

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЦИБУЛЯ ЄВГЕН ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 661.882.22:661.63–14.072

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНОГО РУТИЛУ З ІЛЬМЕНІТОВИХ
КОНЦЕНТРАТІВ САМОТКАНСЬКОГО РОДОВИЩА**

161 Хімічні технології та інженерія

16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття ступеню доктора філософії

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

 С.О. Цибуля

Науковий керівник: Кожура Олег Вікторович, кандидат хімічних наук, доцент

Дніпро – 2025

АНОТАЦІЯ

Цибуля Є.О. Одержання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія). – Український державний університет науки і технологій, Дніпро, 2025.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей фізико-хімічних процесів хімічного збагачення ільменітових концентратів Самотканського родовища до синтетичного рутилу при використанні природної та техногенної сировини з регенерацією реагентів та пошуку шляхів утилізації вилучених при вилуговуванні залізовмісних сполук.

Сильнозмінені ільменітові концентрати Самотканського родовища мають високий вміст TiO_2 65–68 % та низький вміст заліза (Fe_2O_3 26–28 %). Через незначне збагачення сировини, високий залишковий вміст домішок, низький вихід залізного сплаву та високі витрати електроенергії руднотермічне виплавляння з них в електродугових печах при $>1650^\circ\text{C}$ титанових шлаків (TiO_2 80–85 %, FeO 5–7 %) не є раціональним. Багаті на TiO_2 ільменітові концентрати Самотканського родовища більш раціонально піддавати хімічному збагаченню з отриманням синтетичного рутилу ($\text{TiO}_2 \geq 92\%$), при цьому однак мають бути вирішені проблеми регенерації реагентів та утилізації значної кількості побічних сполук феруму. Зростання споживання реагентів для обробки стічної води та перспектива використання феруму (III) у хімічній металургії визначають актуальність розробки енергоефективних процесів окиснення побічних сполук феруму (II). Для зниження собівартості синтетичного рутилу та зниження тиску на довкілля актуальним є залучення багатотоннажних відходів гідролізної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 у якості реагентів процесів хімічного збагачення ільменітів.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об'єкт, предмет і методи дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

У першому розділі проведено аналіз науково-технічної літератури, що стосується складу та процесів переробки ільменітових концентратів, способів одержання синтетичного рутилу, регенерації реагентів процесів вилуговування і утилізації побічних сполук феруму. Описано процеси отримання синтетичного рутилу такі як: Becher, Benelite, Murso, Austrac, Altair, Dunn, Kataoka, Summit. Вказано умови за яких отримують синтетичний рутит, їх переваги і недоліки. За даними аналізу науково-технічної літератури встановлено, що поглиблення перероблення ільменітових концентратів з отриманням синтетичного рутилу є актуальною задачею розвитку титанового сектору економіки. Проведено аналіз впливу сполук феруму (III) на вилучення урану при кислотному вилуговуванні уранових руд. На основі виконаного аналізу даних науково-технічної та патентної літератури обґрунтовано визначені задачі та напрямки досліджень.

У другому розділі описано матеріали, реагенти та речовини, які використані в дослідженнях. Вказано методи проведення аналізу вихідної сировини, отриманих розчинів та твердих матеріалів. Описано установки та методики проведення експериментів з одержання синтетичного рутилу, відновлення ільменітового концентрату, вилуговування заліза та сполук феруму з відновленого ільменіту, окиснення розчинів феруму (II) до феруму (III), вилуговування уранових руд з використанням добавок розчинів сульфатної кислоти, що містять феруму (III) сульфат. Визначення фазового складу сировини та продуктів її переробки.

У третьому розділі показано результати проведених досліджень отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища.

Проведено експерименти з карботермічного відновлення ільменітового концентрату Самотканського родовища в діапазоні температур від 1050 до 1200 °C протягом 4 годин. Отримані результати показали, що оптимальною температурою карботермічного відновлення є 1200 °C, за цих умов в присутності надлишку вуглецю ступінь відновлення оксидів феруму ільменітового концентрату до металу досягла 90 %.

Досліджено процес вилуговування тонковкрапленого в структуру зерна початкового ільменіту заліза 6–22 % розчинами сульфатної кислоти при

температурах 20–75 °С. Отримані експериментальні дані показали, що вилуговування металічного заліза розчинами сульфатної кислоти спочатку відбувається швидко за механізмом реакції першого порядку $Kt = -\ln(1-\alpha)$ з уявною енергією активації $E_{\text{акт}}=40,2\text{--}42,6$ кДж/моль, що вказує на кінетичний контроль процесу, а визначений порядок реакції по гідрогену склав 0,36–0,42. Показано, що після вилучення ~57 % феруму, механізм процесу змінюється та вилуговування уповільнюється. Проведено лабораторне моделювання двостадійного протитечійного процесу одержання синтетичного рутилу при вилуговуванні відновленого ільменіту гідролізною сульфатною кислотою відходом виробництва пігментного TiO_2 . Потрібний ступінь вилучення домішок із синтетичного рутилу досягнуто дією надлишку гідролізної кислоти на частково вилугуваний, відновлений ільменіт протягом 3 год при 75 °С. В результаті прожарювання твердого залишку двостадійного вилуговування при 800 °С отримано синтетичний рутил, який зберігає гранулометричний склад вихідного ільменіту та містить $\text{TiO}_2 \geq 92$ % та FeO 2,6 %. Визначено, що за рахунок дозованої подачі відновленого ільменіту стадію швидкого розчинення заліза можна використати для керованого зниження кислотності відходу гідролізної кислоти до 3–5 г/л H_2SO_4 . Після кристалізації залізного купоросу одержаний фільтрат є слабокислим розчином феруму (II) сульфату, що містить домішки алюмінію, магнію, титану (III) сульфатів та 22–24 мг/л скандію.

Експериментально встановлено кінетичні параметри процесу вилуговування заліза із відновленого ільменіту розчинами ферум (III) сульфату. Визначено, що до ступеня вилучення заліза 8 % хід кінетичних кривих узгоджується з автокаталітичною моделлю Prout Tompkins $kt=\ln(a/(1-a))$ з уявною енергією активації $E_{\text{акт}}=62,7$ кДж/моль. При більших вилученнях заліза процес переходить до моделі сфери, що стискається $kt=1-(1-a)^{1/3}$, з уявною енергією активації $E_{\text{акт}}=47,3$ кДж/моль. Визначено, що порядок реакції по Fe^{3+} близький до першого. Додатковим вилученням домішок із осаду окиснювального вилуговування при 65 °С у 15 % розчині H_2SO_4 та прожарюванням залишку при 800 °С отримано синтетичний рутил з вмістом TiO_2 92 %.

Досліджено умови регенерації розчинів окиснювального вилуговування каталітичним окисненням слабокислих розчинів ферум (II) сульфату киснем. Проведені експерименти показали, що при початковому рН 1,1–1,5 та 60 °С у присутності NO ферум (II) кількісно окиснюється киснем протягом 0,5–1,5 год без використання підвищеного тиску. При цьому, близько третини феруму (III) переходить у осад кристалічного добре фільтрованого гідроксосульфату ($\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$).

Прожарювання осаду $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ протягом 3 год при 750 °С дозволяє отримати Fe_2O_3 з вмістом основної речовини 99,4 %, придатний для отримання пігментів чи заліза прямого відновлення.

Проведено експерименти з окиснення розчинів ферум (II) сульфату киснем у сульфатній кислоті з використанням нітроген (II) оксиду в якості каталізатора. Для цього використовували газорідинний реактор з механічним диспергуванням суспензії при вмісті газу у газорідинній суміші 20 %. Показано, що підвищення температури окиснення в діапазоні 25–40 °С збільшує швидкість окиснення, уявна енергія активації процесу $E_{\text{акт}} = 84.4$ кДж/моль, визначений порядок реакції по оксиду азоту (NO) склав 1,48. Визначено, що окиснення кислих 0,5–1,5 М розчинів ферум (II) сульфату залежно від кількості внесеного каталізатору (0,004–0,018 моль/л) та температури може бути здійснене протягом 1–3 год.

Проведено експеримент окиснення підкислених суспензій залізного купоросу і отримано 40 % розчини ферум (III) сульфату, які сертифіковані для використання у якості коагулянтів у процесах водопідготовки та очищення стічних вод.

У четвертому розділі досліджено процес агітаційного вилуговування уранової руди Мічурінського родовища при атмосферному тиску та температурі 75 °С з додаванням ферум (III) сульфату як окисника урану в складі окисненої гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2 . Показано, що ферум (II) розчинів гідролізної кислоти в газорідинному реакторі з механічним перемішуванням середовища у присутності NO можна кількісно окиснити киснем до феруму (III) при атмосферному тиску за 1–3 год.

Визначено, що заміщення до 40 % сульфатної кислоти в розчинах кислотного вилуговування урану на окиснену гідролізну кислоту дозволяє підвищити вилучення урану з 76 % до 88 % при Тв:Рід = 1:1 та загальній витраті кислоти 90 кг/т руди. Заміщення більше 40 % сульфатної кислоти на окиснену гідролізну кислоту веде до зменшення вилучення урану. Збільшення витрати сульфатної кислоти до 110 кг/т руди, коли 40% її заміщено окисненою гідролізною кислотою, не приводить до підвищення вилучення урану. Максимальне вилучення урану спостерігається при відношенні в фільтратах вилуговування концентрацій $C(Fe^{3+})/C(Fe^{2+}) \geq 1$.

Вилуговування в кілька стадій з протитечією руди та вилуговувача, може додатково підвищити агітаційне вилучення урану із упорної руди вище 90 %. Визначено, що додавання розчинів феруму (III) здатне покращити економіку отримання уранових концентратів та забезпечити побічним продуктам хімічного збагачення ільменітів сталий попит.

У п'ятому розділі описано основні стадії та технологічні схеми отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища з використанням у якості вилуговувача або гідролізної сульфатної кислоти, або розчину $Fe_2(SO_4)_3$. Розраховано матеріальний баланс переробки 1000 кг ільменітового концентрату Самотканського родовища в синтетичний рутил окиснювальним вилуговуванням.

Проведені дослідження дають змогу отримати синтетичний рутил з вмістом TiO_2 не менше 92 %, утилізувати техногенні залишки виробництва пігментного TiO_2 (гідролізну сульфатну кислоту та залізний купорос), вирішити задачу корисного використання побічних продуктів феруму.

Ключові слова: змінений ільменіт, синтетичний рутил, вилуговування, окиснення, ферум (III) гідроксосульфат, ферум (III) сульфат, ферум (II), нітроген (II) оксид, утилізація, кінетика.

ABSTRACT

Tsybulia Y.O. Synthesis of synthetic rutile from ilmenite concentrates of the Samotkan deposit. – Qualifying scientific work, the manuscript.

Thesis for a PhD degree in specialty 161 Chemical Technologies and Engineering (field of knowledge 16 Chemical and Bioengineering). – Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, 2025.

The dissertation is devoted to identifying the patterns of physicochemical processes involved in the chemical beneficiation of ilmenite concentrates from the Samotkan deposit into synthetic rutile, using both natural and technogenic raw materials, with reagent regeneration and exploration of pathways for the utilization of iron-containing compounds extracted during leaching. Highly altered ilmenite concentrates from the Samotkan deposit are characterized by a high TiO_2 content (65–68%) and low iron content (Fe_2O_3 26–28%). Due to limited ore beneficiation, high residual impurity levels, low yield of iron alloy, and high energy consumption, pyrometallurgical smelting in electric arc furnaces at $>1650^\circ\text{C}$ to produce titanium slags (TiO_2 80–85%, FeO 5–7%) is not rational. It is more efficient to process TiO_2 -rich ilmenite concentrates from the Samotkan deposit via chemical beneficiation to obtain synthetic rutile ($\text{TiO}_2 \geq 92\%$). However, this requires solving the issues of reagent regeneration and the disposal of significant quantities of iron-based by-products. The increasing consumption of reagents for wastewater treatment and the potential use of ferric compounds in chemical metallurgy underline the relevance of developing energy-efficient oxidation processes for ferrous (Fe^{2+}) by-products. To reduce the cost of synthetic rutile and environmental impact, the use of large-tonnage waste of hydrolyzed sulfuric acid from TiO_2 pigment production as reagents in the chemical beneficiation of ilmenite is considered relevant.

The **introduction** substantiates the relevance of the dissertation, defines its aim, objectives, subject, object, and research methods, and presents the scientific novelty and practical significance of the results, the author's contribution, and the approbation of the work.

Chapter 1 presents an analysis of scientific and technical literature related to the composition and processing of ilmenite concentrates, methods for obtaining synthetic

rutile, regeneration of leaching reagents, and disposal of iron-containing by-products. The chapter describes processes such as Becher, Benelite, Murso, Austpac, Altair, Dunn, Kataoka, and Summit. The conditions for obtaining synthetic rutile, along with the advantages and drawbacks of each process, are provided. The literature review confirms that deep processing of ilmenite concentrates into synthetic rutile is a relevant task in the development of the titanium sector. An analysis of the effect of ferric (Fe^{3+}) compounds on uranium recovery during acid leaching of uranium ores is included. Based on the analysis of scientific, technical, and patent literature, the research objectives and directions are substantiated.

Chapter 2 describes the materials, reagents, and substances used in the experiments. It outlines the methods used for analyzing the initial feedstock, solutions, and solid materials. The setups and procedures for experiments on obtaining synthetic rutile, reduction of ilmenite concentrate, leaching of iron and iron compounds from reduced ilmenite, oxidation of ferrous (Fe^{2+}) solutions to ferric (Fe^{3+}), and acid leaching of uranium ores using ferric sulfate-containing hydrolyzed sulfuric acid solutions are detailed. The phase composition of the raw materials and processed products was determined.

Chapter 3 presents the results of experimental studies on producing synthetic rutile from ilmenite concentrates of the Samotkan deposit.

Carbothermic reduction of Samotkan ilmenite concentrate was performed at 1050–1200 °C for 4 hours. The results showed that 1200 °C is optimal, and under these conditions, in the presence of excess carbon, the reduction of iron oxides to metallic iron reached 90%.

The process of leaching iron micro-inclusions (6–22%) embedded in the grain structure of ilmenite was studied using sulfuric acid solutions at temperatures from 20 to 75 °C. The experimental data indicated that metallic iron is initially leached rapidly via a first-order reaction mechanism, $K\tau = -\ln(1-\alpha)$, with an apparent activation energy of $E_{\text{app}} = 40.2\text{--}42.6$ kJ/mol, indicating kinetic control. The reaction order with respect to hydrogen was 0.36–0.42. After approximately 57% of iron is removed, the process mechanism changes, and leaching slows down. Laboratory modeling of a two-stage counter-current

process for obtaining synthetic rutile was conducted by leaching reduced ilmenite with hydrolyzed sulfuric acid waste from TiO_2 pigment production. The desired level of impurity removal was achieved by treating partially leached reduced ilmenite with excess hydrolyzed acid at $75\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hours. Calcination of the solid residue at $800\text{ }^\circ\text{C}$ yielded synthetic rutile retaining the original particle size distribution and containing $\geq 92\%$ TiO_2 and 2.6% FeO . It was established that by dosing the reduced ilmenite, the rapid iron dissolution phase can be used to controllably lower the acidity of the hydrolyzed acid waste to $3\text{--}5\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$. After crystallization of iron(II) sulfate (green vitriol), the resulting filtrate is a weakly acidic ferrous sulfate solution containing aluminum, magnesium, titanium(III) sulfates, and $22\text{--}24\text{ mg/L}$ scandium.

Kinetic parameters of iron leaching from reduced ilmenite with ferric sulfate solutions were experimentally determined. Up to 8% iron removal, the kinetic curves follow the autocatalytic Prout-Tompkins model ($kt = \ln(a/(1-a))$) with $E_{\text{app}} = 62.7\text{ kJ/mol}$. At higher iron extraction levels, the process follows the shrinking-core model ($kt = 1 - (1-a)^{1/3}$) with $E_{\text{app}} = 47.3\text{ kJ/mol}$. The reaction order with respect to Fe^{3+} is close to first order. Additional impurity removal from the oxidative leaching residue by 15% H_2SO_4 at $65\text{ }^\circ\text{C}$ followed by calcination at $800\text{ }^\circ\text{C}$ produced synthetic rutile with 92% TiO_2 .

The regeneration of oxidative leaching solutions by catalytic oxidation of ferrous sulfate in weakly acidic conditions with oxygen was studied. Experiments showed that at initial pH $1.1\text{--}1.5$ and $60\text{ }^\circ\text{C}$ in the presence of NO , ferrous iron can be quantitatively oxidized by oxygen within $0.5\text{--}1.5$ hours at atmospheric pressure. About one-third of the ferric iron precipitates as crystalline, well-filterable ferric hydroxosulfate ($\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$). Calcination of this precipitate for 3 hours at $750\text{ }^\circ\text{C}$ yields Fe_2O_3 with 99.4% purity, suitable for pigments or direct reduction iron.

Further experiments on oxidizing ferrous sulfate solutions in sulfuric acid with NO as catalyst were conducted using a gas-liquid reactor with mechanical dispersion. At a 20% gas content in the mixture, increasing the temperature from 25 to $40\text{ }^\circ\text{C}$ accelerated oxidation. The apparent activation energy was $E_{\text{app}} = 84.4\text{ kJ/mol}$, and the reaction order with respect to NO was 1.48 . Oxidation of $0.5\text{--}1.5\text{ M}$ ferrous sulfate solutions using

0.004–0.018 mol/L NO catalyst could be completed within 1–3 hours depending on the dosage and temperature.

Experiments on oxidizing acidified iron(II) sulfate suspensions resulted in 40% ferric sulfate solutions certified for use as coagulants in water treatment and wastewater purification.

Chapter 4 describes the agitation leaching of Michurinske uranium ore at atmospheric pressure and 75 °C using ferric sulfate (as an oxidizing agent) derived from oxidized hydrolyzed acid from TiO₂ pigment production. It was shown that ferrous ions in hydrolyzed acid solutions can be quantitatively oxidized with oxygen in the presence of NO within 1–3 hours at atmospheric pressure. It was determined that replacing up to 40% of sulfuric acid in the uranium leaching solution with oxidized hydrolyzed acid increased uranium recovery from 76% to 88% at a L:S ratio of 1:1 and a total acid consumption of 90 kg/t ore. Further substitution (>40%) resulted in decreased uranium extraction. Increasing sulfuric acid consumption to 110 kg/t (with 40% replaced by oxidized hydrolyzed acid) did not further improve uranium recovery. The maximum uranium extraction was observed at filtrate concentration ratios $C(\text{Fe}^{3+})/C(\text{Fe}^{2+}) \geq 1$.

Multi-stage counter-current leaching may further increase uranium recovery from refractory ores to above 90%. The addition of ferric sulfate solutions may enhance the economic viability of uranium concentrate production and generate sustainable demand for by-products from ilmenite chemical beneficiation.

Chapter 5 outlines the main stages and technological schemes for obtaining synthetic rutile from Samotkan ilmenite concentrates using either hydrolyzed sulfuric acid or ferric sulfate solutions as leaching agents. A material balance was calculated for processing 1000 kg of Samotkan ilmenite concentrate via oxidative leaching.

The conducted studies demonstrate the possibility of producing synthetic rutile with TiO₂ content of no less than 92%, utilizing technogenic waste from TiO₂ pigment production (hydrolyzed acid and ferrous sulfate), and finding useful applications for ferric by-products.

Keywords: altered ilmenite, synthetic rutile, leaching, oxidation, ferric hydroxosulfate, ferric sulfate, ferrous iron, nitrogen(II) oxide, utilization, kinetics.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., & Kovalenko, I. L. (2025). Leaching of reduced ilmenite concentrate from the Samotkan deposit using sulfuric acid solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 150-157. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-159-2-150-157>

Здобувачем проведений аналіз наукової літератури, визначено основні кінетичні закономірності процесу вилугування заліза із відновленого Самотканського ільменіту розчинами сульфатної кислоти.

2. Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., & Kovalenko, I. L. (2025). Agitation leaching of uranium from the Michurinske deposit. *Journal of Chemistry and Technologies*, 33(1), 228-238. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i1.325237>

Здобувачем проведено аналіз наукової літератури, узагальнено отримані результати досліджень, оброблено та підготовлено результати роботи до друку.

3. Kozhura, O., Tsybulia, Y., Derimova, A., & Yaroshenko, V. (2025). Identifying the conditions for production of synthetic rutile by leaching of reduced Samotkan ilmenite with ferric sulfate solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 134(2), 14-23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2025.328308>

Здобувачем проведено експериментальні дослідження по вилугуванню заліза з відновленого ільменіту розчинами $Fe_2(SO_4)_3$, визначено кінетичні параметри процесу, оброблено та підготовлено результати роботи до друку.

4. Кожура, О. В., & Цибуля, Є. О. (2025). Використання нітроген(II) оксиду у якості каталізатору окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум(II) сульфату. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, 36(2), 247-255. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.2.2/34>

Здобувачем проведено аналіз наукових публікацій по темі, проведені експериментальні дослідження, визначено основні кінетичні закономірності процесу каталітичного окиснення розчинів ферум (II) сульфату киснем, підготовлено результати роботи до друку.

5. Цибуля Є. О., Ярошенко В. С., Кожура О. В., Коваленко І. Л. Одержання реагентів для очищення стічних вод в процесі отримання синтетичного рутилу із

ільменіту XXI Міжнародна науково-практична конференція 25–26 травня 2023 р., Ресурси природних вод карпатського регіону. м. Львів- С.178-181.

Здобувачем виконано експерименти з вилуговування відновленого ільменіту розчинами ферум (III) сульфату, проаналізовано результати та підготовлені тези.

6. Цибуля Є. О., Ярошенко В. С., Лахман М. С., Кожура О. В. Утилізація гідролізної кислоти пігментного виробництва в процесі отримання штучного рутилу Технологія-2023: Міжнародна науково-практична конференція 26 травня 2023 р., м. Київ- С.209-210.

Здобувачем проведений аналіз наукової літератури та експерименти з використання гідролізної кислоти в процесі вилуговування відновленого ільменіту.

7. Цибуля Є., Кожура О. Використання гідролізної сірчаної кислоти при вилуговуванні уранових руд Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (26-29 вересня 2023 р., м. Київ).- Київ.- 2023.- С.230.

Здобувачем проведений аналіз наукової літератури, проаналізовані результати, підготовлені висновки та тези.

8. Цибуля Є. О., Кожура Р. О., Ярошенко В. С., Кожура О. В. Кінетична модель кислотного вилуговування відновленого Самотканського ільменіту XI Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології» (Дніпро, 06-07 грудня 2023). – Д., 2023. – С. 109-110.

Здобувачем проведений аналіз наукової літератури, визначено основні кінетичні закономірності процесу кислотного вилуговування відновленого Самотканського ільменіту.

9. Цибуля Є., Кожура Р. Математична модель кінетики вилуговування відновленого ільменітового концентрату сірчаною кислотою II Міжнародна науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”, 21-22 листопада 2024 р. - К.: НУХТ, 2024 р. - С.215-216.

Здобувачем розроблені вихідні умови для моделювання, проаналізовані результати, зроблені висновки та підготовлені тези.

10. Ярошенко В., Кожура Д., Цибуля Є. Утилізація залізовмісних відходів титанової галузі II Міжнародна науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”, 21-22 листопада 2024 р. - К.: НУХТ, 2024 р. - С.239-240.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження та узагальнено їх результати.

