

攀枝花钛铁矿精矿制备高品质富钛料的比较^{*}

孙朝晖

(攀枝花钢铁研究院, 四川 攀枝花, 617000)

摘要:比较了攀枝花钛铁矿精矿盐酸法制取人造金红石、流态化法制取适合沸腾氯化用的高品质钛原料两条技术路线的特色,并结合国际钛原料发展趋势,提出了适合沸腾氯化的攀枝花资源高品质富钛料方案。

关键词:高品质富钛料;人造金红石;沸腾氯化;盐酸浸出;PUS工艺

中图分类号:TQ621.1⁺2 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2007)06-0032-05

Preparation of High Quality Titanium Material for Boiling Chlorination from Panzhihua Ilmenite

Sun Zhao-hui

(Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua, Sichuan 617000, China)

Abstract: After comparison of two preparation ways of titanium material by boiling chlorination from Panzhihua ilmenite concentrate and synthetic rutile by hydrochloric acid leaching by fluidization, and in light of the development trend of international titanium materials, an available technology was recommended for possessing Panzhihua natural resources.

Key words: high quality titanium materials; synthetic rutile; boiling chlorination; hydrochloric acid leaching; PUB process

攀枝花-西昌地区蕴藏着极其丰富的钒钛磁铁矿资源,赋存于多组元钒钛磁铁矿共生致密矿中,可利用的价值很高,其中钛(TiO_2) 8.7亿吨,占全国的90.5%,是我国最重要的钛原料基地。国内众多大专院校、科研院所以及企业曾经为此而开展过大量的研究,也取得了一些积极成果。但是该铁精矿中钛含量高、高炉难以冶炼。钛铁矿精矿从选铁尾矿中选得,回收率低,钙镁含量高,深加工难度大,开发利用成本高。因此,合理开发、综合利用好攀西资源对增强我国战略产业的安全度,确保国内需求,提升我国钛产业的技术装备水平和国际竞争力,促进攀西经济的快速、协调和可持续发展,具有十分重要的战略意义。

国内外生产适合沸腾氯化高品质富钛料的工艺

方法有四种:(1)电炉熔炼钛渣法^[1,2],适用于含MgO、CaO等杂质低的钛铁矿。副产品(金属铁)可直接利用,没有固体和液体废料,电炉煤气回收利用,工厂占地面积小,工艺流程简捷,是一种高效的方法,在国内外得到了广泛的应用;(2)还原锈蚀法^[1],适用于含MgO、CaO等杂质低的钛铁矿。在锈蚀过程中只消耗少量的盐酸或氯化铵,产生的赤泥和废水接近中性、污染小、成本低。澳大利亚有还原锈蚀法制造人造金红石的工厂;(3)酸浸法^[1],适用于处理各种类型的矿物。加压酸浸处理钛铁矿,可有效地除去铁、钙、镁、铝、锰等可溶性杂质,获得高品位的人造金红石。美国、印度、澳大利亚等国有盐酸浸出法制造人造金红石的工厂。(4)电炉熔炼钛渣升级法,适用于处理各种类型的钛矿物原料。

* 收稿日期:2007-08-31;修回日期:2007-09-19

基金项目:十五科技攻关项目“流态化法制取高品质富钛料的研究”(课题任务书编号:2003BA612A-17)

作者简介:孙朝晖(1962-),男,江西省万安县人,高级工程师,学士,长期从事攀枝花钒钛资源综合利用研究工作。

其实质就是在电炉熔炼钛渣法的基础上,结合酸浸法进一步除去 MgO、CaO 等杂质,提高钛渣品位,相对工艺路线长。目前国际上只有 QIT 采用该方法生产。

目前国外每年约生产 1 000 万吨钛矿,其中 84%是在澳大利亚、南非、加拿大、乌克兰和挪威五国生产的^[3]。主要集中在英国的 Rio Tinto(拥有 QIT 和 RBM,产量约 450 万吨)、澳大利亚 Iluka(200 多万吨)和澳大利亚 Ticor + 南非的 Iscor(100 多万吨)等公司。绝大多数加工成钛渣、UGS 渣和人造金红石。可见,适合沸腾氯化的高品质富钛料供应高度集中。

