



F10000011248



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

94124

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 07 1995

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 01G 23/053, C 01B 17/90

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	896181
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	21.12.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	21.12.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	25.06.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	13.04.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
24.12.88 DE 3843846 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Bayer Aktiengesellschaft, 5090 Leverkusen, Bayerwerk, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Wiederhöft, Gerhard, Im Heggelsfeld 22, 4150 Krefeld 1, BRD, (DE)
 2. Bayer, Eckhard, c/o Mobay Corporation, Pittsburgh, Pa. 15205, USA, (US)
 3. Müller, Wolfgang Dieter, Bodelschwinghstrasse 19, 4150 Krefeld, BRD, (DE)
 4. Lailach, Günter, Bismarckstrasse 109, 4150 Krefeld, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä TiO₂-pigmenttien valmistamiseksi
Förfarande för framställning av TiO₂-pigment

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee tapaa ottaa talteen rik-
kihappoa, jota syntyy laimeana happona
valmistettaessa TiO₂:ta sulfaattimene-
telmällä. Keksinnön mukaan nostetaan vä-
kevöitävän laimean hapon pitoisuutta, jos-
ta haposta on tarkoitus erottaa metalli-
sulfaatit siten, että titanyylisulfaatin
hydrolyysin yhteydessä lisätään laimeata
happoa tai TiO₂-hydrolysaatin pesussa
kertyvää pesunestettä, jonka H₂SO₄-pi-
toisuus on pienempi.

Uppfinningen avser ett förfarande för
återvinning av svavelsyra, vilken er-
hålls som tunnsyra vid TiO₂-framställ-
ningen enligt sulfatförfarandet. Enligt
uppsinningen höjs koncentrationen i den
för indunstning och separation av metall-
sulfat levererade tunnsyran genom att
tunnsyran eller tvättvätska med låg H₂SO₄-
halt, vilken erhålls vid tvättande av TiO₂-
hydrolysatet, tillsätts i titanylsulfat-
hydrolysen

Menetelmä TiO_2 -pigmenttien valmistamiseksi

Keksintö koskee menetelmää TiO_2 -pigmenttien valmistamiseksi, jolloin samalla otetaan talteen rikkihappo, jota muodostuu laimeana happona valmistettaessa TiO_2 :ta sulfaattimenetelmällä, ja jolloin haihdutettavaksi ja metallisulfaattien erottamiseksi tarkoitetun laimean hapon väkevyyttä nostetaan siten, että titanyylisulfaatin hydrolyysin yhteydessä lisätään laimeata happoa tai TiO_2 -hydrolysaatin pesussa kertyvää pesunestettä, jonka H_2SO_4 -pitoisuus vähäisempi.

On tunnettua, että laimean hapon, josta on määrätty ottaa rikkihappo talteen tai joka on tarkoitus laskea pois, rikkihappopitoisuuden kohottaminen on yleensä taloudellisesti edullista. Esimerkiksi rikkihappopitoisuuden kohottaminen 23 %:sta 25 %:iin johtaa siihen, että laimeasta haposta täytyy ennen metallisulfaattien erotusta haihduttaa noin 15 % vähemmän vettä pois.

Nämä edut huomioon ottaen on esimerkiksi DE-patenttijulkaisussa 2 729 755 ehdotettu laimean hapon tai pesunesteen johtamista takaisin TiO_2 -raaka-aineen jauhaukseen. Tällöin on kuitenkin otettava huomioon erityisrajoitukset, jos esimerkiksi on tarkoitus välttää pigmentin laadun heikkeneminen samalla takaisin johdettujen, värisävyyn kannalta merkityksellisten raskasmetalli-ionien vaikutuksesta.

US-patenttijulkaisun 2 331 496 perusteella tunnetaan menetelmä titaanisuolojen hydrolysoimiseksi, jossa menetelmässä muodostetaan ensin laimeassa liuoksessa hydrolyysiytimiä, ennen kuin lisätään pääosa titaanisuolo-liuoksesta. Ytimien muodostusta varten voidaan silloin varata veden sijasta myös pesuliuos ja neste, jonka titaani-pitoisuus on suhteellisen pieni. Vaatimuksesta, että ytimien muodostuksen tai kypsytyksen aikana pH on pidettävä suurin piirtein vakioarvossa 1,2, seuraa kuitenkin

se, että nämä nesteet saavat sisältää ainoastaan epäolennaisia määriä rikkihappoa. Tällöin ei siis tarjoudu mahdollisuutta kohottaa laimean hapon väkevyyttä merkittävästi kierrättämällä maininnan arvoisia määriä laimeata happoa tai pesunestettä.

Tehtävänä oli sen vuoksi tarjota käytettäväksi menetelmä, jolla kohotetaan laimean hapon H_2SO_4 -pitoisuutta, ilman että siitä on seurauksena hydrolysointituoton pieneneminen tai pigmentin laadun heikkeneminen.

