

УДК 622.7:544.431.24:66.081.3

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА В КИСЛОТНОЙ СРЕДЕ

©2024 г. Е.А. Елисеева, С.Л. Березина

*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва  
E-mail: el.Yakusheva@yandex.ru**Поступила в редакцию 20 сентября 2023 г.**После доработки 24 ноября 2023 г. принята к публикации 1 декабря 2023 г.*

Приведены результаты изучения кинетики растворения порошкообразного диоксида титана  $\text{TiO}_2$  в водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Рассчитаны кинетические параметры процесса. Методом потенциометрического титрования изучены кислотно-основные характеристики суспензии гидратированного диоксида титана в водном растворе хлорида калия. Моделированием процесса растворения определен его стадийный характер. Обобщением экспериментальных и теоретических данных показано, что растворение диоксида титана сопровождается образованием промежуточных адсорбционных комплексов. Полученные результаты могут служить дополнением к имеющимся данным по закономерностям растворения оксидных фаз титана в водных растворах.

*Ключевые слова: кинетика растворения; диоксид титана; удельная скорость; кислотно-основная модель; адсорбционные комплексы.*

При современном уровне развития техники и технологий требуется создание материалов с высокими эксплуатационными характеристиками и особыми свойствами. Диоксид титана — один из перспективных материалов, его производство — важная составляющая современной промышленности, а практическое применение обусловлено особыми химическими, электрофизическими, оптическими, термическими, фотокаталитическими свойствами  $\text{TiO}_2$  [1—3]. Диоксид титана и материалы на его основе могут использоваться в солнечных панелях, в электронике, оптике [4—6],  $\text{TiO}_2$  применяется при изготовлении оптоволоконных изделий, медицинского оборудования, в радиоэлектронной промышленности, используется в термостойких и оптических стеклах, в огнеупорных защитных покрытиях, как эффективный катализатор в химическом и фармацевтическом производствах, на его основе производят высокоэффективные адсорбенты и коагулянты. Наночастицы  $\text{TiO}_2$  применимы для решения экологических проблем, включая фотокаталитическую очистку сточных вод, разложение пестицидов, разложение воды для производства водородного топлива, в качестве потенциальных сцинтилляторов [7—9].

Несмотря на обширные отечественные запасы титановой руды, практически все они являются труднообогатимыми и не соответствуют критериям титанового сырья, пригодного для переработки с помощью известных технологий [10]. В связи с этим для совершенствования способов переработки требуются принципиально новые подходы с применением высокотехнологичных процессов. Одним из промышленных способов переработки титанового сырья является сернокислотный (сульфатный) способ, который состоит в разложении титансодержащего сырья (ильменитовый концентрат или шлак) концентрированной серной кислотой (92—94%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Однако возможность его применения для отечественных титановых руд ограничена из-за ряда недостатков (сложная многостадийная схема и др.). В связи с этим исследование кинетики и механизмов выщелачивания  $\text{TiO}_2$  серной кислотой для выбора оптимальных условий растворения титанового сырья является актуальным. Имеющийся в отечественной и зарубежной литературе материал не содержит обобщенных моделей растворения и требует дополнительных исследований.

Цель данной работы — изучение кинетики растворения диоксида  $\text{TiO}_2$  в кислот-

ной среде, определение кинетических параметров этого процесса и его моделирование с использованием существующих представлений.

**Материалы и методы исследований.** Растворение проводили при 25 °С в термостатируемом реакционном сосуде с перемешиванием магнитной мешалкой (частота оборотов 500 мин<sup>-1</sup>), в который помещали 0,5 г порошкообразной навески TiO<sub>2</sub> квалификации х.ч. Объем сернокислотного раствора составлял 0,5 л, концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> изменяли в пределах от 5 до 15 моль/л.

С помощью стеклянного шоттовского фильтра № 4 периодически отбирали пробы раствора объемом 5 мл. Оптическую плотность раствора определяли спектрофотометрически при длине волны 410 нм, концентрацию титана — путем добавления концентрированного раствора пероксида водорода с образованием пероксидного комплекса желто-оранжевого цвета. Проявление интенсивности окраски пропорционально содержанию титана в анализируемой пробе, определяемому по построенному калибровочному графику.

Изучение кислотно-основных равновесий проводили в термостатируемой ячейке. Для фонового раствора использовали дважды перекристаллизованный хлорид калия. Подкисленные растворы KCl, содержащие гидратированную суспензию TiO<sub>2</sub>, титровали раствором КОН. Масса навески TiO<sub>2</sub> составляла 4 г на 50 мл раствора.

