

Винахід відноситься до виробництва пігментного двоокису титану рутильної модифікації, який може бути використаний в лакофарбній та інших галузях промисловості.

Для покращення фізико-технічних показників пігменту рутильної модифікації на стадії сольової обробки до відмитого гідратованного двоокису титану додаються різні неорганічні речовини і, частіше всього, сполуки калію, цинку, фосфору і рутильні зародки [1,2].

В деяких патентах [3,4] для покращення якості пігменту рутильної модифікації пропонується сполуки цинку на сольовій обробці замінити на сполуки алюмінію.

Так, в проєкті виробництва пігменту рутильної модифікації в ДАК "Титан", закладена слідуюча технологія солеобробки [5]. Реактор солеобробки заповнюється сірчаною кислотою суспензією гідратованного двоокису титану з масовою концентрацією $260-280 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ на $1/3$ об'єму. Потім туди із мірників зливається розчин їдкого калію, вміщуючий $60-65 \text{ г/дм}^3 \text{ K}_2\text{O}$, в кількості $0,3 \pm 0,02\% \text{ K}_2\text{O}$ до TiO_2 ; розчин сірчаною кислотою магнезії вміщуючий $40-45 \text{ г/дм}^3 \text{ MgO}$ в кількості $0,2 \pm 0,02\% \text{ MgO}$ до TiO_2 ; суспензія гідроокису алюмінію, вміщуюча $100-120 \text{ г/дм}^3 \text{ Al(OH)}_3$ в кількості $0,5 \pm 0,05\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ до TiO_2 ; рутильні зародки в кількості $2,0 \pm 0,1\%$ по TiO_2 .

При низькому вмісті фосфору в титановміщуючій сировині (менше $0,05\%$ в перерахунку на P_2O_5 від TiO_2), в сірчаною кислоту суспензію гідратованного двоокису титану разом з сполуками калію і магнезії вносять фосфорну кислоту з масовою концентрацією $90-100 \text{ г/дм}^3$ в кількості $0,05 \div 0,1\% \text{ P}_2\text{O}_5$ від TiO_2 . Після завантаження сполук в реактор сольової обробки, останній заповнюється сірчаною кислотою суспензією гідратованного двоокису титану до об'єму 24 м^3 , яка перемішується $30-45$ хвилин до вирівнювання концентрації по всьому об'єму. Потім суспензія подається на барабанний вакуум-фільтр, після якого фільтрована паста подається в прокалочну піч для прокалювання. Гідратований двоокис титану, який має слабвиражену структуру анатазу, під дією високої температури, рутильних зародків і добавок, перетворюється в пігментний двоокис титану рутильної модифікації.

Цей спосіб є прототипом.

Недоліком способу солеобробки по прототипу є те, що рутильні зародки, які мають солянокисле середовище і пептизовані частинки рутилу [2,4], при введенні в сірчаною кислоту суспензію гідратованного двоокису титану коагулюють і тим самим зменшують кількість центрів рутілізації при прокалюванні обробленої солями пасту, що в результаті призводить до погіршення якості пігменту рутильної модифікації.

Для відмивання гідратованного двоокису титану від хромоформних домішок в виробництві використовується шестистадійна репульпація в хімоочищеній воді і фільтрація суспензії, при цьому після другої стадії репульпації проводиться обробка "відбілювання", яке заключається в тому, що суспензію вміщуючу $\sim 300 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$, в реакторі піддають обробці $5-10\%$ -ю чистою сірчаною кислотою (акмуляторною) з подачею цинку у вигляді порошку або гранул в кількості $\sim 0,5\%$ (в перерахунку на TiO_2), нагрівають до $85-95^\circ\text{C}$ і витримують при цій температурі до переходу частини титану ($\sim 0,5 \text{ г/дм}^3$) в розчин у вигляді $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. При цьому частинки гідратованного двоокису титану дезагрегуються, з поверхні частинок відновлюються, та перетворюються в розчин хромоформні домішки заліза, хрому, ванадію і інші [1]. На наступних стадіях фільтрації і репульпації проходить відмивання гідратованного двоокису титану від домішок. Відмитий гідратований двоокис титану піддається сольовій обробці. Можна було очікувати, що при введенні рутильних зародків на стадії "відбілювання" і наступних стадіях репульпації і фільтрації частинки рутильних зародків будуть більш ефективно змішані з гідратованим двоокисом титану і це повинно дати покращення фізико-технічних показників пігменту рутильної модифікації. При цьому на солеобробку даються вищезгадані по прототипу сполуки, за виключенням рутильних зародків.

