

УДК 669.054.8:669.295

В.И. Гомонай<sup>(1)</sup>, профессор, д.х.н.  
Н.П. Голуб<sup>(1)</sup>, зав. кафедрой, к.х.н., доцент  
К.Ю. Секереш<sup>(1)</sup>, доцент, к.х.н.  
Г.А. Колобов<sup>(2)</sup>, профессор, к.т.н.  
В.В. Павлов<sup>(3)</sup>, гл. инженер, к.т.н.  
Т.Н. Нестеренко<sup>(2)</sup>, доцент, к.т.н.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАТА ТИТАНА ИЗ ОТХОДОВ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

<sup>(1)</sup> Ужгородский национальный университет,

<sup>(2)</sup> Запорожская государственная инженерная академия,

<sup>(3)</sup> Запорожский металлургический опытно-промышленный завод Института титана

Досліджено вплив промотора HCl на кінетику розчинення титану в ортофосфорній кислоті. Розроблено технологію одержання з відходів губчастого титану фосфату титану та на його основі – пігментів й адсорбентів.

Исследовано влияние промотора HCl на кинетику растворения титана в ортофосфорной кислоте. Разработана технология получения из отходов губчатого титана фосфата титана и на его основе – пигментов и адсорбентов.

*Введение.* Легкость, прочность, высокая коррозионная устойчивость сделали титан незаменимым во многих отраслях промышленности. Большие количества образующихся отходов металлического титана обуславливают поиск новых эффективных способов их утилизации. Одним из рациональных путей переработки отходов метал-лического титана является превращение их в фосфат титана, области применения которого очень широки. Он может быть использован в качестве пигмента, адсорбента, наполнителя пластмасс, как катализатор различных процессов в химической промышленности [1,2].

*Постановка задачи.* Целью работы является разработка технологии получения ценных продуктов на основе фосфата титана, произведенного из отходов губчатого титана.

*Экспериментальная часть.* Процесс синтеза фосфата титана непосредственным растворением металлического порошка титана в фосфорной кислоте проходит очень медленно даже в концентрированных растворах и при нагревании вследствие высокого редокс-потенциала пары  $Ti^{+3}/Ti^{+4}$ . Ускорить процесс растворения титана можно с помощью промоторов, которыми являются вещества-комплексобразователи. Существенным недостатком метода с использованием наиболее эффективного промотора данного процесса – щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  является ее высокая стоимость и большая скорость разложения щавелевой кислоты во время процесса.

С целью замены щавелевой кислоты на более дешевый промотор нами была рассмотрена соляная кислота, которая, как и  $H_2C_2O_4$ , образует растворимый комплекс при переходе титана с нулевой степенью окисления в (+3):  $Ti^0 \Rightarrow Ti^{+3}$ .

*Влияние концентрации промотора на скорость растворения титана.* Одним из важных физико-химических параметров растворения титана является

процесс его комплексообразования с участием промотора, при этом скорость образования промежуточного комплекса с ионами титана определяется не только природой промотора, но и его концентрацией, интервал влияния которой может быть весьма большим. Поэтому были проведены исследования по изучению влияния концентрации промотора  $HCl$  на скорость растворения титана в стандартных условиях. Перед началом исследований отходы губчатого титана очищали путем обработки их горячим раствором  $KOH$  в течение 10 минут, промывки водой и сушки до постоянной массы. Растворение проводили в термостате при температуре 363...368 К. Для выбора оптимальной концентрации промотора исследования проводили при постоянной концентрации ортофосфорной кислоты (20 %). Для обеспечения постоянной скорости реакции через определенные промежутки времени добавляли свежий травильный раствор с целью поддержания постоянной концентрации промотора  $HCl$  и ортофосфорной кислоты. Скорость растворения титана определяли как производную по времени изменения массы титана (табл. 1).

