

УДК 661.882.22-14

DOI: 10.15372/KhUR2020201

Разработка технологии получения высокодисперсного диоксида титана из растворов титановых солей

С. В. ЛАНОВЕЦКИЙ, В. А. ТИХОНОВ

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь (Россия)**E-mail: lsv98@mail.ru*

Аннотация

С целью совершенствования и разработки эффективной технологии получения нанодисперсных порошков диоксида титана с заданным гранулометрическим и химическим составом исследованы процесс химического осаждения оксигидрата титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$ из растворов титановых солей и особенности его термического разложения. Установлено влияние основных параметров синтеза на размер формируемых агломератов оксигидрата титана. Предложен метод гетерогенного синтеза оксигидрата титана с использованием гидроксида кальция. Изучено влияние пористости кристаллического осадителя (гидроксида кальция) на дисперсные характеристики получаемого продукта. Показано, что за счет уменьшения среднего размера пор гидроксида кальция достигается пропорциональное снижение среднего размера агрегированных частиц диоксида титана. В условиях различных способов сушки (конвективной, радиационной и микроволновой) исследованы кинетические закономерности процесса обезвоживания оксигидрата титана. Проведена оценка влияния температуры дегидратации оксигидрата титана на размер и кристаллическую структуру порошков диоксида титана. Для предотвращения агломерации образующихся нанодисперсных частиц диоксида титана предложено внесение добавки карбоната аммония перед заключительной стадией сушки продукта. По результатам исследований разработана технология синтеза высокодисперсных порошков диоксида титана с концентрацией основного компонента ≥ 98 мас. %.

Ключевые слова: тетрахлорид титана, химическое осаждение, оксигидрат титана, щелочные осадители, высокодисперсные порошки диоксида титана

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время существенно возросло количество научных публикаций, посвященных исследованиям в области синтеза ультра- и нанодисперсных порошков диоксида титана TiO_2 [1–7]. Порошки TiO_2 с высокоразвитой поверхностью широко используются в технологии производства защитных покрытий [8, 9], полировки и абразивов [10], производстве лакокрасочной продукции строительных материалов [11, 12], утилизации полипропиленовых отходов [13], в оптике [14], а также в производстве фотокатализаторов [15–19], солнечных батарей [20, 21],

адсорбентов [22], водорода [23] и нанодисперсных металлических порошков титана [24].

Наиболее часто применяемые методы синтеза нанодисперсных порошков включают процессы гидролиза, осаждения, электроосаждения, термического разложения и пиролиза, газофазные химические реакции [25–28]. Регулирование скорости образования и роста зародышей твердой фазы происходит за счет изменения температуры процесса, соотношения количества вводимых реагентов, а также степени пересыщения.

Процессы химического осаждения, агрегации, агломерации и окисления, лежащие в основе технологии получения нанодисперсных продук-

тов, протекают с достаточно высокой скоростью, что создает определенные сложности в их управлении. В связи с этим значительный интерес представляет вопрос разработки сравнительно простой, но эффективной технологии получения нанодисперсных порошков диоксида титана с заданным гранулометрическим и химическим составом.

Известно, что производство TiO_2 , основанное на обогащении титаносодержащих руд (ильменита, титаномагнетита, лейкоксена и др.), может быть реализовано как сульфатным, так и хлорным способом. Сульфатный способ базируется на переработке титаносодержащей руды в растворе серной кислоты с получением $TiOSO_4$. При хлорном способе руда вступает в реакцию с хлорным газом, в результате чего образуется $TiCl_4$.

Достаточно эффективным с технологической и экономической точек зрения является синтез порошков TiO_2 из титановых солей, полученных в результате обогащения титановых руд. Существующие методы синтеза, несмотря на кажущуюся простоту их реализации, требуют постоянного совершенствования и улучшения с целью получения наночастиц TiO_2 , обладающих высокой степенью однородности.

В этой связи всестороннее изучение процесса формирования частиц TiO_2 нанометрового диапазона при помощи современных физико-химических методов исследования, способствующих получению достоверной информации о структуре, морфологии и составе продуктов химического синтеза, а также разработка и совершенствование технических и технологических решений, обеспечивающих необходимый уровень контроля функциональных характеристик синтезируемого продукта, приобретают актуальное значение.

Цель данной работы – экспериментальное исследование процесса химического осаждения оксигидрата титана из растворов титановых солей, особенности его термического разложения и разработка технологии получения нанодисперсных порошков диоксида титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс осаждения оксигидрата титана $TiO(OH)_2$ из водных растворов тиосульфата титана $TiOSO_4$ и тетрахлорида титана $TiCl_4$ проводили в непрерывном и периодическом режимах при помощи растворов щелочей NH_4OH , KOH , $NaOH$ и кристаллического порошка $Ca(OH)_2$.

