

引文格式:杨绍利,马兰,王军,等.攀西钛资源综合利用技术应用现状及发展方向[J].中国有色冶金,2024,53(6):2-12.

YANG Shaoli, MA Lan, WANG Jun, et al. Application status of comprehensive utilization technologies of titanium resources in Panxi[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 2-12.

攀西钛资源综合利用技术应用现状及发展方向

杨绍利^{1,2}, 马兰^{1,2,3}, 王军¹, 张思远¹

(1. 攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000;
3. 国家钒钛检测重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

[摘要] 我国四川省攀西地区钒钛磁铁矿资源中钛资源储量巨大,主要以钛精矿形式回收利用,并主要用于硫酸法钛白和酸性钛渣生产原料,其产量占全国钛原料市场的75%以上。硫酸法钛白工艺技术成熟,已形成相对完整的“内循环”,但尚未全面突破硫酸法钛白联产技术;电炉冶炼酸性钛渣工艺技术较成熟,主流工艺是钛精矿不预处理-实心圆形电极-密闭圆形电炉连续冶炼工艺,钛精矿酸性氧化球团-电炉冶炼一步法工艺、大功率矩形电炉冶炼酸性钛渣等钛渣新工艺发展较快、发展空间大,是今后主要发展方向。目前攀西地区发展钛产业的一个主要问题是缺乏沸腾氯化法钛白工艺需求的高品位钛资源,未来需要突破攀西高钙镁钛精矿除杂提质制取高品位高钛渣关键核心技术,并同时研发攻关硫酸法钛白附产绿矾和钛石膏回收循环利用技术、高炉钛渣提钛及综合利用技术、钒钛钛精矿非高炉炼铁新技术,以及以钛精矿、钛渣或钛白粉为原料制备含钛及钛基新材料技术,以期获得攀西钛产业的健康可持续发展。

[关键词] 钒钛磁铁矿;钛精矿;酸性钛渣;高钛渣;硫酸法钛白工艺;沸腾氯化法钛白工艺;盐酸法钛白工艺;钛渣冶炼;钛及钛基新材料

[中图分类号] TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0002-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.001

0 引言

钛资源包括原生钛岩矿(钛铁矿、钛磁铁矿和钒钛磁铁矿)、次生钛砂矿及金红石矿等天然钛资源,以及经过加工过程产生的钛精矿、钛渣、人造金红石等钛资源。我国四川省攀枝花-西昌地区(简称攀西地区)钒钛磁铁矿中共伴生的钛资源储量位居世界第一,综合利用价值极高,按二氧化钛计,钛资源储量为8.7亿t^[1]。目前,攀西地区钒钛磁铁矿的主要选矿产品是钛精矿、钒钛铁精矿及少量硫钴精矿;钛资源主要以钛精矿产品(二氧化钛含量为45%~47%)形式回收;少量以钛中矿产品(二氧化钛含量为35%~40%)形式回收^[2-4]。钒钛铁精矿

经过高炉冶炼后,其中的钛资源进入高钛型高炉渣中,目前尚未得到全面大规模工业化回收。

自攀西国家级战略资源创新开发试验区(简称攀西试验区)建设以来,攀西地区钛资源开采量、消费量、钛精矿产品产率、资源利用率呈大幅度上升态势,2013—2023年,钛资源回收率由22%提升至约35%(钒钛磁铁矿原矿至钛精矿,数据来源于《2023年攀枝花市钒钛产业发展报告》),但仍有较大提升空间。

本文基于攀西地区钛精矿在钛白和钛渣领域应用技术现状,介绍并综述现有工艺特点及其存在的主要问题,提出钛资源综合利用关键核心技术和其他钛材制备新技术发展方向。

1 钛白生产工艺

1.1 硫酸法钛白技术

攀西地区高钙镁岩矿钛精矿产量较大,供应充

[收稿日期] 2024-09-06

[第一作者] 杨绍利(1963—),男,辽宁黑山人,教授,主要从事钒钛磁铁矿资源综合利用研究。

足稳定,且酸解性好,因其不含放射性元素,适合于硫酸法钛白原料,能够满足硫酸法钛白生产对钛原料的需求。但硫酸法钛白固废产量大且循环利用率低,固废及废液排放量大,不利于环保及资源利用。以钛精矿为主要原料时,由于其中含有氧化铁,在生产过程中会产生大量绿矾(七水硫酸亚铁)副产品。近年来随着新能源汽车及其配套磷酸铁锂电池的迅速发展,绿矾作为磷酸铁锂生产主要原料的需求量呈大幅增长态势;有少部分硫酸法钛白生产企业采用钛精矿配加部分酸溶性钛渣为原料(矿与渣混用),可减少附产的绿矾和钛石膏产量;国外一般利用电炉熔炼钛精矿得到钛渣(TiO_2 含量75%~95%)作为钛白的原料,可避免绿矾的产生,并减少硫酸的消耗^[5]。

硫酸法钛白粉生产由原料准备、酸解与钛液制备、水解与偏钛酸制备、煅烧与煅烧中间产品后处理以及“副产物”利用或“三废”治理五大生产单元联合构成,可概括为四大关键工艺环节,即酸解、水解、煅烧和后处理工艺^[6-11],工艺流程见图1。

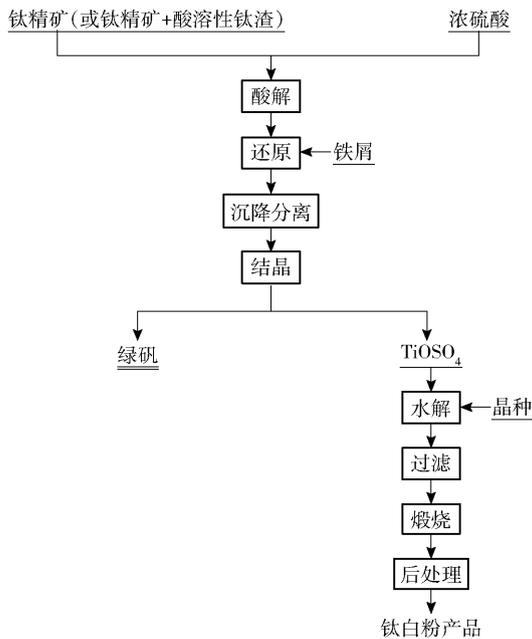
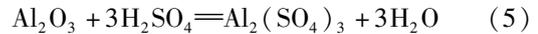
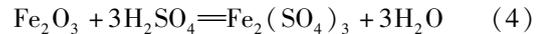


图1 硫酸法钛白工艺流程

Fig. 1 Process flow of titanium dioxide by sulfuric acid method

酸解环节主要涉及钛氧化物、铁氧化物及钙镁铝氧化物与硫酸的反应,见式(1)~(7)。

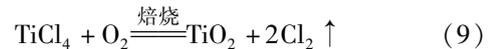
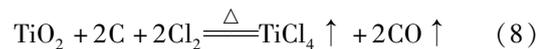


