

# 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

周国彪<sup>1</sup> 彭同江<sup>1,2</sup> 孙红娟<sup>1,2</sup> 梁亚琴<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 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:**高钛型高炉渣富含  $\text{TiO}_2$ , 是一种重要的矿物资源。为实现其中  $\text{TiO}_2$  的富集, 研究了其与硫酸铵的混合物在焙烧过程中反应产物的变化及形成机理。采用 TG-DTA 和 XRD 对高钛型高炉渣与硫酸铵混合物的热效应变化和原料及焙烧产物的物相组成进行了表征。结果表明, 高钛型高炉渣主要矿物组成为钙钛矿、透辉石和镁铝尖晶石, 其与硫酸铵的混合物在加热过程中存在 3 个明显的吸热效应, 为硫酸铵自身分解反应及与高钛型高炉渣中金属氧化物的反应和所形成的中间产物的分解反应所引起。在较低的焙烧温度下, 硫酸铵分解产物为  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , 其与钙钛矿和透辉石中的金属氧化物反应可形成  $\text{CaSO}_4$ ; 在焙烧温度为  $300 \sim 375^\circ\text{C}$  时, 镁铝尖晶石中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  反应形成  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ; 在  $375 \sim 425^\circ\text{C}$  时  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应形成  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , 焙烧温度升高至  $500^\circ\text{C}$  时,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  发生分解生成  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

**关键词:**高钛型高炉渣, 硫酸铵, 焙烧, 相变, 反应过程

中图分类号: P579; X753

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0893-06

## The products transformation and formation mechanism in the roasting process of high Ti-bearing blast furnace slag with ammonium sulfate

ZHOU Guo-biao<sup>1</sup>, PENG Tong-jiang<sup>1,2</sup>, SUN Hong-juan<sup>1,2</sup> and LIANG Ya-qin<sup>1</sup>

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

**Abstract:** The high Ti-bearing blast furnace slag is an important mineral resource which contains abundant  $\text{TiO}_2$ . In order to achieve the enrichment of  $\text{TiO}_2$ , the authors investigated the phase transitions and reaction mechanism of the blend of high Ti-bearing blast furnace slag and ammonium sulfate in the roasting process. The chemical calorific effect of the blend and the phase composition of high Ti-bearing blast furnace slag as well as the roasting products were characterized by means of TG-DTA and XRD. The results showed that the main mineral phases of the slag were perovskite, diopside and spinel, and there existed three endothermal valleys in the course of heating, which were caused by thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , reaction of the decomposition product with metal oxides in the slag and thermal decomposition of the intermediate product respectively. Ammonium sulfate was decomposed into  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  under lower temperature, which reacted with the metal oxides in the perovskite and diopside to form  $\text{CaSO}_4$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the spinel, which reacted with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  to generate  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  at  $300 \sim 375^\circ\text{C}$ ; at  $375 \sim 425^\circ\text{C}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  reacted with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to form  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , and then  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  was decomposed into  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  when the roasting temperature rose to  $500^\circ\text{C}$ .

收稿日期: 2013-09-10; 修订日期: 2013-10-01

基金项目: 西南科技大学研究生创新基金资助项目(13ycj20)

作者简介: 周国彪(1988-), 男, 汉族, 硕士研究生, 主要从事含钛高炉渣综合利用研究, E-mail: zhouguobiao0117@163.com; 通讯作者: 彭同江(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物晶体化学与矿物材料学研究, E-mail: tjpeng@swust.edu.cn

