

# 盐酸直接浸出高钛型高炉渣

贾 峰<sup>1</sup> 刘 荣<sup>1,2</sup> 杨 铭<sup>3</sup>

(1. 南京师范大学 能源与机械工程学院 江苏 南京 210042)

(2. 南京师范大学 地理科学学院 江苏 南京 210046)

(3. 南京工程学院 机械工程学院 江苏 南京 211167)

**[摘要]** 基于  $\text{TiO}_2$  不易溶于盐酸,采用盐酸在不同条件下直接浸出高钛型高炉渣,分析了不同的原料粒度、加热温度、酸渣比、盐酸浓度和反应时间对酸浸渣中  $\text{TiO}_2$  含量及物相组成的影响,并使用正交试验方法找出最佳反应条件及影响因素的顺序. 研究表明:在原料粒度  $120 \sim 180 \mu\text{m}$ 、加热温度  $95^\circ\text{C}$ 、酸渣比  $1.5:1$ 、盐酸浓度  $8 \text{ mol/L}$ 、反应时间  $4 \text{ h}$  条件下,  $\text{Mg}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  等元素酸解充分,获得  $\text{TiO}_2$  含量超过  $45\%$  的酸浸渣. 经表征分析浸出渣中钛主要以钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )和偏钛酸( $\text{H}_2\text{TiO}_3$ )结构形式出现. 由于钙钛矿反应活性差和透辉石酸解生成硅酸胶体覆盖在炉渣表面,  $4 \text{ h}$  以后  $\text{TiO}_2$  含量没有明显变化. 分析高钛型高炉渣中各物相的浸出速率由快到慢依次为:尖晶石、透辉石、钙钛矿.

**[关键词]** 高钛型高炉渣 盐酸浸出 酸浸渣 正交试验法

**[中图分类号]** TF111.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2012)02-0043-07

## Leaching of High-Ti-Bearing Blast-Furnace Slag Directly in Hydrochloric Acid

Jia Feng<sup>1</sup>, Liu Rong<sup>1,2</sup>, Yang Ming<sup>3</sup>

(1. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

(2. School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(3. School of Mechanical Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

**Abstract:** Based on the reactive differences of titan and other elements to hydrochloric acid, the Ti-bearing blast-furnace slag was leached directly with hydrochloric acid in different conditions. The effect of the particle size, heating temperature, the ratio of acid and slag, hydrochloric acid concentration and reactive time on the mass fraction of acid leaching slag were analyzed. Moreover, Orthogonal Test Method was used to identify the optimal reaction conditions and the order of influencing factor. The experimental results show that  $\text{Mg}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  were acid-splitting entirely, and the acid leaching residue can be obtained with over  $45\%$   $\text{TiO}_2$  at the conditions that the particle size is of  $120 \sim 180 \mu\text{m}$ , heating temperature is of  $95^\circ\text{C}$ , the ratio of acid and slag is of  $1.5:1$ , hydrochloric acid concentration is of  $8 \text{ mol/L}$  and reactive time is of  $4 \text{ h}$ , the titania mainly consists in unreacted  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  by representational analysis. After four hours, the percentage of  $\text{TiO}_2$  showed no significant changes due to lower reactivity of the perovskite and the coverage of silicic acid from the acidolysis of diopside. The dissolution rate of differently phase compositions in slag descended in the following order of spinel, diopside and perovskite.

**Key words:** Ti-bearing blast-furnace slag, hydrochloric acid leaching, acid leaching residue, orthogonal test method

我国的钛储量居世界之首,其中攀西地区的钒钛磁铁矿中钛储量占全国总储量的  $93\%$  以上<sup>[1]</sup>. 钒钛磁铁矿经选矿处理,约  $46\%$  的  $\text{TiO}_2$  进入磁选尾矿中,通过浮选技术可实现部分回收,其余的存在于铁精矿中,通过烧结、高炉冶炼后绝大部分进入高炉渣,形成  $\text{TiO}_2$  含量达  $20\% \sim 26\%$  的高钛型高炉渣,目前已堆放约  $6 \times 10^7 \text{ t}$ ,并仍以每年约  $3.6 \times 10^6 \text{ t}$  的速度增加,既浪费了资源又占用土地、污染环境<sup>[2]</sup>. 普通高炉渣

收稿日期: 2012-03-01.

基金项目: 江苏省 2011 年度普通高校研究生科研创新计划( CXLX11\_0888 ).

