

УДК 544.6.018

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ СТОКОВ

Академик РАН В. П. Мешалкин^{1,2}, А. В. Колесников^{1,*}, Д. С. Савельев¹, В. А. Колесников¹,
А. Ю. Белозерский¹, И. И. Меньшова¹, Д. В. Масляникова¹, О. В. Сычева¹

Поступило 25.02.2019 г.

Исследована физико-химическая эффективность электрофлотационного процесса извлечения продуктов гидролиза $TiCl_4$ из водных растворов электролитов, моделирующих составы техногенных стоков металлургических производств. Экспериментально изучено влияние поверхностно-активных веществ различной природы в широкой области рН на эффективность электрофлотационных процессов извлечения дисперсных соединений титана (IV). Установлено, что электрофлотационный процесс извлечения продуктов гидролиза $TiCl_4$ протекает достаточно эффективно с максимальной степенью извлечения 98–99%.

Ключевые слова: гидроксид титана, дзета-потенциал, поверхностно-активные вещества, растворы электролитов, стоки техногенные, титан, титан четыреххлористый, электрофлотация.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524866680-684>

Оксиды титана широко используются в производствах красок, эмалей, бумаги, полимерных композиций, функциональной керамики с образованием большого количества техногенных стоков. В настоящее время наибольший практический интерес для дальнейшей энергоресурсоэффективной переработки представляют промышленные стоки, содержащие композиции суспензий водного раствора диоксида титана в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного вида [1–3]. При производстве диоксида титана, особенно его наночастиц, с использованием золь–гель-технологий в промышленных химико-технологических системах (ХТС) [4] образуются большие объёмы техногенных стоков, содержащих коллоидно-устойчивые частицы оксида и гидроксида титана в водных растворах электролитов [5–8]. Наноразмерные частицы из техногенных стоков трудно осаждаются в процессе седиментации и плохо фильтруются, что является источником загрязнений окружающей среды [9, 10]. $TiCl_4$ используется в качестве катализатора производства полимеров.

На основании вышеизложенного экспериментально-теоретический анализ физико-химической эффективности электрофлотационных процессов (ЭФП) извлечения продуктов гидролиза $TiCl_4$ представляет собой актуальную научно-техническую задачу.

Объектом исследования являлся ЭФП извлечения продуктов гидролиза $TiCl_4$ из водных растворов, моделирующих техногенные стоки производств титана, композиционных материалов для авиационной промышленности, лакокрасочных композиций.

Показателями эффективности ЭФП нами выбраны: степень извлечения продуктов гидролиза $TiCl_4$ (α , %) — гидроксид титана из модельных техногенных стоков; продолжительность ЭФП ($\tau_{эф}$), энергозатраты.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Предложена методика экспериментально-теоретического, исследования и анализа эффективности ЭФП извлечения продуктов гидролиза $TiCl_4$, состоящая из трёх следующих этапов.

Этап 1. Приготовление рабочих модельных растворов. Перед началом каждого эксперимента готовят специальные модельные рабочие растворы, состоящие из дистиллированной воды с добавлением расчётного количества стандартного концентрированного раствора продуктов гидролиза $TiCl_4$, до достижения концентрации по иону Ti^{4+} — 50 мг/л. Далее в рабочие растворы при тщательном механическом перемешивании дополнительно вводят заданное количество электролита NaCl с концентрацией 1 г/л. Затем составы растворов корректируют по величине рН гидроксидом натрия или соляной кислотой до необходимого значения. В области рН=2–12 в растворе формируется дисперсная фаза гидроксида титана.

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

² Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Москва

* E-mail: artkoles@list.ru

Таблица 1. Влияние pH раствора на величину электрокинетического потенциала ζ^- , [мВ] частиц дисперсной фазы Ti^{4+} и средний размер частиц

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ζ^- , мВ	+1,2	+7	+1	-2	-5	-8	-9	-11	-13	-14	+15	-7
D, нм	450	280	500	1700	1200	800	270	490	1560	700	600	260

Примечание. Условия эксперимента: $C_0(TiCl_4) = 50$ мг/л, $C_0(NaCl) = 1$ г/л, HCl (pH=1), NaOH (pH=12).

