



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195888

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 07 09 76
(21) (PV 5803-76)

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 06 82

(51) Int. Cl.³
C 22 B 34/12

(75)

Autor vynálezu

MATOUŠ VÁCLAV, MLČOCH ANTONÍN ing., PECÁK VÁCLAV ing. CSc.
a URBANEC ZDENĚK ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob zpracování železotitanových rud

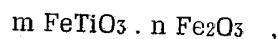
1

Vynález se týká způsobu zpracování železotitanových rud na surový kysličník titaničitý.

V současné době produkuje se kysličník titaničitý ve světě více než 2 milióny tun ročně; výrobek slouží v první řadě jako bílý pigment. Největším odběratelem této titanové běloby je průmysl barev a laků a další podíly spotřebovává průmysl umělých hmot, průmysl vláken a tkanin a průmysl papírenský. Nejedovatost titanové běloby dovozuje i tónování výrobků farmaceutického a potravinářského průmyslu. Jen poměrně malá část kysličníku titaničitýho zpracovává se metalurgicky na kovový titan, který svými mechanickými vlastnostmi i chemickou odolností představuje vynikající konstrukční materiál.

Přírodní rudné zdroje, na obsah kysličníku titaničitýho bohaté, jsou značně omezené. Ložiska minerálu rutilu, téměř čistého přírodního kysličníku titaničitýho, jsou dnes zásobárnou, která má perspektivu nejvýše pro příštích 25 let. Relativně neomezené možnosti, s výhledem až na několik set let, mají však rudy méně hodnotné, zvláště rudy železotitanového charakteru, např. ilmenit, ferriilmenit nebo titanohaematit. Tyto minerály mají složení, jemuž odpovídá obecný vzorec

2



obsahující však často i další znečištění, zejména kysličník křemičitý, kysličník hlinitý nebo další kysličníky vícemocných kovů.

Největší část kysličníku titaničitýho vyráběla se přibližně až do r. 1963, tzv. sulfátovým postupem. Ruda se rozpouštědla za tepla v kyselině sírové nebo obtížně rozpustné suroviny se tavily s hydrogensíranem draselným, nebo amonným. Takovým způsobem se posud zpracovává v první řadě ilmenit. Výchozí ruda se vysuší a rozemele a potom se rozpouští přibližně v dvojnásobném množství kyseliny sírové. Rozpouštění se optimalizuje v redukčním prostředí přísadou práškovitého železa do reakční směsi, popřípadě uváděním kysličníku siřičitého. Při takovém rozpouštění přechází do roztoku prakticky jen kationt železa dvojmocného spolu se čtyřmocným titanem. Po oddělení nerozpouštěného zbytku z roztoku se izoluje potom zahušťováním ke krystalizaci zelená skalice a z kyselého filtrátu se hydrolyticky vyloučí zředěním vodou hydratovaný kysličník titaničitý, který se několikastupňově přesráží a kalcinuje na pigment.

Sulfátový postup přípravy kysličníku titaničitýho z ilmenitu je dnes dokonale prů-

myslově zvládnut, jeho problémem zůstanou však nadměrná množství odpadající zelené skalice, pro kterou se nalézá jen těžko odbyt; dalším problémem jsou rovněž kyselé odpadní louhy, které nelze již recyklovat do výroby. Tak např. na každou tunu zpracovaného ilmenitu s obsahem 45 hmotnostních % kysličníku titaničitýho odpadá okolo 3000 kg síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a asi 8000 kg cca 20% kyseliny sírové s obsahem asi 10 hmotnostních % síranu železnatého.

Až do nedávné doby některé přímořské výroby titanové běloby zneškodňovaly takové odpady poměrně ekonomicky, např. pouhým vypouštěním do moře. Nepříznivé důsledky, spojené s hromaděním takových odpadů v moři a problémy s likvidací stejných odpadů u vnitrozemských závodů, vynucují si v současné době další vývoj výrobních technologií. Přímé využívání méněhodnotných surovin sulfátovým postupem může mít perspektivu, avšak jen po omezenou dobu a jen v rozvojových, málo průmyslově vyvinutých zemích; v rozsáhlém celosvětovém měřítku musí být problém odpadů z výroby titanové běloby v průmyslových státech řešen zvýšením obsahu kysličníku titaničitýho již ve vstupní surovině.