中国要发展钛工业,原料路线至关重要。为此,近年国家投入了相当的人力、物力开发适合沸腾氯化的、具有攀枝花资源特色的高品质富钛料。迄今,已经形成了以盐酸浸出钛铁矿获得人造金红石(以下简称人造金红石)和以盐酸浸出电炉熔炼钛渣获得升级钛渣(以下简称 PUS)两条基本技术路线。本文在现有研究和国际钛原料发展的基础上,提出了适合沸腾氯化高品质富钛料方案,供参考。

本方案技术来源于国家“十五”科技攻关项目《钛精矿盐酸法制取人造金红石产业化技术》研究

和《流态化法制取高品质钛原料研究》研究专题。上述技术分别于 2004 年 7 月 16 日和 2006 年 5 月 19 日通过四川省科学技术厅组织的技术鉴定。

1 人造金红石工艺

1.1 主要原料

1.1.1 钛铁矿精矿

人造金红石工业试验使用了表 1 所列出的攀枝花钛铁矿精矿,其颗粒度分布见表 2。事实上,两个编号的钛精矿都是攀钢钛业公司主流程上的产品,其中 1#原料是目前正常生产工艺所得产品,2#原料是特别为人造金红石项目加工的产品。由于 2#原料中的 SiO₂ 含量比较低,因此用其所获得的人造金红石品质更佳。

表 1 攀枝花主流程钛铁矿精矿化学成分(%)					
编号	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1#	46.57	4.41	1.70	1.57	5.89
2#	48.38	2.61	0.901	0.83	5.81
编号	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	S	MnO
1#	30.86	34.64	5.52	0.102	0.635
2#	30.90	34.76	5.52	0.096	0.644

表 2 攀枝花主流程钛精矿粒度分布(%)

粒度(mm)	+0.45	-0.45 + 0.125	-0.125 + 0.090	-0.090 + 0.074	-0.074
1#	0.48	53.55	25.99	11.79	8.18
2#	0.45	49.36	30.22	9.94	10.02

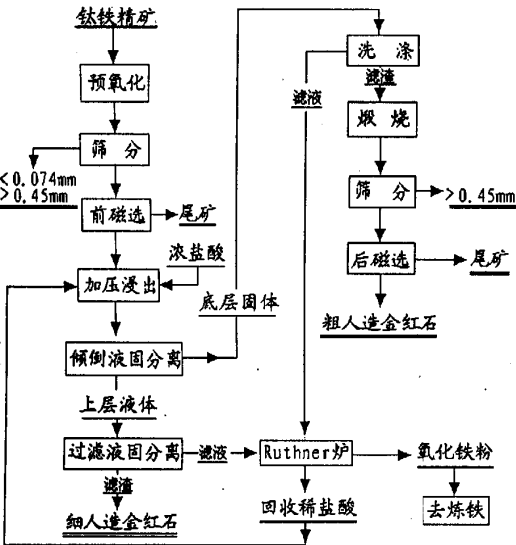


图 1 人造金红石工艺流程

1.1.2 盐酸

工业盐酸,浓度约 31%,稀释到 20% 左右使用。

1.2 主要设备

主要设备有:回转窑(或流化床)、强磁选机、加压浸煮球、煅烧炉、Ruthner 酸回收炉。

1.3 工艺流程及产品质量

人造金红石工艺流程见图 1。由图 1 可知,该工艺得到粗人造金红石和细人造金红石两种产品,其定义是加压浸出时有部分钛被酸解进入水溶液,随着酸浸时间的延长,酸度降低,这样被酸解钛又水解成 TiO₂ 沉淀下来,这部分 TiO₂ 颗粒度非常小,在液固分离时随液相同行,进一步过滤液固分离就得到细颗粒人造金红石;当然,在液固分离时随固相同行的产物就叫粗颗粒人造金红石。粗人造金红石准

备用作沸腾氯化的原料,细人造金红石需要寻求其它出路,如:钛黄或用于生产碳氮化钛等。该工艺所得到的两种人造金红石的质量见表3,其中粗人造金红石的颗粒度分布: $-0.45 + 0.125$ mm 粒级占 35.8%, $-0.125 + 0.090$ mm 粒级占 45.0%, $-0.090 + 0.074$ mm 粒级占 8.8%, -0.074 mm 粒级占 10.6%。

表3 人造金红石化学成分(%)

