



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132730

(51) Int. Cl.² C 22 B 34/12, C 22 B 3/00

(21) Patentsøknad nr. 4836/71

(22) Inngitt 27.12.71

(23) Løpedag 27.12.71

(41) Alment tilgjengelig fra 03.10.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.09.75

(30) Prioritet begjært 02.04.71, Storbritannia, nr. 8580/71

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for foredling av ilmenit.

(71)(73) Søker/Patenthaver
BRITISH TITAN LIMITED,
Haverton Hill Road, Billingham,
Teesside, England.

(72) Oppfinner
MARSHALL, Jefferson, Fairfield, Stockton-on-Tees,
Teesside, MacMAHON, David Malcolm, Eaglescliffe,
County Durham, England.

(74) Fullmektig
Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
Norsk patent nr. 126998 (12n-23/00)
BRD off. skrift nr. 2005832 (12n-23/04)
US patent nr. 3193376 (75-2), 3457037 (23-202)

132730

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for foredling av massiv ilmenitt som har vært underkastet finknusing.

Det er for fremstilling av pigmentært titandioksyd ved den såkalte "sulfat"-prosessen nødvendig at man som utgangsmaterial anvender et findelt titanholdig material som er løselig i konsentrert svovelsyre. Naturlig forekommende avleiringer av ilmenitt ("beach sand ilmenite") anvendes vanlig som et slikt utgangsmaterial etter at de har vært underkastet mekanisk separasjon ved f.eks. gravitasjonsmessige, magnetiske og/eller elektrostatiske metoder. Et material av denne type har vanlig bare et titaninnhold, uttrykt som TiO_2 , i området 53-60 vektprosent.

Det er meget ønskelig å kunne fremstille et utgangsmaterial som inneholder en større mengde titan, men ved produksjon av et slikt material er det bestandig en fare for å nedsette løseligheten av materialet i konsentrert svovelsyre og/eller å fremstille et material som når det utsettes for svovelsyre, gir en vandig løsning av titansulfat hvorfra de uoppløselige forurensninger avsetter seg sakte eller overhodet ikke.

Det er et formål for foreliggende oppfinnelse å fremskaffe et material som inneholder en større mengde titan enn den nevnte type av ilmenitt (etter mekaniske separasjonstrinn), som har en brukbar løselighet i svovelsyre og som når det utsettes for svovelsyre gir en vandig løsning hvorfra de uoppløselige forurensninger avsetter seg med godtagbar hastighet.

132730

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for foredling av ilmenitt, hvor en finknust, massiv ilmenitt med midlere partikkelstørrelse under $355\text{ }\mu\text{m}$ og fortrinnsvis under $110\text{ }\mu\text{m}$ ved forhøyet temperatur ekstraheres med en vandig saltsyreløsning med konsentrasjon 5 - 12 vektprosent, fortrinnsvis 8 - 10 vektprosent, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at ekstraherte material ekstraheres på nytt ved forhøyet temperatur, fortrinnsvis ved en temperatur over 100°C , med en vandig saltsyreløsning med konsentrasjon 15-- 25 vektprosent, fortrinnsvis 18 - 22 vektprosent inntil titaninnholdet, uttrykt som TiO_2 , i materialet (bestemt etter tørking ved 105°C til konstant vekt) er på 70 til 80 vektprosent, fortrinnsvis 73 - 76 vektprosent, hvorefter materialet vaskes med en fortynnet vandig svovelsyreløsning og tilslutt tørres ved forhøyet temperatur.

Disse og andre trekk ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Ved betegnelsen "massiv ilmenitt" som anvendt i denne fremstilling menes ilmenitt oppnådd direkte fra eruptiv-bergarter i motsetning til ilmenitt oppnådd fra sedimentære avsetninger (som har vært utsatt for geologiske prosesser som bevirker endringer i de kjemiske og fysiske egenskaper for den eruptive ilmenitt hvorfra de sedimentære avsetninger skriver seg). Massiv ilmenitt kan inneholde fra omtrent 15 - 50 vektprosent titan, uttrykt som TiO_2 , og fra 30 - 60 vektprosent jern, uttrykt som Fe.

En brukbar løselighet i svovelsyre for produktene erholdt ved den foreliggende fremgangsmåte er definisjonsmessig at ikke mer enn 2 vektprosent av produktet er uoppløselig i 70 vektprosent eller sterkere svovelsyre etter en periode på 2 timer ved kokepunktet for blandingen.

132730

En brukbar avsetningshastighet for produktet er definisjonsmessig minst 1 cm/minutt i den dannede oppløsning når det foredlete material er tilfredsstillende oppsluttet med svovelsyre, oppløst til å danne en sur titansulfatløsning og behandlet med et passende organisk flokkuleringsmiddel.

Den massive ilmenitt finknuses til en midlere partikkelstørrelse på mindre enn 355 μm og underkastes vanlig mekanisk separasjon, f.eks. ved gravitasjonsmessige, magnetiske og/eller elektrostatiske separasjonsmetoder for å fjerne distinkte forurensninger.

