

人造金红石生产近况*

汪镜亮

(地矿部矿产综合利用研究所, 成都, 610041)

摘要:叙述了人造金红石生产的工艺概况, 各主要生产公司的发展近况、对钛铁矿原料的要求以及生产高品位人造金红石的趋势。

关键词:人造金红石; 钛铁矿原料; 高品位产品; 工艺

中图分类号: TQ134.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2000)01-0047-51

Recent Production of Artificial Rutile

WANG Jing - liang

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources)

ABSTRACT The survey of manufacturing technology was introduced in this paper. Recent development situation of every main manufacturing companies and its requirement in ilmenite as raw materials, and the trends manufacturing high grade artificial rutile were concerned.

KEY WORDS artificial rutile, ilmenite as raw materials, high grade product, technology

人造金红石生产是钛矿物原料的富集过程之一, 主要是经湿法处理除去非钛杂质的高钛物料。人造金红石是四氯化钛生产的主要原料之一, 而四氯化钛又是生产钛白和海绵钛的中间原料, 因此人造金红石生产工艺的改进、产量的增加及产品质量的提高等, 对于海绵钛及钛白生产均有明显影响。本文对主要人造金红石生产者近年的新趋势和新产品作了介绍。

1 人造金红石生产工艺

1.1 原料

生产人造金红石的原料是钛铁矿, 少数为钛渣, 但钛渣也是由钛铁矿生产的, 可以说, 钛铁矿是人造金红石生产的基本原料。

由钛铁矿生产人造金红石的工艺基础是除去钛铁矿中的铁及其他杂质, 最大限度地

以金红石形式富集钛。根据除铁工艺的特点, 需将铁氧化和还原, 然后用适宜方法除去。人造金红石生产对钛铁矿原料的要求较宽, 但对低放射性的要求较严。当然从经济及工艺方面考虑, 仍然还是低杂质、高品位的钛铁矿最受欢迎。

1.2 常用生产工艺

人造金红石生产工艺的主体均包括钛铁矿的氧化、还原、浸出及废酸的处理, 最终产品是多孔金红石型的颗粒氧化钛相。一般工艺过程是, 在 800℃ 焙烧钛铁矿, 在原生颗粒内碎裂成赤铁矿、金红石和假板钛矿, 使其分别成为铁和钛的氧化物, 然后将其分离。由于碎裂后增加了各相可供利用的反应表面, 随后于 1100~1200℃ 还原焙烧, 反应更趋完全。若铁弱还原为 Fe^{2+} (Benelite 法、Murso

* 收稿日期: 1999-08-12

作者简介: 汪镜亮(1939-), 男, 云南嵩明人, 研究员, 化学专业大学本科, 从事矿业信息研究。

法、石原法),在盐酸或硫酸中溶解时,氧化钛相不溶,此时在固相含量高(钛饱和)的条件下,钛将随原有颗粒再沉淀为假象晶体,而铁、镁、钙、锰、铀、铝等进入溶液,从而与钛分离。这样产出的人造金红石理论纯度应 $>95\% \text{TiO}_2$ 。但在金红石形成时,有部分铁还原成金属铁,并与部分杂质元素形成难溶化合物,不能被酸浸除去,所以通常人造金红石纯度只有 $89\% \sim 92\%$ 。若能控制杂质元素铁及其他组分较少形成难溶化合物,并强化酸浸条件,还是有望生产出 TiO_2 含量较高的人造金红石,这也就是目前一些公司提高人造金红石品位的研究方向。目前人造金红石生产工艺主要有:

(1)石原法。将钛铁矿中的铁用石油焦弱还原至 Fe^{2+} ,然后用硫酸法钛白厂的废硫酸浸取除铁,富集钛的固体煅烧,产出人造金红石。最终废酸用于生产肥料。

(2)Benelite法。由美国Benelite公司发明,用重油焙烧钛铁矿使铁弱还原为 Fe^{2+} ,用盐酸加压浸出除Fe及Ca、Mg、Mn,富集钛为人造金红石形式。该工艺需解决氯化铁及废盐酸的治理。

