



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 807

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita 09 03 82

(22) Přihlášeno PV 1587 - 82

(21)

(51) Int. Cl.³ C 09 C 1/36,
C 09 C 3/06

(40) Zveřejněno 27 05 83

(45) Vydáno 01 11 84

(75)

Autor vynálezu

ČERNÝ JIŘÍ RNDr., TEPLICE,
SVOBODA JIŘÍ ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
PÁLFFY ALEXANDER ing., PŘEROV

(54)

Způsob výroby titanové běloby rutilového typu

Vynález se týká způsobu výroby titanové běloby rutilového typu hydrolýzou titanového louhu, získaného rozkladem titanové suroviny, kyselinou sírovou.

V současné době se titanová běloba rutilového typu vyrábí dvěmi základními technologiemi. Sulfátová technologie vychází z ilmenitu, titanové strusky atd. a kyseliny sírové. Rozkladem titanové suroviny kyselinou sírovou se získá titanový louh, ze kterého se hydrolýzou připravuje hydrát kysličníku titaničitého, který se dalšími operacemi převádí na titanovou bělobu rutilového nebo anatasového typu. Dosavadní způsoby sulfátové technologie vyžadují pro výrobu titanové běloby rutilového typu buď rutilizační promotory před kalcinací, přičemž pod pojmem promotory se rozumí přísady zajišťující při kalcinaci přechod na rutilový typ nebo vysoké teploty při kalcinaci nad 1000 °C nebo velmi dlouhé doby kalcinace nad 20 hodin. Tyto technologie jsou citlivé na množství rutilizujících promotorů a výkyvy kalcinační teploty. Vysoké teploty a dlouhá doba kalcinace jsou neekonomické a kromě toho dochází k tvorbě pevných aglomerátů, což zhoršuje pigmentové vlastnosti.

Chloridový způsob výroby titanové běloby rutilového typu umožňuje výrobu bez použití promotorů a při nižších teplotách. Nevýhodou chloridové technologie je zvýšená náročnost na konstrukční materiály a na použitou titanovou surovinu.

Zlepšením a zjednodušením výroby titanové běloby rutilového typu na bázi sulfátové technologie se jeví způsob hydrolýzy titanového louhu získaného rozkladem titanové suroviny kyselinou sírovou podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že hydrolýza se provádí při teplotě 80 °C až ~~pod~~ varu reakční směsi v přítomnosti 10^1 až 10^{-5} % hmot. chloridových iontů, vztaženo na obsah kysličníku titaničitého.

Přídavek chloridových iontů při hydrolýze titanového louhu ovlivňuje tvorbu hydrátu kysličníku titaničitého tak, že z něj při kalcinaci vzniká přímo rutilová forma kysličníku titaničitého. Je možno kalcinovat při snížené teplotě, přičemž samotná kalcinace je méně citlivá k výkyvům teploty při zachování kvality konečného produktu. Navíc odpadá výroba a skladování rutilových promotorů.

Přídavek chloridového iontu ve formě kyseliny chlorovodíkové a/nebo ve formě chloridů je možno realizovat roztokem příslušné koncentrace a/nebo lze použít pevné soli, která se přidává do napouštěné vody přímo v hydrolyzačním reaktoru, či do titanového louhu před hydrolýzou, případně použít takového zdroje vody, který již obsahuje požadovanou koncentraci chloridových iontů.

Samotné dávkování chloridů si nečiní zvláštní nároky na přesnost, pokud tato nekolísá o více než o jeden řád. Je vhodné používat chloridy kationtů, které neposkytují se síranovým aniontem nerozpustní nebo málo rozpustné sloučeniny, které se pak od vzniklého hydrátu kysličníku titaničitého obtížně oddělují. Z možných chloridů se s výhodou používají takové, které jsou bezbarvé, i když hydrolýzu lze provádět i s barevnými chloridy např. železnatým, manganatým, chromitým, měďnatým apod. Použití kyseliny chlorovodíkové je výhodné z toho důvodu, že se odpadní štěpná kyselina nezatěžuje dalším kationtem, který by mohl ztěžovat další zpracování. Pokud se odpadní štěpná kyselina zpracovává na hnojiva, je vhodné použít chlorid amonný.

