



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C22b 53/00

Zgłoszono: 11.09.1970 (P. 143142)

Pierwszeństwo: 12.09.1969
22.09.1969 Japonia

Int. Cl². C22B 34/12

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: **30.04.1976**

Twórcy wynalazku: Shigeki Yamada, Kokichi Miyazawa, Hideaki Nkka,
Jashio Yoshida

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

Sposób wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu z żelaziaka tytanowego. Dokładniej dotyczy on sposobu produkcji koncentratu dwutlenku tytanu bogatego w tytan, drogą ługowania kwasem mineralnym żelaziaku tytanowego, takiego jak na przykład ilmenit, leukoksen, arizonit celem usunięcia rozpuszczalnego w kwasie składnika takiego jak żelazo.

Do wytwarzania pigmentu dwutlenku tytanu metodą chlorową i wytwarzania przemysłowego metalicznego tytanu powinien być stosowany surowiec najwyższej klasy i o dobrych własnościach fluidalnych ze względu na dwa procesy prowadzące do otrzymania czterochlorku tytanu — proces chlorowania surowca zawierającego tytan metodą fluidalną i proces oddzielania zanieczyszczeń. Jako surowiec stosuje się głównie rudę rutilową, która używana jest także w dużych ilościach jako surowiec do wytwarzania elektrod do spawania łukowego. Jednakże zapasy rudy rutilowej są niewielkie i ostatnio wraz ze wzrostem zapotrzebowania, zapasy te ulegają prawdopodobnie szybkiemu wyczerpaniu. W związku z tym czynione są próby wytwarzania rudy rutilowej jako koncentratu dwutlenku tytanu, drogą wzbogacania niskoprocentowego żelaziaku tytanowego takiego, jak ilmenit, który zawiera mniej tytanu niż rutil, ale jego zapasy są większe.

Jako metodę wzbogacania żelaziaku tytanowego w tytan stosowano metodę ługowania kwasem. W

2

metodzie tej żelaziak tytanowy, np. ilmenit ługowany jest kwasem mineralnym, w wyniku czego zostaje rozpuszczone i usunięte z rudy żelazo, i inne rozpuszczalne w kwasie zanieczyszczenia, a wzrasta przez to procentowa zawartość tytanu. Metoda ta jest stosunkowo prosta, jednak trudno jest otrzymać w zwykłych warunkach przemysłowych wysoko procentowy koncentrat dwutlenku tytanu, na przykład zawierający powyżej 80% wagowych dwutlenku tytanu. W celu otrzymania wysoko procentowego koncentratu dwutlenku tytanu zgodnie z tą metodą, w dodatku kosztowną, surowa ruda musi być najpierw dokładnie rozdrobniona i ługowana przez długi czas w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem. Otrzymany koncentrat jest jednak zbyt drobnoziarnisty, aby można go użyć do produkcji czterochlorku tytanu metodą chlorowania w warstwie fluidalnej oraz nie nadaje się do produkcji elektrod spawalniczych.

Celem wynalazku jest wyprodukowanie koncentratu dwutlenku tytanu o wysokiej zawartości tytanu drogą ługowania ziarnistej rudy tytanowej, tak zwanego żelaziaku tytanowego za pomocą efektywnego i niezbyt drogiego kwasu, ulepszoną powyżej opisaną metodą ługowania kwasem i produkowanie ziarnistego koncentratu dwutlenku tytanu o takich samych własnościach fluidalnych jak naturalnie występująca ruda rutilowa. Ponadto, celem zgłoszonego wynalazku jest opracowanie metody wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu

o lepszych własnościach przetwórczych i nadającej się do zastosowania w skali przemysłowej. Pozostałe korzyści wynikające z powyższego wynalazku wykaże opis.

Ruda tytanowa, tak zwany żelaziak tytanowy występuje albo w postaci złoże skalnego, albo złoże piaskowego. Taka surowa ruda w celu dalszego przerobu musi być rozdrobniona na ziarna o wymiarach odpowiadających siptom od 20 do 200 mesh według sił Tylera, z których usunięto metodą magnetycznego rozdzielania skalę płonną oraz inne zanieczyszczenia i otrzymano gruboziarnistą rudę zawierającą 40 do 60% tytanu. Przeważnie trudno jest utrzymać koncentrat dwutlenku tytanu o 90% zawartości TiO_2 na drodze ługowania kwasem powyższego surowca bez uprzedniego jego rozkruszenia. Długotrwałe ługowanie kwasem, w celu otrzymania wysokopotentowego koncentratu daje w wyniku koncentrat drobnosproszkowanego dwutlenku tytanu. Jednakże obecnie stwierdzono, że istnieje nieoczekiwane duża różnica stężeń tytanu w cząsteczkach rudy i że w początkowym okresie ługowania, gdy całkowita zawartość TiO_2 nie jest zbyt wysoka, istnieje jednak cząstki wzbogacone w tytan do pożądanego stężenia, na przykład po 1 godz. ługowania kwasem siarkowym. Nie jest jeszcze wyjaśniona przyczyna faktu, że w przypadku ługowania kwasem mineralnym gruboziarnistej rudy tytanowej — żelaziaka tytanowego istnieje duża różnica stężeń tytanu w poszczególnych ziarnach rudy, jednakże przypuszcza się, że na reakcję ługowania kwasem wpływa to, że: cząsteczki rudy zmieniają swoją strukturę pod wpływem ługowania bardzo różnie i różnią się reaktywnością z kwasem, cząsteczki nawet o takich samych wymiarach, ale o różnej powierzchni zależnej od stopnia pokruszenia, różnią się pod względem reaktywności z kwasem oraz cząsteczki różnią się między sobą tak wymiarami, jak i własnościami fizycznymi.

Ponadto stwierdzono, że koncentrat pośredni otrzymany w procesie ługowania kwasem jest produktem gruboziarnistym o wymiarach ziaren, w zasadzie podobnych do ziaren surowej rudy; że możliwe jest rozdzielanie magnetyczne koncentratu w silnym polu magnetycznym i że bardzo łatwo można rozdzielić cząsteczki odpowiednio wzbogacone do niedostatecznie wzbogaconych. To doprowadziło do następnego wniosku, a mianowicie, że gruboziarnisty wysokoprocentowy koncentrat dwutlenku tytanu można produkować na skalę przemysłową stosując magnetyczne rozdzielanie koncentratu pośredniego na gruboziarnistą frakcję wysokoprocentowego koncentratu dwutlenku tytanu i frakcję niedostatecznie wzbogaconą w tytan, którą poddaje się dalszemu ługowaniu kwasem.

