

В. П. ТИТОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Н. С. ДЯЧЕНКО, Г. А. ГОРЮНОВ

ПОВЫШЕНИЕ ВЫХОДА ТИТАНА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АНАТАЗНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

(БЕЛОРУССКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Изучена возможность повышения выхода титана при производстве анатазного диоксида титана путем доосаждения растворенного титана фосфорной кислотой после стадии гидролиза.

Показано, что при введении фосфорной кислоты в послегидролизную суспензию гидратированного диоксида титана из расчета 0,4—0,6 г 100%-ной H_3PO_4 в пересчете на 1 г TiO_2 в растворе выход титана повышается на 0,7—1,2%. Пигментные свойства полученного диоксида титана удовлетворяют требованиям ГОСТа 9808—75 на марку А-1.

При производстве пигментного диоксида титана сульфатным способом из-за неполноты гидролиза титанилсульфата безвозвратно теряется с гидролизной кислотой до 5 % титана (по массе) [1, 2]. Увеличение же продолжительности гидролиза с целью повышения выхода титана отрицательно влияет на качество готового продукта. Перспективным способом повышения выхода титана является доосаждение растворенного титана после стадии гидролиза в виде труднорастворимых соединений, обладающих пигментными свойствами. К таким соединениям относятся фосфаты титана. Ранее проведенными исследованиями установлено, что при введении фосфорной кислоты в сернокислые растворы титана(IV) и железа(II) происходит избирательное осаждение титана в виде фосфата титана [3, 4]. При оптимальных технологических параметрах степень выделения титана составляет 90—95 %. Можно полагать, что при введении фосфорной кислоты в послегидролизную суспензию гидратированного диоксида титана (ГДТ), содержащего растворенный титан, будет также происходить взаимодействие его с H_3PO_4 , что позволит повысить выход титана. Введение фосфорсодержащих соединений в послегидролизную суспензию интересно с той точки зрения, что при производстве анатазного диоксида титана на стадии солевой обработки ГДТ используют фосфорную кислоту. Очевидно, введение ее на более ранних стадиях в послегидролизную суспензию, также будет способствовать получению анатазного диоксида титана.

Методика проведения исследований заключалась в следующем. Сернокислый раствор титана(IV) и железа(II), содержащий 200 г/л TiO_2 , 80 г/л Fe и 400 г/л активной серной кислоты, гидролизовали по методике [5]. Концентрация растворенного титана в суспензии составила 8,4 г/л в пересчете на TiO_2 . Полученную суспензию ГДТ обрабатывали в течение 30 мин при температуре 348 К раствором 85%-ной фосфорной кислоты, количество которой рассчитывали в граммах 100%-ной H_3PO_4 на 1 г TiO_2 в растворе после гидролиза. После опыта определяли выход титана и степень использования фосфорной кислоты. Выбор температурного режима был обусловлен технологическими нормами производства пигментного диоксида титана. Степень использования фосфорной кислоты определяли как отношение связанной с растворенным титаном кислоты к общему количеству H_3PO_4 . Гидролизит отмывали в присутствии восстановителя от хромофорных примесей, обрабатывали раствором сульфата калия и прокаливали при 1173 К.

Таблица

Условия получения и свойства диоксида титана (выход TiO_2 на стадии гидролиза 95,8%)

Количество H_3PO_4 на 1 г TiO_2 в растворе, г	Увеличение выхода титана, %	Количество свободной H_3PO_4 в суспензии, % от введенной	Степень использования H_3PO_4 , %	Количество K_2O на сообработку, % к TiO_2	Время прокаливания, ч	pH продукта	Содержание P_2O_5 в продукте, %	Белизна, усл. ед.	Разбеливающая способность, усл. ед.
—*	—	—	—	0,7	3	7,0	0,52	96,4	1220
0,2	0,4	0,8	50	0,7	3	7,0	0,56	96,5	1230
0,4	0,7	0,7	47	0,7	3	7,0	1,18	96,4	1220
0,6	1,2	0,8	48	0,7	3	6,7	1,74	96,3	1210
0,6	1,2	1,1	48	1,0	3	7,0	1,74	96,3	1220
0,6	1,2	1,6	48	0,7	4	6,8	1,74	96,4	1210
0,6	1,2	1,5	48	0,7	5	7,0	1,74	96,4	1220
0,8	1,7	1,5	51	0,7	3	6,2	2,30	96,3	1190
0,8	1,7	1,4	51	0,7	5	6,4	2,30	96,3	1170
0,8	1,7	1,6	51	0,7	7	7,0	2,30	96,4	1170
0,8	1,7	1,6	51	1,0	3	6,5	2,3	96,4	1190
0,8	1,7	1,5	51	1,0	7	7,0	2,30	96,4	1150
0,8	1,7	1,5	51	1,4	3	6,8	2,30	96,2	1170
0,8	1,7	1,6	51	1,4	5	6,9	2,30	96,3	1150
0,8	1,7	1,5	51	1,4	7	7,0	2,30	96,3	1120
1,0	2,2	1,5	52	1,4	7	7,0	2,92	96,4	1120

