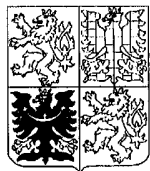


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.02.1999**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **17.02.1998**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19806472**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.02.2001**
(Věstník č. 2/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/IB99/00271**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/41316**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2955

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 C 1/36

C 01 G 23/08

(71) Přihlašovatel:
KERR-MCGEE PIGMENTS GMBH & CO. KG,
Krefeld, DE;

(72) Původce:
Kempkens Jürgen, Dormagen, DE;
Lailach Günter, Krefeld, DE;

(74) Zástupce:
Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby barviva TiO₂ podle způsobu
sulfatace a pec k provádění tohoto způsobu**

(57) Anotace:

Způsob výroby barviv a TiO₂ rozpuštěním surových materiálů s obsahem titanu v kyselině sírové, vyrobením roztoku titansulfátu s obsahem kovového sulfátu, hydrolyzováním tohoto titanylsulfátu, separací hydrátu oxidu titaničitého od kyseliny sírové obsahující kovový sulfát filtrací, případným bělením hydrátu oxidu titaničitého redukční úpravou v kyselém roztoku, smícháním hydrátu oxidu titaničitého s přídatnými chemikáliemi a kalcinací hydrátu oxidu titaničitého na barvivo TiO₂, jehož podstatou je, že se jako výchozího materiálu pro kalcinaci použije hydrátu oxidu titaničitého TiO₂, který má méně než 3 kg sulfátových iontů na 1 tunu TiO₂ po úpravě alkalickým hydroxidem a po vymytí sulfátu alkalického kovu, přičemž filtrační koláč obsahující hydrát oxidu titaničitého a přídatné chemikálie se suší v sušárně pevných látek při 100 až 300 °C a usušená pevná látka se následně kalcinuje v kalcinační peci při teplotách nad 1100 °C (teplota pevné látky) na barvivo TiO₂ a výfukové plyny se zbaví prachu. kalcinační pec pro výrobu barviv TiO₂ z vysušeného hydrátu oxidu titaničitého, která je ve tvaru rotační pece, přičemž poměr její délky k jejímu průměru je v rozmezí 5 až 10.

CZ 2000 - 2955 A3

Způsob výroby barviva TiO_2 podle způsobu sulfatace a pec k provádění tohoto způsobu.

Oblast techniky

- 5 Vynález se týká způsobu výroby barviva TiO_2 z hydrátu oxidu titaničitého s velmi nízkým obsahem síry a pece pro kalcinaci hydrátu oxidu titaničitého.

Dosavadní stav techniky

- 10 Podle dosavadního stavu techniky (Ullmanns Encyklopedia of Technical Chemistry, 4. edice, svazek 18 (1979), str. 574 - 576), hydrát oxidu titaničitého hromadící se v hydrolyze titanylsulfátu je oddělen filtrací ze základní tekutiny, kyseliny sírové obsahující asi 25% sulfátu kovu. Obsah barvicích kovových iontů jako jsou ionty Fe, V, Cr je
- 15 snížen na minimum redukční úpravou ve zředěné kyselině. Po této úpravě nazývané bělení, hydrát oxidu titaničitého stále obsahuje asi 80 kg SO_4^{2-} iontů na tunu TiO_2 , které nemohou být odstraněny promýváním vodou. Po přidání tak zvaných přídavných chemikálií, různých množství alkalického hydroxidu, kyseliny fosforečné a případně rutilových jader pro řízení
- 20 kvality barviva, je hydrát oxidu titaničitého sušen v přímo vyhřívané rotační vypalovací peci. Kouřové plyny o teplotě 1100 až 1400°C a pevné látky se pohybují proti proudu rotační peci. V první sekci rotační pece hydrát oxidu titaničitého se suší. Poté, co se ohřeje na asi 500°C, kyselina sírová, odštěpená dalším zvyšováním teploty, se částečně rozloží
- 25 v horkém kouřovém plynu na SO_2 , O_2 , a H_2O . Při 800 až 1000°C se konečně objeví tvorba částic barviva do modifikací anatasu nebo rutilu.