Для анализа влияния природы ПАВ на эффективность осаждения электрофлотации модельного раствора, величину электрокинетического потенциала (ζ^-) труднорастворимых соединений титана выбраны следующие три вида ПАВ: анионные ПАВ – додецилсульфатнатрия NaDDS, додецилбензолсульфонат натрия NaDBS; катионные ПАВ – дидецилдиметиламмоний хлорид (Септапав), – Алкилдиметил (2-гидроксиэтил) аммоний хлорид (Катинол); неионогенное ПАВ – полиэтиленоксид $H[OCH_2CH_2]_nOH$ (ПЭО-1500).

Этап 2. Определение физико-химических свойств дисперсной фазы продуктов гидролиза $TiCl_4$.

2.1. Гидродинамического радиуса частиц дисперсной фазы в водных растворах – с применением метода динамического светорассеяния на установке PHOTOCOR Compact-Z с использованием He–Ne лазера (650 нм) и многоканального коррелятора;

2.2. Электрокинетического потенциала (ζ^-) частиц дисперсной фазы в водных растворах – с использованием метода анализа доплеровского сигнала (PALS). Исследования проводились на установке PHOTOCOR Compact-Z.

Этап 3. Определение экспериментально-теоретических показателей эффективности электрофлотационного процесса и седиментации. В качестве показателя эффективности ЭФП выбрана степень α , %, извлечения продуктов гидролиза $TiCl_4$:

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} 100\%, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ и $C_{кон}$ – исходное и конечное содержание продуктов гидролиза $TiCl_4$ соответственно, мг/л, отбираемые в процессе электрофлотации (5, 10, 20, 30 мин).

Эффективность седиментации продуктов гидролиза $TiCl_4$ оценивают по степени осаждения β , %:

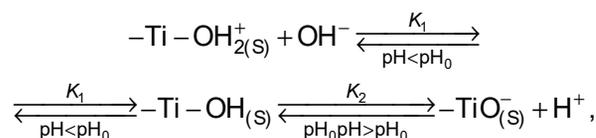
$$\beta = \frac{H}{H_{исх}} 100\%, \quad (2)$$

где $H = f(t)$ – высота столба осветлённой жидкости мм, $H_{исх}$ – исходная высота столба жидкости (100 мм).

Определение начальной и конечной концентрации ионов Ti^{4+} осуществляют по стандартизированной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-2А. Исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Экспериментально установлено, что эффективность электрофлотационного процесса зависит от заряда дисперсной фазы и размера извлекаемых частиц. Для дисперсной фазы гидроксида титана (IV), образующегося в процессе гидролиза $TiCl_4$ в водном растворе определены значения величины ζ^- -потенциала и среднегидродинамического радиуса частиц. Экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Из полученных экспериментальных результатов (табл. 1) в рассматриваемом диапазоне pH следует, что электрокинетический потенциал ζ^- имеет весьма невысокое положительное значение. В сильнокислой области (1,2 мВ), что связано со сжатием диффузной части двойного электрического слоя при росте концентрации электролита (pH 1,0), аналогичное сжатие диффузной части наблюдается и при pH 12,0. Далее со смещением pH в щелочную область наблюдается перезарядка (pH 2–4) и незначительное плавное увеличение отрицательности (от -5 до -15, 7 мВ), что связано с кислотно-основным равновесием на границе раздела по схеме



$pH_0 = 0,5 (pK_1 + pK_2)$, где K_1, K_2 – константы равновесия.

По результатам экспериментов установлено, что размер частиц дисперсной фазы продуктов гидролиза $TiCl_4$ меняется в диапазоне от 250 до 1700 нм, при этом максимальный размер наблюдается при pH 4,0 вблизи изоэлектрической точки гидроксида титана.

