

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130725

[C] (45) PATENT MEDDELT

29. JAN. 1975

(51) Int. Cl. C 01 g 23/04

(52) Kl. 12n-23/04

(21) Patentsøknad nr. 198/71

(22) Inngitt 20.1.1971

(23) Løpedag 20.1.1971

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 22.7.1971

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 21.10.1974

(30) Prioritet begjært fra: 21.1.1970 USA,
nr. 4563

(71)(73) WENDELL E. DUNN, INC., (a Corporation of Delaware),
1112 King Street, Wilmington,
Del., USA.

(72) Wendell E. Dunn, Jr., 12 Trelawney,
Sydney, Australia.

(74) A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg.

(54) Utvinning av TiO_2 fra TiO_2 -holdige malmer.

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av i det vesentlige jernfritt TiO_2 fra en malm som inneholder TiO_2 , jernoksyder og mindre mengder av andre metalloksyder, hvor man

a) bringer et malmskikt i kontakt med klorgass under reduserende betingelser og ved forhøyet temperatur, fortrinnsvis $700-1150^\circ\text{C}$ for oppnåelse av et delvis klorert skikt,

b) fjerner damper av jernklorid og andre metallklorider som er dannet i trinn a),

og fremgangsmåten karakteriseres ved at

1) jernoksyd- (Fe_2O_3) innholdet i malmskiktet holdes likt med eller over 5 vekts%, fortrinnsvis over 10 vekts%, at det

130725

- 2) kontinuerlig eller satsvis fjernes en del av det delvis klorerte skikt,
- 3) den uttatte del separeres i en første i det vesentlige jernfri TiO_2 produktfraksjon og en annen jernholdig fraksjon ved fysikalske midler, og
- 4) den annen fraksjon føres tilbake, alene eller blandet med frisk malm til trinn a).

Utgangsmaterialet har fortrinnsvis en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på under 20 mesh., og spesielt foretrekkes at minst 90% av malmen har en partikkelstørrelse mindre enn 75 mesh. Med prosenter mener man i det følgende vektprosenter når ikke annet sies. De reduserende betingelser i sjiktet kan tilveiebringes på forskjellige måter. Ifølge en utførelsesform inneholder sjiktet et karbonholdig reduksjonsmiddel, fortrinnsvis i en mengde på 2-33 %, spesielt ca. 10%, basert på sjiktets vekt, f.eks. koks (fra petroleum eller kull), trekull, carbon black eller lignende. Ifølge en annen utførelsesform blandes klor med karbon mono-oksyd, hvorved det molare forholdet CO til Cl_2 fortrinnsvis ligger i området 0,9:1 til 10:1, spesielt 0,9:1 til 1,6:1. Fortrinnsvis bør en tilstrekkelig mengde CO være nærværende for derved å sikre reaksjonen med det ved kloreringen av metalloksydene frigitte oksygenet, og mengden Cl_2 bør fortrinnsvis være slik at Cl_2 -gassen fullstendig forbrukes i malmsjiktet. Fortrinnsvis får klorgassen eller blandingen av karbon mono-oksyd og klor passere gjennom malmsjiktet med en hastighet som er tilstrekkelig til å fluidisere sjiktet, men som er utilstrekkelig med hensyn til å rive med andre partikler fra sjiktet, f.eks. en hastighet fra 5,8 til 61, fortrinnsvis 5,8 til 38 cm/sek. Den optimale gasshastigheten vil naturligvis bero på sjiktets tykkelse som er fortrinnsvis 3-150 cm, spesielt 3 til 30 cm. Gasshastigheten er fortrinnsvis slik at den varme gasstrømmens hastighet gjennom reaktoren er ca. 7,6 cm/sek. Sjikttemperaturen er fortrinnsvis 700-1150°C, spesielt 950-1050°C, og denne temperatur kan holdes ved at man forvarmer reaktantene og/eller ved å tilføre malmsjiktet

en mindre mengde luft eller oksygen. Den partielt klorerte malmen som fjernes i trinn (c) kjøles fortrinnsvis i reduserende atmosfære, f.eks. i karbon-mono-oksyd eller metan for separasjonstrinnet (d). Ved egnet regulering av resykliserings-hastigheten holdes Fe_2O_3 -konsentrasjonen fortrinnsvis over 5%, spesielt over 10%, f.eks. ved 12% for å unngå et større tap av TiCl_4 . Fremgangsmåten utføres fortrinnsvis kontinuerlig med fersk malm, som tilsettes i et slikt mengdeforhold at et konstant sjiktnivå kan holdes, men fremgangsmåten kan også gjennomføres satsvis. Den gjennomsnittlige oppholdstiden er ca. 3 min., og hele sjiktvolumet erstattes i gjennomsnitt en gang hvert 10.min.

