

УДК 536.722:542.61:546.32:549.641.23

С.В. Писаренко^{а, б}, *О.М. Камінський*^б, *О.Е. Чигиринець*^а, *В.Ю. Черненко*^а,
М.О. Мироняк^а, *В.В. Швалагін*^б

ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ ЛЕЙКОКСЕНІЗОВАНОГО ІЛЬМЕНІТУ

^а Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна

^б Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, Україна

^в Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, м. Київ, Україна

У роботі досліджено термодинаміку процесу лужного вилуговування ільменіту. Термодинамічні параметри (ентальпія, ентропія, енергія Гіббса, тощо) є важливим та необхідним для розуміння як перебігу хімічної реакції в цілому, так і можливості її впровадження у виробничий технологічний процес. Методом Тьомкіна-Шварцмана було обраховано зміну енергій Гіббса за різних температур в ході хімічної реакції вилуговування ільменіту. Розраховані значення енергій Гіббса реакцій одержання титанатів натрію та калію дозволяють стверджувати, що взаємодія ільменіту з калій гідроксидом є енергетично вигіднішою. За допомогою рентгенографічних досліджень встановлено належність ільменіту Іршанського родовища до лейкоксенізованого. Виявлення основних рефлексів на дифракційній картині підтверджує, що результатом взаємодії калій гідроксиду та ільменіту є калій титанат.

Ключові слова: ільменіт, лужне вилуговування, калій титанат, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-140-1-83-87

Вступ

Однією з особливостей мінерально-сировинної бази України є наявність унікальних покладів комплексних титананових руд. Найбільш відомі і вивчені континентальні розсипи ільменіту, які на сьогодні активно розробляють, надані Іршанським геолого-промисловим типом. Особливістю ільменіту цього родовища є те, що завдяки високому вмісту TiO_2 , він відрізняється не лише за своїм мінералогічним складом, але й за хімічними властивостями [1].

Хімічне перероблення титанової руди з метою одержання більш реакційноздатних титановмісних сполук може виконуватися декількома шляхами. В літературі найбільш описаним і дослідженим є процес кислотного вилучення титану, зокрема хлоридний і сульфатний методи оброблення ільменіту [2].

В даній роботі як об'єкт дослідження використовується лейкоксенізований ільменіт (79% TiO_2). Як зазначають автори [3,4], значний вміст титан(IV) оксиду в ільменітовій руді не дозво-

ляє ефективно переробляти таку сировину кислотними методами. Тому постає необхідність в пошуку інших ефективних методів перероблення руди такого типу.

Зважаючи на значні економічні витрати при промисловій переробці руди, все більш широкого практичного значення набувають процеси, що не потребують значної кількості технологічних стадій. Одним з перспективних методів перероблення титанвмісної сировини є лужне вилучення цільового елемента. Основною перевагою методу лужного вилуговування, у порівнянні з іншими, є високий ступінь вилучення $Ti(IV)$ навіть за мінімального мольного співвідношення компонентів $FeTiO_3:KOH$ (1:2).

Вивчення механізму лужного вилуговування ільменіту та термодинамічних факторів, які впливають на перебіг цього процесу (тиск, температура, концентрація компонентів реакційної суміші тощо), є вельми актуальним питанням.

З розвитком програмного забезпечення та за допомогою сучасних баз даних різноманіт-

них термодинамічних величин існує можливість виконання більш точного термодинамічного розрахунку таких гетерогенних процесів як вилугування цільових елементів з мінеральної сировини. Особливо важливо, що такі розрахунки дозволяють провести порівняльне оцінювання та визначити оптимальні умови проведення подібних реакцій. Одним із досить точних методів розрахунку, наприклад, енергії Гіббса за різних температур, який використовується на практиці, є метод Тьомкіна-Шварцмана. Обрахунки на його основі дозволяють передбачити самочинність перебігу хімічних процесів за певної температури, тиску тощо. Знання термодинамічних параметрів (ентальпії, ентропії, енергії Гіббса, тощо) є важливим та необхідним для розуміння як перебігу хімічної реакції в цілому, так і можливості її впровадження у виробничий технологічний процес.

