

На правах рукописи

Русакова Светлана Михайловна

Факторы, влияющие на кинетику и механизм растворения диоксида титана и титанатов в серной кислоте

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва-2011

Работа выполнена на кафедре химии Московского государственного технического университета «МАМИ»

Научный руководитель Доктор химических наук,
профессор
Горичев Игорь Георгиевич

Официальные оппоненты: Доктор химических наук,
профессор
Зайцев Борис Ефимович

Доктор химических наук
Евтушенко Юрий Михайлович

Ведущая организация:

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный областной университет"

Защита диссертации состоится «___» _____ в «___» на заседании диссертационного совета Д.002.060.04 при Учреждении Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН и на сайте института www.imet.ac.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2011 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.**

В.С. Комлев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Диоксид титана входит в двадцатку основных продуктов химической промышленности. Российская Федерация обладает крупными мировыми запасами титановой руды. Но известные в настоящее время способы переработки титансодержащего сырья имеют существенные недостатки. Необходимо изыскивать новые технологии и условия выделения соединений титана из титансодержащего сырья. Кинетика выщелачивания TiO_2 из ильменита недостаточно изучена. Не известна природа лимитирующей стадии растворения и факторы, на нее влияющие, что не позволяет оптимизировать технологические процессы. Необходимо изучить отдельные стадии механизма растворения ильменита. Для этого требуется введение представлений из гетерогенной, электрохимической и химической кинетики, детальное изучение адсорбционных явлений на титане и его оксидах, изучение механизма и подбор условий кинетических процессов выщелачивания.

В отечественной и зарубежной литературе накоплен экспериментальный материал по растворению оксидов титана и титанатов, но еще не разработаны обобщенные модели растворения титансодержащего сырья.

Результаты систематических исследований в этом направлении позволили бы количественно описать процессы растворения оксидов титана и титанатов, следовательно, усовершенствовать процесс переработки титансодержащего сырья.

Цель и задачи работы

Цель работы состоит в изучении влияния структуры, состава, различных параметров раствора электролита на кинетику растворения TiO_2 и титанатов в серной кислоте.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Установление структуры исходных, промежуточных и конечных веществ при взаимодействии диоксида титана и титаната железа с серной кислотой.
2. Установление взаимосвязи между составом, строением и кинетикой растворения в серной кислоте различных титанатов.
3. Исследование влияния различных параметров раствора электролита (концентрации, pH, температуры, природы вещества, размера частиц, электрохимического потенциала) на кинетику растворения и растворимость TiO_2 и титанатов в серной кислоте.
4. Детальное изучение кислотно-основных характеристик TiO_2 для определения заряда поверхности оксида и его адсорбционных свойств в зависимости от pH.
5. Выявление особенностей электрохимического поведения пассивированного титана в растворах серной кислоты.

6. Моделирование и установление механизма растворения TiO_2 и титаната железа в серной кислоте.

Научная новизна работы

1. Впервые определены лимитирующие стадии растворения диоксида титана и титаната железа в серной кислоте. Установлена структура промежуточных соединений.
2. Проведено моделирование и предложены механизмы растворения диоксида титана и титаната железа в серной кислоте.
3. Установлена взаимосвязь между составом, строением и кинетикой растворения в серной кислоте различных титанатов.
4. Исследована и математически описана анодная стадия растворения титана в серной кислоте, позволяющая выбрать условия влияния потенциала на кинетику растворения оксидных фаз титана.
5. Изучены кислотно-основные равновесия, возникающие на границе TiO_2 /электролит. Разработаны методики определения констант кислотно-основных равновесий на границе TiO_2 /электролит из данных потенциометрического титрования и анализа зависимости электрокинетического потенциала от pH.

Практическая значимость работы

1. Изучены соединения диоксида титана, титанатов и промежуточные продукты взаимодействия их с серной кислотой. Предлагаемые соединения могут найти широкое применение в качестве коагулянтов и адсорбентов.
2. Найдены закономерности выщелачивания TiO_2 из титанатов (ильменита) в серной кислоте при условии предварительного получения плава на основе $KHSO_4$, позволяющие усовершенствовать технологические процессы растворения и переработки титаносодержащего сырья

На защиту выносятся

1. Экспериментальные результаты по влиянию состава, строения, различных параметров раствора электролита (pH, температура, величина электрохимического потенциала, концентрация) на кинетическое и электрохимическое поведение пассивированного титана, его оксидов, титанатов.
2. Экспериментальные результаты изучения кислотно-основных и адсорбционных характеристик TiO_2 .
3. Методика анализа и обработки экспериментальных данных по кинетике растворения титанатов различного состава, диоксида титана, пассивированного титана как гетерогенного процесса с использованием фрактальной геометрии.
4. Результаты моделирования электрохимических процессов на пассивированном титановом электроде в среде серной кислоты.

Диссертация выполнена по плану НИР кафедры «Химия» Московского государственного технического университета «МАМИ» при поддержке

государственных контрактов №П205, №14.740.11.1095, 16.740.11.0679 в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (проект «Разработка новых технологий стимулирования растворения оксидов и гидроксидов металлов с целью утилизации отходов техногенных образований и переработки обедненных руд») и аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2011–2012 гг.» – контракты № 5.3., 5.6.

Апробация работы

Материалы исследований докладывались на международных и всероссийских научно-технических конференциях Московского государственного технического университета «МАМИ», Российского университета дружбы народов, Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Белорусского государственного университета (г.Минск).

Публикации

По материалам диссертации имеется 12 публикаций, из них 4 в журналах из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных литературных источников. Материал работы изложен на 165 страницах машинописного текста, иллюстрирован 55 рисунками и 15 таблицами. Список литературы включает 157 наименований работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулированы цели исследования.

В ГЛАВЕ 1 рассмотрены физико-химические свойства оксидов титана и титанатов. Изложены современные представления о процессах, происходящих на границе оксид/электролит, рассмотрены кинетические закономерности процессов взаимодействия оксидов титана на границе раздела фаз оксид/электролит, обсуждаются основные модели гетерогенных реакций растворения и влияния на них кислотно-основных свойств оксидов и солей. Дан критический анализ состояния адсорбционных закономерностей на Ti и TiO_2 . Изучены электрохимические особенности поведения титана в кислых средах. Представлены основные методы переработки титансодержащего сырья, выделены их достоинства и недостатки.

Проведенный критический анализ литературных данных показал, что в настоящее время процессы растворения оксидов титана и титанатов детально не изучены, так как не известна природа лимитирующей стадии и механизм процесса растворения, что препятствует усовершенствованию известных технологических режимов выщелачивания TiO_2 из титансодержащего сырья.

ГЛАВА 2 посвящена объектам и методам исследования. В качестве объекта электрохимических испытаний использовали дисковый электрод, изготовленный из запрессованного в тефлон титана ВТ-1. Кислотно-основные, адсорбционные и кинетические исследования проводились с образцами диоксида титана модификации анатаз марки «хч» и титанатов железа, кальция, свинца, калия.

С целью идентификации исходного образца диоксида титана и титанатов использовались следующие методы и приборы:

- ИК-спектроскопия (ИК-фурье спектометр Nexus “Nicolet” в диапазоне волновых чисел 400-4000 см^{-1}).
 - Дифференциальный термический анализ (прибор ДТА-М-5).
 - Рентгенофазовый анализ РФА (прибор ДРОН 3, $\text{CuK}\alpha$).
 - Сканирующая электронная микроскопия СЭМ (прибор SCAN-S2).
- Найденные характеристики используемых образцов соответствуют стандартам.