通讯联系人: 刘 荣,博士,副教授,研究方向: 环境材料制备及加工工艺. E-mail: liurongle@163.com

一般作为建筑材料用于水泥掺合料和混凝土中骨料,但高钛型高炉渣掺入水泥中不仅降低水泥和混凝土材料的性能,而且造成钛资源的浪费<sup>[3]</sup>。为开发利用高钛型高炉渣,科学工作者进行了大量研究。隋智通<sup>[4]</sup>提出向高炉渣中添加钢渣、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等实现冶金改性,使渣中TiO<sub>2</sub>进入钙钛矿相中,钛富集度达80%,但钙钛矿与尖晶石共生,选矿困难;高钛型高炉渣高温碳化-低温选择性氯化制取TiCl<sub>4</sub>,氯化残渣制水泥,能解决低品位钛提取技术问题,然而碳化过程电耗过高,工艺条件苛刻,大型化工业应用困难<sup>[5]</sup>;采用提取高炉渣中的钛可制取钛硅合金,但该技术尚未能找到合适的还原剂来优化冶炼参数,难于实现工业化生产<sup>[6,7]</sup>;采用浓硫酸分解高钛型高炉渣工艺中所得钛液杂质较多,水解煅烧后钛白质量不高<sup>[8,9]</sup>。

在盐酸酸浸高炉渣的研究中,通常以研究钛元素的浸出为主而忽略了其他元素的变化,特别是含量很高的硅元素的浸出行为,导致缺乏对酸浸结果的合理分析<sup>[10-12]</sup>。因此,本工作采用盐酸直接浸取高钛型高炉渣,通过分析原料粒度、加热温度、酸渣比、盐酸浓度及反应时间对酸浸渣中TiO<sub>2</sub>含量、物相结构、颗粒大小和硅浸出行为的影响,制备出含钛量高、物相结构稳定的酸浸渣,为后续光催化反应准备材料。

## 1 实验

### 1.1 实验原料及设备

实验原料:高钛型高炉渣(四川攀枝花钢铁集团),其化学成分见表1。经破碎、筛分后待用;实验试剂:分析纯盐酸(南京化学试剂有限公司),去离子水;实验设备:HJ-4型多头磁力加热搅拌器(常州国华电器有限公司),SX<sub>2</sub>-4-10型高温箱型电炉(上海博迅实业有限公司),DHG-9146A型热电恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

表1 高钛型高炉渣的化学成分(% ,质量分数)

Table 1 Chemical composition of Ti-bearing blast furnace slag(% ,mass fraction)

TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TFe	Others
23.15	20.12	8.74	15.13	23.50	4.15	5.12

### 1.2 实验方法

根据实验所需酸渣比量取一定体积分析纯盐酸加入密闭反应器中,采用磁力搅拌,加热至指定温度。将称量好的高炉渣加入反应器中,经一定时间的酸浸反应后,取出料浆进行过滤,滤渣经去离子水洗涤、烘干、研磨后制得酸浸渣进行表征分析,其工艺流程如图1所示。

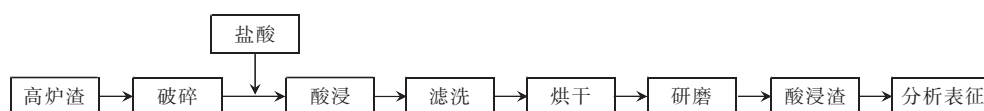


图1 盐酸酸浸工艺流程图

Fig.1 The flow chart of hydrochloric acid leaching process

### 1.3 分析与表征

采用铝片还原高铁溶液滴定法(CSM 08 01 22 01—2005)测定渣中TiO<sub>2</sub>含量;采用EDTA络合滴定法(CSM08 01 91 01—2005)测定渣中CaO、MgO含量;采用高氯酸脱水重量法(CSM08 01 14 01—2005)测定SiO<sub>2</sub>含量;采用强碱分离EDTA络合滴定法(CSM08 01 13 01—2005)测定Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量;采用重铬酸钾直接滴定法(CSM08 01 26 01—2005)测定全铁含量<sup>[13]</sup>。

X射线衍射分析采用D/max-2500/PC型转靶X射线衍射仪。

扫描电镜及能谱分析采用JSM-5610LV扫描电镜与Noran-Vantage型X射线能谱仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸浸工艺条件对酸浸渣中TiO<sub>2</sub>含量的影响

#### 2.1.1 原料粒度的影响

对粒度分别为830~2360 μm、380~830 μm、180~380 μm、120~180 μm以及120 μm以下的高炉渣进行酸浸反应,在加热温度为95℃;酸渣比为1.5:1;盐酸浓度为8 mol/L;反应时间为4 h的条件下,考察原料粒度对高炉渣在盐酸中浸出行为的影响,结果如图2所示。

由图2可知,随着原料粒度的减小,酸浸渣中TiO<sub>2</sub>含量出现先增加后减小的趋势。当原料粒度为120

~180  $\mu\text{m}$  时,  $\text{TiO}_2$  含量达到最大值; 当原料粒度小于 120  $\mu\text{m}$  时,  $\text{TiO}_2$  含量明显下降. 这是因为高炉渣与盐酸反应属于在高炉渣表面进行的液固反应, 粒度减小增大了接触表面积, 酸解充分, 反应效率高. 当原料粒度小于 120  $\mu\text{m}$  时, 由于反应放热, 容易使细渣粘附在反应器内壁或出现团聚现象, 导致高炉渣与酸接触不充分, 所以 120 ~ 180  $\mu\text{m}$  是比较适宜的原料粒度.

