



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 70401
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 19 02 1986

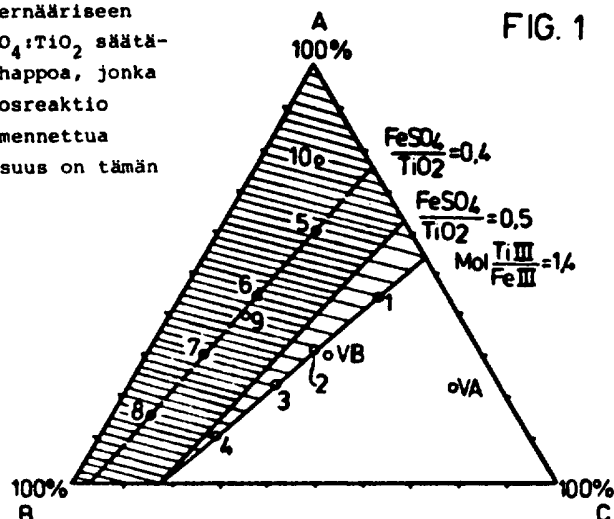
(51) Kv.Ik.4/Int.Cl.4 C 01 G 23/00, 23/04

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	803956
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	18.12.80
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	18.12.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	22.06.81
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	27.03.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	21.12.79
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) P 2951746.2 Toteennäytetty-Styrkt	

- (71) Bayer Aktiengesellschaft, 5090 Leverkusen, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Hilmar Rieck, Krefeld, Walter Gutsche, Krefeld, Peter Woditsch, Krefeld, Peter Panek, Krefeld, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Ternäärysten raaka-aineseosten hajotus -
Upplösning av ternära råmaterialblandningar

(57) Tiivistelmä

Esitetään menetelmä hydrolysoitavien titanyyli-sulfaattiliuosten valmistamiseksi uuttamalla yhteisesti kuona/ilmeniitti-seoksia rikkihapolla ja liuottamalla kovettunutta reaktiomassaa vesipitoisessa liuotinaines-sa, jolloin hienojakoista kuonaa, jonka TiO_2 -pitoisuus $>80\%$ ja Ti(III) -pitoisuus on 22-40 %, hienojakoista kuonaa, jonka TiO_2 -pitoisuus on 60-80 % ja Ti(III) -pitoisuus 5-15 % ja hienojakoista ilmeniittimä, jonka painosuhte Fe(III):Fe(II) on 1:1 - 10:1, yhdistetään ternäarisiksi raaka-aineseokseksi siten, että tässä seoksessa moolisuhte Ti(III):Fe(III) on 1,4, jolloin ternäriseen raaka-aineseokseen edelleen painosuhteen $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ säätämiseksi välille 1,7:1 - 2,2:1 lisätään rikkihappoa, jonka H_2SO_4 -pitoisuus on suurempi kuin 86 % ja uutosreaktio aloitetaan lisäämällä niin paljon vettä, laimennettua rikkihappoa tai vesihöyryä, että H_2SO_4 -pitoisuus on tämän jälkeen 86-96 %.



(57) Sammandrag

Ett förfarande för framställning av en hydrolyserbar titansulfatlösning genom gemensam upplösning av slagg/-ilmenit-blandningar med svavelsyra och lösande av den förhårdnade reaktionsmassan i ett vattenhaltigt lösningsmedel beskrivs, varvid ett finfördelat slagg med en TiO_2 -halt över 80 % och en Ti(III) -halt av 22-40 %, ett finfördelat slagg med en TiO_2 -halt av 60-80 % och en Ti(III) -halt av 5-15 %, och ett finfördelat ilmenit, som uppvisar ett Fe(III) till Fe(II) -förhållande av 1:1 - 10:1, sammanförs till en ternär råmaterialblandning så, att i denna blandning molförhållandet av Ti(III) till Fe(III) = 1,4, varvid den ternära råmaterialblandningen ytterligare för inställning av ett viktförhållande av H_2SO_4 till TiO_2 till 1,7:1 - 2,2:1 blandas med svavelsyra av en H_2SO_4 -koncentration överstigande 86 %, och uppslutningsreaktionen inleds genom tillförande av så mycket vatten, utspädd svavelsyra eller vattenånga, att H_2SO_4 -koncentrationen därefter ligger vid 86-96 %.

Ternäärysten raaka-aineseosten hajotus

Keksintö kohdistuu menetelmään titaanidioksidipigmenttien jalostamiseksi soveltuvien hydrolysoitavien titanyylisulfaattiliuosten valmistamiseksi hajottamalla yhteisesti ternäärisiä raaka-aineseoksia, jotka muodostuvat TiO_2 - tai Ti(III) -rikkaasta kuonasta, TiO_2 - ja Ti(III) -köyhästä kuonasta ja ilmeniitistä, rikkihapolla, jonka H_2SO_4 -pitoisuus on suurempi kuin 86 % ja liuottamalla kiinteytynyt reaktiomassa vesipitoiseen liuottimeen, jolloin edullisesti rikkihappo lisätään aineosiin savuavana rikkihappona ja esiväkevöitynä, palautettuna laimeana happona.

Ternäärysten raaka-aineseosten hajotus tarjoaa lukuisia teknillisiä etuja. Titaanidioksidipigmenttien valmistus sulfaattimenetelmän avulla vaatii taloudellisista ja käsittelysyistä joustavan raaka-ainesyötön. Periaatteessa voidaan erilaisen alkuperän ja koostumuksen omaavia kuonia ja ilmeniihtejä käsitellä. Erikoisesti taloudellisista syistä on tällöin edullisempaa suorittaa yhteinen sekahajotus eri raaka-ainekomponenttien erillisen hajotuksen asemesta.

