

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 116509

Int. Cl. C 09 c 1/34 kl. 22f-7

Patentsøknad nr. 168.848 Inngitt 29.VI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 8.IV 1969

Prioritet begjært fra: 26.VIII-66 Storbritannia,
nr. 38.299/66

British Titan Products Company Limited,
Billingham Co. Durham, England.

Oppfinner: Walter Twist, 87 Clifton Avenue, Hartlepool,
County Durham, England.

Fullmektig: Siv. ing. Karsten B. Halvorsen, Karl Johansgt. 41, Oslo 1.

Foreliggende oppfinnelse angår fremstilling av pigmentært
titandioksyd.

Foreliggende oppfinnelse angår fremstilling av pigmentært titan-
dioksyd.

Pigmentært titandioksyd fremstilles vanlig ved den såkalte sulfat-
prosess hvori et jernholdig titanmaterial som f.eks. ilmenit eller
et titanholdig slagg erholdt derfra, oppsluttes med konsentrert
svovelsyre. Den resulterende kake vaskes med vann eller fortynnet
syre og jernet i den resulterende oppløsning reduseres til ferro-
tilstanden. Oppløsningen klares og noe ferrojern fjernes vanligvis,

Kfr. kl. 12n-23/06

116509

f.eks. ved krystallisering. Den resulterende vandige løsning av titansulfat (med brukbare forhold mellom jern/titan og syre/titan) podes deretter vanligvis med anatas- eller rutil-induserende kjerner, etter ønske, og underkastes deretter termisk hydrolyse for utfelling av vannholdig titandioksyd.

Det vannholdige titandioksyd kan deretter isoleres, vaskes, leskes (vanligvis i nærvær av treverdige titan) og tilsettes forkalsinerings-tilsetninger, etter ønske, og kalsineres. Etter kalsinering underkastes materialet vanligvis et antall behandlinger som vaskinger, malinger, hydroklassifiseringer, belegging og/eller ytterligere maling for mer fullstendig å utvikle de pigmentære egenskaper av materialet.

Det er blitt funnet at en slik prosess ikke alltid frembringer et pigment med den optimale klarhet og fargetone som forventes.

Det er et formål for den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en lignende prosess hvorved det erholdes pigmenter med forbedret klarhet og fargetone.

Foreliggende oppfinnelse går således ut på en fremgangsmåte for fremstilling av pigmentært titandioksyd hvor en vandig sur titansulfatløsning podes og underkastes termisk hydrolyse for utfelling av vannholdig titandioksyd, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at hydrolysebetingelsene innstilles, fortrinnsvis ved å variere temperaturen i titansulfatløsningen, til å gi en vesentlig konstant utfellingshastighet for den vannholdige titandioksyd under i det minste 60% av hydrolysetiden, idet utfellingshastigheten under prosessen holdes lavere enn 1,2 vektprosent TiO_2 pr. minutt, regnet på innholdet av titan (uttrykt som TiO_2) i utgangsløsningen.

Andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Vanligvis vil den i det vesentlige konstante utfellingshastighet opprettholdes i det minste i 75% av hydrolystiden og fortrinnsvis vil denne konstante hastighet opprettholdes gjennom hele prosessen

116509

da forbedrete resultater derved kan oppnås.

Den vandige sure titansulfatløsning kan fremstilles på hvilken som helst passende måte, men fremstilles fortrinnsvis på samme måte som slike løsninger fremstilles på i den normale sulfatprosess, dvs. ved oppslutning av ilmenit (eller et titanholdig slagg erholdt derfra) i konsentrert svovelsyre ved forhøyet temperatur etterfulgt ved utlesking av den resulterende kake med vann eller fortynnet svovelsyre.

Før disse løsninger anvendes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen bringes de fortrinnsvis i kontakt med et reduksjonsmiddel, f.eks. skrapjern, for å sikre at omtrent alt jern er i ferrotilstanden, og klares ved flokking av suspenderte forurensninger og dekantering, filtrering eller ved bruk av en sentrifuge.

I noen tilfelle, særlig hvor jerninnholdet er høyt (som i tilfellet med titansulfatløsninger fremstilt ved oppslutning av ilmenit) kan det være ønskelig å fjerne noe jern (som ferrosulfat) ved krystallisering etter kjøling og/eller konsentrering.