11. Кожура О. В., Цибуля Є. О., Письменний Б. В. Використання залізовмісних відходів титанової галузі для покращення показників вилюговування уранових руд II Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Воєводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (16–18 квітня 2025 р., м. Харків). – Київ, 2025.

Здобувачем проаналізовані результати досліджень та зроблені висновки.

12. Цибуля Є. О., Кожура Д. О., Ярошенко В. С. Одержання реагентів для очищення стічних вод в процесі отримання синтетичного рутилу із ільменіту XXIII Міжнародна науково-практична конференція 29–30 травня 2025 р., Ресурси природних вод карпатського регіону. м. Львів- С.283-285.

Здобувачем виконаний аналіз наукової літератури, проведені експериментальні дослідження, проаналізовані результати, підготовлені тези та текст доповіді.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНОГО РУТИЛУ.....	25
1.1 Огляд методів одержання синтетичного рутилу.....	25
1.2 Титанові руди та сировина для одержання синтетичного рутилу у світі та Україні.....	37
1.3. Джерела та об'єми утворення, області використання, стан ринку та способи утилізації залізовмісних реагентів.....	40
1.3.1 Залізний купорос та феруму (II) хлориди.....	41
1.3.2 Гідролізна сульфатна кислота.....	44
1.3.3 Окиснення феруму (II) сульфату киснем.....	45
1.4 Пірометалургійне відновлення ільменіту вугіллям та іншими відновниками.....	47
1.5 Сучасний стан хімічного збагачення уранових руд України та шляхи вдосконалення процесів вилуговування урану.....	49
1.6 Постановка задачі досліджень.....	51
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРЕМЕНТІВ.....	53
2.1 Матеріали, реагенти та вихідні речовини.....	53
2.2 Експериментальні установки і методики проведення експериментів	53
2.3 Методи аналізу.....	60
РОЗДІЛ 3. ПРОЦЕСИ ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНОГО РУТИЛУ ІЗ ВІДНОВЛЕНОГО ІЛЬМЕНІТУ САМОТКАНСЬКОГО РОДОВИЩА.....	64
3.1 Склад ільменітового концентрату Самотканського родовища.....	64
3.2 Карботермічне відновлення Самотканського ільменітового концентрату.....	65
3.3 Вилуговування відновленого ільменітового концентрату Самотканського родовища розчинами сульфатної кислоти.....	68

3.4 Одержання синтетичного рутилу при вилуговуванні відновленого ільменітового концентрату Самотканського родовища розчинами ферум (III) сульфату.....	77
3.4.1 Визначення кінетичних параметрів окиснювального вилуговування відновленого ільменітового концентрату.....	77
3.4.2 Кислотне вилучення домішок.....	83
3.4.3 Регенерація розчинів ферум (III) сульфату.....	85
3.5 Використання нітроген (II) оксиду у якості каталізатору окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум (II) сульфату.....	91
РОЗДІЛ 4. ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ТИТАНОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У ВИЛУГОВУВАННІ УРАНУ.....	100
4.1 Вилуговування урану Мічуринського родовища з використанням окислених розчинів гідролісної сульфатної кислоти.....	100
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ТА МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС	112
5.1 Опис технологічного процесу отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища.....	112
5.2 Матеріальні баланси процесу переробки 1000 кг ільменітового концентрату Самотканського родовища на синтетичний рутил.....	120
ВИСНОВКИ.....	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	132
ДОДАТОК А Список праць, опублікованих за темою дисертації.....	146
ДОДАТОК Б Акт про дослідно-промислове впровадження технології отримання коагулянту 40 %-го розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	148

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

№ з/п	Повне найменування	Скорочене найменування
1	гірничо-збагачувальний комбінат	ГЗК
2	публічне акціонерне товариство	ПАТ
3	відновлений ільменіт	ВІ
4	синтетичний рутил	СР

ВСТУП

Актуальність теми.

Україна має 40 родовищ титанових руд різного генезису, які є найбільшими ресурсами титану в Європі, 8 розсипищ наразі промислово освоюються. У 2021р вітчизняні ГЗК реалізували 430 тис. т ільменітових концентратів, із них лише п'яту частину спожито вітчизняними переробниками. Власна переробка ільменітових концентратів у продукти з високою доданою вартістю лімітована низькою рентабельністю та високим тиском доступних технологій на довкілля.

Найбільш змінені ільменіти, представлені комплексними прибережно-морськими ільменіт-рутил-цирконієвими розсипищами Вовчанського та унікального Самотканського родовища (25–27 % Fe_2O_3 , 65–68 % TiO_2), в Україні практично не переробляються. Через низький вміст FeO такі концентрати не споживаються для виробництва пігментного TiO_2 сульфатним методом, а відновлення їх вугіллям в електродугових печах при $>1650^\circ\text{C}$ до чавуну і титанових шлаків (~85 мас.% TiO_2) не є раціональним через високі витрати енергії при незначному збільшенні вмісту TiO_2 та малому виході залізного сплаву. Одночасно виробнича структура вітчизняного промислового комплексу при забезпеченні його ефективними технологічними рішеннями дозволяє поглибити переробку викопних концентратів та задовільнити зростаючий попит на продукцію титанового сектору. Найбільш перспективним для забезпечення внутрішнього споживання сильнозмінених ільменітів у найближчому майбутньому є розвиток їх хімічного збагачення у синтетичний рутил (≥ 92 % TiO_2).

При отриманні синтетичного рутилу ферум ільменіту перетворюється не на залізний сплав, а на сполуки феруму, які мають незначну ціну та обмежений відносно масштабів утворення, як правило, регіональний попит. Ефективність таких технологічних процесів визначається вирішенням проблем: значних витрат реагентів при вилученні сполук феруму, недостатнього попиту на залізовмісні продукти, високих витрат на утилізацію відходів та регенерацію реагентів. Для зменшення витрат на реагенти та одночасного зменшення забруднення довкілля актуально дослідити використання для вилуговування феруму із ільменітів

техногенних відходів, наприклад гідролізної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 . Зростання споживання реагентів для коагуляції завислих домішок та осадження фосфатів із стічних вод визначає актуальність розробки процесів утилізації побічних продуктів збагачення в розчини солей феруму (III). Вдосконалення процесів вилуговування уранових руд з додаванням солей феруму (III) у якості окисника урану(IV) може покращити економіку збагачення уранових концентратів та забезпечити сполуки феруму сталим попитом. Стрімкий розвиток процесів одержання заліза прямого відновлення забезпечує практично необмежений попит на оксиди феруму з низьким рівнем домішок та визначає актуальність дослідження процесів утилізації побічних сполук феруму у такий продукт.

Таким чином розробка наукових основ процесів хімічного збагачення ільменітових концентратів Самотканського родовища у синтетичний рутил з використанням техногенної сировини та утилізацією побічних продуктів у різноманітні сполуки феруму є актуальним та здатне забезпечити промисловість необхідними сучасними технологічними рішеннями по поглибленню переробки вкопної титанової сировини.

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розробка технології одержання синтетичного рутилу із Самотканських ільменітових концентратів, що передбачає вилучення та переробку побічних залізовмісних продуктів. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- визначити вплив умов процесу пірометалургійної взаємодії ільменітового концентрату та вугілля на ступінь відновлення сполук феруму до металічного заліза;

- встановити умови кислотного вилуговування домішок феруму з відновленого ільменіту та можливість застосування відходу гідролізної сульфатної кислоти у процесах одержання синтетичного рутилу з високим вмістом TiO_2 ;

- визначити кінетичні параметри окиснювального вилугування заліза з відновленого ільменіту та кислотного вилугування домішок для отримання високоякісного синтетичного рутилу;

- дослідити каталітичну дію нітроген (II) оксиду на окиснення розчинів ферум (II) сульфату киснем при отриманні сполук ферум (III) і продуктів на їх основі;

- визначити закономірності процесу утилізації побічних залізовмісних продуктів у сполуки ферум (III) та регенерації розчинів окиснювального вилугування відновленого ільменіту при каталітичному окисненні розчинів ферум (II) сульфату киснем у присутності нітроген (II) оксиду;

- виявити можливість використання залізовмісних побічних продуктів хімічного збагачення ільменіту для збільшення ефективності вилугування упорних уранових руд.

Об'єкт дослідження – технологічні процеси хімічного збагачення Самотканських ільменітових концентратів, утилізації залізовмісних продуктів, регенерації реагентів.

Предмет дослідження – фізико-хімічні процеси та технологічні параметри відновлення феруму ільменітових концентратів до металу, кислотного та окиснювального вилугування заліза та інших домішок з відновленого ільменіту з отриманням синтетичного рутилу з високим вмістом TiO_2 ; закономірності утилізації продуктів вилугування у розчини ферум (III) сульфату; закономірності регенерації розчинів окиснювального вилугування та гідролітичного осадження сполук феруму (III), закономірності вилучення урану з використанням добавок сірчаноокислих розчинів ферум (III) сульфату .

Методи дослідження: спектрофотометричний аналіз (визначення вмісту титану, феруму в отриманих матеріалах і розчинах після вилугування); визначення в умовах лабораторного експерименту та математичного моделювання кінетичних закономірностей процесів вилугування відновленого ільменіту та окиснення розчинів феруму (II); рентгенодифракційний метод визначення фазового складу відновленого ільменіту, синтетичного рутилу та залізовмісних

продуктів; хімічним аналізом встановлювали вміст заліза, феруму (II, III) та титану в продуктах збагачення та вихідному ільменіті. Рентгенофлуорисцентним методом встановлювали орієнтовний склад твердих продуктів вилуговування, залізного купоросу, синтетичного рутилу, ільменіту, ферум(III) оксиду; Атомно абсорбційним аналізом встановлювали вміст скандію, мангану, магнію, кальцію у розчинах вилуговування. Експериментальні дослідження з отримання 40 % розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ виконували на лабораторних і дослідно-промислових установках. Статистичну обробку отриманих результатів і математичне моделювання здійснено за допомогою стандартного програмного забезпечення.

Наукова новизна полягає в тому, що одержані результати дозволили комплексно вирішити важливу науково-практичну задачу одержання синтетичного рутилу з вилученням та переробкою сполук феруму у продукти, що мають споживчий попит, при цьому вперше:

- отримані кінетичні параметри процесів вилуговування відновленого Самотканського ільменітового концентрату розчинами сульфатної кислоти, швидке розчинення $>50\%$ заліза відбувається за механізмом реакції першого порядку $F1 = -\ln(1-\alpha) = K \cdot \tau$ з умовною енергією активації $E_{\text{акт}} = 40,2\text{--}42,6$ кДж/моль та порядком реакції по кислоті 0,36–0,42.

- встановлено кінетичні параметри та запропоновані механізми процесів вилуговування відновленого Самотканського ільменітового концентрату розчинами ферум (III) сульфату. На початку процесу до 7–8 % заліза вилуговується згідно автокаталітичної моделі Prout Tompkins $kt = \ln(a/(1-a))$ з уявною енергією активації $E_{\text{акт}} = 62,7$ кДж/моль та порядком реакції по Fe^{3+} 1,24. Решта заліза вилуговується згідно моделі сфери, що стискається $kt = 1 - (1-a)^{1/3}$, з уявною енергією активації $E_{\text{акт}} = 47,3$ кДж/моль та порядком реакції по Fe^{3+} 1,30.

- для процесу безавтоклавного каталітичного окиснення киснем сірчаноокислих розчинів феруму (II) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду визначено уявну енергію активації процесу $E_{\text{акт}} = 84,4$ кДж/моль та порядок реакції по оксиду азоту (NO) який складає 1,48.

– при каталітичному окисненні киснем слабокислих (pH 1–1,5) розчинів феруму (II) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду при $\geq 60^\circ\text{C}$ близько третини феруму (III) осаджено у вигляді кристалічного гідроксосульфату $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$.

Практичне значення отриманих результатів.

Результати роботи дозволяють вирішити важливу науково-практичну задачу одержання синтетичного рутилу хімічним збагаченням сильнозмінених ільменітових концентратів при комплексному вирішенні задачі переробки побічних сполук феруму у продукти, що мають споживчий попит.

1. Виявлені закономірності вилуговування заліза із відновленого ільменіту сульфатною кислотою та розроблені технологічні рішення дозволили отримати синтетичний рутил з вмістом TiO_2 щонайменше 92%. Запропоновано використовувати відхід гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 у процесі кислотного вилуговування. За рахунок утилізації цієї техногенної сировини досягається зниження вартості реагентів вилуговування та зменшується тиск побічного продукту титанового сектору на довкілля.

2. Виявлені умови та закономірності вилуговування заліза із відновленого ільменіту розчинами ферум (III) сульфату та розроблені технологічні рішення по додатковому вилученню домішок із продукту окиснювального вилуговування дозволили отримати синтетичний рутил з вмістом $\text{TiO}_2 \geq 92\%$.

3. Розробка технологічних основ процесу каталітичного окиснення киснем слабокислих розчинів ферум (II) сульфату до ферум (III) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду дозволяють вирішити задачі регенерації розчинів окиснювального вилуговування відновленого ільменіту та утилізувати вилугуваний побічний ферум у кристалічні осади добре фільтрованого ферум (III) гідроксосульфату. Термічне розкладання отриманих осадів дозволило отримати феруму (III) оксид з низьким вмістом домішок, який може бути використаний у якості пігменту або сировини для отримання заліза прямого відновлення.

4. Розробка технологічних основ процесу каталітичного окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум (II) сульфату у присутності нітроген (II) оксиду дозволяє вирішити задачу утилізації залізного купоросу, побічного

продукту кислотного вилуговування відновленого ільменіту або відходу виробництва пігментного TiO_2 . Розроблені рішення дозволяють отримати 40% розчини $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, які можуть бути використані у якості коагулянту завислих домішок або реагенту для осадження фосфатів при очищенні стічних вод.

5. Розроблено технологічні схеми одержання синтетичного рутилу при використанні для вилуговування заліза із відновленого ільменіту розчинів гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 та розчинів ферум (III) сульфату.

6. Розроблені технологічні основи процесів каталітичного окиснення киснем феруму (II) в розчинах відходу гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 . Показано збільшення вилучення урану з 77 до 88 % при заміщені до 40 % сульфатної кислоти у пульпах агітаційного вилуговування уранових руд Мічурінського родовища окисненою гідролісною кислотою.

Комплекс одержаних даних вирішує важливу науково-технічну задачу поглиблення переробки сильно змінених ільменітових концентратів у продукт з більшою доданою вартістю, який має високий внутрішній попит та високий експортний потенціал.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Проведені в дисертаційній роботі дослідження виконані на кафедрі технологій неорганічних речовин та екології навчально-наукового інституту «Український державний хіміко-технологічний університет» Українського державного університету науки і технологій є частиною виконання завдань в рамках прикладних держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Створення функціонально керованих металічних, металоксидних та композитних наносистем різного призначення» (2022-2024 № держреєстрації 0122U001135).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі та систематизації літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Розробці та конструюванні лабораторних установок, плануванні та проведенні експериментів з відновлення ільменіту, дослідження кислотного та окиснювального вилуговування

відновленого ільменіту, каталітичного окиснення киснем розчинів ферум (II) у присутності нітроген(II) оксиду. Обробці й аналізу отриманих даних та виявлення залежностей, що описують досліджувані явища, виконанні розрахунків, формування висновків, підготовці статей та тез. Обговорення результатів досліджень, а також формулювання наукових положень і висновків проводилось спільно з науковим керівником, доц. О.В. Кожура. Співавтори спільних публікацій сприяли проведенню експериментальних досліджень та участі в обговоренні результатів.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на: XXI міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод карпатського регіону» (Львів, 25–26 травня 2023 р.); XXVI міжнародній науково-практичній конференції «Технологія-2023» (Київ, 26 травня 2023 р.); міжнародній конференції з хімії, хімічних технологій та екології «Присвяченій 125-річчю КПП ім. Ігоря Сікорського» (Київ, 26–29 вересня 2023 р.); XI міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Хімія і сучасні технології» (Дніпро, 06–07 грудня 2023 р.); II міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічних технологій» (Київ, 21–22 листопада 2024 р.); II міжнародній науково-технічній конференції імені В. Воєводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (Харків, 16–18 квітня 2025 р.); XXIII міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод карпатського регіону» (Львів, 29–30 травня 2025 р.).

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами (українською та англійською), вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку літератури, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 149 сторінок, містить 42 рисунки, 20 таблиці, список використаних літературних джерел з 130 найменуваннями, 2 додатки.

Публікації

Наукові результати дисертації викладено у 12 наукових працях, у тому числі 3 у наукових фахових виданнях України, включених до міжнародних

наукометричних баз, 1 стаття у фаховому виданні України, 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНОГО РУТИЛУ

1.1 Огляд методів одержання синтетичного рутилу

Титан один із 12 петрогенних елементів, який з кларком 0,6 % посідає дев'яте місце за поширеністю в земній корі. Він утворює численні мінералогічні форми з яких економічне значення мають ільменіт (FeTiO_3) (37 % до 68 % TiO_2), рутил (≥ 95 % TiO_2), анатаз (часто перевищує 95 % TiO_2) та ряд інших фаз, багатих на титан [1]. Для застосування в хімічному та металургійному секторах рутил завдяки своїй високій чистоті є найбільш цінним. Однак через обмежену поширеність у природних рудах, основною сировиною для виробництва титану є не рутил, а ільменіт.

Приблизно 90 % усіх концентратів титанових руд переробляється на діоксид титану (TiO_2) [2], білий пігмент, який має високий показник заломлення, що надає йому виключної яскравості та непрозорості, значно покращуючи його характеристики порівняно з альтернативними білими пігментами [3]. Додаткові властивості, такі як хімічна інертність, термостійкість та стійкість до ультрафіолетового випромінювання, сприяють його широкому застосуванню в різних секторах, включаючи паперову промисловість, друкарські фарби, пластмаси та гуму, кераміку, фармацевтичні препарати, покриття та численні інші хімічні препарати [4, 3].

Завдяки високій міцності, низькій густині, винятковій стійкості до хімічного впливу та підвищених температур металічний титан широко застосовується при виробництві хімічного обладнання, морських суден та інженерних споруд, медичних імплантатах, кольоровій металургії, харчовій та інших галузях промисловості [5, 6]. Через високу питому міцність (співвідношення міцності до ваги) та низьку густину $4,5 \text{ г/см}^3$ найбільшим споживачем металічного титану став аерокосмічний сектор [7].

Попит на пігментний діоксид титану та металічний титан продовжує неухильно зростати. Наразі світове виробництво пігментного TiO_2 оцінюється в 6,5 мільйонів тон на рік, виробництво титанової губки перевищило 200 000 т [8]. Ширшому застосуванню металевого титану перешкоджає висока собівартість його виробництва.

Пігмент TiO_2 є третім за величиною неорганічним матеріалом у світі та відіграє ключову роль у пігментній промисловості. Для його промислового виробництва використовують сульфатний метод, частка якого складає 43 %, та хлоридний метод з часткою 57 % від загального обсягу виробленого TiO_2 [9, 10].

У сульфатному методі ільменіт з відносно низьким вмістом TiO_2 розкладається за допомогою концентрованої сульфатної кислоти. Домішки заліза згодом видаляються у вигляді гептагідрату сульфату заліза, після чого розчин, збагачений титаном, піддається гідролізу для осадження гідратованого діоксиду титану. Альтернативно, хлоридний спосіб включає хлорування високоякісного рутилу або титанового шлаку в присутності коксу з одержанням пари тетрахлориду титану (TiCl_4), які потім окислюються в присутності кисню та каталізатора, такого як хлорид алюмінію (AlCl_3), з отриманням кінцевого пігментного продукту TiO_2 [11].

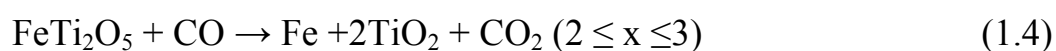
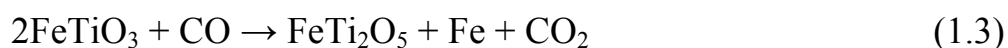
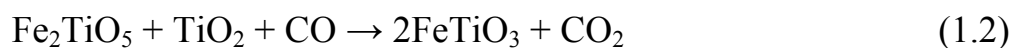
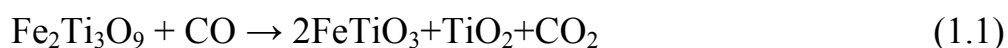
Перевагою сульфатного процесу є невибагливість до якості сировини, якою може бути малозмінений ільменіт, а основним недоліком є значна кількість відходів залізного купоросу ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) та гідролісної сульфатної кислоти [8]. Хлоридний процес дає пігмент вищої якості з меншою кількістю відходів, при цьому він технічно складніший і вимагає попереднього вилучення із ільменітів домішок з одержанням або титанових шлаків (80–85 TiO_2), або синтетичного рутилу (88–95 % TiO_2) у якості вихідних матеріалів [12].

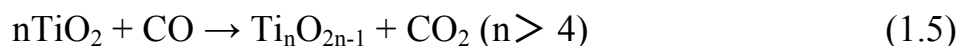
Порівняно з рутилом ільменіт містить нижчі концентрації TiO_2 і часто має в своєму складі небажані домішки SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , CaO , MnO , та V_2O_5 [13, 14]. Зважаючи на це все більше досліджень присвячують розробці ефективних та екологічних технологій переробки ільменітових концентратів для отримання TiO_2 [15, 16, 17].

В синтетичному рутилі міститься 88–95 % TiO_2 , його виробляють шляхом селективного видалення домішок, в основному сполук феруму з ільменітових концентратів. При цьому комбінують окиснювальний випал та карботермічне відновлення, операції фізико-хімічного збагачення, кислотного або окиснювального вилуговування, різноманітні способи розділення компонентів. Природний рутил має вигляд монокристалів різної крупності, натомість синтетичний рутил (СР) складається з пористих або дрібнокристалічних агрегатів. За рахунок більшої пористості та меншого розміру кристалів СР хлорується швидше та ефективніше ніж природний [18], однак через вищу концентрацію домішок та нижчий вміст діоксиду титану (90–95 %) коштує дешевше. У 2023 р. середньорічна ціна на СР австралійської компанії Iluka Resources становила 1332 \$/т при цьому природний рутил компанія продавала у середньому по 1747 \$/т [19].

Becher процес це гідрометалургійний метод збагачення ільменіту високої якості, що містить 57–60 % TiO_2 , та ≥ 92 % суми $\text{TiO}_2 + \text{FeO}$, спрямований на селективне вилучення сполук феруму та збільшення вмісту TiO_2 в отриманій твердій фазі до 90–95 %. З кожної тони переробленого ільменіту виходить приблизно 0,6 тон синтетичного рутилу та від 1 до 2 т залізовмісних відходів. Цей метод має дві основні стадії, відновлення сполук феруму до заліза та його подальше вилуговування.

Першим етапом ільменітовий концентрат піддають карботермічному відновленню в обертовій печі при робочій температурі приблизно 1200 °С. Бітумінозне вугілля виконує функцію джерела енергії, а також є відновником (CO). [20]. На цьому етапі сполуки феруму в ільменіті перетворюються на металеве залізо відповідно до наступних типових реакцій:

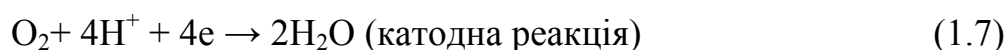
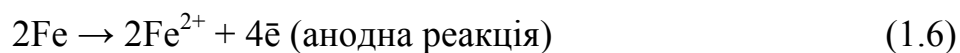




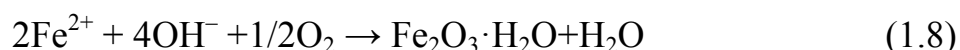
Отриманим продуктом є відновлений ільменіт (ВІ), що складається переважно із металічного заліза, вбудованого в матрицю діоксиду титану [21].

