



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 13 716 T2 2006.07.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 341 939 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 13 716.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB01/01020**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 936 718.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/048412**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **20.06.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.09.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C22B 34/12 (2006.01)**

C22B 7/04 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

200007400 12.12.2000 ZA

200007773 21.12.2000 ZA

(73) Patentinhaber:

Highveld Steel & Vanadium Corp. Ltd., Witbank,

ZA; Rossmali Technology Holdings (Pty) Ltd.,

Pretoria, ZA

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:

BEKKER, Hendrik, Jan, 0081 Pretoria, ZA;

DUTTON, Frederick, Daniel, 1035 Witbank, ZA

(54) Bezeichnung: **WIEDERGEWINNUNG VON TITANIUMDIOXID AUS TIO₂-REICHEN ROHSTOFFEN WIE SCHLACKEN DER STAHLHERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf die Gewinnung von Titan aus Titan-tragenden Materialien, und insbesondere auf ein Verfahren zur Gewinnung von Titandioxid oder Titanmetall aus einem Titandioxid-tragenden Material.

[0002] Highveld Steel and Vanadium Corporation ist ein großer Hersteller von Stahl, der sein eigenes einzigartiges Stahlherstellungsverfahren verwendet. Die Schlacke, die in diesem Stahlherstellungsverfahren erzeugt wird, ist reich an Titandioxid, typischerweise in Mengen von 22 bis 32 % des Schlackematerials.

[0003] Reines Titandioxid ist weiß und daher ein wertvolles Pigment, das in vielen Anwendungen wie der Herstellung von Farben, Papier, Zement, Polymeren und dergleichen verwendet wird. Die Schlacke, die in dem Herstellungsverfahren von Highveld Steel hergestellt wird, ist eine ideale Quelle für Titandioxid zu diesem Zweck. Es gibt jedoch derzeit kein realisierbares kommerzielles Verfahren zur Gewinnung des Titandioxids aus dem Schlackematerial.

Zusammenfassung der Erfindung

[0004] Das Verfahren zur Gewinnung von Titandioxid aus einem Ausgangsmaterial, das 22 bis 32 Gew.-% Titandioxid enthält, umfaßt die Schritte:

- a) Mahlen des Titandioxid-tragenden Materials zur Bildung eines partikulären rohen Eintragsmaterials;
- b) Kontaktieren des partikulären rohen Eintragsmaterials mit einer vorbestimmten Menge an Schwefelsäure in einem Reaktionsgefäß und Einführen eines Gases, bestehend aus vorerhitzter Luft in das Reaktionsgefäß, um die Temperatur in dem Reaktionsgefäß auf eine vorbestimmte Temperatur anzuheben, bei welcher eine Reaktion stattfindet, um ein Kuchenmaterial, enthaltend Titanylsulfat, zu bilden;
- c) Kontaktieren des Kuchenmaterials mit einer ausreichenden Menge Wasser und gegebenenfalls zurückgewonnener Prozeßsäure, um das Kuchenmaterial, das Titanylsulfat enthält, aufzulösen;
- d) Filtern der resultierenden Suspension und Auffangen der Titanylsulfat enthaltenden Lösung;
- e) Hydrolysieren der Titanylsulfat enthaltenden Lösung durch Kontaktieren der Lösung mit Wasser, das zuvor mit einer angemessenen Menge an Rutil versetzt und erhitzt worden ist, oder eines Teils der zuvor hydrolysierten Lösung, enthaltend hydratisiertes Titandioxid und Erhitzen der Lösung auf den Siedepunkt, um hydratisiertes Titandioxid auszufällen;
- f) Waschen des Hydrolysats mit einer Ammoniumlösung, um verbleibendes Sulfat als Ammoniumsulfate zu entfernen, gefolgt vom Abfiltrieren des hydratisierten Titandioxids; oder
- g) Filtern des Hydrolysats, gefolgt von Waschen mit Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Wasser, Phosphorsäure und/oder verdünnter Schwefelsäure; und
- h) Kalzinieren des Hydrolysats, um verbleibende Säure und Kristallisationswasser auszutreiben, um Titandioxid zu produzieren.

[0005] Die Schlacke in Schritt a) wird bevorzugt gemahlen, um ein partikuläres Material zu bilden, in welchem zumindest 80 % der Partikel durch ein 175 Mikrometer Sieb, stärker bevorzugt ein 45 Mikrometer Sieb, hindurch gehen.

[0006] Die Umsetzung der Schwefelsäurelösung und des partikulären Eintragsmaterials in Schritt b) findet typischerweise in einem Fusionsreaktor statt, der ein diskontinuierlicher oder ein kontinuierlicher Fusionsreaktor sein kann.

[0007] Bevorzugt wird kalte Luft durch das Kuchenmaterial geblasen, insbesondere für einen Zeitraum von etwa 4 Stunden, nachdem die Reaktion stattgefunden hat, um einen porösen Kuchen zu bilden.

[0008] Der poröse Kuchen wird bevorzugt für eine geeignete Zeit, typischerweise etwa 8 Stunden, reifen gelassen.