*Контрольный опыт по существующей технологии.

Параллельно ставили контрольный опыт с введением фосфорной кислоты на стадии солеобработки в соответствии с действующим регламентом, то есть в количестве 0,75 % к TiO_2 , в пересчете на 100 %-ную H_3PO_4 . Полученные продукты исследовали на белизну, разбеливающую способность, определяли содержание P_2O_5 , рН и проводили рентгенофазовый анализ. Условия проведения эксперимента и полученные данные представлены в таблице.

Из приведенных результатов видно, что при внесении фосфорной кислоты в послегидролизную суспензию ГДТ наблюдается увеличение выхода титана во всех опытах. Так, увеличение количества фосфорной кислоты от 0,2 до 1 г 100 %-ной H_3PO_4 в пересчете на 1 г TiO_2 в растворе повышает выход титана от 0,4 до 2,2 %. Белизна диоксида титана не зависит от количества вводимой фосфорной кислоты и составляет 96,3—96,5 %. Разбеливающая способность продуктов с увеличением количества кислоты, вводимой в послегидролизную суспензию, несколько снижается, что объясняется повышенным содержанием пятиоксида фосфора в конечном продукте. Величина рН получаемых продуктов определяется количеством вводимой фосфорной кислоты и сульфата калия, а также продолжительностью прокаливания. При введении 0,6—1,0 г 100 %-ной H_3PO_4 в пересчете на 1 г TiO_2 в растворе и прокаливании продуктов в течение 3-х часов получается диоксид титана с рН, равным 6,2—6,8. Увеличение количества сульфата калия на стадии солеобработки или продолжительности прокаливания позволяет получить диоксид титана с рН, равным 7,0. Данные таблицы показывают, что при введении 0,2—0,6 г 100 %-ной H_3PO_4 в пересчете на 1 г TiO_2 в растворе пигментные показатели получаемого диоксида титана удовлетворяют требованиям ГОСТа 9808—75 на марку А-1.

Количество связанной с растворенным титаном фосфорной кислоты в изученных условиях составляет 48—52 %, количество же свободной фосфорной кислоты в послегидролизной суспензии не превышает 0,8—1,6 % от введенной. Это указывает на то, что фосфорная кислота взаимодействует не только с содержащимся в растворе титаном, но частично со свежесажленным ГДТ. По данным рентгенофазового анализа, продуктами прокаливания во всех опытах является диоксид титана анатазной модификации.

Проведенные исследования показали возможность повышения выхода титана на 0,4—2,2 % при производстве анатазного диоксида титана. Для сохранения требуемых ГОСТом пигментных показателей продукта оптимальным следует считать количество фосфорной кислоты, вводимой в послегидролизную суспензию из расчета 0,4—0,6 г 100 %-ной H_3PO_4 на 1 г TiO_2 в растворе. Для получения качественного пигмента количество сульфата калия на солевую обработку необходимо увеличить до 1 % в пересчете на K_2O . Рекомендуемые условия позволяют повысить выход титана на 0,7—1,2 % без изменения качественных показателей пигментных свойств анатазного диоксида титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Е. В., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974, с. 656.
2. Горощенко Я. Г. Химия титана. Киев: Наукова думка, 1970, с. 415.
3. Воробьев Н. И. и др. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 731—733.
4. Титов В. П. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1979, т. 22, вып. 1, с. 3—6.
5. Ермаков Л. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 4, с. 12—14.