Методика кинетических исследований растворения диоксида титана и титанатов. Навеску исследуемого вещества массой 0.5 г вводили в термостатируемый реакционный сосуд, содержащий 0.25 л водного раствора H_2SO_4 различной концентрации. Кинетику растворения оксидных фаз проводили при перемешивании смеси магнитной мешалкой при различных значениях температуры и скорости вращения. Пробы объемом 5 мл периодически отбирали с помощью стеклянного шоттовского фильтра №4. Готовили исследуемый и стандартные растворы и измеряли их оптические плотности по отношению к нулевому раствору на спектрофотометре СФ-56.

Методика изучения кислотно-основных равновесий. Изучение кислотно-основных свойств проводили методом потенциометрического титрования с использованием комбинированного (стеклянного и хлорсеребряного) электрода и термодатчика. Измерение рН осуществлялось рН-метром марки Эксперт 001. TiO_2 модификации «хч» массой 1г (на 50мл раствора) помещался в герметичную термостатируемую ячейку. Растворы для титрования гидроксида калия предварительно освобождались от карбонатов.

Методика изучения адсорбционных закономерностей на TiO_2 . Исследования проводились в термостатируемой ячейке объемом 250 мл при постоянной конвекции. Применялась продувка ячейки аргоном для предотвращения попадания атмосферной углекислоты. Суспензию готовили непосредственно в ячейке. Значение рН среды регулировали с помощью HCl и NaOH .

Методика электрохимических исследований на титане в кислых средах. Исследования проводились в растворах серной кислоты с различными значениями рН (0.1-14) и концентрации фосфат-ионов (0.001М, 0.01М, 0.1М) на дисковом электроде из титана площадью 9мм^2 . Измерения проводили в потенциодинамическом режиме (потенциостат IPC PRO-2000).

Электрод сравнения хлорсеребряный, потенциалы приведены по н.в.э., вспомогательный электрод платиновый.

В ГЛАВЕ 3 представлены результаты экспериментального изучения влияния различных факторов на кинетику растворения диоксида титана и титанатов в среде серной кислоты.

3.1. Влияние различных параметров электролита на кинетику растворения диоксида титана в серной кислоте.

3.1.1. Экспериментальные данные зависимости доли растворенного диоксида титана от концентрации серной кислоты.

Изучена зависимость кинетики растворения диоксида титана от концентрации серной кислоты. Долю растворенной оксидной фазы рассчитывали по уравнению $\alpha = \frac{A(t)}{A_\infty}$ (1),

где A_∞ – оптическая плотность раствора при полном растворении навески. Экспериментальные данные представлены в координатах доля растворенного оксида (α) – время (t) на рис.1, из которого следует, что с увеличением концентрации H_2SO_4 от 9 до 14.5 М доля растворенного TiO_2 увеличивается. Характерной особенностью кинетических кривых (рис.1), является наличие двух участков – ускоренного растворения и замедленного, стремящегося к равновесию.

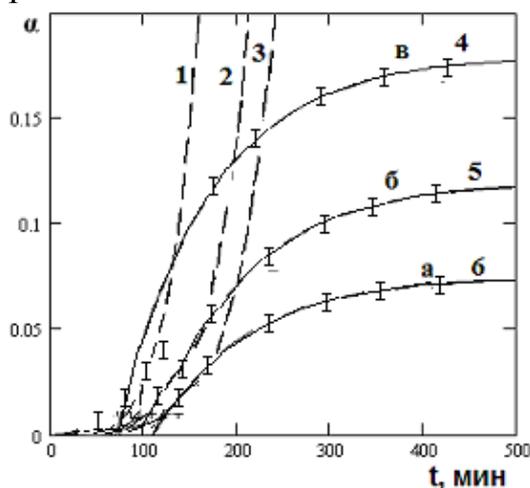


Рис.1. Зависимость доли растворенного диоксида титана от времени при различной концентрации H_2SO_4 : а – 9; б – 13.5; в – 14.5 М. (363К)

1,2,3 – моделирование начальных участков кинетических кривых с помощью уравнения цепного механизма (4);

4,5,6 – моделирование кинетических кривых с помощью уравнения обратимой реакции первого порядка: $\ln(1-\alpha/\alpha_\infty)=kt$.

3.1.2. Методы расчета удельной скорости растворения TiO_2 и титанатов с использованием уравнений гетерогенной кинетики

Для определения величины удельной скорости растворения (W) все кинетические кривые в координатах $\alpha-t$ описывались при помощи следующих уравнений гетерогенной кинетики:

А) модели участия всей поверхности в процессе растворения:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{d}} = \frac{W \cdot t}{R_0} = \tau, \quad \frac{d\alpha}{dt} = d(1 - \alpha)^{\frac{d-1}{d}} \quad (2),$$

где d – фрактальная размерность объема растворяющихся частиц.

Б) зависимости доли растворенного оксида от времени при различном количестве активных центров (A) (рис.1):

$$-\ln(1-\alpha) = A \cdot \ln(Wt) = A \cdot \ln \tau \quad (3)$$

$$d\alpha/dt = W(1-\alpha)(A^2 + \ln^2(1-\alpha))^{0.5}, \text{ где } A=0,2; \tau_{0.5}=1,956; W_g = \tau_{0.5}/t_{0.5} \quad (4)$$

Из рис.1 следует, что с увеличением концентрации H_2SO_4 от 9 до 14.5 М доля растворенного TiO_2 увеличивается. Кинетические кривые описываются уравнениями гетерогенной кинетики.

3.1.3. Влияние концентрации серной кислоты на удельную скорость растворения диоксида титана.

С увеличением концентрации кислоты скорость растворения TiO_2 увеличивается (рис.2).

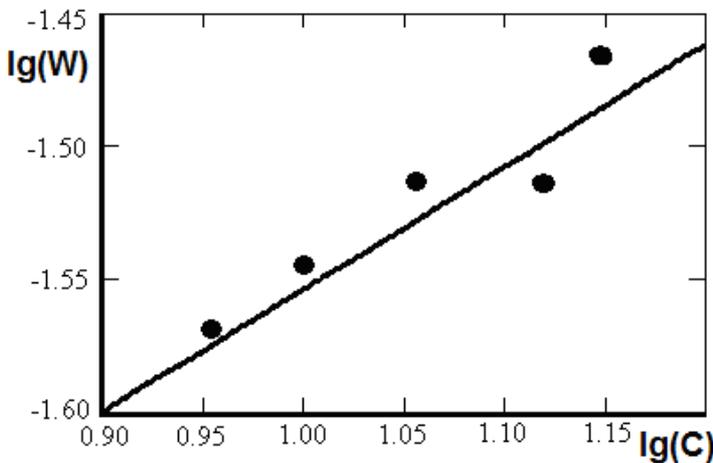


Рис.2. Зависимость логарифма скорости растворения ($lg(W)$) TiO_2 от логарифма концентрации ($lg(C)$) H_2SO_4 , (363К)
Точки – экспериментальные данные, линии – решение уравнения (5)

Из зависимости $lg(W)$ - $lg(c)$, представленной на рис.2, рассчитаны значения скорости, констант и порядков растворения TiO_2 . Кинетические параметры растворения представлены в табл.1