V posledních letech ukazuje se i snaha nahradit klasický sulfátový postup způsobem chloračním, určeným původně pro čisté rutilové písky. Podle US patentu číslo 2 244 509, US patentu č. 3 466 196 nebo US patentu 3 746 535 apod. byl chlorační způsob nasazen přímo i na železotitanové rudy, zvláště na ilmenit. Způsob využívá snadné tvorby chloridu titaničitýho, který chlorační vzniká přednostně a těká již od teplot 136 °C. Ruda a koks, popřípadě antracit se spalují při teplotách okolo 1000 °C s elementárním chlorem a vzniklé chloridy se frakčně kondenzují. V prvním stupni se tak oddělí chloridy s vyšším bodem varu (chloridy železa, chromu, manganu apod.) a čistý chlorid titaničitý se získává další rektifikací. Jeho hydrolýzou ve vodě se získává hydratovaný kysličník titaničitý vedle zředěné kyseliny chlorovodíkové; spalováním chloridu titaničitýho s kyslíkem lze alternativně získávat kysličník titaničitý vedle plynného chloru.

Chlorid titaničitý reaguje za tepla snadno i s kysličníky železa za vzniku kysličníku titaničitýho a chloridu železitýho. Chlorid železitý se při teplotě do 319 °C oddestiluje a netěkavý podíl kysličníku titaničitýho se podrobí rafinaci.

Regenerace chloru se potom provádí spalováním chloridu železitýho s kyslíkem a rezultující kysličník železitý se uplatní zpět v konverzi s chloridem titaničitým nebo se zhodnotí hutnický.

Přestože i chlorační způsob výroby titanové běloby je dnes na značné technologické výši, zpracování méněhodnotných rud přímou chloračí může učinit výrobu titano-

vé běloby neúnosnou. Ukazuje se proto nutnost oba průmyslové postupy dále zefektivnit obohacováním vstupních nízkobsahových rud a tím úměrně snížit nebo anulovat vznik odpadů při postupu sulfátovém, nebo se vyhnout nadbytečné reakci znečištění vstupního materiálu s chlorem.

V praxi se tak uplatňuje doposud řada postupů, které pracují zvláště na principu hutnického přepracování výchozí rudy za vzniku železa. Vysokopecní úpravou však obsah kysličníku titaničitýho v obohacené surovině nepřesáhne nikdy 70 až 75 hmotnostních % a teploty zpracování dosahují i výše než 1500 °C. Byly proto vyvinuty další postupy, pracující jak na principu redukčním, tak na principech oxidačních. Tak například podle zveřejněné japonské přihlášky Japan Kokai č. 7 584 498 se nejdříve oxiduje ilmenitová ruda kyselinou dusičnou nebo vzduchem při teplotách 700 až 900 °C za vzniku směsi kysličníku titaničitýho a železitýho, které se v následující operaci zreaguje s taveninou hydrogensíranu draselného. Při tom se rozpustí pouze kysličník titaničitý, zatímco kysličník železitý je možno oddělit.

Podle jiných postupů zpracovává se vždy ilmenitová ruda podrobená vysokotepele redukcí. Tak např. ilmenitová ruda, redukována kysličníkem uhelnatým nebo vodním plynem při teplotách 700 až 1000 °C, se zpracuje postupem, při němž kationt Fe^{++} se zreaguje za tlaku na pentakarbonyl železa, který se oddestiluje. Podle jiných postupů se odstraňuje zredukovaný kationt Fe^{++} protiproudovou extrakcí kyselinou chlorovodíkovou nebo roztokem chloridu železitýho v kyselině chlorovodíkové. Dosti obdobně extrahují zredukovaný kationt Fe^{++} i postupy podle jihoafrického patentu č. 7 103 018 nebo italského patentu č. 926 454, za vzniku surového produktu, s obsahem asi 92 % kysličníku titaničitýho.