Rotační pece jsou velice velká zařízení pokud jde o výrobní kapacitu., zejména proto, že v první sekci vyžadující asi 50% délky pece,

kde se provádí sušení filtračního koláče hydrátu oxidu titaničitého, zavedení teploty do produktu je velmi neefektivní (Dumont, Belanger, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 17(1978), 107-114). Filtrační koláč, který vypadává ven z rotační pece v oblasti u podávacího konce, musí být
5 rozemlet a vrácen pro filtraci. Kouřový plyn, vypuštěný z rotační pece s teplotou přibližně 400°C obsahuje prach TiO_2 , který je částečně přeměněn na barvivo, až na SO_2 a páry kyseliny sírové, která tvoří mlhu tou měrou jak plyn chladne. Toto vyžaduje ve velkém měřítku příslušenství pro shromažďování prachu a regeneraci prachu TiO_2 , stejně
10 jako pro odstranění mlhy H_2SO_4 a SO_2 (EP-A 0320682). Využití tepelné energie kouřového plynu je technicky komplikované, zejména následkem obsahu páry kyseliny sírové (EP-A 476172, EP-A 0097259).

Obvyklý způsob výroby oxidu titaničitého sušením, kalcinací hydrátu oxidu titaničitého s obsahem sulfátu v rotačních pecích je
15 charakterizován několika nevýhodami.

V důsledku toho má běžný způsob výroby barviva z hydrátu oxidu titaničitého dvě závažné nevýhody.:

- Jako výsledek sdruženého provádění sušení filtračních koláčů a kalcinace pevných látek v jednu zařízení, rotační peci, není možné
20 provést oba tyto způsoby tak, aby oba probíhaly za optimálních podmínek pro každý z nich..
- V důsledku vysokého obsahu sulfátových iontů v filtračním koláči, výfuk obsahující prach TiO_2 , kyselinu sírovou a SO_2 způsobuje, že jejich obsah tepla může být využit jen velmi obtížným způsobem a vyžaduje
25 intenzivní postupy pro regeneraci prachu TiO_2 a pro odstranění sloučenin síry.

Je známě, že výsledky kalcinační pece mohou být zvýšeny a určitá spotřeba energie může být snížena předsušením vkládaného materiálu

před kalcinací (DE-A 3725513, US-A 4224288, Kirk-Othmer, Encyklopedie Chem.Techn., třetí svazek 14 (1981), str. 360-364). Jenomže popsaná technologie nemůže být použita pro běžnou kalcinaci TiO_2 , protože páry kyseliny sírové uvolněné v kalcinační peci by v
5 předsunutém sušáku kondenzovaly. Důsledkem toho by byla vnitřní cirkulace kyseliny sírové se spojitě se zvyšujícím množstvím kyseliny. Určité zvýšení kapacity příslušenství může být získáno podle EP-A 0406605, podle něhož se část filtračního koláče hydrátu oxidu titaničitého určeného pro kalcinaci předsuší s odděleně vyrobenou H_2SO_4 ,
10 volný kouřový plyn a vysušený hydrát oxidu titaničitého se smíchá se zbylým filtračním koláčem před vložením do rotační kalcinační pece. Požadovanou drobivou konzistencí směsi jsou stanoveny úzké hranice pro předsušení. Odpady z rotační pece rovněž vyžadují výše popsané extenzivní zpracování.

15 Cílem předkládaného vynálezu je vyřešit způsob a zařízení pro výrobu barviva TiO_2 s vysokým stupněm rychlostí a nízkou cenou, který odstraní nevýhody dosud známých způsobů a zařízení.

Podstata vynálezu

20 Tento problém řeší vynález, podle něhož se filtrační koláč obsahující hydrát oxidu titaničitého smíchaný s přídatnými chemikáliemi který má méně než 3 kg iontů SO_4^{2-} na tunu TiO_2 po úpravě alkalickým hydroxidem a po vymytí alkalického sulfátu kovu se použije jako výchozí materiál pro výrobu barviva TiO_2 kalcinací hydrátu
25 oxidu titaničitého, přičemž tento filtrační koláč se suší ve vhodném zařízení při 100 až 300°C a následně se kalcinuje v rotační peci při teplotách až do 1100°C, s výhodou v rozmezí 750 až 1100 °C, a výfukové

plyny se vypouští přímo do atmosféry poté, co jsou zbaveny prachu obsahujícího TiO_2 .

