(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Januar 2017 (26.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/012710 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C22B 3/08 (2006.01) *C22B 34/12* (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01) *C22B 3/44* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/001251

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2016 (18.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15002178.0 23. Juli 2015 (23.07.2015) EP

(71) Anmelder: **KRONOS INTERNATIONAL, INC.** [DE/DE]; Peschstrasse 5, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **KLAUSET, Jan**; Multeveien 36, 1712 Gralum (NO). **RUUD, Oystein**; Hovslagerveien 21, 1615 Fredikstad (NO). **DAHL, Asborn**; Dyrendalsveien 16, 1778 Halden (NO). **MEDVED, Mitja**; Am Scherfenbrand 198, 51375 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: METHOD FOR REDUCING TRIVALENT IRON IN THE PRODUCTION OF TITANIUM DIOXIDE ACCORDING TO THE SULFATE METHOD

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR REDUKTION VON DREIWERTIGEM EISEN BEI DER HERSTELLUNG VON TITANDIOXID IM SULFATVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to the method step of reducing trivalent iron in the production of titanium dioxide according to the sulfate method. According to the invention, after the removal of the poorly soluble decomposition residue, the reduction occurs by means of metallic iron in such a way that the trivalent iron is completely reduced to divalent iron and tetravalent titanium is partially reduced to trivalent titanium in a deliberate manner. A Ti(III) content of 1 wt% to 5 wt% with respect to the total titanium is preferably sought. The method step according to the invention preferably occurs in continuous operation at a temperature of > 50°C to < 85°C in a reduction reactor, wherein the progress of the reduction is monitored by means of the redox potential or the iron(III) content or titanium(III) content of the solution. The method according to the invention is characterized by the following advantages: said method can be largely automated, the reduction reaction proceeds steadily, different scrap qualities can be used, and improved TiO_2 product quality is achieved.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft den Verfahrensschritt der Reduktion von dreiwertigem Eisen bei der Hersteilung von Titandioxid im Sulfatverfahren. Erfindungsgemäß findet die Reduktion nach Abtrennung des schwerlöslichen Aufschlussrückstands unter Einsatz von metallischem Eisen so statt, dass das dreiwertige Eisen vollständig zu zweiwertigem Eisen und vierwertiges Titan gezielt teilweise zu dreiwertigem Titan reduziert wird. Bevorzugt wird ein Ti(lll)-Gehalt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf Gesamt-Titan angestrebt. Bevorzugt findet der erfindungsgemäße Verfahrensschritt im kontinuierlichen Betrieb bei einer Temperatur von >50°C bis <85°C in einem Reduktionsreaktor statt, wobei der Fortschritt der Reduktion mit Hilfe des Redoxpotentials oder des Eisen(lll)- bzw. Titan (III)- Gehalts der Lösung überwacht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch folgende Vorteile aus: es kann weitestgehend automatisiert werden, die Reduktionsreaktion läuft gleichmäßig ab, es können unterschiedliche Schrottqualitäten eingesetzt werden, es wird eine verbesserte TiO_2- Produktqualität erzielt.

WO 2017/012710 A1

Verfahren zur Reduktion von dreiwertigem Eisen bei der Herstellung von Titandioxid im Sulfatverfahren

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung richtet sich auf die Reduktion von dreiwertigem Eisen bei der Herstellung von Titandioxid im Sulfatverfahren.

Technologischer Hintergrund der Erfindung

Das sogenannte Sulfatverfahren zur Herstellung von Titandioxid beruht auf dem Aufschluss von Eisen-Titan-Rohstoffen in Schwefelsäure, wobei sich nach der Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zu dem festen Aufschlusskuchen eine Aufschluss-Suspension bildet, die gelöstes Eisen(II)sulfat- und Titanylsulfat sowie einen schwerlöslichen Aufschlussrückstand enthält. Nach der Abtrennung des Aufschlussrückstands aus der Aufschluss-Suspension wird eine Aufschlusslösung gebildet, aus der nachfolgend das gelöste Eisen(II)sulfat auskristallisiert und ebenfalls abgetrennt wird. Anschließend wird das gelöste Titanylsulfat hydrolysiert und das gebildete Titanoxidhydrat zum Endprodukt Titandioxid kalziniert.

Die üblicherweise eingesetzten Rohstoffe wie Ilmeniterz oder Eisen-Titan-Schlacken enthalten oft größere Mengen an dreiwertigem Eisen, meist in Form der Minerale Hämatit und Magnetit. Im Gegensatz zu zweiwertigem Eisen in Form von $FeSO_4$ hat das gelöste dreiwertige Eisen in Form von $Fe_2(SO_4)_3$ in der Aufschlusslösung negativen Einfluss auf die Zwischenprodukte und auf das Titandioxid-Endprodukt. Eisen(III)sulfat hat zudem im Gegensatz zu Eisen(II)sulfat eine sehr hohe Löslichkeit in der Aufschluss-Suspension sowie in der Aufschlusslösung, wodurch die Abtrennung nicht möglich ist und in den nachfolgenden Verfahrensschritten Probleme bereitet. Beispielsweise wird dreiwertiges Eisen in der nachfolgenden Hydrolysestufe auf der großen spezifischen Oberfläche des gefällten Titanoxidhydrats adsorbiert und führt zu unerwünschten Verfärbungen im Endprodukt.
In dem bekannten Sulfatverfahren nach dem Stand der Technik, welches ausführlich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Kapitel „Pigments, Inorganic, 2. White Pigments", (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011) beschrieben ist, wird deswegen während und nach der Bildung der Aufschluss-Suspension eine Reduktion von dreiwertigem

