



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ  
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

## АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

I570349

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Способ получения фосфата четырехвалентного титана"

Автор (авторы): Журинов Мурат Журинович, Башов Абдуали, Стамкулов Сакен Утенбекович, Сарсенбаев Болат Шайменович и Урисбаев Туймебек Урисбаевич

Заявитель: ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И УГЛЕХИМИИ АН КАЗССР И ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ АН КАЗССР

Заявка № 4469730 Приоритет изобретения 20 мая 1988г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

8 февраля 1990г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

*Ю. В. Селин*  
*Зиниш*





СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

237  
ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗ. №

(19) **SU** (11) **1570349 A1**

(51) 5 C 25 B 1/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГИИТ СССР

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1  
(21) 4469730/31-26

(22) 20.05.88

(71) Институт органического синтеза  
и углехимии АН КазССР и Химико-метал-  
лургический институт АН КазССР

(72) М.Ж. Журинов, А. Баешов,  
С.У. Стамкулов, Б.Ш. Сарсенбаев  
и Т.У. Урисбаев

(53) 661.882(088,8)

(56) Танашев А.Ф. и др. Фосфаты четы-  
рехвалентных элементов, М.: Наука,  
1972, с. 40-42.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТА ЧЕТЫРЕХ-  
ВАЛЕНТНОГО ТИТАНА

Изобретение предназначено для по-  
лучения фосфатов металлов, конкретно  
для получения фосфатов титана четы-  
рехвалентного, используемых в качест-  
ве пигментов, а также для производства  
пигментов, стекол и керамики.

Цель изобретения - увеличение выхо-  
да по веществу.

**Пример 1.** Способ получения  
пирофосфата титана.

В бездиафрагменный электролизер с  
двумя титановыми электродами вносит-  
ся 1 г фосфора, электролит - 100 мл  
30%  $\text{HNO}_3$ . Плотность тока на каждом  
электроде 2000  $\text{A}/\text{м}^2$ , соотношение титан:  
фосфор равно 0,774:1 (мас.ед).  
Температура процесса 60°C, продолжи-  
тельность процесса 42 мин. Выход по  
веществу 99%. Чистота целевого про-  
дукта 100%.  
21-90

2

(57) Изобретение предназначено для по-  
лучения фосфатов и позволяет увели-  
чить выход по веществу. Способ осу-  
ществляется взаимодействием титансо-  
держащего и фосфатсодержащего компо-  
нентов, причем взаимодействие ведут  
электрохимически, в качестве титансо-  
держащего компонента используют тита-  
новые электроды, а в качестве фосфат-  
содержащего компонента - элементарный  
фосфор. Процесс ведут на переменном  
токе частотой 50 Гц при плотности  
400-8000  $\text{A}/\text{м}^2$ , температуре 50-60°C в  
водном растворе азотной кислоты кон-  
центрации 10-50%. 4 табл.

**Пример 2.** Способ получения  
однозамещенного фосфата титана.

Условия аналогичны примеру 1. Соот-  
ношение титан:фосфор равно 0,387:1  
(мас.ед.).

Продолжительность процесса 21 мин.  
Выход по веществу 99%. Чистота целе-  
вого продукта 100%.

**Пример 3.** Способ получения  
пирофосфата титана.

При условиях примера 1, но с ис-  
пользованием четырех титановых элект-  
родов. За счет увеличения поверхности  
электродов (и соответственно токовой  
нагрузки в два раза), продолжение про-  
цесса сокращается вдвое - до 21 мин.  
Выход по веществу 99%. Чистота целе-  
вого продукта 100%.

Экспериментально установлено, что  
первым обязательным условием образо-

(19) **SU** (11) **1570349 A1**



вания фосфата титана любого состава является поляризация титановых электродов током переменной полярности частотой 50 Гц.

В случае поляризации постоянным током:

а) при катодной поляризации происходит частичное наводораживание титановых электродов, а процесс растворения не имеет места;

б) при анодной поляризации поверхность электрода покрывается полислоем двуокиси титана, не проводящим электрический ток, что полностью тормозит процесс.

