资源环境与节能

碱法处理含钛高炉渣的矿相变化及工艺条件探索

何思祺[1,2]，孙红娟[1,2]，彭同江[1,2]，吴 逍[1,2]

(1. 固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室，四川 绵阳 621010；2. 西南科技大学矿物材料及应用研究所，四川 绵阳 621010)

摘 要： 采用 XRF、XRD 和金相显微镜分析含钛高炉渣的化学成分、物相组成和矿物形态，发现渣中含钛量高达 20%，主要矿物相为钙钛矿、透辉石和镁铝尖晶石，各物相结合紧密、分布均匀。将 Na_2CO_3 与含钛高炉渣进行高温混合焙烧，焙烧熟料用去离子水进行水浸处理，以实现对含钛高炉渣中 Si、Al 组分的提取，同时实现对 Ti 组分的富集，达到分离三种有价组分的目的。通过研究焙烧温度、碱渣质量比和焙烧时间对组分浸取率的影响以及焙烧过程中矿物相的变化，结果表明：在焙烧过程中镁铝尖晶石先于透辉石与助剂 Na_2CO_3 发生反应，而钙钛矿不与 Na_2CO_3 发生反应。优化的焙烧条件为：焙烧温度 900 ℃，碱渣质量比为 2∶1，焙烧反应时间 180 min，此条件下 SiO_2 和 Al_2O_3 的提取率分别达到 47.52% 和 82.97%。

关键词： 含钛高炉渣；加碱焙烧；活化；浸取；组分分离

中图分类号： TF823，X757　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1004-7638(2015)06-0044-07

DOI： 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.009

Technological Conditions and Mineralogical Changes of Alkaline Treatment on Ti-bearing Blast Furnace Slag

He Siqi[1,2], Sun Hongjuan[1,2], Peng Tongjiang[1,2], Wu Xiao[1,2]

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: Ti-bearing blast furnace slag is the industrial waste produced by blast furnace ironmaking in Panzhihua steel plant, and the results of XRD, XRF and metallurgical microscopy analysis of the slag suggest that the main mineral phase includes perovskite, diopside and spinel with 20% of titanium content, and the mineral facies are closely combined. This research adopted alkaline calcinations to dispose the Ti-bearing blast furnace slag and then used deionized water to leach the roasted product for the recovery of SiO_2, Al_2O_3 and the enrichment of titanium component, which can realize separation of the three kinds of valuable component. Through researching the effects of the calcination temperature and time, mass ratio of Na_2CO_3 to slag on the extraction efficiency of SiO_2 and Al_2O_3 and the mineralogical changes in the reaction process, the results show that the spinel precedes diopside to react with Na_2CO_3 but perovskite does not react with the additives. Under the following optimum conditions: calcination temperature 900 ℃, mass ratio of Na_2CO_3 to slag 2∶1 and reaction time 180 min, 47.52% SiO_2 and 82.97% Al_2O_3 can be extracted.

Key words: Ti-bearing blast furnace slag, alkali roasting, activation, leaching, component separation

收稿日期： 2015-04-28

基金项目： 四川省创新团队项目(14TD0012)；西南科技大学研究生创新基金资助项目(14ycx0036)。

作者简介： 何思祺(1989—)，女，四川广安人，硕士生，主要从事尾矿资源化利用相关研究。

0　引言

我国攀西地区蕴藏着丰富的钒钛资源,其中钛主要以钛铁矿的形式存在,经选矿、高炉冶炼后约有 50% 进入高炉渣[1]。攀钢每年大约要产生 300 万 t 这种含钛超过 20% 的高炉渣,目前堆积量已达到 6 000万 t[2],由于含钛高炉渣中含有钛、硅、铝等多种有价组分,得不到合理利用,不仅浪费资源、占用土地,而且污染了环境[3]。

近年来,国内外科研工作者对含钛高炉渣的综合利用,尤其对其中有价组分的分离提取进行了大量研究。主要工艺方法有: 低温化学法分离主要组分[4]、混酸法分离钙铝镁[5]、铵盐焙烧提铝[6]、酸法提钛[1,5,7-9]、碱熔相分离提钛[10-12]等,但因有价组分赋存于多种矿物相中且为细微粒均匀分布、结晶度高、性能稳定[13],导致目前的分离工艺或因反应条件苛刻、耗能过高,或因提取出的多种组分相互混合、不易单独分离、没有后续使用价值等原因,至今未能取得有效突破。

笔者以攀枝花含钛高炉渣为原料,通过加入 Na_2CO_3 进行高温焙烧活化,使炉渣中难以溶解的固溶于透辉石、镁铝尖晶石中的有价元素硅、铝转变为易溶性盐类物质,通过水浸提取硅铝组分,钛组分富集于水浸渣中,从而实现了硅、铝、钛组分的分离。此法所获的水浸液中硅铝以 Na_2SiO_3、$NaAlO_2$ 形式存在,在后续研究中可直接作为制备 4A 分子筛的原料; 同时获得的水浸渣中钛组分得到一定程度的富集,且在焙烧过程中含钛矿物被活化,降低了后续酸解提钛的工艺条件。在研究焙烧条件对硅、铝提取率的影响的基础上,重点分析了含钛高炉渣添加 Na_2CO_3 活化焙烧过程的矿物相变化。

