从含钛高炉渣中湿法提取钛研究进展

张　悦,李艾彤,刘佳欣,姚淑霞,张尊举

(河北环境工程学院 环境技术研究与实验中心,河北 秦皇岛　066102)

摘要:含钛高炉渣的处理和资源化利用是钢铁工业环境保护的研究焦点和难点。综述了从含钛高炉渣中湿法提取钛的研究进展,分析了硫酸浸出法、盐酸浸出法、有机酸浸出法、硫酸铵熔融法、氯化铵焙烧法、碱熔融法处理含钛高炉渣的原理、工艺特点、处理效果、存在问题、工业化前景,以及对环境产生的影响,并对含钛高炉渣湿法提取钛的技术要求和发展方向进行了展望。

关键词:含钛高炉渣;提取;富集;钛资源;综合利用;进展;发展方向

中图分类号:TF803.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)01-0010-08

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.01.002

我国四川攀枝花和河北承德地区蕴藏丰富的钒钛磁铁矿,其冶炼过程中会排放大量含钛高炉渣。目前,这些含钛高炉渣以堆放为主,不仅占用大量土地,造成资源浪费,同时还会污染环境[1]。与其他常见高炉渣相比,含钛高炉渣具有一定特性,导致不能将其直接用于生产水泥,一定程度上限制了该利用途径。

针对含钛高炉渣的综合利用问题,已开展了大量研究,按其基本原理可分为两大类:第一类是部分利用炉渣,通过湿法及火法工艺提取其中的有价组分,如硫酸法提取钪、钛、镁和铝等金属,制取硅钛铝合金、硅钛合金、钛白和人造金红石等,此类工艺的钛回收率较高,但易产生副产物和二次污染,部分工艺流程长、反应温度高、能耗高,部分产品市场规模小;第二类则是整体利用炉渣,将炉渣制成卫生瓷板、瓷砖、釉石砖、微晶铸石、微晶玻璃、耐火材料及陶瓷材料[2-4],此类工艺较简单,不产生新的废弃物,产品市场规模较大,但未能回收炉渣中的钛,造成钛资源浪费,且经济效益不明显。与火法工艺相比,湿法工艺对钛的提取率更高,反应温度更低,能耗也更低,更符合低碳环保要求[1,3,5]。本文综述了近 10 余年含钛高炉渣湿法提取钛工艺的研究进展,对比分析了其特点、效果、存在的问题、工业化前景及对环境产生的影响,讨论了其技术要求和发展方向,以期为含钛高炉渣中钛资源的回收提供参考。

1　从含钛高炉渣中湿法提取钛工艺

1.1　硫酸浸出法

采用硫酸浸出含钛高炉渣时,在加热条件下,硫酸会与渣中矿物组分反应生成金属的硫酸盐。以+2 价金属 M 为例,其反应式为:

$$MO+H_2SO_4=\!=\!=MSO_4+H_2O \quad (1)$$

反应后过滤,滤液经加热水解得到偏钛酸,偏钛酸经洗涤、干燥、煅烧可制得二氧化钛。

Wang Y. 等[5]研究用硫酸处理含钛高炉渣。结果表明:酸解过程受内扩散控制,酸解温度、酸渣体积质量比和含钛高炉渣粒径与金属的提取率呈正相关;在炉渣粒径 150 μm、酸渣体积质量比为 1.4/1、酸解温度 130 ℃、反应时间 40 min 条件下,炉渣中钛、镁和铝提取率分别为 82.85%、93.16%和96.96%,浸出渣中 TiO_2 含量为5.26%。该工艺反应条件较温和,但钛提取率仍需提高。由于缓冷含钛高炉渣结构致密,且其中钙钛矿结晶程度高,与硫酸反应活性较低,反应生成的硫酸钙微溶于水,覆盖于未反应的炉渣表面,会阻止反应进行,影响钛浸出率。为提高浸出率,可进行研磨或水淬预处理。

收稿日期:2025-03-23;**修订日期**:2025-08-25

基金项目:河北省教育厅科学研究项目资助(ZC2023059)。

第一作者简介:张悦(1982—),男,博士,实验师,主要研究方向为固体废弃物资源化。

Wang L. 等[6]研究了用硫酸处理粒度为 75 μm的水淬含钛高炉渣。结果表明：适宜工艺条件为硫酸质量浓度 70%，液固体积质量比 1.4/1，反应温度 250 ℃，反应时间 2 h；该条件下，炉渣中钛、铝、镁和硅浸出率分别为 85.96%、81.17%、93.82%和 3.18%；浸出过程中，反应进行较快并放热，有利于水分蒸发，使硅形成无定形二氧化硅，降低硅浸出率，进而降低浸出液中硅酸浓度。浸出液中的硅酸在后续水解过程中会形成难溶性二氧化硅并混入偏钛酸，造成煅烧所得二氧化钛产物中二氧化硅含量较高，故须在酸解阶段降低硅浸出率。因此，对于硫酸浸出法，不能仅关注钛浸出率，还应考察炉渣中其他元素浸出率，以及后续分离工序过程，结合化学热力学分析探讨炉渣中各组分的反应活性。