Zalety obecnego wynalazku są następujące: możliwość otrzymywania wysokoprocentowego koncentratu dwutlenku tytanu porównywalnego do rudy rutilowej, ponieważ mimo stosowania jako surowca rudy gruboziarnistej, cząstki jej są w dostatecznym stopniu ługowane, zależnie od stopnia ich reaktywności; zmniejszona ilość powstającego w czasie ługowania bardzo drobnego produktu, na skutek usuwania z układu cząstek wzbogaconych

w kolejności ich reaktywności. W ten sposób otrzymuje się gruboziarnisty koncentrat o odpowiednich własnościach fizycznych, który może być stosowany jako surowiec wyjściowy do procesu chlorowania metodą fluidalną oraz do produkcji elektrod spawalniczych; zmniejszony czas ługowania kwasowego surowej rudy, obniżona ilość używanego kwasu mineralnego do ługowania i zmniejszona przez to objętość zbiornika do ługowania; nie jest konieczne podnoszenie zawartości tytanu w całym produkcie ługowanym, ze względu na późniejsze rozdzielanie magnetyczne koncentratu pośredniego na frakcję dostatecznie wzbogaconą i niedostatecznie wzbogaconą. Wynika stąd, że proces ługowania można prowadzić wieloetapowo w systemie ciągłym, a sposób według wynalazku można w związku z tym zaadoptować do produkcji przemysłowej koncentratu dwutlenku tytanu na wielką skalę.

Proces produkcji koncentratu dwutlenku tytanu, zgodnie z wynalazkiem obejmuje ługowanie rudy tytanowej — żelaziaka tytanowego o ziarnach nie przechodzących przez standardowe sito Tylera o oczkach 200 mesh, za pomocą kwasu mineralnego, magnetyczne rozdzielanie koncentratów pośrednich celem rozdzielania ich na cząstki wzbogacone do pożądanego stopnia i stanowiące frakcję niemagnetyczną i cząstki niedostatecznie wzbogacone stanowiące frakcję magnetyczną i ługowanie powtórne frakcji magnetycznej kwasem mineralnym celem otrzymania koncentratu o wysokiej zawartości dwutlenku tytanu. Mówiąc o żelaziaku tytanowym mamy na myśli rudę żalazną zawierającą tytan, taką jak ilmenit, odmianę ilmenitu na przykład arizonit, mieszane kryształy ilmenitu na przykład rudę ilmenitowo-hematytową, i tym podobne, lub żelaziak tytanowy otrzymany metodą fizyczną lub chemiczną z powyższych rud, co będzie omówione w dalszej części opisu.

Rudy typu żelaziaku tytanowego dzielą się na dwa typy: — ruda typu skalnego otrzymywana z pozostałości skalnych i ruda typu piaskowego produkowana z piasku morskiego lub piasku rzeczno-ego. W procesie opisanym w tym wynalazku można stosować oba typy rud, z tym, że zalecany jest raczej typ piaskowy. Ruda tytanowa typu piaskowego wzbogacana jest w pierwotnej postaci, a ruda typu skalnego poddawana jest najpierw kruszeniu, a potem dopiero wzbogacaniu. Stosuje się przeważnie rudy z niewielką ilością ziaren mniejszych od 200 mesh według sita standardowego Tylera. W procesie, który opisano w obecnym zgłoszeniu można używać rudę gruboziarnistą, bez potrzeby jej kruszenia. W zasadzie zalecana jest ruda o wymiarach ziaren od 20—200 mesh wg standardowego sita Tylera. Jeśli stosuje się rudę w postaci drobnego proszku lub o ziarnach mniejszych niż 200 mesh, to otrzymany koncentrat dwutlenku tytanu jest zbyt drobnociarnisty, aby mógł być stosowany do chlorowania metodą fluidalną i do produkcji elektrod spawalniczych. Występują również duże kłopoty przy rozdzielaniu magnetycznym takiego produktu i stąd nie wykorzystanie wszystkich zalet powyższego wynalazku. Z drugiej strony jeśli ziarna są zbyt duże, to wzbogacanie takiej rudy jest trudne i nie można otrzymać materiału

wysokoprocentowego. Procent wzbogacenia w tytan i łatwość prowadzenia procesu ługowania kwasem różni się w zależności od pochodzenia i rodzajów stosowanej surowej rudy typu żelaziaku tytanowego.

Obecnie stwierdzono, że gdy poddać rozdzielaniu magnetycznemu surową rudę, w celu usunięcia ziaren o magnetyzmie względnym poniżej 100 i powyżej 400 — przyjmując, że dla wzorcowego tlenku żelaza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetyzm względny wynosi 100, to pozostała frakcja posiada średnią wartość magnetyzmu względnego w granicach 250—150, nie wykazując specjalnej różnicy jeśli chodzi o skład chemiczny w porównaniu z innymi frakcjami i może być łatwo wzbogacona metodą ługowania kwasem mineralnym. Stąd w pewnych przypadkach pożądane jest aby rudę ulegającą trudno wzbogacaniu poddać najpierw rozdzielaniu magnetycznemu i otrzymaną w ten sposób frakcję nadającą się do wzbogacania traktować jako surowiec do dalszego przerobu. Przez standardowy tlenek żelaza należy rozumieć $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ otrzymany przez rozpuszczenie odpowiedniej jakości siarczanu żelaza w dejonizowanej wodzie, utlenianie powietrzem zubożonego amoniakiem roztworu celem wytrącenia uwodnionego tlenku żelaza poddanego następnie odsączeniu, przemycaniu wodą i kalcynowaniu przez 2 godziny w temperaturze 800°C. Warunki prowadzenia rozdzielania magnetycznego zależą, od rodzaju separatora magnetycznego, ilości wejściowego surowca, szybkości poruszania się rudy w polu magnetycznym i własności fizycznych rudy. Jednakże w przypadku stosowania separatora magnetycznego typu RAPID, który jest rodzajem taśmowego separatora, odpowiednia frakcja przeznaczona do wzbogacania zbierana jest jako frakcja magnetyczna, jedynie przy gęstości najsilniejszego strumienia magnetycznego na taśmie w zakresie od 9000 do 15000 gaussów. W tym przypadku 9000 gaussów i 15000 gaussów odpowiada odpowiednio 400 i 100 w skali magnetyzmu względnego, a powyższa zbierana frakcja ma średnią wartość magnetyzmu względnego w granicach 250—150. Również w przypadku stosowania innego typu separatora magnetycznego, można tak dobrać warunki optymalne, aby zbierać frakcje o magnetyzmie względnym w powyższych granicach. Żelaziak tytanowy zawiera zwykle 10—80% żelaza III wartościowego. Ponieważ tę ilość żelaza III wartościowego trudno jest usunąć przez ługowanie kwasem mineralnym, dlatego też, przynajmniej większość tego żelaza, korzystnie przynajmniej 95% całkowitej ilości żelaza, należy przeprowadzić w żelazo II wartościowe, przez redukcję surowej rudy. Redukcję należy tak prowadzić, aby nie zredukować żelaza III wartościowego do żelaza metalicznego oraz nie spowodować spieczenia i stopienia cząstek surowej rudy. Szczegółowe warunki tej redukcji określone są ogólnymi warunkami dla reakcji redukcji. Jako czynniki redukujące stosuje się węgiel, węgiel drzewny, antracyt, koks, wodór, tlenek węgla oraz mieszaninę tlenku węgla i wodoru otrzymaną z reformingu parowego gazu naturalnego lub benzyny ciężkiej albo przez częściowe utlenianie olejów opałowych.

Przed redukcją, pożądane jest ługowanie rudy kwasem mineralnym w celu usunięcia części żelaza, zwykle od 10 do 20%, przez rozpuszczenie go w kwasie. Jeśli po takim wstępnym ługowaniu rudę podda się redukcji, a następnie wzbogaci w tytan drogą ługowania kwasem mineralnym, to wówczas rozpuszczanie żelaza staje się bardzo łatwe, wzbogacenie przebiega dostatecznie i w dodatku zmniejszona jest ilość powstającego podczas ługowania bardzo drobnego produktu — mialu.

