



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 12 11 (P. 243538)

Pierwszeństwo: 80 09 19 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 82 04 26

Opis patentowy opublikowano: 1986 04 15

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polski Związek Radziecki (Londy)

Int. Cl.⁸

C01G 23/00

C09C 1/36

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: NL INDUSTRIES, Inc., Nowy Jork
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania dwutlenku tytanu z roztworu siarczanu tytanylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwutlenku tytanu z roztworu siarczanu tytanylu.

Dwutlenek tytanu jest dobrze znanym materiałem pigmentowym, posiadającym pożądane właściwości, użytecznym jako składnik środków do malowania i pokrywania oraz tworzyw sztucznych. Znany jest szereg różnych sposobów wytwarzania dwutlenku tytanu, w tym, np. metoda siarczanowa i metoda chlorkowa. Wynalazek obejmuje swym zakresem sposób wytwarzania związków tytanu, a w szczególności dwutlenku tytanu, metodą siarczanową.

W dotychczasowej zwykłej metodzie siarczanowej wytwarzanie związków tytanu polega na tym, że materiał tytanonośny, taki jak ruda ilmenitowa obejmująca zwarty ilmenit i piaski ilmenitowe oraz tytanonośny lub piecowy żużel, poddaje się reakcji ze stężonym kwasem siarkowym, takim jak 90—96% kwas siarkowy. Proces niekiedy określa się terminem „roztwarzanie” lub „roztwarzanie rudy”. Reakcja roztwarzania materiału tytanonośnego stężonym kwasem siarkowym jest procesem egzotermicznym ze swej natury i przebiega bardzo gwałtownie. Normalnie, materiał tytanonośny i stężony kwas siarkowy umieszcza się w reaktorze zwanym reaktorem do roztwarzania, do którego zazwyczaj dodaje się wodę lub parę w celu zapoczątkowania i przyspieszenia reakcji między kwasem a rudą. W wyniku wywiązywa-

2

nia się w reakcji egzotermicznej dużej ilości ciepła następuje gwałtowne wrzenie roztworu kwasu w wodzie o temperaturze od około 100°C do około 190°C i uwolnienie dużej ilości pary i oparów zawierających porwany, rozproszony materiał. W trakcie zachodzenia gwałtownej reakcji woda zostaje odpędzona i mieszanina reakcyjna zestala się. Reakcja dobiega końca już w fazie stałej w temperaturze około 180—210°C. Zestaloną masę poreakcyjną, określaną terminem „ciasto”, pozostawia się do ostygnięcia, po czym rozpuszcza się ją w wodzie lub rozcieńczonym kwasie, w wyniku czego otrzymuje się roztwór siarczanów żelaza, tytanu i innych metali śladowych obecnych w materiale tytanonośnym. Metoda roztwarzania jest metodą okresową, prowadzoną w pojedynczym reaktorze do roztwarzania. Używa się tylu reaktorów, ile potrzeba, zależnie od żądanej wydajności instalacji produkcyjnej do wytwarzania roztworu siarczanu tytanylu.

Po roztworzeniu, otrzymany roztwór siarczanów żelaza i tytanu poddaje się dalszej obróbce w znany sposób w celu usunięcia siarczanu żelazowego, zazwyczaj określanego terminem „witriol żelazny”, w wyniku czego otrzymuje się roztwór siarczanu tytanylu, z którego, po hydrolizie, otrzymuje się uwodniony dwutlenek tytanu. Wodnian dwutlenku tytanu zazwyczaj poddaje się kalcynowaniu w odpowiednim urządzeniu do prażenia w celu usunięcia wody hydratacyjnej i otrzyma-

nia bezwodnego dwutlenku tytanu-pigmentu. Powyższy proces opisany jest bardziej szczegółowo np. w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych nr nr 1 504 872, 3 615 204 i 3 071 439.

W przypadku roztwarzania krajowych rud ilmenitowych o wysokiej zawartości żelaza, po rozpuszczeniu zestalonej masy poreakcyjnej do roztworu siarczanu przechodzą duże ilości żelaza. Nadmierna ilość żelaza, które przeszło do roztworu z krajowej rudy i w rezultacie towarzyszące temu obniżenie zawartości tytanu może prowadzić do powstania niestabilnego roztworu siarczanu z niepożądanie niską zawartością wolnego kwasu siarkowego. Roztwory takie przejawiają tendencję do przedwczesnej hydrolizy lub do stania się „aktywnymi” z powodu tworzenia i występowania w nich „zarodków”, niekiedy nazywanych koloidalnie rozproszoną zawiesiną. Obecność tych zarodków w późniejszym stadium hydrolizy pogarsza jakość dwutlenku tytanu-pigmentu wytworzonego z tych roztworów.

Opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 2 413 641 ujawnia sposób zwiększania zawartości aktywnego kwasu siarkowego w stadium rozpuszczania, ograniczający w ten sposób tworzenie się zarodków. Sposób ten pozwala ulepszyć regulację stosunku aktywnego kwasu do rozpuszczalnego tytanu. Sposób ten umożliwia regulowanie składu roztworu siarczanu, otrzymanego przez rozpuszczenie stałej masy poreakcyjnej, za pomocą zawrócenia do obiegu w stadium rozpuszczania roztworu siarczanu tytanu uzyskanego po usunięciu siarczanu żelazowego.

Wyżej wspomniane trudności można częściowo pokonać stosując sposób roztwarzania w fazie ciekłej, w której tworzenie zarodków jest regulowane, ponieważ w trakcie procesu łatwo można regulować zawartość wolnego kwasu siarkowego. W procesie roztwarzania w fazie ciekłej nie dochodzi do tworzenia się stałej masy poreakcyjnej lub ciała w trakcie roztwarzania, to znaczy, że wytworzony siarczan tytanu pozostaje rozpuszczony w ciągu całej reakcji roztwarzania.

W tego rodzaju procesie roztwarzania lepsza jest kontrola roztworu reakcyjnego przed stadium hydrolizy, a przez to możliwe podwyższenie stężenia tytanu w mieszaninie reakcyjnej, znacznie ponad stężenie, które można uzyskać w zwykłym procesie siarczanowym i to bez wyżej wspomnianych niepożądanych zjawisk. Przy wyższych stężeniach siarczanu zmniejsza się rozpuszczalność siarczanu żelazowego, zwłaszcza wtedy, gdy używa się rud ilmenitowych o wysokiej zawartości żelaza.

Jednakże, podwyższanie stężenia siarczanu tytanu w mieszaninie reakcyjnej powoduje jednocześnie wzrost ilości wytrąconego siarczanu żelazowego. I tak, np., siarczan żelazowy stanowi najmniej rozpuszczalną sól występującą w mieszaninie reakcyjnej o stężeniu kwasu poniżej 30% wag. To też, przy wyższych stężeniach tytanu, takich jak stężenie bliskie granicy nasycenia, stężenie siarczanu tytanu można podwyższyć kosztem wytrącania się jednowodzianu siarczanu żelazowego. W niniejszym opisie, termin „siarczan”

oznacza zbiorczo sole z jonem siarczanowym występujące w mieszaninie reakcyjnej, takie jak siarczan tytanu, kwas siarkowy i siarczan żelaza.

