



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.02.70 (P. 138819)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.04.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP C01g 23/06

Int. Cl.² C01G
23/06

CELESTIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Osaka (Japonia)

Sposób wytwarzania dwutlenku tytanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu. Sposób ten polega na wytwarzaniu koncentratu dwutlenku tytanu z surowców tytanożelazawych a szczególnie na wytwarzaniu koncentratu dwutlenku tytanu znacznie wzbogaconego dwutlenkiem tytanu i odznaczającego się mniejszą zawartością innych składników lub zanieczyszczeń pochodzących z takich tytanożelazawych rud żelaza jak ilmenit, leukoksen, arizonit itp. lub z surowców uzyskanych przez obróbkę mechaniczną lub chemiczną wspomnianych wyżej tytanożelazawych rud żelaza.

Sposób przemysłowego wytwarzania tytanu metalicznego i pigmentu dwutlenku tytanu metodą chlorkową obejmuje wytwarzanie czterochloru tytanu przez chlorowanie zawierającego tytan surowca a następnie usuwania zanieczyszczeń. W celu zmniejszenia zużycia znacznych ilości drogiego chloru, pożądane jest zastosowanie surowca o większej zawartości tytanu. Jako taki surowiec stosuje się na ogół naturalnie występujące rudy rutyłowe. Ponieważ jednak zasoby rudy rutyłowej są małe i zostały ostatnio prawie wyczerpane, przeprowadzono próby wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu na drodze zwiększania zawartości tytanu w tytanożelazawej rudzie żelaznej, takiej jak ilmenit występujący naturalnie w znacznych ilościach, choć zawierający mniej tytanu.

Zapotrzebowanie na koncentrat dwutlenku tytanu otrzymywany z ilmenitu zwiększa się rów-

2

nież na skutek konieczności zastąpienia nim naturalnie występującej rudy rutyłowej, której znaczne ilości stosowano dotychczas jako surowy materiał do wyrobu prętów spawalniczych.

5 Ponadto, w procesie wytwarzania pigmentu dwutlenku tytanu tak zwaną metodą siarczanową, dwutlenek tytanu otrzymuje się przez rozpuszczenie ilmenitu w stężonym kwasie siarkowym a następnie usunięcie nadmiaru żelaza w postaci kryształów siarczanu żelaza. Proces taki nie zawsze jest ekonomiczny ze względu na zużycie znacznych ilości stężonego kwasu siarkowego jak również konieczność zastosowania koncentratu dwutlenku tytanu o wysokiej jakości.

15 Z powyżej podanych względów przeprowadzono różne próby wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu z wykorzystaniem tytanożelazawej rudy żelaza, takiej jak występujący naturalnie w znacznych ilościach ilmenit. Opracowano na przykład 20 metodę, według której tytan zawarty w tytanożelazawej rudzie żelaznej takiej jak ilmenit, uzyskuje się przez ługowanie rudy kwasem mineralnym i usunięcie z niej żelaza i innych rozpuszczalnych w kwasie zanieczyszczeń (przez rozpuszczenie) oraz 25 metodę, według której koncentrat dwutlenku tytanu otrzymuje się przez stopienie żelaza i przeprowadzenie zawierającej tytan rudy żelaznej w stopiony koncentrat żużlu tytanożelazawego oraz usunięcie składnika żelazowego, w postaci metalicznego 30 żelaza.

Zwłaszcza wspomniana powyżej metoda ługowania kwasem mineralnym jest prosta w realizacji, wadą jej jest jednak trudność otrzymania koncentratu dwutlenku tytanu o większej zawartości, np. powyżej 80% wagowych dwutlenku tytanu, w zwy-

czajnych warunkach przemysłowych a sposób ten jest szczególnie trudny do realizacji w wypadku zastosowania gruboziarnistego surowca tytanożelazawego.

Zbadano możliwość usprawnienia wyżej wymienionej metody ługowania kwasem mineralnym w celu zwiększenia zawartości tytanu do ekonomicznie uzasadnionej wartości. Stwierdzono, że jeśli tytanożelazawą rudę żelaza podda się ługowaniu kwasem mineralnym w obecności zarodka przyspieszającego hydrolizę soli tytanu, to po pierwsze zwiększa się szybkość rozpuszczania żelaza zawartego w tytanożelazawym surowcu takim jak ilmenit, po czym uzyskuje się koncentrat dwutlenku tytanu wysokiej jakości, jakiej nigdy dotąd nie dało się uzyskać znanymi sposobami a po drugie zmniejsza się powstawanie mialu podczas ługowania a skutkiem tego, przez wybranie właściwego rozmiaru ziaren tytanożelazawego surowca, otrzymuje się koncentrat dwutlenku tytanu wysokiej jakości, posiadający pożądaną wielkość ziaren.

Wprawdzie stosowanie zarodków przyspieszających hydrolizę jest znane w procesie hydrolizy, ale dotychczas nie stosowano zarodka w procesie ługowania kwasem.

Niżej podana tabelka obrazuje porównanie reakcji ługowania kwasem i hydrolizy.

