

# Твёрдофазный синтез титановых соединений

Л. Г. Герасимова, Ю. В. Кузьмич, Е. С. Щукина, М. В. Маслова

---

Изучена возможность механической активации кристаллических смесей, состоящих из титановых солей и сульфата аммония (СА), в планетарной мельнице с мелющими стаканами емкостью около 0,5 л. Исследованы изменения образцов, происходящие в ходе механической активации, в зависимости от продолжительности высокоэнергетического воздействия, с помощью методов рентгенографии и электронной микроскопии. При механической активации размер кристаллитов уменьшается, в результате повышается реакционная способность компонентов смеси, образуется комплексное соединение —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Определены условия проведения твердофазного синтеза при стехиометрическом соотношении реагентов. Разработанный способ получения комплексного соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  может быть рекомендован в качестве альтернативного известному жидкофазному способу синтеза этого соединения.

**Ключевые слова:** механическая активация, измельчение, сульфат оксотитана (СОТ), сульфат аммония (СА), кристаллизация, титановый дубитель.

---

The possibility of mechanical activation of crystalline mixtures of titanium salts and ammonium sulphate has been investigated. The mechanical activation was tested in a planetary-type mill with 0.5 liter grinding shells. The changes produced by the mechanical activation, in particular, the time of high-energy impact, were studied by radiographic and electron microscopy methods. Mechanical activation was found to diminish the crystallite size, thus increasing the mixture components' reactivity, and result in a complex compound —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Regimes for solid-phase synthesis under a stoichiometric reagent ratio have been determined. The developed complex method can be recommended for the production of the complex compound  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as an alternative to the known liquid-phase synthesis.

**Keywords:** mechanical activation, grinding, oxotitanate sulphate (OTS), ammonium sulphate (AS), crystallization, titanium tanning agent.

---

## Введение

Технологии, основанные на реакциях, протекающих в твердофазном режиме, например, в условиях микроизмельчения компонентов, весьма перспективны, поскольку позволяют осуществлять их в энерго- и ресурсосберегающем цикле.

Измельчение твёрдых материалов широко используется в химической технологии с целью инициирования процессов химического взаимодействия реагентов, в производстве строительных и лакокрасочных материалов, для увеличения сорбционной активности материалов, для получения стабильных гомогенных и гетерогенных смесей [1 – 5]. В промышленности измельчение проводится в аппаратах (измельчителях) различной конструкции и соответственно с различным воздействием на измельчаемый

материал. Наиболее целесообразной считается классификация измельчителей по способу измельчения: раскалывающе-разламывающего действия, истирающе-раздавливающего действия, ударного действия, ударно-истирающего действия, коллоидного действия. В основу этой классификации положен главный способ, с помощью которого измельчается материал. Конечно же, при осуществлении главного способа не исключаются и другие. Подбор условий измельчения ведётся с учетом твердости материала, его исходной дисперсности и конечной цели. В некоторых случаях кратковременный процесс измельчения (твердофазный процесс) в высокоэнергетических мельницах, в частности, в планетарной мельнице, может заменить процесс длительной гомогенизации реагентов в жидкой среде. Активация частиц компонентов смеси при этом происходит в

процессе многократного соударения мелющих тел и захвата в зоне соударения частиц компонентов смеси.

