

А.А. ФЕДОРЕНКО, аспирант, *Е.Д. ПЕРШИНА*, канд. хим. наук,
А.М. ФЕДОРЕНКО, докт. хим. наук, ТНУ, г. Симферополь

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СУЛЬФАТА ТИТАНА (III) ИЗ ДИОКСИДА ТИТАНА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В статті розглянуті основні напрями синтезу сульфату титану(III) в сірчаноокислих розчинах, зроблені висновки, щодо необхідності розробки такої технології на підприємствах виробництва діоксиду титану та його впровадження в виробництво. Описані основні проблеми, які виникають при виробництві діоксиду титану, як пігменту. Запропоновані засоби отримання розчинного і кристалічного сульфату титану(III) в розчинах сірчаної кислоти.

In the article the main directions of synthesis of titanium sulfate (III) in sulfuric acid solutions, conclusions regarding the need to develop such technology in enterprises of production of titanium dioxide and its introduction into production. The basic problems that arise in the production of titanium dioxide as a pigment. The methods of obtaining soluble and crystalline sulphate of titanium (III) in sulfuric acid solutions.

Из практики известно, что электрохимические процессы являются весьма перспективными с точки зрения высокой эффективности и технологичности процессов, экономической и экологической целесообразности. В данном случае, следует обратить внимание на процессы восстановления ионов металлов, которые широко применяется в промышленной электрохимии, по причине высокой эффективности и полной управляемости технологическими процессами [1 – 3]. В настоящее время электрохимический процесс восстановления ионов железа и титана является весьма востребованным в технологии производства диоксида титана, как высококачественного белого пигмента. В этой технологии обязательным условием является строгое выполнение условий восстановления железа(III) до железа(II), так как соединения железа(III) являются эффективными комплексообразователями, а его гидроксиды образуют коллоидные растворы при $\text{pH} = 1,6 - 3,5$. Их растворимость – порядка $2,03 \cdot 10^{-8}$ г в 100 г воды. Гидроксиды прочно внедряются в ядра пасты диоксида титана. В таком случае отбелка диоксида титана становится проблематичной, порой невыполнимой, что приводит к ухудшению качества по белизне готовой продукции. В случае наличия в растворе гидроксида железа(II), известно, что он образуется при $\text{pH} = 6,6 - 9,3$, растворимость которого

на три порядка выше, а комплексообразующая способность меньше. Таким образом, при отсутствии ионов железа (III) в технологическом растворе достигается более высокая белизна пигмента. В настоящее время на сернокислотных заводах в качестве восстановителей используются железная стружка или обрезь железа, а также мелкодисперсный алюминий. Применение железа и алюминия связано с получением атомарного водорода (H – восстановитель). Однако технологический процесс усложняется из-за наличия флуктуаций в реакторах, при этом возникает неравномерность процесса восстановления с образованием молекулярного водорода. В таких условиях строго контролировать и управлять технологическими процессами по продуктам восстановления и отходам производства становится усложненным.

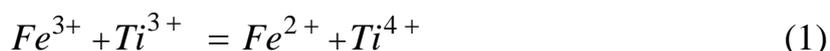
Настоящее исследование является систематическим и выполняется по согласованию с научным отделом ЗАО «Крымский ТИТАН» и кафедрой физической и аналитической химии ТНУ. Исследования выполнены с использованием технологических растворов различных составов цеха ПДТ-1 (производство двуокиси титана № 1). Титриметрические определения концентраций ионов железа (II), в технологических растворах, выполнены с использованием метода перманганатометрии, а для ионов титана (III) использованы железозамонийные квасцы в присутствии индикатора (роданида аммония). Результаты анализа принимались достоверными, если параллельные измерения не превышали 0,025 %, при доверительной вероятности $P = 0,95$ [4].

В соответствии с поставленными задачами, исследования по электрохимическому восстановлению ионов железа (III) и титана (IV) выполнены в не восстановленных и восстановленных фильтрованных технологических растворах, полученных из сорельского шлака, и из смеси иршанского и индийского ильменитов. Восстановление сульфата железа (III) выполнено в трех растворах с интервалом в 1 час. По истечении каждого интервала времени, проведены измерения концентрации ионов железа (II). За первый час в трех параллельных процессах восстановления сульфата железа (III) получено в среднем 192,2 грамма железа (II), расход электроэнергии составил 383,7 Вт, а выход по току в среднем равен 70,5 %. Расход кВт/кг восстановленного железа (II) находится в пределах 1,96. В течение второго часа, при тех же условиях, масса восстановленного железа составила 167,1 г. Расход электроэнергии составил 333,3 Вт, выход по току равен 72,1 %, при этом расход электроэнергии на 1 кг восстановленного железа (II) составил 2,00 кВт/кг.