Kjente fremgangsmåter ved oppredning av ferrotitan-malmer gir et TiO_2 -produkt, som har overskuddsmengder av finmalm og/eller avfall av titanmengder når den ønskede lave jerngehalten (f.eks. mindre enn 0,5% Fe_2O_3) er oppnådd. Nærværende fremgangsmåte er vesentlig bedre enn kjente fremgangsmåter, og gir overraskende et produkt som inneholder 95-98% TiO_2 , 0,1 - 0,5% jernoksyd og mindre mengder (vanligvis mindre enn 0,2% eller 0,1 %) av andre klorerte metalloksyder, -gjenværende ikke-klorerte silikater og andre materialer. Vanligvis er produktet hvitt til lys gult, med en overflate på 0,1 - 0,5 m^2/g , absorberer ikke H_2O og binder heller ikke hydroksydgrupper. Det er anvendbart f.eks. ved fremstilling av TiO_2 -pigmenter, videre som fyllstoff og som fluks-materiale ved sveising.

Den partielle kloreringen kan utføres i en vilkårlig egnet varme- og korrosjons-resistent gass/fast-stoff-reaktor, f.eks. en reaktor som er utstyrt med en fritte-skive eller perforert plate som underdel der klorgassen innføres.

Når utgangsmalmen inneholder kalsium, hvilken omdannes til CaCl_2 og som ikke fordampes, er den jernfrie TiO_2 -fraksjonen fortrinnsvis gjenstand for et utlutnings-trinn fulgt av tørking.

EKSEMPEL 1

Apparaturen omfatter en internt oppvarmet reaktor på 5 cm inner-diameter, som er utstyrt med en perforert silika-skive i

bunnen og sideåpninger 7,6 cm og 25,4 cm over skiven. Reaktor-temperaturen er 1000°C . En blanding av Cl_2 (2,62 g mol/time) og CO (4,03 g mol/time) innføres gjennom skiven og forårsaker en livlig fluidisering, hvorved overflatest hastigheten er 9,75 cm/sek. og uten at partikler medrives. Ilmenitt (462 g/time) og resyklisert produkt (530 g/time) innføres på toppen av reaktoren. Partielt klorert materiale fjernes fra den understen sideåpningen og kjøles i en reduserende atmosfære og separeres deretter på magnetisk vei. Ved likevekt inneholder den ikke-magnetiske fraksjonen 95% TiO_2 , mindre enn 0,5% Fe_2O_3 og mindre enn 0,1% MgO. Ved kloreringen får man 90% FeCl_2 og 10% FeCl_3 som jernklorid-produkter, TiCl_4 -tapet er ikke mer enn 5 %.

EKSEMPEL 2

Apparaturen er den samme som i eksempel 1 og temperaturen er 1050°C . Sjøktet inneholder 10% petroleumskoks. En blanding av Cl_2 (1,61 g mol/time) og N_2 (3,2 g mol/time) får passere gjennom skiven, hvorved overflate-gass-hastigheten blir 7,6 cm/sek. Ilmenitt (200 g/time), koks (20 g/time) og resyklisert produkt (645 g/time), og som inneholder ca. 15% Fe_2O_3 , FeO og Fe, tilføres toppen av reaktoren. Det partielt klorerte materialet kjøles i en CO-atmosfære og separeres magnetisk. Magnetfraksjonen inneholder partikler med et Fe_2O_3 -innhold på mer enn 0,5 %. Koksen i den ikke-magnetiske fraksjonen kan separeres, f.eks. ved hjelp av en luftblandings-anordning og produktet inneholder 95% TiO_2 og mindre enn 0,1% MgO. Når malmsjøktet inneholder karbonholdig materiale forblir ethvert overskudd av dette materialet i den jernfrie TiO_2 -produktfraksjonen fra trinn (d), men kan med letthet separeres fra dette produkt, f.eks. ved hjelp av luft eller densitetsklassifisering, og gir derved det ønskede TiO_2 -produktet. Reduksjonsbetingelsene i trinn (a) kan tilveiebringes ved kombinert bruk av et karbonholdig reduksjonsmiddel og karbon mono-oksyd, hvorved begge anvendes som tidligere beskrevet.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av i det vesentlige jernfritt TiO_2 fra en malm som inneholder TiO_2 , jernoksyder og mindre mengder av andre metalloksyder, hvor man

a) bringer et malmskikt i kontakt med klorgass under reduserende betingelser og ved en forhøyet temperatur, fortrinnsvis $700 - 1150^\circ\text{C}$ for oppnåelse av et delvis klorert skikt,

b) fjerner damper av jernklorid og andre metallklorider som er dannet i trinn a),

k a r a k t e r i s e r t v e d a t

1) jernoksyd- (Fe_2O_3) innholdet i malmskiktet holdes likt med eller over 5 vekts%, fortrinnsvis over 10 vekts%, at det

2) kontinuerlig eller satsvis fjernes en del av det delvis klorerte skikt,

3) den uttatte del separeres i en først i det vesentlige jernfri TiO_2 produktfraksjon og en annen jernholdig fraksjon ved fysikalske midler, og

4) den annen fraksjon føres tilbake, alene eller blandet med frisk malm til trinn a).

2. Fremgangsmåte etter krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t separeringen 3) utføres med magnetiske midler.

3. Fremgangsmåte etter krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den delvis klorerte malm som tas ut i 2) kjøles i en reduserende atmosfære før separeringen 3).

4. Fremgangsmåte etter krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d a t som reduserende atmosfære anvendes en metan- eller karbonmonoksydatmosfære.