Другим етапом є прискорена корозія металевого заліза з використанням кисню повітря розчиненого у водному розчині хлориду амонію (NH_4Cl) при цьому утворюється дрібнодисперсна (0,1–10 мкм) суспензія оксидів (Fe_2O_3 та Fe_3O_4) та оксигідроксидів феруму (ІІІ) (таких як $\alpha\text{-FeOOH}$ та $\gamma\text{-FeOOH}$ у суміші з більш грубими частинками оксиду титану. Дрібнодисперсні частинки продуктів гідролізу феруму (ІІІ) відокремлюються від більш грубих часток TiO_2 за допомогою гідроциклонів та спіральних класифікаторів. Очищений грубий титановий продукт зазвичай називають стандартним синтетичним рутилом [22, 23].

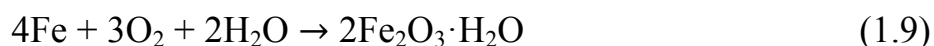
Видалення металевого заліза аеруванням є, по суті, окисно-відновною реакцією, що включає такі анодні та катодні реакції:



Окислення іонів заліза:



Сумарно:



Промислові цикли аерації можуть тривати до 22 годин, і потребують розробки стратегій інтенсифікації процесу [2, 24]. Процес іржавіння прискорюють підвищенням парціального тиску кисню [25], додаванням хлориду етилендіамонію [26], введенням багатодентатних лігандів або карбонілів [27], додаванням соляної

кислоти [28] та заміщених похідних антрахінону з сульфокислотними групами [3, 29].

У роботі [30] описано механістичне дослідження швидкості процесу аерації, яка переважно визначається швидкістю дифузії кисню до поверхні частинок відновленого ільменіту та не залежить від вмісту Ti_2O_3 . Дані цього та пов'язаних досліджень прийшли до висновку, що хлорид амонію виконує три різні і важливі функції в реакції аерації.

1. Іон амонію діє як буфер для гідроксильних іонів, зменшуючи ризик надмірно високих локальних значень рН, що в іншому випадку може призвести до передчасного осадження гідроксиду феруму (II).

2. Аміак, що утворюється в результаті буферної реакції, комплексується з іонами феруму (II), які мігрують від областей підвищеного рН, тим самим запобігаючи осадженню гідроксиду феруму (II) у порах рутилу.

3. Іон хлориду руйнує пасивні оксидні плівки, які можуть утворюватися під час аерації.

Becher процес виділяється порівняно низькими капітальними та експлуатаційними витратами [31]. Він споживає невелику кількість реагентів, виробляє стічні води з майже нейтральним рН та супроводжується утворенням до 1–2 т залізовмісних відходів на тону SR. Можливість поховання відходів у гірничих виробках дозволяє австралійським виробникам уникнути витрат на їх утилізацію але ставить розвиток методу у залежність від геологічних особливостей регіону. Багатий на залізо побічний продукт «червоний шлам», має потенційну цінність як сировина для виплавки чавуну або для виробництва червоних пігментів оксиду заліза. Основним обмеженням Becher процесу є необхідність використання якісної сировини. Отримання збагаченого на TiO_2 продукту досягається видаленням із ільменітового концентрату заліза без суттєвого видалення інших домішок, кількість яких обмежує максимальний вміст TiO_2 у синтетичному рутилі. Недоліками процесу також є досить повільна швидкість корозії заліза під час аераційного вилуговування, яке проводиться в періодичному режимі та проблема активного зношування футерування печей. При температурах відновлення

ільменіту до заліза, у присутності надлишку вугілля утворюються легкоплавкі чавуни, які проникають в структуру футерування печей та руйнують його.

Benelite процес [32, 33] є одним із варіантів хімічного збагачення де ільменітовий концентрат (54–65 % TiO_2) на підготовчій стадії піддають послідовному окисненню для руйнування структури первинного мінералу при 900 °C та відновлення важкою нафтою при ≥ 870 °C з отриманням активованого дрібнокристалічного ільменіту, який вилуговують соляною кислотою. Відновлений в обертовій печі ільменіт протягом декількох годин вилуговують під тиском у ротаційно-кульових автоклавах 18–20 % HCl при ~ 140 °C у періодичному режимі. Продуктами взаємодії є солянокислий розчин FeCl_2 та твердий нерозчинний залишок, який промивають водою фільтрують і прожарюють при ~ 850 °C, отримують SR з вмістом TiO_2 92–95 % [34]. Відпрацьований розчин FeCl_2 концентрують шляхом випаровування і піддають пірогідролізу. Газ, що містить HCl , циклонують для відокремлення твердого Fe_2O_3 , охолоджують та подають у абсорбер для регенерації 18–20 % HCl . Основними недоліками процесу є необхідність використання корозійностійкого обладнання, значні енергетичні витрати і висока вартість додаткової регенерації. До 2003 р. завод компанії Kerr-McGee виробляв у США до 140000 т SR на рік без отримання рідких та твердих відходів. Через велике енергоспоживання на регенерацію концентрованої соляної кислоти при пірогідролізі розчину FeCl_2 виробництво було зупинене. Високі витрати енергії на утилізацію побічного залізовмісного продукту та регенерацію вилуговувача обмежує наразі використання Benelite процесу невеликими заводами в Індії (The Kerala Minerals and Metals, Cochin Minerals and Rutile, DCW) та Малайзії (TOR Minerals Malaysia), де сформувався високий попит на залізовмісні коагулянти (FeCl_3) для очисних споруд [35].

Процес Murso [36, 37] був першим технологічним прогресом, що дозволяє переробляти ільменіт до продукту, що містить 95–96 % TiO_2 .

Спочатку ільменітовий концентрат випалюють в реакторі з псевдозрідженим шаром в окиснювальній атмосфері. При цьому утворюються мікротріщини та дефекти на межах зерен ільменіту та повністю окиснюється двовалентний ферум,

чим долається проблема різного співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в ільменітах різного походження та досягається диверсифікація джерел сировини.

Окислення оптимально проводити при температурі спікання ільменіту, яка залежно від складу концентрату становить ≥ 1000 °C, але через високу вартість футерувальних матеріалів з такою термостійкістю у процесі Murso температуру окиснення підтримують в діапазоні 900–950 °C. Реакція окиснення є екзотермічною, але її тепловий ефект не достатній для підтримки температури взаємодії. Тому нагрівання матеріалу забезпечують шляхом введення палива в псевдозріджений шар з приблизно 10 % надлишком кисню повітря.

Наступним етапом окислений ільменіт відновлюють в атмосфері водню до FeO за оптимальних температур 850–900 °C. Ступінь відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} може досягати 99,9 % при температурі 900 °C за 18 хвилин. На стадії окиснення первинні кристали ільменіту зазнають рекристалізації з утворенням субзерен окисленого матеріалу. При відновленні формування субзерен продовжується. При середньому розмірі необроблених кристалів ільменіту ~ 200 мкм, окиснення дає кристали псевдобрукіту близько 20 мкм, а після відновлення зерна ільменіту, зазвичай мають розмір < 5 мкм. Послідовне окиснення та відновлення перетворює весь ільменіт у більш розчинну мікрокристалічну, двовалентну форму $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$.

На третьому етапі FeO ільменіту вилуговують протягом 3–4 годин 20 % надлишком 20 % соляної кислоти при 108–110 °C та атмосферному тиску. Оксиди, які видаляють з решітки ільменіту хімічно зв'язані з TiO_2 і становлять приблизно 35–45 % маси зерна ільменіту, щоб при їх розчиненні вихідне зерно не розпадалося, необхідна відносно низька кислотність та висока температура, сприятливі для відновлення структури рутилу. Отриманий матеріал має розмір частинок та склад, близький до природного рутилу. Вилуговування «синтетичного ільменіту» соляною кислотою вилучає не тільки залізо, але й оксиди марганцю, магнію, ванадію та частково алюмінію. Кінетика видалення марганцю та магнію тісно пов'язана з кінетикою видалення заліза. Типовий вилугуваний продукт містить 96 % TiO_2 , 1,5 % Fe_2O_3 , 0,07 % MnO , 0,08 % MgO та 0,05 % V_2O_5 . Ефективне видалення марганцю, магнію та ванадію є помітною перевагою процесу Мурсо порівняно з

іншими методами.

На четвертому етапі хроміт FeCr_2O_4 , магнетит Fe_3O_4 та інші залізовмісні мінерали домішки ільменітових концентратів відокремлюють від немагнітного продукту вилуговування магнітною сепарацією. В результаті, ільменіт, що містить до 5,5 % Cr_2O_3 , може бути перероблений в концентрати, що містять 96 % TiO_2 та менше 0,1 % Cr_2O_3 .

П'ятим етапом є регенерація хлоридної кислоти з розчину вилуговування пірогідролізом ферум (II) хлориду у присутності домішок Mn, Mg, Al. На основі цього принципу функціонує кілька комерційних процесів, таких як Woodall-Duckham, Otto і Lurgi, які виробляють 19–20 % HCl.

Недоліками цього процесу є його багатостадійність, значні енергетичні витрати операцій кислотного вилуговування та пірогідролітичної регенерації соляної кислоти, високі вимоги до корозійної стійкості матеріалів обладнання.

Компанія Austrac Resources в печах псевдозрідженого шару лабораторного та пілотного масштабу дослідила використання випалу за температури від 800 °C до 1000 °C для вибіркового намагнічування ільменіту у сильно забрудненому гранатами концентраті важких мінералів родовища Westport у Новій Зеландії. Також проведені успішні лабораторні та пілотні випробування намагнічування та магнітного вилучення ільменітів (дрібнозернистих, незмінених, сильнозмінених, з високим вмістом хромітів тощо) з концентратів інших родовищ. Запатентовані технології посиленого випалу і магнітного розділення (Enhanced Roasting and Magnetic Separation' (ERMS) process) та регенерації 25 % соляної кислоти (Enhanced Acid Regeneration EARS process) були використані для виробництва високочистого синтетичного рутилу (до 97 % TiO_2). [38]. Знайдено умови випалу, які при вилуговуванні продукту збагачення майже киплячою 25 % HCl за атмосферного тиску дозволяють зберегти TiO_2 в нерозчинній формі та ефективно вилучити домішки феруму при значному зниженні витрат на вилуговування. Аналіз роботи пілотного виробництва показав економічну доцільність Austrac процесу, основні етапи якого показані на узагальненій технологічній схемі (рис. 1.1)

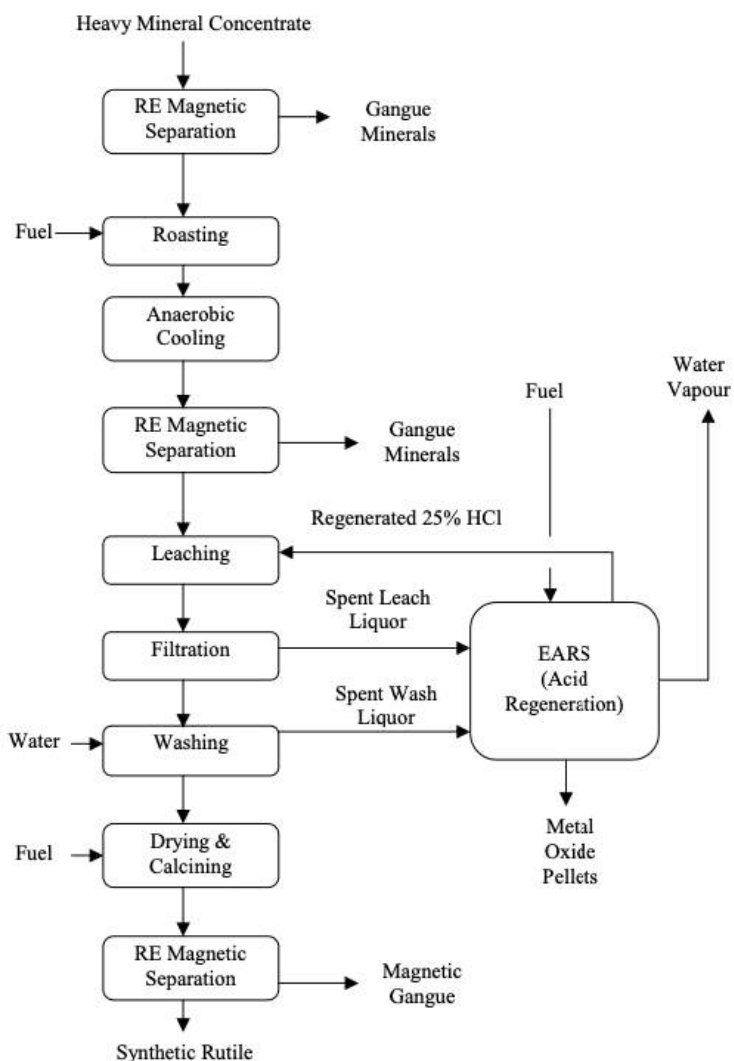


Рис. 1.1 Спрощена блок-схема процесу Austrac ERMS [38]

У EARS процесі супер азеотропну 25 % HCl регенерують послідовним випаровуванням та пірогідролізом відпрацьованого розчину FeCl_2 , які проводять за рахунок тепла спалювання природного газу, мазуту або вугілля.

Недоліками цього процесу є складність контролю багатостадійного виробництва, значні енергетичні витрати кислотного вилуговування та пірогідролітичної регенерації HCl, а також необхідність використання вартісного корозійностійкого обладнання.

Altair Процес [39] призначений для отримання із ільменітових концентратів відразу пігментного TiO_2 був запропонований у середині 1990-х років у США та

реалізований на рівні пілотної установки. Ільменітові концентрати з вилученням TiO_2 до 85 % вилуговують змішаними розчинами хлоридів кальцію чи магнію з соляною кислотою з високою концентрацією хлоридів (до 400 г/л) протягом 4–6 годин при 60–85 °С. Ферум (III) розчину вилуговування відновлюють залізним порошком до вмісту нижче 0,1 г/л та кристалізують $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. З фільтрату, що містить ~25 г/л феруму, триалкілфосфіноксидом екстрагують титан та отримують елюат з якого третинним аміном вилучають хромофор Fe^{3+} до рівня ≤ 1 мг/л. Елюат, що містить ~70 г/л титану з другої стадії екстракції піддають розпилювальному пірогідролізу при 600 °С, отримують чистий $\text{TiO}(\text{OH})_2$, який прожарюють на пігментний TiO_2 . Елюат з другої стадії екстракції та кристали $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ піддають розпилювальному пірогідролізу при 600 °С, отримують відходи Fe_2O_3 , а газоподібний HCl вловлюють рафінатом першої екстракції. Регеновану соляну кислоту за допомогою дистиляції при змінному тиску концентрують до приблизно 25 мас.% та повертають на вилуговування ільменіту. Перетворення ільменітових концентратів у пігментний TiO_2 з регенерацією соляної кислоти є перевагою процесу Altair. На противагу сульфатній технології пігментного TiO_2 весь ферум ільменіту перетворюється на оксид, а не на відходи залізного купоросу та розчини гідролісної сульфатної кислоти. Однак на заваді промислового застосування стає складність технології, високі витрати енергії на стадіях вилуговування, отримання пігменту та регенерації соляної кислоти.

[40] Dunn процес дозволяє проводити селективне хлорування оксидів заліза в титанових рудах, за допомогою високотемпературного реактора з псевдозрідженим шаром, утворюючи синтетичний рутил (TiO_2) та хлориди заліза. У цьому методі суміш руди та 10–30 %, за вагою, дрібного нафтового коксу псевдозріджується у реакторі з вогнетривким футеруванням, де вона контактує з газоподібним хлором за температур 975 – 1100 °С.

Оксиду феруму ільменіту селективно хлоруються та утворюють ферум (II) та феруму (III) хлориди, діоксид титану практично не реагує. Зміна співвідношення $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ у відхідних газах установки збагачення суттєво впливає на тепловиділення, а отже і на температуру попереднього нагрівання руди. При цьому

це не має істотного впливу ні на окиснення, ні на ефективність відновлення хлору при рециркуляції FeCl_3 .

Над псевдозрідженим шаром вводиться кисень для окиснення газоподібних хлоридів до вільного хлору спочатку у верхній частині реактора потім в нижньому окислювальному димоході. У димоході при швидкості потоку 20–40 м/с газова суміш охолоджується від 975 – 1100 °С до приблизно 725 °С, при цьому утворюються гострі гексагональні кристали Fe_2O_3 з розміром частинок 1–7 мкм та хлор.

Внутрішні стінки димоходу за приблизно 30 хвилин покриваються пористим (~60 %) 2–5 сантиметровим рівноважним шаром Fe_2O_3 , який постійно стирається потоком продукту, підтримуючи ефективність реактора. Твердий Fe_2O_3 відокремлюють у циклонах від потоку непрореагованого FeCl_3 , газоподібного хлору та незначних кількостей TiO_2 (<0,1 %) та MnCl_2 . Хлор може бути рециркульований, а непрореаговані хлориди заліза можуть бути конденсовані та повернуті в реактор.

Використання та рециркуляція газоподібного хлору та ферум (III) хлориду при високих температурах визначають технологічну складність процесу високі витрати на амортизацію обладнання, вимагають використання суворих заходів безпеки та висувають високі вимоги до корозійної стійкості матеріалів. Для отримання синтетичного рутилу з високим вмістом TiO_2 необхідно використовувати ільменіти з низьким вмістом домішок сторонніх мінералів та високим сумарним вмістом оксидів титану та феруму.

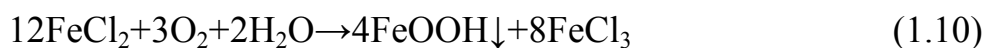
Процес Kataoka [41, 42] розроблений та впроваджений у Японії, в ньому ферум (III) низькосортного ільменіту карботермічно відновлюють при 900–1000 °С до FeO , отриманий продукт вилуговують під тиском ~20 % розчинами H_2SO_4 при 120–130 °С та одержують СР з вмістом TiO_2 ~95 %. Для пришвидшення гідролітичного осадження сульфату титанілу та поглибленого вилучення сполук феруму (II) у якості зародків до розчину вилуговування додають гідратований TiO_2 .

Вилуговування сірчаною кислотою менш ефективно у видаленні домішок з ільменіту, ніж вилуговування соляною кислотою, перевагою однак є менша корозія

виробничого обладнання та можливість у якості реагенту використовувати відходи гідролісної H_2SO_4 виробництва пігментного TiO_2 [43].

Сукупний ефект відновного випалу при температурах, що не перевищують $1000\text{ }^\circ\text{C}$ та вилуговування з зародками дозволяє ефективно розділяти ферум та титан відходами гідролісної H_2SO_4 при порівняно низьких температурах. Таким чином досягається підвищення енергоефективності, зниження витрат на матеріали та реагенти, вирішуються екологічні проблеми пігментного виробництва. Недоліками процесу Kataoka є доволі значні витрати енергії на вилуговування в вартісному кислото-стійкому автоклавному обладнанні та отримання у якості побічного продукту залізного купоросу, який характеризується обмеженим попитом.

Процес Summit запатентований C.D. Shiah [44, 45] для видалення металевого заліза використовує окиснювальне вилуговування водними розчинами солей феруму (III). Спочатку ільменітову руду випалюють в окислювальній атмосфері при температурі до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин. Цей етап спрямований на перетворення всього феруму ільменітового концентрату в оксиду феруму (III). Потім окислену руду піддають другому випалу при температурі близько до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин, але за відновлювальних умов у присутності вуглевмісних твердих чи газоподібних відновників. Під час цього етапу сполуки ферум (III) відновлюються до металевого заліза (Fe^0). Відновлену руду охолоджують в інертному середовищі (азоті або аргоні), щоб запобігти повторному окисленню металевого заліза. Охолоджену руду вилуговують при температурі близько $80\text{ }^\circ\text{C}$ у хлоридному розчині, що містить 70 г/л ферум (II) (Fe^{2+}) та 50 г/л ферум (III) (Fe^{3+}). На цьому етапі залізо розчиняється, осад збагачується діоксидом титану (TiO_2). Після вилуговування розчин хлориду ферум (II) відокремлюють від твердого залишку декантацією. Потім розчин аерують для окислення ферум (II) до ферум (III) за реакцією:



Осаджений FeOON прожарюється для отримання високочистого оксиду ферум (III). До 5 % розчину що містить залишкові Fe^{2+} та Fe^{3+} видаляється, щоб запобігти накопиченню домішок. Залишок розчину рециркулюється назад на стадію вилуговування, підтримуючи роботу в замкнутому циклі.

Проблема інтенсивного руйнування та швидкого зносу футерування печей внаслідок дії залізовуглецевих евтектичних розплавів при високій до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурі є спільною для Becher та Summit процесів [46]. Низькою якістю характеризуються осадки гідроксохлоридів та гідроксосульфатів феруму (III), які утворюються у якості побічних продуктів в обох процесах. Порівняно з Becher процесом у Summit процесі досягається на порядок вища швидкість вилуговування при зменшенні витрат на нього. Проте головним обмеженням Summit процесу є низька швидкість окиснення феруму (II) відпрацьованих розчинів повітрям на стадії регенерації вилуговувача. Для вирішення проблеми низької якості побічного продукту відпрацьовані розчини ферум (II) хлориду запропоновано використовувати для отримання значного переліку цінних пігментів на основі гідроксоформ феруму (III) та оксидів феруму (II) та (III) [44]. Аналіз способів регенерації вилуговувача, показує, що окиснення розчинів FeCl_2 найбільш доцільно здійснювати повітрям або киснем у присутності каталізаторів. Також показано, що CuCl_2 та активоване вугілля виявилися неефективними для прискорення окиснення киснем розчинів солей феруму (II) при концентраціях більших за 0,1 моль/л. Через це у Summit процесі питання регенерації розчинів вилуговування залишилося не вирішеним.

1.2 Титанові руди та сировина для одержання синтетичного рутилу у світі та Україні

Природною титановою сировиною може бути ільменіт (FeTiO_3) або рутил (TiO_2). Природний рутил зустрічається рідше і видобувається лише з розсипів. Ільменіт приблизно в 10 разів поширеніший за рутил та добувається як з корінних родовищ так із розсипів важких мінералів. У період 2020–2024р. у світі добуто та вироблено 450–640 тис.т./рік рутилових концентратів (вміст $\text{TiO}_2 >95\%$) та 7,6–8,8

млн.т./рік ільменітових концентратів (вміст TiO_2 37–67 %). Рутилові концентрати дефіцитні та високоліквідні, в основному споживаються виробниками обмазки зварювальних електродів. Виробництва титанових пігментів, титанової губки, феросплавів тощо орієнтовані на ільменітові концентрати [47, 48].

Відповідно, залізо або його сполуки є основними побічними продуктами титанової промисловості. Одержання сполук феруму у вигляді продуктів, що мають ринковий попит значно зменшує утворення відходів, опосередковано зменшує викиди парникових газів та споживання енергії на тону кінцевого продукту [35].

Ільменіти корінних родовищ відновлюються в електродугових печах $>1650^\circ\text{C}$ вугіллям до чавуну і титанових шлаків (~ 80 мас.% TiO_2). Вже 85 років компанія Rio Tinto Fer et Titane (RTFT), Квебек, Канада добуває з корінних руд концентрати, що містять близько 38 мас.% TiO_2 і 42 мас.% заліза та виробляє з них більше 1,1 млн. т шлаку і близько 960 000 т. чавуну на рік. Близько половини таких шлаків (сульфатних) продається як сировина для сульфатного процесу. Решту вилуговують соляною кислотою під тиском до високоякісного хлоридного шлаку (94,5 мас.% TiO_2 .) з низьким вмістом магнію, кальцію та радіонуклідів. Пірогідроліз відпрацьованих хлоридних розчинів утилізує вилугувані залізо, магній, алюміній і кальцій у стійкий оксидний залишок 0,2 тони на тону покращеного шлаку.

