

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНАТОВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

И.В. Артамонова¹

С.М. Крамер¹

Е.Б. Годунов¹

Е.А. Елисеева²

Ж.Н. Медных²

inna741@mail.ru

rusakova14@gmail.com

gen225@mail.ru

yakusheva@bmstu.ru

mednykh@bmstu.ru

¹ Московский Политех, Москва, Российская Федерация

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Проведено моделирование процесса растворения титанатов К, Са, Fe и Pb. Для понимания механизма реакций, протекающих на поверхности титанатов, выполнено моделирование процесса растворения при анодной поляризации пассивного титанового электрода в 14,5 М серной кислоте. Предложена схема параллельно-последовательного механизма анодного процесса растворения пассивирующей пленки, которая позволила установить причины равенства скоростей выхода в раствор титаниона TiO^{2+} и катиона Fe^{2+} . Рассчитаны значения парциальных токов всех стадий механизма растворения. На основе расчета степеней покрытия поверхности титанового электрода предложено распределение существующих форм гидроксидов титана в зависимости от электрохимического потенциала. Установлено, что с увеличением электрохимического потенциала повышается устойчивость форм в более высоких степенях окисления, которые определяют кинетику анодного растворения. Область возникновения пика на анодной поляризационной кривой соответствует переходу гидроксида титана(III) в гидроксид титана(IV). Результаты анализа механизма растворения изученных титанатов показали, что возрастание скорости растворения связано с переходом в раствор промежуточного гидратированного комплекса состава $[HO-Fe-TiO_{aq}^{2+}]$. Определено, что увеличение скорости растворения K_2TiO_3 и $FeTiO_3$ достигается

Ключевые слова

Титанаты, пассивный титан, анодное растворение, скорость анодного растворения, механизм растворения

добавками в раствор восстановителей. Максимальная скорость растворения изученных титанатов наблюдается при значении потенциала – 0,3 В

Поступила 25.03.2024

Принята 11.09.2024

© Автор(ы), 2025

Введение. Титанаты — сложные оксидные вещества, существующие в природе (минералы) или образующиеся в процессе производства. Они представляют собой химические соединения оксидов титана с оксидами, обладающими более основными свойствами, со слабой склонностью к образованию анионов (твердое состояние) [1]. Большинство титанатов получают спеканием (или сплавлением) диоксида титана с соответствующими оксидами, оксигидроксидами или карбонатами металлов при температуре 1100...1900 °С или нагревом шихты оксалатов, карбонатов или гидроксидов до температуры 800...1200 °С [2].

Титанаты являются инертными и химически стойкими веществами. Исключение составляют титанаты металлов IA группы, которые растворяются в кипящей серной кислоте высокой концентрации, но не растворяются в разбавленных растворах кислот и воде.

Титанаты широко используют в лазерной, радио- и ракетной технике, приборостроении, атомных технологиях, квантовой электронике, гидроакустике и других отраслях промышленности. Титанаты двух- и трехвалентных металлов представляют собой сегнетоэлектрические материалы, применяемые в производстве конденсаторов и пьезоэлементов.

Для более детального изучения химических процессов, протекающих с применением титанатов, важно знать механизм взаимодействия титанатов с растворами электролитов и характер (природу, структуру) промежуточных соединений, образующихся в процессе химических реакций.

В настоящей работе рассмотрено взаимодействие титанатов (K, Ca, Pb, Fe) с серной кислотой.

Цель работы — определение кинетических параметров растворения титанатов и установление механизма взаимодействия титанатов с серной кислотой на основе изучения анодных кривых растворения пассивного титанового электрода. Для понимания механизма реакций, протекающих на поверхности титанатов, выполнено моделирование процесса растворения при анодной поляризации пассивного титанового электрода в серной кислоте.

