

УДК 66.061.34

Н.В. Николенко, А.Н. Калашникова, И.С. Самчильев, Ю.В. Калашников, А.С. Качалова

МОДЕЛЬ «СЖИМАЮЩЕГОСЯ ЯДРА» В ИССЛЕДОВАНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ Ж-Т

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск.

Рассмотрено применение модели «сжимающегося ядра» к процессам химического разложения молибдата железа и триоксида молибдена с учетом гидролиза и диссоциации выщелачиваемого реагента. Впервые получены уравнения для скорости гетерогенного процесса, в котором концентрация выщелачивающего реагента связана функциональной зависимостью со степенью превращения твердого реагента. Теоретически обоснованы преимущества пероксидного способа осаждения оксигидроксида титана и химического осаждения молибдата железа способом непрерывной кристаллизации при постоянной степени перенасыщения маточного раствора. Экспериментально подтверждена применимость модели «сжимающегося ядра» для объяснения особенностей кинетики процесса сульфатизации ильменита.

Ключевые слова: «сжимающееся ядро», молибдат железа, ильменит.

Введение

Исследования гетерогенных процессов в системах «жидкость-твердое тело» до сих пор остаются актуальными, а развитие их теории, как и эффективное практическое применение, несомненно, относятся к числу основных задач современной химической технологии. Причи-

ной этому является то, что такие процессы широко распространены как в природе, так и современном производстве. Поэтому уровень нашего понимания их закономерностей и, соответственно, эффективность их практического применения в значительной мере определяют прогресс многих отраслей промышленности.

Доказательством этому может служить относительно большое число публикаций по теории и практике гетерогенных процессов, которое и в наше время остается довольно высоким [1–16].

Интересно отметить, что в учебной литературе встречается мнение, что принципиальные закономерности гетерогенных процессов установлены и основной проблемой остается лишь их корректное применение к реальным объектам [17]. Вместе с тем, выбор оптимальных условий проведения того или иного гетерогенного процесса до сих пор осуществляется экспериментальным путем. Обусловлено это, прежде всего тем, что закономерности гетерогенного процесса зависят не только от химического состава реагентов, но во многом определяется и условиями проведения процесса, например, такими, как размер частиц сырья, концентрация реагента в жидкой фазе, скорость и порядок смешения реагентов и т.п. [1]. По этой причине исследователи часто ограничиваются моделью «черного ящика», преследуя цель найти оптимум для соответствующего набора технологических параметров и оставляя вне поля зрения задачу исследования механизма процесса [2,3,8–10,13]. По нашему мнению, такой эмпирический подбор наилучших условий проведения того или иного гетерогенного процесса без тщательного термодинамического и кинетического анализа в настоящее время не может считаться достаточным. Дело в том, что знание механизма процесса открывает возможность целенаправленной оптимизации процесса с учетом всех факторов его оптимизирующего воздействия.

В настоящей работе на примере ряда процессов химического осаждения твердых фаз и их избирательного растворения (выщелачивания) рассмотрены гетерогенные процессы с целью выявления как их общих закономерностей, так и ключевых отличий, обусловленных в каждом случае уникальным сочетанием процессов диффузии, диссоциации, гидролиза, растворения, осаждения и(или) соосаждения.

В первой части статьи рассмотрено применение модели «сжимающегося ядра» к процессам выщелачивания молибдена из молибдата железа. В настоящее время для выщелачивания молибдена предложено использовать как кислоты (серную, соляную, азотную) так и щелочные реагенты: растворы соды (кальцинированную, каустическую) и аммиака. Установлено, что эффективность выщелачивания молибдена растворами аммиака или кислотами при прочих равных условиях ниже, чем растворами кальцинированной или каустической соды. Вместе с тем в литературе до сих пор приводятся противоречивые сведения по содовому выщелачива-

нию молибдена, что может быть связано с различиями в составе сырьевых источников. Причины и закономерности влияния состава сырья на эффективность процесса выщелачивания молибдена до сих пор остаются малоизученными, что и обуславливает актуальность проведения таких исследований.

Вторая часть статьи посвящена изучению процесса химического осаждения молибдата железа(III). Молибдат железа применяют в качестве катализатора конверсии метанола в формальдегид. Его получают способом химического осаждения при смешении концентрированных растворов солей железа и молибдена. Достоверно доказано, что на этой стадии синтеза в катализаторе появляются примеси оксида железа, которые впоследствии резко снижают его селективность в процессе окисления метанола. Представляет научный и практический интерес установить причины наблюдаемых закономерностей и определить оптимальные условия получения химически чистых осадков молибдата железа.

В третьей части статьи изложены результаты исследований пероксидного способа совместного осаждения гидроксидов цинка и титана с целью синтеза сложнооксидного материала – титаната цинка. В настоящее время титанаты цинка нашли практическое применение в качестве пигментов, материала для радиоэлектронных изделий, фотоэлектрохимических ячеек и газовых сенсоров, катализаторов и десульфуризирующих (desulfurization) сорбентов. Исследования по их синтезу до сих пор остаются актуальными в связи с поисками оптимальных условий их промышленного получения.

В четвертой части статьи рассматривается возможность применения модели «сжимающегося ядра» для объяснения особенностей кинетики процесса сульфатизации ильменитового концентрата Мальшевского месторождения. Как известно, Украина обладает обширными запасами ильменита, состоящими из 40 разведанных россыпных и коренных месторождений. Основной проблемой большинства украинских месторождений является относительно высокая степень измененности (лейкоксинезации) исходного ильменита. Низкая реакционная способность измененного ильменита в реакции с серной кислотой (так называемый процесс сульфатизации ильменита) не позволяет в достаточной степени вскрывать исходный рудный материал, что приводит к относительно низкой степени его использования и снижению общей эффективности производства. Причины определяющие подобное реакционное поведение ильменитового концентрата по-прежнему остаются дискуссионными. Представляет научный

и практический интерес исследовать закономерности кинетики процесса сульфатизации и определить возможные способы его интенсификации.

Методика экспериментов

Исследования процесса выщелачивания молибдена проводили в модельном циркуляционном реакторе с неподвижной твердой фазой. Навеску молибдата железа массой 1,00 г помещали в трубку реактора с внутренним диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Объем жидкой фазы модельного реактора составлял 50 см³. Растворы соды с концентрациями 0,1–2,0 М прокачивали насосом через слой зерен катализатора с объемной скоростью 0,02–0,20 л/мин. Для поддержания постоянной температуры реактор помещали в водяную баню объемом 10 л.

Синтез молибдата железа(III) стехиометрического состава (Mo/Fe=1,5) проводили методом химического осаждения с применением 1,0 М раствора Fe(NO₃)₃·9H₂O и 0,5 М раствора (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. Осаждение проводили при постепенном добавлении растворов солей железа и молибдена к 600 мл интенсивно перемешиваемого 0,1 М раствора азотной кислоты. Полученные осадки высушивали в термощкафу при 110⁰С и прокаливали в течение 6 ч в муфельной печи при температуре 500⁰С. Для получения гранул молибдата железа его порошок прессовали при нагрузке 5 кгс/см². Сформированные таблетки высушивали при 110⁰С, разрушали в ступке и отсеивали на сите для отбора частиц с размерами 1–3 мм. Полученные частицы с целью повышения прочности дополнительно прокаливали в муфельной печи при температуре 500⁰С в течение 24 ч.

Синтез титаната цинка проводили способом совместного осаждения оксигидроксида титана(IV) и гидроксида цинка при постоянном значении рН маточного раствора. В качестве осадителя использовали 1 М раствор КОН. После осаждения суспензию нагревали и выдерживали в течение 1 ч при 80⁰С с целью разрушения избытка пероксида водорода. Полученные осадки промывали 0,001 М раствором КОН, небольшим количеством воды и высушивали при 200⁰С.

Эксперименты по сульфатизации ильменита проводили при массовом соотношении ильменит/серная кислота=1:2 и начальных концентрациях серной кислоты 85 и 94%. Для поддержания постоянной температуры использовали водяную и глицериновую бани. Продукты сульфатизации после охлаждения растворяли в избытке 5%-ной серной кислоты при температуре 70–80⁰С.

Содержание молибдена, титана и железа определяли методами фотометрического анализа. Все используемые реактивы имели квалификацию «ч.» или «ч.д.а.».

Результаты экспериментов и их обсуждение

Химическое разложение малорастворимых веществ в растворах слабых оснований, кислот и их солей

При изучении процесса химического разложения молибдата железа растворами аммиака и карбоната натрия было установлено, что экспериментальные данные по кинетике выщелачивания молибдена не подчиняются классическим уравнениям хорошо известной модели «сжимающегося ядра»¹ [18]. В настоящее время модель «сжимающегося ядра» широко используется в теории и практике гидрометаллургии. Ее теоретические основы неоднократно подвергались ревизии, однако принципиальных изменений так и не было сделано. Развитие этой модели происходило только за счет рассмотрения более сложных случаев, чем это было постулировано при ее создании [5–7, 11, 12, 14–16]. По нашему мнению, одним из таких «усложненных» модели являются процессы гидролиза и диссоциации выщелачиваемого реагента. Ниже на примере содового разложения малорастворимого молибдата железа представлен ряд результатов наших экспериментальных и теоретических исследований, показывающих принципиальную необходимость учета равновесия реакции гидролиза карбоната натрия.