Keksintö koskee menetelmää TiO_2 -pigmentin valmistamiseksi hydrolysoimalla titanyylisulfaatti, jolloin titanyylisulfaatin hydrolyysi suoritetaan käyttämällä hydrolyysiytimiä, jotka on tuotettu erikseen titaanisuolojen ja alkalisten reagenssien välisellä reaktiolla; erottamalla hydrolysaatti hydrolyysissä muodustuneesta laimeasta haposta, pesemällä hydrolysaatti ja kalsinoimalla hydrolysaatti, jolloin muodostuu TiO_2 -pigmentteja. Menetelmälle on tunnusomaista, että kun vähintään 50 % hydrolyysiprosessin kokonaiskestoajasta on kulunut lisätään laimeata happoa ja/tai laimeata happoa sisältävää pesunestettä.

Tonnia kohden TiO_2 :ta lisätään hydrolyysissä edullisesti 0,1 - 1,5 m³ laimeta happoa ja/tai pesunestettä.

Lisättäessä titanyylisulfaatin hydrolyysin aluksi H_2SO_4 :n ohella myös Fe-, Cr-, ja V-sulfaattia sisältävää laimeata happoa ja/tai pesunestettä veden sijasta hydrolyysin saanto pienenee ja TiO_2 -pigmentin laatu heikkenee (ks. myös esimerkit 2, 3 ja 5). Jos titanyylisulfaatin hydrolyysi sitä vastoin toteutetaan erikseen tuotettuja hydrolyysiytimiä käyttäen, jotka ytimet valmistetaan titaanisuolojen ja alkalisten yhdisteiden välisillä reaktioilla (esimerkiksi DE-hakemusjulkaisun 540 863 mukaisesti), ja laimea happo tai pesuneste lisätään vasta silloin, kun hydrolyysiprosessin kokonaiskestoajasta on kulunut vähintään 50 %, voidaan edellä mainitut haitat, ku-

ten hydrolyysin saannon pieneneminen ja TiO_2 -pigmentin laadun heikkeneminen, välttää ja lisäksi saavutetaan laimean hapon väkevyyden selvä kohoaminen.

5 Keksinnön mukaista menetelmää käyttäen voidaan laimean hapon väkevyyttä kohottaa jopa 20 % siihen väkevyyteen verrattuna, joka on saavutettavissa aikaisemmin tunnettujen prosessien huolellisella toteutuksella. Lisäksi pigmentin laadun havaitaan paranevan, kun käytetään keksinnön mukaista menetelmää.

10 Keksinnön mukainen laimean hapon tai pesunesteen lisäys tapahtuu aikaisintaan 40 minuutin kuluttua titanyylisulfaattiliuoksen ja hydrolyysiytimien sekoittamisesta. Edullisesti laimea happo tai pesuneste lisätään 90 - 250 minuutin kuluttua hydrolyysiytimien lisäyksestä.

15 Seuraavat vertailuesimerkit ja esimerkit valaisevat keksinnön mukaisen menetelmän etuja.

Esimerkki 1 (vertailuesimerkki)

20 Titaanikuona- ja ilmeniittiraaka-aineesta valmistettu titanyylisulfaattiliuos sisältää titanyylisulfaattia määrän, joka vastaa 230 g:a TiO_2 :ta/litra ja josta 1,3 g/l on titaani(III)sulfaattia. H_2SO_4 :n ja TiO_2 :n massasuhte on 2,04 ja FeSO_4 :n ja TiO_2 :n massasuhte 0,5. Lisäksi liuos sisältää muiden metallisulfaattien ohella 0,34 g kromia/l ja 0,87 g vanadiinia/l sulfaatteina.

25 Hydrolyysin toteuttamiseksi omaydinmenetelmällä ("Blumenfeldmenetelmällä") säiliöön laitetaan 0,95 m³ vettä, jonka lämpötila on 96°C. Lisätään nopeasti 2 sekunnin aikana ja samalla sekoittaen 0,03 m³ edellä mainittua, 96°C:een kuumennettua titanyylisulfaattiliuosta ja 25 sekunnin kuluttua 4,32 m³ titanyylisulfaattiliuosta. Seos kuumennetaan sitten höyryä johtaen kiehuvaan, ja sen annetaan kiehua 25 minuuttia tietyn samentumisen ("match point") saavuttamiseksi. Sen jälkeen höyryn syöttö katkaistaan 30 minuutiksi, jonka jälkeen seos pidetään
35 höyryllä 2,5 tuntia kiehumislämpötilassa.

Hydrolyysiprosessin tuloksena on 5,55 m³ suspensiota, joka sisältää 180 g TiO₂:ta/l.

