

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY
W SZCZECINIE**

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

**INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

Daniel Grela

**Badania procesu hydrolizy siarczanowych związków
tytanu(IV)**

Praca doktorska wykonana
pod kierunkiem:

dr hab. inż. Barbary Grzmil, prof. ndzw. ZUT

Szczecin 2009

Streszczenie.....	5 -
Wstęp.....	8 -
1. Charakterystyka ditlenku tytanu.....	9 -
1.1 Ogólne właściwości pigmentów TiO_2	9 -
1.2 Odmiany krystalograficzne.....	10 -
2. Rynek bieli tytanowej w Polsce i jej zastosowanie.....	12 -
2.1. Ditlenek tytanu w Polsce.....	12 -
2.2 Zastosowanie bieli tytanowej.....	13 -
3. Surowce do produkcji bieli tytanowej.....	15 -
4. Technologie produkcji ditlenku tytanu.....	16 -
4.1. Siarczanowa metoda otrzymywania TiO_2	16 -
4.2. Chlorkowa metoda otrzymywania TiO_2	22 -
5. Hydroliza.....	23 -
5.1. Pojęcie hydrolizy.....	23 -
5.2. Hydroliza siarczanowych związków tytanu(IV).....	24 -
5.3 Wpływ parametrów procesu na przebieg hydrolizy TiOSO_4 w roztworze	31 -
5.4. Charakterystyka przemysłowego roztworu siarczanu(VI) tytanu, tzw. ługu tytanowego.....	36 -
6. Cel pracy.....	38 -
7. Stosowane surowce i aparatura.....	40 -
7.1. Stosowane surowce.....	40 -
7.2. Stosowana aparatura.....	42 -
8. Techniki badawcze.....	44 -
8.1. Spektrometryczne oznaczanie tytanu.....	45 -
8.2. Oznaczanie zawartości żelaza.....	45 -
8.3. Oznaczanie kwasowości.....	45 -
8.4. Oznaczanie siarczanów.....	46 -
8.5. Oznaczanie kationów wielowartościowych.....	46 -
8.6. Określenie średniej wielkości kryształitów.....	46 -

8.7. Określenie udziału poszczególnych odmian polimorficznych TiO_2	47 -
8.8. Określenie średniej wielkości cząstek (SEM).....	47 -
8.9. Test stabilności.....	47 -
9. Sposób prowadzenia eksperymentów.....	48 -
9.1. Badania wpływu stopnia rozcieńczenia stężonego kwaśnego roztworu ługu tytanowego na hydrolizę siarczanu(VI) tytanu.....	48 -
9.2. Badania wpływu stężenia TiOSO_4 lub H_2SO_4 w roztworze na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu.....	49 -
9.3. Badania wpływu zawartości w roztworze wybranych zanieczyszczeń na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu.....	50 -
9.4. Badania wpływu zarodków ditlenku tytanu na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu.....	51 -
9.5. Badania kinetyczne procesu hydrolizy kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu.....	52 -
9.6. Badania hydrolizy metodą ciągłą.....	53 -
9.7. Wpływ początkowego stężenia TiOSO_4 w hydrolizowanym roztworze na właściwości fizykochemiczne uwodnionego TiO_2 i temperaturę przemiany anataz –rutyl.....	55 -
10. Omówienie i dyskusja wyników.....	55 -
10.1. Wpływ początkowego stężenia TiOSO_4 i H_2SO_4 w kwaśnym roztworze ługu tytanowego na przebieg procesu hydrolizy.....	55 -
10.2. Wpływ początkowego stężenia TiOSO_4 lub H_2SO_4 na przebieg procesu hydrolizy.....	62 -
10.3. Wpływ zanieczyszczeń na hydrolizę siarczanu(VI) tytanu w roztworze.....	70 -
10.4. Wpływ dodatku zarodków TiO_2 na przebieg procesu hydrolizy.....	77 -
10.5. Badania kinetyczne hydrotermalnej hydrolizy siarczanu(VI) tytanu.....	101 -
10.6. Badania hydrolizy metodą ciągłą.....	110 -
10.7. Możliwość realizacji hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w warunkach przemysłowych.....	123 -

10.8. Badania wpływu początkowego stężenia TiOSO_4 na właściwości $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i na przemianę anataz – rutil.....	- 125 -
11. Wnioski.....	- 129 -
Literatura.....	- 132 -
Spis publikacji związanych z pracą.....	- 140 -
Spis publikacji nie związanych z pracą.....	- 141 -
Spis rysunków.....	- 142 -
Spis tabel.....	- 147 -

Podziękowania
dla mojej żony Anny i synka Kacperka za ich cierpliwość i
oczywiście dla Pani Barbary Grzmil, bez której ta praca nie miałaby miejsca.

Streszczenie

Ditlenek tytanu jako pigment (tzw. biel tytanowa) znajduje zastosowanie w niemalże każdej gałęzi przemysłu. Dzięki swojej doskonałej zdolności krycia, wysokiemu współczynnikowi odbicia, stabilności chemicznej i braku toksyczności stał się przodownikiem w branży farb i lakierów, papierniczej, wyrobów gumowych, tworzyw sztucznych, a nawet kosmetycznej i farmaceutycznej. Na świecie produkuje się go dwiema metodami: starszą – siarczanową oraz nowszą – chlorkową. W Polsce jedynym producentem bieli tytanowej są Zakłady Chemiczne „Police” SA, gdzie wykorzystuje się pierwszy z wymienionych sposobów. Polega on na rozkładzie surowca kwasem siarkowym i hydrolizie otrzymanego siarczanu(VI) tytanu (tzw. ługu tytanowego).

W badaniach procesu hydrolizy siarczanowych związków tytanu(IV) wykorzystano rzeczywisty roztwór pochodzący z Z.Ch. „Police” SA. Proces prowadzono metodą periodyczną (tzw. metodą Blumenfelda) oraz metodę ciągłego.

Stwierdzono, że przebieg procesu hydrolizy kwaśnego roztworu siarczanu tytanu wyraźnie zależał od badanych parametrów. Im niższe było początkowe stężenie TiOSO_4 w roztworze ługu tytanowego tym wyższy był stopień konwersji do uwodnionego ditlenku tytanu. W końcowym etapie procesu stopień hydrolizy wahał się pomiędzy 81% ($420 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, $216 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$), a 92% ($300 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, $216 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$). Podobną zależność zaobserwowano zmieniając stężenie wolnego H_2SO_4 w roztworze. Stopień przemiany po 180 min. zawierał się między 49% ($261 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$), a 96% ($136 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$). Średni rozmiar cząstek otrzymywanego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ również zależał od wyżej wymienionych parametrów.

Stwierdzono, że przebieg procesu hydrolizy wyraźnie zależał od zawartości Fe^{2+} i Fe^3 w kwaśnym roztworze siarczanu(VI) tytanu. Im wyższe było stężenie żelaza(II) (do 5% wag.), tym wyższy otrzymano stopień przemiany. Odwrotną zależność zaobserwowano w odniesieniu do stężenia żelaza(III) (do 1,5% wag.). Zawartość pozostałych badanych zanieczyszczeń obecnych w roztworze ługu tytanowego, których zawartość podnoszono do 2,6% wag. Mg i do 0,3% wag. Al nie wpływały na przebieg reakcji hydrolizy. Średnia wielkość cząstek otrzymywanego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nie zależała od stężenia badanych składników w roztworze.

Stwierdzono, że dodatek zarodków anatazu wygrzewanych w temperaturze 100°C i 60°C (1 – 10% wag.) oraz rutylu (1 – 5% wag.) do roztworu ługu tytanowego powodował

wzrost stopnia przereagowania TiOSO_4 w porównaniu do procesu prowadzonego bez ich udziału. Końcowy stopień hydrolizy był o 1 – 2% wyższy.

Ciągły proces hydrolizy kwaśnego roztworu TiOSO_4 realizowano w pojedynczym reaktorze lub dwóch połączonych szeregowo. Stwierdzono, że stopień hydrolizy kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu silnie zależał od badanych parametrów procesu: stężenia TiOSO_4 i H_2SO_4 w roztworze oraz zastosowanego rozwiązania aparaturowego. Stwierdzono, że proces hydrolizy ługu tytanowego sposobem ciągłym powinien być prowadzony: przy możliwie niskim stężeniu wolnego kwasu siarkowego(VI) w roztworze oraz w dwóch lub większej liczbie szeregowo połączonych reaktorów.

Wstęp

Rynek bieli tytanowej na świecie kontrolowany jest przez kilka firm, które odgrywają główną rolę w kształtowaniu popytu i podaży pigmentu TiO_2 . Największym producentem bieli tytanowej jest DuPont, firma posiadająca 22% światowych mocy produkcyjnych, zlokalizowanych głównie w Ameryce Północnej. Największe ilości bieli tytanowej (w sumie ok. 60%) otrzymuje się w Niemczech, Wielkiej Brytanii oraz Francji. Największym europejskim producentem jest Huntsman posiadający nowoczesne instalacje o łącznych mocach produkcyjnych 460 tys. Mg/r. Udział Polski w światowym rynku produkcyjnym pigmentu TiO_2 kształtuje się na poziomie 1%, a w Europie sięga 2%. Wytwarza się go jedynie w Zakładach Chemicznych „Police” SA, których zdolności produkcyjne sięgają 45 tys. Mg/r [1 – 6].

Wśród producentów ditlenku tytanu od lat obserwuje się działania konsolidacyjne, których skutkiem jest wysoka koncentracja produkcji. Zmiany własnościowe i globalizacja zdolności wytwórczych wymuszone zostały dążeniem do obniżenia kosztów produkcji i dystrybucji, jak również koniecznością dostosowania się do ulegającego także konsolidacji rynku odbiorców bieli tytanowej. Charakterystyczny dla tej branży przemysłu chemicznego jest stały wzrost zdolności produkcyjnych, wynoszący około 2% rocznie i wysoki stopień wykorzystania, wahający się w granicach 85 – 90%. W latach 1980 – 2005 moce produkcyjne ditlenku tytanu na świecie wzrosły o 21,6%. Związane jest to z dynamicznie rozszerzającymi się sposobami wykorzystania tego produktu [1 – 5]. Oprócz standardowych zastosowań TiO_2 jako pigmentu, w takich gałęziach przemysłu jak farby i lakiery, papierniczy, włókien sztucznych, czy jako barwnik stosowany w żywności. TiO_2 wykorzystuje się również w elektronice jako ceramiczny materiał o właściwościach dielektrycznych, a także w różnorodnych procesach jako świetny fotokatalizator. Nawet takie gałęzie przemysłu jak farmaceutyczny, kosmetyczny oraz energetyczny zostały zdominowane przez ditlenek tytanu, który wydaje się nie mieć sobie równych jeśli chodzi o zdolność krycia, rozjaśniania i właściwości fizykochemiczne oraz obojętność wobec organizmów żywych [6 – 26].

Charakterystyka ditlenku tytanu

1.1 Ogólne właściwości pigmentów TiO₂

Ditlenek tytanu jest najszerszej stosowanym białym pigmentem, rozpowszechnionym w przemyśle farb i powłok, tworzyw sztucznych, gumy, papieru oraz w przemyśle ceramicznym, kosmetycznym i włókienniczym. Najważniejszą rolę w gronie pigmentów nieorganicznych pełni on ze względu na swoją unikalną zdolność do efektywnego rozpraszania światła widzialnego, przez co nadaje powłokom, do których jest wprowadzony doskonałą białość, jasność, nieprzezroczystość oraz jaskrawość. Natomiast brak toksyczności, pozwolił mu na wyparcie z rynku bieli ołowiowej i ograniczenie zastosowania bieli cynkowej. Nietoksyczność oraz stabilność chemiczna i termiczna sprawiają, że TiO₂ nie traci swoich właściwości pigmentacyjnych w trakcie wytwarzania finalnego produktu. Te właściwości ditlenku tytanu czynią z niego lidera w gronie pigmentów stosowanych w skali wielkotonażowej [6 – 8, 27].

TiO₂ w stosunku do innych białych pigmentów ma wyjątkowo wysoki współczynnik odbicia co czyni go najlepszym pigmentem wśród dotychczas znanych. Aby osiągnąć maksymalny stopień odbicia promieniowania oraz odpowiednią zdolność krycia i rozjaśniania cząstki ditlenku tytanu muszą mieć odpowiednią wielkość. Cząstki TiO₂ powinny mieć średnicę równą połowie długości fali światła widzialnego. W tabeli 1 porównano współczynnik odbicia oraz optymalny rozmiar cząstek najczęściej stosowanych białych pigmentów [6 – 8, 28 – 33].

Tabela 1. Współczynnik odbicia i optymalny rozmiar cząstek dla niektórych białych pigmentów [29]

Pigment	TiO ₂ , rutyl	TiO ₂ , anataz	ZnS	ZnO	BaSO ₄
Współczynnik obicia	2,80	2,55	2,37	2,01	1,64
Optymalny rozmiar cząstek [μm]	0,19	0,24	0,29	0,48	1,60

Siła krycia farby jest miarą jej zdolności do nadawania nieprzezroczystości polegającej na pokryciu podłoża o kontrastowej barwie. Wielkość siły krycia jest wyrażona zużyciem pigmentu w g/m² pokrywanej powierzchni i zależy od rodzaju pigmentu co przedstawiono w tabeli 2 [29, 31 – 33].

Tabela 2. Względna siła krycia białych pigmentów [33]

Pigment	Zdolność krycia [g/m ²]
Rutyl	40
Anataz	45
Biel cynkowa	145 – 150

1.2 Odmiany krystalograficzne

Ditlenek tytanu w warunkach normalnych jest drobnokrystalicznym ciałem stałym, o lśniąco białej barwie. Ditlenek tytanu występuje w naturze w trzech odmianach polimorficznych: anataz, rutyl i brukit. Znaczenie przemysłowe mają anataz i rutyl. Naturalny rutyl jest rudą tytanową zawierającą około 95% ditlenku tytanu. Występuje jako składnik skał magmowych [28 – 33].

Ditlenek tytanu jest nietoksyczny i niepalny. Nie podlega również metabolizmowi, a jego pH zbliżone jest do skóry. Jest niehigroskopijny, nie rozpuszcza się w wodzie, w rozpuszczalnikach organicznych, we wszystkich alkaliach i kwasach za wyjątkiem stężonego kwasu siarkowego i fluorowodorowego. TiO_2 jest amfoteryczny, ale o charakterze bardziej kwaśnym niż zasadowym. Ditlenek tytanu jest również bardzo stabilny termicznie. Dopiero w temperaturze rzędu kilkuset stopni Celsjusza i pod działaniem czynników redukujących takich jak wodór, węgiel, halogenki itp. traci w zauważalnym stopniu tlen. Co prawda stabilność ta zależy od jego formy krystalograficznej, nie zmienia to jednak faktu, że jego temperatura topnienia wynosi $1825^{\circ}C$. Powyżej temperatury $400^{\circ}C$ mamy do czynienia z odwracalnym zjawiskiem wyraźnego żółknięcia ditlenku tytanu na skutek termicznego rozszerzania się sieci krystalicznej. W temperaturze powyżej $1000^{\circ}C$ zaczynają się tworzyć tlenkowe formy tytanu o mniejszej zawartości tlenu w stosunku do TiO_2 . Towarzyszą temu z reguły niekorzystne zmiany barwy i przewodności elektrycznej. Ditlenek tytanu przez stopienie z alkaliami tworzy tytaniany(IV), np. $MgTiO_3$, a przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym(VI) – siarczan(VI) tytanu $TiOSO_4$. Dane termodynamiczne dwóch różnych odmian krystalograficznych ditlenku tytanu przedstawiono w tabeli 3 [30 – 33].

Tabela 3. Dane termodynamiczne TiO₂ [30]

	Anataz	Rutyl
Energia swobodna	853,3 kJ/mol	882,2 kJ/mol
Entropia	49,9 kJ/molK	50,3 kJ/molK
Ciepło tworzenia	866,7 kJ/mol	941,6 kJ/mol
Współ. załamania światła	2,554	2,616
Temp. topnienia	2401 K	2401 K
Temp. wrzenia	3473 K	3473 K
Twardość TiO ₂ (w skali Mohs'a)	5,0 – 6,0	6,0 – 6,5

Rutyl jest najbardziej stabilną termodynamicznie formą TiO₂, dwie pozostałe formy są mniej trwałe. Ich przemiana w rutyl zachodzi nawet w temperaturze pokojowej, ale jest bardzo powolna. Konwersję anatazu w rutyl na skalę przemysłową prowadzi się w wysokich temperaturach (zwykle powyżej 700°C) w obecności dodatków promujących przemianę fazową. Proces przeciwny tj. utworzenie anatazu lub brukitu z rutylu jest doświadczalnie niemożliwy. We wszystkich odmianach TiO₂ każdy atom tytanu otoczony jest oktaedrycznie przez sześć atomów tlenu, a każdy atom tlenu jest otoczony przez trzy atomy tytanu w układzie trygonalnym. Taki oktaedr jest podstawowym elementem budowy krystalicznej wszystkich trzech odmian ditlenku tytanu. Różnica między odmianami krystalograficznymi polega na różnym ustawieniu oktaedrów w stosunku do ich narożników i krawędzi [6, 7, 28 – 33].

Ani w rutylu, ani w anatazie, atomy tlenu nie są rozmieszczone w postaci regularnych oktaedrów o krawędziach tej samej długości. W związku z zawartymi w nich atomami tytanu i związaniem sąsiadujących oktaedrów wspólnymi krawędziami, występują pewne zniekształcenia różne dla obu odmian. Potwierdzeniem tych różnic są parametry charakteryzujące sieć krystaliczną obu form przedstawione w tabeli 4. Bardziej zwarta struktura rutylu jest przyczyną istotnych różnic we właściwościach między rutylem a anatazem. Rutyl, w stosunku do anatazu, ma większą gęstość właściwą, jest twardszy, posiada wyższy współczynnik załamania światła (przez co efektywniej rozprasza światło), lepszą stabilność chemiczną i odporność klimatyczną. W przeciwieństwie do anatazu, który nie posiada określonej temperatury topnienia i jest nieodwracalnie przekształcany w rutyl powyżej 700°C. Z powyższych względów rutyłowe pigmenty ditlenku tytanu są szerzej stosowane niż anatazowe [28 – 33].

Tabela 4. Periody identyczności odmian krystalograficznych TiO_2 [30]

Odmiana polimorficzna	Układ	Parametry komórki elementarnej		
		a [nm]	b [nm]	c [nm]
Rutyl	tetragonalny	0,459	0,459	0,296
Anataz	tetragonalny	0,378	0,378	0,951
Brukite	ortorombowy	0,545	0,918	0,514

Rynek bieli tytanowej w Polsce i jej zastosowanie

2.1. Dytlenek tytanu w Polsce

W Polsce ditlenek tytanu produkuje się od 1977 roku w Z.Ch. „Police” SA według technologii siarczanowej. Obecna zdolność produkcyjna instalacji wynosi 45 tys. Mg TiO_2 /r. Z.Ch. „Police” SA są jedynym producentem białego pigmentu TiO_2 w Polsce. Otrzymywany w naszym kraju ditlenek tytanu nosi handlową nazwę „TYTANPOL” i produkowany jest zgodnie z wymaganiami krajowych i zagranicznych norm. Posiada certyfikaty PZH (Państwowy Zakład Higieny), NSF (National Sanitary Foundation) pozwalające na stosowanie go do produkcji wyrobów mających bezpośredni kontakt z żywnością lub wodą pitną. Aktualne, potencjalne możliwości produkcyjne obejmują kilkanaście gatunków bieli tytanowej: anatazowej i rutyłowej. Jednakże firma skupia się na wytwarzaniu siedmiu rutyłowych typów ditlenku tytanu, mających zastosowanie w podstawowych gałęziach przemysłu stosujących pigmenty TiO_2 [6, 34].

Po wstąpieniu Polski do Unii Europejskiej zapotrzebowanie na biel tytanową w Polsce dynamicznie wzrosło, z powodu ogólnego rozwoju gospodarki i towarzyszącego mu wzrostu konsumpcji oraz szerszemu dostępowi do nowoczesnej technologii. Przykładem takiej technologii jest produkcja papieru dekoracyjnego przeznaczonego do produkcji paneli i płyt laminowanych. Na przestrzeni kilku lat, jedyny krajowy producent tego rodzaju papieru, firma „Malta Decor” zwiększyła znacznie swoją produkcję, a tym samym stała się największym konsumentem bieli tytanowej w kraju. W 2005 r. blisko 60% pigmentów produkowanych w Z.Ch. „Police” SA trafiło na wymagające rynki Europy Zachodniej, obu Ameryk, Bliskiego Wschodu i Azji. Głównymi odbiorcami były Włochy (23%) i Francja (18%). Na rynku zagranicznym Polska biel cieszy się dużym powodzeniem, o czym świadczy wzrastający popyt na ten produkt [34].

2.2 Zastosowanie bieli tytanowej

Biel tytanowa jest produktem, którego zużycie jest odbiciem jakości życia i miernikiem koniunktury gospodarczej. Wynika to z szerokiej możliwości jej zastosowania, w większości mającej charakter konsumpcyjny. Biel tytanowa ze względu na doskonałe właściwości krycia i rozjaśniania oraz wysoki współczynnik odbicia światła znajduje zastosowanie w przemyśle farb i lakierów [6, 7, 9, 10 – 14]. To właśnie ten segment rynkowy zużywa aż 2,4 mln Mg pigmentu TiO_2 spośród 4 mln Mg produkowanych rocznie na całym świecie [1 – 6, 29]. Obecnie na rynku globalnym istnieje ponad 400 różnych gatunków pigmentów ditlenku tytanu. Brak toksyczności pozwolił pigmentom ditlenku tytanu na wyparcie z rynku bieli ołowiowej, czy ograniczenie stosowania bieli cynkowej. Stosowanie TiO_2 zamiast innych pigmentów daje takie korzyści jak mniejsze zużycie pigmentu, mniejsze zużycie farb na jednostkę pokrywanej powierzchni, zwiększenie żywotności pokrycia [6, 7, 35]. Produkuje się farby rozpuszczalnikowe konwencjonalne. Rośnie udział farb bardziej przyjaznych środowisku tzn. rozpuszczalnikowych o wysokiej zawartości części stałych (typu „high solids”), wodorozcieńczalnych bądź proszkowych. Rozwija się również produkcja farb utwardzanych promieniowaniem oraz farb dwuskładnikowych [6, 8, 29,30].

Dzięki swojej doskonałej dyspergowalności, neutralnej barwie, wysokiej sile krycia oraz zdolności do zwiększania odporności pigmentowanych wyrobów na oddziaływanie podwyższonych temperatur czy czynników atmosferycznych, ditlenek tytanu znajduje zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych. Zużywa on około 20% bieli wyprodukowanej na świecie. Ilość używanego pigmentu jest niska w stosunku do masy pigmentowanego wyrobu i nie przekracza zwykle kilku procent. Ze względu jednak na dynamikę produkcji tworzyw sztucznych zużycie TiO_2 w tym sektorze przemysłu jest wysokie i odgrywa coraz większą rolę. W strukturze produkcji tworzyw sztucznych dominują polietylen (o wysokiej i niskiej gęstości), polichlorek winylu, polipropylen, polistyren i jego pochodne, stanowiące około 85% całkowitej produkcji i ponad 90% całkowitego zużycia ditlenku tytanu w tworzywach [6, 7, 16 – 20, 29].

Wysoka siła krycia, jaskrawość oraz gładkość, którą zapewniają drobne cząstki TiO_2 sprawiają, że w przemyśle papierniczym udział tego pigmentu sięga 2% światowego zużycia, w porównaniu do pozostałych białych pigmentów i wypełniaczy stosowanych w tym przemyśle. Ditlenek tytanu, ze względu na swoją wysoką cenę, stosowany jest przede wszystkim do wysokiej jakości białych rodzajów papierów. Największe ich zastosowanie stanowią papiery powlekane, papiery laminowane, tektura powlekana i papiery nie

powlekane. Pigmenty TiO_2 stosuje się zarówno w masie jak i w zewnętrznej powłoce nadając wysoką jakość arkuszowi papieru [6, 7, 15, 29].

W przemyśle włókien sztucznych znalazł swoje zastosowanie anataz. Jego wysoka dyspersja i nieprzezroczystość powodują, że włókno syntetyczne nie traci swoich właściwości mechanicznych, a do tego zyskuje walory estetyczne. Zawartość anatazu we włóknach może dochodzić do 1,5% wag. [6, 7, 16, 17, 29].

Dzięki swojej odporności na warunki atmosferyczne oraz wysokiej zdolności rozjaśniania TiO_2 wykorzystywany jest w wyrobach gumowych. Zużycie pigmentów ditlenku tytanu w tym przemyśle nie przekracza 1% całkowitej konsumpcji. Pigmenty TiO_2 stosuje się do matowienia białych, rozjaśniania kolorowych wyrobów gumowych i lateksowych [6, 7, 21, 29].

W przemyśle emalii silikonowych wprowadzenie TiO_2 powoduje zwiększenie trwałości emalii, a także nadaje im połysk błękitny nie uzyskiwany bez tego pigmentu. Stosowany jest on do wyrobu emalii elektroizolacyjnych, emalii piecowych i kwasoodpornych [6, 7, 22, 29].

Dzięki swojej nietoksyczności oraz nie podleganiu metabolizmowi biel tytanowa znalazła zastosowanie do barwienia wyrobów mających kontakt z żywnością oraz do barwienia samych artykułów spożywczych (symbol E171) [6, 7, 23, 29].

Pigmenty ditlenku tytanu dzięki braku toksyczności, zgodności ze skórą i błonami śluzowymi oraz właściwościom pigmentacyjnym i zdolności absorpcji promieniowania UV znajdują zastosowanie w wielu wyrobach kosmetycznych, np: kremach, mydłach, pastach do zębów, pudrach czy lakierach do paznokci [6, 7, 24, 29].

Ditlenek tytanu znalazł zastosowanie w różnych procesach chemicznych jako doskonały fotokatalizator. Najczęściej stosuje się tu anataz, który ma blisko czterokrotnie większą aktywność fotokatalityczną niż rutyl [5, 25, 26, 29]. Najnowsze zastosowanie tego pigmentu opiera się na wykorzystaniu nanopigmentów TiO_2 np. w wszelkiego rodzaju filtrach przeciwsłonecznych oraz jako powłoki fotokatalityczne samoczyszczące, bakteriobójcze, superhydrofilowe, zabijające zapachy, utwardzające lub jako półprzewodnik w ogniwach słonecznych. Ditlenek tytanu wykorzystuje się nawet do dezynfekcji fotokatalitycznej i niszczenia komórek rakowych [36–38].

Surowce do produkcji bieli tytanowej

Tytan wchodzi w skład wielu pospolitych minerałów tak, że jego ogólna zawartość w litosferze sięga 0,61% wag. Znaczne rozproszenie tego pierwiastka sprawia jednak, iż zaliczany jest on do metali rzadkich. Do produkcji TiO_2 stosuje się niskotytanowe ilmenitowe koncentraty, wysokotytanowe naturalne i syntetyczne rutyle, szlaki tytanowe oraz mieszaniny tych surowców. Źródłem tytanu może być też: perowskit (CaTiO_3), tytanit (CaTiSiO_5) i ryolit (kwaśna skała magmowa o składzie podobnym do granitu). Ważnym minerałem są również tytanomagnetyty, czyli odmiany magnetytu (Fe_3O_4) zawierające duże ilości tytanu [6, 39 – 46].

Ze względu na wypieranie metody siarczanowej produkcji TiO_2 metodą chlorkową, rutil jest coraz częściej stosowanym surowcem tytanonośnym. Charakteryzuje się on wysoką w stosunku do ilmenitu zawartością TiO_2 . Mineralny rutil jest naturalną formą ditlenku tytanu. Jego barwa może być różna, od brązowej po czerwono–czarną [1, 32, 47]. Głównymi zanieczyszczeniami rutylu są związki żelaza, często zawiera również domieszki chromu i wanadu. Naturalny rutil występuje w skałach magmowych i metamorficznych [31, 39]. Syntetyczny rutil jest wytwarzany z ilmenitu i często jest wprowadzany do ulepszonych szlak jako wzbogacony ilmenit. Otrzymuje się go przez chemiczną redukcję i ługowanie ilmenitu, w celu zmniejszenia ilości żelaza związanego z TiO_2 [40, 48].

Popularnym i tanim surowcem do produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową jest ilmenit. Występuje on jako czarny piasek lub skała, często razem z magnetytem. Teoretyczny wzór chemiczny ilmenitu to FeTiO_3 . Zawartość ditlenku tytanu w ilmenicie waha się w granicach 45 – 60% wag. w zależności od surowca. Najczęstszym zanieczyszczeniem tego minerału jest krzemionka [1, 32, 35, 39 – 41, 44, 46, 47].

Szlaki tytanowe świetnie nadają się do otrzymywania ditlenku tytanu metodą siarczanową. Najczęściej są jednak stosowane łącznie z ilmenitem, co pozwala na ograniczenie powstawania odpadowego siarczanu żelaza(II) i zredukowanie o około 30% ilości odpadowego kwasu pohydrolitycznego podczas produkcji bieli tytanowej tą metodą. Szlaki tytanowe są otrzymywane przez elektrotermiczną redukcję rud tytanowo–magnetytowych lub tytanowo–hematytowych w procesie wytopienia surówki żelaza. Wysokoprocentowe żużle tytanowe zawierają 70 – 85% wag. TiO_2 . Ze względów technologicznych i ekonomicznych najczęściej używa się mieszaniny ilmenitu, szlaki i rutylu. W tabeli 5 zestawiono średnie zawartości niektórych składników w surowcach tytanowych [1, 32, 35, 39 – 41, 44, 46, 47].

Tabela 5. Średnie zawartości składników w surowcach tytanowych [35, 39]

Składnik Zawartość (% wag.)	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Ilmenit	51,80	23,80	16,00	0,80	1,00	0,15	1,50	0,20	0,10
Szlaka tytanowa	72,00	23,00	□	1,20	3,30	0,60	□	□	□
Rutyl	96,00	□	0,70	1,00	0,15	□	0,02	0,50	0,27

Oprócz ilmenitu, rutylu i szlak tytanowych istnieje możliwość produkcji ditlenku tytanu z innych surowców występujących w przyrodzie, takich jak perowskit i sfen. Udział TiO₂ w perowskicie oscyluje w granicach 35 – 36% wag. Pod względem składu chemicznego perowskit jest metatytanianem wapnia (CaTiO₃) z nieznaczną domieszką związków żelaza (II). Zawiera związki manganu, magnezu, niobu i metali ziem rzadkich [39, 46]. Sfen, inaczej tytanit o wzorze CaO·TiO₂·SiO₂ jest krzemianem tytanianowo-wapniowym, zawierającym 22 – 26% wag. TiO₂. Obok ditlenku tytanu zawiera on także nieznaczne ilości związków manganu, magnezu, niobu i metali ziem rzadkich. W związku z dość znaczną zawartością w tym surowcu związków wapnia i krzemu otrzymywanie z niego ditlenku tytanu jest utrudnione [39, 46].

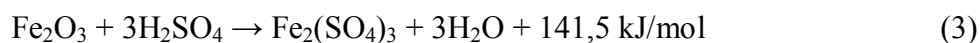
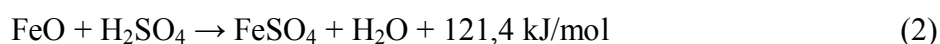
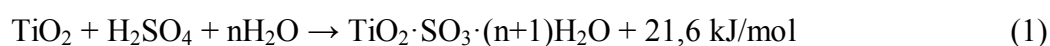
Technologie produkcji ditlenku tytanu

4.1. Siarczanowa metoda otrzymywania TiO₂

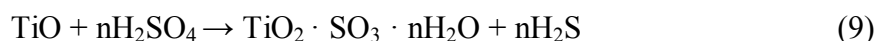
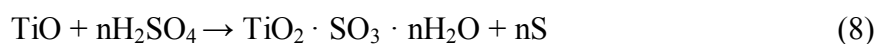
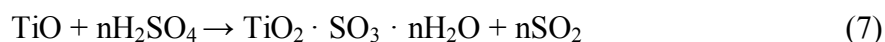
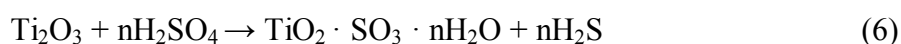
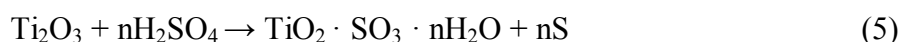
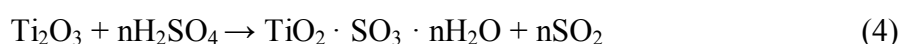
Technologia siarczanowa była pierwszą metodą przemysłową otrzymywania pigmentu ditlenku tytanu z surowca tytanonośnego, takiego jak ilmenit. Było to niemal sto lat temu i do tej pory pozostaje ona praktycznie bez zmian. Udoskonalenia technologii były głównie skierowane w kierunku optymalizacji metod sterowania procesami i operacjami jednostkowymi, a także rozwiązań aparaturowych. Zaletą metody wykorzystującej kwas siarkowy(VI) jest obróbka rudy zawierającej znacznie mniej tytanu, aniżeli w surowcach wymaganych dla procesu chlorkowego. W technologii siarczanowej stosuje się najczęściej ilmenit lub szlakę tytanową, bądź też odpowiednią mieszankę obu tych surowców [35, 39, 44, 46 – 62].

W metodzie siarczanowej proces technologiczny rozpoczyna się od operacji przygotowania surowca tytanowego do rozkładu. W pierwszym etapie rudę suszy się do wilgotności poniżej 0,1% wag. H₂O i rozdrabnia tak, aby otrzymać cząstki o średnicy ok. 40 μm. Tak przygotowany surowiec poddaje się reakcji z kwasem siarkowym(VI) o stężeniu

80 – 98% wag. w specjalnie do tego skonstruowanych reaktorach rozkładu. Reakcję zapoczątkowuje się przez dodatek pary, wody lub rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI). Temperatura reagującej masy podnosi się na skutek silnego efektu egzotermicznego reakcji rozkładu rudy do wartości 170 – 220°C, co powoduje odparowanie wody z układu, wydzielanie gazów poreakcyjnych i wytworzenie w reaktorze stałej masy, tzw. spieku. Mieszanie w reaktorze odbywa się poprzez nadmuchiwanie powietrza z odpowiednią wydajnością. Aby zapewnić dostatecznie wysoki stopień rozkładu koncentratu reakcję prowadzi się z dużym nadmiarem H₂SO₄ lub szybko usuwa się wodę powstającą w reakcji. Im więcej tytanu znajduje się w surowcu, tym wydzielanie ciepła jest mniejsze i tym więcej ciepła należy doprowadzić z zewnątrz. Aby otrzymać ditlenek tytanu o dobrych właściwościach pigmentowych, konieczne jest by w roztworze do hydrolizy stosunek wagowy aktywnego H₂SO₄ do TiO₂ wynosił 1,9 – 2,0. Większy nadmiar kwasu siarkowego(VI) jest szkodliwy dla jakości roztworu [1, 35, 39, 42, 46 – 52]. Proces rozkładu ilmenitu przebiega według następujących reakcji [46]:



W mieszaninie reakcyjnej zawierającej szlakę tytanową obok reakcji (1) mogą przebiegać także reakcje niższych tlenków tytanu (Ti₂O₃ i TiO) z kwasem siarkowym(VI) w rezultacie których tworzą się związki tytanu i siarki o różnych stopniach utlenienia [46]:



Po osiągnięciu maksymalnej temperatury, mieszaninę reakcyjną w celu maksymalnego przereagowania pozostawia się w zależności od surowca na 1 – 12 h [39, 46, 52]. Otrzymuje się mieszaninę siarczanów(VI) i wodorosiarczanów(VI) tytanu(IV) oraz żelaza(II) i żelaza(III) oraz innych metali. Uzyskany placek ługuje się zimną wodą lub

rozcieńczonym, recykulowanym kwasem siarkowym(VI) w temperaturze poniżej 85°C nie dopuszczając do niekontrolowanej hydrolizy. Jeżeli surowcem nie jest tylko szlaka tytanowa otrzymany roztwór siarczanu(VI) tytanu poddaje się procesowi redukcji żelaznym o odpowiedniej jakości w celu zredukowania Fe^{3+} do Fe^{2+} . Etap ten jest konieczny, ponieważ otrzymany kwaśny ług tytanowy zawiera praktycznie całe żelazo obecne w użytej rudzie tytanowej. Ta ogromna ilość żelaza jest bardzo kłopotliwa w dalszych operacjach. Kwas siarkowy(VI), uwalniający się podczas hydrolizy obniża rozpuszczalność FeSO_4 i otrzymuje się TiO_2 zanieczyszczony siarczanem(VI) żelaza(II). Z drugiej strony wzrost tego wskaźnika (stężenie Fe w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI)) podnosi koszty oczyszczania kwasu pohydrolitycznego. Ponowne utlenianie się żelaza podczas późniejszych procesów technologicznych hamowane jest przez Ti^{3+} , który powstaje w wyniku redukcji niewielkiej części Ti^{4+} , równocześnie z redukcją żelaza(III) do żelaza(II) [35, 39, 41, 44, 46].

Kolejnym etapem jest sedymentacja nieprzereagowanego, stałego materiału w koncentratorze, a następnie filtracja osadu przy użyciu obrotowego filtra próżniowego. Następnie roztwór chłodzi się w chłodnicach próżniowych do temperatury około 10°C, w celu krystalizacji siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II). Roztwory powstałe z rozkładu ilmenitu po procesie redukcji Fe^{3+} , zawierają 16 – 20% wag. FeSO_4 , natomiast ze szlaki tytanowej 5 – 6% wag. [35]. Pozostały w roztworze siarczan(VI) żelaza(II) ma decydujące znaczenie w procesie wytrącania się TiO_2 w etapie hydrolizy. W jego obecności proces hydrolizy przebiega szybciej [35, 39, 46]. Roztwór siarczanowy z obniżoną zawartością żelaza oczyszcza się następnie przez filtrację, aby usunąć drobne cząstki fazy stałej [35, 39, 46].

Oczyszczony ług tytanowy zatęża się tak, by jego stężenie wynosiło 200 – 250 g TiO_2/dm^3 , po czym przeprowadza się hydrolizę siarczanu(VI) tytanu przez rozcieńczenie roztworu i utrzymywanie mieszaniny w temperaturze wrzenia. W wyniku reakcji otrzymuje się zawiesinę uwodnionego ditlenku tytanu w kwasie pohydrolitycznym, którą kieruje się na filtry Moora w celu oddzielenia osadu TiO_2 od kwasu pohydrolitycznego (20 – 25% wag. H_2SO_4) oraz odmycia z zanieczyszczeń. Kwaśny filtrat najczęściej zatęża się i zwraca do etapu rozkładu [35, 39, 44, 46, 63].

Do zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu zawierającej kwas siarkowy(VI) wprowadza się glin lub cynk. Wydzielający się wodór jest czynnikiem redukującym żelazo(III) do żelaza(II). Proces ten zwany jest bieleniem i przebiega w temperaturze 50°C. Po tym etapie prowadzi się końcową filtrację i mycie. Otrzymana pulpa zawiera jeszcze zaadsorbowany kwas siarkowy(VI), którego całkowite usunięcie w procesie mycia nie jest

możliwe [39]. Do uwodnionego ditlenku tytanu wprowadza się zarodki rutyłu i dodatki substancji, które mają wpływ na proces przemiany formy anatazowej TiO_2 w strukturę rutyłową. Kalcynację prowadzi się w piecu obrotowym w temperaturze $1000^\circ C$ [35, 39, 46, 64 – 67]. Otrzymuje się ditlenek tytanu zawierający odmianę rutyłową. W wypadku produkcji odmian anatazowych bieli tytanowej do pulpy nie wprowadza się zarodków rutyłu, a kalcynację prowadzi się w niższej temperaturze (około $600^\circ C$) [35, 39, 46]. Po etapie prażenia TiO_2 wysypywany jest do obrotowych chłodnic powietrznych w celu schłodzenia, a następnie kierowany jest na młyny Reymonda. Odpowiednio zmielony pigment poddawany jest obróbce powierzchniowej, której głównym celem jest poprawa odporności i osłabienie zażółcenia pojawiającego się w pewnych typach farb, a także poprawa dyspergowalności. Obróbka powierzchniowa polega na osadzaniu innych materiałów na powierzchni pigmentu. Najczęściej stosuje się wodorotlenki krzemu, cyrkonu(IV) i glinu. Można stosować dwie lub więcej powłok uwodnionych tlenków jednocześnie w jednej operacji [29, 30, 35, 39]. Pigment jest następnie myty i suszony przed końcowym mieleniem, które odbywa się w mikronizerze w celu rozdzielania zlepionych po suszeniu cząstek. Często w tym etapie prowadzi się jednoczesną obróbkę powierzchniową związkami organicznymi [1, 30, 39]. Uproszczony schemat wytwarzania TiO_2 metodą siarczanową przedstawiono na Rys. 10.

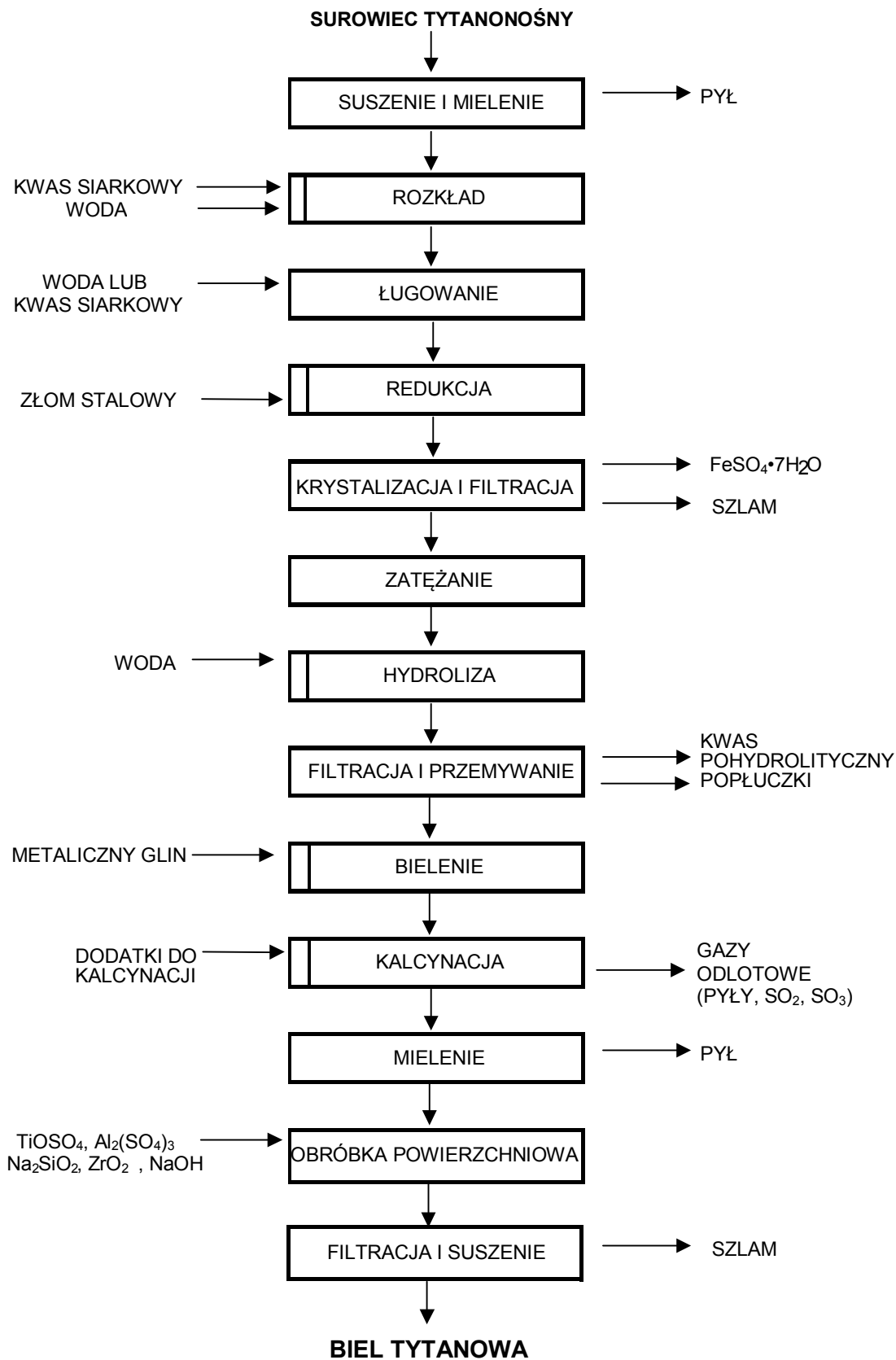
Atutem procesu siarczanowego jest przede wszystkim możliwość wykorzystania tanich surowców oraz możliwość produkcji bieli tytanowej w dwóch odmianach: anatazowej i rutyłowej [1, 7, 35, 39, 46]. Pomimo tych zalet jest ona coraz rzadziej stosowana przez koncerny produkujące TiO_2 . Przyczyną jest nie najlepsza jakość produktu oraz spore ilości odpadów i trudności z ich utylizacją. Z etapu przygotowania rudy do reakcji rozkładu, obejmującego suszenie i mielenie, zagrożeniem dla środowiska jest emisja pyłów rudy. Jest ona minimalizowana przez zastosowanie różnorodnych systemów odpylania [30, 35, 39, 44]. Gazy poreakcyjne z rozkładu ilmenitu zawierają śladowe ilości SO_2 , małe ilości pyłu surowca, SO_3 oraz mgłą kwasu siarkowego. Zanieczyszczenia te najczęściej usuwa się stosując zraszanie wodą. Przy zastosowaniu szlaku tytanowej jako rudy tytanonośnej gazy powstające w procesie rozkładu zawierają znacznie większe ilości SO_2 , aniżeli przy zastosowaniu ilmenitu, a także śladowe ilości H_2S . Oprócz tego emitowane są także małe ilości SO_3 , pył rudy i mgła kwasu siarkowego(VI). Zanieczyszczenia te usuwane są w wielostopniowym systemie przemywania [39].

W trakcie procesu klarowania i krystalizacji otrzymuje się jeden z dwóch wielkotonazowych produktów ubocznych jakim jest uwodniony siarczan(VI) żelaza(II). Największe ilości tej soli generuje się, gdy surowcem do produkcji ditlenku tytanu jest

ilmenit. Wówczas na 1 Mg TiO_2 otrzymuje się 3,5 – 4,5 Mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. W procesie zateżania i oczyszczania kwasu pohydrolitycznego wydziela się dodatkowo 1,2 – 1,7 Mg tej soli. Gdy surowcem są szlaki tytanowe to siarczan(VI) żelaza(II) nie jest wydzielany z ługu tytanowego, a podczas zateżania kwasu pohydrolitycznego otrzymuje się jedynie 1,5 – 2,0 Mg tego związku. Dlatego też istotne zmniejszenie odpadów produkcyjnych można osiągnąć stosując wzbogacone surowce tytanowe, głównie szlaki o zawartości ditlenku tytanu wynoszącej 75 – 85% wag. Odpadowy $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wprost lub po utlenieniu do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ znajduje zastosowanie jako koagulant w oczyszczaniu ścieków i uzdatnianiu wody. Jest powszechnie używany jako surowiec do produkcji pigmentów tlenków żelaza i jako dodatek do betonu, gdzie pełni rolę reduktora chromu(VI) [35, 39, 44, 46, 62, 63, 68].

Otrzymany w procesie hydrolizy kwas siarkowy(VI) zwany pohydrolitycznym jest drugim wielkotonażowym odpadem, który sprawia dużo problemów podczas utylizacji. Sposoby zagospodarowania ukierunkowane są przede wszystkim na zateżanie, oddzielenie soli i powtórne wykorzystanie kwasu w produkcji TiO_2 lub innym procesie np. wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego [35, 39, 44, 62, 63, 68, 69].

Podczas kalcynacji uwodnionego ditlenku tytanu również generuje się pewne ilości zanieczyszczeń gazowych. Pył TiO_2 jest wylapywany, przemywany i zawracany ponownie do procesu. SO_3 usuwa się w elektrofiltrach, tak samo jak po procesie rozkładu. SO_2 utlenia się katalitycznie do SO_3 i absorbuje w wodzie z wytworzeniem kwasu siarkowego o stężeniu 10 – 15% wag. H_2SO_4 , który z kolei zawraca się do procesu. Również w fazie końcowej produkcji bieli tytanowej, czyli w procesie obróbki powierzchniowej otrzymuje się roztwory zawierające głównie małe ilości pigmentu i siarczanu(VI) sodu [35, 39, 46].



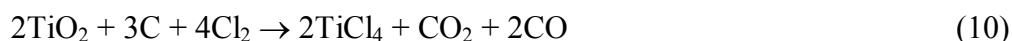
Rys. 1. Schemat siarczanowej metody produkcji ditlenku tytanu.

4.2. Chlorkowa metoda otrzymywania TiO₂

Metodę chlorkową otrzymywania bieli tytanowej opracowano i wprowadzono na skalę przemysłową w Stanach Zjednoczonych w 1958 roku przez firmę Du Pont. Do Europy technologia ta przywędrowała dopiero siedem lat później, a po raz pierwszy zastosowała ją firma British Titan Products Co. [1, 30, 35, 39, 40].

W metodzie chlorkowej jako surowiec tytanonośny stosuje się głównie naturalny i syntetyczny rutil, czyli materiał o wysokiej zawartości TiO₂ (powyżej 90% wag.). Główną zaletą surowców wysoko–tytanowych jest minimalizacja strat chloru, który jest zużywany przy rozkładzie surowca oraz domieszek, takich jak związki żelaza, a także zmniejszenie ilości odpadów wytwarzanych w procesie [1, 30, 39, 40].

W metodzie chlorkowej wysuszony surowiec w mieszaninie z koksem ogrzewa się w strumieniu gazowego chloru. Zachodząca reakcja jest egzotermiczna lecz temperaturę rzędu 950°C uzyskuje się w reakcji utleniania węgla (koks). Gaz uwalniany w tym procesie zawiera opary tetrachlorku tytanu, tlenek węgla oraz chlorki zanieczyszczeń znajdujących się w zastosowanych surowcach. Ogólną reakcję chlorowania przedstawiono poniżej [39]:



Powstający gazowy tetrachlorek tytanu(IV) jest wykraplany przez schładzanie z strumienia gazów poreakcyjnych i oczyszczany przez destylację. Oczyszczony ciekły TiCl₄ jest utleniany gazowym tlenem w temperaturze > 1000°C w piecu z łukiem plazmowym według reakcji [39]:



W procesie utleniania dodaje się zazwyczaj chlorek glinu, który indukuje powstawanie odmiany rutilowej ditlenku tytanu. Mieszanina po opuszczeniu reaktora jest schładzana wodą. Produkt jest zbierany w filtrach workowych, a chlor odzyskiwany i zawracany na początek procesu. TiO₂ poddaje się obróbce końcowej, która polega na jego mieleniu, powlekanii powierzchni cząstek dodatkami poprawiającymi właściwości pigmentacyjne, myciu, suszeniu i mikronizacji [29, 30, 39, 40].

Dzięki metodzie chlorkowej otrzymuje się ditlenek tytanu w formie rutilowej o doskonałych właściwościach pigmentacyjnych. Wady tego procesu to wysoka temperatura,

agresywne środowisko gazowego chloru i toksyczność chloru. Dlatego też aparatura w tym procesie musi mieć odpowiednią konstrukcję [1, 29, 30, 39, 40].

Hydroliza

5.1. Pojęcie hydrolizy

Hydroliza polega na rozkładzie związków chemicznych (soli) pod wpływem kontaktu z wodą lub parą wodną. W przypadku soli jonowych przez hydrolizę rozumie się zbiór wtórnych reakcji jonów powstałych w wyniku solwolizy tej soli, które niekiedy prowadzą do zmiany pH środowiska [49, 50].