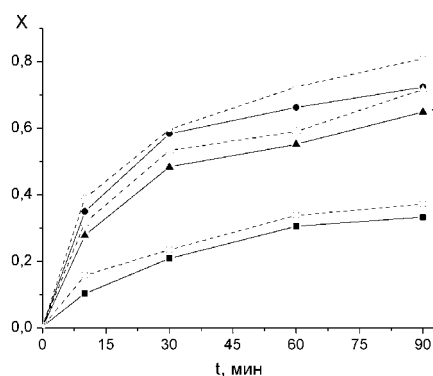


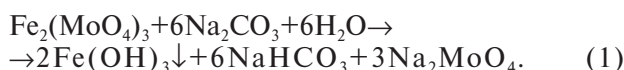
Рис. 1. Кинетические кривые для процесса выщелачивания молибдата железа 0,1 (1, 2), 0,5 (3, 4) и 1,0 (5, 6) М растворами соды при температурах 16 (2, 4 и 6) и 50⁰С (1, 3 и 5) для m/V=1:50 г/мл и объемного расхода раствора 0,2 л/мин

На рис. 1 представлены результаты исследований кинетики содового разложения молибдата железа 0,1–1,0 М растворами соды при температурах 16 и 50⁰С. Степень превращения мо-

¹ – Эта модель известна также в литературе как модель «фронта химической реакции».

либдата железа рассчитывали по содержанию молибдена в растворе в данный момент отбора пробы раствора. Во всех экспериментах наблюдали закономерное увеличение концентрации молибдена в растворах по мере увеличения продолжительности выщелачивания и концентрации соды. Увеличение температуры растворов также способствуют росту степени извлечения молибдена, хотя и в относительно меньшей мере, чем концентрация соды.

Суть химического разложения молибдата железа в растворе карбоната натрия описывается следующей реакцией:



Очевидно, что реакция (1) позволяет разделить ионы железа и молибдена за счет образования малорастворимого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и относительно высокой растворимости Na_2MoO_4 . После образования пленки гидроксида железа на поверхности частиц молибдата железа процесс выщелачивания молибдена возможно рассматривать как совокупность ряда стадий диффузии и химической реакции. В приближении модели «сжимающегося ядра» время достижения заданной степени превращения может быть определено по уравнению:

$$t = t_{n1}X + t_{n2} \left(1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)\right) + t_{n3} \left(1 - (1 - X)^{1/3}\right), \quad (2)$$

где X – степень превращения твердого реагента, t_{n1} , t_{n2} и t_{n3} – характерные времена, определяющие вклады в полную длительность процесса соответственно внешней диффузии реагента в приповерхностном слое раствора, внутренней диффузии в слое инерта и химической реакции² на поверхности твердого реагента.

Для определения лимитирующей стадии процесса нами были построены теоретические зависимости $X(t/t_n)$ для каждой стадии в отдельности (рис. 2,а, кривые 1–3). Сопоставление экспериментальных данных рис. 1 с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ показало, что они не совпадают ни с одной из кривых $X(t/t_n)$ даже в предположении, что в ходе выщелачивания

изменяются лимитирующие стадии процесса.

Следует отметить, что в случае разложения молибдата железа растворами NaOH полученные экспериментальные данные по извлечению молибдена хорошо совпали с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$ для внутридиффузионного режима [18]. Этот результат подтверждает возможность применения к исследуемым образцам молибдата железа модели «сжимающегося ядра» в ее наиболее простом виде без учета таких факторов, как распределение частиц и их пор по размерам [9,13,14], возможность смешения режимов процесса [2,4], зависимость энергии активации от степени превращения [12] и пр.

Как известно, в основе модели «сжимающегося ядра» лежит ряд допущений, одно из которых – это установление в системе Ж:Т псевдостационарного состояния. Согласно этому условию, скорость перемещения границы раздела между твердым реагентом и слоем инерта должна быть намного меньше скорости диффузии реагента в этом слое. Известен ряд критериев выполнимости этого приближения, среди которых наибольшее распространение получил безразмерный критерий Тейлора и соавторы [19]:

$$\gamma_1 = \frac{aC^0}{br}, \quad (3)$$

где C^0 – концентрация реагента в объеме раствора, r – молярная плотность твердого реагента, a и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции, соответственно, для твердого реагента и реагента в растворе.

Было доказано, что при $\gamma_1 \leq 0,1$ условие псевдостационарного состояния хорошо выполняется. Расчеты³ для использованных нами экспериментальных условий процесса выщелачивания молибдена показали, что величина γ_1 не превышает $5 \cdot 10^{-4}$, что хорошо подтверждает выполнимость условия псевдостационарного состояния для исследуемой системы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

По нашему мнению, основной причиной наблюдаемого несоответствия закономерностей содового выщелачивания модели «сжимающегося ядра» является то, что концентрация выщелачиваемого реагента (гидроксид-ионов, которые образуются в результате гидролиза) не

² – Уравнение для стадии химической реакции получено при допущении, что ее скорость подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Данное предположение для рассматриваемой системы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ представляется довольно вероятным, т.к. содержание ионов Fe^{3+} (как в объеме, так и на поверхности твердой фазы) постоянно и варьируется только концентрация гидроксид-ионов.

³ – Следует учесть, что в растворах соды реальным выщелачивающим реагентом являются гидроксид-ионы, которые образуются при гидролизе карбоната натрия. Поэтому в расчетах γ_1 использовали концентрации гидроксид-ионов, рассчитанные через константу гидролиза карбоната натрия.

остается постоянной, как это требуют условия модели. Дело в том, что равновесие реакции гидролиза зависит от степени превращения молибдата железа, поскольку в результате выщелачивания в растворе накапливаются ионы HCO_3^- , влияющие на равновесие реакции: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

Используя выражение для константы гидролиза ($K_{\text{гидр}} = (a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{OH}^-}) / a_{\text{CO}_3^{2-}}$, где a_i – активности ионов) и выразив концентрацию HCO_3^- в этом уравнении через степень превращения молибдата железа и безразмерный радиус его частиц ($z=R/R_0$ и $X=1-z^3$), концентрацию гидроксид-ионов можно описать уравнением:

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \frac{C_0}{1-z^3}, \quad (4)$$

где C_0 – начальная концентрация Na_2CO_3 , α – константа для данных условий эксперимента, которая объединяет константу гидролиза, коэффициенты активности ионов, массу молибдена в навеске разлагаемого молибдата железа, объем раствора и молярную массу молибдата железа.

С учетом формулы (4) нами было получены новые уравнения⁴, описывающие время достижения заданной степени превращения в приближении модели «сжимающегося ядра» при условии $C_{\text{OH}^-} = f(X)$:

– для внешнедиффузионного режима (лимитирующая стадия процесса – перенос реагента через внешний пограничный слой раствора у поверхности твердой частицы):

$$\frac{t}{t_n} = 1 - 2(1-X) + (1-X)^2, \quad (5)$$

где t_n – время полного превращения твердого реагента ($t_n=t_{n1}$ при $t_{n1} \gg t_{n2}$ и t_{n3});

– для внутридиффузионного режима (лимитирующая стадия процесса – диффузионный перенос реагента через слой инертного вещества):

$$\frac{t}{t_n} = 1 - 1,25(1-X)^2 + 1,5(1-X)^{5/3} + 2,5(1-X) - 3,75(1-X)^{2/3}, \quad (6)$$

где $t_n=t_{n2}$ при $t_{n2} \gg t_{n1}$ и t_{n3} ;

– для кинетического режима (лимитирующая стадия процесса – химическая реакция):

$$\frac{t}{t_n} = 1 - \frac{4}{3}(1-X)^{1/3} + \frac{1}{3}(1-X)^{4/3}, \quad (7)$$

где $t_n=t_{n3}$ при $t_{n3} \gg t_{n1}$ и t_{n2} .

Для сравнения полученных уравнений с «классической» моделью «сжимающегося ядра» на рис. 2,а показаны графики зависимостей $X(t/t_n)$, рассчитанные для каждой стадии процесса по уравнению (2) (показано сплошными линиями) и уравнениям (5)–(7) (пунктирные линии). Общей закономерностью для всех новых зависимостей $X(t/t_n)$ является их смещение к оси ординат и, как следствие, более быстрый рост степени превращения на начальных этапах процесса химического превращения.

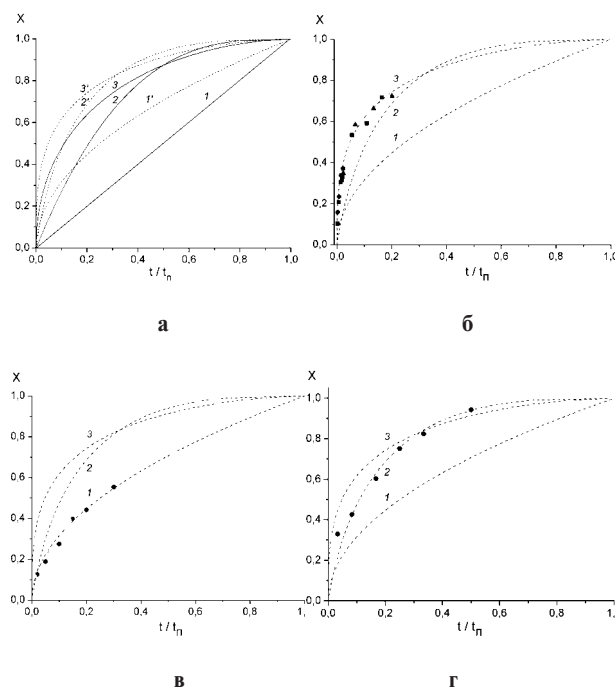


Рис. 2. Теоретические зависимости (а) степени превращения твердого реагента от относительного времени превращения для $C_{\text{OH}^-} \neq f(X)$ (1–3) и $C_{\text{OH}^-} = f(X)$ (1'–3') и сопоставление экспериментальных данных по выщелачиванию молибдена растворами соды из $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (б, в) и MoO_3 (г) с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях внешней диффузии (1, 1'), химической реакции (2, 2') и диффузии через слой продукта (3, 3')

Сопоставление экспериментальных данных рис. 1 по выщелачиванию молибдена 0,1–1,0 М растворами соды при температурах 16 и 50°C с новыми зависимостями $X(t/t_n)$ показало, что они совпадают только с $X(t/t_n)$ -кривой для лимитирующей стадии внутренней диффузии (рис. 2,б).

