



некоторые

физико-

химические

основы

синтеза

хлоридной

двуокиси

титана

**Авторы**

*Добровольский Иван Поликарпович,  
Ленев Лев Михайлович,  
Антипов Иван Васильевич,  
Назаров Юрий Николаевич*

6П7 **Некоторые физико-химические основы синтеза**  
Н47 **хлоридной двуокиси титана.** Под ред. И. П. Доб-  
ровольского. Челябинск, Южно-Уральское  
кн. изд-во, 1974.

195 с. с черт., граф. (Челяб. филиал Гос. науч.-исслед.  
и проект. ин-та лакокрасочной пром-сти). Библиогр.:  
с. 187—193.

На обороте тит. л. авт.: Добровольский И. П., Ле-  
нев Л. М., Антипов И. В., Назаров Ю. Н.

В книге рассматриваются вопросы состояния синтеза двуокиси титана, получаемой хлоридным способом, на основе обзора мировой литературы и результатов исследований, проводимых Государственным научно-исследовательским и проектным институтом редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ), Челябинским филиалом научно-исследовательского и проектного института лакокрасочной промышленности и другими.

Освещены особенности производства хлоридной двуокиси титана и хлорирования титаносодержащего сырья, изложены некоторые основы процесса взаимодействия тетраоксида титана с кислородом, физико-химические свойства и области применения двуокиси титана.

Введение, главы I и IV написаны И. П. Добровольским и Л. М. Леновым, глава II — И. В. Антиповым, глава III — Ю. И. Назаровым.

Н 0256—102 3Л — 74  
М 162 (03) — 74

6П7.7

©

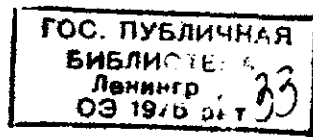
Челябинский филиал Государственного научно-исследова-  
тельного и проектного института лакокрасочной промыш-  
ленности, 1974 г.

Минеральные пигменты, особенно двуокись титана, обладая высокими физико-химическими свойствами, находят за последнее время все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Основные свойства пигментной двуокиси титана, благодаря которым она занимает ведущее место среди белых пигментов, — химическая инертность, высокая кроющая способность, низкая плотность [1].

Высокий показатель преломления и наименьшая плотность делают двуокись титана наиболее качественной среди белых пигментов. Ее хорошая укрывистость обеспечивает краскам необходимую текучесть, способность наноситься любым способом, придавая покрытиям хороший глянец и стойкость к растрескиванию. Это позволяет использовать двуокись титана в покрытиях горячей сушки.

Кроме того, двуокись титана, обладая большой степенью яркости и белизны, придает покрытиям при использовании ее с цветными пигментами красивые оттенки. Из всех белых пигментов двуокись титана наиболее химически стабильна. На нее даже при высоких температурах не оказывают влияния щелочи и минеральные кислоты. Полная безвредность двуокиси титана позволяет использовать ее для окраски оборудования пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности, детских игрушек и т. д.

Широкому применению двуокиси титана в лакокрасочной промышленности способствует ее хорошее совмещение с лаками и красками на основе синтетических пленкообразующих, применение которых резко возрастает. Двуокись титана является также идеальным пиг-



ментом для приготовления эмульсионных красок. Кроме того, в настоящее время она — единственный пигмент, обладающий свойствами, необходимыми для производства искусственных волокон, пластмасс, стройматериалов и т. д. Вот почему производство двуокиси титана бурно развивается и в настоящее время выпуск ее составляет более 2 млн. т. в год, а ассортимент достигает уже около 600 различных марок [2].

Девятым пятилетним планом развития народного хозяйства СССР предусматривается увеличение выпуска двуокиси титана в 3,5 раза, расширение ассортимента и повышение ее качества до уровня лучших мировых стандартов.

До 1950 г. технология производства двуокиси титана базировалась только на способе разложения титаносодержащих концентратов серной кислотой [3]. Бурное развитие хлорной металлургии, лежащей в основе технологии получения титана, открыло широкие возможности для организации крупного промышленного производства двуокиси титана хлоридным способом [4]. Темпы выпуска ее в последние годы опережают производство двуокиси титана сульфатным способом.

Особенностям синтеза двуокиси титана хлоридным способом посвящена настоящая книга. В ней обобщены данные, содержащиеся в мировой литературе, изложены результаты научно-исследовательских работ, проводимых по синтезу хлоридной двуокиси титана Государственным научно-исследовательским и проектным институтом редкометаллической промышленности и Челябинским филиалом Государственного научно-исследовательского и проектного института лакокрасочной промышленности, а также опытными установками и другими организациями.

Книга, посвященная рассматриваемому вопросу, издается впервые. Авторы будут благодарны читателям за их замечания и пожелания.

## ПРЕИМУЩЕСТВА ХЛОРИДНОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ДВУОКИСИ ТИТАНА

Известно, что наиболее распространенным способом производства двуокиси титана является сульфатный способ, основанный на разложении ильменитовых концентратов или специальных титановых шлаков серной кислотой и на гидролизе растворов титанилсульфата с последующей прокаткой получаемой в процессе гидролиза метатитановой кислоты.

Преимуществом сульфатного способа производства двуокиси титана является всесторонняя изученность процесса, возможность применения сырья с более низким содержанием титана, меньшая агрессивность серной кислоты по сравнению с хлором и тетрахлоридом титана, применяемых в хлоридном способе производства двуокиси титана [5].

Однако сульфатный способ производства двуокиси титана имеет и ряд существенных недостатков: сложность и многостадийность способа (13 стадий по сравнению с тремя в хлоридном), необходимость применения сырья с незначительным содержанием хромофорных примесей (хрома, фосфора, ванадия и т. д.), большое количество производственных отходов, требующих значительных затрат на их утилизацию. Так, в процессе сульфатного производства на каждую тонну двуокиси титана получается 2,5 т железного купороса и 3—4 т гидролизной кислоты и т. д.

В последнее время все большее внимание уделяется хлоридному способу получения двуокиси титана. Этот способ заключается в хлорировании рутиловых концентратов или титановых шлаков с последующей переработкой полученного тетрахлорида титана на двуокись титана.

Хлоридный способ имеет ряд преимуществ, причем значительных, перед сульфатным. Например, устранение многостадийности позволяет осуществить непрерывность процесса, повысить производительность и практически исключить отходы производства. Хлоридный способ более легко управляем, благодаря чему можно стабильнее осуществлять процесс и легче получать качественную двуокись титана.

Кроме того, себестоимость хлоридной двуокиси титана, согласно некоторым данным, ниже себестоимости двуокиси титана, полученной сульфатным способом [6]. Сравнение себестоимости двуокиси титана, полученной хлоридным и сульфатным способами, по данным некоторых фирм Англии и ФРГ, приведено в таблицах 1 и 2 [7—9].

Таблица 1  
Калькуляция себестоимости двуокиси титана  
(данные английских фирм)

Статьи расходов и приходов	Цена, фунт стер- лингов/т	Себестоимость, фунт стерлингов/т	
		сульфат- ный способ	хлоридный способ
Ильменит	8,5	24,0	—
Рутил	55,0	—	65,0
Серная кислота	7,0	28,0	—
Хлор	24,0	—	7,0
Реализация побочных продуктов	—	50,0	30,0
Другие издержки (зарплата и техни- ческое обслуживание)	—	25,0	15,0
Постоянные издержки	—	50,0	60,0
Всего		177,0	177,0

Как видно из таблицы, себестоимость производства при том и другом способах одинакова. Однако учитывая, что хлоридный способ позволяет получать более качественный продукт, этот способ экономически более выгодный.

Иные результаты дает сравнение себестоимости по данным фирм ФРГ (табл. 2).

Приведенные данные показывают, что себестоимость 1 т хлоридной двуокиси титана на 46 долларов, или на

Таблица 2  
Калькуляция себестоимости производства двуокиси титана  
(данные фирм ФРГ)

Статьи расходов и приходов	Себестоимость, доллар/т.	
	сульфатный способ	хлоридный способ
Сырье	178	170
Зарплата и техническое обслуживание	68	34
Энергия, вода, пар	36	28
Амортизационные отчисления	40	44
Упаковка	10	10
Всего	332	286

14% ниже сульфатной. По данным ПНР, себестоимость хлоридной двуокиси титана также ниже сульфатной.

Таким образом, из данных по себестоимости видно, что основные затраты при производстве хлоридной двуокиси титана приходятся на сырье (рутил), выработка которого в последнее время резко сокращается. Однако несмотря на необходимость применения дефицитного сырья с высоким содержанием титана и трудности аппаратного оформления процесса, связанные с применением паров ядовитых и коррозионных веществ (хлора и тетрахлорида титана) при высоких температурах, хлоридный способ развивается более быстрыми темпами, чем сульфатный.

Известно, что первый завод по производству двуокиси титана хлоридным способом был построен в 1954 г. американской фирмой Du Pont в г. Эдж-Муре (шт. Делавар). В 1961 г. мировое производство этого пигмента уже составило 100 тыс. т, а в 1966—250 тыс. т.

В 1969 г. в США хлоридным способом производилось 37%, а в Западной Европе—10% всей вырабатываемой двуокиси титана.

В 1970—1973 гг. более 20% всех мощностей по производству двуокиси титана в капиталистических и развивающихся странах работали по хлоридной технологии (табл. 3).

Несмотря на значительные затруднения с сырьем, темпы роста производства двуокиси титана хлоридным способом повышаются и в последующие годы. Об этом

Таблица 3

Мощности по производству двуокиси титана на конец 1970 г.,  
а также в 1973 и 1974 \* гг., тыс. т

Страны	Сульфатный способ			Хлоридный способ			Всего		
	1970	1973	1974	1970	1973	1974	1970	1973	1974
США	523	399	510	309	341	434	832	740	944
Страны Западной Европы	729	846	909	118	104	104	847	948	1013
Остальные капиталистические, а также развивающиеся страны	1640	1704	1775	436	445	538	2076	2140	2220

\* Оценка мощностей.

свидетельствует ввод в эксплуатацию новых мощностей в капиталистических странах (табл. 4).

В 1971 и 1972 гг. ввод мощностей по производству двуокиси титана хлоридным способом, по сравнению с сульфатным, в странах Западной Европы несколько снизился. Объясняется это в основном затруднениями в снабжении рутилом, что видно из данных табл. 5 [5].

Таблица 4

Ввод мощностей  
по производству двуокиси  
титана, т/год

Год	Сульфатный способ	Хлоридный способ
1971	91,0	57,0
1972	94,0	30,0
1973	54,0	53,0

Помимо затруднений, связанных с сырьем, перспективы увеличения производства двуокиси титана хлоридным способом в капиталистических странах можно объяснить и другими причинами [10].

Так, английская фирма Laporte в 1970 г. ввела в эксплуатацию в г. Стеллингборо завод, работающий по хлоридной технологии, проектной мощностью 36 тыс. т/год. Поскольку этот процесс для фирмы был новым, освоение технологии продолжалось более трех лет. В результате фирма понесла большие убытки. В настоящее время основные трудности преодолены, завод работает примерно на 75% проектной мощности.

Таблица 5

Мощности по производству двуокиси титана  
в крупнейших капиталистических странах  
Западной Европы, тыс. т/год

Страна	Способ производства	1971	1972
Англия	Сульфатный	106,8	116,8
	Хлоридный	101,3	135,5
	Всего	208,1	252,3
Франция	Сульфатный	103,5	160,0
	Хлоридный	—	—
	Всего	103,5	160,0
ФРГ	Сульфатный	131,4	232,6
	Хлоридный	38,6	85,0
	Всего	270,0	317,6
Италия	Сульфатный	131,0	131,1
	Хлоридный	—	30,5
	Всего	131,0	161,6
Бельгия	Сульфатный	37,6	60,3
Испания	Сульфатный	28,5	285

Предполагается, что полная его мощность будет освоена в 1974 г.

Аналогичные затруднения с освоением хлоридной технологии испытывает другая английская фирма British Titan Ltd. Предприятие этой фирмы, работающее по такой же технологии в г. Грейтхеме, было введено в эксплуатацию в 1971 г. Вскоре завод был остановлен для переделок. Однако, несмотря на все затруднения в освоении хлоридной технологии, эта фирма предполагает построить новый завод в Англии или в какой-либо другой европейской стране.

Значительно меньше внимания, чем в других капиталистических странах, уделяется хлоридной технологии во Франции. Фирма Thann et Mulhouse предполагает

ет увеличить мощность завода, работающего по сульфатному способу в г. Гавре, к 1975 г. на 20 тыс. т, в результате чего выпуск двуокиси титана достигнет в год 97 тыс. т. Другая французская фирма Societa Tioxide (филиал британской фирмы British Titan Ltd) в 1972 г. удвоила мощность завода, также действующего по сульфатному способу в г. Кале, и довела ее до 54 тыс. т. двуокиси титана в год. Фирма Thann et Mulhouse приняла решение построить в г. Гавре предприятие по производству двуокиси титана производительностью 44,0 тыс. т. в год [12]. Имеются сведения, что эта фирма, модернизировав оборудование, увеличила мощность своих заводов с 52 тыс. т (1969 г.) до 83 тыс. т в год. В недалеком будущем выработка двуокиси титана здесь достигнет 110 тыс. т в год [13].

Крупнейшим производителем двуокиси титана в Западной Европе по-прежнему остается Западная Германия. Фирмы ФРГ вырабатывают 281 тыс. т двуокиси титана в год, из них 34 тыс. т — хлоридным способом [2]. Однако избыток мощностей и трудности, испытываемые в снабжении рутилом, а также в области сбыта пигмента, продолжают иметь место и в этой стране.

Например, заводы фирмы Titangesellschaft в г. Леверкузен (с января 1972 г. — Kronos) работают только на 85% мощности [14, 15]. На ближайшие четыре года фирма из-за избытка мощностей отказалась от реализации планов, предусматривающих увеличение мощности своего предприятия в г. Норденхарем, работающего по сульфатной технологии.

В Италии фирма Montedison три года тому назад ввела в действие в г. Скарлино (о. Сицилия) завод мощностью 50 тыс. т по сульфатной технологии вместо первоначально предполагаемого хлоридного способа. Фирме пришлось преодолеть значительные трудности, связанные с утилизацией отходов. С производства ежедневно сбрасываются в Средиземное море около 3 тыс. т отходов, содержащих железный купорос и серную кислоту. Поскольку срок действия разрешения на сброс отходов в море без нейтрализации истек в августе 1973 г., предприятие было остановлено [16]. Строительство установки по переработке и нейтрализации отходов будет закончено не ранее 1975 г. В настоящее время предприятие оборудовало установками для ней-

трализации отходов известью два судна, на которых нейтрализованные отходы вывозятся в Средиземное море для сброса их вдали от берега. Такой способ нейтрализации не решает полностью вопросов их утилизации. Поэтому местные власти разрешили сбрасывать в море в сутки только 1 тыс. т отходов, что в три раза меньше того, чем их получается в течение суток, если завод работает на полную мощность. До отмены запрета завод будет функционировать только на  $\frac{1}{3}$  своей мощности [17, 18]. В дальнейшем фирма предполагает довести мощность этого завода с 54,0 тыс. т до 110 тыс. т в год [19]. Кроме того, фирма намерена организовать также в г. Скарлино производство двуокиси титана и по хлоридному способу мощностью 30 тыс. т/год [20].

Другая итальянская фирма Resine Spa предполагала построить завод в г. Порто-Горрес (о. Сардиния) по сульфатной технологии мощностью 18 тыс. т. Однако сведений о строительстве пока нет.

Финская фирма Kemira Oy довела мощность своего завода, работающего по сульфатной технологии в г. Мантилуато, в 1973 г. до 50 тыс. т/год.

В Бельгии фирма Kronos (филиал американской фирмы N. L. Industries) в г. Лангербрюгге ввела в действие в 1973 г. дополнительные мощности, рассчитанные на выпуск 23 тыс. т сульфатной двуокиси титана в год. Мощность завода после расширения доведена до 36 тыс. т/год.

В Испании двуокись титана производится пока только по сульфатной технологии. Фирма Dow — Uniguesa увеличила в 1970 г. мощность своего завода в г. Бильбао, работающего по сульфатной технологии, на 4,5 тыс. т/год, в результате чего выпуск продукции в год достиг 25 тыс. т. Фирма Titanio SA сооружает в г. Хелва завод мощностью 27 тыс. т, который также будет работать по сульфатной технологии. Пуск его намечен на 1975 г., к 1976 г. мощность предприятия удвоится, а в 1978 г. достигнет 90 тыс. т.

Фирма Du Pont предполагала построить в Испании завод по производству двуокиси титана хлоридным способом мощностью 90 тыс. т в год. Однако из-за ряда затруднений в строительстве фирма изучает вопрос о возможности сооружения завода во Франции, Италии или в Англии. Предусматривается применение хлорид-

ной технологии и мощность производства 100 тыс. т/год [21]. Английская фирма British Titan Ltd совместно с Titanio SA начнет строить завод в Испании по производству двуокиси титана сульфатным способом мощностью 30 тыс. т/год.

Значительно большее внимание уделяется развитию хлоридного способа производства двуокиси титана в Японии и США.

По данным Ассоциации японских производителей неорганических химикатов, производство двуокиси титана в 1973 г. в Японии составило 192,0 тыс. т. В связи с увеличением спроса на двуокись титана в основном со стороны лакокрасочной промышленности, вывоз ее из Японии в 1971—1972 гг. сократился на 12% и составил 14,1 тыс. т [22].

Для удовлетворения спроса в сырье японская фирма Ishihara Sangyo Kaisha (г. Иоккайши) сооружает завод мощностью 27,0 тыс. т по выпуску обогащенного ильменита для производства хлоридной двуокиси титана [23]. В настоящее время фирма выпускает 82 тыс. т двуокиси титана. Предполагается, что в ближайшее время эта цифра увеличится в 1,5 раза.

Особенно резко возрастает производство двуокиси титана хлоридным способом в США. Фирма Du Pont после очередной реконструкции завода, работающего по хлоридной технологии в г. Нью-Джонсонвилл (шт. Теннесси), довела общую мощность этого предприятия до 140 тыс. т двуокиси титана в год. На заводе в г. Эдж-Муре (шт. Делавар) сульфатные установки мощностью 50 тыс. т будут заменены в 1974 г. хлоридными. Предполагается строительство нового завода мощностью 90 тыс. т, по-видимому, в шт. Джорджия.

Фирма NL Industries, являющаяся одной из крупнейших производителей двуокиси титана, наоборот, остановила убыточный завод в г. Сейревиле (шт. Нью-Джерси), работающий по хлоридной системе. Фирма намерена расширить существующие заводы, а также построить новый завод по сульфатной технологии.

Фирма American Potash and Chemical Corp. построила в г. Гамильтоне (шт. Миссури) завод производительностью 9 тыс. т хлоридной двуокиси титана в год, в 1971 г. увеличила его мощность до 40 тыс. т, а в 1974 г. расширит его до 49 тыс. т.

Фирма American Cyanamid, имеющая завод в г. Саванна-Крик (шт. Джорджия), работающий по сульфатной технологии, испытывает большие затруднения из-за сбросов отходов в реку Саванна. Поэтому фирма намерена в ближайшее время закрыть этот завод и увеличить мощность хлоридной установки на 23—27 тыс. т, доведя ее в дальнейшем до 36 тыс. т/год.

Фирма Du Pont предполагает перевести завод в Мексике (своего мексиканского филиала — фирмы Pigmentosy Productos Quimicos) в г. Таминко с сульфатной на хлоридную технологию. Эта фирма ведет переговоры с правительством Аргентины о сооружении в 1976 г. завода также по хлоридной технологии мощностью не менее 27 тыс. т [10].

Как видно из приведенных данных о развитии производства двуокиси титана, большинство крупнейших фирм США, ФРГ, Японии отдают все большее предпочтение хлоридной технологии.

Несколько лет назад предполагалось, что к началу 70-х годов вся пигментная двуокись титана будет вырабатываться хлоридным способом в связи с тем, что этот способ по сравнению с сульфатным имеет ряд преимуществ: более высокое качество получаемой двуокиси титана, особенно по дисперсности и интенсивности, меньшие удельные капитальные затраты, простое решение проблемы утилизации отходов производства и т. д. [24].

Однако трудности, обусловленные снижением выработки рутила, замедляли внедрение хлоридного способа, в результате чего свыше половины мощностей США по производству двуокиси титана все еще приходится сейчас на сульфатный способ.

Следует отметить, что в других странах, в частности в странах Западной Европы, доля пигментной двуокиси титана, полученной сульфатным способом, значительно выше, чем в США.

Ограниченность запасов природного рутила и дефицит его на мировом рынке приводят к тому, что мощности предприятий, работающих по хлоридному способу, используются не в полную меру. Это, несомненно, сдерживает дальнейшее развитие производства двуокиси титана на основе такого способа. Чтобы покрыть дефицит в рутиловом концентрате, в ряде стран разраба-

тывается технология производства обогащенного ильменита, так называемого «синтетического рутила», содержащего более 90% двуокиси титана [25]. Австралийская фирма Western Titanium с 1968 г. эксплуатирует полупромышленную установку «синтетического рутила» мощностью 10 тыс. т/год. Работы в этом направлении ведут и другие фирмы [26]. Например, английская фирма Woodall Duckham совместно с фирмой British Titan Ltd приступила в 1970 г. к строительству опытного завода по производству «синтетического рутила». Американская фирма Benelite Corp. of America, разработав способ получения «синтетического рутила», приступила к строительству предприятия мощностью 100 тыс. т/год. На заводе другой американской фирмы Sherwin Williams в г. Аштабьюль (шт. Огайо), работающем по хлоридной технологии, введена в эксплуатацию опытная установка, выпускающая обогащенный ильменит. Установка построена по лицензии австралийской фирмы Rutill and Zircon Mines. На этом же заводе предусмотрено строительство промышленной установки. Однако пока лишь только фирма Du Pont освоила производство пигментной двуокиси титана хлоридным способом, применив в качестве сырья не рутил, а обогащенный ильменит, состоящий из смеси лейкоксена, ильменита и рутила с содержанием 65—70% двуокиси титана.

Ускорение решения вопроса по обеспечению сырьем производств двуокиси титана, а также устранение трудностей, связанных с освоением такой технологии, будет способствовать развитию хлоридного способа более высокими темпами.

В значительной мере на развитии хлоридной технологии сказываются и возросшие требования по сокращению сбросов в речные и морские воды производственных отходов, получаемых в значительных количествах по сульфатной технологии.

Анализ данных, касающихся ввода в эксплуатацию мощностей по производству двуокиси титана, показывает, что сульфатный способ и в ближайшие годы сохранит свое значение, будет конкурировать с хлоридным.

Стоимость сырья для сульфатного процесса в современных условиях более низкая. Согласно расчетам, основанным на текущих рыночных ценах 1971 г., стои-

мость сырья на тонну готового продукта оценивается в сумме 100—150 долларов, тогда как стоимость сырья на тонну пигмента, полученного хлоридным способом, составляет 222 доллара.

С другой стороны, с повышением требований к сбросам в воздушный и водные бассейны решение проблемы утилизации промышленных отходов, получаемых по сульфатному способу, становится практически невыполнимым. В качестве примера можно привести затруднения, связанные с эксплуатацией завода фирмы American Cyanamid (США, г. Саванна), работающего по сульфатной технологии, в связи с запрещением сбрасывать в р. Саванна производственные отходы. По этой же причине вынуждена прекратить производство двуокиси титана сульфатным способом на своем заводе в г. Эдж-Муре другая американская фирма Du Pont. В затруднительном положении оказалась также фирма Montedison (г. Скарлино).

Обезвреживание или утилизация отходов, получаемых в процессе производства, до установленных норм в значительной степени повысит затраты и сделает предприятия двуокиси титана, работающие по сульфатной технологии, нерентабельными [27]. К тому же следует учесть, что сведений о разработке эффективного промышленного способа утилизации отходов нет.

При хлоридном способе отходы производства практически отсутствуют, а качество получаемой двуокиси титана, согласно литературным данным [28, 29], лучше, чем при сульфатном способе. Особенно это касается таких показателей, как разбеливающая способность, укрупнистость и диспергируемость. Конечно, самой сложной проблемой в производстве пигментов по хлоридному способу является недостаток сырья и высокие на него цены. Решение данной проблемы зависит в основном от того, насколько успешно будет разработан и внедрен в промышленность способ получения обогащенного ильменитового концентрата с высоким содержанием двуокиси титана.

Предполагается, что некоторое улучшение в обеспечении сырьем хлоридных производств наступит не ранее 1975 г. В результате этот способ начнет развиваться более быстрыми темпами [30].

В настоящее время вопрос о полной замене сульфат-

ного способа хлоридным не ставится. По всей вероятности [31], развитие того и другого способа будет происходить параллельно. В США и Западной Европе, по видимому, более быстро станет развиваться хлоридный способ, в развивающихся странах — сульфатный. Все будет определяться в основном тем, каков спрос на двуокись титана и каковы возможности поставок различного титаносодержащего сырья.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. Химия и технология пигментов. Л., Госхимиздат, 1960.
2. БИКИ, 1973, № 152.
3. Peinture Pigments, Vernis, 1956, 32, N 8, p. 669.
4. Chem. Eng. News, 1962, № 51, p. 24.
5. Л. А. Якубенко и др. — «Химическая промышленность за рубежом», 1972, № 5, с. 38.
6. Е. Билинска. Проблемы сырья при производстве двуокиси титана. Информация о научно-техническом сотрудничестве, приложение 28. М., 1971.
7. Europ. Chem. News, 1970, 27, p. 26.
8. Informations Chemie, 1970, № 80, s. 55—69.
9. Didier Werke "Wirtschaftlichkeits berechnungen TiO<sub>2</sub> Anlage für 36 500 t/a", Essen, 1969, s. 35.
10. Краткие сообщения, серия V. Производство редких металлов, полупроводниковых материалов, титана и магния, 1973, № 39, V—39.
11. Chemical Age International, 1973, 107, p. 2827.
12. Chem. Industrie, 1973, 25, № 5, s. 336.
13. Chem. Industrie, 1973, № 3, s. 170.
14. Chemische Rundschau, 1973, 25, № 16, s. 460.
15. Chemische Rundschau, 1972, 25, № 18, s. 63.
16. Chemical Age, 1972, 104, № 2748, p. 18.
17. Europa-Chemie, 1973, № 21, s. 418.
18. Europa-Chemie, 1973, № 23, s. 471.
19. Chemische Industrie, 1972, 24, № 2, s. 95.
20. Europa-Chemie, 1972, № 6, s. 117.
21. Chemical Age International, 1973, 107, № 2822, p. 4.
22. БИКИ, 1972, № 118—119.
23. Industrial Minerals, 1973, № 70, p. 18.
24. А. Т. Муравин. — «Цветные металлы», 1973, № 10, с. 38.
25. Экспресс-информация, цветная металлургия, 1971, № 14, с. 3.
26. Экспресс-информация, цветная металлургия, 1971, № 10, с. 7.
27. Chemical Engineering, 1972, № 9, p. 34—36.
28. Farbe und Lack, 1963, 69, № 3, s. 232.
29. Chemical Week, 1962, 91, № 6, p. 73.
30. Sulphur, 1971, № 95, p. 21.
31. Rubber und Plastics Age, 1963, 50, № 10, s. 775.

## ХЛОРИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

I. МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ  
И ПРОИЗВОДСТВО ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Титан — один из наиболее распространенных элементов. Его среднее содержание в земной коре, согласно данным А. Н. Виноградова, составляет 0,45%. Титан встречается в изверженных и осадочных породах, в почве, торфе, растениях, в крови и костях животных и т. д.

Известно более 60 минералов, в которых содержится титан. К наиболее распространенным титановым минералам относятся: ильменит ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ), рутил ( $\text{TiO}_2$ ), перовскит ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ) и сфен ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ). В титановой промышленности особо важное практическое значение имеют коренные ильменитовые и титаномагнетитовые, а также россыпные рутиловые и ильменитоцирконовые руды. Источником титанового сырья служит лопарит  $[(\text{Na}, \text{Cl}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_3]$  — титанониобат редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов.

Ряд государств располагает крупными запасами титано-магнетитовых руд. Крупнейшее месторождение гематито-ильменитовых руд, запасы которых составляют около 150 млн. т, разрабатывается в Канаде (провинция Квебек). Известны также значительные месторождения коренных руд в Норвегии, Финляндии, США, Бразилии и в других странах. Россыпные месторождения титановых руд находятся в Австралии, Индии, США, Сьерра-Леоне. Запасы таких месторождений имеются и в нашей стране.

Все титановые руды являются комплексными. В коренных рудах помимо магнетита, гематита и ильменита содержатся такие минералы, как рутил, лейкоксен, пирит, халькопирит, а также нерудные минералы — хлорит, гранат, кальцит, биотит и другие. Содержание

титана в рудах колеблется от 6 до 36%. В песках россыпных месторождений имеются ильменит, рутил, лейкоксен, аризонит, циркон, монацит, дистен, ставролит и др.

Обогащение руд коренных титаномагнетитовых месторождений осуществляется обычно на обогатительных фабриках путем дробления, грохочения, измельчения, магнитной сепарации и флотации.

Обогащение россыпных руд включает такие операции, как классификация песков по крупности, концентрация на столах с получением коллективного концентрата, содержащего циркон, рутил и ильменит, последующее их разделение с помощью магнитной и электро-

Таблица 6

Минералогический состав титановых концентратов

Минерал	Формула	Содержание, %			
		аризонитовый	ильменитовый	ильменитовый	рутиловый
Ильменит	$\text{FeTiO}_3$	—	—	75—80	—
Аризонит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	80—90	—	—	—
Рутил	$\text{TiO}_2$	—	25,442	—	86,5
Циркон	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	0,3	—	—	0,3
Кричтонит	$\text{FeTiO}_3$	—	51,20	—	—
Лейкоксен	$\text{TiO}_2$	3,13	—	—	12,9
Магнетит	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	—	—	5,8	—
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0—5,5	17,710	1—5	—
Хлорит	$(\text{Mg}, \text{Fe})_{3-n} \times (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_n \times (\text{OH})_4 \text{Al}_n \text{Si}_{12-n} \text{O}_{5n+1}$	—	—	1—3	—
Биотит	Магнезиально-железистая слюда	—	—	1—2	—
Гранат	$\text{R}_3^{2+} + \text{R}_2^{3+} (\text{SiO}_4)_2$	—	—	5	—
Ставролит	$(\text{Ca}, \text{Mn})\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,2—4,7	—	—	—
Дистен	$\text{AlO} \cdot \text{SiO}_4$	—	—	—	0,3
Хромшпинелид	$(\text{Mg}, \text{Mn}) \text{O} (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$	2—5,5	—	—	—
Кварц	$\text{SiO}_2$	—	—	1,0	—
Гейкилит	$\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$	—	2,21	—	—
Пирофанит	$\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$	—	1,298	—	—
Силикаты	—	—	2,14	—	—
Сульфиды	—	—	0,05	—	—

Таблица 7

Химический состав отечественных титановых концентратов

Компоненты	Содержание, %				
	аризонитовый		рутилизированный ильменитовый	ильменитовый	рутиловый
	первый состав	второй состав			
$\text{TiO}_2$	60,3 65,31 63,0	59,0 65,3 61,3	50,78 — —	42,0 — —	93,2 — —
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	25,88 27,88 26,4	23,1 28,4 26,6	12,0 — —	13,8 — —	1,8 $\text{Fe}_{\text{общ}}$ — —
$\text{FeO}$	—	—	33,2	32,9	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,0 3,50 2,45	2,18 3,0 2,50	1,47 — —	2,75 — —	1,1 — —
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,36 4,46 2,55	2,80 5,18 3,93	— — —	— — —	0,27 — —
$\text{SiO}_2$	1,20 4,20 2,14	1,10 2,40 1,79	1,33 — —	3,50 2,44 —	2,0 — —
$\text{CaO}$	0,17 0,60 0,34	0,20 0,40 0,30	Следы — —	0,77 1,35 —	0,22 — —
$\text{MgO}$	0,9 2,0 1,32	0,99 1,50 1,23	0,60 — —	2,80 — —	— — —
$\text{MnO}$	0,85 1,15 0,98	0,90 1,07 0,99	0,54 — —	0,77 — —	0,18 — —
$\text{V}_2\text{O}_5$	Следы 0,12 0,08	Следы 0,08 0,07	0,88 — —	0,25 — —	0,11 — —

Продолжение табл. 7

Компоненты	Содержание, %				
	аризонитовый		рутилизированный ильменитовый	ильменитовый	рутиловый
	первый состав	второй состав			
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	2,5
S	0,1—0,18	—	0,03—0,05	0,4	—
Прочие оксиды	0,74	0,75	—	0,46	—
Сумма TiO <sub>2</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,4	84,4	95,98	88,70	—

статической сепарации. Для извлечения ильменита используются и флотационные способы.

В процессе обогащения руд получают концентраты с высоким содержанием титана, а также концентраты сопутствующих минералов, которые являются источниками получения ванадия, кобальта, циркония, алюминия и других ценных металлов. Минералогический и химический состав концентратов приведен в таблицах 6 и 7 [1].

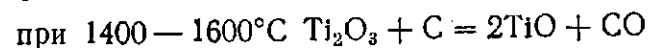
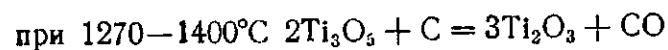
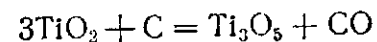
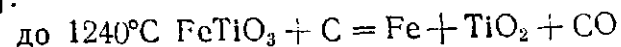
Производство ильменитовых концентратов за рубежом превысило в 1971 г. 3 млн. 400 тыс. т. Выпуск ильменитовых концентратов в основных странах составил (тыс. т): в Канаде — 816,5, Австралии — 815, Норвегии — 640, США — 620, Малайзии — 156, Финляндии — 140, Испании — 40, Бразилии — 18. Добыча рутила в Австралии и Сьерра-Леоне составила 411 тыс. т [2—5].

Для производства пигментной двуокиси титана потребляется более 90% добываемых концентратов, а остальные используются для получения металлического титана, обмазки сварочных электродов и других целей.

## II. ПОДГОТОВКА ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ К ХЛОРИРОВАНИЮ

1. Производство титановых шлаков. Непосредственное хлорирование ильменитовых концентратов связано с дополнительными затратами хлора, необходимого для

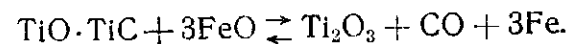
образования хлорида железа. Хлорирование может быть экономически выгодным лишь тогда, когда будет решен вопрос утилизации хлорида железа. В нашей стране разделение железа и титана осуществляется путем восстановительной плавки ильменита в электродуговых печах с получением титанового шлака и чугуна. При плавке титановых шлаков одновременно протекает два процесса: восстановление оксидов железа до металла и двуокиси титана до низших оксидов по реакциям [6]:



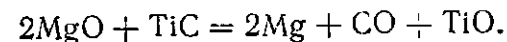
Низшие оксиды титана взаимодействуют с ильменитом и оксидами Mg, Al, Fe, Mn, образуя сложные соединения. При взаимодействии ильменита с оксидом титана (III) образуется тагировит —  $m[(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \times \text{TiO}_2] \cdot n(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ , а с  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  — аносовит —  $m[(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2] \cdot n(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \times \text{TiO}_2$  [7—9].

Полученные соединения затрудняют процесс восстановления оксида железа (II) из ильменита, требуют повышенных расходов восстановителя и более высоких температур восстановления.

При температурах более  $1600^{\circ}\text{C}$  и избытке углерода получается карбид титана, который взаимодействует с двуокисью титана с образованием оксикарида ( $\text{TiO} \cdot \text{TiC}$ ). При наличии в шлаке оксида железа (II) оксикарид взаимодействует с ним по реакции:



Оксид магния, присутствующий в ильменитовом концентрате, восстанавливается карбидом титана по реакции:



Оксид кальция в процессе плавки также восстанавливается до металла с последующим образованием карбида [10]. Некоторая часть паров кальция и магния выносится из печи потоком газа. Если содержание окси-

да железа (II) в расплаве достаточное, шлак получается легкоплавкий, а выделяющиеся в процессе восстановления окись углерода и пары восстановленных металлов перемешивают его, создавая хорошие условия для тепло- и массообмена. Скорость восстановления оксида железа (II) из жидких шлаков при плавке ильменитового концентрата высокая, поэтому интенсивное восстановление оксида железа (II) целесообразно проводить непосредственно в жидком шлаке. Эта особенность восстановления оксида железа (II) используется при бесфлюсовой плавке ильменитового концентрата на богатый титановый шлак [1, 11].

Плавку осуществляют в трехфазных рудотермических печах мощностью 5000—10 500 ква. Печи бывают закрытого и открытого типа. Предпочтение отдается агрегатам закрытого типа. При эксплуатации таких печей меньше пылеунос, ниже тепловые потери, что также улучшает условия труда. На рис. 1 показан разрез ванны печи закрытого типа [12], мощностью 5000 ква. Диаметр ванны печи — 4,55 м, глубина — 2,175 м. Ванну печи укрывают сводом, состоящим из девяти секторных и одного межэлектродного кессонов. Внизу кессоны защищены огнеупорной кладкой. Секторные кессоны располагаются на кирпичной кладке кольца свода и поддерживаются специальными тягами. Герметизация печи осуществляется с помощью песочного затвора, находящегося между основанием свода и кожухом печи. Свод имеет два взрывных клапана и два боковых окна [13]. Над ванной установлены три графитированных электрода (диаметр 0,6 м), система подъема и перепуска которых механизирована. Загрузка печи осуществляется с помощью транспортерного питателя через центральную труботечку.

Перед выплавкой шлака вновь футерованная печь тщательно просушивается и прокаливается сжиганием кокса, нагреваемого графитированными электродами, на которые подается электроток. После прокалики на стенки печи наращивается слой гарниссажа, состоящий из тугоплавкого шлака, полученного при избытке углерода в шихте. Гарниссаж необходим для того, чтобы предохранить футеровку от разрушающего воздействия агрессивного титанового шлака.

Известны два способа плавки концентратов — пери-

одический и непрерывный. Для выплавки высокотитанистого шлака, пригодного для производства тетрахлорида титана, используется периодический способ. При этом осуществляется бесфлюсовая плавка концентрата. Непрерывный способ обычно используется для выплавки шлака, применяемого для получения пигментной двуокиси титана сульфатным способом.

**2. Бесфлюсовая плавка.** Характерной особенностью этой плавки является использование флюсующего действия на шлак примесей, присутствующих в концентрате.

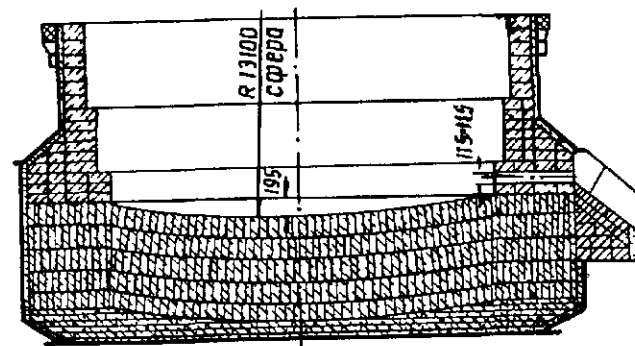


Рис. 1. Разрез ванны печи

Шихта, состоящая из антрацита и концентрата, измельченных на молотковой дробилке до крупности 10 мм, равномерно загружается в печь. На ход плавки не оказывает влияния перемешивание шихты [14]. Обычно в печь загружается брикетированная и порошковая шихта. При плавке ильменитового рудитового концентрата в комбинированной шихте содержится 40—50% порошка, остальное — брикеты. В случае плавки аризонитового концентрата преимущественно используется брикетированная шихта. Содержание брикетов составляет 75—90%. Брикеты изготавливаются на вальцовых прессах. В качестве связующего используется сульфитно-целлюлозный щелок или каменноугольный пек. В шихте, загружаемой в печь, количество восстановителя рассчитывается так, чтобы в процессе плавки невосстановленным оставалось 10—20% оксида железа (II). В начальный период плавки в связи с тем, что электропроводность расплава низкая, электроды глубоко погружаются в шихту. В этот период интенсивно

протекают восстановительные процессы. После расплавления всей шихты и использования антрацита содержание низших оксидов титана в шлаке увеличивается. С появлением низших оксидов электропроводность шлака повышается. Электроды выводятся автоматически из расплава, и печь работает с открытой дугой. В это время осуществляется доводка шлака. В печь порциями по 40—60 кг периодически загружается антрацит. Изменение содержания  $TiO_2$  и  $FeO$  по ходу плавки показано на рис. 2. При содержании в шлаке оксида железа (II)

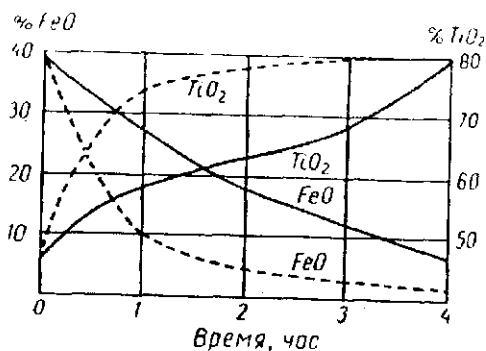


Рис. 2. Изменение состава шлака по ходу плавки: — — — плавка с подачей всего восстановителя в шихту, — — — плавка с недостатком восстановителя

3—5% плавка заканчивается, продукты плавки выпускаются через летку в изложницы, футерованные шамотным кирпичом. После отстаивания чугун сливается в песочные формы, а застывший шлак укладывается в короб и транспортируется на склад.

Плавка шихты весом 12 т продолжается около 4 часов. При этом расход электроэнергии для печей открытого типа составляет в среднем 2100 кВт·ч/т, а для печей закрытого типа — приблизительно 1900 кВт·ч/т.

При плавке ильменита с доводкой шлака в шихту загружается только часть восстановителя. Скорость восстановления оксида железа (II) в этом случае зависит от количества восстановителя. Кроме того, доводка шлака осуществляется на открытом дуговом режиме, что связано с дополнительным расходом электроэнергии.

Значительный интерес представляет выплавка титановых шлаков, имеющих повышенное содержание оксида железа (II). В этом случае можно вести плавку, загружая в шихту весь восстановитель. Как видно из

рис. 2, по мере увеличения в шихте количества восстановителя, скорость восстановления оксидов железа в шлаке повышается. Показатели плавки шлаков с различным содержанием оксидов железа приведены в табл. 8 [15].

Таблица 8

Основные технические показатели плавки шлаков с различным содержанием оксида железа (II), %

Показатели	7,0	3,5
Производительность печи по шлаку, т/час	2,22	1,44
Расход электроэнергии, кВт·ч/т	1560	2300
Средний вес загружаемого концентрата на 1 плавку, кг	12300	12300
Выход шлака, кг	9600	9100
Время плавки, час	3,69	5,14
Время перерыва между плавками, час	0,5	0,5
Химический состав полученного шлака, %		
FeO	7,0	3,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,84	1,61
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	5,11
SiO <sub>2</sub>	2,79	2,79
CaO	0,26	0,26
MgO	2,0	2,16
MnO	1,0	1,15
TiO <sub>2</sub>	84,0	87,5

Переход на выплавку шлаков, содержащих 6—7% FeO, позволяет сэкономить не менее 33% электроэнергии и повысить производительность электропечей на 40% [16]. Выплавка шлаков с повышенным содержанием оксида железа (II) имеет и целый ряд других преимуществ, таких, как возможность снижения температуры плавления шлака, более равномерный режим работы печи, уменьшение количества восстановителя и т. п. Затраты на хлор при хлорировании шлаков с повышенным содержанием оксида железа (II) несравненно меньше, нежели экономия, получаемая при выплавке шлаков. С учетом имеющихся возможностей утилизации возгонов хлоридов, образующихся в процессе хлорирования титанового сырья, шлаки с повышенным содержанием оксида железа (II) могут быть использованы для получения тетрахлорида титана. Внедрение

мероприятий, приведенных выше, несомненно скажется на снижении себестоимости как шлаков, так и тетрахлорида титана.

**3. Двухстадийная плавка.** Впервые технология непрерывной плавки по двухстадийной схеме была предложена в 1962 г. институтом металлургии им. А. А. Байкова [17]. Под руководством В. А. Резниченко был разработан способ предварительного восстановления оксидов железа, содержащихся в титановом концентрате, с последующей плавкой в электропечи. Восстановление оксидов железа осуществляется в твердой фазе. Для этого ильменитовый концентрат брикетируется в смеси с углеродом и восстанавливается в шахтной или туннельной печи при  $1300^{\circ}\text{C}$ . Восстановление оксидов железа можно также проводить природным газом в кипящем слое при  $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  [18] либо во вращающейся печи при  $1040\text{--}1060^{\circ}\text{C}$  [19]. Для восстановления во вращающейся печи целесообразно использовать окатыши концентрата и угля, приготовленные на сульфитно-целлюлозном щелоке, так как в случае применения порошковой шихты в печи образуются настывы из спекшегося концентрата.

Восстановленный концентрат плавят в руднотермической печи с получением чугуна и шлака. Полученный шлак имеет незначительное содержание оксидов титана низшей валентности с соотношением  $\text{Ti}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  в пределах  $0,15\text{--}0,20$ . Температура плавления такого шлака не превышает  $1500^{\circ}\text{C}$ . Учитывая, что руднотермические печи во время работы выделяют большое количество тепла, агрегаты первой и второй стадий, в целях экономии электроэнергии, совмещают. Согласно результатам исследований, выполненных в институте металлургии им. А. А. Байкова, при плавке титановых шлаков из окатышей концентратов в агрегатах вращающаяся печь — электропечь расход электроэнергии по сравнению с одностадийным процессом снижается вдвое [19].

**4. Получение «искусственного рутила».** Интенсивное развитие за рубежом технологии производства пигментной двуокиси титана хлоридным способом вызвало значительный спрос на рутиловые концентраты, являющиеся основным сырьем для получения тетрахлорида титана. Подсчитано, что потребность в рутиле возрастет к 1980 г. до 1 млн. т [20]. Однако запасы природного ру-

тила ограничены. Это обуславливает быстрое развитие новых методов химико-металлургического обогащения ильменитовых концентратов с целью получения «искусственного рутила».

Вопросами разработки способов получения «искусственного рутила» и организацией их производства занимаются многие фирмы в Австралии, США, Японии, ФРГ, Англии и в других странах. Все способы предусматривают сочетание пиро- и гидрометаллургических процессов, состоящих из окислительно-восстановительного обжига ильменита и выщелачивания железа кислотами или селективного хлорирования железа хлорирующими агентами.

Окислительный обжиг обычно применяется при использовании малоизмененных ильменитовых концентратов. Это способствует их лучшему восстановлению на последующем переделе. Восстановление обычно осуществляется, как правило, природным газом при  $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ , водородом — при  $900^{\circ}\text{C}$ , углеродом — при  $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$  или окисью углерода — при  $1100^{\circ}\text{C}$ . Выбор рациональной технологии переработки ильменитового концентрата должен в каждом конкретном случае определяться экономичностью способа, возможностью попутного извлечения железа или его соединений в виде товарного продукта, а также комплексным извлечением сопутствующих элементов.

**5. Гидрометаллургические способы.** Эти способы основаны на выщелачивании железа из ильменитового концентрата, предварительно восстановленного. Для выщелачивания используют соляную, серную, угольную и другие кислоты, а также растворы хлоридов железа [20—25].

На рис. 3 представлена принципиальная технологическая схема получения из ильменитовых концентратов «искусственного рутила» [21].

Ильменитовый концентрат восстанавливается в реакторе кипящего слоя природным газом при  $850\text{--}900^{\circ}\text{C}$  в течение 30—60 мин. При этом оксид железа (III) восстанавливается до оксида железа (II). Восстановление происходит тем полнее, чем больше изменен ильменит. Восстановленный концентрат выщелачивается 20—25%-ной соляной кислотой при  $103\text{--}105^{\circ}\text{C}$  и соотношении  $\text{т:ж} = 1:2$  в течение 2,5—3 часов в две стадии.