Żelaziak tytanowy lub ruda otrzymana uprzednio przez rozdzielanie magnetyczne lub redukcję, jak to opisano powyżej, wzbogacona jest w tytan przez rozpuszczanie i usuwanie przynajmniej części żelaza drogą ługowania jej w pierwszym stadium kwasem mineralnym. Jako kwasy mineralne, wystarczająco efektywne i nadające się do zastosowania przemysłowego, używane są — kwas siarkowy, solny, odpadowy kwas przemysłowy zawierający jeden z tych kwasów lub oba, itd., odpadowy kwas przemysłowy zawierający kwas siarkowy, na przykład odpadowy kwas siarkowy uzyskany po hydrolizie przy produkcji dwutlenku tytanu metodą siarczanową, odpadowy kwas do wytrawiania itd. W przypadku kwasu siarkowego, stężenie kwasu podczas ługowania kwasem wynosi od 100 do 600 g/l, pożądane od 200—500 g/l wolnego kwasu siarkowego; dla kwasu solnego — powyżej 100 g/l, pożądane — 150 do 300 g/l wolnego kwasu solnego. Do ługowania można stosować naczynia typu otwartego i naczynia typu zamkniętego. Aby jednak otrzymać wysokoprocentowy koncentrat dwutlenku tytanu w krótkim czasie, należy prowadzić ługowanie w podwyższonej temperaturze, stosując naczynia typu zamkniętego. Pożądana temperatura ługowania wynosi powyżej 80°C.

Jeśli podczas ługowania kwasem mineralnym dla przyspieszenia hydrolizy soli tytanu dodany jest zarodek krystalizacyjny, to działa on jako promotor rozpuszczania żelaza przy jednoczesnym regulowaniu procesu rozpuszczania tytanu. Również obecność soli tytanu III wartościowego i/lub jonu fluorkowego w układzie ułatwia proces rozpuszczania żelaza. Dlatego też dodanie tych składników wpływa na polepszenie efektywności procesu wzbogacania. Przez zarodek przyspieszający hydrolizę soli tytanu rozumie się zarodek dodany w czasie hydrolizy roztworu soli tytanu dla wytrącenia tytanu. W obecności tego zarodka przyspieszana jest termiczna hydroliza wodnego roztworu soli tytanu, np. siarczanu tytanu, czterochlorku tytanu itd. Zarodek ten jest przeważnie w formie koloidalnej, na przykład uwodnione tlenki metalu o podwyższonej aktywności zarodkowej, takie jak tlenki tytanu, cyny, niobu, tantalu, krzemu itd.

Sposoby otrzymywania zarodków są następujące: wodny roztwór soli tytanu takiej, jak siarczan tytanu, czterochlorek tytanu itd. zubożonego amoniakiem lub innymi substancjami alkalicznymi otrzymując koloidalny, uwodniony tlenek tytanu, którego aktywność zarodkową można zwiększyć przez energiczne mieszanie, jeśli to jest konieczne; częściowo zubożony roztwór soli tytanu, takiej jak siarczan tytanu, czterochlorek tytanu i tym podobne zostaje ogrzany i wlany do gorącej wody

ulegając hydrolizie termicznej do koloidalnego tlenku tytanu; wodny roztwór soli niobu lub tantalalu jak pięciochlorek niobu, pięciochlorek tantalalu i tym podobne, na przykład roztwór kwasu fluorowodorowego zostaje zobojętniony amoniakiem lub inną substancją alkaliczną, w celu otrzymania uwodnionego koloidalnego tlenku niobu i tlenku tantalalu, których aktywność zarodkową można w zasadzie zwiększyć przez energiczne mieszanie; wodny roztwór cynianu lub krzemianu, na przykład cynian sodu, krzemian sodu i tym podobne dodaje się do kwasu mineralnego w celu otrzymania uwodnionego koloidalnego tlenku cyny lub tlenku krzemu; wodny roztwór cynianu lub krzemianu, na przykład cynianu sodu, krzemianu sodu dodaje się do układu, w którym materiał żelazotytanowy ługowany jest kwasem mineralnym, w celu utworzenia bezpośrednio w układzie powyższej substancji koloidalnej.

W sposobie według wynalazku można stosować i inne zarodki oprócz powyżej opisanych, jeśli mają tylko podobną aktywność zarodkową. Na przykład inny sposób otrzymywania zarodków opisano w książce pod tytułem Tytan II wyd. 1966 rok, autor Jelks Borksdaile, wydawnictwo The Ronald Press Company, N.Y., USA, na stronach 264—278. Jednakże taka mała cząsteczka wodzianu dwutlenku tytanu, jak utworzona podczas ługowania surowca tytano-żelazowego kwasem mineralnym, ma małą aktywność zarodkową i nie ma praktycznie znaczenia jako zarodek w sposobie według wynalazku. Ilość dodawanego zarodka w reakcji ługowania kwasowego zmienia się w zależności od surowca, warunków jego obróbki, i tym podobnych, i chociaż nie można tego powiedzieć z całą pewnością, to w zasadzie procent molowy tlenku metalu w zarodku w stosunku do zawartości dwutlenku tytanu w surowcu, wynosi od 0,1 do 10%, zwykle od 0,3 do 5,0%. Ten zakres można oczywiście zmieniać w zależności od stopnia aktywności zarodkowej i w przypadku używania zarodka o odpowiednio wysokiej aktywności najmniejsza ilość wynosi 0,1%. Oczywiście można stosować ilości wybiegające poza ten zakres, jednakże ilości poniżej 0,1% są rzadko stosowane ze względu na małą ich efektywność, a ilości powyżej 10% dają zbyt małą korzyść w stosunku do użytej ilości, co jest nieekonomiczne.

Jeśli ługowanie kwasem prowadzi się w obecności soli tytanu III wartościowego, to wówczas sól taką, jak np. siarczan tytanowy dodaje się do układu ługowanego, lub tworzy się ona w układzie przez dodanie substancji redukującej takiej jak sproszkowane żelazo metaliczne, które zdolne jest do rozpuszczania się w cieczy ługowanej i redukcji soli tytanu IV wartościowego w tej cieczy.

Stężenie soli tytanu III wartościowego w układzie powinno być w zasadzie większe niż 1 g/l, a lepiej większe niż 3 g/l jako TiO_2 . W szczególności, lepsze wyniki wzbogacania można uzyskać, jeśli doda się do układu ługowanego jednocześnie zarodek i powyżej opisaną sól tytanu III wartościowego. Jako źródło jonów fluorkowych służą kwas fluorowodorowy, fluorek amonu, fluorek wapnia

itd. Ilość dodanych jonów fluorkowych wynosi w zasadzie od 0,5—10% wag. licząc na surowy materiał. Proces wzbogacania i ługowania rudy zostaje przerwany w momencie, gdy zaczyna maleć szybkość rozpuszczania żelaza w kwasie. Wskutek tego maleje do minimum ilość odsiewu — miału, powstałego podczas ługowania i otrzymany koncentrat pośredni posiada ziarna o wymiarach ziaren surowego materiału. Koncentrat ten składa się z ziaren wysoko wzbogaconych w tytan na skutek odpowiedniego ługowania i usunięcia zanieczyszczeń rozpuszczalnych w kwasie takich jak żelazo i ziaren o niższym stopniu wzbogacenia.