Нижче наведені приклади по способу прототипа і запропонованому способі.

1. Приклад по прототипу.

В діючому виробництві відбирають суспензію гідратованного двоокису титану з концентрацією $300 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ за 20 хвилин до закінчення "відбілювання" з температурою $+85^\circ\text{C}$ і розподіляють на чотири частини по 250 см^3 .

Першу частину суспензії витримують 20 хвилин при температурі $+85^\circ\text{C}$, потім охолоджують до $+65^\circ\text{C}$ і відфільтровують на воронці Бюхнера. Отриману пасту репульпують хімоочищеною водою до концентрації $200 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$, перемішують і відфільтровують на воронці Бюхнера. Отриману пасту знову репульпують в хімоочищеній воді до концентрації $200 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$, перемішують і відфільтровують на воронці Бюхнера. Отриману пасту знову репульпують хімоочищеною водою до концентрації $280 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$. Отримуємо 268 см^3 суспензії, в якій міститься 75 г TiO_2 , потім при перемішуванні, додають розчин їдкого калію, який містить $61 \text{ г/дм}^3 \text{ K}_2\text{O}$, в кількості $3,7 \text{ см}^3$, що відповідає $0,3\% \text{ K}_2\text{O}$ до TiO_2 ; потім додають розчин сульфату магнезії, який містить $40 \text{ г/дм}^3 \text{ MgO}$ в кількості $3,7 \text{ см}^3$, що відповідає $0,2\% \text{ MgO}$ до TiO_2 ; потім додають суспензію гідроокису алюмінію, який містить $110 \text{ г/дм}^3 \text{ Al(OH)}_3$, в кількості $5,2 \text{ см}^3$, що відповідає $0,5\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ до TiO_2 ; потім додають цехові рутильні зародки, отримані по технології [2,4], з концентрацією $50 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ в кількості 30 см^3 , що відповідає $2\% \text{ TiO}_2$ в зародках до TiO_2 в суспензії.

Фосфорну кислоту не подають на солеобробку, оскільки в використовуваній титановмісній сировині P_2O_5 до TiO_2 більше $0,05\%$. Після введення всіх добавок, суспензію перемішують 30 хвилин, відфільтровують на воронці Бюхнера, отриману пасту прокалюють в муфельній печі при $+950^\circ\text{C}$, доки не доведуть рутил в пігменті до 97% . Прокалену пробу перетирають і визначають показники якості по ГОСТ 9808-84.

Фотохімічну активність визначають після поверхневої обробки пігменту. Для цього продукт після прокалки розминають мокрим методом, потім додають рідке скло в кількості $0,8\% \text{ SiO}_2$ до TiO_2 і $2\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ у вигляді розчинів сульфату алюмінію і алюмінату натрію. При взаємодії зазначених реагентів поверхня пігменту покривається гідроокисними сполуками кремнію і алюмінію.

Оброблений пігмент відфільтровують, промивають хімоочищеною водою від водорозчинних солей, висушують і проводять мікророзмол. Фотохімічну активність визначають по зміні повної кольорової розбіжності де до і після опромінення ультрафіолетовим промінням суміші пігменту з гліцирином [4,6].

Отримані дані приводяться в таблиці 1.

2. Приклад по запропонованому способу.

До другої частини суспензії після "відбілювання", яка містить 75 г в 250 см^3 , при $+85^\circ\text{C}$ додають цехові рутильні зародки, отримані по технології [2,4], з концентрацією $50 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ в кількості 30 см^3 , що відповідає $2\% \text{ TiO}_2$ в рутильних зародках до TiO_2 в суспензії. Витримують 20 хвилин при температурі $+85^\circ\text{C}$ і перемішуванні, потім доводять до готового пігменту, як описано в прикладі 1, тільки на солеобробку не подають рутильні зародки.

