

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 945724 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **945724**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09C 1/36

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **05.12.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.12.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.06.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

07.12.1993 GB 9325051

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Tioxide Group Services Limited, Lincoln House, 137-143 Hammersmith Road, London W14 0QL, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Trendell, Michael John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Drury, Kevin, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 •Spruce, Stephen Robert, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

4 •Davis, Martin Reid Burton, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

5 •Robson, Keith, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Titaanidioksidilietteet

Titandioxidslam

Titaanidioksidilietteet - Titandioxidslam

Tämä keksintö liittyy titaanidioksidilietteiden valmistukseen,
5 erityisesti vesipitoisten titaanidioksidisuspensioiden konsen-
trointiin runsaasti kiintoaineita sisältäviksi lietteiksi.

Tunnetuissa titaanidioksidipigmenttien valmistusmenetelmissä
muodostetaan tavallisesti vesipitoisia titaanidioksididispersi-
10 oita. Usein titaanidioksidi erotetaan näistä dispersioista
esimerkiksi paineen tai tyhjösuodatuksen avulla, jolloin saa-
daan suodatuskakku, joka sitten kuivataan. Monissa käyttökoh-
teissa tämä kuivattu pigmentti sitten käytössä dispergoidaan
uudestaan veteen. Tämä erottaminen ja uudelleen dispergointi
15 on selvää energian ja ajan tuhlausta. On edullista tuottaa
suoraan titaanidioksididispersio eli -liete, jonka kiintoaine-
pitoisuus on suuri ja käsittelyn helpottamiseksi on toivotta-
vaa, että tällaisen lietteen viskositeetti on pieni.

20 Tämän keksinnön eräs kohde on menetelmä, jolla tuotetaan ti-
taanidioksidilietteitä, joiden kiintoainepitoisuus on käyttö-
kelpoista tasoa.

Tässä keksinnössä menetelmässä, jolla tuotetaan vesipitoisia ja
25 runsaasti kiintoaineita sisältäviä titaanidioksidilietteitä
altistetaan titaanidioksidihiuikkassuspensio poikittaisvirtaus-
suodatuksen vaikutukselle ja jatketaan poikittaisvirtaussuoda-
tusprosessia kunnes suspensio sisältää yli 50 painoprosenttia
titaanidioksidia TiO_2 :na laskettuna.

30

Tässä käytetty termi "poikittaisvirtaus" kuvaa suodatusproses-
sia, jossa kiinteiden aineiden suspension annetaan virrata
membraanin pinnalla samalla kun suspensioon kohdistetaan paine,
joka saa suspension väliainenesteen virtaamaan läpi membraanin,
35 joka läpäisee väliainetta muttei suspendoituja kiintoaineita.
Suspension virtaaminen membraanin pinnan läpi minimoi mahdol-

lisen kiinteiden aineiden kasautumisen membraanin pinnalle. Voidaan käyttää myös membraanin pinnan mekaanista täryttämistä tehostamaan virtaavan väliaineen vaikutusta.

5 Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä suodatusta jatketaan kunnes suspension kiintoainesisältö on yli 50 painoprosenttisesti titaanidioksidia. Erityisen käyttökelpoisia lietteitä ovat 60-80 painoprosenttia titaanidioksidia sisältävät ja kaikkein käyttökelpoisimpia lietteet, jotka sisältävät sitä 70-
10 80 painoprosenttia.

Eräs suuri tämän keksinnön mukaisen menetelmän etu on, että tuotettujen lietteiden viskositeetti on suhteellisen pieni huolimatta suuresta kiintoainepitoisuudesta. Erittäin käyttö-
15 kelpoinen on tuote, jonka kiintoainepitoisuus on 60-80 painoprosenttia titaanidioksidia ja viskositeetti alle 1,0 Pa s 20°C:ssa, edullisesti alle 0,4 Pa s 20°C:ssa. On valmistettu keksinnön mukaisella menetelmällä saatuja tuotteita, joiden titaanidioksidipitoisuus on 70-80 % ja viskositeetti alle 0,3
20 Pa s 20°C:ssa. Suositeltavimmat tuotteet sisältävät 70-80 painoprosenttia titaanidioksidia ja niiden viskositeetti on 0,05 - 0,2 Pa s 20°C:ssa.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä on erityisen käyttökelpoinen
25 tuotettaessa pigmenttinä käytettävän titaanidioksidin lietteitä, joissa titaanidioksidi on normaalisti anataasi- tai rutiilikidemuodossa keskimääräisen primaarihiukkaskoon ollessa 0,1 - 0,4 mikrometriä. Pigmenttäärisen rutiilititaanidioksidin keskimääräinen primaarihiukkaskoko saisi edullisesti olla 0,2 - 0,3
30 mikrometriä, ja anataasititaanidioksidin keskimääräinen primaarihiukkaskoko 0,1 - 0,35 mikrometriä.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan myös tuotettua ei-pigmenttäärisiä titaanidioksidilietteitä, esimerkiksi ti-
35 taanidioksidin muotoa, jota käytetään UV-valon vaimentamiseen ja jota usein nimitetään "ultrahienoksi titaanidioksidiksi".

"Ultrahienon" titaanidioksidin keskimääräinen primaarihiukkaskoko saisi olla 0,01 - 0,15 mikrometriä kun hiukkaset ovat olennaisesti pyöreitä. Edullisemmin olennaisesti pyöreiden hiukkasten keskimääräinen primaarihiukkaskoko saisi olla 0,01 - 0,06 mikrometriä. Partikkeleilla, jotka ovat muodoltaan neula-
 5 0,06 mikrometriä. Partikkeleilla, jotka ovat muodoltaan neula-
 maisia hiukkasten suurin keskimääräinen primaarihiukkaskoko saisi olla alle 0,15 mikrometriä, vielä edullisemmin 0,02 - 0,1 mikrometriä.

10 Kiintoainepitoisuus suspensiossa, joka on tämän keksinnön mukaisen menetelmän lähtöaine on usein alle 35 painoprosenttia titaanidioksidia, ja tyypillinen kiintoainepitoisuus valmistettaessa pigmentääristä titaanidioksidia on 20 - 35 painoprosenttia.

15

Titaanidioksidipigmenttien valmistukseen käytettävässä "sulfaattimenetelmässä" vesipitoinen titaanidioksidi saostetaan titaanisulfaattiliuoksesta, ja yleensä se käy läpi kalsinointivaiheen sopivan pigmentäärikidekoon aikaansaamiseksi. Kalsinointiuunista saatavalle materiaalille suoritetaan normaalisti jauhatusta haluttuun hiukkaskokojakautumaan pääsemiseksi. Vaihtoehtoisessa "kloridimenetelmässä" titaanitetrakloridi
 20 saatetaan reagoimaan hapen kanssa titaanidioksidin aikaansaamiseksi. Myös tämä titaanidioksidi jauhetaan normaalisti hiukkaskokojakauman säätämiseksi. Sekä "sulfaatti"- että "kloridi"-
 25 menetelmässä käytettävät jauhimet voivat olla kuulumyllyjä tai iskumyllyjä.

