维普资讯 http://www.cqvip.com

钛矿，铁矿，富集法，选矿

第5期
1998年10月

矿产综合利用
Multipurpose Utilization of Mineral Resources

No. 5
Oct. 1998

29-33

钛铁矿富集方法评述

TD951.1
TD951.7

邱冠周　郭宇峰
中南工业大学，湖南　长沙　410083

[摘要]系统介绍了钛铁矿的各种富集方法，阐明了各种富集方法的相对优缺点及应用前景，并对我国钛铁矿富集技术的发展提出了建议。

关键词：钛铁矿　富集方法　评述
分类号：TD951　文献标识码：A　论文编号：1000－6532(1998)05－0029-33

钛铁矿至少占世界钛原料来源的85%，是一种重要的矿藏资源[1]。随着天然金红石的短缺和价格上涨，供应稳定、价格低廉的钛铁矿正在成为钛的一种重要的生产原料。由于钛铁矿含 TiO_2 的理论量为52.63%，TiO_2 品位低，一般还含有其他杂质。因而钛铁矿的富集在矿物加工和提取冶金领域方面受到了极大的重视，澳大利亚、美国、加拿大和日本等国从50年代都开始了富集钛铁矿的研究，60年代以来，多种方法应运而生，并竞相发展，这些方法从冶金角度大致可以分为火法和湿法两大类，每种方法都各有其特点。正确和全面掌握国际动态，从各种方法中取长补短，紧密结合我国实际情况，因地制宜地、创

[5] Beeby Julie P. Recovery of gold from gold－bearing ores by exposing to microwave energy followed by leaching C. A. 118,25417
[6] S. Kocakusak at al. Microwave processing of boric acid to produce granular boron oxide, Progress in Mineral Processing Technology. 1994,487—490

Application and Prospects of Microwave Energy in Mining and Metallurgical Engineering

ZHANG Xingren
(Institute of Multipupose Utilization of Mineral Resources, MGMR, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Fundament of mierowave energy and its major advantages were described briefly. The interaction between microwave and minerals was analyzed. Some potential applications and prospects of microwave energy in mining and metallurgical engineering (especially in extractive metallurgy) have been discussed.

Key words: Microwave energy; Mining and metallurgical engineering; Application

收稿日期：1998-04-13。

维普资讯 http://www.cqvip.com

造性地研究和应用经优化的钛铁矿富集方法具有重要意义。为此，本文将择要对两类主要方法简评如下：

1 钛铁矿富集方法概况

1.1 火法

1.1.1 电炉熔炼法

这是一种成熟的生产工艺。将钛铁精矿与焦炭(或其他固体还原剂)一起在电炉内熔炼。借助于电极产生电弧，将炉料加热到1650℃以上的高温，使钛铁精矿中铁氧化物还原成液态金属铁在炉中沉降，TiO_2在渣中富集，从而钛与铁进行液态分离得到高钛渣和生铁，钛和铁都得到回收。工艺比较简单，公害较少，但是电耗大，每吨高钛渣(含$TiO_2$72%—92%)需耗电约2200—3500度；石墨电极消耗大，每吨高钛渣需消耗80公斤[2]，熔炼过程除杂能力低，炉渣中保持一定含量的氧化铁对于增进流动性是必不可少的，而其他杂质如CaO及MgO去除率仅为45%和35%左右[2]，影响了钛的进一步富集。一般认为水电资源便宜的地区采用这种方法才经济。

针对电熔炼法存在的问题，科技工作者为完善这种方法作了不少努力：在设备方面，发展了便于操作和大型化的矩形密闭电炉，取代经济性差的圆形密闭电炉及热耗大、粉尘大、炉气净化难、劳动条件差的敞口电炉[1,4]，在工艺方面，研究了氧化焙烧脱硫—密闭电炉冶炼，预还原—密闭电炉冶炼、钛精矿直接入密闭电炉冶炼工艺等[3]，开发了氧化焙烧磁选粉矿密闭电炉冶炼工艺，加拿大QIT公司最先在生产中采用这种工艺，使其产品高钛渣TiO_2品位由72%—73%提高到80%以上[5]。此外，在炉料结构方面研究表明[7]，在熔炼过程中加入7%—13%的金属钛、钛合金废料或由高钛渣氯化产生的含钛残渣和石油焦，能获得$TiO_2$92%—94%的高钛渣和低硫生铁，并能使电耗降低[6]。

全面来看，电炉法仍不失为一种有效的生产方法，目前的动向是不仅把高钛渣作为硫酸法钛白的原料，其优点是比直接酸解钛铁矿碱少约1/3的酸耗和大大减少基建费用，减轻公害，而且还将优质高钛渣作为$TiCl_4$的原料，近年来，国外尤其是加拿大QIT公司加强了副产品半钢的综合利用程度，将得到的铁水制成水雾化铁粉后，企业经济效益显著提高[7]。可见，电炉熔炼法仍有其强大的生命力。