Материалы и методы. Эксперименты по кинетике растворения титанатов калия, свинца, кальция и железа проводили в 14,5 М растворе серной кислоты в термостатируемом реакторе объемом 0,5 л, из которого периодически с использованием шоттовского фильтра № 4 отбирали пробы

по 5 мл для исследования [3, 4]. Концентрацию ионов титана Ti^{4+} определяли спектрофотометрически, используя пероксид водорода для получения комплексного соединения желтого цвета. Раствор, содержащий 1,5 мг титана, помещали в колбу объемом 50 мл и подкисляли серной кислотой до концентрации кислоты 2 н в растворе. Для маскировки ионов Fe^{3+} в раствор добавляли 1 мл фосфорной кислоты, вносили 5 мл раствора H_2O_2 , доливали водой до метки, перемешивали. Поглощение желтого раствора измеряли в сравнении с водой при длине волны 410 нм (использовали голубой светофильтр). Концентрацию титана в растворе определяли с использованием калибровочного графика. С использованием линейной регрессии при обработке экспериментальных данных получили эмпирическое уравнение, которое описывает зависимость концентрации C_{Ti} от оптической плотности D раствора при коэффициенте корреляции 0,999: $C_{Ti} = 19,44 D + 11,8$ (мкг/л).

Экспериментальные данные наносили на график в координатах доля растворенного титаната α –время τ , где $\alpha = D_\tau / D_\infty$ (D_τ, D_∞ — оптическая плотность в момент времени τ и при полном растворении навески τ_∞). Для изучения кинетики растворения титанатов использовали порошкообразные образцы массой 0,5 г с размерами зерен 10...300 мкм.

Электрохимические исследования проведены на титановом электроде марки ВТ-1 с рабочей поверхностью 9 мм² в трехэлектродной ячейке. Подготовка к проведению эксперимента заключалась в шлифовке поверхности электрода зернистой наждачной бумагой (2500) и продувке в течение 30 мин при 293 К рабочего раствора аргоном в отдельном сосуде с последующим переносом раствора в ячейку при условии отсутствия контакта с воздухом. Анодные вольт-амперометрические измерения проводили от значения стационарного потенциала в потенциостатическом режиме (выдержка 3 мин, шаг 200 мВ). В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный с последующим пересчетом потенциалов по нормальному водородному электроду (203 мВ). Измерения выполняли на потенциостате IPC PRO-2000 («Кронас», Россия).

Результаты исследований и их обсуждение. Влияние природы титанатов Fe, Pb, K и Ca на кинетику их растворения в 14,5 М растворе серной кислоты показано на рис. 1.

Установлено наличие на кинетических кривых (см. рис. 1) участков ускоренного и замедленного растворения. Оба участка кинетических кривых описываются разными уравнениями.

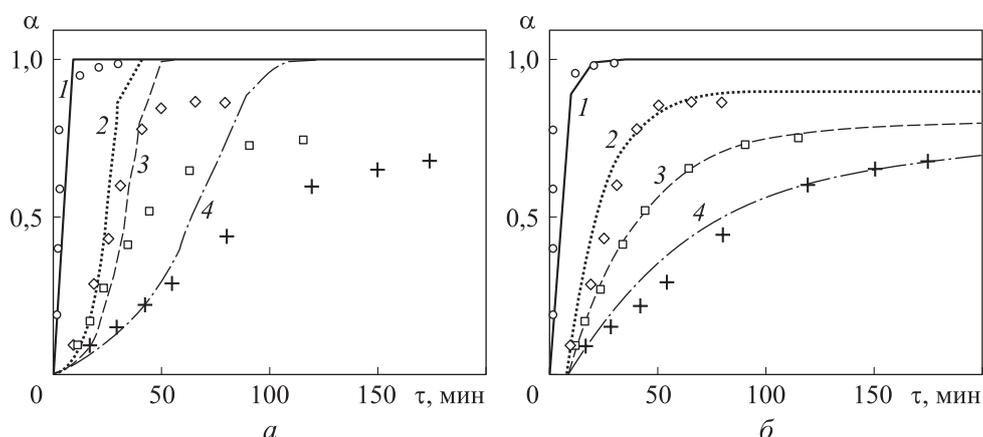


Рис. 1. Зависимости $\alpha(\tau)$ в 14,5 М H_2SO_4 для начальных (а) и конечных (б) участков растворения:

1 — K_2TiO_3 ; 2 — PbTiO_3 ; 3 — FeTiO_3 ; 4 — CaTiO_3 (точки — данные эксперимента, линии — графическое решение)

Согласно зависимостям, самой высокой скоростью растворения в серной кислоте среди изученных титанатов обладает K_2TiO_3 . У основного компонента ильменита FeTiO_3 наблюдается более низкая скорость растворения. Для количественного описания кинетических кривых и расчета основных параметров кинетики растворения титанатов использовали уравнения гетерогенной кинетики [5].

Сравнение экспериментальных данных с теоретической моделью гетерогенной кинетики показало, что по критерию Фишера лучшей моделью является уравнение Бартона — Странского [5], описывающее начальные участки растворения титанатов:

$$\alpha = 1 - \exp(-A \operatorname{sh}(W\tau)), \quad (1)$$

где A — число активных центров на поверхности титанатов металлов; W — удельная скорость растворения, мин^{-1} ; τ — время, мин.

Конечные участки описываются уравнением [5]

$$\alpha = \alpha_\infty(1 - \exp(-W\tau)), \quad (2)$$

где α_∞ — доля ионов Ti^{4+} в растворе при полном растворении титаната.

Уравнения (1), (2) позволяют вычислить значения удельной скорости растворения титанатов железа, свинца, калия и кальция, мин^{-1} :

K_2TiO_3	PbTiO_3	FeTiO_3	CaTiO_3
0,9	0,03	0,015	0,007

Высокое значение скорости растворения титаната калия K_2TiO_3 связано с увеличением числа активных центров растворения [6–11].

Скорость растворения титаната железа существенно ниже, поэтому целесообразно переводить титан из $FeTiO_3$ в K_2TiO_3 , чтобы процесс извлечения диоксида титана из ильменита протекал более эффективно.

Для моделирования анодной поляризации пассивного титанового электрода в серной кислоте использовали электрод из титана, покрытого пассивной пленкой. Пленка формировалась потенциостатически при напряжении 4 В в течение 1 ч в растворе 0,5%-ной лимонной кислоты (пленки выращивали с использованием источника постоянного тока напряжением 80 В). Моделирование анодного растворения осуществлялось по схеме Лоренца [6].

Каждой стадии соответствует определенное значение парциального тока. Уравнения зависимости парциальных токов растворения титана от потенциала имеют вид:

$$i_1 = 2Fk_1[A]\theta_2 \exp\left(\frac{\alpha_p FE}{RT}\right); \quad (3)$$

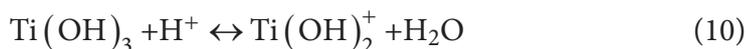
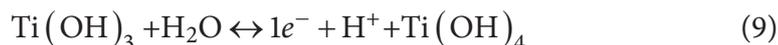
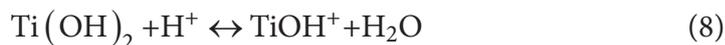
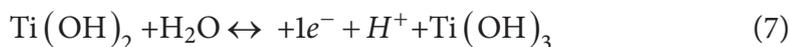
$$i_2 = 2Fk_2[A]\theta_2; \quad (4)$$

$$i_3 = 3Fk_3[A]\theta_4 H(\text{pH}) \exp\left(\frac{\alpha_p FE}{RT}\right); \quad (5)$$

$$i_4 = 2Fk_4[A]\theta_4. \quad (6)$$

Здесь F — постоянная Фарадея; θ_2, θ_4 — степень покрытия поверхности титана гидроксидами титана III и IV; k_1, k_2, k_3, k_4 — константы скорости; $[A]$ — концентрация анионов; α_p — коэффициент переноса; E — электродный потенциал; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Каждому значению парциального тока в уравнениях (3)–(6) соответствует протекание приведенных реакций:



В каждой конкретной области потенциалов определяющими являются реакции поверхностного окисления и растворения гидроксидов титана II,

III и IV. Зависимость $I-E$ описывается схемой параллельно-последовательного механизма анодного растворения с использованием реакций (7)–(10). Суммарный ток анодного растворения: $i_a = i_1 + i_2 + i_3 + i_4$.