Zhou L. S. 等[7]研究了用 95.0%～98.0%硫酸在 130 ℃下焙烧粒度为 150 μm 的含钛高炉渣，之后再用 5.0%硫酸溶液浸出焙烧产物，通过热力学分析探讨了炉渣中各组分的反应活性。结果表明：在适宜条件下，钛浸出率高于 85%，铝、镁浸出率高于 95%，铁、钙浸出率分别为 45.7%和 24.7%，浸出效果较好；热力学分析结果表明，炉渣中 $Ca_3Al_2O_6$ 和 $Ca_2Al_2SiO_7$ 最易与硫酸反应，其次为 $CaTiO_3$ 和 $CaMgSi_2O_6$，而 $MgSiO_3$ 和 Fe_2O_3 相对较难。这与 Yang Z. Y. 等[8]对含钛高炉渣的热力学分析结果基本一致，即含钛高炉渣中各物相与硫酸的反应由易至难顺序为 $CaTiAl_2O_6>MgAl_2O_4>CaMgSi_2O_6>CaTiO_3>Fe_2O_3>MgTiO_3$。炉渣与硫酸反应的总反应热主要由 $CaTiAl_2O_6$、$CaTiO_3$ 和 $CaMgSi_2O_6$ 贡献。文献[7]和[8]的热力学分析揭示了钛的浸出率低于铝和镁的原因。

唐玉梅等[9]研究了用硫酸浸出水淬含钛高炉渣，结果表明，浸出液中 Ti^{4+} 水解率随 pH、温度升高，以及时间延长而提高。黄晨等[10]也研究了以硫酸处理水淬含钛高炉渣。结果表明：浸出液中 Fe^{3+} 含量较高，其与 Ti^{4+} 浓度比为 0.105；当 pH>1.7 时，Fe^{3+} 开始水解，与 Ti^{4+} 水解存在竞争，导致二氧化钛产物白度下降，因此需尽可能降低炉渣中铁浸出率。

硫酸法对钛的浸出率一般为 80%～85%，钛浸出率较高；但也存在一些缺点：炉渣中硅和铁与硫酸反应分别生成硅酸和 Fe^{3+}，在后续钛液水解过程中易形成难溶性物质并混入偏钛酸，故煅烧所得二氧化钛产物中二氧化硅和氧化铁含量高，影响产物白度[8,10-11]；硫酸需明显过量，导致耗量较大，同时还会产生大量目前难以处理的废酸，易污染环境；酸解时间较长，对设备腐蚀严重。其中废酸对环境的污染问题是限制其工业化应用的主要因素。

1.2　盐酸浸出法

盐酸浸出法处理含钛高炉渣的工艺流程与硫酸浸出法类似，盐酸与含钛高炉渣中的矿物组分在加热条件下发生反应，生成金属的氯化物。反应后过滤，得到滤液和滤渣。以＋2 价金属 M 为例，其反应式为：

$$MO+2HCl=\!=\!=MCl_2+H_2O \qquad (2)$$

马光强等[12]研究了利用炉渣中钙钛矿等组分对盐酸的稳定性存在差异，选择性地将含钛高炉渣中的 MgO、CaO 和 Al_2O_3 等酸溶性物质酸解，并通过固液分离得到钛渣。结果表明：在盐酸浓度 6 mol/L、反应温度 90 ℃、反应时间 5 h、酸渣体积质量比为 1.1/1 适宜条件下，炉渣中 MgO、CaO 和 Al_2O_3 浸出率均为 65%以上，钛浸出率为 6%以下，滤渣中 TiO_2 质量分数达 40%以上，主要以 H_2TiO_3、$CaTiO_3$ 形式存在，H_2TiO_3 为浸出液中 $TiOCl_2$ 的水解产物，$CaTiO_3$ 为炉渣成分，化学性质稳定，难以被盐酸分解。该工艺对含钛高炉渣中的钛有富集作用。皇甫林等[13]也研究了用盐酸浸出含钛高炉渣，结果表明，在盐酸质量浓度 4 mol/L、浸出温度 150 ℃、浸出时间 10 h条件下，MgO、CaO 和 Al_2O_3 浸出率在94%～98%之间，浸出渣中 TiO_2、SiO_2、Al_2O_3 总质量分数高于 95%，可作为富钛料。

此外，还有研究人员对经水淬预处理的含钛高炉渣进行了研究。如张鹏等[14]用浓度大于 30%的盐酸浸出水淬含钛高炉渣，在浸出温度 90 ℃、浸出时间 2 h、液固体积质量比 7.5/1 条件下，钛浸出率达 90%。黄先良等[15]也研究用盐酸浸出水淬含钛高炉渣。结果表明：在反应温度 90 ℃、盐酸浓度 33%、液固体积质量比 15/1、反应时间 30 min 条件下，钛浸出率为 75.3%，其中盐酸浓度对钛浸出率影响最大；浸出液经加热水解可得到纯度为 97.7%的二氧化钛。

