



含钛高炉渣中钛组分富集研究现状及展望

李浩玉¹, 杜培培¹, 李晨辉¹, 田志强², 龙 跃^{1*}

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 2. 河钢集团有限公司, 河北 石家庄 050023)

摘 要: 钢铁行业作为高能耗、高污染行业, 其节能减排路径对实现“可持续发展”目标至关重要。钒钛磁铁矿冶炼产生的高炉渣中含有大量钛组分, 因其处理困难而大量堆存, 造成了严重的环境污染和资源浪费。因此, 高效清洁地利用含钛高炉渣, 提高有价值组元利用率, 对钢铁行业意义重大。围绕含钛高炉渣中钛组分富集技术进行综述, 包括选择性、湿法和火法等富集处理工艺, 并对电炉熔分-光催化法预处理-微生物酸浸法进行了展望。目前, 含钛高炉渣的处理和资源化利用仍面临诸多问题, 重点需突破氯化法废渣脱氯、降低酸碱工艺污染和成本、推动绿色清洁技术发展和应用, 以实现钛资源的高值化利用。

关键词: 含钛高炉渣; 钛富集; 资源化利用; 绿色技术; 节能减排

中图分类号: TF823, X756

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)04-0157-16

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.04.019

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Research status and prospects of titanium component enrichment in titanium-bearing blast furnace slag

LI Haoyu¹, DU Peipei¹, LI Chenhui¹, TIAN Zhiqiang², LONG Yue^{1*}

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. Hebei Iron and Steel Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050023, Hebei, China)

Abstract: As a relatively high-energy-consumption and high-pollution industry, the steel industry's energy-saving and emission-reduction pathways are crucial for achieving the goal of sustainable development. The blast furnace slag generated from smelting vanadium-titanium magnetite contains a large amount of titanium components, which are difficult to treat and thus stockpiled in large quantities, causing serious environmental pollution and resource waste. Therefore, the efficient and clean utilization of titanium-containing blast furnace slag and the improvement of valuable component utilization are of great significance to the steel industry. This paper provides a comprehensive review of the enrichment technologies for titanium components in titanium-bearing blast furnace slag, including selective, hydrometallurgical, and pyrometallurgical enrichment processes. It also provides prospects for the electric furnace melting separation-photocatalytic pretreatment-microbial acid leaching method. Currently, the treatment and resource utilization of titanium-bearing blast furnace slag still face numerous challenges, with key priorities including breakthroughs in chlorine removal from chlorination process waste residues, reducing pollution and costs in acid-alkali processes, and promoting the development and application of green and clean technologies to achieve high-value utilization of titanium resources.

收稿日期: 2025-11-13; 修回日期: 2026-01-13; 接受日期: 2026-01-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2024YFC3909500); 河北省重大科技成果转化专项(23284101Z); 燕赵钢铁实验室区域创新能力提升项目(YZISL2024043)。

作者简介: 李浩玉, 2000 年出生, 男, 河南安阳人, 博士研究生, 研究方向为冶金固体废弃物综合利用, E-mail: 18317360107@163.com; *通信作者: 龙跃, 1976 年出生, 男, 重庆忠县人, 博士, 教授, 研究方向为冶金固体废弃物综合利用、钢铁工业能源环境优化, E-mail: longyue@ncst.edu.cn。

Key words: titanium-bearing blast furnace slag; titanium enrichment; resource utilization; green technology; energy conservation and emissions reduction

0 引言

我国是钛资源大国,钛储量位居世界第一,但多为低品位共伴生矿,钛精矿对外依存度超 60%^[1]。近年来,含钛高炉渣的综合利用作为一种环保和资源利用的手段而受到广泛关注。以攀钢为例,生铁冶炼后约 50% TiO_2 进入炉渣中形成攀钢典型的含钛高炉渣^[2]。含钛高炉渣是宝贵的二次资源,其中含有钙、镁、铝、铁、钛等有价值元素^[3]。目前已累计排放含钛高炉渣约 1 亿 t,且每年新增 300 万 t,既污染环境又造成钛资源的浪费。因此,回收含钛高炉渣的钛资源意义重大^[4]。含钛高炉渣可根据渣中 TiO_2 的质量分数分为高钛渣($>20\%$)和低钛渣($<10\%$)^[5],低钛渣可用于水泥、混凝土、免烧免蒸砖等功能材料^[6],属于低附加值利用。对于高钛渣高值利用,研究者们提出了许多创新观点。目前,含钛高炉渣的处理工艺以钛的富集为主,即选择性、湿法和火法等富集工艺。虽然对含钛高炉渣中钛的富集已经进行了大量研究,但是现有工艺仍然存在流程复杂、能耗高、污染大等问题,尤其在湿法与火法工艺中亟待绿色化、高效化改进,实现含钛高炉渣的绿色高值利用。

笔者系统介绍了含钛高炉渣的化学与矿物特征,综述了现有富集工艺并分析其优缺点,展望了光催化预处理、微生物酸浸等绿色提钛技术,旨在为渣的综合利用和资源回收提供参考。

1 含钛高炉渣的理化性质

1.1 国内外含钛高炉渣的化学组成

国内外钒钛磁铁矿主要分布于中国攀枝花、红格和承德,以及俄罗斯乌拉尔、南非布什维尔德和新西兰奥克兰等地。在高炉炼铁过程中,钒钛磁铁

矿、焦炭和熔剂按一定比例投入高炉,钒钛磁铁矿经 CO 还原得到金属铁,而因 CO 还原能力有限,未能使钛氧化物及其他氧化物被还原, TiO_2 与 Ca、Mg 和 Al 等氧化物形成含钛高炉渣^[7]。随着温度的升高,密度较大的铁水沉降于炉缸底部,含钛渣则上浮分离。高炉渣的成分受冶炼工艺、硅含量和氧化钙含量等因素影响^[8],因此不同工艺所产渣成分存在差异。

表 1 展示了国内外各地区含钛高炉渣的化学组成,主要为 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物^[9-18]。其结晶行为受冷却速率影响,快速冷却时主要形成非晶玻璃相,缓慢冷却则析出钙钛矿等晶相。在低温还原环境下,铁元素可能导致假板钛矿生成^[19],而钙镁氧化物可与 TiO_2 结合形成镁钛矿(Mg-TiO_3 , MgTi_2O_4)等含钛物相^[20]。

表 1 各地区含钛高炉渣的主要成分^[9-18]
Table 1 Main chemical compositions of titanium-bearing blast furnace slag from different regions^[9-18]

Region	TiO_2	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO
Panzhihua	19.23 ~ 23.35	6.17 ~ 9.25	11.09 ~ 14.69	24.52 ~ 25.44	24.91 ~ 29.08
Hongge	13.6	4.24	3.36	3.12	1.10
Chengde	8.50	10.31	13.76	30.85	37.20
Russia	10.5	12.4	16.2	25.2	32.5
South Africa	35.6	14.1	18.0	16.2	14.1
New Zealand	34.3	13.6	17.6	12.1	14.5

1.2 含钛高炉渣的矿相组成

由于 TiO_2 在含钛高炉渣中分散于钙钛矿、透辉石、尖晶石等多种复杂矿相中,嵌布结构复杂,导致钛回收与综合利用难度大^[21]。其主要矿相特性如表 2 所示。

表 2 含钛高炉渣的主要含钛物相及其特性^[22]
Table 2 Main titanium-containing phases and their characteristics in titanium-bearing blast furnace slag^[22]

Mineral name	Chemical formula	Crystal habit	Crystal structure	Density/%
Anosovite	Ti_3O_5	Prismatic or tabular	Monoclinic	4.2 ~ 4.8
Pseudobrookite	$\text{Fe}_2\text{TiO}_3/\text{MgTi}_2\text{O}_3$	Short prismatic	Orthorhombic	4.5 ~ 5
Rutile	TiO_2	Elongated prismatic	Tetragonal	4.2 ~ 4.3
Perovskite	CaTiO_3	Spindle-shaped	Cubic	3.98 ~ 4.04
Titanium carbonitride	$\text{Ti}(\text{C},\text{N})$	Dotted	Face-centered cubic	5.0 ~ 5.4
Panzhihua titanian diopside	$\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$	Prismatic	Monoclinic	3.2 ~ 3.6

各富钛相均存在钛富集难度大和选矿回收率低的问题,其中 Ti(C,N) 的生成条件严苛且钛富集度低^[22],虽然金红石和黑钛石钛品位高,但选矿回收率低^[23-24]。应开发兼顾高钛富集度与高回收率的富集方法。

图1展示了钙钛矿、金红石、假板钛矿的晶体结构。如图1(a)所示,钙钛矿(ABO_3 型)中, Ti^{4+} 占据体心,并与6个 O^{2-} 形成 TiO_6 八面体, Ca^{2+} 位于八

面体空穴内与12个 O^{2-} 配位。金红石为链状八面体结构,如图1(c)所示, Ti^{4+} 占据八面体间隙,每个 Ti^{4+} 与6个等效 O^{2-} 离子配位形成 TiO_6 八面体, O^{2-} 呈六方密排并与3个等效 Ti^{4+} 键合。假板钛矿由共边的 TiO_6 八面体与 Mg 多面体构成开放三维框架,如图1(d)所示, Ti^{4+} 被6个 O^{2-} 包围形成八面体,八面体共边形成链状结构,链间通过顶点连接^[25]。