**Key words:** high Ti-bearing blast furnace slag; ammonium sulfate; roasting; phase transitions; reaction process

高钛型高炉渣是钒钛磁铁矿经高炉冶炼而产生的尾渣,富含  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等有价值组分,是我国特有的二次资源。对高钛型高炉渣的综合利用已有较多的研究,包括整体利用、有价值组分提取和有价值矿物分离 3 个方面。在整体利用方面,主要用于生产建筑材料(王怀斌等 2009)和甲醛吸附剂(孔德彧等,2012)等,用量较大,但其中有价值组分的浪费严重。在有价值组分提取方面,主要是采用硫酸(王明华等,2000;Huang *et al.*,2003)和盐酸(熊瑶等,2008;张鹏等,2012)酸浸,提取含钛高炉渣中的  $\text{TiO}_2$  组分,可实现渣中部分  $\text{TiO}_2$  的提取回收,但存在处理量小、酸解钛液成分复杂等问题。以渣中有价矿物的分离为目的的利用方式主要指通过对高钛型高炉渣进行改性处理,使渣中大部分  $\text{TiO}_2$  组分富集于钙钛矿中,通过分离出钙钛矿实现渣中  $\text{TiO}_2$  的回收利用(李玉海等,2000;隋智通等,2006;王玉玉等,2007),该工艺虽然成本低,处理量大,但钙钛矿分选困难,难以获得较好的选别指标。并且现有研究多注重  $\text{TiO}_2$  组分的提取,造成渣中其他有价值元素的浪费,综合回收利用率不高。采用铵盐焙烧-水浸法可实现矿石、尾矿、尾渣等原料中部分有价值金属氧化物的提取和分离,如从铜钴氧化物矿石中提取铜和钴(Zhang Mingzhu *et al.*,2012),从石棉尾矿中提取有价值组分镁(曾丽等,2013),从粉煤灰提取有价值组分铝(晋新亮等,2013)等。该工艺还具有操作简单、可实现助剂循环等特点。但关于铵盐焙烧-水浸法提取高钛型高炉渣中有价金属氧化物的研究还未见报道。

本文借鉴铵盐焙烧-水浸法,对高钛型高炉渣与助剂硫酸铵的混合物进行焙烧,研究不同焙烧温度条件下混合物的反应过程及焙烧产物的物相组合,以探索高钛型高炉渣与硫酸铵混合焙烧的相变及反应机理,提取其中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后对  $\text{TiO}_2$  进行富集,进而综合利用。对高钛型高炉渣与助剂硫酸铵混合焙烧产物的相变与反应过程的研究,可为提取  $\text{Al}_2\text{O}_3$  提供一定的理论和实验依据。

## 1 实验

### 1.1 原料、试剂与装置

高钛型高炉渣采自四川攀枝花某厂含钛高炉渣渣场,出渣后在空气中自然冷却而形成,编号为 Ti-

PN。高炉渣具多孔状构造,表观呈灰黑色。经磨矿(至  $-0.074$  mm 粉粒所占比例大于 95%)和湿式弱磁选处理,获得除铁后的样品,烘干备用,编号为 Ti-PN-1,其 X 射线荧光光谱化学成分分析结果见表 1。

表 1 实验原料 Ti-PN-1 的主要化学组成  $w_B/\%$   
Table 1 Main chemical composition of the experimental material

$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$
24.98	21.09	26.91	16.77	7.68	1.10	0.68	0.50	0.29

试剂主要为硫酸铵分析纯(成都市科龙化工试剂厂)。

实验装置有电子天平、DQM-WS 卧式行星磨、LTKCA-4-13 可编程管式电炉(附带尾气吸收装置,杭州蓝天化验仪器厂)。

### 1.2 实验步骤

(1)将样品(Ti-PN-1)200 g 与硫酸铵按质量比为 1:5 进行配料,并置于卧式行星磨中充分研磨,使其混合均匀,得到混合试样,编号 Ti-PN-2。

(2)取一定量的混合样品(Ti-PN-2)进行 TG-DTA 分析,以确定其热效应和产生化学反应的温度区间。

(3)取 9 份混合试样(Ti-PN-2)各 100 g,分别装入坩埚后置于可编程管式电炉中进行焙烧,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,分别升温至 300、325、350、375、400、425、450、475 和  $500^\circ\text{C}$ ,保温 1 h 后随炉降温,得到不同焙烧温度条件下的焙烧样品,编号为 TBW- $t$ , $t$  为焙烧温度。

### 1.3 样品分析

采用 SDT Q600 型同步热分析仪对高钛型高炉渣与硫酸铵的混合物进行 TG-DTA 分析,空气气氛,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,加热范围为室温~ $1000^\circ\text{C}$ ;采用荷兰 PANalytical 公司 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪对焙烧样品进行物相分析,测试条件:Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA,狭缝系统:DS  $1/2^\circ$ ,SS  $0.04$  rad,AAS 5.5 mm。扫描范围: $2\theta$   $3^\circ\sim 80^\circ$ ,连续扫描。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高钛型高炉渣的物相特征

图 1 为高钛型高炉渣样品(Ti-PN-1)的 XRD 图。可以看出,样品中主要矿物有钙钛矿,特征衍射峰有:2.703、1.913、2.720、2.690、1.910  $\text{\AA}$  等,透辉

