

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ**  
**KATEDRA ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE**



**STUDIUM ROZKLADU ILMENITU PŘI  
SULFÁTOVÉM ZPŮSOBU VÝROBY  
TITANOVÉ BĚLOBY**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**2003**

**Ladislav KUNDRÁT**

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ**  
**KATEDRA ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE**

**STUDIUM ROZKLADU ILMENITU PŘI  
SULFÁTOVÉM ZPŮSOBU VÝROBY  
TITANOVÉ BĚLOBY**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**AUTOR PRÁCE: Ladislav KUNDRÁT**

**VEDOUCÍ PRÁCE: Prof. Ing. Miroslav Trojan, DrSc.**

**Ing. Adolf GOEBEL, Ph. D.**

**2003**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**  
**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**DEPARTMENT OF INORGANIC TECHNOLOGY**

**STUDY OF DIGESTION OF ILMENITE IN  
SULPHATE PROCESS MANUFACTURE OF  
TITANIUM DIOXIDE**

**THESIS**

**AUTHOR:** Ladislav KUNDRÁT  
**SUPERVISORS:** Prof. Ing. Miroslav Trojan, DrSc.  
Ing. Adolf GOEBEL, Ph. D.

**2003**

Zadání

**Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 7.5. 2003

**Ladislav KUNDRÁT**



*Výrobní titanové běloby Precheza a. s. Přerov*

Děkuji Prof. Ing. Miroslavu Trojanovi, DrSc. a Ing. Adolfu Goebelovi Ph.D. za zadání zajímavého tématu diplomové práce a za velmi cenné rady a připomínky během jejího řešení.

Poděkování patří všem mým spolupracovníkům v a.s. Precheza, kteří mi pomáhali při řešení úkolů plynoucích z této práce, především pracovnícím a pracovníkům Výzkumné skupiny Strategických projektů.

V neposlední řadě děkuji své rodině za trpělivost a morální podporu během celého studia.

**Ladislav KUNDRÁT**

# OBSAH

<u><a href="#">ABSTRAKT</a></u> .....	10
<u><a href="#">ABSTRACT</a></u> .....	11
<u><a href="#">1 ÚVOD</a></u> .....	12
<u><a href="#">2 TEORETICKÁ ČÁST</a></u> .....	14
<u><a href="#">2.1 Technologie výroby titanové běloby</a></u> .....	14
<u><a href="#">2.1.1 Chloridový postup</a></u> .....	14
<u><a href="#">2.1.2 Sulfátový postup</a></u> .....	15
<u><a href="#">2.2 Sulfátový postup výroby titanové běloby</a></u> .....	18
<u><a href="#">2.2.1 Sušení a mletí ilmenitu</a></u> .....	20
<u><a href="#">2.2.2 Rozklad ilmenitu</a></u> .....	20
<u><a href="#">2.2.3 Redukce titanových roztoků</a></u> .....	21
<u><a href="#">2.2.4 Číření</a></u> .....	22
<u><a href="#">2.2.5 Krystalizace a odstředování</a></u> .....	22
<u><a href="#">2.2.6 Kontrolní filtrace</a></u> .....	23
<u><a href="#">2.2.7 Hydrolýza</a></u> .....	23
<u><a href="#">2.2.8 1. stupeň filtrace a bělení</a></u> .....	24
<u><a href="#">2.2.9 2. stupeň filtrace a impregnace</a></u> .....	25
<u><a href="#">2.2.10 Kalcinace</a></u> .....	25
<u><a href="#">2.2.11 Mletí kalcinátu a rozplav</a></u> .....	26
<u><a href="#">2.2.12 Povrchová úprava a filtrace</a></u> .....	27
<u><a href="#">2.2.13 Sušení a mikronizace</a></u> .....	28
<u><a href="#">2.2.14 Balení a expedice</a></u> .....	29
<u><a href="#">2.3 Technologie rozkladu ilmenitu v a. s. Precheza Přerov</a></u> .....	29
<u><a href="#">2.3.1 Princip</a></u> .....	29
<u><a href="#">2.3.2 Postup</a></u> .....	31
<u><a href="#">2.3.2.1 Příprava surovin</a></u> .....	31
<u><a href="#">2.3.2.2 Vlastní operace rozkladu</a></u> .....	32
<u><a href="#">2.3.2.3 Zachycování exhalací</a></u> .....	34
<u><a href="#">2.4 Statistické vyhodnocování</a></u> .....	34
<u><a href="#">3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</a></u> .....	36

<b><u>3.1</u></b>	<b><u>Seznam použitých látek, chemikálií a zařízení</u></b>	<b>37</b>
3.1.1	<u>Použité látky a chemikálie</u>	37
3.1.2	<u>Použité zařízení</u>	38
3.1.3	<u>Použité programy</u>	38
<b><u>3.2</u></b>	<b><u>Laboratorní rozklad ilmenitu</u></b>	<b>39</b>
3.2.1	<u>Příprava surovin</u>	39
3.2.2	<u>Vlastní rozklad</u>	40
3.2.3	<u>Rozpouštění rozkladné hmoty, redukce</u>	40
3.2.4	<u>Filtrace vzniklého roztoku</u>	41
3.2.5	<u>Stanovení obsahu kalu</u>	42
<b><u>3.3</u></b>	<b><u>Příprava činidel použitých při analýzách<sup>18</sup></u></b>	<b>42</b>
3.3.1	<u>0.1 M roztok síranu železito-amonného</u>	42
3.3.2	<u>20%-ní roztok thiokyanatanu draselného</u>	43
3.3.3	<u>0.1 M roztok manganistanu draselného</u>	43
3.3.4	<u>Kyselina sírová 2 M</u>	44
3.3.5	<u>Kyselina sírová 1 : 10</u>	44
3.3.6	<u>Kyselina sírová 0.5 M</u>	44
3.3.7	<u>0.5 M roztok hydroxidu sodného</u>	45
3.3.8	<u>3 %-ní peroxid vodíku</u>	46
3.3.9	<u>0.1 %-ní roztok methyloranže</u>	46
3.3.10	<u>Tashiro indikátor</u>	46
3.3.11	<u>0.5 %-ní roztok bromthymolové modři (BTM)</u>	46
3.3.12	<u>Tavící směs</u>	47
3.3.13	<u>Nasycený roztok HgCl<sub>2</sub></u>	47
3.3.14	<u>Reinhardt – Zimmermannův roztok</u>	47
3.3.15	<u>12.5 %-ní SnCl<sub>2</sub></u>	47
<b><u>3.4</u></b>	<b><u>Principy jednotlivých stanovení<sup>18</sup></u></b>	<b>48</b>
3.4.1	<u>Pipetování titanových roztoků</u>	48
3.4.2	<u>Princip stanovení TiO<sub>2</sub></u>	48
3.4.3	<u>Princip stanovení Fe<sup>2+</sup></u>	49
3.4.4	<u>Princip stanovení celkové H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	49
3.4.5	<u>Princip stanovení Ti<sup>3+</sup></u>	49
3.4.6	<u>Princip stanovení koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro rozklad</u>	49
<b><u>3.5</u></b>	<b><u>Pracovní postupy pro analytická stanovení</u></b>	<b>50</b>
3.5.1	<u>Kyselina sírová pro rozklad</u>	50
3.5.2	<u>Stanovení TiO<sub>2</sub> v titanovém roztoku</u>	50
3.5.3	<u>Stanovení Ti<sup>3+</sup> v titanovém roztoku</u>	51



3.5.4	<u>Stanovení Fe<sup>2+</sup> v titanovém roztoku</u>	52
3.5.5	<u>Stanovení celkové H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	52
3.5.6	<u>Výpočet faktoru acidity (FAc)</u>	53
3.5.7	<u>Stanovení výtěžků rozkladu</u>	53
<b>4</b>	<b><u>VÝSLEDKY A DISKUZE</u></b>	<b>57</b>
<b>4.1</b>	<b><u>Vyhodnocení laboratorních rozkladů</u></b>	<b>57</b>
4.1.1	<u>Exploratorní analýza</u>	57
4.1.2	<u>Korelační analýza</u>	58
4.1.3	<u>Metoda hlavních komponent</u>	58
4.1.3.1	<u>Indexový graf úpatí vlastních čísel</u>	59
4.1.3.2	<u>Graf komponentních vah</u>	60
4.1.3.3	<u>Rozptylový diagram komponentního skóre</u>	64
4.1.3.4	<u>Dvojný graf</u>	66
4.1.4	<u>Analýza shluků</u>	68
<b>4.2</b>	<b><u>Výtěžky rozkladu a jejich ovlivnění</u></b>	<b>73</b>
4.2.1	<u>Suroviny</u>	74
4.2.2	<u>Technologické podmínky rozkladu</u>	75
<b>5</b>	<b><u>ZÁVĚR</u></b>	<b>77</b>
<b>6</b>	<b><u>LITERATURA</u></b>	<b>81</b>
<b>7</b>	<b><u>PŘÍLOHY</u></b>	<b>83</b>
	<u>Příloha 1 – Tabulka naměřených a vypočítaných hodnot 1. část</u>	83
	<u>Příloha 1 – Tabulka naměřených a vypočítaných hodnot 2. část</u>	84
	<u>Příloha 2 – Tabulka korelační matice (Correlation Matrix)</u>	85

## ABSTRAKT

Práce je zaměřena na rozklad ilmenitu, jednu z nejdůležitějších operací výroby titanové běloby sulfátovým postupem, s konkrétní aplikací na technologické podmínky výroby v akciové společnosti Precheza Přerov.

Zmiňuje se o vlastnostech ilmenitu a jeho nalezištích a hodnotí technologické podmínky rozkladu z pohledu dosažení maximálních výtěžků.

Součástí práce je i provedení laboratorních rozkladů indického ilmenitu, rozpuštění rozkladné hmoty a vyhodnocení výtěžku rozkladu. Objektívni vyhodnocení těchto pokusů společně s daty získanými při dřívějších laboratorních rozkladech ilmenitů z dalších nalezišť (Norsko, Austrálie, Ukrajina) a jejich směsí pomocí matematicko-statistických metod umožnilo porovnat jednotlivé ilmenity z hlediska nároku na provádění změn technologie při případném průmyslovém zpracování.

Práce rovněž specifikuje vlivy provozních technologických podmínek na výtěžek rozkladu a přináší praktická doporučení ke zlepšení současného stavu.

## **ABSTRACT**

The thesis concentrates on the digestion of ilmenite, one of the most important operations of the manufacture of titanium dioxide by the sulphate process, with concrete application for technological conditions in the production unit in the joint-stock company Precheza Přerov.

The thesis mentions properties of ilmenite, its deposits and evaluates technological conditions of its digestion from the point of view meeting maximum yields.

Results of digestions of Indian ilmenites realised in the framework of the thesis on a laboratory scale with dissolving the digestion mass and evaluating yields are also involved. Objective evaluation of these experiments together with data gained from previous laboratory digestions of ilmenite from other deposits (Norway, Australia, the Ukraine) and their mixtures by means of methods of mathematical statistics has enabled to compare individual ilmenites from the point of view of demands on changes in technology in case of a potential industrial processing.

The thesis also specifies influences of plant technological conditions on yields of digestion and brings practical recommendations for improving the existing state.

# 1 ÚVOD

Titanová běloba – chemicky oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ), je nejvýznamnějším, nejdůležitějším a nejmasověji vyráběným anorganickým pigmentem. Vyrábí se ve dvou základních krystalových modifikacích – rutilové a anatasové. Vzhledem k rozsahu a různorodosti použití tohoto pigmentu (vnitřní a vnější nátěry, papírenský, gumárenský a plastikářský průmysl, keramický průmysl, ale i potravinářský a tukový průmysl, dále pak např. výroba katalyzátorů a dalších sloučenin titanu) musí být u něj pro každé použití zajištěny odpovídající vlastnosti, a to nejen optické, ale i fyzikální, chemické a další.

Na rozdíl od jiných pigmentů byly první průmyslové výroby titanové běloby zahájeny až kolem roku 1918. Nejednalo se však ještě o čistý oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ), ale o jeho směs se síranem barnatým ( $\text{BaSO}_4$ )<sup>1</sup>. Teprve od roku 1923 se začalo ve Francii s výrobou čisté titanové běloby (98 – 99 %  $\text{TiO}_2$ ) podle patentovaného postupu Josepha Blumenfelda, který byl první, kdo připravil tento relativně čistý pigment.

Na přelomu let 1923 – 1924 se začala vyrábět titanová běloba také na území naší republiky, v tehdejší Československu. Nejprve byla výroba titanové běloby spuštěna v Ústí nad Labem (do roku 1945), později v Ostravě – Hrušově (1939 – 1977) a od roku 1968 do současnosti se titanová běloba vyrábí v chemických závodech v Přerově – dříve Přerovské chemické závody, nyní akciová společnost Precheza.

Hlavním výrobním programem akciové společnosti Precheza Přerov je výroba anorganických pigmentů, nosným výrobkem pak titanová běloba. Surovinou pro výrobu titanové běloby sulfátovým způsobem, používaným také v a.s. Precheza, je nerost ilmenit. Chemicky jde o směs oxidů, především titanu a železa, kterou lze popsat sumárním vzorcem  $\text{FeTiO}_3$ . Sulfátová technologie výroby titanové běloby je založena na reakci uvedeného nerostu ilmenitu s koncentrovanou kyselinou sírovou. Pomocí technologické operace, tzv. rozkladem ilmenitu se převádí oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ), obsažený v ilmenitu, na rozpustné sloučeniny. Hlavním úkolem rozkladu ilmenitu při výrobě titanové běloby tedy je zajistit maximální výtěžnost  $\text{TiO}_2$  z ilmenitu, tzn. získat ze suroviny pokud možno všechn obsažený  $\text{TiO}_2$ , ze kterého se potom různými úpravami získá pigment s požadovanými vlastnostmi. Z uvedeného důvodu patří provozní soubor – Rozklad

ilmenitu mezi nejdůležitější pracovní soubory výroby titanové běloby a to jak z hlediska technologického, tak ekonomického.

Tato práce stručně popisuje základní surovinu pro výrobu titanové běloby sulfátovým způsobem a zkoumá technologické podmínky pro maximální výtěžky na pracovišti Rozklad ilmenitu.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 *Technologie výroby titanové běloby*

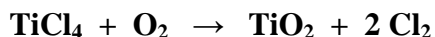
Titanová běloba se v celosvětovém měřítku vyrábí dvěma technologickými postupy – chloridovým a sulfátovým.

#### 2.1.1 Chloridový postup

Princip této výroby je velmi jednoduchý – chlorací titanové suroviny v redukčním prostředí (ve směsi s koksem) a teplotě 800 – 1200 °C se připraví surový chlorid titaničitý:



Vzniklá plynná směs se ochladí (oddělí se chloridy) a surový chlorid titaničitý ( $\text{TiCl}_4$ ) se dále čistí frakční destilací. Čistý chlorid titaničitý se spaluje kyslíkem za vysoké teploty (900 – 1400 °C):



Vzniklý oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) se zbaví chloru ( $\text{Cl}_2$ ) a poté kalcinuje v kalcinační peci, kde přechází na neutrální krystalický oxid titaničitý pigmentového typu. Kalcinovaný produkt se dále zpracovává na pigment s požadovanými vlastnostmi.

Chloridový postup vyžaduje surovinu s vysokým obsahem titanu, takže se tak zpracovává pouze přírodní rutil, který v čistém stavu obsahuje 60 %  $\text{TiO}_2$  a 40 % kyslíku, a tzv. syntetický rutil (struska), který se vyrábí z ilmenitu, popř. titanomagnetitu selektivní chlorací (plynný  $\text{Cl}_2$ ) nebo selektivním louhováním minerálními kyselinami (např. zředěná  $\text{HCl}$ ). V obou případech se ve strusce dosahuje obsahu až 97,5 %, resp. 96,7 %  $\text{TiO}_2$ .

## Výhody a nevýhody

- Chloridový postup je velmi náročný na kvalitu strojního zařízení jak z hlediska konstrukčních materiálů (silná koroze), tak z hlediska těsnosti (ochrana zdraví, ekologie).
- Investice při výstavbě je nižší, ale může se vyrovnat vyššími náklady na výrobu.
- Produkt má méně barevných nečistot a znečištění při výrobě je téměř vyloučeno
- Jednotlivé částice jsou rovnoměrnější, což zvyšuje kryvost pigmentu

### 2.1.2 Sulfátový postup

Tato práce se podrobněji zabývá sulfátovým postupem výroby titanové běloby v bloku 2.2, proto jsou zde uvedeny pouze možné suroviny pro tento postup.

Nejdůležitějším a na Zemi převažujícím titanovým minerálem pro výrobu titanové běloby sulfátovým postupem je nerost ilmenit. Nazván byl podle místa svého objevu a to podle jezera Ilmen v pohoří Ilmen, které je součástí jižní části pohoří Ural v Rusku.

Ilmenit vznikl jako prvohorní minerál mafických vyvřelin (tmavé nerosty, obsahující hlavně prvky Fe, Mg ap.) a byl koncentrován v ložiscích procesem nazývaným „magmatická segregace“. Z magmatu vykryštalizoval relativně brzy, dříve než většina ostatních nerostů. Výsledkem bylo, že těžší krystaly ilmenitu padaly ke dnu magmatického krbu a shromažďovaly se do vrstev. Jsou to tyto vrstvy, které vytvářejí bohatá rudná uskupení pro těžitele titanových rud. Ilmenit se také objevuje v pegmatitech a některých metamorfovaných horninách stejně jako v sedimentovaných horninách, jež vznikly jejich zvětráváním a erozí.

Chemicky se jedná o trioxid železnato-titaničitý  $\text{FeTiO}_3$ , přesněji  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ , neboť se jedná o podvojný oxid. I když je běžně popisován vzorcem  $\text{FeTiO}_3$ , zůstává skutečností, že v tomto složení může existovat pouze tam, kde není volný kyslík, např. na Měsíci<sup>22</sup> (zde dokonce patří mezi čtyři nejrozšířenější nerosty vůbec). V pozemských podmínkách se reálně se jedná o směs  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{TiO}_2$ , kterého bývá 30 až 70 %. Mineralogové proto

používají výstižnější název ilmenitová ruda<sup>22</sup>. Její složení se liší podle místa výskytu. Kromě oxidů titanu a železa často obsahuje izomorfní příměsi oxidů Si, Mg, Mn, Cr, V, Al, Ca, P, Ni, Nb atd.. Pokud jde o Ca, Al a Si, pak tyto mohou být přítomny ve formě svých sloučenin buď jako pevné roztoky přímo v ilmenitu, nebo z prorůstání původního ilmenitu vrstvami jejich minerálů. Obvykle se příměsi dají oddělit jen do jisté míry.

Ilmenit coby surovina představuje kolem 80 % světových zásob titanu<sup>12</sup>.

### *Vlastnosti ilmenitu*



**Obr. 1** – Krystal ilmenitu

Ilmenit – tmavě šedý až černý minerál, neprůhledný, neštěpný, obvykle jen nevýrazně lesklý, na lomných plochách polokovově až kovově lesklý, má černošedý vryp. Může být slabě magnetický. Tvrdost dle Mohse 5 – 6, hustota 4.5 – 5.0 g · cm<sup>-3</sup>. Vytváří zrnité a celistvé agregáty.

Ilmenit FeTiO<sub>3</sub> má obdobnou stechiometrii jako kalcit CaCO<sub>3</sub>, ale jeho struktura se od struktury kalcitu velmi liší, neboť se velmi blíží struktuře korundu, kde dochází k nahrazení atomů Al atomy kovů v oxidačním stavu IV. a II. (v axiálních vrcholech trigonální bipyramidy jsou atomy Ti a Fe).

Ilmenit je chemicky velmi odolný, podléhá však zvětrávání. Následkem zvětrávání je jak vznik směsi oxidů, tak mnohdy i zvýšení obsahu titanu na úkor snáze rozpustného železa. Toto zvětrávání vede v konečných důsledcích až k anatasu nebo rutilu a čím je stupeň zvětrání vyšší, tím hůře se ruda rozpouští v kyselině. Do obsahů 60 % TiO<sub>2</sub> je však ilmenit prakticky úplně rozpustný, rutil a anatas jako takové se za běžných podmínek nerozpouštějí vůbec. Mezifází zvětrávání ilmenitu je leucoxen, zvaný též pseudorutil. V této mezifázi je ruda nažloutle bílá nebo šedá a obsahuje 80 až 90 % TiO<sub>2</sub><sup>22</sup>.



## Výskyt

Ilmenit se v přírodě vyskytuje v celistvých rudných žilách jako tzv. „skalní“ ilmenit a jako tzv. ilmenit z plážových písků.

**Skalní ilmenit** – označuje se tak nezvětralý ilmenit, který se nachází ve skalnatých chráněných terénech. Pochází ze ztuhlého magmatu. Obvykle má nižší obsah  $\text{TiO}_2$  (30-40 %) a obsahuje více Mg, Mn, Ca než písky.



Obr. 2 – Skalní ilmenit

Největším světovým producentem skalního ilmenitu je Norsko (Egersund, Storgangen, Tellnes). Norský ilmenit je z původních 18 %  $\text{TiO}_2$  koncentrován flotací kyselým loužením na 45 %.

Ilmenit podobného typu se nalézá i ve Finsku (Otanmaki), v Egyptě (Abu Ghalaka), velké zásoby jsou i na Urale (Miask) a poloostrově Kola.

Na americkém kontinentě jsou hlavní naleziště v Kanadě (St. Urbain, Ivry, Lac Tio, St. Charles v provincii Quebec, Newfoundland, Ontario). Nejvýznamnější kanadské naleziště Lac Tio (poblíž jezera Allard) s 32 až 36 %  $\text{TiO}_2$  slouží k výrobě strusky se 70 až 75 %  $\text{TiO}_2$ . Naleziště v USA (Tahawus - stát New York, státy Wyoming a Minnesota) mají i po obohacení jen do 38 %  $\text{TiO}_2$ .