1　试验原料与方法

1.1　原料

试验所用含钛高炉渣样品采自攀枝花钢铁厂(编号 FS),其主要化学组分见表 1。由表 1 可知,CaO、SiO_2、TiO_2、Al_2O_3 含量较高,其次是少量 MgO 和 Fe_2O_3,此外,还含有极少量的 MnO、K_2O、SO_3 等,烧失量 6.25%。

图 1 为含钛高炉渣样的 XRD 谱。由图 1 可知,主要矿物组成为钙钛矿、透辉石、镁铝尖晶石。其中,钙钛矿的衍射峰最强,透辉石次之,镁铝尖晶石的衍射峰相对较弱,三种矿物相峰型尖锐,结晶程度较高。

表 1　高钛型高炉渣样品的化学组成

Table 1　Chemical compositions of the high Ti-bearing blast furnace slag(mass fraction)　　%

CaO	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	SO_3	K_2O	MnO	Na_2O	F	Others
29.09	24.00	20.74	12.73	7.61	2.27	0.96	0.84	0.77	0.54	0.17	0.28

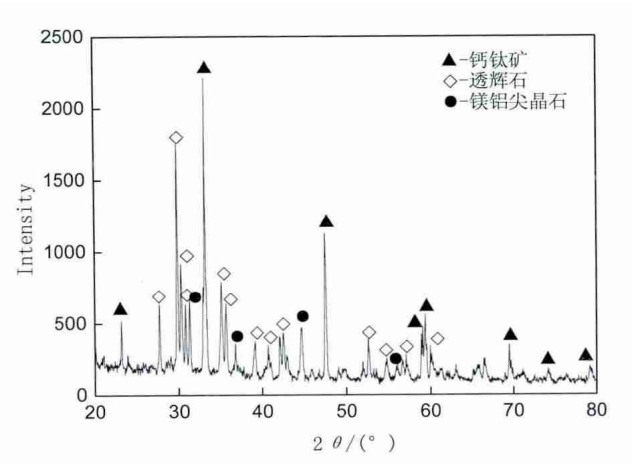

图 1　含钛高炉渣(FS)的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of titanium blast furnace slag

图 2 为渣样的显微结构。由图 2 可知,在透射光下,透辉石颜色主要为半透明墨黑色,形成基底相; 钙钛矿多呈正方形、四角形状等自形较好的单晶体,结晶粒度为 0.005 ~ 0.05 mm,均匀分布于透辉石形成的基底上; 尖晶石呈褐黄色,多生长在透辉石边缘处,与透辉石形成连晶; 三种矿物相结合紧密,分布均匀。

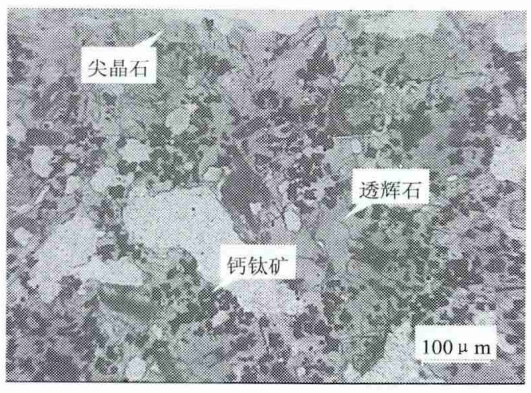

图 2　含钛高炉渣(FS)偏光显微结构

Fig. 2　Microstructures of titanium blast furnace slag

1.2 试验步骤

1) 原料预处理: 先后用对辊破碎机和球磨机将含钛高炉渣样品磨细,置于 105 ℃烘箱中烘至恒重。

2) 混合焙烧试验: 将无水碳酸钠与经预处理后的含钛高炉渣(FS) 按不同碱渣质量比(1.0、1.2、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0) 混合于刚玉坩埚中,置于高温编程炉,在不同温度(500、600、700、750、800、850、900、950、1 000 ℃) 下焙烧反应一定时间(60、90、120、150、180、240、300 min),获得焙烧熟料,编号 FS-T、FS-M、FS-t(T、M、t 分别为温度、碱渣比、时间)。焙烧熟料经空冷后磨细,除部分用于 XRD 分析检测外,其它用于浸出试验。

3) 浸出试验: 去离子水与焙烧熟料以 25∶1 的液固比混合,在 90 ℃水浴条件下搅拌水浸 60 min,水浸后真空抽滤,洗涤,干燥,获得水浸渣,水浸渣编号 FSL-T、FSL-M、FSL-t。水浸液滴加少许 H_2O_2 进行氧化处理,过滤沉淀物,定容至 500 mL。采用国标 GBT4209—2008 和铜盐反滴定法计算 SiO_2 和 Al_2O_3 的浸取率,取少量水浸渣进行 XRD 分析,获取最优试验条件。

1.3 样品表征

XRD 分析采用荷兰帕纳科公司的 X´pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪,测试条件: Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA,狭缝系统 DS1/2°,SS0.04rad,AAS 5.5 mm,扫描范围 $2\theta=3°\sim80°$,连续扫描。XRF 分析采用荷兰帕纳科公司的 Axios 波长色散型 X 射线荧光光谱仪。热分析采用美国 TA 仪器公司的 SDT Q600 型同步热分析仪。样品分析在西南科技大学分析测试中心完成。