Результаты экспериментальных исследований влияния pH раствора и вида ПАВ на физико-химические характеристики дисперсной фазы показали,

Таблица 2. Результаты экспериментального исследования влияния pH раствора и природы ПАВ на осаждение продуктов гидролиза гидроксида титана из модельных растворов*

pH	T, мин	Без ПАВ	+Катионный ПАВ	+Анионный ПАВ
		β , %	β , %	β , %
4	60	27	23	60
	120	45	40	65
	180	59	54	67
7	60	24	38	40
	120	35	50	54
	180	45	57	57
10	60	24	36	24
	120	35	50	35
	180	45	58	45
12	60	47	48	38
	120	61	51	59
	180	71	56	62

* Условия эксперимента: Катионный ПАВ — септапав, анионный — NaDDS. $C_0(\text{TiCl}_4) = 50$ мг/л, $C_0(\text{ПАВ}) = 5$ мг/л; $C_0(\text{NaCl}) = 1$ г/л, $I_v = 0,4$ А/л, β — степень осветления, $H_{\text{исх}} = 100$ мм.

что образующиеся продукты гидролиза TiCl_4 в модельном растворе при pH 2–12 формируют устойчивую коллоидную систему в виде гидроксида титана (IV). Экспериментальные данные по осаждению осадка представлены в табл. 2.

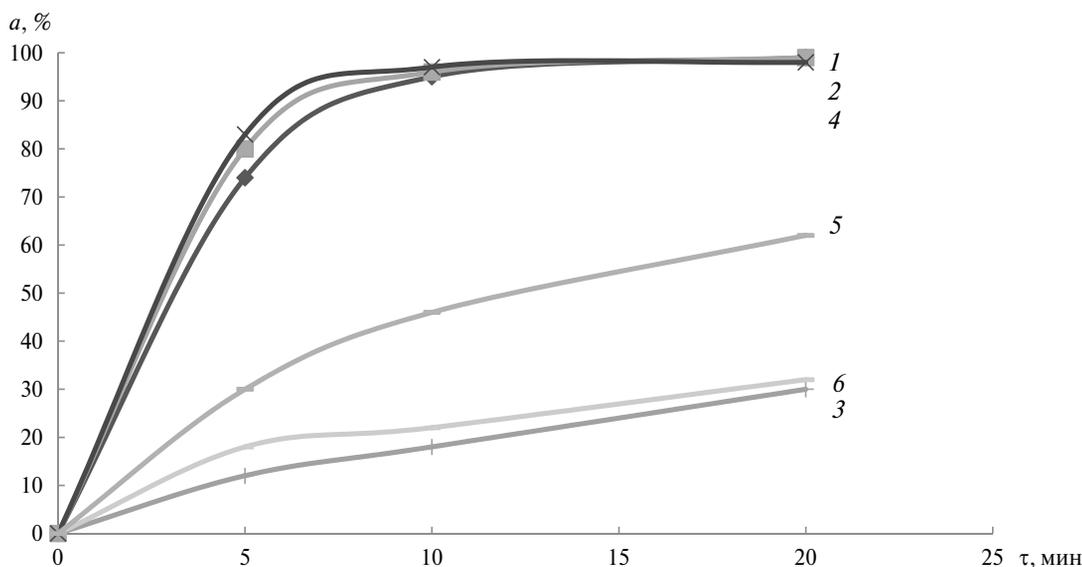


Рис. 1. Зависимость степени извлечения α , % продуктов гидролиза TiCl_4 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ от времени электрофлотационного процесса с применением различных анионных ПАВ. 1 – pH=2,5 (без ПАВ); 2 – 3,0 (без ПАВ); 3 – 3,0 (без ПАВ); 4 – pH=3,0 NaDDS (NaDBS); 5 – pH=3,5+NaDBS; 6 – pH=3,5+NaDDS.

Физико-химический анализ исследуемого модельного раствора после фильтрации осадка $\text{Ti}(\text{OH})_4$ показал, что 98–99% гидроксид (титана (IV) в диапазоне pH 2–12) находится в виде дисперсной фазы, которая может быть удалена из раствора с применением процессов фильтрации, седиментации или электрофлотации. Результаты исследований влияния pH раствора и природы ПАВ на осаждение продуктов гидролиза TiCl_4 (осадок $\text{Ti}(\text{OH})_4$) и представлены в табл. 2.

