



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 și deno-civizare a apelor naturale și reziduale în calitate de pigment, precum și de catalizator în diverse domenii ale industriei.

Procedeul se efectuează prin dizolvarea electro-chimică a titanului metalic în soluție alcalină de NaOH și 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/cm² și raportul la curentul catodic de 1:(0,1...0,5), cu spălarea ulterioară a hidrogelului format și prelucrarea termică la 400...450°C timp de 1,0...1,5 ore.

10
Revendicări: 1

MD 3977 C2 2009.11.30

Descriere:

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

5 Este cunoscut procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care include obținerea și arderea tetraclorurii de titan. Procesul include etapa de extruziune a soluției prin niște microorificii cu întreruperea jetului în lichid supracălit și formarea unor particule sferice de criohidrat al complexului ce conține titan și gheață, pseudofluidizarea ulterioară a particulelor supracălite, sublimarea particulelor criohidratate de sare și concomitent descompunerea hidrolică a compusului și oxidarea titanului la temperaturi joase. Amestecul se încălzește până la 200...500 °C, iar în calitate de lichid de răcire este utilizat azotul lichid [1].

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

15 Cea mai apropiată soluție este procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers, care include obținerea hidrolizatului oxidului de titan în formă de hidroxid de titan ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) și hidrat de oxid de titan ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) în soluție de hidroxid de sodiu, spălarea acestuia și prelucrarea termică [2]. Totodată hidrolizatului se obține prin hidroliza soluției de sulfură de titan, sedimentând hidratul de dioxid de titan în soluție de hidroxid de sodiu. În urma prelucrării termice apa se evaporă, iar hidroxidul de titan și 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 proprietăți fotocatalitice slabe, ceea ce limitează posibilitățile de utilizare.

20 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în sporirea purității dioxidului de titan obținut și formarea produsului cu structură nanocristalină anatază pentru utilizarea lui, în special, în procesele fotocatalitice de epurare și denocivizare a apelor naturale și reziduale, ce conțin impurități organice greu degradabile și substanțe toxice.

25 Esența prezentei invenții constă în aceea că procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers se efectuează prin dizolvarea electrochimică a titanului metalic în soluție alcalină de NaOH și NaCl în următoarea concentrație, în g/L:

NaOH	80...100
NaCl	30...40,

30 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/cm² și raportul la curentul catodic de 1 : (0,1...0,5), cu spălarea ulterioară a hidrogelului format și prelucrarea termică la 400...450°C timp de 1,0...1,5 ore.

35 Rezultatul constă în posibilitatea obținerii dioxidului de titan cu grad înalt de puritate datorită rafinării lui de un șir de impurități. Aceasta este legat de mecanismul de formare a oxizilor de titan fazici la acțiunea periodică a tensiunii de polarizare a curentului periodic cu impuls invers asupra sistemului în procesul de dizolvare electrochimică a aliajului în soluție alcalină. Totodată, hidroxidul de sodiu formează un mediu bazic, iar adăugarea clorurii de sodiu în soluția bazică contribuie la activizarea suprafeței titanului și la sporirea dizolvării lui electrochimice.

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

Pe durata impulsului catodic al curentului electric are loc atragerea în câmpul electric și neutralizarea parțială a ionilor de hidroxid din contul reducerii protonilor și formarea ionilor de hidrogen. Au loc de asemenea reacții concurente legate de descărcarea ionilor de hidrogen: $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$, care în continuare formează molecule de hidrogen conform reacției de recombinație $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$. Descărcarea ionilor de hidrogen pe electrod în procesul molizării conduce la slăbirea, afânarea peliculei de șlamuri de oxizi de pe el și activizarea suprafeței sale pentru realizarea următorului proces electrochimic la schimbarea polarității electrodului în perioada anodică a curentului.

45 Mișcarea alternantă tur-retur a ionilor contribuie la afânarea în continuare a peliculei de șlamuri de oxizi, care la frecvența de schimbare a curentului de 50 Hz nu reușește să se condenseze, fapt ce facilitează înlăturarea acestora de pe suprafața prelucrată a electrodului. Astfel, prin varierea raportului impulsurilor anodic și catodic ale curentului se obține reglarea mărimii particulelor de hidroxid de titan și a hidratului de oxid de titan, ce se sedimentează sub formă de hidrogen gelatinos și, prin urmare, și a mărimii particulelor de dioxid de titan, formate după prelucrarea termică ulterioară a sedimentului.

50 Ulterior, pe măsura acumulării particulelor de sediment acesta se separă, se spală și se plasează într-un cuptor oblic rotativ, unde odată cu ridicarea treptată a temperaturii are loc uscarea sedimentului și înlăturarea moleculelor de apă legate constitutiv cu structura amorfă, la ridicarea ulterioară treptată a temperaturii și menținerea ei în decurs de 1 oră la 400...450 °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 mărunțirii în râșniță.