### 2.1.2 加热温度的影响

在原料粒度 120 ~ 180  $\mu\text{m}$ ; 酸渣比为 1.5:1; 盐酸浓度为 8 mol/L; 反应时间为 4 h 的条件下, 考察加热温度对高炉渣在盐酸中浸出行为的影响, 结果如图 3 所示.

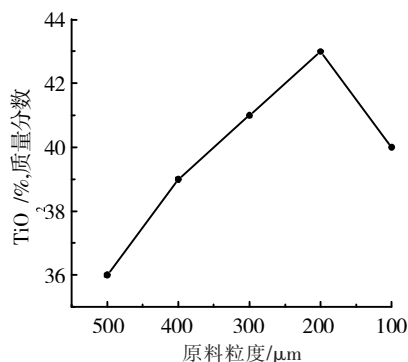


图2 酸浸渣中  $\text{TiO}_2$  含量与原料粒度的关系

Fig.2 Effect of granularity on  $\text{TiO}_2$  content

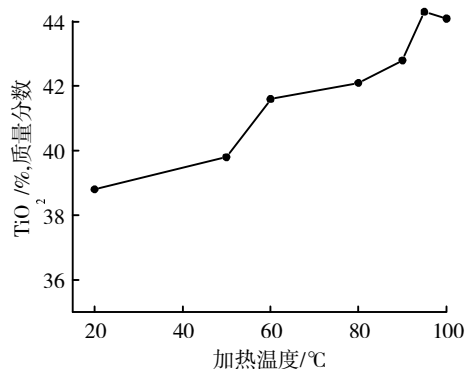
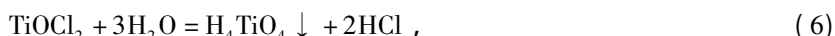
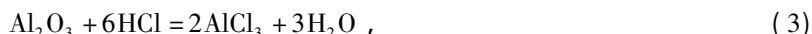


图3 酸浸渣中  $\text{TiO}_2$  含量与加热温度的关系

Fig.3 Effect of heating temperature on  $\text{TiO}_2$  content

由图 3 可知, 随着温度升高, 酸浸渣中  $\text{TiO}_2$  含量逐渐增加, 在 95 $^{\circ}\text{C}$  时达到最大值. 当加热温度低于 60 $^{\circ}\text{C}$  时, 反应速率缓慢; 60 ~ 95 $^{\circ}\text{C}$  范围, 反应速率明显加快. 在化学反应热力学中, 反应物的反应活性随反应温度的升高而升高, 因此随着温度升高, Ca、Mg、Al、Fe 等元素的溶出速率加快, 也会有少量 Ti 浸出生成  $\text{TiOCl}_2$ , 同时  $\text{TiOCl}_2$  会发生水解. 由于高炉渣的成分比较复杂, 现以氧化物的形式表示.



当加热温度在 95 $^{\circ}\text{C}$  时, 虽然  $\text{TiO}_2$  的反应活性很大, 但是其水解率也在最大值附近, 因此在 95 $^{\circ}\text{C}$  时  $\text{TiO}_2$  酸解得到的  $\text{TiOCl}_2$  (见式 5) 的速率接近  $\text{TiOCl}_2$  水解生成  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  (见式 6、7) 的速率, 使得此时酸浸渣中  $\text{TiO}_2$  含量出现最大值. 而当温度高于 95 $^{\circ}\text{C}$  后, 温度变化对 Ca、Mg、Al、Fe 的浸出率的影响不大, 但 Ti 的浸出速度会加快. 所以为了满足  $\text{TiO}_2$  的浸出率最低、其他可溶性杂质浸出率最高的要求, 选择加热温度为 95 $^{\circ}\text{C}$ .

### 2.1.3 酸渣比的影响

配制酸渣比 (mL: g) 分别为 1:1、1.25:1、1.5:1、1.75:1、2:1 的酸浸反应, 在原料粒度为 120 ~ 180  $\mu\text{m}$ , 加热温度为 95 $^{\circ}\text{C}$ ; 盐酸浓度为 8 mol/L; 反应时间为 4 h 的条件下, 考察酸渣比对高炉渣在盐酸中浸出行为的影响, 结果如图 4 所示.