	Ługowanie kwasem	Hydroliza
Reakcja	1) Ługowanie surowej substancji zawierającej stały TiO_2 2) Rozpuszczalną w kwasie zawartość, głównie zawartość Fe, rozpuszcza się w celu zwiększenia zawartości TiO_2 w stałej substancji wyjściowej	1) Hydroliza roztworu soli tytanowej 2) Wytrącanie uwodnionego TiO_2 z fazy ciekłej
Substancja zarodkowa	W dotychczasowym stanie substancja zarodkowa nigdy nie była stosowana. W sposobie według wynalazku, substancję zarodkową stosuje się w celu: 1) zwiększenia ilości żelaza rozpuszczonego z rudy 2) zmniejszenia powstawania drobnych cząstek.	Substancja zarodkowa była zazwyczaj stosowana w celu: 1) przyspieszenia hydrolizy i 2) uzyskania jednolitego rozmiaru cząstek wytrąconego produktu i 3) umożliwienia uzyskania pożądanego odmienny krystalicznej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu wysokiej jakości, prostym sposobem przemysłowym przy niskich kosztach jak również sposób wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu wysokiej jakości, nadającego się do produkcji czterochloru tytanu, prętów spawalniczych i dwutlenku tytanu metodą siarczaniową, sposób wytwarzania gruboziarnistego koncentratu dwutlenku tytanu z wykorzystaniem tytanożelazawego surowca o grubych ziarnach oraz sposób wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu, który można łatwo obrabiać i który nadaje się do zastosowań przemysłowych.

Sposób według wynalazku polega na ługowaniu tytanożelazawego surowca kwasem mineralnym w obecności zarodka przyspieszającego hydrolizę soli tytanu i usunięcie zawierającego żelazo roztworu z wylugowanego produktu.

Wyżej wymieniony zarodek stosowany do przyspieszenia hydrolizy soli tytanowej wykazuje zdolność przyspieszania hydrolizy takiej soli tytanu jak siarczan tytanu lub czterochlorek tytanu. Zarodek ten stosuje się na ogół w stanie koloidalnym podczas termicznej hydrolizy wodnego roztworu soli tytanu. Praktycznymi przykładami substancji stosowanych jako taki zarodek są uwodnione tlenki metali, wykazujące wspomniane dla tego zarodka działanie a mianowicie tlenki takich metali jak tytan, cyna, niob, tantal, krzem i tym podobne.

Tego rodzaju zarodki przygotowuje się na przykład następującymi sposobami: koloidalny, uwodniony tlenek tytanu otrzymuje się przez zobojętnienie wodnych roztworów soli tytanu, takich jak siarczan tytanu lub czterochlorek tytanu, amoniakiem lub innym czynnikiem alkalicznym. W razie potrzeby, koloidalny, uwodniony tlenek tytanu pozostawia się w celu starzenia, co na ogół wzmacnia działanie takiego zarodka; koloidalny, uwodniony tlenek tytanu otrzymuje się przez częściowe zobojętnienie wodnych roztworów soli tytanu takich jak siarczan tytanu lub czterochlorek tytanu a następnie przez ogrzanie lub wprowadzenie tego wodnego roztworu soli tytanowej do gorącej wody, gdzie związki tytanu ulegają hydrolizie; koloidalny, uwodniony tlenek niobu lub tantalu otrzymuje się przez zobojętnienie wodnego roztworu, na przykład zawierającego kwas fluorowodorowy wodnego roztworu soli niobu, takiej jak pięciochlorek niobu lub soli tantalu, takiej jak pięciochlorek tantalu, amoniakiem lub innym czynnikiem alkalicznym. W razie potrzeby, działanie zarodka polepsza się przez pozostawienie koloidalnego, uwodnionego tlenku metalu w celu starzenia; koloidalny, uwodniony tlenek cyny lub krzemu otrzymuje się przez dodanie kwasu mineralnego do wodnego roztworu cynianu, takiego jak metacynian sodowy lub do roztworu krzemianu, takiego jak metakrzemian sodowy lub przez dodanie wodnego roztworu cynianu lub krzemianu do mieszaniny uzyskanej przez ługowanie tytanożelazawego surowca kwasem mineralnym.

Powyższe sposoby stanowią jedynie przykłady otrzymywania wyżej wymienionych zarodków, stosowanych w sposobie według wynalazku. Możliwość zastosowania zarodków w sposobie według

wynalazku nie ogranicza się do wyżej opisanych. W sposobie według wynalazku można użyć dowolnych substancji odznaczających się wyżej wymienionym działaniem charakterystycznym dla tych zarodków. Można zatem zastosować na przykład sposób otrzymywania zarodków opisany w Jelks Barksdale; „Titanium”, wydanie drugie, 264-278, opublikowane w 1966 r. przez The Ronald Press Company New York. Uwodnione, drobne cząstki dwutlenku tytanu wytworzonego przez ługowanie tytanożelazowego surowca kwasem mineralnym wykazują jednakże słabe działanie jako zarodki i ich zastosowanie nie jest odpowiednie.

Wymagana ilość dodawanego, wspomnianego wyżej zarodka w stosowanej według wynalazku reakcji ługowania kwasem, zależy od charakteru użytego surowca, warunków ługowania itp. Procent molowy tlenu metalu w zarodku w stosunku do zawartości TiO_2 w surowcu wynosi na ogół 0,1—10%, a korzystnie 0,3—5,0%. Wspomniany wyżej zakres zależy oczywiście od aktywności samego zarodka a wskazana wartość 0,1% stanowi niższą granicę w przypadku zastosowania zarodka odznaczającego się względnie dużą aktywnością. Można naturalnie zastosować inne niż w tym zakresie ilości zarodka, lecz jeśli będzie ona mniejsza niż 0,1% molowych wówczas efekt, nie będzie wystarczający i praktycznie działanie zarodka będzie zmniejszone. W przypadku zastosowania większej ilości zarodka niż 10% molowych nie uzyska się dalszego zwiększenia efektów przez zwiększenie zawartości zarodka, a spowoduje to jedynie wyższe koszty.