Для расчета парциальных токов необходимо знать степень покрытия поверхности титанового электрода при различных значениях pH и E [12–16].

В основе расчета степеней покрытия поверхности титана лежит допущение, что суммарная степень покрытия поверхности гидроксидами и оксидами титана равна единице. Степени покрытия поверхности электрода зависят от pH , E и могут быть описаны с использованием изотермы Ленгмюра:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= 1 + K_1 H p H^{-1} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) \frac{1}{\mu}; \quad \theta_2 = K_1 K_2 H p H^{-2} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) \frac{1}{\mu}; \\ \theta_3 &= K_1 K_2 K_3 H p H^{-3} \exp\left(\frac{3FE}{RT}\right) \frac{1}{\mu}; \quad \theta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 H p H^{-4} \exp\left(\frac{4FE}{RT}\right) \frac{1}{\mu}; \\ \mu &= 1 + K_1 H p H^{-1} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + K_1 K_2 H p H^{-2} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + \\ &+ K_1 K_2 K_3 H p H^{-3} \exp\left(\frac{3FE}{RT}\right) + K_1 K_2 K_3 K_4 H p H^{-4} \exp\left(\frac{4FE}{RT}\right). \end{aligned}$$

Здесь K_1, K_2, K_3, K_4 — константы реакций образования $Ti(OH)$, $Ti(OH)_2$, $Ti(OH)_3$ и $Ti(OH)_4$; μ — суммарная степень покрытия, которая учитывает разнообразие форм гидроксидов титана в зависимости от значений pH и E .

Результаты расчетов по распределению форм гидроксидов титана в зависимости от электрохимического потенциала показаны на рис. 2.

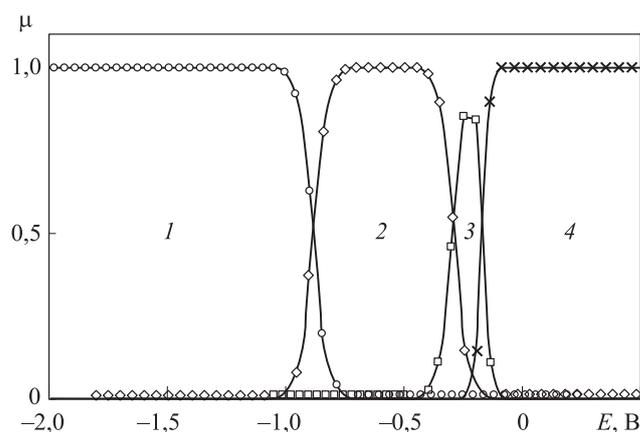


Рис. 2. Зависимость степени покрытия поверхности титана гидроксидами:

1 — $Ti(OH)$; 2 — $Ti(OH)_2$; 3 — $Ti(OH)_3$; 4 — $Ti(OH)_4$

Результаты анализа данных (см. рис. 2) показали, что степень заполнения поверхности титана гидроксидами, находящимися в высоких степенях окисления, повышается с увеличением электрохимического потенциала. Установлено, что в области стационарного потенциала на поверхности пассивного титана в 14,5 М H_2SO_4 существуют формы гидроксида титана III и IV, определяющие кинетику анодного процесса.

Для детального изучения зависимости $I(E)$ на пассивном титане рассчитаны парциальные токи стадий механизма его анодного растворения.

В полулогарифмических координатах на рис. 3 представлены анодная поляризационная кривая и результат моделирования по уравнениям реакций (7)–(10) [6] пассивного титанового электрода в рабочем растворе серной кислоты.

