

УДК 661.882.22-14.061+544-971

*А.В. Дубенко, М.В. Ніколенко, О.Ю. Вашкевич, О.С. Баскевич***СУЛЬФАТНО-ФТОРИДНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ ЗМІНЕНИХ ІЛЬМЕНІТІВ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Запропоновано новий спосіб переробки змінених ільменітів, суть якого полягає в використанні сульфатної кислоти, як реакційного середовища процесу вилуговування, та фторид-іонів, як активатору процесу розчинення рутильної частини рудної сировини. В роботі вперше визначено вплив природи фторуєчого реагенту, концентрації сульфатної кислоти, температури та мольного співвідношення $Ti:F$ на ефективність процесу вилуговування. Найкращі результати отримано при проведенні процесу вилуговування з участю фториду натрію при мольному співвідношенні $Ti:F=1:2$. Експериментально доведено, що вилуговування при температурах вище ніж $100^{\circ}C$ та використання розчинів сульфатної кислоти з концентраціями більше ніж 85 мас.% не є оптимальним, оскільки ступінь вилучення титану зменшується. Запропоноване нове рівняння в наближенні моделі «стискаючої сфери», яке описує процес сульфатно-фторидного вилуговування за участю трьох реагентів: одного твердого (рутилу) та двох у рідинній фазі (сульфатної кислоти та фторид-іонів). Кінетичні дослідження дозволили встановити, що введення фторид-іонів в реакційне середовище інтенсифікує реакцію між сульфатною кислотою, ільменітом і рутилом у результаті зниження енергії активації до 45 кДж/моль. Запропоновано розглядати кислотне розкладання змінених ільменітів та рутилу в присутності фторидних добавок як гомогенно-гетерогенний каталітичний процес, в якому фторид-іони виконують роль біфункціонального каталізатора.

Ключові слова: змінений ільменіт, рутил, сульфатно-фторидне вилуговування, біфункціональний каталізатор, кінетика.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-43-54

Вступ

На території України виявлені та розвідані понад 40 родовищ титанових руд, які перевищують сумарні запаси титану всіх інших країн світу. На цей час основною сировиною для промислового отримання діоксиду титану є ільменіти Іршанського і Малишевського родовища, які переробляють сульфатнокислотним способом. Сировина з цих родовищ відрізняється своїм мінералогічним складом і, як наслідок, характеризується різним ступенем вилучення титану. Наприклад, концентрат ільменіту Іршанського родовища має в своєму складі не менше 95% $FeTiO_3$ і практично повністю піддається процесу вилуговування титану в концентрованій сульфатній кислоті. Однак переробка ільменітового концентрату Малишевського родовища навіть при використанні найбільш «жорстких» умов сульфатизації не дозволяє достатньою

мірою розкривати вихідний рудний матеріал [1]. Така різниця обумовлена тим, що ільменітовий концентрат Малишевського родовища складається в основному з рутилу TiO_2 і псевдорутилу $Fe_2Ti_3O_9$. Такі руди отримали назву змінених (лейкоксенізованих) ільменітів. Вони характеризуються мольним співвідношення $FeO/Fe_2O_3 < 1$ та вмістом TiO_2 понад 65%. Достовірно встановлено, що після вилуговування змінених ільменітів утворюються шлами із значним вмістом рутилу. Нерозчинений рутил у складі шламів після переробки ільменітових руд потрапляє в відвали, що призводить до їх накопичення на території виробництва, погіршення екологічної ситуації і втрати цільового компонента – титану [2,3].

Нами раніше були систематичні дослідження процесу сульфатизації зміненого ільменіту Малишевського родовища в ізотермічних умо-

вах при температурах 100–200°C і концентраціях сульфатної кислоти 40–96% [4,5]. Встановлено, що при використанні кислот з концентраціями не вище 85% кінетичні криві мають форму опуклих кривих, а з моменту затвердіння реакційної суміші (момент досягнення насиченої концентрації солей) добре апроксимуються прямими. Показано, що початкові ділянки кінетичних кривих до моменту утворення плаву найкращим чином описуються рівнянням моделі «стискаючої сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції. Після утворення плаву змінюється режим процесу і кінетичні криві описуються рівнянням одномірної дифузії. Знайдені константи швидкості дозволили розрахувати енергії активації для першої стадії процесу сульфатизації: 62,5 кДж/моль по титану і 63,1 кДж/моль по залізу. Показано, що рутильна фаза ільменітового концентрату практично не розчиняється в концентрованих розчинах сульфатної кислоти навіть при високих температурах. На нашу думку, хімічну інертність рутилу у розчинах кислоти можна пояснити особливостями властивостей катіонів $Ti(IV)$ і кристалічної структури рутила [6]. Як відомо, іони $Ti(IV)$ відносяться до групи катіонів з низьким ступенем координаційної лабільності. Річ у тому, що великий позитивний заряд катіона титану і його відносно малий радіус збільшують енергію активації реакції заміщення, що зменшує швидкість обміну лігандів (іонів кисню у рутил) на інші ліганди з розчину (в нашому випадку, це сульфат-іони) [7]. Очевидно, що в процесі заміщення іонів кисню на поверхні оксиду більшими за розмірами сульфат-аніонами потрібно локальне розширення кристалічної решітки з певними енергетичними затратами. Також очевидно, що розрив зв'язків $-Ti-O-Ti-$ без додаткових деформацій кристалічної решітки більш вигідний при використанні менших за розміром аніонів, наприклад, фторид-іонів. Для порівняння іонні радіуси змінюються в ряду: SO_4^{2-} 0,295; O^{2-} 0,136; F^- 0,133 нм. Можна очікувати, що додавання фторид-іонів до реакційної суміші поліпшить ефективність процесу кислотного вилуговування зміненого ільменіту за рахунок додаткового розкладання рутилу.

В літературі відомі роботи фторування ільменітових руд [8–11]. Показано, що фторування TiO_2 безводним HF неможливо і для протікання реакцій необхідна присутність води [9]. На нашу думку, пояснення такої закономірності можливо з позицій дисоціації HF в присутності води з подальшою участю в реакції заміщення

іонів фтору. Водні розчини HF для вилуговування титану з ільменіту використали автори [10,11]. Було встановлено, що при температурі кипіння у 6,4 М розчині плавикової кислот за 5 год розчиняється до 80% титану і тільки 26% заліза. Виконання експериментів при різних температурах показало, що ступінь вилучення компонентів зростає з підвищенням температури, а розрахована енергія активації складала 50 кДж/моль, що свідчить про перебіг процесу в кінетичній області [10]. Близькі значення одержали автори [11]: енергія активації процесу вилуговування ільменіту 4,62 М розчинами HF складала 53 кДж/моль для титану і 48 кДж/моль для заліза. Як оптимальні ними було обрано наступні параметри процесу вилуговування: температура 25°C, концентрація HF 19,33 М та тривалість процесу 60 хв. За таких умов вилуговували ільменіт, рутил, псевдобрукіт, титановий шлак, псевдорутит та анатаз. Найкращі результати зі ступеня вилучення титану було одержано для ільменіту.

