

# Получение рутила из аммония титанилсульфата в присутствии модификаторов

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

---

Изучено влияние модификаторов (соединения алюминия и цинка), вводимых в аммоний титанилсульфат перед его термолизом, на степень рутилизации, получаемого при этом диоксида титана. Показано, что в изученном интервале изменения расхода модификаторов и температуры прокаливания не удается осуществить процесс перекристаллизации анатаза в рутил более чем на 50 %. Установлено, что механоактивация анатаза инициирует структурные преобразования кристаллитов с формированием промежуточной фазы, которая при термолизе активированной гомогенной массы является матрицей, обеспечивающей практически полный переход анатаза в рутил. Рассчитан средний размер кристаллитов и показано изменение анатаза в процессе механоактивации. Изучены морфологические и структурные особенности промежуточных и конечных продуктов. Полученные результаты использованы для усовершенствования технологии получения диоксида титана рутильной модификации.

**Ключевые слова:** механоактивация, термолиз, диоксид титана, анатаз, рутил, модификатор, дисперсность, морфологические свойства, наполнитель.

---

## Введение

Диоксид титана, имеющий несколько структурных модификаций (рутил, анатаз и брукит), находит разнообразное применение в технике. Основное потребление диоксида титана связано с производством лакокрасочных материалов. Значительно меньше диоксида титана используется в производстве высокосортной бумаги, пластмасс, синтетических волокон, изолирующих дисперсий и др. Широкое распространение диоксида титана и особенно рутила обусловлено его свойствами — высокой устойчивостью к воздействию температуры, агрессивных сред, а также к солнечному излучению и радиации. Причем рутил обладает более стабильной структурой по сравнению с анатазом. Поэтому и области его применения гораздо шире.

Традиционные способы получения диоксида титана сложны в технологическом исполнении, затратны по реагентам и энергии и при их реализации образуется значительное количество отходов [1–3]. Наиболее трудно регулируемыми являются операции, при проведении которых происходит формирование структуры рутильного полупродукта.

Цель настоящей работы — исследование и разработка нового варианта технологии диоксида титана рутильной модификации из титанового соединения — (СТА) —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученного по сернокислотной схеме из сфенового концентрата.

Публикаций, затрагивающих эту тему немного, а те которые известны относятся к жидкофазному варианту технологии, близкому к традиционным методам, поскольку основаны на идентичных процессах, то есть на проведении термического гидролиза раствора СТА с выделением титана(IV) в виде гидроксидного осадка и последующем его обжиге до оксида [4, 5]. В работах [6, 7] описан способ термолиза СТА с получением диоксида титана анатазной модификации.

## Материалы и методы

Объекты исследования: титановая соль — аммоний титанилсульфат (СТА, содержание  $\text{TiO}_2$  — 20,5 масс. %), полученный по сернокислотной схеме из сфенового концентрата [8]. Соль распульповывали в насыщенном растворе сульфата аммония — 450 г/л

Влияние расхода модификаторов на фазовый состав прокаленных образцов

Модификаторы, Ме по отношению к Ti, масс. %				Температура, °С	Фазовый состав, масс. %
AlCl <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ZnO		
0	—	—	—	900	A — 100
1,0	—	—	—	850	A — 97, P — 3
1,0	—	—	—	900	A — 82, P — 18
2,0	—	—	—	900	A — 84, P — 16
—	0,5	—	—	850	A — 100
—	1,5	—	—	900	A — 84, P — 16
—	2,5	—	—	900	A — 94, примесь аморфной фазы
—	—	0,5	—	850	A — 100
—	—	3,0	—	850	A — 85, P — 15
—	—	5,0	—	850	A — 74, P — 18 + ZnTiO <sub>3</sub>
—	—	5,0	—	900	A — 95 + ZnTiO <sub>3</sub>
—	—	—	3,0	850	A — 90, P — 10
—	—	—	3,0	900	A — 50, P — 50
—	—	—	5,0	900	A — 60, P — 35 + Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
—	—	—	7,0	900	A — 55, P — 40 + Zn <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>

A — анатаз, P — рутил.