Właściwy moment wprowadzania omawianego zarodka do układu reakcyjnego zależy również od czasu prowadzenia reakcji, mocy kwasu, temperatury reakcji, rozmiaru ziarn użytego surowca i własności pożądanego koncentratu. Jeśli na przykład czas reakcji wynosi 6 godzin, wówczas pożądaną jest dodawanie zarodka do układu reakcyjnego od początku reakcji w ciągu pierwszych 2—3 godzin jej przebiegu. Mechanizm reakcji z zastosowaniem zarodka nie jest jeszcze wyjaśniony szczegółowo i przedstawia się go w sposób podany poniżej.

Według konwencjonalnego sposobu, stężenie jonów tytanu w ługu macierzystym zwiększa się w miarę zateżnienia, co hamuje rozpuszczanie żelaza. Natomiast wspomniany wyżej efekt zwiększenia szybkości rozpuszczania żelaza zawartego w tytanożelazowym surowcu, w przypadku dodania zarodka do układu reakcyjnego, zgodnie ze sposobem według wynalazku, tłumaczy się przyspieszeniem hydrolizy jonów tytanu w ługu macierzystym, co bardzo zmniejsza zawartość jonów tytanu w ługu i tym samym eliminuje wpływ hamujący tych jonów a zatem zwiększa rozpuszczanie żelaza i daje wyżej wymieniony efekt zwiększenia zawartości tytanu w koncentracie. Ponadto, zakłada się, że podczas ługowania kwasem solnym według konwencjonalnego sposobu, do roztworu przechodzą zawarte w tytanożelazowym surowcu jony fosforanowe, które hamują rozpuszczanie żelaza z surowca natomiast w przypadku dodania do układu reakcyjnego zarodka, zgodnie ze sposobem według wynalazku, rozpuszczone części fosforanowe zostają usunięte przez

absorpcję lub wytrącenie już za pomocą niewielkich ilości produktu hydrolizy uzyskanego w obecności zarodka. W ten sposób można wyeliminować wspomniane wyżej działanie hamujące jonów fosforanowych i uzyskać pożądaną efekt zwiększenia zawartości tytanu w koncentracie.

Dla wyjaśnienia zalety sposobu według wynalazku polegającej na uzyskiwaniu koncentratu dwutlenku tytanu o pożądanej wielkości ziarna, zakłada się, że w obecności zarodka, hydroliza rozpuszczonego tytanu (soli tytanu) zachodzi bezpośrednio na powierzchni lub wewnątrz cząstek tytanożelazowego surowca, co umożliwia utrzymanie początkowej wielkości ziarna.

W wyniku działania wyżej wymienionego zarodka, zawartość rozpuszczonego żelaza można podnieść przeciętnie o 5—15%, a w pewnych wypadkach o ponad 25% w stosunku do przypadku gdy nie stosuje się zarodka. Ponadto, jak to wskazano w przykładzie III, zdarza się czasem zwiększyć zawartość żelaza kilkakrotnie w stosunku do sposobu konwencjonalnego. Poza tym, zaleta procesu polegająca na wytwarzaniu pożądaną wielkości ziarna staje się bardziej zauważalna jeśli zawartość dwutlenku tytanu w surowcu zwiększy się do tego stopnia, że nie powstaje zbyt wiele drobnych cząstek oraz koncentrat podda się następnie ługowaniu kwasem w obecności zarodka. Wydajność koncentratu dwutlenku tytanu o grubym ziarnie i posiadającego dobrą płynność, zwiększa się na przykład o około 10% w porównaniu ze sposobem bez zastosowania zarodka. Tego rodzaju duże możliwości otrzymywania lepszego koncentratu zmieniają się w zależności od warunków reakcji i dlatego też można dobrać właściwe parametry procesu w zależności od przeznaczenia wytwarzanego koncentratu dwutlenku tytanu.

Ponieważ stosowany w sposobie według wynalazku zarodek ma działanie przyspieszające hydrolizę soli tytanu (efekt ogólny), sposób ten ma również zaletę zmniejszania strat związanych z rozpuszczaniem tytanu podczas ługowania. Z tego względu zwiększa się zarówno wydajność koncentratu dwutlenku tytanu jak i zawartość dwutlenku tytanu w koncentracie.

Jako „tytanożelazowy surowiec” rozumie się tytanożelazowe rudy żelaza takie jak ilmenit, leukoksen, arizonit itp. oraz surowiec uzyskany przez obróbkę chemiczną lub mechaniczną tych tytanożelazowych rud żelaza. Tytanożelazowym surowcem są na przykład: surowiec uzyskany przez redukcję w zasadzie całego tlenku żelazowego w rudzie do tlenku żelazowego oraz surowiec otrzymywany przez usunięcie części żelaza z tytanożelazowej rudy żelaza na drodze ługowania kwasem.

