

序

钛作为国家重要的战略金属，广泛应用于航空航天、国防军工等领域。我国钛资源丰富，储量居世界前列，但钛资源主要集中于攀西地区，以高钙镁型为主。钙镁含量偏高，是制约该类钛资源高效利用的核心难题。以高钙镁型钛精矿为原料生产钛渣是钛产业链中的第一步，也是关键步骤，引进的乌克兰工艺虽然实现了钛渣生产，但针对攀西高钙镁型钛精矿高效冶炼钛渣的关键工艺技术尚未完全成熟，关键指标与国际先进水平相比有较大差距，因此其冶炼工艺技术的发展对实现我国钛资源的高效利用具有重要意义。

该书针对我国攀西地区高钙镁型钛精矿冶炼钛渣工艺技术存在的冶炼周期长、能耗高、炉衬寿命短等问题，从基础理论出发，紧密结合高钙镁型钛精矿冶炼前沿技术，阐明高钙镁型钛精矿的冶金特性以及在冶炼过程中的反应行为，系统研究高钙镁型钛渣的高温基础物性，开发适用于大型电炉冶炼的钛精矿预处理技术及关键工艺参数控制方法。该书内容涵盖高钙镁型钛铁矿工艺矿物学与选矿、高钙镁型钛精矿还原行为与强化技术、高钙镁型钛渣高温物理化学、钛渣制备新工艺等研究内容。该书为攀西地区钛资源综合利用提供系统的基础数据与理论支撑，对开发我国特有的高钙镁型钛精矿冶炼技术具有重要推动作用，有助于提升钛产业的核心竞争力。

该书作者长期致力于高钙镁型钛精矿冶炼工艺的研究，将多年的科研成果与生产实践熔于一体，尤其在高钙镁型钛精矿冶炼钛渣工艺技术、高钙镁型钛渣高温物理化学性质等领域具有较高的造诣。

我谨将此书推荐给从事钛冶金技术的研究人员作为重要的参考资料，该书亦适用于冶金工程、材料科学与工程专业的本科生、研究生阅读。希望这本书的出版，能为推动我国攀西乃至全球高钙镁型钛资源的清洁高效利用，提供有力的理论支撑与技术借鉴。

中国工程院院士
中国金属学会会士
全国五一劳动奖章获得者



2026年4月28日

前 言

钛具有比强度高、热强度高、耐腐蚀性好、生物相容性好等特点，广泛应用于航空航天、国防军工、海洋工程等领域，是国家重要的战略金属资源。我国是钛资源丰富的国家，居世界前列。我国在 20 世纪 70 年代就组织了钛渣生产的工业试验，开启钛产业链建设的步伐；2006 年从乌克兰引进 25.5MVA 的大型半密闭电炉工艺，后续陆续建设了氯化法钛白、Kroll(克劳尔)法海绵钛生产线，形成了涵盖钛矿选矿、钛渣冶炼、钛白和海绵钛生产、钛材加工等工序的全产业链，推动了我国钛产业的跨越式发展。以钛铁矿为原料生产钛渣是钛产业链中的关键中间环节，也是关键步骤，攀西地区的钛铁矿具有钙镁含量高的特点。引进乌克兰工艺初期，虽然实现了钛渣生产，但尚未掌握攀西高钙镁型钛精矿高效冶炼钛渣的关键工艺技术，部分依赖进口原料、冶炼周期长、能耗高等问题依然突出，炉衬寿命短、间歇式操作和自动化水平低也限制了电炉钛渣冶炼技术进步。为开发适合我国特有的高钙镁型钛精矿钛渣冶炼技术，提高产业优势和核心竞争力，在多项国家自然科学基金项目及产学研合作项目支持下，我们团队历经十余年的持续研究，阐明了高钙镁型钛铁矿难还原的机理；开发了超高温熔体综合物性测试装置，突破了钛渣高温物理化学性质难以准确测试的国际难题，系统介绍了高钙镁型钛渣的高温基础物性；开发了适合大型电炉冶炼的高钙镁型钛精矿预处理、连续加料、关键工艺参数控制、挂渣层稳定控制等关键技术并成功应用于攀钢钛渣的生产现场；除电炉钛渣冶炼工艺外，还提出了采用半熔融还原和磁选制备富钛料的新工艺。

本书聚焦我国特有的高钙镁型钛精矿资源开发，以开发利用过程中的高温物理化学性质为特色，内容共 7 章，涵盖钛的发现与钛工业发展历史、钛资源特点与分布、钛渣冶炼工艺与技术、高钙镁型钛精矿工艺矿物学与选矿、高钙镁型钛精矿还原行为与强化还原技术、高钙镁型钛渣高温物理化学、磁选制备钛渣新工艺等，旨在揭示高钙镁型钛精矿与常规钛铁矿在结构、还原与熔炼过程中的异同机制，为攀西钛资源综合利用提供系统的基础数据、基本原理，并为新工艺和新技术开发提供借鉴。

感谢国家自然科学基金项目(51374262 和 U1902217)和国家重点研发计划项目(2018YFC1900501)资助。感谢攀钢集团有限公司给我提供的博士后工作机会，使我的工程经验有了显著提升；感谢攀钢集团有限公司长期的科研经费支持，使我可以持续地在钒钛领域开展研究，未来我和团队也将与攀钢集团有限公司持续合作。感谢重庆大学白晨光教授将我带入钒钛资源综合利用的科研领域，感谢重庆大学材料科学与工程学院老师们给予的支持与帮助。感谢我的研究生张凯、宋兵、李生平、胡凯、吕炜、吕晓东和张宁豫等，他们在钛铁矿领域的研究作为本书提供了素材，同时他们也为本书的出版做了相关协助工作。