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) до отношения T:V<sub>ж</sub> = 1:0,4, полученную суспензию фильтровали, отделяя соль на воронке Бюхнера, после чего её промывали раствором (100 г/л по Ме — Al, Zn), содержащим модификатор (хлорид алюминия AlCl<sub>3</sub>, сульфат алюминия Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O, нитрат цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и порошок ZnO). Расход модификатора по отношению к TiO<sub>2</sub> в СТА указан в табл. 1.

Способ перевода СТА в диоксид титана — термолит соли при температуре 850–900 °С. Навеску исходного образца соли засыпали в корундовый тигель и помещали его в холодную муфельную печь, продолжительность термообработки — 4 ч от момента достижения заданной температуры. Прокаленный продукт извлекали из печи, измельчали его с помощью лабораторной вибрационной мельницы типа КМ-1 и далее изучали его фазовый состав, поверхностные свойства и морфологию частиц.

Также для измельчения использовали планетарную мельницу типа Pulverisette-7 [9]. Емкость для измельчения (стакан) — 50 мл, количество стаканов — 2, измельчающие элементы — титановые шары диаметром — 10 мм. Скорость вращения стаканов — 600 об/мин. Соотношение шары:измельчаемый материал = 10:1. Продолжительность цикла механической активации (МА) — 1 час.

Исследование образцов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов проводили с использованием физико-химических методов. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического методов анализа. Рентгенограммы снимали на приборе Shimadzu со скоростью 0,02 град./с в диапазоне 2θ = 6–180 °, термограммы — с помощью ПРТ-1000 с Pt – PtRh

термопарой со скоростью 10 град./мин, эталон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для характеристики поверхностных свойств порошков применяли анализатор поверхности Micrometrics ASAP 2000. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу БЭТ (Брунауэра – Эммета – Тейлора) с сорбцией-десорбцией азота.

### Результаты и обсуждение

В состав гидроксида титана входит сульфат-ион, который даже в незначительном количестве мешает перестройке анатаза в рутил при его термообработке [2, 3]. Поэтому для проведения направленного структурирования рутила при высокой температуре используют такие приемы, как повышение температуры прокаливания, продолжительности прокаливания, введение модифицирующих компонентов. К наиболее известным модификаторам относятся соединения Al, Zn, Mg [10].

Иначе могут вести себя при термолитизе титановые соли, в частности СТА. Наличие в структуре соли связи ближнего порядка между титаном и серой, препятствует перекристаллизации анатаза в рутил [11]. Условия экспериментов по термолитизу СТА и результаты по изучению фазового состава прокаленных образцов приведены в табл. 1.

Судя по приведенным данным, можно сделать вывод о том, что структура анатаза обладает устойчивостью даже при повышенной температуре (900 °С) и времени пребывания образца в зоне высокой температуры — 4 ч. Добавка в СТА перед прокаливанием солей алюминия и цинка способствует перестройке структуры анатаза в рутил. Однако полнота этого процесса остается неудовлетворительной. Так, при добав-

Фазовый состав образцов (после МА анатаза и после прокаливании)

№ п/п	МА, ч	850°C – МА (фаза, масс. %)			850°C – МА – 850°C (фаза, масс. %)		
		рутил	анатаз	фаза X	рутил	анатаз	фаза X
TiO <sub>2</sub> :шары = 1:10							
1	0,5	—	80	20	8	92	—
2	1	25	55	20	82	18	—
3	3	—	60	40	30	70	—
TiO <sub>2</sub> :шары = 1:15							
4	0,5	—	65	35	20	80	—
5	1	60	10	30	97	3	—
6	3	15	35	50	70	30	—

ке солей алюминия максимальное количество рутила в образцах не превышает 16 % (расход 1,5–2,0 % Al по отношению к массе Ti).