Таблица 1

Кинетические параметры растворения TiO_2 в серной кислоте при $T=371K$

Оксид	$C_{H_2SO_4}$, моль/л	Начальные участки, цепной механизм		Конечные участки	
		$A \cdot 10^4$	$10^3 \cdot W$, мин ⁻¹	$10^3 \cdot W$, мин ⁻¹	α_∞
TiO_2	9,0	6,7	25	1,3	0,17
	13,5	9,3	31	2,1	0,21
	14,5	17,0	33	6,4	0,19

В общем виде, эмпирическая зависимость скорости растворения оксида титана от концентрации кислоты определяется уравнением:

$$W_i = W_1^0 \left(\frac{[HA]}{[HA] + K_a} \right) \approx W_1^0 [HA]^n \quad (5)$$

3.1.4. Влияние pH на удельную скорость растворения диоксида титана. С ростом концентрации ионов водорода скорость процесса растворения увеличивается и описывается уравнением вида:

$$W_i = W_1^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \right) \approx W_1^0 [H^+]^{n_{H^+}} \quad n_{H^+} = 0.5 \quad (6)$$

3.2. Влияние различных параметров электролита на кинетику взаимодействия титанатов с серной кислотой.

3.2.1. Экспериментальные результаты зависимости степени растворения различных титанатов в серной кислоте

Экспериментально изучена зависимость кинетики растворения титанатов от их состава в серной кислоте для K_2TiO_3 , $CaTiO_3$, $FeTiO_3$, $PbTiO_3$.

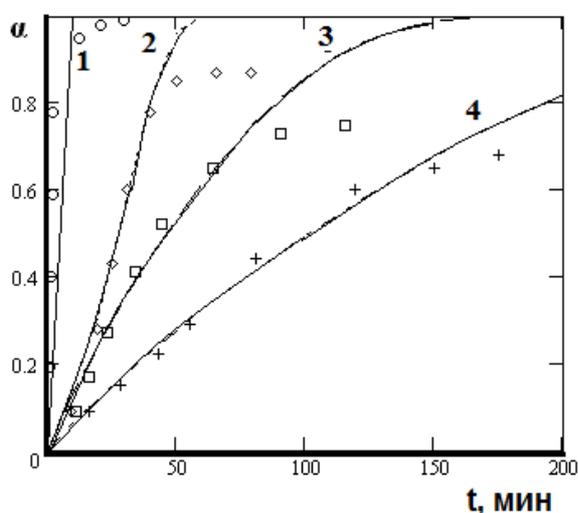


Рис.3. Зависимость доли растворенных титанатов (α) от времени (t) в $14.5M H_2SO_4$
1- K_2TiO_3 , 2- $PbTiO_3$ 3- $FeTiO_3$, 4-
 $CaTiO_3$, (371 K)

Точки – экспериментальные данные, линии – графическое решение уравнения $\alpha = 1 - \exp(-A \cdot sh(W \cdot \tau))$

Из рис. 3 видно, что более высокой скоростью растворения обладает титанат калия. Титанат железа, являющийся основным компонентом минерала ильменит, отличается более низкой скоростью растворения, что говорит о целесообразности перевода титана из титаната железа в титанат калия для более полного извлечения TiO_2 из ильменита.

Рассчитана зависимость удельной скорости растворения титанатов от их состава. Для расчета скорости реакции использовали уравнение (4). Результаты расчетов представлены в табл.2. Показано, что K_2TiO_3 (плав $KHSO_4$ с TiO_2) резко интенсифицирует процесс растворения.

Таблица 2.

Значения величин скорости растворения для различных титанатов

Вещество	Параметры решетки			$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	$t_{0.5}$, мин	W, мин ⁻¹
	a	b	c			
K_2TiO_3	0.547	-	1.166	-1607.6	5.31	0.9
Pb_2TiO_3	0,3904	-	0,4150	-1534.5	28.12	0.03
$FeTiO_3$	0.5082	-	1.4027	-1235.4	46.68	0.015
$CaTiO_3$	0.7629	-	-	-1654.9	101.33	0.007

3.2.2. Кинетика взаимодействия ильменита с серной кислотой при различных значениях температуры.

Данные зависимости доли растворенного ильменита (α) в 10М H₂SO₄ от времени (t) при различных значениях температуры представлены на рис.4.

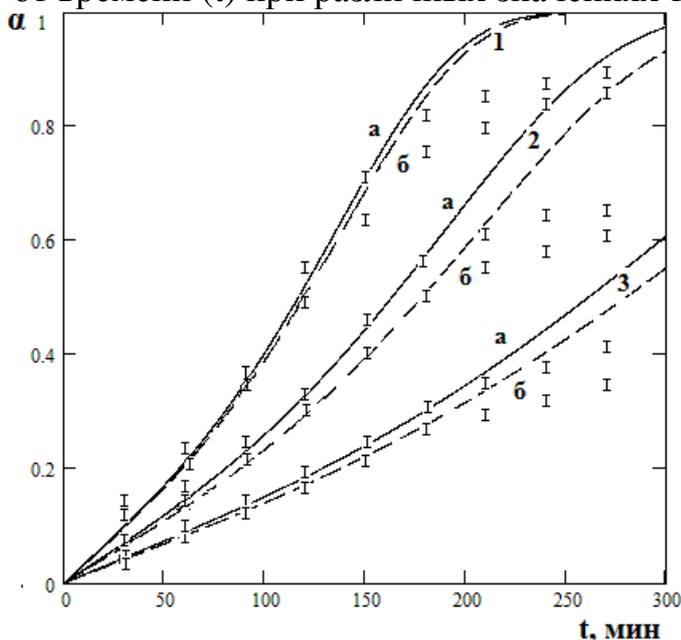


Рис. 4. Зависимость растворения ильменита в 10М H₂SO₄ от времени при различных значениях температуры, К: 1 – 363; 2 – 353; 3 – 343.

а – кривые растворения титана;
б – кривые растворения железа
Точки – экспериментальные данные, линии – графическое решение уравнения $\alpha = 1 - \exp(-A \cdot \text{sh}(W \cdot \tau))$

С ростом температуры раствора от 343 до 363К скорость растворения ильменита FeTiO₃ увеличивается (табл.3).

Таблица 3

Зависимость скорости растворения ильменита от температуры

T, К	343	353	363
$W \cdot 10^4, \text{ мин}^{-1}$	8,6	13,9	25,9

Рассчитана эффективная энергия активации растворения TiO₂ и FeTiO₃:
 $E_a(\text{TiO}_2) = 57 \pm 1$ кДж/моль; $E_a(\text{FeTiO}_3) = 44 \pm 1$ кДж/моль.

3.2.3. Зависимость скорости растворения ильменита от интенсивности перемешивания.

Исследована зависимость растворения ильменита в 18М H₂SO₄ при T=370К от скорости перемешивания раствора (250, 350, 500 об./мин). В результате эксперимента выявлено, что степень растворения ильменита не зависит от скорости перемешивания, что указывает на кинетический контроль процесса.

3.2.4. Влияние радиуса частиц ильменита на кинетику растворения.

Изучена зависимость удельной скорости растворения ильменита от размера частиц в 18М H₂SO₄ при T=370К.

