

**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](http://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, рН, 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 рН.
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 спектрометр Nexus “Nicolet” в диапазоне волновых чисел 400-4000  $\text{см}^{-1}$ ).
  - 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ .** 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  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ .

**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  $9\text{мм}^2$ . Измерения проводили в потенциодинамическом режиме (потенциостат IPC PRO-2000).

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

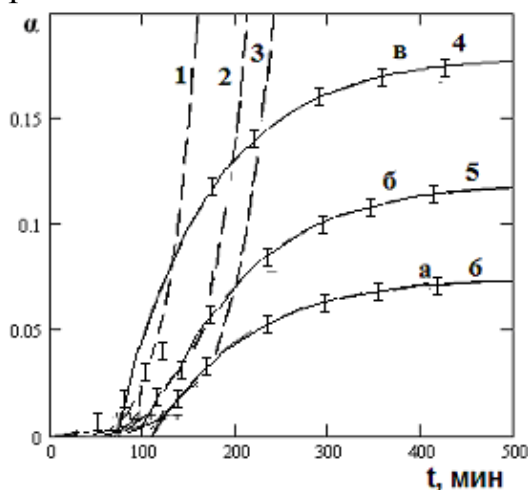
**В ГЛАВЕ 3** представлены результаты экспериментального изучения влияния различных факторов на кинетику растворения диоксида титана и титанатов в среде серной кислоты.

### 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  $A_\infty$  – оптическая плотность раствора при полном растворении навески. Экспериментальные данные представлены в координатах доля растворенного оксида ( $\alpha$ ) – 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):

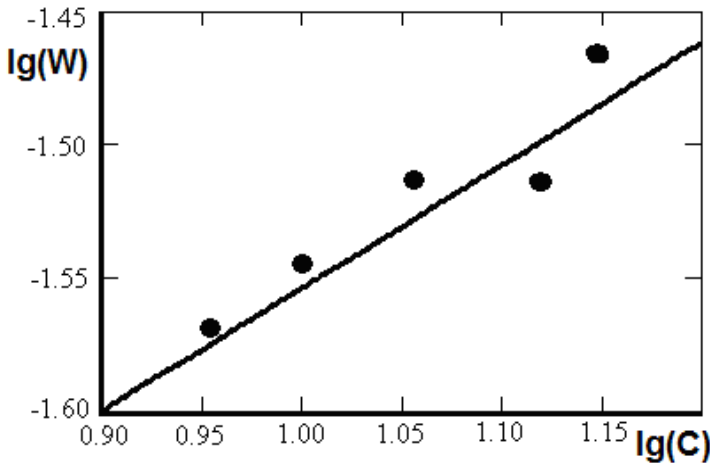
$$-\ln(1-\alpha) = A \cdot \ln(Wt) = A \cdot \ln \tau \quad (3)$$

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

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 <sup>-1</sup>	$10^3 \cdot W$ , мин <sup>-1</sup>	$\alpha_\infty$
$TiO_2$	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:

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



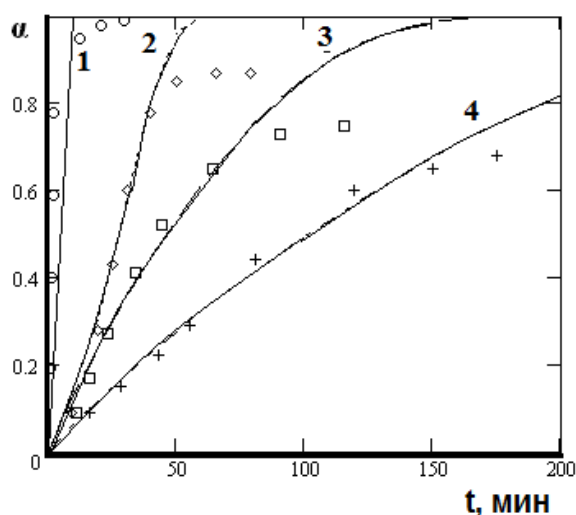
**3.1.4. Влияние pH на удельную скорость растворения диоксида титана.** С ростом концентрации ионов водорода скорость процесса растворения увеличивается и описывается уравнением вида:

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

### 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 ( $\alpha$ ) 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.