Такой интервал времени был выбран с целью исключения одновременного процесса восстановления сульфата титана (IV). За второй час электровосстановления, параметры незначительно изменились в сторону увеличения: выход по току – 72,1 %, средний расход электроэнергии – до 2,0 кВт/кг. Эти отклонения следует отнести за счет незначительного изменения температуры технологического раствора.

Аналогичным образом проведены исследования по электрохимическому довосстановлению в технологических растворах сульфата титана (IV) до сульфата титана (III), с учетом, что в электролите полностью восстановлено железо и частично восстановлен титан. Довосстановление ионов титана (IV) проведено с целью увеличения в растворе ионов титана (III), порядка 4,0 г/дм³. Исследования проведены в растворах, полученных при разложении сорельского шлака.

Таким образом, характер и условия электрохимического восстановления титана (IV) выявлены однозначно, и могут быть использованы при синтезе сульфата титана (III) из диоксида титана. Актуальность такого направления заключается в замене металлической стружки или обрезки листового железа и алюминиевого порошка на кристаллический сульфат титана (III), особенно это касается процесса отбелики диоксида титана. Процесс восстановления железа (III) ионами титана (III) представлен уравнением (1):



В таком случае исключается загрязнение пасты диоксида титана хромофорами (соединениями: хрома, меди, марганца, ниобия и др.), которые содержатся в сплавах металлического железа, кроме того, существенно уменьшается расходование серной кислоты на образование атомарного водорода.

В связи с вышеизложенными условиями, для целенаправленного электрохимического синтеза сульфата титана (III), необходимо решить ряд важных задач по проведению научных исследований, с целью повышения растворимости диоксида титана и выявления растворимости сульфата титана (III) в зависимости от концентраций растворов серной кислоты.

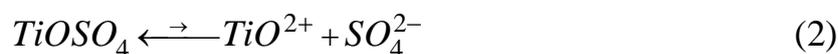
При проведении исследований, нами был использован метод относительной растворимости и его физико-химические варианты: денсиметрический, рефрактометрический, спектрофотометрический [5]. Ошибка при измерении плотности растворов составляла $(9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ г/см³. В работе исполь-

зованы изменения плотности растворов ($\Delta d_i = d_2 - d_1$, где d_1 – плотность раствора до растворения диоксида титана; d_2 – плотность раствора после насыщения диоксидом титана), растворимость (S_i) и Δd_i находятся в следующей зависимости $S_i = \tau \cdot \Delta d_i$, где τ – количество молей растворенного диоксида титана, вызывающее изменение плотности раствора на единицу. Определения концентрации ионов титана (IV) и титана (III) в растворах серной кислоты также осуществлялось с применением методики, изложенной в Стандарте предприятия [4].

Информация об электрохимическом синтезе сульфата титана (III) в растворах сравнительно ограничена [6, 7].

Исходными химическими реагентами при синтезе являются сульфат титана, хлорид титана (IV), в серной кислоте [6].

Нами получена важная информация о растворимости диоксида титана в растворах серной кислоты, при одновременном присутствии органического восстановителя. Исследования проводили с использованием денсиметрического метода по изменению плотности растворов (Δd_i) [5], в диапазоне концентрации серной кислоты (W , %) от 15,68 до 91,29. В данной системе выявлены две области изменения плотности растворов. Первоначально наблюдаются изменения растворимости диоксида титана в зависимости от массовой доли серной кислоты в растворах. Эта область находится в интервале концентраций от 15,68 % до 49,94 %, в которой обнаруживается значительное понижение растворимости диоксида титана с наличием «минимума», при 28,94 %, а затем активное повышение растворимости. Понижение растворимости нами объяснено, как влияние осаждающего аниона, на основании принципа Ле Шателье. Диоксид титана, при наличии серной кислоты в растворе, вступает во взаимодействие с образованием соединения $TiOSO_4$, которое диссоциирует по схеме:



Повышение растворимости в системе объясняется наличием процесса комплексообразования, а именно, образованием сульфатных комплексов титана (IV).

Поведение кривой растворимости диоксида титана описывается следующей функцией: $F = 0,01252 - 0,00134x + 2,02599x^2$, где x – концентрация серной кислоты.

