

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 100 865
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83106581.8

(51) Int. Cl.³: **C 22 B 34/12**
C 01 G 23/00

(22) Anmeldetag: 06.07.83

(30) Priorität: 17.07.82 DE 3226893
12.04.83 DE 3313072

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.84 Patentblatt 84/8

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Köhler, Klaus, Dr.**
Am Barmannshof 2
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: **Lailach, Günther, Dr.**
Bodelschwinghstrasse 23
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: **Holle, Bernd, Dr.**
Bethelstrasse 52
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: **Gutsche, Walter, Dr.**
Johannes-Heynen-Strasse 16
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: **Panek, Peter, Dr.**
Bärenstrasse 35
D-4150 Krefeld(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer hydrolysierbaren Titanylsulfatlösung.

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer hydrolysierbaren Titanylsulfatlösung aus Gemischen von zuvor aufgemahlenden Ilmenit- und Titan(III)-haltigen Rohstoffen, insbesondere Titan(III)-haltigen Schlacken, Aufschluß der Rohstoff-Gemische mit Schwefelsäure und Lösen der verfestigten Reaktionsmassen in einem wäßrigen Lösungsmittel beschrieben, wobei die Titan(III)-haltigen Rohstoffe in Anwesenheit organischer Hilfsstoffe aus der Gruppe der Alkanolamine und/oder Polysiloxane aufgemahlen werden.

EP 0 100 865 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen St/Ke-c

Verfahren zur Herstellung einer hydrolysierbaren Titanyl-
sulfatlösung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Herstellung einer hydrolysierbaren Titanylsulfatlösung
aus Gemischen von zuvor aufgemahlenen Ilmenit- und Titan-
(III)-haltigen Rohstoffen, insbesondere Titan(III)-
5 haltigen Schlacken, Aufschluß der Rohstoff-Gemische mit
Schwefelsäure und Lösen der verfestigten Reaktionsmassen
in einem wäßrigen Lösungsmittel.

Beim Aufschluß von Erzen zur Gewinnung der darin enthal-
tenen Wertkomponenten handelt es sich um heterogene Reak-
10 tionen, bei denen Feststoffe mit flüssigen oder schmelz-
flüssigen Komponenten umgesetzt werden.

Für heterogene Reaktionen gilt allgemein, daß die Reak-
tionsgeschwindigkeit oder der Stoffumsatz pro Zeiteinheit
wesentlich von der Größe der Oberfläche des Festkörpers
15 bestimmt wird. Für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit oder
einen möglichst vollständigen Stoffumsatz ist es günstig,

einen Festkörper mit möglichst großer Oberfläche vorliegen zu haben. Die Oberfläche einer gegebenen Festkörpermenge wird wesentlich von der Größe der Partikel bestimmt. Die für eine Heterogenreaktion zur Verfügung stehende Oberfläche ist um so größer, je kleiner die einzelnen Partikel sind.

Eine Vergrößerung der Oberfläche von Festkörpern wird im allgemeinen durch Mahlvorgänge erreicht. Vor dem Aufschluß werden üblicherweise die aufzuschließenden Feststoffe in Mahlaggregaten wie Trommelkugelmøhlen, Kugelschwingmøhlen, Pendelmøhlen oder Rollenwalzenmøhlen, die mit geeigneten Sichter- und Siebvorrichtungen ausgestattet sind, auf eine bestimmte Feinheit aufgemahlen. Es ist bekannt, daß der energetische Wirkungsgrad derartiger Trockenmahlungen sehr ungünstig ist, und es hat in der Vergangenheit nicht an Bemühungen gefehlt, diese Situation zu verbessern.

Trotz aller Verbesserungsmaßnahmen ist die Mahlung von Titanerzen aber auch heute noch vom Standpunkt der Energieausnutzung her gesehen sehr ineffektiv, und es besteht der Wunsch nach weitergehender Optimierung.

Gemäß dem US-Patent 2 437 164 kann die Mahlung von Titanerzen, insbesondere Ilmenit, vorteilhaft in Gegenwart von Naphthensäuren durchgeführt werden.

Auf Grund ökonomischer, ökologischer und auch verfahrenstechnischer Vorteile werden zunehmend binäre oder auch

tertiäre Rohstoffmischungen für die Herstellung hydrolierbarer Titanylsulfatlösungen eingesetzt. Diese bestehen neben Ilmenit in großem Umfang aus titanhaltigen Schlacken, die im Gegensatz zu Ilmeniten einen mehr
5 oder weniger großen Gehalt an dreiwertigen Titan aufweisen.

Die Anwesenheit von Naphthensäuren beim schwefelsäuren Aufschluß-Titan(III)-haltiger Rohstoffmischungen führt aber zu beträchtlichen Nachteilen während des Prozeß-
10 ablaufs. Eine starke Schaumbildung bedingt dabei von Austritt von Reaktionsgut aus dem Aufschlußgefäß, außerdem findet eine starke SO₂-Entwicklung während der Aufschlußreaktion statt. Schließlich wird der Titan(III)-Gehalt der Schlacken während des Aufschlusses praktisch voll-
15 kommen abgebaut, so daß Titanylsulfatlösungen entstehen, die für die Hydrolyse schlecht geeignet sind. Der Abbau von dreiwertigem Titan durch verschiedene kohlenstoffhaltige Verbindungen, wie beispielsweise Naphthensäuren, wird im übrigen im US-Patent 2 850 357 beschrieben.

20 Es war demzufolge ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren für eine verbesserte Erzmahlung zur Verfügung zu stellen, welches die oben beschriebenen Nachteile nicht beinhaltet und insbesondere für Titan(III)-haltige Schlacken universell anwendbar ist.

25 Überrascherweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Alkanolaminen und/oder Polysiloxanen bei der Trockenmahlung

von Titanschlacken zu einer deutlichen Verbesserung der Mahlung führt, ohne andere Nachteile, wie beispielsweise eine hohe SO_2 -Emission, Abbau des Titan(III)-Gehaltes, Schaumbildung oder unbefriedigende Aufschlußausbeute zu erzeugen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung einer hydrolyisierbaren Titanylsulfatlösung aus Gemischen von zuvor aufgemahlenen Ilmenit- und Titan(III)-haltigen Rohstoffen, insbesondere Titan (III)-haltigen Schlacken, Aufschluß der Rohstoff-Gemische mit Schwefelsäure und Lösen der verfestigten Reaktionsmassen in einem wäßrigen Lösungsmittel, wobei die Titan (III)-haltigen Rohstoffe in Anwesenheit organischer Hilfsstoffe aus der Gruppe der Alkanolamine und/oder Polysiloxane aufgemahlen werden.