Liu Y. 等[16]研究了用盐酸浸出含钛高炉渣回收钛和钙。结果表明：适宜条件下，炉渣中

CaO、MgO、Al_2O_3、Fe 和 TiO_2 浸出率分别为 85.87%、73.41%、81.35%、59.08% 和 10.71%，滤渣中 TiO_2 质量分数为 19.8%，高于原料中的 10.4%，得到了有效富集；分别调节滤液 pH 至 2.3、4.8 和 11.2，使硅酸、铁和铝、镁分步沉淀，最后经碳酸化过程可得到碳酸钙。该工艺可在富集炉渣中钛的同时，回收炉渣中的钙，从而提高渣综合利用效果；但由于存在吸附作用，会导致硅、铝和镁的沉淀产物中杂质含量较高。

为提高钛浸出率，有研究人员还提出对含钛高炉渣进行机械活化预处理后再用盐酸浸出，结果表明，未经机械活化和经过机械活化处理的炉渣中钛浸出率分别为 34.19% 和 90.07%[17]。可见，机械活化对炉渣中钛的酸浸有明显促进作用，是一种提高钛浸出率的有效途径。

采用盐酸处理缓冷含钛高炉渣时，由于缓冷渣活性低，其中的钙、镁、铝易溶于盐酸，而钛难溶于盐酸，使得钛富集于渣中，得到富钛料，该特点不同于硫酸浸出法；此外，该工艺中，MgO、CaO 和 Al_2O_3 浸出率难以达到 90%，SiO_2 基本不能浸出，浸出渣中 TiO_2 质量分数一般不高于 40%，对 TiO_2 的富集效果欠佳。采用盐酸处理水淬渣时，因水淬渣活性高，钛也能溶于盐酸，故钛浸出率较高，可用水解法提取二氧化钛。该工艺流程与硫酸浸出法类似，浸出渣产生量较小，但后续处理难度较大。为提高浸出渣中的 TiO_2 含量，马光强等[18]将含钛高炉渣与硼酸按质量比 10∶4.2混合，并在加热至 290 ℃条件下熔融反应 100 min，之后将所得产物破碎，再用 0.1～0.5 mol/L 盐酸浸出，过滤，得到了 TiO_2 质量分数高于 60% 的富钛料。该法是通过硼酸能与含钛高炉渣中 SiO_2 反应并使其溶解实现了提高钛富集效果的目的，硼酸还可循环利用。

盐酸浸出法仍存在一些缺点，主要包括：酸解时间较长，加热条件下盐酸易挥发导致反应后期浓度降低，造成反应速率下降，盐酸得不到充分利用，酸耗量较大；浸出液加热水解过程中，剩余盐酸难以处理或回收利用，且还有大量挥发，造成废气和废酸污染；此外，盐酸对设备腐蚀也较严重。基于以上缺点，目前该法难以实现工业化应用。

1.3 有机酸浸出法

有机酸浸出法处理含钛高炉渣的工艺过程与硫酸浸出法相似，不同之处在于，有机酸浸出法是利用有机酸的酸性和酸根对钛的螯合作用，使有机酸与炉渣中的钙钛矿等反应，生成水溶性的钛螯合物，钛螯合物再经水解制得二氧化钛。

闫柏军等[19]分别研究了采用草酸、枸橼酸等有机酸浸出含钛高炉渣，结果表明，在浸出温度 50～130 ℃、浸出时间 0.5～1.5 h、有机酸质量浓度 15%～25% 条件下，钛浸出率可达 97%，浸出效果较好。王攀等[20-21]研究了用抗坏血酸浸出含钛高炉渣：先用抗坏血酸浸出含钛高炉渣，得到抗坏血酸钛溶液；再通过阳离子交换树脂吸附该溶液中的 Ti^{4+}；之后用硫酸解吸树脂中的钛，得到硫酸钛溶液，最后经水解制得二氧化钛。结果表明，在浸出时间 24 h、抗坏血酸和硫酸质量浓度均为 10% 条件下，钛回收率达 82.94%。该法浸出时间较长，抗坏血酸成本较高，且易被空气氧化，造成损失。

有机酸浸出法是近年来提出的一种新方法。该法反应温度较低，与硫酸和盐酸相比，有机酸更安全，且可部分循环利用；但有机酸成本较高，且草酸浸出钛的同时，会与炉渣中铁、铝、钙和镁反应生成难溶性草酸亚铁、草酸铝、草酸钙和草酸镁，造成草酸损失，同时浸出渣成分也更复杂，不利于后续利用。因此目前该法还无法实现工业化应用。