金红石	TiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂ 产率
煅烧粗	91.04	0.48	0.46	4.21	-	3.83	中间产品
细人造	94.32	-	-	3.39	-	2.23	14.20
粗人造	92.60	0.162	0.192	3.18	0.126	3.03	79.76

从表3可以看到,粗人造金红石的化学成分很好,符合氯化法钛白工艺钛原料成分的要求。但是从表4又可以看到,上述粗人造金红石的颗粒度还是偏小,不能满足国外现有氯化技术对原料颗粒度的要求,因此需要开发特定的沸腾氯化工艺技术与之配套。

1.4 与人造金红石工艺配套的沸腾氯化技术

2004年7月19~26日,在遵义钛厂Φ800 mm的氯化炉上进行人造金红石沸腾氯化第二轮工业试验,其中:50%的人造金红石试验稳定运行了29 h,80%的金红石试验稳定运行了30.4 h,100%的金红石试验稳定运行了26.1 h。其结论是:将粗人造金红石按50%~80%的比例配入高钛渣中以及采用100%的人造金红石作原料进行沸腾氯化可行。

1.5 存在的问题

利用攀枝花钛精矿盐酸浸出制取人造金红石工艺,首先要产生14.20%的细金红石,这部分物料在产量比较小之前可作为优质的钛黄粉使用,一旦产量扩大以后,市场是否可以接纳,目前还难以判断。有建议将细金红石进行造粒,以满足氯化法钛白原料的粒度要求,但是还没有现成技术,需要进一步研究,这样至少会增加生产成本。

使用粗人造金红石进行的沸腾氯化制取TiCl₄的研究,连续运行时间还比较短,炉温的控制还有相当的技术难度,需要进一步认真、细致研究才能与人造金红石工艺形成成套的生产技术。

2.1 主要原料

2.1.1 钛铁矿

电炉熔炼法的钛铁矿需要云南矿和攀枝花钛铁矿精矿,同时还可以使用造球的微细粒矿,攀枝花钛铁矿精矿的化学成分及颗粒度分布见表1和表2。云南矿和微细粒矿的化学成分见表4,微细粒矿的颗粒度分布为 $-0.074 + 0.045$ mm 粒级占42.0%, $-0.045 + 0.038$ mm 粒级占24.4%, $-0.038 + 0.030$ mm 粒级占6.0%, $-0.030 + 0.020$ mm 粒级占4.0%, -0.020 mm 粒级占23.0%。

表4 云南矿和攀枝花微细粒钛精矿化学成分(%)

种类	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
云南矿	47.45	1.56	0.601	0.35	2.74
攀矿(微)	47.56	2.71	1.20	0.90	6.12
种类	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	S	P
云南矿	35.95	35.38	10.87	0.025	0.005
攀矿(微)	31.01	36.01	4.29	0.090	0.0044