При измельчении твёрдых тел происходит поглощение ими подводимой механической энергии и накопление её в потенциальной форме. Материал сначала претерпевает объёмное деформирование и только после этого при определённом механическом усилии он разрушается. Работу, необходимую для измельчения, можно разделить на две составляющие, одна из которых расходуется на объёмное деформирование ( $U_1$ ), а другая ( $U_2$ ) — на образование новых поверхностей. Первая работа  $U_1 = \kappa_1 V$  ( $V$  — объём частицы,  $\kappa_1$  — коэффициент пропорциональности, равный работе объёмного деформирования единицы объёма частицы), а вторая работа пропорциональна увеличению поверхности  $U_2 = \sigma \Delta S$  ( $\sigma$  — энергия образования единицы поверхности или поверхностное натяжение,  $\Delta S$  — проращивание поверхности, или площадь образовавшейся поверхности). Полная работа равна  $U = U_1 + U_2 = \kappa_1 V + \sigma \Delta S$ , так как  $V = d^3$ , а  $S = d^2$ , то  $U = d^2 (\kappa_1 d + \kappa_2 \sigma)$ , где  $d$  — размер грани кубической частицы,  $\kappa_2$  — коэффициент пропорциональности, равный работе по увеличению единицы площади тела [6]. Из этой формулы следует, что при больших размерах частиц можно пренебречь работой образования поверхности и общая работа определяется, главным образом, работой упругого и пластического деформирования, которое характерно при дроблении материала. Чем меньше размер частиц измельчаемого материала, тем лучше выполняется соотношение  $U = \kappa_2 \sigma d^2$ , то есть работа измельчения определяется, главным образом, работой образования новой поверхности.

Дубители используются для выработки жестких и мягких кож и меха. Наиболее распространенным дубителем являются растворимые соединения хрома [7, 8]. Однако повышение экологических требований к современным производствам все более и более осложняет реализацию производств, связанных с использованием токсичных веществ и в частности, хромовых солей. В связи с этим проводится интенсивный поиск новых нетоксичных дубящих материалов, в частности на основе титана (IV). Интерес к титановым дубителям повышается как в России, так и за рубежом, а их производство весьма ограничено. Одной из причин является достаточно сложная технология. Так, известный способ получения титаносодержащих дубителей основан на использовании гетерогенного процесса, реализуемого в жидкофазном режиме [9, 10]. Для его осуществления используется титаносодержащий сульфатный раствор, из которого методом реагентной кристаллизации (реагент —

кристаллический сульфат аммония) выделяется титановое соединение — аммоний сульфат оксотитана (IV) (АСОТ) —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которое обладает дубящими свойствами [11]. При осуществлении данного способа образуется значительное количество жидких сульфато-аммонийных стоков, которые невозможно использовать в основном производстве, а их утилизация затратна, поскольку требует дополнительных реагентов и электроэнергии.

Цель данной работы — изучение условий твердофазного процесса, протекающего в планетарной мельнице при получении композиционных соединений, обладающих свойствами дубителей; разработка более эффективного варианта технологии титановых дубителей, и обоснование технологических параметров.

## Материалы и методы

Объекты исследования: технический сульфат оксотитана в виде порошка (СОТ) —  $\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученный при серноокислотной переработке минерала титанита —  $\text{CaSiTiO}_5$  [12] и кристаллический сульфат аммония (СА) марки Ч. Это порошкообразные материалы, твердость которых не превышает 2–2,5 ед. по шкале Мооса. Для проведения эксперимента исходные материалы в заданном количестве смешивали в фарфоровой ступке, в смесь добавляли несколько капель дистиллированной воды в качестве поверхностно активного агента, после чего смесь помещали в планетарную мельницу типа «САНД» с мельничными барабанами емкостью 500 мл. Внутренние стенки и крышки барабанов футерованы титаном, в качестве измельчающих тел использовали титановые шары диаметром 20 мм. Соотношение массы шаров к массе смеси соответствовало 10 : 1. Среда — атмосфера окружающей среды. Скорость вращения барабанов составляла около 350 об./мин. Время измельчения материала варьировали от 4 мин до 10 ч.

По истечении заданного времени активированный продукт выгружали из мельничного барабана, помещали его в бюксы с герметичной крышкой. Рентгено-фазовый анализ (РФА) образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-60001 с  $\text{Co } K_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0,154060$  нм,  $U = 30,0$  кВ,  $I = 30,0$  мА). Для сравнения на дифрактометре анализировали и компоненты исходной смеси. На основании полученных данных рассчитывали средний размер кристаллита. Для этого применяли метод, основанный на расчете уширения интерференционных линий, с учетом инструментальной поправки и эффектов напряжения [13].