[0009] In Schritt c) wird bevorzugt zusammen mit dem Wasser Luft eingeführt, und gegebenenfalls zurückgewonnene Prozeßsäure, um Mittels Bewegung die Auflösung des Kuchens zu unterstützen.

[0010] Die Luft ist bevorzugt kalte Luft, um die Reaktionstemperatur zu steuern, bevorzugt unter etwa 85 °C, stärker bevorzugt unter etwa 75 °C, um eine vorzeitige Kristallisation des TiO₂ zu verhindern.

[0011] Nachdem die gewünschte Menge Wasser eingeführt worden ist, wird Luft und mechanische Bewe-

gung verwendet, um den Kuchen zu einer homogenen Suspension aufzubrechen.

[0012] Der Hydrolyseschritt e) wird bevorzugt ohne eine vorherige Kristallisation und ohne daß ein Vakuumkonzentrationschritt stattgefunden hat, durchgeführt.

[0013] Das Schlackematerial enthält typischerweise auch V_2O_5 , FeO und Calcium. Das Calcium wird typischerweise als Calciumsulfat entfernt, typischerweise während des Filterschrittes d). Das Vanadium und Eisen werden typischerweise als $VOSO_4$ und $FeSO_4$ oder $FeOSO_4$ in der in Schritt e) verbleibenden Lösung entfernt.

[0014] Wenn notwendig, kann das in Schritt h) produzierte Titandioxid weiter gereinigt werden. Das zusätzliche Reinigungsverfahren umfaßt bevorzugt die Schritte:

- i) Brikettierung oder Pelletisierung des Titandioxids und Unterziehen des Titandioxids einem Chlorierungsschritt, um gasförmiges $TiCl_4$ zu produzieren;
- j) Kondensieren des gasförmigen $TiCl_4$, um flüssiges rohes $TiCl_4$ zu produzieren;
- k) Destillieren des flüssigen rohen $TiCl_4$ zur Herstellung einer im wesentlichen reinen $TiCl_4$ -Flüssigkeit; und entweder
- l) Vergasen der reinen $TiCl_4$ -Flüssigkeit, um gasförmiges $TiCl_4$ herzustellen und Oxidieren des gasförmigen $TiCl_4$ zur Herstellung eines Titandioxid-Pigments, oder
- m) Behandeln der reinen $TiCl_4$ -Flüssigkeit in einem herkömmlichen Verfahren, wie einem Krohl-Verfahren, zur Herstellung von metallischem Titan.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0015] Die Erfindung wird nun nur anhand eines Beispiels in bezug auf die anhängende Zeichnung, die ein schematisches Fließdiagramm einer bevorzugten Ausführungsform eines Verfahrens zur Gewinnung von Titandioxid gemäß der vorliegenden Erfindung ist, ausführlich beschrieben.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0016] Die vorliegende Erfindung ist auf ein so genanntes Sulfatierungsverfahren zur Gewinnung von Titan, insbesondere Titandioxid, aus einem Titan enthaltenden Material, insbesondere einer Titandioxid enthaltenden Schlacke, die in einem Stahlherstellungsverfahren produziert wurde, gerichtet.

[0017] In der ersten Ausführungsform der Erfindung wird das Titan enthaltende Material auf eine geeignete Partikelgröße gemahlen und ausgesiebt. Zur Erleichterung der Beschreibung des Verfahrens, wird auf eine Schlacke hingewiesen, die in einem Stahlherstellungsverfahren produziert wurde, wobei die Schlacke etwa 22 bis 32 % Titandioxid enthält. Das Ausgangsmaterial wird zu einem partikulären Material gemahlen, bis zumindest 80 % des Titandioxids in der Schlacke freigesetzt sind und durch ein 175-Mikrometer-Sieb, stärker bevorzugt ein 45-Mikrometer-Sieb passen.

[0018] Das partikuläre Material wird dann mit Schwefelsäure in einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Fusionsreaktor umgesetzt. Zur Durchführung der Reaktion wird die gewünschte Menge an Schwefelsäure, typischerweise eine 93 bis 96%ige Schwefelsäurelösung bei der geeigneten Temperatur, zuerst in den Fusionsreaktor eingeführt. Das partikuläre Eintragsmaterial wird dann zu der Schwefelsäurelösung zugegeben. Ein Gas, das aus vorehitzter Luft besteht, wird dann durch das untere Ende des Reaktors eingeführt und kann durch das Reaktionsgemisch steigen, um das Reaktionsgemisch auf einen Punkt zu erhitzen, wo die Reaktion beginnt. Die erhitzte Luft wird normalerweise bei etwa 400 °C eingeführt und die Reaktion beginnt für gewöhnlich bei um die 100 °C.

[0019] Die exotherme Reaktion der Schwefelsäure mit dem feinen Eintragsmaterial ist eine heftige Reaktion, was aus den weißen Dämpfen aus SO_2/SO_3 , die aus dem Reaktionsgemisch kommen, ersichtlich ist. Nachdem die Reaktion im wesentlichen abgeschlossen ist, wird ein dichter Kuchen, der Titanylsulfat enthält, gebildet. Die Geschwindigkeit der Luft wird erhöht und sie kann durch das Kuchenmaterial laufen, um dieses „reifen“ zu lassen, das heißt, ein poröses Kuchenmaterial zu produzieren.

