

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УНИВЕРСАЛЬНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ С РУТИЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ НА СТАДИИ ГИДРОЛИЗА СУЛЬФАТА ТИТАНА

Ефанов К.П., Повстанной М. В., Федоренко А. М.

В статье приведены теоретические и экспериментальные исследования по применению универсальных зародышей с рутильной структурой при гидролизе сульфата титана(IV). Установлено, что данный способ позволяет в 4 – 5 раз увеличить срок использования универсальных зародышей, а также изменить степень рутилизации  $TiO_2$  при прокаливании. Выявлено перспективное направление применения универсальных зародышей в виде затравочных кристаллов рутила. Это позволяет исключить из производства диоксида титана стадию приготовления зародышей анатаза и уменьшить себестоимость готового продукта.

Ключевые слова: универсальные зародыши с рутильной структурой, сульфат титана, гидролиз.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение пигментного диоксида титана в промышленных масштабах в настоящее время осуществляется двумя методами: сернокислотным и хлоридным. В нашей стране используется сернокислотный метод, который имеет большое народнохозяйственное значение и поэтому нуждается в дальнейшем его развитии.

Целью настоящей работы является совершенствование технологии процесса гидролиза за счёт использования универсальных зародышей в виде затравочных кристаллов рутильной структуры. Кроме того, к числу важных задач относятся такие вопросы как, улучшение качества и расширение ассортимента продукции. Однако это достигается, прежде всего, за счёт разработки более прогрессивной технологии на отдельных стадиях процесса, а следствием чего является уменьшение количества отходов производства и усовершенствование методов их утилизации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Технология приготовления рутильных зародышей состоит из основных стадий: разложение щёлочью гидратированного диоксида титана (ГДТ); фильтрация титаната натрия с последующей его промывкой от NaOH; нейтрализация титаната натрия; пептизация титановой кислоты. Более подробный химизм процессов, протекающих на этих стадиях, описан в работе [ 1 ].

При получении зародышей рутила нами использована следующая методика [2]. К  $500 \text{ см}^3$  суспензии гидратированного диоксида титана с концентрацией  $300 \text{ г/дм}^3$   $TiO_2$  добавлено  $262 \text{ см}^3$  40% раствора гидроксида натрия. Весовое отношение щёлочи к диоксиду титана составляет 1:1. Полученную смесь помещали в эмалированный автоклав с последующей установкой в сушильный шкаф, где нагревали при постоянном перемешивании в течение 30 мин до  $200^\circ \text{C}$  и давлении 15 атм. Затем быстро охлаждали и после отбора пробы направляли на химический и

рентгенофазовый анализы для определения степени превращения гидратированной диоксида титана в титанат натрия. Полученную суспензию промывали дистиллированной водой до содержания щёлочи в фильтрате не более  $1,0 \text{ г/дм}^3$ , нейтрализовали соляной кислотой до  $\text{pH} = 3,0$  и вновь промывали дистиллированной водой до полного отсутствия ионов хлора в фильтрате. Очищенный осадок репульпировали в воде до концентрации  $100 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$  и вводили конц. соляную кислоту до весового отношения  $\text{HCl/TiO}_2 = 0,44 \div 0,46$ , разбавляли суспензию до концентрации  $50 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ , нагревали до кипения и кипятили при постоянном объёме 60 мин после чего охлаждали.

Массовая доля рутильной формы в зародышах определена по ГОСТ 9808 – 84 на дифрактометре рентгеновского типа «Дрон» с точностью измерения  $\pm 5\%$ .

При анализе четырёхкратной повторности синтеза зародышей рутила их использовали при получении диоксида титана. Результаты испытаний диоксида титана, полученного с использованием зародышей рутила, приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты испытаний диоксида титана с использованием зародышей рутила

№, п. п.	Весовое отношение NaOH/TiO <sub>2</sub>	Температура, °C	Давление, атм.	Степень разложения ГДТ, %	Время прокаливания ГДТ, мин	Белизна, усл. ед	Разбеливающая способность усл. ед
1	1,0	200	15	98,0	35	96,0	1740
2	1,0	220	20	98	30	96,1	1750
3	1,0	240	30	100	30	96,1	1760
4	1,5	105	1,0	83,3	45	95,6	1660

Прокаливание пасты ГДТ осуществляли при температуре  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии 2% рутилирующих зародышей, что приводит к содержанию рутила в  $\text{TiO}_2$  до  $95 \div 98\%$  [2].

