



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132491

(51) Int. Cl.² C 22 B 34/12, C 22 B 1/08

(21) Patentsøknad nr. 1505/72
(22) Inngitt 28.04.72
(23) Løpedag 28.04.72

(41) Alment tilgjengelig fra 31.10.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 11.08.75
(30) Prioritet begjært 29.04.71, USA, nr. 138467

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved anrikning av titanjernmalm.

(71)(73) Søker/Patenthaver DUNN, INC., WENDELL E.,
112 King Street, Wilmington,
Del., USA.

(72) Oppfinner DUNN, JR., Wendell Earl,
Woollahra, New South Wales,
Australia.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 97070 (40a-53/00)
Australisk patent nr. 206305

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved anrikning av titanjernmalm. Visse titanjernmalmer er vanskelige og uøkonomiske å anrike på grunn av at de har et høyt silikatinhold både ved korngrensene og inne i kornene. Det eneste mål ved kjente metoder for anrikning av titanjernmalmer har vært fjernelse av jernbestanddelene i malmen, f.eks. ved utlutning av jernet med syreoppløsninger uten å innvirke på titandioxydet. Malmpartiklene passerer således i realiteten gjennom prosessen uten at deres silikat- og titandioxyddeler forandres slik at forholdet silikat:titandioxyd i partiklene ikke blir lavere, men dette innebærer at forholdet titandioxyd:silikat heller ikke øker slik at malmens verdi som utgangsmateriale for klorerende behandling for fremstilling av pigmenter ikke økes.

Oppfinnelsen angår en ny fremgangsmåte for anrikning av titan-

jernmalmer inneholdende store mengder silikater, og den foreliggende fremgangsmåte omfatter klorering under reduserende og fluidiserende betingelser av en blanding inneholdende en første titanjernmalmfraksjon med høyt jerninnhold og en annen titanjernmalmfraksjon med høyt silikatinhold. Ved den foreliggende fremgangsmåte utvinnes titaninnholdet fra den annen fraksjon og anvendes for å erstatte jerninnholdet i den første fraksjon under fremstilling av større og tyngre partikler av anriket malm.

Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for ved en kombinasjon av kjemisk og fysikalsk behandling å anrike titanjernmalmer med høyt silikatinhold hvor fraksjonene har tydelig forskjellige partikkelstørrelser og hvor titaninnholdet i fraksjonen med liten partikkelstørrelse anvendes for å øke titaninnholdet i malmfraksjonen med større partikkelstørrelse.

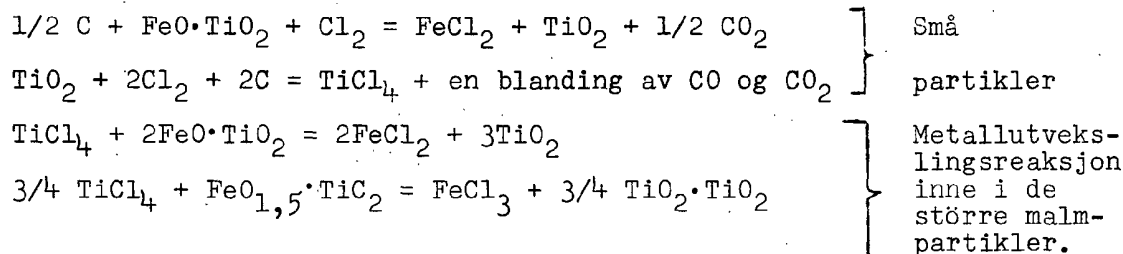
Den foreliggende fremgangsmåte er nyttig for fremstilling av et mellomprodukt for fremstilling av titandioxydpigmenter eller metallisk titan. Det ved den foreliggende fremgangsmåte fremstilte produkt kan dessuten anvendes som bestanddel i sveiseelektroder.