В случае использования сульфата алюминия повышение расхода модификатора более 2,5 % сопровождается формированием при прокаливании (900 °C) преимущественно анатаза с примесью аморфной фазы, по-видимому, в виде гидратированного триоксида алюминия. В случае допирования СТА цинковой солью аналогичный результат по степени рутилизации (15 %) достигается при расходе равном 3 % Zn к Ti и температуре 850 °C. Повышение количества допанта и температуры прокаливании приводит к формированию дополнительной фазы типа шпинели — ZnTiO<sub>3</sub>. В присутствии оксида цинка — 3–5 % Zn к массе Ti в соли степень перехода анатаза в рутил увеличивается по мере повышения температуры. Однако при расходе более 5 % в продукте прокаливании отмечено наличие шпинелевой фазы — Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Добавка модификаторов совместно с повышением температуры прокаливании СТА не позволяет получить диоксид титана рутильной модификации. Этот факт свидетельствует о существовании в структуре диоксида титана связи ближнего порядка между титаном и серой, что препятствует структурной перестройке анатаза в рутил.

Для ослабления структурных связей авторы использовали достаточно известный прием — МА порошка анатаза, полученного при термоллизе СТА. Методика эксперимента заключалась в следующем: СТА прокаливали в муфельной печи (температура прокаливании 850 °C) в течение 4 ч, а затем полученный продукт измельчали с помощью планетарной мельницы. Соотношение массы шаров к массе смеси соответствовало 10:1 и 15:1. Скорость — 750 об/мин; продолжительность активации от 0,5 до 3 ч; навеска порошка в один стакан 6 г. Количество стаканов — 2. В табл. 2 приведены данные РФА анализа исследуемых образцов.

За 1 ч достигается наибольшая степень активности частиц диоксида титана, что можно использовать для перевода его в структуру рутила. Даже без термообработки после МА в образцах обнаружена фаза рутила. Такой прием способствовал ослаблению структурных связей за счет деформации кристаллической решетки, а избыток механической энергии привел к местному нагреванию материала, что и вызвало перекристаллизацию анатаза в рутил. Увеличение дозы подводимой энергии к обрабатываемому материалу способствует росту степени превращения анатаза в рутил. Последующее прокалывание образцов после МА приводит к упорядочиванию структурных дефектов, приобретенных при МА и тем самым, к снижению плотности свободного заряда на поверхности частиц. В этих образцах фаза X отсутствует.

Фаза X характеризуется показателями межплоскостного расстояния — 3,5, 2,84, 2,38 Å (близки к анатазу), индивидуальные пики — 2,17, 1,664 Å. Некоторые авторы считают, что эта фаза является промежуточной и формируется из анатаза при ударном воздействии шаров на обрабатываемый материал, что имеет место при МА [12]. Структура фазы X подобна брукиту.

В исследуемом случае наличие этой фазы наблюдается в образцах после МА. Причем её количество возрастает с повышением продолжительности измельчения. При увеличении количества шаров (мельющих тел) указанная зависимость сохраняется. Определены поверхностные свойства порошков диоксида титана (табл. 3).

Влияние температуры прокаливании и добавки ZnO на содержание рутила в конечном продукте изучали при следующих условиях: соотношение шаров к навеске 10:1, время активации — 1 ч. По истечении заданного времени активированный продукт выгружали из мельничного барабана в корундовые тигли, которые помещали в муфельную печь. Режим прокаливании: скорость нагрева 10 град./мин; вы-

Таблица 3

Изменение поверхностных свойств частиц диоксида титана в зависимости от условий его получения			
№ (как в табл. 2)	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , нм
1	8,3	0,062	31,4
2	5,1	0,032	23,8
3	4,4	0,046	29,3
4	7,4	0,055	27,8
5	2,8	0,012	17,5

$S_{уд}$  — удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г;  $V_{пор}$  — объем пор, см<sup>3</sup>/г;  $D_{пор}$  — диаметр пор, нм

держка при заданной температуре — 2 ч; температурные режимы: 600, 700, 800 и 900 °С, а также при 900 °С с выдержкой 4 ч.