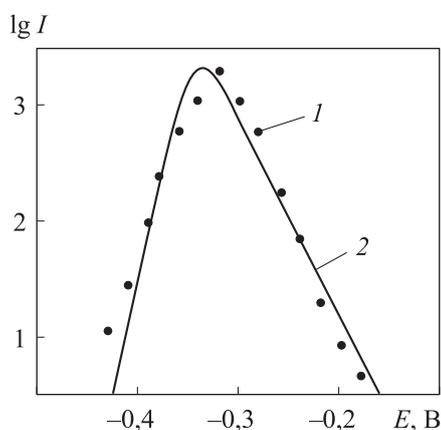


Рис. 3. Потенциостатическая анодная поляризационная кривая (1) и результат моделирования по уравнениям реакций (7)–(10) [4] (2) для титанового электрода в 14,5 М H_2SO_4

На поляризационной кривой наблюдается максимум в области $-0,3$ В. Таким образом, при этом значении потенциала скорость растворения пассивирующей пленки максимальная ($1000 \mu\text{A}$). Результаты расчетов по распределению форм гидроксидов титана в зависимости от электрохимического потенциала титанового электрода (см. рис. 2) позволяют утверждать, что область возникновения пика на анодной поляризационной кривой соответствует переходу гидроксида титана(III) в гидроксид титана(IV). Следовательно, с ростом электрохимического потенциала поверхность электрода заполняется гидроксидами титана высоких степеней окисления. В области

пика потенциостатической анодной кривой при потенциале $-0,3$ В существуют формы гидроксидов титана III и IV, от которых зависит скорость анодного процесса. Соответственно, для ускорения растворения титанатов в растворе 14,5 М серной кислоты необходимо создавать сильно восстановительную среду.

В основу моделирования процессов растворения исследуемых титанатов положена эмпирическая зависимость скорости растворения от радиуса растворяющейся частицы r , энергии активации E_a , потенциала E , концентраций катионов $[\text{H}^+]$ и анионов $[\text{A}^-]$ [17–20]:

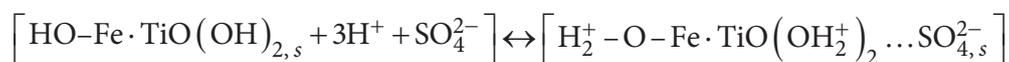
$$W = W^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left(\frac{[A^-]}{[A^-] + K_2} \right) \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \exp \left(\frac{(1-\beta)z_+FE}{RT} \right) \frac{a}{r}. \quad (11)$$

Предложена схема механизма растворения титанатов в растворе серной кислоты, которая позволяет обосновать эмпирическую зависимость (11).

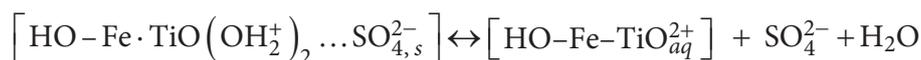
1. Гидратация титанатов (по результатам ИК-спектроскопии):



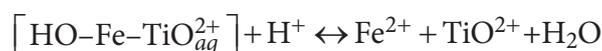
2. Протонирование связей Ti-O-Ti-O и разрушение (в соответствии с результатами ИК-спектроскопии и кислотно-основными равновесиями):



3. Определяющая скорость стадия, связанная с переходом в раствор катионов Fe(II) и ионов TiO^{2+} :



4. Реакция, идущая в объеме раствора:



5. Суммарное уравнение:



Механизм растворения титанатов и эмпирическая зависимость (11) позволяют объяснить близость скоростей выхода в раствор катионов Fe(II) и титанил-ионов. Согласно данным УФ-спектров продуктов растворения, в раствор переходит промежуточный комплекс состава $[HO - Fe - TiO_{aq}^{2+}]$.

Заключение. Рассчитаны кинетические параметры растворения титанатов железа, свинца, калия в растворах серной кислоты. Установлено, что для повышения скорости растворения целесообразно переводить титанат железа в титанат калия.