Należy zauważyć, że siarczan żelazowy wytrąca się z roztworu w postaci krystalitów jednowodzianu siarczanu żelazowego. Obecność w mieszaninie reakcyjnej krystalitów powoduje, że oddzielenie nie przereagowanej rudy i skały płonnej jest bardzo trudne. Wysokie stężenie siarczanów i obecność krystalitów jednowodzianu siarczanu żelazowego wiążą się ze sobą, dają mieszaninę reakcyjną o utrudnionym osiadaniu, wysokiej lepkości i wysokiej gęstości.

Wynikiem tego jest zwiększona objętość materiału płonnego, a to wskutek występowania dużych ilości krystalitów jednowodzianu siarczanu żelazowego, siarczanu tytanu i wolnego kwasu siarkowego w tym materiale. Strata tych wartościowych materiałów odbija się nie tylko na kosztach, ale także na problemach dotyczących zanieczyszczenia środowiska, związanych z usuwaniem materiału płonnego.

Sposobem według wynalazku wytwarza się dwutlenek tytanu, zasadniczo unikając, lub zmniejszając opisane w powyższej części opisu wady procesu siarczanowego roztwarzania w fazie płynnej, przy uniknięciu trudności związanych ze zwykłą metodą siarczanową.

Sposób według wynalazku wytwarzania dwutlenku tytanu z roztworu siarczanu tytanu, polega na tym, że poddaje się materiał tytanonośny w ilości od około 10% do około 400% większej od ilości stechiometrycznej tego materiału niezbędnej do przereagowania z kwasem siarkowym w celu otrzymania siarczanu tytanu, reakcji z rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu od około 25% do około 60% wag. w stosunku do całkowitej wagi tego roztworu, w temperaturze poniżej około 140°C, po czym oziębia się otrzymaną mieszaninę reakcyjną do temperatury poniżej około 110°C bez wytrącania siarczanu tytanu, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę reakcyjną zawierającą rozpuszczony siarczan tytanu, a następnie rozcieńcza się mieszaninę reakcyjną zawierającą siarczan tytanu rozcieńczalnikiem, takim jak woda, roztwór siarczanu tytanu i ich mieszaniny, w ilości dostatecznej do wytwarzania mieszaniny reakcyjnej wykazującej następujące właściwości w nieobecności nie rozpuszczonych ciał stałych: stosunek wagowy żelaza do dwutlenku tytanu wynoszący około 0,7—1,1 : 1,0, zawartość dwutlenku tytanu wynosząca od około 120 g/litr do około 180 g/litr, ciężar właściwy wynoszący od około 1,4 do około 1,8 i stosunek molowy aktywnego kwasu siarkowego do dwutlenku tytanu wynoszący około 1,4—1,9 : 1,0, po czym wydziela się nie rozpuszczone ciała stałe z mieszaniny reakcyjnej, w wyniku czego otrzymuje się roztwór siarczanów żelaza i tytanu, a następnie z otrzymanego roztworu siarczanów żelaza z tytanu usuwa się siarczan żelaza, w wyniku czego otrzymuje się roztwór siarczanu tytanu, po czym poddaje się otrzymany siarczan tytanu hydrolizie, w wyniku czego otrzymuje się

wodzion dwutlenku tytanu i poreakcyjny roztwór kwasu siarkowego, poddaje się otrzymany wodzion dwutlenku tytanu kalcynowaniu, w wyniku czego otrzymuje się dwutlenek tytanu, i wyodrębnia się dwutlenek tytanu.

Załączony rysunek przedstawia schemat przepływowy sposobu według wynalazku rozpuszczania materiału tytanonośnego, przy ograniczeniu wytrącania się jednowodzianu siarczanu żelazawego, z wytworzeniem dwutlenku tytanu.

Reakcji rozpuszczania poddaje się materiał tytanonośny. W niniejszym opisie termin „materiał tytanonośny” oznacza materiał zawierający ilość tytanu dającą się wyizolować sposobem według wynalazku. Przykładami tego rodzaju materiałów są: żużel tytanonośny, żużel piecowy, rudy ilmenitowe, takie jak ilmenit magnetyczny oraz ilmenit zwarty i piaski ilmenitowe.

Reakcję rozpuszczania prowadzi się stosując materiał tytanonośny w ilości wystarczającej do zapewnienia nadmiaru tego materiału wynoszącego od około 10% do około 400% ponad ilość stechiometryczną. Poniżej przedstawiono stechiometrię reakcji rozpuszczania:



Użycie nadmiaru materiału tytanonośnego w reakcji rozpuszczania jest skuteczne i pożądane dla zapewnienia korzystnego i łatwego prowadzenia sposobem według wynalazku bez potrzeby zbędnego mielenia rudy. Jak wskazano w powyższej części opisu, w reakcji rozpuszczania powinno się używać nadmiaru materiału tytanonośnego, wynoszącego od około 10% do około 400% ponad ilość stechiometryczną niezbędną do przereagowania z kwasem siarkowym. Użycie mniejszych ilości materiału prowadzi do niemożliwej do przyjęcia szybkości reakcji i długiego czasu trwania procesu, tak, że staje się on nieatrakcyjny pod względem ekonomicznym. Stosowanie materiału w nadmiarze większym od wyżej zalecanego jest niepożądane ze względu na znacznie zmniejszoną płynność mieszaniny reakcyjnej i konieczność zwracania dużych ilości nie przereagowanego materiału tytanonośnego i przylegającego doń roztworu do reaktora do rozpuszczania. Należy zauważyć, że szybkość reakcji będzie się zmieniać w zależności od źródła materiału tytanonośnego użytego do rozpuszczania.

Stężenie kwasu siarkowego stosowanego w sposobie według wynalazku powinno wynosić od około 25% do około 60% wag. w stosunku do całkowitej wagi roztworu kwasu. Stężenie kwasu wynoszące mniej niż 25% wag. jest niepożądane z tego powodu, że w trakcie rozpuszczania przy użyciu tego rodzaju kwasów i w związku z nim zachodzi hydroliza siarczanu tytanu. Użycie kwasu o stężeniu wyższym niż około 60% wag. jest także niepożądane, ponieważ: 1) otrzymany roztwór reakcyjny ma wysoką lepkość i jest trudny do obróbki, 2) korzystnych pod względem ekonomicznym warunków zwracania kwasu poreakcyjnego nie da się zrealizować bez jego zateżnienia, które niepotrzebnie zwiększa koszt procesu, 3) wyższe stężenie produktów reakcji w roztwo-

rze sprzyja wytrącaniu się jednowodzianu siarczanu żelazawego, który jest trudny do usunięcia za pomocą odsączenia i 4) sprzyja wytrącaniu się $\text{TiSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

W przypadku prowadzenia procesu rozpuszczania na górnej granicy rozpuszczalności, w celu zmaksymalizowania stężenia siarczanu tytanu w mieszaninie reakcyjnej, w trakcie reakcji rozpuszczania zazwyczaj wytrąca się pewna ilość jednowodzianu siarczanu żelazawego, bez znaczącego pogorszenia płynności mieszaniny reakcyjnej. Stwierdzono, że rozpuszczalność jednowodzianu siarczanu żelazawego stanowi funkcję całkowitej ilości siarczanów obecnych w roztworze reakcyjnym, którą przedstawia suma stężeń siarczanu tytanu, wyliczonego jako TiO_2 , całkowitego kwasu siarkowego i siarczanu żelazawego.

