

UNIVERZA V MARIBORU
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

Anja Pfeifer

RAZVOJ TEHNOLOŠKEGA POSTOPKA
ČIŠČENJA ULTRAFINEGA TITANOVEGA
DIOKSIDA

Diplomska naloga

Maribor, december 2010

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa

RAZVOJ TEHNOLOŠKEGA POSTOPKA ČIŠČENJA ULTRAFINEGA TITANOVEGA DIOKSIDA

Študent: Anja PFEIFER
Študijski program: univerzitetni, Kemijska tehnologija
Smer: Kemijska tehnologija
Predvideni strokovni naslov: Univ.dipl. inž. kem. tehnol.

Mentorica: Izr. prof. dr. Mojca ŠKERGET
Somentor: Red. prof. dr. Željko KNEZ
Mag. Pavel BLAGOTINŠEK

IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelala sama, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledala sem literaturo iz področja diplomskega dela po naslednjih elementih:

Vir:	Google Books, ScienceDirect, Web of Science
Gesla:	Nanodelci, TiO ₂ , beli pigmenti, sulfatni postopek, koagulacija, centrifugiranje
Skupine gesel (unija itd.):	Titanov dioksid
Časovno obdobje:	Od leta 1988 do leta 2010
Število referenc:	10
Število prebranih izvlečkov:	8
Število prebranih člankov:	6
Število pregledanih knjig:	10

Maribor, december 2010

podpis študentke



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in

kemijsko tehnologijo

Številka: D-562

Datum: 17.11.2010

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 1/2010)

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Anja Pfeifer, študent-ka univerzitetnega študijskega programa KEMIJSKA TEHNOLOGIJA, lahko izdela diplomsko delo pri predmetu Mehanska tehnika kt.

Mentor-ica: izr. prof. dr. Mojca Škerget

Somentor-ica: red. prof. dr. Željko Knez
mag. Pavel Blagotinšek

Naslov diplomskega dela:

RAZVOJ TEHNOLOŠKEGA POSTOPKA ČIŠČENJA ULTRAFINEGA TITANOVEGA DIOKSIDA

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

DEVELOPMENT OF PROCESSING TECHNOLOGY FOR CLEANING ULTRAFINE TITANIUM DIOXIDE

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo diplomskega dela« in ga oddati v treh izvodih ter en izvod elektronske verzije do 17.11. 2011 v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv



DEKAN:
red. prof. dr. Željko Knez

po pooblastilu dekana
prodekan
izr. prof. dr. Peter Krajnc

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici, izr. prof. dr. Mojci Škerget za strokovno svetovanje, prijaznost, pomoč ter vodenje pri pisanju diplomskega dela. Prav tako se zahvaljujem somentorju, red. prof. dr. Željku Knezu. Zahvaljujem se tudi somentorju v podjetju mag. Pavlu Blagotinšku za pomoč in nasvete pri praktičnem delu diplomske naloge. Najlepša hvala Cinkarni Celje, ki mi je omogočila opravljanje tega diplomskega dela. Prav tako se zahvaljujem vsem zaposlenim v Cinkarni Celje, še posebej zaposlenim v službi za raziskave in razvoj, saj so mi bili vedno na voljo in mi priskočili na pomoč, ko sem jih potrebovala. Posebna zahvala gre mami in sestri, ki sta me vedno spodbujali in mi ves čas stali ob strani.

POVZETEK

Pri tem diplomskem delu smo poskušali razviti postopek za čiščenje ultrafinega titanovega dioksida. Ugotovili smo, da je čiščenje zelo učinkovito s pomočjo centrifugiranja.

Imeli smo tri suspenzije ultrafinih delcev titanovega dioksida. Dve suspenziji sta vsebovali rutil, ki je bil dispergirana v različnih koncentracijah kisline, tretja suspenzija pa je vsebovala anatas. Pred čiščenjem smo dodali koagulant, da smo dobili boljše rezultate in hitrejšo ločitev. Čiščenje je potekalo v treh stopnjah.

Najprej smo eksperimente izvedli v laboratorijskem merilu, da smo določili optimalne procesne parametre. Dobljene rezultate smo preizkusili na pilotni centrifugi. Na podlagi tega smo pripravili tehnološke sheme v industrijskem merilu in izračunali kapacitete tehnološkega postopka.

Ključne besede: titanov dioksid, nanodelci, centrifugiranje, koagulacija

UDK: 66.067.5(043.2)

ABSTRACT

We were trying to develop processing technology for cleaning ultra- fine titanium dioxide. The experiments showed, that the process is effective only if centrifuges are used.

Three different suspensions of ultra-fine titanium dioxide were used. Two of the suspensions had dispersed particles of rutil in different concentrations of acid. In the third suspension dispersed particles of anatas were used.

Before cleaning, the coagulant was added. In this way better results were obtained and the whole separation occurred quicker. The whole process was performed in three stages.

First the experiments were performed on laboratory scale and optimal process parameters were determined. Based on these results the process was performed on pilot scale. Based on all obtained parameters and results, a technology scheme was developed and the capacities for the technological process were calculated.

Key words: titanium dioxide, nanoparticles, centrifugation, coagulation

UDK: 66.067.5(043.2)

KAZALO VSEBINE

1 UVOD.....	1
2 TEORETIČNI DEL.....	3
2.1 Zgodovina Titanovega dioksida	3
2.2 Lastnosti TiO ₂	5
2.2.1 Lastnosti rutila in anatasa	6
2.3 Proizvodni postopki pridobivanja TiO ₂	8
2.3.1 Kloridni proces.....	8
2.3.2 Sulfatni proces.....	10
2.3.2.1 Priprava rude.....	11
2.3.2.2 Razklop.....	11
2.3.2.3 Čiščenje in priprava črne raztopine	12
2.3.2.4 Hidroliza.....	13
2.3.2.5 Pranje in priprava hidrolizata	14
2.3.2.6 Kalcinacija	15
2.4 Nanodelci TiO ₂ in njihove lastnosti.....	17
2.5 Centrifugiranje	18
2.6 Koagulacija in koagulant.....	19
3 EKSPERIMENTALNI DEL.....	21
3.1 Materiali	21
3.2 Aparature	23
3.3 Namen in potek dela	24
3.3.1 Čiščenje ultra finih delcev rutila	24
3.3.1.1 Odstranjevanje kisline iz suspenzije ultra finih delcev rutila.....	24
3.3.1.2 Dodajanje koagulanta in prvo čiščenje	24
3.3.1.3 Drugo čiščenje.....	25
3.3.2 Čiščenje ultra finih delcev anatasa	25
3.3.2.1 Odstranjevanje BaSO ₄ iz suspenzije ultra finih delcev anatasa.....	25
3.3.2.2 Dodajanje koagulanta in prvo čiščenje	25
3.3.2.3 Drugo čiščenje.....	25
4 REZULTATI	27
4.1 Čiščenje ultra finih delcev rutila na laboratorijski centrifugi.....	27
4.2 Čiščenje ultra finih delcev rutila na pilotni centrifugi	28

4.2.1 Čiščenje suspenzije z nižjo vsebnostjo kisline	28
4.2.1.1 Odstranjevanje kisline iz suspenzije ultra finih delcev rutila.....	28
4.2.1.2 Prvo čiščenje	29
4.2.1.3 Drugo čiščenje.....	30
4.2.2 Čiščenje suspenzije z višjo vsebnostjo kisline.....	30
4.2.2.1 Odstranjevanje kisline iz suspenzije ultra finih delcev rutila.....	30
4.2.2.2 Dodajanje koagulanta in prvo čiščenje	31
4.2.2.3 Drugo čiščenje.....	31
4.3 Čiščenje ultra finih delcev anatasa na laboratorijski centrifugi.....	32
4.4 Čiščenje ultra finih delcev anatasa na pilotni centrifugi.....	33
4.5 Shema tehnološkega postopka čiščenja ultra finih delcev rutila in izračun kapacitet	35
4.5.1. Izračun kapacitet za suspenzijo z nižjo vsebnostjo kisline.....	36
4.5.1.1 Centrifuga za odstranitev kisline	36
4.5.1.2 Centrifuga za prvo čiščenje.....	37
4.5.1.3 Centrifuga za drugo čiščenje	37
4.5.2. Izračun kapacitet za suspenzijo z višjo vsebnostjo kisline	39
4.5.2.1 Centrifuga za odstranitev kisline	39
4.5.2.2 Centrifuga za prvo čiščenje.....	40
4.5.2.3 Centrifuga za drugo čiščenje	41
4.6 Shema tehnološkega postopka čiščenja ultra finih delcev anatasa in izračun kapacitet.....	43
5 DISKUSIJA IN ZAKLJUČKI.....	48
6. VIRI.....	50

SEZNAM SLIK

Slika 2 – 1: Prikaz rasti proizvodnje TiO ₂ ter uporabe kloridnega in sulfatnega postopka ..	4
Slika 2 – 2: Prikaz osnovnih celic modifikacij TiO ₂ (anatas, rutil, brukit)	7
Slika 2 – 3: Shematski prikaz proizvodnje TiO ₂ po sulfatnem postopku	16
Slika 3 – 1: Prikaz ultra finih delcev rutila z nižjo vsebnostjo kisline	21
Slika 3 – 2: Prikaz ultra finih delcev rutila z višjo vsebnostjo kisline	22
Slika 3 – 3: Prikaz ultra finih delcev anatasa	22
Slika 3 – 4: Prikaz centrifug a) MPW – 350 in b) V350.....	23
Slika 4 – 1: Shema tehnološkega postopka čiščenja ultrafinih delcev rutila	35
Slika 4 – 2: Shema tehnološkega postopka čiščenja ultrafinih delcev anatasa.....	43

SEZNAM PREGLEDNIC

Tabela 2.1: Osnovne lastnosti modifikacij TiO ₂	8
Tabela 4.1: Rezultati odstranjevanja kisline iz suspenzije rutila s centrifugiranjem v pilotni centrifugi: suspenzija z nižjo vsebnostjo kisline	29
Tabela 4.2: Masne bilance suspenzije rutila z nižjo vsebnostjo kisline	29
Tabela 4.3: Rezultati odstranjevanja kisline iz suspenzije rutila s centrifugiranjem v pilotni centrifugi: suspenzija z višjo vsebnostjo kisline	30
Tabela 4.4: Masne bilance suspenzije rutila z višjo vsebnostjo kisline	31
Tabela 4.5: Parametri za 1. čiščenje suspenzije ultrafinih delcev anatasa na laboratorijski centrifugi	32
Tabela 4.6: Parametri za 1. čiščenje suspenzije ultrafinih delcev anatasa na pilotni centrifugi	33
Tabela 4.7: Masne bilance suspenzije anatasa	34
Tabela 4.8: Vhodni in izhodni podatki pri tehnološkem postopku čiščenja ultrafinih delcev rutila: suspenzija z nižjo vsebnostjo kisline	39
Tabela 4.9: Vhodni in izhodni podatki pri tehnološkem postopku čiščenja ultrafinih delcev rutila: suspenzija z višjo vsebnostjo kisline	42
Tabela 4.10: Vhodni in izhodni podatki pri tehnološkem postopku čiščenja ultrafinih delcev anatasa	47

SIMBOLI

- a – dolžina osnovne celice [nm]
 b – širina osnovne celice [nm]
 c – višina osnovne celice [nm]
 c (BaSO₄) – koncentracija BaSO₄ v suspenziji [g/L]
 c (HCl) – koncentracija kisline v suspenziji [g/L]
 c (TiO₂) – koncentracija TiO₂ v suspenziji [g/L]
 c_d (TiO₂) – koncentracija TiO₂ v dekantatu [g/L]
 d_k – premer košare [mm]
 h_k – višina košare [mm]
 m_d – masa TiO₂, ki je ostal v dekantatu [g]
 m_p – masa celotne pogače [kg]
 m_{sp} – masa suhe pogače [g]
 n – število obratov centrifuge [obr/min]
 N_s – število šarž v enem dnevu
 Q_v – hitrost vtoka suspenzije v centrifugo
 t – celoten čas procesa centrifugiranja [min]
 T – temperatura [°C]
 t_c – čas centrifugiranja [min]
 t_{ξ} – čas čiščenja centrifuge [min]
 t_p – čas polnjenja centrifuge [min]
 V_d – volumen dekantata [L]
 V_{H_2O} – volumen vode potreben za resuspendiranje pogače [L]
 V_m – molarni volumen [cm³/mol]
 V_n – nominalen volumen centrifuge
 V_{oc} – volumen osnovne celice [nm³]
 V_s – volumen suspenzije [L]
 ρ – gostota [g/cm³]

1 UVOD

Titan je v naravi zelo razširjen element. Njegova najbolj stabilna spojina je TiO_2 in zaradi njene vsestranskosti je bila kmalu uporabljena v različnih aplikacijah.

Zaradi odličnih pigmentnih lastnosti, ki jih poseduje TiO_2 , je skoraj 98 % svetovne proizvodnje titana namenjene za pridelavo pigmentnega TiO_2 . TiO_2 kot pigment je tako uporaben v različnih lakih, premazih, kremah, tekstilni industriji, papirni industriji ...

Njegova proizvodnja se je tokom let razvijala in od različnih poizkusov proizvodnje sta se do današnjega časa ohranila dva. To sta starejši sulfatni postopek proizvodnje, ki ga uporabljajo tudi v Cinkarni Celje in novejši kloridni postopek proizvodnje. Po teh postopkih pridobivamo pigmentni TiO_2 mikronske velikosti.

V današnjem času prihaja v ospredje nanotehnologija. Ukvarja se s proučevanjem materije in razvojem tehnologij za proizvodnjo delcev v velikostnem območju od 1 nm do 100 nm. Z raziskovanjem so odkrili velike razlike v lastnostih nano in mikro materiala. Tako je poleg μm delcev pigmentnega TiO_2 začel stopati v ospredje tudi TiO_2 nm dimenzij. Določene lastnosti nm delcev TiO_2 se močno razlikujejo od večjih pigmentnih delcev TiO_2 . Razlike med delci različnih velikosti se pojavijo zaradi različne specifične površine. Specifična površina je razmerje med površino in prostornino delca. Delci nano velikosti imajo veliko večjo specifično površino kot delci mikro velikosti. Površina pri vsakem delcu predstavlja reaktivno področje in s povečanjem površine pri nano delcih se poveča reaktivno področje. Ravno zaradi tega se pojavijo spremembe v kemijskih in fizikalnih lastnostih.

Raziskave v okviru diplomskega dela sem opravljala v Cinkarni Celje, kjer trenutno proizvajajo le mikronski TiO_2 po sulfatnem postopku. Zaradi težnje po napredku in sledenja zahtevam trga si želijo začeti tudi s proizvodnjo TiO_2 nano velikosti. En del celotnega postopka pridobivanja TiO_2 nano velikosti predstavlja tudi čiščenje le tega. Pri razvoju tega postopka sem sodelovala tudi jaz v sklopu diplomske naloge. Poizkusi so najprej potekali v laboratoriju, nato na pilotni centrifugi, kar nam je omogočilo, da smo naredili shemo tehnološkega postopka čiščenja delcev nm velikosti (ultrafini TiO_2).

