

Ю.В. Калашников<sup>1</sup>, Н.В. Николенко<sup>1</sup>, А.С. Качалова<sup>1</sup>, А.В. Дубенко<sup>1</sup>, А.Н. Абрамова<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИЛЬМЕНИТА МАЛЫШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ЕГО ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СКОРОСТЬ СУЛЬФАТИЗАЦИИ

<sup>1</sup>ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск, Украина;

<sup>2</sup>Технический университет Де ман, г. Ман, Франция

Изучена возможность активации измененной ильменитовой руды способами измельчения и ультразвукового воздействия. Установлено, что при измельчении снижается содержание ильменита и псевдорутила, увеличивается содержание рутила и образуется фаза псевдобрукита. Сделан вывод, что измельчение ильменитовой руды приводит к двум эффектам: увеличивается скорость ее разложения серной кислотой и одновременно снижается степень использования рудного сырья, так как в шламах повышается доля нерастворимого рутила. Впервые установлено, что ультразвук с интенсивностью 0,4 Вт/см<sup>2</sup> снижает степень извлечения титана, а кинетические зависимости  $X(t)$  имеют форму выпуклых кривых, которые проходят через максимум. Исследования кинетики процесса сульфатизации показали, что на первой стадии (до образования плава) процесс протекает в кинетическом режиме, а после затвердевания реакционной смеси – во внешнедиффузионном режиме. Предложено интенсифицировать процесс сульфатизации измененного ильменита Малышевского месторождения за счет снижения концентрации серной кислоты до 85%.

**Ключевые слова:** ильменит; кинетика выщелачивания; серная кислота; ультразвук; механическая активация; диоксид титана.

### Введение

Украина обладает обширными запасами ильменита, состоящими из 40 разведанных россыпных и коренных месторождений, на 16-ти из которых в настоящее время проводится промышленная добыча и обогащение [1]. Основные запасы сосредоточены в форме рудных россыпей Малышевского и Иршинского месторождений. Получаемые из этих месторождений ильменитовые концентраты отличаются своим минералогическим составом и, соответственно, химическими свойствами. Достоверно доказано, например, что переработка ильменитового концентрата Малышевского месторождения сульфатным способом вскрытия даже при использовании наиболее «жестких» условий сульфатизации не позволяет в достаточной степени вскрывать исходный рудный материал [2]. Это приводит к относительно низкой степени использования сырья, снижению общей эффективности производства и относительно низким показателям качества готового продукта.

Основной причиной низкой вскрываемости ильменита Малышевского месторождения

считается высокая степень его измененности. Как известно, ильменит можно разделить на две категории по степени измененности: неизменённый ильменит с молярным соотношением  $FeO/Fe_2O_3 > 1$  и изменённый ильменит с соотношением  $FeO/Fe_2O_3 < 1$ . Считается, что при длительном выветривании руды за счет окисления двухвалентного железа и его вынесения происходит обогащение (т.н. лейкоксенизация) ильменита титаном. Содержание  $TiO_2$  в таких ильменитах достигает 60–65 мас.% и выше, что делает их непригодными для сульфатного способа производства диоксида титана.

Анализ литературных данных показывает, что причины, определяющие низкую растворимость изменённого ильменита в концентрированной серной кислоте, до сих пор остаются дискуссионными. Как правило, указывается, что реакционная способность минерального сырья определяется не только составом исходного сырья, но и его морфологией. Установлено, что включения отдельных минералов могут оказывать существенное влияние на процесс выщелачивания. Это объясняется различием в строе-

нии кристаллической решетки минералов, различной скоростью диффузии входящих в их состав ионов и возможностью образования малорастворимых соединений [3]. По нашему мнению, исследования фазового состава ильменитового концентрата в процессе его измельчения позволят выявить факторы, обуславливающие низкую реакционную способность измененного ильменита, а также определить возможные способы интенсификации процесса его химического разложения.

Измельчение как способ активации ильменита неоднократно исследовали различные авторы [4–9]. Установлено, что в процессе механического диспергирования в атмосферных условиях изменяется фазовый состав ильменитовой руды и изменяется ее растворимость в серной кислоте. Считается, что основными причинами такого эффекта являются образование дефектной кристаллической структуры, окисление двухвалентного железа и увеличение удельной поверхности порошков за счет уменьшения размера рудных частиц.

Кроме измельчения в качестве перспективного способа интенсификации процессов в гетерогенных системах типа Ж:Т также можно рассматривать ультразвук [10,11]. Как известно, интенсивное ультразвуковое излучение создает в жидких средах микроскопические области сжатия и разрежения (явление кавитации). В последних возникает «отрицательное давление», приводящее к разрыву жидкости. Время жизни такой полости (пузырька) очень мало, так как в волне вслед за разрежением быстро наступает сжатие, и давление на пузырек со стороны окружающей жидкости резко возрастает, что приводит к схлопыванию полости. Когда полость схлопывается, в жидкости формируются импульсы сжатия (микроударные волны) и микропотоки с мгновенным давлением до нескольких сотен атмосфер. Под их воздействием происходит разрушение находящихся в жидкости твердых тел, интенсифицируется перемешивание жидкости, инициируются и ускоряются различные физические и химические процессы. Можно предположить, что эти эффекты будут оказывать положительное влияние также и на процесс сульфатизации ильменита.