Zgodnie z wynalazkiem otrzymany po ługowaniu koncentrat pośredni poddany jest rozdzielaniu magnetycznemu w silnym polu magnetycznym, w celu rozdzielania go na ziarna odpowiednio wzbogacone i stanowiące frakcję niemagnetyczną oraz ziarna niedostatecznie wzbogacone stanowiące frakcję magnetyczną. Warunki rozdzielania magnetycznego ustalane są w zależności od pożądanego stopnia wzbogacenia koncentratu dwutlenku tytanu i w zasadzie, jeśli rozdziela się surowiec na cząstki niemagnetyczne o magnetyzmie względnym poniżej 200 przyjmując dla wzorcowego $\alpha-Fe_2O_3$ magnetyzm względny 100 i cząstki magnetyczne o magnetyzmie względnym wyższym od 200, to można otrzymać jako frakcję niemagnetyczną o średnim magnetyzmie względnym poniżej 100, wysokoprocentowy koncentrat, zawierający np. powyżej 95% TiO_2 , porównywalny z rudą rutyłową oraz frakcję o niskiej zawartości TiO_2 .

Dokładne warunki rozdzielania magnetycznego ustalane są w zależności od rodzaju separatora magnetycznego, ilości surowca wejściowego, szybkości poruszania się koncentratu pośredniego w polu magnetycznym, itd. Na przykład w przypadku separatora magnetycznego typu RAPID rozdzielanie magnetyczne prowadzi się zwykle w najsilniejszym strumieniu magnetycznym o gęstości na taśmie powyżej 10000 gaussów. Stosując różne typy separatorów magnetycznych takie, jak separator typu taśmowego, typu koła pasowego, typu bębnowego lub typu korytkowego i ustalając odpowiednie warunki rozdzielania magnetycznego, można wydzielić jako frakcję niemagnetyczną koncentrat dwutlenku tytanu o pożądanym stopniu wzbogacenia. Otrzymany koncentrat posiada zasadniczo ziarna wielkości ziaren surowego materiału, nie przechodzące przez sito o oczkach 200 mesh. Rozdzielanie magnetyczne jest ułatwione jeśli suszony surowiec nie zawiera więcej niż 0,5% wody adhezyjnej. Przez odpowiednie ługowanie surowca kwasem mineralnym można drogą rozdzielania magnetycznego wydzielić z ługowanego układu około 30 do 80% ługowanego produktu stanowiącego wysokoprocentowy koncentrat dwutlenku tytanu. Cząstki niedostatecznie wzbogacone wydzielone jako frakcja magnetyczna zostają z powrotem zawrócone do ługowania kwasem mineralnym w celu wzbogacenia ich do pożądanego poziomu tytanu. To powtórne ługowanie frakcji magnetycznej można prowadzić w takich samych warunkach, jak w powyżej opisanym pierwszym etapie ługowania rudy. Frakcja magnetyczna redukowana powtórnie

w takich samych warunkach jak przy powyżej opisanej pierwotnej redukcji surowej rudy, zawiera teraz tytan przekształcony w formę trudniejszą do rozpuszczenia w kwasie, podczas gdy zawarte żelazo staje się lepiej rozpuszczalne w kwasie. Dzięki temu można łatwiej otrzymać wysokoprocen-
towy koncentrat dwutlenku tytanu nie zawierający produktu zbyt drobnopięnistego w postaci mialu.

Pierwszy sposób praktycznego wykorzystania powyższego wynalazku w skali przemysłowej obejmuje: ługowanie kwasem mineralnym surowej rudy typu żelaziaka tytanowego, bez względu na to czy ruda była redukowana, czy nie i magnetyczne rozdzielanie otrzymanego koncentratu pośredniego na frakcję niemagnetyczną i frakcję magnetyczną, z tym, że frakcję niemagnetyczną wydzielą się z układu, a frakcję magnetyczną zwraca do procesu, miesza z surową rudą tytanową i poddaje powtórnej przeróbce, uzyskując w ten sposób zamknięty obieg surowca.

Drugi sposób wykorzystania przemysłowego wynalazku obejmuje: wstępne ługowanie surowej rudy typu żelaziaka tytanowego kwasem mineralnym w celu rozpuszczenia i usunięcia części zawartego w niej żelaza; redukcję wstępnie ługowanego materiału, w celu wymiany w nim przynajmniej większości żelaza III wartościowego na żelazo II wartościowe; ługowanie zredukowanego materiału kwasem mineralnym w celu wzbogacenia go w tytan i magnetyczne rozdzielanie pośredniego koncentratu na frakcję niemagnetyczną i frakcję magnetyczną, przy czym frakcję niemagnetyczną wydzielą się z układu, a frakcję magnetyczną zwraca do jednego z poprzednich etapów, miesza z surową rudą i poddaje powtórnej przeróbce.

Trzeci sposób przemysłowego wykorzystania wynalazku obejmuje: rozdzielanie magnetyczne surowej rudy typu żelaziaka tytanowego i zebranie frakcji o magnetyzmie względnym w zakresie od 250—150 — przyjmując dla wzorcowego tlenku żelaza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wartość magnetyzmu względnego równą 100; ługowanie zebranej frakcji kwasem mineralnym, celem wzbogacenia jej w tytan i magnetyczne rozdzielanie koncentratu pośredniego na frakcję niemagnetyczną i frakcję magnetyczną, przy czym frakcja niemagnetyczna zostaje wydzielona z układu, a frakcja magnetyczna zwrócona do jednego z poprzednich etapów, mieszana z surową rudą i poddana powtórnej przeróbce.

Proces ługowania kwasem mineralnym, zgodnie z wynalazkiem najlepiej przeprowadzać w systemie ciągłym. W celu otrzymania koncentratu o dostatecznie wysokiej zawartości dwutlenku tytanu przez ługowanie rudy, tzw. żelaziaka tytanowego kwasem mineralnym, wymagane jest w zasadzie prowadzenie procesu systemem ciągłym o dużej ilości etapów i długim czasie retencji w każdym etapie. Jednakże zgodnie z wynalazkiem nie konieczne jest, już w etapie ługowania, podwyższanie do maksimum zawartości tytanu w produkcie, ponieważ koncentrat pośredni poddany jest następnie rozdzielaniu magnetycznemu na frakcję wzbogaconą i frakcję niewzbogaconą i z układu wydzielona jest frakcja wzbogacona. Ponadto nie

jest najważniejsze zmniejszanie liczby etapów procesu w związku z istnieniem dużej różnicy w reaktywności cząsteczek natomiast można skrócić czas retencji i zmniejszyć pojemność naczynia reakcyjnego.

Koncentrat o wysokiej zawartości dwutlenku tytanu otrzymuje się podczas rozdzielania magnetycznego jako frakcję niemagnetyczną lub przez powtórne ługowanie oddzielonej frakcji magnetycznej. Koncentrat taki posiada ziarna o wymiarach ziaren surowej rudy oraz posiada własności fizyczne odpowiednie dla surowca przeznaczonego do chlorowania metodą warstwy fluidalnej lub przeznaczony do produkcji elektrod spawalniczych. Jeśli jest to konieczne, to małą ilość zawartego w nim bardzo drobnego proszku można usunąć w zwykły sposób, np. przez przesiewanie. Przesiew ten można wykorzystać albo w takim stanie w jakim się on znajduje, albo poddać go granulacji i wykorzystać tak, jak produkt grubopięnisty.