Кроме того, устанавливали основные технические свойства образцов, характеризующие их как дубители. Для этого использовали методики, приведенные в технических условиях [14]. В частности, определяли растворимость соли в воде. Для чего к навеске образца в 5 г добавляли 20 мл дистиллированной воды и на магнитной мешалке перемешивали без нагревания в течение 10 мин. Образец должен раствориться без остатка. В полученном растворе определяли содержание активной серной кислоты и титана (по  $TiO_2$ ). Эти данные использовали для расчета основности образцов. Содержание активной серной кислоты в процентах ( $X_1$ ) определяли по формуле:

$$X_1 = \frac{V_1 T V_0}{V_2 m} \cdot 100\%,$$

где  $V_0$  — общий объем анализируемого раствора,  $см^3$ ;  $V_1$  — количество раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование,  $см^3$ ;  $V_2$  — аликвота, взятая для титрования,  $см^3$ ;  $m$  — навеска, г;  $T$  — титр 0,1 моль/ $дм^3$  NaOH по  $H_2SO_4$ , г/ $см^3$ .

Основность в % вычисляли по формуле:

$$X_2 = \frac{(X - X_1 \cdot 0,407)}{X} \cdot 100\%,$$

где  $X$  — массовая доля  $TiO_2$  в пробе, %;  $X_1$  — массовая доля активной серной кислоты, %; 0,407 — коэффициент пересчета для определения количества кислоты связанной с титаном.

Морфологию частиц исследуемых образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе SEM LEO 420.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенограммы исходных компонентов ( $a$ ,  $b$ ) и полученных при измельчении в планетарной мельнице образцов. За период времени механической активации 4 мин, как свидетельствуют данные РФА ( $в$ ), заметного изменения дифрактограмм измельченного образца и составляющих смесь компонентов не наблюдается. Поэтому для интерпретации результатов исследования это состояние смеси принято за исходное. С увеличением продолжительности измельчения отмечается заметное изменение дифрактограмм, что связано со структурными преобразованиями, обусловленными химическим взаимодействием компонентов смеси в процессе их механической активации. Степень преобразований в зоне твердофазной реакции постепенно возрастает.

Если охарактеризовать рентгенограммы исходных компонентов (рис. 1а, б), то можно выделить

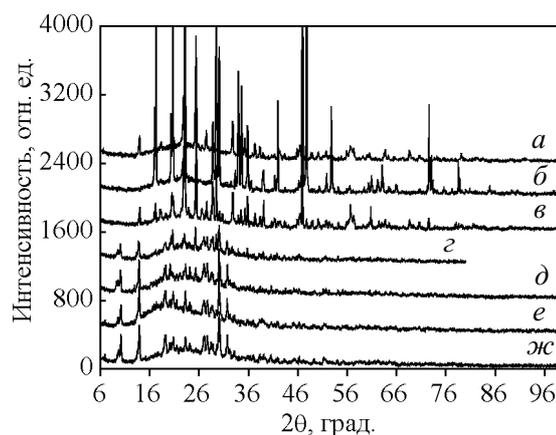


Рис. 1. Рентгенограммы исходных компонентов ( $a$  — СОТ,  $б$  — СА) и смесей компонентов, взятых при массовом соотношении 1 : 1, после их измельчения в течение:  $в$  — 4 мин,  $г$  — 30 мин,  $д$  — 65 мин,  $е$  — 5 ч,  $ж$  — 10 ч.

следующие характеристические рефлексы в области углов от 12 до 86 град. с соответствующей интенсивностью. После их смешения в заданном соотношении в условиях измельчения в планетарной мельнице вид рентгенограмм (рис. 1в) при сохранении характерных рефлексов, относящихся к исходным компонентам, приобретает определенные изменения. В частности, интенсивность рефлексов снижается.