Таким образом, целью настоящей работы было установление закономерностей влияния измельчения и ультразвуковой обработки на скорость сульфатизации ильменита Малышевского месторождения.

#### **Методика экспериментов**

Измельчение ильменитового концентрата проводили в барабанной мельнице при следующих условиях: масса образца – 100 г, масса цилиндрических мелющих тел из циркониевой

керамики – 3 кг, их размер – 40×40 мм, объем контейнера – 2 л, скорость вращения – 60 об./мин, процесс помола – сухой.

Исследования по микроскопии проводили с использованием оптического микроскопа NU-2 (Carl Zeiss, Jena, Germany) и сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510 с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy X-Max. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro (PANalytical, Almelo, the Netherlands) в монохроматическом  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  излучении с длиной волны  $K_{\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA}$ , снабженного системой линейной коррекции с длиной волны  $K_{\alpha 2}=1,54433 \text{ \AA}$ . Для анализа дифрактограмм использовали программный комплекс Match!2, позволяющий проводить качественную (с использованием стандартных кристаллографических баз данных) и количественную (с использованием итерационного метода уточнения Ритвельда) идентификацию дифрактограмм.

Эксперименты по сульфатизации проводили в регламентных условиях ОАО «Сумыхимпром»: массовое соотношение ильменит/серная кислота=1:(1,65–2,00), начальная концентрация серной кислоты 85–94%, температура 100–200°C. После сульфатизации реакционную смесь количественно переносили в мерную колбу, смывая ее раствором 5%-ной серной кислоты, нагретой до 70–80°C для предотвращения гидролиза соединений титана. Через сутки суспензию отфильтровывали под вакуумом с использованием фильтров «синяя лента». Содержание титана в фильтрате определяли фотометрически в форме пероксидного комплекса при длине волны 410 нм с использованием спектрофотометра СФ-46. Присутствие железа маскировали фосфорной кислотой.

Эксперименты по влиянию ультразвука на процесс сернокислотного разложения ильменита проводили в модельном ультразвуковом реакторе с излучателями ультразвука расположенными в его нижней части. Частота ультразвукового излучения составляла 22 кГц при мощности генератора 100 Вт. Интенсивность излучения составляла 0,4 Вт/см<sup>2</sup>. Реактор заполняли водой в количестве 2 л и снабжали нагревательным элементом и пропеллерной мешалкой. В раствор погружали стеклянные пробирки, в которые помещали требуемое количество серной кислоты и порошка ильменита.

#### **Результаты исследований и их обсуждение**

Согласно данным микроскопических исследований, исходный ильменитовый концентрат представляет собой окатанные зерна преимущественно черно-коричневого цвета. В некоторых зернах встречаются прожилки в виде белых включений рутила размером до 20 мкм. Гистог-

раммы распределения частиц ильменита по размерам представлены на рис. 1. Согласно этим данным, наиболее вероятный размер частиц ильменитового концентрата равен 175 мкм и 91% частиц имеют размеры в интервале 125–225 мкм. После измельчения в течение 2-х ч в барабанной мельнице наиболее вероятный размер частиц уменьшился до 11 мкм и 92% частиц имеют размеры в интервале 10–15 мкм.

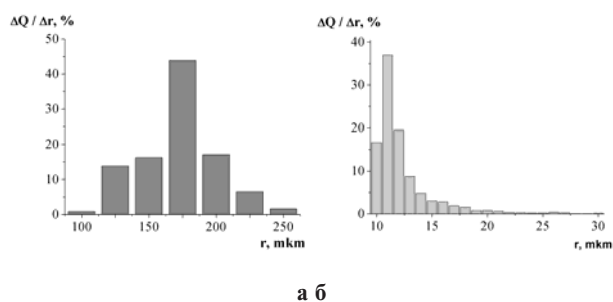


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц ильменита по размерам: а – до измельчения; б – после измельчения в течение 2 ч

Исследования по химическому составу ильменитового концентрата были проведены методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Полученные результаты, усредненные по 10-ти измерениям в различных областях измельченной пробы, представлены в таблице. Установлено, что мольное соотношение Ti/Fe превышает стехиометрическое в 2,4 раза, что хорошо согласуется с литературными данными [12] и подтверждает вывод о значительной степени измененности ильменита Мальшевского месторождения.

Для исследования влияния механической активации на фазовый состав ильменитового концентрата были проведены исследования методом РФА. Образец руды подвергали измельчению в барабанной мельнице в течение 0,5–2,0 ч. На рис. 2 представлен пример полученных данных для исходного (не измельченного) образца ильменитового концентрата и образца подвергнутого измельчению в течение 2-х ч.

Анализ дифрактограмм в программном комплексе «MATCH!2» с использованием базы данных PCPDFWIN позволило идентифицировать в исходном (не измельченном) образце ильменитового концентрата фазы ильменита  $\text{FeTiO}_3$  (00-071-1140), рутила  $\text{TiO}_2$  (00-075-1757) и псевдорутила  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  (00-019-0635). Количественный рентгенофазовый анализ показал, что в исследуемом образце ильменитового кон-

центрата содержание ильменита составляет  $5,3 \pm 2,5\%$ , рутила –  $4,5 \pm 2,5\%$  и псевдорутила –  $90,2 \pm 5\%$ .