В условиях переменного тока происходит растворение титановых электродов с образованием  $\beta$ -титановой кислоты, которая взаимодействует с образовавшейся за счет окисления элементарного фосфора, пятиокисью фосфора, образуя осадок фосфата титана.

Варьируя соотношение титан: фосфор, получают конкретно требуемый фосфат.

Лимитирующей стадией процесса и вторым обязательным условием является растворение титана, находящееся в строгом стехиометрическом соотношении с пятиокисью фосфора (расчет ведут по закону Фарадея относительно исходной навески фосфора) и зависящее от следующих параметров:

плотности тока 500-4000 А/м<sup>2</sup> на 1 электроде, предпочтительно 1000-2000 А/м<sup>2</sup>;

концентрации азотной кислоты (10-50%), предпочтительно 26-32%;

температуры процесса 20-100°С, предпочтительно 50-60°С.

Строго дозированное растворение титана с образованием  $\beta$ -титановой кислоты и ее взаимодействие с пятиокисью фосфора, приводит к образованию фосфата титана.

При соотношении титан:фосфор в массовых единицах, равном:

1. Ti:P = (0,770-0,780) = (1-1,2), предпочтительно 0,774:1, образуется система  $TiO_2 \cdot P_2O_5 \cdot nH_2O$ , соответствующая формуле пирофосфата титана.

2. Ti:P = (0,380:0,390):(1-1,2), предпочтительно 0,387:1, образуется система  $TiO_2 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$ , соответствующая формуле однозамещенного фосфата.

Третьим обязательным фактором является использование азотной кислоты в

качестве окислителя фосфора и электролита для растворения титановых электродов с образованием  $\beta$ -титановой кислоты, в то время, как в существующих патентах применены: фосфорная кислота (в качестве донора фосфора в целевом продукте) и соль титана (в качестве донора титана).

В случае использования соляной и серной кислот, способствующих стабилизации трехвалентных ионов титана, моментального гидролиза до  $\beta$ -метатитановой кислоты не происходит и, следовательно, невозможно непосредственное получение фосфата титана.

В фосфорной кислоте, при поляризации током переменной полярности, процесс растворения титана идет с очень малым выходом по току (15% при  $T = 60^\circ C$ ). И хотя последующее упаривание образовавшегося фиолетового раствора (что свидетельствует о преимущественном содержании трехвалентных ионов титана) приводит к образованию системы  $nTiO_2 \cdot mP_2O_5 \cdot xH_2O$ , осуществление этого метода затруднено в связи с малой производительностью и экологической нецелесообразностью (упаривание кислоты).

Применение азотной кислоты при оптимальных концентрациях позволяет получить целевой продукт с выходом по веществу 95-99%.

Только при плотности тока 500-4000 А/м<sup>2</sup> возможен синтез пирофосфата титана. При более низких плотностях тока разрушение образующегося полислоя  $TiO_2$  практически не происходит. Увеличение тока выше законного предела нецелесообразно в связи с создаваемым при этом высоким напряжением и падением значения выхода по току.

Температурный интервал, где возможно осуществление процесса, находится в пределах от 20 до 100°С. При проведении процесса ниже минимального предела в силу того, что значение термодинамического потенциала мало, процесс растворения фактически не идет. Однако увеличение плотности тока, что ведет к увеличению напряжения и соответственно выделению тепла, делает возможным протекание процесса. Увеличение температуры выше 100°С нецелесообразно в связи с увеличением испарения электролита.



Ниже приведена таблица получения пирофосфатов титана в различных условиях.

Как видно из данных табл. 4, нарушение оптимальных соотношений титан: фосфор приводит к образованию смеси одно- и трехзамещенного фосфатов, то есть только жесткое соблюдение указанных в формуле соотношений исходных реагентов дает возможность вести процесс строго селективно.

Таким образом, как видно из примеров 1-3 и табл. 1-4, предложенный способ обладает по сравнению с известными следующими преимуществами.