Eräs jauhinmuoto, jota usein käytetään titaanidioksidipigment-
 30 titeollisuudessa tunnetaan hiekkamyllynä, jossa kalsinointiuunista tai reaktorista saatava vesipitoinen suspensio sekoitetaan jauhavan väliaineen kuten hiekan läsnäollessa nopeasti. Hiekkamyllystä saatava "ylivuotovirta" sisältää hyvin dispergoituneen titaanidioksidisuspension, joka on ihanteellinen
 35 käytettäväksi tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä. Hyvä dispergoituvuus säilyy menetelmän aikana ja saadaan runsaasti

kiintoaineita sisältävä hyvin dispergoitunut pigmentäärisen titaanidioksidin liete.

Pigmentäärisen titaanidioksidin jauhaminen ei kuitenkaan ole
5 olennainen tämän keksinnön piirre, tyydyttävän suuren kiinto-
ainepitoisuuden omaavia lietteitä voidaan saada käyttämällä
suoraan "sulfaatti"- tai "kloridi"menetelmää käyttävistä lait-
teista saatavaa titaanidioksidia, joka ei ole käynyt läpi
jauhatusprosessia.

10

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä titaanidiok-
sidi voi olla päällystämätöntä titaanidioksidia, joka saadaan
yllä kuvattuun tapaan suoraan valmistusprosessista tai se voi
olla käsiteltyä titaanidioksidia kuten usein pigmenttiteolli-
15 suudessa, jolloin hiukkasten pinnalle on lisätty esimerkiksi
epäorgaanisen oksidin kerros. Tyypillisiä epäorgaanisia oksi-
dipäällysteitä ovat piidioksidi, aluminiumoksidi, zirkoniumok-
sidi ja titaanioksidi.

20 Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää suspen-
siota, joka sisältää vain vettä ja titaanidioksidia, mutta
yleensä hiekkamylllyn syötettävään suspensioon lisätään disper-
gointiainetta tehostamaan jauhautumista, ja dispergointiaineen
läsnäolon jauhatusprosessissa uskotaan olevan edullista tämän
25 keksinnön mukaisen menetelmän kannalta. Kuitenkin kun suspen-
sioon on lisätty dispergointiainetta jauhatusprosessia edistä-
mään yleensä tämän keksinnön mukaisen menetelmän toteutuksessa
ei sitten lisätä enempää dispergointiainetta. Dispergointiaine
voi olla epäorgaaninen yhdiste kuten fosfaatti tai silikaatti
30 tai orgaaninen yhdiste kuten alkanolamiini. Erityisesmerkkejä
sopivista dispergointiaineista ovat natriumheksametafosfaatti,
natriumsilikaatti ja monoisopropanolamiini.

Dispergoitumista edistämään lisättävän dispergointiaineen määrä
35 riippuu jossain määrin valitusta dispergointiaineesta, mutta
Yleensä, silloin kun dispergointiainetta käytetään, sitä on

lÄsnÄ 0,05 - 0,4 painoprosenttia suhteessa suspension titaanidioksidiin.

TÄmän keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa normaalis-
5 sa huoneen lämpötilassa, mutta on suositeltavampaa toimia korkeammissa lämpötiloissa, esim. 30-80°C:ssa. Suositeltavinta on toimia 40-70°C:ssa.

TÄmän keksinnön mukaisen menetelmän täsmällinen suoritustapa
10 riippuu jossakin määrin sellaisista tekijöistä kuin johtavuus, suspension lähtö- ja lopullinen kiintoainepitoisuus samoin kuin käytettävän membraanin pinta-ala. Normaalisti suspensio täytyy kuitenkin kierrättää membraanin läpi useamman kerran ennen kuin päästään käyttökelpoiseen suspension kiintoainepitoisuuteen
15 tavanomaisella suodatuslaitteistolla. Erätyyppisessä menetelmässä suspensio tavallisesti kierrätetään säiliöstä kalvon läpi ja palautetaan säiliöön kunnes on saavutettu haluttu pitoisuus. TÄmän keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää myös jatkuvassa prosessissa, jossa käytetään useita membraanin sisältäviä
20 yksiköitä. Lähtösuspensio saatetaan pinnan läpi ensimmäisessä yksikössä ja kierrätetään useamman kerran. Osa lietteestä valutetaan toiseen yksikköön, jossa se kierrätetään toisen membraanisysteemin läpi ja konsentroidaan edelleen. TÄhän tapaan voidaan liittää toisiinsa miten monta yksikköä tahansa
25 ja saada tehokas tapa saada suuren kiintoainepitoisuuden omaavaa lietettä jatkuvasti.

Titaanidioksidipigmenttilaitteistossa tuotettavissa titaanidioksidisuspensioissa on usein läsnä vesiliukoisia ioneja kuten
30 sulfaatti- tai kloridi-ioneja. Tavallisesti nämä ionit helposti diffundoituvat suodatusmembraanin läpi, ja niiden pitoisuus on pienempi runsaasti kiintoaineita sisältävässä lietteessä kuin lähtösuspensiossa. On kuitenkin edullista edistää tätä ionipitoisuuden vähenemistä lisäämällä suspensioon demineralisoitua vettä keksinnön mukaisen prosessin aikana. Demineralisoitu vesi voidaan lisätä jatkuvaan tapaan, jolloin vettä

lisätään nopeudella, joka on vastaava tai pienempi kuin nopeus, jolla suodos poistuu prosessissa, tai eräprosessissa, jossa suspensio konsentroidaan poikittaisvirtaussuodatuksella, laimentaa demineralisoidulla vedellä ja uudelleenkonsentroida kerran tai sitä useammin. On kuitenkin tavallista lisätä demineralisoitua vettä puolijatkuvaan tapaan sarjana lisäyksiä konsentrintiprosessin aikana. Ionipitoisuuden vähentäminen voidaan suorittaa missä tahansa konsentrintiprosessin vaiheessa, ja vaihe jossa se suoritetaan riippuu lähtösuspension luonteesta. Eräs erityisen käyttökelpoinen toimintatapa on konsentroida liete sisältämään 50-60 painoprosenttia titaanidioksidia ja vähentää sitten ionipitoisuutta lisäämällä demineralisoitua vettä joko jatkuvaan tai puolijatkuvaan tapaan samalla kun lietteen pitoisuus pidetään alueella 50-60 painoprosenttia. Kun ionipitoisuus on saatu sopivan pieneksi lietettä konsentroidaan edelleen, kunnes päästään lopulliseen valittuun pitoisuuteen.

Vesiliukoisten ionilajien poistaminen auttaa tuottamaan halutun pienen viskositeetin omaavan lopullisen lietteen. Tavallisesti ionipitoisuutta vähennetään niin paljon, että johtuvuus konsentroidussa lietteessä on alle 3 mS cm^{-1} , ja edullisesti konsentroidun lietteen johtuvuus saisi olla alle 2 mS cm^{-1} .

