

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Писаренко Сніжана Василівна

УДК 66.061.34:661.882:553.494(477.42)(043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

Лужне вилуговування ільменітового концентрату Іршанського родовища

161 Хімічні технології та інженерія

16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

С.В.Писаренко

Науковий керівник: Чигиринець Олена Едуардівна, доктор технічних наук, професор

Київ - 2023

АНОТАЦІЯ

Писаренко С.В. Лужне вилугування ільменітового концентрату Іршанського родовища. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія). – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Мінерально-сировинна база України включає цінні поклади титанових руд, які зокрема представлені континентальними розсипами ільменіту, що останніми роками активно розробляються. Значна частина ільменітової руди видобувається на території нашої країни, належить до Іршанського родовища. Ільменітова руда є важливим природним ресурсом та має значний потенціал для використання в різних галузях промисловості. Розвиток видобутку і обробки цієї руди може сприяти економічному зростанню та розвитку регіону.

Зразки ільменіту Іршанського родовища досліджено за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом та встановлено, що досліджена руда має унікальний склад, який відрізняє її від всіх інших, що відомі в науково-технічній літературі. Тому для даної руди необхідно визначити оптимальний спосіб переробки для максимального виходу продуктів переробки.

Аналіз науково-технічної літератури показав, що до основних способів переробки ільменіту належать кислотні, зокрема хлоридний та сульфатний. Але кожен з цих способів модифікується та оптимізується відповідно до складу вихідної сировини для максимальної ефективності переробки. Крім основних способів, які використовуються протягом тривалого часу і впроваджені в промислових масштабах, останніми роками більше розвиваються напрямки альтернативних способів переробки, такі як лужне

вилуговування, вилуговування слабкими кислотами, такими як ортофосфатна, лимонна, оксалатна.

Вибір способу переробки ільменіту залежить від багатьох факторів, серед яких хімічний та мінералогічний склад сировини, галузі використання утворених продуктів, екологічні та економічні аспекти виробничого процесу.

Науково-технічна література, яка була опрацьована в рамках проведення дисертаційного дослідження дозволяє стверджувати те, що на даний момент розвитку науки в галузі переробки титанвмісної сировини недостатньо вивченими залишаються спосіб та умови, що стосуються ільменітової руди Іршанського родовища. Тому визначення способу переробки та оптимальних умов хіміко-технологічного процесу переробки ільменіту даного родовища є актуальним завданням, вирішення якого створить передумови для розвитку промисловості в даному регіоні.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню процесу переробки ільменітового концентрату Іршанського родовища альтернативним способом лужного вилуговування, встановленню оптимальних умов даного процесу, визначенню можливостей застосування одержаного кінцевого та проміжних продуктів, що утворюються в результаті хімічної взаємодії мінеральної сировини та калій гідроксиду.

Для того, щоб досягнути мету, що поставлена в даній роботі, необхідно було виконати ряд завдань : дослідити хімічний та мінералогічний склад зразків ільменіту Іршанського родовища; дослідити вплив різних факторів на процес лужного вилуговування, а саме розміру частинок мінеральної сировини, кількісного співвідношення між вихідними компонентами, зміни температурного та часового режимів, для того щоб оптимізувати процес переробки ільменіту; визначити кінетичні та термодинамічні параметри проведення процесу лужного вилуговування ільменіту, визначити умови проведення процесу переробки ільменіту способом лужного вилуговування та розробити технологічну схему; визначити можливі сфери використання кінцевих та проміжних продуктів процесу лужного вилуговування ільменіту.

В результаті проведених термодинамічних розрахунків за реакціями, що протікають під час процесів лужного вилуговування ільменіту калій та натрій гідроксидом, вперше встановлено, що утворення калій титанату є енергетично вигіднішим ніж утворення натрій титанату, що також підтверджено експериментально.

За результатами проведених експериментальних досліджень, що спрямовані на визначення впливу різних факторів на процес лужного вилуговування ільменіту встановлено, що максимального значення ступінь вилучення титану(IV) досягається при використанні мінеральної сировини з середнім діаметром частинок ≤ 71 мкм. Даний фактор досліджено за мольного співвідношення між вихідними компонентами 1:2 за температури 453 К протягом 3 годин. Крім того, також експериментально встановлено, що для зразків ільменіту Іршанського родовища оптимальним мольним співвідношенням між вихідними компонентами в реакціях лужного вилуговування є 1:2. Збільшення кількості лугу у вихідній суміші до мольного співвідношення 1:6 підвищує ступінь вилучення титану(IV) до 90 %, але значна кількість калій гідроксиду залишається після реакції у вигляді незадіяного реагенту, також ускладнюється процес очистки утвореного продукту.

Встановлено, що оптимальний час взаємодії між вихідними компонентами (ільменіт, калій гідроксид) становить 3 години, саме за такого часового проміжку досягається максимальний ступінь вилучення титан(IV). Подальше нагрівання реакційної суміші не збільшує вихід.

Одним з важливих параметрів гетерогенних процесів є температурний режим, тому для лужного вилуговування ільменіту встановлено, що оптимальним значенням температури є 453 К. За температур, що є вищими 453 К реакція також відбувається, але ступінь вилучення при цьому збільшується лише максимум на 4 %. Тому підвищення температури є невиправданим з економічної точки зору.

В рамках дисертаційного дослідження визначено механізм лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом за результатами експериментальних досліджень часових залежностей відповідно до кінетичних рівнянь, що використовуються для опису гетерогенних процесів (псевдо-першого та псевдо-другого порядків, Яндера, Гінстлінга-Броунштейна, Журавльова-Лесохіна-Темпельмана, Єрофєєва-Авраама та "стисненої сфери"). Процес вилуговування найбільш вдало описується швидкістю взаємодії компонентів відповідно до моделі "стисненої сфери" з лімітуючою стадією хімічної реакції ($R^2 = 0,9728$).

Проведені експериментальні та теоретичні дослідження дозволяють розробити оптимальну технологічну схему для проведення процесу лужного вилуговування ільменіту з метою одержання калій титанату.

Калій титанат, одержаний за допомогою лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом, очищували від непрореагових залишків та побічних продуктів реакції за допомогою розробленої методики з використанням етилового спирту. Проведені дослідження елементного складу очищеного зразку вказують на те, що вміст домішок не перевищує 5 %, тож можна стверджувати про ефективність використання даної методики.

Одержаний калій титанат методом лужного вилуговування вперше використали в якості фотокаталізатору для процесу деструкції барвників у водних розчинах. Проведені експериментальні дослідження процесів адсорбції барвників метиленового синього та конго червоного показали, що калій титанат проявляє кращі адсорбційні властивості в порівнянні з немодифікованим титан діоксидом. Крім того встановлено, що процес адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату відбувається краще в порівнянні зі значеннями адсорбції конго червоного. Даний факт можна пояснити тим, що досліджувані барвники належать до різних типів і в розчинах дисоціюють з утворенням різнойменно заряджених йонів. Також встановлено кінетичну модель процесу адсорбції барвників з водних розчинів поверхнею калій титанату. Відповідно до визначеної моделі (псевдо-другого

порядку) механізм адсорбції полягає у електростатичній взаємодії між функціональними групами поверхонь адсорбентів та молекулами барвника в розчині, проте процес адсорбції на межі поділу фаз «адсорбат-адсорбент» є лімітуючою стадією.

В результаті проведених досліджень встановлено, що збільшення маси адсорбенту для проведення процесу адсорбції барвників з водних розчинів суттєво не збільшує значення адсорбції, тому доцільним є використання 25 мг калій титанату для 1 л розчину. Також визначено, що поверхня калій титанату має більшу спорідненість для адсорбції метиленового синього з розчину в порівнянні з поверхнею немодифікованого титан діоксиду, порівняння даного параметру для процесу адсорбції конго червоного також підтверджує цей факт, хоча числове значення є на декілька порядків нижче. Остання закономірність пов'язана з тим, що метиленовий синій належить до барвників катіонного типу, а конго червоний – аніонного типу. Розраховані значення енергії адсорбції дозволяють стверджувати те, що на поверхні адсорбенту калій титанату адсорбція молекул барвника відбувається фізично.

Проведені вперше експериментальні дослідження фотокаталітичної деструкції барвників метиленового синього та конго червоного показали, що конго червоний належить до того типу барвників, які не руйнуються під дією ультрафіолетового опромінення в присутності калій титанату як фотокаталізуючого агенту. В свою чергу калій титанат за аналогічних умов руйнує метиленовий синій, що може вказувати на його перспективність у використанні для процесів фотодеструкції даного барвника.

В дисертаційній роботі теоретично та експериментально обґрунтовано технологічно доцільні умови проведення процесу лужного вилуговування ільменіту Іршанського родовища, розроблено технологічну схему процесу одержання калій титанату за допомогою даного способу переробки ільменітового концентрату та очищення кінцевого продукту, а також дослідженні адсорбційні та фотокаталітичні властивості калій титанату щодо

водних розчинів барвників різних типів (метиленового синього та конго червоного).

Ключові слова: мінеральна сировина, ільменіт, вилуговування, титанвмісні сполуки, калій титанат, титан діоксид, хімічна кінетика, адсорбція, фотокаталіз, фотокаталітична деструкція, метиленовий синій, барвники.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у науковому фаховому виданні України:

1. Писаренко, С. В.; Чигиринець, О. Е.; Фотокаталітична активність калій титанату щодо барвників метиленового синього та конго червоного. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. **2023**. 85 (2). с. 121–126. doi:10.35546/kntu2078-4481.2023.2.16

Статті у виданні, віднесеному до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports:

2. Писаренко, С.В.; Черненко, В.Ю.; Чигиринець, О.Е.; Камінський О.М.; Мироняк, М.О. Лужне вилуговування титану з ільменіту Іршанського родовища. *Питання хімії та хімічної технології*. **2021**, 6. с. 51–56. doi:10.32434/0321-4095-2021-139-6-51-56

3. Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Чигиринець, О.Е.; Черненко, В.Ю.; Мироняк, М.О.; Швалагін, В.В. Термодинаміка процесу вилуговування лейкоксенізованого ільменіту. *Питання хімії та хімічної технології*. **2022**, 1, с. 83–87. doi:10.32434/0321-4095-2022-140-1-83-87

4. Pysarenko, S.; Kaminskyi, O.; Chyhyrynets, O.; Denysiuk, R.; Anichkina, O.; Chernenko, V. Kinetics of alkaline leaching process of Titanium(IV) from ilmenite. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. **2023**, 58 (6), pp 1146-1152.

Матеріали наукових конференцій:

5. Ходюк, О.В.; Денисюк, Р.О.; Камінський, О.М.; Писаренко, С.В. Отримання титанатів із збагаченого ільменіту. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*, Тези доповідей VII Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, Квітень 19, 2023; с. 147.

6. Блищик, М.О.; Денисюк, Р.О.; Писаренко, С.В. Розмірний ефект при вилученні калій титанату. *Хімічні Каразінські читання*, Тези доповідей XV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів, Харків, Квітень 24–26, 2023; с. 164–165.

7. Писаренко, С.; Чигиринець, О.; Камінський, О.; Денисюк, Р. Фотокаталітична деструкція метиленового синього поверхнею калій титанату. *Актуальні проблеми хімії та хімічної технології*, Збірник матеріалів I Міжнародної науково-практичної конференції, Київ, Листопад 30, 2022; с. 121–122.
8. Ходюк, О.В.; Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Денисюк, Р.О. Технологія видобування та збагачення ільменіту. *Перспективи хімії в сучасному світі*. Збірник матеріалів II Інтернет-конференції молодих вчених, Житомир, Листопад 23, 2022; с. 23–24.
9. Ільчук, О.Р.; Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Тітов Ю.О.; Чигиринець, О.Е. Дослідження оптимальних умов лужного вилучення титанатів з ільменіту. *Перспективи хімії в сучасному світі*. Збірник матеріалів II Інтернет-конференції молодих вчених, Житомир, Листопад 23, 2022; с. 107–108.
10. Фурдига, Н.О.; Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Тітов, Ю.О.; Чигиринець, О.Е. Кінетика процесу лужного вилучення калій титанату з ільменіту. *Перспективи хімії в сучасному світі*. Збірник матеріалів II Інтернет-конференції молодих вчених, Житомир, Листопад 23, 2022; с. 142–143.
11. Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Денисюк, Р.О.; Чигиринець, О.Е. Механізм процесу одержання калій титанату з ільменіту. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*. Збірник матеріалів VI Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, Жовтень 05, 2022; с. 99–100.
12. Фурдига, Н.О.; Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Тітов Ю.О.; Чигиринець, О.Е. Термодинамічні розрахунки лужного вилучення калій титанату з ільменітової руди. *Перспективи хімії в сучасному світі*. Збірник матеріалів I Інтернет-конференції молодих вчених, Житомир, Листопад 24, 2021; с. 86–87.
13. Онищук, О.О.; Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Кичкирук, О.Ю.; Чигиринець, О.Е. Вивчення кінетики фотокаталізу метиленового синього поверхнею немодифікованого TiO_2 . *Перспективи хімії в сучасному світі*.

Збірник матеріалів І Інтернет-конференції молодих вчених, Житомир, Листопад 24, 2021; с. 78–79.

14. Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Чигиринець, О.Е.; Черненко, В.Ю. Фотокаталітичні властивості калій титанату щодо метиленового синього. *Сучасні досягнення в органічному синтезі, хімії полімерів та харчових добавок*. Збірник матеріалів міжнародної наукової конференції, Львів, Грудень 7-8, 2021; с. 146.

15. Писаренко, С.В.; Камінський О.М.; Денисюк, Р.О.; Чигиринець, О.Е.; Онищук, О.О.; Барашивець, І.С. Вивчення залежності ступеня фотокаталізу метиленового синього від маси калій титанату. *International scientific innovations in human life : Proceedings of the 12th International scientific and practical conference*. Манчестер, 2022; с. 203–205.

16. Pysarenko, S.; Kaminskiy, O.; Chyhyrynets, O.; Chernenko, V. Photocatalytic properties of K_2TiO_3 . *EastWest Chemistry Conference 2021*. Kyiv, October 7-9, 2021; p. 90–91.

17. Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Чигиринець, О.Е.; Черненко, В.Ю. Вивчення процесу вилуговування Ti^{4+} з ільменітового концентрату Іршанського родовища (Україна). *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*. Збірник матеріалів V Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, Квітень 15, 2021; с. 106.

18. Писаренко, С.В.; Шмикова, А.А.; Черненко, В.Ю.; Чигиринець, О.Е. Одержання титановмісної основи для косметичних засобів. *Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях промисловості*. Збірник матеріалів VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, Херсон, 2020; с. 104-105.

19. Писаренко, С.В. Філософські виміри сучасних технологій розробки природних надр України. *Філософія і науково-технічна творчість у хронотопі технічного університету*. Збірник матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції, Київ, Травень 21, 2020; с. 274–279.

20. Pysarenko, S.V.; Chernenko, V.Yu.; Chyhyrynets, O.E. Production of titanium complex salts from ilmenite concentrate of Irshansk GOK (Ukraine). *Сучасні проблеми хімії. Збірник матеріалів XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів, Київ, Травень 15-17, 2019*; с. 71.

Праці, які додатково відображають результати дисертації

21. Pysarenko, S.; Kaminskyi, O.; Chyhyrynets, O.; Denysiuk, R.; Chernenko, V. Photocatalytic destruction and adsorptive processes of methylene blue by potassium titanate. *Materials Today: Proceedings*. **2022**, 62 (15), pp 7754–7758. doi:10.1016/j.matpr.2022.05.476

ABSTRACT

Pysarenko S.V. Alkaline leaching of ilmenite concentrate of Irshansk deposit. – Dissertation, the manuscript.

Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 Chemical Technologies and Engineering. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2023.

Ukrainian mineral resource base includes valuable titanium ore deposits, including continental ilmenite deposits, which have been actively developed in recent years. A significant portion of ilmenite ore is mined in our country and belongs to the Irshansk deposit. Ilmenite ore is an important natural resource and has significant potential for use in various industries. The development of mining and processing of this ore can contribute to the economic growth and development of the region.

The samples of ilmenite from Irshansk deposit have been studied by scanning electron microscopy with X-ray elemental microanalysis and it has been found that the studied ore has a unique composition that distinguishes it from all others known in the scientific and technical literature. Therefore, it is necessary to determine the optimal processing method for this ore to maximize the yield of processing products.

An analysis of the scientific and technical literature has shown that the main methods of processing ilmenite include acid, including chloride and sulfate. However, each of these methods is modified and optimized according to the composition of the feedstock to maximize processing efficiency. In addition to the main methods that have been used for a long time and implemented on an industrial scale, alternative processing methods, such as alkaline leaching, leaching with weak acids such as orthophosphate, citric, and oxalic, have been developing in recent years.

The choice of processing method for ilmenite depends on many factors, including the chemical and mineralogical composition of the raw material, the

applications for the products, and the environmental and economic aspects of the production process.

The scientific and technical literature has reviewed in the framework of this dissertation study suggests that at the current stage of development of science in the field of processing titanium-containing raw materials, the method and conditions related to the irmenite ore of the Irshansk deposit remain insufficiently studied. Therefore, determining the processing method and optimal conditions for the chemical and technological process of processing ilmenite from this deposit is an urgent task, the solution of which will create the preconditions for the development of industry in this region.

The thesis is devoted to the study of the process of processing ilmenite concentrate from the Irshansk deposit by an alternative alkaline leaching method, establishing the optimal conditions for this process, determining the possibilities of using the final and intermediate products obtained as a result of the chemical interaction of mineral raw materials and potassium hydroxide.

In order to achieve the goal set in this work, it is necessary to fulfill a number of tasks:

- to investigate the chemical and mineralogical composition of samples of ilmenite from Irshansk deposit;
- to study the influence of various factors on the process of alkaline leaching, namely the size of particles of mineral raw materials, the quantitative ratio between the initial components, changes in temperature and time regimes in order to optimize the process of processing ilmenite;
- to determine the kinetic and thermodynamic parameters of the process of alkaline leaching of ilmenite;
- to determine the optimal conditions for the process of processing ilmenite by alkaline leaching and to develop a technological scheme.

The thermodynamic calculations of the reactions during the alkaline leaching of ilmenite with potassium and sodium hydroxide revealed for the first time that the

formation of potassium titanate is more energy efficient than the formation of sodium titanate, which has been also confirmed experimentally.

According to the results of experimental studies aimed at determining the influence of various factors on the process of alkaline leaching of ilmenite, it has been found that the maximum value of the degree of titanium(IV) extraction is achieved when using mineral raw materials with an average particle diameter of $\leq 71 \mu\text{m}$. This factor has investigated at a molar ratio of 1:2 between the starting components at a temperature of 453 K for 3 hours. In addition, it has also been experimentally established that for samples of ilmenite from the Irshansk deposit, the optimal molar ratio between the starting components in alkaline leaching reactions is 1:2. An increase in the amount of alkali in the initial mixture to a molar ratio of 1:6 increases the degree of titanium(IV) recovery to 90 %, but a significant amount of potassium hydroxide remains after the reaction as an unused reagent, and the process of purification of the resulting product is also complicated.

It has been found that the optimal time of interaction between the initial components (ilmenite, potassium hydroxide) is 3 hours, which is the time interval at which the maximum degree of titanium(IV) extraction is achieved. Further heating of the reaction mixture does not increase the yield.

One of the important parameters of heterogeneous processes is the temperature regime, so for the alkaline leaching of ilmenite, it has been found that the optimal temperature is 453 K . At temperatures above 453 K, the reaction also occurs, but the degree of recovery increases by a maximum of 4%. Therefore, increasing the temperature is not economically justified.

This dissertation study determines the mechanism of alkaline leaching of ilmenite with potassium hydroxide based on the results of experimental studies of time dependencies in accordance with the kinetic equations used to describe heterogeneous processes (pseudo-first and pseudo-second orders, Yander, Hinstling-Brownstein, Zhuravlev-Lesokhin-Tempelmann, Erofeev-Avraham, and "compressed sphere"). The leaching process is most successfully described by the rate of

interaction of components in accordance with the "compressed sphere" model with a limiting stage of the chemical reaction ($R^2 = 0.9728$).

The experimental and theoretical studies have made it possible to develop an optimal technological scheme for the alkaline leaching of ilmenite to produce potassium titanate.

Potassium titanate, obtained by alkaline leaching of ilmenite with potassium hydroxide, has been purified from unreacted residues and reaction by-products by the developed method using ethyl alcohol. The elemental composition of the purified sample shows that the content of impurities does not exceed 5 %, so we can assert the effectiveness of this method.

The potassium titanate obtained by alkaline leaching has been used for the first time as a photocatalyst for the destruction of dyes in aqueous solutions. Experimental studies of the adsorption processes of methylene blue and congo red dyes have shown that potassium titanate exhibits better adsorption properties than unmodified titanium dioxide. In addition, it has been found that the adsorption of methylene blue by the surface of potassium titanate is better compared to the adsorption values of Congo red. This fact can be explained by the fact that the studied dyes belong to different types and dissociate in solutions with the formation of differently charged ions. The kinetic model of the adsorption of dyes from aqueous solutions by the surface of potassium titanate has been also established. According to the defined model (pseudo-second order), the adsorption mechanism is based on the electrostatic interaction between the functional groups of the adsorbent surfaces and the dye molecules in solution, but the adsorption process at the adsorbate-adsorbent interface is the limiting stage.

As a result of the studies, it is found that increasing the mass of the adsorbent for the adsorption of dyes from aqueous solutions does not significantly increase the adsorption value, so it is advisable to use 25 mg of potassium titanate for 1 liter of solution. It has also been determined that the surface of potassium titanate has a higher affinity for the adsorption of methylene blue from solution compared to the surface of unmodified titanium dioxide; comparison of this parameter for the

adsorption of congo red also confirms this fact, although the numerical value is several orders of magnitude lower. The latter pattern is related to the fact that methylene blue is a cationic dye, and congo red is an anionic dye. The calculated values of the adsorption energy suggest that the adsorption of dye molecules on the surface of the potassium titanate adsorbent occurs physically.

The first experimental studies of the photocatalytic degradation of methylene blue and congo red dyes have shown that congo red belongs to the type of dyes that do not degrade under UV irradiation in the presence of potassium titanate as a photocatalyzing agent. In its turn, potassium titanate destroys methylene blue under similar conditions, which may indicate its prospects for use in the photodestruction of this dye.

The dissertation theoretically and experimentally substantiates the optimal conditions for the alkaline leaching of ilmenite from the Irshansk deposit, develops a technological scheme for the process of obtaining potassium titanate using this method of processing ilmenite concentrate and purifying the final product, and studies the adsorption and photocatalytic properties of potassium titanate in relation to aqueous solutions of various types of dyes (methylene blue and congo red).

Key words: mineral raw materials, ilmenite, leaching, titanium-containing compounds, potassium titanate, titanium dioxide, chemical kinetics, adsorption, photocatalysis, photocatalytic destruction, methylene blue, dyes.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ABSTRACT	12
ВСТУП	19
РОЗДІЛ I	
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	24
1.1 Природні ресурси титанової руди в Україні та світі	24
1.2 Способи переробки ільменіту	28
1.2.1 Хлоридний спосіб переробки	28
1.2.2. Сульфатнокислотний спосіб переробки ільменіту	41
1.2.3. Переробка ільменіту слабкими кислотами	51
1.2.4 Фторидний спосіб переробки титанових руд	55
1.2.5. Лужний спосіб переробки титанвмісних мінералів	59
1.3 Використання титанвмісних сполук	68
РОЗДІЛ II	
ОБ’ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	74
2.1 Об’єкти досліджень	74
2.2 Методики лужного вилуговування ільменіту та визначення впливу різних параметрів на процес	74
2.3 Методика визначення $Ti(IV)$ в розчині	77
2.4 Термодинамічні розрахунки процесу вилуговування	78
2.5 Методика очистки калій титанату	79
2.6 Приготування розчинів барвників	79
2.7 Методики проведення адсорбційних досліджень барвників	80
2.8 Методики дослідження фотокаталітичної деструкції барвників	82
2.9 Мікроскопічні дослідження зразків	84
2.10 ІЧ-Фур’є спектроскопічні дослідження зразків	84
2.11 Дослідження рентгенівської дифракції зразків	85

РОЗДІЛ III.	86
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
3.1. Дослідження морфології вихідного ільменіту	86
3.2 Термодинаміка процесу лужного вилуговування ільменіту	92
3.3 Вплив розміру частинок на процес лужного вилуговування ільменіту	95
3.4 Вплив мольного співвідношення вихідних компонентів на процес лужного вилуговування ільменіту	97
3.5 Кінетичні дослідження процесу вилуговування ільменіту	99
3.6 Фізико-хімічні дослідження одержаного калій титанату	106
РОЗДІЛ IV	
АДСОРБЦІЙНА ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КАЛІЙ ТИТАНАТУ	113
4.1 Адсорбція барвників з водних розчинів	113
4.2 Фотокаталітична деструкція барвників з водних розчинів	130
РОЗДІЛ V	
РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ОДЕРЖАННЯ КАЛІЙ ТИТАНАТУ З ІЛЬМЕНІТУ СПОСОБОМ ЛУЖНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ	137
5.1 Основні стадії процесу лужного вилуговування ільменіту Іршанського родовища	137
5.2 Матеріальний баланс процесу лужного вилуговування ільменіту	141
ВИСНОВКИ	143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	145
ДОДАТКИ	158

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Україна має багатий потенціал у мінерально-сировинній галузі, включаючи цінні родовища титанових руд. Одним із таких родовищ є Іршанське, де активно розробляються континентальні розсипи ільменіту. Ця ільменітова руда є важливим природним ресурсом, який має значний потенціал для використання у різних галузях промисловості. Розвиток видобутку та обробки цього природного ресурсу може сприяти економічному розвитку регіону.

Дослідження зразків ільменіту з Іршанського родовища проведено за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгеноспектрального аналізу. Виявлено, що склад цієї руди є унікальним та відрізняється від інших відомих у науковій літературі. Тому для ефективної переробки цієї руди потрібно знайти оптимальний метод, який забезпечить максимальний вихід цільового продукту.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано за програмою Міністерства освіти і науки України у рамках держбюджетної теми «Фізико-хімічні властивості синтетичних твердотільних неорганічних матеріалів» (№ держ. Реєстрації 0122U002273).

Мета і завдання дослідження

Метою даного дослідження є визначення оптимальних умов проведення процесу лужного вилуговування ільменіту Іршанського родовища.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати ряд завдань:

1. Здійснити огляд літератури щодо методів переробки ільменіту.
2. Дослідити фазовий склад ільменіту Іршанського родовища.
3. Дослідити вплив різних факторів на процес лужного вилуговування ільменітового концентрату Іршанського родовища.
4. Дослідити кінетичні та термодинамічні параметри процесу лужного вилуговування ільменіту.

5. Визначити умови проведення процесу переробки ільменіту лужним методом та розробити технологічну схему.

6. Визначити сфери використання отриманих кінцевих та побічних продуктів процесу лужного вилуговування ільменіту.

Об'єктом даного дослідження є процес хімічного розкладання ільменіту Іршанського родовища методом лужного вилуговування.

Предметом даного дослідження є розробка технології переробки ільменіту методом лужного вилуговування

Методи дослідження

Зразки ільменітової руди Іршанського родовища було досліджено в Інституті Геологічних Наук НАН України (м. Київ) методом скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом на електронному мікроскопі “JSM – 6490 LV” з енергодисперсійним (EDS) та хвиледисперсійним (WDS) спектрометрами “EnergyPlus” (“OxfordInstruments”).

Зразки ільменітового концентрату Іршанського ГЗК досліджено на скануючому електронному мікроскопі ПЕМ-106И та просвічувальному електронному мікроскопі ПЕМ-У01 у Центрі електронної мікроскопії інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Електронно-мікроскопічні дослідження очищених титанатів проводили на скануючому електронному мікроскопі Selmi за роздільного збільшення 50-200 μm .

ІЧ-спектроскопічні дослідження вихідного ільменіту, одержаних плавів та калій титанату проводили на спектрофотометрі з перетворенням Фур'є “AGILENT CARY 630” в спектральному діапазоні 400 - 4000 cm^{-1} з роздільною здатністю 4 cm^{-1} на базі Житомирської фармацевтичної фабрики Vishpha. Зразки досліджуваних сполук були спресовані у таблетки з KBr (кількість зразку – 1-2 % за масою). В якості касети порівняння використовували скельця з KBr.

Дифракційні картини зразків ільменіту та синтезованого калій титанату реєстрували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М (випромінювання міді, лінія $K\alpha$, $\lambda = 0,1540$ нм). Отримані XRD дифрактограми проаналізовано за допомогою програмного забезпечення «MATCH!3».

Кількісний вміст титан(IV) визначали за допомогою фотоколориметра КФК-2МП пероксидним методом.

Розрахунки основних термодинамічних функцій стану системи (ΔG , ΔH , ΔS тощо) проведено за стандартних умов з використанням електронних баз даних.

Концентрацію барвників до та після проведення адсорбційних та фотокаталітичних досліджень визначали за допомогою спектрофотометра UV-1200

Наукова новизна отриманих результатів

Теоретично та експериментально встановлено, що вилуговування ільменіту калій гідроксидом є більш термодинамічно вигідним процесом ніж при використанні в якості агента-вилуговувача натрій гідроксиду. Економічно доцільним процесом синтезу калій титанату (K_2TiO_3) є процес вилуговування ільменіту фракцією ≤ 71 мкм при мольному співвідношенні ільменіту до луку 1:2 та нагріванні за температури 453 К протягом 3 годин.

Встановлено, що фізико-хімічний процес взаємодії ільменіту в плаві калій гідроксиду найбільш вдало описується моделлю "стисненої сфери" з лімітуючою стадією хімічної реакції за низьких значень енергії активації.

Вперше встановлено, що отриманий калій титанат (K_2TiO_3) після очищення від побічних продуктів реакції за розробленою власною методикою з використанням етилового спирту, володіє фотокаталітичними властивостями процесу деструкції барвників - метиленового синього та конго червоного у водних розчинах. Процес деструкції включає стадію адсорбції барвників на поверхні калій титанату з подальшим руйнуванням молекул барвників під дією ультрафіолету.

Практичне значення отриманих результатів

Вперше розроблена технологічна схема одержання калій титанату способом лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом має практичне значення, оскільки демонструє новий спосіб переробки мінерального сировини - ільменіту з отриманням нового продукту з фотокаталітичними властивостями.

Результати дисертаційного дослідження на тему «Лужне вилуговування ільменітового концентрату Іршанського родовища» використані співробітниками кафедри хімії природничого факультету Житомирського державного університету імені Івана Франка при викладанні лекційних курсів та лабораторних робіт в межах навчального навантаження кафедри у наступних дисциплінах: «Хімія твердого тіла», «Хімія функціональних матеріалів», «Методи синтезу та очистки неорганічних сполук», «Сучасні синтетичні неорганічні матеріали», «Green chemistry».

В навчальний процес було впроваджено:

- 1) спосіб лужної переробки ільменітового концентрату;
- 2) методику визначення концентрації $Ti(IV)$ в розчині після проведення процесу вилуговування ільменіту;
- 3) методику очистки калій титанату, одержаного за допомогою лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом;
- 4) методику фотокаталітичної деструкції метиленового синього з використанням калій титанату.

Особистий внесок здобувача

Автор дисертаційного дослідження здійснив аналіз і систематизацію науково-технічної літератури, спрямовану на тему своєї роботи. Основні кроки дослідження включали в себе планування та проведення як експериментальних, так і теоретичних досліджень, виконання необхідних розрахунків, а також обробку отриманих результатів. Результати цих досліджень були використані для формулювання висновків та внесені до дисертації.

Результати дослідження були опубліковані у вигляді доповідей та наукових публікацій. Ці публікації сприяли розповсюдженню важливої інформації у відповідній науковій галузі та сприяли обговоренню результатів з колегами та фахівцями.

Також слід відзначити, що постановка задач дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків були проведені спільно з науковим керівником, доктором технічних наук, професором О. Е. Чигиринець. В постановці завдань до дисертації та її виконання активну участь приймав к. м. н. Черненко В.Ю.

Апробація результатів дисертації

Результати дисертаційних досліджень представлялись та обговорювались на 12 науково-технічних конференціях, в тому числі: XX міжнародній конференції студентів та аспірантів (Київ, 2019), III Міжнародній науково-практичній конференції (Київ, 2020), VII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів (Херсон, 2020), V Всеукраїнській науковій конференції (Житомир, 2021), EastWest Chemistry Conference (Київ, 2021), Міжнародна наукова конференція (Львів, 2021), I Інтернет-конференції молодих вчених (Житомир, 2021), International scientific innovations in human life : Proceedings of the 12th International scientific and practical conference (Манчестер, 2022), VI Всеукраїнській науковій конференції (Житомир, 2022), II Інтернет-конференції молодих вчених (Житомир, 2022), I Міжнародній науково-практичній конференції (Київ, 2022), XV Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів (Харків, 2023), VII Всеукраїнській науковій конференції (Житомир, 2023).

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається із анотації на двох мовах, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (110 найменувань), додатку на 2 сторінках, містить 59 рисунка, 25 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 159 сторінок.

РОЗДІЛ I

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Природні ресурси титанової руди в Україні та світі

Світові запаси титанової руди за даними United States Geological Survey (USGS, 2021 рік) становлять 800 мільярдів тон та зосереджені у 48 країнах світу найбільший відсоток яких знаходиться в Китаї та Австралії [1].

В природі зустрічається близько 150 титанвмісних мінералів. За хімічною природою серед них можна виділити: 72 – силікати, 55 – оксиди, в тому числі 21 – титанати. Найчастіше зустрічається ільменіт, не менш типовим є рутил, анатаз, брукіт, сфен, ільменорутит, перовскіт, лопарит та ульвошпінелі. В таблиці 1.1 наведено дані основних мінералів та вмісту в них титан діоксиду.

Таблиця 1.1

Титанвмісні мінерали з концентраціями TiO_2

Мінерал	Формула	Вміст TiO_2 , %
Рутил, Анатаз, Брукіт	TiO_2	95-100
Лейкоксен	$\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	70-95
Змінений ільменіт	$\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_9$	53-70
Псевдорутит	FeTiO_9	60-65
Перовскіт	CaTiO_3	58
Ільменіт	FeTiO_3	45-53
Сфен	CaTiSiO_5	40
Ульвошпінель	FeTiO_4	36
Псевдобрукіт	Fe_2TiO_5	33

Склад руди, зокрема ільменітової, безпосередньо залежить від походження та географічного розміщення родовища. Так, ільменіт регіону Abu Ghalaga (Єгипет) містить близько 40 % TiO_2 , 25 % FeO, 30 % Fe_2O_3 та домішки у вигляді SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO, CaO [2-4]. За даними авторів [5-6] регіони Bangka та Kalimantan (Індонезія) містить максимально до 45 % TiO_2 ,

31 % Fe_2O_3 та домішки, що представлені SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO . Регіон Kahrpoj (Іран) містить ільменіт складу: 44 % TiO_2 , 39 % FeO та домішки у вигляді Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 [7]. Ільменіт Нової Зеландії, регіону Barrytown складається з 47 % TiO_2 , 37 % FeO та SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO у вигляді домішок [8]. За твердженнями авторів [9-10] Шрі Ланка містить ільменіт, що на 54 % складається з TiO_2 , 38 % FeO та домішок у вигляді SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 . Ільменіт Австралії [11-13] складається з 54 % TiO_2 , 20 % FeO , 20 % Fe_2O_3 та домішок у вигляді SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 . За даними авторів [14-16] основною складовою ільменіту регіону Panzhihau (Китай) є: TiO_2 47 %, FeO 34 %, крім того містяться домішки у вигляді Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO . Індійський ільменіт районів Manavalakurichi, Chatrapur та Orissa має такий склад: 55 % TiO_2 , 25 % FeO , 20 % Fe_2O_3 та SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MnO [17-18].

Більшість титанових родовищ є розсипними (прибережно-морські та континентальні) та становлять близько 52 % загальних запасів. На рисунку 1.1 зображено діаграму світових запасів ільменіту.

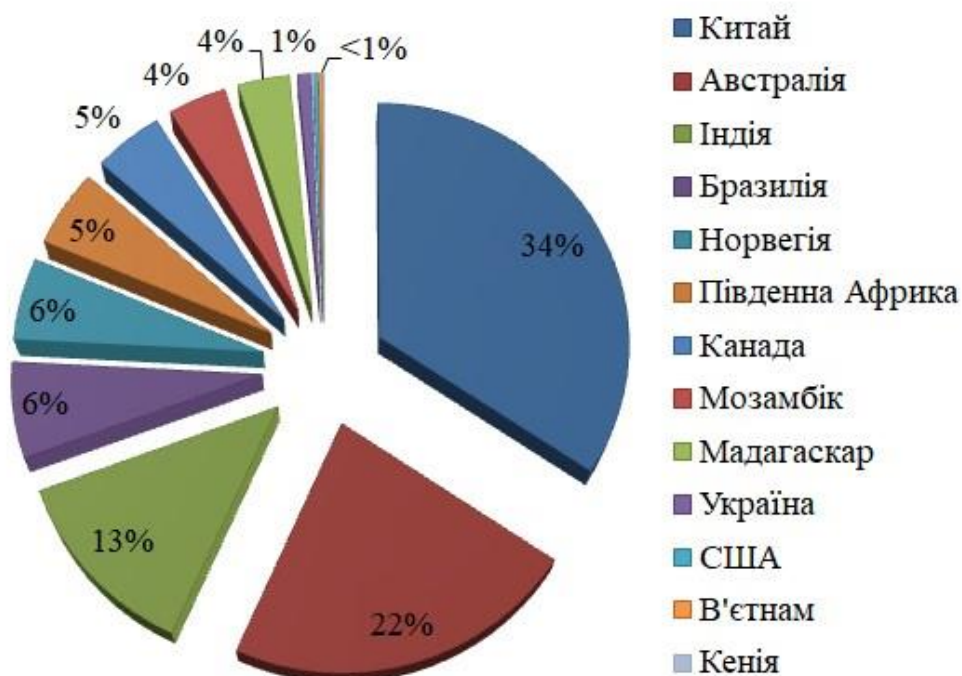


Рис. 1.1 Світові запаси ільменіту

Індія, Канада видобувають ільменітову руду з прибережно-морських розсипів. Розробка запасів Австралії ускладнюється за рахунок обмеження використання земельних ресурсів, що безпосередньо пов'язано з тим, що велика територія узбережжя відведена для національних парків [19]. США проводять підводну розробку розсипів, що становить 50 % від потреб промисловості країни.

На рисунку 1.2 показана діаграма видобутку ільменіту у світі за 2021 рік. Як видно з рисунку, найбільше видобувають ільменітову руду в Китаї (3000 млн. т/рік), а найменше – в Бразилії (66 млн. т/рік).

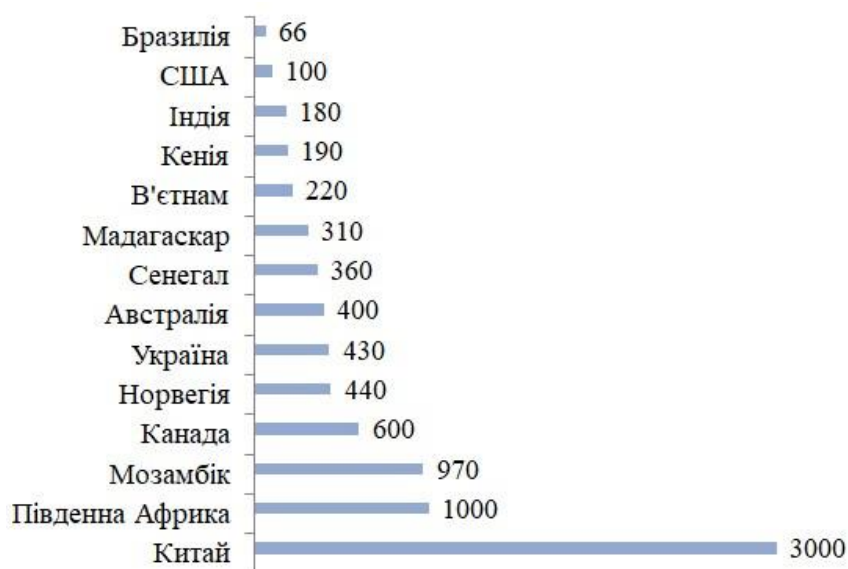


Рис. 1.2 Видобуток ільменіту у світі за 2021 рік, млн. т [20]

Україна належить до тих країн, що мають досить значні запаси титанвмісної мінеральної сировини, які повністю задовольняють потреби промисловості.

Титанові руди зосереджені в 27 родовищах різного походження та різного типу. Основним мінералом на теренах нашої країни є ільменіт, який видобувають відкритим методом з розсипних родовищ, які здебільшого знаходяться в Волинському, Правобережному і Центральному районах України [21].

Л. В. Богаєм і Д.С. Гурським визначено основні розсипні родовища титанвмісної руди України (рисунок 1.3).



Рис. 1.3 Титанові розсипні родовища України (за Л. В. Богаєм і Д.С. Гурським) [21]

- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| 1 – Малишівське (Самотканське) | 9 – Стремигородське |
| 2 – Тарасівське | 10 – Кропивенське |
| 3 – Краснокутське | 11 – Юріївське |
| 4 – Вовчанськ | 12 – Федорівське |
| 5 – Зеленоярське | 13 – Джарилгетське |
| 6 – Воскресенівське | 14 – Азовське |
| 7 – Іршанська група родовищ | 15 – Яструбецьке |
| 8 – Паромівське | 16 – Мазурівське |

Більше 85 % розвіданих запасів титанових руд України знаходяться на Житомирщині. Вагомий внесок у видобування ільменітової руди в Україні вносить Іршанська група родовищ.

Ільменіт Іршанського родовища відрізняється від інших за своїм мінералогічним складом і має включення аутигенних мінералів, зокрема: сидериту, піриту, марказиту [22]. Хімічний склад ільменіту може відрізнятися навіть в межах одного родовища. Так, наприклад, вміст TiO_2 в ільменіті та лейкококсенізованому ільменіті каолінової кори Валки-Гацьківського

родовища, що належить до Іршанської групи родовищ становить 52,37 % та характеризується низьким вмістом шкідливих домішок. В окремих локальних ділянках родовища виявлено значний вміст сидериту, наявність якого значно знижує якість одержаного ільменітового концентрату.

Окрім титан діоксиду в якості ізоморфних домішок ільменіт кори вивітрювання даного родовища містить: V (0,137 %), Nb (0,039 %), Ta (0,0014 %) і Sc (0,006 %). [22]

Авторами встановлено, що ільменіт Іршанського родовища належить до групи лейкоксенізованих з високим вмістом TiO_2 (79,21 %). Також до його складу входять: FeO (20,02 %), SnO (0,33 %) та V_2O_5 (0,45 %).

1.2 Способи переробки ільменіту

Вибір способів переробки ільменітової руди залежить від того, який цільовий продукт в кінцевому результаті необхідно одержати. Також на вибір способу впливає фазовий склад вихідної руди.

На сьогодні існує декілька способів хімічної переробки титанової руди. Серед них найбільш поширеними є: кислотні (хлоридний та сульфатний), лужні та фторидні методи обробки ільменітового концентрату [23]. Кожен з цих методів має ряд переваг та недоліків, які необхідно враховувати при виборі руди, що має свій унікальний хімічний склад.

