

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 128487

Int. Cl. C 01 g 23/04 Kl. 12n-23/04
40a-53/00

Patentsøknad nr. 2641/70 Inngitt 4.7.1970

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 2.2.1971

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 26.11.1973

Prioritet begjært fra: 31.7.1969 USA,
nr. 846343

NATIONAL LEAD COMPANY,
111, Broadway, New York, N.Y. 10006,
USA.

Oppfinner: Arnold Earl Nilsen, Robertsville road,
Freehold, N.J., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Jon Vendelboe.

Frengangsmåte for utlutning av jern fra titanholdige
malmer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for å fjerne
jerninnholdet fra titanholdige malmer for å fremstille et titan-
5 konsentrat som er egnet som kloreringsmateriale.

Å fjerne jern fra forskjellige jern- og titanholdige materialer er
i teknikken ofte kalt malmoppredning og foretas i den hensikt å oppnå
et praktisk talt jernfritt TiO_2 -konsentrat som uten videre behandling
kan anvendes som et pigmentmateriale for spesielle anvendelsesområder

eller som kan kloreres for å fremstille titantetraklorid for bruk ved fremstilling av titandioksydpigmenter o.l.

Det finnes i litteraturen en rekke metoder for oppredning av titanholdige malmer. U.S. patent nr. 2.406.577 vedrører en to-trinns

- 5 behandling av titanholdige malmer med saltsyre hvor kloridione-konsentrasjonen økes ved tilsetning av løselige kloridsalter. Den gavnlige effekt av kloridsalttilsetningen sees særlig i første trinn hvor frisk malm behandles med delvis brukt saltsyre.

- U.S. patent nr. 3.193.376 vedrører en fremgangsmåte for oppredning av
10 ilmenitt i en to-trinns utlutningsprosess ved å bruke en blanding av delvis brukt HCl plus frisk HCl i første trinn og bare frisk HCl i annet trinn. Begge utlutningstrinn foretas under trykk fra 2 til 2,5 kg/cm² og ved en temperatur fra 105° til 110°C.

- U.S. patent nr. 2.912.320 vedrører utlutning av titanholdig malm med
15 salpetersyre, og U.S. patent nr. 2.961.298 beskriver en fremgangsmåte for selektiv utlutning av jern fra en titanholdig malm ved først å foreta en oksyderende röstning av den grovpulveriserte malm i luft og derpå utlute den röstede malm under reduserende betingelser med fortynnet svovelsyre i nærvær av et malemedium, som f. eks. porselens-
20 kuler, som har til hensikt å rive malmpartiklene og på den måte stadig danne friske overflater for angrep av syren.

- U.S. patent nr. 3.252.787 vedrører oppredning av titanholdig malm ved for-röstning av malmen fulgt av en reduksjon med fast eller gassformig reduksjonsmiddel for å overføre jerninnholdet til metallisk jern.
25 Jernet utlutes av malmen med en 12%-ig ferriklorid-oppløsning. Det dannede ferroklorid reageres derpå med oksygen for regenerering av ferrikloridet.

- Selv om de ovenfor nevnte fremgangsmåter har vært begrenset anvendt, har hver av dem lidd av en eller flere ulemper. Den mest iøyne-
30 fallende ulempe har vært omkostningene i form av anvendt materiale og nødvendig tid for å oppnå optimum av fjernet jern.

- På grunn av den stadig stigende efterspørsel etter titanprodukter, som f. eks. titandioksydpigment, titantetraklorid og titanmetall, er det et sterkt behov for en økonomisk og hurtig fremgangsmåte for
35 å anrike titanholdige malmer.

Som anført ovenfor under teknikkens stand, er svovelsyre tidligere blitt brukt som utlutningsmiddel, og selv om den har den fordel at den er forholdsvis billig og til å begynne med virker hurtig ved oppløsning av størstedelen av det metalliske jern fra en metallisert titanholdig malm, vil resten av jernet som kan ekstraheres i malmen bare bli oppløst ved å forlenge utlutningstiden over et prohibitivt langt tidsintervall. Ferriklorid er også blitt anvendt som utlutningsmiddel, men selv om ferriklorid resulterer i en praktisk talt fullstendig fjerning av det metalliske jern fra en metallisert titanholdig malm på kort tid, er ferriklorid meget dyrere enn fortynnet svovelsyre, og det er derfor nødvendig for all praktisk anvendelse å regenerere ferrikloridet fra utlutningsoppløsningen for fornyet anvendelse. Dette gjøres vanligvis ved å reagere ferrikloridutlutningsoppløsningen med oksygen. Imidlertid skaper det problemer å fjerne jernhydroksydet som dannes ved regenereringen, og dette problem sammen med den nuværende pris på oksygen og den tid som medgår for å regenerere ferrikloridet, gjør dets bruk som utlutningsmiddel økonomisk uanvendbart.