Das oder die Hilfsmittel werden der zur mahrenden Schlacke in Mengen von 0,002 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,15 Gew.-% zugesetzt, wobei schon geringe Mengen einen deutlichen wirtschaftlichen Vorteil ergeben. Der Zusatz kann vor der eigentlichen Mahlung der Schlacke erfolgen, aber auch mittels geeigneter Eintragvorrichtungen in die Mühle während des Mahlvorganges. Bevorzugt wird eine Verfahrensweise, bei der das Hilfsmittel der Schlacke vor der der Mahlung vorausgehenden Trocknung beigegeben wird. Es ist günstig, stellt aber keine Beschränkung des Erfindungsgedanken dar, die Hilfsmittel in Form wäßriger Lösungen und/oder Emulsionen zuzusetzen, weil dadurch die bessere Verteilung des Hilfsmittels über die Gesamtoberfläche des Mahlgrundes gefördert wird. Der Zusatz des Hilfsmittels kann in Mischtrommeln, aber auch beispielsweise durch

Versprühungseinrichtungen vorgenommen werden. Geeignet sind prinzipiell alle Verfahren, die eine gleichmäßige Verteilung des Hilfsmittels über das Gesamtvolumen des zur Mahlung anstehenden Gutes zu gewährleisten.

- 5 Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn das Alkanolamin ein Monoisopropanolamin und/oder ein Diisopropanolamin und/oder Triisopropanolamin ist.

- Die eingesetzten Polysiloxane können kettenförmig, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sein und Alkyl-, Aryl- und/oder Cycloalkylreste und/oder Hydroxylreste aufweisen. Auf Grund wirtschaftlicher Überlegungen sind Polydimethylsiloxane besonders geeignet.
- 10

- Um eine günstige Verteilung der erfindungsgemäßen organischen Hilfsmittel zu erreichen, ist es vorteilhaft, diese in Form von wäßrigen Emulsionen und/oder Lösungen zuzufügen.
- 15

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich auf die verschiedenartigsten Ausführungen von Trockenmahlaggregaten, wie beispielsweise Kugeltrommel-, Kugelschwing-, Pendel- oder Rollenwalzenmühlen angewendet werden. In jedem Fall erzielt man eine deutliche Verbesserung der Mahlung, was sich entweder bei gleicher aufgewendeter Mahlleistung in einer erhöhten Feinteiligkeit des gemahlten Gutes äußert oder bei angestrebter gleicher Feinteiligkeit zu einer Verkürzung der Mahldauer oder anders ausge-
- 20
- 25

drückt zu einer Durchsatzsteigerung des Mahlgutes durch die Mühle führt. Dies bewirkt beträchtliche Energieeinsparungen bei der aufzuwendenden Mahlenergie.

Bei üblichen diskontinuierlichen Schwefelsäureaufschluß
5 von Erzgemischen der beschriebenen Art sind häufig Schwierigkeiten aufgetreten, die darauf beruhen, daß die Reaktionstemperatur zwei oder mehrere Maxima durchläuft. Das bedingt, daß sich das Reaktionsgemisch nicht einheitlich oder erst mit großer zeitlicher Verzögerung nach Durch-
10 schreiten der Reaktionstemperaturmaxima verfestigt. Diese Effekte können den Ablauf, die Handhabung, Überwaschung und Steuerung der betrieblichen Aufschlußreaktion beeinträchtigen.

Es wurde gefunden, daß der Korngröße der eingesetzten Erze bei der Durchführung des gemeinsamen Schwefelsäure-
15 aufschlusses von Ilmenit und titanhaltigen Schlacken eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Die beschriebenen Schwierigkeiten treten nicht auf, wenn die zur Hydrolyse eingesetzten Ilmenit-Rohstoffe hinsichtlich ihrer mittleren Partikelgröße relativ grobteiliger
20 als die eingesetzten Titan(III)-haltigen Rohstoffe sind.

Diese Erkenntnis steht im Widerspruch zur allgemeinen Auffassung, gemäß der die beim Schwefelsäureaufschluß eingesetzten Ilmenite und titanhaltigen Schlacken möglichst feinteilig sein sollen, um ein befriedigendes
25 Aufschlußverhalten zu erzielen (vgl. z.B. Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, 2. Aufl., Bd. 2, S. 572).

Besonders gute Ergebnisse werden dann erzielt, wenn bei Einsatz von Ilmenit-Rohstoffen mit einer mittleren Teilchengröße von 0-90 % kleiner 40 μ Titan(III)-haltige Rohstoffe mit einer mittleren Teilchengröße von 91-100 % kleiner 40 μ und daß bei Einsatz von Ilmenit-Rohstoffen mit einer mittleren Teilchengröße von 0-60 % kleiner 40 μ Titan(III)-haltigen Rohstoffen mit einer mittleren Teilchengröße von 65-100 % kleiner 40 μ verwendet werden.

Das Aufmahlen der Rohstoffe geschieht in den oben beschriebenen Mahlaggregaten, die mit geeigneten Sichter-
vorrichtungen ausgestattet sind, um eine gezielte Einstellung der Korngrößenverteilung des Mahlgutes zu erreichen. Die Korngrößen können auch mittels Pendelmühlen oder Rollenwalzmühlen erzeugt werden. Gegebenenfalls kann die Einstellung einer bestimmten Teilchengröße der für den Schwefelsäureaufschluß vorgesehenen Erze auch mittels Siebeinrichtungen, wie z.B. Schwingsieben oder Luftstrahlsieben erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Zusätze ermöglichen, daß die einzustehenden Korngrößen in wirtschaftlicher Weise erhalten werden können (s.a. Fig. 5).

Neben der Erzielung eines guten Aufschlußergebnisses zeichnen sich Erzmischungen mit den definierten Korngrößen dadurch aus, daß die eingesetzten Erzkomponenten der Rohstoffmischung nach Starten der Aufschlußreaktion in gleicher Zeit die maximale Reaktionstemperatur erreichen und sich das Gemisch mit Erreichen dieser Temperatur einheitlich verfestigt. Derartige Erzmischungen lassen sich mit Schwefelsäure auch im diskontinuierlichen Chargenbetrieb problemlos aufschließen.

Nachstehend wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft erläutert. Sofern nichts anderes angegeben wird, verstehen sich alle Prozentangaben als Gewichtsprozent.

