

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83102302.3

51 Int. Cl.³: **C 22 B 1/08**
C 22 B 34/12

22 Anmeldetag: 09.03.83

30 Priorität: 24.03.82 DE 3210729

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.83 Patentblatt 83/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Jödden, Klaus, Dr.**
Neustrasse 66
D-5042 Erftstadt(DE)

72 Erfinder: **Heymer, Gero, Dr.**
Fasanenaue 12
D-5042 Erftstadt(DE)

72 Erfinder: **Stephan, Hans Werner**
Ölbergstrasse 77
D-5000 Köln(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten.**

57 Zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten aus titanoxidhaltigem Material, welches Eisenoxide enthält, glüht man das titanoxidhaltige Material zunächst bei Temperaturen von 870 bis 1300°C, bevor man es, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohlenstoff, mit chlorhaltigen Gasen bei Temperaturen von 800 bis 1300°C behandelt.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 82/H 009

5 Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-
Konzentraten

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Her-
stellung von Titandioxid-Konzentraten durch Entfernen
des Eisens aus Eisenoxide aufweisendem titanoxidhaltigem
Material mit Hilfe von chlorhaltigen Gasen und gegebenen-
falls unter Zusatz von Kohlenstoff bei Temperaturen von
15 800 bis 1300°C.

Aus der US-PS 2 184 885 ist ein Verfahren zur Entfernung
von Eisen aus einem Eisen-Titan-Erz bekannt, bei welchem
eine innige Mischung des Erzes mit 1 bis 12 Gewichts%
20 Kohlenstoff bei Temperaturen über 500°C chloriert wird,
wobei der Hauptteil des Eisens und merkliche Mengen Titan
als Chloride verdampfen. Der verbleibende Rückstand be-
steht im wesentlichen aus Titandioxid mit nur geringem
Eisengehalt.

25 Nach einem älteren Vorschlag (deutsche Patentanmeldung
P 32 03 482.2) wird Eisen aus titanoxidhaltigem Material
dadurch entfernt, daß man das titanoxidhaltige Material
bei Temperaturen von 800 bis 1300°C entweder sich in
30 Richtung der Schwerkraft bewegen läßt und dabei mit einem
aus mindestens 70 Volumen% Chlor und gegebenenfalls einem
Inertgas bestehenden Gasgemisch im Gegenstrom behandelt
oder mit dem Gasgemisch aufwirbelt.

Titanoxidhaltiges Material, ob mit oder ohne Zusatz von Kohlenstoff, neigt dazu, bei höheren Temperaturen zu sintern. Gesintertes titanoxidhaltiges Material reagiert aber mit einem chlorhaltigem Gasgemisch nur sehr langsam, so daß die Reaktion des Chlors im wesentlichen nur an der Oberfläche von kompakten Stücken des titanoxidhaltigen Materials erfolgt. Auch wenn man das titanoxidhaltige Material mit dem chlorhaltigen Gasgemisch aufwirbelt, kommt es zu Sinterereffekten, wenn die Gasverteilung ungleichmäßig ist.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten durch Behandeln von titanoxidhaltigem Material, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohlenstoff, mit chlorhaltigen Gasen bei höheren Temperaturen anzugeben, bei welchem ein Sintern des titanoxidhaltigen Materials verhindert wird. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man das titanoxidhaltige Material vorher bei Temperaturen von 870 bis 1300°C glüht.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß

- a) man das titanoxidhaltige Material vorher bei Temperaturen von 900 bis 1050°C glüht;
- b) das titanoxidhaltige Material Korngrößen von 20 bis 1000 μm aufweist;
- c) man das titanoxidhaltige Material in Inertgasatmosphäre glüht;
- d) man das titanoxidhaltige Material in oxidierender Atmosphäre glüht und anschließend so zerkleinert, daß es Korngrößen von 60 bis 600 μm aufweist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als titanoxidhaltiges Material insbesondere Ilmenit (Hauptbestandteile: FeTiO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2), Leukoxen (Verwitterungsprodukt des Ilmenits) oder Titanomagnetit (Hauptbestandteile: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2) eingesetzt werden.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung wird bei der Verwendung eines titanoxidhaltigen Materials, welches auch oxidisch gebundenes Vanadium enthält, gleichzeitig das Vanadium als Chlorid oder Oxychlorid verflüchtigt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren bleibt das titanoxidhaltige Material beim Glühen in Inertgasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff, weitestgehend rieselfähig. Glüht man jedoch das titanoxidhaltige Material in oxidierender Atmosphäre, beispielsweise in Luft, so bilden sich kompakte Teile, welche vorzugsweise durch Mahlen zerkleinert werden müssen.

Da das gemäß der Erfindung behandelte titanoxidhaltige Material praktisch keine Neigung zum Sintern mehr zeigt, kann die Behandlung mit chlorhaltigen Gasen auch an ruhenden Schüttungen durchgeführt werden.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Prozentangaben, wenn nichts anderes vermerkt ist, Gewichtsprozente.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

30

200 g Ilmenit einer Korngröße von 60 bis 200 μm sowie der Zusammensetzung 53,5 % TiO_2 , 32 % Eisen und 0,07 % Vanadium wurden in ein Quarzrohr (50 mm \emptyset) eingefüllt und unter Stickstoff 30 Minuten bei 200°C getrocknet. Anschließend

wurde der Stickstoff durch Chlorgas (30 l/h) ersetzt und die Reaktionszone auf 1000°C erhitzt. Nach 45 Minuten ließ die anfänglich kräftige FeCl_3 -Entwicklung nach. Die Chlorierung wurde insgesamt 3 Stunden durchgeführt. Nach dem
5 Abkühlen zeigte sich, daß die Schüttung nur an der Oberfläche mit einem nahezu weißen, lockeren Pulver bedeckt war. Der Rest der Schüttung war zu einem kompakten Stück gesintert, welches mit dem Chlorgas offensichtlich nicht reagiert hatte. Die Gewichtsabnahme betrug nur 23,0 g.

10

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

40 g Ilmenit der Korngröße und Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 wurden mit 8 g Koks (Korngröße: $< 200 \mu\text{m}$) vermengt und in ein senkrecht angeordnetes Quarzrohr (50 mm \emptyset) mit eingeschmolzener Fritte eingefüllt. Unter Durchleiten von Stickstoff wurde 30 Minuten bei 200°C getrocknet. Dann
20 wurde der Stickstoff durch Chlorgas (40 l/h) ersetzt und die Temperatur schnell auf 850°C erhöht. Sobald neben der anfangs kräftigen FeCl_3 -Entwicklung die beginnende TiCl_4 -Bildung beobachtet wurde, wurde die Chlorgas-Zufuhr abgebrochen und zur Verbrennung des überschüssigen Koks Luft (100 l/h) durchgeleitet. Nach dem Öffnen der Apparatur
25 zeigte sich, daß sich ein kompakter, von Kanälen durchzogener Körper gebildet hatte. Da das Chlorgas offensichtlich nur an der Oberfläche der Kanäle reagiert hatte, betrug die Gewichtsabnahme lediglich 13,2 g.

30

Beispiel 3 (gemäß der Erfindung)

80 g Ilmenit der Korngröße und Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 wurden nach einstündigem Glühen unter Stickstoff
35 bei 1000°C in ein senkrecht angeordnetes Quarzrohr (50 mm \emptyset)

mit eingeschmolzener Fritte eingefüllt und unter Durchleiten von Chlorgas (30 l/h) auf 1000°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde praktisch kein gasförmiges Eisen-III-chlorid mehr entwickelt.

5

Als Rückstand verblieben im Quarzrohr 43,0 g eines lockeren, rieselfähigen, hellen Pulvers mit einem TiO_2 -Gehalt von 98,0 % sowie mit 0,2 % Fe_2O_3 und weniger als 0,001 % V_2O_5 .

