

Дослідження процесу гідролізу титан оксосульфату

Шифр «ТИТАН»

ПЛАН

ВСТУП	3
1 АНАЛІТИЧНО-ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	4
1.1 Титан (IV) оксид і його застосування.....	4
1.2 Способи гідролізу розчинів сполук титану	6
1.2.1 Промисловий гідроліз титану оксосульфату	7
1.2.1 Водно-термальний гідроліз без введення зародків	8
1.2.2 Лужний гідроліз	9
1.3 Гідроліз розчину титан оксосульфату, отриманого зі шламів	10
2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	11
2.1 Дослідження проведення процесу гідролізу титан оксосульфату без введення зародків водно-термальним методом	11
2.1.2 Вплив температури на режим гідролізу	13
2.1.3 Вплив концентрації титана (IV) оксиду на швидкість процесу гідролізу	16
2.2 Дослідження лужного гідролізу титан оксосульфату	18
3 АНАЛІЗ І ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	22
ВИСНОВКИ.....	23
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	24
Додаток А	
Додаток Б	
Додаток В	

ВСТУП

Промислове отримання пігменту титан (IV) оксиду з ільменіту переважно здійснюється сульфатнокислотним способом. Значущим недоліком сульфатнокислотного технологічного циклу є багатостадійність виробничих процесів, пов'язаних з утворенням великих кількостей відходів.

Проблема витягання титан (IV) оксиду з шламів (кеків), що утворилися на стадії розкладання (вскривання) ільменіту на підприємствах виробництва титанового пігменту, в даний час достатньо актуальна. По-перше, підприємствами вже накопичені значні кількості твердих промислових відходів, що займають значні території, по-друге, в промислових шламах високий залишковий вміст титан (IV) оксиду (до 44-46 %). Виходячи з цього, була досліджена можливість витягання в розчин додаткової кількості титан (IV) оксиду з кислих шламів виробництва пігментного титан (IV) оксиду ПАТ «Сумхімпром» [1]. Проте отримані розчини титан оксосульфату (передгідролізні розчини) істотно відрізняються від розчинів основного виробництва. Вторинні розчини мають зменшену в декілька разів концентрацію титан (IV) оксиду (від 19 до 22 г/дм³) і значно вищі значення кислотного фактора (від 10,9 до 11,6). Для отримання титан (IV) оксиду з розчинів, отриманих в процесі переробки шламів, необхідне проведення додаткових досліджень з метою розробки оптимальних параметрів процесу гідролізу. В процесі гідролізу, як правило, утворюються частинки, що мають високу тенденцією до агломерації, злипаються в крупні щільні агрегати, істотно погіршуючи якість продукту. Регулювання розмірів часток є вельми складним завданням, що вимагає науково-технічного рішення.

1 АНАЛІТИЧНО-ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Титан (IV) оксид і його застосування

Велика частка (до 90%) рудної титанвмісної сировини, що видобувається, переробляється для отримання титан (IV) оксиду. Проте частка титанової сировини, використовуваної в металургії для отримання металевого титану, безперервно зростає [2]. Пігментний TiO_2 використовується у виробництві титанових білил, фарб і емалей. Всі вони володіють доброю криючою здатністю і безпечні для використання. Пігментний титан (IV) оксид не повинен містити домішок заліза, хрому, мідь, яка змінює його колір. Так, домішка 0,003- 0,009 % заліза надає титан (IV) оксиду жовтуватий колір. Як пігмент застосовувався головним чином титан (IV) оксиду анатазної модифікації. Останніми роками вона починає витіснятися стійкішою модифікацією – рутилом. У великих кількостях пігментний титан (IV) оксид використовують у виробництві паперу, гуми, лінолеуму і штучного шовку [3].

Вищі сорти металургійного титан (IV) оксиду застосовуються у виробництві жаротривких і твердих сплавів і високоякісних керамічних діелектриків. З TiO_2 з великим вмістом домішок готують білу посудну емаль і термостійке скло. Значні кількості металургійного титан (IV) оксиду, а також природний рутил використовують як компонент обмазки електродів [4].

На основі твердих розчинів карбідів вольфраму і титану, що містять 10-40% TiO_2 створені металокерамічні тверді сплави, що володіють підвищеною стійкістю при різанні сталей [5].

Застосування в пластиках, наприклад, у віконних профілях на основі ПВХ, в садових меблях, побутових господарських виробках і так далі забезпечує високу білизну і інтенсивність кольору, захист від старіння і пожовтіння матеріалу, поліпшення опірності пластиків до шкідливих дій навколишнього середовища [6].

Оскільки за своєю природою, титан (IV) оксиду є фотоактивним матеріалом, його взаємодія зі світлом може приводити або до звичайного світлорозсіювання, що забезпечує непрозорість матеріалу, або до поглинання енергії світла в УФ області, що захищає полімер від фотодеструкції. Ці властивості титан (IV) оксиду знаходять на практиці все більш широке застосування [7].

Таким чином, титан (IV) оксиду стає в полімерній промисловості основним білим пігментом, оскільки ефективно розсіює видиме світло, додаючи тим самим виробу, в якому він міститься, білизну, яскравість і непрозорість. Пігмент хімічно інертний, не розчиняється в полімерах і відрізняється високою термостійкістю за найтяжчих умов обробки.

З титанвмісних мінералів найбільше промислове значення мають ільменіт, титаномагнетити і рутил. Менше значення мають сфен і перовскит. Для попутного витягання титану можливе використання великого числа мінералів, що містять тантал, ніобій, лантаноїди і інші рідкі елементи.

Пігмент титан (IV) оксиду існує в двох формах – анатазна і рутильна і виробляються по двох технологічних схемах: сульфатний і хлорний способи. Обидві, анатазна і рутильна форми титан (IV) оксиду, можуть бути проведені будь-яким із способів. Сульфатний спосіб був упроваджений в промисловість в 1931 р., для виробництва анатазної форми титан (IV) оксиду, а пізніше, в 1941 р. – рутильної. У цьому способі руда, що містить титан (ільменіт та ін.), розчиняється в сульфатній кислоті, утворюючи розчини сульфатів титану, заліза і інших металів. Наступними кроками є проведення ряду перетворень, що включають хімічне відновлення, очищення, осадження, промивання і кальцинацію, утворюючи базовий титан (IV) оксид з необхідним розміром часток. Однією з основних стадій, що впливає на властивості отриманого титан (IV) оксиду, є стадія гідролізу.