Górna granica rozpuszczalności dla sumy stężeń tych trzech związków wynosi około 50–55% wag. Siarczan tytanu i kwas siarkowy odznaczają się większą rozpuszczalnością aniżeli siarczan żelazawy. To też, w nasyconym roztworze zawierającym siarczan tytanu, kwas siarkowy i siarczan żelazawy, w przypadku zwiększenia stężenia albo siarczanu tytanu, albo kwasu siarkowego, w roztworze reakcyjnym, zmniejsza się rozpuszczalność siarczanu żelazawego. Wynikiem tego jest wytrącenie się siarczanu żelazawego jako jednowodzianu siarczanu żelazawego, w ilości równej ilości przekraczającej górną granicę rozpuszczalności.

Stwierdzono, że jednowodzian siarczanu żelazawego można rozpuścić przez zmniejszenie, za pomocą rozcieńczenia, stężenia siarczanu żelazawego w roztworze reakcyjnym, dodając do mieszaniny reakcyjnej wodę, roztwór siarczanu tytanu lub ich mieszaninę. Ilość rozcieńczalnika potrzebna do rozpuszczenia krystalitów jednowodzianu siarczanu żelazawego, zależy od zawartości w rozcieńczalniku rozpuszczanego siarczanu żelaza, pożądanego stopnia ograniczenia ilości wytrąconego jednowodzianu siarczanu żelazawego oraz całkowitej ilości rozpuszczonych siarczanów w mieszaninie reakcyjnej i rozcieńczalnika.

Na ogół, im wyższa jest zawartość rozpuszczalnego siarczanu żelazawego i rozpuszczalnego siarczanu, tym większej ilości rozcieńczalnika potrzeba do rozpuszczenia krystalitów jednowodzianu siarczanu żelazawego. Ilość rozcieńczalników niezbędna do odpowiedniego rozpuszczenia jednowodzianu siarczanu żelazawego będzie się zmieniać zależnie od zamierzonych wyników i można ją ustalić bez zbędnych eksperymentów. Nie jest decydujące dodawanie rozcieńczalnika w takiej ilości, aby rozpuścić cały wytrącony jednowodzian siarczanu żelazawego, natomiast decydujące jest dodawanie go w ilości wystarczającej do rozpuszczenia jednowodzianu siarczanu żelazawego w takim zakresie, który umożliwia skuteczne oddzielenie nie przereagowanego materiału tytanonośnego.

Najbardziej skutecznym rozcieńczalnikiem, jeśli chodzi o ograniczenie wytrącania się jednowodzianu siarczanu żelazawego, jest woda. Do rozpuszczenia krystalitów jednowodzianu siarczanu żelazawego, jest woda. Do rozpuszczenia krystalitów jednowodzianu siarczanu żelazawego, jest woda. Do rozpuszczenia krystalitów jednowodzianu siarczanu żelazawego, jest woda.

szej ilości wody (wagowo) aniżeli jakiegokolwiek innego z przytoczonych rozcieńczalników. Jednakże, użycie wody może też być niekorzystne przez to, że większość wprowadzonej wody należy usunąć przez zateżnienie roztworu w późniejszym stadium procesu, w celu umożliwienia skutecznej reakcji hydrolizy.

W przypadku użycia do rozcieńczenia roztworu siarczanu tytanu, korzystnie stosuje się roztwór siarczanu tytanu zasadniczo nie zawierający siarczanu żelazowego. Jednakże, w przypadku wytwarzania dwutlenku tytanu, korzystnym roztworem siarczanu tytanu jest roztwór zawracany do obiegu z następnego stadium procesu, oddzielony od siarczanu żelaza po krystalizacji, ale przed hydrolizą wspomnianego siarczanu tytanu. Zawracany roztwór siarczanu tytanu powinien wykazywać stosunek wagowy żelaza do dwutlenku tytanu mniejszy niż w mieszaninie reakcyjnej, przy czym korzystny roztwór wykazuje stosunek wagowy żelaza do dwutlenku tytanu poniżej 0,4:1,0. Na ogół, im mniejsza jest zawartość żelaza w roztworze zawracanym do obiegu, tym większa jest skuteczność rozpuszczania kryształitów jednowodzianu siarczanu żelazowego w mieszaninie reakcyjnej. Część roztworu reakcyjnego, a mianowicie tę część, którą otrzymuje się bezpośrednio po wykryształizowaniu siedmiowodzianu siarczanu żelazowego z roztworu siarczanu tytanu, zawraca się do obiegu do wcześniejszego stadium procesu i miesza z mieszaniną reakcyjną przed wydzieleniem nie rozpuszczonych ciał stałych.

W użytym do rozcieńczania roztworze siarczanu tytanu zawartość siarczanu tytanu (wyliczonego jako TiO_2) powinna zawierać się w zakresie od około 140 do około 200 g/litr, korzystnie od około 160 g/litr do około 180 g/litr, natomiast zawartość żelaza powinna wynosić mniej niż 40 części na 100 części siarczanu tytanu (wyliczonego jako TiO_2), korzystnie od około 25 do 35 części wag. na każde 100 części siarczanu tytanu (wyliczonego jako TiO_2) w roztworze. Taka niska zawartość żelaza jest niezbędna dla zapewnienia skutecznego rozpuszczania wytrąconego jednowodzianu siarczanu żelazowego. Ogólnie, im więcej roztworu siarczanu tytanu zawraca się do obiegu, tym mniej skuteczną, jeśli chodzi o zabezpieczenie przed wytrącaniem się jednowodzianu siarczanu żelazowego, okaże się dodatkowa ilość roztworu siarczanu tytanu.

Ilość zawracanego do obiegu roztworu siarczanu tytanu jest korzystnie mniejsza, lub równa wagowo, ilości mieszaniny reakcyjnej. W celu całkowitego zapobieżenia wytrącaniu się jednowodzianu siarczanu żelazowego, na ogół należy użyć dwukrotnie, albo jeszcze więcej, roztworu siarczanu tytanu w stosunku do wagi mieszaniny reakcyjnej, zależnie od stężenia żelaza i tytanu w roztworze zawracanym do obiegu.