За зміни зовнішніх фізичних параметрів, наприклад температури, мольного співвідношення компонентів можуть змінюватися не тільки швидкість процесу, але і продукти реакції. Як зазначають автори [5,6], залежно від зовнішніх умов процеси лужного вилугування титану протікають з утворенням цілого ряду різних за хімічною формулою продуктів. Так, в роботі [7] проведені термодинамічні обрахунки для реакції лужного вилугування FeTiO_3 для діапазону температур 673–1273 К з утворенням K_2TiO_3 та KFeO_2 . Термодинамічні розрахунки авторів [8] показали, що при довготривалому кип'ятінні ільменіту в концентрованому розчині KOH (1:6) можуть утворюватися політитанати різного складу ($\text{K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$).

В попередніх дослідженнях авторами було експериментально підтверджено, що в результаті протікання хімічної реакції при температурі 453 К та мольному співвідношенні компонентів $\text{FeTiO}_3:\text{KOH}$ (1:2) утворюється калій титанат (K_2TiO_3) та залізо(III) оксид. Тому для більш повного розуміння механізму перебігу цього процесу доцільним є дослідження термодинамічних параметрів реакції лужного вилугування ільменіту, що і стало метою даної роботи.

Експериментальна частина

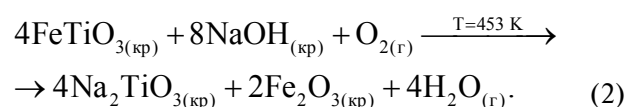
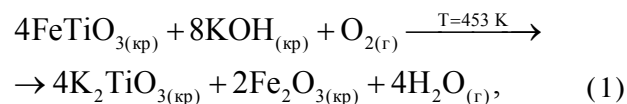
В роботі досліджено лейкоксенований ільменітовий концентрат Іршанського ГЗК (TiO_2 79,21%; FeO 20,02%; V_2O_5 0,45%; SnO 0,33%). Методом рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра ДРОН-3М (CuK_α , $\lambda=0,1540$ нм) досліджено зміну фазового складу вихідної ільменітової руди при сплавленні з калій гідроксидом за співвідношення компонентів $\text{FeTiO}_3:\text{KOH}$

(1:2). Дане значення оптимального співвідношення руди до лугу було визначено у попередніх дослідженнях. Температура процесу становить 453 К.

Для вивчення термодинамічних характеристик процесу вилугування Ti(IV) з ільменіту використано пероксидний метод кількісного визначення іонів титану в розчині за допомогою фотоколориметра КФК-2 [9].

Результати та обговорення

Процеси вилугування титану(IV) з ільменіту традиційними лугами (KOH , NaOH) описуються наступними реакціями:



З метою встановлення самочинності протікання реакцій (1), (2) були виконані розрахунки основних термодинамічних функцій стану системи (ΔG , ΔH , ΔS , тощо).

Для вихідних речовин та продуктів реакції всі необхідні термодинамічні дані (за 298 К) були взяті з електронної бази даних (Ivtanthermo).

Наприклад, для розрахунку стандартної теплоти утворення (ентальпії) K_2TiO_3 було використано емпіричний метод М. Ле Вана, який базується на використанні формули [10]

$$\Delta H_{298}^0 = n \cdot A + m \cdot C + (2m)^2 + n^2, \quad (3)$$

де n та m – кількість аніонів (TiO_3^{2-}) та катіонів (K^+) у молекулі K_2TiO_3 ; A і C – постійні для аніона (795,45 кДж/моль) та катіона (447,96 кДж/моль), відповідно, взяті з роботи [11].

Розраховано, що $\Delta H_{298}^0(\text{K}_2\text{TiO}_3) = -168,4$ кДж/моль, а довідкове значення (Ivtanthermo) $\Delta H_{298}^0(\text{K}_2\text{TiO}_3)$ становить $-1616,3$ кДж/моль. Тобто відносна похибка обрахунків не перевищує 5%, що дозволяє використовувати довідкові дані для подальших розрахунків.

Використавши довідникові дані стандартних значень термодинамічних величин ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 для реакції (1), виконано розрахунки ентальпії та ентропії за законом Гесса.

Зміну енергій Гіббса за різних температур в ході хімічної реакції вилугування ільменіту

визначали методом Гьомкіна-Шварцмана за формулою

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (4)$$

Залежність теплоємності від температури описується рівнянням степеневого ряду за формулою

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T - \Delta c' \cdot T^{-2}, \quad (5)$$

де Δa , Δb , $\Delta c'$ – коефіцієнти, розраховані для рівняння (1) за законом Гесса за 298 К.

