

REFERENCES

1. Saranchuk V.I., Il'yashov M.O., Oshovs'kyi V.V., *Osnovy khimii i fizyky goryuchyh kopalyn* [Fundamentals of chemistry and physics of fossil fuels]. Shidnyi vydavnychiy dim Publishers, Donets'k, 2008. 640 p. (in Ukrainian).
2. Mel'nikov E.Ya., *Spravochnik azotchika* [A guide in the field of nitrogen technology]. Khimiya, Moscow, 1967. 492 p. (in Russian).
3. Mel'nikov E.Ya., *Spravochnik azotchika. Vtoroye izdaniye* [A guide in the field of nitrogen technology. Second edition]. Khimiya, Moscow, 1986. 512 p. (in Russian).
4. Tovazhn'yans'kyi L.L., Loboiko O.Ya., *Tekhnologiya zv'yazannogo azotu. Pidruchnyk* [Textbook on bound nitrogen technology]. NTU «KhPI» Publishers, Kharkiv, 2007. 536 p. (in Ukrainian).
5. Kalaydjian F., Cornot-Gandolphe S., *La nouvelle donne du charbon*. TECHNIP, Paris, 2008. 232 p. (in French).

УДК 661.882.22-14.061

Н.В. Николенко¹, А.В. Дубенко¹, А.Д. Сущинский², Ю.В. Калашников³

СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИЗМЕНЕННОГО ИЛЬМЕНИТА

¹ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр²Запорожский национальный университет³Арселор Миттал Острава, Острава, Чешская республика

Изучены закономерности процесса сульфатизации измененного ильменита Малышевского месторождения в изотермических условиях при температуре 100°C и концентрациях серной кислоты 40–96 мас.%. Установлено, что при использовании кислот с концентрациями не выше 85% зависимости $X(t)$ имеют форму выпуклых кривых, а с момента затвердевания реакционной смеси хорошо аппроксимируются прямыми. Кинетические кривые для 90 и 96%-ных кислот имеют S-образный характер, что хорошо объясняется постепенным разбавлением кислоты за счет выделяемой в реакции воды. Показано, что начальные участки кинетических кривых до момента образования плава наилучшим образом описываются уравнением модели «сжимающейся сферы» с лимитирующей стадией химической реакции. После образования плава изменяется режим процесса и кинетические кривые описываются уравнением одномерной диффузии. Найдено, что между наблюдаемыми константами скорости химического растворения ильменита и содержанием серной кислоты соблюдается линейная зависимость вплоть до концентрации 85%, однако при дальнейшем увеличении концентрации кислоты константа скорости резко снижается. Высказано предположение, что уменьшение константы скорости обусловлено снижением концентрации реагента, который непосредственно задействован в процессе химического растворения ильменита. В качестве такого реагента предложено рассматривать гидратные формы серной кислоты $H_2SO_4 \cdot nH_2O$, которые на поверхности ильменита могут образовывать активированные комплексы иного строения, чем молекулы серной кислоты. Для подтверждения этой гипотезы проведены квантово-химические расчеты молекул серной кислоты и ее гидратных форм и показана возможность их различной координации на поверхности ильменита.

Ключевые слова: сульфатизация, псевдорутил, рутил, ильменит, константа скорости.

Введение

В настоящее время до 40% пигментного диоксида титана получают сернокислотным способом переработки ильменитовых руд [1]. К преимуществам этого способа относятся низкие капитальные затраты и потребление относительно небольшой энергии. Вместе с тем он имеет и ряд недостатков, среди которых высокие требо-

вания к составу ильменитовых руд. Например, в производстве пигментного диоксида востребованы руды с молярным соотношением $FeO/Fe_2O_3 \geq 1$ и содержанием ильменита не менее 95%. В таком сырье должно содержаться титана 55–59 мас.% в расчете на диоксид титана¹. Уменьшение соотношения FeO/Fe_2O_3 и увеличение содержания TiO_2 обуславливается ге-

¹ Кроме этих требований также предъявляются жесткие требования и по присутствию ряда примесей. Например, ильменитовые концентраты для производства пигментного диоксида титана могут содержать не более 0,2% P_2O_5 и 0,035% Cr_2O_3 .