Таблица 9

Химический состав ильменитовых концентратов  
и «искусственного рутила», %

Продукты	Исходные концентраты		«Искусственный рутил»	
	I	II	I	II
TiO <sub>2</sub>	61,00	46,00	96,00	95,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,60	29,70	—	—
FeO	0,50	21,20	—	—
Fe <sub>обш</sub>	—	—	0,70	1,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,11	0,05	0,04
SiO <sub>2</sub>	4,60	1,30	1,60	1,80
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	0,50	0,05	0,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,50	1,25	1,30	1,60
ZrO <sub>2</sub>	0,50	0,25	0,60	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,11	0,07	0,03

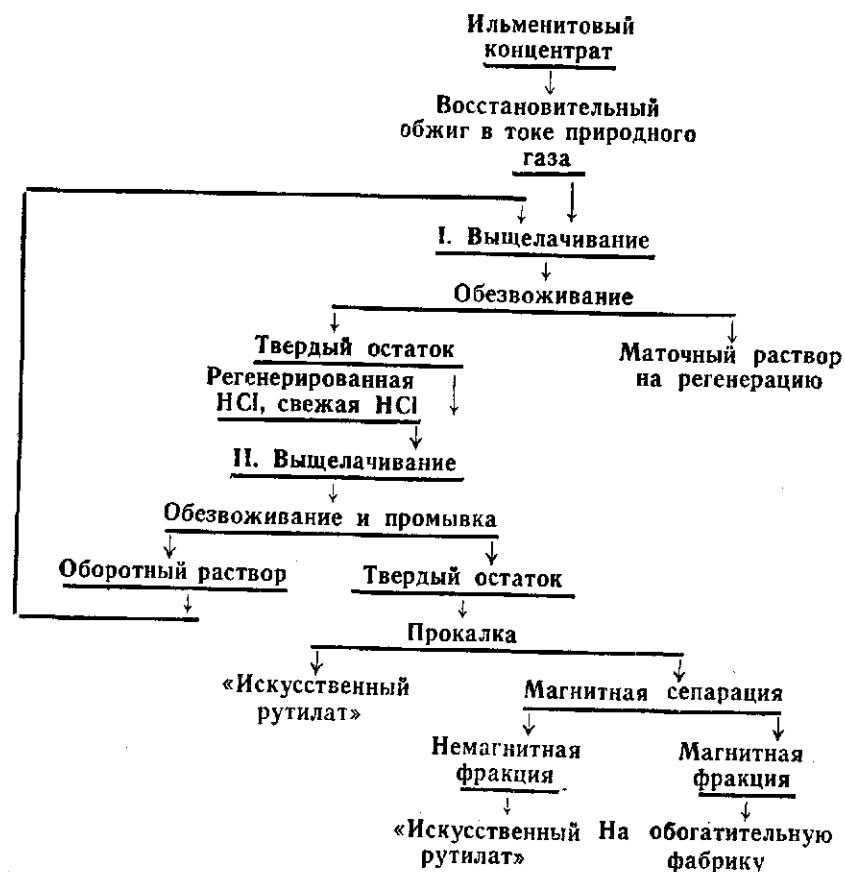


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения «искусственного рутила»

После выщелачивания и фильтрации твердый остаток для удаления влаги и хлоридов промывается и прокаливается при 800—900° С. Если остаток содержит примеси хромита и ставролита, которые практически соляной кислотой не вскрываются, то для выделения их применяется магнитная сепарация при  $H = 2-4$  тыс. эрстед.

Химический состав исходных ильменитовых концентратов и полученного «искусственного рутила» представлен в табл. 9.

Маточный раствор, содержащий (г/л) 365,0 FeCl<sub>2</sub>, 6,4 FeCl<sub>3</sub>, 25,6 HCl и другие соединения, направляется на паровой гидролиз. При этом получается оксид желе-

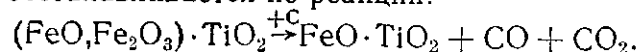
за (III), содержащий 95% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1% FeO, а также 20%-ная соляная кислота, возвращаемая на выщелачивание.

Аналогичный процесс разрабатывает австралийская фирма Muphyores Inc. Ltd [23]. Заслуживает внимания и опыт фирмы Western Titanium [23]. Ильменитовый концентрат, согласно одной из технологий, разработанных этой фирмой, после окислительного обжига восстанавливается во вращающейся печи углеродом в восстановительной атмосфере, охлаждается во вращающемся барабанном холодильнике и после отделения углерода на грохоте и магнитном сепараторе выщелачивается подкисленной водой. Выщелачивание FeO осуществляется при нагревании и продувке пульпы воздухом. Растворяющееся железо гидролизует в растворе и превращается в объемистый гидроксид железа, который вместе с раствором отделяется от «искусственного рутила». Отфильтрованный гидрооксид направляется либо в отвал, либо на дальнейшую переработку. Примерный состав получаемого «искусственного рутила» (% по массе): TiO<sub>2</sub> — 90,6; Fe — 4,55; MnO — 1,47; SiO<sub>2</sub> — 0,26; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,1; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,12.

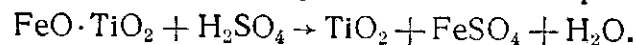
Сернокислотное выщелачивание применяет японская фирма Ishihara Sangyo Kaisha в г. Иоккайши [24]. Фирма ввела в эксплуатацию в 1971 г. первую очередь завода мощностью 27 тыс. т/год с дальнейшим расши-

рением до 40 тыс. т/год. Технологический процесс состоит из следующих операций: частичное восстановление ильменита коксом, отделение ильменита от кокса, кислотное выщелачивание, фильтрация и промывка остатка от выщелачивания, прокалка [25].

Восстановление ильменита проводится во вращающейся печи при температуре 900°С. В качестве восстановителя применяется кокс, который смешивается с ильменитом в соотношении 1:20 и подается в печь, нагреваемую за счет неполного сгорания тяжелых фракций нефти. Более 95% железа, содержащегося в ильмените, восстанавливается по реакции:

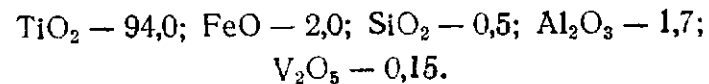


Кокс от концентрата отделяется магнитной сепарацией. Концентрат, очищенный от кокса, выщелачивается отходами сульфатного производства пигментной двуокиси титана. Для более полного выделения железа в раствор в резервуар выщелачивания добавляется для затравки двуокись титана. При температуре 130°С в течение 8 часов железо и другие примеси растворяются в кислоте. Выщелачивание протекает согласно реакции:



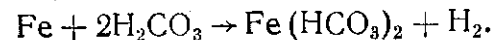
После выщелачивания твердый остаток отфильтровывается от кислотного раствора, промывается и подвергается прокаливанию при 900°С. Полученный продукт содержит более 95%  $\text{TiO}_2$ . Сернокислые отходы используются как исходное сырье для производства сульфата аммония.

Американской фирмой Tiron Chemical разработан процесс Summit, в котором для выщелачивания железа из восстановленного ильменита применяется раствор хлорида железа [23]. Согласно этому процессу, ильменитовый концентрат предварительно окисляется воздухом при 750—1200°С. Затем он обрабатывается смесью  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , полученной в результате конверсии природного газа. В течение одного часа все железо восстанавливается до металла. Восстановленный ильменит выщелачивается раствором хлорида железа в течение 30 мин. Реакция протекает экзотермически. Состав отфильтрованного от раствора и прокаленного продукта примерно следующий (% по массе):



Для снижения коррозии аппаратуры и исключения вредных агрессивных отходов Организацией научных и промышленных исследований при правительстве Австралии (CSIRO) предложен способ удаления железа и марганца из восстановленного ильменита путем растворения их в угольной кислоте [22].

Процесс отделения железа протекает при давлении 42 атм и температуре до 75°С по реакции:



Восстановление ильменита целесообразно проводить водородом, а не углеродом, так как в присутствии углерода образуется карбид железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), который плохо растворяется в кислоте. По мере повышения температуры и давления, а также введения в раствор добавок сульфата натрия (кристаллического) до 3% извлечение железа в раствор возрастает. Полученный «искусственный рutil» содержит 94%  $\text{TiO}_2$  и 2,4% Fe. Из раствора  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  выделяется товарный продукт  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ , а раствор направляется в оборотный цикл.

**6. Селективное хлорирование.** При селективном хлорировании ильменита в качестве хлорирующего агента применяется хлор, хлористый водород и аммоний, тетрахлорид титана и другие соединения, содержащие хлор.

Способ хлорирования позволяет наиболее полно и эффективно отделять от двуокиси титана железо и многие примеси. Хлориды железа, образующиеся при этом, могут быть использованы как коагулянт для очистки воды либо направлены на регенерацию из них хлора и для получения оксида железа. Хлорные соединения ванадия, хрома, фосфора и другие, легко выделяющиеся при хлорировании титановых концентратов, являются ценными источниками для извлечения из них соответствующих элементов.

Способы получения «искусственного рutilа» селективным хлорированием осваивают многие зарубежные фирмы. Так, австралийская фирма Rutile and Zircon Mines Ltd разработала технологию производства искусственного рutilа» низкотемпературным хлорированием восстановленного ильменита [24]. Фирма предполагает

построить в г. Банбери крупное промышленное предприятие по производству «искусственного рутила» мощностью около 200 тыс. т. Американская фирма Sherwin Williams также разработала технологию по получению «искусственного рутила» хлоридным способом. Технология предусматривает регенерацию хлора и хлорида железа [26].

Способ обогащения ильменита, разработанный западногерманской фирмой Tellus A. G. и Бруклинским политехническим институтом (США), предусматривает последовательное хлорирование ильменита в трех реакторах при температуре 500—1000°С [27, 28]. В первом реакторе сухой измельченный ильменит в присутствии тонкоизмельченного кокса хлорируется при недостатке хлора. При этом титан не хлорируется. Пары хлорида железа и оксихлориды фосфора, ванадия, хрома и других элементов выводятся из реактора. Хлорид железа улавливается в конденсаторе, а оксихлориды элементов,  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$  гидролизуются в скруббере, установленном за конденсатором. Остаток от хлорирования ильменита отмывается от нелетучих хлоридов водой. Нехлорирующийся оксид алюминия удаляется путем растворения в щелочи, адюксид кремния — в плавниковой кислоте. Высушенный остаток подается во второй реактор для хлорирования остаточного оксида железа, при этом частично хлорируется и титан. Возгоны хлорида железа улавливаются, а тетрахлорид титана направляется в первый реактор на хлорирование ильменита, а также в третий реактор, где тетрахлорид титана в результате взаимодействия с оксидом железа превращается в чистую двуокись титана. Хлор, затраченный на хлорирование оксидов железа, регенерируется сжиганием хлорида железа с получением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Продукт, полученный по этому процессу, содержит около 99,5%  $\text{TiO}_2$ .

Аналогичный способ разработан швейцарской фирмой Halomet A. G. Он позволяет экономически выгодно перерабатывать титаномагнетитовые руды с получением чистых  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  [29]. Процесс предусматривает двухстадийное хлорирование. На первой стадии хлорируются оксиды железа и других элементов, имеющих наибольшее сродство к хлору, контролируемым количеством хлора в присутствии восстановителя. Титан хлорируется в небольшой степени. Парога-

зовая смесь выводится из первого реактора и при повышенной температуре пропускается через оксидную руду во втором реакторе. Тетрахлорид титана и хлориды других металлов, которым присуще меньшее сродство к хлору, чем к железу, переходят в оксиды, а оксиды железа хлорируются и удаляются в конденсационную систему. Фракционная конденсация позволяет выделять хлориды в чистом виде. За счет сжигания хлорида железа получается чистый оксид и регенерируется хлор.

Фирма строит завод по переработке способом Halomet железных руд с содержанием  $\text{Fe}$  — 25%,  $\text{Ti}$  — 10%. Предполагаемая мощность предприятия около 400 тыс. т руды в год.

### III. ХЛОРИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

1. Термодинамика хлорирования титансодержащего сырья. В настоящее время хлоридный способ вскрытия получил широкое распространение в процессе переработки титанового, циркониевого и редкоземельного сырья, в также при извлечении цветных и благородных металлов.

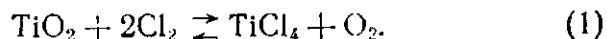
Хлор обладает высокой реакционной способностью. Это позволяет применять его для наиболее полного извлечения титана из перерабатываемого сырья. В процессе хлорирования и конденсации тетрахлорид титана и хлориды примесей, поскольку они значительно различаются по физико-химическим свойствам, легко разделяются. После химической и ректификационной очистки получается высокой чистоты тетрахлорид, пригодный для получения металла.

В последние годы значительно возросло внимание к производству пигментной двуокиси титана, получаемой хлоридным способом. В США, например, в 1970 г. из 788 тыс. т этого пигмента по хлоридной технологии было получено 372 тыс. т [30]. Это в значительной степени объясняется созданием и освоением промышленной технологии производства тетрахлорида титана, а также компактностью и замкнутостью по хлору производственного цикла.

Титановое сырье, используемое для хлорирования, помимо основного компонента —  $\text{TiO}_2$ , содержит примеси сложных, связанных между собой оксидов, таких,

как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$  и других [31, 32]. Для качественной оценки возможности хлорирования титанового сырья можно принять, что оно представляет собой механическую смесь оксидов.

Хлорирование двуокиси титана протекает по следующей реакции:



Возможность протекания этой реакции определяется разностью значений стандартных изобарно-изотермических потенциалов:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{TiCl}_4} + \Delta G_{\text{O}_2} - \Delta G_{\text{TiO}_2} - 2\Delta G_{\text{Cl}_2}.$$

Изобарно-изотермические потенциалы хлора и кислорода равны нулю, и  $\Delta G$  реакции определяется как разность изобарно-изотермических потенциалов хлорида и оксида:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{TiCl}_4} - \Delta G_{\text{TiO}_2}.$$

При  $1000^\circ\text{K}$  изменение изобарно-изотермического потенциала реакции (1) составляет  $\Delta G_{1000^\circ\text{K}} = 30,4$  ккал/моль, а тепловой эффект  $\Delta H_{1000^\circ\text{K}} = -45,8$  ккал/моль. Вычисленная константа равновесия этой реакции равна:

$$K_1 = \frac{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{Cl}_2}^2} = 2,24 \cdot 10^{-7}.$$

В соответствии с реакцией (1) на два моля хлора выделяется два моля газа —  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{O}_2$ , давления которых в системе равны. При нормальных условиях давление газов равно 1 атм. Отсюда парциальное давление хлора определяется из соотношения:

$$P_{\text{Cl}_2} = 1 - (P_{\text{TiCl}_4} + P_{\text{O}_2}) = 1 - 2P_{\text{TiCl}_4}.$$

Подставляя указанные значения в  $K_1$ , можно определить парциальное давление паров  $\text{TiCl}_4$ , которое составляет  $4,78 \cdot 10^{-4}$  атм. Это соответствует его концентрации в газовой смеси примерно 0,05% (объемн.), а равновесная концентрация хлора при этом будет равна 99,90% (объемн.). Низкая степень использования хлора не позволяет осуществить при данных условиях процесс производства тетрахлорида титана. Для того, чтобы сдвинуть равновесие реакции (1) в сторону обра-

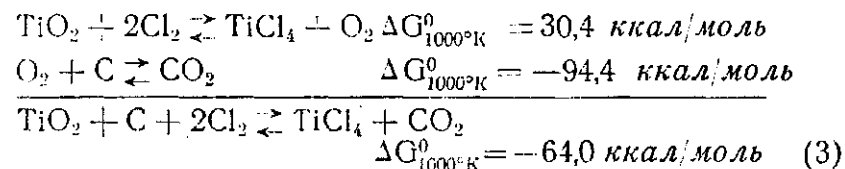
зования  $\text{TiCl}_4$ , к двуокиси титана добавляют углерод. Выделяющийся по реакции (1) кислород будет реагировать с ним по реакции:



Константа равновесия для этой реакции будет равна:

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}}.$$

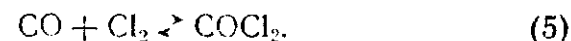
Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции хлорирования двуокиси титана в присутствии углерода можно определить, суммируя реакции (1) и (2):



Константа равновесия этой реакции имеет значение:

$$K_3 = \frac{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{Cl}_2}^2} = 10^{14}.$$

При хлорировании двуокиси титана хлором в присутствии углерода, кроме  $\text{CO}_2$ , образуется окись углерода и фосген:



Константы равновесия этих реакций будут иметь следующие значения:

$$K_4 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \text{ и } K_5 = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}.$$

При одновременном протекании реакций (3) и (5) равновесный состав газовой фазы рассчитывается по их константам равновесия. Значения составов газовой фазы, рассчитанные А. Н. Зеликманом в зависимости от изменений температуры, приведены в табл. 10 [6].

В присутствии углерода хлор практически используется весь, реакция полностью смещена в правую сторону.

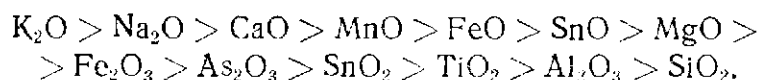
Таблица 10

Зависимость равновесного состава газовой фазы от температуры при хлорировании  $\text{TiO}_2$  хлором в присутствии угля

Температура, °C	Парциальное равновесное давление, атм				
	CO	CO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub>	COCl <sub>2</sub>
600	0,170	0,372	0,457	$4,37 \cdot 10^{-10}$	$5,63 \cdot 10^{-12}$
700	0,410	0,193	0,397	$1,13 \cdot 10^{-8}$	$4,98 \cdot 10^{-11}$
800	0,588	0,059	0,353	$2,41 \cdot 10^{-8}$	$6,37 \cdot 10^{-10}$
900	0,653	0,015	0,335	$9,93 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-9}$

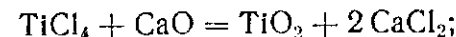
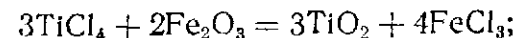
В производственной практике состав газовой фазы может значительно отличаться от равновесного содержания. Существенное влияние на это оказывают условия хлорирования, в частности, различные кинетические факторы: диффузия хлора к поверхности хлорируемого материала, адсорбция, скорость химической реакции, образование промежуточных продуктов и другие факторы.

Оксиды элементов, присутствующие в титановом сырье, будут хлорироваться в зависимости от того, каково их сродство к хлору, которое определяется разностью изобарно-изотермических потенциалов хлорида и оксида. По сродству к хлору, то есть по склонности к взаимодействию с ним, оксиды можно расположить в такой ряд:

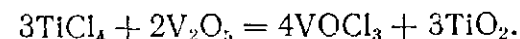


Для оксидов, расположенных в ряду от  $\text{K}_2\text{O}$  до  $\text{MgO}$ , энергетически наиболее вероятно их существование в виде хлоридов. Они могут хлорироваться без углерода. Оксиды, расположенные в ряду от  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{SiO}_2$ , имеют большее сродство к кислороду и хлорируются только в присутствии восстановителя. Хлориды элементов, стоящие в правой части ряда, могут хлорировать оксиды элементов левой его части. Это положение на практике используется для селективного извлечения ценных компонентов [29], например, при производстве «искусственного рутила» из ильменита, тетрахлорид титана яв-

ляется хорошим хлорирующим агентом для оксида железа и других примесей:



С наименьшими энергетическими затратами происходит хлорирование тетрахлоридом титана оксидов до оксихлоридов:



Образующиеся хлоридные соединения легко разделяются и могут служить ценным источником для попутного получения из них чистых элементов либо их оксидов.

**2. Кинетика и технология хлорирования.** Сырьем для производства тетрахлорида титана указанным способом являются природный рутил, ильменитовый концентрат, титановые шлаки, «искусственный рутил», карбид и оксикарбонитрид титана, а также лопаритовый концентрат.

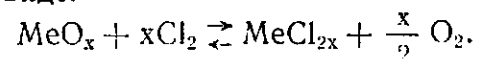
В нашей стране для промышленного получения  $\text{TiCl}_4$  используются титановые шлаки, за рубежом — природный рутил, а в последнее время «искусственный рутил» и ильменитовый концентрат [55].

К основным и промышленным способам, которые применяются для хлорирования титаносодержащего сырья, относятся: хлорирование брикетированной шихты, хлорирование в расплаве хлоридных солей, а также хлорирование в кипящем слое.

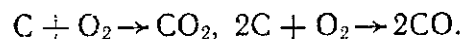
**А. Хлорирование брикетированной шихты.** Первые публикации о хлорировании оксидов хлором в присутствии углеродистого восстановителя появились в 1811 г. [33]. Однако наибольшее количество публикаций по хлорированию оксидов различных элементов и минералов в присутствии углерода относится к более позднему периоду. Промышленное освоение технологии хлорирования руд цветных и редких металлов требует серьезного внимания к изучению кинетики и механизма реакций, не зная которых нельзя сделать точные расчеты

и успешно осуществлять эксплуатацию аппаратов хлорирования. В правильном понимании сущности процессов, определяющих скорость хлорирования, заложен скрытый резерв интенсификации промышленного производства хлоридов. Однако освоение технологии часто опережает наши знания о механизме протекания реакций, что приводит иногда к значительным просчетам при проектировании.

Влияние различных факторов на кинетику и механизм хлорирования индивидуальных оксидов и рудного сырья в присутствии восстановителя изучали многие исследователи. Первые подробные исследования механизма хлорирования оксидов в присутствии углерода были проведены В. И. Спицыным [34, 35]. Исследуя хлорирование смеси порошков оксида алюминия и оксида бериллия с углем, он пришел к выводу, что первичной стадией хлорирования является взаимодействие оксида с хлором, а не с углеродом, так как восстановление оксидов алюминия и бериллия протекает при температурах более высоких, чем при их хлорировании. В общем виде реакцию хлорирования можно записать в следующем виде:



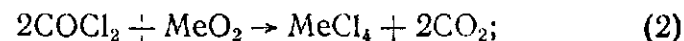
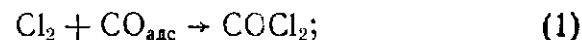
Кислород, образующийся в результате этой реакции, связывается с углем по уравнению:



Ряд авторов предполагают, что первичной стадией является восстановление оксидов с последующим хлорированием восстановленного соединения [36—41]. Предложен также механизм, в котором хлор образует с углем или с окисью углерода летучие хлорсодержащие соединения. Они взаимодействуют с оксидом, образуя конечные продукты [42—45].

В работе [17] предполагается, что хлорсодержащими соединениями, способными непосредственно хлорировать оксиды металлов, могут быть тетрахлорид углерода и продукты его пиролиза  $\text{C}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ . При низких температурах активным хлорирующим агентом может быть фосген, содержащийся в продуктах реакции.

Изучая кинетику хлорирования оксида ниобия (V) и пирохлора с коксом, С. А. Стефанюк и И. С. Морозов [46] установили, что энергия активации хлорирования пирохлора в смеси с углем хлором близка к энергии активации хлорирования рутила фосгеном, а скорости хлорирования оксида ниобия (V) фосгеном и пирохлора в присутствии угля хлором практически равны. Основываясь на этих данных, авторы [46] предложили следующий механизм хлорирования:



Образование сложных комплексов типа  $\text{COCl}_2$  при хлорировании двуокиси титана с коксом предполагают и авторы работ [47, 48].

Основываясь на экспериментальных данных, наиболее вероятный механизм хлорирования для двуокиси титана с углеродом предлагает Г. В. Серяков [49—52]. Реакция начинается с адсорбции хлора на поверхности частиц углерода. В результате химических превращений на его поверхности образуется активный промежуточный продукт, переходящий на поверхность частиц двуокиси титана, где завершается реакция. Лимитирующей стадией суммарной реакции хлорирования является переход молекул активного промежуточного продукта с поверхности восстановителя на поверхность двуокиси титана.

Кинетика хлорирования оксидов элементов при высоких температурах определяется диффузионными процессами. В связи с этим производительность аппаратов хлорирования может быть увеличена, в основном, за счет повышения скорости газового потока и увеличения наружной поверхности твердых частиц [48].

Используя данные, полученные в процессе изучения макрокинетики хлорирования брикетов из смеси порошка рудных концентратов и угля, С. А. Стефанюк и И. С. Морозов [53] предложили ориентировочный расчет протяженности зоны реакции хлорирования брикетов из смеси лопаритового концентрата с углем, кото-

рая зависит от качества хлорируемого сырья и производительности хлоратора и выражается уравнением:

$$Z = \frac{3\sqrt{3}}{\pi} \cdot \frac{\Pi}{\gamma_0 \cdot \varepsilon_0} \left( \frac{R_0}{K} \right)^{\frac{1}{n}},$$

где  $Z$  — высота зоны хлорирования;  
 $\Pi$  — удельная производительность хлоратора;  
 $R_0$  — начальный радиус брикета;  
 $\gamma_0$  — плотность брикета;  
 $\varepsilon_0$  — начальное содержание концентрата в брикете.

Указанная формула не учитывает, однако, зависимости протяженности зоны хлорирования от степени использования хлора и от степени хлорирования брикетов, а также от скорости их движения.

Более общий расчет протяженности зоны хлорирования предложил Г. В. Серяков [54]. Для брикетов, при хлорировании которых огарок ссыпается или сдувается газом с их поверхности, протяженность зоны реакции вычисляется по формуле:

$$l = \frac{W_{f0}(1 - \alpha \varepsilon_0)}{\beta \sigma} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_0} \frac{\left[ (1 - \eta_0)^2 + \frac{2}{P} \left( \frac{1 - \alpha \varepsilon_0}{1 - \alpha \varepsilon} - 1 \right) \right]^{\frac{2-m}{6}} d\varepsilon}{(1 - \alpha \varepsilon)^2},$$

где  $P = \frac{W_p \cdot \alpha \cdot \rho \cdot \gamma \cdot q}{W_f \cdot C_{\text{общ}}}$ ;

$l$  — протяженность зоны реакции;  
 $W_{f0}$  — фиктивная скорость движения газа на входе его в зону реакции (скорость, рассчитанная на все поперечное сечение хлоратора);  
 $W_p$  — истинная скорость движения брикетов в шахте хлоратора;  
 $\alpha$  — уменьшение числа газообразных молекул на одну молекулу поглощенного хлора (для реакций, идущих с увеличением объема  $\alpha > 0$ );  
 $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  — мольные доли хлора соответственно в данной точке зоны реакции и в подаваемом газе;  
 $\eta_0$  — степень хлорирования брикетов на выходе их из зоны реакции;  
 $\beta$  — константа скорости диффузии хлора из газового потока в наружной поверхности брикета;

$\sigma$  — поверхность исходных брикетов в единице объема слоя;

$\rho$  — плотность брикета;

$\gamma$  — расход хлора на хлорирование единицы массы брикета;

$q$  — доля объема, занимаемого брикетами в единице объема слоя;

$C_{\text{общ}}$  — мольная плотность газового потока;

$m = 0,5$  — постоянная в уравнении  $Nu = ARe^m$ , где  $Nu$  — диффузионный критерий Нуссельта, характеризующий скорость массопередачи из газового потока к наружной поверхности;  $A$  — постоянная;  $Re$  — критерий Рейнольдса.

Если изменением объема газов, получаемых при реакции, можно пренебречь ( $\alpha = 0$ ), а степень хлорирования брикета близка к единице ( $\eta = 1$ ), то уравнение упрощается:

$$l = \frac{W_f}{\beta \cdot \sigma} \cdot \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_0} \left[ \frac{2(\varepsilon_0 - \varepsilon)}{\varepsilon_0} \right]^{\frac{2-m}{6}} \cdot \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}.$$

Процесс хлорирования осуществляется в шахтных хлораторах. Брикетирование шихты необходимо для того, чтобы создать лучший контакт между частицами сырья, подвергаемого хлорированию, и кокса, а также для обеспечения равномерного распределения газа по сечению хлоратора. Брикеты должны обладать достаточной пористостью и прочностью. Технологическая схема хлорирования брикетированной шихты приведена на рис. 4.

Технологический процесс состоит из операций измельчения компонентов шихты, смешивания ее в присутствии связующей добавки, брикетирования, коксования и хлорирования. В качестве восстановителя применяется нефтяной кокс или полукокс, отличающийся от первого несколько повышенной зольностью (1—2%) и увеличенным содержанием летучих (3—4%). Использование полукокса обусловлено более низкой его стоимостью по сравнению с нефтяным коксом.

Шихта измельчается в шаровых мельницах. Титановый шлак и кокс измельчаются до крупности — 53 мкм (90% фракции) либо раздельно, либо совместно. Совместное измельчение шлака и кокса представляет определенный интерес, поскольку этой операции одновре-

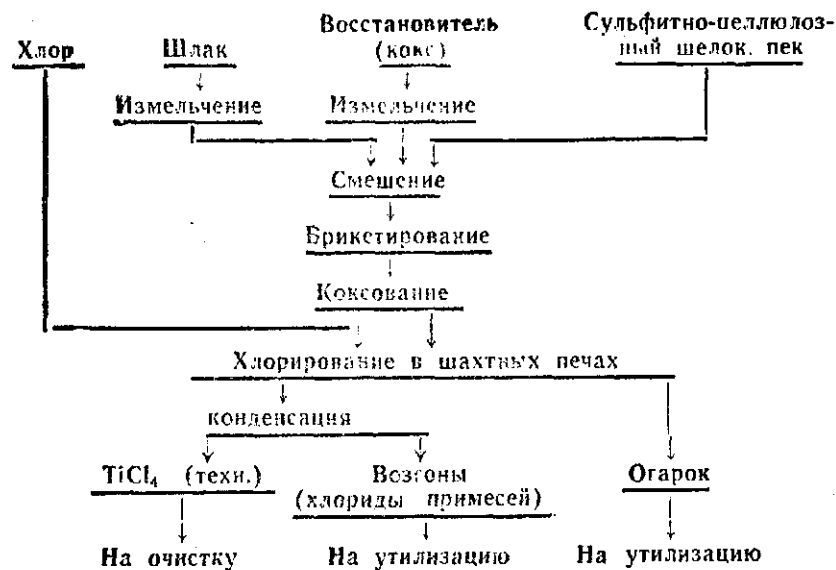


Рис. 4. Технологическая схема хлорирования брикетированной шихты

менно решается вопрос смешения компонентов и обеспечивается лучший контакт между ними.

Связующим веществом служит раствор сульфитно-целлюлозного шелока либо каменноугольный пек. Применяется также комбинированная связка, состоящая из среднетемпературного пека и раствора сульфитно-целлюлозного шелока.

Измельченные концентраты, кокс и связующее вещество перемешиваются в смесителе. Количество кокса и пека вводится в шихту из такого расчета, чтобы содержание в брикетах углерода было 25—28%. Ниже приведен примерный состав шихты единичного замеса для смесителя с рабочим объемом 2000 л:

- 1) титановый шлак — 900 кг;
- 2) полукокс — 320 кг;
- 3) пек среднетемпературный — 120 кг;
- 4) сульфитно-целлюлозный шелока,  $\gamma = 1,25 \text{ г/см}^3$  — 60 л.

Смеситель оборудован паровыми рубашками и обогревается паром давлением 6 кг/см<sup>2</sup>.

Перемешанная при температуре 100—110°С в смесителе шихта подается на брикетирование. Для брике-

тирования применяются вальцовые прессы, создающие давление около 300 кг/см<sup>2</sup>. Для предотвращения разрушения брикетов в процессе коксования они должны иметь прочность на раздавливание 350—450 кг на брикет. Особое внимание следует уделять влажности брикетов, которая не должна превышать 1—2%. Повышенная влажность приводит к тому, что брикеты при коксовании разрушаются и кокс из них выгорает. Это также снижает переход титана в тетрахлорид при хлорировании таких брикетов.

Для удаления летучих веществ брикеты подвергаются коксованию в специальных контейнерах из нержавеющей стали в ямных или туннельных печах. Обогрев печей осуществляется природным газом. Скорость нагрева коксующихся брикетов не превышает 100°С в час. Продолжительность коксования составляет 14—20 часов [1]. Следует отметить, что для туннельных и ямных печей характерны такие недостатки, как большой расход нержавеющей жаропрочной стали на изготовление контейнеров для коксования, высокие энергетические затраты, низкая производительность и т. д.

Недавно разработана конструкция печи непрерывного коксования [56], функционирующая по принципу шахтной печи. Коксование в ней осуществляется за счет неполного сжигания природного газа непосредственно в слое брикетов. Температура в печи регулируется количеством газа и воздуха, подаваемых на сжигание. Коксованные брикеты выгружаются через водоохлаждаемое разгрузочное устройство на виброгрохот для отделения мелочи.

Необходимо учитывать, что пек и другие коксующиеся восстановители во время нагревания проходят стадию пластичности. Прочность брикетов при температуре 200—500°С снижается в несколько десятков раз. Поэтому скорости нагрева брикетов, которая составляет около 15 градусов в минуту, уделяется самое серьезное внимание. При такой скорости летучие вещества интенсивно удаляются сначала с поверхности, а затем и из глубины брикета. Такие условия коксования способствуют образованию более прочного коксового каркаса. Газы, выделяющиеся при коксовании, сжигаются в котле-утилизаторе.

Шахтные печи непрерывного коксования по сравне-

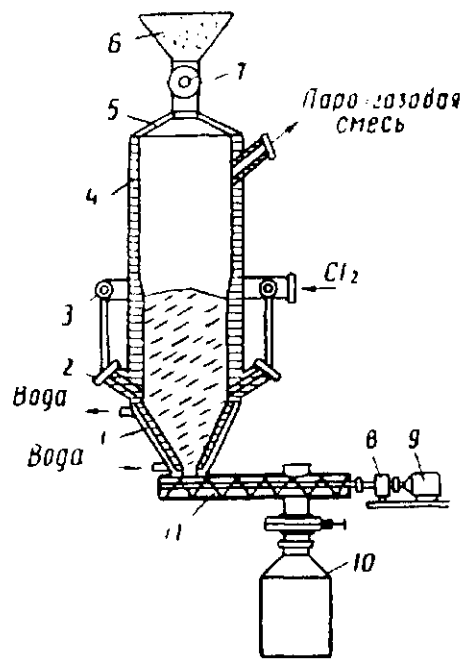


Рис. 5. Шахтный хлоратор непрерывного действия:

1 — водоохлаждаемый конус; 2 — фурма; 3 — хлорный коллектор; 4 — корпус хлоратора; 5 — водоохлаждаемый свод; 6 — бункер; 7 — золотниковый питатель; 8 — редуктор; 9 — электродвигатель; 10 — контейнер для огарка; 11 — разгрузочный шнек

стойким жаропрочным бетоном. В конусную часть хлоратора на расстоянии 480 мм от разгрузочного устройства введены четыре фуры для подачи хлора. Для разгрузки огарка к конусу крепится шнек, имеющий водоохлаждаемую рубашку. Наружная поверхность хлоратора охлаждается водой. Брикеты загружаются в хлоратор из бункера через золотниковый питатель.

Перед началом хлорирования шахта печи разогревается нефтяным коксом, смоченным мазутом. После того как загорится кокс, в хлоратор загружаются брикеты и начинается постепенная выгрузка золы. Когда в области хлорных фурм появляются раскаленные брикеты, в шахту подается хлор.

Условно шахту хлоратора можно разделить по высоте на три зоны. В первой зоне производится подогрев

нию с ямными и туннельными обладают рядом преимуществ. Эти печи имеют более высокую производительность, низкий расход нержавеющей жаропрочной стали, из которой изготавливаются контейнеры для коксования брикетов, а также меньшие производственные площади.

Коксованные брикеты после отделения мелочи на грохоте подаются на хлорирование, которое проходит в шахтных хлораторах непрерывного действия (рис. 5). Шахта хлоратора имеет цилиндрическую форму (внутренний диаметр 1,8 м, высота 9,9 м), футерованную плотным шамотным кирпичом, а конус печи — кислото-

хлора, во второй — протекает реакция хлорирования и в третьей — подогрев брикетов. Границы зоны реакции определяются по наиболее низкой температуре поверхности брикетов, обеспечивающей протекание реакции во внешней диффузионной области. Для титанового сырья эта температура равна 800°С. Хлор, вводимый в хлоратор, при контактировании с огарком в зоне подогрева хлора нагревается и полностью поглощается в зоне реакции.

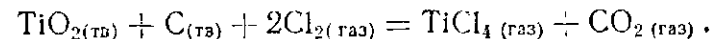
Часть своего тепла образующиеся газообразные продукты реакции отдают свежим брикетам, загружаемым в хлоратор. После этого газообразные продукты выводятся в конденсационную систему на фракционное разделение.

Температура в центре зоны реакции поддерживается в пределах 900—1000°С. При такой температуре скорость реакции более высокая. Расход хлора при хлорировании титановых шлаков в шахтном хлораторе на тонну тетрахлорида титана равен в среднем 1 т.

Основным достоинством шахтного хлоратора является простота его обслуживания и возможность хлорирования концентратов с высоким содержанием кремния.

**Б. Кинетика и технология хлорирования в расплаве.** Впервые этот способ был применен в 1920 г. для хлорирования оксида магния, суспендированного вместе с частицами углеродистого восстановителя, в расплаве хлоридов [78]. Но наибольшее распространение он получил в 60-х годах применительно к хлорированию титанового и титано-ниобиевого сырья.

При хлорировании по этому способу суспензия частиц титанового шлака и углеродистого восстановителя в хлоридном расплаве реагирует с хлором, барботирующим через расплав. Двуокись титана, содержащаяся в шлаке, хлорируется по необратимой реакции:



Реакция протекает в гетерогенной системе, в которой участвуют четыре фазы — две твердых, жидкая и газообразная. Механизм этой реакции сложный и изучен мало.

В настоящее время выполнен ряд работ по кинетике хлорирования различного вида минерального сырья в

расплаве солей. В частности, для хлорирования в расплаве оксида магния [57, 58], берилла, сподумена [59], циркона, лопарита, титанового шлака [60, 61], двуокиси титана [62], фосфата кальция [63] и других веществ установлено, что скорость хлорирования зависит от размеров частиц компонентов шихты, их концентрации в расплаве, а также от скорости газового потока, температуры хлорирования и т. д.

В работах [64, 65] отмечается, что скорость хлорирования зависит от природы углеродистого восстановителя. Наибольшей химической активностью обладает графит, наименьшей — древесный уголь. Объясняется это физическими свойствами углерода, его плотностью, смачиваемостью, расплавом. Чем лучше смачиваются частицы восстановителя, тем интенсивнее протекает реакция.

Влияние физических свойств расплава на скорость хлорирования приведено в работах [67, 68]. Авторы их пришли к выводу, что существенное влияние на скорость хлорирования оказывают удельный вес, поверхностное натяжение и вязкость расплава. Хорошая смачиваемость частиц двуокиси титана и углеродистого восстановителя расплавом, их равномерное распределение и интенсивное перемешивание значительно увеличивают скорость хлорирования.

В ряде работ [63, 69—73] отмечается, что хлорирование оксидов протекает через их растворение в расплавленных солях. Как установлено в работе [72], наибольшая скорость хлорирования пирофосфата кальция с каменным углем наблюдается в тот момент, когда суммарное содержание фосфатов в расплаве достигает максимального значения. Скорость хлорирования пропорциональна суммарной концентрации фосфатов в расплаве и поверхности частиц угля. Авторами предложен механизм хлорирования трехзамещенного фосфата кальция, состоящий из следующих стадий:

1. Растворения хлора в расплаве.
2. Адсорбции растворенного хлора на взвешенных частицах углеродистого восстановителя.
3. Растворения исходного фосфата кальция в расплаве.
4. Химического взаимодействия растворенного фосфата с адсорбированным хлором на поверхности частиц

угля, приводящего к образованию конечных продуктов реакции.

Лимитирующей стадией в предложенной схеме может быть, по мнению авторов, адсорбция хлора расплавом или углем или взаимодействие адсорбированного хлора с растворенными фосфатами.

Однако хлорирование оксидов путем их растворения в расплаве не является, по-видимому, общим случаем. Дело в том, что ряд оксидов, например таких, как  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $BeO$  и других, обладает низкой растворимостью, но тем не менее они хлорируются с большой скоростью [71]. Так, установлено [71], что скорости растворения двуокиси титана и оксида ванадия (III) различаются приблизительно в 25 раз, а скорости их хлорирования — всего лишь в 5 раз.

Многие исследователи отмечают каталитическое действие оксидов и хлоридов переменной валентности на скорость хлорирования оксидов металлов в расплаве [58, 63, 74, 75].

По данным А. Б. Безукладникова [74], добавление в расплав карналлита 2% хлорида железа (III) снижает кажущуюся энергию активации с 11 ккал/моль до 0,77 ккал/моль и приводит к переходу реакции из кинетической в диффузионную область. Им же экспериментально доказано также [76], что в присутствии хлорида железа (III) реакция хлорирования двуокиси титана может протекать в областях расплава, удаленных от места барботирования хлора. Автор [74] считает, что хлорирование двуокиси титана с углеродом при наличии хлорида железа (III) протекает по следующему механизму. Углеродистый восстановитель взаимодействует с углекислым газом по реакции Будуара с образованием окиси углерода. Окись углерода восстанавливает двуокись титана до оксида  $Ti_2O_3$ , который взаимодействует с присутствующим в расплаве ионом  $FeCl_4^-$ , образуя тетрахлорид титана. Аналогичный механизм предлагается и для хлорирования в расплаве, не содержащем хлорида железа. Скорость реакции определяется либо скоростью диффузии растворенного хлора к частице двуокиси, содержащей  $Ti_2O_3$ , либо скоростью диффузии к ней окиси углерода от частицы восстановителя. В этом случае скорость хлорирования должна быть сопоставимой по ве-

личине со скоростью хлорирования оксида смесью хлора и окиси углерода. Однако на практике это не подтверждается [58, 77].

В работе [61] приведены данные о том, что скорость хлорирования концентратов различной химической природы (титановый шлак, лопаритовый и цирконовый концентраты) одинакова, но зависит от величины наружной поверхности их частиц. Следовательно, лимитирующей стадией процесса хлорирования не может быть реакция, протекающая на поверхности частиц концентрата. Такой стадией может быть только диффузия реагента к поверхности частиц концентрата из окружающего их расплава. Указанным реагентом не может быть растворенный хлор, так как в этом случае наблюдался бы первый порядок реакции по хлору, что в действительности не имеет места.

При рассмотрении механизма реакции хлорирования титанового шлака с углеродистым восстановителем в хлоридном расплаве Г. В. Ссряков разделяет четырехфазную систему концентрат — восстановитель — расплав — пузырьки газовые на три области с характерными линейными размерами:  $L$  — протяженность зоны реакции в аппарате,  $l$  — средний размер газовых пузырьков и  $a$  — размер суспендированных частиц [22]. При этом  $L \gg l \gg a$  и среднее расстояние между соседними пузырьками не превосходит по порядку величины  $l$ , а находится между соседними частицами  $a$ . Локальные скорости реакции определяются областями четырехфазной суспензии, размеры которых по порядку величины равны  $l$  (объем среднего масштаба) и  $a$  (объем малого масштаба).

В объеме среднего масштаба протекают следующие процессы:

1. Растворение хлора в расплаве у поверхности пузырька.

2. Диффузия хлора от поверхности пузырька через пограничный диффузионный слой окружающей суспензии.

3. Диффузия хлора по объему суспензии между соседними пузырьками с одновременным поглощением его суспензией в результате необратимой реакции.

В объеме малого масштаба предлагается следующий механизм реакции:

1. Диффузия растворенного хлора из окружающего расплава к частице углеродистого восстановителя.

2. Химическая реакция хлора с восстановителем, приводящая к образованию активного промежуточного продукта реакции.

3. Растворение полученного продукта в расплаве, окружающем частицу восстановителя.

4. Диффузия растворенного активного промежуточного продукта от поверхности частиц восстановителя в окружающий расплав.

5. Диффузия активного промежуточного продукта к поверхности частицы концентрата из окружающего расплава.

6. Необратимая химическая реакция на поверхности частицы концентрата, приводящая к образованию конечного продукта суммарной реакции.

Все стадии, кроме 4 и 5, протекают быстро.

Приведенный механизм в определенной мере аналогичен изложенному автором для хлорирования брикетированной шихты. Однако из этого следует, что активную роль в химических превращениях играют физико-химические свойства расплава.

В зависимости от соотношения скоростей диффузии хлора и поглощения его частицами суспензии в объеме среднего масштаба различают протекание реакции во внутренней диффузионной или кинетической области.

Во внутренней диффузионной области лимитирующими стадиями являются конвективная массопередача хлора в расплаве и поглощение его частицами концентрата и восстановителя.

Внутренняя кинетическая область наблюдается в случае, когда макроскопическая скорость реакции определяется только поглощением хлора частицами суспензии.

Экспериментально показано, что при наличии хлоридов железа в расплаве реакция протекает во внутренней кинетической области.

При хлорировании в этой области расплав между пузырьками насыщен хлором и в реакции участвуют одновременно все частицы концентрата и восстановителя [49]. В работе дана оценка производительности хлоратора, работающего в таком режиме, а также области его применения.

Расчет производился по следующим формулам:

$$q [1 - \varepsilon^{1-n}] = \frac{1-n}{1+n} \cdot \chi \sigma_k H \alpha^n \left[ \left( \frac{P_0}{P_a} \right)^{n+1} - 1 \right] \quad (n \neq 1) \text{ или}$$

$$q \ln \frac{1}{\varepsilon} = \frac{\chi \sigma_k}{2} \cdot H \alpha \left[ \left( \frac{P_0}{P_a} \right)^2 - 1 \right] \quad (n = 1),$$

где  $q$  — производительность хлоратора по хлору;  
 $\varepsilon$  — степень проскока хлора в отходящие газы;  
 $\chi$  — эффективная константа скорости реакции, отнесенной к единице объема суспензии;  
 $\alpha$  — объемная доля хлора в газе, подаваемом на хлорирование;  
 $H$  — атмосферное давление, выраженное через высоту столба суспензии расплав — твердое;  
 $\sigma_k$  — наружная поверхность частиц концентрата;  
 $P_0$  — давление в хлораторе на уровне хлороподвода;  
 $P_a$  — давление газа в стандартном состоянии (1 атм).

Расчет мощности хлоратора, работающего на титановом шлаке плотностью  $4,0 \text{ г/см}^3$  с размером частиц  $100 \text{ мкм}$  при массовой концентрации шлака в расплаве  $0,1 \text{ г/см}^3$ , высоте слоя расплава  $3 \text{ м}$  и полном использовании хлора, показывает, что производительность его по хлору равна  $13,2 \text{ т/м}^2$  сутки.

При среднем размере частиц титанового шлака  $33 \text{ мкм}$  производительность хлоратора увеличивается до  $39,6 \text{ т/м}^2$  сутки.

Хлорирование осуществляется в хлораторе (рис. 6), в который перед пуском заливается отработанный электролит магниевых ванн примерно такого состава:  $\text{KCl} - 75 \div 80\%$ ;  $\text{NaCl} - 5 \div 10\%$ ;  $\text{MgCl}_2 - 5 \div 7\%$ ;  $\text{CaCl}_2 - 5 \div 7\%$ ;  $\text{FeCl}_2 - 1 \div 3\%$ .

Хлоратор представляет собой закрытую ванну прямоугольного сечения, футерованную шамотным кирпичом. Ванна хлоратора разделена на две части вертикальной средней стенкой. В разделительной стенке хлоратора для улучшения циркуляции расплава в ванне имеются передаточные каналы, а для ускорения массообмена — сквозные окна.

Для отвода избыточного тепла, выделяющегося в результате реакции хлорирования, в боковые стены хлоратора, заподлицо с внутренней поверхностью ванны, заложены графитовые блоки с водоохлаждаемыми

нитангами. Блоки служат также для подвода электроэнергии к расплаву при пуске хлоратора и во время его работы на низкой производительности.

Хлор вводится в ванну хлоратора при помощи фурм, заложенных в кладку и заканчивающихся у подины горизонтальными гребенчатыми распределителями.

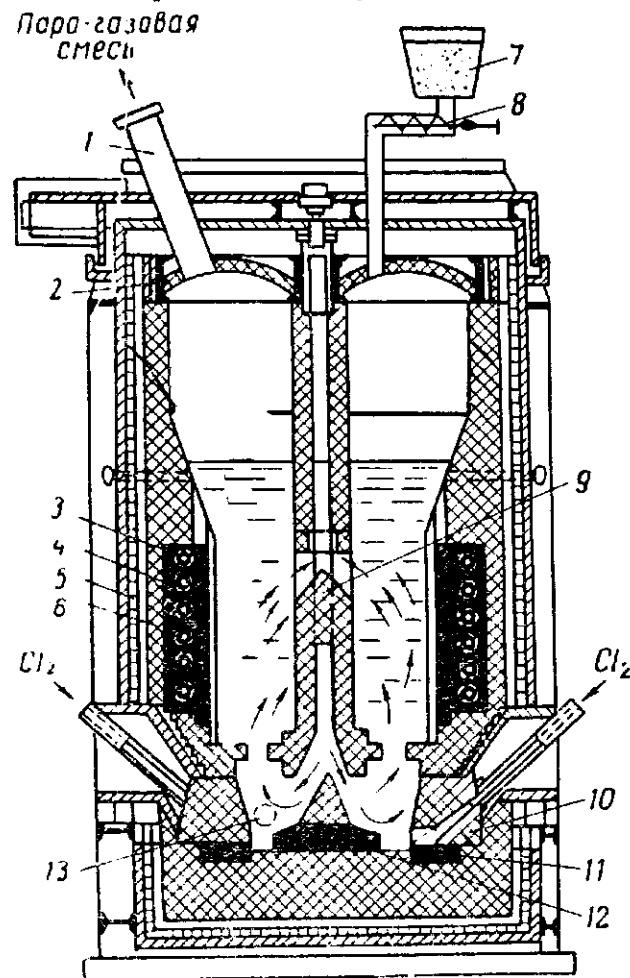


Рис. 6. Хлоратор для хлорирования в солевом расплаве:

1 — газопровод; 2 — свод; 3 — графитовый электрод; 4 — стальная труба для отвода тепла проточной водой; 5 — кожух хлоратора; 6 — шамотная футеровка; 7 — бункер для шихты; 8 — шнековый питатель; 9 — вертикальная стенка с передаточными каналами; 10 — фурма; 11 и 12 — донные графитовые электроды; 13 — лоток для слива расплава

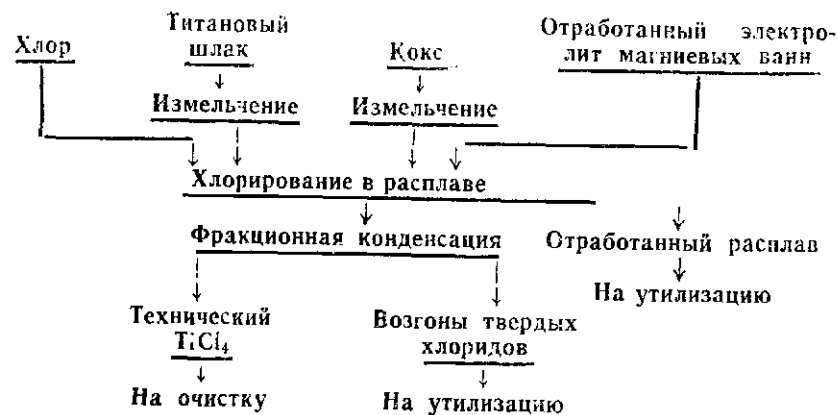


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема хлорирования титановых шлаков в расплаве

Технологическая схема процесса приведена на рис. 7. Титановый шлак и нефтяной кокс, предварительно измельченные до крупности 100 мкм, загружаются шнековым питателем в хлоратор на поверхность расплава. Загрузка шихты регулируется автоматически в соответствии с концентрацией и количеством подаваемого хлора.