Předmětem vynálezu je způsob výroby barviv TiO_2 podle vynálezu, zahrnující rozpuštění surových materiálů obsahujících titan v kyselině sírové, vyrobení roztoku titanylsulfátu s obsahem kovového sulfátu, hydrolyzováním tohoto titanylsulfátu, separací hydrátu oxidu titaničitého od kyseliny sírové obsahující kovový sulfát filtrací, případným bělením hydrátu oxidu titaničitého redukční úpravou v kyselém roztoku, smícháním hydrátu oxidu titaničitého s přídatnými chemikáliemi a kalcinací hydrátu oxidu titaničitého na barvivo TiO_2 , jehož podstatou je, že se jako výchozí materiál pro kalcinaci TiO_2 použije hydrát oxidu titaničitého, který má méně než 3 kg sulfátových iontů na tunu TiO_2 po úpravě alkalickým hydroxidem a po vymytí alkalického sulfátu kovu, přičemž filtrační koláč obsahující hydrát oxidu titaničitého a přídatné chemikálie se suší v sušárně pevných látek při 100 až 300°C a usušená pevná látka se následně kalcinuje v kalcinační peci při teplotách do 1100°C (teplota pevné látky) na barvivo TiO_2 a výfukové plyny se zbaví prachu.

Je výhodné, když obsah SO_4^{2-} hydrátu oxidu titaničitého smíchaného s přídatnými chemikáliemi získá nejvyšší hodnotu $(x+0,2)$ kg na tunu TiO_2 , kde $x = 2,087 m + 1,2 n$, přičemž m značí obsah Na^+ a n obsah K^+ v kg na tunu TiO_2 v hydrátu oxidu titaničitého smíchaného s přídatnými chemikáliemi. Zejména je výhodné, když je obsah nižší než x kg/t TiO_2 .

Podle způsobu sušení filtračního koláče hydrátu oxidu titaničitého smíchaného s přídatnými chemikáliemi podle vynálezu je výhodné, když dochází k přímému kontaktu mezi výfukovými plyny a filtračním koláčem, kde horké plyny z kalcinační pece a zejména přídatný kouřový

plyn vytvořený odděleným hořákem jsou použity jako palivové plyny. Další výhodný příklad způsobu podle vynálezu je ten, že se zbaví prachu kouřové plyny s chudým obsahem nebo lépe žádným obsahem SO_2 , vycházející ze sušárny pevné látky při 100 až 300°, suchým způsobem
5 filtrací nebo elektrostatickým čištěním plynu a že se prach spolu s usušeným filtračním koláčem vyjmutým ze sušárny pevné látky zavedou do kalcinační pece.

Usušený hydrát oxidu titaničitého může být s výhodou slisován před zavedením do kalcinační pece.

10 Je výhodné, použije-li se sušárna s čeřicím ložem s míchadlem nebo bez míchadla, rozprašovací sušárna nebo odpařovací sušárna jako sušárna pevných látek, která je opatřena přívodem spalín obsahujících prach z kalcinační pece a přívodem kouřových plynů vzniklých v odděleném hořáku. Obdobně může být prach z filtru s výhodou smíchán
15 s filtračním koláčem hydrátu oxidu titaničitého smíchaným s přídatnými chemikáliemi před tím, než se zavede do sušárny.

Předmětem vynálezu je rovněž kalcinační pec pro provádění kalcinace způsobem podle vynálezu. Kalcinační pec je rotační pec přičemž poměr její délky k jejímu průměru je v rozmezí 5 až 10. U dosud
20 známých kalcinačních pecí TiO_2 je tento poměr 20. Kalcinační pec podle vynálezu obsahuje k prstencovým přepadovým deskám na svých koncích navíc přídatné přepadové desky rozmístěné s výhodou podél délky pece; Počet 1 až 5 těchto přepadů je zejména výhodný. Pro zaručení optimálního nastavení výrobních parametrů vzhledem ke kvalitě barviva,
25 požadavek kapacity a paliva, je rotační pec podle vynálezu s výhodou opatřena zařízením pro měnění rychlosti rotace, která se pohybuje mezi 0,2 do 1 za minutu.

Pro oddělení prachu z kalcinačních a sušících spalín se dává přednost filtrům a elektrostatickým srážedlům, jejichž výstup prachu je přímo propojen se vstupem pevných látek rotační pece.

5 Přehled obrázků na výkresech

Na obr. 1 je nakresleno schematicky provádění způsobu podle vynálezu v zařízení. Na obr. 2 je nakreslen příklad výhodného provedení zařízení rotační pece podle vynálezu.