1.4 硫酸铵熔融法

硫酸铵熔融法是在硫酸浸出法基础上提出的一种新方法。其原理是先将酸性熔剂硫酸铵分解成硫酸氢铵和氨气，再使硫酸氢铵与含钛高炉渣反应生成硫酸铵和金属的硫酸盐。以＋2 价金属 M 为例，其反应式如下：

$$(NH_4)_2SO_4 \xlongequal{} NH_4HSO_4 + NH_3\uparrow \quad (3)$$

$$MO + 2NH_4HSO_4 \xlongequal{} MSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O\uparrow \quad (4)$$

$$TiO_2 + 2NH_4HSO_4 \xlongequal{} TiOSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O\uparrow \quad (5)$$

$$(NH_4)_2SO_4 + NH_4HSO_4 \xlongequal{} (NH_4)_3H(SO_4)_2 \quad (6)$$

$$2NH_4HSO_4 \xlongequal{} (NH_4)_2S_2O_7 + H_2O\uparrow \quad (7)$$

当温度高于 250 ℃，发生反应(3)；继续升高温度，硫酸氢铵呈液态，能穿透矿物晶格与金属发生反应(4)。反应(6)和(7)的产物均能与炉渣中的矿物组分反应，如式(8)～(11)所示。反应(3)和(4)、(5)在一定程度上会循环发生，反应产物含有 NH_4HSO_4、$(NH_4)_2SO_4$ 和金属的硫酸盐[22-24]。

用水浸出上述反应产物时，酸性物质 NH_4HSO_4 可将炉渣中未反应的金属溶解生成金属的硫酸盐，同时有利于抑制 $TiOSO_4$ 的水解。从原理上看，硫酸铵熔融法属酸分解，与硫酸浸出法相似。

$$2MO+(NH_4)_3H(SO_4)_2=\!=\!=2MSO_4+3NH_3\uparrow+2H_2O\uparrow \quad (8)$$

$$2MO+(NH_4)_2S_2O_7=\!=\!=2MSO_4+2NH_3\uparrow+H_2O\uparrow \quad (9)$$

$$2TiO_2+(NH_4)_3H(SO_4)_2=\!=\!=2TiOSO_4+3NH_3\uparrow+2H_2O\uparrow \quad (10)$$

$$2TiO_2+(NH_4)_2S_2O_7=\!=\!=2TiOSO_4+2NH_3\uparrow+H_2O\uparrow \quad (11)$$

用硫酸铵熔融法从含钛高炉渣中提取钛和铝的工艺流程如图 1 所示。

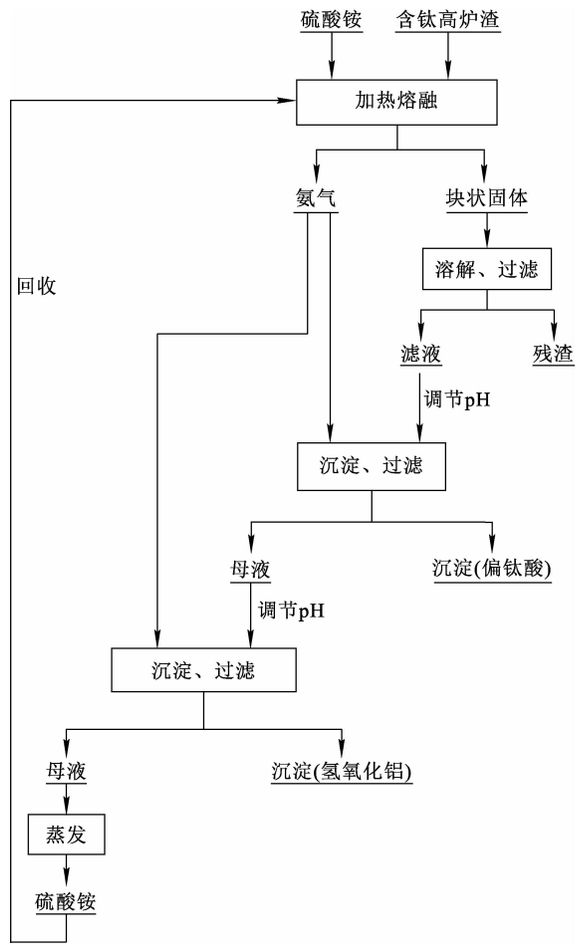


图 1　硫酸铵熔融法工艺流程

Fig. 1　Flowchart for ammonium sulfate roasting method

Zhang Y. 等[22]研究了采用硫酸铵熔融法处理水淬含钛高炉渣，在硫酸铵与水淬渣质量比为 8∶1、反应温度 360 ℃、反应时间 35 min 条件下，钛浸出率为 88%，钛提取效果较好，但硅浸出率也较高，为 23%，不利于后续分离。为进一步提高钛浸出率，Zhang Y.[23]研究了向体系中加入硫酸钾。结果表明：在硫酸铵、硫酸钾与水淬渣质量比为 8∶0.33∶1、反应温度 410 ℃、反应时间 36 min的条件下，水淬渣中钛浸出率可提升至 94.7%，浸出渣中 TiO_2 质量分数为 3.20%，优于硫酸法；为解决浸出液水解过程中铁和硅沉淀问题，向浸出液中加入 EDTA 与 Fe^{3+} 螯合，加入 2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸与硅酸螯合，再用氨水调节 pH，使钛和铝分步沉淀，沉淀率分别为 93.6%和85.6%；二氧化钛和氧化铝产物纯度分别为 96.35%和 80%[25]。该法的优点是能避免大量高浓度强酸的利用，比硫酸浸出法和盐酸浸出法更安全，且反应产生的氨气可回收用于浸出液水解过程调节 pH，钛、铝、镁等能以氢氧化物沉淀形式得到回收；缺点是 EDTA 价格略高，工艺成本较高。