Ternäärysten, titaanipitoisten raaka-aineseosten yhteistä hajotusta ei tähän mennessä ole esitetty. Sitävastoin tunnetaan brittiläisestä patenttijulkaisusta 741 757 ja US-patentista 2 631 924 binäärysten raaka-aineseosten hajotus. Molemmissa menetelmissä johtaa erikoisesti yhteinen hajotus ilmeniitin paino-osuuden kasvaessa liukenevan titaanisulfaatin voimakkaasti vaihteleviin saantoihin. Täten on ymmärrettävissä, että patenttijulkaisussa DE-PS 1 052 378 esitetyssä menetelmässä hydrolysoitavien titanyylisulfaattiliuosten valmistamiseksi antamalla ilmeniitin ja sulatettujen titaanipitoisten kuonien hienojakoisten seosten reagoida väkevöidyn rikkihapon kanssa ja liuottamalla kovettunut reaktiomassa vesipitoiseen liuotinaineeseen rajoitutaan sellaisten ilmeniitti-kuonaseosten

reaktioon, jotka sisältävät vain 10-20 % ilmeniittiä.

Yllättävästi on nyt havaittu, että on mahdollista toteuttaa suurteknillisesti myös ternäärysten titaanipitoisten raaka-aineseosten yhteinen hajotus väkevöidyl-
5 lä rikkihapolla yhtenäisen, titaanioksidipigmentiksi edelleen jalostettavaksi sopivan titanyylisulfaattiliuoksen valmistamiseksi. Siten voidaan hyvillä hajotussaan-
noilla ja hyvillä käyttöteknillisillä ominaisuuksilla reaktion lämpötilakulun ja reaktiomassan jähmettymis-
10 käyttäytymisen suhteen antaa keksinnön mukaisesti seoksen, joka sisältää kuonaa, jonka Ti-pitoisuus on suurempi kuin 80 % (laskettuna TiO_2 :na) ja Ti(III)-pitoisuus on 22-40 %, edullisesti 25-35 % kuonaa, jonka Ti-pitoisuus on 60-80 % (laskettuna TiO_2 :na) ja Ti(III)-pitoisuus 5-15 %,
15 laskettuna kuten edellä TiO_2 :na kuonasta, ja ilmeniittiä, jonka Fe(III):Fe(II) -suhde on 1:1 - 10:1, reagoida tällaisessa suhteessa yhteisesti rikkihapon kanssa ternäärisenä raaka-aineseoksena, jolloin seoksessa moolisuhde $\text{Ti(III):Fe(III)} \geq 1,4$, edullisesti painosuhde $\text{FeSO}_4:\text{TiO}_2 \leq 0,5$,
20 erikoisen edullisesti $\leq 0,4$.

Myös titaanipitoisten raaka-aineiden hajotus sumuavan rikkihapon ja palautetun, esiväkevöidyn rikkihapon kanssa on jo kuvattu useita kertoja.

Tunnetuissa menetelmissä käytetään säännöllisesti
25 laimean ja väkevöidyn rikkihapon yhdistämisessä muodostuvaa laimennuslämpöä titaanipitoisen raaka-aineen hajotusreaktion aloittamiseen tämän happoseoksen kanssa. Tällöin käytetyn palautetun, esiväkevöidyn laimean hapon väkevyys valitaan siten verrattain pieneksi niin, että sekoitetta-
30 essa väkevöidyn hapon kanssa muodostuva laimennuslämpö on riittävän suuri, että rikkihapon hajotusreaktio malmin kanssa voi jatkua ilman ulkopuolista energiaa määrätyn ajan.

Edelleen on tunnettua, että uutettaessa kuonia sumuavalla rikkihapolla ja tästä käsittelystä palautetulla
35 laimealla hapolla esiintyy käytetyistä kuonista peräisin

olevien raskasmetallitähteiden, kuten kromin ja vanadiinin epäsuotavan voimakasta rikastumista. Nämä jäävät seuraavassa hydrolyysissä osaksi saatuun titaanidioksidihydrolysaattiin ja aiheuttavat kalsinoinnin jälkeen epäedullisia värisävyjä pigmentteihin.

Yllättävästi on nyt voitu todeta, että hajotettaessa yhteisesti keksinnönmukaisen koostumuksen omaavia ternärisiä reaktioseoksia sumuavalla rikkihapolla ja tästä menettelystä palautetulla, esiväkevöidyllä laimealla hapol-
10 la hajotustuotteesta liuottamisen jälkeen vesipitoiseen liuottimeen ja selkeytyksen jälkeen saadussa hydrolysoitavassa titanyylisulfaattiliuoksessa tätä pääasiassa kuonista peräisin olevaa raskasmetallitähteiden rikastumista ei tapahdu tai se muodostuu niin vähäiseksi, että ei voida
15 havaita haitallisia vaikutuksia siitä valmistettuihin pigmentteihin, jos käytetään tästä menettelystä palautettua, esiväkevöityä laimeaa happoa, joka on esiväkevöity 60-75 %, edullisesti 63-71 % H_2SO_4 -pitoisuuteen. Tällöin riittää sekoitettaessa tätä laimeaa happoa savuavan rikkihapon
20 kanssa muodostuva laimennuslämpö siihen, että ilman lisäenergiasyöttöä happoseoksen hajotusreaktio keksinnönmukaisen ternäristen reaktioseosten kanssa voi tapahtua.