(3)Murso法。先在 900°C 下流态化焙烧钛铁矿使之预氧化,然后用一氧化碳和氢将铁弱还原至二价,用盐酸于 100°C 浸出除铁,最终将钛富集成人造金红石。该法原料要求宽,但需粒度一定。气体还原消除了固体炭还原时煤灰的污染。

(4)Becher法,又称锈蚀法。于 1100°C 下用细磨煤将钛铁矿中的铁强还原为金属铁,在无氧条件下冷却,在有氯化铵作催化剂的水中用空气将铁锈蚀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,旋流分级除去,最终将钛富集为人造金红石。

(5)选择氯化法。钛铁矿预氧化后,在石油焦存在下通氯气选择氯化,使铁呈 FeCl_3 形式挥发,固体磁选进一步除铁,浮选除去过量还原剂,最终获得人造金红石。

(6)钛渣法。以钛渣为原料经酸浸除杂,

最后产出人造金红石。

(7)其他方法。据报道目前还试验了一些生产人造金红石的方法,但因技术经济评价认为尚不能实现工业化,因而暂无大规模应用实例。这些方法有硫化浸出、碱性浸出、碳化法、等离子法及萃取法等。

2 人造金红石生产厂商简述

人造金红石在钛矿物原料中占有重要地位,世界上许多钛矿物公司都跻身这一领域,为适应钛白生产对原料质量不断提高的要求及环保法规日益严格的规定,一些厂商还致力于改进生产工艺并取得了进展,一些厂商则扩大生产能力欲弥补天然金红石不足,因此人造金红石市场呈现良好的发展。近年人造金红石生产能力变化示于表1,1997年开始有较多增长。但由于铁渣的竞争优势明显,(据预测,可氯化钛渣及硫酸法钛渣在钛白原料中的份额将从1996年的44%提高到2005年的50%),人造金红石在钛白原料领域的份额仍有下降,据预测,将从1996年的20%下降至2000年的18%。

表1 近年人造金红石生产能力变化(万t/a)

生产国家	1993	1994	1995	1996	1997
澳大利亚	56.0	57.0	59.0	59.0	70.0
印度	7.0	8.0	9.0	9.0	9.0
美国	14.0	15.0	15.0	10.0	10.0
日本	5.0				
其他	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
西方总计	85.0	83.0	86.0	81.0	92.0

2.1 澳大利亚

澳大利亚充分利用丰富的钛铁矿资源,其人造金红石生产规模世界最大,到1997年,它的人造金红石年生产能力已达70万t,已占世界的70%以上。1997年澳大利亚实际生产钛铁矿220万t,天然金红石精矿22.5万t,人造金红石生产量则达到58.1万t。

澳大利亚生产人造金红石的公司主要有:Tiwest、WSL、CRL、RGC等。

2.1.1 RGC 公司

RGC 是澳大利亚最大的钛矿物生产商,利用埃尼巴的钛铁矿原料生产人造金红石,目前有三个工厂:一个在西澳大利亚的卡培尔,生产常规人造金红石,生产能力约 5 万 t/a;另一个在埃尼亚选厂附近,生产能力 12.5 万 t/a;曾因原料放射性高而于 1994 年停产,后改进工艺于 1996 年恢复生产;第三个厂在纳古鲁,是 RGC 公司的支柱工厂,原先生产含 TiO_2 92% 的常规人造金红石,针对原料中 U 和 Th 含量高,研究成功了除去 U 和 Th 并同时提高 TiO_2 含量的 SREP 工艺,产出的人造金红石称 SREP 产品,其中 TiO_2 含量提高到 94%, U + Th 含量低于 100ppm。纳古鲁厂共有两座还原窑,总生产能力 26 万 t/a,目前仅启用一座。因此 RGC 公司人造金红石的总生产能力目前为 37.5 万 t/a。但是 RGC 还通过下属的 Cudgen RTZ 公司控制 CRL 公司 49.95% 的股份,1997 年 CRL 公司共生产 24.17 万 t 人造金红石,其中 RGC 公司应占有约 12 万 t。