Podle vynálezu se postupuje obvykle tak, že do hydrolyzačního reaktoru se napustí roztok obsahující chloridové ionty v odpovídající koncentraci a za míchání se roztok zahřeje na teplotu 80 až 100 °C. Při této teplotě se začíná přidávat titanový louh. Rychlost dávkování je taková, aby teplota reakční směsi neklesla pod 80 °C. Po přidání veškerého titanového louhu se zvyšuje teplota na bod varu. Po objevení šedého zákalu se ohřev vypíná a směs se míchá bez ohřevu. Po 30 minutách se znovu zapne ohřívání a směs se vyhřeje k varu. Podle vstupních podmínek se vaří 2 až 5 hodin. Během vaření se směs ředí vodou. Po ukončeném vaření se vypne topení a směs se míchá bez ohřevu, až k poklesu teploty na 80 °C. Dále se zpracovává filtrací, bělením, impregnací, sušením, kalcinací atd.

Příklady provedení

Příklad 1

224 807

Do hydrolyzačního reaktoru opatřeného míchadlem a topením se předloží 384 ml vody s obsahem 0,025 g chloridových iontů, dodaných ve formě chloridu hořečnatého hexahydrátu. Pak se započne s mícháním a ohřevem. Voda se vyhřeje na 95 °C a přidává se postupně 1000 ml titanového louhu s obsahem 250 g TiO_2 /litr o teplotě 40 °C. Rychlost dávkování se volí tak, aby teplota reakční směsi neklesla pod 90 °C, což trvá asi 15 až 20 minut. Po přidání veškerého louhu se teplota zvyšuje k varu. Vaří se až do objevení šedého zákalu. Pak se topení vypíná na 30 minut. Poté se znovu zahřívá k varu a vaří se dalších 20 minut. Během dalších 120 minut se roztok ředí 164 ml vody a dále se vaří ještě 70 minut. Pak se topení vypíná. Během 10 minut se přidává ještě dalších 174 ml vody a po dalších 10 minutách se roztok při 80 °C filtruje. Filtrační koláč se promývá 1500 ml vody. Po filtraci se provádí bělení, impregnace a vysušený produkt se kalcinuje a mele. Kalcinuje se 80 minut při 840 °C.

Získaný kalcinát obsahuje 99,0 % hmot. kysličníku titaničitého rutilové formy.

Příklad 2

Do hydrolyzačního reaktoru opatřeného míchadlem a topením se předloží 384 ml vody s obsahem 0,00025 g chloridových iontů, dodaných ve formě kyseliny chlorovodíkové. Pak se započne s mícháním a ohříváním. Voda se vyhřeje na

98 °C a přidává se 1000 ml titanového louhu obsahem 250 g TiO_2 /litr o teplotě 25 °C. Rychlost dávkování se volí taková, aby teplota reakční směsi neklesla pod 90 °C. Po přidání veškerého louhu se teplota zvyšuje k varu. Vaří se až do objevení šedého zákalu. Pak se topení vypíná na 30 minut. Poté se znovu zahřívá k varu a vaří se dalších 20 minut. Během dalších 120 minut se roztok za varu ředí 164 ml vody a dále se vaří ještě 70 minut. Pak se topení vypíná. Během 10 minut se přidá ještě další 174 ml vody a po dalších 10 minutách se roztok při 80 °C filtruje. Filtrační koláč se promývá 1500 ml vody. Po filtraci se provádí bělení, impregnace a vysušený produkt se kalcinuje a mele. Kalcinuje se 80 minut při 840 °C.

Získaný kalcinát obsahuje 98,0 % hmot. kysličníku titaničitého v rutilové formě.

Příklad 3

Do hydrolyzačního reaktoru opatřeného míchadlem a topením se předloží 384 ml vody bez chloridových iontů. Pak se započne s mícháním a dřevem. Voda se vyhřeje na 95 °C a postupně se přidává 1000 ml titanového louhu s obsahem 250 g TiO_2 /litr o teplotě 30 °C, ve kterém bylo rozpuštěno 0,0025 g chloridových iontů ve formě chloridu sodného. Rychlost dávkování se volí tak, aby teplota reakční směsi neklesla pod 90 °C. Po přidání veškerého louhu se teplota zvyšuje k varu. Vaří se do objevení šedého zákalu. Pak se topení vypíná na 30 minut. Poté se znovu zahřívá k varu a vaří se dalších 20 minut. Během dalších 120 minut se roztok za varu ředí 164 ml vody,

dále se vaří ještě 70 minut. Pak se topení vypíná. Během 10 minut se přidá ještě dalších 174 ml vody a po dalších 10 minutách se roztok při 80 °C filtruje. Filtrační koláč se promývá 1500 ml vody. Po filtraci se provádí bělení, impregnace a vysušený produkt se kalcinuje a mele. Kalcinuje se 80 minut při 840 °C.