因酸解浸取之后生成的硫酸氧钛溶液中不允许有三价铁离子(因为氢氧化铁沉淀在溶液较低pH值即可生成,且溶解度很小,对水解生成的偏钛酸吸附能力很强,水洗无法除去),所以要用金属铁将三价铁离子还原成二价,并保证在漂白之前的加工过程中铁始终以亚铁的形式存在。对所得还原、沉降分离及结晶除去绿矾的钛液进行水解得到偏钛酸(H_2TiO_3)沉淀,偏钛酸煅烧得到钛白粉初品。

将钛白粉初品经过分散并解聚的二氧化钛微晶颗粒粒子表面进行无机物包膜处理,以掩盖其颗粒表面上的光活化点,达到屏蔽紫外光阻止光催化的作用。铝和硅的水合氧化物是应用最为广泛也是最经典和最重要的包膜剂。

1.2 沸腾氯化法钛白

硫酸法工艺流程复杂,排放废弃物较多,产品质量不易控制,而沸腾氯化法钛白粉生产工艺生产过程环保且产品质量较高,是国际公认的新一代先进技术。沸腾氯化法的主要原料是高钛渣(或金红石精矿)^[12], TiO_2 含量不低于85%,且氧化镁、氧化钙含量低,生产工艺流程见图2。主要涉及式(8)、式(9)两个反应。若原料中钙镁氧化物含量高,会同时生成 CaCl_2 、 MgCl_2 等,堵塞流化床排渣,造成生产不正常及停产。



1.3 盐酸法钛白新工艺

针对沸腾氯化法钛白原料短缺、硫酸法钛白环保压力大的问题,国内学者研发出不同于美国ANI法、加拿大CTL法的ZLC盐酸法钛白工艺^[15],见图3。

与传统的硫酸法、氯化法钛白粉工艺技术相比,盐酸法钛白粉工艺技术具备以下优势。①以钛铁矿或钛精矿为原料,资源利用率高,能较好实现钛资源回收利用, TiO_2 回收率近100%,其中钛白粉产品中占86%左右,硅钛复合材料产品中占14%; SiO_2 回

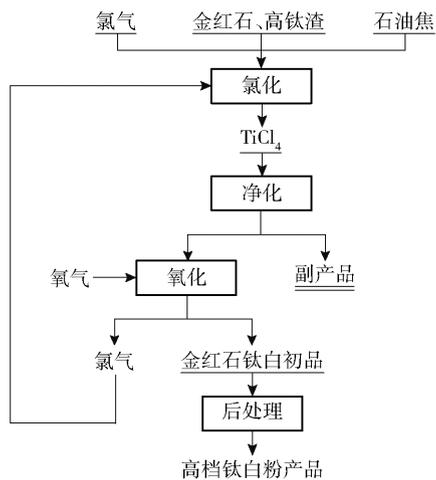


图2 氯化法钛白生产工艺流程

Fig. 2 Production process of titanium dioxide by chlorination method

工序。④能耗较低,生产吨钛白平均能耗 740 kgce, 低于硫酸法和沸腾氯化法生产的先进指标水平。⑤工艺环保性能好,生产过程无固废及液废向外排放,能完全做到清洁生产,全系统盐酸 100% 回用,尾气处理后完全达标排放,全系统实现水平衡和循环利用,无废水排放。但盐酸法技术上还存在盐酸回收不彻底、水解工艺控制不稳定、萃取工序成本高、浸出设备要求高、产品品质不够好等问题^[13-15],目前还未成功应用于处理攀西钛原料。

1.4 工艺对比

表 1 为硫酸法、沸腾氯化法和盐酸法三种钛白生产工艺的综合对比^[10,12,15]。从表 2 可以看出,盐酸法钛白工艺在钛原料种类、工艺用水量、废物产量、吨钛白生产成本方面具有一定的优势,且属于国内自主研发的新技术。虽然目前研发和应用时间还不长,应用范围还较小,工艺技术还不够成熟,但从长远看具有较好发展前景。

2 攀西地区钛资源利用现状

2.1 攀西钛资源特点

攀西地区钒钛磁铁矿中钛、铁致密共生,钛、钒、铬等多以类质同象存在,主要矿物是钛磁铁矿、钛铁矿和磁铁矿,其中钛铁矿中 TiO₂ 含量约 53%, 是主要的提钛资源^[16]。选钛产品是岩矿型钛精矿,钛精矿中的氧化钙、氧化镁含量较高(氧化钙 + 氧化镁含量 5% ~ 8%), 适合于作硫酸法钛白原料^[17], 尚不能作为沸腾氯化法钛白生产原料,也不能冶炼高钛渣(含二氧化钛 85% 以上),只能冶炼中低钛品位的酸溶性钛渣(含二氧化钛 70% ~ 85%)。2023 年攀枝花市钛精矿产量 687 万 t, 占全国的 77.72%^[1]。攀西地区高钙镁含量钛精矿的主要化学成分见表 2。

2.2 钛冶炼工艺

经过 50 多年的快速发展,攀西地区已形成相对完整的钛冶炼工艺^[18], 见图 4。

从图 4 中看出:①钛精矿主要有两种应用途径:一是直接作为硫酸法钛白原料,二是进入电炉进行高温碳热还原除去铁氧化物生产酸溶性钛渣,再作为硫酸法钛白粉生产原料(或与钛精矿混用作为硫酸法钛白原料);②钒钛铁精矿中的钛资源经过高炉冶炼后进入高钛型高炉渣中,攀钢采用高温碳

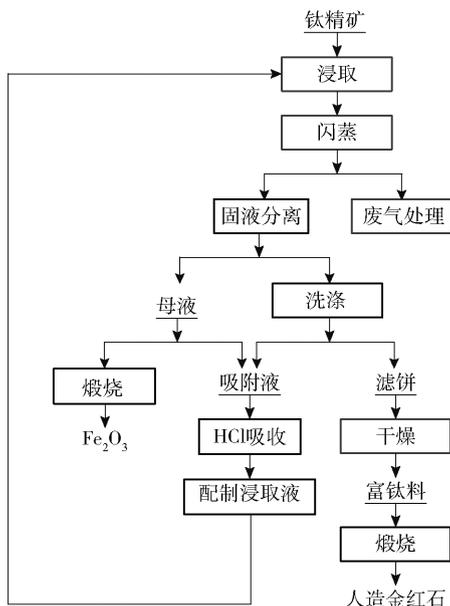


图3 盐酸法钛白粉生产工艺流程

Fig. 3 Production process of titanium dioxide by hydrochloric acid method (Quanrui Industry)