Jako surowiec tytanożelazowy stosuje się materiał typu piaskowego występujący w złożach typu piasku brzegowego, materiał typu bryłowego występujący w złożach skalnych i materiał typu drobnego proszku uzyskiwany przez zmielenie takich surowców. Jeśli stosuje się surowiec o wielkości ziarna 20—200 mesh na sicie w skali Tylera, można otrzymać koncentrat o grubym ziarnie nadający się do przeprowadzenia chlorowania w złożu fluidalnym. Gdy zastosuje się surowiec tytano-

żelazawy o wielkości ziarna odpowiadającej frakcji przechodzącej przez sito 200 mesh według skali Tylera, można otrzymać wysokiej jakości koncentrat dwutlenku tytanu.

W sposobie według wynalazku jako kwas mineralny do ługowania stosuje się kwas siarkowy, kwas solny i odpady przemysłowe zawierające taki kwas, np. odpadowy kwas siarkowy w procesie wytwarzania pigmentu dwutlenku tytanu metodą siarczanową i kwas odpadowy z wytrawiania. Zadowolające wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu przemysłowego odpadu kwasu zawierającego kwas siarkowy. Stężenie kwasu w procesie ługowania wynosi na ogół 100—600 g/litr, korzystnie 200—500 g/litr, w przeliczeniu na czysty kwas siarkowy, w przypadku zastosowania kwasu siarkowego lub odpadów kwasu siarkowego, w przypadku użycia kwasu solnego stężenie wynosi powyżej 100 g/litr, korzystnie 150—300 g/litr, w przeliczeniu na czysty kwas solny.

W sposobie według wynalazku można oczywiście stosować inne niż w wymienionym wyżej zakresie stężenia kwasu. Jeśli jednak stężenie kwasu jest mniejsze od wyżej określonej dolnej granicy, wówczas nie zostanie rozpuszczona wystarczająca ilość żelaza dla zapewnienia uzyskania produktu lub koncentratu o wysokiej zawartości dwutlenku tytanu. Zastosowanie stężenia kwasu siarkowego większego niż 600 g/litr zwiększa ilość rozpuszczonego dwutlenku tytanu co zmniejsza wydajność koncentratu dwutlenku tytanu, oraz zastosowanie stężenia kwasu solnego większego niż 300 g/litr jest nieekonomiczne ze względu na wysoką cenę tego kwasu.

Proces ługowania kwasem przeprowadza się w reaktorach otwartych lub zamkniętych w temperaturze takiej samej jak w stosowanych metodach konwencjonalnych. Jeżeli jednak, ługowanie kwasem przeprowadza się w wysokiej temperaturze w reaktorze zamkniętym, czas reakcji jest krótszy i uzyskuje się koncentrat dwutlenku tytanu o wyższej jakości. W reakcji ługowania kwasem na ogół korzystne jest stosowanie temperatury powyżej 80°C a lepsze wyniki osiąga się w wyższej temperaturze procesu; ze względu na wytrzymałość reaktora stosuje się zazwyczaj temperatury do 140°C.

Ponadto, prowadząc proces w obecności jonów fluorkowych i/lub substancji redukującej w układzie reakcyjnym uzyskuje się korzystniejsze wyniki zwiększenia zawartości dwutlenku tytanu w koncentracie. Źródłem jonów fluorkowych w sposobie według wynalazku są: kwas fluorowodorowy, fluorek amonu, fluorek wapnia itp. Jako substancję redukującą stosuje się w sposobie według wynalazku substancje rozpuszczające się w ługu macierzystym i redukujące część lub całość występującego w układzie żelaza trójwartościowego do postaci żelazowej stosuje się tu takie substancje jak proszek metalicznego żelaza i sól tytanu (III). W przypadku stosowania jonu fluorkowego lub substancji redukującej, dodaje się ją do układu reakcyjnego łącznie, przed lub po wprowadzeniu wyżej wymienionego zarodka. Wymieniony jon fluorkowy i żelazo metaliczne dodaje się na ogół w ilości odpowiednio 0,5 do 10% i 0,5 do 15% wagowych w stosunku do ilości surowca. Podobnie w przypadku

użycia innej substancji redukującej, takiej jak sól tytanu (III), dodaje się ją w ilości odpowiadającej równoważnikowo podanej powyżej ilości żelaza.

Stałą pozostałość, uzyskaną przez usunięcie żelaza z tytanożelazawego surowca w tego rodzaju procesie ługowania kwasem, stanowi wysokiej jakości koncentrat dwutlenku tytanu, który można zastosować do wytwarzania prętów spawalniczych, do otrzymywania czterochloru tytanu i do produkcji dwutlenku tytanu metodą siarczanową. Jeżeli redukcję tytanożelazawego surowca przeprowadza się sposobem według wynalazku można realizować ją w warunkach redukcji żelaza (III) lub odmiany żelazowej do żelaza (II) lub odmiany żelazowej. Niepotrzebne jest zatem stosowanie warunków odpowiednich do redukcji do metalicznego żelaza i dlatego proces ten jest ekonomiczny. Dokładne warunki redukcji można określić na podstawie ogólnych zasad reakcji redukcji wybierając właściwy rodzaj czynnika redukującego, okres czasu reakcji, temperaturę i tym podobne. Jako czynnik redukujący w sposobie według wynalazku stosuje się: węgiel, węgiel drzewny, antracyt, węgiel aktywowany, koks, wodór, tlenek węgla i tym podobne. W sposobie według wynalazku można stosować także inne czynniki redukujące, takie jak mieszanina tlenku węgla i wodoru uzyskana na drodze reformingu gazu ziemnego, lub benzyny ciężkiej parą i mieszanina tlenku węgla z wodorem uzyskana przez częściowe utlenienie olei opałowych.