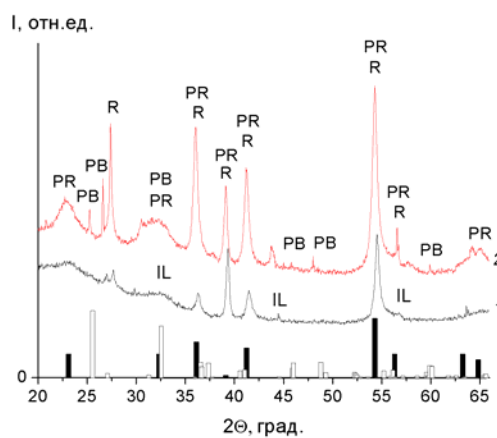


Рис. 2. Дифрактограммы ильменитового концентрата Мальшевского месторождения до измельчения (1) и после 2-х ч измельчения в барабанной мельнице (2). Буквами отмечены рефлексы фаз ильменита (IL), рутила (R), псевдорутила (PR) и псевдобрукита (PB). В нижней части рисунка показаны справочные данные о рефлексах псевдорутила (темные линии) и псевдобрукита (светлые линии)

Качественный и количественный анализ дифрактограмм измельченных образцов ильменитового концентрата показал, что в процессе помола его фазовый состав претерпевает существенные изменения (рис. 3). Установлено, что по мере уменьшения размера частиц содержание ильменита и псевдорутила снижаются, а рутила увеличивается. Например, после помола в течение 2-х ч содержание ильменита и псевдорутила снижается до 3,1 и 63,1% соответственно, в то время как содержание рутила увеличивается до 28,7%. Также на дифрактограммах появляются дополнительные рефлексы, которые были идентифицированы как рефлексы псевдобрукита  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (00-041-1432) в количестве 5,1%.

Возможность механохимического превращения твердых тел в процессе их измельчения в настоящее время достоверно доказана и объясняется локальным ростом температуры и разрывом химических связей в местах механической деформации их частиц. Эти эффекты применительно к ильменитовым рудам исследовали авторы [4,13], которые пришли к выводу, что изменение фазового состава ильменитовых руд

Данные энергодисперсионного анализа образца ильменитового концентрата Мальшевского месторождения

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

в процессе их измельчения обусловлено протеканием реакций окисления двухвалентного железа:

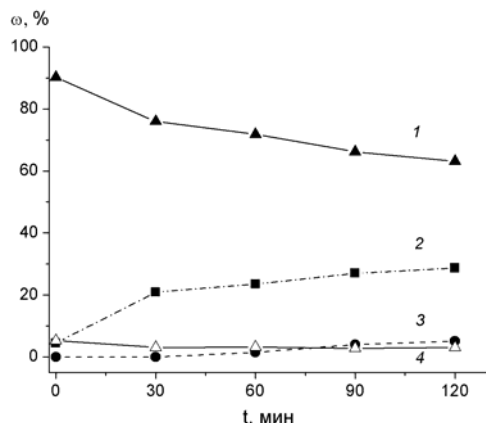
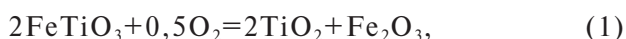


Рис. 3. Изменение массовой доли основных фаз ильменитового концентрата Малышевского месторождения в процессе измельчения в атмосфере воздуха: 1 — псевдорутил; 2 — рутил; 3 — псевдобрукит; 4 — ильменит

В обеих реакциях образуется оксид железа, однако это не подтверждается рентгенографическими исследованиями. По данным авторов [4], это обусловлено образованием фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в аморфном виде, что не позволяет идентифицировать ее присутствие методом рентгеновской дифракции.

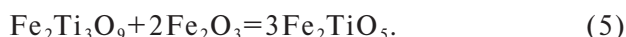
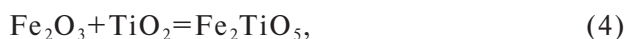
Следует отметить, что согласно данным рис. 3, наиболее быстрые изменения состава исследуемого ильменитового концентрата происходят в первые 30 мин и связаны они не столько с окислительным разложением ильменита, сколько с разложением псевдорутила. Поэтому реакциями (1) и (2) нельзя объяснить все наблюдаемые изменения состава ильменитовой руды Малышевского месторождения. Для объяснения причин уменьшения содержания псевдорутила и образования псевдобрукита следует предположить возможность протекания реакции:



По данным авторов [4] при измельчении  $\text{FeTiO}_3$  на воздухе образуется псевдорутил, однако его дальнейшее превращение в псевдобру-

кит не происходит, хотя реакция (3) термодинамически разрешена. В отличие от этих данных проведенные нами исследования показывают, что при механической активации метастабильная фаза  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  может разрушаться с образованием более устойчивых форм  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  и  $\text{TiO}_2$ . Наблюдаемое несоответствие в материальном балансе, выражаемое в том, что при уменьшении содержания псевдорутила на 27% образуется всего лишь 5,1% псевдобрукита, можно объяснить тем, что большая часть фазы  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , также как и оксид железа, остается в аморфном состоянии.

В литературе также описаны процессы получения псевдобрукита не только вследствие реакции разложения, но и как результат синтеза с участием фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [4,13]:



Известно, что протекание этих реакций с заметной скоростью возможно только при высоких температурах. Поэтому вероятность реализации реакций (4) и (5) в результате механохимической активации довольно низка. Этот вывод хорошо подтверждается полученными экспериментальными данными: наблюдаемое уменьшение содержания ильменита через 120 мин. измельчения составляет всего ~2%, в то время как обнаруживаемое методом РФА количество псевдобрукита достигает 5,1%.