10 Příklad provedení vynálezu

Provádění způsobu výroby barviva TiO_2 v zařízení podle vynálezu je objasněno pomocí obr. 1. Filtrační koláč hydrátu oxidu titaničitého s nízkým nebo žádným obsahem sulfátu vybavený přídavnými chemikáliemi 4 je zaveden do sušárny 1 pevné látky. Výfuk 5 obsahující prach z kalcinační pece 2 je zaveden do tohoto jako ohřívací plyny. Navíc jsou zavedeny kouřové plyny 6 vytvořené v odděleném hořáku. Množství a teplota kouřových plynů 6 jsou nastaveny tak, že teplota v sušárně 1 je v rozmezí 100 a 300°C a pevná látka 10 vyjmutá ze sušárny 1 je shodně a volně tekoucí.

Kouřové plyny 7 obsahující prach, který vzniká s teplotou od 100 do 300°C, přednostně 100 až 180°C, jsou zbaveny prachu v zařízení 3 pro oddělení suchého prachu - s výhodou jde o prachový filtr nebo elektrostatické srážecí zařízení - a jsou odvedeny do atmosféry jako spaliny 8. Prach 9 obsahující TiO_2 , oddělený v zařízení 3 pro oddělení suchého prachu se zavede spolu s pevnou látkou 10 vyjmutou ze sušárny 1 do kalcinační pece 2 na opačném konci pro zavedení horkých plynů 11.

Rotační pec (obr.2), která má s výhodou poměr délky k průměru asi 6, je například využita jako kalcinační pec 2. Stranou od přepadových desek ve tvaru prstence u konců, má tato rotační pec další 4 dodatečně instalované přepadové desky, které jsou rozmístěny po délce pece. Pevná látka obsahující TiO_2 se ohřeje kouřovými plyny 11, které proudí opačným směrem a jsou vypouštěné s teplotou v rozmezí 750 až 1100°C jako barvivo 12 TiO_2 do chladicího agregátu.

Výhodný příklad provedení týkající se zařízení rotační pece podle vynálezu je nakreslen na obr. 2. Rotační pec 20 je typická tím, že její délka pro danou výrobní kapacitu pece je menší než 50% těchto doposud známých rotačních pecí pro kalcinaci TiO_2 . Navíc k přepadovým deskám ve tvaru prstence na horním pevném podávacím konci trubky 21 a na spodním výstupním konci 22 jsou instalovány čtyři další přepadové desky takovým způsobem, že jsou rozmístěny podél délky pece. Ohřev se provádí pomocí hořáku 25 umístěného ve spalovací komoře 24. Případné zavedení sekundárního vzduchu do spalovací komory není nakresleno. Výstup 26 produktu je umístěn dole pod hořákem 25. Vysušená pevná látka obsahující hydrát oxidu titaničitého padá do rotační pece přívodní trubicou 27. Případně podávání pevné látky může být provedeno pomocí dopravního šneku nebo pásu. Kalcinační výfukové plyny jsou vedeny z výstupní nádrže 28 plynem potrubím 29 do sušárny 1 pevné látky. Podle požadavku výfukový plyn, zbavený prachu ve výstupní nádrži 28 plynem může být vypouštěn ven z výstupního otvoru 30 a veden zpět k přívodní trubce 27 pevné látky.

Vynález přináší následující výhody:

- Tím, že se použije filtrační koláč výrazně chudý na sulfát nebo bez sulfátu místo běžného filtračního koláče hydrátu oxidu titaničitého s obsahem asi 80 kg $\text{SO}_4^{2-/t}$ TiO_2 , není již nadále nutné komplikované

příslušenství pro odstranění H_2SO_4 a SO_4 z kalcinačního výfukového plynu TiO_2 .

- rozdělením kroků sušení filtračního koláče a kalcinace TiO_2 mohou být oba způsoby prováděny nezávisle na sobě v optimálním příslušenství.

5 -kalcinace TiO_2 může být prováděna v rotační peci, k tomuto účelu zvláště upravené, kde je zaručen přesné časové spektrum prodlev přidáním přepadových desek a tím produkt mnohem jednotnější kvality.