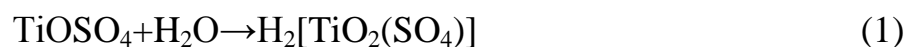
При використанні для отримання титан (IV) оксиду вторинних розчинів, отриманих в процесі переробки кислих шламів, стадія гідролізу є маловивченою і вимагає додаткових досліджень щодо досліджень відокремлення частинок сполук титану від сполук інших металів та досягнення певного рівня дисперсності.

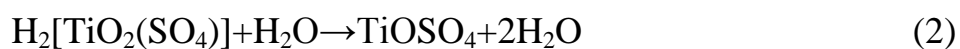
1.2 Способи гідролізу розчинів сполук титану

Гідроліз – одна з найважливіших операцій в технології виробництва титан (IV) оксиду пігментного і застосовується для розчинів, отриманих після переведення природних сполук титану у розчинний стан. Розчинені солі титану мають схильність до гідролізу і утворення колоїдних розчинів. Протікання гідролізу значно залежить від ряду чинників. Так, у випадку, коли гідролізу підлягають розчини титану оксосульфату, отримані з концентрату ільменіту В процесі гідролізу з суміші розчинів титану оксосульфату присутні залишки феруму оксосульфату, сульфатів інших металів. Умови гідролізу повинні передбачати відокремлення титану гідроксиду у якості цільової сировини.

На стадії гідролізу закладаються основні пігментні властивості титан (IV) оксиду залежно від того, яким чином будуть сформовані первинні частинки сполук титану. Стадія гідролізу суттєво визначає якість кінцевого продукту, а саме чистоту та розмір кристалів титан (IV) оксиду. Дослідження в області ультрадисперсних матеріалів показують, що із зменшенням розмірів частинок у речовин з'являються нові властивості і характеристики, які дозволяють істотно розширити спектр їх використання в промисловості [8], тому дослідження гідролізу розчинів титану оксосульфату, отриманих під час переробки шламових відходів є актуальною задачею.

Прийнято вважати, що гідроліз проходить таким чином [9]:





Хімізм процесу показує багато стадійності перетворень. Реалізація кожної стадії потребує досліджень декількох параметрів впливу на процес.

1.2.1 Промисловий гідроліз титану оксосульфату

Промисловий гідроліз проводять водно-термальним методом при температурі 60 °С. При температурі 60 °С до передгідролізного розчину вводять зародки. На процес суттєво впливає введення зародків анатазу, триокиси сурми (Sb_2O_3), антивспінювачів, температурний режим гідролізу, час розбавлення і кількість гарячої води для розбавлення, вибір моменту (точки) розбавлення.

Комплексний вплив значної кількості чинників в процесі гідролізу робить цю операцію однією з складних і відповідальних в технологічному процесі виробництва титан (IV) оксиду. Гідроліз проводять різними способами на різних підприємствах.

Перший спосіб гідролізу – гідроліз розчинів в гідролізерах з підігріванням глухою парою через зміювики і введенням зародків анатазу, оксидів сурми. Гідроліз ведуть по строгому тимчасовому графіку.

Другий спосіб аналогічний першому, але розчини підігрівають в окремій ємкості до 95°С глухою парою, а в гідролізерах ведуть підігрівання і кип'ячення гострою парою.

Третій спосіб аналогічний двом першим, але в кінці гідролізу проводиться термовитримка. До особливої групи відноситься процес гідролізу без введення зародків, у тому числі і гідроліз по Блюменфельду [10].

На ПАТ «Сумхімпром» гідроліз розчину титанілульфату проводять з введенням зародків анатазу.

Технологічні розчини, отримані в процесі виробництва титан (IV) оксиду пігментного на ПАТ «Сумихімпром», мають наступні параметри:

- вміст TiO_2 , г/л 200-210;
- кислотний фактор 0,7-0,75;
- стабільність розчину, cm^3 від 600 до 800;
- вміст Ti^{3+} , г/л до 3,5;
- розчин повинен бути прозорим.

Розчин підігривають до температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ та вводять зародки анатазу в кількості 0,2-0,3 % TiO_2 в зародках до TiO_2 в розчині. Після введення зародків розчин повільно підігривають до кипіння. Перед кипінням розчину вводять антивспінювач. Для прискорення процесу розчини розбавляють водою в межах 25-30 %. Після розбавлення розчин кип'ятять 1,5-2 години, охолоджують на подають на наступну стадію.

1.2.1 Водно-термальний гідроліз без введення зародків

Водно-термальний гідроліз без введення зародків застосовують на практиці більшою мірою для отримання ультрадисперсних частинок титан (IV) оксиду. В процесі водно-термального гідролізу здійснюють поступове розбавлення розчину з одночасним збільшенням температури. Розмір часток метатитанової кислоти у значно залежить від температури гідролізу. Відомо, що збільшення температури приводить до активного зростання часток. Це викликано їх агломеруванням за рахунок перекристалізації. Отже, для зменшення розмірів частинок, процес доцільно проводити при менших температурах.

Розмір часток $\text{TiO}(\text{OH})_2$ залежить від кількості води, що подається як на стадію розчинення TiOSO_4 , так і на сам гідроліз. Із збільшенням кількості води, що вводиться в реакційну масу, відбувається зменшення індукційного періоду

процесу формування кристалів метатитанової кислоти і, як наслідок, зростає швидкість їх росту. Це, у свою чергу, веде до збільшення частинок більшого розміру та неоднорідності за розміром частинок кінцевого продукту. Для збільшення виходу готового продукту гідроліз титанілсульфату доцільно проводити при підвищених значеннях рН. Впродовж всього процесу гарячого гідролізу значення рН постійно зменшується.