受水平所限，书中的观点难免存在不足之处，虽然多次认真修改，仍可能存在疏漏，敬请各位同行和专家指正。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 钛的发现与性质	1
1.2 钛工业发展概况	2
1.2.1 海绵钛工业	2
1.2.2 钛白粉工业	3
1.3 富钛料制备工艺概述	6
1.3.1 人造金红石制备工艺	6
1.3.2 钛渣冶炼工艺	12
1.3.3 攀枝花钛精矿强化还原研究进展	16
参考文献	20
第 2 章 钛资源特点与分布	25
2.1 钛资源特点	25
2.1.1 钛矿类型	25
2.1.2 含钛矿物	25
2.2 钛资源分布	26
2.2.1 世界钛资源	26
2.2.2 中国钛资源	28
2.2.3 高钙镁型钛资源	29
参考文献	30
第 3 章 钛渣冶炼工艺与技术	31
3.1 钛渣冶炼技术发展历史	31
3.2 电炉冶炼钛渣工艺	32
3.2.1 加拿大力拓钛业钛渣工艺	34
3.2.2 RBM、Namakwa Sands 以及 KZN Sands 工艺	35
3.2.3 挪威 TTI 工艺	38
3.2.4 乌克兰工艺	39
3.2.5 中国电炉钛渣冶炼工艺	39
参考文献	42
第 4 章 高钙镁型钛精矿工艺矿物学与选矿	43
4.1 高钙镁型钛精矿工艺矿物学	43
4.1.1 钛精矿的物质组成	43

4.1.2 钛精矿中主要矿物的嵌布特征	46
4.2 高钙镁型钛精矿选矿工艺技术	60
4.2.1 钛精矿选矿方法	60
4.2.2 高钙镁型钛精矿选矿工艺流程	62
参考文献	74
第5章 高钙镁型钛精矿还原行为与强化还原技术	76
5.1 高钙镁型钛精矿还原行为	76
5.1.1 高钙镁型钛精矿碳热还原分析	76
5.1.2 氧化镁对钛精矿还原的影响	80
5.2 高钙镁型钛精矿强化还原技术	85
5.2.1 机械活化处理	85
5.2.2 添加剂强化	97
5.2.3 预氧化处理	107
5.3 钛精矿还原强化方式的比较与选择	120
5.3.1 机械活化处理	120
5.3.2 添加剂强化	121
5.3.3 预氧化处理	122
参考文献	122
第6章 高钙镁型钛渣高温物理化学	124
6.1 黏度	124
6.1.1 FeO 含量对高钛渣黏度的影响	124
6.1.2 Ti_2O_3 和 TiO_2 质量比对高钛渣黏度的影响	126
6.1.3 TiO_2 含量对高钛渣黏度的影响	127
6.1.4 黏度预测模型	128
6.2 电导率	136
6.2.1 FeO 含量对高钛渣电导率的影响	136
6.2.2 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 质量比对高钛渣电导率的影响	137
6.2.3 TiO_2 含量对高钛渣电导率的影响	139
6.2.4 温度对高钛渣电导率的影响	140
6.2.5 高钛渣高温导电机理——“电子跃迁机制”	141
6.2.6 电导率预测模型	143
6.3 氧势	146
6.3.1 氧势的测量	146
6.3.2 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 质量比对高钛渣氧势的影响	148
6.3.3 氧势预测模型开发	149
6.3.4 等氧势图	150
参考文献	151

第7章 钛精矿半熔融还原-磁选制备钛渣新工艺	154
7.1 钛精矿半熔融还原作用及机理	154
7.1.1 碳酸钠对钛精矿半熔融还原行为的影响	154
7.1.2 硫酸钠对钛精矿半熔融还原行为的影响	163
7.1.3 FeS 添加下钛精矿半熔融还原行为	170
7.2 还原产物破碎-磁选分离制备富钛料工艺	177
7.2.1 还原产物破碎-铁颗粒解离行为	177
7.2.2 还原产物磁选分离	181
7.3 回转窑还原工艺模型质量与能量平衡分析	189
7.3.1 计算方法	190
7.3.2 模型基础	190
7.3.3 回转窑还原钛精矿无添加剂工艺模型计算	193
7.3.4 回转窑还原钛精矿 Na_2CO_3 添加剂工艺模型计算	195
7.3.5 回转窑还原钛精矿 Na_2SO_4 添加剂工艺模型计算	198
7.4 磁选钛渣浸出行为	202
7.4.1 钛渣硫酸浸出理论	202
7.4.2 钛渣一段浸出行为	205
7.4.3 钛渣一段浸出滤渣物相	207
7.4.4 钛渣一段浸出滤渣表面形貌	209
7.4.5 钛渣二段浸出行为	211
参考文献	213

第1章 绪 论

1.1 钛的发现与性质

钛(化学符号 Ti, 原子序数 22)是地壳中元素丰度排名第九的元素,是仅次于铝、铁和镁的第四大重要工业金属。1791 年,英国业余矿物学家格雷戈尔 (Reverend William Gregor) 在马纳坎地区发现一些黑沙内包含氧化铁及无法辨识的白色金属的氧化物,并将其命名为 Menaccanite, 通过康沃尔郡皇家地质学会及德国的《化学年刊》进行发表。1795 年,德国化学家克拉普罗特 (Martin Heinrich Klaproth) 从匈牙利产的金红石中再度发现这种氧化物并以希腊神话中的泰坦神 (Titans) 将其命名为 Titanic Earth, 后来克拉普罗特证实马纳坎地区矿物的样本含钛。这两种被发现的金属被证明为同一种元素,学术界以 Titanium 命名,但将发现者归于格雷戈尔以尊重其贡献。由于伊尔门 (Ilmen) 山是含钛矿砂的主要蕴藏地,1827 年阿道夫·西奥多·库普弗 (Adolph Theodor Kupffer) 将含有钛金属的矿命名为钛铁矿 (Ilmenite)^[1]。