2 结果与讨论

2.1 热效应变化

含钛高炉渣与碳酸钠混合试样(Na-FS,碱渣质量比为 1.2) 的 TG-DTA 曲线,见图 3。由图 3 可知,从室温到 1 000 ℃,DTA 和 TG 曲线发生了变化,表明在加热过程中混合试样产生了明显的热效应。室温至 120 ℃范围,DTA 曲线上(约 78.42 ℃) 由于样品受热失去吸附水产生一个窄而小的吸热谷,对应在 TG 曲线上显示失重约 1.31%; 在 120 ~ 600 ℃,DTA 曲线上出现一个宽而大的吸热谷,对应在 TG 曲线上失重量约 0.94%,这是由于高炉渣中某些物相受热失去结合水; 在 600 ~ 1 000 ℃,TG 曲线上失重率达 20.39%,这是由于透辉石、镁铝尖晶石与碳酸钠发生化学反应释放出气体所导致的。

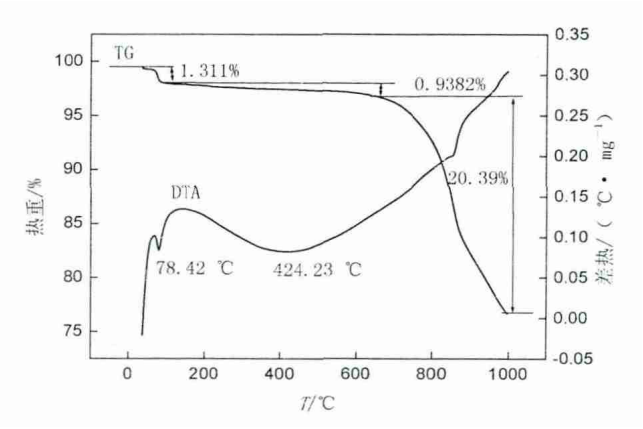

图 3 含钛高炉渣与碳酸钠混合焙烧的 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of the reaction between high Ti-bearing blast furnace slag and Na_2CO_3

2.2 焙烧过程的矿相变化

由 500 ~ 1 000 ℃焙烧温度条件下所获焙烧熟料的物相组成(图 4 ~ 6) 分析可知,透辉石和镁铝尖晶石的特征衍射峰强度随温度升高而减弱直至消失,而钙钛矿的特征衍射峰未发生变化,说明在高温下碳酸钠破坏了透辉石和镁铝尖晶石的晶体结构,与其发生化学反应,但钙钛矿不参与碳酸钠焙烧反应,故能实现组分的分离。根据主要的物相变化大致分为 3 个阶段。

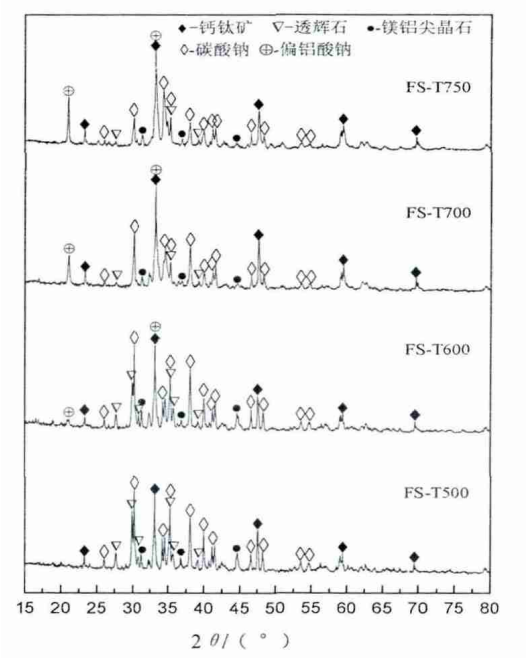

图 4 不同温度时焙烧熟料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the samples calcinated at 500 ℃, 600 ℃, 700 ℃ and 750 ℃