На відміну від цих даних, в роботі [10] було показано, що підвищення концентрації плавикової кислоти вище 6 М не є доцільним, оскільки ступінь вилучення титану і час вилуговування для максимального розчинення ільменіту значно не змінюються. Тому автори запропонували використовувати 6 М плавикову кислоту, що дозволяє вилуговувати до 80% титану. Такі розбіжності в оптимальних параметрах процесу вилуговування можна пояснити різним складом ільменітової руди. Також слід враховувати, що плавикова кислота є слабкою кислотою, і тому концентрація вільних фторид-іонів у її концентрованих розчинах є відносно малою.

Значно більшу концентрацію фторидів можна отримати в нейтральних або лужних розчинах. Наприклад, для фторування ільменітів запропоновано використовувати насичені водні розчини гідродифториду або фториду амонію [12–14]. Встановлено, що основним продуктом такого вилуговування є подвійна сіль $(NH_4)_2TiF_6 \cdot NH_4F$. Такий фторидний спосіб вважається досить перспективним не тільки в зв'язку з можливістю ефективного перероблення змінених ільменітів, але і з точки зору рециркуляції основних компонентів. До його недоліків відносять великі витрати фторуючих реагентів і велику кількість стадій процесу, що підвищує собівартість продукту в порівнянні з сульфатно-кислотним способом вилуговування.

На нашу погляд, об'єднання фторидного і сульфатнокислотного способів дозволить подо-

лати їх недоліки за рахунок можливого синергізму в одночасній взаємодії сульфатної кислоти і фторидів з рудними частинками. Можна припустити, що фторид-іони зможуть «активувати» їх поверхневі шари за рахунок руйнування кристалічної решітки і, тим самим, зрушити рівновагу реакції їх розчинення сульфатною кислотою в бік утворення солей титану. Очевидно, що в кислому середовищі фторид-іони будуть пов'язані з іонами водню і, внаслідок своєї летючості, HF буде безперервно випаровуватися з реакційної суміші. Тому можна очікувати, що ефективність процесу такої сульфатно-фторидного перероблення рутилу буде визначатися співвідношенням швидкостей таких стадій, як дифузія молекул фтористого водню в зону реакції на поверхню частинок рутилу, реакція хімічного розкладання діоксиду титану за рахунок взаємодії з сульфатною і плавиковою кислотами і випаровування HF з реакційної суміші на межі розділу реакційної суміші з повітрям. Становить інтерес експериментально дослідити вплив фторидів на ефективність процесу кислотного вилугування змінених ільменітів і їх рутильної частини, встановити механізм такого процесу та з'ясувати оптимальні умови його промислової реалізації. Саме ці питання були метою досліджень, результати яких розглянуто у даній роботі.

Методика експериментів

В експериментах використовували ільменітовий концентрат Малишевського родовища і діоксид титану кваліфікації «х.ч.» (ВАТ «Реахім»). Відповідно до даних рентгенофазового аналізу, діоксид титану мав анатазну кристалічну модифікацію, що можна пояснити тим, що його прожарювання було виконано за температури не вище 500°C. Для одержання рутильної модифікації оксид додатково прожарювали в муфельній печі протягом шести годин при температурі 900°C. Перед дослідженнями процесу вилугування зразки ільменітового концентрату і TiO_2 подрібнювали в барабанному млині при наступних умовах: маса зразка – 100 г, маса циліндричних тіл, що мелють (40×40 мм) – 3 кг, об'єм контейнера – 2 л, швидкість обертання – 60 об./хв, час подрібнення – 1 год, процес помелу – сухий. В експериментах використовували фракцію частинок – 40 мкм. В таблиці наве-

дені дані щодо хімічного складу ільменітового концентрату, відповідно до яких мольне співвідношення Ti/Fe перевищує стехіометричне у 2,4 рази, що добре підтверджує значну ступінь лейкоксенізації ільменіту цього родовища. За даними кількісного рентгенофазового аналізу, виконаного за допомогою програмного комплексу Match!2, встановлено фазовий склад помеленого ільменітового концентрату: 3,2% FeTiO_3 , 71,8% $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, 23,5% TiO_2 та 1,5% Fe_2TiO_5 .

Дослідження процесу вилугування здійснювали в ізотермічних умовах з використанням скляних або тефлонових пробірок без примусового перемішування реакційних сумішей. Спочатку в пробірки вводили задану кількість сульфатної кислоти (від 0,46 до 2,0 мл), потім поміщали їх в гліцеринову або водяну баню, яку нагрівали до необхідної температури, і вносили по 0,46 г ільменітового концентрату або діоксиду титану. При необхідності до наважок додавали фторид натрію у заданому мольному співвідношенні TiO_2/NaF . Після початку експерименту пробірки через заданий час (від 1 до 30 хв) по черзі виймали з бані і охолоджували під проточною водою (для того, щоб зупинити процес сульфатизації). Далі вміст пробірок кількісно переносили в мірну колбу ємністю 50,0 або 100,0 мл, використовуючи при цьому 5%-ний розчин сульфатної кислоти для запобігання гідролізу солей титану. Розчини доводили до мітки, перемішували і залишали на добу для повного розчинення солей титану та осадження суспензії. Аліквоти цих розчинів переносили в термостійкі стаканчики для випарювання слідів HF і потім кількісно переносили в мірні колби. Вміст титану в розчинах визначали спектрофотометрично з використанням СФ-46 в формі пероксидного комплексу при довжині хвилі 410 нм. Присутність заліза маскували фосфорною кислотою.

Дослідження методом рентгенівського флуоресцентного аналізу проводили з використанням скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-6510 з енергодисперсійним спектрометром INCA Energy X-Max. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра PANalytical X'Pert Pro (PANalytical, Almelo, the Netherlands) в монохроматичному $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$.

Результати вивчення ільменітового концентрату Малишевського родовища методом рентгенівського флуоресцентного аналізу [1]

Елемент	Ti	Fe	Mg	Mn	Cr	P	V	Al	Si	Ca	O
Вміст ω , мас. %	41,04	19,90	0,54	0,19	0,10	0,08	0,12	0,42	0,37	0,04	37,19

Результати та їх обговорення

Дослідження фазового складу шламу сульфатно-фторидної обробки ільменіту

Методом рентгенофазового аналізу було досліджено вплив фторид-іонів на фазовий склад шламів, що залишаються після сульфатнокислотного вилуговування зміненого ільменіту. Зразок шламу одержували в лабораторних умовах обробкою подрібненого ільменіту 85%-им розчином сульфатної кислоти. Процес проводили при 100°C і тривалості півтори години. Потім осад відділили від розчину, частину взяли на аналіз, а другу частину піддали повторній обробці 85%-ою сульфатною кислотою з додаванням плавикової кислоти (у мольному співвідношенні $Ti/F=1:2$) також при температурі 100°C, однак з тривалістю процесу півгодини (щоб запобігти повному розчиненню зразка). На рис. 1 наведені дифрактограми зразків шламу до сульфатно-фторидного оброблення і після неї.

Аналіз дифрактограм показав, що окрім рутилу і залишків псевдорутилу шлам містить домішку нерозчинного в сульфатній кислоті оксиду силіцію в аморфному та кристалічному стані (PCPDFWIN № 32-0993, 82-1563). Як видно з представлених дифрактограм, рефлекси кристалічних фаз SiO_2 в інтервалі $2\theta=10-25^\circ$ зникають при додаванні фторид-іонів в розчин H_2SO_4 , що добре пояснюється розчинністю SiO_2 в плавиковій кислоті.