Przykład I. Jako surowiec stosuje się ilmenit pochodzenia indyjskiego mający skład podany w tablicy 1 i rozkład cząstek według wielkości, jak podano w tablicy 2.

Tablica 1

Składnik Zawartość %	TiO ₂ 59,62	Fe całkowite 24,46	FeO 9,49	Fe ₂ O ₃ 24,62
-------------------------	---------------------------	-----------------------	-------------	---

Tablica 2

Wymiar cząstek -mesh Zawartość %	42—60	60—100	100—150	150—200
	14,8	69,4	14,4	1,4

100 części wagowych powyższej rudy miesza się z 5 częściami wagowymi koksu naftowego i ogrzewa w piecu w celu redukcji, bez dostępu powietrza, w temperaturze 900°C przez 1 godz., po czym układ chłodzi się przepuszczając przez niego azot, a po oddzieleniu nadmiaru koksu poddaje ługowaniu kwasem. Jako kwas do ługowania używa się odpadowy przemysłowy kwas siarkowy odzyskany po hydrolizie przy produkcji dwutlenku tytanu metodą siarczanową, o składzie podanym w tablicy 3.

Tablica 3

Składnik Zawartość g/l	Wolny H ₂ SO ₄	Fe całkowite	TiO ₂
	350	37	8,2

Powyższą redukowaną rudą i 3 l odpadowego kwasu siarkowego na 1 kg redukowanej rudy umieszcza się w autoklawie, mieszalinę mieszano przez 6 godz. utrzymując temperaturę 130°C, ciśnienie w autoklawie 1,5 kg/cm², a następnie przesącza. Wydzielony z cieczy reakcyjnej koncentrat pośredni przesiewa się na sitach w celu usunięcia mialu o ziarnach poniżej 200 mesh i suszy na po-

wietrzu. Otrzymany koncentrat pośredni zawiera 80,8% wagowo TiO_2 i 12,5% wagowych całego Fe. Po rozdzielaniu magnetycznym otrzymuje się dwie frakcje — cząsteczek wzbogaconych i cząsteczek niedostatecznie wzbogaconych. Do rozdzielania magnetycznego stosuje się separator magnetyczny typu RAPID, o następujących parametrach: szybkość taśmy 2,5 m/min., grubość warstwy koncentratu pośredniego na taśmie 0,3 mm, gęstość najsilniejszego strumienia magnetycznego w polu magnetycznym — około 20000 gaussów; otrzymany koncentrat dwutlenku tytanu, jako frakcja niemagnetyczna zawiera — 95,4% TiO_2 i 2,3% całkowitego Fe. Procent odzyskania tej frakcji niemagnetycznej do zredukowanej rudy wynosi około 33,6% licząc na TiO_2 . Średnia wartość magnetyzmu względnego frakcji niemagnetycznej wynosi 21, przyjmując dla wzorcowego tlenku żelaza — Fe_2O_3 , wartość równą 100, a dla frakcji magnetycznej — 196. Wzorcowy tlenek żelaza otrzymuje się w następujący sposób: rozpuszcza się w czystej wodzie odpowiednią ilość siarczuanu żelazawego, otrzymując 1 l roztworu o całkowitym stężeniu żelaza 100 g/l i ciecz ogrzewa do temperatury 90°C. Przez ciecz, w celu jej utlenienia przepuszcza się powietrze, rozdzielane na drobne pęcherzyki za pomocą porowatej płytki oraz gazowy amoniak w celu zobojętnienia cieczy. pH cieczy utrzymuje się na poziomie 5,5, a temperaturę 90°C. Po utlenieniu powyżej 60% żelaza po około 2 godzinach reakcję przerywa się, utworzoną zawiesinę przesącza, oddzielony osad przemycza wodą i suszy na powietrzu. Tak otrzymany tlenek żelaza kalcynuje się w piecu muflowym w 800°C przez 2 godziny otrzymując wzorcowy tlenek żelaza. Magnetyzm względny oznacza się mierząc przyrost wagowy dla 500 mg próbki przy gęstości stumienia magnetycznego 1800 gaussów za pomocą wagi magnetycznej obliczając stosunek przyrostu próbki, przyjmując, że inkrement wagowy dla wzorcowego tlenku żelaza wynosi 100. W tym przypadku gęstość strumienia magnetycznego mierzy się na wysokości 39 mm od poziomu centralnego dwóch biegunów magnetycznych i na centralnej pionowej linii pomiędzy biegunami. Odległość między biegunami wynosiła 35 mm. Powyższą frakcję magnetyczną o zawartości 74,6% TiO_2 redukuje się, ługuje kwasem i rozdziela magnetycznie w taki sam sposób, jak w przypadku powyżej opisanej rudy, w celu otrzymania koncentratu dwutlenku tytanu o zawartości 96,1% TiO_2 i 1,41% całkowitego Fe, jako frakcję niemagnetyczną. Stopień odzyskania tej frakcji niemagnetycznej do zredukowanej rudy wynosi 57,1% licząc na TiO_2 . Średnia wartość magnetyzmu względnego dla frakcji niemagnetycznej wynosi 15, a dla frakcji magnetycznej — 219. Pozostała frakcja magnetyczna zawiera 66,7% TiO_2 i 19,2% całkowitej ilości Fe i jest powtórnie poddana redukcji i ługowaniu. Otrzymana frakcja niemagnetyczna jest bogata w TiO_2 , prawie nie zawiera miazgi o ziarnach poniżej 200 mesh i posiada odpowiednie własności fizyczne, aby mogła być stosowana w procesie prowadzonym metodą warstwy fluidalnej. Należy jednocześnie zaznaczyć, że wyniki analizy koncentratu opisanego w

przykładach są takie same, jakie otrzymano z analizy surowców kalcynowanych przez 2 godz. w temperaturze 800°C.

Przykład II. Jako surowiec stosuje się limenit pochodzenia australijskiego o składzie podanym w tablicy 4 i o rozkładzie cząstek według wielkości jak podano w tablicy 5.

Tablica 4

Składnik Zawartość %	TiO_2 54,26	Fe całkowite 29,52	FeO 20,12	Fe_2O_3 19,84
-------------------------	-------------------------	-----------------------	--------------	----------------------------------

Tablica 5

Wymiar cząstek mesh Zawartość %	42—60	60—100	100—150	150—200
	0,9	49,2	40,8	9,1

Jako kwas mineralny do ługowania stosuje się przemysłowy odpadowy kwas siarkowy o składzie podanym w tablicy 6, uzyskany po hydrolizie przy produkcji dwutlenku tytanu w procesie siarczano-wym.