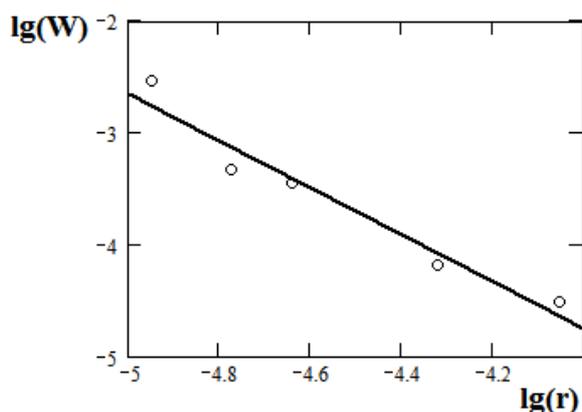


Рис. 5. Зависимость логарифма удельной скорости растворения ильменита ($\lg(W)$) от логарифма радиуса частиц ($\lg(r)$)

Из рис. 5 видно, что с увеличением размера частиц удельная скорость растворения уменьшается, так как уменьшается поверхностное натяжение оксидной фазы (σ) по уравнению Толмена:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot 1/(1+2 \cdot \delta/r) \quad (8)$$

3.3. Разработка методов анализа кинетических данных по растворению TiO_2 и титаната железа с позиций формальной гетерогенной кинетики. Анализ кинетических кривых с помощью метода аффинных преобразований координат.

Для количественного описания данных процессов нами предлагается методика анализа кинетических кривых с целью определения удельной скорости растворения (W), выявления математического выражения зависимости удельной скорости растворения TiO_2 и FeTiO_3 от различных параметров раствора электролита.

Экспериментальные данные, представленные на рис.4, перестраивались в координатах $a-t/t_{0.5}$, где $t_{0.5}$ – время растворения 50% навески (рис.6).

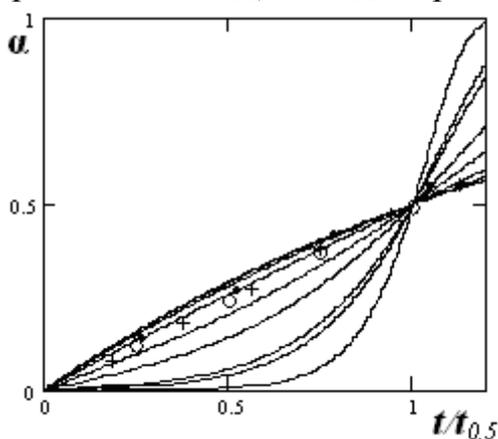


Рис. 6. Зависимость доли растворенного ильменита в 10М H_2SO_4 от приведенного времени $t/t_{0.5}$. Точки – экспериментальные данные, линии – графическое изображение уравнения (3) при различных значениях А.

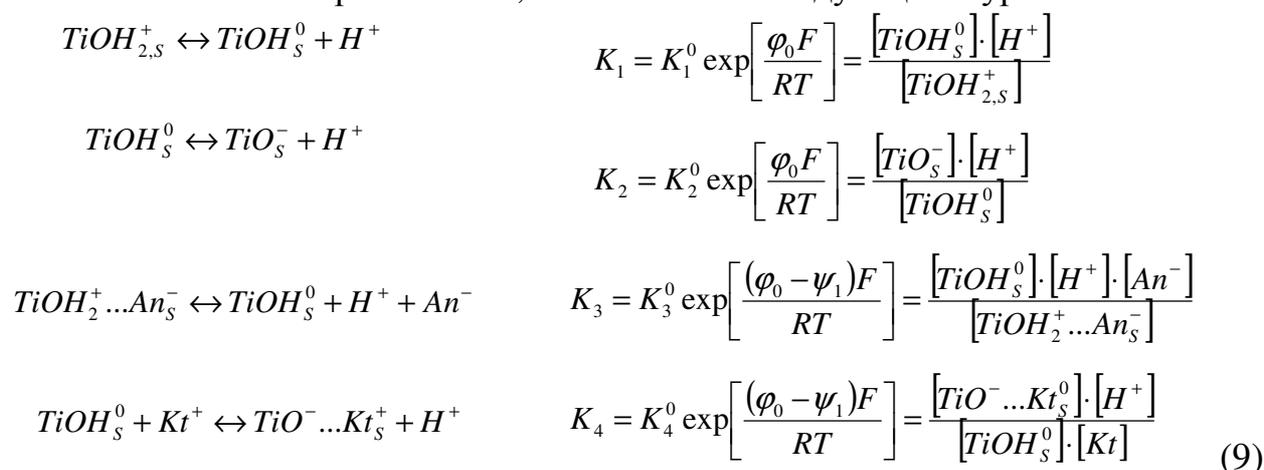
При обработке кинетических данных по растворению диоксида титана и титанатов в координатах $a-t/t_{0.5}$ выяснилось, что все точки ложатся на одну линию. Это указывает на то, что механизм растворения титанатов и диоксида титана не зависит от природы катиона, концентрации серной кислоты и температуры.

ГЛАВА 4 посвящена исследованию адсорбционных и кислотно-основных свойств TiO_2 .

4.1. Результаты изучения кислотно-основных характеристик TiO_2 . Предложены методики изучения кислотно-основных характеристик, основанные на использовании метода потенциометрического титрования и данных зависимости электрокинетического потенциала от рН.

4.1.1. Экспериментальные данные кислотно-основных равновесий на границе TiO_2 /электролит и результаты расчета констант равновесия из данных потенциометрического титрования.

Методом потенциометрического титрования проведено экспериментальное исследование кислотно-основных характеристик суспензий диоксида титана. На границе TiO_2 /электролит существуют 4 кислотно-основных равновесия, описываемые следующими уравнениями:



Этапы расчета констант кислотно-основных равновесий методом потенциометрического титрования:

А. Математическое описание кривых титрования

С помощью уравнений кривых титрования фонового электролита (10) и суспензии TiO_2 (11) были рассчитаны концентрации ионов водорода $[H_s^+]$, которые адсорбировались на поверхности диоксида титана.

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_{KOH} \cdot \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - K_w = 0 \quad (10)$$

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_{KOH} \cdot \left(\frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - [H_s^+] \right) - K_w = 0 \quad (11)$$

где a_{H^+} – активность ионов водорода; V_0 – объем исходного раствора; V_e – объем раствора щелочи, соответствующий точке эквивалентности; V_i – объем добавленной щелочи; γ – коэффициент активности ионов водорода, K_w – ионное произведение воды.

Б. Расчет заряда поверхности осуществлялся по уравнению:

$$q = [H_s^+] \cdot \frac{F}{mS} \quad (12)$$

где m — масса оксида в суспензии (г/л), S — поверхность оксида (см²/г).

В. Константы равновесия рассчитаны с помощью уравнения:

$$q = -N_s F \frac{\frac{K_1^0 c}{K_3^0} sh\left(\frac{qF}{K_{01}RT} + \ln\left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]}\right)\right) + sh\left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln\left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]}\right)\right)}{\frac{K_1^0 c}{K_3^0} ch\left(\frac{qF}{K_{01}RT} + \ln\left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]}\right)\right) + ch\left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln\left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]}\right)\right) + \frac{K_1^0}{2[H_0^+]}} \quad (13)$$

Расчет констант основан на сопоставлении экспериментальных и теоретических значений заряда по уравнению (13). Результаты расчета представлены в табл. 4. На рис. 8 представлена экспериментальная зависимость заряда поверхности TiO_2 от pH раствора (pH_{Т.н.з.}=5.8).