Zaradi velikosti delcev se je prvi problem pojavil že pri izbiri primerne postopka čiščenja. Filtracija je neprimeren proces, saj filtrni medij težko zadrži delce tako malih velikosti. Izgube so zaradi tega zelo velike, kar je neprimerno za tehnološki proces. Tudi sedimentacija ni primeren postopek, saj je zaradi neidealnosti celotnega sistema preveč

počasna. Centrifugiranje je bila tako edina potencialna metoda, ki bi lahko dala uspešne rezultate.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Zgodovina Titanovega dioksida

Titan je deveti najbolj pogost element, ki se nahaja v zemeljski skorji. Je pogostejši kot cink, baker in svinec skupaj, zato je presenetljivo, da je bil odkrit relativno pozno. [2]

Titanov dioksid je odkril duhovnik William Gregor, ki je bil amaterski mineralog, in sicer leta 1791. V črnem magnetnem pesku je zaznal 59 % nekega neznanega kovinskega oksida. Mineral je poimenoval po območju, kjer ga je našel, in sicer menaccanite, ki ga poznamo pod imenom ilmenit. Nekaj let kasneje je nemški znanstvenik Martin Klaproth dejansko ločil TiO_2 iz minerala, ki je kasneje postal znan kot rutil. Klaproth ni vedel za Gregorjevo odkritje in je material poimenoval titanova zemlja, po prvih sinovih v grški mitologiji, Titanih. Kmalu je bila odkrita podobnost med obema najdbama in potrdili so, da gre pravzaprav za isto substanco. Obdržalo se je ime titan, Klaproth pa je dal zasluge Gregorju kot raziskovalcu. [2]

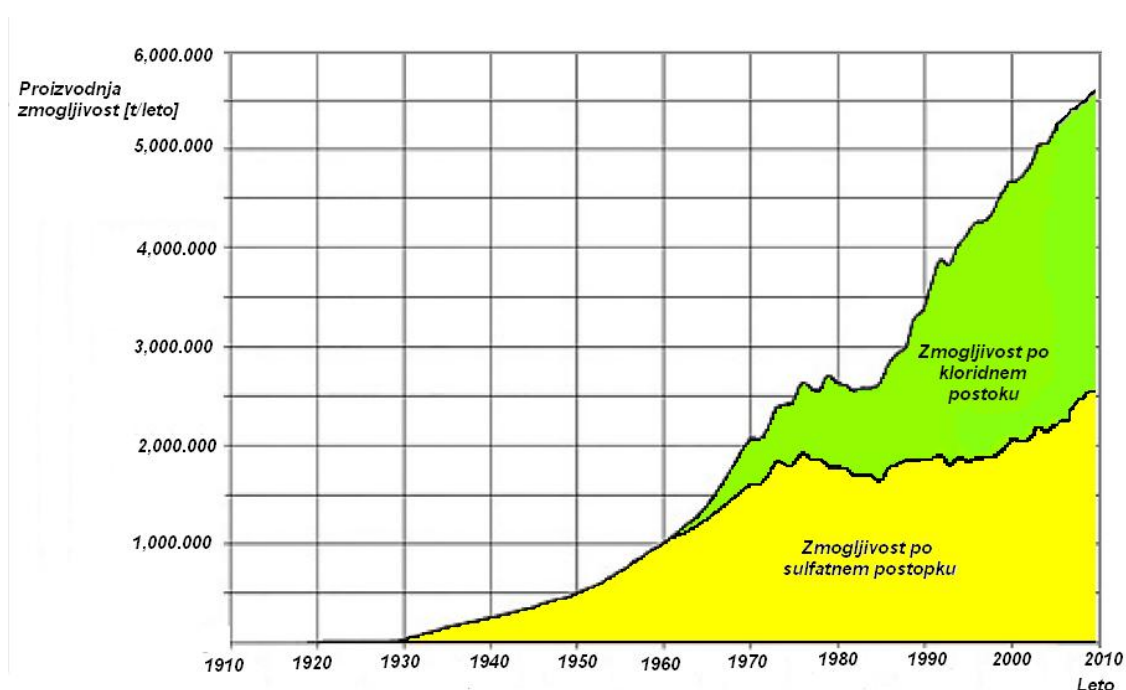
Komercialni pomen najdbe se je razvijal zelo počasi. Potenciala TiO_2 so prepoznali komaj v začetku 20. stoletja. Leta 1916 je podjetje Titan Co. v Lakersu na severu Norveške postavilo pilotno tovarno. Dokazali so uspešnost sulfatnega postopka in uporabnost pridobljenega pigmentnega titanovega dioksida. Titan Co. je nato postavil tovarno v Fredrikstadtu, ki je leta 1919 začela s proizvodnjo. V istem obdobju se je razvoj začel tudi v Ameriki. Titanium Pigment Co. je do leta 1916 postavil tovarno za proizvodnjo pigmentnega TiO_2 na Niagarskih slapovih, s proizvodnjo pa so začeli skoraj istočasno kot tovarna v Fredrikstadtu. Obe družbi sta svoj postopek pridobivanja pigmenta razvijali neodvisno druga od druge. V letu 1920 pa sta si ti dve družbi izmenjali tehnične informacije in izkušnje proizvodnje, ter sta nato kmalu prešli pod okrilje National Led, ki je predhodnica lastnice današnje zelo velike proizvajalke TiO_2 , družbe Kronos. [2]

Proces, ki so ga uporabljali v tem času, je vseboval reakcijo med rudo in žvepleno kislino. To je bil začetek razvoja postopka pridobivanja pigmentnega TiO_2 po sulfatnem postopku, ki je v uporabi še danes. Uspelo jim je proizvajati pigment, ki je bil sestavljen iz 25% anatasa in 75 % barijevega sulfata. Kljub nečistočam je imel velik pomen, saj je imel veliko boljše optične lastnosti kot katerikoli drugi takratni pigmenti (na primer beli svinec in cinkov oksid) in zaradi tega je kmalu nadomestil starejše, bolj strupene pigmente s slabšimi pigmentnimi lastnostmi. Poleg tega ta nov pigment ni reagiral z naravnimi olji, ki

so se takrat uporabljali kot barvni medij, prav tako se ni razbarval pri izpostavljanju ozračju. [2]

Čeprav je bila v uporabi anatasna oblika TiO_2 , se je vedelo, da ima rutilna oblika TiO_2 veliko bolj obstojno kristalno zgradbo in boljše pigmentne lastnosti, ter da je vremensko bolj obstojna. Rutil so tako prvič uspešno naredili na Češkoslovaškem, javnosti pa so ga predstavili leta 1939. Izbruh 2. svetovne vojne je preprečil razvoj v Evropi, tako da so se raziskave nadaljevale v Ameriki. Ko so dokončno odkrili pomembnost rutilnega pigmenta, se je začela njegova uporaba izredno širiti. Med leti 1934 - 1959 je njegova proizvodnja rasla za približno 12 % letno, kar je izredno, glede na to, da je bilo med temi leti veliko držav sveta vključeno v 2. svetovno vojno. [2]

V poznih 1940 je na trg prihajalo veliko alternativ proizvodnje rutilne modifikacije TiO_2 (npr. s halogeniranjem), leta 1948 pa je uspešen prodor doživel kloridni postopek. Visoko kakovosten rutil, pridobljen po tem postopku je bil na voljo na tržišču komaj leta 1957, do leta 1985 pa je bila po tem postopku pridobljena kar tretjina svetovne proizvodnje TiO_2 (slika 2 – 1). [2]



Slika 2 – 1: Prikaz rasti proizvodnje TiO_2 ter uporabe kloridnega in sulfatnega postopka

2.2 Lastnosti TiO₂

Titan je nežlahtna kovina, ki je stabilna v prisotni atmosferi, zaradi sposobnosti pasivizacije. Ima težnjo po tvorbi oksidov in njegovo najljubše oksidacijsko stanje je Ti⁴⁺. Ker nastopa titan v TiO₂ ravno v oksidacijskem stanju 4⁺ je TiO₂ slabo reaktiven. [1]

TiO₂ je stabilna bela snov, ki poseduje veliko optičnih lastnosti, zaradi česar je že 50 let najbolj pomembna in razširjena snov, ki se uporablja kot pigment. Prednost pred ostalimi belimi pigmenti ima zaradi visokega lomnega količnika, ima visoko stopnjo sipanja svetlobe, je kemijsko obstojen in nestrupen. Ima zelo široko uporabo, saj se uporablja v barvah, plastiki, gumi, papirju, tekstilu, keramiki, kozmetiki, prehrabni industriji, farmaciji ... Zaradi te vsestranskosti njegova proizvodnja vseskozi narašča. [2]

V vodi je netopen in z večino organskimi in anorganskimi reagenti ne reagira. Njegova netopnost je koristna predvsem pri uporabi za barve, saj se pigment v mediju ne raztopi ampak le dispergira. [1]

Termično je relativno stabilen, vendar lahko iz TiO₂ vseeno hitro pridobimo majhne količine kisika. Ko se kisik sprosti, nastanejo Ti³⁺ ioni, ki so v kristalni strukturi TiO₂ temno modri, skoraj črni. Ti ioni vodijo do sivkaste barve TiO₂ že pri 100 °C. Ta redukcija na površini je reverzibilna, saj že kisik v ozračju zadostuje, da se Ti³⁺ ioni povrnejo v obliko Ti⁴⁺. Pri 400 °C dobi TiO₂ rumenkasto barvo, ki je posledica raztezanja kristalne strukture, vendar je tudi ta pojav reverzibilen. Rumenkasto obarvanje TiO₂ se pojavi tudi pri reakcijah s hidroperoksidi, in sicer že pri sobnih temperaturah. Ker je za bel pigment rumenkasto obarvanje nezaželeno, moramo biti pazljivi, da le-ta ne pride v stik s hidroperoksidi. [1]

V prisotnosti dušika, ogljika, halogenih elementov ali žvepla, tvori TiO₂ nitride, karbide, halogenide in sulfide. Reakcijo, ki poteče s klorom, s pridom uporabljajo pri kloridnem postopku pridobivanja TiO₂, pri katerem med rudo in klorom poteče reakcija, ki vodi do nastanka TiCl₄. [1]

Titanov dioksid je izolator, ki ima vrednost influenčne konstante okoli 100. Je šibko paramagneten, prihaja pa tudi do pojava foto aktivnosti. Razlog za to se nahaja v tem, da se elektroni zaradi absorpcije svetlobe velikokrat vzbudijo oziroma prenesejo iz valenčnega pasu v prevodni pas. Ta ločitev naboja povzroči, da v valenčnem pasu nastane pozitivna vrzel. V prevodnem pasu se lahko elektroni, podobno kot pri kovinah, prosto gibajo. Tok se prevaja zaradi potovanja elektronov od sosednjih atomov v

valenčnem pasu, saj poskušajo zapolniti vrzel, ter zaradi elektronov v prevodnem pasu, kjer se elektroni prosto gibljejo. Kemijsko je nastanek para elektron/vrzel za TiO_2 zelo reaktivno stanje. Vračanje elektrona na svoje staro mesto je počasno in zato deluje TiO_2 tudi kot fotokatalizator. Lastnost para elektron/vrzel je, da ima lahko oksidirajoč učinek na bližnjo okolico. Če imamo torej pigment vgrajen v neko matrico, je lahko posledica tega procesa razpad matrice in s tem TiO_2 ni več trdno vezan vanjo. Tako pride do razpada pigmenta, ki ga imenujemo kredni cikel. Ta lastnost je v proizvodnji pigmenta nezaželena, če pa želimo TiO_2 uporabiti kot katalizator, stremimo k temu, da se pojavi čim več parov elektron/vrzel. [1]

Kemijske, fotokemijske in fizikalne lastnosti TiO_2 so odvisne predvsem od velikosti delcev in kemijske sestave površine. Površino pigmenta lahko modificiramo s postopki, ki se imenujejo površinska obdelava, in s tem izboljšamo lastnosti pigmenta. Pri postopkih površinske obdelave lahko nanašamo anorganske ali organske plasti. Te izboljšave se lahko odražajo v večji zmožnosti prekrivanja, večji odpornosti na vremenske pojave, večji odpornosti na razbarvanje, boljši dispergirani v tekočinah ...

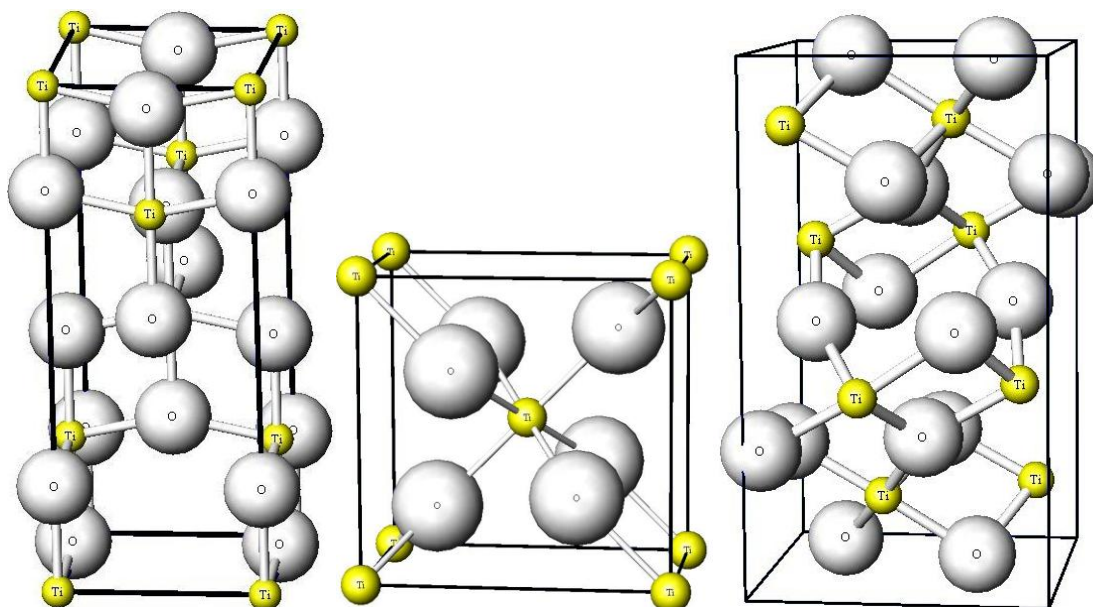
TiO_2 je polimorfen in obstaja v treh osnovnih kristalnih oblikah: tetragonalnem rutilu, tetragonalnem anatasu in ortorombskem brukitu. Zaradi različnih kristalnih struktur se razlikujejo tudi lastnosti teh modifikacij. Komercialni pomen imata trenutno le anatas in rutil. [1]

2.2.1 Lastnosti rutila in anatasa

Rutil je termodinamično najbolj obstojna modifikacija TiO_2 . Zaradi tega se pri temperaturi $750\text{ }^\circ\text{C}$ v rutil pretvori brukit, pri temperaturi $915\text{ }^\circ\text{C}$ pa tudi anatas. Te pretvorbe so enosmerne. Rutil je nato stabilen vse do tališča, ki je nekje med temperaturama $1850\text{ }^\circ\text{C}$ in $1930\text{ }^\circ\text{C}$. [1]

Rutilna oblika TiO_2 ima najgostejši kristalni sklad izmed vseh treh modifikacij, kar se odraža v nekaterih lastnostih. Zaradi kristalne strukture se pojavijo razlike v lomnem količniku, gostoti, stabilnosti, trdoti ...[1]

Pri vseh treh modifikacijah je titanov atom koordiniran s šestimi kisikovimi atomi in vsak kisikov atom je obdan s tremi titanovimi atomi (slika 2 – 2). [2]



Slika 2 – 2: Prikaz osnovnih celic modifikacij TiO₂ (anatas, rutil, brukit)

Zaradi različnih kristalnih struktur se razlika pojavi že pri trdoti. Po Moshu ima rutil trdoto med 6,5 in 7, pri anatasu pa je ta nekoliko nižja, in sicer med 5,5 in 6. Manjša trdota anatasu se je v nekaterih panogah izkazala kot prednost pred rutilom. Uporabljajo ga v tekstilni industriji, papirni industriji, ter pri izdelavi plastičnih mas, kjer stabilnost ni tako pomembna. Njegova prednost je, da je zaradi manjše trdote manj abraziven in s tem povzroča manj obrab na industrijskih napravah. [1]

Kristalna struktura ima poleg velikosti delcev vpliv tudi na lomni količnik. Pri lomnem količniku igra pomembno vlogo tudi valovna dolžina svetlobe. Delci pod 0,2 μm sipajo svetlobo krajših valovnih dolžin bolj uspešno. Zaradi tega se včasih zgodi, da so majhni delci nekoliko modrikasto obarvani, medtem ko imajo večji delci rumenkast podton. Lomni količnik rutila znaša 2,7, anatasu pa 2,55. [1]

Pri pigmentih sta zelo pomembni lastnosti sposobnost pobelitev in prekrivanja. Na pobelitev in prekrivanje ima vpliv belina pigmenta, na katero moramo biti pozorni že med proizvodnim postopkom. Odstraniti moramo čim več nečistoč, saj bi le - te lahko vplivale na različna obarvanja. Na belino tako vpliva prisotnost nečistoč, velikost delcev in kristalna struktura.

Tabela 2.1: Osnovne lastnosti modifikacij TiO₂ [1]

	Rutil	Anatas	Brookit
Kemijska formula	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Kristalna oblika	Tetragonalna	Tetragonalna	Ortorombska
Dimenzije a (nm)	0,4594	0,3785	0,9184
osnovne b (nm)	0,4594	0,3785	0,5447
celice c (nm)	0,2958	0,9514	0,5245
V _{oc} (nm ³)	62,07	136,25	257,38
V _m (cm ³ /mol)	18,693	20,156	19,377
Trdota po Moshu	6,5 - 7	5,5 - 6	5,5 - 6
ρ (g/cm ³)	4,2 – 4,3	3,8 – 3,9	3,9 – 4,1
Lomni količnik	2,7	2,55	/
Tališče (°C)	1830 - 1850	/	/

2.3 Proizvodni postopki pridobivanja TiO₂

TiO₂ lahko pridobimo po kloridnem ali sulfatnem postopku.