Tablica 6

Składnik Zawartość g/l	Wolny H_2SO_4 275	Fe całkowite 41	TiO_2 5,6
------------------------------	---	--------------------	-----------------------

Powyżej opisaną rudę i 3 l odpadowego kwasu siarkowego na 1 kg rudy umieszcza się w autoklawie i utrzymuje w temperaturze 130°C przez 3 godz., ciągle mieszając, żeby wstępnie wylugować część zawartego żelaza i otrzymać produkt zawierający 58,2% TiO_2 i 28,1% całkowitej ilości Fe. 100 części wagowych tak otrzymanego wstępnie ługowanego materiału i 10 części wagowych koksu miesza się i ogrzewa w piecu w celu redukcji, bez dostępu powietrza, w temperaturze 900°C przez 1 godz., po ochłodzeniu nadmiar koksu usuwa się. Tak zredukowaną rudę ługuje się 3 l odpadowego kwasu siarkowego na 1 kg zredukowanej rudy, w autoklawie w temperaturze 130°C przez 6 godzin i otrzymuje koncentrat pośredni o składzie 79,4% TiO_2 i 13,7% całkowitej ilości żelaza. Następnie otrzymany koncentrat rozdziela się magnetycznie przy około 20000 gaussów w taki sam sposób, jak w przykładzie I, otrzymując koncentrat o składzie 95,3% TiO_2 i 2,6 całkowitej ilości Fe, jako frakcję niemagnetyczną. Stopień odzyskania tej frakcji niemagnetycznej do zredukowania rudy wynosi 40,3% licząc na TiO_2 . Średnia wartość magnetyzmu względnego frakcji niemagnetycznej i frakcji magnetycznej, mierzone w taki sam sposób jak w przykładzie I, wynoszą odpowiednio — 10 i 214. Frakcję magnetyczną powtórnie redukuje się, ługuje kwasem i rozdziela magnetycznie w taki sam sposób, jak w powyższym przypadku ze wstępnie ługowanym materiałem i

otrzymuje koncentrat dwutlenku tytanu zawierający 94,8% TiO_2 i 2,9% całkowitej ilości Fe jako frakcję niemagnetyczną. Stopień odzyskania tej frakcji niemagnetycznej w stosunku do redukowanej rudy wynosi 27,8% licząc na TiO_2 . Pozostała frakcja magnetyczna zawiera 80,1% TiO_2 i 13% całkowitej ilości Fe i zostaje powtórnie przerobiona w taki sam sposób jak poprzednio. Średnie wartości magnetyzmu względnego frakcji niemagnetycznej i magnetycznej wynoszą odpowiednio — 33 i 150.

Przykład III. Rudę o składzie podanym w tablicy 1, w przykładzie I i o rozkładzie cząstek wg wielkości jak w tablicy 2 rozdziela się magnetycznie, celem usunięcia części nie nadających się do wzbogacenia. Rozdzielanie magnetyczne prowadzi się stosując separator magnetyczny typu Rapid o następujących parametrach: szybkość taśmy 2,5 m/min., grubość warstwy rudy na taśmie 0,3 mm i gęstość najsilniejszego strumienia magnetycznego na taśmie 9500 gaussów. Frakcję o składzie podanym w tablicy 7 zbiera się jako frakcję niemagnetyczną (przy 15000 gaussów brak było frakcji niemagnetycznej) traktując ją jako surowiec do dalszej przeróbki. Zebrana ilość stanowi 28% licząc na wagę rudy. Średnia wartość magnetyzmu względnego frakcji niemagnetycznej i frakcji magnetycznej mierzona w taki sam sposób jak w przykładzie I wynosi odpowiednio — 158 i 660.

Tablica 7

Składnik Zawartość %	TiO_2 62,87	Fe całkowite 23,75	FeO 3,87	Fe_2O_3 29,67
-------------------------	-------------------------	-----------------------	-------------	----------------------------------

100 części wagowych tej frakcji i 10 części wagowych koksu miesza się i ogrzewa w piecu w celu redukcji, bez dostępu powietrza, w temperaturze 900°C przez 1 godz., po czym schładza nadmiar koksu, oddziela i usuwa. Zredukowaną rudę ługuje się 3 l powyżej opisanego odpadowego kwasu siarkowego na 1 kg zredukowanej rudy, w temperaturze 130°C przez 6 godzin, w celu otrzymania koncentratu pośredniego zawierającego 90,3% TiO_2 i 4,13% całkowitej ilości Fe. Koncentrat pośredni rozdziela się magnetycznie przy około 20000 gaussach jak w przykładzie I i otrzymuje koncentrat zawierający 95,3% TiO_2 i 1,93% całkowitej ilości Fe, jako frakcję niemagnetyczną. Stopień odzyskania tej frakcji niemagnetycznej do zredukowanej rudy wynosi 70,4% licząc na TiO_2 . Średnia wartość magnetyzmu względnego frakcji niemagnetycznej i frakcji magnetycznej, mierzona metodą jak w przykładzie I, wynosi odpowiednio 21 i 120. Następnie frakcję magnetyczną redukuje się, ługuje kwasem i rozdziela magnetycznie w sposób jak opisano powyżej, otrzymując koncentrat zawierający 95,6% TiO_2 i 1,88% całkowitej ilości Fe, jako frakcję niemagnetyczną. Stopień odzyskania tej frakcji niemagnetycznej do zredukowanej rudy wynosi 23,4% licząc na TiO_2 . Pozostała frakcja magnetyczna zawiera 44,2% TiO_2 i 10,2% całkowitej ilości Fe. Średnia wartość magnetyzmu względnego frakcji niemagnetycznej i frakcji magnetycznej wynosi odpowiednio — 25 i 127.

Przykład IV. Jako surowiec stosuje się rudę o składzie podanym w tablicy 4 i o rozkładzie cząstek wg wielkości jak podano w tablicy 5. 100 części wagowych powyżej rudy i 10 części wagowych koksu naftowego miesza się i ogrzewa w piecu w celu redukcji, bez dostępu powietrza, w temperaturze 900°C przez 1 godz., po czym układ chłodzi się przepuszczając azot, oddziela nadmiar koksu i produkt poddaje ługowaniu kwasem. Jako kwas mineralny do ługowania używa się odpadowy przemysłowy kwas siarkowy odzyskany po hydrolizie przy produkcji dwutlenku tytanu metodą siarczanową; skład tego kwasu podano w tablicy 8.

Tablica 8

Składnik Zawartość g/l	Wolny H_2SO_4 350	Fe całkowite 30	TiO_2 6,8
---------------------------	--------------------------------------	--------------------	-----------------------

600 g powyższej rudy, 1800 ml odpadowego kwasu siarkowego i 87 ml zarodka zawierającego 3,3 g TiO_2 załadunkuje się do autoklawu i utrzymuje temperaturę 130°C przez 8 godzin. Ciśnienie w autoklawie wynosi 1,5 kg/cm². Zarodek przygotowuje się przez zobojętnienie roztworu siarczanu tytanu zakwaszonego kwasem siarkowym (TiO_2 160 g/l) 10%-owym roztworem wodorotlenku sodowego i stabilizuje w temperaturze 80°C przez 20 minut. Otrzymany zarodek zawiera tytan w postaci TiO_2 w ilości 38 g/l. Otrzymany koncentrat pośredni oddziela się od cieczy ługującej przez odsączenie, przesiewa w celu usunięcia mialu o ziarnach poniżej 200 mesh i suszy na powietrzu otrzymując 436 g koncentratu pośredniego zawierającego 77,2% TiO_2 i 13,4% całkowitej ilości Fe. 430 g koncentratu pośredniego rozdziela się magnetycznie na cząsteczki wzbogacone i niedostatecznie wzbogacone. Rozdzielanie magnetyczne prowadzi się stosując separator magnetyczny typu RAPID stosując następujące warunki: szybkość taśmy 2,5 m/min., grubość warstwy koncentratu pośredniego na taśmie — 0,3 mm, gęstość najsilniejszego strumienia magnetycznego na taśmie potrzebna do rozdzielania koncentratu pośredniego na frakcję magnetyczną i niemagnetyczną — około 20000 gaussów. Ilość oraz skład otrzymanej frakcji magnetycznej i niemagnetycznej oraz średnia wartość magnetyzmu względnego zmierzona metodą, jak w przykładzie I, podano w tablicy 9.