5 Die Versuche wurden in der in Fig. 1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Dabei kennzeichnen die Ziffer (1) bis (17) folgende Teile:

- 1) Glasgefäß, Ø 10 cm, zylindrischer Teil 20 cm, konischer Teil 10 cm lang,
- 10 2) Messinggefäß mit Heizbandage und Asbestschnur umwickelt, befindlich in einem außen isolierten Schutzgefäß,
- 3) Tauchrohr zur Einleitung von Luft
- 4) Gummiabdeckung,
- 15 5) Röhrenofen zur Lufterhitzung,
- 6) Thermoelement mit Regler (7) und Trafo (8)
- 9) Rotameter,
- 10) Transmitter und Druckschreiber (11),
- 12) Trafo für Gefäßbeheizung
- 20 13) Doppelelement für Trafo und Schreiber (14),
- 15) Thermoelement für Schreiber (Gemischtemperatur),
- 16) Thermometer (Gemischtemperatur),
- 17) Tropftrichter.

Beispiel 1-16

Die in Tab. 1 näher bezeichneten Titanrohstoffe werden über ein Sieb auf eine einheitliche Korngröße < 1 mm gebracht, mit den in Tab. 1 aufgeführten Hilfsmitteln besprüht, gegebenfalls bei 150°C getrocknet und in Portionen zu 300 g in stählerne zylindrische Mahlbecher (Volumen 1000 ml) gefüllt, 1800 g Stahlkugeln von 15 mm Durchmesser zugegeben und die Mahlbecher auf einem Rollenbock 8 Std. gedreht. Nach Abschluß der Mahlprozedur wurde per Siebanalyse der prozentuale Anteil verschiedener Fraktionen bestimmt und so die Teilchengrößenverteilung ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 festgehalten und verdeutlichen, daß der Zusatz der erfindungsgemäßen Hilfsmittel zu einer erhöhten Feinteiligkeit des Mahlgutes führt.

15 Beispiel 17-28

Die in Tabelle 2 näher bezeichnete Titan(III)-haltige Schlacke B wird über ein Sieb auf eine einheitliche Korngröße < 1 mm gebracht, mit wechselnden Mengen einer 60 %-igen wäßrigen Lösung einer Mischung aus 1 Gew.-Tl. Monoisopropanolamin und 1 Gew.-Tl. Diisopropanolamin besprüht und bei 150°C getrocknet.

Die so vorbereitete Schlacke wurde in Mengen von 300 g in stählerne Mahlbecher (Volumen 1000 ml) gefüllt, 1800 g Stahlkugeln des Durchmessers 15 mm zugesetzt und auf einer Vibrationseinrichtung ("Vibraton", Firma Siebtechnik, Mühlheim-Speldorf) einer Schwingmahlung unterzogen. Die Resultate dieser Versuchsreihen zeigen, daß bei

gleicher Mahldauer der Zusatz des Hilfsmittels eine Steigerung der Feinteiligkeit bewirkt bzw. daß die Feinteiligkeit, die nach 3 Std. Mahldauer ohne Hilfsmittel erreicht wird, bei Einsatz des Mahlhilfsmittels in geeigneten Mengen bereits nach 2 Std. Mahldauer vorliegt. Das heißt, es wird eine Reduktion der Mahldauer um 33 % erzielt.

Beispiel 29-33

Eine Titan(III)-haltige Schlacke folgender Zusammensetzung wurde für Mahlversuche eingesetzt:

86,2 % TiO_2 ; 28,8 % Ti(III) als TiO_2 gerechnet; 7,7 % Fe gesamt.

Die Siebanalyse des Ausgangsmaterials ergab folgendes Resultat:

85,3 % 40 μm ; 12,5 % 40 - 90 μm ; 2,2 % 90 μm .

Die so charakterisierte Schlacke wurde in 2 Reihen ohne bzw. mit Zusatz von 0,1 % eines 1:1-Gemisches aus Mono- und Diisopropanolamin unterschiedliche Zeiten lang entsprechend Beispiel 17-28 in einer Kugelschwingmühle gemahlen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Sie zeigen, daß mit dem erfindungsgemäßen Mahlhilfsmittel eine Feinteiligkeit von 100 % 40 μ nach 2 Stunden erreicht wird (A), während ohne Hilfsmittelzu-

satz selbst nach 4 Std. Verweilzeit (h) in der Mühle noch keine adäquate Feinteiligkeit erreicht wird (B).

Beispiel 34-39

5 Gleiche Mengen einer Schlacke B der Beispiele 17-28 wurden in einer hierfür geeigneten Apparatur zum Zweck des Aufschlusses mit einer 88 %igen Schwefelsäure durch Ver-
dünnen einer 96 %igen Säure mit Wasser nach bekannten
Verfahren zur Reaktion gebracht und die während der Auf-
schlußreaktion emittierte SO_2 -Menge analytisch bestimmt.
10 Die Versuche 34 und 35 dienen als Referenzversuche und wurden ohne Hilfsmittelzusatz gefahren. Die Versuche 36 und 37 wurden unter Zusatz von 0,1 % (bezogen auf Erz) des erfindungsgemäßen Hilfsmittels der Beispiele 17-28 durchgeführt. Die Versuche 38 und 39 wurden unter Zusatz von
15 0,1 % (bezogen auf Erz) Naphthensäure entsprechend der Lehre des US-Patentes 2 437 164 durchgeführt. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse dieser Versuchsserie zusammengestellt. Sie zeigen, daß der Naphthensäurezusatz zu einer nahezu
20 100 %igen Steigerung der SO_2 -Emission führt und eine unerwünscht starke Schaumbildung auftritt. Hingegen verhalten sich die Beispiele 36 und 37 mit dem erfindungsgemäßen Hilfsmittel hinsichtlich SO_2 -Emission und Schaumbildung wie die Referenzbeispiele 34 und 35.

Beispiele 40-43

25 Gleiche Menge einer Schlacke der Beispiele 29-33 wurden in den Apparaten der Beispiele 34-39 zum Zweck des Auf-

schlusses mit einer 88 %igen Schwefelsäure durch Verdünnen von Oleum (25 % freies SO_3) mit einer 65 %igen Schwefelsäure zur Reaktion gebracht und die während der Aufschlußreaktion emittierte SO_2 -Menge analytisch bestimmt. Die Versuche 40 und 41 dienen als Referenzversuche und wurden ohne Hilfsmittelzusatz gefahren. Die Versuche 42 und 43 wurden unter Zusatz von 0,075 % eines Polydimethylsiloxans in Form einer wäßrigen Emulsion (Handelsname: Bayer-Silikonölemulsion H^{R} - mittleres Molekulargewicht 8000) durchgeführt.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Sie zeigen, daß der Polydimethylsiloxanzusatz zu keinerlei Abweichungen vom Verhalten der Referenzbeispiele führt.