钛是一种银灰色的金属,熔点为 1675℃,密度约为 4.51g/cm³,介于铝和铁之间。钛金属具有比强度高、热强度高、耐腐蚀性好的特点^[1]。钛能与铁、铝、钒或钼等其他元素熔成合金,造出高强度的轻合金用于运载火箭及太空飞船,因此获“太空金属”的美誉^[2]。钛合金与其他金属合金的强度和最高工作温度关系如图 1.1 所示^[3]。

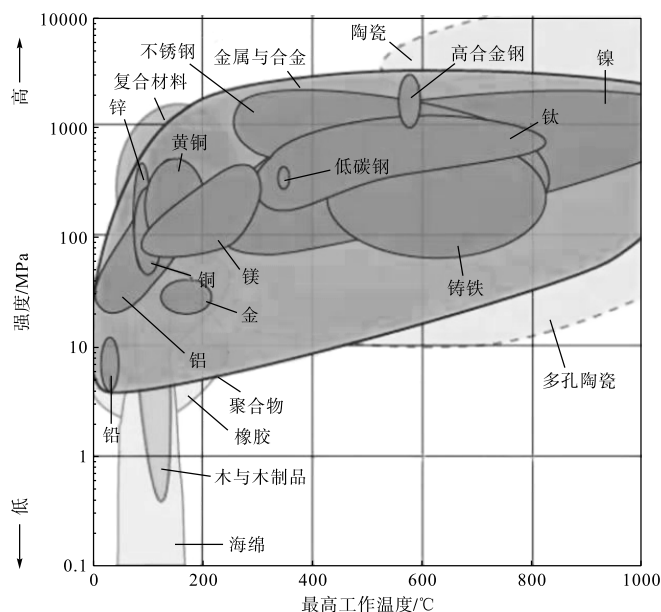


图 1.1 钛合金与其他金属合金的强度和最高工作温度关系^[3]

目前世界上超过 90% 的钛原料用于钛白粉生产。钛白粉的化学名称为二氧化钛 (TiO_2)，呈粉末状，具有高折射率、良好的遮盖力和着色力，是性能优异的白色颜料，号称“白色之王”。由于具有多种优良的特性，含钛产品广泛应用于航空航天、化工、汽车、医学、运动器械、食品、珠宝等领域。尽管钛具有很多优良的特性，但是钛难冶炼、难加工，仅考虑金属钛的提取和加工，每吨钛的成本大约是钢的 30 倍，是铝的 6 倍。因此，高昂的生产加工成本是限制钛产品广泛应用的主要因素^[4]。

1.2 钛工业发展概况

钛原料主要用于生产金属钛(海绵钛)和二氧化钛(钛白粉)，钛产品的主要工业生产流程如图 1.2 所示。

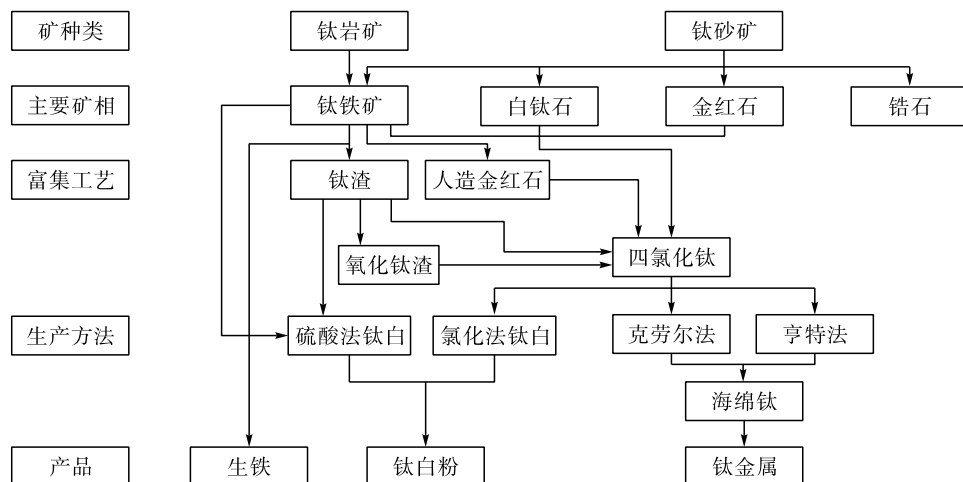


图 1.2 钛产品工业生产流程图^[5,6]

1.2.1 海绵钛工业

海绵钛是精炼制备金属钛的基础原料和钛合金的主要原料。1910 年，美国伦斯勒理工学院的亨特 (Matthew A. Hunter) 用钠还原四氯化钛提炼出高纯度的金属钛，这种方法被称为亨特法。1940 年卢森堡科学家克劳尔 (William Justin Kroll) 使用镁还原四氯化钛制取海绵钛，被称为克劳尔法。美国杜邦 (DuPont) 公司在 1948 年用镁还原法制出 2 吨海绵钛，从此开始了海绵钛的工业化生产。两种方法的化学生产路径如图 1.3 所示。克劳尔法 (镁还原法) 和亨特法 (钠还原法) 是大规模工业化生产海绵钛的方法，其工艺对比如表 1.1 所示。虽然两种生产工艺各有优缺点，但是克劳尔法产能大，可以生产出优质的海绵钛，易实现商业化生产；而亨特法生产的海绵钛产品具有含 Cl 高、疏松、熔铸性能差、挥发分高等问题，已逐步被淘汰。

