

УДК 546.82;546.04

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА И ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ $TiCl_4$

© 2019 г. Е. Н. Кузин¹, *, Н. Е. Кручинина¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

*e-mail: e.n.kuzin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 11.02.2019 г.

Принята к публикации 28.02.2019 г.

Изучены физические и химические свойства водных растворов хлорида титана(IV). Установлено, что в процессе растворения $TiCl_4$ в воде только часть хлорида титана(IV) подвергается гидролизу. В водных растворах с концентрацией $TiCl_4$ вплоть до 60 мас. % присутствуют негидролизированные формы $TiCl_4$. Растворы хлорида титана(IV) имеют повышенную химическую активность по отношению к гидроксиду и оксиду алюминия по сравнению с соляной кислотой. Доказано, что в процессе взаимодействия металлического алюминия и растворов хлорида титана(IV) возможно образование низших хлоридов титана(III).

Ключевые слова: хлорид титана(IV), гидролиз, химическая активность, соляная кислота

DOI: 10.1134/S0002337X19080062

ВВЕДЕНИЕ

Роль соединений титана в различных отраслях промышленности трудно переоценить. Органические соединения титана используют в качестве катализаторов, неорганические соли титана используются в стекловолоконной и электронной промышленности, а также в качестве компонентов сверхтвердых материалов. Оксид титана (рутил и анатаз), получаемый прокаливанием гидроксида титана(IV), – ценный продукт для лакокрасочной (титановые белила) и пищевой (краситель Е 171) промышленности [1].

В литературе достаточно полно описана химия соединений титана. Так, например, в трудах Г.П. Лучинского и Я.П. Горошенко подробно описаны химические и физические свойства различных соединений титана [2, 3].

Одним из основных процессов титановой промышленности является гидролиз солей титана с целью осаждения гидроксида титана. На сегодняшний день на основе данного процесса работает ряд крупных мировых производителей титана [4, 5]. Технология включает в себя сернокислотную обработку титаносодержащего сырья (ильменита) с последующим отделением примесных компонентов и гидролизом растворов сульфата титана. Продукты гидролиза соединений титана (ПГТ) прокаливают при различных температурах с получением диоксида титана в анатазной или рутильной модификациях.

Альтернативным процессом получения пигментного диоксида титана является гидролиз тетрахлорида титана(IV) (далее хлорид титана). Исходный хлорид титана получают селективным хлорированием различных титаносодержащих руд (сфен). В ряде случаев при использовании данной технологии удается достичь высокой чистоты получаемого продукта.

Несмотря на отлаженность аппаратного процесса и значительное количество литературных данных, не существует единого мнения о состоянии хлорида титана в водных и слабых растворах. Ряд авторов утверждает, что хлорид титана в водных средах гидролизуется полностью с образованием орто- (H_4TiO_4) и метатитановых (H_2TiO_3) кислот и соляной кислоты [3]. Другие авторы полагают, что в слабых водных растворах соединения титана присутствуют в форме окси- ($TiOCl_2$) или гидроксидов ($Ti(OH)_2Cl_2$). Также в некоторых источниках имеется информация о существовании в растворах гексахлортитановой кислоты (H_2TiCl_6) [2]. Несмотря на эти противоречия, известно, что в процессе гидролиза хлоридов титана в растворе накапливается HCl [3–6].

Так как в настоящее время все большую популярность приобретают т.н. комплексные титаносодержащие коагулянты [7, 8], изучение процессов получения данных реагентов – актуальная задача.