BESTÄTIGUNGSKOPIE

zu zweiwertigem Eisen durch Zugabe von metallischem Eisen vorgenommen. Das metallische Eisen wird üblicherweise als Eisenschrott in loser Form oder in Form von gepressten Paketen mit definierter Dichte in die Aufschluss-Suspension gegeben. Die Geschwindigkeit der ablaufenden exothermen Oberflächenreaktion ist abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit, der Dicke des eingesetzten Eisenmaterials und der Durchmischung sowie der Temperatur, die sich aus der entwickelten Reaktionswärme und Abkühleffekten im Reaktionssystem ergibt. Die Durchmischung der Suspension erfolgt währenddessen durch von unten in das Aufschlussgefäß eingeblasene Luft.
Die eingeblasene Luft bewirkt jedoch eine Abkühlung der Suspension, welche zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten führt, und wirkt außerdem als Oxidationsmittel für zweiwertiges Eisen und für Wasserstoff in statu nascendi, wodurch dreiwertiges Eisen bzw. Wasser erzeugt werden. Dadurch wird die Ausbeute des eingesetzten metallischen Eisens verringert, was sich auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses auswirkt. Der Re-Oxidation des zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem Eisen durch die Luft während der gesamten nachfolgenden Verarbeitung der Aufschlusslösung wird üblicherweise durch eine ausreichende Menge an dreiwertigem Titan in der Aufschluss-Suspension und in der Aufschlusslösung begegnet. Das dreiwertige Titan wird aus dem vierwertigen Titan ebenfalls durch die Zugabe des metallischen Eisens erzeugt.

Die durch eingeblasene Luft bewirkte „externe" Durchmischung hat nur geringen Einfluss auf die „interne" Durchmischung der Aufschluss-Suspension innerhalb der Schrott-Schüttung oder der Schrott-Presspakete. Deswegen kann es innerhalb der Schrott-Schüttung oder der Schrott-Presspakete zu lokalen Temperaturspitzen von über 85°C kommen, die eine vorzeitige und unkontrollierte Hydrolyse des vierwertigen Titans auslösen und damit zu minderwertigem TiO_2-Endprodukt führen. Die geringe interne Durchmischung kann weiterhin Nebenreaktionen begünstigen wie die unerwünschte Entwicklung von Wasserstoff. Zudem findet infolge der langen Dauer der Reduktionsreaktion eine fortlaufende Auflösung von weiteren Inhaltsstoffen wie z.B. dreiwertiges Eisen aus den noch nicht aufgeschlossenen Rohstoffpartikeln aus dem Aufschlussrückstand statt, weswegen auch weiteres metallisches Eisen für die Reduktion zugegeben werden muss.

In dem Sulfatverfahren zur Herstellung von Titandioxid gemäß EP 2 064 355 B1 findet der Reduktionsschritt nicht in der Aufschluss-Suspension, sondern nach Abtrennung des unlöslichen Aufschlussrückstands in der Aufschlusslösung und bevorzugt vor der Eisensulfat-Kristallisation statt. Die Reduktion erfolgt durch Einleitung von SO_2-Gas, welches mit Fe(III)-Sulfat und Wasser zu Fe(II)-Sulfat und Schwefelsäure reagiert. Falls erforderlich, kann nachfolgend restliches Eisen(III) mittels metallischem Eisen (Schrott) reduziert werden.

Als Zielgröße wird gemäß EP 2 064 355 B1 ein Eisen(III)-Gehalt von 0 bis 1 g/l unter Vermeidung der Bildung von dreiwertigem Titan angegeben.
Die Reduktion mit Hilfe von Eisenschrott erfolgt so, dass die Aufschlusslösung chargenweise gerührt und um ein Schrottpaket herum gepumpt wird. Der Reduktionsgrad der Lösung wird mittels Redoxpotential-Messung an der gekühlten Lösung bestimmt.

Die genannten Verfahren zur Reduktion von dreiwertigem Eisen im Rahmen des Sulfatverfahrens zur Herstellung von Titandioxid weisen also verschiedene Nachteile auf, wie mangelhafte interne Durchmischung, die zu Temperaturspitzen und Konzentrationsgradienten führt, sowie zu geringe Ergiebigkeit (Effizienz) der eingesetzten Schrottmenge und unerwünschte Re-Oxidationsreaktionen, die zu erhöhtem Schrottverbrauch und erhöhtem Anfall an Eisensulfat führen.

In dem Sulfatverfahren zur Herstellung von Titandioxid gemäß DE 10 2007 032 417 A1 findet die Reduktion des dreiwertigen Eisens in zwei Teilschritten statt. Zunächst wird die Aufschlusslösung überreduziert, beispielsweise durch Zugabe von metallischem Eisen, und erst in einem zweiten Teilschritt wird der gewünschte Reduktionsgrad eingestellt, indem die überreduzierte Aufschlusslösung in einem entsprechenden Verhältnis mit unreduzierter Aufschlusslösung gemischt wird. Damit weist das Verfahren den Nachteil eines zusätzlichen Verfahrensschritts auf.