Inny sposób rozcieńczania polega na tym, że używa się mieszaniny wody i roztworu siarczanu tytanu. Korzystnie roztwór siarczanu tytanu zostaje zawrócony do obiegu z następnego stadium procesu, tak jak to opisano w powyższej

części opisu. Stosując kombinację wody i roztworu siarczanu tytanu można zużytkować najbardziej korzystne skutki użycia wody i roztworu siarczanu tytanu jako rozcieńczalników. Dodanie wody powoduje rozpuszczenie większości jednowodzianu siarczanu żelazowego, z tym, że wagowa ilość użytej wody zostaje ograniczona wprowadzeniem dodatkowo siarczanu tytanu, dzięki czemu minimalizuje się potrzebę wprowadzenia osobnego stadium zateżnienia w dalszej fazie procesu. Poza tym, dodanie siarczanu tytanu powoduje rozpuszczenie pewnej ilości jednowodzianu siarczanu żelazowego, ale wywiera działanie buforujące jeśli chodzi o stężenie rozpuszczonego tytanu, to znaczy ogranicza wpływ dodania wody na rozcieńczenie rozpuszczonych związków tytanu.

Drugim, ale nie mniej ważnym skutkiem rozcieńczenia jest zmniejszenie ciężaru właściwego mieszaniny reakcyjnej. Ponieważ ciężar właściwy zależy od stężenia rozpuszczonych soli i kwasu, z połączenia mieszaniny reakcyjnej z rozcieńczalnikami o mniejszym ciężarze właściwym wynika zmniejszenie się ciężaru właściwego rozcieńczonej mieszaniny reakcyjnej.

Wydzielenia nie rozpuszczonych ciał stałych dokonuje się łatwiej w roztworach o małym ciężarze właściwym. Roztwór o zbyt niskim ciężarze właściwym wywiera szkodliwy wpływ na przebieg późniejszych stadiów procesu. I na odwrót, roztwory o dużych ciężarach właściwych są bardzo trudne do sklarowania przez usunięcie nie rozpuszczonych ciał stałych i utrudnienie to wzrasta szybko wraz ze wzrostem stężenia. Pożądane jest stosowanie roztworów o ciężarze właściwym od 1,4—1,8. Korzystny zakres wartości ciężaru właściwego wynosi 1,4—1,6. Poza tym, ze względu na wysokie stężenie soli w roztworach używanych w procesie, temperaturę tych roztworów należy utrzymywać znacznie powyżej temperatury nasycenia w celu zapobieżenia nadmiernemu wytrącaniu się jednowodzianu siarczanu żelazowego. Temperatura nasycenia jest to ta temperatura, w której dany roztwór zawierający rozpuszczoną sól nie rozpuszcza dalszej jej ilości. I tak, np., rozpuszczanie jednowodzianu siarczanu żelazowego zachodzi dobrze w temperaturze od około 50°C do około 70°C.

Nie jest decydujące, w którym stadium procesu dokonuje się rozcieńczenia, byleby tylko zachodziło ono przed usunięciem z mieszaniny reakcyjnej nie rozpuszczonych ciał stałych. Na ogół w przypadku roztwarzania wielostopniowego, korzystnie wprowadza się rozcieńczalnik do reaktora innego niż reaktor pierwszego stopnia, ponieważ wywarło by to niekorzystny wpływ na szybkość reakcji.

Dodanie rozcieńczalników do innych reaktorów łagodzi wspomniane w powyższej części opisu problemy związane z usunięciem nie rozpuszczonych ciał stałych i kryształitami jednowodzianu siarczanu żelazowego i ułatwia regulację temperatury. W reakcji prowadzonej sposobem okresowym korzystnie rozpuszczanie prowadzi się przy oziębianiu mieszaniny reakcyjnej do temperatury poniżej 110°C.

Rozcieńczanie dokonane po roztworzeniu ale przed usunięciem nie rozpuszczonych ciał stałych wyraźnie łagodzi problemy związane z operacją rozdzielania, np. osadzaniem lub sączeniem. Wynikiem rozcieńczenia jest wzrost szybkości osadzania, zmniejszenie lepkości i gęstości, zapobiegnięcie zatykaniu tkaniny filtracyjnej drobnymi kryształami, zmniejszenie objętości materiału płonego przeznaczonego do odrzucenia i zmniejszenie nakładów inwestycyjnych na instalacje dla nowego procesu, ponieważ możliwe jest użycie wyposażenia aktualnie dostępnego w operacjach zwykłego procesu siarczanowego.

Stabilność mieszaniny reakcyjnej, jeśli chodzi o hydrolizę, jest funkcją stężenia kwasu i wody oraz temperatury. Ogólnie, im większe jest stężenie wody i im wyższa temperatura, oraz im niższe stężenie wolnego kwasu, tym roztwór jest mniej stabilny jeśli chodzi o hydrolizę. I na odwrót, stabilność rozcieńczonej mieszaniny reakcyjnej pod względem hydrolizy, wzrasta przy obniżaniu temperatury tej mieszaniny. Stwierdzono, że wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej gorącego rozcieńczalnika powoduje utworzenie lokalnej niestabilności, prowadzącej do hydrolizy i uformowania się zarodków. Tworzenie zarodków jest w znacznym stopniu zmniejszone wtedy, gdy dokonuje się dodania rozpuszczalnika, a temperatura rozpuszczalnika jest niższa od temperatury mieszaniny reakcyjnej. Dlatego też, wyróżniającą się cechą znamioną sposobu według wynalazku jest dokonywanie rozcieńczenia przy użyciu rozcieńczalnika o temperaturze niższej od temperatury mieszaniny reakcyjnej w celu hamowania hydrolitycznego zarodkowania siarczanu tytanu.

Po rozcieńczeniu, mieszanina reakcyjna powinna wykazywać następujące właściwości w nieobecności nie rozpuszczonych ciał stałych: stosunek żelaza do dwutlenku tytanu wynoszący około 0,5—1,2 : 1,0, zawartość dwutlenku tytanu wynosząca od około 120 do około 180 g/litr, ciężar właściwy wynoszący od około 1,4 do około 1,8 i stosunek molowy aktywnego kwasu do dwutlenku tytanu wynoszący około 1,4—1,9 : 1,0.

Warunki prowadzenia procesu, jeśli chodzi o reakcję roztwarzania, można łatwo regulować, zależnie od stężenia rozcieńczonego kwasu siarkowego i specyficznej wielkości nadmiaru użytego materiału tytanonośnego, tak aby uzyskać optimum warunków procesu. I tak, dla objaśnienia, przy użyciu rozcieńczonego kwasu siarkowego o niskim stężeniu, np. poniżej 40% wag., proces początkowo należy prowadzić w temperaturze niższej od korzystnego zakresu temperatury, a to z powodu niższej temperatury wrzenia rozcieńczonego kwasu siarkowego. Pożądane jest zwiększenie ilości materiału tytanonośnego w takim stopniu, aby roztworzyć tyle tego materiału w pierwszym reaktorze do roztworzenia, ile tylko jest możliwe. W reaktorze tym temperatura pracy i szybkość reakcji zazwyczaj są wyższe. Jak to opisano w poniższej części opisu, temperaturę w następnych reaktorach do roztwarzania utrzymuje się na poziomie niższym aniżeli w pierwszym reaktorze do roztwarzania i w końcu należy ją zmniejszyć, aby uniemożliwić,

lub uniknąć przedwczesnej hydrolizy soli tytanu w roztworze.