2.3.1 Kloridni proces

Kloridni postopek so razvili v laboratoriju že okoli leta 1920. V družbi Du Pont se je leta 1948 začel ta postopek uporabljati na pilotnih napravah. Z redno proizvodnjo visoko kakovostnega rutila pridobljenega po kloridnem postopku pa so začeli komaj leta 1957 v Edge Mooru v ZDA. [1]

Surovina, ki se največkrat uporablja pri kloridnem postopku je naravni ali sintetični mineral rutil. [2] Oba minerala imata visoko vsebnost TiO₂ (mineral rutil vsebuje okoli 95 % TiO₂, sintetični rutil pa med 90 in 97 %), ki je pri kloridnem postopku zelo pomembna. Pri sulfatnem postopku visoka vsebnost TiO₂ ne igra tako velike vloge in zato lahko uporabljamo surovine, ki vsebujejo manjšo količino titana.

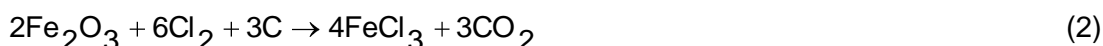
Rudo moramo predhodno dobro zmleti in posušiti. Material mora biti dobro posušen, ker se tako izognemo proizvodnji HCl. Rudo nato pomešamo s kalciniranim petrolejskim koksom, ki nastopa v reakciji kot reducent. Mešanico nato uvajamo v reaktor, ki se imenuje klorinator. Obstajata dve vrsti klorinatorjev, in sicer takšni, ki imajo nasut sloj in takšne s fluidiziranim slojem. Od leta 1950 se v večini primerov uporablja slednji. [3]

Ogljik iz koksa ima pri reakciji nalogo odstranjevanja kisika iz titanove rude, nato pa se kovinski preostanek klorira. Reakcija poteka eksotermno: [3]



Začetna reakcija se mora sprožiti z dovajanjem toplote, ko pa je dosežena reakcijska temperatura, se reakcija zaradi eksoternosti energetsko vzdržuje sama. Reakcijska temperatura je odvisna od vrste vhodne surovine in se giblje nekje med 800 °C in 1200 °C. [4]

Poleg glavne reakcije potečejo še stranske:



Pri stranskih reakcijah tako nastajajo uparjeni kloridi kovin, ki so prisotne v rudi, ogljikov (IV) oksid in ogljikov (II) oksid. [4]

Težave nastopijo pri nastanku magnezijevega in kalcijevega klorida, saj se lahko zaradi slabše hlapnosti akumulirata v fluidiziranem sloju. Podobno se dogaja tudi s cirkonijevim silikatom. Razlika je le ta, da se ZrO_2 pri uporabljenih temperaturah zelo počasi spreminja v ustrezen klorid, ki pa se lahko prav tako zadržuje v fluidiziranem sloju. To povzroča uničevanje tega sloja zaradi abrazije in korozije. [4]

S prevelikim naraščanjem reakcijske temperature lahko pride tudi do nezaželene reakcije, pri kateri se tvori ogljikov monoksid:



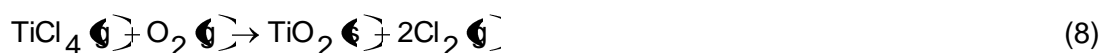
Temu se poskušamo izogniti tako, da stene klorinatorja hladimo z vpihovanjem zraka v fluidiziran sloj. S tem vzdržujemo zahtevano temperaturo reakcije in oksidiramo nehote nastali CO. [4]

Po reakcijah v klorinatorju vodimo vročo reakcijsko zmes skozi filtrne naprave, da odstranimo trdne nečistoče. Surove pline, ki izhajajo iz klorinatorja, ohladimo. [4]

Kloridi nečistoč se radi nabirajo na hladilnih površinah. Te nečistoče so predvsem železov (II) klorid in železov (III) klorid. Zaradi tega hladimo pline v dveh stopnjah. Najprej pline ohladimo pod 300 °C. Pri tej temperaturi se izloči zadovoljiva količina kloridov s pomočjo kondenzacije ali pa sublimacije. V drugi stopnji, ki vsebuje večino TiCl₄, pa ohladimo pline do 0 °C. Pri tej temperaturi večina TiCl₄ kondenzira, ostale neželene komponente pa ostanejo v izpušnih plinih. [3]

Končna stopnja čiščenja TiCl₄ poteka z destilacijo. Pri tem se pojavi problem z VCl₄ in VOCl₃, saj imata podobno temperaturo vrelišča kot TiCl₄. Z dodatkom bakra ali mineralnih olj ju reduciramo v nižje valentne vanadijeve ione, ki so pri destilacijskih pogojih v trdnem stanju in jih zato z lahkoto odstranimo. [3]

Očiščen TiCl₄ uparimo in segrejemo na temperaturo med 500 in 1000 °C. Dodamo mu tudi aluminijev (III) klorid, ki hitro oksidira. Pri tem nastanejo trdni delci, ki kasneje služijo kot kristalizacijska jedra. Za uspešno oksidacijo moramo predgreti tudi kisik (na temperaturo 1000 °C). Oksidacija nato poteče v reaktorju pri temperaturi 900 – 1400 °C in je šibko eksotermna. [3]



Nastali TiO₂ se zelo rad useda na hladilne površine, zato moramo biti pri oksidaciji zelo pazljivi pri izbiri reakcijske posode, njeni izvedbi, vbrizgavanju plinov, hitrosti mešanja, načinu hlajenja ... [3]

2.3.2 Sulfatni proces

Zanimivo je, da je prvotna tehnika s katero je William Gregor pridobil titan iz ilmenita, pravzaprav groba verzija sulfatnega postopka.

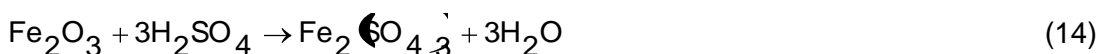
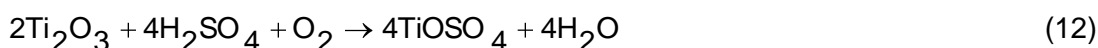
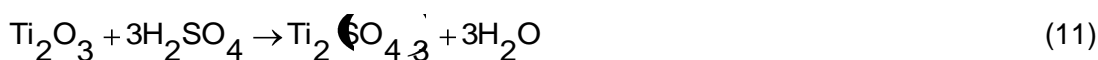
Sulfatni postopek je v uporabi že od 1919. Pri sulfatnem postopku uporabljamo ilmenit ali titanovo žlindro. [1] Rude, ki jih uporabljamo pri kloridnem postopku (rutil, sintetični rutil in leukoksen), so pri sulfatnem postopku neuporabne, saj so netopne v žveplovi (VI) kislini. [4] Ta način pridobivanja TiO₂ se uporablja tudi v Cinkarni Celje.

2.3.2.1 Priprava rude

Rudo moramo predhodno zmleti v krogličnih mlinih do velikosti delcev okoli 0,02 mm. Pri postopku mletja se zaradi povečanja površine trdne faze sprosti toplota. Ta navadno zadostuje, da se ruda med mletjem posuši. Če ruda ni popolnoma suha, jo moramo pred nadaljnjimi postopki posušiti, ker s tem preprečimo segrevanje in možno prezgodnjo reakcijo pri dodatku žveplene kisline. Reaktivnost rude z žveplovo kislino je odvisna tudi od vsebnosti železovih oksidov. Večja kot je vsebnost železovih oksidov, večja je reaktivnost. [4]

2.3.2.2 Razklop

Razklopi potekajo šaržno v koničnih reaktorjih, ki jih imenujemo razklopni stolpi. Zunanost je navadno narejena iz betona ali jekla, notranost pa je obložena s kislinsko odporno opeko. [2] V reaktorju zmešamo žvepleno kislino in zmleto rudo ali mešanico rud. Kislino moramo dodati v prebitku zaradi odparevanja med potekom razklopa ter zaradi vpliva na potek reakcije hidrolize in vpliva na velikost delcev. Reakcija se začne s tem, ko dodamo vodo ali razredčeno žvepleno kislino, ki jo dobimo iz nadaljnjih postopkov. Celotno zmes mešamo tako, da vanjo vpihujemo zrak. Nastala zmes se zaradi hidratacijske energije in zaradi redčenja žveplove (VI) kisline segreje sama. Razklop oksidov v titanovi rudi poteka hitro in burno. Zmes se med reakcijo segreje nekje od začetne temperature med 50 °C in 60 °C na temperaturo 250 °C. Ravno zaradi tega povišanja temperature uparita del kisline in vode. Razgradnja oksidov, ki poteče v titanovi rudi:



Sulfati, ki nastanejo z reakcijami, se izločijo kot močno porozna gmota. S kontroliranjem časa razklopa in pretoka stisnjenega zraka lahko vplivamo na stopnjo poroznosti te gmote. Da reakcije med reaktanti, ki so se ujeli v gmoto, res potečejo do konca, jo moramo pustiti stati še tri do štiri ure. Čas zorenja je odvisen od vstopnih surovin. [4]

Dozorelo gmoto nato raztopimo tako, da pričnemo nanjo nalivati razredčeno žveplovo (VI) kislino (20 – 25 % H₂SO₄). Ta šibka kislina je pridobljena iz nadaljnjih procesov (je matična lužnica po nasesavanju filtrne pogače hidrolizata na filtrne plošče). Raztapljanje poteka tudi s pomočjo pralne vode (je 10 % raztopina žveplove (VI) kisline z do 40 kg TiSO₄/m³), ki jo dobimo pri postopku pranja blata (to je pranje nezreagirane gošče). Hitrost raztapljanja gmote lahko povečamo s segrevanjem z uvajanjem pare in mešanjem s stisnjenim zrakom. Sulfatna gmota je občutljiva na povišane temperature, zato je ne smemo segreti nad 75 °C. Z vzdrževanjem te temperature se izognemo prezgodnji hidrolizi. Celotno raztapljanje sulfatne gmote traja do 10 ur. Končna raztopina gmote sulfatov je črno vijolične barve. Takšne barve je zaradi prisotnih nečistoč ter raznih nezaželenih sulfatov in fosfatov in ravno zaradi tega se je je prijelo ime 'črna raztopina'. [4]

2.3.2.3 Čiščenje in priprava črne raztopine

Iz črne raztopine moramo odstraniti neraztopljene trdne materiale.

Večino ionov nečistoč ter tudi nekaj titana (IV) moramo reducirati v nižje valentno stanje. To storimo zato, ker za večino teh spojin velja, da so njihove reducirane oblike bolj topne od oksidiranih oblik. V veliko proizvodnih obratih izvedejo redukcijo kar v razklopnih stolpih, in sicer tako, da v razklopni stolp dodajo odpadno železo. Ta reducira železove (III) ione v železove (II) ione (Fe²⁺ so pri pogojih, ki nastopijo kasneje v procesu, bolj topni od Fe³⁺). Redukcija mora potekati tako dolgo, da se reducira tudi del titana (IV) (Ti⁴⁺ se reducira do Ti³⁺). Med celotnim razklopom se del rude ne razklopi in nezreagirani delci ostanejo v raztopini kot dispergirani delci. [4]

Za bistrenje črne raztopine se v Cinkarni Celje uporablja kontinuirni postopek. Raztopino vodimo iz razklopnih stolpov v kontinuirni usedalnik s koničnim dnom. Tu odstranimo grobe delce. Nato sledi kontinuirana redukcija črne raztopine. Raztopino v krogotoku črpamo preko nasutega sloja odpadnega železa, kjer navadno potečeta dve reakciji:



Reakcija 15 je zaželena, reakcija 16 pa nezaželena. Nezaželena reakcija povzroči, da se v črni raztopini pojavijo raztopljeni plini. Pline lahko izženemo tako, da raztopino vodimo skozi posodo z znižanim zračnim tlakom. [4]

Ker vsebuje odpadno železo, ki smo ga dodali, da je potekla redukcija, nekaj nečistoč, moramo raztopino še enkrat očistiti. Očistimo jo ponovno z usedanjem v koničnem usedalniku. Hitrost usedanja povečamo tako, da dodamo raztopini močno kationsko flokulacijsko sredstvo. Količina nečistoč in količina železovih ionov je odvisna od vhodne rude oziroma mešanice vhodnih rud. Če ima črna raztopina zelo visoko vsebnost železa, lahko višek odstranimo s kristalizacijo železovega (II) sulfata heptahidrata ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), ki je uporaben kot flokulant pri čiščenju vode. Kristale navadno ločimo od matične lužnice s pomočjo centrifugiranja. [4]

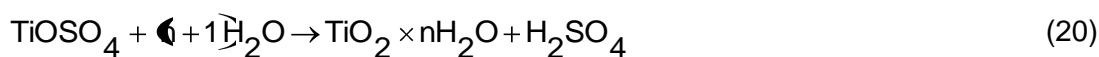
Raztopina po usedanju še vedno vsebuje majhno količino nečistoč v obliki malih trdnih delcev, ki bi v nadaljnjih postopkih lahko delovala kot kristalizacijska jedra. Zaradi tega jih moramo odstraniti. Iz raztopine jih odstranimo s pomočjo filtriranja. Ker je raztopina relativno viskozna in ker ima izločeno blato slabe filtracijske lastnosti, mora filtracija potekati pri povišanem tlaku. [4]

Tako je črna raztopina pripravljena in primerno očiščena. Vse nečistoče in titanovi ioni, ki so v raztopini prisotni, se nahajajo v topnih oblikah. [4]

2.3.2.4 Hidroliza

Hidroliza je ena izmed ključnih faz. Pomembna je zato, ker lastnosti hidrolizata vplivajo na lastnosti pigmenta in sicer predvsem na njegovo zmožnost pokrivanja in pobelitve. [4]

Hidroliza črne raztopine poteka šaržno v mešalni posodi (hidrolizerju). Vanj natočimo črno raztopino, ki je segreta na 70 °C. V to segreto raztopino vmešamo 0,5 % suspenzijo anatasnih hidroliznih kali (s tem občutno zmanjšamo čas ki je potreben za hidrolizo). Zmes prepihujemo s paro ter jo tako ob konstantnem mešanju segrejemo do temperature vrelišča, ki se nahaja med 105 °C in 110 °C. Ko je raztopina segreta na zeleno temperaturo, moramo to temperaturo vzdrževati še eno uro. Nato enakomerno in počasi dodajamo vročo vodo. Ko prenehamo z dodajanjem vode, hidrolizer izpraznimo.



Hidrolizatu, ki je bil ohlajen na 50 °C, dodamo vroč hidrolizat, ter nato s hitro ohlavitvijo prekinemo rast delcev hidroliziranega titanovega (IV) oksida. Nastale flokule imajo premer okoli 2 µm. So bele barve, a še nimajo pigmentnih lastnosti. Suspenzija, ki izteka iz hidrolizerja, vsebuje hidratiziran TiO_2 , prosto žvepleno kislino, železov (II) sulfat ter ostale

sulfate in nekaj topnega titanovega (III) sulfata, ki še vedno ostaja v reducirani obliki. Nekaj teh sulfatov je adsorbiranih na površino nastalih anatasnih kristalov in flokul. [4]

Hidrolizat tako še nima pigmentnih lastnosti, ima pa velik vpliv na pigmentne lastnosti produkta. Prva stvar, ki je pomembna pri hidrolizi, so hidrolizne kali. Brez njih bi hidroliza potekala počasi in nepopolno. Poleg krajšega časa potrebnega za hidrolizo se izboljša tudi izkoristek pretvorbe titanovega (IV) sulfata v hidratiziran oksid ter omogoča ozko porazdelitev velikosti delcev hidrolizata. Velikost delcev in stopnja flokulacije hidrolizata je odvisna tudi od intenzivnosti mešanja med nastajanjem jeder. Pomembna je tudi koncentracija hidrolizata. Navadno je zaželena koncentracija med 170 – 230 g/l TiO_2 . Nižja koncentracija daje kot rezultat bolj grobe delce. Na velikost delcev vpliva tudi količina titanovega (IV) sulfata v črni raztopini. Če je vsebnost nizka, so delci večji. Prav tako je pomembno razmerje proste žveplove (VI) kisline in titanovega (IV) sulfata v črni raztopini. Z večanjem razmerja se večja velikost delcev. Vpliv ima tudi vsebnost drugih soli - največji vpliv ima železov (II) sulfat. Nizka vsebnost sulfata poveča velikost delcev, visoka vsebnost sulfata razširi območje porazdelitve delcev. Seveda pa ima vpliv tudi temperatura v posodi, način segrevanja in mešalni pogoji kot so hitrost mešala, vrsta mešala ... [4]

2.3.2.5 Pranje in priprava hidrolizata

Suspenzija, ki izhaja iz hidrolizerja, vsebuje poleg TiO_2 tudi prosto žveplovo kislino, železov (II) sulfat ter tudi druge sulfate. Na sulfate hidroliza ni imela vpliva, zato še vedno ostajajo v raztopini v reducirani obliki ali pa so adsorbirani na površino anatasnih kristalov in njegovih flokul. Prisotne nečistoče speremo v mlačni vodi v dveh stopnjah. [4]

1. stopnja: suspenzijo hidrolizata, ki smo jo ohladili na 50 °C, nasesamo na filtrno platno. To je bilo pred filtracijo predoslojeno z zmleto celulozo. Filtrne plošče nato prestavimo v bazen s pralno vodo. Pranje poteka v stopnjah, protitočno. Tako je voda za pranje prve stopnje filtrat iz druge stopnje. V tej stopnji traja pranje od 5 do 8 ur. Vsebnost nečistoč po pranju je zadovoljiva, saj jih podaljšan čas ne bi odstranil znatno več. Matična lužnica je 23 % žveplova (VI) kislina.