Область заметных рефлексов сокращается, ее начало смещается в район 8 град., а окончание области ограничено 36 град. Появляются некоторые новые рефлексы, что указывает на происходящие в результате механической активации химические превращения, происходящие в реакционной смеси. Так, после 30 мин измельчения, в образце присутствует фаза, идентифицированная как титановое соединение  $\alpha$ - $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$  [15]. При повышении продолжительности измельчения рефлексы, относящиеся к упомянутому соединению, сохраняют свое положение на рентгенограмме исследуемых образцов. Однако наблюдается снижение их интенсивности в области 14 град. с постепенным исчезновением рефлекса в области 25 град. Появляются новые рефлексы в области 10, 18, 30 и 32 град., относящиеся к соединению  $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$  — АСОТ в моногидратной форме [15].

В результате механоактивации компонентов смеси при их совместном измельчении протекает твердофазная химическая реакция, сопровождаемая образованием нового соединения. Процесс идет постепенно, через промежуточные структурные преобразования. Скорость процесса достаточно высокая и в выбранных условиях за 1 – 1,5 ч практически завершается.

Таблица 1

Данные расчета размера кристаллитов исследуемых образцов		
Образец	Продолжительность механической активации	Размер кристаллитов (средний размер), нм
СОТ	—	30 – 100 (57)
СА	—	30 – 150 (188)
СОТ + СА	4 мин	18 – 100 (47)
	30 мин	16 – 65 (37)
	65 мин	9 – 55 (39)
	5 ч	9 – 30 (18)
	10 ч	9 – 27 (20)

Для изучения механизма процесса и влияния на его скорость дисперсионного состава частиц реакционной массы проведены расчеты изменения размера кристаллитов в зависимости от времени измельчения с использованием данных РФА. Отмечена общая тенденция уменьшения размера кристаллитов по мере увеличения продолжительности обработки (табл. 1). Оценка проведена по каждому характеризующему образец рефлексу. Уменьшение размера кристаллитов при механической активации компонентов в исходной и реакционной смеси приводит к росту площади поверхности кристаллитов и соответственно увеличению их химической активности.

По результатам расчета размера кристаллитов можно с достаточной уверенностью сказать, что по мере увеличения продолжительности измельчения степень активации компонентов смеси возрастает. Происходят существенные энергетические изменения в системе, приводящие к уменьшению размера кристаллитов. Такого рода изменения начинаются уже в период предварительного смешения компонентов (4 мин) и продолжают по мере увеличения времени механической активации (от 30 мин до 10 ч) в исследованном промежутке времени.

О повышении химической активности компонентов свидетельствуют расчётные данные по изменению микроискажений (рис. 2), полученных с применением метода аппроксимации, основанном на использовании функции псевдо-Фойгта [16].

По мере увеличения продолжительности измельчения происходит некоторое выравнивание микроискажений в диапазоне изученных углов и к 10 ч микронапряжения заметно выравниваются (рис. 2). Это можно объяснить происходящим процессом гомогенизации размера кристаллитов, а также химическим взаимодействием компонентов смеси с образованием нового соединения.

Обработка смеси компонентов в течение 30 мин уже обеспечивает необходимую степень активации