Aufgabenstellung und Kurzbeschreibung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reduktion von dreiwertigem Eisen im Rahmen des Sulfatverfahrens zur Herstellung von Titandioxid anzugeben, das die Nachteile des Stands der Technik überwindet.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Sulfatverfahren zur Herstellung von Titandioxid aus einem Eisen-Titan-Rohstoff umfassend die Verfahrensschritte:
a) Aufschluss des Eisen-Titan-Rohstoffs in Schwefelsäure und Bilden einer Aufschluss-Suspension,
b) Abtrennen des schwerlöslichen Aufschlussrückstands und Bilden einer Aufschlusslösung, die vierwertiges Titan und dreiwertiges Eisen enthält,
c) Reduktion der Aufschlusslösung durch Einsatz von metallischem Eisen in einem Reduktionsgefäß unter Einstellung eines gewünschten Reduktionsgrads,
d) Kristallisation und Abtrennung von Eisen(II)sulfat aus der reduzierten Aufschlusslösung,

e) Hydrolyse und Kalzinierung des Hydrolyseprodukts, um Titandioxid herzustellen,
dadurch gekennzeichnet, dass
in Verfahrensschritt c) der gewünschte Reduktionsgrad der Aufschlusslösung in dem Reduktionsgefäß eingestellt wird, wobei das dreiwertige Eisen vollständig zu zweiwertigem Eisen und vierwertiges Titan gezielt teilweise zu dreiwertigem Titan reduziert wird.

Weitere vorteilhafte Ausformungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Figuren

Figur 1: Schematisches Verfahrensbild des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reduktion von dreiwertigem Eisen

Beschreibung der Erfindung

Alle im Folgenden offenbarten Angaben bezüglich Größe in µm usw., Konzentration in Gew.-% oder Vol.-%, Temperatur, Volumen- bzw. Massenströme, usw. sind so zu verstehen, dass alle Werte, die im Bereich der dem Fachmann bekannten jeweiligen Messgenauigkeit liegen, mit umfasst sind.

Die Erfindung geht aus von dem Stand der Technik, wie er in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry beschrieben ist. Erfindungsgemäß wird der Reduktionsschritt jedoch erst nach der Abtrennung des Aufschlussrückstands – sogenannte „Klärung" – in der Aufschlusslösung durchgeführt. Figur 1 gibt das erfindungsgemäße Verfahren schematisch wieder.

In der Aufschlusslösung liegt das gelöste Eisen nach der Klärung und vor der Reduktion üblicherweise zu 3 Gew.-% bis 9 Gew.-% als dreiwertiges Eisen in Form von $Fe_2(SO_4)_3$ und zu 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% als zweiwertiges Eisen in Form von $FeSO_4$ vor. Das gelöste Titan liegt als vierwertiges Titan in Form von Titanylsulfat vor.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Einstellung eines gewünschten Reduktionsgrads der Aufschlusslösung, nämlich die vollständige Reduktion von dreiwertigem Eisen zu zweiwertigem Eisen und die gezielte Reduktion eines Teils des vierwertigen Titans zu dreiwertigem Titan.

Erfindungsgemäß wird die Aufschlusslösung nach der Klärung bevorzugt über einen Vorlagetank in ein Reduktionsgefäß geführt, welches mit metallischem Eisen bevorzugt in Form von Eisenschrott gefüllt ist. Der Eisenschrott liegt beispielsweise als Schüttung oder in Form gepresster Schrottpakete vor und wird im Folgenden als „Schrott" bezeichnet. Die Einleitung der Aufschlusslösung erfolgt bevorzugt von unten, wobei sich am Boden des Reduktionsgefäßes bevorzugt ein geeignetes Flüssigkeitsverteilsystem befindet wie z.B. Siebböden mit geeignetem Druckverlust oder Rohrverteilersysteme, welche aus der Extraktions- und Destillationstechnik bekannt und kommerziell erhältlich sind, über die die Aufschlusslösung gleichmäßig verteilt durch den Schrott geleitet wird.
Die Aufschlusslösung wird am anderen Ende des Reduktionsgefäßes, in diesem Fall am oberen Ende des Gefäßes z.B. als Überlauf abgezogen. Im Verlaufe des Reduktionsprozesses löst sich der Eisenschrott in der Aufschlusslösung, und neuer Schrott wird nach Bedarf nachgefüllt.
In einer besonderen Ausführung der Erfindung wird sichergestellt, dass die Menge des zur Reduktion zur Verfügung stehenden metallischen Eisens, welches permanent mit der zu reduzierenden Aufschlusslösung in Kontakt steht, auch während des fortschreitenden Schrottverbrauchs in etwa konstant bleibt. Dies kann bevorzugt dadurch erreicht werden, dass beispielsweise die Oberfläche der Aufschlusslösung im Gefäß immer unterhalb der Schrottfüllung liegt, indem der Schrott entsprechend so nachgefüllt wird, dass er aus der Aufschlusslösung herausragt. Alternativ kann auch ein definiertes Niveau der Schrottfüllung unterhalb der Oberfläche der Aufschlusslösung gehalten werden, indem der Schrott entsprechend einer geeigneten Niveaumessung nachgefüllt wird.