Foreliggende oppfinnelse er basert på oppdagelsen av en ny og hittil ukjent utlutningsprosess for hurtig og økonomisk oppredning av titanholdige malmer og omfatter en ny kombinasjon av utlutningstrinn karakterisert ved at den metalliserte malm utlutes med en fortynnet ikke-oksyderende oppløsning av en mineralsyre, fortrinnsvis saltsyre eller svovelsyre, med en konsentrasjon mellom 3% og 24%, over en tidsperiode svarende til maksimum av hastigheten for oppløsning av det metalliserte jern til vannløselig ferrosalt, fortrinnsvis fra 5 til 30 minutter. Derpå utlutes den syreutlutede malm med et oksyderende middel ved sur pH, under pH 5, fortrinnsvis ved pH fra 3 til 5, over en tidsperiode tilsvarende maksimum av hastigheten for oksydasjon av det tilbakeværende metalliske jern i malmen til vannløselig ferrosalt, fortrinnsvis fra 5 til 15 minutter, hvorefter den utlutede malm, på kjent måte, gjenvinnes fra ferrosaltoppløsningen ved filtrering, vaskning og tørring.

Oppfinnelsen er anvendelig for utlutning av jerninnholdet fra hvilken som helst av de vanlig kjente titanholdige materialer og særlig ilmenittmalmer av strandsand-typen, slik som Quilon og Florida strandsand. Den kan videre anvendes for massive malmer som f.eks. MacIntyre malm som kommer fra malmforekomstene ved Tahawus, New York. Strandsanden

128487

4

slik den brytes har i almindelighet en partikkelstørrelse i området fra 0,6 mm til 0,074 mm og kan derfor utlutes uten forutgående maling, mens massive malmer først må males til det nødvendige partikkelstørrelsesområde. Videre kan det være fordelaktig i enkelte tilfeller å anrike malmen ved å fjerne gangart, særlig ikke-magnetisk gangart, før den blir opparbeidet for å fjerne jerninnholdet. Typisk anrikningsteknikk omfatter knusing, maling, sikting fulgt av magnetisk separasjon av gangartmaterialet. Uttrykket "malm" er i beskrivelse og krav ment å omfatte malmer som er anriket ved anvendelse av vanlig opparbeidelsesteknikk for mineraler.

Før utlutningen blir malmen først redusert for å overføre jerninnholdet til metallisk jern. Dette kan gjøres ved å opphete den anrikede malm til en temperatur i området 700 - 1250°C i nærvær av gassformig eller fast reduksjonsmiddel i fra ½ time til 6 timer avhengig av malmen, den reduksjonsteknikk som anvendes, d.v.s. statisk eller fluidisert lag, hva slags reduksjonsmiddel som anvendes og lignende faktorer. Mens jerninnholdet i malmer av strandsandtypen kan reduseres til metallisk jern uten forutgående oksydasjon, er jerninnholdet i massive malmer hovedsakelig ferroforbindelser, og derfor er det i almindelighet nødvendig å røste disse malmer i nærvær av luft eller andre oksygenholdige gasser for å overføre ferrojernet til ferrijern før reduksjonen. Reduksjonen kan utføres i en reduksjonsovn med statisk lag, men utføres fordelaktig i en roterovn eller i fluidisert lag for å være sikker på å oppnå praktisk talt fullstendig reduksjon av jerninnholdet til metallisk jern.

Efter reduksjonen kan malmen utlutes direkte ved å bruke den forbedrede utlutningsmetode ifølge foreliggende oppfinnelse, eller den reduserte malm kan først underkastes en magnetisk separasjon for å fjerne eventuelt tilstedeværende fast reduksjonsmiddel og gangart og derefter, hvis nødvendig, males lett for å gjøre det metalliske jern i malmen tilgjengelig for utlutning.

Ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse utlutes den reduserte malm i to trinn. Utlutningsmidlet som anvendes i første trinn er fortrinnsvis fortynnet svovelsyre med fra 3 til 24% H_2SO_4 . Av økonomiske årsaker er det imidlertid fordelaktig å bruke avfallssvovelsyre som fåes fra produksjon av TiO_2 ved hydrolyse av titansulfatoppløsninger.

En typisk avfallssyre inneholder fra 5 til 24% H_2SO_4 . Man har oppdaget ifølge foreliggende oppfinnelse at mengden av avfallssyre som anvendes er forholdsvis liten, og forsøk har vist at mengder tilsvarende et forhold av H_2SO_4 til totaljern i området fra ca. 1:1 til 3:1 er tilfredsstillende for både strandsand og massive malmtyper. Utlutningen av den reduserte malm med avfallssyren kan utføres på hvilken som helst måte som omfatter tilstrekkelig omrøring for å oppnå høy overflatekontakt, d.v.s. ved dusjing eller besprutning av avfallssyren på et bevegelig lag av malmen eller ved å oppslemme malmen med syren, og ifølge foreliggende oppfinnelse gjennomføres den ved en temperatur i området fra 25 til 100°C, fortrinnsvis i området fra 60 til 70°C og i et tidsrom som tilsvarende maksimum av oppløsningshastighet av det metalliske jern.