Якщо шлаки виплавляють із ільменітових пісків, то вони містять більше TiO_2 (≥ 85 мас.%) та мало домішок (CaO та MgO), їх можна використовувати в хлоридному процесі безпосередньо [Error! Bookmark not defined.].

Великою перевагою руднотермічної плавки є вироблення придатних для продажу залізного та титанового продукту із низьких сортів ільменіту з мінімальним утворенням відходів [49]. Для багатих на TiO_2 ільменітів процес виплавки титанових шлаків менш раціональний, при витраті електроенергії більше 2,5 тис. кВт-год. на тону шлаку [50] через низький вміст заліза вихід чавуну не значний, а вміст TiO_2 у шлаку порівняно з концентратом збільшується лише на 17–20 %.

Розвідані запаси українського титану згідно зі звітами National Minerals Information Center (США) наразі оцінюються у 8,4 млн. т у перерахунку на TiO_2 : 5,9 млн. т. у ільменітових концентратах та 2,5 млн. т. у рутилових. Із виявлених 40 родовищ різного генезису близько 15 добре розвідані, 8 розсипів наразі промислового освоюються [51].

Зерна ільменіту (FeTiO_3) різних розсипів відрізняються ступенем вивітрювання (лейкоксинізації) та вмістом домішок MnO , MgO , V_2O_5 , Al_2O_3 . У процесі лейкоксенізації ільменіту ферум (II) оксид окиснюється та поступово вивітрюється, зростає вміст TiO_2 . Відношення вмісту оксидів $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, що містяться не в концентраті, а в зернах ільменіту є характерним показником ступеня його змінності [52]. Концентрати, що добуваються гірничозбагачувальними комбінатами (ГЗК) крім 90–98 % ільменіту містять домішкові мінерали, за рахунок чого додатково відрізняються вмістом їх складових P_2O_5 , Cr_2O_3 , SiO_2 та ін.

Із розсипищ, що наразі розробляються найменш лейкоксенізовані ільменіти Бирзулівського континентального елювіально-делювіального родовища з якого ТОВ ВКФ «Велта» добуває багаті на TiO_2 мало змінні ільменіти ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 2$) (табл. 1.1). Більш змінні Іршанські континентальні алювіально-делювіальні розсипища. З них об'єднана гірничо-хімічна компанія крім слабозмінених концентратів для сірчаноокислотного виробництва пігментного TiO_2 ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 - 1,8$) додатково отримує багаті ільменітові концентрати з відношенням $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,1 - 1 з вмістом TiO_2 60–65 % для пірометалургії титанових продуктів [53]. Найбільш змінні ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01$, TiO_2 65–68 %) ільменіти представлені комплексними прибережно-морськими ільменіт-рутил-цирконієвими розсипищами Вовчанського та Самотканського родовищ.

Таблиця 1.1 Хімічний склад ільменітових концентратів з розсипищ, що розробляються ГЗК України та Стремигородського корінного родовища

Складові / походження посилання	Стремигородський, корінний	Бирзулівський	Межирічінський	Іршанський малозмінений	Іршанський алювіальний	Валки- Гацківський, алювіальний	Вовчанський	Самотканський		
	[52]	[54]	[55]	[52]	[52]	[56]	[57]	[52]	[58]	[59]
TiO ₂	49-51	52,8-55,2	54-62	52-54	64,13	57,4-66,8	62,8	66,24	68,4	67,1
FeO	41-44	25,6-32,7	12-25	28-30	1,78	2,5-17,5	-	0,24	0,12	-
Fe ₂ O ₃	2,2-6,4	12,7-16,9	12-24	15-16	27,75	22,2-29,3	25,2-27,5	25,17	26,6	28,4
MgO	0,15-0,3	0,22-1,2	0,13-1	0,6-0,7	0,23	0,56-0,95	0,3	0,16-0,18	0,9	0,9
MnO	0,12-0,27	0,48-0,86	0,4-0,5	0,72	0,33	0,23-0,9	0,94	0,65	0,14	0,25
V ₂ O ₅	0,2	0,18-0,21	0,2-0,3	0,2-0,25	0,2	0,11-0,33	0,27	0,2	0,21	0,21
Al ₂ O ₃	0,15-0,87	0,3-0,78	0,5-1,7	0,75	1,8	0,6-0,77	0,42	1,38	0,8	0,8
CaO	0,17	-	0,14-0,51	0,8-0,99	0,14	0,06-0,5	0,05	0,003	-	0,056
SiO ₂	3,5	0,45-0,51	0,9-2,0	0,6-2	3,03	0,81-1,1	0,2	1,28	-	0,79
Cr ₂ O ₃	0,01-0,06	0,01-0,03	0,02-0,03	0,02-0,05	0,066	0,04-0,05	0,74	0,28	0,15	0,14
P ₂ O ₅	0,02-0,08	0,06-0,08	0,05-0,1	0,02-0,1	0,29	0,13-0,27	-	0,13-0,14	0,18	0,19

Річна проектна потужність вітчизняних гірничозбагачувальних комбінатів по ільменітовим концентратам складає: Іршанський -400 тис. т, Межиріченський 180 тис. т, Валки-Ільменіт 65 тис. т, Бирзулівський - 270 тис. т, Демурінський 50 тис. т. та Вільногірський ГМК 200 тис. т.. У 2021 р. діючі ГЗК залишалися завантаженими не більше ніж на половину потужності та реалізували 430 тис. т. ільменітових концентратів з яких лише 20 % на внутрішній ринок [60]. Власна переробка лімітована низькою рентабельністю та високим тиском доступних технічних рішень на довкілля.

1.3. Джерела та об'єми утворення, області використання, стан ринку та способи утилізації залізовмісних реагентів

При світовому споживанні ільменітових концентратів близько 8 млн т на рік титановий сектор виступає найбільшим джерелом утворення сполук феруму та

разом з метизними виробництвами відповідає за їх накопичення та тиск на довкілля. Утилізація масштабних відходів твердих солей феруму (II) і їх розчинів на сьогодні є екологічним і технологічним викликом для металообробного, гірничодобувного, хімічного та інших промислових секторів.

1.3.1 Залізний купорос та феруму (II) хлориди

Джерела та об'єми утворення

У виробництві метизів змішані поверхневі оксиди заліза, а також залізо з поверхні сталі, з розчинами сульфатної або соляної кислоти утворюють розчини ферум (II) сульфату чи хлориду. Їх фільтрують і із сульфатних розчинів кристалізують залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – добре розчинні у воді кристали світло-зелено-блакитного кольору.

Відпрацьовані травильні розчини, що утворюються у якості відходів метизних виробництв представляють собою сильно кислі розчини ферум (II) сульфату або хлориду. У Китаї такі виробництва щорічно скидають 5 млрд м³ стічних вод і понад 13 млн т осаду солей. В ЄС окремі виробництва після нейтралізації вапном скидають на хвостосховища до 100 000 т залізовмісних осадів [61].

Основні відходи виробництва титанового пігменту це гідролізна сульфатна кислота, моно- та гептагідрат феруму (II) сульфати. При виробництві однієї тони пігментного TiO_2 із ільменіту за сульфатною технологією утворюється близько 4 тон $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, у вигляді побічного продукту [62]. У 2013 році загальне виробництво пігментного TiO_2 в Китаї становило 2,15 млн тон, при цьому 98 % виготовлено сірчаноокислотним методом, Виробництво ферум (II) сульфату у Східній Азії у 2023 році склало 9 млн. т із яких 64,2 % припало на Китай. Великий обсяг відходів FeSO_4 загрожує сталому розвитку промисловості пігментного діоксиду титану в Китаї [63].

Публічне акціонерне товариство (ПАТ) «Сумихімпром» м. Суми при виробництві пігментного TiO_2 на території підприємства накопичено близько 1,5 млн т залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та сильноокислого моногідрату $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

який виділяється при концентруванні відходу гідролізної сульфатної кислоти упарюванням. В процесі концентрування гідролізної сульфатної кислоти до вмісту H_2SO_4 53–55 % в якості відходу утворюється одноводний сульфат феруму (II), зі співвідношенням 1,2434 т на кожну тону TiO_2 і містить >24 % вільної сульфатної кислоти [64]. При проектному навантаженні випаровувальний цех ЦКСК ПАТ «Сумхімпром» утилізує на відвали 144 т/добу $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [64].

Джерелом великих об'ємів розчинів ферум (II) хлоридів є процеси отримання синтетичного рутилу є через вилуговування соляною кислотою сполук феруму з підготовленого ільменіту.

Області використання. Залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ використовують у виробництві добрив та кормів для тварин, як коагулянт для очисних споруд або як цементну добавку для відновлення хроматів, що містяться в цементі [65]. Завдяки здатності залізного купоросу постачати біодоступне залізо, яке є необхідним мікроелементом метаболізму рослин, синтезу хлорофілу та загального росту попит на нього збільшується. Сульфат заліза широко використовується як кормова добавка в птахівництві та тваринництві для збільшення вмісту мінералів у раціоні, стимуляції росту та функціонує як гематогенний засіб. Висока концентрація заліза сприяє профілактиці та лікуванню дефіциту заліза у тварин. Сульфат заліза визнаний харчовою добавкою та дозволений для використання в кормах для тварин у Європейському Союзі. Його використовують у виробництві пігментів оксиду заліза, добавок до чорнил, він застосовується як коагулянт для видалення завислих домішок. В металообробці він служить інгібітором корозії та травильним агентом, хімічне виробництво використовує його як відновник та каталізатор [66, 67, 68, 69]. Крім того, сульфат заліза відіграє вирішальну роль у громадському здоров'ї та харчуванні. Він широко використовується як добавка заліза для профілактики та лікування залізодефіцитної анемії, стану, який вражає значну частину населення світу [70]. Залізо життєво важливе для синтезу гемоглобіну та ефективного транспортування кисню в крові. Його багатофункціональність, доступність та економічна ефективність позиціонують його як ключовий товар у вирішенні глобальних проблем, пов'язаних з продовольчою безпекою, промисловістю та

здоров'ям людини. [71, 72] у своєму дослідженні показали позитивний ефект додавання FeSO_4 до компосту для зменшення викидів парникових газів та випаровування аміаку, а в [73] показали що додавання FeSO_4 покращує гуміфікацію компосту і зменшив втрату азоту в ньому.

Попри широке застосування кількість залізного купоросу, що виробляється промисловістю перевищує попит і основна кількість цієї солі поповнює звалища.

Стан ринку. Світовий ринок реалізував ферум (II) сульфату харчового, промислового, фармацевтичного сорту у 2024 році на \$2,9 мільярда (1,8 млрд на гранульований та порошкові матеріали інше розчини) із яких \$987 млн (34.07 %) припало на північну Америку. Його споживають у вигляді безводної солі, моно-, тетра- та гептагідратів (28,08 % споживання у 2024 р.) для очищення води та виробництва добрив, цементів, кормових добавок тваринництва, фармпрепаратів, харчових продуктів, пігментів тощо. Розвиток інфраструктури збільшує попит на ферум (II) сульфат за рахунок збільшення споживання пігментів та зростання виробництва цементів, останнє у 2024 р. спожило 29,9 % FeSO_4 у вигляді моно та тетрагідрату [74].

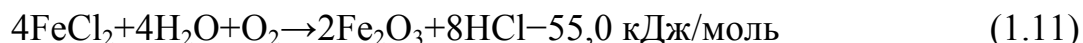
Способи утилізації залізовмісних реагентів. Кислі відходи хімічних та металургійних виробництв, що містять іони Fe^{2+} , нейтралізують при додаванні вапна та отримують червоний гіпс, який складається переважно з $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та гідроксидів заліза [75].

Для вилучення із червоного гіпсу сполук феруму запропоновано утилізацію розчинів ферум (II) сульфату проводити при 80–90 °C з продуванням повітря для осадження феруму у вигляді магнетиту (62–65 % Fe), який у подальшому відокремлювали магнітною сепарацією з вилученням у магнітний продукт до 85 % феруму [76].

На споживання великих обсягів залізного купоросу відновним розкладанням с піритом, з утворенням ліквідних магнетиту (Fe_3O_4) і діоксиду сірки (SO_2) покладають свої сподівання китайські дослідники [77]. Раніше європейські виробники відмовилися від такого процесу через його високу енергоємність [2].

Для утилізації хлоридних метизних розчинів, відходів FeCl_2 , FeCl_3 титанової

та інших галузей промисловості розроблений метод пірогідролітичної регенерації хлоридної кислоти. Після досягнення критичної $\sim 30\%$ концентрації FeCl_2 відпрацьовані травильні розчини рекуперують впорскуванням у реактор розпилювального випалу типу Рутнера при температурі $530\text{--}630\text{ }^\circ\text{C}$ [78]:



Хімічна реакція є екзотермічною але для випаровування води необхідно витратити приблизно 3 МДж тепла на літр травильного розчину [79]. Енергію постачають газові пальники, які встановлені тангенціально і створюють обертовий рух газу, що збільшує час перебування частинок гематиту та забезпечує достатню глибину їх хімічного перетворення. Хлороводень і пари води виводять через отвір зверху реактора, а частинки Fe_2O_3 знизу. Корисним для виробництва фериту, пігментів, а тому бажаним побічним продуктом є $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), який не містить хлору. Продукти неповного випалу FeO , Fe_3O_4 чи продукт їх окиснення при $200\text{ }^\circ\text{C}$ феромагнітний $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ маггеміт є небажаними [80]. Метод характеризується високою витратою енергії, але через можливість регенерувати соляну кислоту і вирішити проблему з відходами у світі діють кілька тисяч таких промислових установок [35].

1.3.2 Гідролізна сульфатна кислота

При гідролізі розчинів TiOSO_4 утворюється $20\text{--}23\%$ сульфатна кислота, яка розбавляється промводами фільтрування осаду TiO(OH)_2 до концентрації $19\text{--}22\%$ H_2SO_4 . На кожну тонну виробленого пігментного TiO_2 утворюється близько 7 тонн гідролізної кислоти. [52]. Через невисоку концентрацію H_2SO_4 , наявність домішок колоїдного TiO(OH)_2 , розчинених солей феруму, титану та інших металів її класифікують як відходи виробництва, використання яких сильно обмежене, а ефективна переробка неможлива [81]. Склад гідролізної кислоти за даними різних джерел наведено у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 Склад гідролізної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 (г/л)

Елемент	V	Zr	Sc	Ti	Fe	Mn	Al	Ca	Mg	H_2SO_4
[82]	-	-	0,023	2,40	28,36	2,40	1,03	0,15	0,19	230
[83]	0,20	-	0,022	3,53	29,86	2,37	1,33	0,24	0,29	227
[84]	0,13	0,0076	0,0069	0,839	29,51	1,05	0,79	-	1,72	-
[85]	0,41	-	-	-	37,64	2,15	1,52	0,23	5	-
[86]	-	-	-	3,9	46,00	1,86	2,30	0,28	8,02	270
[87]	0,44	-	0,026	9,8	54	-	-	-	-	241

Основним методом знешкодження гідролізної кислоти є нейтралізація її вапном з отриманням твердого відносно безпечного відходу так званого «червоного гіпсу» суміші $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та FeOOH . Для зменшення об'ємів утворення червоного гіпсу відхід гідролізної кислоти концентрують випаровуванням до 55–60 % з подальшим використанням в у виробництві фосфатних добрив [88]. У якості побічного продукту випарки на кожну тону виробленого TiO_2 відфільтровують 1,25 тони $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, який утримує у своєму складі до 24 % сульфатної кислоти [64]. Значні об'єми утворення гідролізної кислоти титанового виробництва та високі витрати енергії у процесі концентрування вказують на необхідність розробки ефективніших методів утилізації цього відходу.

1.3.3 Окиснення феруму (II) сульфату киснем

Значного споживання сполук феруму (II) можна досягти при їх перетворенні на сполуки феруму (III). В ЄС щороку близько 1 млн тон сполук феруму (III) застосовують зокрема для флокуляції та видалення фосфатів на муніципальних і промислових очисних спорудах. У біологічному очищенні стічних вод сполуки заліза (Fe^{3+}) зазвичай використовуються як неорганічні флокулянти, які сприяють агломерації та осадженню завислих часток, підвищують ефективність видалення

забруднюючих речовин і забезпечують дотримання суворих норм скидання стічних вод 3,5 мг/л фосфатів в той час як в ЄС це показник дорівнює 0,7 мг/л [89, 90].

При отриманні реагентів для водоочищення та зв'язування фосфатів європейськими виробниками застосовується окиснення сполук феруму (II) киснем або азотною кислотою в автоклавах [2].

Одним із перспективних підходів до отримання розчинів ферум (III) сульфату є окиснення розчинів ферум (II) сульфату молекулярним киснем у присутності каталізаторів – сполук нітрогену, зокрема оксидів, нітратів і нітритів. Реакція окиснення Fe^{2+} киснем повітря є складним багатоетапним процесом, що включає як оборотні, так і незворотні стадії, які відбуваються в рідкій і газовій фазах. Ефективність цього процесу значною мірою залежить від рН середовища, концентрації іонів Fe^{2+} і природи каталізаторів, що визначає кінетичні параметри реакції та вихід кінцевого продукту [91]. Автоклавне окиснення Fe^{2+} у водному середовищі за наявності сполук (NO_x). [92, 93] є ефективним але енерговитратним процесом, який забезпечує повне окиснення заліза з Fe^{2+} до Fe^{3+} . Через значні витрати на автоклавне окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} збільшується їх собівартість.

В роботі [91] досліджували вплив низьких концентрацій нітритів на окиснення розчинів FeSO_4 з додаванням 1 М сульфатної кислоти, під тиском кисню (4 атм) та температури 25 °С. Було проведено математичне модулювання хімічних реакцій. Визначено, що схема реакції складається з восьми основних реакцій: три з яких описують окиснення іонів феруму киснево-азотними частинками, одна утворення комплексу $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$ та чотири додаткові реакції, що підсумовують поведінку киснево-азотних частинок у кислих розчинах. На основі двох критеріїв, а саме вартість сполук NO_x , що залежить від їх концентрації, та вартості обробки, що залежить від часу необхідного для досягнення 99,9 % окиснення сполук феруму (II), визначено, що оптимальною концентрацією каталізатору (NaNO_2 , HNO_2) є 4,5 мМ. Моделюванням визначено, що концентрація NO_x відіграє вирішальну роль у визначенні часу окиснення 99,9 % феруму (II). В розчинах сульфатного електроліту азотна кислота диспропорціонує з утворенням N_2O_3 , NO та NO_2 . Після завершення

окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} усі сполуки азоту що утворились з NaNO_2 в електроліті окиснились до NO_3^- .

Подібні дослідження були проведені в роботі [92]. Дослідники визначали вплив низьких концентрацій нітрату (KNO_3 , HNO_3) та нітриту (NaNO_2) на окиснення сульфату феруму (II) в розчині сульфатної кислоти під тиском. Результати показали відсутність помітного прискорення реакції окиснення дією нітратів, в той час така ж концентрація нітриту призвела до значного ефекту. Додавання нітритів збільшило швидкість окиснення настільки, що етап контролю швидкості змістився в бік масопереносу кисню або окиснення азотних форм. Дослідники заперечують негативний вплив на швидкість реакції комплексу $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$. Скидання газу в процесі окиснення не призвело до втрати каталітичного ефекту, а отже, і утворення NO_x , що може свідчити про перебування NO_x у рідкій фазі реакційної суміші, а не в газовій.

Описані дослідження проводили окиснення солей феруму (II) тільки в сильно кислих розчинах, а регенерація окисника в хімічному збагаченні синтетичного рутилу варто робити з гідролізним осадженням вилученого феруму із слабокислих розчинів.

1.4 Пірометалургійне відновлення ільменіту вугіллям та іншими відновниками.

Процес отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів полягає у видалення з нього домішок в основному ферум (II, III) оксидів. Для цього використовується підготовча операція пірометалургійного відновлення ільменіту вугіллям, в процесі якого ферум відновлюється з Fe^{3+} до Fe^{2+} або до Fe^0 , що дає можливість його подальшого вилуговування і отримання синтетичного рутилу.

Дослідження [94] показали що фазове перетворення ільменіту відбувалося після відпалу при 1000 °C шляхом утворення нових фаз, таких як рутил, псевдуртил та псевдобрукіт. Вміст проміжних фаз псевдуртилу та псевдобрукіту, знижувався з використанням вуглецю. Ефективність карботермічного відновлення знижувалася в порядку: шкаралупа кокосових горіхів (аморфна) > активоване

вугілля > прожилковий графіт (кристалічний). Зважаючи на досліджену ефективність джерел вуглецю, оптимальним є використання активованого вугілля.

Карботермічне відновлення ільменітового концентрату Паньчжихуа [95] при мольному співвідношенні вуглець ільменіт 5:1, за температур 1200 – 1500 °C показало утворення фаз: Fe, Ti_3O_5 , Ti_2O_3 та TiC_xO_y , при чому TiC_xO_y з'являється лише при 1300 °C для обох молярних співвідношень. Фаза TiC_xO_y поступово замінюється фазою TiC при збільшенні температури та часу відновлення. Було визначено, що за температур вище 1300 °C швидкість відновлення контролює дифузія. При використанні масового співвідношення активованого вугілля до ільменіту 0,276, 0,316 та 0,395 [96] при 1100 – 1500 °C показано, що кількість доданого вуглецю змінює швидкість відновлення тільки при 1200 °C. Можливою причиною різниці впливу вуглецю при 1200 °C є досягнення вищої за евтектичну температури бінарної системи Fe-C з утворенням її рідкої фази. Отримані результати показали, що на поверхні зразків була велика кількість крапель Fe-C тому, вуглець реагував в рідкому залізі, як у твердому так і в рідкому стані. Рідкі краплі Fe-C мали кращу текучість ніж тверді частинки вуглецю тому рідкий Fe утворював дифузійний канал для контакту вуглецю з субоксидами титану. В результаті цього збільшення кількості доданого вуглецю збільшує площу контакту між реагентами і швидкість реакції при 1200 °C. При температурах вище за 1300 °C у продуктах відновлення з'являється TiC. Продукти отримані після відновлення при 1500 °C були пористими через утворення CO. Під час відновлення вуглець реагував з ільменітом так швидко що утворені краплі Fe-C об'єднувались в суцільну рідку фазу, обгорнувши частинки TiC та Mg_2SiO_4 .

У [97] брали суміш ільменіту, карбонізованих кокосових шкаралуп та порошкоподібних морських мушель ($CaCO_3$) у співвідношенні 4:1:0,5, подрібнювали протягом 6 годин у планетарному млині і ізотермічно відпалювали протягом 2 годин за нормального потоку повітря при 800 °C, 1000 °C і 1200 °C. Отримані рентгенівські дифрактограми показали що отриманий після випалу, при 1000 °C та 1200 °C, продукт містив дуже схожі тенденції рутилу, псевдобрукіту, елементарного заліза та малу кількість ільменіту. Результати отримані з додавання

мушель показують більшу кількість піків рутилу ніж без них, навіть при 800 °С, отже морські мушлі виступають як каталізатор реакції відновлення.

