

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **84106039.5**

⑤① Int. Cl.³: **C 22 B 34/12**

②② Anmeldetag: **28.05.84**

③① Priorität: **08.06.83 DE 3320641**

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **19.12.84**
Patentblatt 84/51

⑦② Erfinder: **Jödden, Klaus, Dr., Neustrasse 66,**
D-5042 Erftstadt (DE)
Erfinder: **Dorn, Friedrich-Wilhelm, Dr., Giselherweg 3,**
D-5030 Hürth (DE)
Erfinder: **Heymer, Gero, Dr., Fasanenaue 12,**
D-5042 Erftstadt (DE)
Erfinder: **Stephan, Hans-Werner, Ölbergstrasse 77,**
D-5000 Köln (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

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

⑤⑦ Zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten durch Entfernen des Eisens aus Eisenoxide aufweisendem titanoxidhaltigem Material mit Hilfe von mindestens 70 Volumen% Chlor enthaltenden Gasen überführt man mindestens 0,1% des im titanoxidhaltigen Material enthaltenen Eisens mit Hilfe eines Reduktionsmittels bei Temperaturen von 500 bis 1300°C in den nullwertigen Zustand. Das teilweise reduzierte titanoxidhaltige Material setzt man bei Temperaturen von 300 bis 1300°C mit den chlorhaltigen Gasen um. Als Reduktionsmittel können Kohlenstoff oder Gase wie Wasserstoff, Erdgas oder Kohlenmonoxid oder ihre Mischungen dienen.

EP 0 128 440 A2

5 Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten durch Entfernen des Eisens aus Eisenoxide aufweisendem titanoxidhaltigem Material mit Hilfe von mindestens 70 Volumen% Chlor enthaltenden Gasen.

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% Kohlenstoff bei Temperaturen über 500°C chloriert wird, wobei der Hauptteil des Eisens und merkliche Mengen Titan als Chloride verdampfen. Der verbleibende Rückstand besteht im wesentlichen aus Titandioxid mit nur geringem Eisengehalt.

Beim Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten durch Entfernen des Eisens aus Eisenoxide aufweisendem titanoxidhaltigem Material nach der nichtvorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 83 100 378.5 setzt man das in Bewegung gehaltene titanoxidhaltige Material mit einem aus Chlor und gegebenenfalls einem Inertgas bestehenden Gasgemisch in einer auf 800 bis 1300°C aufgeheizten Reaktionszone um. Dabei bildet sich Eisen-III-chlorid, welches verflüchtigt wird, und es verbleibt ein im wesentlichen aus Titandioxid bestehender Rückstand.

Nachteilig ist bei dem zuerst genannten Verfahren, daß es bezüglich seiner Selektivität schwierig zu kontrollieren ist, während bei dem zuletzt genannten Verfahren, welches endotherm abläuft, die Zuführung der erforderlichen Wärme besondere Maßnahmen erfordert.

- Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Entfernen des Eisens aus Eisenoxide aufweisendem titanoxidhaltigem Material mit chlorhaltigen Gasen anzugeben, bei welchem zur Zuführung der erforderlichen Reaktionswärme auf eine Überhitzung der Reaktanten über die einzustellende Reaktionstemperatur hinaus verzichtet werden kann. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man mindestens 0,1 % des im titanoxidhaltigen Material enthaltenen Eisens mit Hilfe eines Reduktionsmittels bei Temperaturen von 500 bis 1300°C, vorzugsweise 600 bis 1100°C, in den nullwertigen Zustand überführt, und daß man das teilweise reduzierte titanoxidhaltige Material bei Temperaturen von 300 bis 1300°C, vorzugsweise 500 bis 1100°C mit den chlorhaltigen Gasen umsetzt.
- Das Verfahren gemäß der Erfindung kann wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß
- a) man das chlorierte titanoxidhaltige Material mit Wasser auswäscht;
 - b) man mindestens 1 % des im titanoxidhaltigen Material enthaltenen Eisens in den nullwertigen Zustand überführt;
 - c) man ein gasförmiges Reduktionsmittel verwendet;
 - d) man als gasförmiges Reduktionsmittel Wasserstoff verwendet;
 - e) man als gasförmiges Reduktionsmittel Erdgas verwendet;
 - f) man als gasförmiges Reduktionsmittel Kohlenmonoxid verwendet;

g) man das gasförmige Reduktionsmittel mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 bis 100 cm/s, vorzugsweise 2 bis 50 cm/s, mit dem titanoxidhaltigen Material in Berührung bringt;