Установка для проведения периодического процесса осаждения оксигидрата титана пред-

ставляла собой стеклянный реактор, снабженный капельной воронкой и вертикальной мешалкой роторного типа марки WiseStir HT50DX (DAIHAN Scientific, Корея). В стеклянную емкость заливали заданное количество водного раствора титановой соли требуемой концентрации и включали перемешивающее устройство. Интенсивность механического перемешивания во всех опытах оставалась постоянной и оценивалась при помощи модифицированного критерия Рейнольдса ($Re = 820$). Через капельную воронку в водный раствор титановой соли вводили заданное количество щелочного осадителя. Выделившийся в процессе химической реакции осадок оксигидрата титана подвергали фильтрованию с последующей промывкой и сушкой.

Для исследования процесса осаждения в непрерывном режиме использовалась лабораторная установка, предусматривающая одновременное введение в реактор растворов реагирующих соединений при помощи перистальтических насосов марки LOIP LS-301 (ЗАО «ЛОИП», Россия). Объемный расход раствора титановой соли для всех экспериментов составлял 2.1 мл/мин. Расход щелочных реагентов изменялся в зависимости от кислотности в зоне реакции и варьировался в диапазоне от 1.7 до 3.8 мл/мин.

Влажный осадок после фильтрации сушили в условиях конвективной, радиационной и микроволновой сушки [29]. Энергию активации процесса сушки определяли по уравнению Аррениуса при помощи кинетических кривых зависимости степени обезвоживания $TiO(OH)_2$ от времени, представленных в работе [29]. Для установления закономерностей процесса дегидратации оксигидрата титана проводили исследования высушенного в процессе конвективного обезвоживания образца $TiO(OH)_2$ с использованием дериватографа STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия).

Процесс дегидратации оксигидрата титана выполняли в трубчатой электропечи ПТ-1.2-40 (Россия) в температурном диапазоне 300–1000 °С. В случае гетерогенного синтеза TiO_2 получали в результате прокаливания оксигидрата титана, сформированного в порах $Ca(OH)_2$, при температуре 600 °С после предварительной сушки при 150 °С.

Исследования физико-химических свойств продуктов синтеза проводили с использованием лазерного анализатора размера частиц Lasentec D600L FBRM (Mettler Toledo, Германия), рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония), анализатора поверхности NOVA 4200e (Quantacrome, США), сканирующего электрон-

ного микроскопа высокого разрешения S-3400N (Hitachi, Япония) с приставкой для рентгено-спектрального анализа фирмы Bruker (Германия), прибора для измерения удельной поверхности и пористости Sorbi-MS (ООО “Мета”, Россия), анализатора размеров частиц и молекул Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания).

Размер пор гидроксида кальция определяли по многоточечному методу БЭТ.

Математическую обработку результатов исследований осуществляли при помощи программных продуктов Table Curve и MS Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный в процессе щелочного осаждения оксигидрат титана представляет собой аморфный продукт в виде агрегированных гидратированных частиц переменного состава – $TiO_y(OH)_x(H_2O)_n$, которые благодаря конденсации OH-групп с течением времени структурируются с образованием гелеобразной массы.

Влияние параметров синтеза на средний размер агрегатов частиц $TiO(OH)_2$

В процессе осаждения оценивали влияние на размер синтезируемых частиц оксигидрата титана концентрации и природы исходных реагентов, а также кислотности реакционной среды.

Влияние концентрации реагентов. Для оценки влияния на размер образующихся кристаллитов оксигидрата титана концентрации щелочных реагентов проведена серия экспериментов с использованием растворов KOH, NaOH, NH_4OH в диапазоне концентраций 0.2–1.5 моль/л.

Установлено, что с изменением концентрации щелочного осадителя происходит симбатное изменение размера кристаллитов получаемого соединения. Так, с ростом концентрации раствора NaOH от 0.2 до 1.3 моль/л средний размер агрегатов оксигидрата титана возрастал от 3.9 до 8.7 мкм соответственно. Аналогичная зависимость прослеживается на стадии химического осаждения при изменении концентрации растворов титановой соли. Установлено, что с уменьшением концентрации водного раствора $TiCl_4$ в 5 раз (от 0.26 до 0.05 моль/л) размеры агрегированных частиц оксигидрата титана снижаются в 3 раза (от 1.2 до 0.4 мкм). Зависимость размеров синтезируемых частиц от концентрации реагентов обусловлена тем, что с увеличением доли растворенных веществ, поступающих на стадию осаждения, возрастает

скорость достижения пересыщения, что способствует образованию большого количества агрегатов синтезируемых частиц оксигидрата титана.

Влияние природы исходной соли. Природа аниона, присутствующего в анализируемом растворе, также влияет на склонность кристаллических частиц к агрегации. Раствор того или иного электролита в дисперсионной системе может оказывать существенное воздействие на процесс сжатия двойного электрического слоя (ДЭС) формирующихся в процессе химического взаимодействия частиц твердофазного соединения. Результатом такого влияния становится уменьшение толщины ДЭС за счет обмена противоионов данного слоя на способствующие коагуляции ионы электролита.