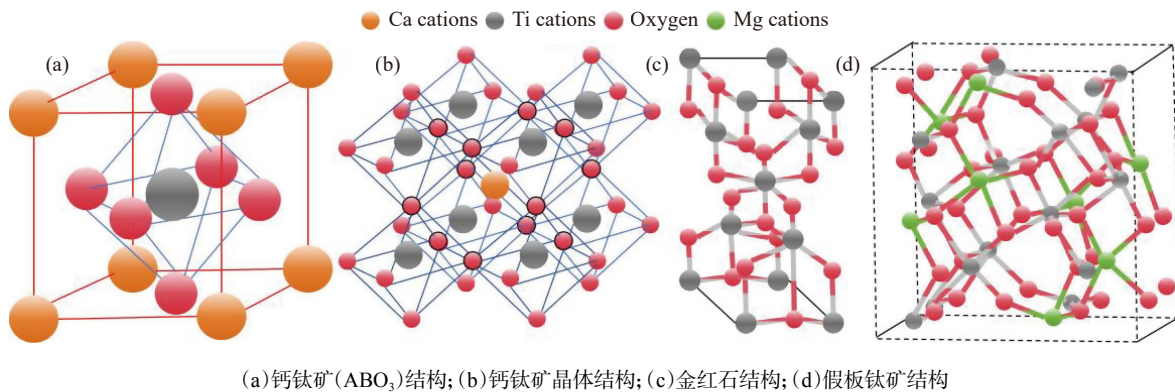


图1 含钛高炉渣中主要物相的结构

Fig. 1 Structure of main phases in titanium-bearing blast furnace slag

2 含钛高炉渣富集钛的主要工艺

2.1 选择性析出富集

选择性析出富集是一种绿色环保的提钛技术,通过将含钛高炉渣熔融后,控制冷却速度、碱度及成分等条件,使钛选择性进入特定富集相并析出长大,实现钛的高效富集。

2.1.1 以钙钛矿相富集

钙钛矿相是含钛高炉渣中主要钛富集相,约占钛组分的50%^[26],随着熔渣碱度从0.5增至1.3,

钛赋存物相由 TiO_2 转变为 CaTiO_3 ,其结晶量从24%增加至39%^[27]。如图2所示,添加 CaF_2 、 CaO 、 Na_2CO_3 等可促进钙钛矿相的形成,其机理主要涉及两方面:一是通过提供 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 O^{2-} 等离子,改变渣中离子环境。 Na^+ 与硅氧复合阴离子结合力强于 Ca^{2+} ,可释放 Ca^{2+} ; Na^+ 还可置换富钛透辉石中的 $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$,有利于其氧化为 Ti^{4+} ,促进 CaTiO_3 生成。二是 O^{2-} 和 F^- 可解聚复杂阴离子团,降低渣黏度,加快 Ca^{2+} 和 TiO_3^{2-} 扩散,并提高 $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ 氧化率,增加 Ti^{4+} 浓度,从而促进钙钛矿结晶^[28-29]。

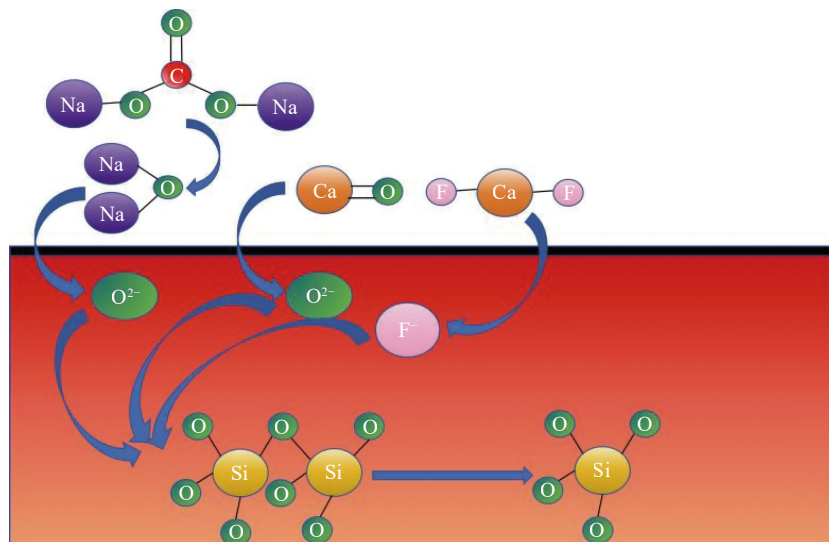
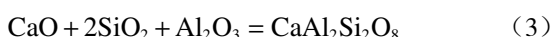
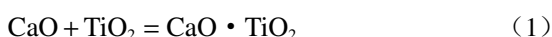


图2 熔渣中离子替换

Fig. 2 Ion substitution diagram in molten slag

2.1.2 以金红石相富集

低炉渣碱度有利于金红石析出。碱度降至 0.5 时, 钙钛矿相消失, 金红石相形成。金红石孕育时间受 TiO_2 含量影响, 当其含量为 20% 左右时, 延长保温时间可降低成核速率, 促进钛的富集^[30-31]。根据 FactSage 反应热力学分析, 如图 3 所示, 反应 (2) 和 (3) 的吉布斯自由能低于反应 (1), 表明在 Al_2O_3 和 MgO 介质中, CaO 更易与 SiO_2 反应而非 TiO_2 。随着炉渣碱度降低, Ca^{2+} 活性下降, 如图 3 所示, 其与 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, Mg^{2+} 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 等阴离子结合的倾向强于与 $[\text{TiO}_4]^{4-}$ 反应。因此, 低碱度下钙钛矿相逐渐消失, 金红石相得以析出。碱度减少可有效抑制钙钛矿形成, 并促进金红石相生成^[31]。与钙钛矿相反, 金红石相适宜在低碱度、低 Ca^{2+} 活性熔渣中析出, 延长保温时间可促进金红石相的析出。



2.1.3 以黑钛石相富集

以黑钛石相富集时, 可通过调控碱度和添加剂影响黑钛石相形成。 TiO_2 在渣中以酸性 TiO_4^{4-} 四面体或碱性 TiO_6^{8-} 八面体单元存在, 后者沿 c 轴的共享角和边与沿 b 轴的共享角组成黑钛石基体 (Ti_3O_5), 如图 4 所示。渣中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 可置换 Ti_3O_5 中的 Ti , 形成 MgTi_2O_5 。当炉渣碱度减小, 促使 TiO_4^{4-} 四面体向 TiO_6^{8-} 八面体转变, 促进黑钛石相

生成^[32-33]。

加入 SiO_2 可促进渣中生成 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 结构, 并在恒温恒氧压下降低碱度, 可以提高 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比例, 而 Ti^{3+} 可以改变渣的网状结构, 有利于黑钛石形成^[34-37]。加入 B_2O_3 可使部分 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 转变成 $[\text{BO}_3]^{3-}$, 降低炉渣黏度。向炉渣中加入 SiO_2 和 B_2O_3 , 通过抑制钙钛矿相间接促进黑钛石析出: 基于键参数理论, 随着 X_p^*Z/R_k 增加, 离子碱性降低, 由表 3 可知, Ca^{2+} 呈碱性, 而 Si 和 B 离子呈强酸性, CaO 相比和 TiO_2 反应更易与 SiO_2 和 B_2O_3 反应, 从而抑制了反应 (1) 的发生^[38-42]。总的来说, 向含钛高炉渣中加入 SiO_2 和 B_2O_3 抑制了反应 (1) 的进行, 渣中 TiO_2 含量升高更有利于黑钛石相的形成。

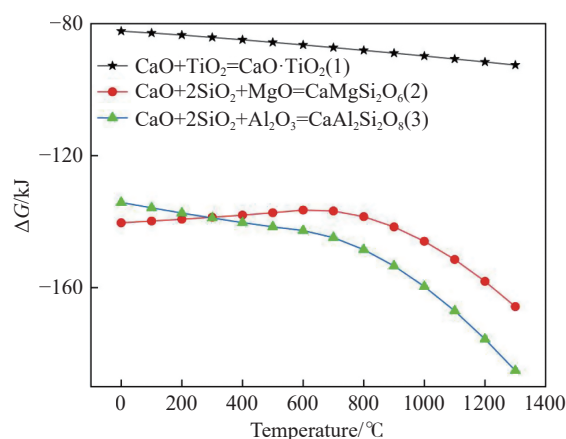
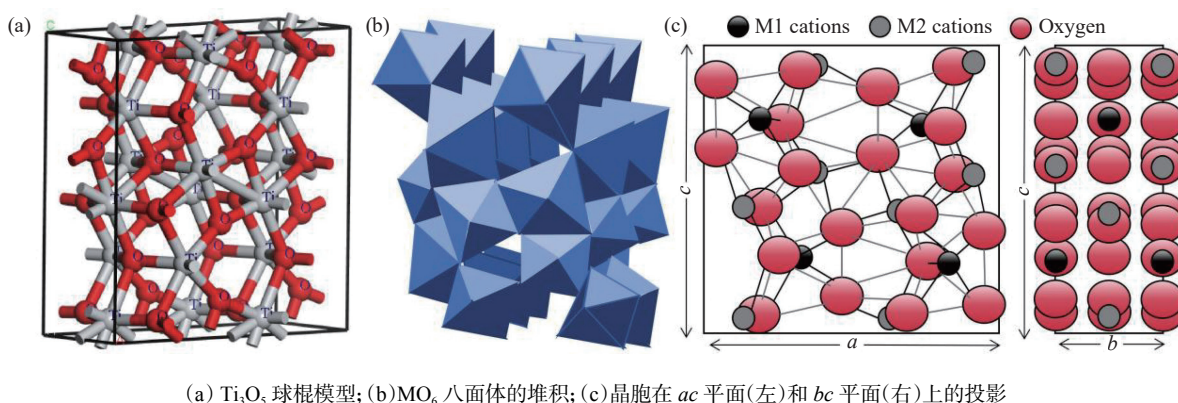


图 3 反应 (1) ~ (3) 各温度下的吉布斯自由能
Fig. 3 Gibbs free energy of reactions (1) ~ (3) at different temperatures



(a) Ti_3O_5 球棍模型; (b) MO_6 八面体的堆积; (c) 晶胞在 ac 平面(左)和 bc 平面(右)上的投影

图 4 Ti_3O_5 的高温单斜相晶体结构^[32]

Fig. 4 Crystal structure of high-temperature monoclinic phase Ti_3O_5 ^[32]

表 3 渣中阴离子的 X_p^*Z/R_k 值^[40]
Table 3 X_p^*Z/R_k values of anions in slag^[40]

Ca	Mg	Ti^{3+}	Al	Ti^{4+}	Si	B
2.02	3.7	6.1	9.0	9.44	18.56	22.67

其中, X_p^*Z/R_k 参数被用于指明渣中阴离子的酸碱性, 其中 X_p 是元素电负性, Z 和 R_k 分别是阴离子价和半径。

这是一种通过调控离子环境和熔体结构, 促使钛元素从分散状态选择性富集并结晶的物理化学过程。高碱度可以促进钙钛矿相析出, 低碱度促进金红石析出, 而黑钛石主要由添加剂调控。金红石是高硬度、化学惰性的矿物, 以它为富集相有利于后续的物理选矿, 适宜于钛白粉的生产; 而钙钛矿的磁