石特征衍射峰有：2.994、2.551、1.425、2.131 Å等；镁铝尖晶石，特征衍射峰有：2.436、2.021、1.429、1.555 Å等。

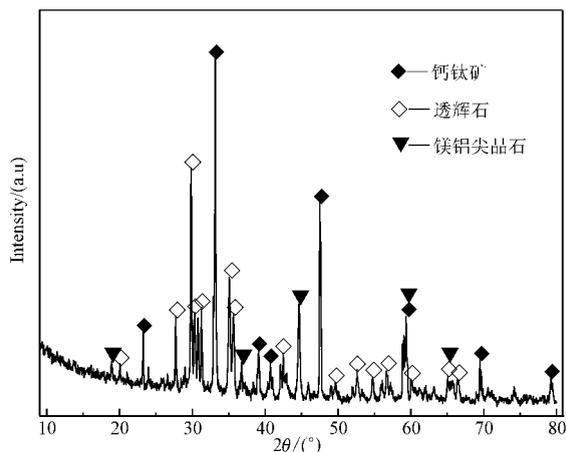


图1 高钛型高炉渣样品 Ti-PN-1 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the high Ti-bearing blast furnace slag sample

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，三者的衍射峰均较尖锐，表明结晶程度良好。3种矿物均有较强的耐酸腐蚀性，故不宜采用直接酸解或碱溶的方法提取其中的有价值组分。

## 2.2 高钛型高炉渣与硫酸铵混合物的热效应变化

图2为高钛型高炉渣与硫酸铵混合试样(Ti-PN-2)的TG-DTA曲线。由图可见，在250~550℃之间，出现了3个失重阶段。其中，AB段(250~325℃)失重率为13.14%，BC段(325~425℃)失重率为62.27%，CD段(425~550℃)失重率相对较小，仅为6.34%。对应于3个失重阶段，在DTA曲

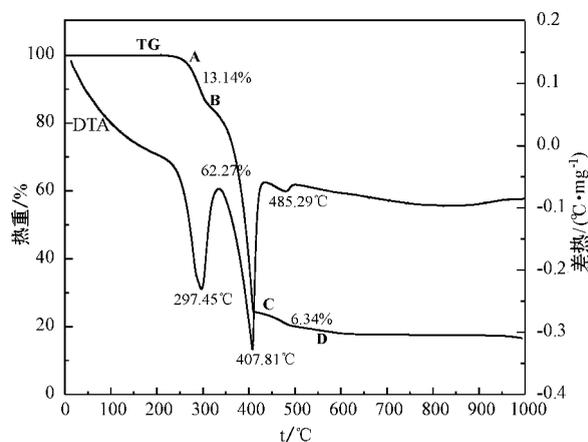


图2 高钛型高炉渣与硫酸铵混合物的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of the high Ti-bearing blast furnace slag mixed with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

线上 297.45℃、407.81℃和 485.29℃处分别出现了3个明显的吸热谷，吸热谷的强度与失重率具有非常好的对应关系。加热温度高于550℃后，样品无明显热效应变化。

纯的硫酸铵在加热过程中有两个吸热谷，分别位于280℃和380℃左右，为硫酸铵的两步热分解引起(Raisaku and Kohei, 1970)，分解后释放出 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 等气体产物。而在高钛型高炉渣与硫酸铵的混合样品中前两个吸热谷的温度分别为297.45℃和407.81℃，明显高于纯的硫酸铵，表明产生两个吸热谷的原因不仅是硫酸铵的两步分解作用，可能还与硫酸铵的分解产物与高钛型高炉渣发生了反应并形成中间产物有关，而485.29℃处的吸热谷则与所生成中间产物的进一步分解作用有关。所对应的失重主要与硫酸铵和中间产物热分解释放出 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 有关。

## 2.3 不同焙烧温度下产物的物相变化

高钛型高炉渣与硫酸铵混合体系在不同焙烧温度条件下所获样品物相组合情况见表2。由表可见，该混合体系在300~500℃焙烧过程中，所得产物的主要物相变化大致包括3个阶段。