Temperatura, w której przebiega reakcja roztwarzania, wynosi poniżej około 140°C, korzystnie od około 55°C do temperatury około 140°C. Należy unikać dobierania zbyt niskiej temperatury w reaktorze do roztwarzania, ponieważ reakcja roztwarzania przebiegać będzie zbyt wolno, a tym samym wydłuży się czas przebywania substratów reakcji w reaktorze do roztwarzania. Także należy unikać przedłużania czasu przebywania substratów reakcji w reaktorze, żeby wykluczyć ryzyko niepożądanego zarodkowania w roztworze reakcyjnym w wyniku przedwczesnej hydrolizy soli tytanu. Korzystna temperatura prowadzenia reakcji roztwarzania wynosi od około 70°C do 110°C.

Należy zauważyć, że reakcją roztwarzania w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można wykonać jako proces okresowy, to znaczy w reaktorze, z którego mieszaninę reakcyjną po przeprowadzeniu reakcji roztwarzania w żądanym zakresie, odciąga się i poddaje dalszej obróbce w innych reaktorach. Korzystnym wariantem sposobu według wynalazku jest prowadzenie reakcji roztwarzania w sposób ciągły w co najmniej dwóch reaktorach, w których materiał tytanonośny i rozcieńczony kwas siarkowy przemieszczają się współprądowo.

W przypadku ciągłego wariantu sposobu według wynalazku korzystnie proces prowadzi się przy użyciu dwóch, lub więcej niż dwóch reaktorów do roztwarzania. Łączna ilość tych reaktorów zależy od stopnia trudności regulowania procesu, zdolności wytwórczej fabryki i manipulowania procesem.

Korzystna temperatura prowadzenia reakcji roztwarzania w dwóch reaktorach roztwarzania lub stopniach, jest wtedy, gdy pierwszy z tych reaktorów utrzymuje się w temperaturze poniżej około 140°C, korzystnie poniżej około 110°C, a drugi reaktor utrzymuje się w temperaturze poniżej około 100°C, korzystnie poniżej około 75°C.

Korzystna temperatura prowadzenia reakcji roztwarzania w trzech reaktorach do roztwarzania lub stopniach, jest wtedy, gdy pierwszy z tych reaktorów utrzymuje się w temperaturze poniżej około 140°C, korzystnie poniżej około 110°C, drugi reaktor utrzymuje się w temperaturze poniżej około 100°C, a trzeci reaktor utrzymuje się w temperaturze poniżej około 80°C, korzystnie poniżej około 75°C.

Korzystna temperatura prowadzenia reakcji roztwarzania w czterech reaktorach do roztwarzania lub stopniach, jest wtedy, gdy pierwszy z tych reaktorów utrzymuje się w temperaturze poniżej około 140°C, korzystnie poniżej około 110°C, drugi reaktor utrzymuje się w temperaturze poniżej około 110°C, korzystnie poniżej około 90°C, trzeci reaktor utrzymuje się w temperaturze poniżej około 100°C, korzystnie poniżej około 86°C, a czwarty reaktor utrzymuje się w temperaturze poniżej około 90°C, korzystnie poniżej około 75°C.

Wszystkie te, powyżej wspomniane, wartości temperatury można zmieniać, zależnie od żądanej wy-

dajności i długości trwania reakcji w każdym stopniu.

Jedną z istotnych i wyróżniających się cech znamiennych wynalazku, jeśli chodzi o sposób roztwarzania w fazie ciekłej, jest to, że temperaturę reakcji roztwarzania obniża się w miarę postępu reakcji w celu uniemożliwienia lub uniknięcia przedwczesnej hydrolizy uzyskiwanych soli tytanu w roztworze. Przedwczesna hydroliza uniemożliwia wytworzenie dwutlenku tytanu jakości pigmentowej.

Czas trwania reakcji roztwarzania w reaktorze do roztwarzania reguluje z uwagi na optymalny stopień konwersji lub roztworzenia materiału tytanonośnego w danym stopniu. Mówiąc ogólnie, korzystnie poddaje się roztwarzaniu lub przereagowaniu taką dużą ilość materiału tytanonośnego jaka jest możliwa w przypadku pierwszego reaktora lub stopnia, przy czym temperaturę utrzymuje się na poziomie najwyższym, w celu uniemożliwienia hydrolizy siarczanu tytanu w roztworze. I tak, np., w przypadku wielostopniowego procesu ciągłego przy użyciu rudy Mac Intyre'a jako źródła materiału tytanonośnego możliwe jest niekiedy przeprowadzenie roztwarzania w pierwszym stopniu aż do około 90% wag. stechiometrycznej ilości rudy wprowadzonej do procesu, z wyłączeniem nadmiaru rudy. Korzystnie w pierwszym stopniu ulega roztworzeniu od około 30% do 80%, a najkorzystniej od około 60% do około 80% wag. stechiometrycznej ilości rudy, z wyłączeniem nadmiaru rudy. Stopień konwersji mierzy się postępowaniem reakcji stechiometrycznej ilości materiału tytanonośnego.

Postęp reakcji roztwarzania reguluje się za pomocą temperatury, korzystnie śledząc stosunek aktywnego kwasu do tytanu w roztworze reakcyjnym. Stosunek ten stanowi wskaźnik stopnia konwersji lub roztworzenia. Termin „aktywny kwas” oznacza całkowitą ilość wolnego kwasu w roztworze reakcyjnym + kwas związany z tytanem w tymże roztworze. Stosunek aktywnego kwasu do dwutlenku tytanu (aktywny kwas : dwutlenek tytanu) oblicza się jako wynik dzielenia sumy wolnego kwasu w roztworze + kwas związany z tytanem w roztworze przez tytan w roztworze (wyliczony jako TiO_2). Np., zawartość aktywnego kwasu w roztworze można oznaczyć przez zmiareczkowanie pobranej próbki (odważonej lub odpipetowanej) 0,5 N roztworem NaOH do pH 4,0 w buforowanym roztworze chlorek barowy/chlorek amonowy. Wynik zmiareczkowania przedstawia zawartość wolnego kwasu + kwas związany z TiO_2 , określonych jako aktywny kwas. I tak, dla objaśnienia, 60 ml roztworu buforowego zawierającego 75 g/litr chlorku barowego i 250 g/litr chlorku amonowego wprowadza się do zlewki zawierającej omawianą próbkę i rozcieńcza wodą do 250 ml, po czym zmiareczkuje 0,5 N NaOH wobec oranżu metylowego do punktu końcowego.