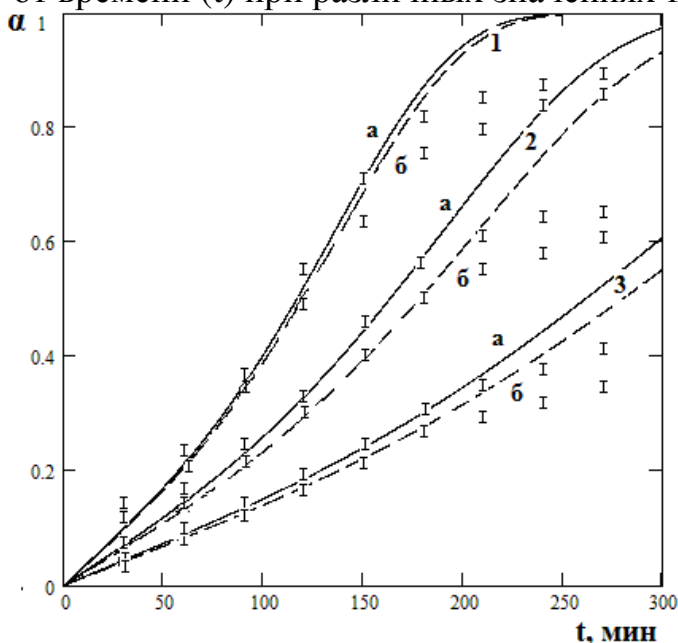
**Таблица 2.**

#### Значения величин скорости растворения для различных титанатов

Вещество	Параметры решетки			$\Delta H_{обр}$ , кДж/моль	$t_{0.5}$ , мин	W, мин <sup>-1</sup>
	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 ( $\alpha$ ) в 10М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от времени (t) при различных значениях температуры представлены на рис.4.



**Рис. 4.** Зависимость растворения ильменита в 10М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 FeTiO<sub>3</sub> 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

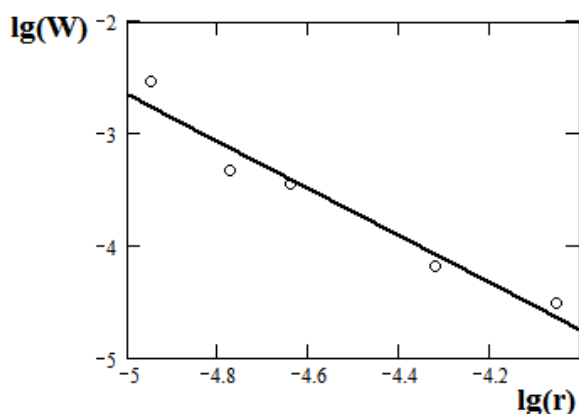
Рассчитана эффективная энергия активации растворения TiO<sub>2</sub> и FeTiO<sub>3</sub>:  
 $E_a(\text{TiO}_2) = 57 \pm 1$  кДж/моль;  $E_a(\text{FeTiO}_3) = 44 \pm 1$  кДж/моль.

### 3.2.3. Зависимость скорости растворения ильменита от интенсивности перемешивания.

Исследована зависимость растворения ильменита в 18М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при T=370К.



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

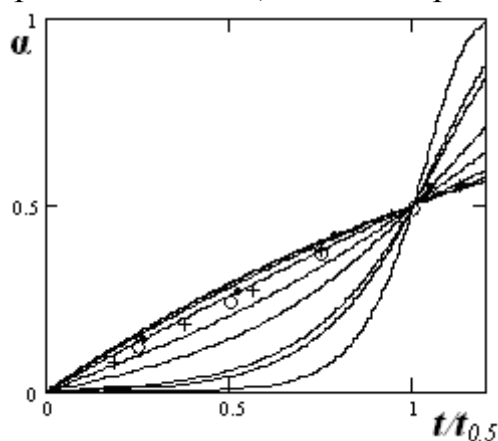
Из рис. 5 видно, что с увеличением размера частиц удельная скорость растворения уменьшается, так как уменьшается поверхностное натяжение оксидной фазы ( $\sigma$ ) по уравнению Толмена:

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

### 3.3. Разработка методов анализа кинетических данных по растворению $\text{TiO}_2$ 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  $\text{TiO}_2$  и  $\text{FeTiO}_3$  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 10M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от приведенного времени  $t/t_{0.5}$ . Точки – экспериментальные данные, линии – графическое изображение уравнения (3) при различных значениях А.*