Det foretrekkes at de titansulfatløsninger som skal anvendes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen har en titankonsentrasjon (uttrykt som TiO_2) i området 70 g/l til 300 g/l og særlig i området 100-230 g/l, videre et forhold mellom jern/titan (uttrykt som Fe og TiO_2) på ikke over 1,0 og særlig ikke større enn 0,5, og et forhold mellom syre/titan i området 1,26 til 2,2 og særlig i området 1,6 til 2,0 (forholdet mellom syre/titan som nevnt ovenfor er forholdet mellom fri syre sammen med den syre som er forbundet med titan og titaninnholdet uttrykt som TiO_2).

Når en passende titansulfatløsning er oppnådd podes denne med en passende mengde kjerner.

Den foretrukne metode for å oppnå slike kjerner er ved termisk hydroyse av en vandig løsning av titantetraklorid under nøye kontrollerte betingelser. Som det er vel kjent kan kjernene være

116509

rutil- eller anatas-induserende avhengig av den særlige fremstillingsmetode.

Selv om foreliggende fremgangsmåte kan anvendes både for anatas- og rutil-pigmenter, foretrekkes poding med rutilinduserende kjerner for å gi rutilpigmenter.

Hvor kjernene fremstilles eksternt, f.eks. fra vandige titantetrakloridløsninger, foretrekkes det å tilsette en mengde (uttrykt som TiO_2) ekvivalent med 0,2-5% av titan (uttrykt som TiO_2) i titansulfatløsningen og særlig i en mengde av 0,5-2%.

Det er funnet at klarheten og fargetonen i det pigmentære titandioksyd fremstilt ved sulfatprosessen fra et gitt utgangsmaterial primært bestemmes ved utfellingshastigheten av det vannholdige titandioksyd under den termiske hydrolyse av titansulfatløsningen og at en sakte utfellingshastighet begünstiger fremstillingen av klarere pigment med bedre fargetone.

I tidligere fremgangsmåter ble den termiske hydrolyse av titanløsnings utført ved oppvarming av løsningen til en omtrent konstant temperatur (med unntagelse av temperaturendringer som skyldes variasjoner i konsentrasjonen som finner sted under den termiske hydrolyse), hvilken temperatur vanligvis omtrent tilsvarte kokepunktet for væsken.

Den mengde vannholdig titandioksyd som utfelles under disse betingelser følger ved grafisk fremstilling en sigmoid kurve, dvs. en kurve hvor der er en begynnende liten utfellingshastighet etterfulgt av en periode med en meget større, og til slutt en periode med saktere utfellingshastighet. Under den siste periode tilnærmes asymptotisk det punkt ved hvilket fullstendig hydrolyse er oppnådd.

Utfellingshastigheten i en slik prosess kan variere med en faktor på omtrent 5 og det er klart at hvor utfellingshastigheten er hovedfaktoren ved å oppnå pigment med høy klarhet og tone, har

en periode med meget hurtig utfelling under prosessen en skadelig virkning på det endelige pigment.

Det er også funnet at i det minste den maksimale utfellings-hastighet for vannholdig titandioksyd under termisk hydrolyse ved tidligere anvendte prosesser er meget høyere for ukonsentrerte væsker, dvs. løsninger inneholdende f.eks. mindre enn omtrent 180 g/l titan (uttrykt som TiO_2) når disse skriver seg fra ilmenit og mindre enn omtrent 220 g/l når de skriver seg fra slag, enn for slike væsker som er blitt konsentrert før den termiske hydrolyse.

Det vil derfor være klart, ut fra det som er sagt i den foregående, at pigmenter med dårligere klarhet og tone vil oppnås ved termisk hydrolyse av ukonsentrerte væsker, i sammenligning med pigmenter fremstilt fra lignende væsker som er blitt konsentrert, ved de tidligere anvendte metoder for termisk hydrolyse, dvs. hydrolyse ved omtrent konstant temperatur.

En stor utfellingshastighet for vannholdig titandioksyd kan unngås ved å utføre den termiske hydrolyse i henhold til de tidligere anvendte metoder ved en slik temperatur at den maksimale utfellingshastighet, dvs. den som representeres ved den midtre del av den sigmoide kurve er tilstrekkelig liten til å gi pigmenter med brukbar klarhet og tone. En slik metode vil imidlertid kreve en for lang tid for den termiske hydrolyse, hvilket ikke kan komme på tale ved storteknisk fremstilling av TiO_2 -pigment.