Oppfinnelsen angår derfor en fremgangsmåte ved anrikning av titanjernmalm, f.eks. ilmenitt, hvor klor ledes gjennom et minst 0,15m tykt fluidisert skikt av titanjernmalm ved en temperatur på 900-1100°C under reduserende betingelser og under fjernelse av jernklorider, og fremgangsmåten er særpreget ved at klor ledes gjennom et fluidisert skikt bestående av en blanding av to titanjernmalmfraksjoner med forskjellig partikkelstørrelse og hvorav malmfraksjonen med de mindre partikler har en partikkelstørrelsesfordeling på ca. 75 vekt% -100 til +200 mesh og inneholder et tilstrekkelig antall mol titandioxyd for omsetning med antallet mol jernoxyd i malmfraksjonen med de større partikler og som har en partikkelstørrelsesfordeling på ca. 75 vekt% -60 til +100 mesh, hvorved titanforbindelsene fra malmfraksjonen med de mindre partikler i det vesentlige fullstendig erstatter jernforbindelsene i malmfraksjonen med de større partikler.

Utan at det er ment å være bundet til noen teori, synes det som om det ved den foreliggende fremgangsmåte fåes slike betingelser i reaksjonssonen at titaninnholdet i malmfraksjonen med den mindre partikkelstørrelse erstatter jerninnholdet i malmfraksjonen med den større partikkelstørrelse. Dessuten forbrukes malmfraksjonen med den mindre partikkelstørrelse fullstendig under prosessen idet titan-

forbindelsene omdannes til titantetraklorid som derefter omsettes med jernoxyd i malmpartiklene med den større partikkelstørrelse, hvorved jernforbindelsene erstattes med titandioxyd og omdannes til flyktige jernklorider. Silikatene som i partiklene med mindre partikkelstørrelse forekommer langs korn grensene og som innleiringer, frigjøres og blåses bort fra produktmassen under innvirkning av reaktant- og biproduktgasser.

Det antas at de under prosessen forekommende reaksjoner er som følger:



Forholdet mellom malmfraksjonen med de større partikler og malmfraksjonen med de mindre partikler bestemmes av mengden av jernoxyd og dets reduksjonsgrad i malmfraksjonen med de større partikler og av mengden av titandioxyd i malmfraksjonen med de mindre partikler. Som nærmere forklart nedenfor inneholder den malmblanding som skal anrikes, fortrinnsvis tilstrekkelig titandioxyd i malmfraksjonen med de mindre partikler til fullstendig å reagere med hele jerninnholdet i malmfraksjonen med de større partikler. Det antas at jerninnholdet omdannes til en blanding av flyktige klorider. Silikatbestanddelen i malmfraksjonen med de mindre partikler frigjøres under kloreringstrinnet og fjernes fra reaksjonssonen i form av en findelt aske på grunn av den avdrivende innvirkning av gassene som anvendes for fluidisering^{av}/skiktet. Produktet er en anriket malm med et lavere prosentuell innhold av silikater enn hittil mulig.

De for den foreliggende fremgangsmåte anvendte betingelser er lignende dem som er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1 304 635, med unntagelse av den anvendte malmblanding.

Fremgangsmåten kan utføres i en med ildfast sten føret hvirvelskiktreaktor med en gjennombrutt plate som tjener som støtte for et malmskikt. Reaktoren er over skiktet forsynt med et innløp for malm og carbon, ved bunnen med et gassinnløpssystem sammen med et gassfordelingssystem som fører til den gjennomhullede plate, en avløps-

ledning for fjernelse av biproduktgasser og laget av et keramisk eller annet materiale som er motstandsdyktig overfor korrosjon av klorider ved 1100°C , og en anordning for fjernelse av skiktet. Omsetningen utføres under anvendelse av et fluidisert skikt med en dybde av 0,15 - 0,61 m eller derover.

Som reaktant innføres klor under reduserende betingelser. De nødvendige reduserende betingelser kan dannes ved å blande 10 - 30 vekt% carbon eller carbonholdig materiale med malmen. Det anvendte carbon er vanligvis trekull, petroleumskoks eller koks. Klor ledes gjennom skiktet, som har en temperatur av $900 - 1100^{\circ}\text{C}$, med en tilstrekkelig hastighet til å fluidisere skiktet, og klorete forbrukes fullstendig i skiktet mens jernkloridet og andre metallklorider fjernes i form av gassformige damper og omsetningen utføres i 20 - 30 minutter eller derover inntil "brudd"-punktet, dvs. når TiCl_4 begynner å avgis fra skiktet. Jernoxydkonsentrasjonen i produktet er 2 - 10 vekt%.