1.2.2 Лужний гідроліз

З метою збільшення виходу цільового продукту при низьких температурах використовується підлугування розчину. У якості лужного агенту найчастіше використовують розчин NaOH, але застосовують і інші реагенти з лужною природою середовища. Реалізація методики з застосуванням NaOH дозволяє помітно збільшити вихід метатитанової кислоти, майже до 100%, змінити структуру (мікроморфологію) продукту.

Зниження концентрації розчину гідроксиду натрію, що подається на гідроліз, приводить до зменшення середнього діаметру частинок отриманого продукту [11].

Швидкість подачі розчину гідроксиду натрію істотно впливає на розмір частинок цільового продукту та на його морфологію. Так, при імпульсній подачі розчину гідроксиду натрію формуються частинки більшого розміру, але по структурі вони є більш аморфними, повільна подача лугу, навпаки, дозволяє зменшити розмір часток і сформувати одноріднішу структуру [12].

В роботах при проведенні гідролізу сульфатнокислого розчину титану додають розчини алюміній сульфату або суміші алюміній сульфату, алюмінату та натрій силікат, суміші свіжоприготовлених KOH та Mg(OH)₂ [13-14], а також послідовно обробляють сполуками сурми, калію, силіцію та фосфору [15]. Автори [16] пропонують перед гідролізом до розчину

титанілсульфату добавляти органічний екстрагент та концентрований розчин сульфатної кислоти. В якості органічного екстрагента використовують фосфорорганічні сполуки.

1.3 Гідроліз розчину титан оксосульфату, отриманого зі шламів

Склад передгідролізного розчину титану оксосульфату, отриманого зі шламів, суттєво відрізняється від складу розчину, отриманого в промисловому процесі, який наведений в розділі 1.2.1. Передгідролізні розчини титан оксосульфату, отримані зі шламів основного виробництва титан (IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією, мають наступні параметри:

- вміст TiO_2 , г/л 19-22;
- кислотний фактор 10,9-11,6;
- стабільність розчину, cm^3 більше 1000;
- вміст Ti^{3+} , г/л до 3,5;
- колір розчину коричневий.

Виходячи з особливостей складу отриманого розчину, з урахуванням низької початкової концентрації титанілсульфату, для осадження додаткової кількості гідратованого титан (IV) найбільш доцільним є беззародковий метод гідролізу, що значно здешевлює процес. Трудомістка стадія приготування зародків може бути виключена з процесу, оскільки розчини з низькою початковою концентрацією титанілсульфату легше піддаються гідролізу, а утворенню крупних частинок перешкоджає високий кислотний чинник. Виходячи з цього, основними параметрами, що впливають на гідроліз, в даному випадку є розбавлення і температура процесу. Високий кислотний фактор розчину є також відмінною рисою розчину. Для таких розчинів є теоретична передумова використання лужного гідролізу.

2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Дослідження проведення процесу гідролізу титан оксосульфату без введення зародків водно-термальним методом

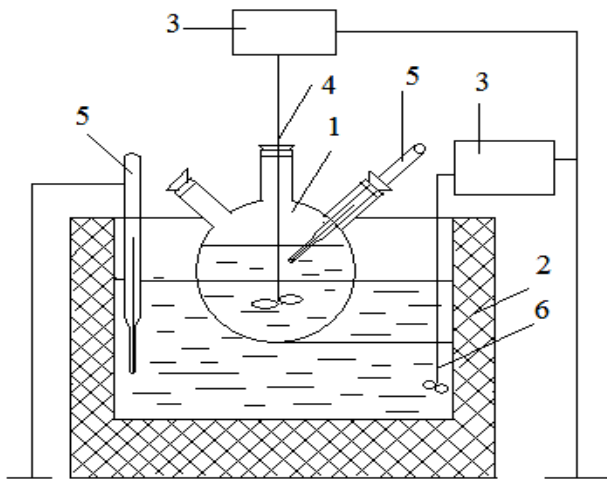
Для дослідження процесу використовували розчин отриманий після переведення титану діоксиду, який містився в шламах у розчинний стан за методикою, наведеною в [1]. Склад розчину наведений в п. 1.3. Для проведення досліджень гідролітичних процесів готували дослідні розчини таким чином: до 1 л дистильованої води додавали вихідний розчин в кількості від 5 до 40 мл. Вихідний розчин містив 0,23 моль/л TiO_2 та біля 2,5 моль/л вільної H_2SO_4 , що відповідає кислотному фактору 10,9. Процес гідролізу досліджували в температурному інтервалі 298-328К в умовах постійного перемішування автоматичною мішалкою з контрольованою швидкістю на 140-150 об/хв. при постійній температурі. Нагрівання здійснювали в скляній колбі за допомогою електричного термостату, який дозволяв підтримувати температуру з точністю $\pm 5\text{K}$. В процесі експерименту через певні проміжки часу відбирали проби отриманого розчину, який швидко охолоджували водою до кімнатної температури. Процес проводили до помутніння розчину. Протягом реакції експериментально оцінювали склад іонної (TiO^{2+}) і колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форм титану за методом Бабко [17]. Паралельно з визначенням складу в розчині TiO^{2+} та $\text{TiO}(\text{OH})_2$ заміряли концентрації водневих іонів за допомогою іонометру И-160М. Вміст титану визначали за допомогою гідроген пероксиду за методикою [18]. Концентрацію титана (IV) оксиду, що утворювався в процесі гідролізу, розраховували за різницею концентрацій між колоїдною та іонною формами титану.

Визначення концентрації колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану проводили таким чином: з експериментального розчину через певні проміжки часу відбирали проби в кількості 2 мл, переносили до колби ємністю 50 мл, додавали

20 мл 2н сульфатної кислоти та кип'ятили протягом 5 хвилин. Отриманий розчин охолоджували при кімнатній температурі та переносили до мірної колби ємністю 25 мл, додавали 1 мл 3% розчину гідроген діоксиду і доводили до мітки 2н сульфатною кислотою. Після цього вимірювали поглинання жовтого розчину при 440 нм; в якості розчину порівняння використовували дистильовану воду..

