

УДК 542.87

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) И ТИТАНА(IV) В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Федоренко А.А., Першина Е.Д., Федоренко А.М.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: fedoram37@gmail.com*

В работе представлена информация о проведении исследований электрохимического восстановления ионов железа(III) и ионов титана(IV) в технологических растворах серной кислоты. Восстановление выполнено в электролизере монополярного типа с проточным электролитом. Катоды изготовлены из нержавеющей стали и сменных перфорированных пластин из свинца для катода и анода. В результате исследований установлена себестоимость продуктов восстановления технологического раствора: для железа(II) – 40,5 грн. за 1,0 м³, для титана(III) – 5,27 грн. за 1,0 м³.

Ключевые слова: электрохимическое восстановление, технологический раствор, ионы железа и титана, пигмент, производство, себестоимость.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое восстановление ионов металлов широко применяется в прикладной электрохимии из-за высокой экономической эффективности и полной управляемости технологическими процессами [1, 2]. Достоинства электрохимического процесса восстановления ионов железа и титана заключаются, прежде всего, в необходимости повышения эффективности при восстановлении ионов железа(III) и титана(IV) в производстве диоксида титана [3]. Такая технология требует выполнения обязательных условий восстановления железа(III) до железа(II), так как соединения железа(III) являются эффективными комплексообразователями, а его гидроксиды образуют коллоидные растворы при pH = 1,6 – 3,5, а их растворимость составляет $2,03 \cdot 10^{-8}$ г в 100 г воды, они прочно внедряются в пасту диоксида титана. В таком случае отбелка диоксида титана значительно усложняется, что сопровождается ухудшением качества по белизне диоксида титана. Гидроксид железа(II) образуется при pH = 6,6 – 9,3, растворимость которого на три порядка выше, при этом комплексообразующая способность меньше. Таким образом достигается полное удаление ионов железа из технологического раствора. 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, а также образования молекулярного водорода. В таких условиях

строго контролировать и управлять технологическими процессами по продуктам восстановления и отходам производства становится проблемным.

Настоящее исследование является систематическим, выполняется по согласованию с научным отделом ЗАО «Крымский ТИТАН» и кафедрой физической и аналитической химии ТНУ. При этом были определены основные требования к качеству полученного раствора после процесса электровосстановления: железа(III) в технологических растворах должно полностью отсутствовать; концентрация Ti_2O_3 (в пересчете на TiO_2) должна находиться в пределах 2,5 – 4,5 г/дм³; электрохимическое восстановление следует выполнять при температурах не более 70 °С.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

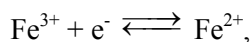
Экспериментальные исследования выполнены с использованием технологических растворов различных составов цеха ПДТ-1 (производство двуокиси титана № 1), с целью испытания пилотной установки восстановления ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} . Пилотная установка была разработана и изготовлена с учетом специфики и особенностей технологических растворов производства диоксида титана. Электролизер объемом 1,0 м³, по конструктивным характеристикам относится к монополярному проточного типа. Катод изготовлен из стали 12Х18Н10Т, а сменный из свинца, анод – свинцовый перфорированный. Отработку и определения режимов электрохимического восстановления проводили по току, напряжению и температуре. Расчет затрат электроэнергии и экономической эффективности предлагаемого электролитического восстановления ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} выполнено с использованием программы ORIGIN 6.1.

Титриметрические определения концентраций ионов железа(II), в технологических растворах выполнены с использованием метода перманганатометрии, для ионов титана(III) использованы железоаммонийные квасцы в присутствии индикатора (роданида аммония). Результаты анализа принимались достоверными, если параллельные измерения не превышали 0,025% при доверительной вероятности $P = 0,95$ [4].

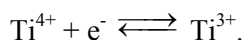
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с поставленными задачами исследования по электрохимическому восстановлению ионов железа(III) и титана(IV) выполнены с использованием не восстановленных и восстановленных фильтрованных технологических растворов, полученных из сорельского шлака, и из смеси иршанского и индийского ильменитов.

С целью определения выхода по току и других параметров для указанных ионов, первоначально выполнено электрохимическое восстановление ионов железа(III) по схеме:



а затем для ионов титана:



Восстановление проводили при напряжении 4,0 – 4,3 В, плотность тока составляла 3,5 – 4,0 А/дм². Электрохимическое восстановление железа(III) выполнено в трех растворах с интервалом в 1 час. По истечению каждого интервала проведены измерения концентрации ионов железа(II), которые представлены в Табл. 1 и 2.