Die Aufschlusslösung wird bevorzugt mit Leerrohrgeschwindigkeit durch das Reduktionsgefäß gefördert, welche einer Reynolds-Zahl von mindestens 200, bevorzugt von mindestens 800 und besonders bevorzugt von mindestens 1600 entspricht.

Wie im Nachfolgenden dargestellt, kann das erfindungsgemäße Verfahren weitestgehend automatisiert und sowohl im „Batchbetrieb" wie im „kontinuierlichen Betrieb" gefahren werden.

In einer Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als „Batchbetrieb" wird die aus dem Reduktionsgefäß überlaufende Aufschlusslösung im Kreislauf über die Leitung A (s. Fig. 1) direkt zurück in das Reduktionsgefäß und teilweise oder vollständig über die Leitung B (s. Fig. 1) über den Vorlagetank zurück in das Reduktionsgefäß geführt. Dabei passiert die Aufschlusslösung einen Wärmeübertrager (Fig. 1), mit Hilfe dessen die Temperatur der Lösung im gesamten Verfahrensschritt der Reduktion auf unter 85°C eingestellt werden

kann. Vorzugsweise wird die Temperatur der Lösung im gesamten Verfahrensschritt der Reduktion, insbesondere aber im Reduktionsgefäß auf einen Wert auf unterhalb 85°C und oberhalb 50°C eingestellt, so dass einerseits keine vorzeitige Hydrolyse auftritt und andererseits eine ausreichend hohe Reaktionsrate aufrechterhalten werden kann, um eine gewünschte Anlagenkapazität erreichen zu können. Hierfür findet eine automatisierte Temperaturmessung der Lösung statt, sowohl am Eintritt in das Reduktionsgefäß (T1) wie am Austritt aus dem Reduktionsgefäß (T2). Besonders bevorzugt soll die Temperatur im Reduktionsreaktor zwischen 60 °C und 70 °C liegen.
Alternativ kann der Wärmeübertrager in Leitung A und/oder in Leitung B installiert sein.
Die Temperatur der Lösung im Reduktionsgefäß kann außerdem über die Zulaufmenge pro Zeiteinheit in den Reduktionsreaktor und über die Menge des Kreislaufstroms pro Zeiteinheit gesteuert werden.

Desweiteren kann der Fortschritt der Reduktionsreaktion in der aus dem Reduktionsreaktor überlaufenden Aufschlusslösung mittels Redoxpotential-Elektrode kontinuierlich bestimmt werden. Alternativ können weitere, gegebenenfalls automatisierbare Methoden aus dem Bereich der instrumentellen Analytik zur Konzentrationsbestimmung von dreiwertigen Eisen- und/oder dreiwertigen Titanverbindungen, die dem Fachmann bekannt sind, eingesetzt werden, um den Fortschritt der Reduktion zu kontrollieren. Geeignet sind beispielsweise optische, spektroskopische und elektroanalytische Bestimmungsmethoden, die kontinuierlich in-line oder diskontinuierlich off-line eingesetzt werden.
Im Folgenden soll bei dem Hinweis auf eine Redoxpotentialmessung auch jede andere Messmethode mitumfasst sein, mit der der Fortschritt der Reduktion bzw. die Konzentration an dreiwertigem Eisen und dreiwertigem Titan in der Aufschlusslösung bestimmt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird die vollständige Reduktion des dreiwertigen Eisens und die partielle Ti(IV)-Reduktion so durchgeführt, dass in der Aufschlusslösung ein Gehalt an dreiwertigem Titan von 1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt jedoch von 1,2 bis 2,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Titankonzentration erzielt wird.

Im „Batchbetrieb" wird ein Batch der unreduzierten Aufschlusslösung so lange im Kreislauf durch das Reduktionsgefäß (Leitung A, s. Fig. 1) bzw. durch den Vorlagetank und das Reduktionsgefäß (Leitung B, s. Fig. 1) geführt, bis der gewünschte Redoxpotentialwert der Aufschlusslösung erreicht ist, der einer vollständigen Reduktion des dreiwertigen Eisens und einer partiellen Reduktion des vierwertigen Titans entspricht.

In einer Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als „kontinuierlicher Betrieb" wird die Zulaufmenge an unreduzierter Aufschlusslösung über die Redoxpotentialmessung gesteuert. Hierfür wird über die Messung des Redoxpotentials und/oder der Temperatur am Auslass des Reduktionsgefäßes (T2) die Zulaufmenge von unreduzierter Aufschlusslösung in das Reduktionsgefäß so reguliert, dass am Auslass des Reduktionsgefäßes der Zielwert für die Konzentration an dreiwertigem Titan in der Lösung und/oder die angestrebte Temperatur erreicht werden, ohne dass eine Kreislaufführung über die Leitung A und/oder Leitung B der Aufschlusslösung erforderlich ist. Nachdem der Zielwert für die Konzentration an dreiwertigem Titan am Auslass des Reduktionsgefäßes erreicht ist, kann die so reduzierte Aufschlusslösung an die nachfolgenden Verfahrensschritte übergeben werden.