[98] говорять що ступінь відновлення ільменіту зменшується під впливом домішок оксидів марганцю та алюмінію що утворюють зону збагачення що перешкоджає повноті відновлення Fe^{2+} . Також вони визначили що до 1150 °С швидкість контролюється хімічною реакцією, а вище 1200 °С контролюється дифузією.

1.5 Сучасний стан хімічного збагачення уранових руд України та шляхи вдосконалення процесів вилуговування урану.

При хімічному збагаченні уранових руд України найбільш ефективно уран вилучається автоклавним сульфатнокислотним вилуговуванням. Метод енерговитратний але є максимально універсальним для наявних руд, забезпечує ступінь вилучення урану на рівні 93 – 95 %, за рахунок термогідролізу сполук Al^{3+} та Fe^{3+} , зменшує питому витрату сульфатної кислоти. Виробництво вітчизняного уранового концентрату пов'язане з високою питомою витратою реагентів, оскільки відносно низький вміст урану 0.1 – 0.14 % у рудах поєднаний з високим споживанням ними сульфатної кислоти [99]. В таких умовах рентабельність виробництва критично залежить від енергетичних витрат, що визначає актуальність зниження температури вилуговування та пошуку альтернативи автоклавному процесу.

Єдиний в Україні виробник уранового концентрату ДП Схід ГЗК м. Жовті Води, в своїй роботі наразі використовує руду Новокосянтинівського, Мічурінського та Центрального родовища [100]. Руди цих родовищ відносяться до метасоматитового типу, розрізняються вмістом і переліком тонковкраплених мінералів здебільшого чотиривалентного урану (уранініту, браннериту, кофініту тощо) та розрізняються вмістом мінералів, здатних зв'язувати кислоту (польовий шпат, кальцит, алуніт, доломіт, хлорит) [101, 102].

Через високу схильність до гідролізу сполуки урану (IV) погано розчинні у слабокислих розчинах [103, 104]. Додатково упорність рудних мінералів до

вилуговування посилює входження до їх складу схильних до гідролізу іонів. Бранерит (UTi_2O_6), кофініт ($USiO_4$), бетафіт ($((Ca,U)_2(Nb,Ti,Ta)_2O_7)$) не тільки повільно розчиняються, але можуть також інкапсулювати уранініт UO_2 та уповільнювати його розчинення [105, 106].

Для забезпечення економічної доцільності вилучення, уран має бути окиснений до шестивалентного стану [107]. У світовій практиці у якості окисників частіше використовують додавання гідроген пероксиду, манган (IV) оксиду, натрію хлорату, пероксосульфатних кислот та їх солей, пероксоборатів, перманганатів, сполук тривалентного заліза, кисню, сумішей SO_2 та повітря тощо [Error! Bookmark not defined.]. Застосування окиснювачів дозволяє, крім іншого, досягти зниження температури кислотного вилуговування урану та знизити витрату сульфатної кислоти [108, 109].

Одними із найбільш ефективних окиснювачів урану є сполуки Fe^{3+} [110]. Попри широку розповсюдженість, вміст Fe (III) в перероблюваних рудах недостатній для підтримки в суспензіях вилуговування достатньо високого окислювально-відновного потенціалу. Потенціал кількісного окислення мінералів урану (IV) у середовищі слабкої сульфатної кислоти близько 480 мВ, для його досягнення активності іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} у розчинах мають бути співмірними. Зміщення відношення активностей на користь ферум (III) робить процес окиснення необоротним, вилуговування переходить в область внутрішньо-дифузійного контролю. Через помітний вміст іонів Fe^{2+} в суспензіях вилуговування, саме іони Fe^{3+} найчастіше виступають безпосереднім окиснювачем урану [111, 112]. В об'ємі пульпи інші окиснювачі витрачаються на окиснення іонів Fe^{2+} у Fe^{3+} та переважно не приймають участь у гетерогенному процесі окиснення та вилуговування урану їх роль полягає в регенерації іонів Fe^{3+} в процесі вилуговування [113, 114].

Нітратна кислота пасивує титан та збільшує корозійну стійкість обладнання, але є доволі повільним окисником Fe(II) та U(IV). Використання її в процесах вилуговування виправдане зростанням швидкості окиснення при температурах автоклавного вилуговування [115].

При виборі окиснювача для виробництва уранового концентрату у промислових масштабах важливими факторами є не тільки його здатність підтримувати необхідний рівень окислювально-відновного потенціалу, а також його ціна та доступність.

1.6 Постановка задачі досліджень

На підставі вищевикладеного сформульовано мету роботи: встановлення закономірностей процесів хімічного збагачення ільменітового концентрату, регенерації реагентів, утилізації побічних продуктів та розробка основ технології отримання синтетичного рутилу із Самотканського ільменітового концентрату

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- визначити вплив умов процесу пірометалургійної взаємодії ільменітового концентрату та вугілля на ступінь відновлення сполук феруму до металічного заліза;
- встановити умови кислотного вилуговування домішок феруму з відновленого ільменіту та можливість застосування відходу гідролізної сульфатної кислоти у процесах одержання синтетичного рутилу з високим вмістом TiO_2 ;
- визначити кінетичні параметри окиснювального вилуговування заліза з відновленого ільменіту та кислотного вилуговування домішок для отримання високоякісного синтетичного рутилу;
- дослідити каталітичну дію нітроген (II) оксиду на окиснення розчинів ферум (II) сульфату киснем при отриманні сполук ферум (III) і продуктів на їх основі.
- визначити закономірності процесу утилізації побічних залізовмісних продуктів у сполуки ферум (III) та регенерації розчинів окиснювального вилуговування відновленого ільменіту при каталітичному окисненні розчинів ферум (II) сульфату киснем у при сутності нітроген (II) оксиду.

— виявити можливість використання залізовмісних побічних продуктів хімічного збагачення ільменіту для збільшення ефективності вилуговування упорних уранових руд.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРЕМЕНТІВ

2.1 Матеріали, реагенти та вихідні речовини

В експериментах використовували такі речовини: вугілля марки БАУ-А, сульфатна кислота 92 % (х.ч.), соляна кислота 32 % (ч.д.а.), ортофосфорна кислота 85 % (ч.д.а.), кислота азотна 57 % (осч), кислота борна (ч.д.а.), щавлева кислота (ч.д.а.), оксалат натрію (ч.д.а.), трилон Б (фіксанал), перманганат калію (фіксанал), піросульфат калію (ч.д.а.), дихромат калію (фіксанал), розчини FeSO_4 (ч.), FeCl_3 (ч.), KNO_2 (ч.д.а.), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (ч.),

В експериментах по кислотному вилюговуванню відновленого ільменіту використовували розчини H_2SO_4 , які готували шляхом розчинення сульфатної кислоти (92 мас.%) в дистильованій воді і гідролізу сульфатну кислоту відхід від виробництва пігментного TiO_2 на ПАТ «Суміхімпром» (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 Склад гідролізної сульфатної кислоти виробництва ПАТ «Суміхімпром» (г/л)

Складова	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cl^-
Вміст	0,9586	0,508	0,2805	0,4439	0,4803	0,3058
Складова	TiO^{2+}	SO_4^{2-}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	H_2SO_4	
Вміст	6,7	346,8	1,1	42,9	301,8	

2.2 Експериментальні установки і методики проведення експериментів

Самотканський ільменітовий концентрат перед проведенням карботермічного відновлення сушили при 120 °С протягом 2 год, усереднювали, ретельно змішували з 50 г активованого вугілля (БАУ-А з фракцією – 250 мкм) та засипали у корундовий тигель з діаметром 60 мм і висотою 125 мм. Зверху суміш вкривали ~30 мм шаром БАУ-А з фракцією –5 +3 мм і накривали щільно

посадженою корундовою кришкою з двома отворами. В ці отвори вводили корундові трубки для подачі аргону (довжина 500 мм зовнішній і внутрішній діаметри відповідно 5 мм і 2 мм) та для відведення газоподібних продуктів реакції (довжина 30 мм зовнішній і внутрішній діаметри відповідно 5 мм і 0,7 мм). Підготовлений тигель встановлювали в шахтній лабораторній електропечі СШОЛ-1.1,6/12–МОЗ, лінію подачі аргону з'єднували з трубкою проведеною через отвір у кришці печі. Аргон подавали зі швидкістю ~ 120 мл/хв, тигель нагрівали до заданої (1050 до 1200 °C) температури і підтримували її протягом 4 год, потім без припинення подачі аргону охолоджували до температури навколишнього середовища.

Для відокремлення надлишку вугілля від відновленого ільменіту отриману суміш просіювали через сито 0,160 мкм та флотували у воді. Флотування проводили змішуванням отриманого продукту з 1 л дистильованої води у мірному циліндрі об'ємом 1 л, після 2 хв осадження суміш ~ 800 мл води і завислого вугілля декантували. В циліндр доливали дистильовану воду до мітки і повторювали процес 7–8 разів. Отриманий очищений від вугілля відновлений ільменіт (ВІ) фільтрували та сушили протягом 1 год при 120 °C.

Вилуговування зразків відновленого ільменіту модельними розчинами H_2SO_4 проводили у циліндричному реакторі об'ємом 130 мл, обладнаному теплообмінною сорочкою. Верхньоприводна турбінна мішалка (600 об/хв) мала торцеве ущільнення валу, яке забезпечувало герметичність реакційного об'єму. Наважку 2,000 г відновленого ільменіту вносили у скляну пробірку, ззовні фіксували металізований матеріал магнітним полем неодимового магніту, приєднували перевернуту пробірку до одного із входів реактору. В реактор вносили 80 мл розчину H_2SO_4 заданого складу, вмикали мішалку, з точністю $\pm 0,05$ °C встановлювали задану температуру розчину, герметизували реактор та прибирали магніт. Наважка відновленого ільменіту падала у розчин сульфатної кислоти, водень, що починав виділятися, по газовідвідній трубці відводився до волюметра. Фіксували тиск, температуру і вологість кисню та зміну об'єму кисню у волюмометрі у часі з точністю $\pm 0,1$ мл. Швидкість розчинення металічного заліза

контролювали опосередковано, по об'єму водню, що виділявся. Волюметричне визначення ступеня вилучення заліза уточнювали оксидиметричним титруванням Fe^{2+} у кінцевому розчині вилуговування.

На рисунку 2.1 показано установку на якій досліджували: кінетику вилуговування металізованого феруму з відновленого ільменіту розчинами $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, процеси вилуговування домішок з отриманого після окиснювального вилуговування продукту розчинами H_2SO_4 і процес регенерації $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ шляхом каталітичного окиснення киснем слабких розчинів FeSO_4 .

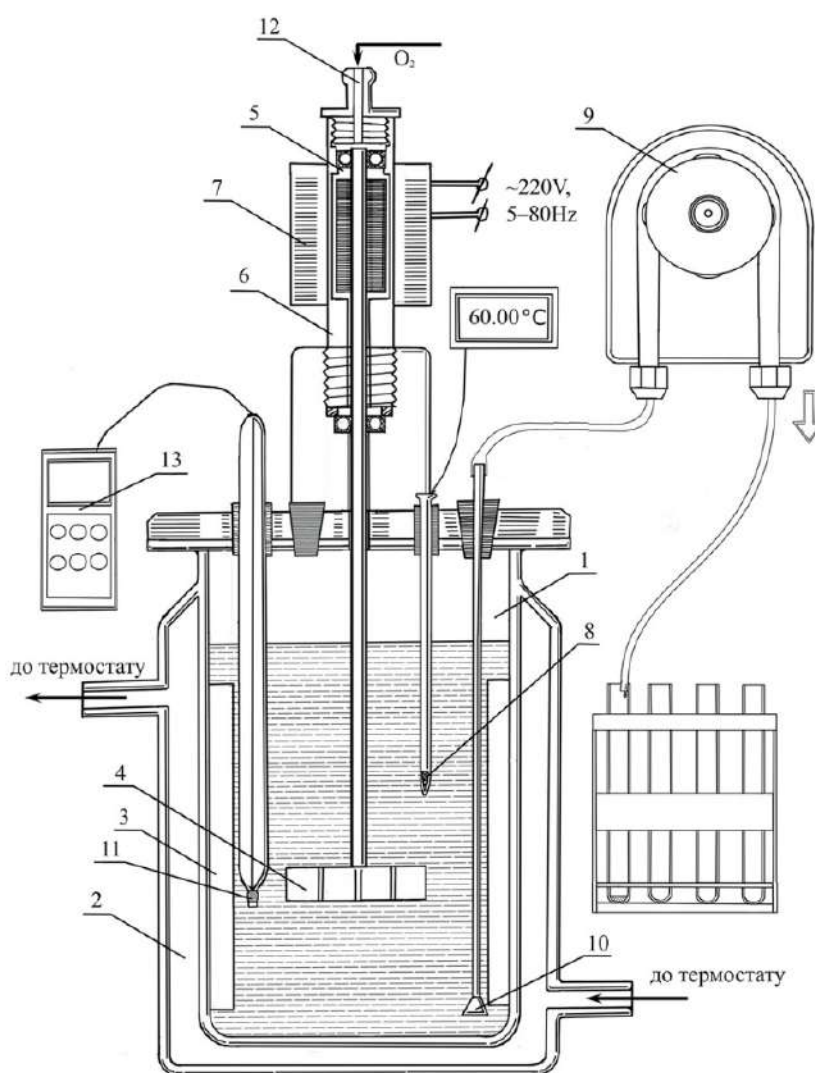


Рис. 2.1 Установка вилуговування металізованого феруму із відновленого ільменіту та окиснення слабких розчинів FeSO_4 киснем: 1 – скляний циліндричний реактор; 2 – теплообмінний сорочка; 3 – відбивні перетинки; 4 – турбінна мішалка; 5 – магнітний ротор; 6 – захисна гільза; 7 – статор двигуна; 8 –

термоопір; 9 – насос дозатор; 10 – фільтр Шота; 11 – комбінований платиновий електрод; 12 – патрубок подачі кисню; 13 – потенціометр

Циліндричний реактор (внутрішній діаметр 65 мм, висота 120 мм та об'єм 360 мл) заповнювали 300 мл досліджуваних розчинів заданого складу. Для процесів вилуговування металізованого феруму з відновленого ільменіту і окиснювального вилуговування отриманого після нього продукту встановлювали частоту обертання мішалки на рівні 600 об/хв. Щоб визначити зміну концентрації ферум (II), насосом дозатором, при заданій швидкості, безперервно відбирали проби фільтрату розчинів окиснювального вилуговування об'ємом 1 мл. Враховували час необхідний для проходження розчину по лініям відбору, при різних швидкостях роботи насосу. На початкових стадіях проби для аналізу відбирали кожні 50 сек, після уповільнення швидкості вилуговування цей інтервал поступово збільшували до 300–500 сек.

Для напівпродукту отриманого після окисного вилуговування проводили додаткову стадію вилуговування 5–25 % розчинами H_2SO_4 , при 40–80 °C, протягом 3 год та співвідношенню тв.:рід. = 1:5. Задану температуру усіх розчинів встановлювали та контролювали з максимальним відхиленням $\pm 0,05$ °C.

Окиснення слабокислого (pH 1,5) розчину $FeSO_4$ проводили при інтенсивному масообміні, за рахунок механічного диспергуванням газу при 3000 об/хв турбінною мішалкою з 8 лопатями (з висотою лопаті 8 мм та довжиною 18 мм). При таких умовах у реакторі з 4 відбивними перетинками (висотою 7 мм) створювалась стійка газорідинна суспензія, що повністю заповнювала об'єм реактору і мала 16,7 об. % газу. Спочатку внесений в реактор розчин нагрівали до заданих температур, продували вільний об'єм реактора киснем, приєднували патрубок подачі кисню, герметизували, при помірному перемішуванні вносили заданий об'єм каталізатору (у вигляді сполук NO_2) і вмикали перемішування. Швидкість окиснення феруму (II) до феруму (III) визначали шляхом моніторингу об'єму поглинутого кисню.

Окиснення сірчаноокислих розчинів FeSO_4 проводили у газорідинному реакторі з механічним диспергуванням парогазової суміші у рідині (рис. 2.2).

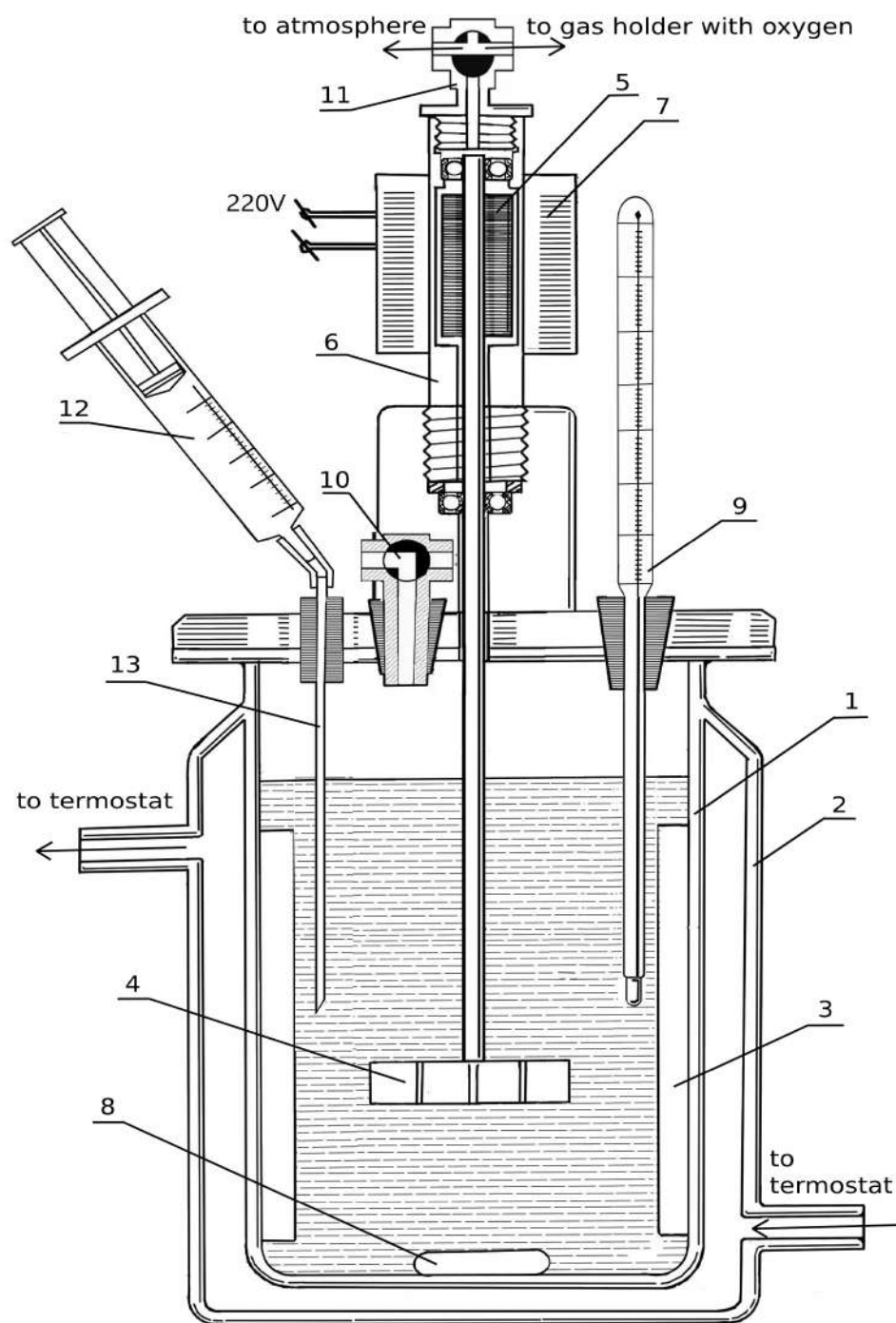
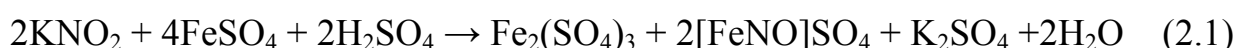


Рис. 2.2 Установка окиснення сірчаноокислих розчинів FeSO_4 киснем

В скляний циліндричний реактор об'ємом 100 мл (1), обладнаний сорочкою (2) та відбивними перетинками (3), вносили 80 мл розчину FeSO_4 заданої концентрації у 5N H_2SO_4 . Захисна гільза (6) встановлена між магнітним ротором

(5) і статором (7), ізолювала реакційний об'єм та дозволяла підтримувати у реакторі (1) заданий склад газової фази. Вмикали магнітну мішалку і магнітним якорем (8) при ~ 240 об/хв з точністю $\pm 0,05$ °C встановлювали задану температуру розчину, яку контролювали по термометру (9). Реакційний об'єм з'єднували краном (10) з лінією подачі кисню та триходовим краном (11) з атмосферою, пропускали кисень для витіснення повітря. Закривали подачу кисню (10) та краном (11) реакційний об'єм з'єднували з наповненим (99,8 %) киснем газгольдером волюмометричної установки. Шприцом (12) по капіляру (13) ($\varnothing$ 0,5 мм) вносили під шар розчину заданий об'єм NO. Вимикали обертання якоря (8) та ввімкненням приводу турбінної мішалки (4) на 3000 об/хв починали окиснення. Фіксували тиск, температуру і вологість кисню та зміну об'єму кисню у волюмометрі у часі з точністю $\pm 0,1$ мл. Опосередковано, по об'єму поглинутого кисню, контролювали швидкість окиснення іонів Fe^{2+} . По завершенні окиснення оксидиметричним титруванням визначали концентрацію Fe^{2+} та Fe^{3+} у розчині.

В окремих випадках у якості каталізатору окиснення використовували нітрит калію чи натрію. Дозування розчину нітриту натрію чи калію є зручним способом внесення і підтримки заданої концентрації сполук зв'язаного азоту у технологічній практиці:



В дослідженні кінетики окиснення у якості каталізатору використовували газоподібний нітроген (II) оксид оскільки його додавання не вносить у розчини сторонні катіони. Крім того, при низькому вмісті домішки NO_2 (реакція 2.3), внесення NO практично не впливає на початкову концентрацію сполук Fe(II) у розчині (реакція 2.2). Для точності опосередкованого визначення концентрації ферум (II) у розчині, яке здійснювали через фіксування об'єму поглинутого кисню, відсутність неконтрольованого впливу сторонніх окисників є обов'язковою умовою.



При проведенні досліджень процесів вилуговування уранових руд з використанням відходів титанової галузі використовували руду Мічурінського родовища шахти Інгульська. Зразки руди були відібрані зі згущувачів після ділянки помелу ДП «СхідГЗК», промиті водою і висушені при температурі 120 °С протягом 2 годин.

Вилуговування здійснювали при 75 °С в термостатованому лабораторному агітаторі з механічним перемішуванням пульпи при масовому відношенні S:L = 1:1. Пульпу готували шляхом змішування 200 г підготовленої руди з 200 г вилуговувача, який готували внесенням розрахованої кількості окисленої або вихідної гідролізної сульфатної кислоти ПАТ «Сумихімпром» та реагентної 98 % сульфатної кислоти виробництва ДП «Схід ГЗК». В технології ДП «Схід ГЗК» у пульпу вилуговування крім сульфатної кислоти додають близько 3кг на тону руди нітратної кислоти. Азотна кислота виступає в якості окисника чотиривалентного урану та пасиватора титану із якого виготовлені автоклави вилуговування уранових руд. Якщо не зазначено інше, у розчини вилуговування вносили 60 % нітратну кислоту реагентної якості з розрахунку 3 г безводної кислоти на кілограм розчину вилуговування, що відповідало регламентним значенням, прийнятим на ДП «Схід ГЗК». Після завершення процесу вилуговування пульпу фільтрували, ретельно промивали осад дистильованою водою, висушували та аналізували вміст урану. Також визначали вміст урану в фільтратах вилуговування та розраховували ступінь вилучення урану із руди.

