

Изобретение относится к химической и лакокрасочной промышленности, в частности, к производству пигментного диоксида титана рутильной модификации, используемого для изготовления паст и эмалей специального назначения.

Известен способ получения диоксида титана [а.з. Японии № 62-18625 от 14.09.79, опубл. 23.04.87, кл. С 01 С 23/07] парофаз-ной реакцией водяного пара, разбавленного инертным газом, и тетрахлорида титана, разбавленного инертным газом, при температуре не менее 400°C. Концентрация водяного пара в смеси с инертным газом 0,6-12 об.%, а тетрахлорида титана - 0,1-7 об.%.

Продукт, получаемый известным способом, характеризуется невысокими пигментными свойствами, а именно низкой атмосферостойкостью и белизной, высокими показателями маслосъемности и укрывистости.

Низкие пигментные свойства обусловлены тем, что при реализации известного способа с указанными концентрациями компонентов в реакционной зоне образуется диоксид титана, характеризующийся низкой дисперсностью, высоким содержанием примеси хлорионов за счет образования оксихлоридов титана и высоким содержанием анатазной модификации.

Низкая дисперсность получаемого диоксида титана обуславливает высокие показатели маслосъемности и укрывистости. Большое количество примеси хлор-ионов отрицательно сказывается на белизне, а высокое содержание анатазной модификации приводит к снижению атмосферостойкости, повышению коэффициента фотохимической активности.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому техническому результату к заявляемому является способ получения диоксида титана [Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л., Химия, 1974, с. 152-153] путем сжигания предварительно нагретых паров тетрахлорида титана и воды в присутствии инертного газа в реакционной зоне при температуре 900-1100°C. Пары воды подают в реакционную зону с избытком в 10-15%, а пары тетрахлорида титана разбавляют инертным газом, например, азотом, в отношении 6-12 объемов H_2 на объем $TiCl_4$.

Получаемый известным способом продукт имеет низкое качество, т.е. высокие показатели маслосъемности и укрывистости, низкую белизну и атмосферостойкость пигмента, что обусловлено низкой дисперсностью, высоким содержанием примеси хлор-ионов и диоксида титана анатазной модификации. Это объясняется тем, что в реакционной зоне создаются условия, способствующие образованию оксихлоридов титана, загрязняющих диоксид титана примесями хлор-ионов, что снижает белизну получаемого пигмента. Избыток паров воды в 10—15% и 6-12-кратное разбавление тетрахлорида титана инертным газом не обеспечивает высокой дисперсности получаемого диоксида титана, что обуславливает высокие показатели маслосъемности и укрывистости пигмента. Кроме того, структурный анализ получаемого продукта показал наличие в нем диоксида титана анатазной модификации в количестве до 5%, что обуславливает недостаточно высокую атмосферостойкость получаемого пигмента. Способ характеризуется также низкой производительностью за счет 6-12-кратного разбавления тетрахлорида титана инертным газом, что обуславливает также повышение тепловой нагрузки на систему регенерации отходящих газов за счет увеличения их объема.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствовать способ получения пигментного диоксида титана, в котором путем изменения режимов обеспечивается повышение дисперсности получаемого продукта и за счет этого достигается снижение показателей маслосъемности и укрывистости; обеспечивается снижение содержания примеси хлор-ионов и за счет этого достигается повышение белизны пигмента, а также обеспечивается повышение содержания в получаемом продукте диоксида титана рутильной модификации и за счет этого достигается повышение атмосферостойкости.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения пигментного диоксида титана путем сжигания в реакционной зоне при температуре 900-1100°C предварительно нагретых паров тетрахлорида титана и воды в присутствии инертного газа, согласно предлагаемому изобретению, пары тетрахлорида титана, воды и инертный газ подают в реакционную зону в соотношении 1:2,2:2=1:3:3, а полученный продукт выдерживают в реакционной зоне 6-8 секунд.

Причинно-следственная связь между совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения и достигаемым техническим результатом заключается в следующем.

Подача предварительно нагретых паров тетрахлорида титана, воды и инертного газа в заявляемом соотношении в реакционную зону и последующая выдержка полученного в результате сжигания при температуре 900-1100°C продукта в реакционной зоне в течение 6-8 секунд обеспечивают получение пигментного диоксида титана высокой белизны за счет снижения содержания в нем примеси хлор-ионов, с низкими показателями маслосъемности и укрывистости за счет повышения дисперсности продукта, и с высокой атмосферостойкостью за счет повышения содержания диоксида титана рутильной модификации.

Заявляемое соотношение паров тетрахлорида титана, воды и инертного газа обеспечивает повышение дисперсности получаемого продукта, повышение содержания рутильной модификации и снижение содержания примеси хлор-ионов за счет исключения образования оксихлоридов титана.