Для анализа влияния механической активации ильменитового концентрата на скорость его растворения в серной кислоте были проведены эксперименты с различными фракциями измельченной руды. Установлено, что без измельчения ильменитовый концентрат практически не растворяется в 94%-ной серной кислоте даже при повышении температуры до 200<sup>0</sup>С. При использовании фракции 40 мкм процесс сульфатизации интенсифицировался настолько, что уже через три минуты после внесения навески ильменитового концентрата в раствор кислоты происходило затвердевание реакционной смеси. Как известно, такое затвердевание объясняется достижением насыщенных концентраций продуктов разложения ильменитовых руд — сульфатов железа и титана.

На рис. 4 показаны результаты определения времени затвердевания реакционной смеси в зависимости от температуры. Эти данные характеризуют не только скорость<sup>1</sup> растворения

<sup>1</sup> Время достижения насыщения раствора, необходимого для образования плава, определяется скоростью растворения ильменитового концентрата и растворимостями сульфатных солей титана(IV) и железа(II,III), величины которых зависят не только от температуры, но и от концентрации серной кислоты.



ильменитового концентрата, но и показывают, что температура реакционной смеси является важным параметром процесса сульфатизации. Столь сильное влияние температуры на скорость гетерогенного процесса свидетельствует о его протекании в кинетической области. Для подтверждения этого вывода были проведены исследования кинетики процесса кислотного разложения ильменитового концентрата в изотермических условиях.

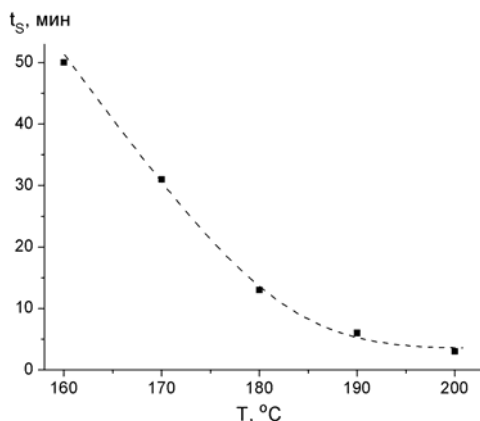


Рис. 4. Изменение времени затвердевания реакционной смеси с ростом температуры в процессе сульфатизации измельченного ильменитового концентрата Мальшевского месторождения в 94%-ной серной кислоте (фракция частиц – 40 мкм, массовое соотношение Т:Ж=1:2)

На рис. 5 представлены примеры полученных кинетических кривых. Степень извлечения титана рассчитывали как отношение количества перешедшего в раствор титана к его содержанию в ильменитовом концентрате в форме псевдорутила, псевдобрукита и ильменита через 1 ч измельчения в шаровой мельнице (что составляло 45 мас.% в расчете на  $TiO_2$ ). Диоксид титана в рутильной форме (23,5 мас.%) рассматривали как балластное вещество из-за его нерастворимости в серной кислоте [2,3] и поэтому в расчетах не учитывали.

Установлено, что при проведении процесса сульфатизации в условиях, приближенных к регламентным условиям ОАО «Сумыхимпром», степень превращения ильменитового концентрата в растворимый сульфат титана имеет аномальный характер, т.к. на кривой  $X(t)$  наблюдается максимум (рис. 5, кривая 1).

По нашему мнению, такой характер кинетической кривой можно объяснить параллельным протеканием процесса гидролиза солей  $Ti(HSO_4)_4$ ,  $Ti(SO_4)_2$  или  $TiOSO_4$  с образованием

малорастворимого в серной кислоте осадка оксигидроксида титана. Поскольку превращение ильменита определяли по содержанию солей титана в растворе, то эффект снижения степени превращения через ~30 мин следует рассматривать как мнимый (искусственный). Для подтверждения этого предположения были проведены опыты по сульфатизации ильменитового концентрата в 85%-ной<sup>2</sup> серной кислоте при температуре 100°C. Полагали, что при уменьшении концентрации кислоты и температуры скорость реакции гидролиза солей титана должна уменьшиться. Установлено, что изменение условий сульфатизации кардинально изменяет вид кинетических кривых  $X(t)$  (рис. 5, кривые 2–4). Затвердевание реакционной смеси в этом случае наступало только через 180 и более минут при  $X=0,15$ . Зависимости  $X(t)$  имеют форму выпуклых кривых, а с момента затвердевания реакционной смеси становятся практически линейными, что, очевидно, связано с диффузионным торможением процесса.