Согласно результатам математического моделирования анодного растворения титана, пик на анодной кривой обусловлен переходом $Ti(OH)_3$ в $Ti(OH)_4$. Математическое моделирование сернокислого растворения ильменита позволяет объяснить полученные результаты эксперимента и механизм растворения. Установлено, что с ростом электрохимического потенциала поверхность электрода заполняется гидроксидами

титана высоких степеней окисления. В области пика потенциостатической анодной кривой при потенциале $-0,3$ В существуют формы гидроксидов титана III и IV, от которых зависит скорость анодного процесса.

Определено, что скорость растворения титанатов в серной кислоте возрастает в восстановительной среде. Результаты анализа механизма растворения изученных титанатов показали, что увеличение скорости растворения связано с переходом в раствор промежуточного комплекса состава $[\text{HO}-\text{Fe}-\text{TiO}_{\text{aq}}^{2+}]$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты. М., Наука, 2010.
- [2] Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В. и др. Способ получения диоксида титана. Патент РФ 2487836. Заявл. 18.04.2012, опубл. 20.07.2013.
- [3] Han K.N., Rubcumintara T., Fuerstenau M.C. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid. *Metall. Trans. B*, 1987, vol. 18, no. 2, pp. 325–330. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02656150>
- [4] Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., Мир, 1971.
- [5] Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., Мир, 1972.
- [6] Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов. М., Мир, 1990.
- [7] Utomo W.B., Donne S.W. Electrochemical behavior of titanium in H_2SO_4 – MnSO_4 electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, iss. 16, pp. 3338–3345. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.031>
- [8] Sasikumar D.S., Rao S., Srikanth N.K., et al. Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H_2SO_4 . *Hydrometallurgy*, 2007, vol. 88, iss. 1-4, pp. 154–169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.013>
- [9] El-Hazek N., Lasheen T.A., El-Sheikh R., et al. Hydrometallurgical criteria for TiO_2 leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, 2007, vol. 87, iss. 1-2, pp. 45–50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.01.003>
- [10] Zhang S., Nicol M.J. Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions. *Hydrometallurgy*, 2010, vol. 103, iss. 1-4, pp. 196–204. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.019>
- [11] Zhang S., Nicol M.J. An electrochemical study of the reduction and dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 97, iss. 3-4, pp. 146–152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.009>
- [12] Nayl A.A., Awwad N.S., Aly H.F. Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH: Part 2. Leaching by H_2SO_4 and $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 168, iss. 2-3, pp. 793–799. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.076>
- [13] Fujii T., Oohashi H., Tochio T., et al. Speculations on anomalous chemical states of Ti ions in FeTiO_3 , observed by high-resolution X-ray $\text{K}\beta$ emission spectra. *JESRP*, 2011, vol. 184, iss. 1-2, pp. 10–15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.10.003>

[14] Елисеева Е.А., Березина С.Л., Болдырев В.С. Кинетические закономерности растворения оксидов переходных металлов в кислотной среде. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 2 (113), с. 116–128.

EDN: NQDAXS

[15] Rosquefelte X., Goubin F., Koo H.-J., et al. Investigation of the origin of the empirical relationship between refractive index and density on the basis of first principles calculations for the refractive indices of various TiO₂ phases. *Inorg. Chem.*, 2004, vol. 43, no. 7, pp. 2246–2251. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic035383r>

[16] Крамер С.М., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. и др. Расчет растворимости TiO₂ и титанатов в растворах серной кислоты. *Металлы*, 2014, № 5, с. 28–31.

EDN: SLQVFN

[17] Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В. и др. Адсорбция ионов на поверхности оксида титана (IV). *Перспективные материалы*, 2010, № 9, с. 215–218.

[18] Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В. и др. Очистка вод с помощью оксида титана(IV). *Экология промышленного производства*, 2010, № 1, с. 28–31.

EDN: NCLBHF

[19] Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В. и др. Влияние фосфат-ионов на стационарное значение потенциала титанового электрода при различных значениях pH. *Экология промышленного производства*, 2011, № 1, с. 63–65.