W procesie okresowym zawartość aktywnego kwasu może wahać się w szerokich granicach i nie jest decydująca z tym wyjątkiem, jeśli chodzi o zakres, że reakcja roztwarzania i redukcja zachodzą w fazie ciekłej. W procesie ciągłym stosunek

aktywnego kwasu może zmniejszać się od nieskończoności (przy początku reakcji) aż do około 1,50 i 7,0 (przy zakończeniu reakcji) w zależności od parametrów reakcji roztwarzania. Normalnie, stosunek aktywnego kwasu do TiO_2 waha się w zakresie od 2,0 do 3,5. W miarę obniżania się poziomu aktywnego kwasu, obniża się stabilność roztworu siarczanu tytanu jeśli chodzi o hydrolizę.

Ogólnie, temperaturę roztworu reakcyjnego należy utrzymywać poniżej około $140^\circ C$, korzystnie poniżej około $110^\circ C$, gdy stosunek aktywnego kwasu do tytanu (wyliczonego jako dwutlenek tytanu) spada do około 2,0. Np., dla objaśnienia, w dwustopniowym procesie roztwarzania, temperaturę roztworu reakcyjnego w pierwszym stopniu lub w pierwszym reaktorze do roztwarzania należy utrzymywać na poziomie około $140^\circ C$, np. $110^\circ C$, aż do momentu, gdy stosunek aktywnego kwasu do dwutlenku tytanu w roztworze reakcyjnym zmniejszy się do około 3,0. Wtedy temperaturę roztworu reakcyjnego obniża się do poziomu poniżej około $100^\circ C$, np. $70^\circ C$.

W przeciwieństwie do tego, w trójstopniowym procesie roztwarzania temperaturę w pierwszym stopniu utrzymuje się na poziomie około $110^\circ C$, tak, aby mieszanina reakcyjna wykazywała stosunek aktywnego kwasu do dwutlenku tytanu w roztworze reakcyjnym w zakresie od około 2,5 do około 3,0, po czym reakcję prowadzi się w drugim stopniu w temperaturze około $100^\circ C$, w wyniku czego uzyskuje się mieszaninę reakcyjną o stosunku aktywnego kwasu do dwutlenku tytanu w roztworze reakcyjnym w zakresie od około 2,2 do około 2,5. Reakcję można doprowadzić do końca w trzecim stopniu w temperaturze poniżej około $80^\circ C$, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę reakcyjną o stosunku aktywnego kwasu do dwutlenku tytanu w roztworze reakcyjnym wynoszącym około 2,0.

Po zakończeniu reakcji roztwarzania do końca, otrzymaną mieszaninę reakcyjną zawierającą siarczan tytanu, siarczan żelaza i pierwiastki śladowe, pochodzące z materiału tytanonośnego, można poddać dalszej obróbce z odzyskaniem stabilnego roztworu siarczanu tytanu, lub przerabiać dalej zwykłą metodą siarczanową w celu wytworzenia dwutlenku tytanu-pigmentu.

Odnosnie do przedstawionego na załączonym rysunku schematu, 10 oznacza reaktor do roztwarzania. Rudę ilmenitową doprowadza się do reaktora do roztwarzania 10 z zasobnika rudy 11. Rozcieńczony kwas siarkowy o stężeniu od około 25% do około 60% wag. w stosunku do całkowitej wagi roztworu kwasu, doprowadza się jako mieszaninę stężonego kwasu (96% wag.) ze źródła 12 świeżego kwasu, albo z kwasem zawracanym do obiegu (15—45% wag.), albo z wodą, bezpośrednio do reaktora do roztwarzania 10.

Temperaturę substratów reakcji w reaktorze do roztwarzania 10 utrzymuje się na poziomie poniżej około $140^\circ C$, korzystnie w zakresie od około $55^\circ C$ do około $140^\circ C$. Bardziej szczegółowo, utrzymuje się temperaturę substratów reakcji w reaktorze do roztwarzania 10 korzystnie od około $100^\circ C$

do około 110°C. W reaktorze do roztwarzania 10 można utrzymywać jakiegokolwiek dogodnie ciśnienie. Ze względów ekonomicznych korzystne jest ciśnienie atmosferyczne.

W przypadku ciągłego procesu roztwarzania prowadzonego w przedstawionym na schemacie układzie dwustopniowym, mieszaninę reakcyjną przekazuje się z reaktora do roztwarzania 10 do reaktora do roztwarzania 15 w sposób ciągły.

Korzystnie temperaturę mieszaniny reakcyjnej w reaktorze do roztwarzania 15 utrzymuje się na poziomie nieco niższym niż w reaktorze do roztwarzania 10. Np. mieszaninę reakcyjną w reaktorze 15 utrzymuje się w temperaturze od około 75°C do około 100°C. Temperaturę w reaktorze do roztwarzania 15 można regulować za pomocą dodawania wody, zawracanego do obiegu roztworu siarczanu tytanu lub ich mieszanin, przewodem 34. Korzystnie w reaktorze do roztwarzania 15 utrzymuje się ciśnienie atmosferyczne, ale, jeśli jest to pożądane, można wykorzystać także ciśnienie wyższe.

Odpowiedni czynnik redukujący, taki jak żelazo lub siarczan tytanowy, ze zbiornika 22 wprowadza się do reaktora do roztwarzania 10 lub 15, albo do obu. Każdy reaktor do roztwarzania powinien być wyposażony w odpowiednie urządzenie do mieszania, oznaczone numerem 9, zapewniające dobre mieszanie substratów reakcji i roztworu reakcyjnego.

Mieszaninę reakcyjną z reaktora do roztwarzania 15 zasila się w sposób ciągły odpowiednie urządzenie rozdzielające 19, takie jak separator grawitacyjny (lub bateria takich urządzeń połączonych szeregowo i/lub równolegle), w których surowa, nie przereagowana ruda ilmenitowa zostaje wydzielona z płynnej mieszaniny reakcyjnej. Nie przereagowany ilmenit ewentualnie zawraca się do obiegu przewodem 21, do reaktora do roztwarzania 10. Płynny produkt reakcji z urządzenia rozdzielającego 19 przenosi się do osadnika 20, takiego jak osadnik zwykłego typu, w którym zostaje oddzielona od produktu reakcji tak śliska płynna jak i inne niepożądane materiały stałe.

Alternatywnie, mieszaninę reakcyjną z reaktora do roztwarzania 15 lub płynny produkt reakcji z urządzenia rozdzielającego 10 można mieszać z wodą, zawracanym do obiegu roztworem siarczanu tytanu lub ich mieszaniną, z przewodu, odpowiednie 36 lub 38, w celu rozpuszczenia osadu jednowodnianu siarczanu żelazowego.