1.2.1 Хлоридний спосіб переробки

Хлоридний спосіб переробки ільменітової руди є одним із найдавніших промислових способів, який було розроблено ще в 1950 році компанією Дюпон (США). Суть методу полягає в тому, що сировину піддають хлоруванню за умов зниженого тиску або взаємодії з розчином хлоридної кислоти [23-25]. Найбільшого поширення даний метод набув в країнах Азії та Африки. Перевагою даного методу є те, що вплив фазового складу вихідного концентрату не має значення, оскільки обробка проводиться попередньо збагаченої сировини та титанвмісного шламу. Також хлоридна технологія

переробки ільменітового концентрату має більш коротку технологічну схему, що зменшує економічні витрати на виробництво.

В роботі досліджено вплив механічної активації на структурні зміни ільменіту та плаксіоглазу, який є основною домішкою в ільменітовому концентраті родовища Panxit (Китай) [26]. Попередньо зразки ільменіту досліджено за допомогою XRD та SEM методів.

Визначено, що механічна активація в цілому зменшує розмір частинок плагіоклазу та ільменіту, але на розмір кристалів і деформацію решітки цей вплив різний. Розміри кристалів плагіоклазу спочатку зменшувалися, а потім збільшувалися, при цьому розміри кристалів ільменіту зменшилися з 626 нм до 318 нм. Деформація решітки плагіоклазу спочатку збільшувалася, а потім зменшувалася, тоді як деформація ґратки ільменіту лише зростала з 0,0158 % до 0,0235 %.

В результаті механічної активації покращилася реакційна здатність плагіоклазу та ільменіту, щодо кислотного вилуговування 20 % розчином HCl, яке проводили при 105 °C протягом 4 годин [26] .

Відмінності в процесах вилуговування між неактивованими і механічно активованими мінералами автори пояснюють більшим впливом деформації кристалічної ґратки мінералів, а не зменшенням розміру частинок.

Вплив механічної активації на процес хлоридного вилуговування ільменіту родовища Panzhihua (Китай) вивчали автори в роботі [27]. Після проведення ряду досліджень було встановлено, що розчинення та гідроліз титанових сполук значно посилюється після механічної обробки за рахунок збільшення деформації кристалічної ґратки, яка викликана подрібненням. Встановлено, що надто дрібні фракції ільменіту в процесі вилуговування призводять до утворення великої кількості нанорозмірних первинних частинок, які впливають на подальше розділення твердої та рідкої фази. Оптимальний час подрібнення ільменіту становив 15 хвилин, після чого гідролізат легко фільтрували за рахунок утворення пористих мікронних частинок. Кислотне вилуговування активованого ільменіту проведено при

використанні надлишку 20 % розчину хлоридної кислоти в масовому співвідношенні ільменіт : кислота (1:5,5), початкової температури процесу 100 °С та часу реакції більше 6 годин. Отриманий за таких умов синтетичний рутил має високий ступінь чистоти, тому автори вважають, що попередня механічна обробка дозволить зменшити високу температуру процесу вилуговування традиційними методами. Також авторами запропонована технологічна схема хлоридного вилуговування механічно активованого ільменіту родовища Panzhihua (рисунок 1.4).

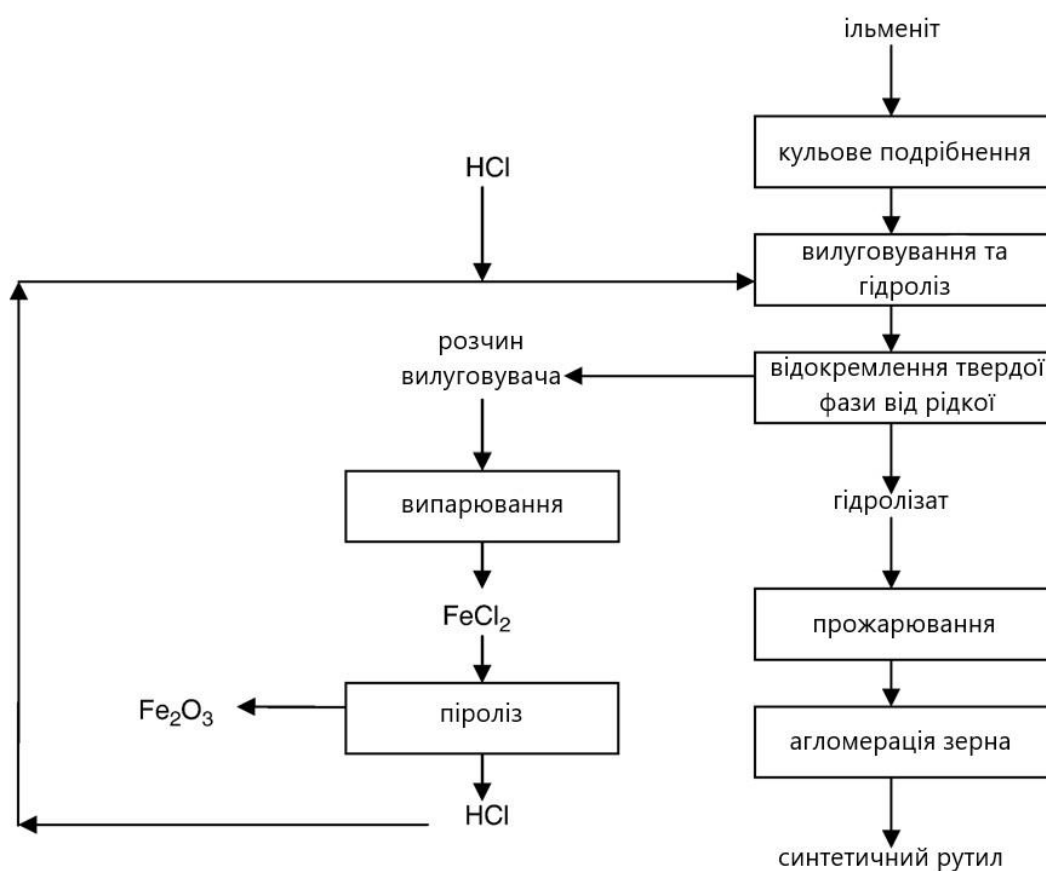


Рис. 1.4 Технологічна схема хлоридного вилуговування ільменіту родовища Panzhihua

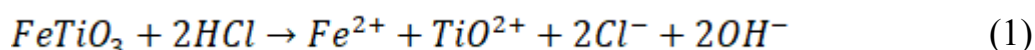
З метою одержання рутилу високої чистоти з ільменіту авторами в роботі [28] досліджено вплив окисно-відновної обробки та механічної активації на продуктивність процесу вилуговування хлоридною кислотою ільменіту родовища Panzhihua (Китай). Показано, що після окисно-відновної обробки та механічної активації процесу вилуговування прискорюється

вилучення іонів Fe, Ca і Mg, але при цьому збільшується початковий час гідролізу іонів Ti в розчині хлоридної кислоти. Запропоновано схему послідовної обробки ільменіту, яка включає початкову стадію окиснення киснем вихідної руди при температурі 900 °C протягом 15 хвилин, з наступним відновленням воднем за температурі 750 °C протягом 30 хвилин. Далі сировину охолоджували до кімнатної температури в середовищі азоту. На наступній стадії проведено подрібнення обробленої руди протягом двох годин. Наступним етапом був процес вилуговування 20 % хлоридною кислотою протягом 10 годин, після чого отриманий продукт відфільтровували, промивали та прожарювали. Результатом всіх стадій обробки є одержання рутилу, що містить 90,5 % TiO₂.

Для кислотного вилуговування ільменіту родовища Barrytown (Нова Зеландія) авторами [8] використано 10,3 М хлоридну кислоту. В роботі досліджено вплив температури на процес кислотного вилуговування. Встановлено, що при підвищенні температури та часу збільшується вихід цільового продукту. Але за температури 90 °C інтенсивність процесу кислотного вилуговування знижується. Даний ефект пояснено маскуванням ільменіту за рахунок утворення осаду на поверхні кристалів.

В якості об'єкта досліджень авторами [24] використано ільменіт з родовища Abu Ghalaga (Єгипет), який не використовується для виробництва металічного титану або титан діоксиду.

Процес кислотного вилуговування проводили при перемішуванні зі швидкістю 400 об/хв використовуючи 20 % розчин хлоридної кислоти. Спочатку кислоту нагрівали до температури 70 °C, потім додавали ільменітовий концентрат та витримували протягом 3 годин. Вилуговування описується хімічною реакцією:



На наступному етапі переробки ільменіту проводили окиснення Fe²⁺ до Fe³⁺, який відокремили методом екстрагування триоксиламіном.

Розроблено економічну схему одержання та очищення титану у вигляді розчину TiOCl_2 з подальшим гідролізом (рисунок 1.5).

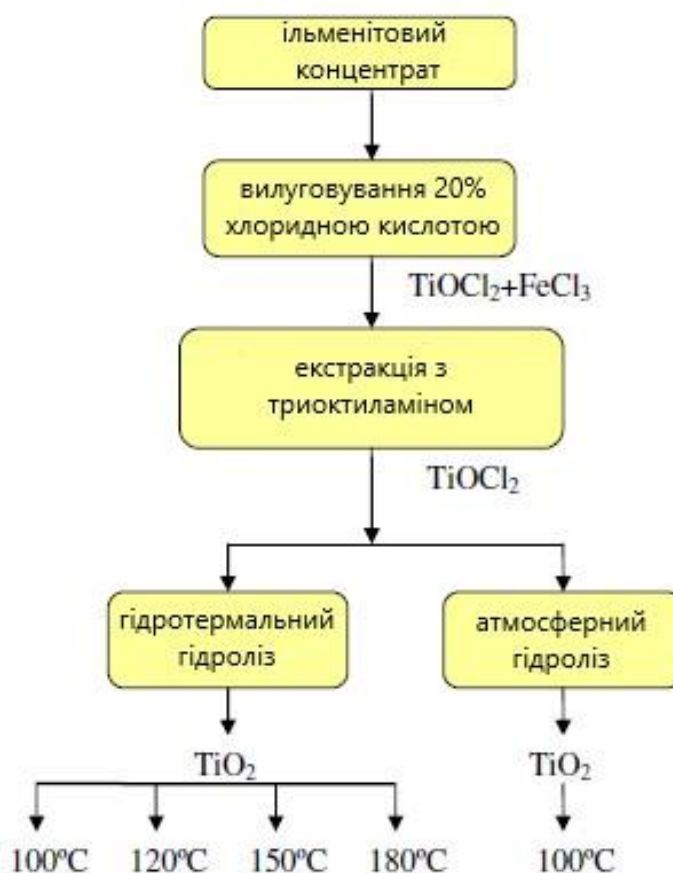
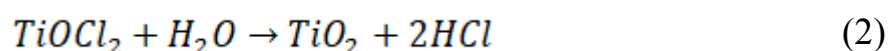


Рис.1.5 Схема переробки ільменітової руди хлоридним методом

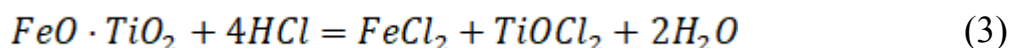
Екстрагований розчин за різних умов можна перетворити на рутил, анатаз чи їх суміш. Виявлено, що при проведенні гідролізу за атмосферних умов протягом 6 годин та за температури $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ утворюється стабільна суспензія TiO_2 зі структурою нанорозмірного анатазу, а за температури $100\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закритій гідротермальній системі утворюється TiO_2 зі структурою рутилу. Якщо гідротермальний гідроліз проводити при температурі $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, то утворюється суміш рутилу та анатазу, при підвищенні температури до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ основною фазою є анатаз. Гідроліз TiOCl_2 відбувається за реакцією:



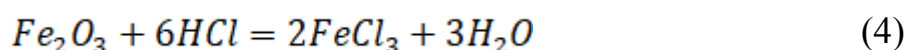
Отримані продукти досліджено за допомогою СЕМ та ТЕМ методів [24].

Для переробки ільменітової руди з того ж регіону Abu Ghalaga (Єгипет) авторами [2] використано порошок металічного заліза, який додавали до розчину хлоридної кислоти. Виділений в процесі реакції водень (залежно від кількості доданого порошку заліза) призводив до відновлення всього розчиненого Fe^{3+} до Fe^{2+} та частини розчиненого Ti^{4+} до Ti^{3+} в процесі кислотного вибуговування. Так як процес вибуговування є тривалим в часі, будь-який подальший розчинений Fe^{3+} буде одночасно відновлюватися під дією утвореного Ti^{3+} , який відіграє головну роль у прискоренні вибуговування ільменітової руди. Ці процеси відбуваються за реакціями:

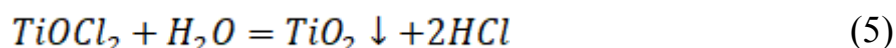
- розчинення фракції ільменіту в хлоридній кислоті;



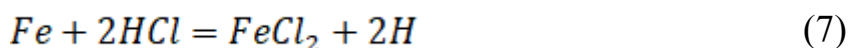
- розчинення фракції гематиту в хлоридній кислоті;



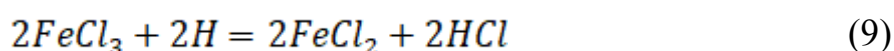
- гідроліз $TiOCl_2$;



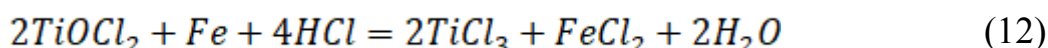
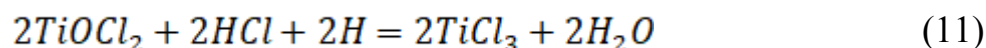
- взаємодія порошку заліза з хлоридною кислотою;



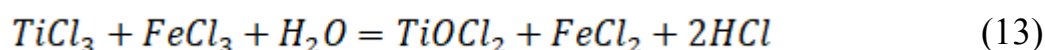
- відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} ;



- перетворення Ti^{4+} до Ti^{3+} ;



- відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} за допомогою Ti^{3+} .



В результаті проведених досліджень запропоновано таку схему виробництва TiO_2 (рисунок 1.6).

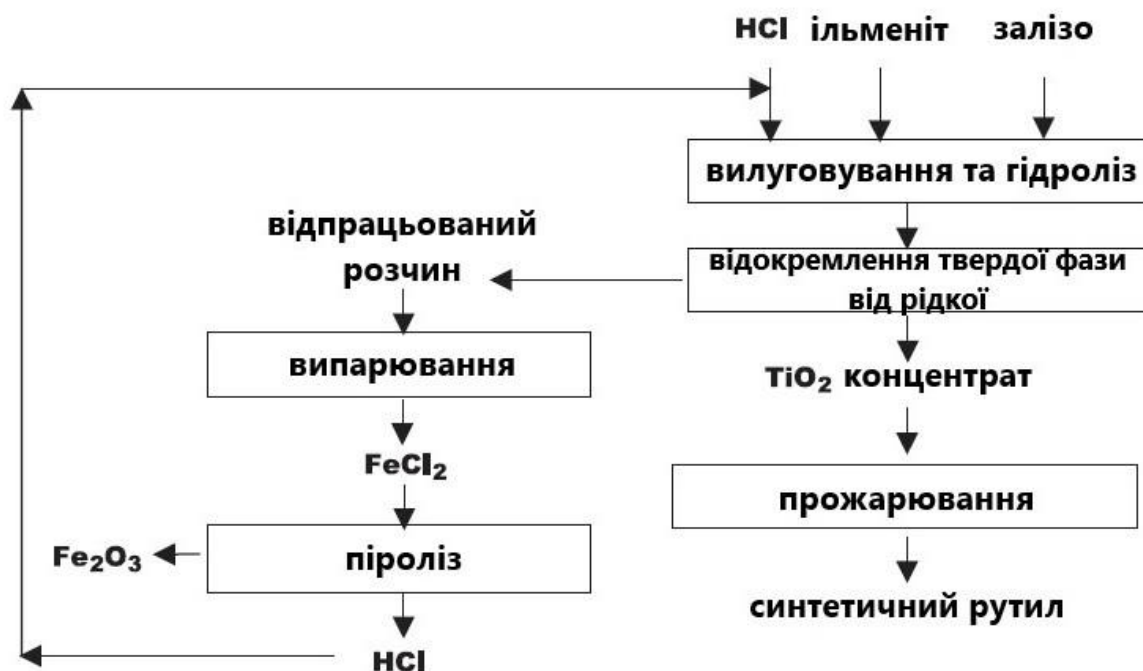


Рис.1.6 Схема виробництва синтетичного рутилу з ільменіту шляхом комбінованого процесу відновного вилуговування з подальшою регенерацією кислоти

При дослідженні впливу параметрів відновного вилуговування та попередньої механічної обробки ільменіту на синтез нанорозмірного рутилу автори [29] використали ільменіт родовища Kerman (Іран). Визначено оптимальні умови проведення синтезу: подрібнення вихідної руди в атмосфері аргону протягом 40 хвилин за температури 100 °С; масовому співвідношенні ільменіту з хлоридною кислотою 1:9,55; ільменіту з порошкоподібним залізом 1:0,075. Встановлено, що для отримання частинок розміром менше 100 нм необхідними умовами процесу є подрібнення тривалістю 40 хвилин, за температури 100 °С, при масовому співвідношенні ільменіт : хлоридна кислота 1:12,8; ільменіт : порошкоподібне залізо 1:0,05. Також авторами запропоновано схему переробки ільменіту родовища Kerman з метою одержання нанорозмірного рутилу (рисунок 1.7).

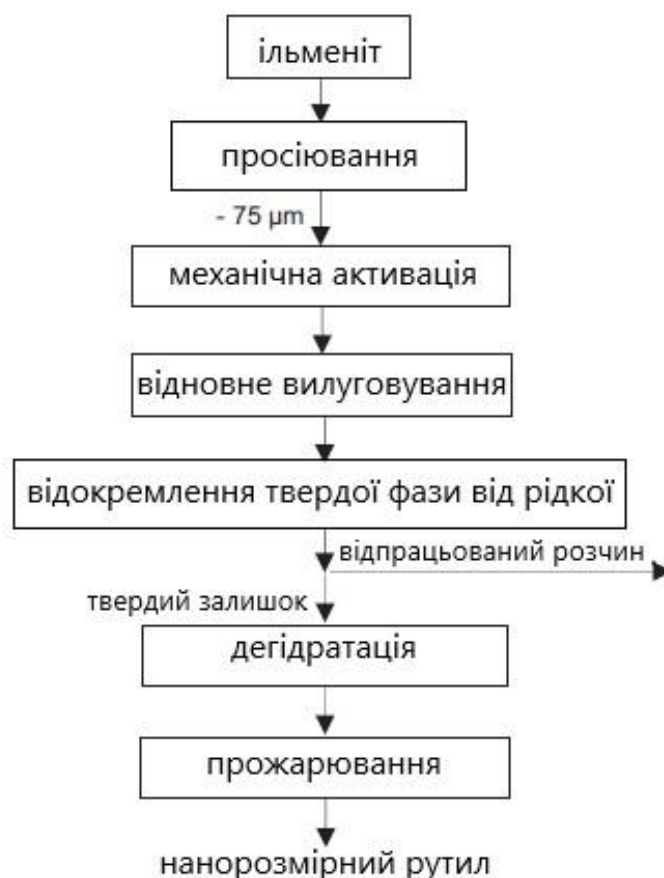
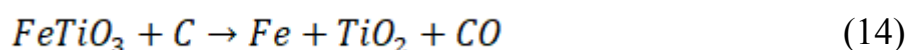
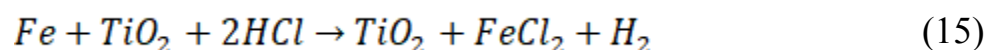


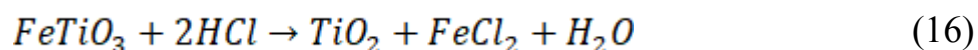
Рис.1.7 Схема одержання нанорозмірного рутилу з ільменіту родовища Kerman

Єгипетський магматичний ільменіт, що міститься в родовищі Abu Ghalaga (Єгипет) відноситься до руд середньої якості, тому при переробці даної сировини автори [3] пропонують додати до реакційної суміші активоване вугілля у співвідношенні (4:1). При проведенні досліджень отриману суміш ільменіту та вугілля розмелювали протягом 30 годин та прожарювали за температури 1200 °С одну годину за реакцією:



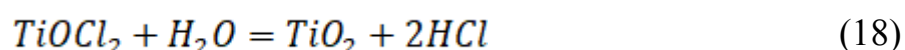
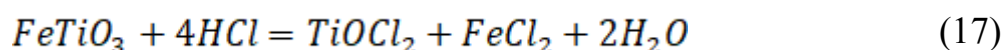
Одержаний продукт обробляли хлоридною кислотою і прожарювали при температурі 600 °С дві години. Процес кислотного вилуговування проведено з метою видалення всього металічного заліза та отримання TiO_2 високої якості за реакціями:





Кислотне вилуговування ільменіту з пляжного піску узбережжя Bangladesh досліджено авторами [30]. Перед початком процесу вилуговування 5-15 % розчином хлоридної кислоти проведено окиснення руди за температури 950 °C протягом 1 години та відновлення деревним вугіллям при 1050 °C протягом 4 години. Показано, що попередня обробка ільменіту збільшує як ступінь вилучення, так і швидкість вилуговування.

Кінетику кислотного вилуговування ільменіту родовища Jos Plateau (Нігерія) вивчено в роботі [27]. Автором було досліджено вплив швидкості перемішування від 100 хв⁻¹ до 500 хв⁻¹, розміру частинок руди від 20 до 74 мкм, концентрації хлоридної кислоти від 7,2 М до 9,6 М та температури від 70 до 90 °C на процес кислотного вилуговування, що описується реакціями:



При проведенні ряду експериментальних досліджень зі зміною параметрів було встановлено, що на швидкість розчинення вагомий вплив мають температура та концентрація кислоти.

Автори в роботі [4] вивчали кінетику хлоридного вилуговування ільменіту родовища Abu Ghalaga (Єгипет). Встановлено, що при збільшенні концентрації хлоридної кислоти збільшується вилучення заліза, але зменшується вихід титану, тому оптимальна концентрація кислоти становить 20 %, оптимальне співвідношення між рудою та кислотою (1:6) та швидкість перемішування реакційної суміші (400 об/хв). Температурний та часовий режим при обробці даного ільменіту становить 110 °C, а час контакту 300 хвилин.

Ільменіт Lanka Mineral Sands Ltd (Шрі Ланка) досліджено авторами [9]. Встановлено, що іонообмінна хроматографія може ефективно видаляти залізо з реакційної суміші в процесі хлоридного вилуговування руди. Використання аніонообмінної смоли IRA 410 Cl дає можливість утримувати негативно заряджений комплекс хлору та заліза.

На рисунку 1.8 зображено схему кислотного вилуговування ільменіту з використанням аніонообмінної смоли.

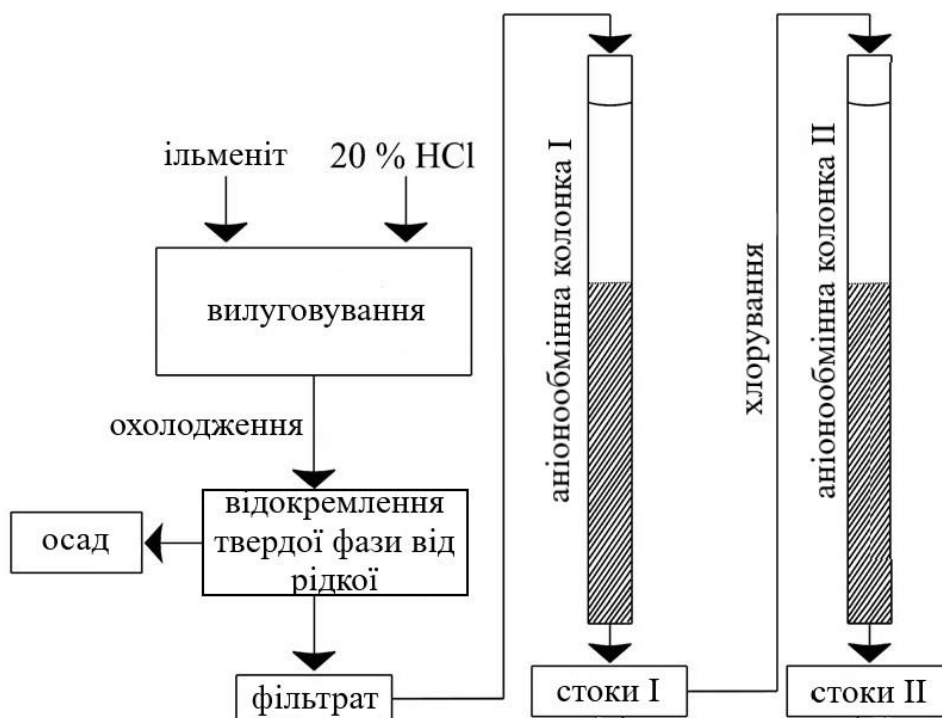
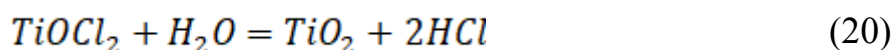
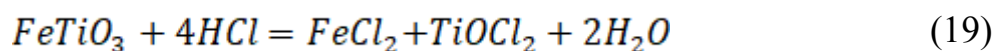


Рис.1.8 Схема кислотного вилуговування ільменіту Lanka Mineral Sands Ltd з використанням аніонообмінної смоли IRA 410 Cl

Як видно зі схеми, вилуговування проводили 20 % HCl протягом 24 годин та відокремлювали твердий залишок, який промивали дистильованою водою до нейтральної реакції та висушували за температури 383 К. Процес переробки ільменіту описується реакціями:



Методом XRD аналізу підтверджено утворення TiO_2 зі структурою рутилу. Охолоджений до кімнатної температури фільтрат пропускали крізь аніонообмінну колонку колонка. Стічні води хлорували, пропускаючи газоподібний хлор з метою окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} іонів, які подавали в іншу аніонообмінну колонку.

На рисунку 1.9 авторами [9] також запропоновано схему переробки ільменіту кислотним методом з використанням флокулянтів на різних стадіях виробничого процесу.

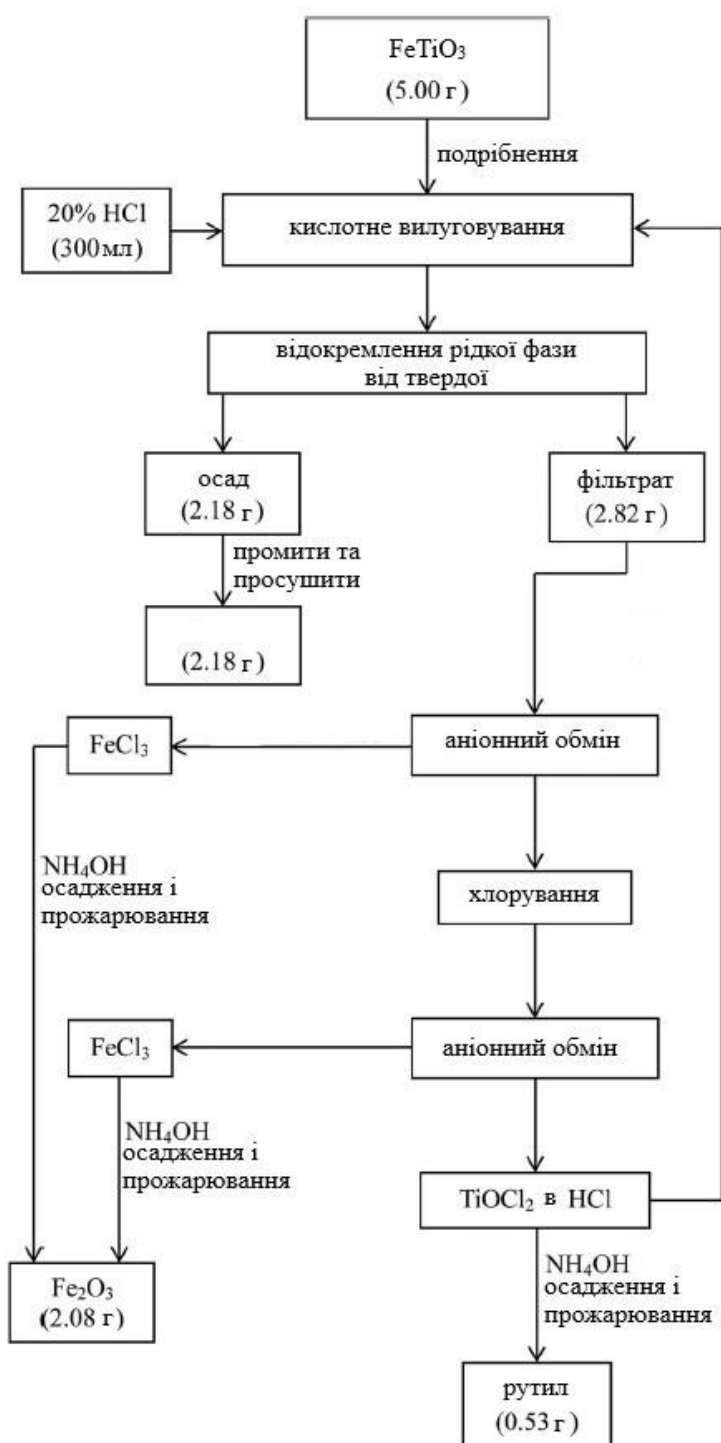
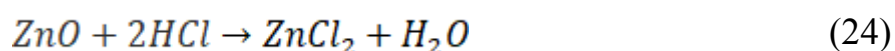
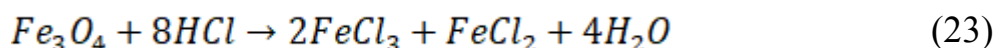
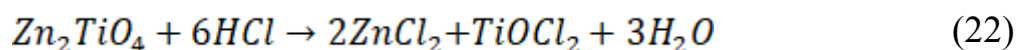
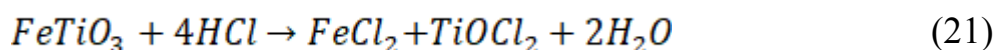


Рис.1.9 Схема кислотного вилугування ільменіту Lanka Mineral Sands Ltd з використанням флокулянтів на різних стадіях виробничого процесу

Ільменітовий пляжний пісок Lanka Mineral Sands Ltd (Шрі Ланка) також досліджували автори [10]. При проведенні ряду досліджень встановлено, що кислотне вилуговування ільменіту, отриманого з пляжного піску є більш ефективним при прожарюванні з ZnO або ZnS за температури 900 °С. Хімічні реакції, що відбувається під час вилуговування хлоридною кислотою та за участі ZnO або ZnS:

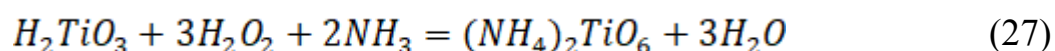
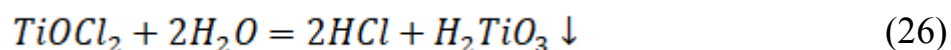
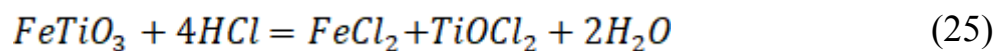


На рисунку 1.10 показано схему кислотного вилуговування ільменітового піску Шрі Ланки.



Рис.1.10 Схема кислотного вилуговування ільменітового піску Шрі Ланки

Автори [16] пропонують доповнювати процес вилуговування ільменіту виробництва Titanium Company of Panzhihua Steel and Iron Corporation, Sichuan (Китай) хлоридною кислотою не лише механічною активацією, але й використанням гідроген пероксиду в якості координаційного агенту для вилучення титану з гідролізованого залишку відповідно до хімічних реакцій:



Авторами запропонована схема одержання анатазної форми титан(IV) оксиду з ільменітового концентрату (рисунок 1.11).

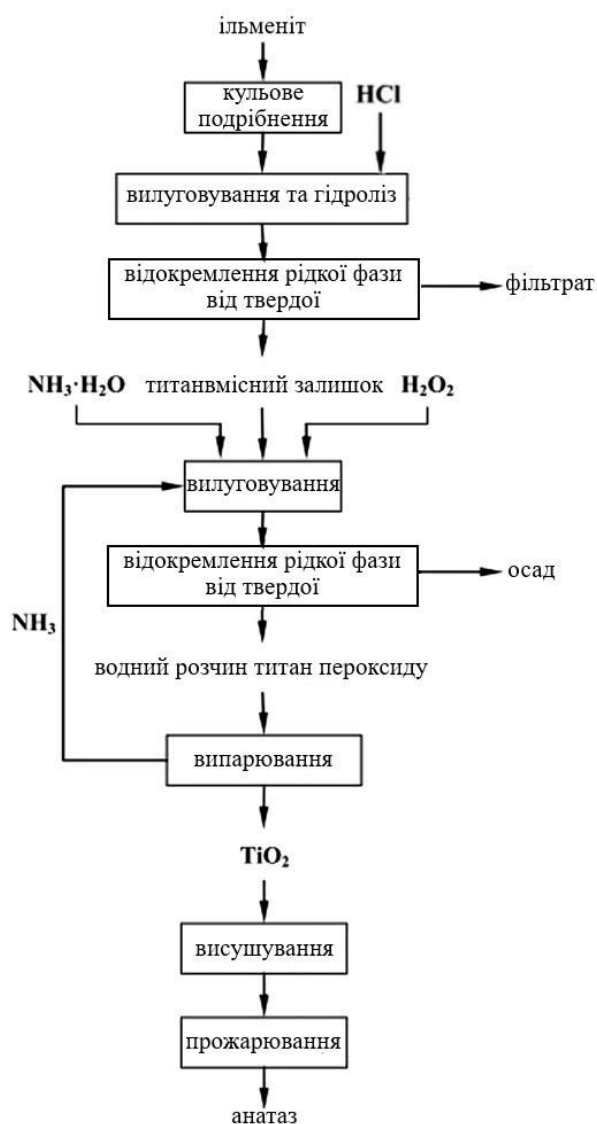


Рис.1.11 Схема одержання анатазу з ільменітового концентрату

В роботі досліджено вплив різних факторів на оптимальні умови процесу кислотного вилуговування та виходу титану, таких як: співвідношення між гідроген пероксидом та гідролізованим залишком титан діоксиду, значення рН, температури, часу та концентрації гідроген пероксиду.

Авторами в роботі [25] встановлено, що швидкість вилуговування ільменіту Lanka Mineral Sands Ltd (Шрі Ланка) у розчинах хлоридної кислоти значно підвищується завдяки наявності ультрафіолетового світла. Встановлено, що величина швидкості вилуговування, продуктої повітрям та освітленої ультрафіолетовим світлом реакційної суміші, приблизно вдвічі перевищує швидкість вилуговування, продуктої азотом суміші без використання ультрафіолетового випромінювання.

1.2.2. Сульфатнокислотний спосіб переробки ільменіту

Сульфатнокислотне вилуговування як спосіб переробки титанових руд був впроваджений в хімічну промисловість в 1931 році. В країнах пострадянського простору даний метод залишається основним при добуванні пігментного титан діоксиду. Суть методу полягає в тому, що титанвмісні руди, переважно ільменіт, за певних термодинамічних умов (температури, тиску) обробляють розчином сульфатної кислоти різної концентрації. Основним продуктом реакції є плав, який складається в основному з TiO_2 , але містить домішки оксидних форм заліза, від яких позбуваються шляхом подальшого кислотного вилуговування слабким розчином сульфатної кислоти.

Основними перевагами даного методу є низька собівартість одержаного TiO_2 , а в якості сировини можна використовувати ільменіт з низьким вмістом титану. До основних недоліків сульфатнокислотного способу переробки можна віднести невисоку чистоту одержаного титан діоксиду внаслідок неможливості повного видалення забарвлюючих (хромофорних) домішок, а також наявність шкідливих викидів в навколишнє середовище.

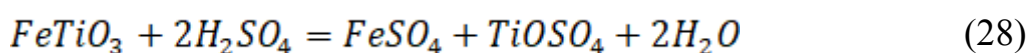
Автори в роботах [17-18, 31] досліджували вплив механічної активації ільменітового концентрату на швидкість розчинення вихідної сировини при

проведенні сульфатнокислого вилуговування. В ході експериментальних досліджень було встановлено, що збільшення швидкості розчинення ільменіту пов'язане зі зміною кристалічної ґратки, так як наявність дефектів покращує проникнення кислоти до ільменіту. Крім того авторами [17-18] досліджено вплив фазового складу на проходження процесу кислотного вилуговування на прикладі зміненого ільменіту родовища Manavalakurichi (Індія) [17] та незміненого Chatrapur (Індія) [18]. Показано, що змінений ільменіт є більш стійким до кислотного вилуговування в порівнянні з незміненим.

Вплив середовища механічної активації ільменіту Westralian Sands Ltd. (Австралія) вивчали автори у роботі [32]. Вихідну сировину механічно активували за допомогою кульового млину у вакуумі та за наявності повітря. Виявлено, що після подрібнення зразку ільменіту протягом 10 годин близько 50 % розчиняється в сульфатній кислоті вже за температури 100 °С. Для досягнення повного розчинення ільменіту необхідно створити оптимальні умови, а саме тривале подрібнення сировини протягом 200 годин у безкисневій атмосфері.

В роботі [33] для підвищення ефективності процесу вилуговування сульфатнокислотним методом автори пропонують використати механічну активацію сировини. Подрібнення ільменіту Panzhihua (Китай) проводили сухим та мокрим (з додаванням дистильованої води) методами протягом 60 хвилин. Показано, що метод механохімічної активації значно покращує ефективність процесу вилуговування титану з 36 % до 76 % завдяки зменшенню розміру частинок, що збільшує площу контакту реагентів. Крім того подрібнення ільменіту знижує енергію активації процесу вилуговування внаслідок деформації кристалічної ґратки та аморфізації кристалів. Якщо порівнювати мокре та сухе подрібнювання, то мокрий спосіб механоактивації є більш ефективним, тому що утворений ільменіт є більш однорідним.

Процес сульфатнокислотного вилуговування ільменіту описується рівнянням:



На рисунку 1.12 зображено схему сульфатнокислотного вилуговування механічно активованого ільменіту [33].

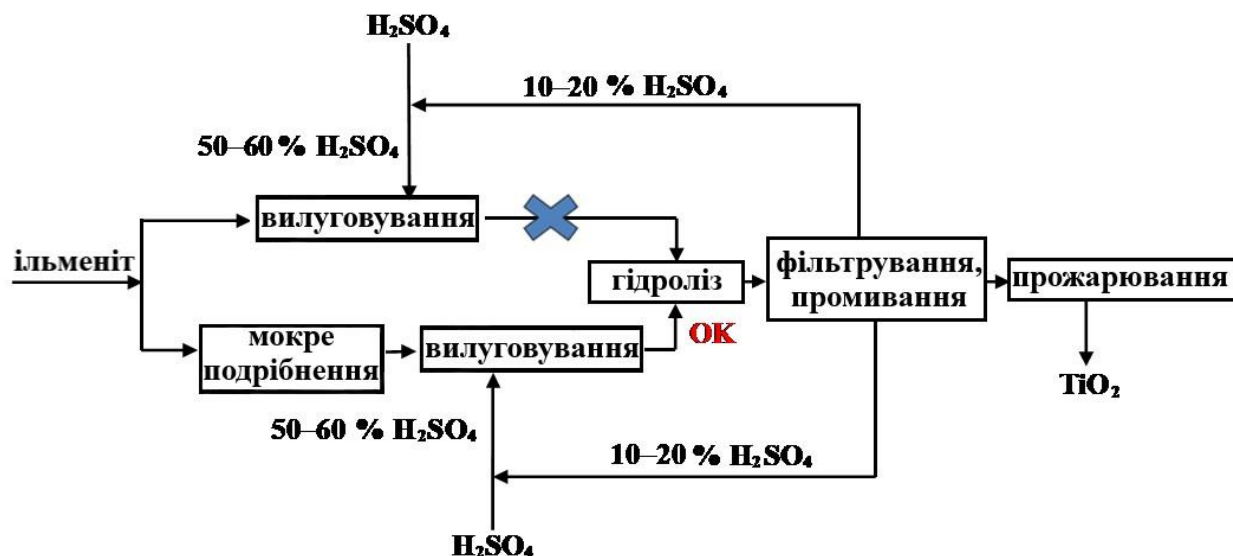


Рис.1.12 Схема сульфатнокислотного вилуговування механічно активованого ільменіту

Автори в роботі [34] порівнювали механічну активацію ільменіту Sakorn Minerals Co, Ltd. (Тайланд) у водному та кислотному розчинах. Подрібнення сировини здійснено у млині з використанням 10 % розчину сульфатної кислоти та води, після проведеної механічної активації обидва зразки вилуговували в 50 % сульфатній кислоті за температури 95 °C протягом 6 годин. Встановлено, що розміри частинок ільменіту після кислотного подрібнення значно менші, в порівнянні з механічною активацією у водному середовищі, що як зазначають автори, пов'язано з тим, що при використанні кислоти утворюється більше активних центрів на поверхні.

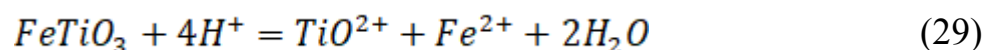
Дослідження впливу механічної активації на процес кислотного вилуговування описано в роботі [14]. Процес сульфатного розчинення ільменіту Panzhihua (Китай) вивчено за умов одночасного подрібнення за допомогою млина з перемішуванням в присутності 50 % сульфатної кислоти. Показано, що створені умови дають можливість збільшити відсоток вилуговування до 80 % за температури 120 °C та тривалістю процесу 2 години. Кінетичні дослідження показали, що етап одночасного подрібнення та

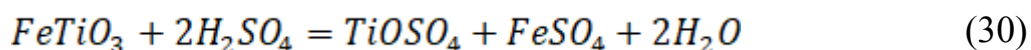
розчинення складається з трьох конкуруючих процесів: збільшення площі поверхні частинок внаслідок подрібнення, зменшення площі поверхні внаслідок розчинення та збільшення гідролізу внаслідок індукції новоутвореної поверхні та активних центрів частинок, що утворились при подрібненні. Досліджено вплив зміни співвідношення між сульфатною кислотою та ільменітом. Визначено, що зі збільшенням частки кислоти від 1,4 до 1,5 на 1 частину ільменіту відбувається підвищення ступеня вилучення, але подальше збільшення кислоти до 1,6 не впливає на вихід продукту.

Розчинення механічно активованого ільменіту родовища Panzhihua (Китай) за температури 100 °C 50 % розчином сульфатної кислоти досліджено в роботі [35]. Виявлено, що дефекти, які утворюються під час подрібнення значно покращують перебіг процесу вилуговування. Так, для механічно активованого ільменіту конверсія вилуговування досягає 82,1 %. Досліджено, що на кінетику процесу вилуговування подрібнення вихідної сировини впливає лише частково. Автори стверджують, що швидке розчинення на початку процесу кислотного вилуговування може бути пояснена вимиванням дрібних порошоків і реакційноздатних граней кристалів, тоді як кінцева швидкість взаємодії активованого ільменіту не відрізняється від неактивованого.

Автори [36,37] проводили дослідження впливу різних факторів, зокрема температура, розміру частинок, швидкості перемішування та концентрації сульфатної кислоти на швидкість розчинення ільменіту.