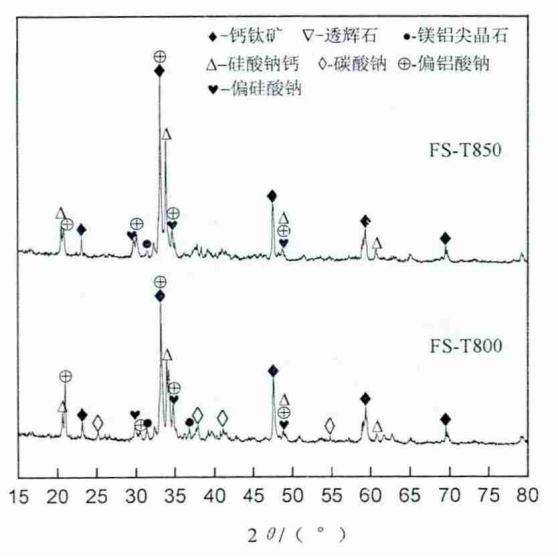

图 5　800 ℃和 850 ℃时焙烧熟料的 XRD 图谱

Fig. 5　XRD patterns of the samples calcinated at 800 ℃ and 850 ℃

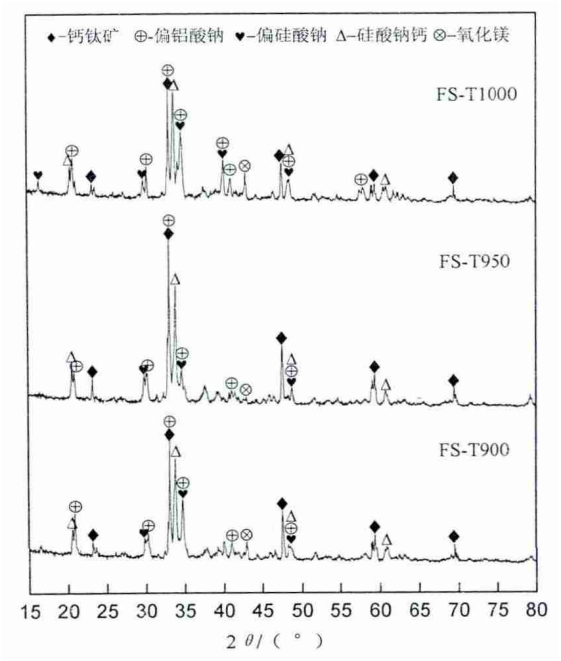

图 6　900、950 和 1 000 ℃时焙烧熟料的 XRD 图谱

Fig. 6　XRD patterns of the samples calcinated at 900 ℃, 950 ℃ and 1 000 ℃

第一阶段(500 ~ 750 ℃): 图 4 是焙烧温度为 500、600、700 和 750 ℃条件下所获焙烧熟料的 XRD 谱。在焙烧温度为 500 ℃时,焙烧熟料的物相主要为钙钛矿、透辉石、镁铝尖晶石和过量的 Na_2CO_3; 在 600 ℃时镁铝尖晶石峰强减弱,出现偏铝酸钠的衍射峰,表明 Na_2CO_3 与含钛高炉渣中的镁铝尖晶石发生反应; 在 700 ℃时,物相组成不发生改变,各物相衍射峰强度及数量发生较大改变,透辉石的晶体结构被破坏导致衍射峰强度及数量减少,镁铝尖晶石和 Na_2CO_3 的衍射峰数量未发生改变但强度有所减弱,反应产物偏铝酸钠的衍射峰增强; 当温度继续升高到 750 ℃,除了衍射峰强度的变化,物相组成与 700 ℃时基本保持一致。

第二阶段(800 ~ 850 ℃): 图 5 是焙烧温度为 800、850 ℃条件下所获焙烧熟料的 XRD 谱。在焙烧温度为 800 ℃时,相比第一阶段所获样品物相组成发生了明显变化,镁铝尖晶石和 Na_2CO_3 的衍射峰数量减少且强度减弱,透辉石的衍射峰完全消失,出现了偏硅酸钠与微溶物硅酸钠钙的衍射峰,表明 Na_2CO_3 与透辉石在此阶段发生反应。850 ℃时,Na_2CO_3 达到熔融点,晶体结构被破坏,特征衍射峰消失; 其他物相的衍射峰数量与 800 ℃所获熟料一致,偏铝酸钠、偏硅酸钠和硅酸钠钙的衍射峰强度增强,表明温度的升高促进镁铝尖晶石、透辉石与 Na_2CO_3 反应的进行。

第三阶段(900 ~ 1000 ℃): 图 6 是焙烧温度为 900、950、1000 ℃条件下所获熟料的 XRD 图谱。对比第二阶段可知,此阶段镁铝尖晶石的特征衍射峰完全消失,出现 MgO 的衍射峰,MgO 是反应产物 $MgCO_3$ 在 900 ℃左右分解而得,衍射峰强度较弱、峰型尖锐; 其它物相的组成和第二阶段保持一致。温度的升高对各物相组成与衍射峰数量影响不大,焙烧反应已趋于稳定。

结合 TG-DTA 和 XRD 分析可知,含钛高炉渣与 Na_2CO_3 混合焙烧过程中镁铝尖晶石先开始反应,其次是透辉石。发生的主要化学反应如下:

$$MgAl_2O_4+Na_2CO_3\rightarrow 2NaAlO_2+MgCO_3 \quad (1)$$

$$CaMg(SiO_3)_2+2Na_2CO_3\rightarrow MgCO_3+Na_2SiO_3+Na_2CaSiO_4+CO_2\uparrow \quad (2)$$

$$MgCO_3\rightarrow MgO+CO_2\uparrow \quad (3)$$

2.3　微区形貌分析

含钛高炉渣及其最优焙烧温度条件下获得的水浸渣的 SEM 如图 7 所示。高炉渣原矿为表面较为致密的不规则颗粒(见图 7(a)),与 Na_2CO_3 反应时,由于各矿物相反应速度的差异,在高炉渣表面形成凹凸结构(见图 7(b)),显然,凹槽是镁铝尖晶石和透辉石与 Na_2CO_3 反应后留下的。随着这些矿物相被破坏,高炉渣破裂成小颗粒。结合 XRD 谱(图 4 ~ 6)分析可以确定小颗粒中的主要物相为不与 Na_2CO_3 反应的钙钛矿。