Хлорирование проводится при температуре 700—750°С. Концентрация двуокиси титана в расплаве поддерживается в пределах 2—3%, а углерода — 5—9%. Высота слоя расплава составляет 3,2—3,4 м от подины. Частицы шлака и кокса перемешиваются выходящим потоком газа, создающего интенсивную циркуляцию расплава.

Газообразные продукты реакции выводятся из хлоратора в конденсационную систему. По мере хлорирования в расплаве накапливаются высококипящие хлориды  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и другие, а также нехлорируемые материалы, повышающие вязкость расплава.

Хлориды железа и алюминия при взаимодействии с хлоридами щелочных металлов образуют комплексные соединения  $(\text{K}, \text{Na})\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{K}, \text{Na})\text{FeCl}_4$ ,  $(\text{K}, \text{Na})\text{AlCl}_4$ , имеющие высокие точки кипения. Они также большей частью остаются в солевом расплаве. Поэтому расплав периодически или непрерывно загружается гранулированный отработанный электролит магниевых ванн.

Потери титана со слитым расплавом не превышают 1,0%, а потери титана с возгонами твердых хлоридов составляют 2—3%.

Основное преимущество способа хлорирования в расплаве, по сравнению с хлорированием брикетированной шихты, состоит в отсутствии операций брикетирования и коксования, что существенно влияет на снижение себестоимости тетрахлорида титана. Другим не менее важным преимуществом является возможность обеспечения интенсивного тепло- и массообмена. Это позволяет создавать аппараты высокой производительности.

Но этот процесс имеет и недостаток — большое количество сливаемого отработанного расплава: 100—130 кг на 1 т производимого тетрахлорида титана. Следует, однако, учесть, что использование для хлорирования сырья с высоким содержанием  $\text{TiO}_2$  и низким  $\text{SiO}_2$  (например, «искусственного рутила») резко сокращает количество сливаемого расплава и соответственно снижает потери двуокиси титана. Кроме того, отработанный расплав с помощью хлоридовозгонки можно использовать для извлечения из него меди и цинка [88].

#### IV. КОНДЕНСАЦИЯ ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ

Парогазовая смесь, образующаяся при хлорировании титансодержащего сырья, подвергается фракционному разделению в системе последовательно установленных аппаратов на три основные группы:

1) хлориды, конденсирующиеся в твердом состоянии ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др.);

2) хлориды, выделяющиеся из парогазовой смеси в виде жидкости ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  и др.);

3) газообразные компоненты ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  и др.).

В соответствии с этим в конденсационной системе предусматриваются аппараты для улавливания твердых хлоридов (пылевые камеры) и жидких продуктов (оросительные конденсаторы) и газоочистка от вредных газообразных примесей.

Значительное различие в температурах кипения хлоридов позволяет очистить тетрахлорид титана от большинства примесей. Однако, несмотря на некоторые ус-

пехи, достигнутые в области освоения технологии хлорирования, передел конденсации до настоящего времени является «узким местом» в производстве тетрахлорида титана. Затруднения в организации условий эффективного отвода тепла являются основной причиной низкой производительности хлораторов. Применяемые в настоящее время способы конденсации предусматривают первоначальное выделение твердых хлоридов в пылевых

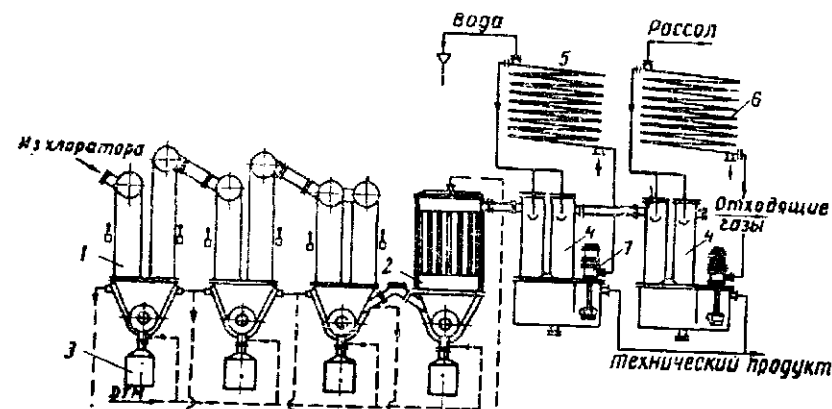


Рис. 8. Основные аппараты конденсационной системы процесса получения  $TiCl_4$  хлорированием шлаков в расплаве солей:

1 — кулер; 2 — рукавный фильтр; 3 — контейнер; 4 — оросительный конденсатор; 5 — холодильный блок водяной; 6 — холодильный блок рассольный; 7 — погружной насос

камерах, а затем улавливание паров тетрахлорида титана путем их охлаждения до низкой температуры. Исключение составляют способ совместной конденсации жидких и твердых хлоридов с последующим их разделением и способ «солевой очистки» тетрахлорида титана, предусматривающий на первой стадии отделение твердых хлоридов контактированием парогазовой смеси с хлоридами щелочных металлов [89].

На практике чаще используются два варианта аппаратурного оформления конденсации: раздельная конденсация твердых и жидких хлоридов и комбинированная конденсация хлоридов. Аппаратурная схема раздельной конденсации хлоридов представлена на рис. 8.

Согласно указанному способу разделение хлоридов осуществляется охлаждением их парогазовой смеси, выходящей из хлоратора, в последовательно установленных полых пылевых камерах — кулерах. Пыль и хлори-

ды, имеющие высокую точку кипения, осаждаются на стенках конденсаторов и сбиваются обстукиванием кулеров в контейнеры, подвешенные в нижней части аппаратов. Дополнительная очистка парогазовой смеси от взвешенных частиц твердых хлоридов проводится в рукавном фильтре. После отделения твердых хлоридов смесь направляется в оросительные конденсаторы для конденсации жидких хлоридов.

Для охлаждения парогазовой смеси, выходящей из рукавного фильтра, используется жидкий тетрахлорид титана, который разбрызгивают в трубах конденсаторов при помощи форсунок. Перед введением в оросительный конденсатор жидкий тетрахлорид титана охлаждается в холодильнике. Обычно ставятся два оросительных конденсатора. В первом тетрахлорид титана, подаваемый на орошение парогазовой смеси, охлаждается водяным холодильником до  $20-25^{\circ}C$ , а во втором — рассольным холодильником до  $-10-(-15)^{\circ}C$ . Полученный тетрахлорид титана содержит от 3 до 5 г/л твердых веществ. Газы, выходящие из оросительного конденсатора, направляются для очистки на санитарную установку, после чего выбрасываются в атмосферу.

При комбинированной схеме рукавный фильтр не ставится. Парогазовая смесь отделяется от основной массы твердых хлоридов в пылевых камерах и направляется в оросительные конденсаторы. Сконденсированный тетрахлорид титана, содержащий значительное количество твердых примесей, подается на сгущение или на дистилляцию. Сгущенная пульпа возвращается для извлечения тетрахлорида титана в хлоратор либо перерабатывается в отдельном аппарате.

Извлечение титана в технический тетрахлорид титана при хлорировании титановых шлаков составляет 94—95%.

#### V. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Тетрахлорид титана, полученный путем хлорирования титансодержащего сырья, загрязнен значительным количеством примесей — твердых, жидких и газообразных. Чтобы такой тетрахлорид использовать для получения пигментной двуокиси титана, его необходимо очистить

от примесей. Многие примеси отделяются от тетрахлорида титана дистилляцией и ректификацией. Примеси соединений, имеющих близкие к тетрахлориду титана точки кипения, удаляются химическими способами. Рассмотрим некоторые физико-химические свойства тетрахлорида титана [80—82].

**Физические свойства.** Молекула тетрахлорида титана имеет тетраэдрическое строение. В центре тетраэдра находится атом титана, а в вершинах — атомы хлора. Расстояние между атомами Ti—Cl равно 2,19 Å, а расстояние Cl—Cl — 3,58 Å.

При нормальных условиях тетрахлорид титана представляет собой бесцветную жидкость, дымящую во влажном воздухе. Температура кипения — 135,9°С. Зависимость давления пара жидкого тетрахлорида титана от температуры в интервале от —23 до +136°С выражается уравнением:  $\lg P = 7,6825 - 1964/T$ . Теплота испарения  $L$  (кал/моль) жидкого тетрахлорида титана в интервале температур от 0 до 365°С определяется по уравнению:

$$L = 8984 - 0,62t - 0,0185t^2 - 1,5 \cdot 10^{-12}t^6 - 8,7 \cdot 10^{-18}t^8.$$

Критическая температура  $TiCl_4$  — 365°С, критическое давление — 45,7 атм.

ИК — спектры поглощения жидкого тетрахлорида титана имеют максимумы при длинах волн 3,13; 6,18; 10,19; 11,41; 12,15 мкм. По спектрам в техническом тетрахлориде титана можно определить примеси  $HCl$ ,  $VOCl_3$ ,  $COCl_2$ ,  $CCl_4$ ,  $COCl$ ,  $CCl_2HCOCl$ ,  $CCl_3COOCl$ ,  $SiCl_4$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  и другие [83, 84].

При охлаждении до минус 22—29°С тетрахлорид титана кристаллизуется. Из жидкости выпадают белые кристаллы, имеющие решетку молекулярного типа моноклинной сингонии с параметрами:  $a = 9,70$  Å;  $b = 6,48$  Å;  $c = 9,75$  Å (при температуре — 32°С).

Плотность твердого и жидкого тетрахлорида титана изменяется в интервале температур от —18 до 150°С и определяется по уравнениям:

$$\rho_{тв} = 2,20 - 5,15 \cdot 10^{-6}t^2 - 4 \cdot 10^{-10}t^3 + 4 \cdot 10^{-14}t^4;$$

$$\rho_{ж} = 1,7613 - 0,00166t - 4,85 \cdot 10^{-7}t^2 - 6,5 \cdot 10^{-12}t^4.$$

Поверхностное натяжение (дин/см) зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнением:

$$\sigma_t = 35,28 - 0,1255t + 5 \cdot 10^{-5}t^2 + 4 \cdot 10^{-8}t^3 + 10^{-9}t^4.$$

При 0°С  $\sigma_t = 35,28$  дин/см.

Теплота образования жидкого тетрахлорида титана из элементов при 25°С составляет 190,3 ккал/моль, а энтропия при этой температуре равна 47,9 кал/моль·град.

Теплоемкость твердого, жидкого и газообразного тетрахлорида титана (в кал/град·моль) определяется по уравнениям:

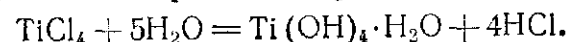
$$C_{р\text{тв}} = 11,08 + 0,1302T - 9,1 \cdot 10^{-5}T^2 - 4,1 \cdot 10^{-7}T^3,$$

$$C_{р\text{ж}} = 33,93 + 0,0026T \quad (250 + 400^\circ \text{K}),$$

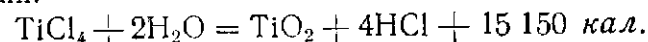
$$C_{р\text{г}} = 25,44 + 0,00025 T - 240350 \cdot T^{-2} \quad (250 + 2000^\circ \text{K}).$$

**Химические свойства.** Тетрахлорид титана легко взаимодействует со многими веществами. Он может вступать в реакции соединения, взаимного обмена и замещения атомов хлора на различные атомы или радикалы.

Во влажном воздухе тетрахлорид титана дымит вследствие образования желтовато-белых малолетучих продуктов. При взаимодействии с достаточным количеством воды он подвергается гидролизу:



При 300—400°С гидролиз протекает по следующей реакции:



С небольшим количеством воды может образоваться устойчивый оксихлорид титана  $TiOCl_2$  [86]. Полная взаимная растворимость тетрахлорида титана без образования химических соединений наблюдается при взаимодействии  $TiCl_4$  с  $CCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiHCl_3$ . Хлориды железа и алюминия частично растворяются в тетрахлориде титана [87, 91]. Зависимость логарифмов концентрации  $AlCl_3$  и  $FeCl_3$  в  $TiCl_4$  от температуры выражается уравнениями:

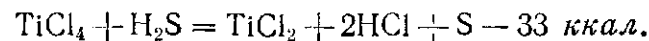
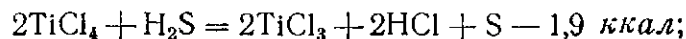
$$\log N_{AlCl_3} = -3214,1/T + 6,291 \text{ л};$$

$$\log N_{FeCl_3} = -3465,7/T + 5,824 \text{ л}.$$

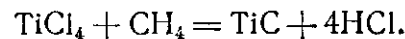
где  $N$  — мольная доля.

Совместное присутствие хлоридов железа и алюминия в тетрахлориде титана повышает их растворимость. Растворимость различных соединений в  $\text{TiCl}_4$  приведена в табл. II [92].

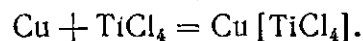
С газообразным сероводородом при комнатной температуре тетрахлорид титана взаимодействует по реакциям:



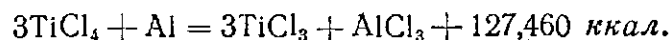
С жидким  $\text{H}_2\text{S}$  тетрахлорид титана образует тиолсоединения  $2\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{S}$ . С метаном, этаном, пропаном он взаимодействует только при температуре более  $800^\circ\text{C}$  в присутствии водорода и эффективных катализаторов по реакции:



Медь восстанавливает тетрахлорид титана:



Алюминий при нагревании до  $400^\circ\text{C}$  восстанавливает  $\text{TiCl}_4$  до трихлорида титана:



При повышении температуры до  $1000^\circ\text{C}$  реакция восстановления протекает до получения чистого титана:



Тетрахлорид титана реагирует со многими органическими соединениями, замещая атом хлора на органические радикалы либо присоединяя многие органические производные.

**Технология очистки.** В техническом тетрахлориде титана в растворенном состоянии имеются такие примеси, как  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{COCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOCl}$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , некоторые газы ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) и твердые хлориды.

От твердых примесей тетрахлорид титана очищается путем отстаивания или фильтрации. Осветленная жидкость подается на химическую очистку от алюминия. В качестве реагента используется вода, которая берется в

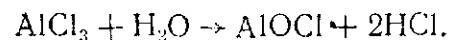
Таблица II

Растворимость примесей в  $\text{TiCl}_4$  при различной температуре и атмосферном давлении, % (по массе)

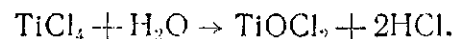
Соедине- ние*	Температура, $^\circ\text{C}$										
	0	20	25	40	50	60	75	80	100	125	136
HCl	—	0,108	—	0,078	—	0,067	—	0,059	0,05	—	—
$\text{CO}_2$	—	0,144	—	0,640	—	0,260	—	0,220	0,21	—	—
$\text{Cl}_2$	11,5	7,600	—	4,100	—	2,400	—	1,800	1,10	—	—
$\text{COCl}_2$	—	65,50	—	24,800	—	5,600	—	2,00	0,01	—	—
$\text{TiOCl}_2$	0,2	0,4	—	0,65	—	1,0	—	1,4	1,9	—	—
$\text{C}_6\text{Cl}_6$	0,5	1,25	—	1,25	—	3,5	—	6,25	9,0	—	—
$\text{AlCl}_3$	—	—	0,07	—	0,13	—	0,35	—	1,2	4,8	—
$\text{FeCl}_3$	—	—	0,0008	—	0,0010	—	0,0013	—	0,0032	0,0153	—
$\text{NbOCl}_3$	—	Следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{NbCl}_5$	—	—	1,5	—	3	—	6	—	14	—	—
$\text{TaCl}_5$	—	—	1,6	—	2,9	—	5,8	—	14,0	—	—
$\text{GaCl}_3$	15,9	29,0	—	—	0,05	—	0,17	—	0,36	0,73	—
$\text{HgCl}_2$	—	—	Следы	—	11,8	—	—	—	—	—	—
$\text{SbCl}_3$	—	—	4,6	—	0,09	21,0	0,23	—	—	1,29	—
$\text{SeCl}_4$	—	—	0,03	—	0,11	—	0,30	—	—	1,88	—
$\text{TeCl}_4$	—	—	0,01	—	0,8	—	2,0	—	—	10,3	—
$\text{MoCl}_5$	—	—	0,4	—	0,3	—	0,7	—	—	5,9	—
$\text{WCl}_6$	—	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—
											0,03
											3,4
											25,0
											0,0284 (при $135^\circ\text{C}$ )

\*  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{COCl}_2$  — неограниченно растворимы.

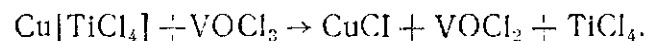
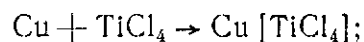
количестве, необходимом для перевода всего  $\text{AlCl}_3$  в оксихлорид:



При избытке воды параллельно протекает реакция:

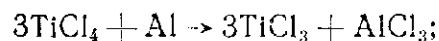


Предварительная очистка от хлорида алюминия необходима для предотвращения пассивации поверхности медного порошка при последующей очистке тетрахлорида титана от ванадия медью. Очистка от ванадия медным порошком проводится в контактных аппаратах с мешалками. При этом оксихлорид восстанавливается по реакциям:



Тетрахлорид титана отделяется от медного порошка фильтрацией. Меднованадиевые кеки, содержащие до 4—7% ванадия, перерабатываются с получением товарного оксида ванадия (V).

В настоящее время для очистки от ванадия в качестве восстановителя используется также порошок алюминия, который взаимодействует с тетрахлоридом титана в присутствии хлорида алюминия [85]:



Применение способа очистки с алюминиевым порошком позволяет исключить операцию отделения хлорида алюминия на первой стадии. Использование более дешевого реагента для очистки делает этот способ весьма экономичным и перспективным.

Тетрахлорид титана, очищенный от ванадия, направляется далее для отделения от него тетрахлорида кремния и основной массы растворенных газов. Очистка от этих примесей осуществляется ректификацией. Процесс проводится в стальных колоннах с провальными тарелками в две стадии. На первой стадии отбирается дистиллат, содержащий тетрахлорид кремния, легколетучие примеси ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$  и другие) и неконденсируемые газы ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ).

На второй стадии перерабатываются кубовый остаток, содержащий тетрахлорид титана с примесями высококипящих хлоридов, а также оксихлорид титана. Процесс ректификации в обслуживании прост, управление им автоматизировано. Содержание примесей в тетрахлориде титана после ректификации находится в пределах 10—3%.

Для более глубокой очистки от примесей (до 10<sup>-4</sup>%) тетрахлорид титана подвергают дистилляции в присутствии масел [93].

В связи с тем, что при окислении  $\text{TiCl}_4$  вводят хлориды алюминия и кремния, тетрахлорид титана, используемый в производстве двуокиси титана, от указанных выше хлоридов при содержании их до 0,1% дополнительно не очищается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий и др. *Металлургия титана*. М., «Металлургия», 1968, с. 73—74.
2. J. Ward. "Austral. Miner. Ind. 1970 Rev.", 1971, p. 283—291.
3. *Minerals Yearbook*, Washington, 1973, v. 1.
4. *Industrial Minerals*, August, 1973, № 71, p. 41.
5. *Mineral Trade Notes*, 1973, V. 70, № 3.
6. А. Н. Зеликман, Г. А. Мессерсон. *Металлургия редких металлов*. М., «Металлургия», 1973.
7. А. В. Руднева, М. С. Модель. — «Изв. АН СССР», ОТН, серия «Металлургия и горное дело», 1963, № 1, с. 59—68.
8. К. Х. Тагиров и др. — В Сб. трудов ИМЕТ АН СССР, 1957, № 1, с. 21—32.
9. Н. А. Васютинский, А. П. Сидоренко. — В кн.: *Металлургия и химия титана*. М., «Металлургия», 1970, т. 5, с. 22—32.
10. Г. И. Чуфаров, Е. П. Татиевская. — В кн.: *Физико-химические основы производства чугуна*. Свердловск, *Металлургиздат*, 1956.
11. В. Ю. Крамник и др. *Авт. свид. СССР*, № 119 678, 1959.
12. С. И. Денисов и др. — В кн.: *Металлургия и химия титана*, т. 3. М., «Металлургия», 1969, с. 51—56.
13. И. А. Карязин и др. *Процессы производства титана и его двуокиси*. М., «Наука», 1973, с. 72—80.
14. В. А. Мишенев и др. — В кн.: *Титан и его сплавы*, вып. 9. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 105—118.
15. С. И. Денисов и др. — В кн.: *Металлургия и химия титана*, т. 1. М., «Металлургия», 1967, с. 75—80.
16. В. Г. Брындин и др. — В кн.: *Металлургия и химия титана*, т. 1. М., «Металлургия», 1967, с. 29—33.
17. В. А. Резниченко и др. — В кн.: *Титан и его сплавы*, вып. 9. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 96—104.
18. Э. Е. Мовсесов, А. Н. Зеликман. — В кн.: *Исследование в области хлорной металлургии титана*. М., «Металлургия», 1969, с. 13.

19. В. А. Резниченко и др.— В кн.: Процессы производства титана и его двуокиси. М., «Наука», 1973, с. 37—42.
20. P. H. Gadsden. Mining Annual Review, 1969, VI, p. 34—36.
21. О. К. Комаров, Н. А. Доронин, Л. Б. Чистов.— «Цветные металлы», 1973, № 1, с. 49—52.
22. Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME, 1971, 250, № 3, p. 250—257.
23. Mining Magazine, 1971, № 6, p. 543—551.
24. Chemical Engineering, 1970, 77, № 21, p. 48—49.
25. Chemical Engineering, 1973, 80, № 7, 19/III, p. 92—93.
26. Metals Week, 1973, 28/V, p. 3.
27. Chemical Engineering Progress, 1973, 69, № 6, p. 113—114.
28. Chemical Engineering, 1973, 80, № 17, VII, p. 106.
29. Othmer Donald, Nowak Rudolf. "A. I. Ch. F. Syrup. Ser", 1972, 68, № 120, p. 141—149.
30. W. B. Pings. Colosch. Mines Miner. Ind. Bull, 1972, 15, № 5, p. 1—16.
31. Г. В. Серяков. Научные труды Гиредмета. М., «Металлургия», 1969, т. XXIV, с. 10—22.
32. И. Н. Годнев, А. В. Памфилов.— ЖОХ, 1937, № 7, с. 1264—1270.
33. Gay Lussac. Thenard Rech. Phys. Chim, 1811, 11, p. 140.
34. В. И. Спицын. Хлорирование окислов и природных соединений.— «Труды института прикладной минералогии и цветной металлургии». М., 1931.
35. В. И. Спицын, Н. З. Шосток.— «Химия редких металлов», 1955, № 2, с. 85.
36. А. А. Черепнев. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. Гос. изд-во научно-техн. лит. по черной и цветной металлургии, 1940, с. 34—35.
37. Д. П. Богацкий.— ЖПХ, 1944, т. 17, с. 346.
38. А. Е. Бердников.— «Цветные металлы», 1938, № 9, с. 91.
39. А. Н. Зеликман, Ю. М. Дмитриев.— В кн.: Тугоплавкие металлы, 1968, с. 61.
40. P. Sue. Bull. Soc. Chim. France, 1939, 5, p. 330.
41. В. С. Ятлов, А. В. Попова.— ЖПХ, 1933, т. 6, с. 1049.
42. Н. И. Тимохина.— Бюлл. Ср.-Аз. гос. ун-та, 1949, т. 26, с. 53.
43. Г. Г. Уразов, И. С. Морозов, Т. А. Максимова.— ЖПХ, 1940, т. 13, с. 1760.
44. Г. Г. Уразов, И. С. Морозов, М. Н. Шманцарь.— ЖПХ, 1937, т. 10, с. 6.
45. Э. Н. Креч.— ЖОХ, 1937, т. 7, № 2, с. 2.
46. С. А. Стефанюк, И. С. Морозов.— ЖПХ, 1965, т. 38, с. 1729.
47. В. А. Резниченко, В. П. Соломаха.— В кн.: Титан и его сплавы, 1961, № 5, с. 115.
48. В. А. Резниченко, В. П. Соломаха.— В кн.: Титан и его сплавы, 1962, № 8, с. 89.
49. Г. В. Серяков. Основы кинетики хлорирования титановых концентратов. Автореф. дис. М., 1972.
50. Г. В. Серяков, С. А. Вакс, В. В. Желтова, Е. П. Страшун.— ЖНХ, 1967, т. 12, 8.

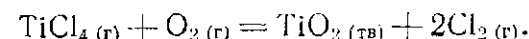
51. Г. В. Серяков, С. А. Вакс, Е. П. Страшун, Н. В. Туляков.— ЖПХ, 1970, т. 43, с. 1953.
52. Г. В. Серяков.— ЖФХ, 1971, т. 45, с. 2837.
53. С. Л. Стефанюк, И. С. Морозов.— ЖНХ, 1964, т. 37, с. 1878.
54. Г. В. Серяков, С. А. Вакс, В. В. Желтова, Е. П. Страшун.— «Изв. вузов», сер. «Цв. металлургия», 1971, № 4, с. 44.
55. P. H. Gadsden. Mining Annual Review, 1973, X, p. 62—64, 283.
56. В. П. Печенкин, Э. Е. Мовсесов и др.— В кн.: Металлургия и химия титана. М., «Металлургия», 1969, с. 38—42.
57. А. И. Тетеревков, Я. Е. Вильнянский. В кн.: Труды Уральского политехнического ин-та им. Кирова. 1959, № 81, с. 144.
58. А. В. Серебрякова, П. А. Паздников. В кн.: Труды ин-та металлургии УФ АН СССР. 1960, вып. 5.
59. З. С. Барсукова.— «Минеральное сырье», 1963, вып. 9.
60. Л. В. Зверев, И. И. Елфимов.— «Минеральное сырье», 1963, вып. 9.
61. Г. В. Серяков, С. А. Вакс и др.— ЖПХ, 1972, т. XLV, вып. 9, с. 1930.
62. А. Б. Безукладников, Я. Е. Вильнянский. В кн.: Титан и его сплавы, 1961, вып. 5, с. 135.
63. А. И. Тетеревков, В. В. Печковский, Н. В. Борисова.— «Изв. АН БССР», серия хим. наук, 1969, № 5, с. 54.
64. Л. В. Зверев, В. М. Кострикин, Н. В. Петрова.— «Минеральное сырье», 1960, вып. 2, с. 193.
65. А. Е. Вильнянский, Е. И. Савинкова и др.— В кн.: Труды Уральского политехнического ин-та им. Кирова, 1960, № 96, с. 74.
66. Е. И. Савинкова, Т. А. Дегтярева, Я. Е. Вильнянский.— ЖПХ, 1967, т. 40, с. 758.
67. Ким Мен Рин, И. А. Мелентьев.— В кн.: Титан и его сплавы, 1961, вып. 5, с. 120.
68. С. П. Зезянов, В. А. Ильичев.— ЖПХ, 1966, т. 39, с. 2174.
69. Р. Х. Курмаев, В. Д. Пермькова.— «Изв. вузов», сер. «Цв. металлургия», 1967, № 6, с. 23.
70. А. А. Сафронов, В. В. Печковский.— ЖПХ, 1968, т. 41, с. 8.
71. А. А. Амирова, В. В. Печковский, Р. Х. Курмаев.— «Изв. вузов», сер. «Цв. металлургия», 1966, № 1, с. 62.
72. А. И. Тетеревков, В. В. Печковский, Н. В. Борисова.— ДАН СССР, 1969, т. 183, № 5, с. 1069.
73. А. И. Тетеревков, В. В. Печковский и др.— «Общая и прикладная химия», 1969, № 2, с. 2.
74. А. Б. Безукладников, Я. Е. Вильнянский.— ЖПХ, 1961, т. 34, с. 49.
75. С. А. Амирова, В. В. Печковский, Р. Х. Курмаев.— ЖПХ, 1965, т. 38, с. 2107.
76. А. Б. Безукладников.— ЖПХ, 1967, т. 40, с. 291.
77. А. В. Серебрякова.— «Изв. Восточн. фил. АН СССР», 1967, № 12.
78. Aschcroft, германский патент, № 320 049 от 9/IV-1920, В. М. Гуськов, Магний. Систематический сб. патентов, 1938.

79. Л. П. Хомяков и др.—«Заводская лаборатория», 1963, № 1, с. 75.
80. Г. П. Лучинский. Четыреххлористый титан. М., Оборонгиз, 1939.
81. Я. Г. Горошенко. Химия титана. Киев, «Наукова Думка», 1970.
82. Г. П. Лучинский. Химия титана. М., «Химия», 1971.
83. R. B. Johannesen, C. L. Gordon, J. E. Stewart, R. Gilchrist. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1954, 53, p. 197.
84. М. П. Волинская, В. И. Старшенко, И. И. Сорока. Металлургия и химия титана. М., «Металлургия», 1970, с. 49.
85. Б. А. Войтович, А. С. Барабанова. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титансодержащих материалов. Киев, «Наукова Думка», 1969, с. 150.
86. Д. И. Цеховольская и др.—«Заводская лаборатория», 1969, т. 25, с. 300.
87. Н. Н. Рубан, В. Д. Пономарев, К. А. Виноградова.— В кн.: Труды ин-та металлургии и обогащения Каз. ССР, 1963, т. 6, с. 22.
88. М. Б. Фиалко, Б. А. Кошелева.— В кн.: Тр. Уральск. науч.-исслед. проектн. ин-та медн. промышл., 1972, вып. 15, с. 158.
89. Патент Германии, № 628 935, 1936, A. W. Hendrson, J. Metals, 1964, 16, № 2, p. 155—160; И. И. Елфимов и др.— В кн.: Научные труды Гиредмеда, 1969, т. 24, с. 256.
90. А. В. Серебряков, П. А. Паздников.— В кн.: Труды ин-та металлургии УФ АН СССР, 1960, № 5, с. 165.
91. Н. Н. Рубан, В. Д. Пономарев, К. А. Виноградова.— «Изв. АН Каз. ССР», сер. металлургии, обогащения и огнеупоров, 1961, № 1, с. 33.
92. Б. Г. Коршунов, С. А. Стефанюк. Введение в хлорную металлургию редких элементов. М., «Металлургия», 1970.
93. Патент США, № 3 156 630, 1964.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С КИСЛОРОДОМ

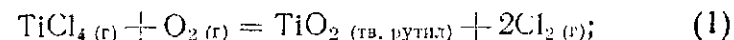
### I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С КИСЛОРОДОМ

Тензометрическим исследованием в температурном интервале от 0 до 1000°С установлено [1], что в ходе реакции давление газовой фазы не изменяется, и процесс окисления тетрахлорида титана достаточно полно описывается уравнением:

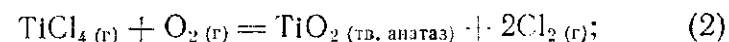


Известны три кристаллические модификации двуокиси титана: рутил, анатаз и брукит. Однако в процессе взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом брукит, как правило, отсутствует, а наблюдается образование двуокиси титана в форме рутила и анатаза.

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом с образованием двуокиси титана рутильной и анатазной модификаций выражается следующими уравнениями:



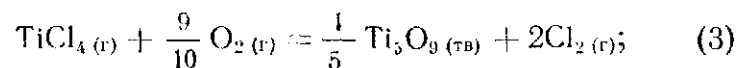
$$\Delta G_T^0 = 47\,747 + 42,262T - 9,18T \lg T + 1,511 \cdot 10^{-3} T^2;$$



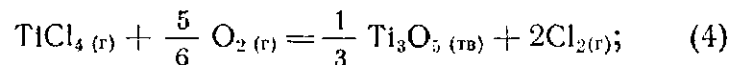
$$\Delta G_T^0 = -35\,175 + 34,68T - 6,6T \lg T + 1,561 \cdot 10^{-3} T^2.$$

В результате взаимодействия на поверхности реакционных камер и горелочных устройств часто осаждаются крупные кристаллы темно-голубого цвета. Это позволяет предположить, что при определенных условиях могут образовываться низшие оксиды титана или твердые растворы, содержащие ионы титана различной валентности [2].

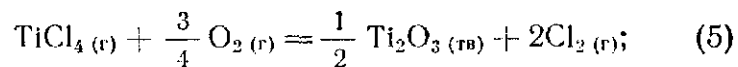
Авторами [2] выполнены термодинамические расчеты образования низших оксидов титана в условиях недостатка (расчет на моль  $O_2$ ) и избытка (расчет на моль  $TiCl_4$ ) кислорода:



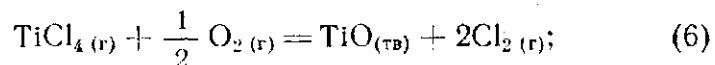
$$\Delta G_T^0 = -37\,800 + 10,95T;$$



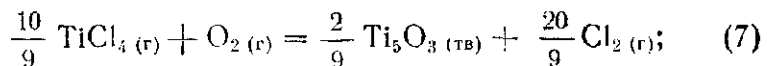
$$\Delta G_T^0 = -19\,420 + 4,51T;$$



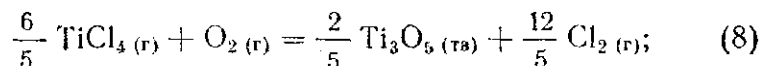
$$\Delta G_T^0 = -15\,050 + 7,7T;$$



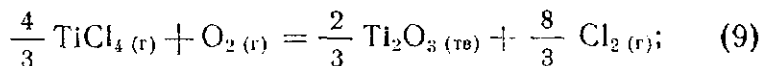
$$\Delta G_T^0 = 38\,000 - 5,08T;$$



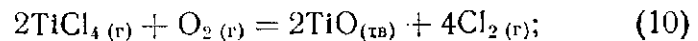
$$\Delta G_T^0 = -39\,840 + 11,75T;$$



$$\Delta G_T^0 = -23\,310 + 5,42T,$$



$$\Delta G_T^0 = -20\,060 + 10,65T;$$



$$\Delta G_T^0 = 76\,000 - 11,76T.$$

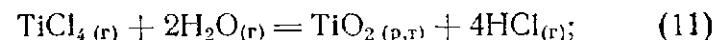
Расчетные данные зависимости величины изобарно-изотермического потенциала от изменения температуры приведены на рис. 9. Эти данные подтверждают наибольшую вероятность протекания реакции (1) и ее практическую необратимость. Термодинамическая вероятность образования низших оксидов титана ( $Ti_5O_9$  и

$Ti_5O_9$ ) возрастает с уменьшением содержания кислорода в системе, особенно для  $Ti_5O_9$ . В этих условиях образование  $Ti_3O_5$  приближается по своей термодинамической вероятности к реакции получения анатазной модификации двуокиси титана.

В системе  $TiO_2 - Ti_2O_3$  возможно образование ряда оксидов титана с общей формулой  $Ti_nO_{2n-1}$ , имеющих структуру рутила, но содержащих в своем составе  $Ti^{+3}$ . Поэтому голубые кристаллы, получаемые иногда в результате взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом, представляют, вероятно, твердый раствор  $Ti^{+3}$  в решетке рутила [3].

Согласно литературным сведениям [4—9], введение в состав исходной парогазовой смеси, поступающей на окисление, некоторых добавок ( $AlCl_3$ ,  $TiCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $H_2O$ ) способствует получению тонкодисперсной двуокиси титана рутильной модификации и позволяет значительно снизить температуру процесса.

Чтобы выяснить возможное влияние указанных добавок, нами были рассчитаны изменения изобарно-изотермических потенциалов в температурном интервале 409—1873° К следующих реакций:



$$\Delta G_T^0 = -19\,604 + 13,09T - 10\,402T \lg T + 1,2 \cdot 10^{-3} T^2;$$

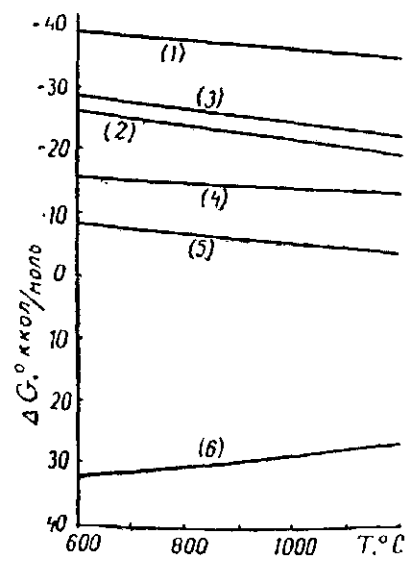
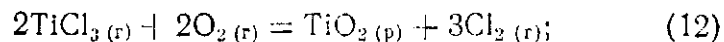
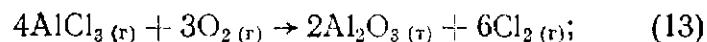


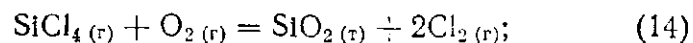
Рис. 9. Изменение изобарно-изотермического потенциала при взаимодействии тетрахлорида титана с кислородом в зависимости от температуры (кривые обозначены номером реакции по тексту)



$$\Delta G_T^0 = -181\,750 + 131,6T - 23,69T \lg T + 1,845 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$\Delta G_T^0 = -77\,370 + 19,65T - 5T \lg T;$$



$$\Delta G_T^0 = -63\,300 + 9,62T + 0,64T \lg T;$$

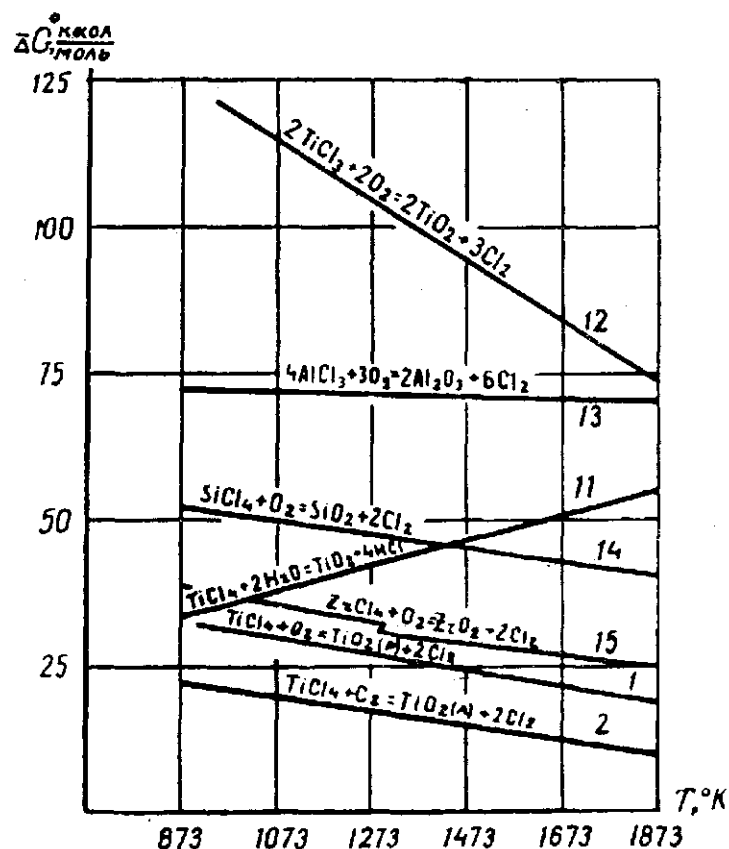
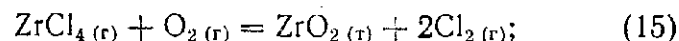


Рис. 10. Температурная зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия хлоридов с кислородом и реакции парового гидролиза тетрахлорида титана (кривые обозначены номером реакции по тексту)

$$\Delta G_{(604-1143)}^0 = -58\,320 + 36,84T - 4,09T \lg T - 2,13 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$\Delta G_{(1478-1873)}^0 = -58\,580 - 6,2T \lg T + 43,72T - 2,13 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Из представленных данных (рис. 10) видно, что термодинамическая вероятность реакции (11—15) в интервале температур 873—1873° К значительно выше вероятности взаимодействия реакции тетрахлорида титана с кислородом (1).

Введение названных добавок в тетрахлорид титана создаст условия для образования высококачественного продукта. Это объясняется тем, что при взаимодействии тетрахлорида титана с кислородом указанные добавки будут реагировать раньше, образуя зародышевые кристаллы или центры кристаллизации, что и способствует получению кристаллической двуокиси титана в тонкодисперсном состоянии. Если зародышевые кристаллы имеют кристаллическую структуру, близкую к структуре рутила или анатаза, или образуют с двуокисью титана твердые растворы, то они могут способствовать образованию двуокиси титана соответственно рутильной или анатазной модификации.

## II. КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С КИСЛОРОДОМ

Изучению кинетических особенностей реакции взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом посвящен ряд работ. В работе [10] отмечается, что окисление тетрахлорида титана начинается при температуре около 500° С и протекает особенно бурно при 800° С. По данным [11], при температуре 500 и 600° образование двуокиси титана не наблюдается, а заметно лишь при температуре 800° С.

Исследованием условий образования оксихлоридов титана [12] отмечено, что реакция взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом начинается при температуре 500° С без образования оксихлоридов титана. При температуре 650° С скорость реакции увеличивается, появляются белый аэрозоль двуокиси титана и хлор, количество которых с повышением температуры возрастает.

тает. В работах, отмеченных выше, определена также температура начала реакции взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом.

В работах [2, 13] исследовались кинетические особенности реакции взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом в широком интервале температур (600°—1100°С). Практически полное окисление тетрахлорида титана происходит в температурном интервале 1000—1100°С.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 11, следует, что скорость реакции с увеличением температуры, согласно закону Аррениуса, повышается:

$$V = kCl \frac{e^{-E_A}}{RT}, \quad (16)$$

где  $V$  — скорость реакции;

$E_A$  — энергия активации;

$R$  — газовая постоянная;

$T$  — абсолютная температура.

Процесс взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом в интервале температур (600—1000°С) протекает в кинетической области, и его кажущаяся энергия активации составляет 18,3 ккал/моль [13].

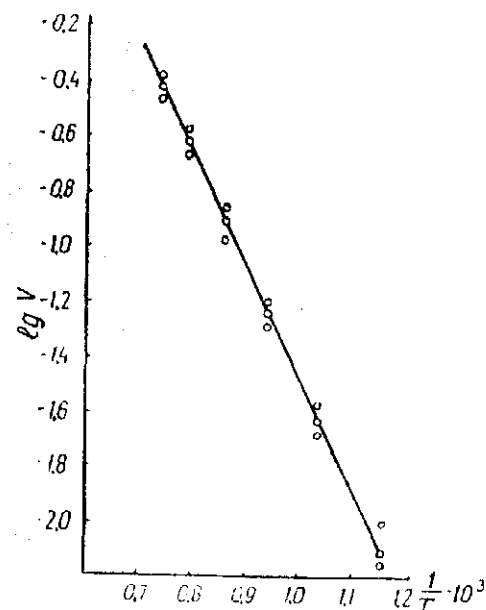


Рис. 11. Зависимость логарифма скорости взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом от обратной температуры

Из данных, содержащихся в работе [2], видно, что кажущаяся энергия активации равна 19 ккал/моль. Подобные реакции, как считает Д. А. Франк-Камснецкий [14], энергия активации которых около 20 ккал/моль и скорость которых при начальной температуре пренебрежимо мала, а с повышением температуры возрастает по закону Аррениуса, относятся к процессам горения. В таких процессах даже при незначительных изменениях внешних условий возможен переход от стационарного режима с малой скоростью реакции к режиму, когда скорость ее нарастает по экспоненциальному закону.

Одной из важных характеристик процесса горения является его адиабатическая температура, которая в сочетании с кинетикой реакции дает представление о возможности проведения процесса в тех или иных условиях.

**Расчет адиабатической температуры окисления тетрахлорида титана в кислороде.** Согласно сведениям, имеющимся в литературе [9, 15, 16—20], процесс окисления тетрахлорида титана в кислороде можно осуществлять при температуре 800—1600°С. Исследования в области кинетики взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом [2, 13] показали, что скорость реакции возрастает с повышением температуры и достигает приемлемых значений при 1000—1100°С.

Тепловой эффект реакции взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом составляет 45,8 ккал/моль  $TiCl_4$  или 2044 ккал/м<sup>3</sup>. В табл. 12 приведена для сравнения теплотворная способность некоторых горючих газов [21].

Таблица 12

Теплотворная способность  
некоторых горючих газов

Горючие газы	Ккал/м <sup>3</sup>
Окись углерода	3021
Водород	2581
Природный газ (саратовский)	8650
Доменный газ	940—1150
Генераторный газ	1200—1540

Из приведенных данных видно, что парообразный тетрахлорид титана можно рассматривать как горючий газ средней теплотворной способности.

Адиабатической (теоретической) температурой горения называется температура, которая могла бы быть достигнута при условии, что все тепло от сгорания топлива израсходовано на нагрев продуктов сгорания. В действительности газообразные продукты сгорания по мере нагревания передают тепло стенке топки за счет излучения и конвекции.

Действительный тепловой баланс горения можно записать в следующем виде:

$$\Delta Q_{ф.п} + \Delta H_T = Q_{ф.к} + \Delta q_{п.} \quad (17)$$

где  $\Delta Q_{ф.п}$  — тепло, вносимое с подогретыми исходными компонентами;

$\Delta H_T$  — тепловой эффект реакции;

$\Delta Q_{ф.к}$  — теплосодержание отходящих газов;

$\Delta q_{п.}$  — потери тепла через стенки камеры за счет излучения и конвекции.

Значения адиабатической температуры окисления представлены в табл. 13.

Таблица 13

Адиабатическая температура окисления тетрахлорида титана в зависимости от температуры подогрева компонентов и избытка кислорода

Условия проведения процесса окисления	Теоретическая температура окисления при различных соотношениях $O_2$ и $TiCl_4$ , °C					
	1,0	1,25	1,5	2,0	3,0	4,0
Без подогрева компонентов	1390	1330	1260	1130	975	—
Подогрев тетрахлорида титана и кислорода						
до 500° C	1865	1770	1690	1570	1380	1260
» 800° C	2160	2050	1970	1840	1660	1530
» 1000° C	2340	2240	2160	2040	1840	1720
Окисление тетрахлорида титана совместно с окисью углерода в отношении $TiCl_4 : CO = 1 : 0,5$ :						
без подогрева исходных компонентов	—	1880	1790	—	1390	—
подогрев $TiCl_4$ до 300° C	—	2000	1900	—	1500	—

Как следует из приведенных значений теоретической температуры горения, введение в состав исходной парогазовой смеси окиси углерода в количестве 80 мол. % от тетрахлорида титана обеспечивает во время окисления примерно такую же температуру, как при подогреве тетрахлорида титана и кислорода до 500° C.

Подогрев до 300° C только тетрахлорида титана во время окисления смеси  $TiCl_4$  и CO позволяет поддерживать почти такую же температуру реакции, как при подогреве тетрахлорида титана и кислорода до 800° C.

Действительная температура окисления зависит от скорости горения топлива и теплоотдачи в окружающую среду. Отходящие газы являются передатчиками тепла стенкам реакционной камеры за счет конвекции и излучения факела. Поэтому, чем медленнее протекает процесс окисления и чем ниже температура окружающей среды, тем ниже температура горения. Связь между адиабатической и действительной температурой горения осуществляется через пирометрический коэффициент ( $\eta_{пир}$ ), являющийся эмпирической величиной:

$$\eta_{пир} = \frac{t_{действ}}{t_{адиаб}}. \quad (18)$$

Значения пирометрического коэффициента для различных печей колеблются от 0,60 до 0,8 [22]. Если среднее значение  $\eta$  принять равным 0,65, то действительную температуру горения можно найти по уравнению:

$$t_{действ} = 0,65 t_{адиаб}. \quad (19)$$

Для обеспечения в зоне окисления температуры 1100° C при принятом пирометрическом коэффициенте температура исходных компонентов должна быть 500° C при избытке кислорода, равном 50 % от стехиометрически необходимого количества (табл. 14).

В случае избытка кислорода до 200 % необходимая температура подогрева должна составлять 800° C.

Введение в состав исходной парогазовой смеси окиси углерода в количестве 50 мол. % от тетрахлорида титана позволяет проводить процесс без подогрева исходных компонентов при избытке кислорода, равном 50 %. При подогреве же только тетрахлорида титана до 300° C процесс окисления можно осуществить при избытке кислорода 100—150 %.