5

h) man als Reduktionsmittel Kohlenstoff, vorzugsweise in Form von Koks, in höchstens stöchiometrischer Menge verwendet;

10 i) man die chlorhaltigen Gase mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 bis 100 cm/s, vorzugsweise 5 bis 50 cm/s, mit dem teilweise reduzierten titanoxidhaltigen Material in Berührung bringt.

15 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.

20

Beim Verfahren gemäß der Erfindung wird bei der Verwendung eines titanoxidhaltigen Materials, welches auch oxidisch gebundenes Vanadium und Mangan enthält, das Vanadium als Chlorid oder Oxychlorid gleichzeitig mit dem Eisen-III-chlorid verflüchtigt. Das Manganchlorid hingegen verflüchtigt sich
25 zum größten Teil nur bei Chlorierungstemperaturen über 900°C , während es bei niedrigeren Temperaturen im wesentlichen im titanoxidhaltigen Material zurückbleibt, aus welchem es mit Wasser unter Bildung einer reinen Manganchloridlösung ausgewaschen werden kann.
30

Beim erfindungsgemäßen Verfahren läuft die bei der Chlorierung des teilweise reduzierten titanoxidhaltigen Materials erfolgende Bildung von gasförmigem Eisen-III-chlorid bereits dann exotherm ab, wenn das teilweise reduzierte titanoxidhaltige Mate-
35

rial geringe Gehalte an metallischem Eisen aufweist, während das übrige Eisen im zweiwertigen Zustand vorliegt (ermittelt aufgrund röntgenographischer Untersuchungen).

5 Beim Verfahren gemäß der Erfindung kann die teilweise Reduktion des titanoxidhaltigen Materials durch Einstellung der Temperatur bei der Behandlung mit dem Reduktionsmittel so geführt werden, daß die anschließende Chlorierung
10 nur schwach exotherm abläuft. Gegebenenfalls kann der Grad der Exothermie der Chlorierungsreaktion auch durch Zumischen von nicht teilweise reduziertem titanoxidhaltigem Material eingestellt werden.

15 Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren Kohlenstoff, beispielsweise Koks, als Reduktionsmittel verwendet, so sollte seine Korngröße etwa der Korngröße des eingesetzten titanoxidhaltigen Materials entsprechen.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung können als gasförmiges Reduktionsmittel auch Mischungen aus Wasserstoff, Erdgas
20 oder Kohlenmonoxid dienen..

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird trotz der zwischenzeitlichen Überführung eines Teiles des im titanoxidhaltigen Material enthaltenen Eisenoxids in metallisches Eisen
25 eine praktisch vollständige Selektivität bezüglich der Trennung von Titandioxid und oxidisch gebundenem Eisen erreicht.

30 In den folgenden Beispielen bedeuten die Prozentangaben, wenn nichts anderes vermerkt ist, Gewichtsprozente, während die angegebenen Strömungsgeschwindigkeiten auf Reaktionstemperatur, 1 bar und Leerrohr bezogen sind.

35 Die Bestimmung des metallischen Eisens im teilweise reduzierten titanoxidhaltigen Material erfolgte nach der Vorschrift von T. Mahmoudian, H. Bosch und H. Specker, welche in "Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie", Band 288 (1977), Seiten 19 bis 27, publiziert worden ist.

