

УДК 661.882+66.094.2

СИНТЕЗ СУЛЬФАТА ТИТАНА(III) В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Федоренко А.А.¹, Першина Е.Д.¹, Федоренко Л.П.²

¹Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

²Крымский институт информационно-полиграфических технологий Украинской Академии печати, Симферополь, Украина

E-mail: fedoram37@gmail.com

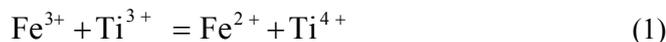
В работе представлена информация об исследовании растворимости пасты диоксида титана в растворах серной кислоты с целью дальнейшего восстановления ионов титана(IV) до титана(III), как сильного восстановителя ионов железа(III) до ионов железа(II). Описаны основные проблемы, возникающие при производстве диоксида титана как пигмента. Предложены способы получения растворимого и кристаллического сульфата титана(III) в сернокислотных растворах.

Ключевые слова: растворимость, диоксид титана, сульфат титана(III), ионы железа, восстановление, пигмент, производство.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO₂) — это бесцветное твердое кристаллическое вещество. Он практически не поглощает падающего света в видимой области спектра (400-750 нм). Особые свойства диоксида титана заключаются в том, что он является самым стабильным из всех известных белых пигментов: нерастворим в кислотах, щелочах и растворах, нелетуч, отличается высокой устойчивостью к различным соединениям, в том числе и к реакционным компонентам, содержащимся в воздушной среде. Обладает чрезвычайной инертностью, не токсичен и поэтому считается весьма безопасным веществом. Допускается контакт с пищевыми продуктами, находящимися в упаковках, а в небольших количествах его можно использовать и как пищевой краситель. Потребление диоксида титана всегда будет возрастать, из-за его использования в производстве металлического титана. Следовательно, технология производства диоксида титана всегда будет находиться в состоянии совершенствования и развития, как в техническом, так и экологическом аспектах.

Актуальность этих исследований заключается в замене металлической стружки или обрезки листового железа и алюминиевого порошка на кристаллический сульфат титана(III). Такой подход в технологическом процессе восстановления ионов железа(III) до железа(II) является более управляемым. Процесс восстановления железа(III) ионами титана(III) представлен уравнением (1).



При этом исключается загрязнение пасты диоксида титана хромофорами (соединениями хрома, меди, марганца, ниобия и др.), которые содержатся в сплавах

металлического железа, кроме того, существенно уменьшается расход серной кислоты на образование атомарного водорода. При активном выделении атомарного водорода часть его превращается в молекулярный водород, который, как правило, выбрасывается в атмосферу вместе с другими газами (диоксид серы, сероводород, оксиды азота и др.). Процесс восстановления ионов железа, описанный уравнением (1), является экономически целесообразным, так как в данном случае имеется возможность автоматического дозирования и контроля реагента.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При проведении исследований был использован метод относительной растворимости и его физико-химические варианты: денсиметрический, рефрактометрический, спектрофотометрический [1]. Ошибка при измерении плотности растворов составляла $(9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ г/см³. В работе использованы 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 [2]. Среднее арифметическое расхождение двух параллельных определений не превышало 0,025% при доверительной вероятности $P=0,95$. При электрохимическом восстановлении ионов железа(III) и титана(IV) использованы стабилизированные источники питания: Б5–47, СНП–40. Измерительные приборы В7-21, Щ-300. Гравиметрические измерения выполнены на весах 2–класса ВЛР–200. Погрешность при измерениях составляла $\pm 1,0 \cdot 10^{-4}$ г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основной задачей настоящей работы является поиск рациональных приемов синтеза сульфата титана(III) в кристаллическом виде из пасты диоксида титана. Необходимость такого восстановителя обуславливается тем, что в данном случае достигается полное блокирование железа(III) в технологических растворах. Информация об электрохимическом синтезе сульфата титана(III) в растворах ограничена [3, 4]. Исходными химическими реагентами при синтезе являются сульфат титана, хлорид титана(IV) в серной кислоте. Химический способ основан на применении металлов Zn, Fe, Al и растворов сульфата титана и др. [3]. Нами получен, в зависимости от концентрации серной кислоты, как растворимый сульфат титана(III), так и кристаллический. Это стало возможным при проведении систематических исследований физико-химических параметров синтеза и анализа характеристик растворимости сульфата титана(III). 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. Не растворим в растворах серной кислоты от 59,06 до 74,18 %. При концентрациях 39,91 и 49,94 % — ограничено растворимы, а в случае 86,28-91,29% наблюдается растворение сульфата титана(III) с образованием светло-желтого раствора. Установлено, что цвет кристаллов сульфата титана(III) зависят от количества кристаллизационной воды: с 8 молекулами воды — синие; с 5 молекулами воды — фиолетовые; при образовании кислых кристаллогидратов: фиолетовые — $TiH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и голубые — $Ti_2H_4(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$; безводный кристаллический порошок, зеленый — $Ti_2(SO_4)_3$.