收率近 100%; Fe、Ca、Mg 元素均可以实现 100% 回收利用。②钛原料选择面宽, 不仅可利用 47% 品位的钛精矿, 还可利用 25% 左右的其他含钛原料, 非常适合攀西钛资源, 有利于进一步提高攀西地区钛资源回收利用率。③生产流程较硫酸法短, 不存在硫酸法钛白工艺的钛液沉降、真空结晶、水解晶种制备、三价钛制备、漂白、水合二氧化钛二洗、盐处理等

表1 三种钛白生产工艺的综合对比

Table 1 Comprehensive comparison of three titanium dioxide production processes

| 对比项 | 硫酸法 | 沸腾氯化法 | ZLC 盐酸法 |
|--------------------------|--------------------------------------|---|--|
| 钛原料种类 | 攀西岩矿、国内砂矿、国外砂矿、酸溶性钛渣。 | 天然金红石,人造金红石,高钛渣。 | 攀西岩矿、国内砂矿、国外砂矿、攀西钛中矿、攀钢高炉渣、攀钢高炉灰。 |
| 钛白粉产品类型 | 锐钛型钛白粉,金红石型钛白粉。 | 金红石型钛白粉,高纯二氧化钛。 | 金红石型钛白粉,高纯二氧化钛,无定型二氧化钛。 |
| 固体副产物处理形式 | 部分一水硫酸亚铁外卖,其余均以红石膏形式堆放。 | 富集的重金属尾渣深度填埋。 | 陶瓷专用二氧化钛,多孔硅钛复合材料,98%三氧化二铁粉,54%三氧化二铁粉。 |
| 钛白粉产品 | | | |
| 白度 | 97.0~98.5 | ≥99.0 | 98.2~99.2 |
| 消色力 | 1 800~2 000 | 2 000~2 300 | 2 000~2 300 |
| 质量 | | | |
| 铁含量 | 30~80ppm | 10~20ppm | 15~25ppm |
| 生产技术特点 | 技术成熟,应用广泛。硫酸法钛白项目被国家限制发展(联产法除外)。 | 欧美对氯化技术严格保密,技术难度大,很多技术诀窍均未公开。 | 最新工艺技术,国内自主研发。 |
| 吨钛白工艺用水量 | 70 m ³ | 58 m ³ | 3 m ³ |
| 生产吨钛白 | | | |
| 废液 | 废水 60 m ³ ,20%废硫酸 8~10 t。 | 废水 30 m ³ ,废盐酸 0.75 t。 | 无 |
| 废渣 | 绿矾 3~4 t,钛石膏 6~10 t。 | 氯化残渣 0.3 t。 | 无 |
| 废气 | 通过尾气喷淋达标排放。 | 通过尾气喷淋达标排放。 | 通过吸收体系达标排放。 |
| 安全卫生 | 主要危害来自热浓硫酸的处理和 TiO ₂ 粉尘。 | 主要危害来自氯气和高温下的 TiCl ₄ 气体以及 TiO ₂ 粉尘。 | 主要危害来自氯化氢气体和 TiO ₂ 粉尘。 |
| 吨钛白生产成本(钛精矿按 2 400 元/吨计) | 13 000~15 000 元/t | 16 000~20 000 元/t | 9 000~10 000 元/t(含副产品效益) |
| 人力水平 | 间歇性生产,人力水平要求高。 | 连续性生产,易实现自动化,人力水平要求低。 | 间歇性生产,易实现自动化,生产工序少,人力水平要求中等。 |

表2 攀西地区高钙镁含量钛精矿(岩矿型)典型化学成分(质量比)

Table 2 Typical chemical composition of titanium concentrate (rock ore type) with high calcium and magnesium content in Panxi region (mass percent)

| 成分 | TiO ₂ | TFe | FeO | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MnO | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | ZrO ₂ |
|----|------------------|-------|-------|--------------------------------|------|------|------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|
| 含量 | 47.47 | 34.62 | 31.85 | 5.61 | 6.18 | 0.76 | 3.03 | 1.35 | 0.66 | 0.096 | 0.005 | 0.001 | 0.005 | 0.001 |

化-低温氯化新工艺从高钛型高炉渣中提钛,经多年研发攻关并取得了重大技术突破,建成了工业试验线,制取出中间产品四氯化钛^[19];③酸溶性钛渣作为熔盐氯化原料生产四氯化钛,与从高钛型高炉渣中制取的四氯化钛一起作为氯化法生产钛白和海绵钛的原料。

2.3 攀西地区钛产业链

自 20 世纪 70 年代初攀钢集团有限公司(简称攀钢,前身为攀枝花钢铁(集团)公司)建成产能为 5 万 t/a 的选钛车间以来,经过 50 多年的快速发展,攀西地区已形成从钒钛磁铁矿到钛及钛合金材料及其制品的相对完整钛产业链(图 5)。

从图 5 中看出:①钛精矿是生产钛白和钛渣等钛产品的主要钛原料,主要有两种应用途径:一是直接作为硫酸法钛白生产原料,二是作为电炉钛渣生产原料,钛精矿经过电炉高温碳热还原除去铁氧化物生成酸溶性钛渣,酸溶性钛渣与钛精矿混用可作为硫酸法钛白粉生产原料;②攀西地区钛精矿因钛品位较低、钙镁铝硅等氧化物杂质含量较高,故目前还冶炼不出高钛渣,但配加高品位(进口)钛矿资源后可冶炼出高钛渣。