15 Beispiele 44-45

Eine Schlacke der Beispiele 29-33 wird in einer hierfür geeigneten Apparatur mit einer 88 %igen Schwefelsäure durch Verdünnen von Oleum (25 % freies SO_3) mit einer 65-%igen Schwefelsäure zur Reaktion gebracht. Versuch 44 wurde unter Zusatz von 0,1 % Mono-/Diisopropanolamin (1:1), Versuch 45 mit 0,1 % Naphthensäure gefahren. Nach Verfertigen wurde die Reaktionsmasse 5 Std. bei 180°C gealtert, in Wasser gelöst und der gelöste Anteil des eingesetzten TiO_2 sowie der Gehalt der Lösung an dreiwertigem Titan bestimmt.

5 Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt und zeigen, daß bei Verwendung von Naphthensäure eine um den Faktor 5-6 höhere SO_2 -Emission als bei Verwendung des erfindungsgemäßen Hilfsmittels auftritt, daß eine sehr starke Schaumbildung mit Naphthensäure zu beobachten ist und daß der Titan(III)-Gehalt mit Naphthensäure nahezu vollständig abgebaut wird.

Tab. 1: Vergleich von Mahlungen mit bzw. ohne Hilfsmittel an verschiedenen Titanrohstoffen

Bei- spiel	Mühle Hilfsmittel	1) Ilmenit				2) Schlacke A				3) Schlacke B			
		%		µm		%		µm		%		µm	
		90	71-90	40-71	40	90	71-90	40-71	40	90	71-40	40-71	40
1	-	2,8	9,3	31,2	56,7	0	2,0	18,1	79,9	0,4	3,1	19,5	77,0
2	-	3,2	9,3	30,4	57,1	0	2,4	19,8	77,8	0,4	2,8	19,4	77,4
3	0,1 % Polydime- thylsiloxan	1,2	7,4	29,5	61,9	0	1,2	16,9	81,9	0	0	3,3	96,7
4	"	1,2	6,5	29,3	63,0	0	1,2	18,0	80,8	0	0	3,1	96,9
5	"	0	5,5	31,8	62,7	0	1,2	16,8	82,0	0	0	2,7	97,3
6	"	0	6,2	33,2	60,6	0	1,2	16,2	82,6	0	0	2,7	97,3
7	"	1,2	8,6	33,1	57,1	0,4	3,2	20,6	75,8	0,4	3,2	19,0	77,4
8	"	1,6	7,3	31,8	59,2	0,4	2,8	20,2	76,6	0,4	3,3	19,4	76,9
9	-	1,2	9,0	32,0	57,8	0	1,2	19,2	79,6	0,4	2,8	19,0	77,8
10	-	1,2	10,2	33,1	55,5	0	1,2	18,8	80,0	0,4	2,5	19,1	78,0
11	0,1 % Alkanol- amine	0	3,4	23,4	73,2	0	-	4,8	95,2	-	-	7,4	92,8
12	"	0	4,3	23,9	71,8	0	-	5,0	95,0	-	-	7,8	92,2
13	"	0	4,2	24,7	71,1	0	-	5,2	94,8	-	-	8,0	92,0
14	"	0	3,7	24,3	72,0	0	-	4,7	95,3	-	-	7,6	92,4
15	-	1,6	8,0	30,1	60,3	0	1,2	17,6	81,2	0,4	2,6	19,4	77,6
16	-	1,2	10,0	31,9	56,9	0	1,2	16,6	82,2	0,4	2,5	19,5	77,6

1) Ilmenit; analytische Zusammensetzung: 60,2 % TiO₂, 25 % Fe (als Fe(III) 17,4 %)2) Schlacke A; analytische Zusammensetzung: 86,2 % TiO₂ (als Ti(III) 28,8 %) 7,7 % Fe3) Schlacke B; analytische Zusammensetzung: 71,6 % TiO₂ (als Ti(III) 9,2 %), 9 % Fe

4) Polydimethylsiloxan: Handelsname Silikonöl M 100 R Molekulargewicht ca. 8000, Hersteller: Bayer AG, Leverkusen

5) Alkanolamine: Mischung aus 1 Gew.-Tl. Monoisopropanolamin und 1 Gew.-Tl. Diisopropanolamin

Tab. 2: Vergleich verschiedener Hilfsmittelmengen bei Mahlung von Schlacke B (vgl. Tab. 1) in einer Kugelschwingmühle

Bei- spiel	Mühle	Hilfsmittel % Mono-/Diisopropanolamin (1:1)	Mahldauer in der Kugelschwingmühle											
			2 Stunden				3 Stunden							
			% 90 µm	% 71-90 µm	% 40-71 µm	% 40 µm	% 90 µm	% 71-90 µm	% 40-71 µm	% 40 µm				
17	1	-	6,1	10,2	20,9	62,7	0	4,5	19,6	75,9				
18	2	-	5,3	10,7	20,2	63,8	0	3,7	18,8	77,6				
19	3	0,02	4,9	10,2	19,6	65,3	0	3,3	15,2	81,6				
20	4	0,02	3,8	9,2	18,3	68,7	0	3,7	15,9	80,5				
21	1	0,05	3,4	9,3	19,5	67,8	0	0	10,7	89,3	-	15	-	
22	2	0,05	4,5	10,7	19,0	65,7	0	0,8	12,6	86,6				
23	3	-	5,3	11,8	20,7	62,2	0	4,5	17,8	77,6				
24	4	-	5,7	11,0	19,6	63,7	0	4,0	19,8	76,2				
25	1	0,1	-	5,3	18,7	76,0	0	0	9,7	90,3				
26	2	0,1	-	4,5	18,2	77,3	0	0	7,7	92,3				
27	3	0,15	0,4	4,2	20,4	75,0	0	0,4	11,5	88,1				
28	4	0,15	0,8	4,1	21,9	73,1	0	0	12,1	87,9				

0100865

Tab. 4: SO₂-Emission und Schaumbildung, Vergleich von erfindungsgemäßen Hilfsmitteln mit dem Hilfsmittel gemäß US-Patent 2 437 164