### Ilmenit z plážových písků –

– jedná se o ilmenit uvolněný vlivem povětrnostních vlivů z hornin a nakonec nahromaděný vlivem vody a větru vesměs v pobřežních oblastech.



Obr. 3 – Ilmenit z plážových písků - ložisko

Velká naleziště jsou v Austrálii (východní a západní pobřeží, ve vnitrozemí ve Victorii poblíž města Horsham, okolí Bunbury), JAR (Richards Bay, provincie Kapsko – Namakwa Sands - 47 %  $\text{TiO}_2$ ), USA (řada menších nalezišť – Florida, Georgia), Ukrajina (Žitomir), Indie (Orissa 55 – 60 %  $\text{TiO}_2$ , Gopalpur 49 – 51 %  $\text{TiO}_2$ ).

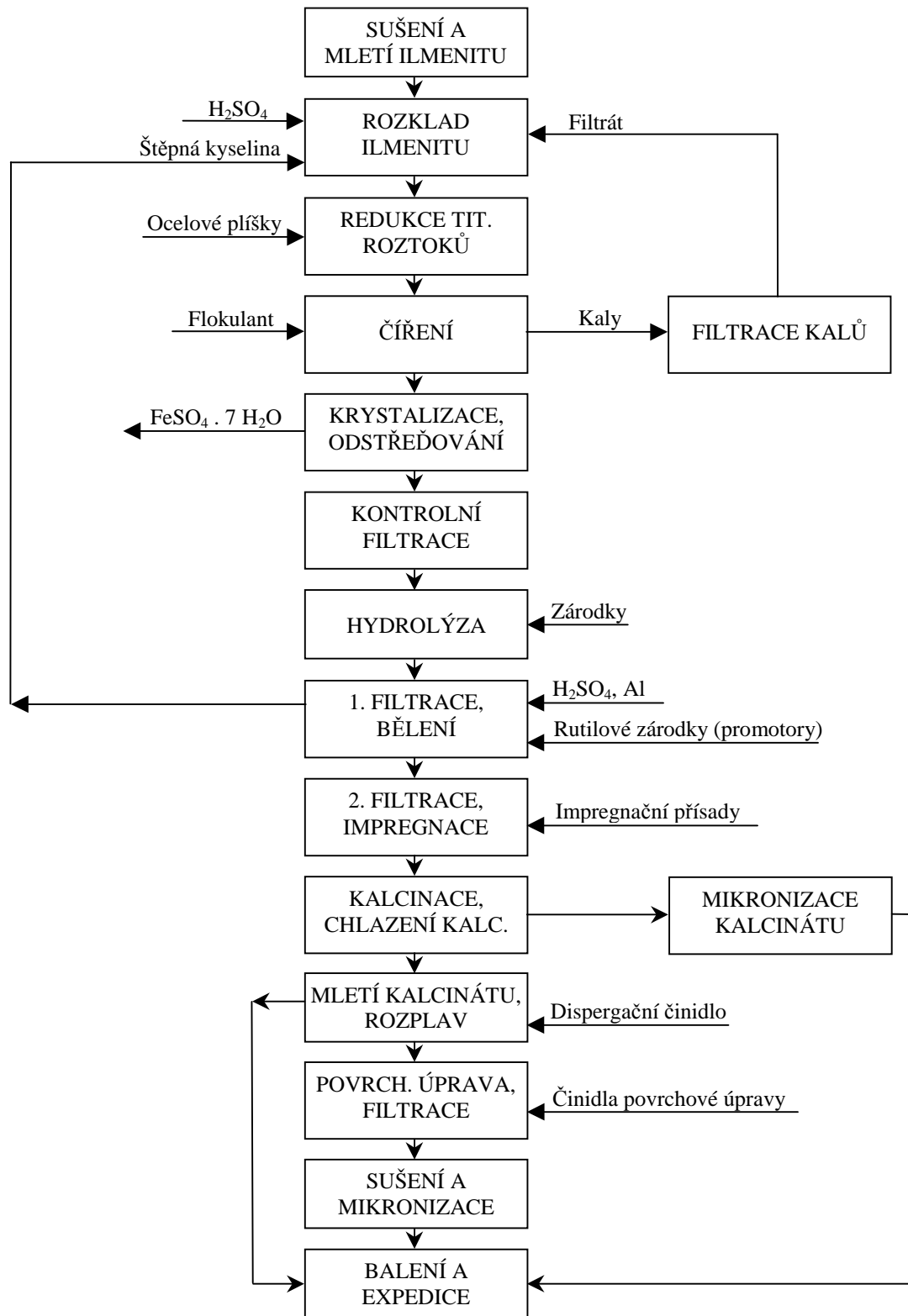
Další naleziště: Čína, Malajsie, Srí Lanka, Brazílie, Madagaskar, Mozambik, Tanzanie, Senegal.

## **2.2 Sulfátový postup výroby titanové běloby**

Vzhledem k tomu, že se tato práce zabývá surovinami pro sulfátový postup výroby titanové běloby a také jedním z pracovišť výroby titanové běloby v a. s. Precheza Přerov – rozkladem ilmenitu, je vhodné tento postup popsat podrobněji.

Princip sulfátového postupu výroby titanové běloby je založen na reakci mezi hlavními surovinami – titanovou rudou ilmenitem a koncentrovanou kyselinou sírovou s převedením sloučenin titanu do roztoku. V další fázi se odstraní velká část sloučenin železa, následuje hydrolýza, filtrace a poté kalcinace na produkt s pigmentovými vlastnostmi. Mimo již zmíněných dvou základních surovin se při jednotlivých stupních výroby používá řada dalších nezbytných látek a pomocných surovin, které jsou uvedeny v dalším popisu technologie.

Stručně lze charakterizovat výrobu titanové běloby jako oddělení oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) od všech ostatních složek suroviny a jeho další zpracování na konečný výrobek, tedy pigment se všemi požadovanými vlastnostmi (fyzikální, chemické a další). Při jednotlivých procesech je tedy třeba volit takové podmínky, aby výsledný produkt měl tyto požadované vlastnosti a jeho výroba byla co nejefektivnější. Přehled základních operací výroby je zřejmý z blokového schématu výroby titanové běloby (obr. 4) a v dalších kapitolách je uveden jejich popis.



**Obr. 4** Blokové schéma výroby titanové běloby sulfátovým postupem

### 2.2.1 Sušení a mletí ilmenitu

Ilmenit na skládce ilmenitu obsahuje až 5 % vlhkosti, takže aby se mohlo dosáhnout dobrého pomletí, je třeba ilmenit vysušit. Sušení ilmenitu se provádí v souprouté bubnové rotační sušárně vybavené vestavbou a vytápěné zemním plynem. Suší se na obsah vody max. 0.5 %.

Ilmenit se mele na malé částice, aby se zvýšila reakční plocha částic ilmenitu a aby částice ilmenitu reagovaly s kyselinou sírovou stejnoměrně. Mletí se provádí v kulových mlýnech s ocelovými mlecími koulemi, kde je ilmenit rozemílán třením a nárazy koulí. Materiál vypadává štěrbinami v pancéřování a v plášti mlýna do elevátoru, kterým je dopraven do vzduchového třídíče. Zde se oddělí hrubé, nepomleté částice a vrací se do mlýna. Jemný podíl se transportuje do zásobníku mletého ilmenitu. Třídění ilmenitu se řídí tak, aby pomletý ilmenit obsahoval mezi 5 – 10 % částic větších než 44  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.2 Rozklad ilmenitu

Účelem této operace je převést pokud možno všechn oxid titaničitý obsažený v ilmenitu do roztoku prostřednictvím reakce s kyselinou sírovou. Rozklad se provádí v rozkladném reaktoru za stálého míchání vzduchem. Reakce se rozbíhá podle druhu ilmenitu a jemnosti jeho mletí přibližně od 80 °C. Této teploty se dosahuje vlivem zředovacího tepla vzniklého zředěním koncentrované kyseliny sírové přídatkem startovací kapaliny a ohřevem přímou párou. Jako startovací kapalina se zpravidla používá štěpná kyselina (asi 25% kyselina sírová) oddělená jako filtrát z filtrace hydrolyzátu (suspenze vznikající řízenou hydrolyzou titanových roztoků). Teplota během hlavní reakce zpravidla přesáhne 200 °C, když hlavním zdrojem tepla je silně exotermní reakce mezi oxidem železnatým ( $\text{FeO}$ ) a koncentrovanou kyselinou sírovou ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Chemickou reakci rozkladu ilmenitu lze zhruba popsat sumární rovnicí:

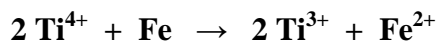


Reakce je exotermická, takže probíhá bouřlivě a v jejím průběhu uniká velké množství vody uvolňující se ve formě vodní páry, která odvádí teplo a zároveň brání vzniku kompaktní rozkladné hmoty, ve které by se další reakce zastavila. Hlavní reakce končí vznikem tuhé, olivově zelené, porézní hmoty. Páry uvolněné při reakci a strhávající s sebou kapičky reakční směsi, odcházejí během hlavní reakce do komína a jsou skrápěny velkým množstvím vody. Rozkladná hmota se nechá zrát, podle potřeby se případně chladí a potom se rozpouští ve vodě.

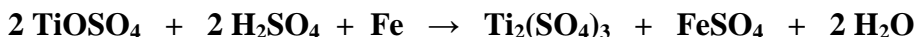
### 2.2.3 Redukce titanových roztoků

V průběhu redukce se převádí veškeré železo přítomné v roztoku v trojmocné formě na formu dvojmocnou a zároveň se také zredukuje malá část čtyřmocné formy titanu na trojmocnou. Obsah trojmocného titanu slouží jako kritérium správně provedené redukce a hlavně jeho přítomnost v roztoku zabraňuje zpětné oxidaci železnatých iontů na železité. I velmi malé množství přítomných iontů  $Fe^{3+}$ , které by hydrolyzovalo společně se sloučeninami titanu, by způsobilo neodstranitelné narušení optických vlastností výsledného pigmentu.

Vlastní operace se uskutečňuje přímo v rozkladném reaktoru za použití plíšků z měkké oceli. Chemickou reakci je možno formálně popsat uvedenými rovnicemi:



respektive



## 2.2.4 Číření

Zredukovaný titanový roztok obsahuje nerozložené podíly ilmenitu a další mechanické nečistoty, které je potřeba z roztoku odstranit, protože by znečistily a tím znehodnotily vedlejší produkt získávaný v dalším provozním souboru. Tímto produktem je heptahydrát síranu železnatého (zelená skalice), který se dále využívá pro výrobu železitých pigmentů a síranu železitého na úpravu vody. Při číření roztoku je využíváno gravitační síly. V průběhu čerpání se k čířenému roztoku přidává flokulant (organická látka podporující shlukování jemných částic), jehož působením pevné částice sedimentují ke dnu čířících nádrží a čirý roztok (obsah kalu v roztoku je maximálně  $0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) je stahován shora a odčerpáván k dalšímu zpracování.

Kaly usazené v čířících nádržích obsahují po rozplavení a rozmíchání rozpustné sloučeniny titanu ve zbytkovém titanovém roztoku (kolem 5 % vyjádřených jako  $\text{TiO}_2$ ). Zpracováním na membránových kalolisech se část rozpustných sloučenin titanu vrací opět do výroby a to jako přídavek do rozpouštěcích vod při rozpouštění rozkladné hmoty.

## 2.2.5 Krystalizace a odstředování

Ochlazením titanového roztoku na teplotu pod  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  probíhá vylučování železa ve formě krystalů zelené skalice  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Chlazení se provádí ve vakuových krystalizátorech a je založeno na odparu vody z roztoku při sníženém tlaku. V této fázi se z titanového roztoku vyloučí kolem 70 % železa.

Krystalky skalice se separují na filtračních odstředivkách. Filtrát – titanový roztok, se čerpá k dalšímu zpracování. Odstředěná a promytá skalice se zpracovává na železité pigmenty, popř. další výrobky.

## 2.2.6 Kontrolní filtrace

Tento proces sice přímo navazuje na krystalizaci, nicméně je dovršením operace odstraňování kalů. Slouží prakticky k dočištění a k úplnému odstranění mechanických nečistot z titanového roztoku. Provádí se na rámových kalolisech za přídavku křemeliny.

## 2.2.7 Hydrolýza

Z hlediska výroby pigmentového oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) je velmi důležitou operací hydrolýza. Účinkem varu při ní dochází k vyloučení hydratovaného gelu  $\text{TiO}_2$ . Sloučeniny železa, kationy těžkých kovů a ostatní nečistoty zůstávají v roztoku – tzv. štěpné kyselině. Chemismus hydrolýzy je velmi složitý a nelze jej popsat jednoznačnými rovnicemi. Často se uvádí orientační rovnice:



Rozhodující pro pigmentovou kvalitu  $\text{TiO}_2$  je velikost a monodisperzita primárních a sekundárních částic hydrolyzátu, která je ovlivněna různými faktory. Nejdůležitějšími jsou kvalita vstupního titanového roztoku (dáno jeho „historií“ – vliv předcházejících operací), množství a kvalita zárodků a přesné dodržení časového a teplotního průběhu operace.

Hydrolýzu lze provádět dvěma základními postupy, jež se liší způsobem přípravy zárodků. Zárodky jsou připravovány buď odděleně – zárodková či termická hydrolýza (v současné době používaná v a. s. Precheza) nebo v průběhu hydrolýzy přímo v reaktoru (tzv. zřed'ovací, či bezzárodková hydrolýza).

Po ukončení operace hydrolýzy se hydrolyzáat ochladí v chladičích hydrolyzátu a naředí vodou na předepsanou hustotu.

## 2.2.8 1. stupeň filtrace a bělení

První stupeň filtrace se provádí se na listových vakuových filtrech (tzv. Moore filtrech) a slouží nejen k oddělení štěpné kyseliny od hydrolyzátu, ale také k vymytí další části železnatých sloučenin a jiných doprovodných prvků, které jsou v rozpustné formě. I nepatrné množství těchto příměsí by zhoršovalo kvalitu produktu, zvláště jeho bělost.

Protože by se mohly na hydratovaný gel  $\text{TiO}_2$  adsorbovat kationy těžkých kovů pocházejících ze suroviny a tedy přítomných ve štěpné kyselině, je mezi 1. a 2. stupeň filtrace (bude popsáno v dalším textu) zařazeno tzv. bělení.

Při operaci bělení dochází k redukci kationtů těžkých kovů a zbytkového  $\text{Fe}^{3+}$ , vzniklého případnou zpětnou oxidací  $\text{Fe}^{2+}$  a rovněž, jako při redukci titanových roztoků, se zredukuje malá část  $\text{Ti}^{4+}$  na  $\text{Ti}^{3+}$  (pro zajištění nepřítomnosti  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Bělení spočívá v přidavku koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$  k suspenzi titanového gelu, přidavku redukčního činidla (Al – krupice nebo pasta) a prodlevy při teplotě okolo  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Mimo redukce kationtů těžkých kovů se zvýšenou koncentrací kyseliny a teplotou urychluje desorpce nečistot z povrchu titanového gelu. Správný průběh operace bělení je indikován obsahem  $\text{Ti}^{3+}$  ve filtrátu.

### *Příprava rutilových zárodků*

Rutilové zárodky (promotory) se přidávají k vybělené suspenzi pro výrobu rutilu, neboť výrazně snižují kalcinační teplotu tvorby rutilových krystalů a umožňují tak výrobu rutilu z hydrolyzátu, který při normální kalcinaci poskytuje anatas.

Příprava rutilových zárodků probíhá ve třech fázích. Jde o přípravu titanátu sodného ( $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ) – rozkladem vymytého hydratovaného gelu oxidu titaničitého koncentrovaným hydroxidem sodným, jeho neutralizaci kyselinou chlorovodíkovou a aktivaci zárodků peptizací ve zředěné kyselině chlorovodíkové.



### 2.2.9 2. stupeň filtrace a impregnace

V druhém stupni filtrace se vymývají zbytky železa a nečistot po bělení. Filtrace a promývání probíhá rovněž na listových vakuových filtrech (Moore filtrech), které nejlépe umožňují dosáhnout dokonalého vyprání nečistot. Vzdušný kyslík zde nemá přístup ke koláči a téměř ideální pístový tok znamená udržení kyselého redukčního prostředí prakticky do ukončení vymytí.

K promytému a rozplavenému titanovému gelu se v tomto souboru přidává specifické množství impregnačních přísad (jiné pro anatasové a rutilové typy). Jedná se o přísady (tzv. mineralizátory, což jsou soli alkalických kovů), které příznivě ovlivňují růst krystalů a další vlastnosti pigmentu, jako je bělost, světlostálost apod. Tyto přísady se přidávají ve formě roztoků, které se připravují z látek jako např. hydroxid draselný, kyselina fosforečná a síran hlinitý. Tyto látky rovněž ovlivňují typ krystalové mřížky a mají vliv na optimální kalcinační teplotu.

Naimpregnovaná suspenze se odvodní pomocí vakuového filtru a v podobě husté pasty se dává do kalcinačních pecí.

### 2.2.10 Kalcinace

Operace se provádí v rotační bubnové kalcinační peci vytápěné protiproudě zemním plynem. Materiál v kalcinační peci prochází v podstatě třemi fázemi. V první fázi při teplotě 100 – 150 °C dochází k jeho vysušení a uvolnění vody a granulaci. V další fázi při teplotě okolo 600 °C dochází k uvolnění kyseliny sírové ve formě oxidů síry a začíná znatelný růst krystalů. V poslední fázi prochází materiál pásmem nejdůležitějším – kalcinačním. Zde se teplota pohybuje mezi 800 – 1000 °C (podle druhu vyráběného produktu) a dochází k tvorbě a růstu krystalů na požadovanou velikost pigmentového TiO<sub>2</sub>. Podle impregnačních přísad a teploty se utvoří krystalky s anatasovou nebo rutilovou krystalovou mřížkou. O

kvalitě kalcinátu, tedy o dobře vyvinutých krystalcích optimální velikosti (potřebný index lomu), rozhoduje jak způsob přípravy kalcinovaného gelu, tak dodržení optimálního režimu v průběhu kalcinace.

Kalcinovaný materiál vypadávající z kalcinační pece (kalcinát) se ochladí v chladiči kalcinátu a protože ještě nemá pigmentové vlastnosti, tzn. není použitelný do nátěrových hmot, zpracovává se dále podle typu produktu. Anatasový kalcinát se mele kyvadlovými mlýny nebo parním tryskovým mlýnem na hotový produkt. Rutilový kalcinát se rovněž mele kyvadlovými mlýny, ale na rozdíl od anatasového typu se navíc povrchově upravuje, jak bude uvedeno v dalších kapitolách.

#### *Mikronizace anatasového kalcinátu*

Provádí se na parním tryskovém mlýně – mikronizeru a používá se jen pro velmi jemné mletí kalcinátu anatasového typu. K mletí se používá přehřátá pára 1.4 – 2.0 MPa, která jednak přivádí materiál (pára dávkovací) a jednak je pára přiváděna do mlecích trysek směřovaných k tečně tělesa zařízení s kruhovým průřezem, přibližně do středu poloměru mlecí komory (pára mlecí). Pomletý pigment se oddělí v cyklonech a putuje do zásobníku, odkud se pomocí pytlovací balící váhy plní do pytlů nebo speciálních vaků.

#### **2.2.11 Mletí kalcinátu a rozplav**

Při této operaci se provádí mletí kalcinovaného oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) obou typů (anatasového a rutilového) kyvadlovými mlýny. Mletím se získává buď hotový pigment (výrobky anatasové a neupravené rutilové) nebo se pomletý pigment dále zpracovává na jednotlivé druhy titanové běloby (rutilové výrobky). Kvalita mletí je důležitá nejen pro jemnost produktu a tím pro možnosti dalšího zpracování u odběratelů, ale i pro jeho pigmentové vlastnosti.

Pomletý pigment, výlučně rutilového typu, se rozplavuje ve vodě v nádržích, které jsou uloženy na tenzometrických vahách a opatřeny přepadem na udržování konstantní hladiny. V závislosti na požadované hmotnosti, která je úměrná specifické hmotnosti suspenze, je do nádrží přiváděna upravená voda a dispergační přísady, které umožní připravit suspenzi se 70 % obsahem TiO<sub>2</sub>.

Před povrchovou úpravou prochází rozplavený pigment přes perlový mlýn, ve kterém se dodatečným rozemletím mezi mlecími kuličkami optimalizuje velikost a distribuce částic.

## **2.2.12 Povrchová úprava a filtrace**

Protože pigmentový oxid titaničitý v kontaktu s vlhkostí, ovzduším a ultrafialovým světlem působí destruktivně, částice se upravují povrchově.

Účelem povrchové úpravy je zlepšení uživatelských vlastností titanové běloby ve zpracovatelských aplikacích, zejména zvýšení odolnosti proti křídování, stálost barevných odstínů, zabránění žloutnutí následkem fotoaktivity a zlepšení dispergovatelnosti. Pigment musí být pro tento účel dobře semletý, rozdispergovaný a částice musí být co nejstejněměrnější.

Povrchová úprava se provádí anorganickými látkami, tzv. anorganická povrchová úprava a kombinací látek anorganických a organických, jako tzv. organická povrchová úprava.

Anorganická povrchová úprava se provádí ve vodné suspenzi a jejím principem je pokrytí povrchu částic pigmentu vysráženými sloučeninami (jsou to např. sloučeniny Si, Al, Zn, Zr apod.), které pak zabraňují přímému kontaktu s ovzduším a ultrafialovým světlem.

Organická povrchová úprava se provádí až v poslední fázi výroby, tedy mletí v parním tryskovém mlýně (mikronizeru) a spočívá v přidavku činidel ovlivňujících hydrofilitu nebo hydrofobitu povrchu produktu a tím jeho zpracovatelnost a snadnost aplikace do různých prostředí.

V průběhu anorganické povrchové úpravy vznikající srážením i vodorozpustné soli, z nichž hlavní složkou je síran sodný. Přítomnost těchto solí zhoršuje pigmentové vlastnosti produktu a ovlivňuje chování výrobku v nátěrové hmotě. Pro jejich odstranění z produktu se používá filtrace a vymytí demineralizovanou vodou.