Stopień hydrolizy β [49, 50] definiowany jest jako stosunek liczby zhydrolizowanych cząsteczek soli (C_h) do liczby wszystkich rozpuszczonych cząsteczek (C):

$$\beta = \frac{C_h}{C} \quad (12)$$

Stała hydrolizy soli słabego kwasu i mocnej zasady K_h jest równa:

$$K_h = K_w / K_{kw}, \quad (13)$$

hydrolizy soli mocnego kwasu i słabej zasady:

$$K_h = K_w / K_{zas}, \quad (14)$$

a hydrolizy soli słabego kwasu i słabej zasady:

$$K_h = K_w / K_{zas} \cdot K_{kw}, \quad (15)$$

gdzie:

K_w – iloczyn jonowy wody, K_{kw} – stała dysocjacji słabego kwasu, K_{zas} – stała dysocjacji słabej zasady.

Hydroliza soli słabego kwasu i mocnej zasady będzie tym większa im słabszy jest kwas, z którego pochodzi sól. Odpowiednio hydroliza soli mocnego kwasu i słabej zasady

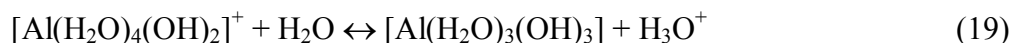
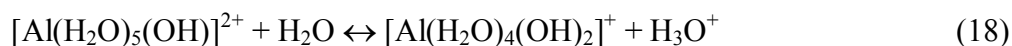
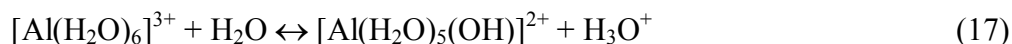
będzie większa im słabsza będzie zasada, a słabego kwasu i słabej zasady im słabsze będą kwas i zasada tworzące sól.

Siarczan(VI) tytanu jest solą mocnego kwasu i słabej zasady. Stopień hydrolizy takiej soli podany jest zależnością [49, 50]:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{CK_{zas}}} \quad (16)$$

Będzie tym wyższy im niższe będzie stężenie roztworu. Hydroliza soli tytanu prowadzi do wytrącenia osadu uwodnionego tlenku tytanu(IV).

Sumaryczne równania hydrolizy soli nie odzwierciedlają rzeczywistego mechanizmu reakcji. Wynika to z tego, że hydroliza soli słabego kwasu i mocnej zasady, czyli np.: octanu sodu jest reakcją proteolityczną, w której biorą udział cząsteczki wody pełniących rolę kwasu w stosunku do jonu octanowego. Proces hydrolizy słabej zasady i mocnego kwasu, np.: chlorku amonu sprowadza się natomiast do reakcji protolitycznej jonu amonu z cząsteczką wody. Właściwości kwasowe w stosunku do wody przejawiają nie tylko jony NH_4^+ i H_3O^+ ale także hydratyzowane jony wielu metali. Jon glinu występuje w roztworze w postaci jonu sześciowodnego. Hydrolizę jego soli można przedstawić następująco [49, 50]:



W wyniku tych reakcji powstaje uwodniony wodorotlenek glinu. Proces jest jednak dużo bardziej skomplikowany, gdyż jako produkty pośrednie powstają także wielordzeniowe jony o skomplikowanej strukturze, zawierające po kilka atomów glinu [49, 50].

5.2. Hydroliza siarczanowych związków tytanu(IV)

W procesie produkcji ditlenku tytanu, hydroliza termalna jest jedną z najważniejszych operacji technologicznych, decydujących w znacznej mierze o właściwościach pigmentujących produktu. Jest procesem, w którym z roztworu siarczanu(VI) tytanu w kwasie siarkowym(VI) wytrąca się uwodniony ditlenek tytanu. Hydroliza siarczanowych roztworów tytanu(IV) jest złożonym procesem fizykochemicznym, który decyduje o wielkości cząstek

produktu hydrolizy. Należy prowadzić go tak, aby otrzymać uwodniony TiO_2 o wymaganych rozmiarach i korzystnie wąskim rozrzucie. Wielkość cząstek wytrąconego uwodnionego ditlenku tytanu ma decydujący wpływ na właściwości optyczne produktu otrzymanego w procesie jego kalcynacji (anataz lub rutyl). Wiąże się to z wpływem wielkości cząstek na odbijanie i rozpraszanie światła, a to wpływa na siłę krycia, zdolność rozjaśniania i odcień barwy TiO_2 [6, 27, 29, 35, 39, 46].

Problem mechanizmu termicznej hydrolizy siarczanowych roztworów tytanu nie został jeszcze jednoznacznie wyjaśniony i jest ciągle przedmiotem badań. Ogólnie przyjęty jest następujący schemat: cząstki ditlenku tytanu rosną do rozmiarów koloidalnych, a następnie rozpoczyna się strącanie osadu [35, 46, 70 – 72].

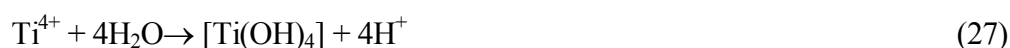
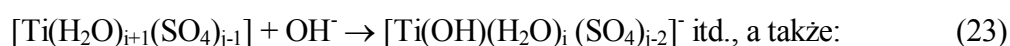
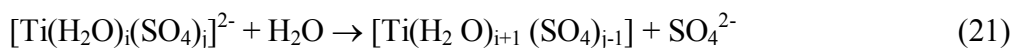
Omawiając hydrolizę używa się takich pojęć jak: nukleacja, wzrost, aglomeracja, agregacja. Nukleacja jest definiowana jako formowanie nowych cząstek z roztworu. Wzrost jest określany jako podwyższenie rozmiaru pojedynczej cząstki. Aglomeracja prowadzi do łączenia się cząstek w wyniku cementacji mniejszych, głównie za pomocą mostków krystalicznych. Agregacja jest podobna do aglomeracji lecz uformowana cząstka jest słabsza, występują wiązania fizyczne. Może ona ulec rozbiciu na odrębne elementy złożone z mniejszych cząstek, kiedy zostanie poddana oddziaływaniu mocnych sił lub zmianie ładunku powierzchniowego. W nauce o koloidach często zamiast pojęcia aglomeracja, zdefiniowanego powyżej, używa się terminu agregacji. Natomiast zamiast pojęcia agregacja terminu kłaczkowanie dla podkreślenia luźnej struktury osadu [6, 35, 46].

Roztwory siarczanów(VI) tytanu(IV) w wodzie i w rozcieńczonym kwasie siarkowym(VI) są fazami niestabilnymi, dlatego podczas ich rozcieńczania wytrąca się uwodniony ditlenek tytanu. W temperaturze 100°C ustalono występowanie pięciu faz stałych znajdujących się w stanie równowagi i jednej w stanie metastabilnym. W temperaturze tej, w zakresie stężeń 0 – 41,4% wag. H_2SO_4 jako faza stała występuje uwodniony ditlenek tytanu. W tym przedziale stężeń kwasu siarkowego(VI) siarczan(VI) tytanu(IV) są skłonne do hydrolizy. Od stężenia 41,4 – 76,9% wag. H_2SO_4 istnieje $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. W zakresie stężeń 76,9 – 82,3% wag. H_2SO_4 występuje $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Przy stężeniu wynoszącym 82,3 – 95,6% wag. H_2SO_4 fazę stałą stanowi $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, natomiast przy stężeniach powyżej 95,6% wag. H_2SO_4 istnieje obojętny siarczan(VI) tytanu(IV) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Ponadto w obszarze stężeń 41,4 – 69,9% wag. H_2SO_4 występuje metastabilna faza $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W pierwszej fazie stężeń istnieje uwodniony ditlenek tytanu o zmiennym składzie $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [46].

Forma występowania tytanu w roztworach siarczanowych jest złożona wskutek zachodzenia procesów stopniowej dysocjacji, hydrolizy i powstawania kompleksów. Na te procesy nakładają się także zjawiska hydratacji i polimeryzacji cząstek. W przypadku rozpuszczania soli tytanu(IV) w wodzie i w roztworach kwasu siarkowego(VI), w roztworze występują oktaedryczne kompleksy [32, 46, 47, 49, 50]:



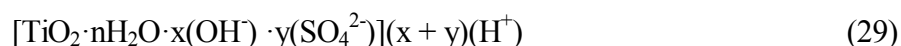
gdzie $m + n = 6$, a podczas hydrolizy zachodzi szereg reakcji następczych i równoległych, które można przedstawić następującymi równaniami [46]:



i dalej podobnie jak cały szereg reakcji tworzenia kompleksów wielordzeniowych [46]:



W rezultacie produktami hydrolizy są kompleksy wielordzeniowe prowadzące do tworzenia się produktów łańcuchowych, warstwowych, które najpierw tworzą się w fazie koloidalnej, po czym następuje ich aglomeracja i wytrącanie w formie produktów, które umownie można przedstawić sumarycznym wzorem [46]:

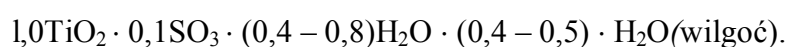


Jeżeli napiszemy ogólną reakcję wytrącania wodorotlenku tytanu [46]:



to oczywistym jest, że stan równowagi dla tej reakcji jest zależny od pH, temperatury i stężenia innych ligandów w środowisku reakcji, które mogą tworzyć z jodem Ti^{4+} kompleksy wpływające na przesunięcie stanu równowagi.

Produkt hydrolizy jest luźnym białym osadem o wielkości aglomeratów 10 – 200 μm , w zależności od warunków w jakich prowadzono reakcję. Analiza osadów otrzymanych w wyniku hydrolizy siarczanowych roztworów tytanu po ich dokładnym przemyciu wodą i filtracji wykazuje, że poza TiO_2 w ilości 33 – 34% wag. oraz wody, zawierają one pewne ilości kwasu siarkowego(VI): około 8% w stosunku do TiO_2 . Produkty hydrolizy siarczanu(VI) tytanu(IV) po przemyciu i wysuszeniu na powietrzu mają skład [35, 39, 46]:

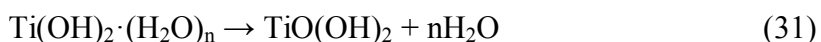


W opracowaniu Dobrowolskiego [46], w którym zebrano wiele, niekiedy sprzecznych danych z badań dotyczących hydrolizy siarczanowych związków tytanu(IV) znajduje się stwierdzenie, że związki te mogą występować w postaci kwasu siarczometatytanowego, siarczanoortotytanowego oraz w postaci zasocjowanej i spolimeryzowanej. Zależy to od warunków procesu ich otrzymywania. Inni uważają, że związki tytanu(IV) występują w roztworze w postaci koloidalnej i mają skład: $TiO_2 \cdot (0,4 - 0,5)SO_3 \cdot nH_2O$. Wysoką kwasowość siarczanowych roztworów związków tytanu(IV) tłumaczy się tym, że tytan występuje w nich w formie anionowej $Ti(OH)SO_4^-$ lub w obojętnej cząsteczce $TiOSO_4$. W wyniku hydrolizy tych kompleksów powstają kationowe formy tytanu. W roztworach rozcieńczonych tytan znajduje się w postaci $Ti(OH)_3HSO_4$. Sprzeczności badaczy dotyczące składu i struktury związków tytanu(IV) w roztworach kwasu siarkowego(VI) tłumaczy się niestabilnością takich rzeczywistych roztworów oraz brakiem równowagi. Z jednej strony bowiem przebiega wielostopniowa ich hydroliza, a z drugiej strony produkty hydrolizy ulegają dysocjacji, kompleksowaniu, polimeryzacji i głębokim hydrolitycznym przemianom [46].

Stwierdzono[46], że w wyniku podgrzania roztworu zawierającego 200 g TiO_2/dm^3 do temperatury 90°C następuje obniżenie stopnia polimeryzacji z 8 – 9 na 5 – 6. Równocześnie wielopierścieniowe hydroksokompleksy dysocjują na polikationy i aniony siarczanowe. Dysocjacja jednak nie przebiega do końca i w rezultacie uwodniony ditlenek tytanu zawiera 4 – 8% wag. SO_3 . Od polikationów odszczepiają się hydroksojony i tworzą się połączenia Ti – O z wydłużeniem łańcucha polimerowego tworząc subkrystaliczną strukturę.

Ładunek polikationów zmniejsza się w wyniku polikondensacji i wytrąca się uwodniony ditlenek tytanu [46].

Jedna z hipotez podaje [46], że w trakcie procesu hydrolizy ługu tytanowego tworzy się hydrat ditlenku tytanu, z którego po odłączeniu wody powstają cząsteczki, tak zwanego niemielowatego wodorotlenku tytanu:



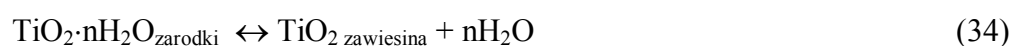
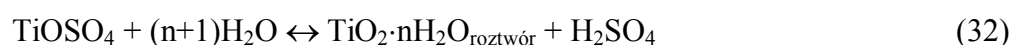
Zgodnie z powyższym modelem reakcji, hydroksokompleksy tytanu nie tworzą się, a zachodzi synteza soli podwójnych, w których tytan znajduje się w składzie anionu, co w znacznej mierze odnosi się do tworzenia kwasów siarczanotytanowych. Micele zarodków powstają z niemielowatego wodorotlenku tytanu(IV), który odszczepił jony hydroksylowe. Wzrost miceli odbywa się kosztem połączeń wodorowych pomiędzy cząsteczkami. Micele w procesie wzrostu odszczepiają również wodę tworząc na powierzchni wodorotlenki, które są zdolne przyłączać nowe cząsteczki niemielowatego wodorotlenku tytanu(IV). Po osiągnięciu przez micidele określonej, krytycznej wartości, ich dalszy wzrost zatrzymuje się, po czym następuje koagulacja. Inni autorzy potwierdzili ten mechanizm i dodatkowo stwierdzili, że najpierw powstają powiązane w łańcuchy kuliste koloidalne cząsteczki mające strukturę amorficzną. Następnie wewnątrz nich zaczyna się krystalizacja i duże cząsteczki rozpadają się na wiele mniejszych, ale już krystalicznych [46].

W jednym z mechanizmów hydrolizy siarczynowych związków tytanu(IV) wyróżnia się etap hydrolitycznego rozpadu kwasu siarczanometatytanowego (KSMT) do siarczanoortotytanowego (KSOT) i etap polikondensacji tego drugiego. Pierwsze stadium nie zależy od zarodków do momentu pojawienia się fazy zdyspergowanej. Szybkość hydrolizy limitowana jest etapem reakcji kwasu siarczanoortotytanowego z powierzchnią zarodków. Krystalizacja zaczyna się wtedy, gdy udział KSOT w mieszaninie reakcyjnej stanowi 60% początkowej zawartości tytanu w roztworze. Uważa się, że etapy strącania uwodnionego ditlenku tytanu powinny być oddzielone od siebie, jeżeli chce się otrzymać drobno zdyspergowany ditlenek tytanu i połączone, gdy grubo zdyspergowany [46].

Sikhar Sathyamoorthy i inni [73] badali mechanizm formowania cząstek podczas strącania anatazu z zarodkowanego stężonego roztworu siarczanu tytanu z instalacji przemysłowej (506 g $\text{TiOSO}_4/\text{dm}^3$ i 464 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$). Stosowali przemysłową zawiesinę zarodków otrzymanych w wyniku hydrolizy tetrachlorku tytanu w roztworze wodorotlenku sodu. Wykazali, że w roztworze występują cząstki o trzech rozmiarach, tzn. krystality,

pierwotne aglomeraty i agregaty. Stwierdzili, że wykorzystanie zarodków w praktyce przemysłowej umożliwia sterowanie rozmiarem krystalitów. Zarodki o dużej powierzchni indukują formowanie większej ilości krystalitów przez wtórną nukleację. Krystality nie istnieją swobodnie w zawieszynie lecz występują w formie pierwotnych aglomeratów. Krystality połączone są krystalicznymi mostami, tworząc zwarte struktury odporne na zmiany ładunku powierzchni. Wielkość pierwotnych aglomeratów zależy od liczby krystalitów wchodzących w ich strukturę, których średnia wielkość mieści się w zakresie 4 – 8 nm. Niska objętość zarodków prowadzi do powstania dużych pierwotnych aglomeratów ze względu na przesycenie występujące w przedłużonym okresie czasu podczas strącania. Pierwotne aglomeraty zderzają się z sobą i w wyniku fizycznego przyciągania powstają agregaty o rozmiarach w zakresie mikrometrów (1 – 2 μm). Te agregaty są końcowymi cząstkami anatazu, które wytrącają się w procesie hydrolizy. Proces formowania cząstek silnie zależy od ilości dodanych zarodków. Stwierdzono, że zarodkowanie i agregacja są ważnymi etapami w kontroli wielkości cząstek. Wysoka szybkość strącania może być osiągnięta przez dodatek zarodków zaszczipających, jako tych pobudzających nukleację. Równocześnie, przez kontrolowanie spadku przesycenia w wyniku zarodkowania można optymalizować proces agregacji i aglomeracji. Rozmiar agregatów wpływa na efektywność oddzielania fazy ciekłej od stałej w etapie filtracji [28, 29, 35, 39, 46, 74].

Bavykin i inni [75] zajmowali się określeniem wpływu stężenia TiOSO_4 (0,48 – 6,4 g $\text{TiOSO}_4/\text{dm}^3$) i H_2SO_4 (1,96 – 39,2 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$) na kinetykę wzrostu warstwy TiO_2 . Stwierdzili oni, że w I etapie w odwracalnej reakcji hydrolizy powstaje uwodniony ditlenek tytanu w roztworze. W następnym etapie zachodzi nukleacja uwodnionego ditlenku tytanu z roztworu do koloidalnego kwasu metatytanowego. Te koloidalne cząstki są centrami wzrostu fazy TiO_2 . W kolejnym etapie zachodzi wzrost fazy [75]:



Uważa się, że mechanizm formowania TiO_2 z roztworów siarczanu(VI) tytanu zależy od stężenia TiOSO_4 [46, 76]. W stężonych roztworach siarczanu(VI) tytanu jony tytanu występują głównie w łańcuchach $-\text{Ti}^{2+}-\text{O}-\text{Ti}^{2+}-\text{O}-$, a w roztworach o stężeniu niższym mają one głównie postać monomerów. W warunkach hydrolizy te łańcuchy

przyłączają grupy OH^- (wysokie stężenie TiOSO_4). Rozpuszczalność częściowo zhydrolizowanych łańcuchów $-\text{Ti}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Ti}(\text{OH})_2-\text{O}-$ jest niższa niż prekursora. Wynikiem jest przesylenie i koagulacja cząstek $3\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Z tych cząstek tworzą się cząstki wtórne podwójne i potrójne (agregaty i aglomeraty). W stężonych roztworach TiOSO_4 pierwotne cząstki $3\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ otrzymuje się w warunkach nierównowagowych (wysokie przesylenie, szybka hydroliza) i nie mają one wyraźnego krystalicznego kształtu. Wraz ze wzrostem stężenia TiOSO_4 obserwowano wzrost rozmiaru wtórnych cząstek ditlenku tytanu. W rozcieńczonym roztworze TiOSO_4 jony tytanu występują głównie w postaci monomerów. Hydroliza monomeru prowadzi do powstania $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Stężenie formy zhydrolizowanej jest niższe niż we wcześniejszym przypadku z powodu niższej zawartości TiOSO_4 w roztworze, lecz większe niż stężenie w roztworze nasyconym. Dlatego z rozcieńczonych roztworów TiOSO_4 zachodzi powolny wzrost cząstek $3\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Szybkość wzrostu kryształów może być limitowana transportem monomeru z rozcieńzonego roztworu do powierzchni cząstek. W tym przypadku pierwotne cząstki mają wyraźny kształt kryształów. Te dwa mechanizmy formowania się TiO_2 z roztworu TiOSO_4 są nazwane: krystaliczno-chemicznym i koloidalno-chemicznym [46].

Znanych jest wiele różnych sposobów otrzymywania ditlenku tytanu w procesie hydrolizy kwaśnych wodnych roztworów TiOSO_4 , lecz produkty końcowe mają właściwości fotokatalityczne, a nie pigmentacyjne [74 – 83].

W praktyce przemysłowej stosuje się dwie metody prowadzenia procesu hydrolizy siarczanowych związków tytanu(IV). Pierwsza polega na wytwarzaniu zarodków w całej objętości roztworu poddawanego hydrolizie przez odpowiednie rozcieńczenie i ogrzanie do temperatury wrzenia, zwana jest od nazwiska twórcy metodą Blumenfelda [84 – 86]. W drugiej metodzie zarodki wytwarzane są oddzielnie i dodane są do roztworu w celu przyspieszenia hydrolizy. Jest to tak zwana metoda Mecklenburga [87]. Według Mecklenburga roztwór zarodków otrzymuje się w wyniku zobojętnienia roztworu siarczanu(VI) tytanu wodorotlenkami lub węglanami sodu, potasu lub amonu w warunkach umożliwiających redukcję pH roztworu do pH 2,5 – 6,0 w temperaturze 80°C w czasie 15 – 30 min. Ilość dodanych zarodków najczęściej nie przekracza 1% wag. w stosunku do ditlenku tytanu zawartego w hydrolizowanym roztworze.

Oczywiście każda z wyżej omówionych metod była w późniejszym czasie poddawana szeregom modyfikacji. Polegały one głównie na zmianie parametrów prowadzenia procesu hydrolizy lub też wprowadzeniu do układu różnorodnych dodatków pozwalających na

otrzymanie ditlenku tytanu o innych właściwościach fizykochemicznych, co pozwoliło na jego szersze wykorzystanie [88 – 92].

5.3 Wpływ parametrów procesu na przebieg hydrolizy TiOSO_4 w roztworze

Na przebieg procesu hydrolizy, jak już częściowo przedstawiono, mają wpływ takie czynniki jak: stężenie siarczanu(VI) tytanu i kwasu siarkowego(VI) w roztworze, zawartość zanieczyszczeń, lepkość roztworu, temperatura, czas, sposób mieszania, dodatek zarodków, a także czas przechowywania roztworu [35, 39, 46, 73 – 78, 99 – 109].

5.3.1 Wpływ zarodków ditlenku tytanu

Zarodki są jednym z najważniejszych czynników wpływających na hydrolizę i właściwości fizykochemiczne jej produktów. Stanowią one źródło informacji strukturalnej na poziomie molekularnym lub w stadium powstawania miceli. Są to cząsteczki składające się z kwasów siarczanopolitytanowych, które w roztworze związków tytanu(IV) dezagregują do oddzielnych mikrocząstek. Stopień agregacji i uporządkowania struktury siarczanopolitytanowych cząstek w cząsteczkach zarodków powinien zapewnić ich dezagregację w roztworze związków tytanu. Po dezagregacji kwasy siarczanopolitytanowe nie powinny w całości rozpuszczać się i powinny mieć jeszcze pewną ilość jonów hydroksylowych [46].

Ogólny proces tworzenia się cząstek ditlenku tytanu z udziałem zarodków pokazano na Rys. 2.



Rys. 2. Ogólny proces tworzenia TiO_2 z udziałem zarodków anatazu [73].

Aktywność zarodków zależy od warunków ich syntezy (temperatura obróbki cieplnej, pH neutralizacji). Stwierdzono, że zarodki zneutralizowane do pH 3 – 3,5 i wygrzewane w temperaturze 80°C (0,5 – 1,5 h) miały najwyższą aktywność. Według niektórych danych szybkość hydrolizy jest wprost proporcjonalna do pierwiastka trzeciego stopnia z ilości

zarodków [35]. Efektywnymi zarodkami są zarodki otrzymywane w wyniku neutralizacji lub nagrzewania rozcieńczonych roztworów $TiCl_4$. Przyspieszają one także przemianę anatazu do rutylu w procesie kalcynacji uwodnionego ditlenku tytanu. Zarodki otrzymywane przez neutralizację siarczanowego roztworu związków tytanu(IV) bez cieplnego wygrzewania, nie przyspieszają tworzenia ditlenku tytanu. Rozpuszczają się one całkowicie w hydrolizowanym roztworze. Największą aktywność w warunkach hydrolizy w rozcieńczonych roztworach przejawiają zarodki syntezowane przy niższej temperaturze obróbki i mające odpowiednio niewysoki stopień polikondensacji. Zarodki z dużym stopniem polikondensacji związków siarcznotytanowych mniej się dezagregują w roztworze. W zależności od składu hydrolizowanego roztworu i przeznaczenia produkowanego ditlenku tytanu muszą być zastosowane zarodki o odpowiednich właściwościach. Sposób otrzymywania zarodków i ich ilość dobiera się doświadczalnie. W przypadku hydrolizy rozcieńczonych roztworów siarczanowych, należy wykorzystać słabo zagregowane zarodki i odwrotnie, podczas hydrolizy stężonych roztworów – silnie zagregowane zarodki [46].

Według autorów patentu US 2029881 [101] zarodkami mogą być tytaniany metali alkalicznych wprowadzane do hydrolizowanego roztworu w postaci wysuszonej fazy stałej. W patencie US 2516604 [102] opisano sposób otrzymywania zarodków i ich wykorzystanie w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu. Zarodki otrzymywano w następujący sposób: do wodnej zawiesiny czystego ditlenku tytanu (30% wag. fazy stałej) dodawano wodorotlenek sodu w celu otrzymania tytanianu(IV) sodu. Wytrącony tytanian(IV) sodu oddzielano i przemywano wodą w celu oddzielenia siarczanów i nie przereagowanego wodorotlenku sodu. Następnie osad rozpułpowywano w wodzie i zobojętniano kwasem solnym pozostały wodorotlenek sodu. Ponownie sączono i przemywano w celu oddzielenia NaCl.

Według patentu US 3062673 [103] drobne cząstki ditlenku tytanu można otrzymać prowadząc hydrolizę kwaśnych roztworów ($460 - 588 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$) siarczanu(VI) tytanu zawierających $180 - 230 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$, w obecności zarodków w temperaturze nie niższej niż 80°C . Zarodki te wytwarzano w wyniku zobojętniania roztworu siarczanu(VI) tytanu wodorotlenkiem sodu do pH 3,5 tak, aby stężenie TiO_2 w roztworze wynosiło $30 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$. Roztwór zarodków wprowadzano do hydrolizowanego stężonego roztworu siarczanu(VI) tytanu ($210 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$) o temperaturze 65°C . Następnie temperaturę roztworu podwyższano do punktu wrzenia w ciągu 1 godziny i utrzymywano w tej temperaturze przez dalsze 3 godziny. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną rozcieńczano do $180 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$ w ciągu 30 min. i utrzymywano w temperaturze wrzenia przez dalsze 30 min. Stopień hydrolizy wynosił 97%.

Według patentu US 3169074 [104] anatazowe zarodki do hydrolizy siarczanu(VI) tytanyłu otrzymuje się w wyniku zobojętniania roztworu tetrachloru tytanu ($200 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$) roztworem wodorotlenku sodu. Mieszaninę ogrzewa się do 85°C w ciągu 45 min. i przetrzymuje w tej temperaturze przez 30 min. Następnie zawiesinę ochładza się, zobojętnia do pH 7,0, przemywa i oddziela TiO_2 przez sedymentację. Zawiesina zawiera $33 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$. W patencie tym przedstawiono także sposób otrzymywania zarodków rutytowych. Polegał on na reakcji anatazowego TiO_2 z siarczanowego procesu hydrolizy z wodorotlenkiem sodu w temperaturze wrzenia w czasie 4 h. Uzyskany tytanian(IV) sodu kilkakrotnie przemywano i oddzielano przez sedymentację. Zawiesinę ogrzewano do 60°C , dodawano stężony kwas solny i podwyższano temperaturę do punktu wrzenia. Hydrolizę prowadzono przez 3 h.

W patencie US 3501271 [105] proponuje się dodatek zarodków rutytowych w ilości 0,5 – 5% wag. w stosunku do ditlenku tytanu zawartego w roztworze siarczanu(VI) tytanyłu. Zarodki te otrzymuje się w wyniku termicznej hydrolizy wodnego roztworu tetrachloru tytanu po częściowym zobojętnieniu wodorotlenkiem sodu. Uzyskuje się zawiesinę zarodków zawierającą $35 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$. Zarodki wprowadza się do roztworu TiOSO_4 o temperaturze 90°C i o odpowiednim stężeniu TiO_2 . Procesem hydrolizy steruje się tak, aby szybkość hydrolizy w końcowym etapie była nie wyższa niż 1%/min w stosunku do początkowej zawartości TiO_2 w roztworze.

Według innego patentu [106] miesza się w odpowiednim stosunku objętościowym (3 : 100 – 12 : 100) dwa ogrzane do temperatury $88 - 98^\circ\text{C}$ roztwory siarczanu(VI) tytanyłu o tym samym stężeniu TiO_2 ($230 - 260 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$ lecz o różnym współczynniku kwasowości (1,75 – 1,85 i 2,1 – 2,4). Hydroliza prowadzona jest tzw. techniką autonukleacji.

W kolejnym z wielu patentów [107], opisano sposób otrzymywania zarodków ditlenku tytanu i prowadzenia hydrolizy w taki sposób, aby uzyskać wysokiej jakości ditlenek tytanu. Zarodki wytwarzano w reakcji zobojętniania roztworu siarczanu(VI) tytanyłu wodorotlenkami, węglanami lub wodorowęglanami metali alkalicznych lub amonu.

Wiederhöft i inni [69] proponują, aby do gorącej wody o temperaturze 96°C dodawać roztwór siarczanu(VI) tytanyłu o tej samej temperaturze, ale w dwóch porcjach. Około 0,7 objętości roztworu ma być wprowadzone do wody bardzo szybko w ciągu 2 s, a pozostała objętość po 25 s. Mieszaninę następnie należy ogrzać do punktu wrzenia i przetrzymać w tej temperaturze przez 25 min. W kolejnym etapie procesu ogrzewanie przerywa się na 30 min, po czym wznowia i doprowadza do wrzenia i tak utrzymuje się przez dalsze 2,5 h.

W patencie US 5630995 [108] omawia się bezzarodkowy sposób hydrolizy roztworów siarczanu(VI) tytanu zawierających 200 – 300 g TiO_2/dm^3 . Przebiega on w wyniku rozcieńczenia roztworu o temperaturze 80 – 100°C. Czas hydrolizy wynosił 200 – 400 min.

Proces hydrolizy może być prowadzony w obecności mieszaniny zarodków nierutylowych i rutylowych. Taki sposób jest proponowany w patencie GB 2291052 [109]. Hydrolizie poddaje się roztwór siarczanu(VI) tytanu, korzystnie o zawartości 180 – 200 g TiO_2/dm^3 . Zarodki rutylowe mają stanowić nie więcej jak 25% wag. mieszaniny (korzystnie 1 – 10%). Wprowadza się je najkorzystniej w ilości 0,25 – 2,0% wag. jako TiO_2 w stosunku do początkowej zawartości ditlenku tytanu w hydrolizowanym roztworze. Hydroliza prowadzona jest w temperaturze wrzenia roztworu w ciągu 3 h. Zarodki rutylowe otrzymuje się w wyniku szybkiego dodatku roztworu tetrachlorku tytanu (200 g TiO_2/dm^3) do roztworu wodorotlenku sodu, a anatazowe w wyniku szybkiego wprowadzenia roztworu wodorotlenku sodu do roztworu tetrachlorku tytanu zawierającego kwas siarkowy(VI) (200 g TiO_2/dm^3 , $\text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$ ok. 1,5 : 1).

5.3.2. Wpływ właściwości fizykochemicznych roztworu TiOSO_4

W kilku pracach [46, 70 – 73] można znaleźć wyniki badań dotyczące wpływu stężenia TiOSO_4 na szybkość tworzenia $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ze stężonych roztworów. W opracowaniu Dobrowolskiego [46] stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia TiOSO_4 w roztworze obniżał się stopień hydrolizy, gdyż spadała szybkość formowania uwodnionego ditlenku tytanu. W roztworze o stężeniu 360 g $\text{TiOSO}_4/\text{dm}^3$ szybkość ta wynosiła 2% TiO_2/min , a o stężeniu 500 g $\text{TiOSO}_4/\text{dm}^3$ była cztery razy niższa (0,5% TiO_2/min).

W publikacji [75] przedstawiono wpływ kwasu siarkowego(VI) na hydrolizę TiOSO_4 . Dodatek kwasu siarkowego(VI) hamował hydrolizę. Metodą TEM (Transmisyjna Spektrometria Elektronowa) stwierdzono, że wielkość cząstek pierwotnych (5 – 10 nm) nie zmieniała się wraz ze wzrostem stężenia kwasu. Obniżała się natomiast średnia wielkość cząstek wtórnych i stawały się one bardziej kuliste oraz wzrastał rozmiar porów. Tłumaczy się to wynikiem elektrostatycznego odpychania dodatnio naładowanych cząstek TiO_2 w roztworze silnego kwasu. Kwas siarkowy(VI) może też rozpuszczać część małych krystalitów lub termodynamicznie niestabilne powierzchnie.

Bavykin i inni [74] badali kinetykę wzrostu cienkiej warstwy TiO_2 w wyniku kontrolowanej hydrolizy TiOSO_4 z rozcieńczonych, kwaśnych wodnych roztworów (o stężeniu w zakresie: 0,48 – 6,4 g $\text{TiOSO}_4/\text{dm}^3$, 1,96 – 39,2 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$). Stwierdzili oni, że wzrost początkowego stężenia TiOSO_4 w roztworze podwyższa szybkość wzrostu cienkiej

warstwy TiO_2 . Wzrost natomiast początkowego stężenia kwasu siarkowego(VI) w roztworze powoduje wzrost τ_{ind} . Maksymalną szybkość wzrostu warstwy TiO_2 (7 nm/min) uzyskali z roztworu 0,02 M TiOSO_4 i 0,02 M względem H_2SO_4 .

Bavykin i inni [75] badali wpływ warunków hydrolizy siarczanu(VI) tytanu na właściwości katalityczne TiO_2 . Hydrolizowano wodne roztwory o stężeniu 0,03 – 10% wag. TiOSO_4 zawierające różne kwasy o stężeniu 0 – 2 M. Hidalgo i Bahnmann [40] TiO_2 o wysokiej fotoaktywności otrzymywali z kwaśnych wodnych roztworów TiOSO_4 o stężeniu 6,4 – 21,3% wag. w temperaturze 97°C. Hydrolizę prowadzono w czasie 3 – 8 h.

Yasir i inni [110] badali wpływ stężenia roztworu, temperatury i czasu procesu w temperaturze wrzenia oraz temperatury kalcynacji produktu hydrolizy na powierzchnię właściwą otrzymywanego anatazu. Wraz ze wzrostem temperatury i czasu hydrolizy oraz temperatury kalcynacji powierzchnia właściwa TiO_2 znacznie się obniżała.

Wpływ Fe(II) i Fe(III) na przebieg hydrolizy siarczanu(VI) tytanu został omawiany w opracowaniu Dobrowolskiego [46]. Stwierdzono, że kwaśne siarczanowe(VI) roztwory tytanu(IV) są bardziej odporne na hydrolizę w obecności siarczanu(VI) żelaza(III), gdyż reaguje on ze słabiej ulegającym hydrolizie kwasem siarczanometatytanowym. Redukcja Fe(III) do Fe(II) obniża stabilność roztworów, gdyż siarczan(VI) żelaza(II) reaguje z kwasem siarczanoortotytanowym hydrolizującym łatwiej. Prawdopodobnie Fe(II) związane jest z tytanem poprzez jon siarczanowy. Natomiast Fe(III) związane jest z tytanem kwasu siarczanometatytanowego tak, że grupy siarczanowe są grupami końcowymi.

W publikacji [111] przedstawiono wpływ wysokiej zawartości Fe(II) na wytrącanie ditlenku tytanu z kwaśnego siarczanowego roztworu ($314 - 224 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$, 0 – 0,53 stos. wag $\text{Fe(II)}/\text{TiO}_2$, stały stosunek aktywnego kwasu siarkowego(VI) do TiO_2) o czystości odczynnikowej. Stwierdzono, że im wyższa była zawartość żelaza(II) w roztworze tym później ustalał się tzw. etap szary hydrolizy (stała szara barwa roztworu), przy czym wyjściowy roztwór, ze względu na sposób jego otrzymania, charakteryzował się tym, że im wyższa była w nim zawartość żelaza tym niższe miał on stężenie ditlenku tytanu. Obserwowano więc równoczesny wpływ zawartości ditlenku tytanu i żelaza(II) w roztworze. Uważa się, że siarczan(VI) tytanu reaguje z siarczanem(VI) żelaza(II) w roztworze kwasu siarkowego(VI) i tworzy się żółty kompleks. Kompleks ten może ograniczać formowanie się spolimeryzowanego ditlenku tytanu i agregatów [46].

Wykazano [112], że szybkość mieszania (200 – 1200 obr./min.) nie miała istotnego wpływu na kinetykę wytrącania TiO_2 w procesie hydrolizy. Podobnie nie wpływała na wielkość pierwotnych aglomeratów (60 – 80 nm) oraz krystalitów (4 – 8 nm). Jednak

oddziaływała na średnią wielkość agregatów (0,7 – 1,6 μm). Im szybciej mieszania była wyższa tym formowały się mniejsze agregaty z cząstek uwodnionego ditlenku tytanu.

W literaturze światowej dostępne są liczne opracowania omawiające otrzymywanie nanokrystalicznego anatazu o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych do wielu zastosowań, między innymi jako fotokatalizatora i katalizatora, do pokrywania powierzchni samoczyszczących, do produkcji membran ceramicznych, sensorów czy w kosmetyce [6 – 26, 88, 89]. Zwraca się wtedy uwagę na strukturę krystaliczną, wielkość cząstek, powierzchnię właściwą, porowatość, stabilność termiczną i morfologię TiO_2 . Większość jednak publikacji dotyczy badań związanych z wytwarzaniem ditlenku tytanu o właściwościach katalitycznych i fotokatalitycznych. Proponuje się różne sposoby otrzymywania anatazowego ditlenku tytanu jako fotokatalizatora, czy jako katalizatora trwałego w wysokiej temperaturze. W wielu publikacjach opisuje się metodę zol–żel, w której wytrąca się ditlenek tytanu wykorzystując jako prokursor tytanu między innymi alkoholan tytanu (izopropanolan, etanolan tytanu), czy nieorganiczne związki tytanu(IV) [78, 81, 82, 90 – 92, 113, 114]. Reakcje hydrolizy i kalcynację prowadzi się w obecności dodatków mających podwyższyć fotoaktywność anatazu, czy jego stabilność termiczną (przesunięcie temperatury przemiany anataz – rutil w kierunku wyższych temperatur). Hydrolizę prowadzi się pod zróżnicowanym ciśnieniem [113] w obecności dodatków takich jak między innymi: związki powierzchniowo czynne [79, 88, 114], mocznik [83], alkohole [81, 82, 90].

5.4. Charakterystyka przemysłowego roztworu siarczanu(VI) tytanu, tzw. ługu tytanowego

Ług tytanowy, czyli siarczan(VI) tytanu jest roztworem o złożonym i zmiennym (w pewnych granicach) składzie chemicznym. Jego fizykochemiczne właściwości zależą od zastosowanych surowców i warunków otrzymywania. Głównymi składnikami roztworów stosowanych do hydrolizy są: TiOSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 oraz wiele innych związków (w tym siarczany), które pochodzą z surowca tytanonośnego [40 – 46, 76 – 78]. W siarczanowych roztworach tytanu(IV) istnieje złożony układ równowag fazowych, który dodatkowo zaburzają takie zjawiska jak dysocjacja, hydroliza, powstawanie związków kompleksowych, hydratacja, asocjacja, czy nawet polimeryzacja, co prowadzi do ujawniania się własności koloidalnych roztworów tytanowych. Ważną charakterystyczną właściwością przemysłowych roztworów siarczanów(VI) tytanu(IV) jest ich stabilność, będąca miarą skłonności do hydrolizy. Stopień stabilności określa się całkowitą ilością cm^3 wody, dodanych do 1 cm^3

roztworu wyjściowego. Dla ługów dobrej jakości liczba ta wynosi 600 – 700. Zasadniczy wpływ na stabilność roztworu ma jego kwasowość, stężenie tytanu, rodzaj zanieczyszczeń i temperatura [35, 71]. Kwasowość ługu charakteryzuje się stosunkiem stężenia aktywnego kwasu siarkowego do stężenia związków tytanu. Jest to tzw. współczynnik kwasowości FA [35, 70, 71]:

$$FA = \frac{[H_2SO_4]_{akt}}{[TiO_2]} \quad (35)$$

Przez określenie „aktywny kwas” należy rozumieć ilość kwasu wolnego oraz związanego z tytanem w postaci $TiOSO_4$. W siarczanowych ługach tytanowych obok „aktywnego kwasu siarkowego”, umownie rozróżnia się również „wolny kwas” i „całkowity kwas siarkowy”. Przez pojęcie „całkowitego kwasu” należy rozumieć zawartość jonów SO_4^{2-} związaną z żelazem w postaci siarczanowej, z tytanem w postaci siarczanów(VI) i z innymi metalami oraz wolnym kwasem siarkowym(VI) [35, 70, 71].

Termalna hydroliza siarczanu(VI) tytanu jest procesem bardzo skomplikowanym, którego przebieg zależy od wielu parametrów i do dzisiaj nie został do końca poznany. Badania dotyczące tej tematyki są bardzo trudne. Ze względu na niestabilność roztworu ługu tytanowego eksperymenty należy wykonywać szybko i bezbłędnie. Nietrwałość roztworu wynika z zachodzenia niekontrolowanej hydrolizy (spadek stabilności roztworu, wytrącanie się siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II)) tzw. autohydroliza. Oczywiście proces ten zachodzi bardzo powoli, ale tworzący się nawet w bardzo małych ilościach koloidalny TiO_2 staje się czynnikiem indukującym i przyspieszającym proces wytrącania ditlenku tytanu w trakcie prowadzenia właściwej reakcji. Domieszki $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ obecne w roztworze ługu tytanowego przyspieszają hydrolizę i zwiększają ilość otrzymywanego hydrolizatu [46]. W badaniach laboratoryjnych hydrolizy $TiOSO_4$ z wykorzystaniem roztworów przemysłowych zjawisko to może być przyczyną zafałszowania doświadczeń i konieczność ich wielokrotnego powtarzania z zastosowaniem świeżego roztworu, który może różnić się właściwościami fizykochemicznymi od poprzedniego. W związku z tym, eksperymenty dotyczące badania wpływu na hydrolizę $TiOSO_4$ danego parametru muszą być realizowane w krótkim czasie i z dużą dokładnością, a rezultaty badań mogą być porównywane w obszarze danej serii doświadczeń, a nie między seriami eksperymentów.

Cel pracy

W świetle przedstawionych doniesień literaturowych dotyczących wpływu różnych parametrów na przebieg hydrolizy kwaśnych, stężonych roztworów siarczanu(VI) tytanu i niekiedy sprzeczne informacje z tym związane stwierdzono, że celem badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych na rzeczywistym roztworze TiOSO_4 będzie:

1. określenie wpływu początkowego stężenia ditlenku tytanu, wolnego kwasu siarkowego, zawartości zanieczyszczeń obecnych w roztworze siarczanu(VI) tytanu i temperatury procesu na: szybkość i stopień hydrolizy siarczanowych związków tytanu(IV), średnią wielkość krystalitów uwodnionego ditlenku tytanu i jego morfologię,
2. zbadanie hydrolizy siarczanowych, kwaśnych roztworów związków tytanu(IV) w obecności zarodków tzn. określenie wpływu sposobu zarodkowania roztworu, rodzaju zarodków oraz ich ilości w stosunku do zawartości TiO_2 w roztworze na: szybkość i stopień hydrolizy oraz średnią wielkość krystalitów uwodnionego ditlenku tytanu. Określenie możliwości realizacji hydrolizy zarodkowej, w optymalnych warunkach, na instalacji przemysłowej,
3. zbadanie kinetyki hydrolizy siarczanowych związków tytanu(IV) w zmiennych parametrach procesu,
4. określenie możliwości zastąpienia procesu periodycznego – ciągłym tzn. zbadanie wpływu stężenia ditlenku tytanu, wolnego kwasu siarkowego i szybkości dozowania substratów na stopień przemiany TiOSO_4 do $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w procesie ciągłym,
5. określenie wpływu początkowego stężenia TiOSO_4 w hydrolizowanym roztworze na temperaturę przemiany anataz – rutil i morfologię ditlenku tytanu.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Stosowane surowce i aparatura

7.1. Stosowane surowce

7.1.1. Ług tytanowy

W badaniach wykorzystywano wodne, stężone roztwory siarczanu(VI) tytanu w kwasie siarkowym(VI) tzw. ług tytanowy pochodzący z produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową z Z.Ch. „Police” SA. Ług ten był ciemno-brunatną oleistą cieczą, o średniej gęstości $1,59 \text{ g/cm}^3$ i zawartości poszczególnych składników podanych w tabeli 6.

Tabela 6. Średnia zawartość poszczególnych składników w ługu tytanowym

Składnik	Zawartość										
	[g dm ⁻³]/[% wag.]		[% wag.]								
	TiOSO ₄	wolny H ₂ SO ₄	Fe	Mg	Al	V	Mn	P	Cr	K	Si
Główny	500/30	210/11,5									
Zanieczyszczenia			3,99	0,082	0,078	0,068	0,057	0,025	0,018	0,009	0,002

7.1.2. Inne surowce

Badając wpływ zawartości wolnego kwasu siarkowego(VI) i zanieczyszczeń w roztworze na hydrolizę siarczanu(VI) tytanu do reaktora wprowadzono substancje o czystości odczynnikowej, takie jak:

- stężony kwas siarkowy(VI) (96% wag. H₂SO₄),
- FeSO₄·7H₂O, Fe₂(SO₄)₃·9H₂O, MgSO₄·7H₂O oraz Al₂(SO₄)₃·18H₂O.

7.1.3. Zarodki uwodnionego ditlenku tytanu

Zarodki anatazowe TiO₂·nH₂O wytwarzano w warunkach laboratoryjnych. Otrzymywano je po pierwszym etapie procesu hydrolizy kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu tzn. po tzw. fazie DROP (po wkropleniu ługu do wody i doprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej do punktu wrzenia). Sposób postępowania był następujący: po ogrzaniu ługu tytanowego znajdującego się we wkraplaczu i wody w reaktorze do temperatury 96°C zawartość wkraplacza dozowano do reaktora w czasie 20 min., jednocześnie podnoszono w nim temperaturę do 102°C. Stosunek objętościowy wody w reaktorze do ługu tytanowego dobrany był tak, aby po zmieszaniu obu strumieni stężenie TiOSO₄ w otrzymanym roztworze było równe 340 g/dm³. Po tej operacji zawiesinę uwodnionego ditlenku tytanu w roztworze siarczanu(VI) tytanu i kwasie siarkowym(VI) schładzano i przelewano do szczelnie zamkniętego pojemnika lub na wirówce oddzielano fazę ciekłą od stałej (15000 obr/min). W ten sposób otrzymywano dwa rodzaje zarodków TiO₂: w formie zawiesiny (ditlenek tytanu

zdyspergowany w fazie ciekłej) i w postaci gęstej pasty (faza stała zawierająca zaokludowaną fazę ciekłą).

W przeprowadzonych eksperymentach wykorzystano zarodki, które do hydrolizera wprowadzano w następującej formie:

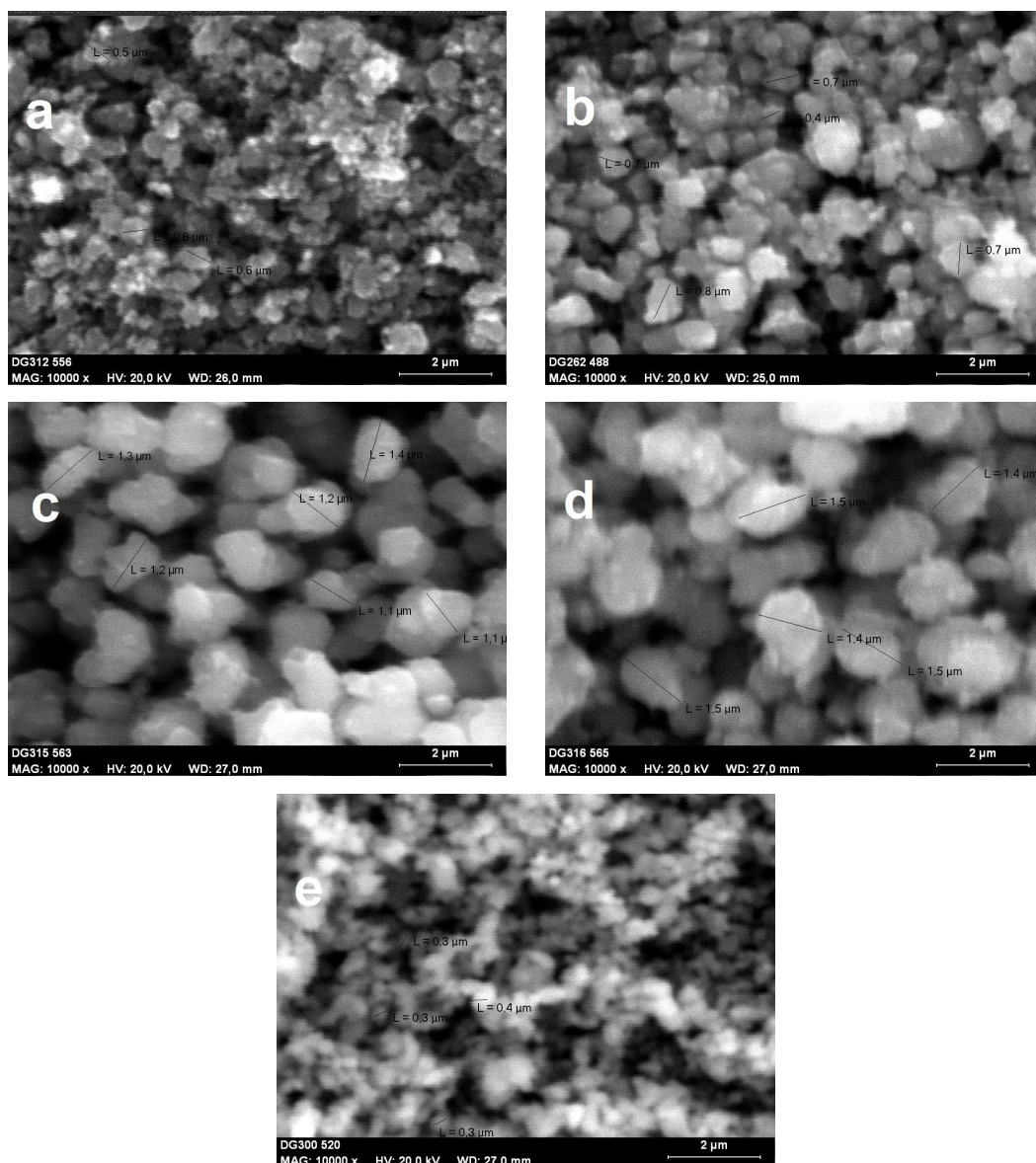
- I. w zawiesinie (zawiesina anatazowego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w pohydrolitycznym kwasie siarkowym) o zawartości TiO_2 całkowitego 13,7% wag. (w tym 89,6% TiO_2 w fazie stałej),
- II. anatazowy $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w fazie stałej zawierający zaokludowany roztwór macierzysty (tylko oddzielona na wirówce faza stała uwodnionego ditlenku tytanu od pohydrolitycznego kwasu siarkowego(VI)),
- III. anatazowy $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w fazie stałej po odmyciu zaokludowanego kwasu siarkowego (oddzielona na wirówce faza stała, przemywana kilkakrotnie wodą w celu odmycia kwasu siarkowego(VI) i ponownie oddzielona od fazy ciekłej na wirówce),
- IV. poprzedni anatazowy $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (III) w fazie stałej poddany termicznej obróbce w temperaturze 60 – 200°C przez okres 90 min.,
- V. anatazowy $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w fazie stałej zawierający zaokludowany roztwór macierzysty po neutralizacji roztworem wodorotlenku sodu do pH 3,5,
- VI. anatazowy $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w fazie stałej zawierający zokludowany roztwór macierzysty po neutralizacji roztworem wodorotlenku sodu do pH 3,5 oraz termicznej obróbce w temperaturze 60°C przez 90 min.,
- VII. rutyłowy TiO_2 w postaci pulpy. Zarodki te pochodziły Z.Ch. „Police” SA. Otrzymano je w procesie hydrolizy metatytanianu sodu w środowisku kwasu solnego w temperaturze wrzenia.