2.1.1 Опис лабораторної установки

Вивчення процесу гідролізу розчину титан оксосульфату з кислих шламів виробництва двоокису титану проводили на лабораторній установці (рисунок 2.1), яка включає круглодонну тригорлу колбу 100 см³, поміщену в термостат квадратної форми в перетині з корисним об'ємом 10 дм³, оснащену термометром, однією пропелерною мішалкою, системою приводу на мішалку. Установка дозволяє відпрацьовувати технологічні процеси змішування і реакції компонентів. Використовується термостат з електрообігрівом, що заповнюється водою або маслом, який є судиною, поміщеною в металевий кожух, покритий зсередини теплоізоляцією. Судина накрита кришкою, на якій встановлений електродвигун, сполучений муфтою з віссю, що приводить в рух мішалку. Остання розташована в патрубку, що має вверху вікна для проходу рідини. Нагрів рідини в термостаті проводиться електронагрівачами. Нагрівачі поміщені в захисні чохла, закріплені на кришці. Після досягнення заданої температури нагрівач перемикаються на другу межу потужності, призначену для автоматичної підтримки в термостаті постійної температури за допомогою термометра з магнітною муфтою.



- 1 – тригорлая колба;
- 2 – термостат;
- 3 – електродвигуни;
- 4 – лопатева мішалка;
- 5 – термометри;
- 6 – лопатева мішалка термостата, для постійної циркуляції рідини.

Рисунок 2.1 – Схема лабораторної установки

2.1.2 Вплив температури на режим гідролізу

Відомо [19-20], що температура являється одним з основних факторів, що впливають на процес гідролізу титана оксосульфату. Вплив температури на кінетику гідролізу розведених розчинів $TiOSO_4$ показано на рисунку 2.2, з якого видно, що зі збільшенням температури за одних і тих самих умов швидкість гідролізу зростає.

З приведених залежностей можна зробити висновок, що при збільшенні температури в одних і тих же умовах швидкість гідролізу збільшується. Збільшення температури приводить до активного зростання частинок. Це викликано їх агломеруванням за рахунок перекристалізації. Отже, для зменшення розмірів частинок, процес доцільно проводити за температури 318 К.

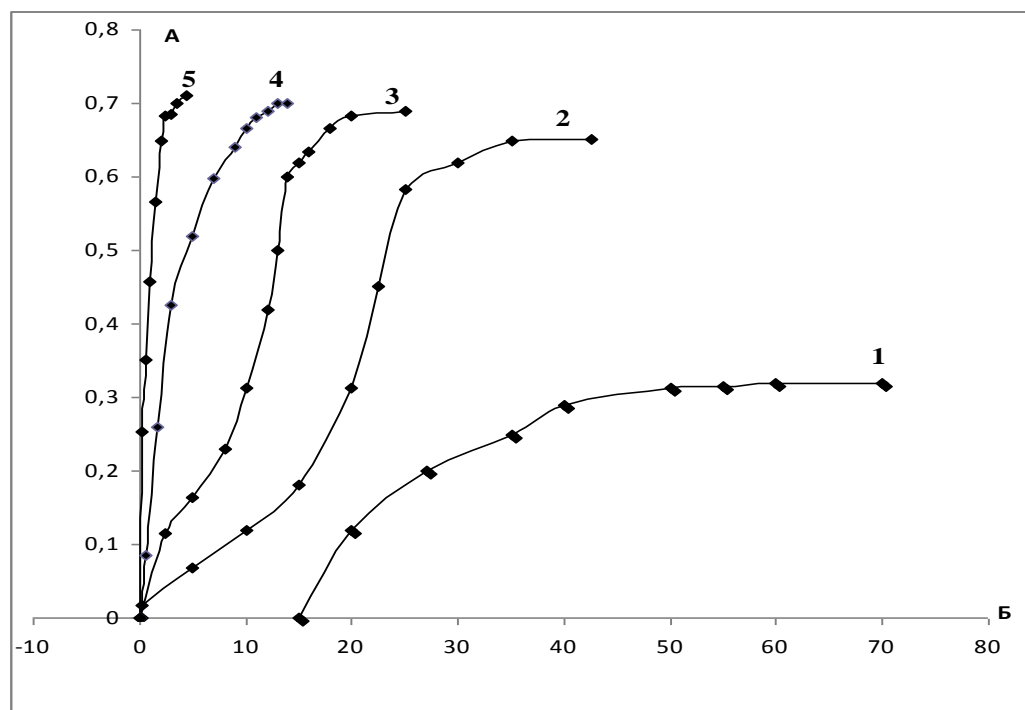


Рисунок 2.2 – Вплив температури на швидкість гідролізу титан (IV) оксиду: А – концентрація титан гідроксиду $\text{TiO}(\text{OH})_2$, ммоль/дм³, Б – час, хв. Температура гідролізу, К: 1 – 308, 2 – 313, 3 – 318, 4 – 323, 5 – 328.

Константи швидкості першої та другої стадій гідролізу розраховані за рівнянням автокаталітичної реакції першого порядку [21]. На першій стадії гідролізу, яка характеризується константою швидкості K_1 , відбувається утворення зародків колоїдного титана (IV) оксиду, а на другій, яка характеризується константою швидкості K_2 , - ріст цих зародків. На основі отриманих експериментальних даних були розраховані константи швидкості першої та другої стадій гідролізу.

Значення констант швидкості гідролізу K_1 та K_2 для різних температур наведені в таблиці 2.1.

Залежність швидкості гідролізу титана (IV) оксиду від температури

Температура, К	Константа швидкості гідролізу, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{хв})$	
	K_1	K_2
308	1,54	1,07
313	2,46	1,21
318	7,10	1,77
323	8,09	3,84
328	25,70	11,93

З рисунку 2.3 видно, що залежність, яка існує між логарифмом константи K_1 (а також K_2) і зворотнім значенням абсолютної температури гідролізу, може бути описана рівнянням Арреніуса.