Tämän keksinnön mukaissa menetelmässä käytettävä membraani voi olla mikä tahansa membraani, joka sopii käytettäväksi poikittaisvirtaussuodatukseseen. Materiaaleja, joista membraani voidaan valmistaa ovat huokoiset polymeerimateriaalit, huokoiset metallit ja huokoiset keraamit. Erittäin käyttökelpoinen membraani muodostuu metalliverkkokomposiittimembraanista, jossa metalliverkko toimii huokoisen keraamisen materiaalin kuten zirkoniumoksidin alustana. Metalliverkkokomposiittimembraaneja voidaan käyttää tasaisena levynä, vaikka membraani voikin olla mikä tahansa sopiva, esimerkiksi sylinterimäinen putki, jonka läpi tai ympäri suspensio saatetaan virtaamaan. Erityisen käyttökelpoisiksi ovat osoittautuneet metalliverkkokomposiitti-

kalvot, jotka on spiraalimaisesti kierretty sylinterimäiseen putkeen.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävän membraanin
 5 huokoskoko valitaan suspension hiukkasten keskimääräisen koon mukaan ajatellen maksimaalista virtausnopeutta, jolla suspensioväliainetta poistetaan aiheuttamatta huomattavaa kiinto-
 ainepitoisuushäviötä tai tukkimatta membraanin huokosia. Kun menetelmää käytetään pigmentäärisen titaanidioksidin lietteelle
 10 sopiva näennäishuokoskoko on 0,01 - 0,20 mikrometriä. Edullisesti näennäishuokoskoko saisi olla 0,05 - 0,15 mikrometriä.

Tämän keksinnön mukaista menetelmää käytetään tavallisesti suspensioon kohdistuvan paineen ollessa ilmakehän painetta
 15 suurempi. Tavallinen tämän paineen mittaamiseen käytettävä parametri tunnetaan transmembraanipaineen nimellä. Transmembraanipaine lasketaan käyttämällä lauseketta

$$P_t = \frac{1}{2}(P_i + P_o) - P_p$$

20

jossa

P_t on transmembraanipaine

P_i on paine, jolla liete tuodaan membraanille (sisääntulopaine)

P_o on paine, jolla liete poistuu membraanilta (poismenopaine)

25 P_p on paine, jolla permeaatti poistetaan suodatusyksiköstä.

Usein permeaatti poistetaan ilmakehän paineessa, ja tällöin P_t lasketaan ottamalla keskiarvo P_i :stä ja P_o :sta, missä nämä on ilmaistu manometripaineina.

30

Yleensä alueelle 0,1 - 1,0 MPa sijoittuva transmembraanipaine on sopiva, suositeltava on alueelle 0,2 - 0,4 MPa sijoittuva transmembraanipaine.

35 On tärkeää pitää membraanin pinnan läpi kulkevan suspension virtaus tarpeeksi nopeana, niin ettei pinnalle keräänny huomatt-

tavia kiintoainemääriä, ja käytettävä nopeus riippuu käytettävän suodatussystemmin rakenteesta. Tyypillinen poikittaisvirtausnopeus on yli 0,5 metriä sekunnissa, ja suositeltavaa on käyttää yli 1 metriä sekunnissa. Laboratorikoon laitteistossa, jossa käytetään metalliverkkokomposiittimembraania tasaisena levynä erityisen käyttökelpoiseksi poikittaisvirtausnopeudeksi on havaittu yli 2 metriä sekunnissa oleva. Suurempien poikittaisvirtausnopeuksien, yli 10 metriä sekunnissa, on havaittu olevan käyttökelpoisia suuremman mittakaavan laitteissa.

10

Tällä menetelmällä saadaan tehokas tapa lisätä titaanidioksisuspension kiintoainepitoisuutta. Laboratoriossa 10 litran erä pigmentääristä titaanioksidisuspensiota on konsentroitunut noin 25 painoprosentin kiintoainepitoisuudesta noin 75 prosentin kiintoainepitoisuuteen pesulla liukenevien ionien vähentämiseksi noin 6 tunnissa. Tuotettujen lietteiden viskositeetti on ollut pieni ja sakan painuminen hidasta. Usein saadaan tuotettua lietteitä, joiden kiintoainepitoisuus on suurempi kuin lietteillä, jotka on tuotettu tunnetuin menetelmin kuten kuivan titaanidioksidin dispergoinnilla, ja tämän keksinnön mukaisilla lietteillä on poikkeuksellisen hyvä varastointistabiilisuus. Lietteen pumppauksella membraanin päällä saadaan myös pienennettyä titaanidioksidin hiukkaskokoa, ja tämän keksinnön mukaista menetelmää käyttäen tuotettujen lietteiden hiukkaskokojakautuma on tavallisesti kapeampi kuin lietteillä, jotka on tuotettu perinteisin suodatusmenetelmin. Pigmentäärisen titaanidioksidin lietteet sopivat kuljetuksiin, ja niitä voidaan käyttää suoraan valmistettaessa esimerkiksi vesipitoisia päällystekooostumuksia kuten emulsiomaaleja, paperia tai paperipäällysteitä, tai niitä voidaan käyttää lähtöaineina prosesseissa, joissa titaanidioksidia käsitellään edelleen.

Keksintöä kuvataan seuraavin esimerkein.

Esimerkki 1

Lähtösuspensio sisälsi päällystämätöntä titaanidioksidia, joka oli tuotettu "kloridimenetelmällä", ensin oli suoritettu hiekkamylykäsittely kun läsnä oli 0,14 painoprosenttia natriumheksametafosfaattia, perustana titaanidioksidi. Lähtötitaanidioksidipitoisuus oli 20,6 painoprosenttia (245 g/l), pH oli 9,5 ja johtavuus 3 mS cm^{-1} . Tämä materiaali (14,4 litraa kaikkiaan) konsentroidiin sitten, ilman "pesuvaiheita", laboratorioon poikittaisvirtaussuodatuslaitteistolla (Ceramesh CML05).

- 10 Laitteistossa oli neljä tasaista alustamembraania, joiden näennäishuokoskoko oli 0,1 mikrometriä kaikkiaan $0,04 \text{ m}^2$ pinta-alalla, yhdistettynä sarjaksi poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin. Aluksi transmembraanipaine (TMP) oli 0,35 mPa ja poikittaisvirtausnopeus (CFV) 2,5 m/s. Nämä molemmat arvot pienenevät kun liete konsentroidiin, TMP oli 0,32 MPa ja CFV oli 1,8 m/s kun TiO_2 :a oli 70 painoprosenttia. Tässä vaiheessa paine vähennettiin TMP-arvoon 0,23 MPa ja CFV arvoon 1,4 m/s, ja lietettä konsentroidiin vielä yli 75 prosentin kiintoainepitoisuuden kun kokonaisajoaika oli kulunut 400 minuuttia. Lopul-
- 20 linen tuote sisälsi 78,3 painoprosenttia kiintoaineita (1950 grammaa litrassa), sen pH oli 9,4, johtavuus $1,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ja viskositeetti 0,31 Pa s. Titaanidioksidin keskimääräinen hiukkaskoko oli lähtösuspensiossa 0,276 mikrometriä (geometrisen standardipoikkeama 1,41), eikä se muuttunut koko konsentroidintiprosessin aikana. Tämän lopullisen aineksen laskeutuminen oli merkityksetöntä kahden viikon jälkeen, ja tämä päällystämätön materiaali pystyttiin sisällyttämään niukasti TiO_2 :a sisältäviin mattamaaleihin niin että saavutettiin opasiteetti, joka vastasi sellaisen maalin opasiteettia, joka oli muutoin samanlaista,
- 30 mutta sisälsi päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.