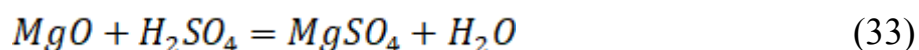
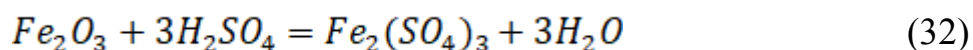
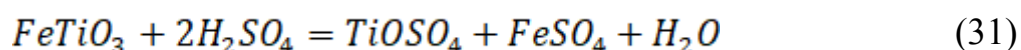
Так, авторами [36] встановлено, що температурний діапазон, в якому має проходити реакція кислотного вилуговування ільменіту південних родовищ Тайланду, знаходиться в межах 88-115 °C. Визначено, що оптимальна концентрація кислоти має бути 14 М (29), так як за іншої концентрації $TiOSO_4$ і $FeSO_4$, що утворюються в результаті проходження реакції (30), покривають поверхню ільменіту і зменшують швидкість та ступінь вилуговування.





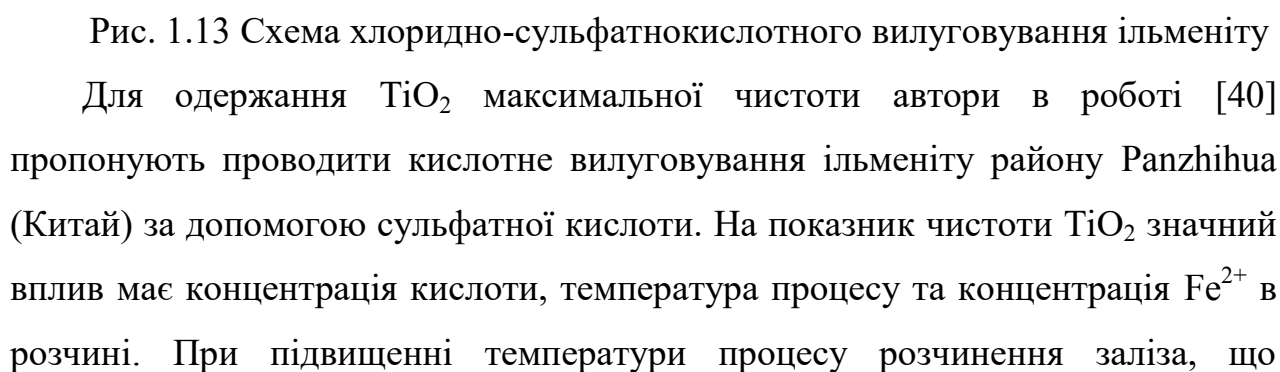
В роботі [37] визначено оптимальні умови процесу сульфатнокислотного вилуговування титанового шлаку Rosetta (Єгипет). Встановлено, що мольне співвідношення шлак/кислота 1 : 2,5; концентрація кислоти 17 моль/л; температурний режим процесу 160 ± 2 °C; час взаємодії компонентів становив 60 хвилин. За цих умов ефективність процесу вилуговування становить 92 %.

В якості об'єкта досліджень авторами в роботі [38] використано ільменітову руду району Panzhihua (Китай). Визначено, що ефективне кислотне вилуговування можна проводити за початкового масового співвідношення кислоти та ільменіту 500:15, концентрація сульфатної кислоти 15,4 М в діапазоні температур 100-198 °C. Показано, що кінетика процесу вилуговування описується моделлю стисненої сфери, так як реакція на поверхні і дифузія через шар продукту впливають на швидкість проходження хімічної реакції та описується реакціями:



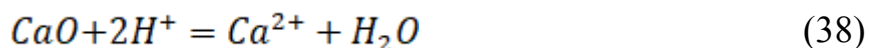
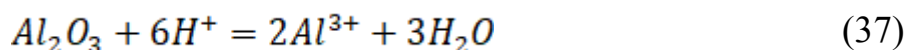
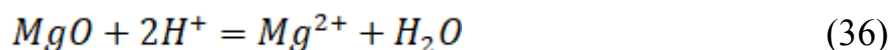
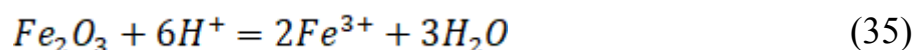
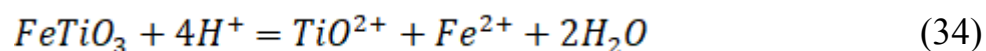
Для одержання TiO_2 високої якості з ільменіту Panzhihua (Китай) автори в роботі [39] пропонують ряд послідовних процесів. На першому етапі проведено механічну активацію ільменіту, далі кислотне вилуговування хлоридною кислотою. На кінцевому етапі одержаний гідролізований залишок TiO_2 розкладають концентрованою сульфатною кислотою та розчиняють у воді для утворення титан сульфату. З метою запобігання гідролізу іонів Fe^{3+} до розчину додавали ЕДТА. Визначено оптимальні умови процесів вилуговування, такі як: концентрація сульфатної кислоти, співвідношення кислоти та гідролізованого залишку, час взаємодії та температура процесу.

На рисунку 1.13 показано схему хлоридно-сульфатнокислотного вилуговування ільменіту [39].



міститься в ільменіті, збільшується. Підвищення концентрації Fe^{2+} негативно впливає на чистоту титан діоксиду, проте збільшення концентрації сульфатної кислоти до 40 % покращує якість одержаного пігменту. Визначено оптимальні умови одержання максимально чистого титан (IV) оксиду (~ 85 %), а саме: концентрація сульфатної кислоти становить 40 %, масове співвідношення кислоти та руди 2:1, температурний режим обробки 150 °C і час взаємодії 3 години.

Авторами [41] одержано наночастинки TiO_2 високої частоти з ільменіту Panzhihua (Китай) рідкофазним методом з використанням сульфатної кислоти. Так як, ільменітова руда складається з різних мінералів, то сульфатнокислотне вилугування відбувається за рядом хімічних реакцій:



В роботі [41] досліджено фактори впливу на швидкість вилугування ільменіту, зокрема молярної концентрації сульфатної кислоти, час реакції, температури початкового попереднього нагрівання тощо та визначено оптимальні умови проведення процесу вилугування. Визначено, що за дотримання оптимальних умов швидкість процесу вилугування становить 95,21 %, а одержаний TiO_2 (чистота вище 99 %) мав середній розмір частинок 40-100 нм.

На рисунку 1.14 показана схема сульфатнокислотного вилугування ільменіту з метою одержання нанорозмірного титан діоксиду високої чистоти.

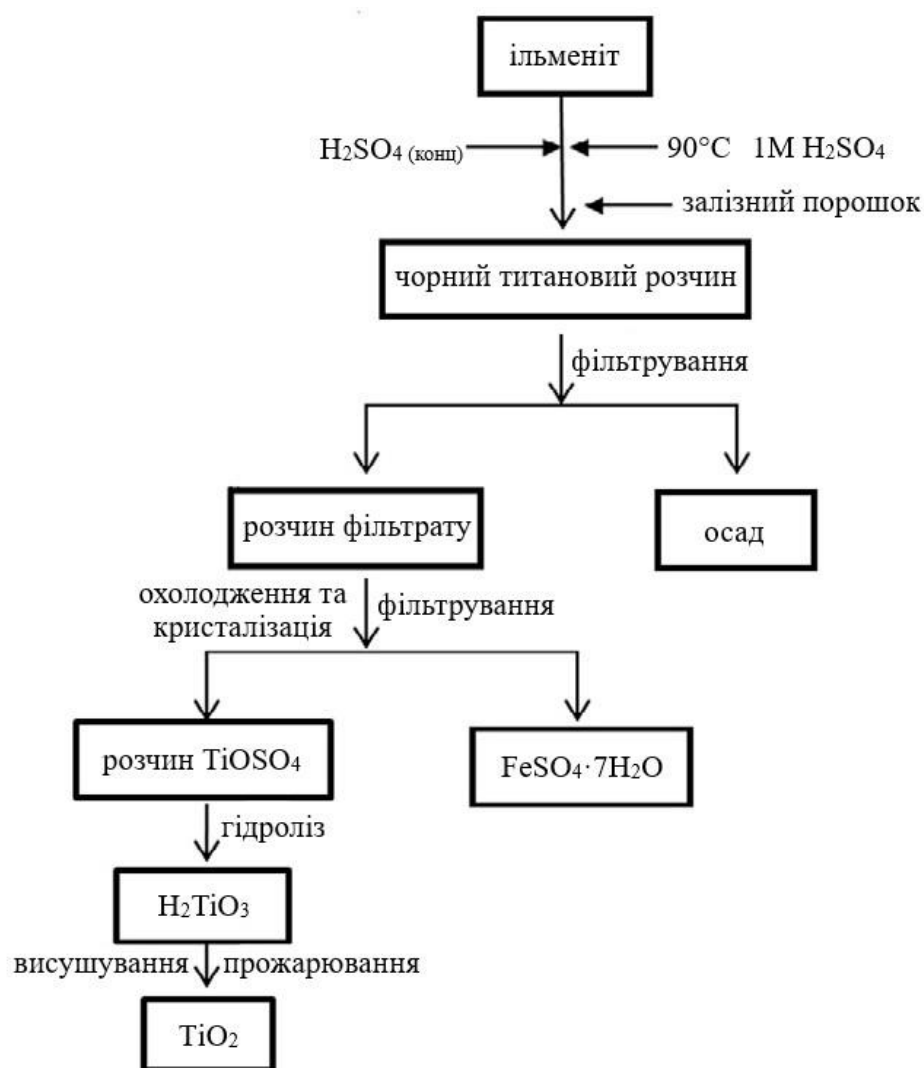
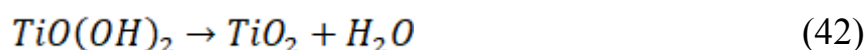
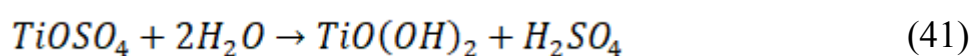
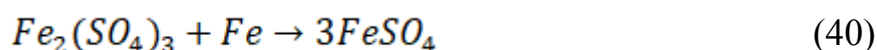
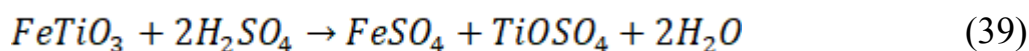


Рис. 1.14 Схема сульфатнокислотного вилугування ільменіту з родовища Panzhihua (Китай)

Ільменіт з острова Bangka (Індонезія) використано в якості об'єкта досліджень авторами в роботі [42]. Запропоновано використовувати золь-гель модифікований процес отримання розчину титанілсульфату за допомогою сульфатної кислоти, що описуються реакціями:

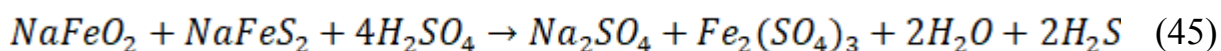
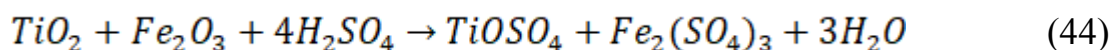
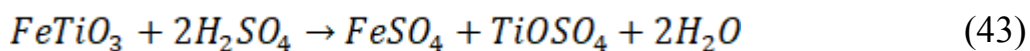


Визначено, що на одержання нанорозмірного титан діоксиду впливають різні фактори, такі як: об'ємне співвідношення води та титанілсульфату,

додавання порошку заліза та декстринового коагулянту, час і температура прожарювання. Показано, що середній розмір частинок зменшився з 96-188 нм до 32-40 нм, коли об'ємне співвідношення води та титанілсульфату збільшити до 6:1, крім того додавання порошкоподібного заліза підвищує чистоту одержаного TiO_2 до 95 % [42].

Для одержання TiO_2 з цирконового піску провінції Kalimantan (Індонезія), який містить ільменіт, автори в роботі [43] пропонують використовувати процес Бехера, який поєднує в собі пірометалургію та гідрометалургію. Кристалічний ільменіт відокремлюють від цирконового піску під час плавлення протягом 6 годин за температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$ з використанням кисню для утворення Fe_2O_3 . Наступним етапом переробки сировини є вилуговування розчином сульфатної кислоти. В роботі використано кислоту різної концентрації 6 М, 8 М, 10 М і 12 М. Для одержання порошкоподібного титан діоксиду гідролізований осад, що утворився в результаті кислотного вилуговування, прожарювали за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$. Визначено, що оптимальна концентрація сульфатної кислоти, яку використано для процесу вилуговування даного ільменіту, становить 10 М.

Вивчення впливу концентрації сульфатної кислоти на процес вилуговування також описано в роботах [5, 44]. Спочатку ільменіт родовищ Індонезії активували прожарюванням за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ з додаванням Na_2S . Процес кислотного вилуговування проведено з використанням сульфатної кислоти різної концентрації: 3; 3,5; 4,5; 6 та 9 М відповідно до реакцій:



Визначено, що оптимальна концентрація кислоти становить 6 М.

Низка робіт [45-49] присвячено вивченню впливу фазового складу ільменітів на термодинаміку кислотного вилуговування розчином H_2SO_4 . В якості об'єктів для дослідження використано ільменіти із родовищ Китаю, Індії, Австралії та Норвегії. Встановлено, що оптимальний режим процесу кислотного вилуговування безпосередньо залежить від складу сировини. Так, при використанні сульфатної кислоти з концентрацією 84 % найкращий результат вилуговування продемонстрував ільменіт норвезького родовища, який містив близько 46 % TiO_2 . Відмінність форм побудованих термодинамічних кривих пояснено на основі якісного та кількісного хімічного складу руди.

Перед використанням ільменітового концентрату Kahrpooj (Іран) для кислотного вилуговування авторами в роботі [7] запропоновано провести атермічну обробку, суть якої полягає в тому, що сировину спочатку окиснюють за температури 800 °C протягом 30 хвилин, потім відновлюють при 950 °C одну годину в середовищі аргону за співвідношенням ільменіт/активоване вугілля 1/0,75. Остання стадія обробки включає в собі охолодження матеріалу до кімнатної температури в середовищі азоту. Після обробки вихідного концентрату проведено кислотне вилуговування.

В роботі [50] попередньо подрібнений механохімічним способом порошок ільменіту родовищ західної Австралії обробляли 8 годин сульфатною кислотою за температури 120 °C. Визначено, що процес механічної активації руди складається з двох основних стадій: повільної (вона лімітується власне швидкістю хімічної реакції; $E_a = 70$ кДж/моль) та швидкої (лімітується дифузійною зміною мас реагентів при перемішуванні; $E_a = 15$ кДж/моль). Встановлено, що за температури 120 °C протягом першої години вилуговування розчиняється більше 80 % ільменіту.

Авторами [14] вивчено кінетику процесу взаємодії сульфатної кислоти з ільменітом за температур 100, 110 та 120 °C. Виявлено пряму залежність часу вилуговування від температури. Так, при 100 °C ступінь вилучення збільшився до 71 % за 4 години, при 110 °C – до 78 % і був досягнутий за

3 години, а за 120 °C – ступінь вилучення через 2 години становив вже 79 %. Таку величину ступеня вилучення вдалося досягнути за рахунок переходу нерозчинних форм титанвмісних сполук під час гідролізу в TiO_2 , що було підтверджено РФА. Встановлено, що процеси гідролізу і розчинення рудної сировини протікають з однаковою швидкістю.

В роботах [51-54] авторами досліджено процес сульфатнокислотного вилуговування ільменіту Малишевського родовища (Україна). Визначено умови процесу сульфатно-фторидного вилуговування: вплив молярного співвідношення Ti:F , температури та концентрації сульфатної кислоти; та кінетику даного процесу. Встановлено, що вилуговування відбувається за температурах вище 100 °C, мольному співвідношенні Ti:F більше 1:2 і використанні розчинів сульфатної кислоти з концентраціями більше 85 %. Запропоновано інтенсифікацію процесу сульфатнокислотного вилуговування шляхом поділу основної стадії хімічного розчинення ільменіту на дві стадії. Даний метод дозволяє вилуговувати до 95,9 % титану з руди.

1.2.3. Переробка ільменіту слабкими кислотами

Використання слабких кислот в процесі вилуговування ільменітової руди є одним з перспективних альтернативних методів переробки, який набуває поширення за рахунок екологічних та економічних показників, а утворені титанвмісні продукти можуть використовуватись в галузях косметичного та фармацевтичної промисловості.

Так, авторами [55] в роботі для досліджень використано ільменітовий мінеральний пісок Lanka Mineral Sands Limited, Rajagiriya (Шрі Ланка). Процес кислотного вилуговування проведено 85 % розчином фосфатної кислоти протягом 5 годин за температури 150 °C. Після відстоювання утвореної суміші відбулося розшарування на продукт реакції $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та непрореаговані частинки ільменіту. Утворений моногідрат прожарювали за температури 900 °C для отримання кристалічного TiP_2O_7 . Хімічні та морфологічні характеристики досліджено за допомогою рентгенівської

дифракції, трансмісійної електронної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії в поєднанні з енергодисперсійним рентгенівським аналізом, ІЧ-Фур'є та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

На рисунку 1.15 показано схему кислотного вилуговування ільменіту з використанням фосфатної кислоти [55].

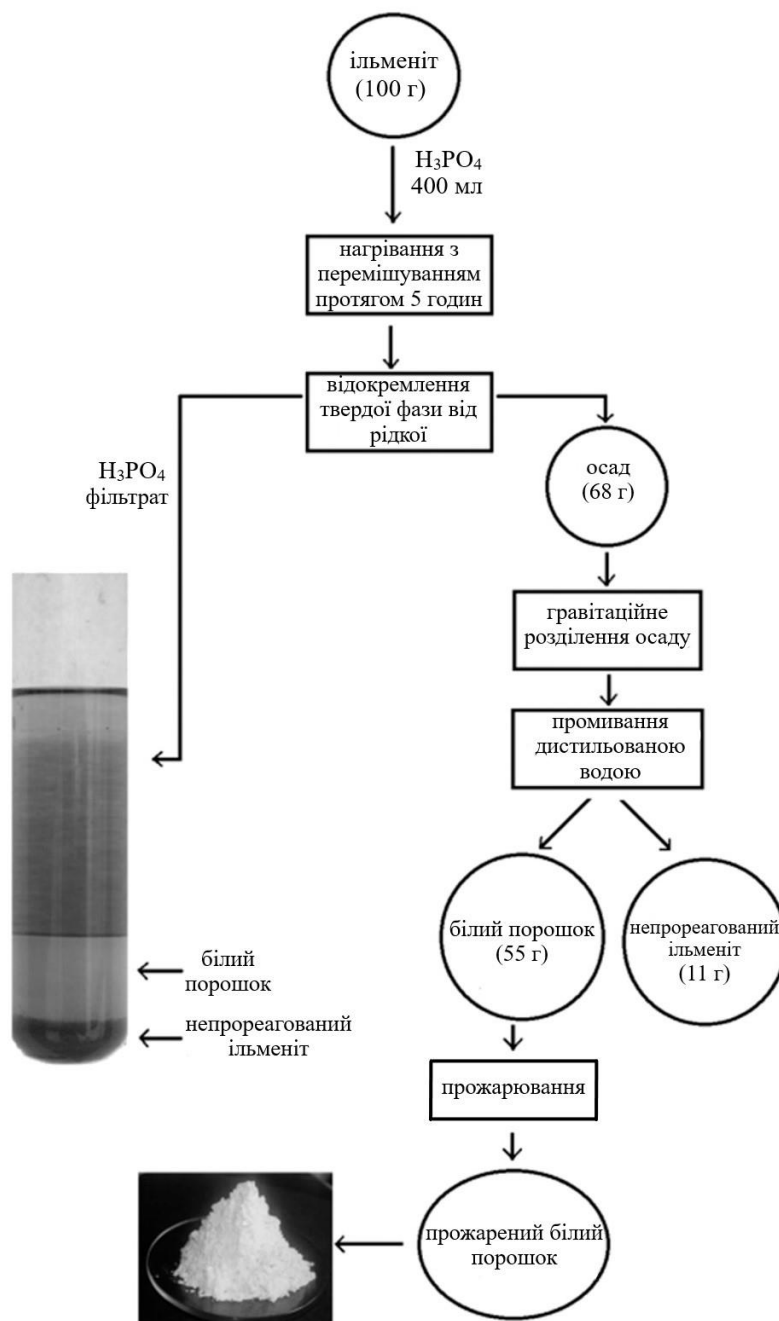
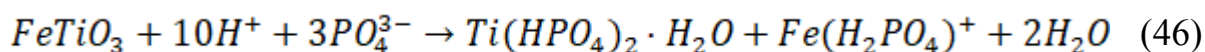
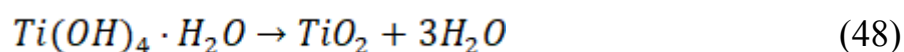
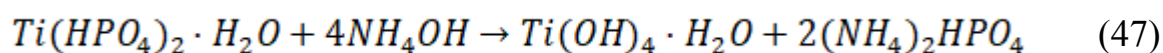


Рис. 1.15 Схема кислотного вилуговування ільменіту з використанням фосфатної кислоти

Використовуючи ільменіт родовищ Шрі Ланки, авторами в роботі [56] запропоновано отримувати наночастинки порошкоподібного анатазу з використанням концентрованого розчину ортофосфатної кислоти. Розкладання ільменіту проведено в умовах кип'ятіння зі зворотним холодильником за реакцією:



В результаті одержано $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, який легко можна відокремити за допомогою гравітаційного розділення від залишків непрореагованого ільменіту. З метою одержання порошкоподібного анатазу до утвореного титангідрофосфату додавали аміак та прожарювали за температури 500 °C відповідно до реакції [56]:



При підвищенні температури прожарювання до 800 °C відбувається перетворення анатазної форми на більш стійку рутильну. Отримані зразки нанопорошків TiO_2 досліджено за допомогою рентгенівської флуоресценції, інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є, спектроскопії комбінаційного розсіювання, спектроскопії дифузного відбиття в ультрафіолетовому діапазоні, просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю та рентгенівського дифракційного аналізу. Порівняно фотокаталітичні властивості комерційних і готових зразків TiO_2 щодо фотодеградації барвника родаміну В [56].

На рисунку 1.16 показано схему одержання наночастинок TiO_2 з використанням ортофосфатної кислоти.

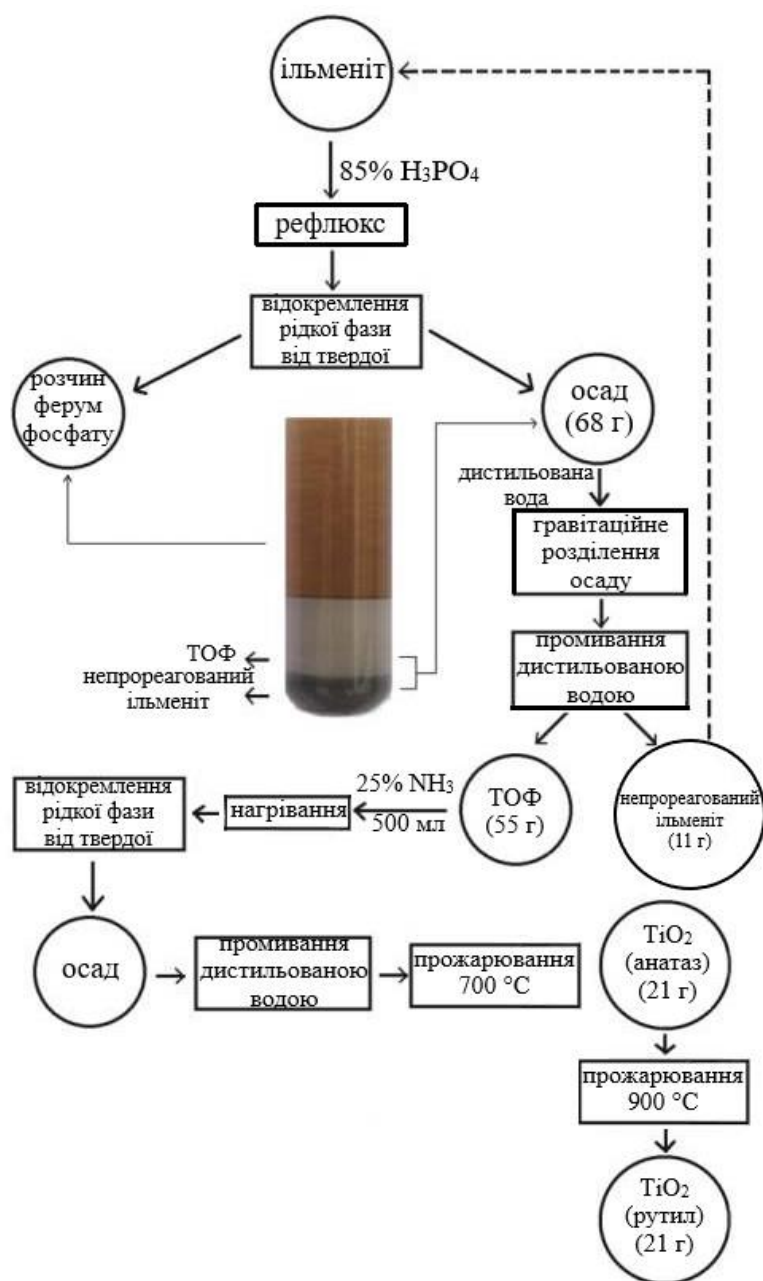
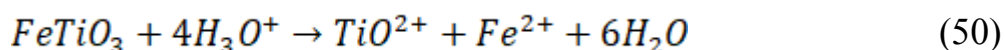
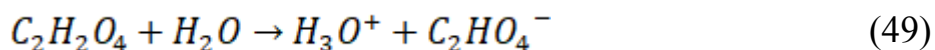


Рис. 1.16 Схема одержання наночастинок TiO_2 з використанням ортофосфатної кислоти

Процес розчинення ільменіту родовищ Тайланду в різних кислотах та біовилуговування за допомогою мікроорганізмів *Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum* та *Bacillus megaterium* досліджено в роботі [57]. Показано, що вилуговування 1 М розчином лимонної кислоти при перемішуванні 750 об/хв. протягом 20 годин за температури 90 °C є хорошою альтернативою сильним кислотам. Проведено біологічне вилуговування та встановлено, що чиста

культура *A. niger* та змішана культура *A. niger* і *P. citrinum* мають здатність до екстрагування заліза, при цьому вилучення титану є досить низьким.

Авторами в роботі [58] досліджено вплив розміру частинок, типу та концентрації розчину кислоти на кінетику процесу вилуговування ільменіту родовищ Тайланду. Показано, що на процеси розчинення ільменіту значний вплив має концентрація кислоти – підвищення концентрації кислоти збільшує швидкість реакції. Встановлено, що 86,4 % титану вилуговується за умов десятигодинного розчинення ільменіту за температури 90 °C з використанням 4 М розчину оксалатної кислоти при співвідношенні компонентів 1:20 за реакціями:



Розміри частинок ільменіту також впливають на процес вилуговування. Встановлено, що оптимальний розмір частинок має бути менше 45 мкм. За аналогічних експериментальних умов, проведено вилуговування розчином сульфатної кислоти концентрацією 4, 8 і 12 М. Визначено, що ступінь вилуговування титану за цих умов становить 16,1 %, 48,2 % і 52,0 % відповідно [58].

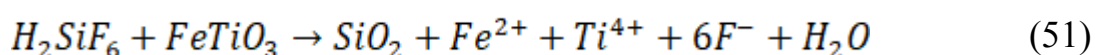
1.2.4 Фторидний спосіб переробки титанових руд

Ще одним важливим способом переробки титанових руд є фторидний метод, який в залежності від середовища обробки та температурного режиму поділяють на термічний та гідрометалургійний. Суть термічного методу обробки фторуючими агентами полягає в тому, що вихідна титанвмісна сировина змішується, наприклад з амоній фторидом, та піддається довготривалій температурній обробці. В основі гідрометалургійного методу лежить обробка фторуючим агентом, наприклад HF, NH₄F тощо у водному середовищі сировини за відносно низьких температур. Даний метод є більш перспективним завдяки малій кількості відходів переробки, можливості відновлення та повторного використання фторуючих агентів [59].

Фторидний метод переробки також набув широкого розповсюдження при переробці ільменітової руди, оскільки дозволяє проводити розділення суміші фторидів титану, феруму та амонію безпосередньо в процесі фторидного вилуговування за низьких температур.

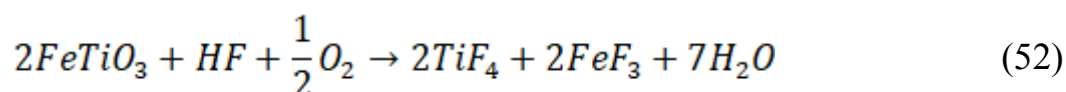
Так, авторами [60] досліджено кінетику фторидного вилуговування титану з ільменіту родовищ Бангладеш, вплив концентрації HF та співвідношення рідкої та твердої фаз. Встановлено, що близько 81 % ільменіту протягом 5 годин розчиняється у 6,4 моль/л водного розчину HF при кип'ятінні, але при цьому вдається відділити лише 26 % Fe. Показано, що процес переведення Феруму руди в розчинний стан лінійно залежить від концентрації. Проте, на вилуговування титану концентрація плавикової кислоти вище 6 моль/л не впливає зовсім. Максимальний ступінь вилучення титану становив 82 % при масовому співвідношенні $\text{FeTiO}_3 : \text{HF}$ (1:20). Розраховано $E_a = 50$ кДж/моль, яка вказує на кінетичний механізм проходження процесу.

Авторами [61] досліджено процес фторидного вилуговування нью-йоркського ільменіту гексафторидосилікатною кислотою (H_2SiF_6) за температур 45 °C та 85 °C. Гідротермальна обробка руди проводилась протягом 3 годин в середовищі 2,6 М кислоти за реакцією:



Встановлено, що з підвищенням температури ступінь вилучення титану зростає, при 85 °C досягає максимального значення 49 %.

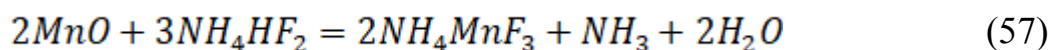
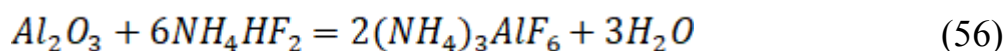
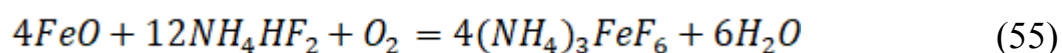
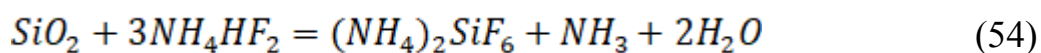
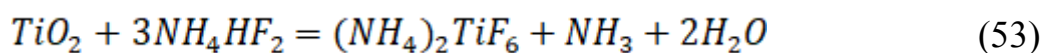
В роботі [62] досліджено кінетику вилуговування нью-йоркського ільменіту плавиковою кислотою за реакцією:



Визначено вплив температури вилуговування, концентрації HF та розміру частинок. Встановлено, що кінетика процесу описується моделлю стисненої сфери з лімітуючою стадією хімічної взаємодії. За рівнянням Арреніуса розраховано енергії активації, які становлять 52,6 кДж/моль для титану і

48,4 кДж/моль для заліза відповідно. Оптимальними умовами процесу були: концентрація кислоти 19,33 М, температурний режим процесу 45 °С, час взаємодії 40 хвилин.

У роботі [63] наведено результати досліджень щодо технології переробки електроплавильних пилів ільменітового концентрату Ust-Kamenogorsk Titanium-Magnesium Plant (Казахстан) з метою одержання титан діоксиду. Визначено оптимальні умови процесу фторування та сублімації сполук силіцію: температура процесу 260 °С, тривалість 6 годин, масове співвідношення пилу та амоній біфториду (NH_4HF_2) 1:0,5 – 0,9 та можливі хімічні реакції, що супроводжують процес:



Ступінь сублімації сполук силіцію при цьому становив близько 84-91 %. Сублімацію фторидів титану із залишків агломерату проведено за температури 600 ± 10 °С протягом 2 годин, за масового співвідношення титановмісний залишок: амоній біфторид 1:0,5; а ступінь сублімації фторидів титану при цьому становив 99 %. Визначено, що за температури 600 °С сублімований фтор титану шляхом піролізу перетворюється на титан діоксид за 4-5 годин.

На рисунку 1.17 зображено схему технологічного процесу обробки дрібнодисперсного пилу електроплавки ільменітових концентратів [63].

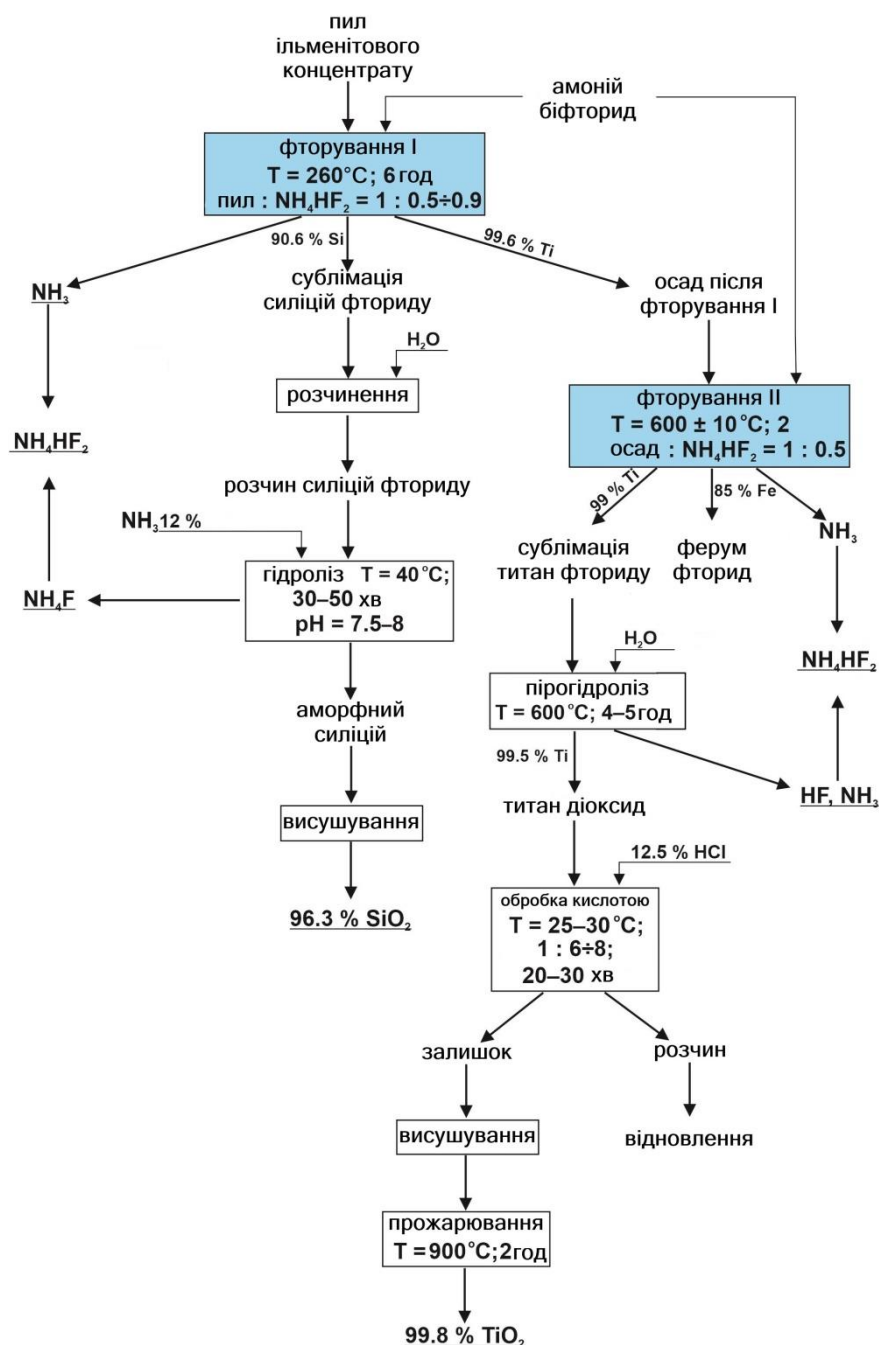


Рис. 1.17 Схема технологічного процесу обробки дрібнодисперсного пилу електроплавки ільменітових концентратів

Авторами [64] вивчено вплив концентрації фторид іонів, температури та часу вилуговування Ti з титанвмісного електропічного шлаку (TEFS) за допомогою процесу вилуговування розчином амоній фториду. Досліджено механізм вилуговування та кінетику процесу. Показано, що швидкість вилуговування Ti , зростала зі збільшенням температури та концентрації

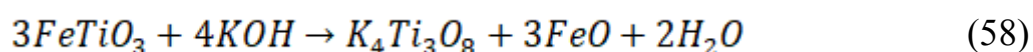
фторид іонів. Розрахована енергія активації (52,30 кДж/моль) вказує на кінетичний механізм процесу. Визначено, що ступінь вилуговування 92,83 % досягнуто за температури 90 °С, часу нагріву 20 хвилин та концентрації F⁻ іонів 14 моль/л.

Проте, на відміну від вилуговування сульфатною чи хлоридною кислотами, фторидний метод переробки титанової руди менш поширений оскільки має ряд недоліків, а саме багатостадійність процесу переробки руди, високі витрати реагента-вилуговувача та висока токсичність фторидних сполук.

1.2.5. Лужний спосіб переробки титанвмісних мінералів

Конкурентоспроможною альтернативою використання кислотних способів переробки титанової руди є процес лужного вилуговування титану із природніх сполук, який набуває все більшого поширення серед дослідників. Суть даного способу полягає в одностадійному сплавленні порошку титанової руди з натрій чи калій гідроксидом або взаємодію руди з насиченими розчинами лугів за певних температурних умов. Хоча процес лужного вилуговування титану ще не набув широкого розповсюдження, проте він має ряд переваг в порівнянні з іншими методами, таких як: висока швидкість процесу переведення титану в розчинну форму титанатів, високий ступінь переробки сировини, менша токсичність та шкідливий вплив на навколишнє середовище, не потребує дорогого корозійностійкого обладнання [65-69].

Авторами в роботах [70, 71] використано ільменіт провінції Shan Dong (Китай). Сировину обробляли концентрованим розчином калій гідроксиду, в результаті одержано титанат складу K₄Ti₃O₈ за реакцією:

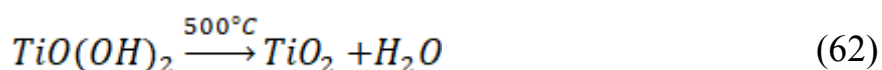
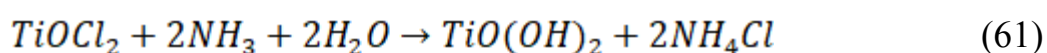
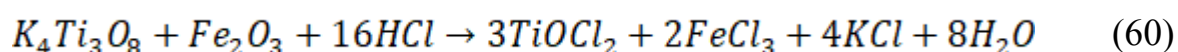
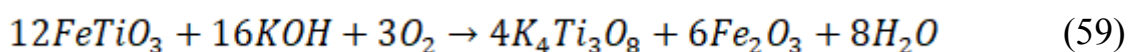


Вивчено швидкість вилучення титану та інших домішок, вплив різних параметрів на проходження процесу вилуговування, включаючи температуру реакції, концентрацію КОН, час реакції, масове співвідношення лугу до руди та розмір частинок.

Визначено оптимальні умови процесу вилугування ільменіту: розміри частинок вихідної руди становили 58-75 мкм, співвідношення луку та ільменіту 7:1, концентрація калій гідроксиду 84 %, температура проведення процесу вилугування 260 °С, а час 60 хвилин. Встановлено, що процес лужного вилугування ільменіту в концентрованому розчині КОН збільшується зі збільшенням швидкості перемішування до 100 об/хв, та залишається постійною від 500 до 1200 об/хв. При дотриманні оптимальних умов після процесу очищення одержано титан діоксид високої чистоти 98,2 % зі структурою анатазу.

З метою отримання наночастинок TiO_2 використано ільменітовий концентрат виробництва Kahnooj Titanium Complex, Kerman (Іран) [72]. Вилугування проведено концентрованим розчином калій гідроксиду (масова частка 70 %) за температури 220 °С на повітрі протягом 3 годин. Одержаний після реакції з лугом продукт піддавали кислотному вилугуванню з використанням 9 М хлоридної кислоти за температури 80 °С, також для хелатування та відділення домішок заліза використано етилендіамінтетраоцтову кислоту (ЕДТА). Для проведення подальшого осадження заліза з розчину додавали 25 % розчин аміаку, фільтрували, випарювали та прожарювали за температури 500 °С (рисунок 1.18).

Процес одержання нанорозмірного титан діоксиду описується реакціями [72]:



Дослідження морфології частинок ільменіту та синтезованого TiO_2 проведено за допомогою скануючого електронного мікроскопа (РЕМ) та автоемісійного скануючого електронного мікроскопа (ФЕСЕМ). Встановлено, що середній розмір частинок одержаного TiO_2 70 нм в загальному ансамблі

частинок зустрічається в 90 % випадках. Авторами [72] запропоновано розчин фільтрату (як основний побічний продукт процесу), що містить хелатні комплекси Fe-ЕДТА, натрій, калій та деякі інші компоненти, використати у виробництві сільськогосподарських добрив, що також зазначено в технологічній схемі одержання нанорозмірного титан діоксиду (рисунок 1.18).

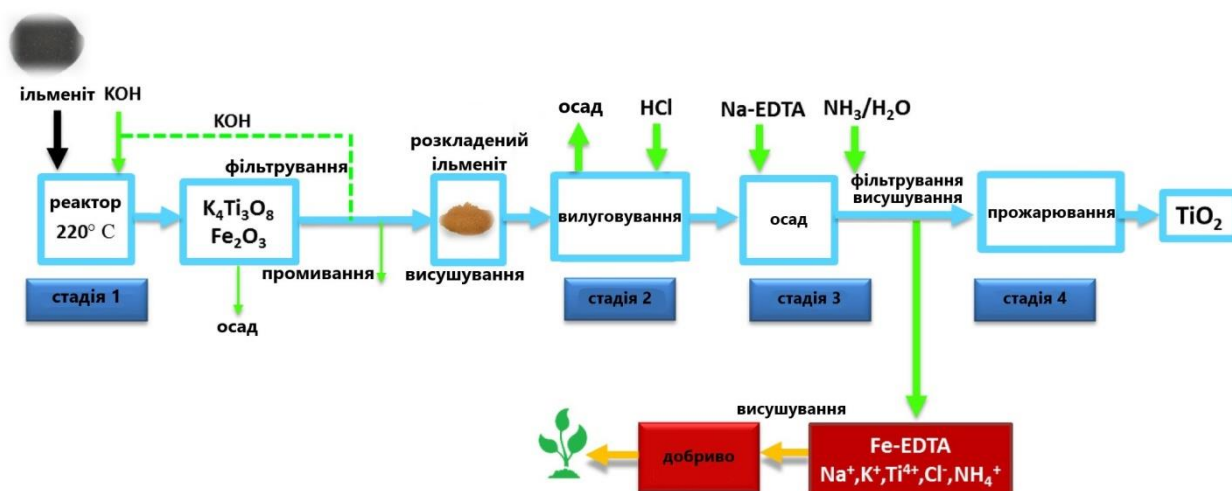
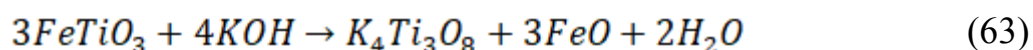
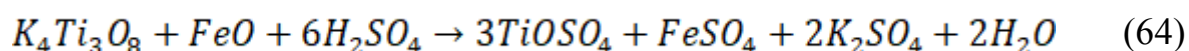


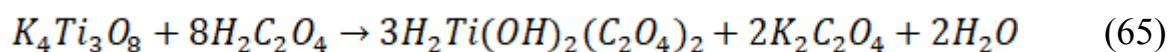
Рис 1.18 Схема одержання наночастинок TiO_2

Досліджено [73, 74] процес лужного вилуговування ільменіту регіону Abu Ghalaga (Єгипет). Визначено вплив швидкості перемішування реакції, розміру частинок ільменітової пасти, концентрації кислоти, масового співвідношення між кислотою та ільменітовою пастою та температури на ступінь вилучення титану з ільменіту. Ільменітову руду попередньо обробляли лугом. Встановлено, що для процесу лужної обробки ільменіту оптимальними умовами є: 70 % розчин калій гідроксиду, швидкість перемішування компонентів 375 об/хв., час взаємодії 3 години, температура процесу 150°C , масове співвідношення між лугом та ільменітом 5:1. Процес лужного вилуговування за даних умов описується рівнянням:



На наступному етапі ільменітову пасту піддавали вилуговуванню сульфатною чи оксалатною кислотами (рис.1.19) за реакціями:





Визначено, що на швидкість вилуговування істотно впливають температура реакції та концентрація кислоти.

