

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**ФЕДОРЕНКО АНДРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ**



УДК 621.357.2+661.872:882

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТИТАНУ(III) СУЛЬФАТУ У ТЕХНОЛОГІЇ  
ВИРОБНИЦТВА ТИТАНУ(IV) ОКСИДУ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі загальної та фізичної хімії Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, доцент  
**Першина Катерина Дмитрівна,**  
Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики  
НАН України, м. Київ,  
завідувач лабораторії електрохімічних джерел струму

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Кунтий Орест Іванович,**  
Національний університет  
“Львівська політехніка”, м. Львів,  
професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин

кандидат технічних наук, доцент  
**Штефан Вікторія Володимирівна,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків,  
доцент кафедри технічної електрохімії

Захист відбудеться 05.11.2015 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, технічний корпус (аудиторія 22).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий 30 вересня 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор технічних наук, професор



Шабанова Г. М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Широке використання  $\text{TiO}_2$  як пігменту ставить вимоги до підвищення його хімічної чистоти та оптичних властивостей, які безпосередньо пов'язані з технологіями одержання та очищення  $\text{TiO}_2$ . Сьогодні при його виробництві використовують три методи: сульфатний, хлоридний і сфеновий. Кожен з них має як переваги, так і недоліки: сульфатний метод є багатостадійним і вважається менш екологічно чистим по відношенню до інших; хлоридний – чутливий до вихідної сировини ( $\text{TiCl}_4$ ), а також, завдяки використанню газоподібного хлору та високих температур, примушує застосовувати корозійностійке обладнання при високих енерговитратах. Сфеновий метод має значні обмеження по сировині, бо потребує використання концентрату із вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не більш за 1,5 мас. %. Тому розробка гнучкої технології, яка поєднує високу якість кінцевого пігменту з екологічно безпечними та недорогими технологічними схемами є перспективним напрямком розвитку у виробництві високоякісного пігменту титану діоксиду.

Серед існуючих технологій виробництва  $\text{TiO}_2$  в Україні застосовується сульфатна, яка потребує удосконалення стадії очищення технологічних розчинів від  $\text{Fe}^{3+}$ . Наявність  $\text{Fe}^{3+}$  в технологічних розчинах не дозволяє отримати високоякісний пігментний  $\text{TiO}_2$  через його забарвлення сполуками  $\text{Fe(III)}$ . Відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  металобрухтом заліза, за існуючою технологією, призводить до забруднення технологічного розчину хромофорами. Тому заміна хімічного процесу відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  на електрохімічний, що дозволяє зменшити собівартість готової продукції та негативний вплив на довкілля, є актуальним завданням, яке визначило напрямки дисертаційного дослідження.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі загальної і фізичної хімії Таврійського національного університету (ТНУ) ім. В.І. Вернадського у межах завдань держбюджетних НДР МОН України: «Розвиток основ хімії розчинів, удосконалення хіміко-технологічних процесів, вивчення структури, фізико-хімічних властивостей та методів аналізу природних сорбентів, біополімерів, глікозидів, продуктів харчування, виноробства та харчових домішок» (ДР № 0106U003194); «Удосконалення хіміко-технологічних процесів; дослідження фізико-хімічних властивостей координаційних сполук, природних цеолітів, бентонітів, рослинних ферментів, глікозидів, полісахаридів та отримання нанокмпозиційних матеріалів на їх основі» (ДР № 0111U000644) та Договору про науково-технічне та учбове співробітництво ТНУ імені В.І. Вернадського та ПАТ «Кримський ТИТАН» (м. Армянськ), де здобувач був виконавцем окремих етапів.

**Мета і завдання дослідження.** Мета дисертаційної роботи полягає в удосконаленні сульфатної технології пігментного  $\text{TiO}_2$  шляхом електрохімічного відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  у сірчаноокислих розчинах.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

– визначити кінетичні параметри катодних реакцій відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  в технологічних сірчаноокислотних розчинах, запропонувати можливий механізм катодних реакцій;

– обґрунтувати вибір електродних матеріалів на підставі їх корозійної стійкості у сірчанокиислому середовищі, електрокаталітичній активності в цільових електродних процесах;

– визначити експериментально та обґрунтувати теоретично вплив природи електродних матеріалів, магнітної складової сили Лоренца та конструкційних особливостей електролізерів на інтенсифікацію електрохімічного відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  у сірчанокислотних розчинах;

– розробити технологічну схему електрохімічного синтезу титану(III) сульфату та відновлення  $\text{Fe}^{3+}$ ;

– провести дослідно-промислові випробування стадії електрохімічного синтезу відновника  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  для відновлення сполук Fe(III) з сірчанокислих розчинів та визначити економічну ефективність запропонованої розробки.

*Об'єкт дослідження* – електродні процеси одержання  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в сірчанокислих технологічних розчинах виробництва пігментного  $\text{TiO}_2$ .

*Предмет дослідження* – кінетичні закономірності, механізм і технологічні параметри електродних реакцій в електросинтезі  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в технології пігментного  $\text{TiO}_2$ .

**Методи дослідження.** Під час виконання дисертаційної роботи використані сучасні фізичні та фізико-хімічні методи. Кінетичні параметри електрохімічних реакцій утворення відновників, ефективність процесів електролізу та гальваноманітні вимірювання проведені за допомогою циклічної вольтамперометрії (ЦВА) та кондуктометричних вимірювань. Корозійну стійкість анодів та катодів у сірчанокислих розчинах визначали методом поляризаційного опору та гравіметрично. Хімічний склад електродів та електролітів визначено спектрофотометричним та термогравіметричним аналізами, густину електроліту – денсиметрично.

Експериментальну частину дисертаційної роботи виконано на кафедрі загальної та фізичної хімії Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що на основі проведених досліджень вперше:

– на підставі електрохімічних, гальваноманітних вимірювань та модельних розрахунків запропоновано естафетний механізм відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  за участю гідрид-іонів, адсорбованих на поверхні катоду, що складає наукове підґрунтя технології електрохімічного синтезу;

– на підставі досліджень залежності перенапруги виділення водню в  $1,0$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  від температури електролізу, визначена енергія активації електрохімічного процесу і струм обміну, в залежності від матеріалу електроду: для нержавіючої сітки  $W_e = 49,9$  кДж/моль і  $j_0 = 6,8 \cdot 10^{-9}$  А/дм<sup>2</sup>; для ніобію  $j_0 = 1,2 \cdot 10^{-9}$  А/дм<sup>2</sup>, насиченого безпосередньо перед електролізом. Ці показники свідчать про доцільність використання цих матеріалів у якості катоду для проведення електролізу у розчинах сірчаної кислоти;

– встановлена висока каталітична активність ніобію в реакціях відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  у технологічних сірчанокислотних розчинах, за рахунок значної енергії зв'язку Nb-H, а також його висока стійкість;

– доведено можливість зниження концентраційної поляризації (~ у 2 рази) за рахунок перемішування електроліту в електролізерах під дією складової компоненти сили Лоренца з використанням постійних магнітів NdFeB та магнітом'яких матеріалів АРМКО і пермалою з зовнішнім і внутрішнім розташуванням магнітних полів;

– розроблені теоретичні основи електрохімічного синтезу активного відновника  $Ti_2(SO_4)_3$ , завдяки застосуванню у якості катоду сітки 08X18H10 з шаром Nb та перемішуванню електроліту, вихід за струмом склав  $93 \pm 2$  %. Визначена економічна ефективність розробки – 56 грн. на 1 тонні пігменту  $TiO_2$ ;

**Практичне значення одержаних результатів** для хімічної галузі та технології виробництва пігментного діоксиду титану полягає в розробці електрохімічної технології, яка забезпечує  $Fe^{3+}$  та стабілізацію технологічних розчинів від окиснення  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ . Це дозволило підвищити білизну кінцевого продукту з 97 до 98,5 умовних одиниць. Доведена можливість проведення катодного процесу з робочою густиною струму до  $5,0$  А/дм<sup>2</sup>. Запропоновано як катодний матеріал – легована сталь з покриттям ніобієм, як анодний – легована сталь з покриттям  $MnO_2$ . Розроблені конструкції електролізерів для електрохімічного синтезу активного відновника  $Ti_2(SO_4)_3$  з застосуванням постійних магнітів. Ефективність удосконалення технології виробництва  $TiO_2$  на стадіях технологічних процесів: «Відновлення» та «Репульпація, відбілювання» за рахунок розроблених електролізерів (патент України на корисну модель № 79539), підтверджена позитивними результатами лабораторно-промислових випробувань на ПАТ «Кримський Титан». Розроблено оптичні експрес – методи контролю  $Fe^{3+}$  і  $TiO^{2+}$  в технологічних розчинах (пат. України на корисну модель №№ 75009, 79538), які протестовані в Центральній лабораторії та на технологічних ділянках ПАТ «Кримський Титан», що підтвердило їх високу селективність та доцільність у використанні при виробництві якісного кінцевого продукту  $TiO_2$ .