10

Beispiel 4 (gemäß der Erfindung)

80 g Ilmenit der Korngröße und Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 wurden nach einstündigem Glühen unter Stickstoff bei 1000°C in ein senkrecht angeordnetes Quarzrohr (50 mm \emptyset) mit eingeschmolzener Fritte eingefüllt und unter Durchleiten von Chlorgas (100 l/h) auf 950°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 75 Minuten wurde praktisch kein gasförmiges Eisen-III-chlorid mehr entwickelt.

20

Als Rückstand verblieben im Quarzrohr 44,5 g eines hellen, rieselfähigen Pulvers mit einem TiO_2 -Gehalt von 97,2 % sowie mit 0,6 % Fe_2O_3 und 0,001 % V_2O_5 .

25

Beispiel 5 (gemäß der Erfindung)

Beispiel 4 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Ilmenit vor seiner Chlorierung anstelle von unter Stickstoff an der Luft geblüht und anschließend fein gemörsert wurde (Korngröße: 60 bis 600 μm).

30

Als Rückstand verblieben im Quarzrohr 44,8 g eines hellen, rieselfähigen Rückstandes mit einem TiO_2 -Gehalt von 97,0 % sowie mit 0,6 % Fe_2O_3 und 0,001 % V_2O_5 .

5

Beispiel 6 (gemäß der Erfindung)

40 g Ilmenit der Korngröße und Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 wurden eine Stunde unter Stickstoff bei 950°C ge-
10 glüht und anschließend mit 4 g Koks (Korngröße: $< 200 \mu\text{m}$)
vermischt. Das Gemisch wurde in ein senkrecht angeordnetes
Quarzrohr (50 mm \varnothing) mit eingeschmolzener Fritte eingefüllt
und unter Durchleiten von Chlorgas (60 l/h) bei 900 bis
15 950°C solange behandelt, bis TiCl_4 -Bildung begann. Nun
wurde anstelle von Chlorgas Luft (100 l/h) durchgeleitet
und der nicht umgesetzte Koks verbrannt.

Als Rückstand verblieben im Quarzrohr 46,2 g eines braunen,
rieselfähigen Pulvers mit einem TiO_2 -Gehalt von 91,0 % so-
20 wie mit 6,5 % Fe_2O_3 und 0,02 % V_2O_5 .

5 Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-
Konzentraten

10 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten durch Entfernen des Eisens aus Eisenoxide aufweisendem titanoxidhaltigem Material mit Hilfe von chlorhaltigen Gasen und gegebenenfalls unter Zusatz von Kohlenstoff bei Temperaturen von 800 bis 1300°C, dadurch gekennzeichnet, daß man das titanoxidhaltige Material vorher bei Temperaturen von 870 bis 1300°C glüht.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das titanoxidhaltige Material vorher bei Temperaturen von 900 bis 1050°C glüht.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das titanoxidhaltige Material Korngrößen von 20 bis 1000 µm aufweist.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das titanoxidhaltige Material in Inertgasatmosphäre glüht.
- 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das titanoxidhaltige Material in oxidierender Atmosphäre glüht und anschließend so zerkleinert, daß es Korngrößen von 60 bis 600 µm aufweist.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y,D	US-A-2 184 885 (I.E. MUSKAT et al.) * Anspruch 1 *	1	C 22 B 1/08 C 22 B 34/12
Y	DE-A-2 216 549 (MITSUBISHI KINZOKU KOGYO) * Seiten 4, 5; Anspruch 1 *	1	
A	DE-C-1 023 888 (TITANGESELLSCHAFT)		
A	DE-C-1 079 841 (TITANGESELLSCHAFT)		
A	DE-A-2 644 581 (TITANIUM TECHNOLOGY)		
A	US-A-3 875 286 (M. ROBINSON et al.)		C 22 B 1/08 C 22 B 34/12
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 23-06-1983	Prüfer SUTOR W
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			