Таким чином, при розробці сульфатно-фторидної технології переробки титановмісного шламу слід враховувати, що фториди крім реакції з рутилом витрачаються на реакцію з домішками SiO_2 і тому в розчинах можуть бути

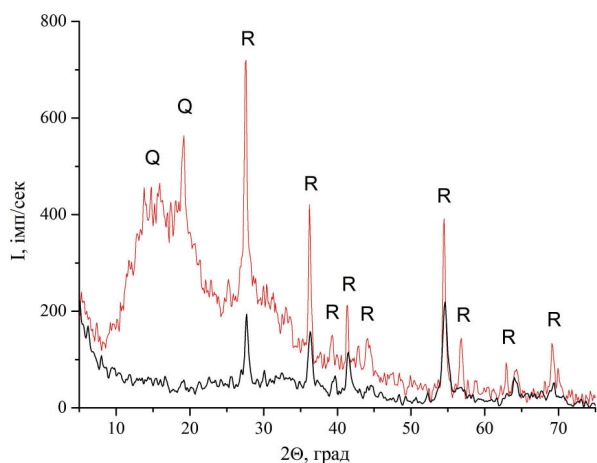


Рис. 1. Дифрактограма зразку шламу, що підлягав сульфатизації без додавання фториду натрію (червона крива) та з додаванням (чорна крива). Літерами позначені рефлекси рутилу (R) і кварцу (Q)

присутні фторидні сполуки кремнію.

Вибір фторуючого реагенту для процесу вилуговування титану

Для визначення впливу природи фторуючого реагенту на ефективність сульфатно-фторидного вилуговування зміненого ільменіту та рутилу досліджена кінетика процесу вилуговування в однакових умовах з плавиковою кислотою та її натрієвою і кальцієвою солями. Вибір солей обумовлений припущенням, що відносно повільне розчинення фторидних солей у розчинах сульфатної кислоти сповільнить накопичення фторид-іонів у розчині і, відповідно, сповільнить їх випаровування в формі HF.

Експерименти проводили в ізотермічних умовах при температурі 100°C і мольному співвідношенні $Ti/F=1:(0,5-2)$. Отримані результати наведено на рис. 2 і 3.

Встановлено, що плавикова кислота і фторид натрію інтенсифікують процес вилуговування ільменіту різною мірою. Наприклад, порівняння даних рис. 2,а і 2,б свідчить, що кінетична крива вилуговування титану з ільменіту з добавками плавикової кислоти при мольному співвідношенні $(Ti+Fe)/F=1:2$ співпадає з кінетичною кривою вилуговування титану з добавками фториду натрію при мольному співвідношенні $(Ti+Fe)/F=1:1$. Тобто ефективність кристалічного NaF у 2 рази більша, ніж при використанні розчину плавикової кислоти. Очевидно, що меншу ефективність вилуговування титану з використанням плавикової кислоти можна пояснити її леткістю.

На рис. 3 зіставлені дані по вилуговуванню титану з рутилу з добавками CaF_2 і NaF. На початку процесу вилуговування кінетичні криві практично співпадають, але через 30 хв вилуговування з добавкою CaF_2 практично призупиняється. Низький ступінь вилуговування титану в розчин при використанні CaF_2 , на наш погляд, обумовлений утворенням малорозчинних сполук кальцію ($CaSO_4$ та його гідратних похідних), що блокують розчинення наважки солі і, відповідно, знижують концентрацію фторидів в розчині сульфатної кислоти.

Аналогічний висновок слід зробити і у разі використання NaF. При розчиненні фториду натрію мають утворюватись солі Na_2SO_4 або $NaHSO_4$. Для доказу цієї гіпотези нами були проведені експерименти з розчинності Na_2SO_4 в розчинах сульфатної кислоти. Встановлено, наприклад, що у 85%-му розчині сульфатної кислоти насичена концентрація Na_2SO_4 складає 0,35 моль/л і збільшується по експоненті при зниженні концентрації кислоти. Відповідно до

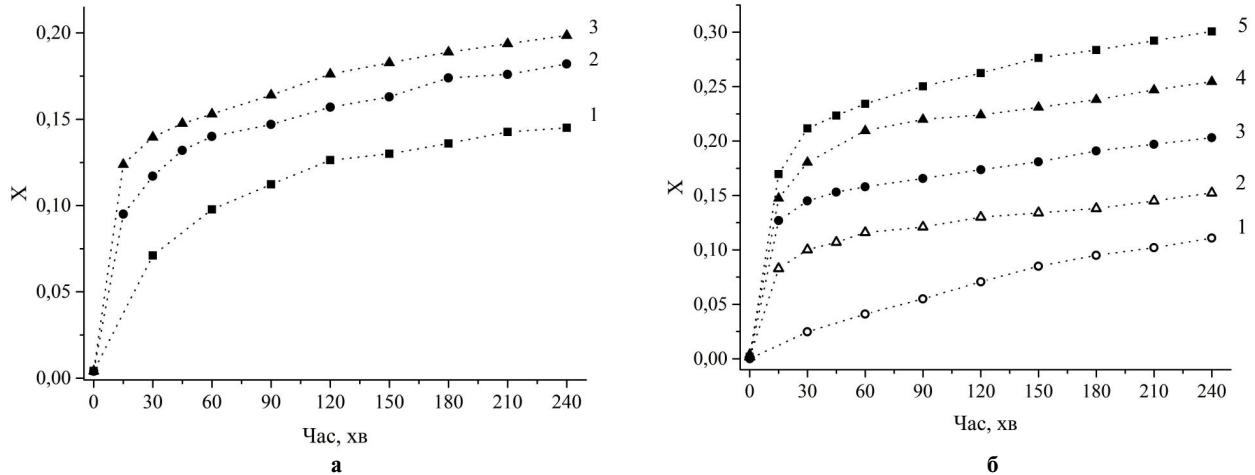


Рис. 2. Залежності ступеня вилучення титану з ільменіту від часу і кількості плавикової кислоти (а) і фториду натрію (б). $t=100^{\circ}\text{C}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=85\%$. а – мольне співвідношення $(\text{Ti}+\text{Fe})/\text{F}=1:0,5$ (1), 1:1 (2) і 1:2 (3); б – мольне співвідношення $(\text{Ti}+\text{Fe})/\text{F}$: 1:0 (1); 1:0,5 (2); 1:1 (3); 1:1,5 (4); 1:2 (5)

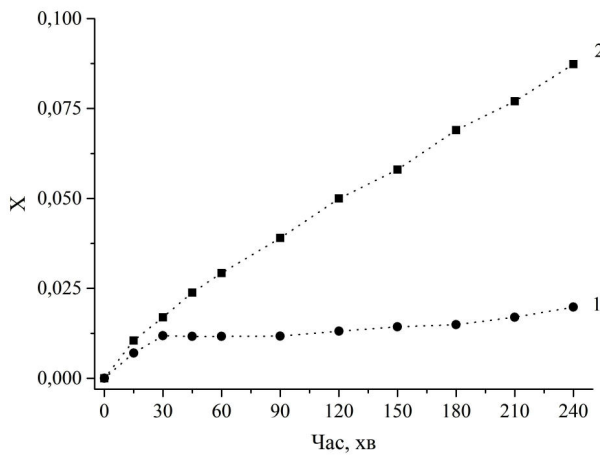


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення титану з рутилу від часу і природи фторуєчого реагенту: 1 – CaF_2 ; 2 – NaF . Масове співвідношення $\text{TiO}_2/\text{NaF}=1:1$; $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2=1:0,5$; $t=100^{\circ}\text{C}$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=30\%$

розрахунків, в обраних експериментальних умовах вилуговування повне перетворення наважки фториду натрію приводить до утворення в 1,5 рази більшої концентрації Na_2SO_4 , ніж її розчинність. Таким чином, отримані дані добре підтверджують гіпотезу дифузії фторидів з поверхні NaF через плівку продукту реакції. Можна припустити, що ступінь проникності фторид-іонів для плівки Na_2SO_4 більша, ніж для CaSO_4 (з причини відмінності властивостей їх кристалічних ґраток), і тому процес сульфатно-фторидного вилуговування з фторидом натрію є більш швидким.