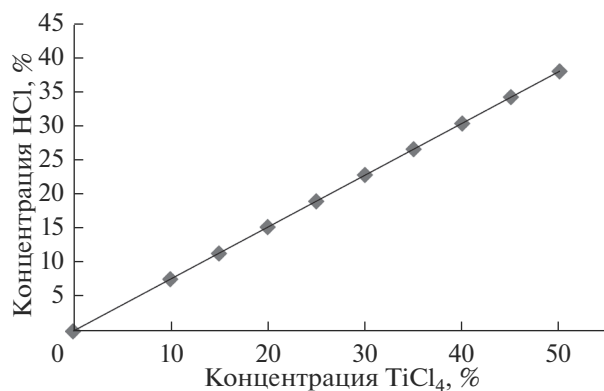
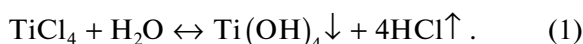


Рис. 1. Расчетное количество гидролизной соляной кислоты.

Растворение хлорида титана в воде сопровождается образованием пентагидрата хлорида титана ($\text{TiCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), который является нестойким соединением и подвергается непрерывному гидролизу с накоплением в растворе соляной кислоты, вплоть до достижения предела ее растворимости (38%) и выделением избытка HCl из раствора [6]:



Зависимость расчетного количества соляной кислоты, выделяющейся в процессе полного гидролиза TiCl_4 по реакции (1) представлена на рис. 1.

Как видно из данных рис. 1, содержание соляной кислоты достигает предела растворимости при концентрации раствора хлорида титана 50 мас. %. Дальнейшее растворение хлорида титана в воде будет приводить к выделению соляной кислоты из раствора и накоплению ионов титана, а при достижении концентрации раствора хлорида титана 72.5% реакция гидролиза ингибируется ввиду недостаточного количества воды.

Для подтверждения данной теории и оценки реакционной способности гидролизной соляной кислоты был проведен ряд опытов по оценке химической активности растворов TiCl_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала был использован жидкий хлорид титана, произведенный на опытно-промышленном предприятии в г. Пермь.

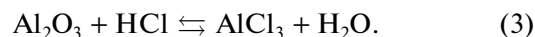
В лабораторном реакторе с охлаждающей рубашкой путем медленного добавления хлорида титана в воду (экзотермическая реакция) при интенсивном перемешивании были получены водные растворы хлорида титана различной концентрации (5–50 мас. %).

Отмечено, что в ходе реакции растворения не образовывался белый осадок гидроксида титана, а

снижение содержания хлорид-ионов на 1–3% происходило в основном из-за негерметичности лабораторного реактора и удаления части паров хлорида титана и гидролизной соляной кислоты из зоны реакции. По мере хранения раствора в срок от 1 до 56 нед. в зависимости от первоначальной концентрации раствора происходило выпадение белого осадка гидроксида титана (чем меньше концентрация раствора, тем быстрее выпадает осадок). Таким образом, можно предположить, что гидролиз TiCl_4 протекает с образованием промежуточных соединений (водорастворимых хлоридов). В свежеприготовленные растворы при постоянном перемешивании и нагревании вносили различные соединения алюминия (Al , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

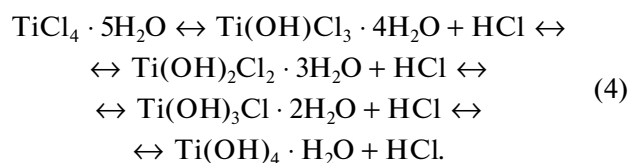
На первом этапе экспериментов проводили растворение навесок гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) и оксида алюминия (Al_2O_3) в водных растворах хлорида титана в течение 30 мин. С учетом литературных данных для повышения скорости процесса реакционную смесь нагревали до 75–80°C [9]:

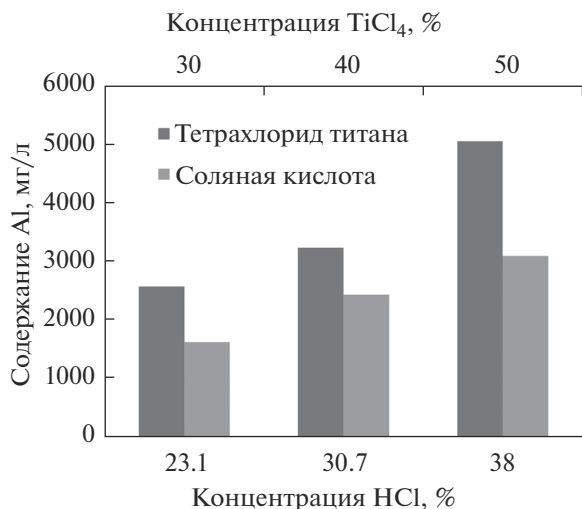
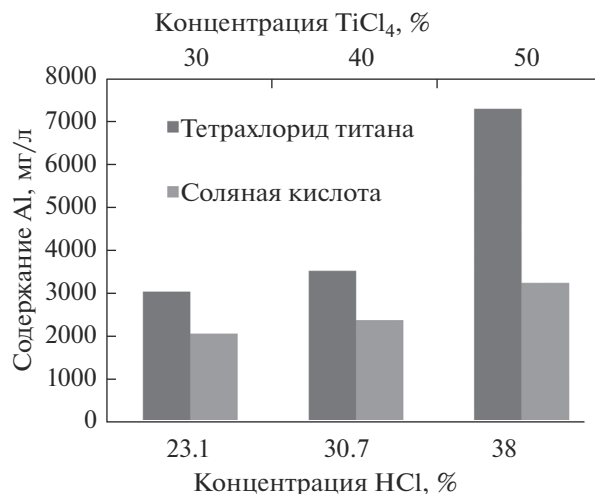


Параллельно аналогичный эксперимент проводили с растворами соляной кислоты (квалификации “х. ч.”), с концентрацией, соответствующей (см. рис. 1) водным растворам хлорида титана. Так, например, сравнивали взаимодействие 38%-ного раствора HCl и соответствующего 50%-ного раствора TiCl_4 с порошкообразными Al_2O_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Содержание растворенных форм Al (степень растворения) в образцах определяли спектрофотометрически (DR 2800 HACH USA). Данные сравнения химической активности растворов хлорида титана и соляной кислоты по степени растворения гидроксида и оксида алюминия представлены на диаграммах (рис. 2 и 3).

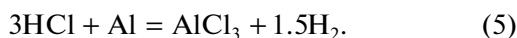
Как видно из рис. 2 и 3, эффективность растворения гидроксида и оксида алюминия в растворах хлорида титана примерно в 1.5–2.0 раза выше, чем в соляной кислоте. Данное явление, вероятно, обусловлено повышенной химической активностью промежуточных продуктов гидролиза и смещением равновесия [3, 10]:



Рис. 2. Диаграмма растворения Al(OH)₃.Рис. 3. Диаграмма растворения Al₂O₃.

На следующем этапе исследований были проведены эксперименты по оценке химической активности гидролизной соляной кислоты по отношению к чистому Al.

Химические свойства полученных растворов оценивали в процессе растворения металлического алюминия в растворах хлорида титана и соляной кислоты различной концентрации. В случае полного гидролиза TiCl₄ процесс взаимодействия растворов с металлическим алюминием протекает по реакциям (1), (4) и (5)

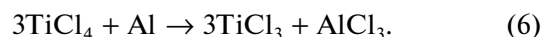


В растворы соляной кислоты или хлорида титана различной концентрации вносили навеску гранул алюминия (избыток) и при постоянном перемешивании и нагревании до 75–80°C выдерживали в течение 60 мин. Растворимость металлического алюминия в исследуемых растворах (рис. 4) определяли, взвешивая непрореагировавший алюминий.

Из диаграммы (рис. 4) видно, что химическая активность водных растворов хлорида титана и соляной кислоты по отношению к металлическому алюминию возрастает при повышении их концентрации и достигает максимума при эквивалентной концентрации соляной кислоты 30.7%, затем химическая активность начинается снижаться ввиду недостатка воды для протекания реакции гидролиза. Данное явление хорошо согласуется с данными [11] по процессам получения основных хлоридов алюминия (коагулянтов) по реакции соляной кислоты и металлического алюминия.