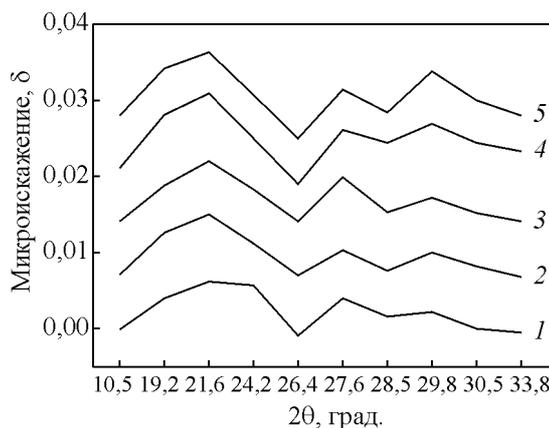
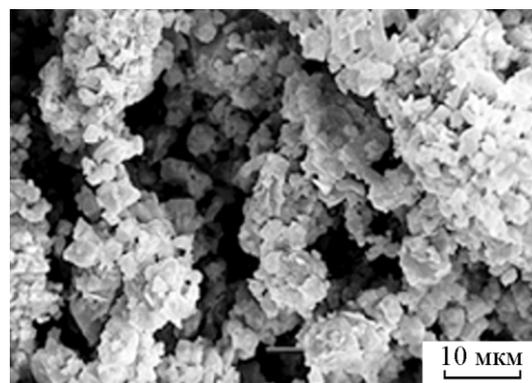
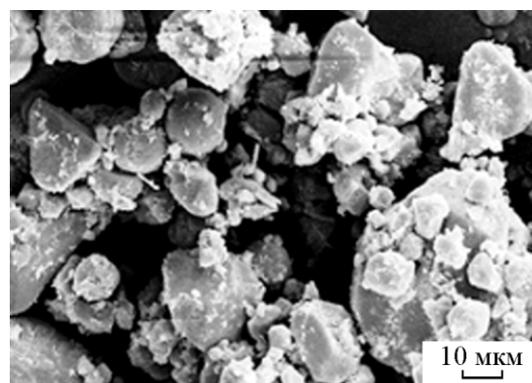


Рис. 2. Изменение микроискажений в зависимости от продолжительности измельчения: 1 – 4 мин, 2 – 30 мин, 3 – 65 мин, 4 – 5 ч, 5 – 10 ч. Кривые изменения микроискажений смещены по ординате, относительно друг друга, начиная с 1, на трансляционное слагаемое равное 0, 007δ.

компонентов, однако частицы агрегированы, что препятствует протеканию химической реакции. При увеличении продолжительности обработки материал смеси гомогенизируется, равномерно распреде-



а



б

Рис. 3. СЭМ образцов: а – после 1 ч обработки смеси компонентов в мельнице – “твёрдофазный” синтез; б – “жидкофазный” синтез [15].

Свойства исследуемых образцов\*

Характеристика образца	Растворимость образца в воде	Основность, %	Примечание
СОТ	2,5 ч при нагревании 50 °С	40,5	белый порошок
СОТ + СА — 4 мин	2,3 ч при нагревании 50 °С	40,5	белый порошок
СОТ + СА — 30 мин	60 мин без нагревания	40,5	белый порошок
СОТ + СА — 65 мин	45 мин без нагревания	40,5	слегка серый оттенок
СОТ + СА — 5 ч	50 мин без нагревания	40,5	серый оттенок
СОТ + СА “жидкофазный” метод	60 мин без нагревания	44,8	белый порошок

\* Требования ТУ: растворимость по стандартной методике — не более 2 ч без принудительного нагревания; основность — 40 – 47%.

ляется по поверхности мелющих тел и стенок барабана и скорость реакции увеличивается. Последующая выгрузка обработанного материала не представляет особых затруднений.

На рис. 3 представлены СЭМ образца 1 после 1 ч обработки смеси компонентов в мельнице (“твёрдофазный” синтез) (а) и образца 2 АСОТ, полученного по “жидкофазному” синтезу (б) [15].

Частицы образца 1 по размеру достаточно монодисперсны (от 2 – 3 мкм), что не характерно для образца 2, размер частиц которого изменяется в широких пределах от 2 до 50 мкм. Кристаллы образца 1 имеют более строгую конфигурацию, чем у образца 2. Это свидетельствует о различном механизме фазообразования в гомогенной (“твёрдофазный” синтез) и гетерогенной (“жидкофазный” синтез) системах. В первом случае кристаллизация протекает при практически стехиометрическом соотношении компонентов, соответствующем приведенной выше реакции; во втором — при значительном избытке в системе высаливающих компонентов (серная кислота и сульфат аммония). Это и способствует образованию на первой стадии кристаллизации значительного количества мелких кристаллов, с большой поверхностной энергией, снижение которой сопровождается образованием крупных агрегатов.