性和密度与其他矿物差异性小,黑钛石与其他物相嵌布结构复杂,物理分离困难,更常见于选择性分离,而非终端产品。

2.2 湿法富集

2.2.1 酸浸法

酸浸法在低温下提取含钛高炉渣中的钛、铝、镁、铁等有价值金属,通过活化焙烧破坏结构可提升浸出率。Jiang 等人^[43]研究了一段硫酸浸出水冷型和空冷型含钛高炉渣钛提取率的影响因素,因其水冷渣中钙钛矿结构疏松,水冷渣钛浸出率远高于空冷渣,但是在浸出水冷渣过程中形成的 CaSO_4 沉淀会影响钛浸出率。Nie 等人^[44]采用两段硫酸浸出处理含钛渣,有效解决了因表面固体副产物包裹而阻碍反应的问题,使钛的浸出率显著提升至 99% 以上,但对渣组分利用不完全。Liu 等人^[45]采用磷酸活化焙烧-两段硫酸浸出工艺处理钛渣,如图 5 所示。焙烧破坏了原矿物结构,使钛、硅分别转化为不溶酸的 TiO_2 和 SiO_2 ,经过硫酸浸出, Ca、Mg、Al 等杂质可溶于酸液,而 TiO_2 和 SiO_2 保留在渣中。浸出渣经水洗焙烧后,获得 TiO_2 品位达 88.54% 的富钛材料,硅留存渣中,相关反应见式(4)~(10)。其他有价值组分通过沉淀的方式回收利用,但过程中会产生硅胶,增大了各有价金属的分离难度^[19]。Wang 等

人^[46]采用低温硫酸固化-稀硫酸浸出工艺处理钛渣,利用反应热和氢键的作用使硅酸盐解聚为易过滤的 SiO_2 ,钛、镁、铝和钙以硫酸盐形式富集于 SiO_2 颗粒表面。从浸出液中回收钛、镁、铝,硫酸钙和 SiO_2 富集在浸出残渣中,有效避免了硅胶的形成,如图 6 所示。钛、镁、铝回收率均在 80% 以上,但对硅的溶出率较低。Xiong 等人^[47]提出了一种利用含钛高炉渣同步矿化 CO_2 制备 TiO_2 和明矾的工艺,通过焙烧-酸浸-结晶获得明矾,使用 AEO-9 从结晶母液中除 Si,提取出的 Si 用于制备微孔 SiO_2 ,母液除硅后水解煅烧得到高纯 TiO_2 ,钛、铝提取率分别达 85% 和 84.6%,显著提高了硅利用率和 TiO_2 纯度。该工艺通过技术集成,在避免硅胶干扰的基础上实现了钛、铝、硅的协同回收,兼具碳减排效益,但是该工艺复杂,系统集成与控制难度大,经济成本高。

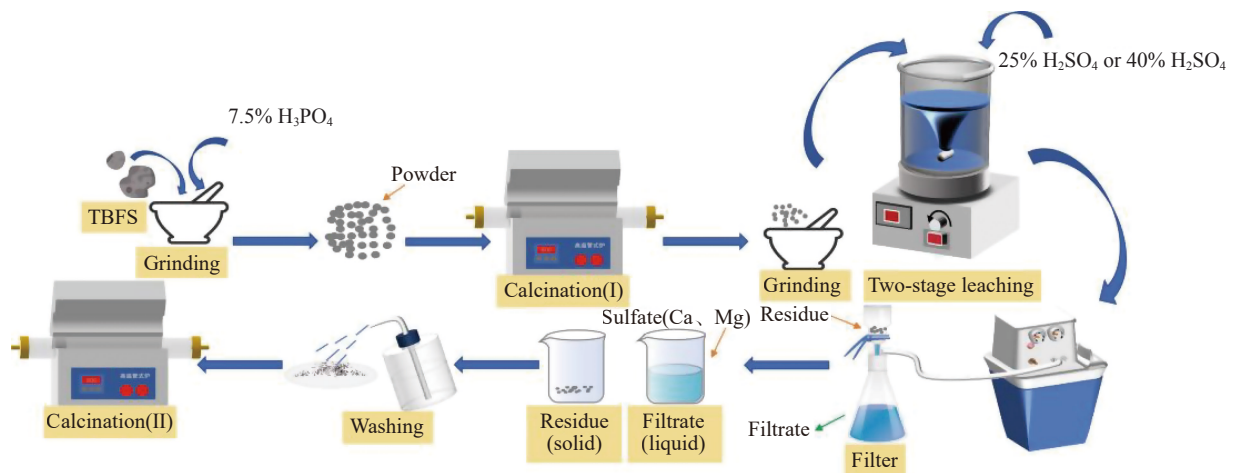
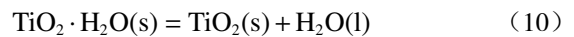
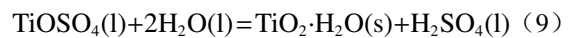
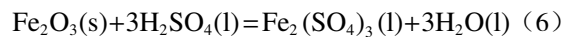
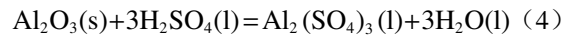


图 5 钛渣活化焙烧两段硫酸沸腾浸出钛渣流程

Fig. 5 Process flow of two-stage sulfuric acid fluidized bed leaching for activated roasted titanium slag

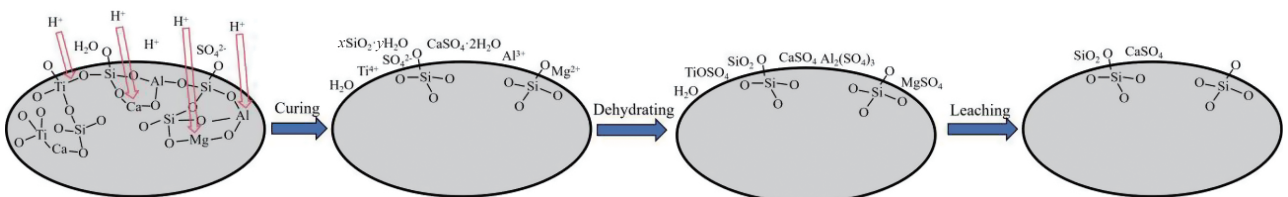


图 6 硫酸盐固化-浸出过程反应机理^[46]

Fig. 6 Reaction mechanism of sulfate solidification-leaching process^[46]

盐酸能高效浸出渣中铁、铝、镁、钙、钛等金属,但杂质影响钛富集,且钛易水解生成 TiOCl_2 , 弱化浸出过程。Liu 等人^[3]提出了盐酸浸出-电解-碳化工艺。使用 4 mol/L 的盐酸可高效浸出钙、镁、铝和铁,其工艺流程如图 7 所示。但是经过碱洗除硅后的浸出液中 TiO_2 含量只有 35.9%。贾峰等人^[48]使用 8 mol/L 盐酸浸出钛渣,所得酸浸渣 TiO_2 含量

超 45%,以钙钛矿和偏钛酸形式存在,因钙钛矿活性差导致钛难溶。Zhu 等人^[49]研究表明,机械活化能强化含钛高炉渣反应活性。使用浓度为 50% 的盐酸浸出未活化的含钛高炉渣,钛浸出率只有 34.2%,活化后钛的浸出率提升至 90.1%。酸浸可以将含钛高炉渣中的有价组分充分回收,但是也存在废液难处理和对设备腐蚀性大的问题。

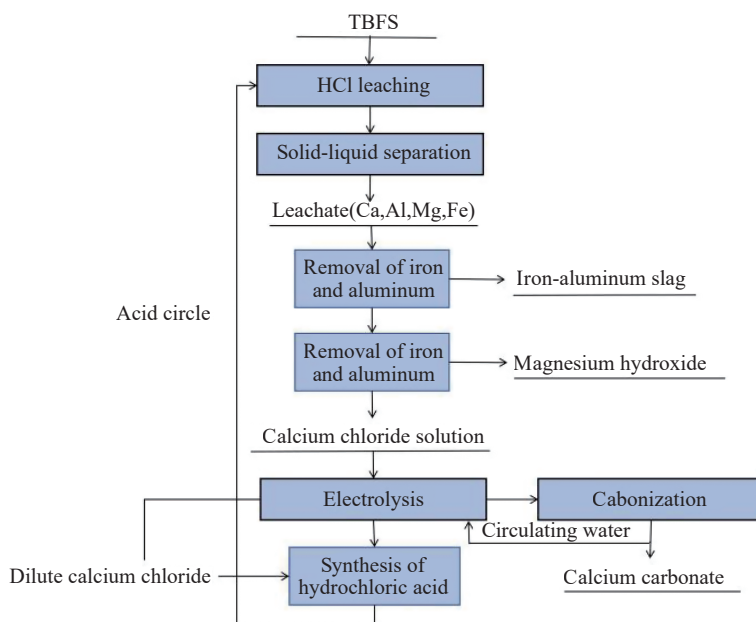


图 7 盐酸浸出-电解-碳化-二氧化碳捕集-制备碳酸钙流程^[3]

Fig. 7 Process flow of hydrochloric acid leaching-electrolysis-carbonation- CO_2 capture-calcium carbonate preparation^[3]

传统酸浸富集钛组分都存在杂质干扰或钛提取率低的问题,通过联合多段浸出、焙烧、电解和机械活化等工艺可以针对性地解决酸浸过程中存在的问题,提高含钛高炉渣中钛组分的浸出率和其他元素的协同回收利用,但同时也伴随着一些设备维护和集成问题。随着后续试验设备的改进和联合处理工艺的优化,有望在保证钛浸出率的情况下进一步降低酸耗和污染。