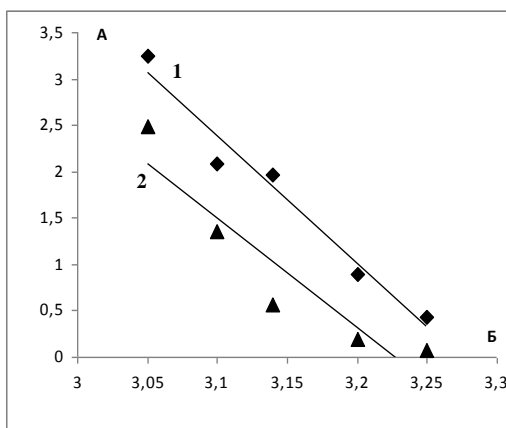


Рисунок 2.3 – Температурна залежність констант швидкості реакції гідролізу: А: 1 – $\ln K_1$, 2 – $\ln K_2$; Б – зворотне значення абсолютної температури гідролізу, $1/(T \cdot 1000)$.

Значення енергії активації, що розраховані на основі отриманих експериментальних даних для першої та другої стадій гідролізу, склали відповідно 9,9 Дж/моль та 6,5 Дж/моль.

2.1.3 Вплив концентрації титана (IV) оксиду на швидкість процесу гідролізу

Відомо [19-20], що підвищення кислотності розчину збільшує період індукції. При цьому швидкість гідролізу, котра виражається зміною концентрації молекулярно-дисперсних форм титану, зменшується і одночасно збільшується тривалість стадії утворення і росту міцел титана (IV) оксиду малого розміру. Кінетика утворення залежить від відношення $SO_4^{2-}:Ti^{4+}$ в розчині. Концентрація молекулярно-дисперсного титану різко зменшується спочатку і потім змінюється поступово. Концентрація колоїдного титану спочатку майже не змінюється, потім починає падати.

Вивчення впливу концентрації титана (IV) оксиду на швидкість процесу гідролізу проводили за температури 318 К без введення зародків. Вплив концентрації титана (IV) оксиду в досліджуваному розчині показаний на рисунку 2.4, з якого видно, що при збільшенні концентрації титана (IV) оксиду у розчині швидкість гідролізу зменшується, проте збільшується концентрація титана гідроксиду $TiO(OH)_2$. Значення констант швидкості гідролізу K_1 та K_2 наведено в таблиці 2.2.

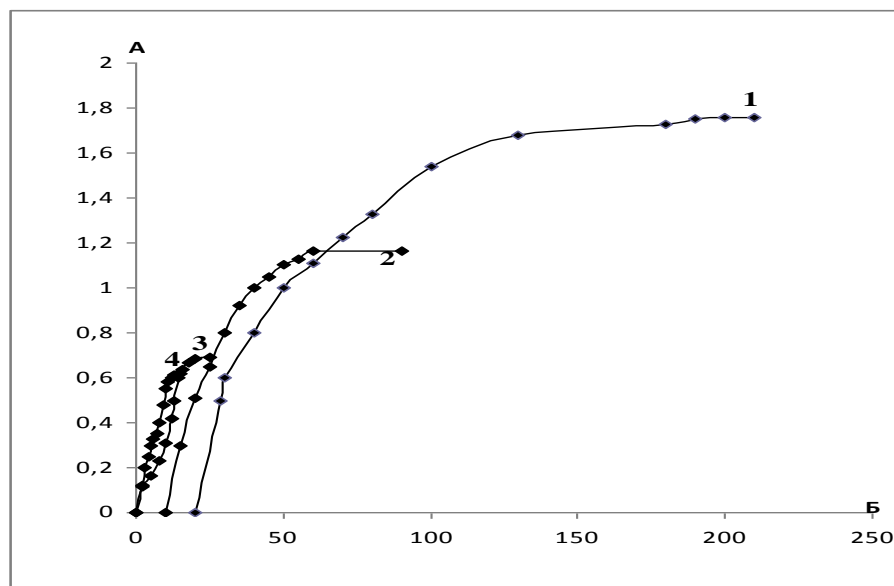


Рисунок 2.4 – Вплив концентрації титана (IV) оксиду на швидкість гідролізу:

А – концентрація титана гідроксиду $\text{TiO}(\text{OH})_2$, ммоль/дм³, Б – час, хв.

Концентрація титана (IV) оксиду в досліджуванім розчині, ммоль/дм³:

1 – 9,2; 2 – 4,6; 3 – 2,3; 4 – 1,15.

Таблиця 2.2

Залежність швидкості гідролізу від концентрації розчину титана (IV) оксиду

Концентрація титана (IV) оксиду, ммоль/дм ³	Константа швидкості гідролізу, дм ³ /(моль·хв)	
	K_1	K_2
1,15	58,7	10,4
2,30	7,1	1,8
4,60	0,9	0,2
9,20	0,2	0,1

З отриманих даних можна зробити висновок, що зменшення концентрації титана (IV) оксиду в розчині сприяє прискоренню процесу гідролізу.

2.2 Дослідження лужного гідролізу титан оксосульфату

Методика проведення заснована на осадженні титана (IV) оксиду низькотемпературним гідролізом з додаванням лугу. Як лужний агент застосовували розчин NaOH (1Н). У колбу поміщали 0,5 см³ досліджуваного розчину і необхідну кількість води. При постійному перемішуванні додавали розчин лугу із швидкістю 43-45 крапель/хв. В процесі гідролізу відбирали проби для визначення розміру частинок. Інтервал часу від моменту введення розчину до відбору проб складав 2 хвилини. Як відомо з численних досліджень, розмір частинок одержуваного продукту титана (IV) оксиду багато в чому визначається розміром частинок метатитанової кислоти [8, 22].

Вплив температури гідролізу на розмір частинок метатитанової кислоти представлений в літературних даних [8]. Підвищення температури приводить до зростання частинок. Для зменшення розмірів частинок, процес доцільно проводити при менших температурах. Процес водно-термального гідролізу проводився при мінімальній температурі, що дозволяє досягти максимального виходу продукту – 318 К.

Дослідження процесу гідролізу, проведені в різних часових інтервалах, показали, що тривалість витримки при 318 К істотно не впливає на розмір частинок метатитанової кислоти. У зв'язку з цим оптимальний час проведення процесу склав близько 8 хвилин.