Аналіз вмісту ферум (II, III), урану, кислоти, сульфатів інших сполук та елементів у розчинах, рудному матеріалі, у твердих та рідких продуктах вилуговування виконано Центральною науково-дослідною лабораторією ДП «Схід ГЗК», яка акредитована в системі ISO/IEC ДСТУ 17025.

2.3 Методи аналізу

Вміст металічного заліза у відновленому ільменіті визначали оксидиметричним титруванням розчину, що утворювався при вилуговуванні наважки металізованого ільменіту у розчині FeCl_3 .

Наважку повітряно сухої проби масою 0,5 г (при масовій частці заліза більше 92 % маса наважки не більше 0,45 г) поміщають в суху конічну колбу місткістю 250 cm^3 чи 500 cm^3 , приливають 100 cm^3 1 М розчину ферум (III) хлориду у 2 М розчині калію хлориду при 50 °С протягом 5 год. Розчин переливають в мірну колбу місткістю 250 cm^3 , доливають водою до мітки, перемішують, фільтрують через сухий складчастий фільтр в сухий стакан, відкидаючи перші порції фільтрату. Відбирають аліквоту 50 cm^3 і поміщають її в конічну колбу місткістю 500 cm^3 , приливають 300–350 cm^3 води, 20 cm^3 суміші сульфатної та фосфорної кислот з концентрацією відповідно 250 г/л та 200 г/л, 2 cm^3 розчину дифеніламінсульфонату натрію (2 г/л) і титрують 0,1 N розчином дихромату калію до стійкого темно-фіолетового кольору. При масовій частці заліза у пробі менше 5 % використовують для титрування 0,05N розчин дихромату калію.

Масову частку заліза ($X_{\text{Fe мет}}$) у % визначали за формулою:

$$X_{\text{Fe мет}} = \frac{C \cdot (V_2 - V_1) \cdot 100}{3 \cdot m} \cdot K \quad (2.4)$$

де C – масова концентрація розчину дихромату калію по залізу, г/ cm^3 ;

V_2 – обсяг розчину дихромату калію, витрачений на титрування розчину аналізованої проби, cm^3 ;

V_1 – об'єм розчину дихромату калію, витрачений на титрування розчину контрольної проби, cm^3 ;

3 – коефіцієнт, що враховує частку металевого заліза в загальній кількості заліза, визначеному при титруванні;

m – маса наважки повітряно-сухої проби в об'ємі розчину, що титрується, г;

K – коефіцієнт перерахунку вмісту металічного заліза на вміст його в сухому матеріалі, вирахований за формулою

$$K = \frac{100}{100 - X_{H_2O_{\text{гир}}}}, \quad (2.5)$$

де $X_{H_2O_{\text{гир}}}$ – масова частка гігроскопічної вологи в досліджуваній пробі.

Всі операції вилуговування, розкладання та титрування здійснювали в атмосфері захисного газу (Ar).

Вміст ферум (II) визначали шляхом титрування дихроматом калію в присутності індикатору дифеніламінсульфонату натрію.

Наважку проби масою 0,100 г поміщають в поліпропіленову чашку. Змочують декількома краплями дистильованої води, приливають 20 см³ розчину сульфатної кислоти (1:2) та 5–10 см³ фтороводневої кислоти (40 %). Поліпропіленову чашку з наважкою проби поміщають на водяну баню. На чашку швидко опускають воронку і в атмосфері аргону нагрівають на водяній бані, температура якої (105±5) °С, впродовж 30 хв.

По закінченню розкладання наважки, пластикову чашку переносять в кристалізатор з холодною водою і охолоджують розчин до температури (20±2) °С, не перериваючи потоку Ar.

Вміст чашки розбавляють 120 см³ дистильованої води, заздалегідь прокип'яченої і охолодженої до (20±2) °С, додають 10 см³ розчину кислоти борної і негайно титрують іони феруму (II) розчином перманганату калію 0,1 моль/л до появи слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 30 секунд. Титрування проводять 3–4 рази і беруть середнє значення.

Масову частку ферум (II) (X) у % визначають за формулою:

$$X = \frac{T(V - V_1) \cdot K \cdot 100}{m} \quad (2.6)$$

T – титр розчину дихромату калію по ферум (II);

V – об'єм розчину калію дихромату, витрачений на титрування аналізованого розчину, см^3 ;

V_1 – об'єм розчину дихромату калію, витрачений на титрування розчину контрольного досліду, см^3 ;

M – маса наважки, г;

K – коефіцієнт перерахунку вмісту ферум (II) на вміст його в сухому матеріалі, вирахований за формулою:

$$K = \frac{100}{100 - W_r} \quad (2.7)$$

де W_r – масова частка гігроскопічної вологи в досліджуваній пробі.

Визначення вмісту загального феруму. Наважку проби масою 0,05–0,1 г у фарфоровому тиглі і сплавляють з 4 г калію піроксосульфату до отримання рідкої легкорухливої маси, при 500 °С. Температуру плаву підвищують до 750 °С та охолоджують, додають кілька крапель концентрованої сульфатної кислоти і знову сплавляють пробу до отримання прозорого плаву.

При помірному нагріванні вилуговують охолоджений плав у 50 см^3 розчину хлоридної кислоти, розбавленої 1:2. Розчин переносять у конічну колбу місткістю 300 см^3 додають 2–3 краплі 57 % азотної кислоти, нагрівають розчин до 60 °С і доливають приблизно 25 см^3 25 % аміаку до появи каламуті, яку потім розчиняють додаванням кількох крапель концентрованої хлоридної кислоти, і 5 см^3 розчину тартрату амонію. Розбавляють водою до 150 см^3 встановлюють аміаком рН 2–3, нагрівають розчин до 70–80 °С, доливають 1–2 см^3 розчину сульфосаліцилової кислоти і титрують ферум (III) розчином трилону Б до зміни забарвлення розчину з червоно-фіолетового в яскраво-лимонно-жовте.

Вміст титану в пробах визначали фотометричним методом. Для цього наважку ільменітового концентрату масою 0,3 г або рутилового концентрату масою 0,25 г поміщають в фарфоровий тигель і додають по 7 г калію піроксосульфату

($K_2S_2O_5$). Вміст тигля сплавляють у муфельній печі при температурі $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ і сплавляють до отримання рідкої легкорухливої маси, після чого додають в охолоджений тигель 4–5 крапель 92 % сульфатної кислоти і знову сплавляють до отримання прозорого плаву при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Охолоджений тигель поміщають у склянку об'ємом 200 см^3 . У склянку доливають 50 см^3 розчину 2М сульфатної кислоти, 1 см^3 6 % пероксиду водню і розчиняють плав при помірному нагріванні. Розчин охолоджують, переливають у мірну колбу місткістю 100 см^3 , доливають до мітки 2 моль/л розчином сульфатної кислоти і перемішують. Якщо розчин злегка каламутний (через присутність кремнієвої кислоти), його фільтрують через фільтр "біла стрічка" або дають відстоятись до просвітлення.

Аналіз проби проводять відбором аліквотної частини прозорого розчину об'ємом $15,0\text{--}20,0\text{ см}^3$ при аналізі ільменітового або $10,0\text{ см}^3$ при аналізі рутилового концентратів поміщають її у мірну колбу місткістю 100 см^3 , доливають 14 см^3 85 % ортофосфорної кислоти при аналізі ільменітового концентрату чи 2 см^3 при аналізі рутилового концентрату, 50 см^3 розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією 2 моль/л, 5 см^3 перекису водню і доливають тією ж сульфатною кислотою до мітки.

Вміст нітритів визначали перманганатометричним методом. Для цього готували водний розчин $3,16\text{ г KMnO}_4$ (ч.д.а) в 1л. мірній колбі та доводили об'єм розчину до мітки. Точну концентрацію перманганату встановлювали титруванням $0,1\text{М}$ розчином щавлевої кислоти, приготованим із фіксаналу.

Для визначення концентрації нітритів у конічну колбу об'ємом 250 мл додають 20,0 мл титрованого розчину калій перманганату (KMnO_4), 50–70 мл води та 5 мл розчину сульфатної кислоти (1:4), нагрівають суміш до 40°C та титрують її розчином NO_2^- до зникнення забарвлення.

Концентрацію скандію в розчинах кислотного вилугування відновленого ільменітового концентрату визначали методом атомно адсорбційної спектроскопії.

РОЗДІЛ 3

ПРОЦЕСИ ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНОГО РУТИЛУ ІЗ ВІДНОВЛЕНОГО ІЛЬМЕНІТУ САМОТКАНСЬКОГО РОДОВИЩА

3.1 Склад ільменітового концентрату Самотканського родовища

Ільменітовий концентрат комплексного прибережно-морського ільменіт-рутил-цирконієвого Самотканського родовища (м. Вільногірськ, Україна) - це чорні, добре обкатані зерна (рис. 3.1) фракційного складу, мкм: -160+150 (10 %); -150+106 (54 %); -106+75 (35 %); -75+63 (1 %). В висушених та усереднених пробах досліджуваного концентрату вміст: TiO_2 – 66,3 %, Fe_2O_3 – 26,7 %, MnO - 0,25 %. На рис. 3.2 представлена рентгенівська дифрактограма вихідного ільменітового концентрату.



Рис. 3.1. Зерна Самотканського ільменітового концентрату. Carl Zeiss Jena NU-Microscope

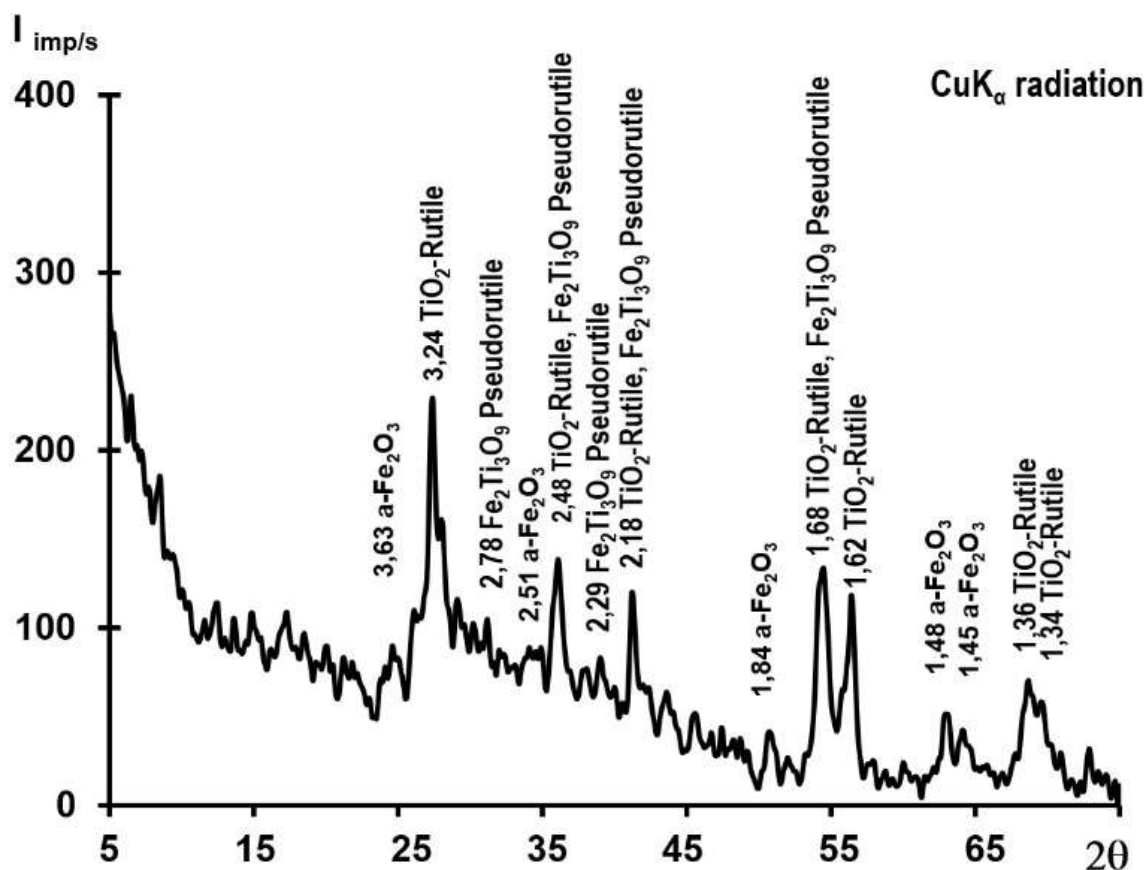


Рис. 3.2. Рентгенівська дифрактограма ільменітового концентрату
Самотканського родовища

Ільменітовий концентрат Самотканського родовища є сильнозміненим, про що свідчить наявність на рентгенівській дифрактограмі рефлексів псевдорутилу ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$). Також зерна ільменіту частково лейкоксенізовані, про що свідчить наявність рефлексів рутилу та Fe_2O_3 . В зернах ільменіту практично відсутній ферум (II), наявні в складі ільменітового концентрату сполуки ферум (II) представлені мінералами домішок хроміту (FeCr_2O_4) та магнетиту (Fe_3O_4).

Матеріали досліджень, наведені в підрозділі 3.1, опубліковані в роботі [116, 117].

3.2 Карботермічне відновлення Самотканського ільменітового концентрату

Повноту відновлення зразків контролювали через частку феруму, що відновився до металічного заліза. Збільшення температури відновлення з 1050 до

1200 °C веде до різкого збільшення частки металічного заліза у продукті відновлення з 60 до 90 % (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 Зміна металізації Самотканського ільменітового концентрату від температури відновлення вуглецем.

Температура, °C	Fe _{метал} /Fe _{загальн} , %
1050	57,9
1100	64,7
1150	87,3
1200	90,2

При цьому зміна у металізації зразку при підвищенні температури від 1150 °C до 1200 °C була малою та не перевищувала 4 %. Згідно даних хімічного аналізу протягом 4 год. при 1100–1200 °C ферум (III) вихідного ільменітового концентрату надлишком вуглецю повністю відновлюється. На рентгенівській дифрактограмі продукту відновлення при 1200 °C зникають характерні для Самотканського ільменіту рефлекси Fe₂O₃ та псевдорутилу (рис. 3.3). Склад відновленого при 1200 °C протягом 4 год ільменітового концентрату TiO₂ – 72,1 %, Fe_{заг.} – 20,2 %. На дифрактограмі відновленого продукту зберігаються рефлекси рутилу, з'являються інтенсивні рефлекси заліза (α-Fe) та псевдобрукіту. Після 4 год відновлення при 1200 °C отримано ВІ в якому згідно даних хімічного аналізу 90 % феруму відновлюється до металу, інше до FeO.

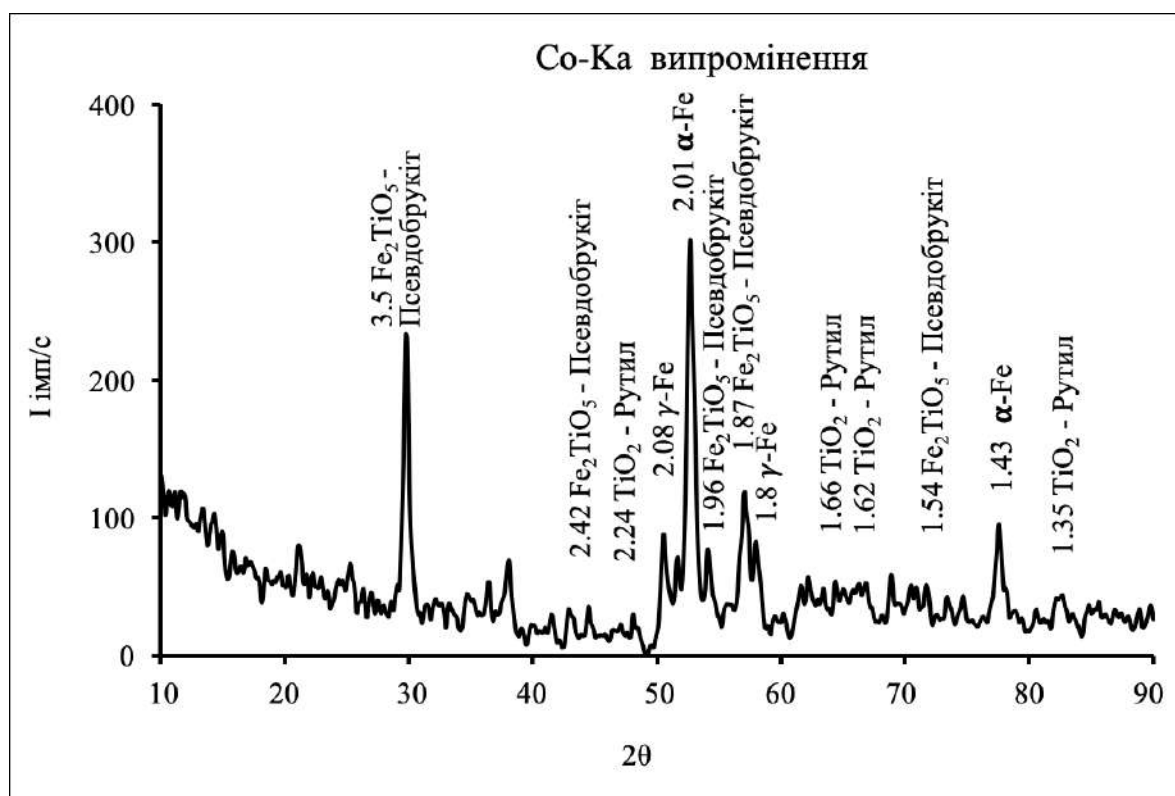


Рис. 3.3 Рентгенівська дифрактограма відновленого вуглецем Самотканського ільменітового концентрату при 1200 °С протягом 4 год

У процесі відновлення не відбувається зміни гранулометричного складу вихідного концентрату, фаза металу, що утворюється розподілена в структурі зерна вихідного мінералу [118, 119].

Вище 1020 °С відновлення оксидів феруму вуглецем відбувається через газифікацію вуглецю: $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ та взаємодію з карбон (II) оксидом [120]. У діапазоні температур 1000–1200 °С, відбувається відновлення домішок змішаних оксидів ферум (III), спочатку до FeO, потім до заліза. При 1200 °С протягом 4 год оксиди феруму Самотканських ільменітових концентратів на 90 % відновлюються до заліза, яке у тонкодисперсному вигляді розподіляється у складі вихідних гранул але лишається доступними для вилуговування (табл. 3.1). Домішки мангану у ільменіті не відновлюються навіть в умовах рудотермічного виплавляння титанових шлаків вище 1650 °С. Разом з магнієм вони зв'язують частину FeO у стійкі до відновлення фази псевдобрукіту (рис. 3.3) тому повного відновлення оксидів феруму до металу не відбувається. Для зменшення впливу мангану на

відновлення заліза в ільменіті в печі відновлення Bessemer процесу вносять сірку, яка зв'язує манган у сульфіді [121]. Через відносно низький вміст в Самотканських концентратах сполук мангану (0.25 %) додавання сірковмісних сполук для його зв'язування не використовували. Одночасно досягнута ступінь металізації у 90 % відновленого Самотканського ільменіту порівняно з концентратами інших родовищ є вищою, що імовірно пов'язано з низьким вмістом у ньому домішок мангану та розвиненою поверхнею використаного у якості відновника активованого вугілля.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що відновлення ільменітових концентратів Самотканського родовища вуглецем при 1200 °C протягом 4 год веде до відновлення 90 % оксидів феруму у металічне залізо. Це значення перевищує ступінь металізації відновлених ільменітів інших родовищ в таких умовах та може бути пояснене низьким вмістом домішок мангану та магнію у Самотканському ільменіті.

Матеріали досліджень, наведені в підрозділі 3.2, опубліковані в роботі [117].

3.3 Вилуговування відновленого ільменітового концентрату Самотканського родовища розчинами сульфатної кислоти

На рис. 3.4 проказана залежність ступеню вилучення феруму у часі від температури при вилуговуванні відновленого ільменіту у розчинах 5N сульфатної кислоти. Ступінь вилучення $\alpha(\text{Fe})$ представляє собою відношення маси феруму, що перейшов у розчин до його загальної початкової маси у пробі відновленого концентрату.

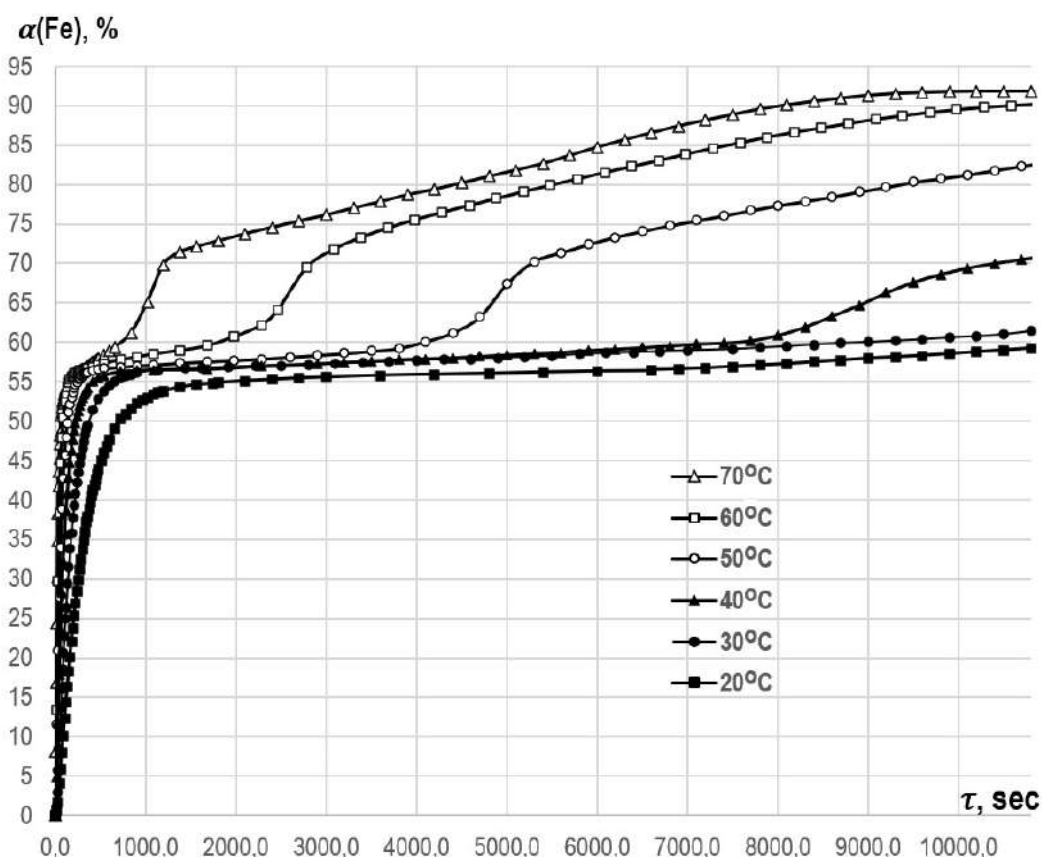


Рис. 3.4 Ступінь вилугування феруму із відновленого Самотканського ільменітового концентрату у часі від температури, $C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5$ екв/л

Концентрація сульфатної кислоти в модельному розчині обрана відповідно до концентрації гідролісної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 , яка складає 21–23 % або ~ 5 екв/л. [52].