Filtrace a promývání v demineralizované vodě se provádí ve dvou stupních – nejprve na listových vakuových filtrech (tzv. Moore filtrech) a po rozplavení filtračního koláče v zásobní nádrži se filtruje a promývá na rotačních komůrkových vakuových filtrech, kde se zároveň materiál odvodní před další operací – sušením.

### **2.2.13 Sušení a mikronizace**

Materiál po filtraci obsahuje kolem 50 % vlhkosti, které se zbavuje sušením v pásové sušárně vyhřívané vysokotlakou párou. Dobré vysušení (pod 2 % vlhkosti) představuje základní předpoklad úspěchu v konečné fázi – mikronizaci.

Mikronizace (mletí vysokotlakou přehřátou párou) se provádí na parním tryskovém mlýně (mikronizeru) a dosahuje se zde pomletí na velmi jemné částice s požadovanými pigmentovými vlastnosti. Mlecí pára musí být přehřátá, aby při expanzi nedošlo k ovlhčení mletého materiálu.

V průběhu mikronizace se v rámci tzv. organické povrchové úpravy přidávají zároveň s pigmentem do mikronizeru různé organické sloučeniny. Druh přidávaných organických přísad, způsob přidavku a jeho množství závisí na druhu vyráběného materiálu.

Pro dobrou mikronizaci je důležité rovnoměrné dávkování materiálu a organických přísad a dodržení optimálního průtoku přehřáté páry a to jak mlecí, tak dávkovací.

## 2.2.14 Balení a expedice

Pracoviště balení a paletizace hotového produktu technologicky navazuje jak na mletí neupravené titanové běloby na kyvadlových mlýnech a mikronizeru, tak na mikronizaci povrchově upravené titanové běloby.

Konečný produkt se před balením shromažďuje v zásobnících opatřených provzdušňováním a vibračním dnem, odkud se pomocí pytlovací balící váhy plní do pytlů nebo speciálních vaků. Následuje paletizace, skladování hotového výrobku a expedice.

## 2.3 *Technologie rozkladu ilmenitu v a. s. Precheza Přerov*

K nejdůležitějším pracovním souborům výroby titanové běloby patří provozní soubor Rozklad ilmenitu. Na tomto pracovišti se technologickou operací rozkladu ilmenitu převádí oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) obsažený v ilmenitu na rozpustné sloučeniny.

### 2.3.1 Princip

Jak již bylo uvedeno, účelem operace rozkladu ilmenitu je převést do roztoku pokud možno veškerý oxid titaničitý, obsažený v ilmenitu. Současně však přecházejí do roztoku i další složky ilmenitu, z nichž nejpodstatnější jsou oxidy železa – železnatý a železitý. Předpokládá se, že titan je v roztoku přítomen ve formě titanylového iontu  $\text{TiO}^{2+}$ , resp. jako titanylsulfát ( $\text{TiOSO}_4$ ). Aby bylo dosaženo dostatečné stability vůči samovolné hydrolyze, je nutné, aby v roztoku byla kromě kyseliny sírové vázané na titan a ostatní

komponenty přítomna i volná kyselina sírová. Její poměrné množství v roztoku je charakterizováno tzv. faktorem acidity, který je definován vztahem:

$$FAc = 1 + \frac{\text{volná } H_2SO_4}{H_2SO_4 \text{ vázaná na } TiO_2} \quad (1)$$

Množství volné kyseliny sírové nejen ovlivňuje stabilitu titanových roztoků, tj. jejich odolnost vůči samovolné hydrolýze, ale rozhodujícím způsobem ovlivňuje i průběh dalších technologických operací, hlavně vylučování gelu hydratovaného oxidu titaničitého, tvorbu primárních částic "zrna" a pigmentové vlastnosti konečného produktu – bělost, brilantnost, barvivost, dispergovatelnost v pojidlech a další vlastnosti.

Pro danou technologii, používanou v akciové společnosti Precheza Přerov, byla na základě dlouholetých zkušeností nalezena optimální hodnota faktoru acidity (*I*) v rozmezí 1.45 – 1.65. Co nejpřesnějšího dodržení stanoveného rozmezí se docílí pevným stanovením a přesným dodržáním poměru kyseliny sírové a ilmenitu při rozkladné operaci. Pro hodnotu faktoru acidity má význam veškerá kyselina sírová, použitá k získání roztoku, tj.:

- kyselina sírová použitá pro homogenizaci s ilmenitem
- kyselina sírová ve formě zředěné (štěpné) kyseliny, použitá pro start rozkladné reakce
- kyselina sírová přidaná do rozpouštění ve formě filtrátů z filtrace kalů

Reakce mezi ilmenitem a kyselinou sírovou začíná probíhat až při zvýšené teplotě, u některých ilmenitů je postihnutelná při teplotách nad 50 °C, u jiných až při teplotách vyšších. Této skutečnosti se využívá v praxi, kdy se ilmenit smísí s kyselinou sírovou při nižší teplotě a zředovacím teplem, vzniklým přídatkem startovací kapaliny se směs zahřeje. Tím se reakce iniciuje a dále probíhá samovolně. K ohřevu směsi a tím i iniciaci reakce u směsi z ilmenitu s vyšší reakční teplotou se používá ohřevu přímou párou.

## 2.3.2 Postup

Operace rozkladu ilmenitu kyselinou sírovou se provádí šaržovitě v rozkladných reaktorech a skládá se z periodicky na sebe navazujících dílčích operací:

- Příprava surovin
  - Čerpání kyseliny sírové
  - Doprava ilmenitu pro rozklad
  - Doplnování zásoby surové štěpné kyseliny pro start
  
- Vlastní operace rozkladu
  - Spouštění kyseliny sírové do reaktoru
  - Spouštění ilmenitu do reaktoru a homogenizace směsi
  - Inicie a vlastní reakce
  - Zrání, chlazení a rozpouštění hmoty
  
- Zachycování exhalací

### 2.3.2.1 Příprava surovin

Rozkladné reaktory jsou v budově rozkladu rozděleny na tzv. „stranu A“, a „stranu B“. Pro každou „stranu“ je k dispozici vlastní odměrka koncentrované  $H_2SO_4$ , odvažovaný zásobník pomletého ilmenitu a odvažovaný zásobník startovací kapaliny.

Koncentrovaná kyselina sírová se pro operaci rozkladu připravuje v odměrném zásobníku. Příprava spočívá v načerpání kyseliny z výroby kyseliny sírové a odběr vzorku na analýzu. Množství na jednu operaci je dáno výškově nastavitelným přepadem, který zajišťuje používání stále stejného množství, protože se na jednu operaci spouští vždy celý objem zásobníku.

Ilmenit, vysušený v bubnové souprouté sušárně a rozemletý v kulových mlýnech na obsah částic větších než  $44\ \mu\text{m}$  5 – 10 %, se skladuje v betonovém silu, ze kterého se dopravuje dopravními cestami tvořenými šnekovým dopravníkem a korečkovým elevátorem do váženého zásobníku pro rozklad.

Startovací kapalina (zpravidla štěpná kyselina) se skladuje v zásobníku umístěném na tenzometrických vahách a je po každé operaci průběžně doplňována.

#### 2.3.2.2 *Vlastní operace rozkladu*

Operace rozkladu ilmenitu se provádí šaržovitě v rozkladných reaktorech za stálého míchání vzduchem. Do reaktoru se spustí odvážené množství kyseliny (asi 50t) a vypočítané množství ilmenitu (asi 30t). Směs se mísí, tzv. homogenizuje, za vydatného míchání vzduchem, aby došlo k důkladnému smočení ilmenitu. Po homogenizaci se reakce iniciuje (startuje) přidávkem vypočítaného množství startovací kapaliny a ohřevem přímou párou. Po několika minutách po iniciaci probíhá samovolná reakce a její průběh již není možné nijak ovlivnit.

V první fázi po startu je reakční rychlost nízká a reagují hlavně nejjemnější částice ilmenitu. Asi po 5 až 15 minutách dochází ke zvratu a reakční rychlost prudce narůstá. Během celé reakce dochází ke zvyšování teploty (maximum i přes  $200\ ^\circ\text{C}$ ) úměrně s rychlostí reakce. Při teplotě kolem  $120\ ^\circ\text{C}$  se začíná ze směsi odpařovat jednak voda vsazená do reaktoru (např. ve startovací kapalině), jednak vzniklá reakcí kyseliny sírové s ilmenitem. Směs začíná houstnout. Voda svým odpařováním způsobuje zpěnění a současně ochlazení směsi, takže se zpomaluje růst teploty a tím se reguluje i reakční rychlost. Po nějaké době dochází ke zpomalení reakce úbytkem reagujících komponent.

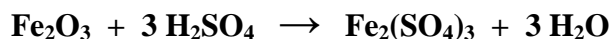
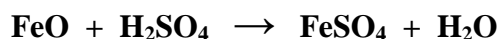
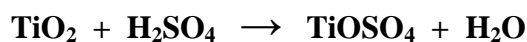


Reakční směs zcela ztuhne a změní se v porézní, sypkou, olivově zelenou rozkladnou hmotu. Celková doba reakce od startu do maxima se pohybuje mezi 20 – 50 minutami podle klimatických a dalších podmínek.

Vlastní chemickou reakci rozkladu ilmenitu kyselinou sírovou lze zhruba popsat sumární rovnicí:



Přesnější a správnější je spíše popis jednotlivých reakcí dílčích složek ilmenitu a to:



Kromě uvedených reakcí probíhá ještě rozklad dalších doprovodných příměsí (uhličitanů, sulfidů, oxidů), které jsou ale přítomny jen v minimálním množství .

Reakce ilmenitu s kyselinou sírovou je silně exotermická, takže probíhá bouřlivě a uvolňuje se při ní značné množství tepla (množství tepla činí kolem  $770 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  ilmenitu – závisí na složení ilmenitu). Přitom se víc než 80 % tepla vyvíjí reakcí oxidů železa, z toho asi 70 % reakcí oxidu železnatého. Pro tepelné zabarvení je tedy rozhodující obsah dvojmocného železa ve vstupní surovině.

Protože po hlavní rozkladné reakci a ztuhnutí hmoty není ještě reakce zcela ukončena, následuje tzv. perioda zrání, kdy při minimálním průtoku vzduchu reakce pokračuje podstatně nižší rychlostí dále a v té době doreagovávají nejhrubší částice ilmenitu.

Po ukončení doby zrání následuje podle potřeby a podmínek (zvláště v letních měsících) chlazení hmoty vzduchem nebo se rozkladná hmota hned rozpouští ve vodě (kombinace upravené vody a filtrátu z filtrace kalu).

### 2.3.2.3 Zachycování exhalací

Během rozkladné reakce se uvolňuje velké množství vody (kolem 4 000 kg vody ve formě páry během hlavní reakce<sup>5</sup>), která strhává kapičky vznikající reakční směsi obsahující také kapičky kyseliny sírové a tuhé částičky ilmenitu. Zachycování těchto kapek je řešeno protiproudým sprchováním velkým množstvím vody.

Plyny a páry vznikající během hlavní reakce jsou odváděny do kolektoru, na který navazuje skrubr (pračka). Do horní části skrubru je čerpadly přiváděna voda čtyřmi vstupy umístěnými tangenciálně na jeho vnitřní stěnu. Skrápěcí čerpadla jsou spouštěna automaticky (řízeno teplotou v komíně) a vypínána po poklesu teploty v komíně o určenou hodnotu, případně po uplynutí určitého časového intervalu.

Pára odcházející z reaktoru se při styku se skrápěcí vodou ochlazuje, tím dochází k její kondenzaci a zachycení stržených kapek reakční směsi. Komínem odchází do ovzduší nezkondenzovaná pára a současně vzduch přidávaný do reaktoru na míchání.

## 2.4 Statistické vyhodnocování

Vzhledem k tomu, že mezi jednotlivými parametry laboratorních rozkladů z různých ilmenitů nelze v podstatě najít významné rozdíly (pochopitelně mimo složení a obsahu  $\text{TiO}_2$ ), bylo přistoupeno k pracnému a obecně, s výjimkou specialistů na matematickou statistiku, neznámému způsobu hodnocení pomocí metody hlavních komponent (PCA – Principal Component Analysis). Metoda hlavních komponent používá k vyhodnocování vícerozměrných dat dva rovnocenné algoritmy – algoritmus NIPALS a algoritmus SVD. Pro tuto práci bylo zvoleno vyhodnocení algoritmem SVD, i když odzkoušeny byly oba algoritmy a výsledky obou byly velmi podobné.

Obecně se dá předpokládat, že měřené veličiny (známé, neboli manifestní proměnné) jsou kombinací několika málo vlastností, které zůstávají skryty (latentní proměnné). Např. barva se kdysi vyjadřovala mnoha různými současně uváděnými hodnotami nebo porovnáváním se standardy, dokud se nepřišlo na to, že vše se dá vyjádřit třemi parametry. Podobně se dají hledat skryté proměnné v libovolném souboru dat. Všechny měřené veličiny jsou rovnocenné (není volba závislé proměnné  $y$  a nezávislé proměnné  $x$ ) a výpočtem se hledá zadaný počet proměnných (pro grafické výstupy jsou to nejlépe dvě, protože se dají znázornit klasickým rovinným grafem), které co nejlépe vysvětlí data.

Nejprve je nutno vyřadit vzájemně závislé proměnné a vybrat z jejich společné skupiny vždy takovou z nich, která má nejvyšší vysvětlovací schopnost. Potom se hledají a vypočítají kombinace proměnných, které vytvoří dvě latentní proměnné  $y_1$  a  $y_2$ . Pokud se objekty (v našem případě laboratorní rozklady) v souboru od sebe liší (výpočet se provádí ze všech dat najednou, bez toho, aniž by se rozlišovalo na jaké bázi byla získána), ale přesto mají některé z nich podobný charakter, projeví se to jejich rozdělením v grafickém znázornění do více, či méně oddělitelných seskupení bodů. Řečeno jinak, zdánlivě stejné objekty nebo jejich logické skupiny, které se při běžném hodnocení určitými metodami jeví jako stejné, stejné být nemusí. Měřené veličiny (manifestní proměnné) je pouze nerozliší. Latentní proměnné, které vypovídají o vlastnostech nejvíce a jen velmi výjimečně se jim podaří přiřadit fyzikální nebo logický smysl, však rozdíl obvykle bezpečně odhalí.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Současná situace na trhu se surovinami pro výrobu titanové běloby je charakterizována tím, že dochází k stále užší provázanosti mezi producenty surovin a titanové běloby, která dospěla do takového stadia, že řada výrobců titanové běloby se stala vlastníky nebo spoluvlastníky významných nalezišť<sup>23</sup>. Pro menší výrobce titanové běloby se tak značně zužují možnosti přístupu k některým standardním, celosvětově používaným surovinám. Proto se logicky zkoumá možnost zpracování ilmenitů i z jiných nalezišť, než výrobci v současnosti standardně využívají.

Obvyklý postup při výběru nové suroviny je takový, že prvním třídícím kritériem je chemická analýza. Pokud jsou nalezeny např. příliš vysoké hodnoty obsahu chrómu (ovlivňuje bělost konečného produktu), popř. příliš mnoho fosforu (výroba rutilové modifikace), znamená to mnohdy přímé zamítnutí podobné potenciální suroviny. První zkouškou jsou laboratorní rozklady, které se zaměřují jak na stanovení vhodného poměru  $H_2SO_4$  / ilmenit, tak i na průběh reakce a její výtěžnost z hlediska většiny přítomných prvků. Mnohdy lze na základě podobného složení a chování ilmenitu využít analogie s již známým ilmenitem. Je rovněž důležité, aby byly rozkladné hmoty (tj. hmota získána z několika laboratorních rozkladů) rozpuštěny a byla provedena redukce. Po ní se obvykle provádí laboratorní testy číření a zjištěna optimální koncentrace vhodného flokulantu. V některých případech se v modifikaci provozní technologie pokračuje i dále a to krystalizací, zahušťováním, laboratorní hydrolýzou a zpracováním gelu až na rutilový nebo anatasový kalcinát. Je nutné si uvědomit, že podobné dopracovávání je nesmírně časově náročné, neboť se musí vycházet ze směsí rozkladných hmot z více rozkladů a i další operace se musí dělat šaržovitě. Výsledky nejsou vždy zcela jednoznačné, značný vliv hraje časový faktor i smíchávání jednotlivých operací. Jak ukázaly zkušenosti, nedaří se například laboratorně získat kalcinát odpovídající kvality z ve výrobě používaného ilmenitu. Příčiny se nepodařilo zjistit.

Tato část práce je zaměřena na výše uvedenou první zkoušku testované suroviny a to laboratorní rozklad ilmenitu a jeho vyhodnocení.

### 3.1 Seznam použitých látek, chemikálií a zařízení

#### 3.1.1 Použité látky a chemikálie

- Demineralizovaná voda, vlastní výroba a rozvod Precheza a. s.
- Bromthymolová modř, Fisher Scientific s.r.o., Pardubice, ČR
- Kyselina šťavelová dihydrát čistá, Merci s.r.o., Brno, ČR
- Kyselina chlorovodíková p.a., Merci s.r.o., Brno, ČR
- Peroxid vodíku 30 %, Merci s.r.o., Brno, ČR
- Kyselina sírová chemicky čistá, Merci s.r.o., Brno, ČR
- Ilmenit australský, podle ložiska
- Ilmenit indický, podle ložiska
- Ilmenit norský, podle ložiska
- Ilmenit ukrajinský, podle ložiska
- Manganistan draselný p.a., Merci s.r.o., Brno, ČR
- Thiokyanatan draselný p.a., Fisher Scientific s.r.o., Pardubice, ČR
- Kyselina olejová technická (olein), Setuza a.s., Ústí nad Labem
- Methylčerveň, Fisher Scientific s.r.o., Pardubice, ČR
- Methylenová modř trihydrát, Fisher Scientific s.r.o., Pardubice, ČR
- Methyloranž, Fisher Scientific s.r.o., Pardubice, ČR
- Uhličitan sodný bezvodý p.a., Merci s.r.o., Brno, ČR
- Hydrogen uhličitan sodný p.a., Fisher Scientific s.r.o., Pardubice, ČR
- Hydroxid sodný p.a., Merci s.r.o., Brno, ČR
- Síran železito-amonný dodekahydrát p.a., Merci s.r.o., Brno, ČR
- Síran amonný p.a., Merci s.r.o., Brno, ČR
- PEG (polyethylenglykol), Istrochémia, SR
- Práškové železo, Merci s.r.o., Brno, ČR
- Tiofloc B330, CSC distribuce, Praha, ČR

- Hliníkové dráty, Paleček – I.K.P. s.r.o., Frýdek – Místek, ČR
- Ethanol čistý 96 %, Merci s.r.o., Brno, ČR
- Tetraboritan sodný dekahydrát p.a., Merci s.r.o., Brno, ČR
- Chlorid rtuťnatý p.a., Merci s.r.o., Brno, ČR
- Síran manganatý monohydrát p.a., Fisher Scientific s.r.o., Pardubice, ČR
- Kyselina o-fosforečná p.a., Fisher Scientific s.r.o., Pardubice, ČR
- Chlorid cínatý p.a., Fisher Scientific s.r.o., Pardubice, ČR

### 3.1.2 Použité zařízení

- Laboratorní planetový mlýn Pulverisette 5, Fritsch GmbH, SRN
- Teflonová rozkladná nádobka, vlastní výroba, Precheza a.s., ČR
- Teflonová tyčinka se rtuťovým teploměrem, vlastní výroba, Precheza a.s., ČR
- Vodní lázeň
- Elektrický vařič, ETA Hlinsko, ČR
- Elektrická míchačka, IKA-WERKE, SRN
- Elektromagnetická míchačka typ M2, Lavat, ČR
- Elektrická laboratorní sušárna KBC G – 100/250, Premed, Polsko
- Analytické váhy AE 200 (Mettler Toledo, Švýcarsko)
- Běžné laboratorní nádobí

### 3.1.3 Použité programy

- § QCExpert 3.0, TriloByte s. r. o., Pardubice
- § SCAN Release1.1, MINITAB Inc., USA
- § MiniTab Release 13, MINITAB Inc., USA
- § MS Office 97 CZ, Microsoft, USA

## **3.2 Laboratorní rozklad ilmenitu**

### **3.2.1 Příprava surovin**

Testovaný ilmenit (popř. jako předem promíchané směsi ilmenitů) – v našem případě indický ilmenit – se mele na požadovaný stupeň pomletí na laboratorním planetovém mlýně Pulverisette 5 od firmy Fritsch GmbH, SRN. Obvyklá doba mletí je 40 – 60 minut. Jemnost pomletí pro jednotlivé rozklady se kontroluje jako zbytek na síti vyjádřený pomocí zbytku na síti o velikosti oka 44  $\mu\text{m}$ .

Mlýn se skládá ze čtyř vyjímatelných achátových komor opatřených víčky a usazených na kruhovém talíři. Mlecí náplní jsou achátové kuličky. Komory jsou během provozu zajištěny ocelovými lanky uchycenými na pevné hlavici opatřené upínacími šrouby s křídlovými maticemi.

Do každé komory se vloží po 12 achátových kuličkách a nasype odvážené množství (100 g) suchého ilmenitu (v případě nutnosti se musí vysušit v sušárně při 120 °C). Jednotlivé komory se uzavřou víčky, usadí do spodní části mlýna a zajistí ocelovými lanky. Upevnění komor se zajistí dotažením zdvojených křídlových matic. Dotažením horní křídlové matice upínacího šroubu se upevní a spodní křídlovou maticí pak dokonale utáhnou. Po zavření víka se na přístroji nastaví intenzita mletí na stupeň 6 a doba mletí v minutách (v našem případě 50 minut) a přístroj se uvede do chodu.