Beispiel	% Zusatz	% gelöstes TiO ₂	ml emittiertes SO ₂	Schaumbildung
34	-	91,9	280	keine
35	-	92,4	274	keine
36	0,1 % Mono/Diisopropanol (1:1)	92,1	224	keine
37	" "	92,7	238	keine
38	0,1 % Naphthensäure	89,4	437	stark
39	" "	90,8	412	stark

Tab. 5: SO₂-Entwicklung und Schaumbildung bei Zusatz von Polydimethylsiloxan

Beispiel	% Zusatz	% gelöstes TiO ₂	ml emittiertes SO ₂	Schaumbildung
40	0	94,0	478	keine
41	0,075 % Polydimethylsiloxan	92,4	486	keine
42	"	94,6	485	keine
43	0	93,4	450	keine

Tab. 6: SO₂-Entwicklung, Schaumbildung, Ti(III)-Gehalt
Vergleich erfindungsgemäße Hilfsmittel mit dem Hilfsmittel gemäß US-P 2 437 164

Beispiel	% Zusatz	% gelöstes TiO ₂	ml emittiertes SO ₂	Schaumbildung	% vom gelöstem TiO ₂ als Ti(III)
44	0,1 % Naphthensäure	93,2	1128	stark	0,5
45	0,1 % MnO-/Di-isopropanolamin (1:1)	93,3	197	keine	8,1

Beispiel 46

In der in Fig. 1 näher beschriebenen Aufschlußapparatur wurde 318,6 g einer aufkonzentrierten Schwefelsäure mit einem H_2SO_4 -Gehalt von 65,0 % vorgelegt und 400 g einer
5 ternären Rohstoffmischung, bestehend aus 80 g auf eine Korngröße von 88 % $< 40 \mu$ aufgemahlenem Ilmenit, der einen TiO_2 -Gehalt von 60,0 %, einen Eisengehalt von 24,7 % und einen Eisen(III)-Gehalt von 17,4 % aufweist, 160 g auf eine
10 Korngröße von 85 % $< 40 \mu$ aufgemahlener Schlacke A, die einen TiO_2 -Gehalt von 85,3 %, einen Titan(III)-Gehalt von 28,8 % (berechnet als TiO_2 und bezogen auf Schlacke) und einen Eisen-Gehalt von 7,7 % aufweist, sowie 160 g auf
15 eine Korngröße von 77,4 % $< 40 \mu$ aufgemahlener Schlacke B, die einen TiO_2 -Gehalt von 71,6 %, einen Titan(III)-Gehalt von 9,2 % (berechnet als TiO_2 und bezogen auf Schlacke) und einen Eisengehalt von 9,9 % aufweist, eingetragen.

3 Minuten nach Einschaltendes mit 750 Watt beheizbaren Luftbades, welches der Kompensation von Wärmeverlusten durch Abstrahlung dient, wurde unter Durchleiten von 500 l
20 Luft/Stunde innerhalb 10 Minuten 426,0 g Oleum einer SO_3 -Konzentration von 21,1 % zum Starten der Aufschlußreaktion zugesetzt. Die Temperatur des eingetragenen Luftstroms wurde der Gefäßinnentemperatur nachgeführt, um Wärmeverluste zu vermeiden. Der Temperatur-Zeit-Verlauf
25 der Aufschlußreaktion ist in Fig. 3 dargestellt. Man erkennt die Ausbildung eines zweiten ausgeprägten Maximums der Reaktionstemperatur etwa 32 Minuten nach Durchschreiten des ersten Maximums. Die im Punkt c ursprünglich ver-

festigte Reaktionsmasse verflüssigte sich erneut und wurde mit Erreichen des Punktes e unter spontanen starken Druckanstieg in der Reaktionsmasse endgültig fest. Am Punkt c kam es zu einem Austrag eines Teils der Aufschlußmasse aus dem Reaktionsgefäß.

Das im Gefäß verbliebene Aufschlußgut wurde in einem Trockenschrank 5 Stunden bei 180°C gealtert und anschließend durch Zugabe von 800 ml Wasser bei 70°C innerhalb 4 Stunden unter Durchleiten von 100 l Luft pro Stunde gelöst. Es befanden sich 95,0 % des eingesetzten TiO_2 in der Lösung. Der durchschnittliche Ti(III) -Gehalt der Lösung lag bei 2,2 % des gelösten TiO_2 .

Das Beispiel zeigt, daß die Aufschlußreaktion bei Einsatz von feinteiligem Ilmenit (ausgedrückt als Prozentsatz < 40 μ) zusammen mit großteiligeren Schlacken unerwünschterweise unter Ausbildung von zwei zeitlich weit auseinanderliegenden Maxima der Reaktionstemperatur, einer großen Verzögerung der Dauer bis zur endgültigen Verfestigung der Reaktionsmasse und einem unerwünschten Druckanstieg im Aufschlußgefäß abläuft.

Beispiel 47

Die Versuchsdurchführung entsprach in allen Punkten derjenigen des Beispiels 46 mit dem Unterschied, daß der eingesetzte Ilmenit zu 100 % eine Korngröße zwischen 75 μ und 90 μ aufwies. Fig. 4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperatur. Es tritt im Gegensatz zu Beispiel 46 kein zweites Temperaturmaximum auf. Der Versuch verlief

ohne spontane Druckentwicklung im Aufschlußbehälter. Nach entsprechender Abtrennung und Auflösen der Reaktionsmasse in Wasser befanden sich 94,8 des eingesetzten TiO_2 in Lösung. Der durchschnittliche Ti(III) -Gehalt der Lösung wurde zu 7,2 % des gelösten TiO_2 bestimmt.

Das Beispiel zeigt, daß die Verwendung von relativ grobteiligerem Ilmenit zusammen mit Schlacken erfindungsgemäß ein problemloses Aufschlußverhalten im diskontinuierlichen Betrieb ermöglicht.

10 Beispiel 48

Die Versuchsdurchführung entsprach in allen Punkten derjenigen der Beispiele 46 und 47, mit dem Unterschied, daß die Korngröße des eingesetzten Ilmenits zu 100 % im Bereich zwischen 90 μ und 125 μ lag. Der Reaktionsverlauf entsprach dem des Beispiels 47. Es befanden sich 94,2 % des eingesetzten TiO_2 in Lösung bei einem Ti(III) -Gehalt von 6,8 % des gelösten TiO_2 . Demnach wurde auch bei weiterer Vergrößerung des eingesetzten Ilmenits erfindungsgemäß ein problemloses Aufschlußverhalten erzielt.