Для анализа изменения ДЭС использовали величину дзета-потенциала (ζ). Проведенные исследования показали, что размер синтезируемых частиц $TiO(OH)_2$ уменьшается в ряду анализируемых анионов: SO_4^{2-} , Cl^- . Так, минимальное значение ζ (–21.2 мВ) наблюдается у кристаллитов оксигидрата титана, полученных в среде $TiOSO_4$. Средний размер (d_{cp}) агломератов составил 8.6 мкм. Дзета-потенциал частиц $TiO(OH)_2$, полученных из раствора $TiCl_4$, составил –45.2 мВ, а d_{cp} – 4.9 мкм.

Влияние природы осадителя. В результате проведенных исследований по влиянию на размер синтезируемых частиц $TiO(OH)_2$ различных растворов щелочей установлено, что средний размер кристаллитов оксигидрата титана увеличивается в ряду щелочных осадителей с катионами NH_4^+ , Na^+ , K^+ (табл. 1).

Видно, что константа диссоциации щелочного реагента (K_d) симбатно влияет на размер агрегированных частиц синтезированного оксигидрата титана (см. табл. 1). Наиболее вероятно, рост концентрации гидроксид-ионов в анализируемой среде ведет к росту степени пересыщения раствора, что, в свою очередь, способствует увеличению скорости формирования кристаллических зародышей с их последующей агрега-

ТАБЛИЦА 1

Влияние вида щелочного реагента на средний размер d_{cp} кристаллитов $TiO(OH)_2$

Параметр	Вид катиона		
	NH_4^+	Na^+	K^+
Константа диссоциации, K_d	$1.76 \cdot 10^{-5}$	5.9	∞
d_{cp} , мкм	5.8	9.8	20.4

цией и образованием крупных кристаллических агломератов.

Влияние кислотности среды и продолжительности старения раствора. В следующей серии экспериментов выполнена оценка влияния на размер синтезируемых частиц $\text{TiO}(\text{OH})_2$ кислотности среды, при которой протекал процесс осаждения, и длительности созревания дисперсионной среды в условиях непрерывного режима подачи исходных растворов. Установлено, что с ростом длительности стадии созревания оксигидрата титана в исследуемой среде размер агрегированных частиц осадка изменяется разнонаправленно. Однако в течение 1–1.5 ч колебания прекращаются и средний размер кристаллических агломератов стабилизируется. В процессе проведения экспериментов показано, что в сильнокислой среде (при $\text{pH} < 2$) формируются агрегированные кристаллические частицы с $d_{\text{ср}} = 0.2\text{--}0.4$ мкм. В то же время кривые распределения данных частиц по размеру выглядят менее однородно, чем у частиц, синтезированных при $\text{pH} > 5$. Установлено, что в нейтральной и щелочной средах агломераты оксигидрата титана имеют значительно больший размер и более однородный гранулометрический состав. Так, при $\text{pH} 9$ средний размер агрегированных частиц оксигидрата титана составил ~ 4 мкм.

Гетерогенный синтез $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Для оценки возможности управления размерами кристаллитов оксигидрата титана в работе проведены эксперименты по гетерогенному синтезу $\text{TiO}(\text{OH})_2$ с использованием в качестве осадителя кристаллических частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с различной пористостью. Так как проанализировать размер образующихся на кристаллической поверхности твердого гидроксида кальция частиц оксигидрата титана методом лазерной дифракции невозможно, то для анализа влияния условий синтеза оценивали размер частиц целевого продукта – диоксида титана, прекурсором которого являлся $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Размер частиц TiO_2 опреде-

ляли при помощи методов рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено, что с ростом молярного соотношения $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiCl}_4$ от 1 : 1 до 2 : 1 происходит снижение размеров образующихся кристаллитов TiO_2 с 39 до 0.4 мкм. Такую зависимость можно объяснить тем, что в процессе твердофазного синтеза поверхность $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выступает в качестве пористой матрицы, где и формируются частицы $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Гидроксид кальция, взятый в избыточном количестве, препятствует значительной агрегации синтезируемых частиц $\text{TiO}(\text{OH})_2$, а оксид кальция, полученный в результате термического разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, препятствует спеканию и укрупнению кристаллитов TiO_2 . В процессе выщелачивания слабым раствором соляной кислоты CaO удаляется из полученного порошка, не вызывая изменений гранулометрических характеристик диоксида титана.

Влияние пористости различных образцов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, определенной по многоточечному методу БЭТ, на размер кристаллитов TiO_2 представлено в табл. 2. Видно, что средний размер агрегированных частиц синтезированного TiO_2 симбатно изменяется с изменением размеров пор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Так, например, уменьшение размеров пор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с 51 до 15 нм привело практически к трехкратному снижению среднего размера кристаллитов TiO_2 (от 88 до 27 нм). Сопоставляя размер пор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и размер кристаллитов TiO_2 , можно заметить некоторое превышение размеров частиц диоксида титана над размером пор. Данный эффект связан с тем, что часть частиц $\text{TiO}(\text{OH})_2$ образуется в порах гидроксида кальция, а часть – на его поверхности, где не исключается возможность последующей агломерации частиц в процессе термообработки. Использование гидроксида кальция в качестве пористой матрицы с заданным размером пор позволяет управлять процессом синтеза кристаллитов оксигидрата титана и получать целевой продукт в виде порошка диоксида титана с заданным гранулометрическим составом.