Таблица 1.
Результаты электрохимического восстановления Fe³⁺ в течение последующего второго часа

Номер электролита	Время электролиза в часах	Масса восстановлен. иона, в гаммах		Расход электроэнергии, Вт	Выход по току	Расход кВт/кг восстановленного железа(II)
		Fe ²⁺	Ti ³⁺			
1	1,0	188,4	-	358	67,5	1,9
2	1,0	195,6	-	427	77,5	2,18
2	1,0	195,6	-	366	66,5	1,87
		<192,2>	-	<383,7>	<70,5>	<1,96>

Таблица 2.
Результаты электрохимического восстановления Fe³⁺ в течение последующего второго часа

Номер электролита	Время электролиза в часах	Масса восстановлен. иона, в гаммах		Расход электроэнергии, Вт	Выход по току	Расход кВт/кг восстановленного железа(II)
		Fe ²⁺	Ti ³⁺			
1	1,0	168,6	-	319	73,1	1,98
2	1,0	175,2	-	370	75,0	2,11
3	1,0	162,0	-	311	68,3	1,92
		<167,1>	-	<333,3>	<72,1>	<2,00>

В Табл. 1 и 2 обобщены средние значения процесса восстановления Fe³⁺ в течение первого часа и последующего часа. Такой интервал времени был выбран с целью исключения одновременного процесса восстановления титана(IV). В данных условиях среднее значение выхода по току, за первый час, составило 70,5 %, а средний расход кВт/кг восстановленного Fe²⁺ равен 1,96, Табл. 1. За второй час электровосстановления параметры незначительно изменились, в сторону увеличения: выход по току – 72,1 %, средний расход электроэнергии – до 2,0 кВт/кг.

Расчет потребления электроэнергии при электрохимическом восстановлении железа(III) до железа(II) и определение стоимости электроэнергии на восстановлении 1,0 м³ технологического раствора, содержащего 50 г/дм³, выполнен следующим образом. Учитывая электрохимический эквивалент для железа(III),

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III)

равный 2,084 г/(А·ч), теоретическое значение общего количества пошедшего на восстановление тока составляет 23992,3 А.

На основании данных табл. 1 и 2, среднее значение выхода по току (B_m) равно 71,3 %, следовательно, общее количество электричества ($I \cdot \tau$) составит для электрохимического восстановления 50 кг железа(III)

$$I = m_{Fe} \cdot 1000 / (M_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) \cdot \tau \cdot B_m = 33649,8 \text{ A}, \quad (1)$$

где m_{Fe} - масса железа(III); $M_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ - электрохимический эквивалент, г / А · ч; B_m - выход по току; τ - время, в течение которого через электролизер проходил ток, час.

Таким образом, для восстановления ионов железа(III) до железа (II) в технологическом растворе объемом 1,0 м³ необходимо затратить 33,6 кА.

Стоимость электроэнергии (в гривнах) для промышленных предприятий первой категории составляет 0,287 грн. за 1 кВт, без НДС:

$$P = I \cdot U = 33,6 \cdot 4,2 = 141,12 \text{ кВт} \quad (2)$$

$$141,12 \cdot 0,287 = 40,5 \text{ грн.} \quad (3)$$

Аналогичным образом проведены исследования по электрохимическому довосстановлению в технологических растворах ионов титана(IV) до титана(III), т.е. в электролите полностью восстановлено железо и частично восстановлен титан. Довосстановление проведено с целью увеличения в растворе ионов титана(III), порядка 4,0 г/дм³. Исследования проведены в растворах, полученных при разложении сорельского шлака. Результаты исследований представлены в Табл. 2.

Таблица 2.

Результаты электрохимического восстановления раствора из сорельского шлака

№ опыта	$V_{\text{исход. р-ра}}, \text{ л/ч}$	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$I, \text{ A}$	$U, \text{ B}$	$W, \text{ Вт.}$	$C, \text{ TiO}_2, \text{ г/дм}^3$	$C_{\text{исх. Ti}^{3+}}, \text{ г/дм}^3$	$C_{\text{кон. Ti}^{3+}}, \text{ г/дм}^3$	Масса $\text{Ti}^{3+}, \text{ кг/ч}$
1	42	66	50	3,2	160	179,4	1,1	4,4	0,1386
2	50	66	50	3,4	170	201,2	1,5	5,8	0,215
3	49	60	57	2,9	165,3	198,8	3,3	5,5	0,1078
4	50	56	47	3,4	159,8	201,2	4,1	4,8	0,035
5	45	54	48	3,3	158,4	200,4	2,9	4,02	0,0504
6	50	50	48	3,4	163,2	194,8	3,5	6,5	0,150
7	53	52	48	3,4	163,2	198,03	3,7	6,5	0,1484
8	60	50	46	3,5	161	201,25	4,6	5,8	0,072
9	49	49	47	3,4	166,6	202,1	6,1	7,4	0,0637
10	45	50	43	3,6	154,8	192,6	5,0	8,0	0,135
11	70	50	42	3,8	159,6	237,4	4,4	6,1	0,119

На основании результатов исследования, представленных в Табл. 2 определен выход по току электрохимического восстановления титана(III), расход электроэнергии и себестоимость восстановления 1,0 кг Ti^{3+} .

