MD 3977 C2 2009.11.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3977** (13) **C2**

(51) **Int. Cl.:** ***C01G 23/047*** (2006.01)
C01G 23/08 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2008 0278 **(22) Data depozit:** 2008.11.11	**(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:** 2009.11.30, BOPI nr. 11/2009

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; POLUCAROV Iurii, RU; DUCA Gheorghe, MD; IVANOV Mihail, RU; NENNO Vladimir, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care poate fi aplicat în procesele de epurare fotocatalitică şi denocivizare a apelor naturale şi reziduale în calitate de pigment, precum şi de catalizator în diverse domenii ale industriei.

Procedeul se efectuează prin dizolvarea electrochimică a titanului metalic în soluție alcalină de NaOH şi NaCl în următoarea concentrație, în g/L:

NaOH	80…100
NaCl	30…40,

2

la temperatura de 70…90°C sub acțiunea curentului periodic cu frecvența industrială cu impuls invers reglabil, la densitatea curentului anodic de 1,0…3,0 A/см^2 şi raportul la curentul catodic de 1:(0,1…0,5), cu spălarea ulterioară a hidrogelului format şi prelucrarea termică la 400…450°C timp de 1,0…1,5 ore.

Revendicări: 1

MD 3977 C2 2009.11.30

Descriere:

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a dioxidului de titan nanodispers, care poate fi aplicat în procesele de epurare fotocatalitică şi denocivizare a apelor naturale şi reziduale în calitate de pigment, precum şi de catalizator în diverse domenii ale industriei.

Este cunoscut procedeul de obţinere a dioxidului de titan nanodispers, care include obţinerea şi arderea tetraclorurii de titan. Procesul include etapa de extruziune a soluţiei prin nişte microorificii cu întreruperea jetului în lichid suprarăcit şi formarea unor particule sferice de criohidrat al complexului ce conţine titan şi gheaţă, pseudofluidizarea ulterioară a particulelor suprarăcite, sublimarea particulelor criohidratate de sare şi concomitent descompunerea hidrolitică a compusului şi oxidarea titanului la temperaturi joase. Amestecul se încălzeşte până la 200…500 ^{o}C, iar în calitate de lichid de răcire este utilizat azotul lichid [1].

Însă acest proces se realizează în multe etape, este costisitor şi include un volum mare de muncă.

Cea mai apropiată soluţie este procedeul de obţinere a dioxidului de titan nanodispers, care include obţinerea hidrolizatului oxidului de titan în formă de hidroxid de titan ($Ti(OH)_4$) şi hidrat de oxid de titan ($TiO(OH)_2$) în soluţie de hidroxid de sodiu, spălarea acestuia şi prelucrarea termică [2]. Totodată hidrolizatul se obţine prin hidroliza soluţiei de sulfură de titan, sedimentând hidratul de dioxid de titan în soluţie de hidroxid de sodiu. În urma prelucrării termice apa se evaporă, iar hidroxidul de titan şi hidratul de oxid de titan trec în dioxid de titan. La realizarea acestui procedeu nu este asigurată o puritate înaltă a produsului finit, iar cristalele mari de oxid de titan formate au mai mult structura cristalină a rutilului, care posedă proprietăţi fotocatalitice slabe, ceea ce limitează posibilităţile de utilizare.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenţie constă în sporirea purităţii dioxidului de titan obţinut şi formarea produsului cu structură nanocristalină anatază pentru utilizarea lui, în special, in procesele fotocatalitice de epurare şi denocivizare a apelor naturale şi reziduale, ce conţin impurităţi organice greu degradabile şi substanţe toxice.

Esenţa prezentei invenţii constă în aceea că procedeul de obţinere a dioxidului de titan nanodispers se efectuează prin dizolvarea electrochimică a titanului metalic în soluţie alcalină de NaOH şi NaCl în următoarea concentraţie, în g/L:

NaOH	80…100
NaCl	30…40,

la temperatura de 70…90°C sub acţiunea curentului periodic cu frecvenţa industrială cu impuls invers reglabil, la densitatea curentului anodic de 1,0…3,0 A/см^2 şi raportul la curentul catodic de 1 : (0,1…0,5), cu spălarea ulterioară a hidrogelului format şi prelucrarea termică la 400…450°C timp de 1,0…1,5 ore.

Rezultatul constă în posibilitatea obţinerii dioxidului de titan cu grad înalt de puritate datorită rafinării lui de un şir de impurităţi. Aceasta este legat de mecanismul de formare a oxizilor de titan fazici la acţiunea periodică a tensiunii de polarizare a curentului periodic cu impuls invers asupra sistemului în procesul de dizolvare electrochimică a aliajului în soluţie alcalină. Totodată, hidroxidul de sodiu formează un mediu bazic, iar adăugarea clorurii de sodiu în soluţia bazică contribuie la activizarea suprafeţei titanului şi la sporirea dizolvării lui electrochimice.

La aplicarea curentului periodic cu impuls în perioada anodică ca urmare a supratensiunii înalte şi degajării oxigenului la electrod în mediu acid are loc formarea unei pelicule pasive şi creşterea stratului de oxid, care posedă structură poroasă.

Pe durata impulsului catodic al curentul electric are loc atragerea în câmpul electric şi neutralizarea parţială a ionilor de hidroxid din contul reducerii protonilor şi formarea ionilor de hidrogen. Au loc de asemenea reacţii concurente legate de descărcarea ionilor de hidrogen: $H^+ + e^- \rightarrow H_{ads.}$, care in continuare formează molecule de hidrogen conform reacţiei de recombinare $H_{ads.} + H_{ads.} \rightarrow H_2$. Descărcarea ionilor de hidrogen pe electrod în procesul molizării conduce la slăbirea, afânarea peliculei de şlamuri de oxizi de pe el şi activizarea suprafeţei sale pentru realizarea următorului proces electrochimic la schimbarea polarităţii electrodului în perioada anodică a curentului.