60°C:seen jäädyttämisen jälkeen hydrolyysituote erotetaan laimeasta haposta alipainesuodatuksella ja pestään vedellä, jolloin saadaan pesuneste, ns. pesuhappo. Se valkaistaan sitten. Al-jauhetta ja rikkihappoa lisäämällä, suodatetaan ja pestään. Suodatuskakkuun sekoitetaan säätökemikaaleina fosforihappoa, alkaleja ja rutiiliytimiä, ja se kalsinoidaan pyörivässä putkiuunissa 950°C:ssa titaanidioksidipigmentiksi. Näin saatava pigmentti toimii standardina jatkokokeissa saatavien pigmenttien arvioinnissa. Myöhemmissä kokeissa käytetään raaka-aineena samaa titanyylisulfaattiliuosta ja hydrolyysituotteen käsittely titaanidioksidipigmentiksi toteutetaan vastaavalla tavalla.

Yhteenveto koetuloksista on esitetty taulukossa.

Esimerkki 2 (vertailuesimerkki)

Hydrolyysi toteutetaan esimerkin 1 mukaisesti sililä erotuksella, että omaydinmuodostukseen ei käytetä vetä vaan pesunestettä (pesuhappoa), joka sisältää 2 paino-% H₂SO₄:ä.

Esimerkki 3 (vertailuesimerkki)

Hydrolyysi toteutetaan esimerkin 1 mukaisesti, mutta veden tilalla käytetään pesuhappoa, joka sisältää 5 paino-% H₂SO₄:ä.

Vertialuesimerkit 2 ja 3 osoittavat, että US-patenttijulkaisussa 2 331 496 kuvattu menetelmä titanyylisulfaatin hydrolysoimiseksi ei sovellu huomattavien määrien laimeata happoa tai pesuhappoa johtamiseen takaisin hydrolyysiprosessiin.

Esimerkki 4 (vertailuesimerkki)

Titanyylisulfaattiliuos hydrolysoidaan käyttäen hydrolyysiytimiä, jotka on saatu aikaan edellä mainitun titanyylisulfaattiliuoksen ja alkalisten yhdisteiden välisellä reaktiolla ("Mecklenburg-menetelmä"). 4,35 m³:iin

titanyylisulfaattiliuosta (joka vastaa 1 t:a TiO_2 :ta) sekoitetaan 49 l erikseen valmistettua hydrolyysiydinsuspensiota. Seos kuumennetaan höyryä johtamalla kiehuvaksi, ja sen annetaan kiehua, kunnes saavutetaan "match point". Sen jälkeen höyryn syöttö katkaistaan 30 minuutiksi, jonka jälkeen seos kuumennetaan uudelleenkiehuvaksi ja sen annetaan kiehua 2,5 tuntia.

Prosessin kestettyä kaikkiaan 150 minuuttia lisääntään $0,92 \text{ m}^3$ vettä, jolloin TiO_2 -pitoisuudeksi prosessin lopussa tulee 180 g/l.

Esimerkki 5 (vertailuesimerkki)

$4,35 \text{ m}^3$:iin titanyylisulfaattiliuosta sekoitetaan 49 l hydrolyysiydinemulsiota, ja seos laimennetaan $0,92 \text{ m}^3$:lla vettä, joka sisältää 10 paino-% H_2SO_4 :ä. Silloin TiO_2 -pitoisuus on sama kuin esimerkissä 1 ytimien muodostuksen jälkeen. Jatkohydrolyysi ja hydrolyysituotteen käsittely toteutetaan vastaavalla tavalla kuin esimerkissä 1.

Esimerkit 6 - 8

Hydrolyysi toteutetaan esimerkin 4 mukaisesti, mutta veden sijasta lisätään pesuhappoa tai laimeata happoa sen jälkeen, kun vähintään 50 % hydrolyysiprosessin kokonaiskestoajasta on kulunut.

Lisäys tapahtuu esimerkissä 6 110 minuutin, esimerkissä 7 200 minuutin ja esimerkissä 8 130 minuutin kuluttua.

Esimerkit 9 - 11

Esimerkkejä 9 - 11 varten titanyylisulfaattiliuos, joka sisältää 230 g TiO_2 :ta/l, on väkevöity TiO_2 -pitoisuuden 240 g/l. Hydrolyysi toteutetaan esimerkin 4 mukaisesti. Korkeampaa TiO_2 :ta vastaavasti pesuhappoa tai laimeata happoa lisätään $1,1 \text{ m}^3$ $0,92 \text{ m}^2$:n sijasta, jotta lopulliseksi TiO_2 -pitoisuudeksi saavutetaan 180 g/l.

Happolisäys tapahtuu esimerkissä 9 120 minuutin ja esimerkeissä 10 ja 11 150 minuutin kuluttua.