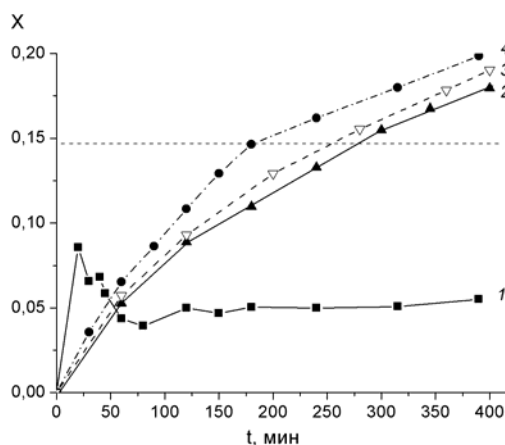


Рис. 5. Зависимость степени извлечения титана от времени в процессе сульфатизации измельченного ильменитового концентрата Мальшевского месторождения: 1 – температура 180°C,  $\omega(H_2SO_4)=94\%$ , время измельчения 1 ч; 2–4 – температура 100°C,  $\omega(H_2SO_4)=85\%$ , время измельчения 60 (2), 75 (3) и 120 (4) мин. (Фракция частиц – 40 мкм; массовое соотношение Т:Ж=1:2; пунктирной линией для кривых 2–4 показана степень превращения, при которой происходит затвердевание реакционной смеси)

Следует отметить, что согласно данным рис. 4, время затвердевания реакционной смеси, обусловленное насыщением растворов солями титана и железа, закономерно уменьшается по мере увеличения продолжительности измельчения ильменитового концентрата. Эта за-

<sup>2</sup> Выбор такой концентрации серной кислоты обусловлен известными литературными данными [8], согласно которым скорость сульфатизации ильменита максимальна в 85%-ных растворах  $H_2SO_4$ .

кономерность хорошо объясняется известным фактом увеличения скорости гетерогенного химического процесса по мере роста удельной поверхности частиц твердого реагента. Можно также предположить, что в процессе измельчения изменяется реакционная способность рудных частиц по причине увеличения степени дефектности их кристаллических решеток или изменения их фазового состава. Как следует из данных рис. 3, увеличение времени помола ильменитового концентрата с 60 мин до 120 мин приводит к росту содержания доли диоксида титана в форме рутила, который, как известно, относительно плохо растворяется в серной кислоте. К сожалению, проведенные исследования не позволяют однозначно оценить вклад этих факторов в связи с их совокупным влиянием на скорость процесса сульфатизации. Вместе с тем можно сделать вывод, что измельчение ильменитовой руды приводит к двум эффектам: кроме увеличения скорости ее химического растворения в серной кислоте оно одновременно обуславливает снижение степени использования сырья, так как в шламах повышается доля нерастворимого рутила.

Поскольку измельчение ильменитового концентрата позволяет ускорить процесс сульфатизации, то представляет интерес исследовать возможность дополнительной интенсификации процесса сульфатизации с помощью ультразвука. Как известно, ультразвук является механической волной, которая распространяется в упругой среде и при достаточной интенсивности может за счет явления кавитации оказывать на материал разрушающее действие. Очевидным преимуществом ультразвука является то, что его можно применить непосредственно в процессе взаимодействия руды с серной кислотой, а не на предварительных стадиях процесса, как в случае активации рудных частиц способом измельчения.

Пример полученных данных по сульфатизации ильменита с ультразвуком представлен на рис. 6. Установлено, что ультразвук при прочих равных условиях довольно сильно снижает степень извлечения титана. Зависимости  $X(t)$  имеют форму выпуклых кривых, которые проходят через максимум. При этом затвердевание реакционных сред не наблюдали, что можно объяснить отсутствием насыщения растворов солями титана из-за малой степени превращения ильменитовой руды.

На рис. 6 показаны результаты растворения измельченного ильменитового концентрата при двух концентрациях серной кислоты — 80% и 85%. Установлено, что уменьшение концентрации кислоты на 5% приводит к снижению скорости процесса выщелачивания титана на на-

чальных стадиях процесса почти в 1,9 раза. Аналогичное уменьшение скорости процесса сульфатизации в выбранных экспериментальных условиях установлено и для ультразвука (кривые 3 и 4 на рис. 6). По достижению степени извлечения титана примерно 12% содержание растворимых его солей в реакционных смесях быстро снижается. Возможность появления максимума на кинетической кривой хорошо подтверждается данными рис. 5 (кривая 1) и объясняется изменением растворимости солей титана.

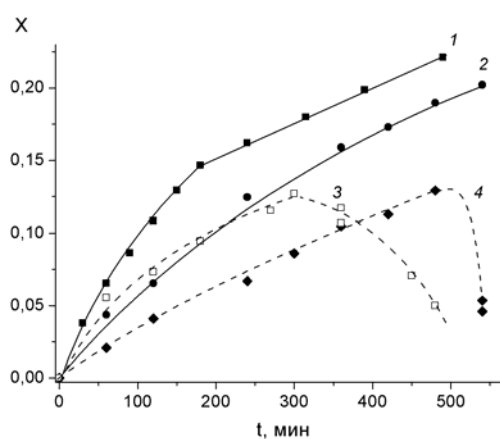


Рис. 6. Зависимость степени извлечения титана от времени процесса сульфатизации измельченного ильменитового концентрата Малышевского месторождения при температуре 100°C в 85% (1,3) и 80% (2,4) серной кислоте: 1 и 2 — сульфатизация без ультразвука, 3 и 4 — сульфатизация с ультразвуком интенсивностью 0,4 Вт/см<sup>2</sup>

По-нашему мнению, наблюдаемые закономерности можно объяснить влиянием ультразвука на скорость полимеризации гидроксокомплексов титана. Известно, например, что уже в 0,02 М растворах при pH=0 ионы  $TiO^{2+}$  образуют полиядерные гидроксокомплексы состава  $[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$  [14]. В химии координационных соединений низкая скорость реакций обмена OH-лигандов для ионов Ti(IV) объясняется их малой лабильностью. Считается, что большой положительный заряд катиона и его относительно малый радиус увеличивают энергию активации реакции замещения, что уменьшает скорость обмена внутрисферных лигандов на гидроксид-ионы или молекулы воды из внешней среды раствора. Можно предположить, что ультразвук посредством импульсов сжатия и микропотоков в жидкости вызывает локальное нагревание среды, чем увеличивает скорость обмена лигандов в координационной сфере ионов Ti(IV) и способствует переходу системы  $Ti(IV)-H_2O-H_2SO_4$  из метастабильного в истинно равновесное со-

стояние с образованием малорастворимого диоксида титана.