W tabeli 7 zestawiono dane dotyczące zawartości TiO_2 w poszczególnych rodzajach zarodków oraz ich średnią wielkość krystalitów i cząstek.

Tabela 7. Charakterystyka stosowanych zarodków

Rodzaj zarodków	I	II	III	IV _{200°C}	IV _{100°C}	IV _{60°C}	V	VI	VII
Zwartość TiO_2 (% wag.)	13.7	42.5	45	57,8	52,5	48,3	26,8	27,3	9.2
Średni rozmiar cząstek (μm)	0,8	0,6	0,5	1,1	0,9	0,3	0,4	0,4	0.3
Średni rozmiar krystalitów (nm)	11	12	15	12	12	14	10	11	34

Na Rys. 3 przedstawiono morfologię cząstek niektórych rodzajów powyżej opisanych zarodków.

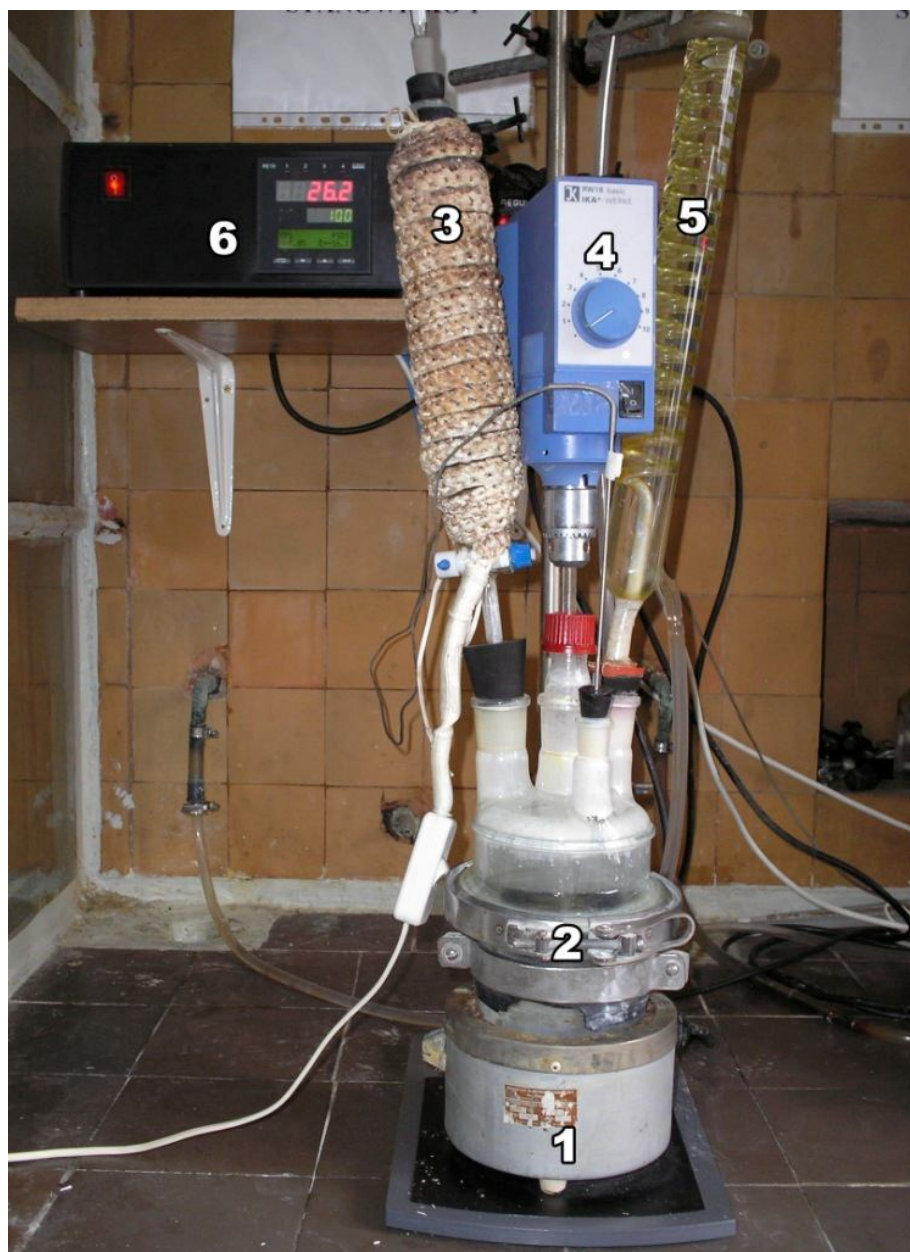


Rys. 3. Kształt pojedynczych cząstek zarodków TiO_2 (powiększenie $\times 1000$): a) anatazu po odmyciu zaokludowanego kwasu siarkowego – III, b) anatazu wygrzewanego w temp. 60°C – $\text{IV}_{60^\circ\text{C}}$ c) anatazu wygrzewanego w temp. 100°C – $\text{IV}_{100^\circ\text{C}}$, d) anatazu wygrzewanego w temp. 200°C – $\text{IV}_{200^\circ\text{C}}$, e) rutyłu – VII

7.2. Stosowana aparatura

Proces hydrolizy siarczynu(VI) tytanu prowadzono w reaktorze o pojemności całkowitej 700 cm^3 i roboczej 500 cm^3 zamkniętym szczelną pokrywą zaopatrzoną w cztery króćce. Reaktor umieszczony był w czaszy grzejnej. Do reaktora podłączone były: mieszadło mechaniczne IKA RW16 Basic o regulowanej szybkości obrotów ($0 - 600\text{ obr/min}$), wkraplacz o pojemności 500 cm^3 (owinięty taśmą grzejną), chłodnica zwrotna i termopara

połączona z elektronicznym regulatorem temperatury. Wymaganą temperaturę wewnątrz reaktora utrzymywano za pomocą regulatora temperatury, natomiast temperaturę wewnątrz wkraplacza regulowano wykorzystując autotransformator. Hydrolizę realizowano w sposób periodyczny i ciągły. Na Rys. 4 przedstawiono schemat aparatury stosowanej do prowadzenia procesu hydrolizy kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu metodą periodyczną, a na Rys. 5 metodą ciągłą.



Rys. 4. Schemat aparatury stosowanej w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu metodą periodyczną: 1 – czasza grzejna połączona z regulatorem temperatury, 2 – reaktor – hydrolizer, 3 – wkraplacz zaopatrzony w taśmę grzejącą połączoną z regulatorem temperatury, 4 – mieszadło mechaniczne z płynną regulacją obrotów, 5 – chłodnica zwrotna, 6 – cyfrowy regulator temperatury



Rys. 5. Schemat aparatury stosowanej w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu metodą ciągłą: 1 – czasza grzejna połączona z regulatorem temperatury, 2 – reaktor–hydrolizer, 3 – zbiornik załężonego ługu tytanowego, 4 – zbiornik wody, 5 – odbieralnik zawiesiny $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w pohydrolitycznym kwasie siarkowym, 6 – pompa perystaltyczna, 7 – mieszadło mechaniczne z płynną regulacją obrotów, 8 – cyfrowy regulator temperatury

Techniki badawcze

Właściwości fizykochemiczne kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu i pohydrolitycznego kwasu siarkowego(VI) określano wykorzystując następujące metody instrumentalne:

- spektrometryczną – oznaczanie Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,
- potencjometryczną – oznaczanie kwasowości,
- test stabilności – oznaczanie podatności ługu do hydrolizy,
- wagową – oznaczanie siarczanów,

- emisyjną spektroskopię atomową ze wzbudzeniem plazmowym (ICP – AES) – oznaczanie kationów wielowartościowych,
- dyfrakcyjną analizę rentgenowską (XRD) – określanie wielkości kryształitów uwodnionego ditlenku tytanu,
- skaningową mikroskopię elektronową (SEM) – określanie średniej wielkości i kształtu cząstek uwodnionego TiO₂.

8.1. Spektrometryczne oznaczanie tytanu

Zawartość tytanu oznaczano stosując spektrometryczną metodę z wykorzystaniem roztworu nadtlenu wodoru, który tworzy z tytanem(IV) żółte kompleksy. Zabarwienia kompleksów są różne, zależą bowiem od zawartości tytanu i kwasowości roztworu. Absorbancję barwnych roztworów mierzono na spektrometrze Spekol 11 przy długości fali $\lambda = 410$ nm, wobec wody destylowanej jako odnośnika [115].

Stopień konwersji siarczanu(VI) tytanu do uwodnionego ditlenku tytanu obliczono wykorzystując następujące równanie:

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100 \quad (36)$$

gdzie:

α – stopień hydrolizy [%]

c_0 – początkowe stężenie TiOSO₄ w roztworze [g/dm³]

c – stężenie TiOSO₄ po czasie τ [g/dm³]

8.2. Oznaczanie zawartości żelaza

Zawartości żelaza (II) określono przy zastosowaniu spektrometrycznej metody z 1,10 – fenatroliną. Związek ten tworzy z jonami Fe²⁺ w zakresie pH 2 – 9 kompleksy o pomarańczowej barwie. Ich intensywność mierzono przy długości fali $\lambda = 512$ nm. Żelazo(III) redukowano do żelaza(II) za pomocą roztworu chlorowodoru hydroksylaminy [115].

8.3. Oznaczanie kwasowości

Do oznaczenia kwasowości zastosowano metodę potencjometryczną [116]. Polegała ona na miareczkowaniu badanej próbki roztworem NaOH wobec oranżu metylowego. Celem

było określenie zawartości jonów H^+ , (a właściwie wolnego H_2SO_4) w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI).

8.4. Oznaczanie siarczanów

W celu oznaczenia zawartości siarczanów w kwasie pohydrolitycznym wykorzystano metodę wagową [116]. Metoda ta polegała na wytrąceniu z badanego roztworu osadu siarczanu(VI) baru za pomocą chlorku baru w środowisku kwaśnym, kilkukrotnym przemyciu osadu gorącą wodą destylowaną i wyprażeniu go do stałej masy w temperaturze $900^\circ C$.

8.5. Oznaczanie kationów wielowartościowych

Do określenia zawartości kationów wielowartościowych wykorzystano metodę emisyjnej spektroskopii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym [117]. Zastosowano emisyjny spektrometr plazmowy ICP–IY 238 produkcji francuskiej firmy Jobin Yvon. W metodzie tej wykorzystuje się promieniowanie wysyłane przez wzbudzone w wysokiej temperaturze atomy pierwiastków.

8.6. Określenie średniej wielkości krystalitów

Średnią wielkość krystalitów badanego związku określano na podstawie dyfraktogramu analizowanej fazy wykorzystując równanie Scherrera [118, 119]:

$$D = \frac{\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos \theta} \quad (37)$$

gdzie:

D – wielkość krystalitów [nm]

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [nm]

$\Delta 2\theta$ – szerokość refleksu w połowie wysokości po odjęciu poprawki aparaturowej [rad]

$\cos \theta$ – wartość kąta w maksimum refleksu

Średnią wielkość krystalitów $TiO_2 \cdot nH_2O$ wyliczono z refleksu anatazu pochodzącego od płaszczyzny (101) i refleksu rutyłu (110). Ponieważ, szerokość refleksów na dyfraktogramach zależy od poszerzenia aparaturowego i wielkości krystalitów danej fazy, koniecznym było wyznaczenie tego poszerzenia. Wartość poprawki aparaturowej obliczono, na podstawie dyfraktogramów wzorcowego grubokrystalicznego krzemu, korzystając z równania prostej, opisującej zależność szerokości refleksu w połowie wysokości od kąta

padania promieniowania rentgenowskiego. Badania wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim X'Pert PRO Philips wykorzystując promieniowanie rentgenowskie K_{α} emitowane z lampy z anodą miedzianą.

8.7. Określenie udziału poszczególnych odmian polimorficznych TiO_2

Udział poszczególnych odmian polimorficznych ditlenku tytanu w otrzymanych produktach określano na podstawie intensywności refleksów na podstawie wzoru (38) odpowiadających tym odmianom [118, 119]:

$$U_r = \frac{k \cdot I_r}{I_a + k \cdot I_r} \cdot 100\% \quad (38)$$

gdzie:

U_r – udział rutylu [%]

I_r – intensywność refleksu rutylu od płaszczyzny (110)

I_a – intensywność refleksu anatazu od płaszczyzny (101)

k – współczynnik określający stosunek intensywności refleksu dla wzorcowego 100% anatazu do refleksu wzorcowego 100% rutylu

8.8. Określenie średniej wielkości cząstek (SEM)

W mikroskopach skaningowych wiązka elektronów bombarduje próbkę, skanując jej powierzchnię linia po linii [117]. Pod wpływem oddziaływania wiązki elektronów obserwuje się emisję różnych sygnałów pochodzących od zachodzących zjawisk (m.in. elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie), które są rejestrowane za pomocą odpowiednich detektorów, a następnie przetwarzane na obraz próbki lub widmo promieniowania rentgenowskiego.

Na podstawie zdjęć wykonanych mikroskopem skaningowym, przy różnym powiększeniu można określić średnią wielkość i kształt pojedynczych cząstek oraz aglomeratów jakie one tworzą. Badania wykonano na mikroskopie skaningowym DSM 962 Zeiss.

8.9. Test stabilności

Stopień stabilności ługu określa się całkowitą ilością wody w cm^3 , dodanych do 1 cm^3 roztworu wyjściowego, w tym przypadku ługu tytanowego, aż do momentu pojawienia się

silnego zmętnienia. Dla roztworu ługu tytanowego dobrej jakości liczba ta powinna wynosić 600 – 800. Jeśli stopień stabilności jest niższy oznacza to, że roztwór stracił stabilność i nie nadaje się do hydrolizy [35, 46].

Sposób prowadzenia eksperymentów

Proces hydrolizy kwaśnego roztworu siarczanowych związków tytanu(IV) prowadzono rozcieńczając wyjściowy roztwór siarczanu(VI) tytanu i podwyższając jego temperaturę do punktu wrzenia, tzw. metodą Blumenfelda [84–86]. Wyjściowy, stężony roztwór siarczanu(VI) tytanu, przed wykorzystaniem w doświadczeniach, poddawano badaniom na stabilność w celu określenia jego przydatności do hydrolizy. Stosowano ług tytanowy, którego stabilność w zależności od partii otrzymanej z Z.Ch. „Police” SA, zawierała się w granicach od 600 do 800.

9.1. Badania wpływu stopnia rozcieńczenia stężonego kwaśnego roztworu ługu tytanowego na hydrolizę siarczanu(VI) tytanu

Proces hydrolizy prowadzono w następujący sposób. Do wkraplacza wprowadzano odpowiednią objętość zateżonego roztworu siarczanu(VI) tytanu ($500 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ i $210 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$) i ogrzewano go do temperatury 96°C . Do hydrolizera natomiast wprowadzano odpowiednią objętość wody, w zależności od tego jakie stężenie początkowe TiOSO_4 w hydrolizowanym roztworze chciano uzyskać. Wodę również ogrzewano do temperatury 96°C . Po osiągnięciu przez oba roztwory wymaganej temperatury, rozpoczynano wkraplanie ługu tytanowego do wody tak, aby czas trwania operacji wynosił 20 minut. Jednocześnie podnoszono temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 102°C . Po zakończeniu dozowania, mieszaninę reakcyjną podgrzewano przez 20 minut do tzw. I punktu wrzenia, czyli do ok. $106 - 108^\circ\text{C}$ (tzw. faza DROP). Roztwór utrzymywano w tej temperaturze przez cały czas trwania procesu, który wynosił 3 – 5 h.

We wszystkich seriach doświadczeń, z tego etapu badań, w trakcie zachodzącego procesu hydrolizy, po określonych czasach pobierano do analizy próbkę mieszaniny reakcyjnej (zawiesina TiOSO_4 w H_2SO_4). Próbki te pobierano w tzw. czasie 0 min. (początek wrzenia mieszaniny reakcyjnej) i kolejno po upływie 10 min., 20 min., 30 min., 50 min., 90 min., 120 min., 160 min., 210 min. oraz 300 min. – gdy hydrolizę prowadzono 5 h lub po 0 min., 10 min., 30 min., 50 min., 90 min., 150 min. oraz 180 min. – hydroliza prowadzona 3 h. Następnie fazę stałą od cieklej oddzielano na wirówce. Czas wirowania wynosił 10 minut,

przy szybkości obrotów 15000 obr./min. W fazie ciekłej określano zawartość tytanu(IV), który związany był z niezhydrolyzowanym siarczanem(VI) tytanu. W odniesieniu do fazy stałej określano średnią wielkość krystalitów ditlenku tytanu oraz średnią wielkość cząstek TiO_2 . Po zakończeniu procesu (3 h lub 5 h) w oddzielonej fazie ciekłej, zwanej pohydrolytycznym kwasem siarkowym(VI), oznaczano oprócz zawartości TiO_2 , całkowitą zawartość siarczanów(VI) i wolnego kwasu siarkowego(VI).

W tym etapie badań początkowe stężenie $TiOSO_4$ w roztworze do hydrolyzy wynosiło: 300 g/dm^3 , 340 g/dm^3 , 380 g/dm^3 i 420 g/dm^3 , a wolnego kwasu siarkowego(VI) było odpowiednio równe: 144 g/dm^3 , 163 g/dm^3 , 182 g/dm^3 i 202 g/dm^3 (Tabela 8, seria I).

Tabela 8. Zestawienie początkowych i końcowych zawartości $TiOSO_4$ i wolnego H_2SO_4 w hydrolyzowanym roztworze w poszczególnych doświadczeniach

Nr serii doświadczeń	Nr doświadczenia	Początkowe stężenie [g/dm^3]		Końcowe stężenie [g/dm^3]		Stopień hydrolyzy [%]
		$TiOSO_4$	wolny H_2SO_4	$TiOSO_4$	wolny H_2SO_4	
I	1	300	144	4	320	98
	2	340	163	12	339	96
	3	380	182	12	415	97
	4	420	202	24	474	94
II	1	300	216	24	380	92
	2	340	216	26	392	92
	3	380	216	46	402	87
	4	420	216	76	439	81
III	1	340	136	12	337	96
	2	340	188	18	384	94
	3	340	238	64	407	81
	4	340	261	174	363	49

9.2. Badania wpływu stężenia $TiOSO_4$ lub H_2SO_4 w roztworze na stopień hydrolyzy siarczanu(VI) tytanu

W doświadczeniach, których celem było zbadanie wpływu stężenia siarczanu(VI) tytanu lub wolnego kwasu siarkowego(VI) na hydrolyzę $TiOSO_4$ tytanu do wkraplacza wprowadzono odpowiednią objętość zatężonego roztworu siarczanu(VI) tytanu oraz dodatkowo, tam gdzie to było konieczne H_2SO_4 , w celu podwyższenia jego zawartości w hydrolyzowanym roztworze. Zmieniało początkowe stężenie tylko $TiOSO_4$ (z 300 g/dm^3 do

420 g/dm³), utrzymując stałe stężenie H₂SO₄ – 216 g/dm³ lub tylko wolnego H₂SO₄ (z 136 g/dm³ do 261 g/dm³), przy stałym stężeniu TiOSO₄ – 340 g/dm³ (Tabela 8, seria II i III).

9.3. Badania wpływu zawartości w roztworze wybranych zanieczyszczeń na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

Badaniom wpływu zawartości pewnych zanieczyszczeń na przebieg procesu hydrolizy TiOSO₄ w roztworze wodnym odpowiadała kolejna seria doświadczeń. W tych eksperymentach, do wkraplacza wprowadzono odpowiednią objętość zatężonego roztworu siarczanu(VI) tytanu (500 g TiOSO₄/dm³, 210 g H₂SO₄/dm³) oraz dodatkowo (w zależności od eksperymentu) zanieczyszczenia takie jak: Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ lub Al³⁺.

Zawartość domieszek (M) w roztworze zmieniano w zakresie: 1,5% wag. – 5% wag. Fe²⁺; 0,03% wag. – 1,5% wag. Fe³⁺; 0,08% wag. – 2,6% wag. Mg²⁺ lub 0,07% wag. – 0,3% wag. Al³⁺. Badane składniki wprowadzano do ługu tytanowego w postaci siarczanów: FeSO₄·7H₂O, Fe₂(SO₄)₃·9H₂O, MgSO₄·7H₂O oraz Al₂(SO₄)₃·18H₂O. W każdym z przeprowadzonych doświadczeń początkowa zawartość TiOSO₄ oraz wolnego H₂SO₄ w roztworze była stała i wynosiła odpowiednio średnio 380 g TiOSO₄/dm³ i 175 g H₂SO₄/dm³. W tabeli 9 podano dla poszczególnych serii doświadczeń początkowe zawartości siarczanu(VI) tytanu i wolnego kwasu siarkowego(VI) oraz badanych zanieczyszczeń w hydrolizowanym roztworze.

Tabela 9. Zestawienie początkowych i końcowych zawartości w roztworze: TiOSO_4 , wolnego H_2SO_4 i zanieczyszczeń z poszczególnych doświadczeń

Nr doświadczenia	Rodzaj dodatku	Początkowe stężenie [% wag.]		Końcowe stężenie [% wag.]		
	M	TiOSO_4	wolny H_2SO_4	M	TiOSO_4	wolny H_2SO_4
1	Fe^{2+}	23,63	8	1,5	1,04	24,91
2				3,78	0,82	24,89
3				4	0,81	24,84
4				5	0,82	24,67
5	Fe^{3+}	23,23	8,7	0,03	1,08	25,23
6				0,3	1,50	24,5
7				0,5	1,82	24,1
8				1	2,32	23,8
9				1,5	3,08	23
10	Mg^{2+}	23,03	8,7	0,08	0,84	25,86
11				0,9	0,76	25,12
12				1,5	0,72	25,32
13				2	0,78	25,46
14				2,6	0,66	24,89
15	Al^{3+}	23,43	8,4	0,07	1,14	24,96
16				0,3	1,28	25,88

9.4. Badania wpływu zarodków ditlenku tytanu na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

W kolejnej serii doświadczeń badano wpływ dodatku zarodków uwodnionego TiO_2 na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu. W większości eksperymentów zarodki dodawane były do ługu tytanowego znajdującego się w wkraplaczu i wraz z nim dozowane do reaktora z gorącą wodą. Mieszaninę ługu tytanowego z zarodkami we wkraplaczu oraz wodę w hydrolizerze ogrzewano do temperatury 96°C . Po jej osiągnięciu do reaktora wkraplano ług tytanowy z zarodkami do wody, podnosząc jednocześnie z dozowaniem temperaturę wewnątrz reaktora tak, aby po zakończeniu tej operacji osiągnęła ona wartość 102°C . Następnie całą mieszaninę podgrzewano przez 20 minut do I punktu wrzenia i dalej postępowano jak w sposobie opisanym w punkcie 9.1.

Przeprowadzono także kilka eksperymentów, w których zarodki wprowadzone zostały do wody znajdującej się w reaktorze. W tym przypadku, do intensywnie mieszanej, zdyspergowanej zawiesiny zarodków $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w wodzie, ogrzanej do temperatury 96°C , dozowano ług tytanowy z wkraplacza, zachowując podany wyżej tok postępowania.

We wszystkich doświadczeniach początkowe stężenie TiOSO_4 w hydrolizowanym roztworze wynosiło 380 g/dm^3 , a wolnego kwasu siarkowego(VI) 175 g/dm^3 .

9.5. Badania kinetyczne procesu hydrolizy kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu

W badaniach kinetycznych konieczne było określenie zawartości tworzącego się w I etapie hydrolizy koloidalnego ditlenku tytanu. Po określonym czasie trwania procesu hydrolizy pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej, z której oddzielono fazę stałą na wirówce (5000 obr./min. , czas odwirowania 20 min.). W otrzymanej fazie ciekłej oznaczano zawartość ditlenku tytanu, który był sumą TiO_2 występującego w roztworze w formie nie zhydrolizowanego TiOSO_4 oraz ditlenku tytanu koloidalnego. Następnie oddzieloną na wirówce fazę ciekłą traktowano stężonym kwasem solnym, przy stosunku faz $1 : 1$ i strącono (peptyzacja) koloidalny TiO_2 . Ponownie oddzielano fazę stałą od ciekłej na wirówce (5000 obr./min. , czas odwirowania 20 min.). W tak otrzymanej fazie ciekłej określano zawartość ditlenku tytanu, który tu występował już tylko w postaci nie przereagowanego TiOSO_4 . Na podstawie uzyskanych wyników obliczano zawartość poszczególnych form ditlenku tytanu, tzn. TiO_2 strąconego w fazie stałej, TiO_2 koloidalnego i TiO_2 w roztworze.

Aktualne stężenie substratu A (faza ciekła TiO_2 jako TiOSO_4), produktu przejściowego B (TiO_2 w fazie koloidalnej) oraz produktu końcowego C (TiO_2 w fazie stałej), przy założeniu, że proces przebiegał według schematu reakcji następującej, obliczono z równań:

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1\tau} \quad (39)$$

$$c_B = c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \quad (40)$$

$$c_C = c_A^0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2\tau} \right) \quad (41)$$

gdzie:

c_A – aktualne stężenie TiOSO_4 (g/dm^3)

c_B – aktualne stężenie koloidalnego TiO_2 (g/dm^3)

c_C – aktualne stężenie wytrąconego TiO_2 (g/dm^3)

k_1, k_2 – stałe szybkości reakcji

τ – czas (min.)

9.6. Badania hydrolizy metodą ciągłą

Wykonano serię doświadczeń, w których zastosowano ciągłą metodę dozowania substratów do hydrolizera jak i odbioru produktu reakcji tzn. zawiesiny $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w kwasie siarkowym(VI). Hydrolizę prowadzono w pojedynczym reaktorze lub dwóch połączonych szeregowo. W tym drugim przypadku proces hydrolizy rozdzielono na dwa etapy. W pierwszym reaktorze miał przebiegać tylko etap związany z powstawaniem koloidalnego ditlenku tytanu, a dopiero w drugim faza wytrącania hydratu ditlenku tytanu. Świeże reagenty dozowano do pierwszego hydrolizera, natomiast z drugiego odbierano zawiesinę hydratu ditlenku tytanu w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI).

Wykonano doświadczenia, w których temperatura substratów dozowanych w sposób ciągły wynosiła 20°C lub 96°C . Proces prowadzono przez okres co najmniej trzech, pełnych cykli wymiany objętości mieszaniny w reaktorze. We wszystkich seriach doświadczeń przez czas trwania procesu, w określonych odstępach, pobierano próbkę zawiesiny $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI). Następnie fazę stałą od ciekłej oddzielano na wirówce (10 min., 15000 obr./min). Otrzymane fazy ciekłe analizowano na zawartość tytanu(IV). W fazie stałej określano średnią wielkość kryształitów oraz średnią wielkość cząstek ditlenku tytanu. Po zakończeniu procesu w oddzielonej fazie ciekłej (pohydrolityczny kwas siarkowy(VI)) oznaczano nie tylko zawartość Ti(IV), ale także wolnego H_2SO_4 .

9.6.1 Hydroliza metodą ciągłą w pojedynczym hydrolizerze

W przypadku prowadzenia procesu hydrolizy metodą ciągłą w jednym reaktorze dozowanie substratów i odbiór produktu reakcji w sposób ciągły możliwy był dopiero po wstępnym przygotowaniu startowej mieszaniny reakcyjnej. Uzyskano ją w procesie hydrolizy prowadzonej metodą periodyczną, której opis zamieszczono w punkcie 9.1., jednak dla podkreślenia zastosowanego sposobu postępowania przytoczono go ponownie poniżej.

Do wkraplacza wprowadzono odpowiednią objętość zatężonego roztworu siarczanu(VI) tytanu, natomiast do reaktora określoną objętość wody (lub w jednym z doświadczeń był to rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodu 0,3 n) dla uzyskania wymaganego, początkowego stężenia TiOSO_4 w roztworze. Zawartość reaktora i wkraplacza ogrzewano do temperatury 96°C . Po osiągnięciu wymaganej temperatury rozpoczynano wkraplanie ługu tytanowego do wody tak, aby czas trwania tej operacji wynosił 20 min., jednocześnie podnosząc temperaturę mieszaniny w reaktorze do 102°C . Po zakończeniu dozowania, mieszaninę reakcyjną podgrzewano przez 20 min. do tzw. I punktu wrzenia, czyli do ok. 108°C . Roztwór utrzymywano w tej temperaturze przez 90 min. Ten początkowy etap

procesu, prowadzony metodą periodyczną, związany był z koniecznością napełnienia reaktora mieszaniną reakcyjną o wysokim stopniu przereagowania siarczanu(VI) tytanu wynoszącym około 94%. Następnie rozpoczynano ciągłe dozowanie reagentów, za pomocą pomp perystaltycznych, zatężonego roztworu ługu tytanowego oraz wody (lub w jednym z doświadczeń rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodu). Strumienie te pobierane były z osobnych zbiorników zaopatrzonych we własny system ogrzewania i mieszania. W przeprowadzonych eksperymentach zastosowano różne prędkości dozowania substratów (16,6 cm³/min., 8,3 cm³/min., 4,15 cm³/min. i 2,8 cm³/min) tak, aby czas przebywania mieszaniny w reaktorze wynosił odpowiednio 30 min., 60 min., 120 min. i 180 min. Szybkości dozowania zatężonego ługu tytanowego i wody oraz odbioru zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI) z reaktora dobierano tak, aby początkowe stężenie ditlenku tytanu w roztworze było utrzymane na stałym poziomie i wynosiło 200 g TiOSO₄/dm³, 236 g TiOSO₄/dm³, 300 g TiOSO₄/dm³ lub 380 g TiOSO₄/dm³. Przeprowadzono także eksperymenty, w których do kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu wprowadzano odpowiednią objętość roztworu wodorotlenku sodu 0,3 n (wraz z dozowanymi metodą ciągłą substratami) w celu zobojętnienia ok. 8% tworzącego się w wyniku reakcji wolnego kwasu siarkowego(VI).

9.6.2. Hydroliza metodą ciągłą w dwóch hydrolizerach

W przypadku prowadzenia procesu hydrolizy metodą ciągłą w dwóch reaktorach, połączonych szeregowo również konieczne było ich wstępne napełnienie startową mieszaniną reakcyjną. Początkowy sposób postępowania do uzyskania mieszaniny reakcyjnej o temperaturze 102°C był taki sam jak opisano w punkcie 9.6.1., przy czym hydrolizę w drugim reaktorze rozpoczęto 20 min. wcześniej niż w pierwszym. Po zakończeniu dozowania reagentów do I hydrolizera mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 102°C jeszcze przez 10 min. lub 20 min., po czym rozpoczynano ciągłe dozowanie świeżych substratów z prędkością 8,3 cm³/min. lub 16,6 cm³/min. oraz ciągłe odbieranie pośredniej mieszaniny reakcyjnej i dozowanie jej do drugiego reaktora. W drugim hydrolizerze także utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temp. 102°C przez 10 min. lub 20 min. Następnie podnoszono temperaturę wewnątrz reaktora tak, aby przez kolejne 20 min. wzrosła ona do tzw. I punktu wrzenia (ok. 108°C). po czym rozpoczynano ciągłe dozowanie reagentów z I reaktora i odbiór produktu z prędkością 4,15 cm³/min. lub 8,3 cm³/min. tak, aby czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w II reaktorze był dwa razy dłuższy niż w hydrolizerze pierwszym. Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w I reaktorze wynosił 30 min. lub 60

min. Szybkość dozowania zateżonego ługu tytanowego i wody do reaktora I oraz odbioru zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI) z reaktora II dobierano tak, aby początkowe stężenie ditlenku tytanu w roztworze wynosiło $236 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$.

9.7. Wpływ początkowego stężenia TiOSO_4 w hydrolizowanym roztworze na właściwości fizykochemiczne uwodnionego TiO_2 i temperaturę przemiany anataz – rutil

Zbadano wpływ początkowego stężenia TiOSO_4 w kwaśnym roztworze ługu tytanowego na właściwości uwodnionego ditlenku tytanu i temperaturę przemiany anataz – rutil. Sposób postępowania w celu otrzymania $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ był identyczny jak opisany w punkcie 9.1. Warunki procesu dobierano tak, aby początkowe stężenie TiOSO_4 w roztworze do hydrolizy wynosiło $200 - 380 \text{ g}/\text{dm}^3$. Po zakończeniu reakcji, tzn. po 180 min. oddzielano na wirówce fazę stałą od ciekłej (15000 obr/min., 10 min.). Otrzymany $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dwukrotnie dyspergowano w wodzie destylowanej w celu odmycia zaokludowanego pohydrolitycznego kwasu siarkowego(VI). Stosunek wagowy wody do fazy stałej wynosił 2 : 1. Fazy ponownie rozdzielono na wirówce, (15000 obr/min., 10 min.). W przemylej fazie stałej oznaczono zawartość Ti(IV). Do pasty uwodnionego ditlenku tytanu dodawano zarodki rutilu w ilości 3,5% wag. w stosunku do TiO_2 . Zarodki te pochodziły z instalacji przemysłowej otrzymywania bieli tytanowej w Z.Ch. „Police” SA. Stosuje się je jako dodatki do kalcynacji, ponieważ przyspieszają one przemianę anatazu w rutil [35, 39, 46, 64, 65]. Otrzymaną pastę $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ poddawano kalcynacji stopniowo podwyższając temperaturę procesu do $700 - 925^\circ\text{C}$. Szybkość przyrostu temperatury do wymaganego punktu zmieniano w zakresie $11,6 - 15,4^\circ\text{C}/\text{min}$. Czas kalcynacji wynosił 3 h. W produktach kalcynacji określano stopień przemiany anataz–rutil. Średnią wielkość krystalitów i cząstek TiO_2 oznaczano zarówno w uwodnionym TiO_2 jak i kalcynowanym.

Omówienie i dyskusja wyników

10.1. Wpływ początkowego stężenia TiOSO_4 i H_2SO_4 w kwaśnym roztworze ługu tytanowego na przebieg procesu hydrolizy

W warunkach przemysłowych, w celu przeprowadzenia hydrolizy zateżony kwaśny, wodny roztwór siarczanu(VI) tytanu o zawartości ok. $480 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ i ok. $230 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ rozcieńcza się i ogrzewa do temperatury wrzenia. W związku z tym w I serii

eksperymentów zbadano wpływ rozcieńczenia roztworu na stopień przereagowania siarczanu(VI) tytanu do uwodnionego ditlenku tytanu. Rozcieńczając roztwór ługu tytanowego zmieniano równocześnie początkowe stężenie TiOSO_4 , H_2SO_4 oraz innych związków zawartych w roztworze. Zatężony roztwór siarczanu(VI) tytanu rozcieńczano tak, aby początkowe stężenie TiOSO_4 wynosiło 300 g/dm^3 , 340 g/dm^3 , 380 g/dm^3 i 420 g/dm^3 (Tabela 8, seria I). Równocześnie stężenie H_2SO_4 odpowiednio wzrastało i wynosiło $144 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, $163 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, $182 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ i $201 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$.

Na podstawie przeprowadzonej serii doświadczeń jednoznacznie stwierdzono, że początkowe stężenie TiO_2 i H_2SO_4 wpływało na stopień przereagowania siarczanu(VI) tytanu, głównie w początkowym etapie procesu hydrolizy. Im niższe było stężenie siarczanu(VI) tytanu i wolnego kwasu siarkowego(VI), tym wyższy osiągnano stopień przemiany (Rys. 6). Porównując początkowy przebieg zmian stopnia hydrolizy od czasu (od momentu rozpoczęcia wrzenia roztworu – 0 min. do ok. 60 min) widać wyraźnie, że wpływ ten był bardzo duży. W reakcji, w której początkowe stężenie TiOSO_4 wynosiło 300 g/dm^3 stopień hydrolizy w momencie wrzenia roztworu wynosił 93%. Przy stężeniu $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ (również w punkcie wrzenia) był on nieco niższy – 76%. Rozcieńczenie roztworu do stężenia $380 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ spowodowało dalsze obniżenie stopnia przemiany w początkowym etapie reakcji i wynosił on już tylko 37%. Najniższy stopień przereagowania w początkowej fazie procesu, bo tylko 19% – odnotowano w doświadczeniu, w którym stężenie TiOSO_4 w hydrolizowanym roztworze wynosiło 420 g/dm^3 . W doświadczeniu, w którym początkowe stężenie TiOSO_4 było niższe, zachodził szybszy proces koagulacji koloidalnego TiO_2 i tworzenia się agregatów i aglomeratów. Z 1 dm^3 roztworu do fazy stałej przechodziło od 40 g TiO_2 ($420 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$) do 140 g TiO_2 ($300 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$). Stwierdzono, że po dłuższym czasie trwania reakcji, po ok. 120 min., stopień hydrolizy we wszystkich przypadkach był zbliżony i wynosił 92 – 97%. Do końca prowadzenia procesu (5 h) zmieniał się on już w niewielkim stopniu i wahał się w granicach 94 – 98%.

Omówione zależności opisano następującymi równaniem:

$$\alpha = a \cdot \exp(-b/\tau) \quad (42)$$

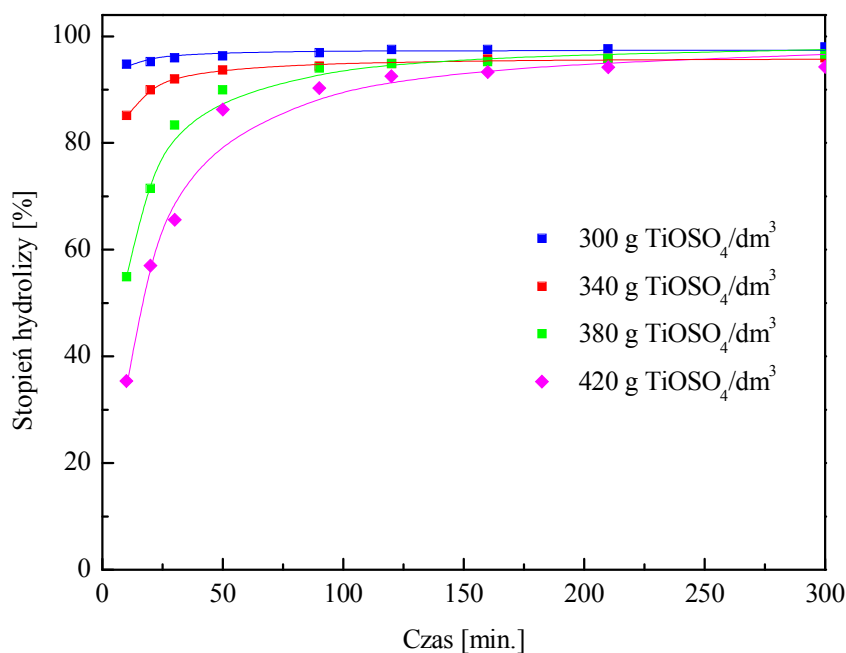
gdzie:

α – stopień przereagowania siarczanu(VI) tytanu [%]

τ – czas [min]

a, b – współczynniki równania.

Uzyskano wysoki stopień dopasowania założonego modelu do danych doświadczalnych. Wyjaśniona wariancja (kwadrat współczynnika korelacji – R^2 , przy poziomie istotności 0,05) wynosiła ok. 98 – 99%. Jedynie dla początkowego stężenia TiOSO_4 300 g/dm^3 była ona niższa – ok. 83%. Współczynniki równania zmieniały się w zakresie: „a”: 96,13 – 100,09; „b”: 0,34 – 10,76.



Rys. 6. Porównanie wpływu czasu reakcji i początkowego stężenia TiO_2 na przebieg hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

Zależność zawartości TiO_2 w fazie stałej od czasu dla różnych początkowych stężeń TiOSO_4 w roztworze opisano następującym równaniem:

$$C_A = C_{A0}[1 - a \cdot \exp(-b \cdot \tau) + c \cdot \exp(-d \cdot \tau)] \quad (43)$$

gdzie:

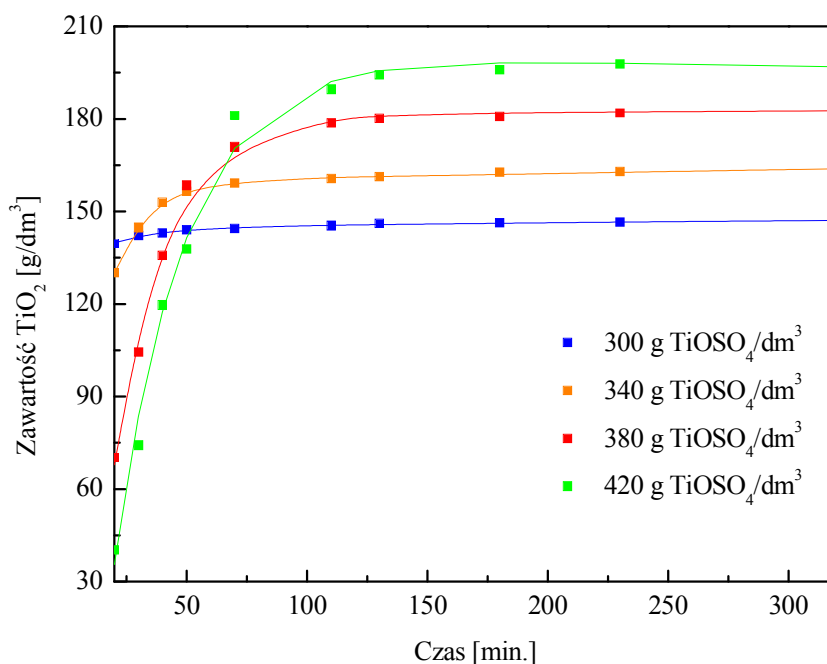
C_A – zawartość TiO_2 w fazie stałej po czasie τ [g/dm^3]

C_{A0} – początkowa zawartość TiOSO_4 jako TiO_2 w fazie ciekłej [g/dm^3]

τ – czas [min]

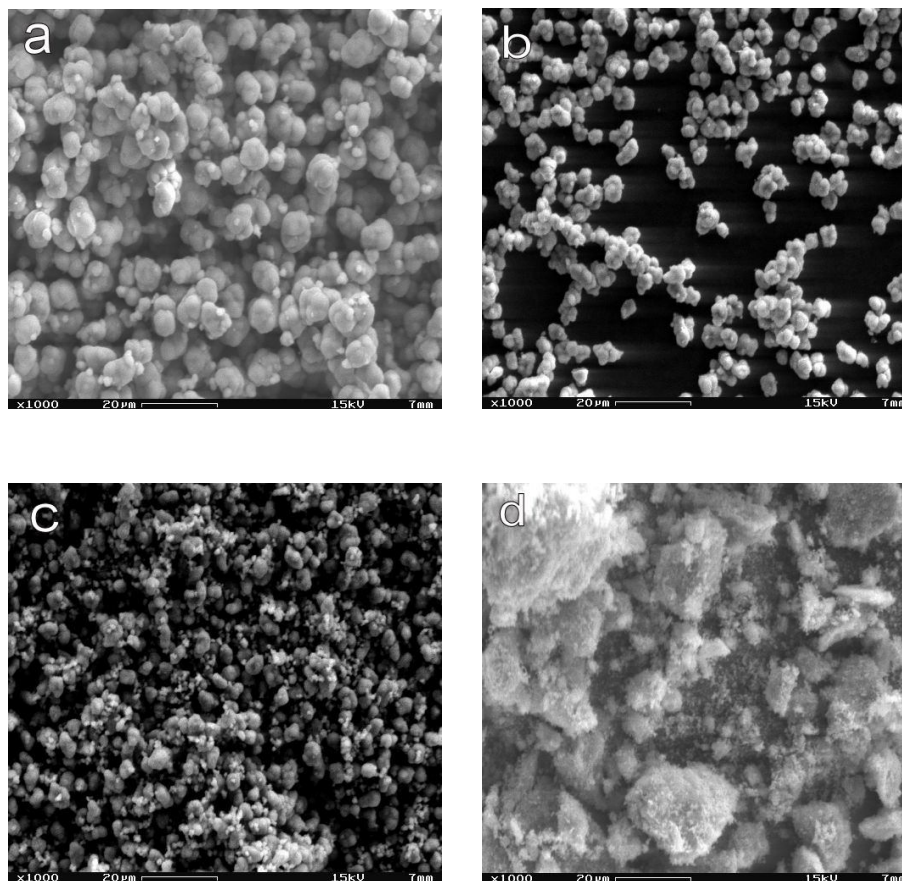
a, b, c, d – współczynniki równania

Uzyskane zależności przedstawiono na Rys. 7. Stopień dopasowania wyników doświadczalnych do zastosowanego równania był wysoki i wynosił od 98,7% do 99,9% (dla poziomu istotności 0,05). Natomiast współczynniki równania zmieniały się w zakresie: „a”: 0,037 – 1,565; „b”: 0,002 – 0,07; „c”: -0,09 – -0,04; „d”: -0,001 – 0,05.



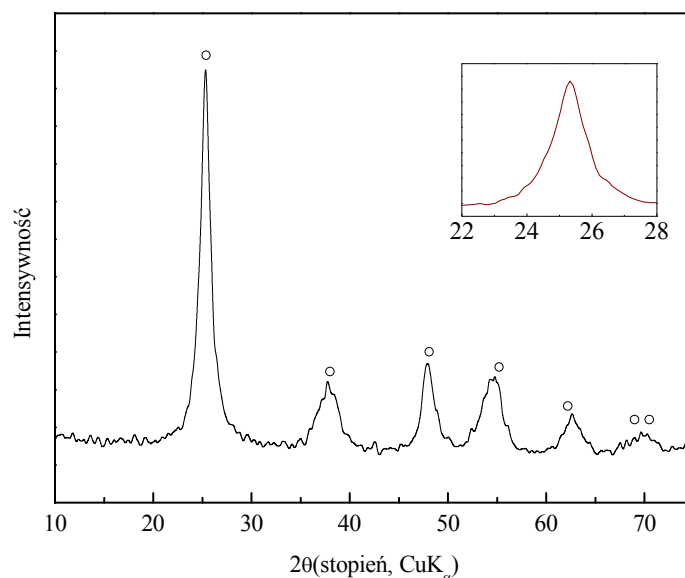
Rys. 7. Wpływ czasu i początkowej zawartości TiOSO_4 jako TiO_2 w roztworze na zawartość TiO_2 w fazie stałej

Stwierdzono (Rys. 8), że początkowe stężenie TiO_2 w hydrolizowanym roztworze wpłynęło na wielkość oraz kształt cząstek uwodnionego ditlenku tytanu, a nawet na rozmiar i formy aglomeratów jakie one tworzyły. Im wyższa była zawartość TiO_2 w roztworze, tym ziarna fazy stałej były mniejsze. W procesie, w którym początkowe stężenie TiOSO_4 wynosiło 300 g/dm^3 średnia wielkość cząstek oscylowała w granicach $3 \mu\text{m}$ (Rys. 8a), natomiast przy stężeniu $420 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$ wynosiła tylko $0,6 \mu\text{m}$ (Rys. 8d). Również zmieniał się kształt cząstek, z kulistego ($300 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$) na nieforemny, o nieregularnych krawędziach ($420 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$). Natomiast średnia wielkość krystalitów uwodnionego ditlenku tytanu wynosiła $9 - 15 \text{ nm}$ i nie zależała od początkowej zawartości TiOSO_4 w mieszaninie reakcyjnej. Na Rys. 9 przedstawiono przykładowy dyfraktogram uwodnionego ditlenku tytanu z procesu hydrolizy.



Rys. 8. Wpływ początkowej zawartości TiOSO_4 w roztworze na kształt i wielkość ziarn uwodnionego ditlenku tytanu (zdjęcia SEM, powiększenie $\times 1000$): a – $300 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, b – $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, c – $380 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, d – $420 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$

Stwierdzono, że im wyższe było stężenie TiOSO_4 w roztworze do hydrolizy, tym oczywiście wyższe było stężenie wolnego H_2SO_4 oraz siarczanów(VI) w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI). Zawartość kwasu siarkowego(VI) zmieniała się od ok. 24% wag. H_2SO_4 ($300 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$) do ok. 33% wag. H_2SO_4 ($420 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$). Analogicznie zmieniała się zawartość jonów siarczanowych od ok. 28% wag. do ok. 37% wag.



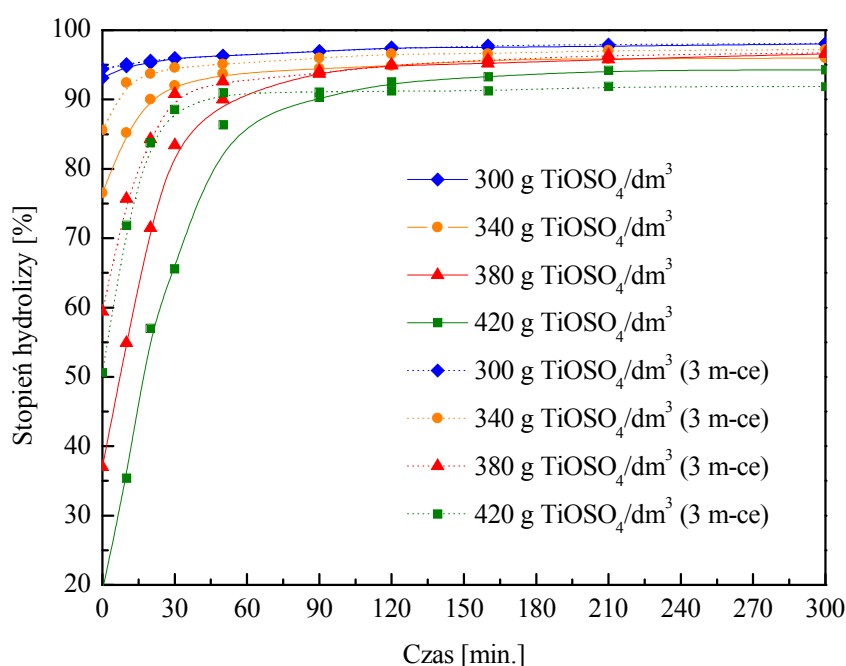
Rys. 9. Dyfraktogram produktu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu: TiO₂ – anataz (O)

W tym etapie badań przeprowadzono również eksperymenty, w których sprawdzono wpływ czasu przechowywania ługu tytanowego na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu. Prowadzono badania na roztworach, z których w czasie przechowywania (trzy miesiące) wytrącił się FeSO₄·7H₂O oraz na tych samych roztworach, które ogrzewano (temperatura 30 – 40°C) w celu ponownego rozpuszczenia kryształów wytrąconej soli. W ten sposób starano się wyeliminować wpływ zawartości żelaza(II) i innych zanieczyszczeń znajdujących się w roztworze na przebieg hydrolizy TiOSO₄.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że realizując proces hydrolizy w tych samych warunkach, ale na ługu przechowywanym trzy miesiące, uzyskuje się (w początkowym etapie procesu) wyższy stopień przemiany, aniżeli na ługu „świeżym” (Rys. 10). Jak widać z przebiegu krzywych na tym rysunku, stopnie hydrolizy w momencie wrzenia mieszaniny reakcyjnej dla ługu tytanowego świeżego i magazynowanego (zawartość żelaza(II) wynosiła 3,76% wag. , początkowe stężenie TiOSO₄ – 420 g/dm³) różniły się o ok. 30%. W pierwszym przypadku stopień ten wynosił 18%, a w drugim aż 50%. Analogicznie, choć nie w tak dużym stopniu, różniły się wyniki doświadczeń otrzymanych przy niższych, początkowych stężeniach TiOSO₄. W przypadku eksperymentu, w którym początkowa zawartość TiOSO₄ wynosiła 300 g/dm³, różnica w stopniu hydrolizy (ług „świeży” i magazynowany) wynosiła zaledwie 2%. Czas przechowywania wyjściowego, zatężonego roztworu siarczanu(VI) tytanu nie wpływał natomiast na końcowy stopień hydrolizy. Był on

jednakowy dla par doświadczeń (tzn. w obrębie tego samego początkowego stężenia TiOSO_4).