Рентгенограммы исходных образцов независимо от присутствия образца 2 ZnO практически идентичны. Так, МА образца 2 сопровождается нарушением структурного порядка кристаллических частиц анатаза, уменьшением их размера, образованием новой активной поверхности, что обеспечивает снижение структурных трудностей по удалению сернистых соединений и, как следствие, при повторном прокаливании такого продукта начинает формироваться новая фаза — рутил (27). При 900 °С количество рутила в порошке составляет практически 100% (рис. 1), 4-х часовая выдержка при этой температуре существенного изменения в формировании рутила не приносит. Таким образом, 2-х часовой выдержки при 900 °С вполне достаточно для полного перехода продукта в рутил.

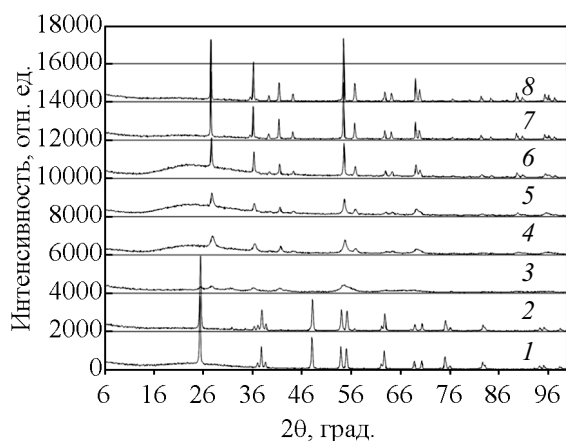


Рис. 1. Рентгенограммы исследуемых образцов. Исходные и механоактивированные компоненты: 1 — диоксид титана (анатаз); 2 — диоксид титана (анатаз) с добавкой оксида цинка (3 %) — начальная смесь; 3 — диоксид титана (анатаз) с добавкой оксида цинка (3 %) — смесь после МА (180 минут). Прокаленные образцы механически активированных смесей в течение 2 ч при температуре, °С: 4 — 600; 5 — 700; 6 — при 800; 7 — 900; 8 — 900 в течение 4 ч.

По рентгеновским дифрактограммам проведено определение уширенных рефлексов всех исследуемых объектов, для чего была использована функция прсевдо-Фойгта (суперпозиция функций Гаусса и Лоренца) [13, 14], эта функция наилучшим образом описывает профиль рентгеновского рефлекса в сравнении с раздельным использованием функций Лоренца и Гаусса:

$$V(\theta) = ca \left[ 1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2}{\theta_L^2} \right]^{-1} + (1-c)a \exp \left[ -\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\theta_G^2} \right], \quad (1)$$

где  $c$  — относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность рефлекса;  $\theta_L$  и  $\theta_G$  — параметры распределений Лоренца и Гаусса, соответственно;  $a$  — нормирующий множитель интенсивности;  $\theta_0$  — положение максимума функции и рефлекса. Каждый рефлекс разлагается в спектре на дублет, поэтому для описания рефлекса использовали две функции псевдо-Фойгта.

Величину среднего размера кристаллитов — область когерентного рассеяния (ОКР) определяли методом Уоррена [15, 16]:

$$D_{cp} = \frac{K_{hkl}\lambda}{\cos \theta \cdot \beta_d(\theta)}, \quad (2)$$

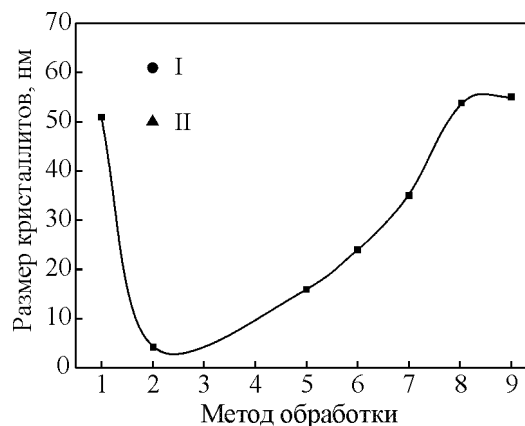


Рис. 2. Изменение размера кристаллитов (ОКР) в зависимости от метода обработки: 1 — исходная смесь анатаза с добавкой оксида цинка, время перемешивания — 1 мин; 2 — смесь анатаза с оксидом цинка после МА 180 мин; 5 — 8 — механически активированная смесь после 2-х часовой термообработки при 600, 700, 800 и 900 °С, соответственно; 9 — механически активированная смесь после 4-х часовой термообработки при 900 °С; I — размер кристаллитов исходного оксида цинка; II — размер кристаллитов исходного анатаза.