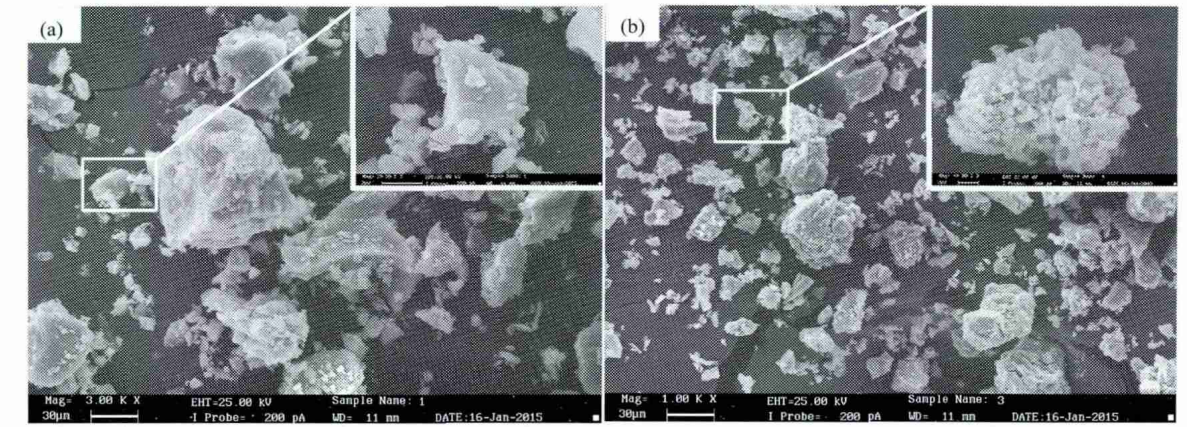

图 7 含钛高炉渣原样(a) 及 900 ℃下水浸渣(b) 的 SEM 图像

Fig. 7 SEM of (a) Ti-bearing blast furnace slag and (b) leaching residue for Ti-bearing blast furnace slag calcinated at 900 ℃

2.4 试验条件对组分浸取率的影响

2.4.1 焙烧温度对 SiO_2、Al_2O_3 浸出的影响

图 8 为焙烧温度与 SiO_2、Al_2O_3 浸取率的关系。由图 8 可知,焙烧温度在 500 ~ 700 ℃时,水浸液中两种组分的浸取率都比较低; 随着反应温度升高到 700 ℃,浸取率开始呈线性增加; 温度继续升高到 900 ℃时,SiO_2 的溶出到达一个平缓结点,此时 SiO_2、Al_2O_3 的浸取率分别为 32.23% 和 72.61%; 继续升温,SiO_2 浸取率趋于稳定,但 Al_2O_3 的浸取率依旧呈上升趋势。由水浸渣的 XRD(图 9) 可知,焙烧温度在 750 ℃时,出现难溶产物硅酸钠钙的衍射峰,随温度升高硅酸钠钙衍射峰数量增多,850 ℃后,水浸渣中各物相组成及特征峰强度无明显变化,但难溶产物硅酸钠钙的峰型变尖锐,结晶度变高,高结晶度物质在水浸过程中溶解度降低[14] ,进而导致 SiO_2 的浸取率趋于平缓,结合试验数据及节约能耗考虑确定最优化焙烧温度为 900 ℃。

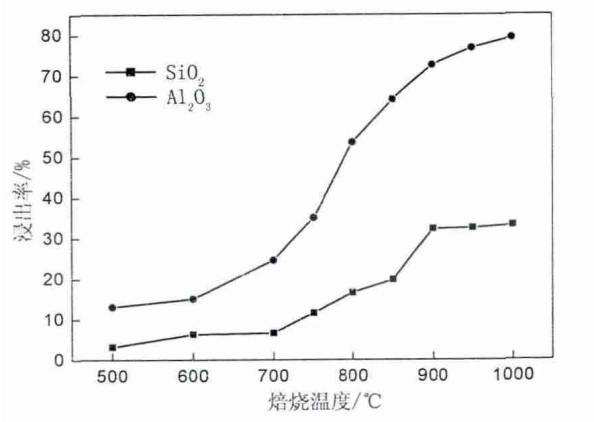

图 8 焙烧温度对 SiO_2、Al_2O_3 浸取率的影响

Fig. 8 Effect of roasting temperature on extraction efficiency of SiO_2 and Al_2O_3

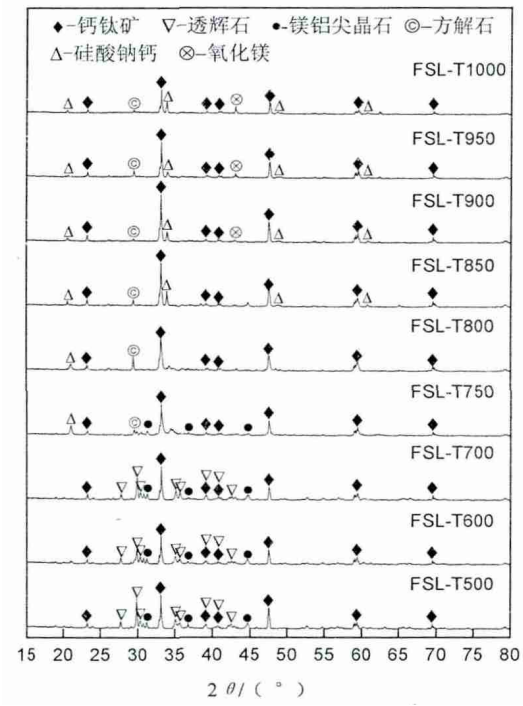

图 9 不同温度焙烧熟料水浸渣的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of leaching residues for samples calcinated at different temperatures