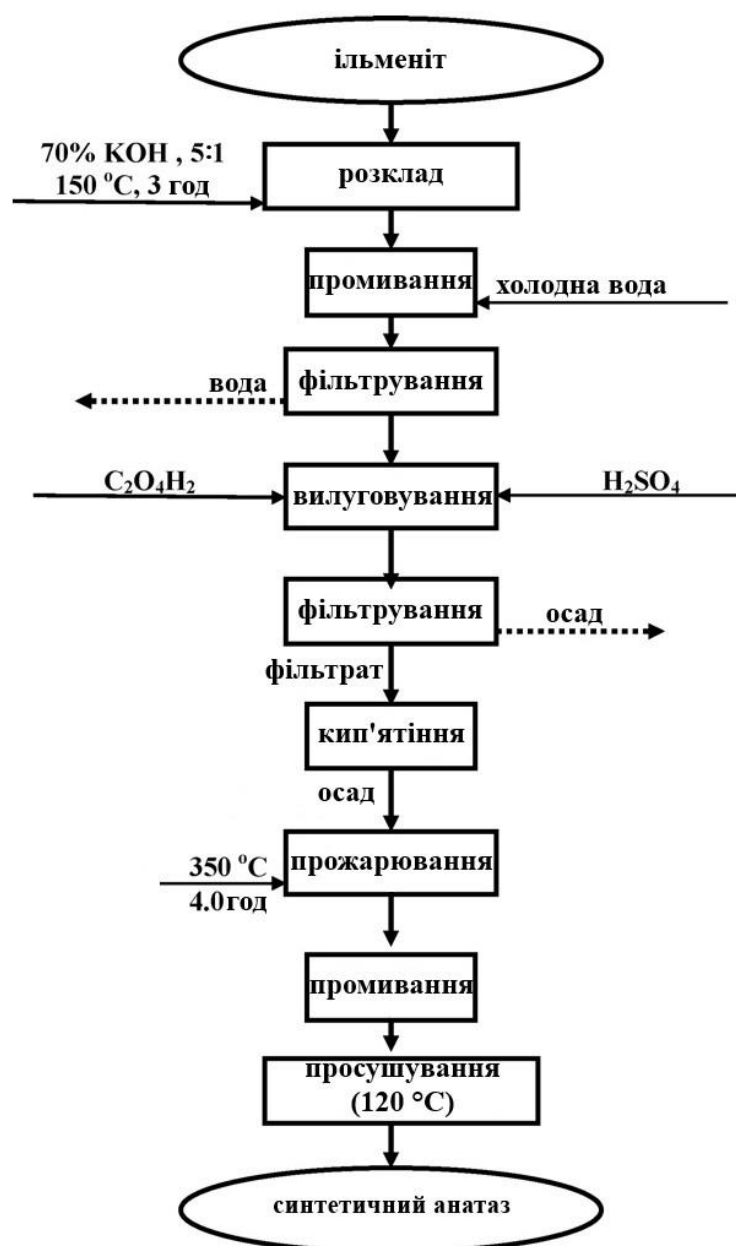


Рис. 1.19 Схема одержання анатазної структури титан діоксиду з ільменіту

Авторами [68] досліджено процес лужного вилуговування ільменітового концентрату чорних пісків узбережжя Rosetta (Єгипет). В якості вилуговувачів використано розчини калій та натрій гідроксидів (70 %), а процес проведено в два етапи: спочатку суміш розчинів лугів та ільменіту витримували за

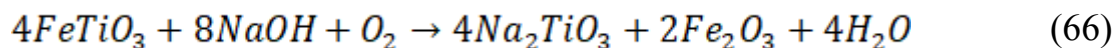
температури 393 К, а потім одержану ільменітову пасту піддавали кислотному вилуговуванню. Кінцевий продукт TiO_2 з домішками оксидів заліза використано в якості сорбенту іонів U(VI) з розчинів. Встановлено, що найкращими умовами адсорбції за кімнатної температури в присутності 3 М HNO_3 є: вихідна концентрація U(VI) 400 мг \cdot л $^{-1}$ та час контакту – 60 хвилин. На рисунку 1.20 зображено схему вилуговування ільменітового концентрату чорних пісків узбережжя Rosetta.



Рис. 1.20 Схема вилуговування ільменітового концентрату чорних пісків узбережжя Rosetta

Також концентрат чорних пісків узбережжя Rosetta (Єгипет) досліджено авторами в роботі [75]. Попередню активацію концентрату проведено з використанням натрій гідроксиду в кульовому млині сталевими кульками ($d = 2$ мм) за швидкості обертання 1200 об/хв під тиском в середовищі кисню.

Досліджено вплив температури, концентрації розчину лугу, часу подрібнення ільменіту та тиску на процес вилуговування. Встановлено, що зі збільшенням температури підвищується швидкість перебігу процесу; в діапазоні концентрації лугу від 0,1 до 0,4 М швидкість вилуговування також зростала, але подальше підвищення концентрації до 0,8 М суттєво не вплинуло на її величину. Встановлено залежності виходу титану від часу подрібнення вихідної сировини та парціального тиску. Також досліджено кінетичні параметри реакції вилуговування ільменіту натрій гідроксидом, визначено механізм реакції та розраховано енергію активації процесу за рівнянням реакції:



Визначено, що протягом перших 30 хвилин взаємодії компонентів реакції ступінь вилучення титану становить близько 90 %.

В якості об'єкта досліджень використано ільменіт родовища на острові Bangka (Індонезія) [67]. Досліджено процеси лужного вилуговування концентрованим КОН в автоклаві за підвищеного тиску та температури 473 К. В роботі використано ільменіт з розміром частинок 40-200 мкм та водний розчин КОН з концентрацією 2-20 моль/л. Встановлено, що розмір частинок вихідного ільменіту та температурний режим обробки суттєво впливає на процес вилуговування. Так, за 175 °С протягом 12 годин нагрівання суміші в автоклаві більш дрібні фракції ільменіту переходили в калій титанат. Методами XRD-дифрактометрії ідентифіковано фазу K_2TiO_3 в продуктах переробки ільменіту.

В роботі [76] авторами досліджено процес вилуговування титан-магнетитового шлаку (Китай) розплавом натрій гідроксиду. Методами XRD-дифрактометрії визначено склад шлаку, який містить фази $MgTi_2O_5$, Fe_3O_4 та домішки SiO_2 . У процесі сплавляння шлаку з натрій гідроксидом, залізо окиснюється в Fe_2O_3 , а $MgTi_2O_5$ шлаку перетворюється на Na_2TiO_3 , що має структуру типу NaCl. Встановлено, що прожарювання за температури 500 °С

протягом години та масового співвідношення NaOH/шлак 1:1 забезпечує конверсію титану на 96,3 %.

На рисунку 1.21 зображена загальна схема переробки титано-магнетитового збагаченого шлаку [76].

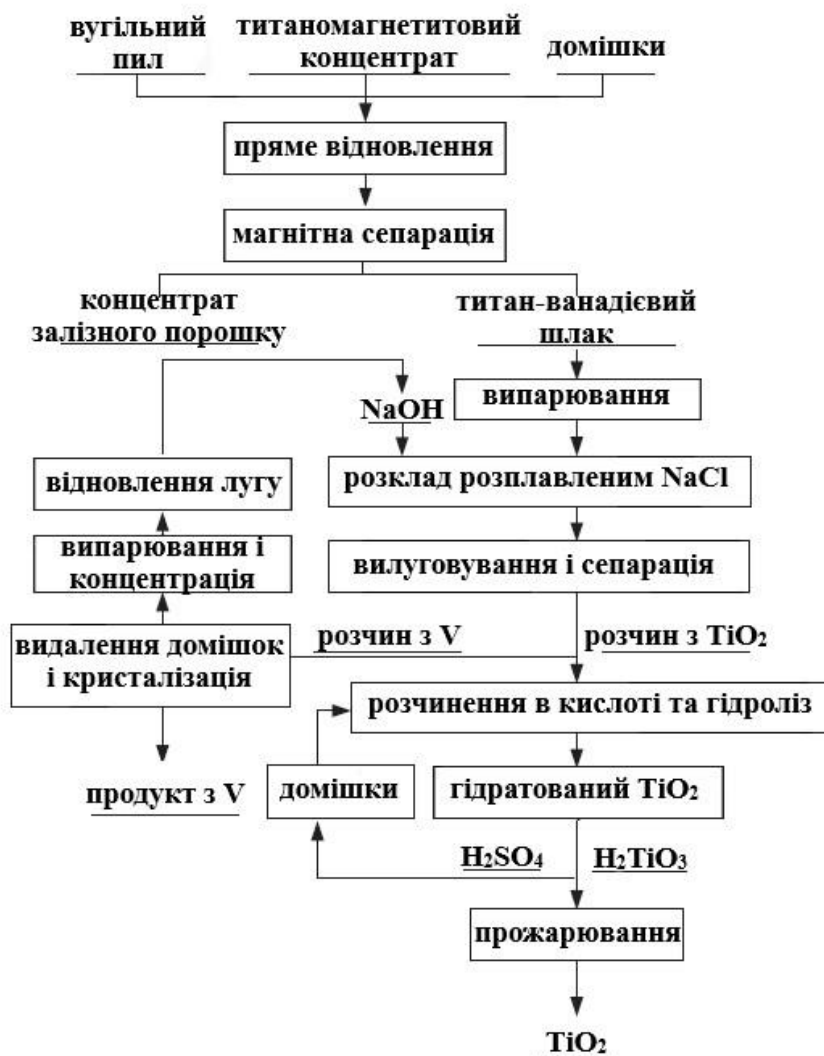


Рис. 1.21 Схема переробки титано-магнетитового шлаку

У роботі [77] проведено лужний випал ільменіту як один з етапів комплексного відокремлення з мінералу фази, багатой на рутил та оксиди рідкоземельних металів. Даний процес відбувається в результаті фізичних змін в матриці ільменіту під час водного вилуговування після випалу. Процес лужного випалювання перетворює мінерал ільменіт у нерозчинний у воді титанат лужного металу та водорозчинний ферит. Після випалу нерозчинний лужний титанат відокремлювали від суміші рідкоземельних оксидів та

водорозчинного фериту. Подальше вилуговування лужного титанату проведено розчином щавлевої (0,3 М) і аскорбінової (0,01 М) кислот, які видаляють залишки іонів Fe^{2+} у фільтрат і дозволяють осадити синтетичний рутил високої чистоти, що містить більше 95 % TiO_2 . Залізо вилучається у вигляді оксалату.

Авторами в роботі [78] досліджено ільменітовий шлак провінції Shandong (Китай). Процес вилуговування проведено з використанням розплавленої бінарної суміші лугів натрій та калій гідроксиду. Визначено, що за температури 350 °С і співвідношенні лугу до титанового шлаку 1,4:1 коефіцієнт конверсії титану за 90 хвилин взаємодії становив більше 98 %. Дослідження кінетики вказує на те, що переробка титанового шлаку контролюється дифузією маси в залишковому шарі, а уявна енергія активації становить 43,1 кДж/моль. Показано (рисунок 1.22), що 98 % КОН і 86 % NaOH можуть бути відновлені та використані повторно.

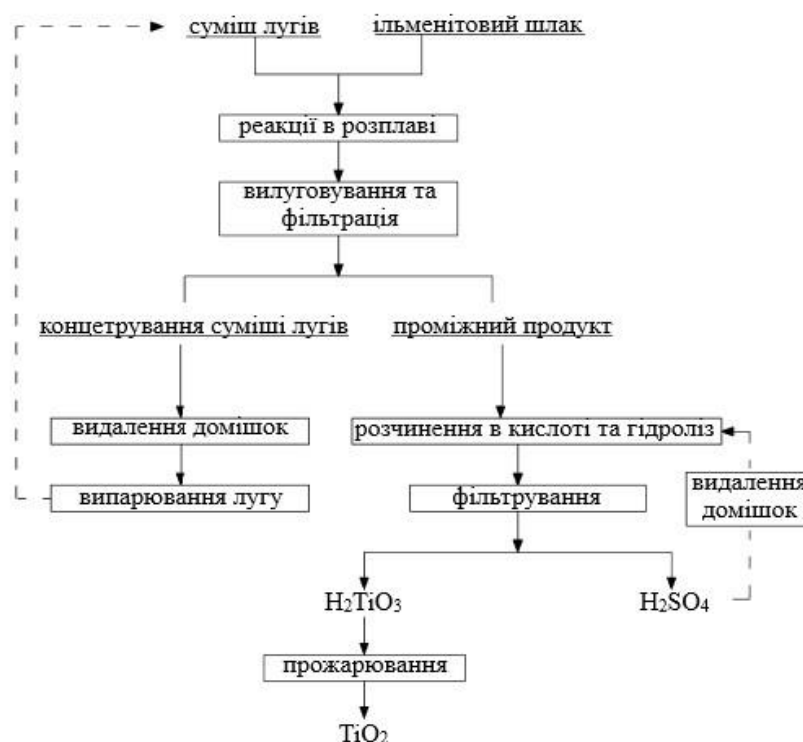


Рис. 1.22 Технологічна схема переробки ільменітових шлаків

В роботі [79] досліджено кінетику процесу одержання титан діоксиду шляхом обробки титанового шлаку провінції He Bei (Китай) натрій гідроксидом за атмосферного тиску. Показано, що температура і розмір частинок мають значний вплив на вихід титану. Приблизно 95-98 % титану в титановому шлаку може бути вилучено за таких умов: температура 475 °С; масове співвідношення лугу до шлаку 1,5:1; розміри частинок фракції шлаку 48-58 мкм. Вміст TiO_2 в отриманому продукті становив до 99,3 %. Кінетичні параметри процесу вказують, що реакція між ільменітом та натрій гідроксидом протікає за моделлю стисненої сфери, енергія активації становить $40,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

На рисунку 1.23 зображено схему переробки титанового шлаку [79].

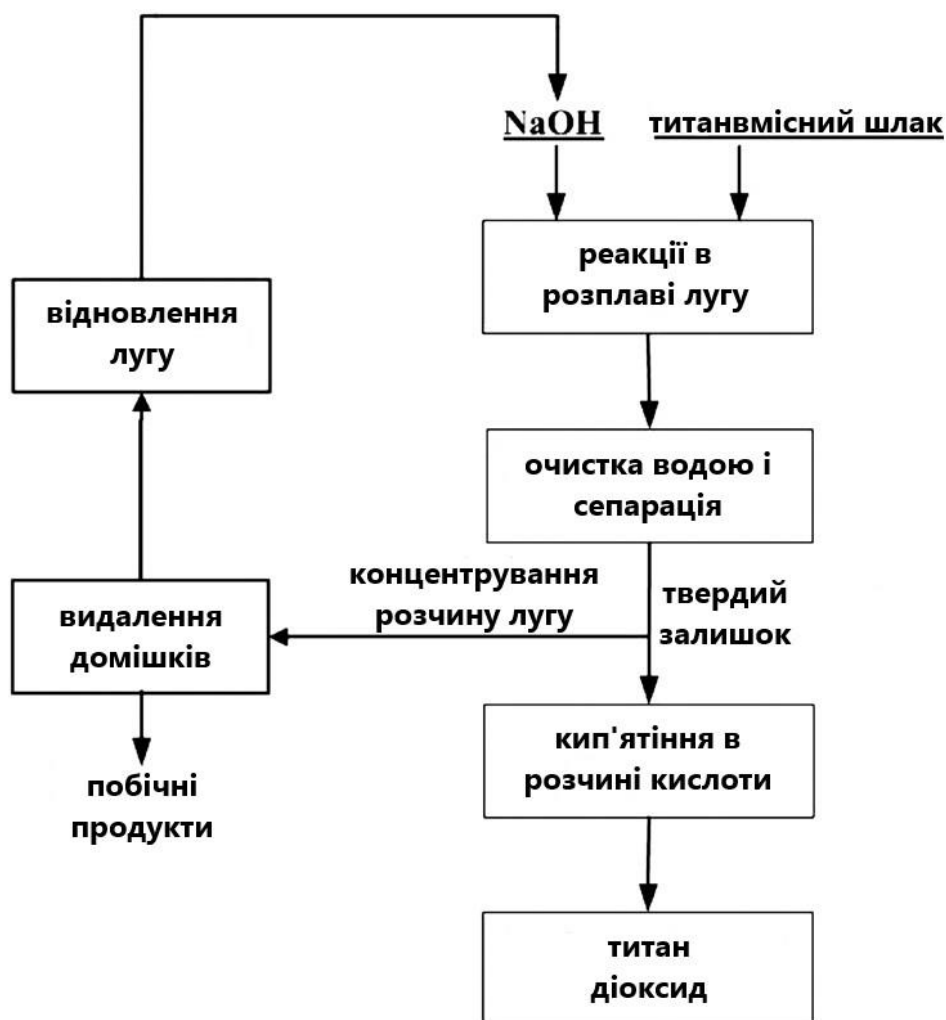


Рис. 1.23 Технологічна схема переробки титанового шлаку

1.3 Використання титанвмісних сполук

Як відомо, титанатами можна назвати сполуки, загальна хімічна формула яких $M_2O \cdot nTiO_2$, ($n = 1-8$), де M – Na, K [80]. На структуру та властивості титанатів впливають як хімічний склад вихідних компонентів, співвідношення між оксидами у складі молекули та умови синтезу. Змінюючи умови синтезу, вдається одержати, наприклад, калій титанати аморфної або кристалічної структури з різним розміром та морфологією частинок, що, в свою чергу, розширює сфери їх використання.

Так, в роботі [81] вивчено вплив температури прожарювання калій титанатів на їх основні та каталітичні властивості в реакції переестерифікації метилстеарату та соєвої олії. Виявлено, що за температури більше 873 К посилюється міграція калію з маси на поверхню, що призводить до збільшення кількості основних центрів та посилення каталітичної активності.

В роботі [82] створено каталізатор на основі калій титанату та гідротермального носія. Встановлено, що за температури вище 600 °C у каталізатора, що містить 20 % K/TiHT (калій титанат/гідротермальний носій), відбувається перехід кристалічної фази калій оксиду в калій титанат. Встановлено, що незважаючи на малу площу поверхні одержаного каталізатора, повна конверсія олії в метилові ефіри проходила за 2 години реакції.

Авторами [83] створено каталізатор гідротермальним синтезом з використанням калій титанату для переестерифікації харчових олій. Встановлено, що одержаний каталізатор виявляє активність до третього циклу одержання біодизелю в герметичній посудині протягом однієї години за температури 120 °C.

Трибологічні властивості гальмівного фрикційного матеріалу з полімерною молекулярною структурою, що містить калій титанат з різною морфологією досліджено в роботах [84–88]. Встановлено, що мастильні матеріали з додаванням пластинчастого калій титанату покращують зносостійкість, в порівнянні з гранульованим. Також модифікування поверхні

армованих сплавів на основі алюмінію калій титанатом дозволяє покращити механічні та антикорозійні властивості [89].

В роботі показано перспективність використання вуглецевого піноматеріалу на основі фенольної резольної смоли з додаванням калій титанату ($K_2Ti_6O_{13}$) в якості термоізоляційного. Виявлено, що зі зростанням вмісту калій титанату термоізоляційні властивості одержаного матеріалу покращувалися [90].

Шаруваті калій титанати ($K_2Ti_4O_9$) є перспективними анодами для іонно-натрієвих акумуляторів завдяки їхній чудовій циклічній стабільності та екологічній безпечності [91]. Показано, що кристалічна структура калій титанату добре підтримується завдяки включенню іонів натрію та нульовій деформації решітки.

Вплив включення волокон калій титанату ($K_2O \cdot 6TiO_2$) на міцність стоматологічної порцеляни досліджено в роботі [92]. Авторами виготовлено серію дисків на основі фарфорового порошку та волокон калій титанату. Встановлено, що міцність на вигин досліджуваної стоматологічної порцеляни залежить від вмісту волокон та температури спікання. Додавання 10 % $K_2O \cdot 6TiO_2$ до суміші дозволяє покращити механічні властивості стоматологічної порцеляни в порівнянні з 5 %.

Відомо, що на основі титану та його сплавів виготовляють матеріали з високою механічною міцністю та біосумісністю. Однак, такі матеріали не завжди можуть відповідати всім клінічним вимогам. Тому з метою вдосконалення біологічних, хімічних та механічних властивостей, проводять модифікування їх поверхонь [93,94].

В роботі [95] вивчено вплив волокнистого калій титанату на загострення пневмонії у мишей, інфікованих респіраторно-синцитіальним вірусом. Встановлено, що при інтраназальному надходженні калій титанату (0–0,25 мг/кг) в організм у 1, 3 та 5 день зараження загострює пневмонію в інфікованих мишей, в порівнянні з контрольною групою, що дає можливість ранньої діагностики хвороби.

Однією з галузей використання титанових сполук є гетерогенний каталіз в цілому, та фотокаталіз зокрема. Відомо, що значною фотокаталітичною активністю характеризуються нанорозмірні частинки TiO_2 (до 50 нм), одержання яких є досить складним процесом, тому достатньо перспективними фотокаталізаторами є титанати.

З метою одержання водню шляхом фотодеструкції води використано волокна калій титанату ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) довжиною від 12 та 35 мм, діаметром 260-530 нм та питомими поверхнями 4,1 м²/г і 2,3 м²/г, які піддавали термічній обробці за 900 °С (С21) і 1000 °С (С22) відповідно. Встановлено, що максимальна кількість водню після 8 годин опромінення в присутності каталізатора (С21) становить 2387 ммольН₂/гкат., тоді як для зразка (С22) ця величина становить 1538 ммольН₂/гкат. відповідно [96].

Авторами [97] одержано водень шляхом фотокаталітичної деструкції води. В якості каталізатора розкладу синтезовано композит на основі калій гексатитанату з домішкою родію методом лужного сплавлення калій карбонату та титан діоксиду з допомогою флюсу калій хлориду. Одержаний композит проявив високу фотокаталітичну активність в процесі деструкції води.

Для дослідження фотокаталітичної деструкції трихлоретилену авторами синтезовано зразки порошків титану з іммобілізованими на поверхні тонковолокнистими калій титанатами ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$), одержаними шляхом охолодження в потоці калій хлориду [98].

В роботі [99] одержано тонкі плівки фотокаталізатора калій титанату з різною морфологією частинок шляхом лужного окисного плавлення на повітрі тонких шарів титан діоксиду. Плівки охарактеризовано за допомогою SEM, EDS та XRD методів. Фотокаталітичну активність досліджено шляхом вимірювання швидкості деградації метиленового синього. Встановлено, що плівки з пластинчастим калій титанатом проявляють кращі адсорбційні властивості, а плівки з голчастим калій титанатом – фотокаталітичні.

Фотокаталітичні властивості осажденного гідроксиапатитом багатofункціонального нановолокнистого калій титанату досліджували за деструкцією метиленового синього у водному розчині під УФ-опроміненням [100].

Встановлено, що наявність гідроксиапатиту підвищує фотокаталітичну активність нановолокон калій титанату, повна фотодеструкція метиленового відбулась за 3,5 год, тоді як час фотодеструкції немодифікованим калій титанатом становив 5,5 годин.

Шляхом зеленого синтезу одержано наночастинки TiO_2 , леговані Fe, з використанням ільменітової сировини [101]. В роботі досліджено фотокаталітичні властивості синтезованих наночастинок титан діоксиду щодо барвника метилоранжу. Встановлено, що 92 % барвника ефективно видаляється з води при використанні фотокаталізуючого агенту.

Висновки до розділу 1

Розділ присвячений огляду сучасних джерел літератури, щодо поширення титанвмісної руди, зокрема ільменіту, в Україні та світі, особливостям хімічного складу ільменітової руди залежно від родовищ.

Як зазначають літературні джерела, фазовий та хімічний склад ільменітової руди залежить від місця її походження, що безпосередньо впливає на вибір методу переробки такої руди. Так, наприклад, ільменіт родовищ Єгипту містить близько 40 % TiO_2 та 55 % ферум(II, III) оксидів від загального вмісту інших компонентів; в свою чергу індонезійські родовища містять максимально до 45 % TiO_2 та 30 % Fe_2O_3 ; дещо схожий склад мають родовища Ірану (44 % TiO_2 , 39 % FeO). Ільменіт, що містить більше 45 % TiO_2 характерний для родовищ Китаю, Шрі Ланки, Індії, Австралії та Нової Зеландії. В свою чергу, ільменіт українських родовищ має унікальний та відмінний від всіх інших склад за рахунок високого вмісту в ньому TiO_2 (понад 70 %).

Аналіз літературних даних показав, що на сьогоднішній час основними способами переробки титанвмісної руди є кислотні – хлоридний та сульфатний – кожен з яких має ряд переваг та недоліків. До основних переваг хлоридного способу переробки титанвмісної руди, зокрема ільменіту, належать: переробка руди з різним фазовим складом, невелика кількість стадій в технологічному процесі, низька собівартість хлоридної кислоти. Одним з головних недоліків є високі викиди забруднюючих речовин в навколишнє середовище. Перевагою сульфатного способу є можливість використання руди з низьким вмістом титан діоксиду, але при цьому одержаний кінцевий продукт містить значну кількість домішок та потребує додаткової очистки.

Перспективним способом переробки титанвмісної руди на сьогодні є лужне вилуговування, який є альтернативою використання кислотних способів. Суть процесу лужного вилуговування полягає в одностадійному сплавланні порошку титанової руди з натрій чи калій гідроксидом або взаємодію руди з насиченими розчинами лугів за певних температурних умов. Такий спосіб має ряд переваг, серед яких можна виділити: високу швидкість процесу вилуговування ільменітів з низьким та високим вмістом титан діоксиду, високий ступінь переробки сировини, менший шкідливий вплив на навколишнє середовище тощо.

Аналіз сучасних джерел літератури вказує на перспективність лужного вилуговування ільменіту калій та натрій гідроксидами. Даний спосіб дозволяє одержувати титанати аморфної або кристалічної структури з різним розміром та морфологією частинок, що дозволяє розширювати сфери їх використання. Однак, оптимальні умови процесу вилуговування, вплив природи вихідної сировини на перебіг хімічної реакції між компонентами, механізми процесу вилуговування ще недостатньо вивчені. Також досить мало інформації щодо процесу вилуговування ільменіту з високим вмістом титан діоксиду, до якого належать ільменіти українських родовищ.

Оскільки процеси переробки ільменіту Іршанського родовища майже не описані в науковій літературі, постає необхідність в пошуку економічно доцільного способу вилуговування з метою одержання хімічно активних титанових сполук, зокрема титанатів. Тому даний напрямок досліджень актуальний на даний час.

РОЗДІЛ II

ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти досліджень

В якості об'єкта дослідження обрано ільменітовий концентрат Іршанського родовища (ТУУ 14-10-009-97) Житомирської області, який містить 96 % титанвмісної сировини, решта – домішки, основною частиною яких є SiO_2 . Зразки ільменіту досліджено методами скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом, ІЧ-Фур'є та рентгенівської спектроскопії. Визначено, що ільменіт Іршанського родовища має такий хімічний склад: TiO_2 – 79,21 %, FeO – 20,02 %, V_2O_5 – 0,45 %, SnO_2 – 0,33 %.

Для проведення експериментальних досліджень використано кристалічні речовини: калій та натрій гідроксиди (ч.д.а.), амоній сульфат (ч.д.а.), метиленовий синій та конго червоний (ч.д.а.), титан діоксид (ч.д.а.); сульфатну кислоту (ч.д.а.), ортофосфатну кислоту (ч.), 35 % розчин гідроген пероксиду (ч.д.а.), 96 % етиловий спирт (фарм.).

2.2 Методики лужного вилуговування ільменіту та визначення впливу різних параметрів на процес

З метою визначення впливу різних параметрів на процеси лужного вилуговування ільменіту використано методики, що зазначені нижче.

Для визначення впливу розміру частинок на процес вилуговування ільменітовий концентрат (96 %) Іршанського ГЗК попередньо подрібнювали в фарфоровій ступці та просіювали з використанням набору сит для одержання фракцій з розмірами частинок: ≤ 71 мкм; 71-140 мкм; 140-315 мкм; 315-630 мкм. Для отримання відповідної реакційної суміші відважували на аналітичних вагах 1 г ільменіту відповідної фракції та 0,74 г попередньо розтертого в фарфоровій ступці калій гідроксиду (ч.д.а.). Суміш ретельно перемішували та кількісно переносили в пробірку. Компоненти змішували в

мінімальному мольному співвідношенні 1:2 (FeTiO_3 : KOH) відповідно до стехіометрії реакції та нагрівали на гліцериновій бані за температури 453 К протягом 3 годин.

Ознакою проходження реакції була зміна кольору реакційної суміші з сірого на зелено-коричневий (рисунок 2.1).



Рис.2.1 Зовнішній вигляд плаву після процесу лужного вилуговування

Ступінь вилучення Ti(IV) в процесі лужного вилуговування розраховували за формулою:

$$X = \frac{m(\text{Ti(IV)})_{\text{експ.}}}{m(\text{Ti(IV)})_{\text{роз.}}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де $m(\text{Ti(IV)})_{\text{експ.}}$ – маса вилученого титану, мг;

$m(\text{Ti(IV)})_{\text{роз.}}$ – маса титану у вихідному плаві, мг.

Всі подальші дослідження процесу лужного вилуговування проведено для фракції ільменіту з розмірами частинок $d \leq 71$ мкм.

Для визначення оптимального мольного співвідношення між ільменітом та лугом в процесі вилуговування реакційні суміші готували шляхом змішування подрібнених порошків ільменіту та лугу за різного мольного співвідношення: 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 та 1:6 відповідно. Температурний та часовий режим процесу вилуговування аналогічний до попереднього.

Розраховані маси компонентів внесено в таблицю 2.1.

**Маси вихідних компонентів для різного мольного співвідношення
FeTiO₃ : КОН**

Мольне співвідношення компонентів	Маса ільменіту, г	Маса калій гідроксиду, г
1:2	1,00	0,74
1:3	1,00	1,10
1:4	1,00	1,47
1:5	1,00	1,84
1:6	1,00	2,21

Кінетичні дослідження та термодинамічні розрахунки проведено за мольного співвідношення ільменіт/луг 1:2.

Для проведення кінетичних досліджень процесу лужного вилугування обрано часовий проміжок взаємодії між компонентами, який становив: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 хвилин.

Для встановлення температурних залежностей процесу вилугування використовували гліцеринову та піщану бані, час нагріву 3 години. Діапазон температурного режиму вилугування становив 453; 473; 503; 533; 573 К.

Калій титанат одержували за методикою: 1 г подрібненого до фракції $\leq 71\mu\text{м}$ ільменіту змішували з 0,74 г порошку калій гідроксиду (ч.д.а.) у мольному співвідношенні компонентів (1:2). Одержану суміш переносили в пробірку та нагрівали на гліцериновій бані за температури 453 К протягом 3 годин.

На рисунку 2.2 зображено схему установки для одержання калій титанату з ільменіту методом лужного вилугування.

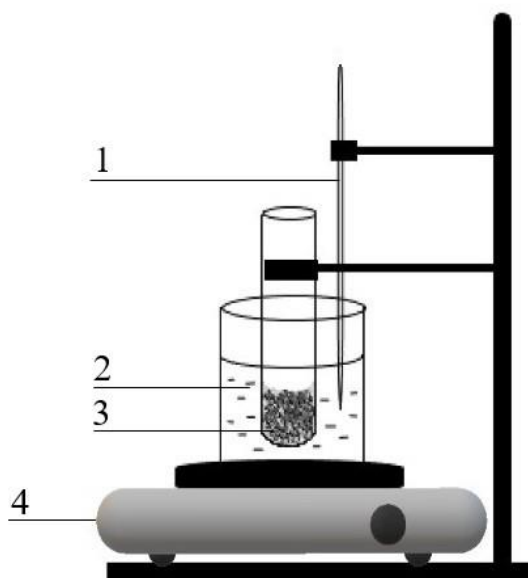


Рис. 2.2 Схема установки для одержання калій титанату:

- 1 – термометр;
- 2 – гліцеринова баня;
- 3 – реакційна суміш калій гідроксиду та ільменіту;
- 4 – електрична плитка.

Одержаний плав охолоджували до кімнатної температури, подрібнювали в фарфоровій ступці та зберігали для подальших досліджень в герметично закритій пластиковій посудині.

2.3 Методика визначення Ti(IV) в розчині

Метод кількісного визначення Ti(IV) в розчині базується на утворенні пероксититанових сполук, забарвлених в жовто-помаранчевий колір (рисунок 2.3), які визначали за допомогою фотоколориметра КФК-2 за довжини хвилі 400 нм у кюветі з довжиною оптичного шляху 2,0 см.

Утворення пероксититанових сполук можна описати схемою реакції:

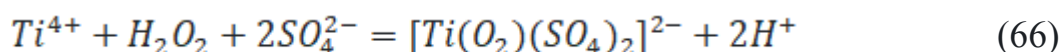




Рис.2.3 Комплекси пероксотитанової кислоти для досліджень вмісту Ti(IV) в розчині

Для приготування розчинів Ti(IV) одержаний плав ільменіту та лугу розтирали в фарфоровій ступці. У конічну колбу на 150 мл на аналітичних вагах відважували 0,1 г плаву та 1,5 г амоній сульфату (ч.д.а.). До суміші додавали 40 мл 96 % сульфатної кислоти (х.ч.) та обережно перемішували. Колби з речовинами нагрівали протягом 3 годин на електричній плитці за температури помірного кипіння кислоти та залишали розчин до повного охолодження.

У мірну колбу на 100 мл наливали 50 мл дистильованої води, потім по капельно з мірної піпетки додавали 10 мл сульфатнокислотного розчину, що містить Ti(IV), та залишали на 10-15 хвилин до повного охолодження. Потім додавали 1 мл 96 % ортофосфатної кислоти (ч.д.а.) та 1 мл 30 % розчину гідроген пероксиду (ч.д.а.). До мітки доводили 5 % розчином сульфатної кислоти. Утворений забарвлений розчин ретельно перемішували та визначали концентрацію розчину.

2.4 Термодинамічні розрахунки процесу вилуговування

Розрахунки основних термодинамічних функцій стану системи (ΔG , ΔH , ΔS тощо) проведено за стандартних умов з використанням електронних баз даних для процесів лужного вилуговування ільменіту з використанням калій

та натрій гідроксидів. Зміну вільної енергії Гіббса процесів вибуговування в діапазоні температур 468-698 К розраховували методом Тьомкіна-Шварцмана.

Для розрахунку стандартної теплоти утворення (ентальпії) калій та натрій титанатів використано емпіричний метод М. Ле Вана, який базується на використанні формули [102]:

$$\Delta H_{298}^0 = n \cdot A + m \cdot C + (2m)^2 + n^2, \quad (2.2)$$

де n та m – кількість аніонів (TiO_3^{2-}) та катіонів (Na^+ , K^+) у молекулі;

A і C – постійні для аніона (795,45 кДж/моль) та катіона (447,96 кДж/моль) відповідно.

2.5 Методика очистки калій титанату

З метою очистки калій титанату від непрореагованих залишків ільменіту та утвореного ферум(III) оксиду 5 г плаву розчиняли у 20 мл дистильованої води, ретельно перемішували та фільтрували за допомогою вакуумної фільтрації з використанням водоструменевого насосу.

Утворений насичений лужний розчин калій титанату осаджували 96 % етанолом, взятому в п'ятикратному надлишку (100 мл). Калій титанат утворювався з розчину шляхом коагуляції та седиментації частинок тілесного кольору.

Одержаний осад кількісно переносили на паперовий фільтр (синя стрічка), промивали декілька разів етанолом до нейтральної реакції (перевіряли універсальним індикаторним папером).

Калій титанат висушували в сушильній шафі за температури 80 °С протягом 2 годин, розтирали у фарфоровій ступці та зберігали для подальших досліджень в щільно закритій посудині.

2.6 Приготування розчинів барвників

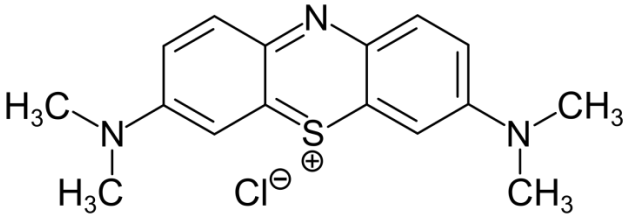
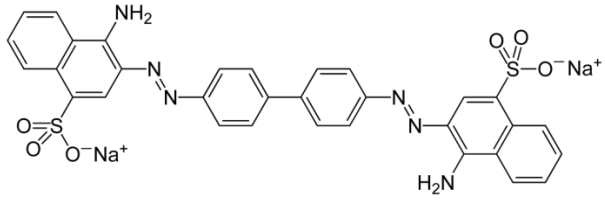
Водні розчини метиленового синього та конго червоного з концентраціями 2, 4, 6, 8, 10 та 12 мг/л готували з маточних розчинів барвників ($C_0 = 50$ мг/л), шляхом відбирання необхідного об'єму розчину

мірною піпеткою та доведення його до мітки дистильованою водою в мірній колбі на 250 мл.

Концентрацію барвників до та після проведення адсорбційних та фотокаталітичних досліджень визначали за допомогою спектрофотометра UV-1200. В якості розчину для порівняння використовували дистильовану воду. Характеристичні піки, за яких визначали концентрацію барвників наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.2

Структурні формули та довжини хвиль характеристичних піків досліджуваних барвників.

Назва барвника	Структурна формула	Довжина хвилі характеристичного піка, нм
Метиленовий синій		670
Конго червоний		490

2.7 Методики проведення адсорбційних досліджень барвників

Для порівняльного аналізу процесів адсорбції розчинів барвників використано синтезований способом лужного вилуговування калій титанат та немодифікований титан діоксид (ч.д.а.).

Для вивчення адсорбційної активності поверхонь адсорбентів щодо барвників використано установку, яка схематично зображена на рисунку 2.4.

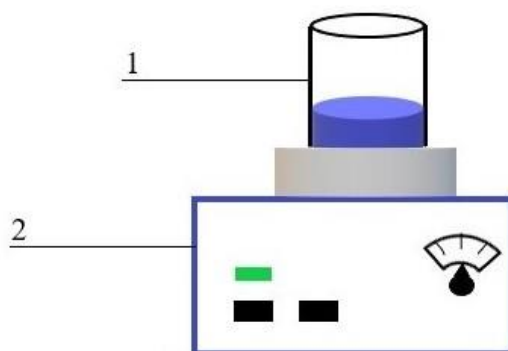


Рис. 2.4 Схема установки для дослідження адсорбційних процесів:

- 1 – склянка з розчином барвника та калій титанату;
- 2 – магнітна мішалка.

Адсорбцію барвників проводили в статичному режимі при перемішуванні протягом 10 хвилин. Об'єми розчинів барвників для адсорбції 20 мл, концентрація $C_0 = 10$ мг/л, а діапазон мас калій титанату та титан діоксиду становив 5-120 мг. Відповідну наважку адсорбенту поміщали в склянку, додавали зазначений об'єм розчину барвника та перемішували на магнітній мішалці. Після завершення процесу адсорбції адсорбент відділяли від розчину за допомогою центрифуги протягом 5 хвилин зі швидкістю 2500 об/хв та визначали залишкову концентрацію барвника.

Ємність адсорбенту A , мг/г розраховували за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2.2)$$

де C_0 і C_p – концентрація вихідного розчину та розчину після адсорбції (мг/л);

V – об'єм розчину (л);

m – наважка адсорбенту (г).

Коефіцієнт розподілу E (мл/г) на межі фаз «поверхня адсорбенту – розчин» обраховували за формулою:

$$E = \frac{A}{C_p} \cdot 1000 \quad (2.3)$$

Ступінь вилучення барвників X , % з водних розчинів визначали за формулою:

$$X = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (2.4)$$

де C_0 і C_p —концентрація вихідного розчину та розчину після адсорбції (мг/л).

Для дослідження кінетики процесу адсорбції барвників поверхнями калій титанату та титан діоксиду на аналітичних вагах відважували попередньо просіяний до фракції з розмірами частинок $d \leq 71$ мкм адсорбент масою 5 мг, поміщали в склянку та додавали 20 мл розчину відповідного барвника з концентрацією 8 мг/л. Процес адсорбції проводили в статичному режимі з використанням магнітної мішалки. Діапазон часу контакту «адсорбат-адсорбент»: 5; 8; 10; 12 та 15 хвилин. Після завершення адсорбційного процесу адсорбент відділяли центрифугуванням при 2500 об/хв протягом 5 хвилин та визначали залишкову концентрацію барвника.

Для дослідження адсорбційних властивостей калій титанату та титан діоксиду використали 5 мг адсорбенту та 20 мл розчину барвника. Для побудови ізотерм адсорбції використано барвники з початковими концентраціями 2, 4, 6, 8, та 10 мг/л. Процес адсорбції проводили в статичному режимі з використанням магнітної мішалки протягом 10 хвилин. Залишкову концентрацію барвника визначали фотометрично після відділення калій титанату центрифугуванням.

2.8 Методики дослідження фотокаталітичної деструкції барвників

Для вивчення процесів фотокаталітичної деструкції барвників використовували УФ-лампу (лампу Вуда) потужністю 40 W ($\lambda = 365\text{-}400$ нм), який проводили при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки протягом 10 хвилин. Діапазон мас калій титанату становив 5-120 мг,

об'єм розчину барвників 20 мл, а початкова концентрація 10 мг/л. Залишкову концентрацію барвника визначали після центрифугування за допомогою спектрофотометра.

Фотокаталітичну деструкцію метиленового синього та конго червоного проводили з використанням установки, що схематично зображена на рисунку 2.5.

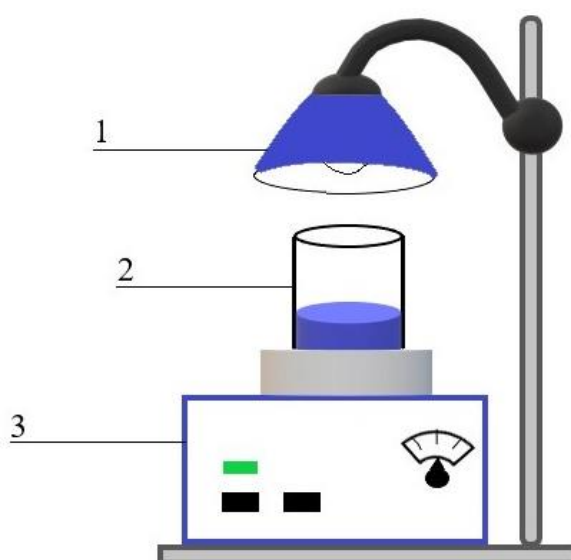


Рис. 2.5 Схема установки для дослідження фотокаталітичної деструкції барвників:

- 1 – штатив з УФ-лампю;
- 2 – склянка з розчином барвника та калій титанату;
- 3 – магнітна мішалка.