Таким образом, в условиях проточного реактора при скорости движения раствора не ме-

⁴ – Вывод уравнений (5)–(7) приведен в приложении к статье.

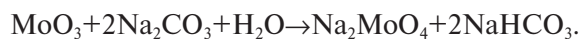
нее 0,04 м/с лимитирующей стадией процесса содового выщелачивания молибдена из молибдата железа является стадия диффузии реагентов через слой осадка гидроксида железа. Согласно уравнению реакции (1), в качестве таких реагентов следует рассматривать ионы OH^- , MoO_4^{2-} или CO_3^{2-} . Учитывая, что радиус иона MoO_4^{2-} (0,345 нм) в 2,3 раза больше радиуса гидроксид-иона (0,153 нм) и в 1,3 раза больше радиуса карбонат-иона (0,26 нм), можно предположить, что наименьшей подвижностью обладают ионы MoO_4^{2-} .

Вывод о природе лимитирующей стадии был подтвержден исследованиями по определению величины кажущейся энергии активации процесса содового разложения молибдата железа. Перестроив данные рис. 1 для температур 16 и 50°C в координатах уравнения (5) и определив из углов наклона полученных прямых величины t_n , которые обратно пропорциональны концентрации выщелачивающего реагента и коэффициенту диффузии [14], по уравнению $D=D_0\exp(-E_{\text{акт}}/RT)$ было найдено, что $E_{\text{акт}}=6$ кДж/моль. Столь низкое значение кажущейся энергии активации свидетельствует о протекании процесса содового разложения молибдата железа в диффузионной области. В отдельных экспериментах было установлено, что при увеличении скорости прокачки раствора соды в реакторе в полтора раза кинетические кривые по извлечению молибдена практически не изменяются. Поэтому следует сделать вывод, что найденное значение $E_{\text{акт}}$ характеризует не внешнюю, а внутреннюю диффузию ионов в слое гидроксида железа.

С целью экспериментальной проверки уравнения (5) были проведены дополнительные эксперименты по выщелачиванию молибдена из молибдата железа при скорости потока раствора 0,004 м/с. Полученные данные показаны на рис. 2, с в координатах $X(t/t_n)$. Совпадение экспериментальных данных с кривой, построенной по уравнению (5), хорошо подтверждает ожидаемый результат, что лимитирующей стадией процесса при столь медленной циркуляции раствора в реакторе является внешняя диффузия реагента.

Для экспериментального подтверждения уравнения (7) было изучено растворение триоксида молибдена в 0,5–2,0 М растворах кальцинированной соды. Его частицы размером 1–3 мм готовили способом прессования порошка MoO_3 с последующим отжигом при температуре 600°C. Как известно, MoO_3 хорошо растворяется в щелочных средах с образованием молибдат-ионов.

Поскольку продукты реакции хорошо растворимы, то при достаточно большой скорости перемешивания раствора можно ожидать, что лимитирующей стадией процесса будет химическая реакция:



Полученные данные для всех экспериментов с 0,5, 1 и 2 М растворами Na_2CO_3 показаны на рис. 2, d. Их совпадение с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$ хорошо подтверждают справедливость уравнения (7). Аналогичные результаты были получены нами также для аммиачного выщелачивания молибдена из молибдата железа и триоксида молибдена [18]. Если в растворах соды концентрация гидроксид-ионов контролируется равновесием процесса гидролиза карбоната натрия, то в растворах аммиака их содержание определяется равновесием реакции диссоциации NH_4OH . Концентрация гидроксид-ионов в случае аммиачного выщелачивания также хорошо описывается уравнением (3), но с одним отличием – в константу a входит не константа гидролиза, a константа диссоциации слабого основания.

Совпадение закономерностей процессов выщелачивания растворами аммиака и соды позволяет высказать предположение, что уравнения (5)–(7) имеют общий характер для всех гетерогенных процессов, в которых концентрация выщелачивающего реагента связана функциональной зависимостью со степенью превращения твердого реагента. Очевидно, что такая функциональная зависимость появляется в случае химического разложения малорастворимых веществ растворами слабых оснований, кислот или их солей.

Химическое осаждение способом непрерывной кристаллизации

Молибдат железа⁵ получают способом химического осаждения при смешении концентрированных растворов солей железа и молибдена. Достоверно доказано, что уже на этой стадии синтеза в катализаторе появляются примеси оксида железа, которые впоследствии резко снижают его селективность в процессе окисления метанола [22]. В относительно больших количествах оксид железа образуется в осадках, полученных при добавлении к раствору молибдата аммония раствора соли железа (Fe^{3+} – MoO_4^{2-}). При обратном способе смешения этих растворов (MoO_4^{2-} – Fe^{3+}) осадки молибдата железа также содержат примесь оксида железа, хотя и в

⁵ – Молибдат железа(III) в смеси с триоксидом молибдена применяют в качестве катализатора конверсии метанола в формальдегид. Несмотря на успешное промышленное использование, работы по его изучению и совершенствованию не прекращаются до сих пор [20–22].

относительно меньшем количестве (до 8%). Представляет научный и практический интерес установить причины наблюдаемых закономерностей и определить оптимальные условия получения химически чистых осадков молибдата железа.

При анализе химического процесса в системе $Fe^{3+}-MoO_4^{2-}$ следует учитывать, что скорость образования твердой фазы молибдата железа зависит от степени пересыщения (W) раствора маточного раствора:

$$\Omega = \frac{a_{Fe^{3+}}^2 a_{MoO_4^{2-}}^3}{K_{Fe_2(MoO_4)_3}^S},$$

где a_i – активности ионов в пересыщенном растворе, K^S – термодинамическая константа равновесия растворимости осадка, равная произведению активностей ионов осадка в насыщенном растворе.

Из-за относительно малой растворимости молибдата железа и высоких концентраций растворов прекурсоров величина степени пересыщения, а значит и скорость реакции, в момент их смешения достигает максимально высоких значений. Практически мгновенное образование слоя твердого продукта $Fe_2(MoO_4)_3$ на границе соприкосновения растворов $Fe(NO_3)_3$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ позволяет использовать известную модель «сжимающегося ядра», когда реакция начинается на поверхности капли раствора одного из реагентов и фронтально продвигается вглубь. В какой-то момент процесса частица будет состоять из ядра, содержащего непрореагировавшее вещество одного из реагентов, и наружного слоя продукта $Fe_2(MoO_4)_3$ (рис. 3).

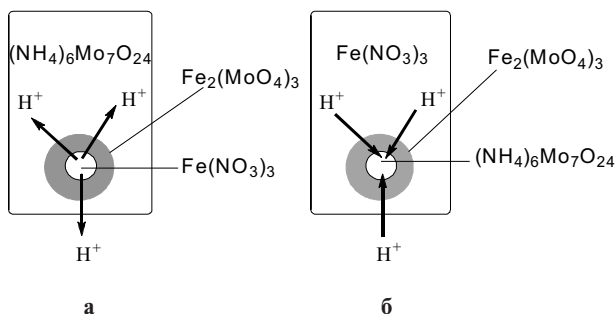


Рис. 3. Схематическое изображение процесса формирования частицы молибдата железа в реакционном сосуде с избытком одного из реагентов для «прямого» (а) и «обратного» (б) способа осаждения

Как известно, после образования сплошного слоя твердого продукта механизм процесса может быть рассмотрен в виде совокупности стадий диффузии реагентов через пограничный слой у поверхности частицы и через слой твердого продукта. По нашему мнению, из-за суще-

ственного различия в подвижности ионов водорода и гидроксид-ионов, по сравнению с ионами Fe^{3+} и MoO_4^{2-} , доминирующими процессами диффузии через слой твердого продукта являются процессы переноса ионов H^+ и OH^- . Направление такой диффузии определяется кислотностями растворов реагентов и для ионов водорода показано на рис. 4 стрелками. При «прямом» смешении растворов перемещение ионов водорода из более кислого раствора $Fe(NO_3)_3$ инициирует процесс гидролиза с образованием фазы гидроксида железа. Очевидно, что скорость этого процесса значительно выше скорости целевой химической реакции, так как для ее протекания необходимо перемещение через слой твердого продукта ионов Fe^{3+} или MoO_4^{2-} . При «обратном» смешении растворов внутри частицы будет находиться раствор молибдата аммония. Поэтому перемещение ионов водорода через слой твердого продукта инициирует в этом случае процесс образования твердой фазы молибденовой кислоты.

Как отмечалось выше, в стационарном состоянии время достижения заданной степени превращения в приближении модели «сжимающегося ядра» может быть определено по уравнению (2), в котором характерные времена, определяющие вклады в полную длительность процесса для каждой стадии рассматриваемого процесса, определяются уравнениями:

$$t_{n1} = \frac{\rho R}{3\beta C^0}; t_{n2} = \frac{\rho R^2}{6DC^0}; t_{n3} = \frac{\rho R}{kC^0},$$

где R – радиус частицы, β – коэффициент массопереноса, D – коэффициент диффузии, ρ – молярная плотность, k – константа скорости реакции, C^0 – концентрация раствора.

Различный характер зависимостей $t_n(R)$ позволяет определить лимитирующую стадию процесса осаждения. Предполагая, что размер капли реактива, добавляемого к маточному раствору, пропорционален размеру образуемой твердой частицы, нами была исследована корреляция между скоростью кристаллизации осадка и размером капли добавляемого реактива. Приготовление образцов проводили способом «обратного» смешения реагентов при добавлении раствора молибдата аммония через капилляры различного диаметра. Это позволило варьировать радиус капель добавляемого раствора в диапазоне от 0,09 до 0,22 см. Полученные осадки были высушены и прокалены в течение 6 ч при температуре 500°C. Установлено, что интенсивности рефлексов рентгеновских дифрактограмм полученных образцов пропорциональны обратному квадрату радиусов капель раствора

молибдата аммония (рис. 4).