Результати наукових досліджень використано у навчальному процесі факультету біології та хімії ТНУ імені В.І. Вернадського для студентів напряму підготовки 6.040101 «Хімія» на кафедрі загальної та фізичної хімії.

Науково-технічна новизна розробок підтверджена 3 патентами України на корисну модель.

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз довідкових та патентних даних; теоретичне обґрунтування процесу електрохімічного відновлення іонів металів в сірчаноокислих розчинах; проведення експериментальних та теоретичних положень електролізу; визначення впливу магнітних полів на електроліт, впливу іонів водню та гідроксонію у подвійному електричному шарі та розробка моделі електрохімічного відновлення іонів; експериментальне визначення матеріалів електродів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідалися і обговорювалися на: IV Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів, та молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2010 р.); Міжнародній конференції «Ярмарок інновацій. Інвестиції в нанотехнології» (Харків, 2010 р.); Міжнародній конференції «Прикладна фізико-

неорганічна хімія» (Севастополь, 2011 р.); VI Українському з'їзді з електрохімії (Дніпропетровськ, 2011 р.); IV Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів (Харків, 2012 р.); II Міжнародній конференції «Прикладна фізико-неорганічна хімія» (Севастополь, 2013 р.).

**Публікації.** Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 29 наукових працях, з них: 5 статей у фахових виданнях України, 1 – в іноземному періодичному фаховому виданні (Scopus), 3 патенти України на корисну модель, 13 – у матеріалах конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 183 сторінки, з них: 48 рисунків та 18 таблиць по тексту; список використаних джерел інформації зі 169 найменувань на 18 сторінках; 33 додатка на 20 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано науково-технічну актуальність роботи, сформульовано мету та завдання, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

**Перший розділ** присвячено аналізу науково-технічної інформації, щодо розробки технології електрохімічного відновлення технологічних розчинів сульфатного виробництва  $\text{TiO}_2$  (конструктивні особливості електродів, залежність густини струму від перенапруги виділення водню та кисню, склад електролітів та їх аналітичний контроль у технологічних розчинах). Проаналізовано стан розробки методів і технологій відновлення  $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Ti}^{4+} \Rightarrow \text{Ti}^{3+}$ , виявлені їх головні недоліки. Відзначено доцільність використання електрохімічного синтезу активного відновника ( $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) у технології виробництва  $\text{TiO}_2$ .

**У другому розділі** наведено опис експериментальних методів дослідження, матеріалів та обладнання. Для приготування вихідних електролітів використовувалися реактиви «ч.д.а.», «х.ч.», «о.с.ч.» та контролювались денсіметричним, кондуктометричним, спектрофотометричним методами (кондуктометр – КЕЛ 1-М, спектрофотометр – СФ-18). Електрохімічний синтез титану(III) сульфату здійснювали за допомогою джерела постійного струму серії СНП-40 у режимі стабілізації напруги та струму. Полярizaційні вимірювання виконували на потенціостаті ПІ-50-1.1. Росподіл магнітних полів в електролізерах визначали за допомогою вимірювача магнітної індукції ШІ-8. Контроль синтезу титану(III) сульфату виконувався оптичними аналізаторами розчинів ( $\lambda = 470$  нм). У розділі описано нові методи активації руху електролітів у електролізерах за рахунок використання магнітного поля. Наведено обґрунтування виникнення і використання електромагнітного моменту сил у електролізерах. Проведено аналіз фізико-хімічних методів контролю сполук у розчинах. Показано перспективи використання відновлювальних властивостей  $\text{Ti}^{3+}$  у розчинах.

**У третьому розділі** наведені результати експериментальних досліджень електрохімічних властивостей катодних та анодних матеріалів при електролізі технологічних розчинів у виробництві пігментного титану(IV) оксиду. Умовами для об-

грунтування вибору електродного матеріалу було обрано: 1 - максимальна робоча густина струму; 2 – низька перенапряга виділення водню та висока енергія зв'язку водень-матеріал катоду; 3 – корозійна стійкість матеріалів з урахуванням класів небезпеки; 4 – економічна доцільність запропонованих технологічних рішень.

При зіставленні результатів досліджень щільності струму від перенапряги виділення водню на титані, латуні та легованої хромом і нікелем сталі в розчині  $1,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  при температурі  $15^\circ\text{C}$  та  $50^\circ\text{C}$ , чітко виявляється закономірність, яка полягає у тому, що найнижча перенапряга виділення водню спостерігається на титані у зв'язку з тим, що він реагує з сірчаною кислотою. Інформація про основні параметри поведінки матеріалів катодів представлена в табл. 1.

Грунтуючись на значення коефіцієнта « $a$ » рівняння Тафеля і щільності струму обміну, зроблено висновок про каталітичну активність титану в реакції виділення водню у порівнянні з леговою хромом та нікелем сталлю і латунню. Мінімальні активаційні параметри спостерігаються у латуні, але латунь та титан не є стійкими у технологічних розчинах.

Використання титану в якості катодного матеріалу сполучено з таким негативним явищем, як його активна розчинність у сірчаної кислоті. Тому, подальші дослідження проводилися на більш стійкому вентиляльному металі - ніобії.

Таблиця 1 – Кінетичні показники виділення водню, в залежності від матеріалу катоду

	Титан		08X18H10		Латунь	
	$15^\circ\text{C}$	$50^\circ\text{C}$	$15^\circ\text{C}$	$50^\circ\text{C}$	$15^\circ\text{C}$	$50^\circ\text{C}$
$a$ , В	-0,376	-0,21	-0,98	-0,87	-1,07	-1,02
$b$ , В	-0,14	-0,133	-0,12	-0,121	-0,12	-0,123
$\alpha$	0,41	0,48	0,48	0,53	0,48	0,52
$j_0$ , А/см <sup>2</sup>	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$
$W_e$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	56,7		49,9		32,0	

Максимальну корозійну стійкість мають зразки ніобію. Щодо потенціалу перенапряги виділення водню, то вона залежить від наявності попереднього насичення воднем поверхні ніобію (рис. 1).

Для більш кращого розуміння, як впливає насичення ніобію воднем на поведінку електроду, безпосередньо перед дослідженням був поляризований ніобієвий електрод при потенціалі - 0,62 В, протягом 5 хв (щільність струму  $0,060 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Насичення поверхні воднем призводить до різкого зниження енергетичних витрат на протікання процесу виділення водню.

Кількість адсорбованого водню на поверхні ніобієвого катоду значно впливає на зниження перенапряги. Лінія 2 описує протікання процесу на поверхні ніобію з значно меншим вмістом водню, ніж відповідно до лінії 3. Значення константи  $a$  менше, ніж на чистому ніобії (табл. 2) в результаті тривалого попереднього виділення водню, що вказує на зміни енергетичного стану поверхні попередньо поляризованого ніобієвого електроду.

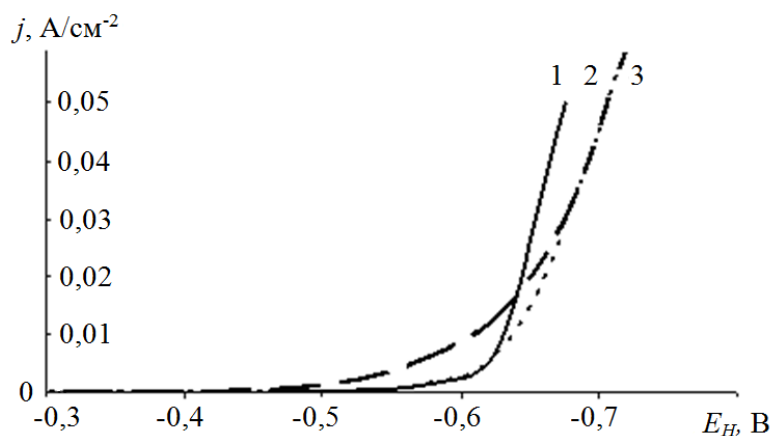


Рисунок 1 – Залежність щільності струму від потенціалу (щодо водневої шкали) для ніобію: 1 - чистий ніобій; 2 - ніобій, попередньо насичений воднем; 3 - ніобій, насичений воднем безпосередньо перед дослідженням шляхом поляризації при потенціалі  $-0,62$  В, протягом 5 хв, щільність струму  $0,060$  А см<sup>-2</sup>.