Vertailun vuoksi flokkuloitiin samanlainen suspensio pH 7:ssä käyttämällä aluminiumsulfaattia ja suodatusta Buchner-suppilolla useamman päivän ajan. Saatu kakku uudelleendispergoitiin runsaasti kiintoaineita sisältäväksi kakuksi käyttämällä mini-

35 maalista määrää polyakrylaattipohjaista dispergointiainetta,

jota myydään nimikkeellä Dispex GA40. Lietteeseen, jonka pitoisuus oli 78 painoprosenttia kiintoaineita, viskositeetti oli 1,5 Pa s.

5 Esimerkki 2

Lähtösuspensio sisälsi päällystämätöntä titaanidioksidia, joka oli tuotettu "kloridimenetelmällä", ensin oli suoritettu hiekkamylykäsittely kun läsnä oli 0,13 painoprosenttia natriumheksametafosfaattia, perustana titaanidioksidi. Titaanidioksidi sisälsi suhteellisen paljon vesiliukoisia ioneja, ja lähtösuspension sisälsi 33,7 painoprosenttia kiintoaineita (455 g/l), pH oli 8,6 ja johtavuus 4,1 mS cm⁻¹. Noin 11 litraa tätä materiaalia "pestiin" CML05-laitteistolla kahdessa erässä, lisäämällä demineralisoitua vettä suurin piirtein samalla nopeudella kuin permeaattia poistettiin (kaikkiaan 11,7 litraa pesuvettä) kunnes suspension johtavuus oli 1,4 mS cm⁻¹. Neljä tasaista alustamembraania, joiden nimellishuokoskoko oli 0,1 mikrometriä kaikkiaan 0,04 cm²:n pinta-alalla yhdistettiin sarjaksi poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin. Suspension lämpötila pidettiin 60°C:ssa kuumavesihauteen avulla. Lähtöolosuhteet olivat transmembraanipaine (TMP) 0,36 MPa ja poikittaisvirtausnopeus (CFV) 2,3 m/s. Sitten liete konsentroitiin laitteistossa ja TMP ja CFV laskivat samaan tapaan kuin esimerkissä 1 kunnes TMP oli 0,32 MPa ja CFV oli 2,0 m/s kiintoainepitoisuuden ollessa noin 75 painoprosenttia. Sitten paine alennettiin TMP-arvoon 0,26 MPa, jota käytettiin konsentroidintiprosessin loppuajan. Lopputuote, 400 minuutin kokonaisajoajan jälkeen, sisälsi 79,2 painoprosenttia kiintoaineita (2010 grammaa litrassa), sen pH oli 8,6, johtavuus 1,2 mS cm⁻¹ ja viskositeetti 0,12 Pa s.

Titaanidioksidin keskimääräinen hiukkaskoko poikittaisvirtaussuodatussyötteessä oli 0,322 mikrometriä (geometrinen standardipoikkeama 1,48), ja konsentroidinnin aikana se hieman kasvoi, 0,305 mikrometriin (geometrinen standardipoikkeama 1,45).

Tämän lopullisen materiaalin laskeutuminen oli merkityksetöntä kahden viikon jälkeen, ja tämä päällystämätön materiaali pysytettiin sisällyttämään niukasti TiO₂:a sisältäviin mattamaa-

leihin niin että saavutettiin opasiteetti, joka vastasi sellaisen maalin opasiteettia, joka oli muutoin samanlaista, mutta sisälsi päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.

5 Esimerkki 3

Titaanidioksidin "sulfaattimenetelmää" käyttävästä laitteistosta saatua kalsinointiuunituotetta käsiteltiin hiekkamylyssä dispergoivan monoisopropanolamiinin kanssa (0,3 painoprosenttia suhteessa titaanidioksidiin), niin että saatiin hiekkamyly-
 10 ylivirtaustuote, joka sisälsi 31,4 painoprosenttia kiintoaineita (415 grammaa litrassa), jonka pH oli 9,9 ja johtavuus 1,8 mS cm⁻¹. Noin 9,4 litraa tätä materiaalia "pestiin" CML05-laitteistolla lisäämällä demineralisoitua vettä suurin piirtein samalla nopeudella kuin permeaattia poistettiin (kaikkiaan 4
 15 litraa pesuvettä) suolapitoisuuden vähentämiseksi, kunnes suspension johtavuus oli 1,0 mS cm⁻¹. Neljä tasaista alustamembraania, joiden nimellishuokoskoko oli 0,08 mikrometriä kaikkiaan 0,04 m²:n pinta-alalla yhdistettiin sarjaksi poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin. Lietteen lämpötila pidettiin 60°C:ssa,
 20 ja alkuvaiheessa transmembraanipaine (TMP) oli 0,35 MPa ja poikittaisvirtausnopeus (CFV) 2,3 m/s. Sitten liete konsentroitiin laitteistossa ja TMP ja CFV laskivat taas samaan tapaan kuin esimerkissä 1. 390 minuutin kuluttua TMP oli 0,26 MPa ja ajo lopetettiin. Lopputuote sisälsi 73,9 painoprosenttia
 25 kiintoaineita (1700 grammaa litrassa), sen pH oli 8,8, johtavuus 0,9 mS cm⁻¹ ja viskositeetti 0,18 Pa s. Titaanidioksidin keskimääräinen hiukkaskoko poikittaisvirtaussuodatussyötteessä oli 0,273 mikrometriä (geometrisen standardipoikkeama 1,48), eikä se prosessoinnin aikana muuttunut. Tämän lopullisen
 30 materiaalin laskeutuminen oli merkityksetöntä kahden viikon jälkeen, ja tämä päällystämätön materiaali pystyttiin sisällyttämään niukasti TiO₂:a sisältäviin mattamaaleihin niin että saavutettiin opasiteetti, joka vastasi sellaisen maalin opasiteettia, joka oli muutoin samanlaista, mutta sisälsi
 35 päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.

