



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197 484

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 07 76
(21) PV 4761-76

(51) Int. Cl.³ C 22 B 5/00

(40) Zveřejněno 31 08 79
(45) Vydáno 01 5 82

(75)
Autor vynálezu VÁHALA JOSEF ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM a
SVOBODA LUBOR ing., PŘEROV

(54) Způsob redukce titanového roztoku

1

Vynález pojednává o způsobu redukce titanového roztoku ze sulfátového procesu výroby titanové běloby.

Titanová surovina, jako například ilmenitová ruda, případně obohacená, se po rozložení kyselinou sírovou rozpouští v témže aparátě vodou nebo zředěnou kyselinou sírovou po dobu 6 až 10 hodin. Získaný roztok se přečerpává do jednoho nebo více aparátů, v nichž se redukuje pomocí železného odpadního materiálu, obvykle litinovými třískami. Celková doba rozpouštění a redukce bývá 8 až 12 hodin.

Aparáty, ve kterých probíhá redukce jsou mechanicky míchány a vyžadují stálou údržbu. Kontinuální redukce s použitím litinových třísek zhoršuje kvalitu titanového roztoku, ztěžuje jeho další zpracování a stupeň redukce je obtížně regulovatelný. Stabilita roztoku je zhoršena vlivem dlouhé doby zpracování při recirkulaci vzhledem k diskontinuálnímu odběru v návazných stupních. Použití litinových třísek jako redukčního materiálu vede ke zhoršení filtračních vlastností. Redukce pomocí paketo vaného ocelového odpadu je rovněž velmi pomalá.

Tyto nevýhody se z velké části odstraní způsobem podle vynálezu. Předmětem vynálezu je způsob redukce titanového roztoku, jehož podstata spočívá v tom, že kusový ocelový materiál se přidává do reakční směsi po rozpouštění jedné pětiny až jedné poloviny reakční směsi nejméně ve třech dávkách při teplotě 58 až 67 °C, přičemž reakční směs se ochladí a míchá vzduchem v množství 50 až 100 N m³/m².h na počátku rozpouštění, 20 až 40 N m³/m².h při počátku redukce a 12 až 20 N m³/m².h na konci redukce. Podle vynálezu se do reakční směsi přidává kusový ocelový materiál ve formě plechových odstřížků třídy 10 a 11 o síle 0,1 až 2,5 mm.

Rozklad kyselinou sírovou, rozpouštění a redukce se provádí v jediném aparátu pomocí nepaketovaného ocelového materiálu. Přítomnost Ti³⁺ urychluje proces rozpouštění natolik, že po 6 až 10 hodinách od počátku rozpouštění je ukončeno jak rozpouštění, tak i redukce, a to do obsahu Ti³⁺ 2 až 6 g/l (vyjádřeno jako TiO₂).

Realizací způsobu podle předkládaného vynálezu odpadá výstavba zvláštního zařízení pro redukci, což bývají obvykle 4 reaktory s kotvovými míchadly, odpadá i náročná údržba, například čištění zanášených pracovních ploch a snižuje se spotřeba elektrické energie.

Zrychlení redukce a zlepšení kvality ovlivňuje použití volného, nepaketovaného ocelového odpadu, jako plechových odstřížků z výroby plechů třídy 10 a 11, křidélek odpadajících při výrobě hřebíků nebo ocelových třísek z obrábění apod.

Rychlost redukce je závislá na velikosti povrchu, respektive přístupnosti povrchu železného materiálu pro redukovaný roztok. Proto je důležité, aby redukční železný materiál byl volný a ne paketovaný. Jestliže se použijí odstřížky plechu třídy 10 a 11, jejichž výskyt je značný, nemá jejich síla překročit 2,5 mm. Při redukci je rovněž důležité, aby při míchání vzduchem, které je rovněž používáno při rozkladu ilmenitové rudy kyselinou sírovou a je výhodné i v procesu redukce, byly odstřížky ve vznosu s použitím minimálního množství vzduchu. Vzduch totiž působí v určité míře oxidačně, což je nežádoucí. S rostoucím množstvím vzduchu, a tedy i s rostoucí intenzitou míchání roste rychlost redukce, avšak roste i spotřeba redukčního železného materiálu. Rozklad ilmenitové rudy kyselinou sírovou se děje za profukování velkého množství vzduchu - 50 až 100 N m³ na 1 m² průřezu reaktorové nádoby za 1 hodinu. Tímto množstvím vzduchu se pokračuje dále i na počátku rozpouštění reakční směsi, aby rozpouštění bylo co nejrychlejší. Před začátkem dávkování ocelových odstřížků se množství vzduchu sníží na 20 až 40 N m³/m².h. Tento průtok vzduchu se udržuje po převážnou část redukce, tj. po dobu, kdy se dávkuje odstřížky a než je všechno Fe³⁺ a malé množství Ti⁴⁺ zredukováno. Poslední fáze redukce, úprava obsahu Ti³⁺ a udržení roztoku v pohybu se provádí mícháním pomocí 12 až 20 N m³ vzduchu/m².h.