Останній член правої частини рівняння (4) з врахуванням рівняння (5) розраховували за формулою (4)

$$T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c' M_{-2}, \quad (6)$$

де M_0 , M_1 та M_{-2} – коефіцієнти, що залежать від температури, які в свою чергу були обраховані за такими формулами:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1, \quad (7)$$

$$M_1 = \frac{1}{2T} (T - 298)^2, \quad (8)$$

$$M_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)^2. \quad (9)$$

Одержані розрахункові дані наведені в таблиці.

Термодинамічні розрахунки (табл.) показали, що реакція утворення калій титанату більш енергетично вигідна, ніж натрій титанату за 298 К.

На рис. 1 надана залежність енергії Гіббса від температури нагрівання плавів в діапазоні 468–698 К. Характер залежностей вказує на зро-

стання ймовірності протікання обох реакцій зі збільшенням температури нагріву. Суттєва різниця в значеннях енергії Гіббса (табл., рис. 1) вказує на те, що реакція взаємодії ільменіту з калій гідроксидом більш енергетично вигідніша. Тому подальші кінетичні розрахунки та дослідження виконано для реакції лужного вилучення титан(IV) з ільменіту при взаємодії з калій гідроксидом.

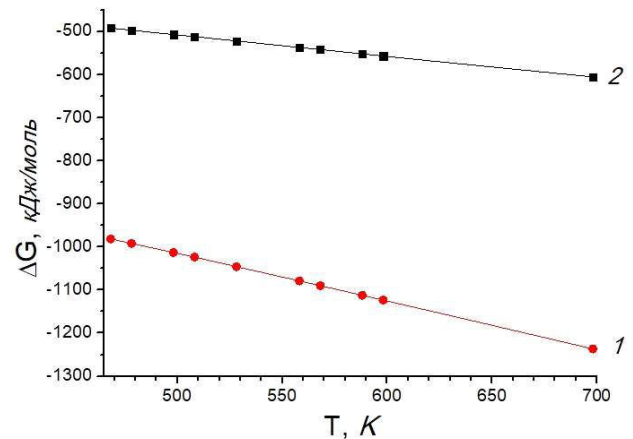


Рис. 1. Залежність енергії Гіббса реакцій вилугування ільменіту калій гідроксидом (1) та натрій гідроксидом (2) від температури нагрівання плавів

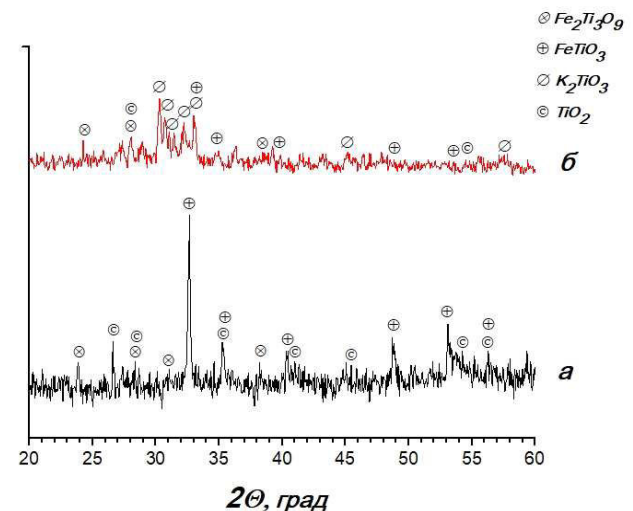


Рис. 2. Дифрактограма ільменітового концентрату (а) та плаву $\text{FeTiO}_3:\text{KOH}$ (1:2) (б), одержаного за температури 453 К

Термодинамічні характеристики реакцій (1) і (2) за стандартних умов (298 К)

Номер реакції	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c' \cdot 10^{-5}$
1	-713,96	425,29	-840,76	656,38	480,99	-62,73
2	-331,64	292,80	-418,94	658,13	-695,358	-186,974

З метою підтвердження перебігу хімічної реакції за рівнянням (1) в лейкоксенізованому ільменіті здійснено рентгенографічні дослідження (рис. 2). На рис. 2,а зображено дифрактограму вихідного ільменіту.