Esimerkki 4

Lähtösuspensio sisälsi päällystämätöntä titaanidioksidia, joka oli tuotettu "kloridimenetelmällä", ensin oli suoritettu hiekkamylykäsittely kun läsnä oli 0,13 painoprosenttia natriumheksametrafosfaattia, perustana titaanidioksidi. Lähtötitaanidioksidipitoisuus oli 30,3 painoprosenttia (395 g/l), pH oli 9,6 ja johtavuus 3 mS cm^{-1} . Tämä materiaali (14 litraa kaikkiaan) konsentroitiin aluksi laboratoriokoon poikittaisvirtaussuodatuslaitteistolla (Ceramesh CML05). Laitteistossa oli neljä tasaista alustamembraania, joiden nimellishuokoskoko oli 0,1 mikrometriä kaikkiaan $0,04 \text{ m}^2$ pinta-alalla, yhdistettynä sarjaksi poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin. Suspension lämpötila pidettiin 60°C :ssa kuumavesihauteen avulla. Lähtöolosuhteet olivat transmembraanipaine (TMP) 0,36 MPa ja poikittaisvirtausnopeus (CFV) 2,3 m/s. Kun lietteen kiintoainepitoisuus oli 60 % (1100 grammaa litrassa) materiaali "pestiin" CML05-laitteistolla lisäämällä demineralisoitua vettä suurin piirtein samalla nopeudella kuin permeaattia poistettiin (kaikkiaan 4 litraa pesuvettä). Sitten liete konsentroitiin edelleen laitteistossa ja TMP ja CFV laskivat samaan tapaan kuin esimerkissä 1, TMP-arvoksi tuli 0,31 MPa ja kiintoainepitoisuus oli noin 72 painoprosenttia. Sitten paine alennettiin TMP-arvoon 0,26 MPa, jota käytettiin konsentrintiprosessin loppuajan. Lopputuote, 440 minuutin kokonaisajoajan jälkeen, sisälsi 77,6 painoprosenttia kiintoaineita (1910 grammaa litrassa), sen pH oli 9,3, johtavuus $1,1 \text{ mS cm}^{-1}$ ja viskositeetti 0,13 Pa s. Titaanidioksidin keskimääräinen hiukkaskoko lähtösuspensiossa oli 0,302 mikrometriä (geometrisen standardipoikkeama 1,32), ja se säilyi käytännöllisesti katsoen muuttumattomana koko konsentrintiprosessin ajan (lopullisen lietteen keskimääräinen hiukkaskoko oli 0,295 mikrometriä geometrisen standardipoikkeaman ollessa 1,31). Tämän materiaalin laskeutuminen oli merkityksetöntä kahden viikon jälkeen, ja tämä päällystämätön materiaali pystyttiin sisällyttämään niukasti TiO_2 :a sisältäviin mattamaaleihin niin että saavutettiin opasiteetti, joka vastasi

sellaisen maalin opasiteettia, joka oli muutoin samanlaista, mutta sisälsi päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.

Esimerkki 5

5 Titaanidioksidin "sulfaattimenetelmää" käyttävästä laitteistosta saatua kalsinointiuunituotetta käsiteltiin hiekkamylyssä dispergoivan monoisopropanolamiinin kanssa (0,3 painoprosenttia suhteessa titaanidioksidiin), niin että saatiin hiekkamyly-
 10 ylivirtaustuote, joka sisälsi 22,4 painoprosenttia kiintoaineita (270 grammaa litrassa), jonka pH oli 9,9 ja johtavuus $1,8 \text{ mS cm}^{-1}$. Liete kuumennettiin 60°C :een, ja aluksi CML05-laitteistossa paine (TMP) oli 0,36 MPa ja poikittaisvirtausnopeus (CFV) 2,3 m/s. Neljä tasaista alustamembraania, joiden näennäis-
 15 huokoskoko oli 0,1 mikrometriä kaikkiaan $0,04 \text{ m}^2$ pinta-alalla, yhdistettiin sarjaksi poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin. Noin 13 litraa tätä materiaalia konsentroitiin aluksi CML05-laitteistossa kiintoainepitoisuuteen 60 % (1100 grammaa litrassa), ja pestiin sitten lisäämällä demineralisoitua vettä suurin
 20 piirtein samalla nopeudella kuin permeaattia poistettiin (tässä käytettiin 1,5 litraa pesuvettä) suolapitoisuuden vähentämiseksi, ja saavutettiin johtavuusarvo $1,1 \text{ mS cm}^{-1}$. TMP ja CFV laskivat taas samaan tapaan kuin esimerkissä 1. Pesu oli loppuun suoritettu 240 minuutin kuluttua, sitten materiaali konsentroitiin kiintoainepitoisuuteen 75 % (350 minuutin kulut-
 25 tua) kun paine oli laskenut 0,26 MPa:iin. 400 minuutin kuluttua TMP oli 0,26 MPa ja ajo lopetettiin. Lopullinen tuote sisälsi 77,5 painoprosenttia kiintoaineita (1905 grammaa litrassa), sen pH oli 9,8, johtavuus $0,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ja viskositeetti 0,2 Pa s. Titaanidioksidin keskimääräinen hiukkaskoko poikittaisvirtaussuodatussyötteenä oli 0,303 mikrometriä (geomet-
 30 rinen standardipoikkeama 1,48), eikä se prosessoinnin aikana muuttunut. Tämän materiaalin laskeutuminen oli merkityksetöntä kahden viikon jälkeen, ja se pystyttiin sisällyttämään niukasti TiO_2 :a sisältäviin mattamaaleihin niin että saavutettiin opasiteetti, joka vastasi sellaisen maalin opasiteettia, joka oli

muutoin samanlaista, mutta sisälsi päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.

Esimerkki 6

5 Titaanidioksidin "sulfaattimenetelmää" käyttävästä laitteistosta saatua kalsinointiuunituotetta käsiteltiin hiekkamylyssä dispergoivan monoisopropanolamiinin kanssa (0,3 painoprosenttia suhteessa titaanidioksidiin), niin että saatiin hiekkamyly-
 10 ylivirtaustuote, joka sisälsi 22,4 painoprosenttia kiintoaineita (270 grammaa litrassa), jonka pH oli 9,9 ja johtavuus 2,0 mS cm⁻¹. Liete kuumennettiin 60°C:een vesihauteella. Noin 12,5 litraa tätä materiaalia konsentroitiin ilman "pesuvaiheita" CML05-laitteistossa suureen kiintoainepitoisuuteen. Neljä tasaista alustamembraania, joiden nimellishuokoskoko oli 0,1
 15 mikrometriä kaikkiaan 0,04m² pinta-alalla, yhdistettiin sarjaksi poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin. Aluksi TMP-arvo oli 0,35 MPa ja CFV 2,3 m/s. TMP ja CFV laskivat samaan tapaan kuin esimerkissä 1, ja sitten tarvittiin hieman paineen vähentämistä, kun kiintoainepitoisuus saavutti arvon noin 75 %. 320
 20 minuutin kuluttua TMP oli 0,26 MPa, ja ajo lopetettiin. Lopullinen tuote sisälsi 77,2 painoprosenttia kiintoaineita (1890 grammaa litrassa), sen pH oli 9,2, johtavuus 1,3 mS cm⁻¹ ja viskositeetti 0,43 Pa s. Titaanidioksidin keskimääräinen hiukkaskoko poikittaisvirtaussuodatussyötteessä oli 0,303
 25 mikrometriä (geometrinen standardipoikkeama 1,48), eikä se prosessoinnin aikana muuttunut. Tämän materiaalin laskeutuminen oli merkityksetöntä kahden viikon jälkeen, ja se pystytettiin sisällyttämään niukasti TiO₂:a sisältäviin mattamaaleihin niin että saavutettiin opasiteetti, joka vastasi sellaisen
 30 maalin opasiteettia, joka oli muutoin samanlaista, mutta sisälsi päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.