Таким образом, применение ультразвука на стадии сульфатизации измененного ильменита представляется нецелесообразным. Вместо интенсификации процесса химического растворения рудного сырья ультразвук инициирует процессы необратимой полимеризации гидроксокомплексов титана.

С целью определения вероятных способов оптимизирующего воздействия на процесс сульфатизации представляет интерес определить природу лимитирующих стадий процесса. Для анализа полученных кинетических данных использовали различные уравнения, применяемые для описания топохимических реакций [15]. Статистическая обработка полученных данных по дисперсионному соотношению Фишера при уровне значимости 0,05 показала, что гипотеза линейности может быть принята для большинства известных уравнений, однако значения их коэффициентов корреляции существенно различаются. Наилучшие результаты при описании скорости сернокислотного разложения ильменита были получены с уравнениями модели «сжимающейся сферы». На рис. 7 в качестве примера показаны экспериментальные данные для процесса сульфатизации в 85% серной кислоте при температуре 100°C (рис. 5, кривая 4) в координатах этих уравнений.

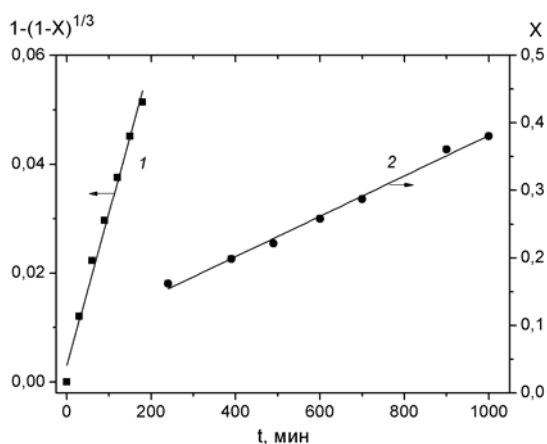


Рис. 7. Зависимость степени извлечения титана от времени в процессе сульфатизации измельченного ильменитового концентрата Мальшевского месторождения в координатах уравнений модели «сжимающейся сферы» с лимитирующей стадией химической реакции (1) и одномерной диффузии (2). (Температура – 100°C,  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$  = 85%, время измельчения – 2 ч)

Согласно проведенным расчетам, начальный участок кривой  $X(t)$  до момента образования плава наилучшим образом описываются кинетическим уравнением модели «сжимающейся-

ся сферы» с лимитирующей стадией химической реакции ( $R^2=0,9866$ ):

$$kt = 1 - (1 - X)^{1/3} . \quad (6)$$

Линейные участки кривых  $X(t)$ , наблюдаемые после затвердевания реакционной смеси, хорошо описываются уравнением одномерной диффузии ( $R^2=0,9927$ ).

$$kt = X . \quad (7)$$

Следует отметить, что эксперименты по сульфатизации проводили в условиях, приближенных к регламентным условиям ОАО «Сумыхимпром», согласно которым массовое соотношение ильменит/серная кислота составляет 1:(1,65–2,00) и реакционную смесь не подвергают перемешиванию в связи с ее большой вязкостью и быстрой кристаллизацией. По нашему мнению, установленный нами факт, что на начальных стадиях процесса даже в отсутствии перемешивания реакционной смеси его лимитирующей стадией является не диффузия, а химическая реакция, хорошо объясняется высокой концентрацией серной кислоты и высоким массовым соотношением Т:Ж=1:2. Можно предположить, что скорость диффузии ионов водорода в зону реакции через приповерхностный слой раствора настолько велика, что их концентрация на поверхности твердого реагента остается практически постоянной. Поэтому наиболее медленной стадией гетерогенного процесса в этом случае является стадия химической реакции. После затвердевания реакционной смеси в приближении модели гетерогенного процесса со слоем инертного продукта реакции на поверхности твердого реагента следует принять, что толщина этого слоя становится бесконечно большой. Поэтому модель со слоем инертного продукта становится непригодной. По сути, в этом случае следует рассматривать не диффузию реагентов через слой инертного продукта, а диффузию к поверхности частиц твердого реагента из объема квазигомогенной среды плава. С этой точки зрения уравнение диффузии (7) хорошо передает физический смысл процесса. Очевидно, что скорость диффузии даже ионов водорода в твердой фазе плава значительно меньше, чем в растворе серной кислоты, что и обуславливает изменение режима процесса сульфатизации в момент затвердевания реакционной смеси.

