



Warszawa, dnia 15 lutego 1952 r.

C019 23/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34660

Kl. ~~121~~, 39

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik 12 n 43/60
(Praga, Czechoslovakia)

Sposób otrzymywania dwutlenku tytanu w postaci krystalicznego rutylu

Udzielono z mocą od dnia 23 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 26 lutego 1942 r. (Niemcy)

Jest rzeczą znaną, że przez hydrolizę roztworu siarczanu tytanu otrzymuje się dwutlenek tytanu w postaci krystalicznej zwanej anatazem.

Dwutlenek tytanu w tej postaci nie posiada jednak tych znakomych właściwości pigmentu pod względem siły krycia, zdolności barwienia oraz odporności na działania atmosferyczne, jakie posiada dwutlenek tytanu w postaci krystalicznej zwanej rutylem.

Aby otrzymywać dwutlenek tytanu w postaci rutylu, używa się dwóch metod technicznych. Według pierwszego z tych sposobów używa się, jako materiału wyjściowego, roztworu siarczanu tytanu, otrzymywanego przez rozpuszczenie rud tytanowych (ilmenitu) za pomocą kwasu siarkowego. Ten surowy roztwór siarczanu tytanu poddaje się przy ogrzewaniu hydrolizie za pomocą zasad albo zarodników TiO_2 , przez co wydziela się wodorotlenek tytanu w postaci anatazu. Wodorotlenek ten suszy się i wypala, przy czym temperatura przemiany anatazu na

rutyl (915°C) musi być znacznie przekroczona, aby uzyskać przemianę całkowitą.

Trudność tego sposobu polega na tym, że TiO_2 w temperaturach ponad 1000°C łatwo przemienia się na tlenki niższego rzędu, które zabarwiają pigment.

Według drugiej metody stosuje się chlorek tytanu, który podczas hydrolizy w wodnym roztworze tworzy bezpośrednio osad w postaci rutylowej. Do wypalania wystarczy wtedy temperatura około 800°C , która nie wywołuje zabarwienia kryształów.

Wytwarzanie chlorku tytanu przez traktowanie rudy tytanowej chlorem w temperaturze żarzenia i następnej frakcyjnej destylacji TiCl_4 i TiCl_3 należy do najtrudniejszych metod technicznych.

Obydwie metody przedstawiają przeto wielkie trudności, z powodu czego w praktyce wytwarza się prawie wyłącznie anataz.

Stwierdzono, że można również z roztworów siarczanu tytanu otrzymywać dwutlenek tytanu całkowicie lub w przeważnej części w postaci rutylu przez wytrącenie tytanu w postaci związku kompleksowego, który następnie oddziela się, rozpuszcza w wodzie i poddaje właściwej hydrolizie.

Sposób według wynalazku polega na zadaniu roztworu siarczanu tytanu chlorkiem amonu lub potasu i następnym przepuszczaniu przez ten roztwór w stosunkowo niskiej temperaturze chlorowodoru, przy czym wytrąca się sól kompleksowa chloro-tytanianu amonu lub potasu którą odsąca się, rozpuszcza ponownie w wodzie i w zwykły sposób poddaje hydrolizie. Hydrolizę przeprowadza się albo przez słabe alkalizowanie roztworu soli kompleksowej albo przez zaszczepienie roztworu za pomocą zarodników TiO_2 , które otrzymuje się przez wytrącanie z roztworu soli tytanu za pomocą słabych zasad jego związku kompleksowego.

