



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64653

C (45) Patentti myönnetty 10.10.1983
Patent meddelat

(51) Kv. 3³/Int. Cl. 3 C 22 B 34/00 // C 22 B 34/12,
34/22

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patenttihakemus — Patentansöknings

810141

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag

19.01.81

(23) Aikupäivä — Giltighetsdag

19.01.81

(41) Tulnut julkiseksi — Blivit offentlig

20.07.82

(44) Nähtäväksi panon ja kuul. julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad

31.08.83

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

(71) Outokumpu Oy, Outokumpu, FI; Töölönkatu 4, 00100 Helsinki 10,
Suomi-Finland(FI)

(72) Frans Heikki Tuovinen, Ulvila, Seppo Olavi Heimala, Pori,
Helge Johannes Krogerus, Pori, Suomi-Finland(FI)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä oksidisten, vanadiinipitoisten titaanimalmien hyödyntä-
miseksi — Förfarande för utnyttjande av oxidiska, vanadinhaltiga
titanmalmer

(57) Tiivistelmä

Menetelmä oksidisten, vanadiinipitoisten titaanimalmien hyödyntämiseksi pelkistämällä lähtöaine siten, että se pysyy kiinteässä tilassa, jolloin saadaan magneettinen rautafraktio, epämagneettinen rautasulfidifraktio, joka sisältää vanadiinin ja kuonafraktio, joka sisältää titaanin.

(57) Sammandrag

Förfarande för utnyttjande av oxidiska, vanadinhaltiga titanmalmer genom att reducera utgångsämnet så, att det förblir i fast tillstånd, varvid erhålles en magnetisk järnfraktion, en omagnetisk järnsulfidfraktion, som innehåller vanadinet, och en slaggfraktion, som innehåller titanet.

Menetelmä oksidisten, vanadiinipitoisten titaanimalmien hyödyntämiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää oksidisten, vanadiinipitoisten titaanimalmien hyödyntämiseksi ja aivan erityisesti menetelmää, jossa sekä vanadiini, rauta että myös titaani saadaan hyödynnettävään muotoon.

Tunnetulla menetelmällä oksidisten vanadiinipitoisten titaanimalmien hyödyntämiseksi vanadiini voidaan ottaa talteen alkalipasutuksella ja sitä seuraavalla uutolla. Tällöin kuitenkin sivutuotteena saatava rautamalmi on käyttökelvotonta korkean titaanidioksidipitoisuuden vuoksi.

Toisessa tunnetussa menetelmässä vanadiini saadaan talteen raakarautaan, josta se voidaan kuonata kalsiumvanadaattina ja käyttää vanadiinipentoksidin valmistukseen tai ferrovanadiinin raaka-aineena. Tässä tapauksessa rauta saadaan hyödynnettyä vanadiinin avulla, mutta titaanidioksidi menetetään raakaraudan hylkykuonaan.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tekniikan tason mukaisissa menetelmissä esiintyvät epäkohdat ja aikaansaada menetelmä, jossa oksidisista vanadiinipitoisista titaanimalmeista saadaan kaikki päämetallikomponentit, rauta, vanadiini ja titaani, hyödynnettävään muotoon, joko metalli-, metallisulfidi- tai metallioksidimuodossa. Metallioksidi voidaan edelleen muuttaa siinänsä tunnetuin menetelmin metalliseen muotoon.

Keksinnölle on tunnusomaista, mitä päävaatimuksessa esitetään.

Oksidinen vanadiinipitoinen titaanimalmi pelkistetään keksinnön mukaisesti rumpu-uunissa tai vastaavassa koksin, kuonanmuodostajan ja rikkipitoisen materiaalin (FeS_2 , FeS , CaSO_4) sekä tarvittavien lisäaineiden kanssa kiinteässä tilassa siten, että muodostuu raakarauta-agglomeroitituotteita, ei-magneettinen vanadiinipitoinen rautasulfidi sekä TiO_2 -pitoinen kuonafaasi, jossa TiO_2 esiintyy puhtaana TiO_2 :na ja/tai CaTiO_3 :na. Lisäksi syntyy sivukivenä kalsium-alumiinisilikaatti, jonka erotuksen myötä TiO_2 -pitoisuus kuonafaasissa nousee riittävän korkeaksi edelleenjalostusta varten.

Vanadiinin saamiseksi keksinnön mukaisesti epämagneettiseen rautasulfidifaasiin on prosessiolosuhteet säädettävä sellaiseksi, että syntyvästä rautasulfidista tulee epämagneettista. Vanadiinipitoisen rautasulfidin (Fe , V)S magneettisuutta ja epämagneettisuutta voidaan säätää lähes kaikilla prosessimuuttujilla (rikkipaine, jäähdytysnopeus). Eräs kätevä tapa on käyttää pientä fosforipitoisen aineen lisäystä, joka edesauttaa epämagneettisen (Fe , V)(S, P) kiinteäliuoksen muodostumista. Toisaalta fosforipitoinen aine on systeemissä eduksi, jos käsitellyssä materiaalissa mahdollisesti olevat wolframi ja/tai molybdeeni halutaan vanadiinin lisäksi epämagneettiseen sulfidifaasiin.

