

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ДУБИТЕЛЯ
ИЗ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

**DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL METHODS
OF OBTAINING A MINERAL TUBE
FROM TITANIUM-CONTAINING WASTE**

*Ж.А. ШИНГИСБАЕВА, Г.М. ИЗТЛЕУОВ, А.А. АБДУОВА, В.М. ДЖАНПАИЗОВА,
Б.У. БАЙБАТЫРОВА, А.С. ТАУБАЕВА, Н.К. ЖОРАБАЕВА*
*ZH.A. SHINGISBAEVA, G.M. IZTLEUOV, A.A. ABDUOVA, V.M. JANPAIZOVA,
B.U. BAYBATYROVA, A.S. TAUBAYEVA, N.K. ZHORABAEVA*

**(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Республика Казахстан)
(M. Auezov South-Kazakhstan State University, Republic of Kazakhstan)
E-mail: vasmir1@mail.ru**

Методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых исследовано электрохимическое поведение ионов Ti (III) в сернокислом растворе в присутствии сульфата аммония. Показано, что с увеличением концентрации сульфата аммония (10...300 г/л) окисление ионов Ti (III) затрудняется в связи с образованием в растворе комплексных соединений титана.

The electrochemical behavior of Ti (III) ions in a sulfuric acid solution in the presence of ammonium sulfate was studied by the method of removing potentiodynamic polarization curves. It is shown that with the increase in the concentration of ammonium sulfate (10-300 g / l), the oxidation of Ti (III) ions is hampered by the formation of complex titanium compounds in the solution.

Ключевые слова: сульфатотатинилат аммония, дубитель кожи, электрохимия, титаносодержащие отходы, переменный ток, поляризация.

Keywords: ammonium sulphatotatinilate, leather tanning agent, electrochemistry, titanium-containing waste, alternating current, polarization.

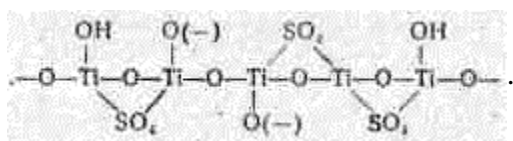
Из дубящих соединений титана наибольшее распространение получил сульфатотатинилат аммония. Сульфатотатинилат аммония $TiOSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 2,7H_2O$ представляет собой сложное соединение. Его получают путем обработки титаносодержащего сырья серной кислотой и сульфатом аммония [1], [2].

В качестве дубящего соединения сульфатотатинилат аммония широко применяется в производстве кож для низа обуви, а также как компонент минеральных дубителей (например, цирконийтитанхромового дубителя). В производстве овчин сульфатотатинилат аммония может быть использован при додубливании мехового велюра [2...4].

Сульфатотатинилат аммония хорошо растворяется в воде, образуя устойчивые растворы при концентрации дубителя 0,4...140 г/л, считая на диоксид титана. Скорость растворения сульфатотатинилата аммония увеличивается с повышением температуры, однако при этом усиливается его гидролиз в растворе. При получении растворов сульфатотатинилата аммония с содержанием до 30 г/л TiO_2 растворение рекомендуется проводить при комнатной температуре либо при разбавлении концентрированных растворов дубителей.

В результате гидролиза сульфатотатинилата аммония в растворе (соединения титана в большей степени склонны к гидро-

лизу, чем другие минеральные дубители) образуются разнообразные катионные, электронейтральные и анионные полиядерные соединения линейного и циклического строения, например типа полимерного аниона:



Разнообразие различных форм соединений титана в растворах сульфатотитанилата аммония подтверждается наличием его активных и пассивных частиц по отношению к пероксиду водорода. В разбавленных растворах дубителя преобладают преимущественно пассивные формы, по-видимому, анионные частицы крупных размеров, в концентрированных – активные формы, частицы небольших размеров. Соотношением данных форм в растворе в значительной степени определяется дубящая способность сульфатотитанилата аммония. Активные формы способствуют лучшей диффузии дубителя, пассивные – связыванию и наполнению структуры кожевой ткани.

При подщелачивании или старении растворов сульфатотитанилата аммония происходит выпадение частиц дубителя в осадок. Так, образование твердой фазы в растворе, содержащем 3...15 г/л TiO_2 , наблюдается уже при $pH=1,5...1,9$. Устойчивость сульфатотитанилата аммония в разбавленных растворах может быть повышена путем маскирования дубителя органическими карбоновыми кислотами. Наибольшее маскирующее действие оказывают лимонная, винная и молочная кислоты. Уксусная, муравьиная и щавелевая кислоты практически не повышают устойчивость сульфатотитанилата аммония в растворе [4...6].