Optimální režim rozkladu (tj. koncentrace kyseliny sírové a hmotnostní poměr v přepočtu na 100 %-ní  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / ilmenit) je pro každý druh ilmenitu jiný a určuje se experimentálním odzkoušením. Koncentrace kyseliny sírové se používá v rozmezí mezi 82 – 92 %, uvedený poměr se pak pohybuje mezi 1.5 – 1.8.

### 3.2.2 Vlastní rozklad

Na základě dřívějších poznatků byl pro tuto sérii pokusů vytipován optimální režim laboratorních rozkladů (koncentrace  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 88 \%$ ,  $90.7 \%$  a  $92 \%$ , hmotnostní poměr  $100 \%$ -ní  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : ilmenit = 1.65). Hlavní kritérium pro posuzování reakce rozkladu je kvalita získané rozkladné hmoty (musí být sypká, dobře rozpustná), rychlost reakce do dosažení maximální teploty a výtěžky rozkladu.

Do rozkladné teflonové nádobky se předloží odvážené množství kyseliny sírové o požadované koncentraci. Nádobka se umístí na vařič s azbestovou síťkou a vsype se 200 g pomletého ilmenitu. Směs se za stálého míchání teflonovou tyčinkou s teploměrem pomalu ohřeje na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po dosažení této teploty se nádobka přemístí a upevní do lázně s polyethylenglykolem, která je umístěna na vařiči s regulovatelnou teplotou ohřevu (polyethylenglykol se musí před použitím převařit, aby se při zahřívání zabránilo pění). Homogenizace se zajišťuje promícháváním pomocí teflonové tyče, ve které je umístěn rtuťový teploměr o rozsahu měření  $0 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zapnutím vařiče se zahájí ohřev směsi a ve tříminutových intervalech se zapisuje teplota směsi a lázně. Zaznamenává se rovněž každá změna konzistence hmoty. Ztuhnutím hmoty, změnou její barvy (obvykle na olivově zelenou) a dosažením maximální teploty je reakce ukončena. V míchání se pokračuje dokud nezačne teplota směsi klesat. Potom se nádobka s hmotou odstaví z lázně a po očištění míchací tyčinky a pouzdra kovovou špachtlí se nádobka zakryje hodinovým sklíčkem a vloží do sušárny temperované na  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ , kde zraje 120 minut. Po vyzrání a ochlazení se hmota z nádobky mechanicky vyklepe a zváží. Po zvážení se větší části hmoty rozdrťí a vše se rozetře v porcelánové misce a přeseje přes síto s velikostí ok  $2 \text{ mm}$ .

### 3.2.3 Rozpouštění rozkladné hmoty, redukce

Navážená část rozetřené rozkladné hmoty ( $150 \text{ g}$ ) se rozmíchá v kádince s  $200 \text{ ml}$  destilované vody. Kádinka se vloží do vodní lázně s regulací teploty na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Míchání je



zajištěno skleněným míchadlem upevněným v elektrické míchačce. Deset minut po dosažení teploty roztoku 60 °C se zahájí redukce odváženým množstvím práškového železa přidávaným v desetiminutových intervalech. Redukce je ukončena změnou barvy roztoku, která signalizuje vznik  $Ti^{3+}$ . Indikace  $Ti^{3+}$  se provádí kápnutím roztoku na filtrační papír napuštěný thiokyanatanem draselným, který zůstává bílý (při nedokonalé redukci se papír zbarví červeně). Po ukončení redukce následuje za výše uvedených podmínek prodleva 120 minut pro dokonalé rozpuštění, během které se do roztoku doplňuje destilovaná voda jako náhrada odparu.

### 3.2.4 Filtrace vzniklého roztoku

Po skončení prodlevy rozpouštění se z kádinky vyndá teploměr a míchadlo a opláchnou se malým množstvím destilované vody. K roztoku v kádince se přidá 5 – 10 ml předem připraveného pracovního roztoku flokulantu Tiofloc B330 (roztok flokulantu se připravuje ve dvou stupních rozmícháním s destilovanou vodou pomocí elektromagnetické míchačky. Nejprve se smíchá v poměru flokulant : destilovaná voda 1 : 9, ve druhém stupni se tento ředí v poměru 1 : 11). Přídavek flokulantu se s titanovým roztokem promíchá pomocí skleněné tyčinky a kvantitativně převede do válce 500 ml. Ve válci se roztok ponechá sedimentovat při 60 °C v temperované sušárně po dobu 30 minut.

Po sedimentaci se odlije horní podíl, tedy část roztoku s jemnějším kalem do kádinky a spodní podíl s hrubším kalem se přefiltruje na Büchnerově nálevce o průměru 15 cm přes filtrační papír modrá páska do čisté suché odsávací láhve. Před ukončením filtrace se přes filtrační koláč z hrubšího kalu přefiltruje i roztok z kádinky a poté se koláč promyje malým množstvím destilované vody, použitým k vypláchnutí válce a kádinky. Potom se Büchnerova nálevka přemístí na jinou odsávací láhev a filtrační koláč se dokonale promyje destilovanou vodou 60 °C teplou.

Ve filtrátu z první odsávací lahve (titanový roztok) se změří objem a analyticky stanoví obsah  $Ti^{3+}$ , celkový obsah  $TiO_2$ , obsah Fe,  $H_2SO_4$  a vypočítá faktor acidity. Ve

filtrátu z druhé odsávací lahve (promývací voda) se analyticky stanoví celkový obsah  $\text{TiO}_2$  jako ztráty.

### 3.2.5 Stanovení obsahu kalu

Promytý filtrační koláč se i s Büchnerovou nálevkou přemístí do sušárny, kde se při  $120\text{ }^\circ\text{C}$  vysuší po dobu 30 minut. Potom se filtrační koláč převede pomocí štětečku na zvážené hodinové sklíčko a dosuší při teplotě  $120\text{ }^\circ\text{C}$  do konstantní hmotnosti (asi 120 minut). Po vysušení se zváží sklo s filtračním koláčem a z rozdílu vah vypočítá množství nerozloženého zbytku udávané v procentech.

## 3.3 *Příprava činidel použitých při analýzách*<sup>18</sup>

### 3.3.1 0.1 M roztok síranu železito-amonného

Na přípravu jednoho litru roztoku je třeba 48.23 g síranu železito-amonného ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).

Navážka se rozpustí v 0.33 l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 : 10 (1 díl 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se smíchá s 10 díly destilované vody). Po rozpuštění navážky se objem kapaliny doplní na 1 l pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ředěné 1 : 20. Celkový objem koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v jednom litru musí být 48 ml. Po filtraci přes Büchnerovu nálevku se stanoví přepočítávací faktor roztoku.

Faktor se stanovuje na titanový roztok, který se připraví rozpuštěním 1.9975 g  $\text{TiO}_2$  ve směsi 50 ml koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. a 50 g síranu amonného  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (protože

není k dispozici 100 %  $\text{TiO}_2$ , musí se navážka přepočítat a upravit). Navážka  $\text{TiO}_2$  se rozpustí za varu v Erlenmeyerově baňce opatřené nálevkou (zpětný chladič). Po rozpuštění a ochlazení se roztok zředí 100 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 : 10 a kvantitativně převede do 500 ml odměrné baňky. 25 ml tohoto roztoku se redukuje vodíkem ve stavu zrodu (asi 4 g hliníkových drátů + 100 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové p.a.) pod Bunsenovým uzávěrem naplněným nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$ . Po rozpuštění hliníku se roztok ochladí, obsah uzávěru se vlije do baňky, přidá se 10 ml 20 % roztoku  $\text{KSCN}$  a titruje se roztokem síranu železito-amonného ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ) o koncentraci 0.1 M do prvního růžového zbarvení stálého 5 min.

*Výpočet faktoru:*

$$f = \frac{12.5}{a} \quad (2)$$

kde **a** je spotřeba 0.1 M roztoku  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  v ml

### **3.3.2 20%-ní roztok thiokyanatanu draselného**

200 g  $\text{KSCN}$  se po rozpuštění doplní destilovanou vodou na objem 1 litr.

### **3.3.3 0.1 M roztok manganistanu draselného**

Na přípravu jednoho litru roztoku se naváží 3.17 g manganistanu draselného ( $\text{KMnO}_4$ ). Po rozpuštění v destilované vodě se doplní objem na 1 litr. Takto připravený roztok se nechá přibližně 14 dnů stát, poté se přefiltruje přes skleněnou fritu a potom se stanoví jeho přepočítávací faktor.

Faktor se stanoví na kyselinu šťavelovou. Na přípravu 250 ml roztoku se naváží

1.5759 g kyseliny štřavelové. Po rozpuštění se baňka doplní destilovanou vodou pod značku, vytemperuje se a doplní po značku. Ke stanovení faktoru se pipetuje 25 ml tohoto roztoku. Přidá se 10 ml 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zahřeje na 80 °C a titruje se (ze začátku velmi pomalu) do trvalého růžového zbarvení.

*Výpočet faktoru:*

$$f = \frac{25}{a} \quad (3)$$

kde **a** je spotřeba 0,1 M roztoku  $\text{KMnO}_4$  v ml

### **3.3.4 Kyselina sírová 2 M**

111 ml 96 %-ní  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. se přidá asi do 850 ml destilované vody a po ochlazení se doplní na 1 litr.

### **3.3.5 Kyselina sírová 1 : 10**

100 ml 96 %-ní  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se vlije do 1000 ml destilované vody a zamíchá se.

### **3.3.6 Kyselina sírová 0.5 M**

25.5 g 96 %-ní kyseliny sírové p.a. se naváží do suché kádinky o objemu 50 ml a kvantitativně převede do odměrné baňky 1000 ml, v níž je předloženo cca 500 ml

destilované vody. Po vytemperování se doplní vodou po rysku.

Přepočítávací faktor připraveného roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se stanovuje na uhličitan sodný. Roztok  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se připraví navážením 6.6377 g 99.8 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vysušeného při 270 – 300 °C. Toto množství se převede do 250 ml odměrné baňky. Po rozpuštění a vytemperování se doplní po značku destilovanou vodou. 25 ml tohoto roztoku se titruje 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na indikátor methylovanž. Když se původně žlutý roztok zbarví oranžově, zahřeje se obsah baňky k varu. Převařením se odstraní  $\text{CO}_2$ , který by jinak zkreslil výsledek titrace. Roztok zahřáním opět zežloutne a jestliže po ochlazení pod tekoucí vodou zůstane žlutý, titruje se znovu do oranžového zbarvení. Vrátili-li se barva roztoku po zahřátí a ochlazení ze žluté do oranžové, je titrace skončena.

*Výpočet faktoru:*

$$f = \frac{25}{a} \quad (4)$$

kde **a** je spotřeba 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v ml

### 3.3.7 0.5 M roztok hydroxidu sodného

Na přípravu 1 litru roztoku se naváží 20 g hydroxidu sodného p.a. Faktor NaOH se stanovuje na  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o známém faktoru. 25 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o známém faktoru se zředí asi 30 ml destilované vody, přidá se několik kapek indikátoru Tashiro a titruje se roztokem NaOH o přibližné koncentraci 0.5 M.

*Výpočet faktoru:*

$$f = \frac{25 \cdot f_{(0.5M \text{H}_2\text{SO}_4)}}{a} \quad (5)$$

kde **a** je spotřeba NaOH

### **3.3.8 3 %-ní peroxid vodíku**

50 ml 30 %-ního peroxidu vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se zředí destilovanou vodou na 500 ml.

### **3.3.9 0.1 %-ní roztok methylované**

0.1 g methylované se rozpustí ve 100 ml destilované vody.

### **3.3.10 Tashiro indikátor**

100 ml 0.2 %-ního roztoku methylované v ethanolu se smíchá se 100 ml 0.1 %-ního vodného roztoku methylenové modři.

### **3.3.11 0.5 %-ní roztok bromthymolové modři (BTM)**

5 g BTM se rozpustí ve 100 ml ethanolu, doplní se téměř na 1000 ml destilovanou vodou a roztokem hydroxidu sodného se titruje do modrozeleného zbarvení. Pro indikaci bodu ekvivalence při stanovení celkové  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se 100 ml výše uvedeného roztoku doplní destilovanou vodou na 1000 ml a znovu se titruje roztokem hydroxidu sodného do modrozeleného zbarvení.

### 3.3.12 Tavní směs

Tetraboritan sodný se pŕetavní pŕi 300 – 400 °C, rozetŕe se v porcelánové misce a smíchná se s bezvodým uhličitánem sodným v poměru 1: 2.

### 3.3.13 Nasycený roztok HgCl<sub>2</sub>

6.5 g chloridu rtuťnatého (HgCl<sub>2</sub>) se rozpustí ve 100 ml horké destilované vody.

### 3.3.14 Reinhardt – Zimmermannův roztok

67 g síranu manganatého (MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) se rozpustí ve 400 ml destilované vody, pŕidá se 130 ml kyseliny fosforečné, 130 ml 96 %-ní kyseliny sírové a doplní se na 1000 ml destilovanou vodou.

### 3.3.15 12.5 %-ní SnCl<sub>2</sub>

62.5 g chloridu cínatého (SnCl<sub>2</sub>) se rozpustí v 50 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a zŕedí se destilovanou vodou na 500 ml.

### 3.4 *Principy jednotlivých stanovení*<sup>18</sup>

#### 3.4.1 Pipetování titanových roztoků

Vzorky titanových roztoků uchováváme ve vodní lázni s teplotou 55 – 60 °C, aby bylo zabráněno krystalizaci  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Případná krystalizace by změnila výsledek analýzy. Vysoká viskozita způsobuje, že na vnitřních stěnách pipety zůstává značné množství vzorku. Proto postupujeme následujícím způsobem:

Pipetu vypláchneme vzorkem, který budeme pipetovat, nasajeme vzorek do pipety, očistíme vnější stěny pipety filtračním papírem, nebo opláchneme vodou a vzorek v pipetě spustíme na rysku. Obsah pipety necháme vytéci do nádoby, do níž pipetujeme. Následně pipetu vyplachujeme destilovanou vodou ze stříčky tak dlouho, až jsou její stěny čisté.

Ředěné vzorky pipetujeme běžným způsobem.

#### 3.4.2 Princip stanovení $\text{TiO}_2$

Titan ve čtyřmocné formě se redukcí vodíkem ve stavu zrodu převede na titan trojmocný - fialově zbarvený roztok. Vodík ve stavu zrodu se získá rozpouštěním hliníkových drátů v kyselině chlorovodíkové. Roztok trojmocného titanu se titruje síranem železito-amonným na indikátor thiokyanatan draselný do prvního slabě červeného zbarvení. Je nutná inertní atmosféra  $\text{CO}_2$ , aby nedošlo ke zpětné oxidaci  $\text{Ti}^{3+}$  na  $\text{Ti}^{4+}$ .



### 3.4.3 Princip stanovení $\text{Fe}^{2+}$

Stanovuje se titrací manganistanem draselným v kyselém prostředí. Bod ekvivalence je indikován první nadbytečnou kapkou roztoku manganistanu draselného, která způsobí slabé růžové zbarvení.

### 3.4.4 Princip stanovení celkové $\text{H}_2\text{SO}_4$

V titanových roztocích existuje volná  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a dále  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vázaná na Ti a Fe. K vytěsnění vázané  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se provede za varu hydrolytické vyloučení  $\text{TiO}_2$  a po oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  peroxidem vodíku také vyloučení  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Po vyvaření nadbytečného peroxidu vodíku se titruje 0.5 M roztokem NaOH na bromthymolovou modř do modrozeleného zbarvení.

### 3.4.5 Princip stanovení $\text{Ti}^{3+}$

Stanovení je založeno na přímé titraci  $\text{Ti}^{3+}$  síranem železito-amonným na indikátor thiokyanatan draselný do slabě červeného zbarvení.

### 3.4.6 Princip stanovení koncentrované $\text{H}_2\text{SO}_4$ pro rozklad

Stanovení se provádí přímou titrací 0.5 M roztokem NaOH na indikátor Tashiro z červenofialového do zeleného zbarvení.

### 3.5 Pracovní postupy pro analytická stanovení

#### 3.5.1 Kyselina sírová pro rozklad

Asi 1 g vzorku se naváží s přesností  $\pm 0.0001$  g v předem zvážené titrační baňce o objemu 100 ml. Po zvážení se opatrně opláchnou stěny baňky destilovanou vodou a po přidání 3 – 5 kapek indikátoru Tashiro se titruje 0.5 M roztokem NaOH z fialového do zeleného zbarvení.

Výpočet:

$$\% H_2SO_4 = \frac{a \cdot f \cdot 0.02452 \cdot 100}{n} \quad (6)$$

kde  $a$  – spotřeba titračního roztoku NaOH v ml

$f$  – faktor titračního roztoku NaOH

$n$  – navážka vzorku

#### 3.5.2 Stanovení $TiO_2$ v titanovém roztoku

Z dobře promíchaného vzorku se odpipetuje (výše popsaným způsobem) 10 ml titanového roztoku do odměrné baňky 100 ml. Po doplnění destilovanou vodou po značku a dokonalém promíchání se odpipetuje 10 ml ředěného vzorku do 500 ml Erlenmeyerovy baňky. Přidá se 100 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, asi 4 g hliníkových drátů a nasadí se tzv. Bunsenův uzávěr z části naplněný nasyceným roztokem hydrogen uhličitanu sodného. Obvykle nastane samovolná reakce. Pokud ne, je nutno směs mírně zahřát. Dráty musí být zcela rozpuštěny, jinak by došlo k chybné analýze. Po skončení reakce se obvykle nasaje roztok z uzávěru do baňky a je nutné jej doplnit. Baňka se ochladí na 25 - 30 °C pod

tekoucí vodou a potom se obsah Bunsenova uzávěru vlije do baňky, přidá se 10 ml 10 %-ního thiokyanatanu draselného a ihned se titruje 0.1 M roztokem síranu železito-amonného do slabě červeného zbarvení stálého 5 minut.

Výsledná hodnota celkového obsahu  $TiO_2$  v titanovém roztoku se vypočítá podle vztahu (7) ze spotřeby titračního činidla síranu železito-amonného, jeho korekčního faktoru, přepočítávacího faktoru a faktorů ředění podle následující rovnice:

*Výpočet:*

$$g \cdot l^{-1} TiO_2 = a \cdot f \cdot 0.00799 \cdot 100 \cdot 10 \quad (7)$$

kde:  $a$  – spotřeba titračního roztoku  $NH_4Fe(SO_4)_2$  v ml

$f$  – korekční faktor titračního roztoku  $NH_4Fe(SO_4)_2$

### 3.5.3 Stanovení $Ti^{3+}$ v titanovém roztoku

10 ml neředěného vzorku se odpipetuje do titrační baňky, přidá se asi 50 ml  $H_2SO_4$  ředěné 1: 10 a 10 ml 20 %-ního KSCN. Titruje se 0.1 M  $NH_4Fe(SO_4)_2$  do prvního červeného zbarvení stálého 5 min.

*Výpočet:*

$$g \cdot l^{-1} Ti^{3+} = a \cdot f \cdot 0.00799 \cdot 100 \quad (8)$$

kde  $a$  – spotřeba titračního roztoku  $NH_4Fe(SO_4)_2$  v ml

$f$  – korekční faktor titračního roztoku  $NH_4Fe(SO_4)_2$

### 3.5.4 Stanovení $Fe^{2+}$ v titanovém roztoku

Ze vzorku naředěného analogickým způsobem jako při stanovení  $TiO_2$  se odpipetuje 10 ml do titrační baňky. Přidá se asi 50 ml kyseliny sírové ředěné 1 : 10 a titruje se 0.1 M roztokem  $KMnO_4$  do růžového zbarvení stálého asi 1 min..

*Výpočet:*

$$g \cdot l^{-1} Fe^{2+} = (a \cdot f_1 - 0.1 \cdot b \cdot f_2) \cdot 0.005585 \cdot 100 \cdot 10 \quad (9)$$

kde  $a$  – spotřeba 0.1 M roztoku  $KMnO_4$  v ml

$f_1$  – faktor 0.1 M roztoku  $KMnO_4$

$b$  – spotřeba 0.1 M roztoku  $NH_4Fe(SO_4)_2$  v ml

$f_2$  – faktor 0.1 M roztoku  $NH_4Fe(SO_4)_2$

### 3.5.5 Stanovení celkové $H_2SO_4$

Ze vzorku naředěného analogickým způsobem jako při stanovení  $Fe^{2+}$  se odpipetuje 10 ml do baňky s 300 ml vroucí destilované vody. Přidá se 20 ml 3 %-ního  $H_2O_2$  a 10 min. se mírně vaří. Následně se přidá 5 ml 0.05 % BTM a titruje se 0.5 M NaOH do právě zeleného zbarvení. Povaří se další 2 min., přidá se opět 5 ml BTM a titruje se do zelenomodrého zbarvení.

*Výpočet:*

$$g \cdot l^{-1} H_2SO_4 = a \cdot f \cdot 0.02452 \cdot 100 \cdot 10 \quad (10)$$

kde  $a$  – spotřeba 0.5 M NaOH v ml

$f$  – faktor 0.5 M NaOH

### 3.5.6 Výpočet faktoru acidity (FAc)

$$FAc = \frac{[2.5 \cdot a_1 \cdot f_1 - (a_2 \cdot f_2 - 0.1 \cdot a_3 \cdot f_3)]}{a_4 \cdot f_3} \quad (11)$$

kde  $a_1$  – spotřeba 0.5 M NaOH na stanovení  $H_2SO_4$  v ml

$f_1$  – faktor 0.5 M NaOH

$a_2$  – spotřeba 0.1 M  $KMnO_4$  na stanovení  $Fe^{2+}$  v ml

$f_2$  – faktor 0.1 M roztoku  $KMnO_4$

$a_3$  – spotřeba 0.1 M  $NH_4Fe(SO_4)_2$  na stanovení  $Ti^{3+}$

$f_3$  – faktor 0.1 M roztoku  $NH_4Fe(SO_4)_2$

$a_4$  – spotřeba 0.1 M roztoku  $NH_4Fe(SO_4)_2$  na stanovení  $TiO_2$

### 3.5.7 Stanovení výtěžků rozkladu

#### *Stanovení kalu*

Promytý filtrační koláč z filtrace zredukovaného roztoku v kapitole 3.2.4 se i s Büchnerovou nálevkou přemístí do sušárny, kde se při 120 °C vysuší po dobu 30 minut.