Ступінь фотокаталітичної деструкції барвників визначали відповідно до формули 2.4.

Для дослідження кінетики процесу фотокаталітичної деструкції барвників на аналітичних вагах відважували 5 мг калій титанату та титан діоксиду, поміщали в склянку та додавали 20 мл розчину барвника з концентрацією 10 мг/л. Процес фотокаталізу проводили з використанням магнітної мішалки опромінюючи ультрафіолетом протягом 1; 5; 10; 20 та 30 хвилин. Після завершення процесу фотокаталітичної деструкції барвника калій титанат

відділяли від розчину центрифугуванням при 2500 об/хв протягом 5 хвилин та визначали залишкову концентрацію барвника фотометрично.

Для дослідження фотокаталітичних властивостей калій титанату та титан діоксиду використали 5 мг каталізатора та 20 мл розчину барвника з початковими концентраціями 2, 4, 6, 8, та 10 мг/л. Процес проводили протягом 10 хвилин з використанням магнітної мішалки при опроміненні ультрафіолетом. Залишкову концентрацію барвника визначали після відділення фотокаталізатора центрифугуванням.

2.9 Мікроскопічні дослідження зразків

Зразки ільменітової руди Іршанського родовища було досліджено в Інституті Геологічних Наук НАН України (м. Київ) методом скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом на електронному мікроскопі “JSM – 6490 LV” з енергодисперсійним (EDS) та хвиледисперсійним (WDS) спектрометрами “EnergyPlus” (“OxfordInstruments”).

Зразки ільменітового концентрату Іршанського ГЗК досліджено на скануючому електронному мікроскопі ПЭМ-106И та просвічувальному електронному мікроскопі ПЕМ-У01 у Центрі електронної мікроскопії інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Електронно-мікроскопічні дослідження очищених титанатів проводили на скануючому електронному мікроскопі Selmi за роздільного збільшення 50-200 μm .

2.10 ІЧ-Фур'є спектроскопічні дослідження зразків

ІЧ-спектроскопічні дослідження вихідного ільменіту, одержаних плавів та калій титанату проводили на спектрофотометрі з перетворенням Фур'є “AGILENT CARY 630” в спектральному діапазоні 400-4000 cm^{-1} з роздільною здатністю 4 cm^{-1} на базі Житомирської фармацевтичної фабрики Vishpha.

Зразки досліджуваних сполук були спресовані у таблетки з KBr (кількість зразку – 1-2 % за масою). В якості касети порівняння використовували скельця з KBr.

2.11 Дослідження рентгенівської дифракції зразків

Дифракційні картини зразків ільменіту та синтезованого калій титанату реєстрували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М (випромінювання міді, лінія K α , $\lambda = 0,1540$ нм). Отримані XRD дифрактограми проаналізовано за допомогою програмного забезпечення «MATCH!3».

РОЗДІЛ III

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Дослідження морфології вихідного ільменіту

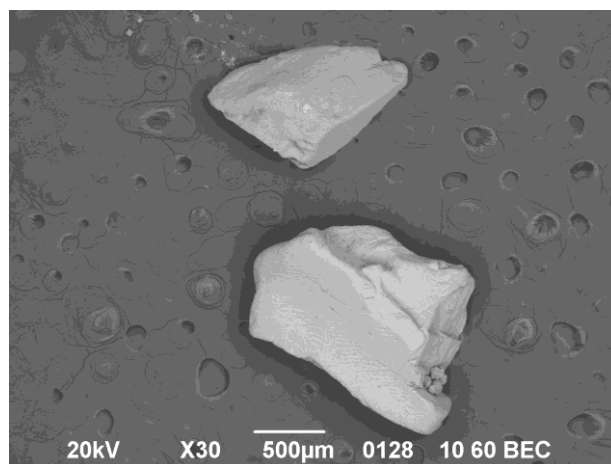
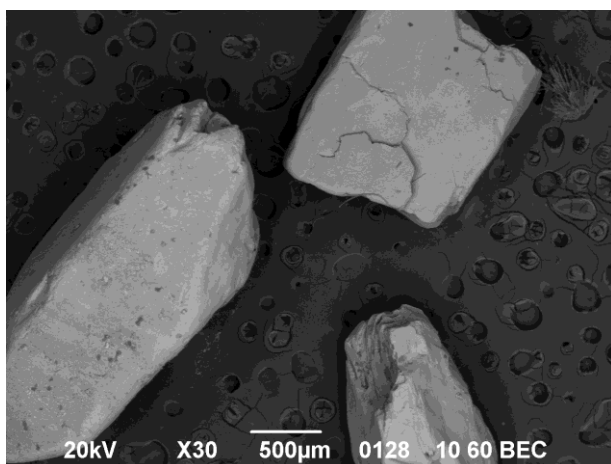
В якості об'єкта дослідження в даній роботі використано ільменітовий концентрат (96 %) Іршанського ГЗК Житомирської області. На рисунку 3.1. зображено фотографію ільменітового концентрату (зовнішній вигляд).



Рис. 3.1. Зовнішній вигляд ільменітового концентрату

Зразки ільменітової руди Іршанського родовища було досліджено в Інституті Геологічних Наук НАН України (м. Київ) методом скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом на електронному мікроскопі “JSM – 6490 LV” з енергодисперсійним (EDS) та хвиледисперсійним (WDS) спектрометрами “EnergyPlus” (“OxfordInstruments”).

На рисунку 3.2. зображено СЕМ фотографії зразків ільменітової руди.



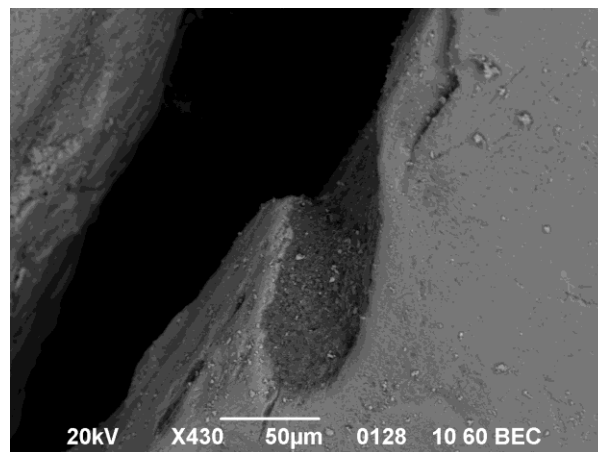
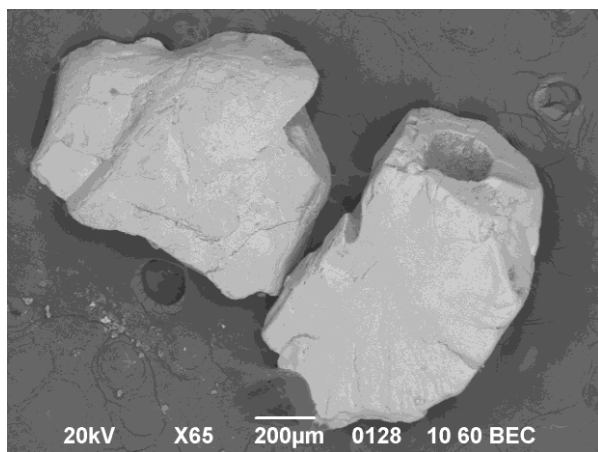
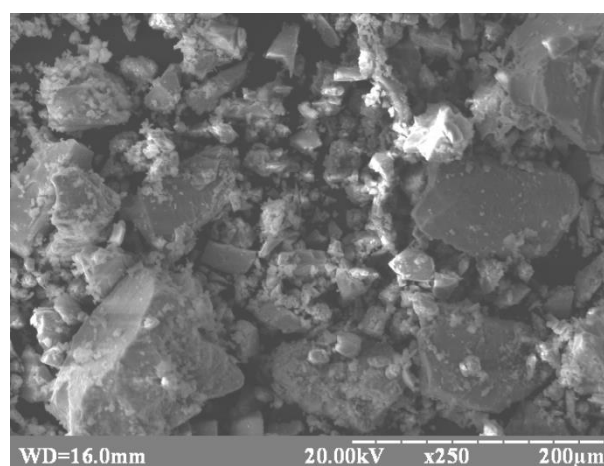
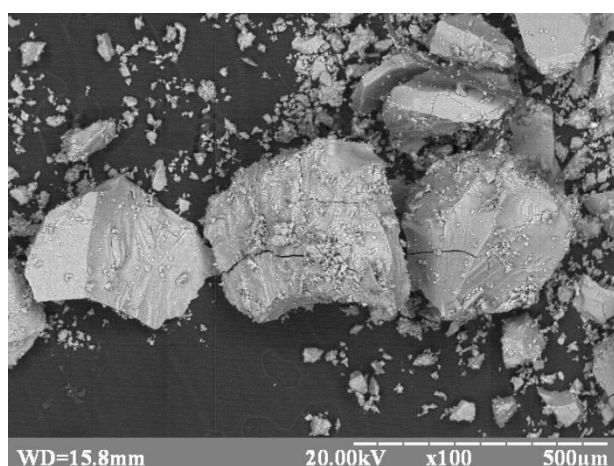


Рис.3.2. СЕМ фотографії зразків ільменітової руди

Як видно з рисунку 3.2, кристали ільменіту мають неоднорідну поверхню, містять тріщини та заглибини, середній розмір яких може сягати до 50 мкм.

Наявність тріщин та дефектів кристалів ільменітового концентрату також виявлено завдяки дослідженням зразків на скануючому електронному мікроскопі ПЭМ-106И у Центрі електронної мікроскопії інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (рисунок 3.3)



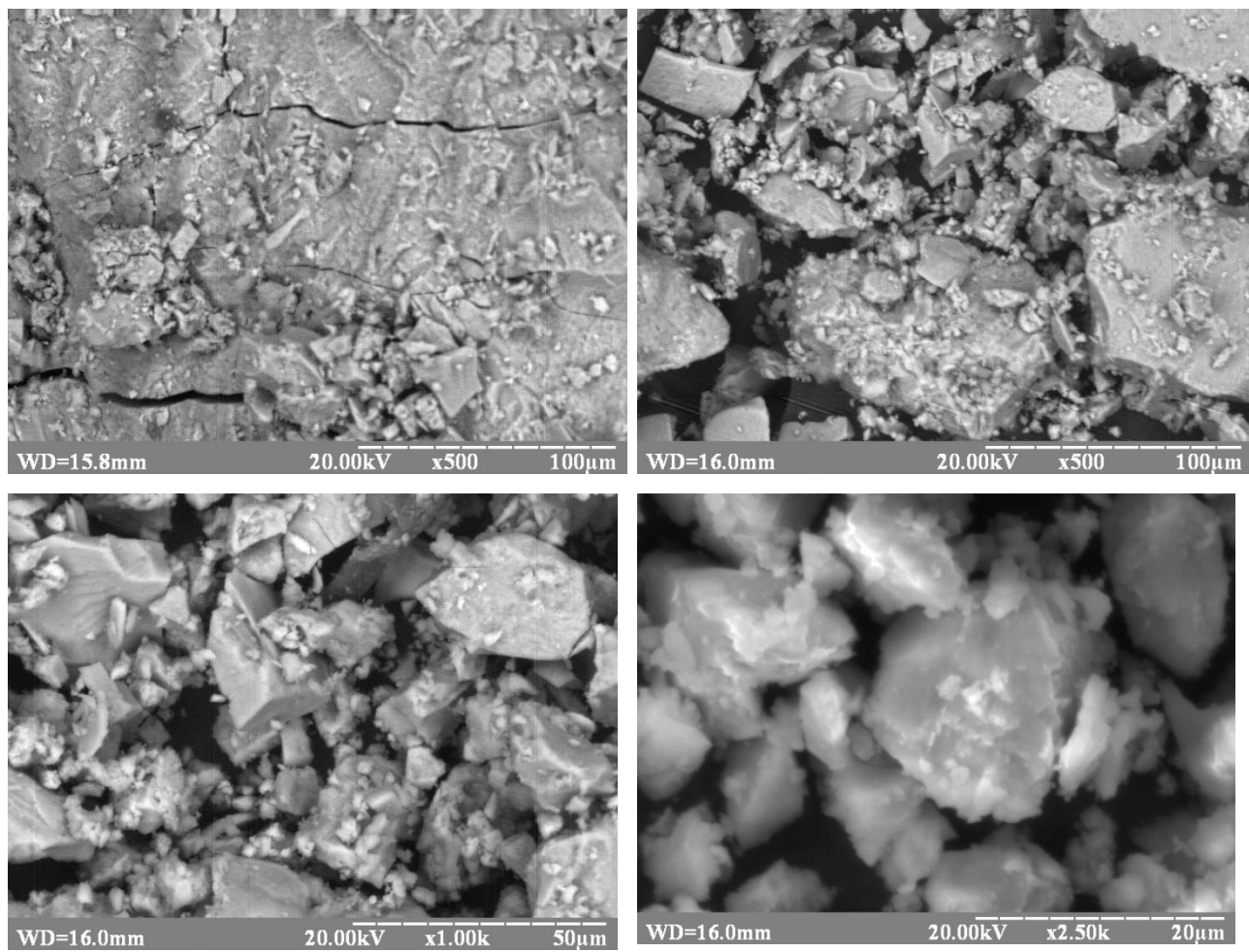


Рис.3.3. СЕМ фотографії зразків ільменітового концентрату

На рисунку 3.4. показана рентгеноспектрограма вихідного ільменіту. Основні рефлекси для атомів Титану спостерігаються при поглинанні енергії в діапазоні 4,4 – 4,8 кеВ.

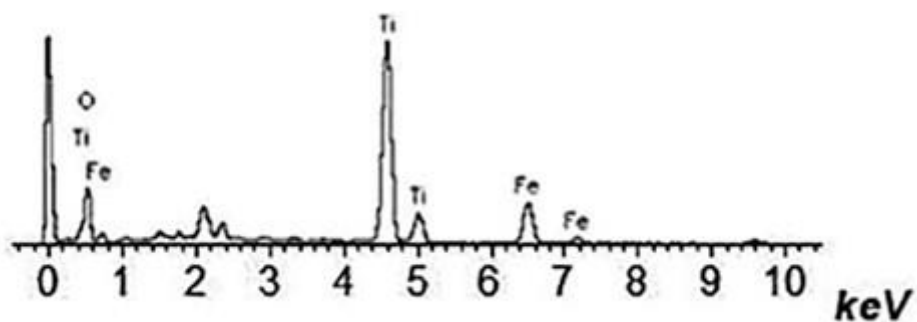


Рис.3.4. Рентгеноспектрограма вихідного ільменіту

В таблиці 3.1 наведено елементний мікроаналіз зразку ільменіту. Встановлено, що за хімічним складом ільменіт Іршанського родовища належить до групи ільменіту, якому характерний високий масовий вміст Титану (в перерахунку на TiO_2 ця величина становить понад 79 %) та низький вміст Феруму (в перерахунку на FeO – 20 %), все решта – домішки інших елементів, таких як Станум, Ванадій, Сульфур, Силіцій (таблиця 3.1) [103]

Таблиця 3.1

**Результати рентгеноспектрального аналізу зразку ільменіту
Іршанського родовища**

Елемент	Середній вміст елемента (атомарних %)	Середній вміст елемента (масових %)	Оксид елементу	Середній вміст оксиду в мінералі (%)
Fe	7,88	15,56	FeO	20,02
Ti	27,86	47,49	TiO_2	79,21
Sn	0,06	0,26	SnO_2	0,33
V	0,14	0,25	V_2O_5	0,45
O	64,07	36,45		

Для ідентифікації ільменіту в зразках руди проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження. На рисунку 3.5 зображено ІЧ – спектри з використанням Фур'є перетворення.

Як видно з рисунку, широка смуга коливань в області $3500\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ на спектрі досліджуваної речовини відповідає валентним та деформаційним коливанням адсорбованих (внутрішньокристалічних) молекул води. При 2350 см^{-1} ідентифіковано поглинутий з повітря вуглекислий газ поверхнею ільменіту.

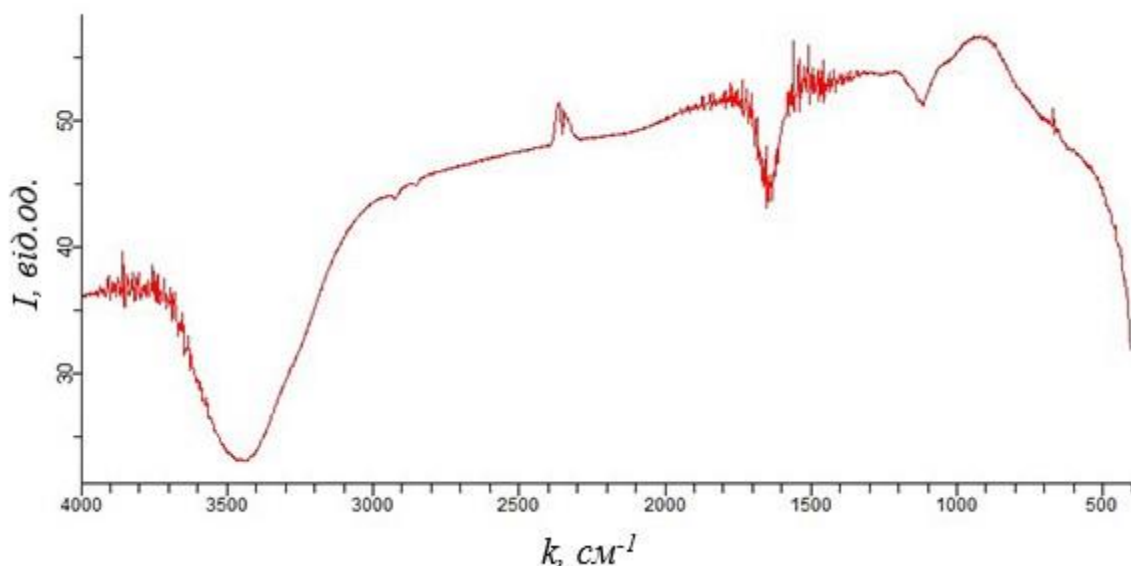


Рис. 3.5 ІЧ-Фур'є спектр вихідного ільменіту

Достатньо інтенсивною є смуга поглинання в області $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним та деформаційним коливанням $\text{Ti} - \text{O}$ зв'язків структури ільменіту, а пік при 1100 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням $\text{Fe} - \text{O} - \text{Ti}$ та валентним коливанням $\text{Fe} - \text{O} - \text{H}$ зв'язків.

Для підтвердження структури ільменіту проведено рентгенфазовий аналіз. Дифракційні картини зразку ільменіту реєстрували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М (випромінювання міді, лінія $K\alpha$, $\lambda = 0,1540\text{ нм}$) (рисунок 3.6).

За допомогою програмного забезпечення «MATCH!3» з використанням бази даних PCPDFWIN авторами на дифрактограмі (рисунок 3.6.) ідентифіковано основні рефлекси FeTiO_3 , які знаходяться при $23,80$; $32,52$; $35,25$; $48,71$ та $53,03^\circ 2\theta$ кутах. Встановлено, що при $26,52$; $35,25$; $41,20$; $54,30$ та $56,60^\circ 2\theta$ кутах виявлено фазу TiO_2 .

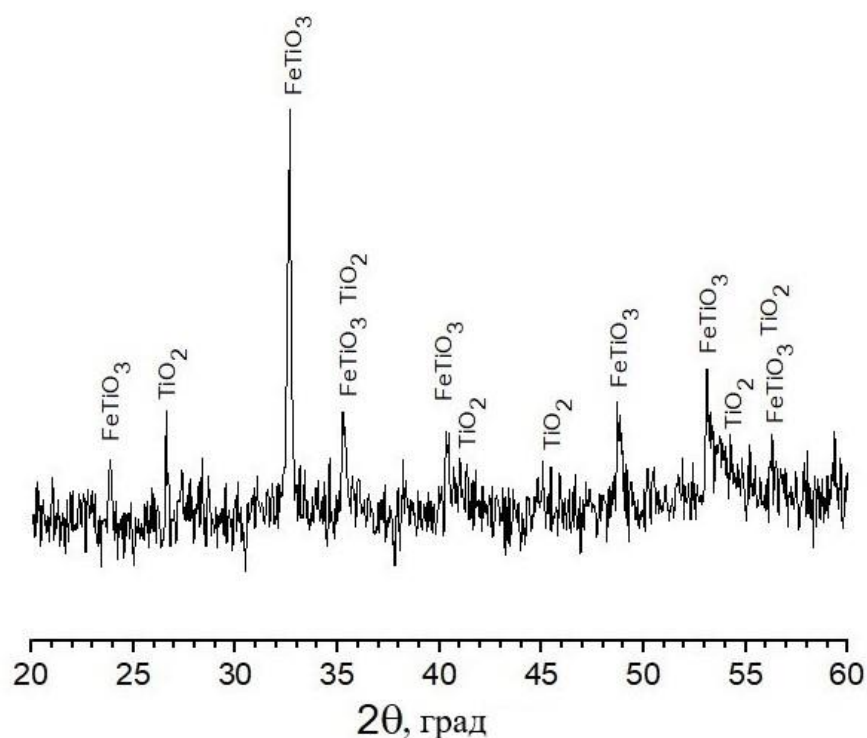


Рис. 3.6. Дифрактограма ільменітового концентрату

Розраховано, що в досліджуваному зразку ільменітового концентрату вміст ільменіту складає 70 ± 5 %, рутилу – 20 ± 5 %, решта – фази піриту, псевдорутилу та домішок.

Для розрахунку середнього розміру частинок фази ільменіту для даних кутів 2θ використано формулу Шеррера [104]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3.1)$$

де D – середній розмір частинок, нм;

K – константа Шеррера, яка для кристалічних систем має середнє значення 0,92;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (лінія $K\alpha = 0,1540$ нм);

β – кутова напівширина дифракційного максимуму за характерних індексів Міллера (hkl) для кристалічної решітки;

θ – кут рентгенівської дифракції.

В таблиці 3.2 наведено основні розрахункові дані характеристик елементарної комірки та середній розмір частинок на основі дифрактограми ільменіту та формули 3.1. Розрахунок виконано за допомогою програмного забезпечення «MATCH!3»

Таблиця 3.2

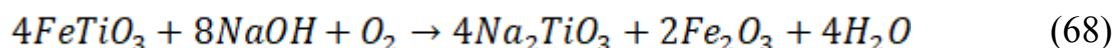
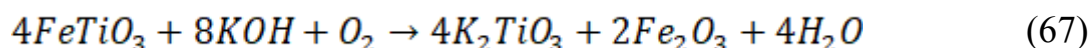
Основні розрахункові дані характеристик елементарної комірки та середній розмір частинок ільменіту

2θ	d _(hkl)	hkl	β	D, нм
23,80	3,7350	012	0,2997	14,88
32,52	2,7504	104	0,2266	37,32
35,25	2,5438	110	0,3274	26,02
48,71	1,8675	024	0,3224	27,64
53,03	1,7352	205	0,3329	27,25

Встановлено, що середній розмір частинок ільменіту за даними рентгенівської дифракції становить 26,62 нм.

3.2 Термодинаміка процесу лужного вилуговування ільменіту

Процеси лужного вилуговування ільменіту кристалічними лугами (KOH, NaOH) за температури 453 К можна описати такими реакціями:



Для встановлення можливості самочинного перебігу реакцій (67; 68) були розраховані основні термодинамічні функції стану системи (ΔG , ΔH , ΔS тощо).

Фізико-хімічні константи для вихідних речовин та продуктів реакції, а також всі необхідні термодинамічні дані (за 298 К) було взято з довідників [105].

Для розрахунку стандартної теплоти утворення (ентальпії) калій та натрій титанатів, використано емпіричний метод М. Ле Вана [106]:

$$\Delta H_{298}^0 = n \cdot A + m \cdot C + (2m)^2 + n^2, \quad (3.2)$$

де n та m – кількість аніонів (TiO_3^{2-}) та катіонів (Na^+ , K^+) у молекулах титанатів;

A і C – постійні для аніона (-795,45 кДж/моль) та катіонів (для Na^+ - 369,57 кДж/моль, для K^+ -447,96 кДж/моль) відповідно, взяті з роботи [106].

Стандартні ентальпії утворення титанатів, що розрахована даним методом наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Стандартні ентальпії утворення титанатів

Речовина	ΔH_{298}^0 розрахункове	ΔH_{298}^0 довідкове	Δ , %
K_2TiO_3	-1681,4	-1616,3	3,87
Na_2TiO_3	-1517,59	-1551,6	2,19

Як видно з таблиці, відносні похибки розрахункових та довідкових значень ентальпій утворення титанатів не перевищують 5 %, що дозволяє використовувати розрахункові дані для подальших обчислень.

Використавши дані стандартних значень термодинамічних величин ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 для реакцій вилугування ільменіту лугами, проведено розрахунки ентальпії та ентропії за законом Гесса (3.3; 3.4).

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ прод.} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ вих.реч.} \quad (3.3)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \Delta S_{298}^0 \text{ прод.} - \sum \Delta S_{298}^0 \text{ вих.реч.} \quad (3.4)$$

Для розрахунку зміни енергії Гіббса використовували метод Тьомкіна-Шварцмана, суть якого описує формула:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (3.5)$$

Діапазон температур процесу вилугування ільменіту лугом, який використовували для розрахунків становив 468-698 К.

Як відомо, залежність теплоємності від температури описується рівнянням степеневого ряду за формулою:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T - \Delta c' \cdot T^{-2}, \quad (3.6)$$

де Δa , Δb , $\Delta c'$ – коефіцієнти, розраховані для рівняння (67; 68) відповідно до закону Гесса за 298 К.

Останній член правої частини рівняння (3.5) з врахуванням рівняння (3.6) розраховували за формулою:

$$T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_{-2}, \quad (3.7)$$

де M_0 , M_1 та M_{-2} – коефіцієнти, що залежать від температури, які в свою чергу були обчислені за формулами (3.8-3.10):

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \quad (3.8)$$

$$M_1 = \frac{1}{2T} (T - 298)^2 \quad (3.9)$$

$$M_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)^2 \quad (3.10)$$

Одержані розрахункові дані наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

**Термодинамічні характеристики реакцій вилуговування ільменіту
лугами за стандартних умов (298 К)**

Реакції	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c' \cdot 10^{-5}$
67	-713,96	425,29	-840,76	656,38	480,99	-62,73
68	-331,64	292,80	-418,94	658,13	-695,36	-186,97

Як видно з таблиці 3.4, значення стандартних ентальпій та ентропій реакцій вилуговування вказують на те, що реакція утворення калій титанату більш енергетично вигідна, ніж натрій титанату за 298 К, що також простежується з розрахунків енергії Гіббса.

На рисунку 3.7 показано залежність значень енергій Гіббса від температури.

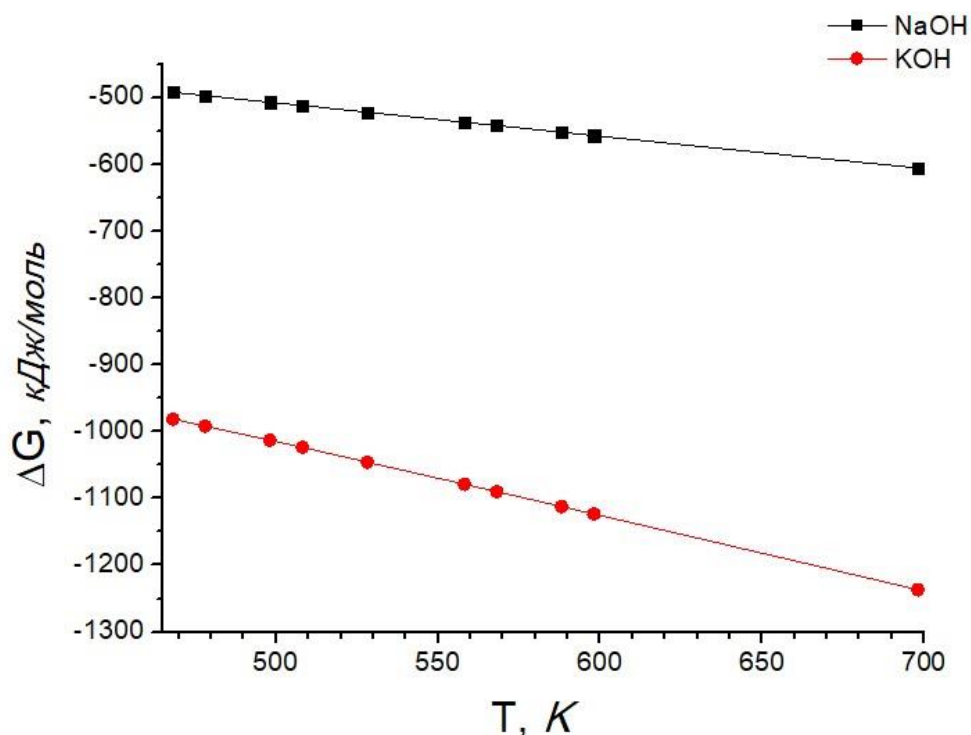


Рис.3.7 Залежність значень енергії Гіббса за різних температур для реакцій вилуговування ільменіту калій гідроксидом та натрій гідроксидом

Розраховано, що зі збільшенням температури значення енергій Гіббса зменшуються лінійно. Проте, суттєва різниця в значеннях ізобарно-ізотермічного потенціалу процесів вилуговування вказує на те, утворення калій титанату значно вигідніше ніж натрій титанату, тому подальші дослідження проведено для реакції лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом.

3.3 Вплив розміру частинок на процес лужного вилуговування ільменіту

В роботі використано фракції ільменіту з розмірами частинок ≤ 71 мкм; 71-140 мкм; 140-315 мкм; 315-630 мкм, які розділяли просіюванням з використанням набору сит та сплавляли з калій гідроксидом у мольному співвідношенні руди до луку 1:2 протягом 3 годин за температури 453 К.

Ступінь вилучення розраховано за формулою 2.1 (розділ 2.1).

На рисунку 3.8 зображено залежність ступеня вилучення Титану(IV) від розміру частинок вихідного ільменіту.

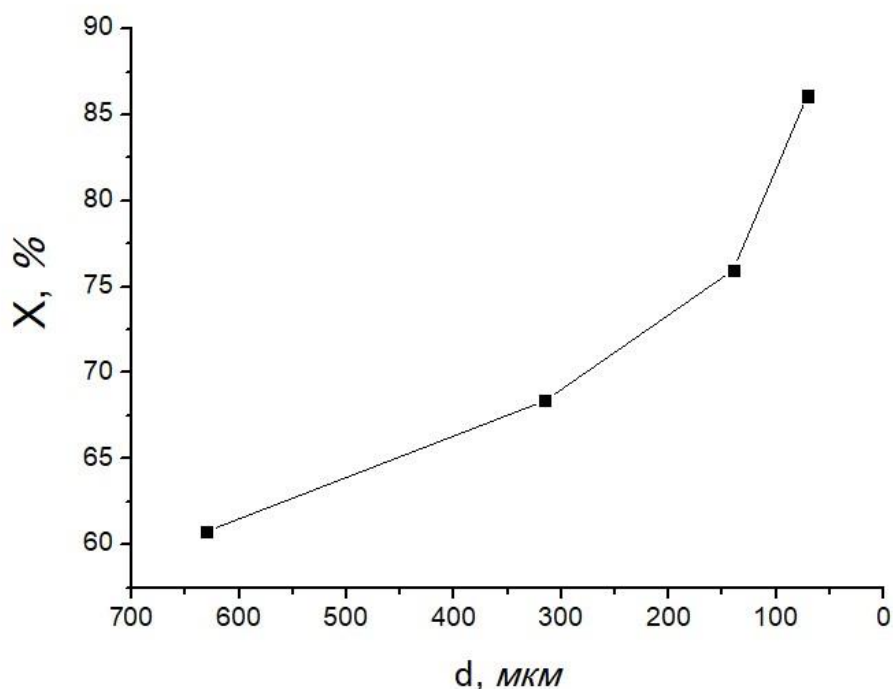


Рис. 3.8 Залежність ступеня вилучення Титану(IV) від розміру частинок ільменіту

В таблиці 3.5 наведено експериментальні дані залежності ступеня вилучення Ti(IV) від розміру вихідних частинок ільменіту.

Таблиця 3.5

Залежність ступеня вилучення Ti(IV) від розміру вихідних частинок ільменіту

Діапазон розміру частинок, мкм	Ступінь вилучення (X), %
315-630	60,78
140-315	68,37
71-140	75,97
≤ 71	86,10

Встановлено, що при проведенні процесу лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом протягом 3 годин за температури 453 К

максимальне значення ступеня вилучення 86,1 % досягається з використанням вихідної сировини з середнім діаметром частинок ≤ 71 мкм.

3.4 Вплив мольного співвідношення вихідних компонентів на процес лужного вилуговування ільменіту

З метою встановлення оптимального мольного співвідношення між ільменітом та калій гідроксидом проведено лужне плавлення серії зразків з такими мольними співвідношеннями $\text{FeTiO}_3 : \text{KOH}$ 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 та 1:6 відповідно. Умови проведення процесу лужного вилуговування описані в розділі 2.2.

Для підтвердження проходження хімічної реакції між вихідними компонентами за мінімального мольного співвідношення 1:2 проведено ІЧ-дослідження зразків ільменіту та плаву $\text{FeTiO}_3 : \text{KOH}$ (рисунок 3.9).

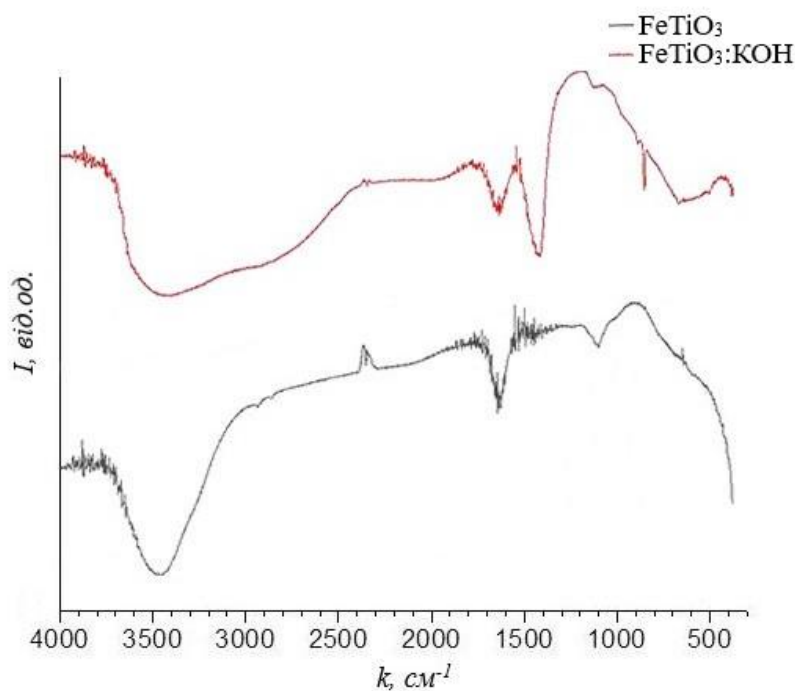


Рис. 3.9 ІЧ – спектри з використанням Фур'є перетворення FeTiO_3 та плаву $\text{FeTiO}_3:\text{KOH}$ (1:2)

Виявлено, що в ІЧ-спектрі плаву (рисунок 3.9) з'являється інтенсивний дублет в області 1600-1400 cm^{-1} , який належить валентним коливанням зв'язків $\text{K} - \text{O} - \text{Ti}$, що свідчить про проходження реакції за рівнянням (67).

На рисунку 3.10 зображено залежність ступеня вилучення Титану(IV) від мольного співвідношення вихідних речовин

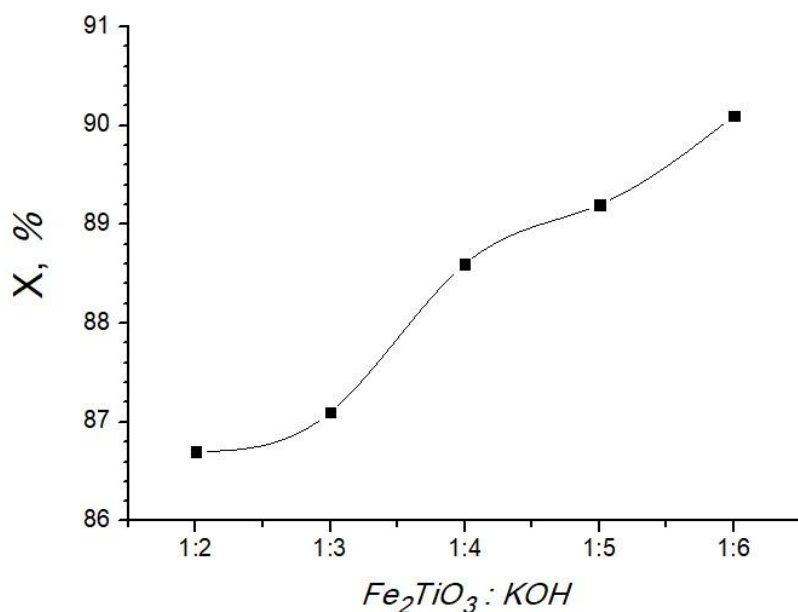


Рис. 3.10 Залежність ступеня вилучення Титану(IV) від мольного співвідношення вихідних речовин

В таблиці 3.6 наведено експериментальні дані ступеня вилучення Ti(IV) за різного мольного співвідношення компонентів в процесі лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом.

Таблиця 3.6

Залежність ступеня вилучення Ti(IV) від мольного співвідношення вихідних речовин

Мольне співвідношення $FeTiO_3 : KOH$	Ступінь вилучення (X), %
1:2	86,7
1:3	87,1
1:4	88,6
1:5	89,2
1:6	90,1

Встановлено, що максимальний ступінь вилучення Титану(IV) 90,1 % досягається за мольного співвідношення $\text{FeTiO}_3 : \text{KOH}$ 1:6. Проте для мольного співвідношення між компонентами 1:2 дана величина становить 86,7 %. Так слід врахувати те, що при використанні більшої кількості лугу у вихідній суміші можуть утворюються титанати іншого складу [70-74], які не є цільовим продуктом дослідження. Також надлишкова кількість лугу призводить до його накопичення у вигляді незадіяного реагенту, що ускладнює подальше очищення кінцевого продукту.

3.5 Кінетичні дослідження процесу вилуговування ільменіту

З метою вивчення кінетичних характеристик процесу вилуговування ільменіту калій гідроксидом побудовано залежність ступеня вилучення Титану(IV) від часу вилуговування (рисунок 3.11).

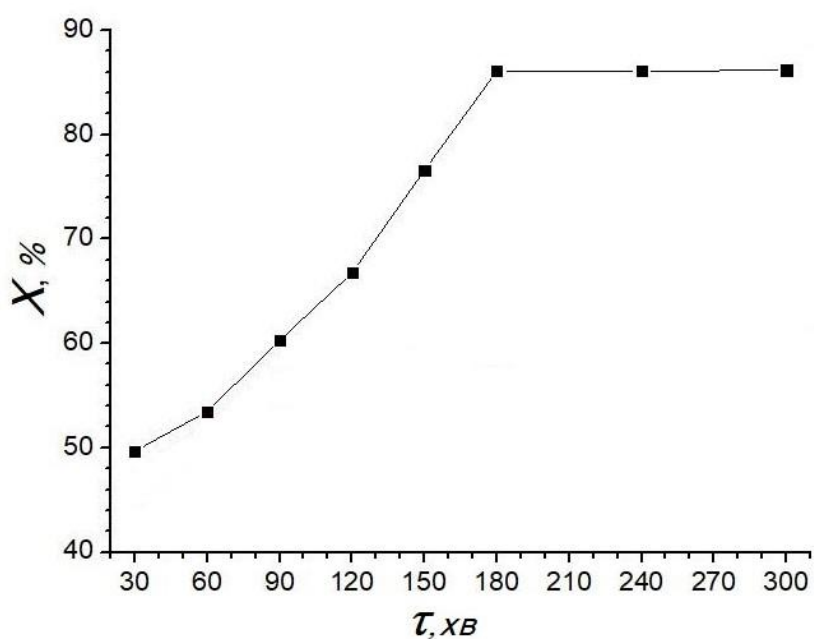


Рис.3.11 Залежність ступеня вилучення Ti(IV) від часу вилуговування ільменіту калій гідроксидом

В таблиці 3.7 наведено експериментальні дані ступеня вилучення Ti(IV) за різного часу взаємодії компонентів в процесі лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом.

Залежність ступеня вилучення $Ti(IV)$ від часу вилуговування

Час взаємодії, хв.	Ступінь вилучення (X), %
30	49,69
60	53,48
90	60,31
120	66,76
150	76,62
180	86,13
240	86,10
300	86,10

Встановлено, що за перші 30 хвилин взаємодії вихідних речовин ступінь вилучення досягає майже 50 %. Максимальний ступінь вилучення $Ti(IV)$ становить 86,13 %.

Нагрівання плавів більше 3 годин за даної температури не збільшує виходу розчинної форми $Ti(IV)$, що можливо пов'язано з наявністю домішок у вихідному концентраті та утворенням ферум(III) оксиду, який перешкоджає подальшому проникненню лугу до реакційних центрів ільменіту.

Важливим параметром гетерогенних хімічних реакцій є температура, за якої відбувається процес. Для встановлення оптимального значення температурного режиму процесу вилуговування ільменіту калій гідроксидом було проведено ряд експериментальних досліджень за методикою, описаною в розділі 2.4.

На рисунку 3.12 показано залежність ступеня вилучення Титану(IV) від температурного режиму процесу лужного вилуговування.

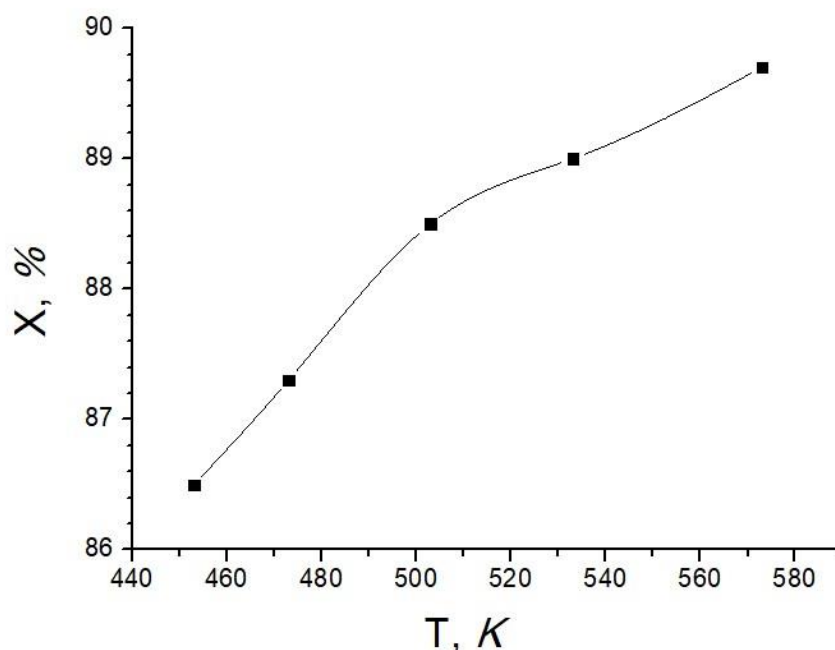


Рис. 3.12 Залежність ступеня вилучення Титану(IV) від температурного режиму процесу лужного вилуговування

В таблиці 3.8 наведено експериментальні дані ступеня вилучення Ti(IV) за різного температурного режиму процесу лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом.