Из рис. 7 видно, что при pH меньше pH_{Т.н.з.} поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода, при pH больше pH_{Т.н.з.} — отрицательный.

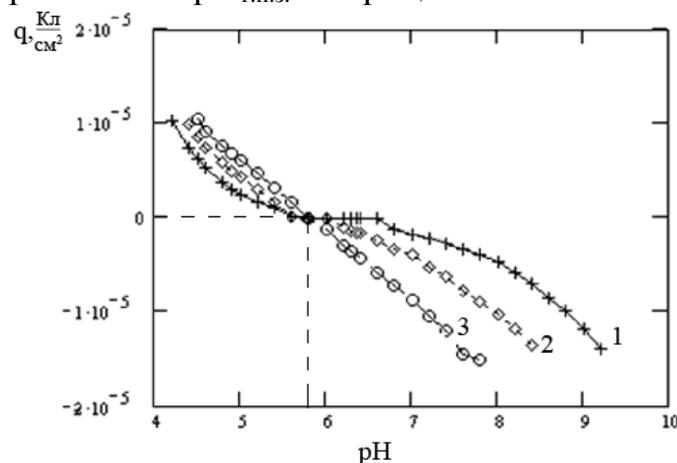


Рис.7 Зависимость заряда поверхности TiO_2 от pH раствора.

Точки — экспериментальные данные, линии — решение уравнения (13).

Таблица 4.

Значения констант кислотно-основных равновесий для разных концентраций фонового электролита

$C(KNO_3)$, моль/л	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{Т.н.з.} \pm 0,2$
0,001	3,0	9,6	5,8	6,8	6,3
0,01	3,1	9,1	6,0	6,0	6,0
0,1	3,5	8,1	6,6	5,0	5,8

4.1.2. Методика расчета констант равновесия из данных зависимости электрокинетического потенциала от pH электролита.

Суть методики состоит в анализе зависимости ξ -pH, которая пересчитывается на величину заряда при разных значениях pH. На рис. 8, 9 представлены зависимости электрокинетического потенциала и заряда поверхности диоксида титана от pH.

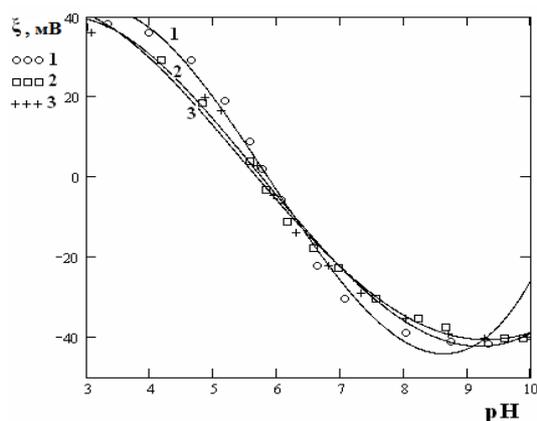


Рис. 8. Зависимость электрокинетического потенциала от рН, возникающего на границе TiO_2/KNO_3 для разных концентраций фонового электролита (1-0.1 М, 2-0.01 М, 3-0.001 М)

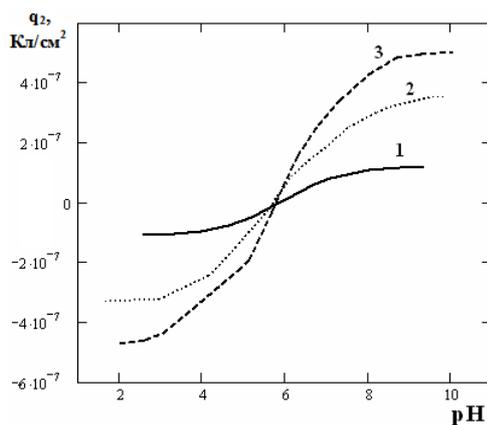


Рис. 9. Зависимость заряда поверхности TiO_2 от рН при различных концентрациях фонового электролита KNO_3 (1-0.1 М, 2-0.01 М, 3-0.001 М)

Из рис.8 и рис.9 следует, что величина электрокинетического потенциала уменьшается с увеличением значения рН, а заряда увеличивается.

Таблица 5.

Сопоставление значений термодинамических констант, определенных из зависимости электрокинетического потенциала от рН и данных потенциометрического титрования

Метод определения	$C(KNO_3)$, моль/л	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{Т.Н.З.} \pm 0,2$
Потенциометрия	0,001	3,0	9,6	5,8	6,8	6,3
Из зависимости ξ -рН	0,01	4.4	9	6.33	7.07	6.7

Из анализа данных, представленных в табл. 5 следует, что результаты, полученные двумя различными методами близки по значениям, что доказывает правильность выбранных подходов.

4.2. Изучение адсорбции ионов на границе поверхность TiO_2 /электролит

Процесс растворения начинается с адсорбции ионов водорода на поверхности диоксида титана. Из данных потенциометрического титрования и найденных значений констант проведено распределение различных форм гидроксосоединений титана, образующихся на поверхности TiO_2 в зависимости от значений рН раствора (рис.10). Основным активным центром растворения является частица $-TiOH_2^+ \cdot A_s^-$

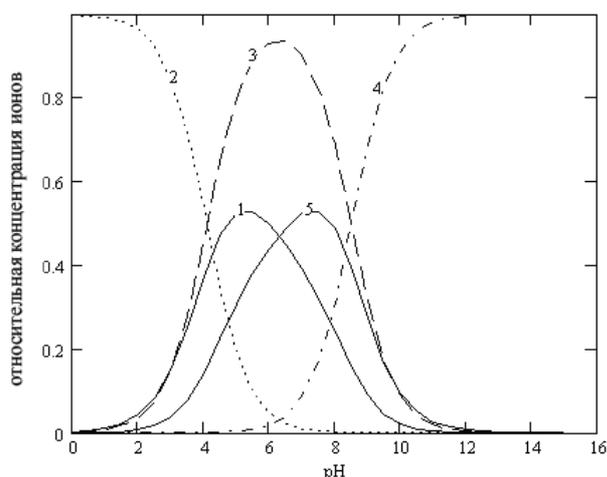


Рис. 10. Зависимость относительной концентрации поверхностных ионов титана от pH раствора

1. – TiOH_2^+,s 2. – $\text{TiOH}_2^+ \cdot \text{A}_s^-$ 3. – TiOH^0,s
4. – $\text{TiO}^- \cdot \text{K}_s^+$, 5. – TiO^-,s

Экспериментально определена поверхностная концентрация ионов водорода $[\text{H}_s^+]$ на поверхности диоксида титана при различных значениях pH. (рис.11)

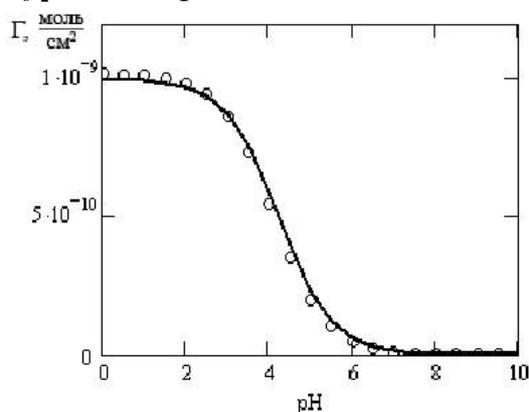


Рис. 11. Зависимость адсорбции ионов водорода на поверхности TiO_2 от pH раствора

Точки – экспериментальные данные, линии – графическое решение уравнения (14)

Проведенное моделирование экспериментальных данных по адсорбции ионов водорода ($\Gamma_{(\text{H}^+)}$) с помощью изотермы Ленгмюра показало, что зависимость адсорбции от концентрации ионов в растворе выражается уравнением вида:

$$\Gamma_{(\text{H}^+)} = \Gamma_{\infty} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a^0 \cdot \exp\left(\frac{(\varphi_0 - \psi_1) \cdot F}{R \cdot T}\right)} \quad (14)$$

где $(\varphi_0 - \psi_1)$ – скачок потенциала между поверхностью оксида и внутренней плоскостью Гельмгольца. Особенностью изотермы является зависимость константы равновесия от потенциала в ДЭС.

