

УДК 541.183:544.4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПРОМОТОРА НА КІНЕТИКУ РОЗЧИНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ТИТАНУ

Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Унікальні властивості металічного титану зробили його на сьогодні незамінним в багатьох галузях промисловості: авіаційній, хімічній, металургійній, кораблебудівній, медичній тощо. Це обумовлює виникнення великих кількостей виробничих відходів металічного титану. Тому пошук нових ефективних способів утилізації промислових відходів титанових виробництв стає особливо актуальним. Найбільш раціональним шляхом переробки металічного титану є перетворення його в фосфат титану, області застосування якого дуже широкі: в якості пігменту, адсорбенту, наповнювача пластмас і т.п. Також фосфат титану може бути використаний і як каталізатор різних процесів в хімічній промисловості.

Проведений патентний пошук по переробці титану у фосфат свідчить про наявність ряду способів одержання сумісних оксидів титану і фосфору. Але недоліками цих методів є: невисокі виходи продукту, багатостадійність, наявність стічних вод, проведення процесу в атмосфері кисню, з чим пов'язана його вибухонебезпечність і т.д. [1-3].

Процес синтезу фосфату титану безпосереднім розчиненням металічного порошку титану у фосфорній кислоті відбувається дуже слабо, навіть в концентрованих розчинах (6-8 моль/л) і при нагріванні (673-773 К) внаслідок високого редокс-потенціалу пари Ti^{+3}/Ti^{+4} . Прискорити процес розчинення титану можна за допомогою промоторів, якими є речовини – комплексоутворювачі [4]. Суттєвим недоліком методу з використанням найбільш ефективного промотора даного процесу -

щавелевої кислоти $(COOH)_2$ є її висока вартість і велика швидкість розкладу щавелевої кислоти під час процесу. Тому проблема заміни щавелевої кислоти на більш дешевий і ефективний промотор й розробки нових економічно вигідних і екологічно чистих способів утилізації відходів титанових виробництв залишається дуже актуальною і потребує свого ефективного вирішення.

Одним з важливих фізико-хімічних параметрів розчинення титану є процес його комплексоутворення за участю промотора. При цьому швидкість утворення проміжних комплексів з іонами титану визначається не тільки природою промотора, але і його концентрацією, інтервал впливу якої може бути дуже великим.

Тому метою даної роботи було здійснити підбір нового дешевого і ефективного промотора процесу – HCl, дослідити вплив концентрації промотора на кінетику розчинення поверхневих шарів титану, здійснити підбір оптимального співвідношення компонентів в травильному розчині для одержання титанфосфату з промислових відходів титанових виробництв та розробити нову методику переробки титанових відходів в цінний продукт - TiP_2O_7 .

Експериментальна частина

Для досліджень в якості вихідного матеріалу використовували відходи у вигляді губчатого титану Закарпатського металургійного заводу та поставлені з титано-магнієвих комбінатів. З метою заміни щавелевої кислоти $(COOH)_2$, як ефективного, але дорогого промотора даного процесу,

нами була вивчена соляна кислота, що теж утворює розчинний комплекс при переході титану зі ступенем окиснення (0) в (+3): $Ti^0 \rightarrow Ti^{+3}$. В якості стандарту використовували щавелеву кислоту.

Перед початком досліджень пластини з губчастого титану очищали шляхом обробки їх розчином КОН кип'ятінням протягом 10 хвилин. Далі одержані зразки промивали водою і сушили до постійної ваги. Процес розчинення здійснювали в термостаті при температурі 363-368К. З метою підбору оптимальної концентрації промотора дослідження проводили в інтервалі від 0,1 N до 2,0 N розчину HCl при постійній концентрації ортофосфornoї кислоти в стандартних умовах. Швидкість розчинення

титану визначали як похідну за часом зміни маси титану.

Результати дослідження та їх обговорення

Одержані кінетичні дані в розчинах з різною концентрацією промотора свідчать, що для даного процесу при розчиненні чистого титану порядок реакції по концентрації промотора HCl становить 1,6 для досить вузького інтервалу значень концентрації. У той же час при розчиненні губчастого титану, який містить домішки, залежність швидкості розчинення від концентрації промотора має більш складний характер (рис. 1).