2.2.2 碱熔盐法

碱熔盐法在酸浸煅烧过程中添加 NaOH,将 Si、Al 等杂质转化为可溶性盐经水浸去除,简化除杂流程,并与含钛物质反应生成偏钛酸、钛酸盐,再通过水浸、水解、煅烧处理得到钛白粉。He 等人^[50]提出碱煅烧-水浸-酸浸-水解工艺,碱煅烧使渣中 Al、Si、Ti 转化为可溶性钠盐,水浸除杂后 TiO_2 含量增至 36.13%,再经酸浸水解,钛提取率达 91.21%。该工艺简化了酸浸过程中的除杂流程,同时不影响后续酸浸富集渣中钛组分的过程,但是该工艺面临工序复杂、流程长及副产物处理难的问题。未来研究可聚焦于废碱处理含钛高炉渣提硅铝的利用方法,以

提高含钛高炉渣中有价元素的利用率。

2.2.3 熔盐电解法

FFC、SOM 和 OS 等熔盐电解法均以 CaCl_2 为电解质,通过调整电解反应阴阳极物料可实现不同试验目标,为电解富集钛提供了基础技术路线,并可通过适当改变条件优化工艺,如图 8 所示。Jiao 等人^[51]在 FFC 法基础上提出了以液态铁为阴极熔融电解含钛高炉渣直接回收液态钛合金,残渣被用作制备水泥。邹星礼等人^[52]采用固体透氧膜(SOM)可控氧流冶金技术,利用含钛高炉渣成功提取出 Ti_5Si_3 合金粉末。

FFC 剑桥工艺通过电解含钛固态氧化物电极,使 TiO_2 中氧离子迁移到阳极形成 CO_2/CO ,阴极生成金属钛。但是在该过程中,从阴极的 TiO_2 中电解出来的氧离子进入 CaCl_2 电解质和 Ca^{2+} 反应生成 CaO ,进一步在阴极发生电解生成金属钙,发生钙热还原反应^[53],如反应(11)~(16)所示。邹星礼等^[54]采用 SOM 法,以含钛高炉渣为阴极,透氧膜管内铜液为阳极。能有效地去除钙、镁、铝等杂质,并析出钛硅合金。其阴极的 TiO_2 电解出氧离子和 Ca^{2+} 反

应生成 CaO, 由于其离子性质, CaO 可写作 O^{2-} , 能通过透氧膜并与阳极碳反应生成气体逸出。CaO 失去 O^{2-} 后, Ca^{2+} 被阻隔在管内, 阻止了钙热还原反应发生。OS 法使用钙还原 TiO_2 , 但会产生阻碍反应的 CaO 膜, 如图 9(a) 所示。利用 $CaCl_2$ 熔盐可溶解大量 CaO 的特性消除该膜, 如图 9(b) 所示, 溶解的 CaO 电解再生 Ca 单质, Ca 还原 TiO_2 并生成金

属 Ti, 且该反应还会产生副产物 CaO, 可继续用于电解, 实现连续电解^[55], 如反应式(16)(17)和图 9(c) 所示。但是碳阳极的存在可能会产生与金属反应的自由碳, 若阳极产生的气体不能迅速排出, 它们会与钙反应。熔融电解提钛工艺流程简单、低能耗、可直接从渣中电解出液态钛合金, 残渣还可用于水泥制备。

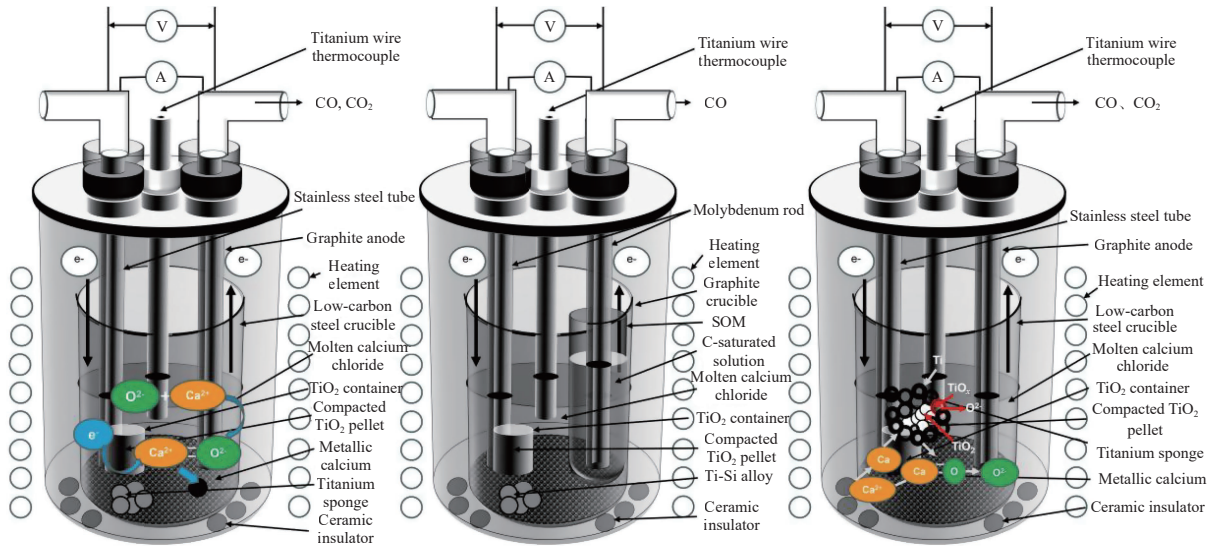
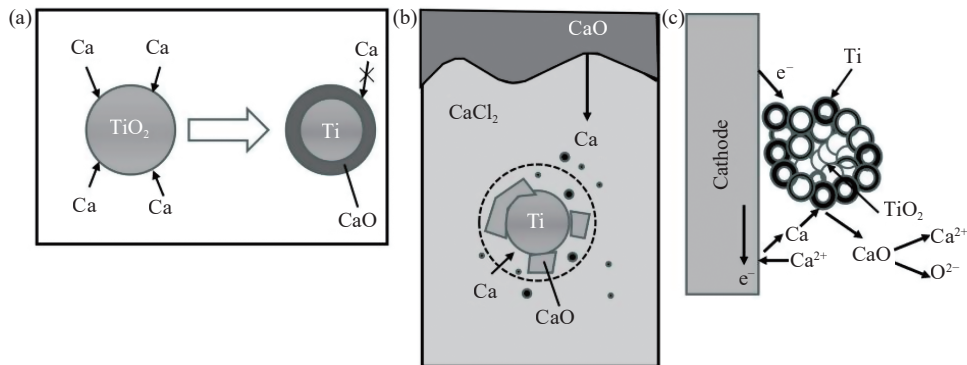


图 8 FFC、SOM 和 OS 法电解原理

Fig. 8 Electrolysis principles of FFC, SOM, and OS processes



(a) 钙还原过程; (b) 在熔融 $CaCl_2$ 中的钙还原过程; (c) 钙还原 TiO_2 的电解过程

图 9 钙还原反应的说明^[55]

Fig. 9 Schematic illustration of the calcium reduction reaction^[55]

熔盐电解法是从传统湿法富集工艺向电化学富集工艺的转变, 具备绿色低碳和流程简化的特点, 但是对设备和材料条件要求高, 钛渣的处理量不如酸浸法大, 其设备条件尚不满足工业化应用。随着工艺条件的优化和关键材料瓶颈突破, 该工艺有望实现含钛高炉渣中钛组分的大规模绿色回收利用。



2.3 火法富集

2.3.1 铝热法制备钛合金

铝热还原法在高温下处理含钛高炉渣, 渣中钙钛矿和透辉石相分解, CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 形成硅铝

酸盐, 钛被还原并与硅、铝结合生成 Ti_3Si_3 、 AlTi_3 及 TiSi_2 等合金相。铝还原 TiO 为钛是关键难点, 需过量添加铝以提高钛、硅回收率, 最佳渣铝质量比为 100:25.98 时钛回收率可达 91%^[56-60]。

该工艺具有流程短、产品价值高、无废水处理问题的优势, 但是能耗高、反应过程控制难。其对渣中钛组分进行了回收利用, 提钛后的残渣中富含 CaAlO_4 , 是高铝水泥的主要成分, 可以使用残渣为原料用于水泥制备, 实现提钛后残渣的充分利用。

2.3.2 氯化法生产 TiCl_4

氯化法主要包括竖炉氯化、熔盐氯化 and 沸腾氯化三种工艺。竖炉氯化因流程长、产能低, 已逐渐

被沸腾氯化或熔盐氯化取代。熔盐氯化法将熔盐介质中的 NaCl 、 MgCl_2 和 CaCl_2 控制在限定范围内, 可实现 96.4% 的钛氯化率, 但存在操作复杂、产能有限及废盐污染问题, 难以满足大型化生产需求^[61]。沸腾氯化法将细颗粒富钛料与石油焦混合, 从炉底通入氯气进行流态化反应, 生成的 TiCl_4 蒸气经收尘、淋洗、冷凝、沉降等工序后得到粗四氯化钛产品, 如图 10 所示。该法由陈辉等优化, 能有效提高金属回收率并降低尾气含氯浓度, 是目前主流的高效氯化技术^[62-63]。沸腾氯化法产能高、操作简单且污染小, 但与熔盐氯化法均要求原料钙镁含量低于 1.5%, 否则易导致床层黏结。

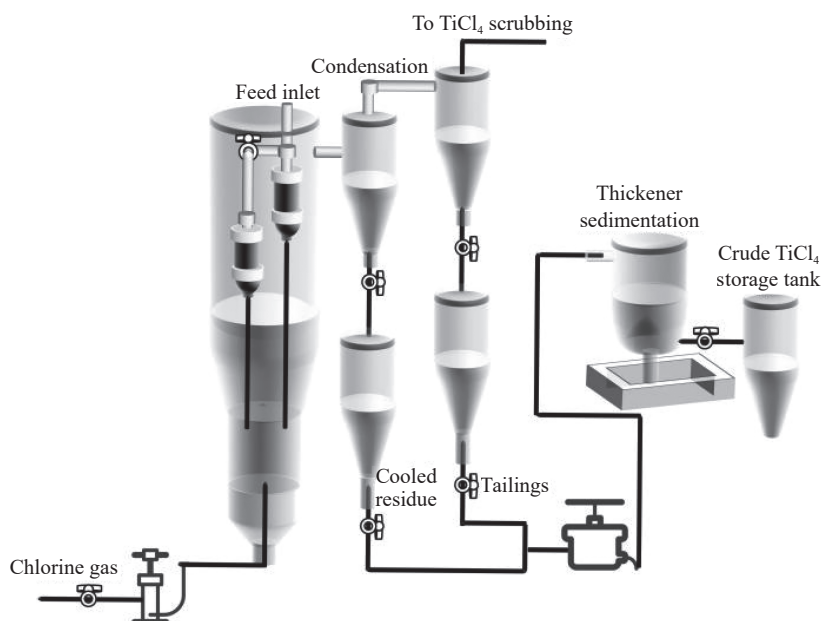


图 10 氯化法生产四氯化钛流程^[63]