2. Stopnja: suspenzijo moramo ponovno reducirati. To storimo tako, da filtrno pogačo iz prve stopnje razmulimo v 10 % žveplovi kislini, ki jo dobimo iz nadaljnjih procesov (naprave za odžvepljevanje plinov iz kalcinacijskih peči), ter segrejemo na 90 °C. V tako pripravljeni raztopini ponovno reduciramo sulfate nečistoč z dodatkom titanovega (III) sulfata. Druga stopnja poteka podobno kot prva, razlika med njima je le v tem, da peremo

suspenzijo v drugi stopnji s svežo vodo. Dobljena pogača vsebuje zelo malo Fe, v njej skoraj ni več motečih sulfatov. Vseeno pa še vsebuje niobijeve, antimonove in fosforjeve spojine. [4]

2.3.2.6 Kalcinacija

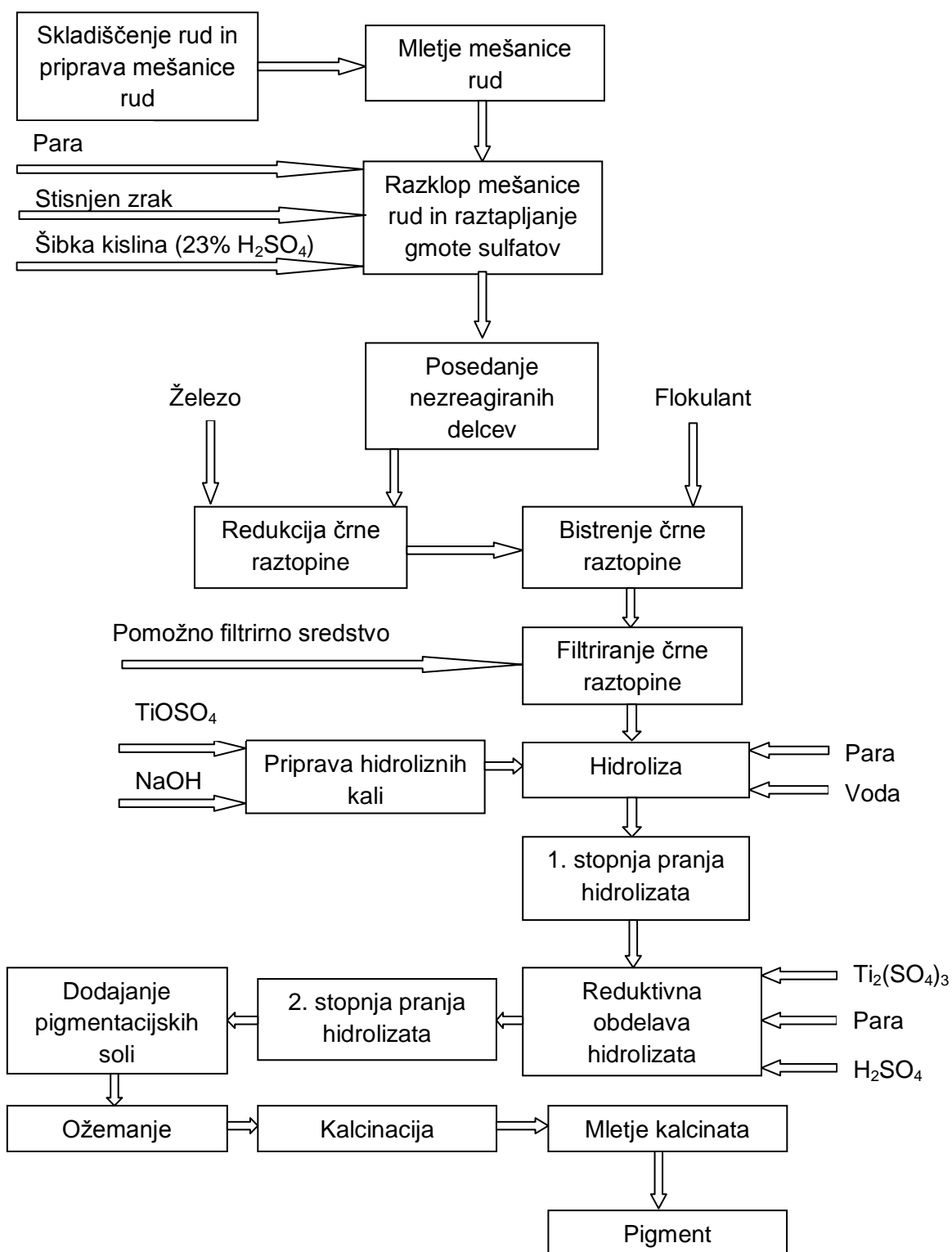
Kalcinacija poteka v kalcinacijski peči, ki je sestavljena iz cevi, dolge 50 m, in ima 3 m premera. V notranjosti je obzidana s kislinsko in toplotno odporno opeko. Od začetka proti koncu je nagnjena za nekaj kotnih stopinj. Zaradi tega nagiba in pa sprotnega vrtenja material počasi potuje vzdolž njene dolžine. Zadrževalni čas materiala je med 8 in 16 ur in je odvisen od hitrosti vrtenja peči. Toplota se vzdolž peči prenaša s pomočjo segretega zemeljskega plina in zraka. Zemeljski plin ima v gorilni komori, kjer ga segrevamo z gorilnikom, temperaturo 1300 °C. Tako lahko kalcinat do konca peči doseže temperaturo tudi do 1000 °C. [4]

Na začetku ima peč temperaturo okoli 150 °C in v tem delu iz materiala izpari voda. Do temperature 650 °C odpari tudi žveplov (VI) oksid. Zrna hidrolizata ostajajo nespremenjena nekje do temperature 600 °C. V temperaturnem območju med 100 °C in 600 °C mikrokristali anatasa rastejo (zrna zrastejo v kristale velikosti med 20 in 40 nm), pri temperaturi 750 °C se začno ti kristali v notranjosti sintrati in zlivati v pigmentni kristal. [4]

Anatas se spremeni v rutil pri temperaturi med 700 °C in 950 °C. Temperatura in hitrost prehoda je odvisna od prisotnih nečistoč. Če se v anatasovi kristalni zgradbi pojavijo nečistoče, le - te vplivajo na celotno kristalno zgradbo, saj lahko zaradi tega nastanejo točkasti defekti, praznine na mestih, kjer bi moral biti vgrajen kisikov atom in vrinjeni atomi v medprostorih. Kisikove praznine pretvorbo iz anatasa v rutil pospešujejo, medtem ko jo vrinjeni atomi zavirajo. [4]

Kalcinat, ki zapušča peč, je v obliki razmeroma velikih aglomeratov. Pred nadaljnjim mletjem ga moramo ohladiti v zračnem hladilniku. Po mletju je TiO₂ že pigment, vendar je najbolj preprost in osnoven in je za večino današnjih potreb neuporaben. [4]

Da pridobimo boljše in bolj izražene lastnosti pigmentnega TiO₂, ga moramo še površinsko obdelati.



Slika 2 – 3: Shematski prikaz proizvodnje TiO₂ po sulfatnem postopku

2.4 Nanodelci TiO₂ in njihove lastnosti

Nanotehnologija oziroma raziskava nanodelcev je trenutno področje, ki zajema veliko znanstvenega interesa, saj inženirjem omogoča razvoj novih materialov in produktov. Nanotehnologija nam omogoča, da manipuliramo s snovjo na molekularni ravni in zaradi tega ima potencialne za široko uporabo v medicini, farmaciji, optičnem in električnem področju.

Med nanodelci različnih kovinskih oksidov je veliko uspeha požel ravno TiO₂. Za ta uspeh je zaslužna njegova stabilnost, razpoložljivost ter možna uporaba v različnih aplikacijah, v katerih se izrabljajo številne lastnosti TiO₂, kot so zaščita pred UV sevanjem in fotokatalitičen učinek.

Lastnosti nano delcev TiO₂ se razlikujejo od lastnosti istega materiala z večjimi delci. Lastnosti se v veliki meri spremenijo zaradi povečane relativne površine na masno enoto ter zaradi vplivov kvantnih efektov. [5]

Reaktivni del se pojavlja na površini delcev torej se z večanjem površine delcev večja njihova reaktivnost. Njihovo večjo površino dosežemo z manjšanjem velikosti delcev. Ko dosežejo velikost nekaj nm, ima delec veliko atomov na ali pa blizu površine in ti atomi imajo vpliv na kristalne in druge lastnosti. [6]

Kvantni efekti pa imajo pri teh delcih takšen vpliv, da lahko spremenijo osnovne karakteristike materiala. Tako lahko spremenijo optične, magnetne in električne lastnosti. Kako zelo se spremenijo lastnosti, ki so odvisne od kvantnih efektov, je razvidno iz lastnosti feromagnetnih materialov. Takšen feromagnetni material, ki ima delce manjše od 10 nm, lahko menja svojo magnetno usmerjenost že pri sobni temperaturi.

Zelo zanimive so optične lastnosti. V novih proizvodnjah poskušajo zaradi tega uporabiti povezavo med velikostjo delcev in sipanjem svetlobe. Nano delci lomijo veliko manj svetlobe kot večji delci TiO₂, še vedno pa nano delcem ostane lastnost absorpcije ultravijolične svetlobe. Sipanje svetlobe je odvisno od velikosti delca v primerjavi z valovno dolžino svetlobe. Nano delci TiO₂ najraje sipajo kratkovalovno modro svetlobo. To je pravzaprav osnova za njihovo uporabo kot pigment. [1]

S sposobnostjo absorpcije svetlobe, velikostjo delcev in lomnim količnikom je povezana tudi zelo pomembna lastnost, in sicer neprosojnost. Ker ima rutil večji lomni količnik od anatasa, je bolj neprosojen in ima zaradi tega večjo pokrivno moč. Pri rutilu se pojavi tudi

višja odpornost na zunanje vplive in to ga naredi v veliko primerih bolj uporabnega od anatasa. Na odpornost ima vpliv tudi medij, v katerega so vgrajeni pigmentni delci. Ta velikokrat razpade zaradi fotokemičnih reakcij (to so reakcije, ki potekajo pod vplivom svetlobe). Začetna stopnja teh je absorpcija fotona, ki da dovolj energije, da se lahko porušijo molekularne vezi v vezivu. Različna veziva imajo različne stopnje degradacije, ker vsaka kemijska vez potrebuje različno količino energije, da razpade. Foto aktivnost se pojavi kot posledica veliko večje specifične površine nano TiO_2 glede na pigmentni TiO_2 . Kljub temu da ima rutil nano velikosti boljšo foto stabilnost in odpornost na vremenske pojave kot anatas, ta obstojnost vseeno ni tako dolga, da bi lahko kakovostno zavarovali materiale. Zaradi tega morajo nano delce površinsko obdelati, da tako izpostavijo želene lastnosti, in poskusijo odpraviti neželene. [1]

Nano delce TiO_2 lahko uporabljamo v različne namene. Glede na to, da imajo visoko sposobnost absorbiranja UV svetlobe, jih velikokrat uporabljamo kot UV absorberje. Dodajamo jih lahko raznim lakom in barvam in s tem dosežemo boljšo UV in vremensko obstojnost. Pri uporabi pa velikokrat izkoristimo tudi njihovo lastnost fotokatalize. Tako ga lahko uporabljamo kot samočistilno sredstvo, z njim si lahko pomagamo pri uničevanju bakterij, pri čiščenju odpadnih voda ter kot polprevodnik v fotocelicah. [1]

Na površini nanodelcev TiO_2 se navadno pojavi negativen naboj. Negativen naboj se ustvari zaradi OH^- skupin, ki se vežejo na površino kristala. Zaradi tega se delci v suspenziji med seboj odbijajo. Zaradi njihove velikosti in velike specifične površine pa je v suspenzijah oteženo tudi posedanje ter posledično ločevanje delcev od medija v katerem so suspendirani. [1]

2.5 Centrifugiranje

Centrifugiranje je postopek, s katerim lahko pospešimo procese kot so filtracija in sedimentacija. Ločevanje poteka s pomočjo centrifugalnih in gravitacijskih sil. Delce tako ločujemo glede na njihovo maso. Centrifugiranje lahko uporabljamo pri različnih sistemih. Ločujemo lahko sistem trdno – tekoče ter tekoče – tekoče. V prvem primeru tako dobimo očiščeno tekočo fazo in granulirano trdno fazo, ki vsebuje zelo malo tekočine, v drugem primeru pa morata biti tekočini med seboj netopni ter imeti različni gostoti, da poteče uspešna ločitev.

Glede na način ločevanja ločimo filtracijske, sedimentacijske ter separacijske postopke.

Pri filtracijskih postopkih je obod lonca centrifuge perforiran, da lahko filtrat sproti odteka. Na notranji strani bobna pa je nameščena filtrna tkanina, ki zadržuje trdne delce.

Pri sedimentacijskih postopkih v bobnu navadno ni filtrne tkanine, boben niti ni perforiran. Filtrat tako ne odteka, trdni delci pa se preprosto kopičijo na notranji strani bobna centrifuge.

Pri separacijskih postopkih pa navadno ločujemo zmesi tekočin na lahko in težko tekočo fazo.

2.6 Koagulacija in koagulant

Za uspešno sedimentacijo delcev je pomembna njihova velikost, oblika, površinski naboj, koncentracija suspendiranih delcev, medij v katerem so suspendirani ...Veliki delci posedajo hitreje kot majhni, sferični, gladki delci hitreje kot delci neenakomernih oblik ...

Če je suspenzija z dispergiranimi nano delci zelo stabilna, bo ločevanje potekalo zelo počasi brez pomoči. Pomagamo si lahko s koagulant, saj je njihova naloga, da premagajo faktorje, ki višajo stabilnosti suspenzije. Dan sistem transformirajo iz stabilnega v nestabilnega. Koagulacija je tako proces, v katerem se manjši delci združijo v večje skupke delcev, ki jih lahko ločimo s sedimentacijo, filtracijo, centrifugiranjem ...

Koloidni sistem ultrafinih delcev TiO_2 vsebuje delce z zelo veliko specifično površino, poleg tega imajo delci še negativen naboj. Tako je sedimentacijski postopek večkratno oviran. Zaradi negativnega naboja se delci med seboj odbijajo. Cilj koagulantov je, da spremenijo naboj na površini delcev, in sicer tako, da se začno delci med seboj privlačiti in povezovati v večje skupke - aglomerate, ki se bodo zaradi večje mase lažje posedali pod vplivom gravitacijske sile. Če imajo delci na površini negativen naboj, moramo dodati pozitivne (kationske) koagulate, če pa imajo delci pozitiven naboj, moramo dodati negativne (anionske) koagulate.

Vsak koagulant ima navadno na voljo več pozitivno ali negativno nabitih mest, zato je sposoben privlačiti in nevtralizirati veliko fino suspendiranih delcev in tako tvori skupek. Koagulant so zelo uspešni, če suspenzijo mešamo, saj je tako možnost za trke med molekulami koagulant in delcev v suspenziji večja. [7]

Koagulate delimo na organske in anorganske. Primarna funkcija anorganskih koagulantov je, da pripravijo delce, ki so močno nabiti, na nevtralizacijo. Najbolj pogosti

anorganski koagulanti so aluminijeve in železove soli. Anorganske kemikalije imajo dodatno lastnost, da tvorijo hidrokside, ki so netopni v vodi. S stališča učinkovitega čiščenja je to zelo zaželena lastnost, saj ti netopni hidroksidi tvorijo svojo flokulo, ki lahko iz suspenzije zajame tudi bolj fine delce, ki jih potem skupaj z njo lahko odstranimo.