- Výsledkem přídavných přepadových desek je to, že rychlost rotace rotační pece může být poměrně vysoká, aniž by se výrazněji zkrátila doba
10 zdržení produktu. Díky tomu se povrch produktu častěji obnovuje a rozdíl teplot mezi ohřívacím plynem a produktem může být snížen. Tato skutečnost rovněž vede k produktu mnohem jednotnější kvality.

- Změny rychlosti rotace rotační pece a poměru ohřívacího plynu mají výrazně menší vliv na dobu zdržení produktu než u běžně známých
15 rotačních kalcinačních pecí se současným sušením filtračního koláče v peci.

- Obsah tepla plynů, unikajících z kalcinační pece může být přímo použit na sušení filtračního koláče při teplotě 100°C , zatímco výfukové plyny z běžně známých kalcinačních pecí musí mít teplotu alespoň 350°C tak,
20 aby teplota neklesla pod teplotu bodu kondenzace H_2SO_4 a pro sušení filtračního koláče v rotační peci musí být udržován vyhovující teplotní rozdíl mezi plynem a filtračním koláčem.

- Zatímco sušení filtračního koláče a kalcinace TiO_2 se vzájemně ovlivňují a brání optimálnímu řízení pece, při kalcinování podle
25 vynálezu mohou být operace kalcinační pece při provádění způsobu podle vynálezu optimálně koordinovány pro získání požadované kvality barviva.

- Jako výsledek faktu, že sušení filtračního koláče má vyšší energetické požadavky nežli je odpovídající užitečný obsah tepla kalcinačních výfukových plynů, může být konstantní optimální kvalita usušeného filtračního koláče zajištěna pomocí kouřového plynu z přídavného hořáku.
- Výfukové plyny ze sušení a z kalcinace, které neobsahují kyselinu sírovou, nezpůsobují korozi zařízení, takže oddělený TiO_2 obsahující prach může být přímo zaveden do kalcinační pece bez dalších čisticích procedur (bělení).
- Způsob podle vynálezu je nejen podstatně jednodušší vzhledem k zařízení než běžný dosud známý způsob, ale rovněž umožňuje značné úspory na ceně energie tím, že optimalizuje proces.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby barviv TiO_2 rozpuštěním surových materiálů
5 obsahujících titan v kyselině sírové, vyrobením roztoku titanylsulfátu s obsahem sulfátu kovu, hydrolyzováním tohoto titanylsulfátu, separací hydrátu oxidu titaničitého od kyseliny sírové obsahující kovový sulfát filtrací, případným bělením hydrátu oxidu titaničitého redukční úpravou v kyselém roztoku, smícháním hydrátu oxidu titaničitého s přídatnými
10 chemikáliemi a kalcinací hydrátu oxidu titaničitého na barvivo TiO_2 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako výchozí materiál pro kalcinaci použije hydrát oxidu titaničitého TiO_2 , který má méně než 3 kg sulfátových iontů na tunu TiO_2 po úpravě alkalickým hydroxidem a po vymytí alkalického sulfátu kovu, přičemž filtrační koláč obsahující hydrát
15 oxidu titaničitého a přídatné chemikálie se suší v sušárně pevných látek při 100 až 300°C a usušená pevná látka se následně kalcinuje v kalcinační peci při teplotách do 1100°C (teplota pevné látky) na barvivo TiO_2 a nakonec se výfukové plyny se zbaví prachu.
- 20 2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že maximální obsah sulfátu filtračního koláče hydrátu oxidu titaničitého smíchaného s přídatnými chemikáliemi dosahuje nejvyšší hodnoty $(x+0,2)$ kg/t TiO_2 , kde $x = 2,087 m + 1,2 n$, přičemž m značí obsah Na^+ a n obsah K^+ v kg/t TiO_2 .
25
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že maximální obsah sulfátu filtračního koláče hydrátu oxidu titaničitého smíchaného s

přídavnými chemikáliemi je nižší než x kg/t TiO_2 , přičemž x má tentýž význam jako v nároku 2.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že plyn
5 obsahující prach, který uniká z kalcinační pece, se zavede do sušárny
pevné látky a že horké plyny obsahující prach, které unikají při 100 až
300°C ze sušárny pevné látky se zbaví prachu a vypustí do atmosféry.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se navíc k
10 výfukovým plynům, obsahujícím prach, který uniká z kalcinační pece,
zavedou do sušárny pevné látky kouřové plyny pro krok sušení
filtračního koláče .