20 Beispiel 49

In der Apparatur des Beispiels 46 wurden 315,5 g einer aufkonzentrierten Schwefelsäure mit einem H_2SO_4 -Gehalt von 65,0 % vorgelegt und 400 g einer ternären Rohstoffmischung, bestehend aus 66,8 g auf eine Korngröße von 87,6 % < 40 μ aufgemahlenem Ilmenit, der einen TiO_2 -Gehalt von 59,6 %, einen Eisengehalt von 24,4 % und einen

Eisen(III)-Gehalt von 17,2 % aufweist und je 166,6 g der beiden Schlacken des Beispiels 46 eingetragen.

Es wurde weiter entsprechend Beispiel 46 verfahren und die Reaktion mit 429,3 g Oleium einer SO_3 -Konzentration von
5 21,8 % gestartet. Der Temperatur-Zeit-Verlauf entsprach in etwa dem der Fig. 3. Auch hier ereignete sich bei Erreichen des 2. Temperaturmaximums ein spontaner Druckanstieg im Aufschlußgefäß und der überwiegende Teil der Aufschlußmischung wurde aus dem Behälter ausgetragen.
10 Aufgesammelte Teile der Reaktionsmasse wurden entsprechend Beispiel 46 gealtert und gelöst. Es befanden sich 93,2 % des eingesetzten TiO_2 in Lösung. Der durchschnittliche Ti(III)-Gehalt lag bei 6,1 % des gelösten TiO_2 .

Beispiel 46 dient als Vergleichsbeispiel für die nachfolgenden Versuche und zeigt wie Beispiel 46, daß bei Verwendung von feinteiligem Ilmenit zusammen mit relativ
15 großteiligeren Schlacken ein ungünstiger Reaktionsablauf erhalten wird.

Beispiel 50

20 Es wurde wie in Beispiel 49 verfahren, mit dem Unterschied, daß der eingesetzte Ilmenit durch folgende Korngrößenverteilung gekennzeichnet war:
11 % < 40 μ , 10 % 40-75 μ , 7,8 % 75-90 μ , 16,3 % 90-125 μ ,
55,1 % 125-150 μ . Er war demnach relativ großteiliger als
25 die eingesetzten Schlacken. Der Temperatur-Zeit-Verlauf entsprach in etwa dem in Fig. 4, d.h. es trat nur 1 ausge-

prägliches Temperaturmaximum auf. Es befanden sich 92,2 % des eingesetzten TiO_2 in Lösung. Der Ti(III)-Gehalt der Lösung lag bei 8,2 % vom gelösten TiO_2 .

- 5 Beispiel 50 zeigt wiederum, daß erfindungsgemäß der Einsatz von relativ grobteiligerem Ilmenit zusammen mit feinteiligeren Schlacken ein problemloses Aufschlußverhalten ermöglicht.

Beispiel 51

- 10 Es wurde entsprechend Beispiel 49 verfahren, mit dem Unterschied, daß die eingesetzte Schlacke A in einer Kugelschwingmühle auf 100 % $< 40 \mu$ und die eingesetzte Schlacke B ebenfalls auf 100 % $< 40 \mu$ aufgemahlen wurde.

Der eingesetzte Ilmenit war demnach mit 87,6 % $< 40 \mu$ relativ grobteiliger als die eingesetzte Schlacken.

- 15 Es wurde ein Temperatur-Zeit-Verlauf entsprechend Fig. 5 erhalten, d.h. im Vergleich zu Beispiel 49, Fig. 3 war das zweite Temperaturmaximum nur andeutungsweise ausgeprägt und es kam zu keinem spontanen Druckanstieg im Reaktionsgefäß.
- 20 Nach entsprechender Weiterverarbeitung wurden 96,7 % des eingesetzten TiO_2 in der Lösung gefunden. Der Titan(III)-Gehalt lag bei 7,5 % des gelösten TiO_2 .

Beispiel 51 zeigt, daß es möglich ist, problemlos Aufschlußverhalten auch mit verhältnismäßig feinteiligem Ilmenit zu erhalten, solange erfindungsgemäß sichergestellt ist, daß die eingesetzten Schlacken relativ feinteiliger als der Ilmenit sind oder umgekehrt betrachtet, der eingesetzte Ilmenit relativ grobteiliger als die eingesetzten Schlacken ist.

Beispiel 52

a) Eine Titanschlacke folgender Zusammensetzung - 71,6 % TiO_2 (davon 9,2 % als Ti(III)), 7,7 % Fe - wird in einer kontinuierlichen Kugelmühle mit pneumatischem Austrag gemahlen. Vor Eintrag in die Mühle werden dem Roherz 0,01 % einer Mischung aus 1 Gew.-Tl. Monoisopropanolamin und 1 Gew.-Tl. Diisopropanolamin zugefügt. Das in einem Zyklon abgeschiedene gemahlene Erz weist eine Feinheit von 89 % kleiner 40 μm auf. Die Durchsatzleistung der Mühle wird zu 9,01 to/h bestimmt.

b) Eine dem Beispiel 52a) entsprechende Titanschlacke wurde unter gleichen Bedingungen einer Mahlung unterzogen, mit dem Unterschied, daß dem Roherz vor der Mahlung kein Hilfsmittel zugesetzt wurde. Das abgeschiedene gemahlene Erz weist eine Feinheit von 87 % kleiner 40 μm auf. Die Durchsatzleistung der Mühle wurde zu 7,83 to/h bestimmt. Daraus folgt, daß der Zusatz von 0,01 % Mono-/Diisopropanolamin bei gleicher bis besserer Mahlfeinheit eine Steigerung der Durchsatzleistung um 15 % bewirkt hat.