Večina organskih koagulantov pa ima pozitiven naboj. Delujejo podobno kot anorganski. Organski koagulanti imajo nekaj prednosti pred anorganskimi. So nestrupeni in razgradljivi. Prav tako niso korozivni, kar se odraža v manj zahtevnem vzdrževanju opreme in v njeni daljši življenjski dobi. Organski koagulanti imajo poleg naštetih tudi to prednost, da so aglomerati, ki jih dobimo z njihovo uporabo, bolj stabilni od tistih, ki so nastali s pomočjo anorganskega koagulanta. Pojavi se še razlika v količini koagulanta, saj je za isti učinek navadno potrebno dodati manj organskega koagulanta kot pa anorganskega. [7]

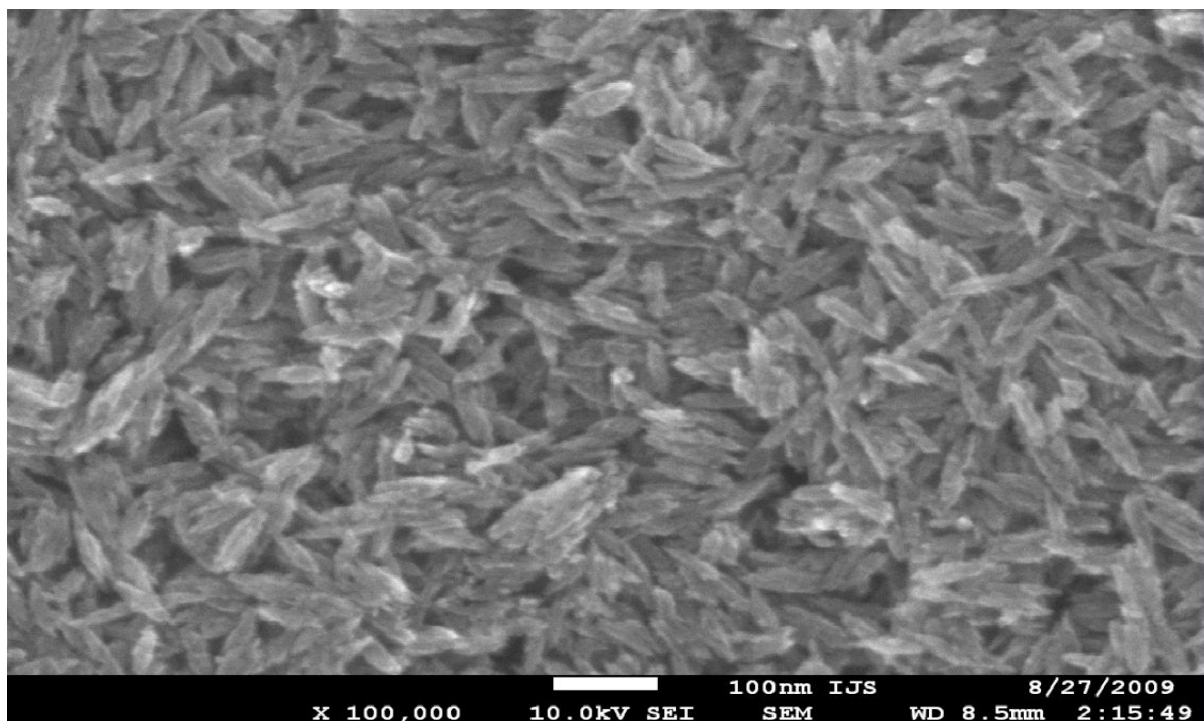
Celoten postopek koagulacije mora biti optimiziran. Pazljivi moramo biti na hitrost mešanja in na količino dodanega koagulanta. Koagulanta v suspenzijo ne smemo dodati preveč, saj se v tem primeru pojavi nasprotni učinek. Presežek koagulanta povzroči, da delci ponovno pridobijo naboj. Tako se delci, namesto da bi se združevali v skupke, začno ponovno odbijati. Poleg količine dodanega koagulanta je pomembna tudi mešalna hitrost. Če je hitrost mešanja prevelika, se lahko skupki delcev ponovno razbijejo, kar pa je pri celotnem procesu koagulacije nezaželeno.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

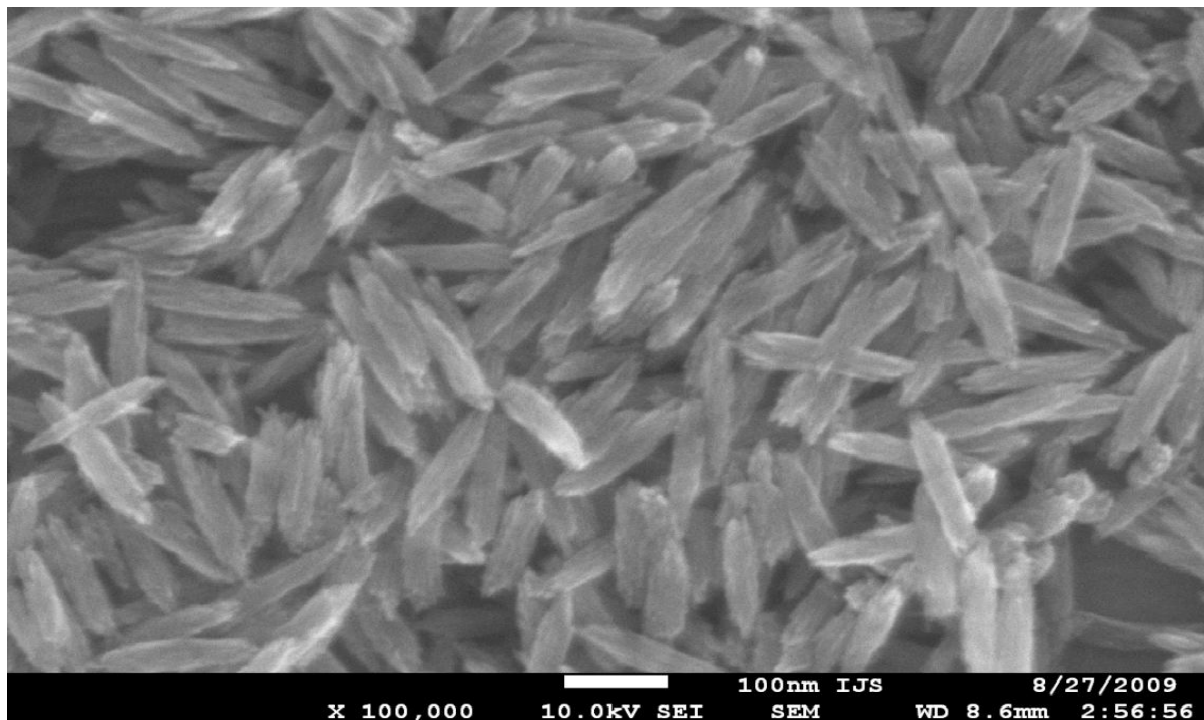
3.1 Materiali

V eksperimentalnem delu smo uporabljali suspenzijo ultra finih delcev rutila, ki je bila pripravljena v Cinkarni Celje, suspenzijo ultra finih delcev anatasa, vodo ter koagulant.

Suspenzijo rutila smo pridobili iz proizvodnje in je bila pripravljena posebej za naše eksperimente. Uporabili smo dve različni suspenziji ultra finih delcev z različnima vsebnostma kisline in TiO_2 . Prva suspenzija je imela koncentracijo kisline $c(\text{HCl}) = 74,1$ g/L ter koncentracijo TiO_2 , $c(\text{TiO}_2) = 91$ g/L. Druga suspenzija je imela koncentracijo kisline nekoliko višjo, in sicer $c(\text{HCl}) = 160,2$ g/L ter $c(\text{TiO}_2) = 72,2$ g/L. Velikost delcev v suspenziji z nižjo vsebnostjo kisline je bila med 70 in 80 nm v dolžino ter 20 nm v širino. Delci so bili paličaste oblike (slika 3 - 1). Tudi delci v suspenziji z višjo vsebnostjo kisline so bili paličaste oblike, le da so bili nekoliko večji, in sicer v dolžino 120 nm oziroma 130 nm in v širino 30 nm (slika 3 - 2).

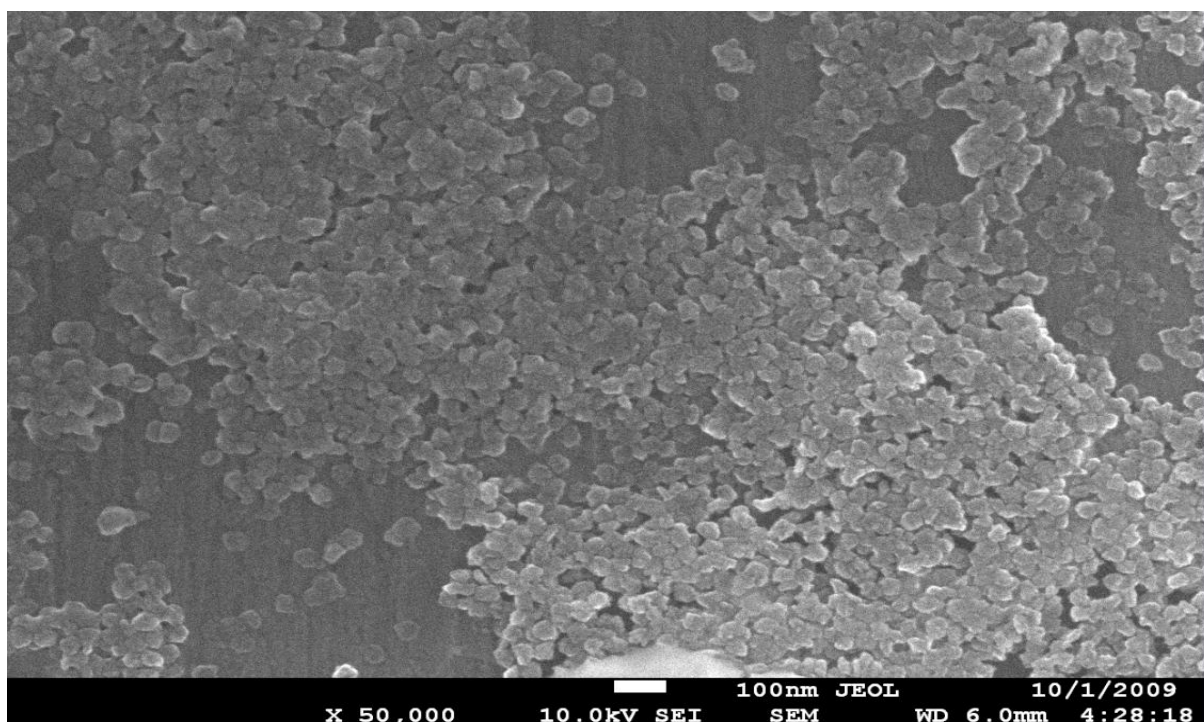


Slika 3 – 1: Prikaz ultra finih delcev rutila z nižjo vsebnostjo kisline



Slika 3 – 2: Prikaz ultra finih delcev rutila z višjo vsebnostjo kisline

Suspenzija anatasa je bila pripravljena v laboratoriju. Delci anatasa so bolj pravilne okrogle oblike (slika 3 - 3) in njihova velikost je okoli 40 nm. Suspenzija anatasa je imela okoli 270 g/L TiO_2 in 76 g/L BaSO_4 .



Slika 3 – 3: Prikaz ultra finih delcev anatasa

3.2 Aparature

Aparature, ki smo jih uporabili pri diplomskem delu:

- digitalna bireta: Burette digital III (Brand GmbH + CO KG)
- pH meter: Mettler Toledo MP 225
- mešalo: UM – 251 (Tehnica Železniki, Slovenija)
- tehtnica za določevanje vlage: KERN MLS
- pilotna centrifuga: Classifying centrifuge V350 (Heinkel)
- laboratorijska centrifuga: MPW – 350 (MPW Med.instruments, Poljska)

Laboratorijska centrifuga (slika 3 - 4a) je vsebovala štiri centrifugirke, kjer je vsaka imela kapaciteto 240 mL. Za optimalno delovanje smo lahko koristili le polovico tega volumna, torej 120 mL.

Pilotna centrifuga (slika 3 - 4b) je imela kapaciteto 3,75 L. Maksimalno število obratov je bilo 3500 obratov na minuto. Delovala je lahko šaržno ali kontinuirno (s prelivom). Filtrat je odtekal na dnu centrifuge, pogača je ostala v notranjosti bobna. Praznili smo jo tako, da smo boben vzeli ven in ga očistili ročno. Lahko bi uporabili šobo, ki je bila nameščena na pokrovu centrifuge, vendar je bila poraba vode za takšen način čiščenja prevelika.



a)MPW – 350



b)V350

Slika 3 – 4: Prikaz centrifug a) MPW – 350 in b) V350

3.3 Namen in potek dela

Namen naših poizkusov je bil določiti optimalne obratovalne pogoje, ki jih bomo nato uporabili za načrtovanje postopka za čiščenje ultrafinega TiO_2 v industrijskem merilu.

Rezultate, pridobljene v laboratoriju, smo uporabili pri nadaljnjih poizkusih ločevanja na večji pilotni centrifugi z večjo kapaciteto.

Z laboratorijskimi meritvami smo določili okvirne meje, znotraj katerih naj bi se nahajali glede količine koagulanta, števila obratov centrifuge, časa centrifugiranja ...

Pri povečevanju sistemov pride navadno do spremembe parametrov. Tako smo morali na pilotni centrifugi s pomočjo okvirnih podatkov določiti optimalno količino dodajanja koagulanta, število obratov, ki bi bilo primerno in smiselno tudi za dejansko proizvodnjo. Preverjali smo najboljši možni način doziranja (šaržno, polšaržno) ter skupen čas potreben za celoten postopek doziranja in čiščenja suspenzije.

Delo na pilotni centrifugi je potekalo podobno kot na laboratorijski centrifugi. Tako smo v primeru čiščenja suspenzije ultra finih rutilnih delcev najprej odstranjevali kislino, nato dodali potrebno količino koagulanta ter izvedli prvo čiščenje in na koncu še drugo čiščenje. Tudi pri čiščenju suspenzije ultra finih anatasnih delcev smo najprej odstranjevali BaSO_4 , nato dodali koagulant ter izvedli prvo čiščenje in na koncu še drugo čiščenje.

Končni rezultat pilotnih poizkusov je procesna shema za čiščenje različnih produktov v industrijskem merilu.

3.3.1 Čiščenje ultra finih delcev rutila

3.3.1.1 Odstranjevanje kisline iz suspenzije ultra finih delcev rutila

Najprej smo morali ločiti ultra fine delce od kisline, v kateri so prvotno suspendirani. Ta postopek je potekal tako, da smo suspenzijo centrifugirali pri določenih obratih in času, dokler nismo dobili na dnu posedene ultra fine delce, nad njimi pa preostalo kislino. Odstraniti smo jo morali, da smo lahko potem začeli z nadaljnjim postopkom čiščenja delcev.

3.3.1.2 Dodajanje koagulanta in prvo čiščenje

Ko smo odstranili kislino, smo pridobljene ultra fine delce resuspendirali v vodi, ki je predstavljala čistilni medij. Dodali smo koagulant in mešali 10 minut pri nizkih hitrostih mešala (hitrost mešala je bila okoli 100 obratov/minuto), saj bi lahko prevelike hitrosti

mešala uničile učinek koagulanta. Po mešanju smo suspenzijo ponovno centrifugirali. Če so se delci ločili od vode, smo dodali ustrezno količino koagulanta, ter uporabili primeren čas centrifugiranja in število obratov centrifuge. Zopet so se delci posedli na dno, voda pa je ostala na vrhu.

3.3.1.3 Drugo čiščenje

Posedene ultra fine delce smo ponovno suspendirali v vodi. Tokrat nismo dodali koagulanta. Suspenzijo smo najprej dobro premešali, nato pa centrifugirali. Če so se delci ločili od vode tudi v tem koraku, je bil celoten postopek čiščenja izveden pravilno.

3.3.2 Čiščenje ultra finih delcev anatasa

3.3.2.1 Odstranjevanje BaSO₄ iz suspenzije ultra finih delcev anatasa

Suspenzija anatasa je sestavljena iz anatasnih ultra finih delcev ter iz BaSO₄. Tako moramo iz suspenzije najprej ločiti BaSO₄. Suspenzijo najprej centrifugiramo pri določenih obratih in času. Uspešen rezultat centrifugiranja je ločitev suspenzije. Pri anatasu se na dno posedejo delci BaSO₄, ki so večji in težji od ultrafinih delcev anatasa. Suspenzija ultrafinih delcev anatasa ostane na vrhu.

3.3.2.2 Dodajanje koagulanta in prvo čiščenje

Ko odstranimo BaSO₄, dodamo suspenziji ultra finih delcev anatasa koagulant. To suspenzijo pustimo mešati 10 minut z mešalom pri nizkih hitrostih. Najprej se suspenzija močno zgosti, po nadaljnjem mešanju postane zopet manj viskozna. Suspenzijo ponovno centrifugiramo. Ko vidimo, da so se delci anatasa ločili od ostale tekočine, je bilo centrifugiranje uspešno.