Таблиця 2 – Кінетичні параметри виділення водню на ніобії

Параметри	Ніобій	Насичений воднем ніобій	Ніобій, насичений воднем безпосередньо перед дослідженням
$a$	-1,48	-1,23	-1,07
$b$	-0,10	-0,10	-0,12
$A$	0,59	0,59	0,49
$j_0$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$

Представлена залежність струму обміну  $i_{O,H}$  від міцності зв'язку метал - водень узгоджується з отриманими експериментальними даними по кінетиці виділення водню з сірчаноокислих розчинів на досліджуваних катодних матеріалах: Nb, Ti, 08X18N10, Л62. Найгірші показники по каталітичній активності отримані на латуні, що відповідає низькому рівню міцності зв'язку метал - водень для компонентів латуні. Більш високі рівні міцності зв'язку для заліза, нікелю, хрому співвідносяться із зазначеним збільшенням каталітичної активності хромо-нікелевої сталі в порівнянні з латунню.

Також підтверджується висока каталітична активність ніобію, який має найбільший рівень міцності зв'язку з Н у всіх розглянутих катодних матеріалів. Виходячи з того, що при насиченні воднем струм обміну зростає, а перенапряга зменшується, то, згідно з рис. 2, повинен дещо покращуватися зв'язок Me-H, що прискорює процес відновлення сполук водню.

Визначено, що струм зворотного ходу циклічної вольтамперної залежності перевищує струм прямого ходу. Це вказує на ускладнення в розриві зв'язку у системі Nb-H<sub>адс.</sub>. З рис. 2 видно, що кількість адсорбованого водню прямопропорційна різниці струмів прямого та зворотного ходу для не насиченої воднем та насиченої поверхні ніобію. Отримані закономірності вказують на перспективність використання ніобію в якості катодного матеріалу для відновлення Fe<sup>3+</sup> та Ti<sup>4+</sup> за рахунок адсорбованого на поверхні катоду водню.



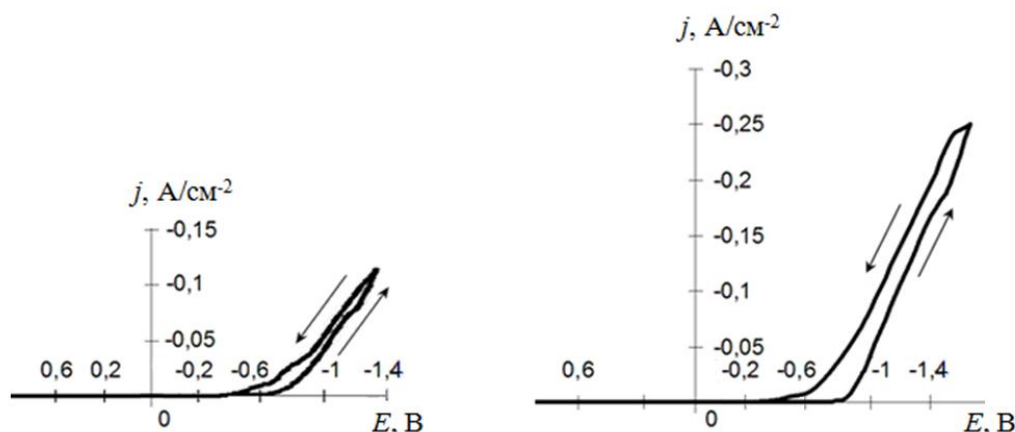


Рисунок 2 – Циклічна вольтамперна залежність для чистого ніобію. Швидкість зміни потенціалу  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ .

Таблиця 3 – Фізико-хімічні характеристики іонів

Найменування величини	Іони		
	$\text{H}^+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
Діаметр, м	$1,7536 \cdot 10^{-15}$	$2,90 \cdot 10^{-10}$	$9,32 \cdot 10^{-10}$
Густина поверхневого заряду, Кл $\text{см}^{-1}$	$3,6931 \cdot 10^{10}$	0,6066	0,1174
Сила взаємодії частинок, Н	0,2967	$1,0975 \cdot 10^{-11}$	$4,000 \cdot 10^{-9}$
Потенційна енергія взаємодії частинок, кДж/моль	$1,5844 \cdot 10^{11}$	$9,5260 \cdot 10^5$	$1,1925 \cdot 10^6$
Рухливість іонів, $\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{екв.}$ , $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	349,8	Не має даних	Не має даних
Існуючі механізми взаємодії з поверхнею та перенесення іона в розчинах	електро – і хемосорбція, естафетний	механізм не визначено	Конвективна та молекулярна дифузія

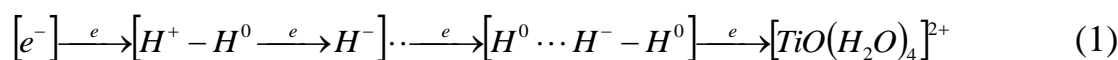
Але аналіз існуючої інформації показав (табл. 3), що іон  $\text{H}^+$  в  $1,65 \cdot 10^5$  разів менше  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $5,31 \cdot 10^5$   $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , а густина поверхневого заряду навпаки, перевищує в  $6,09 \cdot 10^{10}$  і  $3,14 \cdot 10^{10}$  разів, відповідно. Тому на поверхні катоду (адсорбційний шар) розташовуватимуться іон  $\text{H}^+$  і продукти його відновлення ( $\text{H}^0$ ,  $\text{H}^-$  та ін.), а сполуки  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , що мають відносно великі розміри та значно меншу енергію взаємодії частинок - у площині ковзання, що регламентується розмірами іонів та дифузією. Про таку перевагу свідчать й розрахунки  $pK$  для водного розчину в умовах електролітичної дисоціації  $\text{H}_3\text{O}^+$ :  $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ;  $pK = -1,7011$ ;  $\alpha = (0,0199/0,1)^{1/2} = 0,045$ . Таким чином, згідно сучасних уявлень про будову ПЕШ, теорії пов'язаних протонно-електронних реакцій в середовищі розчинника Хаммеса-Шиффера та каталітичних властивостей матеріалу електроду, на поверхні катоду буде формуватися стиснений багаточаровий адсорбційний шар, в якому одночасно існують як окиснені, так і відновлені форми водню.

Аналіз параметрів, що характеризують наявність підвищеної відносної електронегативності  $H = 2,1$  ( $F = 4,0$ ) (табл. 4) підтвердив, що це сприяє утворенню у поверхні катоду різних сполук з малою витратою електричної енергії: 1)  $[e^-]_k H^+ = H^0$ ; 2)  $H^0 + H^+ \rightarrow H_2^+$ ; 3)  $[e^-]_k H^0 \rightarrow H^-$ ; 4)  $H^- + H^+ \rightarrow H_2$ ; 5)  $[e^-]_k H^- + H^0 \rightarrow H_2^-$ ; 6)  $H_2 + H^+ \rightarrow H_3^+$ ; 7)  $H_2^+ + H_2 \rightarrow [H_4^+] \rightarrow H_3^+ + H^0$ , де  $[e^-]_k$  – катод. Згідно цієї гіпотези, адсорбційний шар у поверхні електроду включає багату кількість різних форм йонів водню:  $H^+$ ,  $H^0$ ,  $H^-$ ,  $H_2$  тощо, які приймають участь у перенесенні зарядової складової. Таким чином, відхиляючи пропозиції Ю. Горіуті, М. Полянї відносно наявності  $H_3O^+$  у прикатодному шарі в присутності іонів  $H^+$ ,  $H^-$ ,  $H^0$ , запропонована інша схема переносу електронів від катоду до іонів в розчинах, яка базується на застосуванні методу МО ЛКАО для молекулярного іону  $H_2^+$  при впливі магнітної складової. На базі цього припущення визначено резонансний інтеграл рівнозначних процесів знаходження електрону, де відбувається перекривання орбіталей та переміщення електрону в іонах водню  $[H_a-H_b]^+$  від атому  $a$  до атому  $b$  і навпаки.