Вибір концентрації кислоти для сульфатно-фторидного вилучення титану

Досліди проводили в ізотермічних умовах

при температурі 100°C , масовому співвідношенню $\text{TiO}_2/\text{NaF}=1:1$ і концентрації розчинів сульфатної кислоти від 30 до 96%. На рис. 4 наведені результати кінетичних досліджень.

Встановлено, що графіки залежності ступеня вилучення титану від часу вилуговування рутилу в розчинах кислоти з концентраціями 30–85% мають форму опуклих кривих (рис. 4,а). Для 90 і 96%-их розчинів кислот (рис. 4,б, криві 2 і 3) графіки залежності $X(t)$ увігнуті до осі абсцис і, в порівнянні з даними для 85% кислоти, швидкість перетворення ільменітового концентрату в цьому випадку менше.

На нашу думку, такий S-подібний характер зміни ступеня перетворення в процесі сульфатизації концентрованими кислотами можна пояснити тим, що в міру протікання реакції вміст кислоти зменшується і одночасно збільшується вміст води:



Очевидно, що при зниженні концентрації кислоти до 85% швидкість перетворення ільменітового концентрату відповідно до даних рис. 4,б збільшиться, що змінює хід кінетичної кривої.

Визначення оптимального співвідношення Ti/F

Для встановлення оптимального співвідношення Ti/F були проведені експерименти при варіюванні мольного співвідношення Ti/F від 1 до 4. Початкова концентрація сульфатної кислоти складала 85 мас.%, а температура процесу сульфатизації – 100°C .

Встановлено, що найбільший ступінь вилучення титану спостерігається в експеримен-

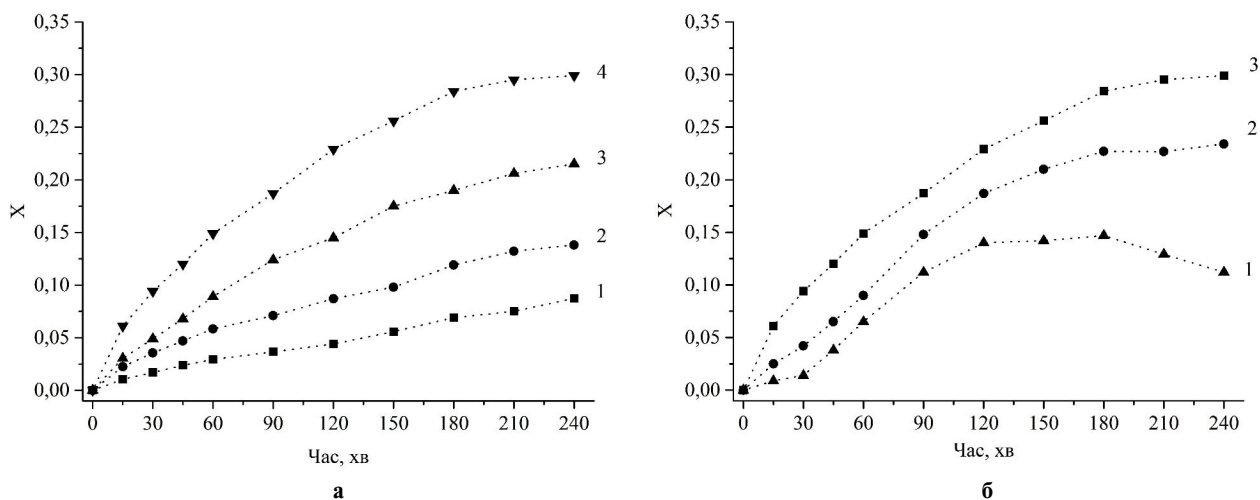


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення титану з рутилу від концентрації сульфатної кислоти: (а) 1 – 30%; 2 – 50%; 3 – 65%; 4 – 85%; (б) 1 – 96%; 2 – 90%; 3 – 85%

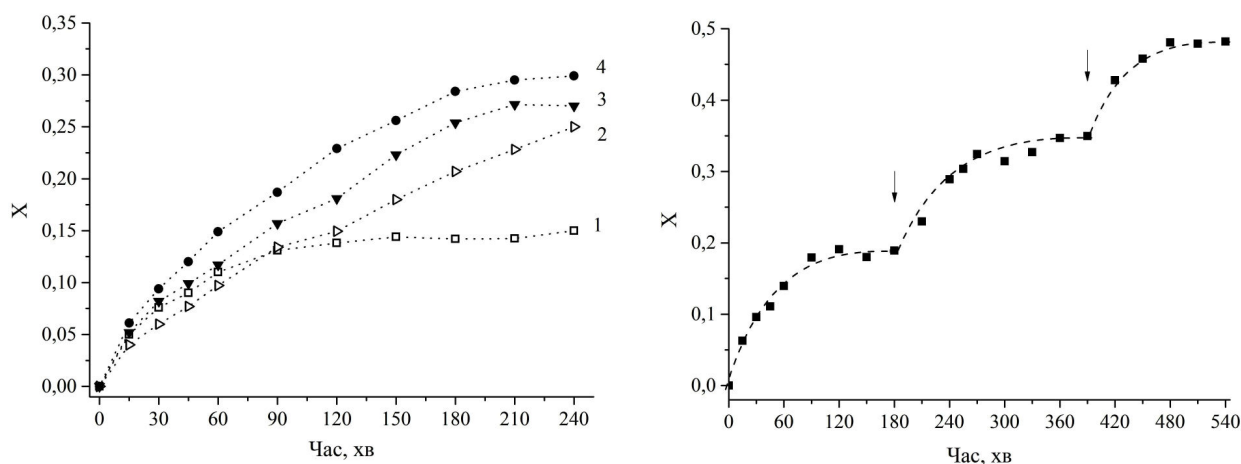


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення титану з рутилу від часу і мольного співвідношення Ti/F : 1:2 (1), 1:3 (2) 1:4 (3) та 1:1 (4), концентрація сульфатної кислоти складала 85 мас.%, температура процесу сульфатизації – 100°C

тах з використанням мольного співвідношення в реакційній суміші $Ti/F=1:2$. Більший надлишок фториду натрію ($Ti/F=1:3$ та $1:4$) призводить до зниження швидкості вилуговування (рис. 5, криві 2 і 3). Таку закономірність можливо пояснити ефектом блокування поверхні рутилу відносно товстим шаром солей NaF та Na_2SO_4 , що сповільнює дифузію іонів та молекул учасників хімічної реакції.