Esiteltävä keksintö kohdistuu menetelmään hydrolysoitavien titanyylisulfaattiliuosten valmistamiseksi hajot-
25 tamalla yhteisesti kuona/ilmeniittiseoksia rikkihapolla ja liuottamalla kovettunut reaktiomassa vesipitoiseen liuottimeen, jolloin hienojakoista kuonaa, jonka Ti-pitoisuus ≥ 80 % (laskettuna TiO_2 :na) ja Ti(III)-pitoisuus on 22-40 %, edullisesti 25-35 %, hienojakoista kuonaa, jonka Ti-pitoi-
30 suus on 60-80 % (laskettuna TiO_2 :na) ja Ti(III)-pitoisuus 5-15 % (laskettuna kuten edellä TiO_2 :n kuonan suhteen) ja hienojakoista ilmeniittiä, jossa suhde Fe(III):Fe(II) on 1:1 - 10:1, muodostetaan siten ternäriseksi raaka-aine-
seokseksi, että tässä seoksessa moolisuhde Ti(III):Fe(III)
35 $\geq 1,4$, edullisesti painosuhde $FeSO_4:TiO_2 \leq 0,5$, ternäriseen

raaka-aineseokseen sekoitetaan rikkihappoa, jonka H_2SO_4 -pitoisuus on suurempi kuin 86 %, $H_2SO_4:TiO_2$ -painosuhteen säätämiseksi välille 1,7:1 - 2,2:1 ja hajotusreaktio aloitetaan lisäämällä niin paljon vettä, laimennettua rikkihappoa tai vesihöyryä, että H_2SO_4 -pitoisuudeksi saadaan 86-96 %.

Keksinnön mukaisen menetelmän seuraava toteutusmuoto perustuu siihen, että vähintään yksi mainituista hienojakoisista raaka-ainekomponenteista sekoitetaan sumuavan rikkihapon tai esiväkevöidyn laimean hapon kanssa ja sitten mainitun ternäärisen raaka-aineseoksen valmistuksen yhteydessä lisätään vielä tarvittava määrä hienojakoista raaka-ainekomponenttia (-komponentteja) esiväkevöityyn laimeaan happoon tai savuavaan rikkihappoon. Keksinnön mukaisen menetelmän suositeltava toteutusmuoto perustuu siihen, että ternäärinen raaka-aineseos jauhetaan yhtenäisenä, lisätään sumuavaa rikkihappoa tai esiväkevöityä laimeaa happoa ja aloitetaan hajotusreaktio esiväkevöidyn laimean hapon tai sumuavan rikkihapon kanssa. Toisessa menetelmässä suositeltavassa toteutusmuodossa käytetään sumuavaa rikkihappoa, jonka SO_3 -pitoisuus on 30 % ja palautettua, esiväkevöityä laimeaa happoa, jonka H_2SO_4 -pitoisuus on 60-75 %, edullisesti 63-71 %.

Kaikki mainitut keksinnön mukaiset menetelmävaihtoehdot sallivat mainittujen ternääristen raaka-aineseosten hajotuksen suorittamisen rikkihapolla tai sumuavan rikkihapon ja palautetun, esiväkevöidyn laimean hapon kanssa joko epäjatkuvan tai jatkuvan menettelytavan mukaan. Tällöin käytetään keksinnön mukaisesti paremman käyttövarmuuden vuoksi edullisesti mainittuja ternäärisiä raaka-aineseoksia, joille on tunnusomaista moolisuhde $Ti(III):Fe(III) \geq 1,4$ ja painosuhde $FeSO_4:TiO_2 \leq 0,5$, epäjatkuavassa menettelytavassa. Jatkuavassa menettelytavassa voidaan käyttää kaikkia ternäärisiä raaka-aineseoksia, joissa suhde $Ti(III):Fe(III) \geq 1,4$ (vert. kuvio 1).

Keksinnön mukainen menetelmä ei pelkästään ole erikoisen taloudellinen, vaan se tarjoaa lisäksi sekä verrattuna hydrolysoitavan titanyylisulfaattiliuoksen valmistukseen kulloinkin vain yhdestä raaka-aineesta että myös yksittäisten raaka-ainekomponenttien erilliseen hajotukseen ja liuosten myöhempään yhdistämiseen merkittäviä menetelmätekniillisiä etuja.

Yksinomaan kuonien rikkihappohajotuksessa vaikuttaa suuri Ti(III)-pitoisuus pelkistävänä aineena rikkihapon suhteen. Tällöin menetetään osa rikkihaposta rikkidioksidina tai rikkivetynä ja se täytyy poistaa poistoilmasta. Lisäksi voi saatu hajotusliuos sisältää merkittäviä määriä Ti(III):a. Tällöin se soveltuu vain huonosti seuraavaan hydrolyysiin, koska liuoksessa oleva Ti(III) täytyy ensin hapettaa hydrolyysin suorittamiseksi suurena saantona. Toisaalta johtaa Fe_2O_3 -pitoisten ilmeniittien yksinomaisen hajotus rikkihapolla liuoksiin, joihin ennen hydrolyysistä täytyy lisätä suuria määriä rautaromua esiintyvien Fe(III)-ionien pelkistämiseksi Fe(II)-ioneiksi.

Tällöin tapahtuu rikkihapon lisäkulutusta ja liuosten kokonaisrautapitoisuus kasvaa niin paljon, että niitä ei voida käyttää suoraan hydrolyysissä. Ne täytyy ensin jäähdyttää raudan erottamiseksi esimerkiksi muodossa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Sitävastoin reagoi keksinnön mukaisen menetelmän mukaan kuonien Ti(III) edullisesti ilmeniitin Fe(III) kanssa niin, että voidaan luopua Fe(III)-lisäpelkistyksestä, Ti(III)-lisähapetuksesta ja raudan erottamisesta eikä tapahdu rikkihapon lisäkulutusta.