[0020] Ist das poröse Kuchenmaterial produziert, wird Wasser aus dem unteren Teil des Reaktors eingeführt und kann durch den Kuchen fließen, um dessen Zersetzung zu beginnen. Während dieses Extraktionsschrittes ist es wichtig, kalte Luft in den Reaktor einzuführen, um die Temperatur unter etwa 85 °C, bevorzugt unter 75 °C zu halten, was von dem Eintragsmaterial abhängt (z. B. wenn es einen hohen Chromgehalt aufweist), um so eine vorzeitige Ausfällung von Titandioxid zu vermeiden. Das Extraktionsverfahren wird so lange fortge-

setzt, bis das Kuchenmaterial vollständig zersetzt ist, was zu einem Flüssig-zu-Fest-Verhältnis von etwa 1 : 1 mit einer hohen Konzentration an TiOSO_4 , VOSO_4 und FeOSO_4 oder FeSO_4 führt. Typischerweise kann die kalte Luft durch den Kuchen laufen und als ein Verwirbelmittel oder Rührer agieren, bis der Kuchen vollständig zersetzt ist und eine Suspension produziert wurde. Diese Verfahrensstufe dauert bis zum Ende typischerweise etwa 4 Stunden.

[0021] Ist das Kuchenmaterial zersetzt, wird der Reaktor entwässert und die Suspension einem Filtrations-schritt in einem geeigneten Filtersystem (wie einer Sedimentationstrommel und einer Presse) unterzogen, um Calciumsulfat und andere Schlackerückstände zu entfernen. Das Calciumsulfat und der Schlackerückstand können zur Wiedergewinnung von H_2SO_4 auf herkömmliche Weise weiter behandelt werden, um die Abgänge umweltfreundlicher zu machen.

[0022] Die Lösung, die TiOSO_4 , VOSO_4 , FeOSO_4 und FeSO_4 und kleine Anteile Calcium enthält, ist eine sehr dichte Lösung (die wie ein Öl aussieht), aufgrund der hohen Konzentration davon.

[0023] Die dichte Lösung wird in einem Hydrolyseschritt verarbeitet, um das $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auszufällen. Während dieses Hydrolyseschrittes wird etwa 1 % Keim-Rutil zu Wasser bei 25 °C zugegeben, wonach das Wasser auf eine Temperatur von etwa 60 °C erwärmt wird. Die Titanylsulfatlösung wird dann zu dem geimpften Wasser zugegeben und die Temperatur auf den Kochpunkt (+/- 95 °C) angehoben, wobei in diesem Stadium die Hydrolyse stattfindet. Die Hydrolyse ist deutlich aus der produzierten weißen Suspension ersichtlich. Dieser Schritt kann +/- 1 Stunde dauern, um die Hydrolyse zu beenden. Das Hydrolysat wird dann in einem Heißfilterschritt filtriert, um das hydratisierte Titandioxid zu gewinnen. Die Filtration wird in einem Heißfilterschritt durchgeführt, um die Größe der Partikel groß genug zu halten, daß sie von dem Filtermedium eingefangen werden.

[0024] Die Flüssigkeit ist aufgrund der Fe- und V-Komponenten, die aus der Flüssigkeit wiedergewonnen werden können, rauchig blau. Sind Fe und V wiedergewonnen, kann die Flüssigkeit zum Waschen oder Extrahieren wiederverwendet werden.

[0025] Das in dem Filterverfahren wiedergewonnene Hydrolysat enthält $\text{TiO} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$. Dieses Produkt wird mit einer Ammoniumlösung, typischerweise einer 12,5%igen NH_3 -Lösung, gewaschen, um jegliches restliche Fe und V und ebenso Sulfat als Ammoniumsulfat zu entfernen.

[0026] Das resultierende $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Hydrolysat, das etwa 91 % TiO_2 und etwas SO_4^{2-} , VOSO_4 , FeOSO_4 und FeSO_4 enthält, wird dann in einer oxidativen Umgebung kalziniert, indem Luft bei einer Temperatur von etwa 950 °C für etwa eine Stunde durch das Produkt geführt wird. Das SO_3 wird ausgetrieben und kann als H_2SO_4 zusammen mit dem Kristallisationswasser wiedergewonnen werden. Das resultierende Titandioxidprodukt hat eine Reinheit von etwa 98 %.

[0027] Wenn gewünscht, wird der VOSO_4 und $\text{FeOSO}_4/\text{FeSO}_4$ enthaltende Auszug kristallisiert und zur Gewinnung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Dünger filtriert. Die Lösung, die die Fe- und V-Komponenten enthält, kann dann zur Gewinnung von Eisen und Vanadium auf herkömmliche Art und Weise behandelt werden.

[0028] Wie zuvor erwähnt, ist reines Titandioxid ein sehr wertvolles Produkt als ein weißes Pigment. Ein 98%iges Titandioxidprodukt ist für diesen Zweck jedoch nicht geeignet. Demgemäß wird das gewonnene Titandioxid durch ein Reinigungsverfahren weiter gereinigt, um ein Produkt mit mehr als 99,99 % Titandioxid zu produzieren.