Химическая активность соляной кислоты в среднем была примерно на 15–20% выше, чем у соответствующих растворов хлорида титана. Это,

вероятно, обусловлено тем, что в процессе растворения металлического алюминия в растворах хлорида титана наряду с процессом гидролиза протекает параллельная реакция восстановления TiCl₄ металлическим алюминием до состояния TiCl₃, что подтверждается изменением окраски раствора с желтоватой до темно-фиолетовой или черной. В соответствии с данными [3, 7] подобную окраску имеет низший хлорид титана (TiCl₃), образующийся по реакции



Однако получение низших оксидов титана при таких относительно мягких условиях в литературе не описано.

Для подтверждения наличия соединений титана(III) было проведено титрование модельной

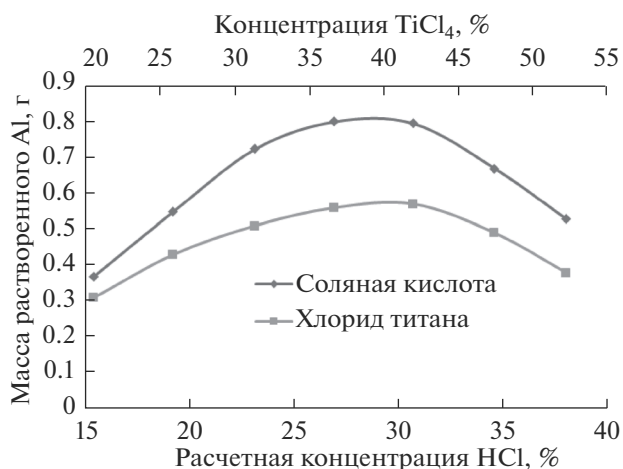


Рис. 4. Оценка реакционной способности водных растворов хлорида титана в сравнении соляной кислотой.

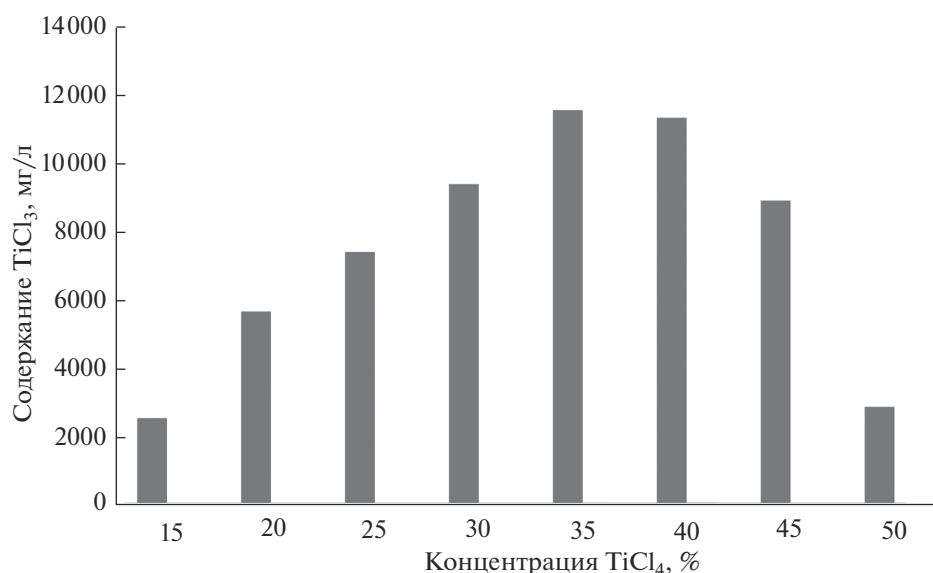
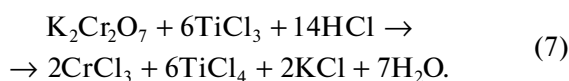


Рис 5. Содержание $TiCl_3$ при взаимодействии водных растворов $TiCl_4$ различной концентрации с металлическим алюминием.