2.1.2 TiWest 公司

该公司每年在珀斯附近采砂 1200 万 t,经选矿产出 26 万 t 含 61%~63% TiO_2 的钛铁矿及 22 万 t 供人造金红石生产用的钛铁矿,人造金红石厂与选厂均在恰达拉,最初人造金红石生产能力为 13 万 t/a, TiO_2 含量 92%~93.5%。

该公司人造金红石工艺为改进后的 Becher 法,用科列产的高质量煤、以及焦炭还原钛铁矿中的铁氧化物为金属铁,再将其氧化为新的、可物理分离的氧化铁颗粒,并将其分离除去;再用硫酸浸取人造金红石,除去残留的铁和锰,获得最终产品。1997 年 Tiwest 公司的人造金红石生产能力已提高到 20.8 万 t/a。

2.1.3 WSL(Westralian 矿物砂)公司

WSL 公司原先的人造金红石工厂位于

卡培尔北部,生产能力 10 万 t/a。由于需求增加、价格上扬,WSL 公司加大投资兴建一个 13 万 t/a 的新厂,1997 年建成后,总生产能力已达到 23 万 t/a。这两个厂使用的钛铁矿由 WSL 公司在约加努普北部一带的矿山供应,部分由 Cable 砂公司在江加杜普的矿山供应。WSL 公司采用新的加压氧化系统处理还原后的钛铁矿,生产工序减少,废料数量降低,产品质量提高,人造金红石含 TiO_2 92.5%~93.5%。

2.1.4 RGC 与 WSL 公司的联合

最近 RGC 和 WSL 公司决定联合,以使它们在人造金红石生产和原料供应方面的优势得到互补。RGC 是澳大利亚最大的钛铁矿供应商,在澳大利亚的埃尼巴和卡培尔以及美国的佛罗里达经营钛铁矿矿山。近年因矿石品位下降、矿泥增加、费用上升,卡培尔矿的效益不好。WSL 公司也遇到困难,生产的 22 万 t/a 钛铁矿只适于硫酸法生产钛白,不适于该公司人造金红石厂的还原窑处理,因而需另外购买钛铁矿。RGC 与 WSL 公司联合后,WSL 的人造金红石窑可使用 RGC 的钛铁矿,生产和管理费用均可降低,而且可使用 RGC 公司的 SREP 工艺生产高品位人造金红石。联合后,它们将成为世界第一大人造金红石厂商和第二大钛矿物公司,全部资产将超过 12 亿澳元,年销售额 8 亿澳元。

2.1.5 其他公司

RZM 公司在罗克海姆顿北部的布菲尔德和格拉斯通开采矿物砂,并在格拉斯通兴建人造金红石厂和钛白厂。

Monto 矿物公司正准备开采昆士兰 Monto 地区的钛铁矿,其储量为 360 万 t 钛铁矿,原先计划供外国人造金红石厂,最近该公司决定在格拉斯通建设人造金红石厂。

Wimmera 公司最近报道了生产高品位人造金红石的 HYBRID 工艺,详情还不清楚。

2.2 印度

印度人造金红石生产起步较早,第一座工厂1971年投产,目前共有5个工厂生产,但规模不大。这5个工厂是:DCW化工厂(生产能力2万t/a);喀拉拉矿物金属公司(KMML,生产能力3万t/a);印度稀土公司(IRE,生产能力10万t/a);科琴矿物和金红石公司(CMRL,生产能力1万t/a)及本尼氯化化工厂(BCCL,生产能力3万t/a)。虽然印度人造金红石生产能力已达到19万t/a,但实际产量低得多,只达到9万t/a。