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že prach,
15 obsahující TiO_2 , oddělený ze spalín zbavených prachu se plní do
kalcinační pece spolu s usušeným filtračním koláčem vyjmutým se
sušáku pevných látek.

7. Kalcinační pec pro výrobu barviv TiO_2 z vysušeného hydrátu oxidu
20 titaničitého s nízkým nebo žádným obsahem sulfátu, v y z n a č u j í c í
s e t í m , že má tvar rotační pece, přičemž poměr její délky k jejímu
průměru je v rozmezí 5 až 10 .

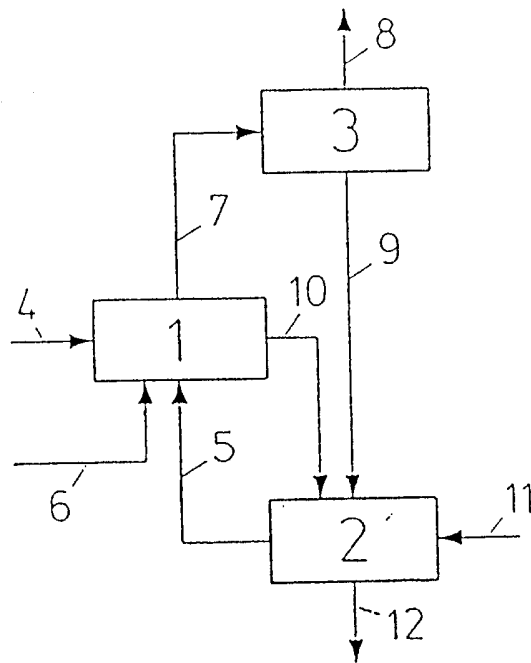
8. Kalcinační pec podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
25 rotační pec obsahuje navíc k prstencovým přepadovým deskám na svých
koncích další přepadové desky rozmístěné podél délky pece.

9. Kalcinační pec podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že rotační pec je opatřena jednou až pěti přídavnými prstencovými přepadovými deskami.

- 5 10. Kalcinační pec podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že rotační válcová pec je opatřena zařízením pro měnění rychlosti rotace.

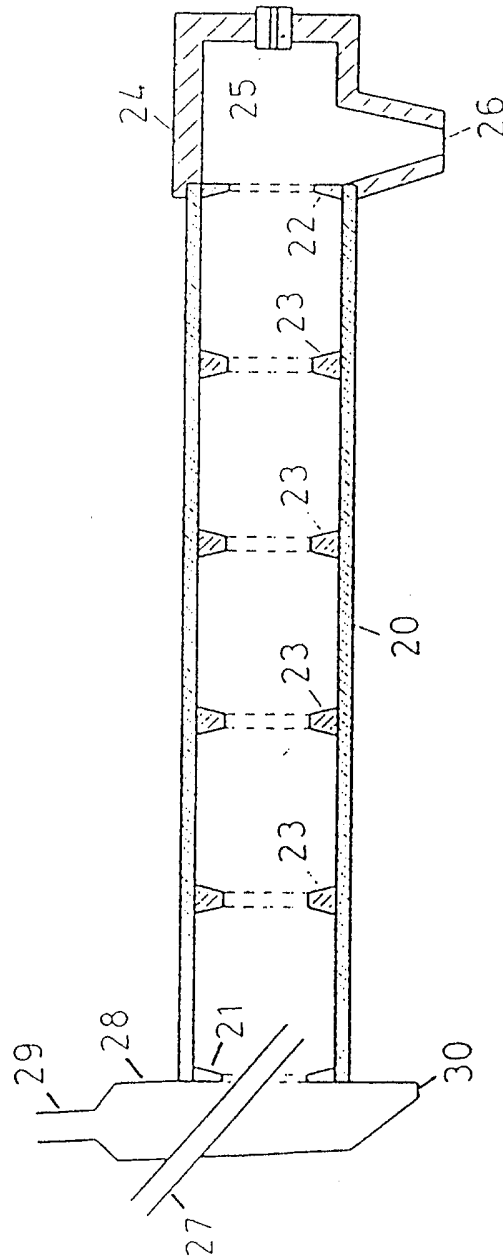
7V 2000-2955

Fig. 1



15.11.2000 *[signature]*

Fig. 2



W.M. 2000 *[Signature]*