

钛铁矿深加工及高钛渣生产中资源综合利用研究

刘邦煜^{1,2}, 王宁¹, 陈娟^{1,2}, 石莉^{1,2}, 田元江¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

钛矿资源主要包括钛铁矿、金红石、白钛矿和红钛铁矿等, 其中钛铁矿约占可利用钛矿资源 80% 左右, 是用途最大的钛矿资源。国外大多利用钛铁矿砂矿, 主要生产国家有澳大利亚、南非、加拿大、乌克兰、挪威等国, 其产量占世界产量的 84% 以上。我国钛资源虽然居世界储量之首, 但 97% 为原生钒钛磁铁矿, 由于原生矿中 TiO_2 含量均低于 10%, 且钛铁矿与磁铁矿紧密结合, 选治难度较大, 因此目前多用于硫酸法钛白的生产原料。

我国已探明的钛铁矿砂矿矿区 66 处, 保有储量约 5000 万吨, 仅占全部钛资源储量的 3% 左右, 主要分布于海南、云南、广东、广西等省区。根据成因可分为海滨砂矿和内陆砂矿。海滨砂矿形成主要依靠其风化→迁移→海水分选富集→沉积→再海水分选富集等多阶段形成, 亦称氧化砂矿, 海南砂矿最具有代表性。内陆砂矿是由含钛铁矿的基性岩浆岩经长期风化作用再经雨水、坡地、凹地、盆地等多重作用形成, 云南省是我国内陆型砂矿分布最多的省区。目前国内钛铁矿砂矿年开采量几百万吨, 精矿年产能 20 万吨以上。

钛铁矿砂矿精矿中钙、镁杂质含量比原生矿精矿中的含量低 2~3 倍, 是海绵钛、氯化法钛白粉、钛酸盐电子材料生产原料高钛渣生产的优质原料。近年来随着我国海绵钛行业的超常发展, 以及由于环境保护要求, 污染严重的硫酸法钛白转为氯化法钛白生产, 因此, 对钛铁矿砂矿精矿及其深加工产品氯化用高钛渣需求增长

旺盛, 已由买方市场转化为卖方市场, 价位大幅度上涨。

我国钛资源丰富, 具有储量大、分布广; 但原生矿多、砂矿少; 钛铁矿多、金红石矿少; 贫矿多、富矿少等特点。钛矿开采与加工企业多属中小型地方和民营企业, 技术管理和生产管理环节薄弱, 造成资源综合开发利用程度低以及环境污染严重的现状。因此提高钛铁矿及高钛渣生产中的资源综合利用程度, 降低环境污染是目前钛工业的发展趋势。

钛铁矿中除含钛铁矿、金红石外, 还含有锆英石、独居石、磁铁矿、赤铁矿、石英、石榴石、锡石、微量黄金等近 10 种具有工业价值的矿物可以相应开发利用。通过提高钛铁矿的采选技术, 可以加大对钛铁矿的综合利用率。海南省万宁乌场砂矿是我国海滨砂矿主产地, 通过重选、磁选、电选、浮选等工艺获得了钛铁矿精矿、金红石精矿、磁铁矿、锡石、独居石精矿和一级渣精矿及二级渣精矿、钛尾矿、中矿等产品。其钛铁矿砂矿采选工艺技术水平居国内领先地位。但是即使采用此种工艺, 其尾矿、中矿、渣精矿等副产物中含钛量也还很高, 仍可探索进一步开发利用的技术。

产于风化程度较高的海滨砂矿中的红钛铁矿可在矿物分选的“轻质部分”富集, 因此在砂矿分选的“钛尾矿”、“中矿”和“渣精矿”中均有一定的富集度。可利用其在氧化焙烧中转化的呈色行为, 与粘土矿物和页岩等配料, 探索烧制彩色墙砖、地砖、装饰砖等新型制品。

钛铁矿砂矿多为分散性的“鸡窝式”, 产于海区、河旁、农田、林地下面的泥土层中, 其开采对海岸、河堤的保护以及土地的修复、复垦问题影响比较突出。因此在砂矿开发利用中, 做好生态环境的治理与保护, 将开挖的盖层土、各种