Lisäksi tarjoaa keksinnön mukainen menetelmä TiO_2 - ja Ti(III)-pitoisten kuonien ja ilmeniitin erilliseen hajotukseen verrattuna sellaisessa suhteessa, että kaikki ilmeniittiliuoksessa oleva rauta ilmeniittiliuoksessa vielä olevan Ti(III)-osuuden vaikutuksesta pelkistyy kaksiarvoiseksi, sen edun, että aina voidaan käsitellä samana säilyvää ilmeniittiosuutta.

Lopuksi toimii keksinnön mukainen menetelmä ympäristöystävällisesti, koska se sallii siitä saadun esiväke-
vöidyn laimean hapon mielekkään palauttamisen yksinkertaisena työvaiheena. Tämä on erikoisen merkittävää huomattavia ilmeniihtiosuuksia jalostettaessa.

Keksinnön mukainen menetelmä sallii yhdessä erikoisen taloudellisessa, teknillisesti yksinkertaisesti suoritettavassa työvaiheessa kolmen tavanomaisen raaka-aineen käsittelyn palauttaen huomattavan osuuden esiväkevöityä laimeaa happoa ilman häviöitä hajotussaannossa sekä ilman, että hajotusliuoksessa tapahtuu pääasiassa käytetyistä kuonista peräisin olevien raskasmetallijäänteiden, kuten kromin ja vanadiinin, epäedullista rikastumista. Siten saadaan reaktiomassan liuottamisen jälkeen vesipitoiseen liuottimeen ja selkeytyksen jälkeen välittömästi titaanidioksidipigmentiksi jalostettavaksi sopiva, hydrolysoitava titanyylisulfaattiliuos ilman lisäpelkistysvaihetta ilmeniihtissä olevan Fe(III)-pitoisuuden pienentämiseksi ja ilman lisähapetusvaihetta kuonissa esiintyvän Ti(III)-pitoisuuden pienentämiseksi. Lisäksi välttyään rikkihappohäviöltä, joita tapahtuu Ti(III):n reaktiossa rikkihapon kanssa sekä reaktiossa rautaromun kanssa pienennettäessä ilmeniihtin sisältämää Fe(III)-pitoisuutta. Lopuksi käytetään kuonien pelkistyspotentiaali täydellisesti hyödyksi ilmeniihtin Fe(III)-pitoisuuden reaktiossa niin, että saadaan titanyylisulfaattiliuoksia, joiden kokonaisrautapitoisuus on niin pieni, että voidaan välttyä esimerkiksi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:n eroittamiselta.

Seuraavassa esitellään keksintöä esimerkkien avulla. Ellei toisin ole mainittu, ovat kaikki arvot annettu painoprosentteina.

Kuvion 1 piirroksesta ilmenevät esimerkeissä ja vertailukokeissa käytetyt seokset. Keksinnön mukaisten seosten alue on vinoviivoitettu, suositeltavien seosten alue tiheästi vinoviivoitettu.

Esimerkit 1-4

Lämpömittarilla ja sekoittimella varustettuun ja lämpösäteilyn korvaamiseksi hajotusastian sisälämpötilaa vastaavaan ilmahauteeseen sijoitettuun 500 millilitran lasiastiaan pantiin seuraavaa taulukkoa 1 vastaavasti 5 96-prosenttista rikkihappoa ja ternäärinen raaka-aineseos, joka muodostui jauhetusta kuonasta A, jonka raekoosta 87,9 % < 40 μm , jonka TiO_2 -pitoisuus oli 87 %, Ti(III)-pitoisuus 30 % (laskettuna TiO_2 :na kuonan suhteen) 10 ja jonka Fe-pitoisuus oli 7,7 %, jauhetusta kuonasta B, jonka raekoosta 78,4 % < 40 μm , jonka TiO_2 -pitoisuus oli 80,8 %, Ti(III)-pitoisuus 7,9 % (laskettuna TiO_2 :na kuonan suhteen) ja jonka Fe-pitoisuus oli 0,9 % sekä jauhetusta ilmeniitistä, jonka raekoosta 93,7 % < 40 μm , jonka TiO_2 - 15 pitoisuus oli 60,2 %, Fe-pitoisuus 25 % ja suhde Fe(III): Fe(II) = 2,29:1 ja hajotusreaktio aloitettiin lisäämällä voimakkaasti sekoittaen vettä 40°C lämpötilassa. Seoksessa oli siten 100 grammaa TiO_2 :ta, moolisuhde Ti(III): Fe(III) oli 1,4:1, suhde FeSO_4 : TiO_2 on esitetty taulukossa 1, suhde H_2SO_4 : TiO_2 oli 2,0:1 ja H_2SO_4 -loppupitoisuus 20 91 %.

Vesilisäyksen päätyttyä saavutettiin taulukossa 1 ilmoitettuin ajankohtina eksotermisessä reaktiossa maksimilämpötilat. Sitten vanhennettiin kovettunutta reaktio- 25 massaa 5 tuntia, jolloin lämpötila laski arvoon 180°C ja lopuksi lisäämällä 300 millilitraa vettä liuotettiin 4 tunnin ajan 70°C lämpötilassa. Taulukossa 1 on esitetty TiO_2 -saanto prosentuaalisesti liuoksessa olevan ja kaikkiaan käytetyn TiO_2 -osuuden mukaan.