В качестве соединений, повышающих устойчивость титанового дубителя в растворе, могут быть использованы синтетические и минеральные дубители. Так, pH осаждения цирконийтитанхромового дубителя в результате образования смешанных гидроксокомплексов трех металлов повышается до 2,9...3.

В настоящее время соединения сульфатотитанилата аммония еще не применяют

при обработке шубной овчины и мехового велюра, хотя перспективность их использования очевидна. Так же, как и циркониевые дубители, соединения титана позволяют уменьшить отдушистость овчин, получить уплотненную кожевую ткань овчин с ровным тонким и низким ворсом.

Изобретение касается получения минерального дубителя из титансодержащего сырья, в частности из титансульфатных растворов, с высоким нерастворимым остатком. В настоящее время в России и за рубежом для дубления кож вместо органических дубителей широко используют более дешевые минеральные дубители.

Среди минеральных дубителей наибольшее распространение получили титановые дубители, изготавливаемые из различного титансодержащего сырья разными способами.

Технический продукт может быть получен из ильменита, перовскита, сфена, лапорита и другого титансодержащего сырья смесью серной кислоты и сульфата аммония для получения спека с последующим выщелачиванием его водой для перевода титана в раствор, из которого высаливают двойную сернокислую соль титанила и аммония сульфатом аммония и серной кислотой, промывают ее раствором, содержащим 350 г/л серной кислоты и 20 г/л сульфата аммония, и раствором - консервантом, содержащим сульфат аммония в количестве 300...400 г/л.

Недостатком данного способа является повышенный расход серной кислоты и сульфата аммония для обработки титансодержащего сырья и осадка.

Известен способ получения циркониевых, титановых и титанциркониевых дубителей путем упаривания сульфатных растворов циркония или титана, или обоих этих элементов в присутствии добавок сульфатов натрия или аммония, или обоих этих соединений, а также в присутствии добавок соединений хрома или алюминия, или обоих этих элементов при мольном отношении $Me^{III}O_3/Me^{IV}O_2$ (где Me^{III} – алюминий, хром и Me^{IV} – цирконий, титан) не менее 0,25. Недостатком данного способа является то, что он требует значительных затрат энергии для упаривания растворов.

При анализе патентных и научно-технических источников не выявлено технических решений, обладающих всей совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения, что позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого технического решения критерию патентоспособности "Новизна".

Сравнение заявляемого способа с другими техническими решениями в данной области техники показывает, что использование титанилсульфатного раствора с высоким нерастворимым остатком для получения титанового дубителя неизвестно. Неизвестна концентрация осветленного титанилсульфатного раствора по титану – 38...44,5 г/л и доукрепление его хлорсодержащим сульфаттитанилом с низким нерастворимым остатком.

Исследование электрохимического поведения ионов Ti (III) в сернокислом растворе в присутствии сульфата аммония

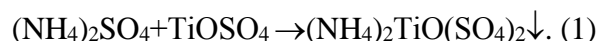
Результаты исследования электрохимического поведения ионов титана (III) в сернокислом растворе в присутствии сульфата аммония методом снятия анодных поляризационных кривых показали, что по мере увеличения концентрации сульфата аммония в растворе (0...300 г/л), высота волны окисления ионов титана (III) понижается и сдвигается в область отрицательных значений потенциалов. Это явление дает возможность предположить, что ионы титана (III) образуют комплексные соединения с сульфатом аммония, в связи с чем затрудняется окисление ионов титана (III).

Электрохимическое растворение титановых электродов при поляризации переменным током в сернокислом растворе в присутствии сульфата аммония

Добавление сульфата аммония и увеличение его концентрации (50...400 г/л) в серной кислоте приводит к повышению выхода по току растворения титана. Это явление также можно объяснить образованием комплексных соединений титана в растворе.

Установлено, что после электролиза при окислении воздухом выпадает осадок. Результаты качественного и количественного анализа на ионы NH_4^+ , Ti^{4+} , SO_4^{2-} по-

казали, что в результате электролиза формируется титанил сульфат аммония:



С повышением концентрации кислоты (1-9 М) выход по току растворения титана прямолинейно возрастает. При этом количество выпавшего в осадок сульфата титанила и аммония увеличивается.

На рис. 1 показано влияние концентрации сульфата аммония на скорость образования титанил сульфат аммония.