MD 3977 C2 2009.11.30

4

Oxidul dublu de titan (IV) fin dispers format este nanostructurat cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 5...20 nm. Ele posedă o suprafață specifică înaltă și proprietăți ameliorate pentru utilizarea lor în calitate de fotocatalizatori ce asigură eficiență sporită procedeele de purificare fotocatalitică destructivă și de denocivizare a apelor naturale și reziduale de impurități organice greu degradabile și substanțe toxice și se deosebesc printr-un grad înalt de purificare.

Exemplu de realizare a invenției

În electrolizor se toarnă electrolitul care constă din soluție apoasă de hidroxid de sodiu și clorură de sodiu la concentrația 90 g/L și, respectiv, 35 g/L. În electrolit se plasează electrozi metalici de titan și se aplică curentul periodic cu impuls invers cu frecvență industrială de 50 Hz la densitatea impulsului curentului anodic de 1,0...3,0 A/cm² și raportul la curentul catodic în limita 1 : (0,1...0,5). Celula este stabilizată termic la temperatura de 90 °C. La finele procesului sedimentul obținut de hidrogel este spălat și supus prelucrării termice în decurs de o oră la temperatura de 400 °C, după care conglomeratele de particule sunt supuse fărâmițării.

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

Pentru comparație, experimentele au fost efectuate cu utilizarea dioxidului de titan obținut în condițiile celei mai apropiate soluții.

Datele experimentelor sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr. d/o	Indicatori	Probe	
		Conform invenției	Conform celei mai apropiate soluții
1.	Dimensiunile medii ale particulelor, nm	11,5	114,8
2.	Suprafața specifică, m ² /g	24,7	1,2
3.	Parametrii rețelei cristaline, Å	a	4,502
		c	2,953
4.	Gradul de descompunere a colorantului la iradierea UV timp de 0,5 ore	87,5	34,3
5.	Prezența fierului impuritar, %	-	0,12

Din datele obținute se poate concluziona ca dioxidul de titan obținut în condițiile propuse posedă caracteristici ameliorate – dimensiuni ale particulelor mai mici și suprafață activă specifică mai mare în comparație cu cea mai apropiată soluție, asigurând o descompunere mai rapidă și mai completă a colorantului în soluție la iradierea cu raze UV, iar parametrii rețelei cristaline demonstrează corespunderea cu structura anatază, pe când produsul obținut conform celei mai apropiate soluții are structură cristalină tip rutil. Lipsa fierului impuritar în produsul obținut conform condițiilor invenției demonstrează și o puritate înaltă a lui în comparație cu cea mai apropiată soluție.

(57) Revendicări:

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

NaOH 80...100

NaCl 30...40,

10 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/cm² și raportul la curentul catodic de 1 : (0,1...0,5), cu spălarea ulterioară a hidrogelului format și prelucrarea termică la 400...450°C timp de 1,0...1,5 ore.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 3535 G2 2008.03.31

2. Оксид титана(IV), <http://ru.wikipedia.org/wiki>, găsit la 2009.05.11

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0278	
(22) Data depozit: 2008.11.11	
(51) : Int. Cl.: C01G 23/047 (2006.01) C01G 23/08 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: Procedeu de obținere a dioxidului de titan nanodispers b) limba engleză: Process for preparation of titanium dioxide nanodispersed	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.)	
Int. Cl. Int. Cl.: C01G 23/047 (2006.01) C01G 23/08 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
1. «Диоксид титана», Еженедельник «Снабженец», 2006, http://www.snab.ru/stati/49_5.html , găsit la 2007.06.26 2. Информационная карта диссертации, « Разработка процесса получения диоксида титана с применением переменного тока промышленной частоты», 2004.02.05, http://www.sci-innov.ru/icalog_newentry_14064.htm , găsit la 2009.05.11 3. Оксид титана(IV), http://ru.wikipedia.org/wiki , găsit la 2009.05.11	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
1. Bazele de date internaționale(Internet) BD FIPS(RU) Oficiul European de Brevete(ep.espacenet) SUA(www.uspto) Romania(www.osim.ro) 2. MD 1994-2008 EA 1995-2008 SU 1970-1991	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 3535 G2 2008.03.21	1
A	RU 1391152 A1 1999.07.10	1
A	RU 2255047 C1 2005.06.27	1
A	UA 77615 G2 2006.12.15	1
A	KR 960008623 B1 1996.06.28	1
A	EP 1685068 A1 2006.08.02	1
A	CA 726620 A 1996.01.25	1
A	WO 2006002916 A2 2006.12.21	1
A	CN 1709987 A 2005.12.21	1
A	CN 1598075 A 2005.03.23	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2009.09.14
Examinatorul		EGOROVA Tamara