2.4.2 碱渣比对 SiO_2、Al_2O_3 浸出的影响

图 10 为 Na_2CO_3/高炉渣质量比(碱渣比) 与 SiO_2、Al_2O_3 浸取率的关系。由图 10 可知,碱渣比在 1.0 ~ 2.0,碱渣比的增加即为反应物浓度的增加,导致单位体积的活化分子数目增多[15] ,化学反应速率加快,SiO_2、Al_2O_3 浸取率迅速增加; 在碱渣比为 2.0 时 SiO_2、Al_2O_3 达到最大值,分别为 40.2% 和 77.24%; 继续增加碱渣比,SiO_2 和 Al_2O_3 浸取率呈急速下降趋势。由图 11 可知,在碱渣比高于 2.0 阶段,

水浸渣出现了较为明显的不溶物铝硅酸钠的衍射峰，说明在高碱度条件下，铝硅酸钠的生成速率大于含硅矿物、含铝矿物的溶解速率[16]；继续增加碱渣比，铝硅酸钠生成量增多，结晶度变高，导致 SiO_2、Al_2O_3 浸取率降低。故确定 2.0 为最优碱渣比。

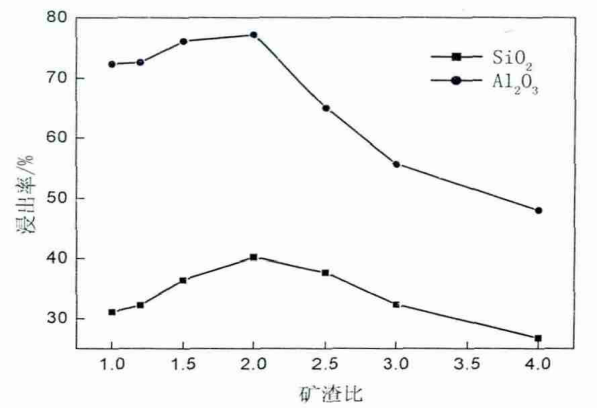

图 10　碱渣质量比对 SiO_2、Al_2O_3 浸取率的影响

Fig. 10　Effect of mass ratio of Na_2CO_3 to slag on extraction efficiency of SiO_2 and Al_2O_3

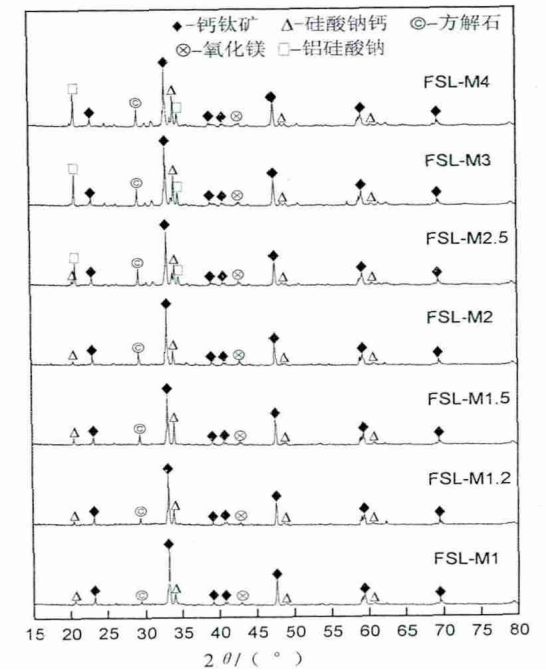

图 11　不同碱渣质量比焙烧熟料水浸渣的 XRD 图谱

Fig. 11　XRD patterns of leaching residues for samples calcinated at different mass ratio of Na_2CO_3 to slag

2.4.3　焙烧时间对 SiO_2、Al_2O_3 浸出的影响

图 12 为不同焙烧时间与 SiO_2、Al_2O_3 浸取率的关系。由图 12 可知，在焙烧温度为 900 ℃，碱渣比为 2∶1 条件下，反应时间变化对组分的提取影响较小。当焙烧时间为 60 ~ 180 min，随着焙烧时间的延长，反应进行得更加完全，SiO_2 和 Al_2O_3 的浸取率均增加；当焙烧时间为 180 min 时，Al_2O_3 的浸取率达到最大，为 82.97%，此时 SiO_2 的浸取率为 47.52%；当焙烧时间超过 180 min 后，Al_2O_3 的浸取率基本保持不变，SiO_2 的浸取率在较小范围内有所增长。由图 13 可知，焙烧时间的延长对水浸渣中物相组成影响不大，对衍射峰尖锐度有所影响，各物相结晶程度随时间的延长而变高，超过 180 min 后，各物相的峰型尖锐度较好且随时间继续增长峰型无明显变化，表明在此时间下，碳酸钠已经基本与含钛高炉渣中主要组分反应完全，故确定较适宜的焙烧时间为 180 min。