Mişcarea alternantă tur-retur a ionilor contribuie la afânarea în continuare a peliculei de şlamuri de oxizi, care la frecvenţa de schimbare a curentului de 50 Hz nu reuşeşte să se condenseze, fapt ce facilitează înlăturarea acesteia de pe suprafaţa prelucrată a electrodului. Astfel, prin varierea raportului impulsurilor anodic şi catodic ale curentului se obţine reglarea mărimii particulelor de hidroxid de titan şi a hidratului de oxid de titan, ce se sedimentează sub formă de hidrogen gelatinos şi, prin urmare, şi a mărimii particulelor de dioxid de titan, formate după prelucrarea termică ulterioară a sedimentului.

Ulterior, pe măsura acumulării particulelor de sediment acesta se separă, se spală şi se plasează într-un cuptor oblic rotativ, unde odată cu ridicarea treptată a temperaturii are loc uscarea sedimentului şi înlăturarea moleculelor de apă legate constitutiv cu structura amorfă, la ridicarea ulterioară treptată a temperaturii şi menţinerea ei în decurs de 1 oră la 400…450 ^{o}C, decurg transformări fazo-disperse cu formarea structurii cristaline a dioxidului de titan. În cazul lipirii particulelor la prelucrarea termică, acestea pot fi supuse suplimentar mărunţirii în râşniţă.

Oxidul dublu de titan (IV) fin dispers format este nanostructurat cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 5…20 nm. Ele posedă o suprafaţă specifică înaltă şi proprietăţi ameliorate pentru utilizarea lor în calitate de fotocatalizatori ce asigură eficienţă sporită procedeelor de purificare fotocatalitică destructivă şi de denocivizare a apelor naturale şi reziduale de impurităţi organice greu degradabile şi substanţe toxice şi se deosebesc printr-un grad inalt de purificare.

Exemplu de realizare a invenţiei

În electrolizor se toarnă electrolitul care constă din soluţie apoasă de hidroxid de sodiu şi clorură de sodiu la concentraţia 90 g/L şi, respectiv, 35 g/L. În electrolit se plasează electrozi metalici de titan şi se aplică curentul periodic cu impuls invers cu frecvenţă industrială de 50 Hz la densitatea impulsului curentului anodic de 1,0…3,0 A/см^2 şi raportul la curentul catodic în limita 1 : (0,1…0,5). Celula este stabilizată termic la temperatura de 90 ^{o}C. La finele procesului sedimentul obţinut de hidrogel este spălat şi supus prelucrării termice în decurs de o oră la temperatura de 400 ^{o}C, după care conglomeratele de particule sunt supuse fărâmiţării.

Cu ajutorul microscopului electronic cu scaner au fost măsurate dimensiunile particulelor, suprafaţa lor specifică, parametrii reţelei cristaline se stabilesc conform rezultatelor analizei roentgen, iar prezenţa impurităţilor de fier prin metode standard. Concomitent activitatea fotocatalitică se apreciază după gradul descompunerii soluţiei de colorant sintetic cu concentraţia de 0,1%, determinat prin metoda fotocolorimetrică la iradierea UV (lungimea de undă 350 nm) în prezenţa a 200 mg/L de particule de dioxid de titan sintetizat prin metoda propusă.

Pentru comparaţie, experimentele au fost efectuate cu utilizarea dioxidului de titan obţinut în condiţiile celei mai apropiate soluţii.

Datele experimentelor sunt prezentate in tabel.

Tabel

Nr. d/o	Indicatori		Probe	
			Conform invenţiei	Conform celei mai apropiate soluţii
1.	Dimensiunile medii ale particulelor, nm		11,5	114,8
2.	Suprafaţa specifică, m^3/g		24,7	1,2
3.	Parametrii reţelei cristaline, A	*a*	3,782	4,502
		c	9,509	2,953
4.	Gradul de descompunere a colorantului la iradierea UV timp de 0,5 ore		87,5	34,3
5.	Prezenţa fierului impuritar, %		-	0,12

Din datele obţinute se poate concluziona ca dioxidul de titan obţinut în condiţiile propuse posedă caracteristici ameliorate – dimensiuni ale particulelor mai mici şi suprafaţă activă specifică mai mare în comparaţie cu cea mai apropiată soluţie, asigurând o descompunere mai rapidă şi mai completă a colorantului în soluţie la iradierea cu raze UV, iar parametrii reţelei cristaline demonstrează corespunderea cu structura anatază, pe când produsul obţinut conform celei mai apropiate soluţii are structură cristalină tip rutil. Lipsa fierului impuritar în produsul obţinut conform condiţiilor invenţiei demonstrează şi o puritate înaltă a lui în comparaţie cu cea mai apropiată soluţie.

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care se efectuează prin dizolvarea electrochimică a titanului metalic în soluție alcalină de NaOH şi NaCl în următoarea concentrație, in g/L:

NaOH	80…100
NaCl	30…40,

la temperatura de 70…90°C sub acțiunea curentului periodic cu frecvența industrială cu impuls invers reglabil, la densitatea curentului anodic de 1,0…3,0 A/см^2 şi raportul la curentul catodic de 1 : (0,1…0,5), cu spălarea ulterioară a hidrogelului format şi prelucrarea termică la 400…450°C timp de 1,0…1,5 ore.

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 3535 G2 2008.03.31
2. Оксид титана(IV), http://ru.wikipedia.org/wiki, găsit la 2009.05.11

Şef Secție: GROSU Petru

Examinator: EGOROVA Tamara

Redactor: LOZOVANU Maria