基金项目: 中国科学院科技支黔项目

作者简介: 刘邦煜, 女, 1982 年, 博士研究生, 矿物学岩石学矿床学专业, 研究方向: 环境矿物学

通讯作者: 王宁, 男, 1964 年, 副研究员, 环境矿物学专业. E-mail: nwang@vip.gyig.ac.cn

尾矿砂应用到植被修复和土地复垦中,使“废渣”和“尾矿”作为可再生资源获得利用。

除熔炼钛铁和硫酸法制造钛白粉的部分企业直接使用钛精矿外,钛铁矿精矿主要是通过电炉熔炼生产高钛渣(酸溶渣及氯化用渣)或人造金红石。近年来,海南、云南、广东、广西等砂矿矿区,一大批利用电炉还原熔炼法生产高钛渣的地方企业和民营企业快速发展。高钛渣生产不仅属高能耗企业,且由于这些企业技术水平和装备水平普遍较差,在电炉还原熔炼中炉气和粉尘排放量大,资源综合利用程度低,对环境污染严重。国内高钛渣的还原冶炼中还原剂石油焦的过量系数很大(广西某厂60%、海南某厂100%、广东某厂150%),造成吨渣生产排放的炉气量达 350 m^3 以上,尾气中烟气粉尘浓度高($>30\text{ g/m}^3$),且多属超微细粒级。初步测算,一个万吨级产量的中小型企业,每年排出的炉气量可达700万 m^3 ,微粉级尘量1000吨以上。分析表明烟气尾气中CO含量40%~60%, SO_2 约0.1%,粉尘中约含有 TiO_2 30%、 FeO 35%、 SiO_2 20%以上,因此通过提高冶炼技术水平,减少烟气的产生,加强炉气冷却、净化、除尘等技术可对回收的粉尘进行合理利用。

在氯化法钛白粉、海绵钛生产中,均需要先采用氯化用高钛渣为原料经氯气沸腾氯化成四

氯化钛后再进行加工。该工艺对高钛渣质量要求高,国际上使用的氯化渣通常 TiO_2 含量在95%以上、粒度组成控制范围40%~150目之内。而国内目前的原料普遍为主体 TiO_2 含量90%左右,粒度组成范围40~320目。因此如何利用国内钛铁矿原料,通过技术改造生产达到国际质量标准的高钛渣已成为钛行业发展中急需解决的问题。

钛铁矿的综合利用还可体现在深加工过程中。钛铁矿中通常含有一定的铀、钍放射性元素,主要来自含有10%~20%氧化钍和氧化铀放射性元素的稀土磷酸盐矿物独居石,以及钛铁矿在风化作用过程中的吸附作用。这些放射性元素在氯化法生产四氯化钛的沉淀物中的富集程度已达到能经济利用水平,可进行综合回收。

综上所述,钛铁矿与高钛渣生产中的综合利用与环境保护,应该贯穿钛铁矿开采、选矿、冶炼、深加工的全过程。根据国内对高品质氯化用高钛渣的需求高速增长,以及我国钛资源以原生矿为主的特点,一方面要贯彻优矿优用的原则,将钛铁矿砂矿深加工为高钛渣;另一方面应积极研究开发以我国原生矿为原料生产氯化用高钛渣的技术与装备。

参考文献:

- 邓国珠.世界钛资源及其开发利用现状.钛工业进展,2002,19(5):9~12.
胡克俊,锡淦,姚娟,席韵.国内钛渣科研及生产现状.稀有金属快报,2007,26(3):7~15.
胡克俊,锡淦,姚娟,席韵.国外钛渣生产技术现状.稀有金属快报,2006,25(12):1~7.
莫畏,邓国珠,罗方承.钛冶金.北京:冶金工业出版社,1998.
吴贤,张健.中国钛资源分布及特点.钛工业进展,2006,23(6):8~12.
杨佳,李奎,汤爱涛,潘复生.钛铁矿资源综合利用现状与发展.材料导报,2003,17(8):44~46.
杨绍利,盛纪孚等.钛铁矿熔炼钛渣与生铁技术.北京:冶金工业出版社,2006.