

УДК 542.87:661.882+66.094.2

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СУЛЬФАТА ТИТАНА(III) В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Федоренко А.А.¹, Шитманюк А.И.², Першина Е.Д.¹, Федоренко А.М.¹, Козик Г.П.¹

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

²*Частное акционерное общество «Крымский ТИТАН», Армянск, Украина*

E-mail: fedoram37@gmail.com

В работе представлена информация об исследованиях и разработках серии электролизеров с целью выявления максимальных выходов по току при восстановлении ионов титана(IV) до титана(III) в растворах серной кислоты. Установлено, что за счет изменения конструкции электролизеров выход по току повышается с 51% до 95–98%.

Ключевые слова. диоксид титана, растворимость, ионы титана(IV) и (III), ионы железа(III) и (II), восстановление, технология, электрохимия.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и усовершенствование технологий переработки руд коренных месторождений являются весьма актуальными и современными направлениями химической технологии. Особенно это касается производства диоксида титана из ильменита. Поэтому, в данном случае, весьма актуальными являются разработки в области прикладной электрохимии. К достоинствам этих направлений следует отнести, прежде всего, их высокие коэффициенты полезного действия, полная автоматизация технологических процессов и малые прямые затраты при изготовлении и эксплуатации процессов и аппаратов.

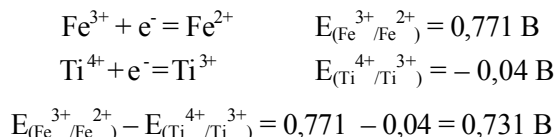
Настоящая работа является систематическим исследованием в соответствии с инновационными направлениями Таврического национального университета им. В.И.Вернадского (ТНУ) и Часным акционерным обществом «Крымский ТИТАН» (ЧАО «Крымский ТИТАН»).

Целью исследования является разработка электролизеров для эффективного электрохимического синтеза титана(III), рекомендуемого к применению как активного восстановителя вместо химического восстановителя металлического железа и алюминия.

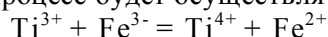
Процесс управления восстановлением с применением железа и алюминия является дорогостоящим и технологически плохо управляемым из-за значительной потери металлов при их взаимодействии с серной кислотой. При этом, наблюдаются флуктуации в момент образования атомарного водорода, что приводит к потере его в виде молекулярного водорода. Такие явления особенно наблюдаются в растворах, где находятся малые количества ионов железа(III).

Наличие ионов железа(III) в растворах существенно усложняет получение высокочистого пигмента диоксида титана. Это происходит потому, что комплексообразующая способность ионов железа(III) приводит к образованию устойчивых октаэдрических комплексов, в результате чего они выделяются совместно с пастой $TiO(OH)_2$. Ионы железа(II) такими свойствами не обладают и легко отделяются при фильтровании малорастворимых соединений титана.

Процесс блокирования ионов железа(III) в технологическом растворе можно представить с помощью Red-Ox потенциалов:



В общем виде Red-Ox процесс будет осуществляться следующим образом:



Для электрохимического восстановления ионов титана нами разработана серия электролизеров различной конструкции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При разработке различных типов электролизеров, прежде всего, был проведен анализ способов синтеза сульфата титана(III) и типов электролизеров. Электросинтез выполнен в технологических растворах с растворимым титанилсульфатом [1] и диоксидом титана [2]. В работе Горощенко Я.Г. [1] использованы свинцовые катоды и аноды, раствор в электролизере находился в стационарном состоянии, в анодное пространство поступал раствор серной кислоты. В работе Иоффе В.А. [2] в качестве катода использована металлическая ртуть. В разработанных нами электролизерах использованы сетчатые катоды из нержавеющей стали и аноды из листового свинца.

Определения концентраций ионов титана(IV) и титана(III) в растворах серной кислоты осуществлялся с применением методики, изложенной в Стандарте предприятия [3] и источника [4]. 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, СИП-35. 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

В соответствии с поставленными задачами, исследования по разработке электролизеров для электрохимического восстановления ионов титана(IV) до титана(III) выполнены с использованием диоксида титана и титанилсульфата ($TiOSO_4 \cdot 2H_2O$). Необходимость в таких исследованиях заключалась, прежде всего, для достижения существенного снижения себестоимости весьма сильного

восстановителя - $Ti_2(SO_2)_3$ (превосходящего по активности восстановительных свойств - хлорид олова(II)). Попытки получения этого соединения проводились нами неоднократно с помощью ранее известных типов электролизеров [1, 5], но эффективность процесса сводилась к получению выхода по току 51–52 %. В связи с этим, нами были разработаны электролизеры с активным перемешиванием растворов и их непрерывная циркуляция через сетку катода. На рис. 1 в качестве примера представлен электролизер с активной циркуляцией электролита. В данном электролизере предусмотрен реверсный вариант направления движения электролита и сброса готового электролита из электролизера для использования $Ti_2(SO_4)_3$ в технологических растворах. Высокие показатели получены при применении многокаскадного электролизера с различным числом катодов и анодами. Количество электродов определялось необходимостью достижения концентрации в электролите $Ti_2(SO_4)_3$ за один цикл.