Ved den foreliggende fremgangsmåte fåes en anrikt titanjernmalm med moderat porøsitet, forbedret hardhet og en romvekt av 1,6 - 2,4 g/cm^3 . Disse egenskaper gjør at materialet er et foretrukket utgangsmateriale for fremstilling av titantetraklorid.

Den anvendte titanjernmalm kan være en hvilken som helst naturlig forekommende malm, som ilmenitt, f.eks. kabelilmenitt (vest-australske ilmenittsander). Da jernoxydet erstattes med titandioxyd, kan malmer inneholdende inntil ca. 6,0 vekt% silikater og andre vanskelige klorerbare oxyder anvendes. Silikatkonsentrasjonen i de større partikler holder seg i det vesentlige uforandret mens titandioxydkonsentrasjonen økes. Mengdeforholdet av silikater og andre inerte forurensninger til titandioxyd i sluttproduktet er derfor lavere enn i malmen. Biproduktmetallkloridene består hovedsakelig av toverdige jernklorid og mindre mengder treverdige jernklorid, manganklorid,

kromklorid og klorider av andre metaller. Biproduktstrømmene inneholder også carbondioxyd og små mengder titantetraklorid og carbonmonoxyd.

Det anvendte klor kan være teknisk klor. Resirkulert klor kan også anvendes. Klorstrømmen bør reguleres slik at det i skiktet dannede titantetraklorid kan omsettes uten å bryte gjennom, dvs. unngå fra malmskiktets overflate. Klorstrømmen bør i alminnelighet ha en hastighet av 5,8 - 61 cm/s.

Den foreliggende fremgangsmåte er en resirkuleringsprosess hvori delvis anrikt malm og ny malm kontinuerlig innføres i hvirvelskiktreaktoren som er oppvarmet til 900 - 1100°C, og hvori klor ledes gjennom malmen mens delvis anrikt malm og koks fjernes og avkjøles under reduserende betingelser. Den avkjølte malm ledes gjennom en magnetseparator for separering av et titandioxydprodukt inneholdende 0 - 0,1 vekt% jernoxyd. Det anrikede produkt med over 1,0 vekt% jernoxyd resirkuleres til reaktoren sammen med ny malm. Dessuten resirkuleres hele mengden finstoff, dvs. et materiale med mindre partikler enn for det ønskede titandioxydprodukt, til reaktoren.

Den foreliggende fremgangsmåte kan anvendes for anrikning av mindre ettertraktede malmer inneholdende større mengder kalsium og mangan foruten silikater og andre vanskelig klorerbare forurensninger, f.eks. ilmeniter fra New Zealand og Syd-Afrika. Malmen med et høyt innhold av silikat males da til en partikkelstørrelsesfordeling av f.eks. ca. -180 mesh BS (britiske standardsikter). Den malte malm blandes med en annen ilmenit av høyere kvalitet og med en partikkelstørrelsesfordeling på ca. 75 vekt% -60 til +100 mesh. Mengden av titanforbindelser i den findelte malm bør stökiometrisk tilsvare den samlede mengde jernforbindelser i malmen med de større partikler. Malmen kan ytterligere raffineres eller anrikes som beskrevet ovenfor.

Omsetningen kan utføres ved en temperatur av 900 - 1100°C og helst 950 - 1050°C.

Malmblandingen fremstilles ved å blande den nødvendige mengde av den første og den annen malmfraksjon. Således kan 45,4 kg ilmenitt (Murphyores Queensland, australsk strandsand) med følgende sammen-setning:

TiO ₂	54,1	vektprosent
FeO	21,0	"
Fe ₂ O ₃	21,0	"
Al ₂ O ₃ (som aluminater)	0,43	"
SiO ₂ (som silikater)	0,4	"
andre oxyder	rest	

og følgende partikkelstørrelsesfordeling:

+ 60 mesh (B.S.)	0,04	vektprosent
- 60 + 85 "	17,7	"
- 85 + 100 "	49,7	"
-100 + 120 "	21,4	"
-120 "	8,3	"

blandes med 34,5 kg ilmenit erholdt fra malm fra Tauranga Bay, Cape Foulwind, New Zealand, med følgende sammensetning (ref. New Zealand Journal of Science, 10, nr. 2, juni 1967, s. 452):