Поскольку интенсивности пиков рентгенограмм при $2\Theta=39,3^\circ$ для образцов катализатора, полученных в одинаковых условиях осаждения и прокаливания, определяются содержанием в них кристаллической фазы триоксида молибдена, постольку их величины пропорциональны скорости фазообразования. Согласно математической модели рассмотренного гетерогенного процесса, линейная зависимость между временем превращения и квадратом радиуса частицы свидетельствует о протекании процесса с лимитирующей стадией диффузии реагентов через слой твердого продукта.

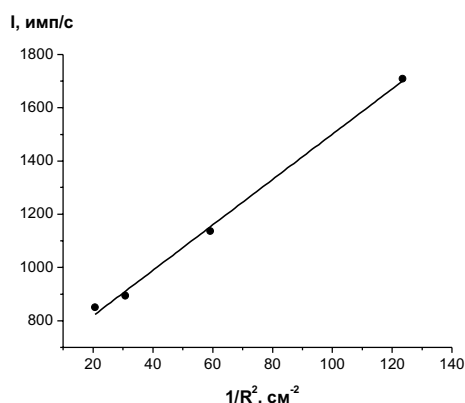


Рис. 4. Сопоставление интенсивностей пиков дифрактограмм при $2\Theta=39,3^\circ$ молибдата железа с радиусом капель раствора соли молибдена

Как известно, основные закономерности процессов осаждения малорастворимых солей в водных растворах при постоянных температурах и давлении определяются концентрациями реагентов и кислотностью растворов. Диаграммы состояний таких систем удобно представлять в координатах $\lg S(\text{pH})$, где S – растворимость осадка (концентрация насыщенного раствора). На рис. 5 представлены рассчитанные нами на основании экспериментальных и справочных данных диаграммы растворимости молибдата железа(III) и продуктов гидролиза по его катиону и аниону – гидроксида железа(III) и гидратированного триоксида молибдена [23].

Для иллюстрации возможности одновременного осаждения молибдата и гидроксида железа при смешении концентрированных растворов солей железа и молибдена на рис. 5 пунктирными линиями показаны возможные направления изменения состава раствора соли железа для кислотности маточного раствора $\text{pH}\sim 4$.

Как известно, траектории «перемещения» точек на диаграммах растворимости $\lg S(\text{pH})$ определяются соотношением скоростей реакций осаждения и нейтрализации. Поскольку подвижности ионов H^+ и OH^- значительно выше, чем

ионов железа и молибдат-ионов, то можно полагать, что реакция нейтрализации протекает заведомо быстрее реакции образования твердых фаз. Поэтому траектории изменения концентрации ионов соли и кислотности растворов в зоне реакции не обязательно прямолинейны и могут иметь форму выгнутых кривых. Их пересечение с кривой растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ означает, что произведение равновесных концентраций ионов Fe^{3+} и OH^- превышает значение термодинамической константы растворимости осадка и поэтому в рассматриваемой системе наряду с молибдатом железа образуются осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

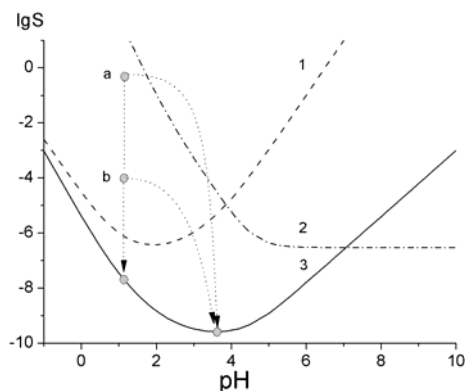


Рис. 5. Диаграммы растворимости осадков $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (2) и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в водных растворах при комнатной температуре. (Точками а и б указаны возможные начальные составы раствора соли железа до смешения с раствором соли молибдена).

Эти выводы были подтверждены экспериментально. Установлено, что pH маточного раствора в сильной степени влияет на содержание примеси оксида железа в осадках молибдата железа. Наибольшее содержание оксида железа было найдено в образцах осадков, полученных смешением растворов нитрата железа(III) и гептамолибдата аммония при pH 2–4. Присутствие примеси оксида железа подтверждено данными РФА и рентгенофлуоресцентного микроанализа. Исследования поверхности образцов методом электронно-зондового микроанализа показали, что содержание железа и молибдена в различных точках поверхности неравномерно и варьируется в диапазоне $\text{Mo/Fe}=0,6\text{--}3,3$ [22].

На рис. 5 также показаны возможные направления изменения составов растворов солей в процессе осаждения молибдата железа при условии поддержания постоянной кислотности маточного раствора. Очевидно, что при «вертикальном» перемещении фигуративной точки а на диаграмме $\lg S(\text{pH})$ при $\text{pH}=1$ осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ термодинамически невозможно. Осаждение при постоянном значении pH маточного раствора возможно организовать способом одно-

временного добавления растворов солей железа и молибдена небольшими порциями⁶ в относительно больший объем интенсивно перемешиваемого раствора 0,1 М раствора азотной кислоты. В литературе такой способ осаждения известен как способ непрерывной кристаллизации при постоянной степени пересыщения маточного раствора [23].

Проведенные эксперименты показали, что при смешении концентрированных растворов нитрата железа(III) и гептамолибдата аммония способом непрерывной кристаллизации при кислотности маточного раствора $\text{pH}=1,0\pm 0,1$ образуются осадки, в которых после прокаливании при 500°C примесь оксида железа не обнаруживается методами РФА и ИК спектроскопии. Более детальная информация о составе полученных осадков была получена при их изучении методами термического анализа [24]. Установлено, что термические превращения в осадках молибдата железа сопровождаются уменьшением их массы вплоть до 360°C по причине присутствия в них примесей солей прекурсоров – молибдата аммония и нитрата железа. Очевидно, что присутствие таких примесей вызвано процессами соосаждения, обусловленными не термодинамическими, а кинетическими факторами исследуемого процесса химического осаждения. Расчеты по убыли массы показали, что после отжига при 500°C в осадках образуется примесь Fe_2O_3 в количестве до 2%.

Таким образом, рассмотренный способ химического осаждения молибдата железа из концентрированных растворов солей железа и молибдена (1 и 0,5 М, соответственно) позволяет минимизировать содержание в прокаленном осадке примеси оксида железа на уровне ~2%. Уменьшение доли примеси оксида железа возможно при условии проведения осаждения из более разбавленных растворов солей прекурсоров [24].

Оптимизация химического осаждения смесей гидроксидов

Способ синтеза сложных оксидных материалов путем спекания совместно осажденных гидроксидов металлов неоднократно исследован и широко используется на практике [25]. Считается, что в процессе совместного осаждения достигается наибольшая однородность распределения компонентов смеси в объеме твердой фазы. По нашему мнению, этот вывод является скорее исключением, чем общим правилом. Дело в том, что степень гомогенности твердой фазы определяется совокупностью факторов дезагрегации и агрегации частиц смешиваемых веществ на каждом этапе синтеза. Например, если при растворении солей металлов возможно обеспе-

чить их смешивание на атомно-молекулярном уровне, то при осаждении смеси гидроксидов металлов достигнутая степень гомогенности смеси будет снижена из-за различий в скорости процессов кристаллизации, адсорбции-десорбции ионов, проявления эффектов окклюзии ионов или механического захвата маточного раствора. При этом процессы агрегации-деагрегации определяются не только природой вещества, но и условиями осаждения. Поэтому определение оптимальных условий совместного осаждения гидроксидов представляет собой нетривиальную задачу и нуждается в тщательном изучении.

Экспериментальное подтверждение этих выводов получено нами при исследовании процесса совместного осаждения гидроксидов цинка и титана [26,27]. Достоверно известно, что ионы переходных металлов в водных растворах подвергаются гидролизу и по мере увеличения концентрации растворов из мономерных гидроксокомплексов, как правило, формируются полиядерные комплексы. Например, по данным автора [28] уже в 0,02 М растворах титана(IV) в интервале pH 0,30–1,15 при гидролизе выделяются от 0 до 0,55 ионов водорода в расчете на один ион Ti(IV) . Проведенные по этим данным расчеты гидролитических равновесий показали, что в растворе преобладают комплексы состава $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ и практически отсутствуют мономерные комплексы.

Исследования растворов солей цинка показали, что при $\text{pH}\sim 8$ образуются полиядерные гидроксокомплексы состава $[\text{Zn}_{2+n}(\text{OH})_{2n+1}]^{+3}$. Вместе с тем достоверно показано, что при $\text{pH}<6,7$ в растворе присутствуют только гидратированные катионы Zn^{2+} . Авторы [29] исследовали гидролиз хлоридных и нитратных солей цинка растворах в интервале pH 2–6 и установили присутствие только ионов Zn^{2+} и мономерных частиц состава $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$.

Очевидно, что при смешивании растворов солей двух металлов максимальная степень гомогенности будет достигнута в растворах, в которых отсутствуют полиядерные гидроксокомплексы. Поскольку осаждение гидроксидов из разбавленных растворов технологически нецелесообразно, то осаждение осуществляют, как правило, в условиях смешения полиядерных комплексов металлов. При дегидратации таких осадков гидроксидов образуется смесь оксидных микрофаз и для ее гомогенизации необходима длительная высокотемпературная обработка.

По нашему мнению, совместное осаждение гидроксидов металлов целесообразно проводить из смеси растворов солей, в которых преобладают

⁶ – Интересно отметить, что при таком способе осаждения понижение начальной концентрации соли железа (например, точка b на рис. 5) позволит избежать осаждения гидроксида железа в более широком диапазоне pH маточного раствора.