Xiong Y. J. 等[26]将硫酸铵与水淬含钛高炉渣按质量比 2∶1 混合，在 390 ℃下反应 1 h，所得产物用 5%硫酸浸出，钛、镁、铝、钙和硅浸出率分别为 85.0%、94.1%、84.6%、86.9%和 30.3%；之后在 10 ℃下，将浸出液中的铝以硫酸铝铵形式结晶析出，析出率达 84%；再利用 AEO-9 絮凝剂对结晶母液中的可溶性硅酸进行絮凝，得到纯度为 97.37%的微孔 SiO_2，硅回收率为 85%；最终通过水解、煅烧获得纯度为 99.1%的 TiO_2。该法利用硫酸铝铵溶解度低和硅酸的聚合性实现了铝和硅的回收；但钛在硅酸絮凝过程中有损失，且会影响 SiO_2 纯度，此外须通过外加 AEO-9 絮凝剂分离硅，致使成本增加。

Ju J. R. 等[27-28]将硫酸铵与水淬渣按质量比 2.5∶1 混合，在 380 ℃下反应 1.5 h，所得产物以 1 mol/L 硫酸浸出，之后将浸出液沸腾水解、洗涤、煅烧，Ti 水解率达 97.39%，所得 TiO_2 纯度为 96.07%；再通过调节 pH 至 3.80，使 Fe^{3+} 以 $Fe(OH)_3$ 形式沉淀；采用草酸作沉淀剂，使 Mg^{2+} 以 MgC_2O_4 形式沉淀，沉淀率为 97.51%；再调节 pH 至 6.40，使 Al^{3+} 以 $Al(OH)_3$ 形式沉淀，沉淀率达 99.57%；浸出渣中的硫酸钙与氨气和二氧化碳反应转化为硫酸铵和碳酸钙。该工艺能综合回收含钛高炉渣中的钛、铝、镁等金属资源，硫酸

铵也可回收再利用，极大降低了试剂消耗量和废酸、浸出渣产生量；但工艺流程较长，另外采用草酸分离 Mg^{2+} 的经济性还需要进一步验证。

与其他方法相比，采用硫酸铵熔融法处理含钛高炉渣，在物料循环利用、资源回收及环保方面优势明显；但渣中铁和硅浸出率较高，浸出液中铁和硅的分离也需综合考虑。如能解决上述问题，该法有望实现工业化应用。

1.5 氯化铵焙烧法

氯化铵焙烧法是基于盐酸浸出法提出的一种新方法，其原理是将氯化铵在一定温度下焙烧生成氯化氢，再将氯化氢与含钛高炉渣反应，属于酸分解法。该反应体系未达到熔融状态，因此有别于硫酸铵熔融法。谢思源等[29]采用氯化铵焙烧法处理含 20.78% TiO_2 的高炉渣，通过氯化铵活化焙烧处理促进高炉渣内的钙、镁等元素转化为氯化物或简单氧化物的形式，破坏高炉渣内复杂难浸矿相结构，后续通过盐酸浸出，脱除钙、铝、镁等杂质元素，实现渣中钛的富集。该研究结果表明：在焙烧温度 450 ℃、焙烧时间 1 h、氯化铵配比 40%、盐酸浓度 9%、液固体积质量比 5/1、浸出时间 4 h、浸出温度 90 ℃条件下，钙、铝、镁脱除率分别达 73.22%、90.04%、91.39%，钛损失率仅为 0.34%。为进一步提高钛回收率，谢思源等[30]又用响应曲面法对工艺条件进行了优化，验证试验结果表明，在焙烧温度 469 ℃、保温时间 0.97 h、氯化铵配比为 41%优化条件下，铝脱除率可提升至90.39%，渣中 TiO_2 含量也得到明显提升，为 38.39%。该法对钛的富集效果与盐酸浸出法相当，含钛高炉渣中 $CaTiO_3$ 反应活性较差，导致钙浸出率不高，钛浸出率很低，这有别于硫酸铵熔融法。目前对该法的研究仅限于氯化铵焙烧和盐酸浸出过程，未涉及对浸出液的处理和利用；另外，焙烧过程中氯化铵利用率、分解产物氯化氢和氨气能否回收利用，以及浸出过程中盐酸消耗量等问题也有必要进一步考察。总体来讲，目前对该法的研究还很少，还无法实现工业化应用。