Із відновленого вугіллям концентрату Самотканського ільменіту 5N розчином сульфатної кислоти швидко за 3–25 хв залежно від температури процесу вилучається ~ 57 % феруму, після чого вилугування різко уповільнюється, при 70°C ступень вилучення досягає 92 % та припиняє збільшуватися після 2,5 год вилугування.

Про два механізми вилучення заліза соляною кислотою із відновлених ільменітових концентратів розсипів Бангладеш раніше повідомляв Sarker [119]. Попередньо випалений при 950°C для окиснення всього феруму та руйнування кристалічної структури первинного мінералу ільменіт відновлювали вугіллям при 1050°C . При 30 – 70°C із цього матеріалу 5–15 % розчинами соляної кислоти

протягом 10–20 хвилин вилуговувалося 46–49 % заліза з кінетичним контролем після чого ще близько 40 % заліза вилучали тривалим вилуговуванням при дифузійному контролі процесу. У концентратів, які перед відновленням не піддавали окисненню, контроль процесу від початку був дифузійний. Автори роблять висновок про наявність в частинках відновленого ільменіту поверхневого шару та ядра, що відрізняються доступністю металу для вилуговування.

У складі Самотканських концентратів через високий ступінь лейкоксенізації практично відсутній первинний ільменіт та двовалентний ферум. Після відновлення їх властивості можуть бути ближчими до підданих попередньому окисненню відновлених ільменітів Бангладеш, тим не менше, при певній схожості хід кінетичних кривих цих матеріалів мав відмінності. Для з'ясування механізму початкового розчинення ділянка швидкого вилуговування була виокремлена. Метал, що вилуговується на цьому етапі прийняли за 100 %, перерахували ступінь вилучення відносно цієї кількості заліза $\alpha'(\text{Fe}) = \alpha(\text{Fe})/0,57$ та перебудували кінетичні залежності (рис. 3.5).

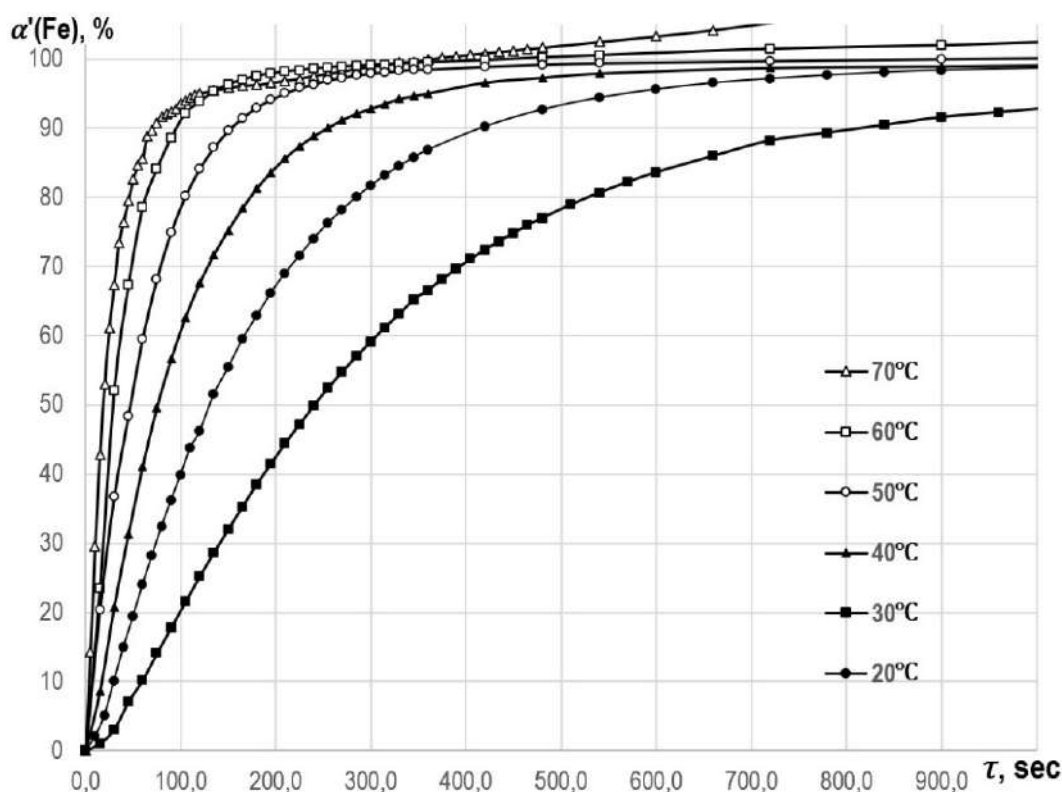


Рис. 3.5 Ступінь вилуговування доступної для швидкого вилучення частки феруму із відновленого ільменітового концентрату у часі від температури,

$$C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ екв/л}$$

Отримані кінетичні залежності було проаналізовано на відповідність 21 рівнянню дифузійно-кінетичних моделей формальної та неформальної кінетики гетерогенних реакцій [122]. За критерій відповідності моделі приймали здатність її лінеаризувати експериментальні дані у максимально широкому інтервалі ступенів вилюговування. Аналіз даних показує, що найбільші лінійні області, спостерігалися для кінетичної моделі першого порядку реакції $F1 = -\ln(1-\alpha) = K \cdot \tau$ представлені на рис. 3.6.

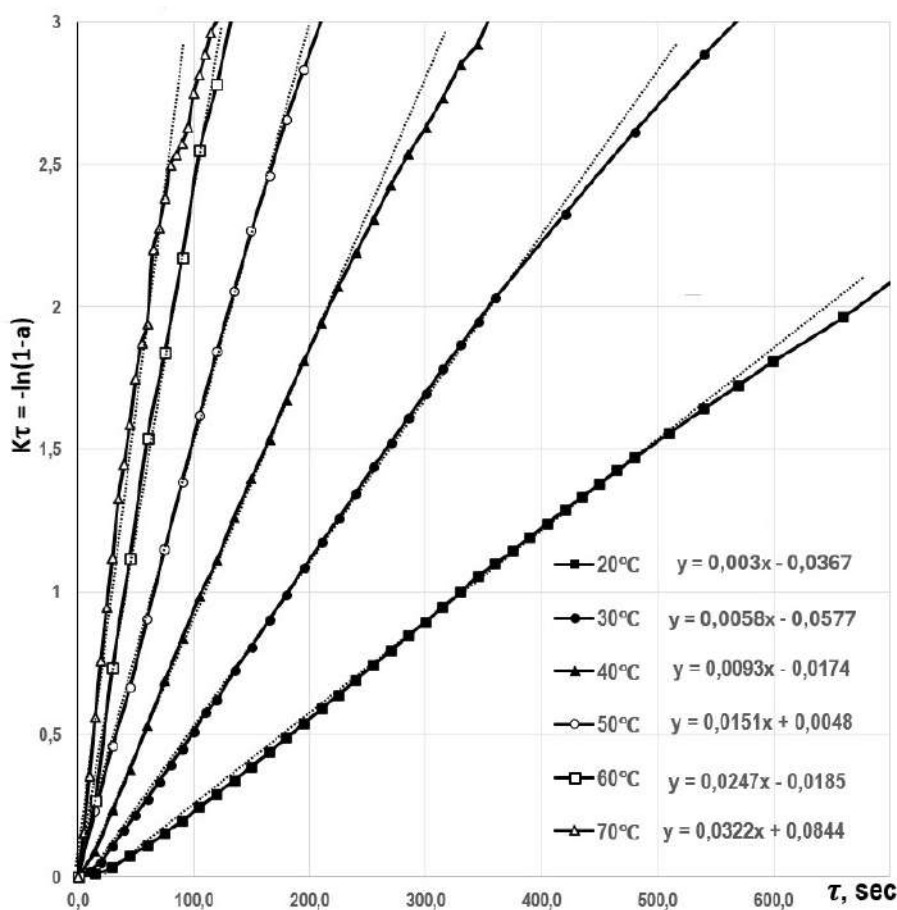


Рис.3.6 Залежність параметра кінетичного рівняння моделі першого порядку реакції F1 від часу вилюговування феруму.

Швидкість вилучення заліза з відновленого Самотканського ільменіту на першій стадії вилюговування узгоджується з моделлю реакції першого порядку до

значення $\alpha'(\text{Fe}) = 0,90\text{--}0,95$ з коефіцієнтом детермінації в межах $R^2 = 0,9913\text{--}0,9992$. При наближенні значень $\alpha'(\text{Fe})$ до одиниці модельні криві починають відхилятися від лінійності. Тангенс кута нахилу лінійних ділянок ізотермічних кривих представляє собою константи швидкості реакції вилугування на першій стадії процесу. Їх значення використали для визначення уявної енергії активації згідно інтегрального підходу. Для цього в координатах рівняння Арреніуса побудовано графік залежності натурального логарифма констант швидкості реакції від оберненої температури (рис. 3.7). Тангенс кута нахилу цієї кривої дорівнює:

$$\text{tg}\beta = -E_{\text{app}}^{\text{act}}/R \quad (3.1)$$

де: $E_{\text{app}}^{\text{act}}$ — уявна енергія активації, а R — постійна ідеального газу. Одержане значення уявної енергії активації 40,4 кДж/моль відповідає кінетичному контролю першої стадії вилугування заліза.

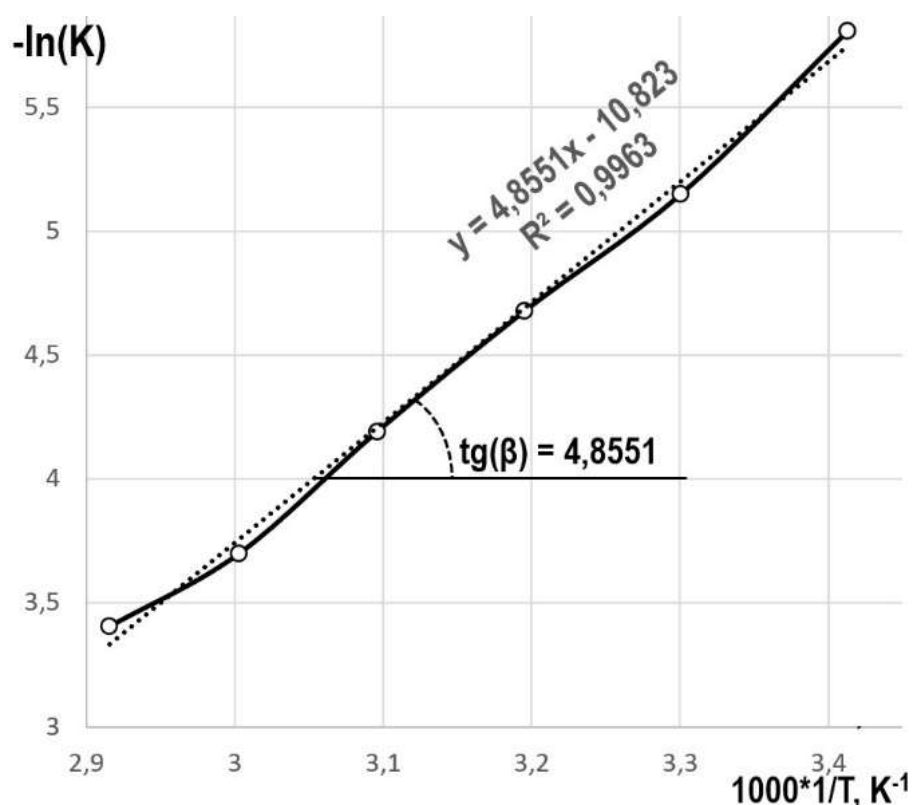


Рис. 3.7 Арреніусівська крива вилугування заліза із відновленого ільменітового концентрату, по кінетичним даним моделі $F1 \quad K \cdot \tau = -\ln(1 - \alpha'(\text{Fe}))$

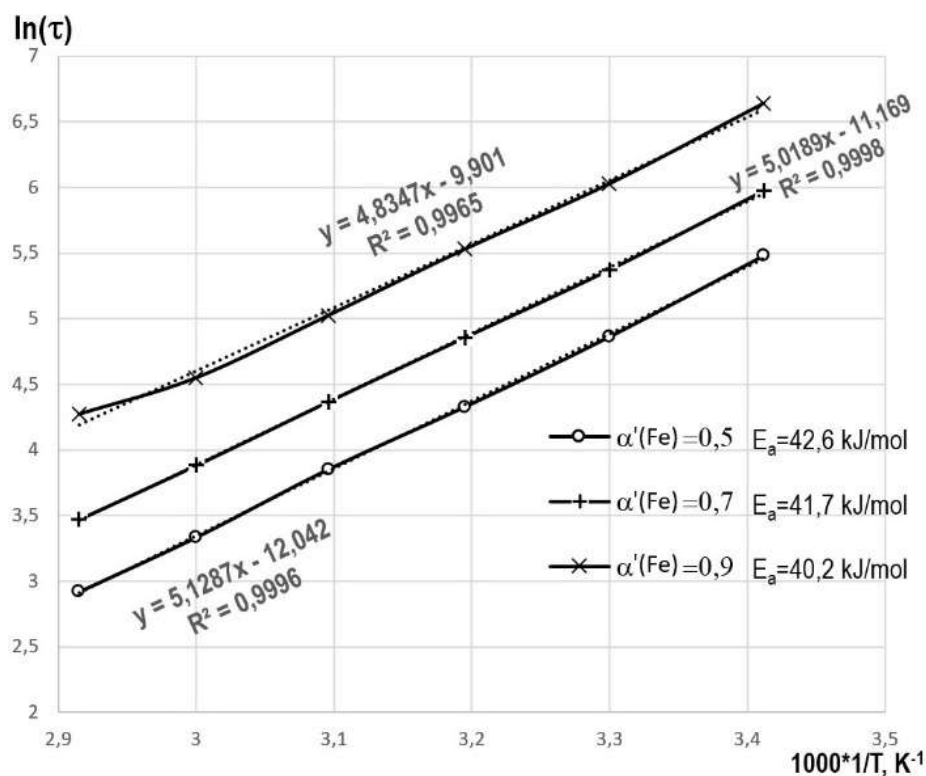


Рис. 3.8 Ареніусівська крива вилугування заліза із відновленого ільменітового концентрату, за часом досягнення постійного ступеню перетворення

При використанні диференціального підходу для визначення уявної енергії активації по даним кінетичних кривих рис. 3.5, визначали час необхідний на досягнення постійного ступеня перетворення $\alpha'(\text{Fe})$ при кожній температурі. Представлення цих даних в координатах рівняння Арреніуса (рис. 3.8) дозволяє визначити уявну енергію активації та простежити її зміну зі зміною ступеню вилугування заліза. Зі збільшенням ступеню вилучення металу $\alpha'(\text{Fe})$ з 0,5 до 0,9 та вичерпуванням доступного для вилугування заліза значення уявної енергії активації зменшуються з 42,6 кДж/моль до 40,2 кДж/моль, що може свідчити на користь зміни механізму взаємодії з переходом процесу до внутрішньо-дифузійного контролю.

Для визначення порядку реакції початкової стадії вилугування заліза по концентрації іонів гідрогену одержано залежність ступеня вилучення заліза у часі при різних концентраціях сульфатної кислоти рис. 3.9

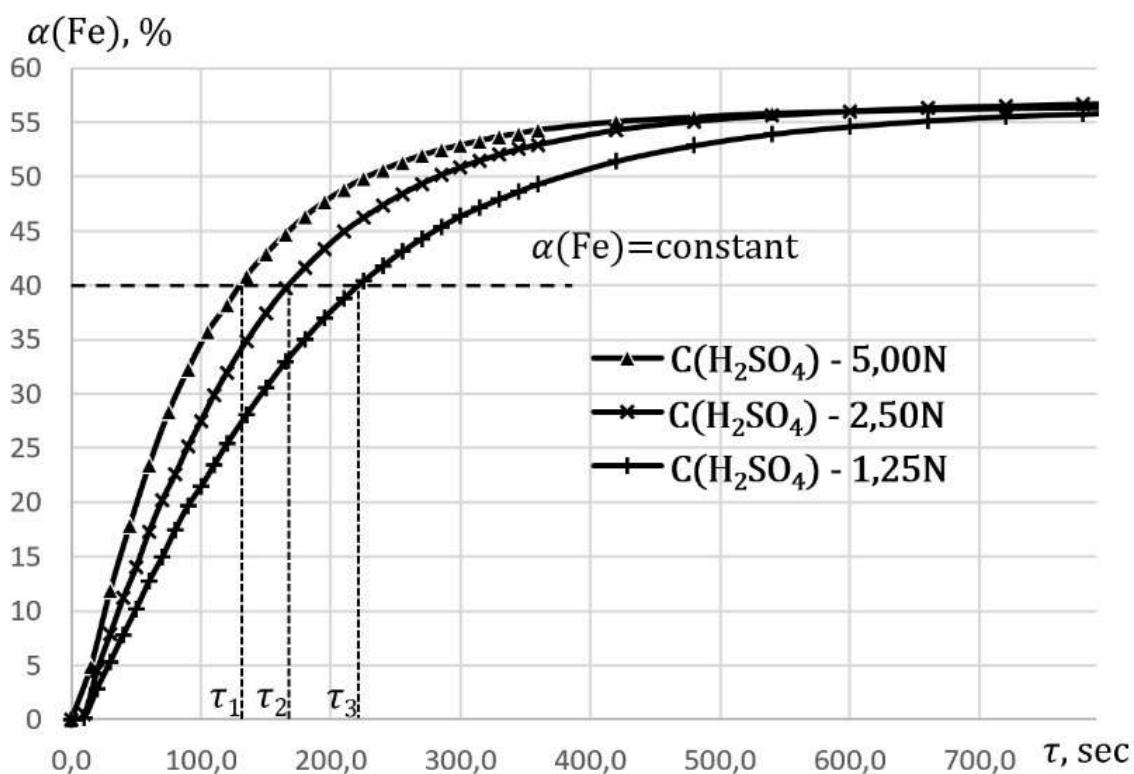


Рис. 3.9 Зміна ступеня вилугування феруму із відновленого Самотканського ільменіту у часі від концентрації сульфатної кислоти

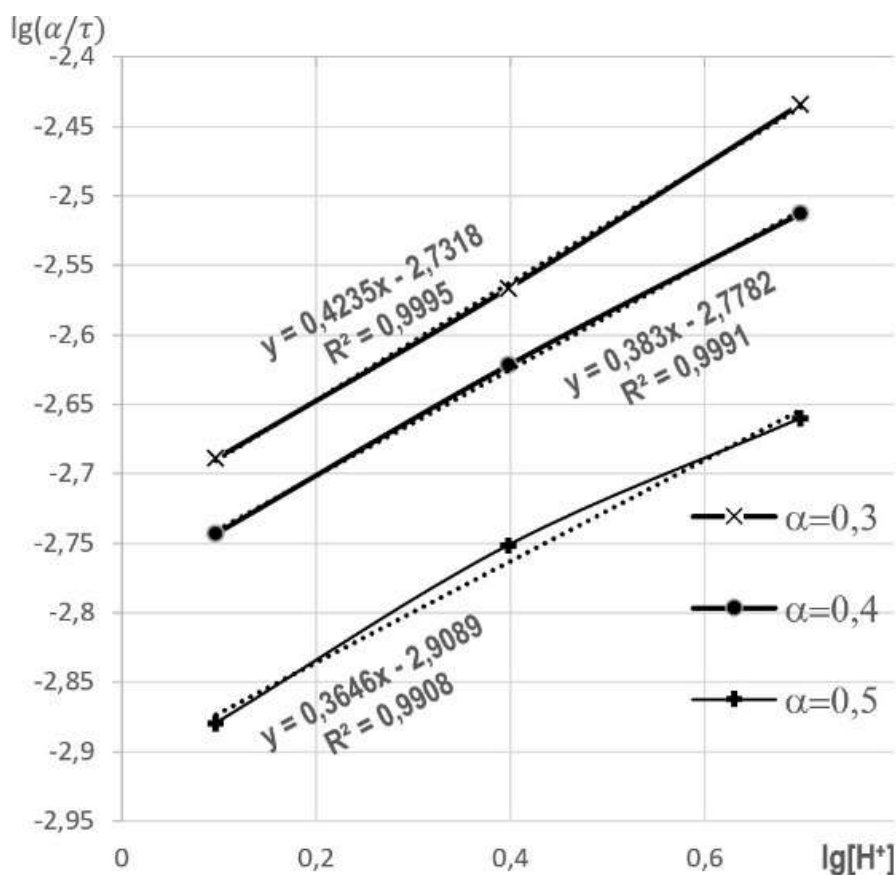


Рис. 3.10 Графічне визначення порядку реакції вилугування феруму по іону гідрогену

По одержаним кінетичним кривим визначали час досягнення заданого ступеня вилучення заліза при різних концентраціях сульфатної кислоти та будували криві в координатах $\lg(\alpha/\tau) - \lg[H^+]$ при різних ступенях вилучення заліза $\alpha(Fe)$ рис. 3.10 Кути нахилу ліній тренду одержаних кривих 0,36–0,42 представляють собою порядок реакції вилуговування по іону гідрогену при різних ступенях перетворення. Такі значення показують, що швидкість вилуговування заліза на першій стадії від кислотності розчину залежить слабо, а відновлений ільменіт є перспективним матеріалом для утилізації гідролізної сульфатної кислоти у розчини ферум (II) сульфату з низькою залишковою кислотністю.

Результати кінетичних досліджень дозволили запропонувати двостадійну схему вилуговування відновленого Самотканського ільменітового концентрату з отриманням синтетичного рутилу та утилізацією гідролізної кислоти. На першій стадії VI, із якого частково вилучили попереднім вилуговуванням близько половини вмісту заліза, вилуговували протягом 3 год при 75 °С двократним надлишком свіжої порції гідролізної сульфатної кислоти складу: H_2SO_4 – 22 %, $FeSO_4$ – 8 %, $TiOSO_4$ – 1 %. Одержаний осад фільтрували, промивали водою та прожарювали при 800 °С протягом 1 год. Згідно даних хімічного аналізу в одержаних зразках вміст TiO_2 склав 92 %, FeO 2,6 %, MnO 0,32 %. На рентгенівській дифрактограмі отриманого синтетичного рутилу рис. 3.11 основні рефлекси відносяться до рутильної форми діоксиду титану, декілька слабких рефлексів нами віднесено до домішки ільменіту, імовірно представленого сумішшю складних оксидів феруму, мангану і титану. Маточний розчин охолоджували до +15 °С для кристалізації та відокремлення осаду $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. На другій стадії в нагрітий до ~60 °С частково нейтралізований фільтрат гідролізної кислоти при перемішуванні дозовано вносили розраховану кількість відновленого ільменіту. Взаємодію завершували при досягненні заданої залишкової концентрації кислоти 3–5 г/л (~1год.), після розділення суспензії фільтруванням частково вилугований осад передавали на стадію взаємодії зі свіжою порцією гідролізної кислоти.