Влияние параметров сушки на средний размер агрегатов частиц $\text{TiO}(\text{OH})_2$

Стадия сушки – один из важных моментов в технологии получения высокодисперсных порошков. В процессе исследования обезвоживания оксигидрата титана, полученного в результате взаимодействия раствора TiCl_4 с NH_4OH ,

ТАБЛИЦА 2
Зависимость среднего размера кристаллитов TiO_2 от размера пор $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Образец $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Средний размер пор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, нм	Средний размер кристаллитов TiO_2 , нм
1	51	88
2	29	57
3	15	27

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости сушки для различных способов обезвоживания $\text{TiO}(\text{OH})_2$

Конвективная сушка		Радиационная сушка		Микроволновая сушка	
$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$N, \text{Вт}$	$K \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
100	3	100	7	119	8
150	8	150	18	252	33
180	10	180	25	539	130
200	11	200	27	700	176

Примечание. K – константа скорости сушки, T – температура сушки, N – мощность.

проанализированы следующие способы сушки: конвективный, радиационный и микроволновый. Показано, что наиболее медленный способ удаления влаги из мелкодисперсного продукта осуществлялся при конвективном способе. Процесс протекал в диффузионной области, а энергия активации составила 19.1 кДж/моль. Второе место по скорости обезвоживания оксигидрата титана занимал радиационный способ, также лимитирующийся диффузионным массопереносом связанной влаги с поверхности твердой фазы в газовую среду. Энергия активации радиационной сушки – 22.9 кДж/моль. Наиболее интенсивно процесс обезвоживания происходил при микроволновой сушке. В данном случае процесс удаления влаги осуществлялся в кинетической области, а энергия активации составила 43.2 кДж/моль.

С целью математического описания процесса сушки использовали двухпараметрическое уравнение зависимости степени обезвоживания (r) оксигидрата титана от продолжительности процесса (τ):

$$r = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (1)$$

где k , n – эмпирические коэффициенты.

Для расчета константы скорости сушки (K) использовали формулу

$$K = nk^{1/n} \quad (2)$$

Результаты расчетных значений констант скорости процесса обезвоживания при различных способах сушки исследуемых образцов приведены в табл. 3. Видно, что рост скорости процесса обезвоживания зависит не только от температуры T и количества энергии N , вводимой в процесс, но и от способа обезвоживания. Максимальной интенсивностью отличается микроволновый способ, позволяющий на порядок сократить длительность обезвоживания высокодисперсного оксигидрата титана по сравнению с конвективной сушкой и в 4 раза по сравнению с радиационным способом.

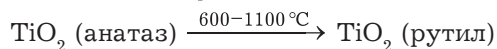
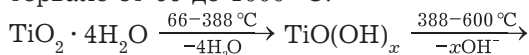
Закономерности процесса дегидратации $\text{TiO}(\text{OH})_2$

С целью понимания механизма дегидратации оксигидрата титана и получения целевого продукта высушенный прекурсор ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) был подвергнут термическому разложению. Исследование данной стадии проводили при помощи методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На термограмме (см. рис. 1) в диапазоне 66–1000 °С показаны три термических эффекта, характеризующих исследуемый процесс. Наблюдаемый эндозэффект в диапазоне 66–221 °С связан с удалением молекул H_2O и сопровождается уменьшением массы исследуемого образца на 57.5 %.

В интервале 388–480 °С происходит дегидратация оксигидрата титана с образованием TiO_2 анатазной модификации, наличие которой подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 2).

В диапазоне 750–950 °С обнаружен небольшой экзоэффект, связанный с перестройкой кристаллической структуры в процессе полиморфных превращений и образованием рутильной модификации TiO_2 .

Результаты термического анализа процесса разложения оксигидрата титана показали наличие следующих этапов, протекающих в интервале от 66 до 1000 °С:



Рентгенофазовый анализ образцов порошка TiO_2 , полученного при различных температурах прокаливания, показал, что в процессе термообработки осуществляется перестройка кристаллической структуры исследуемого соединения. Установлено, что с ростом температуры прокаливания степень кристалличности диоксида титана существенно возрастает (см. рис. 2).