Таблица 14

Влияние температуры подогрева компонентов и избытка кислорода на действительную температуру окисления

Условия проведения процесса окисления	Адиабатическая температура окисления, °C	Коэффициент избытка кислорода	Действительная температура окисления, °C
Без подогрева исходных компонентов	1260	1,5	820
	970	3,0	630
Подогрев тетрахлорида титана и кислорода до 500° C	1690	1,5	1100
	1380	3,0	890
	1970	1,5	1280
	1660	3,0	1080
Окисление тетрахлорида титана совместно с окисью углерода в отношении $\text{TiCl}_4 : \text{CO} = 1 : 0,5$	1790	1,5	1160
	1390	3,0	900
без подогрева исходных компонентов	2000	1,5	1290
	1500	3,0	970
подогрев $\text{TiCl}_4$ до 300° C			

Таким образом, даже с теплотехнической точки зрения процесс взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом без введения дополнительного тепла в зону реакции провести невозможно. Его тем более нельзя осуществить с точки зрения кинетики реакции и получения продукта, однородного по размеру частиц. Такой продукт, как это будет показано ниже, можно получать при высокой скорости протекания реакции, обеспечивающей образование большого количества зародышевых центров кристаллизации.

### III. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ДВУОКСИ ТИТАНА

Реакция окисления тетрахлорида титана в кислороде весьма специфична: в результате взаимодействия двух газообразных компонентов образуются газообразная и твердая фазы.

Окисление состоит из следующих стадий:

1. Окисление в газовой фазе с образованием частиц двуокиси титана, еще не имеющих кристаллической структуры.

2. Образование зародышевых центров кристаллизации.

3. Рост зародышей в процессе дальнейшего окисления на границе твердой и газообразных фаз.

4. Рост образовавшихся кристаллических частиц двуокиси титана вследствие протекания процессов спекания и рекристаллизации.

Эти процессы происходят в реакционном аппарате, и для получения двуокиси титана с заданными размерами частиц необходимо учитывать влияние каждого из этих процессов.

Первые два процесса тесно связаны между собой, поскольку количество образовавшихся зародышей зависит от пересыщения оксидов в газовой фазе [23].

Процесс взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом, как и другие процессы образования оксидов из их хлоридов [24], относится, очевидно, к числу так называемых конденсационных процессов, в которых пересыщение оксидов в газовой фазе достигается в результате протекания химической реакции [25].

Процесс образования зародышей протекает благодаря наличию избыточной свободной энергии [26].

$$\Delta G = -RT \lg p, \quad (20)$$

где  $p$  — степень пересыщения.

Процесс образования зародышевых центров кристаллизации может происходить вследствие возникновения в различных участках реакционного объема множества гетерофазных флуктуаций, то есть какое-то число молекул двуокиси титана оказывается способным в определенный момент образовывать элемент твердой фазы. Образование небольшого участка новой, более стабильной фазы сопровождается понижением объемной свободной энергии системы. Суммарное изменение изобарно-изотермического потенциала системы может быть выражено уравнением:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s, \quad (21)$$

где  $\Delta G_v$  — пропорционально объему зародышей, а  $\Delta G_s$  — пропорционально их поверхности.

Изменение свободной энергии при образовании зародышей можно определить, подставив в уравнение (21) значения входящих в него членов:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \Delta q_s + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta q_v \quad (22)$$

где  $\Delta q_s$  — удельная поверхностная энергия;

$r$  — радиус зародыша;

$\Delta q_v$  — изменение свободной энергии в результате превращения в расчете на единицу объема.

Увеличение размера зародыша до некоторой критической величины вызывает рост свободной энергии системы вследствие того, что в этих условиях доминирует зависимость  $\Delta q_s$  от  $r^2$ . По мере того как критический размер зародыша будет достигнут, преобладающее значение приобретает уменьшение свободной энергии. Оно обусловлено изменением химического потенциала системы, величина которого пропорциональна кубу радиуса зародыша.

Зародыши, достигшие критического размера, могут расти, поскольку дальнейшее их увеличение сопровождается уменьшением свободной энергии системы [26].

В нашем случае кристаллизация (конденсация) происходит из газовой фазы. Так как упругость паров кристаллов двуокиси титана при температуре взаимодействия мала, то в процессе образования  $TiO_2$  могут возникать значительные пересыщения, которые должны сопровождаться образованием зародышей, протекающим с большой скоростью. Образовавшиеся зародышевые центры кристаллизации, двигаясь в реакционном аппарате вместе с исходными реагентами, будут продолжать расти. Рост зародышевых центров будет осуществляться за счет дальнейшего протекания процесса окисления на границе твердой и газообразной фаз, поскольку для образования новых зародышей требуется значительно большее пересыщение, чем для их роста [27].

Пересыщение оксидов в процессе окисления тетраоксида титана зависит от изменения скорости реакции взаимодействия тетраоксида титана с кислородом. Что же касается скорости реакции, то, как указывалось выше, она экспоненциально зависит от температуры. Следовательно, пересыщение и количество зародышей, образовавшихся в начальной стадии взаимодействия (в

верхней зоне реактора), также находятся в экспоненциальной зависимости от температурного режима окисления. Каждой температуре процесса соответствует определенное пересыщение и концентрация зародышей. Поэтому можно полагать, что при одной и той же температуре, независимо от концентрации исходного материала, концентрация зародышей будет неизменной. В этих условиях средний размер частиц, образовавшихся в результате роста зародышей, будет прямо пропорционален концентрации тетраоксида титана.

Проведенные экспериментальные работы подтверждают высказанную выше точку зрения [28] на процесс окисления тетраоксида титана кислородом. При проведении процесса при 700—900°С (рис. 12) степень дисперсности получаемой двуокиси титана низкая — около 40—70%. С повышением температуры до 1000—1100°С содержание частиц менее 1 микрона возрастает до 90—95%.

Повышение температуры подогрева исходных реагентов при неизменной температуре в реакционном аппарате увеличивает степень дисперсности получаемой двуокиси титана.

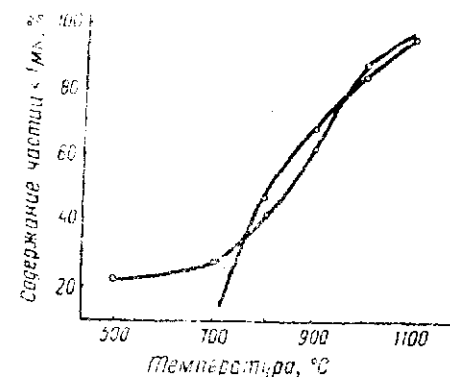


Рис. 12. Зависимость степени дисперсности двуокиси титана от температуры:

кривая 1 — от температуры проведения процесса; кривая 2 — от температуры предварительного нагрева исходных реагентов

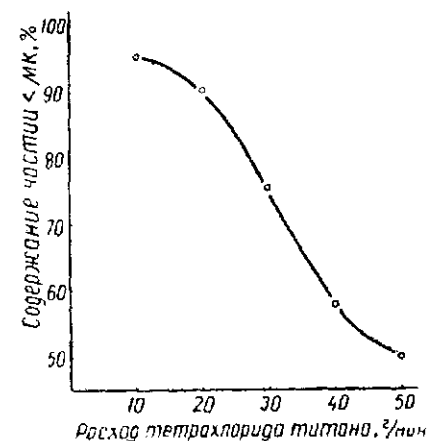


Рис. 13. Зависимость степени дисперсности двуокиси титана от расхода тетраоксида титана

Как отмечалось выше, процесс взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом в интервале температур 600—1100°С протекает в кинетической области [2, 13]. Поэтому с повышением температуры подогрева реагентов скорость процесса, особенно в начальной стадии взаимодействия, возрастает, что приводит к большим пересыщениям и к более высокой концентрации зародышевых центров кристаллизации. Этим объясняется повышение степени дисперсности двуокиси титана с увеличением температуры подогрева реагентов.

Таким образом, одной из важных стадий стабильного получения двуокиси титана с заданными размерами частиц является постоянство основных параметров процесса: температуры, расхода реагентов, а также газодинамических условий в зоне взаимодействия, обеспечивающих стабильную концентрацию зародышевых центров кристаллизации.

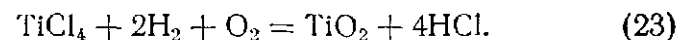
Образовавшиеся на границе газообразной и твердой фаз зародышевые кристаллы двуокиси титана растут по мере дальнейшего протекания процесса окисления. Рост зародышей на данной стадии процесса будет, очевидно, определяться временем химического взаимодействия, которое зависит от скорости протекания процесса, а значит, и от температуры.

На рис. 13 приведена зависимость степени дисперсности от расхода тетрахлорида титана при температуре процесса 900°С. Так как скорость процесса и, следовательно, концентрация зародышевых центров с изменением расхода  $TiCl_4$  остается постоянной, а зона химического взаимодействия (факел горения) растягивается по длине реакционного аппарата, то образовавшиеся зародышевые кристаллы растут за счет дальнейшего протекания процесса окисления на границе газообразной и твердой фаз, то есть кристаллизация вновь образующихся частиц  $TiO_2$  происходит на ранее образовавшихся зародышах. Таким образом, время химического взаимодействия (длина факела) оказывает на данной стадии процесса решающее влияние на размер частиц получаемой двуокиси титана.

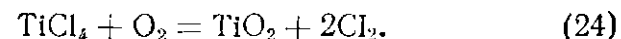
В патентной литературе вопросу образования зародышевых кристаллов и их росту уделяется большое внимание. В работах [4—7] отмечается, что средний конечный размер частиц двуокиси титана является функцией

количества зародышевых центров кристаллизации. Для получения однородной двуокиси с размерами частиц приблизительно около 0,2 микрона процесс окисления рекомендуется проводить в две стадии [8].

Реакция на первой стадии протекает с участием водорода:



В результате этой реакции образуются мельчайшие частицы двуокиси титана размером менее 0,1 микрона. Они выполняют роль зародышевых центров на второй стадии процесса. Вторая стадия протекает по реакции:



Двухстадийный процесс проводится либо в одном двухзонном реакторе, либо в двух, близко расположенных.

Ступенчатый процесс окисления тетрахлорида титана с использованием зародышей из дисперсных частиц двуокиси титана предлагается в патенте [9]. Сущность предложения заключается в том, что к одному из исходных реагентов добавляются дисперсные частицы двуокиси титана значительно меньшего размера, чем в конечном продукте. К потоку реагента, содержащего затравку, через несколько отверстий, которые расположены под прямым углом, подается второй реагент.

Зародышевые кристаллы рутила можно получать также при взаимодействии тетрахлорида титана с кислородом в присутствии различных неустойчивых химических соединений (озона, оксидов хлора (II) и (IV), перекиси водорода, оксидов азота, хлоратов и других). Эти соединения разлагаются в зоне реакции с выделением атомарного кислорода [29, 30].

Введенные оксиды азота ( $N_2O$ ,  $NO_2$ ) легко разлагаются в зоне реакции с выделением атомарного кислорода, который, обладая повышенной химической активностью, очень быстро и при более низких температурах реагирует с тетрахлоридом титана, способствуя образованию мельчайших зародышевых центров, обеспечивающих получение высокодисперсного продукта. Процесс проводится при 1000°С, время взаимодействия 0,25 сек [29].

Отмечается [4—9, 31], что двухступенчатый процесс

позволяет получать двуокись титана более высокого качества и регулировать размер частиц в очень широких пределах. Отношение общего количества получаемой двуокиси титана к количеству затравки составляет 5—10.

Частицы двуокиси титана, находясь определенное время в реакционном аппарате при высоких температурах, могут укрупняться также за счет спекания и рекристаллизации. Данные процессы определяются в основном температурой и продолжительностью выдержки.

Частицы двуокиси титана в процессе своего движения в реакционном аппарате агрегируются. Процесс агрегации связан, очевидно, с наличием на их поверхности электростатических зарядов, возникающих вследствие адсорбции ионов газа, трения или ионизации.

Агрегированные частицы, находясь длительное время в реакционном аппарате, при высокой температуре могут спекаться в крупные конгломераты и тем самым значительно снижать дисперсность получаемой двуокиси титана.

Ряд работ посвящен изучению роста зерен и фазовому превращению двуокиси титана в процессе прокаливания. Так, в работе [32] отмечается, что скорость роста кристаллов двуокиси титана повышается с ростом температуры. При температуре ниже  $600^{\circ}\text{C}$  скорость роста незначительна. Однако с повышением температуры она резко возрастает. Для снижения роста зерен двуокиси титана авторы многочисленных патентов рекомендуют различные способы охлаждения продуктов реакции до температуры ниже  $600^{\circ}\text{C}$  [33, 34, 35—42].

Охлаждение получаемой в процессе окисления двуокиси титана осуществляется быстрым смешением холодного газа с продуктами реакции. В качестве такого газа рекомендуется применять очищенный от двуокиси титана и охлажденный хлор-газ, получаемый в процессе окисления. В этом случае не происходит разбавление хлор-газа.

Для ускорения процесса охлаждения продуктов реакции предлагается применять хлор в жидком виде или вводить в пылегазовый поток твердую углекислоту.

Для регулирования размера частиц во многих патентах [41, 42] рекомендуется разбавление исходных реагентов и продуктов реакции каким-либо газом, не участвующим в химической реакции, например кислородом.

Разбавление исходных веществ и продуктов реакции инертным газом снижает коагуляцию частиц двуокиси титана и тем самым уменьшает их спекание. Однако применение этого способа регулирования размера частиц связано с некоторыми трудностями. Так, если в качестве газа-разбавителя используется кислород или азот, то концентрация получаемого в процессе реакции газобразного хлора очень низка. Это заметно ухудшает экономичность процесса в целом, поскольку регенерация хлора из смеси газообразных продуктов — процесс довольно дорогой.

Для устранения отмеченных недостатков предлагается [43—45] проводить разбавление одного из газообразных реагентов отходящими газами, образующимися в процессе окисления тетрахлорида титана. Применение хлора в качестве газа-разбавителя позволяет легко регулировать размер частиц, не разбавляя продукты реакции другими газами.

Спекание пигментных частиц происходит не вследствие фазового перехода, а в связи с перестройкой кристаллитов твердого тела. Если же спекание сопровождается фазовым переходом, то скорость его значительно возрастает. Скоростью спекания частиц можно управлять также за счет изменения концентрации вакансий, которые зависят от наличия примесей. Примеси, ускоряющие процесс перехода анатаза в рутил, будут, очевидно, повышать и скорость спекания частиц.

Ряд работ посвящен изучению влияния примесей на рост зерна двуокиси титана и на фазовые превращения [46, 47]. При исследовании примеси вводились в виде различных растворимых соединений на стадии гидролиза сульфатных растворов титана. При прокаливании эти соединения переходят в соответствующие оксиды. Добавки соединений алюминия и кремния не только увеличивают площадь поверхности и объем пор по отношению к немодифицированной двуокиси титана, но и значительно снижают скорость уменьшения площади поверхности при нагревании, предотвращая агрегацию частиц (табл. 15). Значительное стабилизирующее действие особенно оказывает диоксид кремния.

Стабилизатор из самарий-гадолиновой смеси по своему воздействию приближается к оксидам алюминия и кремния, остальные оксиды не дают эффекта [46].

Таблица 15

Влияние добавок различных оксидов  
на изменение поверхности двуокиси титана

Состав, вес. %	Продолжи- тельность прокалки— 16 час; площадь поверхнос- ти, м <sup>2</sup> /г	Объем пор при темпе- ратуре про- калки 540°С, м <sup>3</sup> /г	Продолжи- тельность прокатки— 6 час; пло- щадь по- верхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор при темпе- ратуре прокалки 670°С, м <sup>3</sup> /г
100TiO <sub>2</sub>	77	0,18	23	0,06
2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —98TiO <sub>2</sub>	106	0,21	69	0,17
5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —95TiO <sub>2</sub>	121	0,24	112	0,24
2SiO <sub>2</sub> —98TiO <sub>2</sub>	120	0,32	110	0,28
5SiO <sub>2</sub> —95TiO <sub>2</sub>	149	0,40	133	0,37
100TiO <sub>2</sub>	77	0,18	23	0,06
2(Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )—98TiO <sub>2</sub>	115	0,33	103	0,33
2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —98TiO <sub>2</sub>	76	0,20	70	0,16
10ZrO <sub>2</sub> —90TiO <sub>2</sub>	104	0,21	91	0,22
10Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —90TiO <sub>2</sub>	75	0,22	44	0,20

В работе [47] исследовалось влияние добавок и газовой атмосферы на рост зерен и на фазовое превращение двуокиси титана. Рост зерен двуокиси титана начинается при 800°С и особенно возрастает с повышением температуры до 1000°С. Оксиды вольфрама и натрия не влияют на рост зерен, а добавки оксидов никеля, кобальта, марганца, меди, железа и молибдена значительно ускоряют их рост. Отмечается, что небольшое количество добавок (0,01—0,05 мол.%) указанных веществ при прокаливании двуокиси титана уже оказывает влияние на рост зерен. Оксиды, ускоряющие рост частиц двуокиси титана, способствуют и более быстрому превращению анатаза в рутил.

Газовая атмосфера при нагревании также оказывает существенное влияние на рост зерен. При прокаливании в вакууме и в водородной среде рост частиц двуокиси титана и фазовое превращение ускоряются. Происходит это, очевидно, за счет увеличения дефектов кристаллической решетки и, в частности, за счет повышения концентрации вакансий по кислороду, о чем свидетельствует появление в кристаллической решетке ионов Ti<sup>3+</sup>. Таким образом, подбирая соответствующие добавки, вводимые на стадии окисления, можно регулировать скорость процесса спекания и тем самым конечный размер частиц.

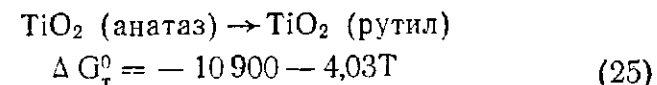
#### IV. ПОЛУЧЕНИЕ ДВУОКИСИ ТИТАНА РУТИЛЬНОЙ И АНАТАЗНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Хлоридный способ производства двуокиси титана получил в мировой практике широкое развитие. Однако в периодической литературе сведений о технологических параметрах процесса взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом и механизме образования рутильной или анатазной модификаций двуокиси титана недостаточно.

Известно лишь несколько работ, частично касающихся данного вопроса. Так отмечается [1], что при взаимодействии тетрахлорида титана с кислородом в интервале 700—800°С образуется анатазная двуокись титана, а при 1000—1200°С — смесь анатаза и рутила, причем содержание последнего с повышением температуры в реакторе возрастает. На основании этого авторы приходят к выводу о том, что в процессе окисления тетрахлорида титана сначала образуется анатазная форма двуокиси титана, которая в дальнейшем переходит в рутильную. В монографии [8] Л. Г. Хазин также указывает на образование в начале процесса окисления анатаза, который, в зависимости от условий проведения реакции, стабилизируется или переходит в рутил.

На основе приведенных выше источников можно сделать вывод о том, что первоначально в процессе окисления образуется анатаз, который затем при нагреве переходит в рутил. Термодинамический анализ взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом показывает (рис. 9), что величина изобарно-изотермического потенциала реакции образования рутила имеет более отрицательное значение по сравнению с величиной  $\Delta G^0$  реакции (2). Это свидетельствует о большей вероятности образования продукта рутильной структуры.

Из уравнения полиморфного превращения анатаза в рутил (2)



видно, что изобарно-изотермический потенциал этого процесса во всем температурном интервале отрицателен, то есть превращение анатаза в рутил термодинамически возможно при любой температуре.

Получение неустойчивой анатазной модификации двуокиси титана термодинамически менее вероятно и только условия проведения процесса или присутствие определенных примесей стабилизируют его решетку и повышают устойчивость анатаза.

В работах [47, 49] отмечается, что на скорость превращения анатаза в рутил значительное влияние оказывают условия получения двуокиси титана (табл. 16).

Таблица 16

Влияние условий получения двуокиси титана на превращение анатаза в рутил (время прокаливания — 3 час)

Способ получения	Содержание рутила, %			
	700°C	800°C	900°C	1000°C
Разложение двойного сульфата титана	0	0	82	100
Гидрооксид титана, полученный горячим осаждением	0	0	42	100
Гидрооксид титана, полученный при осаждении на холоду	0	0	82	100
Гидрооксид титана, полученный гидролизом тетраоксида титана	3	100	100	100
Разложение оксалата титана	0	86	86	100

Анатаз, полученный хлоридным способом при высокой температуре (1300°С), имеет значительно большую скорость превращения, чем анатаз, полученный при более низкой температуре [49].

Переход спектрально чистого анатаза в рутил начинается при  $610 \pm 10^\circ\text{C}$ . Реакция превращения протекает по закону Аррениуса. Энергия активации этой реакции равна  $80 \pm 10$  ккал/моль и соответствует энергии активации образования зародышей рутильной структуры [50].

Исследования влияния различных добавок на превращение анатаза в рутил [47, 49, 51, 52] показали, что медь, цинк, марганец, кобальт и железо ускоряют превращение анатаза в рутил, в то время как соединения натрия, свинца и молибдена замедляют его. Добавки, ускоряющие превращение анатаза в рутил, способствуют также и росту частиц двуокиси титана (табл. 17).

В работе [51] исследовалось влияние на превращение анатаза в рутил примесей ионов  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^{-1}$ , которые добавлялись к перекисным раство-

рам титана. Количество примесей составляло 5 вес. %. Все примеси оказывают обратный эффект на превращение, то есть они стабилизируют структуру анатаза. Степень стабилизации у  $\text{Al}^{+3}$  меньше, чем у  $\text{Zn}^{+2}$ . Можно расположить анионы в порядке уменьшения степени стабилизации  $\text{Cl}^{-1} < \text{SO}_4^{-2} < \text{PO}_4^{-3}$  [51].

Таблица 17

Влияние добавок на превращение анатаза в рутил (время нагрева — 3 час)

Добавки	Количество рутила в зависимости от температуры, %			Величина зерна при 900°C, мкм	Относительная электропроводность
	700°C	800°C	900°C		
Нет	0	0	82	0,5	1,0
$\text{Na}_2\text{O}$	0	0	14	0,5	1,70
$\text{CuO}$	0	100	100	2,0	—
$\text{CoO}$	0	21	100	1,5	0,33
$\text{NiO}$	0	3	100	1,5	0,33
$\text{MnO}$	0	0	100	1,8	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	2	100	1,8	0,50
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0	12	96	0,3	3,50
$\text{MoO}_3$	0	16	80	5,0	0,50
$\text{WO}_3$	0	0	15	0,3	4000,0

Добавки примесей хрома, железа, гадолиния и неодима вводились в виде растворимых солей в процессе гидролиза тетраоксида титана. Исследованием установлено, что железо не влияет на температуру перехода анатаза в рутил, хром повышает температуру с 800 до 900°С, а неодим и гадолиний несколько ее снижают [52].

В работе [53] изучалось фазовое превращение образцов анатазной двуокиси титана, полученной хлоридным и сульфатным способами.

Энергия активации фазового превращения составляет соответственно 105 и 107 ккал/моль. Скорость превращения хлоридных образцов несколько выше, чем сульфатных, вероятно, из-за меньшего размера частиц  $\text{TiO}_2$  в хлоридных образцах. В табл. 18 представлены значения энергии активации процесса превращения в рутил анатаза, полученного различными способами.

Газовая атмосфера при нагреве также оказывает значительное влияние на скорость превращения анатаза в рутил (табл. 19).

Таблица 18

Энергия активизации процесса фазового превращения  
для различных образцов [53]

Способ получения анатаза	Энергия активизации, ккал/моль
Гидролиз сульфатных растворов солей титана при повышенной температуре	100—103
Окисление мет. титана в 90%-ном $H_2O_2$ аммиачном растворе. Сушка при 160° С	100 ± 10
Такой же, как № 2	80 ± 10
Гидролиз сульфатных растворов солей титана при 90—100° С, прокала при температуре 700° С	110—116
Гидролиз сульфатных растворов солей титана. Прокалка при 90—100° С	120 ± 10
Три промышленных анатазных образца	94—204
Окисление тетрахлорида титана при 650° С	105
Гидролиз сульфатных растворов солей титана при 160—170° С. Сушка при 700° С.	107

Таблица 19

Влияние газовой атмосферы на фазовое превращение  
при нагревании [53]

Атмосфера нагрева	Количество рутила, %	Атмосфера нагрева	Количество рутила, %
Поток кислорода	52	Вакуум	94
Поток воздуха	70	Поток водорода	95
Поток аргона	85	Неподвижный воздух	48

С уменьшением в потоке газов парциального давления кислорода скорость превращения увеличивается. Это, по-видимому, объясняется тем, что уменьшение парциального давления кислорода вызывает увеличение количества дефектов кристаллической решетки, о чем свидетельствует появление в решетке кристалла ионов  $Ti^{+3}$  и повышение электропроводности двуокиси титана. Указанные данные находятся в противоречии с результатами работы [54], в которой отмечается, что на превращение анатаза в рутил газовая атмосфера влияет слабо. Образцы анатаза, нагреваемые в вакууме и на воздухе, превращаются в рутил примерно с одинаковой

скоростью. Двуокись титана, нагреваемая в вакууме, была слегка серой, тогда как такие же образцы, нагреваемые на воздухе, имели белый цвет вплоть до 800° С и становились оранжево-коричневыми выше этой температуры. Параметры решетки рутила в интервале температур 800—1125° С оставались неизменными [54]. Вместе с тем авторами [55], изучавшими рентгеноструктурным методом термическое расширение модификаций двуокиси титана, показано значительное изменение параметров решетки рутила и анатаза (табл. 20).

Таблица 20

Изменение параметров решетки рутила  
и анатаза при нагревании

Температура, °С	Рутил		Анализ	
	a, Å	c, Å	a, Å	c, Å
28	—	—	3,7845	9,5143
30	4,5941	2,9589	—	—
645	4,6176	2,9788	3,7989	9,5872
712	—	—	3,8009	9,5975

Что касается механизма превращения, то различные авторы трактуют его по-разному. Например, в работе [32] предлагается следующая схема процесса превращения анатаза в рутил (порядок — беспорядок):

Анализ (упорядоченная решетка)

Анализ (расширенная решетка)

Рутил (расширенная решетка)

Рутил (упорядоченная решетка)

Авторы [50] считают, что превращение анатаза в рутил происходит в основном за счет образования зародышей новой фазы и энергия активации превращения представляет собой энергию активации образования зародышей рутильной структуры.

Представления о механизме фазового превращения анатаза в рутил, высказанные авторами работ [32, 50], не противоречат, а, скорее, дополняют друг друга. Образование зародышей рутила происходит, очевидно, после разупорядочения решетки анатаза, снижения энергии ее связи.

Данные многих авторов, изучавших влияние примесей на превращение анатаза в рутил, несмотря на некоторую противоречивость свидетельствуют о том, что различные примеси влияют на это превращение неодинаково. Примеси с валентностью, отличающейся от валентности атомов титана, в нормальных условиях повышают количество дефектов кристаллической решетки, например увеличение вакансий по кислороду, и тем самым ускоряют процесс образования зародышей рутила. Вероятно, такое же влияние оказывает и газовая атмосфера прокаливания.

Условия образования рутила и анатаза в процессе взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом изучались авторами работ [28, 56]. Исследование проводилось в интервале температур 800—1200°С при расходе тетрахлорида титана 5 г/мин, что соответствовало времени выдержки в реакционном аппарате — 20 сек. Исходные реагенты и реакционный аппарат нагревались до одинаковых температур.

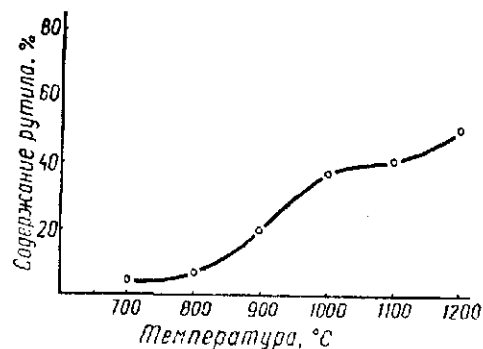


Рис. 14. Влияние температуры проведения процесса на кристаллическую структуру двуокиси титана

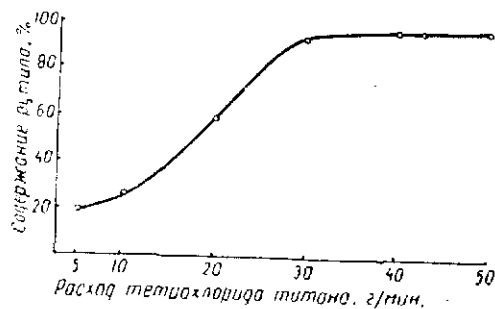


Рис. 15. Изменение содержания рутила в зависимости от расхода тетрахлорида титана

Температура проведения процесса также оказывает существенное влияние на кристаллическую структуру получаемой двуокиси титана (рис. 14). При температуре 700—800°С образуется анатаз, с повышением температуры до 1200°С — смесь рутила и анатаза.

Увеличение расхода тетрахлорида титана при температуре процесса 900°С в аппаратах одинакового объема приводит к повышению содержания рутила в получаемой двуокиси титана (рис. 15), хотя время выдержки продуктов соответственно снижается.

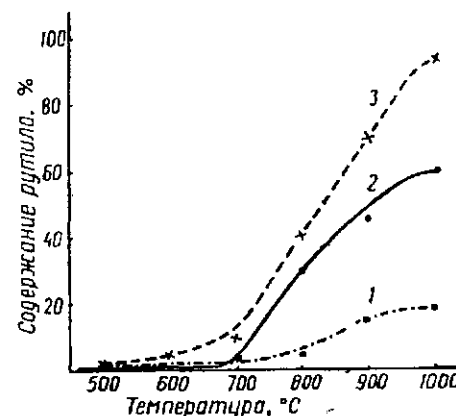


Рис. 16. Изменение содержания рутила в зависимости от температуры предварительного нагрева реагентов

Пониженное содержание рутила в двуокиси титана при большом времени выдержки и малом расходе тетрахлорида титана свидетельствует о том, что в данном случае не наблюдается заметного превращения анатаза в рутил. Очевидно, при указанной температуре проведения процесса кристаллическую структуру получаемой двуокиси титана определяет не время нахождения частиц двуокиси титана в реакционном аппарате, а время химического взаимодействия (длина факела). Температура подогрева исходных реагентов также оказывает существенное влияние на кристаллическую структуру двуокиси титана (рис. 16). При температуре исходных компонентов 500—700°С двуокись титана имеет структуру анатаза во всех применявшихся интервалах расходов тетрахлорида титана и времени пребывания продукта в горячей зоне от 2,0—3,0 сек до 20—25 сек. С увеличением температуры подогрева реагентов до 1000°С содержание рутила в получаемой двуокиси титана воз-

растает, причем большему расходу тетрахлорида титана соответствует более высокое содержание рутила. Из приведенных данных следует, что температура начала взаимодействия и время химического взаимодействия (длина факела) оказывают решающее влияние на кристаллическую структуру получаемой двуокиси титана.

При температуре подогрева исходных реагентов до 500—700°С в начальной стадии взаимодействия образуются зародыши анатазной модификации, и, хотя реагенты в дальнейшем нагреваются в реакционном аппарате до температуры 1000°С, кристаллизация вновь образующихся частиц двуокиси титана идет уже на сформировавшихся ранее зародышах анатазной структуры.

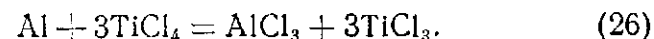
С повышением температуры подогрева реагентов до 1000°С в начальной стадии взаимодействия образуются, очевидно, зародышевые кристаллы как анатазной, так и рутильной модификаций. Однако количество рутила в конечном продукте будет определяться условиями дальнейшего протекания химической реакции, и в первую очередь скоростью окисления, а также связанной с ней длиной факела.

При низком расходе реагентов (рис. 16) факел имеет небольшую длину, а зародыши рутила и анатаза, образовавшиеся в начальный момент, незначительно изменяют свое соотношение. Увеличение содержания рутила за счет превращения анатаза также не наблюдается, хотя время его пребывания в этом случае составляет 20—25 сек. При увеличении расхода тетрахлорида титана до 30—40 г/мин факел удлиняется, зона химического взаимодействия растягивается по длине реакционного аппарата, и наличие в начальной стадии взаимодействия зародышевых кристаллов более устойчивой кристаллической модификации (рутила) способствует кристаллизации вновь образующихся частиц двуокиси титана на зародышевых кристаллах рутильной структуры.

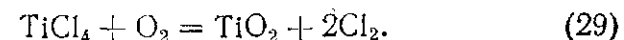
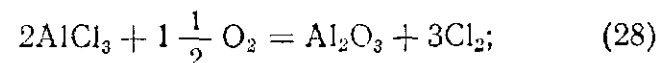
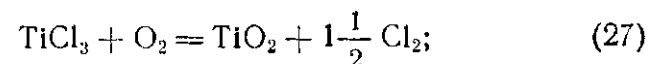
Эти представления о механизме зародышеобразования подтверждаются тем, что с увеличением расхода тетрахлорида титана при прочих равных условиях степень дисперсности получаемой двуокиси титана значительно снижается. Такой же механизм, очевидно, наблюдается при введении небольших количеств (1,0—2,0%) рутилирующих добавок (паров воды, низших хлоридов титана и других), которые образуют в процес-

се взаимодействия зародышевые кристаллы рутила. В результате этого удается получить при температуре процесса 1000—1200°С двуокись титана рутильной структуры.

Авторами работы [57] изучалось влияние совместных добавок низших хлоридов титана и хлорида алюминия, вводимых совместно с тетрахлоридом титана. Добавки получали хлорированием металлического алюминия, нагретым до 900—1000°С тетрахлоридом титана по реакции:



Смесь хлоридов алюминия, трихлорида и тетрахлорида титана направлялась в реакционную камеру, в которой происходил процесс взаимодействия по реакциям:



Количество подаваемого хлорида алюминия (в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) изменялось в пределах 0,3—1,7% от веса  $\text{TiO}_2$  при соответствующем содержании низших хлоридов титана в исходной парогазовой смеси. Хлоридная двуокись титана, полученная при температуре 1000°С без добавок, содержит лишь 40—45% рутила. Содержание рутила возрастает до 95% после введения в состав тетрахлорида титана около 1% хлорида алюминия (в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 17). Кроме того, с повышением в двуокиси титана содержания оксида алюминия фотохимическая активность двуокиси уменьшается в 3—7 раз, а устойчивость к мелению возрастает в 4—8 раз. Введение же в этих условиях тетрахлорида кремния в количестве 1,0—1,5% (в пересчете на  $\text{SiO}_2$  в  $\text{TiO}_2$ ) позволяет, по нашим данным, получить двуокись титана анатазной структуры (рис. 18).

Вопросам влияния добавок на получение двуокиси титана рутильной или анатазной модификации уделяется большое внимание в патентной литературе. Процесс окисления рекомендуется [58] осуществлять в присутствии небольших количеств соединений бора (0,1—10%

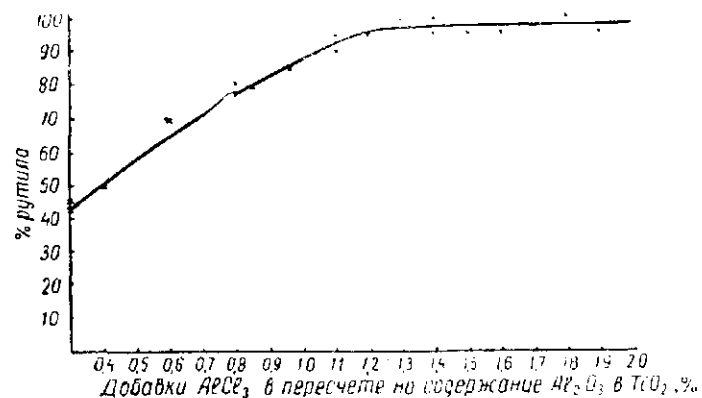


Рис. 17. Зависимость содержания рутила от количества вводимой на окисление добавки хлорида алюминия (в пересчете на  $Al_2O_3$  в  $TiO_2$ )

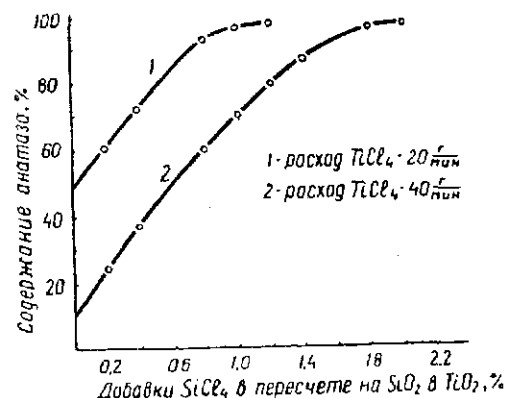


Рис. 18. Зависимость содержания анатаза от количества тетрахлорида кремния в тетрахлориде титана (в пересчете на  $SiO_2$  в  $TiO_2$ )

в пересчете на  $B_2O_3$ ), что обеспечивает преимущественное получение анатазной структуры. Одновременное введение соединений бора и алюминия оказывает противоположное влияние на получаемую двуокись титана: она получается тонкодисперсной и содержит небольшое количество анатаза.

Для повышения качества двуокиси титана предлагается (59) вводить в реакционную смесь воду или сое-

динения, образующие ее в процессе окисления. Вместо воды рекомендуется также применять соединения калия, кальция, рубидия и цезия, которые значительно повышают величину сажистого полутона [60].

Процесс получения двуокиси титана [15] заключается в окислении парообразного тетрахлорида титана кислородсодержащим газом в присутствии добавок, способствующих образованию зародышевых кристаллов двуокиси титана рутильной модификации. В качестве добавок рекомендуется вводить совместно соединения алюминия и циркония, к которым добавляются соединения цинка и одного из следующих металлов: кадмия, рубидия, цезия, бериллия, магния, кальция, стронция, бария. Оксиды этих металлов должны состоять из очень мелких частиц — менее 0,15 мкм. Для получения более дисперсной двуокиси титана вместе с указанными выше веществами рекомендуется вводить соединения кремния.

В патенте [61] при осуществлении процесса окисления в кипящем слое инертного материала для повышения выхода двуокиси титана рутильной модификации рекомендуется вводить вместе с тетрахлоридом титана тетрахлорид циркония в количестве 1—4%. В других патентах [16, 42] предлагается вводить в состав тетрахлорида титана до 0,25%  $SiCl_4$ , а кислород насыщать парами воды. По патенту [17, 42] рекомендуется вводить в состав парогазовой смеси добавки низших хлоридов титана в количестве 0,1—10% от веса тетрахлорида титана. Этот процесс осуществляется следующим образом. Исходные компоненты подогреваются до 750—850°С. Часть потока парообразного тетрахлорида титана отводится в генератор низших хлоридов, которые направляются затем на окисление вместе с  $TiCl_4$ . Процесс проводится при температуре 800—1350°С.

Для получения тонкодисперсной двуокиси титана рутильной структуры авторы патента [20] предлагают вводить в состав парогазовой смеси ароматические органические добавки (бензол, фенол) в количестве 0,01—20 мол.% от  $TiCl_4$ . Смесь тетрахлорида титана и ароматических органических соединений предварительно нагревается до 500—1000°С. Отходящие газы содержат хлор и соляную кислоту.

Процесс взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом является сложным физико-химическим процес-

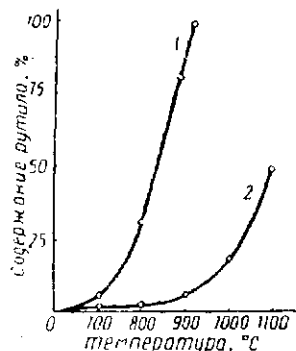


Рис. 19. Зависимость содержания рутила от температуры прокаливания анатаза и содержания оксида кремния (время прокаливания — 2 часа): кривая 1 — анатаз, не содержащий  $\text{SiO}_2$ ; кривая 2 — анатаз, содержащий 1,5%  $\text{SiO}_2$ .

зародышевые кристаллы рутильной структуры или близкие к рутилу кристаллические решетки.

Введением добавок можно также стабилизировать и получение анатазной модификации при температурах 900—1100°С.

Вместе с тем недостаточно исследован механизм взаимодействия с кислородом хлорида алюминия и тетрахлорида кремния, образующих оксиды с кристаллической решеткой, отличной от решетки рутила или анатаза.

Можно предположить, что в начальной стадии процесса взаимодействия тетрахлорида титана и хлорида алюминия при кристаллизации из газовой фазы образуются зародыши с нестабильной кристаллической решеткой за счет замещения иона титана трехвалентным ионом алюминия [62]. Зародышевые кристаллы с промежуточной неустойчивой кристаллической решеткой при температуре 1000—1200°С быстро переходят в наиболее стабильную кристаллическую форму — рутил. Дальнейшая же кристаллизация частиц двуокиси титана, как отмечалось выше, идет на зародышах рутила.

Влияние добавок тетрахлорида кремния в процессе взаимодействия, очевидно, также связано с внедрением

иона  $\text{Si}^{4+}$  в решетку со стабилизацией структуры анатаза. Проведенные опыты по превращению анатаза в рутил, содержащего 1,0—2,0%  $\text{SiO}_2$ , показали значительно большую его устойчивость по сравнению с анатазом, не содержащим диоксида кремния (рис. 19).

Осуществление процесса окисления при более высоких температурах вблизи точки плавления  $\text{TiO}_2$ , например в плазмохимических процессах, позволит, видимо, получать двуокись титана рутильной модификации без введения добавок.

Можно считать вполне установленным, что при температуре процесса 700—800°С образуется анатазная модификация, а при 900—1100°С — смесь анатаза и рутила. Чтобы получить двуокись титана рутильной модификации, необходимо при температурном интервале 900—1100°С вводить добавки, которые, взаимодействуя с кислородом, образуют зародышевые кристаллы рутильной структуры или близкие к рутилу кристаллические решетки.

## V. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУОКИСИ ТИТАНА ИЗ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Для получения двуокиси титана из тетрахлорида титана существуют следующие основные способы:

1. Гидролиз тетрахлорида титана в водных растворах.

2. Гидролиз тетрахлорида титана в водяном паре (парофазный способ).

3. Взаимодействие тетрахлорида титана с кислородом (способ окисления).

Вопросы производства двуокиси титана гидролизом тетрахлорида титана в водных растворах и парах воды достаточно полно изложены в работах [63, 64]. Следует лишь отметить, что оба способа получения двуокиси титана не нашли пока промышленного применения. Дело в том, что первый из них связан с образованием отходов разбавленной гидролизной соляной кислоты, а второй, хотя и позволяет получать концентрированную соляную кислоту, не обеспечивает осуществление замкнутого производственного цикла по хлору с непосредственным возвратом последнего в процесс хлорирования исходного титансодержащего сырья. С этой точки зрения, наибольший интерес представляет способ окисления тетрахлорида титана в кислороде.

Способ окисления тетрахлорида титана в кислороде позволяет, наряду с двуокисью титана, получать газообразный хлор, который возвращается в производственный цикл на хлорирование титансодержащего сырья. Это обеспечивает экономическую рентабельность способа производства двуокиси титана. Поэтому данный способ привлек к себе большое внимание. Однако, несмотр-

ря на промышленное освоение его в ряде зарубежных стран, в периодической литературе практически отсутствуют сведения о технологии и аппаратурном оформлении процесса. В связи с этим составить представление о применяемой технологии можно лишь по многочисленным патентам. Для осуществления способа окисления тетрахлорида титана в промышленном масштабе необходимо преодолеть ряд трудностей:

1. Выбрать способ подвода тепла в зону реакции, обеспечивающий протекание процесса с высокой скоростью.

2. Устранить образование в реакционной камере отложений двуокиси титана, слой которых может достигать значительной толщины и прочно удерживаться на стенках реактора. Наличие таких отложений нарушает газодинамику процесса и ухудшает качество получаемого продукта.

3. Не допустить забивания коммуникаций и горелочных устройств образующимся твердым продуктом, обеспечив бесперебойную подачу в реактор исходных реагентов и вывод продуктов реакции, то есть непрерывность процесса.

4. Подобрать конструкционные материалы для изготовления промышленной аппаратуры, химически стойкие при высоких температурах в агрессивных средах (тетрахлориде титана, хлоре, кислороде).

Как было отмечено выше, для получения двуокиси титана высокого качества в зону реакции необходимо вводить дополнительное тепло. В зависимости от путей введения дополнительного тепла в зону реакции существует несколько разновидностей хлоридного способа.

1. Тепловые способы:

- а) окисление тетрахлорида титана с предварительным подогревом исходных компонентов до необходимой температуры;

- б) окисление тетрахлорида титана в кислороде с дополнительным введением горючего газа.

2. Плазмохимические способы:

- а) окисление тетрахлорида титана с применением дуговой плазмы;

- б) окисление тетрахлорида титана с использованием ВЧ—индукционной кислородной плазмы.

1. Тепловые способы получения двуокиси титана.

Процесс окисления тетрахлорида титана с предварительным подогревом исходных компонентов широко применяется в промышленности.

В патентах [65, 66] процесс окисления рекомендуется осуществлять в реакционной камере, нагреваемой извне до температуры 800—1100°С. Такая камера изготавливается из огнеупорных материалов, устойчивых к воздействию тетрахлорида титана и хлора.

Достижение необходимых температур в реакционной зоне путем внешнего нагрева аппарата большого диаметра является довольно сложной задачей, поскольку исходные реагенты должны нагреваться непосредственно в аппарате за счет излучения от горячих стенок. Очевидно, что нагревание исходных компонентов перед подачей их в реакционную камеру лучше осуществлять в отдельных подогревателях небольшого диаметра. Процесс с предварительным нагревом реагентов можно осуществить при нагреве их до температуры 400—1100°С.

Тетрахлорид титана и кислород, предварительно нагретые до 1000—1100°С в кварцевых змеевиках, вводятся в реакционную камеру, температура которой с помощью внешней охлаждающей рубашки поддерживается на уровне 750°С. На выходе из трубы реагенты смешиваются, образуя желто-зеленый факел горения [67].

Для уменьшения тепловых потерь и увеличения скорости процесса предлагается [68, 69] в футерованную вертикальную камеру подавать с противоположных сторон кислород и тетрахлорид титана, нагретые до температуры 900—1100°С. Согласно [70], ввод реагентов, предварительно нагретых до температуры 1000°С, осуществляется тремя параллельными потоками через концентрически расположенные каналы. Вокруг ввода тетрахлорида титана азотом создается защитная атмосфера. Температура в центре реакционной зоны — 1100°С, а на стенках реактора — 600—700°С.

Подогрев до высоких температур таких агрессивных реагентов, как тетрахлорид титана и кислород, возможен только в аппаратах, изготовленных из коррозионно-стойких материалов. Для изготовления таких аппаратов широкое применение в промышленности находят графитовые материалы [71].

Известен ряд предложений по нагреву тетрахлорида титана и кислорода при смешении с продуктами сгора-

ния углерода или окиси углерода [72—76]. Такой способ нагрева, естественно, приводит к большому разбавлению получаемого хлор-газа и требует значительных затрат на его концентрирование.

Окисление тетрахлорида титана с предварительным подогревом исходных реагентов до необходимых температур позволяет получать пигментную двуокись титана и хлор-газ высокой концентрации. Полученный хлор-газ без дополнительной регенерации может быть направлен на хлорирование титансодержащего сырья.

К недостаткам этого способа прежде всего относятся трудности, связанные с конструктивным оформлением процесса и выбором материалов, устойчивых при высоких температурах в тетрахлориде титана и кислороде. Для устранения этих недостатков применяется значительное количество технологических приемов, одним из которых является способ получения двуокиси титана окислением тетрахлорида титана в «кипящем слое» [77—83]. Особенность данного способа состоит в том, что взаимодействие тетрахлорида титана с кислородом, содержащим газом осуществляется в виде непрерывного процесса в псевдооживленном слое частиц твердых инертных материалов, устойчивых к воздействию тетрахлорида титана и хлора при высоких температурах. В качестве таких материалов применяются оксиды кремния, алюминия, циркония крупностью 40—1000 мкм. Температура слоя, играющего роль промежуточного теплоносителя, поддерживается в интервале 700—1300°С. Температура в слое создается за счет введения горючего газа, а также предварительного подогрева одного или обоих реагентов.

Процесс осуществляется следующим образом. Парообразный тетрахлорид титана и кислород отдельно или после их предварительного смешения (при температуре до 500°С) вводится через многочисленные отверстия в нижнюю часть реактора, в «кипящий слой», высота которого должна быть достаточной для полного протекания реакции. Получаемая пылегазовая смесь выводится в верхней части реактора. К недостатку процесса относится то, что значительная часть двуокиси титана (до 20%) спекается с инертным материалом «кипящего слоя». Это приводит к снижению выхода пигментной двуокиси титана и даже к прекращению самого процес-

са «кипения». Для получения рутильной двуокиси титана, обладающей хорошими пигментными свойствами, вводятся добавки хлоридов алюминия и кремния [83].

Проведение процесса в объеме реактора выше «посетели» [84] и удаление наростов двуокиси титана с частиц псевдооживленного слоя путем хлорирования ее в присутствии восстановителя, очевидно, не решают вопроса непрерывности процесса и снижения потерь двуокиси титана.

Окисление тетрахлорида титана в кислороде с дополнительным введением горючего газа также находит широкое применение в промышленности.

Подвод тепла в реакционную зону может быть достигнут за счет введения в состав исходной парогазовой смеси какого-либо горючего газа (окиси углерода, светильного газа, водорода). В этом случае температура предварительного нагрева исходных продуктов резко снижается или подогрев их совсем не требуется. Приоритет в разработке данного способа принадлежит французской фирме Thann et Mulhouse и американской Cabot Co [85].