Es wird deutlich, daß schon durch den Zusatz kleinster Mengen eine große Verbesserung der Durchsatzleistung erzielt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer hydrolysierbaren Titylsulfatlösung aus Gemischen von zuvor aufgemahlenen Ilmenit- und Titan(III)-haltigen Rohstoffen, insbesondere Titan(III)-haltigen Schlacken, Auf-
5 schluß der Rohstoff-Gemische mit Schwefelsäure und Lösen der verfestigten Reaktionsmassen in einem wäßrigen Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Titan(III)-haltigen Rohstoffe in Anwesenheit organischer Hilfsstoffe aus der Gruppe der Alkanol-
10 amine und/oder Polysiloxane aufgemahlen werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin ein Monoisopropanolamin und/oder ein Diisopropanolamin und/oder ein Triisopropanolamin ist.
- 15 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan ein langkettiges und/oder verzweigtes Alkyl-, Acryl-, Cycloalkyl- und/oder Hydroxyl-substituiertes Polysiloxan ist.
- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan ein Polydimethylsiloxan ist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Hilfsmittel in Form von wäßrigen Lösungen und/oder Emulsionen einge-
25 setzt werden.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Hilfsmittel in Mengen von 0,002 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Gemisch, eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Aufschluß eingesetzten Ilmenit-Rohstoffe hinsichtlich ihrer mittleren Partikelgröße relativ grobteiliger als die eingesetzten Titan(III)-haltigen Rohstoffe sind.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Einsatz von Ilmenit-Rohstoffen mit einer mittleren Teilchengröße von 0-90 % kleiner 40 μ Titan(III)-haltige Rohstoffe mit einer mittleren Teilchengröße von 91-100 % kleiner 40 μ und daß bei Einsatz von Ilmenit-Rohstoffen mit einer mittleren Teilchengröße von 0-60 % kleiner 40 μ Titan(III)-haltigen Rohstoffen mit einer mittleren Teilchengröße von 65-100 % kleiner 40 μ verwendet werden.