Disse vanskeligheter overvinnes ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse ved regulering av betingelsene for den termiske hydrolyse, hvorved de sakte begynnelses- og slutt-utfellings-hastigheter økes og den maksimale utfellingshastighet i sin alminnelighet reduseres slik at det derved oppnås en omtrent konstant utfellingshastighet over i det minste den største del av prosessen, særlig over minst 60%, generelt over minst 75% av forløpet og fortrinnsvis under hele prosessen. På denne måte kan en aksepterbart sakte utfellingshastighet anvendes, dvs. en som gir et pigment med god klarhet og tone, uten at det er nødvendig med en særlig

116509

lang tidsperiode for den termiske hydrolyse.

Utfellingshastigheten må som angitt holdes under 1,2% TiO_2 pr. min. og fortrinnsvis bør hastigheten ligge i området 0,3-0,8% TiO_2 pr. min. under hele prosessen.

Den mest lettvinte metode for å opprettholde en omtrent konstant utfellingshastighet gjennom hele hydrolysen er ved å variere væsketemperaturen. Hvor således utfellingshastigheten er mindre enn nødvendig økes temperaturen og når utfellingshastigheten økes reduseres temperaturen progressivt for å opprettholde den ønskede utfellingshastighet, og når denne igjen begynner å minske økes på nytt temperaturen progressivt for å opprettholde utfellingshastigheten inntil prosessen har nådd den ønskede grad av fullstendighet (som bør være minst 90%).

Når væsken er ukonsentrert, kan ikke fremgangsmåten utføres ved temperaturer som ligger høyere enn kokepunktet for væsken ved atmosfæretrykk. Konsentrerte væsker kan imidlertid i et eller flere trinn i prosessen kreve termiske hydrolysetemperaturer høyere enn kokepunktet for væsken under atmosfæretrykk for å oppnå en akseptierbar konstant utfellingshastighet og dette vil selvfølgelig kreve spesialutstyr som f.eks. trykkbeholdere o.l.

Det antas at en av hovedfaktorene for styringen av utfellingshastigheten er viskositeten av væsken og utfellingshastigheten kan da også styres ved å regulere viskositeten av væsken under utfellingen, f.eks. ved tilsetning av viskositetsmodifiserende kjemikalier, i de aktuelle trinn.

Det er også mulig i noen grad å støtte styringen av utfellingshastigheten ved å modifisere de kjerner som tilsettes til væsken, f.eks. ved tilsetning av kjernemodifiserende kjemikalier under dannelsen av kjernen.

Variasjonene i temperaturen av væsken under den termiske hydrolyse kan lett bestemmes ved eksperiment eller teoretisk ut fra de kinetiske forhold ved reaksjonen. En hydrolyse av væsken som

skal anvendes kan f.eks. utføres under konvensjonelle og tidligere anvendte betingelser, f.eks. ved omtrent konstant temperatur og ut fra væskeprøver tatt ved forut bestemte tidsrom under hydrolysen for å bestemme mengden av tilstedeværende utfelt titandioksyd. Fra den grafiske fremstilling erholdt ved å avsette mengden av utfelt vannholdig titandioksyd i forhold til tiden, kan variasjoner i utfellingshastigheten bestemmes og passende temperaturkorreksjoner kan så fastsettes og anvendes for etterfølgende utfellinger fra lignende væsker for å gi den ønskede omtrent konstante utfellingshastighet.

I de følgende eksempler beskriver eksempel 1 en metode for å utføre fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen ved å gå ut fra en titansulfatvæske fremstilt fra et titanholdig slagg. Eksemplene 2,3 og 4 viser fremgangsmåten anvendt for væsker erholdt fra ilmenit. I eksempel 2 utføres hydrolysen på en slik måte at det oppnås to forskjellige men omtrent konstante utfellingshastigheter under prosessen og i eksempel 1,3 og 4 opprettholdes utfellingshastigheten i det vesentlige konstant under prosessen.

Eksempel 1.