Низький ступінь вилучення титану в розчин при мольному співвідношенні компонентів суміші 1:1, на наш погляд, обумовлений недостатньою кількістю фторид-іонів в розчині для зміщення рівноваги хімічної реакції розчинення рутилу у бік утворення продуктів. Через 45 хв вилуговування кінетична крива досягає сво-

Рис. 6. Залежність ступеня вилучення титану з рутилу з дробовим додаванням фториду натрію до реакційної суміші на початку вилуговування і через 180 та 360 хв. Мольне співвідношення $Ti:F=1:2$, концентрація H_2SO_4 – 85 мас.%

го максимуму і ступінь вилучення титану далі не змінюються. На відміну від експерименту при $Ti/F=1:1$, у всіх інших випадках кінетичні криві не досягають свого максимуму навіть за 240 хв. Доказом закінчення реакції в зв'язку з повною витратою фторидів є дані рис. 6 по вилуговуванню рутилу сульфатно-фторидним способом при багаторазовому додаванні наважки NaF у реакційну суміш.

Експерименти розпочинали введенням у 85%-ний розчин сульфатної кислоти суміші наважок рутилу та NaF у мольному співвідношенні $Ti/F=1:2$. Через 180 і 360 хв у реакційну суміш додатково добавляли фторид натрію у тих же кількостях. Як видно з рис. 6, після повторного

додавання фториду натрію на кінетичній кривій спостерігається стрибок ступеня вилучення титану і далі кінетична крива повторює свій хід до моменту наступного насичення і призупинення процесу вилуговування.

Таким чином, поступове (дробове) додавання NaF у реакційну суміш є більш ефективним і дозволяє в умовах модельного експерименту підвищувати ступінь вилучення титану з рутилу на 15% при кожному додаванні наважки фториду.

Вплив температури на ступінь вилучення титану з ільменіту та рутилу

Попередні дослідження [3] з сульфатнокислотного вилуговування зміненого ільменіту показали, що закономірне збільшення ступеня вилучення титану з ростом температури порушується при нагріванні реакційної суміші до 190°C і вище. Такий ефект добре пояснюється швидким утворенням за таких температур нерозчинної в кислотах полімерної форми $TiOSO_4$. Можна очікувати, що в присутності добавок фторидів такі полімери не будуть утворюватись, оскільки фторид-іони здатні руйнувати $-Ti-O-Ti-$ зв'язки. Дослідження впливу температури на процес вилуговування титану сульфатно-фторидним способом проводили в ізотермічних умовах при температурах 70–165°C, мольному співвідношенні Ti/F:1:2 і концентрації H_2SO_4 – 85%. Результати вилуговування ільменіту та рутилу сульфатно-фторидним способом надані на рис. 7.

Як видно з рис. 7, з ростом температури найбільший ступінь вилучення титану в розчин досягається при проведенні процесу вилуговування при 100°C. Різке зниження ступеня вилуговування титану при 165°C можна пояснити

тим, що в кислому середовищі фторид-іони переважно зв'язані в молекули фтористого водню і внаслідок цього можуть швидко випаровуватись з реакційної суміші. Як відомо, при нагріванні розчинів HF утворюється азеотропна суміш з концентрацією HF 37,5% та температурою кипіння 109°C. Тому підвищення температури вище 100°C різко посилює процес випаровування HF. Також слід відмітити, що усі криві на рис. 7 мають форму опуклих кривих на початку процесу вилуговування, а потім лише криві для вилуговування при 165°C досягають насичення, що можна пояснити сповільненням та призупиненням процесу розчинення рутилу через швидку втрату іонів фтору під час хімічної реакції за такої високої температури.

Таким чином, температурний оптимум процесу сульфатизації зміненого ільменіту та рутилу визначається двома факторами: для максимального збільшення швидкості процесу необхідно підвищувати температуру реакційної суміші до 100°C, однак подальше нагрівання призводить до швидких втрат HF, що сповільнює та призупиняє процес розчинення рутилу.

Встановлення механізму процесу сульфатно-фторидного вилуговування

Для аналізу кінетичних даних рис. 2–7 використовували різні рівняння, що застосовуються для опису гетерогенних реакцій: Яндера, анти-Яндера, Гінстлінга-Броунштейна, Журавльова-Лесохіна-Темпельмана, Єрофєєва-Авраама, «стискної сфери», тощо [15]. Статистична обробка отриманих даних по дисперсійному співвідношенню Фішера при рівні значущості 0,05 показала, що гіпотеза лінійності може бути прийнята для більшості відомих рівнянь, проте

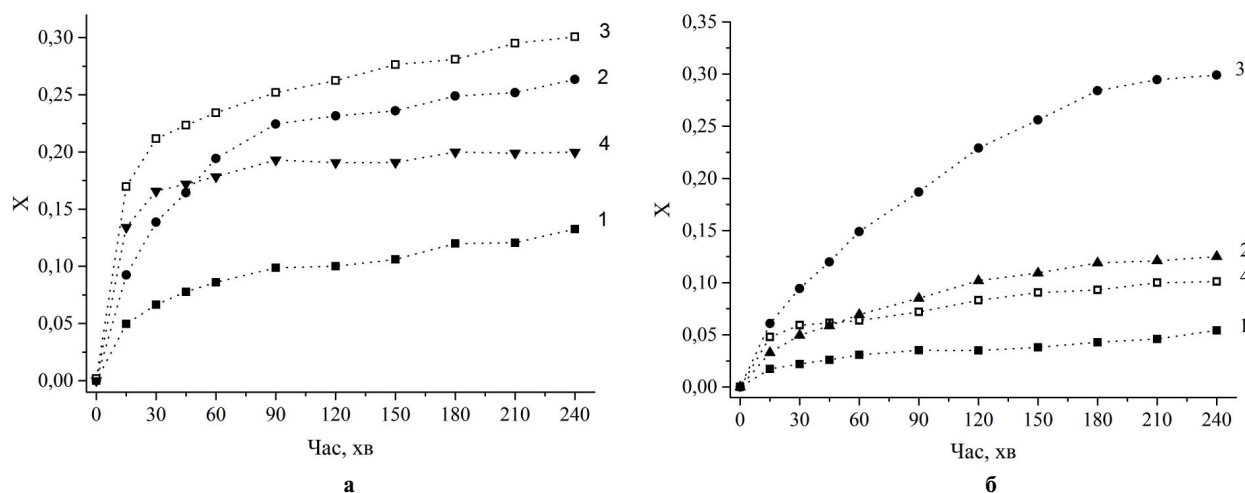


Рис. 7. Залежність ступеня вилучення титану з ільменіту (а) і рутилу (б) від часу і температури при масовому співвідношенні Ti:F=1:1 та $C(H_2SO_4)=85$ мас. %: 70°C (1), 85°C (2), 100°C (3), 165°C (4)

значення їх коефіцієнтів кореляції істотно розрізняються. Найкращі результати при описі швидкості сульфатно-фторидного розкладання ільменіту на початкових ділянках кривих $X(t)$ були отримані з рівнянням моделі «стискної сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції:

$$kt = 1 - (1 - X)^{1/3}, \quad (1)$$

де k – константа швидкості гетерогенного процесу, що протікає в кінетичному режимі.