由图 4 可知, 随着酸渣比的增大, 酸浸渣中  $\text{TiO}_2$  含量呈现先增加后减少的趋势. 在盐酸浓度相同时, 用酸量的增加使可溶性杂质浸出越充分, 但过高的酸渣比会造成  $\text{TiO}_2$  酸解 (见式 5) 速率加快, 酸解浸出的  $\text{TiOCl}_2$  在大酸量下水解 (见式 6、7) 受阻. 而且酸渣比高使得酸解液中废酸的浓度升高, 增加后期处理的经济成本. 所以在满足  $\text{TiO}_2$  含量较高要求下, 取较小的酸渣比为宜.

### 2.1.4 盐酸浓度的影响

在原料粒度为 120 ~ 180  $\mu\text{m}$ ; 加热温度为 95 $^{\circ}\text{C}$ ; 酸渣比为 1.5:1; 反应时间为 4 h 的条件下, 考察盐酸

浓度对高炉渣在盐酸中浸出行为的影响 结果如图5所示.

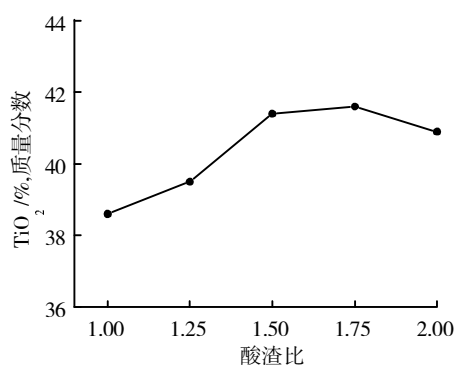


图4 酸浸渣中 TiO<sub>2</sub> 含量与酸渣比的关系

Fig.4 Effect of ratio of acid and slag on TiO<sub>2</sub> content

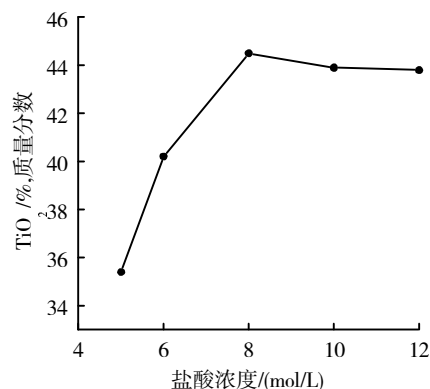


图5 酸浸渣中 TiO<sub>2</sub> 含量与盐酸浓度的关系

Fig.5 Effect of concentration of hydrochloric acid on TiO<sub>2</sub> content

由图5可知,随着盐酸浓度的增加,酸浸渣中 TiO<sub>2</sub> 含量在 8 mol/L 时最高. 盐酸浓度低时,反应较缓慢,反应过程中 TiO<sub>2</sub> 酸解量和 TiOCl<sub>2</sub> 水解量相当,使得滤液中 Ti<sup>4+</sup> 的浓度基本不变,抑制了 TiO<sub>2</sub> 的浸出. 当盐酸浓度超过 8 mol/L 时, TiOCl<sub>2</sub> 水解速率远小于 TiO<sub>2</sub> 的酸解速率,故渣中 TiO<sub>2</sub> 含量出现小幅下降趋势.

### 2.1.5 反应时间的影响

在原料粒度为 120 ~ 180 μm; 加热温度为 95℃; 酸渣比为 1.5:1; 盐酸浓度为 8 mol/L 的条件下,考察反应时间对高炉渣在盐酸中浸出行为的影响,结果如图6所示.

由图6可知,随着反应时间的延长,酸浸渣中 TiO<sub>2</sub> 含量先上升后下降. 当时间超过 4h 后,渣中 TiO<sub>2</sub> 含量开始出现下降趋势. 这是由于 Mg、Al 的浸出率随时间推移而增大,4 h 的浸出率均达到最大值附近,此时 TiO<sub>2</sub> 含量也达到最大值. 继续酸浸会使 CaTiO<sub>3</sub> 中 Ti 浸出.

### 2.2 酸浸工艺正交试验设计与分析

为了确定酸解的最佳工艺条件及过程中各因素的影响顺序,根据单因素试验结果,选定 5 个因素: 原料粒度(A)、加热温度(B)、酸渣比(C)、盐酸浓度(D)和反应时间(E)进行正交试验<sup>[14]</sup>. 试验因素水平及结果分析见表2,上述5个因素的影响结果如图7所示.