I fig. 1 viser kurven A-B-C grafisk den fortynnede svovelsyres utlutningssyklus og kurven A-D ferrikloridets utlutningssyklus. Kurven A-B-E viser den kombinerte utlutning med avfallssyre og en oksyderende utlutning, d.v.s. ferrisaltutlutningen, ifølge foreliggende oppfinnelses to-trinns fremgangsmåte. Man har funnet at ved utlutning av redusert ilmenitt med avfallssyre er denne maksimum utlutningstid, som er antydning ved a' i fig. 1 på tegningen, i området fra 5 til 15 minutter og er bare en liten del av den totale tid, representert ved a, som er nødvendig for å fjerne 90 til 95% av jernet.

Da hydrogengass vil bli dannet ved utlutningen med avfallssyre, bør noen forsiktighetstiltak tas for å oppsamle hydrogenet og/eller fjerne det på sikker måte.

Annet trinn av utlutningen kan utføres på to måter. Ifølge den første fremgangsmåte adskilles den delvis utlutede malm, som er fremstilt i første trinn, ved filtrering fra avfallssyren, vaskes med vann i 1 til 5 minutter ved en temperatur på 20 til 50°C for å fjerne eventuelt tilbakeværende avfallssyre og utlutes derefter med en oksyderende utlutningsoppløsning inneholdende en vandig oppløsning av et ferrisalt, f.eks. ferriklorid eller ferrisulfat. Alternativt kan annet utlutnings-trinn utføres ved å tilsette et ferrisalt direkte til den første utlutningsoppløsning eller ved å innføre luft eller oksygen inn i denne gjennom en spreder for å danne ferri-ioner in situ og fortsette

128487

6

utlutningen.

Den siste fremgangsmåte er foretrukken fremfor den første, men uavhengig av hvilken av de to fremgangsmåter som anvendes er den nødvendige mengde av ferri-ioner i oppløsningen forholdsvis liten.

5 Erfaringer har således vist at at når ferriklorid anvendes, er et forhold av ferriklorid til totalt jern fra 0,50 til 0,75:1 tilfredsstillende, og hvis ferrisulfat anvendes istedenfor ferriklorid, kan dette forhold være så lavt som ca. 0,25:1. Likeledes hvis luft tilføres til den første utlutningsoppløsning ved hjelp av en spredder, 10 bør den tilføres med en hastighet av fra ca. 340 til ca. 510 liter pr. 100 gram malm, og hvis oksygen anvendes i et forhold av fra ca. 141 til ca. 226 liter pr. 100 gram malm.

I tillegg til å innføre luft eller oksygen i den sure utlutningsoppløsning har man andre billige kilder for ferri-ioner (for å oksydere 15 det metalliske jern til vannoppløselige ferrojern), f.eks. hematitt (Fe_2O_3), pyrolusitt eller kopperas (ferrosulfat) som sammen med luft kan tilsettes til den sure utlutningsoppløsning etter første trinns utlutning. Uansett om ferri-ioner tilsettes som sådan eller dannes in situ etter utlutningen med avfallssyre, har erfaring vist at ut- 20 lutningshastigheten vil økes ved tilsetning av mindre mengder av en akselerator. Typiske akseleratorer er ammoniumklorid eller gassformig SO_2 . Det siste er særlig økonomisk fordelaktig hvor det er tilstede som et avfallsprodukt fra kalsineringsavgasser eller avgasser dannet ved oppslutningsprosessen for fremstilling av TiO_2 -pigmenter på sul- 25 fatbasis.

Det annet utlutningstrinn utføres fortrinsvis ved pH fra 3 til 5, ved en temperatur i området fra 25 til 100°C , fortrinsvis i området fra 70 til 90°C og i løpet av en tid som igjen tilsvare det tidsrom hvor oppløsningshastigheten av jernet er størst.

30 Ved å utføre foreliggende oppfinnelse i praksis fant man at denne utlutningstid, representert ved b' i tegningen, ligger i området fra 5 til 15 minutter. Dette er bare en liten del av den totale tid som er nødvendig for å fjerne fra 90 til 95% av jernet ved bruk av ferriklorid alene (inkludert den tid som er nødvendig for å regenerere 35 ferrikloridet). Etter annet utlutningstrinn adskilles den utlutede

malm fra utlutningsvesken ved filtrering, vaskes med vann ved 15 til 50°C og derefter tørkes.