Det foretrekkes at det finknuste material har en midlere partikkelstørrelse på ikke over 110 μm .

Dette material blandes så med vandig saltsyre med konsentrasjon på 5 - 12%, og fortrinnsvis i området 8 - 10 vektprosent.

Den mengde syre som brukes er passende 60 - 70% av den stökiometriske mengde (basert på mengden av syrelöselige forurensninger, f.eks. jern, magnesium, mangan og/eller kalsium, som er tilstede i det material som skal ekstraheres).

Det förste ekstraksjonstrinn utföres ved förhöyet temperatur, fortrinnsvis over 100°C, og særlig ved kokepunktet for blandingen under det herskende atmosfæretrykk, normalt omkring 105°C. Varigheten for ekstraksjonstrinnet er fortrinnsvis i området 30 - 90 minutter, f.eks. omtrent 60 minutter, hvorefter det delvis ekstraherte faststoff separeres fra den vandige syre.

Det andre ekstraksjonstrinn gjennomföres med vandig saltsyre ved en konsentrasjon i området 15 - 25%, og spesielt i området 18 - 22 vektprosent, i et lenger tidsrom, og vanlig ved en noe höyere temperatur, f.eks. omtrent 110°C, enn i det förste ekstraksjonstrinn. F.eks. gjennomföres det andre ekstraksjonstrinn vanlig i löpet av 3 - 7 timer og fortrinnsvis i löpet av 3½ - 4½ time. Den mengde syre som brukes er fortrinnsvis i

132730

området 130 - 150%, og fortrinnsvis omtrent 140% av den stökiometriske mengde (basert på mengden av syreløselige forurensninger som f.eks. jern, magnesium, mangan og/eller kalsium som opprinnelig var tilstede i den massive ilmenitt, d.v.s. for det første ekstraksjonstrinn.

Det andre ekstraksjonstrinn gjennomføres inntil det dannes et material som i tørr tilstand har et titaninnhold, uttrykt som TiO_2 , på mellom 70 og 80%, og fortrinnsvis mellom 73 og 76 vektprosent. Materialet tørres til konstant vekt med $105^{\circ}C$ for beregning av titaninnholdet på denne basis.

Når det andre ekstraksjonstrinn er fullført, isoleres det faste ekstraherte material. Det er funnet nødvendig å vaske materialet med fortynnet vandig svovelsyre, f.eks. med omtrent 1% volumstyrke for det bringes i kontakt med vann, for å sikre at materialet ikke peptiseres når det deretter bringes i kontakt med vann slik at man unngår et tap av titan.

Saltsyren fra det andre trinn anvendes med fordel i det første trinn av ekstraksjonen av den neste mengde fri, ikke ekstrahert, finknust massiv ilmenitt.

Etter vasking med fortynnet svovelsyre kan det faste ekstraherte material vaskes med vann for tørringen, fordelaktig ved en temperatur på over $100^{\circ}C$ eller noe mer for å gi et produkt inneholdende mellom 70 og 80%, fortrinnsvis mellom 73 og 76% titan, uttrykt som TiO_2 , som lett angripes av konsentrert svovelsyre under betingelsene for sulfatprosessen til å gi en masse som lett kan løses i vann og/eller fortynnet svovelsyre under de normale betingelser for sulfatprosessen for å gi en løsning av titansulfat hvorfra uoppløselige forurensninger avsettes med brukbar hastighet, om nødvendig etter tilsetning av et flokkuleringsmiddel, til å gi en løsning som er særlig egnet for hydrolyse til hydratisert titandioksyd-slam. Om ønsket kan titansulfatløsningen utsettes for velkjente prosesser

som f.eks. klaring, reduksjon og/eller konsentrasjon før hydrolysen.

Den massive ilmenitt males meget fint for ekstraksjonen, inntil den har en midlere partikkelstørrelse under $355\text{ }\mu\text{m}$ og fordelaktig under $110\text{ }\mu\text{m}$. Under disse forhold gjennomføres det første og annet ekstraksjonstrinn fordelaktig ved en noe lavere temperatur, f.eks. i området $85 - 100^{\circ}\text{C}$ og fortrinnsvis ved $95 - 100^{\circ}\text{C}$ og i en vesentlig lengre periode, i det minste i det annet ekstraksjonstrinn. En total ekstraksjonsperiode på $5 - 8$ timer og fortrinnsvis omtrent 7 timer, foretrekkes ved denne utførelsesform for oppfinnelsen.

Ekstraksjon av ilmenitten for å gi et tørret material inneholdende mer enn 80% titan, uttrykt som TiO_2 , er blitt funnet å gi et material som er vanskelig å oppslutte ved den normalt anvendte porsjonsvise sulfatprosess, ved at denne under slike betingelser gir en uaksepterbar stor uoppsluttet rest. Det er mulig at oppslutningen av dette material kan forbedres ved å heve temperaturen for oppslutningen, men vanskelighetene med tilførsel av tilstrekkelig varme til oppsluttingsbeholderen for å oppnå en øket oppslutningstemperatur er store, særlig på bakgrunn av de konstruksjonsmessige og materialmessige forhold ved konstruksjonen av oppsluttingsbeholdere.