Zaobserwowane różnice tłumaczy się utratą stabilności ługu tytanowego, czyli wzrostem jego podatności do hydrolizy, a nawet jej zachodzeniem w sposób niekontrolowany w czasie magazynowania. Oczywiście wówczas proces hydrolizy zachodzi bardzo powoli. Tworzący się jednak, nawet w bardzo małych ilościach w stężonym ługu tytanowym, koloidalny TiO_2 staje się w procesie właściwej hydrolizy czynnikiem indukującym i przyspieszającym proces wytrącania uwodnionego ditlenku tytanu.



Rys. 10. Porównanie wpływu czasu reakcji i początkowego stężenia TiOSO_4 w roztworze na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu dla roztworów świeżych i składowanych trzy miesiące.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że [120]:

- na proces hydrolizy kwaśnego, wodnego roztworu siarczanu(VI) tytanu wpływał stopień rozcieńczenia stężonego ługu tytanowego. Im niższe było stężenie TiOSO_4 i H_2SO_4 w hydrolizowanym roztworze, tym wyższy uzyskiwano stopień przereagowania – przede wszystkim w początkowym okresie trwania procesu,

- im niższe było początkowe stężenie TiOSO_4 i H_2SO_4 w ługu tytanowym, tym ziarna uwodnionego ditlenku tytanu były większe,
- stopień hydrolizy TiOSO_4 zależał od czasu przechowywania stężonego roztworu ługu tytanowego. Im dłużej przechowywany był roztwór siarczanu(VI) tytanu, tym stopień wydzielenia ditlenku tytanu do fazy stałej był wyższy (przy tym samym stężeniu TiOSO_4 i żelaza w ługu tytanowym).

10.2. Wpływ początkowego stężenia TiOSO_4 lub H_2SO_4 na przebieg procesu hydrolizy

Zbadano przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w zależności od stężenia TiOSO_4 , przy stałej zawartości jonów H^+ w roztworze lub wolnego H_2SO_4 przy stałej zawartości TiOSO_4 . Przeprowadzono serię doświadczeń, w której zatężony roztwór ługu tytanowego rozcieńczano tak, aby początkowe stężenie TiOSO_4 wynosiło 300 g/dm^3 , 340 g/dm^3 , 380 g/dm^3 i 420 g/dm^3 . W celu utrzymania stałego stężenia kwasu siarkowego(VI) w całej serii doświadczeń, do hydrolizowanego roztworu dodawano odpowiednią ilość tego kwasu o czystości odczynnikowej. Zawartość wolnego kwasu siarkowego(VI) wynosiła 216 g/dm^3 (Tabela 8, seria II).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że początkowe stężenie TiOSO_4 wpływało na stopień przereagowania siarczanu(VI) tytanu w trakcie trwania całego procesu. Im niższa była zawartość TiOSO_4 w roztworze, tym wyższy osiągnano stopień przemiany. Gdy początkowe stężenie TiOSO_4 w roztworze wynosiło 300 g/dm^3 to końcowy stopień hydrolizy był równy 92%. Przy stężeniu $380 \text{ g TiOSO}_4 / \text{dm}^3$ był on nieco niższy i wynosił 87%. Najniższy stopień przereagowania w końcowej fazie procesu, bo tylko 81% – odnotowano w doświadczeniu, w którym początkowe stężenie TiOSO_4 w hydrolizowanym roztworze wynosiło 420 g/dm^3 . Na Rys. 11 przedstawiono wpływ czasu reakcji i początkowego stężenia TiOSO_4 na zawartość TiOSO_4 w fazie ciekłej (pohydrolityczny kwas siarkowy(VI)). Zależność tą opisano równaniem:

$$C_{\text{TS}} = a \exp(b \cdot \tau) \quad (44)$$

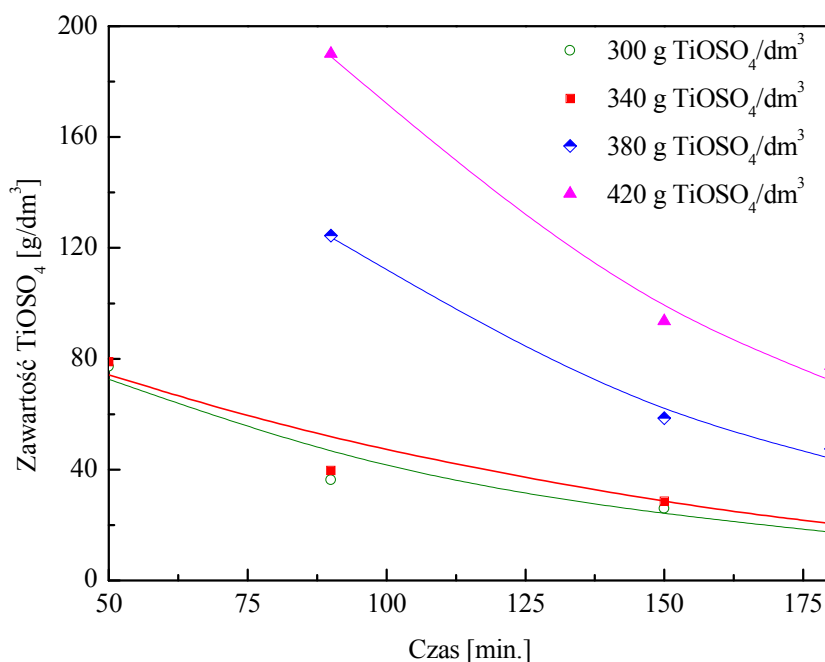
gdzie:

C_{TS} – stężenie TiOSO_4 w fazie ciekłej po czasie τ [g/dm^3]

τ – czas [min.]

a, b – współczynniki występujące w równaniu

Stopień dopasowania założonego równania do danych empirycznych wynosił ok. 90 – 99% przy poziomie istotności 0,05. Wartość współczynnika „b” dla poszczególnych, początkowych zawartości TiOSO_4 była jednakowa i wynosiła -0,01, natomiast współczynnika „a” zmieniała się w zakresie 121 – 495.



Rys. 11. Wpływ początkowego stężenia TiOSO_4 i czasu reakcji na zawartość siarczanu(VI) tytanu w roztworze (początkowe stężenie H_2SO_4 $216 \text{ g}/\text{dm}^3$)

W połowie czasu trwania procesu, tj. po 90 min. zawartość TiOSO_4 w fazie ciekłej zmieniała się od $190 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $36 \text{ g}/\text{dm}^3$ wraz ze spadkiem początkowego stężenia ditlenku tytanu w roztworze odpowiednio od $420 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ do $300 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$. W tych dwóch rozważanych przypadkach stopień hydrolizy wahał się od 55% do 88%. Różnica w stopniu hydrolizy utrzymywała się do końca trwania procesu i wynosiła ok. 10%. Niemal identyczny przebieg procesu hydrolizy zaobserwowano w odniesieniu do doświadczeń, w których początkowe stężenie TiOSO_4 wynosiło $300 \text{ g}/\text{dm}^3$ i $340 \text{ g}/\text{dm}^3$. Wpływ początkowego stężenia siarczanu(VI) tytanu w tym zakresie zmienności był jednak niewielki.

Na Rys. 12 przedstawiono zależność końcowego stopnia przemiany od początkowego stężenia TiOSO_4 w roztworze, która została opisana następującym równaniem:

$$\alpha = a + bC_{0x}^c \quad (45)$$

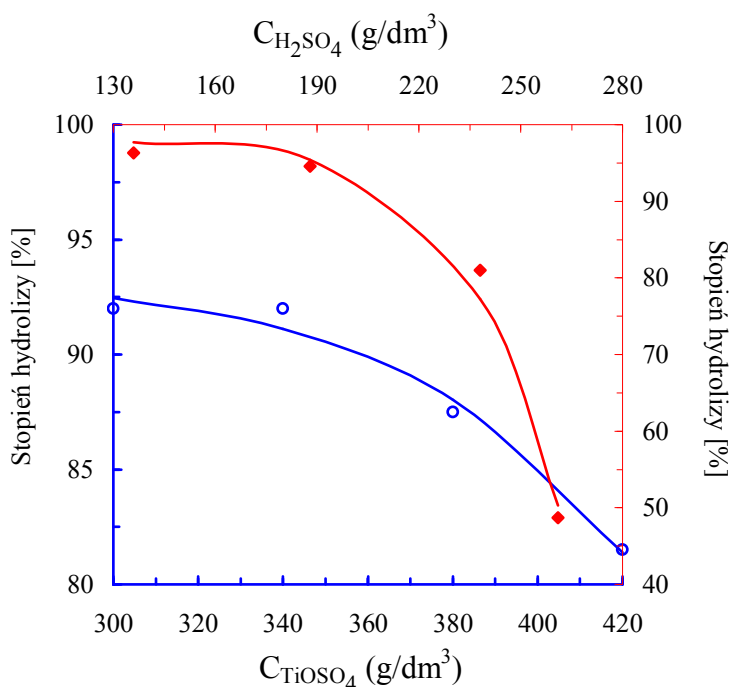
gdzie:

α – stopień hydrolizy po czasie 180 min. [%]

C_{0x} – początkowe stężenie $TiOSO_4$ lub H_2SO_4 w roztworze [g/dm^3]

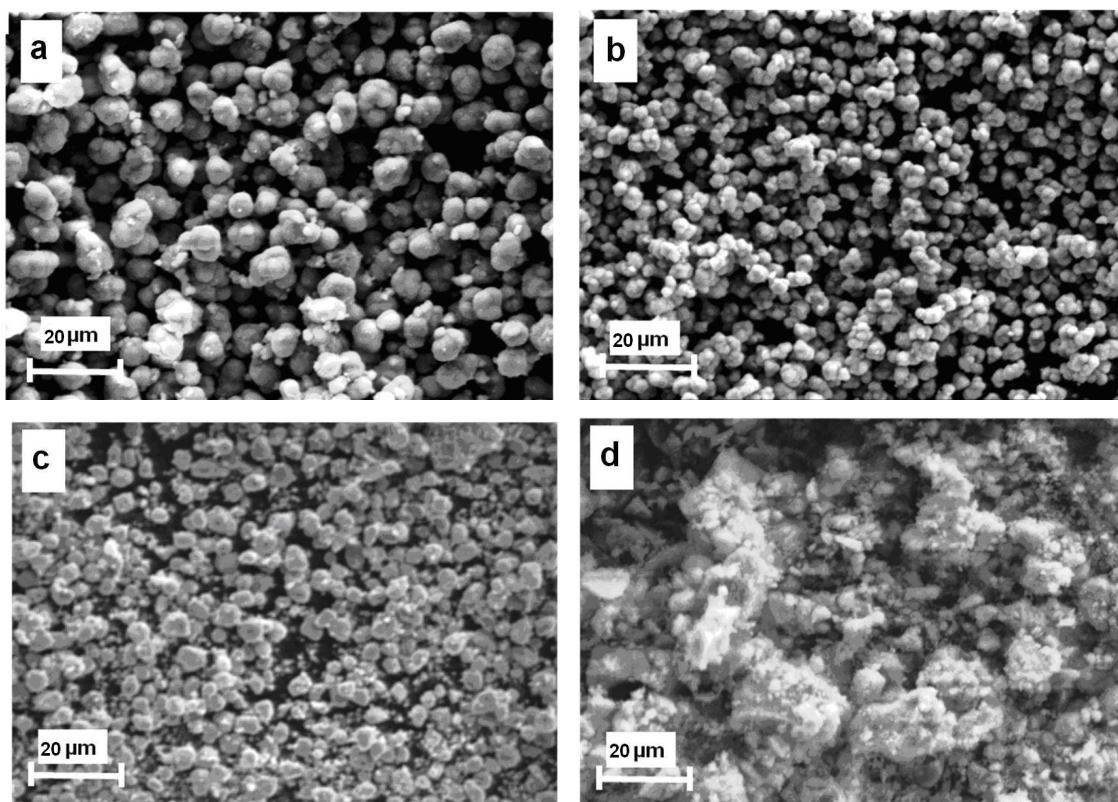
a, b, c – współczynniki występujące w równaniu

Dla zmiennego początkowego stężenia $TiOSO_4$, przy stałym stężeniu H_2SO_4 , równanie to miało postać: $\alpha = 93,2 - 9,21E-19 \cdot C_{TiOSO_4}^{8,22}$ (gdzie $R^2 = 98,3\%$, poziom istotności 0,05).

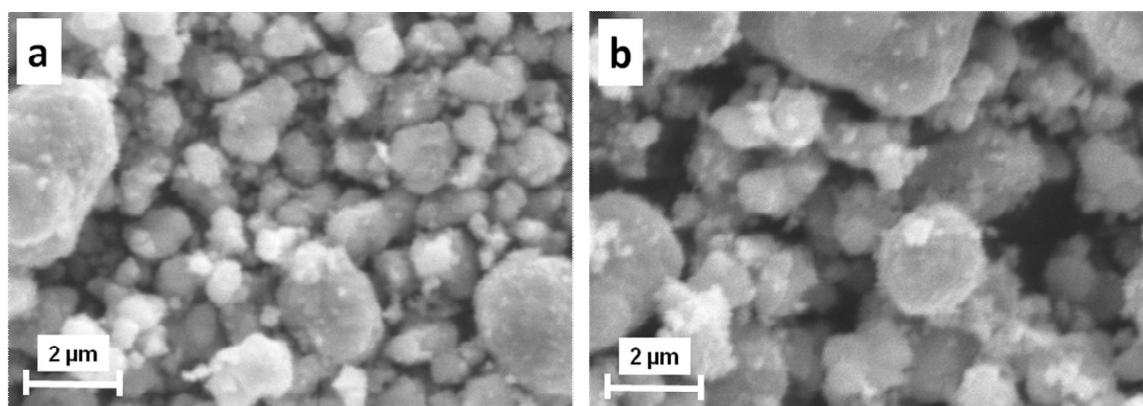


Rys. 12. Wpływ początkowego stężenia $TiOSO_4$ (O) lub wolnego H_2SO_4 (◆) na końcowy stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

Na podstawie zdjęć SEM (Rys. 13) stwierdzono, że początkowe stężenie $TiOSO_4$ w hydrolizowanym roztworze wpływało na wielkość oraz kształt cząstek otrzymywanego uwodnionego ditlenku tytanu. Im wyższa była zawartość siarczanu(VI) tytanu w roztworze, tym cząstki były mniejsze. W procesie, w którym początkowe stężenie $TiOSO_4$ wynosiło $300 g/dm^3$ średnia wielkość cząstek oscylowała w granicach $3 \mu m$ (Rys. 13a), natomiast przy stężeniu $420 g TiOSO_4/dm^3$ wynosiła tylko $0,5 \mu m$ (Rys. 13d). Równocześnie zmieniał się kształt ziarn – z kulistego ($300 g TiOSO_4/dm^3$ – Rys. 13a) na nieforemny, o nieregularnych krawędziach ($420 g TiOSO_4/dm^3$ – Rys. 13d).



Rys. 13. Wpływ początkowej zawartości TiOSO_4 w roztworze na kształt i wielkość ziarn uwodnionego ditlenku tytanu (zdjęcia SEM – powiększenie $\times 1000$): a – $300 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, b – $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, c – $380 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, d – $420 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ (początkowe stężenie wolnego H_2SO_4 – $216 \text{ g}/\text{dm}^3$)



Rys. 14. Wpływ czasu reakcji na kształt i wielkość ziarn uwodnionego ditlenku tytanu (zdjęcia SEM – powiększenie $\times 10000$) otrzymanego z roztworu o początkowej zawartości $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ (początkowe stężenie wolnego H_2SO_4 – $216 \text{ g}/\text{dm}^3$): a) początek, b) koniec hydrolizy

Dokonano także porównania morfologii produktów hydrolizy w obrębie jednego doświadczenia, czyli po różnych czasach reakcji. Stwierdzono, że średnia wielkość ziaren wzrastała wraz ze wzrostem czasu procesu. Zmiana ta była najbardziej widoczna w

doświadczeniu, w którym początkowe stężenie siarczanu(VI) tytanu wynosiło $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$. Wówczas wraz ze wzrostem czasu reakcji od 0 min (doprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury wrzenia – Rys. 14a) do 180 min (Rys. 14b) średnica ziarn zmieniała się od $1 \mu\text{m}$ do $2 \mu\text{m}$.

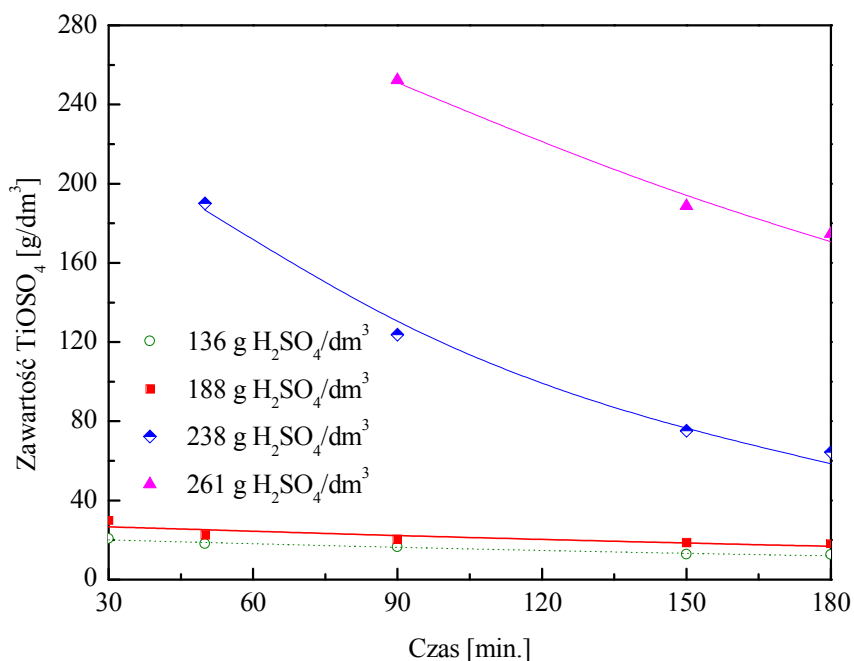
Analizując dyfraktogramy produktów stwierdzono, że średnia wielkość kryształitów $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wahała się od 11 nm do 15 nm i nie zależała od początkowej zawartości TiOSO_4 w mieszaninie reakcyjnej.

W drugiej serii eksperymentów, tej części pracy, zbadano wpływ stężenia wolnego H_2SO_4 na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu przy stałym stężeniu TiOSO_4 , które wynosiło $340 \text{ g}/\text{dm}^3$. Stężenie wolnego H_2SO_4 zmieniano poprzez dodatek odpowiedniej ilości kwasu siarkowego(VI) do środowiska reakcji. Otrzymano w ten sposób roztwory o początkowej zawartości H_2SO_4 równej $136 \text{ g}/\text{dm}^3$, $188 \text{ g}/\text{dm}^3$, $238 \text{ g}/\text{dm}^3$ i $261 \text{ g}/\text{dm}^3$ (Tabela 8, seria III).

Stwierdzono, że stężenie wolnego kwasu siarkowego(VI) wpływało bardzo wyraźnie na stopień przereagowania siarczanu(VI) tytanu. Im niższa była zawartość H_2SO_4 , tym wyższy osiągnano stopień przemiany i to w trakcie trwania całego procesu. Wpływ czasu reakcji i początkowego stężenia wolnego kwasu siarkowego(VI) na zawartość TiOSO_4 w fazie ciekłej po hydrolizie przedstawiono na Rys. 15. Zależność tą opisano tym samym równaniem, które przedstawiono przy omawianiu wyników z poprzedniej serii badań (Równanie 44).

Stopień dopasowania założonego równania do danych empirycznych wynosił ok. 97 – 99%, przy poziomie istotności 0,05. Jedynie dla początkowej zawartości H_2SO_4 równej $188 \text{ g}/\text{dm}^3$ kwadrat współczynnika korelacji był równy 75%. Wartość współczynnika „a” dla poszczególnych początkowych zawartości H_2SO_4 zmieniała się w zakresie 22 – 369, natomiast współczynnika „b” w zakresie -0,003 – -0,009.

Pod koniec trwania doświadczeń (180 min.), zawartość TiOSO_4 w fazie ciekłej zmieniała się od $12 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $174 \text{ g}/\text{dm}^3$ wraz ze wzrostem stężenia wolnego kwasu siarkowego(VI) od $136 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ do $261 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$. Różnica w stopniach przemiany była bardzo duża i wynosiła, między doświadczeniami o skrajnie różnej początkowej zawartości wolnego kwasu siarkowego(VI), aż 48% ($136 \text{ g}/\text{dm}^3$ i $261 \text{ g}/\text{dm}^3$) (Rys. 15). Dla doświadczeń, w których początkowa zawartość wolnego H_2SO_4 wynosiła $136 \text{ g}/\text{dm}^3$ i $188 \text{ g}/\text{dm}^3$ przebieg procesu hydrolizy był niemalże jednakowy. Różnica w stopniu przemiany przez cały czas trwania reakcji wynosiła ok. 15%.



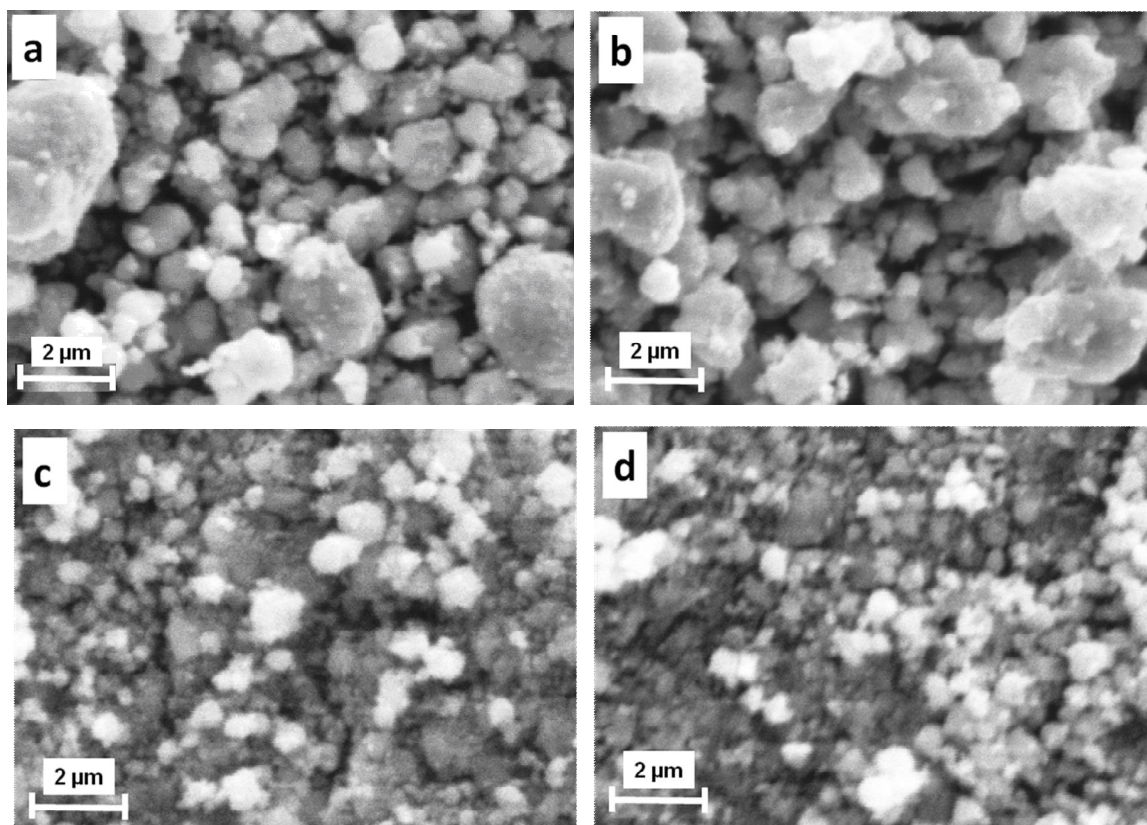
Rys. 15. Wpływ początkowego stężenia kwasu siarkowego(VI) i czasu hydrolizy na zawartość TiOSO_4 w roztworze (początkowe stężenie TiOSO_4 340 g/dm^3)

Zależność końcowego stopnia przemiany (180 min. reakcji) od początkowego stężenia H_2SO_4 w roztworze (przy stałym stężeniu TiOSO_4) opisano równaniem 45 i przedstawiono na Rys. 12. Miało ono postać: $\alpha = 97,8 - 4,98\text{E-}21 \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{9,09}$ (gdzie $R^2 = 98,7\%$, poziom istotności 0,05).

Na Rys. 12 dokonano porównania zależności końcowego stopnia przereagowania (po 180 min) od początkowego stężenia TiOSO_4 oraz od wolnego kwasu siarkowego(VI) w hydrolizowanym roztworze. Stwierdzono, że końcowy stopień przemiany zależał w większym stopniu od początkowej zawartości H_2SO_4 niż od stężenia TiOSO_4 . Stopień hydrolizy w doświadczeniach o zmiennej zawartości kwasu siarkowego(VI) wahał się od 48% ($261 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$) do 96% ($136 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$), podczas gdy w eksperymentach ze zmienną zawartością siarczanu(VI) tytanu oscylował w granicach od 81% ($320 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$) do 92% ($300 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$).

Stwierdzono, że początkowe stężenie wolnego H_2SO_4 wpływało w pewnym stopniu na wielkość cząstek powstającego uwodnionego ditlenku tytanu (Rys. 16). Ziarna produktów hydrolizy były tym mniejsze, im wyższa była początkowa zawartość wolnego kwasu siarkowego(VI). W doświadczeniach, w których początkowe stężenie H_2SO_4 wynosiło 136

g/dm^3 i 188 g/dm^3 średnia wielkość cząstek oscylowała w granicach $1 \mu\text{m}$ (Rys. 16a i 16b), natomiast przy wyższym stężeniu kwasu 238 g/dm^3 i 261 g/dm^3 wynosiła tylko $0,5 \mu\text{m}$ (Rys. 16c i 16d). Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzono, że początkowe stężenie wolnego kwasu siarkowego(VI) w roztworze do hydrolizy nie wpływało na kształt ziaren $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. We wszystkich otrzymanych próbach cząstki uwodnionego ditlenku tytanu były raczej nieforemne oraz miały gładkie ściany i krawędzie.



Rys. 16. Wpływ początkowej zawartości wolnego H_2SO_4 w roztworze na kształt i wielkość ziarn uwodnionego ditlenku tytanu (zdjęcia SEM – powiększenie $\times 10000$): 136 g/dm^3 , 188 g/dm^3 , 238 g/dm^3 i 261 g/dm^3 (początkowe stężenie TiOSO_4 – 340 g/dm^3)

Średnia wielkość krystalitów uwodnionego TiO_2 , wahała się od 9 nm do 19 nm . Nie stwierdzono jednoznacznego wpływu początkowej zawartości wolnego H_2SO_4 na zmianę średniej wielkości krystalitów otrzymanego produktu.

W zależności od doświadczenia otrzymano pohydrolityczny kwas siarkowy(VI) zawierający $4 - 174 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$ i $320 - 474 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ (Tabela 8).

W niektórych doświadczeniach napotkano na trudności w operacji oddzielania uwodnionego ditlenku tytanu na wirówce (przy założonej szybkości obrotów i czasie

wirowania) i uzyskaniu klarownego roztworu kwasu siarkowego(VI). Uniemożliwiło to oznaczenie zawartości tytanu(IV) w roztworze i wyznaczenie stopnia hydrolizy TiOSO_4 . Stąd w niektórych doświadczeniach pierwsze oznaczone wartości stopnia hydrolizy dotyczą czasu reakcji równego nawet 90 min. Im wyższe było stężenie TiOSO_4 lub H_2SO_4 w roztworze do hydrolizy, tym dłuższy był czas formowania koloidalnego kwasu ortotytanowego, koagulacji, a następnie tworzenia agregatów oraz aglomeratów z koloidalnych cząstek $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że [121, 122, 123]:

- przebieg procesu hydrolizy zależał od początkowego stężenia TiOSO_4 w roztworze (przy stałej zawartości wolnego kwasu siarkowego(VI)). Im niższe było stężenie TiOSO_4 , tym wyższy uzyskiwano stopień przereagowania w trakcie trwania procesu,
- analogiczną zależność otrzymano zmieniając stężenie wolnego H_2SO_4 w roztworze (przy stałej zawartości TiOSO_4),
- wzrost stężenia TiOSO_4 lub H_2SO_4 w roztworze mógł prawdopodobnie opóźnić formowanie się koloidalnego kwasu ortotytanowego,
- wielkość cząstek otrzymanego ditlenku tytanu zależała od stężenia zarówno siarczanu(VI) tytanu jak i wolnego kwasu siarkowego(VI) w roztworze. Im była wyższa zawartość danego składnika, tym uwodniony ditlenek tytanu wytrącał się w formie mniejszych ziarn.

Przedstawione wyniki tylko częściowo pokrywają się z badaniami omówionymi w pracy [74]. Bavykin i inni cienką warstwę TiO_2 otrzymywali w procesie kontrolowanej hydrolizy TiOSO_4 z kwaśnego rozcieńczonego roztworu wodnego (stężenie w zakresie 0,48 – 6,4 g $\text{TiOSO}_4/\text{dm}^3$, 1,96 – 39,2 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$). Badając kinetykę tego procesu stwierdzili oni, że czas indukcji τ_{ind} zależy od stężenia reagentów. Wzrost stężenia TiOSO_4 powodował obniżenie τ_{ind} , czyli podwyższenie szybkości wzrostu warstwy TiO_2 . Wyższe stężenia H_2SO_4 w roztworze powodowało wzrost τ_{ind} . Natomiast w badaniach własnych otrzymywano uwodniony ditlenek tytanu w procesie hydrolizy TiOSO_4 z kwaśnego stężonego roztworu wodnego (stężenie w zakresie 300 – 400 g $\text{TiOSO}_4/\text{dm}^3$, 136 – 238 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$). W tym przypadku wzrost stężenia TiOSO_4 hamował proces hydrolizy siarczanu(VI) tytanu i formowania koloidalnego kwasu ortotytanowego. Zaobserwowane różnice wynikały z różnych mechanizmów wzrostu cząstek $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w rozcieńczonych i stężonych roztworach TiOSO_4 , które zostały zacytowane w pracy [75]. Dobrovolski [46] przytacza wyniki badań dotyczące wpływu stężenia TiOSO_4 na szybkość tworzenia $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ze stężonych

roztworów. Stwierdzano, że wraz ze wzrostem stężenia TiOSO_4 w roztworze obniżał się stopień hydrolizy, gdyż spadała szybkość formowania uwodnionego ditlenku tytanu. W roztworze o stężeniu $360 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ szybkość ta wynosiła $2\% \text{ TiO}_2/\text{min}$, a o stężeniu $500 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ była ona cztery razy niższa ($0,5\% \text{ TiO}_2/\text{min}$).

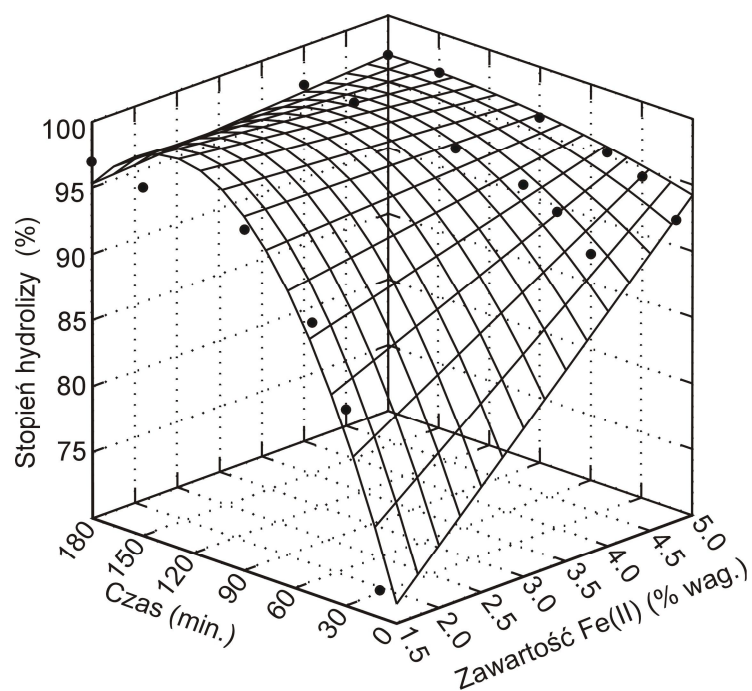
10.3. Wpływ zanieczyszczeń na hydrolizę siarczanu(VI) tytanu w roztworze

10.3.1. Wpływ zawartości Fe(II) i Fe(III)

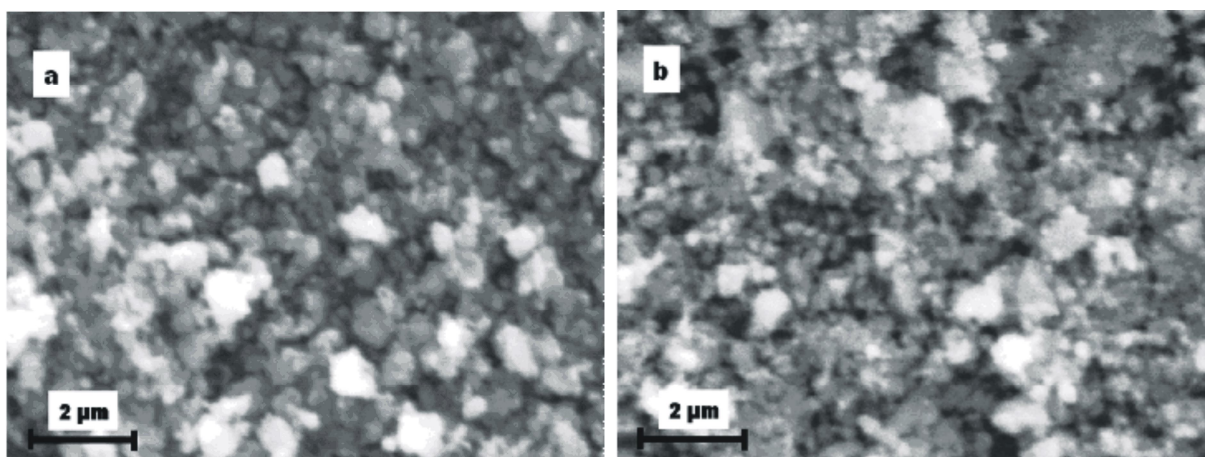
W opracowaniu Dobrowolskiego [46] stwierdzono, że na przebieg procesu hydrolizy ma wpływ między innymi zawartość Fe(II) w roztworze. Zbadano więc dokładniej wpływ tego składnika na stopień przereagowania siarczanu(VI) tytanu do uwodnionego ditlenku tytanu. W kolejnych doświadczeniach podwyższano zawartość żelaza(II) w roztworze do hydrolizy i wynosiła ona: $1,5\% \text{ wag.}$, $3,78\% \text{ wag.}$, $4\% \text{ wag.}$ i $5\% \text{ wag.}$ ($380 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, $175 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ – Tabela 9).

Stwierdzono, że stężenie badanego składnika w roztworze wpływało na stopień przereagowania siarczanu(VI) tytanu głównie w początkowym etapie procesu hydrolizy. Im wyższe było stężenie żelaza(II), tym wyższy osiągnęto stopień przemiany. W doświadczeniu, w którym początkowe stężenie żelaza(II) w roztworze wynosiło $5\% \text{ wag.}$ stopień hydrolizy w punkcie wrzenia mieszaniny reakcyjnej wynosił już około 90% (Rys. 17). Najniższy stopień przemiany, w tym etapie procesu ($< 70\%$), odnotowano dla doświadczenia, w którym stężenie Fe^{2+} wynosiło $1,5\% \text{ wag.}$ Po około godzinie czasu reakcji stopień hydrolizy był prawie jednakowy, niezależnie od zawartości żelaza(II) w roztworze i zmieniał się w niewielkim stopniu do końca trwania procesu. Końcowy stopień przereagowania TiOSO_4 do $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wynosił ok. 97% .

Nie stwierdzono wpływu stężenia żelaza(II) w roztworze na średnią wielkość cząstek wytrącającego się $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Średnica pojedynczego ziarna oscylowała w granicach $1 \mu\text{m}$. Kształt ziarn zmieniał się nieznacznie. Wraz ze wzrostem zawartości Fe(II) morfologia cząstek zmieniała się z kulistej o gładkich ścianach do nieforemnej o ostrych krawędziach (Rys. 18a i 18b). Średnia wielkość krystalitów $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wahała się od 8 nm do 15 nm i nie zależała od zawartości badanego składnika w mieszaninie reakcyjnej.



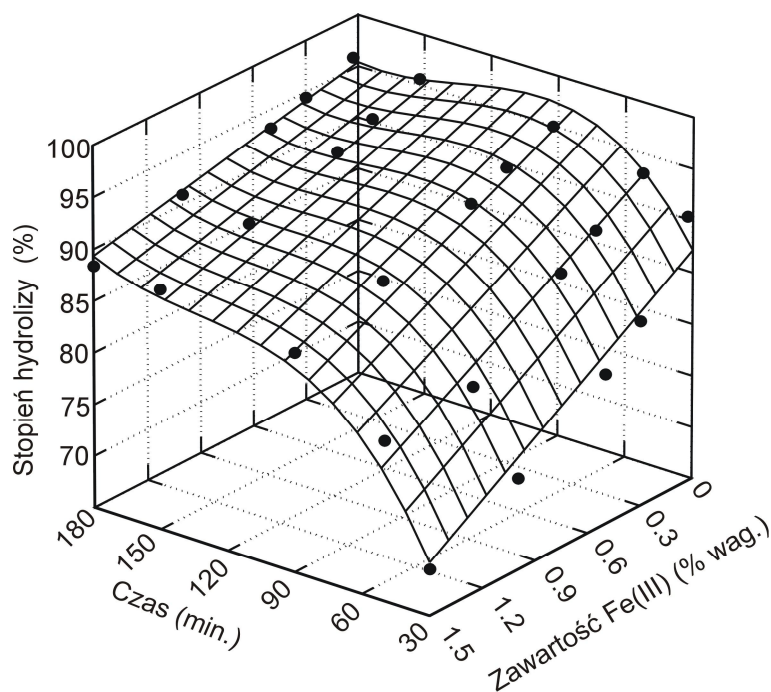
Rys. 17. Wpływ czasu reakcji i początkowego stężenia Fe(II) w roztworze na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu



Rys. 18. Zdjęcia SEM (powiększenie x10000) uwodnionego ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu z roztworu o początkowej zawartości Fe(II): a) 1,5% wag., b) 5% wag.

Kolejno przeanalizowano wpływ początkowego stężenia Fe(III) w roztworze na przebieg omawianego procesu. Przeprowadzono doświadczenia, w których zawartość żelaza(III) wynosiła 0,03% wag., 0,3% wag., 0,5% wag., 1% wag. i 1,5% wag. ($380 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, $175 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ – Tabela 9).

Na podstawie zrealizowanych badań stwierdzono, że im wyższe było początkowe stężenie Fe(III) w hydrolizowanym roztworze, tym niższy osiągnano stopień przereagowania i to w trakcie trwania całego procesu (Rys. 19). Po 30 min. reakcji stopień przemiany w roztworze zawierającym 0,03% wag. Fe(III) był o 20% wyższy od doświadczenia, w którym stężenie Fe(III) wynosiło 1,5% wag. Końcowy stopień hydrolizy (180 min. czasu reakcji) wynosił 96% dla eksperymentu o najniższej zawartości żelaza(III) i 88% dla doświadczenia o najwyższym stężeniu badanego składnika.



Rys. 19. Wpływ czasu reakcji i początkowego stężenia Fe(III) w roztworze na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

Zaobserwowano, że stężenie Fe(III) nie wpływało na średnicę ziarn wytrącającego się uwodnionego ditlenku tytanu. Zmieniał się natomiast ich kształt. Im wyższe było stężenie tego zanieczyszczenia tym bardziej nieregularny był kształt cząstek produktu. Nie stwierdzono jednoznacznego wpływu zawartości żelaza(III) na średnią wielkość krystalitów otrzymanego $TiO_2 \cdot nH_2O$. Wielkość ta wahała się od 11 nm do 15 nm.

Otrzymane zależności określające wpływ początkowej zawartości żelaza(II) lub żelaza(III) w roztworze siarczanu(VI) tytanu i czasu na stopień hydrolizy $TiOSO_4$ do uwodnionego ditlenku tytanu opisano matematycznie równaniem regresji typu niepełnego wielomianu trzeciego stopnia dwóch zmiennych niezależnych:

$$\alpha = b_1 + b_2\tau + b_3c + b_4\tau^2 + b_5\tau c + b_6\tau^2c + b_7\tau^3 \quad (46)$$

gdzie:

τ – czas reakcji (0 – 180 min)

c – początkowa zawartość Fe(II) (1,5 – 5% wag.) lub Fe(III) (0,03 – 1,5% wag.)

α – stopień hydrolizy (%)

W tabeli 10 podano wyliczone dla tych zależności współczynniki równań i ich statystyczną ocenę, gdzie R^2 jest kwadratem współczynnika korelacji, F jest wartością obliczoną według testu F–Snedecora dla równania regresji i $F_{0,05}$ jest wartością krytyczną testu F dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$.

Tabela 10. Zestawienie współczynników równań regresji i ich statystycznej oceny

Rodzaj zanieczyszczeń	Współczynniki wielomianu							R^2	F	$F_{0,05}$
	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7			
Fe(II)	61,71	0,599	6,5027	-0,00231	-0,1129	0,000442	-	0,920	27,48	3,11
Fe(III)	72,52	0,629	-12,8158	-0,00506	0,04880	-	0,0000126	0,959	89,18	2,74

Wartość współczynników funkcji regresji określano metodą minimalizacji sum kwadratów odchyleń. Współczynnik korelacji zweryfikowano wykorzystując test F–Snedecora. Omawiane zależności opisane równaniami regresji przedstawiono na Rys. 17 i 19.

10.3.2. Wpływ zawartości magnezu

Wśród licznych zanieczyszczeń występujących w roztworze ługu tytanowego w stężeniu zbliżonym do Fe(III) jest magnez. Zbadano wpływ zawartości Mg w roztworze na przebieg hydrolizy $TiOSO_4$. Zawartość tego składnika zmieniano kolejno z 0,08% wag. na 0,9% wag., 1,5% wag., 2% wag. i 2,6% wag. ($380 \text{ g } TiOSO_4/dm^3$, $175 \text{ g } H_2SO_4/dm^3$ – Tabela 9).

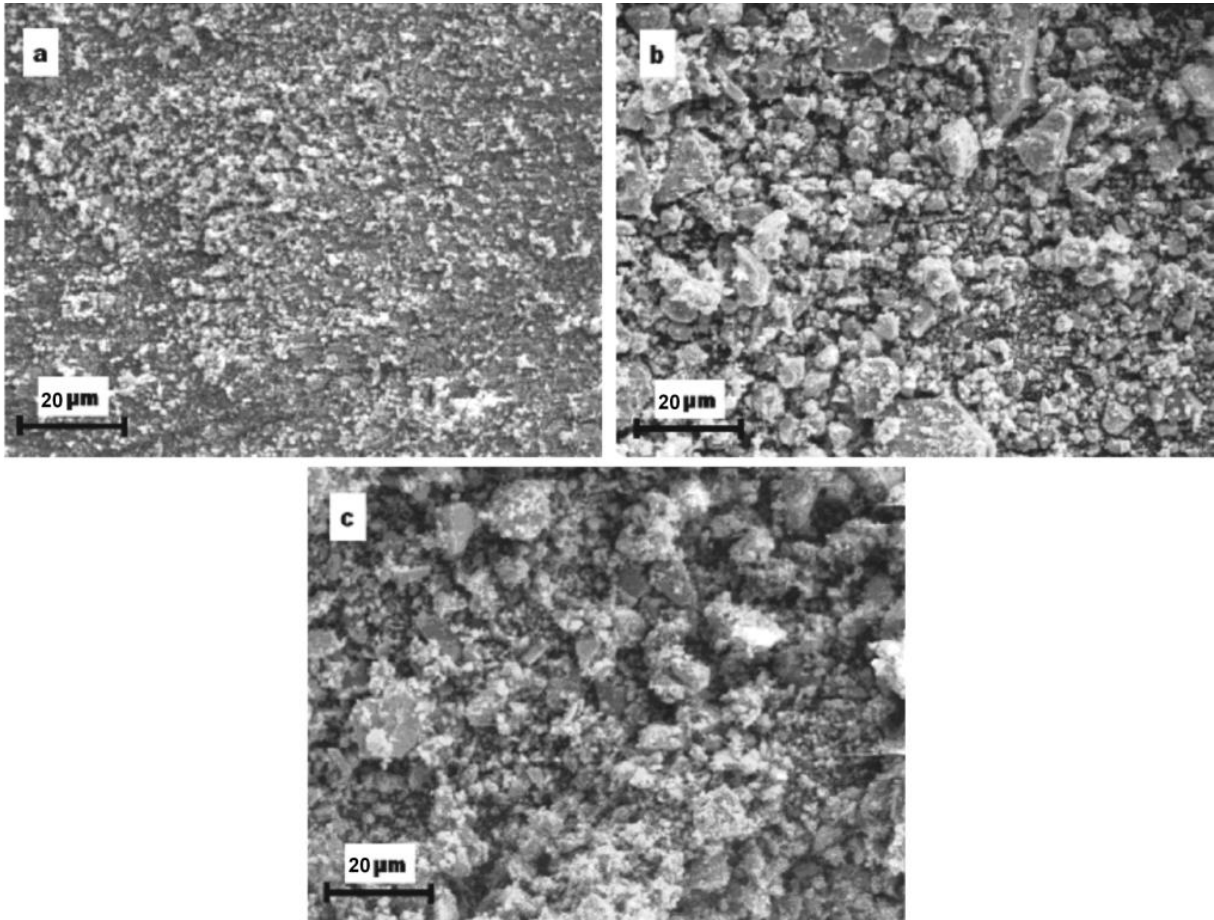
Stwierdzono, że stężenie magnezu nie wpływało na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (Tabela 11). We wszystkich doświadczeniach uzyskano niemalże jednakowy stopień hydrolizy. Na początku procesu (po 30 min.) stopień ten wynosił około 95% i zmieniał się już w niewielkim stopniu do końca prowadzenia reakcji. Końcowy stopień hydrolizy wynosił bowiem 97%. Im wyższe było jednak stężenie tej domieszki, tym wolniejszy był etap koagulacji koloidalnego TiO_2 .

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzono, że stężenie magnezu nie wpływało na średnią wielkość cząstek $TiO_2 \cdot nH_2O$. Oscylowała ona w granicach $0,5 \mu m$. Stwierdzono że, im wyższe było stężenie badanego składnika, tym większe tworzyły się

aglomeraty uwodnionego ditlenku tytanu (Rys. 20). Odnotowano nieznaczną zmianę kształtu pojedynczych ziarn. Im wyższa była zawartość analizowanego zanieczyszczenia, tym były one bardziej nieregularne. Średnia wielkość krystalitów uwodnionego TiO₂ wahała się od 7 nm do 9 nm i nie zależała od początkowej zawartości magnezu w mieszaninie reakcyjnej.

Tabela 11. Wpływ czasu reakcji i początkowej zawartości magnezu w roztworze na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

Czas (min)	Zawartość magnezu (% wag.)				
	0,08	0,9	1,5	2	2,6
	Stopień hydrolizy (%)				
0	89,2	91,8	–	–	–
10	94,0	94,7	92,3	93,2	–
30	94,2	95,4	95,1	94,9	95,4
50	94,5	96,2	96,6	94,9	97,0
90	96,6	97,0	96,8	96,9	97,4
150	96,8	97,1	97,2	96,9	97,4
180	96,9	97,2	97,3	97,0	97,5



Rys. 20. Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) uwodnionego ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu z roztworu o początkowej zawartości Mg^{2+} : a) 0,08% wag., b) 1,5% wag. i c) 2% wag.

10.3.3. Wpływ zawartości glinu

Określono wpływ stężenia Al(III) na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu. Zawartość badanego składnika w kolejnych eksperymentach wynosiła 0,07% wag., 0,3% wag. i 0,5% wag. ($380 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, $175 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ – Tabela 9).

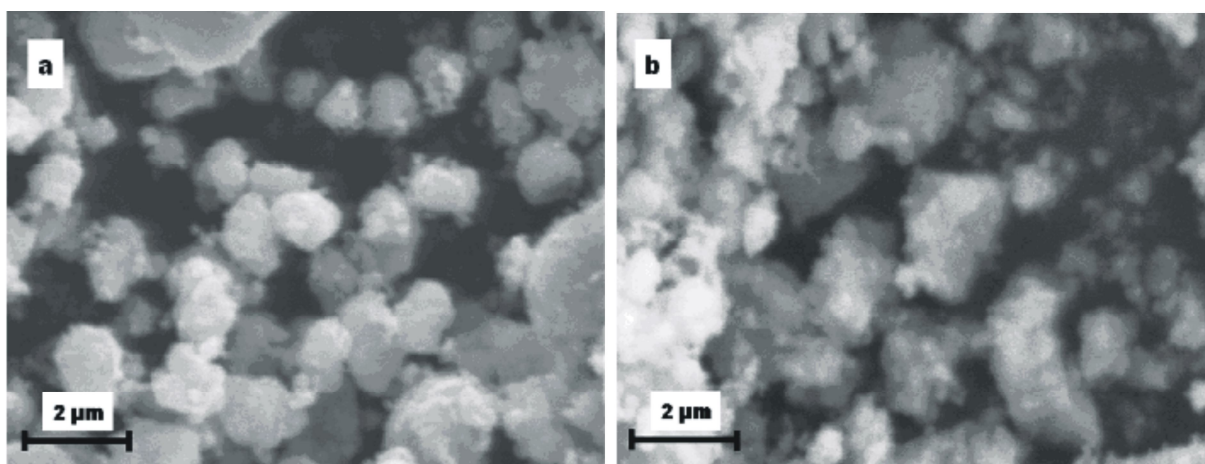
Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono że, około czterokrotna zmiana stężenia glinu w mieszaninie reakcyjnej nie wpłynęła na przebieg procesu hydrolizy (Tabela 12). W obu eksperymentach stopień przemiany, zarówno na początku jak i na końcu procesu, był jednakowy i wynosił odpowiednio 87% (po 10 min.) oraz 96% (po 180 min.). Okazało się, że nie było możliwe określenie wpływu wyższej zawartości tego zanieczyszczenia na hydrolizę TiOSO_4 (0,5% wag. Al). Bowiem w próbkach zawiesziny pobieranej w trakcie procesu stwierdzono znaczny udział fazy koloidalnej. Fazy tej w trakcie całej reakcji nie udawało się oddzielić w operacji wirowania. Można przypuszczać, że zawiesinę tą stanowił tylko uwodniony tlenek glinu lub była to mieszanina obu tlenków. Nie

było jednak możliwe uzyskanie klarownego roztworu, w którym spektrometrycznie można by było oznaczyć zawartość Ti(IV).