Описание взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом в факеле окиси углерода имеется в ряде патентов. Значительный интерес среди них представляют [86—89], согласно которым при окислении тетрахлорида титана в факеле окиси углерода применяется низкотемпературная подача реагентов. Предварительное смешивание реагентов позволяет получить однородную парогазовую смесь тетрахлорида титана с кислородом и с окисью углерода без применения горелок сложной конструкции для интенсивного перемешивания реакционной смеси [87]. Кроме того при низкотемпературном нагреве значительно уменьшается загрязнение реагентов примесями аппаратуры и упрощается подбор конструкционных материалов.

Поскольку температура смеси (250—300°С), вводимой в реактор, значительно ниже температуры процесса, то реакция окисления начинается на некотором расстоянии от сопла, что значительно снижает образование отложений двуокиси титана и забивание отверстий горелки [89].

Для получения тонкодисперсной двуокиси титана

при проведении процесса с окисью углерода, смесь  $\text{CO} + \text{O}_2$  вводится по центральному и наружному каналам трехканальной concentрической горелки, а подогретая до  $500^\circ\text{C}$  смесь тетрахлорида титана и кислорода — по промежуточному каналу. В результате такой подачи смеси достигается быстрое смешение реагентов и высокая скорость протекания процесса. Процесс проводится при температуре  $1200^\circ\text{C}$  [88].

Данный способ вследствие низкой температуры подогрева исходных реагентов позволяет значительно упростить конструктивное оформление процесса. Однако этому способу присущи и недостатки; основной из них — получение разбавленного хлор-газа, который необходимо подвергать дополнительной регенерации. Кроме того, создаются дополнительные затруднения при работе с таким ядовитым газом, как окись углерода.

Чтобы получить пигментную двуокись титана высокого качества, реагенты, поступающие в реакционную камеру, необходимо интенсивно смешивать. Это достигается введением компонентов в реакционный аппарат с большой скоростью под прямым углом или навстречу друг другу [90].

Для проведения процесса с использованием окиси углерода применяются горелки, в которых по центральному каналу подается тетрахлорид титана, по промежуточному — окись углерода, по внешнему — кислород. При проведении процесса с предварительным подогревом исходных реагентов по промежуточному каналу подается инертный газ, который устраняет застывание каналов. Истечение реагентов происходит под углом друг к другу (от  $45$  до  $60^\circ$ ), что обеспечивает их хорошее перемешивание [91]. Для быстрого смешения реагентов один из них рекомендуется подавать в верхнюю часть реакционного аппарата, а другой — через периферическую щель, которая расположена в цилиндрической части реакционного аппарата под прямым углом [92] к линейно направленному другому реагенту.

Чтобы улучшить перемешивание реакционной смеси и защитить каналы от застывания, рекомендуется использовать трех- или четырехканальные горелки concentрического типа. Каналы горелок могут быть либо открытыми в реакционное пространство (рис. 20, а), либо закрытыми и снабжены периферическими щелями

(рис. 20, б) для введения потока тетрахлорида титана под углом к центральному потоку кислорода [93].

В процессе производства двуокиси титана окислением тетрахлорида титана в кислороде или кислородосодержащем газе значительные осложнения вызывает образование осадка двуокиси титана на стенках реакционной камеры. Наличие этого осадка затрудняет ведение процесса и ухудшает качество получаемой двуокиси титана. Куски наростов периодически отваливаются от стенок реактора и попадают в конечный продукт — дисперсную двуокись титана. Для отделения кусков необходимо проводить дополнительные операции. Слой осадка на стенках реактора уменьшает их теплопроводность, затрудняя подвод тепла в зону реакции или его отвод. Толщина осадка может достигать такой величины, что продолжение процесса становится невозможным и реактор необходимо останавливать для чистки.

Следует отметить, что вопросу удаления отложений в патентной литературе уделяется большое внимание.

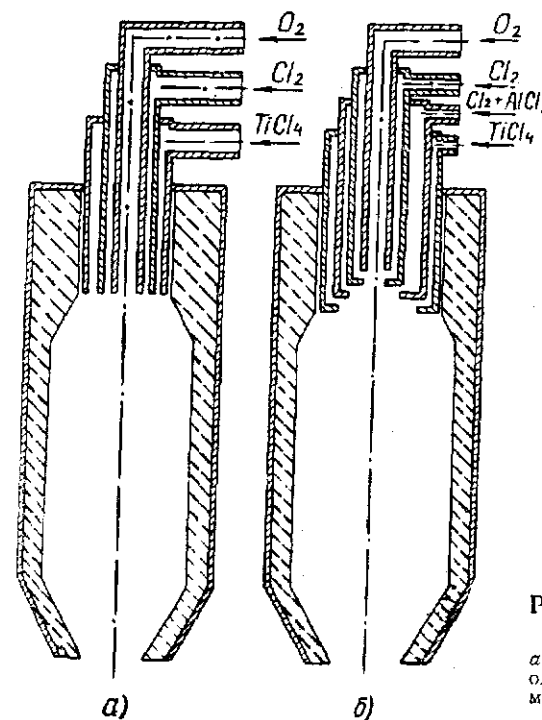


Рис. 20. Горелки concentрического типа:

а — с открытыми в реакционное пространство каналами; б — с периферическими щелями

Для предотвращения контакта тетрахлорида титана с горячими стенками и устранения образования на них твердой двуокиси титана рекомендуется создание у стенок реактора защитной атмосферы хлора. Согласно [95], чтобы предохранить стенки реакционной камеры от контакта с реагентами и продуктами реакции, применяется защитная оболочка хлор-газа. Она создается путем непрерывной диффузии хлор-газа в реакционную зону через пористые стенки реактора, изготовленные из огнеупорного материала (графита), температура которых поддерживается в пределах 500—800° С. Стенки должны обладать способностью взаимодействовать в присутствии хлора с отлагающейся на них двуокисью титана с образованием тетрахлорида титана.

Аналогичный способ защиты стенок реактора, но с созданием искусственных отверстий в различных материалах (в алюминии, никеле, стали различных марок) предложен в [96]. Это позволяет за счет применения хладагента одновременно поддерживать чистыми стенки реактора при температуре 50° С. Для защиты стенок и горелочного устройства [97] защитный газ подается с большой скоростью вдоль стенок реактора, а вследствие низкой температуры подогрева исходных реагентов (150° С) и высокой скорости их истечения из сопел горелки, реакция начинается на некотором расстоянии от нее.

Известен также ряд предложений об удалении наростов двуокиси титана со стенок аппарата путем хлорирования, механической очистки и создания гибкой внутренней стенки реактора, которая при изменении давления изгибается в ту или иную сторону и сбрасывает налет двуокиси титана, образовавшийся на стенках [98, 99].

Авторы [100] разработали новую конструкцию реакционной камеры. Реагенты подаются тангенциально с большой линейной скоростью (от 22 до 107 м/сек) в реакционную камеру, имеющую форму усеченного конуса. Процесс окисления в этом случае совмещается с процессом очистки стен реактора вращательным движением реагентов. Проведение процесса с впуском реагентов ламинарными потоками предложено в [101]. Поскольку диффузия кислорода внутрь потоков горючего газа и тетрахлорида титана происходит быстрее, пос-

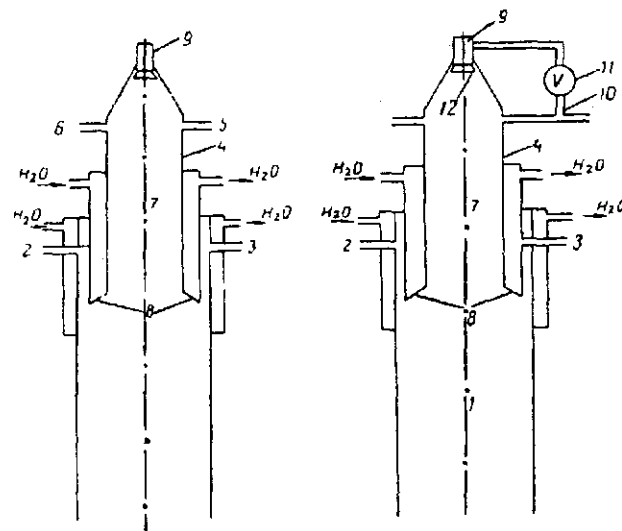


Рис. 21. Схема реактора с генератором звуковой частоты для устранения отложений двуокиси титана

ледний необходимо вводить по центральному каналу. Тогда ламинарные потоки реакционной смеси будут препятствовать проникновению потока продуктов реакции из центральной части реакционной зоны к стенкам реакционной камеры. Отложение оксидов на деталях горелки в значительной мере можно устранить созданием в потоке газов, проходящих через горелку [102] звуковых волн, амплитуда которых должна изменяться в широких пределах. Оптимальное соотношение частоты и амплитуды звуковых волн подбирается в каждом конкретном случае опытным путем. Волны в потоке газа можно создать звуковым генератором, питаемым от внешнего источника энергии, а также пропусканием струи одного из газообразных реагентов. Схема одного из подобных устройств приведена на рис. 21. Часть кислородсодержащего газа, поступающего в реактор по трубе 5, отводится по трубе 10 и через клапан 11 подается в генератор 9. Поток газа, выходящий из генератора через отверстие 12, передает звуковую энергию газу, поступающему в реактор 4. Частота колебаний волн изменяется от 20 до 2000 имп/сек.

Удалить отложения двуокиси титана со стенок реактора можно путем подачи в реакционную камеру мел-

ких частиц инертного огнеупорного материала [103]. Эти частицы вводятся в реактор таким образом, чтобы они ударялись о поверхность стенок реакционной камеры в тех местах, которые расположены в непосредственной близости от подводящих каналов реагентов.

В патенте [104] предложены способ устранения образования наростов на стенках реактора и конструкция реактора, в котором реакция образования частиц двуокиси титана проходит в центральной части реакционной камеры, что исключает возможность соприкосновения образующихся частиц двуокиси титана со стенками аппарата. Необходимая температура в зоне реакции достигается сжиганием окиси углерода. Защитный газ подается с большой скоростью тангенциально по отношению к стенкам реактора. Он движется около них по спирали, создает устойчивую прослойку, не смешиваясь с реагентами и не нарушая процесс окисления  $TiCl_4$ , протекающий в центральной части реакционной зоны. Создать такие условия можно при определенных соотношениях количества защитного газа на  $1\text{ м}^2$  поверхности и скорости его истечения. На  $1\text{ м}^2$  поверхности рекомендуется подавать  $0,07\text{ кг/сек}$  защитного газа со скоростью не менее  $20,0\text{ м/сек}$ . Производство этих величин не должно быть более  $2,5\text{ кг} \cdot \text{м/сек}^2$ . В связи с тем что температура слоев защитного газа и реагентов неодинакова, их плотность и вязкость различны, что затрудняет их перемешивание. Увеличение разности температур благоприятствует расслоению этих газов. Вот почему защитный газ, вводимый в реактор, должен быть возможно более холодным.

Стенки реактора водоохлаждаемые, поэтому если некоторые частицы достигнут их, то благодаря незначительному сцеплению поток защитного газа сдует частицы со стенок. Так как реагенты и защитный газ не смешиваются, а температура в реакционной зоне не снижается, то процесс окисления тетрахлорида титана протекает с высокой скоростью.

В качестве защитного газа можно использовать часть газообразных продуктов реакции после удаления из них двуокиси титана, а также воздух, азот, хлор.

Варианты конструктивного оформления реактора показаны на рис. 22,а. Реактор имеет реакционную камеру 1, концентрически расположенные трубы 2, 3 и 4 для

подачи тетрахлорида титана, кислорода и горючего газа. В нижней части реактора в диафрагме 5 имеется выходное отверстие 6. Вблизи точек подачи исходных реагентов тангенциально расположены трубы 7, по которым через отверстия 8 вводят в реакционную зону защитный газ. Трубы 7 могут быть размещены в полости, перпендикулярной оси реактора или под некоторым углом к ней. Защитный газ можно подавать (рис. 22,б) на некоторой высоте через короб 11, откуда он поступает в реактор через тангенциальные каналы 13.

Из изложенного выше видно, что осуществление процесса взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом связано с большими трудностями. Нагревание исходных реагентов до высоких температур значительно

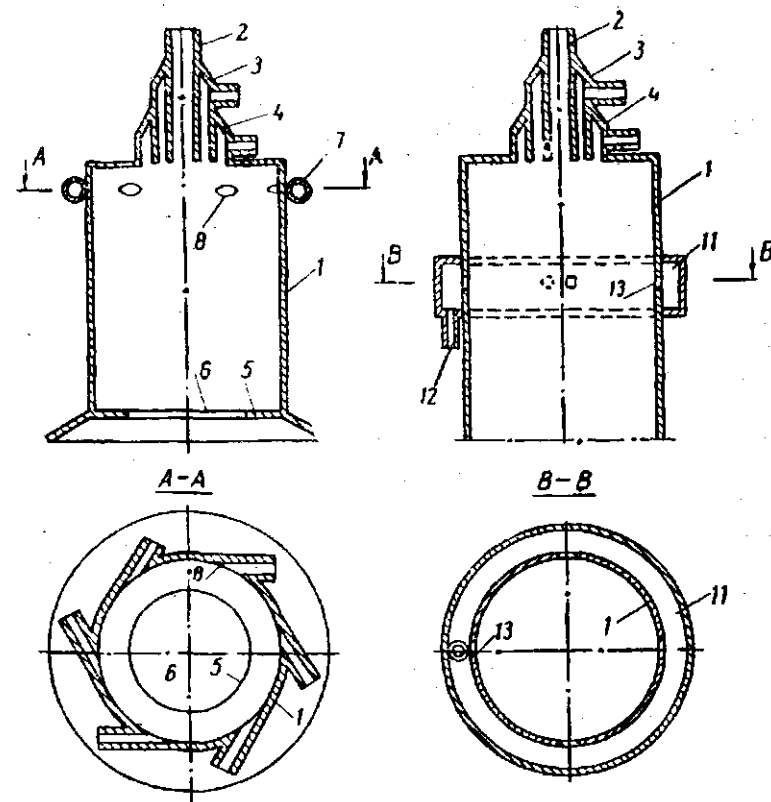


Рис. 22. Конструкция реактора с защитой стенок от отложений  $TiO_2$

осложняет конструктивное оформление процесса, а в случае введения горючего газа в зону реакции снижается концентрация получаемого хлора.

## 2. Плазмохимические способы получения двуокиси титана.

В последнее время опубликован ряд патентов и работ о применении дуговой и индукционной плазм для получения пигментной двуокиси титана хлоридным способом. Сущность способа заключается в нагреве инертного или кислородсодержащего газа в дуговом или индукционном плазмотроне до температуры 3000—12 000° К с последующим введением в эту струю кислорода и тетрахлорида титана.

Известны различные варианты применения данного способа. Например, инертный газ нагревается в двух дуговых плазмотронах, а затем отдельно, в каждую плазменную струю, вводятся кислород и тетрахлорид титана, которые направляются в общий реактор для перемешивания и окисления. Можно перегревать до высоких температур один реагент, тогда второй вводится в реактор без подогрева, например тетрахлорид титана в жидком виде.

Способ позволяет поддерживать в зоне реакции очень высокую температуру, поэтому образование зародышей новой фазы (рутила) происходит без добавления специальных реагентов. Время пребывания реагентов в зоне реакции не превышает 1 сек, на практике 0,02—0,1 сек [105, 106]. В качестве источника тепла для нагревания одного из реагентов применяется дуговой или высокочастотный индукционный плазменный генератор [105]. В случае применения дугового генератора материал его электродов (катодов) подбирается такой (из карбидов, алюминия, из титана, циркония), который в результате эрозии электродов и последующего взаимодействия с кислородом может служить модифицирующей добавкой.

Конструкция верхней части реактора показана на рис. 23. Верхний электрод 1 снабжен водоохлаждаемой рубашкой 2, верхняя часть которой окружена соленоидом 3, предназначенным для стабилизации электрической дуги. Напряжение на нем составляет 20—30 в, сила тока — 400 а. Магнитное поле, создаваемое соленоидом, заставляет дугу перемещаться, что способствует ее ста-

билизации, а также уменьшению степени износа электрода 1.

Нижний электрод 4 также имеет охлаждаемую рубашку 5. Он расположен соосно с электродом 1, но имеет меньший диаметр. Электроды опираются на изоляторы 6 и 7. Кислородсодержащий газ подается через отверстия 8 и завихряющую камеру 9, расположенную между электродами 1 и 4. Между этими электродами возникает дуга, в которой кислород нагревается и частично ионизируется. В камере 10, расположенной ниже электрода 4, горячий поток кислорода смешивается с перпендикулярно направленным потоком вторичного кислорода, поступающего через штуцер 11. Температура смеси составляет 1900—2500° С.

Камера 10 окружена концентрически расположенными камерами 12 и 13. В камеру 12 вводится холодный хлор для создания изолирующей прослойки между потоком кислорода и тетрахлорида титана, поступающего в реактор через штуцер 15 в камеру 13. Прослойка хлора предотвращает взаимодействие реагентов до их попадания в реакционное пространство 16. Вместе с реагентами можно вводить различные добавки.

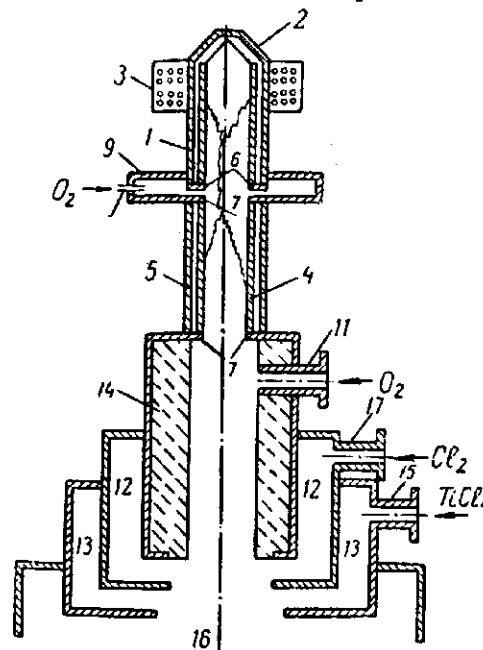


Рис. 23. Конструкция реактора для получения двуокиси титана с применением дугового плазменного генератора

При нагреве в плазме кислород частично диссоциирует. Использование активированного кислорода оказывает благоприятное влияние на ход процесса получения пигментной двуокиси титана. Чтобы не допустить рекомбинацию атомов, диссоциированный кислород необходимо максимально быстро вводить в зону реакции [30].

Установлено, что при нагреве в плазме многих газов, в частности кислорода, воздуха, окиси и двуокиси углерода, электроды, изготовленные из меди, вольфрама, торированного вольфрама, углерода и других материалов, быстро изнашиваются. Это вызывает загрязнение получаемого пигмента продуктами эрозии, а также необходимость частых остановок процесса для замены электродов. Положение несколько улучшается при нагреве в плазме вспомогательных инертных газов: азота, аргона, гелия и других. Однако в этом случае получаемый хлор-газ разбавляется.

Для уменьшения эрозии предлагается при изготовлении электродов применять сплавы серебра с медью (70—80% серебра и 20—30% меди) [105].

Основные недостатки способа с использованием дуговых плазмотронов заключаются в разбавлении отходящего хлор-газа инертным теплоносителем (аргоном, азотом и т. д.), в резком снижении ресурса работы дугового плазмотрона и возрастании стоимости его работы при увеличении содержания кислорода в плазмообразующем газе, а также в неоправданном увеличении энергозатрат на нагрев инертного газа — теплоносителя, не участвующего в реакции. Например, по данным американских исследователей, стоимость одного часа работы мегаваттной дуговой плазменной установки составляет на аргоне 50,95 доллара, а на воздухе — 150,72 доллара [106]. Естественно ожидать, что с увеличением процентного содержания кислорода стоимость работы будет возрастать при одновременном снижении ресурса работы дугового плазмотрона. Положительным в рассматриваемом способе является относительная простота дуговых плазмотронов и источников питания, поскольку дуговые плазмотроны могут работать как на постоянном, так и переменном токе с промышленным напряжением и частотой.

Применение высокочастотной индукционной плазмы по сравнению с дуговой имеет ряд преимуществ, ибо

индукционная плазма позволяет нагревать до высоких температур не только инертные газы (азот, воздух и т. д.), но также и кислород, водород и даже агрессивные галогениды. Большой ресурс непрерывной работы высокочастотной установки и отсутствие изнашиваемых деталей дают возможность получить плазменную струю без загрязнений и тем самым не ухудшать качества получаемой продукции.

В области применения кислородной плазмы для процесса получения пигментной двуокиси титана из тетрахлорида титана существуют различные точки зрения.

Некоторые исследователи предлагают проводить процесс окисления тетрахлорида титана непосредственно в кислородной плазме, то есть при температурах 10 000—12 000° К. Если учесть, что в плазменном состоянии реакций не происходит, а осуществляется лишь распад вещества на составляющие элементы, то основное влияние на ход процесса оказывают низкотемпературные области, в которых происходит ассоциация элементов в различные химические соединения и их закалка.

Для химических процессов температурный диапазон порядка 3000—5000° К является наиболее приемлемым как с точки зрения энергозатрат, так и с точки зрения скорости протекания реакции. Однако нет никаких оснований называть плазмой газ, находящийся в этом температурном интервале, поскольку при данных температурах не происходит его ионизации, хотя степень диссоциации газа высока (при температуре 4000° К кислород диссоциирован на 70%).

Применение промышленного высокочастотного индукционного плазмотрона для нагрева кислорода при получении двуокиси титана из тетрахлорида титана описывается в работе [107].

Схема устройства высокочастотного нагревателя мощностью 1 Мвт приведена на рис. 24. Нагреватель не имеет электродов, его корпус охлаждается водой, что резко снижает коррозию деталей нагревателя и загрязнение его продуктами получаемой двуокиси титана. Нагреватель состоит из 6 узлов. В головном узле I расположены три сопла для ввода кислорода, образующего сердцевину плазменного потока. Каждое из сопел имеет несколько рядов небольших отверстий. Одно сопло на-

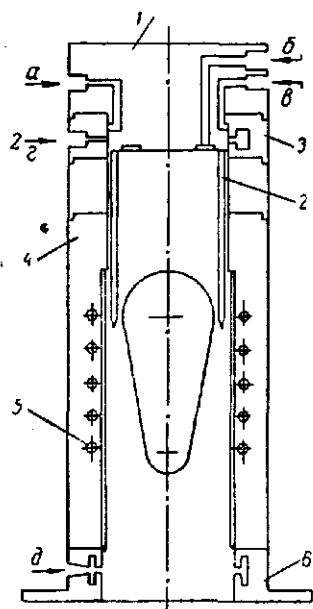


Рис. 24. Схема устройства высокочастотного плазмотрона для нагрева кислорода

правляет часть газа вдоль оси нагревателя, другое — перпендикулярно ей по направлению к стенкам нагревателя (затем газ перемещается вдоль стенок), третье сопло вводит газ таким образом, чтобы создать завихрения в потоке плазмы. Узел 2 нагревателя включает цилиндрическую перегородку, отделяющую сердцевину плазменного потока от окружающей его снаружи кольцевой газовой защитной оболочки. Чтобы противостоять мощному потоку тепла, излучаемому сердцевиной плазмы — 24 млн. ккал/час · м<sup>2</sup>, перегородка нагревателя состоит из охлаждаемых водой труб. Трубы, образующие кольцевую перегородку, электрически изолированы одна от другой, поэтому ток в них не индуцируется. В узел 3 вводится газ, образующий вокруг плазменной струи защитную газовую оболочку. Металлический

корпус 4 изготовлен аналогично перегородке 2, названной выше, индуктор 5 заключен в керамическую оболочку. Все узлы нагревателя расположены в герметизирующей его трубе из прозрачного кварца. Последний по ходу газов узел нагревателя — водоохлаждаемое сопло 6, примыкающее к камере окисления тетрахлорида титана. Нагреватель присоединен к стандартному генератору для высокочастотной сварки крупных труб, модифицированному для улучшения работы плазменного нагревателя (мощность 1,2 Мвт, частота 200—500 кГц). Поскольку плазменный нагрев наиболее эффективен при 10 000—12 000° К, а для окисления тетрахлорида титана необходим, согласно патентным сведениям, нагрев одного или обоих реагентов до 1900° К. Для обеспечения в реакционной зоне указанных температур небольшое количество плазменного газа нагревается до 8000° К в индукционном устройстве, описанном выше, и смешивается с остальными реагентами, нагретыми до 1000° К.

Нагрев обоих исходных реагентов, кислорода и тетрахлорида титана до 1000° К не представляет трудностей.

В работе [108] приводятся анализ и перспективы высокочастотного плазменного способа для производства двуокиси титана. Для проведения процесса кислорода можно нагревать до 1900° К. Это достигается тем, что к небольшой его части, нагретой до 8000° К, подмешивается кислород, нагретый в теплообменнике до 1000° К; к. п. д. плазменного нагрева — около 50%, расход электроэнергии — 0,97 кВт/кг TiO<sub>2</sub>. С энергетической точки зрения способ очень рентабелен. Предлагается и иной вариант нагрева кислорода. В индукционном плазмотроне он нагревается до 8000—10 000° К, а по другому каналу подается холодный кислород; перемешиваясь, они обеспечивают среднемассовую температуру 1900° К. Суточная производительность одной мегаваттной установки достигает 27 т TiO<sub>2</sub>.

Описанные варианты применения высокочастотных индукционных установок для нагрева кислорода до температуры 1900° К путем смешения холодного и нагретого в плазмотроне до 8000° К обладают одним недостатком: исключается влияние атомарного кислорода на ход процесса окисления тетрахлорида титана. Вместе с тем, как отмечалось выше, атомарный кислород значительно повышает скорость процесса, особенно в начальной его стадии, способствуя тем самым получению тонкодисперсной двуокиси титана.

Авторами [109] предложен способ окисления тетрахлорида титана в неизотермической струе частично диссоциированного (атомарного) кислорода, получаемого в высокочастотном индукционном разряде. Сущность этого способа заключается в том, что для повышения качества продукта и снижения энергозатрат окисление тетрахлорида титана производится в неизотермической струе атомарного кислорода, характеризующейся среднемассовой температурой 1000—5000° К и максимальной температурой в центральной зоне не выше 8000—8500° К. Струя атомарного кислорода имеет отчетливо выраженный неравномерный профиль температур в радиальном направлении, что позволяет при сравнительно низком значении среднемассовой температуры по всему сечению обеспечить высокие температуры в центральной зоне струи, характерные для высокодиссоциирован-

ного состояния кислорода. Нагрев кислорода производится в индукционном ВЧ-разряде без использования инертного газа. Индукционный разряд при атмосферном давлении обладает рядом специфических особенностей, позволяющих эффективно использовать его для нагрева кислорода до высокой температуры и для получения атомарного кислорода.

Основные преимущества способа окисления тетрахлорида титана в присутствии атомарного кислорода, полученного в индукционном ВЧ-разряде, состоят в следующем:

1. Значительное сокращение габаритов технологических аппаратов вследствие высокой химической активности атомарного (диссоциированного) кислорода.

2. Снижение затруднений, связанных с выбором конструкционных материалов, химически стойких при высокой температуре и в агрессивных средах. Возможно использование металлических узлов, охлаждаемых водой.

3. Большой ресурс непрерывной работы высокочастотной установки без замены деталей.

4. Отсутствие изнашиваемых деталей, что позволяет получить струю кислорода без загрязнений.

Из рассмотренных способов производства хлоридной двуокиси титана наибольший интерес представляют плазмохимические способы, обеспечивающие более высокие скорости процесса.

Аппаратурное оформление плазмохимического процесса окисления тетрахлорида титана обеспечивает получение высококачественной двуокиси титана и более высокой концентрации хлор-газа, позволяющего использовать его в замкнутом цикле с хлорированием титаносодержащего сырья.

Применение для подогрева реагентов высокочастотного индукционного плазмотрона обеспечивает высокие технико-экономические показатели этого способа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сахаку Юдзо, Фунаки Есихиса Окадо. Материалы научно-исслед. ин-та технологии металлов, 1960, т. 2, № 4, перевод Гиредмет.

2. С. Г. Мойнов, В. А. Резниченко.— В кн.: Проблемы металлургии титана. М., «Наука», 1967, с. 63—79, 215.

3. S. Andersson, B. Collen, A. Magnen. Acta chemica Scandinavica, 1957, v. 11, № 10.

4. Патент США, № 2 488 439, 1949.

5. Патент Англии, № 1 000 227, 1961.

6. Патент США, № 3 078 148, 1963.

7. Патент Франции, № 1 327 312, 1963.

8. Патент ФРГ, № 1 198 805, 1966.

9. Патент США, № 3 463 610, 1969.

10. H. Reinboldt, W. Wisfeld. Ber., 1934, 87, s. 375.

11. Патент США, № 2 445 691, 1948.

12. Л. Н. Шегров.— В кн.: Титан и его сплавы. М., изд-во АН СССР, 1961, вып. V, с. 211.

13. И. В. Антипов, Б. Г. Коршунов, Л. М. Гофман.— ЖПХ, 1967, т. 40, № 1, с. 11—15.

14. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967, с. 259—266, 472.

15. Патент США, № 3 356 456, 1967.

16. Патент Англии, № 791 657, 1958.

17. Патент США, № 2 691 571, 1954.

18. Патент США, № 2 559 638, 1953.

19. Патент США, № 2 980 509, 1961.

20. Патент США, № 2 968 529, 1961.

21. Теплотехнический справочник, т. I, под ред. проф. С. Г. Герасимова, М.—Л., Госуд. энерг. изд-во, 1957.

22. И. М. Рафалович. Тепловые расчеты плазменных печей. М., Металлургиздат, 1949.

23. Н. А. Фукс, А. Г. Сутугин.— «Успехи химии», 1965, 34, № 2.

24. В. Л. Закутинский, И. Г. Бияхер, А. Б. Кендрагелко.— «Химическая промышленность», 1969, № 1.

25. А. Г. Амелин. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. Л., «Химия», 1966.

26. Хенней. Химия твердого тела. Перевод с англ. М., «Мир», 1971, с. 223, с. 147—160.

27. В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. М., 1954.

28. И. В. Антипов и др.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 4.

29. Патент США, № 2 502 347, 1950.

30. Патент США, № 3 147 077, 1964.

31. Патенты США, № 3 043 561, 3 043 657 и 3 188 173, 1965.

32. "Journal Amer. Ceram. Soc.", 1959, v. 42, № 3, p. 127—133.

33. Патенты США, № 2 791 490, № 2 721 626, 1957.

34. Патент США, № 2 691 571, 1954.

35. Патент США, № 3 457 038, 1969.

36. Патент США, № 2 508 271, 1950.

37. Патент США, № 2 508 272, 1950.

38. Патент США, № 2 657 979, 1953.

39. Патент США, № 2 789 886, 1957.

40. Патент США, № 2 833 627, 1958.

41. Патент США, № 2 899 278, 1959.

42. Патент США, № 2 909 409, 1959.

43. Патент США, № 3 120 427, 1964.

44. Английский патент, № 335 502, 1960.

45. Австралийский патент, № 254 402, 1964.

46. E. M. Gladkov and H. G. Ellert. "Journal of Chemical and Engineering", Data, 1961, v. 6, № 2, p. 308—320.
47. L. Yoshio, O. Shuaro "J. Amer. Ceram. Soc.", 1961, v. 44, № 3, p. 120—127.
48. Л. Г. Хазин. Двуокись титана. Л., «Химия», 1970, с. 174, 7—11.
49. "Journal of Chemical Society of Japan, Ritushi Tukuda", 1966, 69, № 1.
50. C.N.R. Rao. Canadian Journal of Chemistry, 1961, v. 39, № 3.
51. C.N.R. Rao, A. Turner, J. Honig, The Physics and Chemistry of Solids, 1959, v. 11, № 1/2, p. 173.
52. И. А. Бондарь и др.—«Известия АН СССР», сер. «Неорганические материалы», 1971, т. 7, № 7, с. 1183—1186.
53. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1969, v. 42, № 7, p. 1853—1857.
54. C. N. Romachandra Rao and J. M. Honig. Transactions of the Faraday Society, 1958, v. 54, № 427.
55. Патент США, № 3 463 610, 1969.
56. И. В. Антипов, Я. М. Липкес и др.—«Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 2, с. 18—20.
57. И. М. Федотова и др.—«Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 1, с. 30—31.
58. Патент США, № 3 488 149, 1970.
59. Патенты США, № 2 488 439, 1949; № 2 488 440, 1949 и № 2 559 639, 1953.
60. Патент США, № 3 208 866, 1965.
61. Патент США, № 3 287 087, 1966.
62. T. A. Grant "Reviews of Modern Physics", 1959, v. 31, № 3, p. 646—647.
63. J. Barkdale. Titanium its Occurrence, Chemistry and Technology. New-York, 1949.
64. В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий и др. Металлургия титана. М., «Металлургия», 1968, с. 608.
65. Английский патент, № 535 213, 1939.
66. Патент США, № 2 340 610, 1944.
67. Патент США, № 2 367 118, 1945.
68. Патент США, № 2 445 691, 1948.
69. Патент США, № 2 450 156, 1949.
70. Патент США, № 2 394 633, 1946.
71. Патент США, № 2 798 819, 1937.
72. Патент США, № 2 511 341, 1950.
73. Английский патент, № 869 618, 1960.
74. Патент США, № 3 069 282, 1962.
75. Французский патент, № 1 336 396, 1964.
76. Австралийский патент, № 254 180, 1965.
77. Английский патент, № 761 770, 1956; французский патент, № 1 128 289, 1957.
78. Английские патенты, № 860 301, 1961; № 866 363, 1961; № 913 016, 1962.
79. Патенты США, № 3 097 923, 1963; № 3 105 742, 1963; № 3 109 708, 1963.
80. Австралийские патенты, № 248 776, 1964; № 238 657, 1962.
81. Английские патенты, № 968 832, 1960; № 986 660, 1961.
82. Австралийские патенты № 251 601, 1964; № 252 593, 1965.
83. Патенты США, № 3 219 468, 1965; № 3 224 836, 1965.
84. Патент США, № 3 215 496, 1965; патент ФРГ, № 1 170 386, 1965; австралийский патент, № 251 601, 1964.
85. Automation, 1964, v. 11, № 2.
86. Английский патент, № 916 250, 1959.
87. Патент США, № 2957 753, 1960.
88. Австралийский патент, № 240 014, 1962.
89. Патент ФРГ, № 1 206 873, 1965.
90. Английский патент, № 655 647.
91. Патент США, № 2 823 982, 1958.
92. Патент США, № 2 791 490, 1957.
93. Английский патент, № 979 564, 1963; французский патент, № 1 359 420, 1964; патент США, № 3 215 496, 1965.
94. Патент США, № 2 347 496, 1944.
95. Патент США, № 2 915 367, 1959.
96. Патент США, № 3 203 763, 1965.
97. Патент США, № 3 224 836, 1965.
98. Патент США, № 3 203 762, 1965.
99. Патент США, № 3 148 027, 1964.
100. Патент США, № 3 351 427, 1967.
101. Патент США, № 3 365 274, 1968.
102. Патент США, № 3 488 188, 1970.
103. Патент США, № 3 361 525, 1968.
104. Патент США, № 3 416 892, 1968.
105. Патент США, № 3 443 897, 1969.
106. Chemical Engineering, 1969, v. 76, № 14, p. 123—128.
107. Dundas P. H., Therpe M. J. "Chem. Eng. Prog." 1970, v. 66, № 10.
108. Dundas P. H. "British Chem. Eng." 1970, v. 15, № 7, p. 857.
109. И. В. Антипов, И. Д. Кулагин, С. Н. Дмитриев.—«Физика и химия обработки материалов», 1968, № 4.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДВУОКИСИ ТИТАНА

### I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУОКИСИ ТИТАНА

Чистая двуокись титана — бесцветное кристаллическое твердое вещество, амфортерна с преобладанием основных свойств. В природе она встречается в виде трех модификаций: анатаза, брукита, рутила [1]. Кристаллическая решетка анатаза и рутила тетрагональная, а брукита — орторомбическая. В природе брукит встречается редко и не имеет практического применения. Рутит обладает более устойчивой, чем анатаз, компактной структурой, и это обуславливает их существенные различия в свойствах (рис. 25). По сравнению с анатазной рутильная двуокись титана имеет более высокий коэффициент преломления, больший удельный вес и повышенную химическую стабильность (табл. 21).

Двуокись титана как рутильной, так и анатазной модификации, что указывалось выше, среди белых пигментов (цинковые, свинцовые, белила, литопон и т. д.) обладает более высокой разбеливающей способностью, хорошей укрывистостью, совместимостью с любыми синтетическими пленкообразователями, высокой атмосферостойкостью и другими ценными свойствами [2—4].

Наиболее важным свойством двуокиси титана является чрезвычайно высокий коэффициент преломления, который обуславливает, по сравнению со всеми распространенными белыми пигментами, ее повышенную укрывистость. Разбеливающая способность рутильных пигментов находится в пределах 1500—1850 усл. ед., а анатазных — 1200—1350, что в несколько раз выше любого другого белого пигмента [5—7].

Благодаря перечисленным особенностям количество двуокиси титана, вводимой в лакокрасочные композиции, по сравнению с другими белыми пигментами нап-

Таблица 21

Физико-химические свойства белых пигментов двуокиси титана

Пигмент	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент преломления ( $n_D^{20}$ )	Диаметр час- тиц, мкм	Белизна, усл. ед.	Разбеливаю- щая способ- ность, усл. ед. Рейнольда	Маслосеимость, г масла/100 г пигм.	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>
Анатаз	3,8—3,9	2,51—2,55	0,2—0,4*	96,0—98,0	1150—1350	20—30	40—45
Рутит	4,0—4,26	2,71—2,76	0,25—0,4	94,0—97,5	1500—1850	15—25	30—40
Цинковые белила	5,5—5,6	2,02—2,4	0,12—5,0	97,0—98,0	200—210	13—25	100—150
Свинцовые белила	6,4—6,8	1,94—2,09	0,9—2,3	—	100—220	8—15	130—200
Литопон	4,3	1,84	0,25—0,35	94,0—95,5	280—300	10—24	120—140

\* Размеры кристаллов пигментных анатаза и рутила соответственно равны 0,14—0,19 и 0,2—0,024 мкм.

меньшее. Это придает краскам большую текучесть и способность наноситься любым методом, а покрытиям — хороший глянец и повышенную стойкость к растрескиванию. Указанные свойства позволяют применять двуокись титана в промышленных покрытиях горячей сушки, а высокая укрывистость создает условия для применения в красках значительных количеств (до 50% и более) различных недефицитных наполнителей. Благодаря этому не только снижается стоимость покрытия, но и в ряде случаев улучшается его качество.

Полное использование высокого коэффициента преломления титановых пигментов осуществимо только в том случае, если размер частиц пигмента будет оптимальным. Для достижения этого оптимума или приближения к нему в процессе производства двуокиси титана должна получаться монодисперсной с оптимальным размером частиц.

Известно, что глянец красочной пленки также в боль-

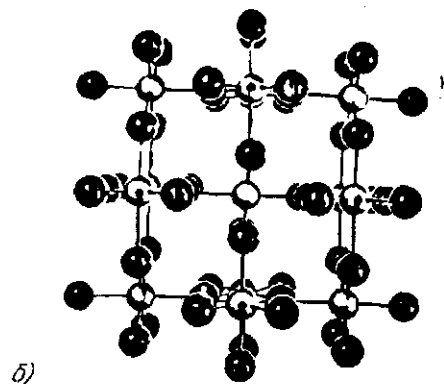
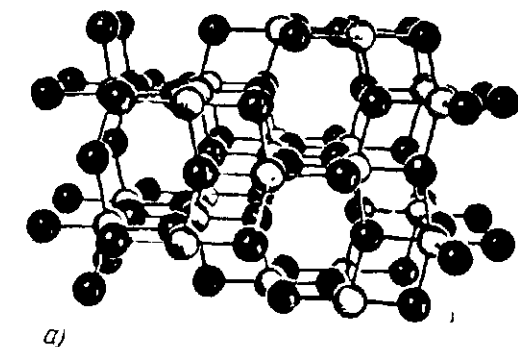


Рис. 25. Кристаллическая решетка анатаза (а) и рутила (б):  
О — атомы титана; ● — атомы кислорода

шой степени зависит от размера частиц пигмента. Наибольший блеск поверхности достигается тогда, когда распределение частиц приближается к их оптимальному размеру.

Размер частиц двуокиси титана, по сравнению с другими белыми пигментами, наиболее оптимальный. Это создает условия для придания лакокрасочным покрытиям хорошего глянца. Широкий диапазон различных тонов красок, известных в настоящее время, является результатом высокой разбеливающей способности и хорошей диспергируемости двуокиси титана в различных связующих.

Двуокись титана обладает также большой яркостью и высокой белизной, что позволяет получать при использовании ее с различными цветными пигментами красивые оттенки.

Из всех белых пигментов двуокись титана — наиболее химически стабильна: на нее не оказывают влияния щелочи и кислоты даже при нагревании. В связи с этим, двуокись титана можно применять для окрашивания всех материалов, в том числе соприкасающихся с кислотами и щелочами.

Титан и двуокись титана в чистом виде совершенно не токсичны. Это, очевидно, объясняется их инертностью. Поскольку двуокись титана полностью безвредна, ее можно использовать для окраски оборудования пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности, игрушек, а также для изготовления печатных красок и бумаги, применяемой для упаковки пищевых продуктов. Значительному росту применения двуокиси титана в лакокрасочной промышленности способствует непрерывное увеличение объема производства лаков и красок на основе синтетических пленкообразующих, с которыми она совмещается в широких пределах.

Двуокись титана — наилучший пигмент для эмульсионных красок, а также единственный пигмент для изготовления стабильных и прочных покрытий на основе синтетических латексов. Она также незаменима при изготовлении синтетических волокон, различных пластмасс, кожевенных изделий и бумаги.

В настоящее время для нужд отраслей промышленности, указанных выше, применяется двуокись титана анатазной и рутильной формы, полученная как сульфат-

ным, так и хлоридным способами. По мнению специалистов, пигменты, полученные как одним, так и другим способом, различаются и по физико-химическим свойствам, и по областям применения. Физико-химические свойства необработанной двуокиси титана, полученной сульфатным и хлоридным способами, приведены в табл. 22.

Таблица 22  
Физико-химические свойства необработанной двуокиси титана, полученной сульфатным и хлоридным способами

Показатели	Сульфатный		Хлоридный	
	рутил	анатаз	рутил	анатаз
Плотность,* г/см <sup>3</sup>	4,2	3,8 3,9	4,2	3,9
Белизна, усл. ед.	94,0—97,6	96,0—97,7	96,0—97,7	97,0—98,0
Разбеливающая способность, усл. ед. Рей- нольда	1550—1650	1200—1250	1650—1900	1280—1300
Маслоемкость,** г масла/100 г пигмента	16—19	18—25	11—30	18—20
Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	36—40	40—43	28—36	36—40
Перетираемость, ед. по «клину»	20—60	15—50	10—30	10—20
Размер час- тиц,** мкм	0,1—0,4	0,15—0,30	0,05—0,3	0,03—0,2

\* По данным проспектов иностранных фирм.

\*\* Определено оптическим методом ускоренного дисперсионного анализа, разработанного в Челябинском филиале ГИПИ ЛКП.

Из данных таблицы видно, что по разбеливающей способности, укрывистости, перетираемости и размеру частиц хлоридная двуокись титана несколько лучше сульфатной.

Благодаря своим высоким физико-химическим свойствам, двуокись титана быстро нашла широкое применение во многих отраслях промышленности. Это оказало также существенное влияние на потребление и производство других белых пигментов — литопона, цинковых и свинцовых белил. Двуокись титана начала быстро вытеснять указанные выше пигменты почти из всех отраслей промышленности, где они имели традиционное при-

Таблица 23

Динамика производства белых пигментов  
в основных капиталистических странах (тыс. т)

Страны	Годы	Двуокись титана	Цинковые белила	Литопон	Свинцовые белила
США	1937	75,0	146,0	145,0	100,0
	1952	285,0	163,3	56,1	22,5
	1969	600,0	200,0	2,0	10,5
Англия	1935	5,0	47,4	38,4	15,5
	1956	60—70,0	30,0	40,0	15,0
	1968	160,0	39,3	Нет данных	Нет данных
ФРГ	1935	Нет данных	50,0	42,0	Нет данных
	1961	130,0	38,7	114,8	4,4
	1968	195,0	98,6	80,0	—
Франция	1951	Нет данных	26,0	28,4	—
	1961	28,5	37,9	36,3	—
	1969	73,0	39,0	34,1	—
Япония	1954	9,5	14,2	3,5	—
	1965	98,0	35,7	3,0	—
	1970	163,2	60,0	2,4 (1969 г.)	—

менение. Особенно резко эта тенденция проявляется в лакокрасочной промышленности США и Англии, что наглядно видно из данных табл. 23 [8—31].

Мощности по производству пигментной двуокиси титана расширялись быстрыми темпами. С 1956 г. ни в одной из крупных капиталистических стран уже не строятся новые заводы по производству цинковых и свинцовых белил и литопона, а существующие производства, не выдерживая конкуренции с производителями двуокиси титана, постепенно снижали выпуск продукции или совсем закрывались [32, 33].

## II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДВУОКИСИ ТИТАНА

Одной из важных физико-химических характеристик пигментной двуокиси титана является состояние поверхности частиц. На поверхности твердого тела неизменно

присутствует высокая концентрация разнообразных поверхностных состояний, имеющих в энергетическом спектре кристалла свое отображение в виде системы дискретных или непрерывно распределенных уровней. «Ответственными» за поверхностные состояния являются микро- и макродефекты структуры, обуславливающие «тепловой» и «биографический» беспорядок на поверхности. Поверхностные состояния на границе раздела твердое тело — вакуум называются поверхностными состояниями неадсорбционного происхождения. При контакте поверхности со средой дополнительно появляется спектр состояний, создаваемых атомами и молекулами, адсорбированными на поверхности.

Поверхностные состояния играют роль центров захвата и рекомбинации свободных носителей на поверхности кристалла [34]. Локализация носителей на поверхностных состояниях, а также рекомбинационные процессы, протекающие на них, оказывают существенное влияние на основные электрофизические параметры кристалла: проводимость, работу выхода, фотоэлектрические свойства и др.

Основным регулятором хемосорбционной активности, согласно электронной теории катализа Ф. Ф. Волькенштейна [35], является уровень Ферми, а роль параметров поверхностных состояний специально не анализируется. При адсорбции акцепторного газа (например, кислорода) уровень Ферми в *n*-полупроводниках, к которым относится и двуокись титана, смещается вниз и концентрация свободных носителей тока (электронов) в зоне проводимости уменьшается. Это приводит к возрастанию работы выхода электрона ( $\phi$ ) и снижению электропроводности ( $\sigma$ ). Изменить положение уровня Ферми в объеме кристалла можно за счет введения в полупроводник донорной или акцепторной примеси.

Другой путь изменения хемосорбционной активности поверхности — изменение загиба зон при приложении поперечного электрического поля, что обусловит новую заселенность уровней.

Третий путь управления хемосорбционной активностью поверхности — это воздействие на полупроводник фотоэлектрически активного освещения, так называемый фотоадсорбционный эффект. Поглощение кристаллом фотоэлектрических активных частот (то есть частот, вы-

зывающих внутренний фотоэффект) приводит к изменению концентрации электронного и дырочного газа на поверхности кристалла и тем самым к изменению содержания на ней различных форм хемосорбции. В зависимости от того, каково относительное изменение в концентрациях электронного и дырочного газа на поверхности, вызываемого освещением, какова природа адсорбента или адсорбтива и положение уровня Ферми, будет иметь место или фотоадсорбция, или фотодесорбция.

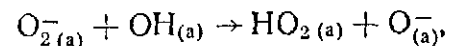
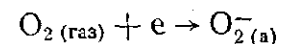
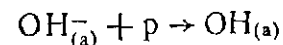
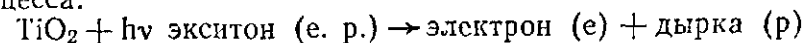
В статье Э. Ф. Молинали [36] приведены результаты изучения фотоадсорбции кислорода на поверхности рутила, на основе которых сделаны следующие выводы:

1) для фотоадсорбции необходимо освещение, длина волны которого соответствует собственной полосе поглощения двуокиси титана;

2) фотоадсорбция заметно ослабевает, если в процессе вакуумной обработки удаляется связанная вода и рутил частично восстанавливается, а также если нагревание проводится в атмосфере водяного пара;

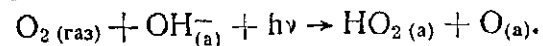
3) фотоадсорбция подчиняется параболическому закону и имеет необратимый характер.

В статье [36] предложен следующий механизм процесса:



где через (а) обозначены адсорбированные частицы.

Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Электронная теория катализа рассматривает пока идеальную поверхность твердого тела, учитывая только уровень Ферми на поверхности, и оставляет в качестве постоянных факторов энергетические уровни адсорбированных частиц, а также энергетический спектр поверхности неадсорбционного происхождения и его изменения при адсорбции. Картина значительно усложняется в случае освещения поверхности твердого тела. Электронный переход при хемосорбции здесь представляется как ло-

кализация электрона или дырки непосредственно на хемосорбированной частице с превращением ее в радикал или ион-радикал. При этом хемосорбированной частице приписывается зарядное состояние, например  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $H_2O^+$  и т. д. В. Ф. Киселев [37] предложил другой механизм хемосорбции, который объясняет зарядение поверхности, но не требует присутствия на ней радикальных форм хемосорбции. Согласно этому механизму, хемосорбированные молекулы своими локальными полями изменяют параметры близлежащих дефектов  $E_t$  (положение в энергетическом спектре),  $C_n$  и  $C_p$  (сечения захвата электронов и дырок). При образовании координационной (донорно-акцепторной) связи неподеленная пара электронов адсорбированной молекулы — лиганда оказывается затянутой на внутренние орбитали атома решетки, являющегося центром адсорбции. При этом последний приобретает некоторый эффективный заряд ( $-\delta$ ), а молекула — лиганд ( $+\delta$ ). Образующийся диполь ( $\mu_{эф}$ ) имеет часто квантовомеханическое происхождение.