**Таблица 1** – Влияние концентрации промотора  $HCl$  на скорость растворения титана

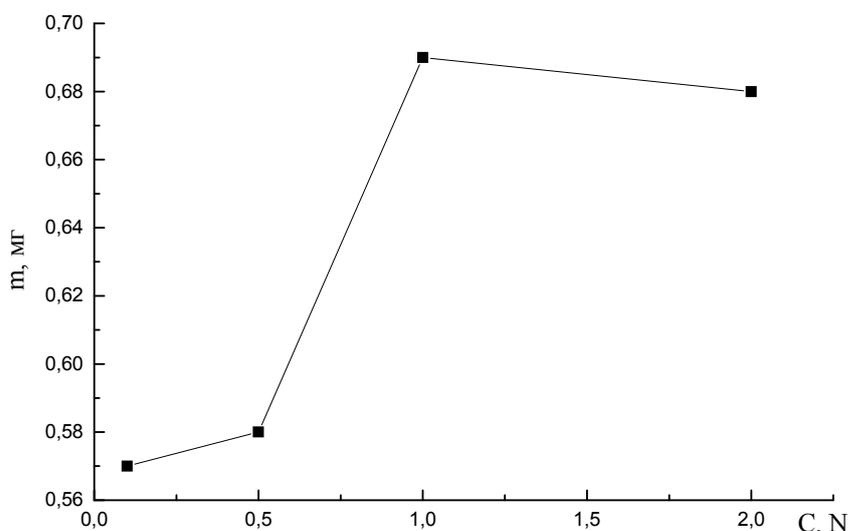
Время травления, ч	Изменение массы образцов (г) при травлении в растворах различной концентрации $HCl$ (г-экв/л)			
	0,1 N	0,5 N	1,0 N	2.0 N
0	15,4418	15,1134	15,4260	15,2446
2	15,4308	15,1028	15,4121	15,2324
4	15,4104	15,0822	15,4026	15,2214
6	15,3904	15,0564	15,3810	15,2004
8	15,3632	15,0266	15,3532	15,1716
10	15,3416	15,0024	15,3330	15,1524
12	15,3346	14,9834	15,3148	15,1364
18	15,2926	14,9342	15,2622	15,0848
24	15,2818	14,9242	15,2540	15,0660
30	15,2132	14,8644	15,1655	15,0006
34	15,1724	14,8249	15,1108	14,9536
38	15,1155	14,7736	15,0344	14,8945
46	14,9812	14,6340	14,8838	14,7142
52	14,8708	14,5306	14,7530	14,5556
60	14,7752	14,4326	14,6622	14,4532

Результаты эксперимента свидетельствуют, что при растворении чистого титана порядок реакции по концентрации промотора  $HCl$  составляет 1,6 для довольно узкого интервала значений концентрации. В то же время при растворении губчатого титана, в котором содержатся примеси, зависимость скорости растворения от концентрации промотора имеет более сложный характер (рис. 1).

При низких концентрациях промотора  $HCl$  ( $< 0,5 N$ ) наблюдается медленное возрастание скорости растворения с увеличением концентрации промотора, что обусловлено слабым протеканием комплексообразования с участием ионов титана. Большая часть промотора участвует во вторичных процессах растворения дефектных участков поверхности. При увеличении концентрации промотора от 0,5 N до 1,0 N скорость растворения резко возрастает (восходящая ветвь кривой на рис.1), достигая максимума при концентрации 1,0 г-экв/л. Однако увеличение

концентрации промотора выше 1,0 г-экв/л приводит к снижению скорости растворения металлического титана. Таким образом, оптимальная концентрация промотора  $HCl$  составляет 1,0 г-экв/л, которая соответствует максимальной скорости комплексообразования ионов титана с соляной кислотой.

Полученные данные также свидетельствуют о существенном влиянии на кинетику растворения, в том числе и на концентрацию  $HCl$ , как промотора, примесей и включений в исходном губчатом титане. Наибольшее их влияние наблюдается при растворении легкорастворимых участков в губчатом титане. Оптимальная концентрация соляной кислоты при этом находится в области 0,58 г-экв/л. При возрастании концентрации промотора до 1,0 г-экв/л происходит резкое уменьшение скорости процесса растворения.