2.4 攀西地区钛产业链存在的主要问题及发展方向

2.4.1 主要问题

1) 因硫酸法钛白生产对钛精矿中的钙镁氧化

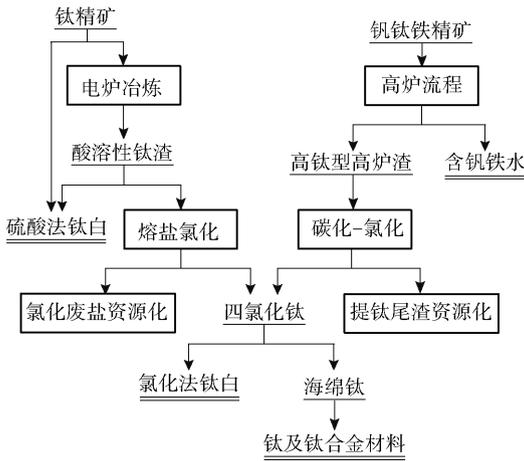


图4 四川省攀西地区钛冶炼工艺

Fig.4 Titanium smelting process in Panxi area, Sichuan

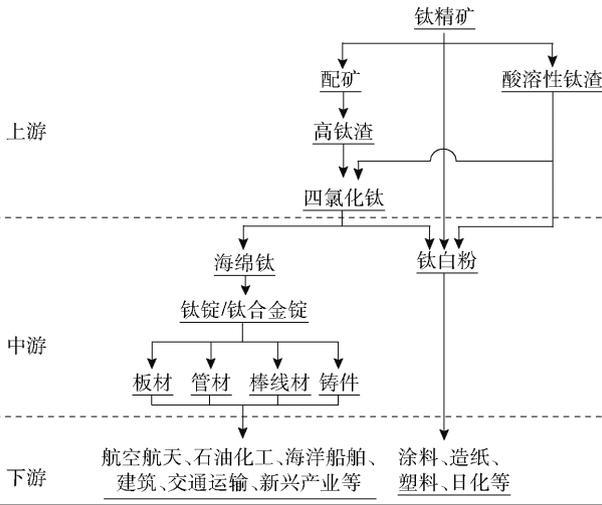


图5 四川省攀西地区钛产业链

Fig.5 Titanium industry chain in Panxi area of Sichuan province

物含量高低无特别要求,故攀西地区低钛氧化物、高钙镁氧化物含量的钛精矿可满足我国硫酸法钛白生产需要,目前,硫酸法钛白产业已形成“内循环”,但该工艺附产的大量钛石膏仍主要以堆存方式处理,钛资源利用率低,且存在占地多、污染环境,环保压力大等问题。

2) 沸腾氯化法钛白生产对钛原料(高钛渣或金红石)中钙镁氧化物含量要求严格(钙镁氧化物含量小于2.0%)^[12],故攀西地区钛精矿虽然产量大,但尚不能满足冶炼高钛渣及沸腾氯化法钛白生产工

艺要求。目前我国高品质钛原料(钛精矿或金红石)高度依赖进口,沸腾氯化法钛白产业尚未形成“内循环”,工艺技术主要来自国外。

3) 目前,攀西地区以高镁钛氧化物含量的酸溶性钛渣为原料的熔盐氯化工艺可以生产四氯化钛、海绵钛和氯化钛白,但工艺技术还不够成熟,工业试验线规模较小(1万t/a),攀钢还在主攻研发。

2.4.2 发展方向

1) 硫酸法钛白生产技术。该技术主要问题是钛石膏产业内循环利用尚未实现,未来主要发展方向是发展联产法硫酸法钛白新工艺。

2) 氯化法钛白生产技术。该技术主要问题是缺乏工艺需求的高品质钛原料,主要研发方向包括两方面:一是研发以攀西地区高钙镁钛精矿制取沸腾氯化法钛白用高品质钛原料(高钛渣或金红石)关键核心技术,二是进一步突破高钙镁氧化物含量酸溶性钛渣为原料的熔盐氯化工艺技术。

3 攀西地区钛渣生产工艺技术现状

3.1 钛渣生产工艺分类

钛精矿生产钛渣的工艺有火法工艺、湿法工艺^[19]。

1) 火法工艺。火法工艺主要包括电炉冶炼法、还原磨选法、选择氯化法等,其中电炉冶炼法是当今主流生产钛渣方法,该方法每年消耗的钛精矿约占世界总产量的65%,主要生产分布在中国、南非、加拿大、独联体和挪威,所生产的钛渣中TiO₂品位为70%~95%,主要用于硫酸法钛白、氯化法钛白/海绵钛的生产。目前国内特别是攀西地区主要采用电炉冶炼法生产钛渣。

2) 湿法工艺。湿法工艺主要包括酸浸法、还原锈蚀法、硫化浸出法及碱化浸出法等。酸浸法又分为盐酸浸出和硫酸浸出,该方法可有效除去铁、镁、钙、铝、锰等可溶性杂质,适用于处理各种类型含钛矿物,可获得品位较高的人造金红石,主要应用于美国、马来西亚、澳大利亚、印度和日本,其中硫酸浸出法产能占20%~25%^[1]。还原锈蚀法以煤作为还原剂和燃料还原钛精矿中的氧化铁,还原产物经过磁选后可除去大部分铁,非磁性物再用稀的氨溶液锈蚀可除去剩下的微量铁,除铁后的非磁性物即为钛渣。我国龙佰集团以攀西钛精矿为原料,既采用电炉冶炼法生产酸溶性钛渣,也以进口钛铁矿为原

料采用还原锈蚀法生产高钛渣。

3.2 钛渣分类

广义上,富含钛氧化物的炉渣均可称为钛渣,如高钛渣、酸溶性钛渣、50 钛渣及高炉钛渣等。狭义上,钛渣是钛精矿(或钛铁矿砂矿)经过电炉高温碳热还原使其中的铁氧化物还原成金属铁并分离后得到的氧化钛高度富集的富钛矿物,主要有酸溶性钛渣、高钛渣两类。目前,以攀西地区高钙镁钛精矿为原料,在除杂提质生产高钛渣关键核心技术尚未取得突破的前提下,还不能冶炼出高钛渣产品,只能冶炼酸溶性钛渣。

1) 高钛渣。高钛渣的二氧化钛含量一般在 85% ~ 94%、CaO + MgO 含量 < 1.5%,是沸腾氯化法生产四氯化钛进而生产氯化钛白粉和海绵钛的优质钛原料。

2) 酸溶性钛渣。酸溶性钛渣的二氧化钛含量一般在 70% ~ 84%,可与钛精矿混用作为硫酸法钛白生产原料。攀西地区钛精矿中 TFe 含量一般为 33% ~ 35%,二氧化钛含量一般为 46% ~ 47%,故所冶炼钛渣中的二氧化钛品位为 71.40% ~ 75.99%^[1],属于酸溶性钛渣。

3) 50 钛渣。50 钛渣是指用碳(无烟煤、石油焦、冶金焦等)对钒钛铁精矿进行选择性还原大部分铁氧化物生成金属铁水,而钛氧化物不还原留在渣中形成的含钛炉渣,这种含钛炉渣因二氧化钛含量在 45% ~ 55% 之间,故称为 50 钛渣^[16],属于低品位钛渣,也称熔分钛渣,目前尚无行业标准。

4) 高炉钛渣。采用高炉炼铁工艺还原冶炼钒钛铁精矿时,产品为含钒生铁和高钛型高炉渣(也称高炉钛渣,二氧化钛品位一般为 20% ~ 25%);而采用非高炉炼铁工艺冶炼钒钛铁精矿时,其产品为含钒生铁和 50 钛渣。二者所产钛渣的二氧化钛品位不同,后者高于前者,为前者的 2 ~ 2.5 倍,主要原因是高炉炼铁时先将钒钛铁精矿生产成烧结矿和酸性氧化球团矿后再进入高炉还原冶炼,而生产烧结矿和酸性氧化球团矿过程中添加了一定比例的石灰等助熔剂,这些助熔剂在钒钛铁精矿还原过程几乎全部进入高炉钛渣中,从而降低了钛渣的二氧化钛品位;而非高炉炼铁时钒钛铁精矿中不加或很少添加石灰等助熔剂,故其钛渣中的二氧化钛品位较高。目前,高炉钛渣的主要用途是直接作为建筑材料。高炉钛渣提钛新工艺技术有许多种,但大部分尚处