EDN: NCPTNH

[20] Русакова С.М., Горичев И.Г., Клюев А.Л. и др. Влияние фосфат-ионов на анодное растворение титана в серной кислоте. *Химическая технология*, 2011, т. 12, № 3, с. 179–185. EDN: NTDJMX

Артамонова Инна Викторовна — канд. хим. наук, доцент кафедры «ХимБиотех» Московского Политеха (Российская Федерация, 107023, Москва, Б. Семеновская ул., д. 38).

Крамер Светлана Михайловна — канд. хим. наук, доцент кафедры «ХимБиотех» Московского Политеха (Российская Федерация, 107023, Москва, Б. Семеновская ул., д. 38).

Годунов Евгений Борисович — преподаватель кафедры «ХимБиотех» Московского Политеха (Российская Федерация, 107023, Москва, Б. Семеновская ул., д. 38).

Елисеева Елена Анатольевна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Медных Жанна Николаевна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Артамонова И.В., Крамер С.М., Годунов Е.Б. и др. Механизм взаимодействия титанатов с водными растворами серной кислоты. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2025, № 2 (119), с. 52–64. EDN: JULRRN

MECHANISM OF INTERACTION OF TITANATES WITH AQUEOUS SOLUTIONS OF SULFURIC ACID

I.V. Artamonova¹

S.M. Kramer¹

E.B. Godunov¹

E.A. Eliseeva²

Zh.N. Mednykh²

inna741@mail.ru

rusakova14@gmail.com

gen225@mail.ru

yakusheva@bmstu.ru

mednykh@bmstu.ru

¹ Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation

² BMSTU, Moscow, Russian Federation

Abstract

The article presents a simulation of the dissolution process of K, Ca, Fe, and Pb titanates. To understand the mechanism of reactions occurring on the surface of titanates, the dissolution process is simulated during anodic polarization of a passive titanium electrode in 14.5 M sulfuric acid. A scheme of a parallel-sequential mechanism of the anodic process of passivation film dissolution is proposed, which made it possible to establish the reasons for the equality of the rates of release into solution of the titanium ion TiO^{2+} and the cation Fe^{2+} . The partial currents of all stages of the dissolution mechanism are calculated. Based on the calculation of the degrees of coating of the titanium electrode surface, the distribution of existing forms of titanium hydroxides is proposed depending on the electrochemical potential. The article establishes that with an increase in the electrochemical potential, the stability of the forms in higher degrees of oxidation increases, which determine the kinetics of anodic dissolution. The peak region on the anode polarization curve corresponds to the transition of titanium(III) hydroxide to titanium(IV) hydroxide. The results of the analysis of the dissolution mechanism of the studied titanates show that an increase in the dissolution rate is associated with the transition of an intermediate hydrated complex of the composition

Keywords

Titanates, passive titanium, anodic dissolution, anodic dissolution rate, dissolution mechanism

[HO–Fe–TiO_{aq}²⁺] into the solution. It is determined that an increase in the dissolution rate of K₂TiO₃ and FeTiO₃ is achieved by adding reducing agents to the solution. The maximum rate of dissolution of the studied titanates is observed at a potential value of – 0.3 V