[0029] Der erste Schritt in diesem zusätzlichen Reinigungsverfahren ist ein Gaschlorierungsschritt. In diesem Schritt wird das Titandioxid brikketiert oder pelletisiert und dann in einen Schachtofen oder ein Salzbad eingeführt, dem ein kleiner Anteil Aktivkohle zugegeben wird. Dann wird Chlorgas bei Umgebungstemperatur durch den Boden des Bettes geführt. Die Temperatur in dem Bett erreicht typischerweise etwa 900 °C, woraufhin gasförmiges TiCl_4 ausgetrieben wird.

[0030] Das gasförmige TiCl_4 wird dann in einem herkömmlichen Kondensator kondensiert und die rohe TiCl_4 -Flüssigkeit, die FeCl_3 und VOCl_3 enthält, wird gewonnen.

[0031] Die rohe TiCl_4 -Flüssigkeit wird in einer Destillationssäule mit einem Natriumchloridkristall-Reaktor destilliert, um das FeCl_3 und etwas von dem VOCl_3 zu entfernen. Der Rest des VOCl_3 kann durch ein fraktionelles Destillationsverfahren mit Aluminium als ein Reagens auf herkömmliche Art und Weise gewonnen werden. Das

in dem fraktionellen Destillationsverfahren gewonnene VOCl_3 kann dann weiter behandelt werden, um Vanadium zu gewinnen.

[0032] Die gereinigte TiCl_4 -Flüssigkeit wird dann in einem Oxidationsverfahren oxidiert, um ein Titandioxidpigment mit mehr als 99,99 % Reinheit zu produzieren. Alternativ kann die reine TiCl_4 -Flüssigkeit in einem herkömmlichen Krohl-Verfahren behandelt werden, um Titanmetall zu produzieren.

[0033] Die obige Ausführungsform der Erfindung wird nun anhand des folgenden nicht einschränkenden Beispiels ausführlich beschrieben.

Beispiel

[0034] Die verwendete Schlacke in diesem Beispiel umfaßte die folgenden Komponenten:

CaO	14 %
MgO	13 %
SiO_2	25 %
Al_2O_3	15 %
S	0,3 %
TiO_2	25 %
V_2O_5	0,7 %
FeO	6,5 %

[0035] Das rohe Schlackematerial wurde gemahlen und ausgesiebt, bis 80 % des feinen partikulären Materials einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als 175 Mikrometer hatten, wie durch das Führen des partikulären Materials durch ein 175-Mikrometer-Sieb bestimmt.

[0036] 15 Liter 93%ige H_2SO_4 wurden bei 25 °C in einen geschlossenen Reaktor eingeführt. 20 kg feines Schlackematerial wurden dann in den Reaktor eingeführt, und nach etwa 2 Minuten stieg die Temperatur von etwa 25 °C auf etwa 63 °C, was ein Anzeichen dafür ist, das bereits eine exotherme Reaktion stattfindet. Luft, die auf 400 °C vorehitzt worden ist, wurde dann in den unteren Teil des Reaktors eingeführt. Das entsprechende Ventil wurde auf 25 % seiner Kapazität geöffnet. Innerhalb von 5 Minuten erreichte die Temperatur des Reaktionsgemisches 100 °C, woraufhin die exotherme Reaktion stattfand, wie aus den heftigen weißen Dämpfen von SO_3 , die aus dem Reaktionsgemisch kamen, ersichtlich war. Nach weiteren 3 Minuten stieg die Temperatur auf etwa 173 °C und stieg weiter auf ein Maximum von etwa 210 °C, wonach die Temperatur anfang zu fallen. Nach weiteren 10 Minuten war die Temperatur auf etwa 100 °C gefallen, wobei zu diesem Zeitpunkt die Kuchenbildung stattfand. Das Luftventil wurde dann auf seine volle Kapazität geöffnet und die Temperatur stieg wieder auf etwa 130 °C, wonach sie abfiel. Die Luft konnte dann für einen Zeitraum von 6 Stunden weiter durch die Kuchenmasse fließen, um einen porösen Kuchen zu bilden.

[0037] Der poröse Kuchen wurde dann extrahiert, indem Wasser aus dem unteren Ende des Reaktors zusammen mit Druckluft geführt wurde, um die Temperatur unter etwa 90 °C zu halten. Es ist wichtig, die Temperatur unter 90 °C, bevorzugt unter 85 °C, stärker bevorzugt unter 75 °C, zu halten, um eine vorzeitige Hydrolyse des Titandioxids zu verhindern. Das Flüssig-zu-Fest-Verhältnis betrug 1 : 1 mit einer hohen Konzentration an TiOSO_4 , VOSO_4 , FeSO_4 und FeSO_4 . Die Luft konnte für 4 Stunden weiter durch das Gemisch perlen, wobei sie als ein Verwirbelmittel und Rührer agiert, bis der ganze Kuchen zersetzt war, um eine flüssige Suspension zu produzieren. Der Reaktor wurde dann entwässert.