Potom se filtrační koláč převede pomocí štětečku na zvážené hodinové sklíčko a dosuší při teplotě 120 °C do konstantní hmotnosti (asi 120 minut).

Po vysušení se kal převede do předem zváženého porcelánového kelímku a žihá se při 850 °C 1 hodinu. Po vychladnutí v exsikátoru se kelímek s kalem zváží (rozdíl mezi váhou kelímku s kalem a váhou prázdného kelímku je hmotnost kalu) a vypočítá množství nerozloženého zbytku.

*Výpočet :*

$$g \cdot l^{-1} \text{ kalu} = \frac{P \cdot 1000}{V} \quad (12)$$

kde: **P** – hmotnost kalu v gramech

**V** – objem roztoku před filtrací

#### *Stanovení TiO<sub>2</sub> v kalu*

Vyžíhaný kal se důkladně rozetře v achátové misce. Do platinového kelímku se předloží asi 2 g tavicí směsi. Na analytických váhách se naváží asi 1 g rozetřeného kalu s přesností 0,0001 g, vloží se do platinového kelímku a překryje se další vrstvou tavicí směsi. Kelímek se uzavře platinovým víčkem a taví se při 850 °C do roztavení celého obsahu kelímku (asi 15 minut).

Po ochlazení se kelímek vloží do kádinky s 80 ml destilované vody a 20 ml koncentrované kyseliny sírové. Po rozpuštění taveniny se roztok kvantitativně převede do 250 ml odměrné baňky a doplní se po značku kyselinou sírovou 1 : 10.

Na stanovení TiO<sub>2</sub> se pipetuje 50 ml zásobního roztoku do 500 ml Erlenmeyerovy baňky, přidá se 100 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, asi 4 g hliníkového drátu a uzavře se Bunsenovým uzávěrem s nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného.

Po ukončení redukce (drát musí být rozpuštěn) se vzorek ochladí na 25 - 30 °C, obsah uzávěru se vlije do baňky a po přidání 10 ml 10 %-ního thiokyanatanu draselného se

titruje roztokem síranu železito-amonného o koncentraci  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  do slabě červeného zbarvení stálého 5 minut.

*Výpočet:*

$$g \cdot \text{l}^{-1} \text{ nerozp. TiO}_2 = \frac{a \cdot f \cdot 0.00799 \cdot 5 \cdot g \cdot \text{l}^{-1} \text{ kalu}}{n} \quad (13)$$

kde:  $a$  – spotřeba titr. roztoku  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  v ml

$f$  – faktor titr. roztoku  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

$n$  – navážka kalu na analýzu

$$\text{Výtěžek pro TiO}_2 [\%] = \frac{100 \cdot g \cdot \text{l}^{-1} \text{ rozp. TiO}_2}{g \cdot \text{l}^{-1} \text{ celk. TiO}_2} \quad (14)$$

$$g \cdot \text{l}^{-1} \text{ celk. TiO}_2 = g \cdot \text{l}^{-1} \text{ nerozp. TiO}_2 + g \cdot \text{l}^{-1} \text{ rozp. TiO}_2 \quad (15)$$

$$g \cdot \text{l}^{-1} \text{ rozp. TiO}_2 = g \cdot \text{l}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ v analyzovaném rozkladu} \quad (16)$$

#### *Stanovení celkového železa v kalu*

Na stanovení celkového železa se do titrační baňky odpipetuje 50 ml zásobního roztoku připraveného při stanovení  $\text{TiO}_2$  v kalu, přidá se 10 ml kyseliny chlorovodíkové p.a. a zahřeje se k varu. Horký roztok se redukuje roztokem chloridu cínatého a přidá se 1 kapka navíc.

Po ochlazení se přidá 10 ml nasyceného roztoku chloridu rtuťnatého, kvantitativně se převede do porcelánové misky s asi 300 ml destilované vody a 25 ml Reinhardt–

Zimmermannova činidla. Titruje se roztokem manganistanu draselného o koncentraci  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  do růžového zbarvení stálého asi 1 min.

*Poznámka: Pokud v zásobním roztoku není obsaženo  $\text{Fe}^{3+}$  (zkouška thiokyanatem draselným jako u redukce), postupuje se jako v odstavci 3.5.4*

Výpočet:

$$g \cdot \text{l}^{-1} \text{ nerozp. Fe} = \frac{a \cdot f \cdot 0.005585 \cdot 5 \cdot g \cdot \text{l}^{-1} \text{ kalu}}{n} \quad (17)$$

kde: **a** – spotřeba titračního roztoku  $\text{KMnO}_4$  v ml

**f** – faktor titračního roztoku  $\text{KMnO}_4$

**n** – navážka kalu na analýzu

$$\text{Výtěžek pro Fe [\%]} = \frac{100 \cdot g \cdot \text{l}^{-1} \text{ rozp. Fe}}{g \cdot \text{l}^{-1} \text{ celk. Fe}} \quad (18)$$

$$g \cdot \text{l}^{-1} \text{ celk. Fe} = g \cdot \text{l}^{-1} \text{ nerozp. Fe} + g \cdot \text{l}^{-1} \text{ rozp. Fe} \quad (19)$$

$$g \cdot \text{l}^{-1} \text{ rozp. Fe} = g \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe v analyzovaném rozkladu} \quad (20)$$



## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Vyhodnocení laboratorních rozkladů

Výsledky provedených laboratorních rozkladů jsou uvedeny v příloze č. 1 v tabulce naměřených a vypočítaných hodnot. Pro statistické vyhodnocení jsou zde současně uvedeny výsledky laboratorních rozkladů provedených již dříve.

K vyhodnocení získaných dat bylo použito některých matematicko – statistických metod zahrnovaných pod souhrnný název „Statistická analýza vícerozměrných dat“<sup>9</sup>. Názvy jednotlivých aplikovaných postupů jsou shodné s názvy následujících odstavců číslo 4.1.1 – 4.1.4.

#### 4.1.1 Exploratorní analýza

Data byla podrobena exploratorní (průzkumové) analýze statistickým počítačovým programem QC Expert 3.0. V analyzovaných datech byla prokázána vzájemná korelace, což se dalo podle způsobu jejich získávání očekávat. Na základě výsledků byly z dalšího zpracování vyřazeny některé sloupce (parametry) a řádky (pokusy) obsahující zjevně vybočující data, neboť by mohly být negativně ovlivněny výsledky zpracování. Protože pro výpočty musí být k dispozici hodnoty všech parametrů pro všechny pokusy, musely být vyřazeny i některé operace.

### 4.1.2 Korelační analýza

Korelační koeficienty, které mohou dosáhnout hodnoty od  $-1$  do  $+1$ , jsou mírou lineární závislosti mezi dvěma náhodnými veličinami. Pokud se korelační koeficient mezi danými proměnnými rovná číslu  $+1$  nebo  $-1$ , je mezi nimi funkční vztah. V reálných datech jsou však vypočítané hodnoty nižší a porovnávají se s hodnotou kritického korelačního koeficientu, který pro daný počet hodnot a požadovanou hladinu spolehlivosti (vyžaduje se minimálně 95 %) určuje hranici nenáhodnosti vztahu. Je-li korelační koeficient záporný, je vztah mezi veličinami typu „čím větší = tím menší“ (jinak vyjádřeno „čím menší = tím větší“), je-li korelační koeficient kladný, je vztah typu „čím větší = tím větší“ („čím menší = tím menší“).

Při zpracování veškerých dat z tabulky (obě části) v příloze č. 1 (17 proměnných – parametrů kvality – pro 25 pokusů) byla pomocí statistického počítačového programu SCAN 1.1 spočítána korelační matice (Correlation Matrix), která obsahuje párové korelační koeficienty jednotlivých veličin. V této korelační matici (příloha 2 – tabulka korelační matice) jsou barevně odlišeny hodnoty přesahující hodnotu kritického korelačního koeficientu, který má pro 25 pokusů při hladině spolehlivosti 95 % absolutní hodnotu 0.3961 (pro hladinu spolehlivosti 99 % a stejný počet pokusů by to byla hodnota 0.5052). Párové korelační koeficienty mezi proměnnými  $\text{TiO}_2$  g/l – Fe g/l,  $\text{TiO}_2$  g – Fe g–R, Fe kal – Kal g,  $\text{TiO}_2$  kal – Kal g,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [g/l] –  $\text{TiO}_2$  g a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  g/l – Fe g mají hodnoty nad 0.9, což značí extrémně vysokou závislost.

### 4.1.3 Metoda hlavních komponent

Cílem metody hlavních komponent<sup>9</sup> PCA (Principal Components Analysis) je transformace dat z původních proměnných do menšího počtu latentních proměnných. Tyto proměnné mají vhodnější vlastnosti, je jich výrazně méně, vystihují téměř celou

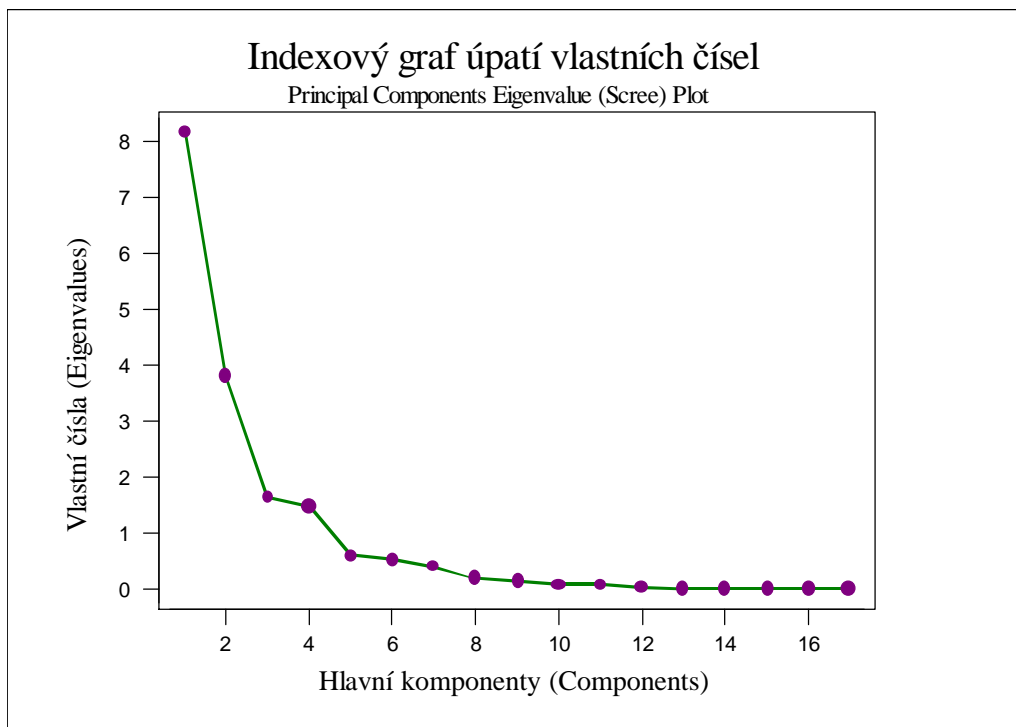
proměnlivost původních proměnných a jsou v ideálním případě vzájemně nekorelované (korelační koeficient mezi latentními proměnnými je 0). Latentní proměnné jsou u této metody nazvány hlavními komponentami a jsou to lineární kombinace původních proměnných. První hlavní komponenta  $y_1$  popisuje největší část proměnlivosti čili rozptylu původních dat, druhá hlavní komponenta  $y_2$  zase největší část rozptylu neobsaženého v  $y_1$  atd. Matematicky řečeno, první hlavní komponenta je takovou lineární kombinací vstupních proměnných, která zahrnuje největší proměnlivost mezi všemi lineárními kombinacemi.

Pro vyhodnocení dat metodou hlavních komponent PCA (Principal Components Analysis) byl zvolen statistický počítačový program SCAN 1.1 a metoda pomocí algoritmu SVD.

Graficky se výsledek analýzy hlavních komponent zobrazuje těmito grafy hlavních komponent – **Indexový graf úpatí vlastních čísel** (Scree Plot), **Graf komponentních vah** (Plot Components Weights), **Rozptylový diagram komponentního skóre** (Scatterplot) a **Dvojný graf** (Biplot). V dalších kapitolách jsou jednotlivé grafy rozebrány podrobněji.

#### *4.1.3.1 Indexový graf úpatí vlastních čísel*

Vlastní čísla (Eigenvalues) slouží k určení počtu  $A$  „využitelných“ hlavních komponent (Components), jež si zvolíme v analýze k dalšímu užívání. K dalšímu popisu proměnlivosti bereme obvykle tolik hlavních komponent, aby jimi bylo popsáno 85 – 95 % celkové proměnlivosti dat. V tomto případě, jak je patrné z obrázku č. 4, mají smysl nanejvýš tři. Indexový graf úpatí vlastních čísel (Scree Plot) je vlastně sloupcový diagram velikosti vlastních čísel proti stoupající hodnotě indexu, pořadového čísla  $A$ . Zobrazuje relativní velikost jednotlivých vlastních čísel. Užitečné hlavní komponenty jsou tak odděleny zřetelným zlomovým místem a souřadnice  $x$  tohoto zlomu je hodnotou hledaného indexu.



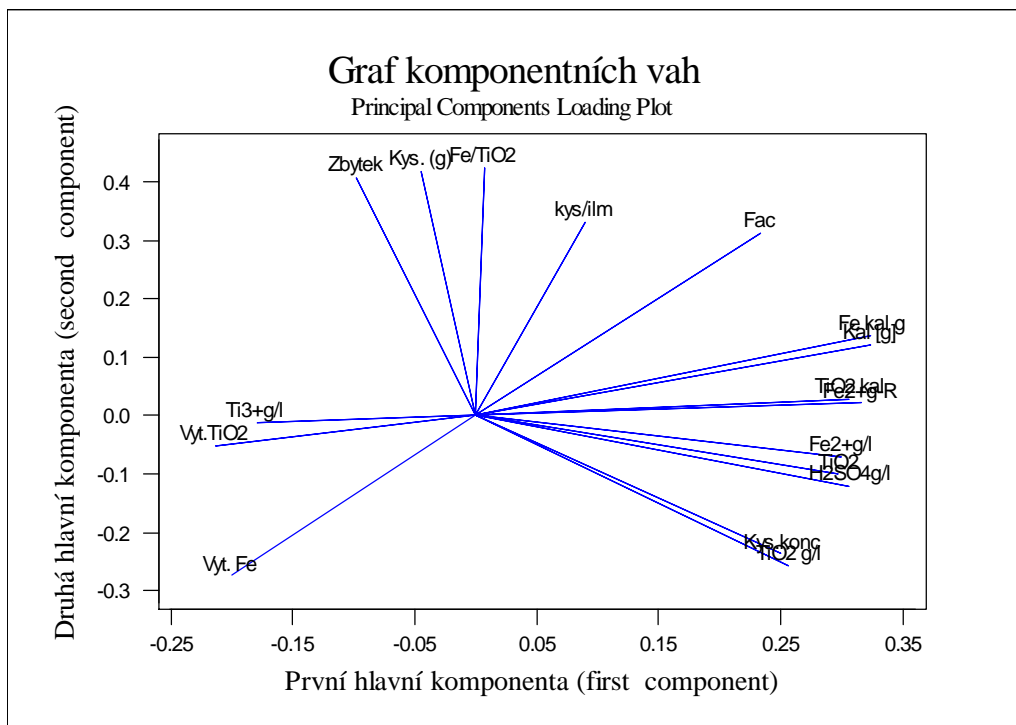
**Obr. 4** – Indexový graf úpatí vlastních čísel

#### 4.1.3.2 Graf komponentních vah

Graf komponentních vah (Plot Components Weights) zobrazuje komponentní váhy pro první dvě hlavní komponenty. V tomto grafu se porovnávají vzdálenosti mezi proměnnými, protože úhel mezi dvěma průvodiči dvou proměnných je nepřímo úměrný velikosti korelace mezi těmito proměnnými. Čím je tedy tento úhel menší, tím je korelace mezi proměnnými větší. U zcela nezávislých proměnných by byl úhel mezi dvěma průvodiči  $90^\circ$  (tzv. ortogonální proměnné).

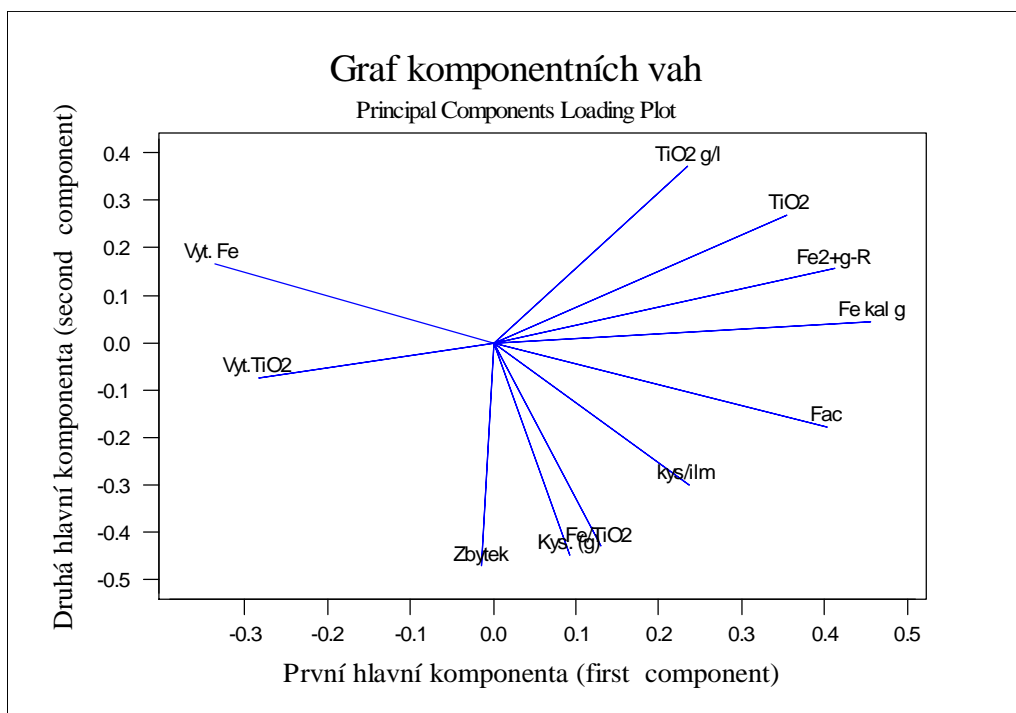
I v tomto případě, jak ukazuje graf komponentních vah na obrázku č. 5, mají společné vlastnosti a tím pádem spolu korelují tyto proměnné:

- Fe v kalu a množství kalu
- Obsah  $\text{TiO}_2$  v kalu a obsah Fe [g] - R
- Obsah Fe v [g/l], obsah  $\text{TiO}_2$  a obsah  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [g/l]
- Koncentrace  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a obsah  $\text{TiO}_2$  [g/l]
- Obsah  $\text{Ti}^{3+}$  [g/l] a výtěžek na  $\text{TiO}_2$



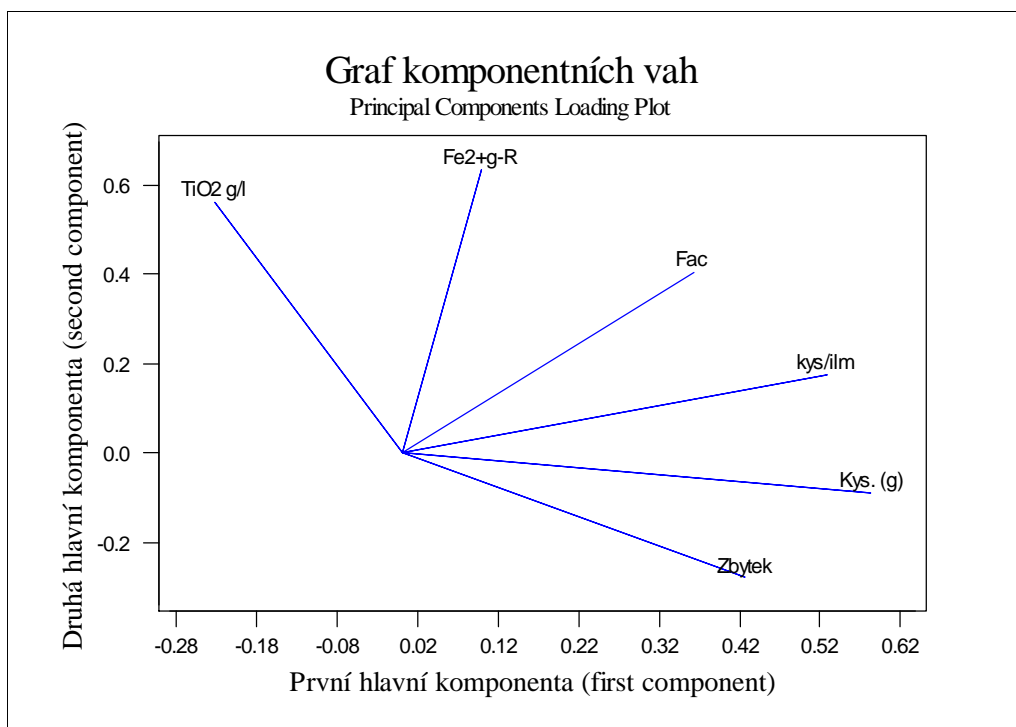
**Obr. 5** – Graf komponentních vah

Z praktických důvodů byl počet proměnných zredukován vypuštěním silně korelujících proměnných z jednotlivých skupin. V první fázi bylo vypuštěno celkem šest proměnných, vyznačujících se ve skupinách menším vlivem, tedy s kratšími průvodiči proměnných. Graf po první redukci proměnných je na obrázku č. 6.