2.1.2 盐酸

工业盐酸,浓度约31%,稀释到20%左右使用。

2.2 主要设备

主要设备有:大型矿热炉、流态化床(或回转窑)、加压浸煮球、煅烧炉、Ruthner炉。

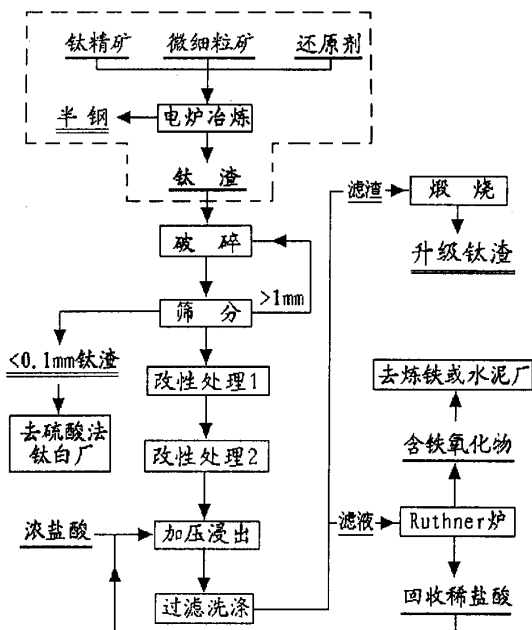


图2 升级钛渣工艺流程

2 升级钛渣 PUS 制备工艺

2.3 工艺流程及产品质量

PUS 渣工艺流程见图 2。由图 2 可知,该工艺也是得到两种产品,一种是颗粒度在 0.1~1 mm 的 PUS 升级钛渣,另一种是颗粒度 <0.1 mm 的酸溶性钛渣,PUS 升级钛渣用作氯化法钛白的高级原料,酸溶性钛渣用作硫酸法钛白的高级原料。该工艺所得到的两种产品的质量见表 5、表 6,其中 PUS 升级钛渣颗粒度分布见表 7。这个工艺最突出的优点就是升级钛渣的颗粒基本保持不变,其中 0.38 mm 以上的有变细的趋势,这并不是化学作用造成的,而是流态化氧化工序加料螺旋机械作用的结果。在工业生产中由于加料螺旋的输送沟槽比较深,因此基本可以避免。

表 5 PUS 渣工艺处理混合矿所得产品的化学成分(%)

种类	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO
酸溶性钛渣	77.35	3.86	11.96	<0.5	1.30
PUS 钛渣	89.74	<0.5	1.67	-	0.82
种类	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	S
酸溶性钛渣	3.91	3.56	1.53	1.13	0.066
PUS 钛渣	0.532	4.03	0.584	-	-

注:混合矿是由云南矿+攀枝花矿。

表 6 PUS 渣工艺处理全云南矿所得产品的化学成分(%)

种类	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO
酸溶性钛渣	83.45	3.86	11.96	<0.5	0.499
PUS 钛渣	92.33	-	<0.5	<0.5	0.354
种类	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	S
酸溶性钛渣	2.51	3.56	1.53	1.13	0.066
PUS 钛渣	0.47	2.31	0.36	-	-

表 7 PUS 原料与产品物料粒度分布情况(%)

粒度(mm)	+0.83	-0.83+0.38	-0.38+0.18	-0.18+0.12	-0.12+0.096	-0.096+0.074
升级前原料	1.60	29.49	33.26	26.40	4.11	5.14
PUS 升级钛渣	0.10	25.84	32.36	32.40	4.13	5.17

2.4 存在的问题

(1)由于氧化温度高,试验所使用的流态化床是石英材质的,因此分布板无法更换,这块分布板是否最佳,还有待进一步验证;同时用石英材质的流态化床试验时,由于气流会造成流态化床颤动,导致设备容易损坏,试验无法长时间连续进行。

(2)上进下出的物料运动方向存在明显不合理。因为粗颗粒物料需要比较长的停留时间,却很快到达反应器的底部而被排了出来,造成这些物料没有氧化充分;而细颗粒的需要比较短的停留时间,却长时间被气体悬浮,没有出口,导致部分物料烧结。最终使试验不能继续。

针对上述问题,课题组对流态化床进行了改进。即把石英材质改为金属材质,把上进下出的多层床方式,改为中间进料上层出料的多层床方式。该方案目前只在北京完成了连续 24 h 的热态调试试验,效果良好。需要进一步用更长的时间来考验设备的可靠性。

3 综合比较

3.1 工艺

人造金红石工艺流程较短、完全使用攀枝花钛铁矿精矿,并且已经完成了 1 000 t/a 规模的工业试验,因此技术比较成熟。但是,其酸浸矿处理量是 PUS 升级渣工艺的 1.71 倍,浸出用酸量是 PUS 升级渣工艺的 3.35 倍,相应废酸处理量也是 PUS 升级渣工艺的 3.35 倍。相同大小的关键设备,富钛料的产能只有 PUS 升级渣工艺的 34%。

PUS 升级渣存在工艺流程较长、目前的技术成熟程度还不如人造金红石工艺等缺陷。不过该工艺多出来的这部分工序都属火法冶金范畴,其特点就是容易规模化生产。另外,因为攀枝花生产的钛矿有 50% 以上是微细粒钛精矿,电炉冶炼还可以消耗微细粒钛精矿,而人造金红石工艺不能使用微细粒钛精矿作原料。当该产业达到一定的规模之后,钛的资源问题将会更加凸显。

因此,PUS 升级渣工艺更适合大型化生产。

3.2 技术

人造金红石制造本身达到比较成熟的程度,因为该工艺完成了工业试验研究,其经济指标也达到比较高的水平。然而人造金红石的沸腾氯化技术需

要另外开发,尽管在遵义已经做过应用试验。但是,试验中发现还有一些问题需要解决,比如沸腾氯化温度控制、金红石与石油焦颗粒在混合料仓分层现象严重问题、细颗粒物料气速过快问题、氯化炉的结构问题均需要进一步研究解决。