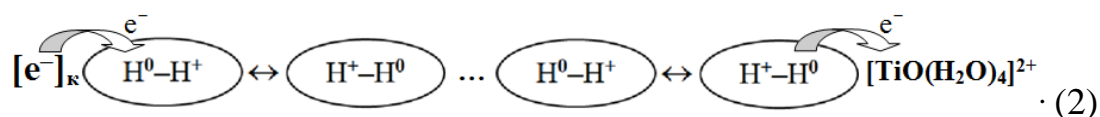
Таблиця 4. Параметри формування підвищеної відносної електронегативності сполук водню

Сполука	Кратність зв'язку	Енергія дисоціації, $D_e$ , eВ	Довжина зв'язку, $R_e$ , нм
$H_2$	1,00	4,75	0,074
$^+H_2^+$	0,50	2,80	0,107
$H_3^+$	1,0	3,04	$0,125 \pm 0,2$
$H_4^+$ ( $H_4^+ \rightarrow H_3^+ + H$ )	1,50	1,10	–
$H^-$	1,0	0,69	–
$H_2^-$	0,50	2,39	0,086

Розрахунки обмінного інтегралу  $H_{ab} = H_{ba} = \int \varphi_a H \varphi_b d\tau = \int \varphi_b H \varphi_a d\tau$  дозволили привести схему можливого руху електрону від  $H_2^+$  через  $H^+$  до  $[TiO(H_2O)_4]^{2+}$



і навести схему естафетного перенесення електрону від катоду до акцептора електронів  $[TiO(H_2O)_4]^{2+}$  в умовах надлишку протонів та резонансного стану



Враховуючи вплив розчинника, дифузійний шар і площина ковзання повинні включати великі частки:  $[TiO(H_2O)_4]^{2+}$ ,  $(H_2O)_n$ ,  $H_3O^+$ ,  $[H_3O \cdot (H_2O)_n]^+$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  та інші. Подальші оптичні дослідження розчинів показали, що відновлення  $Ti^{4+}$  супроводжується руйнуванням комплексного іону  $[TiO(H_2O)_4]^{2+}$  з утворенням оп-

тично-активного  $\text{Ti}^{3+}$  ( $\lambda = 470 \text{ нм}$ ).

Таким чином, запропонована гіпотеза схеми електрохімічного відновлення  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  у розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  завдяки естафетному механізму перенесення електронів від насиченого воднем катоду у присутності надлишку протонів (у кислому середовищі, рис. 3).

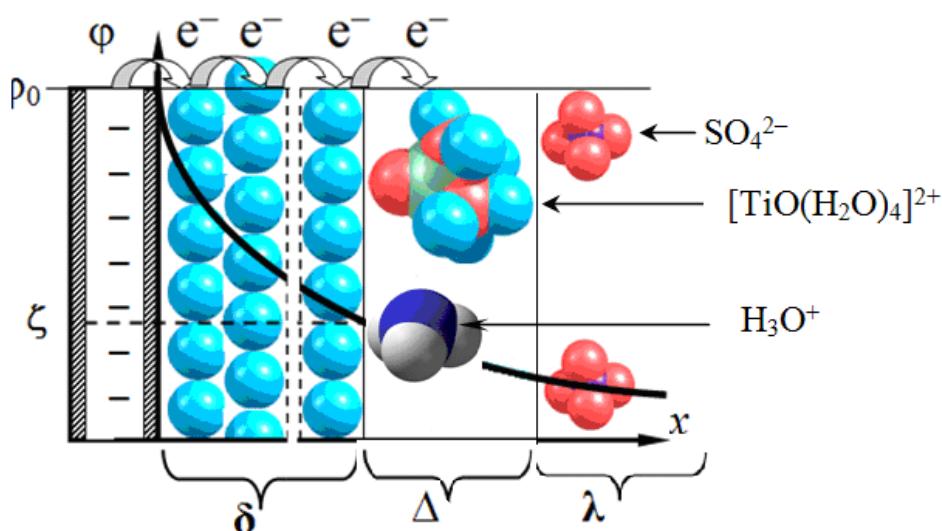


Рисунок 3 – Схема естафетного механізму перенесення електронів в умовах редокс реакцій іонів водню та електрохімічного відновлення  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  у ПЕШ: складному адсорбційному шарі, що містить різні форми сполук водню ( $\delta$ ), площині ковзання  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  та  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\Delta$ ) й дифузному шарі ( $\lambda$ ).

Кінетичні дослідження в електрохімічних системах з різною природою матеріалу катодів щодо накопичення водню (нержавіюча сталь) – сітка, листовий Nb (НБР-0) та Pb – листовий (ССу2) з сітчастим анодом на основі нержавіючої сталі з багатшаровим покриттям  $\text{MnO}_2$  (рис. 4) показали наявність симбатного зменшення напруги в системах з  $\text{TiOSO}_4$ .

Це свідчить про те, що у присутності  $\text{TiOSO}_4$  збільшується частка носіїв зарядів, спрощується їх перенесення за рахунок дисоціативної адсорбції та утворення активних часточок, що приймають участь в редокс перетвореннях.

Такі зміни можливі у випадку передачі електронів з адсорбційного шару ланцюгом від катоду через сполуки водню до площини ковзання у ПЕШ іонів  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Присутність титанілсульфату, як окисника, в свою чергу, призводить до зміни редокс властивостей водню.

Такий механізм виключає участь  $\text{H}_3\text{O}^+$  тому, що рухливість  $\text{H}^+$  дуже висока і він має слабкий зв'язок з молекулами води, тобто веде себе як кислота ( $\alpha = 4,5 \%$ ).

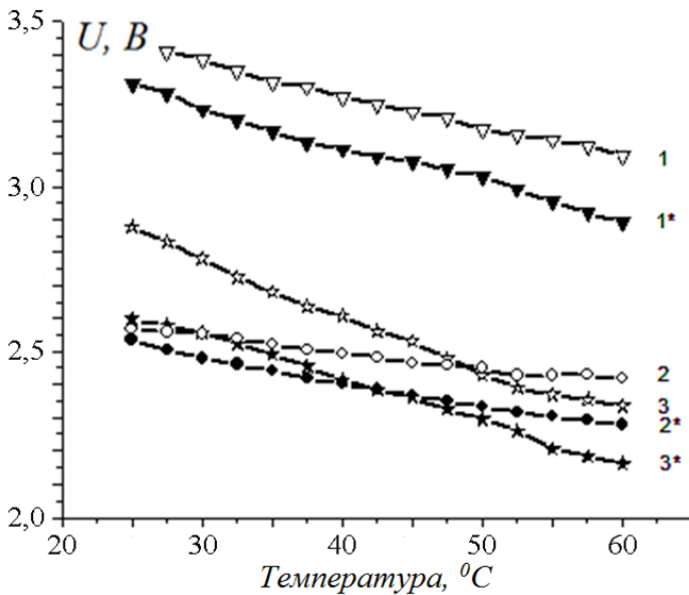


Рисунок 4 – Кінетичні залежності зміни напруги при  $j_k = 3,5 \text{ А/дм}^2$  в системах

$Pb_{(к)} - Pb_{(а)} - H_2SO_4 - H_2O$	(1)	$Pb_{(к)} - Pb_{(а)} - TiOSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$	(1*)
$Nb_{(к)} - MnO_{2(a)} - H_2SO_4 - H_2O$	(2)	$Nb_{(к)} - MnO_{2(a)} - TiOSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$	(2*)
$(н. сталь)_{(к)} - MnO_{2(a)} - H_2SO_4 - H_2O$	(3)	$(н. сталь)_{(к)} - MnO_{2(a)} - TiOSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$	(3*)

(н. сталь – нержавіюча сталь)

Враховуючи ці припущення та експериментальні дані щодо здатності до накопичення водню, для розчинів  $H_2SO_4$  кращими катодними матеріалами за всіма показниками є: сітка з нержавіючої сталі та сітка з нержавіючої сталі модифікована Nb, на яких досягнута сама низька перенапруга виділення водню.

Аналіз отриманих результатів виявив критерій, за яким кращими матеріалами для катодів у середовищах з  $pH < 7,0$ , є ті, які мають значення струмів обміну  $j_H = 10^{-8} - 10^{-9} \text{ А/см}^2$ . Завдяки цим дослідженням доведено критерій, за якими можливо ефективно модифікувати катодні матеріали – значення перенапруги виділення водню ( $\eta$ ) та значення струмів обміну ( $j_H$ ).

У четвертому розділі наведені умови електрохімічного синтезу кристалічного титану(III) сульфату, отриманого електрохімічним відновленням титану(IV) з розчинів сірчаної кислоти. Електроліз здійснюють на сітчастому катоді з 08X18H10, покритому ніобієм. Анод виконаний з 08X18H10, покритий діоксидом марганцю.

При цьому, відпрацьований електроліт використовується в циклічному режимі. Розчин коригують за титанілсульфатом та сірчаною кислотою. Розчин в електролізері здійснює обертальний рух, шляхом створення керованого магнітного поля визначеної форми та величини. Розчин електроліту, що містить 28% титанілсульфату, піддають електролізу при щільності струму  $4,8 - 5,2 \text{ А/дм}^2$  і температурі  $- 40 - 60 \text{ }^{\circ}C$ .