Fig. 10 Process flow for titanium tetrachloride production via chlorination method^[63]

竖炉氯化因其结渣严重, 难以大型化利用, 熔盐氯化 and 沸腾氯化连续化程度高。沸腾氯化法将氯气通入反应器使床层流化态, 相比熔盐氯化法气固接触更充分, 传热传质效率更高, 但是存在对原料要求严格和废渣难处理的问题。后续可探索氧气部分代替氯气以减少氯耗和耦合余热发电等绿色低碳路线。

2.3.3 碳热法和高温碳化-低温氯化法

碳还原法通过在氯气或氮气中对含钛高炉渣进行高温选择性碳氮化处理, 生成 TiC 或 TiN , 再经过磁选-酸浸获得精矿^[64]。该方法具有高效、低耗、清洁的优点。国内学者为实现含钛高炉渣中硅钛分离, 用含钛高炉渣制备了 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, 并通过酸浸或电化学法除去了 Fe 、 CaO 和 Al_2O_3 等杂质, 如图 11 所示^[65-67]。国内学者通过渣碳混合制球、真空焙烧逸

硅、盐酸浸出除杂等步骤实现硅钛分离与 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 制备。为降低能耗, Fan 等人^[68] 提出在 1150 °C 低温条件下, 通过添加 Fe_2O_3 、尿素或锯末, 在 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ 气氛中高效还原碳氮化含钛渣, 生成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$ 富钛产物。该工艺并非对钛元素的直接提取再利用, 而是将钛元素原位转化为易于通过后续处理方法富集的碳氮化物, 可用于制备硬质合金、陶瓷和 TiCl_4 的原料等, 实现了从渣到优质材料的转变。

高温碳化-低温氯化法是从含钛高炉渣中生产高纯 TiCl_4 的工艺, 主要包括高温碳化制备 TiC , 再于流化床内低温氯化生成 TiCl_4 , 如图 12 所示。刘晓华^[69] 系统研究了高温碳化-低温氯化法, 并通过优化实现了 86.47% 的钛氯化率。攀钢集团已建成年处理 10 万 t 渣的工业生产线, 年产 3.7 万 t TiCl_4 , 钛总回收率达 75.5%^[70]。

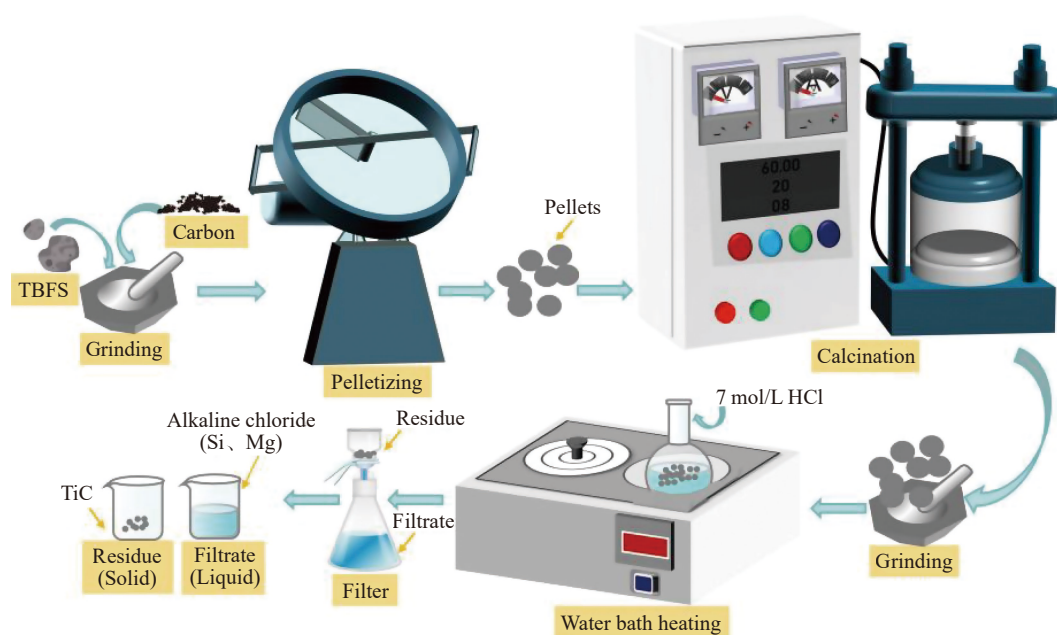
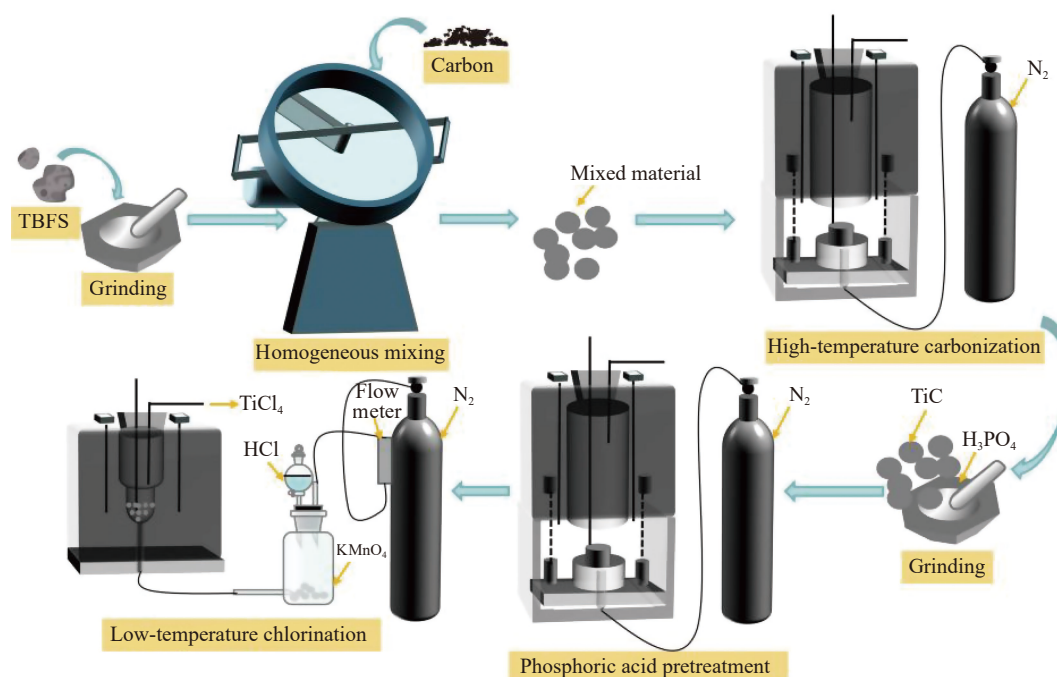
图 11 在高温高压环境下制备 TiC 并酸浸除杂流程^[65]Fig. 11 Process flow for TiC preparation under high-temperature and high-pressure conditions followed by acid leaching for impurity removal^[65]

图 12 高温碳化-低温氯化法流程示意

Fig. 12 High-temperature carbonization and low-temperature chlorination process

碳化过程在 $1\,330 \sim 1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内进行, 如图 13(a)所示, 可确保仅钛氧化物被还原为 TiC, 而 CaO、MgO、 Al_2O_3 和 SiO_2 不参与反应, 从而提高 TiC 纯度。氯化阶段在 $400 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 如图 13(b)所示, CaO 和 MgO 会和氯气发生反应生成 CaCl_2 和 MgCl_2 , 导致 TiCl_4 掺杂。为了抑制该副反应, Cai 等人^[71] 通过添加磷酸与 CaO、MgO 生成稳定

磷酸盐, 有效提升 TiCl_4 纯度, 但会产生氯化渣。Chu 等人^[72] 提出用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 焙烧处理氯化渣, 可回收 HCl 并制得高纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和富钛料, 最后通过 NH_3/CO_2 碳化处理富镁液和富钙渣, 实现废渣资源化与脱氯。高温碳化-低温氯化法是在氯化法的基础上优化了除杂和氯化渣处理过程, 通过碳化和焙烧脱除了氯化过程中生成的钙

镁氯化物,生产出优质 TiCl_4 , 为钛白粉的生产提供原料。

火法富集工艺专注于钛组分的回收利用,对渣

中其他有价元素的回收利用率低,能耗高,但是能对提钛后废渣绿色化处理,相比湿法污染物处理体系更完善。

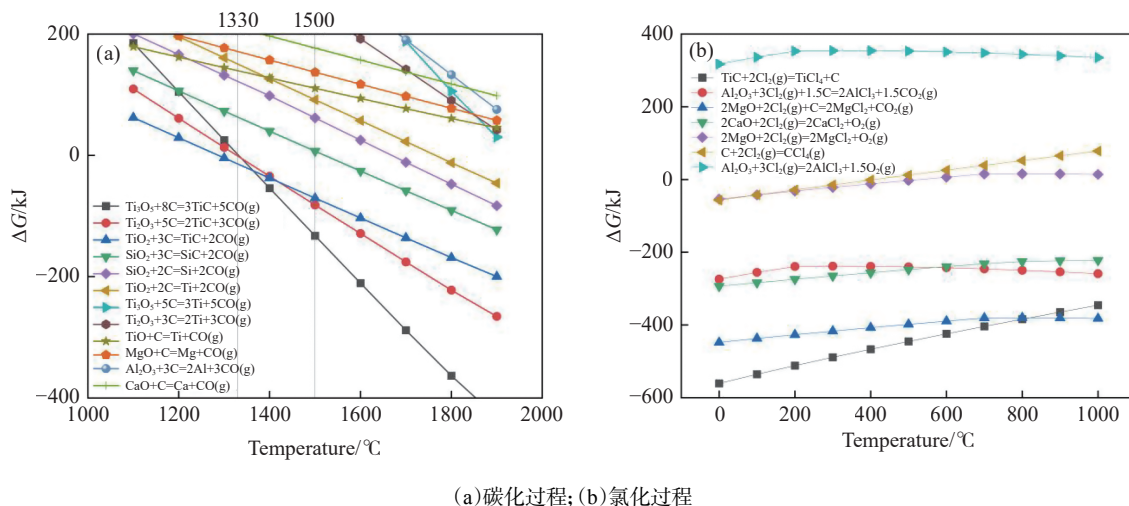


图 13 碳化过程和氯化过程发生反应的吉布斯自由能变化

Fig. 13 Gibbs free energy changes of reactions during the carbonization and chlorination processes