Et titanholdig slagg ble oppsluttet med konsentrert svovelsyre for å gi en oppslutningskake som ble vasket til å gi en titansulfatholdig væske, de suspenderte forurensninger ble utfloknet og den overliggende væske ble dekantert til å gi en klaret væske med følgende egenskaper:

Titankons. (uttrykt som TiO_2)	Syre/titan- forhold	Jern/titan forhold	Spesifikk vekt (20°C)
206 g/l	1,77	0,16	1,525

Væsken ble hurtig oppvarmet i en beholder til en temperatur på 95°C og 1,8% kjerner (uttrykt som TiO_2 på basis av titan i væsken også uttrykt som TiO_2) ble tilsatt.

Kjernene var rutil-induserende og ble fremstilt ved termisk hydrolyse av en vandig titantetrakloridløsning etter delvis nøytralisering med natriumhydroksyd. Kjernen besto av en vandig suspensjon inneholdende 30 g TiO_2 /l.

Temperaturen ble så hurtig hevet til 105°C før den ble redusert i løpet av et tidsrom på 50 min. med en vesentlig konstant hastighet til 92°C og under de neste 20 min. til $90,5^\circ\text{C}$, hvorefter den på nytt ble hevet i løpet av de neste 20 min. til 91°C . Temperaturen ble så hevet med omtrent konstant hastighet i løpet av de neste 100 min. til en slutt-temperatur på 102°C .

Under denne periode var utfellingshastigheten for det vannholdige titandioksyd (uttrykt som TiO_2) omtrent konstant med 0,5% pr.min.

Omsetningsgraden ved hydrolysen var 94%. Det vannholdige titandioksyd ble isolert ved filtrering, ble vasket, lesket, vasket på nytt og ble deretter tilsatt kalium (0,27% som K_2O), sink (0,25% som ZnO) og fosfat (til å gi en total konsentrasjon i materialet på 0,2% regnet som P_2O_5) på den vanlige måte og det modifiserte produkt ble kalsinert i $2\frac{1}{2}$ time i en ovn ved 830°C . Produktet hadde et rutilinnhold, etter denne behandling, på 98%.

Pigmentet hadde i tørr tilstand, når det ble bedømt visuelt, av en erfaren operatør, en klarhet på $5\frac{1}{2}$ og en nøytral tone. Et produkt fremstilt fra det samme slagg ved en konvensjonell termisk hydrolyse hvori væsken ble kokt i et lignende tidsrom, hadde en dårligere klarhet på 7 og brunaktig fargetone.

Eksempel 2.

En ilmenit ble oppsluttet med konsentrert svovelsyre og ga en oppsluttingskake. Denne ble vasket til å gi en titansulfat-holdig væske som så ble bragt i kontakt med jern for å sikre at alt jern var tilstede i ferrotilstanden. De suspenderte forurensninger ble utflokket, den overliggende væske ble dekantert og noe ferrosulfat ble utkrystallisert til å gi en klaret væske med følgende egenskaper:

Titankons. (uttrykt som TiO_2)	Syre/titan- forhold	Jern/titan- forhold	Spesifikk vekt ved 60°C
167 g/l	1,90	0,40	1,491

Væsken ble hurtig oppvarmet til 92°C og 1,8% kjerner (fremstilt som beskrevet i eksempel 1) ble tilsatt. Temperaturen av væsken ble så redusert med konstant hastighet i løpet av de neste 80 min. til 85°C og deretter i løpet av de neste 20 min. til $84,5^\circ\text{C}$. Temperaturen ble så hevet med konstant hastighet til $85,2^\circ\text{C}$ i løpet av et tidsrom på 20 min. og deretter til 97°C i løpet av de neste 100 min. ved hvilken tid utfellingen var omtrent fullstendig.

Utfellingshastigheten over de første 80 min. var omtrent konstant ved 0,3% pr. min. og var i løpet av de neste 140 min. 0,5% pr. min.

Det utfelte vannholdige titandioksyd ble fraskilt, vasket, lesket, vasket på nytt og ble modifisert ved hjelp av tilsetninger som beskrevet i eksempel 1, og kalsinert ved 865°C til å gi et pigmentært produkt med 98,2% rutil og hadde i tørr tilstand en klarhet på 5 med en høytral tone. Produktet fra hydrolysen av denne ilmenit ved konvensjonelle prosesser har normalt en dårligere klarhet på over 6.