Wynalazek niniejszy omawiają dokładnie poniższe przykłady. Skład stosowanych według tych przykładów tytanożelazawych rud żelaza wskazany jest w tabeli I, przy czym rudy oznaczone numerem 1 i 2 pochodzą z Indii, ruda 3 z Nowej Zelandii, ruda 4 z Australii i charakteryzuje je rozmiar ziaren około 20—200 mesh według skali Tylera.

Tabela I

Składnik/ Ruda	1 (% wag.)	2 (% wag.)	3 (% wag.)	4 (% wag.)
TiO ₂	59,03	54,12	45,08	54,26
Fe-ogółem	24,68	29,39	32,39	29,52
FeO	10,55	21,74	37,35	20,12
Fe ₂ O ₃	23,66	17,86	4,79	19,84
MnO	0,43	0,40	1,74	1,50
CaO	0,37	0,18	0,95	0,00
MgO	0,94	1,40	—	0,36
Al ₂ O ₃	1,06	1,15	2,44	1,08
V ₂ O ₅	—	0,21	—	0,13
P ₂ O ₅	0,17	0,13	0,18	0,07

W tabeli II podano skład stosowanych do ługowania (według tych przykładów) przemysłowych, odpadowych kwasów siarkowych otrzymywanych w stopniu hydrolizy przy produkcji dwutlenku tytanu metodą siarczanową.

Tabela II

	Czysty kwas siarkowy g/l	Żelaza ogółem g/l	TiO ₂ g/l
Odpadowy kwas siarkowy (A)	275	41	5,6
Odpadowy kwas siarkowy (B)	350	37	8,2
Odpadowy kwas siarkowy (C)	450	38	8,9

Stosowany według poniższych przykładów, zarodek otrzymywano następującymi sposobami, przy czym rodzaj zarodka określa w przykładzie symbol zgodny z oznaczeniem danego sposobu jego otrzymywania. Rozmiar ziaren podano w przykładach w jednostkach mesh według skali Tylera a zawartości składników w procentach wagowych o ile nie zaznaczono tego inaczej.

Zarodek S-1. Zarodek otrzymuje się przez zobojętnienie zakwaszonego kwasem siarkowym roztworu siarczynu tytanu o stężeniu 160 g TiO₂/litr, przy użyciu 10% roztworu wodorotlenku sodowego. Uzyskany roztwór pozostawia się następnie w temperaturze 80°C na okres 20 minut. Otrzymuje się roztwór zarodka o stężeniu 38 g TiO₂/litr.

Zarodek S-2. Zarodek ten otrzymuje się przez zobojętnienie zakwaszonego kwasem solnym roztworu czterochloru tytanu o stężeniu 160 g TiO₂/litr, przy użyciu 10% roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymuje się roztwór zarodka o stężeniu 34 g TiO₂/litr.

Zarodek S-3. Zarodek ten otrzymuje się przez zobojętnienie wodnego roztworu metacynianu sodowego (Na₂SnO₃) zawierającego 100 g SnO₂/litr, przy użyciu 20% kwasu siarkowego w temperaturze 80°C. Produkt pozostawia się na okres 20 minut w tej temperaturze, a następnie szybko chłodzi. Otrzymuje się roztwór zarodka o stężeniu 80 g SnO₂/litr.

Zarodek S-4. Zarodek otrzymuje się przez rozpuszczenie pięciochloru tantalu w 55% kwasie fluorowodorowym i zobojętnienie tego roztworu wodnym, 6% roztworem wodorotlenku amono-

wego w temperaturze 80°C. Produkt pozostawia się na okres 20 minut w tej samej temperaturze i przemywa się przez dekantację. Uzyskany w ten sposób roztwór zarodka zawiera 95 g Ta₂O₅/litr.

Zarodek S-5. Zarodek otrzymuje się według sposobu opisanego dla otrzymywania zarodka S-4, z tym, że zamiast pięciochloru tantalu stosuje się pięciochlorek niobu. Otrzymuje się roztwór zarodka o stężeniu 95 g Nb₂O₅/litr.

Przykład I. Mieszaninę 200 części wagowych rudy 1 (wskazanej w tabeli I) i 10 części wagowych koksu naftowego umieszcza się w reaktorze i układ ogrzewa się w ciągu 1 godziny do temperatury 900°C w piecu muflowym w celu przeprowadzenia całego w zasadzie żelaza trójwartościowego w żelazo dwuwartościowe. Po ochłodzeniu układu reakcyjnego utrzymywanego w atmosferze przepływającego azotu, nadmiar koksu lub węgla wydziela się z produktu redukcji, który stosuje się w następnym doświadczeniu jako tytanożelazawy surowiec. W wyłożonym ołowiem autoklawie, zaopatrzonej w mieszadło, umieszcza się 200 g tytanożelazawego surowca otrzymanego według powyższego opisu, 600 ml odpadowego kwasu siarkowego (B) i wskazany powyżej zarodek. Układ reakcyjny utrzymuje się w ciągu 4 godzin, w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1,5 kg/cm². Po skończeniu reakcji ciecz poreakcyjną przesącza się. Wydzieloną, stałą pozostałość suszy się powietrzem i miał, który przechodzi przez sito 200 mesh usuwa się a gruboziarniste cząstki koncentratu wypraża się w ciągu 2 godzin w temperaturze 800°C. Wynik analizy uzyskanego w ten sposób produktu przedstawiono w tablicy III.