ГЛАВА 5 посвящена изучению влияния потенциала на электрохимическое поведение титана и восстановительное растворение диоксида титана в серной кислоте. Экспериментально изучено электрохимическое поведение титана в среде серной и фосфорной кислот.

5.1. Результаты экспериментального изучения зависимости стационарного потенциала титанового электрода от pH

Экспериментально изучено влияние фосфат-ионов на стационарное значение потенциала титанового электрода при различных условиях его пассивирования. Зависимость стационарного потенциала от pH представлена на рис.12.

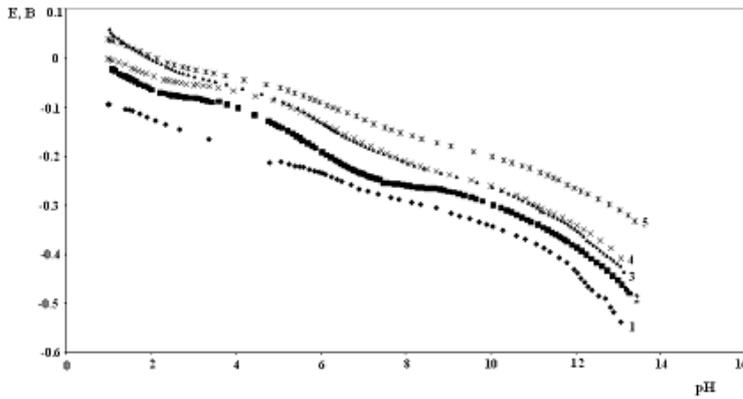
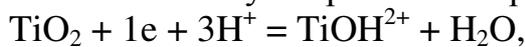


Рис. 12. Влияние условий формирования пассивной плёнки на зависимость $E_{ст.}$ – pH. 1 – 10N H_3PO_4 в течение 20 часов; 2 – 1N H_3PO_4 при pH 0.99, E 300 мВ в течение 7 суток; 3 – 1N H_3PO_4 при pH 0.99, E 300 мВ в течение 30 минут; 4 – 1N H_3PO_4 при pH 3.10, E 300 мВ в течение 30 минут; 5 – 1N H_3PO_4 при pH 10.72, E 300 мВ в течение 30 минут

Из рис. 12 следует, что с увеличением pH стационарный потенциал смещается в катодную область, а фосфат ионы смещают стационарный потенциал в анодную область. В кривой 1, соответствующей 10N H_3PO_4 , наблюдается линейная зависимость между $E_{ст.}$ и pH, которая характеризуется следующими параметрами:

$$\frac{\partial E}{\partial \lg(i)} = 0.12V, \quad \frac{\partial E_{ст.}}{\partial pH} = 0.24V, \quad E^0 = 0.08 \pm 0.01V,$$

что соответствует протеканию реакции:



а величина потенциала описывается уравнением Нернста

$$E = -0.08 + 0.240pH - 0.0591 \lg[Ti^{3+}]$$

Найдено, что на поверхности пассивного электрода адсорбируются различные формы фосфат ионов. Сопоставляя данные потенциометрического титрования суспензии TiO_2 и H_3PO_4 , рассчитано распределение фосфат ионов на поверхности TiO_2 в зависимости от pH, представленное на рис. 13. Титан, покрытый фосфат-ионами, может являться ионселективным индикаторным электродом на различные фосфат-ионы при определенных значениях pH среды.

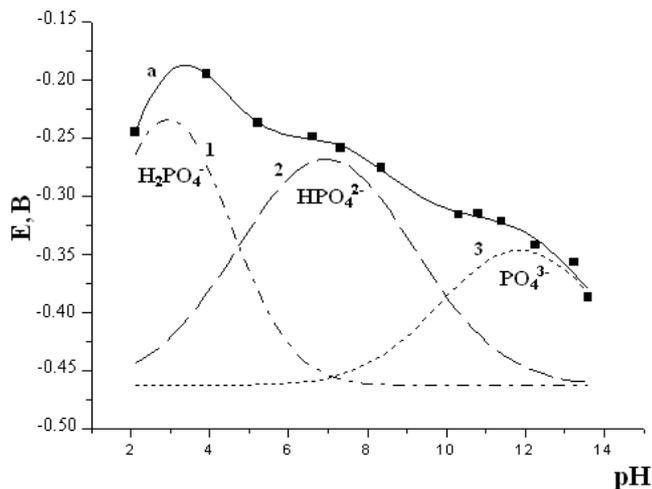


Рис. 13. Сравнение зависимости $E_{ст.}$ (a) и распределения различных ионов фосфорной кислоты от pH.

1 – $H_2PO_4^-$; 2 – HPO_4^{2-} ; 3 – PO_4^{3-} .

Точки – экспериментальные данные, линии – распределение ионов фосфорной кислоты по Гауссу.

5.2. Результаты экспериментального исследования электрохимических процессов при анодной поляризации титанового электрода в среде серной кислоты

5.2.1. Влияние pH на величину анодного тока при поляризации титанового электрода в растворах серной кислоты.

На рис. 14 представлены экспериментальные данные анодной поляризации титанового электрода в серной кислоте (1 М, 298 К). Увеличение тока свидетельствует об активном образовании на поверхности электрода $Ti(OH)_3$. Величина тока максимума зависит от значений pH раствора. При потенциалах больше, чем -0.2В $Ti(OH)_3$ переходит в $Ti(OH)_2$

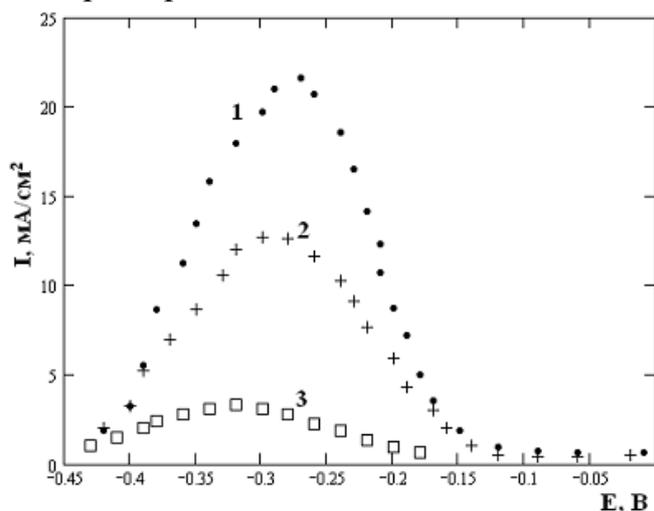


Рис. 14. Зависимость логарифма тока максимума от потенциала при различных значениях pH: 1 – 0.25; 2 – 0.5, 3 – 1.