### (1) 300~350℃焙烧产物的物相变化

图3是焙烧温度为300、325和350℃条件下所获样品的XRD图。由图可以看出，在焙烧温度为300℃时，所获样品的物相组成主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 和 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ；在325℃时，开始出现 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 的衍射峰；当焙烧温度为350℃时，所获样品的物相组成则发生了明显的变化，主要物相变为 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{CaSO}_4$ 。

在高钛型高炉渣与硫酸铵的混合体系中，焙烧温度为300℃时，未发现 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ，但出现了 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ，表明硫酸铵与炉渣中的氧化铝产生了反应[见反应式(1)]，由反应(1)引起的失重对应于高钛型高炉渣与硫酸铵混合体系TG曲线(图2)的AB段。在温度为325℃时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 开始分解，至350℃时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的衍射峰完全消失，并形成 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ，完成了第一步分解[见反应式(2)]，这与硫酸铵分解机理的研究结果相符(Raisaku and Kohei, 1970)；而 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 衍射峰继续增强，表明硫酸铵的分解产物 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 与高钛型高炉渣中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生了反应[见反应式(3)]； $\text{CaSO}_4$ 衍射峰的出现，表明 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 与 $\text{CaO}$ 发生了反应[见反应式(4)]。

表 2 不同焙烧温度条件下所获焙烧样品的物相组合

Table 2 Main phase compositions of samples at different roasting temperatures

物相	TBW-300	TBW-325	TBW-350	TBW-375	TBW-400	TBW-425	TBW-450	TBW-475	TBW-500
CaTiO <sub>3</sub>	✓	✓							✓
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	✓	✓							✓
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	✓	✓							
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		✓	✓	✓	✓				
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓	✓				
CaSO <sub>4</sub>			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					✓	✓	✓	✓	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>						✓	✓	✓	✓
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>									

注：✓表示对应样品中含有该物相。

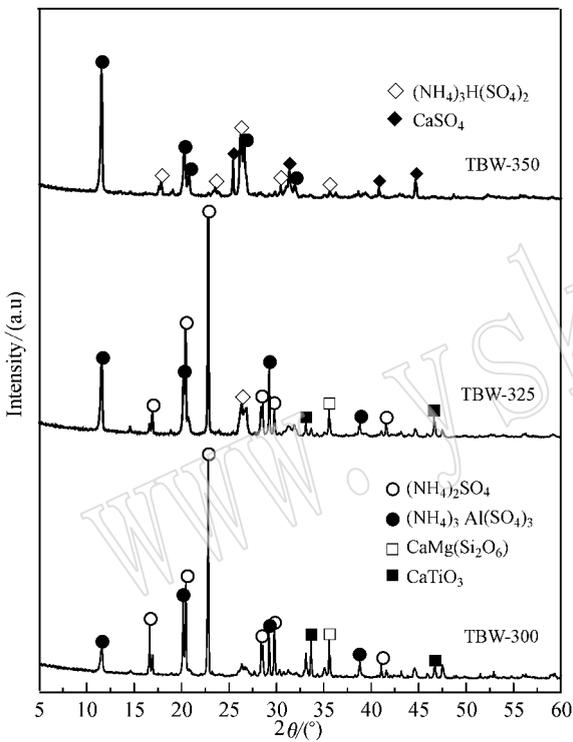
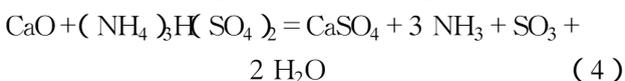
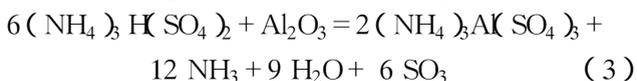
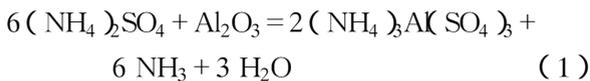


图 3 焙烧温度为 300℃、325℃ 和 350℃ 时焙烧产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the roasting products at 300℃, 325℃ and 350℃



(2) 375~425℃ 焙烧产物的物相变化

图 4 是焙烧温度为 375、400 和 425℃ 条件下所获

样品的 XRD 图。可以看出,在焙烧温度为 375℃ 时,出现了  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  的衍射峰,衍射线强度较弱,其他物相与 350℃ 所获样品基本一致。在焙烧温度为 400℃ 时,所获样品主要物相组成为  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  和  $\text{CaSO}_4$ ,而焙烧温度为 425℃ 时,所获样品的物相组成则发生了明显的变化,主要物相变为  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{CaSO}_4$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