охимической трансформацией (лейкоксенизацией) ильменита [2]. За счет вынесения и окисления двухвалентного железа до трехвалентного состояния в рудных породах снижается содержание ильменита FeTiO_3 и увеличивается доля псевдорутила $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. В измененных ильменитах соотношение $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ и содержание титана в расчете на TiO_2 достигает 60–65 мас.% и даже выше.

Достоверно доказано, что измененные ильмениты мало пригодны для сульфатного способа производства диоксида титана. Даже использование самых «жестких» условий сульфатизации не позволяет в полной мере извлечь титан из измененного ильменита [3]. По данным авторов [4] между растворимостью в кислоте ильменитовой руды и степенью ее измененности наблюдается обратно пропорциональная зависимость. Основной причиной низкой степени использования измененных ильменитов считается присутствие в их составе нерастворимого в серной кислоте рутила. Аналогичные данные были получены нами при исследовании закономерностей механической активации ильменитового концентрата Малышевского месторождения [5]. Было показано, что измельчение рудного концентрата приводит к двум противоположным эффектам: увеличивается скорость его растворения в серной кислоте и одновременно снижается степень использования рудного сырья, так как в шламах повышается доля нерастворимого рутила. С целью выбора оптимальных условий проведения стадии сульфатизации были проведены эксперименты по влиянию концентрации кислоты на скорость разложения измельченного ильменита. Установлено, что уменьшение концентрации кислоты с 95 до 85% позволяет увеличить степень превращения рудного сырья примерно в 4 раза. Представляет интерес установить причины таких закономерностей.

Влияние концентрации серной кислоты на процесс разложения ильменита исследовали неоднократно [6–8]. Впервые эффект снижения эффективности процесса сульфатизации в концентрированных растворах был установлен авторами [6] при изучении сернокислотного разложения ильменитовой руды состава: 51% TiO_2 , 36,8% FeO и 4,97% Fe_2O_3 . Было найдено, что скорость процесса возрастает с увеличением концентрации кислоты вплоть до 14 М (79,8 мас.%), однако затем быстро уменьшается. По данным автора [7] такой максимум достигается для 17 М кислоты, а по данным авто-

ров [8] – для 15,5 М кислоты. Такое влияние концентрации серной кислоты было объяснено авторами [6] симбатным изменением концентрации ионов водорода в растворах серной кислоты, хотя по их же данным максимум содержания H^+ достигается намного раньше – для 11 М растворов серной кислоты. В 14 М растворах кислоты ионизация молекул серной кислоты по сравнению с 11 М растворами снижается почти в 1,3 раза [9]. Анализ литературных данных показывает, что до сих пор природа эффекта экстремальной зависимости скорости процесса сульфатизации от концентрации серной кислоты остается невыясненной. Непонятно, например, почему при уменьшении содержания ионов H^+ в растворах серной кислоты с концентрациями более 11 М скорость сульфатизации продолжает увеличиваться. Неизученным также остается вопрос зависимости таких закономерностей от химического состава ильменитовой руды, например: есть ли различие в разложении ильменита и псевдорутила.

Целью настоящей работы была выбрана задача исследования закономерностей химического разложения измененного ильменита растворами серной кислоты в зависимости от их концентрации. На основании кинетических измерений были рассчитаны константы скорости процесса сульфатизации и рассмотрены вероятные причины влияния на них концентрации кислоты.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали ильменитовый концентрат Малышевского месторождения. Исследования по его химическому составу проводили методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Полученные результаты, усредненные по 10-ти измерениям в различных областях измельченной пробы, представлены в таблице.

Измельчение ильменитового концентрата проводили в барабанной мельнице при следующих условиях: масса образца – 100 г, масса цилиндрических мелющих тел (40×40 мм) – 3 кг, объем контейнера – 2 л, скорость вращения – 60 об./мин, время измельчения – 1 ч; процесс помола – сухой. В экспериментах использовали фракцию частиц – 40 мкм. Фазовый состав этой фракции (3,2% FeTiO_3 , 71,8% $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, 23,5% TiO_2 , 1,5% Fe_2TiO_5) определяли по данным количественного рентгенофазового анализа, выполненного с помощью программного комплекса Match!2 [5].