Реакционная способность молекул, хемосорбированных по координационному механизму, и прочность хемосорбционной связи зависит, в первую очередь, от степени деформации молекулы, которая определяется ее строением, симметрией и конфигурацией гибридных орбиталей неподеленных электронов, а также степенью их затягивания на центральный атом, то есть от величины  $\mu_{эф}$ . Величина  $\mu_{эф}$  определяется природой адсорбционных центров и их окружением, в том числе расположением и количеством ионизованных дефектов вблизи центра. В оксидах прочность координационной связи зависит от степени гидратации поверхности. Дегидратация и химическое модифицирование оксидов изменяют хемосорбционную активность поверхности.

С другой стороны, реакционная способность и прочность связи зависят от числа дырок, локализованных на близлежащих дефектах поверхности. Заселенность этих дефектов будет определяться их параметрами ( $E_t$ ,  $C_n$ ,  $C_p$ ), положением уровня Ферми и температурой.

Необходимо отметить, что концентрация дефектов на поверхности возрастает с уменьшением размеров кристаллитов [38]. Как следует из зонной теории, при уменьшении размеров кристалла  $l$ , когда  $l < L_D$ , где  $L_D$  —

длина дебаевского экранирования, объем кристалла уже не является электронейтральным. Это обстоятельство вызовет спрямление энергетических зон; при  $l \ll L_D$  зоны будут спрямлены полностью. Данную особенность мелких частиц и пористых адсорбентов необходимо учитывать при интерпретации закономерностей, наблюдаемых в опыте, поскольку размер частиц двуокиси титана близок к длине дебаевского экранирования ( $L_D \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$  см).

Все оксиды, в том числе и двуокись титана, имеют на поверхности гидратный покров, являющийся одной из основных причин неоднородности их поверхности. Вследствие взаимосвязи молекулярных и электронных процессов на поверхности, состояние гидратного покрова окажет косвенное влияние и на электрофизические параметры поверхности оксидного полупроводника. Дегидратация двуокиси титана в интервале  $20-300^\circ\text{C}$  не сопровождается заметным изменением структуры оксидов. При этих температурах их поверхность, в основном, освобождается от координационно-связанных молекул воды. Исследования ИК-спектров двуокиси титана [39] — показали, что вплоть до температур  $200-300^\circ\text{C}$  в спектре сохраняется полоса деформационных колебаний воды.

В дальнейшем дегидратация определяется потерей гидроксильных групп. Адсорбция воды [40] на частично дегидратированной при температуре  $200^\circ\text{C}$  поверхности двуокиси титана имеет обратимый характер. При этом поверхность двуокиси титана заряжается положительно, что проявляется в уменьшении работы выхода электрона ( $\phi$ ) и росте электропроводности ( $\sigma$ ). При повышении температуры прокаливании более  $200^\circ\text{C}$  работа выхода возрастает, а электропроводность снижается.

Е. Н. Фигуровская [41] исследовала влияние температуры прокаливании поликристаллической двуокиси титана на работу выхода электрона, электропроводность и адсорбционную способность двуокиси титана при адсорбции кислорода. Для изменения уровня Ферми на поверхности образец двуокиси титана последовательно прогревался в вакууме при разных температурах. В результате этого стехиометрия образца нарушалась. В интервале температур  $20-200^\circ\text{C}$  начальная работа выхода электрона ( $\phi_0$ ) убывает, что заряжает поверхность положительно, электропроводность же ( $\sigma_0$ ) при этом воз-

растает. Это связано с удалением хемосорбированного в заряженной форме кислорода с поверхности. В интервале 200—300°С  $\varphi_0$  возрастает, а  $\sigma_0$  уменьшается, что можно объяснить либо диффузией отрицательно заряженных катионных вакансий к поверхности и их аннигиляцией при взаимодействии с поверхностными кислородными вакансиями, либо удалением сверхстехиометрического титана. Выше 400°С превалирующим становится процесс удаления кислорода решетки с образованием большого числа кислородных вакансий и сверхстехиометрических ионов  $Ti^{3+}$  [42].

Адсорбция ионов на гидратированном порошке двуокиси титана приводит к увеличению работы выхода электрона и уменьшению электропроводности [43]. Десорбция, однако, вызывает обратимые изменения  $\varphi$  и  $\sigma$ .

В работах [44—46] изучены адсорбционные свойства как немодифицированной двуокиси титана, так и модифицированной оксидами алюминия, кремния, цинка, а также влияние гидратной оболочки рутила на его адсорбционные свойства. Степень хемосорбции паров азота, аргона, бензола, гексана и метанола для исходного рутила максимальна и составляет 1,74. Для модифицированных алюмосиликатом образцов она равна 1,38, а для рутила, покрытого фосфатом алюминия, минимальна (1,05). Изучение адсорбции воды на образце рутила, полученного гидролизом тетрахлорида титана раствором аммиака, показало [45], что в процессе вакуумной обработки рутила при температуре выше 200°С, наряду с процессом дегидратации поверхности, происходит частичная дезоксидация. Кислород легко хемосорбируется при температуре вакуумирования, реоксидируя поверхность. Вода также легко хемосорбируется при комнатной температуре и регидратирует поверхность рутила. На поверхности рутила, частично дегидратированной, появляются новые адсорбционные центры, одинаково сильно взаимодействующие с ароматическими и парафиновыми углеводородами.

На основании проведенных исследований авторы [44—46] приходят к выводу, что мокрая обработка рутила с осаждением 2—3% оксидов алюминия и кремния обеспечивает (с избытком) полноту покрытия поверхности рутила модифицирующим слоем и коренным обра-

зом изменяет химию поверхности двуокиси титана, придавая ей свойства поверхности алюмосиликата.

Методом ИК-спектроскопии [47] показано, что поверхности оксида алюминия и двуокиси титана, кроме гидратного покрова, имеют и другие центры адсорбции — апротонные кислотные центры. Кроме физической адсорбции на поверхности этих оксидов имеет место хемосорбция. При этом показано, что химия поверхности промышленных образцов двуокиси титана, удельная поверхность которых незначительна, не имеет принципиального отличия от химии поверхности специально приготовленной двуокиси титана, обладающей высокой удельной поверхностью. Модифицирование двуокиси титана неорганическими соединениями, содержащими оксид алюминия, приводит к изменению адсорбционных свойств поверхности пигмента, то есть количество молекул, специфически взаимодействующих с апротонными кислотными центрами, увеличивается.

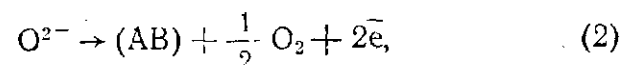
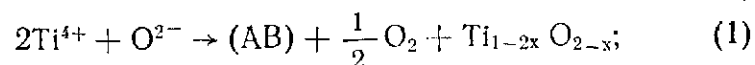
В [48] показано, что при адсорбции на диоксиде кремния молекул, способных образовывать водородные связи с поверхностными гидроксильными группами, взаимодействие их с поверхностью модифицированной двуокиси титана осуществляется главным образом за счет водородных связей.

А. В. Уваровым [49] установлено, что сигнал ЭПР от ионов  $Ti^{3+}$  наблюдается после облучения двуокиси титана (рутила) ультрафиолетовым светом (УФ) в вакууме в течение 30 мин при комнатной температуре. Облучение проводилось под лампой ПРК-2 через светофильтр, пропускающий излучение в области 270—380 нм. Появление ионов  $Ti^{3+}$  связано с выделением кислорода и увеличением электропроводности. Однако сигнал ЭПР от иона  $Ti^{3+}$  при УФ — облучении образца рутила, модифицированного оксидом алюминия, практически не обнаруживается.

Вопреки наблюдениям Е. Н. Фигуровской, авторы [50] на основании экспериментов, проведенных в безжиренных вакуумных системах с использованием образцов, предварительно нагретых в кислороде при 600°С для удаления адсорбированных органических примесей, установили, что голубое окрашивание двуокиси титана, связанное с восстановлением, не появляется в таких образцах после вакуумной дегазации при 500°С. Предпри-

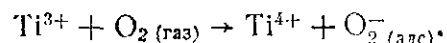
нятые затем попытки вызвать потерю кислорода при этой же температуре в относительно чистом анатазе не дали результатов [51]. Эти исследования объясняют потерю кислорода присутствием органических и неорганических примесей, прочно связанных с поверхностью двуокиси титана.

Р. Д. Ийенгар [52] рассматривает два возможных механизма потери кислорода с поверхности двуокиси титана, имеющей высокую удельную поверхность (гидролиз тетрахлорида титана раствором аммиака):



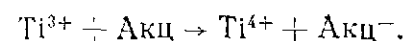
где (AB) — анионная вакансия.

Кислород может теряться в виде нейтральной молекулы, оставляя два электрона. Эти электроны могут либо восстанавливать ионы  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ , либо занимать вакансию, оставленную атомами кислорода. Предполагается, что окисление образцов двуокиси титана, нагретых в вакууме, приводит к исчезновению пика  $\text{Ti}^{3+}$  или, по меньшей мере, к уменьшению интенсивности и к возможному появлению сигналов, связанных с парамагнитными группами, которые образуются при передаче электронов газу-окислителю. Так, воздействие кислорода при комнатной температуре и атмосферном давлении приводит к почти полному исчезновению пика  $\text{Ti}^{3+}$ , образованного в результате вакуумной обработки при  $500^\circ\text{C}$ . Та небольшая часть, которая остается от него, вызывается, вероятно, находящимися в объеме ионами  $\text{Ti}^{3+}$ . В связи с этим следует отметить, что быстрое окисление ионов  $\text{Ti}^{3+}$  газообразным кислородом при комнатной температуре свидетельствует о преимущественном их расположении на поверхности. Если после воздействия кислорода образец подвергнуть дегазации до давления менее 5 мм рт. ст., то появляется новый сигнал, который приписывается аниону радикала  $\text{O}_2^-$ , образованному при переносе электрона от  $\text{Ti}^{3+}$  к молекуле кислорода, то есть по реакции:



Теоретический анализ сигнала молекулярного иона  $\text{O}_2^-$  (в щелочных галондах), проведенный Б. Канцигом и М. Г. Козном [53], подтверждает данное предположение. Аналогичные сигналы наблюдались также для кислорода, адсорбированного на оксидах цинка и магния [54], диоксидах олова и кремния [55, 54, 56], облученном тефлоне [57] и цеолитах [58, 59].

Как видно из предложенного механизма окисления, любая молекула, которая ведет себя как акцептор электронов, будет приводить к исчезновению иона  $\text{Ti}^{3+}$ , то есть к реакции:



Это предположение подтверждается экспериментами [52] с диоксидами азота и серы. Диоксид азота является, безусловно, парамагнитным, а после принятия электрона — диамагнитным. В соответствии с этим он не будет давать новых сигналов. Однако ситуация осложняется диссоциативной хемосорбцией и физической адсорбцией молекул диоксида азота. С другой стороны, как было показано [60], диоксид серы даст радикал — ион  $\text{SO}_2^-$ . Как хлор, так и оксид азота ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) разрушают пик  $\text{Ti}^{3+}$ . Первый, очевидно, посредством диссоциативной хемосорбции и образованием  $\text{Cl}^-$  (диамагнитного и без дополнительных сигналов [61]), а второй — через образование одного атома кислорода, который принимает два электрона и образует также диамагнитный ион  $\text{O}^{2-}$ .

Методами ЭПР и измерением электропроводности в работе [62] установлено, что при адсорбции кислорода на поверхности образцов двуокиси титана и диоксида олова, оттерированных в вакууме, появляются два типа парамагнитных центров (А и В) на двуокиси титана и один тип (А') на диоксиде олова. Сделано заключение, что центры А и А' представляют собой формы  $\text{O}_2^-$ , образующиеся через некоторое промежуточное состояние, а центры В (также  $\text{O}_2^-$ ) возникают при адсорбции кислорода непосредственно из газовой фазы. Непарамагнитные центры представляют собой формы  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{O}_2^{2-}$ . Образование же иона  $\text{O}^-$  при хемосорбции кислорода на поверхности двуокиси титана пока не замечено [52].

Т. Ж. Грей и другие [63] на основе исследований магнитной восприимчивости установили, что обработка

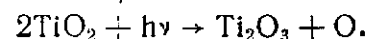
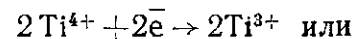
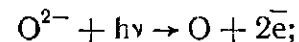
кислородом при комнатной температуре может восполнить лишь одну треть кислорода, первоначально удаленного восстановлением при повышенных температурах. Присутствующие в двуокиси титана  $Ti^{3+}$  катализируют окислительно-восстановительные процессы.

Результаты изучения электрофизических свойств двуокиси титана нашли отражение в работах [40, 41, 43, 49, 64—68]. Проведенными исследованиями установлено, что обработка двуокиси титана оксидами алюминия и кремния, совместно или раздельно, значительно увеличивает работу выхода электрона (контактную разность потенциалов) [64, 68], уменьшает магнитную восприимчивость [67] и изменяет адсорбционные свойства [44—46, 69].

В работе [70] приведены данные определения масс-спектрометрическим методом энергии активации десорбции воды с поверхности рутила, которая оказалась равной  $E_a = 24 \pm 2$  ккал/моль. Высокое значение  $E_a$  указывает на наличие прочной связи молекул воды с поверхностью. Объясняется это донорно-акцепторным взаимодействием хемосорбированных молекул воды на поверхности с координационно-ненасыщенными атомами титана. При температуре  $300^\circ C$  начинает выделяться водород, максимум выделения которого достигается в условиях  $500—600^\circ C$ . Функции протонных центров на поверхности рутила могут выполнять кислородсодержащие лиганды типа ROH, находящиеся с ней в состоянии прочной координационной связи. Затягивание неподеленной пары электронов кислорода молекулы ROH на внутренние орбитали координационно-ненасыщенных атомов металла приведет к деформации молекулы и ее протонизации. В случае достаточно высокого повышения температуры возможен распад молекулы. Молекула воды, например, может потерять протон. Эти данные подтверждают представление о сильной протонизации прочно связанных молекул воды на поверхности двуокиси титана. Возможно, что эти молекулы играют роль протонных (бренстедовских) центров в кислотно-основных каталитических реакциях, протекающих на двуокиси титана. Подтверждается это тем, что в алюмосиликатах [71] роль таких центров играют молекулы воды, координационно-связанные на поверхности с атомами кремния. В связи с этим необходимо как-то экранировать поверх-

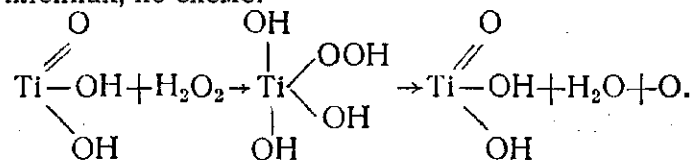
ность двуокиси титана, то есть проводить модифицирование.

Исследования взаимодействия поверхности двуокиси титана с различными веществами — кислородом, оксидом азота и серы, хлором, водородом, органическими соединениями и т. д., а также изучение природы адсорбированных групп чрезвычайно полезны для понимания ряда поверхностных свойств двуокиси титана, например таких, как прочность связи кислорода с поверхностью, ее каталитическое и фотокаталитическое взаимодействие. Знание этих свойств, в свою очередь, поможет установить контроль над такими явлениями, как меление, потеря прочности, наблюдаемыми в красочных пленках, пигментированных двуокисью титана. Суть меления заключается в том, что под действием света и влаги происходит разложение связующего, вследствие чего пигмент остается в свободном состоянии и пленка разрушается [2]. Считается, что механизм фотохимического действия заключается в сенсibilизировании образования перекисных соединений в органических связующих красочных пленок [72, 73]. Примерная схема реакции состоит в том, что ион кислорода, входящий в состав двуокиси титана, при поглощении света теряет два электрона и переходит в атомарный кислород, а  $Ti^{4+}$  восстанавливается до  $Ti^{3+}$ :



Затем  $Ti_2O_3$  окисляется кислородом воздуха и переходит в  $TiO_2$ .

Возможно также каталитическое действие двуокиси титана, не связанное с действием света, которое приводит к мелению пленки. При этом главная роль принадлежит гидратным группам, имеющимся на поверхности частиц двуокиси титана. Эти группы взаимодействуют с перекисными соединениями, присутствующими в красочных пленках, по схеме:



Атомарный кислород, выделившийся на поверхности двуокиси титана (по фотохимическому или химическому механизмам), вступает в реакцию со связующим.

В процессе синтеза хлоридной двуокиси титана вместе с парами тетрахлорида титана в реакционную зону вводят пары хлорида алюминия, модифицирующий слой ионов которого создает на поверхности частиц двуокиси титана акцепторные связи, захватывающие свободные электроны и препятствующие выходу атомарного кислорода на поверхность [49, 64].

Результаты исследования взаимодействия различных органических веществ с поверхностью частиц пигмента при адсорбции и модифицировании двуокиси титана достаточно полно освещены в монографии П. И. Ермилова [74] и в ряде других работ [75—78]. Поэтому здесь лишь коротко рассмотрены некоторые поздние работы, касающиеся данного вопроса.

В табл. 24 [75] приведены данные количественного определения величины адсорбции органических веществ с различными полярными группами на двуокиси титана из растворов, содержащих 0,3 ммоль исследуемого вещества в 100 см<sup>3</sup> толуола при 20°C.

Таблица 24

Результаты взаимодействия органических веществ с различными полярными группами с двуокисью титана

Пигменты	Величина адсорбции $\times 10^3$ ммоль на 1 г пигмента						Общая активная поверхность, м <sup>2</sup> /г
	мыла	-NH <sub>2</sub>	-NH-	-COOH	-OH	общая	
Рутил	30	18	2	27	17	94	11,3
Анализ	47	26	8	22	12	115	13,8

Установлено, что на разных специфических центрах поверхности полярные группы адсорбируются одновременно и независимо друг от друга, причем длина цепей органических веществ не имеет значения, а адсорбция зависит лишь от типа полярных групп. Скорость адсорбции у разных полярных групп неодинакова, и каждый вид таких групп на данной поверхности адсорбируется до своей предельной величины.

Теоретически показано [79], что адсорбция происходит на отдельных центрах и каждый такой центр имеет определенную величину ее энергии, обуславливающую избирательную адсорбцию. Отмечается значительное различие адсорбционного потенциала кристаллических веществ на плоских гранях, в щелях и порах [80]. Согласно [81, 82], физическая адсорбция в щелях и углублениях максимальна, на выступающих углах и ребрах кристаллов минимальна, а хемосорбция наоборот; энергия связи ионов на плоскости кристалла на 40% меньше, чем на ребрах, и на 375% меньше, чем на внешних вершинах.

Существует мнение [83—85], что если разница в величине радиусов ионов адсорбата и адсорбента незначительна (менее 14%), то адсорбированный ион может внедриться в кристаллическую решетку адсорбента. Например, ионы додециламина (ионный радиус полярной группы равен 1,43Å) хорошо закрепляются на местах ионов K, Ba, NH<sub>4</sub>, Cs (с радиусами соответственно 1,33; 1,35; 1,43; 1,69Å) и не закрепляются на местах ионов Li, Na, Mg, Ca, Sr, радиусы которых соответственно равны 0,60; 0,95; 0,99 и 1,13Å. Приведенные данные хорошо согласуются с правилом Юм-Розери [86], согласно которому твердые растворы образуются только тогда, когда разница в радиусах ионов компонентов не превышает 15%.

Модифицирование органическими веществами осуществляется для того, чтобы сообщить пигментам гидрофобность и создать связь с пленкообразующими веществами. Например, при нанесении на поверхность рутила четвертичных солей аммониевых оснований (типа алкамона ОС-2 или арквада 18), абразивные свойства рутила снижаются, перетираемость его улучшается и оседание пигмента в готовых эмалях уменьшается [76].

В работе [77] изучено адсорбционное взаимодействие поверхностно-активных веществ (ПАВ) с одинаковыми углеводородными радикалами и разными полярными группами: октадециламина (ОДА), стеариновой кислоты (СК), октадецилового спирта (ОДС) и полимера — перхлорвинилового смолы (ПХВС мол. вес 37 000) с двуокисью титана рутильной и анатазной структуры. На рис. 26 приведены изотермы адсорбции (кривые 1 и 2) и десорбции (кривые 1' и 2') СК ОДА из толуола на рути-

ле, а также адсорбции неиногенного ПАВ—ОДС. Как видно, адсорбция СК и ОДА складывается из необратимой химической и физической адсорбции, что подтверждается частичной десорбцией ПАВ до значений, указанных кривыми 1 и 2, в то время как адсорбция ОДС носит физический характер (ОДС удаляется с поверхности рутила при промывке толуолом). Таким образом, длинноцепочечные амины и жирные кислоты, в отличие от спиртов,

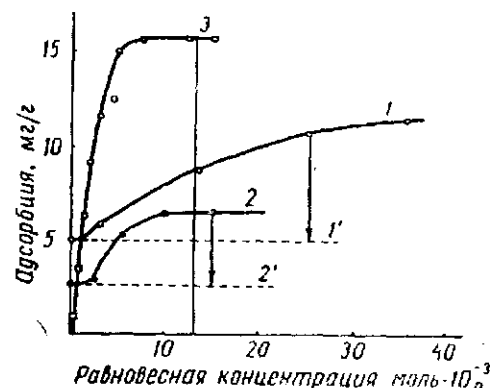


Рис. 26. Адсорбция СК (1 и 1'), ОДА (2 и 2') и ОДС (3) на рутиле

частично адсорбируются на поверхности двуокиси титана химически необратимо и способны вытеснять с поверхности перхлорвиниловую смолу.

Известно [87, 88], что характер взаимодействия ПАВ с поверхностью пигмента также оказывает значительное влияние на свойства пигментированной лакокрасочной системы. В работе [78] методом инфракрасной спектроскопии изучена природа взаимодействия октадециламина, стеариновой кислоты, стеаратов свинца и кальция с поверхностью аэросила (удельная поверхность  $170 \text{ м}^2/\text{г}$ ), двуокиси титана (анатаза с удельной поверхностью  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и оксида алюминия ( $250 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Показано, что октадециламин при адсорбции из раствора образует на поверхностях всех исследованных адсорбентов соединения типа солей аминов. Стеариновая кислота адсорбируется на поверхности диоксида кремния физически, а на поверхности двуокиси титана и оксида алюминия — с образованием «мылоподобных» поверхностных соединений. При адсорбции стеаратов свинца и кальция на по-

верхности двуокиси титана и оксида алюминия происходит химическое превращение с выделением стеариновой кислоты, которая приводит к образованию «мылоподобных» соединений. Диоксид кремния адсорбирует эти соединения физически.

А. В. Уваров и Н. А. Александрова [89] методом ИК-спектроскопии установили, что при адсорбции органической кислоты (например, олеиновой) на поверхности сульфатной двуокиси титана марки Р-1 образуются только поверхностные «солеобразные» соединения. Процесс отмывки образцов в толуоле приводит к частичному разрушению этих соединений с выделением в раствор олеиновой кислоты (наиболее интенсивное выделение наблюдается при отмывке образца дистиллированной водой). Высказано предположение, что, вследствие образования на поверхности пигмента групп ОН, вода лучше вытесняет «солеобразное» соединение.

В работе [90] приведены спектральные данные по адсорбции уксусной кислоты на двуокиси титана, оксиде алюминия и диоксиде кремния в условиях вакуума. После адсорбции на двуокиси титана и оксиде алюминия наблюдается, в отличие от диоксида кремния, появление поверхностных «солеобразных» соединений и одновременное исчезновение из спектра полос поглощения поверхностных гидроксидов. Это подтверждает вывод о том, что на поверхности двуокиси титана происходит образование «солеобразных» поверхностных соединений в результате замещения структурных групп ОН остатками уксусной кислоты.

Авторы [89] делят неорганические пигменты и наполнители по характеру их взаимодействия с карбоксилсодержащими соединениями на три типа. Первый тип пигментов и наполнителей основного характера (к примеру, оксид цинка) способен образовывать соли, как например, олеат цинка. Второй тип с амфотерной поверхностью (например, двуокись титана) способен образовывать только «солеобразные» соединения за счет замещения гидроксидов. Третий тип имеет кислую природу поверхности, например диоксид кремния, который химически не реагирует с карбоксилсодержащими соединениями при обычных условиях и с этой точки зрения поверхность таких пигментов можно считать «инертной».

В работе [91] исследована природа взаимодействия

алкидной смолы с поверхностью двуокиси титана рутильной модификации (удельная поверхность  $6-7 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Методом ИК-спектроскопии было установлено, что адсорбция из растворов многоатомных спиртов — глицерина и пентаэритрита (составные части алкидной смолы) — является физической, и они легко удаляются с поверхности промывкой двуокиси титана в растворителе. Дибутилфталат — эфир фталевой кислоты — адсорбируется на рутиле в основном физически, и большая часть адсорбированных молекул удаляется с поверхности пигмента растворителем. Незначительная часть молекул, оставшихся на поверхности, прочно связана с ней, по-видимому, в результате образования координационной связи групп  $\text{C}=\text{O}$  дибутилфталата с поверхностными атомами металла. Аналогичные данные получены при изучении адсорбции эфира насыщенной кислоты — триналь-тита глицерина.

Эти же авторы [91] установили, что в случае адсорбции ненасыщенных жирных кислот возникает их прочная связь с поверхностью пигмента за счет взаимодействия двойных связей остатков ненасыщенных жирных кислот с поверхностными атомами металла. Появление широкой полосы поглощения при  $1590 \text{ см}^{-1}$  в спектре двуокиси титана после адсорбции алкидной смолы авторы объясняют образованием поверхностных карбоксилат-ионов и координационных связей между двойными связями остатков жирных кислот и поверхностью пигмента. Координационные связи, возникающие за счет карбонильных групп смолы, оказывают на эту полосу поглощения незначительное влияние.

Известно [74], что полярные пигменты (двуокись титана) в неполярных растворителях (бензоле) диспергировать нельзя. Добавки небольшого количества жирных кислот, высших спиртов [92, 93], нафтеновых кислот и их солей, а также замена неполярных растворителей на полярные (например, на бутанол) [94], способствуют диспергированию. Для пигментов с гидрофильной поверхностью активной средой является вода.

Пригодность среды к диспергированию в значительной мере зависит от свойств пигмента и определяется рядом условий. К ним П. И. Ермилов [74] относит:

1. Жидкие вещества должны содержать полярные группы, обладающие большим средством к активным

центрам поверхности пигментов, и создавать хемосорбционный слой со степенью покрытия их поверхности  $\alpha \geq 0,5$ .

2. Молекулы пленкообразующего должны иметь достаточно большие размеры (мол. вес в пределах 1000—3000) и линейное строение.

3. Растворители должны хорошо сольватировать молекулы пленкообразующего, разделять пачки и развешивать глобулы, приближая свойства растворов к ньютоновским жидкостям. Однако низкомолекулярные растворители не должны хемосорбироваться на активных центрах поверхности пигментных частиц.

Степень покрытия ( $\alpha$ ) поверхности пигмента органическим модификатором изменяет соотношение между лиофильными и лиофобными участками поверхности. Если первое условие не выполняется, то смачивание и адсорбция будут незначительны и эффективное диспергирование окажется невозможным.

В случае несоблюдения второго условия, то есть при невозможности образования адсорбционных полимерофильных оболочек достаточной толщины, пигментная дисперсия получается агрегативно неустойчивой. Полимерные молекулы, молекулярный вес которых сравнительно высок ( $\sim 4000$ ), адсорбируясь частью полярных звеньев на поверхности частиц, стерически блокируют своими «хвостами» доступ других молекул к поверхности пигмента [95]. Небольшие молекулы жирных кислот и их глицеридов, имеющие площадь сечения соответственно  $25-28 \text{ \AA}^2$  и  $63 \text{ \AA}^2$  [96, 97], легко проникают в пигментные агрегаты, смачивают их внутреннюю поверхность и оказывают расклинивающее действие. Вследствие высокого сродства этих молекул к пигментам [98], они являются весьма активными диспергаторами [99].

Подтверждением правильности такого предположения являются результаты [100] размолла 50%-ной пасты двуокиси титана в шаровой мельнице с добавкой триэтиламина (ТЭА) и без его добавки. Введение в пасту перед размоллом 0,01% ТЭА значительно увеличивает дисперсность (содержание частиц до  $1 \text{ мкм}$  возрастает с 86,5 до 94%) и разбеливающую способность (с 1680 до 1890 усл. ед.) двуокиси титана. Для указанных исследований применялась двуокись титана, полученная сульфатным

способом. Иначе «ведет» себя хлоридная двуокись титана.

В. Е. Кравцова [101] изучала устойчивость суспензий и адсорбционные свойства двуокиси титана, полученной окислением тетрахлорида титана с введением в реакционную зону рутилирующей добавки хлорида алюминия. Двуокись титана содержала 0,12% хлора, 2,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,1—0,2%  $\text{SiO}_2$  и имела кислую среду (рН 0,5%-ной суспензии равно 4,6), поверхность пигмента была положительно заряжена (величина электрофоретической подвижности равна  $25 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{мин}$ ). Установлено также модифицирующее действие анионоактивного ПАВ (сульфанола НП-1), неионогенных ПАВ (оксамина и синтамида) и высокомолекулярного соединения — полиакриламида (ПАА). Выбор анионоактивного ПАВ обусловлен положительным зарядом поверхности хлоридного рутила. Незначительные концентрации сульфанола ( $1 \times 10^{-2}$ — $2 \times 10^{-2} \text{ г/л}$  на 0,4%-ную суспензию) вызывают пептизацию пигмента, сопровождающуюся возрастанием оптической плотности (мутности). При этом изотерма адсорбции проходит в области отрицательных значений, что можно объяснить преимущественной адсорбцией среды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) на поверхности адсорбента. Увеличение концентрации сульфанола ( $2 \times 10^{-2}$ — $5 \times 10^{-2} \text{ г/л}$ ) снижает скорость пептизации и смещает начало коагуляции. При этом происходит гидрофобизация поверхности частиц пигмента за счет электростатического притяжения ПАВ (образуются монослои). В дальнейшем, по мере роста концентрации сульфанола, за счет сил Ван-дер-Ваальса, образуется второй слой с обратной ориентацией, а поверхность вновь становится гидрофильной.

Выбор неионогенных ПАВ—синтамида и оксамина — объясняется их устойчивостью к изменениям рН среды, хорошей совместимостью с ионными ПАВ, устойчивостью стабилизированных дисперсий к действию электролитов, имеющих одинаковый алкильный остаток, но разную степень оксиэтилирования ( $n=6$  и 15 соответственно).

Добавки синтамида небольших концентраций (0,1—0,2 г/л) оказывают пептизирующее и гидрофилирующее действие (повышается оптическая плотность и снижается величина пластической прочности паст). Повышение концентрации до 0,4—0,8 г/л вызывает коагуляцию суспензии, усиливает структурирование в объеме паст, уменьшая заряд частиц до перезарядки поверхности пигмента.

Зона коагуляции, соответствующая значениям критических концентраций мицеллообразования (ККМ), равна 0,25—0,5 г/л. Усиление структурообразования может быть объяснено как сильным взаимодействием полислоев синтамида, недостаточно гидрофилирующих поверхность частиц двуокиси титана вследствие их небольшой степени оксиэтилирования ( $n=6$ ), так и частичной дегидратацией оксиэтиленовой цепочки в области интенсивного мицеллообразования [101].

Оксамин ( $n=15$ ) также вызывает пептизирующее и гидрофилирующее действие в области малых концентраций. Однако большие добавки ПАВ (область ККМ) — 0,3—0,5 г/л, вызывающие коагуляцию в системе, не приводят к росту прочности структуры в пастах. Это можно объяснить взаимодействием сильно развитых гидратированных слоев оксамина, устойчивых к воздействию примесных электролитов [101].

Модифицирующее действие ПАА определяется главным образом конформационными особенностями макромолекул в адсорбционных слоях. Добавки ПАА очень малых концентраций ( $10^{-5} \text{ г/л}$ ) оказывают гидрофилирующее и стабилизирующее действие (прочность структуры паст падает, объемы седиментационных осадков уменьшаются), по мере роста концентрации наблюдаются повышение прочностных свойств паст двуокиси титана ( $10^{-1} \text{ г/л}$ ) и флокуляция в суспензиях ( $3 \times 10^{-1} \text{ г/л}$ ).

Ю. А. Эльтеков с сотрудниками института физической химии АН СССР определил величины адсорбции различных органических веществ на рутиле марки РО-2 (удельная поверхность  $4,1 \text{ м}^2/\text{г}$ ). При исследовании применялись полиэтиленмин, полиакриламид, этиловый и н. бутиловый спирт из воды, пропиловый, н. октиловый и аллиловый спирт из растворов н-гептана. Также определены величины адсорбции алкидной смолы на рутиле, не модифицированном и модифицированном диоксидом кремния. Результаты исследований приведены в табл. 25.

Помимо лакокрасочных материалов, получаемых на основе органических растворителей, в последнее время большое значение приобретают порошковые краски и покрытия, приготовленные непосредственно из дисперсий пигмента в мономере и олигомере [102]. В работе [103] приведены результаты исследования адсорбции на

Таблица 25

Результаты определения величин адсорбции  
некоторых органических веществ в различных растворителях  
на поверхности рутила

Органические вещества	Величина адсорбции (максимальное значение), $\text{мг/м}^2$	Равновесная концентрация органических веществ в растворителях, $\text{мг/г}$		
		вода	n-гептан	уайт-спирит
Полиэтиленмин	0,55—0,67	4,6	—	—
Полиакриламид	1,62*	11,55	—	—
Этиловый спирт	1,23*	21,3	—	—
n-бутиловый спирт	0,3	13,0	—	—
n-октиловый »	1,5—1,6	—	20—25	—
n-пропиловый »	1,3	—	30—35	—
Аллиловый »	1,06	—	16—18	—
Алкидная смола на рутиле Р-1	3,5	—	—	10—20
Алкидная смола на рутиле, обработанном 1,5—2,0% диоксида кремния	2,0	—	—	10—20

\* Величина адсорбции не достигает насыщения.

поверхности сульфатной двуокиси титана рутильной модификации марки РО-2 (удельная поверхность  $6,9 \text{ м}^2/\text{г}$ ) акриловых полимеров с различными функциональными группами из растворов в тех же акриловых мономерах. В качестве полимеров использовались сополимеры бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК), с монометакриловым эфиром этиленгликоля (БМГ) и глицидилметакрилатом (БМГл), а в качестве мономеров — растворителей — метилметакрилат (ММА) и бутилметакрилат (БМА). Для сравнения изучена адсорбция тех же полимеров в полярном растворителе — бутилацетате (БА). Установлено, что полимеры БМК и БМГ, содержащие карбоксильные и гидроксильные группы, адсорбируются из ММА и БА, причем предельные значения величины адсорбции из БА не превышают таковые из ММА, тогда как БМГ на двуокиси титана почти не адсорбируется, а происходит адсорбция мономеров — растворителей ММА и БА. Объясняется это более активным химическим взаимодействием растворителя с пигментом за счет  $\pi$ -электронов неопределенной связи. Такой ход адсорбции полимеров на двуокиси титана из

растворов собственных мономеров объясняется возрастающей адсорбцией растворителей, поскольку образовавшиеся ассоциаты молекул полимера проявляют меньшую адсорбционную способность, чем их индивидуальные молекулы.

Одна из последних работ Ю. А. Эльтекова с соавторами [104] посвящена изучению влияния химической природы растворителей и химии поверхности двуокиси титана марок Р-1, РО-2, а также импортного образца Кронос RN-56 на адсорбцию алкидной смолы ПФ-060н на основе пентаэритрита и фталевого ангидрида, модифицированной подсолнечным маслом. Показано, что адсорбция пентафталевой смолы на двуокиси титана в ряду растворителей уайт-спирит — п — ксилол — толуол — тетрагидрофуран (ТГФ) уменьшается, причем, в отличие от диоксида кремния (аэросила), смола адсорбируется из растворов ТГФ положительно. Вероятно, это обусловлено хемосорбцией макромолекул ПФ-060н на поверхности рутила, модифицированной неорганическими соединениями алюминия, кремния, цинка. Небольшая величина адсорбции связана, с одной стороны, с конкурентной адсорбцией молекул ТГФ, сопровождающейся образованием водородных связей с гидроксильными группами твердой поверхности двуокиси титана, с другой — возникновением сольватных оболочек, экранирующих полярные группы макромолекул алкида. Адсорбционное модифицирование рутила РО-2  $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой, акрило- и метакриловой кислотами уменьшает адсорбцию алкидной смолы пигментом.

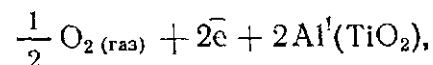
В последние годы появилось значительное количество работ, касающихся взаимодействия органических веществ с пигментами. Например, П. И. Ермилов и В. П. Захарычев [105] установили, что при адсорбции лаковых смол для предотвращения флокуляции частиц рутила необходимы адсорбционные слои, толщина которых превышает  $50 \text{ \AA}$ .

Кроме методов, указанных выше, за последнее время свойства поверхности двуокиси титана изучались методом потенциометрического титрования [106]. Определение адсорбции протонов и гидроксидов в водных суспензиях с помощью этого метода использовалось в работе [107] при изучении строения поверхности и двойного электрического слоя вблизи поверхности двуокиси тита-

на, свободной от примесей. В работе [108—110] показано, что потенциалопределяющими ионами на поверхности, не имеющей примесей, являются водородные и гидроксильные ионы. Характерно, что авторы указанных работ не отмечают расхождения изоионной (равной адсорбции ионов) и изоэлектрической (равной нулевому заряду) точек поверхности. Однако в работе [111] показано значительное расхождение точек равной адсорбции ионов  $H^+$  и  $OH^-$  (5,0—7,3 *ед. рН*) и точки нулевого заряда (3,0 *ед. рН*) на поверхности сульфатной двуокиси титана. Это свидетельствует о преобладающем влиянии примесей анионного характера, которыми могут быть сульфатные и фосфатные группы. Увеличение же поглощения ионов  $OH^-$  при введении различных катионов и слабая их десорбция при введении солей органических кислот показывает, что собственно гидроксильные группы участвуют в обмене слабее протонов. Большая часть наблюдаемого поглощения ионов  $OH^-$  в щелочной области относится к десорбции протонов при диссоциации фосфатных групп и десорбции сульфатных и фосфатных групп с поверхности. Возможность десорбции сульфатионов при повышении значения *рН* среды для зольей двуокиси титана доказана в работе [112] и подтверждается изменением заряда оксида при промывке [113, 114]. При этом замечено, что десорбция примесных ионов и сопутствующее этому уменьшение электрокинетического потенциала происходят в суспензиях рутила быстрее, чем в суспензиях анатаза. В соответствии с этим и коллоидно-кинетическая устойчивость суспензии двуокиси титана рутильной модификации в воде оказывается значительно ниже устойчивости суспензии анатаза.

В работе Ю. Я. Бобыренко и А. А. Гузайровой [115] методом потенциометрического титрования изучено влияние примеси оксида алюминия на электрохимические свойства поверхности двуокиси титана, полученной окислением тетрахлорида титана в кислородсодержащем газе в присутствии хлорида алюминия. Показано, что присутствие примеси алюминия на поверхности двуокиси титана вызывает кажущееся отклонение от правила Пассинского [116], состоящего в том, что адсорбирующиеся катионы повышают *рН* изоэлектрической точки и понижают *рН* изоионной. Величины *рН* обеих изоточек образца хлоридной двуокиси титана составляют 6—7, что

соответствует «чистой» двуокиси титана. Авторы [115] объясняют данное обстоятельство тем, что примесь алюминия присутствует в форме оксида алюминия, изоточки которого также находятся [117] в области *рН*, близкой к нейтральной. Результаты этих исследований позволили установить, что примесь алюминия, введенная на стадии окисления тетрахлорида титана в кислороде, находится, в основном, на поверхности и состоит из оксида и хлорида алюминия, а также продуктов частичного гидролиза хлорида алюминия, соотношение между которыми зависит от содержания хлора в образце. Такой вывод соответствует данным [118, 119], согласно которым растворимость оксида алюминия в рутиле при температуре 1000—1300°С не превышает 0,1—0,6%. Однако этот вывод противоречит результатам, изложенным в работе Н. С. Мазуркевича [67], согласно которым независимо от количества добавки алюминия, введенной в процессе окисления тетрахлорида титана, на поверхности двуокиси титана находится только 0,2—0,4% оксида алюминия. Остальное же его количество содержится в решетке двуокиси титана, образуя раствор замещения по реакции:

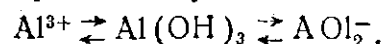


где  $Al^I$  — катионный узел титана в кристаллической решетке двуокиси титана, замещенный алюминием.

Исследования, проведенные в Челябинском филиале ГИПИ ЛКП на образцах с различным содержанием хлора, показали, что наибольшей адсорбционной емкостью обладает образец двуокиси титана, имеющий большее количество примеси хлора. Удаление этой примеси уменьшает адсорбционную емкость поверхности, очевидно, вследствие образования малоактивных оксидов и гидрооксидов за счет процессов ояции и оксоляции, протекающих при термическом и изотермическом старении [120]. Смещение величины *рН* нулевого заряда поверхности в кислую область по мере удаления хлора подтверждает уменьшение активности катионных форм алюминия.

В работе [121] изучена адсорбция водородных и гидроксильных ионов на поверхности раздела оксид — раствор электролита в зависимости от *рН* среды и концентрации хлоридов калия и бария. Исследование про-

водилось методом потенциометрического титрования водных суспензий двуокиси титана, полученной окислением паров тетрахлорида титана в кислороде с добавкой хлорида алюминия. Влияние концентрации хлорида калия на адсорбцию  $H^+$  и  $OH^-$  ионов при рН, меньшем рН нулевого заряда, обусловлено обменом противоионов  $OH^-$  и  $Cl^-$ . При рН, больших рН нулевого заряда, происходит замена противоионов  $H^+$  ионами  $K^+$ . Зависимость обмена  $H^+$  и  $OH^-$  от рН (большой угол наклона при рН 4—5 и малый — при других значениях рН) соответствует диаграмме состояния системы [122] гидратированный оксид алюминия — вода, согласно которой превращение гидрооксида происходит по схеме:



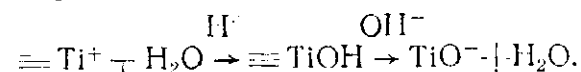
Смещение в катионную форму осуществляется в интервале рН 4—6, а в анионную — в интервале рН 8—14, что также хорошо согласуется с результатами термодинамических расчетов распределения различных форм алюминия в воде в равновесных условиях при различных рН [123]. Величина рН равной концентрации катионных и анионных форм алюминия, составляющая 5,2, близка к величине рН изоэлектрической точки.

Ионы бария, по сравнению с ионами калия, увеличивают разность поглощения водородных и гидроксильных ионов в щелочной области за счет более полного обмена протонов двухвалентными катионами и образования нерастворимых соединений.

Показано [121], что примесь оксида алюминия модифицирует электрохимические свойства двуокиси титана, обуславливая явление коллоидной защиты одного оксида другим. Свойства поверхности двуокиси титана определяются при этом количеством и состоянием примесей алюминия и хлора. Строение двойного электрического слоя вблизи поверхности оксида алюминия, экранирующего поверхность двуокиси титана, аналогично строению двойного слоя вблизи поверхности оксидов титана и марганца, состоящей из диффузной части и мощного слоя Гельмгольца. Компонентами двойного слоя являются, в основном, компоненты кислотно-основных реакций, происходящих при гидратации амфотерного оксида.

В ряде работ установлен амфотерный характер поверхности двуокиси титана [124, 125], который объясня-

ется способностью поверхностных гидроксидов диссоциировать по кислотному и основному типу в зависимости от условий реакции, главным образом от рН среды:



Спектроскопически доказано, что на поверхности двуокиси титана существуют адсорбционные центры двух типов: гидроксильные протонодонорные и апротонные кислотные [47, 125]. Адсорбционные свойства поверхности двуокиси титана определяются в основном акцепторно-донорным взаимодействием. Работами [34, 49] показано, что основными адсорбционными центрами поверхности оксида алюминия и двуокиси титана следует считать атомы алюминия и титана. Они имеют ярко выраженный электроакцепторный характер, и, вследствие этого, притягивающие вещества обладают электронодонорными свойствами.

При модифицировании двуокиси титана оксидами алюминия увеличивается специфическое взаимодействие апротонных кислотных центров поверхности рутила, которая приобретает основной характер [49]. Поверхностный слой диоксида кремния также имеет аналогичные центры адсорбции [71].

Кислая среда, как известно [71], способствует диссоциации поверхностных гидроксидов по основному механизму. Основной характер поверхности образца хлоридной двуокиси титана (содержание хлора — 0,1%, оксида алюминия — 1,2%) подтверждается также положительным зарядом частиц пигмента ( $\zeta = 57,5$  мВ), который определен методом макроэлектрофореза. Исследования, проведенные методами седиментационного и дисперсионного анализов и электронной микроскопии [101], показали, что порошок хлоридной двуокиси титана представляет собой полидисперсную систему с размером частиц 0,05—10,0 мкм. В системе присутствуют высокодисперсная и низкодисперсная фракции с размером частиц, равным соответственно 0—0,05 мкм и 1,0—10,0 мкм. Дисперсность, определенная пипеточным методом по ГОСТ 9808—65, равна 98%, то есть на частицы, размер которых более 1 мкм, приходится всего 2%. Полученные результаты хорошо согласуются с данными электронно-микроскопических снимков (рис. 27).

Величина удельной поверхности, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, равна  $6-12 \text{ м}^2/\text{г}$ . Высокая дисперсность и полидисперсность, а также наличие примесных электролитов определяют относительную стабильность суспензий пигмента (высокодисперсная часть суспензии в водной среде не оседает в течение нескольких месяцев). Такая дисперсность хлоридной двуокиси титана обеспечивает высокую разбеливающую способность, хорошую укрывистость и частично хорошую белизну пигмента.

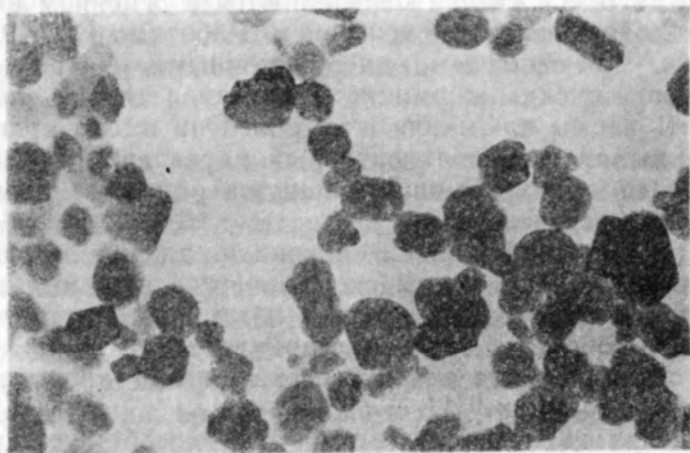


Рис. 27. Электронномикроскопический снимок хлоридной двуокиси титана  $\times 35\,000$

Электродиализом суспензии образца хлоридной двуокиси титана, проведенным на кафедре коллоидной химии МХТИ им. Д. И. Менделеева в трехкамерном диализаторе при непрерывной подаче дистиллированной воды в боковые камеры и градиенте напряжения  $70 \text{ в/см}$  [126], показано изменение электрофоретической подвижности частиц пигмента в процессе диализа (рис. 28). По мере диализа рН суспензии возрастает до рН дистиллированной воды, при этом электрофоретическая подвижность и электропроводность уменьшаются. Это обусловлено удалением с поверхности избытка свободного электролита и расширением диффузной части двойного электрического слоя. Однако после окончания процесса диализа частицы сохраняют небольшой положительный

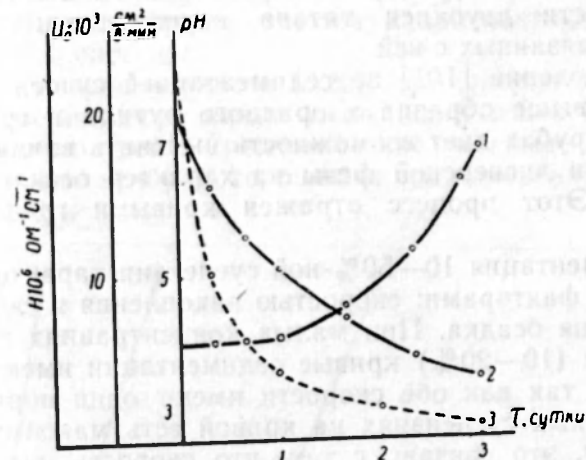


Рис. 28. Зависимость рН среды (кривая 1), электрофоретической подвижности  $U_0$  (кривая 2) и удельной электропроводности  $H$  (кривая 3) суспензий хлоридного рутила в процессе диализа

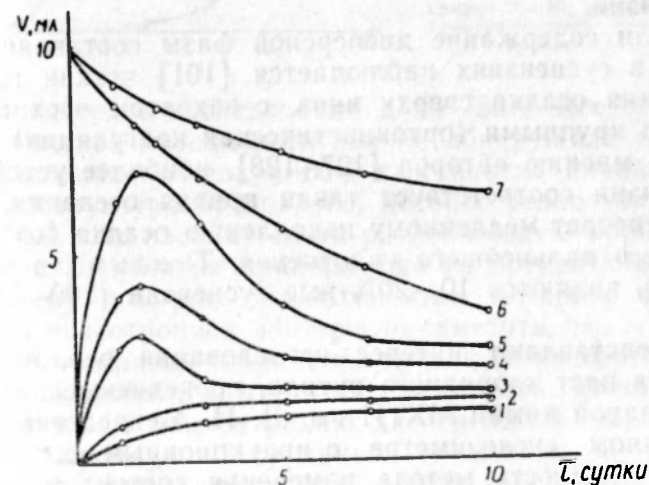


Рис. 29. Кинетика седиментационного уплотнения суспензий двуокиси титана различной концентрации (вес. %):

кривая 1 — 10; кривая 2 — 20; кривая 3 — 30; кривая 4 — 40; кривая 5 — 50; кривая 6 — 60 и кривая 7 — 70

заряд ( $\epsilon = 8,3$  в), что можно объяснить наличием на поверхности двуокиси титана положительных ионов, прочно связанных с ней.