**Obr. 6** – Graf komponentních vah po první redukci proměnných

Dalším krokem redukce počtu proměnných bylo vypuštění dalších pěti korelujících proměnných. V případě vyřazení výtěžku Fe bylo přihlédnuto k velmi významné korelaci mezi výtěžkem Fe a FAc (korelační koeficient  $-0,785$ ) a k delšímu průvodiči proměnné FAc. To se v grafu na obrázku č. 6 promítá tak, že obě veličiny leží na společné přímce, ale každá z nich směřuje na opačnou stranu. Výsledná situace po druhé redukci proměnných je patrná z grafu na obrázku č. 7.



**Obr. 7** – Graf komponentních vah po druhé redukci proměnných

**Tabulka 1 – Důležité parametry charakterizující výsledek redukce počtu manifestních proměnných**

<i>Před redukcí proměnných</i>				<i>Po druhé redukcí proměnných</i>			
Hlavní komponenta	Eigenvalue	Proporčně	Kumulativně	Hlavní komponenta	Eigenvalue	Proporčně	Kumulativně
<b>1</b>	8.1529	0.480	0.480	<b>1</b>	2.6216	0.437	0.437
<b>2</b>	3.8027	0.224	0.703	<b>2</b>	2.1260	0.354	0.791
<b>3</b>	1.6190	0.095	0.799	<b>3</b>	0.6323	0.105	0.897
<b>4</b>	1.4734	0.087	0.885	<b>4</b>	0.3979	0.066	0.963
<b>5</b>	0.5909	0.035	0.920	<b>5</b>	0.1822	0.030	0.993
<b>6</b>	0.5189	0.031	0.950	<b>6</b>	0.0400	0.007	1.000
<b>7</b>	0.3778	0.022	0.973				
<b>8</b>	0.1728	0.010	0.983				
<b>9</b>	0.1319	0.008	0.991				
<b>10</b>	0.0764	0.004	0.995				

Jak ukazuje porovnání jednotlivých hodnot před redukcí počtu proměnných a hodnot po druhé redukcí počtu proměnných v tabulce 1, podařilo se dosáhnout pro první dvě latentní proměnné dostatečně vysoké vysvětlené variability 79,1 %. Latentní proměnné  $y_1$  a  $y_2$  mají následující tvar:

$$y_1 = 0.426 \cdot \text{Zbytek na síť} + 0.584 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (g)} + 0.530 \cdot \text{Poměr kys./ilm.} + \quad (21)$$

$$+ 0.099 \cdot \text{Fe}^{2+} \text{ (g)} - 0.234 \text{ TiO}_2 \text{ (g/l)} + 0.363 \cdot \text{Faktor acidity}$$

$$y_2 = -0.279 \cdot \text{Zbytek na síť} - 0.089 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (g)} + 0.174 \cdot \text{Poměr kys./ilm} + \quad (22)$$

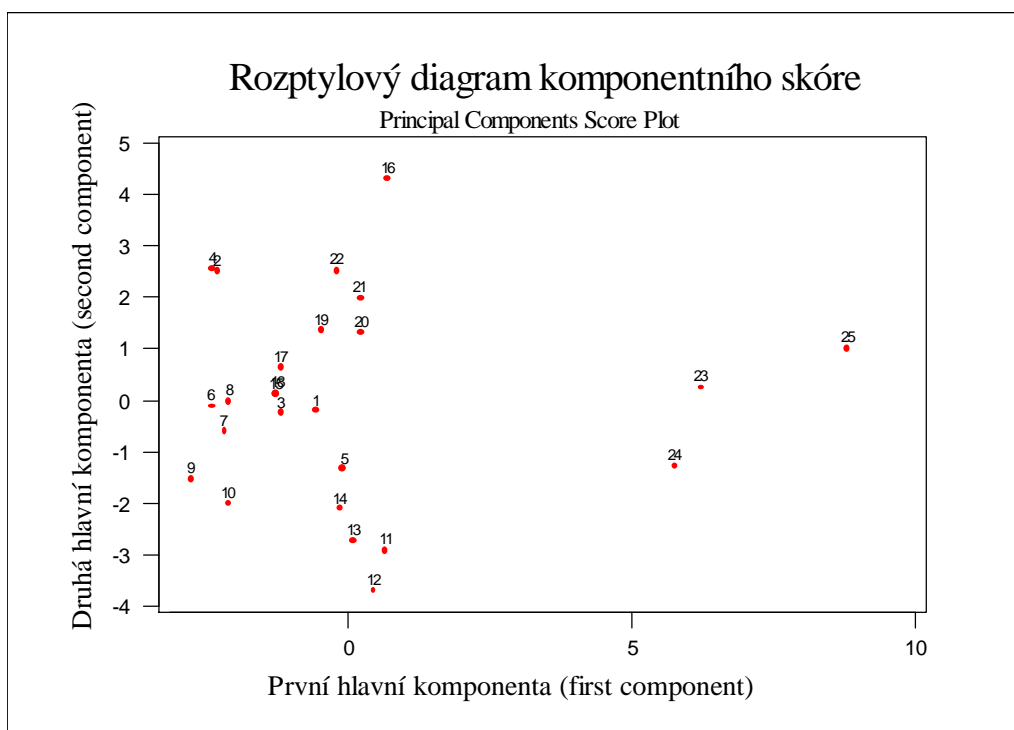
$$+ 0.635 \cdot \text{Fe}^{2+} \text{ (g)} + 0.563 \text{ TiO}_2 \text{ (g/l)} + 0.405 \cdot \text{Faktor acidity}$$

Velkým přínosem možnosti použití pouze dvou latentních proměnných je mimo jiné to, že se dají znázornit klasickým grafem v rovině.

#### 4.1.3.3 Rozptylový diagram komponentního skóre

Rozptylový diagram komponentního skóre (Principal Components Score Plot) je nejdůležitější diagram metody hlavních komponent. Ukazuje celou vyšetřovanou strukturu objektů, tzn. shluky objektů, izolované objekty, odlehlé objekty, anomálie atd.

Rozptylový diagram na obrázku č. 8 zobrazuje rozložení dat před redukcí počtu proměnných. Objekty jsou rozloženy zhruba do tří až čtyř shluků, což v podstatě odpovídá rozkladům z jednotlivých druhů ilmenitu popř. jejich směsí.

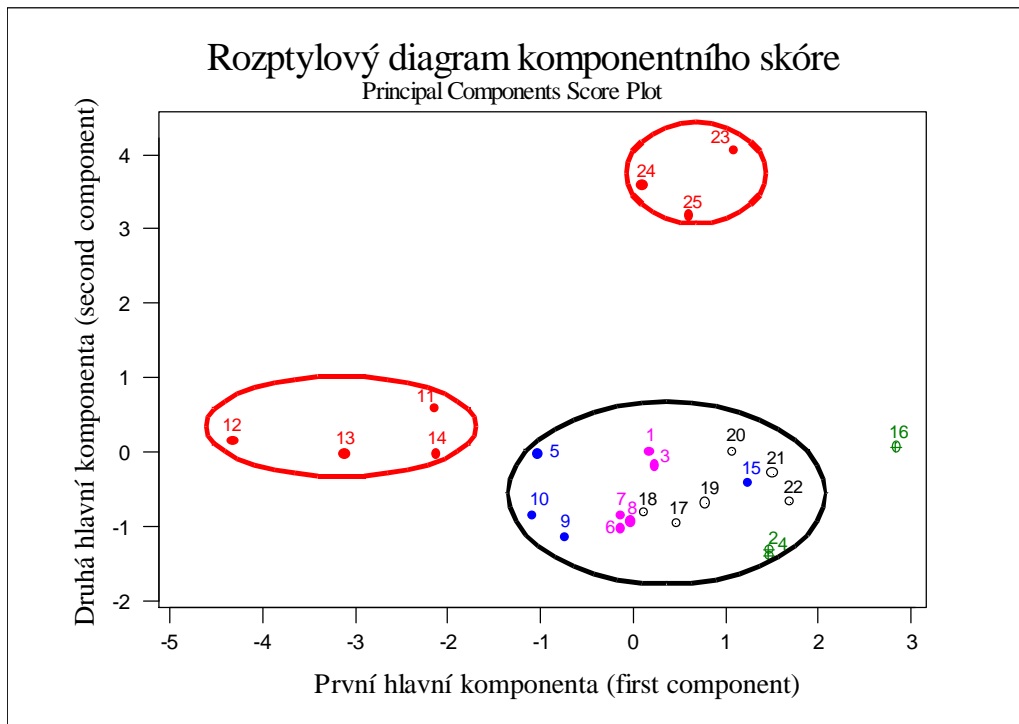


**Obr. 8** – Rozptylový diagram komponentního skóre

Následující obrázek č. 9 ukazuje rozložení jednotlivých bodů v grafu při použití dvou latentních proměnných  $y_1$  a  $y_2$  uvedených ve vztazích 21 a 22. Na tomto grafu (obrázek č. 9) je zřetelně vidět, že redukce počtu proměnných přispěla ke zlepšení rozlišení a rozložení objektů do shluků. Pro větší přehlednost byly značky a čísla jednotlivých objektů, tedy laboratorních rozkladů, rozlišeny barvami podle použitého druhu ilmenitu. Červenou



barvou jsou označeny rozklady z indického ilmenitu, fialově z australského ilmenitu, zeleně z norského ilmenitu a modře z ukrajinského ilmenitu. Neoznačené jsou pak rozklady prováděné ze směsi norského a ukrajinského ilmenitu v různých poměrech složení.



**Obr. 9** – Rozptylový diagram komponentního skóre po redukcí proměnných

V grafu jsou označeny tři shluky objektů. Dva z nich obsahují rozklady z indického ilmenitu, třetí největší pak rozklady ostatní. Výjimečné postavení má rozklad č. 16 provedený z norského ilmenitu, který se od všech ostatních liší. Podle celkových výsledků v tabulce je to způsobeno prvotními podmínkami, kdy byla použita vyšší koncentrace kyseliny sírové, než je dle dosavadních zkušeností vhodné. Následkem toho byl vznik hůře rozpustné rozkladné hmoty a proto vyšší nerozložený zbytek (kal).

Ze dvou shluků rozkladů z indického ilmenitu označených červeně se dá i bez skutečné znalosti zdroje suroviny usuzovat, že ilmenit použitý pro sérii laboratorních rozkladů č. 11, 12, 13, 14 byl z jiného indického naleziště než pro rozklady 23, 24 a 25. Oba tyto shluky jsou velmi odlišné od ostatních rozkladů tvořících třetí, největší shluk

objektů. Tento shluk je tvořen rozklady z ilmenitu norského (zeleně), ukrajinského (modře), australského (fialově) a směsí norského a ukrajinského ilmenitu (černě). Rozložení rozkladů v tomto shluku by při stávajícím rozlišení barvami mohlo svádět k dalšímu dělení na menší části. Z hlediska důvodu zkoušek by toto bylo zbytečné. Tento výsledek jednoznačně ukazuje, že pokud by se jednalo o nahraditelnost jednotlivých ilmenitů mezi sebou, lze bez větších problémů a technologických zákroků uvažovat o zpracování australského, norského nebo ukrajinského ilmenitu, popř. směsi norského a ukrajinského ilmenitu. V případě indického ilmenitu by bylo nutné provést další laboratorní testy ke zjištění podmínek chování, protože při jeho zpracování se dá předpokládat mnohem větší nutný zásah do technologických podmínek rozkladu.

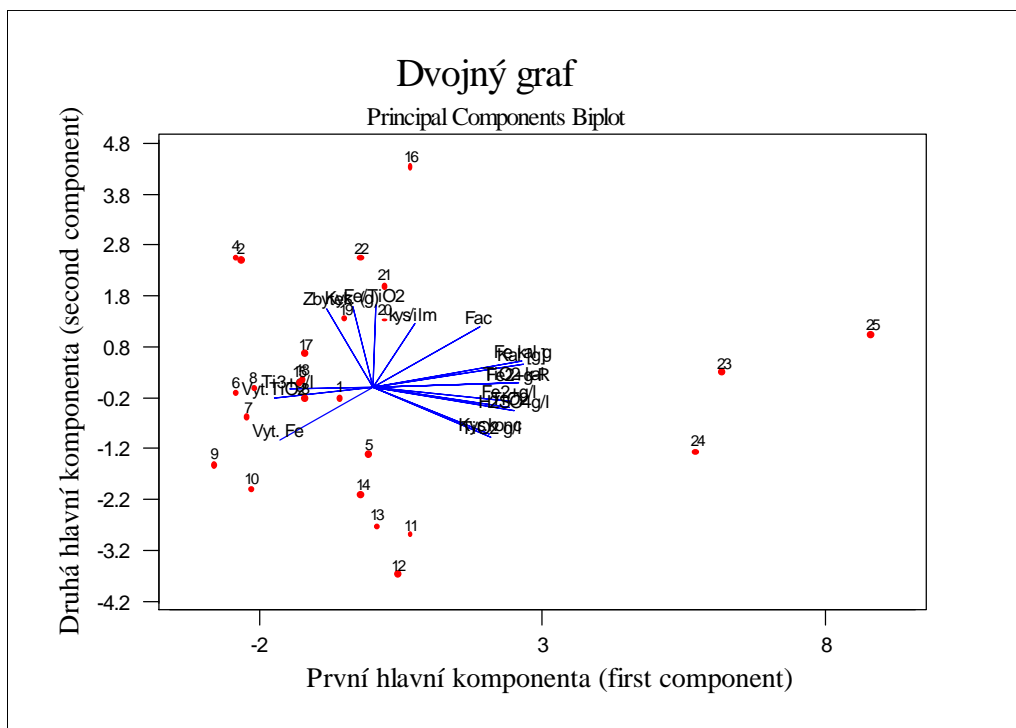
Pokud bychom se snažili o fyzikální vysvětlení latentních proměnných  $y_1$  a  $y_2$ , dalo by se na základě vyšších nebo nižších hodnot koeficientů u jednotlivých manifestních proměnných říci, že první proměnná zvýrazňuje především parametry související s výchozími surovinami, tedy jemnost pomletí ilmenitu, množství kyseliny sírové a poměr mezi kyselinou sírovou a ilmenitem. Druhá proměnná pak zvýrazňuje kvalitativní parametry ovlivněné především složením ilmenitu.

#### *4.1.3.4 Dvojný graf*

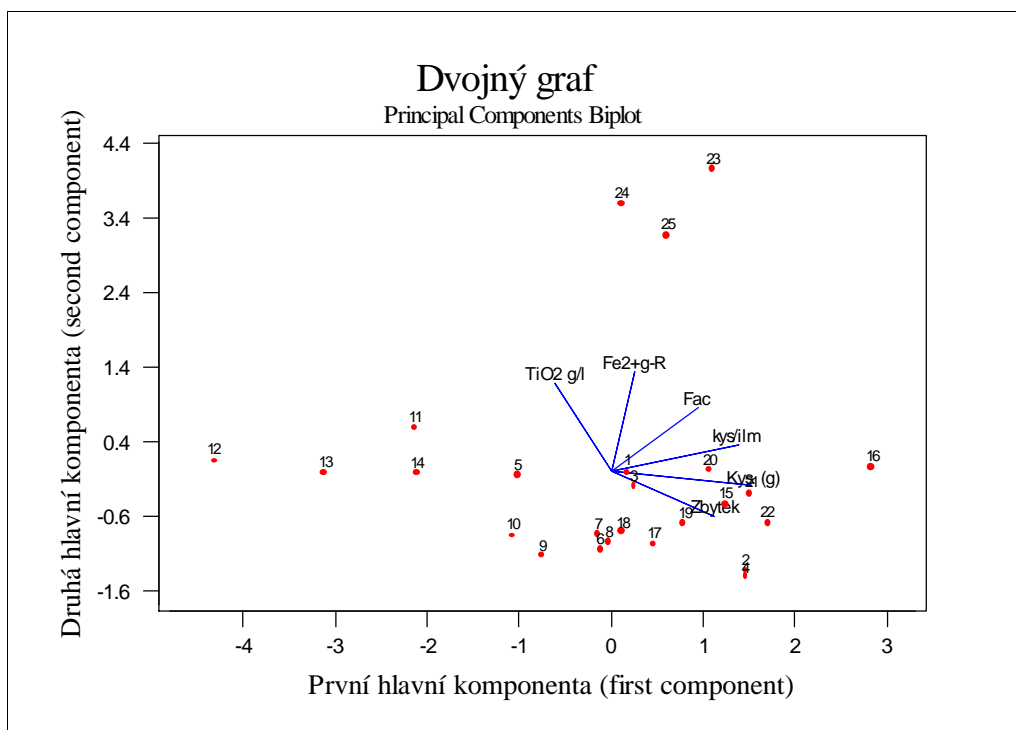
Dvojný graf (Biplot) je vlastně kombinací grafu komponentních vah a rozptylového diagramu komponentního skóre a zobrazuje současně objekty a průvodiče proměnných. Je-li některý objekt umístěn ve dvojném grafu na stejném místě nebo alespoň poblíž místa proměnné znamená to, že tento objekt „obsahuje“ hodně právě této proměnné a je s ní v interakci.

Na obrázku č. 10 je dvojný graf zobrazující stav původních dat, tedy před redukcí počtu proměnných. Na grafu je patrná velká nepřehlednost způsobená velkým počtem proměnných. Naopak dvojný graf na obrázku č. 11 zachycuje stav po druhé redukcí počtu

proměnných, kde se snížení počtu proměnných kladně projevilo na rozlišení a určení jednotlivých proměnných a graf je mnohem přehlednější.



Obr. 10 – Dvojný graf (všechna data)



Obr. 11 – Dvojný graf (po druhé redukci proměnných)

Z grafu na obrázku č. 11 lze rozpoznat, že objekt (pokús, rozklad) č. 1 je výrazně

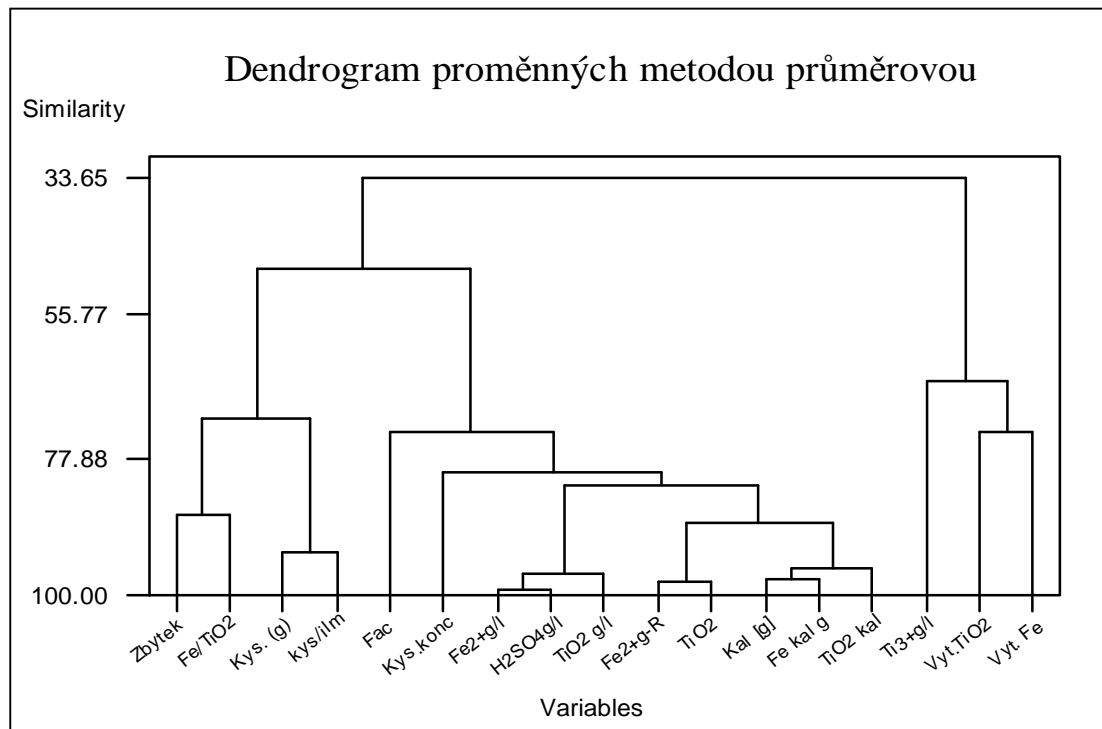
ovlivněn proměnnou „poměr kyselina/ilmenit“ a objekt (pokus) č. 3 zase proměnnou „zbytek na síť“ (body leží na průvodiči pro příslušný parametr). Naopak nejméně jsou proměnnými ovlivněny pokusy mimo průvodiče – rozklady č. 11, 12, 13, 14, 23, 24 a 25, což jsou laboratorní rozklady z indického ilmenitu, které jsou jiné a vyžadovaly by si další úpravu podmínek, jak již bylo konstatováno dříve.

#### 4.1.4 Analýza shluků

Analýza shluků (Cluster Analysis, CLU) patří mezi metody zabývající se zkoumáním podobnosti objektů, u nichž je změřeno větší množství proměnných. Posuzování podobnosti se provádí podle různých kritérií a různými metodami. Jedna z metod je hierarchické shlukování, jehož grafický výstup je tzv. dendrogram (diagram shluků či vývojový strom).

Nejprve byla data naměřených hodnot z tabulky v příloze 1 podrobena analýze podobnosti proměnných pomocí dendrogramu proměnných průměrovou metodou ve statistickém programu MINITAB, který toto jako jeden z mála programů umožňuje. Výsledný dendrogram je na obrázku č. 12, kde osu x tvoří proměnné (Variables) a osu y podobnost (Similarity).