30 Esimerkeissä 1-4 voitiin aina havaita, että reaktioseos vaati kovettumiseen lähes kaksinkertaisen ajan verrattuna maksimilämpötilan saavuttamiseen.

Siten esimerkkien 1-4 mukaisesti suoritettut hajotukset soveltuvat verrattain heikosti epäjatkovasti toteuttaviksi, 35 si, koska korkeimmissa reaktiolämpötiloissa hajotusmassa

on vielä sitkeäjuoksuinen, mikä soveltuu huonosti huokosrakenteen muodostumiseen. Täten voi vesihöyryn sisään-tunkeutuminen ja myöhempi liukeneminen vaikeutua.

5 Epäjatkuvassa toteutuksessa on korkeimman reaktio-lämpötilan ja hajotuskakun kovettumisen ajallinen saman-aikaisuus edullista edelläesitetyn perustelun vuoksi.

Taulukko 1: Esimerkkien 1-4 hajotusarvot

Esi- merk- ki	H ₂ SO ₄ 96 % (g)	Kuona A (g)	Kuona B (g)	Ilme- niitti (g)	Lähtö- vesi (g)	Suhde $\frac{\text{FeSO}_4}{\text{TiO}_2}$	Reaktio- aika (min)	Aika kakun lujittu- miseen (min)	Korkein reaktio- lämpö- tila (°C)	TiO ₂ - saanto (%)	Ti(III) (% liuote- tusta TiO ₂ :sta)
1	246,5	59,8	20,4	55,7	13,5	0,56	22	41	209	94,6	1,8
2	245,6	44,0	45,6	48,4	13,5	0,55	25	41	206	94,3	1,4
3	244,6	30,9	67,4	42,1	13,4	0,53	24	39	207	92,5	1,5
4	243,7	15,7	72,9	34,3	13,4	0,52	24	41	206	93,2	0,8

Esimerkit 5-8

- Esimerkeissä 1-4 esitettyyn laitteeseen pantiin 94,2 grammaa 66,8-prosenttiseen H_2SO_4 -pitoisuuteen väkevöityä, palautettua laimeaa happoa sekä ternäärinen raaka-
- 5 aineseos, joka muodostui esimerkeissä 1-4 esitetyistä raaka-ainekomponenteista taulukossa 2 esitettyinä määrinä ja hajotusreaktion aloittamiseksi lisättiin voimakkaasti sekoittaen 40°C :ssa 153,9 grammaa sumuavaa rikkihappoa, jonka SO_3 -pitoisuus oli 25,8 %. Seoksessa oli siten
- 10 100 grammaa TiO_2 :ta, moolisuhde Ti(III):Fe(III) saavutti taulukossa 2 esitetyt arvot, painosuhde $\text{FeSO}_4:\text{TiO}_2$ oli 0,4, painosuhde $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ oli 2,0:1 ja H_2SO_4 -loppupitoisuus oli 91 %. Sumuavan rikkihapon lisäyksen päätyttyä saavutettiin taulukossa 2 esitettyinä aikoina eksotermis-
- 15 sessä reaktiossa korkeimmat reaktiolämpötilat. Sitten vanhennettiin kovettunutta reaktiomassaa esimerkeissä 1-4 esitetyllä tavalla ja suoritettiin liuotus. TiO_2 -saanto (liuennut TiO_2 -määrä prosentteina lisätystä TiO_2 -määrästä laskettuna) voidaan saada taulukosta 2.
- 20 Kaikki hajotustuotteet kovettuivat lähes samanaikaisesti korkeimman reaktiolämpötilan saavuttamisen kanssa ja soveltuvat siten hyvin epäjatkuvaan työtapaan.
- Saatujen liuosten verrattain korkeat Ti(III) -pitoisuudet riippuvat menetelmästä, koska laboratoriohajotuksessa ei käytetty ilmastusta sekoittamista varten. Käytettäessä
- 25 teollisuudessa sovellettavaa menetelmätapaa hapettuvat jäljelle jääneet Ti(III) -pitoisuudet ilman vaikutuksesta.
- Tämä ilmenee seuraavan esimerkin toteutustavasta, jolloin mekaaninen sekoitus korvattiin puhaltamalla seoksen
- 30 lävitse ilmaa.

Taulukko 2: Esimerkkien 5-8 hajotustiedot

Esi- merkki	Kuona A (g)	Kuona B (g)	Ilme- niitti (g)	Mooli- suhde $\frac{\text{Ti(III)}}{\text{Fe(III)}}$	Reaktio- aika (min)	Aika kakun lujittu- miseen (min)	Korkein reak- tio- lämpö- tila OC	TiO ₂ - saanto (%)	Ti(III) (% liuo- tetusta TiO ₂ :sta
5	77,1	24,8	25,5	3,93	14	20	204	94,4	12,5
6	59,5	50,3	20,9	4,06	17	19	205	94,6	8,3
7	40,3	78,0	16,1	4,17	16	17	206	94,5	7,9
8	21,4	106,2	10,3	4,86	16	17	207	95,3	6,3

Esimerkki 9

Tässä esimerkissä käytettiin teollisuudessa sovellettavaa menetelmätapaa hajotettaessa keksinnön mukaisesti raaka-aineseoksia rikkihapolla laboratoriomittakaavassa.