Установлено, что процесс седиментации осадка гидроксида титана протекает крайне медленно, так как за 3 часа осаждаются только 40–60% дисперсной фазы. Анионный ПАВ (NaDDS) интенсифицирует процес при pH 4,0 (в кислой области) катионный ПАВ (СЕПТАПАВ) в щелочной области pH 8–10. Эффект влияния незначителен и составляет (10–15%).

Результаты экспериментов по определению эффективности ЭФП извлечения гидроксида титана (рис. 1) показали, что в кислой области pH 1–4 процесс электрофлотации протекает наиболее эффективно при pH 2,5–3,5 со степенью извлечения дисперсной фазы составляет 70–95%.

При введении в исследуемый раствор анионного ПАВ NaDBS (рис. 1) степень извлечения ЭФП возрастает в первые 5 минут электрофлотации на 10% в кислой области pH. Экспериментально установлено, что в растворе с pH 4–7 эффективность ЭФП низкая со степенью извлечения 20–25%.

Анализ причин низкой эффективности ЭФП при pH 4–7 показал, что, несмотря на тот факт, что в указанной области pH наблюдается изoeлектриче-

Таблица 3. Результаты экспериментального исследования влияния рН модельного раствора и природы ПАВ на степень извлечения продуктов гидролиза $TiCl_4$ ($Ti(OH)_4$) из водных растворов*

рН	ЭФ τ, мин	Без ПАВ	С катион- ным ПАВ (Катинол)	С катион- ным ПАВ (Септапав)	С неионо- генным ПАВ (ПЭО-1500)
8	5	80	82	97	53
	20	92	99	98	86
9	5	10	93	95	23
	20	67	98	98	15
10	5	10	36	76	5
	20	60	70	86	61
11	5	54	72	91	2
	20	61	83	91	13

* Условия эксперимента: $C_0(TiCl_4) = 50$ мг/л, $C_0(NaCl) = 1$ г/л, $C_0(ПАВ) = 5$ мг/л, $I_v = 0,4$ А/л.

ская точка рН при $\zeta^- = 0$, при кислотности рН 3–4 размер извлекаемых частиц составляет только 1–1,2 мкм, что затрудняет электрофлотационный процесс.

Одной из причин низкой электрофлотационной активности гидроксида титана в данной области рН является высокая гидрофильность поверхности $Ti(OH)_2 \cdot nH_2O$, малый размер частиц, сложность формирования флотокомплекса, дисперсная фаза H_2 , O_2 .

Установлено (табл. 3), что ЭФП протекает достаточно эффективно при рН 8; с увеличением рН скорость ЭФП снижается, а значение общей степени извлечения в сильнощелочных растворах не превышает 50%.

Указанный результат, очевидно, обусловлен тем физико-химическим фактом, что заряд поверхности дисперсной фазы в щелочной области рН отрицательный (ζ^- потенциал –15 мВ) и эффективность захвата из раствора дисперсной фазы гидроксида пузырьками водорода низкая. Положительный эффект даёт добавление в раствор катионного ПАВ, в присутствии которого при рН 8–9 степень извлечения для ЭФП повышалась до 98–99%.

Катионный ПАВ Септапав, как и Катинол, при рН 8–10, положительно влияет на эффективность ЭФП, увеличивая скорость процесса (α за 5 мин) и его эффективность (α за 20 мин), что обеспечивает 98% извлечения дисперсной фазы.

Таким образом, экспериментально показано, что возможность электрофлотационного процесса извлечения гидроксида титана из водных растворов

в диапазоне рН 2–12 при концентрации $Ti(IV)$ до 200 мг/л.

Определены условия эффективного протекания электрофлотационного процесса, а именно рН 2–3 в присутствии анионного ПАВ и при рН 8–9 в присутствии катионного ПАВ степень извлечения составляет 95%, время электрофлотации 10–20 мин, что обеспечивает невысокие энергозатраты 0,5–1 кВт·ч/м³ раствора.