Tabela 12. Wpływ czasu reakcji i początkowej zawartości glinu w roztworze na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

Czas (min.)	Zawartość Al (% wag.)	
	0,07	0,3
	Stopień hydrolizy (%)	
0	–	–
10	86,5	87,8
30	92,3	91,7
50	93,8	93,1
90	95,2	94,7
150	95,7	95,1
180	96,0	95,3

Stwierdzono, że wzrost zawartości glinu powodował zmianę kształtu wytrącającego się $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ z kulistego na nieforemny (Rys. 21). Parametr ten nie wpływał natomiast na średnią wielkość cząstek produktu, która wahała się w granicach $1 \mu\text{m}$. Średnia wielkość krystalitów uwodnionego TiO_2 wahała się od 8 nm do 10 nm, niezależnie od stężenia glinu w roztworze.



Rys. 21. Zdjęcia SEM (powiększenie x10000) uwodnionego ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu z roztworu o początkowej zawartości glinu: a) 0,07% wag. i b) 0,3% wag.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że [122, 124]:

- przebieg procesu hydrolizy zależał od stężenia Fe(II) w roztworze. Im wyższa była zawartość tej domieszki, tym wyższy uzyskiwano stopień przereagowania – przede wszystkim w początkowym okresie trwania procesu,
- stopień hydrolizy zależał od stężenia Fe(III) w roztworze. Im niższe było stężenie tego składnika, w badanym zakresie, tym osiągnano wyższy stopień przereagowania w trakcie trwania całego procesu. Stwierdzone zależności pokrywają się z doniesieniami literaturowymi [46],
- przebieg procesu hydrolizy nie zależał od zawartości magnezu i glinu w roztworze,
- średnia wielkość cząstek ditlenku tytanu nie zależała od zawartości zanieczyszczeń w roztworze. Zmieniał się natomiast kształt cząstek produktu. Im wyższe było stężenie danego składnika, tym powstawały bardziej nieforemne ziarna $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
- wielkość aglomeratów jakie tworzył uwodniony ditlenek tytanu zależała wyłącznie od stężenia magnezu w hydrolizowanym roztworze. Im wyższa była zawartość tego składnika, tym większe tworzyły się skupiska cząstek $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
- średnia wielkość krystalitów fazy krystalicznej uwodnionego ditlenku tytanu mieściła się w przedziale od 8 nm do 16 nm. Wielkość ta nie zależała od czasu reakcji oraz od ilości domieszek w hydrolizowanym roztworze.

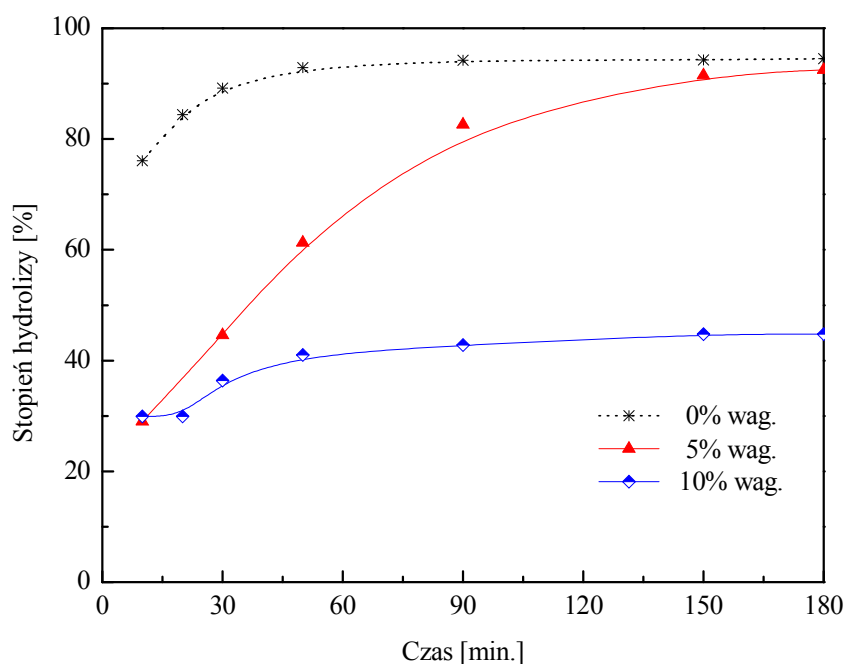
10.4. Wpływ dodatku zarodków TiO_2 na przebieg procesu hydrolizy

Obecnie prawie na całym świecie, produkując pigmentowy ditlenek tytanu metodą siarczanową, hydrolizę siarczanu(VI) tytanu prowadzi się w obecności zarodków $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Zarodki ditlenku tytanu są obecne w hydrolizowanym roztworze w procesie prowadzonym metodą ciągłą. W metodzie periodycznej natomiast wtedy, gdy część końcowej zawiesiny uwodnionego ditlenku tytanu w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI) wykorzystuje się w nowej szarży procesu [35, 46]. Zarodki TiO_2 otrzymuje się także w odrębnym układzie reakcyjnym i dodatkowo wprowadza do hydrolizowanego roztworu [35, 46, 93 – 105, 109].

Celem tej części badań było określenie wpływu dodatku różnego rodzaju zarodków uwodnionego ditlenku tytanu i ich ilości na hydrolizę siarczanu(VI) tytanu. Zarodki te, w zależności od sposobu ich otrzymywania, charakteryzowały się różnymi właściwościami fizykochemicznymi (Tabela 7). Początkowa zawartość TiOSO_4 w roztworze wynosiła 380 g/dm^3 , a H_2SO_4 182 g/dm^3 .

Badania rozpoczęto od wprowadzenia zarodków uwodnionego ditlenku tytanu w najprostszej formie, tzn. w postaci zawiesiny $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI) (pkt. 7.1.3. – zarodki I). Zarodki te dodawano do zatężonego ługu tytanowego w ilości 5% wag. i 10% wag. w stosunku do początkowej zawartości TiO_2 w roztworze do hydrolizy. Stwierdzono, że zarodki wprowadzane w tej postaci nie tylko nie powodowały wzrostu stopnia przereagowania siarczanu(VI) tytanu, w stosunku do hydrolizy bezzarodkowej prowadzonej w tych samych warunkach, ale go w znacznym stopniu hamowały przez cały czas trwania procesu (Rys. 22).

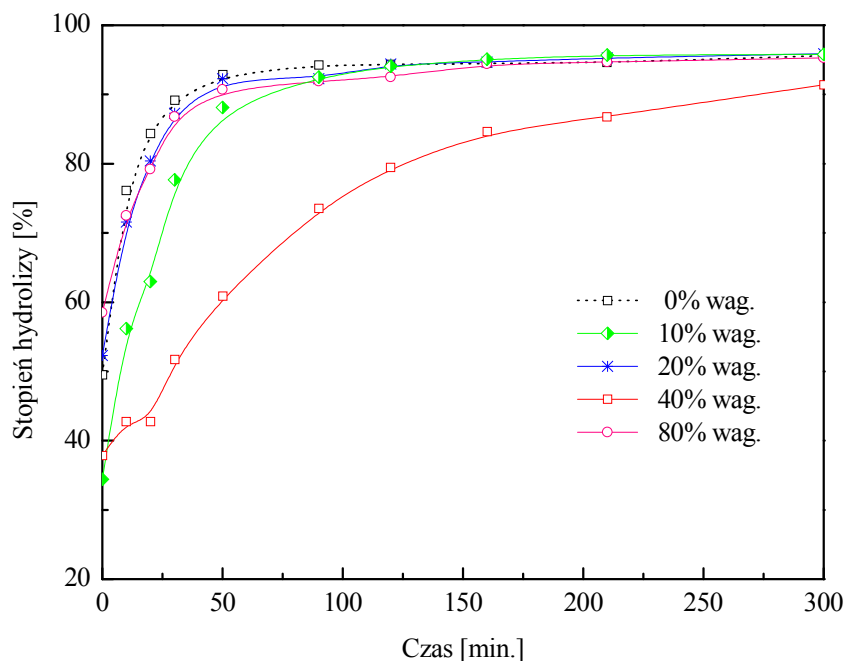
Stopień hydrolizy TiOSO_4 w obecności dyskutowanej formy zarodków TiO_2 był dużo niższy niż ten, który osiągnięto prowadząc proces bez ich dodatku. Stopień przemiany, wraz ze wzrostem czasu reakcji, podwyższał się od 30% do 44%, gdy zarodki wprowadzono w większej ilości i od 29% do 92%, gdy udział zarodków był mniejszy. Stopień hydrolizy TiOSO_4 w doświadczeniu będącym odniesieniem w tych badaniach wzrastał od 76% do 94% wraz ze wzrostem czasu reakcji. Znaczne obniżenie wydajności reakcji spowodowane było wprowadzeniem do mieszaniny reakcyjnej obok zarodków ditlenku tytanu także wolnego H_2SO_4 . Jak wynika z danych literaturowych [35, 46, 74, 75] oraz badań przedstawionych w punkcie 10.1. i 10.2. niniejszego opracowania wzrost zawartości wolnego H_2SO_4 w roztworze wpływa negatywnie na hydrolizę siarczanu(VI) tytanu hamując jej przebieg. Następuje bowiem przesunięcie równowagi reakcji w kierunku substratów.



Rys. 22. Wpływ czasu i dodatku zarodków I na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm^3)

Nie zauważono wpływu dodatku zarodków w postaci zawiesiny na średnią wielkość i kształt cząstek oraz średnią wielkość krystalitów wytrącającego się uwodnionego ditlenku tytanu. Średnia wielkość ziaren wahała się w granicach $0,6 \mu\text{m}$, a krystalitów mieściła się w zakresie $10 - 13 \text{ nm}$.

Ze względu na niekorzystny efekt oddziaływania kwasu siarkowego(VI) na przebieg hydrolizy siarczanu(VI) tytanu przeprowadzono eksperymenty, w których do układu reakcyjnego wprowadzano zarodki ditlenku tytanu w fazie stałej zawierającej jednak jeszcze zaokludowany kwas siarkowy(VI), ale w znacznie mniejszej ilości (pkt. 7.1.3. – zarodki II). Udział wprowadzonych zarodków, w stosunku do TiO_2 w ługu tytanowym, zmieniano od 10% wag. do 80% wag. Dodawano je do stężonego roztworu siarczanu(VI) tytanu, tak jak w omówionej wyżej serii doświadczeń. Uzyskane wyniki zobrazowano na Rys. 23.

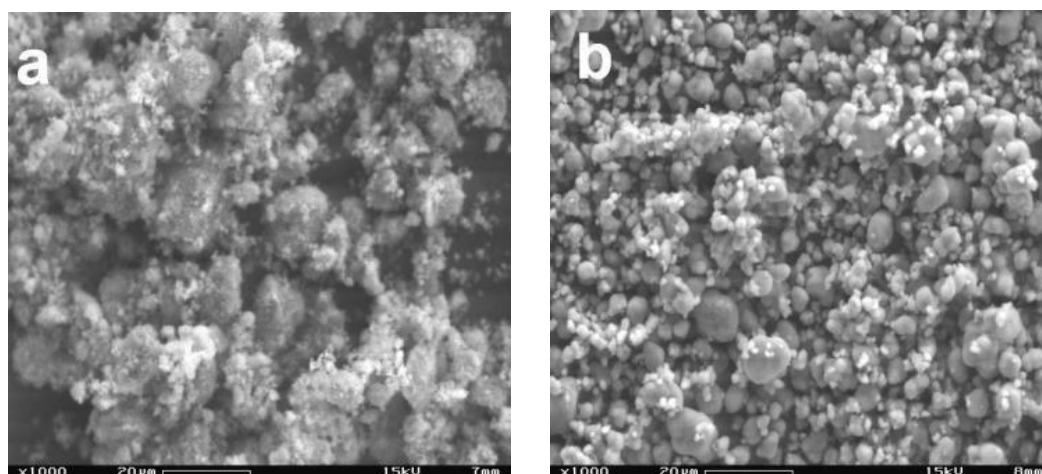


Rys. 23. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 II na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm^3)

Stwierdzono, że dodatek zarodków uwodnionego TiO_2 w omawianej postaci wpływał, w niektórych przypadkach, wyraźnie niekorzystnie (40% wag. zarodków II) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu, a w innych zaobserwowano jedynie niewielkie ich oddziaływanie (10%, 20% wag. i 80% wag. zarodków). W trzech przypadkach stopień przemiany, do 120 min. czasu reakcji, był w niewielkim stopniu niższy od uzyskiwanego w próbie odniesienia. Końcowy stopień hydrolizy TiOSO_4 (czas reakcji 300 min.) był jednakowy zarówno w przypadku dodatku 10% wag., 20% wag. i 80% wag. zarodków jak i bez ich wprowadzenia. Odmienny był przebieg hydrolizy w obecności 40% wag. zarodków. Końcowy stopień przereagowania był niższy o około 4% od pozostałych. Doświadczenie to zostało wykonane jako ostatnie z tej serii. Uzyskane odbiegające od pozostałych wyniki tłumaczy się zbyt długim przechowywaniem zarodków $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, w postaci zawiesiny (fazę stałą od roztworu macierzystego oddzielano w trakcie realizacji doświadczeń). Zarodki te były zawiesiną TiO_2 w roztworze zawierającym między innymi siarczan(VI) tytanu i kwas siarkowy(VI). Jak wiadomo hydroliza siarczanu(VI) tytanu może zachodzić nawet w niskich temperaturach. Przebiega wtedy w sposób niekontrolowany, aczkolwiek bardzo powolny ze względu na niedostatecznie wysoką temperaturę. Równocześnie uwalniający się

kwask siarkowy(VI) może obniżać rozpuszczalność FeSO_4 (składnik ługu tytanowego), co w konsekwencji może prowadzić do wytrącania się uwodnionego ditlenku tytanu zawierającego siarczan(VI) żelaza(II) [35, 46], co najprawdopodobniej nastąpiło. W ten sposób, nawet po oddzieleniu stałej fazy zarodków i ich dodatku do zateżzonego ługu tytanowego, wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej dodatkową ilość jonów SO_4^{2-} , które spowolniły, a nawet hamowały proces hydrolizy. Hipotezę tą potwierdzono powtarzając odbiegające doświadczenie po kilku dniach. Okazało się, że uzyskany stopień hydrolizy był jeszcze niższy aniżeli w opisywanym przypadku.

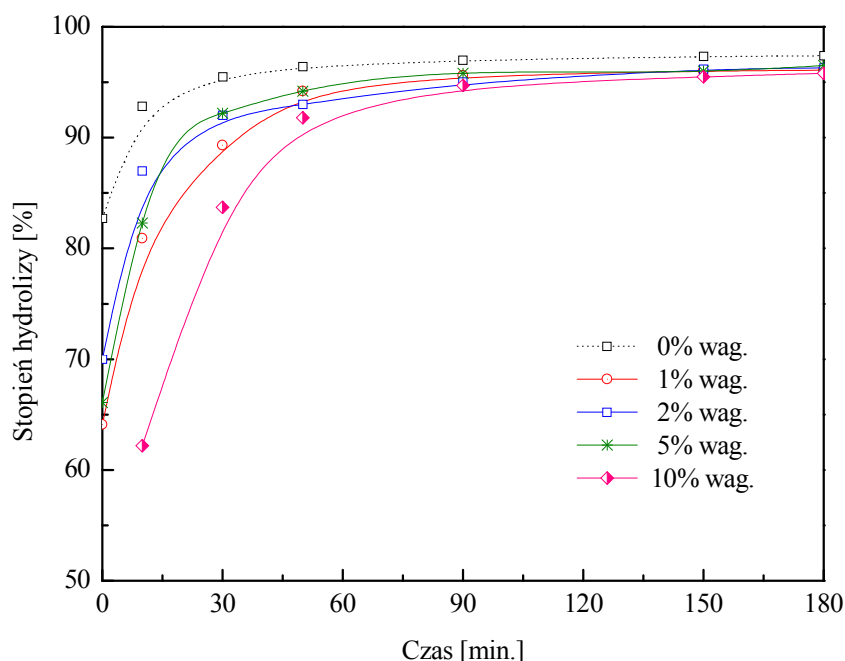
Wprowadzenie zarodków II spowodowało powstanie nieco większych cząstek $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w stosunku do eksperymentów wykonanych bez ich udziału. Średnia ich wielkość wahała się w granicach 1 – 3 μm . Podczas gdy w próbie odniesienia wynosiła ona 0,5 – 1 μm . Porównując zdjęcia wykonane na mikroskopie skaningowym zauważono, że zmieniał się kształt ziaren, w zależności od ilości wprowadzonych zarodków (Rys. 24a i 24b). Produkt otrzymany w wyniku hydrolizy z dodatkiem 10% wag. zarodków TiO_2 miał cząstki nieforemne o nieregularnych ścianach (Rys. 24a). Natomiast ziarna ditlenku tytanu otrzymanego w procesie z dodatkiem 80% wag. były kuliste i eliptyczne o bardzo gładkich ścianach (Rys. 24b). Nie odnotowano wpływu dodatku tego rodzaju zarodków ditlenku tytanu na średnią wielkość krystalitów uwodnionego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Parametr ten wahał się od 11 nm do 15 nm.



Rys. 24. Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu z dodatkiem zarodków II po czasie 300 min.: a) 10% wag. b) 80% wag.

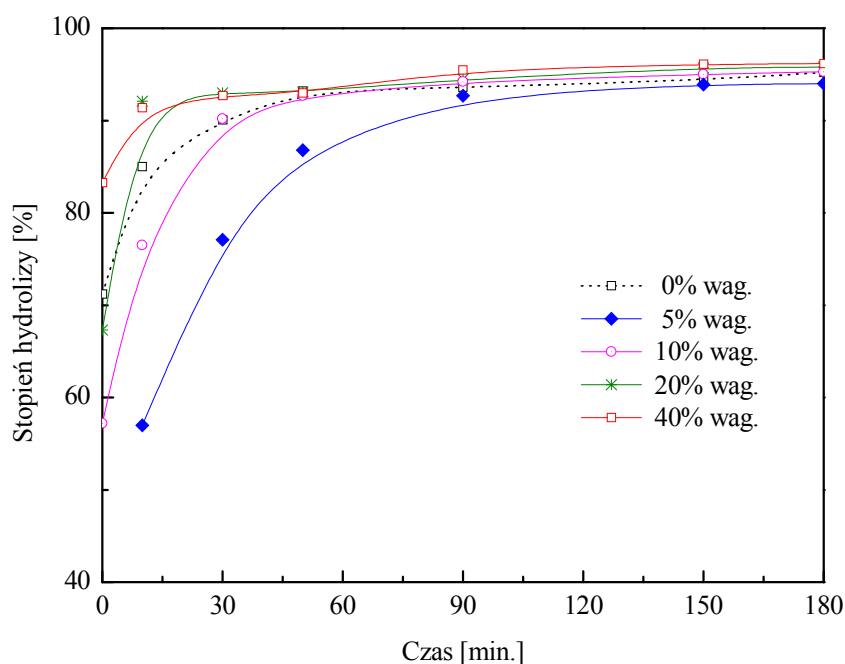
W kolejnej serii eksperymentów do roztworu zateżzonego ługu tytanowego dodawano zarodki anatazowego TiO_2 w postaci fazy stałej (45 – 55,8% wag. TiO_2), nie zawierającej

zaokludowanego roztworu macierzystego (pkt. 8.1.3.). Doświadczenia realizowane w tym fragmencie badań podzielono na dwa etapy, za względu na wykorzystanie dwóch nieco różniących się składem chemicznym roztworów zateżonego ługu tytanowego. W pierwszym etapie tej serii zarodki dodawano do zateżonego roztworu siarczanu(VI) tytanyłu w ilości 1% wag., 2% wag., 5% wag. i 10% wag. (Rys. 25). Natomiast w drugiej 5% wag., 10% wag., 20% wag. i 40% wag. (Rys. 26).



Rys. 25. Wpływ czasu i dodatku zarodków III na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanyłu (początkowe stężenie $TiOSO_4 - 380 \text{ g/dm}^3$)

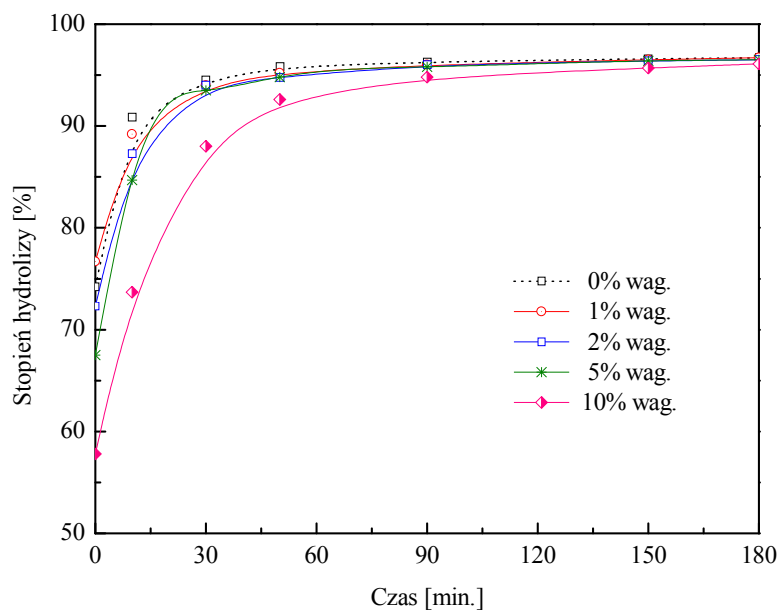
Stwierdzono, że dodatek zarodków w fazie stałej, w ilości 1 – 10% wag. (w stosunku do TiO_2 w hydrolizowanym roztworze) nie tylko nie przyspieszał reakcji, ale ją opóźniał (Rys. 25 i 26). W każdym przypadku stopień hydrolizy, w początkowym etapie procesu był o kilkanaście procent niższy w porównaniu z próbą odniesienia (bez udziału zarodków). Korzystny wpływ na przebieg reakcji tego rodzaju zarodków zauważono dopiero, gdy wprowadzono je w ilości 20% wag. i 40% wag. (Rys. 26). Wówczas po 10 min. reakcji stopień hydrolizy był o 6% wyższy od uzyskanego w doświadczeniu bez udziału zarodków. Natomiast po 90 min. przebieg procesu był niemalże identyczny dla wszystkich eksperymentów, bez względu na ilość dodawanych zarodków. Końcowy stopień hydrolizy we wszystkich przypadkach wahał się w granicach 95 – 97%.



Rys. 26. Wpływ czasu i dodatku zarodków III na przebieg procesu hydrolyzy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm^3)

Porównując zdjęcia SEM nie zaobserwowaniu wpływu dodatku zarodków TiO_2 III na średnią wielkość cząstek otrzymywanego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Wahała się ona w granicach $0,5 - 1 \mu\text{m}$. Kształt cząstek zmieniał się nieznacznie, z nieforemnych o gładkich ścianach na bardziej kuliste. Stwierdzono, że średnia wielkość krystalitów wytrąconego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wahała się od ok. 8 nm do 12 nm, bez względu na udział dyskutowanej postaci zarodków w mieszaninie reakcyjnej.

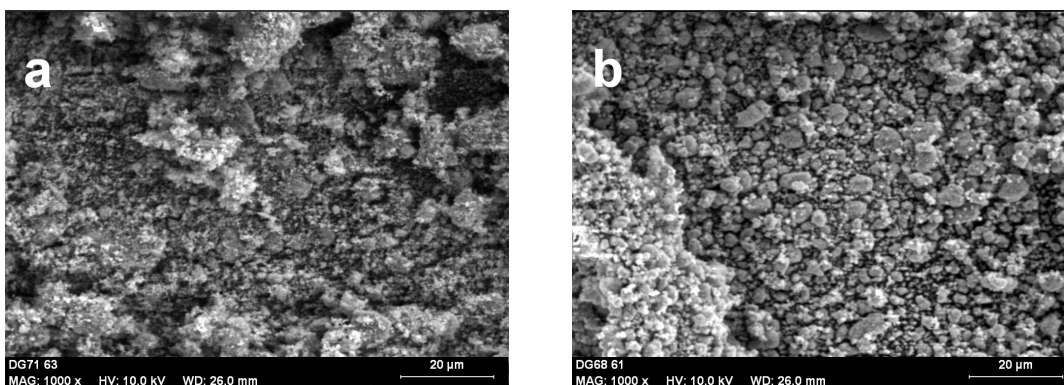
Przeprowadzono również badania, w których wykorzystano zarodki ditlenku tytanu z poprzedniej serii eksperymentów. Zmieniono jednak miejsce ich wprowadzania do układu reakcyjnej. Dodano je do wody znajdującej się w reaktorze (jeszcze przed rozpoczęciem dozowania stężonego roztworu ługu tytanowego). Sądzone bowiem, że część zarodków może rozpuszczać się w kwaśnym stężonym roztworze siarczanu(VI) tytanu. We wcześniejszych badaniach poprzednim miejscem dozowania zarodków był stężony ług tytanowy umieszczony we wkraplaczu. Otrzymane wyniki zilustrowano na Rys. 27.



Rys. 27. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 III (wprowadzanych do wody) na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm^3)

Odmienny sposób wprowadzania zarodków nie przyniósł oczekiwanych rezultatów. Uzyskane wyniki były zbliżone do zaprezentowanych z poprzedniej serii eksperymentów. Niemalże we wszystkich przypadkach stwierdzono obniżenie stopnia hydrolizy w początkowym etapie reakcji (do 60 min.), w stosunku do doświadczenia odniesienia. Po dłuższym czasie reakcji równym 90 min. we wszystkich eksperymentach, z wyjątkiem doświadczenia, w którym udział zarodków był najwyższy, przebieg hydrolizy był jednakowy. Końcowy stopień przemiany wynosił 96%.

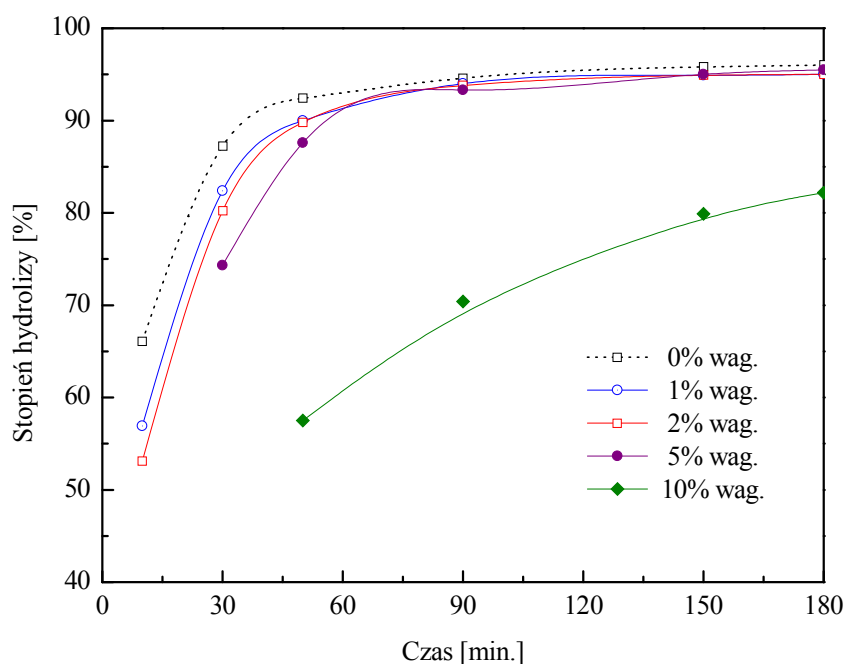
Porównując zdjęcia SEM uwodnionego ditlenku tytanu z poszczególnych eksperymentów tej serii, nie stwierdzono różnic w średniej wielkości cząstek produktów w zależności od ilości wprowadzanych zarodków. Średnica cząstek $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oscylowała w granicach $0,5 - 0,8 \mu\text{m}$. Zmieniał się natomiast ich kształt. Wraz ze wzrostem dodatku zarodków TiO_2 III postać ziaren zmieniała się z nieregularnej o ostrych krawędziach na bardziej kulistą o gładkich ścianach (Rys. 28).



Rys. 28. Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) ditlenek tytanu otrzymany w procesie hydrolizy w obecności dodatku zarodków TiO_2 III (wprowadzanych do wody) po czasie 180 min.: a) 1% wag. b) 10% wag.

Średnia wielkość krystalitów $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ z poszczególnych doświadczeń wahała się od 9 nm do 17 nm i zależała od ilości zarodków wprowadzonych do wody. Im wyższy był ich udział w mieszaninie reakcyjnej, tym krystality produktu były większe. W doświadczeniach, do których nie wprowadzono zarodków bądź dodano ich niewielką ilość (1% wag.) średnia wielkość krystalitów $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wahała się w granicach 9 – 10 nm. Natomiast przy 10% wag., parametr ten oscylował w przedziale 14 – 17 nm.

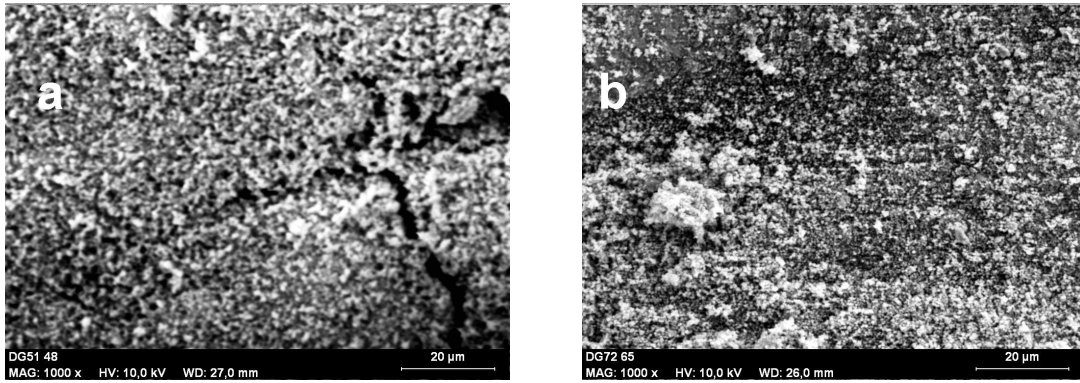
Na podstawie kilku omówionych serii doświadczeń zauważono, że zarodki ditlenku tytanu nie poddane cieplnemu wygrzewaniu nie wywierają pożądanego wpływu na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu. Postanowiono więc przeprowadzić doświadczenia, w których dodawane zarodki poddawano uprzednio obróbce termicznej. W pierwszej kolejności wykonano serię eksperymentów, w której wprowadzane do układu zarodki TiO_2 wygrzewano w temperaturze 200°C przez 90 min. Dodawano je do ługu tytanowego w ilości 1% wag., 2% wag., 5% wag. i 10% wag. (punkt 7.1.3. – zarodki $\text{IV}_{200^\circ\text{C}}$) w stosunku do zawartości TiO_2 w hydrolizowanym roztworze. Otrzymane rezultaty przedstawiono na Rys. 29.



Rys. 29. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 IV_{200°C} na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm³)

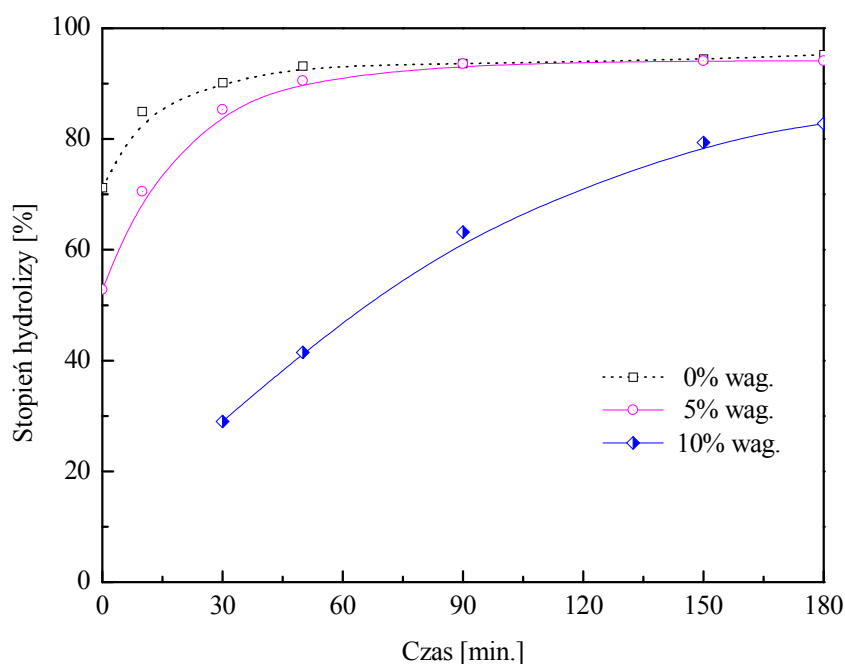
Niestety wygrzewanie zarodków TiO_2 w temperaturze 200°C nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. We wszystkich doświadczeniach stopień przemiany osiągnięty w pierwszej połowie trwania procesu, był niższy niż bez udziału zarodków. Im większy był dodatek zarodków, tym stopień hydrolizy był niższy. Końcowy stopień hydrolizy (czas 180 min.) był identyczny dla wszystkich eksperymentów (około 95%), z wyjątkiem doświadczenia, w którym udział zarodków był najwyższy (10% wag.). W tym przypadku końcowy stopień przemiany był niższy od pozostałych o około 13%.

Nie odnotowano wpływu dodatku zarodków na morfologię cząstek otrzymanego hydratu ditlenku tytanu, ich średnia wielkość wynosiła ok. 0,8 μm (Rys. 30). Analizując dyfraktogramy produktów stwierdzono, że ich średnia wielkość krystalitów wahała się od ok. 12 nm do 23 nm, i zależała od ilości wprowadzonych zarodków. Im wyższy był ich udział, tym krystality $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ były większe.



Rys. 30. Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) ditlenek tytanu otrzymany w procesie hydrolizy w obecności dodatku zarodków TiO_2 IV_{200°C} po czasie 180 min.: a) 1% wag. b) 10% wag.

W kolejnej serii badań zmieniono miejsce dozowania zarodków TiO_2 IV_{200°C}. Wprowadzano je do wody, a nie jak w wyżej omówionym doświadczeniu do stężonego roztworu ługu tytanowego. Jednak również w tym przypadku odnotowano negatywny wpływ zarodków ditlenku tytanu na przebieg procesu hydrolizy (Rys. 31). Po 30 min. reakcji stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu był niższy o 5%, gdy udział wprowadzonych zarodków wynosił 5% wag. i o 60%, gdy ich ilość była wyższa – oczywiście w stosunku do próby odniesienia (hydroliza bezzarodkowa). Przebieg procesu z wyższym udziałem zarodków był odmienny przez cały badany czas. Końcowy stopień przemiany był znacznie niższy i wynosił tylko 83%.

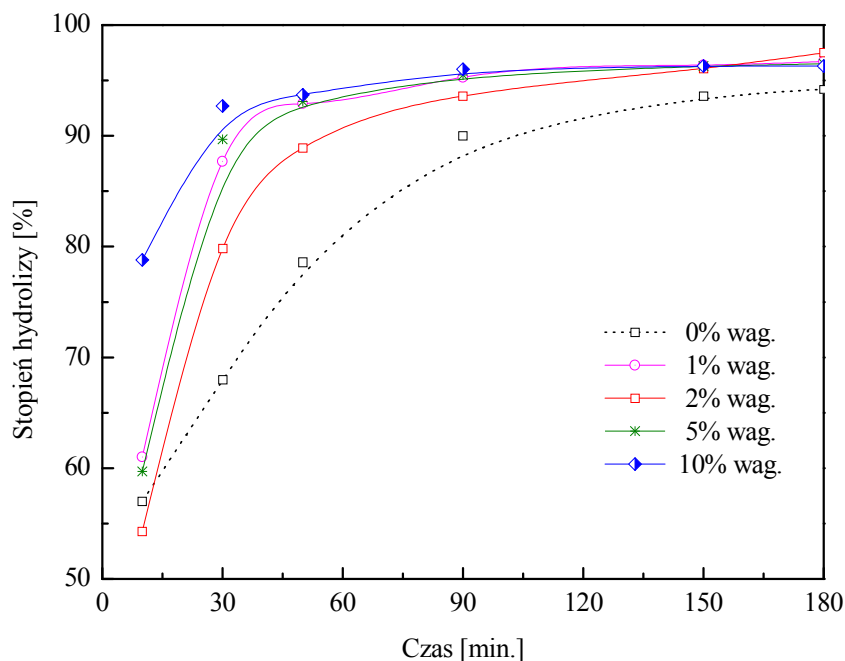


Rys. 31. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 IV_{200°C} (dodawanych do wody) na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm³)

Zmiana miejsca dozowania zarodków wygrzewanych w temperaturze 200°C do układu reakcyjnego nie spowodowała zmiany w średnicy cząstek otrzymanego produktu. Ich średnia wielkość oscylowała w granicach 0,5 – 2 μm. Kształt cząstek również nie uległ zmianie. Średnia wielkość krystalitów $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ otrzymanego w doświadczeniach z tej serii wahała się od 7 nm do 12 nm i nie zależała od ilości zarodków dozowanych do wody.

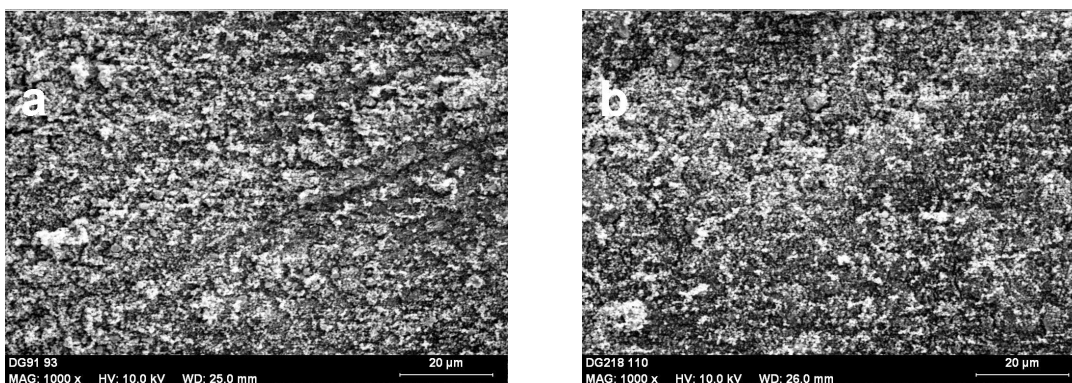
Dodatek zarodków wygrzewanych w temperaturze 200°C zarówno do ługu tytanowego jak i wody nie przyniósł zadowalających rezultatów. Wobec tego przeprowadzono jeszcze inną serię doświadczeń. W kolejnych eksperymentach, także wykorzystano zarodki TiO_2 po obróbce termicznej jednak w niższej temperaturze, równej 100°C (w czasie 90 min.) – pkt. 7.2.1. – TiO_2 IV_{100°C}. Udział zarodków, w stosunku do początkowej zawartości ditlenku tytanu w hydrolizowanym roztworze, wynosił 1% wag., 2% wag., 5% wag. i 10% wag. Okazało się, że niższa temperatura termicznej obróbki zarodków wpłynęła korzystnie na ich zdolność do tworzenia centrów aktywnych i szybsze wytrącanie się produktu. W każdym przypadku, w trakcie trwania całego procesu, stopień hydrolizy TiOSO_4 był wyższy w obecności zarodków niż bez (Rys. 32). Najlepszy wynik uzyskano w doświadczeniu, w którym dodano aż 10% wag. zarodków TiO_2 . Już po 10 min.

trwania reakcji stopień hydrolizy wynosił prawie 79% i był o 20% wyższy od uzyskanego w próbie odniesienia. Natomiast końcowy stopień przemiany wynosił 96% i był o 2% wyższy od uzyskanego w hydrolizie bezzarodkowej.



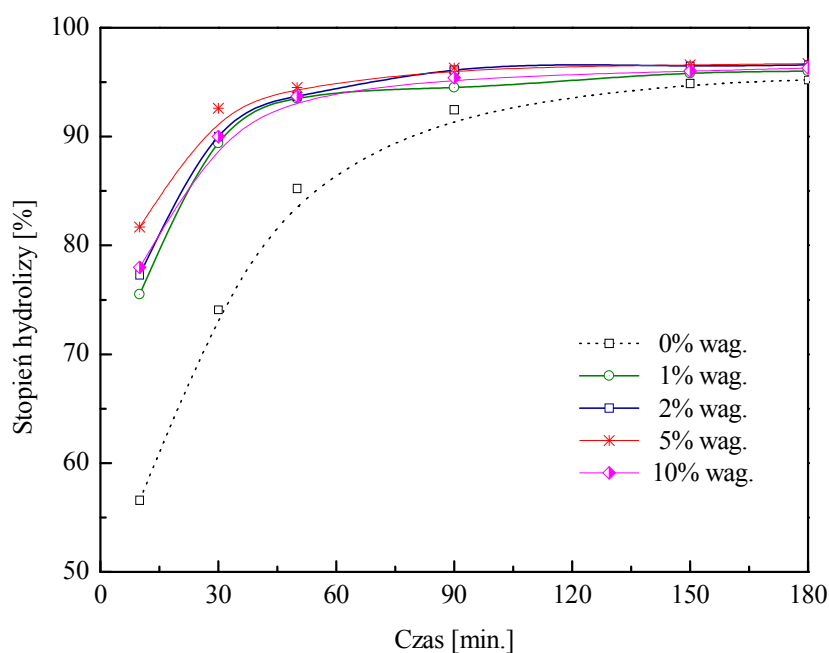
Rys. 32. Wpływ czasu i dodatku zarodków $\text{TiO}_2 \text{ IV}_{100^\circ\text{C}}$ na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 380 \text{ g/dm}^3$)

Na podstawie zdjęć SEM określono kształt oraz średnią wielkość cząstek produktów. Stwierdzono, że dodatek zarodków $\text{TiO}_2 \text{ IV}_{100^\circ\text{C}}$ nie wpływał na kształt i średnią wielkość cząstek otrzymanego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Wielkość ta oscylowała w przedziale $0,4 - 0,6 \mu\text{m}$ (Rys. 33). Nie odnotowano także wpływu dodatku tego typu zarodków na średnią wielkość kryształitów uwodnionego TiO_2 . Wahala się ona od 12 nm do 14 nm.



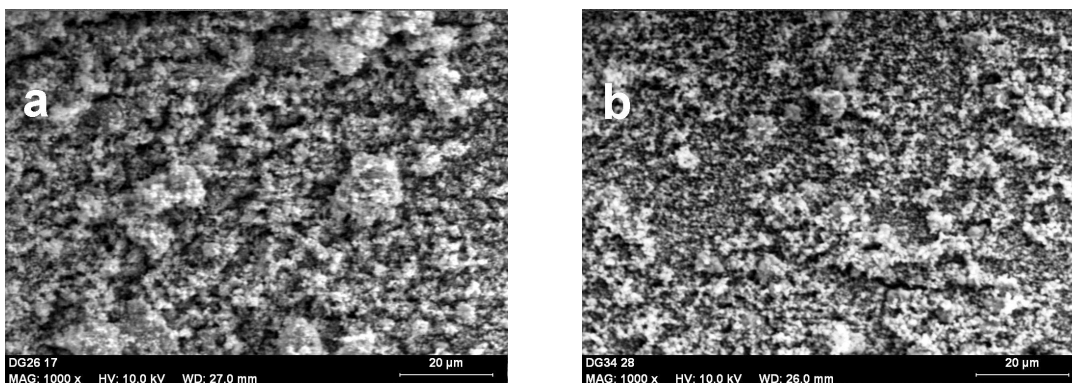
Rys. 33. Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) ditlenek tytanu otrzymany w procesie hydrolizy w obecności dodatku zarodków $\text{TiO}_2 \text{ IV}_{100^\circ\text{C}}$ po czasie 180 min.: a) 1% wag. b) 10% wag.

Ze względu na zadawalające rezultaty, uzyskane w omawianej powyżej serii badań, postanowiono obniżyć jeszcze temperaturę wygrzewania zarodków do 60°C w czasie 90 min. (pkt. 7.1.3. – $\text{TiO}_2 \text{ IV}_{60^\circ\text{C}}$) i przeprowadzić dodatkowe eksperymenty. Udział zarodków w układzie reakcyjnym był identyczny jak w poprzednio omówionej serii. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 34. Już po 10 min. trwania reakcji intensywniejszy przebieg hydrolizy stwierdzono w próbach, w których wprowadzono zarodki. Stopień przemiany był wyższy o około 20% w stosunku do hydrolizy bezzarodkowej. Natomiast końcowy stopień przemiany wynosił 96% i był o 1% wyższy od uzyskanego w próbie odniesienia.



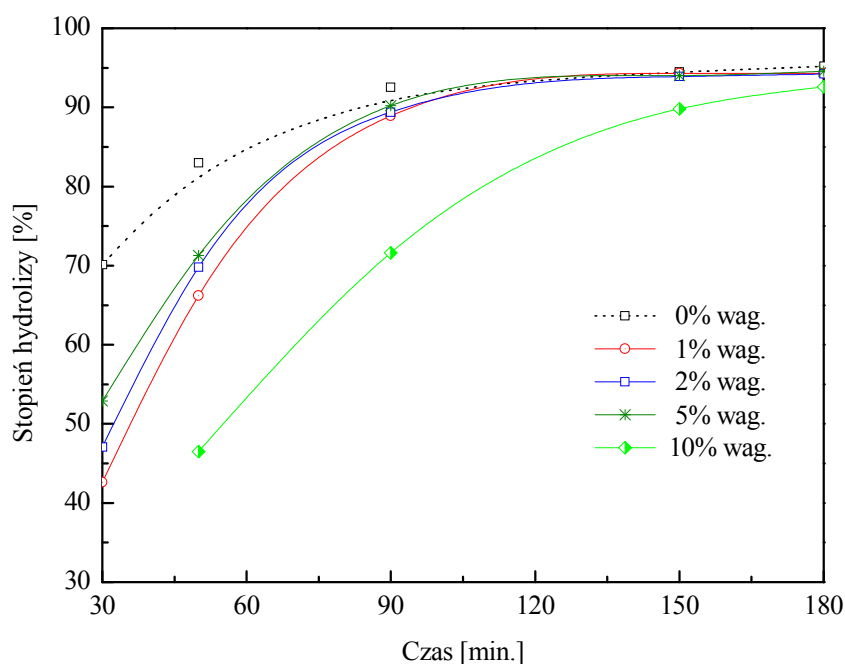
Rys. 34. Wpływ czasu i dodatku zarodków $\text{TiO}_2 \text{ IV}_{60^\circ\text{C}}$ na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm^3)

Nie stwierdzono różnic w średniej wielkości cząstek produktu, w zależności od ilości wprowadzanych do reakcji zarodków. Średnica ziaren $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oscylowała w granicach 0,5 – 0,7 μm . Kształt cząstek również nie ulegał zmianie (Rys. 35). Średnia wielkość krystalitów uwodnionego ditlenku tytanu wahała się od 12 nm do 14 nm i również nie zależała od ilości dodawanych zarodków.



Rys. 35. Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) ditlenek tytanu otrzymany w procesie hydrolizy w obecności dodatku zarodków TiO_2 IV_{60°C} po czasie 180 min.: a) 1% wag. b) 10% wag.

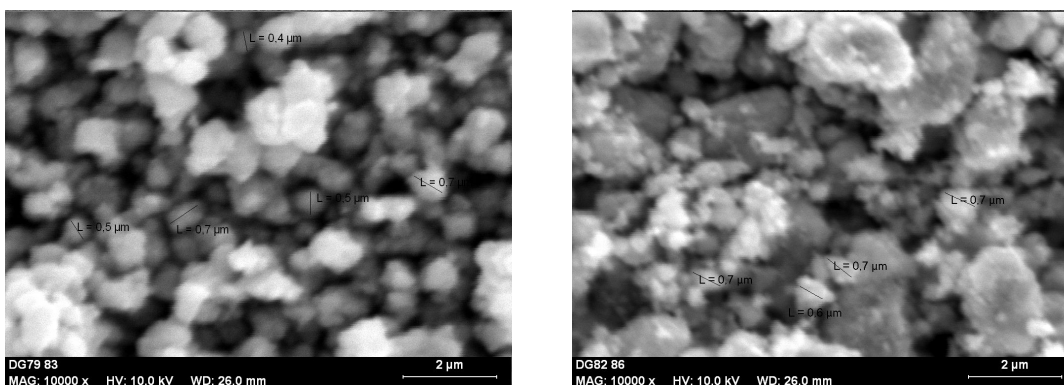
W kolejnej serii eksperymentów postanowiono wykorzystać jeszcze inną postać zarodków anatazu. Była to gęsta pasta uwodnionego TiO_2 zawierająca zaokludowany roztwór macierzysty (TiOSO_4 i H_2SO_4), po neutralizacji roztworem wodorotlenku sodu do pH 3,5 (26,8% wag. TiO_2) (pkt. 7.1.3. – zarodki V). Udział zarodków w mieszaninie reakcyjnej był identyczny jak w poprzednich przypadkach. Na Rys. 36. zobrazowano uzyskane wyniki.



Rys. 36. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 V na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm^3)

Z przeprowadzonej serii eksperymentów wysunięto wniosek, że dodatek pulpy zarodków o pH równym 3,5 nie tylko nie przyspieszył procesu hydrolizy TiOSO_4 , ale ją zahamował. Każdy dodatek zarodków, niezależnie od ilości, obniżał stopień przemiany TiOSO_4 (głównie na początku procesu) w stosunku do reakcji prowadzonej bez ich udziału. Po 30 min. trwania procesu stopień hydrolizy był niższy o 20%, gdy udział zarodków w mieszaninie reakcyjnej wynosił 5% wag., i nawet o 30% przy dwukrotnie wyższej ich zawartości. Końcowy przebieg reakcji, z wyjątkiem doświadczenia z najwyższym udziałem zarodków TiO_2 V, był jednakowy. Ostateczny stopień hydrolizy wynosił ok. 94%. W pozostałym przypadku przebieg krzywej opisującej zależność stopnia hydrolizy od czasu był inny i końcowy stopień hydrolizy był niższy o 3%.

Stwierdzono, że dodatek zarodków TiO_2 V nie wpływał na średnicę cząstek produktu. Parametr ten oscylował około wartości $0,6 \mu\text{m}$. Kształt cząstek zależał od ich dodatku, ale nie ilości. Zmieniał się z nieregularnej o gładkich ścianach na nieforemną o poszarpanych krawędziach (Rys. 37).

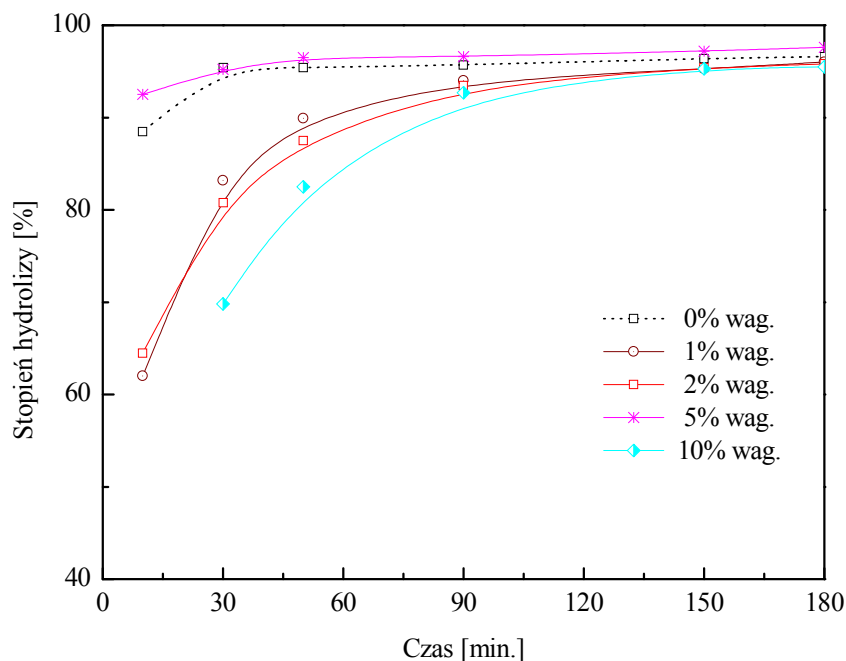


Rys. 37. Zdjęcia SEM (powiększenie x10000) ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy z dodatkiem zarodków TiO_2 V oraz bez ich udziału po czasie 180 min.: a) bez dodatku zarodków b) 5% wag.