Эксперименты по сульфатизации проводили при массовом соотношении Т:Ж=1:2. В тер-

Химический состав ильменитового концентрата Малышевского 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

мостойкие пробирки помещали 0,7 мл серной кислоты и вносили 0,46 г измельченного ильменитового концентрата. Пробирки размещали в водяной бане и выдерживали при температуре 100°C в течение заданного времени сульфатизации. Затем пробирки охлаждали, реакцию смесь растворяли в 5%-ной серной кислоте и количественно переносили в мерную колбу. Содержание титана в растворе определяли фотометрическим методом в форме пероксидного комплекса при длине волны 400 нм с использованием спектрофотометра СФ-46. Присутствие железа маскировали фосфорной кислотой.

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 и в расчетах не учитывали.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены результаты кинетических исследований. Опыты проводили в изотермических условиях при температуре 100°C и варьировании концентрации растворов серной кислоты от 40 до 96%. Затвердевание реакционной смеси наблюдали по достижению 15%-ной степени извлечения титана, что объясняется достижением насыщенных концентраций продуктов разложения ильменитовой руды — сульфатов железа и титана. Установлено, что до концентрации кислоты 85% зависимости $X(t)$ имеют форму выпуклых кривых, а с момента затвердевания реакционной смеси хорошо аппроксимируются прямыми.

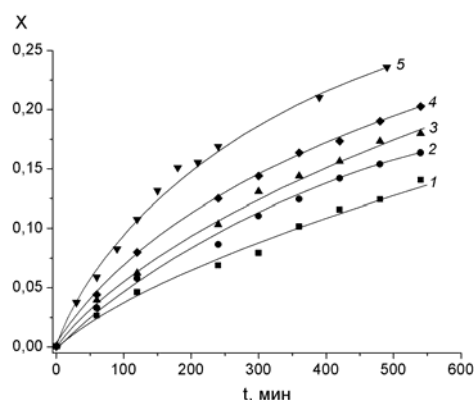


Рис. 1. Зависимость степени извлечения титана от времени сульфатизации измельченного ильменитового концентрата Малышевского месторождения при температуре 100°C и различной концентрации H_2SO_4 : 1— 40%, 2— 50%, 3— 60%, 4— 80%, 5— 85%

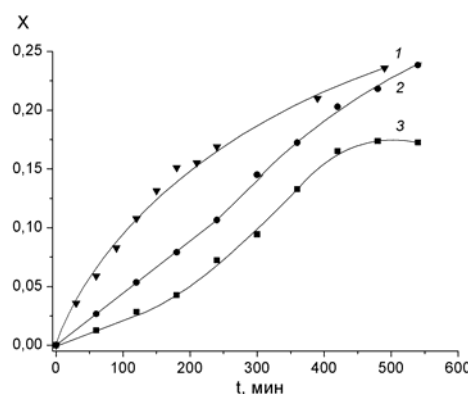
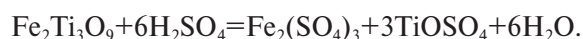


Рис. 2. Зависимость степени извлечения титана от времени сульфатизации измельченного ильменитового концентрата Малышевского месторождения при температуре 100°C и концентрации H_2SO_4 : 1— 85%, 2— 90%, 3— 95,7%

Кинетические кривые для 90 и 96%-ных кислот (рис. 2, кривые 2 и 3) вогнуты к оси абсцисс и, по сравнению с данными для 85%-ной кислоты, скорость превращения ильменитового концентрата в этом случае меньше. По нашему мнению, такой S-образный характер изменения степени превращения в процессе сульфатизации концентрированными кислотами можно объяснить тем, что по мере протекания реакции содержание серной кислоты уменьшается и одновременно увеличивается содержание воды:



Очевидно, что при снижении концентрации кислоты до 85% скорость превращения ильменитового концентрата в соответствии с данными рис. 1 увеличится, что изменит ход кинетической кривой.

Для анализа полученных кинетических данных использовали различные уравнения, применяемые для описания топохимических реакций: Яндера, анти-Яндера, Гинстлинга—Броунштейна, Журавлева—Лесохина—Темпельмана, Ерофеева—Авраамии, «сжимающейся сферы» и др. [5]. 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 на начальных участках кривых $X(t)$ до момента затвердевания реакционной смеси были получены с уравнением модели «сжимающейся сферы» с лимитирующей стади-

ей химической реакции:

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

где k – наблюдаемая константа скорости гетерогенного процесса, протекающего в кинетическом режиме.