于研发过程中,只有攀钢研发的 6 万吨级高炉钛渣高温碳化-低温氯化提钛新工艺取得了突破,目前仍处于推广应用阶段^[18]。

3.3 钛精矿高温碳热还原冶炼钛渣原则工艺

3.3.1 电炉熔炼钛渣工艺

酸溶性钛渣和高钛渣均以钛精矿为主要原料,采用电炉高温碳热还原冶炼工艺生产。所不同的是,当钛精矿中钛、铁氧化物品位较高以及锰、硅、钙、镁、铝等氧化物杂质含量较低时,可冶炼高钛渣(二氧化钛品位 $\geq 85\%$);当钛精矿中钛、铁氧化物含量较低,以及锰、硅、钙、镁、铝等氧化物杂质含量较高时,只能冶炼酸溶性钛渣(二氧化钛品位 < 85%)。

攀钢以攀西钛精矿为原料采用电炉冶炼钛渣,电炉(圆形,半密闭)功率 25.5MVA,冶炼产品为含 TiO₂74% 左右的酸溶性钛渣,实现了规模化连续生产^[19],工艺流程见图 6。龙佰集团也相继引进并掌握了(以攀西钛精矿配加部分高品位钛矿为原料)氯化法钛白用高钛渣冶炼技术。自 2000 年以来攀西地区相继建设投产了 13 家中小型电炉冶炼钛渣企业,主要采用圆形三电极交流电炉,以密闭或半密闭、间断或半连续冶炼工艺为主。2023 年攀西地区钛渣产量达 39 万 t,占国内钛渣产量(75 万 t)的 52.6%^[1]。

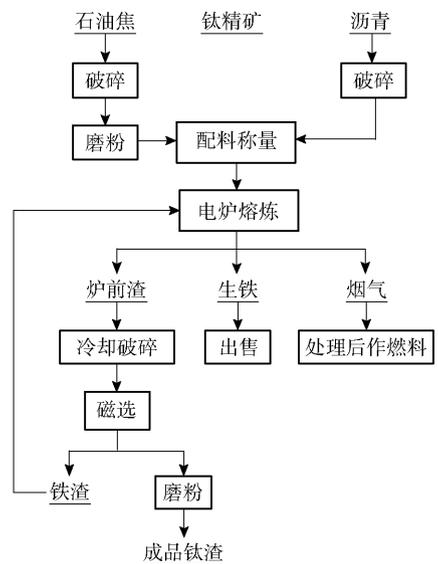


图 6 攀钢钛渣冶炼工艺流程

Fig. 6 Titanium slag smelting process

3.3.2 电炉冶炼钛渣细分及衍生工艺

电炉冶炼钛渣工艺可以再细分或衍生出多种具

体的工艺。

1) 按冶炼过程是否连续,电炉冶炼钛渣可分为间断法电炉工艺(我国主流工艺)、连续法电炉工艺(是今后发展方向);按冶炼过程中电炉炉门密闭与否,电炉冶炼钛渣可分为敞口或矮烟罩半密闭电炉工艺(落后工艺)、半密闭电炉工艺(我国非主流工艺)、密闭电炉工艺(我国主流工艺,是今后发展方向)。

2) 按电流和电极结构不同,可分为交流-实心电极电炉冶炼工艺(我国主流工艺)、交流-空心电极电炉冶炼工艺(我国非主流工艺)、直流-空心电极电炉冶炼工艺(我国非主流工艺)。

3) 按电炉形状不同,可分为圆形电炉工艺(我国主流工艺)、矩形电炉工艺(我国非主流工艺)、矩圆形电炉冶炼工艺(我国新工艺,预计是未来主流发展方向)。

4) 按钛精矿是否进行预处理,可分为钛精矿电炉冶炼一步法工艺(我国主流工艺)、钛精矿预氧化-电炉冶炼两步法工艺、钛精矿预还原-电炉冶炼两步法工艺、钛精矿造氧化球团-电炉冶炼一步法工艺(我国新工艺,未来主流发展方向)。

目前我国钛精矿电炉冶炼钛渣主流工艺是交流实心圆形电极、密闭圆形电炉一步连续冶炼工艺,但非主流工艺、新工艺发展空间大,发展较快,如钛精矿酸性氧化球团-电炉冶炼一步法工艺、钛精矿大功率矩圆形电炉冶炼工艺、攀西地区高钙镁钛精矿选-冶-化联合制取高钛渣新工艺等。

3.3.3 细粒级钛精矿电炉冶炼钛渣新工艺

目前,电炉冶炼钛渣所用钛精矿粒度为 100 ~ 200 目(0.165 ~ 0.074 mm)左右。随着选钛工艺的进步和钛精矿产能的增加,攀枝花地区粒度为 45 μm 以下的超微细粒级钛精矿呈现出逐渐增加的趋势^[20-21],电炉冶炼钛渣时,超微细粒粉状钛精矿直接入炉存在钛精矿输送和加料困难问题,且易被炉气携带出炉外造成损失增大和利用率降低;而且,使用超微细粒粉状钛精矿冶炼时,炉内钛精矿料层孔隙率降低导致透气性变差,易产生泡沫渣^[17];另外,因钛精矿中硫含量较高,易生成 TiS、VS、MnS 等高熔点相,导致钛渣黏度增大,渣铁分离和出渣、出铁困难,冶炼电耗增高等。针对微细粒粉状钛精矿冶炼存在的问题,作者所在团队研发了攀西地区钛精矿酸性氧化球团-电炉冶炼高品质酸溶性钛渣新技

术,工艺流程见图 7。

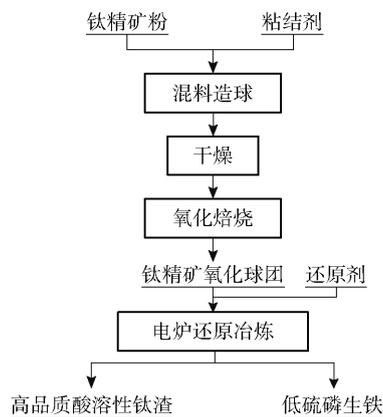


图 7 电炉冶炼高品质酸溶性钛渣工艺流程
Fig. 7 Process flow of smelting high-quality acid-soluble titanium slag by electric furnace