TiO ₂	46,5	vektprosent
FeO	37,6	"
Fe ₂ O ₃	3,2	"
SiO ₂ (som silikater)	4,1	"
Al ₂ O ₃ (som aluminater)	2,8	"
CaO	1,4	"
MnO	1,7	"
MgO	1,2	"
andre oxyder	rest	

og med følgende partikkelstørrelsesfordeling:

+ 72 mesh (B.S.)	0,31	vektprosent
- 72 + 100 "	18,92	"
-100 + 150 "	56,21	"
-150 + 200 "	23,68	"
-200 "	0,68	"

30 vekt% pulverformig petroleumskoks med en partikkelstørrelse av -8 mesh ble satt til malmblandingen. Blandingen ble fylt i en reaktor som beskrevet ovenfor for dannelsen av et fluidisert skikt med en tykkelse av ca. 0,3 m og derefter oppvarmet til 1000°C. Klor-gass ble ledet gjennom skiktet med en tilstrekkelig hastighet til å

fluidisere blandingen av malm og koks. Klorgassmengden var ca. $1,7 \text{ Nm}^3/\text{min}$. Klor ble tilført inntil endel av titanet i malmfraksjonen med små partikler var blitt omdannet til titantetraklorid. Da en stor mengde titantetraklorid unnvek fra reaksjonsskiktet, ble carbonmonoxyd periodevis anvendt istedenfor klor i ca. 20 minutter. Reaktoren ble derefter avkjølt til værelsetemperatur under en carbonmonoxydatmosfære. Produktet ble avkjølt til værelsetemperatur.

Som angitt ovenfor forekommer silikatet og aluminatet i malm-partiklene i form av et meget findelt lag. Så snart dette lag er blitt befridd for omgivende titandioxyd og jernoxyd, drives det lett ut av reaksjonsskiktet på grunn av den oppadrettede virkning av de gassformige reaktanter eller biprodukter, eller ved å lede en inert gass gjennom reaksjonsskiktet for meddrivning av silikatet. De fra skiktet fjernede lette partikler kan dessuten separeres ved vaskbordsbehandling for å fjerne koksen, kombinert med en utlutning for å fjerne kalsiumkloridet.

Anrikning av malm fra New Zealand ved kjente prosesser gir et produkt som bare inneholder ca. 85 vekt% titandioxyd. Ved den foreliggende fremgangsmåte inneholdt det erholdte produkt 95 - 97 vekt% TiO_2 og 1,0 vekt% jernoxyd.

Et annet eksempel på fordelene ved foreliggende fremgangsmåte er behandlingen av en titanjernmalm hvori malmpartiklene er bundet sammen av en siliciumdioxydmasse. F.eks. har den i Syd-Afrika ved Bothaville i fristaten Orange forekommende malm ilmenittpartikler som er bundet sammen av siliciumdioxyd, og den følgende analyse:

TiO_2	49,1 vektprosent
Fe_2O_3	44,85 "
Al_2O_3	1,25 "
SiO_2	1,9 "
ZrO_2	0,21 "
MnO	<u>1,25</u> "
	98,56 "

Når denne malm knuses, gjenvinnes 70 vekt% av siliciumdioxyd-innholdet i partikler som passerer gjennom en 44 mesh sikt, men holdes tilbake på en 85 mesh sikt, dvs. en siktåpning av hhv. $351 \mu\text{m}$ og $175 \mu\text{m}$. Det har vært vanskelig å behandle en slik malm inntil

den foreliggende fremgangsmåte ble utviklet som er skjematisk vist på Fig. 1, 2A og 2B som omfatter de vesentlige trinn av den foreliggende fremgangsmåte.