В качестве примера на рис. 3 показаны экспериментальные данные для процесса сульфатизации в 85 и 90%-ной серной кислоте в координатах уравнения (1). Линейная зависимость для кинетических данных по сульфатизации 85%-ными растворами кислоты сохраняется вплоть до момента затвердевания реакционной смеси ($X=15\%$). Затем процесс переходит из кинетического режима в диффузионный [5]. Для 90%-ных растворов серной кислоты отклонение от линейной зависимости наблюдается при $X=11\%$, т.е. до образования плава, что хорошо объясняется разбавлением кислоты. Далее на кривой примерно при $X=15\%$ также меняется угол наклона кривой, что обусловлено затвердеванием реакционной среды (образование плава в этот момент подтверждено визуальными наблюдениями).

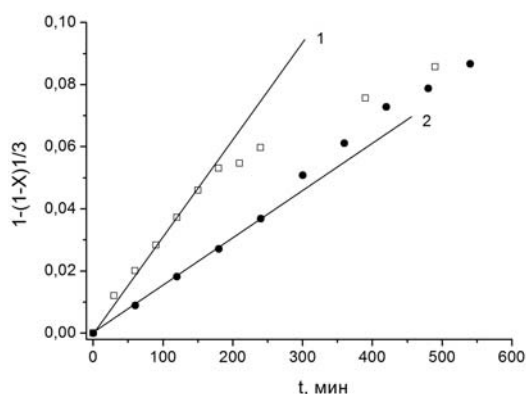


Рис. 3. Зависимость степени извлечения титана от времени в процессе сульфатизации измельченного ильменитового концентрата 85 (1) и 90%-ной (2) серной кислотой в координатах уравнения модели «сжимающейся сферы» с лимитирующей стадией химической реакции

Следует отметить, что в ходе экспериментов реакционную смесь не перемешивали. По нашему мнению, тот факт, что даже в отсутствии перемешивания реакционной смеси его лимитирующей стадией является не диффузия, а химическая реакция, хорошо объясняется высокой концентрацией серной кислоты. 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 [5]. Поэтому наиболее медленной стадией гетерогенного процесса в этом случае является стадия химической реакции.

После затвердевания реакционной смеси кинетические данные наилучшим образом описываются уравнением одномерной диффузии:

$$Kt = X. \quad (2)$$

В приближении модели гетерогенного процесса с лимитирующей стадией внешней диффузии условие образования приповерхностного слоя жидкой фазы становится непригодным, так как в этом случае система из Т:Ж превращается в систему Т₁:Т₂. С этой точки зрения уравнение диффузии (2) хорошо передает физический смысл процесса. Очевидно, что скорость диффузии даже ионов водорода в твердом плаве значительно меньше, чем в растворе серной кислоты, что и обуславливает изменение режима процесса сульфатизации в момент затвердевания реакционной смеси.

Согласно модели «сжимающейся сферы», при условии кинетики химической реакции первого или псевдопервого порядка наблюдаемая константа скорости связана с константой скорости химической реакции (k^*) равенством:

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

где R_0 – начальный радиус частицы твердого реагента, n_0 – его мольная плотность, C_0 – концентрация реагента в ядре потока жидкой фазы.

Согласно этому уравнению, зависимость $k(C_0)$ должна быть линейной и угол наклона такой прямой пропорционален константе скорости химической реакции и обратно пропорционален размеру частиц твердого реагента. Для проверки этой гипотезы были рассчитаны наблюдаемые константы скорости процесса кислотного разложения ильменитового концентрата. Расчеты проводили по уравнению (1) на основании кинетических данных для начальных участков кинетических кривых². Результаты сопоставления наблюдаемых констант скорости с концентрациями растворов серной кислоты представлены на рис. 4.

Установлено, что линейная зависимость $k(C_0)$ до $C_0=85\%$, хорошо выполняется и, следовательно, модель «сжимающейся сферы» хорошо подходит для моделирования первой стадии процесса сульфатизации. При $C_0>85\%$ константа скорости резко снижается, что в рамках мо-

² Поскольку в процессе сульфатизации выделяется вода, то концентрация серной кислоты постепенно снижается. Поэтому в расчетах k использовали кинетические данные для начальных участков кривых $X(t)$.