Ved å anvende den nye kombinasjon av utlutningstrinn ifølge foreliggende oppfinnelse blir malmen først utlutet med avfallssyre for et tidsrom representert ved a' hvorefter utlutningen fortsetter med en oksyderende utlutningsoppløsning, d.v.s. en oppløsning inneholdende ferri-ioner, i et tidsrom representert ved b'. Den første tidsperiode kan være så kort som fra 5 minutter til ca. 15 minutter, og den siste tidsperiode kan være så kort som fra 5 minutter til ca. 8 minutter, hvorved den totale utlutningstid for de to trinn er fra 10 til 23 minutter. I løpet av denne tid fjernes 90 til 95% av jernet fra den reduserte malm. De respektive utlutningsperioder som er nevnt ovenfor, er de foretrukne områder for å oppnå fjerning av mest mulig jern på den mest lønnsomme måte. Det må imidlertid være klart at utlutningstidene kan utvides, og man har oppnådd at en høy prosentdel av jernet er blitt fjernet ved en syreutlutningstid på 30 minutter fulgt av en oksyderende utlutning på 15 minutter selv om dette har vært på bekostning av økonomien.

De ovenfor nevnte resultater står i sterk kontrast til de resultater som er oppnådd ved fremgangsmåtene ifølge teknikkens stand. Således krever utlutning med svovelsyre alene en utlutningstid på fra 100 minutter til 2 1/2 time for å oppnå at 90 til 95% av jernet skal fjernes, slik som illustrert på tegningen, representert ved a, og vist i eksemplene nedenfor. Selv om den faktiske utlutningstid for jernklorid alene er meget kortere, d.v.s. ca. 8 til 10 minutter, må imidlertid store mengder jernklorid, som dannes under utlutningsprosessen, av økonomiske grunner reoksyderes til ferriklorid for å brukes om igjen, noe som er både tidskrevende og kostbart.

Som nevnt ovenfor kan malmen utlutes ved å sprute eller dusje en utlutningsoppløsning på et lag av malm som holdes i bevegelse ved vibrasjons eller skraperanordninger, ved oppslemning av malmen og utlutningsmidlet eller ved andre innretninger hvor man er sikker på å få høy overflatekontakt. Apparat som er funnet å være egnet til formålet vises skjematisk i figur 2 og omfatter et skråttstillet vibrasjonstrau (10) forsynt med en rekke beholdere (11), (12), (13), (14) og (15) montert etter hverandre over dette for å sprøyte de to

utlutningsmidler, d.v.s. fortynnet svovelsyreoppløsning og en vandig oppløsning av et ferrisalt, og vaskevannet på malmen etterhvert som den føres oppover i trauet ved vibrasjonsbevegelsen. Da noe H_2 dannes under utlutningen med svovelsyre, er det fordelaktig å omslutte den

5 nedre ende av trauet med en gasstett hette (16) utstyrt med en avtrekkskanal (17). Det må imidlertid forsåes at oppfinnelsen ikke er begrenset til et spesielt utlutningsapparat og at hvilket som helst vanlig utstyr kan anvendes.

Følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen ytterligere:

10 Eksempel 1

En prøve av Florida-ilmenitt-malm med ca. 21,2% jern og 63,1% titandioksyd og med en partikkelstørrelse i området fra 0,7 til 0,074 mm ble redusert ved opphetning til en temperatur på $1100^{\circ}C$ i 5 timer i nærvær av antrasitt-kull som reduksjonsmiddel. 50 g av den reduserte

15 malm, som ved analyse viste et innhold på 72% TiO_2 og 24% Fe(T), ble derpå utlutet i 12 minutter ved oppslemning av den reduserte malm i 368 mm fortynnet svovelsyre (10% H_2SO_4) ved $60 - 70^{\circ}C$. Forholdet syre til totaljern var ca. 3:1. Derefter, og uten å fjerne avfallssyren fra den delvis reduserte malm, ble 39 ml av en vandig oppløsning

20 av ferriklorid, som inneholdt 233 g/l $FeCl_3$, tilsatt til malm-opslemningen. Utlutningen ble fortsatt ved en temperatur på $60 - 70^{\circ}C$ i 8 minutter, og forholdet mellom $FeCl_3$ og totaljern var ca. 0,75:1. Etter jernkloridutlutningen ble den utlutede malm gjenvunnet ved filtrering, vasket med vann ved $20^{\circ}C$ i 5 minutter og derpå tørret.

25 Den utlutede malm viste ved analyse 93,1% TiO_2 og 1,9% Fe hvilket viser at 93,7% av jernet er fjernet i løpet av totalt 20 minutter. Praktisk talt intet TiO_2 gikk tapt under utlutningen.

Eksempel II

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 ble gjentatt praktisk talt i

30 samtlige detaljer bortsett fra at en avfallssyre på 22% H_2SO_4 ble anvendt i første utlutningstrinn.

Den utlutede malm viste ved analyse 93,5% TiO_2 og 1,8% Fe. 94,0% av jernet ble i dette tilfelle fjernet, og den totale utlutningstid var bare 13 minutter.

Eksempel III

5 Fremgangsmåten ifølge eksempel I ble igjen gjentatt bortsett fra at i dette tilfelle var jernsaltoppløsningen ferrisulfat som ble anvendt i en mengde tilsvarende et forhold av jernsulfat til totaljern på ca. 0,75:1. I dette eksempel viste den utlutede malm ved analyse 93,4% TiO_2 og 1,7% Fe. 95,0% av jernet var således fjernet, og den totale utlutningstid var bare 20 minutter.