Tablica 9

	Waga g	Zawartość TiO_2 %	Zawartość całkowita Fe %	Magnetyzm względny
Frakcja niemagnetyczna	150	93,7	1,1	9
Frakcja magnetyczna	271	69,3	19,2	230

260 g frakcji magnetycznej jak w tablicy 9 miesza się z 559 g rudy o składzie jak w tablicy 4 i o rozkładzie cząsteczek wg wielkości, jak w tablicy 5 oraz 82 g koksu naftowego i ogrzewa w piecu w celu redukcji, bez dostępu powietrza, przez 1 godz. w temperaturze 900°C. Przepuszczając azot układ chłodzi się, oddziela nadmiar koksu i pozostały produkt poddaje ługowaniu kwasem. 810 g powyższego zredukowanego produktu, 1620 ml odpadowego kwasu siarkowego i 5,0 g powyższego zarodka przeliczając na zawartość TiO_2 załadowuje się do autoklawu i utrzymuje temperaturę 130°C przez 8 godzin. Ciśnienie w autoklawie wynosi 1,5 kg/cm². Po ługowaniu kwasowym przesączeniu zawiesiny w celu usunięcia mialu i suszenia pozostałego produktu na powietrzu otrzymuje się 614 g koncentratu pośredniego, który rozdziela się magnetycznie na frakcje niemagnetyczną i frakcję magnetyczną. Ilość oraz skład otrzymanych frakcji i średnie wartości magnetyzmu względnego podano w tablicy 10.

Tablica 10

	Waga g	Zawartość TiO_2 %	Zawartość całkowita Fe %	Magne- tyzm względny
Frakcja niema- gnetycz- na	319	94,4	1,5	13
Frakcja magne- tyczna	295	71,6	16,9	193

Frakcje niemagnetyczne (tablice 9 i 10) są wysokoprocentowym koncentratem TiO_2 , nie zawierają mialu o ziarnach poniżej 200 mesh i mogą być stosowane w procesach z warstwą fluidalną. Frakcję magnetyczną wg tablicy 10 miesza się z rudą i poddaje obróbce jak opisano powyżej, otrzymując podobne wyniki.

Przykład V. Jako surowiec stosuje się rudę o składzie podanym w tablicy 1 i o rozkładzie cząstek wg wielkości jak podano w tablicy 2. 100 części wagowych powyżej rudy i 5 części wagowych koksu naftowego miesza się i ogrzewa w piecu w celu redukcji, bez dostępu powietrza, w temperaturze 900°C przez 1 godz., po czym przepuszczając powietrze układ chłodzi się i po oddzieleniu nadmiaru koksu pozostałość poddaje ługowaniu kwasem. 300 g powyższego zredukowanego produktu i 600 ml 20% HCl załadowuje się do otwartego naczynia z chłodnicą zwrotną i pozostawia do przereagowania w temperaturze wrzenia około 108°C przez 4 godz. Po ługowaniu zawiesinę przesącza się, produkt stały najpierw przesiewa usuwając mial o ziarnach poniżej 200 mesh, a potem suszy na powietrzu i otrzymuje 215 g koncentratu pośredniego zawierającego 86,0% TiO_2 i 6,6% całkowitej ilości Fe.

200 g tego koncentratu pośredniego rozdziela się magnetycznie na cząsteczki wzbogacone i niedostatecznie wzbogacone. Rozdzielanie magnetyczne

przeprowadza się stosując separator typu RAPID o następujących parametrach: szybkość taśmy — 2,5 m/min., grubość warstwy koncentratu pośredniego na taśmie — 0,3 mm, gęstość najsilniejszego strumienia magnetycznego w polu magnetycznym na taśmie, konieczna do rozdzielania na frakcję niemagnetyczną i frakcję magnetyczną — około 20 000 gaussów. Ilość oraz skład frakcji niemagnetycznej i frakcji magnetycznej otrzymane w tych warunkach i ich średnie wartości magnetyzmu względnego mierzonego metodą jak w przykładzie I, podano w tablicy 11.

Tablica 11

	Waga g	Zawartość TiO_2 %	Zawartość całkowita Fe %	Magne- tyzm względny
Frakcja niema- gnetycz- na	150	92,8	1,8	25
Frakcja magne- tyczna	50	65,8	19,7	221

Frakcja niemagnetyczna jest wysokoprocentowym koncentratem dwutlenku tytanu, prawie nie zawiera mialu o ziarnach poniżej 200 mesh i posiada własności fizyczne pozwalające stosować ją jako surowiec w metodzie fluidalnej. Frakcję magnetyczną poddaje się powtórnej przeróbce.

Przykład VI. Jako surowiec stosuje się rudę o składzie podanym w tablicy 1 i o rozkładzie cząstek według wielkości jak podano w tablicy 2.

100 części wagowych powyżej rudy i 5 części wagowych koksu naftowego miesza się i ogrzewa w piecu w celu redukcji, bez dostępu powietrza, w temperaturze 900°C przez 1 godz., po czym przepuszczając azot układ chłodzi się i po oddzieleniu nadmiaru koksu pozostały produkt poddaje ługowaniu kwasem. Stosuje się odpadowy kwas siarkowy odzyskany z procesu hydrolizy przy produkcji dwutlenku tytanu metodą siarczanową; skład tego kwasu podano w tablicy 8. 1 kg powyższej zredukowanej rudy, 3 l odpadowego kwasu siarkowego i 92 ml roztworu soli tytanu III wartościowego (zawierającego 12 g soli tytanu III wartościowego jako TiO_2) załadowuje się do autoklawu i utrzymuje w nim temperaturę 130°C przez 8 godzin — ciśnienie w autoklawie 1,5 kg/cm². Roztwór siarczanu tytanowego otrzymuje się dodając do roztworu siarczanu tytanu (TiO_2 160 g/l) zakwaszonego kwasem siarkowym 20%-owy nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej koniecznej do zamiany siarczanu tytanu w siarczan tytanowy, sproszkowanego żelaza metalicznego. Temperaturę roztworu utrzymuje się na wysokości 80°C przez 2 godziny.

Otrzymany roztwór siarczanu tytanowego zawiera 130 g/l siarczanu tytanowego jako TiO_2 . Koncentrat pośredni oddzielony od cieczy ługowanej przez filtrację przesiewa się w celu usunięcia mialu o ziarnach poniżej 200 mesh i suszy na powie-

trzu, otrzymując 782 g pośredniego koncentratu, który zawiera 83,0% TiO_2 i 9,4% całej ilości Fe.