Таким образом, процесс сульфатизации ильменитового концентрата следует рассматривать как двухэтапный. На первом этапе ускорение процесса возможно при увеличении концентрации серной кислоты, температуры и

удельной поверхности рудного сырья. На втором этапе процесса температура не имеет такого большого значения, т.к. энергия активации диффузионного процесса заведомо меньше энергии активации химической реакции. Интенсифицировать процесс на этой стадии за счет перемешивания (т.е. увеличения коэффициента массопереноса) также не представляется возможным. Для этой стадии практически реализуемы только два способа интенсификации – уменьшение размера рудных частиц и применение по возможности наиболее концентрированных растворов серной кислоты.

Полученные нами данные показывают, что повышение концентрации серной кислоты может иметь и негативный эффект по причине иницирования реакции необратимого гидролиза солей Ti(IV). Практически интересной представляется возможность интенсификации процесса сульфатизации измененного ильменита за счет снижения концентрации серной кислоты. Как показано выше, уменьшение концентрации серной кислоты позволяет увеличить продолжительность первой стадии процесса сульфатизации (до момента образования плава). Поскольку скорость гетерогенного химического процесса в кинетическом режиме заведомо выше его скорости в диффузионном режиме, то следует сделать вывод, что для сернокислотного разложения измененной ильменитовой руды не следует использовать растворы кислоты с концентрациями выше 85%.

#### **Выводы**

Экспериментально доказано, что в процессе измельчения фазовый состав ильменитового концентрата качественно и количественно изменяется. После помола в течение 2-х ч содержание ильменита и псевдорутила снижается, соответственно, до 3,1 и 63,1%, в то время как содержание рутила увеличивается до 28,7% и появляется фаза псевдобрукита в количестве 5,1%. Изменение фазового состава хорошо объясняется окислением ильменита и разложением метастабильной фазы  $Fe_2Ti_3O_9$  с образованием фаз  $Fe_2TiO_5$  и  $TiO_2$ . Впервые показано, что измельчение ильменитовой руды приводит к двум эффектам: увеличивается скорость ее химического растворения в серной кислоте и одновременно снижается степень использования рудного сырья, так как в шламах повышается доля нерастворимого рутила.

Найдено, что при проведении процесса сульфатизации в условиях, приближенных к регламентным условиям ОАО «Сумыхимпром», степень превращения ильменитового концентрата в растворимый сульфат титана имеет аномальный характер – на кривой X(t) наблюдается максимум и степень извлечения титана не

превышает 10%. Показано, что уменьшение концентрации кислоты с 94 до 85% позволяет увеличить степень превращения рудного сырья примерно в 4 раза.

Впервые установлено, что ультразвук при прочих равных условиях проведения процесса сульфатизации ильменитовой руды относительно сильно снижает степень извлечения титана. Зависимости X(t) имеют форму выпуклых кривых, которые проходят через максимум. Высказано предположение, что наблюдаемые закономерности обусловлены влиянием ультразвука на скорость полимеризации гидроксокомплексов титана.

Экспериментально доказано, что в процессе сульфатизации ильменитового концентрата происходит изменение природы лимитирующей стадии. Начальные участки кинетических кривых X(t) до момента образования плава наилучшим образом описываются уравнением модели «сжимающейся сферы» с лимитирующей стадией химической реакции. После образования плава изменяется режим процесса и кривые X(t) описываются уравнением одномерной диффузии. Предложено интенсифицировать процесс сульфатизации измененного ильменита за счет снижения концентрации серной кислоты до 85%.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Губин Г.В., Олейник Т.А., Татаринев Ф.Г. Современное состояние мирового и внутреннего рынка титана // Разработка рудных месторождений: труды КГТУ. – 2006. – Вып.90. – С.100-105.
2. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / В.Н. Скомороха, В.Г. Зареченный, И.П. Воробьева, С.В. Вакал // Сумы: АТЗТ «Арсенал-Пресс». – 2002. – 204 с.
3. Mehdilo A., Irannajad M. Effects of mineralogical and textural characteristics of ilmenite concentrate on synthetic rutile production // Arabian Journal of Geosciences. – 2012. – Vol.6. – Iss.10. – P.1-12.
4. Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling / Y. Chen, J.S. Williams, S.J. Campbell, G.M. Wang // Materials Science and Engineering. – 1999. – Vol. A271. – P.485-490.
5. Yarkadas G., Toplan H., Yildiz K. Effect of mechanical activation and iron powder addition on acidic leaching of pseudorutile // SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi. – 2009. – Vol.13. – Iss.1. – P.18-21.
6. Amer A.M. Alkaline pressure leaching of mechanically activated Rosetta ilmenite concentrate // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol.67. – P.125-133.
7. Effect of mechanical activation on the dissolution of Panzhuhua ilmenite / C. Li, B. Liang, L. Guo, Z. Wu // Minerals Engineering. – 2006. – Vol.19. – P.1430-1438.
8. Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric



acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India / Sasikumar C., Rao D.S., Srikanth S., Ravikumar B., Mukhopadhyay N.K., Mehrotra S.P. // *Hydrometallurgy*. – 2004. – Vol.75. – P.189-204.

9. Li C., Liang B., Chen S.P. Combined milling – dissolution of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid // *Hydrometallurgy*. – 2006. – Vol.82. – P.93-99.

10. Hagenson L.C., Doraiswamy L.K. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system // *Chemical Engineering Science*. – 1998. – Vol.53. – Iss.1. – P.131-148.

11. Activated solid–fluid reactions in ultrasound reactors / C. Horst, U. Kunz, A. Rosenplanter, U. Hoffmann // *Chemical Engineering Science*. – 1999. – Vol.54. – Iss.13-14. – P.2849-2858.