Průměrovou metodou bylo nalezeno šest dvojic velice podobných proměnných. Nejvíce jsou si podobné proměnné ve dvojicích:  $\text{Fe}^{2+}$  g/l –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  g/l,  $\text{Fe}^{2+}$  g-R –  $\text{TiO}_2$  a Kal g – Fe kal g, což vlastně potvrzuje výsledky korelační analýzy. Vzájemná podobnost uvedených proměnných byla předpokládána, neboť se tyto proměnné analyticky stanovují vedle sebe. Překvapivé je postavení proměnné  $\text{Ti}^{3+}$  g/l, která není podobná ostatním proměnným.



**Obr. 12** – Dendrogram podobnosti proměnných - průměrová metoda

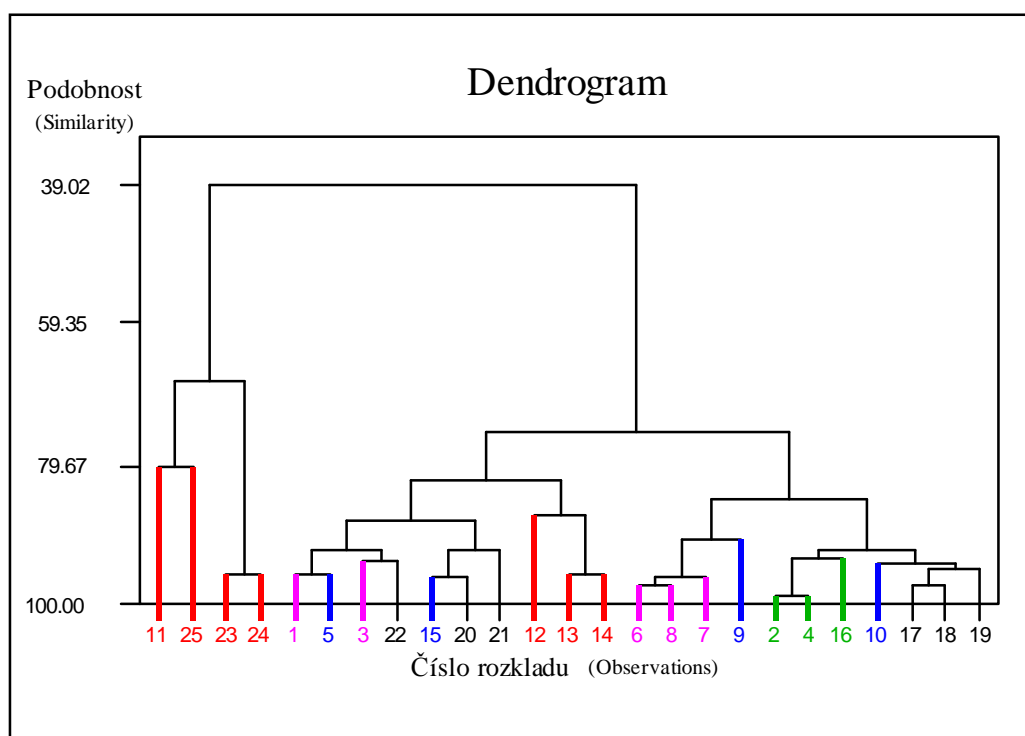
Program MINITAB nabízí několik možností způsobu měření vzdáleností mezi objekty: jsou to např. metoda těžiště (Centroid), metoda nejbližšího souseda (Single Linkage), metoda nejdálčenějšího souseda (Complete Link), metoda mediánová (Median), metoda Wardova (Ward) a metoda průměrová (Average). Poslední jmenovaná metoda počítá vzdálenost dvou shluku jako průměr z možných mezi shlukových vzdáleností dvou objektů, kdy mezi shlukovou vzdáleností objektů se rozumí vzdálenost dvou objektů, z nichž každý patří do jiného shluku. Nejbližší jsou shluky, které mají nejmenší průměrnou vzdálenost mezi všemi objekty jednoho a všemi objekty druhého shluku.

Hierarchickým klastrováním použitím průměrové metody a pomocí Eukleidovské vzdálenosti byla zkoumána podobnost objektů a provedeno rozřídění do skupin. Nejprve byla zkoumána původní naměřená data z tabulky v příloze 1. Grafický výstup této metody je dendrogram uvedený na obrázku č. 13.

*Poznámka: V dendrogramech na obrázcích č. 13, 14, 15 a 16 tvoří osu x jednotlivé pokusy – rozklady (Observations) a osu y podobnost (Similarity).*

Pro větší přehlednost byly barevně rozlišeny laboratorní rozklady z jednotlivých druhů ilmenitu. Toto barevné značení je jednotné pro zde uvedené dendrogramy objektů.

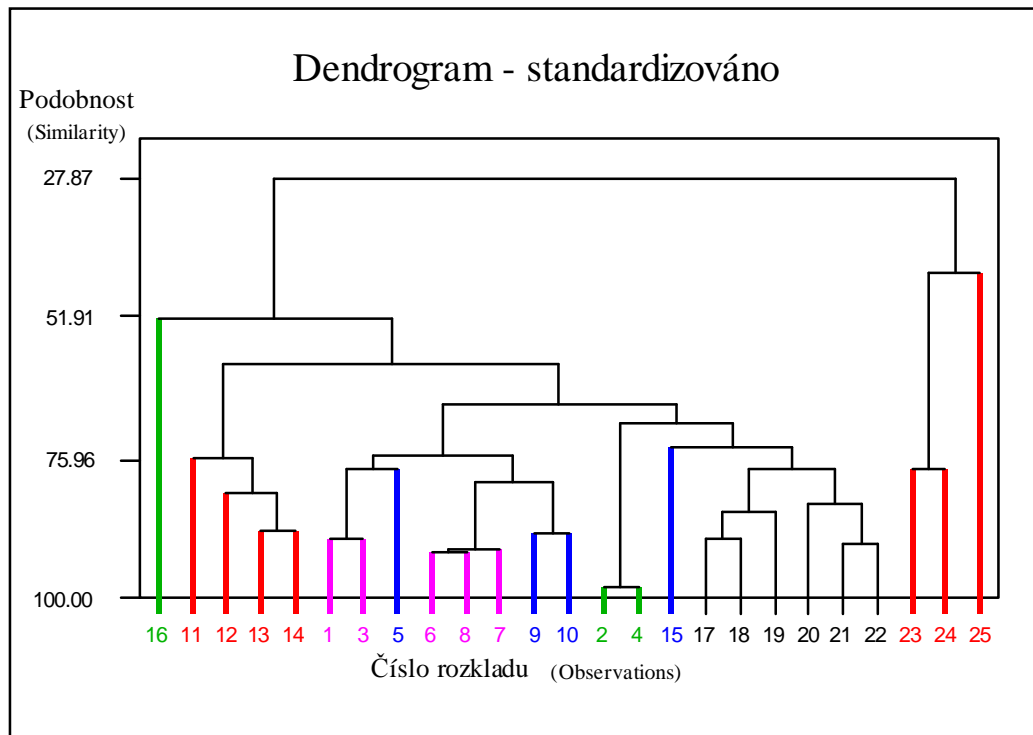
Z dendrogramu na obrázku č. 13 jsou patrné dva shluky objektů červené barvy, kterou jsou značeny laboratorní rozklady z indického ilmenitu. Rozklady č. 11, 23, 24 a 25 si jsou vzájemně velmi podobné, avšak minimálně podobné ostatním indickým ilmenitem (rozklady č. 12, 13 a 14), což znamená, že ilmenit zřejmě pochází z jiného naleziště. Dále jsou zeleně označeny rozklady z norského ilmenitu (tvoří jeden shluk), modře jsou značeny rozklady z ukrajinského ilmenitu a fialově jsou označeny rozklady z australského ilmenitu, ze kterých tři tvoří jeden shluk, další se podobají více rozkladu z ukrajinského, resp. ze směsi ukrajinského a norského ilmenitu. Zbývající neoznačené, resp. černé jsou rozklady ze směsi norský + ukrajinský ilmenit různých poměrů.



**Obr. 13** – Dendrogram – Eukleidova vzdálenost, průměrová metoda

Protože jsou vstupní proměnné vyjádřeny v různých jednotkách a tím dosahují i řádově rozdílných hodnot, byla provedena standardizace, čili normování dat. Standardizace dat znamená, že se prvky centrovaného sloupce vydělí svou sloupcovou odchylkou. Program MINITAB standardizuje data automaticky bez účasti hodnotitele po označení

příslušného okénka při zadávání podmínek pro tvorbu grafů. Dendrogram objektů po použití standardizace ukazuje následující obrázek č. 14.

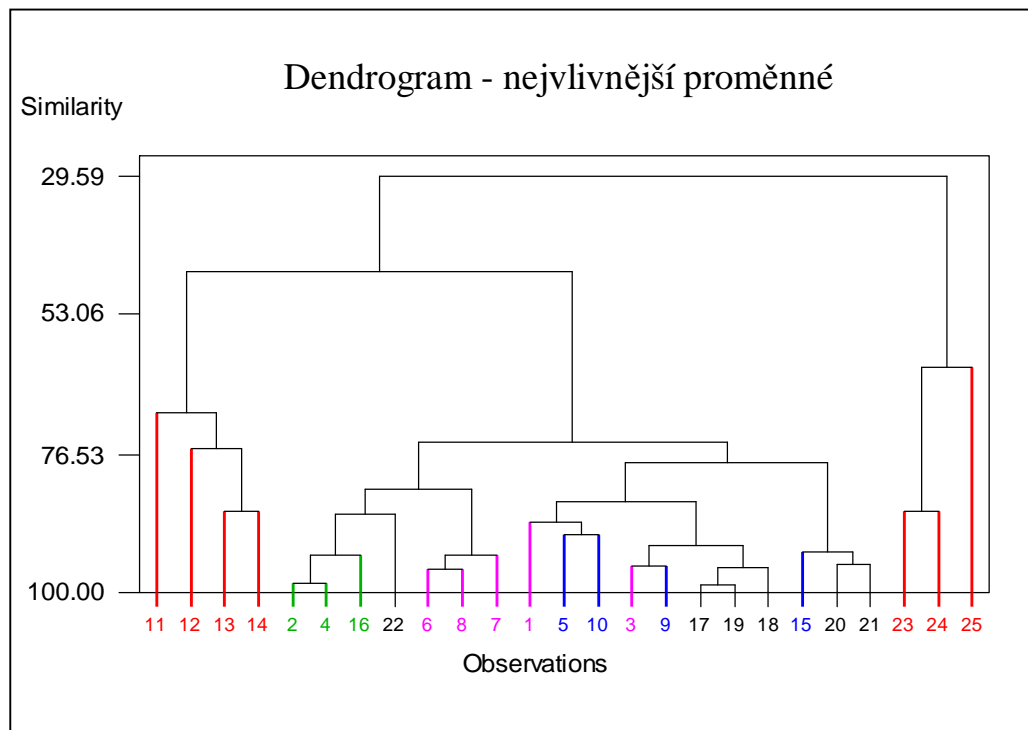


**Obr. 14** – Dendrogram – Eukleidova vzdálenost, průměrová metoda, standardizováno

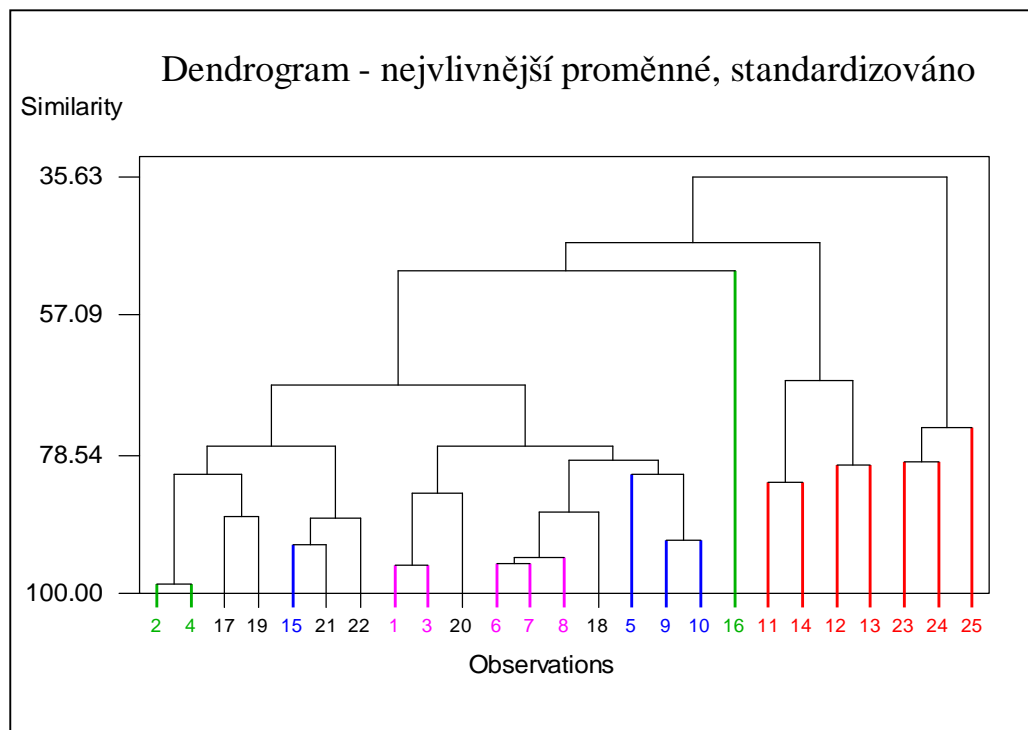
Již při prvním pohledu na dendrogram na obrázku č. 14 je vidět, že standardizace dat má velký vliv na podobnost skupin objektů, v tomto případě skupin laboratorních rozkladů z různých ilmenitů. Zvýraznil se rozdíl, resp. snížila se ještě více podobnost rozkladů č. 23, 24 a 25 s ostatními. Naopak došlo k seřazení zbývajících shluků. Pouze rozklad č. 16 z norského ilmenitu vybočuje a je velmi málo podobný s ostatními.

Pro další dva dendrogramy na obrázcích č. 15 a č. 16 byla použita data šesti nejvlivnějších proměnných stanovených pomocí grafu komponentních vah v kapitole 4.1.3.2. Dendrogram na obrázku č. 15 je opět z původních dat, na obrázku č. 16 byla data standardizována. Podle očekávání se zde projevilo zvýraznění rozdílu v podobnosti rozkladů z indického ilmenitu s ostatními. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že vyjma rozkladů z indického ilmenitu jsou si všechny rozklady podobné. V případě nutnosti nebo požadavku na změnu suroviny lze předpokládat, že by se bez velkých změn ve

stávající technologii mohlo přejít na novou surovinu. Naopak, pro zpracování indického ilmenitu by bylo nutné dopracovat technologii dalšími pokusy.



**Obr. 15** – Dendrogram – Eukleidova vzdálenost, průměrová metoda



**Obr. 16** – Dendrogram – Eukleidova vzdálenost, průměrová metoda, standardizováno



## 4.2 Výtěžky rozkladu a jejich ovlivnění

Výtěžky rozkladu jsou důležitým faktorem zvláště pro hodnocení ekonomiky provozu, protože udávají, jak se podařilo splnit základní úkol rozkladu ilmenitu, tedy převést na rozpustné sloučeniny pokud možno všechny  $\text{TiO}_2$  z ilmenitu.

Výtěžky rozkladu jsou udávány v procentech a vypočítávají se jednak jako tzv. výtěžek na  $\text{TiO}_2$ , což je stonásobek poměru  $\text{TiO}_2$  v roztoku k celkovému  $\text{TiO}_2$  (součet  $\text{TiO}_2$  v roztoku a  $\text{TiO}_2$  v odfiltrovaném kalu) a jednak jako tzv. výtěžek na Fe, který se vypočítává obdobně jako na  $\text{TiO}_2$ , tedy poměr Fe v roztoku k celkovému Fe (součet Fe v roztoku a Fe v odfiltrovaném kalu).

Vyrábět co nejekonomičtěji je cílem všech výrobců, nejen výrobců titanové běloby, proto se neustále hledají možnosti, jak ovlivnit hodnoty výtěžků, aby byly co nejvyšší, samozřejmě s co nejnižšími náklady, ale se zachováním kvality produktu. Zde jsou uvedeny základní vlivy, kterými lze ovlivnit hodnoty výtěžků bez velkých finančních nároků:

- Suroviny:** – ilmenit – rovnoměrnost složení, jemnost pomletí, rozdělení částic
- kyselina sírová – množství, koncentrace, teplota

**Technologické podmínky rozkladu:**

- míchání
- koncentrace kyseliny sírové po startu
- teplota směsi po startu
- doba zrání

## 4.2.1 Suroviny

### *Ilmenit*

Nerovnoměrnost složení ilmenitu je těžko odstranitelným problémem převážně u ilmenitu z plážových písků, kde se projevuje nepravidelnými reakcemi, zvláště z hlediska obsahu tzv. pseudorutilu, který se za daných podmínek nerozkládá, ale zůstává v kalu.

Jemnost mletí má zásadní vliv na průběh reakce i na výtěžky. Při pomletí podstatně jemnějším, než daná velikost (jak již bylo uvedeno 5 – 10 % částic větších než 44  $\mu\text{m}$ ), nastává velmi prudká reakce, kdy může být část vznikající hmoty stržena unikající párou do komína a odchází se skrápěcími vodami. V opačném případě, kdy je pomletí hrubší, dochází v důsledku menší reakční plochy částic k pomalejší reakci a tím k nedokonalému zreagování v celém objemu.

Nesprávný poměr distribuce velikosti částic se projevuje tak, že příliš jemné částice reagují s kyselinou sírovou mnohem rychleji než hrubé částice (značně větší než optimální velikost). Část reagující hmoty malých částic tuhne předčasně (vytvoří pevnou krustu), takže zabraňuje úniku množství zbývajících plynů. To může způsobit nežádoucí sekundární reakce, popř. vést k nežádoucímu místnímu přetlaku, který se uvolní prudkým explozivním výronem hmoty s destrukčními účinky.

### *Kyselina sírová*

Množství koncentrované kyseliny sírové pro rozklad je dáno velikostí rozkladného reaktoru a poměrem kyselina / ilmenit, který se podle chemického složení suroviny (podle obsahu  $\text{TiO}_2$  v ilmenitu) a letitých zkušeností s touto problematikou volí mezi 1,6 – 1,8. Snížení tohoto poměru vede k nedostatečnému převedení obsaženého  $\text{TiO}_2$  v ilmenitu a tím k nižším výtěžkům. Zvýšení poměru kyselina / ilmenit sice může znamenat vzrůst množství převedeného  $\text{TiO}_2$  na rozpustné sloučeniny až na maximum, ale proti je naopak ekonomické hledisko a rovněž požadavek na dodržení hodnoty již uvedeného faktoru acidity.

Koncentrace kyseliny sírové pro rozklad se volí tak, aby množství startovací kapaliny a páry potřebné pro zahřátí zředilo kyselinu na požadovanou koncentraci, která je různá pro jednotlivé druhy ilmenitu.

Teplota koncentrované kyseliny sírové má vliv při zpracování reaktivnějších ilmenitů (např. norský), kdy již teplota nad 45 °C hrozí samovolnou nekontrolovanou reakcí se všemi důsledky, které jsou uvedeny v dalším textu.

#### **4.2.2 Technologické podmínky rozkladu**

##### *Míchání*

Míchání v reaktorech je zajišťováno tlakovým vzduchem, který je přiváděn do spodní části reaktoru po celou dobu rozkladné operace. Pro jednotlivé části operace jsou předepsána různá minimální průtočná množství vzduchu. Nedodržení těchto množství znamená nedokonalé smáčení ilmenitu, špatné promíchání a tedy homogenizaci, což má za následek nerovnoměrnou reakci a tím i pokles výtěžků.

##### *Koncentrace kyseliny sírové po startu*

Koncentraci kyseliny sírové lze vypočítat z bilance vsázky vstupních látek. Je to koncentrace, na kterou se naředí kyselina sírová přídatkem startovací kapaliny a párou dodanou na ohřev reakční směsi. Tato koncentrace také závisí na druhu zpracovávaného ilmenitu a pohybuje se od 81 % do 92 %, podle typu ilmenitu.

Nižší koncentrace kyseliny sírové po startu vede k nedokonalé a pomalé reakci a nedostatečnému ztuhnutí rozkladné hmoty. Důsledkem toho je snížení výtěžků, protože část ilmenitu vůbec nedoreaguje a zůstává jako kal. Vyšší koncentrace kyseliny sírové po startu má naopak za následek tvrdou, méně porézní a hůře rozpustnou hmotu, popř. vede až k výskytu nerozpustných zbytků kompaktní hmoty.

### *Teplota směsi po startu*

Čím je teplota po startu vyšší, tím kratší je počáteční pomalé stadium reakce a tím rychleji reakce proběhne. Nejmenší částice ilmenitu, které při normálním průběhu reagují už v první pomalé fázi, tak reagují při rychlém náběhu reakce až ve druhé fázi, což se projevuje tak, že reakce má kratší, ale mnohem bouřlivější průběh. Vzhledem k prudkému nárůstu teploty dojde k odpaření vody v krátkém čase a reakční hmota může být rychle uvolněnou parou vyhozena mimo reaktor.

Je-li teplota po startu příliš nízká, je první stadium reakce a v důsledku toho i celá reakce mnohem delší. Pomalým odpařením vody vzniká hmota málo porézní, výtěžek reakce je nižší a prodlužuje se doba rozpouštění.

### *Doba zrání*

Doba zrání je z hlediska výtěžků, tedy ekonomiky provozu, velmi důležitá. Zráním rozkladné hmoty za přístupu malého množství vzduchu se prodlužuje reakce, neboť v této době dobíhá reakce hrubších částic ilmenitu, což zvyšuje poměr rozpustných sloučenin titanu v roztoku, tedy výtěžky, a následně efektivnost čištění titanového roztoku, neboť titanový roztok obsahuje méně nerozloženého kalu.