1.6 碱熔融法

碱熔融法处理含钛高炉渣是在高温条件下，使氢氧化钠（或碳酸钠）与含钛高炉渣反应生成 Na_2TiO_3、Na_2SiO_3 和 $NaAlO_2$，并根据 3 种产物的溶解性差异，用水浸出 Na_2SiO_3 和 $NaAlO_2$，再用硫酸浸出 Na_2TiO_3，最后经水解得到二氧化钛。以 NaOH 为例，主要发生的反应如下：

$$2NaOH+CaTiO_3 \xlongequal{} Na_2TiO_3+Ca(OH)_2 \quad (12)$$

$$Na_2TiO_3+2H_2SO_4 \xlongequal{} Na_2SO_4+TiOSO_4+2H_2O \quad (13)$$

$$TiOSO_4+2H_2O \xlongequal{} TiO(OH)_2+H_2SO_4 \quad (14)$$

He S. Q. 等[31]将含钛高炉渣与氢氧化钠混合熔融；所得产物再用水浸出，使得炉渣中硅和铝组分以 Na_2SiO_3 和 $NaAlO_2$ 的形式分离提取，而将含钛物相以 Na_2TiO_3 形式富集于渣相；渣相再通过硫酸浸出和水解等工艺处理，得到 H_2TiO_3。该研究结果表明：在熔融温度 500 ℃、熔融时间 2 h 条件下，炉渣中钛回收率为 91%，硅和铝浸出率分别为 45%和 83%，其中硅浸出率较低是由于生成难溶性 Na_2CaSiO_4 所致。有研究[32]表明，用碳酸钠代替氢氧化钠也可达到相似效果，但熔融温度为 900 ℃，熔融时间为 3 h，能耗明显高于氢氧化钠。

Li X. 等[33]研究了用氢氧化钠和氟化钠混合物对含钛高炉渣进行熔融分解。结果表明：在氢氧化钠与氟化钠物质的量比为 3∶1、氢氧化钠与含钛高炉渣质量比为 3∶1、温度 500 ℃条件下熔融，渣中钛物相可转化为 Na_2TiO_3；Na_2TiO_3 再经硫酸分解、水解，可得到纯度为 99%的二氧化钛；氟化钠起到熔剂作用，不加氟化钠和加氟化钠时，炉渣中钛浸出率分别为 72.4%、99.8%。该工艺对钛与铝、铁、硅的分离效果及二氧化钛纯度都明显优于硫酸浸出法和硫酸铵熔融法；但碱、盐和酸的消耗量均较大，酸解时间也较长。另外，氢氧化钠和氟化钠的回收利用难度较大，且氟化钠具有毒性，是该法需要进一步解决和考虑的问题。

碱熔融法对炉渣中钛与铝、铁、硅的分离效果较好，但反应温度明显高于硫酸铵熔融法，会导致钠盐挥发，造成空气污染及设备腐蚀；另外，酸解和水解过程还会产生废渣和废酸，后续处理困难。因此该工艺的工业化应用前景不大。

2 各工艺对比总结

各工艺的试验条件及效果对比见表 1，辅料指浸出剂或熔剂。有机酸浸出法能耗低，钛提取率高，但关于有机酸的回收利用、炉渣中铁和铝等元素的提取率仍需进一步研究；盐酸浸出法和氯化铵焙烧法的钛富集效果较明显，但盐酸浸出法难以实现工业化，氯化铵焙烧法也有待进一步研究；硫酸浸出法和硫酸铵熔融法均需考虑浸出液

中铁和硅分离问题，硫酸铵熔融法可采用氨气调节浸出液 pH，通过分步沉淀回收炉渣中的钛、铝、镁等，且硫酸铵能循环利用，基本可实现无二次污染，与其他方法相比，环保优势明显；碱熔融法对炉渣中钛与铝、铁、硅的分离效果较好，但能耗高，难以实现工业化。

表 1　不同工艺的条件及效果对比

Table 1　Comparison of conditions and effects of each process

工艺	反应温度/℃	反应时间/h	钛提取率/%	辅料加入量及回收难度	二次污染
硫酸浸出	100～250	0.7～2	80～85	大，难以回收	废酸
盐酸浸出	90～150	5～10	90(水淬渣)，≤10(缓冷渣)	大，难以回收	废酸和氯化氢气体
有机酸浸出	50～130	0.5～5	85～99	大，可部分回用	废酸
硫酸铵熔融	320～410	0.6～2	84～95	大，易于回用	基本无
氯化铵焙烧	450～470	1	≤1	大	废酸
碱熔融	500～900	2～3	91～99	大，难以回收	含钠盐废液和废气

3　结论与展望

为使含钛高炉渣得到有效处理和资源化利用，近些年已研究出多种从中分离提取钛的方法，包括硫酸浸出法、盐酸浸出法、有机酸浸出法、硫酸铵熔融法、氯化铵焙烧法、碱熔融法等。但这些工艺都各有利弊，存在的问题主要有：各工艺所用试剂和能源耗量均较大，除硫酸铵易于回收外，其他试剂均难以回收利用，易造成环境污染和设备腐蚀，且工艺流程复杂，成本高；部分工艺的钛提取或富集效果不理想，导致钛总回收率不高；多数工艺仅关注钛资源的回收利用，对炉渣中铁、铝、钙、镁等共生有价组分的分离效果和利用率欠佳，产物纯度不高，鲜有对含钛高炉渣中的钛、铁、铝、钙、镁等金属资源进行高效分离和综合利用的工艺；除硫酸铵熔融法外，其他工艺的研究报道中未提到对提取钛后浸出渣进行妥善处理和利用。另外，目前的研究普遍针对 TiO_2 质量分数为 20% 左右的含钛高炉渣，对 TiO_2 质量分数低于 10% 的含钛高炉渣(如河北承德含钛高炉渣)研究较少。