При расчете потребления электроэнергии для восстановления титана использован электрохимический эквивалент, равный 1,787 г/А · ч. В данном случае выход по току для титана(III) установлен равным 51,2 %. Используя формулы (1) – (3), установлен расход электроэнергии в амперах на восстановление 1,0 м³ раствора:

$$I = m_{Ti} \cdot 1000 / (M_{Ti^{4+}} / Ti^{3+}) \cdot \tau \cdot B_m = 4,0 \cdot 1000 / (1,787 \cdot 1 \cdot 0,512) = 4372,0 \text{ А}$$

Стоимость электроэнергии составит:

$$P = I \cdot U = 4372,0 \cdot 4,2 = 18,36 \text{ кВт},$$
$$18,36 \cdot 0,287 = 5,27 \text{ грн.}$$

Общая стоимость электроэнергии, затраченной на восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} и Ti^{4+} до Ti^{3+} в 1,0 м³ технологического раствора составляет:

$$40,5 + 5,27 = 45,77 \text{ грн.}$$

Обобщая результаты электрохимического восстановления ионов железа(III) и титана(IV) в технологических растворах, следует отметить, что успешные испытания пилотной установки проведены в различных интервалах значений концентраций растворов, температурах 49 – 66 °С и временных интервалах.

Из значений Табл. 1 и 2 извлечена информация о выходе по току электрохимического восстановления железа(II), которая находится в пределах 70,5 – 72,1 %, расход кВт/кг восстановленного железа(III) равны 1.96 и 2.00 соответственно. Эти значения расхода кВт/кг восстановления железа отличаются от данных (3,07), изложенных в Научном отчете В.Г. Горощенко и др. [1]. В нашем случае, полагаем, уменьшение затраты электроэнергии связаны с улучшением конструкции электролизера и использования динамического режима для электролит.

Из Табл. 2 следует, что при повышенных температурах (66 °С) электровосстановления ионов является максимальным.

ВЫВОД

Выявлена функциональная зависимость процесса восстановления ионов железа(III) и титана(IV) от времени и концентрации. Установлено убывание концентрации ионов железа(III) и возрастания концентрации титана(III), эти изменения описываются, полиномом второй степени в антибатной зависимости. Полное восстановление железа(III), при его исходной концентрации 25 г/дм³, наступает через 150 минут.

Эта информация является полезной, особенно, при сопоставлении альтернативных технологий восстановления обозначенных металлов при производстве диоксида титана сернокислотным способом.

Список литературы

1. Электрохимическое восстановление железа и титана в растворах сульфата титана / Руковод. научного отчета: Горощенко Я.Г., Зосимович Д.П., Гиллер М.Е. – К.: ИОНХ АН УССР. – 1969. – 37 с.

2. Горощенко Я.Г. Химия титана / Яков Гаврилович Горощенко – К. Наукова думка, 1970. – 334 с.
3. 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.Садиков (СССР) – № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. № 6.
4. Гидролизная, смешанная и упаренная серная кислота. СТП 32785994.005-2005 [Дата введения 2005-09-12] – Армянск, Украина, 2005, 16 с. – (ЗАО «Крымский ТИТАН»).

Федоренко А.О. Електрохімічне відновлення іонів заліза(III) і титану(IV) в технологічних розчинах/ А.О. Федоренко, Є.Д. Першина, О.М. Федоренко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 2. – С. 250-255.

У роботі представлена інформація про проведення досліджень електрохімічного відновлення іонів заліза(III) і іонів титану(IV) в технологічних розчинах сірчаної кислоти. Відновлення виконане в електролізері монополярного типу з проточним електролітом. Катоди виготовлені з нержавіючої сталі і змінних перфорованих пластин зі свинцю для катоду і аноду. В результаті досліджень встановлена собівартість продуктів відновлення технологічного розчину: для заліза(II) – 40,5 грн. за 1,0 м³, для титану(III) – 5,27 грн. за 1,0 м³.

Ключові слова: Електрохімічне відновлення, технологічний розчин, іони заліза і титану, пігмент, виробництво, собівартість.

Fedorenko A.A. Electrochemical renewal of ions of iron(III) and titan(IV) in technological solutions / A.A. Fedorenko, E.D. Pershina, A.M. Fedorenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – V.23 (62). – № 2. – P. 250-255.

Information is in-process presented about the leadthrough of researches of electrochemical renewal of ions of iron(III) and ions of titan(IV) in technological solutions of sulphuric acid. Renewal is executed in electrolyzer of monoarctic type with a running electrolyte. Cathodes are made from stainless steel and removable perforated plates from lead for a cathode and anode. As a result of researches the prime price of products of renewal of technological solution is set: for iron(II) are 40,5 Uah after 1,0 м³, for titan(III) are 5,27 Uah after 1,0 м³.

Keywords: Electrochemical renewal, technological solution, ions of iron and titan, pigment, production, prime price.

Поступила в редакцію 18.05.2010 г.