相对 375℃,当焙烧温度为 400℃ 时  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  的衍射线强度有所减弱,而  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  的衍射线强度则明显增强,表明  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  与高钛

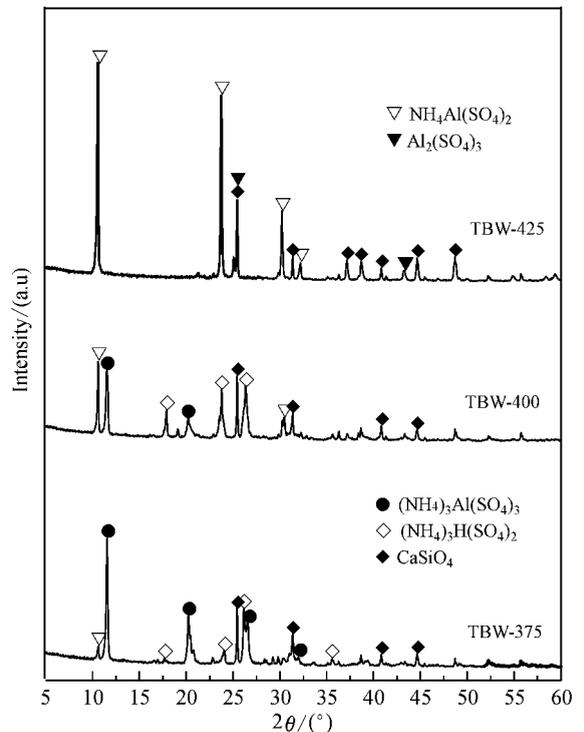
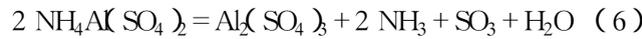
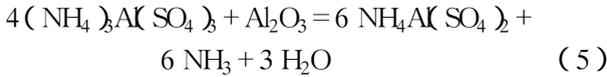


图 4 焙烧温度为 375℃、400℃ 和 425℃ 时焙烧产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the roasting products at 375℃, 400℃ and 425℃

型高炉渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生反应生成了  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  [见反应式(5)]至焙烧温度  $425^\circ\text{C}$  时,反应(3)(4)和(5)反应结束,表现在  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  和  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  衍射峰完全消失。这与硫酸铵与氧化铝焙烧反应形成  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  和  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  两种中间产物的研究结果(Nagaish *et al.*, 1982)相符。在焙烧温度为  $425^\circ\text{C}$  时还出现了  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  衍射峰,是由部分  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  发生分解所致[见反应式(6)]



焙烧温度在  $325 \sim 425^\circ\text{C}$  温度区间,由于发生反应(2)~(5)所引起的失重对应于高钛型高炉渣与硫酸铵混合体系 TG 曲线(图2)的 BC 段。

### (3) $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 焙烧产物的物相变化

图5是焙烧温度为  $450$ 、 $475$  和  $500^\circ\text{C}$  条件下所获焙烧样品的 XRD 图。可以看出,在焙烧温度为  $450^\circ\text{C}$  和  $475^\circ\text{C}$  时,所获焙烧样品主要物相为  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,与  $425^\circ\text{C}$  时所获样品物相组成基本一致,而在焙烧温度为  $500^\circ\text{C}$  时,所获焙烧样品物相组

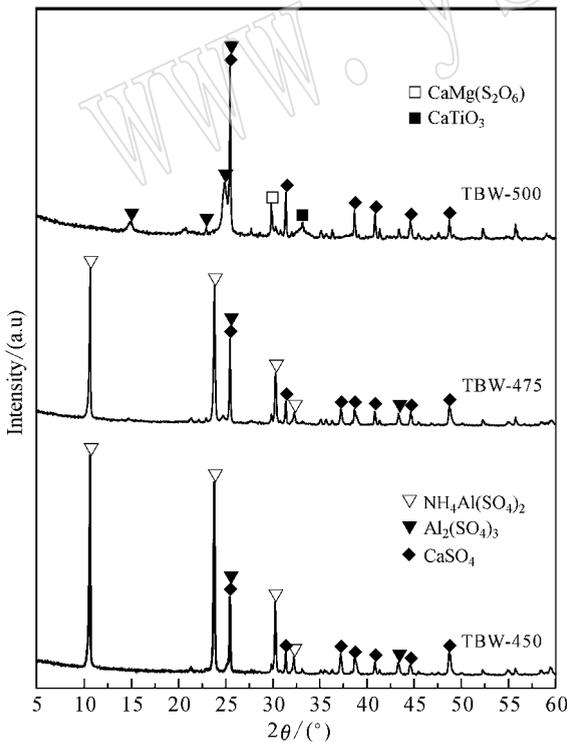


图5 焙烧温度为  $450^\circ\text{C}$ 、 $475^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  时焙烧产物的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the roasting products at  $450^\circ\text{C}$ ,  $475^\circ\text{C}$  and  $500^\circ\text{C}$