мономерные формы гидроксокомплексов их катионов. Деполимеризацию гидроксокомплексов можно обеспечить повышением кислотности растворов или добавлением дополнительных комплексообразователей, которые будут конкурировать с гидроксид-ионами за координационные места катионов металла. В качестве такого комплексообразователя удобно использовать пероксид водорода. Как известно, при действии H_2O_2 на соли переходных металлов образуются анионные комплексы с пероксид-радикальными лигандами O_2^{2-} , например: $[Ti(O_2)_2(OH)_2]^{2-}$, $[TiO(O_2)(OH)_2]^{2-}$. Целесообразность применения пероксида водорода при синтезе титанатов в настоящее время неоднократно изучена [30–33]. Показана возможность снижения температуры кристаллизации сложных оксидов, однако природа этого эффекта, как правило, не обсуждается. По нашему мнению, снижение температуры и (или) времени формирования новой фазы обусловлено увеличением степени гомогенизации смеси прекурсоров. По-видимому, энтропийный фактор в данном случае имеет определяющее значение для уменьшения энергии активации процесса формирования кристаллической структуры титанатов металлов.

Для экспериментального подтверждения этого предположения нами были проведены исследования по совместному осаждению гидроксидов цинка и титана из растворов их нитратных и хлоридных солей в отсутствие и в присутствии пероксида водорода. Осаждение проводили способом одновременного добавления растворов щелочи и смеси солей цинка и титана к избытку маточного раствора. Раствор щелочи добавляли таким образом, чтобы кислотность маточного раствора оставалась в диапазоне $pH=8-9$. Для гарантированной деполимеризации гидроксокомплексов титана использовали 10-ти кратный избыток H_2O_2 . Полученные осадки были отмыты от примесных анионов и высушены в течение 2-х ч при $200^\circ C$. После прокаливании в течение 2-х ч при температурах $500, 700$ и $900^\circ C$ были изучены их рентгеновские дифрактограммы (рис. 6).

Установлено, что в выбранных экспериментальных условиях кристаллическая фаза титаната цинка формируется только частично (на дифрактограмме наблюдается один интенсивный рефлекс при $2\theta=35,30$ град.). При увеличении времени прокаливании при $900^\circ C$ до 9 ч наблюдали полное формирование кристаллической структуры титаната цинка $ZnTiO_3$ (JCPDS 39-0190).

На рис. 7 показаны результаты сопоставления логарифмов интенсивности рефлекса дифрактограмм при $2\theta=35,30$ град. для изученных образцов в зависимости от обратной температуры их отжига. Поскольку отжиг образцов оксидов был проведен в одинаковых условиях (2 ч), а интенсивность рефлексов дифрактограмм характеризует

степень кристалличности исследуемого вещества, то величины интенсивности рефлексов в таком случае пропорциональны константе скорости процесса кристаллизации. Поэтому мы использовали координаты уравнения Аррениуса, чтобы оценить влияние добавки пероксида водорода на скорость формирования структуры $ZnTiO_3$. Согласно данным рис. 7, для обоих образцов наблюдаются линейные зависимости, что хорошо подтверждает изложенное выше.

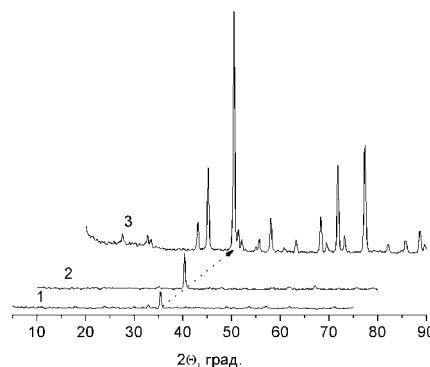


Рис. 6. Рентгенограммы образцов смеси оксидов титана и цинка, полученных без добавки (1) и с добавкой H_2O_2 (2,3), после прокаливании при $900^\circ C$ в течение 2 ч (1,2) и 9 ч (3)

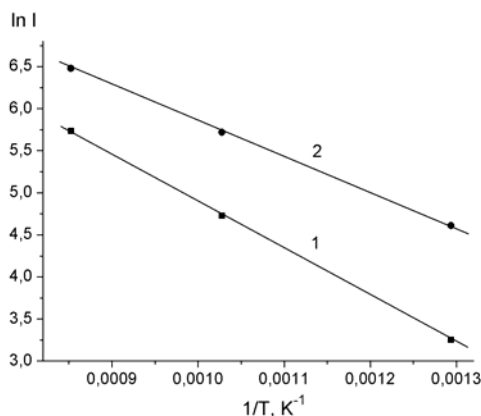


Рис. 7. Сопоставление логарифма интенсивности рефлексов дифрактограмм при $2\theta=35,30$ град. смеси оксидов титана и цинка, полученных без добавки (1) и с добавкой H_2O_2 (2), от обратной температуры их прокаливания

Представленные данные на рис. 7 показывают, что образец, полученный с добавкой пероксида водорода, характеризуется более высокой скоростью формирования фазы титаната цинка, чем второй образец, полученный тем же способом, но без добавления пероксида водорода. Эта закономерность хорошо подтверждает выше высказанную гипотезу о необходимости деполимеризации гидроксокомплексов титана перед их со-

вместным осаждением с гидроксидом цинка.

Представляет интерес рассмотреть диаграммы растворимостей гидроксидов в присутствии деполимеризующей добавки — пероксида водорода. К сожалению, из-за отсутствия в литературе данных о константах устойчивости пероксидных комплексов титана рассчитать кривую растворимости оксигидроксида титана в присутствии пероксида водорода не представляется возможным. Поэтому зависимость растворимости оксигидроксида титана от кислотности раствора была исследована нами экспериментально. Полученные данные представлены на рис. 8.

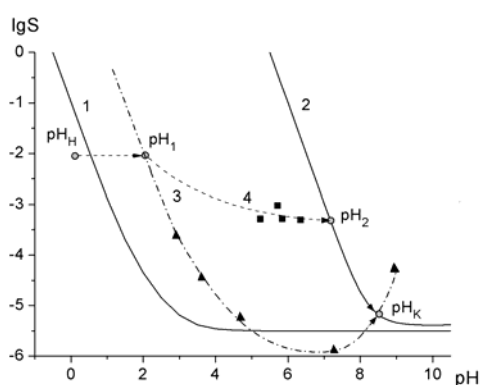


Рис. 8. Диаграммы растворимости осадков оксигидроксида титана (1), гидроксида цинка (2) и пероксигидроксида титана (3). Кривая (4) показывает содержание в растворе ионов цинка после осаждения пероксигидроксида титана

Проведенные расчеты показали, что наблюдаемое смещение кривой растворимости пероксигидроксида титана не может быть обусловлено только изменением величины его произведения растворимости. Основной причиной столь сильного изменения растворимости являются процессы комплексообразования. С этой точки зрения, возможно объяснить и наблюдаемое явление растворимости осадка пероксигидроксида титана в щелочной среде при $\text{pH} > 8$ (рис. 8, кривая 3). По-видимому, такая растворимость обусловлена повышением устойчивости пероксидных комплексов титана по причине ионизации лигандов H_2O_2 до HO_2^- и O_2^{2-} .

Согласно полученным данным, наиболее полное осаждение ионов титана в присутствии пероксида водорода достигается при pH 6–8. Такое значение pH нельзя считать оптимальным, поскольку согласно термодинамическим данным, при $\text{pH} < 8$ не достигается полное осаждение ионов цинка.

Влияние пероксида водорода на растворимость гидроксида цинка нами не установлено. Вместе с тем эксперименты по совместному осаждению ионов титана и цинка показали, что концентрация цинка в растворе после осажде-

ния пероксигидроксида титана значительно уменьшается. Суть экспериментов заключалась в следующем. Сначала при постепенном добавлении к смеси 0,01 М растворов солей титана и цинка раствора КОН получали осадки пероксигидроксида титана при конечных кислотностях маточных растворов в интервале 5,0–6,5 ед. рН. После центрифугирования и отделения осадка определяли остаточное содержание ионов цинка в растворе. Установлено, что в выбранных экспериментальных условиях после осаждения пероксигидроксида титана концентрация ионов цинка уменьшается почти на порядок. Поскольку при $\text{pH} < 6,5$ из 0,01 М растворов цинка осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не образуется, постольку полученные данные следует объяснить протеканием процесса соосаждения. В настоящее время достоверно доказано, что процессы совместного осаждения часто осложняются явлением соосаждения, когда в фазу осадка попадают катионы того металла, для осадка которого еще не достигнуто значение произведения растворимости. Очевидно, что причина такого явления обусловлена кинетическими свойствами системы, когда из-за диффузионного торможения ее состояние термодинамического равновесия практически не достигается.

Таким образом, с учетом явления соосаждения процесс осаждения смеси ионов титана и цинка следует рассматривать как последовательность трех стадий:

1. начиная с pH_1 (рис. 8) формируется твердая фаза пероксигидроксида титана. При дальнейшем увеличении pH равновесная концентрация ионов титана меняется по кривой (3);
2. одновременно с осаждением ионов титана соосаждаются ионы цинка (кривая 4);
3. начиная с pH_2 формируется собственная твердая фаза гидроксида цинка. Равновесная концентрация ионов цинка должна меняться по кривой (2).