Beispiel 1

- In einem senkrecht stehenden Quarzrohr (50 mm $\emptyset$) mit eingeschmolzener D1-Fritte wurden 200 g Ilmenit mit Korngrößen
5 zwischen 80 und 500 μm sowie der Zusammensetzung 54,3 % TiO_2 ,
19,4 % FeO , 21,8 % Fe_2O_3 , 3,3 % MnO und 0,11 % V_2O_5 unter
Aufwirbelung mit Stickstoff auf 800° erhitzt. Anschließend
wurde 60 Minuten lang Wasserstoff mit einer Strömungsge-
schwindigkeit von 10 cm/s durch den Ilmenit hindurchgelei-
10 tet. Nach Abkühlen des Ilmenits unter Durchleiten von Stick-
stoff wurde ein Gewichtsverlust von 5,1 % ermittelt. Der
teilweise reduzierte Ilmenit enthielt 6,3 % metallisches
Eisen, während das übrige Eisen nach einer röntgenographi-
schen Untersuchung als FeTiO_3 vorlag.
- 15 80 g des teilweise reduzierten Ilmenits wurden unter Auf-
wirbelung mit Stickstoff auf 998°C erhitzt und dann mit
Chlorgas (Strömungsgeschwindigkeit: 18 cm/s) zur Reaktion
gebracht. Nach 5minütiger Durchleitung von Chlorgas war
bei starker Eisen-III-chloridbildung die Temperatur auf
20 1016°C angestiegen. Danach wurde unter Absinken der Tem-
peratur nur noch eine geringe Eisen-III-chloridbildung
beobachtet. Nach insgesamt 20 Minuten wurde die Chlorie-
rung beendet.
- 25 Als Rückstand verblieben im Quarzrohr 51,2 g eines lockeren
Pulvers mit einem TiO_2 -Gehalt von 93,0 %, einem Eisen-Ge-
halt von 3,9 %, einem MnO -Gehalt von 0,2 % und einem V_2O_5 -
Gehalt von 0,01 %.

30

Beispiel 2

- 26 g des gemäß Beispiel 1 teilweise reduzierten Ilmenits
und 54 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Endproduktes wur-
35 den in die in Beispiel 1 beschriebene Anordnung eingefüllt

und unter Aufwirbelung mit Stickstoff auf 1000°C erhitzt. Dann wurde die Mischung insgesamt 20 Minuten mit Chlorgas (Strömungsgeschwindigkeit: 10 cm/s) zur Reaktion gebracht, wobei in den ersten 5 Minuten ein Temperaturanstieg auf 1007°C erfolgte.

Als Rückstand verblieben im Quarzrohr 65,6 g eines lockeren Pulvers mit einem TiO_2 -Gehalt von 97,0 %, einem Eisen-Gehalt von 0,5 %, einem MnO -Gehalt von 0,2 % und einem V_2O_5 -Gehalt von 0,01 %.

Beispiel 3

In der in Beispiel 1 beschriebenen Anordnung wurden 200 g des in Beispiel 1 verwendeten Ilmenits unter Aufwirbelung mit Stickstoff auf 1030°C erhitzt. Anschließend wurde 30 Minuten lang Erdgas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 12,1 cm/s durch den Ilmenit hindurchgeleitet. Der teilweise reduzierte Ilmenit enthielt nun 7,0 % metallisches Eisen.

80 g des teilweise reduzierten Ilmenits wurden 7 Minuten lang bei Temperaturen von 614 bis 623°C mit Chlorgas (Strömungsgeschwindigkeit: 13 cm/s) aufgewirbelt und zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde unter Aufwirbelung mit Stickstoff auf 1003°C erhitzt und weitere 5 Minuten Chlorgas (Strömungsgeschwindigkeit: 13 cm/s) zur Verflüchtigung des Manganchlorids durchgeleitet.

Als Rückstand verblieben im Quarzrohr 50,6 g eines lockeren Pulvers mit einem TiO_2 -Gehalt von 95,5 % und mit 1,5 % Eisen.

Beispiel 4

5 In der in Beispiel 1 beschriebenen Anordnung wurden 200 g des in Beispiel 1 verwendeten Ilmenits unter Aufwirbelung mit Stickstoff auf 1030°C erhitzt. Anschließend wurde 120 Minuten lang Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 11,2 cm/s durch den Ilmenit hindurchgeleitet. Der teilweise reduzierte Ilmenit enthielt nun 20,8 % metallisches Eisen.