Podana poniżej w tabeli III lub VIII ilość zarodka, wyrażona jest w procentach molowych tlenku metalu w zarodku w stosunku do dwutlenku tytanu w wymienionym powyżej tytanożelazawym surowcu. Ponadto, podaną w tej tabeli sumaryczną zawartość rozpuszczonego Fe wyrażono w procentach wagowych całej ilości rozpuszczonego żelaza w stosunku do zawartości żelaza — ogółem w wyżej wymienionym surowcu tytanożelazawym. Umieszczoną w tej tabeli wydajność TiO₂, wyrażono również w procentach wagowych dwutlenku tytanu w uzyskanym w ten sposób koncentracie w stosunku do ilości dwutlenku tytanu w surowcu tytanożelazawym.

Tabela III

Nr	Zarodek		Sumaryczna zawartość rozpuszczonego Fe (%)	Wydajność TiO ₂ (%)	Grubo ziarnisty koncentrat		
	Rodzaj	Ilość (% mol)			TiO ₂ (%)	Fe-ogółem (%)	Ciężar (g)
1	—	—	47,6	96	73,7	17,2	161,5
2	S-1	0,5	70,6	90	81,7	11,4	136,6
3	S-1	1,0	78,6	87	84,5	9,1	126,9
4	S-3	1,0	67,1	84	79,0	13,2	132,0
5	S-4	1,0	78,5	96	82,0	11,5	145,4
6	S-5	1,0	75,0	85	84,2	10,6	125,2

Przykład II. W młynku kulowym miele się wskazaną powyżej rudę 2 lub 3 do momentu gdy przez sito 325 mesh przechodzi 65% rudy, którą stosuje się jako surowiec w następującym doświadczeniu.

W czteroszyjnej kolbie wyposażonej w termometr, mieszadło i chłodnicę zwrotną umieszcza się 300 ml odpadowego kwasu siarkowego (C) tablica II i ogrzewa się. Gdy temperatura w kolbie osiągnie 90°C, wprowadza się 100 g wyżej wymienionej, rozdrobnionej rudy i zawartość kolby natychmiast ogrzewa się do wrzenia. W przypadku doświadczenia kontrolnego nr 7 i 10, mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze wrzenia w ciągu 6 godzin a następnie kończy się reakcję. W doświadczeniach nr 8, 9 i 11, mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 2 godzin, dodaje się przygotowany według powyższego opisu zarodek S-1 i w celu przeprowadzenia reakcji, mieszaninę utrzymuje się w temperaturze wrzenia w ciągu 4 godzin. W doświadczeniu nr 12, tuż przed dogrzaniem układu reakcyjnego do temperatury wrzenia dodaje się proszek metalicznego żelaza w ilości 3% wagowych w stosunku do masy surowca, po upływie 2 godzin wprowadza się określoną ilość

zarodka S-1 i następnie przeprowadza się reakcję utrzymując tę mieszaninę w stanie wrzenia w ciągu 4 godzin. Po skończeniu reakcji, mieszaninę przesącza się. Koncentrat dwutlenku tytanu otrzymuje się przez wyprażenie stałej pozostałości w temperaturze 800°C w ciągu 2 godzin.

Wyniki pomiarów ogólnej zawartości Fe i TiO_2 w koncentracie wskazano w zamieszczonych poniżej tablicach IV i V. Ponadto ilości podawanego zarodka podano w tablicach IV-VI i wyrażono je w procentach molowych tlenku metalu w zarodku w stosunku do ilości TiO_2 w rudzie stosowanej jako surowiec, sumaryczną zawartość rozpuszczonego żelaza wyrażono w procentach wagowych ogólnej ilości rozpuszczonego żelaza w stosunku do ogólnej zawartości żelaza w rudzie stosowanej jako surowiec oraz wydajność TiO_2 wyrażono w procentach wagowych dwutlenku tytanu w koncentracie w stosunku do ilości dwutlenku tytanu w rudzie. Poza tym, w pewnych przypadkach, podana w tablicy wydajność dwutlenku tytanu wynosi ponad 100%, co spowodowane jest występowaniem dwutlenku tytanu w zarodku i w stosowanym, odpadowym kwasie siarkowym.

Tabela IV
(przypadek zastosowania rudy 3)

Nr	Ilość dodawanego zarodka S-1 (%) mol)	Sumaryczna zawartość rozpuszczonego Fe (%)	Wydajność TiO_2 (%)	Wyniki analizy koncentratu	
				TiO_2 (%)	Fe-ogółem (%)
7	0	46,0	66	47,4	26,0
8	3	70,0	96	65,5	13,7
9	5	74,0	102	70,3	11,5

Tabela V
(przypadek zastosowania rudy 2)

Nr	Ilość dodawanego zarodka S-1 (%) mol)	Ilość dodawanego proszku metalicznego Fe (%)	Sumaryczna zawartość rozpuszczonego Fe (%)	Wydajność TiO_2 (%)	Wyniki analizy koncentratu	
					TiO_2	Fe-ogółem (%)
10	0	0	44,0	75	59,5	24,2
11	2	0	48,5	94	64,1	20,8
12	2	3	59,0	98	70,6	15,8

Przykład III. W młynku kulowym rozdrabnia się rudę 3 do uzyskania frakcji przechodzącej przez sito 325 mesh stanowiącej 70% ilości wyjściowej, stosowanej jako surowiec w następującym doświadczeniu.