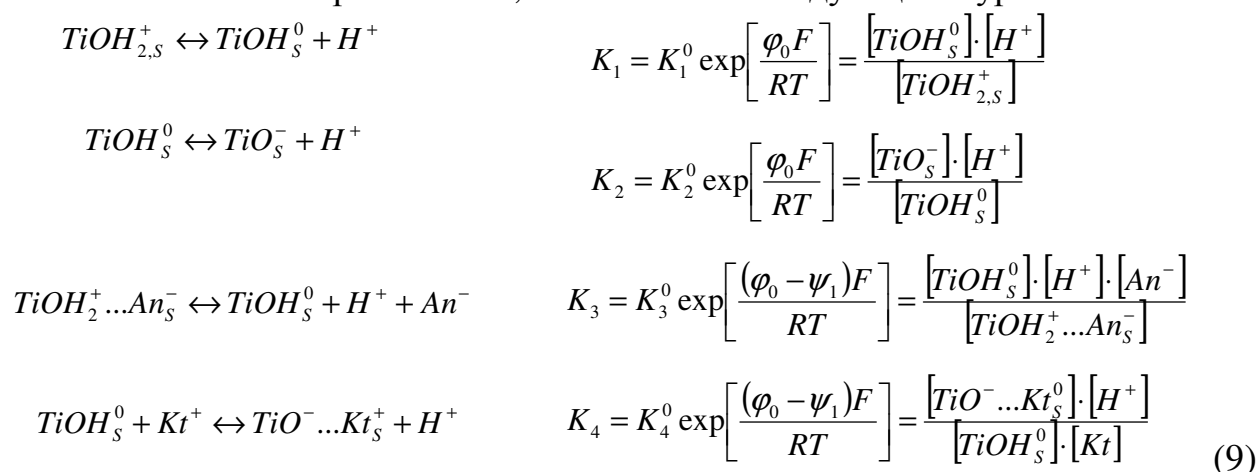
При обработке кинетических данных по растворению диоксида титана и титанатов в координатах  $a-t/t_{0.5}$  выяснилось, что все точки ложатся на одну линию. Это указывает на то, что механизм растворения титанатов и диоксида титана не зависит от природы катиона, концентрации серной кислоты и температуры.

**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;  $\gamma$  – коэффициент активности ионов водорода,  $K_w$  – ионное произведение воды.

*Б. Расчет заряда поверхности осуществляется по уравнению:*

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

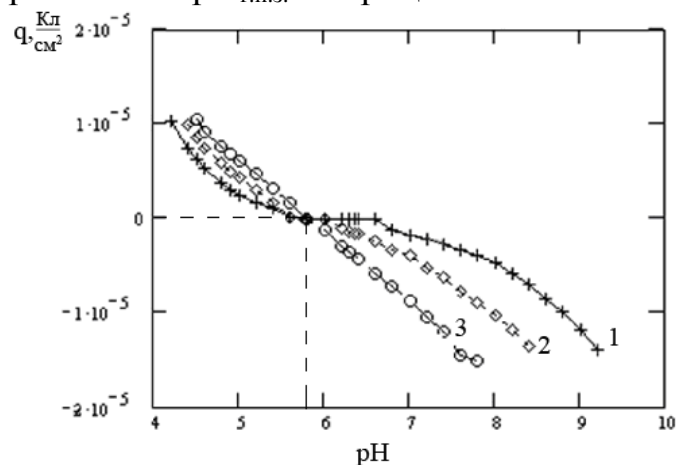
где  $m$  — масса оксида в суспензии (г/л),  $S$  — поверхность оксида (см<sup>2</sup>/г).

*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<sub>Т.н.з.</sub>=5.8).

Из рис. 7 видно, что при pH меньше pH<sub>Т.н.з.</sub> поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода, при pH больше pH<sub>Т.н.з.</sub> — отрицательный.