Подкисление проводили раствором HCl, приготовленным из фиксаля. Для дозирования титранта использовали микробюретку. Значения pH раствора после добавления дозы титранта измеряли pH-метром ЭВ-74 с применением хлоридсеребряного электрода.

Для математической обработки данных и получения решений путем графических построений использовались программы MatLab, MathCad, методы нелинейной регрессии.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Как известно, растворение оксидов металлов протекает с образованием поверхностных комплексов металла с анионами среды и переходом комплексов в водный раствор [11,12].

Необходимо отметить, что на кинетические характеристики может оказывать влияние исходное состояние образца (поверхностная структура, размер частиц), а также ме-

тодика их подготовки к исследованию [13,14].

Применяемые модели выщелачивания частиц порошкообразных оксидов металлов основаны на влиянии специфической поверхностной адсорбции компонентов. Растворение оксидов происходит на поверхностных дефектах кристаллической решетки, активных центрах растворения, имеющих избыток поверхностной энергии и адсорбирующих образующиеся заряженные частицы [15,16].

На фиг. 1 представлены кинетические кривые растворения порошкообразного TiO<sub>2</sub>. Долю растворенного оксида рассчитывали по отношению  $\alpha = D_t/D_\infty$ , где  $D_t$ ,  $D_\infty$  — оптическая плотность фильтрата при отборе пробы соответственно в текущее время и по истечении времени неполного растворения навески, характеризующегося установлением равновесия в системе диоксид титана—раствор электролита.

На кривых отмечаются две стадии процесса, из которых начальная связана с развитием поверхностных активных центров, а последующая — растворение до установления квазиравновесного состояния на границе раздела оксид/раствор. Кривые имеют σ-образный вид, что указывает на большое число образующихся активных центров. В соответствии с механизмом Бартона—Странского, резкое начальное ускорение процесса обусловлено увеличением числа поверхностных активных центров и их разветвлением, когда каждый образовавшийся центр способствует возникновению множества других.

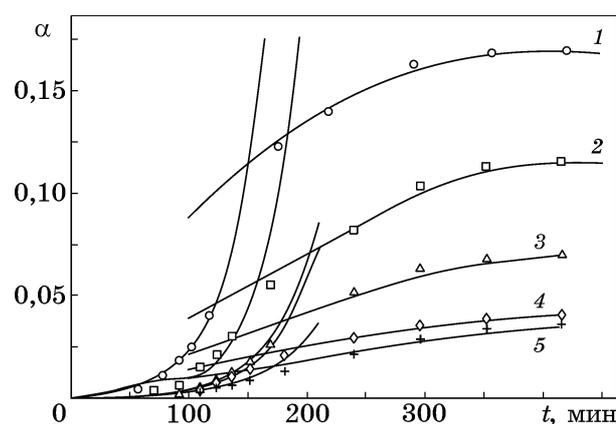


Рис. 1. Зависимость доли  $\alpha$  растворенного оксида TiO<sub>2</sub> от времени  $t$  при концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, моль/л: 1 — 14,5; 2 — 13,5; 3 — 9; 4 — 18; 5 — 12 (точки — эксперимент, линии — графическое решение). Отдельно выделены начальные восходящие участки активного растворения

Зависимость удельной скорости растворения оксида  $\partial\alpha/\partial t = W_i$  от концентрации серной кислоты в общем виде описывается уравнением:

$$W_i = W_{\max} \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]},$$

где  $W_{\max}$  — максимальная скорость растворения оксида;  $K_a$  — величина, обратная константе адсорбции.

Для расчета  $W_{\max}$  и  $K_a$  использовались методы нелинейной регрессии, представленные в программе MathCad [17]. При этом были получены следующие значения:  $W_{\max} = 0,037 \text{ мин}^{-1}$ ;  $K_a = 4,4 \text{ моль/л}$ .

Выбор кинетических уравнений при моделировании процесса растворения основывался на соответствии полученных данных математической модели, позволяющей количественно охарактеризовать особенности кривых титрования.

При моделировании начальных участков кинетических кривых при ускоренном растворении оксида, связанным с фрактальным изменением поверхности, использовался механизм цепного разветвления центров растворения. Протекание процесса растворения на конечных участках кривых подчиняется закономерностям обратимых реакций первого порядка:

$$\ln[1 - (\alpha/\alpha_{\infty})] = W_i t,$$

где  $\alpha_{\infty}$  — предельная доля растворения оксида.