目前国外从事钛渣生产的厂家主要是加拿大QIT公司，南非RBM公司，挪威TTI公司以及前苏联有几家钛渣厂，其共同点是生产规模大，半钢利用程度高，生产工艺先进，特别是加拿大QIT公司，其钛渣厂现状代表了当今世界钛渣的最高水平，而前苏联在钛渣冶炼基础理论研究上处于领先地位。

1.1.2 碳化法

分为传统碳化法和选择碳化法。

传统碳化法是将钛铁精矿与碳混合后置于电弧炉内，在1900—2000℃高温下，矿物即被分解还原而生成碳化钛：

$$FeTiO_3+4C\rightarrow TiC+Fe+3CO$$

由于存在空气，实际上反应产物为TiC(NO)固溶体，将碳化产品粉碎磁选分离，所得碳化物在低温下(300—400℃)即可进行氯化，由于氯化是在低于钙、镁氯化物熔点的温度下进行，解决了钙、镁对氯化过程的影响，但其电能消耗大，每吨钛化物约需耗电5000度，而且TiC(NO)与生铁分离很不彻底[2]。

选择碳化法是基于各种金属和非金属氧化物的碳化能力的差异，将钛铁精矿中有价成份钛和钒碳化，该法的主要特征是不生成纯的碳化物，而是在较低温度下(1400℃左右)进行固态碳化，生成多种组分的碳(氮)氧化物和碳氧化物，而脉石成份很少或基本不生成，其产品分离及用途与传统碳化法类似，此法存在能耗高，操作环境差，设备产能低等缺点[7]。

维普资讯 http://www.cqvip.com

1.1.3 选择氯化法

选择氯化法是利用钛铁矿中各组分氯化热力学性质的差异，控制适当的氯化条件（一般氯化温度在900—1100℃范围），仅使铁等组分优先氯化，以$FeCl_3$（$FeCl_3$）气体逸出，而钛以金红石的形式在残渣中得到富集，通过选矿处理可得到TiO_2品位95%—97%的人造金红石。选择氯化又分为氯气和氯化氢选择氯化法，前者须控制配碳量，后者在通常条件下即可[2,9]。本法的优点在于工艺简单，易于实现连续生产，设备的生产强度大、耗电量小，铁的分离彻底（产品含铁<1%—2%），制取的人造金红石比表面积大，活性高，适于作制取$TiCl_4$的原料和电焊条的涂料。但该工艺氯化时产生的$FeCl_2$易恶化沸腾状况，处理含钙、镁较高的钛铁矿难以解决$CaCl_2$、$MgCl_2$在底部富集而结料的问题，氯化过程中氯气和氯化氢对设备腐蚀严重，尾气处理比较麻烦，氯气和氯化物回收及$FeCl_3$的利用尚未很好解决。

此外，还有人进行了钛铁矿直接氯化制$TiCl_4$和金属铁的研究。Bonsack[2]将其分为如下两个独立过程：

$$FeCl_2+0.5Cl_2=FeCl_3$$

$$FeTiO_3+4FeCl_3+3C=4FeCl_2+TiCl_4+3CO+Fe$$

反应温度大于1250℃，借助$FeCl_2$在两个反应器之间的外部循环，达到同时获得$TiCl_4$气体和金属铁的目的，我国中科院郑国梁也做过类似研究[8]。但该过程涉及到很多气—气、气—固分离过程，要实现工业化尚有一定难度。

1.1.4 还原磨选法[7]

该法基本过程是将钛铁矿、固体还原剂与助熔剂（一般为钠盐）混合，在1150—1200℃进行固态还原，然后磨细，分选铁和钛，按入料方式分为粉料还原和球团还原。

粉料还原是将钛铁矿和食盐的混合料与还原剂分层放置在耐火材料坩埚内，置于外热式电炉内于1150—1200℃长时间还原，还原料经冷却、磨细，磁选得到富钛料（$TiO_2$81%）和铁粉（TFe97%—98.5%），此法只做到扩大试验规模。

球团还原，这是英国一专利提出的，还原在1150—1200℃下进行，采用球团入回转窑，以防止结圈和避免还原剂中杂质混入成品，助溶剂分别采用了NaCl（添加量9.3%）和Na_2CO_3（添加量3%），得到的富钛料TiO_2品位都达到了87%，铁粉TFe93%的结果。