В активной области поляризации наблюдается зависимость:

$$E(i) = -0.674 + 0.099 \lg(i), \quad \frac{\partial E}{\partial \lg(I)} = 0.12V, \quad \frac{\partial \lg(I)}{\partial pH} = -0.5$$

5.2.2. Моделирование анодного процесса при поляризации титанового электрода в серной кислоте.

Проведено компьютерное моделирование зависимости I-E, которое определяется уравнениями реакций:



Этапы моделирования:

А. Расчет степеней покрытия гидроксидами титана различной степени окисления.

Б. Расчет парциальных токов электрохимического поведения различных гидроксидов.

В. Расчет суммарного тока.

Используя математические уравнения зависимости парциальных токов реакций (15) – (18), рассчитана зависимость суммарного тока анодной стадии растворения пассивного титана от потенциала (рис.15).

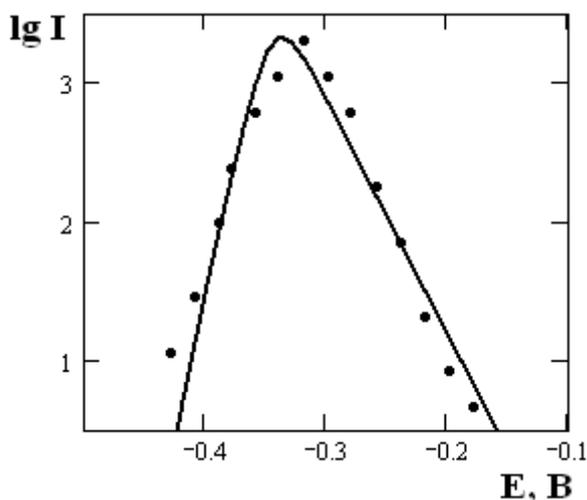


Рис. 15. Моделирование зависимости логарифма тока от потенциала при анодной поляризации титанового электрода (рН 1). Точки – экспериментальные данные, линия – графическое решение зависимости суммарного тока от потенциала для различных стадий (а – г).

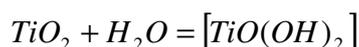
В результате электрохимических исследований было установлено, что для увеличения скорости растворения TiO_2 нужно создавать потенциал $-0.3В$ (т.е. в раствор добавлять восстановители)

ГЛАВА 6 посвящена моделированию механизма растворения диоксида титана и титаната железа в серной кислоте. Анализ влияния различных параметров на удельную скорость растворения TiO_2 и $FeTiO_3$ в растворах серной кислоты показал, что такую зависимость можно представить уравнением:

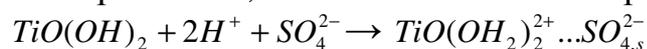
$$W = W^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left(\frac{[A^-]}{[A^-] + K_2} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta)(z_+)F}{RT} E\right) \exp\frac{a}{r} \quad (19)$$

6.1. Схема механизма взаимодействия диоксида титана с серной кислотой. Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет предложить следующую схему механизма растворения диоксида титана:

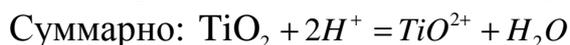
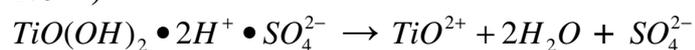
1. Поверхностная гидратация диоксида титана (по результатам ИК-спектроскопии)



2. Протонирование связей металл-кислород (Ti-O-Ti-O) и их разрыв (ИК-спектроскопия, кислотно-основные характеристики):



3. Лимитирующая стадия растворения TiO_2 (переход в раствор титанил-иона TiO^{2+})



Используя метод стационарных концентраций при анализе кинетической схемы, найдено, что скорость лимитирующей стадии определяется теоретическим уравнением:

$$W = W_0 \cdot \theta_{H^+} \cdot \theta_{SO_4^{2-}} \quad (20)$$

Используя принцип Хоугена-Ватсона, можно описать зависимость скорости растворения TiO_2 от концентрации ионов водорода и анионов уравнением

(20), где θ_{H^+} , $\theta_{SO_4^{2-}}$ – степень покрытия поверхности TiO_2 ионами водорода и сульфат-ионами соответственно.

Выразив степени покрытия ионов через уравнение изотермы Ленгмюра, получим теоретическое уравнение:

$$W = W^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + K_2} \right) \quad (21),$$

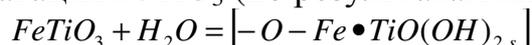
где K_1 , K_2 – обратные константы адсорбционных равновесий по указанным ионам. Теоретическая зависимость (21) соответствует эмпирическому уравнению. Найденная закономерность позволяет использовать константы, полученные при титровании суспензии TiO_2 . (см. главу 4)

6.2. Схема механизма взаимодействия титаната железа с серной кислотой.

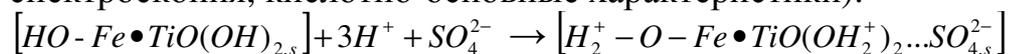
В основу моделирования процессов растворения ильменита положена эмпирическая зависимость (19).

Для теоретического обоснования эмпирической зависимости нами предлагается следующая схема механизма взаимодействия титаната железа с серной кислотой:

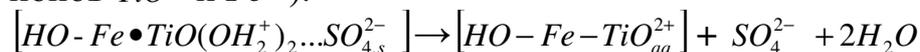
1. Поверхностная гидратация $FeTiO_3$ (по результатам ИК-спектроскопии)



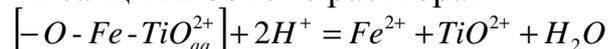
2. Протонирование связей металл-кислород (Ti-O-Ti-O) и их разрыв (ИК-спектроскопия, кислотно-основные характеристики):



3. Лимитирующая стадия растворения $FeTiO_3$ (переход в раствор титанил-ионов TiO^{2+} и Fe^{2+}):



4. Реакция в объеме раствора:



Суммарно: $FeTiO_3 + 4H^+ = TiO^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2O$

Для теоретического вывода уравнения, описывающего природу лимитирующей стадии, использовали принцип Хоугена-Ватсона, который описывает зависимость скорости растворения от концентрации ионов водорода и анионов уравнением (20)

Для расчета степеней покрытия ионами водорода и анионами составлялись уравнения зависимости скорости образования и растворения промежуточных и конечных продуктов, возникающих в процессе растворения.

Для выражения степени покрытия поверхности ионами водорода и анионами использовали изотермы Ленгмюра:

$$\theta_{H^+} = \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \text{ и } \theta_{SO_4^{2-}} = \left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + K_2} \right) \quad (22)$$

Подставив уравнения (22) в уравнение (20), получим теоретическую зависимость удельной скорости растворения от концентрации ионов H^+ и SO_4^{2-}

Проверка адекватности модели осуществлялась путем сопоставления экспериментальных и теоретических данных. Представленный механизм и уравнение (19) позволяет объяснить причину близкой скорости перехода ионов TiO^{2+} и Fe^{2+} в раствор. Найденная закономерность связана с тем, что в раствор выходит гидратированный промежуточный комплекс $[HO-Fe-TiO_{aq}^{2+}]$, что следует из УФ-спектров продуктов растворения.