дели «сжимающейся сферы» возможно объяснить снижением в растворе серной кислоты тех частиц, которые непосредственно задействованы в процессе химического растворения ильменита. Как правило, в качестве таких частиц рассматриваются «свободные» ионы водорода³ [6]:

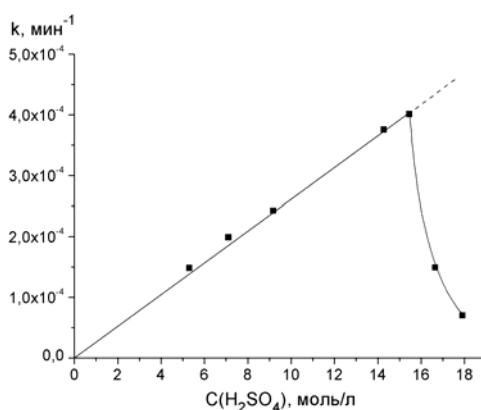


Рис. 4. Сопоставление наблюдаемых констант скорости сульфатизации ильменитового концентрата с концентрациями растворов H₂SO₄

Однако следует учитывать, что в концентрированных растворах кислот $C(\text{H}^+) \ll C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и поэтому ионы водорода не могут быть основными участниками реакционного процесса. Для иллюстрации этого вывода нами на основании данных авторов [9,10] были рассчитаны кривые распределение ионных и молекулярных форм серной кислоты в зависимости от ее концентрации (рис. 5 и 6).

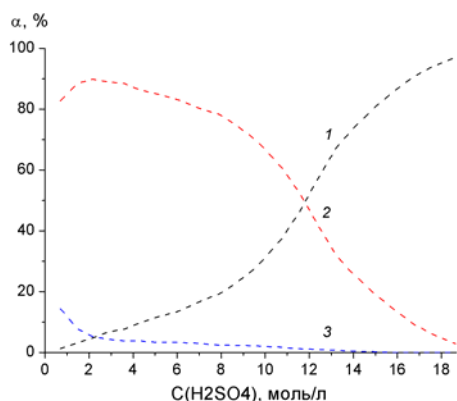


Рис. 5. Распределение мольных долей ионных и молекулярных форм серной кислоты в зависимости от ее концентрации при температуре 25°C: 1 – H₂SO₄; 2 – HSO₄⁻; 3 – SO₄²⁻

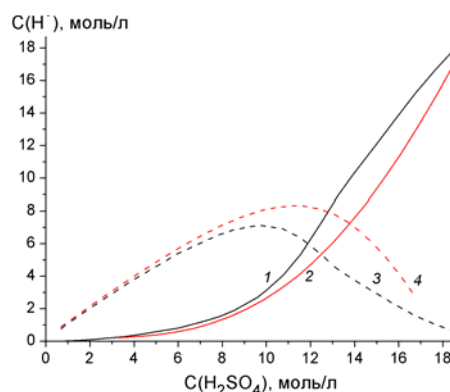


Рис. 6. Изменение концентраций неионизированных молекул серной кислоты (1, 2) и ионов водорода (3, 4) в зависимости от концентрации серной кислоты при температуре 25°C (1, 3) и 100°C (2, 4)

Согласно данным рис. 5, в растворах концентрированной серной кислоты практически отсутствуют ионы SO_4^{2-} и, начиная с концентрации 12 М, содержание ионов HSO_4^- становится меньше, чем молекул H_2SO_4 . С увеличением температуры до 100°C момент эквимолярного содержания ионов и молекул смещается до 14 М (79,8%) растворов серной кислоты. При этом, начиная с 12 М растворов, концентрация ионов водорода быстро снижается, в то время как эффективность процесса сульфатизации продолжает увеличиваться вплоть до $C=85\%$.

По нашему мнению, для объяснения данных рис. 4 необходимо учесть, что 85%-ная массовая концентрация серной кислоты соответствует ее 50 мол.% концентрации, при которой содержание кислоты и воды составляет 1:1. При $C > 50$ мол.% в растворе снижается доля гидрата $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и увеличивается доля негидратированных молекул H_2SO_4 . Если предположить, что электронные свойства частиц $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4 различны и они реагируют с ильменитом по разным механизмам, то наблюдаемые константы скорости следует сопоставлять не с концентрацией серной кислоты, а с концентрацией ее гидратированных форм. Как известно, серная кислота образует 5 гидратов $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1, 2, 3, 4$ и 6,5. Если просуммировать их содержание в растворе и сопоставить их сумму с концентрацией раствора серной кислоты, то можно получить график изменения содержания гидратов серной кислоты с максимумом при концентрации раствора 50 мол.% (рис. 7).