Таблиця 3.8

Залежність ступеня вилучення Ti(IV) від температурного режиму процесу вилуговування ільменіту калій гідроксидом

Температура, К	Ступінь вилучення (X), %
453	86,5
473	87,3
503	88,5
533	89,0
573	89,7

Встановлено, що за температури 453 К ступінь вилучення Ti(IV) становить 86,5 %. Подальше збільшення температури нагрівання плаву ільменіту з лугом призвело до незначного підвищення виходу продукту

(89,7 %), що є несуттєвим в порівнянні з енергетичними затратами на підтримання високої температури процесу. Одержані результати дозволяють стверджувати, що температура нагріву до 453 К є технологічно та економічно обґрунтованою, оскільки традиційний температурний режим обробки, який використовується у промисловій металургії титану становить більше 623 К [23-28].

На рисунку 3.13 показано залежність ступеня вилучення Титану(IV) від часу контакту між речовинами за різних температур.

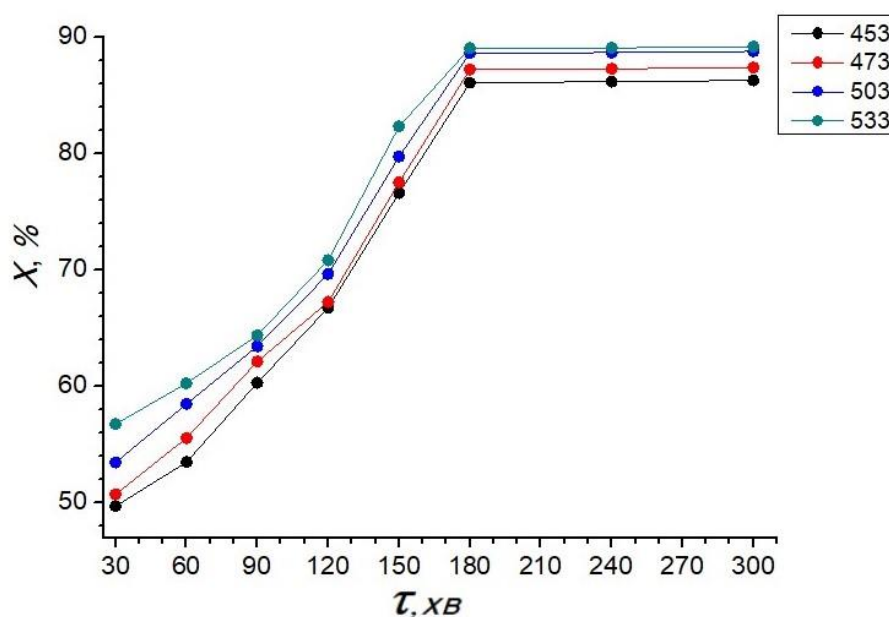


Рис. 3.13 Залежність ступеня вилучення Титану(IV) від часу контакту між речовинами за різних температур

Як видно з рисунку, характер форм кривих за різних температур досить однотиповий, а різниця величин ступеня вилучення Ti(IV) незначна (ці величини за різних температур належать до одного порядку і відрізняються між собою не більше як на 1,5 %).

З метою вивчення механізму лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом проаналізовано експериментальні результати часових залежностей у відповідності кінетичним рівнянням, що застосовуються для опису гетерогенних процесів: псевдо-першого та псевдо-другого порядків,

Яндера, Гінстлінга-Броунштейна, Журавльова-Лесохіна-Темпельмана, Єрофєєва-Авраама та "стисненої сфери" [107].

Кінетичне рівняння псевдо-першого порядку описується формулою:

$$k\tau = \ln X, \quad (3.11)$$

де k – константа швидкості реакції,

X – ступінь вилуговування $Ti(IV)$,

τ – час.

Лімітуюча стадія псевдо-першого порядку характеризується швидкістю утворення активних реакційноздатних центрів на поверхні ільменіту, які можуть утворюються в будь-якій частині кристалу.

Кінетичне рівняння псевдо-другого порядку в лінійній формі має вигляд:

$$k\tau = X \quad (3.12)$$

В даному випадку швидкість утворення реакційних центрів відбувається на обох поверхнях як ільменіту, так і лугу, а лімітуючою стадією є дифузія частинок лугу на поверхню ільменіту з подальшим проникненням в об'єм кристалів.

Рівняння Яндера описує односторонній дифузійний процес проникнення лугу у сферичне зерно ільменіту, покрите шаром продуктів реакції та має вигляд:

$$k\tau = (1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}})^2 \quad (3.13)$$

Дане рівняння добре описує гетерогенні твердо фазні процеси, в яких ступінь вилучення кінцевого продукту не перевищує 40 %.

Кінетичне рівняння Гінстлінга-Броунштейна також описує односторонню дифузію лугу через поверхню ільменіту, активні центри якого знаходяться в двовимірній площині. В лінійній формі дане рівняння має вигляд:

$$k\tau = 1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (3.14)$$

Рівняння Журавльова-Лесохіна-Темпельмана описує твердофазні процеси, які відбуваються за відносно низьких температур (200-300 °C):

$$k\tau = ((1 - X)^{-\frac{1}{3}} - 1)^2 \quad (3.15)$$

Швидкість реакції пропорційно змінюється на величину (1 - X).

Рівняння Єрофєєва-Авраама описує швидкість росту кристалів продукту в одній із площин реагенту (ільменіту) за рахунок багатостадійного утворення реакційноздатних центрів. Дане рівняння описують у вигляді:

$$k\tau = (-\ln(1 - X)^{\frac{1}{n}}), \quad (3.16)$$

де n – залежить від геометричної форми частинок реагенту та механізму гетерогенного процесу.

Модель "стисненої сфери" описується рівнянням:

$$k\tau = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (3.17)$$

Модель "стисненої сфери" вказує на те, що в певний момент часу на поверхні кристалів ільменіту утворюються активні центри взаємодій за рахунок поверхневих дефектів кристалічної ґратки та мікротріщин. Твердофазна взаємодія лімітується дифузією лугу з поверхні зародку в об'єм частинок ільменіту через утворені продукти взаємодії, що призводить до анігіляції початкових зародків.

Статистична обробка кінетичних залежностей "ступінь вилуговування – час ізотермічної взаємодії" за дисперсійним співвідношенням Фішера на рівні значущості 0,05 показала, що гіпотеза лінійності може бути прийнята для всіх рівнянь, проте коефіцієнти кореляції при апроксимації експериментально встановлених залежностей $X(\tau)$ значно різняться.

На рисунку 3.14 показано кінетичну залежність процесу лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом відповідно до моделі "стисненої сфери".

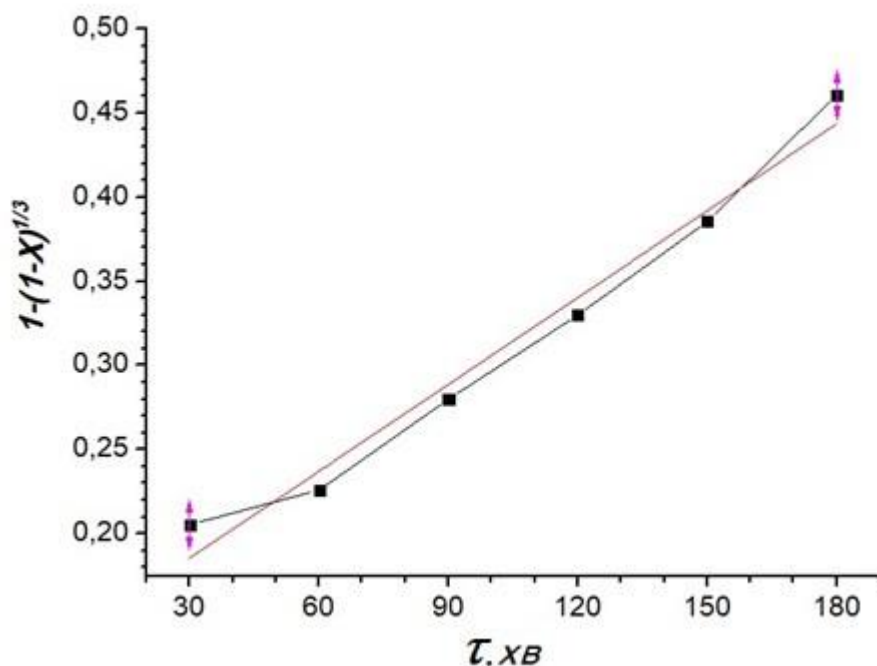


Рис. 3.14 Кінетика вилуговування ільменіту калій гідроксидом відповідно до моделі "стисненої сфери" ($T = 453 \text{ K}$)

Як видно з рисунку, процес лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом найбільш вдало описується швидкістю взаємодії компонентів відповідно до моделі "стисненої сфери" з лімітуючою стадією хімічної реакції ($R^2 = 0,9728$).

З метою розрахунку енергії активації процесу лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом за рівнянням Арреніуса побудовано залежність константи швидкості реакції від температури (рисунок 3.15).

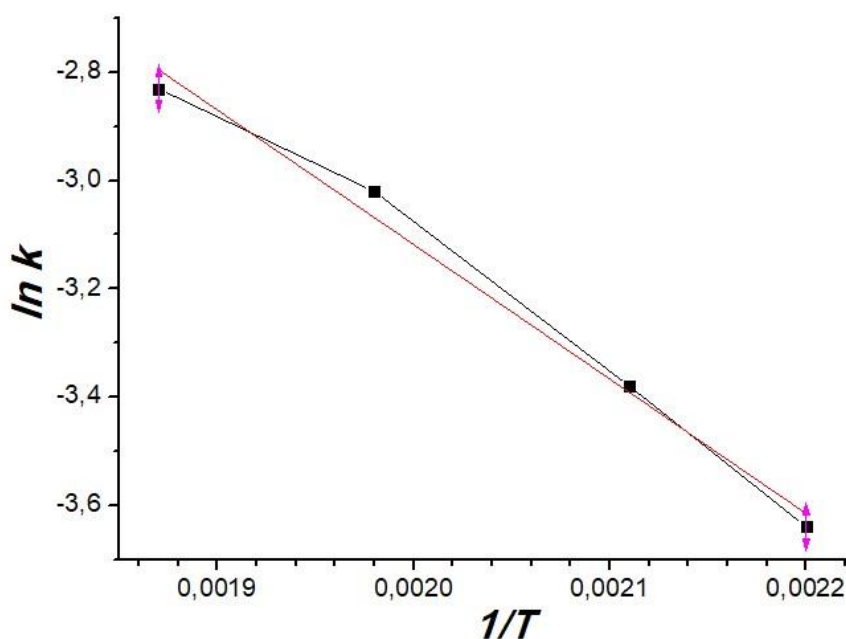


Рис. 3.15 Графік залежності константи швидкості процесу вилуговування калій гідроксидом ільменіту від температури

Розраховано, що уявна енергія активації лужного вилуговування становить 22 кДж/моль, що вказує на кінетичний режим проходження процесу з низькою енергією активації.

Проведені розрахунки дозволяють розробити оптимальну технологію одержання калій титанату з ільменіту методом лужного вилуговування. Розрахована уявна енергія активації та описаний кінетичний механізм процесу свідчить про те, що визначені умови лужного вилуговування є практично оптимальними. При цьому враховується загальна швидкість процесу, збільшення швидкості лімітуючих стадій хімічної взаємодії та енергетичні затрати на лужне вилуговування ільменіту Іршанського родовища.

3.6 Фізико-хімічні дослідження одержаного калій титанату

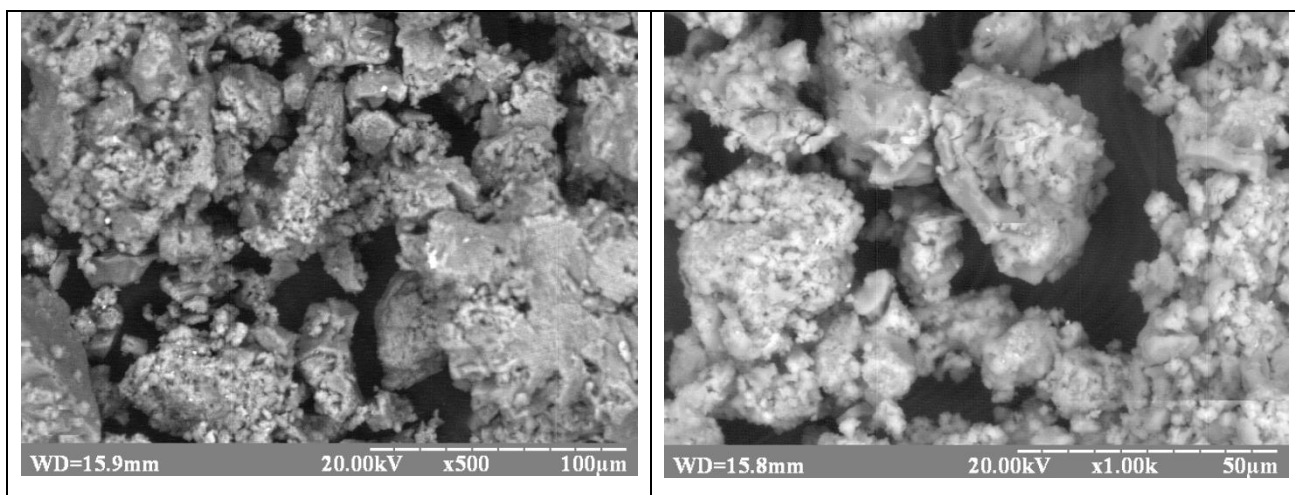
Калій титанат вилучали з плаву та очищували за методикою, описаною в розділі 2.8. Зовнішній вигляд кінцевого продукту лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом зображено на рисунку 3.16.



Рис. 3.16. Зовнішній вигляд калій титанату

Як видно з рисунку 3.16, одержаний калій титанат – тверда речовина тілесного кольору.

Для вивчення морфології частинок очищеного K_2TiO_3 проведено СЕМ – мікроскопічні дослідження (рисунок 3.17). Виявлено, що середній розмір частинок калій титанату є меншим 200 нм, частинки схильні до утворення агрегатів.



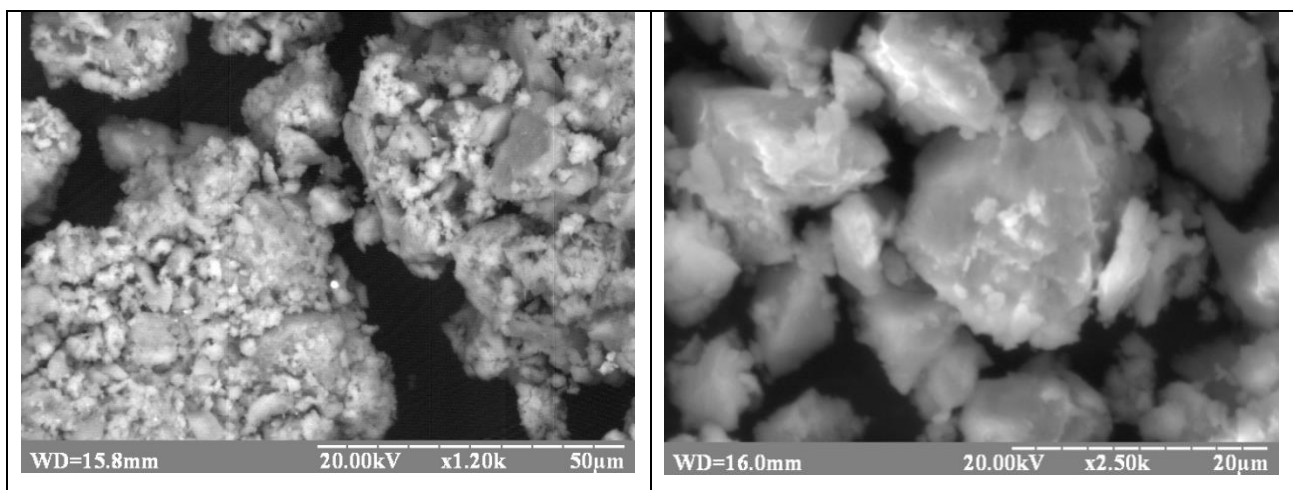


Рис. 3.17 СЕМ – фотографії очищеного K_2TiO_3

На СЕМ-фотографіях можна помітити окремі кристаліти калій титанату, які мають форму близьку до орторомбічної, що також було підтверджено методом рентгенівської дифракції.

На рисунку 3.18 зображено ІЧ-Фур'є спектр одержаного калій титанату. Наявність піку 938 cm^{-1} відповідає валентними та деформаційними коливаннями TiO_3^{2-} в зразку калій титанату, що, як стверджують автори [108], принципово відрізняє утворений K_2TiO_3 від вихідного $FeTiO_3$.

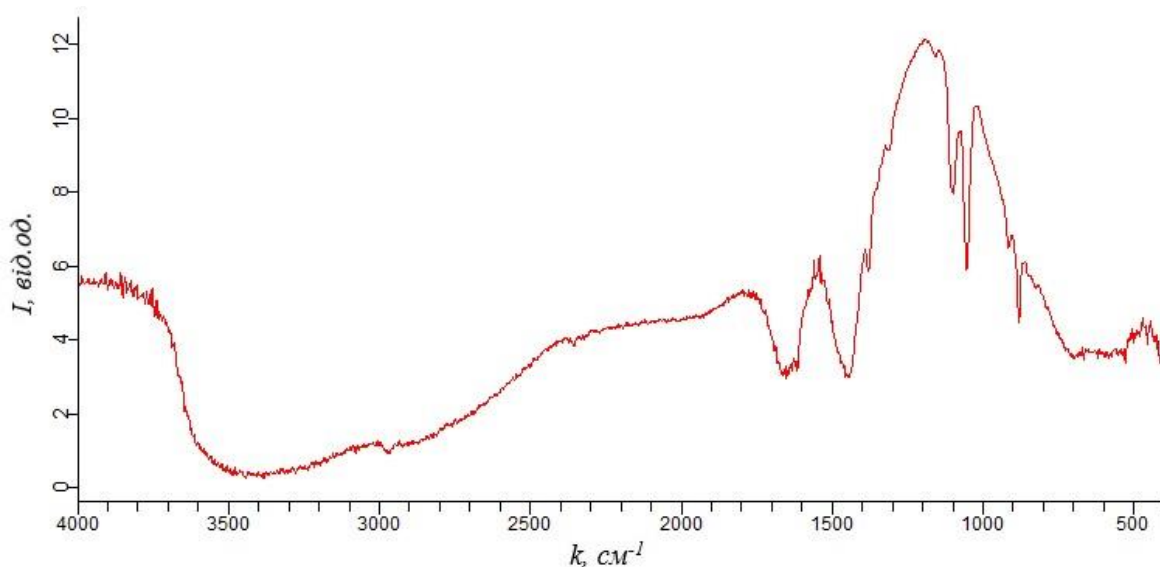


Рис. 3.18 ІЧ-Фур'є спектр калій титанату

Для встановлення елементного хімічного складу синтезованого калій титанату проведено дослідження зразків методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії (методом EDX).

На рисунку 3.19 зображено EDX-спектр калій титанату.

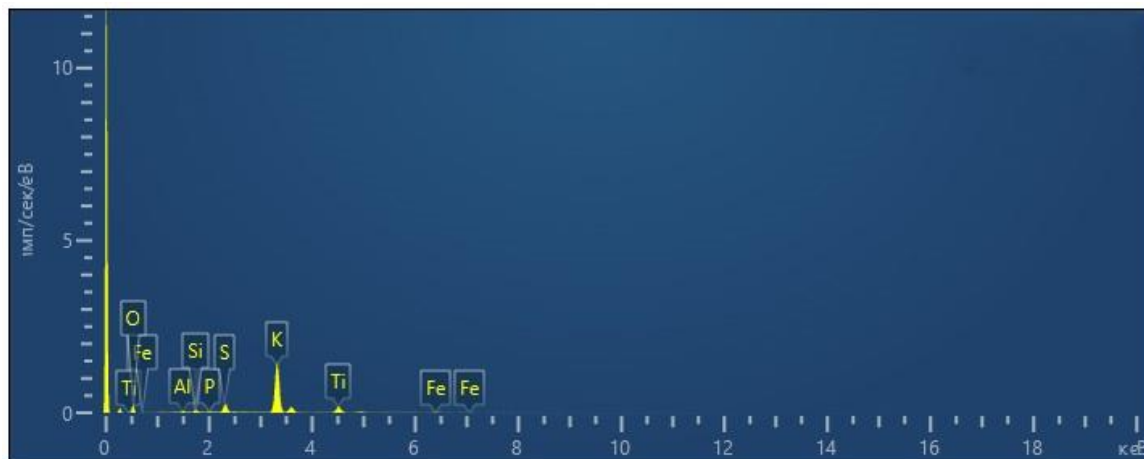


Рис. 3.19 EDX-спектр калій титанату

В таблиці 3.9 наведено елементний склад зразку калій титанату на основі даних EDX-спектру.

Таблиця 3.9

Елементний склад зразку калій титанату за даними EDX-спектру

Хімічний елемент	Масова частка, %
K	43,31
Ti	13,66
S	1,15
Si	1,12
Al	0,78
O	38,44
Fe	1,20
P	0,33
Всього	100,00

Як видно з таблиці, сумарний вміст інших елементів в зразку калій титанату не перевищує 5 %. Одержані дані дозволяють стверджувати, що водно-спиртова очистка калій титанату, запропонована в розділі 2.8, є перспективною для використання в технологічному процесі переробки ільменітової руди методом лужного вилуговування.

На рисунку 3.20 зображено дифрактограму одержаного калій титанату. Для ідентифікації структури калій титанату використано програмне забезпечення «MATCH!3».

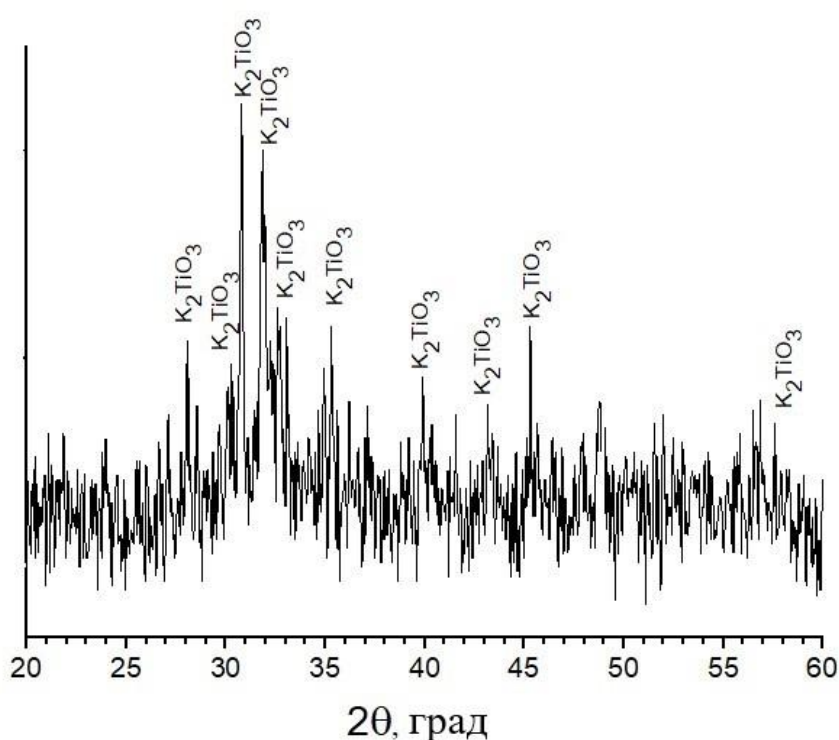


Рис. 3.20 Дифрактограма калій титанату

Як видно з рисунку інтенсивні рефлекси, які знаходяться в діапазоні 29 – 45° кутів 2θ , вказують на те, що в результаті процесу вилуговування утворюється K_2TiO_3 [107].

В таблиці 3.10 наведено основні розрахункові дані характеристик елементарної комірки та середній розмір частинок на основі дифрактограми калій титанату та формули 3.1. Розрахунок виконано за допомогою програмного забезпечення «MATCH!3»

Основні розрахункові дані характеристик елементарної комірки та середній розмір частинок калій титанату

2θ	$d_{(hkl)}$	hkl	β	D, нм
24,25	3,6778	120	0,1946	43,45
29,80	2,9942	023	0,3036	28,05
31,00	2,8812	032	0,3334	26,73
34,10	2,6304	202	0,2278	39,82
40,70	2,2817	140	0,4236	19,58

Встановлено, що середній розмір частинок калій титанату за даними рентгенівської дифракції становить 31,53 нм, що також підтверджено електронною мікроскопією.

Висновки до розділу III

Розділ присвячений вивченню фізико-хімічних характеристик ільменіту Іршанського родовища методами скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом, ІЧ-Фур'є спектроскопії та рентгенівської дифракції.

Встановлено, що ільменіт Іршанського родовища належить до групи ільменіту з високим масовим вмістом Титану (понад 79 % у перерахунку на TiO_2).

Методами ІЧ-Фур'є спектроскопії виявлено валентні та деформаційні коливання $Ti - O$ та $Fe - O - Ti$ зв'язків, що дозволяє ідентифікувати $FeTiO_3$ в складі ільменіту Іршанського родовища.

За даними рентгенівської дифракції встановлено, що в ільменітовому концентраті міститься близько 70 ± 5 % ільменіту, 20 ± 5 % рутилу, а решта складається з фаз піриту, псевдорутилу та домішок.

Розраховано основні характеристики елементарної комірки та середній розмір частинок ільменіту. Визначено, що середній розмір частинок становить 26,62 нм.

Виконано теоретичний розрахунок зміни ентальпії, ентропії та енергії Гіббса для процесів лужного вилуговування ільменіту калій та натрій гідроксидами за стандартних умов.

Розрахована величина зміни енергії Гіббса методом Тьомкіна-Шварцмана вказує на те, що більш енергетично вигідною реакцією є утворення калій титанату порівняно з натрій титанатом за 298 К.

Проведено реакції лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом та визначено технологічно доцільні умови процесу: середній діаметр частинок вихідної сировини ≤ 71 мкм; мольне співвідношення між компонентами $\text{FeTiO}_3 : \text{KOH}$ 1:2; час контакту речовин 3 години; температура нагріву на гліцериновій бані 453 К. За даних умов ступінь вилуговування Ti(IV) становить 86,1%.

Визначено, що механізм процесу лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом можна описати моделлю "стисненої сфери". Розраховано, що уявна енергія активації лужного вилуговування становить 22 кДж/моль, що також вказує на кінетичний режим проходження процесу з низькою енергією активації.

Методами електронної мікроскопії встановлено, що одержаний в процесі лужного вилуговування калій титанат має розмір частинок менше 200 нм, які схильні до утворення агрегатів.

Розраховано середній розмір частинок калій титанату за формулою Шеррера на основі даних рентгенівської дифракції, який становить 31,53 нм.

РОЗДІЛ IV

АДСОРБЦІЙНА ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КАЛІЙ ТИТАНАТУ

З метою перевірки адсорбційних та фотокаталітичних властивостей калій титанату, синтезованого методом лужного вилугування ільменіту, проведено низку експериментальних досліджень щодо деструкції барвників метиленового синього (катіонний барвник) та конго червоного (аніонний барвник) з водних розчинів.

Для порівняльного аналізу процесів адсорбції та фотокаталізу розчинів барвників використано немодифікований титан діоксид (ч.д.а.).

4.1 Адсорбція барвників з водних розчинів

Водні розчини барвників метиленового синього та конго червоного різної концентрації готували за методикою, описаною в розділі 2.6.

Концентрацію розчинів до та після адсорбції визначали спектрофотометрично за допомогою спектрофотометра UV-1200.

На рисунку 4.1 зображено графік залежності ступеня вилучення барвників від часу контакту з поверхнями калій титанату та титан діоксиду.

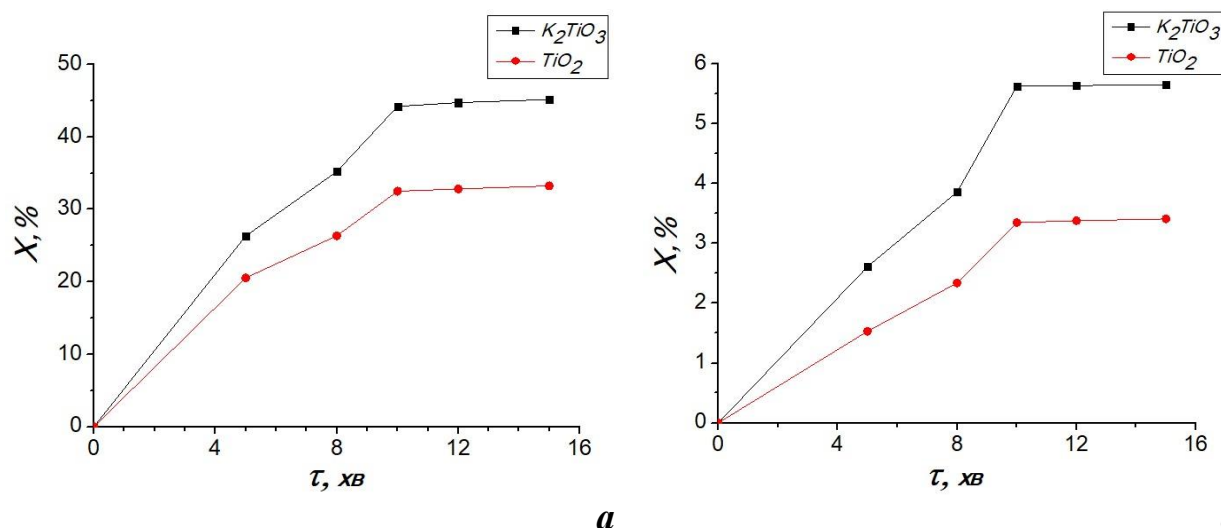


Рис.4.1 Залежність ступеня вилучення барвників метиленового синього (а) та конго червоного (б) з водних розчинів поверхнями калій титанату та титан діоксиду від часу контакту

Як видно з рисунку 4.1 а, за перші 5 хвилин від початку контакту «адсорбат-адсорбент» поверхнею калій титанату адсорбується 26,3 % метиленового синього з розчину, а поверхня титан діоксиду адсорбує 20,5 %. Максимальної величини ступеня вилучення вдається досягти через 10 хвилин від початку контакту та для даних поверхонь ця величина становить 44,2 % та 32,5 % відповідно. Подальше збільшення часу контакту розчину з адсорбентами суттєво не змінює величину ступеня вилучення, тому подальші дослідження процесу адсорбції проводили протягом 10 хвилин.

За цих же умов для конго червоного максимальний ступінь вилучення становить 5,6 % для поверхні калій титанату та 3,4 % для поверхні титан діоксиду відповідно, що значно менше, в порівнянні з метиленовим синім. Рівновага процесу адсорбції настає через 10 хвилин.

В таблиці 4.1 наведено експериментальні величини залежностей ступенів вилучення барвників з розчинів поверхнями адсорбентів від часу контакту.

Таблиця 4.1

**Експериментальні величини залежностей ступенів
вилучення барвників з розчинів поверхнями адсорбентів від часу
контакту**

Час, хв	K ₂ TiO ₃		TiO ₂	
	X _{МС} , %	X _{КЧ} , %	X _{МС} , %	X _{КЧ} , %
5	26,31	2,61	20,53	1,53
8	35,23	3,86	26,36	2,34
10	44,21	5,63	32,51	3,35
12	44,73	5,64	32,82	3,38
15	45,15	5,65	33,24	3,41

Примітка:

X_{МС} – ступінь вилучення метиленового синього;

X_{КЧ} – ступінь вилучення конго червоного.

Одержані дані можна пояснити впливом хімічної природи та заряду барвника в розчині на перерозподіл зарядів поверхні та можливість взаємодії на межі поділу «адсорбат-адсорбент».

З метою визначення можливого механізму процесів адсорбції барвників відповідними поверхнями, часові залежності було проаналізовано за кінетичними моделями псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Оскільки процеси адсорбції конго червоного поверхнями калій титанату та титан діоксиду з водних розчинів майже не відбувається, тому механізм процесу адсорбції визначено лише для метиленового синього.

Рівняння кінетичної моделі псевдо-першого порядку адсорбції в лінійній формі має вигляд:

$$\ln(A_{\max} - A_t) = \ln A_p - k_1 t, \quad (4.1)$$

де A_{\max} – адсорбційна ємність моношару, мг/г;

A_p – експериментальна (рівноважна) адсорбційна ємність моношару, мг/г;

A_t – адсорбційна ємність в момент часу, мг/г;

k_1 – константа швидкості псевдопершого порядку, хв⁻¹;

t – час, хв.

Дана модель застосовується для опису процесів адсорбції барвників у випадку лімітуючої стадії дифузії через поверхню адсорбенту.

Рівняння кінетичної моделі псевдо-другого порядку адсорбції в лінійній формі можна записати так:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{U_0} + \frac{t}{A_p}, \quad (4.2)$$

де U_0 – початкова швидкість адсорбції, мг/г·хв.

Початкову швидкість адсорбції розраховано за формулою:

$$U_0 = k_2 A_{\text{теор}}^2, \quad (4.3)$$

де k_2 - константа швидкості псевдодругого порядку, г/мг·хв.

Модель псевдо-другого порядку використовується в тих випадках адсорбції, коли потрібно врахувати взаємодію «адсорбат-адсорбент» на межі поділу фаз, а також міжмолекулярну взаємодію між молекулами адсорбату. Лімітуючою стадією в даному випадку є хімічна реакція обміну між частинками на межі поділу «адсорбат-адсорбент».

На рисунку 4.2 показано кінетичні залежності процесу адсорбції метиленового синього з розчинів поверхнями калій титанату та титан діоксиду відповідно до моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків.

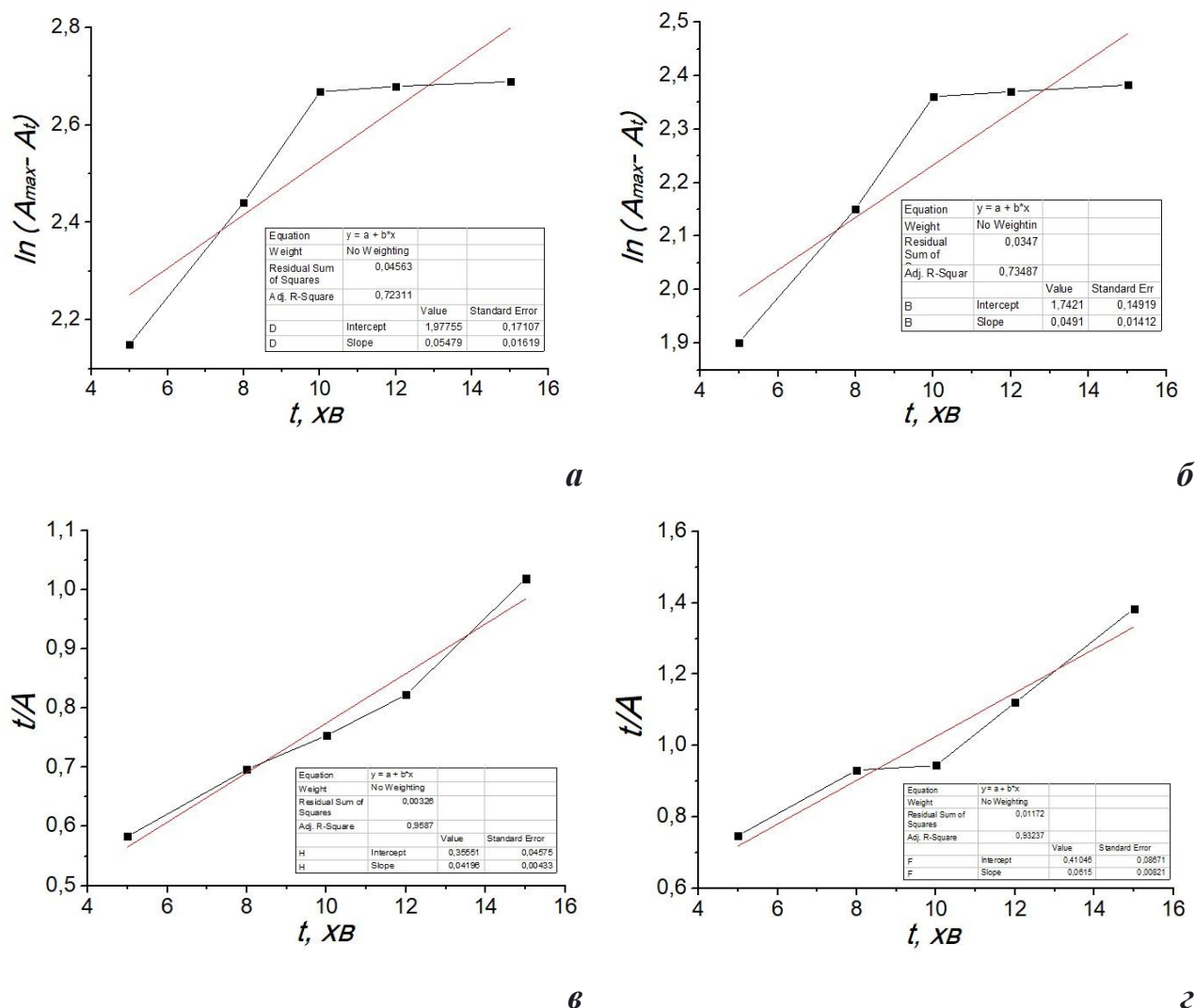


Рис. 4.2 Кінетичні залежності адсорбції метиленового синього поверхнями калій титанату (а,в) та титан діоксиду (б,г) відповідно до моделей псевдо-першого (а,б) та псевдо-другого (в,г) порядків.

Розраховані значення величин теоретичної адсорбційної ємності моношару поверхонь адсорбентів та констант процесів адсорбції метиленового синього для кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків зазначено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Показники адсорбційного процесу

K_2TiO_3						
Псевдо-перший порядок			Псевдо-другий порядок			
A_{max} , мг/г	k , хв ⁻¹	R^2	$A_{теор}$, мг/г	k , г/мг·хв	v , мг/г·хв	R^2
7,225±1,166	0,055±0,016	0,723	23,832±2,742	0,005±0,0004	2,811±0,416	0,959
TiO_2						
Псевдо-перший порядок			Псевдо-другий порядок			
A_{max} , мг/г	k , хв ⁻¹	R^2	$A_{теор}$, мг/г	k , г/мг·хв	v , мг/г·хв	R^2
5,710±0,792	0,049±0,014	0,735	16,260±2,505	0,009±0,0004	2,432±0,656	0,932

Як видно з даних таблиці, коефіцієнт кореляції (R^2) при використанні моделі псевдо-другого порядку наближається до одиниці (0,959 для калій титанату та 0,932 для титан діоксиду відповідно), тоді як для моделі псевдо-першого порядку дана величина не перевищує 0,75 для обох зразків адсорбентів.

Визначено, що адсорбція метиленового синього з розчину краще описується кінетичною моделлю псевдо-другого порядку в обох випадках. Тому, відповідно до даної моделі, механізм адсорбції полягає у електростатичній взаємодії між функціональними групами поверхонь адсорбентів та молекулами барвника в розчині, проте процес адсорбції на межі поділу фаз «адсорбат-адсорбент» є лімітуючою стадією.

Встановлено, що початкова швидкість адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату становить 2,9 мг/г·хв, а для титан діоксиду –

2,5 мг/г·хв відповідно. Хоча різниця в початкових швидкостях адсорбції не суттєва, однак при використанні калій титанату процес настання адсорбційної рівноваги досягається за менший проміжок часу, що може свідчити про перспективність використання калій титанату в якості адсорбента барвників катіонного типу.

На рисунку 4.3 показано кінетичні залежності процесу адсорбції конго червоного з розчинів поверхнями калій титанату та титан діоксиду відповідно до моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків.

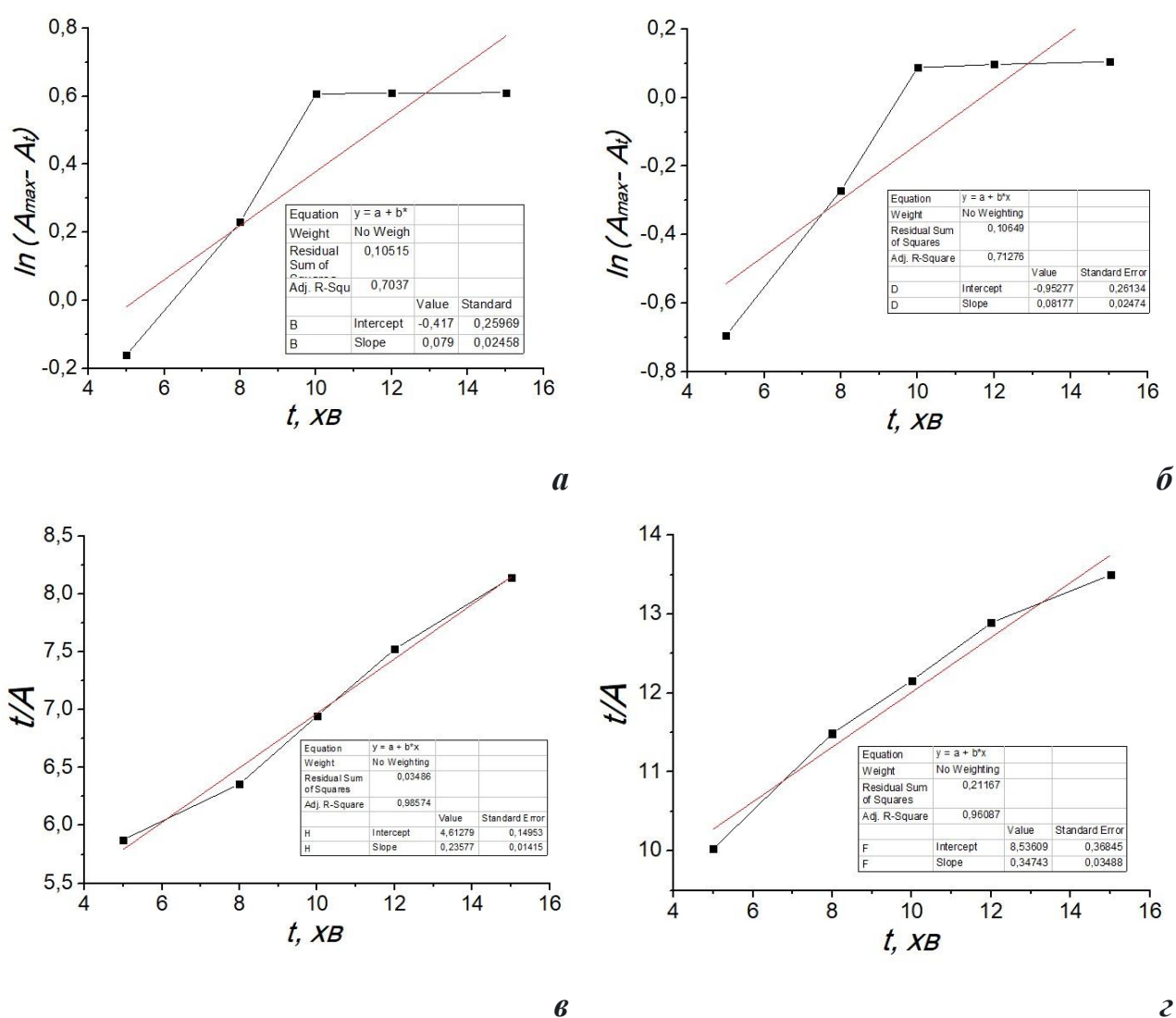


Рис. 4.3 Кінетичні залежності адсорбції конго червоного поверхнями калій титанату (а,в) та титан діоксиду (б,г) відповідно до моделей псевдо-першого (а,б) та псевдо-другого (в,г) порядків.