De følgende eksempler viser utførelsesformer for oppfinnelsen.

Eksempel 1.

Utgangsmaterialet var en finknust, massiv norsk ilmenitt med en midlere partikkelstørrelse under $355\text{ }\mu\text{m}$ og inneholdende $45,1\%$ titan, uttrykt som TiO_2 , $11,3\%$ ferri-jern, uttrykt som Fe_2O_3 , $34,5\%$ ferro-jern, uttrykt som FeO , og 5% magnesium, uttrykt som MgO . Et halv tonn av dette material ble ekstrahert i en beholder med ampkappe og røreverk med 64% av den stökiometriske mengde 10% vektmessig vandig saltsyre ved 105°C

132730

i en time. Faststoffene fikk avsette seg og den overliggende væske ble avsuget før faststoffene ble blandet med 22% (vektprosent) HCl slik at den resulterende væske inneholdt 140% av den stökiometriske mengde av den 20% (vektprosent) saltsyre. Blandingen ble så oppvarmet til 110°C med omröring i 3½ time.

Faststoffene ble sluppet ut i en klaringstank utstyrt med röreverk og inneholdende kjölevann. Volumet ble innstilt til 2 m³ med vann og 1 liter av et vanlig anvendt kationisk organisk flokkuleringsmiddel ("MAGNAFLOC R140") inneholdende 5 g/l ble tilsatt. Faststoffene fikk avsette seg og overliggende væske ble helt av til omtrent 15% av det opprinnelige volum. Volumet ble igjen innstilt til det opprinnelige nivå med tilstrekkelig fortynnet vandig svovelsyre, til å gi en endelig konsentrasjon på 1% (volumprosent) H₂SO₄ og væsken ble helt av. Dette trinn ble gjentatt en gang under anvendelse av tilsvarende mengder H₂SO₄ og to ganger med vann. De vaskede faststoffer ble isolert og törret ved 105°C til konstant vekt og de inneholdt da 73% titan, uttrykt som TiO₂. Ved kalsinering ved 800°C var det et vekttap på 2,5% og sluttproduktet inneholdt 0,075% klorid-ioner.

Eksempel 2.

Massiv norsk ilmenitt med en midlere partikkelstörrelse under 355 µm ble malt inntil den ga en 13,8% rest på en standard 325 U.S.S-sikt (normal vidde på åpningene 44 µm).

Materialet ble ekstrahert med 10% (vektprosent) vandig salt-syre i en mengde tilsvarende 64% av den stökiometriske mengde og så med 20% vandig saltsyre i 140% stökiometrisk overskudd. Begge trinn ble gjennomfört ved 100°C, og det förste trinn varte i en time og det annet i syv timer. Materialet ble frafiltrert, oppslemmet på nytt med 1% (volum-prosent) vandig svovelsyre, filtrert og pånytt oppslemmet med vann, filtrert og vasket to ganger på filtret för törning ved 105°C.

132730

Det tørrede material inneholdt 77,8% titan, uttrykt som TiO_2 , og dets glødetap ved 800°C var 5,4%.

PATENTKRAV.

1. Fremgangsmåte for foredling av ilmenitt, hvor

en finknust, massiv ilmenitt med midlere partikkelstørrelse under $355\ \mu\text{m}$ og fortrinnsvis under $110\ \mu\text{m}$ ved forhøyet temperatur ekstraheres med en vandig saltsyreløsning med konsentrasjon 5 - 12 vektprosent, fortrinnsvis 8 - 10 vektprosent, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ekstraherte material ekstraheres på nytt ved forhøyet temperatur, fortrinnsvis ved en temperatur over 100°C , med en vandig saltsyreløsning med konsentrasjon 15 - 25 vektprosent, fortrinnsvis 18 - 22 vektprosent inntil titaninnholdet, uttrykt som TiO_2 , i materialet (bestemt etter tørking ved 105°C til konstant vekt) er på 70 til 80 vektprosent, fortrinnsvis 73 - 76 vektprosent, hvorefter materialet vaskes med en fortynnet vandig svovelsyreløsning og tilslutt tørres ved forhøyet temperatur.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det andre ekstraksjonstrinn gjennomføres ved en høyere temperatur og i et lengre tidsrom enn det første ekstraksjonstrinn.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 og 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det i det andre ekstraksjonstrinn anvendes en saltsyremengde på 130 - 150% av den stökiometriske mengde regnet på mengden av syrelöselige forurensninger som opprinnelig var tilstede i ilmenitten.

4. Fremgangsmåten som angitt i krav 1 - 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det ekstraherte material för törkingen vaskes med 1 volumprosent vandig svovelsyre.