In einer alternativen Ausführung des „kontinuierlichen Betriebs" wird die Aufschlusslösung bei einem gewählten konstanten Zulauf aus dem Vorlagetank durch das Reduktionsgefäß und über die Leitung A (s. Fig. 1) im Kreis geführt. Hierbei wird der Volumenstrom der im Kreislauf über die Leitung A geführten Lösung so reguliert, dass der gewünschte Redoxpotentialwert erreicht wird, der einer vollständigen Reduktion des dreiwertigen Eisens und einer partiellen Reduktion des vierwertigen Titans entspricht. Hierfür wird nach einer Anfahrphase, die in der Regel im Batchbetrieb durchgeführt wird, allmählich auf kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Das bedeutet, dass die Zulaufmenge an unreduzierter Aufschlusslösung langsam von Zulaufmenge Null bis auf die gewünschte Zulaufmenge eingestellt wird. Währenddessen wird der Volumenstrom der im Kreis über die Leitung A geführten Lösung über die Redoxpotentialmessung so gesteuert, dass kontinuierlich reduzierte Aufschlusslösung im Überlauf des Reduktionsgefäßes, welche eine vollständige Reduktion des dreiwertigen Eisens und eine partielle Reduktion des vierwertigen Titans aufweist, abgezogen wird und an die nachfolgenden Verfahrensschritte übergeben werden kann.

Erfindungsgemäß lässt sich auch bei schwankenden Konzentrationen der zu reduzierenden Anteile in der geklärten Aufschlusslösung die Qualität des Überlaufs durch die Regulierung der im Kreislauf über die Leitung A geführten Menge gezielt steuern. Diese Steuerung erfolgt ebenso wie in den oben beschriebenen Ausführungsvarianten über die Messung des Redoxpotentials am Auslauf des Reduktionsgefäßes.

Im Gegensatz zu DE 10 2007 032 417 A1 findet erfindungsgemäß die gezielte Reduktion der Aufschlusslösung, d.h. die Einstellung des gewünschten Reduktionsgrads in dem Reduktionsgefäß statt, während die DE 10 2007 032 417 A1 lehrt, dass die

Aufschlusslösung in dem Reduktionsgefäß zunächst überreduziert wird und der gewünschte Reduktionsgrad erst in einem nachfolgenden Schritt in einem Mischgefäß durch Zumischung von unreduzierter Aufschlusslösung eingestellt wird. Dadurch wird erfindungsgemäß ein Verfahrensschritt eingespart.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet darüber hinaus gegenüber den Verfahren aus dem Stand der Technik weitere Vorteile:

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann weitestgehend automatisiert werden und im Batch- wie insbesondere im kontinuierlichen Betrieb gefahren werden.
- Eine manuelle Überwachung der Schrottzugabe bzw. der Schrottnachdosierung ist nicht erforderlich, da immer eine in etwa konstante Menge metallischen Eisens für den Reduktionsvorgang zur Verfügung steht.
- Die Reduktionsreaktion kann gleichmäßig und gesteuert ablaufen, so dass ein definierter Reduktionsgrad in der Aufschlusslösung im Sinne eines Redox-Potentials, gemessen gegen ein standardisiertes Referenzpotential, erreicht werden kann.
- Probleme aufgrund der nach dem Stand der Technik durchgeführten Luftrührung bzw. internen Durchmischung wie Re-Oxidation, frühzeitige Hydrolyse, Wasserstoffbildung durch Nebenreaktionen und unkontrolliertes Abkühlen der Lösung, können durch das Verfahren vermieden werden. Dadurch wird eine verbesserte Titandioxid-Produktqualität erreicht.
- Die Temperatursteuerung erlaubt die Verwendung unterschiedlicher Schrottqualitäten, beispielsweise von sehr reaktivem dünnen Dosenblech, welches im Verfahren nach dem Stand der Technik aufgrund hoher Reaktionsgeschwindigkeit und hoher begleitender Wärmeentwicklung nicht eingesetzt werden kann.
- Insgesamt besteht ein geringerer Schrottbedarf, wodurch sich also eine höhere Effizienz des Verfahrens ergibt. Außerdem fällt in dem nachfolgenden Verfahrensschritt der Grünsalz-Kristallisation eine geringere Menge an kristallisiertem Eisensulfat an.
- Weitere im Aufschlussrückstand enthaltene Nebenbestandteile werden in diesem Verfahren während der Reduktion nicht herausgelöst und verbleiben wegen einer vorherigen Abtrennung im Rückstand. Hierdurch enthält die Aufschlusslösung weniger Begleitelemente, die z.B. in der nachfolgenden Kristallisation abgetrennt werden müssen und welche die Qualität des Titandioxid-Endprodukts negativ beeinflussen.

Beispiele

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele genauer beschrieben, ohne dass dadurch der Umfang der Erfindung eingeschränkt werden soll.