[0038] Die Suspension wurde filtriert, um Calciumsulfat und Schlackerückstände zu entfernen. Der Auszug oder die Lösung, die das Titanylsulfat, VOSO_4 , FeOSO_4 und FeSO_4 und ppm-Anteile von Calcium enthält, die aufgrund der hohen Konzentration eine sehr dichte Lösung war (fast ölig), wurde dann zum Erhalt des Titandioxids hydrolysiert. Damit die Hydrolyse stattfindet, wurde ein geeigneter Anteil Wasser mit etwa 1 % Keim-Rutil geimpft und dann auf 60 °C erwärmt. Die Titanylsulfatlösung wurde dann zu der vorehitzten, geimpften Wasserlösung gegeben und die Temperatur auf den Kochpunkt erhöht (+/- 95 °C), wonach unter Produktion einer weißen Suspension die Hydrolyse stattfand. Das Verfahren wurde dann zur Beendigung der Hydrolyse für eine Stunde fortgesetzt, wonach die heiße Suspension zur Gewinnung des hydratisierten Titandioxids filtriert wurde. Dieses Hydrolysat wurde dann mit einer 12,5%igen NH_3 -Lösung zur Entfernung jeglicher Fe- und V-Rückstände und auch Rückstände von Sulfat als Ammoniumsulfat gewaschen. Das filtrierte Hydrolysat wurde entfernt und in einer oxidativen Umgebung bei 950 °C eine Stunde kalziniert, um SO_3 und Kristallisationswasser auszutreiben.

[0039] Das resultierende Produkt war ein weißes Titandioxid, das analysiert wurde und das +/- 98 rein war.

[0040] Obgleich das 98%ige Titandioxid nicht weiter gereinigt wurde, wurde angenommen, daß das oben beschriebene zusätzliche Reinigungsverfahren dazu verwendet werden kann, um mehr als 99,99%iges Titandioxid aus dem 98%igen Titandioxidmaterial zu produzieren.

[0041] Obgleich der zusätzliche Reinigungsschritt zu einem mehr als 99,99%igen Titandioxidprodukt führt, ist Chlorgas ein extrem gefährliches Produkt und muß unter streng kontrollierten Bedingungen verwendet werden. Daher paßte der Anmelder das Verfahren an die Produktion von 99,9%igem Titandioxid ohne den Bedarf einer zusätzlichen Gaschlorierungsstufe an. Es ist überraschend herausgefunden worden, daß durch die Optimierung der Verfahrensschritte in vielen Bereichen ein Titandioxidprodukt mit einer Reinheit von mehr als 99,9 % erhalten werden kann.

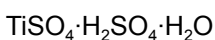
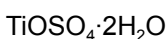
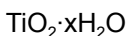
[0042] Demgemäß wird nun eine zweite, besonders bevorzugte Ausführungsform anhand der anhängenden Zeichnung beschrieben.

[0043] Die erhältliche Titanschlacke wird je nach Bedarf getrocknet und auf eine einheitliche feine Partikelgröße gemahlen. Die pulverisierte Schlacke wird mit ungefähr 1,3 Gew.-teilen 93%iger Schwefelsäure gemischt und mit vorerhitzter Luft in einem Reaktorgefäß erhitzt. Bei etwa 100 °C beginnt die exotherme Reaktion, und die Schlacke wird in eine feste Masse umgewandelt, die aus löslichen Titan-, Vanadium- und Eisensulfaten besteht. Es ist herausgefunden worden, daß die Verwendung von erwärmter Luft anstelle von erwärmtem Dampf bevorzugt ist. Der Grund dafür ist, daß die in dem Verfahren verwendete Highveld Steel-Schlacke freies Eisen in einem Anteil von etwa 4 % im Eisen(II)-Zustand aufweist. Demgemäß ist Wasser in der Fusionsreaktion unerwünscht, da es das freie Eisen in den Fe⁺⁺⁺-Zustand umwandeln würde. Überdies trägt der vorhandene Sauerstoff in der erwärmten Luft zur Wiedergewinnung des Titans durch Umwandlung von Ti⁺⁺⁺ zu Ti⁺⁺⁺⁺ bei.

[0044] Dann wird für etwa 4 Stunden nach dem Ende der Reaktion kalte Luft durch den Kuchen geblasen, um einen porösen Kuchen zu produzieren. Der so produzierte Kuchen wird zur Reifung für etwa 8 Stunden stehen gelassen.

[0045] Der Reaktionskuchen wird dann in Wasser und gegebenenfalls wiedergewonnener Prozeßsäure, in einem Verhältnis von Wasser zu Feststoff von etwa 1,5 : 1 zersetzt, um die gewünschten Titanverbindungen aufzulösen. Während der Einführung von Wasser wird gleichzeitig Luft zur Unterstützung der Bewegung eingeführt, da die mechanische Bewegung in diesem Stadium aufgrund des gebildeten Feststoffkuchens nicht effektiv sein wird. Während der Einführung von Luft und Wasser findet eine exotherme Reaktion statt. Da die Reaktionstemperatur unter 75 °C gehalten werden muß, um eine vorzeitige Kristallisation des TiO₂ zu vermeiden, wird die richtige Flußkontrolle der kalten Luft in das Reaktorgefäß aufrechterhalten. Nachdem der gewünschte Anteil Wasser eingeführt worden ist, werden Luft und mechanische Bewegung dazu verwendet, den Kuchen in eine homogene Suspension aufzubrechen. Die geeignete Zeit zum Erhalt der Suspension liegt in einer Größenordnung von 4 Stunden, eine optische Inspektion wird jedoch erkennen lassen, wann diese erhalten wird.