Pelkistyksen jälkeen suoritetaan tuotteelle murskaus ja jauhatus magneettierotusta varten. Siksi on edullista suorittaa mahdollisimman pitkälle viety puhtaaksierotus, jolloin tuotteessa olevat eri faasit pyritään jauhamaan eri rakeisiin.

Magneettierotuksesta saatavaa epämagneettista fraktiota, jossa vanadiini on rautasulfidiin liuenneena ja rautasulfidi on mm. vanadiinin ansiosta stabiili epämagneettinen sulfidi, vanadiini saadaan sulfidivaahdotuksella eroon titaanidioksidipitoisesta kuonafaasista. Erottamalla

kalsium-alumiini-silikaattifaasi vaahdottamalla tai ominaispainoeroon perustuvalla menetelmällä saadaan titaanidioksidipitoisuus riittävän korkeaksi edelleenjalostusta varten.

Toinen keksinnön edullinen sovellutusmuoto vanadiinin talteenottamiseksi on käyttää sinänsä tunnettuja ammoniumioni- tai alkaliliuotusmenetelmiä. Tällöin vanadiiniliuotus on mahdollista tehdä joko heti pelkistyskäsittelyn jälkeen ilman magneettierotusta, jolloin metallinen rauta ja TiO_2 -pitoiset faasit menevät inertteinä prosessin läpi, tai magneettierotuksen jälkeen, jolloin TiO_2 -pitoiset faasit menevät inertteinä läpi hapettavan vanadiiniliuotuksen. Liuotusmenetelmän käyttäminen vanadiinin talteenottamiseksi on sikälikin edullista, ettei se vaadi niin tarkkaa puhtaaksijauhatusta kuin vaahdotusmenetelmä.

Liuotuksen tuloksena saatava alkali- tai ammoniumvanadaattiliuos puhdistetaan esim. SiO_2 :sta Al^{3+} -suolalisäyksellä yhdessä pH-säädön avulla. Puhdistetusta vanadiinipentoksidiliuoksesta vanadiini saadaan talteen parhaiten säätämällä pH:ta ja ammoniumionipitoisuutta. Suorittamalla liuotus alkalisella puolella ja saostus happamella puolella saadaan syntymään tehokkaasti puhdistettu vanadiinipentoksidituote. Jos liuotuksessa on mukana esim. wolframi- ja/tai molybdeenipitoista faasia, on vanadiinipentoksidisaostuksen ohella käyttökelpoinen myös neste-neste-uutto.

Suorittamalla pelkistystuotteen metallifaasin erotus vanadiini ja/tai (W,Mo)-liuotuksen jälkeen voidaan käyttää samaa magneettikentän suuruutta kuin heti pelkistysmenettelyn jälkeen suoritettavassa magneettierotuksessa, koska liuotuksessa syntyy metallifaasin pinnalle vain ohut oksidikerros. Magneettierotuksesta saatua metallifaasia voidaan sellaisenaan käyttää terästeollisuuden raaka-aineena.

Vanadiinin talteenottaminen vaahdotussovellutusmuotoa käyttäen tapahtuu sinänsä tunnetulla tavalla muodostamalla sulfidien pintaan metalliksantaattiyhdiste ja/tai vastaava fosforiyhdiste sekä puhaltamalla sulfidi ilmalla vaahtokerrokseen muun aineksen jäädessä hydrofiilisenä vaahtotuskennon lietteeseen.

Silikaattiaineksestä kokonaan tai osittain erotettua TiO_2 -pitoista faasia voidaan käyttää metallotermiseen ferrotitaanin valmistukseen. Erotusterävyiden säädöllä saadaan sopiva kuonakokoomus edullisesti valmiina, eikä mitään lisäaineita tarvita. Edelleen TiO_2 -pitoista faasia voidaan käyttää TiO_2 -pigmentin valmistukseen suoraan sinänsä tunnetuilla tavoilla.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan myös käyttää sellaisille malmeille, joissa raudan lisäksi pääkomponenttina on mangaani ja/tai kromi. Lisäksi titaani on korvattavissa osittain tai kokonaan keksinnön mukaisessa menetelmässä vastaavasti käyttäytvällä zirkoniumilla.

Esimerkki

Keksinnön mukaisella menetelmällä käsiteltiin titaani-vanadiini-lateriittia, jonka alkukokoomus oli seuraava:

	<u>Paino-%</u>
Fe	49,1
TiO_2	20,0
V	0,38
Al_2O_3	4,0
MgO	0,09
CuO	0,03
SiO_2	2,6
Ni	0,007
P	0,48
Zn	0,03
S	0,01
C	0,07
haiht.	3,0

Pelkistysuuniin syötettiin seuraavat määrät eri komponentteja:

Lateriitti	100 paino-osaa
Koksi	16,7 paino-osaa
Poltettu kalkki	9,6 paino-osaa
CaSO ₄	12,8 paino-osaa