W czwórszyjnej kolbie zaopatrzonej w termometr, mieszadło i chłodnicę zwrotną umieszcza się 400 ml 20% kwasu solnego i układ podgrzewa się. Gdy temperatura kwasu solnego osiągnie 90°C do kolby dodaje się 100 g zmielonej rudy i

mieszaninę reakcyjną podgrzewa się natychmiast do temperatury wrzenia. W doświadczeniu kontrolnym 13, reakcję prowadzi się w ciągu 6 godzin a w doświadczeniu 14, do układu reakcyjnego dodaje się zarodek S-2, w chwili gdy mieszanina osiągnie temperaturę wrzenia i następnie utrzymując układ w stanie wrzenia, prowadzi się reakcję w ciągu 6 godzin.

Wyniki wskazano w poniższej tabeli.

Tabela VI

Nr	Ilość za-rodka (%) mol	Sumaryczna zawartość rozpuszczonego Fe (%)	Wydajność TiO ₂ (%)	Wyniki analizy koncentratu	
				TiO ₂ (%)	Fe-ogółem
13	0	14,9	90	45,5	30,4
14	1	98,8	95	82,4	2,3

Przykład IV. Mieszaninę 100 części wagowych rudy 1 (tabela I) i 5 części wagowych koksu naftowego umieszcza się w reaktorze i ogrzewa się do temperatury 900°C w ciągu 1 godziny w piecu muflowym w celu całkowitej redukcji żelaza trójwartościowego do dwuwartościowego. Produkt chłodzi się przez przepuszczenie azotu przez układ.

W wyłożonym ołowiu autoklawie zaopatrzonem w mieszadło umieszcza się 2 litry odpadowego kwasu siarkowego (A) tabela II, dodaje się 400 g zredukowanej rudy i 0,7 g zarodka S-1 w przeliczeniu na TiO₂, a następnie przeprowadza się reakcję w ciągu 3 godzin w temperaturze 130°C pod ciśnieniem 1,5 kG/cm². Po skończeniu reakcji szlam poreakcyjny rozdziela się na przesącz i stałą pozostałość. Po wysuszeniu w strumieniu powietrza, uzyskaną w ten sposób pozostałość przesiewa się przez sito 200 mesh usuwając drobne cząstki i otrzymuje się 320 g gruboziarnistego produktu. Produkt stosuje się jako tytańożelazawy surowiec w następujących doświadczeniach:

Doświadczenie kontrolne nr 15. W wyłożonym ołowiu autoklawie wyposażonym w mieszadło umieszcza się 600 ml odpadowego kwasu siarkowe-

go (C) tabela II i 160 g przygotowanego według powyższego opisu tytańożelazawego surowca i w ciągu 3 godzin przeprowadza się reakcję w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1,5 kG/cm². Po skończeniu reakcji, szlam poreakcyjny rozdziela się na przesącz i suchą pozostałość, którą suszy się w strumieniu powietrza i przesiewa przez sito 200 mesh. Zarówno grube jak i drobnoziarniste cząstki wypraża się w temperaturze 800°C w ciągu 2 godzin i otrzymuje się gruboziarnisty koncentrat i drobnoziarnisty koncentrat. Wyniki analizy tych koncentratów przedstawiono w tabeli VII.

Doświadczenie nr 16 sposobem według wynalazku. W wyłożonym ołowiu autoklawie wyposażonym w mieszadło umieszcza się 600 ml odpadowego kwasu siarkowego (C) tabela II, dodaje się 160 g przygotowanego według powyższego opisu tytańożelazawego surowca i zarodek S-1, po czym w ciągu 3 godzin przeprowadza się reakcję w temperaturze 130°C pod ciśnieniem 1,5 kG/cm². Po skończeniu reakcji, szlam poreakcyjny poddaje się takiej samej obróbce jak to opisano w doświadczeniu nr 15. Wyniki podano w tabeli VII.

Ilość dodawanego zarodka S-1 (tabela VII) wyrażono w procentach molowych dwutlenku tytanu w zarodku w stosunku do masy dwutlenku tytanu w zredukowanej rudzie; sumaryczną zawartość rozpuszczonego żelaza wyrażono w procentach wagowych ogólnej ilości żelaza rozpuszczonego w opisaną powyżej pierwaszej i drugiej obróbce kwasem w stosunku do ogólnej ilości żelaza w zredukowanej rudzie oraz wydajność gruboziarnistego TiO₂ i drobnoziarnistego TiO₂, wyrażono w procentach wagowych TiO₂ w tych koncentratów w stosunku do ilości TiO₂ w zredukowanej rudzie.