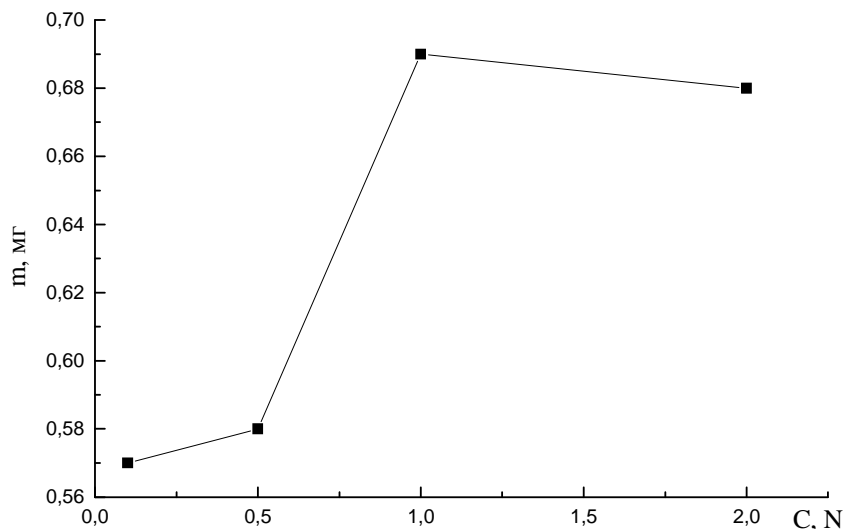


Рис. 1. Залежність маси розчиненого губчастого титану, що містить домішки, від концентрації промотора HCl

При низьких концентраціях промотора HCl (менше 0,5 г-екв/л) спостерігається повільне зростання швидкості розчинення зі збільшенням концентрації промотора. Це обумовлено слабким протіканням процесу комплексоутворення за участю іонів титану. Водночас велика частина промотора приймає участь у вторинних процесах розчинення дефектних ділянок поверхні. При збільшенні концентрації промотора від 0,5 г-екв/л до 1,0 г-екв/л швидкість розчинення різко зростає (рис.1), досягаючи максимуму при концентрації 1,0 г-екв/л промотора HCl.

Однак подальше збільшення концентрації промотора (вище 1,0 г-екв/л) обумовлює зниження швидкості розчинення металічного титану. Таким чином оптимальна концентрація промотора HCl становить 1,0 г-екв/л, відповідаючи максимальній швидкості комплексоутворення іонів титану з соляною кислотою.

Аналіз експериментальних даних також підтверджує суттєвий вплив на кінетику розчинення поверхневих шарів титану та на концентрацію HCl, як промотора, домішок і включень у вихідному губчастому титані.

Найбільший їх вплив спостерігається на швидкість розчинення легкорозчинних ділянок у вихідному губчатому титані. Оптимальна концентрація соляної кислоти при цьому знаходиться в області 0,58 г-екв/л. При зростанні концентрації даного промотору до 1,0 г-екв/л відбувається різке зменшення швидкості процесу розчинення. Однак збільшення концентрації вище 1,0 г-екв/л HCl знову обумовлює незначне зростання швидкості розчинення титану в ортофосфорній кислоті. Швидкість розчинення наступних ділянок на поверхні титану, які є гетерогенними включеннями, трохи нижча, порівняно з кінетикою розчинення первинних ділянок.

Оптимальна величина концентрації соляної кислоти зміщена в область менших

концентрацій промотора (0,5 г-екв/л), а при збільшенні концентрації до 2,0 г-екв/л швидкість розчинення ділянок стає ідентичною. Після витравлювання домішок характер кінетики розчинення чистого титану повністю змінюється. При цьому швидкість розчинення самого титану значно перевищує швидкість розчинення домішок. Це обумовлено зміною механізму комплексоутворення солей у розчині, пов'язаного з величинами редокс-потенціалів домішок і самого титану.

Результати дослідження впливу тривалості часу контактування титану в присутності промотора HCl різної концентрації на швидкість розчинення титану приведені в табл. 1.

Таблиця 1. Зміна швидкості процесу розчинення титану в залежності від тривалості контактування з розчином промотора HCl різної концентрації.