[0046] Einige der Titanverbindungen, von denen angenommen wird, daß sie bei der Zersetzung des Kuchens mit Wasser in eine Lösung übergehen, umfassen:



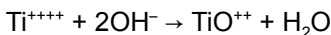
[0047] Wo Ilmenit als ein Ausgangsmaterial verwendet wird, enthält die Lösung typischerweise dreiwertiges Eisen oder „Eisen(III)“. Dieses wird zu der zweiwertigen oder der „Eisen(II)“-Form mit Alteisen als Reduktions-

mittel reduziert. Dieser Schritt ist im Falle von Highveld Steel-Schlacke nicht notwendig, da das Eisen in der Schlacke bereits im Eisen(II)-Zustand vorliegt.

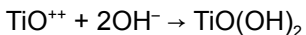
[0048] Die so erhaltene Suspension wird durch ein Filtersystem, typischerweise unter Verwendung großer Abscheider, filtriert. Das Filtrat besteht hauptsächlich aus Calciumsulfat, CaSO_4 und Rückständen. Die CaSO_4 -Rückstände können zur Wiedergewinnung von H_2SO_4 behandelt werden. Nach dem Filtern wird eine sehr dichte gelbe Lösung erhalten, die reich an Peroxid ist, $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zur Information, Peroxid ist eine Oxidationssubstanz, die in Gegenwart von Wasser instabil ist und viel löslicher ist als TiO_2 oder $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sie löst sich in Säurelösungen unter Bildung von gelben bis roten Pertitanylionen (TiO_2^{++}) auf. In Alkalilösungen bildet sie Titanationen (HTiO_3^-) und/oder farblose Pertitanationen (HTiO_4^- und TiO_4^-). Die Löslichkeit des Peroxids beträgt etwa 1 g·mol/l bei einem pH von 0,5 (saurer Medium) und bei einem pH von 12 (alkalisches Medium). Durch die Wirkung von Wasserstoffperoxid auf sehr saure Lösungen von drei- oder vierwertigem Titan wird eine Lösung aus peroxidierten TiO_2^{++} -Ionen erhalten, die sich als ein Niederschlag von Peroxid, $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei Erhöhung des pH absetzt.

[0049] Während des Hydrolyseschrittes wird die Titanlösung in eine weiße Titanoxyhydrataufschlammung umgewandelt. Die Schritte, die zuvor durchlaufen wurden, sind für die Herstellung von Titanverbindungen zur Hydrolyse fundamental. Ein Schritt, der bei der Verwendung der Highveld-Schlacke nicht notwendig ist, ist die Kristallisation und Vakuumkonzentration. Daher wird die Hydrolyse durch das in Kontakt bringen der Titanyl-sulfat enthaltenden Lösung mit erwärmtem Wasser, das mit keimbildenden oder Impfmitteln, insbesondere Keim-Rutil, geimpft und dann gekocht wurde, durchgeführt.

[0050] Die Bildung von Titanylhydroxid verläuft nach den folgenden Reaktionen:



und



[0051] Zur Erhöhung der Geschwindigkeit der thermischen Hydrolyse der Sulfatlösungen bei Atmosphärendruck und gleichzeitig dem Erhalt von pigmentartigen Produkten, werden Keimbildner oder Impfungsmittel zugegeben. Für gewöhnlich ist nur 1 % Keimbildner oder Impfungsmittel erforderlich. Die Zusammensetzung, die Reinheit und die physikalischen Eigenschaften von hydrolytisch ausgefälltem Titandioxid hängt zu einem großen Teil von den Bindungen, unter denen die Zersetzung stattfindet, wie der Zusammensetzung der eingesetzten Lösung, der Temperatur und der Dauer des Kochens, ab. In einem üblicherweise eingesetzten Verfahren können große Konzentrationsveränderungen der Lösung stattfinden, wenn das Hydrolysat gebildet wird, und ein äquivalenter Anteil Säure freigesetzt wird. Daher wird die Bildung von Titansäure unter völlig anderen Bedingungen zu Beginn und am Ende der Operation stattfinden.

[0052] Um diese Wirkung zu überwinden, wird eine titanreiche Lösung aus der Schlacke hergestellt, in ein Ausfällungsgefäß überführt und erwärmt, bis eine praktisch vollständige Hydrolyse stattgefunden hat. Vier Fünftel der Flüssigkeit werden dann entfernt. Zu dem verbleibenden einen Fünftel, das noch immer Ausfällungstemperatur hat, wird frische wertstoffhaltige Lösung bei einer solchen Rate zugegeben, daß eine praktisch konstante Konzentration an gelöstem Titan sichergestellt ist, bis das Gefäß gefüllt ist. Die Erwärmung wird über das Verfahren hinweg fortgesetzt. Die Zufuhr der Lösung wird dann unterbrochen und wiederum vier Fünftel der Flüssigkeit entfernt. Der Arbeitsvorgang wird so oft wie nötig wiederholt. Das obige Verfahren erfordert nur anfänglich die Einführung von Keimbildnern oder Impfungsmitteln, danach enthält das eine Fünftel genug Keimbildner und Impfungsmittel, daß die Hydrolysereaktion initiiert werden kann. Die Gesamtkreislaufzeit der Anwendung liegt zwischen 3 und 6 Stunden.