Кількісні характеристики  $Ti_2(SO_4)_3$  визначаються автоматично, за допомогою оптичного аналізатору, підключеного до електролізера (рис. 7). Після охолодження розчин з кристалічною фазою  $Ti_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  через засув (7) надходить у вакуум-фільтр (8), де активно перемішується мішалкою (9), після чого кристалічний титану(III) сульфат збирається в герметичну тару. При фільтрації розчин проходить по трубах до помпи (10), яка відкачує розчин в ємність (12) для повторного його використання, та коригування за концентраціями титанілсульфату і сірчаної кислоти.

Відпрацьований електроліт коригують до необхідних показників таким чином, щоб при відновленні титанілсульфату до титану(III) сульфату концентрація

останнього була значно більша, ніж його розчинність, а саме, не менш 250 г/дм<sup>3</sup>.

Одержаний кристалічний титану(III) сульфат використовується для відновлення заліза(III) на стадії «білої фільтрації» технологічного процесу. Склад розчину до електролізу: масова концентрація  $\text{Fe}^{3+} \leq 40/\text{дм}^3$ , масова концентрація  $\text{TiO}_2 - 135 - 145 \text{ г/дм}^3$ . Склад розчину після електролізу: масова концентрація  $\text{Fe}^{3+}$  - відсутній, масова концентрація  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ), в перерахунку на  $\text{TiO}_2 - 2,5 - 4,5 \text{ г/дм}^3$ .

**У п'ятому розділі** наведені технологічні та конструкційні особливості електролізерів для відновлення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  (хромофора, що впливає на якість кінцевого продукту) і  $\text{Ti}^{4+}$  в технологічних розчинах, синтезу відновника  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в розчинній та кристалічній формах. Враховуючи значну залежність кінетичних показників процесу катодного відновлення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  від їх концентрації у розчинах, запропоновано каскадне з'єднання електрохімічних комірок, обладнаних сітчастими електродами у кількості 4-6 штук. Електроди розташовані у пластиковому каркасі з мембраною із вініпору (марки ДВА – С, ТУ-6-02-1176-79) (рис. 5). Застосування каскадного принципу організації електродів призводить до підвищення ефективності роботи та надійності конструкції електролізерів.

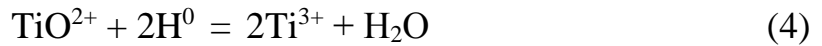
Дослідження швидкості руху електроліту в таких електролізерах при відсутності та під впливом зовнішнього магнітного поля з різним значенням магнітної індукції, встановили залежність швидкості руху електроліту від відстані джерела магнітного поля. На основі вимірів електропровідності розраховані параметри електромагнітного поля (наведену напруженість електричного поля  $E_i = H \cdot B \approx 0,00026$  (В/м), густину наведеного струму  $j \approx 0,005$  (А/м<sup>2</sup>)) для мінімальної швидкості руху електроліту  $\approx 0,01$  м/с, при яких на рушійний заряд іонів у магнітному полі не діє магнітна складова сили Лоренца.

Сила Лоренца виникає в потоці зарядів, що рухаються, перпендикулярна до силових ліній поля й до швидкості руху заряду, таким чином не знижує швидкість досягнення йонами зони електрохімічної реакції та ефективність електролізу. У конструкції наступного електролізера запропоновано підбір невеликих магнітів та чергування магнітопровідних сплавів, які формують поле таким чином, що воно сприяє підвищенню швидкості руху йонів у реакційній простір та прискорює відвід продуктів реакції, тобто значно знижує енерговитрати.

Використання наведених розрахунків та конструкційних змін дозволило розробити електролізер (рис. 6), в якому рух електроліту з камери в камеру через сітчастий катод відбувається під впливом дії магнітного поля. В даному випадку електроліт проходить через катодну сітку декілька разів, що підвищує глибину відновлення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  за рахунок максимального використання атомарного водню у якості відновника.

Введення оптичного аналізатора утворення сполук  $\text{Ti}^{3+}$  в реакційному просторі (рис. 7) запропонованої конструкції дозволяє використання автоматичного режиму для контролю утворення відновника та змін концентрації діючої речовини в зоні реакції. У випадку зниження концентрації діючої речовини (сполук  $\text{Ti}^{3+}$ ) автоматично вмикається примусове прокачування електроліту через катодний простір для підвищення концентрації реагентів до 25- 28 %.

Для кристалічного  $Ti_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  розроблена установка електрохімічного синтезу (рис. 7), у якій відбувається відновлення титанілсульфату в безперервному процесі до солі сульфату  $Ti^{3+}$ . Для економії сірчаної кислоти запропоновано вести синтез в присутності солей сірчаної кислоти ( $Na_2SO_4$ ) у сірчаній кислоті, тоді реакції відновлення послідовно реалізуються за наступними схемами:



з подальшим утворенням кристалічного  $Ti_2(SO_4)_3$

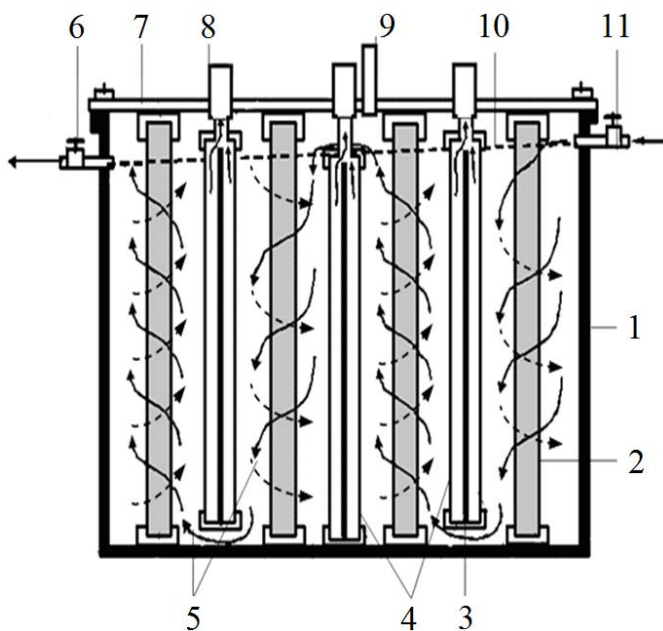
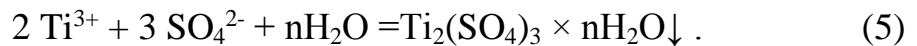


Рисунок 5 – Принципова схема електролізера з каскадним з'єднанням багат шарових катодів та анодів для відновлення іонів  $Fe^{3+}$  і  $TiO^{2+}$  в розчинах: 1 - корпус; 2 - катод; 3 - анод; 4 - мембрана; 5 - рух електроліту; 6 і 11 - кран; 7 - кришка; 8 і 9 - трубка газовідвідна; 10 - рівень електроліту

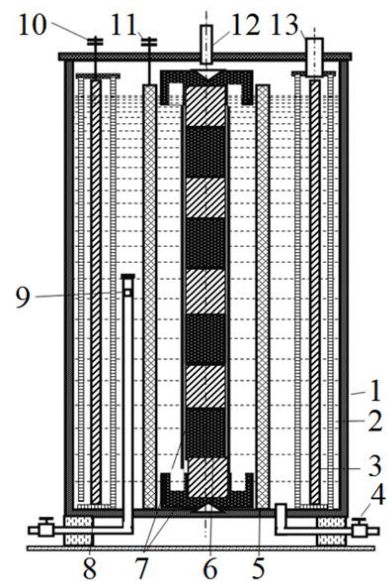


Рисунок 6 – Принципова схема електролізера з постійними магнітами (NdFeB): 1 - корпус; 2 - мембрана; 3 - анод; 4 - кран зливу розчину; 5 - катод; 6 - магніт; 7 - магнітопровід; 8 - штуцер підключення оптичного аналізатора; 9 - отвір пробозабірника; 10 і 11 - клемма катоду і аноду; 12, 13 - трубки

Синтезований  $Ti_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  є речовиною, що повністю змінює технологічну схему процесу отримання  $TiO_2$  завдяки повній відмові від застосування металобрухту заліза і порошкового алюмінію. Синтез такого відновника є важливою технологічною розробкою, яка запропонована на стадіях першої та другої «білої фільтрації», а також на стадії «відновлення розчину» (технологічного) виробництва  $TiO_2$ . Кристалічний відновник  $Ti_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  пропонується використовувати на інших стадіях процесу при випадках, коли в технологічних розчинах виникла небезпека окиснення  $Fe(II)$  до  $Fe(III)$ .