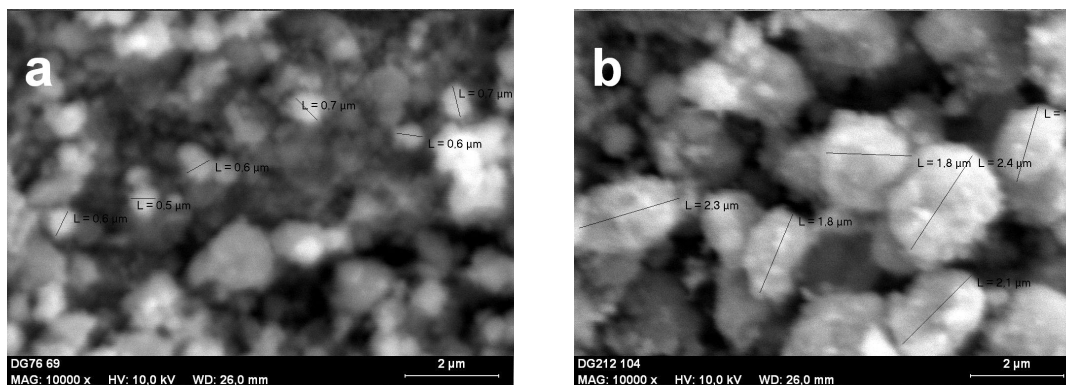
Średnia wielkość krystalitów produktu zależała od ilości wprowadzonych zarodków i wahała się od 19 nm do 25 nm. Im wyższy był ich udział, tym większe były krystality $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

W kolejnej serii eksperymentów postanowiono wykorzystać jeszcze raz tzw. zarodki neutralizowane, ale po dodatkowej obróbce termicznej w temperaturze 60°C przez okres 90 min. – (pkt. 8.1.3. – TiO_2 VI). Uzyskane rezultaty były tylko częściowo korzystniejsze od przedstawionych w poprzedniej serii badań (zarodki neutralizowane bez cieplnego wygrzewania). Nieco wyższy stopień hydrolizy zaobserwowano tylko w tym przypadku, gdy do układu reakcyjnego dodano 5% wag. zarodków, w porównaniu do hydrolizy bezzarodkowej (Rys. 38). W pozostałych doświadczeniach początkowy stopień przemiany (po 10 min.) był niższy, nawet o 26%. Końcowy stopień hydrolizy nie zależał od ilości wprowadzonych do układu reakcyjnego zarodków i wynosił około 95%, z wyjątkiem doświadczenia, w którym dodano 5% wag. zarodków. W tym przypadku stopień przemiany wynosił 97,6%.

Stwierdzono, że średnia wielkość cząstek produktu zmieniała się wraz ze wzrostem udziału zarodków TiO_2 VI. Im większy był ich dodatek, tym większa była średnica ziaren $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0,6 – 2 μm). Kształt cząstek również ulegał zmianie. Wraz ze wzrostem dodatku zarodków postać cząstek zmieniała się z nieregularnej o gładkiej powierzchni na nieforemną o powierzchni poszarpanej (Rys. 39). Zauważono wpływ dodatku tego typu zarodków i ich ilości na średnią wielkość krystalitów produktów (16 – 20 nm). Im wyższy był ich udział tym, większe były krystality $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



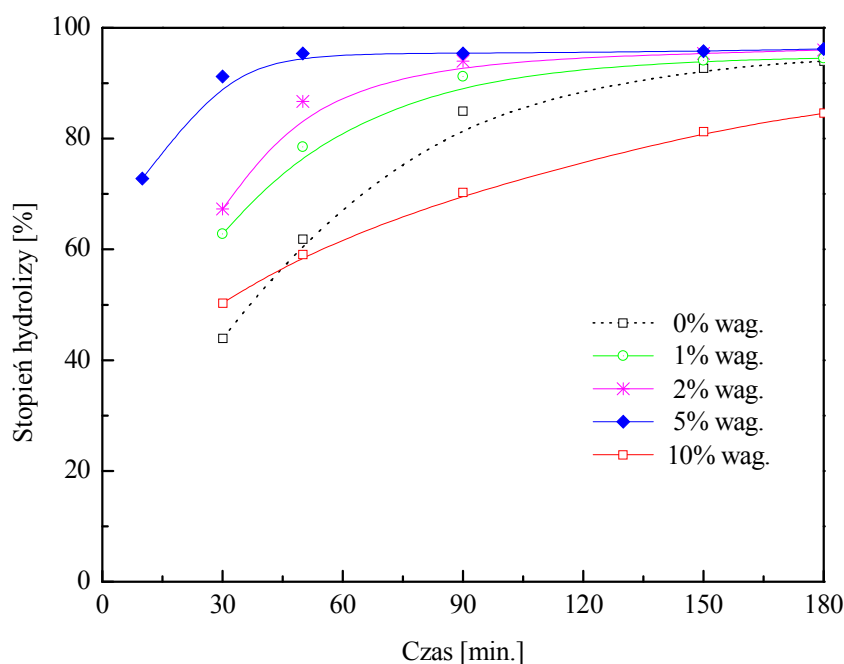
Rys. 38. Wpływ czasu i dodatku zarodków neutralizowanych, wygrzewanych w temperaturze 60°C (1% wag., 2% wag., 5% wag. i 10% wag.) na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu ((początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm³)



Rys. 39. Zdjęcia SEM (powiększenie x10000) ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy z dodatkiem zarodków TiO_2 VI : a) 1% wag. b) 10% wag.

Postanowiono przeprowadzić serię badań, w której zamiast zarodków anatazowych wykorzystano zarodki przemysłowe w formie rutyłowej. Do stężonego ługu tytanowego wprowadzano je w tych samych ilościach, co w poprzednich seriach badań, tzn. 1% wag., 2% wag., 5% wag. i 10% wag. w stosunku do początkowej zawartości TiO_2 w roztworze.

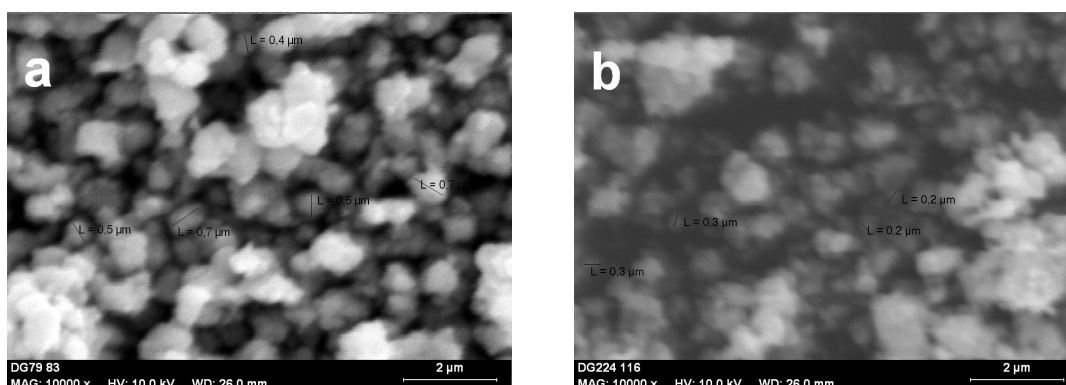
Okazało się, że zarodki rutyłowe TiO_2 (pkt. 7.1.3. – TiO_2 VII) znacznie przyspieszały proces hydrolizy TiOSO_4 (Rys. 40). Wyjątkiem była próba, w której udział zarodków rutyłowych był wysoki i wynosił 10% wag. W tym przypadku, tylko początkowy stopień hydrolizy (czas reakcji 30 min.) był wyższy o 8% od stopnia hydrolizy bezzarodkowej. Przez pozostały czas trwania procesu obserwowano hamujące oddziaływanie zbyt wysokiego udziału zarodków rutyłowych. Końcowy stopień hydrolizy (czas reakcji 180 min.) był niski i wynosił tylko 84%. Natomiast w przypadku pozostałych doświadczeń z tej serii, stopień przemiany był tym wyższy, w pierwszej połowie procesu, im większa była ilość dodanych zarodków. Najlepszy wynik otrzymano przy 5% wag. ich udziale. Wówczas stopień hydrolizy po 30 min. procesu wynosił ponad 91% podczas, gdy dla hydrolizy bezzarodkowej wynosił on tylko 43%. Końcowy stopień hydrolizy (czas reakcji 180 min.) wahał się w granicach 96% i nie zależał od ilości wprowadzanych zarodków w zakresie 1 – 5% wag.



Rys. 40. Wpływ czasu i dodatku zarodków rutyłowych TiO_2 VII na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm^3)

Na podstawie zdjęć SEM produktów stwierdzono, że dodatek zarodków w formie rutyłowej powodował powstawanie nieco mniejszych cząstek uwodnionego ditlenku tytanu, w porównaniu do otrzymanego z hydrolizy bezzarodkowej (Rys. 41). Średnica ich zmniejszała

się nieznacznie z 0,6 μm na 0,2 – 0,4 μm . Najmniejszy rozmiar cząstek otrzymano w wyniku dodatku 1% wag. zarodków. Kształt cząstek wytrąconego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nie ulegał zmianie.



Rys. 41. Zdjęcia SEM (powiększenie x10000) ditlenku tytanu otrzymany w procesie hydrolizy bez udziału zarodków (a) i z 1% wag. dodatkiem zarodków rutyłowych (b).

Stwierdzono, że średnia wielkość krystalitów produktów hydrolizy otrzymanych z doświadczeń z udziałem 1 – 5% wag. omawianych zarodków wahała się od 12 nm do 14 nm. W eksperymencie, w którym dodatek ich był najwyższy (10% wag.) otrzymano znacznie większe krystality $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ich wielkość wynosiła 22 nm.

Na podstawie wielu przeprowadzonych eksperymentów z dodatkiem różnej postaci i rodzaju zarodków TiO_2 zaobserwowano, że w większości przypadków korzystny ich wpływ uwidaczniał się wtedy, gdy ich udział, w stosunku do zawartości TiO_2 w hydrolizowanym roztworze, wynosił do 5% wag. lub tylko 5% wag. W tabeli 13 zestawiono wyniki dotyczące wpływu 5% wag. różnych zarodków na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu, po czasie reakcji równym 30 min. i 180 min., w stosunku do hydroliz bezzarodkowych. Natomiast w tabeli 14 porównano wpływ dodatku 5% wag. zarodków na wielkość krystalitów i cząstek uwodnionego ditlenku tytanu oraz na ich morfologię.

Tabela 13. Wpływ dodatku zarodków na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

Rodzaj zarodków* i miejsce ich dozowania		Masa dodawanych zarodków [% wag.]	Stopień hydrolizy [%] po czasie:		
			30 min.	180 min.	
I do ługu		0	89,2	94,5	
		5	44,6	92,5	
III	do ługu	0	95,5	97,4	
		5	92,2	96,5	
	do wody	0	94,5	96,7	
		5	93,5	96,5	
IV	200°C	do ługu	0	87,2	96,0
		5	74,3	95,5	
	do wody	0	90,1	95,2	
		5	85,3	94,1	
	100°C	do ługu	0	68,0	94,2
		5	89,7	96,5	
60°C	do ługu	0	74,1	95,2	
	5	92,6	96,7		
V do ługu		0	70,1	95,2	
		5	52,9	94,6	
VI do ługu		0	95,4	96,6	
		5	95,2	97,6	
VII do ługu		0	43,9	94,0	
		5	91,2	96,2	

* sposób otrzymywania zarodków (I – VII) i ich charakterystykę podano w pkt. 7.1.3.

Tabela 14. Wpływ dodatku zarodków na morfologię produktu hydrolizy – $TiO_2 \cdot nH_2O$

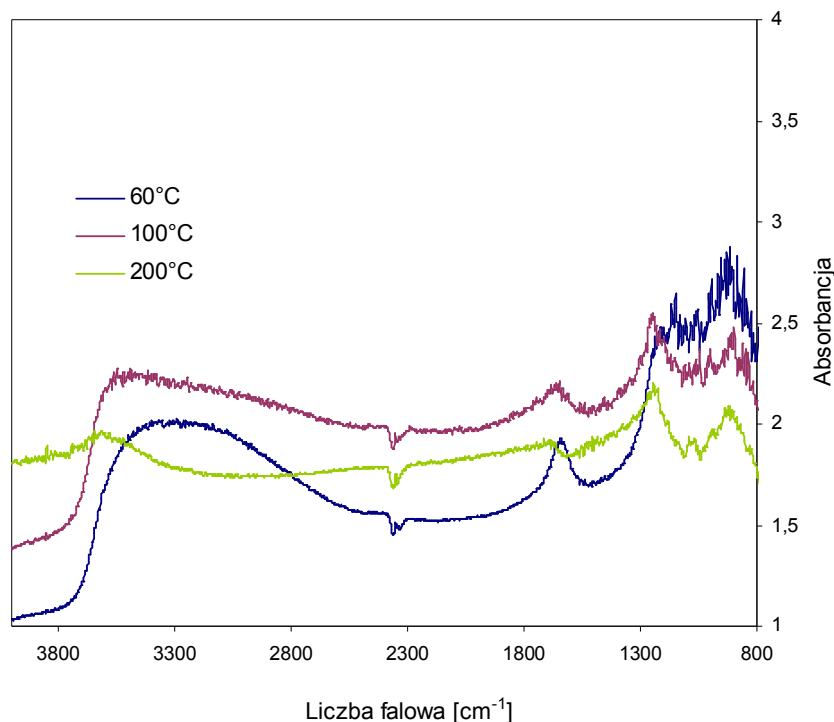
Rodzaj zarodków*		Średnia wielkość krystalitów [nm]	Średnia wielkość cząstek [μm]	Zmiana kształtu cząstek	
I		10 – 13	0,6 – 0,7	nie	
II		11 – 15	1,0 – 2,0	tak	
III	do ługu	8 – 10	0,5 – 0,7	tak	
	do wody	9 – 11	0,5 – 0,8	tak	
IV	200°C	do ługu	12 – 15	0,5 – 1,6	nie
		do wody	7 – 12	0,5 – 1,5	nie
	100°C		12 – 13	0,4 – 0,6	nie
	60°C		12 – 13	0,5 – 0,7	nie
V		19 – 25	0,5 – 0,6	tak	
VI		16 – 20	0,8 – 2,0	tak	
VII		12 – 14	0,2 – 0,4	nie	

* sposób otrzymywania zarodków (I – VII) i ich charakterystykę podano w pkt. 7.1.3.

Analizując dane zestawione w tabeli 13 i 14 widać, że wpływ zarodków na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu oraz morfologię uwodnionego ditlenku tytanu był zróżnicowany i zależał od ich właściwości fizykochemicznych (Tabela 7). Największy przyrost stopnia hydrolizy zaobserwowano w przypadku dodatku zarodków rutyłowych. Po 30 min. reakcji był to wzrost aż o 47,3%. Końcowy stopień hydrolizy był wyższy o 2,2%.

Być może to korzystne oddziaływanie wynikało z termodynamicznej trwałości zarodków rutytowych w silnie kwaśnym roztworze siarczanu(VI) tytanu i ich średniej wielkości krystalitów. Krystality rutytowych zarodków TiO_2 było ok. 2 razy większe od krystalitów pozostałych anatazowych zarodków. Natomiast krystality uwodnionego ditlenku tytanu otrzymanego w obecności zarodków rutytowych miały średnią wielkość ok. 13 nm. i najmniejszy rozmiar cząstek – ok. 0,3 μm . Były to najmniejsze cząstki $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ jakie udało się uzyskać w omówionych badaniach dotyczących hydrolizy zarodkowej.

Dobre rezultaty otrzymywano również w eksperymentach, w których dodawano zarodki wygrzewane w temperaturach 100°C oraz 60°C, a nie wyższej (200°C). Jak wcześniej wspomniano kwasy siarczanopolitytanowe, które tworzą cząsteczki zarodków, po dezagregacji w roztworze nie powinny się całkowicie rozpuszczać i mieć jeszcze pewną ilość jonów hydroksylowych. Zawartość jonów hydroksylowych w zarodkach TiO_2 typu $\text{IV}_{60^\circ\text{C}} - \text{IV}_{200^\circ\text{C}}$ określono porównując intensywności pasma w widmie FT-IR w zakresie 3300 – 3500 cm^{-1} przedstawionego na Rys. 42 [125]. Pasma to odpowiada intensywnym drganiom rozciągającym grupy OH^- (wartość 3401 cm^{-1} – drgania rozciągające Ti-OH). Najniższa wartość absorbancji w omawianym zakresie liczby falowej odpowiada zarodkom TiO_2 , które kalcynowane były w najwyższej temperaturze. Zarodki te, w trakcie obróbki termicznej prawdopodobnie utraciły większość jonów OH^- . Stąd najslabsze ich oddziaływanie spośród wszystkich zarodków dozowanych w tej części badań.



Rys. 42. Widma FT-IR zarodków wygrzewanych w różnej temperaturze.

Podsumowanie

Na podstawie wielu przeprowadzonych procesów hydrolizy kwaśnych, stężonych roztworów wodnych siarczynu(VI) tytanu, z dodatkiem różnej postaci zarodków anatazowych i rutyłowych, dodawanych w zmiennych ilościach do stężonego roztworu ługu tytanowego lub do wody stwierdzono, że dodatek [126]:

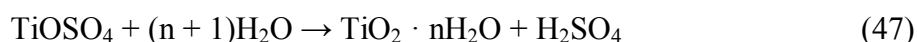
- zarodków w postaci zawiesiny $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w pohydrolitycznym kwasie siarkowym(VI) spowalniał proces hydrolizy,
- zarodków ditlenku tytanu w postaci kwaśnej fazy stałej (gęsta pasta z zaokludowanym roztworem macierzystym) również nie wpłynął na uzyskanie zadowalających rezultatów w odniesieniu do stopnia hydrolizy TiOSO_4 . Ta postać zarodków nie miała wpływu na zmianę średniej wielkości cząstek i krystalitów otrzymywanych produktów. Kształt ziaren zmieniał się nieznacznie,
- zarodków ditlenku tytanu w postaci fazy stałej (gęsta pasta po odmyciu zaokludowanego roztworu macierzystego) do ługu tytanowego lub do wody, w zależności od ich udziału w mieszaninie reakcyjnej, wpływał pozytywnie lub niekorzystnie na stopień hydrolizy TiOSO_4 , lecz tylko w początkowym etapie trwania reakcji. Nie odnotowano wpływu

dotadku tej postaci zarodków na średnią wielkość cząstek i krystalitów otrzymywanego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Kształt cząstek zmieniał się nieznacznie,

- zarodków TiO_2 wygrzewanych w temperaturze 200°C (w czasie 90 min.) do ługu tytanowego lub wody nie przyspieszał procesu hydrolizy TiOSO_4 w stosunku do reakcji prowadzonej bez ich udziału. Nie odnotowano wpływu tej postaci zarodków na średnią wielkość i kształt cząstek otrzymanego produktu,
- zarodków TiO_2 wygrzewanych w temperaturze niższej tzn. 100°C i 60°C (w czasie 90 min.) w ilości 1 – 10% wag. do stężonego ługu tytanowego wpłynął korzystnie na przebieg hydrolizy TiOSO_4 . W każdym przypadku uzyskano wyższy stopień przemiany (w pierwszej połowie trwania procesu) w stosunku do doświadczenia prowadzonego bez udziału zarodków. Nie stwierdzono wpływu dodatku tej postaci zarodków anatazowych zarówno na kształt cząstek, średnią wielkość cząstek jak i krystalitów otrzymywanego $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
- zarodków TiO_2 w fazie stałej o pH równym 3,5 (gęsta pasta zawierająca zaokludowany częściowo zubożniony kwas siarkowy(VI)) do ługu tytanowego wpływał negatywnie na przebieg procesu. Dodatek zarodków tego typu nie wpływał na wielkość ziaren oraz krystalitów otrzymywanego produktu. Kształt cząstek zależał od ich obecności, ale nie od ilości. Zmieniał się z nieregularnej o gładkich ścianach na nieforemną o poszarpanych krawędziach,
- zarodków neutralizowanych, wygrzewanych w temperaturze 60°C (w czasie 90 min.) w ilości 5% wag. nieznacznie przyspieszał reakcję. W przypadku ich wprowadzenia w ilości 1% wag., 2% wag., i 10% wag. otrzymano niższy stopień przemiany, w stosunku do doświadczenia prowadzonego bez udziału zarodków. Im większy był dodatek zarodków, tym większa była średnica ziaren oraz krystalitów. Kształt cząstek zmieniał się z nieregularnej o gładkiej powierzchni na nieforemną o powierzchni poszarpanej.
- zarodki ditlenku tytanu w formie rutyłowej podwyższały znacznie stopień przemiany w stosunku do doświadczenia prowadzonego bez ich udziału. Dodatek ich powodował powstawanie nieco mniejszych cząstek produktów, w stosunku do tych otrzymanych w hydrolizie bezzarodkowej. Wysoki udział zarodków (10% wag.) wpływał na powstanie niemalże dwukrotnie większych krystalitów $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, w stosunku do eksperymentów z mniejszym ich dodatkiem (1 – 5% wag.).

10.5. Badania kinetyczne hydrotermalnej hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

Proces hydrolizy siarczanu(VI) tytanu można przedstawić sumarycznym równaniem postaci:



Według jednego z proponowanych mechanizmów [74] reakcja hydrolizy siarczanu(VI) tytanu przebiega poprzez etap przejściowy, w którym powstaje koloidalny kwas metatytanowy. Te koloidalne cząstki są centrami wzrostu i strącania fazy TiO_2 w dalszym etapie procesu.

W badaniach kinetyki hydrolizy TiOSO_4 założono, że proces ten przebiega według schematu reakcji następującej [127, 128]:



gdzie: A – substrat

B – produkt pośredni w procesie otrzymywania produktu C

k_1 i k_2 – stałe szybkości obu etapów reakcji

W reakcjach tego typu, szybkość przemiany substratu A (r_A) jest określona przez szybkość najpowolniejszego ogniwa przemiany. Jeżeli przyjmiemy, że na początku reakcji ($\tau = 0$) mamy tylko substrat o stężeniu c_A^0 i założymy, że obie reakcje pośrednie są pierwszego rzędu, to szybkość ubytku substratu A określa równanie:

$$r_A = \frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A \quad (49)$$

z którego wynika, że

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 \tau} \quad (50)$$

Natomiast szybkość powstawania B opisuje równanie:

$$r_B = \frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (51)$$

Podstawiając chwilowe stężenia C_A ze wzoru (50) zmianę stężenia B w czasie można opisać równaniem:

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A^0 e^{-k_1 \tau} - k_2 c_B \quad (52)$$

Jest to równanie różniczkowe I – go rzędu. Po scałkowaniu go otrzymujemy:

$$c_B = c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \quad (53)$$

Szybkość powstawania C wyrazimy wzorem:

$$r_C = \frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_B \quad (54)$$

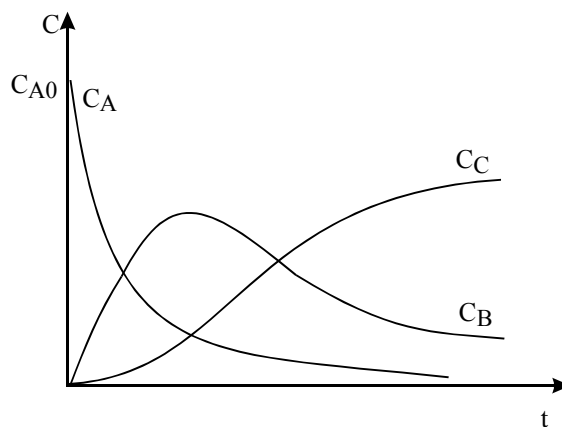
Mając chwilowe stężenia A i B możemy wyznaczyć stężenie C z zależności:

$$c_c = c_A^0 - c_A - c_B \quad (55)$$

więc:

$$c_c = c_A^0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right) \quad (56)$$

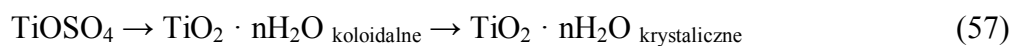
Równania 50, 53 i 56 wyrażają aktualne stężenia reagentów w zależności od czasu w reakcji następczej. Na Rys. 43 pokazano zmiany stężeń substratu A, produktu przejściowego B i produktu końcowego dla reakcji następczych pierwszego rzędu. Przebieg krzywych zależy od stosunku k_1/k_2 .



Rys. 43. Zależność stężeń reagentów od czasu dla reakcji typu $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ dla $k_1 > k_2$.

Z wyprowadzonych zależności wynika, że w rozważanym przypadku reakcji następczych dla wyznaczenia stałych szybkości k_1 i k_2 konieczne są dwie funkcje kinetyczne, np. $C_A = f(\tau)$ i $C_C = f(\tau)$.

Proces hydrolizy siarczanu(VI) tytanu z tworzeniem produktu pośredniego przebiega według schematu:

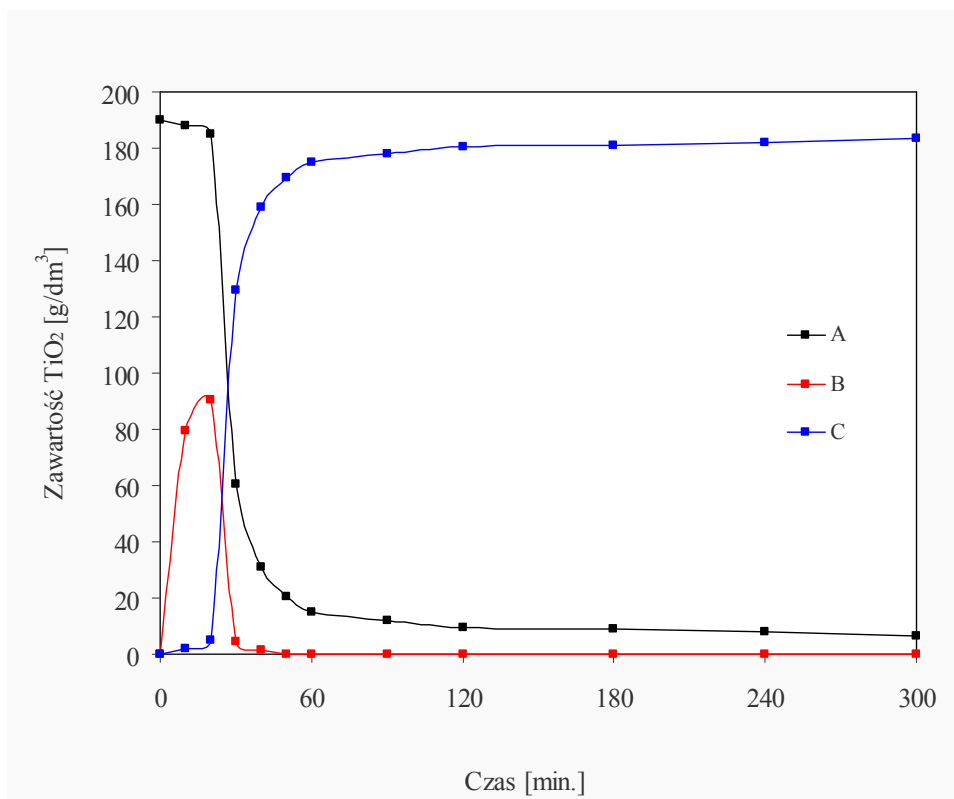


W celu potwierdzenia założonego mechanizmu reakcji wyznaczono stałe szybkości k_1 i k_2 hydrolizy TiOSO_4 , przy początkowym stężeniu TiOSO_4 i H_2SO_4 równym odpowiednio 380 g/dm^3 i 182 g/dm^3 .

Badania kinetyczne przeprowadzono również w celu wyznaczenia wpływu na stałe szybkości k_1 i k_2 stężenia Fe(II) i Fe(III) w hydrolizowanym roztworze oraz rodzaju wprowadzonych zarodków. Początkowe stężenie TiOSO_4 i H_2SO_4 wynosiło odpowiednio 380 g/dm^3 i $175 - 182 \text{ g/dm}^3$.

10.5.1. Doświadczalne określenie stałych szybkości reakcji hydrolizy TiOSO_4

Stałe szybkości reakcji hydrolizy siarczanu(VI) tytanu wyznaczono na podstawie wyników badań otrzymanych w doświadczeniu, w którym początkowe stężenie TiOSO_4 w roztworze wynosiło 380 g/dm^3 , a wolnego $\text{H}_2\text{SO}_4 - 182 \text{ g/dm}^3$. Proces prowadzono 300 min. (Rys. 44).



Rys. 44. Wpływ czasu reakcji na formy występowania ditlenku tytanu w czasie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (dane doświadczalne), gdzie: A – TiOSO_4 w fazie ciekłej (jako TiO_2), B – faza koloidalna TiO_2 , C – faza stała strąconego TiO_2

W wyniku przeprowadzonych obliczeń uzyskano następujące równania opisujące przebieg zmian reagentów w funkcji czasu:

dla substratu

$$c_{\text{TiOSO}_4} = c_{\text{TiOSO}_4}^0 e^{-0,0356\tau} \quad (58)$$

dla produktu

$$c_{\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{TiOSO}_4}^0 (1 - 1,122e^{-0,0356\tau} + 0,122e^{-0,3281\tau}) \quad (59)$$

i dla produktu przejściowego

$$c_{\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O (koloidalne)}} = c_{\text{TiOSO}_4}^0 \cdot 0,122 (e^{-0,0356\tau} - e^{-0,3281\tau}) \quad (60)$$

gdzie:

$c_{\text{TiOSO}_4}^0$ – początkowe stężenie siarczanu(VI) tytanu [g/dm^3]

τ – czas [min.]

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń określono stałe szybkości reakcji obu etapów hydrolizy. Wynosiły one odpowiednio $k_1=0,0356$ i $k_2=0,3281$. Wyjaśniona wariancja

(kwadrat współczynnika korelacji – R^2 , przy poziomie istotności 0,05) dla równania (58) wynosiła 96%, a dla zależności (59) – $R^2 = 97\%$.

Potwierdzono, że hydroliza $TiOSO_4$ jest reakcją następczą pierwszego rzędu. Świadczy o tym przebieg krzywych na Rys. 44, który zbliżony jest do przebiegu odpowiednich krzywych teoretycznych zamieszczonych na Rys. 43. Na podstawie obliczonych wartości k_1 i k_2 stwierdzono, że stała szybkości przejścia koloidalnego $TiO_2 \cdot nH_2O$ w stały jest ok. 9 razy większa niż formowania się koloidalnego $TiO_2 \cdot nH_2O$ z roztworu. O szybkości całego procesu decyduje etap najwolniejszy, czyli powstawanie koloidalnego ditlenku tytanu.

10.5.2. Określenie wpływu zawartości żelaza(II) i żelaza(III) na stałe szybkości reakcji hydrolizy $TiOSO_4$

W celu określenia wpływu zawartości Fe(II) i Fe(III) w roztworze na stałe szybkości reakcji hydrolizy $TiOSO_4$ przeprowadzono eksperymenty, w których początkowe stężenie $TiOSO_4$ i H_2SO_4 wynosiło odpowiednio 380 g/dm^3 i 175 g/dm^3 . Fe(II) zmieniano w zakresie 2,04 – 3,67% wag., a Fe(III) – 0,06 – 1,5% wag.

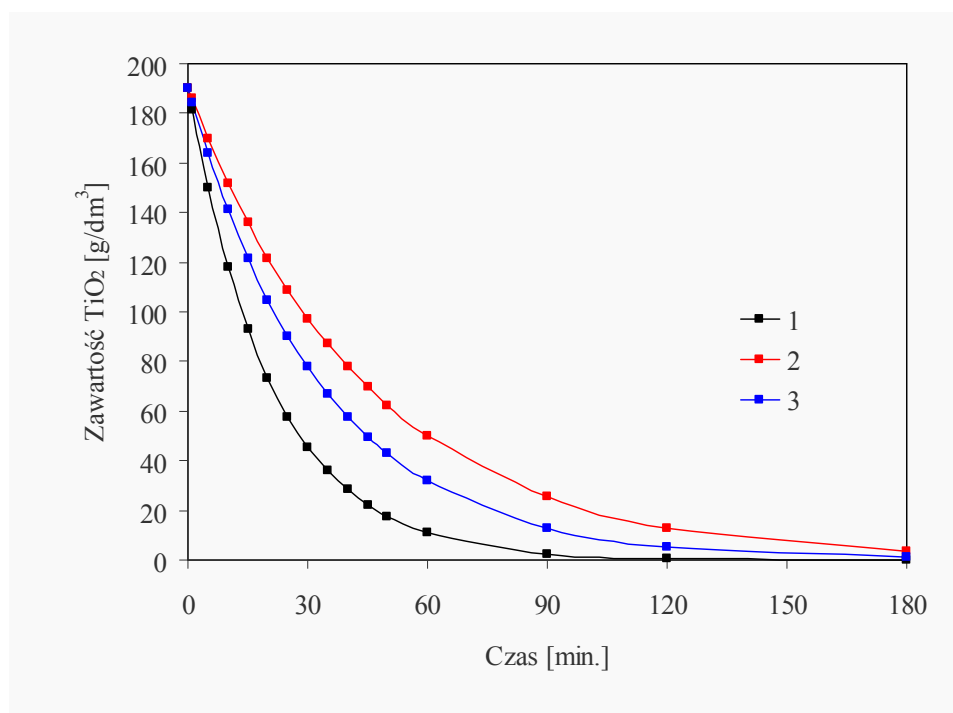
W wyniku przeprowadzonych obliczeń określono stałe szybkości reakcji obu etapów hydrolizy (tabela 15). Stwierdzono, że wraz z obniżeniem początkowej zawartości Fe(II) w roztworze o 1,63% wag. stała szybkości powstawania koloidalnego TiO_2 obniżyła się ok. 1,6 razy, ale drugiego w niewielkim stopniu. Podwyższenie natomiast zawartości Fe(III) o 1,44% wag. skutkowało znacznie większym obniżeniem stałej szybkości tworzenia produktu pośredniego (ok. dwukrotny spadek), a także produktu końcowego (o 1,5 razy).

Tabela 15. Wpływ zawartości Fe(II) lub Fe(III) na szybkość procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

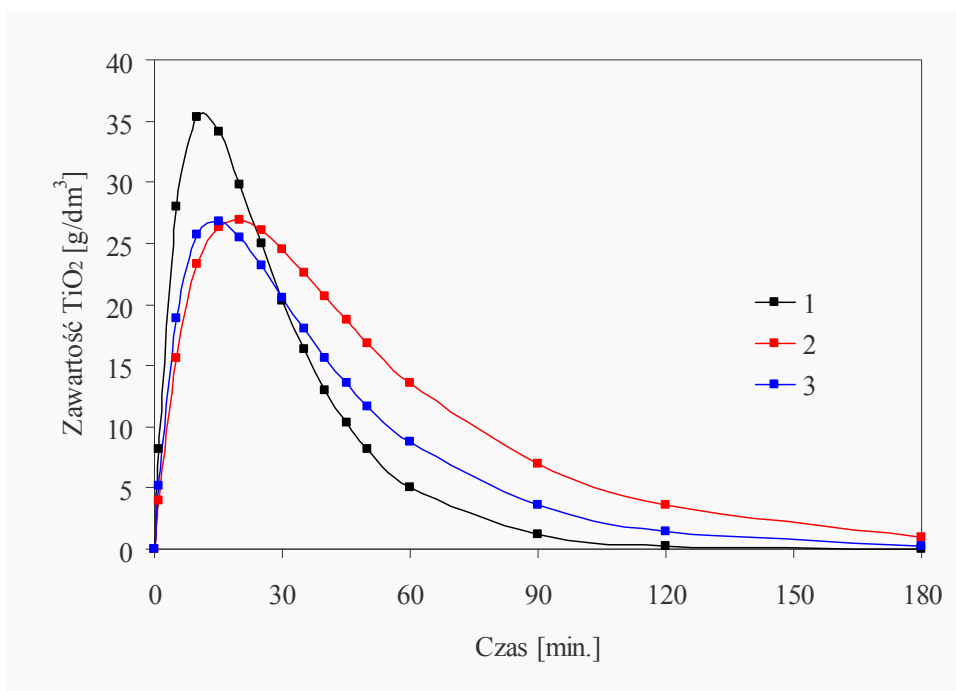
Zawartość (% wag.)		Stałe szybkości reakcji (min^{-1})		R^2/k_1 ($\alpha = 0.05$)	R^2/k_2 ($\alpha = 0.05$)
Fe(II)	Fe(III)	k_1	k_2		
3,67	0,06	0,0477	0,1493	93,0	94,9
2,04	0,06	0,0298	0,1383	92,3	95,4
3,67	1,50	0,0223	0,1033	89,9	95,4

Na Rys. 45 przedstawiono zmianę stężenia substratu TiO_2 (jako $TiOSO_4$) w roztworach, które różniły się zawartością różnych form żelaza. Próbą odniesienia był proces, w którym zawartość żelaza(II) wynosiła 3,67% wag., a żelaza(III) – 0,06% wag. (krzywa 1 na Rys. 45). Z przebiegu krzywych widać wyraźnie, że reakcja hydrolizy, w której zawartość

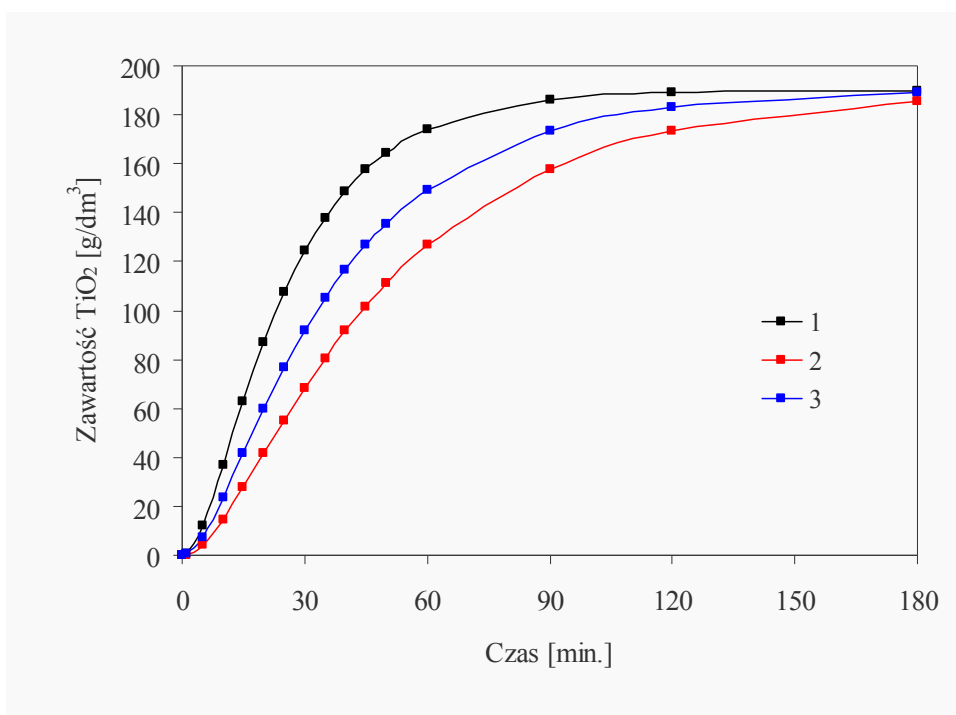
Fe(II) w roztworze była najwyższa, a Fe(III) najniższa (linia 1 na wykresie) zachodziła najszybciej. Zawartość TiO_2 (jako TiOSO_4) w roztworze obniżała się gwałtownie z czasem reakcji. Po czasie 120 min. osiągnęła wartość $0,6 \text{ g/dm}^3$. W reakcji, w której zawartość żelaza(II) w roztworze była równa $2,04\%$ wag. i żelaza(III) – $0,06\%$ wag. zawartości TiO_2 wynosiła nadal ok. 20 g/dm^3 (krzywa 2 na Rys. 45). W przypadku doświadczenia, w którym zawartość żelaza(II) wynosiła $3,67\%$ wag. a zawartość Fe(III) podniesiono do $1,5\%$ wag., po 120 min stężenie TiO_2 w fazie ciekłej było równe 8 g/dm^3 (krzywa 3 na Rys. 45). Podobną zależność można zauważyć przyglądając się przebiegowi krzywych, które przedstawiono na Rys. 46. Obrazują one zmianę stężenia produktu pośredniego (koloidalny TiO_2) w czasie trwania procesu. Im wyższa była zawartość Fe(II) przy jednocześnie najniższej zawartości Fe(III), tym większa ilość koloidalnej fazy TiO_2 tworzyła się w krótszym czasie i tym szybciej wytrącał w produkt końcowy (Rys. 47). Przyglądając się krzywej 1 na Rys. 47 widać wyraźnie, że stężenie wytrąconego TiO_2 osiągnęło maksymalną wartość już po 120 min. czasu trwania reakcji. Otrzymane wyniki są potwierdzeniem badań, które opisano wcześniej (punkt 10.3.1.).



Rys. 45. Wpływ czasu na stężenie substratu w roztworze (TiOSO_4 jako TiO_2), gdzie: 1 – Fe(II) $3,67\%$ wag.; Fe(III) $0,06\%$ wag.; 2 – Fe(II) $2,04\%$ wag.; Fe(III) $0,06\%$ wag.; 3 – Fe(II) $3,67\%$ wag.; Fe(III) $1,5\%$ wag.



Rys. 46. Wpływ czasu na stężenie produktu pośredniego w roztworze (koloidalny TiO_2), gdzie: 1 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe (III) 0,06% wag.; 2 – Fe(II) 2,04% wag.; Fe (III) 0,06% wag.; 3 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe (III) 1,5% wag.



Rys. 47. Wpływ czasu na stężenie produktu końcowego w roztworze (wytrącony $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) w czasie, gdzie: 1 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe(III) 0,06% wag.; 2 – Fe(II) 2,04% wag.; Fe(III) 0,06% wag.; 3 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe(III) 1,5% wag.

10.5.3. Określenie wpływu dodatku zarodków TiO_2 na stałe szybkości reakcji hydrolizy TiOSO_4

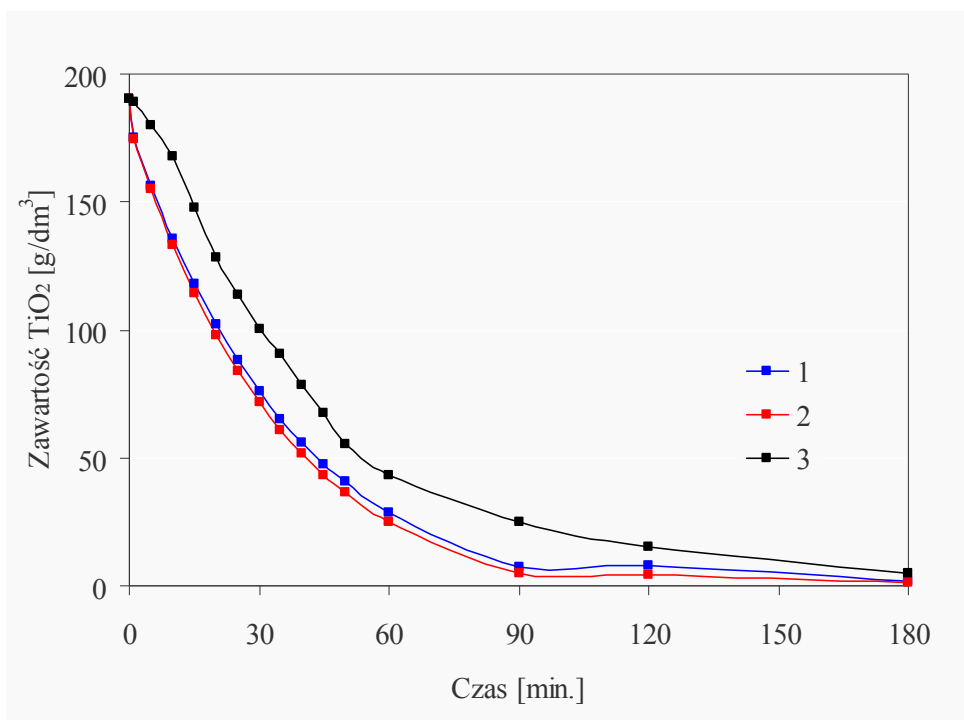
W badaniach wykorzystano kwaśny roztwór ługu tytanowego o początkowej zawartości: $380 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ i wolnego $\text{H}_2\text{SO}_4 - 175 \text{ g}/\text{dm}^3$, do którego wprowadzano zarodki ditlenku tytanu. Były to zarodki anatazowe, wygrzewane w temperaturze 60°C oraz rutyłowe (patrz punkt 7.1.3).

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów określono stałe szybkości reakcji obu etapów hydrolizy (Tabela 16). Stwierdzono, że zarodkowanie spowodowało 1,2 – 1,3-krotny wzrost stałej szybkości powstawania produktu pośredniego oraz 1,4 – 1,7-krotny wzrost stałej szybkości tworzenia się produktu końcowego. Wyższe stałe szybkości obu etapów procesu odpowiadały hydrolizie prowadzonej w obecności zarodków rutyłowych.

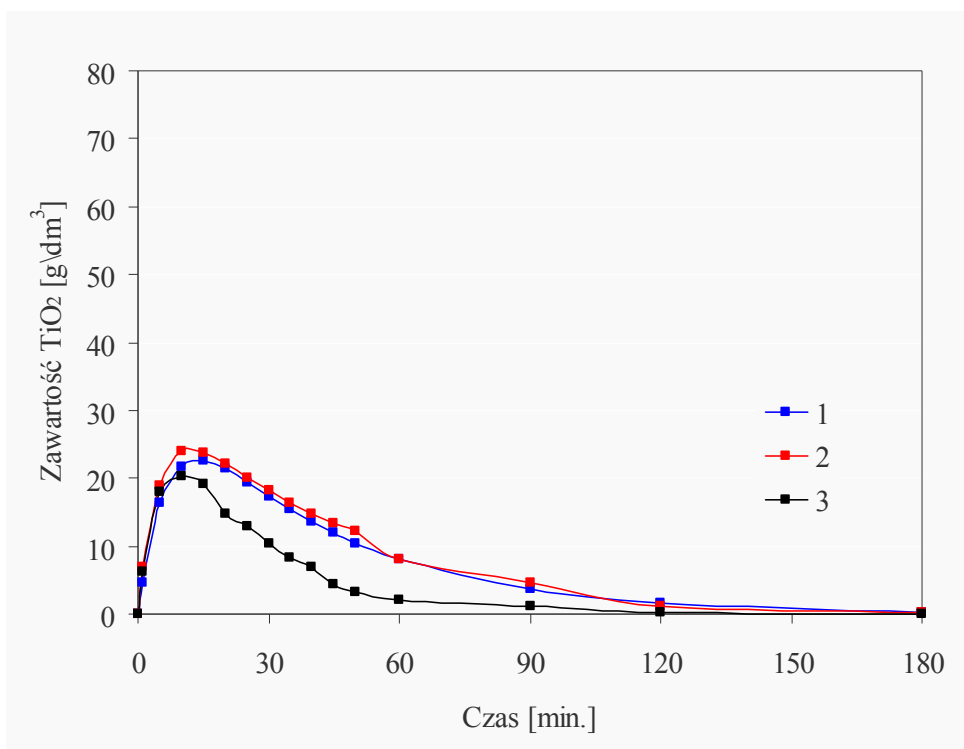
Tabela 16. Wpływ zarodków na szybkość procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu

Zawartość zarodków (% wag.)		Stałe szybkości reakcji (min^{-1})		R^2/k_1 ($\alpha = 0.05$)	R^2/k_2 ($\alpha = 0.05$)
Anatazowe-wygrzewane	Rutyłowe	k_1	k_2		
0	0	0,0223	0,1120	95,6	93,7
2	0	0,0265	0,1544	93,8	95,1
0	2	0,0282	0,1892	95,6	88,6

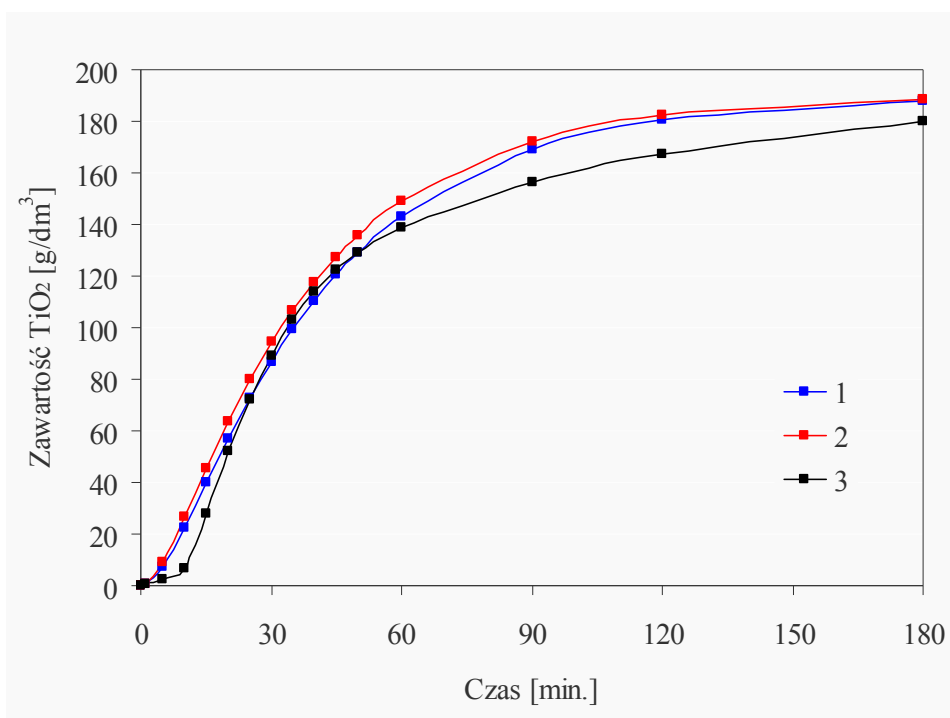
Dane przedstawione na Rys. 48 – 50 potwierdzają wyniki jakie uzyskano we wcześniejszych badaniach (punkt 10.4.). Dodatek zarodków, zarówno w postaci rutyłu jak i anatazu poddanych termicznej obróbce, powodował obniżanie się zawartości TiO_2 (jako TiOSO_4) w fazie ciekłej, w stosunku do próby prowadzonej bez ich udziału (Rys. 48). Porównując przebiegi krzywych na Rys. 49 widać wyraźnie, że reakcje prowadzone z dodatkiem obu form zarodków powodowały szybsze tworzenie się fazy koloidalnej oraz szybsze wytrącanie się produktu końcowego (Rys. 50).