Ifølge Fig. 1 utføres etter kloreringstrinnet i den foreliggende fremgangsmåte en magnetseparering av overløpet fra skiktet etter at det er blitt siktet til fraksjoner over og under 85 mesh. De umagnetiske partikler med en størrelse over 85 mesh separeres ved hjelp av luft på et separeringsbord, og de lette partikler, som utgjøres av uomsatt koks, tilbakeføres til det fluidiserte skikt mens de gjennblivende tyngre siliciumdioxidpartikler vrakes. De magnetiske partikler med en størrelse over 85 mesh knuses til en partikkelstørrelse under 85 mesh og føres gjennom en magnetseparator, og den umagnetiske del separeres ved hjelp av luft på et separeringsbord for å fjerne ytterligere siliciumdioxid, og resten returneres til reaktoren på samme måte som den magnetiske del. Den del av skiktpartiklene som fjernes fra reaktoren og som har en partikkelstørrelse under 85 mesh, blir også magnetseparert. Den magnetiske del tilbakeføres til skiktet mens alle umagnetiske partikler med denne størrelse oppsamles som sluttprodukt fra prosessen. Det fremgår således at de mindre partikler tilbakeføres til kloreringstrinnet for å lette omsetningen av titandioxydet i disse til titantetraklorid som derefter angriper jernoxydet i de større partikler, hvorved jernoxydet fjernes som jernklorid og titandioxyd avsettes i de større partikler som derved får en øket egenvekt og et øket prosentueelt innhold av titandioxyd.

Flytskjemaet er blitt etterlignet i laboratoriemålestokk. Materialbalansen for hele flytskjemaet er vist på Fig. 2A og 2B. Fig. 2B er en fortsettelse av Fig. 2A idet henvisningsbokstaven A ifølge Fig. 2A fortsetter som henvisningsbokstaven A' ifølge Fig. 2B og henvisningsbokstaven B ifølge Fig. 2A fortsetter som henvisningsbokstaven B' ifølge Fig. 2B. 200 g av den syd-afrikanske ilmenit ble i 20 minutter ved 1000°C bragt i kontakt med CO, TiCl_4 -damp og N_2 i en mengde av 26 mmol/min. Den anvendte reaktor var et elektrisk oppvarmet kvartsrør med en innvendig diameter av 5,1 cm. Det var nødvendig med direkte tilførsel av TiCl_4 -damp under forsøket i laboratoriemålestokk fordi muligheten for å danne det nødvendige dype skikt for fremstilling av større mengder TiCl_4 i reaktoren ikke forelå på grunn av det lille skikt. Dette trinn er betegnet som klorering I på Fig. 2A. Skiktet ble knust og delt i to fraksjoner. Den første fraksjon besto av partikler som ble holdt tilbake på en 85

mesh sikt og den annen fraksjon av partikler som passerte gjennom en 85 mesh sikt. Den første fraksjon ble derefter magnetseparert. Den magnetiske fraksjon ble igjen knust og finstoffet (-200 mesh) vraket. Fraksjonen med partikkelstørrelser mellom 85 og 200 mesh ble igjen magnetseparert. Den magnetiske del ble oppbevart for påfølgende klorering. Den annen fraksjon, dvs. fraksjonen fra reaktorskiktet med partikler under 85 mesh, ble magnetseparert. Den umagnetiske fraksjon ga ved analyse 90 vekt% TiO_2 og 2 vekt% Fe_2O_3 . Den magnetiske fraksjon sammen med den magnetiske fraksjon fra partiklene med en størrelse mellom 85 og 200 mesh ble klorert videre i 4 minutter med TiCl_4 , CO og N_2 i en mengde av 26 mmol/min. og derefter avvekslende bragt i kontakt med CO i 1 minutt og med Cl_2 i 1 minutt i en mengde av 26 mmol/min i 10 minutter. Dette trinn er betegnet som klorering II i Fig. 2B. Reaktorskiktet ble derefter redusert, avkjølt og magnetseparert. Den umagnetiske fraksjon som utgjorde sluttproduktet, ga ved analyse 95 vekt% TiO_2 og 0,1 vekt% Fe_2O_3 .