- 5 Lämpömittarilla ja ilman syöttöputkella varustettuun ja lämpösäteilyn korvaamiseksi hajotusastian sisälämpötilaa vastaavaan ilmahauteeseen sijoitettuun 1600 millilitran lasiastiaan, jonka pohja oli kartiomainen, pantiin 337 grammaa palautettua, 65,1-prosenttiseksi H_2SO_4 -pitoisuudeksi väkevöityä laimeaa happoa ja 550 grammaa ternääristä raaka-aineseosta, joka sisälsi esimerkeissä 1-4 esitetyjä yksittäiskomponentteja vastaavina koostumuksina ja rae-
- 15 kokoina määrien ollessa 200 grammaa kuonaa A, 225 grammaa kuonaa B ja 75 grammaa ilmeniittiä ja johtamalla ilmaa 500 litraa tunnissa huoneenlämpötilassa 15 minuutin ajan lisättiin 572 grammaa sumuavaa rikkihappoa, jonka SO_3 -pitoisuus oli 21 %, hajotusreaktion aloittamiseksi. Seoksessa oli 378,5 grammaa TiO_2 :ta, moolisuhde Ti(III):Fe(III) oli 4,19:1. Painosuhde $\text{FeSO}_3:\text{TiO}_2$ oli 0,42:1, painosuhde
- 20 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ oli 1,9:1 ja H_2SO_4 -loppupitoisuus 90 %.

- Sumuavan rikkihappolisäyksen jälkeen saavutettiin 46 minuutin aikana eksotermisessä reaktiossa 206°C oleva korkein reaktiolämpötila. Reaktiomassa kovettui 37 minutissa sumuavan rikkihapon lisäyksen alusta. Korkeimman
- 25 reaktiolämpötilan saavuttamisen jälkeen vanhennettiin kovettunutta reaktiomassaa 5 tuntia 180°C :ssa kuivauskaapissa ja liuotettiin sitten lisäämällä 1200 millilitraa vettä 4 tunnin ajan 70°C :ssa johtamalla seoksen lävitse ilmaa 100 litraa tunnissa.

- 30 Liuoksessa oli 92,8 % lisätystä TiO_2 :sta ja 0,9 % liuennesta TiO_2 :sta oli Ti(III) -muodossa.

Esimerkki 10

Keksinnön mukaisesti pantiin esimerkeissä 1-4 esitettyyn hajotuslaitteeseen 94,3 grammaa 65 prosentin

H₂SO₄-pitoisuuteen väkevöityä palautettua laimeaa happoa ja 122,0 grammaa ternääristä raaka-aineseosta, jonka yksittäiset komponentit vastasivat koostumukseltaan ja raekooltaan esimerkeissä 1-4 käytettyjä, määrien ollessa

5 94,5 grammaa kuonaa A, 12,2 grammaa kuonaa B ja 15,3 grammaa ilmeniittiä ja hajotusreaktion aloittamiseksi lisättiin sekoittaen 40°C:ssa 152,0 grammaa sumuavaa rikkihappoa, jonka SO₃-pitoisuus oli 24,5 %. Seoksessa oli 100 grammaa TiO₂:ta, moolisuhde Ti(III):Fe(III) oli 7,59,

10 painosuhde FeSO₄:TiO₂ oli 0,33, painosuhde H₂SO₄:TiO₂ oli 2,0 ja H₂SO₄-loppupitoisuus oli 90 %. Sumuavan rikkihapon lisäyksen jälkeen saavutettiin 13 minuutin kuluessa eksotermisessä reaktiossa 206°C oleva maksimilämpötila. Reaktiomassa kovettui 16 minuutin kuluttua sumuavan

15 rikkihapon lisäyksen jälkeen. Korkeimman reaktiolämpötilan saavuttamisen jälkeen vanhennettiin kovettunutta reaktiomassaa 5 tuntia 180°C:ssa kuivauskaapissa ja liuotettiin 4 tunnin ajan 7°C:ssa lisäämällä 300 millilitraa vettä. Liuoksessa oli 94,3 % lisäystä TiO₂-määrästä ja 15,6 % liuenneesta TiO₂-määrästä oli Ti(III)-

20 muodossa.

Vertailuesimerkki VA

Vertailuesimerkissä pantiin esimerkissä 9 esitettyyn laitteeseen 845 grammaa rikkihappoa, jonka väkevyyks oli 96 % H₂SO₄ ja 500 grammaa ternääristä raaka-aineseosta, jonka yksittäiskomponenttien kemiallinen koostumus ja raekoko vastasivat esimerkeissä 1-4 esitettyjä, määrien ollessa 110 grammaa kuonaa A, 50 grammaa kuonaa B ja 340 grammaa ilmeniittiä ja johtamalla ilmaa 500

30 litraa minuutissa huoneenlämpötilassa 12 minuutin ajan seoksen lävitse aloitettiin hajotusreaktio lisäämällä 76,6 grammaa vettä. Seoksessa oli 335,8 grammaa TiO₂:ta, moolisuhde Ti(III):Fe(III) oli 0,44, painosuhde FeSO₄:TiO₂ oli 0,8, painosuhde H₂SO₄:TiO₂ oli 1,9 ja H₂SO₄-loppupitoisuus 88 %. Vesilisäyksen aloittamisesta saavutettiin

35

50 minuutin kuluessa eksotermisessä reaktiossa 195°C oleva maksimireaktiolämpötila. Reaktiomassa kovettui 43 minuutin kuluessa vesilisyksen aloittamisesta. Korkeimman reaktiolämpötilan saavuttamisen jälkeen vanhennettiin kovettunutta reaktiomassaa 3 tuntia 180°C:ssa kuivauskaapissa ja liuotettiin sitten lisäämällä 1200 millilitraa vettä, 30,7 grammaa 96-prosenttista rikkihappoa ja 20,0 grammaa rautaromua ylimääräisen Fe(III)-pitoisuuden pelkistämiseksi 8 tunnin ajan 70°C:ssa johtamalla liuokseen 100 litraa ilmaa tunnissa. Liuoksessa oli 90,3 % lisäystä TiO₂-määrästä ja 1,1 % liuenneesta TiO₂-määrästä oli Ti(III)-muodossa.