成则发生了明显变化,主要物相变为  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{CaSO}_4$ 。

在焙烧温度为  $500^\circ\text{C}$  时,所获焙烧样品中  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  特征衍射峰消失,表明在接近  $500^\circ\text{C}$  时发生了快速分解,形成了  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  [见反应式(6)]。由反应(6)引起的失重对应于高钛型高炉渣与硫酸铵混合体系 TG 曲线(图2)的 CD 段。

高钛型高炉渣与硫酸铵的混合样品在  $300 \sim 500^\circ\text{C}$  焙烧过程中,发生热化学反应,反应产物主要表现为  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  这3种形式的铝盐和  $\text{CaSO}_4$ 。

在混合物焙烧过程中,由于尾矿样品中钙钛矿和透辉石的含量较低,且被硫酸铵稀释,因此在焙烧温度为  $300^\circ\text{C}$  和  $325^\circ\text{C}$  时检测到钙钛矿和透辉石的特征衍射峰,但强度均较弱。随焙烧温度的升高,由于钙钛矿和透辉石与硫酸铵及其分解产物发生反应,故焙烧温度为  $350 \sim 475^\circ\text{C}$  时所获样品中没有检测到二者的衍射峰,至焙烧温度达到  $500^\circ\text{C}$  时,由于焙烧产物中所有氨气和部分  $\text{SO}_3$  的溢出,致使钙钛矿和透辉石的强衍射峰出现。但相对于高炉渣原料的衍射峰(图1)来说,钙钛矿和透辉石的衍射峰都有减弱,钙钛矿的减弱更为明显。这表明,在混合物焙烧过程中,硫酸铵与钙钛矿和透辉石发生了一定反应,与透辉石的反应相对较弱,反应后形成了  $\text{CaSO}_4$ 。

在较低温度条件下,硫酸铵与尾矿中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应形成了  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ,而尾矿原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  主要赋存在镁铝尖晶石中,而焙烧产物中也没有出现镁铝尖晶石的特征衍射峰。这表明在较低温度条件下,硫酸铵的分解产物即与镁铝尖晶石产生了反应。

## 3 结论

(1) 高钛型高炉渣主要矿物组成为钙钛矿、透辉石和镁铝尖晶石,它们具有良好的耐酸性,采用铵盐焙烧-水浸法提取其中的金属氧化物更为有效,进而可对  $\text{TiO}_2$  组分进行富集。

(2) 高钛型高炉渣与硫酸铵的混合物在焙烧过程中产生系列化学反应,包括硫酸铵自身分解反应及与高钛型高炉渣中金属氧化物的反应和中间产物的分解反应。钙钛矿和透辉石中的金属氧化物与硫酸铵分解产物  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  反应形成  $\text{CaSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  与镁铝尖晶石中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应形成

$(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , 进一步形成  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

(3) 高钛型高炉渣与硫酸铵的混合样品经  $500^\circ\text{C}$  可形成  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  具有优异的水溶性。采用水浸法即可实现对高钛型高炉渣与硫酸铵焙烧产物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等金属氧化物的提取。研究结果对高钛型高炉渣的资源化利用和环境保护具有一定的理论和实际意义。