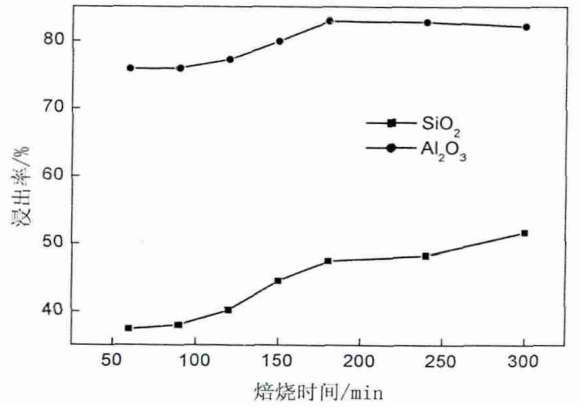

图 12　焙烧时间对 SiO_2、Al_2O_3 浸取率的影响

Fig. 12　Effect of roasting time on extraction efficiency of SiO_2 and Al_2O_3

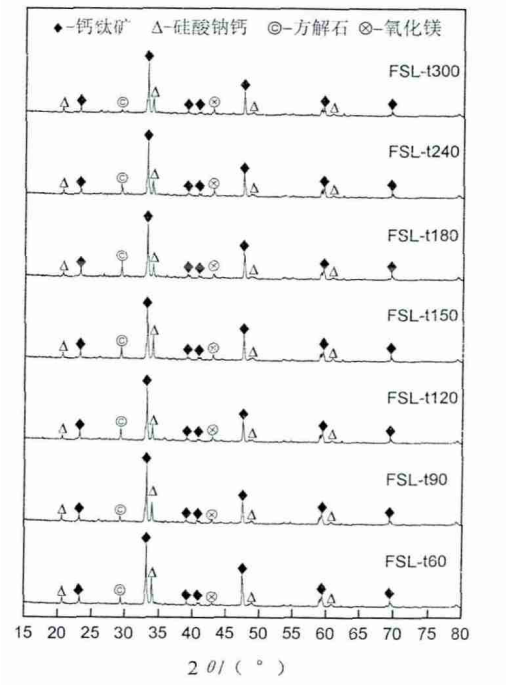

图 13　不同碱渣比焙烧熟料水浸渣的 XRD 图谱

Fig. 13　XRD patterns of leaching residues for samples with different roasting time

3 结论

1) 攀西含钛高炉渣含钛量高达 20%，主要矿物相为钙钛矿、透辉石、镁铝尖晶石，三种矿物结合紧密，分布均匀，结晶度高。采用碳酸钠焙烧-水浸法处理含钛高炉渣可以实现对硅铝组分的分离提取。

2) 含钛高炉渣与 Na_2CO_3 的混合在焙烧过程中产生系列化学反应，主要是 Na_2CO_3 与高炉渣中金属氧化物的复分解反应及产物的分解。Na_2CO_3 与镁铝尖晶石反应生成可溶性盐 $NaAlO_2$，与透辉石反应生成可溶性盐 Na_2SiO_3 及微溶物 Na_2CaSiO_4。而钙钛矿对于碳酸钠焙烧反应是惰性的。

3) 试验确定最优化工艺条件为：焙烧温度 900 ℃，碱渣质量比为 2∶1，焙烧反应时间 180 min。在此条件下对 SiO_2、Al_2O_3 的提取率分别达到 47.52%、82.97%。研究结果对含钛高炉渣的资源化利用、保护环境具有一定的理论和实际意义。

参考文献

[1] Xiong Yao, Li Chun, Liang Bin, *et al*. Leaching behavior of air cooled Ti-bearing blast-furnace slag in hydrochloric acid [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 557-563.
(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(3)：557-563.)

[2] Li Xinghua, Pu Jiangtao. The latest development of integrated utilization on Panzhihua high titanium-bearing BF slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2011, 32(2): 10-14.
(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.)

[3] Sun Kang, Wu Jianhui, Hu Zhongwu. *et al*. Fundamental study of new treatment process for titaniferous blast furnace slag at Pangang using phase separation [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2000, 21(3): 54-58.
(孙康，吴剑辉，胡忠武，等. 相分离法处理攀钢高炉渣新工艺基础研究 [J]. 钢铁钒钛，2000，21(3)：54-58.)

[4] Gong Yinchun, Qiu Kehui, Li Junhan, *et al*. Preparation of titanium-rich raw material from titanium-bearing blast furnace slag by low temperature acid-base method [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(2): 79-82.
(龚银春，邱克辉，李俊翰，等. 由含钛高炉渣低温酸碱法制取富钛料 [J]. 矿冶工程，2010，30(2)：79-82.)

[5] Li Chen, Qiu Kehui, Zhang Peicong, *et al*. Separation of the main components from Ti-bearing blast furnace slag by mixed acid leaching method [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 772-776.
(李晨，邱克辉，张佩聪，等. 混合酸浸法分离含钛高炉渣中的主要成分 [J]. 过程工程学报，2011，11(5)：772-776.)

[6] Zhou Guobiao, Peng Tongjiang, Sun Hongjuan, *et al*. The products transformation and formation mechanism in the roasting process of high Ti-bearing blast furnace slag with ammonium sulfate [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2013, 32(6): 893-898.
(周国彪，彭同江，孙红娟，等. 高钛型高炉渣与硫酸铵焙烧过程中反应产物的变化与形成机理研究 [J]. 岩石矿物学杂志，2013，32(6)：893-898.)