3.3.2.3 Drugo čiščenje

Posedene delce anatasa resuspendiramo, tokrat v vodi, saj je tako kot pri rutilu, tudi pri anatasu uporabljena voda kot čistilni medij. Če je suspenzija po centrifugiranju ločena, je bil celoten postopek izveden primerno.

Določanje koncentracije TiO₂ v dekantatu je potekalo v službi kakovosti, kjer je bila to interna metoda:

Vzorec smo dobro premešali in odpipetirali ustrezno količino vzorca. V vzorec dodamo (NH₄)₂SO₄ in koncentrirano H₂SO₄. Vzorec z dodatki nato segrevamo nad plamenom, dokler se ne pojavijo goste bele SO₃ pare. Takoj ko se vzorec popolnoma zbistri, moramo

s segrevanjem prenehati. Ko se vzorec ohladi, ga razredčimo z vodo in odpipetiramo v 250 mL merilno bučko, kjer ga razredčimo do oznake. Nato odpipetiramo 25 mL raztopine v erlenmajerico, dodamo 30 mL vode, 70 mL HCl in približno 3 g aluminijeve folije. To ponovno segrevamo, ko raztopina doseže vrelišče, erlenmajerico odstavimo. Pri tem poteče burna reakcija, zato vso to delo opravljamo v digestoriju. Ko se aluminij raztopi, moramo počakati, da prenehajo izhajati pare. Nato dodamo indikator in titriramo z $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ do preskoka barve.

4 REZULTATI

4.1 Čiščenje ultra finih delcev rutila na laboratorijski centrifugi

1. Odstranjevanje kisline iz suspenzije ultra finih delcev rutila

Ko smo odstranjevali kislino iz suspenzije ultra finih delcev rutila, smo opazili, da se pojavijo razlike med suspenzijami različnih koncentracij. Tako se je suspenzija, z višjo vsebnostjo kisline ($c(\text{HCl}) = 160,2 \text{ g/L}$, $c(\text{TiO}_2) = 72,2 \text{ g/L}$) ločila tudi pri nižjih obratih in krajšem času (ločitev je uspešno potekla tudi pri 2500 obr/min in času 5 min) kot pa suspenzija z nižjo vsebnostjo kisline ($c(\text{HCl}) = 74,1 \text{ g/L}$, $c(\text{TiO}_2) = 91 \text{ g/L}$). Ta suspenzija se je uspešno ločila pri 3000 obr/min in času 5 min.

Izbrali smo poenoteno število obratov za obe suspenziji. Tako smo za odstranjevanje kisline iz vzorcev uporabljali število obratov centrifuge 3000 obr/min in čas centrifugiranja 5 min.

2. Dodajanje koagulanta in prvo čiščenje

Dodajanje koagulanta (K1) je potekalo pri počasnem mešanju (približno 100 obr/min), ki je trajalo 10 minut. Centrifugiranje pri prvem čiščenju je potekalo pri 3000 obratih/minuto.

Pri vzorcih z vsebnostjo kisline $c(\text{HCl}) = 74,1 \text{ g/L}$ in vsebnostjo TiO_2 $c(\text{TiO}_2) = 91 \text{ g/L}$ smo ugotovili, da ločitev ni uspešna, če dodamo 0,05 mL koagulanta na 50 mL suspenzije. Ločitev pa je še uspešna, če damo 0,1 mL koagulanta. Izračunamo lahko spodnjo in zgornjo mejo količine potrebnega koagulanta/l suspenzije:

$$\frac{0,1 \text{ mL}_{K1}}{0,05 \text{ L}_{susp}} \times 1 \text{ L}_{susp} = 2 \frac{\text{mL}_{K1}}{\text{L}_{susp}} - \text{zgornja meja dodatka koagulanta}$$

$$\frac{0,05 \text{ mL}_{K1}}{0,05 \text{ L}_{susp}} \times 1 \text{ L}_{susp} = 1 \frac{\text{mL}_{K1}}{\text{L}_{susp}} - \text{spodnja meja dodatka koagulanta}$$

Pri vzorcih s $c(\text{HCl}) = 160,2 \text{ g/L}$ in $c(\text{TiO}_2) = 72,2 \text{ g/L}$ pa smo ugotovili, da je zgornja meja dodanega koagulanta enaka količini koagulanta za suspenzijo z nižjo vsebnostjo kisline, spodnja meja pa se je prestavila nekoliko nižje. Izračuni za suspenzijo z višjo vsebnostjo kisline:

$$\frac{0,1mL_{K1}}{0,05L_{susp}} \times 1L_{susp} = 2 \frac{mL_{K1}}{L_{susp}} - \text{zgornja meja dodatka koagulanta}$$

$$\frac{0,02mL_{K1}}{0,05L_{susp}} \times 1L_{susp} = 0,4 \frac{mL_{K1}}{L_{susp}} - \text{spodnja meja dodatka koagulanta}$$

S temi omejitvami smo si pomagali pri ločevanju suspenzije na pilotni centrifugi.

Pogače, ki smo jih dobili po prvem čiščenju, smo resuspendirali in uporabili pri drugem čiščenju.

3. Drugo čiščenje

Pri suspenziji z vsebnostjo $c(\text{HCl}) = 74,1 \text{ g/L}$, $c(\text{TiO}_2) = 91 \text{ g/L}$, je tudi drugo čiščenje poteklo uspešno pri vseh tistih poizkusih, kjer smo v 50 mL suspenzije pri prvem čiščenju dodali več kot 0,05 mL koagulanta. Pri suspenziji z vsebnostjo $c(\text{HCl}) = 160,2 \text{ g/L}$, $c(\text{TiO}_2) = 72,2 \text{ g/L}$ pa je drugo čiščenje poteklo uspešno, če smo uporabili več kot 0,02 mL koagulanta na 50 mL suspenzije.

4.2 Čiščenje ultra finih delcev rutila na pilotni centrifugi

4.2.1 Čiščenje suspenzije z nižjo vsebnostjo kisline

4.2.1.1 Odstranjevanje kisline iz suspenzije ultra finih delcev rutila

Prvotna suspenzija je imela lastnosti:

$$c(\text{TiO}_2) = 91 \text{ g/L}$$

$$c(\text{HCl}) = 74,1 \text{ g/L}$$

$$T = 21,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$$

Ločitev s šaržnim postopkom je potekla uspešno. Centrifugiranje je potekalo pri 3600 obr/min. Rezultati so podani v tabeli 4.1.

Tabela 4.1: Rezultati odstranjevanja kisline iz suspenzije rutila s centrifugiranjem v pilotni centrifugi: suspenzija z nižjo vsebnostjo kisline

Vzorec	V_s/L	t_c/min	m_{sp}/kg	m_p/kg	Delež suhe snovi v pogači/%	V_d/L	$c_d(TiO_2)/g/L$
1	3,5	20	0,317	0,840	37,77	2,50	0,30
2	3,5	30	0,324	0,810	39,97	2,60	0,30
3	3,0	40	0,271	0,690	39,24	2,25	0,33

* delež suhe snovi v pogači smo dobili tako, da smo s tehtnico za določanje vlage določili vlažnost pogače in nato od 100 % odšteli dobljeno količino vlage.

Vidimo lahko, da pri daljšem centrifugiranju nismo dobili veliko boljših rezultatov kot pri krajšem. V dekantatu so bile približno iste izgube, delež suhe snovi v pogači pa z daljšim časom tudi ni veliko narastel.

Tabela 4.2: Masne bilance suspenzije rutila z nižjo vsebnostjo kisline

Vzorec	V_s/L	t_c/min	m_{sp}/kg	m_p/kg	Delež suhe snovi v pogači/%	V_d/L	$c_d(TiO_2)/g/L$
1	3,5	20	0,3175	0,8406	37,77	2,9241	0,30
2	3,5	30	0,3175	0,7943	39,97	2,9682	0,30
3	3,0	40	0,2720	0,6932	39,24	2,5324	0,33

Po primerjavi teoretično izračunanih masnih bilanc in dobljenih rezultatov lahko vidimo, da se eksperimentalno pridobljeni rezultati mase pogače le za malenkost razlikujejo od izračunanih. Izgube ultrafinih delcev rutila so minimalne. V drugem primeru so eksperimentalno pridobljeni rezultati nekoliko višji, to pa lahko pripišemo faktorju človeške napake. Verjetno je v centrifugi ostalo nekaj dekantata. Vidimo pa lahko, da so se prav pri dekantatu pojavile višje izgube. Tudi to lahko pripišemo človeškemu faktorju.

4.2.1.2 Prvo čiščenje

Pred prvim čiščenjem smo pogačo resuspendirali v vodi in dodali koagulant. Pri dodajanju koagulanta smo suspenzijo mešali 10 minut pri 100 obr/h, upoštevali pa smo tudi spodnjo

in zgornjo količino koagulanta (1 – 2 mL koagulanta/L suspenzije) ki smo ju določili z laboratorijskimi poizkusi.

Rezultati na pilotni centrifugi so se ujemali z rezultati, pridobljenimi na laboratorijski centrifugi. Pri poizkusih na pilotni centrifugi je bila ločitev še uspešna pri 1,17 mL_{K1}/L_{susp}. Vidimo, da je to nekoliko nad spodnjo mejo, ki smo jo določili v laboratoriju. Pri tej količini koagulanta smo v dekantatu dobili okoli 0,35 g/L TiO₂, kar je zelo nizka izguba. Pri nižjih količinah dodanega koagulanta je bila pogača preveč vlažna in se ni obdržala na stenah centrifuge. Pri teh neuspešnih poizkusih je centrifugiranje potekalo tudi do 50 min.

4.2.1.3 Drugo čiščenje

Drugo čiščenje je potekalo ponovno pri 3600 obr/min. Če je potekla ločitev tudi pri tem koraku, so bili prejšnji koraki pravilno izvedeni. Za uspešno drugo ločitev so morali biti parametri znotraj meja, ki smo jih določili v laboratoriju. V dekantatu je ostalo <0,05 g/L TiO₂, delež suhe snovi v pogači pa je bilo okoli 48 %. Centrifugiranje je potekalo 30 min.

4.2.2 Čiščenje suspenzije z višjo vsebnostjo kisline

4.2.2.1 Odstranjevanje kisline iz suspenzije ultra finih delcev rutila

Parametri prve stopnje so bili naslednji:

$$c(\text{TiO}_2) = 72,2 \text{ g/L}$$

$$c(\text{HCl}) = 160,2 \text{ g/L}$$

$$T = 21,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1110 \text{ kg/m}^3$$

$$n = 3500 \text{ obr/min}$$

Tabela 4.3: Rezultati odstranjevanja kisline iz suspenzije rutila s centrifugiranjem v pilotni centrifugi: suspenzija z višjo vsebnostjo kisline

Vzorec	V _s /L	t _c /min	m _{sp} /kg	m _p /kg	Delež suhe snovi v pogači/%	V _d /L	c _d (TiO ₂)/g/L
1	3,5	10	0,197	0,42	46,85	2,8	1,3
2	3,5	20	0,212	0,40	53,03	2,8	1,3
3	3,5	30	0,241	0,45	53,53	2,7	1,3
4	3,5	40	0,234	0,44	53,17	2,8	1,3

Če smo uporabili enotne obrate centrifugiranja in različne čase, vidimo, da je pri daljših časih večja masa pogače. Glede izgub v dekantatnu ni bilo razlike med daljšim in krajšim časom centrifugiranja, saj je vedno ostalo 1,3 g/L TiO₂. Pri različnih časih centrifugiranja pa se niso veliko razlikovali niti deleži suhe snovi v pogačah.

Tabela 4.4: Masne bilance suspenzije rutila z višjo vsebnostjo kisline

Vzorec	V _s /L	t _c /min	m _{sp} /kg	m _p /kg	Delež suhe snovi v pogači/%	V _d /L	c _d (TiO ₂)/g/L
1	3,5	10	0,2482	0,5298	46,85	3,1701	1,3
2	3,5	20	0,2482	0,4680	53,03	3,2291	1,3
3	3,5	30	0,2482	0,4637	53,53	3,2332	1,3
4	3,5	40	0,2482	0,4668	53,17	3,2302	1,3

Po primerjavi teoretičnih in eksperimentalnih podatkov lahko vidimo manjše izgube pri eksperimentalnih rezultatih pogače. Ponovno so se nekoliko večje napake pojavile pri količini dekantata. Te napake lahko pripisujemo napaki pri tehtanju, čiščenju, polnjenju...

4.2.2.2 Dodajanje koagulanta in prvo čiščenje

Pri dodajanju koagulanta v suspenzijo smo upoštevali rezultate, ki smo jih pridobili pri laboratorijskih poizkusih (količina koagulanta od 0,4 – 2 mL/L suspenzije).

Centrifugiranje je potekalo pri 3600 obr/min. Suspenzija se je uspešno ločila pri dodatku 0,55 mL_{K1}/L_{susp} in centrifugiranju 30 min. Tako kot pri suspenzijah z nižjo vsebnostjo kisline, je tudi tu optimalna količina dodanega koagulanta malo nad spodnjo mejo, ki je bila določena v laboratoriju. Količina TiO₂ v dekantatu je bila okoli 0,40 g/L, kar predstavlja minimalne izgube. Pogače so vsebovale približno 50 % suhe snovi.

4.2.2.3 Drugo čiščenje

Potekalo je pri 3600 obr/min in vzorec, kjer je bila dodana optimalna količina koagulanta (0,55 mL_{K1}/L_{susp}) je bil tudi po drugem čiščenju uspešno ločen. Pogača je bila po tem koraku zelo trda, saj je vsebovala okoli 51 % suhe snovi. V dekantatu pa se je nahajalo 0,41 g/L TiO₂.

4.3 Čiščenje ultra finih delcev anatasa na laboratorijski centrifugi

1. Odstranjevanje BaSO₄ iz suspenzije ultra finih delcev anatasa

Podobno kot pri rutilu smo morali določiti število obratov centrifuge in čas centrifugiranja, pri katerem bomo uspešno iz suspenzije odstranili BaSO₄.

Ker so delci BaSO₄ nekoliko večji, je ločevanje potekalo uspešno tudi pri nižjih obratih.

Ko smo dodatno preizkusili, kako uspešna je bila ločitev, smo ugotovili, da je pri manjšem številu obratov v suspenziji ostalo preveč BaSO₄. Tako smo tudi za ločevanje BaSO₄ iz suspenzije centrifugirali pri 3000 obr/min.

2. Dodajanje koagulanta in prvo čiščenje

Dodali smo koagulant in mešali 10 minut pri hitrosti mešala 100 obratov/uro. Nato smo centrifugirali pri 3000 obr/min.

Tabela 4.5: Parametri za 1. čiščenje suspenzije ultrafinih delcev anatasa na laboratorijski centrifugi

Številka vzorca	V _s /mL	V _{K2} /mL	Razmerje V _{K2} /V _s	t _c /min	Ločitev	Pogača
1	50	1,0	0,02	10	Da	Stabilna
2	50	0,7	0,014	10	Da	Stabilna
3	50	0,6	0,012	30	Ne	/
4	50	0,65	0,013	10	Da	Stabilna

Količina koagulanta, ki je še zadostna, da se suspenzija uspešno loči, se nahaja med razmerjem V_{K2}/V_s 0,012 in 0,013. Tako lahko ponovno določimo spodnjo in zgornjo mejo količine koagulanta:

$$\text{Spodnja meja: } \frac{0,6}{50} \times 1000 = 12mL_{K2} / L_{vz}$$

$$\text{Zgornja meja: } \frac{0,65}{50} \times 1000 = 13mL_{K2} / L_{vz}$$

3. Drugo čiščenje

Drugo čiščenje je potekalo uspešno pri vseh vzorcih, kjer smo imeli razmerje V_{K2}/V_{vz} večje od 0,012.

S poizkusi na laboratorijski centrifugi smo si tako lahko postavili izhodiščne točke in okvirne omejitve, ki smo jih koristno uporabili na pilotni centrifugi.

4.4 Čiščenje ultra finih delcev anatasa na pilotni centrifugi

1. Odstranjevanje BaSO₄ iz suspenzije ultra finih delcev anatasa

Sestava začetne suspenzije:

$$c(\text{TiO}_2) = 270 \text{ g/L}$$

$$c(\text{BaSO}_4) = 76 \text{ g/L}$$

$$\text{pH} = 1,11$$

$$t_c = 20 \text{ min}$$

$$V_{\text{susp.}} = 3 \text{ L}$$

Tudi na pilotni centrifugi smo poizkusili, kako uspešno je odstranjevanje BaSO₄ iz suspenzije pri različnih obratih. Tako kot na laboratorijski centrifugi, smo tudi tu dobili najboljše rezultate pri najvišjih obratih centrifuge. Masa pogače se je tako pri najvišjih obratih gibala med 0,24 – 0,25 kg, delež suhe snovi (BaSO₄) pa je bil okoli 69 %

2. Dodajanje koagulanta in prvo čiščenje

Uporabili smo rezultate, pridobljene na laboratorijski centrifugi, kjer smo ugotovili, da bi se morala optimalna količina dodanega koagulanta gibati med 12 in 13 mL K₂/L suspenzije (razmerje V_{K_2}/V_s med 0,12 in 0,13).