Отримані дані приводяться в таблиці 1.

3. Приклад по пропонуємому способу.

До третьої частини суспензії після "відбілювання", яка містить 75г TiO_2 в 250см^3 , при $+85^\circ\text{C}$ добавляють цехові рутильні зародки, отримані по технології [2,4], з концентрацією 50 г/дм³ в кількості 15см³, що відповідає 1% TiO_2 в рутильних зародках до TiO_2 в суспензії. Потім доводять до готового пігменту, як описано в прикладі 2.

Отримані дані приводяться в таблиці 1.

4. Приклад по пропонуємому способу.

Приклад 4 виконують як описано в прикладі 2, тільки на сольову обробку додатково вводять фосфорну кислоту з концентрацією 100 г/дм³ H_3PO_4 в кількості 0,52 см³, що відповідає 0,05% P_2O_5 до TiO_2 і далі доводять до готового пігменту, як описано в прикладі 2.

Отримані дані приводяться в таблиці 1.

Таблиця 1

Показники якості пігменту по прототипу і пропонуємому способу

№ п/п	Показники пігменту	По прототипу приклад 1	Пропонуємий спосіб		
			приклад 2	приклад 3	приклад 4
1	2	3	4	5	6
1.	Вмісність рутилу, %	97	97	97	97
2.	Час прокалювання при $+950^\circ\text{C}$, хв.	105	80	95	100
3.	Білизна, ум. од.	96,0	96,6	96,5	96,5
4.	Розбілююча властивість, ум. од.	1790	1880	1890	1910
5.	Укривистість, г/м ²	35	30	32	30
6.	Залишок на ситі, 0045, %	0,01	0,005	0,005	0,005
7.	Фотохімічна активність, ΔE	0,8	0,5	0,5	0,6

Як видно із таблиці 1, для досягнення ступені рутилізації 97% по пропонуємому способу, зменшується час прокалювання, не дивлячись на зменшення дози рутильних зародків (приклад 3) і введення фосфорної кислоти (приклад 4), котра являється сильним антирутилізатором [6]. По пропонуємому способу також покращуються інші показники якості пігменту, таблиця 1.

Введення рутильних зародків не на сольову обробку, як це пропонується по прототипу, а на більш ранній стадії "відбілювання", стимулює кращий розподіл зародкових частинок рутилу в пасті гідратованного двоокису титану, що призведе до покращення рутилізації і інших показників пігменту.

Пропонуєма солеобробка з подачею рутильних зародків на "відбілювання" була випробувана в діючому цеху ДАК "Титан". Всього було нароблено 936т пігменту марки Р-02 по ГОСТ 9808-84. Якісні показники отриманого пігменту перевершують норми для Р-02, таблиця 2.

Показники пігменту марки Р-02 ГОСТ 9808-84, отриманого в цеху ДАК "Титан" по пропонуємому способу

Таблиця 2

№п/п	Найменування показників	Норма	Результат випробувань, партії
1	2	3	4
1.	1 .Масова доля двоокису титану, % не менше	93	93,7
2.	Масова доля рутильної форми, % не менше	95	98
3.	Масова доля літучих речовин, % не більше	0,5	0,22
4.	Масова доля речовин, розчинних у воді, % не більше	0,3	0,24
5.	pH водної суспензії	6,5-8,0	7,3
6.	Залишок на ситі з сіткою 0045, %	0,03	0,005
7.	Розбілююча властивість, ум. од., не менше	1700	1894
8.	Укривистість, г/м ² , не більше	40	29
9.	Диспергування, мкм, не більше	15	13
10.	Білизна, ум. од., не менше	95	96,2
11.	Фотохімічна активність, ΔE	1,2	0,58

Література:

- Бсленькій Е.Ф., Ріскін І.В. "Хімія і технологія пігментів", видавництво "Хімія", Л., 1974.
- Горощенко Я.Г., "Хімія титану", "Наукова думка", Київ, 1972.
- Французький патент, 1273440, 31.01.1962.
- Патент ФРН, 1211348, 26.08.1961.
- Проект титанового цеху №3, архів ДАК "Титан".
- Горощенко Я.Г., "Хімія титану", "Наукова думка", Київ, 1970.