Из сравнения рис. 4 и 7 следует, что скорость процесса сульфатизации хорошо коррелирует с содержанием в растворе частиц

³ Термин «свободные ионы водорода» используется для упрощения. Следует учитывать их гидратацию и образование в концентрированных растворах ассоциатов вида $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$

$H_2SO_4 \cdot nH_2O$ как на линейном участке, где k прямо пропорциональна C_0 , так и на спадающем участке при $C_0 > 50$ мол. %.

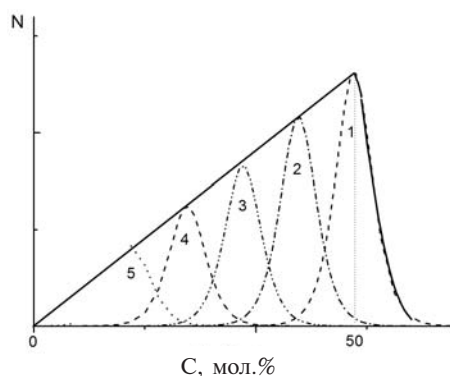


Рис. 7. Схематическое изображение содержания гидратов $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ (кривые 1–5 для $n=1, 2, 3, 4$ и 5) и их суммы (сплошная линия) в зависимости от концентрации серной кислоты

Для подтверждения гипотезы о различии свойств $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ и H_2SO_4 нами были проведены квантово-химические расчеты при помощи программного комплекса Gaussian 09W. Расчеты проводили в рамках теории функционала плотности [11] с использованием функционала B3LYP и базисных наборов атомных функций 6-31+G(d,p) [12]. На рис. 8 показаны результаты расчета оптимизированных по геометрии и эффективным зарядам атомов изолированной (т.е. без гидратной оболочки) молекулы H_2SO_4 и ее ассоциатов с одной и двумя молекулами воды.

Расчеты показали, что гидраты $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ могут быть представлены в форме координационных соединений $[SO(OH)_4]^0$ и $[S(OH)_6]^0$, в которых атомы серы окружены, соответственно, пятью и шестью атомами кислорода. Устойчивость таких структур позволяет высказать предположение о возможности коор-

динации молекулы серной кислоты на оксидной поверхности минерального сырья через атом серы (его эффективный заряд равен +2,545) с образованием координационных связей вида $O^{2-} \cdot \cdot \cdot S(VI)$ с участием вакантных d-орбиталей атома серы. Для гидратов серной кислоты, когда координационная сфера атома серы насыщена, более вероятны два способа координации на поверхности твердого реагента: (i) с образованием водородной связи между атомами кислорода на поверхности оксидного минерала и атомами водорода в частицах $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ и (или) (ii) с образованием координационных связей между катионами металлов на поверхности оксидного минерала и атомами кислорода в частицах $H_2SO_4 \cdot nH_2O$. Согласно теории переходного состояния, изменение структуры активированного комплекса в ходе химического превращения обязательно скажется на его направлении и скорости. Поэтому различная координация молекул серной кислоты и ее гидратов на поверхности оксидного минерала хорошо объясняет наблюдаемый экспериментально факт снижения скорости химического разложения ильменита в высококонцентрированных растворах серной кислоты.

Таким образом, гипотеза о различии электронных свойств частиц $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ и H_2SO_4 и, как следствие, их разной ориентации в активированных комплексах на поверхности ильменита хорошо объясняет наблюдаемые закономерности по влиянию концентрации серной кислоты на эффективность процесса сульфатизации.

Выводы

В результате кинетических исследований процесса сульфатизации измененного ильменита установлено, что модель «сжимающейся сферы» хорошо подходит для моделирования этого процесса. Между наблюдаемыми константами скорости химического растворения минерального сырья и концентрациями растворов серной кис-