Наблюдение [101] за седиментацией суспензии указанного выше образца хлоридного рутила в градуированных трубах даёт возможность выяснить влияние концентрации дисперсной фазы на характер оседания суспензий. Этот процесс отражен кривыми графика на рис. 29.

Седиментация 10—50%-ной суспензии характеризуется двумя факторами: скоростью накопления и скоростью уплотнения осадка. При малых концентрациях дисперсной фазы (10—20%) кривые седиментации имеют плавный ход, так как обе скорости имеют один порядок. В 30—35%-ных суспензиях на кривой есть максимум. По-видимому, это связано с тем, что скорость уплотнения осадка преобладает. Следует отметить, что в 10—50%-ных водных дисперсиях двуокиси титана, кроме границы накопления осадка, наблюдается одновременно опускающаяся сверху вниз вторая граница очень мутного столба жидкости, состоящего из высокодисперсной части суспензии.

Если содержание дисперсной фазы составляет 60—70%, в суспензиях наблюдается [101] четкая граница оседания осадка сверху вниз, с захватом всех мелких частиц крупными (ортокинетическая коагуляция).

По мнению авторов [127, 128], наиболее устойчивой суспензии соответствует такая кривая оседания, которая отвечает медленному накоплению осадка без заметного его дальнейшего уплотнения. Таковыми, в данном случае, являются 10—20%-ные суспензии (100—200 г/л  $\text{TiO}_2$ ).

Представляют интерес исследования реологических свойств паст хлоридного рутила, проведенные кафедрой коллоидной химии МХТИ им. Д. И. Менделеева на ротационном вискозиметре с индукционным двигателем [129]. Сущность метода измерения состоит в следующем. При наложении напряжения в индукционной катушке возникает вращательный момент, величина которого пропорциональна мощности, потребляемой мотором. На стержне, связанном с мотором, укреплен внутренний цилиндр прибора, скорость вращения которого пропорциональна возникающему вращательному моменту. Замед-

ление скорости вращения цилиндра при постоянной потребляемой мощности соответствует прочности структуры исследуемой системы.

Как показано в работе [129], применение результатов измерений, полученных с помощью этого прибора, позволяют построить реологические кривые ( $\epsilon$ ), ( $P$ ). Прибор надежен в работе, ошибка его измерений не превышает 5%.

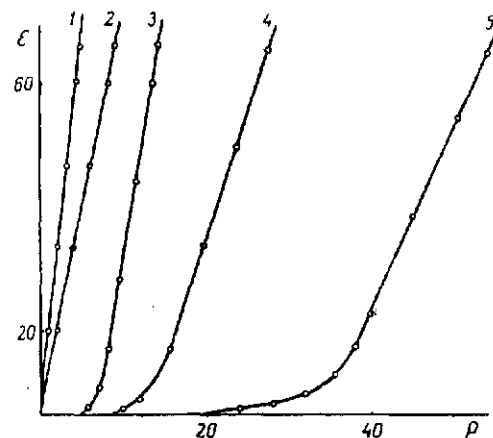


Рис. 30. Реологические кривые дисперсий двуокиси титана различной концентрации (вес. %): кривая 1 — 20; кривая 2 — 50; кривая 3 — 60; кривая 4 — 40 (диализованного рутила) и кривая 5 — 70

Реологические исследования в 20—50%-ных суспензиях хлоридной двуокиси титана не обнаружили структурообразования. Лишь в 60%-ных пастах начинается заметное структурообразование, которое резко усиливается в 70%-ных пастах (снять реологическую кривую в 80%-ной суспензии на приборе уже не предоставляется возможным) (см. рис. 30). Суспензии двуокиси титана обладают тиксотропией. Интересно отметить, что все пасты данного образца хлоридного рутила по консистенции являются жидкообразными; 83%-ная паста имеет как бы критическую концентрацию дисперсной фазы, и получить однородную пасту данной концентрации невозможно, поскольку происходит мгновенное выпадение части обезвоженного пигмента. Нормальные густотерты пасты удается получить лишь на диализованных образцах хлоридной двуокиси титана, отмытых от хлора и других электролитов.

Изучение структурообразования в пастах диализованного рутила показало резкое возрастание прочности

структуры. Следовательно, оптимальной концентрацией для исследования диализованных паст на данном приборе является 40%-ная концентрация (50%-ная паста находится вне чувствительности прибора).

Следует, однако, сказать, что электронномикроскопические снимки суспензии двуокиси титана показали наличие периодических структур [130] даже в сильно разбавленных суспензиях состоящих из относительно высокодисперсной фракции.

Проблеме образования периодических коллоидных структур-систем, состоящих из микрообъектов и взаимодействующих на далеком расстоянии, посвящен ряд работ. Авторы [130, 132] показали возможность стабилизации полидисперсных систем при определенных соотношениях концентраций и размеров частиц, вследствие фиксации на крупных частицах мелких, устойчивых против взаимного слипания. Более высокодисперсная фракция, адсорбируясь на поверхности частиц низкодисперсной фракции, блокирует ее. Это приводит к снижению поверхностной энергии и, следовательно, к уменьшению дисперсии к агрегированию [130].

Изучение устойчивости суспензий хлоридной двуокиси титана имеет важное значение для решения технологических вопросов, связанных с размолотом и классификацией пигмента. В Челябинском филиале ГИПИ ЛКП агрегативная устойчивость суспензий хлоридного рутила изучалась по изменению оптической плотности в зависимости от концентрации и состава среды: в области  $\text{pH } 2 \div 11$  при концентрации двуокиси титана 0,5 г/л и 180 г/л. Для образца двуокиси титана, полученного хлоридным способом, область устойчивости чаще всего сдвинута в область  $\text{pH } 9$ , в то время как у сульфатного рутила она находится при  $\text{pH } 6,5-7,5$ . Все исследованные образцы хлоридной двуокиси титана, полученные в процессе окисления тетрахлорида титана как с введением, так и без введения рутилирующей добавки алюминия, а также обесхлоренные и необесхлоренные (до 0,02% хлора), имели область устойчивости суспензии в пределах  $\text{pH } 9 \div 9,3$ . Однако у некоторых образцов (чаще всего у необесхлоренных) эта область иногда смещалась в нейтральную или даже кислую среду. Это, по-видимому, связано с условиями синтеза двуокиси титана в процессе окисления тетрахлорида титана, с дисперсионным сос-

тавом пигмента и с наличием примесей на его поверхности, а также с типом стабилизатора-диспергатора. Например, одна и та же суспензия устойчива при стабилизации ее силикатом натрия в пределах  $\text{pH } 9,0-9,3$ , а в случае применения щелочи — при  $\text{pH } 5,0-7,0$ .

Выполненные исследования дают основания сделать вывод о том, что проведение гидроклассификации суспензий хлоридного рутила необходимо при стабилизации силикатом натрия до  $\text{pH}$ , равном  $9 \div 9,3$  [133].

### III. ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО ДВУОКИСИ ТИТАНА ХЛОРА И СПОСОБЫ ЕГО УДАЛЕНИЯ

Двуокись титана, полученная хлоридным способом, содержит 0,1—0,3% адсорбированного хлора, что ухудшает атмосферостойкость лакокрасочных покрытий и в ряде случаев приводит к усиленной коррозии металла. Хлор с поверхности двуокиси титана удаляется нагреванием пигмента до температуры 300—700°С, или прокалкой одновременно с продувкой влажным воздухом [134—137], или водяным паром при температуре 300°С [138], или водяным паром с добавкой борной кислоты [139, 140]. Адсорбированный хлор рекомендуется [141, 142] удалять на стадии мокрой дополнительной обработки продувкой газа-антихлора через суспензию двуокиси титана, а также применением жидкого восстановителя, переводящего оксихлорид  $\text{NaOCl}$ , получаемый при нейтрализации суспензии двуокиси титана щелочью, в водорастворимое состояние  $\text{NaCl}$ .

Н. Н. Стремилова и соавторы [143] предлагают удалять хлор обработкой двуокиси титана кремнийорганическими соединениями, в частности насыщенными в воздухе при 120°С и выше парами метилдихлорсилана (МДС) и диметилдихлорсилана (ДДС). Эти соединения, адсорбируясь на поверхности, вступают во взаимодействие с гидроксильными группами. Благодаря воздействию температуры и потока воздуха адсорбированные МДС и ДДС полимеризуются, в результате чего пигмент гидрофобизируется, а кислотность его, вследствие термодесорбции хлора, усиленной вытеснением последнего с поверхности двуокиси титана молекулами ДДС и МДС, снижается.

В Челябинском филиале ГИПИ ЛКП определялось

максимально допустимое количество хлора в пигменте, не ухудшающего атмосферостойкость покрытия, а также подбирались восстановители для десорбции хлора в процессе мокрой дополнительной обработки двуокиси титана. Исследовалась хлоридная двуокись титана с содержанием 0,138% хлора. Для получения образцов с различным содержанием хлора указанная выше двуокись титана прокаливалась в муфеле при температуре 500°С в течение 30 минут и двух часов. Остаточное содержание хлора в образцах составило соответственно 0,06 и 0,03%. В дальнейшем все образцы двуокиси титана подвергались мокрому размолу, классификации, обработке соединениями алюминия и кремния, фильтрации, промывке, сушке и измельчению. Обработанные образцы испытывались на атмосферостойкость в составе эмали ПФ-115 в аппарате искусственной погоды с дуговыми и ртутно-кварцевыми лампами и по циклу ВИАМ (8 час — влажный компресс, 16 час — облучение ультрафиолетовым светом). Результаты испытаний образцов показали, что для получения марок пигмента со средней атмосферостойкостью можно применять двуокись титана с содержанием 0,06—0,1% хлора, при этом покрытия получаются с более высокими блеском и белизной, чем при использовании предварительно обесхлоренной до 0,02—0,03% двуокиси титана. Однако для получения пигмента, обладающего более высокой атмосферостойкостью, необходимо проводить десорбцию хлора в двуокиси титана до содержания 0,02—0,03%.

В качестве восстановителей применялись солянокислый гидроксиламин, гипофосфит натрия, в качестве нейтрализующей добавки — карбонат аммония. Исходная двуокись титана, содержащая 0,1% хлора, после добавления к ней 0,2% восстановителей, перемешивалась с водой, фильтровалась, промывалась горячей водой. После мокрого размола и гидроклассификации тонкодисперсная фракция обрабатывалась соединениями алюминия и кремния, фильтровалась, промывалась, сушилась и микронизмелась. Параллельно проводилась аналогичная поверхностная обработка рутила, обесхлоренного прокалкой при 500°С в муфеле в течение 1 часа до содержания хлора 0,03%. В качестве нейтрализующей добавки был взят раствор карбоната аммония с концентрацией 60 г/л.

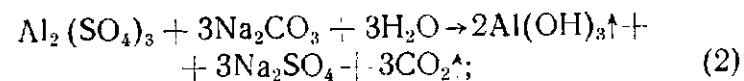
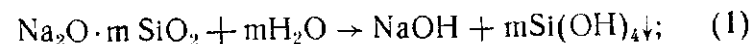
Результаты испытаний указанных выше образцов в эмали ПФ-115, проведенных в аппарате искусственной погоды с дуговыми и ртутно-кварцевыми лампами, показали, что обесхлоривание способом прокалки и с применением восстановителей — гидроксиламина и гипофосфита натрия — позволяет в равной мере получать после поверхностной обработки пигмент с высокой атмосферостойкостью. Обесхлоривание путем нейтрализации суспензии двуокиси титана раствором карбоната аммония, по сравнению со способом прокалки и применением восстановителей, менее эффективно.

#### IV. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДВУОКИСИ ТИТАНА НА СТАДИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ

Для устранения основных недостатков двуокиси титана, связанных с фотохимической активностью (меления, пожелтения в процессе эксплуатации), улучшения перстираемости и диспергируемости в различных связующих ее подвергают поверхностной обработке различными соединениями и последующему тонкому измельчению.

Известны [5, 144] два способа поверхностного модифицирования: способ нейтрализации [5] и способ карбонизации [144].

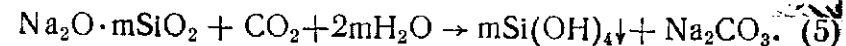
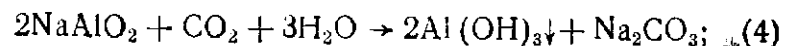
Осаждение различных соединений металлов на частицах пигмента в промышленных условиях осуществляется из сульфатных растворов путем их нейтрализации содой и щелочью [5]. Например, осаждение соединений алюминия и кремния происходит по реакциям:



Измерением изотерм поглощения паров азота, бензола и гексана было установлено [145, 146], что поверхность модифицированного пигмента приобретает при этом свойства алюмосиликатов.

Сущность способа карбонизации [144] заключается в осаждении соединений алюминия и кремния путем

карбонизации алюмосиликатных растворов (барботаж углекислым газом) по реакциям:



Согласно лабораторным исследованиям, выполненным авторами, способ карбонизации позволяет получить на поверхности частиц пигмента более равномерное осаждение алюмосиликатов. Качество пигмента в значительной степени зависит от содержания в нем водорастворимых солей (ВРС), ухудшающих атмосферостойкость готового продукта. К тому же отмывка двуокиси титана от ВРС — технологически сложный процесс, он требует значительных трудозатрат. Содержание ВРС в суспензии двуокиси титана, обработанной гидрооксидом алюминия по способу карбонизации, меньше, чем при осаждении эквивалентного количества гидрооксида алюминия способом нейтрализации, поскольку по реакциям (3) и (4) на 1 моль карбоната приходится 3 моля сульфата. Осаждение гидрооксида кремния в обоих случаях связано с получением в суспензии равного количества ВРС. Следует подчеркнуть, что образующийся в процессе нейтрализации гидрооксид натрия в 5 раз превосходит по растворимости в воде карбонат натрия, полученный по реакции карбонизации. Это значительно облегчает процесс отмывки ВРС, так как растворимость в воде сульфата и карбоната натрия практически одинакова [147].

В связи с применением более дорогостоящего сырья (алюмината натрия и углекислого газа) способ карбонизации требует технологической и экономической проверки в опытно-промышленных условиях. Необходимы и сравнительные испытания качества покрытия на основе пигментов, полученных с помощью обоих способов.

Наиболее распространенными модифицирующими добавками являются соединения алюминия и кремния [148, 149], причем во многих промышленных схемах Al и Si осаждаются из сульфатных растворов путем их нейтрализации содой, или щелочью, или аммиаком (или тем и другим); из алюмосиликатных растворов — серной или другой минеральной кислотой.

В качестве модификаторов, кроме соединений алюминия и кремния, рекомендуются комплексные добавки ок-

сидов алюминия, титана, кремния [150]; алюминия, титана, циркония, олова [151]; алюминия, кремния, циркония [152]; алюминия, титана [153]; а также соединения германия и циркония [154—156], церия в сочетании с алюмосиликатом [157—159].

Многие патенты предлагают наносить модифицирующие покрытия при нагревании суспензии до 50—60°С [158, 160—162] или выдерживать в течение часа при температуре 70—100°С обработанную и нейтрализованную суспензию [163, 164].

Для получения пигмента, обеспечивающего более равномерное покрытие, а следовательно, и наиболее атмосферостойкого, рекомендуется нанесение двухслойных покрытий [165—171]. Например, после нанесения на поверхность первого покрытия, состоящего из оксидов кремния, алюминия, титана [165] или кремния, алюминия [166] суспензия пигмента фильтруется, высушивается, измельчается и повторно обрабатывается теми же соединениями, после чего суспензия снова фильтруется, промывается, сушится и измельчается. Иногда после промывки пигмент прокаливается при 300—500°С, затем измельчается.

В другом патенте [167] предлагается сразу после осаждения первого покрытия наносить следующее: 1%  $\text{TiO}(\text{SO}_4)$  в пересчете на двуокись титана, 1—2% диоксида кремния, 1—2% оксида алюминия. После промывки пигмент сушится и измельчается. Так же, без промежуточной сушки, в два слоя наносятся оксид алюминия, двуокись титана, кремния, германия [168]. Возможны и другие варианты: I покрытие  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5—5,0%); II покрытие —  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5—5%) и  $\text{ZrO}_2$  (0,1—1%) [169]; или I покрытие соединениями Al, Ti, Si, Zr; II покрытие — перхлораты Zn, Pb, K, Na, Li, Ba [170].

Первое покрытие наносится соединениями алюминия, титана, циркония, германия, кремния в количестве: 0,5—0,25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,3—2%  $\text{TiO}_2$ ; 0,2—0,5%  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ; 0,5—1,5%  $\text{ZrO}_2$ ; 0,1—0,5%  $\text{SiO}_2$ . После сушки и размола теми же агентами в различных композициях наносится второе покрытие [171].

В более поздних патентах [172, 173] предложен способ повышения устойчивости к мелению модифицированной пигментной двуокиси титана, содержащей 1,0—2,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,3—0,75%  $\text{SiO}_2$  и полученной паровым

окислением тетрахлорида титана в присутствии хлоридов соответствующих металлов. На поверхность частиц этого пигмента [172] наносится диоксид циркония в количестве  $\geq 0,5$  (0,1—5) %  $ZrO_2$  к весу двуокиси титана. Затем полученный продукт нагревается и выдерживается при 500—750°С (лучше 600—650°С) в течение 10—300 (лучше 20—30) мин. Далее на поверхность частиц пигмента наносится покрытие гидратированных оксидов алюминия, кремния, циркония, титана (преимущественно алюминия и кремния, взятых в соотношениях от 1:3 до 3:1). Вместо диоксида циркония на поверхность пигмента перед термообработкой могут быть нанесены оксиды алюминия или цинка. Согласно другому патенту [173], на поверхность частиц двуокиси титана, полученной хлоридным способом и содержащей 1—2,5% оксида алюминия и 0,3—0,75% диоксида кремния, наносятся известными способами покрытия гидратированных оксидов алюминия, кремния, циркония, титана. Количество модификаторов составляет 2—20% к весу двуокиси титана. Перед нанесением покрытия пигмент подвергается термообработке в течение 10—300 (лучше 20—30) мин при температуре 500—750°С (лучше 600—650°С). Например, двуокись титана, полученную парофазным окислением тетрахлорида титана в присутствии хлоридов алюминия и кремния и содержащую 1,7% оксида алюминия и 0,3% диоксида кремния, делят на две части. Первая порция суспендируется в воде, и в полученную 20%-ную суспензию вводится жидкое стекло ( $Na_2SiO_3$ ), а также сульфат алюминия в количествах, соответствующих 1% диоксида кремния и 3,2% оксида алюминия к весу двуокиси титана. Затем суспензия при 85°С выдерживается в течение 1 часа и нейтрализуется безводным аммиаком до нейтральной реакции. Пигмент отфильтровывается, промывается деионизованной водой, сушится при 110°С и размалывается в струйной мельнице. Вторая порция двуокиси титана перед обработкой выдерживается в течение 1 часа (при этом удаляется хлор) и размалывается в струйной мельнице. Это позволяет повысить стойкость двуокиси титана к мелению, снизить укрывистость и улучшить светостабильность.

Существенную роль с точки зрения повышения эффективности модифицирующих добавок имеет нанесение их на мелкие частицы пигмента. Отечественный способ

производства двуокиси титана сульфатным способом [5] предусматривает нанесение этих добавок на тонкую фракцию с текстурой не более 10 ед. по «клину». Однако ряд патентов [174, 175] предлагает проводить мокрый размол и классификацию суспензии двуокиси титана таким образом, чтобы выделить для поверхностной обработки тонкую фракцию с размером частиц не более 4 мкм.

Для придания пигментной двуокиси титана лучшей диспергируемости, перетираемости, смачиваемости в связующем, увеличения стабильности красок к слеживанию и повышения блеска краски после обработки пигмента неорганическими соединениями производится модифицирование его различными органическими веществами. Для этого английский патент предлагает покрывать поверхность частиц двуокиси титана аминированным полисахаридом в количестве 2,5% к ее весу [176]. В другом патенте [177] поставленная цель достигается путем нанесения на частицы двуокиси титана небольшого количества (0,1—0,3%) водорастворимой соли третичного амина с органической карбоновой кислотой или обработкой их 0,35—0,65% 2, 2, 4 — триметил — 1, 3 — пентадиолом по предварительному покрытию оксидами алюминия, титана или кремния [178]. Пигментную двуокись титана с высокой атмосферостойкостью и диспергируемостью получают [171] нанесением двухслойного покрытия оксидами алюминия, титана, церия, циркония и кремния с последующей обработкой органическими соединениями, например триметилолпропанолом или пентаэритритом, окисью этилена или аминами и их производными, различными смолами, ПАВ, мылами, силанами и др. После такой обработки для повышения атмосферостойкости двуокись титана подвергается прокатке при 700—800°С. Иногда нанесение органических и неорганических веществ на поверхность частиц пигмента совмещается путем обработки их органическими соединениями какого-либо металла, например кремнийорганическими соединениями [179—180].

В некоторых патентах [181, 182] осаждение гидроксидов алюминия, кремния и других металлов рекомендуется проводить на стадии нейтрализации органическими соединениями, дающими щелочную среду, например аминспиртами — триэтаноламином (ТЭА), моно-

этанолмином (МЭА), гексиламином и т. д. [181], или использовать в качестве щелочного агента мочевины [182], гидролизующуюся при нагреве раствора до 60—100°С с образованием в кислой среде раствора аммиака, а в щелочной среде — угольной кислоты. Поскольку процесс гидролиза мочевины протекает медленно, то осаждение гидрооксидов алюминия, кремния и титана проводится в течение 2—4 часов. Полученный продукт характеризуется исключительной равномерностью распределения гидрооксидного покрытия.

Ряд патентов [183—187] предлагают размалывать сухую двуокись титана, полученную хлоридным способом, с добавками 0,5—5% аэрогеля оксида алюминия или диоксида кремния, а также триэтанолamina (ТЭА), глицерина, пентаэритрита, олеиновой или стеридановой кислот. Это позволяет улучшить дисперсность, яркость, атмосферостойкость и придать пигменту более высокую белизну.

Диспергируемость двуокиси титана в поливинилхлориде, полиэтилене, полипропилене и полистироле увеличивается при обработке ее в процессе размолла в пароструйной мельнице при температуре пара 80—350°С и давлении 4,2—8,4 атм органическим соединением — тетраалкилсиликатом  $\text{Si}(\text{OR})_n$ , где R — этил, изопропил, бутил, амилгруппы [188]. Иногда двуокись титана сначала подвергается микроизмельчению в пароструйной мельнице при отношении пар: пигмент, равном 0,5—2:1 (по-видимому, для увеличения разбеливающей способности и дисперсности, а если это хлоридная двуокись титана, то и для десорбции хлора), а затем пигмент опрыскивается 50%-ным раствором ТЭА, внося в него 0,3—0,5% аминспирта. Продукт повторно измельчается при соотношении пар: пигмент меньшем, чем на первой стадии [189].

Для получения белого пигмента с повышенной диспергируемостью в воде и стабильной вязкостью при смешении с водным раствором, содержащим высокие концентрации солей кальция или магния, к двуокиси титана добавляют нелетучие полиспирты (сорбитол, маннит) и алканолamines (ТЭА). Добавки 0,2—3% маннита или сорбитола и 0,1% ТЭА вводятся в сухой порошок пигмента при сухом измельчении двуокиси титана в шаровой мельнице. Эти добавки могут вводиться и в виде раство-

ра в каком-либо летучем растворителе, который в процессе размолла удаляется.

Получать модифицированную органическим ПАВ двуокись титана в виде пасты предлагается путем смешения частиц двуокиси титана с многоатомным спиртом и алканоламином, общее количество которых составляет 0,2%. Получают пасту с содержанием твердых веществ  $\geq 70\%$  смешиванием пигмента с водой, в которую добавлено 0,05—5 вес. % алканолamina в расчете на двуокись титана. Обработку можно производить сорбитом или маннитом и ТЭА. Эти реагенты вводятся в виде водного раствора до измельчения двуокиси титана в струйной мельнице.

Двуокись титана для полиамидных волокон получается [192] путем обработки ее хлоридом марганца, фосфорной кислотой или фосфатами для придания волокнам хорошей светостойкости и белизны.

Для получения хорошей диспергируемости двуокиси титана в пластмассах необработанный рутил обычно обрабатывается каким-либо органическим веществом. Хорошая смачиваемость в бумажной массе (слоистых пластиках) обеспечивается мокрой обработкой двуокиси титана соединениями алюминия и сухой обработкой аэросилом при струйном размолле. Для приготовления эмали, наносимой электроосаждением, пигмент обрабатывается преимущественно соединениями алюминия с последующей тщательной отмывкой от ВРС. Пигменты для вододисперсионных красок получают при обработке двуокиси титана водорастворимой солью кремния и т. д.

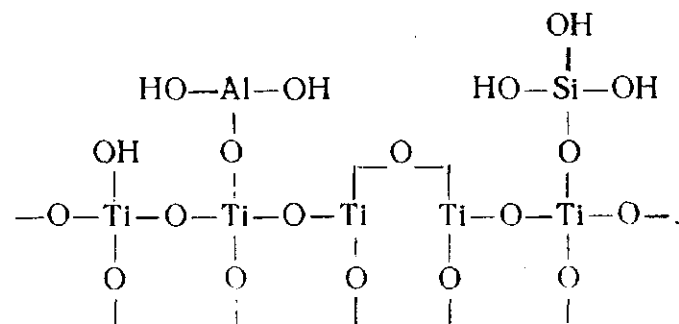
Таким образом, в зависимости от назначения пигмента производится та или иная поверхностная обработка.

Поверхностному модифицированию двуокиси титана на стадии мокрой дополнительной обработки посвятила значительное количество работ Т. А. Ермолаева [76, 144, 193—199]. Влияние поверхностной обработки на электрофизические и малярно-технические свойства пигментной двуокиси титана исследовались в работах [64, 67, 68].

Для снижения фотохимической активности и повышения стойкости к мелению двуокись титана обрабатывают гидроксидом алюминия, кремния, цинка, магния, кальция [193], фосфатами алюминия и кремния [76, 144, 194—196] и фталатами титана [195]. В результате

поверхностного модифицирования пигмент приобретает свойства алюмосиликатов [145, 146] или фосфатов алюминия [200]. При этом удельная поверхность пигмента, по-видимому, в результате осаждения пористых глобул увеличивается почти вдвое [44, 196]. Количество гидроксильных групп на поверхности частиц двуокиси титана при этом, как показано в монографии П. И. Ермилова [74], также возрастает.

Модифицированную поверхность двуокиси титана он представляет примерно по такой схеме:



Авторы работы [197] установили характер зависимости разбеливающей способности, удельной поверхности, маслосъемкости и насыпного веса пигмента от количества осажденных гидроксидов алюминия и кремния. Показано, что при модифицировании рутила до известного предела (10% оксида алюминия и 6% диоксида кремния) сохраняется кроющая способность, резко снижается фотохимическая активность и повышается стойкость к мелению. Повышение количества добавок алюминия и кремния сверх указанных пределов приводит к снижению разбеливающей способности, атмосферостойкости и к увеличению перетираемости пигмента.

В работе [199] установлено возрастание электрокинетического потенциала суспензий двуокиси титана (рутила) в водном растворе смеси малеинизированного льняного масла и фенольной смолы при модифицировании двуокиси титана соединениями алюминия и кремния. Максимальное значение (83,2 мВ) электрокинетический потенциал достигает для образца рутила, модифицированного 3% оксида алюминия и 1% диоксида кремния. Водные растворы этих органических соединений используются обычно при приготовлении водоразбавля-

емых эмалей на основе модифицированной двуокиси титана, наносимых методом электроосаждения.

Н. Н. Стремиллова и соавторы [201] сопоставили эффективность поверхностной обработки двуокиси титана способом карбонизации и нейтрализации. Результаты исследований позволили сделать вывод о том, что способ карбонизации обеспечивает более низкую, чем способ нейтрализации, фотохимическую активность. Эта же мысль высказывается в работе [197]. По-видимому, образцы, полученные авторами по способу нейтрализации, были недостаточно отмыты от ВРС, что и сказалось на их фотохимической активности. Возможно, это было связано также с недостаточно энергичным перемешиванием суспензии при обработке двуокиси титана способом нейтрализации, но, по нашему мнению, атмосферостойкость образцов, обработанных обоими способами, должна быть одинакова.

В работе [202] приведены результаты лабораторных и опытно-промышленных исследований поверхностной обработки трех различных партий рутила, полученных окислением тетрахлорида титана в кислороде. Обработка проводилась по схеме [76], количество модифицирующих добавок составляло 1% диоксида кремния и 3% оксида алюминия. Все три партии были получены различными способами: первая путем окисления тетрахлорида титана с добавлением рутилирующей добавки оксида алюминия, вторая — при повышенных температурах (1400—1500°С), третья, как и первая, путем введения примеси алюминия, но при большем времени пребывания и более низкой температуре процесса. На основании исследования физико-химических свойств и изучения электронномикроскопических снимков установлено, что лучшими пигментными свойствами обладает модифицированный рутил первой партии (по укрывистости и перетираемости). Высказано предположение, что добавка примеси алюминия на стадии окисления тетрахлорида титана в кислороде оказывает не только рутилирующее действие и снижает фотохимическую активность, но также изменяет морфологию отдельных частиц и агрегатов пигмента и обеспечивает возможность получения двуокиси титана более высокого качества.

Значительный интерес представляет попытка [202] использовать электронный микроскоп для исследования

структуры, плотности и равномерности покрытия гидроксидных слоев на частицах пигмента. Применение специально сконструированной охлаждающей камеры, предотвращающей загрязнение объекта исследования продуктами разложения органических веществ (вакуумная смазка и т. п.), позволила при малой силе тока электронного пучка (1—2  $\mu\text{A}$ ) и длительной выдержке получить электронные снимки как обработанной различными количествами гидроксидов алюминия и (или) кремния, так и необработанной двуокиси титана рутильной модификации.

На рис. 31, а представлен необработанный образец рутильной двуокиси титана в начале облучения, а на рис. 31, б — после 4 мин выдержки без применения охлаждающей камеры. Четко видно, что на частице пигмента (рис. 31, б) образовалась угольная пленка.

На рис. 32, а представлено изображение частицы двуокиси титана, обработанной 6% оксида алюминия, а на рис. 32, б — та же частица, но при облучении электронным пучком с силой тока 60  $\mu\text{A}$ , в течение 2 мин, в результате чего частица может нагреваться до 900—1000°С.

На рис. 33, а и 33, б показаны электронные изображения двуокиси титана, снятые так же, как и на рис. 32, а и 32, б, но только пигмент обработан 6% диоксида кремния. При сравнении рис. 33 (а, б) и 32 (а, б) видно, что если с гидроксидом алюминия при нагреве электронным пучком не происходит никаких изменений, то с гидроксидом кремния увеличение силы тока электронного пучка до 60  $\mu\text{A}$  вызывает объемное спекание поверхностного слоя. Вид осажденных гидроксидов различен: гидроксид кремния приобретает форму больших агрегатов (200  $\text{\AA}$ ), а гидроксид алюминия — вуалеобразную форму, переходящую при больших концентрациях в нитевидную. Это особенно хорошо видно на рис. 34 и 35, снятых с чистых осажденных гидроксидов алюминия и кремния без двуокиси титана, а на рис. 36 показана смесь чистых осажденных гидроксидов (6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 6%  $\text{SiO}_2$ ).

На рис. 37, на котором изображена двуокись титана, обработанная 6,9% оксида алюминия и 3,1% диоксида кремния, можно четко различить по характерным мор-

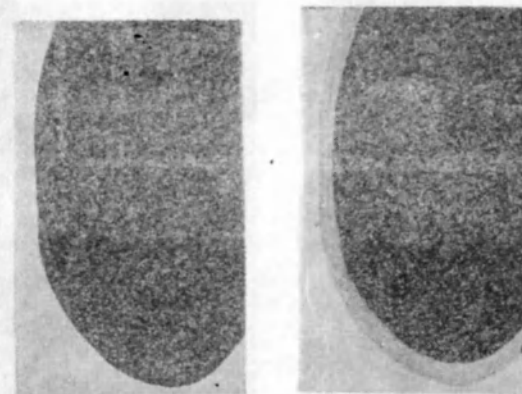


Рис. 31. Изображение необработанного рутила под электронным микроскопом ( $\times 100\,000$ ) в начале облучения (а) и после 4 мин выдержки без применения охлаждающей камеры (б)

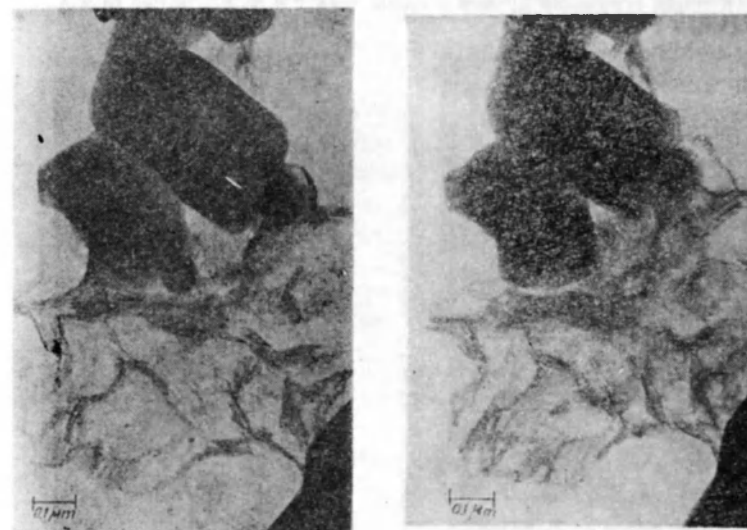


Рис. 32. Электронномикроскопические снимки рутила ( $\times 100\,000$ ), обработанного 6% оксида алюминия: а — при облучении пучком с силой тока 2  $\mu\text{A}$ ; б — то же 60  $\mu\text{A}$



Рис. 33. Электронномикроскопические снимки рутила ( $\times 100\,000$ ), обработанного 6% диоксида кремния:  
а — при облучении пучком с силой тока 2  $\mu\text{A}$ ; б — то же 60  $\mu\text{A}$



Рис. 34. Снимок чистого осажденного гидроксида алюминия ( $\times 100\,000$ ) без частиц рутила



Рис. 35. Снимок чистого осажденного гидроксида кремния ( $\times 100\,000$ ) без частиц рутила



Рис. 36. Снимок смеси осажденных гидрооксидов алюминия и кремния (6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 6%  $\text{SiO}_2$ ) ( $\times 100\,000$ ) без частиц двуокиси титана



Рис. 37. Снимок рутила, обработанного 6,9% оксида алюминия и 3,1% диоксида кремния ( $\times 100\,000$ )



Рис. 38. Электронномикроскопические снимки ( $\times 100\,000$ ) опытных образцов хлоридного рутила:  
а — обработанного 2,5% диоксида кремния, 3% оксида алюминия;  
б — тот же образец, но дополнительно обработанный 3% этилового спирта

фологическим признакам добавку диоксида кремния и оксида алюминия.

На основе приведенных исследований авторы [202] делают вывод, что вещества, осажденные на поверхности, не образуют гомогенной оболочки вокруг пигментной частицы и что плотность слоя гидрооксидов алюминия и кремния как при переходе от одного агрегата пигмента к другому, так и на отдельных частицах пигмента изменяется. При более высоких концентрациях осажденных на поверхности двуокиси титана веществ они могут появляться в свободном состоянии рядом с пигментными частицами. Однако качественно каждый компонент можно различить по характерным морфологическим признакам этих веществ.

На рис. 38, а и 38, б представлены изображения опытного образца хлоридной двуокиси титана, обработанного в Челябинском филиале ГИПИ ЛКП 2,5% диоксида кремния, 3% оксида алюминия и 3% этилового спирта. Как следует из рисунков, некоторые частицы относительно полностью покрыты модифицирующим слоем, а некоторые — лишь частично. Имеются даже участки поверхности пигментных частиц, на которых осажденных веществ нет.

Таким образом, применение электронного микроскопа позволяет получать ценную информацию о природе и структуре слоев на пигментных частицах. Это, несомненно, окажет значительную помощь в решении практических вопросов, связанных с разработкой новых высококачественных марок пигментов и более эффективной технологии их поверхностной обработки.

#### У. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И РЕЖИМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДВУОКИСИ ТИТАНА

Двуокись титана модифицируется по технологической схеме, приведенной на рис. 39. Растворы реагентов для поверхностной обработки готовятся в аппаратах растворения. Сульфат алюминия загружается при перемешивании в аппарат, куда предварительно заливается вода из расчета получения раствора с концентрацией 35—50 г/л  $Al_2O_3$ . Для ускорения растворения реакционная масса (или вода) нагревается паром до температуры 40—60°С.

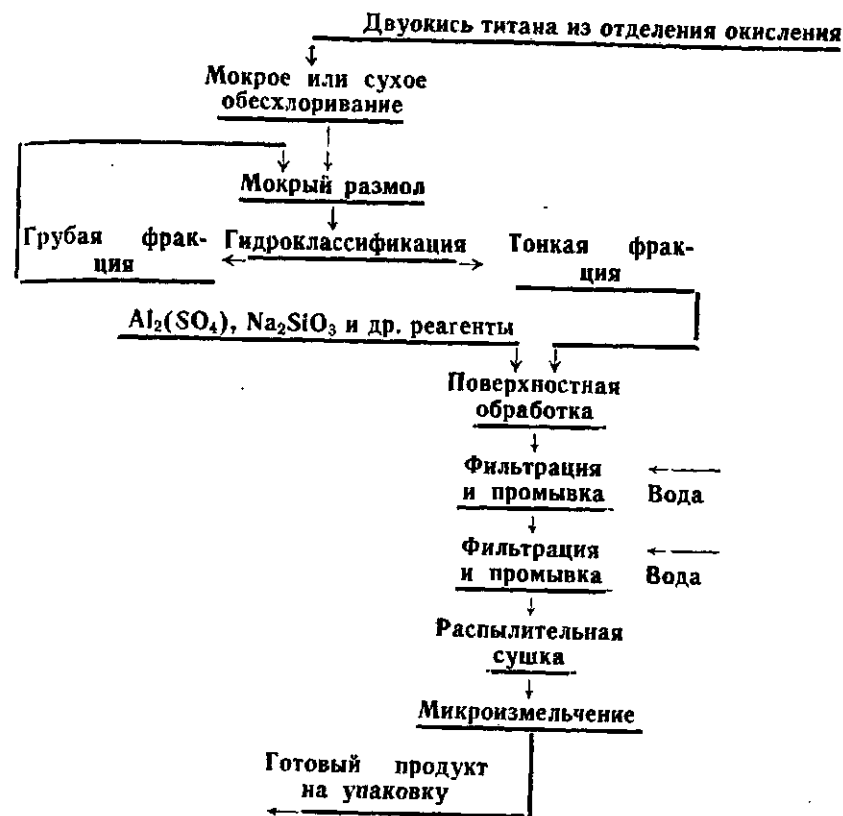


Рис. 39. Схема мокрой дополнительной обработки двуокиси титана, полученной хлоридным способом

Аналогичным образом готовится и раствор карбоната натрия. Карбонат загружается при перемешивании в аппарат растворения, заполненный водой из расчета получения раствора с концентрацией 80—100 г/л  $Na_2CO_3$ . Реакционная масса (или вода) нагревается до 30—40°С.

Приготовленные растворы сульфата алюминия и карбоната натрия фильтруются и направляются в сборники. Растворы жидкого стекла и едкого натра готовятся разбавлением исходных продуктов при перемешивании до концентрации 35—50 г/л  $SiO_2$  и 60—70 г/л  $NaOH$ . Приготовленные растворы перекачиваются в сборники. Рассчитанное количество приготовленных растворов с помощью дозаторов направляется из сборников в емкость для поверхностной обработки. Одновременно приготавли-

ется суспензия двуокиси титана для модифицирования. Двуокись титана при перемешивании загружается в репульпатор, заполненный деминерализованной водой. Двуокись титана и вода берутся в количествах, необходимых для получения суспензии с концентрацией 450—600 г/л.

В репульпатор также после гидроклассификации направляется грубая фракция, которая соединяется с основным технологическим потоком. Перед размолотом суспензия двуокиси титана стабилизируется раствором жидкого стекла, подаваемого при постоянном перемешивании суспензии. Расход раствора жидкого стекла изменяется в зависимости от содержания хлора в исходной двуокиси титана в пределах 0,05—0,3% диоксида кремния по отношению к двуокиси титана.

Стабилизированная суспензия двуокиси титана подвергается мокрому размолу в шаровой мельнице до достижения текстуры 20—25 ед. по «клину». Размолотая суспензия из мельницы разгружается при перемешивании в репульпатор, заполненный конденсатом после струйной мельницы из расчета получения суспензии с концентрацией 120—180 г/л  $\text{TiO}_2$ . После размолотой суспензии вторично подвергается стабилизации жидким стеклом. Для этого в суспензию, приготовленную при перемешивании, вводится раствор жидкого стекла до pH 9—9,3. Далее стабилизированная суспензия направляется на классифицирующую центрифугу для разделения на тонкую и грубую фракции. Тонкая фракция с концентрацией 100—160 г/л  $\text{TiO}_2$  и текстурой 0—10 ед. по «клину» направляется в сборник тонкой фракции, откуда — в емкость поверхностной обработки. Грубая фракция (в количестве 15—40% от исходной) направляется на повторный мокрый размол.

Поверхностная обработка приготовленной суспензии двуокиси титана производится растворимыми соединениями алюминия и кремния, которые при нейтрализации покрывают поверхность частиц двуокиси титана оболочкой. Благодаря этому снижается абразивность пигмента и улучшается его атмосферостойкость.

Поверхностная обработка двуокиси титана производится по следующему технологическому режиму.

Суспензия тонкой фракции двуокиси титана нагревается до температуры 40—70°С в емкости, предназначен-

ной для поверхностной обработки. Затем в эту же емкость в течение 15—20 мин подается раствор силиката натрия (жидкое стекло) с концентрацией 35—50 г/л  $\text{SiO}_2$  из расчета осаждения на рутиле 1—3%  $\text{SiO}_2$  в зависимости от качества получаемой двуокиси титана. При этом необходимо учитывать количество жидкого стекла, введенного в суспензию для стабилизации ее перед размолотом и классификацией. Суспензия перемешивается в течение 15—20 мин, после чего в нее подается отфильтрованный раствор сульфата алюминия с концентрацией 35—50 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из расчета осаждения на рутиле 3—8% оксида алюминия в зависимости от типа получаемой марки двуокиси титана. Подача раствора производится в течение 10—15 мин с последующим перемешиванием в течение 15—20 мин.

Обработанная суспензия нейтрализуется отфильтрованным раствором карбоната натрия до pH 4,5, причем раствор вносится небольшими порциями при постоянном перемешивании в течение 30—120 мин. Затем частично нейтрализованная суспензия перемешивается в течение 30—60 мин, после чего производится окончательная ее нейтрализация еще в течение 40—60 мин до pH 7,0—7,5 раствором едкого натра. Нейтрализованная суспензия снова перемешивается в течение 30—60 мин. Температура обрабатываемой суспензии от начала обработки до окончания нейтрализации и во время перемешивания поддерживается в пределах 20—80°С.

Двухступенчатая нейтрализация раствором соды, а затем раствором едкого натра осуществляется для более равномерного и полного осаждения гидрооксидов алюминия и кремния на поверхности частиц двуокиси титана. Способ такой нейтрализации применяется на заводах Англии, Франции, ФРГ и других стран. Иногда, как это делается на заводе двуокиси титана в Финляндии, для нейтрализации суспензии используется только раствор кальцинированной соды.

Один из последних американских патентов [204] предлагает несколько иную схему осаждения гидрооксидов на частицах пигмента. Суспензия двуокиси титана подкисляется минеральной кислотой, например серной, снижая pH суспензии до 4. Затем для повышения величины pH в подкисленную суспензию вводятся силикат и алюминат натрия в количестве 3—10% в пересчете на

диоксид кремния и 1—10% в пересчете на оксид алюминия соответственно. Путем добавления либо кислоты, либо щелочи окончательно устанавливается значение рН 6—8.

Поверхностная обработка способом карбонизации осуществляется в барботажной колонне с большим числом тарелок. Суспензия двуокиси титана подается сверху, а снизу через все тарелки, барботируя суспензию, проходит углекислый газ. По высоте колонны устанавливаются рН-метры, позволяющие контролировать процесс осаждения гидрооксидов металлов на поверхность пигментных частиц. Высота колонны и количество тарелок подбираются в зависимости от расхода поступающей суспензии двуокиси титана и полноты осаждения модифицирующих соединений. Расход углекислого газа составляет 60—100 м<sup>3</sup>/т пигмента, концентрация суспензии двуокиси титана колеблется в пределах 80—160 г/л. Обработка более концентрированных суспензий протекает со значительными трудностями, так как ухудшаются условия барботирования, что, в свою очередь, приводит к снижению качества обработки.

Преимущество данного способа перед способом нейтрализации состоит в его непрерывности и меньшем содержании ВРС в суспензии после обработки, хотя способ нейтрализации также может быть осуществлен по непрерывной технологической схеме. Однако применение более дорогих реагентов при карбонизации суспензии может затормозить промышленное внедрение этого способа.

Остальные стадии поверхностной обработки в обоих способах практически одинаковы. Обработанная суспензия двуокиси титана подвергается фильтрации с одновременной промывкой горячей водой (50—70°С) до содержания хлора в пигменте 0,013% и ВРС — 0,7%. Для фильтрации обычно используется барабанный вакуум-фильтр или пластинчатый фильтр Мура.

Отфильтрованная и частично отмытая от хлора и водорастворимых солей паста рутила сбрасывается в репульпатор, куда после струйных мельниц подается конденсат из расчета приготовления суспензии с содержанием твердого 100—200 г/л.

Суспензия нагревается острым паром до 60°С. Возможен нагрев суспензии также горячей водой с темпе-

ратурой 50—90°С. Из репульпатора горячая суспензия направляется на вторую стадию фильтрации для повторной промывки горячей водой (температура 50—70°С) до содержания ВРС 0,4%. Отфильтрованная паста двуокиси титана после второй стадии фильтрации репульпируется из расчета получения суспензии с концентрацией 100—200 г/л TiO<sub>2</sub>. Суспензия нагревается острым паром до 40—60°С и перемешивается при этой температуре в течение 30—60 мин.

После второй репульпации суспензия направляется на третью стадию фильтрации и далее на промывку горячей водой при температуре 50—70°С до содержания в пигменте хлора 0,013% и ВРС 0,35%.

Фильтрат первой, второй и третьей стадий фильтрации с содержанием твердого 1,0—2,0 г/л направляется в отстойник. Осветленная часть сбрасывается в канализацию, а сгущенная суспензия двуокиси титана подается в репульпатор второй стадии фильтрации. Паста двуокиси титана после третьей стадии фильтрации и сгущенная суспензия из сгустителя поступают в дифференциальный шнек-смеситель, куда добавляется вода до влажности 65—67%. С помощью насоса суспензия из смесителя подается в сушилку с распылительной головкой дискового (центробежного) типа. Суспензия, распыленная в атмосфере теплоносителя, представляющего собой смесь продуктов сгорания природного газа с воздухом, имеющего температуру 350°С, высыхает до конечной влажности 0,3—0,5%.

Сухой пигмент, частично осаждающийся в сушильной камере, а частично в рукавном фильтре, подается затем в бункер пароструйной мельницы. Отходящие газы из рукавного фильтра поступают в мокрый скруббер для улавливания содержащейся в них тонкой фракции двуокиси титана, количество которой составляет 1,0—2,0%. Скруббер работает в замкнутом цикле с отстойником, причем суспензия двуокиси титана с концентрацией 20% твердого возвращается в смеситель. В отстойник по мере необходимости подается вода для обеспечения постоянной циркуляции потока. Высушенный продукт направляется в бункер, из которого поступает в струйную мельницу, работающую на перегретом паре с температурой 300°С и давлением  $P = 9 \div 10$  атм. Размол осуществляется до значения перетираемости пигмента 0—10 ед. по «клину».

Размолотый продукт охлаждается до температуры 40°С и подается на упаковку. Перегретый пар конденсируется в конденсаторе, а конденсат подается в репульпаторы после шаровой мельницы и в цикл второй стадии фильтрации.