Ион  $\text{Ti}^{4+}$  в сернокислых растворах даже при концентрации свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 - 2 моль/ $\text{дм}^3$  в технологических растворах значительно гидролизован. Большая часть его имеет состав  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$  и  $\text{Ti}(\text{OH})_3 \cdot \text{HSO}_4$ . При высоких концентрациях  $\text{Ti}^{4+}$  в растворе  $>0,4\text{M}$  имеет место полимеризация. Нагревание таких растворов до кипения способствует диссоциации полиионов и ацидокомплексов и их дальнейшему гидролизу.

Термический гидролиз растворов  $\text{Ti}^{4+}$  проходит без значительного увеличения концентрации свободной кислоты (увеличение свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается в начале процесса, концентрация  $\text{Ti}^{4+}$  в этот период уменьшается незначительно). На рис.1 представлены данные по изменению свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  во время гидролиза в зависимости от уменьшения содержания  $\text{Ti}^{4+}$  в растворе сульфата титана.

Свободная кислота определялась потенциометрическим титрованием с комплексообразователями. Определение связанного с титаном кислотного остатка в соединении состава  $Ti(OH)_x \cdot (HSO_4)_{4-x}$  устанавливали по разности содержания «активной» и свободной  $H_2SO_4$  в растворах титанилсульфата на различных стадиях гидролиза. Именно это позволяет оценить состав и заряд гидролизованного иона  $Ti(OH)_x^{(4-x)+}$ .

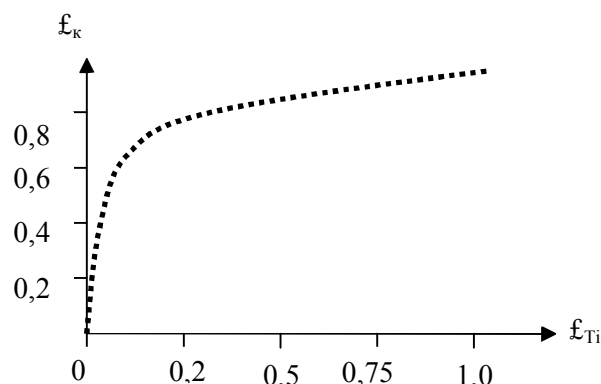


Рис.1. Изменения концентрации свободной серной кислоты в процессе гидролиза в зависимости от убыли  $Ti^{4+}$ ;  $\xi_{Ti}$  – доля прореагировавшего титана ( $Ti^{4+}$ );  $\xi_k$  – доля освобожденной  $H_2SO_4$  от связанной с  $Ti^{4+}$ .

Результаты такого расчёта свидетельствуют, что ион титана в исходном растворе с содержанием свободной  $2 \text{ моль/дм}^3 H_2SO_4$ , до начала термического гидролиза, имеет состав  $Ti(OH)_3^+$ . В первой стадии гидролиза, до начала появления видимого осадка, состав иона изменяется в сторону более гидролизованных форм со значительным уменьшением заряда (порядка  $+0,20 \div +0,25$ ) на 1 атом титана. Эта стадия подтверждается крутым участком кривой рис.1. Уменьшение заряда иона  $Ti^{4+}$  связано с дальнейшей полимеризацией и образованием гидролизованных поликатионов. Диффузия поликатионов к поверхности «зародышевых» кристаллитов и их взаимодействия определяют кинетику термического гидролиза  $Ti^{4+}$  и рост частиц гидратированного диоксида титана.

Скорость процесса термического гидролиза в значительной степени определяется концентрацией  $Ti^{4+}$  в исходном растворе. На рис.2. представлены кинетические кривые для растворов различной концентрации  $Ti^{4+}$ .

Растворы, где полимеризация ионов незначительна, способны к более быстрому выделению осадка ГДТ. Незначительная скорость выделения осадка связана с числом моноионов в полиоксикатионе и его удельным зарядом, так как диффузия полииона и его взаимодействие с поверхностью зародышевых кристаллитов определяет кинетику образования осадка.

Исходя из полученных экспериментальных данных и информации, представленной в литературных источниках [3, 4], появилась возможность, использовать на стадии гидролиза затравочные кристаллы с рутильной структурой,

то есть внести рутил в центр образования гидратированного титана. Это является одной из основ производства диоксида титана с рутильной формой кристаллов. Именно рутильная форма  $TiO_2$  нашла более широкое применение в практике по сравнению с анатазной, из-за её высокой атмосферостойкости и более низкой фотохимической активности.