воды с известным содержанием ионов хрома(VI) полученными растворами



С учетом близких значений окислительно-восстановительных потенциалов данный метод позволяет получать результаты с высоким уровнем надежности [3]. Кроме того, правомерность данного метода контроля была подтверждена прямым восстановлением хрома(VI) чистым $TiCl_3$.

Данные по содержанию хлорида титана(III) в водных растворах, полученных по реакции (6) между растворами $TiCl_4$ различной концентрации и металлическим Al, приведены на рис. 5.

Из диаграммы (рис. 5) можно предположить, что при взаимодействии водных растворов хлорида титана часть $TiCl_4$ не подвергается гидролизу, а восстанавливается до хлорида титана(III), а образующийся в результате реакции (6) хлорид алюминия выступает в качестве катализатора реакции восстановления титана(IV) до титана(III) [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в растворах хлорида титана в воде (до 50 мас. %) присутствует $TiCl_4$, а значит, степень гидролиза не достигает 100%. Доказано, что водные растворы хлорида титана обладают высокой реакционной способностью по отношению к оксиду и гидроксиду алюминия по сравнению с растворами HCl. Полученные в результате взаимодействия водных растворов $TiCl_4$ с различными со-

единениями Al системы могут быть использованы в качестве высокоэффективных комплексных коагулянтов [12–14]. Кроме того, полученные растворы могут быть использованы в качестве эффективных коагулянтов-восстановителей для очистки сточных вод гальванических производств от соединений хрома(VI) [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рикошинский А.Е. Мировой рынок пигментного диоксида титана. Состояние, тенденции, прогнозы // *Снабженец*. 2004. № 9(410). С. 164–168.
2. Горощенко Я.Г. Химия титана. Киев: *Наук. думка*, 1970. 415 с.
3. Лучинский Г.П. Химия титана М.: *Химия*, 1971. 471 с.
4. Горощенко Я.Г. и др. Техническая двуокись титана К.: *Наук. думка*, 1968. 94 с.
5. Хазин Л.Г. Двуокись титана 2-е изд. Л.: *Химия*, 1970. 176 с.
6. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов Т. 2. 2-е изд. М.: *Высшая школа*, 1976. 360 с.
7. Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K. et al. Coagulation Characteristics of Titanium (Ti) Salt Coagulant Compared with Aluminum (Al) and Iron (Fe) Salts // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 185. P. 1536–1542.
8. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В. Использование коагулянтов на основе хлоридов титана и кремния в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // *Химическая промышленность сегодня*. 2017. № 8. С. 36–40.
9. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ. 3-е изд., испр. М.: *Химия*, 2000. 480 с.
10. Wang T.-H., Navarrete-López A.M., Li S., Dixon D.A., Gole J.L. Hydrolysis of $TiCl_4$: Initial Steps in the Pro-

- duction of TiO_2 // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 28. P. 7561–7570.
11. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: Науч. изд., 2005. 576 с.
 12. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В., Чечиков И.А., Петрухин Д.Ю. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом // Экология и промышленность. 2017. № 2. С. 24–27.
 13. Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., Kim J.H. Preparation and Characterization of Titanium Dioxide (TiO_2) from Sludge Produced by $TiCl_4$ Flocculation with $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ and $Ca(OH)_2$ Coagulant aids in wastewater // Sep. Sci. Technol. 2009. V. 44. P. 1525–1543.
 14. Измайлова Н.Л. Исследование коагулирующей способности композиционных коагулянтов на основе солей титана и алюминия по отношению к компонентам бумажной массы // Тез. конф. XVII МЭСК “Экология России и сопредельных территорий”. Т. 1. Новосибирск: Новос. гос. ун-т., 2012. С. 109–110.
 15. Чернышев П.И., Визен Н.С., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Очистка сточных вод гальванического производства от соединений хрома(VI) и использованием хлорида титана(III) // Экологическая химия. 2018. Т. 27. № 5. С. 253–257.