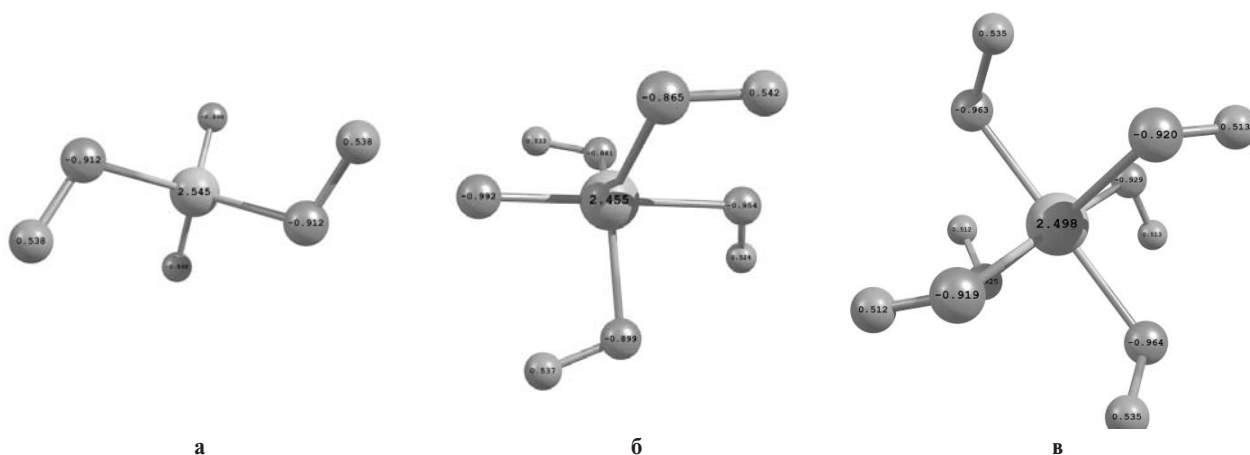


Рис. 8. Результаты квантово-химических расчетов распределения зарядов (указаны на атомах) в изолированных частицах H_2SO_4 (а), H_4SO_5 (б) и H_6SO_6 (в)

лоты наблюдается линейная зависимость вплоть до концентрации 85%. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты константа скорости резко снижается, что в рамках модели «сжимающейся сферы» возможно объяснить снижением концентрации реагента, который непосредственно задействован в процессе химического растворения ильменита. Высказано предположением, что в качестве такого реагента в растворах серной кислоты следует рассматривать не молекулы H_2SO_4 , а ее гидраты $H_2SO_4 \cdot nH_2O$, которые на поверхности растворяемых минералов образуют активированные комплексы иного строения, чем сами молекулы серной кислоты. В этом случае результаты кинетических исследований подчиняются модели «сжимающейся сферы» и для области концентраций кислоты выше 85%.

Таким образом, оптимальными для сульфатизации следует считать 85%-ные растворы серной кислоты. Дальнейшее повышение эффективности процесса возможно за счет снижения размера частиц ильменитового концентрата и повышения температуры (как фактора, влияющего на константу скорости химического преобразования).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang S., Nicol M.J. An electrochemical study of the reduction and dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol.97. – P.146-152.
- Gray I.E., Reid A.F. The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration // *The American Mineralogist*. – 1975. – Vol.60 – P.8980-906.
- 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.
- Chernet T. Applied mineralogical studies an Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behavior in the sulfate process // *Mineral Engineering*. – 1999. – № 5 – Vol.12. – P.485-495.
- Влияние механической активации ильменита Малышевского месторождения на его фазовый состав и скорость сульфатизации / Ю.В. Калашников, Н.В. Николенко, А.С. Качалова, А.В. Дубенко, А.Н. Абрамова // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2015. – № 5. – С.57-69.
- Han K.N., Rubcumintara T., Fuerstenau C. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid // *Metallurgical Transactions B*. – 1987. – Vol.18B, № 6. – P.325-330.
- Lasheen T.A. Sulfate digestion process for high purity TiO_2 from titania slag // *Front. Chem. Eng. China*. – 2009. – Vol.3. – № 2. – P.155-160.
- Preparation of TiO_2 from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe^{3+} with EDTA during hydrolysis / X. Xiong, Z. Wang, F. Wu, X. Li, H. Guo // *Advanced Powder Technology*. – 2013. – Vol.24. – P.60-67.
- Young T.F., Blatz L.A. The variation of the properties of electrolytic solutions with degrees of dissociation // *Chem. Rev.* – 1949. – Vol.44. – P.93-115.
- Structures of concentrated sulfuric acid determined from density, conductivity, viscosity, and Raman spectroscopic data / G.E. Walrafen, W.-H. Yang, Y.C. Chu, M.S. Hokmabadi // *Journal of Solution Chemistry*. – 2000. – Vol.29. – № 10. – P.905-936.
- A chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M. C. Holthausen. - Weinheim (Federal Republic of Germany), Wiley-VCH Verlag GmbH. – 2001. – 300 p.
- Basis set exchange: a community database for computational sciences / K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen et al. / *J. Chem. Inf. Model*. – 2007. – Vol.47. – № 3. – P.1045-1052.