где  $K_{hkl}$  — постоянная Шеррера, зависит от формы частицы и индексов  $hkl$  дифракционного отражения;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $\theta$  — угол дифракции;  $\beta_d$  — физическое уширение дифракционного рефлекса.

Идентификацию фаз проводили по базам данных JCPDS.

На рис. 2 приведен график характеризующий происходящее изменение размера кристаллитов в зависимости от метода обработки. Исходная смесь (метод 1) имеет средний размер кристаллитов около 50 нм, после 3-х часовой МА (метод 2) размер кристаллитов достигает величины 4 нм, затем по мере увеличения температуры последующей термообработки размер кристаллитов равномерно возрастает и при 900 °С достигает своего предела — 50 нм.

## Выводы

Изучен процесс прокаливания титанового соединения — аммония титанилсульфата — СТА с формированием фазы диоксида титана. Показано, что добавка модификаторов совместно с повышением температуры не позволяет достичь полного перехода анатаза в рутил — степень рутилизации не превышает 50 масс. %. Этот факт свидетельствует о существовании в структуре диоксида титана связи ближнего порядка между титаном и серой, что препятствует структурной перестройке анатаза в рутил.

Механоактивацией удается достичь нарушения структурного порядка кристаллических частиц анатаза, с образованием промежуточной фазы подобной брукиту, которая характеризуется уменьшением размера кристаллитов, образованием новой активной поверхности. Все это обеспечивает снижение структурных трудностей по удалению сернистых соединений и, как следствие, инициирует перекристаллизацию анатаза в рутил при термоллизе активированного продукта.

Определена величина среднего размера кристаллитов с использованием метода Уоррена. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе механоактивации размер частиц анатаза уменьшается на порядок (до 4 нм), а при последующей термообработке по мере увеличения температуры размер кристаллитов равномерно возрастает и при 900 °С достигает своего предела — 50 нм.

Изучены морфологические и структурные особенности промежуточных и конечных продуктов. Даны рекомендации для оптимизации условий синтеза диоксида титана рутильной модификации, используемой в качестве наполнителя герметиков и клеев.

## Литература

- 1 Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: Издательство ЛКМ-пресс, 2010, 224 с.
- 2 Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Изд-во Химия, 1974, 653 с.
- 3 Добровольский И.П. Химия и технология оксидных соединений титана. Свердловск: Изд-во УО АН, 1988, 170 с.
- 4 Герасимова Л.Г., Маслова М.В. Гидроксиды титана и композиции на их основе. Получение применение. М.: Издательство ЛКМ-пресс, 2011, 100 с.
- 5 Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И. Исследование неравновесных химических процессов технологии минерального сырья. М.: Издательство ЛКМ-пресс, 2014, 238 с.
- 6 Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей. Химическая технология, 2008, № 6, с. 241 – 244
- 7 Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В. Способ получения диоксида титана. Патент РФ 2415812, МПК С 01 G 23/047 (2006.01). Опубл. 10.04.11, Бюл. №10.
- 8 Мотов Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2002, ч. 1, 189 с; ч. 2, 154с.
- 9 Герасимова Л.Г., Кузьмич Ю.В., Щукина Е.С., Маслова М.В. Твёрдофазный синтез титановых соединений. Перспективные материалы, 2014, № 1, с. 65 – 70.
- 10 Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Герасимова Л.Г., Глущенко Ю.Г., Новосельцева В.Д., Маслова М.В., Николаева О.А. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2011, 152 с.
- 11 Горощенко Я.Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титаноиобатов сернокислотным методом. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960, 184 с.
- 12 Girof T., Begin-Colin S., Devaux X., G. Le Caer, Mocellin A. Modeling of the Phase Transformation Induced by Ball Milling in Anatase TiO<sub>2</sub>. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2000, v. 8, nos. 3/4, p. 4 – 6.
- 13 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005, 416 с.
- 14 Колесникова И.Г., Кузьмич Ю.В. Характеристики нанопорошков феррита иттрия Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> в зависимости от условий их формирования. ЖНХ, 2015, т. 60, № 2, с. 183 – 186.
- 15 Warren В.Е., Averbach В.Л., Roberts В.В. Atomic size effect in the X-ray scattering by alloys. Appl. Phys., 1951, v. 22, no. 12, p. 1493 – 1496.
- 16 Курлов А.С., Гусев А.И. Определение размера частиц, микронапряжений и степени негомогенности в наноструктурированных веществах методом рентгеновской дифракции. Физика и химия стекла, 2007, т. 33, № 3, с. 383 – 392.