Час травлення, год	Швидкість розчинення, мг/год			
	0,1 N	0,5 N	1 N	2 N
10	10,02	11,10	9,22	9,22
28	8,15	9,25	8,71	9,30
50	11,42	11,66	13,58	13,46

Таким чином вивчена кінетика розчинення поверхневих шарів титану, враховуючи й неоднорідність та наявність сторонніх домішок і включень свідчить, що процес розчинення губчатого титану в ортофосфорній кислоті в присутності промотора HCl є складним фізико-хімічним процесом. Особливо велику роль в ньому відіграють мікрогальванічні пари, утворені гетерогенними домішками і включеннями. Частина даних включень розчиняється, а інша частина випадає після розчинення титану у вигляді шламу. На основі одержаних результатів кінетики даного процесу, враховуючи його особливості та відповідні закономірності, нами була розроблена нова технологія переробки відходів титанового виробництва та здійснено підбір оптимального співвідношення компонентів в травильному розчині для одержання титанфосфату з промислових відходів

титанових виробництв. Вона дає змогу не лише ефективно використовувати серійне виробниче обладнання, але й дозволяє суттєво знизити температуру даного процесу (до 368-378 K) і концентрацію вихідного розчину H_3PO_4 .

Встановлені особливості кінетики розчинення титану в присутності соляної кислоти, в якості промотора, дали можливість розробити нову технологічну схему розчинення губчатого титану з використанням нового ефективного дешевого і стійкого промотора - HCl та розробити новий економічно вигідний і екологічно чистий одностадійний безвідходний спосіб переробки відходів промислового губчатого титану в цінний продукт – пірофосфат титану, який був успішно апробований на Закарпатському металургійному заводі.

Висновки

Переваги й принципи відмінності розробленого нового способу переробки промислових відходів металічного титану полягають в наступному:

- нами розроблено новий економічно вигідний і екологічно чистий одностадійний безвідходний спосіб переробки відходів губчастого титану в цінний продукт – пірофосфат титану;
- введення у вихідні розчини нового промотора (HCl), що дозволяє не тільки здешевити процес переробки відходів титанових виробництв, а й змістити рівновагу процесу розчинення металічного титану в напрямку кінцевого продукту, одночасно збільшуючи вихід і швидкість утворення фосфату титану (Ш);
- дозволяє знизити температуру даного процесу (з 673 -773 К до 363 -373 К) та концентрацію вихідного розчину H_3PO_4 (менше 2 моль/л);
- дає змогу ефективно використати серійне виробниче обладнання;
- підбір по кінцевому продукту стехіометричного співвідношення ($Ti:H_3PO_4= 1:2$) сприяє практично

повному переходу ортофосфатної кислоти як вихідного реагента в кінцевий продукт, різко зменшуючи витрати промивних вод на підприємстві;

- використання промотора HCl в якості комплексоутворювача дає змогу повернути його як реагент практично повністю на початок процесу;
- порівняно з щавелевою кислотою, новий промотор – HCl є стійким і практично не розкладається в ході процесу.

Література

1. Способ получения совместных окислов фосфора и титана / Антипин Л.М., Телешов С.Ю., Зеленцов В.В., Лаврищев Л.П., Рапов Л.И. // Пат. СССР №572427, 1977.
2. Золотавина С.В., Штин А.П., Шарова А.К. Выделение фосфата титана из сернокислых растворов / Исследование редких химических свойств соединений редких тугоплавких элементов. – С.: Изд. АН СССР. 1970. – С. 108-114.
3. Сох К. Е., Веck Н.Н. // Пат. Англии №1271529, 1972.
4. Гомонай В.И., Дрозденко В.А., Секереш К.Ю. Способ получения пирофосфата титана // Пат. СССР №1738754, 1990.

INVESTIGATION OF CONCENTRATION ON PROMOTER KINETICS SURFACE LAYERS OF TITANIUM

Golub N.P., Gomonay V.I., Szekeresh K.Yu., Barenblat I.O.

Done selection of cheap new efficient promoter dissolution of metallic titanium in phosphoric acid – HCl. The effect of promoter concentration on the kinetics of dissolution of the surface layers of titanium. Done selection of the optimal ratio of the components in the etching solution for obtaining tytanfosfatu of industrial wastes titanium production. The method of synthesis of complex oxide acid catalyst – TiP_2O_7 . A new cost-effective and environmentally friendly one-step way to zero waste recycling industrial spongy titanium valuable product – titanium pyrophosphate, which was successfully tested.