PUS 升级渣工艺目前还处在扩大试验阶段,由于物料颗粒度分布比较宽,使得物料在流态化床中的停留时间不容易控制,最终产品质量不容易控制。相反,由于 PUS 升级渣符合现有沸腾氯化技术的质量标准,因此应用方面是成熟的。

3.3 质量

由表 3、表 5 和表 7 比较可知,人造金红石使用攀枝花矿为原料,其产品中的 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 含量和 TiO_2 含量与使用云南矿为原料的 PUS 升级渣的产品化学成分接近。但是,人造金红石的颗粒度明显不如 PUS 升级渣。特别是细人造金红石目前还没有理想的出路,一旦售价低于成本,那么粗人造金红石的成本就面临上升的压力。而 PUS 升级渣产生的 0.1 mm 以下酸溶性钛渣可以出售给硫酸法钛白厂,目前中国境内不存在没有市场的问题,也就是质量方面 PUS 升级渣优于人造金红石。

3.4 成本

推测 15 kt/a 人造金红石和 PUS 升级渣的成本差值为 213.62 元/t, PUS 升级渣略高。

3.5 风险分析

技术方面:人造金红石工艺和 PUS 工艺在国际上均有成功的应用实例。尽管 PUS 工艺在设备研究方面还没有达到完全成熟的程度,但实施后,可以彻底解决工程化方面存在的问题。因此技术风险很小。

市场风险:氯化法钛白和海绵钛是中国今后的发展重点之一,国内目前还缺少原料来推动其发展,显然市场是稳定并有保证的。

3.6 环境保护

本工艺的浸出是在密闭的浸煮球内进行,浸出过程中基本没有盐酸气体和含酸溶液排出;煅烧过程产生的废气和粉尘采用烟尘回收装置回收利用,得到含盐酸较低的酸性水溶液,作为洗涤用水;酸浸

产生的浸出母液经过喷烧,回收浓度为 18% ~ 20% 的盐酸,返回浸出循环使用;回收盐酸产生的固体副产品可以作为炼铁或水泥的优质原料,整个生产过程自成封闭系统,不会造成环境污染,符合清洁生产理念。

4 结语

(1) 适合沸腾氯化的高品质富钛料已经成为中国高端钛产业发展的制约性环节,持续、深入研究适合沸腾氯化的高品质富钛料已是刻不容缓,建设相关工作平台对中国做大做强钛产业具有深远的战略性意义。攀西地区具有独特的钛资源优势,攀钢又以“优先发展钒钛产业、做精做特钢铁产业”为今后的发展战略思想。因此,建议攀钢首先建设一个适合沸腾氯化的具有攀枝花资源特色的高品质富钛料产业化示范工程,以此为平台来发展中国的钛产业。

(2) 基于攀钢 180 kt/a 钛渣项目的一期工程已经投产,及 PUS 工艺产品完全可以满足现行沸腾氯化要求和全部覆盖人造金红石工艺。建议该示范工程采用 PUS 工艺,以适应两条技术路线进一步研究,以解决一些产业化前必须克服的工程技术问题,最终选择其中一条技术路线。

(3) 该示范工程技术风险小,没有市场风险。由于有酸回收系统,基本没有“三废”产生,符合循环经济理念。

参考文献:

- [1] Deng Guozhu. Product Actuality and Development of Future of Titanium - rich Material[J]. Titanium Industry Progress, 2000, (4): 1.
(邓国珠. 富钛料生产现状和今后的发展[J]. 钛工业进展, 2000, (4): 1.
- [2] Meng Jun, Han Mingtang. Opinion on the Product Actuality and Development of Future of the High Grade Titanium Slag [J]. Titanium Industry Progress, 1998, (1): 1.
(蒙钧, 韩明堂. 高钛渣生产现状和今后发展的看法 [J]. 钛工业进展, 1998, (1): 1.
- [3] Artikel, TZMI. The Global TiO_2 Pigment Industry [Z]. Book Concern of Artikel and TZ International Mineral Corporation, Published May 2001.