## References

1. Gerasimova L.G., Skorohodova O.N. *Napolnitely dlya lakokrasochnoi promyshlennosti* [Fillers for the paint industry]. Moscow, LKM-press Publ., 2011, 237 p.
2. Belenkiy E.F., Riskin I.V. *Khimiya i tehnologia pigmentov* [Chemistry and technology of the pigments]. Leningrad, Chemistry Publ., 1974, 653 p.
3. Dobrovolsky I.P. *Khimiya i tehnologia oksidnykh soedinenii titana* [Chemistry and technology of the oxide compounds of titanium]. Sverdlovsk, UO AN Publ., 1988, 170 p.
4. Gerasimova L.G., Maslova M.V. *Gidroksidy titana i kompozitsii na ih osnove. Poluchenie primeneniye* [Titanium hydroxides and compositions based on them. Production and applications]. Moscow, LKM-press Publ., 2011, 100 p.
5. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Nikolaev A.I. *Issledovanie neravnovesnykh himicheskikh protsessov tehnologii mineralnogo syr'ya* [The study of non-equilibrium processes of chemical technology of mineral raw materials]. Moscow, LKM-press Publ., 2014, 238 p.
6. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S. *Tehnologiy sfenovogo kontsentrata s polucheniem titanovykh soley* [Technology sphene concentrate to obtain titanium salts]. *Khimicheskay tehnologiya — Chemical Technology* (in Russ), 2008, no. 6, pp. 241 – 244.
7. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V. *Sposob polucheniya dioksida titana* [Method obtaining titanium dioxide]. Patent RF 2415812, MPK C 01 G 23/047, 2006.01, Print 10.04.11, Bul. 10.
8. Motov D.L. *Fiziko-khimiya i sulfatnaya tehnologia titanoredkometalnogo syr'ya* [Physico-chemistry and sulphate technology of titanium-rare metal raw materials]. Apatity, Kola Science Centre RAS Publ., 2002, 189 p.
9. Gerasimova L.G., Kuzmich Yu.V., Shchukina E.S., Maslova M.V. *Tverdogaznyi sintez titanovykh soedinenii* [Solid-phase synthesis of titanium compounds]. *Perspektivnyye materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2014, no. 1, pp. 65 – 70.
10. Nikolaev A.I., Larichkin F.D., Gerasimova L.G., Glushchenko Yu.G., Novoseltseva V.D., Maslova M.V., Nikolaeva O.A. *Titan i ego soedineniya: resursy, proizvodstvo, rynki, perspektivy* [Titanium and titanium compounds: resources, production, markets and current state and trends]. Apatity, Kola Science Centre RAS Print., 2011, 152 p.
11. Goroshchenko Y. G. *Fiziko-khimicheskie issledovaniya pererabotki redkozemelnykh titanoniobatov sernokislotsnym metodom* [Physical and chemical research of processing rare earth titanoniobate sulfuric acid method]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., 1960, 184 p.
12. Giroit T., Begin-Colin S., Devaux X., G. Le Caer, Mocellin A. Modeling of the phase transformation induced by ball milling in anatase TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2000, vol. 8, nos. 3/4, pp. 4 – 6.
13. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology]. Moscow, Phizmatlit Publ., 2005, 416 p.
14. Kolesnikova I.G., Kuzmich Yu.V. *Harakteristiki nanoporoshkov ferita itriya Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> v zavisimosti ot uslovii ih formirovaniya* [Characteristics of yttrium ferrite nanoparticles Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> depending on the conditions of their formation]. *Zhurnal neorganicheskoi khimiy — Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60, no. 2, pp. 183 – 186.
15. Warren B.E., Averbach B.L., Roberts B.W. Atomic size effect in the X-ray scattering by alloys. *Appl. Phys.* 1951, vol. 22, no. 12, pp. 1493 – 1496.
16. Kurlov A.S., Gusev A.I. *Opreделение razmera chastits, mikronapryzhenii i stepeni negomogenosti v nanostrukturirovannykh veshchestvakh metodom rentgenovskoi difraktsii* [Determination of the particle size and degree of inhomogeneity microstrain nanostructured materials in X-ray diffraction]. *Fizika i khimiya stekla — Physics and Chemistry of Glass* (in Russ), 2007, vol. 33, no. 3, pp. 383 – 392.