[0053] Das $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wird mittels Filtern durch ein Filtersystem entfernt. Das Hydrolysat wird dann entweder mit Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Wasser, Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um die Eigenschaften des Titanweiß zu verbessern. Verschmutzungen, die dem Produkt eine unerwünschte Farbe verleihen würden, werden aus dem Hydrolysat durch übermäßiges Waschen auf Spezialfiltern entfernt.

[0054] Die Eisen/Vanadium-Lösung kann mit einer 25%igen NH_3 -Lösung erwärmt, kristallisiert und filtriert werden, um das Eisen und Vanadium und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu gewinnen.

[0055] Der Hauptgrund für das Waschen des Hydrolysats ist die Neutralisierung der Flüssigkeit und die Verbesserung der Kristalleigenschaften. Konditioniermittel wie verdünnte Säuren und Zink- oder Aluminiumpulver

oder ein kraftvolles nicht metallisches Reduktionsmittel oder eine Phosphorsäure oder ein Alkalimetall können während dieser Waschstufe auch eingeführt werden, um die Bildung der Rutilstruktur während des Kalzinierungsverfahrens, das folgt, sicherzustellen.

[0056] Das gründlich gereinigte und gewaschene Hydrolysat, das durch die thermische Hydrolyse von Titan-salzlösungen erhalten wird, ist ein amorphes wässriges Oxid, das noch immer Verunreinigungen wie chemi-adsorbierte Säure enthalten wird. Überdies ist es zu feingemahlen und fast amorph, was für pigmentartiges TiO_2 nicht wünschenswert ist. Bei der Produktion von pigmentartigem TiO_2 ist demgemäß ein Kalzinierungsschritt notwendig, um das Wasser und die restliche Säure auszutreiben und gleichzeitig das Titandioxid in die kristalline Form mit der gewünschten Teilchengröße umzuwandeln. Zur selben Zeit werden die gewünschten Pigmenteigenschaften entwickelt.

[0057] Amorphes Titanoxid oder -hydroxid ($\text{TiO} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$), wie es aus der Sulfatlösung erhalten wird, wird zu der kryptokristallinen Modifikation von pigmentartigem TiO_2 durch Kalzinierung bei 950°C für 1 Stunde umgewandelt.

[0058] Das Mahlen, das Aussieben und die Pulverisierung des kalzinierten Produktes erzeugt das TiO_2 -Pigmentmaterial mit einer Reinheit von mehr als 99,9 %.

[0059] Die verschiedenen Lösungen, die in einem Testverfahren der Erfindung produziert wurden, wurden durch Anglo American Research Laboratories (Pty) Ltd auf die Gegenwart von Si, Ca, Ti, V und Fe analysiert, und die Ergebnisse davon werden in der Tabelle 1 nachstehend angegeben.

Tabelle 1 – Analyse der Lösungen durch ICP-OES

	Si mg/l	Ca mg/l	Ti mg/l	V mg/l	Fe mg/l
1	11	209	60498	2025	20952
2	4,4	98	8632	475	4943
3		51	178	18	186
4	14	354	12887	777	11914
5		80	1045	74	1151
8		151	4922	267	4077

Schlüssel für die obige Tabelle:

1. Lösung, die während der 1 : 1-Wasserextraktion des Kuchens in Schritt 2 erhalten wurde.
2. Die Filtratlösung, die nach der Hydrolyse in Schritt 4 erhalten wurde.
3. Die Filtratwaschlösung, die im Hydrolyseschritt 4 erhalten wurde, wenn das $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ durch Filtern entfernt und dann gewaschen wird.
4. Die filtrierte Lösung nach der Hydrolyse (Charge 1).
5. Die Filtratwaschlösung (Charge 1).
8. Die Filtratlösung nach der Hydrolyse (Charge 2).

[0060] Verschiedene Chargen TiO_2 , die in dem zuvor genannten Verfahren erhalten wurden, wurden zur Bestimmung der optimalen Kalzinierungsparameter analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse werden in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2 – Analyse von TiO₂

	TiO ₂ %	Fe µg/g	S µg/g	V µg/g
6	99,9	413	1969	176
7	97,4	234	18817	26
9	99,9	525	446	198
10	81,3	546	65126	205

Schlüssel zu Tabelle 2:

- 6. TiO₂, kalziniert für 1 Stunde.
- 7. TiO₂, kalziniert für ½ Stunden.
- 9. TiO₂, kalziniert für 2 Stunden.
- 10. TiO₂, unterlag keiner Kalzinierung.

[0061] Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß zumindest 1 Stunden für den Erhalt von 99,9%igem TiO₂ erforderlich ist. Zur Verringerung des Anteils von S (in Form von SO₃) sind jedoch 2 Stunden Kalzinierungsoperation als optimal befunden worden.