Для прикладу на рис. 8 показані експериментальні дані для процесу вилуговування рутилу в 85%-ній сульфатній кислоті з добавками NaF в координатах рівняння (1). Лінійна залежність для кінетичних даних зберігається лише на початку вилуговування. Для пояснення такої закономірності нами була проведена ревізія моделі «стискної сфери», оскільки очевидно, що для сульфатно-фторидного вилуговування необхідно враховувати два реагенти в розчині – сульфатну кислоту і фторид-іони.

Оскільки при відсутності фторидів рутил практично не розчиняється у розчинах сульфатної кислоти, то прискорення реакції добавками фторидів нелогічно розглядати лише як результат зміщення рівноваги реакції в сторону продуктів за рахунок зв'язування іонів титану у відносно міцні фторидні комплекси. Цей ефект зміщення рівноваги може, звісно, реалізуватися, але за умов протікання реакції розчинення. Тому, на нашу думку, фториди слід розглядати насамперед в якості активатора процесу, що

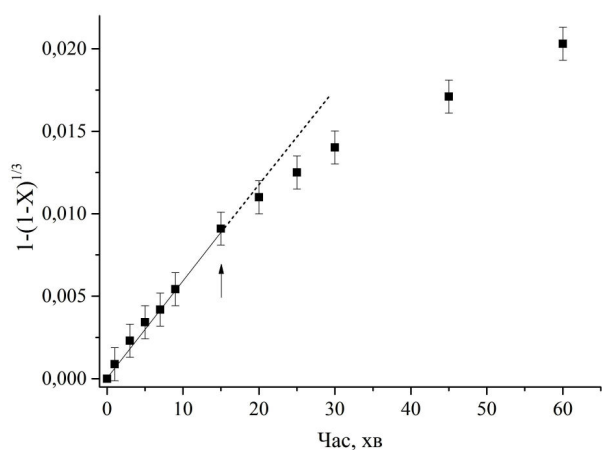
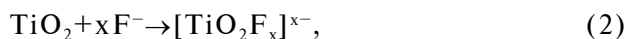


Рис. 8. Залежність ступеня вилучення титану від часу в процесі сульфатно-фторидного вилуговування рутилу координатах рівняння моделі «стискної сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції. Мольне співвідношення $Ti:F=1:2$, концентрація H_2SO_4 – 85 мас.%, температура процесу – $100^\circ C$

прискорює реакцію взаємодії рутилу з кислотою. З цієї точки зору розчинення діоксиду титану повинно розпочинатися з розриву зв'язків $-Ti-O-Ti-$ на його поверхні за рахунок впровадження фторид-іонів. Це ініціює подальшу реакцію кислотного розкладання діоксиду титану по місцях «штучно згенерованих» поверхневих дефектів в решітці рутилу.

Таким чином, процес сульфатно-фторидного вилуговування можна представити як послідовність ряду стадій:



де квадратними дужками вказані не комплексні сполуки у розчині, а фрагменти на поверхні рутилу.

Для моделювання гетерогенного процесу за участю двох реагентів у розчині (сульфатної кислоти та фторид-іонів) прийняли наступні умови: концентрації реагентів є сталими величинами, реакційна суміш біля поверхні частинок рутилу не перемішується (тобто відсутня конвективна складова процесу доставки речовини до або з поверхні твердого реагенту), процес протікає за постійної температури.

Для спрощення моделі розглянули наступні три стадії: (1) дифузію з об'єму розчину фторид-іонів на поверхню умовно сферичної частинки рутилу (з безрозмірним радіусом $\rho=r/R$), (2) хімічну реакцію між фторид-іоном і рутилом з кінетичним рівнянням псевдопершого порядку та (3) хімічну реакцію між сульфатною кислотою та рутилом також з кінетичним рівнянням псевдопершого порядку. Прирівнявши швидкості цих трьох стадій для стаціонарного стану процесу, нами було отримано рівняння для спостережуваної швидкості гетерогенного хімічного процесу:

$$W_{\text{спост}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\beta F_R} + \frac{1}{k_{1f} F_R (1 - x_{TiO_2})^{2/3}} + \frac{1}{k_{2f} F_R (1 - x_{TiO_2})^{2/3}} \right)} \times (C_{F^-}^0 + C_{H_2SO_4}^0), \quad (4)$$

де β – коефіцієнт масоперенесення; k_{1f} і k_{2f} –

константи швидкості для стадій (2) і (3), відповідно; F_R – площа поверхні твердої частинки рутилу.

Для визначення часу, необхідного для досягнення заданого ступеня перетворення твердого реагенту, використали відоме рівняння для швидкості руху фронту хімічної реакції на його поверхні. Після інтегрування цього рівняння по положенню фронту від 1 до ρ отримали рівняння, яке визначає час перетворення рутилу:

$$t = t_{\text{II}}X + t_{\text{II2}}(1 - (1 - X)^{1/3}) + t_{\text{II3}}(1 - (1 - X)^{1/3}), \quad (5)$$

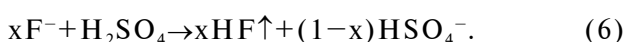
де t_{II} – константи, які визначають вклад дифузії фторид-іонів і хімічних реакцій між рутилом, фторидами і сульфатною кислотою:

$$t_{\text{II}} = \frac{nR}{3\beta C_F^0}, \quad t_{\text{II2}} = \frac{nR}{k_{\text{IF}} C_F^0}, \quad t_{\text{II3}} = \frac{nR}{k_{2\text{F}} C_{\text{H2SO4}}^0},$$

де n – мольна густина рутилу.

Очевидно, що кожна із стадій може бути лімітуючою для процесу вилуговування. Навіть за умови сталої спостережуваної швидкості гетерогенного хімічного процесу можлива зміна ролі цих стадій і процес буде змінювати режим свого протікання – від кінетичного до дифузійного. Оскільки $t_{\text{II2}} \neq t_{\text{II3}}$, то лінійна залежність для кінетичних даних на початку вилуговування, що показані на рис. 8, може змінитися, наприклад, на нову лінійну залежність з іншим кутом нахилу, тобто з іншим значенням константи швидкості у рівнянні (1).

Відхилення від моделі експериментальних даних з кінетики процесу вилуговування також може бути викликано змінами початкових концентрацій фторидів або/та сульфатної кислоти. Наприклад, у представленій вище схемі перетворення можна додатково враховувати стадію поступового видалення фторидів з реакційного середовища за рахунок випаровування малодисоціюючого фтористого водню:



Слід відмітити, що у додаткових експериментах нами була доведена відсутність фторидів в осадах $\text{TiO}(\text{OH})_2$, які отримували аміачним осадженням з розчинів солей титану після сульфатно-фторидного розкладання рутилу. Відсутність фторидів в осадах добре пояснюється їх випаровуванням в формі HF і великим

надлишком сульфатів у порівнянні з концентрацією фторид-іонів. Річ у тому, що фторидні комплекси титану, що могли утворитися, відповідно до принципу Ле-Шательє повинні при надлишку гідросульфат-іонів розкладатися, наприклад, на такі проміжні продукти, як $\text{TiO}(\text{HSO}_4)_2$ та іони F^- , а останні видаляються з розчину у формі HF.