Eksempel 3.

En ilmenit ble oppsluttet og oppsluttingskaken ble vasket og den resulterende titansulfatløsning klaret og krystallisert som beskrevet i eksempel 2.

Titansulfatløsningen fremstilt på denne måte hadde lignende egenskaper som den beskrevet i eksempel 2 men hadde en noe høyere spesifikk vekt på 1,520.

Løsningen ble hurtig oppvarmet til 92°C og 1,8% kjerner tilsatt (fremstilt som i eksemplene 1 og 2).

Temperaturen ble så senket med omtrent konstant hastighet i løpet av de neste 100 min. til 84°C og ble så hevet til 87,4°C i løpet av de neste 50 min. Temperaturen ble til slutt hevet til 95°C i løpet av de neste 50 min., hvorefter utfellingen var omtrent fullstendig.

Under hydrolysen forble utfellingshastigheten omtrent konstant ved 0,4% pr. min.

Etter vasking, lesking, vasking på nytt og tilsetning av additiver og kalsinering (som beskrevet i eksempel 2) hadde produktet en klarhet på 5 med en ren, noe gulaktig tone og besto av 98,2% rutil.

Eksempel 4.

En fremgangsmåte i likhet med den beskrevet i eksempel 3 ble utført, idet det på nytt ble anvendt ilmenit som utgangsmaterial.

Den titanylsulfatløsning som ble dannet hadde etter oppslutting, vasking, reduksjon, klaring og fjernelse av noe ferrosulfat ved krystallisering, de følgende egenskaper:

Titankons. (uttrykt som TiO ₂)	Syre/titan- forhold	Jern/titan- forhold
159 g/l	1,90	0,42

Væsken ble hurtig oppvarmet til 95°C og 1,8% kjerner (fremstilt som i de foregående eksempler) ble tilsatt. Den hurtige oppvarming ble fortsatt til 102°C ved hvilken temperatur utfellingszyklusen begynte.

116509

I løpet av de neste 40 min. ble temperaturen senket med en omtrent konstant hastighet til 90°C og til 87°C i løpet av de neste 40 min. Temperaturen ble så hevet til 93°C i løpet av de neste 80 min. og til slutt til 99°C i løpet av de neste 40 min.

Den prosentvise mengde TiO_2 utfelt i løpet av denne syklus var 20% (etter 40 min.), 40% etter 80 min, 61% etter 120 min., 81,5% etter 160 min. og utfellingen var omtrent fullstendig etter 200 min.

Utfellingen fant sted med en konstant hastighet på 0,5% pr. min. over hele syklusen og produktet, når det var behandlet som beskrevet i de foregående eksempler, hadde en klarhet på $5\frac{1}{2}$ og en nøytral farge.

Pigmentært TiO_2 fremstilt på en lignende måte ved en konvensjonell prosess, f.eks. ved å koke væsken under utfellingen, hadde en dårligere klarhet på over 6 med en gulaktig tone.

PATENTKRAV.

1. Fremgangsmåte for fremstilling av pigmentært titandioksyd hvor en vandig sur titansulfatløsning podes og underkastes termisk hydrolyse for utfelling av vannholdig titandioksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrolysebetingelsene innstilles, fortrinnsvis ved å variere temperaturen i titansulfatløsningen, til å gi en vesentlig konstant utfellingshastighet for det vannholdige titandioksyd under i det minste 60% av hydrolysetiden, idet utfellingshastigheten under prosessen holdes lavere enn 1,2 vektprosent TiO_2 pr. minutt, regnet på innholdet av titan (uttrykt som TiO_2) i utgangsløsningen.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t

116509

v e d at den omtrent konstante utfellingshastighet opprettholdes under i det minste 75% av hydrolysetiden.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omtrent konstante utfellingshastighet opprettholdes under hele prosessen.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at utfellingshastigheten gjennom hele prosessen holdes i området 0,3-0,8 vektprosent TiO_2 pr. minutt regnet på innholdet av titan (uttrykt som TiO_2) i utgangsmaterialet.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at utfellingshastigheten styres ved å regulere viskositeten av den vandige sure titansulfatløsning ved tilsetning av viskositetsmodifiserende kjemikalier.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.182.420