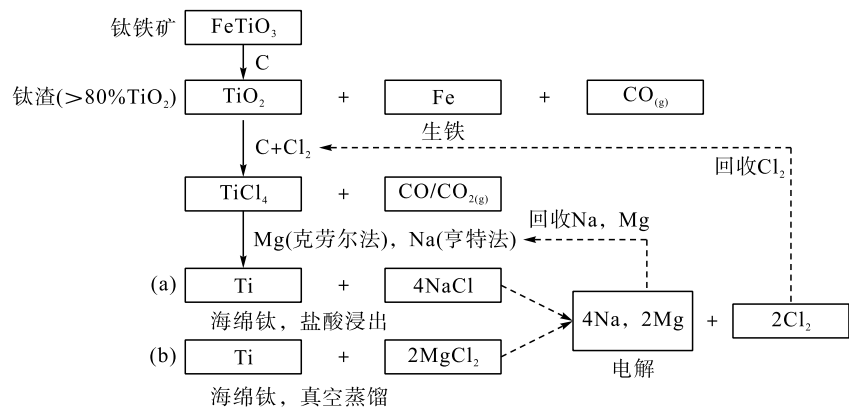


图 1.3 金属钛生产路径: (a)亨特法, (b)克劳尔法^[4]

表 1.1 Kroll 和 Hunter 法两种钛金属生产工艺的对比

工艺参数	克劳尔法(镁还原法)	亨特法(钠还原法)
工艺特点	一步法分批次处理	二步法分批次处理
还原剂特点	镁熔点高, 净制和输送较困难	钠熔点低, 易于净制和输送
还原产物处理	MgCl_2 易吸水潮解, 宜用真空蒸馏去除	NaCl 不吸水潮解, 可用水洗去除
投资情况	设备复杂, 投资大	设备较简单, 投资较低
海绵钛特点	含 Cl^- 少, 海绵钛块大且致密、粉末少, 松装密度大 ($1.2\sim1.3\text{g/cm}^3$)	含铁氧少, 但含 Cl^- 多; 海绵钛块小且疏松、粉末多, 松装密度小 ($0.1\sim0.8\text{g/cm}^3$)
产品熔铸性能	好, 挥发分少	较差, 挥发分多
还原作业情况	速度稍慢, 放热量稍小, 操作较复杂, 炉产能大	速度快, 放热量大, 操作简单, 炉产能小

中国海绵钛工业起步于 20 世纪 50 年代, 1958 年在抚顺铝厂实现了海绵钛工业试验, 成立了中国第一个海绵钛生产车间。20 世纪 60~70 年代, 我国建设了以遵义钛厂为代表的 10 余家海绵钛生产单位。20 世纪 80~90 年代, 中国海绵钛工业出现快速平稳发展的良好局面。2000 年以来, 得益于国民经济的持续、快速发展, 中国钛工业也进入了一个快速成长期。2018 年, 中国 8 家主要海绵钛生产企业海绵钛产量达 75000 吨左右, 较 2017 年增长了 2.8%, 实现连续 4 年增长^[7]。

1.2.2 钛白粉工业

钛白粉是性能优良的白色颜料, 广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、化纤、橡胶、化妆品等行业^[8]。目前, 全球钛白粉生产主要有硫酸法和氯化法两种工艺, 钛白粉制造的基本流程如图 1.4 所示。