Eksempel IV og V

10 Ytterligere utlutningsforsøk ble gjort ifølge eksempel I ved å anvende, i et forsøk en Quilon strandsand og i et annet forsøk et MacIntyre konsentrat. Utlutningen ble gjort med samme utlutningsmidler ved varierende konsentrasjoner, som beskrevet i tabellen nedenfor. I hvert av forsøkene ble minst 90,0% og opptil 95,0% av jernet fjernet, og den totale utlutningstid var ikke mere enn 20 min.
15 og foregikk uten tap av TiO_2 .

Eksempel VI og VII

20 Ytterligere to forsøk ble kjørt likt med eksemplene IV og II bortsett fra at i disse forsøk ble syre-malm-oppslemningen efter den første utlutning filtrert og den delvis utlutede malm vasket 5 minutter for å fjerne enhver rest av syre, hvorefter den vaskede malm ble utlutet med ferrisaltet. Den totale utlutningstid var 20 minutter i hvert av eksemplene VI og VII. Det totale jern som ble fjernet, var 94,0% for Quilon og 93,9% for Florida-malmen.

Eksempel VIII, IX og X

25 I de foregående forsøk var forholdet mellom ferrisalt og totaljern ca. 0,75:1. En rekke ytterligere forsøk ble utført for å vise at mengden av ferrisalt som var nødvendig, kunne minskes uten vesentlig tap. Således ble i eksempel VIII malmen fra eksempel I utlutet med 22%-ig H_2SO_4 i et forhold av syre til totaljern på 3:1. og ved 60 - 80°C i
30 ca. 8 minutter og derefter utlutet med FeCl_3 ca. 5 minutter. Forholdet mellom FeCl_3 til redusert malm var 0,5:1. 93,8% jern ble fjernet. Eksempel IX ble kjørt som en gjentakelse av eksempel III bortsett fra at forholdet mellom $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ og jern i annet utlutnings-trinn var 0,5:1. Som vist i tabellen nedenfor hadde senkningen av

128487

10

ferrisaltmengden ingen skadelig innvirkning på fjerningen av jern. Eksempel X ble foretatt etter samme fremgangsmåte som eksempel IX, men med et forhold av ferrisulfat til jern ytterligere senket til 0,25:1. Mengden av fjernet jern var noe mindre enn i foregående 5 eksempel men fremdeles absolutt tilfredsstillende.

Eksempel XI

Som nevnt ovenfor, kan annet utlutningstrinn utføres ved tilsetning av ferri-ioner til den første utlutningsoppløsning eller alternativt ved å danne ferri-ioner in situ i den første utlutningsoppløsning. 10 Ved å anvende denne siste fremgangsmåte ble 40 gram metallisert Florida-ilmenitt, som inneholdt 71,5% TiO_2 og 24,0% Fe, utlutet i 158 ml av 10%-ig avfalls- H_2SO_4 ved pH mindre enn 1, ved et forhold mellom syre og malm på 0,49 og i en time ved 70 - 80°C. I løpet av siste halvtime av utlutningen ble oksygen innført i oppløsningen 15 gjennom en spreder med en hastighet på 68 l/time. Etter filtrering, vasking og tørring inneholdt den utlutede malm bare 2,7% totaljern.

Eksempel XII

Fremgangsmåten ifølge eksempel XI ble gjentatt bortsett fra at syre-utlutning ble utført i 1 1/2 time og luft ble innført i stedet for 20 oksygen i løpet av den siste time av utlutningen ved å lede luft inn i utlutningsoppløsningen gjennom en spreder med en hastighet på 170 l/time. Etter filtrering viste den utlutede malm seg å inneholde bare 2,6% total Fe.

Eksempel XIII

25 Et annet forsøk ble gjort idet 40 gram metallisert Florida-ilmenitt, som inneholdt 71,5% TiO_2 og 24,0% Fe, ble utlutet i 187,5 ml av en 10%-ig avfallssvovelsyre med et syre til malmforhold på 0,46 i ca. 1/2 time ved 70 - 80°C. Derefter ble 0,25% salpetersyre tilsatt, og utlutningen fortsatte ennu en 1/2 time. Etter filtrering, vasking og 30 tørring inneholdt den utlutede malm bare 2,8% totaljern.

Eksempel XIV

For å vise den akselererende virkning av gassformig SO_2 ble et forsøk utført som i de foregående eksempler hvor redusert Florida-ilmenitt-malm ble utlutet 30 minutter med 8,3%-ig avfallssvovelsyre med et 35 forhold av syre til malm på 1,0 og ved 60 - 70°C. Derefter ble luft plus gassformig SO_2 innført i utlutningsoppløsningen gjennom en spreder

i ytterligere 15 minutter. SO_2 :malm-forholdet var 0,04 og luft:malm-forholdet var 1,5.