Rys. 48. Wpływ czasu na stężenie substratu w roztworze (TiOSO_4 jako TiO_2), bez zarodków (1) i w obecności zarodków anatazu wygrzewanych w temperaturze 60°C (2) i rutowych (3)



Rys. 49. Wpływ czasu na stężenie produktu pośredniego w roztworze (koloidalny TiO_2), bez zarodków (1) i w obecności zarodków anatazu wygrzewanych w temperaturze 60°C (2) i rutowych (3)



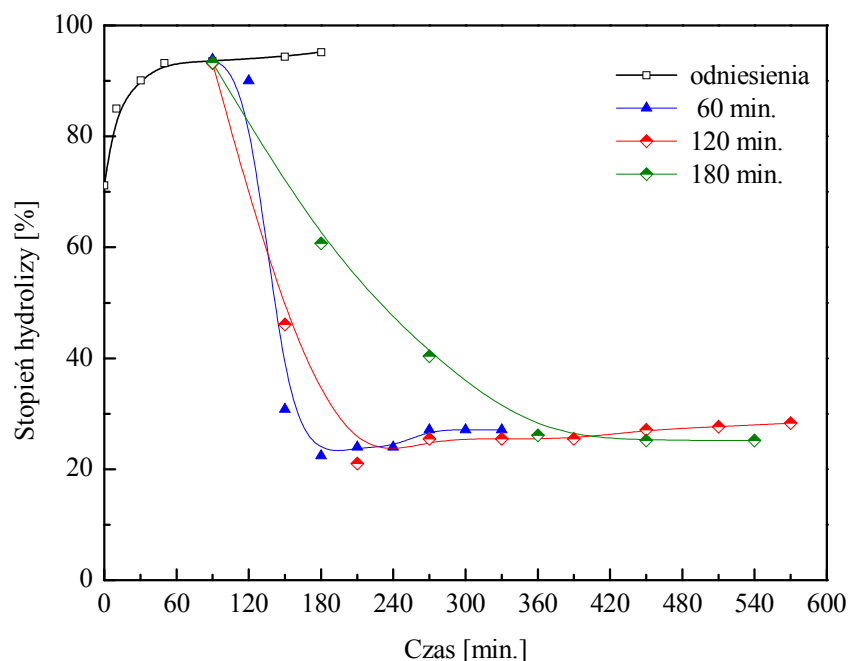
Rys. 50. Wpływ czasu na stężenie produktu końcowego w roztworze (wytrącony $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), bez zarodków (1) i w obecności zarodków anatazu wygrzewanych w temperaturze 60°C (2) i rutowych (3)

10.6. Badania hydrolizy metodą ciągłą

Proces hydrolizy metodą ciągłą prowadzono w pojedynczym reaktorze lub dwóch połączonych szeregowo.

10.6.1. Hydroliza ciągła z wykorzystaniem pojedynczego reaktora

W pierwszym etapie badań proces prowadzono w jednym reaktorze pracującym w sposób ciągły. Wykonano doświadczenia, w których początkowe stężenie TiOSO_4 było równe 380 g/dm^3 (wolny H_2SO_4 – 182 g/dm^3), a czas przebywania mieszaniny w reaktorze wynosił odpowiednio 60 min., 120 min. i 180 min. (szybkość dozowania reagentów odpowiednio $8,3 \text{ cm}^3/\text{min.}$, $4,15 \text{ cm}^3/\text{min.}$ i $2,8 \text{ cm}^3/\text{min.}$). Temperatura dozowanego ługu i wody wynosiła 20°C . Substraty w sposób ciągły dozowano do startowej mieszaniny reakcyjnej, stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu wynosił 94% (Rys. 51). Stwierdzono, że w każdym z przeprowadzonych doświadczeń, po rozpoczęciu dozowania substratów w sposób ciągły (Rys. 51, czas 90 min), stopień przereagowania TiOSO_4 gwałtownie obniżał się do ok. 20 – 60% po czasie hydrolizy ciągłej równym 90 min. (czas 180 min. na Rys. 51).



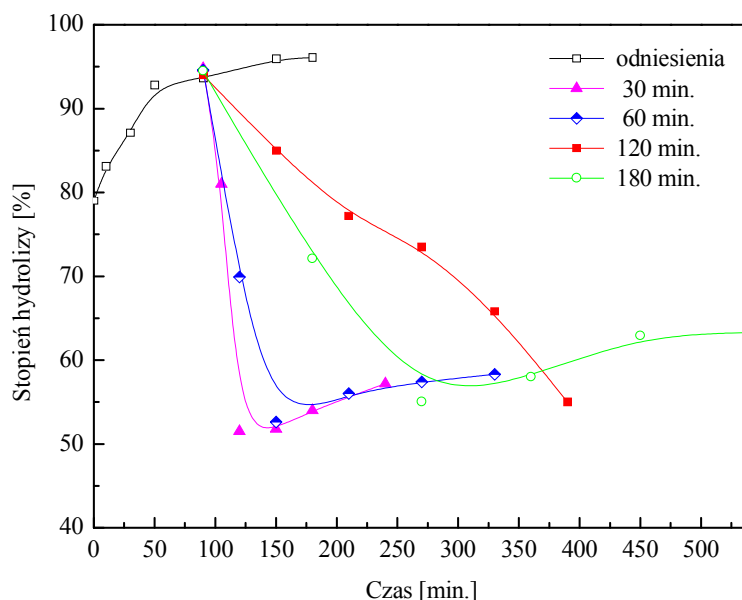
Rys. 51. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej (początkowe stężenie TiOSO_4 – 380 g/dm^3)

Przebieg reakcji hydrolizy zależał od szybkości dozowania substratów i odbioru produktu. Im była ona wolniejsza, tym obserwowano łagodniejszy spadek stopnia hydrolizy TiOSO_4 podczas dodawania substratów w sposób ciągły. Nie miało to jednak wpływu na końcowy stopień przemiany. We wszystkich doświadczeniach po 2 – 3 krotnej wymianie objętości reaktora, niezależnie od szybkości dozowania reagentów stopień przereagowania oscylował w granicach 25 – 27% i nie zmieniał się do końca trwania procesu.

Stwierdzono, że średnia wielkość krystalitów $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wahała się od 11 do 19 nm i zależała od czasu przebywania mieszaniny w reaktorze. Im był on dłuższy, tym krystality uwodnionego ditlenku tytanu były większe. Podobną zależność zaobserwowano w odniesieniu do średniej wielkości cząstek $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ich średnica wzrastała wraz z wydłużeniem czasu przebywania reagentów w reaktorze. Wartość ta zmieniała się w przedziale 0,6 – 1,3 μm . Kształt ziaren nie zmieniał się. Były one nieregularne, ale miały gładkie krawędzie.

Ze względu na uzyskany niski końcowy stopień hydrolizy postanowiono wykonać serię eksperymentów przy niższym, początkowym stężeniu TiOSO_4 wynoszącym 300 g/dm^3 i jednocześnie niższej zawartości wolnego kwasu siarkowego(VI) w układzie (138 g/dm^3).

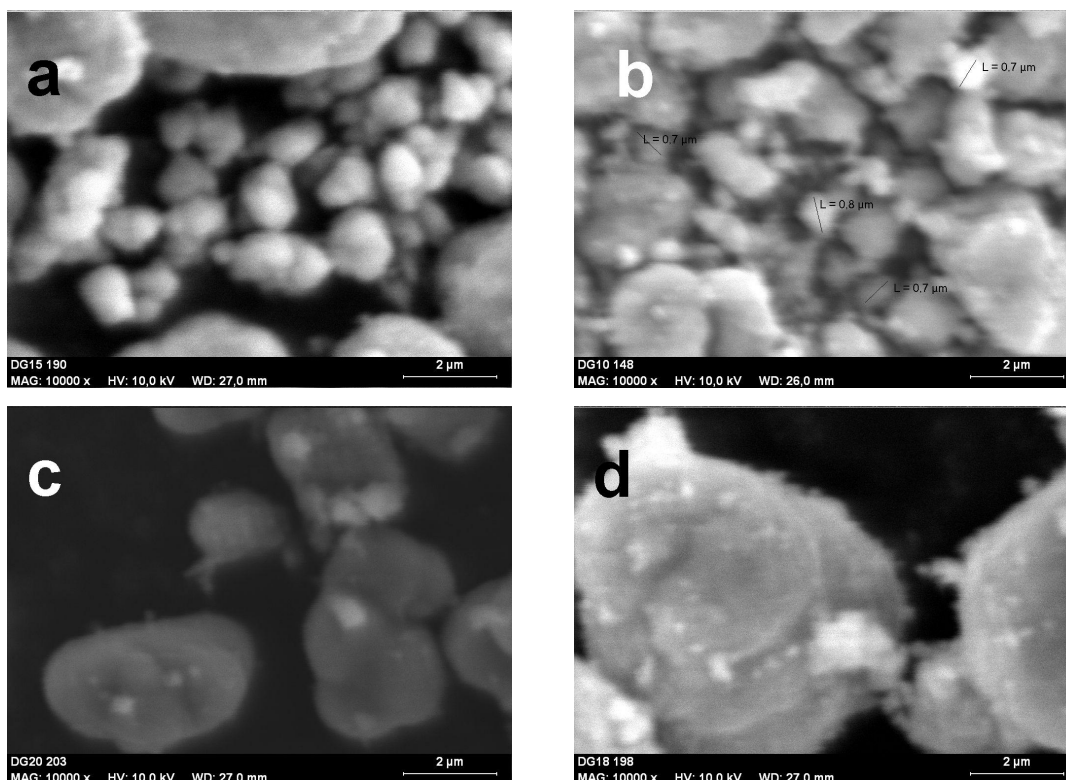
Czas przebywania mieszaniny w reaktorze wynosił 30 min., 60 min., 120 min. i 180 min. (szybkość dozowania odpowiednio: 16,6 cm³/min., 8,3 cm³/min., 4,15 cm³/min. i 2,8 cm³/min.) Temperatura dozowanego roztworu siarczanu(VI) tytanu i wody wynosiła 20°C.



Rys. 52. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 300 \text{ g/dm}^3$

Podobnie jak w poprzedniej serii eksperymentów przebieg procesu hydrolizy zależał od szybkości dodawania substratów. Im był on wolniejszy tym obserwowano łagodniejszy spadek stopnia hydrolizy podczas dozowania substratów w sposób ciągły. Nie miało to jednak wpływu na końcowy stopień przemiany. We wszystkich doświadczeniach po 2 – 3 krotnej wymianie objętości reaktora, niezależnie od szybkości dozowania reagentów stopień przereagowania oscylował w granicach 55 – 62% i nie zmieniał się do końca trwania procesu.

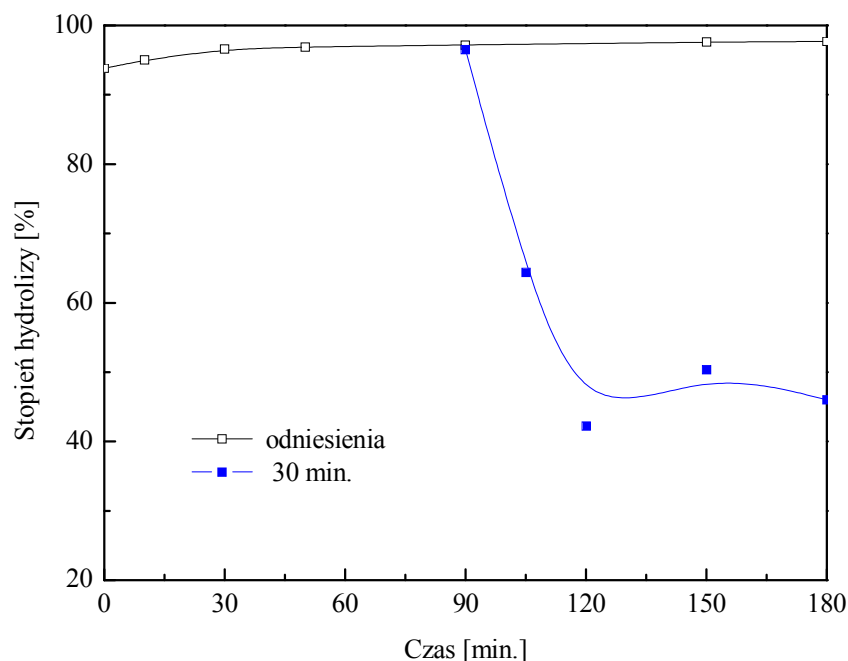
Stwierdzono, że średnica otrzymanych ziaren był tym większa, im dłuższy był czas przebywania mieszaniny w reaktorze. Wielkość ta zmieniała się w zakresie 0,7 – 6 μm (Rys. 53). Był to więc ok. 8 krotny wzrost tego parametru. Średnia wielkość cząstek $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ otrzymanego metodą konwencjonalną oscylowała w granicach 1 μm .



Rys. 53. Dytlenek tytanu otrzymany: a) metodą periodyczną oraz ciąglą przy czasie przebywania mieszaniny w reaktorze b) 30 min. c) 60 min. d) 180 min. (początkowe stężenie TiOSO_4 – 300 g/dm^3), (SEM – powiększenie $\times 10000$)

Wyznaczona średnia wielkość krystalitów uwodnionego TiO_2 uzyskanego z poszczególnych doświadczeń wahała się w granicach 14 – 20 nm i zależała od czasu przebywania mieszaniny w reaktorze. Im był on dłuższy, tym produkt charakteryzował się większymi krystalitami.

Ze względu na korzystniejsze wyniki badań uzyskane w drugiej serii eksperymentów, w których obniżono początkowe stężenie TiOSO_4 w roztworze z 380 g/dm^3 do 300 g/dm^3 postanowiono przeprowadzić kolejną serię badań. Zachowano niższe stężenie siarczanu(VI) tytanu i podwyższono temperaturę dozowanych substratów do 96°C , czyli do wymaganej temperatury substratów w procesie periodycznym. W tej serii eksperymentów wykonano tylko jedno doświadczenie, w którym czas przebywania mieszaniny w reaktorze wynosił 30 min. Uzyskany wynik był również niezadowalający. Tak jak w poprzednich doświadczeniach, następował gwałtowny spadek wydajności procesu. Stopień hydrolizy obniżył się z 94% (początek ciągłego dozowania – czas 90 min. na Rys. 54) do 42% po 30 min ciągłego wprowadzania substratów (czas 120 min. na Rys. 54). Po kilku cyklach wymiany objętości reaktora wynosił on ok. 50%.



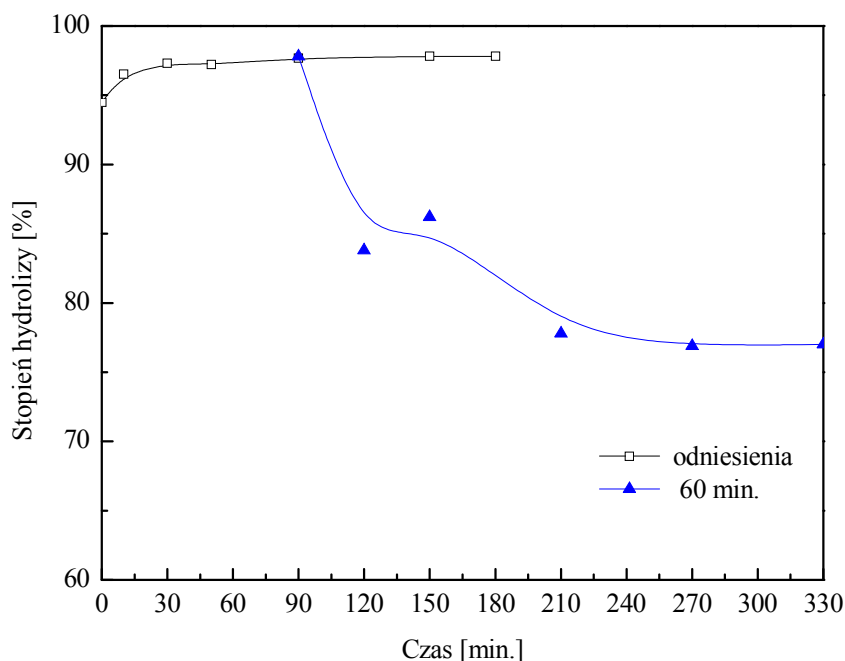
Rys. 54. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolyzy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolyzy ciągłej (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 300 \text{ g/dm}^3$)

Stwierdzono, że ziarna produktu otrzymanego metodą ciągłą w tym eksperymencie praktycznie w niczym nie odbiegały od cząstek uwodnionego ditlenku tytanu z metody periodycznej. Ich średnia wielkość wahała się w granicach $1 \mu\text{m}$. Średnia wielkość krystalitów tego produktu wynosiła 10 nm .

Na podstawie przeprowadzonego doświadczenia stwierdzono, że przebieg procesu hydrolyzy realizowanej metodą ciągłą nie zależał od temperatury dozowanych substratów w badanym zakresie. Zaprzeszono więc prowadzenia badań w tym kierunku i dozowane reagenty w dalszych doświadczeniach miały temperaturę 20°C .

Ze względu na niezadowalające wyniki, jakie uzyskano w dotychczasowych doświadczeniach postanowiono przeprowadzić eksperyment, w którym drastycznie obniżono stężenie początkowe siarczanu(VI) tytanu w roztworze do wartości równej 200 g/dm^3 ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 96 \text{ g/dm}^3$). Czas przebywania mieszaniny w reaktorze wynosił 60 min . Tak jak w poprzednich doświadczeniach, substraty w sposób ciągły dozowano do tzw. startowej mieszaniny reakcyjnej, w której stopień przereagowania siarczanu(VI) tytanu w tym

przypadku był równy 98%. Bardzo wysoki stopień hydrolizy wynikał z niskiej, początkowej zawartości TiOSO_4 w roztworze do hydrolizy. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 55.

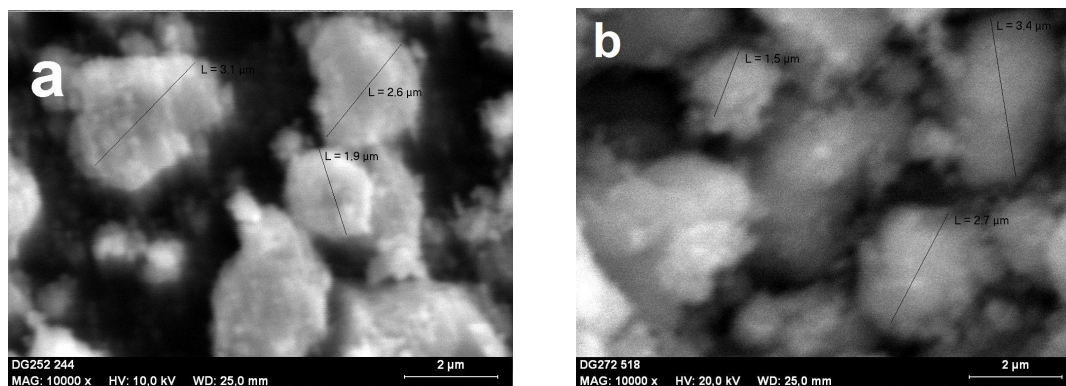


Rys. 55. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej (początkowe stężenie TiOSO_4 – 200 g/dm^3)

Obniżając stężenie TiOSO_4 do wartości 200 g/dm^3 uzyskano wyższy stopień przereagowania TiOSO_4 w stosunku do doświadczeń prowadzonych przy wyższej początkowej zawartości siarczanu(VI) tytanu i równocześnie wyższej zawartości wolnego kwasu siarkowego(VI). Po 2-krotnej wymianie objętości reaktora stopień przemiany ustalił się i wynosił ok. 77%. Był on o 20% wyższy od uzyskanego w doświadczeniu, w którym początkowe stężenie TiOSO_4 było równe 300 g/dm^3 , przy tym samym czasie przebywania mieszaniny w reaktorze. Jednak był on nadal niższy o około 20% od otrzymanego sposobem periodycznym. W przeprowadzonym doświadczeniu nie odnotowano tak gwałtownego spadku stopnia hydrolizy, co miało miejsce w eksperymentach przedstawionych wcześniej, przy wyższym stężeniu siarczanu(VI) tytanu w roztworze.

Stwierdzono, że wielkość ziaren $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ otrzymanych metodą ciągłą była niemalże identyczna jak tych otrzymanych sposobem periodycznym (ok. $2,5 \mu\text{m}$) przy jednakowym początkowym stężeniu TiOSO_4 . Kształt cząstek również nie uległ zmianie (Rys.

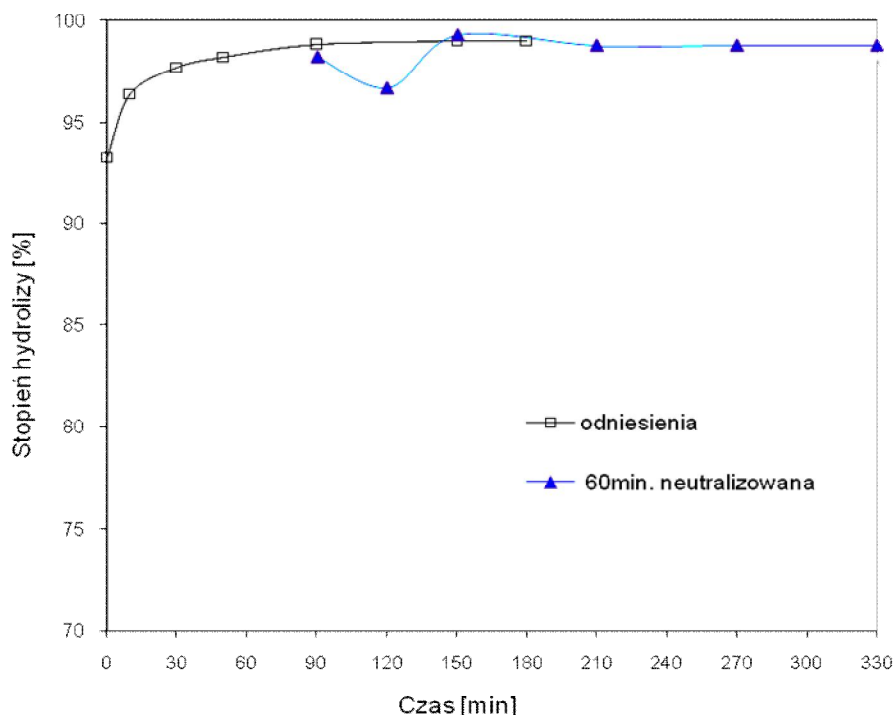
56). Średnia wielkość krystalitów uwodnionego TiO_2 otrzymanego w tym doświadczeniu wahała się w granicach 12 nm.



Rys. 56. Dytlenek tytanu otrzymany: a) metodą periodyczną oraz b) ciąglą przy czasie przebywania mieszaniny w reaktorze wynoszącym 60 min. (początkowe stężenie TiOSO_4 w obu przypadkach – 200 g/dm^3), (SEM – powiększenie $\times 10000$)

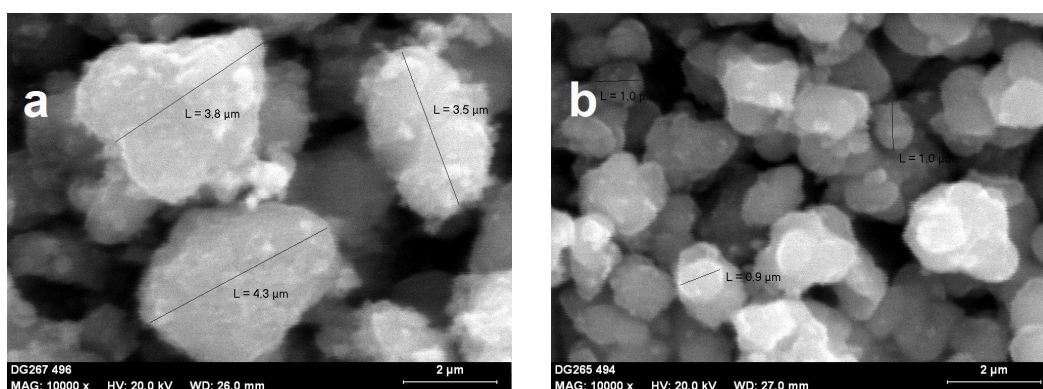
Obniżenie początkowego stężenia siarczanu(VI) tytanu w roztworze do wartości $200 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ nie dało w dalszym ciągu zadowalających rezultatów. Wobec tego postanowiono nieco zmodyfikować proces i podwyższyć pH mieszaniny reakcyjnej, w celu obniżenia stężenia wolnego kwasu siarkowego(VI) będącego produktem reakcji i hamującego przebieg procesu. W związku z tym, zamiast wody do układu reakcyjnego dozowano wodny roztwór wodorotlenku sodu w takiej ilości, aby zneutralizować ok. 8% tworzącego się w wyniku reakcji wolnego kwasu siarkowego(VI). Eksperyment wykonano zachowując warunki procesu z poprzedniego doświadczenia (początkowe stężenie TiOSO_4 równe 200 g/dm^3 , czas przebywania mieszaniny w reaktorze 60 min.). Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 57.

Częściowa neutralizacja wolnego kwasu siarkowego(VI) oraz niska początkowa zawartość TiOSO_4 w roztworze, wpłynęły na wzrost stopnia przemiany. Po 150 min. reakcji był on wysoki i wynosił ok. 98%. Odpowiadało to rezultatowi uzyskanemu z hydrolizy realizowanej sposobem periodycznym. Niestety otrzymany produkt nie spełniałby wymogów jakościowych stawianych pigmentom. Niskie stężenie TiOSO_4 w roztworze do hydrolizy spowodowało wytrącanie się zbyt dużych cząstek ditlenku tytanu. Z kolei przy wyższym pH mieszaniny reakcyjnej równocześnie z $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wytrącały się uwodnione tlenki zanieczyszczeń obecnych w roztworze.



Rys. 57. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej z obniżoną zawartością wolnego H_2SO_4 (początkowe stężenie $TiOSO_4 - 200 \text{ g/dm}^3$)

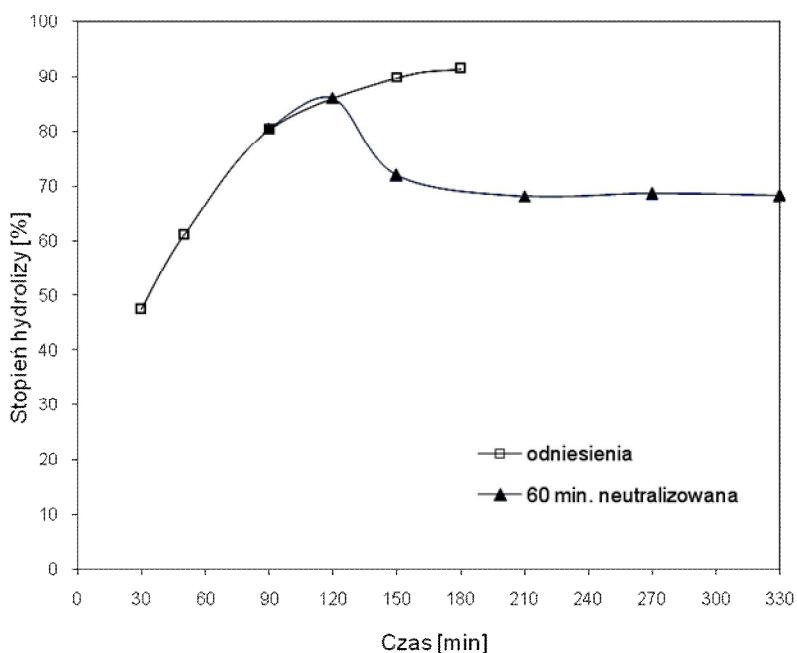
Rozmiary cząstek oraz krystalitów hydratu ditlenku tytanu otrzymanego w tym doświadczeniu były niemalże identyczne jak w poprzednim (Rys. 58a).



Rys. 58. Ditlenek tytanu otrzymany metodą ciągłą przy czasie przebywania mieszaniny w reaktorze wynoszącym 60 min. i neutralizacji 8% wolnego kwasu siarkowego(VI) (początkowe stężenie $TiOSO_4$ a) 200 g/dm^3 , b) 380 g/dm^3), (SEM – powiększenie x10000)

Jak już wspomniano, prowadzenie hydrolizy $TiOSO_4$ w roztworze rozcieńczonym nie jest dobrym rozwiązaniem ze względu na tworzące się zbyt duże cząstki produktu. Postanowiono więc przeprowadzić kolejny eksperyment, w którym neutralizowano ok. 8%

wolnego kwasu siarkowego(VI) z tym, że początkowe stężenie TiOSO_4 podwyższono do 380 g/dm^3 . Szybkość dozowania substratów była identyczna jak w doświadczeniu poprzednim. Stały stopień przemiany ustalił się już po 2-krotnej wymianie objętości reaktora i wynosił w tym przypadku 68% (Rys. 59). Był on niższy w porównaniu do poprzedniego, ale dużo lepszy w stosunku do eksperymentu prowadzonego przy tym samym początkowym stężeniu TiOSO_4 bez dodatku NaOH (Rys. 51). Końcowy stopień hydrolizy był bowiem wyższy aż o ok. 40%.



Rys. 59. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej z obniżoną zawartością wolnego H_2SO_4 (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 = 380 \text{ g/dm}^3$).

Stwierdzono, że średnia wielkość cząstek uwodnionego ditlenku tytanu była znacznie mniejsza od tego otrzymanego w poprzednim eksperymencie i wynosiła ok. $1 \mu\text{m}$ (Rys. 58b). Średnia wielkość krystalitów tego produktu była równa 14 nm .

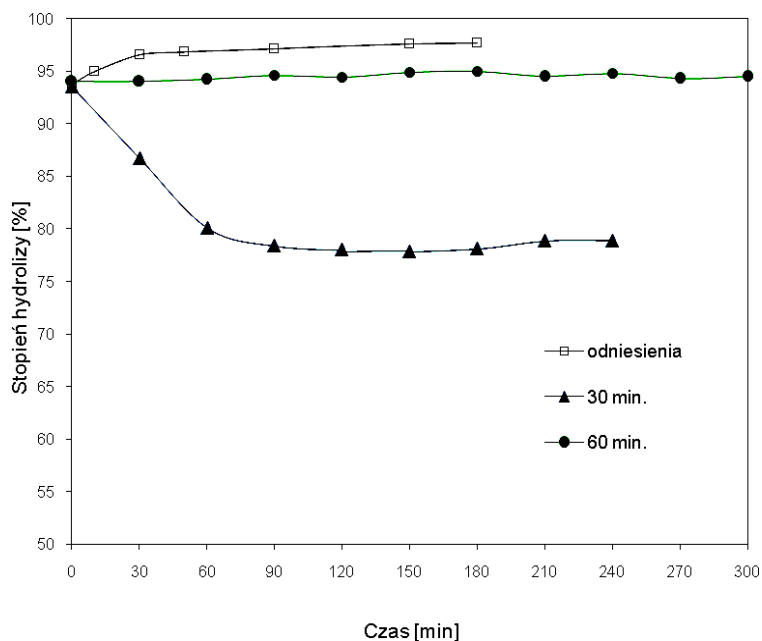
10.6.2. Hydroliza ciągła prowadzona w dwóch reaktorach

Uzyskanie niezadowolających wydajności $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ z hydrolizy TiOSO_4 realizowanej sposobem ciągłym w pojedynczym reaktorze, bez zobojętniania powstającego H_2SO_4 oraz uzyskanie zanieczyszczonego produktu z procesów, w których częściowo neutralizowano wolny H_2SO_4 , skłoniły do zmiany sposobu prowadzenia procesu. Wykonano doświadczenia, w których reakcję hydrolizy kwaśnego roztworu TiOSO_4 zrealizowano w dwóch szeregowo połączonych reaktorach. Założono, że w pierwszym hydrolizerze w

temperaturze 102°C, będzie zachodziło głównie tworzenie się fazy koloidalnej TiO_2 , natomiast w drugim, w temperaturze wrzenia wytrącanie się hydratu ditlenku tytanu. W obrębie tej serii doświadczeń przeprowadzono dwie próby. W pierwszym doświadczeniu czas przebywania mieszaniny w reaktorze I wynosił 30 min., natomiast w drugim 60 min. W eksperymencie drugim podwojono czasy przebywania reagentów w obu reaktorach. Stężenie początkowe siarczanu(VI) tytanu w obu przypadkach było jednakowe i wynosiło 236 g/dm³ (wolny H_2SO_4 – 110 g/dm³). Temperatura dozowanego ługu i wody wynosiła 20°C. W momencie dozowania reagentów w sposób ciągły stopień przereagowania $TiOSO_4$ w I reaktorze wynosił 65% , a w II – 93%.

W doświadczeniu, w którym szybkość dozowania substratów była wyższa, zauważono dość gwałtowny spadek stopnia przemiany od momentu dozowania reagentów w sposób ciągły. Wartość ta obniżyła się z 93% do 80% po trzech pełnych cyklach wymiany objętości reaktora i od tego momentu oscylowała wokół tej wartości, aż do końca trwania procesu (Rys. 60).

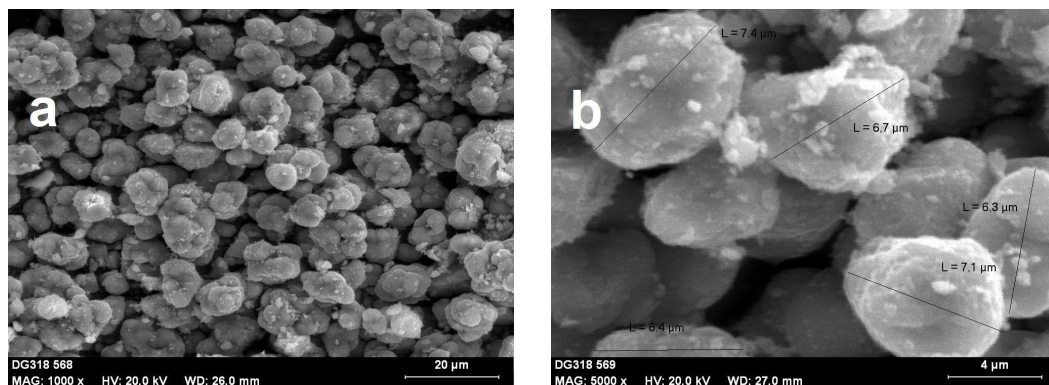
W eksperymencie, w którym szybkość dozowanych substratów dwukrotnie obniżono przebieg procesu był nieco inny. W tym przypadku praktycznie nie odnotowano spadku stopnia hydrolizy w trakcie dozowania substratów w sposób ciągły. Przez cały czas trwania procesu (300 min.) stopień przemiany oscylował w granicach 94,5% i tylko nieznacznie (o 3%) odbiegał od tego, który uzyskano metodą periodyczną przeprowadzoną na tym samym roztworze ługu tytanowego (Rys. 60). Końcowy stopień hydrolizy $TiOSO_4$ w reaktorze pierwszym w tym doświadczeniu był dużo niższy i wynosił tylko 69%.



Rys. 60. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej rozdzielonej na dwa reaktory (początkowe stężenie TiOSO_4 – 236 g/dm^3)

Stwierdzono, że prowadząc hydrolizę kwaśnego roztworu TiOSO_4 w rozwiązaniu dwureaktorowym konieczne jest wydłużenie czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze, czyli wydłużenie czasu potrzebnego do prawidłowego przebiegu obu etapów procesu.

Średnia wielkość ziaren uwodnionego ditlenku tytanu otrzymanego z obu doświadczeń była większa w stosunku do $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wytrąconego w pozostałych eksperymentach prowadzonych w sposób ciągły (pkt. 10.6.1.) i wynosiła ok. $6,5 \mu\text{m}$. Cząstki miały kuliste kształty i gładkie krawędzie (Rys. 61a i 61b). Nie zauważono różnicy w wielkości i kształcie cząstek w zależności od szybkości dozowania substratów w tych doświadczeniach. Rozmiar i kształt otrzymanych ziaren $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wynikał z niskiego, początkowego stężenia TiOSO_4 w roztworze. Stwierdzono, że średnia wielkość krystalitów $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wytrąconego w wyniku obu procesów wahała się w granicach $14 - 16 \text{ nm}$ i praktycznie nie zależała od czasu przebywania mieszaniny w reaktorach.



Rys. 61. Dytlenek tytanu otrzymany metodą ciągłą z wykorzystaniem dwóch reaktorów, a) powiększenie 1000x, b) powiększenie 5000x (początkowe stężenie TiOSO_4 236 g/dm^3)

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących hydrolizy kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu metodą ciągłą stwierdzono, że:

- im niższe było początkowe stężenie TiOSO_4 i H_2SO_4 w roztworze, tym wyższy uzyskiwano stopień przemiany,
- stopień hydrolizy był wyższy, im niższe było stężenie wolnego kwasu siarkowego(VI) w mieszaninie reakcyjnej, przy tej samej początkowej zawartości TiOSO_4 ,
- końcowy stopień hydrolizy, w zależności od doświadczenia, wahał się w granicach 25 – 98%,
- stałą wartość stopnia hydrolizy uzyskiwano po 2 – 3 cyklach wymiany objętości mieszaniny w reaktorze,
- przebieg procesu nie zależał od temperatury dozowanych substratów,
- przebieg procesu praktycznie nie zależał od szybkości dozowania reagentów oraz od czasu prowadzenia procesu metodą ciągłą, z wyjątkiem doświadczeń prowadzonych w dwóch, szeregowo połączonych reaktorach. W tym drugim przypadku obniżenie szybkości dozowania substratów wpłynęło na podwyższenie stopnia hydrolizy o 15%,
- im dłuższy był czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze (wolniejsze dozowanie reagentów), tym ziarna uwodnionego ditlenku tytanu i jego krystality były większe. Z wyjątkiem doświadczeń prowadzonych w dwóch reaktorach. W tym przypadku wydłużenie czasu nie wpłynęło na morfologię cząstek uwodnionego TiO_2 o i tak już znacznym rozmiarze,
- częściowa neutralizacja wolnego kwasu siarkowego(VI) ługiem sodowym wpłynęła na wzrost stopnia hydrolizy, niekorzystnie jednak na czystość otrzymanego produktu,

- rozdzielenie procesu hydrolizy na dwa etapy lub więcej wydaje się być prawidłowym rozwiązaniem prowadzenia tej reakcji w warunkach ciągłych.

Gwałtowny spadek stopnia przemiany, wraz z ciągłym dozowaniem substratów, obserwowany w tych doświadczeniach, tłumaczy się zbyt wysokim stężeniem kwasu siarkowego(VI) w mieszaninie reakcyjnej hamującym proces hydrolizy. Kwas siarkowy(VI) jest już obecny w wyjściowym roztworze ługu tytanowego, co wynika ze sposobu otrzymywania ditlenku tytanu metodą siarczanową i jest też produktem reakcji hydrolizy. Obniżenie jego zawartości w mieszaninie reakcyjnej może być drogą do podwyższenia stopnia hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie ciągłym. Można to osiągnąć prowadząc proces hydrolizy przy niższym początkowym stężeniu kwasu siarkowego(VI) w mieszaninie reakcyjnej (jednocześnie niższe stężenie siarczanu(VI) tytanu) i częściowym zobojętnieniu tego kwasu, np.: roztworem wodorotlenku sodu. Wtedy jednak produktem reakcji nie będzie tzw. pohydrolityczny kwas siarkowy(VI) zawierający siarczan(VI) żelaza(II) i siarczany innych metali (Ti^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+}), ale także siarczan(VI) sodu, czy innego pierwiastka alkalicznego lub amonu.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że w procesie hydrolizy metodą ciągłą w pojedynczym reaktorze nie ma możliwości rozdzielenia kolejnych etapów strącania uwodnionego ditlenku tytanu (tworzenie centrów aktywnych, koagulacja, strącanie). W warunkach hydrolizy ciągłej w mieszaninie reakcyjnej w reaktorze przebiega już faza koagulacji i strącanie $TiO_2 \cdot nH_2O$, a w dodanej świeżej objętości roztworu siarczanu(VI) tytanu powinna zachodzić dopiero faza początkowa tworzenia się centrów aktywnych, która może być częściowo zahamowana. Następuje bowiem przesunięcie stałej równowagi w kierunku substratów [35, 46]. Rozdzielenie procesu hydrolizy na etapy (tworzenie koloidalnego i strącanie TiO_2), np. w dwóch odrębnych reaktorach wydaje się być skutecznym sposobem prowadzenia tego procesu. Uzyskuje się wysoki stopień przemiany siarczanu(VI) tytanu do hydratu ditlenku tytanu.

Po przeprowadzeniu wielu eksperymentów można zaryzykować stwierdzenie, że głównym czynnikiem ograniczającym przebieg hydrolizy w procesie ciągłym jest stężenie wolnego kwasu siarkowego(VI) hamujące tworzenie się trwałych centrów aktywnych ditlenku tytanu.

10.7. Możliwość realizacji hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w warunkach przemysłowych

Prowadzenie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu metodą ciągłą jest równoznaczne z realizacją procesu w obecności zarodków uwodnionego ditlenku tytanu (autozarodkowanie). Na podstawie przedstawionych badań stwierdzono, że proces taki nie jest tak prosty w realizacji w warunkach przemysłowych, jeżeli chce się go prowadzić w jednym z kilku reaktorów (hydrolizerów) pracujących zamiennie lub równolegle. Wysoki stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu można bowiem w takich warunkach osiągnąć tylko wtedy, gdy do reaktora będzie dozowany bardziej rozcieńczony roztwór siarczanu(VI) tytanu i równocześnie niższej zawartości wolnego kwasu siarkowego(VI). Koniecznym jest bowiem obniżenie zawartości tego kwasu w mieszaninie reakcyjnej. Obniżenie jego zawartości można osiągnąć, przy danym początkowym stężeniu siarczanu(VI) tytanu, przez częściowe zobojętnienie tego kwasu, np.: roztworem wodorotlenku sodu. Korzystniejszym jest jednak wykorzystanie wody amoniakalnej, czy węgla amonu, ze względu na dalsze etapy procesu otrzymywania pigmentowego ditlenku tytanu. Siarczan(VI) amonu ulegnie bowiem rozkładowi w czasie kalcynacji uwodnionego ditlenku tytanu z wydzieleniem amoniaku i tlenków siarki, i to w niższej temperaturze niż kwas siarkowy(VI). Tlenek sodu pozostawałby natomiast w kalcynacji, wpływając na przebieg procesu i na zmianę właściwości fizykochemicznych i optycznych produktu końcowego – pigmentu TiO_2 . Stosując wodę amoniakalną produktem reakcji nie będzie jednak tzw. pohydrolityczny kwas siarkowy(VI) zawierający siarczan żelaza(II) i siarczany innych metali (Ti^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+}), ale także siarczan(VI) amonu. Tego typu produkt uboczny mógłby być w całości wykorzystany jedynie do otrzymywania siarczanu(VI) amonu. Obecnie np. w Z.Ch. „Police” SA pohydrolityczny kwas siarkowy(VI) wykorzystuje się do produkcji siarczanu(VI) amonu oraz zagospodarowuje w procesie otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Dwuwodniany proces otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego można prowadzić w obecności jonu amonu. Takie badania były realizowane przez zespół z Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej w ramach umowy z Z.Ch. „Police” SA. Wykazano, że w obecności jonu amonu można otrzymać mieszaninę kwasu fosforowego i diwodorofosforanu amonu o wyższej zawartości fosforanów niż w czystym procesie dwuwodnianym. Nie jest to więc rozwiązanie niemożliwe do zrealizowania w warunkach Z.Ch. „Police” SA.

Zaletą prowadzenia hydrolizy w obecności NH_4^+ , jak wynika z dostępnych publikacji [35, 39] jest lepsze odmycie siarczanów(VI) w operacji mycia placka uwodnionego ditlenku tytanu na filtrach. Niższa zawartość siarczanów(VI) i wolnego kwasu siarkowego(VI) w uwodnionym ditlenku tytanu poddawany kalcynacji wpłynie korzystnie na przebieg tego procesu. Siarczany hamują bowiem przemianę anatazu do rutylu. Zachodzi ona wtedy w wyższej temperaturze [46]. Przemiana rozpoczyna się bowiem dopiero wtedy, gdy siarczany ulegną rozkładowi do tlenków siarki. Siarczan(VI) amonu, jak już wspomniano, rozkłada się w niższej temperaturze niż kwas siarkowy(VI). Ponad to emisja tlenków siarki w gazach odlotowych byłaby niższa. Równocześnie te kwaśne gazy byłyby zobojętniane emitowanym do fazy gazowej amoniakiem.

Wskazano na wady i zalety realizacji hydrolizy metodą ciągłą w jednym reaktorze. Niemniej jednak można stwierdzić, że obniżenie początkowego stężenia TiOSO_4 i wolnego kwasu siarkowego(VI) przez częściową jego neutralizację może być dobrym krokiem w kierunku dalszych badań dotyczących optymalizacji procesu hydrolizy kwaśnych siarczanowych roztworów wodnych tytanu(IV) i jego modernizacji.

Inną drogą realizacji hydrolizy siarczanu(VI) tytanu metodą ciągłą może być jego prowadzenie w kilku szeregowo połączonych hydrolizerach, w celu oddzielenia od siebie kolejnych etapów strącania uwodnionego ditlenku tytanu i ograniczenia ujemnego wpływu nadmiaru wolnego kwasu siarkowego(VI) na stopień przemiany. Hydroliza jest procesem odwracalnym. Początkowo, według jednego z proponowanych mechanizmów [46], powstaje w roztworze uwodniony ditlenek tytanu. Następnie tworzą się koloidalne zarodki tzw. kwasu metatytanowego, które są centrami wzrostu fazy uwodnionego ditlenku tytanu, powstawania agregatów i aglomeratów i w konsekwencji strącania $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tworzące się zarodki muszą być stabilne. Można więc spróbować poprowadzić hydrolizę w kilku szeregowo połączonych reaktorach (tej samej pojemności), w których kolejno będzie przebiegał proces. Jest to zgodne z zasadą baterijnego układu reaktorów. Reaktorów powinno być tyle, ile razy czas najkrótszej operacji mieści się w czasie trwania całego procesu. Jeżeli więc np.: całkowity czas hydrolizy wynosiłby 180 min., a czas najkrótszego etapu procesu 60 min., to powinny być 3 reaktory pracujące szeregowo w sposób ciągły, do których strumienie materiałowe będą doprowadzane i odprowadzane z tą samą szybkością. Realizacja takiego rozwiązania będzie wymagała modernizacji węzła hydrolizy przez budowę między innymi ogrzewanych rurociągów łączących hydrolizery i stacji pomp.

Wydajność hydrolizy można podwyższyć nie tylko prowadząc proces metodą ciągłą, lecz również periodyczną, ale w obecności zarodków uwodnionego ditlenku tytanu.

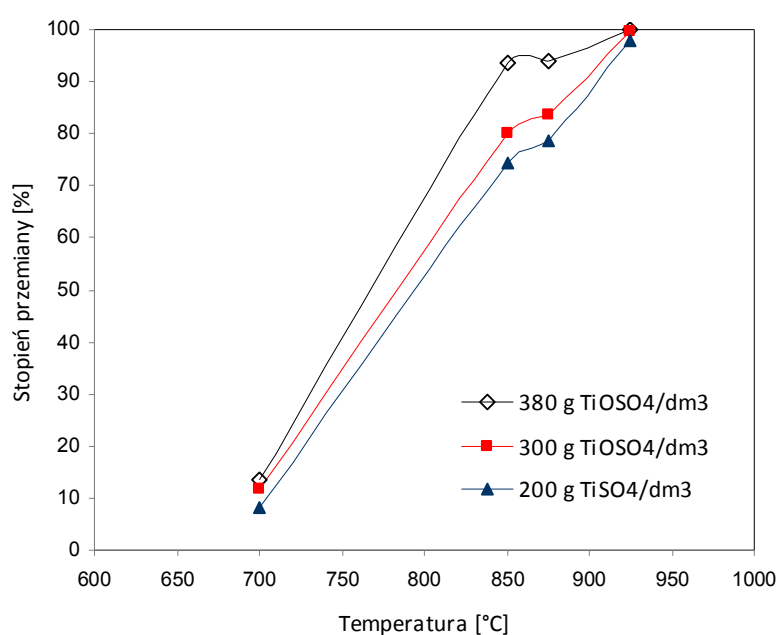
Wykonano szereg badań w kierunku określenia wpływu różnego rodzaju zarodków na przebieg procesu hydrolizy realizowanego metodą periodyczną. Z przebadanych zarodków wykazano dodatni, wyraźny wpływ na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (w ciągu całego czasu trwania procesu) anatazowych zarodków kalcynowanych w niskiej temperaturze (60°C i 100°C), w ilości 1 – 10% (w stosunku do początkowej zawartości TiO_2 w roztworze) oraz rutyłowych w ilości 1 – 5%. Końcowy stopień przemiany (czas reakcji 180 min.) był jednak tylko o 1 – 2% wyższy od uzyskanego w hydrolizie bezzarodkowej. Dodatek zarodków ditlenku tytanu w formie rutyłu powodował powstanie mniejszych cząstek uwodnionego ditlenku tytanu, w stosunku do tych otrzymanych bez udziału zarodków. Zarodki te pochodziły z Z.Ch. „Police” SA. Otrzymuje się je w celu obniżenia temperatury przemiany anataz – rutył w procesie kalcynacji uwodnionego ditlenku tytanu. Chcąc więc poprowadzić proces hydrolizy w obecności zarodków rutyłowych należałoby zmienić miejsce ich dozowania. Zarodki rutyłowe zamiast do pasty uwodnionego ditlenku tytanu kierowanej do kalcynatora powinny być wtedy wprowadzane do stężonego ługu tytanowego podawanego do hydrolizera. W takim przypadku jednak produktem kalcynacji będzie rutyłowy ditlenek tytanu, a nie czysty anatazowy. Chcąc uzyskać czysty anataz nie wprowadza się zarodków rutyłu do etapu dehydratacji uwodnionego ditlenku tytanu.

10.8. Badania wpływu początkowego stężenia TiOSO_4 na właściwości $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i na przemianę anataz – rutył

Kalcynacji w temperaturze 700 – 925°C poddano uwodniony ditlenek tytanu otrzymany w procesach hydrolizy realizowanych przy różnym początkowym stężeniu TiOSO_4 i H_2SO_4 . Proces kalcynacji prowadzono w obecności zarodków rutyłu dodawanych w ilości 3,5% wag. w stosunku do ditlenku tytanu obecnego w produkcie hydrolizy.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że stopień przemiany anatazu do rutyłu zależał w głównej mierze od temperatury kalcynacji (Rys. 62). Im wyższa była temperatura procesu, tym wyższy był stopień przemiany anatazu do rutyłu. Stopień przemiany anataz – rutył zależał także od morfologii uwodnionego ditlenku tytanu poddawanego dehydratacji, która była limitowana warunkami procesu hydrolizy TiOSO_4 . Porównując dane zestawione w tabeli 17 i na Rys. 62 stwierdzono, że im większe były ziarna $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ przed kalcynacją, tym niższy był w danej temperaturze stopień przemiany anatazu do rutyłu w zakresie niższych temperatur. Natomiast w temperaturze 925°C był on już jednakowy i osiągał 100%.

Wzrost powierzchni właściwej (wzrost ziaren) związany jest z przemianą anataz – rutil. W tego typu przemianach rutil rekrytalizuje na granicy faz, na powierzchni oraz w objętości. Przeważający rodzaj rekrytalizacji może zmieniać się z rekrytalizacji na granicy faz w niskiej temperaturze do rekrytalizacji na powierzchni w wyższej temperaturze i do rekrytalizacji w objętości w bardzo wysokiej temperaturze. Energia aktywacji rekrytalizacji na granicy faz jest niższa niż na powierzchni, a ta z kolei niższa od energii aktywacji rekrytalizacji w objętości [129]. Wobec tego im większa powierzchnia kontaktu ziarna TiO_2 (w niższych temperaturach), tym większa powierzchnia do rekrytalizacji.