Для определения удельной скорости реакции и порядка реакции по иону  $H^+$  кинетические кривые анализировали методом аффинных преобразований. Инвариантность кривых в координатах  $\alpha - t/t_{0,5}$  по отношению к pH раствора и концентрации  $H_2SO_4$  указывает на независимость механизма растворения от данных параметров.

На фиг. 2 представлена зависимость скорости растворения диоксида титана от концентрации сернокислотного раствора. Как видно из представленных данных, скорость растворения диоксида титана с увеличением концентрации  $H_2SO_4$  с 5 до 15 моль/л возрастает в 2 раза. Рассчитанный по логарифмической зависимости:  $\lg W_i - \lg C_{H_2SO_4}$  дробный порядок реакции по иону  $H^+$  (примерно равен 0,5) указывает на адсорбционный механизм и многостадийность растворения  $TiO_2$  в серной кислоте.

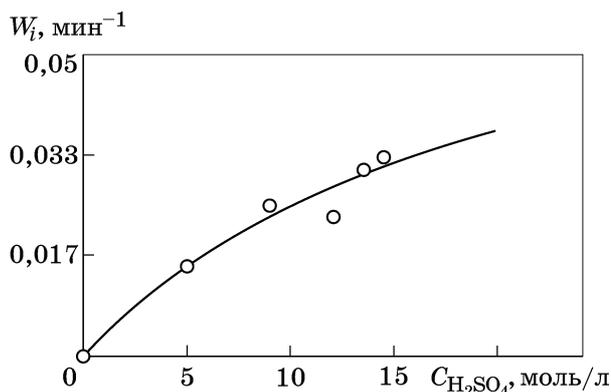
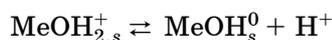


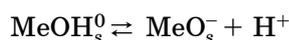
Рис. 2. Зависимость удельной скорости растворения  $TiO_2$  от концентрации  $H_2SO_4$  (точки — экспериментальные данные, линии — графическое решение)

Для характеристики кислотно-основных равновесий на границе раздела оксид/раствор, определяющих протекание процесса растворения, были получены кривые потенциометрического титрования гидратированного  $TiO_2$  (фиг. 3, 4), где  $V_i$  — объем добавленной щелочи;  $V_e$  — объем щелочи, соответствующий точке эквивалентности. Опытные кривые сравнивались с теоретическими зависимостями, полученными путем компьютерного моделирования.

Равновесия на границе раздела гидратированный оксид металла  $Me$ /водный раствор кислоты соответствуют процессам [18, 19]:



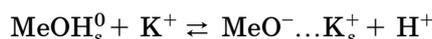
$$K_1 = \frac{[MeOH_s^0] \cdot [H^+]}{[MeOH_{2,s}^+]},$$



$$K_2 = \frac{[MeO_s^-] \cdot [H^+]}{[MeOH_s^0]},$$



$$K_3 = \frac{[MeOH_2^+ \dots A_s^-]}{[MeOH_s^0] \cdot [H^+] \cdot [A^-]},$$



$$K_4 = \frac{[MeO^- \dots K_s^+] \cdot [H^+]}{[MeOH_s^0] \cdot [K^+]},$$

где  $MeOH_{2,s}^+$ ,  $MeO_s^-$ ,  $MeOH_2^+ \dots A_s^-$ ,  $MeO^- \dots K_s^+$  — поверхностные частицы, принимающие участие в адсорбционном равновесии;  $K^+$ ,  $A^-$  — соответственно катионы и анионы водной