Время выдержки получаемого диоксида титана в реакционной зоне в течение 6-8 секунд является необходимым и достаточным условием для полного протекания реакции между компонентами в реакционной зоне, что обеспечивает снижение содержания примеси хлор-ионов в получаемом продукте. Кроме того, заявляемое время выдержки получаемого диоксида титана в реакционной зоне обеспечивает полную его утилизацию.

Таким образом, новые режимы реализации способа, а именно: подача паров тетрахлорида титана, воды и инертного газа в реакционную зону в соотношении 1:2,2:2=1:3:3 и выдержка получаемого продукта в реакционной зоне в течение 6-8 секунд обеспечивают получение пигментного диоксида титана высокой белизны за счет снижения содержания примеси хлор-ионов, с низкими показателями маслосъемности и укрывистости за счет повышения дисперсности продукта, и с высокой атмосферостойкостью за счет повышения содержания диоксида титана рутильной модификации.

Заявляемые режимы реализации способа установлены экспериментально.

Уменьшение количества воды и инертного газа по сравнению с заявляемым приводит к повышению

содержания примеси хлор-ионов, что обуславливает ухудшение белизны получаемого продукта. Кроме того, в этом случае снижается дисперсность получаемого диоксида титана, что обуславливает высокие показатели маслосъемкости и укрывистости пигмента.

При увеличении количества воды и инертного газа по сравнению с заявляемым в получаемом продукте снижается количество диоксида титана рутильной модификации, что приводит к снижению атмосферостойкости.

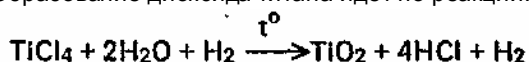
Выдержка получаемого продукта в реакционной зоне в течение менее 6 секунд является недостаточной, так как в этом случае реакция между компонентами проходит не полностью, что приводит к повышению содержания примеси хлор-ионов в получаемом продукте. Следовательно, ухудшается показатель белизны пигмента. Кроме того, в получаемом продукте за счет неполной рутилизации присутствует диоксид титана анатазной модификации, что обуславливает снижение атмосферостойкости пигмента.

Увеличение времени выдержки получаемого продукта в реакционной зоне по сравнению с заявляемым нецелесообразно, т.к. в этом случае улучшение пигментных свойств получаемого диоксида не наблюдается, а производительность процесса снижается.

Заявляемый способ осуществляют следующим образом.

Пары тетрахлорида титана, воды и инертный газ, (например, азот) после предварительного нагрева в перегревателях подают в заявляемом соотношении в реакционный аппарат на сжигание в факеле природного газа, подаваемого в реакционный аппарат через горелку. В реакционной зоне поддерживают температуру 900-1100°C.

Образование диоксида титана идет по реакции:



Полученный продукт выдерживают в реакционной зоне 6-8 секунд, после чего проводят операцию выделения пигментного диоксида титана из пылегазовой смеси с помощью системы пылевых камер и рукавного фильтра. Уловленный диоксид титана направляют на затаривание, а отходящие газы направляют в абсорбционные колонны для улавливания хлористого водорода и санитарную очистку известковым молоком.

Заявляемые режимы реализации способа получения пигментного диоксида титана были установлены экспериментально при испытаниях заявляемого способа, заявляемых режимов реализации способа и способа по прототипу.

При этом пары очищенного тетрахлорида титана, дистиллированной воды и инертный газ (азот) предварительно нагревали до 800°C. В реакционной зоне поддерживали температуру 1000°C. Соотношение компонентов, подаваемых в реакционную зону, изменяли от 1:2:1,5= 1:3,5:3,5 (см. опыты № 1-5), а время выдержки получаемого продукта в реакционной зоне изменяли от 5 до 9 секунд (см. опыты № 3, 6-9).

Полученный пигментный диоксид титана исследовали на содержание рутильной и анатазной модификаций диоксида титана, на содержание примеси хлор-ионов, определяли дисперсность полученного диоксида титана, а также его белизну, маслосъемкость, укрывистость и атмосферостойкость.

Исследование структуры пигментного диоксида титана проводили методом структурного анализа на рентгеновском аппарате типа УРС-70.

Содержание примеси хлор-ионов определяли титриметрическим методом.

Дисперсность получаемого диоксида титана определяли по содержанию частиц размером менее 1 мк по известной методике.

Белизну получаемого диоксида титана определяли на электронном компараторе цвета. Абсолютная белизна имеет показатель 100.

Маслосъемкость (г/100 г пигмента) опре-

деляли в соответствии с методикой по ОСТ 10086-39, М.И.З.

Укрывистость (г/м²) получаемого диоксида титана определяли по ГОСТ 8784-58 на стеклянной пластинке.

Атмосферостойкость пигмента определяли по коэффициенту фотохимической активности, снижение которого указывает на повышение атмосферостойкости.