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved anrikning av titanjernmalm, f.eks. ilmenitt, hvor klor ledes gjennom et minst 0,15 m tykt fluidisert skikt av titanjernmalm ved en temperatur på 900-1100°C under reduserende betingelser og under fjernelse av jernklorider, k a r a k t e r i s e r t v e d at klor ledes gjennom et fluidisert skikt bestående av en blanding av to titanjernmalmsfraksjoner med forskjellig partikkelstørrelse og hvorav malmfraksjonen med de mindre partikler har en partikkelstørrelsesfordeling på ca. 75 vekt% -100 til +200 mesh og inneholder et tilstrekkelig antall mol titandioxyd for omsetning med antallet mol jernoxyd i malmfraksjonen med de større partikler og som har en partikkelstørrelsesfordeling på ca. 75 vekt% -60 til +100 mesh, hvorved titanforbindelsene fra malmfraksjonen med de mindre partikler i det vesentlige fullstendig erstatter jernforbindelsene i malmfraksjonen med de større partikler.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det fra skiktet kontinuerlig fjernes en strøm av materiale som deles i en magnetisk fraksjon og en umagnetisk fraksjon, hvorefter den umagnetiske fraksjon siktes til en fraksjon med store partikler og en fraksjon med små partikler hvorav fraksjonen med små partikler

blandes med den magnetiske fraksjon og blandingen tilbakeføres til skiktet sammen med en slik mengde uklorert malm at denne sammen med mengden av den magnetiske fraksjon og den umagnetiske fraksjon med små partikler tilsvarer den materialmengde som kontinuerlig fjernes fra skiktet.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 for anrikning av en titanjernmalm med høyt silikatinhold, k a r a k t e r i s e r t v e d at silikate fjernes fra malmen ved først delvis å klorere malmen, hvorefter denne fjernes fra skiktet og i rekkefølge siktes, magnetsepareres, knuses og separeres på separeringsbord, og de magnetiske andeler tilbakeføres til skiktet for videre klorering.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at finstoffene med en partikkelstørrelsesfordeling innen området -200 til +300 mesh erholdt ved separering fra den knuste magnetiske del av de større partikler med en partikkelstørrelsesfordeling på ca. 75 vekt% -60 til +85 mesh, også tilbakeføres til skiktet.