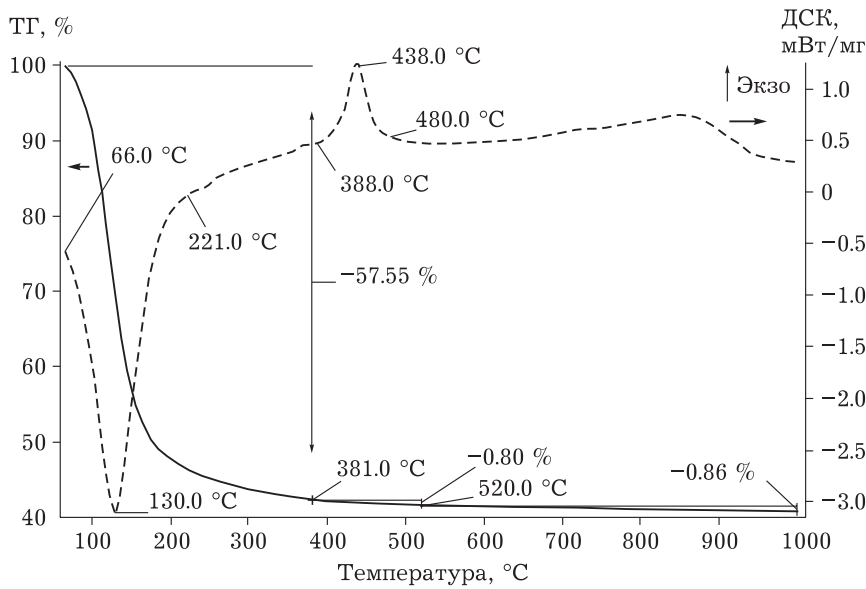


Рис. 1. Термический анализ процесса разложения оксигидрата титана.

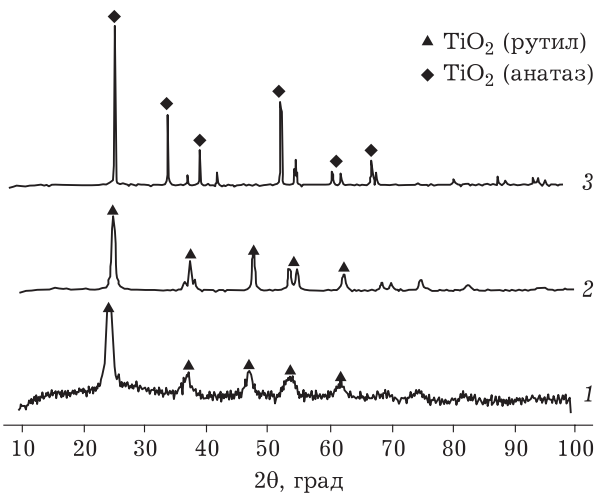


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов разложения оксигидрата титана при различных температурах, °C: 300 (1), 600 (2), 1100 (3).

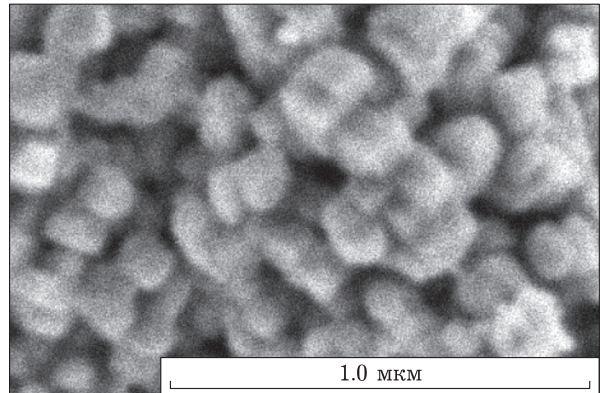


Рис. 3. Микрофотография частиц TiO_2 .

Для устранения нежелательной агломерации частиц диоксида титана в процессе прокаливания исследована стадия дегидратации $\text{TiO}(\text{OH})_2$, осажденного в результате гетерогенного синтеза на поверхности частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В процессе прокаливания смеси, состоящей из кристаллических частиц $\text{TiO}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в температурном диапазоне 500–600 °C происходит формирование новых фаз – CaO и TiO_2 . При этом частицы диоксида титана, сформированные в порах оксида кальция, пространственно удалены друг от друга и не образуют крупных агрегированных структур. Дальнейшее повышение температуры прокаливания до 900–1100 °C не-

желательно, так как приводит к формированию побочного продукта титаната кальция CaTiO_3 .

Для удаления частиц CaO механическую смесь, полученную при температуре 600 °C, обрабатывали раствором HCl с получением высокодисперсных частиц TiO_2 .

Методом СЭМ показано, что размеры полученных частиц кристаллитов TiO_2 варьировались от 80 до 110 нм (рис. 3). По результатам рентгеноспектрального анализа установлено, что доля примесей кальция в полученном порошке не превышала 0.1 мас. %.