Otrzymany roztwór zawierający siarczan tytanu, siarczan żelaza i pierwiastki śladowe z rudy ilmenitowej poddaje się obróbce w celu wytworzenia dwutlenku tytanu-pigmentu. W tym celu roztwór reakcyjny przekazuje się do osadnika 20 i z osadnika 20 do krystalizatora 23, w którym wykryształizowuje witriol żelazny, to jest siedmiowodny siarczan żelazawy, po czym zostaje on usunięty w znany sposób. Roztwór reakcyjny można sklarować, albo przed albo po krystalizacji i usunięciu siedmiowodnego siarczanu żelazowego. Korzystnie klarowanie przeprowadza się przed krystalizacją, jeśli pożądane jest otrzymanie siedmio-

wodnego siarczanu żelazowego o wysokiej czystości, który można poddać dalszej obróbce, np. w celu wytworzenia odczynników używanych do oczyszczania wody i ścieków.

I tak, np., w trakcie krystalizacji, roztwór oziębia się w okresowym lub ciągłym krystalizatorze próżniowym do temperatury od około 10°C do 20°C, przy podciśnieniu 67 727 Pa z utworzeniem dużych kryształów witriolu żelaznego ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), które można łatwo odsączyć na filtrze bębnowym lub stołowym. Placek na filtrze można przemyć w celu odzyskania rozpuszczonych związków tytanu.

Po usunięciu siedmiowodnego siarczanu żelazowego oraz, jeśli jest to potrzebne, sklarowaniu i dokładnym przesączeniu, otrzymuje się roztwór siarczanu tytanu o korzystnym stosunku $\text{Fe} : \text{TiO}_2$.

Część roztworu reakcyjnego przekazuje się do mieszalnika 30 przewodem 31 w celu otrzymania roztworu siarczanu tytanu przeznaczonego do zawracania do obiegu. W mieszalniku 30 roztwór siarczanu tytanu można mieszać z wodą ze źródła 20. Roztwór siarczanu tytanu, wodę i ich mieszaninę wprowadza się do procesu przewodami 34, 36 lub 38 w celu rozpuszczenia wytrąconego jednowodnianu siarczanu żelazowego. Pozostały poreakcyjny roztwór siarczanu tytanu można bezpośrednio poddać hydrolizie, albo ewentualnie odparować w znany sposób w wyparce próżniowej do pożądanego stężenia TiO_2 i następnie poddać hydrolizie.

Roztwór reakcyjny otrzymany w krystalizatorze 23 stanowi roztwór siarczanu tytanu (TiOSO_4), którym zasila się urządzenie do hydrolizy 24. W urządzeniu tym siarczan tytanu ulega hydrolizie przeprowadzonej w znany sposób, w wyniku czego otrzymuje się wodzian dwutlenku tytanu. Jeden z takich procesów jest opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 071 439.

Po zakończeniu hydrolizy wodzian dwutlenku tytanu odsąca się na filtrze 25, takim jak filtr Moora i otrzymany placek wprowadza się do kalcynatora 26 i ogrzewa w znany sposób w celu usunięcia wody hydratacyjnej i zaabsorbowanego kwasu siarkowego, w wyniku czego otrzymuje się dwutlenek tytanu, nadający się na pigment. Poreakcyjny kwas, pochodzący ze stadium roztwarzania, krystalizacji i hydrolizy można zawrócić do procesu i wykorzystać w roztwarzaniu rudy ilmenitowej.

Zasadę i zastosowanie wynalazku objaśniają następujące przykłady, które podane są tylko przykładowo i nie ograniczają jego zakresu, ponieważ modyfikacje wynalazku są oczywiste dla znawcy. Jeśli tego nie zaznaczono inaczej, wszystkie udziały procentowe i części są podane jako wagowe. Stopień konwersji mierzy się postępem reakcji, której uległa stechiometryczna ilość rudy ilmenitowej.

Przykład I. Do 8 litrowego naczynia ze szkła Pyrex wyposażonego w mieszadło teflonowe wprowadza się 5 882 g mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania o temperaturze 50°C i 4 284 g zawracanego do obiegu roztworu siarczanu tytanu

o temperaturze 40°C. Zawartość naczynia ogrzewa się do temperatury 68°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin utrzymując ciągle mieszanie. W poniższej tablicy 1 podane są wyniki analizy mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania, zwracanego roztworu i otrzymanej mieszaniny.

Tablica 1

	Mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania	Roztwór zwracany	Otrzymana mieszanina
Cieężar właściwy	1,961 57°C	1,428 40°C	1,650 68°C
Cieężar właściwy (po przesączeniu)	1,700 50°C	—	1,580 50°C
% TiO	11,6	11,47	11,02
% FeSO ₄ (rozpuszczony)	20,4	9,10	17,43
% H ₂ SO ₄	20,8	20,22	20,61
% Ciał stałych skały płonnej	14,2	—	6,8
% TiO ₂ w fazie stałej	45,8	—	44,2
% Fe w fazie stałej	33,4	—	31,7
Całkowita ilość FeSO ₄ (rozpuszczony i zawieszony)	34,8	9,10	21,16

Jak wynika z danych analitycznych zamieszczonych w powyższej tablicy 1, mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania zawiera 14,5% zawieszonego, nie rozpuszczonego siarczanu żelazowego. Analiza otrzymanej mieszaniny po upływie 3 godzin w temperaturze 68°C wykazuje zawartość tylko 3,7% zawieszonego nie rozpuszczonego siarczanu żelazowego po dodaniu zwracanego roztworu siarczanu tytanu do mieszaniny reakcyjnej z utworzeniem stabilnego roztworu siarczanu tytanu.

Przykład II. Do 1135 litrowego reaktora z wykładziną polipropyleonową wprowadza się 500 l zwracanego do obiegu roztworu siarczanu tytanu o temperaturze około 32°C, po czym dodaje się przy mieszaniu 500 l mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania o temperaturze około 54°C. Otrzymaną mieszaninę, przy stałym mieszaniu, ogrzewa się do temperatury 57°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 1/2 godziny. W poniższej tablicy 2 podane są wyniki analizy mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania, zwracanego roztworu i otrzymanej mieszaniny.

Tablica 2

	Mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania	Roztwór zwracany	Otrzymana mieszanina
Cieężar właściwy	1,810 54,4°C	1,424 32,2°C	1,633 57,2°C
% FeSO ₄ (rozpuszczony)	20,58	9,15	19,07
% FeSO ₄ · H ₂ O	10,75	—	1,13
% TiO ₂	11,82	11,63	11,25
% Ciał stałych skały płonnej	7,24	—	2,94

Jak wynika z danych analitycznych zamieszczonych w powyższej tablicy 2, mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania zawiera 10,75% zawieszonego, nie rozpuszczonego jednowodzianu siarczanu żelazowego. Analiza otrzymanej mieszaniny po upływie 1 1/2 godziny w temperaturze 57°C wykazuje zawartość tylko 1,13% zawieszonego nie rozpuszczonego jednowodzianu siarczanu żelaza-

wego i stanowi stabilny roztwór siarczanu tytanu.

Przykład III. Do 4 litrowej zlewki ze szkła Pyrex z mieszadłem teflonowym wprowadza się 2284 g mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania o temperaturze około 51°C i 777 g wody o

temperaturze otoczenia. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się przy stałym mieszaniu do temperatury 50°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. W poniższej tablicy 3 podane są wyniki analizy mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania i otrzymanej mieszaniny.