Таким образом, при достижении pH_K осадок должен включать две отдельные фазы: смесь пероксигидроксида титана с соосажденными ионами цинка и фазу $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Проведенный анализ термодинамического равновесия и полученных экспериментальных данных показывает, что оптимальные условия совместного осаждения гидроксидов титана и цинка определяются не только их термодинамическими свойствами, но и кинетическими параметрами процесса осаждения. Очевидно, что и в этом случае наилучшим способом осаждения является способ непрерывной кристаллизации при постоянной степени пересыщения маточного раствора. Такой способ позволяет проводить осаждение при относительно быстром изменении pH в зоне реакции, размер которой сводится, по сути, к размеру одной капли смеси растворов солей ме-

таллов. Управление размерами капель раствора солей металлов открывает возможность эффективного управления процессом гомогенизации фаз их гидроксидов. Этот способ позволяет проводить совместное осаждение гидроксидов титана и цинка при любом требуемом рН маточного раствора, что позволяет предотвратить потери цинка из-за растворимости $Zn(OH)_2$ в щелочных растворах.

Кинетические особенности процесса сульфатизации ильменита

Сернокислотному выщелачиванию ильменитовых руд посвящено относительно много работ, однако до сих пор остаются дискуссионными вопросы механизма процесса и возможных способов его интенсификации [34,35]. Очевидно, что решение этой задачи требует определения лимитирующей стадии процесса на каждом этапе переработки титаносодержащего сырья. На рис. 9 представлены результаты исследования кинетики процесса сульфатизации ильменитового концентрата крупнейшего в Украине Малышевского месторождения. Как известно [36], переработка ильменита этого месторождения с использованием сульфатного метода вскрытия даже при использовании самых «жестких» условий не позволяет в достаточной степени вскрывать исходный рудный материал, что приводит к относительно низкой степени использования исходного сырья и снижению общей эффективности производства.

Полученные нами экспериментальные данные показали, что в условиях сульфатизации, приближенных к регламентным условиям ОАО «Сумыхимпром»⁷, степень превращения ильменитового концентрата в растворимый сульфат титана имеет аномальный характер, т.к. на кривой $X(t)$ наблюдается максимум (рис. 9, кривая 1).

По нашему мнению, объяснение такого характера зависимости $X(t)$ возможно на основании того факта, что в процессе сульфатизации резко повышается температура реакционной смеси. По-видимому, скорость достижения «горячей точки» влияет на состав целевого продукта реакции взаимодействия ильменита с серной кислотой, который можно описать формулами $Ti(HSO_4)_4$, $Ti(SO_4)_2$ и $TiOSO_4$. Если на начальных этапах процесса образуется преимущественно сульфаты титана, то по мере повышения температуры реакционной смеси они разлагаются (согласно справочным данным, сульфат титана(IV) начинает разлагаться при 150°C). Вместо хорошо растворимого сульфата титана образуется оксисульфат титана $TiOSO_4$, который,

как известно, плохо растворяется в разбавленной серной кислоте и при последующем растворении плава может гидролизовать с образованием нерастворимого $TiO_2 \cdot nH_2O$. Очевидно, что состав плава, как и его растворимость, определяется составом кристаллизующегося раствора.

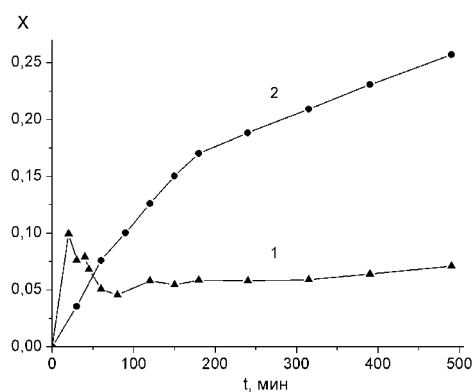


Рис. 9. Зависимость степени извлечения титана от времени процесса сульфатизации для измельченного (≤ 40 мкм) ильменитового концентрата Малышевского месторождения: 1 – температура 180°C и $\omega(H_2SO_4)=94\%$; 2 – температура 100°C и $\omega(H_2SO_4)=85\%$

Для подтверждения этого предположения были проведены исследования кинетики сульфатизации ильменита при температуре 100°C и 85%-ной концентрации серной кислоты (рис. 9, кривая 2). Полагали, что при меньшей температуре и меньшей концентрации кислоты скорость нагрева реакционной смеси теплом экзотермической реакции уменьшится, что приведет также и к снижению температуры «горячей точки». Установлено, что изменение условий сульфатизации кардинально изменяет вид кривой $X(t)$. Образование плава в этом случае было растянуто во времени и полное затвердевание реакционной смеси наблюдали примерно через 200 мин. На кривой $X(t)$ после этого наблюдается перегиб, что связано, очевидно, с изменением природы лимитирующей стадии процесса. Анализ полученных экспериментальных данных с использованием известных кинетических и диффузионных механизмов [37] показал, что начальный участок до времени 200 мин наилучшим образом описывается кинетическим уравнением «сжимающейся сферы» ($kt=1-(1-X)^{1/3}$, $R^2=0,9775$), тогда как последующий участок – уравнением диффузии ($kt=X$, $R^2=0,9943$).

Таким образом, увеличение времени образования плава может рассматриваться в качестве эффективного способа интенсификации

⁷ – Температура процесса – 180°C, массовое соотношение ильменит/серная кислота=1:1,65, начальная концентрация серной кислоты – 94%, длительность процесса до двух часов с последующим растворением полученного плава в избытке в 5%-ной серной кислоте при температуре 70–80°C.

процесса сульфатизации, поскольку его скорость в кинетическом режиме заведомо выше скорости диффузионного переноса в твердом плаве.

Выводы

1. Получены новые уравнения, описывающие время достижения заданной степени превращения малорастворимых веществ в приближении модели «сжимающегося ядра» в случае их химического разложения растворами слабых оснований, кислот или их солей. На примере химического растворения молибдата железа и триоксида молибдена эти уравнения подтверждены экспериментально.

2. Анализ термодинамических диаграмм растворимостей показал, что осаждение молибдата железа способом непрерывной кристаллизации при постоянной кислотности маточного раствора ($pH \leq 1$) позволяет предотвратить параллельное образование фазы гидроксида железа. Вместе с тем, экспериментально показано, что после термической обработки такие осадки содержат примесь Fe_2O_3 в количестве до 2%. Поскольку осаждение проводили с использованием концентрированных растворов солей железа и молибдена, присутствие примесей можно объяснить процессами соосаждения.

3. На примере синтеза титаната цинка методом химического осаждения экспериментально доказано, что для достижения наибольшей степени смешения гидроксидов металлов осаждение необходимо проводить из смеси растворов солей, в которых преобладают мономерные формы гидроксокомплексов их катионов. Для деполимеризации гидроксокомплексов титана(IV) предложено использовать пероксид водорода.

4. Экспериментально подтверждена применимость модели «сжимающегося ядра» для объяснения особенностей кинетики процесса сульфатизации ильменита. Предложен новый способ интенсификации этого процесса за счет увеличения времени кристаллизации реакционной смеси.

Приложение

Вывод уравнений (5)–(7), описывающих время достижения заданной степени превращения в приближении модели «сжимающегося ядра» при условии $C_{OH^-} = f(X)$:

1. Внешнедиффузионный режим процесса

В известное уравнение модели «сжимающегося ядра» $\frac{d\rho}{dt} = \frac{\beta C_{OH^-}}{Rn\rho^2}$ подставляем уравнение (4) и проводим преобразования:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\beta\alpha C}{Rn\rho^2(1-\rho^3)};$$

$$\int \rho^2(1-\rho^3)d\rho = \frac{\beta\alpha C}{Rn} \int dt;$$

$$\int (\rho^2 - \rho^5)d\rho = \frac{\beta\alpha C}{Rn} \int dt;$$

$$\int \rho^2 d\rho - \int \rho^5 d\rho = t \frac{\beta\alpha C}{Rn};$$

$$\frac{\rho^3}{3} - \frac{\rho^6}{6} = t \frac{\beta\alpha C}{Rn};$$

$$2\rho^3 - \rho^6 = t \frac{6\beta\alpha C}{Rn}.$$

После интегрирования полученного уравнения по ρ от 1 до ρ получаем:

$$2 - 1 - 2\rho^3 + \rho^6 = t \frac{6\beta\alpha C}{Rn}.$$

Подставляем в уравнение формулу $\rho = (1-X)^{1/3}$, которая связывает безразмерный радиус частицы со степенью превращения, и проводим преобразования:

$$1 - 2(1-X) + (1-X)^2 = t \frac{6\beta\alpha C}{Rn};$$

$$t = \frac{Rn}{6\beta\alpha C} (1 - 2(1-X) + (1-X)^2).$$

При $X=1$ определяем из полученной формулы время полного превращения t_n . Подставив t_n в последнее уравнение, получаем формулу для внешнедиффузионного режима гетерогенного процесса:

$$t / t_n = 1 - 2(1-X) + (1-X)^2.$$

2. Внутридиффузионный режим процесса

В известное уравнение модели «сжимающегося ядра» $\frac{d\rho}{dt} = \frac{DC_{OH^-}}{R^2 n\rho(1-\rho)}$ подставляем уравнение (4) и проводим преобразования:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{D\alpha C}{R^2 n\rho(1-\rho)(1-\rho^3)};$$

$$\int \rho(1-\rho)(1-\rho^3) d\rho = \frac{D\alpha C}{R^2 n} \int dt.$$

Раскрыв скобки в первой части уравнения получаем:

$$\int (\rho - \rho^4 - \rho^2 + \rho^5) d\rho = \frac{D\alpha C}{R^2 n} \int dt;$$

$$\int \rho d\rho - \int \rho^4 d\rho - \int \rho^2 d\rho + \int \rho^5 d\rho = t \frac{D\alpha C}{R^2 n};$$

$$\frac{\rho^2}{2} - \frac{\rho^5}{5} - \frac{\rho^3}{3} + \frac{\rho^6}{6} = t \frac{D\alpha C}{R^2 n};$$

$$15\rho^2 - 6\rho^5 - 10\rho^3 + 5\rho^6 = t \frac{30D\alpha C}{R^2 n}.$$

Интегрируем полученное уравнение по ρ от 1 до ρ :

$$15 - 6 - 10 + 5 - 15\rho^2 + 6\rho^5 + 10\rho^3 - 5\rho^6 = t \frac{30D\alpha C}{R^2 n};$$

$$4 - 15\rho^2 + 6\rho^5 + 10\rho^3 - 5\rho^6 = t \frac{30D\alpha C}{R^2 n};$$

$$1 - 3,75\rho^2 + 1,5\rho^5 + 2,5\rho^3 - 1,25\rho^6 = t \frac{30D\alpha C}{4R^2 n}.$$