本法的特点是钛、铁直接合理并用，富钛料酸溶性好，系硫酸法钛白的合适原料，铁粉可供粉末冶金或电炉炼钢，电耗少、公害轻，但是，除了铁以外，其他杂质几乎不能去除，而且在还原后期，Mg、Mn等元素会稳定Fe-TiO_2相[1]，妨碍钛铁矿的进一步还原，工业上实现强还原技术难度大，此外，添加Na盐会对炉衬造成侵蚀，全流程尚待大规模试验和生产的考验。

1.1.5 "还原钛铁矿"法[7]

该法由天津电焊条厂首创，采用固体还原剂于1150℃左右选择性地将钛铁矿中铁还原成金属铁后，代替人造金红石作电焊条涂料，经该厂多年生产实践后，由于以其流程短、成本低、焊接时引弧性能好而得到了用户的青睐，但此法要求高质量的钛铁矿，且还原技术难度大。

1.2 湿法

1.2.1 浓酸分解制钛白[7]

此法是用浓硫酸或浓盐酸直接处理钛铁矿，使钛和铁转变成可溶化合物，净化冷冻分离铁后，从溶液中水解析出偏钛酸，再经盐处理和煅烧制得颜料钛白，其中硫酸法是工业生产钛白的主要方法之一，其优点是技术成熟，设备不复杂，但该法工艺流程长、三废污染严重，盐酸法可以克服硫酸法的一些缺点，因为盐酸法产生的氯化铁易回收，但设备腐蚀较严重。

1.2.2 选择浸出法[2,3,7]

维普资讯 http://www.cqvip.com

根据工艺条件不同，选择浸出法有选—冶联合稀盐酸加压浸出法，预还原选择浸出法和预氧化—盐酸流态化浸出法等。

选—冶联合稀盐酸加压浸出法是1984年自贡东风冶炼厂、北京有色总院等单位利用攀枝花钛精矿易溶于酸，TiO_2 含量低，钙、镁杂质高、FeO 较 Fe_2O_3 多及组分间磁性强弱不同等特点，将钛铁矿经磁选后用盐酸加压浸出，钛精矿中的铁和以类质同象存在的钙、镁、锰等杂质溶解，从而使 TiO_2 与杂质分离，达到富集的目的，该法生产的金红石 $TiO_2>94\%$，$CaO+MgO\leqslant0.5\%$，除杂能力强、钛富集程度高，但存在着酸耗量大，设备腐蚀及废液处理问题。

预还原选择浸出法是利用气体或固体还原剂将钛铁矿中的氧化铁部分或全部还原，然后用无机盐酸或其他化学试剂浸出铁及其他杂质，包括弱还原—硫酸浸出法（硫酸浸出法），弱还原—盐酸浸出法（盐酸浸出法），强还原—锈蚀法，强还原—$FeCl_3$ 浸出法（$FeCl_3$ 浸出法）等，硫酸和盐酸浸出法可以综合利用废酸，特别是浓度为20%的废盐酸。这类酸来源丰富，除杂能力大，钛富集程度高，制取的产品质量好、孔隙大、活性高，是目前工业上应用较广的一种方法，不足之处是酸腐蚀性大，副产品氯化铁的用途小。锈蚀法仅需少量化学试剂，因而分离少，在国内外均已实现工业生产，$FeCl_3$ 浸出法是用 $FeCl_3$ 液浸出除铁，而使 TiO_2 富集，反应温和，与电炉法相比，锈蚀法、$FeCl_3$ 浸出法耗电少，但是强还原技术难度大，浸出时间长，获得的产品品位与电炉法相近，除杂能力差，主要可除铁，副产品利用尚未得到满意解决。

预氧化—盐酸流态化浸出法是针对盐酸浸出法在处理原生钛铁矿时酸浸过程中粉化严重而由长沙矿冶院开发成功的，其突出特点是采用适度氧化与流态化浸出相结合，防止原生钛铁矿浸出时的粉化，生产出保持原矿粒度的人造金红石。

1.2.3 硫化酸浸法

在800—1100℃时，在固定床内用 H_2S 硫化钛铁矿，使大部分氧化铁优先硫化，再用沸腾的稀盐酸浸出硫化物，TiO_2 则残留于渣中得到富集。也有用硫蒸气或 SO_2 加碳硫化钛铁矿的方法富集钛铁矿的[2,10]，此法能除 Fe、Mn、Ca、Mg 等金属杂质，但酸浸时会产生 H_2S 有害气体，而且废液处理是个问题。

1.2.4 熔浸法

该法是将钛铁矿与碱金属化合物一起熔融，然后用稀酸或水浸出可溶性铁盐而达到钛铁分离的目的，Eogcr[11]把钛铁矿与 Li_2O、$6B_2O_3$ 在1000℃下熔融，将熔块磨碎用沸水浸出得到含 TiO_2 为68.1%的人造金红石，再用稀 H_2SO_4 处理 TiO_2 品位可达86%，Tokimoto[12]将钛铁矿与焦碳和 Na_2SO_4 按摩尔比 FeO：Na_2SO_4＝1：1.5 或 FeO：Na_2SO_4＝1：2.2 混合：在900—1200℃下加热3h，用水洗—5%H_2SO_4 煮浸法去除杂质，得到 $TiO_2$85%的人造金红石，该法优点是酸耗少，但除杂能力有限，且亦存在废液处理问题。