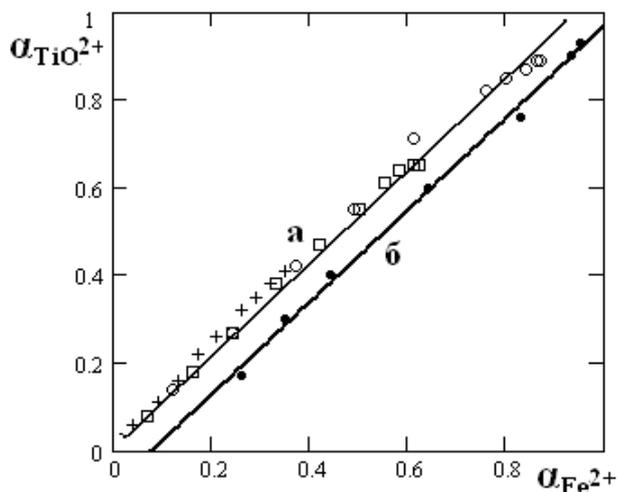


Рис. 16. Зависимость доли растворенного титана (в виде TiO^{2+}) от доли растворенного железа (Fe^{2+}) из ильменита:

а - в 10M H_2SO_4 при $T=353, 363, 373K$.

б - при разных концентрациях серной кислоты от 4 до 18 моль/л.

Из анализа данных рис. 16 следует, что в процессе растворения ильменита скорости перехода ионов железа и титана близки по значению, что указывает на то, что ионы переходят в раствор в составе одного комплекса. При более детальном описании кинетических процессов в будущем следует учитывать, что на поверхности растворяющегося ильменита в зависимости от концентрации серной кислоты может наблюдаться образование различных промежуточных соединений в виде оксисульфатов ($TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, $TiOSO_4 \cdot H_2O$, $TiOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, $TiOSO_4$, $Ti(SO_4)_2$)

Таким образом, из анализа экспериментальных данных, представленных в главах 3, 5 следует, что для интенсификации процесса растворения ильменита необходимо руду переводить в состав плава на основе гидросульфатов щелочных металлов.

Основные выводы

1. Предложено уравнение влияния различных параметров на удельную скорость растворения TiO_2 и $FeTiO_3$ в растворах серной кислоты.
2. Впервые определена лимитирующая стадия растворения TiO_2 и $FeTiO_3$, заключающаяся в переходе в раствор ионов TiO^{2+} (для TiO_2) и $[HO-Fe-TiO_{aq}^{2+}]$ (для ильменита).
3. Установлена связь между зарядом и радиусом катиона, входящего в состав титаната и скоростью его растворения. Чем больше радиус и заряд катиона, тем меньше скорость растворения титаната.
4. Предложены 4 кислотно-основных равновесия, устанавливающихся на границе TiO_2 /электролит. Рассчитаны значения констант кислотно-

основных равновесий для разных концентраций фонового электролита, которые позволили провести моделирование распределения ионов на поверхности, возникающих за счет адсорбции H^+ .

5. Найдено, что при рН меньшем рН_{т.н.з.} поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции H^+ , при рН большем рН_{т.н.з.} поверхность заряжена отрицательно, что позволяет объяснить адсорбционные закономерности.
6. Показано, что титан, покрытый фосфат-ионами является ионселективным индикаторным электродом на различные фосфат-ионы при определенных значениях рН среды.
7. При моделировании процесса анодного растворения титана установлено, что первый пик кривых анодной поляризации титанового электрода соответствует переходу оксида титана (III) в оксид титана (IV).
8. Моделирование кинетических процессов растворения TiO_2 и $FeTiO_3$ в серной кислоте позволяет предложить схему механизма растворения и объяснить полученные экспериментальные данные: влияние концентрации серной кислоты, эффективной энергии активации, температуры электролита, эффективные порядки по ионам H^+ и SO_4^{2-} .

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Забенькина Е.О. / Адсорбция ионов на поверхности оксида титана (IV) // Перспективные материалы, 2010, №9, с.215-218 (0,4 п.л., авторский вклад 40%).
2. Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Забенькина Е.О. / Очистка вод с помощью TiO_2 // Экология промышленного производства 2010, №1, с.28-31 (0,3 п.л., авторский вклад 40%).
3. Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Агеева Ю.С. / Влияние фосфат-ионов на стационарное значение потенциала титанового электрода при различных значениях pH // Экология промышленного производства, 2011, №1, с.63-65 (0,23 п.л., авторский вклад 40%).
4. Русакова С.М., Горичев И.Г., Ключев А.Л., Лайнер Ю.А., Артамонова И.В. / Влияние фосфат-ионов на анодное растворение титана // Химическая технология, Т. 12, № 3, 2011, с.1079-1085 (0,45 п.л., авторский вклад 40%).
5. Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Агеева Ю.С., Забенькина Е.О. / Электрохимическое поведение титана в кислых средах. // Материалы Международной научно-технической конференции ААИ «Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров», М.: МГТУ «МАМИ», 2010, с.88-94 (0,3 п.л., авторский вклад 50%).
6. Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Агеева Ю.С., Забенькина Е.О. / Изучение свойств диоксида титана в контексте решения научно-практических проблем промышленного производства // Автомобильная промышленность, 2011, №1, с.37-39 (0,3 п.л., авторский вклад 50%).
7. Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В. / Адсорбция ионов бария, кальция, ЭДТА оксидом титана (IV) // Свиридовские чтения, 2011, №7, с.90-96 (0,4 п.л., авторский вклад 40%).
8. Артамонова И.В., Горичев И.Г., Изотов А.Д., Степанов В.М., Русакова С.М. / Изучение кислотно-основных характеристик TiO_2 // XLIV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии. Секция неорганической химии: Сборник. Тезисы докладов. М.: РУДН, 2008 г, с.4 (авторский вклад не разделен).
9. Артамонова И.В., Горичев И.Г., Изотов А.Д., Пичугина Н.М., Русакова С.М. / Моделирование адсорбции ионов водорода на поверхности TiO_2 // XLIV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии. Секция неорганической химии: Сборник. Тезисы докладов. М.: РУДН, 2008 г, с.90 (авторский вклад не разделен).
10. Русакова С.М., Артамонова И.В., Горичев И.Г. / Оценка адсорбционных свойств TiO_2 на основе изучения кислотно-основных характеристик // Материалы 65-ой Международной научно-технической конференции

«Автотракторостроение – 2009». Книга 8 (Секция 8. Наноматериалы и нанотехнологии в автотракторостроении), Москва, МГТУ «МАМИ», 2009, с. 21-26 (авторский вклад не разделен).

11. **Русакова С.М.**, Артамонова И.В., Горичев И.Г., Гуськов В.Н. / Исследование процессов выщелачивания TiO_2 из техногенного сырья и обедненных руд // Ресурсно-экологические проблемы в XXI веке: инновационное недропользование, энергетика, экологическая безопасность и нанотехнологии. Москва-Алушта, 2009, с.165 (авторский вклад не разделен).
12. **Rusakova S.M.**, Gorichev I.G., Artamonova I.V. / Adsorption properties of TiO_2 // 5-th International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2010». – Minsk: Krasiko-Print, 2010. P. 46 (авторский вклад не разделен).

Подписано в печать 22.09.2011 г.

Усл.п.л. – 1.0

Заказ №06064

Тираж: 100 экз.

Копицентр «ЧЕРТЕЖ.ру»

ИНН 7701723201

107023, Москва, ул.Б.Семеновская 11, стр.12

(495) 542-7389

www.chertez.ru