132491

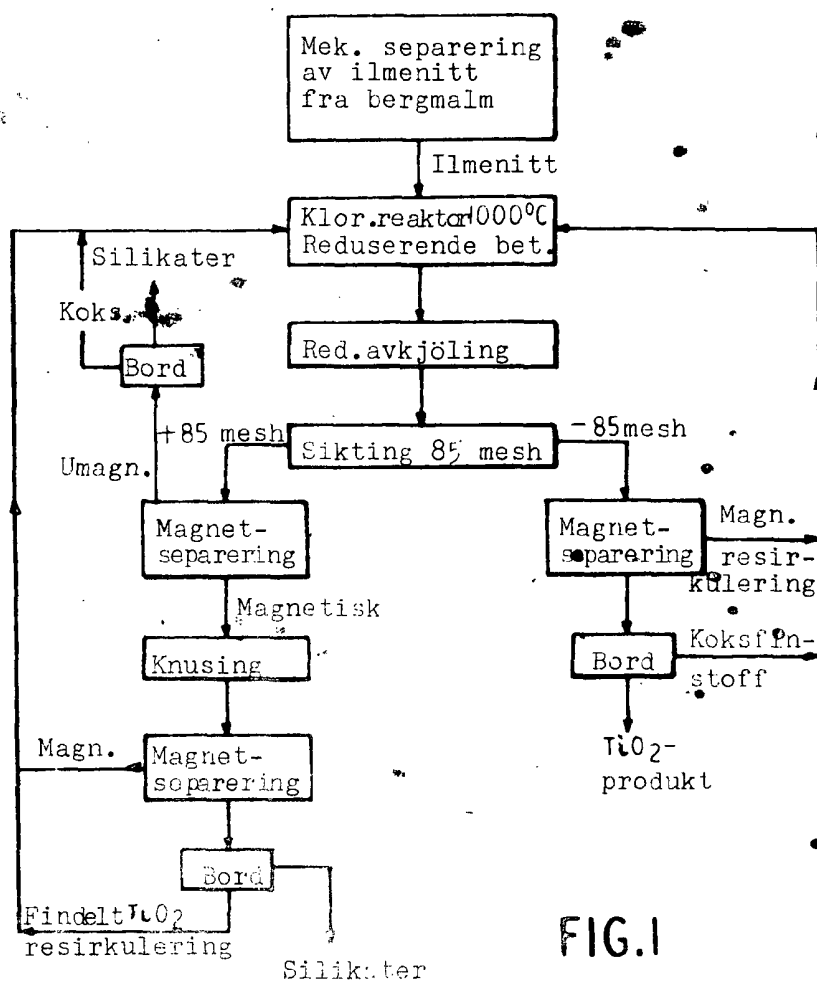


FIG.1

132491

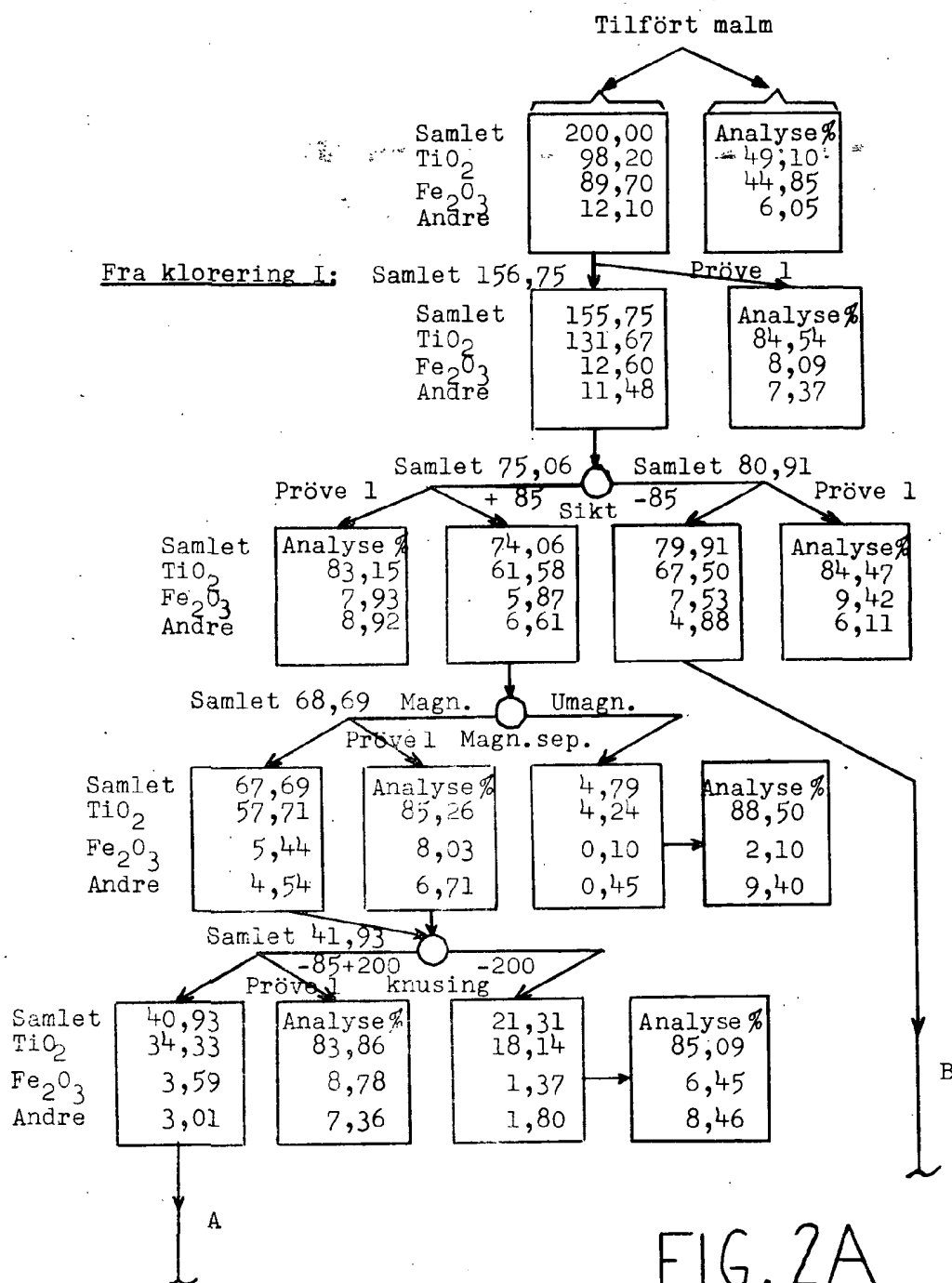


