



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 20.11.1973 (P. 166670)

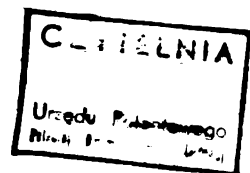
Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.1975

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1976

MKP C01g 23/04  
C09c 1/36

Int. Cl.<sup>2</sup> C01G 23/04  
C09C 1/



Twórcy wynalazku: Genowefa Błaszkwicz, Krzysztof Borowiec,  
Józef Kępiński, Bogdan Maternowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

### Sposób otrzymywania koncentratów dwutlenku tytanu z rud tytanonośnych, a zwłaszcza rud ilmenitowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania koncentratu dwutlenku tytanu z rud tytanonośnych, a zwłaszcza z rud ilmenitowych. Produkt według tego sposobu o niskiej zawartości żelaza może stanowić surowiec do otrzymywania pigmentowego dwutlenku tytanu metodą chlorkową i siarczanową.

Dotychczas koncentraty poflotacyjne rud ilmenitowych, zawierające przeciętnie około 30—60% wagowych tlenków żelaza nie są używane w metodzie chlorowej otrzymywania bieli tytanowej, w metodzie siarczanowej natomiast powodują powstawanie dużych ilości siedmiowodnego siarczanu żelazawego oraz kwaśnych ścieków. Wzbogacenie metodami pirometalurgicznymi polegającymi na oddzieleniu żelaza przez spust hutniczy w temp. 1150—1650°C ze względu na duże nakłady energetyczne oraz dużą zawartość tytanu na niższych stopniach utleniania ( $Ti^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ) w tzw. żużlu nie znajduje szerszego zastosowania, ponieważ nie zawsze mogą być przerabiane na biel tytanową. Dalsza koncentracja dwutlenku tytanu jest w zasadzie możliwa tylko na drodze chemicznej. Sposób ten polega głównie na spiekaniu z dodatkami, chlorowaniu oraz redukcji tlenków żelaza w rudzie ilmenitowej i następnie oddzieleniu żelaza od tytanu przez ługowanie w roztworach kwasów mineralnych. Czynnikiem redukującym jest zwykle węgiel, koks albo gazy zawierające węgiel w cząsteczce lub wodór. Ponadto w szeregu metodach stosu-

2

je się prażenie ilmenitu z wybranymi solami, głównie węglanem sodu (opis patentowy St. Zjed. Am. Nr 3 112 178) i następnie wymywanie żelaza roztworami kwasów albo soli np. halogenkami żelaza (opisy patentowe St. Zjed. Am. Nr 3 291 599, Nr 3 252 787). Z metod zrealizowanych w większej skali na uwagę zasługuje metoda polegająca na prażeniu redukującym rudy ilmenitowej wobec nadmiaru koksu, oddzielanym po redukcji magnetycznie. Zredukowany ilmenit ługowany jest roztworem kwasu siarkowego. Według metody australijskiej (opis patentowy Nr 2 471 110) wstępnie utlenioną powietrzem rudę redukuje się wodorem, następnie oddziela żelazo przez ługowanie kwasem solnym. Wyszuszony koncentrat  $TiO_2$  poddaje się separacji magnetycznej, celem oddzielenia chromitu. Jako reaktor znalazły zastosowanie również: siarka elementarna, siarczki, siarkowodór w mieszaninie z węglem. Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. Nr 2 954 278 rudę ilmenitową ogrzewa się w obecności par siarki oraz węgla i poddaje dalszemu przerobowi na drodze mokrej. Według opisu patentowego indyjskiego Nr 112 041 rudę ilmenitową poddaje się redukcji węglem lub innym gazem redukującym i następnie poddaje międzystopniowej separacji magnetycznej, po każdorazowym ochładzaniu produktów w atmosferze redukującej.

Według wyżej omówionych metod (poza indyjską opis patentowy Nr 112 041), jedną z podstawowych operacji po prażeniu jest oddzielenie żelaza na

drodze mokrej (ługowanie), w wyniku czego cała ilość żelaza pozostaje jako odpad w postaci roztworów soli, wymagających dalszej obróbki technologicznej.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych niedogodności poprzez opracowanie nowego sposobu otrzymywania koncentratów dwutlenku tytanu, pozwalającego na usuwanie żelaza lub związków żelaza o właściwościach ferromagnetycznych metodą separacji magnetycznej.