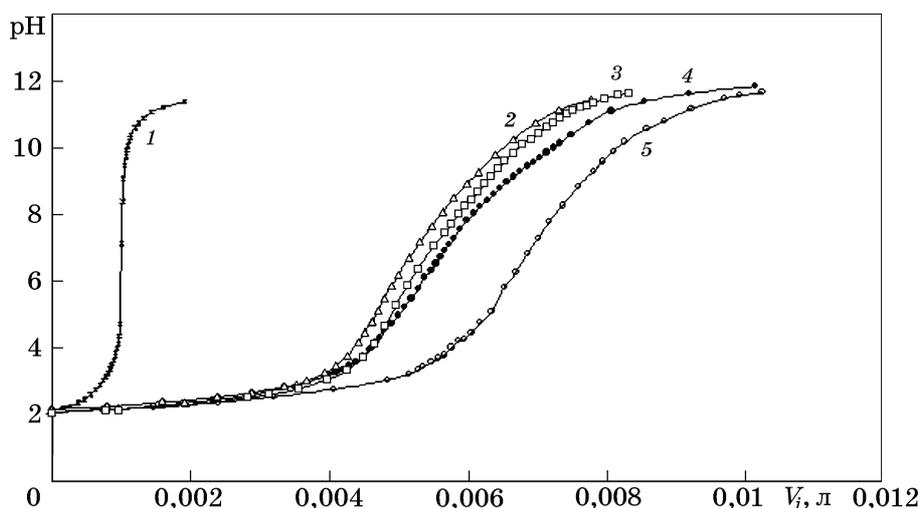


Рис. 3. Кривые зависимости рН от объема добавленной щелочи для суспензии  $\text{TiO}_2$  при различной концентрации фонового электролита  $\text{KCl}$ , моль/л: 1 — фон (0,01  $\text{KCl}$ +0,01  $\text{HCl}$ ); 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 1

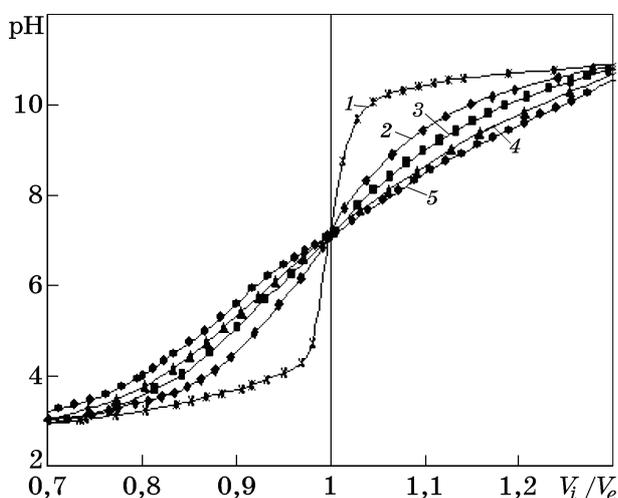


Рис. 4. Кривые титрования суспензии  $\text{TiO}_2$  щелочью при разной концентрации фонового электролита  $\text{KCl}$ , моль/л: 1 — фон; 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 1

среды;  $K_1$ — $K_4$  — константы кислотно-основного равновесия.

При проведении расчетов в качестве базового использовалось эмпирическое уравнение

$$W_i = W_0 \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} \right) \left( \frac{[\text{A}^{z-}]}{[\text{A}^{z-}] + K_2} \right),$$

где  $W_0$  — постоянная скорости растворения.

Фоновые кривые титрования анализировались по уравнению

$$a_{\text{H}^+}^2 - a_{\text{H}^+} \left( \frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} \right) C_{\text{KOH}} \gamma - K_w = 0,$$

где  $a_{\text{H}^+}$  — активность ионов  $\text{H}^+$ ;  $V_0$  — исходный объем щелочи;  $\gamma$ ,  $K_w$  — ионный коэффициент активности  $\text{H}^+$  и ионное произведение воды.

Необходимую для расчета теоретической кривой величину рН находили из опытной кривой титрования. При несоответствии теоретической кривой титрования подбирались величины  $V_e$ ,  $C_{\text{KOH}}$ ,  $V_i$  до достижения совпадения с опытной кривой титрования. При этом основным параметром является величина эквивалентного объема  $V_e$  щелочи, израсходованного на титрование свободной кислоты.

Из зависимостей  $V_i$ —рН методом оптимизации определяются эквивалентный объем щелочи  $V_e$  и  $\gamma$  — ионный коэффициент активности  $\text{H}^+$ .

Величина  $V_e$  находится путем двойного дифференцирования полученных зависимостей  $V_i$ —рН и построения линейной зависимости  $\partial^2 \text{pH} / \partial V_i^2$ — $V_i$ . Значение  $V_e$  определяют при  $\partial^2 \text{pH} / \partial V_i^2 = 0$ .

Величина  $\gamma$  при обработке экспериментальных данных является поправочным коэффициентом, учитывающим неточности эксперимента. Для теоретического описания кривых титрования и вычисления, уточнения параметров помимо экспериментальных значений  $V_e$  необходимы данные по изменению коэффициента активности  $\gamma$  по мере прибавления щелочи.