Beispiel 1: kontinuierlicher Betrieb ohne Kreislaufführung

Ein 20 m^3 Reduktionsreaktor (Reduktionsgefäß) mit einer Höhe von 5 m wurde mit etwa 9 Tonnen metallischem Eisens in Form eines Gemisches aus Schrott-Presspaketen und Schrott-Schüttung so gefüllt, dass oberhalb des Überlaufes in einer Höhe von 4 m eine um 0,5 bis 1 m überstehende Schüttung gebildet wurde. In einer Anfahrprozedur wurde der Reduktionsreaktor zunächst mit der geklärten, etwa 55°C warmen unreduzierten Aufschlusslösung aus einem 200 m^3 großen Vorlagetank vollständig gefüllt. Anschließend wurde die in dem Reduktionsreaktor befindliche Aufschlusslösung so lange über die Redoxpotential-Messstelle und den Wärmeübertrager im Kreislauf gefahren, bis am Überlauf eine Austrittstemperatur von 60°C und an der Redoxpotential-Elektrode eine Konzentration von 1,2 g/L dreiwertigem Titan (entsprechend ca. 1,5 Gew.-% dreiwertiges Titan bezogen auf Gesamt-Titangehalt) in der Lösung erreicht wurde. Der während dieser Anfahrprozedur im Kreislauf über einen Wärmeübertrager und über die Leitung A geführte Volumenstrom betrug 25 m^3/h, wobei sich eine Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktorboden und dem Reaktorausgang von etwa 3 °C einstellte. Die Leistung des Wärmeübertragers, die an die im Kreis geführte Lösung abgegeben werden konnte, betrug bis zu 500 KW und wurde je nach der gewünschten Temperatur am Reaktorausgang sowohl zur Kühlung auch auch zum Heizen automatisch abgerufen.

Anschließend wurde in den kontinuierlichen Betrieb gewechselt, indem über die Messung des Redoxpotentials im Überlauf am Reaktorauslass die Zulaufmenge aus dem Vorlagetank stufenweise so reguliert und angepasst wurde, dass eine Kreislaufführung des Volumenstroms nicht mehr erforderlich war, um den angestrebten Temperaturbereich und den angestrebten Titan(III)-Gehalt zu erreichen. Dabei ergab sich in einer kontinuierlichen Betriebsweise ein stabiler Betriebspunkt bei einem Zulaufvolumenstrom von 35 m^3/h. Die Auflösungsgeschwindigkeit des metallischen Eisens lag bei den angegebenen Bedingungen bei 700 kg/h. Dieser Verbrauch führte zur vollständigen Reduktion von dreiwertigem Eisen und zu der angestrebten Konzentration an dreiwertigem Titan von 1,2 g/L in der Aufschlusslösung am Reaktorausgang. Die reduzierte Aufschlusslösung wurde anschließend den nachfolgenden Verfahrensschritten im Prozess übergeben.

Beispiel 2: kontinuierlicher Betrieb mit Kreislaufführung

Der Reduktionsreaktor aus dem Beispiel 1 wurde nach der gleichen Anfahrprozedur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde, mit geklärter Aufschlusslösung befüllt und anschließend kontinuierlich mit einem konstanten Volumenstrom von 50 m^3/h aus dem Vorlagetank gespeist. Um in der Aufschlusslösung am Reaktorausgang eine angestrebte Konzentration an dreiwertigen Titan von 1,2 g/L zu erreichen, wurde der im Kreislauf über einen Wärmeübertrager und über die Leitung A geführte Volumenstrom auf 20 m^3/h eingestellt. Unter diesen Bedingungen stellte sich am Überlauf eine Austrittstemperatur von 67°C ein, wobei die Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktorboden und dem Reaktorausgang etwa 6°C betrug. Die reduzierte Aufschlusslösung wurde den nachfolgenden Verfahrensschritten im Prozess übergeben.

Beispiel 3: kontinuierlicher Betrieb mit Kreislaufführung

Der Reduktionsreaktor aus dem Beispiel 1 wurde nach der gleichen Anfahrprozedur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde, mit geklärter Aufschlusslösung befüllt und anschließend kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 70 m^3/h aus dem Vorlagetank gespeist. Der im Kreislauf über einen Wärmeübertrager und über die Leitung A geführte Volumenstrom wurde auf 45 m^3/h eingestellt, damit sich am Überlauf eine Austrittstemperatur von 63°C einstellte. Unter diesen Bedingungen betrug die Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktorboden und dem Reaktorausgang etwa 5°C. Die Auflösungsgeschwindigkeit des metallischen Eisens betrug etwa 1400 kg/h, was zur vollständigen Reduktion von dreiwertigem Eisen und zu der angestrebten Konzentration an dreiwertigen Titan von 1,2 g/L in der Aufschlusslösung am Reaktorausgang führte. Die reduzierte Aufschlusslösung wurde den nachfolgenden Verfahrensschritten im Prozess übergeben.