Розраховані значення величин теоретичної адсорбційної ємності моношару поверхонь адсорбентів та констант процесів адсорбції конго червоного для кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків зазначено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Показники адсорбційного процесу

K_2TiO_3						
Псевдо-перший порядок			Псевдо-другий порядок			
A_{max} , мг/г	k , хв ⁻¹	R^2	$A_{теор}$, мг/г	k , г/мг·хв	v , мг/г·хв	R^2
0,659±0,151	0,080±0,025	0,704	4,241±0,271	0,012±0,001	0,216±0,008	0,986
TiO_2						
Псевдо-перший порядок			Псевдо-другий порядок			
A_{max} , мг/г	k , хв ⁻¹	R^2	$A_{теор}$, мг/г	k , г/мг·хв	v , мг/г·хв	R^2
0,386±0,089	0,081±0,024	0,713	2,878±0,321	0,014±0,002	0,116±0,007	0,961

З даних таблиці видно, що кінетика процесу адсорбції конго червоного поверхнями калій титанату та титан діоксиду також описується моделлю псевдо-другого порядку, на що вказують коефіцієнти кореляції. Проте величини теоретичних адсорбційних ємностей та початкових швидкостей адсорбції, в порівнянні з метиленовим синім, є значно меншими (таблиця 4.3). Відмінність в даних значеннях можна пояснити різною електростатичною взаємодією поверхонь адсорбентів з молекулами барвників катіонного (метиленовий синій) та аніонного (конго червоний) типів.

Для вивчення залежностей процесів адсорбції барвників з водних розчинів поверхнями калій титанату та титан діоксиду від маси адсорбентів виконано серію експериментів за методикою, описаною в розділі 2.6.

На рисунку 4.4 зображено графіки залежності ступеня вилучення барвників з водних розчинів від маси адсорбентів.

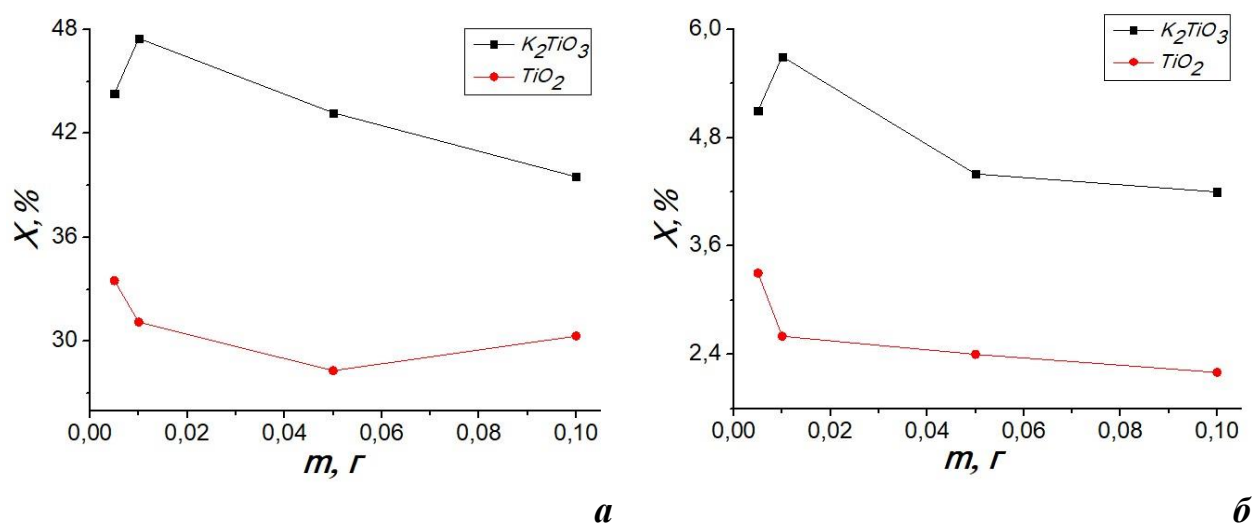


Рис.4.4 Залежність ступеня вилучення барвників метиленового синього (а) та конго червоного (б) з водних розчинів поверхнями калій титанату та титан діоксиду від маси адсорбенту

Встановлено, що за мінімальної маси адсорбенту (0,005 г) значення ступеня вилучення метиленового синього становить 44,3 % для калій титанату та 33,5 % для титан діоксиду; ступеня вилучення конго червоного – 5,1 % для калій титанату та 3,3 % для титан діоксиду. Визначено, що фактично в усьому діапазоні мас адсорбентів ступінь вилучення барвників з водних розчинів змінюється для обох поверхонь не більше ніж на $\pm 10 \%$.

В таблиці 4.4 наведено експериментальні дані залежності ступеня вилучення барвників з розчину від маси адсорбентів.

**Експериментальні дані ступеня вилучення барвників з розчину від
маси адсорбентів**

Маса, г	K_2TiO_3		TiO_2	
	$X_{MC}, \%$	$X_{KC}, \%$	$X_{MC}, \%$	$X_{KC}, \%$
0,005	44,3	5,1	33,5	3,3
0,010	47,5	5,7	31,1	2,6
0,050	43,2	4,4	28,3	2,4
0,100	39,5	4,2	30,3	2,2

Як видно з даних таблиці, навіть при зростанні маси адсорбентів як мінімум в два рази, ступінь вилучення змінюється не суттєво, тому використання більшої маси адсорбенту для вилучення барвників з розчинів є економічно не вигідним та недоцільним.

З метою визначення впливу поверхні адсорбенту на процеси адсорбції барвників метиленового синього та конго червоного з розчинів побудовано ізотерми адсорбції (рисунок 4.5).

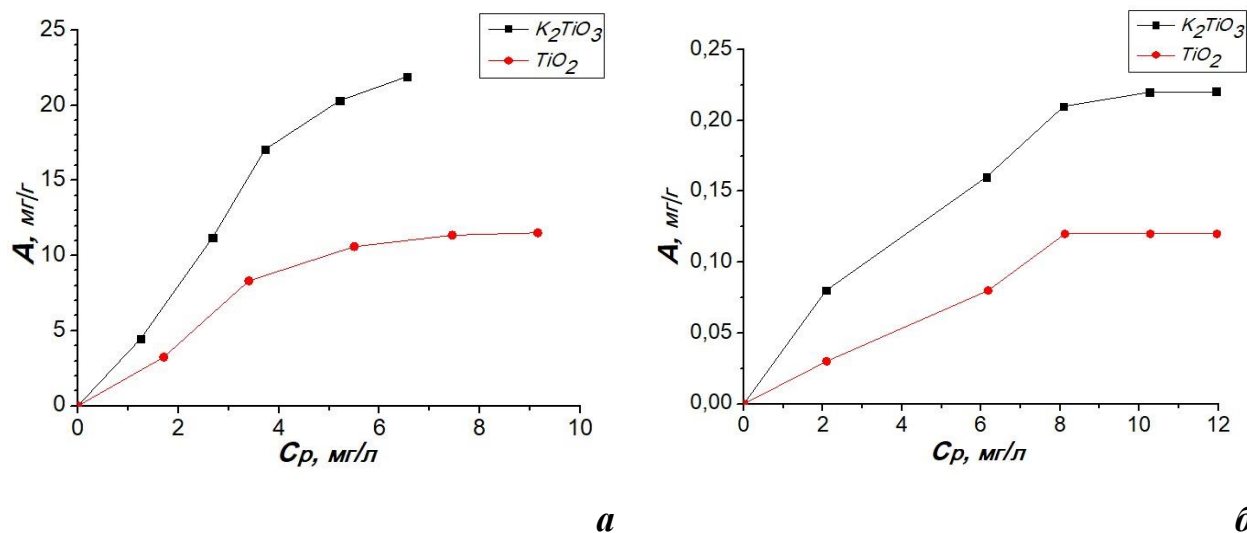


Рис. 4.5 Ізотерми адсорбції барвників метиленового синього (а) та конго червоного (б) з водних розчинів поверхнями калій титанату та титан діоксиду

Встановлено, адсорбційна ємність калій титанату щодо метиленового синього становить 21,92 мг/г, а для титан діоксиду – 11,52 мг/г відповідно (рисунк 4.5, а) для максимальної концентрації барвника 12,03 мг/л. Характер кривих ізотерм має форму з виходом на насичення, при якому за певної концентрації адсорбату досягається максимальне значення величини адсорбції та нагадує криві ізотерм Ленгмюра (L – тип) відповідно до класифікації Гільса.

Одержані експериментальні дані щодо адсорбції метиленового синього поверхнями адсорбентів наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

**Експериментальні дані щодо адсорбції метиленового синього
поверхнями калій титанату та титан діоксиду**

Поверхня	C_0 , мг/л	C_p , мг/л	A , мг/г	E , мл/г
K_2TiO_3	2,52	1,63	3,56	2184,05
	5,48	2,68	11,20	4179,10
	8,15	4,54	14,44	3180,62
	10,29	5,21	20,32	3900,19
	12,03	6,55	21,92	3346,57
TiO_2	2,52	1,71	3,24	1894,71
	5,48	3,40	8,32	2447,06
	8,15	5,50	10,60	1927,27
	10,29	7,45	11,36	1524,83
	12,03	9,15	11,52	1259,02

Відповідно до даних таблиці, коефіцієнт розподілу між розчином барвника та поверхнею калій титанату становить 3346,57 мл/г, між розчином барвника та поверхнею титан діоксиду – 1259,02 мл/г. Величина коефіцієнту розподілу вказує на те, що поверхня калій титанату має більшу спорідненість для адсорбції метиленового синього з розчину в порівнянні з поверхнею титан

діоксиду, що можливо пов'язано з різним хімічним складом відповідних адсорбентів.

Встановлено, адсорбційна ємність калій титанату щодо конго червоного становить 0,22 мг/г, а для титан діоксиду – 0,12 мг/г відповідно (рисунок 4.5, б) для максимальної концентрації барвника 12,00 мг/л. Характер кривих ізотерм також має форму з виходом на насичення, при якому за певної концентрації адсорбату досягається максимальне значення величини адсорбції та нагадує криві ізотерм Ленгмюра (L – тип) відповідно до класифікації Гільса.

Одержані експериментальні дані щодо адсорбції конго червоного поверхнями адсорбентів наведено в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6

Експериментальні дані щодо адсорбції конго червоного поверхнями калій титанату та титан діоксиду

Поверхня	C_0 , мг/л	C_p , мг/л	A, мг/г	E, мл/г
K_2TiO_3	2,10	2,08	0,08	38,46
	6,20	6,13	0,16	26,10
	8,15	8,09	0,21	25,96
	10,31	10,26	0,22	21,44
	12,00	11,94	0,22	18,43
TiO_2	2,10	2,09	0,03	14,35
	6,20	6,18	0,08	12,94
	8,15	8,12	0,12	14,78
	10,31	10,28	0,12	11,67
	12,00	11,97	0,12	10,03

Відповідно до даних таблиці, коефіцієнт розподілу між розчином барвника та поверхнею калій титанату становить 18,43 мл/г, між розчином барвника та поверхнею титан діоксиду – 10,03 мл/г. Величина коефіцієнту розподілу на декілька порядків нижча, в порівнянні з аналогічними

величинами для барвника метиленового синього. Низьку адсорбційну здатність аніонного барвника конго червоного на поверхнях адсорбентів можна пояснити переважанням електростатичних сил відштовхування на межі фаз «адсорбат-адсорбент» над силами притягання між молекулами, тобто низькою спорідненістю адсорбента до адсорбату.

Експериментальні дані ізотерм адсорбції проаналізовано відповідно до моделей ізотерм Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна-Радускевича.

Рівняння Ленгмюра описує процеси адсорбції на гомогенних (однорідних) центрах поверхні за умови, що всі активні центри є енергетично однорідними і на поверхні може утворюватись лише мономолекулярний шар адсорбату.

В лінійній формі дане рівняння можна записати так:

$$\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{A} + \frac{1}{K_L \cdot A_{\infty}}, \quad (4.4)$$

де A – адсорбційна ємність (мг/г);

C_p – рівноважна концентрація молекул після адсорбції (мг/л);

A_{∞} – максимальна адсорбційна ємність моношару, мг/г;

K_L – константа Ленгмюра, що описує термодинамічні умови адсорбції, л/мг.

Рівняння Фрейндліха також описує мономолекулярну адсорбцію, проте характеризує гетерогенні (нерівноцінні) центри поверхні, на яких відбувається нерівномірний розподіл за енергіями, в лінійній (логарифмічній) формі має вигляд:

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (4.5)$$

де K_F та n – константи Фрейндліха, що характеризують адсорбційну ємність та інтенсивність адсорбції відповідно.

Рівняння Тьомкіна описує потенційно неоднорідні поверхні, на якій відбувається рівномірний розподіл адсорбційних центрів за енергією, має вигляд:

$$A = b_t \ln K_T + b_t \ln C_p, \quad (4.6)$$

де b_t – константа, що характеризує теплоту адсорбції;

K_T – константа Тьомкіна, яка відповідає максимальній енергії взаємодії адсорбат-адсорбент на межі поділу фаз.

Рівняння Дубініна-Радускевича, яке дозволяє розрізнити фізичну та хімічну адсорбцію в лінійній формі має вигляд:

$$\ln A = \ln A_\infty - k\varepsilon^2, \quad (4.7)$$

де k – константа, що пов'язана з енергією адсорбції, моль²/кДж²;

ε – потенціал Поляні, який характеризує роботу перенесення адсорбату з об'єму розчину до поверхні адсорбенту, кДж/моль.

Потенціал Поляні можна розрахувати за формулою:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_p} \right), \quad (4.8)$$

де R – універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль·К;

T – абсолютна температура, К.

Модель Дубініна – Радускевича вказує на природу адсорбції адсорбату на адсорбенті і може бути використана для розрахунку середньої вільної енергій адсорбції:

$$E = (-2k)^{-0,5} \quad (4.9)$$

Величина k є важливою характеристикою, оскільки за її значенням можна робити висновки про природу сил взаємодії між молекулами барвника з активними центрами поверхні адсорбенту та розрізнити фізичну та хімічну адсорбцію.

Як стверджують автори [108], якщо значення енергії адсорбції (E) значення E менше 8 кДж/моль, то процес адсорбції носить суто фізичний характер (переважають міжмолекулярні сили взаємодії); якщо її значення знаходиться в межах 8 – 16 кДж/моль, то адсорбційний процес протікає за

іонообмінном механізмом, а якщо енергія адсорбції становить понад 16 кДж/моль, то це вказує на хемосорбцію на поверхні.

На рисунку 4.6 зображено моделі ізотерм адсорбції метиленового синього поверхнями калій титанату та титан діоксиду.

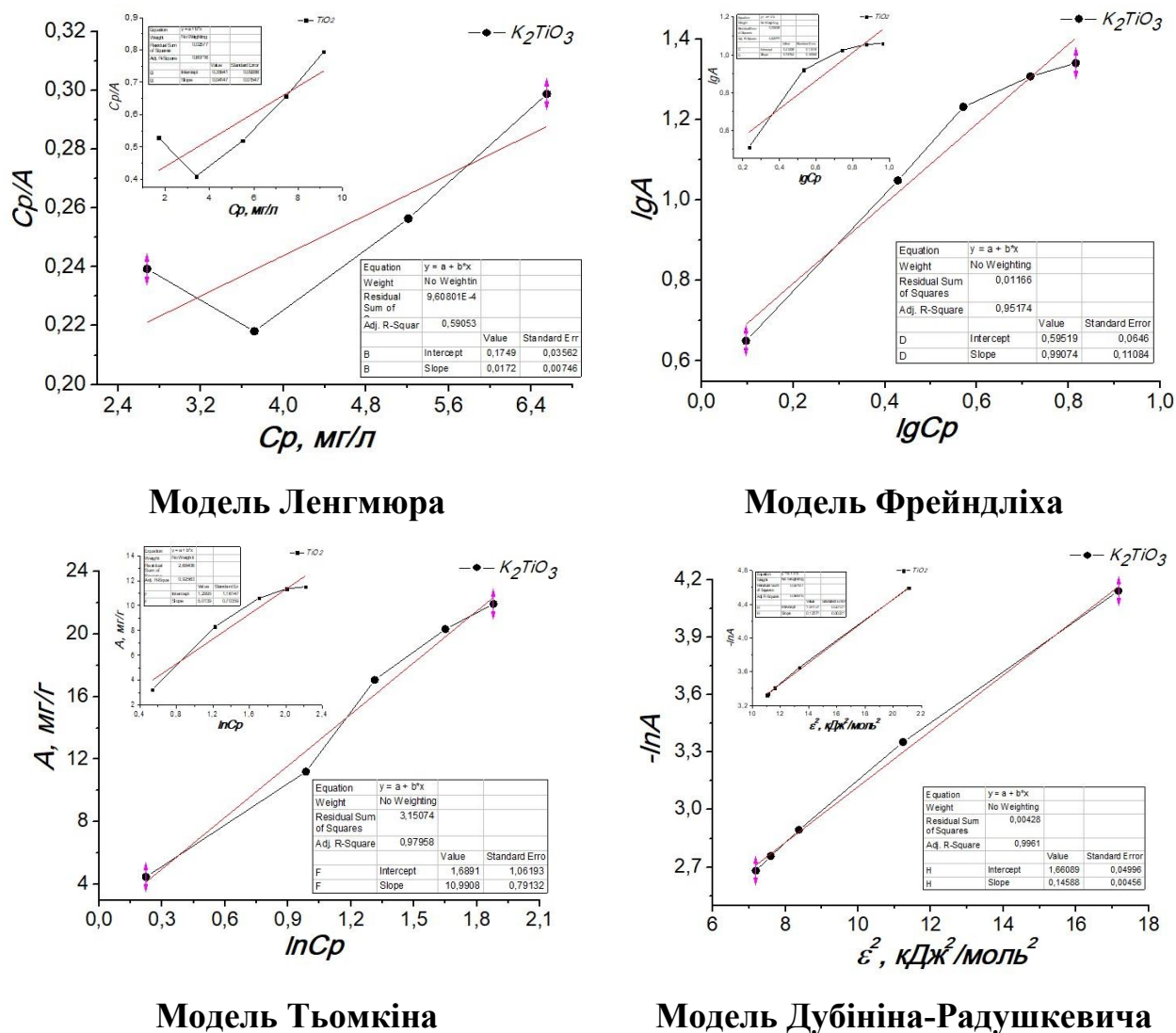


Рис. 4.6. Математичні моделі ізотерм адсорбції метиленового синього

В таблиці 4.7 наведено розрахункові дані відповідно до моделей адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна – Радушкевича метиленового синього з розчинів на поверхнях калій титанату та титан діоксиду.

**Розрахункові дані відповідно до моделей адсорбції метиленового
синього з розчинів на поверхнях калій титанату та титан діоксиду**

K_2TiO_3						
Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха			
A_{max} , мг/г	K_L , л/мг	R^2	n	K_F	R^2	
58,038±4,312	0,098±0,070	0,590	1,009±0,127	1,813±0,113	0,952	
Модель Тьомкіна			Модель Дубініна-Радушкевича			
b_T	K_T	R^2	A_{max} , ммоль/г	k , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2
10,991±0,791	1,166±0,103	0,980	5,264±0,257	0,146±0,005	1,850±0,033	0,996
TiO_2						
Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха			
A_{max} , мг/г	K_L , л/мг	R^2	n	K_F	R^2	
2,411±0,094	1,167±0,359	0,607	1,337±0,367	1,515±0,165	0,838	
Модель Тьомкіна			Модель Дубініна-Радушкевича			
b_T	K_T	R^2	A_{max} , ммоль/г	k , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2
5,014±0,704	1,196±0,264	0,926	7,01±0,217	0,126±0,002	1,994±0,018	0,999

Як видно з таблиці, ізотерма адсорбції метиленового синього поверхнями калій титанату та титан діоксиду задовільно описується моделлю Тьомкіна, в порівнянні з іншими моделями, на що вказують коефіцієнти кореляції ($R^2 = 0,980$ для калій титанату та $R^2 = 0,926$ для титан діоксиду відповідно). Це означає, що адсорбція барвника відбувається на неоднорідних поверхнях, на якій відбувається енергетично рівномірний розподіл центрів адсорбції.

Відповідно до розрахункових даних, значення константи b_t , що характеризує теплоту адсорбції, для калій титану перевищує відповідне значення для титан діоксиду в два рази. Одержані дані вказують на те, що

адсорбція метиленового синього поверхнею калій титанату відбувається краще, в порівнянні з титан діоксидом, що може бути пов'язано з різною хімічною природою адсорбентів.

Розрахована енергія адсорбції (E) за рівнянням Дубініна-Радускевича для поверхонь обох адсорбентів не перевищує 2 кДж/моль що вказує на фізичну адсорбцію молекул барвника на відповідних поверхнях.

На рисунку 4.7 зображено моделі ізотерм адсорбції конго червоного поверхнями калій титанату та титан діоксиду.

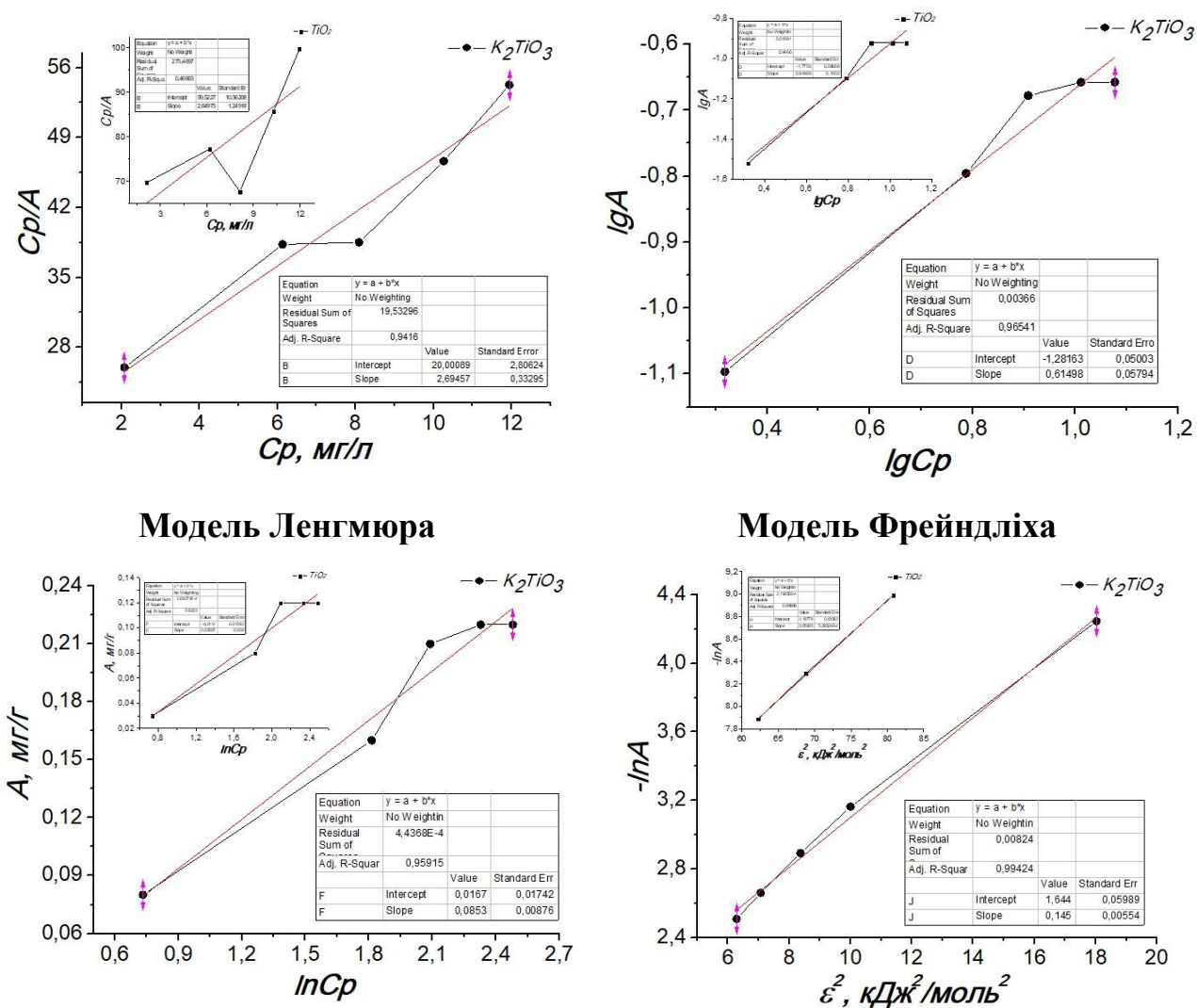


Рис. 4.7. Математичні моделі ізотерм адсорбції конго червоного

В таблиці 4.8 наведено розрахункові дані відповідно до моделей адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна – Радускевича конго червоного з розчинів на поверхнях калій титанату та титан діоксиду.

Розрахункові дані відповідно до моделей адсорбції конго червоного з розчинів на поверхнями калій титанату та титан діоксиду

K_2TiO_3						
Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха			
A_{max} , мг/г	K_L , л/мг	R^2	n	K_F	R^2	
0,371±0,052	0,135±0,02	0,941	1,626±0,169	0,277±0,013	0,965	
Модель Тьомкіна			Модель Дубініна-Радускевича			
b_T	K_T	R^2	A_{max} , ммоль/г	k , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2
0,085±0,009	1,216±0,225	0,959	5,179±0,301	0,146±0,006	1,851±0,039	0,994
TiO_2						
Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха			
A_{max} , мг/г	K_L , л/мг	R^2	n	K_F	R^2	
0,377±0,337	0,044±0,015	0,467	1,177±0,157	0,169±0,014	0,947	
Модель Тьомкіна			Модель Дубініна-Радускевича			
b_T	K_T	R^2	A_{max} , ммоль/г	k , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2
0,0557±0,008	0,815±0,251	0,922	5,186±0,303	0,145±0,005	1,857±0,033	0,994

Ізотерма адсорбції конго червоного поверхнями калій титанату та титан діоксиду може бути описана рівняннями Фрейндліха та Тьомкіна, на що вказують коефіцієнти кореляції, зазначені в таблиці. Проте, експериментально встановлено, що адсорбція конго червоного на даних поверхнях майже не відбувається, в порівнянні з метиленовим синім. Це означає, що центри поверхні адсорбентів енергетично рівномірні, тобто мають однаковий заряд, який ймовірно співпадає з зарядом конго червоного в розчині, на що вказує модель адсорбції Тьомкіна.

Розрахована енергія адсорбції (E) за рівнянням Дубініна-Радушкевича для поверхонь обох адсорбентів не перевищує 2 кДж/моль що вказує на фізичну адсорбцію молекул барвника на відповідних поверхнях.

4.2 Фотокаталітична деструкція барвників з водних розчинів

Фотокаталітична деструкція водних розчинів барвників калій титанатом належить до гетерогенних фотокаталітичних реакцій перетворення вихідних реагентів в продукти реакції під дією квантів світла на поверхні фотокаталізатора [109, 110].

Принцип дії фотокаталізатору полягає в тому, що при поглинанні кванта світла в об'ємі частинки напівпровідника утворюються вільний електрон і електронна вакансія – дірка, які рекомбінуються або мігрують в тілі напівпровідника, частково локалізуючись на структурних дефектних центрах його кристалічної ґратки. Відповідно електрон та дірка сприяють утворенню радикальних частинок, які викликають окиснення та руйнування барвників [96,97,99,100].

Процеси фотокаталітичної деструкції барвників з водних розчинів проведено відповідно до методик, які зазначено в розділі 2.6.

Під час проведення експериментальних досліджень встановлено, що фотокаталітична деструкція конго червоного не відбувається, що можливо пов'язано з низькою адсорбцією даного барвника на поверхнях калій титанату та не модифікованого титан діоксиду, як однією з початкових стадій процесу фотокаталізу. Тому подальші дослідження фотокаталітичної деструкції проведено для барвника метиленового синього.

На рисунку 4.8 зображено графік залежності ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього від часу контакту з поверхнями калій титанату та титан діоксиду.

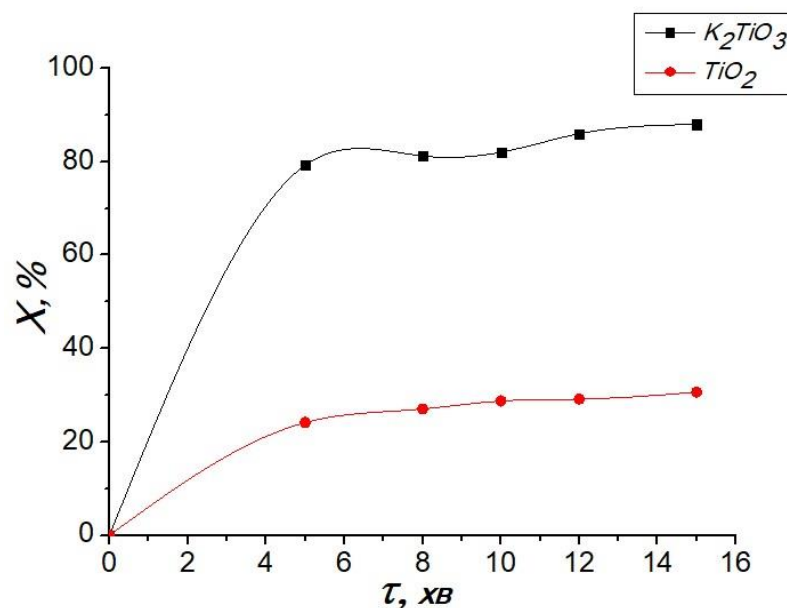


Рис.4.8 Залежність ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього від часу контакту з адсорбентами

Встановлено, що за перші 5 хвилин від початку опромінення розчину барвника ($C_0 = 10$ мг/л, $V_{p-ny} = 20$ мл, $m_{кат} = 5$ мг) при постійному перемішуванні ступінь фотокаталітичної деструкції метиленового синього становить понад 70 % для K_2TiO_3 , а максимального значення (88 %) досягає при опроміненні розчину в присутності фотокаталізатора протягом 15 хвилин. Для TiO_2 ступінь фотокаталітичної деструкції не перевищує 31 % під час опромінення розчину протягом 15 хвилин.

Варто відмітити, що розчини барвника, які містять калій титанат, активовані ультрафіолетовим випромінюванням протягом 15 хвилин, повністю знебарвлюються за 24 години. Розчини, що містять TiO_2 , активовані аналогічним способом, таких результатів не показали. Одержані результати можна пояснити процесами багатостадійного гідролізу калій титанату та незначним підвищенням рН середовища з одного боку, а з іншого – перерозподілом зарядів на межі поділу фаз «каталізатор-розчин» з подальшою фотодеструкцією барвника.

В таблиці 4.9 наведено експериментальні величини залежностей ступенів фотокаталітичної деструкції метиленового синього від часу контакту.

Таблиця 4.9

**Експериментальні величини залежностей ступенів
фотокаталітичної деструкції (X,%) метиленового синього від часу
контакту**

Час, хв	K_2TiO_3	TiO_2
5	79,26	24,12
8	81,23	27,03
10	82,04	28,77
12	86,01	29,15
15	87,98	30,64

На рисунку 4.9 зображено графік залежності ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього від маси фотокаталізаторів.

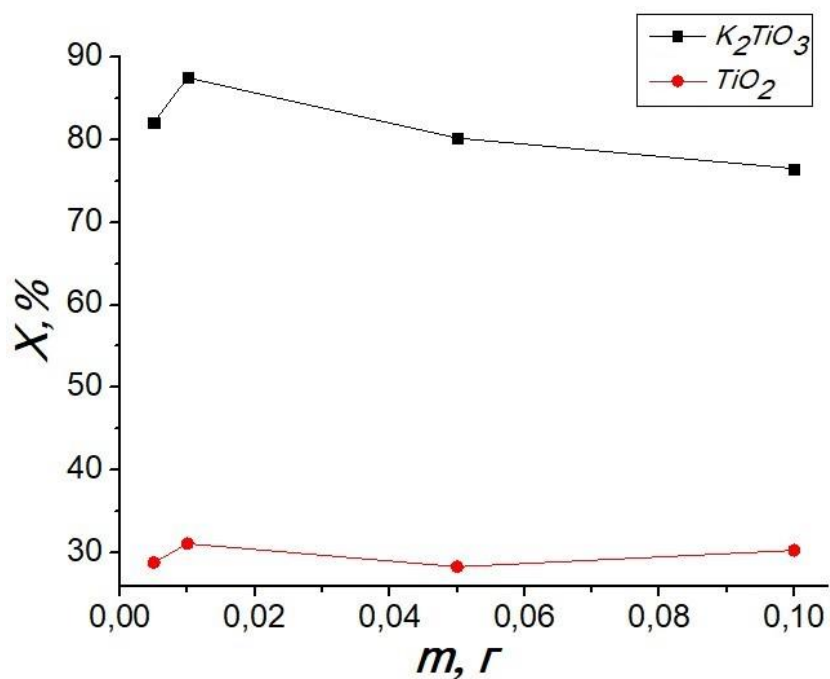


Рис.4.9 Залежність ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього від маси фотокаталізатора

Встановлено, що при використанні мінімальної маси фотокаталізатора (0,005 г) значення ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього становить 82,1 % для калій титанату та 28,8 % для титан діоксиду відповідно протягом 10 хвилин опромінення.

В таблиці 4.10 наведено експериментальні дані залежності ступеня фотокаталітичної деструкції барвника від маси фотокаталізатора.

Таблиця 4.10

Експериментальні дані залежності ступеня фотокаталітичної деструкції (X,%) барвника від маси фотокаталізатора

Маса, г	K_2TiO_3	TiO_2
0,005	82,1	28,8
0,010	87,5	31,1
0,050	80,2	28,3
0,100	76,5	30,3

Як видно з даних таблиці, навіть при зростанні маси фотокаталізаторів як мінімум в два рази, ступінь фотокаталітичної деструкції метиленового синього змінюється не суттєво, тому використання більшої маси фотокаталізатора для деструкції барвника в розчині є економічно не вигідним та недоцільним.

На рисунку 4.10 показано залежність ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього від концентрації барвника в розчині.

Встановлено, що синтезований K_2TiO_3 володіє кращою фотокаталітичною активністю в порівнянні з немодифікованим TiO_2 . Так, за 10 хвилинного опромінення ультрафіолетом реакційної суміші каталізатор-розчин ($C_0 = 10$ мг/л) ступінь фотокаталітичної деструкції барвника для TiO_2 становить 24 %, а для K_2TiO_3 – 81 %.

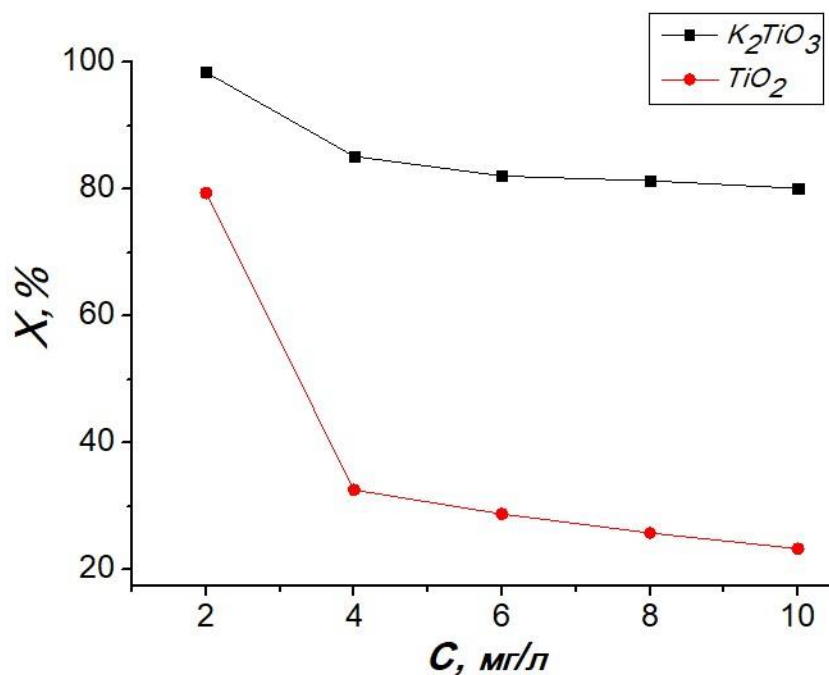


Рис. 4.10 Залежність ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього від концентрації барвника в розчині.

В таблиці 4.11 наведено експериментальні дані залежності ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього від концентрації барвника в розчині.

Таблиця 4.11

Експериментальні дані залежності ступеня фотокаталітичної деструкції (X,%) метиленового синього від концентрації барвника в розчині

C, мг/л	K ₂ TiO ₃	TiO ₂
2	98,41	79,37
4	85,15	32,56
6	82,04	28,77
8	81,30	25,77
10	81,11	24,29

Як видно з таблиці, ступінь фотокаталітичної деструкції зменшується зі зростанням концентрації барвника в розчині. За максимальної концентрації метиленового синього для калій титанату дана величина становить понад 80 %, а для титан діоксиду – 24 %.

Досліджено, що калій титанат, одержаний методом лужного плавлення з ільменіту, є перспективним фотокаталізуєчим агентом, зокрема для адсорбційно-деструкційних процесів перетворення метиленового синього у водних розчинах.

Висновок до розділу IV

В даному розділі досліджено адсорбційні та фотокаталітичні властивості поверхні калій титанату, синтезованого методом лужного вилуговування ільменіту Іршанського родовища щодо барвників метиленового синього та конго червоного в порівнянні з немодифікованим титан діоксидом.

Адсорбційний процес барвників поверхнями калій титанату та титан діоксиду описується кінетичною моделлю псевдо-другого порядку, що свідчить про електростатичні взаємодії між функціональними групами поверхонь адсорбентів та молекулами барвника в розчині, причому процес адсорбції на межі поділу фаз «адсорбат-адсорбент» є лімітуючою стадією загального процесу.

Ізотерми адсорбції барвників поверхнями калій титанату та титан діоксиду задовільно описуються моделлю Тьомкіна. Це означає, що адсорбція барвників відбувається на неоднорідних поверхнях, на якій відбувається енергетично рівномірний розподіл центрів адсорбції.

Розраховані енергії адсорбції (E) за рівнянням Дубініна-Радускевича для обох адсорбентів не перевищують 2 кДж/моль, що вказує на фізичну адсорбцію молекул барвника на відповідних поверхнях.

Встановлено, що фотокаталітична деструкція конго червоного не відбувається, що вірогідно пов'язано з низькою адсорбційною здатністю

даного барвника на поверхнях калій титанату та не модифікованого титан діоксиду, як однією з початкових стадій процесу фотокаталізу.

Показано, що синтетичний калій титанат є перспективним фотокаталізуючим агентом адсорбційно-деструкційних процесів метиленового синього у водних розчинах.

РОЗДІЛ V

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ОДЕРЖАННЯ КАЛІЙ ТИТАНАТУ З ІЛЬМЕНІТУ СПОСОБОМ ЛУЖНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ

5.1 Основні стадії процесу лужного вилуговування ільменіту Іршанського родовища

В якості сировини для проведення процесу лужного вилуговування використано ільменітовий концентрат Іршанського родовища (96 %) та калій гідроксид (ч.д.а.).

Основні етапи одержання та очистки калій титанату способом лужного вилуговування ільменіту:

1. Підготовчий етап

На етапі підготовки вихідної сировини проводиться її висушування та подрібнення до необхідних розмірів.

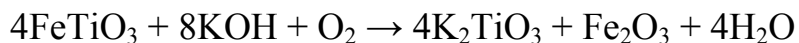
Висушування ільменітового концентрату проводять за умови, якщо вміст води становить більше 1,5 %. Оптимальна температура, за якої проводиться висушування ільменіту, не має перевищувати 120 °С, оскільки висока температура може впливати на якість вихідної сировини.

Подрібнення сировини проводять з використанням кульового млину до фракції ≤ 71 мкм, тому що розмір частинок вихідної сировини безпосередньо впливає на вихід продукту (за даними досліджень, що проведені в розділі 3.3).

Крім розмірів частинок вихідної сировини важливим в процесі лужного вилуговування є гомогенізація подрібнених компонентів. Вихідні компоненти для процесу лужного вилуговування необхідно попередньо відважити та змішати у кількісному співвідношенні ільменіт/луг 1:2.

2. Вилуговування сировини

Процес лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом відбувається за температури 180 °С протягом 3 годин нагріву плаву відповідно до хімічної реакції :



Ознакою проходження реакції є зміна забарвлення суміші з сіро-чорного на зелено-коричневий.

3. Відокремлення калій титанату від інших продуктів реакції

Після сплавлення ільменіту з лугом необхідно відокремити калій титанат від непрореагованих залишків ільменіту, лугу та утвореного ферум(III) оксиду.

Спочатку плав необхідно охолодити до кімнатної температури та розчинити у мінімальній кількості води з метою одержання насиченого лужного розчину калій титанату. Утворений розчин необхідно профільтрувати від залишків ільменіту та ферум(III) оксиду. Одержаний фільтрат тілесного кольору містить калій титанат та залишки непрореагованого калій гідроксиду. З одержаного лужного розчину калій титанат осаджується за допомогою етилового спирту у вигляді пластинок, фільтрується, промивається етиловим спиртом до нейтральної реакції шляхом декантації та висушується за температури не більше 80 °С протягом 2 годин.

На фільтрі залишається ферум(III) оксид та залишки непрореагованого ільменіту, які відокремлюють один від одного за допомогою магнітної сепарації. Ферум(III) оксид в подальшому може бути використаний як пігмент у складі косметичних засобів та фарб, як абразивний матеріал для полірування.

4. Рециркуляція спирту, лугу та непрореагованого ільменіту

Ільменіт, що відокремили від ферум(III) оксиду повторно можна використати в якості вихідної сировини в процесі лужного вилуговування. Крім того, рециркуляції піддається спиртовий розчин лугу, який спочатку необхідно нагріти до температури 80 °С для відокремлення спирту від лугу, а

потім до температури 100-120 °C для випарування води. Сконденсований етиловий спирт використовується повторно для процесів коагуляції, седиментації та очистки калій титанату. В свою чергу, утворений кристалічний калій гідроксид можна повторно використати для процесу вилуговування.

На рисунку 5.1 представлена технологічна схема одержання та очистки калій титанату з ільменіту способом лужного вилуговування.