Keksinnön mukaiset esimerkit 6 - 11 osoittavat (ks. taulukko), että huomattavia määriä laimeta happoa tai pesuhappoa (= laimeata happoa sisältävää pesunestettä) voidaan kierrättää takaisin hydrolyysiprosessiin, 5 ilman että hydrolyysin tuotto alenee olennaisesti. Tavanomaisissa olosuhteissa hydrolyysituotteista valmistettujen TiO_2 -pigmenttien laatu paranee yllättäen keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä. Keksinnön mukaisella prosessin toteutuksella voidaan hydrolyysituotteesta 10 eroon suodatetun laimean hapon H_2SO_4 -pitoisuus kohottaa 25 paino-%:sta lähes 29 paino-%:iin.

:

:

Esim. Mene- telmä	TiOSO ₄ -liuos ennen hydro- lyysiä Määrä g/l TiO ₂	TiO ₂ -liuos Määrät TiO ₂ :ta liuok- sessa Hydrolyy- siytimen- muodostuk- seen tar- vitaan	Lisäys hydro- lyysiytimien ja TiOSO ₄ - liuoksen se- koituksen jälkeen	Vettä 0,95 m ³	Nestemää- rä TiO ₂ - H ₂ SO ₄ :ä loppupi- loisuu- den saa- vuttami- seksi m ³	Vapaata H ₂ SO ₄ :ä neste- ssä %	Vapaata H ₂ SO ₄ :ä syntyväs- sä laim- meassa ha- possa %	Saanto hydro- lyysiä lopussa	Pigmentin vaaleus- aste Ry
1 Oma- ydin	4,35	230	-	0,25	-	25,0	96,6	± 0	
2 -	4,35	230	-	0,25	-	24,7	93,5	- 2,5	
3 -	4,35	230	-	0,25	-	18,9	63	-	
4 Vieras- ydin	4,35	230	-	0,25	0,92	25,1	96,8	+ 0,1	
5 -	4,35	230	-	0,25	-	26,2	96,0	- 0,3	
6 -	4,35	230	-	0,25	0,92	15	96,6	+ 0,4	
7 -	4,35	230	-	0,25	0,92	20	96,3	+ 0,5	
8 -	4,35	230	-	0,25	0,92	25	96,1	+ 0,4	
9 -	4,17	240	-	0,25	1,1	27,1	96,6	+ 0,5	
10 -	4,17	240	-	0,25	1,1	27,9	96,2	+ 0,4	
11 -	4,17	240	-	0,25	1,1	28,8	95,8	+ 0,4	

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä TiO_2 -pigmenttien valmistamiseksi hydrolysoimalla titanyylisulfaatti, jolloin titanyylisulfaatin hydrolyysi suoritetaan käyttämällä hydrolyysiytimiä, jotka on tuotettu erikseen titaanisuolojen ja alkalisten reagenssien välisellä reaktiolla; erottamalla hydrolysaatti hydrolyysissä muodostuneesta laimeasta haposta, pesemällä hydrolysaatti ja kalsinoimalla hydrolysaatti, jolloin muodostuu TiO_2 -pigmenttejä, t u n n e t t u siitä, että kun vähintään 50 % hydrolyysiprosessin kokonaiskestoajasta on kulunut, lisätään laimeata happoa ja/tai laimeata happoa sisältävää pesunestettä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että TiO_2 -tonnia kohden lisätään 0,1 - 1,5 m³ laimeata happoa ja/tai laimeata happoa sisältävää pesunestettä.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimeata happoa ja/tai pesunestettä lisätään vasta kun 40 minuuttia on kulunut hydrolyysiytimien sekoittamisesta titanyylisulfaattiliuokseen.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimeata happoa ja/tai pesunestettä lisätään 90 - 250 minuutin kuluttua hydrolyysiytimien sekoittamisesta titanyylisulfaattiliuokseen.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av TiO_2 -pigment genom att hydrolysera titanylsulfat, varvid hydrolysen av
5 titanylsulfatet utförs genom att använda hydrolyskärnor, som producerats separat medelst reaktion mellan titansalter och alkaliska reagenser; separera hydrolysaten från den vid hydrolysen bildade utspädda syran, tvätta hydrolysaten och kalcinera hydrolysaten, varvid bildas TiO_2 -
10 pigment, k ä n n e t e c k n a t därav, att då minst 50 % av den totala tiden för hydrolysisprocessen förflutit tillsätts utspädd syra och/eller tvättvätska innehållande utspädd syra.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att per TiO_2 -ton tillsätts 0,1 - 1,5 m^3 utspädd syra och/eller tvättvätska innehållande utspädd syra.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att utspädd syra och/eller tvättvätska tillsätts först efter att 40 minuter har förflutit från blandningen av hydrolyskärnorna med titanylsulfatlösningen.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att utspädd syra och/eller tvättvätska tillsätts 90 - 250 minuter efter att
25 hydrolyskärnorna blandats med titanylsulfatlösningen.