На розмір частинок $TiO_2 \cdot H_2O$ впливає певним чином кількість води, що подається як на стадію розчинення $TiOSO_4$, так і на сам гідроліз. Із збільшенням кількості води, що вводиться в реакційну масу, мабуть, відбувається зменшення індукційного періоду процесу формування частинок метатитанової кислоти і, як

наслідок, зростає швидкість їх росту. Це, у свою чергу, приводить до збільшення кількості частинок більшої фракції в розчині. На рисунках 2.5-2.8 приведені результати оптико-мікроскопічних досліджень частинок МТК, одержаних методом водно-термального гідролізу.

Для оцінки впливу кількості лугу на розмір частинок $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ була проведена серія експериментів з використанням як реагенту розчин NaOH (1н). Розчин гідроксиду натрію вводили при імпульсивній подачі в реакційну масу в різній кількості. Як відомо [8], швидкість подачі лужного реагенту впливає не тільки на розмір частинок цільового продукту, але і на його морфологію. Так, при імпульсній подачі розчину гідроксиду натрію формуються крупніші частинки, але по своїй структурі вони є більш аморфними, повільна подача лугу, навпаки, дозволяє зменшити розмір частинок і сформувати більш однорідну їх структуру. Зниження концентрації розчину гідроксиду натрію, що подається на гідроліз, приводить до зменшення середнього діаметру частинок одержуваного продукту.

Виходячи з цього як оптимальні параметри для отримання дрібнодисперсних частинок були вибрані наступні умови процесу: температура 289 К, концентрація розчину NaOH – 1Н, швидкість подачі – 45 крапель в хвилину. Середній діаметр утворюваних частинок складає 1,5 – 7,47 мкм. На малюнках 2.10 – 2.11 приведені результати оптико-мікроскопічних досліджень частинок МТК, одержаних методом лужного гідролізу. Визначення розміру частинок титан (IV) оксиду проводили за допомогою поляризаційного петрографічного мікроскопа МІН-8 і електронного растрового мікроскопа «РЕММА» з енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором в Київському інституті геохімії, мінералогії і рудоутворення.

Нижче наведені рисунки, на яких представлені фотографії кінцевих продуктів гідролізу титану оксосульфату після видалення води з метатитанової кислоти.

Водно-термальний гідроліз

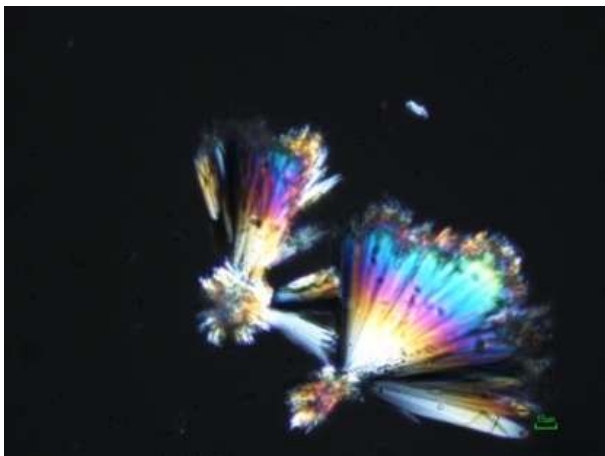


Рисунок 2.5 –Продукт гідролізу, отриманий при концентрації титан (IV) оксиду 9,2 ммоль/дм³

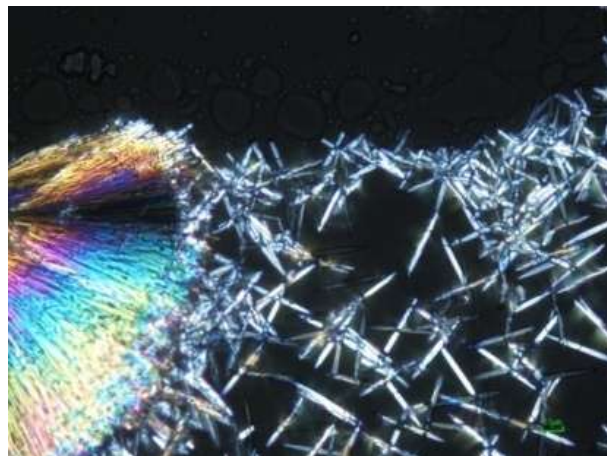


Рисунок 2.6 – Продукт гідролізу, отриманий при концентрації титан (IV) оксиду 4,6 ммоль/дм³

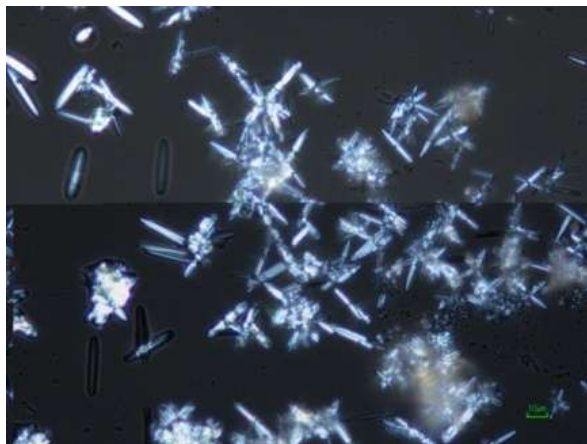


Рисунок 2.7 – Продукт гідролізу, отриманий при концентрації титан (IV) оксиду 2,3 ммоль/дм³

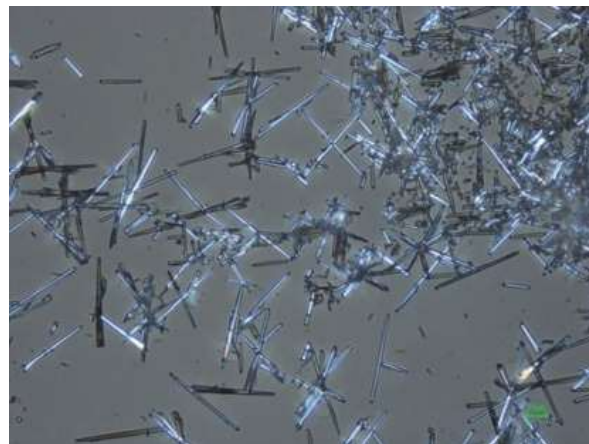


Рисунок 2.8 – Продукт гідролізу, отриманий при концентрації титан (IV) оксиду 1,15 ммоль/дм³