Величина  $\gamma$  рассчитывается по уравнению

$$\gamma = \frac{(a_{\text{H}^+}^2 - K_w)(V_0 + V_i)}{a_{\text{H}^+} C_{\text{KOH}} (V_e - V_i)}.$$

Для сравнения экспериментального и теоретического значений  $\gamma$  использовались полуэмпирические зависимости  $\gamma$  от ионной силы.

Связь между ионной силой  $I$  и объемом добавленной щелочи  $V_i$  описывается уравнением

$$I = 0,5 \left( \frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma} + \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}} + 2 \frac{C_0 V_0}{(V_0 + V_i)} + \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} C_{\text{КОН}} \right),$$

где  $C_0$  — начальная концентрация щелочи.

Рассчитанные значения  $\gamma$  использовались для анализа экспериментальных данных потенциометрического титрования суспензий при заданных концентрациях КС1 и переменных значениях  $\text{pH}_i$  и  $V_i$  с помощью программы MathCad.

Результаты расчета кинетических характеристик растворения и расчета констант равновесия по кривым титрования представлены в табл. 1, 2.

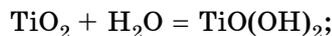
Обобщение экспериментальных данных потенциометрического титрования суспензии  $\text{TiO}_2$  и расчетных данных, интерпретирующих кинетические закономерности растворения, позволило сделать вывод о протекании процесса растворения оксида через образование промежуточных адсорбционных комплексов.

В кислотных средах на поверхности оксида образуются частицы  $\text{MeOH}_{2,s}^+$ ,  $\text{MeOH}_2^+ \dots \text{A}_s^-$ , которые можно рассматривать как промежуточные соединения при растворении:

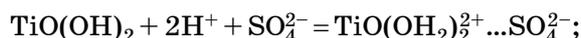


Процесс сернокислотного растворения  $\text{TiO}_2$  включает следующие этапы:

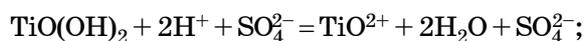
• гидратация поверхности:



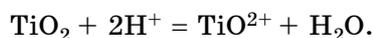
• протонирование и разрыв связей титан—кислород (подтверждается данными ИК спектроскопии, рентгеноструктурного микроанализа [20, 21]):



• переход в раствор титанил-ионов:



• суммарно:



**Выводы. 1.** Определено, что с увеличением концентрации кислоты удельная скорость растворения  $\text{TiO}_2$  возрастает.

2. Рассчитанные кинетические параметры (удельная скорость растворения, дробный порядок реакции по иону  $\text{H}^+$ ) свидетельствуют об адсорбционном характере растворения и независимости его механизма от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. По кривым потенциометрического титрования фонового электролита и кривым титрования суспензии гидратированного  $\text{TiO}_2$  путем моделирования процесса с использованием компьютерных методов расчета определены константы окислительно-восстановительных равновесий на межфазной границе диоксид/раствор электролита.

4. Предложена схема растворения диоксида  $\text{TiO}_2$  в серной кислоте, протекающего через образование промежуточных адсорбционных комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Константинова, Е.А. Наноматериалы на основе диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью / Е.А. Константинова, М.П. Кушников, В.Б. Зайцев [и др.] // Российские нанотехнологии. 2019. Т.14. №5—6. С.3—10.
2. Miyamoto, N.S. Characterization and photocatalytic properties of lutetium ion-doped titanium dioxide photocatalyst / N.S. Miyamoto, R. Miyamoto, E. Giannelo [et al.] // Res. Chem. Intermed. 2018. V.44. P.4577—4594.
3. Khalifa, Z.S. Photocatalytic and optical properties of titanium dioxide thin films prepared by metalorgan-

Таблица 1

Кинетические характеристики растворения  $\text{TiO}_2$  в серной кислоте

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , моль/л	Начальные участки, цепной механизм	Конечные участки	
	$W \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	$W \cdot 10^{-3}$ , мин <sup>-1</sup>	$\alpha_\infty$
9,0	25	1,3	0,17
12,0	23	2,8	0,34
13,5	31	2,1	0,21
14,5	33	6,4	0,19