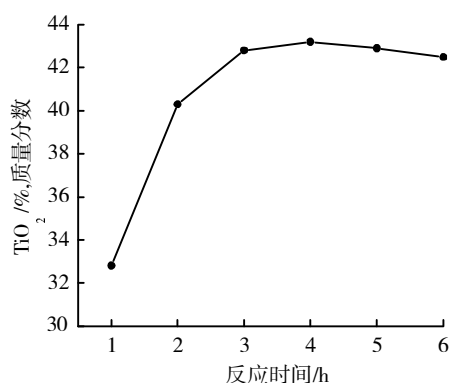


图6 酸浸渣中 TiO<sub>2</sub> 含量与反应时间的关系

Fig.6 Effect of reactive time on TiO<sub>2</sub> content

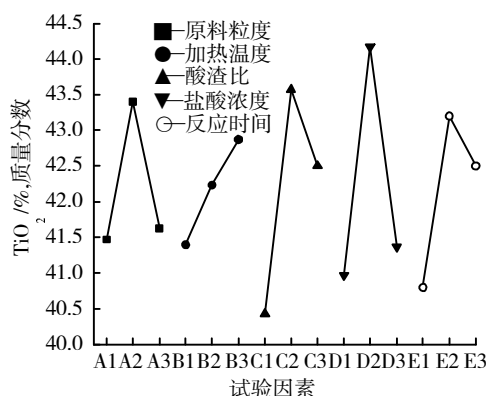


图7 TiO<sub>2</sub> 质量分数与试验因素的关系

Fig.7 Effect of experimental factor on TiO<sub>2</sub> content

从表2和图7可以看出,最佳反应条件为: 原料粒度(A2) 120 ~ 180 μm; 加热温度(B3) 95℃; 酸渣比(C2) 1.5:1; 盐酸浓度(D2) 8 mol/L; 反应时间(E2) 4 h, 获得酸浸渣中 TiO<sub>2</sub> 含量达到 45.5%; 通过极差(R)的大小将试验因素对 TiO<sub>2</sub> 含量的影响排序为: 盐酸浓度(D)、酸渣比(C)、反应时间(E)、原料粒度(A)和加热温度(B).

表 2 正交试验因素与结果分析

Table 2 The factors of orthogonal experiments and results analysis

实验序号	A 原料粒度/ $\mu\text{m}$	B 加热温度/ $^{\circ}\text{C}$	C 酸渣比	D 浓度/mol/L	E 反应时间/h	$\omega(\text{TiO}_2)/\%$
1	180~380(1)	60(1)	1.25:1(1)	6(1)	3(1)	38.9
2	180~380(1)	80(2)	1.5:1(2)	8(2)	4(2)	43.8
3	180~380(1)	95(3)	1.75:1(3)	10(3)	5(3)	41.7
4	120~180(2)	60(1)	1.25:1(1)	10(3)	3(1)	42.1
5	120~180(2)	80(2)	1.75:1(3)	6(1)	5(3)	42.6
6	120~180(2)	95(3)	1.5:1(2)	8(2)	4(2)	45.5
7	<120(3)	60(1)	1.75:1(3)	8(2)	5(3)	43.2
8	<120(3)	80(2)	1.25:1(1)	10(3)	4(2)	40.3
9	<120(3)	95(3)	1.5:1(2)	6(1)	3(1)	41.4
T <sub>1</sub>	124.4	124.2	121.3	122.9	122.4	
T <sub>2</sub>	130.2	126.7	130.7	132.5	129.6	
T <sub>3</sub>	124.9	128.6	127.5	124.1	127.5	
m <sub>1</sub>	41.47	41.4	40.43	40.97	40.8	
m <sub>2</sub>	43.4	42.23	43.57	44.17	43.2	
m <sub>3</sub>	41.63	42.87	42.5	41.37	42.5	
R	1.93	1.47	3.14	3.2	2.4	

## 2.3 高炉渣与酸浸渣的结构表征

### 2.3.1 X 射线衍射(XRD) 分析

图 8 为高炉渣与不同时间酸浸后渣的 XRD 图谱,由图分析得出:原渣中主要物相组成为钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )、钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )、镁铝尖晶石( $\text{MgAlO}_2$ )、攀钛透辉石和富钛透辉石( $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ )<sup>[4,15]</sup>等(见图 8(a)).