Нами также была 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) [1] в диапазоне концентрации серной кислоты (W, %) от 15,68 до 91,29. В данной системе выявлены две области изменения плотности растворов (рис. 1). Сплошная линия выявлена по методу наименьших квадратов и описывает сам процесс изменения растворимости диоксида титана в зависимости от массовой доли серной кислоты в растворах. Первая область находится в интервале концентраций от 15,68 % до 49,94 %, в которой обнаруживается 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:

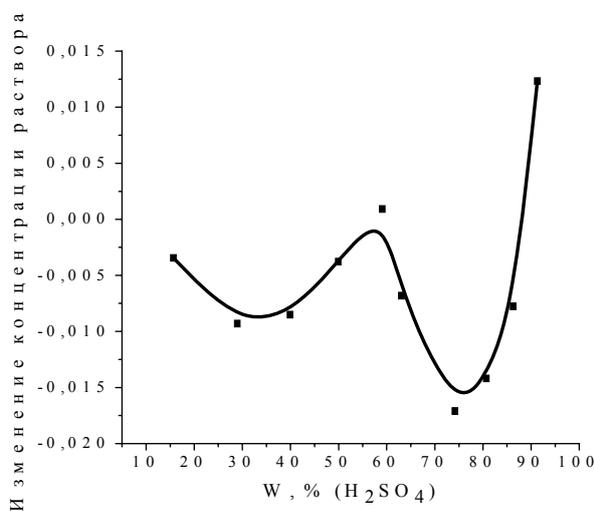


Рис. 1. Растворимость диоксида титана в растворах серной кислоты при наличии органического восстановителя.

СИНТЕЗ СУЛЬФАТА ТИТАНА(III) В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Серная кислота в разбавленных растворах также находится в диссоциированном состоянии, поэтому свободный сульфат-ион выполняет свойства осаждающего аниона. Повышение же растворимости в системе объясняется наличием процесса комплексообразования, а именно, образованием сульфатных комплексов титана(IV). Поведение кривой растворимости диоксида титана описывается следующей функцией:

$$F = 0,01252 - 0,00134 x + 2,02599 x^2,$$

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 наблюдаемого процесса описывается следующей функцией:

$$F = 0,57573 - 0,01604 x + 1,07903 e^{-4} x^2,$$

где x — концентрация серной кислоты.

Вторым направлением синтеза сульфата титана(III) выбран метод, основанный на применении постоянного электрического тока к промышленным сернокислотным растворам предприятия ЗАО «Крымский ТИТАН». 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. Результаты электрохимического восстановления железа(III) и синтеза титана(III) представлены в Таблице.

Таблица.
Восстановление ионов железа и титана при температуре 60 °С

Восстановление ионов железа(III)		Синтез ионов титана(III)	
Время, мин.	Масса Fe ³⁺ , г/дм ³	Время, мин.	Масса Ti ³⁺ , г/дм ³
0	25	180	7,00
30,0	16,3	210	14,32
60,0	10,63	240	22,14
90,0	6,96	270	25,40
120	4,38	-	-
150	1,80	-	-

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

$$F = 24,50429 - 0,2758 x + 8,52381 e^{-4} x^2.$$

Синтез сульфата титана(III) определяется функциональной зависимостью следующего вида: $F = -85,875 + 0,71757x - 0,00113e^{-4x^2}$.

Общая информация восстановления железа(III) до железа(II) и титана(IV) до титана(III) представлена в графическом виде на Рис. 2.

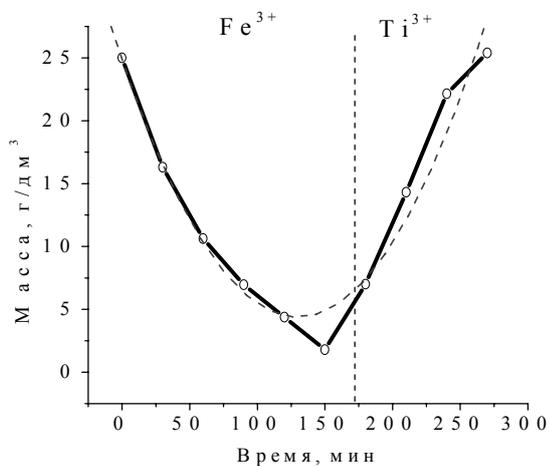


Рис. 2. Электрохимическое восстановление ионов Fe^{3+} и ионов Ti^{3+} в технологическом растворе.