770 g tego koncentratu pośredniego rozdziela się magnetycznie na cząstki wzbogacone i niedostatecznie wzbogacone. Rozdzielanie magnetyczne prowadzi się przy około 20 000 gaussach taką samą metodą, jak w przykładzie IV. Ilość i składy otrzymanych frakcji niemagnetycznej i magnetycznej oraz średnie wartości magnetyzmu względnego mierzone taką samą metodą jak w przykładzie I, podano w tablicy 12.

Tablica 12

	Waga g	Zawartość TiO_2 %	Zawartość całkowita Fe %	Magne- tyzm względny
Frakcja niema- gnetycz- na	432	95,4	1,3	14
Frakcja magne- tyczna	338	66,7	16,6	196

330 g frakcji magnetycznej wg tablicy 12 miesza się z 565 g rudy o składzie jak w tablicy 1 i o rozkładzie cząstek wg wielkości jak w tablicy 2 oraz 45 g koksu naftowego i ogrzewa w piecu w celu redukcji, bez dostępu powietrza, w temperaturze 900°C przez 1 godz., po czym przepuszczając azot układ chłodzi się i po oddzieleniu nadmiaru koksu, otrzymany produkt poddaje się ługowaniu kwasem. 800 g powyższego zredukowanego materiału, 2400 ml odpadowego kwasu siarkowego i 74 ml powyższego roztworu soli tytanu III wartościowego (zawierającego 9,6 g soli tytanu III wartościowego jako TiO_2) załadunkuje się do autoklawu i utrzymuje przez 8 godzin w temperaturze 130°C — ciśnienie w autoklawie — 1,5 kg/cm². Po ługowaniu zawieszinę przesącza się, produkt stały najpierw przesiewa w celu usunięcia mialu, a potem suszy na powietrzu i otrzymuje 651 g koncentratu pośredniego, który rozdziela się magnetycznie na frakcję niemagnetyczną i frakcję magnetyczną. Ilość, skład i średnie wartości magnetyzmu względnego tych frakcji podano w tablicy 13.

Tablica 13

	Waga g	Zawartość TiO_2 %	Zawartość całkowita Fe %	Magne- tyzm względny
Frakcja niema- gnetycz- na	423	96,7	1,1	12
Frakcja magne- tyczna	228	67,0	16,4	194

Frakcje magnetyczne (tablice 12 i 13) są wysokoprocenowym koncentratem TiO_2 , prawie nie za-

wierają mialu o ziarnach poniżej 200 mesh i mogą być stosowane w procesie z warstwą fluidalną. Frakcję magnetyczną wg tablicy 13 miesza się z rudą i poddaje powtórnie przeróbce takiej samej jak opisano powyżej, otrzymując podobne rezultaty.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu, znamienny tym, że ługuje się rudę tytanową o rozmiarach ziarna większych niż oczka standardowego sita Tylera 200 mesh kwasem mineralnym w temperaturze około 80°C w celu wzbogacenia jej w tytan, przy czym jako kwas mineralny stosuje się kwas siarkowy, kwas chlorowodorowy lub odpadowe kwasy przemysłowe zawierające jeden z nich lub oba, rozdziela się magnetycznie tak wytworzone koncentraty pośrednie na frakcję niemagnetyczną o magnetyzmie względnym poniżej 100 określonym w stosunku do magnetyzmu względnego standardowego tlenku żelaza ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) równego 100 oraz na frakcję magnetyczną o magnetyzmie względnym większym od 100, w celu wydzielenia, jako produktu, frakcji niemagnetycznej po czym ponownie ługuje się wspomnianą frakcję magnetyczną kwasem mineralnym w temperaturze około 80°C w celu wzbogacenia jej w tytan.

2. Sposób wytwarzania koncentratu dwutlenku tytanu, znamienny tym, że wstępnie ługuje się rudę tytanową o rozmiarach ziarna większych niż oczka standardowego sita Tylera 200 mesh kwasem mineralnym w temperaturze około 80°C, w celu rozpuszczenia i usunięcia z rudy części żelaza redukuje się, wstępnie wylugowaną rudę w temperaturze w granicach 500—850°C, w obecności czynnika redukującego, w celu przeprowadzenia większości zawartego w niej żelaza III wartościowego w żelazo II wartościowe, ługuje się rudę tytanową o rozmiarach ziarna większych niż oczka standardowego sita Tylera 200 mesh kwasem mineralnym w temperaturze około 80°C w celu wzbogacenia jej w tytan, przy czym jako kwas mineralny stosuje się kwas siarkowy, kwas chlorowodorowy lub odpadowe kwasy przemysłowe zawierające jeden z nich lub oba, rozdziela się magnetycznie tak wytworzone koncentraty pośrednie na frakcję niemagnetyczną o magnetyzmie względnym poniżej 100 określonym w stosunku do magnetyzmu względnego standardowego tlenku żelaza ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) równego 100 oraz na frakcję magnetyczną o magnetyzmie względnym większym od 100, w celu wydzielenia, jako produktu, frakcji niemagnetycznej po czym ponownie ługuje się wspomnianą frakcję magnetyczną kwasem mineralnym w temperaturze około 80°C w celu wzbogacenia jej w tytan.

3. Sposób wytwarzania koncentratu tlenku tytanu, znamienny tym, że rozdziela się magnetycznie rudę tytanową o rozmiarach ziarna większych niż oczka standardowego sita Tylera 200 mesh w celu oddzielenia cząstek o magnetyzmie względnym poniżej 100 i powyżej 400 określonym w stosunku do magnetyzmu względnego standardowego tlenku żelaza ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) równego 100 i zabrania pozostałej frakcji, redukuje się zebraną frakcję w

temperaturze w granicach 500—950°C w obecności czynnika redukującego, w celu przeprowadzenia większości zawartego w niej żelaza III wartościowego w żelazo II wartościowe, ługuje się rudę tytanową o rozmiarach ziarna większych niż oczka standardowego sita Tylera 200 mesh kwasem mineralnym w temperaturze około 80°C w celu wzbogacenia jej w tytan, przy czym jako kwas mineralny stosuje się kwas siarkowy, kwas chłorowodorowy lub odpadowe kwasy przemysłowe zawierające jeden z nich lub oba, rozdziela się magnetycznie tak wytworzone koncentraty pośrednie na frakcję niemagnetyczną o magnetyzmie względnym poniżej 100 określonym w stosunku do magnetyzmu względnego standardowego tlenku żelaza ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) równego 100 oraz na frakcję mag-

netyczną o magnetyzmie względnym większym od 100, w celu wydzielenia, jako produktu, frakcji niemagnetycznej po czym ponownie ługuje się wspomnianą frakcję magnetyczną kwasem mineralnym w temperaturze około 80°C w celu wzbogacenia jej w tytan.

4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny** tym, że frakcję magnetyczną zwraca się, po etapie magnetycznego rozdzielania, do któregośkolwiek z poprzednich etapów i miesza z podawanym tam surowcem w celu ponownej przeróbki.

5. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny** tym, że ługowanie prowadzi się w obecności koloidalnego uwodnionego tlenku metalicznego, który stanowi zarodek dla przyspieszenia hydrolizy soli tytanowej.