

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 19 (58). 2006. № 2. С. 134-138.

УДК 661.882.22-14+543.42

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА(IV) И (III), ЖЕЛЕЗА(III) И (II) В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Федоренко А. М., Курмачев Э. А., Цибрий Ю.И., Гудым А.Н.

Развитие технологии синтеза диоксида титана является актуальной проблемой современности из-за его широкого использования в народном хозяйстве: в лакокрасочной промышленности, для пигментирования бумаги, в качестве наполнителя пластических масс, линолеума, резины, матирования синтетических волокон, в фармацевтической промышленности и в парфюмерии. Значительное количество диоксида титана применяется в производстве титаносодержащих сплавов, специальных стекол (химически и термостойких с высоким показателем преломления и диэлектрическими свойствами, с хорошей проницаемостью в инфракрасных и непрозрачностью в ультрафиолетовых областях спектра), стойких глазурей, керамики, покрытий эмалей с высокими оптическими характеристиками и стойкостью к кислотам.

Несмотря на большие затраты на производство диоксида титана, выпуск его постоянно увеличивается. В настоящее время технология производства диоксида титана сульфатным способом является сравнительно распространенной во многих странах мира: США, Англии, Германии, Франции, Японии, Украине [1, 2]. Основным сырьем для его производства сернокислотным способом в Украине является ильменитовый концентрат, используются также титановые шлаки как отечественного, так и импортного производства (Канада, Норвегия).

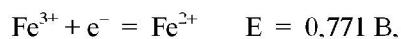
В связи с создавшимися условиями в мире существует серьезная конкуренция между производителями диоксида титана, которая принуждает их постоянно совершенствовать технологии для улучшения качества готовой продукции и снижению себестоимости.

Для преодоления конкуренции на мировом рынке необходимо обеспечить соблюдение условий по ряду показателей диоксида титана. Массовая доля, в зависимости от номера марки готовой продукции, должна соответствовать показателям: диоксида титана 99 – 95 %, рутильной формы 95 – 98 %, разбеливающая способность 1600 – 1900 у.е., pH водной суспензии 6,5 – 8,0, диспергируемость не более 10 – 15 мкм. В целом показателей не менее 15. Конечно, эти показатели являются временными, и нет никакого сомнения, что они будут изменены в сторону их ужесточения.

В технологическом процессе производства диоксида титана важной стадией является восстановление железа(III) до железа(II) и титана(IV) до титана(III). Это необходимо потому, что в растворе после процесса выщелачивания ильменита накапливается железо(III), которое гидролизуется при pH 1,6 – 3,5, в отличие от железа(II), которое

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА(IV) И (III),

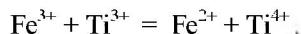
гидролизуется при pH 6.6 – 9.3. В связи с тем, что растворимость сульфата железа(III) довольно высока, удаление его из технологического раствора становится проблемным. Сульфат железа(II) имеет меньшую растворимость (26,5 г FeSO₄·7H₂O в 100 г воды при 20 °C), и поэтому, его значительно легче удалить из раствора путем кристаллизации в виде железного купороса. При восстановлении железа(III) до железа(II) необходимо также восстановить титан(IV) до титана(III) в количестве 6 – 8 г/дм³ раствора, что полностью исключает возможность самоокисления железа(II) до железа(III). Это объясняется существенным различием окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций ионов железа и титана:



В этом случае разность Red-Ox потенциалов системы составляет:

$$E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} = 0,771 - 0,04 = 0,731 \text{ В.}$$

что дает право утверждать о принципиальной возможности протекания следующего взаимодействия



На сернокислотных заводах процесс восстановления железа и титана осуществляется металлическим железом (обрязь жести, чугунная стружка). Процесс восстановления Fe³⁺ и Ti⁴⁺ происходит при взаимодействии серной кислоты и металлического железа, в результате чего восстановителем является выделяющийся атомарный водород. В период восстановления ионов температура в реакторе не должна превышать 80 °C. Применение обрези железа существенно снижает содержания хромофоров и снижает вероятность перегрева технологических растворов, однако не исключает образование молекулярного водорода, что вносит неопределенность при достижении заданных концентраций восстановленных ионов. Неопределенность в достижении концентраций восстановленных ионов является основной причиной отклонения от технологического регламента процесса синтеза диоксида титана. В случае перевосстановления титана необходима корректировка, что требует точных аналитических данных. Кроме того, при получении перевосстановленных растворов наблюдается перегрев, который способствует частичному гидролизу титанилсульфата. Такое состояние растворов существенно усугубляется появлением значительного количества коллоидно-дисперсных частиц диоксида титана и их разбавление невосстановленными растворами не возвращает им прежние состояния. Такие растворы теряют свою стабильность и подлежат переработке.

В данном случае для обеспечения надежности процесса восстановления необходимо использовать экспресс-метод с высокой точностью и селективностью. В настоящее время на заводах широко применяется титриметрический метод с использованием железоаммонийных квасцов и роданида аммония. Использование титриметрического метода в технологическом процессе не является эффективным из-за потери значительного количества времени и точности в определении, порой информация может оказаться запоздалой и не точной. На некоторых заводах для получения ускоренной

информации о концентрации Ti^{3+} в технологическом процессе используют электропроводность растворов. При этом датчики регистрации электропроводности установлены непосредственно на пути движения технических растворов, что позволяют сразу иметь представление о процессе восстановления ионов железа и титана. Однако при этом следует учесть, что электропроводность не является селективным физико-химическим свойством и точность в определения состояния растворов, как правило, недостаточна.