С целью предотвращения агрегирования нанодисперсных частиц TiO_2 на последней стадии

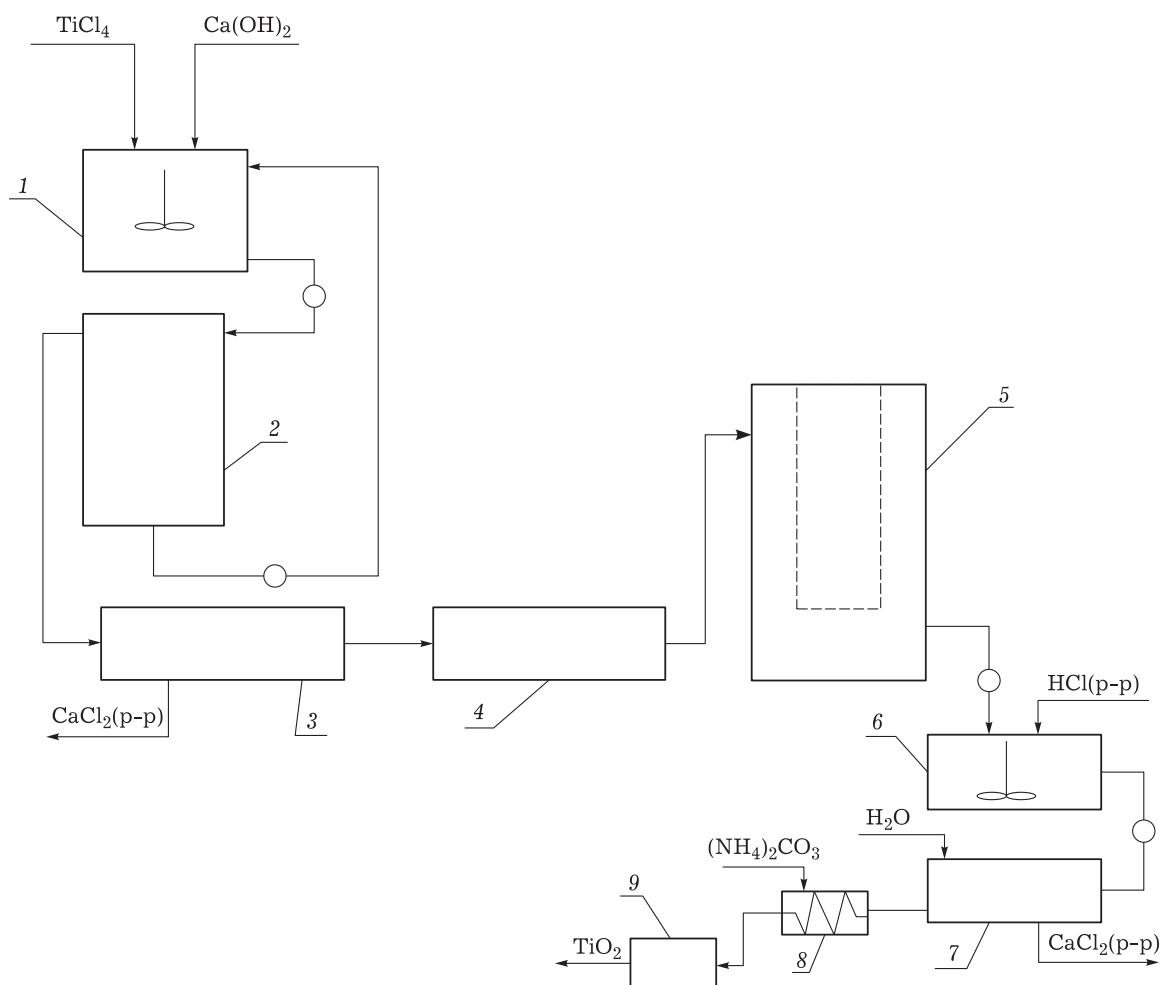


Рис. 4. Технологическая схема получения диоксида титана: 1 – реактор, 2 – гидросепаратор, 3 – фильтр-пресс, 4 – микроволновая сушилка, 5 – печь для прокалики, 6 – реактор, 7 – ленточный вакуум-фильтр, 8 – шнековый питатель, 9 – вакуумная сушилка.

сушки продукта (после кислотного удаления CaO) во влажную пасту вводили разлагающуюся под действием температуры добавку $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. В результате проведенных экспериментов установлено, что вводимая добавка карбоната аммония препятствует агрегации частиц TiO_2 , увеличивает пористость продукта и уменьшает его насыпную плотность. Оптимальная доля вводимой в пасту добавки $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ составляет 5–7 мас. %. Данное количество реагента позволило достичь минимальной насыпной плотности порошка – 0.4 г/см^3 . Дальнейший рост количества вводимой добавки не оказывает значительного эффекта на характеристики целевого продукта.

Технология синтеза высокодисперсных порошков TiO_2

В результате проведенных исследований разработана технология синтеза высокодисперсных порошков диоксида титана (рис. 4).

Для проведения синтеза $\text{TiO}(\text{OH})_2$ суспензия гидроксида кальция ($d_{\text{cp}} = 3 \text{ мкм}$) и 2 % водный раствор тетрагидрида титана при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ подаются в реактор с мешалкой (1). Молярное соотношение компонентов $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiCl}_4$ составляет 2 : 1. Процесс гетерогенного осаждения длится в течение 30 мин, после чего суспензия направляется на стадию гидросепарации (2).