Reaktiolämpötila pelkistyksessä oli 1250-1350°C ja reaktio-aika 2 h. Saadussa pelkistystuotteessa vanadiinipitoisuus rautasulfidissa oli 2,7 paino-% ja vanadiinin saanti tähän faasiin 81 %. Vanadiinista saatiin magneettierotuksessa epämagneettiseen $\text{Fe}_{1-x}\text{S} + \text{Fe}_3\text{P} + \text{TiO}_2 + \text{CaTiO}_3$ + anortiitti-fraktioon 82 %. Vastaavasti TiO_2 :n saanti tähän fraktioon oli 95,3 %. Raudan saanti magneettiseen metallifaasiin oli puolestaan 88 % ja rautapitoisuus tässä faasissa 93 paino-%. Rautaa voidaan siten käyttää sellaisenaan terästeollisuuden raaka-aineena. Epämagneettista fraktiota liuotettiin hapettaen Na_2CO_3 -liuoksessa lämpötilassa 150°C 5 h:n ajan väkevänä lietteenä, jossa kiintoainepitoisuus oli 40 %. Vanadiinin saanti liuotuksessa oli 76 % laskien alkuperäisestä titaani-vanadiini-lateriitissa olleesta määrästä. Saadun liuoksen pH säädettiin arvoon 8,0 ja siihen lisättiin kidevedellistä alumiinisulfaattia $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ piidioksidin saostamiseksi. Näin muodostuneeseen liuokseen lisättiin ammoniumsulfaattia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sekä pH laskettiin arvoon 2,0. Tällöin saostunut vanadiinipentoksidi oli laadultaan hyvää ja lopulliseksi vanadiinisaanniksi tuli 75 %. Liuotuksessa muodostunut TiO_2 -rikas faasi oli käyttökelpoista TiO_2 -pigmenttituotannon raaka-aineeksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä oksidisten vanadiinipitoisten titaanimalmien hyödyntämiseksi ja metallikomponenttien, rauta, vanadiini ja titaani, talteensaamiseksi erikseen hyödynnettävään muotoon, t u n n e t t u siitä, että malmi ensin pelkistetään kuona-aineen ja rikki-pitoisen materiaalin läsnäollessa kiinteässä tilassa lämpötilassa 1200-1450°C, jolloin saadaan syntymään raudan talteensaamiselle edullinen raakarauta-agglomeroitituote, vanadiinin talteensaamiselle edullinen epämagneettinen rautasulfidifaasi ja titaanin talteensaamiselle edullinen titaanidioksidipitoinen kuonafaasi sekä lisäksi maa-alkali-metallialumiinisilikaattinen sivukivi, ja että pelkistyksen jälkeen suoritetaan jäähdytetylle tuotteelle murskaus ja jauhatus eri faasien erottamiseksi toisistaan fysikaalisin ja märkäkemiallisin menetelmin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epämagneettisen rautasulfidifaasin syntymiseksi käytetään fosforipitoista lisäainetta.
3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eri faasit erotetaan toisistaan fysikaalisesti magneettierotusta hyväksi käyttäen.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vanadiini saadaan talteen epämagneettisesta rautasulfidifaasista vaahdottamalla ja titaani ominaispainoeroon perustuvilla menetelmillä.
5. Patenttivaatimusten 1, 2 ja 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vanadiini saadaan talteen epämagneettisesta rautasulfidifaasista ammoniumioni- ja alkali-liuotusmenetelmää hyväksi käyttäen ja titaani ominaispainoeroon perustuvilla menetelmillä.
6. Patenttivaatimusten 1, 2 ja 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistimenä käytetään koksia, kivihiiltä ja/tai ruskohiiltä.

Patentkrav

1. Förfarande för utnyttjande av oxidiska vanadinhaltiga titanmalmer och återvinning av metallkomponenterna, järn, vanadin och titan i separat utnyttjbar form, k ä n n e t e c k n a t av att malmen först reduceras i närvaro av ett slaggämne och ett svavelhaltigt material i fast form vid temperaturen 1200-1450°C, varvid åstadkommes en råjärn- agglomeriseringsprodukt som är fördelaktig för järnåtervinning, en omagnetisk järnsulfidfas som är fördelaktig för återvinning av vanadin och en titandioxidhaltig slaggfas som är fördelaktig för återvinning av titan samt dessutom en jordalkalimetallaluminiumsilikatisk sidosten och att efter reduktionen krossas den kylda produkten och mals för att separera de olika faserna från varandra medelst fysikaliska eller våtkemikaliska förfaranden.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att för åstadkommande av den omagnetiska järnsulfidfasen används ett fosforhaltigt tillsatsämne.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att de olika faserna separeras från varandra fysikaliskt medelst magnetseparation.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att vanadin återvinns från omagnetisk järnsulfidfas medelst flotation och titan medelst förfaranden baserade på skillnad i specifik vikt.

5. Förfarande enligt patentkraven 1, 2 och 3, k ä n n e t e c k n a t av att vanadin återvinns från omagnetisk järnsulfidfas med användande av ammoniumjon- och alkalilakningsförfarande och titan medelst förfaranden baserade på skillnad i specifik vikt.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 och 3, k ä n n e t e c k n a t av att som reduktionsmedel används koks, stenkol och/eller brunkol.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 34 068 (C 22 b 53/00).