Den utlutede malm viste ved analyse 2,7% totaljern og 92,4% TiO_2 og var gunstig sammenlignet med malmen som var utlutet ved bruk av

5 oksygen (Eksempel XI) og malmen utlutet med luft (Eksempel XII).

Utlutningstiden med luft plus SO_2 var bare halvparten av den for luft alene.

Eksempel XV

For å illustrere fordelene ved 2-trinnsutlutningen ifølge foreliggende
10 oppfinnelse over teknikkens stand ble eksempel I gjentatt bortsett fra at utlutningen ble gjort i ett trinn ved å anvende fortynnet svovelsyre (10% H_2SO_4) og et forhold av syre til totaljern på ca. 3:1. Utlutningen ble fortsatt inntil det fjernede jern tilsvarte omtrent det man fikk i eksempel I. Den nødvendige tid var 100 minutter.

15 Eksempel XVI

Et ytterligere forsøk ble kjørt for å illustrere ett-trinnsutlutning med ferriklorid. I dette tilfelle ble eksempel I gjentatt bortsett fra at Florida-ilmenitten ble lutet ut med en ferriklorid-oppløsning som inneholdt 2,33 gram/liter FeCl_3 inntil det jern som var fjernet
20 var praktisk talt likt med det i eksempel I. Forholdet av FeCl_3 til totaljern var ca. 5,59:1. På grunn av det ekstremt høye forhold av FeCl_3 til totaljern var den totale utlutningstid bare 8 minutter. Imidlertid ble det dannet 260 ml ferroklorid som ved kjøring i
25 teknisk målestokk nødvendigvis måtte ha blitt reoksydert ved opphetning i luft eller oksygen ved forhøyede temperaturer og trykk, noe som er ualmindelig tidkrevende. Derfor, til tross for at den virkelige utlutningstid er forholdsvis kort, må den totale tid som er nødvendig av praktiske grunner inkludere den tid som går med til reoksydering av ferroklorid til ferriklorid og som således er
30 prohibitivt lang.

128487

12

T A B E L L

TO-TRINNS UTLUTNING AV REDUSERT ILMENITT

EKSEMPEL	II	III	IV	V	
Malm	Florida	Florida	Quilon	MacIntyre	Quilon
% TiO_2	63,3	63,3	59,1	45,1	59,1
% FeO	4,3	4,3	8,9	39,4	8,9
% Fe_2O_3	25,4	25,4	25,2	5,1	
Partikkel- størrelse mm	0,42-0,074	0,42-0,074	0,59-0,074	1,17-0,074	0,59-0,074
Reduksjons- middel	antrasitt	antrasitt	antrasitt	antrasitt	antrasitt
Reduksjons- temp. ($^{\circ}\text{C}$)	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$
<u>1. utlutning</u>					
Reagens	22% H_2SO_4	10% H_2SO_4	10% H_2SO_4	10% H_2SO_4	10% H_2SO_4
Forhold reagens/ totaljern	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	60-70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$
Tid (min)	8	15	15	15	15
Vasking (min)	-	-	-	-	5
<u>2. utlutning</u>					
Reagens	FeCl_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	FeCl_3	FeCl_3	FeCl_3
Forhold reagens/ totaljern	0,75:1	0,75:1	0,75:1	0,75:1	0,75:1
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	60-70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$
Tid (min)	5	5	5	5	5
Total utlutning					
Tid (min)	13	20	20	20	20
Vask (min)	5	5	5	5	5
Fe fjernet (%)	94,0	95,0	95,0	90,0	94,0
<u>Produkt</u>					
TiO_2 (%)	93,5	93,4	91,5	79,1	92,4
Fe (%)	1,8	1,7	2,0	6,6	1,9

EKSEMPEL	VII	VIII	IX	X
Malm	Florida	Florida	Florida	Florida
% TiO_2	63,3	63,3	63,3	63,3
% FeO	4,3	4,3	4,3	4,3
% Fe_2O_3				
Partikkel- størrelse mm	0,42-0,074	0,42-0,074	0,42-0,074	0,42-0,074
Reduksjons- middel	antrasitt	antrasitt	antrasitt	antrasitt
Reduksjons- temp ($^{\circ}\text{C}$)	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$
<u>1. utlutning</u>				
Reagens	10% H_2SO_4	22% H_2SO_4	22% H_2SO_4	22% H_2SO_4
Forhold reagens/ totaljern	3:1	3:1	3:1	3:1
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	60 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$	60 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$	60 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$	60 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$
Tid (min)	15	8	8	8
Vasking (min)	5	-	-	
<u>2. utlutning</u>				
Reagens	FeCl_3	FeCl_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Forhold reagens/ totaljern	0,75:1	0,5:1	0,5:1	0,25:1
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	60 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$	60-70 $^{\circ}$	60 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$
Tid (min)	5	5	5	5
Total utlutning Tid (min)	20	13	13	13
Vask (min)	5	5	5	5
Fe fjernet (%)	93,9	93,8	95,0	93,-
<u>Produkt</u>				
TiO_2 (%)	91,4	93,1	93,6	93,0
Fe (%)	2,5	2,0	1,6	2,2