Tablica 3

	Mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania	Otrzymana mieszanina
Cieężar właściwy	1,727	1,480
Cieężar właściwy (po przesączeniu)	1,615	1,455
% TiO ₂	8,91	6,8
% FeSO ₄ (rozpuszczony)	21,7	21,0
% H ₂ SO ₄	18,9	—
% Ciał stałych skały płonnej	3,77	—
Całkowita ilość FeSO ₄ (rozpuszczony i zawieszony)	29,5	21,0
% FeSO ₄ · H ₂ O	7,7	0,0

Jak wynika z danych analitycznych zamieszczonych w powyższej tablicy 3, mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania zawiera 7,7% zawieszonego, nie rozpuszczonego jednowodzianu siarczanu żelazowego. Analiza otrzymanej mieszaniny wykazuje, że nie zawiera ona zawieszonego jednowodzianu siarczanu żelazowego i stanowi stabilny roztwór siarczanu tytanu.

Przykład IV. Do 4 litrowej zlewki ze szkła Pyrex z mieszadłem teflonowym wprowadza się 3187 g mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania o temperaturze około 57°C i 254 g wody o temperaturze otoczenia. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się przy stałym mieszananiu do temperatury około 50°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. W poniższej tablicy 4 podane są wyniki analizy mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania i otrzymanej mieszaniny.

Tablica 4

	Mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania	Otrzymana mieszanina
Ciężar właściwy	1,727	1,620
Ciężar właściwy (po przesączeniu)	1,615	1,515
% TiO_2	8,91	7,76
% FeSO_4 (rozpuszczony)	21,7	19,53
% H_2SO_4	18,9	—
% Ciał stałych skały płonnej	3,77	—
% Całkowitej ilości FeSO_4 (rozpuszczony i zawieszony)	29,5	24,75
% $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,7	2,9

Jak wynika z danych analitycznych zamieszczonych w powyższej tablicy 4, mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania zawiera 7,7% zawieszonego, nie rozpuszczonego jednowodzianu siarczanu żelazowego. Analiza otrzymanej mieszaniny wykazuje, że zawiera ona tylko 2,9% zawieszonego jednowodzianu siarczanu żelazowego i stanowi stabilny roztwór siarczanu tytanyłu.

Przykład V. Do 8 litrowego naczynia ze szkła Pyrex wprowadza się przy mieszananiu 4149 g mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania o temperaturze 61°C, 319 g wody o temperaturze otoczenia i 1207 g zawracanego do obiegu roztworu siarczanu tytanyłu o temperaturze 38°C. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50°C przy stałym mieszananiu i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. W poniższej tablicy 5 podane są wyniki analizy mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania, roztworu zawracanego do obiegu i otrzymanej mieszaniny.

Tablica 5

	Mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania	Roztwór zawracany do obiegu	Otrzymana mieszanina
1	2	3	4
Ciężar właściwy	1,655	1,450	—
Ciężar właściwy (po przesączeniu)	1,600	—	—

	1	2	3	4
% TiO_2		8,8	10,6	8,79
% FeSO_4 (rozpuszczony)		21,2	9,7	17,71
% H_2SO_4		19,05	21,2	—
% Ciał stałych skały płonnej		3,37	—	—
% Całkowitej ilości FeSO_4 (rozpuszczony i zawieszony)		25,6	9,7	18,90
% $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		7,3	—	1,3

Jak wynika z danych analitycznych zamieszczonych w powyższej tablicy 5, mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania zawiera 7,3% zawieszonego, nie rozpuszczonego jednowodzianu siarczanu żelazowego. Analiza otrzymanej mieszaniny po upływie 1 godziny w temperaturze 50°C wykazuje, że zawiera ona tylko 1,3% zawieszonego, nie rozpuszczonego jednowodzianu siarczanu żelazowego i stanowi stabilny roztwór siarczanu tytanyłu.

Przykład VI. Do 4 litrowej zlewki ze szkła Pyrex wprowadza się przy mieszananiu 1919 g mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania o temperaturze 52°C, 339 g wody o temperaturze otoczenia i 1330 g roztworu siarczanu tytanyłu o temperaturze 42°C. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50°C przy stałym mieszananiu i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. W poniższej tablicy 6 podane są wyniki analizy mieszaniny reakcyjnej z reakcji roztwarzania, zawracanego roztworu i otrzymanej mieszaniny.

Tablica 6

	Mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania	Roztwór zawracany do obiegu	Otrzymana mieszanina
Ciężar właściwy	1,704	1,425	—
Ciężar właściwy (po przesączeniu)	1,625	—	—
% TiO_2	9,16	10,67	8,75
% FeSO_4 (rozpuszczony)	22,0	9,72	18,21
% H_2SO_4	20,6	20,3	—
% Ciał stałych skały płonnej	2,37	—	—
% Całkowitej ilości FeSO_4 (rozpuszczony i zawieszony)	28,9	9,72	18,38
% $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,1	—	1,6

Jak wynika z danych analitycznych zamieszczonych w powyższej tablicy 6, mieszanina reakcyjna z reakcji roztwarzania zawiera 7,1% zawieszonego, nie rozpuszczonego jednowodzianu siarczanu żelazowego. Analiza otrzymanej mieszaniny po upływie 1 godziny w temperaturze 50°C wykazuje,

20

1. Sposób wytwarzania dwutlenku tytanu z roztworu siarczanu tytanu, **znamienny tym**, że poddaje się materiał tytanonośny w ilości od około 10% do około 400% większej od ilości stechiometrycznej tego materiału niezbędnej do przereagowania z kwasem siarkowym w celu otrzymania siarczanu tytanu, reakcji z rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu od około 25% do około 60% wag. w stosunku do całkowitej wagi tego roztworu, w temperaturze poniżej około 140°C, po czym oziębia się otrzymaną mieszaninę reakcyjną do temperatury poniżej około 110°C bez wytrącania siarczanu tytanu, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę reakcyjną zawierającą rozpuszczony siarczan tytanu, a następnie rozcieńcza się mieszaninę reakcyjną zawierającą siarczan tytanu rozcieńczalnikiem, takim jak woda, roztwór siarczanu tytanu i ich mieszaniny, w ilości dostatecznej do wytworzenia mieszaniny reakcyjnej wykazującej następujące właściwości w nieobecności nie rozpuszczonych ciał stałych: stosunek wagowy żelaza do dwutlenku tytanu wynoszący około 0,7—1,1:1,0, zawartość dwutlenku tytanu wynosząca od około 120 g/litr do około

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dokonuje się rozcieńczenia przy użyciu rozcieńczalnika o temperaturze niższej od temperatury mieszaniny reakcyjnej w celu hamowania hydrolitycznego zarodkowania siarczanu tytanu obecnego w mieszaninie reakcyjnej.