含钛高炉渣的处理工艺研究应遵循原理可行、工艺简单、经济合理、环境友好的原则，减少出现新的废弃、二次污染和资源浪费。鉴于炉渣中钛的高含量和高价值，富集钛和提取钛是最有潜力的处理途径。以富钛料的形式富集钛，技术上要求工艺对铁、铝、钙、镁等共生组分的分离效果较好，富钛料品位较高；以二氧化钛形式提取钛，要求工艺流程短、能耗低、选择性高，进而对炉渣中各元素的分离效率高，产物纯度高，提取钛后的渣相中二氧化钛含量低，并尽可能回收炉渣中其他组分。总体来看，含钛高炉渣湿法提取钛的发展方向应是探索一种环境污染小、工艺流程短、能耗低、成本低、产品需求量大、辅料可循环利用、能对炉渣中的钛、铁、铝、钙、镁等金属资源进行高效分离和综合利用的新工艺。基于此，建议考虑研究生物湿法冶金等绿色低碳新兴方法。

参考文献：

[1] CAI Y F, SONG N N, YANG Y F, et al. Recent progress of efficient utilization of titanium-bearing blast furnace slag [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(1): 22-31.

[2] LEI Y, SUN L E, MA W H, 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(8): 983-990.

[3] SHI J J, QIU Y C, YU B, et al. Titanium extraction from titania-bearing blast furnace slag: a review[J]. JOM, 2022, 74(2): 654-667.

[4] FAN G Q, WANG M, DANG J, et al. A novel recycling approach for efficient extraction of titanium from high-titanium-bearing blast furnace slag[J]. Waste Management, 2020, 120. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.10.024.

[5] WANG Y, GAO X, HE S Q, et al. Kinetics of extracting valuable components from Ti-bearing blast furnace slag by acidolysis with sulphuric acid [J]. Frontiers in Chemistry, 2024, 12(1): 1-10.

[6] 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.

[7] ZHOU L S, PENG T J, SUN H J, et al. Thermodynamics analysis and experiments on Ti-bearing blast furnace slag leaching enhanced by sulfuric acid roasting [J]. RSC Advances, 2022, 12(54): 34990-35001.

[8] YANG Z Y, YANG F, YI M G, et al. Estimation of reaction heat in Ti-bearing blast furnace slag—sulfuric acid system based on mechanical mixture model[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2021, 38(2): 1247-1252.

[9] 唐玉梅，何思祺，黄晨，等. 高钛高炉渣酸浸液沸腾水解制备偏钛酸的过程动力学研究[J]. 化工矿物与加工，2022，51(1)：1-5.
TANG Yumei, HE Siqi, HUANG Chen, et al. Study on the process kinetics for producing metatitanic acid by boiling hydrolysis of acid leaching liquor from high-titanium blast furnace slag [J]. Industrial Minerals & Processing, 2022, 51(1): 1-5.

[10] 黄晨，何思祺，唐玉梅，等. 高钛高炉渣硫酸酸浸液沸腾水解制备二氧化钛的研究[J]. 钢铁钒钛，2021，42(3)：44-52.
HUANG Chen, HE Siqi, TANG Yumei, et al. Preparation of titanium dioxide from acid leaching solution of high titanium blast furnace slag by boiling hydrolysis[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(3): 44-52.

[11] YANG F, PENG Q G, WANG J, et al. Co-removal of Fe/V impurity in H_2TiO_3 synthesized from Ti-bearing blast furnace slag[J]. Nanomaterials, 2024, 14(12). DOI: 10.3390/nano14010012.

[12] 马光强，邹敏. 用盐酸浸出含钛高炉渣富集钛的试验研究[J]. 湿法冶金，2015，34(1)：46-49.
MA Guangqiang, ZHOU Min. Beneficiation of titanium by leaching of blast furnace slag using hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(1): 46-49.

[13] 皇甫林，姜洋，邱正秋，等. 高钛型高炉渣中 Ca、Mg、Al 元素浸出特性研究[J]. 钢铁钒钛，2023，44(4)：18-24.
HUANGFU Lin, JIANG Yang, QIU Zhengqiu, et al. Research on the leaching characteristics of Ca, Mg, Al elements in high titanium blast furnace slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(4): 18-24.

[14] 张鹏，刘代俊，毛雪华，等. 水淬含钛高炉渣的盐酸浸取研究[J]. 钢铁钒钛，2012，33(5)：6-9.
ZHANG Peng, LIU Daijun, MAO Xuehua, et al. Leaching of water quenched titanium-bearing blast furnace slag in hydrochloric acid [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(5): 6-9.