Zmíněné operace redukcími plyny při vysokých teplotách odstraňuje zpracování železotitanových rud známým způsobem, např. podle německého patentu č. 618 586 nebo US patentu č. 2 111 460, s hydroxidem alkalickým při teplotě vyšší než 200 °C a následujícím způsobem zpracování podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že zreagovaná alkalická směs se ředí dvoj- až trojnásobkem vody, nerozpuštěný podíl se rozpustí v 30% až 37% kyselině chlorovodíkové a z roztoku se zředěním vodou hydrolyticky vyloučí surový produkt.

I když zahřívání vstupní suroviny s hydroxidy alkalickými na teploty vyšší než 200 stupňů C nemá podstatnějšího vlivu na jakost získaného produktu, může u některých rud, zvláště při hrubším zrnění, vyšší teplota urychlit nebo zlepšit následující operaci ve vodné fázi.

Výhodou způsobu podle vynálezu jsou nízké operační teploty a krátké operační časy. Přitom, s výjimkou hydroxidu a kyseliny,

které je možno po zahuštění opět použít v recyklu, nepoužívá postup žádaných jiných pomocných surovin.

Hydratovaný kysličník titaničitý krystaluje z vodných roztoků v rutilové formě s obsahem asi 90 až 96 hmotnostních % kysličníku titaničitého TiO_2 a vzniklý chlorid železitý je možno zpracovat např. obvyklým pyrolytickým způsobem na kysličník železitý a kyselinu.

Postup je blíže osvětlen v příkladu provedení, který však možnosti vynálezu neomezuje a obměnou nebo přizpůsobením je možno, zvláště při jiném charakteru vstupní suroviny, vynález rovněž uplatnit.

Příklad

100 g zpráškované ilmenitové rudy složení 36,5 hmotnostních % kysličníku titaničitého TiO_2 , 25,2 hmotnostních % kysličníku železitého Fe_2O_3 , 20 hmotnostních % kysličníku železnatého FeO , s příměsemi kysličníku hlinitého Al_2O_3 a křemičitého SiO_2 a dalším znečištěním kysličníky těžkých kovů (chrom, mangan) ve stopách, zahřívá se při teplotě vyšší než 200°C v 150 g koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného

ho NaOH po dobu asi 60 minut. Vroucí směs se v průběhu reakce doplňuje občasným dodáváním odpařené vody. Po skončení operace se směs zředí 600 g vody. Horní vodná část se po odsazení pevného podílu stáhne, zahustí na 40 % NaOH a vrátí se zpět do procesu. Sediment se promyje dekantací a potom se rozpustí v 300 g koncentrované technické kyseliny chlorovodíkové. Čirý roztok se zředí vodou na 900 ml, zahřátím k varu se azeotropicky oddestiluje část kyseliny chlorovodíkové a z roztoku se po hydrolyze odseparuje hydratovaný kysličník titaničitý, vykryštalovaný v rutilové formě.

Podle analýzy vykazuje zkalcinovaný vzorek obsah asi 92 hmotnostních % kysličníku titaničitého TiO_2 . Bylo by tak získáno 38,2 g surového kysličníku titaničitého, což odpovídá výtěžku asi 96,5 % na původní rudu.

Filtrát po oddělení hydratovaného kysličníku titaničitého $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obsahující v roztoku převážně směs chloridu železnatého FeCl_2 a železitého FeCl_3 , se zahustí na 1/5 objemu a vodný koncentrát se pyrolyzuje při teplotě cca 500°C . Rezultuje kyselina chlorovodíková a odpadá kysličník železitý.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování železotitanových rud na surový kysličník titaničitý jejich zahříváním v roztoku hydroxidu, například v roztoku hydroxidu sodného, na teploty vyšší než 200°C , vyznačený tím, že zreagovaná alkalická směs se zředí dvoj- až trojnásob-

kem vody, nerozpuštěný podíl se oddělí a rozpustí v 30% až 37% kyselině chlorovodíkové a vzniklý roztok se vodou hydrolyzuje, načež se vyloučený surový produkt oddělí.