FIG. 2A

132491

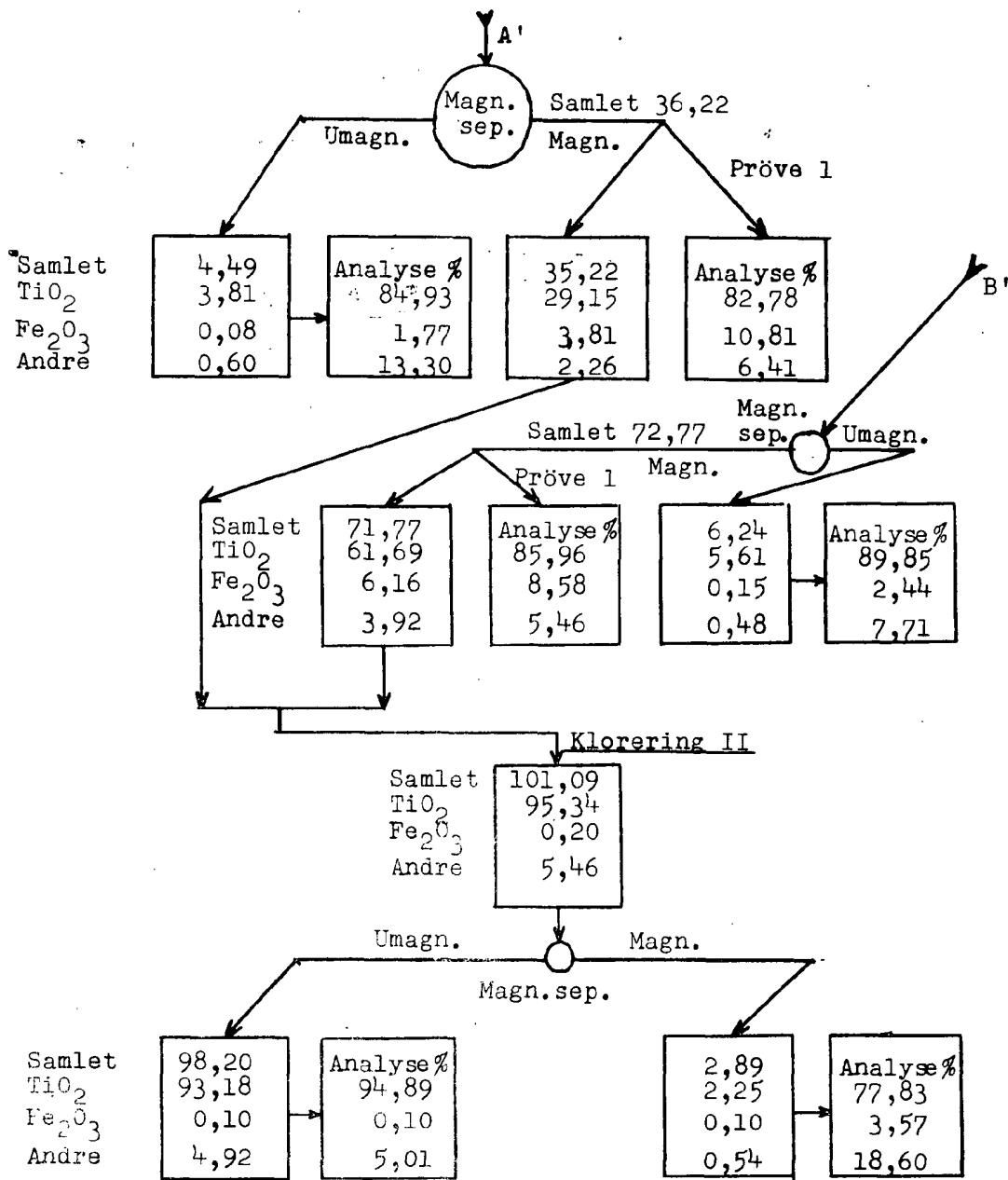


FIG. 2 B