[15] 黄先良，钟山，唐思扬，等. 盐酸法浸出水淬含钛高炉渣制备高纯金红石型二氧化钛[J]. 钢铁钒钛，2023，44(3)：23-32.
HUANG Xianliang, ZHONG Shan, TANG Siyang, et al. Production of high-purity rutile titanium dioxide by leaching water-quenched titanium-bearing blast furnace slag with hydrochloric acid[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(3): 23-32.

[16] LIU Y, CHEN X G, MAO S D, et al. Extraction of valuable metals from titanium-bearing blast furnace slag by acid leaching[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2024, 39(2): 376-385.

[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, 2023, 9(1): 230-239.

[18] 马光强，程敏，邹敏. 硼酸熔融处理含钛高炉渣制备富钛料的方法：201410154879.5[P]. 2014-04-17.

[19] 闫柏军，董自慧. 一种利用含钛高炉渣制备二氧化钛的方法：202010105920.5[P]. 2020-06-26.

[20] 王攀，罗启贵，杨波，等. 从含钛高炉渣中提取二氧化钛制作钛白粉的方法：202010445780.6[P]. 2020-08-25.

[21] 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]. Environmental Ecology, 2022, 4(4): 115-118.

[22] ZHANG Y, XUE X X, YANG H. Synthesis of foliar fertilizer and Ca-S-Si compound fertilizer from titanium-bearing blast furnace slag [J]. Journal of Environmental Science and Engineering, 2010, 4(2): 30-36.

[23] ZHANG Y. Recovery of titanium from titanium bearing blast furnace slag by sulphate melting[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2014, 53(4): 440-443.

[24] 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.

[25] 张悦，王思佳，薛向欣. 氨水沉淀法由含钛滤液提取二氧化钛[J]. 化工学报，2012，63(10)：3345-3349.
ZHANG Yue, WANG Sijia, XUE Xiangxin. Recovery of titanium dioxide from titanium-bearing solution by using ammonium as precipitant [J]. CIESC Journal, 2012, 63(10): 3345-3349.

[26] 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(9): 2256-2266.

[27] 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.

[28] 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.

[29] 谢思源，蒋伟，汪胜东，等. 含钛高炉渣氯化铵焙烧活化试验[J]. 有色金属(冶炼部分)，2024，71(5)：68-75.
XIE Siyuan，JIANG Wei，WANG Shengdong，et al. Activation test of titanium-bearing blast furnace slag by roasting with ammonium chloride[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)，2024，71(5)：68-75.

[30] 谢思源，蒋训雄，蒋伟，等. 含钛高炉渣氯化铵活化焙烧工艺优化研究[J]. 有色金属工程，2024，14(6)：68-75.
XIE Siyuan，JIANG Xunxiong，JIANG Wei，et al. Optimisation of ammonium chloride activated roasting process for titanium-bearing blast furnace slag[J]. Nonferrous Metals Engineering，2024，14(6)：68-75.

[31] HE S Q，PENG T J，SUN H J. Titanium recovery from Ti-bearing blast furnace slag by alkali calcination and acidolysis[J]. JOM，2019，71(9)：3196-3201.

[32] 何思祺，孙红娟，彭同江，等. 碱法处理含钛高炉渣的矿相变化及工艺条件探索[J]. 钢铁钒钛，2015，36(6)：44-50.
HE Siqi，SUN Hongjuan，PENG Tongjiang，et al. Technological conditions and mineralogical changes of alkaline treatment on Ti-bearing blast furnace slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium，2015，36(6)：44-50.

[33] LI X，YU H H，FANG Z H，et al. Processing of TiO_2 from titanium-bearing blast furnace slag as titanium source[J]. Metalurgija，2016，55(3)：379-381.

Research Progress on Extraction of Titanium from Titanium-bearing Blast Furnace Slag by Hydrometallurgy

ZHANG Yue，LI Aitong，LIU Jiaxin，YAO Shuxia，ZHANG Zunju

(*Center for Environmental Technology Research and Experiment，Hebei University of Environmental Engineering，Qinhuangdao*　066102，*China*)

Abstract：The treatment and resource utilization of titanium-bearing blast furnace slag are the focus and difficult point of research on environmental protection for the iron and steel industry. The research progress on extraction of titanium from titanium-bearing blast furnace slag is reviewed，and the principle，process characteristics，treatment effects，existing problems，industrial prospects and environmental impact of sulfuric acid leaching，hydrochloric acid leaching，organic acid leaching，ammonium sulfate melting，ammonium chloride roasting，alkali melting methods for treatment of titanium-bearing blast furnace slag are analyzed. The technical requirements and development trends of extraction of titanium from titanium-bearing blast furnace slag by hydrometallurgy are prospected.

Key words：titanium-bearing blast furnace slag；extraction；enrichment；titanium resources；comprehensive utilization；progress；developmental orientation