Для ідентифікації фазового складу зразків використано програмне забезпечення «МАТЧН!3». Наявність основних рефлексів FeTiO_3 [96-900-0907], $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ [00-019-0635] та TiO_2 [96-153-0151] на дифрактограмі може свідчити про те, що ільменіт Іршанського родовища належить до групи лейкоксенізованого ільменіту з високим вмістом титану.

Як свідчить дифрактограма плаву $\text{FeTiO}_3:\text{KOH}$ (1:2) (рис. 2,б), інтенсивність основних рефлексів FeTiO_3 та $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ різко знижена, проте чітко прослідковуються інтенсивні рефлекси K_2TiO_3 (doi: 10.17188/1189403), які знаходяться в діапазоні $29-34^\circ$ кутів 2θ . Це однозначно може свідчити, що за температури 453 К і атмосферного тиску в присутності кисню повітря при хімічній взаємодії між ільменітом та калій гідроксидом відбувається хімічна реакція з утворенням калій титанату K_2TiO_3 .

Висновки

Термодинамічні розрахунки хімічних реакцій взаємодії ільменіту з лугами NaOH та KOH при різних температурах, виконані методом Тьомкіна-Шварцмана, показали, що більш енергетично вигідною є реакція взаємодії з калій гідроксидом, про що свідчить більша ніж удвічі різниця в значеннях зміни енергії Гіббса.

Рентгенографічно підтверджено, що ільменіт Іршанського родовища належить до групи лейкоксенізованого ільменіту з високим вмістом титану. При сплавленні ільменіту з калій гідроксидом (співвідношення $\text{FeTiO}_3:\text{KOH}=1:2$) за температури 453 К, атмосферного тиску та в присутності кисню утворюється фаза калій титанату K_2TiO_3 .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лисенко О.А. Розсіпні родовища України. Стан освоєння та перспективи нарощування їхнього потенціалу // Збірник наук. праць УкрДГРІ. – 2017. – № 3. – С.74-90.
2. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / Скомороха В.Н., Зареченный В.Г., Воробьева И.П., Вакал С.В. – Сумы: АТЗТ «Арсенал-Пресс», 2002. – 204 с.
3. Sulfuric acid leaching of altered ilmenite using thermal, mechanical and chemical activation / Dubenko A.V., Nikolenko M.V., Kostyniuk A., Likoazar B. // Minerals. – 2020. – Vol.10. – No. 6. – Art. No. 538.
4. Mechanism, thermodynamics and kinetics of rutile leaching process by sulfuric acid reactions / Dubenko A.V., Nikolenko M.V., Aksenenko E.V., Kostyniuk A., Likoazar B. // Processes. – 2020. – Vol.8. – No. 6. – Art. No. 640.
5. Extraction of ultrafine titania from black sands broaden on the Mediterranean Sea coast in Egypt by molten alkalis / Fouda M.F.R., Amin R.S., Saleh H.I., Mousa H.A. // Aust. J. Basic Appl. Sci. – 2010. – Vol.4. – No. 9. – P.4256-4265.
6. A modified process for leaching of ilmenite and production of TiO_2 nanoparticles / Kordzadeh-Kermani V., Schaffie M., Rafsanjani H.H., Ranjbar M. // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol.198. – Art. No. 105507.
7. Comparative study of alkali roasting and leaching of chromite ores and titaniferous minerals / Parirenyatwa S., Escudero-Castejon L., Sanchez-Segado S., Hara Y., Jha A. // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol.165. – P.213-226.
8. Yousef L.A. Uranium adsorption using iron-titanium mixed oxides separated from ilmenite mineral, black sands, Rosetta, Egypt // Arab. J. Nucl. Sci. Appl. – 2017. – Vol.50. – P.43-57.
9. Ариушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – 2-е изд. – М.: Ленинские горы, 1970. – 487 с.
10. Расчет термодинамических свойств перренатов металлов и их использование при моделировании подготовки проб к химическому анализу/ Мельчакова О.В., Зайцева П.В., Майорова А.В. и др. // Аналитика и контроль. – 2019. – Т.23. - № 4. – С.570-579.
11. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. – Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 1997. – 231 с.