Крупную фракцию сгущенного осадка, состоящую в основном из частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, возвращают обратно в реактор синтеза (1), а мелкодисперсную фракцию направляют на стадию фильтрации (3). Полученный после стадии фильтрования влажный осадок обезвоживают в микроволновой сушилке (4) с последующей прокаликой в течение 90 мин при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи (5). Выгружаемую из печи механическую смесь порошков TiO_2 и CaO направляют в реактор (6) на стадию выщелачивания 8 % раствором HCl. Образующуюся в ре-

зультате выщелачивания суспензию фильтруют на ленточном вакуум-фильтре (7) с одновременной промывкой пасты водой. Соотношение вода/осадок составляет 2 : 1. Далее полученную пасту смешивают с добавкой карбоната аммония в количестве 5–7 % к массе сухого продукта и подвергают сушке в вакуумной сушилке (9) при температуре 70–80 °С.

Предложенный вариант технологии позволяет получать высокодисперсные порошки TiO_2 с содержанием основного вещества ≥ 98 %, примесей кальция – не более 0.1 %. Для полученного продукта характерно монодисперсное распределение частиц по размерам со средним размером кристаллитов TiO_2 60–100 нм и удельной поверхностью 15–24 м²/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований установлено влияние концентрации и природы реагентов, кислотности реакционной среды и времени протекания процесса на размер синтезируемых частиц оксигидрата титана, осажденных из растворов титановых солей. Показано, что рост концентрации раствора титановой соли и щелочного осадителя приводит к увеличению размеров синтезируемых агрегатов $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Установлено, что средний размер кристаллитов оксигидрата титана возрастает в ряду щелочных осадителей с катионами NH_4^+ , Na^+ , K^+ и уменьшается в ряду анионов солей титана SO_4^{2-} , Cl^- . Показано, что осадки оксигидрата титана с частицами меньшего размера формируются в сильнокислой среде (при pH < 2) при продолжительности стадии старения в течение 60–70 мин.

Установлена возможность регулирования размеров частиц диоксида титана путем использования на стадии синтеза $\text{TiO}(\text{OH})_2$ частиц гидроксида кальция, который выступает в качестве пористой матрицы, где и происходит формирование частиц оксигидрата титана.

Выполнен анализ процесса сушки оксигидрата титана различными способами. Установлено, что процесс обезвоживания микроволновым способом осуществляется в кинетической области. Показано, что при конвективном и радиационном способах сушки скорость удаления влаги лимитируется диффузионным переносом жидкости из пор продукта в газовую среду.

Оценено влияние температурного режима дегидратации оксигидрата титана на кристаллическую структуру и размер синтезируемых порошков диоксида титана.

Разработана технология, позволяющая синтезировать высокодисперсные порошки TiO_2 с заданным гранулометрическим составом в диапазоне 60–100 нм и содержанием основного вещества ≥ 98 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проекта “Разработка методов управления синтеза твердофазных соединений в квазиравновесном состоянии для получения материалов с заданными свойствами” (Госконтракт № 02.740.11.0254).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Исмагилов З. Р., Цикоза Л. Т., Шикина Н. В., Зарытова В. Ф., Зиновьев В. В., Загребельный С. Н. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана // *Успехи химии*. 2009. Т. 78, № 9. С. 942–953.
- Евтушенко Ю. М., Ромашкин С. В., Давыдов В. В. Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO_2 // *Хим. технология*. 2010. Т. 11, № 11. С. 656–664.
- Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // *Успехи химии*. 2007. Т. 5, № 76. С. 474–500.
- Пат. RU 2415812 C1, 2011.
- Пат. RU 2472707 C1, 2013.
- Юловская В. Д., Кузьмичева Г. М., Клечковская В. В., Орехов А. С., Зубавичус Я. В., Доморощина Е. Н., Шегай А. В. Нанокompозиты на основе термоэластопластов с функциональной основой нанодиоксида титана // *Кристаллография*. 2016. Т. 61, № 2. С. 291–299.
- Карпович Н. Ф., Пугачевский М. А., Штарев Д. С. Влияние условий синтеза на форму и размерные характеристики нанокристаллов TiO_2 // *Рос. нанотехнологии*. 2013. Т. 8, № 11–12. С. 65–68.
- Ge M., Cao C., Huang J., Li S., Chen Z., Zhang K.-Q., Al-Deyab S. S., Lai Y. A review of one-dimensional TiO_2 nanostructured materials for environmental and energy applications // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, No. 18. P. 6772–6801.
- Давыдова О. И., Краев А. С., Евдокимова О. Л., Герасимова Т. В., Агафонов А. В. Растворный метод получения оптически активного многослойного покрытия диоксид титана – наносеребро на полиэфирной подложке // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59, № 6. С. 78–82.
- Li W., Guo D., Jin Z., Wang Z., Yuan Z. Effects of high dielectric constant abrasives on ECMP // *Appl. Mech. Mater.* 2012. Vol. 121–126. P. 3263–3267.
- Huang J., Feng H. Nanocrystalline TiO_2 powder materials anticipates at disinfect the appliance in the beaded paint // *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 634–638, No. 1. P. 2211–2213.
- Luévano-Hipylito E., Martínez-de la Cruz A. Photocatalytic stucco for NO_x removal under artificial and by real weatherism // *Constr. Build. Mater.* 2018. Vol. 174. P. 302–309.
- Verma R., Singh S., Dalai M. K., Saravanan M., Agrawal V. V., Srivastava A. K. Photocatalytic degradation of polypropylene film using TiO_2 -based nanomaterials under solar irradiation // *Mater. Des.* 2017. Vol. 133. P. 10–18.
- Medhat M., El-Zaiat S. Y., Fayad A. M., Moustafa F. A., Shirif M. A. Effect of titanium dioxide doping on optical properties of borosilicate photochromic glasses // *Silicon*. 2018. Vol. 10, No. 2. P. 525–536.