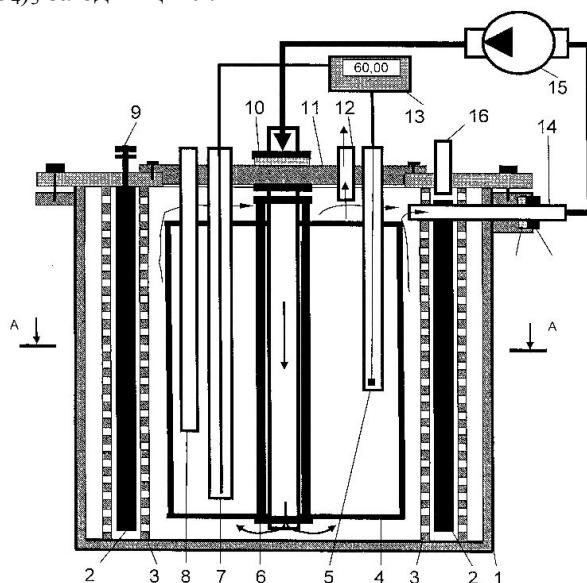


Рис. 1. Электролизер для восстановления ионов $Ti(IV)$ до $Ti(III)$: 1 - корпус электролизера; 2 - Pb-анод; 3 - мембрана; 4 - катод - сетка; 5 - термодатчик; 6 - катодная трубка; 7 - термоэлемент; 8 - трубка для забора электролита; 9 - токоподвод; 10 - гайка крепления катода; 11 - крышка; 12 - трубка для отвода водорода; 13 - терморегулятор универсальный; 14 - трубка для отвода электролита; 15 - помпа; 16 - трубка для подачи кислоты в анодное пространство и отвода кислорода.

Для эффективного процесса синтеза $Ti_2(SO_4)_3$ лучше всего использовать титанилсульфат, полученный из TiO_2 или $[TiO(OH)_2]$. Синтез происходит при кипячении их в 60% серной кислоте в течении 5–6 часов или одного часа, при наличии зародышей, в результате образуются кристаллы $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$. В период синтеза, концентрация H_2SO_4 должна находиться в пределах 45–50%.

Титанилсульфат хорошо растворим в 1–2% серной кислоте, рис. 2. Чтобы обеспечить соответствие баланса ионов в электролизере, необходимо в анодное пространство подавать 20% раствор H_2SO_4 .

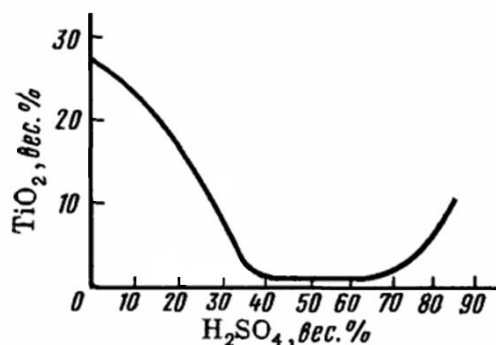


Рис. 2. Растворимость в серной кислоте $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ [6].

ВЫВОДЫ

1. Разработана и изготовлена серия электролизеров для проведения восстановления титана(IV) до титана(III) в сернокислотном производстве диоксида титана.
2. Разработан прием электросинтеза сульфата титана(III) из диоксида титана или пасты ГДТ по схеме: $TiO_2 [TiO(OH)_2] \rightarrow TiOSO_4 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3$.
3. Выполнены систематические исследования растворимости диоксида титана, с целью выявления агрегатных состояний растворов для планирования процессов электрохимического синтеза растворимого и кристаллического сульфата титана(III).
4. Выполнены исследования по электрохимическому восстановлению растворов в динамическом режиме, установлен выход по току для сульфата титана(III) – 95–98 %.

Список литературы

1. Горощенко Я.Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко. К. Наукова думка, 1970. – 334 с.
2. А.с. 905199 СССР МКИ 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.
3. Гидролизная, смешанная и упаренная серная кислота. СТП 32785994.005-2005 – Армянск, Украина, 2005, – 16 с.- (ЗАО «Крымский ТИТАН»).
4. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бельцежак // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.– 711 с.
5. Федоренко А.М. Развитие технологии электрохимического восстановления ионов железа(III) и титана(IV)/ А.М. Федоренко, С.Н. Колосай, Г.П. Козик, А.А. Федоренко //Сб. науч. трудов Крымского инженерно-педагогического университета, Техн. науки, 2006. – Вып. 6. – С. 60 – 62.
6. Плющев В.Е. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. 2. // В.Е. Плющев, С.Б. Степина, П.И. Федоров // М.: Высш. школа, 1976. – 360 с.

Федоренко А.О. Розробка електролізерів для синтезу сульфату титана(III) в сірчаноокислих розчинах / А.О. Федоренко, О.І. Шитманюк, Є.Д. Першина, О.М. Федоренко, Г.П. Козік // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 197-201.

В роботі приведена інформація про дослідження і розробки серії електролізерів з метою виявлення максимальних виходів по струму при відновленні іонів титану(IV) до титану(III) в розчинах сірчаної кислоти. Виявлено, що за рахунок зміни конструкції електролізерів вихід по струму підвищується з 51% до 85–98 %.

Ключові слова. диоксид титану, розчинність, іони титану(IV) і (III), іони заліза(III) і (II), відновлення, технологія, електрохімія.

Fedorenko A.A. Development of the device for electrolysis for the synthesis of titanium sulfate(III) in sulfuric acid solutions / A.A. Fedorenko, A.I. Shitmanyuk, E.D. Pershina, A.M. Fedorenko, G.P. Kozik // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 197-201.

The paper provides information on research and development of a series of pots in order to identify the maximum output current in the recovery of titanium ions(IV) to titanium(III) in sulfuric acid solutions. It is established that due to design changes electrolysis current efficiency increased from 51% to 85–98%.

Keywords. titanium dioxide, solubility, titanium ions(IV) and(III), iron ions(III) and(II), recovery, technology, electrochemistry.

Поступила в редакцію 20.09.2011 г.