Процесс осуществляется с высоким уровнем управляемости процесса. Согласно закону Фарадея, время протекания процесса строго обчисляется и задано задается.

Процесс упрощается за счет применения в качестве исходных реагентов элементного фосфора любой дисперсности и аллотропной формы и металлического титана. Это исключает затраты на получение свежеосажденных двуокиси титана или ее солей ( $TiCl_4$ ,  $TiOSO_4$ ,  $TiOCl_2$ ), а также применение концентрированной фосфорной кислоты.

Сочетание высокого выхода по веществу и чистоты (99-100%).

При поляризации электродной пары током переменной полярности процесс получения целевого продукта ускоряется и осуществляется при невысоких температурах 20-100°C (в аналогах 220-400°C).

Используемый в качестве окислительной среды электролит практически не расходуется и легко регенерируется.

Осуществление процесса не требует сложного аппаратного оформления и проводится в обычной футерованной электролитической ванне.

Кроме того, в данном техническом решении производства достигается одностадийное сочетание трех процессов: образование  $\beta$ -титановой кислоты; образование пятиоксида фосфора; ассоциация образовавшихся в результате веществ в фосфат титана.

Таким образом, предложенное изобретение принципиально превосходит существующие технические решения: по выходу и чистоте целевого продукта; простоте технологии; по экономической выгоды.

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения фосфата четырехвалентного титана, включающий взаимодействие титаносодержащего и фосфатсодержащего компонентов, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода по веществу, взаимодействие ведут электрохимически, в качестве титаносодержащего компонента используют титановые электроды, а в качестве фосфорсодержащего компонента — элементарный фосфор, процесс ведут на переменном токе частотой 50 Гц и плотности 400-8000 А/м<sup>2</sup>, температуре 50-60°C в водном растворе азотной кислоты концентрации 10-50 мас.%.  
35

Т а б л и ц а 1

Показатель	Выход продукта, %, при концентрации $C_{HNO_3}$ , %						
	10	20	26	30	32	40	50
Выход по току	9	29	59	68	66	60	53
Выход по в-ву	89	95	98	99	99	99	97

П р и м е ч а н и е .  $T = 60^\circ C$ .  
 $D = 2000 \text{ A/m}^2$ .



Т а б л и ц а 2

Показатель	Выход продукта, %, в зависимости от температуры, °С					
	20	40	50	60	80	100
Выход по току	21,3	50,5	57	68	72	78
Выход по в-ву	95	99	99	99	98,9	99

Примечание.  $C_{HNO_3} = 30\%$ .  
 $D = 2000 \text{ A/m}^2$ .

Т а б л и ц а 3

Показатель	Выход продукта, %, при плотности тока, $\text{A/m}^2$							
	400*)	500	750	1000	2000	4000	8000	10000**)
Выход по току	3	27	50	56	58	61	52	34,3
Выход по в-ву	16	98	98	98	99	99	97	97,5

Примечание.  $C_{HNO_3} = 30\%$ .  
 $T = 60^\circ\text{C}$

\*) Разрушение полислоя диоксида титана на титановом электроде практически не происходит

\*\*\*) Порционный ток, расходуемый на разрушение окисной пленки диоксида титана, падает при значениях плотности тока выше  $10000 \text{ A/m}^2$ .

Т а б л и ц а 4

Ti:P	Пирофосфат титана	Однозамещенного фосфата титана	Диоксид титана
0,770:1	99	-	-
0,780:1,2	99	-	-
0,380:1	-	99	-
0,390:1,2	-	99	-
0,700:1,0	90	10	-
0,800:1	86	-	14
0,300:1	4	90*)	-
0,420:1,2	16	79	5

\*) 6% - непрореагировавший оксид фосфора (V).

Редактор Н. Тимонина      Составитель О. Зобнин      Техред Л. Сердюкова      Корректор Т. Палий

Заказ 1666/ДСП      Тираж 245      Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101