12. Левченко Е.Н. Влияние вещественного состава на технологические свойства титано-циркониевых россыпей // *Разведка и охрана недр*. – 2004. – № 11. – С.44-48.

13. Fu X., Wang Y., Wei F. Phase Transitions and Reaction Mechanism of Ilmenite Oxidation // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2010. – Vol.41A. – P.1338-1348.

14. Rutile-anatase composite catalyst formed by coupling anatase and rutile particles / A. Kalashnikova, M. Nikolenko, J. Kalashnikov, A. Kostynyuk // *Chemical and Materials Engineering*. – 2013. – Vol.1. – Iss.3. – P.88-95.

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

Поступила в редакцию:10.09.2015

#### EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION OF MALYSHEVSKY ILMENITE ON ITS PHASE COMPOSITION AND LEACHING RATE

Y.V. Kalashnykov<sup>1</sup>, N.V. Nikolenko<sup>1</sup>, A.S. Kachalova<sup>1</sup>, A.V. Dubenko<sup>1</sup>, A.M. Abramova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

<sup>2</sup>Universite du Maine, Le Mans, France

A possible ways to increase the leaching rate of the altered ilmenite ore by preliminary crushing and ultrasonic treatment are considered. During the grinding of initial ilmenite ore the contents of pseudorutile and ilmenite phases diminish constantly whereas the content of rutile phase increases and pseudobrookite phase appears. It is concluded that the preliminary crushing of ilmenite ore results in two effects as follows: (i) increasing the rate of ore leaching in sulfuric acid, and (ii) reducing the utilization degree of raw materials; this is because of increasing amounts of insoluble rutile phase. It is stated for the first time that ultrasound with intensity of 0.4 W/cm<sup>2</sup> reduces the leaching degree of titanium while the corresponding kinetic curves have a convex shape passing through a maximum. The investigation of the leaching process shows that the first stage of the process (i.e. before the solidification) proceeds in kinetic mode and the second stage (i.e. after the solidification of the reaction mixture) occurs in external diffusion mode. To intensify the leaching process of the altered Malyshevsky ilmenite ore, we propose to reduce the concentration of sulfuric acid up to 85%.

**Keywords:** ilmenite; leaching kinetics; sulfuric acid; ultrasonic treatment; mechanical activation; titanium dioxide.

#### REFERENCES

1. Gubin G.V., Oleynik T.A., Tatarinov F.G. Sovremennoe sostoyanie mirovogo i vnutrennego rynka titana [The current state of the global and domestic market of titanium]. *Razrabotka Rudnykh Mestorozhdeniy: Trudy KGTU*, 2006, vol. 90, pp. 100-105. (in Russian).

2. Skomoroha V.N., Zarechennyiy V.G., Vorobeva I.P., Vagal S.V., *Proizvodstvo dnuokisi titana pigmentnoy sulfatnyim sposobom* [The manufacture of pigment titanium dioxide by sulfate method]. ATZT «Arsenal-Press» Publishers, Sumy, 2002. 204 p. (in Russian).

3. Mehdilo A., Irannajad M. Effects of mineralogical and textural characteristics of ilmenite concentrate on synthetic rutile production. *Arabian Journal of Geosciences*, 2012, vol. 6, no. 10, pp. 1-12.

4. 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*, 1999, vol. A271, pp. 485-490.

5. Yarkadas G., Toplan H., Yildiz K. Effect of mechanical activation and iron powder addition on acidic leaching of pseudorutile. *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 2009, vol. 13, no. 1, pp. 18-21.

6. Amer A.M. Alkaline pressure leaching of mechanically activated Rosetta ilmenite concentrate. *Hydrometallurgy*, 2002, vol. 67, pp. 125-133.

7. Li C., Liang B., Guo L., Wu Z. Effect of mechanical activation on the dissolution of Panzhihua ilmenite. *Minerals Engineering*, 2006, vol. 19, pp. 1430-1438.

8. 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, vol. 75, pp. 189-204.

9. Li C., Liang B., Chen S.P. Combined milling – dissolution of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 2006, vol. 82, pp. 93-99.

10. Hagenson L.C., Doraiswamy L.K. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, 1998, vol. 53, no. 1, pp. 131-148.

11. Horst C., Kunz U., Rosenplanter A., Hoffmann U. Activated solid–fluid reactions in ultrasound reactors. *Chemical Engineering Science*, 1999, vol. 54, no. 13-14, pp. 2849-2858.

12. Levchenko E.N. Vliyaniye veschestvennogo sostava na tekhnologicheskie svoystva titano-tsirkonievyykh rossyipei [Influence of material composition on the technological properties of titanium-zirconium placers]. *Razvedka i Okhrana Nedr*, 2004, vol. 11, pp. 44-48. (in Russian).

13. Fu X., Wang Y., Wei F. Phase transitions and reaction mechanism of ilmenite oxidation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, vol. 41A, pp. 1338-1348.

14. Kalashnikova A., Nikolenko M., Kalashnikov J., Kostynyuk A. Rutile-anatase composite catalyst formed by coupling anatase and rutile particles. *Chemical and Materials Engineering*, 2013, vol. 1, no. 3, pp.88-95.

15. Dickinson C.F., Heal G.R. Solid-liquid diffusion controlled rate equations. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340-341, pp. 89-103.