Esimerkki 7

Titaanidioksidin "sulfaattimenetelmää" käyttävästä laitteistosta
 35 ta saatua kalsinointiuunituotetta käsiteltiin hiekkamylyssä dispergoivan monoisopropanolamiinin kanssa (0,3 painoprosenttia

suhteessa titaanidioksidiin), niin että saatiin hiekkamyly-ylivirtaustuote, joka sisälsi 21,7 painoprosenttia kiintoaineita (260 grammaa litrassa), jonka pH oli 9,5 ja johtavuus $1,4 \text{ mS cm}^{-1}$. Lietteen lämpötila oli 47°C , ja se syötettiin suoraan

5 koelaitoskoon poikittaissuodatuslaitteistoon (suunnitellut NWW Acumen, käytettävä membraanipinta-ala 42 kertaa suurempi kuin laboratorioskoon CML05-laitteistolla). Spiraalin muotoon kierrettyjä membraaneja, joiden nimellishuokoskoko oli 0,1 mikrometriä ja jotka peittivät kaikkiaan $1,68 \text{ m}^2$:n pinta-alan yhdis-

10 tettiin kahteen rinnakkaiseen sylinterimäiseen putkeen tähän poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin. Lähtötilanteessa koelaitoskoon laitteistossa transmembraanipaine (TMP) oli 0,28 MPa ja poikittaisvirtausnopeus (CFV) 15 m/s. Noin 350 litraa hiekkamyly-ylivirtausta konsentroitiin laitteistossa sisältämään

15 28,5 % kiintoaineita (360 grammaa litrassa) ja pestiin sitten lisäämällä puhdasta kuumaa vettä (noin 60°C :ssa) suurin piirtein samalla nopeudella kuin permeaattia poistettiin (kaikkiaan 160 litraa pesuvettä) suolapitoisuuden vähentämiseksi, ja saavutettiin johtavuusarvo $1,0 \text{ mS cm}^{-1}$. Pesu oli loppuun suori-

20 tettu 160 ajominuutin jälkeen, sitten materiaali konsentroitiin suureen kiintoainepitoisuuteen. Painetta jouduttiin jatkuvasti alentamaan lietteen pitoisuuden lisääntyessä kunnes TMP saavutti alimman arvonsa 0,2 MPa kiintoainepitoisuuden ollessa noin 60 %. Edelleen konsentroitaessa poikittaisvirtausnopeutta

25 täytyi vähentää ja se laski noin arvoon 5 m/s 365 minuutin kuluttua kun ajo oli lopetettu. Lopullinen tuote sisälsi 79,2 painoprosenttia kiintoaineita (2010 grammaa litrassa), sen pH oli 9,5, johtavuus $1,0 \text{ mS cm}^{-1}$ ja viskositeetti 0,23 Pa s. Titaanidioksidin keskimääräinen hiukkaskoko poikittaisvirtaus-

30 suodatussyötteessä oli 0,279 mikrometriä (geometrinen standardipoikkeama 1,34), eikä se prosessoinnin aikana muuttunut. Tämän materiaalin laskeutuminen oli minimaalista kahden viikon jälkeen, ja tuote pysyi stabiilina sekoittamattomana noin 3 viikkoa. Kolmen viikon kuluttua oli kuitenkin havaittavissa

35 huomattavaa sakkautumista. Alkuperäistuote pystyttiin sisällyttämään niukasti TiO_2 :a sisältäviin mattamaaleihin niin että

saavutettiin opasiteetti, joka vastasi sellaisen maalin opasiteettia, joka oli muutoin samanlaista, mutta sisälsi päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.

5 Esimerkki 8

Titaanidioksidin "sulfaattimenetelmää" käyttävästä laitteistosta saatua kalsinointiuunituotetta käsiteltiin hiekkamylyssä dispergoivan monoisopropanolamiinin kanssa (0,3 painoprosenttia suhteessa titaanidioksidiin), niin että saatiin hiekkamyly-
 10 ylivirtaustuote, joka sisälsi 21,8 painoprosenttia kiintoaineita (260 grammaa litrassa), jonka pH oli 9,4 ja johtavuus 1,4 mS cm⁻¹. Lietteiden lämpötila oli 50°C, ja se syötettiin suoraan koelaitoskoon poikittaissuodatuslaitteistoon (suunnitellut NWW Acumen, käytettävä membraanipinta-ala 42 kertaa suurempi kuin
 15 laboratorioskoon CML05-laitteistolla). Spiraalin muotoon kierrettyjä membraaneja, joiden nimellishuokoskoko oli 0,1 mikrometriä ja jotka peittivät kaikkiaan 1,68 m²:n pinta-alan yhdistettiin kahteen rinnakkaiseen sylinterimäiseen putkeen tähän poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin. Lähtötilanteessa koelaitoskoon laitteistossa transmembraanipaine (TMP) oli 0,24 MPa
 20 ja poikittaisvirtausnopeus (CFV) 15 m/s. Noin 350 litraa hiekkamyly-ylivirtausta konsentroidiin laitteistossa sisältämään 62 % kiintoaineita (1180 grammaa litrassa) ja 165 minuutin kuluttua jatkuvalla paineen alentamisella, niin että TMP laski
 25 arvoon 0,18 MPa tällä pitoisuudella. Liete "pestiin" sitten lisäämällä puhdasta kuumaa vettä (noin 60°C) suurin piirtein samalla nopeudella kuin permeaattia poistettiin (kaikkiaan 70 litraa pesuvettä) suolapitoisuuden vähentämiseksi, ja saavutettiin johtavuusarvo 1,0 mS cm⁻¹. Pesu oli loppuun suoritettu 240
 30 minuutin kokonaisajoajan jälkeen, sitten materiaali konsentroidiin suureen kiintoainepitoisuuteen. Edelleen konsentroidaessa poikittaisvirtausnopeutta täytyi vähentää ja se laski noin arvoon 5 m/s 310 minuutin kuluttua kun ajo oli lopetettu. Lopullinen tuote sisälsi 79,6 painoprosenttia kiintoaineita
 35 (2035 grammaa litrassa), sen pH oli 9,2, johtavuus 1,0 mS cm⁻¹ ja viskositeetti 0,2 Pa s. Titaanidioksidin keskimääräinen

hiukkaskoko poikittaisvirtaussuodatussyötteessä oli 0,279 mikrometriä (geometrinen standardipoikkeama 1,34), ja pysyi siinä käytännöllisesti katsoen koko prosessoinnin ajan lopullisen tuotteen keskimääräisen hiukkaskoon ollessa 0,281 mikrometriä (geometrinen standardipoikkeama 1,32). Tämän loppumateriaalin laskeutuminen oli merkityksetöntä kahden viikon jälkeen, ja tuote pysyi stabiilina sekoittamattomana 5-6 viikkoa ennen kuin siinä alkoi ilmetä flokkuloitumista. Se pystyttiin sisällyttämään niukasti TiO_2 :a sisältäviin mattamaaleihin niin
 5 että saavutettiin opasiteetti, joka vastasi sellaisen maalin opasiteettia, joka oli muutoin samanlaista, mutta sisälsi päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.
 10