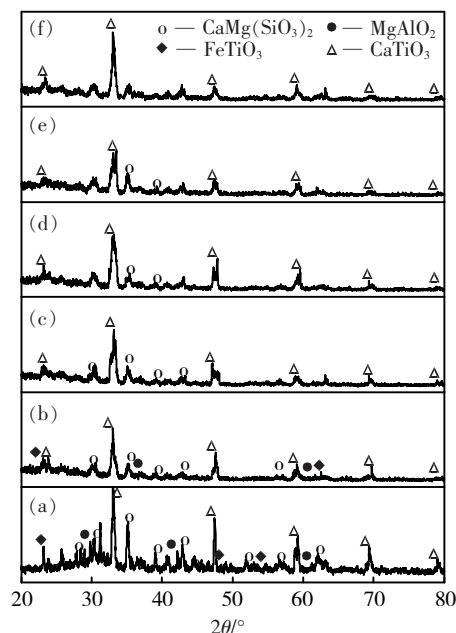
经 2 h 酸浸后,从镁铝尖晶石和钛铁矿的特征衍射峰强度变化可以看出:镁铝尖晶石和钛铁矿已经有部分溶解(见图 8(b));酸浸 3 h 后,镁铝尖晶石和钛铁矿的衍射峰全部消失,说明该物相已经完全溶解进入溶液(见图 8(c));酸浸 4 h 后,钙钛矿相的衍射峰宽度和强度明显增加,透辉石的衍射峰出现较明显的宽化,可见酸浸渣中主要为  $\text{CaTiO}_3$ ,透辉石量较少(见图 8(d));当酸浸时间延长至 6 h,渣中物相组成没有变化(见图 8(f)).从整个反应过程的图谱可以看出:在  $2\theta$  为  $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$  之间存在弥散峰,这是因为酸浸渣中富含无定形的非晶态  $\text{SiO}_2$ .

由此分析得出:高钛型高炉渣中各物相的浸出速度先后顺序为镁铝尖晶石、钛铁矿、透辉石和钙钛矿.根据炉渣物相的化学组成可以知道,高炉渣中 Mg、Fe、Mn 等杂质的浸出速率超过 Ti 的速率.由于高炉渣中含硅量较高且不溶于盐酸,使得透辉石优先酸解析出的硅酸附着在炉渣表面,影响后续钙钛矿的浸出行为.另外,图谱中均未出现锐钛型和金红石  $\text{TiO}_2$  的衍射峰,结合整个浸出过程中  $\text{TiO}_2$  含量的变化(见图 2~6)可以断定整个浸出过程中测定的  $\text{TiO}_2$  主要来源于钙钛矿和钛液水解生成的偏钛酸.

### 2.3.2 扫描电镜(SEM) 分析

图 9 为高炉渣及不同时间酸浸后渣的 SEM 照片.

由图 9(a)可知,高炉渣为表面不规则的疏松大颗粒,由于酸浸反应中各元素的溶解速度不同,在酸浸渣表面形成凹槽和凸起(见图 9(b)和(c)),凹槽主要是由锰铁尖晶石、钛铁矿和透辉石的快速溶解造成,