Визначення кінетичного рівняння для процесу сульфатно-фторидного вилуговування дозволило розрахувати константи швидкості і визначити значення енергій активації початкових стадій розчинення зміненого ільменіту і рутилу. В розрахунках констант швидкостей використовували дані рис. 7. За тангенсами кутів нахилу отриманих лінійних залежностей $\ln k(1/T)$ були розраховані енергії активації для вилучення титану сульфатно-фторидним способом із зміненого ільменіту – 45,2 кДж/моль а із рутилу – 45,0 кДж/моль. Розрахунки показали, що константи швидкості вилуговування ільменіту більші за значення констант швидкості вилуговування рутилу. Цей факт добре пояснюється можливістю «прямого» розчинення частини ільменітової руди (а саме, псевдорутилу, ільменіту і псевдобрукіту) в сульфатній кислоті.

Згідно з нашими попередніми дослідженнями [3], перша стадія сульфатнокислотного вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища характеризується енергією активації у 62,5 кДж/моль. На нашу думку, кислотне і сульфатно-фторидне розчинення зміненого ільменіту та рутилу можливо порівнювати з позицій зіставлення велич енергетичних бар'єрів на шляху хімічних реакцій. Оскільки введення NaF в реакційне середовище знижує енергію активації з 63 до 45 кДж/моль, то фториди можна розглядати в якості активатора (каталізатора) процесу, що прискорює реакцію взаємодії ільменіту та рутилу з сульфатною кислотою.

Справді, відповідно до запропонованої схеми хімічних перетворень (рівняння (2) і (3)) можна зробити висновок про можливість регенерації фторидів, що взяли участь в хімічному перетворенні рутилу. Тобто фториди і з позиції їх регенерації в кінці хімічної реакції можна розглядати як гомогенно-гетерогенний (так званий біфункціональний) каталізатор, який інтенсифікує сульфатно-фторидний процес вилуговування рутилу. Одночасна гомогенність і гетерогенність такого каталізатора обумовлена тим, що іони фтору не утворюють самостійну фазу, перебуваючи в розчині сульфатної кислоти, але

виявляють свою дію тільки на межі розділу обох реагентів, тобто на поверхні діоксиду титану.

Висновки

Проведені дослідження вилуговування змінених ільменітів Малишевського родовища сульфатно-фторидним способом показали позитивний вплив фторидів на ефективність процесу вилучення титану, насамперед, за рахунок розчинення рутильної частини рудної сировини. Вперше досліджено вплив на процес вилуговування природи фторуєчого реагенту, концентрації сульфатної кислоти, температури та мольного співвідношення Ti/F .

Встановлено, що плавикова кислота і її солі в різній мірі інтенсифікують процес вилуговування. Наприклад, ефективність фториду натрію у декілька разів більша, ніж фториду кальцію або плавикової кислоти.

Важливим чинником, що впливає на ефективність вилуговування сульфатно-фторидним способом, є концентрація кислоти. Встановлено, що графіки залежності ступеня вилучення титану від часу вилуговування в 30–85%-них розчинах кислоти мають форму опуклих кривих і ефективність вилучення титану закономірно зростає з підвищенням концентрації кислоти. Вилуговування з використанням більш концентрованих розчинів кислоти менш інтенсивне і кінетичні криві мають S-подібний характер, що добре пояснюється поступовим зниженням концентрації кислоти.

Дослідження з визначення оптимального співвідношення Ti/F показали, що найбільший ступінь вилучення титану спостерігається в експериментах з використанням 85%-вої сульфатної кислоти і фториду натрію з мольним співвідношенням в реакційній суміші $Ti/F=1:2$. Більший надлишок фториду натрію ($Ti/F=1:3$ та $1:4$) призводить до зниження швидкості вилуговування. Таку закономірність можливо пояснити ефектом блокування поверхні рутилу відносно товстим шаром солей NaF та Na_2SO_4 , що сповільнює дифузію іонів та молекул учасників хімічної реакції. Низький ступінь вилучення титану в розчин при мольному співвідношенні $Ti/F = 1:1$ пояснюється недостатньою кількістю фторид-іонів в розчині для зміщення рівноваги хімічної реакції розчинення рутилу у бік утворення продуктів. Показано, що поступове (дробове) додавання NaF у реакційну суміш є більш ефективним і дозволяє в умовах модельного експерименту підвищувати ступінь вилучення титану з рутилу на 15% при кожному додаванні наважки фториду за умови $Ti/F=1:2$.

Неоднозначним виявився і вплив температури на ефективність сульфатно-фторидного вилуговування: з підвищенням температури реакційного середовища вище $100^{\circ}C$ ступінь вилуговування титану різко знижується, що пояснюється випаровуванням HF та призупиненням процесу розчинення рутилу.

Дані кінетичних залежностей для процесу сульфатно-фторидного вилуговування проаналізовані в різних модельних наближеннях, що відомі для гетерогенного хімічного процесу в системах «тверде тіло–розчин». Показано, що початкові ділянки кінетичних кривих найкращим чином описуються рівнянням моделі «стискної сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції. Для пояснення відхилення кінетичних даних від такої моделі при більш високих ступенях вилуговування була проведена ревізія моделі «стискної сфери». Запропоноване модифіковане рівняння, яке на відміну від відомих закономірностей в наближенні моделі «стискної сфери» описує випадок участі в гетерогенному хімічному процесі трьох реагентів: одного твердого (рутилу) та двох у рідинній фазі (сульфатної кислоти та фторид-іонів).

Кінетичні дослідження дозволили встановити, що добавки фториду натрію інтенсифікують реакцію між сульфатною кислотою і рутилом у результаті зниження енергії активації з 63 до 45 кДж/моль. Тому кислотне розкладання рутилу в присутності добавок фториду натрію запропоновано розглядати як гомогенно-гетерогенний каталітичний процес, в якому фторид-іони виконують роль біфункціонального каталізатора. З цієї точки зору процес розчинення рутилу розпочинається з розриву зв'язків $-Ti-O-Ti-$ на його поверхні за рахунок впровадження фторид-іонів. Це ініціює подальшу реакцію кислотного розкладання діоксиду титану по місцях «штучно згенерованих» поверхневих дефектів в решітці рутилу.

Отримані дані можуть слугувати основою розробки нової технології переробки змінених ільменітів з використанням сульфатної кислоти в якості базового реагенту процесу вилуговування та фторид-іонів, як активатору процесу розчинення рутильної частини рудної сировини.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Влияние механической активации ильменита Малышевского месторождения на его фазовый состав и скорость сульфатизации* / Калашников Ю.В., Николенко Н.В.,

Качалова А.С., Дубенко А.В., Абрамовна А.Н. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2015. – № 5. – С.57-69. P.208-215.

2. *A review of the production cycle of titanium dioxide pigment.* / Gazquez M.J., Bolivar J.P., Garcia-Tenorio R., Vaca F. // *Mater. Sci. Appl.* – 2014. – Vol.5. – P.441-458.

3. *A new approach to processing rutile from ilmenite ore utilizing the instability of pseudobrookite* / Kumagai N., Hiraki T., Pal U.B., Kasai E., Nagasaka T. // *Metall. Mater. Trans. B.* – 2018. – Vol.49. – P.2278-2284.

4. *Сернокислотное разложение измененного ильменита* / Николенко Н.В., Дубенко А.В., Сушинский А.Д., Калашников Ю.В. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2016. – № 4. – С.52-59.

5. *Температурный оптимум процесса сернокислотного разложения измененного ильменита* / Николенко Н.В., Дубенко А.В., Вашкевич Е.Ю., Дмитрикова Л.В. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2018. – № 3. – С.70-78.