FIG. 1

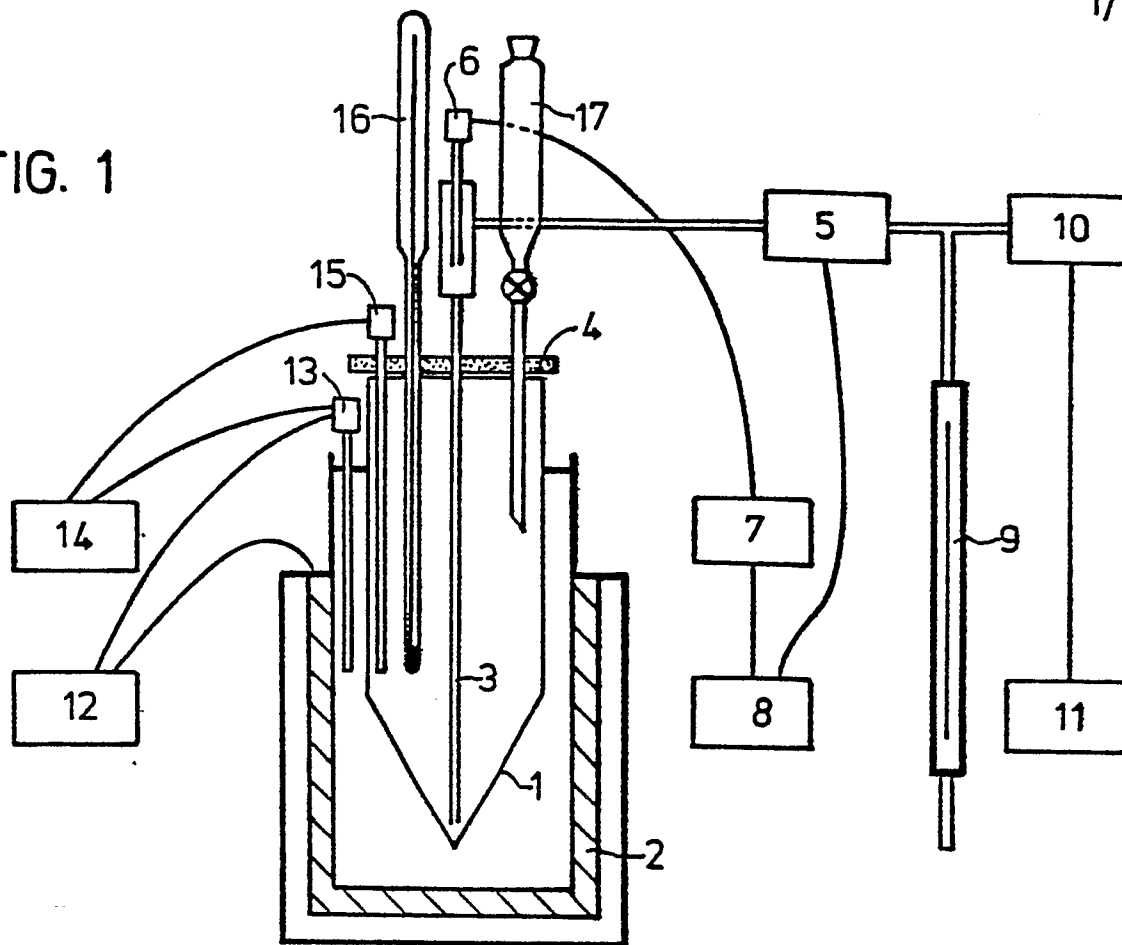
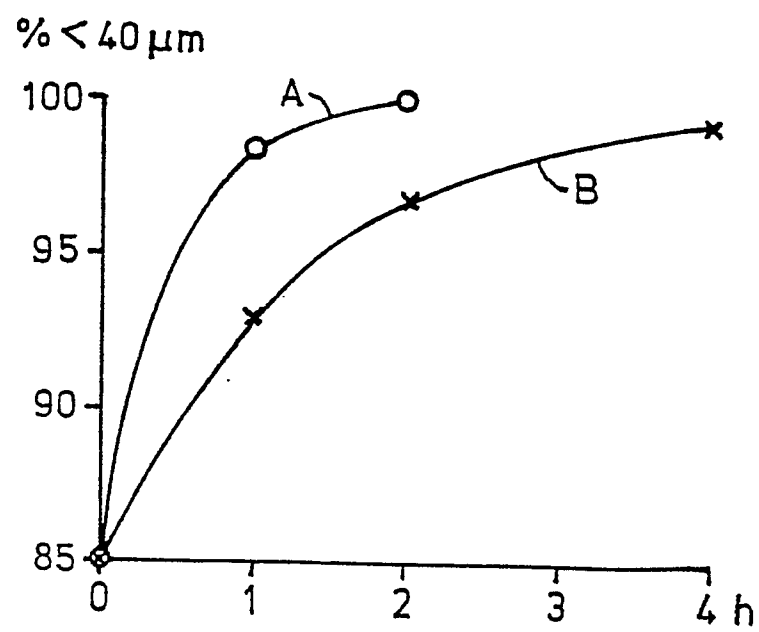
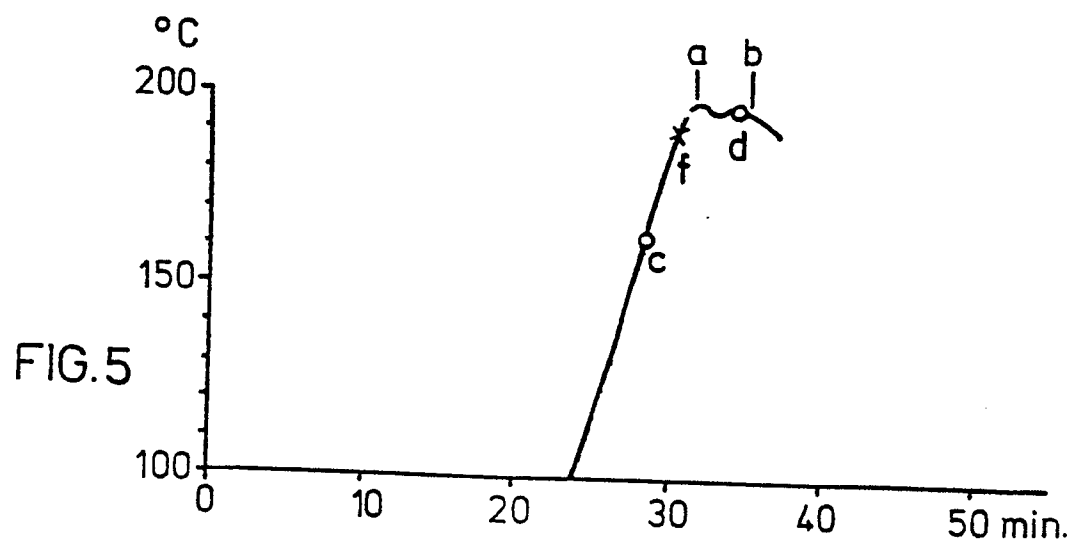
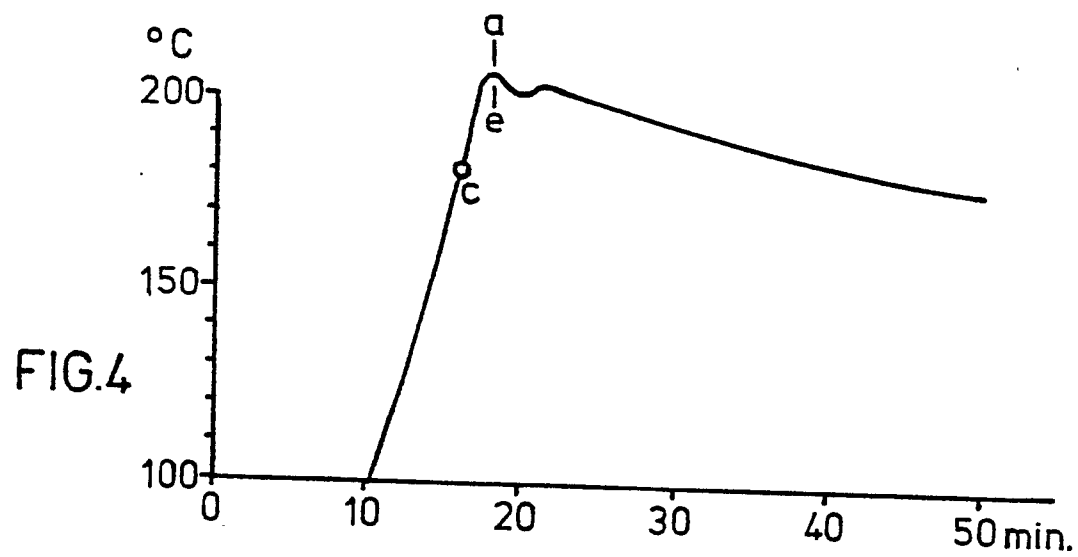
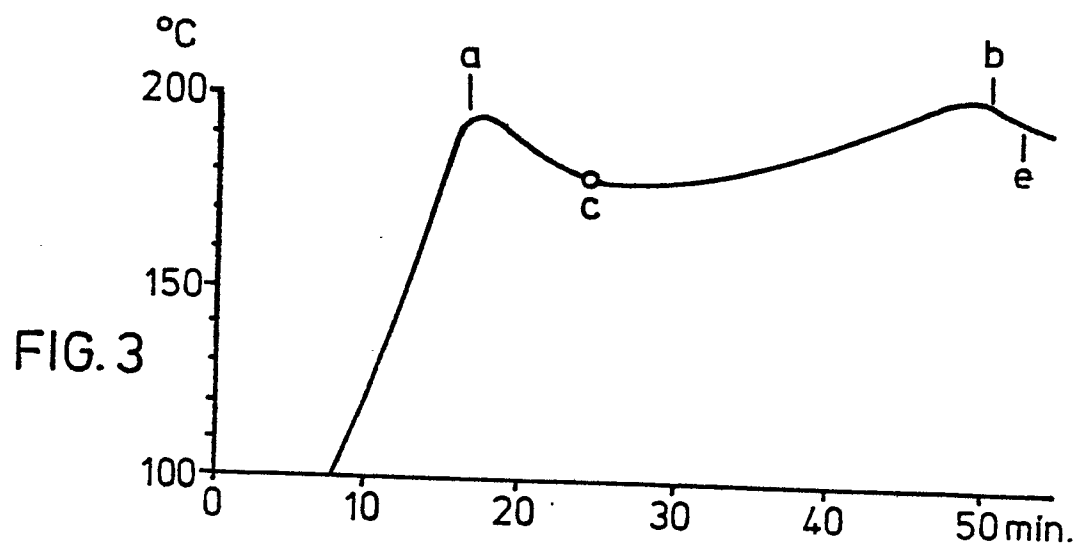


FIG. 2







Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0100865

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 6581

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	EP-A-0 031 507 (BAYER) * Seite 9 *	1	C 22 B 34/12 C 01 G 23/00
Y	AT-B- 277 954 (J. PTACEK) * Seite 1 *	1	
Y	Chemical Abstracts Band 77, Nr. 18, 30 Oktober 1972, Columbus, Ohio, USA M.T. MEL'NIK et al. "Improvement of the ilmenite and titanium dioxide grinding process", Seite 95, Spalte 2, Abstract Nr. 116125p & Lakokrasoch. Mater. Ikh Primen, Band 3, Nr. 58, 1972	1	
A	US-A-4 321 152 (G.M. SHEEHAN et al.)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
A,D	US-A-2 437 164 (E.N. KRAMER)		B 02 C 23/06 C 01 G 23/00 C 22 B 34/12
A,D	US-A-2 850 357 (M.L. MYERS et al.)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 24-10-1983	Prüfer SUTOR W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			