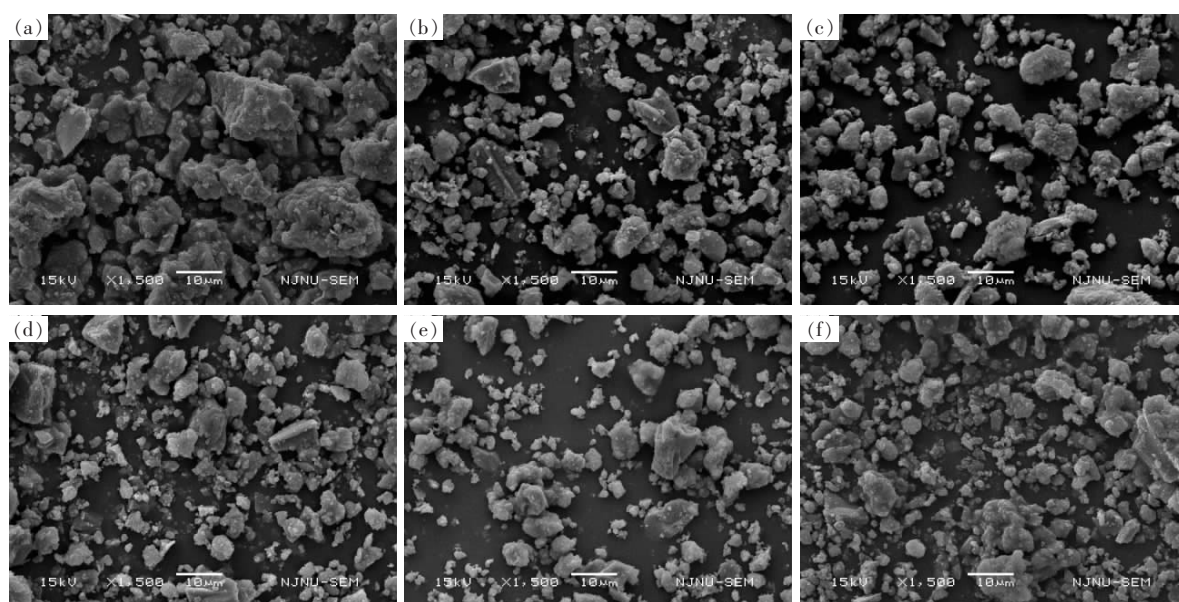


酸浸时间:(a) 0 h;(b) 2 h;(c) 3 h;(d) 4 h;  
(e) 5 h;(f) 6 h  
(酸浸条件:原料粒度 120~180  $\mu\text{m}$ ;加热温度  
95 $^{\circ}\text{C}$ ;酸渣比 1.5:1;盐酸浓度 8 mol/L)

图 8 高钛型高炉渣与不同时间下酸浸渣的 XRD 谱  
Fig.8 XRD patterns of Ti-bearing slag and acid-leaching residues under different times



凸起是析出的硅酸附着在颗粒表面所致. 随着杂质的不断浸出, 高炉渣粒径减小, 颗粒粒径减小(见图9(d)). 但随着含硅矿物透辉石的溶解, 析出的具有粘附性的硅酸会包裹小颗粒, 出现相互粘结团聚现象(见图9(e)和(f)). 根据XRD分析, 破碎形成的小颗粒以浸出速度最慢的钙钛矿为主. 结合图2~6可以看出, 随着反应进行,  $\text{TiO}_2$  含量有所降低, 说明有钛浸出到溶液中, 钛的浸出来源于两部分: 一是少量未破碎的大颗粒中钛的浸出; 二是破碎成的大量小颗粒中钛的浸出, 因为小颗粒的比表面积大, 钛后期的浸出主要来源于这部分. 同时, 反应后期钛的浸出速度缓慢, 主要是因为钙钛矿的反应活性差和硅酸的包裹作用, 但  $\text{TiO}_2$  含量仍有小幅下降, 说明硅酸的附着包裹不能完全阻止钛的浸出. 硅在酸浸过程中的变化可以从浸出料浆的固液分离特性来分析, 随酸解反应的进行, 高炉渣破碎成细小颗粒, 透辉石酸解析出大量硅酸胶体进入溶液, 不断搅拌加速了硅酸的凝聚并从溶液中析出, 出现白色凝胶状沉淀, 附着在颗粒表面造成团聚, 引起后期反应缓慢.



酸浸时间: (a) 0 h; (b) 2 h; (c) 3 h; (d) 4 h; (e) 5 h; (f) 6 h  
(酸浸条件: 原料粒度 120~180  $\mu\text{m}$ ; 加热温度 95 $^{\circ}\text{C}$ ; 酸渣比 1.5:1; 盐酸浓度 8 mol/L)

图9 高钛型高炉渣及其不同时间下酸浸渣的SEM像

Fig.9 SEM images of Ti-bearing slag and acid-leaching residues under different times

### 3 结论

(1) 制备富钛酸浸渣的最佳工艺条件为: 原料粒度 120~180  $\mu\text{m}$ ; 加热温度 95 $^{\circ}\text{C}$ ; 酸渣比 1.5:1; 盐酸浓度 8 mol/L; 反应时间 4 h, 可获得  $\text{TiO}_2$  含量超过 45% 的酸浸渣.

(2) 用正交试验方法分析得出酸浸条件对  $\text{TiO}_2$  含量影响的先后顺序为: 盐酸浓度、酸渣比、反应时间、原料粒度、加热温度.

(3) 盐酸直接浸出高钛型高炉渣的过程中, 各物相浸出速度由快到慢依次为镁铝尖晶石、钛铁矿、透辉石和钙钛矿. 透辉石酸解析出硅酸覆盖在未反应的高炉渣表面, 而且由于钙钛矿反应活性差, 使得钙钛矿浸出速度缓慢.

### [参考文献] (References)

[1] 李大成, 刘恒, 周大利. 钛冶炼工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 11-15.

Li Dacheng, Liu Heng, Zhou Dali. Titanium Smelting Process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 11-15. (in Chinese)

[2] 李兴华, 蒲江涛. 攀枝花高钛型高炉渣综合利用研究最新进展[J]. 钢铁钒钛, 2011, 32(2): 10-14.