*Рис.7 Зависимость заряда поверхности  $TiO_2$  от pH раствора.*

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

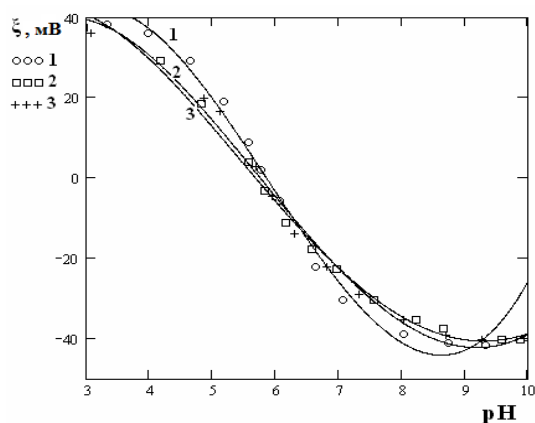
**Таблица 4.**

**Значения констант кислотно-основных равновесий для разных концентраций фонового электролита**

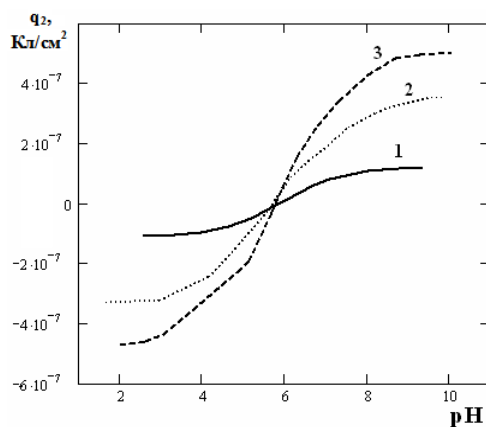
$C(KNO_3)$ , моль/л	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{Т.н.з.} \pm 0,2$
0,001	3,0	9,6	5,8	6,8	6,3
0,01	3,1	9,1	6,0	6,0	6,0
0,1	3,5	8,1	6,6	5,0	5,8

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

Суть методики состоит в анализе зависимости  $\xi$ -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.**

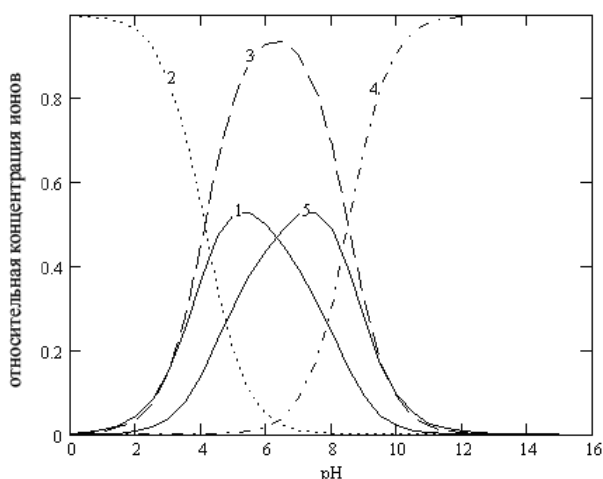
**Сопоставление значений термодинамических констант, определенных из зависимости электрокинетического потенциала от рН и данных потенциометрического титрования**

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 $\xi$ -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**

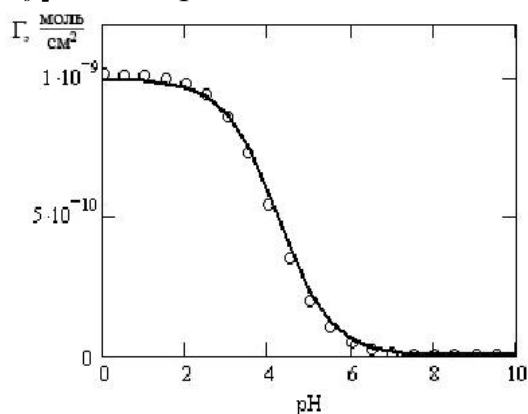
Процесс растворения начинается с адсорбции ионов водорода на поверхности диоксида титана. Из данных потенциометрического титрования и найденных значений констант проведено распределение различных форм гидроксосоединений титана, образующихся на поверхности  $TiO_2$  в зависимости от значений рН раствора (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. –  $\text{TiOH}_2^+,s$  2. –  $\text{TiOH}_2^+ \cdot \text{A}_s^-$  3. –  $\text{TiOH}^0,s$   
4. –  $\text{TiO}^- \cdot \text{K}_s^+$ , 5. –  $\text{TiO}^-,s$

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  $\text{TiO}_2$  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:

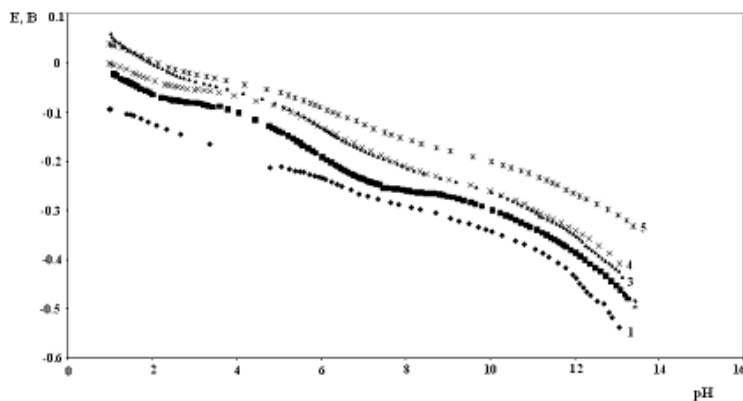
$$\Gamma_{(\text{H}^+)} = \Gamma_{\infty} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a^0 \cdot \exp\left(\frac{(\varphi_0 - \psi_1) \cdot F}{R \cdot T}\right)} \quad (14)$$

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.

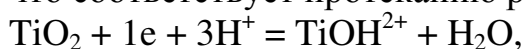


**Рис. 12. Влияние условий формирования пассивной плёнки на зависимость  $E_{ст.}$  – pH. 1 – 10N  $H_3PO_4$  в течение 20 часов; 2 – 1N  $H_3PO_4$  при pH 0.99,  $E$  300 мВ в течение 7 суток; 3 – 1N  $H_3PO_4$  при pH 0.99,  $E$  300 мВ в течение 30 минут; 4 – 1N  $H_3PO_4$  при pH 3.10,  $E$  300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

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

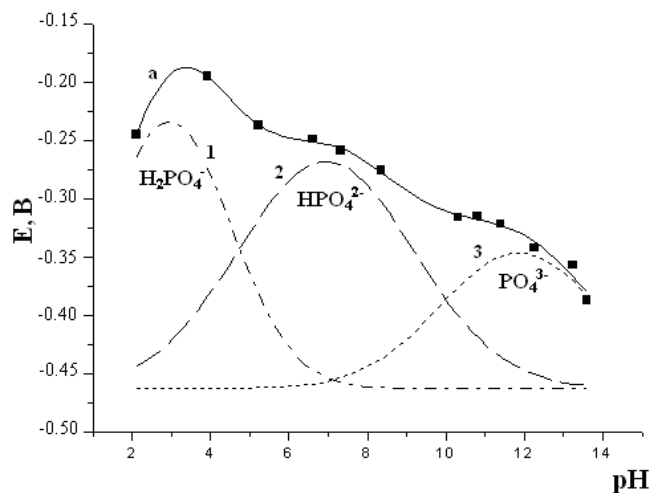
что соответствует протеканию реакции:



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 –  $PO_4^{3-}$ .**

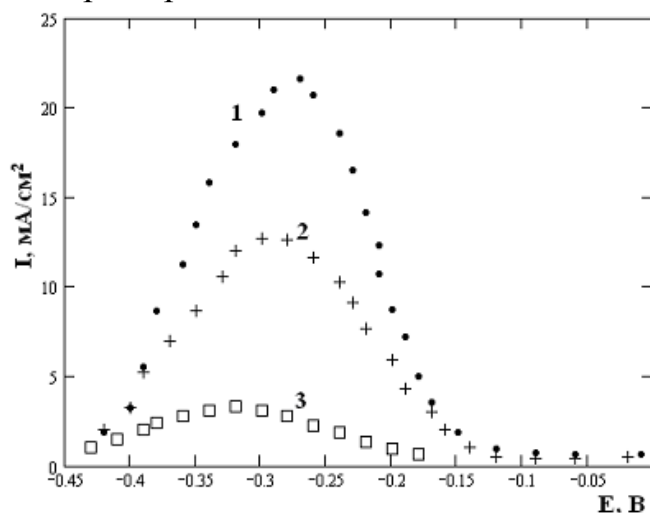
**Точки – экспериментальные данные, линии – распределение ионов фосфорной кислоты по Гауссу.**