Лужний гідроліз

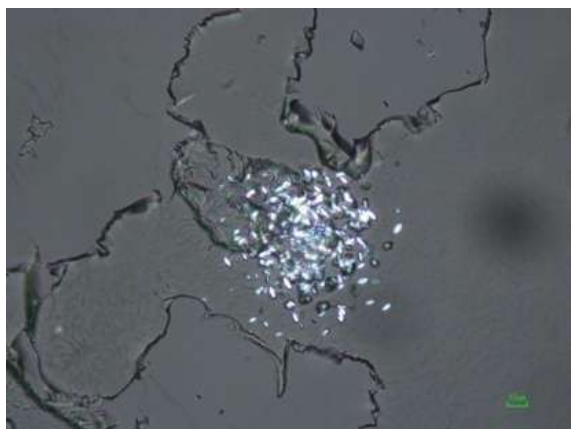


Рисунок 2.8 – Продукт гідролізу, отриманий при концентрації титан (IV) оксиду 0,2 ммоль/дм³

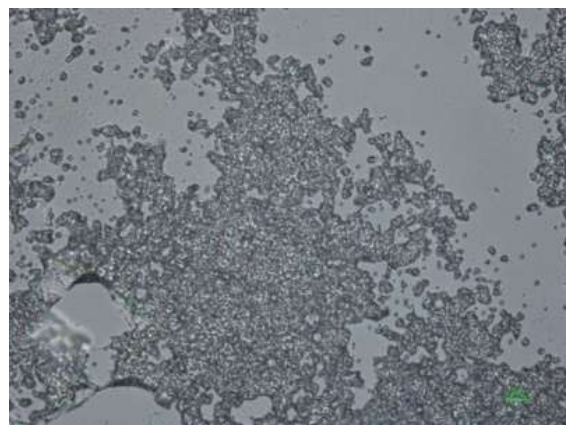


Рисунок 2.9 – Продукт гідролізу, отриманий при концентрації титан (IV) оксиду 0,3 ммоль/дм³

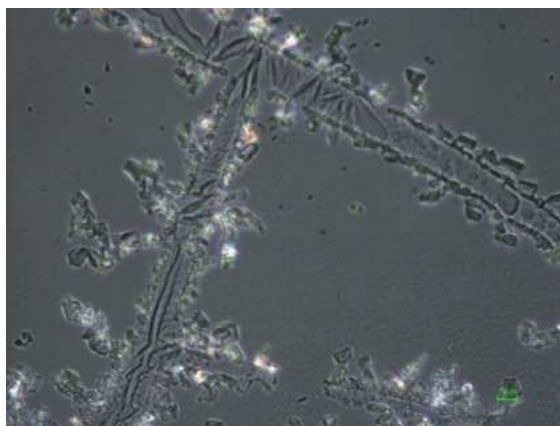


Рисунок 2.10 – Продукт гідролізу, отриманий при концентрації титана (IV) оксиду 0,4 ммоль/дм³

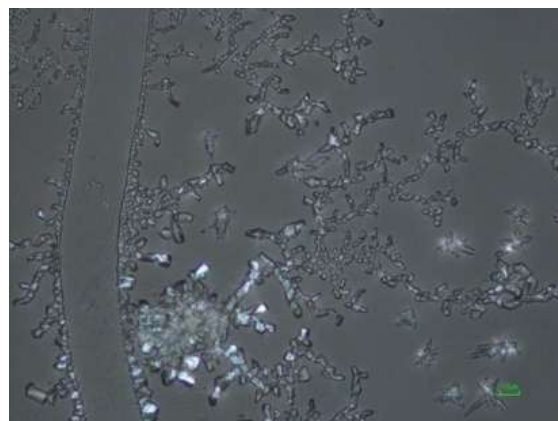


Рисунок 2.11 – Продукт гідролізу, отриманий при концентрації титана (IV) оксиду 0,7 ммоль/дм³

На рисунках № 2.5-2.8 видно, що отримані частинки є титаном діоксидом рутильної модифікації. Зрозуміло також, що відсутні домішки інших кристалів, що свідчить про те, що досягнутий високий ступінь очищення їх від домішок. На рисунках 2.9-2.11 видно, що отримані частинки мають ультрадисперсний розмір.

3 АНАЛІЗ І ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Дослідження кінетики процесу титану оксосульфату водно-термальним способом дозволили розрахувати кінетичні параметри процесу та в результаті проведених досліджень було встановлено, що на розмір і структуру метатитанової кислоти впливають час проведення процесу, температура гідролізу, кількість води, що подається в реакційну масу, концентрація лугу і швидкість його подачі в розчин. Для отримання мікрокристалів титану (IV) оксиду з розчинів переробки кислих шламів виробництва титана (IV) оксиду найбільш прийнятним є метод лужного гідролізу з наступними параметрами: температура 289 К, концентрація розчину NaOH – 1н, швидкість подачі – 45 крапель в хвилину. Середній діаметр утворюваних частинок складає 1,5 – 7,47 мкм. Удосконалення процесу лужного гідролізу вторинних розчинів, і організація на його основі технології виробництва титана (IV) оксиду, дозволить значно скоротити кількість споживаної води, а також ліквідувати відходи кислих шламів, що сприяє зниженню техногенного впливу на навколишнє середовище, а також надає можливість отримання і вивчення властивостей високодисперсних частинок титана (IV) оксиду. З метою отримання частинок меншого розміру необхідне проведення подальших досліджень. Кінцевою метою розробки може стати отримання наночастинок титана (IV) оксиду, що є доцільним з огляду на те, що властивості цих частинок можуть знаходити багатоцільове використання. Вони є перспективними для вивчення сорбційної активності та іонообміну, сумісності з плівковими полімерними матеріалами, тощо.