Целью данного исследования является разработка более эффективного метода аналитического контроля технических растворов по данным оптической плотности растворов в области 200 – 1100 нм.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проведены с использованием сульфатов титана(III), титана(IV), железа(II) и железа(III) квалификации «чда», а также технологических растворов. Электронные спектры получены на спектрофотометре СФ 56А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При определении терма основного состояния иона Ti^{3+} установлено, что его выражение соответствует символу $^2D_{3/2}$ и его возбужденное состояние $^2D_{5/2}$, следовательно, возможен электронный переход $^2D_{3/2}$ на $^2D_{5/2}$. В действительности наблюдается максимум поглощения в области 510 нм или 19980 см^{-1} , например, для комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (рис. 1.) [3].

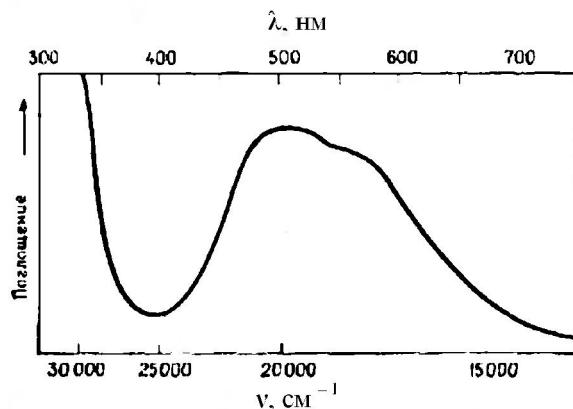


Рис. 1. Оптический спектр поглощения комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Экспериментально установлено, что области поглощения ионов железа(III) и железа(II), а также титана(IV) и титана(III) в растворах серной кислоты не перекрываются и имеют явно выраженные максимумы. Для сульфата железа(III) при концентрации $1.2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ максимум поглощения находится в области 315 нм в 1.0 М растворе

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА(IV) И (III),

серной кислоты, а оптическая плотность достигает значения 0.3. При повышении концентрации серной кислоты максимум поглощения заметно смещается в длинноволновую область. Сульфатные комплексы железа(II) поглощают в области больше 800 нм. Сульфатные комплексы титана(IV) имеют интенсивную полосу поглощения в дальней ультрафиолетовой области.

При анализе рис. 1. следует обратить внимание на плечо полосы поглощения с максимумом в области 565 нм, которое объясняется проявлением эффекта Яна – Теллера. Теорема Яна-Теллера утверждает, что высокосимметричные многоатомные молекулы с орбитально-вырожденными основными состояниями нестабильны. Такие системы стабилизируются за счет легкого искажения поля лигандов, таким образом, что симметрия понижается и орбитальное вырождение снимается. Октаэдрические комплексы имеют тенденцию к тетраэдрическому или тригональному искажению. В результате чего наблюдается снятие вырождения орбиталей и расщепление уровня t_{2g} на b_{2g} и e_g , а также уровня e_g на b_{1g} и a_{1g} , которые представлены на рис. 2. Таким образом возможны $d - d$ - переходы с уровня b_{2g} на a_{1g} и с уровня b_{2g} на b_{1g} [3].

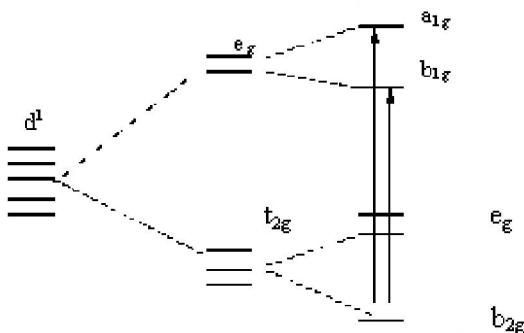


Рис. 2. Тетрагональное искажение Яна – Теллера в октаэдрической d^1 системе.

В технологических растворах спектр титана(III) практически совпадает со спектром на рис. 1, отличие заключается в уменьшении интенсивности перехода с уровня b_{2g} на b_{1g} . Все это дает право использовать спектрофотометрию, как экспресс-метод анализа, а также её физико-химические варианты, в частности, метод относительной растворимости [4] с разнообразием приставок многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Приставки МНПВО рекомендуется устанавливать непосредственно на участках восстановления, отмычки, «белой» фильтрации и солеобработки пасты диоксида титана.

ВЫВОДЫ

На основании экспериментальных исследований выявлена возможность применения спектрофотометрии для селективного контроля концентрации и состояния ионов в растворах технологического процесса в ЗАО «Крымский ТИТАН». Особое внимание обращено на целесообразность применения приставки МНПВО в комплексе с

микропроцессором и дисплеем.

Список литературы

1. Скоморох В.Н., Зареченный В.Г., Воробьева И.П., Вакал С.В. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом. – Сумы: АТЗТ «Арсенал-Пресс», 2002. – 204 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под. ред. К.А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. – М.: Выssh. школа, 1976. – ч. 2. – 1976. – 360 с.
3. Генричи-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. – М.: Мир, 1980. – 242 с.
4. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости. теория и практика: Дисс. ... д-ра хим. наук. – К., 1992. – 415 с.

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.