Technologii podle vynálezu nejlépe vyhovuje plynulé dávkování odstřížků, s nímž se začne do 2 hodin po začátku rozpouštění, tj. po rozpuštění 1/5 až 1/2 reakční směsi. Pro dosažení žádaného stupně redukce rovněž stačí vložit do redukovaného roztoku předem odvážené množství odstřížků postupně, v několika dávkách, jejichž počet nebude menší než tři. Konečné doredukování na zvolený stupeň Ti^{3+} se potom provede za analytického sledování dávkou odstřížků, která je uzavřena v koši s průchodnými stěnami.

Pro využití železného materiálu je důležité, aby redukce proběhla v době co nejkratší, a aby podíl železa reagující za tvorby vodíku byl co nejmenší. Tomuto požadavku nejlépe vyhovuje ocel s minimálním obsahem neželezných příměsí, tedy třída 10 a 11. Vedle vysoké reakční rychlosti je její výhodou vysoký obsah kovového železa (kolem 98 hmot. %) na rozdíl od šedé litiny, jejíž třísky znečištěné tukem obsahují jen 80 až 90 % hmot. železa. Spotřeba ocelových třísek je potom nižší z důvodu nižšího počtu vedlejších reakcí i v důsledku vyššího obsahu kovového železa. Roztok redukovaný ocelí třídy 10 a 11 je ve srovnání s roztokem redukovaným litinovými třískami snáze filtrovatelný a vzniká méně odpadních kalů a síranu železnatého.

Pro dosažení vysokého stupně využití železa je důležitá teplota roztoku během redukce; s rostoucí teplotou roste rychlost redukce. Od 60 °C se však stupeň využití železa pro redukci roztoku snižuje. Při teplotě nad 70 °C se navíc zhoršuje stabilita roztoku.

Při vnášení ocelových odstřížků do redukovaného roztoku je třeba respektovat skutečnost, že redukce Fe^{3+} i Ti^{4+} jsou reakce silně exotermní. Toto je jeden z hlavních důvodů, proč je třeba redukční železný materiál dávkovat po částech nebo kontinuálně, aby teplota redukovaného roztoku nepřestoupila 70 °C. Při vložení 1/3 veškerého železného materiálu potřebného pro redukci, stoupne za provozních podmínek teplota roztoku o 2 až 3 °C. Z toho plyne, že před dávkováním železného materiálu ve třech dávkách je třeba upravit teplotu roztoku na 58 až maximálně 67 °C.

Příklad provedení

Reakční směs, připravená reakcí 27,5 tuny suchého ilmenitu (27 % Ti, 26 % Fe^{2+} , 9,9 % Fe^{3+}) s kyselinou sírovou o koncentraci 90 až 94 %, se rozpouštěla rozpouštěcí vodou. Po vnesení veškerého potřebného množství rozpouštěcí vody se teplota reakční směsi upravila na 63 °C pomocí vzduchu, přiváděného v množství 70 až 84 $N\ m^3/m^2.h$. Po jedné hodině od přídatku rozpouštěcí vody se množství přiváděného vzduchu snížilo na 20 až 28 $N\ m^3/m^2.h$, přidalo se 458 kg ocelových odstřížků třídy 10 a 11. Po uplynutí 90 minut a 120 minut se dvakrát přidala stejná dávka odstřížků. Po přidání každé dávky stoupla teplota roztoku o 2 až 3 °C, během 1/2 hodiny teplota klesla na 63 °C.

Po třech hodinách od počátku rozpouštění se do redukováného roztoku spustil koš z polypropylenu obsahující 275 kg ocelových odstřížků. Analyticky bylo zjištěno, že po 4 hodinách od počátku rozpouštění je všechno Fe^{3+} zredukováno, po další hodině bylo Ti^{4+} zredukováno na obsah $\text{Ti}^{3+} = 3 \text{ g/l}$. V polypropylenovém koši zůstalo 74 kg odstřížků. Na redukci se tedy celkem spotřebovalo 1 575 kg ocelových odstřížků. Po skončení redukce se množství přiváděného vzduchu snížilo na 12 až 16 $\text{N m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob redukce titanového roztoku železem při sulfátovém procesu výroby titanové běloby, vyznačený tím, že kusový ocelový materiál se přidává do reakční směsi po rozpouštění jedné pětiny až jedné poloviny reakční směsi nejméně ve třech dávkách při teplotě 58 až 67 °C, přičemž reakční směs se ochladí a míchá vzduchem v množství 50 až 100 $\text{N m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ na počátku rozpouštění, 20 až 40 $\text{N m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ při počátku redukce a 12 až 20 $\text{N m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ na konci redukce.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že do reakční směsi se přidává kusový ocelový materiál ve formě plechových odstřížků třídy 10 a 11 o síle 0,1 až 2,5 mm.