Анализ показателей свойств полученных при проведении экспериментов образцов свидетельствует о том, что их растворимость повышается по сравнению с растворимостью исходного титанового соединения (СОТ) за счет образования в процессе механоактивации нового химического соединения. Другое свойство дубителя (основность) контролирует кислотность дубильного раствора, от величины которой зависит степень продубленности кожи и её жесткость. Основность исходного и экспериментальных образцов не изменяется, поскольку не изменяется содержание в них активной серной кислоты. Показатель основности всех образцов удовлетворяет требования технических условий (табл. 2).

## Выводы

Изучен процесс механоактивации кристаллической смеси, состоящей из титановой соли (СОТ) и СА, с использованием планетарной мельницы.

Показано, что процесс измельчения сопровождается уменьшением размера кристаллитов, возрастанием микроискожений кристаллитов, за счет чего повышается их реакционная способность, выраженная в образовании новой фазы в виде комплексного соединения —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Определены условия “твёрдофазного” синтеза, обеспечивающие при стехиометрическом расходе исходных компонентов протекание необратимой твёрдофазной реакции с образованием химического соединения, определены свойства соединения.

Полученные результаты позволяют рассматривать твёрдофазный способ получения комплексного соединения —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в качестве альтернативы способу выделения его по известному “жидкофазному” варианту, который с экологической и экономической точки зрения менее эффективен.

## Литература

1. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977, 367 с.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986, 305 с.
3. Калинин А.М. Физико-химические процессы, протекающие при механической активации титан и кальций содержащих минералов. Журн. прикл. химии, 2007, т. 80, № 10, с. 1585 – 1591.
4. Avvakumov E.G., Kalinkin A.M., Kalinkina E.V. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite. Сборник тез. докл. III International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (“FBMT 2009”). 27 – 30 мая 2009 г., г. Новосибирск, Новосибирск: Изд-во СО РАН, с. 228.
5. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Роль механоактивации при получении минерального

- пигмента-наполнителя из титанита. Журнал прикладной химии, 2010, т. 83, вып. 12, с.1953 – 1959.
6. Фролов Ф.Г. Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1982, 400 с.
  7. Захарова А.А., Александров В.И., Кондауров Б.П., Макаров-Землянский Я.Я. Хромовая кожа. Экологические проблемы. Стиль, 2002, № 3, с. 98 – 100.
  8. Павлова М.С. Основы экологического анализа технологии кожевенного производства. Экологический вестник, 1995, № 2, с. 1 – 8.
  9. Николаев А.И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1991, 116 с.
  10. Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Ч. 2. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002, 186 с.
  11. Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Ч. 1. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002, 189 с.
  12. Плешаков Ю.В., Алексеев А.И., Брыляков Ю.Е., Николаев А.И. Получение сфенового концентрата при комплексной переработке апатито-нефелиновых руд. Обогащение руд, 2004, № 2, с. 15 – 17.
  13. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977, 480 с.
  14. Технические условия ТУ 095.290-84 “Титановый дубитель кож”.
  15. Годнев М.М., Мотов Д.Л., Коробейников Л.С. Изучение комплексных соединений сульфатов титанила и аммония методом масс-спектрометрии. Координационная химия, 1977, т. 3, вып. 9, с. 1359 – 1363.
  16. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982, 631 с.

*Статья поступила в редакцию 13.08.2013 г.*

***Герасимова Лидия Георгиевна** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (г. Апатиты), доктор технических наук, доцент, специалист в области гидрометаллургии титансодержащего сырья и получения функциональных материалов. E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru.*

***Кузьмич Юрий Васильевич** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (г. Апатиты), кандидат химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области порошковой металлургии.*

***Щукина Екатерина Сергеевна** — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (г. Апатиты), младший научный сотрудник, аспирант заочной формы обучения, специализируется в области получения титановых соединений.*

***Маслова Марина Валентиновна**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (г. Апатиты), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области переработки техногенных отходов, получение титансодержащих соединений, используемых как сорбенты.*