Esimerkki 9

15 Titaanidioksidin "sulfaattimenetelmää" käyttävästä laitteistosta saatua kalsinointiuunituotetta käsiteltiin hiekkamylyssä dispergoivan monoisopropanolamiinin kanssa (0,3 painoprosenttia suhteessa titaanidioksidiin), niin että saatiin hiekkamylyylivirtaustuote, joka sisälsi 22,0 painoprosenttia kiintoaineita
 20 ta (265 grammaa litrassa), jonka pH oli 10,1 ja johtavuus $1,2 \text{ mS cm}^{-1}$. Tämä titaanidioksidiliete sisälsi suhteellisen vähän vesiliukoisia ioneja. Lietteen lämpötila oli 46°C , ja se syötettiin suoraan koelaitoskoon poikittaissuodatuslaitteistoon (suunnitellut NWW Acumen, käytettävä membraanipinta-ala 42
 25 kertaa suurempi kuin laboratoriokoon CML05-laitteistolla). Spiraalin muotoon kierrettyjä membraaneja, joiden nimellishuokoskoko oli 0,1 mikrometriä ja jotka peittivät kaikkiaan $1,68 \text{ m}^2$:n pinta-alan yhdistettiin kahteen rinnakkaiseen sylinterimäiseen putkeen tähän poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin.
 30 Lähtötilanteessa koelaitoskoon laitteistossa transmembraanipaine (TMP) oli 0,24 MPa ja poikittaisvirtausnopeus (CFV) 15 m/s. Noin 350 litraa hiekkamylyylivirtausta konsentroitiin laitteistossa sisältämään 60 % kiintoaineita (1100 grammaa litrassa) 165 minuutin kuluttua jatkuvalla paineen alentamisella, niin että TMP laski arvoon 0,18 MPa tällä pitoisuudella.
 35 Liete "pestiin" sitten lisäämällä puhdasta kuumaa vettä (noin

60°C) suurin piirtein samalla nopeudella kuin permeaattia poistettiin (kaikkiaan 40 litraa pesuvettä) suolapitoisuuden vähentämiseksi, ja saavutettiin johtavuusarvo 1,0 mS cm⁻¹. Pesu oli loppuun suoritettu 210 minuutin kokonaisajoajan kuluttua, sitten materiaali konsentroitiin suureen kiintoainepitoisuuteen. Edelleen konsentroitaessa poikittaisvirtausnopeutta täytyi vähentää ja se laski noin arvoon 8 m/s 2800 minuutin kuluttua kun ajo oli lopetettu. Lopullinen tuote sisälsi 79,1 painoprosenttia kiintoaineita (2005 grammaa litrassa), sen pH oli 10, johtavuus 1,0 mS cm⁻¹ ja viskositeetti 0,12 Pa s. Titaanidioksidin keskimääräinen hiukkaskoko poikittaisvirtaus-suodatussyötteenä oli 0,272 mikrometriä (geometrisen standardipoikkeama 1,35), ja pysyi siinä käytännöllisesti katsoen koko prosessoinnin ajan lopullisen tuotteen keskimääräisen hiukkaskoon ollessa 0,263 mikrometriä (geometrisen standardipoikkeama 1,36). Tämän materiaalin laskeutuminen oli merkityksetöntä kahden viikon jälkeen, ja se pystyttiin sisällyttämään niukasti TiO₂:a sisältäviin mattamaaleihin niin että saavutettiin opasiteetti, joka vastasi sellaisen maalin opasiteettia, joka oli muutoin samanlaista, mutta sisälsi päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.

Esimerkki 10

Titaanidioksidin "sulfaattimenetelmää" käyttävästä laitteistosta saatua kalsinointiuunituotetta käsiteltiin hiekkamylyssä dispergoivan monoisopropanolamiinin kanssa (0,3 painoprosenttia suhteessa titaanidioksidiin), niin että saatiin hiekkamylyylivirtaustuote, joka sisälsi 21,8 painoprosenttia kiintoaineita (260 grammaa litrassa), jonka pH oli 10 ja johtavuus 1,2 mS cm⁻¹. Tämä titaanidioksidiliete sisälsi suhteellisen vähän vesiliukoisia ioneja. Lietteen lämpötila oli 45°C, ja se syötettiin suoraan koelaitoskoon poikittaissuodatuslaitteistoon (suunnitellut NWW Acumen, käytettävä membraanipinta-ala 42 kertaa suurempi kuin laboratoriokoon CML05-laitteistolla). Spiraalin muotoon kierrettyjä membraaneja, joiden nimellishuokoskoko oli 0,1 mikrometriä ja jotka peittivät kaikkiaan

1,68 m²:n pinta-alan yhdistettiin kahteen rinnakkaiseen sylinterimäiseen putkeen tähän poikittaisvirtaussuodatusmoduuliin. Laitetta ajettiin jatkuvasti puolierätoimintatapaa käyttäen, joka tehtiin suorittamalla 5 täyttä sykliä ajoa käyttämällä 800-
5 1100 litraa syötettä joka syklissä. Jokaisessa syklissä käytettiin esimerkin 9 olosuhteita, vain syötteen määrää ja sen mukaista ajoaikaa sopivasti muunnellen. Lähtötilanteessa koelaitoskoon laitteistossa transmembraanipaine (TMP) oli 0,24 MPa ja poikittaisvirtausnopeus (CFV) 15 m/s. Vaadittava määrä
10 hiekkamyly-ylivirtausta konsentroitiin laitteistossa sisältämään 60 % kiintoaineita (1100 grammaa litrassa) jatkuvasti painetta alentaen, niin että TMP laski arvoon 0,18 MPa tällä pitoisuudella. Liete "pestiin" sitten lisäämällä puhdasta kuumaa vettä (noin 60°C) suurin piirtein samalla nopeudella
15 kuin permeaattia poistettiin suolapitoisuuden vähentämiseksi, ja saavutettiin johtavuusarvo 1,0 mS cm⁻¹. Kun pesu oli loppuun suoritettu materiaali konsentroitiin suureen kiintoainepitoisuuteen. Edelleen konsentroidaessa poikittaisvirtausnopeutta täytyi vähentää ja se laski noin arvoon 9 m/s kun tuotesäiliö
20 tyhjennettiin laitteen vielä käydessä. Noin 40 litraa tätä suuren kiintoainepitoisuuden omaavaa lietettä jätettiin laitteiston kuolleeseen tilavuuteen ja tämä laimennettiin heti lisäämällä 40 litraa kuumaa vettä (noin 60°C), sitten säiliöön pantiin vielä alkuperäistä hiekkamyly-ylivirtaussyötettä
25 mahdollistamaan seuraavan syklin toteuttamisen. Tätä toistettiin viiden syklin ajan, tuotettiin 470 litraa konsentroitua lietetuotetta, lopuksi ajo lopetettiin 60 kokonaisajotunnin jälkeen. Lopullinen sekatuote sisälsi 77,6 painoprosenttia kiintoaineita (1910 grammaa litrassa), sen pH oli 10, johtavuus
30 1,0 mS cm⁻¹ ja viskositeetti 0,10 Pa s. Titaanidioksidin keskimääräinen hiukkaskoko poikittaisvirtaussuodatussyötteenä oli 0,270 mikrometriä (geometrinen standardipoikkeama 1,34) ja pysyi siinä käytännöllisesti katsoen koko alkusyötön ajan. Tämän loppumateriaalin sakkautuminen oli merkityksetöntä kahden
35 viikon jälkeen, ja se pystyttiin sisällyttämään niukasti TiO₂:a sisältäviin mattamaaleihin niin että saavutettiin opasiteetti,

joka vastasi sellaisen maalin opasiteettia, joka oli muutoin samanlaista, mutta sisälsi päällystettyä ja kuivattua pigmenttiä.