Przykład. 1000 litrów roztworu, otrzymanego w zwykły sposób przez rozpuszczenie np. ilmenitu za pomocą kwasu siarkowego i zawierającego w litrze 200 g TiO_2 , 450 g H_2SO_4 , 39 g FeO , ochładza się do temperatury od $-5^{\circ}C$ do $-10^{\circ}C$ i nasycza chlorowodorem, przy czym do zupełnego nasycenia zużywa się około 300 kg gazowego HCl . Wytrącony przy tym krystaliczny chlorek żelaza $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ w ilości 75 kg (wynoszącej około 75% całej zawartości żelaza) odsąca się, przy czym w roztworze macierzystym pozostaje tylko 12 g FeO w litrze. Do tego oczyszczonego roztworu wprowadza się 268 kg chlorku amonu ($1 TiO_2 : 2 NH_4Cl$) i po oziębieniu do temperatury poniżej $0^{\circ}C$ przepuszcza się dalej chlorowódor gazowy w ilości 70 kg. Wytrąca się żółty, krystaliczny związek kompleksowy, który odsąca się przy stałym chłodzeniu, płucze stężonym kwasem solnym, zawierającym dodatek małej ilości chlorku amonu, aż do zniknięcia w popłuczynach reakcji na kwas siarkowy. Otrzymuje się 722 kg związku kompleksowego, co wynosi 97% ilości teoretycznej obliczonej na zawartość tytanu. Pozostały roztwór macierzysty zawiera 6 kg TiO_2 , 450 kg H_2SO_4 , 12 kg FeO , 285 kg HCl i 8 kg NH_4Cl . Z tego roztworu macierzystego można odzyskiwać HCl lub H_2SO_4 .

Odsączony związek kompleksowy tytanu rozpuszcza się w 2200 l wody, otrzymany roztwór ogrzewa do wrzenia, zobojętnia za pomocą amo-

niaku albo sody do reakcji prawie obojętnej, albo też dodaje się zarodników.

W celu wytwarzania roztworu zarodników rozpuszcza się około 200 g uzyskanego związku kompleksowego w wodzie tak, aby zawartość TiO_2 w litrze wynosiła około 50 g. Roztwór zobojętnia się przy pomocy zasad, ogrzewa do temperatury $80^{\circ}C$ i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu pół godziny otrzymując roztwór zarodnikowy.

W celu strącenia przy pomocy zarodników postępuje się w ten sposób, że do powyżej podanej, do połowy rozcieńczonej ilości chlorotytanianu amonu dodaje się 50 litrów roztworu zarodnikowego i ogrzewa następnie do temperatury $80 - 90^{\circ}C$, po czym w przeciągu 1 — 2 godzin wytrąca się łatwo odsączalny TiO_2 , jako posiadający już postać rutylu wodorotlenek. Osad suszy się i praży w temperaturze $800^{\circ}C$.

Otrzymuje się około 190 kg dwutlenku tytanu, co stanowi 95% ilości teoretycznej.

Zamiast chlorku amonu można używać również KCl w równoważnej ilości, przez co uzyskuje się kompleksowy chlorotytanian potasu, który można tak samo przerobić jak sól kompleksową amonu.

W celu uzyskania bardzo czystego związku kompleksowego wytrącenie za pomocą HCl , jednakowoż bez dodawania chlorku amonu lub potasu, powtarza się kilkakrotnie.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania dwutlenku tytanu w postaci krystalicznego rutylu z roztworu siarczanu tytanu, uwolnionego od większej zawartości żelaza, przez przepuszczanie gazowego HCl , znamieny tym, że do roztworu siarczanu tytanu dodaje się stechiometryczną ilość chlorku amonu lub potasu, po czym przy stałym chłodzeniu do temperatury poniżej $0^{\circ}C$ przepuszcza się dalej gazowy chlorowódor, przy czym wytrąca się chlorotytanian potasowca Alk_2TiCl_6 , który po oddzieleniu od roztworu macierzystego rozpuszcza się w wodzie, a do otrzymanego roztworu dodaje się na gorąco związków zobojętniających albo roztworu zarodników, po czym wydzielony wodorotlenek tytanu odsąca się i praży w temperaturze $800^{\circ}C$.

Spolek prochemickou a hutni výrobu, národní podnik

Zastępca: inż. Leon Skarzeński
rzecznik patentowy