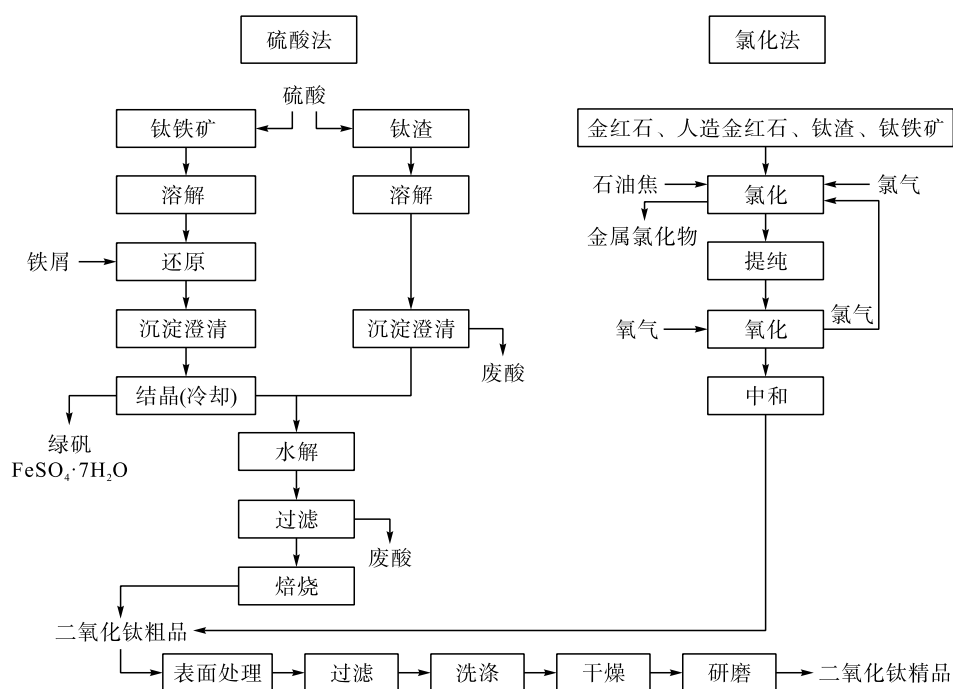


图 1.4 钛白粉生产的基本工艺流程

1916 年位于美国和加拿大分界线的尼亚加拉瀑布旁边的钛颜料公司首次采用硫酸法工艺开始商业化钛白粉生产^[9]，主要原料为含钛原料和硫酸。钛原料既可以是钛精矿也可以是酸溶性钛渣，产品可以是锐钛型（主要应用：室内涂料、油墨、橡胶、玻璃、化妆品、肥皂、塑料和造纸等工业），也可以是金红石型（主要应用：高级室外涂料、有光乳胶涂料、有较高消色力和耐候要求的橡胶材料、高级纸张涂层等）^[10]。1921~1923 年，约瑟夫·布卢门菲尔德 (Joseph Blumenfeld) 等在法国稀土化工公司 (Société de Produits Chimiques des Terres Rares) 成功开发出自生晶种稀释法水解工艺，并把它称为“布卢门菲尔德法”。由于处理钛铁矿需要大量硫酸，该公司又与坦恩-米卢斯 (Thann et Milhouse) 公司联合用布卢门菲尔德法第一次生产出 TiO_2 含量为 96%~99% 的锐钛型二氧化钛颜料。1930 年麦克伦堡 (Meklenberg) 采用碱中和钛液制备晶种的外加晶种工艺，对硫酸法的水解工艺又作了一次重大改革，该工艺被称为麦克伦堡法或沉积法。直到现在，全世界硫酸法钛白粉工厂的水解工艺均采用这两种方法。硫酸法工艺具体过程为：将钛精矿或酸溶性钛渣与浓硫酸进行酸解反应生成硫酸氧钛，经水解生成偏钛酸，再经煅烧、粉碎等工序得到钛白粉产品。

氯化法主要以金红石或氯化钛渣作为原料，只能生产金红石型产品^[9]。1930~1937 年捷克用外加晶种水解法和四氯化钛加热法首次在实验室制造出金红石型钛白粉。1940 年美国匹兹堡平板玻璃公司 (PPG) 也用四氯化钛溶液制造出金红石型钛白粉，并于 1941 年正式在美国市场上出售。金红石型钛白粉的成功开发，使钛白粉工业得到巨大的发展。1954 年，美国杜邦公司利用氯化法在田纳西州的新约翰逊维尔建工厂，生产出优质的氯

化法钛白粉。从 1967 年开始杜邦公司开始大规模工业化生产氯化法钛白粉。1975 年杜邦公司又成功地利用氯化法实现用钛铁矿氯化生产四氯化钛，杜邦公司在氯化法技术上的重大突破使其成为世界上最大的钛白粉生产企业。氯化法具体生产过程为：金红石或氯化钛渣首先经高温加碳氯化生产四氯化钛，再经精制、氧化，其中氧化工序是氯化法的核心，最后经洗涤、干燥、粉碎等工序得到钛白粉产品。除后续处理工序为间断生产外，氯化法和氧化工序均为连续生产。

我国钛白粉工业始于 20 世纪 50 年代中期，自 1956 年以来，分别在上海、广州和天津等地设厂，利用硫酸法工艺生产电焊条用和搪瓷用非颜料级钛白粉。此后我国钛白粉行业在较长时间内处于生产规模小、工艺技术落后、产品质量差的状态，发展缓慢。进入 90 年代后，甘肃、重庆和山东等的相关钛白粉生产企业先后从捷克和波兰引进年产 1.5 万吨硫酸法金红石型钛白粉生产线，经过不断地消化、吸收国外先进技术和工艺，2000 年后，我国钛白粉工业得以迅速发展，行业的面貌和产品结构也发生显著的变化，取得了令人瞩目的成就。2009 年，我国钛白粉总产能达到 180 万吨/年，超过美国，成为全球钛白粉第一生产大国和消费大国，并保持至今。2022 年全国钛白粉产量 391.4 万吨，其中氯化钛白粉产量 49.7 万吨，占比仅为 12.7%。

硫酸法和氯化法钛白粉生产工艺的优缺点对比如表 1.2 所示。沸腾氯化法是当今世界氯化法钛白粉生产中的主流工艺，一些大型钛白粉生产商均采用沸腾氯化法，但是沸腾氯化法对原料 TiO_2 含量要求高。中国钛资源以钒钛磁铁矿为主，钛渣品位低，适合作为硫酸法生产钛白粉的原料。因此，目前我国主流工艺仍是硫酸法。氯化法产品都是金红石型钛白粉，不能生产锐钛型钛白粉，而有些行业只能使用锐钛型钛白粉，所以目前氯化法还不能完全取代硫酸法。但因硫酸法具有废酸、二氧化硫等副产物排放量大等问题，新建硫酸法钛白粉生产工艺已属于国家限制类范畴。

表 1.2 硫酸法、氯化法钛白粉生产工艺对比

工艺参数	硫酸法	氯化法
原料	钛铁矿：价格低、稳定，可以直接采掘获得；酸性钛渣：价格相对较高、品质较好，需要对钛矿进行化学加工得到	钛铁矿：价格低，需要先进行富集，工艺技术要求高；金红石：价格相对较高，工艺技术要求不高；氯化法钛渣、人造金红石：价格高，工艺技术要求不高
产品类型	既可以生产锐钛型钛白粉，又可以生产金红石型钛白粉	只能生产金红石型钛白粉
其他主要原料	硫酸：烟气、黄铁矿、有色金属冶炼副产品获得，通常都较便宜，生产商的成本随硫磺原料的价格波动而变化	氯气：价格随能耗成本和其生产烧碱的需用情况而变化。大部分氯气可以循环使用，所以高成本对其几乎没有影响。而对于使用低品位原料配矿的工厂，氯气需用多出十倍以上
工艺流程	非连续式生产，流程复杂	连续生产，过程简单，工艺控制点少
污染与废物处理	以钛铁矿、高钛渣为原料，一般每生产 1 吨钛白粉就产生 8 吨浓度为 20% 的废酸。废酸已有较好的浓缩回收和中和处理方式	以金红石为原料，废物排放量低。使用低品位原料，每生产 1 吨钛白粉就可生产高达 1.6 吨含氯气和盐酸的 FeCl_3 。目前采用深井埋放处理方式，对环境有危害
工厂安全	主要危害来自热浓硫酸的处理，液体储存较容易，泄漏容易处理	来源于氯气和高温下的 TiCl_4 气体，气体的泄漏对周围环境危害严重，储存要求高