Tabela 4.6: Parametri za 1. čiščenje suspenzije ultrafinih delcev anatasa na pilotni centrifugi

Vzorec	V_s/mL	V_{K_2}/mL	Razmerje V_{K_2}/V_s	t_c/min	m_{sp}/kg	m_p/kg	% suhe snovi	V_d/L
1	2800	36	0,0129	30	0,733	2,13	34,41	0,65
2	2750	35	0,0127	25	0,745	2,1	35,48	0,70
3	2850	31	0,0109	20	0,771	2,11	36,56	0,70
4	2750	22	0,0080	35	/	/	/	/

Pri zadnjem vzorcu je bila pogača tako nestabilna, da je takoj zdrsela po stenah centrifuge. Suspenzija se še uspešno loči pri razmerju $V_{K_2}/V_s = 0,0109$. To je nekoliko nižje kot pri laboratorijskih rezultatih. Pri tej količini smo dobili tudi največjo maso pogače z

največjim deležem suhe snovi. Centrifugat je bil zelo čist, vsebnost TiO_2 v njem je bila pod 0,05 g/L, torej so bile izgube zelo nizke.

Tabela 4.7: Masne bilance suspenzije anatasa

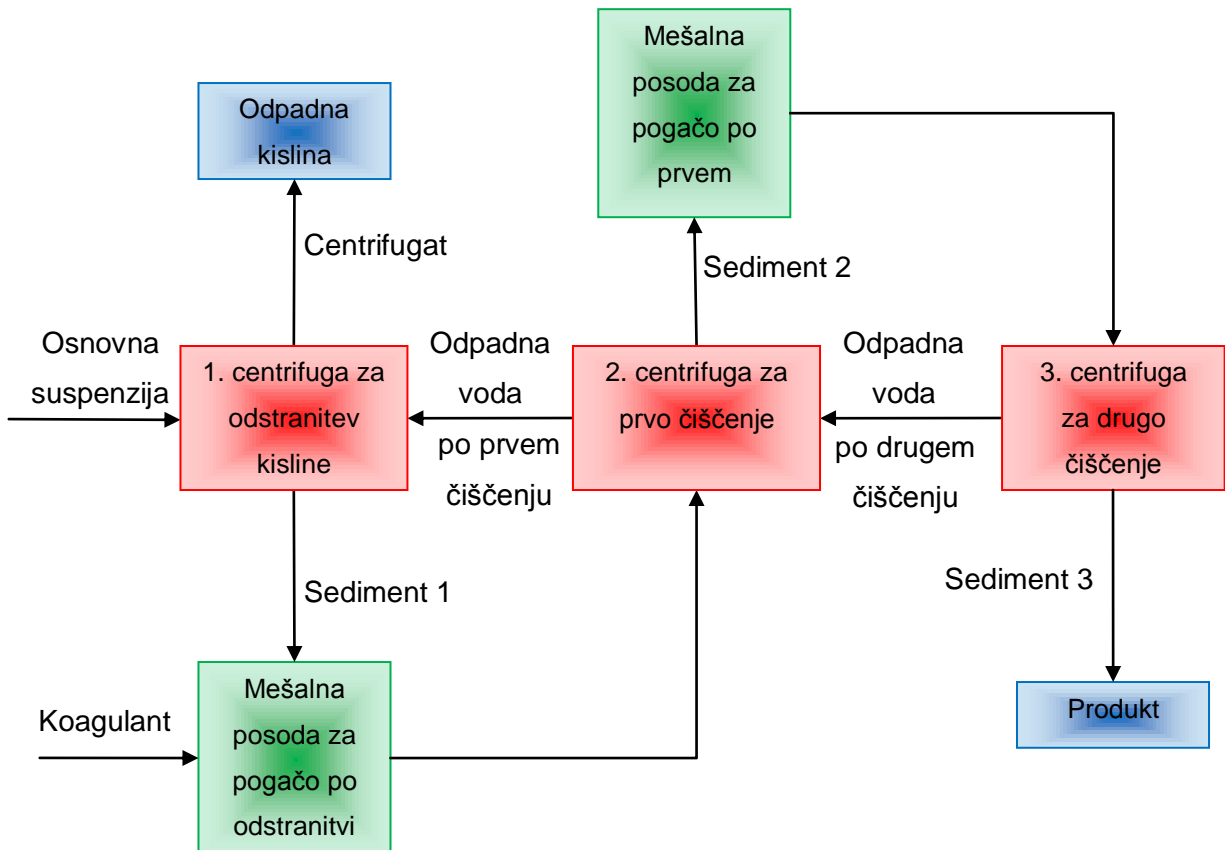
Vzorec	V_s/L	Razmerje V_{K2}/V_s	t_c/min	m_{sp}/kg	m_p/kg	% suhe snovi	V_d/L
1	2,80	0,0129	30	0,7559	2,1967	34,41	1,4505
2	2,75	0,0127	25	0,7424	2,0924	35,48	1,4767
3	2,85	0,0109	20	0,7694	2,1045	36,56	1,5815
4	2,75	0,0080	35	/	/	/	/

Eksperimentalni in teoretični rezultati se med seboj zopet nekoliko razlikujejo, kar lahko ponovno pripišemo človeški napaki in možnosti da je po prvem centrifugiranju v suspenziji ostalo nekaj BaSO_4 . Ponovno rezultati odstopajo pri količini dekantata.

3. Drugo čiščenje

Za drugo čiščenje smo uporabili pogače, pridobljene po prvem čiščenju, ki smo jih resuspendirali v vodi. Tako smo preizkusili, če je dodatek koagulanta zadosten. Izgube v dekantatu so bile minimalne. Koncentracija TiO_2 v dekantatu je bila okoli 0,14 g/L. Če smo za drugo čiščenje uporabili nekoliko več vode, so se izgube TiO_2 v dekantatu še zmanjšale in so znašale manj kot 0,05 g/L.

4.5 Shema tehnološkega postopka čiščenja ultra finih delcev rutila in izračun kapacitet



Slika 4 – 1: Shema tehnološkega postopka čiščenja ultrafinih delcev rutila

Za vse tri centrifuge v našem procesu smo se odločili, da bodo enakih dimenzij:

$$d_k = 630 \text{ mm}$$

$$h_k = 500 \text{ mm}$$

$$V_n = 37 \text{ L}$$

$$n = 3000 \text{ obr/min}$$

$$Q_v = 36,83 \text{ L/min}$$

Čas potreben za čiščenje centrifuge:

$$t_c = 25 \text{ min}$$

4.5.1. Izračun kapacitet za suspenzijo z nižjo vsebnostjo kisline

4.5.1.1 Centrifuga za odstranitev kisline

Vhodni podatki:

$$c(\text{TiO}_2) = 91 \text{ g/L}$$

$$c(\text{HCl}) = 74,1 \text{ g/L}$$

$$T = 21,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$$

$$V_s = 37 \text{ L}$$

Čas centrifugiranja:

$$t_c = 20 \text{ min}$$

Čas polnjenja centrifuge:

$$t_p = \frac{V_n}{Q_v} = \frac{37 \text{ L}}{36,83 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 1,0046 \text{ min}$$

Celoten čas centrifugiranja na šaržo:

$$t = t_c + t_\epsilon + t_p = 20 + 25 + 1,0046 = 46,00 \text{ min}$$

Predpostavimo, da poteka delo v treh izmenah. Število šarž, ki jih lahko opravimo v enem dnevu:

$$N_s = \frac{1440 \text{ min}}{46,0046 \text{ min}} = 31,30 \frac{\text{šarž}}{\text{dan}}$$

Izhodni podatki:

38 % suhe snovi v pogači

$$m_p = 8836,13 \text{ g}$$

$$V_d = 30,9 \text{ L (količina odpadne kisline)}$$

$$c_d(\text{TiO}_2) = 0,30 \text{ g/l}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 25,90 \text{ L (količina vode, ki jo moramo dodati za resuspendiranje pogače)}$$

$$m_{\text{sp}} = 3357,73 \text{ g}$$

Iz centrifuge za odstranjevanje kisline vodimo pogačo, ki smo jo resuspendirali v 25,90 L vode v mešalno posodo, kjer dodamo koagulant. Nato suspenzijo vodimo naprej v prvo

centrifugo za čiščenje. Dekantat, ki smo ga dobili pri tem čiščenju predstavlja odpadno kislino.

4.5.1.2 Centrifuga za prvo čiščenje

Vhodni podatki (v tem koraku centrifugiramo suspenzijo iz mešalne posode):

$$c(\text{TiO}_2) = 105 \text{ g/L}$$

$$V_s = 31,97 \text{ L}$$

Čas centrifugiranja:

$$t_c = 20 \text{ min}$$

Čas polnjenja centrifuge:

$$t_p = \frac{V_n}{Q_v} = \frac{31,97 \text{ L}}{36,83 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0,8680 \text{ min}$$

Celoten čas centrifugiranja na šaržo:

$$t = t_c + t_\epsilon + t_p = 20 + 25 + 0,8680 = 45,87 \text{ min}$$

Število šarž, ki jih lahko opravimo v enem dnevu ob predpostavki, da je delo tri izmensko:

$$N_s = \frac{1440}{45,8680} = 31,39 \frac{\text{šarž}}{\text{dan}}$$

Izhodni podatki:

40 % suhe snovi v pogači

$$c_d(\text{TiO}_2) = 0,35 \text{ g/L}$$

$$V_d = 25,90 \text{ L}$$

$$m_p = 8371,663 \text{ g}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 32,56 \text{ L}$$

$$m_{\text{sp}} = 3348,665 \text{ g}$$

Pogačo, ki smo jo dobili pri prvem čiščenju resuspendiramo v 32,56 L vode in jo vodimo v centrifugo za drugo čiščenje.

4.5.1.3 Centrifuga za drugo čiščenje

Vhodni podatki:

$$c(\text{TiO}_2) = 90,65 \text{ g/L}$$

$$t_c = 20 \text{ min}$$

$$V_s = 36,94 \text{ L}$$

Čas polnjenja centrifuge:

$$t_p = \frac{V_n}{Q_v} = \frac{36,94 \text{ L}}{36,83 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 1,0030 \text{ min}$$

Celoten čas centrifugiranja na šaržo:

$$t = t_c + t_\epsilon + t_p = 20 + 25 + 1,0030 = 46,00 \text{ min}$$

Število šarž, ki jih lahko opravimo v enem dnevu:

$$N_s = \frac{1440}{46,0030} = 31,30 \frac{\text{šarž}}{\text{dan}}$$

Izhodni podatki:

48 % suhe snovi v pogači

$$c_d (\text{TiO}_2) = 0,05 \text{ g/L}$$

$$m_p = 6972,98 \text{ g}$$

$$V_d = 32,56 \text{ L}$$

$$m_{sp} = 3347,03 \text{ g}$$

Količina suhega produkta, ki ga lahko proizvedemo v enem dnevu:

$$3357,73 \text{ g} \times 31,30 = 105096,95 \text{ g} = 105,097 \text{ kg}$$

$$\text{Letno lahko proizvedemo: } 105,097 \text{ kg} \times 350 = 36783,95 \text{ kg} = 36,78 \text{ t}$$

Pri letni proizvodnji smo upoštevali 15 dni za popravila in preglede aparatov in procesa.

Tabela 4.8: Vhodni in izhodni podatki pri tehnološkem postopku čiščenja ultrafinih delcev rutila: suspenzija z nižjo vsebnostjo kisline

	1. centrifuga		2. centrifuga		3. centrifuga	
	Vhodni podatki	Izhodni podatki	Vhodni podatki	Izhodni podatki	Vhodni podatki	Izhodni podatki
V_s/L	37		31,97		36,94	
$C_d (TiO_2)/g/L$		0,30		0,35		0,05
V_d/L		30,9		25,9		32,56
%suhe snovi v pogači		38		40		48
m_p/kg		8,84		8,37		6,97
m_{sp}/kg		3,36		3,35		3,35
T/min		46,00		45,87		46,00
$N_s/\text{šarž/dan}$		31,30		31,39		31,30

4.5.2. Izračun kapacitet za suspenzijo z višjo vsebnostjo kisline

4.5.2.1 Centrifuga za odstranitev kisline

Vhodni podatki:

$$c (TiO_2) = 72,2 \text{ g/L}$$

$$c (HCl) = 160,2 \text{ g/L}$$

$$T = 21,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1110 \text{ kg/m}^3$$

$$V_s = 37 \text{ L}$$

$t_c = 10 \text{ min}$ (centrifugiranje poteka le 10 min, ker smo pri pilotnih poizkusih ugotovili, da je izguba TiO_2 v dekantatu enaka, ne glede na čas centrifugiranja)

$$t_p = \frac{V_s}{Q_v} = \frac{37L}{36,83 \frac{L}{\text{min}}} = 1,0046 \text{ min}$$

$$t = t_c + t_\zeta + t_p = 10 \text{ min} + 25 \text{ min} + 1,0046 \text{ min} = 36,00 \text{ min}$$

$$N_s = \frac{1440 \text{ min}}{36,0046 \text{ min}} = 39,995 \frac{\text{šarž}}{\text{dan}}$$

Izhodni podatki:

53 % suhe snovi v pogači

$$V_d = 34,80 \text{ L}$$

$$c_d (\text{TiO}_2) = 1,3 \text{ g/L}$$

$$m_p = 4955,00 \text{ g}$$

$$m_{sp} = 2626,16 \text{ g}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 23,87 \text{ L}$$

Iz centrifuge vodimo dekantat, ki predstavlja odpadno kislino. Pogačo resuspendiramo v 23,87 L vode in jo vodimo v mešalno posodo, kjer dodamo koagulant. Iz mešalne posode vodimo suspenzijo v centrifugo, kjer poteka prvo čiščenje.

4.5.2.2 Centrifuga za prvo čiščenje

Vhodni podatki:

$$c (\text{TiO}_2) = 82 \text{ g/L}$$

$$V_s = 28,56 \text{ L}$$

$$t_c = 30 \text{ min}$$

Pri poizkusih na pilotni centrifugi smo ugotovili, da so izgube v dekantatu nekoliko manjše, če centrifugiranje poteka 40 min. Presenetljiv rezultat je bil, da je bila pogača pri daljšem centrifugiranju dosti bolj vlažna, zato smo se odločili, da bomo centrifugirali pri krajšem času, saj je bila razlika pri izgubah TiO_2 v dekantatu zanemarljiva.

Čas polnjenja centrifuge:

$$t_p = \frac{V_s}{Q_v} = \frac{28,56 \text{ L}}{36,83 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0,7755 \text{ min}$$

Celoten čas centrifugiranja na šaržo:

$$t = t_c + t_c + t_p = 30 \text{ min} + 25 \text{ min} + 0,7755 \text{ min} = 55,78 \text{ min}$$

Število šarž, ki jih lahko opravimo v enem dnevu ob predpostavki, da imamo tri izmensko delo:

$$N_s = \frac{1440 \text{ min}}{55,7755 \text{ min}} = 25,82 \frac{\text{šarž}}{\text{dan}}$$

Izhodni podatki:

52,5 % suhe snovi v pogači

$$c_d (\text{TiO}_2) = 0,41 \text{ g/L}$$

$$V_d = 23,87 \text{ L}$$

$$m_p = 4983,57 \text{ g}$$

$$m_{sp} = 2216,37 \text{ g}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 23,87 \text{ L}$$

Pogačo, ki smo jo dobili po prvem čiščenju resuspendiramo v 23,87 L vode. To suspenzijo vodimo v centrifugo, kjer poteče še drugo čiščenje. Dekantat, ki ga dobimo pri prvem čiščenju vodimo v centrifugo, kjer je poteklo odstranjevanje kisline. Uporabimo ga za resuspendiranje pogače, ki smo jo dobili v tej centrifugi.