В описанном примере в технологическом растворе образуются растворимые соли восстановленных металлов. Однако было бы более удобно для производства иметь соль сульфата титана в кристаллическом виде. Это обусловлено тем, что в технологическом процессе синтеза диоксида титана возникает необходимость корректировки растворов по концентрации титана(III), особенно на стадии отбеливания пасты диоксида титана. Процесс отбеливания проводят с использованием алюминиевого порошка, что увеличивает себестоимость готовой продукции.

Решение этой задачи стало возможным на основании систематического исследования растворимости диоксида титана во всем интервале концентраций серной кислоты (рис. 1). Из рисунка можно сделать вывод, что самая малая растворимость сульфата титана(III) находится в диапазоне концентраций 70 - 80 % серной кислоты, поэтому при электрохимическом синтезе в растворе он будет находиться в таком же состоянии. С целью увеличения выхода по току и увеличения скорости синтеза, процесс проводили в динамическом режиме при плотности тока $6,0 \text{ А/дм}^2$ и температуре 60°C . В качестве анода использован свинец, а катодом был выбран сплав 3d-металлов. При синтезе сульфата титана(III) использована паста диоксида титана, полученная от предприятия ЗАО «Крымский ТИТАН».

ВЫВОДЫ

1. Исследована растворимость диоксида титана с целью выявления состояний гомогенных и гетерогенных растворов для дальнейшего планирования

- процессов электрохимического синтеза растворимого и кристаллического сульфата титана(III), как активного восстановителя ионов железа(III).
2. Выполнены исследования по определению растворимости диоксида титана в присутствии органического восстановителя, где выявлена область восстановления диоксида титана.
 3. Выполнены исследования по электрохимическому восстановлению технологических растворов на предприятии ЗАО «Крымский ТИТАН», установлен выход по току: для ионов железа(III), равный 73 %, для титана(IV) — 51%.
 4. Синтезирован кристаллический сульфат титана(III) из пасты диоксида титана с использованием глицерина, как ингибитора окисления ионов титана(III).

Список литературы

1. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости, теория и практика : дис. ... доктора хим. наук: 02.00.01 / Федоренко Александр Михайлович. – К., 1992. – 415 с.
2. Гидролизная, смешанная и упаренная серная кислота. СТП 32785994.005-2005 [Дата введения 2005-09-12] – Армянск, Украина, 2005, 16 с. – (ЗАО «Крымский ТИТАН»).
3. Горощенко Я.Г. Химия титана / Яков Гаврилович Горощенко. – К. Наукова думка, 1970. -334 с.
4. А.с. 905199 СССР МКИ³ С 01. G 23/00. Способ получения раствора сульфата трехвалентного титана / В.А.Иоффе, В.А.Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И.Лукшина, Р.И.Садилов (СССР) – № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. № 6.
5. Руководство по неорганическому синтезу / [Ред. Р. Брауэр]. – М.: Мир, 1985. – 1504 [4].

Федоренко А.О. Розчинність двооксиду титану і синтез сульфату титану(III) в сірчанокислих розчинах / А.О. Федоренко, К.Д. Першина, Л.П. Федоренко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 1. – С. 218-223.

У роботі представлена інформація відносно дослідження розчинності пасту двооксиду титану в розчинах сірчаної кислоти з метою подальшого відновлення іонів титану(IV) до титану(III), як сильного відновника іонів заліза(III) до іонів заліза(II). Описані основні проблеми, що є при виробництві двооксиду титану. Запропоновані способи отримання розчинного і кристалічного сульфату титану(III) в сірчанокислих розчинах.

Ключові слова: розчинність, двооксид титану, сульфат титану(III), іони заліза, відновлення, пігмент, виробництво.

Fedorenko A.A. Solubility of titanium dioxide and synthesis of sulfate of titan(III) are offered in solutions of sulphuric acid / A.A. Fedorenko, E.D. Pershina, L.P. Fedorenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – V.23 (62). – № 1. – P. 218-223.

Information is in-process presented about research of solubility of paste of titanium dioxide in solutions of sulphuric acid with the purpose of further renewal of ions of titan(IV) to titan(III), as strong reparer of ions of iron(III) to the ions of iron(II). Basic problems, present at the production of titanium dioxide, are described. The methods of receipt of soluble and crystalline sulfate of titan(III) are offered in solutions of sulphuric acid.

Key words: solubility, titanium dioxide, sulfate of titan(III), ions of iron, renewal, pigment, production.

Поступила в редакцію 15.03.2010 г.