Optimální doba zrání z hlediska technologického a ekonomického byla určena dlouhodobým sledováním v závislosti na množství nerozpuštěných zbytků a byla stanovena na devadesát minut. Zkracování této doby vede k nedostatečnému doreagování všech hrubších částic ilmenitu a tím tedy snižování výtěžků, protože nezreagované částice zůstávají jako kal, v horším případě vedou k nárůstu nerozpustných zbytků v rozkladných reaktorech. Neúměrné prodlužování doby zrání (nad 180 minut) zase vede k prodloužení celkové doby rozkladné operace a tím snížení výkonu (množství operací za časovou jednotku), přičemž výsledný efekt není jednoznačný.

## 5 ZÁVĚR

Tato práce se zabývala základní surovinou pro výrobu titanové běloby sulfátovým postupem – ilmenitem, a to z hlediska jeho původu, vlastností a nalezišť. Zabývala se hlouběji popisem technologie na pracovišti Rozklad ilmenitu, které je součástí výroby titanové běloby v akciové společnosti Precheza Přerov.

V rámci této práce byly provedeny laboratorní rozklady z indického ilmenitu a to od přípravy činidel, vlastní provedení, analytická stanovení až po matematicko – statistická vyhodnocení.

Laboratorní rozklady byly provedeny z indického ilmenitu a ze tří různých koncentrací kyseliny sírové. Nejhůře, z hlediska výtěžků, dopadl pokus, který byl prováděn z kyseliny sírové o koncentraci 92 % a výtěžek na  $\text{TiO}_2$  byl pouhých 82.99 %. Nejlepšího výsledku bylo naopak dosaženo při koncentraci kyseliny sírové 91 %, kdy výtěžek na  $\text{TiO}_2$  byl 97.52 %, což svědčí o dobré rozložitelnosti suroviny. U rozkladu s nejnižší koncentrací kyseliny sírové (88 %) proběhla nedokonalá reakce, takže nedošlo k obvyklému zatuhnutí rozkladné hmoty. I přes tuto skutečnost byl výtěžek na  $\text{TiO}_2$  93.89 %, což bylo způsobeno doreagováním v průběhu takzvaného zrání.

Pro další zpracování statistickým vyhodnocením byly současně použity i výsledky dříve provedených laboratorních rozkladů z australského, indického, norského a ukrajinského ilmenitu. Zkoušky byly prováděny jednak z čistých ilmenitů, jednak ze směsí norského a ukrajinského ilmenitu o různém procentuálním složení.

Ze statistického vyhodnocení výsledků stanovení vyplývá, že jsou si velmi podobné výsledky zpracování laboratorních rozkladů z australského, norského a ukrajinského ilmenitu a směsí norského s ukrajinským ilmenitem. Při případném přechodu na jednu z těchto uvedených surovin by neměl být zásah do stávající technologie příliš významný.

Indický ilmenit se podstatně liší od ilmenitů ostatních. Navíc se mezi sebou liší i výsledky z dřívějšího zpracování indického ilmenitu a výsledky poslední série rozkladů, což je dáno tím, že se sice jedná o ilmenity indické, ale ze dvou různých nalezišť. Před případným zpracováváním těchto indických ilmenitů by bylo nutné provedení dalších

laboratorních testů pro upřesnění podmínek rozkladu, hlavně množství a koncentrace kyseliny sírové, poměru kyselina sírová / ilmenit a jemnost mletí (zbytky na síti), jak ostatně vyplynulo z výsledků metody hlavních komponent po vyhodnocení grafu komponentních vah. Pro případný provozní pokus v praxi by to zřejmě znamenalo citelný zásah do technologických podmínek, což by pravděpodobně ukázaly i další laboratorní testy.

Výtěžky rozkladu byly podrobněji komentovány v kapitole 4.2, kde také byly určeny dvě skupiny největších vlivů na ně. Jsou to jednak *suroviny* (rovnoměrnost složení ilmenitu, jemnost pomletí a rozdělení částic ilmenitu a množství, koncentrace a teplota kyseliny sírové), jednak *technologické podmínky* rozkladu (míchání, koncentrace kyseliny sírové po startu, teplota směsi po startu a doba zrání).

*Suroviny* – pro jednotlivé vlivy lze vyvodit tyto závěry:

- Ø *Rovnoměrnost složení ilmenitu* – ovlivnění hlavně obchodními podmínkami a to:
  - Specifikací požadavků dodavateli, který by měl zabezpečit dodržení požadovaných parametrů v jednotlivých dodávkách (Toto je v praxi dost obtížné a je to otázkou obchodního vyjednávání)
  - Přísným sledováním dodržení kvality jednotlivých dodávek.
  
- Ø *Jemnost pomletí ilmenitu a distribuce (rozdělení) částic* – mají velký vliv na reakci a následně i na výtěžky, pro správné jsou nutné podmínky:
  - optimální množství mlecí náplně (koulí)
  - rovnoměrné dávkování
  - nastavení lopatek třídiče
  - správný odběr vzorků (právě u sypkých látek má velký vliv na kvalitu), na jehož základě se rozhoduje o případném zásahu do technologického režimu.

- Ø *Množství kyseliny sírové* – aby byl co nejpřesněji zachován stanovený poměr kyselina sírová / ilmenit je nutné zajistit přesné odvažování vsázky (namísto podle výšky hladiny).
- Ø *Koncentrace vstupní kyseliny sírové a její teplota* – nemá v případě ukrajinského ilmenitu (vzhledem k jeho reaktivnosti) nijak mimořádný vliv na výtěžky. Snad jen při hodnotách koncentrace blízkých požadované koncentraci po startu by hrozilo, že důsledkem potřebného většího přídávku páry na start bude nižší koncentrace po startu a může tak dojít k nedokonalé reakci a tím k nižším výtěžkům.

***Technologické podmínky*** – pro jednotlivé vlivy lze vyvodit tyto závěry:

- Ø *Míchání* – je jeden z nejdůležitějších vlivů na průběh rozkladu, proto je nutno zajistit:
  - dostatečné množství technologického vzduchu na míchání
  - po celou dobu rozkladné operace dodržení předepsaných průtoků vzduchu.
- Ø *Koncentrace kyseliny sírové po startu* – má vliv na důkladnou reakci všech částic ilmenitu a vznik rozkladné hmoty požadované konzistence a ovlivňují ji:
  - přesná dávka startovací kapaliny vypočítaná na základě vsázek kyseliny sírové a ilmenitu
  - rovnoměrný průtok a přesné množství páry na start
- Ø *Teplota směsi po startu:*
  - vysoká teplota může v mimořádných situacích způsobit prudké reakce a bouřlivé reakce při kterých může dojít k až k výronu rozkladné hmoty mimo reaktor i k destrukčním účinkům
  - nízká teplota neúměrně prodlužuje dobu reakce a snižuje koncentraci kyseliny sírové následkem nutného vyššího přídávku páry.
- Ø *Doba zrání* – patří mezi nejdůležitější vlivy na výtěžky, protože během ní vlastně probíhá druhá fáze reakce, kdy doreagovávají hrubší částice ilmenitu.

Shrnutím všech uvedených podmínek ovlivňujících výtěžky rozkladu lze konstatovat, že vliv na výtěžky rozkladu má mnoho faktorů, především jemnost pomletí ilmenitu, poměr kyselina sírová / ilmenit a doba zrání.

Zrovnoměnění a sjednocení všech činností při rozkladu ilmenitu by zajistila úplná automatizace souboru, což by se velmi kladně projevilo nejen na opakovatelnosti a reprodukovatelnosti operací, usnadnění práce obsluh, ale i na kvalitě a výtěžcích rozkladu.



## 6 LITERATURA

- [1] TROJAN M., KALENDA P., ŠOLC Z.: Technologie anorganických pigmentů, *skripta Univerzity Pardubice*, Pardubice (1991)
- [2] KOLEKTIV AUTORŮ: Industrial Inorganic Pigments, *Edited by Gunter Buxbaum*, Weinheim – SRN (1993)
- [3] GOEBEL A., ŠTĚPNIČKOVÁ A.: Laboratorní zpracování nigerijského ilmenitu na titanovou bělobu, *výzkumná zpráva 70902/91/30, Precheza a.s.*, Přerov (1991)
- [4] GOEBEL A., ŠTĚPNIČKOVÁ A.: Laboratorní rozklady strusky Tinfos, *výzkumná zpráva Precheza a.s.*, Přerov (1991)
- [5] JURSA V.: Ověření snížení aerosolu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v provozních podmínkách rozkladu ilmenitu, *zpráva VÚANCH, Ústí nad Labem* (1990)
- [6] SOLDÁN J., KVĚTOŇOVÁ E.: Informace o ilmenitových rozsypaných ložiskách plážového typu, *Intergeo*, Praha (1987)
- [7] ŠULCOVÁ P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, *skripta Univerzity Pardubice*, Pardubice (2000)
- [8] KEEGAN N., WARE K., GREEN S.: Raw Materials for Pigments, Fillers & Extenders, *IMIL Worcester Park, Surrey - UK* (1999)
- [9] MELOUN M., MILITKÝ J., Kompendium statistického zpracování dat, 213, *Edice Academia*, Praha (2002)
- [10] BALCÁREK J.: Laboratorní manuál pro výstupní kontrolu výroby titanové běloby, *Precheza a.s.*, Přerov (1996)
- [11] BALCÁREK J., Manuál Standardy a měřidla v Centrálních laboratořích Precheza a.s., Přerov (1996)
- [12] ELIÁŠ P.: Studium možností redukce Fe<sup>3+</sup> v ilmenitu netradičními způsoby, *Diplomová práce na Univerzitě Pardubice*, Pardubice (2001)
- [13] ŠULCOVÁ, P., BENEŠ L.: Experimentální metody v anorganické technologii, *skripta Univerzity Pardubice*, Pardubice (2002)
- [14] MELOUN M., MILITKÝ J.: Statistické zpracování experimentálních dat, *Edice East Publishing*, Praha (1998)
- [15] PYTELA O.: Chemometrie pro organické chemiky, *skripta Univerzity Pardubice*, Pardubice (2000)

- [16] GOEBEL A. a kolektiv: Odzkoušení laboratorních rozkladů směsí ukrajinského a australského ilmenitu a ukrajinského a indického ilmenitu, *výzkumná zpráva Precheza a.s.*, Přerov (2001)
- [17] GOEBEL A.: Potenciálně možné suroviny k náhradě ukrajinského ilmenitu, *výzkumná zpráva Precheza a.s.*, Přerov (1999)
- [18] Pracovní předpis pro laboratorní mezioperační kontrolu provozu TB, *Precheza a.s.*, Přerov, (1999)
- [19] Pracovní instrukce pro PS-02 Rozklad ilmenitu a redukce titanových roztoků, *Precheza a.s.*, Přerov, (1992)
- [20] KOPEČNÝ F., ČERMÁK K.: Sulfátový postup výroby titanové běloby, *Chemopetrol k.p., PřChZ*, Přerov, (1986)
- [21] GOEBEL A.: Vliv způsobu kalcinace na vlastnosti titanové běloby z různých surovin, *disertační práce na Univerzitě Pardubice*, Pardubice (2000)
- [22] GOEBEL A.: Databáze ilmenitů a strusek z hlediska jejich zpracování, *výzkumná zpráva Precheza a.s.*, Přerov (1996)
- [23] GOEBEL A. a kol.: Odzkoušení laboratorních rozkladů směsí ukrajinského a australského ilmenitu a ukrajinského a indického ilmenitu, *výzkumná zpráva Precheza a.s.*, Přerov (2001)

## 7 PŘÍLOHY

*Příloha 1 – Tabulka naměřených a vypočítaných hodnot 1. část*

Pokus číslo	Zbytek na síť [%]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]	Poměr kys/ilm	Ti <sup>3+</sup> [g/l]	Fe <sup>2+</sup> [g/l]	Fe <sup>2+</sup> [g] (bez redukce)	TiO <sub>2</sub> [g/l]
1	8.60	369.37	88.80	1.64	10.00	59.50	16.00	84.00
2	17.70	376.50	85.00	1.60	4.04	57.87	18.70	65.00
3	8.60	369.37	88.80	1.64	8.30	57.06	15.47	77.27
4	17.70	376.50	85.00	1.60	4.00	57.10	17.55	64.20
5	7.30	360.80	88.70	1.60	5.50	57.14	14.06	89.56
6	9.60	367.40	87.10	1.60	5.90	41.80	17.00	57.86
7	9.60	367.40	87.10	1.60	5.40	41.07	16.65	64.20
8	9.60	367.40	87.08	1.60	4.30	41.20	14.75	60.20
9	9.10	367.40	87.08	1.60	6.60	44.56	12.66	76.10
10	9.10	360.80	88.70	1.60	7.20	49.60	13.84	81.60
11	8.10	351.50	89.90	1.58	0.01	80.40	16.20	122.30
12	8.10	328.80	88.20	1.45	0.65	71.25	16.90	109.47
13	8.10	340.10	88.20	1.50	0.81	65.00	16.45	98.80
14	8.10	351.47	88.20	1.55	1.46	64.60	16.30	98.80
15	13.80	378.87	87.10	1.65	0.01	58.50	13.75	92.70
16	14.75	378.87	87.10	1.65	2.40	53.00	16.05	61.80
17	14.65	367.40	87.10	1.60	0.41	51.90	16.22	74.20
18	11.80	367.40	87.10	1.60	1.40	49.60	14.84	72.56
19	15.00	366.90	87.20	1.60	0.74	52.52	15.44	74.20
20	10.90	378.40	87.20	1.65	1.40	63.35	15.94	88.23
21	14.65	378.40	87.20	1.65	2.14	71.54	17.24	88.23
22	15.00	378.40	87.20	1.65	2.39	62.38	17.91	74.20
23	8.90	375.00	88.00	1.65	0.25	97.96	51.51	131.85
24	8.90	364.00	90.70	1.65	0.00	98.69	49.29	134.31
25	8.90	359.00	91.95	1.65	0.08	84.61	46.77	104.01

*Příloha 1 – Tabulka naměřených a vypočítaných hodnot 2. část*

<b>Pokus číslo</b>	<b>TiO<sub>2</sub> [g]</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [g/l]</b>	<b>Poměr Fe/TiO<sub>2</sub></b>	<b>Faktor acidity</b>	<b>Kal [g]</b>	<b>Fe v kalu [g]</b>	<b>TiO<sub>2</sub> v kalu [g]</b>	<b>Výtěžek na TiO<sub>2</sub> [%]</b>	<b>Výtěžek na Fe [%]</b>
<b>1</b>	29.00	271.30	0.708	1.62	3.66	0.590	2.22	92.90	96.40
<b>2</b>	24.37	229.80	0.890	1.61	3.80	0.446	0.65	97.40	97.60
<b>3</b>	27.09	254.20	0.738	1.62	2.71	0.243	1.80	93.80	98.40
<b>4</b>	23.11	227.30	0.889	1.61	3.52	0.499	0.60	97.46	97.20
<b>5</b>	30.50	273.80	0.638	1.58	3.49	1.635	4.20	96.00	96.60
<b>6</b>	29.80	183.30	0.722	1.55	2.62	0.186	1.61	94.70	98.90
<b>7</b>	33.10	195.50	0.639	1.57	2.82	0.160	1.70	95.10	99.00
<b>8</b>	27.39	190.70	0.684	1.60	3.00	0.350	1.60	94.48	97.68
<b>9</b>	32.70	212.70	0.585	1.44	1.67	0.157	0.59	98.20	98.70
<b>10</b>	33.46	240.70	0.608	1.45	2.12	0.167	0.67	98.00	98.80
<b>11</b>	29.90	366.70	0.657	1.50	2.73	0.410	1.25	96.00	97.50
<b>12</b>	31.70	332.50	0.651	1.55	4.49	0.620	2.08	93.80	96.20
<b>13</b>	30.64	303.10	0.658	1.56	4.24	0.650	1.98	93.90	96.20
<b>14</b>	30.64	298.20	0.654	1.53	3.53	0.650	1.65	94.90	96.16
<b>15</b>	30.13	286.00	0.631	1.60	2.37	0.150	0.85	97.20	98.90
<b>16</b>	21.63	244.46	0.858	1.99	8.26	1.950	2.91	95.50	89.72
<b>17</b>	28.20	235.90	0.699	1.59	4.38	0.680	1.28	95.66	95.97
<b>18</b>	27.57	229.80	0.684	1.60	4.52	0.440	1.80	93.90	97.10
<b>19</b>	26.34	246.90	0.707	1.70	5.07	1.100	1.50	94.40	93.30
<b>20</b>	27.35	290.91	0.718	1.66	4.27	1.340	1.44	95.00	92.25
<b>21</b>	25.59	308.02	0.811	1.64	4.90	1.140	1.62	94.05	93.80
<b>22</b>	25.23	264.02	0.841	1.63	5.21	1.260	1.72	93.62	93.42
<b>23</b>	73.15	461.76	0.691	1.87	11.30	3.063	4.99	93.89	94.52
<b>24</b>	72.53	456.85	0.680	1.72	11.20	2.250	4.92	97.52	95.63
<b>25</b>	62.41	388.08	0.749	1.87	20.30	4.320	12.79	82.99	91.54

Příloha 2 – Tabulka korelační matice (Correlation Matrix)

	Zbytek	Kys. [g]	Kys. konc.	kys/ilm	Ti <sup>3+</sup> [g/l]	Fe [g/l]	Fe [g]-R	TiO <sub>2</sub> [g/l]	TiO <sub>2</sub> [g]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/l]	Fe/TiO <sub>2</sub>	Fac	Kal [g]	Fe kal	TiO <sub>2</sub> kal	Výt. TiO <sub>2</sub>
Kys.[g]	<b>0.616</b>															
Kys. konc.	<b>-0.693</b>	<b>-0.448</b>														
kys / ilm	0.291	<b>0.863</b>	0.065													
Ti <sup>3+</sup> [g/l]	-0.176	0.185	-0.151	0.125												
Fe [g/l]	-0.218	-0.179	<b>0.584</b>	0.126	<b>-0.547</b>											
Fe [g]-R	-0.195	0.019	<b>0.533</b>	0.319	-0.392	<b>0.804</b>										
TiO <sub>2</sub> [g/l]	<b>-0.493</b>	<b>-0.416</b>	<b>0.673</b>	-0.086	<b>-0.510</b>	<b>0.906</b>	<b>0.651</b>									
TiO <sub>2</sub> [g]	<b>-0.400</b>	-0.102	<b>0.619</b>	0.234	-0.327	<b>0.757</b>	<b>0.954</b>	<b>0.726</b>								
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/l]	-0.330	-0.237	<b>0.653</b>	0.102	<b>-0.555</b>	<b>0.983</b>	<b>0.803</b>	<b>0.951</b>	<b>0.800</b>							
Fe/TiO <sub>2</sub>	<b>0.745</b>	<b>0.513</b>	<b>-0.406</b>	0.337	-0.026	0.049	0.061	-0.358	-0.230	-0.110						
Fac	0.225	0.354	0.180	<b>0.494</b>	-0.347	<b>0.427</b>	<b>0.596</b>	0.151	<b>0.419</b>	<b>0.415</b>	<b>0.479</b>					
Kal [g]	-0.075	-0.002	<b>0.578</b>	0.320	<b>-0.448</b>	<b>0.661</b>	<b>0.854</b>	<b>0.451</b>	<b>0.746</b>	<b>0.656</b>	0.212	<b>0.761</b>				
Fe kal [g]	-0.098	0.068	<b>0.542</b>	0.379	<b>-0.429</b>	<b>0.686</b>	<b>0.820</b>	<b>0.487</b>	<b>0.718</b>	<b>0.689</b>	0.204	<b>0.790</b>	<b>0.947</b>			
TiO <sub>2</sub> kal	-0.306	-0.131	<b>0.708</b>	0.250	-0.276	<b>0.557</b>	<b>0.755</b>	<b>0.425</b>	<b>0.701</b>	<b>0.576</b>	0.032	<b>0.608</b>	<b>0.929</b>	<b>0.896</b>		
Výt. TiO <sub>2</sub>	0.223	0.180	<b>-0.533</b>	-0.099	0.188	-0.293	<b>-0.416</b>	-0.155	-0.318	-0.289	-0.121	<b>-0.459</b>	<b>-0.715</b>	<b>-0.639</b>	<b>-0.802</b>	
Výt. Fe	-0.241	-0.176	-0.190	-0.303	<b>0.456</b>	-0.390	-0.341	-0.157	-0.165	-0.367	<b>-0.455</b>	<b>-0.785</b>	<b>-0.639</b>	<b>-0.728</b>	<b>-0.484</b>	<b>0.479</b>

Poznámka: Červeně jsou vyznačeny hodnoty vyšší než kritický korelační koeficient, znamenající významnou závislost mezi jednotlivými daty.

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

<b>Název práce</b>	Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby
<b>Autor práce</b>	Ladislav KUNDRÁT
<b>Obor</b>	Anorganická technologie
<b>Rok obhajoby</b>	2003
<b>Vedoucí práce</b>	Prof. Ing. Miroslav Trojan DrSc.
<b>Anotace</b>	<p>Práce je zaměřena na rozklad ilmenitu, jednu z nejdůležitějších operací výroby titanové běloby sulfátovým postupem, s konkrétní aplikací na technologické podmínky výroby v akciové společnosti Precheza Přerov.</p> <p>Zmiňuje se o vlastnostech ilmenitu a jeho nalezištích a hodnotí technologické podmínky rozkladu z pohledu dosažení maximálních výtěžků.</p> <p>Součástí práce je i provedení laboratorních rozkladů indického ilmenitu, rozpuštění rozkladné hmoty a vyhodnocení výtěžku rozkladu. Objektivní vyhodnocení těchto pokusů společně s daty získanými při dřívějších laboratorních rozkladech ilmenitů z dalších nalezišť (Norsko, Austrálie, Ukrajina) a jejich směsí pomocí matematicko-statistických metod umožnilo porovnat jednotlivé ilmenity z hlediska nároku na provádění změn technologie při případném průmyslovém zpracování.</p> <p>Práce rovněž specifikuje vlivy provozních technologických podmínek na výtěžek rozkladu a přináší praktická doporučení ke zlepšení současného stavu</p>
<b>Klíčová slova</b>	Ilmenit, titanová běloba, sulfátový způsob, rozklad