相对于粉状钛精矿,电炉冶炼钛精矿氧化球团的效率得到较大提高,如熔化时间 40 min 左右既形成溶池,每炉还原时间缩短了 1 ~ 1.5 h;电耗、电极消耗及还原剂消耗减少;钛渣中 TiO_2 品位达 74%, TiO_2 回收率达 96.18%,相对于粉状钛精矿提高了 4.18 个百分点;获得了 S 含量 0.084%、P 含量 0.097%、C 含量 2.52% 的优质生铁。

该新技术先后进行了实验室小试、中试和工业试验研究,取得了良好效果。工业冶炼试验在某公司的 6 300 kVA 电炉上进行,已形成了冶炼工艺规程,取得了较好技术经济指标,预计将有广阔的推广应用前景。

3.4 攀西钛精矿冶炼钛渣工艺技术存在的主要问题

1) 我国高品质钛原料短缺问题非常突出。国外加拿大 QIT 等公司以高品质钛资源为原料,采用密闭电炉连续化生产钛渣,具有生产规模大、渣铁分开出炉、尾气回收利用、环境污染小等优势,而且副产品生铁附加值高。目前我国大部分企业以低品质钛资源为原料,采用中低功率非密闭式或半密闭式电炉生产钛渣,存在自动化程度较低、电炉尾气及粉尘回收率较低、单位电耗较高等问题,高品质钛原料短缺问题非常突出。

在国家环保政策约束下,我国氯化法钛白工艺的工业应用虽然得到了一定发展,但由于其主要原料为高钛渣或金红石等高品质钛原料,其来源主要靠进口,发展严重受限。目前国内高品质钛原料主要依靠进口高品位钛精矿(或钛铁矿,进口来源为

莫桑比克、肯尼亚及澳大利亚等国),对外依存度约60%。2023年我国高钛渣产量仅为57.5万t,预计2025年末,我国氯化法钛白对高钛渣的年需求量在180万t以上^[1]。

2)攀西地区高钙镁钛精矿制备高品质高钛渣关键核心技术尚需突破。虽然攀西地区高钙镁钛精矿产量大(2023年产量687万t,占全国钛精矿产量的77.72%),但因其钛品位低、钙镁等氧化物杂质含量高^[20-21],属于低品质钛资源,以此低品质钛资源为原料制取高品质高钛渣的关键核心技术目前尚未突破,还不能满足我国沸腾氯化法钛白生产对高品质钛原料的迫切需求,是我国钛产业链的一个重要短板。

4 攀西地区钛资源综合利用技术发展方向

4.1 主要发展方向

目前,攀西地区钛资源综合利用已有多项关键技术实现突破并获得了工业应用,如钒钛磁铁矿采矿-选矿技术、普通高炉冶炼钒钛铁精矿技术、攀枝花高钙镁钛精矿冶炼酸溶性钛渣技术、攀枝花高钙镁钛精矿制备硫酸法钛白技术等。这几项关键技术均在钒钛磁铁矿综合利用总流程的上、中游,即采选-冶炼-化工环节,但其产品多为原料级产品。

攀西地区钛资源进一步深度综合利用尚需突破以下关键技术:高钙镁钛精矿制取沸腾氯化法钛白用高品质高钛渣技术,硫酸法钛白附产物全资源化提取、回收循环利用技术,高钛型高炉渣提钛及其全资源化综合利用技术,以及下游环节的攀枝花钛原料短流程钛硅及钛铝中间合金技术、攀枝花海绵钛制备钛及钛合金高端/高附加值零部件工艺技术等。这些关键技术也是钒钛磁铁矿深度综合利用技术的重中之重,因此,研发突破这些涉钛关键技术,既是今后攀西钛资源综合利用技术的主要发展方向。这些涉钛关键技术若能在21世纪上半叶取得重大突破并获得工业应用,预计可支撑中国钛产业50年的健康可持续发展。

4.2 优先研发方向

在攀西地区钛资源提取关键技术方面,有四个方向迫切需要优先研发攻克。

1)从攀西钛精矿中提钛-制取高品质高钛渣技术。钛精矿是从钒钛磁铁矿中提取钛资源的主要产

品,也是当前我国的主要钛资源,主要应用于硫酸法钛白粉和电炉冶炼酸溶性钛渣的生产,工艺技术较成熟。但因其工艺流程复杂,排放废弃物较多,国家发展改革委产业结构调整目录(2024年本)将硫酸法钛白(联产法工艺除外)纳入限制类^[22],因此目前最需要优先研发突破的是攀西高钙镁钛精矿除杂提钛-制取高品质高钛渣技术,以解决沸腾氯化钛白生产所需高品质钛原料依靠进口的“卡脖子”问题。

2)从高钛型高炉渣中提钛技术。攀钢是普通高炉冶炼钒钛铁精矿大型代表企业,每年附产高钛型高炉渣约700万t(含二氧化钛约150万t),具有工业提钛利用价值,是宝贵的二次钛资源。攀钢研发的高钛型高炉渣高温碳化-低温氯化提取钛工艺技术,实质上是解决钒钛铁精矿中钛资源的分离提取技术难题,但该工艺尚处于工业试验阶段,还存在碳化工艺不够完善、氯化残渣处理难等技术问题^[18]。

3)钒钛铁精矿非高炉炼铁新技术。非高炉炼铁新技术可分为直接还原炼铁工艺及熔融还原炼铁工艺^[23]。该技术不需要焦煤,流程短,节能环保,在解决炼铁焦煤短缺问题的同时,还能解决钒钛铁精矿中钛、铁、钒资源的高效分离提取难题,其产品为50钛渣和含钒钛生铁,特别是可彻底解决钒钛铁精矿中钛资源的高效分离提取技术难题,攀钢和龙蟒进行了钒钛铁精矿转底炉煤基直接还原-电炉熔分工业试验,打通了工艺流程,但因规模小经济效益差最终放弃。因此,非高炉炼铁技术的工艺选择,及其产生的50钛渣应用难题尚未得到有效解决,很大程度上阻滞了钒钛铁精矿非高炉炼铁技术的应用推广。

4)从钒钛尾矿中提取钛(钛精矿或钛中矿)技术。钒钛磁铁矿中选出钒钛铁精矿、钛精矿后,虽然其中的大部分铁、钛、钒资源得以富集和回收,但附产的钒钛尾矿中仍然含有3%~6%的二氧化钛,所以也是钛的二次资源,还可以进行提钛和综合利用。目前,从钒钛尾矿中再选取钛精矿或钛中矿的技术已有了一定的突破,能选出部分钛精矿、钛中矿及次铁精矿等精矿产品,但精矿产率还不高,还需要进一步优化技术并加大推广应用力度。