1.3 富钛料制备工艺概述

工业上, 钛矿经加工后的初级产品为钛精矿和富钛料。富钛料一般指高钛渣(TiO_2 品位 70%~94%)或人造金红石(TiO_2 品位 90%~96%), 是生产钛白粉和海绵钛的重要原料。表 1.3 列出了人造金红石工艺路线和高钛渣冶炼工艺路线的优缺点。目前还原熔炼钛铁矿生产高钛渣路线比合成金红石路线更受欢迎, 主要原因是合成金红石过程中会产生大量的液体废酸和废氯化物, 同时合成金红石路线产生以氯化物和硫酸盐的形式存在的大量的铁化合物, 这些废弃物不仅在处理过程中带来严重的挑战, 还造成铁的损失。电炉熔炼法以生铁产品的形式去除大部分的铁, 工艺流程简单、成熟、效率高, 可以回收煤气, 不产生废酸等严重污染环境的化学废弃物。但是, 电炉熔炼法不能有效去除钙镁等杂质, 电耗较高, 更适用于电力资源较为丰富的地区^[11]。

表 1.3 人造金红石工艺路线和高钛渣冶炼工艺路线的优缺点对比^[12]

项目	人造金红石	高钛渣
原料品位	高品位	低品位
产品 TiO_2 品位	90%~96%	70%~94%
废物排放	细粒级铁氧化物、酸性废水	无
产品	人造金红石	钛渣、生铁
后续工艺路线	氯化法	氯化法、硫酸法
腐蚀性	高	无
投资规模	低	高
化学成本	高	低
生产成本	高	低
产品售价	高	低

1.3.1 人造金红石制备工艺

人造金红石是指利用化学加工方法, 将钛铁矿中的大部分铁分离后所生产的一种在成分和结构性能上与天然金红石相同的富钛原料。生产人造金红石所采用的方法因钛铁矿颗粒还原的程度以及后续除铁的条件而有所不同。所有现有的商业工艺都是基于回转窑还原, 还原产物在各种条件下浸出, 从而去除铁。目前世界上已经开发多种钛铁矿制备人造金红石或升级钛铁矿(TiO_2 品位 90%~95%)工艺。这些工艺的区别在于钛铁矿还原程度及后续除铁条件的不同。目前只有 Becher 工艺和 Benilite 工艺在商业运行。Becher 工艺在西澳大利亚州使用, 金红石产能约 75 万吨/年。其他人造金红石工厂在印度和马来西亚运营, 采用 Benilite 工艺。

1.3.1.1 Becher 工艺

1965 年 Robert Becher 发表了关于将钛铁矿升级到金红石的方法的文章,并将该法命名为 Becher 法^[13],这种方法后来被 Iluka 公司的前身 RGC 公司于 1969 年投入商业化生产。Becher 法(又称还原锈蚀法)用来升级钛铁矿生产人造金红石,主要目的是除去钛铁矿中的铁成分,将铁氧化物还原为金属铁后将其浸出,留下升级后的二氧化钛产品。该工艺要求钛铁矿中 TiO_2 品位在 57%~63%,适用于低镁低铬钛铁矿。该方法的优点是可以处理多种类型钛铁矿,缺点是不连续、高能耗、 CO_2 排放量较高。

Becher 法的流程如图 1.5 所示,第一步是钛铁矿的固态还原,将钛铁矿与磨细的煤或焦炭通过回转窑在大约 1200°C 下焙烧,原料在回转窑内的停留时间约为 13~16h,钛铁矿中的铁氧化物还原为金属铁。主要化学反应如下。

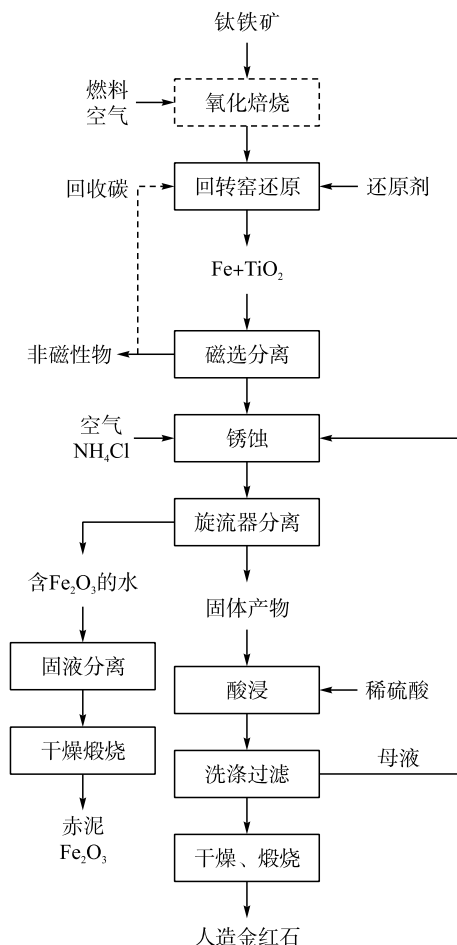
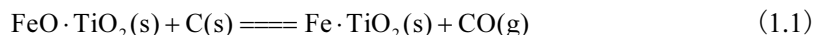
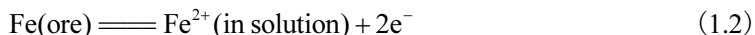
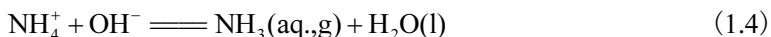