Подставляем уравнение $\rho=(1-X)^{1/3}$:

$$1 - 3,75(1-X)^{2/3} + 1,5(1-X)^{5/3} + 2,5(1-X) - 1,25(1-X)^2 = t \frac{30D\alpha C}{4R^2 n};$$

$$t = \frac{4R^2 n}{30D\alpha C} (1 - 3,75(1-X)^{2/3} + 1,5(1-X)^{5/3} + 2,5(1-X) - 1,25(1-X)^2).$$

При $X=1$ определяем из полученной формулы время полного превращения t_n . Подставив t_n в последнее уравнение, получаем формулу для внутридиффузионного режима гетерогенного процесса:

$$t / t_n = 1 - 3,75(1-X)^{2/3} + 1,5(1-X)^{5/3} + 2,5(1-X) - 1,25(1-X)^2.$$

3. Кинетический режим процесса

В уравнение движения фронта химической реакции:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{kC_{OH}}{Rn}$$

подставляем уравнение (4) и проводим преобразования:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{k\alpha C}{Rn(1-\rho^3)};$$

$$\int (1-\rho^3) d\rho = \frac{k\alpha C}{Rn} \int dt;$$

$$\int d\rho - \int \rho^3 d\rho = t \frac{k\alpha C}{Rn};$$

$$\rho - \frac{\rho^4}{4} = t \frac{k\alpha C}{Rn};$$

$$4\rho - \rho^4 = t \frac{4k\alpha C}{Rn}.$$

Интегрируем полученное уравнение по ρ от 1 до ρ :

$$4 - 1 - 4\rho + \rho^4 = t \frac{4k\alpha C}{Rn}.$$

Подставляем уравнение $\rho=(1-X)^{1/3}$:

$$3 - 4(1-X)^{1/3} + (1-X)^{4/3} = t \frac{4k\alpha C}{Rn};$$

$$1 - 1,33(1-X)^{1/3} + 0,33(1-X)^{4/3} = t \frac{4k\alpha C}{3Rn};$$

$$t = \frac{3Rn}{4k\alpha C} (1 - 1,33(1-X)^{1/3} + 0,33(1-X)^{4/3}).$$

При $X=1$ определяем из полученной формулы время полного превращения t_n . Подставив t_n в последнее уравнение, получаем формулу для кинетического режима гетерогенного процесса:

$$t / t_n = 1 - 1,33(1-X)^{1/3} + 0,33(1-X)^{4/3}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Development of pore network method in simulation of

- non-catalytic gas-solid reactions. Study of sulfur dioxide chemisorption on copper oxide sorbents / H. Adloo, Z. Safaei, M.N. Esfahany, M.R. Ehsani // Chem. Eng. Sci. – 2015. – Vol.262. – P.295-312.
2. *Smith Y.R., Sohn H.Y.* Application of additive-reaction-times law to the mixed-control kinetics of oxygen leaching of chalcopyrite // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol.146. – P.164-168.
 3. *Fluid* particle group reaction model and experimental verification / Li N., Zhang Y., Kong D., Zhou Q., Chen X., Hui S. // Advanced Powder Technology. – 2013. – Vol.24. – № 1. – P.200-206.
 4. *Review* of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite / Li Y., Kawashima N., Li J., Chandra A.P., Gerson A.R. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2013. – Vol.197-198. – P.1-32.
 5. *Analytical* solutions of sharp interface models with nth order kinetics. Application to char conversion / A. Gymez-Barea, B. Leckner, A.L.V. Perales, M. Campoy. // Chem. Eng. Sci. – 2012. – Vol.183. – P.408-421.
 6. *Shrinking* core like fluid solid reactions – A dispersion model accounting for fluid phase volume change and solid phase particle size distributions / T. Knorr, M. Kaiser, F. Glenk, B.J.M. Etzold // Chem. Eng. Sci. – 2012. – Vol.69. – № 1. – P.492-502.
 7. *Finite* element solution of the fluid–solid reaction equations with structural changes / A.A. Ebrahimi, H. Ebrahim A., M. Hatam, E. Jamshidi. // Chem. Eng. Sci. – 2009. – Vol.148. – № 2-3. – P.533-538.
 8. *Hassanzadeh H., Abedi J., Pooladi-Darvish M.* A comparative study of flux-limiting methods for numerical simulation of gas-solid reactions with Arrhenius type reaction kinetics // Computers & Chem. Eng. – 2009. – Vol.33. – №1. – P.133-143.
 9. *Shiravani A., Jamshidi E., Ebrahim H.A.* A new solution technique for fluid–solid reactions // Chem. Eng. Sci. – 2008. – Vol.140. – № 1-3. – P.264-277.
 10. *Gymez-Barea A., Ollero P.* An approximate method for solving gas-solid non-catalytic reactions // Chem. Eng. Sci. – 2006. – Vol.61. – № 11. – P.3725-3735.
 11. *Gas-solid* reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core / S. Homma, S. Ogata, J. Koga, S. Matsumoto // Chem. Eng. Sci. – 2005. – Vol.60. – № 18. – P.4971-4980.
 12. *Kinetics* of the dissolution of sand into alkaline solutions: application of a modified shrinking core model / Mgaidi A., Jendoubi F., Oulahna D., Maoui M.E., Dodds J.A. // Hydrometallurgy. – 2004. – Vol.71. – № 3-4. – P.435-446.
 13. *Gbor P.K., Jia C.Q.* Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model // Chem. Eng. Sci. – 2004. – Vol.59. – № 10. – P.1979-1987.
 14. *Crundwell F.K., Godorr S.A.* A mathematical model of the leaching of gold in cyanide solutions. // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol.44. – P.147-162.
 15. *Pritzker M.D.* Shrinking-core model for systems with facile heterogeneous and homogeneous reactions. // Chem. Eng. Sci. – 1996. – Vol.51. – P.3631-3645.
 16. *Lapidus G.T.* Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals. // Chem. Eng. Sci. – 1992. – Vol.47. – P.1933-1941.
 17. *Liddell K.C.* Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation // Hydrometallurgy. – 2005. – Vol.79. – P.62-68.
 18. *Извлечение* молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом “мокрого” выщелачивания / И.С. Самчилеев, И.В. Скнар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 5. – С.155-162.
 19. *Taylor P.R., de Matos M., Martins G.P.* Modeling of Noncatalytic Fluid-Solid Reactions: The Quasi-Steady State Assumption // Metallurgical Transactions B. – 1983. – Vol.14. – P.49-53.
 20. *Effect* of Varying the Cation Ratio within Iron Molybdate Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol / M. House, A. Carley, R. Echeverria-Valda, M. Bowker // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol.112. – № 11. – P.4333-4341.
 21. *Origin* of the Synergistic Interaction between MoO₃ and Iron Molybdate for the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde / Routray K., Zhou W., Kiely C.J. and et al. // J. of Catalysis. – 2010. – Vol.275. – №1. – P.84-98.
 22. *The* Calculation of the Thermodynamic Equilibrium in the System Fe³⁺/MoO₄²⁻/H⁺(OH⁻)/H₂O and Determination of the Reasonable Conditions for the Deposition of Iron Molybdate / N.V. Nikolenko, A.O. Kostynyuk, Yu.V. Kalashnikov, E.A. Cheremis // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol.85. – № 12. – P.1814-1819.
 23. *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
 24. *Chemical* Precipitation of Iron(III) Molybdate+Molybdenum Trioxide Mixtures through Continuous Crystallization / N.V. Nikolenko, A.O. Kostynyuk, F. Goutenoire, Yu.V. Kalashnikov // Inorganic Materials. – 2014. – Vol.50. – № 11. – P.1140-1145.
 25. *Третьяков Ю.Д., Ленис Х.* Химия и технология твердофазных материалов. Ч.1. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 305 с.
 26. *Николенко Н.В., Мельников Б.И.* Влияние технологических параметров на скорость формирования кристаллической фазы титаната цинка и исследование его фотокаталитических свойств // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 4. – С.131-139.
 27. *Кинетика* и механизм фазообразования в системе ZnO–TiO₂ / Н.В. Николенко, А.А. Пасенко, А.А. Пивоваров, Б.И. Мельников // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 5. – С.102-109.
 28. *Einage H., Komatsu Y.* Hydrolytic precipitation reaction of titanium(IV) from (Na, H)Cl aqueous solution // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1981. – Vol.43. – № 10. – P.2443-2448.
 29. *Milić N.B., Jelić R.M.* Hydrolysis of the zinc(II) ion in sodium nitrate, chloride and perchlorate medium: the effect of the anionic medium // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1995. – P.3597-3600.
 30. *Gijp S., Winnubst L., Verweij H.* An oxalate-peroxide complex used in the preparation of doped barium titanate // J. Mater. Chem. – 1998. – Vol.8. – № 5. – P.1251-1254.
 31. *Fox G.R., Adair J.H., Newnham R.E.* Effects of pH and

H₂O₂ upon coprecipitated PbTiO₃ powders // J. Mater. Sci. – 1990. – Vol.25. – № 8. – P.3634-3640.

32. Camargo E.R., Kakihana M. Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder // Chem. Mater. – 2001. – Vol.13. – № 4. – P.1181-1184.

33. Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution / Gao Y., Masuda Y., Peng Z., Yonezawa T., Koumoto K. // J. Mater. Chem. – 2003. – Vol.13. – P.608-613.

34. Preparation of TiO₂ from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe³⁺ with EDTA during hydrolysis / Xiong X., Wang Z., Wu F., Li X., Guo H // Advanced Powder Technology. – 2013. – Vol.24. – P.60-67.

35. Zhang S., Nicol M. J. Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol.103. – P.196-204.

36. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / В.Н. Скомороха, В.Г. Зареченный, И.П. Воробьева, С.В. Вакал // Суммы: АТЗТ «Арсенал-Пресс». – 2002. – 204 с.

37. Dickinson C.F., Heal G.R. Solid-liquid diffusion controlled rate equations // Thermochemica Acta. – 1999. – Vol.340-341. – P.89-103.

Поступила в редакцию 4.04.2015

«SHRINKING CORE» MODEL IN THE STUDY OF CHEMICAL PROCESSES IN HETEROGENEOUS SYSTEM LIQUID–SOLID

N.V. Nikolenko, A.N. Kalashnikova, I.S. Samchileev, Yu.V. Kalashnikov, A.S. Kachalova

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

This paper deals with the application of a «shrinking core» model to the processes of chemical decomposition of iron molybdate and molybdenum trioxide with the hydrolysis and dissociation of a substance that leaches. The equations for the rate of a heterogeneous process, wherein the concentration of the reagent that leaches depends on the conversion degree of the solid reactant, are derived for the first time. The advantages of a peroxide method of titanium oxyhydroxide deposition and chemical deposition of iron molybdate are theoretically justified, these methods being based on a continuous crystallization at a constant degree of supersaturation of the mother liquor. The applicability of the «shrinking core» model is experimentally confirmed in order to explain the features of the kinetics of ilmenite sulphatization.

Keywords: iron molybdate; ilmenite; «shrinking core» model; heterogeneous process; leaching.

REFERENCES

1. Adloo H., Safaei Z., Esfahany M.N., Ehsani M.R. Development of pore network method in simulation of non-catalytic gas-solid reactions. Study of sulfur dioxide chemisorption on copper oxide sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 262, pp. 295-312.
2. Smith Y.R., Sohn H.Y. Application of additive-reaction-times law to the mixed-control kinetics of oxygen leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 2014, vol. 146, pp. 164-168.
3. Li N., Zhang Y., Kong D., Zhou Q., Chen X., Hui S. Fluid particle group reaction model and experimental verification. *Advanced Powder Technology*, 2013, vol. 24, no. 1, pp. 200-206.
4. Li Y., Kawashima N., Li J., Chandra A.P., Gerson A.R. Review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, vol. 197-198, pp. 1-32.
5. Gomez-Barea A., Leckner B., Perales A.L.V., Campoy M. Analytical solutions of sharp interface models with nth order kinetics. Application to char conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 183, pp. 408-421.
6. Knorr T., Kaiser M., Glenk F., Etzold B.J.M. Shrinking core like fluid solid reactions – A dispersion model accounting for fluid phase volume change and solid phase particle size distributions. *Chemical Engineering Science*, 2012, vol. 69, no. 1, pp. 492-502.
7. Ebrahimi A.A., Ebrahim H.A., Hatam M., Jamshidi E. Finite element solution of the fluid–solid reaction equations with structural changes. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 148, no. 2-3, pp. 533-538.
8. Hassanzadeh H., Abedi J., Pooladi-Darvish M. A comparative study of flux-limiting methods for numerical simulation of gas-solid reactions with Arrhenius type reaction kinetics. *Computers & Chemical Engineering*, 2009, vol. 33, no. 1, pp. 133-143.
9. Shiravani A., Jamshidi E., Ebrahim H.A. A new solution technique for fluid–solid reactions. *Chemical Engineering Journal*, 2008, vol. 140, no. 1-3, pp. 264-277.
10. Gomez-Barea A., Ollero P. An approximate method for solving gas-solid non-catalytic reactions. *Chemical Engineering Science*, 2006, vol. 61, no. 11, pp. 3725-3735.
11. Homma S., Ogata S., Koga J., Matsumoto S. Gas-solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core. *Chemical Engineering Science*, 2005, vol. 60, no. 18, pp. 4971-4980.
12. Mgaidi A., Jendoubi F., Oulahna D., Maaoui M.E., Dodds J.A. Kinetics of the dissolution of sand into alkaline solutions: application of a modified shrinking core model. *Hydrometallurgy*, 2004, vol. 71, no. 3-4, pp. 435-446.
13. Gbor P.K., Jia C.Q. Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model. *Chemical Engineering Science*, 2004, vol. 59, no. 10, pp. 1979-1987.
14. Crundwell F.K., Godorr S.A. A mathematical model of the leaching of gold in cyanide solutions. *Hydrometallurgy*, 1997, vol. 44, pp. 147-162.
15. Pritzker M.D. Shrinking-core model for systems with facile heterogeneous and homogeneous reactions. *Chemical Engineering Science*, 1996, vol. 51, no. 14, pp. 3631-3645.
16. Lapidus G. Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals. *Chemical Engineering Science*, 1992, vol. 47, pp. 1933-1941.
17. Liddell K.C. Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation. *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 79, pp. 62-68.
18. Samchileev I.S., Sknar I.V., Abramova A.N., Nikolenko N.V. Izvlechenie molibdena iz otrabotannogo zhelezomolibdenovogo katalizatora sposobom «mokrogo» vyshchelachivaniya [Extraction of molybdenum from waste iron-molybdenum catalyst by means of «wet» leaching]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 5, pp. 155-162. (in Russian).
19. Taylor P.R., de Matos M., Martins G.P. Modeling of noncatalytic fluid–solid reactions: The quasi-steady state assumption. *Metallurgical Transactions B*, 1983, vol. 14, pp. 49-53.
20. House M., Carley A., Echeverria-Valda R., Bowker M. Effect of varying the cation ratio within iron molybdate catalysts for the selective oxidation of methanol. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no. 11, pp. 4333-4341.
21. Routraya K., Zhou W., Kiely C.J., Grunert W., Wachs I.E. Origin of the synergistic interaction between MoO₃ and iron molybdate for the selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Journal of Catalysis*, 2010, vol. 275, no. 1, pp. 84-98.
22. Nikolenko N.V., Kostynyuk A.O., Kalashnikov Yu.V., Cheremis E.A. The calculation of the thermodynamic equilibrium in the system Fe³⁺/MoO₄²⁻/H⁺(OH⁻)/H₂O and determina-

- tion of the reasonable conditions for the deposition of iron molybdate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 12, pp. 1814-1819.
23. Wasserman I.M., *Khimicheskoe osazhdenie iz rastvorov* [Chemical precipitation from solution]. Khimiya, Leningrad, 1980. 208 p. (in Russian).
24. Nikolenko N.V., Kostynyuk A.O., Goutenoire F., Kalashnikov Yu.V. Chemical precipitation of iron(III) molybdate + molybdenum trioxide mixtures through continuous crystallization. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1140-1145.
25. Tretyakov Yu.D., Lenis X., *Khimiya i tekhnologiya tverdogaznykh materialov* [Chemistry and technology of solid-state materials]. MSU Publishers, Moscow, 1985. 305 p. (in Russian).
26. Nikolenko N.V., Melnikov B.I. Vliyaniye tekhnologicheskikh parametrov na skorost' formirovaniya kristallicheskoi fazy titanata tsinka i issledovanie ego fotokataliticheskikh svoystv [Influence of process parameters on the rate of formation of the crystalline phase of zinc titanate and a study of its photocatalytic properties]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2010, vol. 4, pp. 131-139. (in Russian).
27. Nikolenko N.V., Pasenko A.A., Pivovarov A.A., Melnikov B.I. Kinetika i mekhanizm fazoobrazovaniya v sisteme ZnO–TiO₂ [Kinetics and mechanism of phase formation in the system ZnO–TiO₂]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2010, vol. 5, pp. 102-109. (in Russian).
28. Einage H., Komatsu Y. Hydrolytic precipitation reaction of titanium(IV) from (Na, H)Cl aqueous solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1981, vol. 43, no. 10, pp. 2443-2448.
29. Milić N.B., Jelić R.M. Hydrolysis of the zinc(II) ion in sodium nitrate, chloride and perchlorate medium: the effect of the anionic medium. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1995, no. 22, pp. 3597-3600.
30. Gijp S., Winnubst L., Verweij H. An oxalate-peroxide complex used in the preparation of doped barium titanate. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, vol. 8, no. 5, pp. 1251-1254.
31. Fox G.R., Adair J.H., Newnham R.E. Effects of pH and H₂O₂ upon coprecipitated PbTiO₃ powders. *Journal of Materials Science*, 1990, vol. 25, pp. 3634-3640.
32. Camargo E.R., Kakihana M. Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder. *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, no. 4, pp. 1181-1184.
33. Gao Y., Masuda Y., Peng Z., Yonezawa T., Koumoto K. Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, vol. 13, pp. 608-613.
34. Xiong X., Wang Z., Wu F., Li X., Guo H. Preparation of TiO₂ from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe³⁺ with EDTA during hydrolysis. *Advanced Powder Technology*, 2013, vol. 24, pp. 60-67.
35. Zhang S., Nicol M.J. Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions. *Hydrometallurgy*, 2010, vol. 103, pp. 196-204.
36. Skomorokha V.N., Zarechenniy V.H., Vorobeva I.P., Vakal S.V., *Proizvodstvo dnuokisi titana pigmentnoy sulfatnym sposobom* [Production of titanium dioxide pigment by sulfate method]. Arsenal-Press Publishers, Sumy, 2002. 204 p. (in Russian).
37. Dickinson C.F., Heal G.R. Solid-liquid diffusion controlled rate equations. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340-341, pp. 89-103.