2.2.1 DCW 化工厂

人造金红石厂位于印度东南部的夏胡普拉姆,使用盐酸浸出从IRE购买的含55% TiO₂的MK级钛铁矿生产人造金红石(品位88%~89% TiO₂),最初废氯化铁排入海中,生产能力2~2.5万t/a。自1987年以来已不断改进工艺,人造金红石含TiO₂已超过95%,且U+Th仅为70ppm,其关键是采用新选矿工艺,提高了钛铁矿品位,除去了独居石及其他硅酸盐矿物,与此同时,开工率提高,产量已达到2万t/a。人造金红石产品销往日本海绵钛厂商、印度焊条市场及亚洲氯化法钛白市场。该公司还从酸消化器中回收细粒人造金红石以商品名UTOX销售,作为低档次钛白的代用品。DCW公司还准备建一个处理废氯化铁的工厂,生产Fe₂O₃(2万t/a)作颜料及铁氧体原料。

2.2.2 KMML 公司

喀拉拉矿物金属公司使用Benelite工艺生产人造金红石,工厂建于1985年,厂址在恰瓦拉,原料除本公司钛铁矿外,还从IRE公司购买2.5万t/a“Q”级钛铁矿。人造金红石生产能力3万t/a,实际产量1~1.3万t/a,产品用于该公司在奎龙的氯化法钛白厂。1999年2月该公司决定增加还原焙烧、浸出及煅烧设备,将人造金红石生产能力从3万t/a提高到10万t/a。

2.2.3 IRE 公司

印度稀土公司(IRE)人造金红石生产能力为10万t/a,实际产量最多时仅为1.5~2.5万t/a。采用Benelite工艺,1986年投产,产品含TiO₂93%,U+Th为40ppm。原料为含TiO₂50%的“OR”级钛铁矿。该公司采用酸性FeCl₂/FeCl₃废液喷雾、焙烧回收盐酸,铁的利用未提及。RGC与IRE还共同在喀拉拉邦开发新的人造金红石项目,工厂在科琴港附近,计划2000年前投产,产能12万t/a,该地钛铁矿可供15年用。

2.2.4 CMRL 公司

科琴矿物和金红石公司(CMRL)于1993年在离科琴20km的艾达雅建立了人造金红石厂,采用Benelite工艺,生产能力1万t/a,开工一年后达到满负荷运转,人造金红石产品含TiO₂95%,U+Th为11ppm,原料为IRE公司的“Q”级钛铁矿,盐酸由附近的科琴化工厂提供,副产品氯化铁经加工后供波斯湾地区国家水处理用。

2.2.5 BCCL 公司

本尼氯化化学品公司(BCCL)的人造金红石厂位于马德拉斯出口加工区,生产能力3万t/a,采用钛铁矿部分氯化工艺,以IRE公司的“Q”级钛铁矿为原料,1994年底投产,现已增设了氯化铁回收工艺。人造金红石生产方法:钛铁矿预氧化,然后和焦炭一起进入流化床,于1000~1100℃被由底部通入的氯气氯化。该工艺有利于四氯化钛形成,且可取代钛铁矿晶格中的铁,也有利于TiO₂的再沉积,故该工艺称为“取代氯化选别”。Ca、Mg、Mn、Th杂质也可和铁一起除去并用收尘器收集。除去Fe、Ca、Mg、Mn、Th后的四氯化钛进一步加工成人造金红石,因此产品品位高,含TiO₂96.7%、Fe0.75%、MgO 0.57%、MnO 0.21%、Cr₂O₃0.23%、U+Th 50ppm。BCCL公司的人造金红石质量优于天然金红石,氯化时前者活性比后者高5倍,且硬度、