Был также осуществлен способ по про-

тотипу, согласно которому пары тетрахлорида титана, воды и инертный газ (азот) предварительно нагревали до температуры 800°C и подавали в реакционную зону на сжигание в соотношении 1:2,1:9. Температуру-

ру в реакционной зоне поддерживали на уровне 1000°C (см. опыт. № 10).

Результаты опытов представлены в таблице.

Из таблицы видно, что заявляемые режимы являются оптимальными условиями проведения процесса:

- соотношение паров тетрахлорида титана, воды и инертного газа 1:2,2:2-1:3:3;

- время выдержки получаемого диоксида титана в реакционной зоне 6-8 сек (см. опыты № 2-4, 7, 8).

При этих режимах получают пигментный диоксид титана с содержанием рутильной модификации 98,0-100,0%, что обуславливает высокую атмосферостойкость пигмента (0,48-0,52), с низким содержанием примеси хлор-ионов (0,01-0,03 вес.%), и, как следствие, с высокими показателями белизны (97,5-100), а также высокой дисперсности (94-97,5% частиц с размером менее 1 мк), что обуславливает низкие показатели маслосъемкости и укрывистости (соответственно 28,0-35,0 г/100 г пигмента и 30,0-33,0 г/м²).

Снижение количества паров воды и инертного газа ниже заявляемого (см. опыт № 1) приводит к повышению содержания примеси хлор-ионов и к снижению дисперсности получаемого пигментного диоксида титана, вследствие чего снижается показатель белизны и увеличиваются показатели маслосъемкости и укрывистости.

При увеличении количества паров воды и инертного газа выше заявляемого снижается содержание рутильной модификации, что приводит к снижению атмосферостойкости пигмента (см. опыт № 5).

Снижение времени выдержки получаемого диоксида титана в реакционной зоне по сравнению с

заявляемым приводит к повышению содержания примеси хлор-ионов, что обуславливает снижение белизны. Кроме того, снижается содержание рутильной модификации, и, следовательно, снижается атмосферостойкость пигмента (см. опыт № 6).

Выдержка получаемого диоксида титана в реакционной зоне в течение времени, выше заявляемого, нецелесообразна, так как в этом случае дальнейшее улучшение пигментных свойств диоксида титана не наблюдается, а производительность процесса снижается (см. опыт № 9).

Пигментный диоксид титана, полученный согласно способу по прототипу, характеризуется наличием 5% анатазной модификации, что обуславливает низкую атмосферостойкость пигмента (коэффициент фотохимической активности 0,57), высоким содержанием примеси хлор-иона (0,06 вес.%), что обуславливает низкую белизну пигмента (96,0), и низкой дисперсностью, следовательно, высокими показателями маслосмекости и укрывистости (см. опыт № 10). Кроме того, известный способ характеризуется низкой производительностью за счет большого разбавления тетрахлорида титана инертным газом, что обуславливает также повышение тепловой нагрузки на систему регенерации за счет увеличения объема отходящих газов, направляемых на регенерацию для улавливания хлористого водорода.

№ п/п	Соотноше- ние паров TiCl ₄ , воды и инертно- го газа	Время вы- держки TiO ₂ в реак- ционной зо- не, с	Содержа- ние приме- си хлор-иона в TiO ₂ , вес. %	Дисперс- ность (со- держание частиц раз- мером <1 мк) %	Маслоем- кость, г/100 г пиг- мента	Укрыви- стость, г/м ²	Белизна	Атмосферо- стойкость (коэффици- ент фотохи- мической активности), усл. ед.	Содержа- ние анатаз- ной модифика- ции, %	Содержа- ние рутиль- ной модифика- ции, %
1	1:2:1,5	7	0,06	88,0	56,0	38,5	96,0	0,50	0,0	100,0
2	1:2,2:2	7	0,03	94,0	35,0	33,0	97,5	0,50	0,0	100,0
3	1:2,6:2,5	7	0,02	96,5	31,0	31,0	99,5	0,48	0,0	100,0
4	1:3:3	7	0,01	97,5	28,0	30,0	100,0	0,52	2,0	98,0
5	1:3,5:3,5	7	0,01	98,5	26,5	28,5	100,0	0,58	6,0	94,0
6	1:2,6:2,5	5	0,04	94,0	30,0	32,0	97,0	0,56	4,5	95,5
7	1:2,6:2,5	6	0,03	96,0	29,0	31,5	99,5	0,52	2,0	98,0
8	1:2,6:2,5	8	0,02	96,5	29,0	30,5	100,0	0,48	0,0	100,0
9	1:2,6:2,5	9	0,01	96,0	30,5	32,0	100,0	0,5	0,0	100,0
10	1:2,1:9	—	0,06	93,0	45,0	36,0	96,0	0,57	5,0	95,0