128487

14

EKSEMPEL	XI	XII	XIII
Malm	Florida	Florida	Florida
% TiO_2	71,5	71,5	71,5
% FeO			
% Fe_2O_3			
Partikkel- størrelse mm	0,42-0,074	0,42-0,074	0,42-0,074
Reduksjons- middel	antrasitt	antrasitt	antrasitt
Reduksjons- temp. ($^{\circ}\text{C}$)	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$
<u>1. utlutning</u>			
Reagens	10% H_2SO_4	10% H_2SO_4	10% H_2SO_4
Forhold reagens/ totaljern	0,49	0,49	0,49
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	70 $^{\circ}$ -80 $^{\circ}$	70 $^{\circ}$ -80 $^{\circ}$	70 $^{\circ}$ -80 $^{\circ}$
Tid (min)	60	90	30
Vasking (min)			
<u>2. utlutning</u>			
Reagens	O_2	luft	HNO_3
Forhold reagens/ totaljern	68 l/t	170 l/t	0,25 g
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	30 ved	60 ved 1.	30
Tid (min)	1. utlutn. 60	utlutn. 90	60
Total utlutning Tid (min)			
Vask (min)			
Fe fjernet			
<u>Produkt</u>			
TiO_2 (%)			
Fe (%)	2,7	2,6	2,8

EKSEMPEL	XIV	XV	XVI
Malm	Florida	Florida	Florida
% TiO_2	71,5	63,3	63,3
% FeO		4,3	4,3
% Fe_2O_3	24,0	25,4	25,4
Partikkel- størrelse mm	0,42-0,074	0,42-0,074	0,42-,074
Reduksjons- middel	antrasitt	antrasitt	antrasitt
Reduksjons- temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$
<u>1. utlutning</u>			
Reagens	8,3% H_2SO_4	10% H_2SO_4	FeCl_2 (232 gpl.)
Forhold reagens/ totaljern	1,0	3:1	5,59:1
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	60 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$	60 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$	60 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$
Tid (min)	30	100	8
Vasking (min)	-	-	-
<u>2. utlutning</u>			
Reagens	luft + SO_2		
Forhold reagens/ totaljern	luft:malm=1,5 SO_2 :malm=0,04		
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	-	-	-
Tid (min)	15		
Total utlutning Tid (min)	45		
Vask (min)	-		
Fe fjernet	-	94,1	94,5
<u>Produkt</u>			
TiO_2 (%)	92,4	93,3	92,5
Fe (%)	2,7	1,8	1,7

Fra den foregående beskrivelse og forsök vil det sees at ved å anvende to-trinns utlutning ifölge foreliggende oppfinnelse hvor fortynnet svovelsyre og en oksyderende utlutning med ferri-ioner i opplösning blir anvendt som utlutningsmidler i en på forhånd fastlagt tid bestemt ved maksimum av hastigheten for jernopplösning er det oppnådd uventet høy fjerning av jern fra redusert ilmenitt-malm på langt kortere tid og med større økonomisk fordel enn det har vært mulig ved fremgangsmåten ifölge teknikkens stand.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved utlutning av jern fra finfordelt titanholdig malm for å fremstille et titandioxydkonsentrat, ved å opphete den finpulveriserte malm under reduserende betingelser, eventuelt efter en forutgående oksyderende röstning, for å redusere jerninnholdet i malmen til metallisk jern, fjerne gangart fra den metalliserte malm og utlute den metalliserte malm ved en to-trinns behandling, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

(a) den metalliserte malm utlutes med en fortynnet ikke-oksyderende opplösning av en mineralsyre, fortrinsvis saltsyre eller svovelsyre, med en konsentrasjon mellom 3% og 24%, over en tidsperiode svarende til maximum av hastigheten for opplösning av det metalliserte jern til vannløselig ferrosalt, fortrinsvis fra 5 til 30 min., og derpå

(b) utlute den syreutlutede malm med et oksyderende middel hvorved den oksyderende utlutning utføres ved sur pH, under pH 5, fortrinsvis ved pH fra 3 til 5, over en tidsperiode tilsvarende maximum av hastigheten for oxydasjon av det tilbakeværende metalliske jern i malmen til vannløselig ferrosalt, fortrinsvis fra 5 til 15 min.,

hvorefter den utlutede malm, på kjent måte, gjenvinnes fra ferrosalt-oppløsningen ved filtrering, vaskning og tørring.

2. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den fortynnete mineralsyre anvendtes i trinn (a), er avfallssvovelsyre med 3 til 24% H_2SO_4 , fortrinsvis 5 til 15% H_2SO_4 og at avfallssvovelsyren anvendes i en mengde svarende til et forhold av syre til totaljern i området fra 1:1 til ca. 3:1.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den delvis utlutede malm, fremstilt ved syreutlutningen i trinn (a), filtreres og vaskes før den oxyderende utlutning i trinn (b).
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at oxydasjonsmidlet anvendt i trinn (b) er ferriklorid, ferri-sulfat eller salpetersyre.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet av ferrisalt til totaljern er fra 0,25:1 til 1:1.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den oxyderende utlutning utføres ved å innføre luft eller oxygen i den fortynnede syreutlutningsoppløsning.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den oxyderende utlutning akselereres ved innføring av gassformig SO_2 .
8. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at syreutlutningen foretas ved en temperatur på 25° til 100°C , fortrinsvis fra 60° til 70°C og at den oxyderende utlutning foretas ved en temperatur fra 25° til 100°C .
9. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at utlutningen i trinn (a) foretas over en tidsperiode på 5 - 15 minutter og utlutningen i trinn (b) på 5 - 8 minutter.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3457037

128487

Fig. 1.

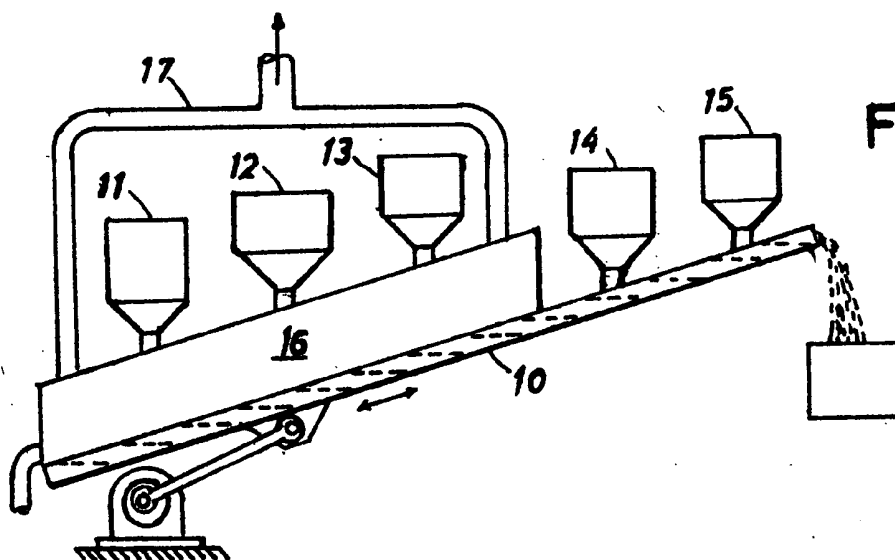
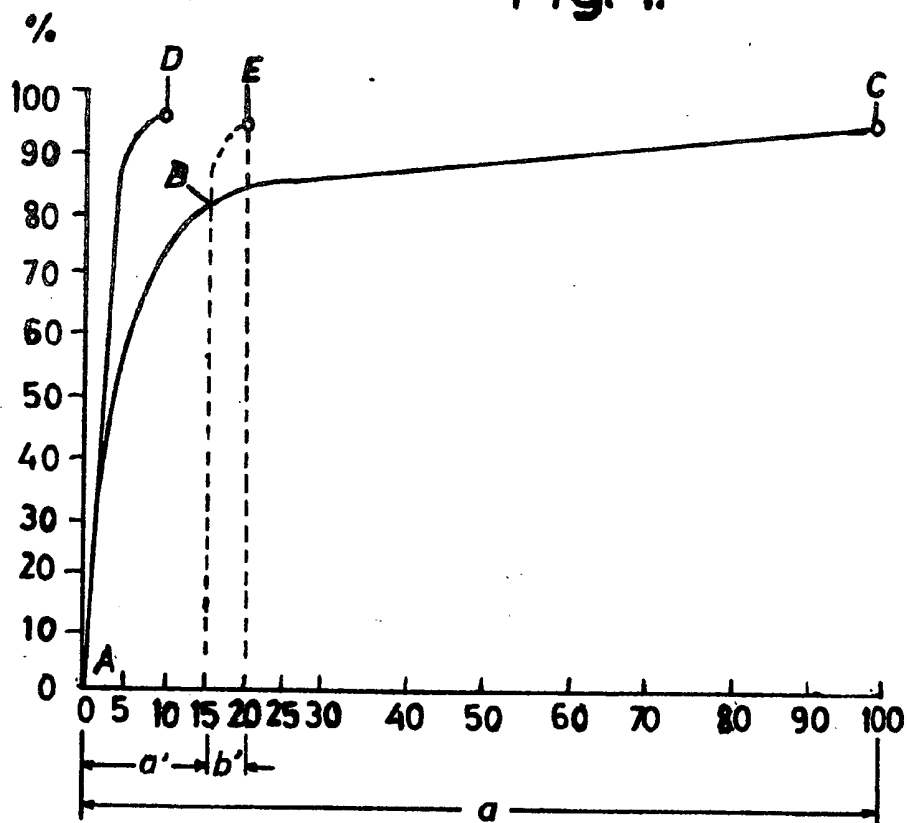


Fig. 2.