Второй «минимум» растворимости наблюдается в интервале концентраций от 59,06 до 91,28 %. Этот участок описывает процесс восстановления диоксида титана (IV) до титана (III), с образованием малорастворимого соединения сульфата титана (III). Последующее повышение растворимости диоксида титана при концентрациях серной кислоты 69,95 – 91,29 %, объясняется процессом образования растворимых комплексных соединений титана (III). Функциональная зависимость комплексообразования наблюдаемого процесса описывается следующей функцией: $F = 0,57573 - 0,01604x + 1,07903x^2 e^{-4}$

Вторым направлением синтеза сульфата титана (III) выбран метод, основанный на применении электрохимического восстановления. Концентрация серной кислоты в таких растворах находилась в пределах 30 %. В качестве анода и катода был использован листовой свинец. Электрохимический процесс проведен в статическом режиме, при плотности тока 6,0 А/дм³ и напряжении 4,5 В. В течении 150 мин. масса железа(III) восстановлена с 25,0 до 1,8 г/дм³. Восстановление титана(IV) наступает после 160 минут, и к 270 мин. в растворе накоплено титана(III) в количестве 25,4 г/дм³.

Функциональная зависимость восстановления железа (III), с содержанием ионов 25,0 – 1,80 г/дм³ определена следующим уравнением:

$$F = 24,50429 - 0,27589x + 8,52381 x^2 e^{-4}.$$

Электрохимический синтез сульфата титана(III) определяется функциональной зависимостью следующего вида:

$$F = -85,875 + 0,71757x - 0,00113 x^2 e^{-4}.$$

При этих условиях в технологическом растворе образуются растворимые соли восстановленных металлов, однако, для производства было бы более целесообразно иметь соль сульфата титана в кристаллическом виде. В связи с этим, нами получен, в зависимости от концентрации серной кислоты, как растворимый сульфат титана (III), так и кристаллический. Исследования проведены в серии из 10 растворов, с концентрациями (W, %) от 15,68 до 91,29. Установлено, что гомогенные растворы образуются только при концентрации до 28,94 %, в остальных случаях – гетерогенные. Содержание титана(III) в гомогенном растворе составляет 20 г/дм³. Соль нерастворима в растворах серной кислоты в интервале от 59,06 до 74,18 %. Следовательно,

эта область концентраций серной кислоты является приемлемой для электро- синтеза кристаллического сульфата титана (III).

Обобщая результаты электрохимического восстановления ионов желе- за (III) и титана (IV) в технологических растворах, следует отметить, что луч- шими условиями электрохимического восстановления является интервал температур 49 – 66 °С. При повышенных температурах (66 °С) электровос- становления ионов является максимальным, дальнейшее повышение темпе- ратуры не рекомендуется технологическим регламентом.

Установлено, что имеется возможность повышения выхода по току, при получении сульфата титана (III) следует провести дополнительные исследо- вания по выявлению эффективных концентраций растворов серной кислоты, а также определить условия динамического режима электрохимического вос- становления титана (IV) из диоксида титана. Кроме того, выявлено, что весь- ма важным вопросом электровосстановления является подбор материалов ка- тода и их конструкционных особенностей.

Эта информация является полезной, особенно, при сопоставлении аль- тернативных технологий восстановления титана (IV) до титана (III) в произ- водстве диоксида титана сернокислотным способом.

Список литературы: 1. Электрохимическое восстановление железа и титана в растворах сульфа- та титана / Руковод. научного отчета: *Я.Г. Горощенко, Д.П. Зосимович, М.Е. Гиллер*. – К.: ИОНХ АН УССР. – 1969. – 37 с. 2. *Горощенко Я.Г.* Химия титана / *Я.Г. Горощенко*. – К. Наукова думка, 1970. – 334 с. 3. Федоренко А.А. Развитие технологии электрохимического восстановления желе- за(III) и титана (IV) при производстве диоксида титана / [*А.А. Федоренко, Г.П. Козик, А.В. Сугак, А.М. Федоренко*] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 32. – С. 158 – 162. 4. Гидролизная, смешанная и упаренная серная кислота. СТП 32785994.005-2005. – [Дата введения 2005-09-12]. – Армянск: ЗАО «Крымский ТИТАН»Украина, 2005. – 16 с. 5. *Федоренко А.М.* Метод относительной раство- римости, теория и практика: дис. ... доктора хим. наук: 02.00.01 / Федоренко Александр Михайло- вич. – К., 1992. – 415 с. 6. Руководство по неорганическому синтезу / [Ред. Р. Брауэр]. – М.: Мир, 1985. – 1504. 7. А.с. 905199 СССР МКИ³ С 01. G 23/00. Способ получения раствора сульфата трех- валентного титана / *В.А.Иоффе, В.А.Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И.Лушкина, Р.И.Садиков* (СССР). – № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. № 6.

Поступила в редколлегию 23.07.10