堆密度、粒度及粒度分布符合氯化法钛白生产要求,销往印度氯化法钛白厂及焊条市场。

2.3 加拿大 Tiomin 公司

加拿大 Tiomin 资源公司用该国纳塔斯昆矿床的钛铁矿生产人造金红石,1994 年完成初步可行性研究,1995 年完成银行可承兑可行性研究。在中东, Tiomin 公司与沙特 Shairco 公司合作生产人造金红石,供当地之需,按计划生产能力为 10 万 t/a。1998 年 9 月, Tiomin 公司获得新西兰智力资源办公室批准使用它的人造金红石专利工艺“TSR”法。最新的 TSR 法化学加工技术可以用品位较低的钛铁矿生产含 TiO_2 高达 97% 的人造金红石,并且可以降低钛白生产的废物处置费用及放射性废物流的处置费用。

2.4 其他

Austpac 公司与克尔麦吉公司联合,利用新西兰南岛的钛铁矿生产人造金红石。首先将钛铁矿单级流态化焙烧,提高其比磁化率,与脉石矿物分离,仅采用单一湿式磁选筒即可分选出纯度很高的钛铁矿,进而可生产超级人造金红石($\text{TiO}_2 > 99\%$),其中也包括使用化学方法。

美国人造金红石由克尔麦吉公司在亚拉巴马州生产,生产能力 15 万 t/a 以上,但 1997 年实际产量仅为 10 万 t。

巴西钛公司 Tibras 拟建一年产 15~20 万 t 的人造金红石厂,产品含 $\text{TiO}_2 96\%$ 。

前苏联试验了人造金红石生产工艺,将钛铁矿在沸腾炉中用天然气还原,随后用盐酸浸出,该工艺可生产出含 $\text{TiO}_2 93\% \sim 95\%$ 的人造金红石,且废盐酸再生率达 95%,但产量不详。

我国人造金红石生产规模不大,从现有报道看,锈蚀法(Becher 法)已有应用,主要以氧化砂矿(如藤县的优质钛铁矿)为原料,生产出的人造金红石含 $\text{TiO}_2 87\% \sim 88\%$,若改进工艺,增加酸浸步骤,可能会产出含

$\text{TiO}_2 92\%$ 的产品。但是用锈蚀法处理资源丰富的攀枝花钛铁矿时,固相还原为金属铁比较困难,产出的人造金红石 TiO_2 品位只能达到 81%;若采用 Murso 法或 Benelite 法以盐酸浸出弱还原的攀枝花钛铁矿,产出的人造金红石品位可提高到 91% TiO_2 以上,但是该工艺面临废酸及氯化铁的处理难题。至于用石原法处理攀枝花钛铁矿尚未见详细报道,但是可以预见硫酸铁的处理也是一个问题。

3 结语

人造金红石作为氯化法钛白及海绵钛生产的原料占有重要地位。虽然天然金红石资源的缺乏给人造金红石生产规模的扩大提供了机遇,而且人造金红石生产对原料铁矿的要求较为灵活,但是在与钛渣的竞争中,人造金红石生产固有的困难使它的发展受到了限制,首先是对环境的危害,其次是产出的废氯化铁或硫酸铁的回收利用困难较多,因此人造金红石生产能力与实际产量均远比钛渣低。在此背景下,革新技术、生产高品位人造金红石、以及研制更合理的工艺处理和利用生产中的废弃物便成了人造金红石规模扩大的焦点,尤其是废弃物的处置直接关系到环境的安全。因此,我国高品位钛矿物原料的生产,若主要以攀枝花钛铁矿为原料,还是因地制宜,走钛渣的道路;在两广及海南等可以发展人造金红石的地区,首先必须完善生产工艺、合理安全处理废弃物,而不应仓促上马,其次是应充分考虑原料供应及产品市场。

参考文献

- [1] 邓国珠. 钛铁矿的质量和生钛白的原料选择[J]. 钒钛, 1994, (1): 44.
- [2] 汪镜亮. 钛白生产及钛矿物原料的需求[J]. 钒钛, 1995, (3-4): 18.
- [3] Alan Heap. Titanium [J]. Mining Magazine, Metals & Minerals Annual Review—1998: 95.
- [4] Neil Stewart. [J]. Mining Magazine, Metals & Minerals Annual Review—1998: 114.
- [5] [J] Industrial Minerals, 1999, (2): 94.