Досліджені експериментально режими гідролізу дозволили відпрацювати режими процесу, за яких можливе стабільно отримувати частинки, очищені від сторонніх домішок. Частинки можуть мати ультрадисперсний розмір.

ВИСНОВКИ

1. В ході роботи встановлені закономірності гідротермального гідролізу розчинів титан оксосульфату, отриманих в результаті переробки шламів основного виробництва титан (IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією. За отриманими результатами визначили оптимальний температурний діапазон, розраховали константи швидкості та енергію активації процесу. Враховуючи значення енергії активації та форму залежності швидкості процесу від температури, можна зробити висновок, що перебіг реакції гідролізу реалізується переважно в кінетичній області.

2. Визначені оптимальні параметри проведення лужного гідролізу розчину титан оксосульфату з використанням 1n розчину натрія гідроксиду. З використанням поляризаційного петрографічного мікроскопа МІН-8 і електронного растрового мікроскопа «РЕММА» з енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором визначили розміри кристалів отриманого продукту. Отриманий продукт ідентифікували як титан (IV) оксидом рутильної модифікації та має ультрадисперсний розмір.

3. Запропонована технологія процесу гідролізу дозволить отримувати додаткову кількість титан (IV) оксиду з розчинів титан оксосульфату $TiOSO_4$, отриманого зі шламів основного виробництва титан (IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією. Гідроліз титанвмісного розчину може бути реалізований на підприємствах з виробництва титан (IV) оксиду пігментного на існуючому обладнанні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Акуленко В.Л., Мараховская А.Ю., Пепеляев И.А. Сернокислотная переработка титансодержащих шламов производства двуокиси титана // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного університету: (технічні науки). Тематичний випуск «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». Випуск 2(10). – Дніпродзержинськ: ДДТУ, – 2008. – С. 88-92.
2. Панов Б.С. Техногенные месторождения минерального и нетрадиционного сырья Украины и Донбасса // II Международная научная конференция аспирантов и студентов «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». – Донецк, 2003. – Т.1. – С. 4-6.
3. Корнилов И.И. Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение. – М.: «Наука», 1975. – 310 с.
4. Цвиккер У. Титан и его сплавы – М.: «Металлургия», 1979 – 512 с.
5. Шампетье Г. Химия лаков, красок и пигментов. Т.2. / Г. Шампетье, Г. Рабатэ Пер. с франц. под ред. Беловицкого А.А. – М.: Госхимиздат, 1962. – 576 с.
6. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т.1. Под ред. чл. – корр. АН СССР проф. Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1965. – 348с.
7. Химия и технология редких и рассеянных элементов, Т.2; Под ред. чл. – корр. АН СССР проф. Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1969. – 639с.
8. Тихонов В.А. Влияние параметров процесса гидролиза титанилсульфата на размер частиц метатитановой кислоты. // В.А. Тихонов, О.Е. Ермакова, С.В. Лановецкий, В.З. Пойлов / Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология – 2009. – Т. 9. – С. 56-62.

9. Горощенко Я.Г. Химия титана / Я.Г. Горощенко. – К.: Наукова думка. 1970. – С. 20-21.
10. Скомороха В.М. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / В.М. Скомороха, В.Г. Зареченный, И.П.Воробьева, С.В. Вакал // Под ред. В.Н. Скоморохи. – Сумы: АТЭТ Арсенал-Пресс 2002. – 204 с.
11. Хазин Л.Г. Двуокись титана. – М.: Химия, 1970. – 412 с.
12. Шабанова Н.А., Химия и технология нанодисперсных оксидов // Н.А. Шабанова В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2006. – 309с.
13. А.с. 1406136 СССР, МКИ⁴ С 09 С1/6, 3/12. Способ модифицирования пигментного диоксида титана / Гузаирова А.А., Толстая С.Н., Михайлова С.С., Тюстин В.А., Холоденко Т.Г., Марченко В.П., Травников Л.И., Лобко Н.И., Доля Л.П., Ситко Н.А. – 976247/2-26; Заявлен 18.11.1985; Опубликовано 0.06.1988. Бюл. № 24.
14. А.с. 1604822 СССР, МКИ⁵ С 09 С1/36, 3/12. Способ получения пигментной двуокиси титана рутильной модификации / Марченко В.П., Герман В.А., Ларина С.Г., Садыков Р.М., Травников Л.И., Лобко Н.И. – 4636507/2-26; Заявлен 13.01.1989; Опубликовано 07.11.1990, Бюл. № 41
15. А.с. 16004820 СССР, МКИ⁵ С 09 С1/36, С 01 G 23/053. Способ получения пигментного диоксида титана анатазной структуры / Бекерман Л.И., Шнайдер М.М., Быкова И.Н. – 4482100/2-26; Заявлен 12.07.1988; Опубликовано 07.11.1990, Бюл. № 41.
16. Заявка 3524053, ФРГ. Получение высококачественного диоксида титана сульфатным способом, 1987. [Цит. по РЖ Химия. – 1987. – Т. 6. – 21Л98П.]
17. Бабко А.К., Гридчина Г.И., Набиванец Б.И. Изучение состояния титана (IV) в солянокислых растворах методом диализа и ионообменной хроматографии // ЖНХ. – 1962. – Т. 7. – № .1. – С. 132-138.

18. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – С. 395.
19. Савельев В.Н., Скрылев Л.Д., Мокрушин С.Г. К вопросу гидролиза четыреххлористого титана в солянокислых растворах // Журнал прикладной химии. – 1968. – № 9. – С. 1920-1926.
20. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: Сульфаты и их растворы / – Л.: Наука, – 1980. – 175 с.
21. Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф. Изучение гидролиза титана (IV) в аммонийно-сульфатных растворах при получении перламутровых пигментов на основе слюды // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – С. 1944-1947.
22. Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита серноокислотным методом. / Отв. ред. доктор хим. наук проф. И.А. Шека. – К.: Наукова думка, 1968. – 436 с.