Tämä vertailuesimerkki VA, jonka raaka-aineseos on huomattavasti keksinnönmukaisen alueen ulkopuolella (vert. kuvio 1), osoittaa, että vieläpä lisättäessä Feromua ei saavutettu keksinnönmukaisella alueella olevia hajotussaantoja liuotetun TiO₂-määrän suhteen.

Vertailuesimerkki VB

Seuraavassa vertailuesimerkissä pantiin esimerkeissä 1-4 esitettyyn hajotuslaitteeseen 247 grammaa rikkihappoa, jonka H₂SO₄-pitoisuus oli 96 % ja 139,9 grammaa ternäristä raaka-aineseosta, jonka yksittäiskomponentit vastasivat kemialliselta koostumukseltaan ja raekooltaan esimerkeissä 1-4 käytettyjä, määrien ollessa 42,0 grammaa kuonaa A, 43,3 grammaa kuonaa B ja 54,6 grammaa ilmeniittä ja lisättiin sekoittaen 40°C:ssa 13,6 grammaa vettä hajotusreaktion aloittamiseksi. Seoksessa oli 100 grammaa TiO₂:ta, moolisuhde Ti(III):Fe(III) oli 1,2, painosuhde FeSO₄:TiO₂ oli 0,57, painosuhde G₂SO₄:TiO₂ oli 2,0 ja H₂SO₄-loppupitoisuus 91 %. Vesilisyksen jälkeen saavutettiin eksotermisessä reaktiossa maksimireaktiolämpötila 208°C 21 minuutin kuluessa. Reaktiomassa kovettui 47 minuutin kuluessa vesilisyksestä. Korkeimman reaktiolämpötilan saavuttamisen jälkeen vanhennettiin kovettunutta reaktiomassaa 180°C:ssa 5 tuntia kuivauskaapissa ja liuo-

tettiin sitten lisäämällä 300 millilitraa vettä ja 0,8 grammaa rautaromua 4 tunnin ajan 70°C:ssa. Liuoksessa oli 77,0 % lisäystä TiO_2 -määrästä ja jäännöksiä liuenneesta TiO_2 -määrästä oli Ti(III)-muodossa.

- 5 Vertailuesimerkeistä VA ja VB ilmenee, että käytettäessä ternäärisiä sekahajotuksia, jotka ovat tämän patenttivaatimuksen alueen ulkopuolella (vrt. kuvio 1), edullisen, pienen Ti(III)-tason säätämiseksi liuoksessa tarvitaan huomattavia rautaromulisäyksiä. Jopa näissä
- 10 olosuhteissa ei saada edes selvästi pidennettyjä liuotusaikoja käytettäessä (pieni tilavuus/aika-saanto) täysin tyydyttäviä hajotussaantoja (vertailuesimerkki VA) tai käytettäessä merkittävästi pienempiä rautaromulisäyksiä esiintyy jopa huomattavia häviöitä saannossa (vertailu-
- 15 esimerkki VB).

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hydrolysoitavien titanyylisulfaatti-
liuosten valmistamiseksi hajottamalla yhteisesti kuona/il-
5 meniitti-seoksia rikkihapolla ja liuottamalla kovettunut
reaktiomassa vesipitoiseen liuottimeen, t u n n e t t u
siitä, että hienojakoista kuonaa, jonka Ti-pitoisuus on suu-
rempi kuin 80 % (laskettuna TiO_2 :na) ja Ti(III)-pitoisuus
22-40 %, edullisesti 25-35 %, hienojakoista kuonaa, jonka
10 Ti-pitoisuus on 60-80 % (laskettuna TiO_2 :na) ja Ti(III)-pi-
toisuus 5-15 % (laskettuna kuten edellä TiO_2 :na kuonan suh-
teen) ja hienojakoista ilmeniittiä, jonka suhde Fe(III):Fe(II)
on 1:1-10:1, yhdistetään ternääriseksi raaka-aineseokseksi
siten, että tässä seoksessa moolisuhde $\text{Ti(III):Fe(III)} \geq 1,4$,
15 ternääriseen raaka-aineseokseen painosuhteen $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ sää-
tämiseksi välille 1,7:1-2,2:1 lisätään rikkihappoa, jonka
 H_2SO_4 -pitoisuus on suurempi kuin 86 % ja hajotusreaktio käyn-
nistetään lisäämällä vettä, laimennettua rikkihappoa tai
vesihöyryä, niin että H_2SO_4 -pitoisuus on tämän jälkeen 86-96 %.

20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että painosuhde $\text{FeSO}_4:\text{TiO}_2 \leq 0,5$, edulli-
sesti $\leq 0,4$.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vähintään yhtä mainituista hie-
25 nojakoisista raaka-ainekomponenteista sekoitetaan ensin su-
muavaan rikkihappoon tai esiväkevöityyn laimeaan happoon
ja sitten ternäärisen raaka-aineseoksen valmistamiseksi li-
sätään tarvittava määrä hienojakoista raaka-ainekomponent-
tia (-komponentteja) esiväkevöityyn laimeaan happoon tai
30 sumuavaan rikkihappoon.