- 5 Tästä kokeesta saatua ainesta varastoitiin astiassa ja kierrätettiin sysäyksittäin astian ympäri yhden tunnin ajan kahdesti viikossa. Tämän erän lieteominaisuuksia seurattiin, ja havaittiin, että sekä viskositeetti että hiukkaskoko pysyivät vakiona 8 viikkoa (0,10 - 0,12 MPa ja 0,27 - 0,28 mikrometriä).
- 10 Yhdeksän viikon kuluttua hiukkaskoko nopeasti kasvoi 0,33 mikrometriin, viskositeetti lisääntyi 0,25 MPa:iin ja sitten 0,4 MPa:iin seuraavan kolmen viikon aikana. Tämä on osoitus tämän suuren kiintoainepitoisuuden omaavan lietteen stabiilisuudesta, mutta on oletettavissa, että stabiilisuus aika lisääntyy entisestään, jos materiaalia sekoitetaan jatkuvasti sysäyksittäisen sekoittamisen asemesta.

Esimerkki 11

- Valmistettiin mattamaaleja käyttämällä edellä esiin tuotujen
- 20 esimerkkien mukaisia päällystämättömiä pigmenttilietteitä ja kontrollipakkauspigmenttiä (sulfaatti- tai kloridipohjainen sen mukaan mikä oli lähtöaine näytepigmenttilietteen valmistuksessa) sellaisella paino/paino suhteella, että titaanidioksidin paino oli sama molemmissa maaleissa. Tyypillinen maaliesimerk-
- 25 ki, jossa kiintoainepitoisuus lietteessä oli 78 % on:

	Verrokki A	Paino-osaa		Koe A	Verrokki B	Koe B
Vesi	20,81			18,35	18,21	13,53
5 Saostusaine (4% Tylose 4000K)	10,75			10,75	10,75	10,75
Ammoniakki (0,88)	0,11			0,11	0,11	0,11
Polykarboksyylihapon natriumsuola (Dispex GA40)	0,67			0,67	0,67	0,67
Sulautusliuotin (Texanol)	1,00			1,00	1,00	1,00
Biosidi (Acticide BX)	0,11			0,11	0,11	0,11
10 Täyteaine (Snowcal 6ML)	34,41			34,41	34,41	34,41
Täyteaine (ITI Talc 20 μ m) 0,67	8,60			8,60	8,60	8,60
Titaanidioksidi (Tioxide TR92)	8,71			-	16,59	-
Päällystämätön pigmenttilietetuote	-			11,17	-	21,27
Vinyylasettaatti/Veova 10 -emulsio	14,83			14,83	14,83	14,83
15 (Vinamul 6975)						
Hiukkastilavuuspitoisuus	70,18			70,08	70,18	69,98
TiO2-pigmenttilavuuspitoisuus	8,48			8,08	16,08	15,38
20 Täyteainetilavuuspitoisuus	61,78			62,08	54,18	54,68
Tilavuus% kiintoaineita	39,48			39,38	41,08	40,88

KOETULOKSET**Kloridimenetelmäpigmentti**

	Verrokki A	Koe A (Esim. 4)	Verrokki B	Koe B (Esim. 4)
Opasitetti (20m ² /l)	91,5	91,3	94,9	95,1
5 Värjäämisarvio (1-10, pienin on 1)	5	5	5	5

Sulfaattimenetelmäpigmentti

	Verrokki A	Koe A (Esim. 7)	Verrokki B	Koe B (Esim. 7)
10 Opasitetti (20m ² /l)	91,7	91,6	95,1	95,3
5 Värjäämisarvio (1-10, pienin on 1)	5	5	5	5

Kaikissa esimerkeissä päällystämättömän pigmenttilietteen opasiteetti vastasi kyseessä olevan lopullisen pakkauspi-
15 mentin opasiteettia.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä runsaasti kiintoaineita sisältävän vesi-pitoisen titaanidioksidilietteen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että titaanidioksidihiukkasten suspensio vedessä, joka alunperin si-
5 sältää 20-35 painoprosenttia kiintoainetta, altistetaan poikittaisvirtaussuodatuksen vaikutukselle, ja poikittaissuodatusvirtausprosessia jatketaan niin kauan, että suspensio sisältää yli 50 painoprosenttia titaanidioksidia TiO_2 :na laskettuna.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että poikittaisvirtaussuodatusprosessia jatketaan niin kauan, että suspensio sisältää 60 - 80 painoprosenttia titaanidioksidia TiO_2 :na laskettuna.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaanidioksidi on pigmentääristä titaanidioksidia, jonka keskimääräinen primaarihiukkaskoko on 0,1 - 0,4 mikrometriä.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaanidioksidihiukkaset ovat olennaisesti pyöreitä ja niiden keskimääräinen primaarihiukkaskoko on 0,01 - 0,15 mikrometriä.
- 25 5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaanidioksidihiukkaset ovat neulamaisia ja niiden keskimääräinen suurin dimensio on alle 0,15 mikrometriä.
6. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaanidioksidihiukkasten pinta on
30 päällystetty epäorgaanisella oksidilla.
7. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmän lähtöaineena käytettävä
35 titaanidioksidisuspensio sisältää dispergointiainetta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että dispergointiainetta on läsnä 0,05 - 0,4 painoprosenttia suhteessa titaanidioksidin painoon suspensiossa.

5 9. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että poikittaisvirtaus toteutetaan lämpötilan ollessa 30 - 80°C.

10. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että poikittaisvirtaussuodatus toteutetaan transmembraanipaineen ollessa 0,1 - 1,0 MPa.

11. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että poikittaisvirtaussuodatus toteutetaan poikittaisvirtausnopeuden ollessa yli 0,5 metriä sekunnissa.

12. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään huokoisesta polymeerisestä materiaalista, huokoisesta metallista tai huokoisesta keräämistä valmistettua membraania.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että membraani on spiraalimaisesti kierretty sylinterimäiseen putkeen.

14. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytettävän membraanin nimellishuokoskoko on 0,01 - 0,20 mikrometriä.

30

15. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että poikittaisvirtaussuodatusprosessin aikana suspensioon lisätään demineralisoitua vettä ja vähennetään näin vedessä läsnä olevien ionien pitoisuutta.

35

16. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että demineralisoitua vettä lisätään kun 50 - 60 painoprosenttia suspensiosta on titaanidioksidia.

5 17. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että poikittaisvirtaussuodatusta jatketaan kunnes lietteen johtavuus on alle 3 mScm¹.

18. Titaanidioksidia ja vettä sisältävä liete, **tunnettu** siitä,
10 että se on valmistettu minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä ja että liete sisältää 60 - 80 painoprosenttia titaanidioksidia ja sen viskositeetti on alle 0,4 Pas 20 °C:ssa.

15 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen liete, **tunnettu** siitä, että liete sisältää 70 - 80 painoprosenttia titaanidioksidia ja sen viskositeetti on 0,05 - 0,3 Pas 20 °C:ssa.



Missing part

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US P 5 229 339 (CC4B 3704)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Institution of Chemical Engineers Symposium Series no. 118
Advances in Separation Processes, 4 April 1990 Swansea 1990
Bowen et al. Properties of Microfiltration Membranes SS107-118