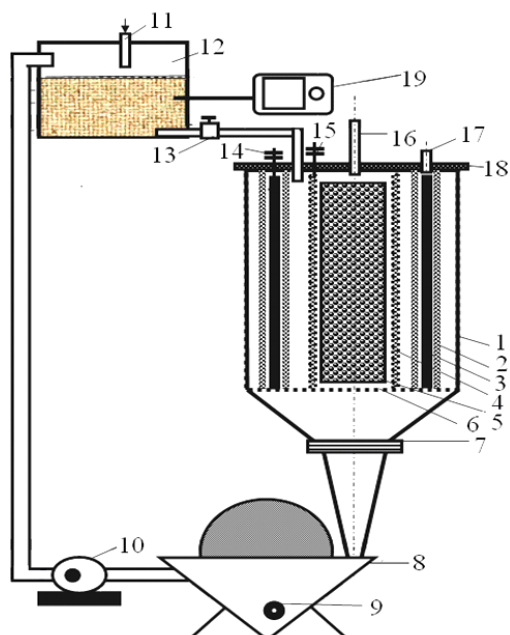


Рисунок 7 – Принципова схема технологічної установки електрохімічного синтезу кристалічного титану(III) сульфату: 1 - корпус електролізера; 2 - діафрагма; 3 - анод; 4 - катод; 5 - магніт; 6 - піддон сітчастий; 7 - засув; 8 - вакуум-фільтр; 9 - мішалка; 10 - помпа; 11 - трубка заливна; 12 - ємність накопичувальна; 13 - кран; 14 - струмопідвід аноду; 15 - струмопідвід катоду; 16 - трубка відводу газу катоду; 17 - трубка відводу газу аноду і поповнення розчинами солей сірчаної кислоти; 18 - кришка; 19 - оптичний аналізатор

У шостому розділі за результатами виконаних робіт впроваджена технологія електрохімічного синтезу титану(III) сульфату і оптичного аналізатора контролю розчинів в технологічних процесах виробництва пігментного  $\text{TiO}_2$ . Наведена інформація про ефективність і доцільність впровадження удосконаленої технології в виробництво за рахунок зниження собівартості пігменту і зменшення екологічного навантаження на навколишнє середовище. Показано, що застосування синтезованого електрохімічним способом кристалічного титану(III) сульфату на ділянці «Репульпація, відбілювання» замість порошку алюмінію дозволить мати середньомісячну економію понад півмільйона гривень.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу – удосконалено сульфатну технологію пігментного  $\text{TiO}_2$  шляхом електрохімічного відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  у сірчано-кислих розчинах з високим ( $93 \pm 2\%$ ) виходом за струмом та покращеними оптичними властивостями пігментного  $\text{TiO}_2$ .

1. Досліджено кінетичні закономірності та встановлено параметри катодних реакцій відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  в технологічних розчинах, в залежності від концентрації сульфатної кислоти, температури розчину і матеріалу катоду. Встановлено, що відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  перебігає за участю сполук водню, адсорбованих на поверхні та розчинених у катоді, що узгоджується з естафетним механізмом відновлення  $\text{H}^+$  і  $\text{TiO}^{2+}$ .

2. Обґрунтовано застосування ніобію, як матеріалу катоду для відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  в сірчано-кислих технологічних розчинах. Встановлено кінетичні показники виділення водню на ніобієвому катоді, в залежності від ступеню насиченості поверхні катоду воднем. Не насичений воднем ніобій:  $a = 1,48 \text{ В}$ ,  $b = 0,101 \text{ В}$ ,  $j_0 = 1,6 \cdot 10^{-15} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ; ніобій, насичений воднем за рахунок його електролітичного виділення:  $a = 1,07 \text{ В}$ ,  $b = 0,120 \text{ В}$ ,  $j_0 = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ , що вказує на збільшення каталі-

тичної активності ніобію, поверхня якого насичена атомарним воднем та утворенням сполук Nb-H. Корозійна стійкість ніобієвого покриття сітчастого катоду в 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і при температурі 21 °C становить 0,0004 мм/рік.

3. Визначено експериментально та теоретично обґрунтовано, що вплив природи ніобію в збільшенні каталітичної активності в процесах відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  в технологічних розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пов'язаний з наявністю зв'язку Nb-H<sub>адс.</sub>. Це дозволяє реалізувати, при застосуванні ніобію, естафетний механізм перенесення електронів в умовах редокс реакцій іонів водню та електрохімічного відновлення  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  у подвійному електричному шарі.

4. Визначена напруженість електричного поля  $\approx 0,00026$  В/м та вплив матеріалу магніту NdFeB, при застосуванні якого на рушійний заряд іонів у магнітному полі починає діяти складова сили Лоренца. Використання магнітного поля у каскадних електролізерах суттєво впливає на інтенсифікацію відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  в розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

5. Розроблена технологічна схема синтезу в автоматичному режимі  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , з виходом за струмом  $93 \pm 2$  %. Робочі параметри:  $j_k = 5,0 \pm 0,2$  А/дм<sup>2</sup>;  $U = 3,5 \pm 0,2$  В. Удосконалено стадію відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{TiO}^{2+}$  в технологічній схемі виробництва  $\text{TiO}_2$  з використанням  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , де ефективність струму збільшена з 52 % до 95 %, за рахунок застосування постійних магнітів в конструкціях електролізерів. При синтезі відновника використовується експрес метод аналітичного контролю розчинів з вірогідністю  $3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Ti}^{3+}$ .

6. Вперше проведені дослідно-промислові випробування стадії електрохімічного синтезу  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  для відновлення сполук Fe(III) в розчинах сульфатної кислоти довели високу ефективність розробки за рахунок стабілізації складу розчину електрохімічно синтезованим  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

7. Результати дисертаційної роботи впроваджені в ТОВ «Південруда» (м. Дніпропетровськ) та використані в навчальному процесі кафедри загальної та фізичної хімії ТНУ ім. В.І. Вернадського.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Федоренко А.А. Развитие технологии электрохимического восстановления железа(III) и титана(IV) при производстве диоксида титана / А.А. Федоренко, Г.П. Козик, А.В. Сугак, А.М. Федоренко // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2008. – № 32. – С. 158 – 162.

*Здобувачем обґрунтовані та проведені дослідно-промислові дослідження, виявлені ефективні умови і режими електролізу в технологічних розчинах.*

2. Федоренко А.А. Основные направления развития технологии электрохимического синтеза сульфата титана(III) из диоксида титана в растворах серной кислоты / А.А. Федоренко, Е.Д. Першина, А.М. Федоренко // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2010. – № 47. – С. 126 – 131.

*Здобувачем проведено електровідновлення іонів заліза(III) і титану(IV), вимірювання розчинності діоксиду титану в розчинах сірчаної кислоти, обробка та аналіз даних, огляд літератури.*



3. Федоренко А.А. Разработка технологии электрохимического синтеза сульфата титана(III) и методов его контроля / А.А. Федоренко, Е.Д. Першина, А.М. Федоренко // Питання хімії та хімічної технології. – Дніпропетровськ: Нова ідеологія, 2011. – № 4(2). – С. 241 – 243.

*Здобувачем проведени випробування електролізерів з обертовими горизонтальними, вертикальними катодами та магнітним полем.*

4. Федоренко А.А. Актуальные вопросы электрохимического восстановления ионов металлов в растворах серной кислоты / А.А. Федоренко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2013. – № 64(1037). – С. 168 – 175.

*Здобувачем проведени електрохімічні дослідження технологічних розчинів з метою обґрунтування естафетного механізму відновлення іонів водню та титанілу в сірчанокислих розчинах.*

5. Федоренко А.А. Ресурсосберегающие электрохимические процессы в производстве пигментного диоксида титана / Б.И. Байрачный, А.А. Федоренко, Г.Г. Тульский, О.Н. Борсук, В.Б. Байрачный // Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург: Наука, 2013. – № 7. – Т. 86. – С. 1069 – 1073.

*Здобувачем проведено аналіз технології синтезу відновника на базі сполук титану.*

6. Федоренко А.О. Ніобієвий катод для електрохімічного синтезу титану(III) сульфату в технології титану(IV) оксиду / А.О. Федоренко, В.С. Кублановський, К.Д. Першина, О.М. Федоренко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – № 28(1071). – С. 163 – 170.