Готовая двуокись титана упаковывается по 30 кг в полиэтиленовые, а затем в четырех- или пятислойные бумажные мешки и передается на склад готовой продукции.

В технологической схеме, представленной выше, вся двуокись титана подвергается мокрому размолу. Однако существуют и другие схемы мокрого размола и классификации, например более современная схема, в которой суспензия двуокиси титана направляется сначала на классификацию, а затем на размол поступает только грубая фракция. Имеется схема двухступенчатой классификации после мокрого размола и т. д.

#### VI. МОКРЫЙ, СУХОЙ РАЗМОЛ И СУШКА ДВУОКИСИ ТИТАНА

Мокрый размол двуокиси титана перед поверхностной обработкой проводится обычно в шаровых или бисерных (песочных) мельницах. Мокрый размол в шаровой мельнице, особенно по технологической схеме, где размолу подвергается вся двуокись титана, а не только поступающая из центрифуг грубая фракция, отрицательно сказывается на качестве пигментной двуокиси титана, особенно на белизне. Несмотря на то что мелющие тела и футеровка мельницы изготавливаются из белого износостойкого материала — твердого фарфора и стеатита, намол материала шаров и футеровки неизбежен. Белизна двуокиси титана в процессе размола может уменьшиться до 1,0 усл. ед. Иногда вместо мокрого размола рекомендуется [205] применять сухой размол в пароструйной мельнице. Вопрос о выборе схемы размола и классификации зависит в основном от степени прочности и размеров агрегатов двуокиси титана, поступающих на поверхностную обработку. Если перетираемость и текстура водных паст находится в пределах 30—50 усл. ед. по «клину», то целесообразно проводить сначала классификацию, а потом размалывать только грубую фракцию.

В последние годы для мокрого размола двуокиси титана за рубежом используются бисерные (песочные) мельницы. В качестве мелющих тел применяется твердый износостойкий материал — канадский песок. Для обеспечения заданного размола необходимо знать влияние на процесс размола в бисерной мельнице времени измельчения, отношения количества загружаемого бисера (песка) к количеству суспензии, диаметра мелющих тел, концентрации суспензии, количества стабилизирующих добавок, скорости вращения дисков и т. д. В процессе размола требуется систематический контроль вязкости суспензии для того, чтобы предотвратить унос бисера из мельницы вместе с суспензией. Время размола суспензии двуокиси титана в бисерной мельнице в два-три раза меньше, чем в шаровой мельнице. При этом происходит нагрев суспензии до 60—80°С за счет интенсивного перемешивания бисера и большой скорости вращения дисков. Если прочность и размеры агрегатов двуокиси титана в суспензии невелики, то возможно осуществить процесс поверхностной обработки методом нейтрализации после размола в бисерной мельнице без промежуточной классификации.

Классификация суспензии двуокиси титана производится обычно в центрифугах типа НОГШ-500-3Н [5], или в шнековых центрифугах типа Берда, или в отстойниках непрерывного действия (гидросепаратор) [2]. На первой стадии классификации (более грубой) согласно работам, проведенным в Челябинском филиале ГИПИ ЛКП, можно успешно использовать гидроциклоны, нашедшие широкое применение в горнодобывающей, химической и металлургической промышленности [205, 206], а на второй стадии, для выделения тонкой фракции с размером агрегатов 0—10 мкм, необходимо применять центрифуги типа НОГШ.

Обработанная и отфильтрованная паста двуокиси титана подвергается сушке до влажности 0,3—0,5%. Обычно используется ленточная сушилка, имеющая формующее устройство, или распылительная сушилка с дисковым или форсуночным распылителем [5]. Топливо (природный или очищенный генераторный газ) сжигается в обоих случаях в выносной топке. В случае применения сушилки с форсуночным распылителем в пасту необходимо добавлять определенное количество воды. Это

приводит к повышенному расходу тепла на испарение дополнительной влаги.

Процесс сушки в ленточной сушилке продолжается 1,0—1,5 часа, при этом продукт может нагреваться до 300—350°С. За рубежом, в частности в Англии и Финляндии, для сушки применяются паровые ленточные сушилки с температурой нагрева теплоносителя 170°С. Применение таких сушилок можно объяснить тем, что, во-первых, обеспечивается более мягкий режим сушки, во-вторых, органические вещества, введенные на стадии мокрого размола и поверхностной обработки, в данных температурных условиях не разлагаются. В результате применения таких сушилок можно получать пигмент с высокой белизной.

Для микроизмельчения пигмента используются плоскокамерные и кольцевые струйные мельницы (за рубежом чаще всего применяются плоскокамерные), рабочие параметры которых следующие: давление пара 8—20 атм, температура теплоносителя 250—350°С. Эти параметры зависят от типа модифицирующих добавок и качества продукта, так как от процесса микроизмельчения зависит оптимальный размер частиц и требуемая дисперсность пигмента, которые, в свою очередь, оказывают существенное влияние на разбеливающую способность, оптические свойства, укрывистость и диспергируемость пигмента в связующем [74].

## VII. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХЛОРИДНОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА

Основным потребителем двуокиси титана является лакокрасочная промышленность, на долю которой приходится более половины общего количества выпускаемой двуокиси титана. Структура потребления двуокиси титана за рубежом приведена в табл. 26 [208—212].

Из приведенных данных видно, что во всех странах структура потребления практически одинакова.

Как уже отмечалось ранее, пигментной промышленностью выпускается около 600 различных марок двуокиси титана, получаемых из необработанного сульфатного рутила и анатаза. Хлоридным способом пока вырабатывается значительно меньшее количество марок, а анатаз был получен только в конце 70-х годов фирмой Du Pont.

Таблица 26

Структура потребления двуокиси титана  
в некоторых капиталистических странах [208—212]  
(относительное количество, %)

Область применения	США	Англия	ФРГ	Франция	Япония
Лакокрасочная промышленность	58,5	55,0	68,0	67,0	62,0
Бумажная промышленность	17,0	9,0	7,0	5,0	9,0
Производство пластмасс	6,2	10,0	9,0	6,0	8,0
Производство резины	2,6	9,0	—	—	7,0
Промышленность искусственного волокна	—	7,0	6,0	2,5	6,0
Прочие области применения	17,0	10,0	10,0	19,5	8,0

Хлоридные марки рутила, как и сульфатные, находят широкое применение в лакокрасочной промышленности, для производства бумаги, резины, пластмасс и т. д. Наиболее широкоприменяемые марки рутила и анатаза, полученные хлоридным способом, и соответствующие им по применению сульфатные марки, приведены в табл. 27 [213, 214].

Нетрудно заметить, что многие хлоридные марки двуокиси титана по своим качественным показателям не уступают маркам, полученным сульфатным способом. Особенно высоким качеством обладают такие хлоридные марки, как Тиоксайд R-TC-5 и R-TC-6, Руна RO-676, Тронокс CR-801, Кебот RF-30 и другие.

Превосходство хлоридной марки R-TC-6 по некоторым показателям над сульфатными марками R-НД-3 и R-CR-3 подтвердил результатами своего исследования Д. Г. Даулинг [215]. Он испытывал некоторые смолы и эмали, приготовленные на основе указанных марок пигментов. Исследованием установлено, что смолы на основе соевого масла, а также кремнийорганическая с применением двуокиси титана марки R-TC-6 более устойчивы к сохранению глянца, чем эти же смолы на основе двуокиси титана марок R-НД-3 и R-CR-3 (рис. 40).

Сохранение блеска и меление покрытий, приготовленных на основе этих же марок пигментов и алкидной смолы, в течение двух лет практически одинаково (рис. 41). Исследование позволило также установить, что устойчивость к сохранению блеска и мелению более

**Марки рутила и анатаза, полученные хлоридным способом,  
и соответствующие им по применению сульфатные марки**

Область применения	Марка	Фирма-изготовитель и страна**	Физико-химические свойства пигмента						обработка и способ получения	характерные свойства	
			белиз-на, усл. ед.*	плот-ность, г/см <sup>3</sup>	разбе-ливаю-щая способ-ность, усл. ед.	масло-ем-кость, г/100 г	Содер-жание двуокси-си ти-тана, %				
Марки рутила											
Эмульсион-ные краски со средней ОКП	Руна RE-372	7	—	4,0	1850	24,0	93,0	Al, Si, хлоридный	Высокий коэффициент непрозрачности и проч-ности		
	Руна RE 30	7	—	4,0	1700	25,0	91,0	Al, Si сульфатный	Высокий коэффициент непрозрачности и проч-ности		
	RN-44	6	97,2	3,6	1640*	46,0	82,0	Al, Si сульфатный	Большая прочность и непрозрачность		
	Ти-Пьюр R-931	3	—	3,8	—	30,0	85,0	Обработан, хло-ридный	Высокий коэффициент непрозрачности		
Эмульсион-ные краски с высокой ОКП	Руна RE 376	7	—	3,7	1600	32,0	84,0	Al, Si, хлоридный	Улучшенная непроз-рачность и низкий рас-ход		
	Ти-Пьюр R-901	3	—	4,0	—	24,0	90,0	Обработан, хло-ридный	Высокий коэффициент непрозрачности		
	Руна RG	7	—	4,0	—	16,0	98,0	Не обработан, сульфатный	Общее применение		
	Финнитан RDE	11			1750	30,0	90,0	Al, Si, Zn, суль-фатный	Чистый оттенок, хоро-шая диспергируемость		
Прочные краски, по-крытия для автомобилей	Руна RO-676	7	—	4,0	1850	18,0	92,0	Al, хлоридный	Хорошая прочность и непрозрачность		
	Тиоксайд R-CR-3	9	97,1	4,05	1800	18,0	93,0	Обработан, неор-ган. и орган., сульфатный	Высокий коэффициент непрозрачности и проч-ности при значитель-ном глянзе		
	Тиоксайд RTC-6	9	97,8	3,95	1800	15,0	90,0	Al, Si, орган., хлоридный	Наивысшая атмосфе-ростойкость, высокий глянец, яркость и чистота оттенков		
	Титафранс RL 7	4	—	4,1	1850	22,0	92,5	Al, Si, Zn, суль-фатный	Легко диспергирует-ся, дает отличный гля-нец		
Белые крас-ки, высыха-ющие на воздухе, и промышлен-ные глянцевые краски	Тиоксайд R-TC-5	9	97,0	4,05	1800	15,0	94,0	Al, Si, хлоридный	Отличный глянец, яр-кость цвета и непрозрач-ность		
	Титак R-830	5	96,0	4,2	1760	18,0—20,0	94,0	Al, Si, Zn, суль-фатный	Высокая прочность, высокая атмосферостой-кость		
	Тронокс CR-801	13	97,0	4,0*	1900*	21,0*	93,0*	Обработан, хло-ридный	Высокий глянец, вы-сокая атмосферостой-кость		

178

Область применения	Марка	Фирма-изготовитель и страна**	Физико-химические свойства пигмента						обработка и способ получения	характерные свойства
			белизна, усл. ед.*	плотность, г/см³	разбавляющая способность, усл. ед.	маслоемкость, г/100 г	содержание двуокиси титана, %			
Высококачественные промышленные покрытия, особенно для внешнего применения •	Тиоксайд RTC-6	9	97,5	3,95	1800	15,0	90,0	Al, Si орган., хлоридный Обработан, неорган. и орган., сульфатный Al, Zn, обработан, сульфатный	Отличный глянец, яркость цвета и прочность Яркий цвет и непрозрачность  Высокий коэффициент непрозрачности, прочность, глянец	
	Тиоксайд R—HD-3	9	96,2	4,05	1850	17,0	94,0			
	Типак R-930	5	96,5	4,1	1780	17,0—19,0	93,0			
Эмали	Кебот RF-30	12	97,1	—	1850*	17,7*	96,0*	Al, Si, хлоридный	Высокая стойкость и коэффициент непрозрачности Высокий коэффициент непрозрачности и прочность Устойчивость к мелению	
	Руна RO-60	7	—	4,0	1800	19,0	93,0	Al, Si сульфатный		
	Типак R-820	5	96,3	4,2	1720*	20,0—22,0*	94,0	Al, Si, Zn, сульфатный		
Глянцевые покрытия и печатные краски	Ти-Пьюр R-900	3	—	4,1	—	11,0	94,0	Не обработан, хлоридный	Высокий коэффициент непрозрачности и яркость цвета	
	Типак R-550	5	96,5	4,2	1720	20—22	94,0	Al, Si сульфатный	Значительная степень белизны Высокий коэффициент непрозрачности, сохранение цвета	
	Тиоксайд R-CR-6	9	97,0	4,1	1800	18,0	92,0	Обработан, сульфатный		
Эмали, наносимые электроосаждением	Руна RO-676	7	—	4,0	1850	18,0	92,0	Al, хлоридный	Хорошая прочность и непрозрачность Хорошие оптические свойства, высокая погодостойкость	
	Кронос RN-59	6	96,6	4,0	1760*	21,4*	91,0	Al, сульфатный		
Латексные краски	Кебот RF-31	12	97,1	—	1800*	19,0*	85,0*	Al, Si, хлоридный	Легко диспергируется, большой коэффициент непрозрачности Легко диспергируется и обладает большой непрозрачностью Высокий глянец, высокая прочность	
	Тиоксайд R-XL	9	97,0	3,7	1500—1600	30,0	82,0	Обработан, сульфатный		
	Тронокс CR-812	13	97,2	3,88*	1830*	31,0*	88,0*	Обработан, хлоридный		
Внешние покрытия	Ти-Пьюр R-960	3	—	4,0	—	17,0	88,0	Обработан, хлоридный	Устойчивость к мелению Высокая атмосферостойкость	
	Тиофайн R 70	10	96,1	4,1	1700	19,0	91,5	Al, Si, Zn, сульфатный		

179

Область применения	Марка	Фирма-изготовитель и страна**	Физико-химические свойства пигмента					обработка и способ получения	характерные свойства
			белизна, усл. ед.*	Плотность, г/см <sup>3</sup>	разбавляющая способность, усл. ед.	маслоемкость, г/100 г	содержание двуокиси титана, %		
Высококачественные внешние покрытия	Тн-Пьюр R-966	3	—	4,0	—	17,0	88,0	Обработан, хлоридный	Устойчивость к мелению, высокий коэффициент непрозрачности
	Титанокс RA-67	2	—	4,1	1775	20,0—23,0	90,0	Обработан, сульфатный	Высокая прочность
	Тиофайн R 70A	10	—	4,1	1700	19,0	95,0	Al, Si, Zn, сульфатный	Очень яркий цвет с голубым оттенком
Пластмассы, резина, бумага	Кебот RF-2	12	97,5	—	1650*	21,0*	84,0*	Al, Si, хлоридный	Высокий коэффициент непрозрачности, легкая диспергируемость
	Тиоксайд RCR-2	9	97,0	4,05	1750	18,0	93,0	Обработан, неорганич. и орган., сульфатный	То же
	Байер титан RC-K-20	1	—	4,1	1900	16,0	97,0	Al, хлоридный	Легко диспергируется, высокие оптические свойства, высокая белизна, хорошая светостойкость.
	Тронокс CR-830	13	—	4,2*	—	—	97,0*	Обработан, хлоридный	Высокий коэффициент непрозрачности, белоголубой оттенок

Краски для слоистой бумаги	Тн-Пьюр R-992	3	—	4,1	—	26,0	88,0	Обработан, хлоридный	Устойчивость к ультрафиолетовому излучению
	Кронос RLP	6	96,4	4,0	1770*	—	91,0	Обработан, сульфатный	Высокая устойчивость к действию света

Препараты преимущественно для пластмасс	Кронос CL-220	6	97,6	4,0	1870*	20,0*	92,5	Al, Si, орган., хлоридный	Легко диспергируется, высокая светостойкость и погодостойкость
	Кронос CL-300	6	96,8	3,9	1720*	—	89,0	Al, Si, орган., сульфатный	Высокая светостойкость и погодостойкость

Универсальный пигмент	Руна RH-472	7	—	4,0	1850	19,0	93,0	Al, орган., хлоридный	Улучшенный цвет и диспергируемость
	Тиоксайд R-HD-2	9	—	4,05	1800	18,0	94,0	Обр. неорганич. и орган., сульфатный	Хорошая смачиваемость и диспергируемость, глянец и цвет
	Кронос RN-56	6	96,4	4,05	1800*	20,0—22,0*	95,0	Al, Si, сульфатный	Хорошие оптические свойства и диспергируемость
	Байертитан RC-L-10	1	—	4,1	1900	19,0	95,0	Al, орган., хлоридный	Высокие оптические свойства, высокая степень блеска, легкая диспергируемость, хорошая свето- и атмосферостойкость

Область применения	Марка	Фирма-изготовитель и страна**	Физико-химические свойства пигмента					Обработка и способ получения	характерные свойства	
			белаз-на, усл. ед.*	Плотность, г/см <sup>3</sup>	разбавляющая способность, усл. ед.	маслоемкость, г/100 г	содержание двуокиси титана, %			
Внешние покрытия	Ти-Пьюр LW	3	—	3,9	—	18,0	98,0	Необр., хлоридный	Диспергируется в воде	Хорошая степень белизны и яркость оттенка Хорошая степень белизны и яркость оттенка
	Финтитан AN	11	97,6	—	1300	19,0	98,0	Необр., сульфатный		
	Тронокс А-410	13	97,7	—	1200*	26,2*		Необр., хлоридный		
Внешние покрытия	Тм-Пьюр FF	3	—	3,9	—	25,0	98,0	Необр., хлоридный	Общие применения	«
	Кронос А	6	96,8	3,85	1260*	23,8*	99,0	Необр., сульфатный		«
	Байертитан А	1	—	—	1250	19,0	99,0	Необр., сульфатный		«

\* Показатели определены по результатам испытаний импортных образцов в Челябинском филиале ГИПИ ЛКП.

\*\* Фирмы-изготовители и страны:

- 1 — Bayer AG, ФРГ.
- 2 — Canaden Titanium Pigment Ltd, Канада.
- 3 — Du Pont, США.
- 4 — Thann et Mulhouse, Франция.
- 5 — Ishihara Sangyo Kaisha, Япония.

6 — Kronos, ФРГ.

7 — Laporte Titanium Ltd, Англия.

8 — Montedison, Италия.

9 — British Titan Ltd., Англия.

10 — TDF Tiofine Голландия.

11 — Kemira Oy, Финляндия.

12 — Cabot Corporation, США.

13 — American Chemical and Potash Corporation, США.

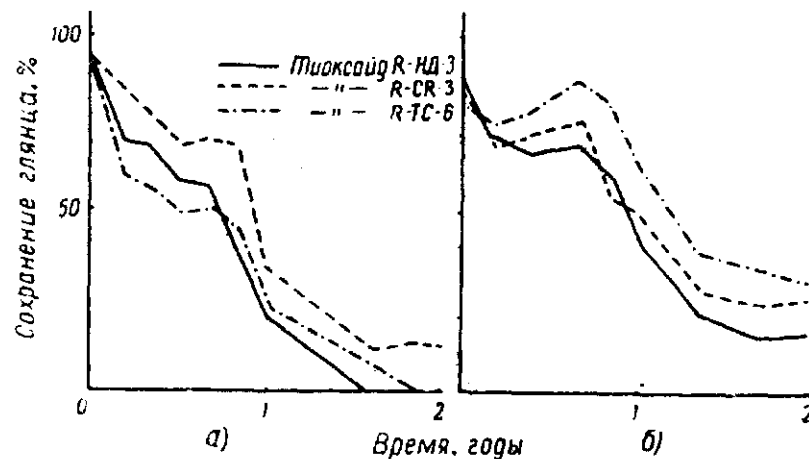


Рис. 40. Сохранение глянца покрытий, изготовленных на основе двуокиси титана марок R-TC-6, R-CR-3, R-ND-3 и смол:  
а — смола на основе соевого масла; б — кремнийорганическая смола

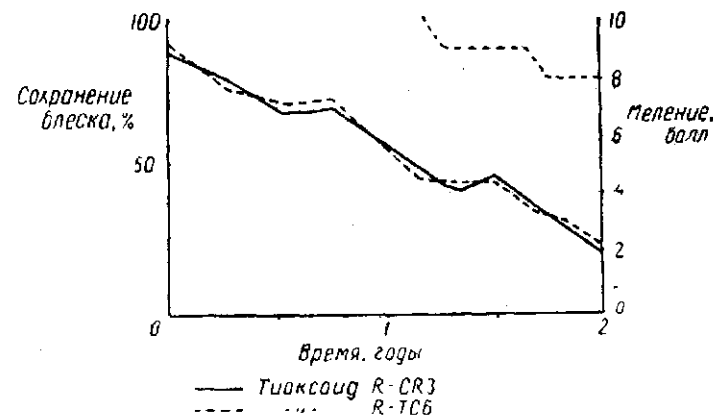


Рис. 41. Сохранение блеска и меление покрытий на основе марок пигмента R-TC-6, R-CR-3 и алкидной (мочевино-формальдегидной смолы)

высокая у тех покрытий, которые получены на основе акриловой смолы и двуокиси титана марки R-TC-6.

Данные приведенных испытаний на устойчивость к мелению и сохранению глянца термореактивных меламин-акриловых эмалей, пигментированных высокоустойчивыми пигментами Тиоксайд R-TC-6 и R-CR-3, показыва-

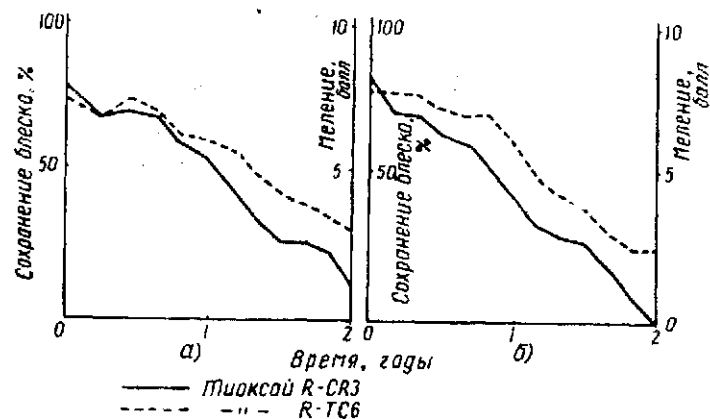


Рис. 42. Сохранение блеска и меление покрытий на основе марок R-TC-6, R-CR-3 и акриловых (мочевино-формальдегидных) смол:

а — Акриловая / М. Ф. система А; б — Акриловая / М. Ф. система В

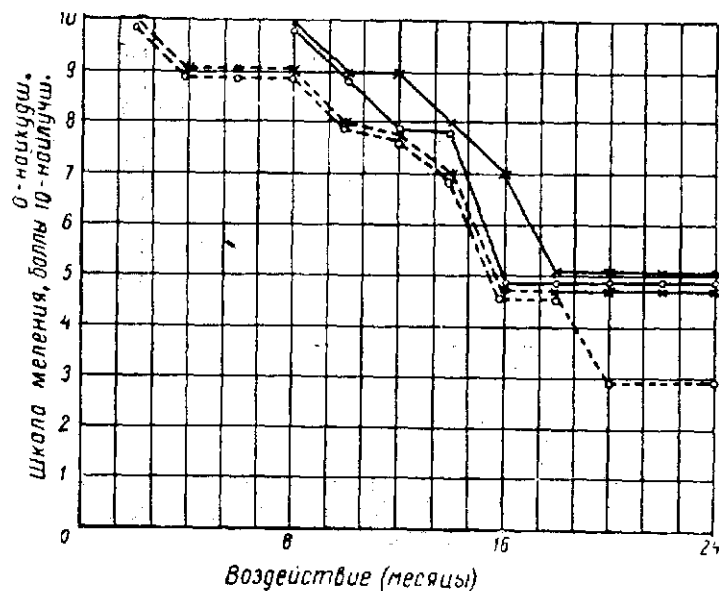


Рис. 43. Устойчивость к мелению термореактивных меламин-акриловых (—) и термопластичных акриловых (---) эмалей, пигментированных пигментами R-TC-6 (—x—) и R-CR-3 (---o---) [испытания во Флориде при объемной концентрации пигмента (о. к. п.) — 18%]

ли преимущество двуокиси титана, полученной хлоридным способом (рис. 42, 43, 44).

Испытания атмосферостойкости покрытий, полученных на основе двуокиси титана типа марки R-TC-5 и марки Кронос RN-56 в эмалях ПФ-115, проведенные в ЧФ ГИПИ ЛКП и ГИПИ ЛКП, показали также, что покрытия на основе хлоридной двуокиси титана имеют несколько более высокую атмосферостойкость, чем покрытия на основе RN-56.

За последнее время зарубежные фирмы, выпускающие двуокись титана хлоридным способом, разработали новые высококачественные марки двуокиси титана различного назначения. Например, английской фирмой Laporte Titanium Ltd разработаны универсальные марки двуокиси титана RH-472 и ROC-676, придающие покрытиям хороший глянец и высокую стойкость к мелению [216, 217].

Фирма Bayer AG (ФРГ) разработала технологию получения пигмента новой марки RC-R-20, обладающей

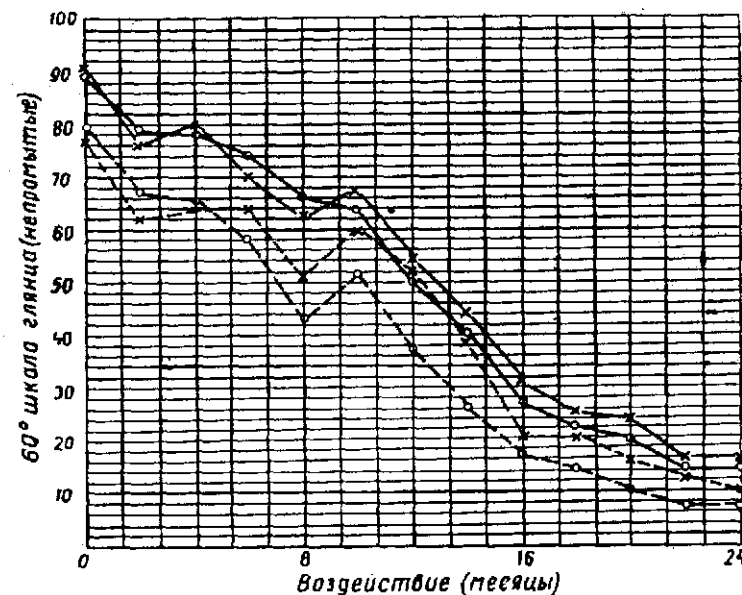


Рис. 44. Сохранение глянца покрытий термореактивных меламин-акриловых (—) и термопластичных акриловых (---) эмалей, пигментированных двуокисью титана марок R-TC-6 (—x—) и R-CR-3 (---o---) (испытания во Флориде при о. к. п. = 18%)

## ЛИТЕРАТУРА

хорошими оптическими свойствами, высокой укрывистостью и белизной [218].

Несколько высококачественных марок двуокиси титана получены американской фирмой Gliden Co. Марка «ЗОПАК R-CL-3», обладающая максимальной укрывистостью и разбеливающей способностью, рекомендуется для производства матовых красок [219]. Марка «ЗОПАК R-CL-7», обладающая отличными оптическими свойствами и хорошей диспергируемостью, находит широкое применение в различных покрытиях. Указанная двуокись титана придает покрытиям отличную яркость оттенка и хорошую прочность [220]. Двуокись титана марки «ЗОПАК — R-CL-9» быстро и легко диспергируется в связующих, обеспечивает отличный блеск и высокую укрывистость глянцевых покрытий [221].

Несколько сортов высококачественной двуокиси титана получено также американской фирмой American Potash and Chemical Co. [222]. Двуокись титана этих марок обладает незначительной разницей в форме и почти оптимальным размером частиц, обеспечивающим высокое качество пигмента: превосходную белизну, высокую разбеливающую способность и хорошую диспергируемость в различных связующих.

Хлоридным способом можно получать двуокись титана высокой степени чистоты (99,9%  $\text{TiO}_2$ ), что обусловлено отсутствием примесей в сырье (тетрахлориде титана и кислороде). Получение двуокиси титана такой степени чистоты сульфатным способом представляет большие трудности.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что хлоридным способом можно получать высококачественные марки двуокиси титана, не уступающие по своему качеству двуокиси титана, полученной сульфатным способом. Хлоридные марки двуокиси титана находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности. Вот почему развитие и усовершенствование как сульфатного, так и хлоридного способов будет во многом способствовать тому, что в ближайшие годы двуокись титана вытеснит из всех сфер потребления такие неэффективные белые пигменты, как литопон, цинковые и свинцовые белила.

1. Я. Г. Горощенко. Химия титана. Киев, «Наукова Думка», 1970, с. 126.
2. Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. Химия и технология пигментов. Л., Госхимиздат, 1960.
3. Пигменты титоксид. Перевод ЧФ ГИПИ ЛКП, № 514, 1972.
4. В. А. Гармата и др. Металлургия титана. М., «Металлургия», 1968, с. 591.
5. Л. Г. Хазип. Двуокись титана. Л., «Химия», 1970, с. 53.
6. Г. Шампетье, Г. Рабатэ. Химия лаков, красок и пигментов. М., Госхимиздат, 1962.
7. Г. Ф. Пэйн. Технология органических покрытий, т. 2. Л., Госхимиздат, 1963, с. 330, 348.
8. Minerals Yearbook, 1949, v. 1, p. 1178.
9. Chemical Engineering News, 1953, 31, № 17, p. 1824.
10. American Paint Journal, 1948, 32, № 41, p. 41.
11. Farbe und Lack, 1971, 77, № 3, s. 331.
12. Minerals Yearbook, 1963, v. 1, p. 1231, 1327.
13. Oil, Paint and Drug Reporter, 1970, 197, № 9, p. 128.
14. Chemical Engineering News, 1954, 32, № 38, p. 3800.
15. Peintures, Pigments, Vernis, 1953, 29, № 2, p. 112—114; 1953, 29, № 3, p. 198—199.
16. Chem. Trade Journal, 1953, 132, № 3448, p. 13.
17. Chemical Age, 1949, 61, № 1565, p. 58.
18. Chemical Engineering News, 1956, 34, № 26, p. 3138.
19. Chemische Industrie, 1960, 12, № 1, s. 30.
20. Annual Abs. of Statistics, 1966, № 103, p. 153.
21. Farbe und Lack, 1962, 68, № 10, s. 729.
22. Farbe und Lack, 1963, 69, № 3, s. 344, 714.
23. Farbe und Lack, 1965, 71, № 9, s. 766.
24. Deutsche Farben-Zeitschrift, 1970, 24, № 10, s. 503.
25. Chemische Industrie, 1952, 4, № 5, s. 407.
26. Chemische Industrie, 1963, 15, № 9, s. 587.
27. American Paint Journal, 1970, 54, № 53, p. 44.
28. Paint, Oil and Chem. Rev., 1955, 118, № 23, p. 18—20.
29. Karaky Koré Tokэй Хемно, 1967, 18, № 7.
30. Japan Chemical Week, 1970, 11, № 534.
31. Japan Chemical Annual, 1970, 68.
32. БИКИ, 1964, № 89, 4.
33. Paint Technology, 1969, 33, № 5, p. 52.
34. В. Ф. Киселев.— В кн.: Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. М., «Мир», 1969, с. 159.
35. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
36. Э. В. Молиары.— В кн.: Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. М., «Мир», 1969, с. 180.
37. В. Ф. Киселев. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., «Наука», 1970, с. 307.
38. О. М. Полтораки.— ЖФХ, 1956, 29, с. 1656; 1958, 32, с. 534.
39. K. L. Lewis; G. D. Parfitt; "Trans; Farad. Soc", 1966, 62, p. 204.

40. Е. Н. Фигуровская.— «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, с. 453.
41. Е. Н. Фигуровская, В. Ф. Киселев.— ДАН СССР, 1967, т. 175, с. 1336.
42. Л. Г. Ганиченко, В. Ф. Киселев, В. В. Мурина.— «Кинетика и катализ», 1961, т. 2, с. 388.
43. Е. Н. Фигуровская, В. Ф. Киселев, Ф. Ф. Волькенштейн.— ДАН СССР, 1965, т. 161, № 5, с. 1142.
44. А. А. Исирикян, Е. В. Ушакова.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 3, с. 18.
45. А. А. Исирикян, И. А. Козменко.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 5, с. 9.
46. Т. А. Ермолаева, А. А. Исирикян, М. П. Потапова, Т. А. Сметанкина, Е. В. Ушакова.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 3, с. 3.
47. А. В. Уваров.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 3, с. 7.
48. А. В. Киселев, В. И. Лыгин.— «Успехи химии», 1962, т. 31, с. 351.
49. А. В. Уваров.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 5, с. 25.
50. J. Crebhardt, K. Herrington. J. Phys. Chem., 1958, 62, p. 120.
51. R. D. Iyengar, R. Kellerman. Z. Phys. Chem., (Frankfurt am Main), 1969, 64, s. 345.
52. R. D. Iyengar, M. Codell. Advanc. Colloid. Interface Sci., 1972, 3, p. 365.
53. W. Kanizig, M. H. Cohen. Phys. Rev. Lett., 1959, 3, p. 509.
54. J. H. Lunsford, J. P. J. Jayne, Chem. Phys., 1966, 44, p. 1487.
55. Van Hoof J. H. C., J. F. J. Van Helden. Catal., 1967, 10, p. 199.
56. V. B. Kazanski, G. B. Pariski. Voevodsky, Discuss. Faraday Soc., 1961, 31, p. 203.
57. D. W. Ovenal. J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, p. 81.
58. K. M. Wang, J. H. Lunsford. J. Phys. Chem., 1970, 74, p. 1512.
59. P. H. Kasai. J. Chem. Phys., 1965, 43, p. 3322.
60. А. И. Мищенко, Г. Б. Парийский, В. Б. Казанский.— «Кинетика и катализ», 1967, т. 8, с. 704.
61. R. D. Iyengar, R. Kellermann. J. Colloid. Interface Sci., 1971, 35, p. 424.
62. C. Hauser. Helv. phys. acta, 1972, 45, № 4, p. 593.
63. T. J. Gray, C. C. McCain, N. G. Masse. J. Phys. Chem., 1959, 63, № 4, p. 472.
64. П. Г. Бондарь. Автореф. канд. дис. Черновцы, 1964.
65. В. Ф. Киселев, Е. Н. Фигуровская.— ДАН СССР, 1968, 182, с. 1365.
66. Я. М. Ксендзов.— «Изв. АН СССР», сер. «Физика», 1958, т. 22, № 3, с. 237.
67. Я. С. Мазуркевич, А. В. Смогоржевский, И. М. Федотова, Т. А. Ермолаева.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 1, с. 13.
68. Я. С. Мазуркевич, И. М. Федотова, В. В. Фитиль-

- ева, Т. В. Козлова, А. В. Смогоржевский.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 3, с. 14.
69. А. А. Исирикян, Е. В. Ушакова, И. М. Федотова.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 4, с. 9.
70. Л. И. Бурчулявичус, Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев, Р. В. Прудников.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 1, с. 66.
71. Л. А. Игнатьева, В. Ф. Киселев, Г. Л. Чукин.— ДАН СССР, 1968, т. 181, № 4, с. 914.
72. А. А. Красновский, Т. Н. Гуревич.— ДАН СССР, 1950, т. 75, № 5, с. 715.
73. А. А. Красновский, Т. Н. Гуревич.— ДАН СССР, 1950, т. 74, № 3, с. 569.
74. П. И. Ермилов. Диспергирование пигментов. М., «Химия», 1971, с. 195—196, 124, 32.
75. L. Dintenfass. Kolloid. Z., 1957, 155, № 2, s. 12.
76. Т. А. Ермолаева, М. Л. Бородин, Д. Л. Абрамсон и др.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 1, с. 20.
77. С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, А. Б. Таубман, А. В. Уваров.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 6, с. 8.
78. А. В. Уваров, Е. С. Пряхина.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 2, с. 14.
79. J. Honig, E. J. Hill. J. Chem. Phys., 1954, 22, p. 851.
80. С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд-во АН СССР, 1948.
81. В. И. Классен, В. А. Мокроусов. Введение в теорию флотации. Изд. 2-е, Госгориздат, 1959, с. 45.
82. J. N. Stranski, R. Suhmann. Ann Phys., 1947, 1, 153, p. 169.
83. A. E. Taggart. Elements of Ore Dressing, John Wiley and Sons Inc., New-York, 1951.
84. D. W. Furstenau, M. C. Furstenau. Ionic Size in Flotation. Collection of Alkali Hollides, Mining Engineering, 1956, 8, № 3, p. 302.
85. F. C. Frant, J. H. Van-der Merwe. Proc. Roy. Soc., 1944, 198, p. 216.
86. R. C. Evans. An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge University Press, 1958.
87. Я. М. Гуревич.— «Коллоидный журнал», 1956, т. 18, № 2, 158.
88. А. А. Трапезников, М. А. Чупесв.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 5, с. 17.
89. А. В. Уваров, Н. А. Александрова.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 2, с. 3.
90. A. V. Kiselev, A. V. Uvarov. Surface Science, 1967, 6, № 4, p. 399.
91. А. В. Уваров, Е. С. Пряхина.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 3, с. 14.
92. П. И. Ермилов, З. Д. Галкина, Т. А. Киселева, Е. А. Индейкин.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 5, с. 57.

93. A. Bowmann, W. Hughes. J. Oil Col. Chem. Assoc., 1951, 34, № 5, p. 418.
94. P. B. Evans, W. L. Scott. Патент США, № 2 379 070, 1945.
95. W. H. Hoback. American Paint J. 1954, 38, № 2, p. 68; 1950, 39, № 1, p. 64.
96. R. A. Gortner, Outlines of Biochemistry, 1929, p. 61.
97. J. S. Long, W. R. Lawton, Official Digest, 1950, 22, № 311, p. 1010.
98. W. H. Garothers. Chem. Rev., 1944, 8, № 3, p. 412.
99. Official Digest, 1950, 22, № 310, p. 11; 1952, 24, № 334, p. 11.
100. М. Т. Мельник, Е. В. Смирнова.—«Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 3, с. 58.
101. В. Е. Кравцова. Автореф. канд. дис. М., МХТИ, 1973.
102. Патент США, № 3 471 433, 1969; патент Великобритании, № 1 288 581, опубл. 13.9.1972.
103. С. М. Алексеев, Л. В. Козлов.—«Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 3, с. 16.
104. Ю. И. Абрамов, М. А. Чупеев, Ю. А. Эльтеков.—«Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 3, с. 9.
105. В. П. Захарычев, П. И. Ермилов.—«Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 5, с. 3.
106. R. G. Atkinson, A. M. Posner, J. R. Guirk. J. Phys. Chem., 1967, 71, p. 551.
107. J. G. Berube, P. Z. de Bruyn, J. Colloid. Interface Sci., 1968, 27, p. 305.
108. S. M. Ahmed, D. Maksimov. J. Colloid. Interface Sci., 1969, 29, p. 97.
109. S. M. Ahmed. Canad. J. Chem., 1966, 44, p. 1663.
110. H. P. Boehm, M. Z. Hergmann. Anorg. Allgem. Chem., 1967, 352, s. 156.
111. Ю. Я. Бобыренко, А. А. Гузаирова.—ЖПХ, 1972, т. 45, № 10, с. 2265.
112. В. А. Каргин, М. Толстая.—ЖФХ, 1939, 13, с. 211.
113. Н. Д. Коган, Л. В. Ницберг, З. А. Базилевич.—«Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 5, с. 21.
114. В. Л. Максимов, С. И. Васильев, В. А. Милюкова, Е. М. Александрова.—«Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 1, с. 26.
115. Ю. Я. Бобыренко, А. А. Гузаирова.—«Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева», 1972, 37, № 2, с. 232.
116. А. Г. Пасынский. Коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1963.
117. J. A. Jopps, D. W. Furstenau. J. Colloid. Interface Sci., 1964, 19, p. 61.
118. K. S. Förland. Acta Chem. Scand., 1966, 20, p. 2573.
119. R. A. Slepetysh, P. A. Vaughan. J. Phys. Chem., 1969, 73, p. 2157.
120. Ю. Д. Долматов, А. И. Шейнкман.—ЖПХ, 1970, т. 43, с. 249.
121. Ю. Я. Бобыренко, А. А. Гузаирова.—ЖФХ, 1973, т. 47, № 2, с. 475.
122. Справочник химика, т. 3. М., Госхимиздат, 1964.
123. О. Г. Передерий, В. А. Лемеш, Е. А. Вершинин.—«Цветные металлы», 1973, № 2, с. 43.

124. А. Б. Таубман, С. А. Никитина, С. Н. Толстая.—«Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева», 1966, 11, № 4, с. 387.
125. D. J. G. Jates. J. Phys. Chem., 1961, 65, p. 746.
126. В. Л. Максимов. Канд. дис. М., МХТИ, 1968.
127. С. Х. Закиева, Г. И. Чернова, В. В. Константинова, Г. В. Белугина, П. А. Ребиндер.—«Коллоидный журнал», 1971, 33, с. 64.
128. Г. В. Белугина, С. Х. Закиева, П. А. Ребиндер.—ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 607; «Коллоидный журнал», 1970, т. 32, с. 177.
129. А. П. Тихонов. Канд. дис. М., МХТИ, 1971.
130. И. Ф. Ефремов. Периодические коллоидные структуры. Л., «Химия», 1971.
131. И. Ф. Ефремов, О. Г. Усъяров. Тезисы докл. VI Всесоюзной конференции по коллоидной химии. Изд-во Воронежского ун-та, 1968, с. 79. «Коллоидный журнал», 1972, т. 34, с. 213.
132. О. Г. Усъяров, И. Ф. Ефремов.—«Коллоидный журнал», 1972, т. 34, с. 788.
133. Ю. Я. Бобыренко, А. А. Гузаирова, В. А. Григорович. Авт. свид. № 389 023, опубл. 5.7.1973.
134. Патент ФРГ, № 1 121 249, 1962.
135. Патент США, № 2 512 079, 1950.
136. Патент США, № 2 689 781, 1954.
137. Патент США, № 3 253 889, 1966.
138. Патент Японии, № 7 056, 1960.
139. Патент США, № 3 088 840, 1963.
140. Патент ФРГ, № 1 121 249, 1962.
141. Патент США, № 3 409 501, 1968.
142. Патент Англии, № 1 164 849, 1969.
143. Н. И. Стремиллова, А. И. Коломоец и др. Способ обесхлорирования пигментной двуокиси титана, авт. свид. № 363 663. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 1973, т. 50, № 4, с. 52.
144. Т. А. Ермолаева, Д. Л. Абрамсон, Т. А. Сметанкина, Н. С. Ануфриева.—«Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 4, с. 13.
145. Е. В. Ушакова. Дис., МГУ, 1968.
146. Т. А. Ермолаева, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Е. В. Ушакова.—«Коллоидный журнал», 1966, т. 28, № 3, с. 380.
147. Краткий справочник химика. М., Госхимиздат, 1963.
148. Патент США, № 3 409 501, 1968.
149. Патент Франции, № 2 005 630, 1970.
150. Патент Канады, № 732 519, 1966.
151. Патент Англии, № 1 022 621, 1966.
152. Патент Франции, № 1 336 258, 1963.
153. Патент Англии, № 999 803, 1965.
154. Патент ФРГ, № 1 214 817, 1966.
155. Патент Франции, № 1 218 185, 1960.
156. Патент Канады, № 715 950, 1966.
157. Патент Англии, № 874 511, 1964.
158. Патент Бельгии, № 609 835, 1962.
159. Патент Бельгии, № 614 800, 1962.
160. Патент Бельгии, № 642 161, 1964.
161. Патент Англии, № 1 164 849, 1969.

162. Патент Франции, № 1 550 398, 1968.
163. Патент США, № 3 522 078, 1970.
164. Патент Франции, № 1 444 195, 1965.
165. Патент Англии, № 972 362, 1964.
166. Патент Голландии, № 6 604 376, 1966; патент Великобритании, № 1 307 701, 1972.
167. Патент ФРГ, № 1 198 950, 1966.
168. Патент Англии, № 1 034 345, 1966.
169. Патент США, № 3 203 818, 1961.
170. Патент Англии, № 973 463, 1962.
171. Патент Англии, № 1 034 345, 1966.
172. Патент США, № 3 650 793, 1972.
173. Патент США, № 3 640 744, 1972.
174. Патент США, № 2 626 707, 1953.
175. Патент Англии, № 1 140 029, 1966.
176. Патент Англии, № 1 025 960, 1966.
177. Патент ФРГ, № 2 102 795, 1971.
178. Патент ФРГ, № 1 191 504, 1960.
179. Патент ФРГ, № 2 001 469, 1970.
180. Патент Англии, № 1 216 471, 1970.
181. Патент Англии, № 1 284 183, 1971.
182. Патент США, № 3 545 994, 1970.
183. Патент Бельгии, № 614 800, 1962.
184. Патент Англии, № 762 867, 1954.
185. Патент Англии, № 1 022 621, 1966.
186. Патент Канады, № 556 582, 1958.
187. Патент Англии, № 1 108 832, 1968.
188. Патент Англии, № 1 047 539, 1966.
189. Патент США, № 3 412 944, 1968.
190. Патент США, № 3 649 323, 1972.
191. Патент Великобритании, № 1 309 960, 1971.
192. Патент Японии, № 7 130 944, 1971.
193. Т. А. Ермолаева.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 5, с. 46.
194. Т. А. Ермолаева, Д. Л. Абрамсон, Н. С. Ануфриева.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 1, с. 36.
195. Т. А. Ермолаева, Т. А. Сметанкина.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 3, с. 14.
196. Т. А. Ермолаева, А. А. Исирикян, М. П. Потапова, Е. В. Ушакова.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 1, с. 23.
197. Т. А. Ермолаева, Д. Л. Абрамсон, Н. С. Ануфриева, Г. А. Прыткова, М. П. Потапова.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 2, с. 17.
198. Я. С. Мазуркевич, Т. А. Ермолаева, Д. Л. Абрамсон и др.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 3, с. 9.
199. Т. А. Ермолаева, М. П. Потапова, Д. Л. Абрамсон.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 5, с. 17.
200. М. Л. Бородина, Т. А. Ермолаева, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Е. В. Ушакова.— «Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 2, с. 156.
201. Н. И. Стремиллова, В. И. Милько, Л. А. Гаврилова и др. Тезисы докладов конференции по химии и технологии титана. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 62.
202. А. А. Гузаирова, Ю. Я. Бобыренко, Л. М. Ленев, Т. А. Ермолаева, Г. П. Лебедева.— «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 3, с. 11.
203. G. Kämpf, H. G. Völz. Farbe und Lack, 1968, 74, № 1, s. 37.
204. Патент США, № 3 591 398, 1971.
205. Патент США, № 3 220 867, 1965.
206. Brit. Chem. Engng., 1963, № 9, p. 8.
207. Р. И. Шестов. Гидроциклоны. Л., «Машиностроение», 1967.
208. Экспресс-информация, цветная металлургия, 1971, № 10, с. 3.
209. БИКИ, 1970, № 113, 6.
210. Minerals Yearbook, 1971, 1, p. 1084.
211. Japan Chemical Week, 1971, 12, № 575, p. 7.
212. Chemical Age, 1972, 104, № 2761, p. 20.
213. Titanium Dioxide for Paint and Inks. Paint Manufacture, 1971, № 4, p. 43.
214. Проспекты инофирм по производству и применению ма-рок двуокиси титана.
215. Д. Г. Даулинг. Пигментная двуокись титана и некото-рые интересные аспекты ее поведения в поверхностных покрытиях, перевод 8564 G G, 1972.
216. Paint, Oil and Color. Journal, 1971, 159, № 3788, p. 698.
217. Paint Technology, 1971, 35, № 6, p. 22.
218. Plastics und Rubber Weekly, 1973, № 474, p. 35.
219. Paint Journal, 1973, 57, № 30, p. 50.
220. Paint Journal, 1973, 57, № 35, p. 52.
221. Paint Journal, 1973, 57, № 44, p. 24—25.
222. Paint and Varn Prod., 1973, № 1, p. 11.

II. Методы исследования состояния поверхности двуокиси титана . . . . .	121
III. Влияние на качество двуокиси титана хлора и способы его удаления . . . . .	151
IV. Модифицирование двуокиси титана на стадии поверхностной обработки . . . . .	153
V. Технологическая схема и режим модифицирования двуокиси титана . . . . .	166
VI. Мокрый, сухой размол и сушка двуокиси титана . . . . .	172
VII. Области применения хлоридной двуокиси титана . . . . .	174

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Глава I. Преимущества хлоридного способа производства двуокиси титана . . . . .	5
Глава II. Хлорирование титансодержащего сырья . . . . .	17
I. Минеральное сырье и производство титановых концентратов . . . . .	17
II. Подготовка титанового сырья к хлорированию . . . . .	20
III. Хлорирование титансодержащего сырья . . . . .	33
IV. Конденсация продуктов хлорирования . . . . .	53
V. Физико-химические свойства и технология очистки тетрахлорида титана . . . . .	55
Глава III. Физико-химические основы процесса взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом . . . . .	65
I. Термодинамические основы процесса взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом . . . . .	65
II. Кинетические и теплотехнические особенности реакции взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом . . . . .	69
III. Получение тонкодисперсной двуокиси титана . . . . .	74
IV. Получение двуокиси титана рутильной и анатазной модификации . . . . .	83
V. Способы получения двуокиси титана из тетрахлорида титана . . . . .	95
Глава IV. Физико-химические свойства и области применения двуокиси титана . . . . .	116
I. Физико-химические свойства двуокиси титана . . . . .	116