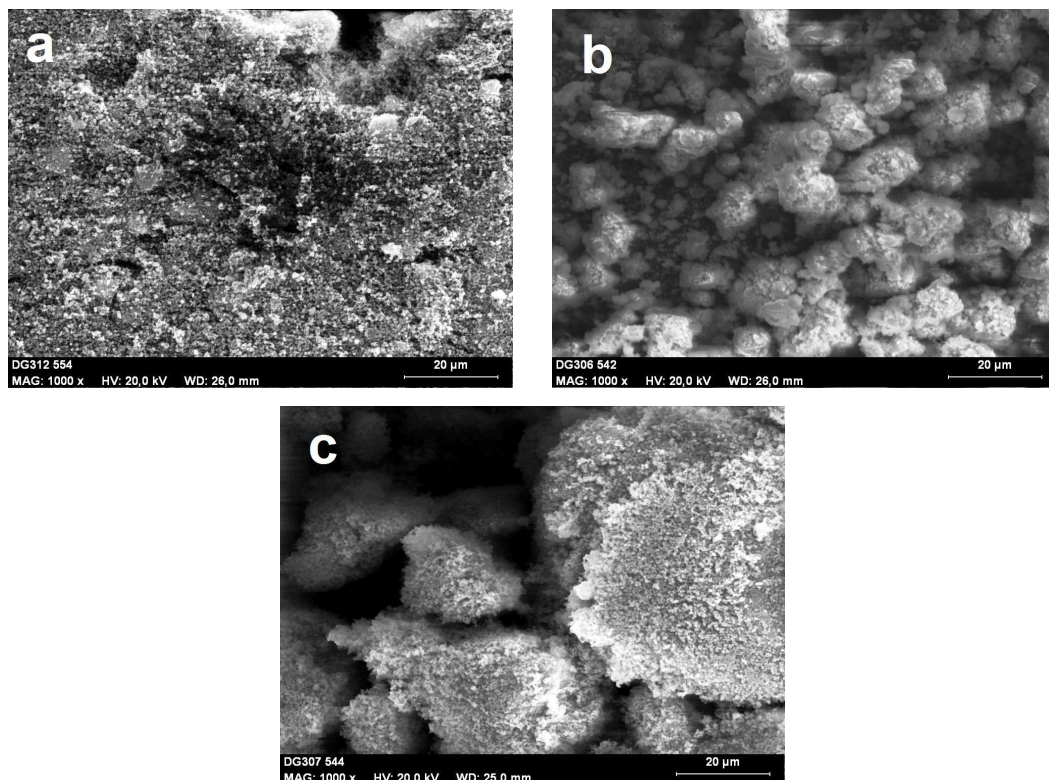
Rys. 62. Wpływ temperatury kalcynacji na stopień przemiany anatazu do rutilu

Porównując zdjęcia SEM produktów po kalcynacji zauważono, że średnia wielkość cząstek TiO_2 nie zależała od temperatury wygrzewania, a jedynie od właściwości wyjściowego substratu. Była niemalże identyczna jak substratu wyjściowego (Tabela 17).

Tabela 17. Średnie wielkości cząstek i krystalitów ditlenku tytanu przed i po kalcynacji.

Zawartość TiOSO_4 w roztw. do hydrolizy $[\text{g}/\text{dm}^3]$	Zawartość TiO_2 w fazie stałej [% wag.]	Średnia wielkość $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ przed kalcynacją		Temperatura kalcynacji $[\text{°C}]$	Stopień przemiany anataz-rutyl [%]	Średnia wielkość cząstek TiO_2 po kalcynacji
		cząstek $[\mu\text{m}]$	krystalitów anatazu $[\text{nm}]$			cząstek $[\mu\text{m}]$
380	31	0,6	14	700	13,6	0,6
				850	93,7	0,4
				875	94	0,5
				925	100	0,5
300	36	1,0	11	700	11,7	0,8
				850	80,1	1,0
				875	83,7	1,2
				925	99,5	1,5
200	37	2,4	13	700	8,2	2,5
				850	74,3	2,3
				875	78,8	2,4
				925	97,8	2,4

Proces kalcynacji $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ prowadził do tworzenia się dużych aglomeratów kalcynatu TiO_2 . Ich rozmiar zależał od temperatury wygrzewania. Stwierdzono, że były one tym większe, im wyższa była temperatura kalcynacji (Rys. 63). Stwierdzono również, że średnia wielkość krystalitów była znacznie większa niż wyjściowego uwodnionego ditlenku tytanu. Określenie jednak wielkości krystalitów metodą XRD nie było możliwe ze względu na ich rozmiar przekraczający znacznie wartość 100 nm.



Rys. 63. Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) TiO_2 otrzymanego w procesie hydrolizy ($300 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$): a) bez cieplnej obróbki, b) po kalcynacji w temp. 700°C , c) po kalcynacji w temp. 925°C

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można wysunąć następujące wnioski:

- stopień przemiany anatazu do rutylu zależał w głównej mierze od temperatury kalcynacji. Im była ona wyższa, tym wyższy uzyskiwano stopień przemiany,
- stopień przemiany anataz – rutyl zależał od morfologii $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ poddawanego kalcynacji. Im większe były ziarna uwodnionego ditlenku tytanu przed kalcynacją, tym niższy był w danej temperaturze stopień przemiany anatazu do rutylu w zakresie temperatur $700 - 875^\circ\text{C}$. Powyżej tych temperatur był on już jednakowy i osiągał 100%,
- kalcynacja produktów hydrolizy wpływała na wielkość aglomeratów TiO_2 . Im była ona wyższa, tym stopień aglomeracji był większy,
- średnia wielkość cząstek TiO_2 nie zależała od temperatury kalcynacji, a jedynie od właściwości wyjściowego substratu,
- średnia wielkość krystalitów była znacznie większa niż wyjściowego uwodnionego ditlenku tytanu.

11. Wnioski

Celem przedstawionej pracy było poszerzenie badań dotyczących otrzymywania uwodnionego ditlenku tytanu w warunkach hydrotermalnej hydrolizy kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu (tzw. metodą Blumenfelda). Badania takie są ważne z punktu widzenia intensyfikacji tego etapu w procesie wytwarzania pigmentowego ditlenku tytanu metodą siarczanową. Technologia ta jest już stosowana od wielu lat w skali przemysłowej. Proces ten jest jednak trudny w realizacji i nie jest jeszcze do końca poznany.

W doświadczeniach wykorzystano zatężony roztwór siarczanu(VI) tytanu (tzw. ług tytanowy) z instalacji przemysłowej otrzymywania ditlenku tytanu metodą siarczanową z Z.Ch. „Police” SA.

Zbadano wpływ stopnia rozcieńczenia stężonego roztworu TiOSO_4 , tzn. ługu tytanowego, stężenia TiOSO_4 , wolnego kwasu siarkowego(VI) i zanieczyszczeń (takich jak żelazo(II), żelazo(III), magnez i glin) oraz dodatku zarodków na przebieg hydrolizy siarczanu(VI) tytanu i właściwości produktu – $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

1. Stwierdzono, że stopień hydrolizy silnie zależał od wyszczególnionych parametrów. Im niższe było początkowe stężenie TiOSO_4 w roztworze, tym stopień przemiany był wyższy. Końcowy stopień hydrolizy zmieniał się od 81 % ($420 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, $216 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$) do 92 % ($300 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, $216 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$). Tego samego typu zależność zaobserwowano wraz ze zmianą początkowego stężenia wolnego kwasu siarkowego(VI) w roztworze. Końcowy stopień hydrolizy wahał się od 49 % ($261 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$) do 96 % ($136 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$). Wielkość cząstek $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zależała od początkowego składu roztworu poddawanego hydrolizie.
2. Stwierdzono, że stopień hydrolizy wyraźnie zależał od stężenia Fe^{2+} i Fe^{3+} w roztworze ($380 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$, $175 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$). Im była wyższa zawartość Fe(II) (do 5% wag.), tym osiągnano wyższy stopień przemiany siarczanu(VI) tytanu do ditlenku tytanu. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku wpływu Fe(III) podwyższając jego zawartość w roztworze do 1,5% wag. Nie stwierdzono wpływu zawartości magnezu i glinu na przebieg hydrolizy. Zanieczyszczenia te wprowadzono w ilości do 2,6% wag. Mg i do 0,3% wag. Al. Wielkość cząstek produktów, tzn. $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nie zależała od zawartości badanych zanieczyszczeń w roztworze. Zmieniał się jedynie ich kształt.
3. Stwierdzono, że zarodki anatazowe (w ilości do 10% wag.) kalcynowane w temperaturze 100°C i 60°C w czasie 90 min. oraz rutyłowe (w ilości do 5% wag.)

podwyższały stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu we wszystkich etapach procesu – w stosunku do hydrolizy bezzarodkowej. Największy przyrost stopnia hydrolizy zaobserwowano w przypadku dodatku zarodków rutyłowych. Po 30 min. reakcji był to wzrost aż o 47,3%. Końcowy stopień hydrolizy był wyższy o 2,2%. Zarodki anatazowe wygrzewane w niskiej temperaturze nie wpływały na zmianę średniej wielkości kryształitów i cząstek oraz na morfologię uwodnionego ditlenku tytanu (w stosunku do hydrolizy bezzarodkowej). Natomiast w obecności zarodków rutyłowych średnica cząstek $TiO_2 \cdot nH_2O$ zmniejszała się z 0,6 μm do 0,2 – 0,4 μm .

4. Kryształity rutyłowych zarodków były ok. 2 razy większe od kryształitów pozostałych dozowanych zarodków. Natomiast kryształity uwodnionego ditlenku tytanu otrzymanego w obecności zarodków rutyłowych miały średnią wielkość ok. 13 nm. i najmniejszy rozmiar cząstek średnio ok. 0,3 μm . Były to najmniejsze cząstki $TiO_2 \cdot nH_2O$ jakie udało się uzyskać w omówionych badaniach dotyczących hydrolizy zarodkowej. Być może korzystne oddziaływanie zarodków rutyłowych wynikało z ich termodynamicznej trwałości w silnie kwaśnym roztworze siarczanu(VI) tytanu i ich średniej wielkości kryształitów. Można więc sądzić, że w kwaśnym roztworze $TiOSO_4$ ulegały one dezagregacji, ale się całkowicie nie rozpuszczały inicjując powstawanie nowych centrów krystalizacji uwodnionego ditlenku tytanu.
5. Zbadano możliwość realizacji hydrolizy kwaśnego, stężonego roztworu siarczanu(VI) tytanu metodą ciągłą. Stwierdzono, że: im niższe było stężenie $TiOSO_4$ (380 – 200 g/dm^3) i równocześnie H_2SO_4 (182 – 96 g/dm^3) w roztworze do hydrolizy, tym wyższy uzyskiwano stopień przemiany. Stopień hydrolizy był wyższy, im niższe było stężenie wolnego kwasu siarkowego(VI) (96 – 88 g/dm^3) w mieszaninie reakcyjnej (przy tej samej zawartości $TiOSO_4$ – 200 g/dm^3). Końcowy stopień hydrolizy, w zależności od doświadczenia, wahał się w granicach 25 – 85%. Końcowy stopień hydrolizy w doświadczeniach prowadzonych w pojedynczym reaktorze nie zależał od szybkości dozowania reagentów i ich temperatury, ale tylko od zawartości $TiOSO_4$ i wolnego kwasu siarkowego(VI). Im dłuższy był czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze (czas reakcji), tym ziarna uwodnionego ditlenku tytanu i jego kryształity były większe. Częściowa neutralizacja tworzącego się podczas reakcji wolnego kwasu siarkowego(VI) okazała się skutecznym sposobem na uzyskanie wysokiego stopnia przemiany $TiOSO_4$ sięgającego 98%. Niestety, wprowadzenie do układu ługu sodowego powodowało wytracanie się zanieczyszczonego tlenkami hydratu ditlenku tytanu, który ze względu na swoją barwę i domieszki nie nadawał się do wykorzystania jako biały pigment. Lepszym

sposobem na uzyskanie wysokiego stopnia przemiany siarczanu(VI) tytanu do $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ okazało się rozdzielenie procesu na dwa etapy (tworzenia się fazy koloidalnej i strącania uwodnionego TiO_2) prowadzone w dwóch, szeregowo połączonych reaktorach. Uzyskany tym sposobem stopień hydrolizy sięgał 94,5%.

6. Stwierdzono, że temperatura kalcynacji (zakresie 700 – 925°C) produktów hydrolizy wpływa na stopień przemiany anataz – rutil. Im była wyższa, tym większy był udział rutilu w badanej próbce. Jednocześnie powstawały większe aglomeraty. Proces kalcynacji $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nie wpływał na średnią wielkość cząstek produktu, zmieniała się natomiast wielkość kryształitów obu form ditlenku tytanu. Stopień przemiany anataz – rutil zależał od morfologii $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ poddawanego kalcynacji. Im większe były ziarna uwodnionego ditlenku tytanu przed kalcynacją, tym niższy był w danej temperaturze stopień przemiany anatazu do rutilu w zakresie niższych temperatur.

Na podstawie przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej określono możliwość realizacji procesu hydrolizy na instalacji przemysłowej, np.: w Z.Ch. „Police” SA. Hydroliza kwaśnego roztworu siarczanu(VI) tytanu może być realizowana metodą periodyczną w obecności dodatku zarodków rutilu lub metodą ciągłą. W przypadku tego drugiego rozwiązania konieczne jest zastosowanie bardziej rozcieńczonego roztworu siarczanu(VI) tytanu i o niższej zawartości wolnego kwasu siarkowego(VI) – jeżeli proces ma przebiegać w jednym z równolegle pracujących hydrolizerów lub należy rozważyć jego prowadzenie w kilku szeregowo połączonych hydrolizerach. Wskazano na wady i zalety proponowanych rozwiązań. Pierwsze z nich jest możliwe do sprawdzenia w skali przemysłowej bez uciążliwej modernizacji ciągu technologicznego. Wymaga to jedynie zmiany miejsca dozowania zarodków rutilowych, które są otrzymywane w zakładach produkujących biel tytanową metodą siarczanową w celu obniżenia temperatury przemiany anataz – rutil.

Literatura

1. *Titanium Dioxide Pigments, Manufacture and General Properties of Titanium Dioxide Pigments*, Tioxide Group, London, **1999**
2. Anonymous, Titanium, *Metal Bulletin Monthly*, **2005**, 412
3. Milmo S., Kemira to raise Finnish TiO₂ capacity, *Chemical Market Reporter*, **2001**, 252,12
4. Shearer B., TiO₂ producers are bullish on the long-term Outlook, *Chemical Market Reporter*, **1996**, 250,18
5. Perera S., Zelenski N., Gillan G., Synthesis of Nanocrystalline TiO₂ and Reduced Titanium Oxides via Rapid and Exothermic Metathesis Reactions, *Chemical Materials* **2006**, 18, 2381 – 2388
6. Dąbrowski W., Tymejczyk A., Lubkowska A., *Właściwości i zastosowanie pigmentów ditlenku tytanu*, Zakłady Chemiczne „Police”, Police **2001**
7. Gussman N., Titanium Dioxide: From Black Sand to White Pigment, *Chemical Engineering Progress*, **2005**, 101,6, 64
8. Brussaard Y., Genn B., High-Performance Titanium Color Pigments, *Paint & Coatings Industry*, **2004**, 20, 10
9. Kociołek-Balawejder, Szymczyk M., Ditlenek tytanu jako pigment i fotokatalizator, *Przemysł Chemiczny*, **2007**, 86, 12, 1179 – 1188
10. Jesionowski T., Krysztafkiewicz A., Dec A., Modified titanium white covered by Al₂O₃ and SiO₂ – characteristics and application in acrylic paints, *Pigment & Resin Technology*, **2002**, 31,5, 290 – 296
11. Kamińska-Tarnawska E., Zubielewicz M., Białe, czarne – podstawowe pigmenty stosowane w wyrobach chemii budowlanej, *Rynek chemii budowlanej*, **2006**, 5
12. Cho J., E., Ryu J., H., Corrosion-resistant paint composition containing titanium dioxide and process for forming corrosion-resistant coating layer by using the same, *Pat. KR 20020051506*, **2002**
13. Dmytriiev V., Y., et al., A method for the surface treatment of pigment titanium dioxide, *Pat. UA 75198*, **2005**
14. Karunaratne N., Johnson K., Kanaya H., White pigment for use in formulations including white pearlescent paint, *Pat. US 2005065257*, **2005**
15. Nicolai L., D., Blumel S., Titanium dioxide pigment coated with hollow bodies and method for its manufacture, *Pat US 2007215005*, **2007**

16. Tanaka A., Nakamura K., Composite particle containing titanium dioxide and its application, *Pat. JP 2006124267*, **2006**
17. Dreyfus H., Improvements in the manufacture and application of titanium dioxide products, *Pat. GB 475356*, **1937**
18. Clewell J., H., Paine H., W. Pigments, Lakes, and Other Coloring Materials in Plastics, *Industrial and Engineering Chemistry*, **1937**, 29, 7
19. Spychaj S., Spychaj T., i Osieka H., *Chemik*, **1993**, 46, 120 – 121
20. Elfenthal L., Klein E. Rosendahl F., Process for production of a fine particle titanium dioxide, *Pat. US 5215580*, **1993**
21. Enjalbert C., Labarre D., Use of titanium dioxide as anti-UV agent in a rubber composition, *Pat. FR 2782520*, **2000**
22. Verhoeven W., De Cleyn R., Titanium dioxide, process for its preparation and its use, *Pat. EP 0371329*, **1990**
23. Meldrum B. J., Robb J. L., Coated titanium dioxide particles, process for producing them and their use, *Pat. EP 0393857*, **1990**
24. Jachow H., Schwab E., Korman C., Hydrolytic preparation of titanium dioxide pigments, *Pat. CN 1199384*, **1998**
25. Meina D.G., Preparation of anatase titanium dioxide, *Pat. US 5330953*, **1994**
26. Yuguang F., Shihua H., Feng T., Method for synthesizing micro-sphere used for electric paper by titanium dioxide or dye embedding method and application of micro-sphere used for electric paper in medium with low dielectric constant, *Pat. CN 101186657*, **2008**
27. Braun J.H., Badins, A., and Marganski, R.F., TiO₂ pigment technology: a review, *Progress in Organic Coatings*, **1992**, 20,105
28. Kępiński, J., *Technologia nieorganiczna*, PWN, Warszawa **1975**
29. Buchel K.H., Moretto H., Woditsh P., *Industrial Inorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**
30. Winkler J., *Titanium Dioxide*, Vincentz Network, Hannover **2003**
31. *Encyklopedia Techniki, Chemia*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa **1993**
32. Czerń S., *Encyklopedyczny Słownik Techniczny*, WNT, Warszawa **1967**
33. Kirk-Othmer K., *Encyclopedia of Chemical Technology (fifth edition, vol.24)*, Wiley-Interscience, New Jersey **2007**
34. *Raport roczny 2005*, Zakłady Chemiczne „Police” SA, Police **2005**

35. Skudlarski K., Technologia produkcji tytanu i dwutlenku tytanu, *Prace Naukowe PWr Nr 22*, Politechnika Wrocławska, Wrocław **1974**
36. Blake D. M., Maness P., Huang Z., Wolfrum E. J., Huang J., Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells, *Separation and Purification Methods*, **1999**, 28, 1, 1 – 50
37. Allard D., Ascione J., Hansenne I., Nanopigmented sunscreen/cosmetic compositions, *Pat. US 5730993*, **1998**
38. Fujimori Y., Miyamoto T., Solar cell and solar cell unit, *Pat. US 6683361*, **2004**
39. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2002**
40. Mackey T.S., Acid Leaching of Ilmenite to Synthetic Rutyle, *Industrial and Engineering Chemistry*, **1974**, 13, 9 – 17
41. Agrawal A., Sahu K.K., Mishra D., An overview on the production of pigment grade titania from titania-rich slag, *Waste Management & Research*, **2006**, 24, 74 – 79
42. Braun J., Titanium Dioxide – A Review, *Journal of Coatings Technology*, **1997**, 69, 868
43. Hopkins R., Principles of TiO₂ Product Selection, *Paint & Coatings Industry*, **1998**
44. Przepiera A., Sosnowski J., Możliwości udoskonalenia siarczanowej technologii produkcji ditlenku tytanu, *Przemysł Chemiczny*, **1998**, 77, 9, 328 – 334
45. Adams R.W., Moor D.E., Taylor R.K.A., TiO₂ Pigment, *Dynamic Global Industry*, **1997**
46. Dobrowolski I.P., *Khimia i technologia oksydnych sojedinenii titana*, Akademia Nauk ZSRR, Swierdłowsk **1988**
47. *Leksykon Naukowo – Techniczny*, WNT, Warszawa **2001**
48. Mitsch F.J., Kennedy B.J., *Titanium Dioxide*, US Chemicals-Major, **1999**, 5, 35
49. Trzebiatowski W., *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa **1979**
50. Bielański A., *Chemia ogólna i nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1994
51. Wypych, G., *Handbook of fillers*, Chemical Technology Publishing, Toronto **1999**
52. Przepiera A., Jabłoński M., Wiśniewski M., Study of kinetics of reaction of titanium raw materials with sulphuric acid, *Journal of Thermal Analysis*, **1993**, 40, 1341 – 1345
53. Holle B.M., Bayer E., Krekel J., Process for the thermal treatment of titanium dioxide in a circulating fluidized bed and its use, *Pat. EP 0784033*, **1997**

54. Rahm J.A., Cole D.G., Process for manufacturing titanium compounds using a reducing agent, *Pat. US 4288415*, **1981**
55. Wang S., Wu Y., Zhang Z., Process for refining ferrous sulfate as by-product in titanium dioxide powder production, *Pat. CN 1090829*, **1994**
56. Davis B.R., Rahm J.A., Process for manufacturing titanium compounds, *Pat. US 4288416*, **1981**
57. Waldman J., et al., Process for manufacturing a stable titanyl sulfate solution, *Pat. US 4275041*, **1981**
58. Roche E.G., Stuart A.D., Grazier P.E., Production of titania by a sulfate process, *Pat. WO 2005038060*, **2005**
59. Roche E.G., Stuart A.D., Grazier P.E., Titanium intermediate processing, *Pat. WO 2006105611*, **2006**
60. Roche E.G., Stuart A.D., Grazier P.E., Sulfate process for manufacture of titania after ore leaching, *Pat. WO 2004035841*, **2004**
61. Watanabe M., Process for producing titanium dioxide, *Pat. US 5277816*, **1994**
62. Kretschmer M., Verfahren zur Neutralisation und Viederverwendung von bei der Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren entstehenden Aufschlussrückständen, *Pat. EP 1443121*, **2004**
63. Przepiera A., Jabłoński M., Reduction of Environmental Pollution by Improvement of Sulphate Technology of Titanium Dioxide Production, *Polish Journal of Chemical Technology*, **2001**, 3, 3, 1 – 2
64. Gesunheus U., Calcination of Matatitanic Acid to Titanium Dioxide White Pigments, *Chemical Engineering Technology*, **2001**, 24, 7
65. L.Szmigielski, *Kalcynacja*, Zakład Bieli Tytanowej Wydział Laboratorium ds. Ruchowych, Wydawnictwo Z.Ch. „Police” S.A, Police **1994**
66. Ratajska H., Przepiera A., Wiśniewski M., Thermal transformations of hydrous titanium dioxide, *Journal Thermal Analysis*, **1990**, 36, 2131
67. Ratajska H., The effect of certain promoters on TiO₂ crystal structure transformation, *Journal Thermal Analysis*, **1992**, 38, 2109
68. Kanari N., Evrard O., Neveux N., Ninane L., Recycling Ferrous Sulfate via Super-Oxidant Synthesis, *JOM*, **2001**, 53, 11, 32 – 33
69. Wiederhöft G., Bayer E., Müller W. D., Lailach G., Process for the recovery of sulphuric acid in the production of titanium dioxide, *Pat. US 4988495*, **1991**

70. Duncan J.F., Richards R.G., Hydrolysis of titanium (IV) sulphate solutions, 1. Precipitation of hydrous titanium dioxide, *New Zealand Journal of Science*, **1976**, 19, 171 – 178
71. Duncan J.F., Richards R.G., Hydrolysis of titanium (IV) sulphate solutions, 2. Solution equilibria, kinetics and mechanism, *New Zealand Journal of Science*, **1976**, 19, 179 – 183
72. Duncan J.F., Richards R.G., Hydrolysis of titanium (IV) sulphate solutions, 3. Properties of precipitated solid, *New Zealand Journal of Science*, **1976**, 19, 185 – 194
73. Sathyamoorthy S., Moggridge G.D., Hounslow M.J., Particle Formation during anatase precipitation of seeded titanyl sulfate solution, *Crystal Growth and Design*, **2001**, 1, 123 – 129
74. Bavykin D.V., Savinov E.N., & Smirniotis P.G., Kinetics of the TiO₂ films growth at the hydrothermal hydrolysis of TiOSO₄, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2003**, 79, 77 – 84
75. Bavykin D.V., Dubovitskaya V.P., Vorontsov A.V., & Parmon V.N., Effect of TiOSO₄ hydrothermal hydrolysis conditions on TiO₂ morphology and gas-phase oxidative activity, *Research on Chemical Intermediates*, **2007**, 33, 449 – 464
76. Piccolo, L., Paolinelli, A. & Pellizzon, T. Process for hydrolysis of titanium sulphate solutions,. *Pat. US 4014977*, **1977**
77. Tolchev A.V., Pervushin V.Y., Kleshchev D.G., Hydrolysis of Titanium(IV) Sulfate Solutions under Hydrothermal Conditions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2001**, 74, 10, 1631 – 1635
78. Zhao J., et al., Apatite Formation on Rutile and Anatase Layers Derived by Hydrolysis of Titanylsulfate in a Simulated Body Fluid, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2006**, 114, 3, 253 – 258
79. Klee M., et al., Method of manufacturing titanium dioxide powder, *Pat. US 4999181*, **1991**
80. Hidalgo M.C., & Bahnemann D., Highly photoactive supported TiO₂ prepared by thermal hydrolysis of TiOSO₄: Optimisation of the method and comparison with other synthetic routes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**, 61, 259 – 266
81. Seung Yong Chae, Myun Kyu Park, Sang Kyung Lee, Taek Young Kim, Sang Kyu Kim, Wan In Lee, Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films, *Chemical Materials*, **2003**, 15, 3326 – 3331

82. Addamo M. et al, Preparation, characterization and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO₂ catalysts, *Journal of Physical Chemistry*, **2004**, 108, 3303 – 3310
83. Mirsky Y.M., Gorlova M.N., Modified titanium dioxide and a method for its preparation, *Pat US 6956006*, **2005**
84. Blumenfeld J., Preparation of titanium hydroxide, *Pat. US 1504672*, **1924**
85. Blumenfeld J., Preparation of titanium dioxide, *Pat. US 1795467*, **1931**
86. Blumenfeld J., Preparation of titanium hydroxide, *Pat. US 1851487*, **1932**
87. Mecklenburg W., Production of titanium dioxide, *Pat. US 1758528*, **1930**
88. Jesionowski T., Modification and characterization of titanium dioxide surface, *Pigment & Resin Technology*, **2001**, 30, 287 – 295
89. DeLuca V.C., Rutile titanium dioxide coated micaceous pigments formed without tin, *Pat. US 5433779*, **1995**
90. Miah Muhammed Yusuf, Yuya Chimoto, Hiroaki Imai, Hiroshi Hirashima, Preparation and characterization of porous titania by modified sol–gel method, *Journal of Sol–gel Science and Technology*, **2003**, 26, 635 – 640
91. Kolenko Y.V., Burukhin A.A., Churagulov B.R., Oleynikov N.N., Phase Composition of Nanocrystalline titania Synthesized under Hydrothermal Conditions from Different Titanyl Compounds, *Inorganic Materials*, **2004**, 40, 8, 822 – 828
92. Sunajadevi K.R., Sugunan S., Preparation and characterization of nanocrystalline transition metal–loaded sulfated titania through sol–gel method, *Materials Letters*, **2004**, 58, 3290 – 3296
93. Aagaard L., Rutile seed manufacture, *Pat. US 2488755*, **1949**
94. Olson C.M., Park H., Titanium oxide pigment production, *Pat. US 2479637*, **1949**
95. McKinney R.M., Titanium oxide pigment production, *Pat. US 2507729*, **1950**
96. Ross L.E., Tanner C.A., Production of rutile titanium dioxide, *Pat. US 2494492*, **1950**
97. Libera J.J., Preparation of anatase titanium dioxide pigment, *Pat. US 3615204*, **1969**
98. Klein E., et al., Manufacture of titanium dioxide pigment seed from a titanium sulfate solution, *Pat. US 4073877*, **1978**
99. Robb J., Dobson I.G., Making seed nuclei for use in the preparation of anatase titanium dioxide, *Pat. GB 2247009*, **1992**
100. Jones W., J., Tooze J.F., Method for preparing pigments, *Pat. EP 0505022*, **1992**

101. Little W.T., Westfield N.J., Method for production titanium dioxide, *Pat. US, 2029881, 1936*
102. Tanner Ch.A., Collingswood N.J., Method of preparing nucleating agent and use of same in hydrolyzing titanium salts solutions in production of titanium oxide product, *Pat. US 2516604, 1950*
103. Wigginton R.J., Manufacture of titanium dioxide, *Pat. US 3062673, 1962*
104. Holbein R.G., Rutile titanium dioxide pigments and process for their production, *Pat. US 3169074, 1965*
105. Twist W., Lawrence L.J., Cordey T. L., TiO₂ precipitation process, *Pat. US 3501271, 1970*
106. Piccolo L., Paolinelli A., Pellizzon T., Process for the hydrolysis of titanium sulphate solutions, *Pat. US 4014977, 1977*
107. Cody Ch.A., Reichert W.W., Kemmetz S.J., Magauran E.D., Process for preparing high quality titanium dioxide, *Pat. US 4505886, 1985*
108. Foulger D.L., Nencini P., Pieri S., Preparation of anatase titanium dioxide, *Pat. US 5630995, 1997*
109. Okey J.N., Davidson P.J., Brook R.J., Production of rutile titanium dioxide, *Pat. GB 2291052, 1996*
110. Yasir V.A., MohanDas P.N., Yusuft K.K.M., Preparation of high surface area TiO₂ (anatase) by thermal hydrolysis of titanyl sulphate solution, *International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3, 593 – 596*
111. Juho–Pertti Jalava, Precipitation and Properties of TiO₂ Pigments in the sulphate process. 1. Preparation of the liquor and effects of iron(II) in isoviscous liquor, *Industrial Engineering Chemistry Research, 1992, 31, 608 – 611*
112. Sathyamoorthy Sikhar, Hounslow M.J., Moggridge G.D., Influence of stirrer speed on the precipitation of anatase particles from titanyl sulphate solution, *Journal of Crystal Growth, 2001, 223, 225 – 234*
113. Kolenko Y.V., Burukhin A.A., Churagulov B.R., Oleynikov N.N., Synthesis of nanocrystalline TiO₂ powders from aqueous TiOSO₄ solutions under hydrothermal conditions, *Materials Letters, 2003, 57, 1124 – 1129*
114. Montino F., Spoto G., Process for preparing titanium dioxide in the form of spherical particles by hydrolysis of Ti(IV), *Pat EP 0260664, 1988*
115. Marczenko Z., *Spektrometryczne oznaczanie pierwiastków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **1979**

116. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **2004**
117. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **2002**
118. Bojarski Z., Łągiewka E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice **1995**
119. Grey I.E., Stranger R., Structure determination of a TiOSO_4 from Power X-ray diffraction data, *Journal of Solid State Chemistry*, **1992**, 101, 331 – 339
120. Grzmil B., Grela D., Kic B., Studies on the hydrolysis process of titanium sulfate compounds, *Polish Journal of Chemical Technology*, **2006**, 8,3, 19 – 21
121. Grzmil B., Grela D., Kic B., Studies on the Hydrolysis Process of Titanium Sulphate Compounds, *Proceedings, 34th International Conference SSCHE*, Tatranske Matliare (SK) 21 – 25 May, **2007**, 303
122. Grzmil B., Grela D., Badania procesu hydrolizy siarczanowych związków tytanu IV, *Na pograniczu Biologii i Chemii*, XIX, Wrocław **2007**
123. Grzmil B., Grela D., Kic B., Hydrolysis of titanium sulphate compounds, *Chemical Papers*, **2008**, 62, 18 – 25
124. Grzmil B., Grela D., Kic B., Podsiadły M., The influence of admixtures on the course of hydrolysis of titanyl sulphate, *Polish Journal of Chemical Technology*, **2008**, 10, 3, 4 – 12
125. Mozia S. et al., Decomposition of nonionic surfactant on a nitrogen-doped photocatalyst under visible-light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**, 55, 195 – 200
126. Grzmil B., Grela D., Kic B., Formation of Hydrated Titanium Dioxide from Seeded titanyl Sulphate Solution, *Chemical Papers*, **2009**, DOI: 10.2478/s11696-009-0009-7
127. Szarawara J., Skrzypek J., Gawdzik A., *Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych*, WNT, Warszawa **1991**
128. Kałucki K., Michalkiewicz B., Ziebro J., Kic B., *Materiały do zajęć z przedmiotu "Reaktory Chemiczne"*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin **2005**
129. Zhang, H.; Banfield, J. F. Phase transformation of nanocrystalline anatase to rutile via combined interface and surface nucleation. *Journal of Material Research*, **2000**, 15, 437

Spis publikacji związanych z pracą

1. B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, Studies of the hydrolysis process of titanium sulfate compounds, *Polish Journal of Chemical Technology*, **2006**, 8, 19 – 21
2. B. Grzmil, D. Grela, Badania procesu hydrolizy siarczanowych związków tytanu IV, *V Kongres Technologii Chemicznej – Techem 5*, Poznań, wrzesień, 2006, *Rozwój Technologii Chemicznej i Potrzeby Średnich i Małych Przedsiębiorstw*, *Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej*, Poznań **2006**, 244
3. B. Grzmil, D. Grela, Badania procesu hydrolizy siarczanowych związków tytanu(IV), *Na pograniczu biologii i chemii*, **2007**, 19, 191 – 197
4. B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, Studies on the Hydrolysis Process of Titanium Sulphate Compounds, *34th International Conference SSCHE, Proceedings on CD ROM*, Tatranske Matliare (SK) 21–25 May, **2007**, 256-1 – 256-9
5. B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, Studies on the Hydrolysis Process of Titanium Sulphate Compounds, *Proceedings, 34th International Conference SSCHE*, Tatranske Matliare (SK) 21-25 May, **2007**, 303
6. B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, Hydrolysis of Titanium Sulphate Compounds, *Chemical Papers*, **2008**, 62, 19 – 25
IF = 0,36
7. B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, M. Podsiadły, The influence of admixtures on the course of hydrolysis of titanyl sulphate, *Polish Journal of Chemical Technology*, **2008**, 10/3, 4 – 12
IF=0
8. B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, Formation of hydrated titanium dioxide of seeded titanyl sulphate solution, *35th International Conference SSCHE, Proceedings on CD ROM*, Tatranske Matliare (SK) 26-30 May, **2008**, 158-1 – 158-17

9. B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, Formation of hydrated titanium dioxide of seeded titanyl sulphate solution, *Proceedings, 35th International Conference SSCHE*, Tatranske Matliare (SK) 26–30 May, **2008**, 98
10. B. Grzmil, D. Grela, B. Kic Formation of Hydrated Titanium Dioxide from Seeded Titanyl Sulphate Solution, *Chemical Papers*, **2009**, 63, 217 – 225
IF = 0,36
11. B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, Effects of processing parameters on hydrolysis of TiOSO_4 , *Polish Journal of Chemical Technology*, **2009** – w recenzji
IF=0

Spis publikacji nie związanych z pracą

1. B. Grzmil, D. Grela, Studies on obtaining phosphate nanomaterials, *Annals of the Polish Chemical Society*, 2004, 3, 792 – 795
2. B. Grzmil, D. Grela, Badania otrzymywania nanomateriałów fosforanowych, *XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław 2004*, 744

Spis rysunków

- Rys. 1. Schemat siarczanowej metody produkcji ditlenku tytanu. - 21 -
- Rys. 2. Ogólny proces tworzenia TiO_2 z udziałem zarodków anatazu [73]. - 31 -
- Rys. 3. Kształt pojedynczych cząstek zarodków TiO_2 (powiększenie x1000): a) anatazu po odmyciu zaokludowanego kwasu siarkowego – III, b) anatazu wygrzewanego w temp. $60^\circ C$ – IV_{60°C} c) anatazu wygrzewanego w temp. $100^\circ C$ – IV_{100°C}, d) anatazu wygrzewanego w temp. $200^\circ C$ – IV_{200°C}, e) rutylu – VII - 42 -
- Rys. 4. Schemat aparatury stosowanej w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu metodą periodyczną: 1 – czasza grzejna połączona z regulatorem temperatury, 2 – reaktor – hydrolizer, 3 – wkraplacz zaopatrzony w taśmę grzejną połączoną z regulatorem temperatury, 4 – mieszadło mechaniczne z płynną regulacją obrotów, 5 – chłodnica zwrotna, 6 – cyfrowy regulator temperatury..... - 43 -
- Rys. 5. Schemat aparatury stosowanej w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu metodą ciągłą: 1 – czasza grzejna połączona z regulatorem temperatury, 2 – reaktor–hydrolizer, 3 – zbiornik zateżonego ługu tytanowego, 4 – zbiornik wody, 5 – odbieralnik zawiesiny $TiO_2 \cdot nH_2O$ w pohydrolitycznym kwasie siarkowym, 6 – pompa perystaltyczna, 7 – mieszadło mechaniczne z płynną regulacją obrotów, 8 – cyfrowy regulator temperatury..... - 44 -
- Rys. 6. Porównanie wpływu czasu reakcji i początkowego stężenia TiO_2 na przebieg hydrolizy siarczanu(VI) tytanu..... - 57 -
- Rys. 7. Wpływ czasu i początkowej zawartości $TiOSO_4$ jako TiO_2 w roztworze na zawartość TiO_2 w fazie stałej..... - 58 -
- Rys. 8. Wpływ początkowej zawartości $TiOSO_4$ w roztworze na kształt i wielkość ziarn uwodnionego ditlenku tytanu (zdjęcia SEM, powiększenie x1000): a – 300 g $TiOSO_4/dm^3$, b – 340 g $TiOSO_4/dm^3$, c – 380 g $TiOSO_4/dm^3$, d – 420 g $TiOSO_4/dm^3$ - 59 -
- Rys. 9. Dyfraktogram produktu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu: TiO_2 – anataz (O) - 60 -
- Rys. 10. Porównanie wpływu czasu reakcji i początkowego stężenia $TiOSO_4$ w roztworze na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu dla roztworów świeżych i składowanych trzy miesiące. - 61 -
- Rys. 11. Wpływ początkowego stężenia $TiOSO_4$ i czasu reakcji na zawartość siarczanu(VI) tytanu w roztworze (początkowe stężenie H_2SO_4 216 g/ dm^3)..... - 63 -
- Rys. 12. Wpływ początkowego stężenia $TiOSO_4$ (O) lub wolnego H_2SO_4 (♦) na końcowy stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu - 64 -
- Rys. 13. Wpływ początkowej zawartości $TiOSO_4$ w roztworze na kształt i wielkość ziarn uwodnionego ditlenku tytanu (zdjęcia SEM – powiększenie x1000): a – 300 g $TiOSO_4/dm^3$, b – 340 g $TiOSO_4/dm^3$, c – 380 g $TiOSO_4/dm^3$, d – 420 g $TiOSO_4/dm^3$ (początkowe stężenie wolnego H_2SO_4 – 216 g/ dm^3)..... - 65 -
- Rys. 14. Wpływ czasu reakcji na kształt i wielkość ziarn uwodnionego ditlenku tytanu (zdjęcia SEM – powiększenie x10000) otrzymanego z roztworu o początkowej

- zawartości $340 \text{ g TiOSO}_4/\text{dm}^3$ (początkowe stężenie wolnego H_2SO_4 – $216 \text{ g}/\text{dm}^3$): a) początek, b) koniec hydrolizy - 65 -
- Rys. 15. Wpływ początkowego stężenia kwasu siarkowego(VI) i czasu hydrolizy na zawartość TiOSO_4 w roztworze (początkowe stężenie TiOSO_4 $340 \text{ g}/\text{dm}^3$) - 67 -
- Rys. 16. Wpływ początkowej zawartości wolnego H_2SO_4 w roztworze na kształt i wielkość ziarn uwodnionego ditlenku tytanu (zdjęcia SEM – powiększenie $\times 10000$): $136 \text{ g}/\text{dm}^3$, $188 \text{ g}/\text{dm}^3$, $238 \text{ g}/\text{dm}^3$ i $261 \text{ g}/\text{dm}^3$ (początkowe stężenie TiOSO_4 – $340 \text{ g}/\text{dm}^3$) - 68 -
- Rys. 17. Wpływ czasu reakcji i początkowego stężenia Fe(II) w roztworze na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu..... - 71 -
- Rys. 18. Zdjęcia SEM (powiększenie $\times 10000$) uwodnionego ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu z roztworu o początkowej zawartości Fe(II): a) 1,5% wag., b) 5% wag. - 71 -
- Rys. 19. Wpływ czasu reakcji i początkowego stężenia Fe(III) w roztworze na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu..... - 72 -
- Rys. 20. Zdjęcia SEM (powiększenie $\times 1000$) uwodnionego ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu z roztworu o początkowej zawartości Mg^{2+} : a) 0,08% wag., b) 1,5% wag. i c) 2% wag. - 75 -
- Rys. 21. Zdjęcia SEM (powiększenie $\times 10000$) uwodnionego ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu z roztworu o początkowej zawartości glinu: a) 0,07% wag. i b) 0,3% wag..... - 76 -
- Rys. 22. Wpływ czasu i dodatku zarodków I na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – $380 \text{ g}/\text{dm}^3$)..... - 79 -
- Rys. 23. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 II na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – $380 \text{ g}/\text{dm}^3$)..... - 80 -
- Rys. 24. Zdjęcia SEM (powiększenie $\times 1000$) ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu z dodatkiem zarodków II po czasie 300 min.: a) 10% wag. b) 80% wag..... - 81 -
- Rys. 25. Wpływ czasu i dodatku zarodków III na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – $380 \text{ g}/\text{dm}^3$)..... - 82 -
- Rys. 26. Wpływ czasu i dodatku zarodków III na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – $380 \text{ g}/\text{dm}^3$)..... - 83 -
- Rys. 27. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 III (wprowadzanych do wody) na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – $380 \text{ g}/\text{dm}^3$)..... - 84 -
- Rys. 28. Zdjęcia SEM (powiększenie $\times 1000$) ditlenek tytanu otrzymany w procesie hydrolizy w obecności dodatku zarodków TiO_2 III (wprowadzanych do wody) po czasie 180 min.: a) 1% wag. b) 10% wag..... - 85 -
- Rys. 29. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 IV_{200°C} na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie TiOSO_4 – $380 \text{ g}/\text{dm}^3$)..... - 86 -
- Rys. 30. Zdjęcia SEM (powiększenie $\times 1000$) ditlenek tytanu otrzymany w procesie hydrolizy w obecności dodatku zarodków TiO_2 IV_{200°C} po czasie 180 min.: a) 1% wag. b) 10% wag..... - 87 -

- Rys. 31. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 IV_{200°C} (dodawanych do wody) na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 380 \text{ g/dm}^3$) - 88 -
- Rys. 32. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 IV_{100°C} na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 380 \text{ g/dm}^3$)..... - 89 -
- Rys. 33. Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) ditlenek tytanu otrzymany w procesie hydrolizy w obecności dodatku zarodków TiO_2 IV_{100°C} po czasie 180 min.: a) 1% wag. b) 10% wag..... - 90 -
- Rys. 34. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 IV_{60°C} na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 380 \text{ g/dm}^3$) ... - 90 -
- Rys. 35. Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) ditlenek tytanu otrzymany w procesie hydrolizy w obecności dodatku zarodków TiO_2 IV_{60°C} po czasie 180 min.: a) 1% wag. b) 10% wag..... - 91 -
- Rys. 36. Wpływ czasu i dodatku zarodków TiO_2 V na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 380 \text{ g/dm}^3$)..... - 92 -
- Rys. 37. Zdjęcia SEM (powiększenie x10000) ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy z dodatkiem zarodków TiO_2 V oraz bez ich udziału po czasie 180 min.: a) bez dodatku zarodków b) 5% wag..... - 93 -
- Rys. 38. Wpływ czasu i dodatku zarodków neutralizowanych, wygrzewanych w temperaturze 60°C (1% wag., 2% wag., 5% wag. i 10% wag.) na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu ((początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 380 \text{ g/dm}^3$) - 94 -
- Rys. 39. Zdjęcia SEM (powiększenie x10000) ditlenku tytanu otrzymanego w procesie hydrolizy z dodatkiem zarodków TiO_2 VI : a) 1% wag. b) 10% wag..... - 94 -
- Rys. 40. Wpływ czasu i dodatku zarodków rutowych TiO_2 VII na przebieg procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 380 \text{ g/dm}^3$)... - 95 -
- Rys. 41. Zdjęcia SEM (powiększenie x10000) ditlenku tytanu otrzymany w procesie hydrolizy bez udziału zarodków (a) i z 1% wag. dodatkiem zarodków rutowych (b). - 96 -
- Rys. 42. Widma FT-IR zarodków wygrzewanych w różnej temperaturze..... - 99 -
- Rys. 43. Zależność stężeń reagentów od czasu dla reakcji typu $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ dla $k_1 > k_2$ - 103 -
- Rys. 44. Wpływ czasu reakcji na formy występowania ditlenku tytanu w czasie hydrolizy siarczanu(VI) tytanu (dane doświadczalne), gdzie: A – TiOSO_4 w fazie ciekłej (jako TiO_2), B – faza koloidalna TiO_2 , C – faza stała strąconego TiO_2 - 104 -
- Rys. 45. Wpływ czasu na stężenie substratu w roztworze (TiOSO_4 jako TiO_2), gdzie: 1 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe(III) 0,06% wag.; 2 – Fe(II) 2,04% wag.; Fe(III) 0,06% wag.; 3 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe(III) 1,5% wag..... - 106 -
- Rys. 46. Wpływ czasu na stężenie produktu pośredniego w roztworze (koloidalny TiO_2), gdzie: 1 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe (III) 0,06% wag.; 2 – Fe(II) 2,04% wag.; Fe (III) 0,06% wag.; 3 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe (III) 1,5% wag..... - 107 -

- Rys. 47. Wpływ czasu na stężenie produktu końcowego w roztworze (wytrącony $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) w czasie, gdzie: 1 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe(III) 0,06% wag.; 2 – Fe(II) 2,04% wag.; Fe(III) 0,06% wag.; 3 – Fe(II) 3,67% wag.; Fe(III) 1,5% wag. - 107 -
- Rys. 48. Wpływ czasu na stężenie substratu w roztworze (TiOSO_4 jako TiO_2), bez zarodków (1) i w obecności zarodków anatazu wygrzewanych w temperaturze 60°C (2) i rutytowych (3)..... - 109 -
- Rys. 49. Wpływ czasu na stężenie produktu pośredniego w roztworze (koloidalny TiO_2), bez zarodków (1) i w obecności zarodków anatazu wygrzewanych w temperaturze 60°C (2) i rutytowych (3)..... - 109 -
- Rys. 50. Wpływ czasu na stężenie produktu końcowego w roztworze (wytrącony $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), bez zarodków (1) i w obecności zarodków anatazu wygrzewanych w temperaturze 60°C (2) i rutytowych (3)..... - 110 -
- Rys. 51. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 380 \text{ g/dm}^3$) - 111 -
- Rys. 52. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 300 \text{ g/dm}^3$) - 112 -
- Rys. 53. DITLENEK TYTANU OTRZYMANY: a) metodą periodyczną oraz ciągłą przy czasie przebywania mieszaniny w reaktorze b) 30 min. c) 60 min. d) 180 min. (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 300 \text{ g/dm}^3$), (SEM – powiększenie x10000)..... - 113 -
- Rys. 54. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 300 \text{ g/dm}^3$) - 114 -
- Rys. 55. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 200 \text{ g/dm}^3$) - 115 -
- Rys. 56. DITLENEK TYTANU OTRZYMANY: a) metodą periodyczną oraz b) ciągłą przy czasie przebywania mieszaniny w reaktorze wynoszącym 60 min. (początkowe stężenie TiOSO_4 w obu przypadkach – 200 g/dm^3), (SEM – powiększenie x10000) - 116 -
- Rys. 57. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej z obniżoną zawartością wolnego H_2SO_4 (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 200 \text{ g/dm}^3$)..... - 117 -
- Rys. 58. DITLENEK TYTANU OTRZYMANY metodą ciągłą przy czasie przebywania mieszaniny w reaktorze wynoszącym 60 min. i neutralizacji 8% wolnego kwasu siarkowego(VI) (początkowe stężenie TiOSO_4 a) 200 g/dm^3 , b) 380 g/dm^3), (SEM – powiększenie x10000) - 117 -
- Rys. 59. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy ciągłej z obniżoną zawartością wolnego H_2SO_4 (początkowe stężenie $\text{TiOSO}_4 - 380 \text{ g/dm}^3$)..... - 118 -
- Rys. 60. Wpływ czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej (szybkości dozowania substratów) na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu w procesie hydrolizy

	ciągłej rozdzielonej na dwa reaktory (początkowe stężenie TiOSO_4 – 236 g / dm^3)	- 120 -
Rys. 61.	Ditlenek tytanu otrzymany metodą ciągłą z wykorzystaniem dwóch reaktorów, a) powiększenie 1000x, b) powiększenie 5000x (początkowe stężenie TiOSO_4 236 g/ dm^3).....	- 121 -
Rys. 62.	Wpływ temperatury kalcynacji na stopień przemiany anatazu do rutylu.....	- 126 -
Rys. 63.	Zdjęcia SEM (powiększenie x1000) TiO_2 otrzymanego w procesie hydrolizy (300 g $\text{TiOSO}_4/\text{dm}^3$): a) bez cieplnej obróbki, b) po kalcynacji w temp. 700°C, c) po kalcynacji w temp. 925°C	- 128 -

Spis tabel

Tabela 1. Współczynnik odbicia i optymalny rozmiar cząstek dla niektórych białych pigmentów [29]	- 9 -
Tabela 2. Względna siła krycia białych pigmentów [33].....	- 10 -
Tabela 3. Dane termodynamiczne TiO_2 [30]	- 11 -
Tabela 4. Periody identyczności odmian krystalograficznych TiO_2 [30].....	- 12 -
Tabela 5. Średnie zawartości składników w surowcach tytanowych [35, 39].....	- 16 -
Tabela 6. Średnia zawartość poszczególnych składników w ługu tytanowym.....	- 40 -
Tabela 7. Charakterystyka stosowanych zarodków.....	- 41 -
Tabela 8. Zestawienie początkowych i końcowych zawartości TiOSO_4 i wolnego H_2SO_4 w hydrolizowanym roztworze w poszczególnych doświadczeniach	- 49 -
Tabela 9. Zestawienie początkowych i końcowych zawartości w roztworze: TiOSO_4 , wolnego H_2SO_4 i zanieczyszczeń z poszczególnych doświadczeń.....	- 51 -
Tabela 10. Zestawienie współczynników równań regresji i ich statystycznej oceny.....	- 73 -
Tabela 11. Wpływ czasu reakcji i początkowej zawartości magnezu w roztworze na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu	- 74 -
Tabela 12. Wpływ czasu reakcji i początkowej zawartości glinu w roztworze na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu.....	- 76 -
Tabela 13. Wpływ dodatku zarodków na stopień hydrolizy siarczanu(VI) tytanu	- 97 -
Tabela 14. Wpływ dodatku zarodków na morfologię produktu hydrolizy – $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	- 97 -
Tabela 15. Wpływ zawartości Fe(II) lub Fe(III) na szybkość procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu	- 105 -
Tabela 16. Wpływ zarodków na szybkość procesu hydrolizy siarczanu(VI) tytanu.....	- 108 -
Tabela 17. Średnie wielkości cząstek i krystalitów ditlenku tytanu przed i po kalcynacji.....	- 127 -