图 1.5 Becher 法工艺流程图

还原产物由于金属铁的存在而具有高的磁性,产物冷却后,通过筛分和磁选,去除部分剩余的煤(重新进入回转窑用作还原剂)和其他一些非磁性矿物杂质。随后通入空气锈蚀,从还原后的钛铁矿颗粒中除去金属铁。主要化学反应如下:



当亚铁离子存在于高 pH 情况下时,就会产生氢氧化亚铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的生成降低了还原钛铁矿对铁的去除率,因为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀在还原的钛铁矿颗粒的孔隙中,这种现象称为原位生锈。为了防止这种现象,氯化铵 NH_4Cl 用于曝气浸出步骤以加速锈蚀。当使用 NH_4Cl 时,由于 NH_4Cl 起缓冲作用,还原钛铁矿颗粒附近可以避免由式 (1.3) 所示的反应得到羟基离子。此外,如式 (1.4) 和式 (1.5) 所示产生的 NH_3 与铁离子的反应使铁远离还原钛铁矿颗粒而无沉淀。综上所述, NH_4Cl 加速了曝气浸出过程中的锈蚀。

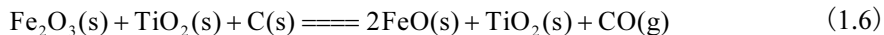


实际操作过程中的具体步骤为:还原钛铁矿在槽中与水和空气分批混合,氯化铵 (1.0%~1.5%) 用以加速锈蚀过程 (65~75℃, 12~20h)。在此条件下,金属铁溶解,通过颗粒内部的孔隙迁移,在溶液中沉淀成直径为 0.1~10μm 的氧化铁。通入空气后,砂粒失去了原来质量的 40%,成为一种多孔的二氧化钛晶体,纯度约为 90%,但保留了原始颗粒大小,最后用旋流分离器将细粒氧化铁从粗钛矿物颗粒中分选出来^[14]。

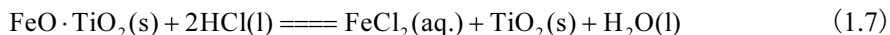
人造金红石经过过滤和干燥,就可以出售。若要生产高级人造金红石,还需要通过使用稀释后的硫酸 (0.4% Na_2SO_4 , %表示质量分数) 浸出升级,去除还原过程中所添加的硫酸铁和锰相,生产出二氧化钛纯度达 91%~93% 的人造金红石^[15]。本质上 Becher 工艺只用于从钛铁矿中去除铁,没有其他杂质,也没有金属铁产品。目前,世界上只有两个公司还在使用 Becher 法生产人造金红石。Iluka 公司在澳大利亚西澳大利亚州北部的卡帕尔有一座 20 万吨/年金红石产能的工厂。Tronox 公司在澳大利亚西澳大利亚州有一座 22 万吨/年金红石产能的工厂^[14]。

1.3.1.2 Benilite 工艺

Benilite 法(又称盐酸浸出法)是美国在 20 世纪 60 年代开发用于合成金红石生产的工艺,其流程图如图 1.6 所示,现在仅在印度的某些工厂应用。它包括使用还原剂将三价铁部分还原为亚铁状态 (80%~95%)。



还原后的钛铁矿随后在 100~150℃ 的浓盐酸 (18%~20%, %表示质量分数) 中加盐酸浸 6~14h 溶解矿物中的铁元素。还原剂将钛铁矿中的 Fe_2O_3 转化为 FeO , FeO 溶于盐酸。浸出过程将 FeO 转化为氯化亚铁,并溶解钛铁矿中的其他杂质元素,如锰、镁、钙和铬。



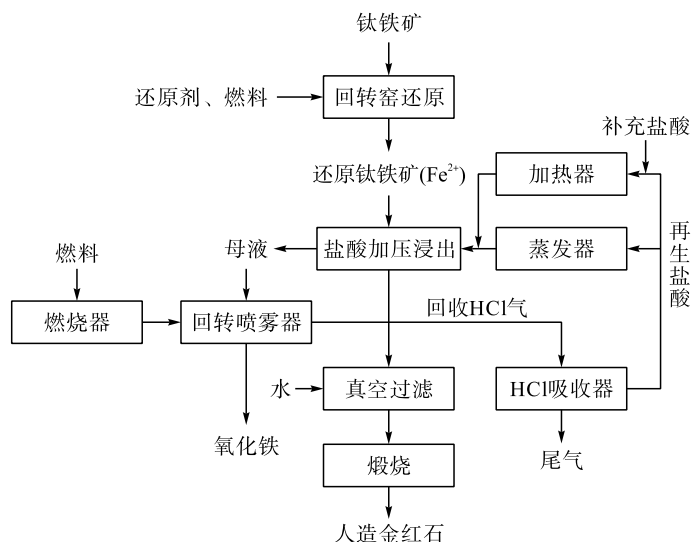


图 1.6 Benilite 工艺流程图

为了从酸性浸出产生的酸性废液中回收盐酸，需要盐酸再生工艺。这种废酸溶液的再生是通过喷洒用过的酸溶液与空气反应来实现的。酸性废液中的氯化铁转化为氧化铁，盐酸通过热水解反应再生。过滤出的固体产物经过洗涤，并在大约 850℃ 的温度下煅烧，得到合成金红石产品，该产品具有典型的多孔结构^[14]。该工艺优点是生产步骤简单，缺点是钛铁矿类型受到限制。