**Рисунок 1** – Зависимость скорости растворения титана от концентрации промотора  $HCl$

Дальнейшее увеличение концентрации  $HCl$  сопровождается незначительным возрастанием скорости растворения титана. Скорость растворения участков на поверхности титана, которые являются гетерогенными включениями, несколько ниже, чем первичных участков. Оптимальная величина концентрации соляной кислоты смещена в область 0,5 г-экв/л, а при увеличении концентрации до 2,0 г-экв/л скорость растворения участков становится одинаковой. После вытравливания примесей характер кинетики растворения чистого титана изменяется, при этом скорость растворения титана значительно превышает скорость растворения примесей, что можно объяснить изменением механизма комплексообразования солей в растворе, связанного с величинами редокс-потенциалов примесей и титана.

Результаты исследований влияния длительности контактирования титана в присутствии промотора  $HCl$  различной концентрации на скорость растворения титана приведены в табл. 2.

**Таблица 2** – Изменение скорости растворения титана в зависимости от времени контактирования с раствором промотора  $HCl$  различной концентрации

Время травления, ч	Скорость растворения, мг/ч			
	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
----	-------	-------	-------	-------

Полученные данные свидетельствуют, что растворение губчатого титана в ортофосфорной кислоте в присутствии промотора  $HCl$  является сложным физико-химическим процессом, в котором большую роль играют микрогальванические пары, образованные гетерогенными примесями и включениями. Часть таких включений растворяется, а другая выпадает в виде шлама после растворения титана.

Таким образом, использование  $HCl$  в качестве промотора позволяет не только удешевить процесс переработки отходов, но и сдвинуть равновесие процесса растворения металлического титана в сторону образования конечного продукта, одновременно увеличивая выход и скорость образования фосфата титана, снизить температуру процесса до 368...378 К и существенно уменьшить расход промывных вод.

*Получение пигмента различной окраски.* Для получения пигмента на основе фосфата титана в 20 %-ый раствор фосфорной кислоты загружали титановый порошок, добавляя в качестве промотора соляную кислоту. Соотношение компонентов по массе составляло  $Ti : H_3PO_4 : HCl = 1,0 : 5,54 : 5,25$ . Контролировали процесс травления по количеству выделяемого водорода. Окончание процесса травления определяли по уменьшению объема выделяемого газообразного водорода и снижению температуры раствора.

Полученный титансодержащий раствор фильтровали для отделения нерастворимых примесей. Содержащийся в фильтрате  $Ti^{+3}$  окисляли кислородом воздуха до  $Ti^{+4}$ , процесс окисления контролировали по редокс-потенциалу  $Ti^{+3}/Ti^{+4}$ . В процессе окисления титана и взаимодействия его с фосфорной кислотой получали гель фосфата титана (длительность процесса – около 6 ч). Образовавшийся гель фильтровали для отделения его от раствора промотора  $HCl$ , промывали, высушивали вначале на воздухе, далее в сушильном шкафу при температуре 393 К и затем прокачивали при 973 К.

В зависимости от типа промотора, а также условий проведения процесса, цвет получаемого продукта может заметно изменяться. В случае применения в качестве промотора соляной кислоты конечный продукт – пирофосфат титана имеет белый цвет с некоторым оттенком голубизны (цвет белой материи после подсинивания), что может быть обусловлено вытравливанием из шламов небольших количеств никеля. Результаты дальнейших исследований показали, что добавлением нерастворимых в воде нетоксичных оксидов металлов, имеющих окраску (железа, никеля, хрома, марганца и др.), можно варьировать цвет полученного пигмента от белоснежного до желтого, голубого, коричневого и т. п. Полученный пигмент может также использоваться и в качестве наполнителя пластмассы, придавая ей необходимый оттенок окраски.

Преимущества и существенные отличия разработанного способа получения пигмента на основе  $TiP_2O_7$  от ранее известных заключаются в следующем. Во-первых, ортофосфатная кислота ( $H_3PO_4$ ), используемая в качестве реагента, практически полностью превращается в конечный продукт (соотношение  $Ti : H_3PO_4$  является стехиометрическим по конечному продукту), что позволяет резко уменьшить количество промывной воды. Во-вторых, использование промотора  $HCl$  в качестве комплексообразователя позволяет возратить этот реагент после нескольких стадий в начало процесса практически полностью. Кроме этого, использованный промотор практически не разлагается в отличие от щавелевой кислоты.