Tabela VII

Nr	Ilość dodawanego zarodka S-1 w drugim stopniu (%) mol	Sumaryczna zawartość rozpuszczonego żelaza (%)	Wydajność TiO ₂		Wyniki analizy koncentratów			
			gruboziarnisty (%)	drobnoziarnisty (%)	gruboziarnisty		drobnoziarnisty	
					TiO ₂ (%)	Fe-ogółem (%)	TiO ₂ (%)	Fe-ogółem (%)
15	0	87,0	85	15	87,4	5,6	92,7	0,5
16	0,5	88,8	94	11	90,1	4,4	94,5	0,8

Przykład V. Mieszaninę 100 części wagowych rudy 4 (tabela I) i 5 części wagowych koksu naftowego umieszcza się w reaktorze i ogrzewa w piecu muflowym w temperaturze 900°C w ciągu 1 godziny w celu zredukowania całego w zasadzie żelaza trójwartościowego do żelaza dwuwartościowego. Produkt chłodzi się następnie przepuszczając azot i rozdrabnia w młynku kulowym w takim stopniu aby ponad 65% przechodziło przez sito 325 mesh. Produkt ten stosuje się jako tytańożelazawy surowiec w następującym doświadczeniu.

W czwórszyjnej kolbie zaopatrzonej w termometr, mieszadło i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 300 ml odpadowego kwasu siarkowego (C) (tabela II) i układ podgrzewa się. Gdy temperatura odpadowego kwasu siarkowego osiągnie 90°C, dodaje się 100 g wyżej wymienionego tytańożelazawego surowca i zawartość kolby podgrzewa się natychmiast do wrzenia. W doświadczeniu kontrolnym 17, reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia w ciągu 6 godzin, w doświadczeniach 18 i 19 (sposobem według wynalazku), w dwie godziny po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury wrzenia dodaje się zarodek S-1 i reakcję

proceedzi się dalej w temperaturze wrzenia w ciągu 4 godzin. W doświadczeniu 20 (sposobem według wynalazku), tuż przed podgrzaniem mieszaniny do temperatury wrzenia dodaje się fluorek amonu w ilości 5% wagowych w stosunku do ilości wyżej wymienionego tytanożelazawego surowca. Po upływie 2 godzin wprowadza się wspomniany powyżej zarodek i reakcję prowadzi się nadal w temperaturze wrzenia w ciągu 4 godzin. Po skończeniu reakcji, produkt poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II. Wyniki podano w tabeli VIII.

Tabela VIII

Nr	Ilość do- da- wa- nego zarod- ka (%/mol)	Ilość doda- wane- go flu- orku amo- nowe- go (‰)	Suma- ryczna zawar- tość roz- puszczo- nego Fe (‰)	Wy- daj- ność TiO ₂ (‰)	Wyniki a- nalizy koncentratu	
					TiO ₂ (‰)	Fe ogó- łem (‰)
17	0	0	68,5	59	65,5	20,3

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu obejmujący ługowanie zawierającej żelazo substancji tytanożelazawej przy użyciu kwasu mineralnego oraz wydzielenie stałej pozostałości z uzyskanego, zawierającego żelazo roztworu po ługowaniu w celu uzyskania koncentratu dwutlenku tytanu, **znamienny tym** że ługowanie zawierającej żelazo substancji tytanożelazawej prowadzi się w obecności substancji stosowanej jako zarodek dla przyspieszenia hydrolizy soli tytanu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zarodek przyspieszający hydrolizę soli tytanu stosuje się koloidalny uwodniony tlenek metalu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zarodek przyspieszający hydrolizę soli tytanu stosuje się koloidalny, uwodniony tlenek tytanu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zarodek przyspieszający hydrolizę soli tytanu stosuje się koloidalny, uwodniony tlenek niobu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zarodek przyspieszający hydrolizę soli tytanu stosuje się koloidalny, uwodniony tlenek tantalu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zarodek przyspieszający hydrolizę soli tytanu stosuje się koloidalny, uwodniony tlenek cyny.

7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w procesie ługowania zawartość tlenku metalu w zarodku wynosi 0,1—10% molowych w stosunku do ilości dwutlenku tytanu w wymienionym, tytanożelazawym surowcu.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tytanożelazawy surowiec stosuje się tytanożelazawą rudę żelaza.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako tytanożelazawą rudę żelaza stosuje się rudę występującą w złożach typu piasku brzegowego.

10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się tytanożelazawą rudę żelaza o rozmiarach ziaren 20—200 mesh według skali Tylera.

11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się tytanożelazawą rudę żelaza o ziarnach mniejszych niż 200 mesh w skali Tylera.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas mineralny stosuje się kwas solny.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że kwas solny stosuje się w stężeniu 100—300 g/litr.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas mineralny stosuje się kwas siarkowy.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że kwas siarkowy stosuje się w stężeniu 100—600 g/litr.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tytanożelazawy surowiec otrzymuje się przez redukcję zawierającej żelazo trójwartościowe tytanożelazawej rudy żelaza, prowadzoną w takich warunkach, że w zasadzie całą ilość żelaza trójwartościowego w rudzie przeprowadza się w żelazo dwuwartościowe.

17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tytanożelazawy surowiec otrzymuje się przez usunięcie części żelaza z tytanożelazawej rudy żelaza na drodze ługowania kwasem mineralnym.

18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowiec tytanożelazawy ługuje się kwasem mineralnym w obecności zarodka przyspieszającego hydrolizę soli tytanu i wobec jonów fluorkowych oraz usuwa się z produktu zawierający żelazo roztwór.

19. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowiec tytanożelazawy ługuje się kwasem mineralnym w obecności zarodka przyspieszającego hydrolizę soli tytanu i wobec czynnika redukującego oraz usuwa z produktu zawierający żelazo roztwór.