Источник финансирования. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24010

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reverberi A.P., Kuznetsov N.T., Meshalkin V.P., Salerno M., Fabiano B.* Systematical Analysis of Chemical Methods in Metal Nanoparticles Synthesis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. Part 1. P. 63–71.
2. *Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятов А.В. и др.* Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами // ДАН. 2017. Т. 476, № 2. С. 166–169.
3. *Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T.* Nanoparticle Technology Handbook. Oxford, Amsterdam: Elsevier Sci., 2007. 644 p.
4. *Кафаров В.В., Мешалкин В.П.* Анализ и синтез химико-технологических систем : Учеб. для вузов. М.: Химия, 1991. 432 с
5. *Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Йогансон О.М.* Роль структурной составляющей энергии взаимодействия частиц в устойчивости водных дисперсий кристаллического кварца в кислой области рН // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. С. 596.
6. *Павлова-Веревкина О.Б., Озерина Л.А., Политова Е.Д., Судин Н.М., Озерин А.М.* Дестабилизация электролитами гидрозолей, содержащих однородные наночастицы TiO_2 // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 522.
7. *Guanli Xu; Jingjie Zhang; Ganzuo Li; Guangzhi Song.* Effect of Complexation on the Zeta Potential of Titanium Dioxide Dispersions // Dispersion Sci. Technol. 2003. V. 24. P. 527.
8. *Shen Y.* Colloidal Titanium Dioxide Separation from Water by Foam Flotation, Separation // Science and Technology. 1998. V. 54. V.16. P. 2623–2635.
9. *Петришин Р.С., Яремко З.М., Солтыс М.Н.* Влияние рН среды и поверхностно-активных веществ на дзета-потенциал и агрегативную устойчивость суспензий диоксида титана // Коллоидный журнал. 2010. Т. 72. № 4. С. 512–517.

10. Петришин Р.С., Яремко З.М., Солтыс М.Н. Влияние полиметакриловой кислоты на электроповерхностные свойства диоксида титана в водных суспензиях // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75. № 6. С. 763–770.
11. Колесников В.А., Десятов А.В., Милютина А.Д., Колесников А.В. Повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения высокодисперсного углеродного материала в присутствии поверхностно-активных веществ из жидких техногенных отходов // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52, № 1. С. 72–78.
12. Мешалкин В.П., Колесников А.В., Коваленко В.С., Гайдуков Е.Н. Экспериментальные исследования эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов // ДАН. 2016. Т. 467. № 2. С. 185–187.
13. Мешалкин В.П., Колесников А.В. Экспериментальные исследования межфазных явлений на инновационных углеродных наноматериалах в водных растворах электролитов // ДАН. 2017. Т. 474. № 5. С. 585–588.

THE ANALYSIS OF PHYSICAL AND CHEMICAL EFFICIENCY OF ELECTROFLOTATION PROCESS THE REMOVING PRODUCTS OF HYDROLYSIS TITANIUM TETRACHLORIDE FROM TECHNOGENIC EFFLUENTS

Academician of the RAS V. P. Meshalkin^{1,2}, A. V. Kolesnikov¹, D. S. Saveliev¹, V. A. Kolesnikov¹,
A. Yu. Belozerskiy¹, I. I. Menshova¹, D. V. Maslyannikova¹, O. V. Sucheva¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received February 25, 2019

The physicochemical efficiency of the electroflotation process for the extraction of TiCl_4 hydrolysis products from aqueous electrolyte solutions was studied. They simulate the compositions of typical industrial wastes of metallurgical and metal-working industries that contain colloid-resistant compositions of titanium tetrachloride hydrolysis products, its oxides and hydroxides. The effect of various surfactants of anionic, cationic and non-ionic nature in a wide pH range (2–12) on the efficiency of electroflotation processes of extraction, separation and concentration of dispersed titanium (IV) compounds has been studied. It has been established that the electroflotation process of the extraction of hydrolysis products of TiCl_4 proceeds quite effectively with a maximum degree of extraction of 98–99% (in the acidic region at pH = 3, in alkaline at pH = 8).

Keywords: titaniumhydroxide, electroflotation, zeta-potential, surfactants, electrolytesolutions, technogenic wastewater, titanium tetrachloride.