Sposób otrzymywania koncentratu dwutlenku tytanu z rud tytanonośnych, a zwłaszcza ilmenitowych według wynalazku polega na prażeniu utleniającym i/lub redukcji wsadu w temperaturze około 950°C w obecności siarczynu sodowego w ilości 4–50% wagowych, najkorzystniej w ilości 20–30%. Proces ten można prowadzić w sposób jedno- lub wielostopniowy, korzystnie z chłodzeniem produktów reakcji po każdym etapie. Dodatek siarczynu sodowego ułatwia rozbięcie struktury ilmenitowej oraz koalescencję drobnych zredukowanych cząstek żelaza do większych aglomeratów. Powstały w czasie procesu dwutlenku tytanu wiąże tlenek sodowy do politytanianów sodowych zgodnie z reakcją  $TiO_2 + n(Na_2O) \rightarrow Na_2O)_n \cdot TiO_2$ , gdzie  $n = 1 \div 12$ . Zapobiega to redukcji tytanu do niższych stopni oraz wtórnej reakcji zredukowanego żelaza z dwutlenkiem tytanu i w konsekwencji pozwala zastosować znaną metodę separacji magnetycznej do rozdzielenia obydwu głównych składników. W przypadku prowadzenia wielostopniowego utleniania i redukcji wsadu podwyższa się temperaturę kolejnych operacji o ok. 100°C zaczynając proces w temperaturze początkowej 500°C, a kończąc w temperaturze około 950°C. Proces wielostopniowy zwiększa stopień redukcji i rozdzielenia żelaza od tytanu. Produkt redukcji zarówno w procesie jedno- lub wielostopniowym chłodzi się odpowiednim medium najkorzystniej wodą do temperatury około 200°C. Wydajność poszczególnych stopni procesu zwiększy się poprzez wprowadzenie do wsadu oprócz siarczynu sodowego dodatku w postaci wodorowęglanu sodu i/lub amonu w ilości 5–20% wagowych. Proces prowadzi się w sposób periodyczny lub ciągły np. w piecu obrotowym w przeciwnym kierunku. Produkt poddaje się mieleniu i separacji magnetycznej suchej i mokrej. Frakcja niemagnetyczna zawiera około 75%  $TiO_2$  oraz 5–10% FeO, frakcja magnetyczna 80–90% FeO oraz 2–10%  $TiO_2$ . Koncentrat  $TiO_2$  znajduje bezpośrednie zastosowanie do produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową, dla metody chlorowej wskazane jest oczyszczanie frakcji niemagnetycznej rozcieńczonym kwasem solnym lub siarkowym.

Zaletą sposobu otrzymywania koncentratu dwutlenku tytanu według wynalazku polega na tym, że około 80% wagowych żelaza zostaje oddzielone na drodze suchej i może znaleźć zastosowanie bez dodatkowej przeróbki do produkcji stali węglowej wysokiej jakości albo stopowych stali tytanowych. W tym samym stopniu zmniejszy się ilość opadów ciekłych oraz operacji technologicznych w procesie otrzymywania pigmentowego dwutlenku tytanu. Ponadto w miejsce nadmiaru węgla o dużej za-

wartości nielotnych zanieczyszczeń stosuje się reduktor gazowy z dodatkiem odpadowego siarczynu sodowego, nie wpływającego ujemnie na końcowy produkt tj. na pigmentowy dwutlenek tytanu.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w poniższych przykładach wykonania:

Przykład I. 100 g ilmenitu fińskiego i 30 g siarczynu pofenolowego utlenia się 1 h w temperaturze 800°C. Wsad chłodzi się do około 200°C i następnie poddaje redukcji w temperaturze 900°C w ciągu 8 h gazem miejskim o standardowym składzie, nawilżonym wodą albo z dodatkiem pary wodnej. Produkt chłodzi się gwałtownie wodą do temperatury około 200°C, poddaje mieleniu do wielkości ziarna poniżej 0,07 mm i separuje wielostopniowo magnetycznie na sucho i na mokro. Frakcja niemagnetyczna zawiera 76%  $TiO_2$  i około 15% FeO; frakcja magnetyczna zawiera 75% FeO i 9,5%  $TiO_2$ .

Przykład II. 100 g ilmenitu fińskiego i 20 g siarczynu sodowego oraz 10 g wodorowęglanu sodowego albo amonowego praży się około 0,5 h i poddaje redukcji gazem wodnym w temperaturze 930°C przez 8 h. Po schłodzeniu wodą do temperatury 200°C produkt miele się i poddaje separacji magnetycznej suchej i mokrej. Frakcja magnetyczna zawiera 80–85% FeO i 6%  $TiO_2$ , frakcja niemagnetyczna zawiera 76–80%  $TiO_2$  oraz 10% FeO. Frakcja niemagnetyczna po wylugowaniu 10% roztworem kwasu siarkowego w ciągu 1 h zawiera 92–95%  $TiO_2$  i 3,5% FeO.

Przykład III. 100 g ilmenitu poddaje się na przemian trójstopniowemu utlenieniu w czasie 0,5 h i redukcji w czasie 1 h, dodając każdorazowo przed utlenieniem po 10 g  $Na_2SO_3$ , a przed 3-stopniem ponadto 5 g np.  $NH_4HCO_3$ . Temperatura początkowa utleniania i redukcji wynosi 750°C i wzrasta stopniowo w 2-gim stopniu do 850°C i 3-cim stopniu do 950°C. Po każdej redukcji wsad chłodzi się wodą do temperatury 200°C. Produkt po zmieleniu poddaje się separacji magnetycznej. Frakcja niemagnetyczna zawiera do 85% i poniżej 5% FeO, frakcja magnetyczna 90% FeO i poniżej 5%  $TiO_2$ .

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania koncentratu dwutlenku tytanu z rud tytanonośnych a zwłaszcza ilmenitowych, w których zredukowane żelazo oddziela się na drodze magnetycznej **znamienny tym**, że proces prowadzi się poprzez utlenianie i/lub redukcję wsadu w temperaturze około 950°C w sposób jedno- lub wielostopniowy, korzystnie z chłodzeniem produktów po każdym etapie, z dodatkiem siarczynu sodowego w ilości 4÷50% wagowych najkorzystniej w ilości 20÷30%.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w przypadku wielostopniowego utleniania i redukcji wsadu podwyższa się temperaturę kolejnej operacji o około 100°C, zaczynając proces w temperaturze początkowej około 500°C, a kończąc w temperaturze około 950°C.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces utleniania i redukcji prowadzi się z chłó-

5

dzeniem wsadu po każdym etapie odpowiednim medium, najkorzystniej wodą do temperatury około 200°C.

4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że

6

dla podwyższenia wydajności poszczególnych stopni utleniania i redukcji dodaje się do wsadu wodorowęglanów sodu i/lub amonu w ilości 5—20% wagowych.