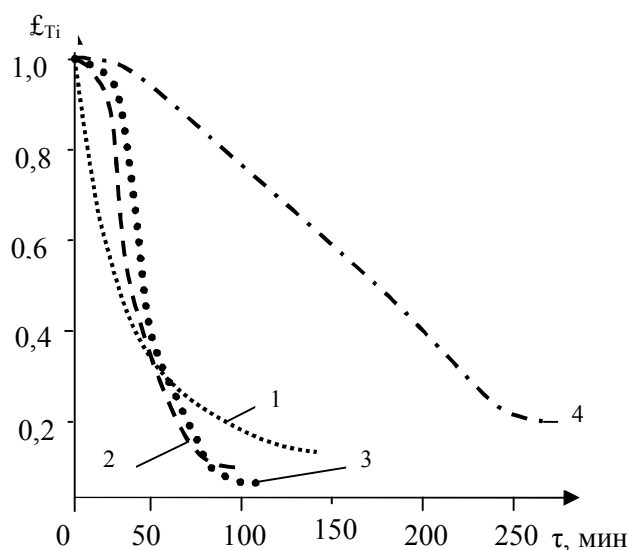


Рис. 2. Кинетические кривые термического гидролиза сернокислых растворов  $Ti^{4+}$ :  $\xi_{Ti}$  – доля прореагировавшего титана ( $Ti^{4+}$ ); 1, 2, 3, 4 – для растворов с концентрацией  $TiO_2$ : 50, 100, 150, 200 г/дм<sup>3</sup>

## ВЫВОДЫ

На основании теоретических [5] и экспериментальных исследований выявлено, что рассмотренный способ позволяет в 4–5 раз увеличить срок использования универсальных зародышей, а также увеличить степень рутилизации  $TiO_2$  при прокаливании. Выявлено перспективное направление применения универсальных зародышей в виде затравочных кристаллов рутила в процессе гидролиза раствора сульфата титана, что позволяет исключить из производства диоксида титана на ЗАО «Крымский титан» стадию приготовления зародышей анатаза, тем самым уменьшить себестоимость готового продукта.

## Список литературы

1. Добровольский И.П. Основы получения диоксида титана различного назначения. НИПРОИНС ЛНПО «Пигмент». – М.: НИИТЭХИМ, 1986. – 76с.
2. .А.с. № 986858 СССР, МКИ<sup>3</sup>. С 01 G 23/00. Способ получения рутилирующих зародышей / Р.М. Садыков и др.; - № 1345397/17–07; Заявлено 15.06.81; Опубл. 12.01.83, Бюл. № 3 – 3 с.
3. Скоморохов В.М., Заречный В.Г., Воробьев И.П., Вокал С.В. Производство диоксида титана сульфатным способом. – Сумы: АТЗТ Арсенал пресс, 2002. – 204 с.

- 
4. Беленький Ф.И., Рискин И.В.. Химия и технология пигментов. Изд. 4-е, пер. и доп. – Л.: Химия, 1974. – 656с.
  5. А.с. № 1275001 СССР МКИ<sup>3</sup>. С 01 G 23/04 Способ приготовления зародышей диоксида титана. Авторское свидетельство / Р.М. Садыков и др. - № 283453976/25-08; Заявлено 20.08.85; Опубл.07.12.86, Бюл. № 2.-2 с.

Ефанов К.П., Повстаной М. В., Федоренко А. М. Перспективи використання універсальних зародків з рутильною структурою на стадії гідролізу сульфату титану // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського . Серія „Біологія, хімія”. – 2008. – Т. 21 (60). – № 1. – С. 182-186.

У статті приведені теоретичні і експериментальні дослідження по застосуванню універсальних зародків, з рутильною структурою при гідролізі сульфату титану(IV). Встановлено, що даний спосіб дозволяє в 4 – 5 разів збільшити термін використання універсальних зародків, а також змінити ступінь рутілізації TiO<sub>2</sub> при прожаренні. Виявлений перспективний напрям застосування універсальних зародків у вигляді кристалів приманок рутилу. Що дозволяє виключити з виробництва діоксиду титану стадію приготування зародків анатаза і зменшити собівартість готового продукту.

Ключові слова: універсальні зародки з рутильною структурою, гідроліз, сульфат титану.

Efanov K.P., Povstanoj M.V., Fedorenko A. M. Prospects the uses of universal embryos with rutil'noy by structure on the stage of hydrolysis of sulfate of titan // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2008. – V.21 (60). – № 1. – P. 182-186.

In the article theoretical and experimental researches are resulted on application of universal embryos, with a rutil'noy structure, at the hydrolysis of titan(IV) sulfat. It is set that this method allows in 4 – 5 times to increase the term of the use of universal embryos, and also to change the degree of rutilizatsii TiO<sub>2</sub>. Perspective direction of application of universal embryos is exposed as crystals of rutile. It allows to exclude from the production of dioxide titan the stage of preparation of embryos of anataza and to decrease the prime price of the prepared product.

Keywords: of universal embryos with a rutil'noy structure, hydrolysis, titan (IV) sulfat.

Пост упило в редакцию 30.04.2008 г.

---