4.5.2.3 Centrifuga za drugo čiščenje

Vhodni podatki:

$$c (\text{TiO}_2) = 84,72 \text{ g/L}$$

$$V_s = 26,16 \text{ L}$$

$$t_c = 25 \text{ min}$$

Čas polnjenja centrifuge:

$$t_p = \frac{V_s}{Q_v} = \frac{26,16 \text{ L}}{36,83 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0,7103 \text{ min}$$

Celoten čas centrifugiranja na šaržo:

$$t = t_c + t_c + t_p = 25 \text{ min} + 25 \text{ min} + 0,7309 \text{ min} = 50,73 \text{ min}$$

Število šarž, ki jih lahko opravimo v enem dnevu:

$$N_s = \frac{1440 \text{ min}}{50,7309 \text{ min}} = 28,39 \frac{\text{šarž}}{\text{dan}}$$

Izhodni podatki:

52,5 % suhe snovi v pogači

$$c_d (\text{TiO}_2) = 0,41 \text{ g/L}$$

$$V_d = 23,87 \text{ L}$$

$$m_p = 4964,91 \text{ g}$$

$$m_{sp} = 2606,58 \text{ g}$$

Pogača, ki smo jo dobili pri drugem čiščenju, predstavlja produkt procesa. Dekantat iz te centrifuge vodimo nazaj v procesu. Uporabimo ga za razmuljevanje pogače po prvem čiščenju.

Količina suhega produkta, ki ga lahko proizvedemo v enem dnevu:
 $2626,16 \text{ g} \times 39,995 = 105033,27 \text{ g} = 105,03 \text{ kg}$

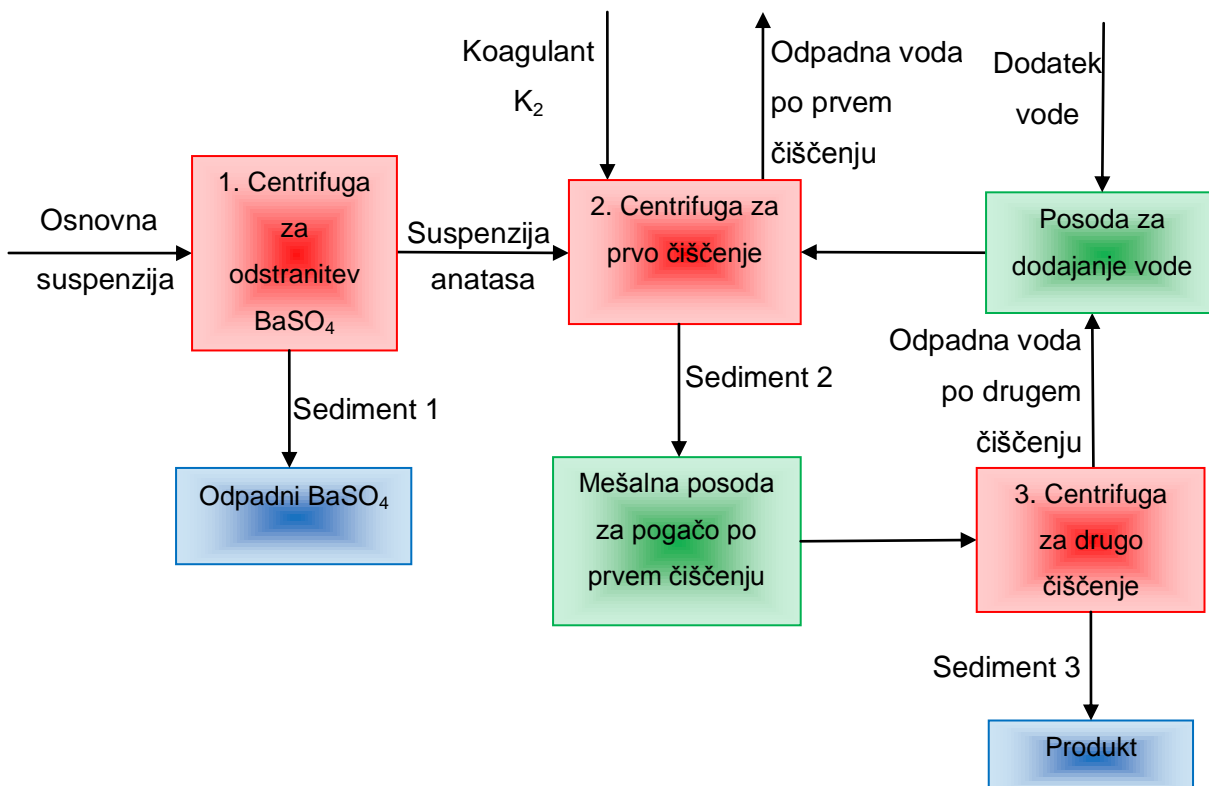
Količina TiO_2 , ki ga lahko proizvedemo letno. Predpostavili smo, da potrebujemo na leto 15 dni za popravila:

$$105,03 \text{ kg} \times 350 \text{ dni} = 36760,5 \text{ kg} = 36,76 \text{ t}$$

Tabela 4.9: Vhodni in izhodni podatki pri tehnološkem postopku čiščenja ultrafinih delcev rutila: suspenzija z višjo vsebnostjo kisline

	1. centrifuga		2. centrifuga		3. centrifuga	
	Vhodni podatki	Izhodni podatki	Vhodni podatki	Izhodni podatki	Vhodni podatki	Izhodni podatki
V_s/L	37		38,56		26,16	
$c_d/g/L$		1,3		0,41		0,41
V_d/L		34,8		23,87		23,87
m_p/g		4955		4983,57		4964,91
m_{sp}/g		2626,16		2616,37		2606,58
% suhe snovi v pogači		53		52,5		52,5
t/min		36,00		55,78		50,73
$N_s/\text{šarž}/\text{dan}$		39,995		25,82		28,39

4.6 Shema tehnološkega postopka čiščenja ultra finih delcev anatasa in izračun kapacitet



Slika 4 – 2: Shema tehnološkega postopka čiščenja ultrafinih delcev anatasa

Za vse tri centrifuge v našem procesu smo se odločili, da bodo enakih dimenzij:

$$d_k = 630 \text{ mm}$$

$$h_k = 500 \text{ mm}$$

$$V_n = 37 \text{ l}$$

$$n = 3000 \text{ obr/min}$$

$$Q_v = 36,83 \text{ l/min}$$

$$t_c = 25 \text{ min}$$

Ti parametri so pri vseh treh centrifugah enaki.

1. Centrifuga za odstranjevanje BaSO₄

Vhodni podatki:

$$c(\text{TiO}_2) = 270 \text{ g/L}$$

$$c(\text{BaSO}_4) = 76 \text{ g/L}$$

$$T = 21,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1250 \text{ kg/m}^3$$

$$V_s = 37 \text{ L}$$

Čas centrifugiranja:

$$t_c = 20 \text{ min}$$

Čas polnjenja centrifuge:

$$t_p = \frac{V_s}{Q_v} = \frac{37 \text{ L}}{36,83 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 1,0046 \text{ min}$$

Celoten čas centrifugiranja na šaržo:

$$t = t_c + t_\varepsilon + t_p = 20 + 25 + 1,0046 = 46,00 \text{ min}$$

Število šarž, ki jih lahko opravimo v enem dnevu:

$$N_c = \frac{1440 \text{ min}}{46,0046 \text{ min}} = 31,30 \frac{\text{šarž}}{\text{dan}}$$

Izhodni podatki (pogača BaSO₄ nam predstavlja sediment 1 in je odpaden produkt, dekantat je v tem primeru suspenzija anatasa, ki jo vodimo v nadaljnje postopke):

Izhodni podatki:

69 % suhe snovi v pogači

$$m_p = 4075,36 \text{ g (masa odpadnega BaSO}_4\text{ – sediment 1)}$$

$$m_{sp} = 2812 \text{ g (masa suhega BaSO}_4\text{)}$$

$$V_d = 35,73 \text{ l (suspenzija anatasa)}$$

Suspenzijo, ki jo pridobimo pri centrifugiranju, kjer odstranjujemo BaSO₄, vodimo v centrifugo, ki je namenjena za prvo čiščenje. Tu suspenziji anatasa dodamo koagulant (K2).

2. centrifuga za prvo čiščenje:

Vhodni podatki:

$$c(\text{TiO}_2) = 279,6 \text{ g/L}$$

$$V_s = 35,73 \text{ L}$$

Čas centrifugiranja:

$$t_c = 20 \text{ min}$$

Čas polnjenja centrifuge:

$$t_p = \frac{V_s}{Q_v} = \frac{35,73 \text{ L}}{36,83 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0,9701 \text{ min}$$

Celoten čas centrifugiranja na šaržo:

$$t = t_c + t_\epsilon + t_p = 20 + 25 + 0,9701 = 45,97 \text{ min}$$

Število šarž, ki jih lahko opravimo v enem dnevu:

$$N_s = \frac{1440 \text{ min}}{45,9701 \text{ min}} = 31,32 \frac{\text{šarž}}{\text{dan}}$$

Izhodni podatki (pogača nam predstavlja sediment 2, ki ga uporabimo v nadaljnih postopkih. Dekantat predstavlja odpadke, ki ga vodimo iz centrifuge. Voda, ki jo dodamo v centrifugo, uporabimo za spiranje pogače in ponovno razmuljevanje):

Izhodni podatki:

68 % suhe snovi v pogači

$$m_p = 14688,88 \text{ g (ko jo resuspendiramo v dodani vodi, nam predstavlja sediment 2)}$$

$$m_{sp} = 9988,44 \text{ g}$$

$$c_d(\text{TiO}_2) = 0,05 \text{ g/l}$$

$$V_d = 31,19 \text{ L (odpadna voda po prvem čiščenju)}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 27,56 \text{ L (voda, ki smo jo dodali za resuspendiranje pogače)}$$

Vlačno pogačo resuspendiramo v 27,56 L vode in vodimo v centrifugo za drugo čiščenje.

3. Centrifuga za drugo čiščenje:

Vhodni podatki:

$$V_s = 34,06 \text{ L}$$

$$c(\text{TiO}_2) = 293,26 \text{ g/L}$$

$$t_c = 20 \text{ min}$$

Čas polnjenja centrifuge:

$$t_p = \frac{V_s}{Q_v} = \frac{34,06 \text{ L}}{36,83 \frac{\text{L}}{\text{min}}} = 0,9248 \text{ min}$$

Celoten čas centrifugiranja na šaržo:

$$t = t_c + t_\xi + t_p = 20 + 25 + 0,9248 = 45,93 \text{ min}$$

Število šarž, ki jih lahko opravimo v enem dnevu:

$$N_s = \frac{1440 \text{ min}}{45,9248 \text{ min}} = 31,36 \frac{\text{šarž}}{\text{dan}}$$

Izhodni podatki (pogača, ki smo jo pridobili po tem centrifugiranju predstavlja produkt postopka. Dekantat vodimo v posodo, kjer mu dodamo potrebno količino vode. Ta dekantat, ki je razredčen z vodo, ponovno uporabimo pri razmuljevanju pogače, ki jo dobimo po drugem centrifugiranju):

Izhodni podatki:

35 % suhe snovi v pogači

$$m_p = 28536,28 \text{ g (predstavlja sediment 3)}$$

$$m_{sp} = 9987,70 \text{ g}$$

$$c_d(\text{TiO}_2) = 0,05 \text{ g/L}$$

$$V_d = 14,82 \text{ g/L}$$

Količina suhega produkta, ki ga lahko proizvedemo v enem dnevu:

$$9987,70 \text{ g} \times 31,36 = 313214,272 \text{ g} = 313,21 \text{ kg}$$

$$\text{Letno lahko torej proizvedemo: } 313,21 \text{ kg} \times 350 = 109623,5 \text{ kg} = 109,62 \text{ t}$$

Pri tem smo namenili 15 dni za razna popravila in čiščenja.

Tabela 4.10: Vhodni in izhodni podatki pri tehnološkem postopku čiščenja ultrafinih delcev anatasa

	1. centrifuga		2. centrifuga		3. centrifuga	
	Vhodni podatki	Izhodni podatki	Vhodni podatki	Izhodni podatki	Vhodni podatki	Izhodni podatki
V_s/L	37		35,73		34,06	
$c_d/g/L$				0,05		0,05
V_d/L		35,73		31,19		14,82
m_p/g		4075,36		14688,88		28536,28
$m_{sp}/g/L$		2812		9988,44		9987,70
% suhe snovi v pogači		69		68		35
t/min		46,00		45,97		45,93
$N_s/\text{šarž}/dan$		31,30		31,33		31,36

5 DISKUSIJA IN ZAKLJUČKI

Ultra fini delci rutila, ki so se nahajali v suspenziji, so bili veliki med 70 in 80 nm v dolžino in 20 nm v širino. Zaradi velikosti in nepravilne oblike delcev poteka sedimentacija ovirano.

Z opazovanjem suspenzij smo ugotovili, da se ultra fini delci, ki so v suspenziji z višjo vsebnostjo kisline, obnašajo drugače kot v suspenziji z nižjo vsebnostjo kisline ali pa ko so suspendirani v vodi. Delci namreč v suspenziji z višjo vsebnostjo kisline posedajo nekoliko hitreje kot v drugih medijih. Razlog za to se nahaja v tem, da se kislina obnaša kot šibek koagulant in logično je, da delci posedajo hitreje v prisotnosti višje koncentracije kisline. Prav tako se razlog pojavi tudi v tem, da se zaradi različnih vsebnosti kislinskih razlikujejo tudi velikosti delcev. Tako so delci v suspenziji z višjo vsebnostjo kisline nekoliko večji kot v suspenziji z nižjo vsebnostjo kisline.

Delci so se v različnih medijih obnašali različno, in prvo centrifugiranje, pri katerem smo odstranjevali kislino, je bilo uspešno. Potrdilo se je naše začetno opazovanje - suspenzija, ki je imela višjo vsebnost kisline, se je uspešno ločila tudi pri nižjih obratih centrifuge kot pa suspenzija z nižjo vsebnostjo kisline. Ko smo ultra fine delce resuspendirali v vodi, smo morali za uspešno ločevanje dodati koagulant. Tudi tu se je videla razlika med suspenzijama, saj smo pri suspenziji z višjo vsebnostjo kisline potrebovali manj koagulanta.

Ko smo na laboratorijski centrifugi dosegli uspešno ločitev tudi po drugem čiščenju, smo naše ugotovitve prenesli na pilotno centrifugo. Ker smo s poizkusi v laboratoriju pridobili osnovne podatke o obratovalnih parametrih, je delo na pilotni centrifugi potekalo brez večjih težav. Ker je bil naš sistem sedaj veliko večji, pa je vseeno prišlo do določenih sprememb. Tako smo pri poizkusih na pilotni centrifugi porabili nekoliko manj koagulanta. Rezultati, ki smo jih dobili na pilotni centrifugi so bili tako zelo uspešni.

Na pilotni centrifugi smo pri veliko poizkusih dobili zelo nizke izgube. Ker so izgube v proizvodnem merilu do 1 g/L popolnoma sprejemljive, lahko pri našem procesu spreminjamo parametre vse dokler smo v okviru teh proizvodnih meja. Tako bi lahko pri nadaljnjem načrtovanju postopka spreminjali število obratov industrijske centrifuge, čas centrifugiranja, lahko bi dodali manjše količine koagulanta...

Zelo bi morali biti pozorni tudi na materiale iz katerih bi bile narejene obratovalne posode v našem procesu. Kakšen je konstrukcijski material pri centrifugah za suspenzije anatasa, ni tako pomembno. Pri poizkusih na pilotni centrifugi pa smo opazili, da je suspenzija rutila počasi razžirala boben centrifuge. Suspenzija rutila vsebuje zelo močno kislino in korozija je bila opazna. Tako je bila centrifuga za naše potrebe iz neprimernega materiala in se v dolgoročne namene ne bi obnesla. Industrijske centrifuge bi morale biti narejene iz materialov, ki so visoko odporni na korozijo.

6. VIRI

- [1] Kanduč, Z. Hidroliza titanovih soli v kisljih raztopinah, Magistrsko delo, Ljubljana, 2000
- [2] Kanduč, Z. Nekaj paberkov iz zgodovine proizvodnje pigmenta titanovega (IV) oksida in kaj je iz dveh majhnih tovarnic nastalo, Modra stran, 2006; 72/prvo četrletje, S3 – S6
- [3] Lewis, P. A. Pigment Handbook, Volume 1, Second Edition, A Wiley – Interscience Publication, ZDA, 1988, 1 – 42
- [4] McKetta, J. J. Unit Operations Handbook: Mechanical Separations and Material Handling, CRS Press, 1993
- [5] Ozim, V., Knez, Ž. Mehanska tehnika, UM, FKKT Maribor 1995
- [6] Peidong Yang, The Chemistry of Nanostructured Materials, World Scientific Publishing Company, 2003
- [7] Sellers, K., MacKay, C., Bergeson, L. L., Nanotechnology and the Environment, NW: CRC Press, 2009
- [8] Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A20, VHC Publishers, ZDA, 1992, 271 – 290
- [9] Vengust, J. Kako smo v panogi TiO₂ preživeli 2009 in kako kaže vnaprej?, Modra stran, 2010, 88/prvo četrletje, S3 – S4
- [10] Winkler, J. Titanium Dioxide, Vincentz, Hannover 2003