2.4 绿色低耗富集

2.4.1 超重力分离法

超重力分离法通过高温和离心力促使富钛相定向迁移,实现钛的高效富集,如图 14 所示。Du 等人^[31]对含钛高炉渣改性处理使钛富集到金红石相,且钛回收率达 95.37%。Chen 等人^[73]使用超重力分

离法分离出钙钛矿相,并利用上层液相制备微晶玻璃。Gao 等人^[74]通过扩增离心装置验证了超重力分离法的可行性,但低重力系数下分离效果下降,仍需优化参数与设备以提升效率。超重力分离法钛回收率高,过程清洁,但是其设备要求高,目前只停留在实验室应用阶段。

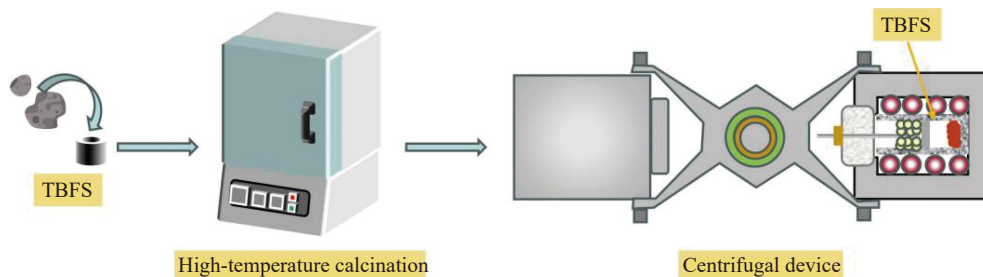


图 14 超重力分离法示意

Fig. 14 Schematic diagram of the supergravity separation method

2.4.2 光催化法预处理以降低成本和污染

光催化法利用半导体材料吸收光子后产生电子-空穴对,其中高活性电子(e^-)可将 Ti^{4+} 逐步还原为低价钛乃至金属钛。 TiO_2 因其优异的光催化活性和稳定性,被广泛用作该过程的催化剂^[75]。试验操作流程:将高纯 TiO_2 粉末分散于有机溶剂,加入氮掺杂 TiO_2 催化剂,磁力搅拌 15 min。随后在密闭反应器中通入 N_2 或 H_2 , 紫外光照下进行循环回流反应,如图 15 所示^[76]。

光催化预处理通过光生电子-空穴对破坏含钛高炉渣矿物结构,暴露钛活性点位,降低酸浸活化

能并增加其与熔融碱的反应活性。如图 15 所示,在光源激发下,光生电子(e^-)从 TiO_2 的价带(VB)跃迁至导带(CB),同时在价带留下空穴(h^+)。空穴可优先氧化 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等杂质离子,使其溶解于稀酸, TiO_2 价带上产生的电子可快速迁移至含钛高炉渣表面^[77],与 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应生成羟基(-OH),能够增强其与熔融碱的反应活性,降低熔融温度。从而克服传统酸浸法和碱熔盐法高消耗、废液废渣难处理的问题。该工艺增强了钛渣和酸碱反应的活性,可作为传统湿法工艺的预处理阶段来降低能耗和成本。

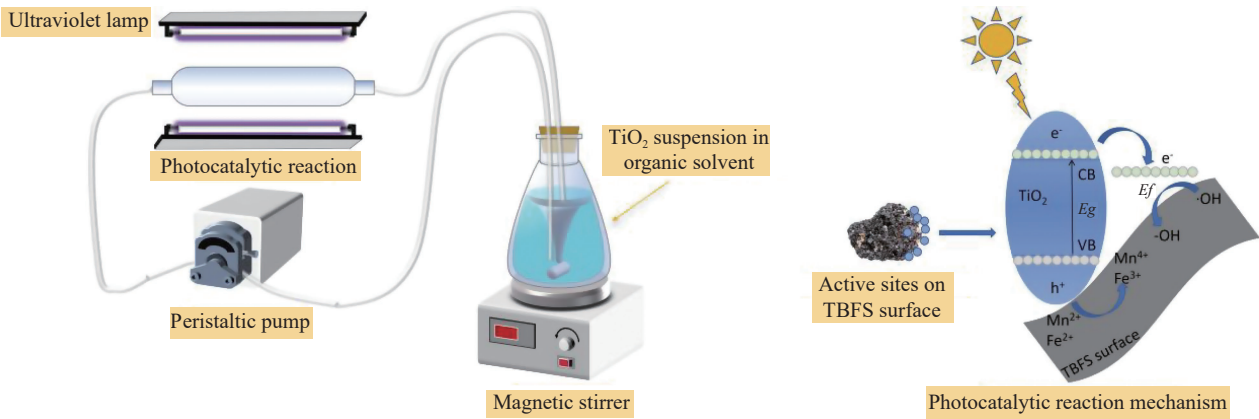


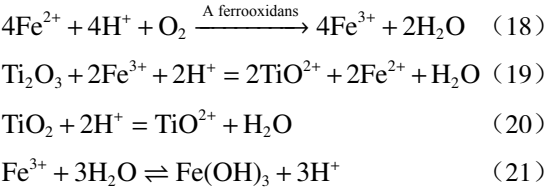
图 15 光催化还原装置和光催化过程^[77]
Fig. 15 Photocatalytic reduction setup and photocatalytic process^[77]

2.4.3 微生物酸浸富集钛

微生物酸浸利用特定菌种(如嗜酸氧化铁硫杆菌、青霉菌、黑曲霉菌)代谢产生的酸和氧化剂选择性浸出钛,代替传统强酸强碱,减少污染^[78]。其通过氧化 Fe²⁺促进金属浸出、分泌有机酸或与 Ti⁴⁺络合等方式,实现钛在液相中的高效富集^[79-82]。例如,嗜酸氧化铁硫杆菌通过代谢产酸并氧化 Fe²⁺为 Fe³⁺,Fe³⁺的强氧化性可以促进钛金属元素的浸出,浸出过程中产生的硫酸和 Fe³⁺水解释放 H⁺,H⁺通过置换矿物晶格中的 Si⁴⁺和 Al³⁺破坏矿物结构并释放金属元素,如反应(18)~(21)所示^[83-84]。Qu 等^[85]利用青霉菌浸出赤泥中的钛,发现矿浆浓度升高导致生物量、溶解氧和钛浸出量下降,pH 升高。生物量与钛浸出量呈正相关,表明微生物代谢活性是影响浸出的关键因素。而且提高曝气速率和碳源可增强浸出效果,钛的最大浸出率为 50.35%。该工艺利用微生物酸浸出钛,减少了钛富集过程中的酸耗,但是钛的浸出率不及传统湿法工艺。

绿色处理钛渣并富集钛的方法符合目前废弃物

处理的减量化、再利用、资源化的理念,是未来含钛高炉渣处理的主要路径,目前其处理工艺仍存在许多不足之处,如钛回收率低、试验设备不成熟、难以实现钛渣的大规模处理等。将来可着重于试验设备的改进和工艺的优化,以提高钛渣的处理成效。



3 现有钛富集方法的不足和展望

如表 4 所示,现有钛富集工艺复杂且难以工业化。未来需向绿色、高值化方向发展,针对当前提钛工艺存在的能耗高、环境污染等问题,可通过采用废酸或有机酸浸出、优化酸碱焙烧反应条件、引入清洁气体进行碳化、应用微波结晶技术等操作条件优化。重点突破熔盐电解膜材料瓶颈、氯化废渣脱氯问题,并优化光催化和微生物处理等方法。

表 4 含钛高炉渣钛富集工艺对比
Table 4 Comparison of titanium enrichment processes for titanium-bearing blast furnace slag

Extraction method	Strengths	Limitations	Recovery efficiency/%
Hydrometallurgical leaching	Straightforward process	Costly and highly polluting	85~98
Alkali fusion process	Well-established process	Complex procedures	~91
Electrolysis in molten salt	Eco-friendly and highly efficient	Technologically complex	80~95
Alumino-thermic reduction	High recovery yield	Sophisticated process	~91
Carbonization-chlorination method	Well-developed technology	Substantial pollution	~76

为满足绿色低碳的生产方式,将来可着重于开发多种方法联合处理钛渣提钛的工艺。使用电炉熔分-光催化预处理-微生物酸浸法联合处理工艺,先使用电炉将传统含钛高炉渣高温加热处理,初步富

集钛组分并破坏矿物结构,为提高富集效果,可着重研究电炉加热过程中初钛富集相的选择和晶体生长机理,探索合适的初钛富集相及其最佳生长参数(如添加剂的选择、温度制度和氧化还原条件)。在酸

浸处理阶段,开发光催化法预处理辅助浸出、微生物酸浸富钛技术等绿色环保工艺,以降低废酸处理难度,实现绿色生产。该方法综合了火法和湿法富集工艺,优化了生产工艺流程,为钛产业发展提供了新的技术路径与思路,是一种新型处理钛渣的方案。相较于其他方案,该方法具有低碳绿色、低成本和工艺流程简单的特点,为未来绿色高效处理钛渣提供了新思路。

4 结语

主要概况了含钛高炉渣中钛元素的富集工艺,比较了各工艺的优缺点,并展望了含钛高炉渣中钛元素的富集工艺。结论如下:

1) 含钛高炉渣中的 TiO_2 分布在钙钛矿、透辉石和黑钛石等多种矿相中,各种矿相嵌布关系复杂,导致钛回收及综合利用困难。

2) 湿法处理含钛高炉渣会造成环境污染,但技术成熟,并可提取渣中的其他有价金属。其中熔盐电解法工艺流程简单、能耗低,但不适用于大规模处理含钛高炉渣。火法处理以高温碳化-低温氯化法为主,可以应用于工业生产,但是会产生污染环境的氯化渣,虽然提出了解决方法,但整个工艺流程复杂且尚不成熟。

3) 为了促进钛回收率并减少对环境的污染,应该考虑在使用高温碳化-低温氯化法富集钛的基础上,简化氯化渣的处理流程,尽快实现氯化渣脱氯处理的工业化。优化光催化法预处理和发展微生物酸解含钛高炉渣的工艺。

4) 采用火法-光催化法预处理-微生物酸浸的钛富集方法,能够代替传统湿法工艺中的强酸和强碱,降低成本和污染,但是对钛的浸出率比较低,仍需要进一步探索。

参考文献

- [1] 李政,陈从喜.全球钛资源行业发展现状[J].地球学报,2021,42(2):245-250.
Li Zheng, Chen Congxi. Global development status of the titanium resources industry[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2021, 42(2): 245-250.
- [2] 陆一铭,陈晓鸣,高利坤,等.湿法浸出含钛高炉渣提钛废液综合利用[J].中国有色冶金,2025,54(2):36-45.
Lu Yiming, Chen Xiaoming, Gao Likun, et al. Comprehensive utilization of titanium extraction waste liquid from wet leaching of titanium containing blast furnace slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 36-45.
- [3] Liu Yan, Chen Xuegui, Mao Shuidong, et al. Extraction of valuable metals from titanium-bearing blast furnace slag by acid leaching[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2024, 39(2): 376-385.
- [4] 韩吉庆,张力,殷红梅,等.改性含钛高炉渣中金红石的选择性分离及浸出机理研究[J].有色金属工程,2024,14(10):81-91.
Han Jiqing, Zhang Li, Yin Hongmei, et al. Study on selective separation and leaching mechanism of rutile from modified titanium-bearing blast furnace slag[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(10): 81-91.
- [5] 彭毅.攀钢高炉渣提钛技术进展[J].钛工业进展,2005(3):44-48.
Peng Yi. Development of technologies for recovering titanium from Pangang BF slag[J]. Titanium Industry Progress, 2005(3): 44-48.
- [6] 景建发,郭宇峰,郑富强,等.含钛高炉渣综合利用的研究进展[J].金属矿山,2018(4):185-191.
Jing Jianfa, Guo Yufeng, Zheng Fuqiang, et al. Development status on comprehensive utilization of Ti-bearing blast furnace slag[J]. Metal Mines, 2018(4): 185-191.
- [7] Geldenhuys I J, Reynolds Q G, Akdogan G. Evaluation of titania-rich slag produced from titaniferous magnetite under fluxless smelting conditions[J]. JOM, 2020, 72(10): 3462-3471.
- [8] Das B, Prakash S, Reddy P S R, et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 50(1): 40-57.
- [9] Tian Zhenyuan, Kang Jialong, Yang Liu, et al. Effect of basicity on the viscosity and phase structure of chromium-containing high-titanium blast furnace slag[J]. ISIJ International, 2025, 65(3): 333-340.
- [10] Li Juncheng, Guo Zhancheng, Gao Jintao. Isothermal enriching perovskite phase from $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ melt by super gravity[J]. ISIJ International, 2014, 54(4): 743-749.
- [11] Wang Haibo, Feng Keqin, Sun Qingzhu. Effect of calcium carbonate on the preparation of glass ceramic foams from water-quenched titanium-bearing blast furnace slag and waste glass[J]. Advances In Applied Ceramics, 2018, 117(5): 312-318.

- [12] Liu Peng, Zhang Libo, Liu Bingguo, et al. Determination of dielectric properties of titanium carbide fabricated by microwave synthesis with Ti-bearing blast furnace slag[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2021, 28(1): 88-97.
- [13] Zhang Yu. Recovery of titanium from titanium bearing blast furnace slag by sulphate melting[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2015, 53(4): 440-443.
- [14] Zhao Longsheng, Wang Lina, Qi Tao, et al. A novel method to extract iron, titanium, vanadium, and chromium from high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 106-109.
- [15] 张明博. 低钛高炉渣资源化利用研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
Zhang Mingbo. Study on resource utilization of low-titanium blast furnace slag[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.
- [16] 都昱. 含钛熔渣中钛的矿相转变与超重力分离[D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
Du Yu. Mineral phase transformation and selective separation of titanium in titanium bearing slag via super-gravity[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [17] Smirnov L A, Koshkarov D A, Zayakin O V, et al. Composition and properties of titanium-containing blast furnace slags[J]. *Metallurgist*, 2023, 67(5): 670-676.
- [18] Wu J, Rawlings R, Boccaccini A R, et al. A glass-ceramic derived from high TiO_2 -containing slag: Microstructural development and mechanical behavior[J]. *Journal of The American Ceramic Society*, 2006, 89(8): 2426-2433.
- [19] Cheng Shaokai, Li Wenbo, Ma Xiaodong, et al. Advances in the integrated recovery of valuable components from titanium-bearing blast furnace slag: A review[J]. *Sustainable Materials and Technology*, 2025, 44: e01384.
- [20] Zhang Run, Dang Jie, Liu Dong, et al. Reduction of perovskite-geikielite by methane-hydrogen gas mixture: Thermodynamic analysis and experimental results[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 669: 134355.
- [21] 张青松, 高利坤, 陈晓鸣, 等. 含钛高炉渣提钛技术研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2023, 52(12): 28-36.
Zhang Qingsong, Gao Likun, Chen Xiaoming, et al. Research progress of titanium extraction technology from titanium bearing blast furnace slag[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2023, 52(12): 28-36.
- [22] 李有余. 含钛高炉渣中钛预富集分离相关的基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2025.
Li Youyu. Fundamental studies on the pre-concentration and separation of titanium from Ti-bearing blast furnace slag[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2025.
- [23] Li Jing, Wang Xidong, Zhang Zuotai. 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.
- [24] Wang Xuefeng, Wang Yijie, Wen Shuming, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of salicylhydroxamic acid in artificial mineral ansoovite[J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(4): 806-812.
- [25] Qu Yuxuan, Xing Lei, Gao Minglei, et al. Progress and prospects for titanium extraction from titanium-bearing blast furnace slag[J]. *Materials*, 2024, 17(24): 6291.
- [26] 张正利. 含钛高炉渣中钙钛矿的原位掺杂、提取及性能探讨[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018.
Zhang Zhengli. Study on in-situ doped, extraction of perovskite from Ti-bearing blast furnace slag and its application[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2018.
- [27] 胡蒙均, 屈正峰, 刘璐, 等. 二元碱度对含钛高炉渣结晶过程的影响研究[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2016, 30(6): 51-57.
Hu Mengjun, Qu Zhengfeng, Liu Lu, et al. Effect of binary basicity on precipitation behavior of titanium bearing BF slag[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science)*, 2016, 30(6): 51-57.
- [28] Wang Mingyu, Zhang Linnan, Zhang Li, et al. Selective enrichment of TiO_2 and precipitation behavior of perovskite phase in titania bearing slag[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(2): 421-425.
- [29] 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.
- [30] Li Jing, Zhang Zuotai, Liu Lili, et al. Influence of basicity and TiO_2 content on the precipitation behavior of the Ti-bearing blast furnace slags[J]. *ISIJ International*, 2013, 53(10): 1696-1703.
- [31] 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.

- [32] Grass V, Istomin P, Nazarova L. X-ray diffraction refinement of the crystal structure of anosovite prepared from leucoxene[J]. *Crystal Research and Technology*, 2009, 44(1): 177-122.
- [33] 杨尚琦. 含钛高炉渣中钛组分的选择性富集与分离研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2024.
Yang Shangqi. Study on selective enrichment and separation of titanium components from Ti-bearing blast furnace slag[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2024.
- [34] Tranell G, Ostrovski O, Jahanshahi S. The equilibrium partitioning of titanium between Ti^{3+} and Ti^{4+} valency states in $CaO-SiO_2-TiO_2$ slags[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2002, 33B: 61-67.
- [35] 薛向欣, 段培宁, 李正平. $CaO-SiO_2-TiO_2-Al_2O_3-MgO$ 炉渣中三价和四价 Ti 氧化物的氧化还原平衡[J]. *金属学报*, 2000(11): 1172-1174.
Xue Xiangxin, Duan Peining, Li Zhengping. Redox equilibria between Ti^{3+} and Ti^{4+} in $CaO-SiO_2-TiO_2-Al_2O_3-MgO$ slags[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000(11): 1172-1174.
- [36] 莫培根, 陈钧珊. 高炉型钛渣的粘度、熔化性和矿物组成[J]. *金属学报*, 1964(4): 363-375.
Mo Peigen, Chen Junshan. An investigate of viscosity, fusibility and mineral constitution of blast furnace titano slag[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1964(4): 363-375.
- [37] 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, 2(3): 1-6.
Wang Xidong, Mao Yuwen, Liu Xiangying, et al. Study on crystallization behavior of blast furnace slag containing TiO_2 [J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 1990, 2(3): 1-6.
- [38] 陈念贻. 键参数函数及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1976.
Chen Nianyi. Bond parameter function and its application[M]. Beijing: Science press, 1976.
- [39] Mills K C. The influence of structure on the physicochemical properties of slags[J]. *ISIJ International*, 1993, 33(1): 148-155.
- [40] Ren Shan, Zhang Jianliang, Xing Xiangdong, et al. Effect of B_2O_3 on phase compositions of high Ti bearing titanomagnetite sinter[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2014, 41(7): 500-506.
- [41] Nakamoto M, Tanaka T, Holappa L, et al. Surface tension evaluation of molten silicates containing surface-active components (B_2O_3 , CaF_2 or Na_2O)[J]. *ISIJ International*, 2007, 47(2): 211-216.
- [42] Qi Chenglin, Zhang Jianliang, Shao Jiugang, et al. Study of boronizing mechanism of high-alumina slag[J]. *Steel Research International*, 2011, 82(11): 1319-1324.
- [43] Jiang Tao, Dong Haigang, Guo Yufeng, et al. Study on leaching Ti from Ti bearing blast furnace slag by sulphuric acid[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2010, 119(1): 33-38.
- [44] Nie Wenlin, Wen Shuming, Liu Dianwen, et al. Innovative application of two-stage sulfuric acid leaching for efficient recovery of Ti from titanium-bearing electric furnace slag[J]. *Journal of Environment Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109174.
- [45] Liu Shuishhi, Guo Yufeng, Qiu Guanzhou, et al. Preparation of Ti-rich material from titanium slag by activation roasting followed by acid leaching[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(4): 1174-1178.
- [46] Wang Long, Chen Liang, Liu Weizao, 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.
- [47] Xiong Yingjie, Aldahri T, Liu Weizao, 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.
- [48] 贾峰, 刘荣, 杨铭. 盐酸直接浸出高钛型高炉渣[J]. *南京师范大学学报(工程技术版)*, 2012, 12(2): 43-49.
Jia Feng, Liu Rong, Yang Ming. Leaching of high-Ti-bearing blast-furnace slag directly in hydrochloric acid[J]. *Journal of Nanjing Normal University (Engineering and Technology Edition)*, 2012, 12(2): 43-49.
- [49] Zhu Shan, Hu Jiugang, Zhang Chenhu, 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.
- [50] He Siqi, Peng Tongjiang, Sun Hongjuan. Titanium recovery from Ti-bearing blast furnace slag by alkali calcination and acidolysis[J]. *JOM*, 2019, 71(9): 3196-3201.
- [51] Jiao Handong, Tian Donghua, Wang Shuai, et al. Direct preparation of titanium alloys from Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(7): D511-D516.