Статья поступила в редакцию 3.12.2016 г.

**Герасимова Лидия Георгиевна** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26а), доктор технических наук, доцент, специалист в области гидрометаллургии титаносодержащего сырья и получения функциональных материалов. E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru.

**Кузьмич Юрий Васильевич** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26а), кандидат химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области порошковой металлургии.

**Щукина Екатерина Сергеевна** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26а), научный сотрудник, кандидат технических наук, специалист в области получения титановых соединений. E-mail: shuki\_es@chemy.kolasc.net.ru.

**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 (184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26а), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области переработки техногенных отходов, получение титансодержащих соединений, используемых как сорбенты. E-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru.

**Киселев Юрий Геннадьевич** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26а), инженер, специалист в области переработки нетрадиционного титанового сырья.

---

## Rutile obtaining from ammonium titanyl sulphate at presence of modifiers

L. G. Gerasimova, Yu. V. Kuzmich, E. S. Shchukina, M. V. Maslova, Yu. G. Kiselev

The influence of modifiers (compound of aluminum and zinc), introduced into the ammonium titanyl sulphate before thermolysis, on the degree of rutilization obtained titanium dioxide has been investigated. It was shown that the changes in the studied range of flow modifiers and the calcining temperature can not be realized in the process of rutile recrystallization to anatase greater than 50 %. It was established that mechanical-activated processing of anatase initiates structural changes of crystallites with the formation of an intermediate phase, which thermolysis activated homogeneous mass is a matrix that provides almost complete transition of anatase to rutile. The average size of the crystallite was calculated and its changing at the mechanical-activated processing was shown. The morphological and structural features of the intermediate and final products have been investigated. The obtained results are used to improve the technology of production of titanium dioxide rutile modification.

**Key words:** mechanical-activated processing, thermolysis, titanium dioxide, anatase, rutile, modifier, size of particles, morphological properties, filler.

---

**Gerasimova Lidia** — I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a), Dr.Sci.(Eng), head of sector laboratory, specialist in hydrometallurgy titanium raw materials and production of functional materials. E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru.

**Kuzmich Yuriy** — I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a), PhD (chem.), head of laboratory, specialist in powder metallurgy.

**Shchukina Ekaterina** — I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a), Research worker, PhD (eng), specialist in obtaining titanium compounds. E-mail: shuki\_es@chemy.kolasc.net.ru.

**Maslova Marina** — I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a), senior researcher, Master of sciences in engineering, specialist in treatment of waste, obtaining titanium containing products using as sorbent. E-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru.

**Kiselev Yuriy** — I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a), engineer, specialist in treatment untraditional titanium raw materials.