Benilite 工艺生产的人造金红石 TiO₂ 含量可达 95% 以上。然而，此工艺过程昂贵，主要是由于酸再生过程中高的酸耗。Benilite 工艺目前在印度喀拉拉邦矿物与金属有限公司（目前金红石产能在 35 万~50 万吨/年）、Cochin 矿物公司（目前金红石产能在 5 万吨/年）和 DCW 公司（目前金红石产能在 4.2 万吨/年）应用。

1.3.1.3 Austpac 工艺

Austpac 工艺是一家名为 Austpac 的澳大利亚公司开发的。该工艺分为四个部分：强化焙烧磁选过程、连续浸出过程、盐酸再生过程和直接还原铁过程。四个部分的关系如图 1.7 所示，该工艺已用于生产高档合成金红石，用其氯化法生产 TiO₂ 颜料工艺原料^[16,17]。

该工艺中钛铁矿在 800~1000℃ 的温度下焙烧，以选择性地磁化钛铁矿部分，从而使脉石矿物容易除去。焙烧也能通过活化钛铁矿中的铁元素提高浸出效率，同时使二氧化钛不溶。铁和其他杂质在常压下以接近沸点的 25% 的盐酸浸出。滤出的固体经过过滤、洗涤和煅烧得到二氧化钛品位 97% 以上的合成金红石。从废渗滤液中通过蒸发和热水解回收盐酸，得到一种超共沸酸。该工艺燃料可以是天然气、石油或煤炭，该工艺中的铁通过直接还原铁系统还原回收。

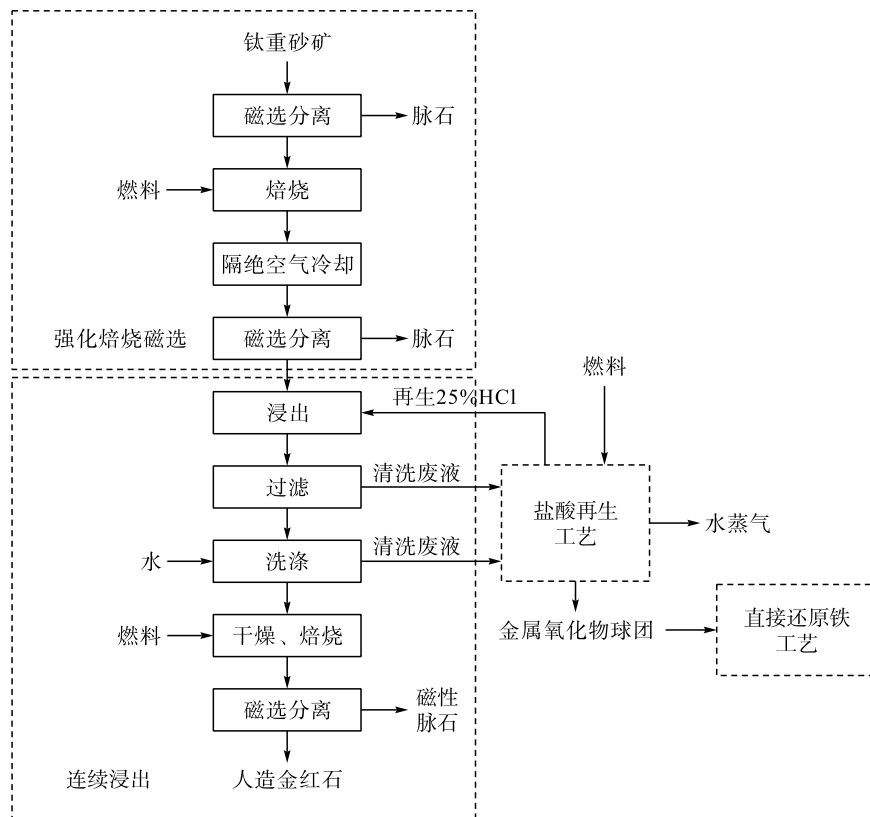


图 1.7 Austpac 简化工艺流程图

1.3.1.4 Murso 工艺

Murso 工艺既可处理岩矿，也可以处理砂矿，还可以去除矿中的铬氧化物和其他类似的铁质杂质，此外，该技术配套有回收系统，可大幅减少污水处理的问题^[18]。Murso 简化工艺流程图如图 1.8 所示。钛铁矿中的铁同时存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。在不同的钛铁矿中，亚铁与铁的比例取决于矿物的蚀变程度。在 Murso 工艺中，来自不同矿区的具有不同特征的钛铁矿中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 比例不一致，铁都可以全部被氧化成 Fe^{3+} 以改变钛铁矿的晶体结构。由于钛铁矿产自海滩和矿床，尺寸在 $100\sim 200\mu\text{m}$ ，是理想的流态化颗粒。因此氧化和还原钛铁矿可以在流化床反应器中进行，还原过程中控制 Fe^{3+} 还原到 Fe^{2+} 。

流化床中氧化温度为 $900\sim 950^\circ\text{C}$ ，还原温度为 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 。典型的还原气体成分为 70% H_2 、13% CO 、13% CO_2 以及 4% 水蒸气。浸出过程是在浓度为 19%~20% 的 HCl 中进行，常压浸出温度为 $108\sim 110^\circ\text{C}$ ，浸出时间为 3~4h。Murso 工艺生产的富钛料二氧化钛含量为 95%~97%^[19,20]。该工艺优点是比 Becher 工艺更有效、盐酸易回收，缺点是不连续、高能耗、排放 CO_2 。