## References

- Huang Zhenqi, Wang Minghua, Du Xinghong, *et al.* 2003. Recovery of titanium from the rich titanium slag by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  method[J]. Journal of Materials Science and Technology, 19(2): 191~192.
- Jin Xinliang, Peng Tongjiang and Sun Hongjuan. 2013. A study on facies association and variation features of roasting products of coal fly-ash and ammonium sulfate[J]. Acta Mineralogica Sinica, 33(2): 147~151(in Chinese with English abstract).
- Kong Deyu, Guan Hao, Zhang Qian, *et al.* 2012. Research on preparation of formaldehyde absorbent from titaniferous slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 33(1): 40~43(in Chinese with English abstract).
- Li Yuhai, Lou Taiping and Sui Zhitong. 2000. Selective enrichment of Ti component in Ti-bearing blast furnace slag and precipitation behavior of perovskite phase[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 10(5): 719~722(in Chinese with English abstract).
- Nagaishi T, Ishiyama S, Yoshimura J, *et al.* 1982. Reaction of ammonium sulphate with aluminum oxide[J]. Journal of Thermal Analysis, 23: 201~207.
- Raisaku K and Kohei U. 1970. Mechanism, kinetics, and equilibrium of thermal decomposition of ammonium sulfate[J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 9(4): 489~494.
- Sui Zhitong, Guo Zhenzhong, Zhang Li, *et al.* 2006. Green separation technique of Ti component from Ti-bearing blast furnace slag[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 5(2): 93~97(in Chinese with English abstract).
- Wang Huaibin, Cheng Xiangli, Sun Xiaoyue, *et al.* 2009. Study on preparation of sintering slag brick using blast furnace slag containing titanium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources (1): 36~39(in Chinese with English abstract).
- Wang Minghua, Du Xinghong and Sui Zhitong. 2000. Recovery of titanium from rich titanium blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 4: 5~7(in Chinese with English abstract).
- Wang Mingyu, Lou Taiping and Sui Zhitong. 2007. Precipitation behavior of perovskite phase in oxidized Titanium-bearing slag[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 7(1): 110~112(in Chinese with English abstract).
- Xiong Yao, Li Chun, Liang Bin, *et al.* 2008. Leaching behavior of air-cooled Ti-bearing blast-furnace slag in hydrochloric acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 18(3): 557~563(in Chinese with English abstract).
- Zhang Peng, Liu Daijun, Mao Xuehua, *et al.* 2012. Leaching of water quenched titanium-bearing blast furnace slag in hydrochloric acid[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 33(5): 6~9(in Chinese with English abstract).
- Zhang Mingzhu, Zhu Guocai, Zhao Yuna, *et al.* 2012. A study of recovery of copper and cobalt from copper-cobalt oxide ores by ammonium salt roasting[J]. Hydrometallurgy, 129: 140~144.
- Zeng Li, Sun Hongjuan and Peng Tongjiang. 2013. Preparation of "house of cards" magnesium hydroxide from the ammonium sulfate leaching liquid of asbestos tailing[J]. Acta Mineralogica Sinica, 33(2): 135~139(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 晋新亮, 彭同江, 孙红娟. 2013. 硫酸铵与粉煤灰焙烧产物的物相组合及变化规律[J]. 矿物学报, 33(2): 147~151.
- 孔德喙, 管昊, 张倩, 等. 2012. 含钛高炉渣制备甲醛吸附剂的研究[J]. 钢铁钒钛, 33(1): 40~43.
- 李玉海, 姜太平, 隋智通. 2000. 含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钙钛矿结晶行为[J]. 中国有色金属学报, 10(5): 719~722.
- 隋智通, 郭振中, 张力, 等. 2006. 含钛高炉渣中钛组分的绿色分离技术[J]. 材料与冶金学报, 5(2): 93~97.
- 王怀斌, 程相利, 孙小跃, 等. 2009. 含钛高炉渣用于烧结矿渣砖的研究[J]. 矿产综合利用(1): 36~39.
- 王明华, 姜兴红, 隋智通. 2000. 硫酸法由富钛高炉渣中提取钛[J]. 矿产综合利用, 4: 5~7.
- 王明玉, 姜太平, 隋智通. 2007. 氧化性含钛高炉渣中钙钛矿相的析出行为[J]. 过程工程学报, 7(1): 110~112.
- 熊瑶, 李春, 梁斌, 等. 2008. 盐酸浸出自然冷却含钛高炉渣[J]. 中国有色金属学报, 18(3): 557~563.
- 张鹏, 刘代俊, 毛雪华, 等. 2012. 水淬含钛高炉渣的盐酸浸取研究[J]. 钢铁钒钛, 33(5): 6~9.
- 曾丽, 孙红娟, 彭同江. 2013. 石棉尾矿硫酸铵浸出液制备“卡房”状氢氧化镁的实验研究[J]. 矿物学报, 33(2): 135~139.