- 15 Лучинина М. А., Агафонов А. В. Синтез наностержневых структур диоксида титана, модифицированных наночастицами золота и серебра, и их фотокаталитические свойства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58, № 6. С. 44–48.
- 16 Исаев А. Б., Ильканаев Р. В., Идрисова А. Х. Синтез и исследование фотокаталитической активности модифицированных азотом нанотрубок TiO_2 // Бутлер. сообщения. 2018. Т. 53, № 1. С. 137–142.
- 17 Коботаева Н. С., Скороходова Т. С. Синтез нанотрубок диоксида титана и их использование в фотокаталитических процессах очистки нефтепродуктов от сернистых соединений // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 1. С. 13–18.
- 18 Yu X., Fan X., An L., Li Z., Liu J. Facile synthesis of Ti^{3+} - TiO_2 mesocrystals for efficient visible-light photocatalysis // J. Phys. Chem. Solids. 2018. Vol. 119. P. 94–99.
- 19 Xing Z., Zhang J., Cui J., Wan N., Zhou W. Recent advances in floating TiO_2 -based photocatalysts for environmental application // Appl. Catal. B: Environ. 2018. Vol. 225. P. 452–467.
- 20 Сулейман А. С., Рахман М. Ю. А., Умар А. А., Саллах М. М. Солнечная батарея, сенсibilизированная красителем, на основе наноструктурированных пленок TiO_2 : влияние температуры синтеза // Электрохимия. 2018. Т. 54, № 1. С. 66–72.
- 21 Liu Y.-Y., Ye X.-Y., An Q.-Q., Lei B.-X., Sun W., Sun Z.-F. A novel synthesis of the bottom-straight and top-bent dual TiO_2 nanowires for dye-sensitized solar cells // Adv. Powder Technol. 2018. Vol. 29, No. 6. P. 1455–1462.
- 22 Bok-Badura J., Jakybik-Kolon A., Karoń K., Mitko K. Sorption studies of heavy metal ions on pectin-nano-titanium dioxide composite adsorbent // Sep. Sci. Technol. 2018. Vol. 53, No. 7. P. 1034–1044.
- 23 Li X., Lv X., Zhang Q., Huang B., Wang P., Qin X., Zhang X., Da Y. Self-assembled supramolecular system PDINH on TiO_2 surface enhances hydrogen production // J. Colloid Interface Sci. 2018. Vol. 525. P. 136–142.
- 24 Тихонов В. А., Лановецкий С. В. Исследование процесса получения титановых порошков по технологии кальцигидридотермии // Инженер. вестн. Дона. 2015. Т. 35, № 2-1. С. 9.
- 25 Садовская Л. Ю., Свиридова Т. В., Морозова М. В., Свиридов Д. В. Синтез нанодисперсного диоксида титана путем pH-контролируемой полимеризации титановой кислоты // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2019. № 1. С. 32–37.
- 26 Иванов В. К., Полежаева О. С., Третьяков Ю. Д. Нанокристаллический диоксид церия: синтез, структурно-чувствительные свойства и перспективные области применения // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53, № 2. С. 56–67.
- 27 Пойлов В. З., Онорин С. А., Лобанов С. А., Казанцев А. Л., Смирнов С. А., Исламов К. Ф. Получение ультрадисперсного диоксида титана методом термогидролиза // Вестн. Перм. гос. тех. ун-та. Хим. технология и биотехнология. 2010. № 11. С. 5–14.
- 28 Жеребцов Д. А., Колмогорцев А. М., Викторов В. В., Дьячук В. В., Галимов Д. М., Сериков А. С., Михайлов Г. Г. Синтез нанодисперсного диоксида титана из тетрабутоксититана // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55, № 12. С. 1963–1969.
- 29 Лановецкий С. В., Тихонов В. А., Пойлов В. З. Исследование процесса обезвоживания оксигидрата титана в условиях конвективной, радиационной и микроволновой сушки // Хим. пром-сть сегодня. 2012. № 2. С. 3–8.