*Здобувачем виконані дослідження по виявленню матеріалів для виготовлення катодів та анодів, які повинні бути використані у електрохімічному відновленні іонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  у виробництві пігментного  $TiO_2$  та синтезі активного відновника титану(III).*

7. Федоренко А.О. Пат. 75009 Україна, МПК G 01 N 21/78. Спосіб визначення титану(III) у технологічних розчинах / Федоренко А.О., Федоренко О.М., Шитманюк О.І., Цибрій Ю.І., Першина К.Д.; заявник і власник патенту Федоренко А.О., Федоренко О.М., Шитманюк О.І., Цибрій Ю.І., Першина К.Д. – № u201200762; заявл. 25.01.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. №22.

*Здобувачем виконана розробка методу контролю титану(III) сульфату.*

8. Федоренко А.О. Пат. 79538 Україна, МПК G 01 N 21/78. Спосіб визначення золота(III) в технологічних розчинах / Стукан П.П., Федоренко А.О., Федоренко О.М., Ягупов С.В., Плотніков В.В.; заявник та власник патенту ТНУ, ТОВ «АТМО-СФЕРА». – № u201212275; заявл. 26.10.2012; опубл. 25.04.2013, Бюл. №8.

*Здобувачем запропоновано метод аналізу іонів золота(III) і титану(III) методом порушеного повного внутрішнього відбиття.*

9. Федоренко А.О. Пат. 79539 Україна, МПК C 01 G 23/00. Спосіб електрохімічного синтезу кристалічного сульфату титану(III) / Федоренко А.О., Шитманюк О.І., Федоренко О.М., Цибрій Ю.І., Першина К.Д., Козік Г.П.; заявник та власник патенту ТНУ, ПАТ «Кримський ТИТАН». – № u201212280; заявл. 26.10.2012; опубл. 25.04.2013, Бюл. №8.

*Здобувачем запропоновано метод синтезу відновника титану(III) сульфату.*

10. Федоренко А.А. Электрохимическое восстановление ионов железа(III) и титана(IV) в технологических растворах / А.А. Федоренко, Е.Д. Першина, А.М. Федоренко // Вчені записки ТНУ. – Сімферополь: ТНУ, 2010. – № 2. – Т. 23(62). – С. 250 – 255.

*Здобувачем виявлені функціональні залежності процесів відновлення заліза(III) і титану(IV) від часу та концентрації.*

11. Федоренко А.А. Синтез сульфата титана(III) в сернокислотних растворах / А.А. Федоренко, Е.Д. Першина, Л.П. Федоренко // Вчені записки ТНУ. – Сімферополь: ТНУ, 2010. – № 1. – Т. 23(62). – С. 218 – 223.

*Здобувачем досліджена розчинність титану діоксиду, з метою виявлення станів гомогенних та гетерогенних розчинів, для планування процесів електрохімічного синтезу розчинного і кристалічного відновника.*

12. Федоренко А.А. Спектрофотометрическое определение титана(III) технологических сернокислых растворах / А.М. Федоренко, В.В. Крымова, А.А. Федоренко, Е.И. Говоров, З.Д. Асанова // Вчені записки ТНУ. – Сімферополь: ТНУ, 2011. – № 1. – Т. 24(63). – С. 214 – 217.

*Здобувачем проведена розробка, виготовлення та апробація оптичного приладу-аналізатору для визначення концентрації  $Ti^{3+}$  в сірчаноокислих розчинах.*

13. Федоренко А.А. Разработка электролизеров для синтеза сульфата титана(III) в сернокислотных растворах / А.А. Федоренко, А.И. Шитманюк, Е.Д. Першина, А.М. Федоренко, Г.П. Козик // Вчені записки ТНУ. – Сімферополь: ТНУ, 2011. – № 3. – Т. 24(63). – С. 197 – 201.

*Здобувачем розроблені та виготовлені серії електролізерів для проведення відновлення титану(IV) до титану(III), проведені дослідження по електрохімічному відновленню розчинів у динамічному режимі.*

14. Федоренко А.А. Применение метода относительной растворимости для описания процессов комплексообразования в гетерогенных системах / А.М. Федоренко, А.В. Сугак, А.А. Федоренко, В.М. Повстяной // Вчені записки ТНУ. – Сімферополь: ТНУ, 2012. – № 2. – Т. 25(64). – С. 274 – 278.

*Здобувачем взята участь у розробці метода дослідження координаційних сполук.*

15. Федоренко А.А. Дискриминация материалов катодов и анодов для электрохимического синтеза сульфата титана(III) / А.А. Федоренко // Вчені записки ТНУ. – Сімферополь: ТНУ, 2012. – № 3. – Т. 25(64). – С. 316 – 325.

*Здобувачем виконано аналіз матеріалів для електродів при  $pH < 7.0$ .*

16. Федоренко А.А. Фотоэлектрохимические эффекты на границе диоксид титана – вода / А.А. Федоренко, О.С. Кляшторная, Е.Д. Першина, М.О. Сергеев // Вчені записки ТНУ. – Сімферополь: ТНУ, 2013. – № 1. – Т. 26(65). – С. 344 – 349.

*Здобувачем експериментально виявлені фотокаталітичні ефекти у водних середовищах, які є результатом двох гетерогенних фотохімічних реакцій, з реалізацією фотолізу води на кордоні  $TiO_2 - H_2O$  і утворенням каталітичного комплексу.*

17. Федоренко А.А. Основные проблемы развития технологии сернокислотного производства диоксида титана и переработки промышленных отходов / А.А. Федоренко, А.В. Сугак, Е.Д. Першина, Л.П. Федоренко / Тези доповідей IV Всеук-

раїнської наукової конференції студ., аспір. і мол. вчених «Хімічні проблеми сьогодення», Донецьк, 16-18 березня 2010 р. – Донецьк: Ноулідж, 2010. – С. 204.

*Здобувачем проведені дослідження та виявлені проблеми у виробництві титану діоксиду та аналіз впливу на навколишнє середовище.*

18. Федоренко А.А. Исследования физико-химических свойств сульфата титана(III) в сернокислотных растворах / А.А. Федоренко / Тези доповідей XXXIX наукової конференції «Дні науки ТНУ ім. В.І. Вернадського», Сімферополь, 17 травня 2010 р. – Сімферополь: ДИАЙПИ, 2010. – С. 179 – 180.

*Здобувачем проведено дослідження фізико-хімічних властивостей титану(III) сульфату.*

19. Федоренко А.А. Решение актуальных задач сернокислотного производства диоксида титана / А.А.Федоренко, Е.Д. Першина, А.М. Федоренко / Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго-, та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», Харків, 27–28 травня 2010 р. – Харків: НТУ «ХП», 2010. – С. 88 – 89.

*Здобувачем досліджені головні проблеми виробництва, а саме, використання замість металобрухту титану(III) сульфату.*

20. Федоренко А.А. Перспективы развития технологии электрохимического синтеза сульфата титана(III) из диоксида титана в растворах серной кислоты / А.А. Федоренко, Е.Д. Першина, А.М. Федоренко / Тези доповідей Міжнародної конференції «Ярмарок інновацій. Інвестиції в нанотехнології», Харків, 17–20 листопада 2010 р. – Харків: НТУ «ХП», 2010. – С. 57.

*Здобувачем проведені дослідження по використанню електрохімічних процесів у виробництві титану діоксиду.*

21. Федоренко А.А. Рекомендации по оценке класса опасности отходов / А.А. Федоренко, О.Д. Хрулева, В.Н. Устименко / Матеріали III Всеукраїнської конференції «Біосфера XXI століття», Севастополь, 4–7 квітня 2011 р. – Севастополь: Сев-НТУ, 2011. – С. 146 – 148.

*Здобувачем проведено аналіз класу небезпеки відходів виробництва.*

22. Федоренко А.А. Разработка электролизеров для синтеза сульфата титана(III) в сернокислотных растворах / А.М. Федоренко, Е.Д. Першина, А.А. Федоренко, Г.П. Козик / Тезисы докладов Международной конференции «Прикладная физико-неорганическая химия», Севастополь, 2–7 октября 2011 г. – Севастополь: ТНУ ім. В.І. Вернадського, 2011. – С. 90.

*Здобувачем проведені систематичні дослідження заміни молекулярної дифузії на конвективну, з метою підвищення виходу по струму при електрохімічному відновленні.*

23. Федоренко А.О. Пошук раціональних прийомів електросинтезу сульфату титана(III) в розчинах сірчаної кислоти / А.О. Федоренко, К.Д. Першина, О.М. Федоренко / Тези доповідей IV Всеукраїнської наукової конференції «Хімічні Каразіньські читання», Харків, 23–26 квітня 2012 р. – Харків: СПДФО Бровін О.В., 2012. – С. 334 – 335.