Поступила в редакцию 07.06.2016

DECOMPOSITION OF ALTERED ILMENITE BY SULPHURIC ACID

N.V. Nikolenko ^a, A.V. Dubenko ^a, A.D. Suschinskii ^b, Yu.V. Kalashnikov ^c

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Zaporizhzhya National University, Zaporizhzhya, Ukraine

^c ArcelorMittal Ostrava a.s., Ostrava, Czech Republic

The regularities of the sulphatization process of altered ilmenite from Malyshevskoe deposit were studied under isothermal conditions at the temperature of 100 °C and sulfuric acid concentration of 40 to 96 wt.%. The dependences of titanium extraction ratio versus time have a form of convex curves when acid solutions with concentrations not above 85% are used, but from the time of the solidification of the reaction mixture they are well approximated by straight lines. The kinetic curves for acid with the concentration of 90% and 96% are S-shaped which is well explained by a gradual dilution of acids due to water release in the course of the reaction. It was shown that the initial sections of kinetic curves up to the formation of liquid are very well described by the equation of a «compressible sphere» model with the rate determining step of a chemical reaction. The process mode is changed after the formation of a liquid and the kinetic curves are described by the equation of one-dimensional diffusion. It was found that the linear dependence of the observed rate constants of chemical dissolution of the ilmenite on a content of sulfuric acid is held up to a concentration of 85%. However, the rate constant is sharply decreased with further increasing a concentration of sulfuric acid. It was suggested that a decrease in the rate constant is due to diminishing the concentration of a reagent which is directly involved in the process of ilmenite chemical dissolution. To confirm this hypothesis, the quantum-chemical calculations of sulfuric acid molecules and its hydrated forms were carried out and the possibility of their different coordination on the ilmenite surface was shown.

Keywords: sulphatization; pseudorutile; rutile; ilmenite; rate constant.

REFERENCES

- Zhang S., Nicol M.J. An electrochemical study of the reduction and dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 97, pp. 146-152.
- Gray I.E., Reid A.F. The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration. *American Mineralogist*, 1975, vol. 60, pp. 898-906.
- Skomorokha V.N., Zarechennyi V.G., Vorob'eva I.P., Vakal S.V., *Proizvodstvo dvyokisi titana pigmentnoi sulfatnym*

sposobom [The production of titania pigment by sulphate method]. ATZT «Arsenal-Press» Publishers, Sumy, 2002. 204 p. (in Russian).

4. Chernet T. Applied mineralogical studies an Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behavior in the sulfate process. *Mineral Engineering*, 1999, vol. 12, pp. 485-495.

5. Kalashnikov Yu.V., Nikolenko N.V., Kachalova A.S., Dubenko A.V., Abramova A.N. Vliyanie mekhanicheskoi aktivatsii ilmenita Malyshevskogo mestorozhdeniya na ego fazovyi sostav i skorost' sulfatizatsii [The influence of mechanical activation of ilmenite from Malyshevskoe deposit on its phase composition and the rate of sulphatization process]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 5, pp. 57-69. (in Russian).

6. Han K.N., Rubcumintara T., Fuerstenau C. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid. *Metallurgical Transactions B*, 1987, vol. 18, pp. 325-330.

7. Lasheen T.A. Sulfate digestion process for high purity TiO₂ from titania slag. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2009, vol. 3, no. 2, pp. 155-160.

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

9. Young T.F., Blatz L.A. The variation of the properties of electrolytic solutions with degrees of dissociation. *Chemical Reviews*, 1949, vol. 44, pp. 93-115.

10. Walrafen G.E., Yang W.-H., Chu Y.C., Hokmabadi M.S. Structures of concentrated sulfuric acid determined from density, conductivity, viscosity, and Raman spectroscopic data. *Journal of Solution Chemistry*, 2000, vol. 29, no. 10, pp. 905-936.

11. Koch W., Holthausen M.C., *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH., Weinheim, 2001. 300 p.

12. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. Basis set exchange: a community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007, vol. 47, no. 3, pp. 1045-1052.