Received 25.03.2024

Accepted 11.09.2024

© Author(s), 2025

REFERENCES

- [1] Reznichenko V.A., Averin V.V., Olyunina T.V. Titanaty [Titanates]. Moscow, Nauka Publ., 2010.
- [2] Rusakova S.M., Gorichev I.G., Artamonova I.V., et al. Sposob polucheniya dioksida titana [Method of producing titanium dioxide]. Patent RU 2487836. Appl. 18.04.2012, publ. 20.07.2013 (in Russ.).
- [3] Han K.N., Rubcumintara T., Fuerstenau M.C. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid. *Metall. Trans. B*, 1987, vol. 18, no. 2, pp. 325–330. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02656150>
- [4] Marchenko Z. Fotometricheskoe opredelenie elementov [Photometric determination of elements]. Moscow, Mir Publ., 1971.
- [5] Delmon B. Introduction a la cinétique hétérogène. Technip, 1969.
- [6] Kiss L. Kinetics of electrochemical metal dissolution. Elsevier, 1988.
- [7] Utomo W.B., Donne S.W. Electrochemical behavior of titanium in H₂SO₄–MnSO₄ electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, iss. 16, pp. 3338–3345. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.031>
- [8] Sasikumar D.S., Rao S., Srikanth N.K., et al. Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H₂SO₄. *Hydrometallurgy*, 2007, vol. 88, iss. 1-4, pp. 154–169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.013>
- [9] El-Hazek N., Lasheen T.A., El-Sheikh R., et al. Hydrometallurgical criteria for TiO₂ leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, 2007, vol. 87, iss. 1-2, pp. 45–50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.01.003>
- [10] Zhang S., Nicol M.J. Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions. *Hydrometallurgy*, 2010, vol. 103, iss. 1-4, pp. 196–204. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.019>
- [11] Zhang S., Nicol M.J. An electrochemical study of the reduction and dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 97, iss. 3-4, pp. 146–152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.009>
- [12] Nayl A.A., Awwad N.S., Aly H.F. Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH: Part 2. Leaching by H₂SO₄ and C₂H₂O₄. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 168, iss. 2-3, pp. 793–799. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.076>
- [13] Fujii T., Oohashi H., Tochio T., et al. Speculations on anomalous chemical states of Ti ions in FeTiO₃ observed by high-resolution X-ray Kβ emission spectra. *JESRP*, 2011, vol. 184, iss. 1-2, pp. 10–15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.10.003>

[14] Eliseeva E.A., Berezina S.L., Boldyrev V.S. Kinetic regularities of the transition metal oxides dissolution in the acid medium. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 2 (113), pp. 116–128 (in Russ.).

EDN: NQDAXS

[15] Rosquefelte X., Goubin F., Koo H.-J., et al. Investigation of the origin of the empirical relationship between refractive index and density on the basis of first principles calculations for the refractive indices of various TiO₂ phases. *Inorg. Chem.*, 2004, vol. 43, no. 7, pp. 2246–2251. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic035383r>

[16] Kramer S.M., Gorichev I.G., Layner Yu.A., et al. Calculation of the solubility of TiO₂ and titanates in sulfuric acid solutions. *Russ. Metall.*, 2014, vol. 2014, no. 9, pp. 704–707. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029514090109>

[17] Rusakova S.M., Gorichev I.G., Artamonova I.V., et al. Adsorption of ions on the surface of titanium(IV) oxide. *Perspektivnye materialy*, 2010, no. 9, pp. 215–218 (in Russ.).

[18] Rusakova S.M., Gorichev I.G., Artamonova I.V., et al. Clearing of waters with the help of the titanium dioxide. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Industrial Ecology], 2010, no. 1, pp. 28–31 (in Russ.). EDN: NCLBHF

[19] Rusakova S.M., Gorichev I.G., Artamonova I.V., et al. The effect of phosphates on stationary potential value of the titanate electrode at different pH values. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Industrial Ecology], 2011, no. 1, pp. 63–65 (in Russ.). EDN: NCPTNH

[20] Rusakova S.M., Gorichev I.G., Klyuev A.L., et al. The influence of phosphate ions on the anodic dissolution of titanium in sulfuric acid. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2011, vol. 12, no. 3, pp. 179–185 (in Russ.). EDN: NTDJMX

Artamonova I.V. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of ChemBiotech, Moscow Polytechnic University (B. Semenovskaya ul. 38, Moscow, 107023 Russian Federation).

Kramer S.M. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of ChemBiotech, Moscow Polytechnic University (B. Semenovskaya ul. 38, Moscow, 107023 Russian Federation).

Godunov E.B. — Senior Lecturer, Department of ChemBiotech, Moscow Polytechnic University (B. Semenovskaya ul. 38, Moscow, 107023 Russian Federation).

Eliseeva E.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, BMSTU (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Mednykh Zh.N. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, BMSTU (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Artamonova I.V., Kramer S.M., Godunov E.B., et al. Mechanism of interaction of titanates with aqueous solutions of sulfuric acid. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2025, no. 2 (119), pp. 52–64 (in Russ.). EDN: JULRRN