韶, 李在妙. 用高炉钛渣冶炼钛硅合金的研究[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 1996(4): 82–86.
LI Zushu, XU chushao, LI Zaimiao. The study on smelting Ti-Si Ferroalloy by DC electrothermal process using PISC blast furnace titaniferous slag. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition). 1996(4): 82–86.
- [26] 北京科技大学. 一种含钛高炉渣铝热法提钛工艺: 201310134315.0[P]. 2013–04–18.
University of Science and Technology Beijing.
- [27] 武汉科技大学. 利用含钛炉渣制备钛及钛合金的方法: 200510019664.3[P]. 2005–10–26.
Wuhan University of Science and Technology. The method of preparing titanium and titanium alloy by using titanium-containing slag: 200510019664.3[P]. 2005–10–26.
- [28] 北京科技大学. 一种基于氢等离子法从含钛高炉渣中提钛的方法: 201911303494.X[P]. 2020–04–03.
University of Science and Technology Beijing. A method for extracting titanium from titanium-bearing blast furnace slag based on hydrogen plasma method: 201911303494.X[P]. 2020–04–03.
- [29] 北京科技大学. 一种含钛渣电解提取钛的方法: 201611033596.0[P]. 2016–11–23.
University of Science and Technology Beijing. A method for electrolytic extraction of titanium from titanium-containing slag: 201611033596.0[P]. 2016–11–23.
- [30] 清华大学等. 一种由含钛的高炉渣制备高纯二氧化钛的方法: 202010787454.3[P]. 2020–08–07.
Tsinghua University, et al. A method for preparing high purity titanium dioxide from blast furnace slag containing titanium: 202010787454.3[P]. 2020–08–07.

The titanium recovery technology and patent analysis of titanium bearing blast furnace slag

WANG Yu

(China National Intellectual Property Administration, Beijing 102206, China)

Abstract: About 4 million tons of titanium-bearing blast furnace slag is produced domestically each year, and currently stockpiles have been exceeded 80 million tons. TiO_2 content in the titanium-bearing high slag from west region of Panzhihua is greater than 20% and has higher utilization value. Currently extracted titanium products mainly include the following several technical branches: the preparation of TiO_2 , the preparation of TiC/TiCl_4 and the preparation of titanium alloys. Technical introduction and state of application of the three technical branches are described herein. Patent application, applicant type, the main applicant, international patent classification and cited times are analyzed from the patent perspective. On this basis, research and judgment of the future

development of titanium extraction technology on the titanium bearing blast furnace slag are made. The technical research on the Ti-extracting product with TiO_2 will be the focus in the future, technology of Ti-extracting by selective precipitation separation or by acid soak hydrolysis hydrometallurgy will be the main process technology, and improving efficiency of Ti-extracting, or reducing acid consumption or pollution on environment by improving process of separation, acid leaching or hydrolysis will be the main direction of researching; The technical research on the Ti-extracting product with $TiC/TiCl_4$ will be based on high temperature reduction, and will be purposed on improving titanium conversion efficiency and production efficiency. The technical research on the Ti-extracting product with Ti alloy will be focused on changing reducing agent, improving process of producing metal Ti, or widening the product range of Ti alloy.

Key words: titanium bearing blast furnace slag; Ti recovery; patent analysis; cited times; direction of researching and development

持续夯实资源供应保障“内功” 中国五矿上半年生产经营交出亮眼答卷

今年上半年,中国五矿心无旁骛狠抓主业,全力加快金属矿业找矿步伐。勘查找矿取得重大突破,资源接续捷报频传:巴基斯坦锡亚迪克铜矿勘探获得大型铜矿;秘鲁邦巴斯铜矿勘探获得厚大铜钼矿体,规模达到大型以上;百年老矿湖南水口山先后勘探获得中大型铅锌金银矿以及厚大富铁铜矿体,为成矿理论创新、为国家新一轮找矿作出先行示范;矿山生产建设平稳推进,邦巴斯铜精矿、巴新瑞木钴、镍销量分别同比增长109%、211%、56%;五矿盐湖Ⅱ矿层卤水开采项目提前建成投产,龙江石墨矿采选和球形项目局部带料试车,陈台沟铁矿开工建设,康家湾矿技术升级改造按期推进;资源贸易加速拓展,与必和必拓、巴西布里提拉马公司、紫金矿业等国际知名企业深度合作,曹妃甸亿吨级国际矿石交易中心精混产品经营量同比提升20%。

冶金建设方面,持续引领钢铁冶金发展,钢铁冶金“绿色低碳氢冶金技术及关键装备研发”项目打破国外垄断,在山西晋钢首台套示范成功;高炉煤气全硫脱除技术项目通过专家全面论证;转炉烟气余热回收及除尘项目成功在建龙西钢、本钢板材实施,经济与节能效益双提升;冶金全流程智能工厂系统解决方案落地湖南衡钢。上半年,中国五矿工程建设新签合同额同比增长10%，“高新综大”项目市场开拓取得新突破,连续中标云南德胜钢铁钒钛金属生态产业园、安徽芜湖新型显示生产线、和平湾生态科创示范区、遂宁至重庆高速公路扩容工程等项目。

新能源材料方面,碳酸锂产量提升成本降低,硫酸镍产量同比增长50%以上,新能源电池回收量同比增长44%,超高镍、中高镍三元产品技术达行业领先水平,华北铝业全部完成新建冷轧和铝箔轧机试生产,有力地承担了新能源电池材料战略性新兴产业任务。金属材料方面,数控刀具、钨钼制品、粉末制品产量稳步提升,球齿产品入选工业和信息化部2022年度绿色制造名单,所属株硬公司入选国务院国资委创建世界一流专精特新示范企业。硅基材料方面,形成独具优势的硅基材料技术谱系和关键核心技术体系,与多家重点企业客户签订价值链合作协议,并成为知名跨国企业在国内唯一或最大的供应商。

科技创新引领全面强化。中国五矿深入对接国家重大战略需求,牵头深海、深部矿产资源勘探开发2个方向,参与地下空间利用、前沿材料等5个方向的未来产业任务;牵头建设的国家战略性新兴产业高效开发技术创新中心通过科技部专家论证,依托中硅高科组建的国家能源金属资源与新材料重点实验室获得国家能源局批准设立;12项科技成果在国家生态环境科技成果转化平台上线推广。

(资料来源:中国有色金属报)