In Beispielen 1 bis 3 wurde als wichtige Sicherheitsmaßnahme die Messung von Wasserstoffkonzentration in der über dem Reaktor abgesaugten Luft vorgenommen, um damit die untere Explosionsgrenze zu überwachen. Die Absaugung erfolgte über eine am Reaktordeckel zentral angeordnete Leitung mit einem Volumenstrom von 6000 m^3/h Luft, die über seitliche Öffnungen am Reaktordeckel aus der Umgebung angesaugt wurde. In allen Beispielen konnte eine Wasserstoffentwicklung nicht nachgewiesen werden. Das lässt – im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren, wo Konzentrationen bis zu 3 Vol.-% Wasserstoff beobachtet werden – auf eine sehr gute Ausbeute der Reduktionsreaktion ohne nennenswerte Verluste durch Nebenreaktion der Wasserstoffbildung schließen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Titandioxid aus einem Eisen-Titan-Rohstoff umfassend die Verfahrensschritte:
a) Aufschluss des Eisen-Titan-Rohstoffs in Schwefelsäure und Bilden einer Aufschluss-Suspension,
b) Abtrennen des schwerlöslichen Aufschlussrückstands und Bilden einer Aufschlusslösung, die vierwertiges Titan und dreiwertiges Eisen enthält,
c) Reduktion der Aufschlusslösung durch Einsatz von metallischem Eisen in einem Reduktionsgefäß unter Einstellung eines gewünschten Reduktionsgrads,
d) Kristallisation und Abtrennung von Eisen(II)sulfat aus der reduzierten Aufschlusslösung,
e) Hydrolyse und Kalzinierung des Hydrolyseprodukts, um Titandioxid herzustellen,
dadurch gekennzeichnet, dass
in Verfahrensschritt c) der gewünschte Reduktionsgrad der Aufschlusslösung in dem Reduktionsgefäß eingestellt wird, wobei das dreiwertige Eisen vollständig zu zweiwertigem Eisen und vierwertiges Titan gezielt teilweise zu dreiwertigem Titan reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass
die Reduktion in Verfahrensschritt c) in einem mit metallischen Eisen gefüllten Reduktionsgefäß stattfindet, wobei die Aufschlusslösung durch das Reduktionsgefäß gefördert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass
die Temperatur der Aufschlusslösung in Verfahrensschritt c) im Bereich von >50°C bis <85°C bevorzugt im Bereich von 60°C bis 70°C liegt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass
die Aufschlusslösung mit einer Leerrohrgeschwindigkeit durch das Reduktionsgefäß gefördert wird, welche einer Reynolds-Zahl von mindestens 200, bevorzugt von mindestens 800 und besonders bevorzugt von mindestens 1600 entspricht.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass
die Aufschlusslösung in das Reduktionsgefäß unten eingeleitet und oben aus dem Reduktionsgefäß abgeleitet wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass
die Menge des zur Reduktion zur Verfügung stehenden metallischen Eisens, welches permanent mit der zu reduzierenden Aufschlusslösung in Kontakt steht, während des fortschreitenden Eisenverbrauchs in etwa konstant bleibt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass
die Eisenfüllung in dem Reduktionsgefäß aus der Aufschlusslösung herausragt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass
Verfahrensschritt c) sowohl im Batchbetrieb wie im kontinuierlichen Betrieb gefahren werden kann.

9. Verfahren nach Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet, dass
die Aufschlusslösung im kontinuierlichen Betrieb in einem Durchgang durch das Reduktionsgefäß gefördert wird.

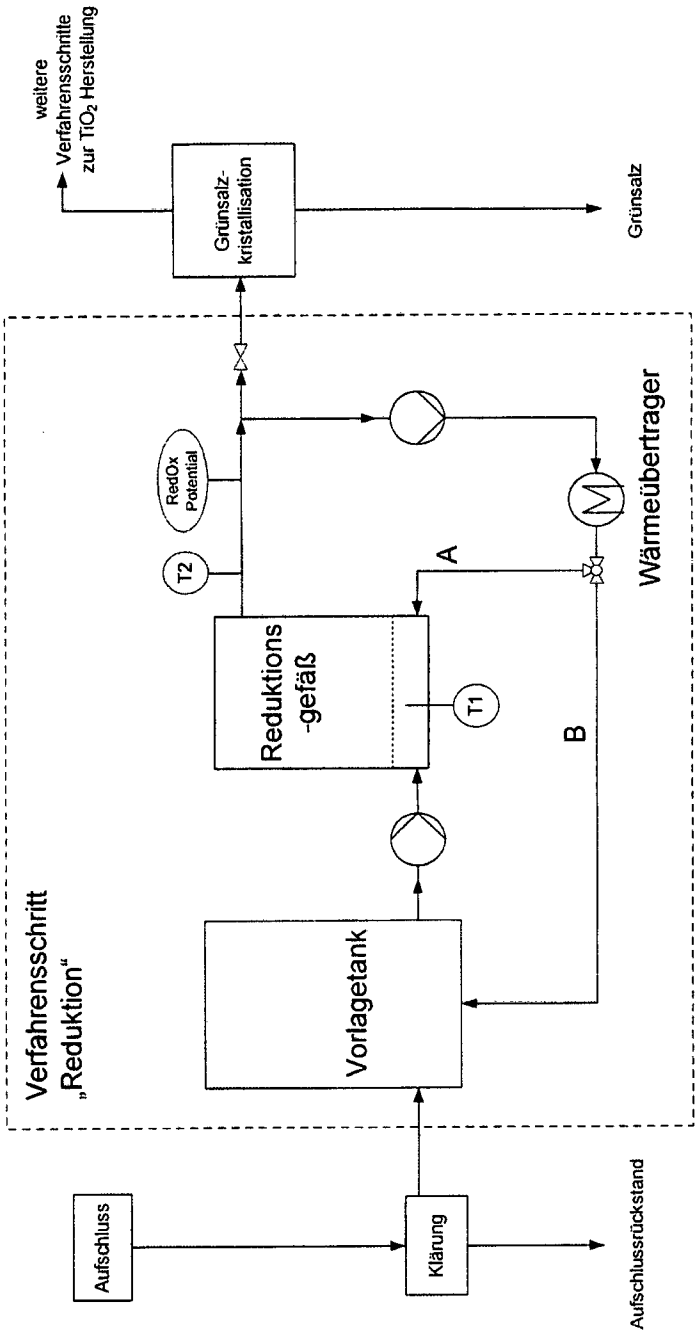
10. Verfahren nach Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet, dass
die Aufschlusslösung im kontinuierlichen Betrieb im Kreislauf durch das Reduktionsgefäß gefördert wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass
der Reduktionsfortschritt in der Aufschlusslösung über das Redoxpotential der Aufschlusslösung oder über die Konzentration an dreiwertigem Eisen und/oder dreiwertigem Titan in der Aufschlusslösung bestimmt wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass

die Reduktion bis zu einem Gehalt an dreiwertigem Titan bezogen auf Gesamt-Titan von 1 bis 5 Gew.-% bevorzugt 1,2 bis 2,3 Gew.-% in der Aufschlusslösung durchgeführt wird.

Figur 1


weitere Verfahrensschritte zur TiO_2 Herstellung
Grünsalz-kristallisation
Grünsalz
RedOx Potential
T2
A
Wärmeübertrager
Reduktions-gefäß
T1
B
Verfahrensschritt „Reduktion“
Vorlagetank
Aufschluss
Klärung
Aufschlussrückstand

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/001251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22B3/08 C22B3/22 C22B34/12 C22B3/44
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2007 032417 A1 (TRONOX PIGMENTS GMBH [DE]) 15 January 2009 (2009-01-15) abstract paragraphs [0001], [0004] - [0006], [0008], [0009], [0012], [0022], [0023], [0025], [0030], [0033], [0034], [0036], [0039], [0040], [0044], [0047] claims 1,4,5,11-16 -----	1-12
A	EP 0 207 403 A2 (BAYER ANTWERPEN NV [BE]) 7 January 1987 (1987-01-07) abstract page 2, lines 10-24 claim 1 figure 1 -----	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 October 2016	03/11/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Riederer, Florian

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/001251

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 654 540 A1 (BAYER AG [DE]) 24 May 1995 (1995-05-24) abstract column 1, line 7 - column 2, line 11 column 2, lines 30-36,57 - column 3, line 21 column 3, lines 30-40,47 - column 4, line 9 claims 1-4 -----	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/001251

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007032417 A1	15-01-2009	NONE	
EP 0207403 A2	07-01-1987	CA 1313584 C	16-02-1993
		DE 3524053 A1	08-01-1987
		EP 0207403 A2	07-01-1987
		JP H085669 B2	24-01-1996
		JP S6212616 A	21-01-1987
		US 4734271 A	29-03-1988
		US 4986742 A	22-01-1991
EP 0654540 A1	24-05-1995	BR 9404702 A	18-07-1995
		DE 4339975 A1	01-06-1995
		EP 0654540 A1	24-05-1995
		ES 2113037 T3	16-04-1998
		FI 945493 A	25-05-1995
		NO 944492 A	26-05-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/001251

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C22B3/08 C22B3/22 C22B34/12 C22B3/44
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C22B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2007 032417 A1 (TRONOX PIGMENTS GMBH [DE]) 15. Januar 2009 (2009-01-15) Zusammenfassung Absätze [0001], [0004] - [0006], [0008], [0009], [0012], [0022], [0023], [0025], [0030], [0033], [0034], [0036], [0039], [0040], [0044], [0047] Ansprüche 1,4,5,11-16	1-12
A	EP 0 207 403 A2 (BAYER ANTWERPEN NV [BE]) 7. Januar 1987 (1987-01-07) Zusammenfassung Seite 2, Zeilen 10-24 Anspruch 1 Abbildung 1	1

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. Oktober 2016	03/11/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Riederer, Florian

1

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/001251

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 654 540 A1 (BAYER AG [DE]) 24. Mai 1995 (1995-05-24) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 7 - Spalte 2, Zeile 11 Spalte 2, Zeilen 30-36,57 - Spalte 3, Zeile 21 Spalte 3, Zeilen 30-40,47 - Spalte 4, Zeile 9 Ansprüche 1-4 -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/001251

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007032417 A1	15-01-2009	KEINE	
EP 0207403 A2	07-01-1987	CA 1313584 C	16-02-1993
		DE 3524053 A1	08-01-1987
		EP 0207403 A2	07-01-1987
		JP H085669 B2	24-01-1996
		JP S6212616 A	21-01-1987
		US 4734271 A	29-03-1988
		US 4986742 A	22-01-1991
EP 0654540 A1	24-05-1995	BR 9404702 A	18-07-1995
		DE 4339975 A1	01-06-1995
		EP 0654540 A1	24-05-1995
		ES 2113037 T3	16-04-1998
		FI 945493 A	25-05-1995
		NO 944492 A	26-05-1995