1.2.5 硫酸化焙烧浸出法

将钛铁矿与硫酸铵重量比为11，钛铁矿的粒度为－250目，于400℃，反应3h，反应产物经水浸，可获得 TiO_2 品位为94.5%的金红石和锐钛矿的混合物，该法可除 Fe、Mn、Ca、MgO 等金属杂质，不耗酸，但也存在废液处理问题[13]。

2 对我国发展钛铁矿富集技术的建议

我国优质天然金红石少，钛铁矿却十分丰富，尤其是攀西地区原生钛铁矿占我国钛资源的90%以上，国家对钛铁矿的开发利用极为重视，从“六·五”起即投入大量人力、物力进行试验研究，进行了电炉熔炼法，选—冶联合稀盐酸加压浸出法，预氧化—盐酸流态

维普资讯 http://www.cqvip.com

化浸出法，选择氯化法、碳化法、还原磁选法等方法制取富钛料的研究工作，取得了一定成果和经验。在此基础上，跟踪国外选进技术，结合我国的资源和地区特点，对我国发展钛铁矿富集技术提出如下建议：

1)发展电炉法。电炉法工艺成熟，适宜于大规模生产，鉴于攀西地区丰富的水电资源，国家将攀枝花钛精矿粉密闭电炉冶炼工艺列为"九·五"科技攻关计划，顺应了国际发展趋势，但攻关应注意借鉴加拿大 QIT 公司先进经验，采取引进与开发相结合，尽快赶上国际选进水平。

2)寻找选择浸出诸工艺的废酸回收利用的合理途径，减轻对环境的污染，并研制适合不同工艺条件的耐腐蚀材料是钛铁矿湿法富集急需解决的二大难题。

3)加紧开发钛铁矿强还原技术，为还原磁选法，锈蚀法等工艺的推广扫清障碍，以便为水电资源不丰，缺酸和氯气的地方提供行之有效的钛铁矿富集技术。

4)在选用钛铁矿富集工艺方法时，需考虑各地区的资源情况，同时又要兼顾到产品的用途、成本、富集程度、公害等问题，尤其是注意提高铁副产品的综合利用程度，否则企业将无效益可言。

参考文献

[1] J. E. Grey，陈云龙译. 钛铁矿还原的反应顺序：1. 引言，国外钒钛(第十一辑)，科学技术文献出版社重庆分社，1979(10)：96—98

[2] 莫畏、邓国珠、陆德祯等. 钛冶金[M]. 北京：冶金工业出版社，1979. 6，123—163

[3] 攀枝花资源综合利用科研报告汇编(第四卷上册)[Z]. 国川省渡口市，攀枝花日报出版社，1986. 3

[4] 攀钢钛渣厂可行性调研组. 钛渣厂可行性调研大纲(内部资料)[Z]. 1996. 11

[5] 邹建新. 攀枝花钛精矿冶炼高钛渣的品位探讨[J]. 钒钛，1996(1—2)：9—13

[6] Ger，2854811[P]. 1983

[7] 梁经冬. 浮选理论与选冶实践[M]. 北京：冶金工业出版社，1995. 10，330—394

[8] Bonsack J. P. et al，US Pat 4540551[P]. 1985

[9] 郑国梁. 一种新的钛铁矿选择氯化过程的热力学研究[J]. 化工冶金，1986，7(2)：23—27

[10] 松崎纲子、佐伯雄造等. 钛铁矿的硫化[J]. 国外稀有金属，1981(9)：22—27

[11] Eeger G. W. et al，US Pat 4120694[P]. 1978

[12] Tokimoto，Y. and Hattori，H.，1956. Treating ilmenite with Na_2SO_4，Clem. Abst.，50：8978C

[13] Chu，T. L 等. 用硫酸铵的硫酸化作用从钛铁矿回收金红石和氧化铁[J]. 有色金属文摘，9009329

A Review on Beneficiation Methads of Titanium—Containing Iron Ores

QIU Guanzhou GUO Yufeng

(Central South University of Technology，Chang sha，Hunan，China)

Abstract： A variety of methods for beneficiation of titanium-containing iron ores are reviewed in association with discussions on their relative advantages and disadvantages as well as their prospects of being applied. Accordingly，suggestions are proposed for devlopment on beneficiation technique of titanium-containing iron ores in our country.

Key words： Titanium-contaning iron ore；Beneficiation method；Review