Таблица 2

Значение констант кислотно-основных равновесий  $\text{TiO}_2$

$\text{pK}_1$	$\text{pK}_2$	$\text{pK}_3$	$\text{pK}_4$
2,5	9,4	4,7	7,1

- ic chemical vapor deposition / Z.S. Khalifa, S.A. Mahmoud // *Physica E*. 2017. V.91. P.60—64.
4. *Chigane, M.* Preparation of titanium dioxide thin films by indirect electrodeposition / M. Chigane, T. Shinagawa, J. Tani // *Thin Solid Films*. 2017. V.628. P.203—207. DOI:10.1016/j.tsf.2017.03.031
  5. *Evtushenko, Yu.M.* Optical Properties of TiO<sub>2</sub> thin films / Yu.M. Evtushenko, S.V. Romashkin, N.S. Trofimov, T.K. Chekhlova // *Physics Procedia*. 2015. V.73. December. P.100—107. DOI:10.1016/j.phpro.2015.09.128
  6. *Lettieri, S.* Charge carrier processes and optical properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-based heterojunction photocatalysts: A review / S. Lettieri, M. Pavone, A. Fioravanti [et al.] // *Materials*. 2021. V.14(7). P.1645. doi.org/10.3390/ma14071645.
  7. *Пугачевский, М.А.* Влияние размерного фактора на структуру и физико-химические свойства наночастиц диоксида титана / М.А. Пугачевский, В.А. Мамонтов, С.Н. Николаева [и др.] // *Изв. Юго-Зап. Гос. Ун-та. Сер. : Техника и технологии*. 2021. Т.11. №2. С.104—118.
  8. *Kirm, M.* Thin films of HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> as potential scintillators / M. Kirm [et al.] // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A [Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.]*. 2005. V.537. №1—2. P.251—255.
  9. *Кадырова, Э.М.* Фотохимическое разложение фенола в присутствии наночастиц диоксида титана / Э.М. Кадырова // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2019. №9(2). С.176—182.
  10. Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья : сб. тр. XXII Междунар. науч.-техн. конф. — Екатеринбург : Форт Диалог-Исеть. 2017. 399 с.
  11. *Елисеева, Е.А.* Влияние кислотно-основных свойств диоксида циркония на кинетику растворения / Е.А. Елисеева, С.Л. Березина, И.Г. Горичев, В.С. Болдырев // *Цв. металлы*. 2022. №9. С.56—61.
  12. *Blesa, M.A.* The interaction of metal oxide surface with complexing agents dissolved in water / M.A. Blesa, A.D. Weisz, P.J. Morando [et al.] // *Coodination Chem. rev.* 2000. №196. P.31—63.
  13. *Елисеева, Е.А.* Влияние поверхностной структуры оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на кинетику растворения в кислотном электролите / Е.А. Елисеева, С.Л. Березина, И.Г. Горичев, В.С. Болдырев, А.В. Кузин // *Металлы*. 2022. №1. С.48—54. — (Е.А. Eliseeva, S.L. Berezina, I.G. Gorichev, V.S. Boldyrev, «Influence of the surface structure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxide on the kinetics of dissolution in acidic electrolyte». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. №1. P.42—47.)
  14. *Eliseeva, E.A.* Anodic dissolution of cobalt in sulfate electrolyte / E.A. Eliseeva, S.L. Berezina, I.G. Gorichev, O.N. Plakhotnaya // *Internu J. Corros. Scale Inhibition*. 2022. V.11. №1. P.151—160.
  15. *Елисеева, Е.А.* Влияние морфологии частиц Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кинетику растворения в электролитах / Е.А. Елисеева, С.Л. Березина, В.С. Болдырев, Ю.М. Авенина // *Цв. металлы*. 2020. №11. С.14—18.
  16. *Елисеева, Е.А.* Кинетика растворения триоксида молибдена в щелочной среде / Е.А. Елисеева, С.Л. Березина, В.С. Болдырев // *Вест. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. : Естественные науки*. 2023. №2. С.98—109.
  17. *Соколов, И.В.* Использование MathCad для моделирования и расчета кислотно-основных равновесий / И.В. Соколов [и др.]. — М. : Прометей, 2007. 93 с.
  18. *Тоуб, М.* Механизмы неорганических реакций / М. Тоуб, Д. Берджесс. — М. : Лаборатория знаний, 2022. 678 с.
  19. *Латимер, В.М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В.М. Латимер. — М. : Иностран. лит., 1954. 400 с.
  20. *Паукштис, Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе / Е.А. Паукштис. — Новосибирск : Наука, 1992. 255 с.
  21. *Кострикин, А.В.* ИК — спектр гидратированного диоксида титана / А.В. Кострикин, О.В. Косенкова, Р.В. Кузнецова [и др.] // *Вопр. совр. науки и практики*. 2007. №2(8). С.181—186.