Надійшла до редакції 22.09.2021

THERMODYNAMICS OF LEACHING OF LEUKOXENIZED ILMENITE

S.V. Pysarenko ^{a, b}, O.M. Kaminskiy ^b, O.E. Chyhyrynets ^{a, *}, V.Yu. Chernenko ^a, M.O. Myroniak ^a, V.V. Shvalahin ^c

^a National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

^b Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

^c L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: corrosionlife@gmail.com

The thermodynamics of the alkaline leaching of ilmenite was investigated in this work. Thermodynamic parameters (enthalpy, entropy, Gibbs energy, etc.) are important and necessary for understanding both the course of the chemical reaction as a whole and the possibility of its implementation in the production process. The change in Gibbs energies at different temperatures during the chemical reaction of ilmenite leaching was calculated by the Temkin-Schwartzman method. The calculated values of the Gibbs energies of the reactions for the production of sodium and potassium titanates allowed us to state that the interaction of ilmenite with potassium hydroxide is energetically more advantageous. With the help of X-ray diffraction studies, it was established that ilmenite from the Irshansky deposit is leukoxenized. The identification of the main reflexes of the diffraction patterns confirmed that the interaction of potassium hydroxide and ilmenite yields potassium titanate.

Keywords: ilmenite; alkaline leaching; potassium titanate; enthalpy; entropy; Gibbs energy.

REFERENCES

1. Lysenko OA. Rozsypni rodovyshcha Ukrayiny. Stan osvoennya ta perspektyvy naroshchuvannya yikhного potentsialu [Placer deposits of Ukraine: state of commercial development and prospects of increasing their potential]. *Zbirnyk Naukovykh Prats' UkrDGRI*. 2017; (3): 74-90. (in Ukrainian).
2. Skomorokha VN, Zarechennyi VH, Vorobeva YP, Vakal SV. *Proizvodstvo dvuokisi titana pigmentnoi sulfatnym sposobom* [Production of titanium dioxide pigment via sulfate method]. Sumy: ATZT Arsenal-Press; 2002. 204 p. (in Russian).
3. Dubenko AV, Nikolenko MV, Kostyniuk A, Likozar B. Sulfuric acid leaching of altered ilmenite using thermal, mechanical and chemical activation. *Minerals*. 2020; 10(6): 538. doi: 10.3390/min10060538.
4. Dubenko AV, Nikolenko MV, Aksenenko EV, Kostyniuk A, Likozar B. Mechanism, thermodynamics and kinetics of rutile leaching process by sulfuric acid reactions. *Processes*. 2020; 8(6): 640. doi: 10.3390/pr8060640.
5. Fouda MFR, Amin RS, Saleh HI, Mousa HA. Extraction of ultrafine titania from black sands broaden on the mediterranean sea coast in Egypt by molten alkalies. *Aust J Basic Appl Sci*. 2010; 4(9): 4256-4265.
6. Kordzadeh-Kermani V, Schaffie M, Rafsanjani HH, Ranjbar M. A modified process for leaching of ilmenite and production of TiO₂ nanoparticles. *Hydrometallurgy*. 2020; 198: 105507. doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105507.
7. Parirenyatwa S, Escudero-Castejon L, Sanchez-Segado S, Hara Y, Jha A. Comparative study of alkali roasting and leaching of chromite ores and titaniferous minerals. *Hydrometallurgy*. 2016; 165: 213-226. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.08.002.
8. Yousef LA. Uranium adsorption using iron–titanium mixed oxides separated from ilmenite mineral, black sands, Rosetta, Egypt. *Arab J Nucl Sci Appl*. 2017; 50: 43-57.
9. Arinushkina EV. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu pochv* [Guide to chemical analysis of soils]. Moscow: Leninskie Gory; 1970. 487 p. (in Russian).
10. Melchakova OV, Zaitseva PV, Maiorova AV, Kulikova TV, Pechichsheva NV, Shunyaev KY. Raschet termodinamicheskikh svoystv perrenatov metallov i ikh ispolzovanie pri modelirovanii podgotovki prob k khimicheskomu analizu [Thermodynamic properties calculation of perrenates and their application in the simulation of sample pretreatment for the chemical analysis]. *Analitika i Kontrol*. 2019; 23(4): 570-579. doi: 10.15826/analitika.2019.23.4.015.
11. Moiseev HK, Vatolin NA, Marshuk LA, Ilyinykh NY. *Temperaturnye zavisimosti privedennoi energii Gibbsa nekotorykh neorganicheskikh veshchestv* [Temperature dependences of Gibbs reduced energy of some inorganic substance]. Yekaterinburg: Institute of Metallurgy; 1997. 231 p. (in Russian).