10

60 g des teilweise reduzierten Ilmenits wurden 20 Minuten lang bei Temperaturen von 623 bis 646°C mit Chlorgas (Strömungsgeschwindigkeit: 5,1 cm/s) in Bewegung gehalten und zur Reaktion gebracht. Der im Quarzrohr verbliebene Rückstand wurde zur Entfernung des Manganchlorids mit Wasser

15 ausgewaschen und bei 150°C getrocknet.

20

Der getrocknete Rückstand wog 40,2 g und enthielt 96,9 % TiO_2 sowie 1,0 % Eisen.

Beispiel 5

25 In der in Beispiel 1 beschriebenen Anordnung wurden 200 g Titanomagnetit mit Korngrößen zwischen 160 und 500 μm , einem Schüttgewicht von 2,5 g/cm³ sowie der Zusammensetzung 29,5 % TiO_2 , 51,0 % Fe, 0,9 % MnO und 0,4 % V_2O_5 unter Aufwirbelung mit Stickstoff auf 1030°C erhitzt. Anschließend wurde 120 Minuten lang Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 11,2 cm/s durch den Titanomagnetit

30 hindurchgeleitet. Der teilweise reduzierte Titanomagnetit enthielt nun 35,9 % metallisches Eisen.

- 5 60 g des teilweise reduzierten Titanomagnetits wurden 20 Minuten lang bei Temperaturen von 705 bis 746°C mit Chlorgas (Strömungsgeschwindigkeit: 15,1 cm/s) aufgewirbelt und zur Reaktion gebracht. Der im Quarzrohr verbliebene Rückstand wurde zur Entfernung des Manganchlorids mit Wasser gewaschen und bei 150°C getrocknet. Der getrocknete Rückstand wog 23,3 g und enthielt 92,3 % TiO_2 , 4,0 % Eisen, 0,05 % MnO und 0,07 % V_2O_5 .

10

Beispiel 6

- 15 60 g des teilweise reduzierten Ilmenits gemäß Beispiel 4 wurden 20 Minuten lang bei Temperaturen von 583 bis 620°C mit Chlorgas (Strömungsgeschwindigkeit: 12 cm/s) aufgewirbelt und zur Reaktion gebracht. Der im Quarzrohr verbliebene Rückstand wurde zur Entfernung des Manganchlorids mit Wasser ausgewaschen und bei 150°C getrocknet.
- 20 Der getrocknete Rückstand wog 40,6 g und enthielt 94,0 % TiO_2 sowie 2,5 % Eisen.

Beispiel 7

25

- 30 50 g des teilweise reduzierten Ilmenits gemäß Beispiel 4 wurden 20 Minuten lang bei Temperaturen von 507 bis 534°C mit einem aus 70 Volumen% Chlor und 30 Volumen% Stickstoff bestehenden Gasgemisch (Strömungsgeschwindigkeit: 4,5 cm/s) in Bewegung gehalten und zur Reaktion gebracht. Der im Quarzrohr verbliebene Rückstand wurde zur Entfernung des Manganchlorids mit Wasser ausgewaschen und bei 150°C getrocknet.
- 35 Der getrocknete Rückstand wog 33,8 g und enthielt 93,2 % TiO_2 sowie 2,6 % Eisen.

Beispiel 8

In der in Beispiel 1 beschriebenen Anordnung wurden 200 g des in Beispiel 1 verwendeten Ilmenits unter Aufwirbelung mit Stickstoff auf 1030°C erhitzt. Anschließend wurde 15 Minuten lang Kohlenmonoxid mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 11,2 cm/s durch den Ilmenit hindurchgeleitet. Der teilweise reduzierte Ilmenit enthielt nun 3,3 % metallisches Eisen.

60 g des teilweise reduzierten Ilmenits wurden 20 Minuten lang bei Temperaturen von 626 bis 634°C mit Chlorgas (Strömungsgeschwindigkeit: 5,1 cm/s) in Bewegung gehalten und zur Reaktion gebracht. Der im Quarzrohr verbliebene Rückstand wurde zur Entfernung des Manganchlorids mit Wasser ausgewaschen und bei 150°C getrocknet.