*Получение продукта на основе фосфата титана и природного цеолита.* Учитывая, что в Закарпатской области имеются большие запасы природного цеолита – клиноптилолита (с. Сокирница, Хустский район), целесообразно было исследовать возможность его применения как дешевого дополнительного сырья. Клиноптилолит обладает целым рядом уникальных свойств, базирующихся на молекулярно-ситовом эффекте. Наиболее ценными из них являются способность к селективной адсорбции и избирательному ионному обмену в растворах в отношении разных ионов (в том числе тяжелых металлов и радионуклидов) и способность поглощать оксиды серы и азота из загрязненного воздуха. Также, учитывая физико-химические параметры природного сокирницкого клиноптилолита, его можно эффективно использовать не только в качестве ионита и сорбента, но и как осушителя промышленных газов, а также в качестве катализатора целого ряда важнейших процессов органического синтеза в нефтехимической и газоперерабатывающей промышленности. Это дает возможность прогнозировать, что добавление природного клиноптилолита к получаемому фосфату титана позволит улучшить его функциональные свойства.

Окраска мелкодисперсного клиноптилолита Сокирницкого месторождения варьируется от желтоватой до зеленоватого оттенка. Высушенный при температуре 393...453 К клиноптилолит легко измельчается в порошок. Поскольку одной из перспективных областей применения фосфата титана является использование его в качестве наполнителя пластмасс, бумаги, керамических изделий, то в этом отношении природный клиноптилолит имеет показатели, практически идентичные фосфату титана.

Возможность получения готового продукта на основе синтезированного фосфата титана с использованием в качестве добавки природного сокирницкого клиноптилолита изучали двумя способами: сухим и мокрым. Согласно первому методу, к высушенному и прокаленному фосфату титана, полученному из титановых отходов, добавляли 20 % мелкодисперсного цеолита крупностью 60...120 мкм и тщательно перемешивали. Полученный продукт имеет слегка сероватый цвет, нерастворим в воде, не слеживается и может быть использован как наполнитель бумаги, пластмассы либо в качестве пигмента при изготовлении масляных красок.

Согласно второму методу (мокрому), клиноптилолит добавляли в гель свежесажженного фосфата титана (20 % в сухой массе). В технологической схеме процесс ввода цеолита производили на последующей стадии после перевода растворимого комплекса титана (III) в нерастворимый осадок. После тщательного перемешивания масса поступала на нутч-фильтр. Затем ее высушивали, прокаливали и дробили до необходимого размера частиц. При этом получали гомогенную массу белого или сероватого цвета, которая обладает лучшими адсорбционными свойствами (в частности, в отношении оксидов серы и азота) по сравнению с чистым фосфатом титана. Продукт мокрого соосаждения, синтезированный на основе указанного природного цеолита, обладает также дополнительным, очень важным преимуществом: после синтеза гелеобразный субстрат может подаваться на формовку выдавливанием для получения гранул. Синтезированная гранулированная масса может использоваться в качестве эффективных фильтров для очистки промышленных газовых выбросов, при осушке газов, а также для очистки питьевой воды в комбинации с другими сорбентами.

*Выводы.* Показана эффективность использования соляной кислоты в качестве промотора процесса растворения титана в ортофосфорной кислоте. Разработана технология получения фосфата титана из отходов губчатого титана.

Добавлением к фосфату титана оксидов железа, никеля, хрома, марганца и природного цеолита – клиноптилолита получены пигменты различной окраски и адсорбент с улучшенными физико-химическими параметрами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отходы титановых сплавов как возможная сырьевая база порошковой металлургии титана [Текст] / *Г. А. Колобов, Д. В. Прутцков, А. И. Щербина и др.* // Титан-2010 в СНГ : междунар. конф., май 2010 г., Екатеринбург : сб. трудов. – Киев : ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАНУ, 2010. – С. 79-84.
2. Отходы титановых сплавов как возможная сырьевая база порошковой металлургии титана (Сообщение 2) [Текст] / *Г. А. Колобов, Д. В. Прутцков, А. И. Щербина и др.* // Титан-2011 в СНГ : междунар. конф., апрель 2011 г., Львов : сб. трудов. – Киев : ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАНУ, 2011. – С. 68-70.

Стаття надійшла до редакції 11.04.2012

р.  
Рецензент, проф. Д.В. Прутцков