4. Jonkun patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetel-
mä, t u n n e t t u siitä, että ternäärinen raaka-aineseos
jauhetaan yhdessä, lisätään sumuavaa rikkihappoa tai esivä-
kevöityä laimeaa happoa ja hajotusreaktio käynnistetään esi-
35 väkevöidyn laimean tai sumuavan rikkihapon avulla.

5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että käytetään sumuavaa rikkihap-
poa, jonka SO_3 -pitoisuus on korkeintaan 30 %, ja palautet-
tua, esiväkevoitetyä laimeaa happoa, jonka H_2SO_4 -pitoisuus
5 on 60-75 %, edullisesti 63-71 %.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av hydrolyserbara titanylsulfatlösningar genom gemensam uppslutning av
5 slagg/ilmenit-blandningar med svavelsyra och lösande av den förhårdnade reaktionsmassan i ett vattenhaltigt lösningsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att finfördelat slagg med en Ti-halt över 80 % (beräknat som TiO_2) och en Ti(III)-halt av 22-40 %, företrädesvis 25-35 %, finfördelat
10 slagg med en Ti-halt av 60-80 % (beräknat som TiO_2) och en Ti(III)-halt av 5-15 % (såsom ovan beräknat som TiO_2 i förhållande till slagget) och finfördelat ilmenit, som uppvisar ett Fe(III) till Fe(II)-förhållande av 1:1 - 10:1, sammanförs till en ternär råmaterialblandning så, att i
15 denna blandning molförhållandet Ti(III) till Fe(III) $\geq 1,4$, ternära råmaterialblandningen tillsätts svavelsyra med en H_2SO_4 -koncentration överstigande 86 % för inställande av viktförhållandet H_2SO_4 till TiO_2 till 1,7:1-2,2:1, och uppslutningsreaktionen inleds genom tillförsel av vatten,
20 utspädd svavelsyra eller vattenånga, så att H_2SO_4 -koncentrationen därefter ligger vid 86-96 %.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att viktförhållandet FeSO_4 till TiO_2 uppgår till $\leq 0,5$, företrädesvis $\leq 0,4$.

25 3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att minst en av de nämnda finfördelade råmaterialkomponenterna först blandas med rykande svavelsyra eller förkoncentrerad utspädd syra och sedan för framställning av den ternära råmaterialblandningen till-
30 sätts den behövliga mängden av finfördelad råmaterialkomponent(-er) i förkoncentrerad utspädd syra respektive rykande svavelsyra.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ternära råmaterialblandningen malas gemensamt, rykande svavelsyra respektive
35 förkoncentrerad utspädd syra tillsätts och uppslutnings-

reaktionen inleds med förkoncentrerad utspädd syra eller rykande svavelsyra.

- 5 5. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 4,
k ä n n e t e c k n a t därav, att det används rykande
svavelsyra med en SO_3 -halt av högst 30 % och återförd
förkoncentrerad utspädd syra med en H_2SO_4 -koncentration av
60-75 %, företrädesvis 63-71 %.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 052 378 (12 i 39).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 631 924 (23-117).

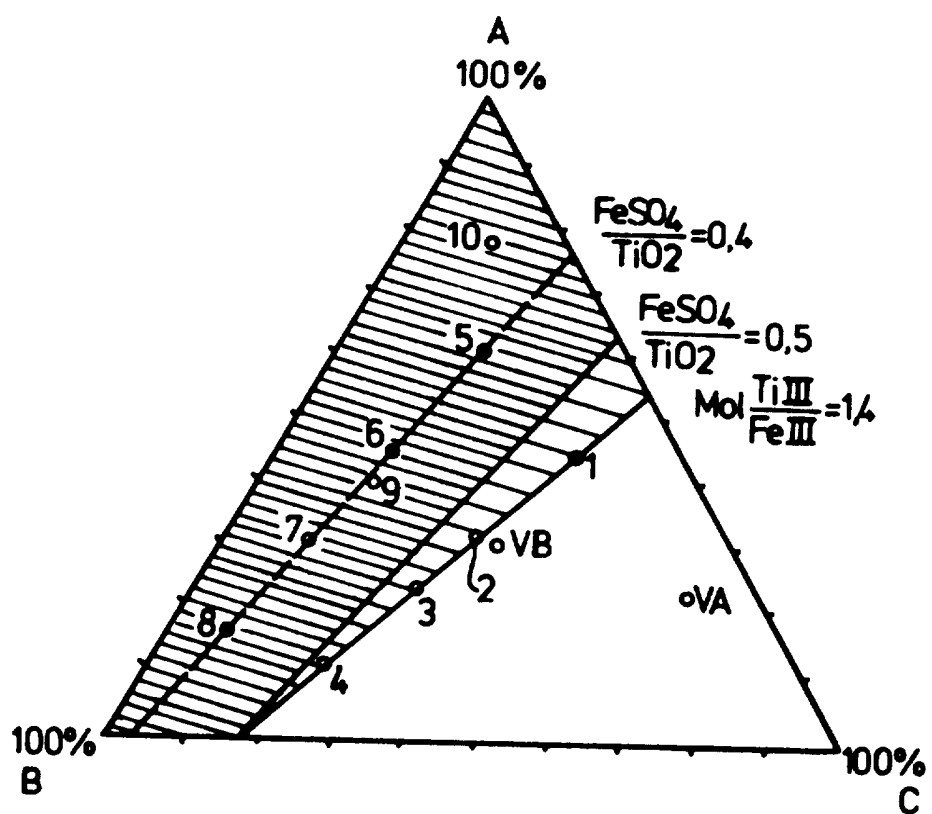


FIG. 1