На підготовчому етапі за необхідністю проводиться сушка сировини та подається у бункери для вихідної сировини 1. На наступному етапі проводиться подрібнення сировини в кульовому млині 2. Далі сировина подається на ваги 3, де відважується у мольному співвідношенні ільменіт/калій гідроксид (1:2). Потім суміш надходить в поличну піч 4, де проходить процес вилуговування за температури 180 °C при постійному помірному перемішуванні шнеками протягом 3 годин. В піч додатково подається повітря з метою проходження хімічної реакції між вихідними компонентами. Охолоджений плав подається в реактор для розчинення плаву з перемішуванням 6, в якому міститься дистильована вода. Після перемішування протягом двадцяти хвилин, утворений розчин відстоюють одну годину. Розчин, що утворився, відкачують у реактор для осадження калій титанату 7 та додають етиловий спирт з ємності для конденсації та накопичення етилового спирту 9. В реакторі 7 відбувається осадження калій титанату протягом тридцяти хвилин без перемішування. На наступному етапі осаджений калій титанат подається разом з етиловим спиртом з ємності 9 у резервуар для промивки та очистки калій титанату 8. Очищений калій титанат подається з резервуару 8 у сушильну шафу 10. З реактора 7 та резервуара 8 спиртовий розчин калій гідроксиду подається у реактор для рециклізації спирту та калій гідроксиду 5. Потім етиловий спирт подається та конденсується в ємність 9, а водний розчин лугу – у ємність 11. Осад з реактору для розчинення плаву 6 подається в електромагнітний сепаратор 12, де відбувається розділення ільменіту, який повертається в бункер 1 та

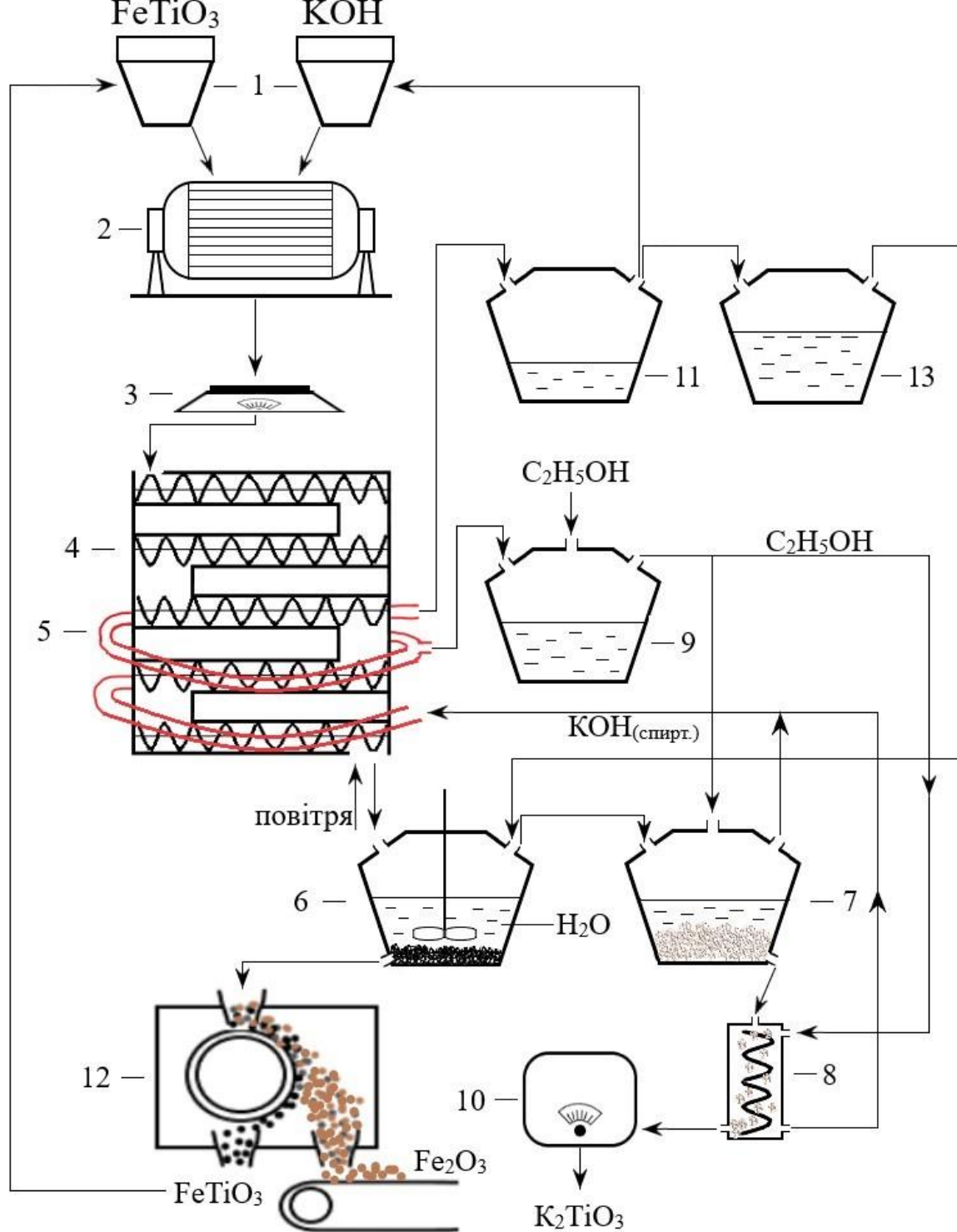
FeTiO₃ KOH

Рис. 5.1 Технологічна схема процесу лужного вилугування ільменіту з подальшою спиртовою очисткою калій титанату:

1 – бункери для вихідної сировини; 2 – кульовий млин; 3 – ваги для вихідної сировини; 4 – полична піч для вилуговування; 5 – реактор для рециклізації спирту та калій гідроксиду; 6 – реактор для розчинення плаву з перемішуванням; 7 – реактор для осадження калій титанату; 8 – резервуар для промивки та очистки калій титанату; 9 – ємність для конденсації та накопичення етилового спирту; 10 – сушильна шафа; 11 – ємність для накопичення та концентрування калій гідроксиду; 12 – електромагнітний сепаратор; 13 – ємність для збору води

5.2 Матеріальний баланс процесу лужного вилуговування ільменіту

Матеріальний баланс процесу лужного вилуговування ільменітового концентрату Іршанського родовища виконаний за даними проведених лабораторних досліджень.

У таблиці 5.1 наведено дані матеріального балансу процесу лужного вилуговування ільменітового концентрату з подальшою очисткою калій титанату. Розрахунок матеріального балансу проведено для 1000 кг ільменітового концентрату.

Таблиця 5.1

Матеріальний баланс процесу лужного вилуговування ільменітового концентрату з подальшою очисткою калій титанату

Надходження		Витрата	
Речовина	т, кг	Речовина	т, кг
Вилуговування ільменітового концентрату			
1. Ільменітовий концентрат (96%)	1000	1. K_2TiO_3	1700
		2. $FeTiO_3$	
2. КОН (крист.)	740	3. Fe_2O_3	
		4. КОН	40
		5. H_2O	

Сепарація нерозчинних і розчинних частин сплаву			
1. K_2TiO_3	1700	1. $FeTiO_3$	200
2. $FeTiO_3$		2. Fe_2O_3	548
3. Fe_2O_3		3. Розчин КОН та K_2TiO_3	20952
4. КОН			
5. H_2O	20000		
Осадження калій титанату			
1. Розчин КОН та K_2TiO_3	20952	1. K_2TiO_3	880
		2. КОН	72
2. C_2H_5OH (96%)	40000	3. C_2H_5OH (96%)	40000
		4. H_2O	20000

Під час експериментальних досліджень встановлено, що лужне вилуговування ільменіту Іршанського родовища калій гідроксидом дозволяє одержати калій титанат високого ступеня чистоти (98 %). Вихід кінцевого продукту за даних умов становить понад 80 %.

Запропонована технологічна схема дозволяє мінімізувати шкідливі викиди в навколишнє середовище, а рециклізація деяких речовин зменшує витрати в процесі виробництва калій титанату.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено зразки ільменіту Іршанського родовища за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії з рентгеноспектральним елементним мікроаналізом. Встановлено склад руди, який відрізняє її від всіх інших, що відомі в науково-технічній літературі.

2. Проведено термодинамічні розрахунки за реакціями, що протікають під час процесів лужного вилуговування ільменіту лугами калій та натрій гідроксидом. Встановлено, що утворення калій титанату є енергетично вигіднішим ніж утворення натрій титанату, що також підтверджено експериментально.

3. Експериментально встановлено, що технологічно доцільними умовами для процесу лужного вилуговування ільменіту Іршанського родовища є використання мінеральної сировини з середнім діаметром частинок ≤ 71 мкм, мольне співвідношення між вихідними компонентами 1:2, час взаємодії – 3 години, а температура – 453 К.

4. Визначено механізм лужного вилуговування ільменіту калій гідроксидом за результатами експериментальних досліджень часових залежностей відповідно до кінетичних рівнянь, що використовуються для опису гетерогенних процесів. Процес вилуговування ільменіту калій гідроксидом за експериментально визначених умов найбільш вдало описується моделлю "стисненої сфери" з лімітуючою стадією хімічної реакції ($R^2 = 0,9728$).

5. Розроблено методику очистки калій титанату, одержаного лужним вилуговуванням ільменіту калій гідроксидом та проведено дослідження елементного складу. Вміст домішок не перевищує 5 %, що вказує на ефективність використання даної методики.

6. Досліджено адсорбційні та фотокаталітичні властивості калій титанату щодо водних розчинах барвників. Проведені експериментальні дослідження процесів адсорбції барвників метиленового синього та конго червоного

показали, що калій титанат проявляє кращі адсорбційні властивості в порівнянні з немодифікованим титан діоксидом, також встановлено, що процес адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату відбувається краще в порівнянні зі значеннями адсорбції конго червоного.

7. Встановлено кінетичну модель процесу адсорбції барвників з водних розчинів поверхнею калій титанату та визначено, що механізм адсорбції полягає у електростатичній взаємодії між функціональними групами поверхонь адсорбентів та молекулами барвника в розчині, проте процес адсорбції на межі поділу фаз «адсорбат-адсорбент» є лімітуючою стадією.

8. Експериментально встановлено, що для процесу адсорбції барвників з водних розчинів оптимальною масою адсорбенту є 25 мг калій титанату для 1 л розчину. Розраховані значення енергії адсорбції дозволяють стверджувати те, що на поверхні адсорбенту калій титанату адсорбція молекул барвника відбувається фізично.

9. Експериментальні дослідження фотокаталітичної деструкції барвників метиленового синього та конго червоного показали, що конго червоний належить до того типу барвників, які не руйнуються під дією ультрафіолетового опромінення в присутності калій титанату як фотокаталізуючого агенту на відміну від метиленового синього.

10. На основі проведених експериментальних та теоретичних дослідження розроблена технологічна схема процесу лужного вилуговування ільменіту з метою одержання та очистки калій титанату.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2021*; Reston, 2021; 200 p. doi:10.3133/mcs2021
2. Mahmoud, M.H.H.; Afifi, A.A.I.; Ibrahim I.A. Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile. *Hydrometallurgy*. **2004**, 73 (1–2), pp 99–109. doi:10.1016/j.hydromet.2003.08.001
3. Shahien, M.G.; Khedr, M.M.H.; Maurice, A.E.; Farghali, A.A.; Ali, R.A.M. Synthesis of high purity rutile nanoparticles from medium-grade Egyptian natural ilmenite. *Beni-Suef Univ J Basic Appl Sci*. **2015**, 4 (3), pp 207–213. doi:10.1016/j.bjbas.2015.05.013
4. Ramadan, A. M.; Farghaly, M.; Fathy, W. M.; Ahmed, M. M. Leaching and kinetics studies on processing of Abu-Ghalaga ilmenite ore. *IRJET*. **2016**, 3 (10), pp 46–53.
5. Wahyuningsih, S.; Rinawati, L.; Munifa, R.M.I.; Ramelan, A.H.; Sulistyono, E. TiO₂ nanorods preparation from titanyl sulphate produced by dissolution of ilmenite. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 176, International Conference on Advanced Materials for Better Future, Surakarta, Indonesia October 3–4, 2016. doi:10.1088/1757-899X/176/1/012042
6. Lalasari, L.H.; Yuwono, A.H.; Firdiyono, F.; Rochman, N.T.; Harjanto, S.; Suharno, B. Controlling the nanostructural characteristics of TiO₂ nanoparticles derived from ilmenite mineral of Bangka island through sulfuric acid route. *Appl. Mech. Mater.* **2013**, 391, pp 34–40.
7. Razavi, R.; Hosseini, S.M.A.; Ranjbar, M. Production of nanosized synthetic rutile from ilmenite concentrate by sonochemical HCl and H₂SO₄ leaching. *IJCCE*. **2014**, 33 (2), pp 29–36. doi:10.30492/IJCCE.2014.10749
8. Haverkamp, R.G.; Kruger, D.; Rajashekar, R. The digestion of New Zealand ilmenite by hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*. **2016**, 163, pp 198–203. doi:10.1016/j.hydromet.2016.04.015

9. Palliyaguru, L.; Arachchi, N.D.H.; Jayaweera, C.D.; Jayaweera, P.M. Production of synthetic rutile from ilmenite via anion-exchange. *Miner. Process. Extr. Metall. Trans. Inst. Min. Metall.* **2018**, *127* (3), pp. 169–75. doi:10.1080/03719553.2017.1331621
10. Arachchia, N.D.H.; Peirisb, G.S.; Shimomurac, M.; Jayaweeraa, P. M. Decomposition of ilmenite by ZnO/ZnS: enhanced leaching in acid solutions. *Hydrometallurgy*. **2016**, *166*, pp 73–79. doi:10.1016/j.hydromet.2016.09.001
11. Welham, N.J. A parametric study of the mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite. *Miner Eng.* **1996**, *9* (12), pp 189–200. doi:10.1016/S0892-6875(96)00115-X
12. Chen, Y. Different oxidation reactions of ilmenite induced by high energy ball milling. *J. Alloys Compd.* **1998**, *266* (1–2), pp 150–154. doi:10.1016/S0925-8388(97)00494-5
13. Tao, T.; Chen, Y. Direct synthesis of rutile TiO₂ nanorods with improved electrochemical lithium ion storage properties. *Mater Lett.* **2013**, *98*, pp 112–115. doi:10.1016/j.matlet.2013.01.132
14. Li, C.; Liang, B.; Chen S.P. Combined milling-dissolution of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid. *Hydrometallurgy*. **2006**, *82* (1–2), pp 93–99. doi:10.1016/j.hydromet.2006.04.001
15. Song, B.; Zhang, B.; Xi, F.; Lv, X. Carbothermic reduction of ilmenite concentrate with coke assisted by high energy ball milling. *TMS Annual Meeting*, **2014**, pp 563–571. doi: 10.1007/978-3-319-48234-756
16. Wu, F.; Li, X.; Wang, Z.; Wu, L.; Guo, H.; Xiong, X.; Zhang, X.; Wang., X. Hydrogen peroxide leaching of hydrolyzed titania residue prepared from mechanically activated Panzhihua ilmenite leached by hydrochloric acid. *Int. J. Miner. Process.* **2011**, *98* (1–2), pp 106–112. doi:10.1016/j.minpro.2010.10.013
17. Sasikumar, C.; Rao, D.S.; Srikanth, S.; Mukhopadhyay, N.K.; Mehrotra, S.P. Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H₂SO₄. *Hydrometallurgy*. **2007**, *88* (1–4), pp 154–169. doi:10.1016/j.hydromet.2007.03.013

18. Sasikumar, C.; Rao, D.S.; Srikanth, S.; Ravikumar, B.; Mukhopadhyay, N.K.; Mehrotra, S.P. Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India. *Hydrometallurgy*. **2004**, 75 (1–4), pp 189–204. doi:10.1016/j.hydromet.2004.08.001
19. Pownceby, M.I.; Sparrow, G.J.; Fisher-White, M.J. Mineralogical characterisation of Eucla Basin ilmenite concentrates – First results from a new global resource. *Minerals Engineering*. **2008**, 21, pp 587–597. doi:10.1016/j.mineng.2007.11.011
20. Mine production of titanium minerals worldwide in 2021, by country [Online]; **2021**, <https://www.statista.com/statistics/759972/mine-production-titanium-minerals-worldwide-by-country/>. (accessed 28, 2021).
21. Грінченко, О.В.; Курило, М.В.; Михайлов, В.А.; Михайлова, Л.С.; Огар, В.В., Омельчук, О.В.; Шевченко, В.І.; Шунько, В.В., Щербак, Д.М. *Металічні корисні копалини України*. Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет»: Київ, 2006; 219 с.
22. Лисенко О.А. Розсипні родовища України. Стан освоєння та перспективи нарощування їхнього потенціалу. *Збірник наукових праць УкрДГРІ*. **2017**, 3, с.74–90.
23. Thambiliyagodage, C.; Wijesekera, R.; Bakker, M.G. Leaching of ilmenite to produce titanium based materials: a review. *Discover Materials*. **2021**, 1 (20) doi:10.1007/s43939-021-00020-0
24. Mostafa, N.Y.; Mahmoud, M.H.H.; Heiba, Z.K. Hydrolysis of TiOCl_2 leached and purified from low-grade ilmenite mineral. *Hydrometallurgy*, **2013**, 139, pp 88–94. doi:10.1016/j.hydromet.2013.08.002
25. Jayaweera, P.M.; Jayaweera, P.V.V.; Jayasundara, U.L.; Jayaweera, C.D.; Peiris, G.S.; Premalal, E.V.A. Photo induced reductive leaching of iron from ilmenite in hydrochloric acid solutions. *Trans. Institutions Min. Metall. Sect. C Miner. Process. Extr. Metall.* **2011**, 120 (3), pp 191–196. doi:10.1179/1743285511Y.0000000018

26. Wei, L.; Hu, H.; Chen, Q.; Tan J. Effects of mechanical activation on the HCl leaching behavior of plagioclase, ilmenite and their mixtures. *Hydrometallurgy*. **2009**, 99 (1–2), pp 39–44. doi:10.1016/j.hydromet.2009.06.003
27. Li, C.; Bin, L.; Wang, H.Y. Preparation of synthetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated Panzhihua ilmenite. *Hydrometallurgy*. **2008**, 91 (1–4), pp 121–129. doi:10.1016/j.hydromet.2007.11.013
28. Zhang, L.; Hu, H.; Liao, Z.; Chen, Q.; Tan, J. Hydrochloric acid leaching behavior of different treated Panxi ilmenite concentrations. *Hydrometallurgy*. **2011**, 107 (1–2), pp 40–47. doi:10.1016/j.hydromet.2011.01.006
29. Akhgar, B.N.; Pazouki, M.; Ranjbar, M.; Hosseinnia, A.; Salarian R. Application of Taguchi method for optimization of synthetic rutile nano powder preparation from ilmenite concentrate. *Chemical Engineering Research and Design*. **2012**, 90 (2), pp 220–228. doi:10.1016/j.cherd.2011.07.008
30. Sarker, M.K.; Rashid, A.K.M.B.; Kurny, A.S.W. Kinetics of leaching of oxidized and reduced ilmenite in dilute hydrochloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*. **2006**, 80 (2–4), pp 223–228. doi:10.1016/j.minpro.2006.04.005
31. Kostova, N. G., Achimovičová, M.; Eliyas, A.; Velinov, N.; Blaskov, V.; Stambolova, I.; Gock, E. TiO₂ obtained from mechanically activated ilmenite and its photocatalytic properties. *Bulgarian Chemical Communications*. **2015**, 47 (1), pp 317–322.
32. Chen, Y.; Williams, J.S.; Campbell, S.J.; Wang, G.M. Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling. *Materials Science and Engineering A*. **1999**, 271 (1–2), pp 485–490. doi:10.1016/S0921-5093(99)00441-4
33. Wang, X., Li, C.; Yue, H.; Yuan, S.; Liu, C.; Tang, S.; Liang, B. Effects of mechanical activation on the digestion of ilmenite in dilute H₂SO₄. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. **2019**, 27 (3), pp 575–586. doi:10.1016/j.cjche.2018.06.020

34. Phoothinkong, W.; Pavasupree, S.; Wannagon, A.; Sanguanpak, S.; Boonyarattanakalin, K.; Mekprasart, W.; Pecharapa, W. Characterization and x-ray absorption spectroscopy of ilmenite nanoparticles derived from natural ilmenite ore via acidassisted mechanical ball-milling process. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. **2017**, 8 (3). doi:10.1088/2043-6254/aa7711
35. Li, C.; Liang, B.; Guo, L.H.; Wu., Z. effect of mechanical activation on the dissolution of Panzhihua ilmenite. *Minerals Engineering*. **2006**, 19 (14), pp 1430–1438. doi:10.1016/j.mineng.2006.02.005
36. Han, K.N.; Rubcumintara, T.; Fuerstenau, M.C. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid. *Metall. Trans. B*. **1987**, 18 (2), pp 325–330. doi:10.1007/BF02656150
37. Lasheen, T.A. Sulfate digestion process for high purity TiO₂ from titania slag. *Frontiers of Chemical Engineering in China*. **2009**, 3 (2), pp 155–160. doi:10.1007/s11705-009-0005-z
38. Liang, B.; Li, C.; Zhang, C.; Zhang. Y. Leaching kinetics of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid. *Hydrometallurgy*. **2005**, 76 (3–4), pp 173–179. doi:10.1016/j.hydromet.2004.10.006
39. 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. *Adv. Powder Technol.* **2013**, 24 (1), pp 60–67. doi:10.1016/j.appt.2012.02.002
40. Jia, L.; Liang, B.; Lü, L.; Yuan, S.; Zheng, L.; Wang, X.; Li, C. Beneficiation of titania by sulfuric acid pressure leaching of Panzhihua ilmenite. *Hydrometallurgy*. **2014**, 150, pp 92–98. doi:10.1016/j.hydromet.2014.09.016
41. Li, Z.; Wang, Z.; Li, G. Preparation of nano-titanium dioxide from ilmenite using sulfuric acid-decomposition by liquid phase method. *Powder Technology*. **2016**, 287, pp 256–263. doi:10.1016/j.powtec.2015.09.008
42. Latifa, H.; Yuwono, A.H.; Firdiyono, F.; Rochman, N.T.; Harjanto, S.; Suharno, B. Controlling the Nanostructural Characteristics of TiO₂ Nanoparticles Derived from Ilmenite Mineral of Bangka Island

through Sulfuric Acid Route. *Appl. Mech. Mater.* **2013**, 391, pp 34–40. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.391.34

43. Rahman, T.P. Optimization H_2SO_4 Concentration on the Leaching Process of Extracting Titanium from Zircon. *Malaysia Handbook on the Emerging Trends in Scientific Research*. **2014**, pp 791–794.

44. Wahyuningsih, S.; Ramelan, A.H.; Munifa, R.M.I.; Saputri, L.N.M.Z.; Chasanah, U. Synthesis of TiO_2 nanorods from titania and titanyl sulfate produced from ilmenite dissolution by hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series*, **2016**, 776 (1). doi:10.1088/1742-6596/776/1/012044

45. Jablonski, M.; Przepiera, A. Kinetic model for the reaction of ilmenite with sulphuric acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2001**, 65 (2), pp 583–590. doi:10.1023/A:1012405826498

46. Jablonski, M.; Lawniczak-Jablonska, K.; Klepka, M.T. Investigation of phase composition of ilmenites and influence of this parameter on thermokinetics of reaction with sulphuric acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2012**, 109 (3), pp 1379–1385. doi:10.1007/s10973-011-2136-y

47. Jablonski, M. Influence of particle size distribution on thermokinetics of ilmenite with sulphuric acid reaction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2009**, 96 (3), pp 971–977. doi:10.1007/s10973-009-0048-x

48. Jablonski, M.; Przepiera, A. Hazard in reaction of titanium raw materials with sulphuric acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2006**, 83 (3), pp 571–573. doi:10.1007/s10973-005-7412-2

49. Jablonski, M.; Tylutka, S. The influence of initial concentration of sulfuric acid on the degree of leaching of the main elements of ilmenite raw materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2016**, 124 (1), pp 355–361. doi:10.1007/s10973-015-5114-y

50. Welham, N.J.; Llewellyn, D.J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite. *Minerals Engineering*. **1998**, 11 (9), pp 827–841. doi:10.1016/S0892-6875(98)00070-3

51. Dubenko, A.V.; Nikolenko, N.V.; Velichenko, A.B.; Suschinskii, A.D. Thermodynamic modeling of sulfate-acid and sulfate-fluoride leaching of titanium. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. **2020**, 3, pp 69–76. doi:10.32434/0321-4095-2020-130-3-69-76
52. Dubenko, A.V.; Nikolenko, M.V.; Aksenenko, E.V.; 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
53. Dubenko, A.V.; Nikolenko, M.V.; 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
54. Дубенко, А.В.; Ніколенко, М.В.; Вашкевич, О.Ю.; Баскевич, О.С. Сульфатно-фторидне вилуговування змінених ільменітів. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. **2020**, 4, pp 43–54.
55. Palliyaguru, L.; Kulathunga, M.S.U.; Kumarasinghe, K.G.R.U.; Jayaweera, C.D.; Jayaweera, P.M. Facile synthesis of titanium phosphates from ilmenite mineral sand: Potential white pigments for cosmetic applications. *J. Cosmet. Sci.* **2019**, 70 (3), pp 149–159.
56. Palliyaguru, L.; Kulathunga, U.S.; Jayarathna, L.I.; Jayaweera, C.D.; Jayaweera, P.M. A simple and novel synthetic route to prepare anatase TiO₂ nanopowders from natural ilmenite via the H₃PO₄/NH₃ process. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2020**, 27 (6), pp 846–855. doi:10.1007/s12613-020-2030-3
57. Jonglertjunya, W.; Rubcumintara, T. Titanium and iron dissolutions from ilmenite by acid leaching and microbiological oxidation techniques. *Asia-Pacific J Chem Eng.* **2013**, 8 (3), pp 323–330. doi:10.1002/apj.1663
58. Jonglertjunya, W.; Rattanaphan, S.; Tipsak, P. Kinetics of the dissolution of ilmenite in oxalic and sulfuric acid solutions. *Asia-Pacific J Chem Eng.* **2014**, 9 (1), pp 24–30.
59. Opalovsky, A.A.; Labkov, E.U.; Torosyan, S.S.; Dzhambek, A.A. DTA study of the reactions of non-metal fluorides with inorganic compounds. *Journal of Thermal Analysis*. **1979**, 15 (1), pp 67–77. doi:10.1007/BF01910199

60. Biswas, R.K.; Mondal, M.G.K. A study on the dissolution of ilmenite sand. *Hydrometallurgy*. **1987**, *17* (3), pp 385–390. doi:10.1016/0304-386X(87)90066-1
61. Hansen, D.A.; Traut, D.E.; Fisher, G.T. Extraction of titanium and iron from ilmenite with fluosilicic acid. *Report of investigations (United States. Bureau of Mines)*. **1995**.
62. Hansen, D.A.; Traut, D.E. The kinetics of leaching rock ilmenite with hydrofluoric acid. *Materials, Applications & Services Exposition*. **1989**.
63. Karshyga, Z.; Ultarakova, A.; Lokhova, N.; Yessengazyev, A.; Kassymzhanov, K.; Myrzakulov, M. Technology for complex processing of electric smelting dusts of ilmenite concentrates to produce titanium dioxide and amorphous silica. *Metals*. **2022**, *12*. doi:10.3390/met12122129
64. Zheng, F.; Guo, Y.; Chen, F.; Wang, S.; Zhang, J.; Yang, L.; Qiu, G. Fluoride Leaching of Titanium from Ti-Bearing Electric Furnace Slag in $[\text{NH}_4^+]\text{--}[\text{F}^-]$ Solution. *Metals*. **2021**, *11*. doi:10.3390/met11081176
65. Fouda, M.F.R.; Amin, R.S.; Saleh, H.I.; Mousa, H.A. Extraction of Ultrafine Titania from Black Sands Broaden on the Mediterranean Sea Coast in Egypt by Molten Alkalies. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. **2010**, *4* (9), pp 4256–4265.
66. Kordzadeh-Kermani, V.; Schaffie, M.; Rafsanjani, H.H.; Ranjbar, M. A modified process for leaching of ilmenite and production of TiO_2 nanoparticles. *Hydrometallurgy*. **2020**, *198*, pp 1–7. doi:10.1016/j.hydromet.2020.105507
67. Subagja, R.; Andriyah, L.; Hanum Lalasari, L. Decomposition of ilmenite from Bangka Island – Indonesia with KOH solutions. *Asian Transactions on Basic and Applied Sciences*. **2013**, *3* (2), pp 59-64.
68. Yousef, L.A. Uranium Adsorption Using Iron – Titanium Mixed Oxides Separated from Ilmenite Mineral, Black Sands, Rosetta, Egypt. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*. **2017**, *50*, pp 43–57.
69. Parirenyatwa, S.; Escudero-Castejon, L. Comparative study of alkali roasting and leaching of chromite ores and titaniferous minerals. *Hydrometallurgy*. **2016**, *165*, pp 213–226. doi:10.1016/j.hydromet.2015.08.002

70. Liu, Y.; Qi, T.; Chu, J.; Tong, Q.; Zhang, Y. Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure. *Int J Miner Process.* **2006**, *81*(2), pp 79–84. doi:10.1016/j.minpro.2006.07.003
71. Liu, Y.M.; Lü, H.; Qi, T.; Zhang, Y. Extraction behaviours of titanium and other impurities in the decomposition process of ilmenite by highly concentrated KOH solution. *Int J Miner Metall Mater.* **2012**, *19* (1), pp 9–14. doi:10.1007/s12613-012-0508-3
72. Kordzadeh-Kermani, V.; Schaffie, M.; Hashemipour Rafsanjani, H.; Ranjbar, M. A modified process for leaching of ilmenite and production of TiO₂ nanoparticles. *Hydrometallurgy.* **2020**, *198*. doi:10.1016/j.hydromet.2020.105507
73. Nayl, A.A.; Awwad, N.S.; Aly, H.F. Kinetics of Acid Leaching of Ilmenite Decomposed by KOH. Part 2. Leaching by H₂SO₄ and C₂H₂O₄. *Journal of Hazardous Materials.* **2009**, *168* (2–3), pp 793–399. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.076
74. Nayl, A.A.; Aly, H. F. Acid Leaching of Ilmenite Decomposed by KOH. *Hydrometallurgy.* **2009**, *97* (1–2), pp 86–93. doi:10.1016/j.hydromet.2009.01.011
75. Amer, A.M. Alkaline pressure leaching of mechanically activated Rosetta ilmenite concentrate. *Hydrometallurgy.* **2002**, *67* (1–3), pp 125–133. doi:10.1016/S0304-386X(02)00164-0
76. Chen, D.; Zhao, L.; Liu, Y.; Qi, T.; Wang, J.; Wang, L. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes. *Journal of Hazardous Materials.* **2013**, *244–245*, pp 588–595. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.052
77. Sanchez-Segado, S.; Lahiri, A.; Jha, A. Alkali roasting of bauxite ilmenite: rare earths recovery and physico-chemical changes. *Open Chemistry.* **2015**, *13*, pp 270–278. doi:10.1515/chem-2015-0033
78. Wang, D.; Chu, J.; Liu, Y.; Li, J.; Xue, T.; Wang, W.; Qi, T. Novel Process for Titanium Dioxide Production from Titanium Slag: NaOH-KOH Binary Molten Salt Roasting and Water Leaching. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* **2013**, *52* (45), pp 15756–15762. doi:10.1021/ie400701g

79. Xue, T.; Wang, L.; Qi, T.; Chu, J.; Qu, J.; Liu, C. Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system. *Hydrometallurgy*. **2009**, 95 (1–2), pp 22–27. doi:10.1016/j.hydromet.2008.04.004
80. Dante, R.C. Abrasives, ceramic, and inorganic materials. *Handbook of Friction Materials and their Applications*; Woodhead Publishing; 2016; pp 105–121.
81. Iida, H.; Kageyama, N.; Shimura, K.; Arita, S. Interesterification of methyl stearate and soybean oil over potassium titanate. *Catalysis Communications*. **2020**, 144. doi:10.1016/j.catcom.2020.106095
82. Salinas, D.; Guerrero, S.; Cross, A.; Araya, P.; Wolf, E.E. Potassium titanate for the production of biodiesel. *Fuel*. **2016**, 166. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.127
83. Gonzalez, E.A.Z.; Garcia-Guaderrama, M.; Villalobos, M.R.; Dellamary, F.L.; Kandhual, S.; Rout, N.P.; Tiznado, H.; Arizaga, G.G.C. Potassium titanate as heterogeneous catalyst for methyl transesterification. *Powder Technology*. **2015**, 280, pp 201–206. doi:10.1016/j.powtec.2015.04.030
84. Diego Chavez Jara a b, Ho Jang. Synergistic effects of the ingredients of brake friction materials on friction and wear: A case study on phenolic resin and potassium titanate. *Wear*. **2019**, 430–431, pp 222–232. doi:10.1016/j.wear.2019.05.011
85. Casamassa, E.; Gautier, G.; Sin, A.; Kukutschova, J.; Faga, M.G. Granular and platelet titanate as promising brake pads ingredients. *Open Ceramics*. **2021**, 6. doi:10.1016/j.oceram.2021.100128
86. Cho, K.H.; Cho, M.H.; Kim, S.J.; Jang, H. Tribological Properties of Potassium Titanate in the Brake Friction Material; Morphological Effects. *Tribology Letters*. **2008**, 32, pp 59–66. doi:10.1007/s11249-008-9362-x
87. Joo, B.S.; Jara, D.C.; Seo, H.J.; Jang, H. Influences of the average molecular weight of phenolic resin and potassium titanate morphology on particulate emissions from brake linings. *Wear*. **2020**, 450–451. doi:10.1016/j.wear.2020.203243

88. Lee, J.J.; Lee, J.A.; Kwon, S.; Kim, J.J. Effect of different reinforcement materials on the formation of secondary plateaus and friction properties in friction materials for automobiles. *Tribology International*. **2018**, *120*, pp 70–79. doi:10.1016/j.triboint.2017.12.020
89. Asano, K.; Yoneda, H.; Agari, Y.; Matsumuro, M.; Higashi, K. Thermal and Mechanical Properties of Aluminum Alloy Composite Reinforced with Potassium Hexatitanate Short Fiber. *Materials Transactions*. **2015**, *56* (1), pp 160–166. doi:10.2320/matertrans.M2014284
90. Luo, R.; Ni, Y.; Li, J.; Yang, C.; Wang, S. The mechanical and thermal insulating properties of resin-derived carbon foams reinforced by $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers. *Materials Science and Engineering: A*. **2011**, *528* (4–5), pp 2023–2027. doi:10.1016/j.msea.2010.10.106
91. Zheng, X.; Li, P.; Zhu, H.; Zhao, G.; Rui, K.; Shu, J.; Xu, X.; Wang, X.; Sun, W.; Dou, S.X. Understanding the structural and chemical evolution of layered potassium titanates for sodium ion batteries. *Energy Storage Materials*. **2020**, *25*, pp 502–509. doi:10.1016/j.ensm.2019.09.032
92. Araujo, M.D.; Miranda, R.B.P.; Cesar, P.F.; Yoshimura, H.N. Effect of the incorporation of potassium titanate fibers on the strength of a dental porcelain. *Dental Materials*. **2010**, *26* (1), pp 43–44. doi:10.1016/j.dental.2010.08.100
93. Cui, C. Biocompatibility and fabrication of in situ bioceramic coating/titanium alloy biocomposites. *Metals for Biomedical Devices*. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. 2010, pp 202–232.
94. Wang, X.; Liu, S.J.; Qi, Y.M.; Zhao, L.C.; Cui, C.X. Behavior of potassium titanate whisker in simulated body fluid. *Materials Letters*. **2014**, *135*, pp 139–142. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.145
95. Hashiguchi, S.; Akashi, T.; Hirose, A.; Miyauchi, A.; Yoshida, H.; Kurokawa, M.; Watanabe, W. Effects of potassium titanate on the pneumonia in respiratory syncytial virus-infected mice. *Toxicology Letters*. 2017, *280* (1), pp 183–184. doi:10.1016/j.toxlet.2017.07.513

96. Bretado, M.A.E.; Lozano, M.A.G.; Martinez, V.C.; Ortiz, A.L.; Zaragoza, M.M.; Lara, R.H.; Medina, C.U.M. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) fibers. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2019**, *44* (24), pp 12470–12476. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.085
97. Yoshida, H.; Takeuchi, M.; Sato, M.; Zhang, L.; Teshima, T.; Chaskar, M.G. Potassium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for water splitting. *Catalysis Today*. **2014**, *232*, pp 158–164. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.046
98. Suzuki, S.; Teshima, K.; Kiyohara, M.; Kamikawa, H.; Yubuta, K.; Shishidod, T.; Oishi, S. Growth of ultralong potassium titanate whiskers by the KCl flux method with metallic titanium materials. *CrystEngComm*, **2012**, *14*, pp 4176–4180. doi:10.1039/c2ce00010e
99. Takaya, S.; Lu, Y.; Guan, S.; Miyazawa, K.; Yoshida, H.; Asanuma, H. Fabrication of the photocatalyst thin films of nano-structured potassium titanate by molten salt treatment and its photocatalytic activity. *Surface and Coatings Technology*. **2015**, *275*, pp 260–263. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.05.009
100. Park, J. Photocatalytic activity of hydroxyapatite-precipitated potassium titanate whiskers. *Journal of Alloys and Compounds*. **2010**, *492* (1–2), pp 57–60. doi:10.1016/j.jallcom.2009.11.172
101. Saida, S.; Gorai, D.K.; Kundu, T.K. A green process for the synthesis of porous TiO_2 from ilmenite ore using molten salt alkali decomposition for photocatalytic applications. *RSC Sustainability*. **2023**, *1*, pp 592–598. doi:10.1039/d3su00009e
102. Le Van, M.; *Bullet. Soc. Chem. France*. **1972**, *2*, pp 579–583.
103. Писаренко, С.В.; Черненко, В.Ю.; Чигиринець, О.Е.; Камінський О.М.; Мироняк, М.О. Лужне вилуговування титану з ільменіту Іршанського родовища. *Питання хімії та хімічної технології*. **2021**, *6*. с. 51–56. doi:10.32434/0321-4095-2021-139-6-51-56
104. Драпак, С.І.; Гаврилюк, С.В.; Халавка, Ю.Б.; Фотій, В.Д.; Фочук, П.М.; Федів, О.І. Характеристика наноструктурованих плівок природного оксиду

селеніду індію за даними рентгенівської дифрактометрії модифікованим методом Шеррера і методом Вільямсона-Голла. *Журнал фізичних досліджень*. **2022**, 26 (2), pp 2801-1–2801-12.

105. Haynes, W.M.; Lide, D.R.; Bruno, T.J. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data 97th Edition. 2016.

106. Писаренко, С.В.; Камінський, О.М.; Чигиринець, О.Е.; Черненко, В.Ю.; Мироняк, М.О.; Швалагін, В.В. Термодинаміка процесу вилуговування лейкоксенованого ільменіту. *Питання хімії та хімічної технології*. **2022**, 1, с. 83–87. doi:10.32434/0321-4095-2022-140-1-83-87

107. Pysarenko, S.; Kaminskyi, O.; Chyhyrynets, O.; Denysiuk, R.; Anichkina, O.; Chernenko, V. Kinetics of alkaline leaching process of Titanium(IV) from ilmenite. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. **2023**, 58 (6), pp 1146-1152.

108. Gonzalez, E.A.Z.; Guaderrama, M.G.; Villalobos, M.R. Potassium titanate as heterogeneous catalyst for methyl transesterification. *Powder Technology*. **2015**, 280, pp 201–206. doi:10.1016/j.powtec.2015.04.030.

109. Писаренко, С. В.; Чигиринець, О. Е.; Фотокаталітична активність калій титанату щодо барвників метиленового синього та конго червоного. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. **2023**. 85 (2). с. 121–126. doi:10.35546/kntu2078-4481.2023.2.16

110. Pysarenko, S.; Kaminskyi, O.; Chyhyrynets, O.; Denysiuk, R.; Chernenko, V. Photocatalytic destruction and adsorptive processes of methylene blue by potassium titanate. *Materials Today: Proceedings*. **2022**, 62 (15), pp 7754–7758. doi:10.1016/j.matpr.2022.05.476

ДОДАТКИ



Міністерство освіти і науки України
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
(ЖДУ)

вул. В. Бердичівська, 40, м. Житомир, 10008 /факс (0412) 43-14-17
E-mail: zu@zu.edu.ua Web: www.zu.edu.ua
код ЄДРПОУ 02125208

29.09.2023 № 910/01

на № _____ від _____

Акт

про впровадження результатів дисертаційного дослідження
на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Писаренко Сніжани Василівни

на тему

«Лужне вилугування ільменітового концентрату Іршанського родовища»

Подана для впровадження дисертаційна робота Писаренко Сніжани Василівни має значну актуальність оскільки досліджує та вирішує проблему переробки титанвмісної сировини, родовищами якої багата Житомирщина.

Сполуки титану, що одержані під час проведення процесу лужного вилугування ільменіту виявляють значний фотокаталітичний ефект проте на сьогодні практично не дослідженні. Тому вивчення оптимальних умов хіміко-технологічного процесу переробки ільменіту Іршанського родовища є актуальним завданням, вирішення якого забезпечить створення нового покоління каталізаторів здатних вирішувати екологічні проблеми людства зокрема.

Під час виконання дисертаційній роботі теоретично та експериментально обґрунтовано оптимальні умови проведення процесу лужного вилугування ільменіту Іршанського родовища, розроблено технологічну схему процесу одержання калій титанату за допомогою даного способу переробки ільменітового концентрату та очищення кінцевого продукту, а також дослідженні адсорбційні та фотокаталітичні властивості калій титанату щодо водних розчинів барвників різних типів (метиленового синього та конго червоного).

Результати дисертаційного дослідження Писаренко С.В. на тему «Лужне вилугування ільменітового концентрату Іршанського родовища» розглянуті науково-педагогічними працівниками кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка та знайшли широку підтримку, адже забезпечують інтеграцію наукового, навчального та регіонального аспектів професійної підготовки хіміків.

Науково-педагогічні працівники кафедри використали основні результати дисертаційного дослідження, а саме спосіб лужної переробки ільменітового концентрату; методику визначення концентрації $Ti(IV)$ в розчині після проведення процесу вилугування ільменіту; методику очистки калій титанату, одержаного за допомогою лужного вилугування ільменіту калій гідроксидом; методику фотокаталітичної деструкції метиленового синього з використанням калій титанату у викладанні наступних дисциплін

«Хімія твердого тіла», «Хімія функціональних матеріалів», «Методи синтезу та очистки неорганічних сполук», «Сучасні синтетичні неорганічні матеріали», «Green chemistry» для здобувачів вищої освіти першого та другого рівнів вищої освіти спеціальності 102 Хімія.

За результатами впровадження викладачі кафедри хімії відзначили збільшення зацікавленості здобувачів вищої освіти через поєднання регіонального контексту та екологічної спрямованості матеріалу; збагачення професійної компетентності новими методами одержання матеріалів; розширення знань і вмінь про методики добування, очистку та використання синтетичних речовин на основі природних мінералів.

Використання основних результатів дослідження знайшло відображення в низці кваліфікаційних робіт здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівнів.

Впровадження отриманих результатів дисертаційного дослідження в професійну підготовку майбутніх хіміків сприяло вдосконаленню та збагаченню програмних результатів навчання та сформованих компетентностей, що дозволяє рекомендувати їх для використання в закладі вищої освіти.

Апробація результатів дослідження доводить доцільність подальшого їх упровадження в освітній процес закладів вищої освіти з метою підвищення ефективності процесу фахової підготовки майбутніх хіміків.

Результати дисертаційного дослідження обговорено та затверджено на засіданні кафедри хімії (протокол № 03 від 20 вересня 2023 року).

Завідувач кафедри
Проректор з наукової
і міжнародної роботи



Олена АНІЧКІНА

Тетяна БОЦЯН