Der getrocknete Rückstand wog 48,4 g und enthielt 74,0 % TiO_2 sowie 16,1 % Eisen.

20

Beispiel 9

In der in Beispiel 1 beschriebenen Anordnung wurden 200 g des in Beispiel 1 verwendeten Ilmenits unter Aufwirbelung mit Stickstoff auf 900°C erhitzt. Anschließend wurde 120 Minuten lang Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm/s durch den Ilmenit hindurchgeleitet. Der teilweise reduzierte Ilmenit enthielt nun 18,8 % metallisches Eisen.

30

60 g des teilweise reduzierten Ilmenits wurden 20 Minuten lang bei Temperaturen von 548 bis 595°C mit Chlorgas (Strömungsgeschwindigkeit: 4,8 cm/s) in Bewegung gehalten und zur Reaktion gebracht. Der im Quarzrohr verbliebene Rückstand wurde zur Entfernung des Manganchlorids mit Wasser ausgewaschen und bei 150°C getrocknet.

35

Der getrocknete Rückstand wog 42,5 g und enthielt 90,5 % TiO_2 sowie 5,5 % Eisen.

5 Beispiel 10

10 In die in Beispiel 1 beschriebene Anordnung wurde eine innige Mischung aus 80 g Ilmenit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1 sowie mit Korngrößen von 125 bis 315 μm und 2 g Koksstaub mit einem Kohlenstoff-Gehalt von 86,5 % sowie mit Korngrößen von 32 bis 315 μm eingefüllt. Nach dem die Luft aus dem Quarzrohr durch Stickstoff verdrängt worden war, wurde das Quarzrohr auf 1050°C erhitzt und drei Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach 15 Abkühlen in Stickstoffatmosphäre enthielt der teilweise reduzierte Ilmenit 3,5 % metallisches Eisen.

20 60 g des teilweise reduzierten Ilmenits wurden 20 Minuten lang bei Temperaturen von 1040 bis 1053°C mit einem aus 90 Volumen% Chlor und 10 Volumen% Stickstoff bestehenden Gasgemisch (Strömungsgeschwindigkeit: 12 cm/s) aufgewirbelt und zur Reaktion gebracht.

25 Als Rückstand verblieben im Quarzrohr 36,9 g eines Pulvers mit einem TiO_2 -Gehalt von 97,1 % und mit 0,9 % Eisen.

Bei Ali

Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Konzentraten durch Entfernen des Eisens aus Eisenoxide aufweisendem titanoxidhaltigem Material mit Hilfe von mindestens 70 Volumen% Chlor enthaltenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 0,1 % des im titanoxidhaltigen Material enthaltenen Eisens mit Hilfe eines Reduktionsmittels bei Temperaturen von 500 bis 1300°C, vorzugsweise 600 bis 1100°C, in den nullwertigen Zustand überführt, und daß man das teilweise reduzierte titanoxidhaltige Material bei Temperaturen von 300 bis 1300°C, vorzugsweise 500 bis 1100°C, mit den chlorhaltigen Gasen umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das chlorierte titanoxidhaltige Material mit Wasser auswäscht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 1 % des im titanoxidhaltigen Material enthaltenen Eisens in den nullwertigen Zustand überführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gasförmiges Reduktionsmittel verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als gasförmiges Reduktionsmittel Wasserstoff verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als gasförmiges Reduktionsmittel Erdgas verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als gasförmiges Reduktionsmittel Kohlenmonoxid verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das gasförmige Reduktionsmittel mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 bis 100 cm/s, vorzugsweise 2 bis 50 cm/s, mit dem titanoxidhaltigen Material in Berührung bringt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel Kohlenstoff, vorzugsweise in Form von Koks, in höchstens stöchiometrischer Menge verwendet.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die chlorhaltigen Gase mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 bis 100 cm/s, vorzugsweise 5 bis 50 cm/s, mit dem teilweise reduzierten titanoxidhaltigen Material in Berührung bringt.