- [52] 邹星礼, 鲁雄刚, 李重河, 等. 含钛高炉渣直接提取 Ti_3Si_3 及杂质去除机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(1): 173-177.
Zou Xingli, Lu Xionggang, Li Chonghe, et al. Direct extraction of Ti_3Si_3 alloy from Ti-bearing blast furnace slag and the removal mechanism of impurities[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(1): 173-177.
- [53] 李伟, 王英, 唐仁衡, 等. FFC 法制备金属钛研究进展[J]. 材料研究与应用, 2010, 4(4): 555-560.
Li Wei, Wang Ying, Tang Renheng, et al. Research development of preparation of titanium by the FFC cambridge process[J]. Materials Research and Application, 2010, 4(4): 555-560.
- [54] 邹星礼, 鲁雄刚. 攀枝花含钛高炉渣直接制备钛合金[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1829-1835.
Zou Xingli, Lu Xionggang. Preparation of titanium alloy by direct reduction of Panzhihua Ti-bearing blast furnace slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(9): 1829-1835.
- [55] Suzuki R O. Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt[J]. JOM, 2007, 59(1): 68.
- [56] 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.
Wang Yu. The titanium recovery technology and patent analysis of titanium bearing blast furnace slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(4): 25-33.
- [57] 孙路恩. 铝还原含钛高炉渣制备 Ti-Si-(Al) 合金的基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
Sun Luen. Fundamental study on preparation of Ti-Si-(Al) alloy by aluminum reduction of titanium-bearing blast furnace slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [58] Huang Qingyun, Lü Xuewei, Huang Renli, et al. Preparation of Ti-Si-Al alloy by aluminothermic reduction of TiO_2 bearing blast furnace slag[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2013, 52(4): 413-421.
- [59] 丁满堂. 铝热还原含钛高炉渣制取钛硅铝合金[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 54-58.
Ding Mantang. Titanium-containing blast furnace slag produced titanium-silicon-aluminum alloy by aluminothermic reduction[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 54-58.
- [60] 张国华, 甄玉兰, 周国治. 一种含钛高炉渣铝热法提钛工艺: 201310134315.0[P]. 2013-04-18.
Zhang Guohua, Zhen Yulan, Zhou Guozhi. A process for extracting titanium from titanium-bearing blast furnace slag by aluminothermic method: CN 201310134315. 0[P]. 2013-04-18.
- [61] 贾要强. 高钙镁钛渣碳热氯化用熔盐体系的物性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
Jia Yaoqiang. Study on physical properties of molten salt system for carbothermic chlorination of high-calcium magnesium titanium slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [62] 陈辉, 田建强. 一种沸腾氯化炉回收 $TiCl_4$ 泥浆的喷洒装置: CN 201020692612.9[P]. 2011-12-07.
Chen Hui, Tian Jianqiang. A spraying device for recovering $TiCl_4$ slurry in fluidized bed chlorinator: CN201020692612. 9[P]. 2011-12-07.
- [63] 魏佩杰, 杨正蕾. 简议氯化法生产粗四氯化钛[J]. 有色金属设计, 2014, 41(1): 45-48.
Wei Peijie, Yang Zhenglei. Discussion on coarse titanium tetrachloride produced by chlorination process[J]. Nonferrous Metals Design, 2014, 41(1): 45-48.
- [64] 管昊, 贾峰, 贡湘君, 等. 含钛高炉渣的湿法提钛研究进展[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2013, 13(4): 40-46.
Guan Hao, Jia Feng, Gong Xiangjun, et al. Review on progresses for extracting titanium from hydrometallurgy of titanium-bearing blast furnace slag[J]. Journal of Nanjing Normal University (Engineering and Technology Edition), 2013, 13(4): 40-46.
- [65] 扈玟珑, 尹方庆, 魏瑞瑞, 等. 真空碳热还原-酸浸含钛高炉渣制备 TiC[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(5): 24-29.
Hu Meilong, Yin Fangqing, Wei Ruirui, et al. Preparation of TiC from titanium bearing blast furnace slag by vacuum carbothermal reduction acid leaching[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2016, 28(5): 24-29.
- [66] Hu Meilong, Wei Ruirui, Qu Zhengfeng, et al. Preparation of TiC by carbothermal reduction in vacuum and acid leaching using blast furnace slag bearing titania[J]. Green Processing and Synthesis, 2016, 5(2): 195-203.
- [67] 简廷芳, 赵朗, 罗翔宇, 等. 含钛高炉渣碳化过程钛-渣分离研究[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(6): 51-58.
Jian Tingfang, Zhao Lang, Luo Xiangyu, et al. Study on separation of titanium and slag during carbonization of titanium-bearing blast furnace slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(6): 51-58.
- [68] Fan Gangqiang, Wang Meng, Dang Jie, et al. A novel recycling approach for efficient extraction of titanium from high-titanium-bearing blast furnace slag[J]. Waste Management, 2020, 120: 626-634.
- [69] 刘晓华. 改性含钛高炉渣高温碳化低温氯化的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.

- Liu Xiaohua. Study on high-temperature carbonization and low-temperature chlorination on modified titanium bearing blast furnace slag[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [70] 陆平. 攀钢高炉渣综合利用产业化研究进展及前景分析[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(3): 33-38.
- Lu Ping. Progress and prospect of industrialization of comprehensive utilization of Pangang blast furnace slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(3):33-38.
- [71] Cai Yongfeng, Song Ningning, Yang Yunfei, 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.
- [72] Chu Guanrun, Wang Lin, Liu Weizao, et al. Indirect mineral carbonation of chlorinated tailing derived from Ti-bearing blast-furnace slag coupled with simultaneous dechlorination and recovery of multiple value-added products[J]. Greenhouse Gases-Science and Technology, 2019, 9(1): 52-66.
- [73] Chen Kuiyuan, Li Yu, Meng Xinyang, et al. New integrated method to recover the TiO_2 component and prepare glass-ceramics from molten titanium-bearing blast furnace slag[J]. Ceramics International, 2009, 45(18): 24236-24243.
- [74] Gao Jintao, Zhong Yiwei, Guo Zhancheng. Selective precipitation and concentrating of perovskite crystals from titanium-bearing slag melt in supergravity field[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgical and Materials Processing Science, 2016, 47(4): 2459-2467.
- [75] Sudrajat H, Susanti A, Harthti S, et al. Efficient electron extraction by CoS_2 loaded onto anatase TiO_2 for improved photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2022, 34(34):344005.
- [76] Bussi J, Cabrera M N, Chiazaro J. The recovery and recycling of mercury from fluorescent lamps using photocatalytic techniques[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(4):478-484.
- [77] Wang Peng, Yu Chengming, Huang Jiale, et al. Fabrication of TiO_2 -enriched MXene microfibers to give efficient and recyclable photocatalysts for sustainable wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2):112123.
- [78] Esmaeili A, Arshadi M, Yaghmaei S, et al. Simultaneous leaching of Cu, Al, and Ni from computer printed circuit boards using penicillium simplicissimum[J]. Resources Conservation and Recycling, 2021, 177:105976.
- [79] Ghavidel A, Rad S N, Alikhani H A, et al. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge, direct action of acidithiobacillus ferrooxidans or only the impact of PH?[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2018, 20(2): 1179-1187.
- [80] Hong Zhineng, Jiang Jun, Li Jiuyu, et al. Preferential adhesion of surface groups of bacillus subtilis on gibbsite at different ionic strengths and pHs revealed by ATR-FTIR spectroscopy[J]. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2018, 165: 83-91.
- [81] Zhou Dan, Chen Xiaoyan, Ren Meng, et al. The trigger mechanisms and the gene regulatory pathways of organic acid secretion during the vanadium-titanium magnetite tailing bioleaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 485:136883.
- [82] Anand P, Modak J M, Natarajan K A. Biobeneficiation of bauxite using bacillus polymyxa: Calcium and iron removal[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 48(1): 51-60.
- [83] Li Jiaxin, Zhang Baogang, Yang Meng, et al. Bioleaching of vanadium by acidithiobacillus ferrooxidans from vanadium-bearing resources: Performance and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416:125843.
- [84] Ye Maoyou, Yan Pingfang, Sun Shuiyu, et al. Bioleaching combined brine leaching of heavy metals from lead-zinc mine tailings: Transformations during the leaching process[J]. Chemosphere, 2017, 168: 1115-1125.
- [85] Qu Yang, Li Hui, Shi Ben, et al. Bioleaching performance of titanium from bauxite residue under a continuous mode using penicillium tricolor[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2022, 109(1): 61-67.