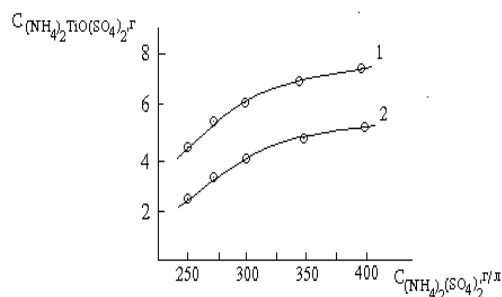


Рис. 1

На рис. 2 представлена рентгенограмма полученного сульфатотитанилат аммония.

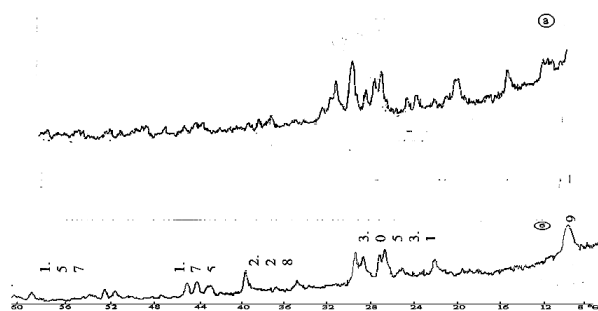


Рис. 2

На основе результатов исследования разработаны новые принципиальные схемы технологии получения соединений титана – солей титана (III), гидроксида титана (IV), диоксида титана, сульфата титанила и аммония электрохимическими методами из металлических отходов при поляризации промышленным переменным током. Были получены четыре предварительных патента Республики Казахстан. Полученные соединения титана были исследованы рентгено-

фазовым методом, который показал идентичность их состава. Эти соединения широко применяются в промышленности: соли титана (III) используются в качестве восстановителя в титанометрии, а также в качестве катализатора для выделения ценных металлов из сточных вод и отработанных растворов, диоксид титана широко используется для производства белой краски, гидроксид титана (IV) является хорошим сорбентом для очистки сточных вод от ядовитых металлов. Сульфат титанила и аммония используется в кожевенной промышленности в качестве дубителя кож.

ВЫВОДЫ

Методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых исследовано электрохимическое поведение ионов Ti (III) в сернокислом растворе в присутствии сульфата аммония. Показано, что с увеличением концентрации сульфата аммония (10...300 г/л) окисление ионов Ti (III) затрудняется в связи с образованием в растворе комплексных соединений титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. №580220 СССР. Способ консервирования пушно-меховых шкур / Русаков Н.Т., Метелкин Г.Н. – 1977. – Оpub. 15.08.87. Бюл. 42.
2. А.с. №1509405 СССР. Состав для консервирования пушно-мехового сырья / Ефимова С.Н. – Бюл. 35, 1989. С.95.

3. Васьков В.А., Пуримов И.З. Технология кожи. – М.: Легкая индустрия, 1976.
4. Химия и технология кожи и меха. – М.: Легкая индустрия, 1979.
5. Справочник кожевника. – М.: Легпромбытиздат, 1987.
6. Справочник кожевника. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984.
7. Makhanova K., Abduova A. Development of methods for utilization of drilling wastewater in the construction of oil and gas wells at the kumkol field // Industrial Technology and Engineering. – №03 (28), 2018. P. 38...45.

REFERENCES

1. A.s. №580220 SSSR. Spособ konservirovaniya pushno-mekhovykh shkur / Rusakov N.T., Metelkin G.N. – 1977. – Opub. 15.08.87. Byul. 42.
2. A.s. №1509405 SSSR. Sostav dlya konservirovaniya pushno-mekhovogo syr'ya / Efimova S.N. – Byul. 35, 1989. S.95.
3. Vas'kov V.A., Purimov I.Z. Tekhnologiya kozhi. – M.: Legkaya industriya, 1976.
4. Khimiya i tekhnologiya kozhi i mekha. – M.: Legkaya industriya, 1979.
5. Spravochnik kozhevnik. – M.: Legprombytizdat, 1987.
6. Spravochnik kozhevnik. – M.: Legkaya i pishcheyaya promyshlennost', 1984.
7. Makhanova K., Abduova A. Development of methods for utilization of drilling wastewater in the construction of oil and gas wells at the kumkol field // Industrial Technology and Engineering. – №03 (28), 2018. P. 38...45.

Рекомендована кафедрой экологии. Поступила 20.10.18.