[7] Wang Minghua, Du Xinghong, Sui Zhitong. Recovery of titanium from rich titanium blast-furnace slag by sulfate method [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2000 (4): 5-8.
(王明华，都兴红，随智通. 硫酸法由富钛高炉渣中提钛 [J]. 矿产综合利用，2000 (4)：5-8.)

[8] Liu Xiaohua, Sui Zhitong. Leaching of Ti-bearing blast furnace slag by pressuring [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals (China), 2002, 12(6): 1281-1284.
(刘晓华，隋智通. 含 Ti 高炉渣的加压酸解 [J]. 中国有色金属学报，2002，12(6)：1281-1284.)

[9] Huang Zhenqi, Wang Minghua, Du Xinghong, *et al*. Recovery of titanium from the rich titanium slag by H_2SO_4 method [J]. J. Mater. Sci. Technol, 2009, 19(2): 191-192.

[10] Zhou Zhiming. Study on separating titania from furnace slag containing high TiO_2 [D]. Chongqing: Chongqing University, 2004.
(周志明. 高钛型高炉渣渣钛分离研究 [D]. 重庆：重庆大学，2004)

[11] Li Xin, Yu Honghao, Zhang Houfang, *et al*. Preparation of nano TiO_2 from Ti-bearing blast furnace slag by molten salt method [J]. CIESC Journal, 2014: 827-833.
(李鑫，于洪浩，张侯芳，等. 熔盐高效分解含钛高炉渣制备纳米二氧化钛 [J]. 化工学报，2014: 827-833.)

[12] Liu Xulong, Xiao Qing, Shen Minmin, *et al*. Study on separation of slag and titanium from blast furnace slag containing titanium [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(6): 70-73.

(下转第 56 页)

参考文献

[1] Deng Yongchun, Gao Donghui, Luo Guoping, *et al*. Remove K, Na, Pb and Zn which exist in dust of blast furnace gas of baotou steel corp [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2011, 27(3): 20-22.
(邓永春,高东辉,罗果萍,等. 包钢瓦斯灰中 K、Na、Pb 和 Zn 的去除 [J]. 湖南有色金属,2011,27(3):20-22.)

[2] Yu Xiankun, Yang Hong, Hua Shaoguang. The utilization and development status of metallurgical solid waste resource [J]. Metal Mine, 2015, 2: 177-180.
(于先坤,杨洪,华绍广. 冶金固废资源化利用现状及发展 [J]. 金属矿山,2015,2: 177-180.)

[3] Tang Xiaohui, Liu Runzao, Li Shiqi, *et al*. Experiment of refining iron and zinc of blast furnace dust at tangsteel [J]. China Metallurgy, 2014, 24(9): 49-52.
(唐小辉,刘润藻,李士琦,等. 唐钢高炉瓦斯灰的提铁提锌试验 [J]. 中国冶金,2014,24(9):49-52.)

[4] Jia Jihua, Han Hongliang, Duan Dongping, *et al*. Research on comprehensive recycling of blast furnace dusts [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(5): 33-37.
(贾继华,韩宏亮,段东平,等. 高炉瓦斯灰综合回收利用及再资源化的研究 [J]. 钢铁钒钛,2013,34(5):33-37.)

[5] Deng Yongchun, Li Liang, Wei Yanyong, *et al*. Research situation of the blast furnace gas ash comprehensive utilization [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(5): 25-28.
(邓永春,李亮,韦严勇,等. 高炉瓦斯灰综合利用研究现状 [J]. 湖南有色金属,2014,30(5):25-28.)

[6] Huang Ping, Wu Enhui, Hou Jing, *et al*. Leaching of zinc and indium from blast furnace gas ash(mud) using sulfuric acid [J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(5): 355-367.
(黄平,吴恩辉,侯静,等. 用硫酸从高炉瓦斯灰(泥)中浸出锌、铟试验研究 [J]. 湿法冶金,2014,33(5):355-367.)

[7] Qin Minsheng. Iron-making without blast furnace(direct reduction and fusion reduction) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 118-119.
(秦民生. 非高炉炼铁(直接还原与熔融还原) [M]. 北京:冶金工业出版社,1987:118-119.)

编辑 余文华

(上接第 50 页)

(刘旭隆, 肖庆, 沈敏敏, 等. 含钛高炉渣渣钛分离研究 [J]. 中国有色冶金, 2013, 42(6): 70-73.)

[13] Liang Chongshun. The research on the mineral processing mineralogy characteristic of the smelting iron slag in Panzhihua [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2001.
(梁崇顺. 攀枝花高炉渣选矿工艺矿物学性质研究 [D]. 昆明:昆明理工大学, 2001.)

[14] Yin Wanzhong. The research on relation among crystal chemistry characteristics, surface property and flotability of silicate minerals [D]. Beijing: Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, 1999.
(印万忠. 硅酸盐矿物晶体化学特征与表面特性及可浮性关系的研究 [D]. 北京: 北京矿冶研究总院, 1999.)

[15] Lasheen T A. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite [J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(3): 124-128.

[16] Xue Tianyan. Cleaner production process of titanium dioxide by decomposition of titanium slag with molten sodium hydroxide [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
(薛天艳. 氢氧化钠熔盐分解高钛渣制备二氧化钛清洁新工艺的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009.)

编辑 余文华