6. *Peroxide-based route for the synthesis of zinc titanate powder* / Nikolenko N.V., Kalashnykova A.N., Solovov V.A., Kostyniuk A.O., Bayahia H., Goutenoire F. // *Arab. J. Chem.* – 2018. – Vol.11(7). – P.1044-1052.

7. *Influence of temperature on the characteristics of Ni(II), Ti(IV) layered double hydroxides synthesised by different methods* / Solovov V., Kovalenko V., Nikolenko N., Kotok V., Vlasova E. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2017. – Vol.1 (6-85). – P.16-22.

8. *Laptash N.M. Maslennikova I.G. Fluoride processing of titanium-containing minerals* // *Adv. Mater. Phys. Chem.* – 2012. – Vol.2. – P. 21-24.

9. *Карелин В.А., Каменева О.В. Фторидный метод переработки рутилового концентрата* // Извест. Томского политехн. ун-та. – 2006. – Т.309. – № 3. – С.94-99.

10. *Biswas R.K., Mondal M.G.K. A study on the dissolution of ilmenite sand* // *Hydrometallurgy.* – 1987. – Vol.17. – P. 385-390.

11. *Hansen D.A., Traut D.E. The kinetics of leaching rock ilmenite with hydrofluoric acid* // *JOM.* – 1989. – Vol.41. – P. 34-36.

12. *Gordienko P.S., Dostovalov V.A., Pashnina E.V. Hydrofluoride method of complex processing of titanium-containing raw materials* // *Solid State Phenom.* – 2017. – Vol.265. – P.542-547.

13. *Hydrofluoride method of complex processing of titanium-containing raw materials* / Gordienko P., Yarusova S., Pashnina E., Zhevtun I. // *Process Eng. J.* – 2017. – Vol.1. – P.30-33.

14. *Maslennikova I.G. Influence of the amount of ammonium hydrogen difluoride on the degree of fluorination of mineral raw materials* // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2009. – Vol.82. – P.1333-1337.

15. *Thermodynamic and kinetic analyses of the decomposition of iron molybdate with soda ash solutions* / Nikolenko N.V., Samchilev I.S., Kalashnikova A.N., Ananchenko B.A. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2015. – Vol.88. – No. 2. –

Надійшла до редакції 18.04.2020

SULFATE-FLUORIDE LEACHING OF ALTERED ILMENITES

A.V. Dubenko, M.V. Nikolenko, O.Yu. Vashkevich, O.S. Baskevich*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: n_nikolenko@ukr.net

A new method of leaching of altered ilmenites was developed. This method involves the use of sulfuric acid as a reaction medium for the leaching process and fluoride ions as an activator of the dissolution of a rutile fraction of the ore. The effects of the nature of fluorinating reagent, sulfuric acid concentration, process temperature and molar ratio Ti:F on the efficiency of the leaching process have been established for the first time. The best results were obtained when the leaching process was performed in the presence of sodium fluoride at the molar ratio of Ti:F=1:2. It was experimentally determined that it is not advisable to conduct the leaching at temperatures higher than 100°C and by using sulfuric acid solutions with the concentrations higher than 85%, since this leads to a decrease in the leaching degree of titanium. A new kinetic equation in terms of the «compression sphere» model was suggested. This equation describes the sulfate-fluoride leaching with the participation of three reagents: rutile that is in solid state and the two are in a liquid phase (sulfuric acid and fluoride ions). Kinetic study showed that the addition of fluoride ions to the reaction medium intensifies the reaction between sulfuric acid, ilmenite and rutile by reducing the activation energy to 45 kJ mol⁻¹. It was proposed to consider the leaching of altered ilmenites and rutile by sulfuric acid in the presence of fluoride additives as a homogeneous-heterogeneous catalytic process where fluoride ions act as a bifunctional catalyst.

Keywords: altered ilmenite; rutile; sulfate-fluoride leaching; bifunctional catalyst; kinetics.

REFERENCES

1. Kalashnikov Y.V., Nikolenko N.V., Kachalova A.S., Dubenko A.V., Abramova A.N. Vliyaniye mekhanicheskoi aktivatsii il'menita Malyshevskogo mestorozhdeniya na ego fazovyi sostav i skorost' sul'fatizatsii [Effect of mechanical activation of Malyshevsky ilmenite on its phase composition and leaching rate]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, no. 5, pp. 63-71. (in Russian).

2. Gazquez M.J., Bolivar J.P., Garcia-Tenorio R., Vaca F. A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. *Materials Sciences and Applications*, 2014, vol. 5, pp. 441-458.

3. Kumagai N., Hiraki T., Pal U.B., Kasai E., Nagasaka T. A new approach to processing rutile from ilmenite ore utilizing the instability of pseudobrookite. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, vol. 49, pp. 2278-2284.

4. Nikolenko N.V., Dubenko A.V., Suschinskii A.D., Kalashnikov Y.V. Sernokislotnoe razlozhenie izmenennogo il'menita [Decomposition of altered ilmenite by sulphuric acid]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 4, pp. 55-62. (in Russian).

5. Nikolenko N.V., Dubenko A.V., Vashkevich E.Yu., Dmitrikova L.V. Temperaturnyi optimum protsessa sernokislotnogo razlozheniya izmenennogo il'menita [Temperature optimum of the process of the dissolution of altered ilmenite in sulfuric acid]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 3, pp. 70-78. (in Russian).
6. Nikolenko N.V., Kalashnykova A.N., Solovov V.A., Kostyniuk A.O., Bayahia H., Goutenoire F. Peroxide-based route for the synthesis of zinc titanate powder. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, vol. 11, pp. 1044-1052.
7. Solovov V., Kovalenko V., Nikolenko N., Kotok V., Vlasova E. Influence of temperature on the characteristics of Ni(II), Ti(IV) layered double hydroxides synthesised by different methods. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, vol. 1 (6-85), pp. 16-22.
8. Laptash N., Maslennikova I. Fluoride processing of titanium-containing minerals. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2012, vol. 2, pp. 21-24.
9. Karelin V.A., Kameneva O.V. *Ftoridnyi metod pererabotki rutilovogo kontsentrata* [Rutile concentrate fluoride processing method]. *Izvestiya Tomskogo Politekhniceskogo Universiteta*, 2006, vol. 309, no. 3, pp. 94-99. (in Russian).
10. Biswas R.K., Mondal M.G.K. A study on the dissolution of ilmenite sand. *Hydrometallurgy*, 1987, vol. 17, pp. 385-390.
11. Hansen D.A., Traut D.E. The kinetics of leaching rock ilmenite with hydrofluoric acid. *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 1989, vol. 41, pp. 34-36.
12. Gordienko P.S., Dostovalov V.A., Pashnina E.V. Hydrofluoride method of complex processing of titanium-containing raw materials. *Solid State Phenomena*, 2017, vol. 265, pp. 542-547.
13. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Pashnina E.V., Zhevtun I.G. Hydrofluoride method of complex processing of titanium-containing raw materials. *Process Engineering Journal*, 2017, vol. 1, pp. 30-33.
14. Maslennikova I.G. Influence of the amount of ammonium hydrogen difluoride on the degree of fluorination of mineral raw materials. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, pp. 1333-1337.
15. Nikolenko N.V., Samchilev I.S., Kalashnikova A.N., Ananchenko B.A. Thermodynamic and kinetic analyses of the decomposition of iron molybdate with soda ash solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, pp. 208-215.