4.3 钛原料综合利用新技术研发

以钛精矿和经过提质降杂处理的钛精矿、钛渣或钛白粉为原料,采用相关新工艺技术还可以制备许多含钛及钛基的新原料和新材料,大致上可分为

钛化合物和钛金属两类,见表3。表3中所列的新技术,虽大多处于研发过程中,距工业应用还有许多

工作要做,但均是今后攀西地区钛资源综合利用技术的重要发展方向。

表3 钛原料综合利用其他新技术

Table 3 Other new technologies for comprehensive utilization of titanium raw materials

| 原料种类 | 钛化合物类新技术 | 钛金属类新技术 |
|------------|---|---|
| 以钛精矿为原料 | ①低钙高镁钛精矿预氧化/预还原处理技术; ②钛精矿原位合成钛铁酸钾复合材料技术; ③Black TiO ₂ -钢渣-石墨多孔材料原位制备技术; ④钛精矿预处理-选择氯化提钛技术 | ①钒钛铁精矿盐酸常温常压浸出分离提取有价金属技术; ②钛精矿直接氯化制备氯化钛技术; ③钛精矿直接碳化制备碳化钛技术; ④钛精矿直接碳化氯化制备碳氯化钛技术 |
| 以钛渣或钛白粉为原料 | ①50 钛渣除杂提质-酸解技术; ②50 钛渣制备电焊条药皮技术; ③酸溶性钛渣熔盐氯化制取氯化钛白技术; ④高钛型高炉渣铝/硅热还原制备硅铁/铝硅钛铁合金技术; ⑤基于钛白原料的钛(钒)酸/锂电池材料技术; ⑥其他含钛化合物原材料制备技术 | ①攀西钛渣短流程制取钛铝基多元合金技术; ②酸溶性钛渣硅热还原合金调控制备高硅 Ti 基合金技术; ③基于铝热还原法短流程制备 TiAl-M(M = Cr, Fe)合金技术; ④新型 TiC 铁基复合材料制备工艺; ⑤攀西钛渣铝/硅热还原制备钛铁/钛硅合金技术; ⑥其他含钛金属原材料技术 |

5 结论与展望

1)我国四川省攀西地区钒钛磁铁矿资源中钛资源储量巨大,主要以钛精矿形式回收利用,并主要用于硫酸法钛白和酸溶性钛渣生产,其产量占全国钛原料市场的75%以上。

2)攀西地区钛精矿含钛品位较低、钙镁等氧化物杂质含量较高,特别适合于作为硫酸法钛白生产原料,工艺技术成熟,已形成相对完整的“内循环”。但尚未全面突破硫酸法钛白联产技术,迫切需要研发突破。

3)攀西地区高钙镁钛精矿电炉冶炼酸溶性钛渣工艺技术较成熟,其主流工艺是钛精矿不预处理-实心圆形电极-密闭圆形电炉连续冶炼工艺;钛精矿酸性氧化球团-电炉冶炼一步法工艺、大功率矩圆形电炉冶炼酸溶性钛渣等钛渣新工艺发展较快、发展空间大,是今后主要发展方向。

4)我国缺乏高钛渣、金红石等高品质钛资源,致使沸腾氯化法钛白生产用高品质钛原料主要依靠进口,未能形成产业“内循环”。攻关研发并突破攀西高钙镁钛精矿除杂提质制取高品质高钛渣关键核心技术,可解决我国沸腾氯化钛白用高品质钛原料“卡脖子”难题,是未来攀西地区钛资源综合利用技术的重要发展方向之一。

5)研发攻关硫酸法钛白附产绿矾和钛石膏回

收循环利用技术、高炉钛渣提钛及综合利用技术、钒钛铁精矿非高炉炼铁技术,以及以钛精矿、钛渣或钛白粉为原料制备含钛及钛基新材料技术,也是攀西地区钛资源综合利用技术的未来重要发展方向。

[参考文献]

- [1] 张邦绪,吉广林,贾栓孝,等.中国钒钛产业发展报告2024[R].北京:冶金工业出版社,2024.
ZHANG Bangxu, JI Guanglin, JIA Shuanxiao, et al. The chinese vanadium and titanium industry annual reprot 2024[R]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2024.
- [2] 杨耀辉,惠博,颜世强,等.全球钒钛磁铁矿资源概况与综合利用研究进展[J].矿产综合利用,2023(4):1-11.
YANG Yaohui, HUI Bo, YAN Shiqiang, et al. Overview of global vanadium-titanium magnetite resources and research progress of comprehensive utilization [J]. Comprehensive utilization of minerals, 2023(4): 1-11.
- [3] 张礼,王长福.钒钛磁铁矿资源选矿技术及综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2023,43(5):127-137.
ZHANG Li, WANG Changfu. Research progress on mineral processing technology and comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite resources [J]. Protection and utilization of mineral resources, 2023,43(5): 127-137.
- [4] 罗金华.攀枝花钒钛产业发展思考及对策建议[J].钢铁钒钛,2023,44(6):9-16.
LUO Jinhua. Thoughts and Countermeasures on the development of Panzhuhua vanadium and titanium industry [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(6): 9-16.