Získaný kalcinát obsahuje 98,5 % hmot. rutilové formy kysličníku titaničitého.

Příklad 4

Do hydrolyzačního reaktoru opatřeného míchadlem a topením se předloží 384 ml demineralizované pitné vody, ve které byl celkový obsah chloridových iontů upraven přídatkem chloridu hlinitého hexahydrátu na 0,25 g. Pak se započne s mícháním a ohřevem. Voda se vyhřeje na teplotu 97 °C a postupně se přidává 1000 ml titanového louhu s obsahem 250 g TiO_2 na litr o teplotě 24 °C. Rychlost dávkování se volí taková, aby teplota reakční směsi nepoklesla pod 90 °C. Po přidání veškerého louhu se teplota zvyšuje k varu. Vaří se až do objevení šedého zákalu. Pak se topení vypíná na 30 minut. Poté se znovu zahřívá k varu a vaří se dalších 20 minut. Během dalších 120 minut se roztok za varu ředí 164 ml vody a dále se vaří ještě 70 minut. Pak se topení vypíná. Během 10 minut se přidá ještě dalších 174 ml vody a po dalších 10 minutách se roztok při 80 °C filtruje. Filtrační koláč se promývá 1500 ml vody. Po filtraci se provádí bělení, impregnace a vysušený produkt se kalcinuje a mele. Kalcinuje se 80 minut při 830 °C.

Získaný kalcinát obsahuje 98,0 % hmot. rutilové formy kysličníku titaničitého.

Příklad 5

224 807

Do hydrolyzačního reaktoru opatřeného míchadlem a topením se předloží 384 ml vody s obsahem 25 g chloridových iontů dodaných ve formě chloridu železnatého tetrahydrátu. Pak se započne s mícháním a ohřevem. Voda se vyhřeje na teplotu 95 °C a pak se postupně přidává 1000 ml titanového louhu s obsahem 250 g TiO_2 /litr o teplotě 34 °C. Rychlost dávkování se volí taková, aby teplota reakční směsi neklesla pod 90 °C. Po přidání veškerého louhu se teplota zvyšuje k varu. Vaří se až do objevení šedého zákalu. Poté se topení vypíná na 30 minut. Pak se znovu zahřívá k varu a vaří se dalších 20 minut. Během dalších 120 minut se roztok za varu ředí 164 ml vody a dále se vaří ještě 70 minut. Pak se topení vypíná. Během 10 minut se přidá ještě dalších 174 ml vody a po dalších 10 minutách se roztok při 80 °C filtruje. Filtrační koláč se promývá 1500 ml vody. Po filtraci se provádí bělení a vysušený produkt se kalcinuje a mele. Kalcinuje se 80 minut při teplotě 830 °C. Získaný kalcinát obsahuje 99,9 % hmot. rutilové formy kysličníku titaničitého.

Z výsledků dosažených v příkladech 1 až 5 vyplývá, že způsob podle vynálezu není citlivý na koncentraci chloridových iontů, neboť pigmentové vlastnosti produktů podle příkladů 1 až 5 jsou stejné:

Tvar částic (měření z mikroskopu)	kulový
Velikost částic (měření z mikroskopu)	0,2 až 2 m
Zbytek na síti 4,5 m	0,08 %
Bělost	92
Ø filtrů x, y, z	96
Brilantnost	96
x_D (kryvá tloušťka v alkydové nátěrové hmotě, pro objemovou koncentraci pigmentu 12,5 %)	30 až 35 m

-8-

224 807

Dosažené pigmentové parametry jsou srovnatelné
s vlastnostmi standardní běloby rutilového typu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

224 807

Způsob výroby titanové běloby rutilového typu hydrolyzou titanového louhu získaného rozkladem titanové suroviny kyselinou sírovou vyznačený tím, že hydrolyza se provádí při teplotě 80 °C až ~~bež~~ varu reakční směsi v přítomnosti 10^1 až 10^{-5} % hmot. chloridových iontů, vztaženo na obsah kysličníku titaničitého.