*Здобувачем виконані дослідження раціональних прийомів електросинтезу титану(III) сульфату.*

24. Fedorenko A.A. Determination of rocks photooxidative activity by an electrochemical method / E.D. Pershyna, A.A. Fedorenko, K.A. Kazdobin // Ecological and hydrometeorological problems of the large cities and industrial areas: Material of VI International conference. – Saint-Petersburg, 2-4 July 2012. – P. 97 – 98.

*Здобувачем виконано аналіз впливу фотоактивації природничих об'єктів.*

25. Федоренко А.А. Магнито-гидродинамические процессы в технологии электрохимического восстановления ионов металлов в многокомпонентных растворах / А.А. Федоренко, В.Б. Байрачный, Г.П. Козик / Тезисы докладов II Международной конференции «Прикладная физико-неорганическая химия», Севастополь, 23-26 сентября 2013 г. – Симферополь: «DIP», 2013. – С. 263 – 264.

*Здобувачем проведені дослідження впливу магнітних полів на електрохімічні процеси.*

26. Федоренко А.А. Актуальные проблемы развития технологии электрохимического синтеза сульфата титана(III) в производстве диоксида титана / Федоренко А.А., Першина Е.Д., Федоренко А.М. / Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в образовании и науке», Тамбов, 28 декабря 2013 г. : в десяти частях. – Ч. II. – Тамбов: ТРОО, 2013. – С. 135 – 137.

*Здобувачем проведені дослідження електрохімічного відновлення іонів 3d металів та синтез відновника титану(III) сульфату.*

## АНОТАЦІЇ

**Федоренко А. О. Електрохімічний синтез титану(III) сульфату у технології виробництва титану(IV) оксиду.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 - технічна електрохімія. - Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2015.

Дисертація присвячена вдосконаленню сульфатної технології виробництва пігментного  $TiO_2$  шляхом відновлення іонів в розчинах  $Fe^{3+}$  і  $TiO^{2+}$  на Fe, Al, а електрохімічно, що виключає накопичення хромофорів в впасті ГДТ, тим самим гарантує високу якість готової продукції. Але, на цей час теорії перенапруги відлення водню та уповільненого розряду не є загальними, тому було виконано пошук матеріалів катоду з найменшою перенапругою водню. Вирішення досягнуто дослідженнями подвійного електричного шару (ПЕШ), де відновлення  $Fe^{3+}$  і  $TiO^{2+}$  відбувається за участю сполук:  $H^+$ ,  $H^0$ ,  $H^-$ ,  $H$ ,  $H_2^+$  через естафетний механізм. Встановлено, що кращими матеріалами є  $nd^m$  – метали та їх сплави, які мають низкий питомий опір і схилні до накопичення водю – ними стали нержавіюча сталь і ніобій. При розробці електролізерів для підвищення конвективної дифузії в синтезі відновника  $Ti_2(SO_4)_3$  використана сила Лоренца. При використанні синтезу в автоматичному режимі запропоновано нові оптичні методи контролю  $Ti^{3+}$  та створення комплексу для керуванням електроліза компютером або АСУ.

*Ключові слова:* електрохімічний синтез, ніобієвий катод, електролізер, ресурсозберігаюча технологія, пігментний  $TiO_2$ , титану(III) сульфат, естафетний механізм, сила Лоренца.

**Федоренко А. А. Электрохимический синтез титана(III) сульфата в технологии производства титана(IV) оксида. На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2015 г.

Диссертация посвящена усовершенствованию сульфатной технологии производства пигментного  $\text{TiO}_2$ , путем внедрения технологии энергосберегающего электрохимического восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{TiO}^{2+}$ , с целью исключения из производства стадии обработки металлоломом железа и алюминием, как основных реагентов для получения атомарного водорода с целью восстановления ионов.

Известные технологии имеют существенные недостатки, которые значительно снижают качество конечного продукта – накопление гидролизованного  $\text{Fe}^{3+}$  в пасте ГДТ, расход концентрированной серной кислоты на растворение металлолома железа и порошкообразного алюминия и связывание хромофоров  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , железа в  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  и др., наличие которых в растворах приводит к необратимым загрязнениям ГДТ и низкому выходу по току конечных продуктов. На основании системного анализа электрохимических, гальваноманнитных измерений и модельных расчетов доказан эстафетный механизм восстановления ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{TiO}^{2+}$  в технологических растворах серной кислоты, который происходит при участии  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^0$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}_2^+$  и др. ионов и их восстановленных форм в сжатом катодном двойном электрическом слое (ДЭС). Они принимают участие в трансляции электронов в плоскость скольжения  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{TiO}^{2+}$ . Исследования электрохимических свойств электродных материалов, влияния магнитного поля на режимы электролиза и физико-химических особенностей технологических растворов, позволили устранить недостатки существующих технологических схем, за счет замены материалов электродов, выбора целесообразных режимов электролиза по плотности тока. Оптимальным режимом электрохимического восстановления  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  является плотность тока  $\sim 5,0 \text{ А/дм}^2$ , при которой достигается максимальный выход по току восстановителя. Выбор материалов для катодов и анодов сосредоточен на  $nd^m$  – элементах ( $n = 3 - 5$  квантовые уровни), с заполнением электронами  $d$  – орбиталей от 20 до 80 %. Это связано с тем, что указанные элементы имеют незаполненные орбитали, поэтому могут участвовать, как кислоты, в комплексообразовании с гидрид-ионами. Этот процесс приводит к растворению водорода в подобных металлах и уменьшению в них удельного сопротивления. Установлено, что между удельным сопротивлением  $nd$  – металлов и количеством электронов, находящихся на  $d$  – орбиталях, существует функциональная связь. Чем больше заполнен  $d$  – подуровень, тем меньше удельное сопротивление, что положительно сказывается на перенапряжении выделения водорода. Но у металлов со 100 % заполнением электронами ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ) отсутствует возможность присоединять водород и поэтому у них самое большое перенапряжение выделения водорода. В связи с этим, лучшими материалами для катодов являются сплавы  $nd$  – металлов и их сплавов, которые имеют склонность к растворению водорода. Подтверждением влияния растворенного водорода на перенапряжение выделения водорода, является ниобий и его сплавы, где имеет место прямо пропорциональная зависимость.

Для осуществления эффективного электролиза разработаны и изготовлены электролизеры разных модификаций, в зависимости от состава и качества исходного сырья, что обеспечило возможность восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{TiO}^{2+}$  в технологических растворах и синтез  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , как в растворимой, так и кристаллической формах, с выходом по току  $\langle 93 \pm 3 \rangle$  %. На основании исследований оптических свойств соединений титана изготовлены оригинальные устройства – «Оптические анализаторы растворов» в двух модификациях с компьютерным интерфейсом и АСУ. Ввод оптического анализатора позволяет использовать синтез в автоматическом режиме и контролем восстановителя  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  до 25–28%.

*Ключевые слова:* электрохимический синтез, ниобиевый катод, электролизер, ресурсосберегающая технология, пигментный  $\text{TiO}_2$ , титана(III) сульфат, эстафетный механизм, сила Лоренца.

**Fedorenko, A.O. Electrochemical synthesis of titanium(III) sulfate in titanium(IV) oxide production technology.** As manuscript.

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in specialty 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2015.

The thesis work is devoted to the improvement of the sulfate production technology of the pigment  $\text{TiO}_2$  via renewal of ions in the aqua of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{TiO}^{2+}$  not Fe, Al, but electrochemically, what excludes the chromophore accumulation in fluid converter mouth, thereby guarantees the end products high quality. However currently the overpressure of hydrogen separation and delay discharge theories are not general, that is why the search of cathode materials with the smallest hydrogen overpressure was performed. The solution was achieved via analysis of the double electric layer (DEL), where renewal of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{TiO}^{2+}$  occurs involving  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^0$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2^+$  joins through relay mechanism. It is determined that  $\text{nd}^m$  materials and their alloys, which have low electrical resistivity and are apt to hydrogen accumulation, they are stainless steel and niobium, are the best materials. Lorentz force is used during development of electrolyzer for convection diffusion increasing in the  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  reductor synthesis. New optical  $\text{Ti}^{3+}$  control methods and creation of electrolysis computer control complex or ACS are offered during applying of synthesis on an automatic basis.

*Key words:* electrochemical synthesis, niobium cathode, electrolyzer, resource-recovery technology, pigment  $\text{TiO}_2$ , titanium (III)-sulfate, relay mechanism, Lorentz force.