Li Xinghua, Pu Jiangtao. The latest developments of integrated utilization on panzhihua high titanium-bearing BF slag[J]. Iron

- Steel Vanadium Titanium 2011 32(2): 10-14. (in Chinese)
- [3] 刘松利, 张雪峰. 攀枝花高钛型高炉渣综合利用的进展与展望[J]. 攀枝花技术与信息 2010 35(3): 1-4.  
Liu Songli, Zhang Xuefeng. Panzhihua high titanium blast furnace slag comprehensive utilization progress and prospect [J]. Panzhihua Sci-Tech and Information 2010 35(3): 1-4. (in Chinese)
- [4] 隋智通, 郭振中, 张力, 等. 含钛高炉渣中钛组分的绿色分离技术[J]. 材料与冶金学报 2006 5(2): 93-97.  
Sui Zhitong, Guo Zhenzhong, Zhang Li, et al. Green separation technique of Ti component from Ti-bearing blast-furnace slag [J]. Journal of Materials and Metallurgy 2006 5(2): 93-97. (in Chinese)
- [5] 攀钢集团研究院有限公司. 碳化渣低温选择性氯化制备  $\text{TiCl}_4$  工艺及装备研究[C]// 攀枝花: 高钛型高炉渣综合利用学术研讨会论文集 2010: 11-23.  
Pangang Group Research Institute Co., Ltd.. Research on process and equipments of selective chlorination of carbonized Pangang BF slag [C]// Panzhihua: Papers of the 2010's Conference on Integrated Utilization on Panzhihua High Titanium-bearing BF Slag 2010: 11-23. (in Chinese)
- [6] 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 othermic reduction [J]. Ferro-Alloys 2007(5): 20-23. (in Chinese)
- [7] 柯昌明, 韩兵强, 魏耀武, 等. 高钛型高炉渣等离子熔融还原法提钛研究[C]// 攀枝花: 高钛型高炉渣综合利用学术研讨会论文集 2010: 43-48.  
Ke Changming, Han Bingqiang, Wei Yaowu, et al. Extracting titanium by plasma smelting reduction from high titanium-bearing BF slag [C]// Panzhihua: Conference on Integrated Utilization on Panzhihua High Titanium-bearing BF Slag 2010: 43-48. (in Chinese)
- [8] 刘晓华, 隋智通. 含钛高炉渣酸解动力学[J]. 金属学报 2003 39(3): 293-296.  
Liu Xiaohua, Sui Zhitong. Kinetics of leaching Ti-bearing slag by dilute sulphuric acid [J]. Acta Metallurgica Sinica 2003 39(3): 293-296. (in Chinese)
- [9] 王明华, 都兴红, 隋智通.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分解富钛精矿的反应动力学[J]. 中国有色金属学报 2001 11(1): 131-134.  
Wang Minghua, Du Xinghong, Sui Zhitong. Kinetics of acidolysis of rich titanium concentrate by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals 2001 11(1): 131-134. (in Chinese)
- [10] 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(3): 467-470.  
Ma Guangqiang, Zou Min, Zhang Yun, et al. Preparation of Ti-enriched slag from Ti-bearing blast-furnace slag [J]. Chinese Journal of Raremetals 2010 34(3): 467-470. (in Chinese)
- [11] 王曾洁, 张利华, 王海北, 等. 盐酸常压直接浸出攀西地区钛铁矿制备人造金红石[J]. 有色金属 2007 59(4): 108-111.  
Wang Zengjie, Zhang Lihua, Wang Haibei, et al. Ilmenite hydrochloric acid leaching for synthetic rutile preparation [J]. Non-ferrous Metals 2007 59(4): 108-111. (in Chinese)
- [12] 霍红英, 刘国钦, 邹敏, 等. 非水淬高钛型高炉渣的综合利用研究[J]. 湿法冶金 2010 29(1): 44-48.  
Huo Hongying, Liu Guoqin, Zou Min, et al. Studies on comprehensive utilization of air-cooled high ti-bearing blast-furnace slag [J]. Hydrometallurgy of China 2010 29(1): 44-48. (in Chinese)
- [13] 王海舟. 炉渣分析[M]. 北京: 科学出版社 2006: 51-191.  
Wang Haizhou. Slag Analysis [M]. Beijing: Science Press 2006: 51-191. (in Chinese)
- [14] 方开泰. 正交与均匀试验设计[M]. 北京: 科学出版社 2001: 35-56.  
Fang Kaitai. Orthogonal and Uniform Test Design [M]. Beijing: Science Press 2001: 35-56. (in Chinese)
- [15] 吴本羨. 攀枝花钒钛磁铁矿工艺矿物学[M]. 成都: 四川科学技术出版社 1998: 151-166.  
Wu Benxian. Panzhihua Vanadium Titanium Magnetite Processing Mineralogy [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press 1998: 151-166. (in Chinese)

[责任编辑: 刘 健]