[0062] Aus den obigen Ergebnissen ist ersichtlich, daß es möglich ist, pigmentartiges Titandioxid mit einer Reinheit von 99,9 % oder mehr ohne die Durchführung eines zusätzlichen Reinigungsverfahrens zu erhalten.

[0063] Da das Verfahren Titandioxid produzieren kann, das extrem rein ist, stellt es ein ideales Mittel zur Gewinnung von Titandioxid aus Schlacke oder anderen Titandioxid enthaltenden Materialien zur Produktion von weißem Pigment oder Titanmetall bereit, die wertvolle Produkte in der Industrie sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Titandioxid aus einem Ausgangsmaterial, das 22 bis 32 Gew.-% Titandioxid enthält, umfassend die Schritte:

- a) Mahlen des Titandioxid-tragenden Materials zur Bildung eines partikulären rohen Eintragsmaterials;
- b) Kontaktieren des partikulären rohen Eintragsmaterials mit einer vorbestimmten Menge an Schwefelsäure in einem Reaktionsgefäß und Einführen eines Gases, bestehend aus vorerhitzter Luft in das Reaktionsgefäß, um die Temperatur in dem Reaktionsgefäß auf eine vorbestimmte Temperatur anzuheben, bei welcher eine Reaktion stattfindet, um ein Kuchenmaterial, enthaltend Titanylsulfat, zu bilden;
- c) Kontaktieren des Kuchenmaterials mit einer ausreichenden Menge Wasser und gegebenenfalls zurückgewonnener Prozeßsäure, um das Kuchenmaterial, das Titanylsulfat enthält, aufzulösen;
- d) Filtern der resultierenden Suspension und Auffangen der Titanylsulfat enthaltenden Lösung;
- e) Hydrolysieren der Titanylsulfat enthaltenden Lösung durch Kontaktieren der Lösung mit Wasser, das zuvor mit einer angemessenen Menge an Rutil versetzt und erhitzt worden ist, oder eines Teils der zuvor hydrolysierten Lösung, enthaltend hydratisiertes Titandioxid und Erhitzen der Lösung auf den Siedepunkt, um hydratisiertes Titandioxid auszufällen;
- f) Waschen des Hydrolysats mit einer Ammoniumlösung, um verbleibendes Sulfat als Ammoniumsulfate zu entfernen, gefolgt vom Abfiltrieren des hydratisierten Titandioxids; oder
- g) Filtern des Hydrolysats, gefolgt von Waschen mit Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Wasser, Phosphorsäure und/oder verdünnter Schwefelsäure; und
- h) Kalzinieren des Hydrolysats, um verbleibende Säure und Kristallisationswasser auszutreiben, um Titandioxid zu produzieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Schlacke in Schritt a) gemahlen wird, um ein partikuläres Material zu bilden, in welchem zumindest 80 % der Partikel durch ein 45 Mikrometer Sieb hindurch gehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin die Umsetzung der Schwefelsäurelösung und des partikulären Eintragsmaterials in Schritt b) in einem Fusionsreaktor stattfindet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin kalte Luft durch das Kuchenmaterial geblasen wird,

nachdem die Umsetzung beendet ist, um einen porösen Kuchen zu bilden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin die kalte Luft für etwa 4 Stunden durch das Kuchenmaterial geblasen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, worin der poröse Kuchen zum Reifen stehengelassen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin der poröse Kuchen zum Reifen für etwa 8 Stunden stehengelassen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin in Schritt c) Luft zusammen mit dem Wasser und gegebenenfalls zurückgewonnener Prozeßsäure eingeführt wird, um Mittels Bewegung die Auflösung des Kuchens zu unterstützen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die Luft zur Kontrolle der Reaktionstemperatur kalte Luft ist, um eine vorzeitige Kristallisation von TiO_2 zu verhindern.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Reaktionstemperatur unter etwa 85°C gehalten wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, worin die Reaktionstemperatur unter etwa 75°C gehalten wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, worin, nachdem die gewünschte Menge Wasser eingeführt worden ist, Luft und mechanische Bewegung eingesetzt wird, um den Kuchen zu einer homogenen Suspension aufzubrechen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin der Hydrolyseschritt e) ohne vorherige Kristallisation und ohne daß ein Vakuumkonzentrationsschritt stattgefunden hat, durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, worin das in Schritt h) erzeugte Titan weiter gereinigt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, worin die zusätzliche Reinigung die Schritte:

i) Brikettierung oder Pelletisierung des Titandioxids und Unterziehen des Titandioxids einem Chlorierungsschritt, um gasförmiges TiCl_4 zu produzieren;

j) Kondensieren des gasförmigen TiCl_4 , um flüssiges rohes TiCl_4 zu produzieren;

k) Destillieren des flüssigen rohen TiCl_4 zur Herstellung einer im wesentlichen reinen TiCl_4 -Flüssigkeit; und entweder

l) Vergasen der reinen TiCl_4 -Flüssigkeit, um gasförmiges TiCl_4 herzustellen und Oxidieren des gasförmigen TiCl_4 zur Herstellung eines Titandioxid-Pigments, oder

m) Behandeln der reinen TiCl_4 -Flüssigkeit in einem herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan umfaßt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