- [5] 聂文林, 阳小勇, 杨雅雯, 等. 钛渣制备二氧化钛技术发展现状[J]. 金属世界, 2022(4): 37-41.
NIE Wenlin, YANG Xiaoyong, YANG Yawen, et al. The development status of titanium dioxide preparation technology from titanium slag[J]. Metal World, 2022(4): 37-41.
- [6] 夏渊, 王岗, 任广义, 等. 2023年钛白粉行业状况与市场运行分析[J]. 涂层与防护, 2024, 45(10): 35-42.
XIA Yuan, WANG Gang, REN Guangyi, et al. Analysis of titanium dioxide industry status and market operation in 2023[J]. Coating and protection, 2024, 45(10): 35-42.
- [7] 李化全, 邱贵宝, 吕学伟. 二氧化钛制备技术研究进展[J]. 无机盐工业, 2024, 56(10): 20-27.
LI Huaquan, QIU Guibao, LV Xuewei. Research progress in preparation technology of titanium dioxide[J]. Inorganic salt industry, 2024, 56(10): 20-27.
- [8] 张旭杰. 钛白粉副产硫酸亚铁的综合利用现状[J]. 云南化工, 2024, 51(6): 14-17.
ZHANG Xujie. Comprehensive utilization status of ferrous sulfate by-product of titanium dioxide[J]. Yunnan Chemical Industry, 2024, 51(6): 14-17.
- [9] 毕胜. 2023年中国钛白粉行业的现状、未来及发展[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(1): 1-3.
BI Sheng. The current situation, future and development of China's titanium dioxide industry in 2023[J]. Steel vanadium titanium, 2024, 45(1): 1-3.
- [10] 龚家竹. 钛白粉生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2021.
GONG Jiazh. Titanium dioxide production technology[M]. Chemical Industry Press, Beijing, 2021.
- [11] TIAN C. Optimization of titanium dioxide production by clean continuous acidolysis of ilmenite using response surface methodology[J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2024, 42: 101821-101821.
- [12] 徐倩, 田林, 杨青宏, 等. 氯化法生产二氧化钛工艺现状及研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(2): 21-30.
XU Qian, TIAN Lin, YANG Qinghong, et al. Present situation and research progress of titanium dioxide production by chlorination process[J]. Nonferrous Metallurgy of China, 2023, 52(2): 21-30.
- [13] 吴优, 兰光铭. 全球三大盐酸法钛白制备工艺及进展分析[J]. 钛工业进展, 2021, 38(1): 37-44.
WU You, LAN Guangming. Preparation process and progress analysis of titanium dioxide by three major hydrochloric acid methods in the world[J]. Progress of titanium industry, 2021, 38(1): 37-44.
- [14] 蒲中华. 钛铁矿盐酸还原酸解的热力学及工艺[J]. 中国涂料, 2023, 38(7): 57-63.
PU Zhonghua. Thermodynamics and process of hydrochloric acid reduction and acidolysis of ilmenite[J]. China Coatings, 2023, 38(7): 57-63.
- [15] 于耀杰, 宋悦, 董仕顺, 等. 盐酸法制备二氧化钛水解技术的
研究现状与展望[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(4): 28-35.
YU Yaojie, SONG Yue, DONG Shishun, et al. The research status and prospect of titanium dioxide hydrolysis technology prepared by hydrochloric acid method[J]. Steel vanadium titanium, 2022, 43(4): 28-35.
- [16] 杨绍利, 陈东辉, 杨保祥, 等. 钒钛磁铁矿综合利用技术手册[M]. 冶金工业出版社, 北京, 2021.
YANG Shaoli, CHEN Donghui, YANG Baoxiang, et al. Technical manual for comprehensive utilization of vanadium titanomagnetite[M]. Metallurgical Industry Press, Beijing, 2021.
- [17] 刘娟, 宋兵, 韩可喜, 等. 钛渣冶炼过程二次燃烧室堵塞原因分析及改进[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(1): 60-63.
LIU Juan, SONG Bing, HAN Kexi, et al. Cause analysis and improvement of secondary combustion chamber blockage in titanium slag smelting process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(1): 60-63.
- [18] 曹键, 张俊粉, 林大帅, 等. 含钛高炉渣资源化利用研究进展及展望[J/OL]. 有色金属科学与工程, 1-17[2024-12-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.tf.20240920.0959.004.html>.
CAO Jian, ZHANG Junfen, LIN Dashuai, et al. Research progress and prospect of resource utilization of Titanium-bearing blast furnace slag[J/OL]. Nonferrous Metals Science and Engineering. 1-17[2024-12-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.tf.20240920.0959.004.html>.
- [19] 韩可喜. 攀西钛资源高效冶炼钛渣及尾气清洁利用技术研究[R]. 攀钢集团钒钛资源股份有限公司, 2021-04-27.
Han Kexi. Research on Efficient smelting of titanium slag and clean utilization technology of tail gas from Panxi titanium resources Sichuan province[R]. Panzhihua Iron and Steel Group Vanadium and Titanium Resources Co., Ltd., 2021-04-27.
- [20] 梅燕, 单永奎, 何科瀚. 攀西钒钛磁铁矿分布特征及采矿选矿技术[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2023, 37(1): 58-65.
MEI Yan, SHAN Yongkui, HE Kehan. Distribution characteristics and mining technology of vanadium titanomagnetite in Panxi[J]. Journal of Xichang University (Natural Science Edition), 2023, 37(1): 58-65.
- [21] 赵国君, 赵祺彬, 兰并志, 等. 攀西地区钒钛磁铁矿资源特点及选矿新技术[J]. 现代矿业, 2017, 33(7): 198-200.
ZHAO Guojun, ZHAO Qibin, LAN Jingzhi, et al. Characteristics of vanadium-titanium magnetite resources and new beneficiation technology in Panxi area[J]. Modern Mining, 2017, 33(7): 198-200.
- [22] 产业结构调整指导目录(2024年本)[G]. 中华人民共和国国务院公报, 2024: 7-77.
Industrial structure adjustment guidance catalogue (2024 edition)[G]. State Council Bulletin of the People's Republic of China, 2024: 7-77.

[23] 潘钊彬. 碳中和背景下我国低碳炼铁技术发展现状与前景[J]. 烧结球团, 2024, 49(1): 35-41.
PAN Zhaobin. Development status and prospect of low-carbon

ironmaking technology in China under the background of carbon neutralization[J]. Sintered Pellets, 2024, 49(1): 35-41.

Application status of comprehensive utilization technologies of titanium resources in Panxi

YANG Shaoli^{1,2}, MA Lan^{1,2,3}, WANG Jun¹, ZHANG Siyuan¹

(1. Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China;

3. State Key Testing Laboratory of Vanadium & Titanium, Panzhihua 617000, China)

Abstract: There are huge reserves of titanium resources in vanadium-titanium magnetite in Panxi area of Sichuan Province, China, which are mainly recycled in the form of titanium concentrate and mainly used as raw materials for the production of titanium dioxide and acid-soluble titanium slag by sulfuric acid method. Its output accounts for more than 75% of the national titanium raw material market. The process technology of titanium dioxide by sulfuric acid method is mature, but the co-production technology of titanium dioxide by sulfuric acid method has not been fully broken through. The technology of smelting acid-soluble titanium slag by electric furnace is relatively mature, and the main process is the continuous smelting process of titanium concentrate without pretreatment-solid circular electrode-closed circular electric furnace. The new process of titanium slag such as titanium concentrate acid oxidation pellet-electric furnace smelting one-step process and high-power rectangular circular electric furnace smelting acid-soluble titanium slag has developed rapidly and has a large development space, which is the main development direction in the future. At present, one of the main problems in the development of titanium industry in Panxi area is the lack of high-grade titanium resources required by the boiling chlorination titanium dioxide process. In the future, it is necessary to break through the key technology of removing impurities and improving the quality of Panxi high-calcium magnesium ilmenite concentrate to produce high-grade high-titanium slag. At the same time, the recovery and recycling technologies of green vitriol and titanium gypsum, the technology of titanium extraction and comprehensive utilization of blast furnace titanium slag, the new technology of non-blast furnace ironmaking of vanadium-titanium iron concentrate, and the technology of preparing titanium-containing and titanium-based new materials with titanium concentrate, titanium slag or titanium dioxide as raw materials should be studied and developed, in order to obtain the healthy and sustainable development of Panxi titanium industry.

Key words: vanadium titanomagnetite; titanium concentrate; acid soluble titanium slag; high-titanium slags; sulfuric acid titanium dioxide process; titanium dioxide process by boiling chlorination; hydrochloric acid titanium dioxide process; titanium slag smelting; titanium and titanium-based new materials