## 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:



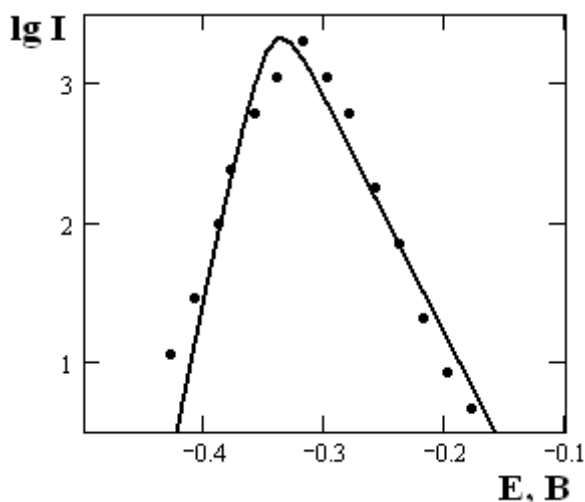
Этапы моделирования:

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 – z).*

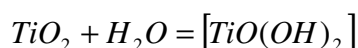
В результате электрохимических исследований было установлено, что для увеличения скорости растворения  $TiO_2$  нужно создавать потенциал  $-0.3В$  (т.е. в раствор добавлять восстановители)

**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:

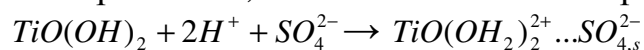
$$W = W^0 \left( \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left( \frac{[A^-]}{[A^-] + K_2} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta)(z_+)F}{RT} E\right) \exp\frac{a}{r} \quad (19)$$

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

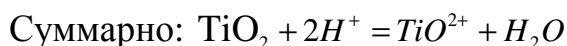
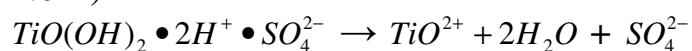
1. Поверхностная гидратация диоксида титана (по результатам ИК-спектроскопии)



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  $\theta_{H^+}$ ,  $\theta_{A^-}$ , – степень покрытия поверхности  $TiO_2$  ионами водорода и сульфат-ионами соответственно.

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

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

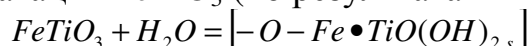
где  $K_1$ ,  $K_2$  – обратные константы адсорбционных равновесий по указанным ионам. Теоретическая зависимость (21) соответствует эмпирическому уравнению. Найденная закономерность позволяет использовать константы, полученные при титровании суспензии  $TiO_2$ . (см. главу 4)

## 6.2. Схема механизма взаимодействия титаната железа с серной кислотой.

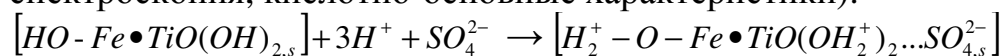
В основу моделирования процессов растворения ильменита положена эмпирическая зависимость (19).

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

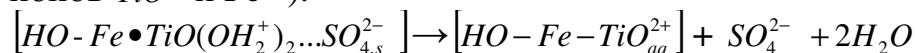
1. Поверхностная гидратация  $FeTiO_3$  (по результатам ИК-спектроскопии)



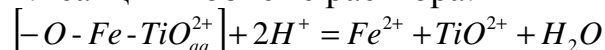
2. Протонирование связей металл-кислород (Ti-O-Ti-O) и их разрыв (ИК-спектроскопия, кислотно-основные характеристики):



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)

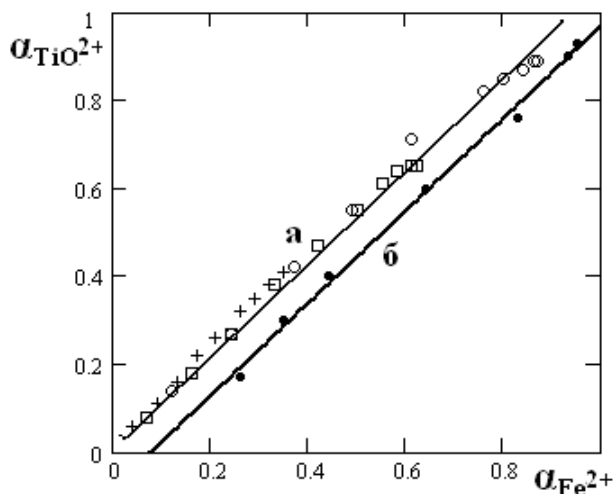
Для расчета степеней покрытия ионами водорода и анионами составлялись уравнения зависимости скорости образования и растворения промежуточных и конечных продуктов, возникающих в процессе растворения.

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<sub>т.н.з.</sub> поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции  $H^+$ , при рН большем рН<sub>т.н.з.</sub> 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](http://www.chertez.ru)