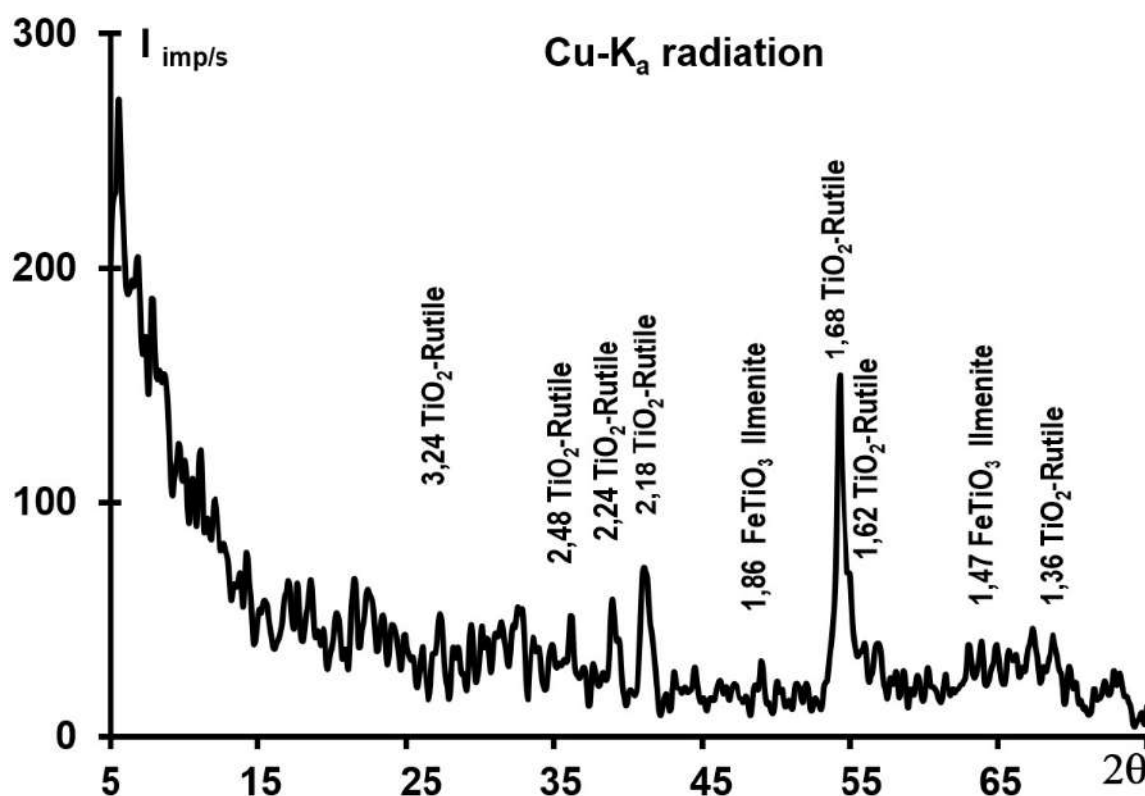


Рис. 3.11 Рентгенівська дифрактограма синтетичного рутилу.

Із фільтрату при $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$ кристалізували додаткову кількість $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Отриманий слабокислий 3–5 г/л H_2SO_4 фільтрат крім сульфатів ферум (II), магнію, алюмінію, титану (III) містить ~ 100 мг/л скандію. Із слабокислого розчину скандій можна екстрагувати імпрегнованим трибутилфосфатом твердим екстрагентом, рафінат можна піддавати розділенню або після випарювання та нейтралізації відправляти на поховання у вигляді твердого відходу. Схема успішно випробувана на лабораторному рівні. Через зростання попиту на використання солей заліза у якості дехроматора цементних сумішей та розширення використання залізовмісних реагентів у процесах водовідведення наразі регіональні ринки мають потребу у додатковій кількості залізного купоросу.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що відновлення ільменітового концентрату Самотканського родовища вугіллям при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 4 год веде до повного відновлення сполук ферум (III) та переходу 90 % із них у металічне залізо. При вилуговуванні розчинами сульфатної кислоти більше

50 % заліза видаляється з ВІ швидко за механізмом реакції першого порядку з уявною енергією активації 40,2–42,6 кДж/моль, яка відповідає кінетичному контролю процесу. Порядок реакції по гідрогену складає 0,36–0,42. Перехід процесу до дифузійного контролю супроводжується різким уповільненням вилуговування. Проведено моделювання процесу отримання синтетичного рутилу при вилуговуванні відновленого Самотканського ільменітового концентрату гідролізною сірчаною кислотою у лабораторному експерименті. Розділення вилуговування ВІ на окремі стадії з кінетичним (60 °С, 1 год.) та дифузійним контролем (75 °С, 3 год.) при протитечійному веденні процесу дозволяє отримати СР з вмістом TiO_2 не менше 92 % та утилізувати відходи гідролізної сульфатної кислоти у слабокислі розчини ферум (II), алюмінію, магнію, титану (III) сульфатів та залізний купорос.

Матеріали досліджень, наведені в підрозділі 3.3, опубліковані в роботі [117]

3.4 Одержання синтетичного рутилу при вилуговуванні відновленого ільменітового концентрату Самотканського родовища розчинами ферум (III) сульфату

3.4.1 Визначення кінетичних параметрів окиснювального вилуговування відновленого ільменітового концентрату

Для вилуговування металізованого ільменіту були використані слабокислі розчини ферум (III) сульфату. Повнота та швидкість вилучення заліза у часі (рис. 3.12) зі збільшенням концентрації Fe (III) до (1 моль/л) у розчині вилуговування послідовно зростає (з 62 до 83 %). Обране відношення тверде : рідина – 1 : 20 забезпечувало 1,5–3 кратний надлишок вилуговувача у кожному експерименті. Не зважаючи на розвинену поверхню тонковкрапленого в ільменіт металічного заліза та його низький потенціал (–0,441 В) на початку взаємодії 300–400 сек розчинення заліза відбувається дуже повільно. Згодом вилуговування різко пришвидшується на кінетичній кривій з'являється характерна для автокаталітичних процесів сигмоїдальна ділянка. Протягом 2–3 годин вилуговування заліза із відновленого

ільменіту завершується, вилучається більше 83 % відсотків від початкового вмісту феруму у вихідному ільменіті.

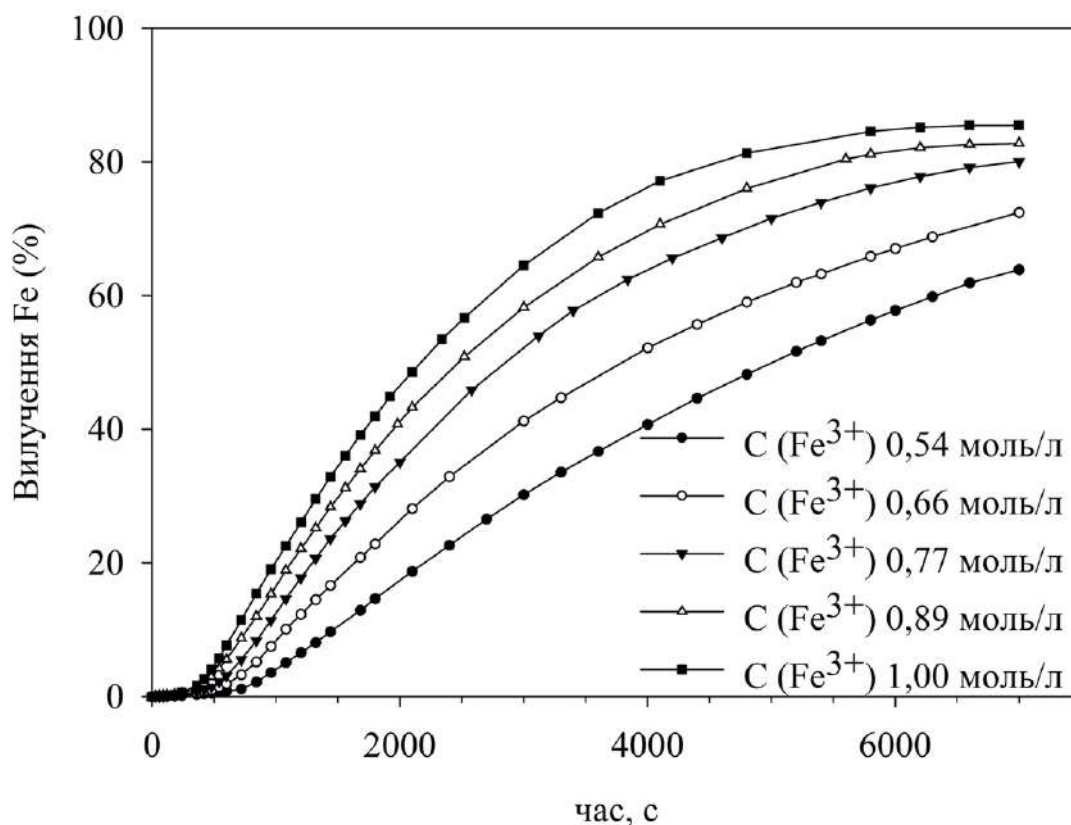


Рис. 3.12 Зміна вилучення заліза у часі при збільшенні концентрації Fe^{3+} у розчинах вилуговування: $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}^{\circ} 1.0$, $T:P=1:20$

Ці залежності проаналізували на відповідність рівнянням дифузійно-кінетичних моделей кінетики гетерогенних реакцій. Здатність моделі лінеаризувати дані експерименту у широкому інтервалі вилучень заліза прийняли критерієм відповідності. Для першої ділянки (від 0 до 600–1000 с.) кінетичних кривих в діапазоні вилучень заліза 1–8 % найбільш лінійні області відповідали моделі Prout Tompkins $\ln(\alpha/(1-\alpha)) = K \cdot \tau$ представлені на рис. 3.13.

Закон швидкості Prout-Tompkins описує процес прискореної взаємодії, утворення та розгалуження ланцюга, яке припиняється при вичерпуванні вихідної сполуки.

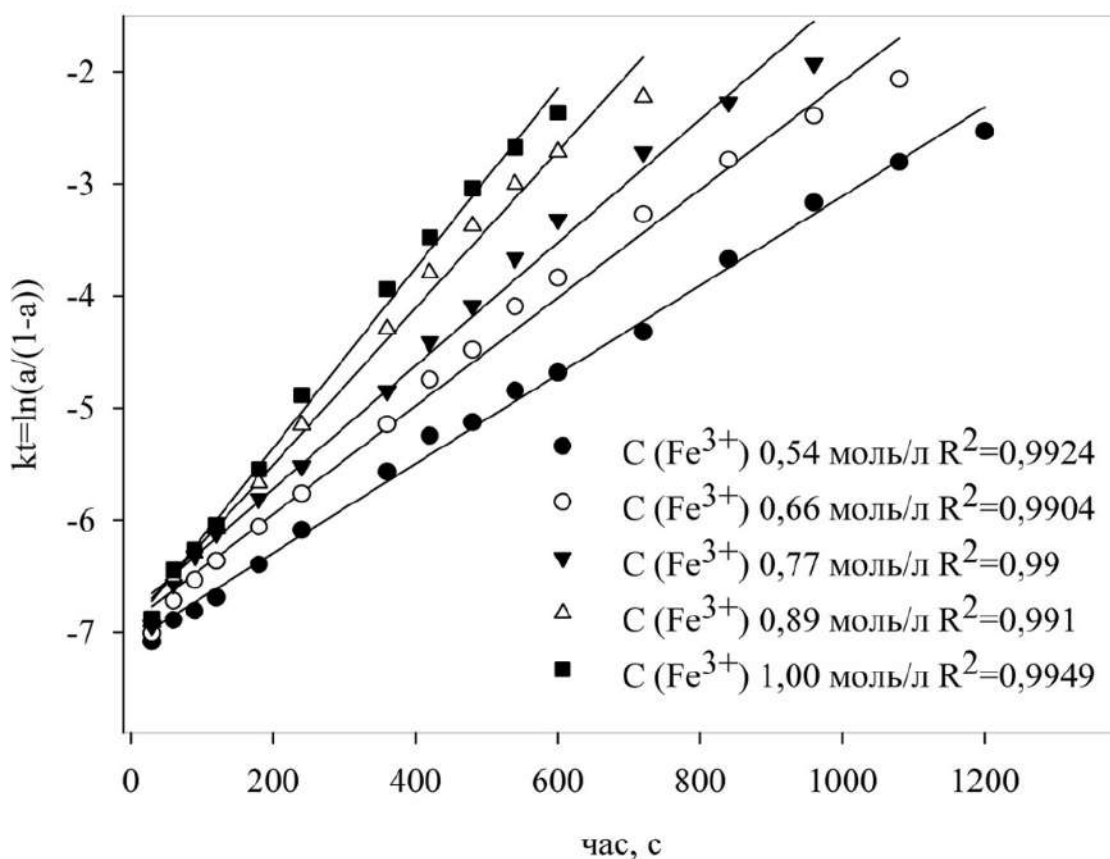


Рис. 3.13. Залежність параметра кінетичного рівняння моделі Prout Tompkins від часу вилуговування заліза

Зазвичай модель Prout Tompkins використовується для аналізу початкової частини кінетичної кривої, де відбувається прискорення взаємодії. Рівняння такого вигляду було використано Праут і Томпкінс у їх дослідженні розкладання перманганату калію [123]. Аналіз другої ділянки (від 600–1000 до 6000–7000 с.) або вище 8 % вилучення заліза показав відповідність одержаних кінетичних даних (рис. 3.14) моделі сфери, що стискається (R3) $kt=1-(1-a)^{1/3}$ [122].

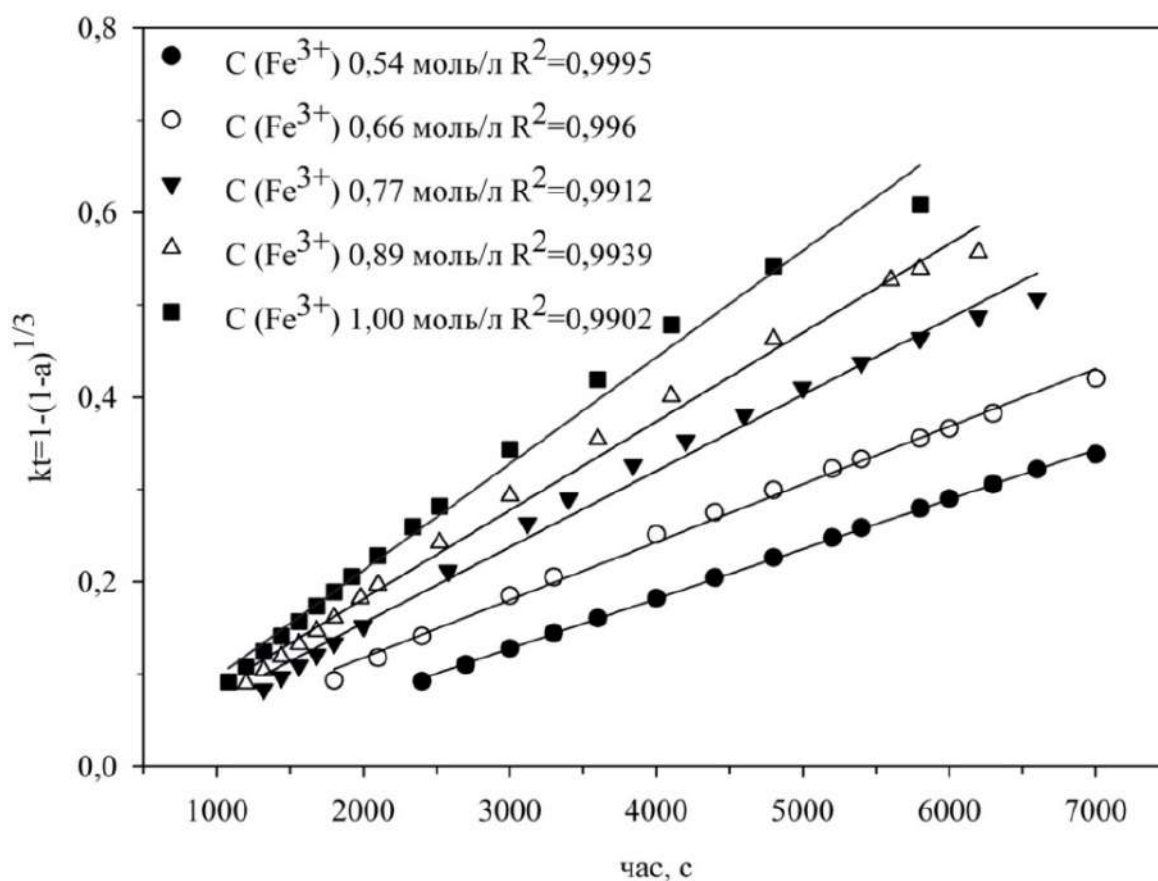


Рис. 3.14 Залежність параметра кінетичного рівняння моделі сфери, що стискається (R3) від часу вилуговування заліза

Для визначення порядку реакції першої та другої стадій розчинення заліза по концентрації іонів Fe^{3+} визначали час досягнення 3 % та 30 % вилучення феруму із відновленого ільменіту та будували криві в координатах $\lg(\alpha/\tau) - \lg C(\text{Fe}^{3+})$ рис. 3.15 Кути нахилу ліній тренду одержаних кривих 1,236 та 1,296 вказують на близький до першого порядок реакції по іонам Fe^{3+} .

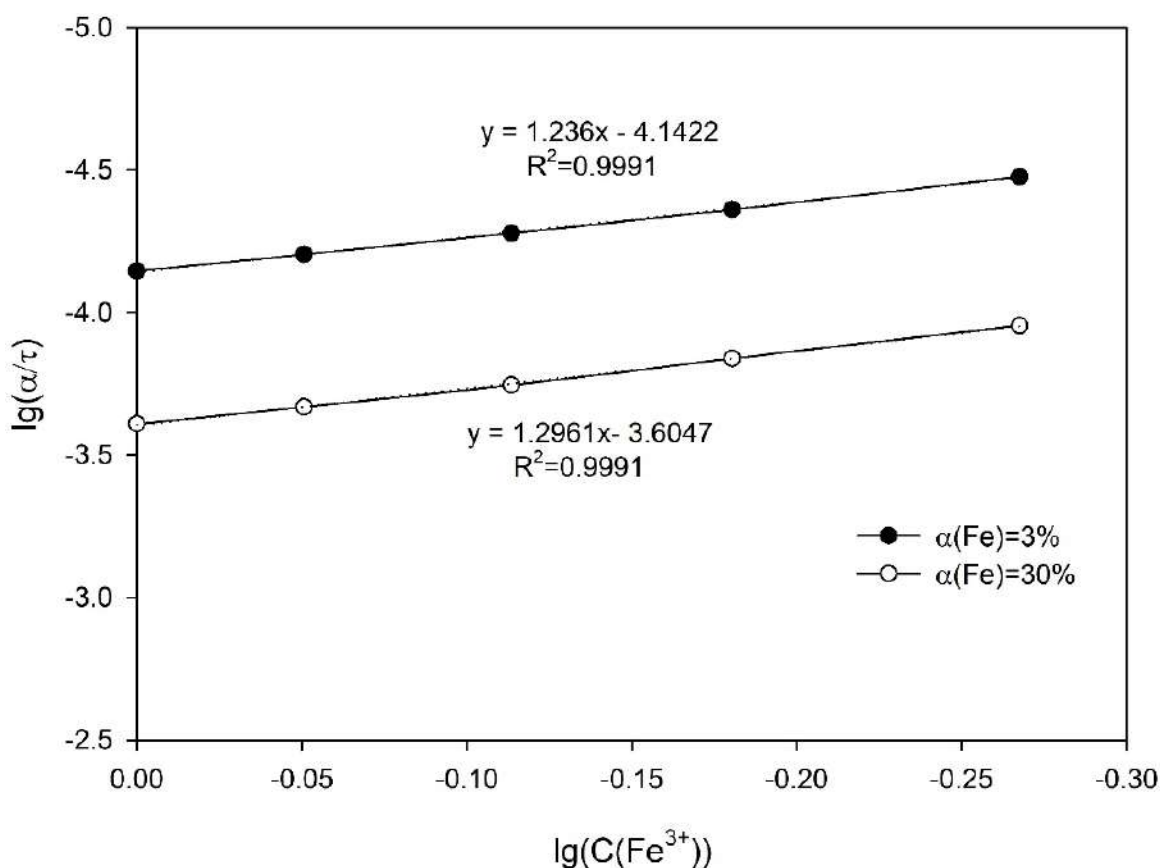


Рис. 3.15 Графічне визначення порядку реакції взаємодії заліза з іоном Fe^{3+}

Вплив температури на вилучення заліза у часі показано на рис. 3.16. Ці залежності використали для визначення уявної енергії активації окремих стадій процесу з використанням диференціального підходу. По кінетичним кривим визначали час досягнення постійного вилучення 3 та 30 % заліза для кожної температури. Представлені в координатах рівняння Арреніуса ці дані представляють дві лінійні залежності, кожна з коефіцієнтом детермінації R^2 близьким до одиниці (рис. 3.17).

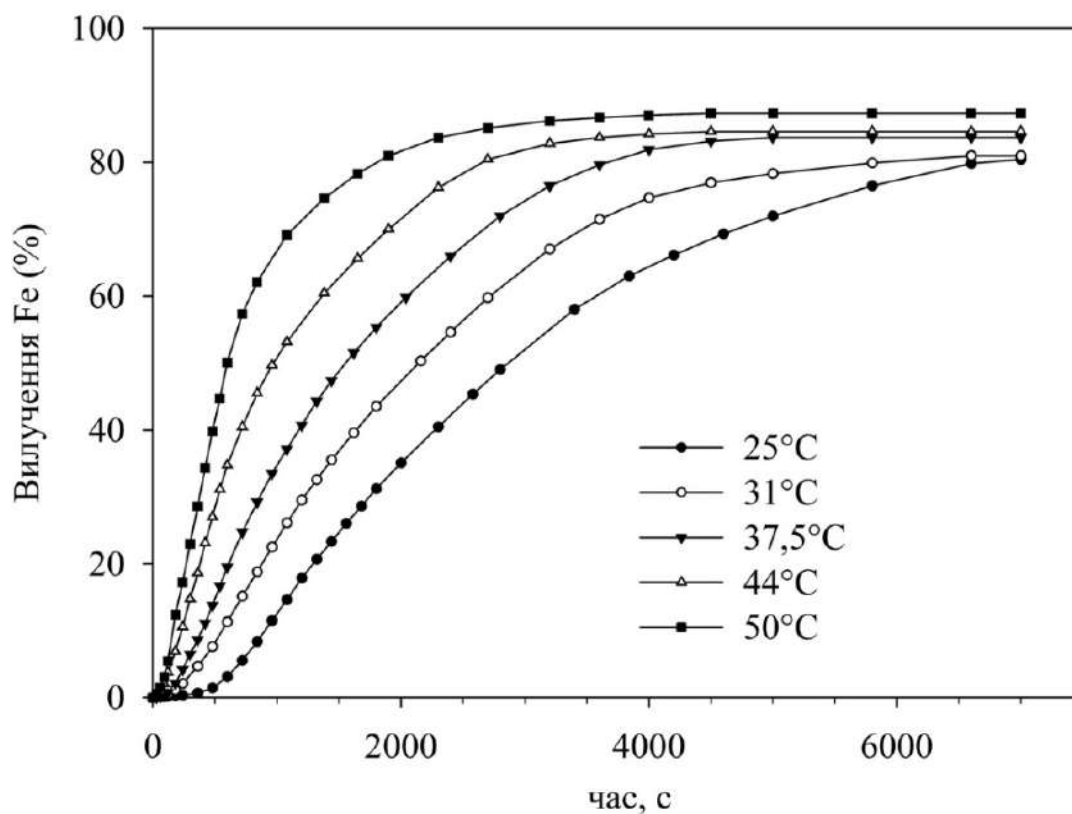


Рис. 3.16. Зміна вилучення заліза у часі при зміні температури у розчинах вилуговування: $C(\text{Fe}^{3+}) = 0.77\text{M}$, $\text{pH}^\circ - 1.0$, $T:P = 1:20$

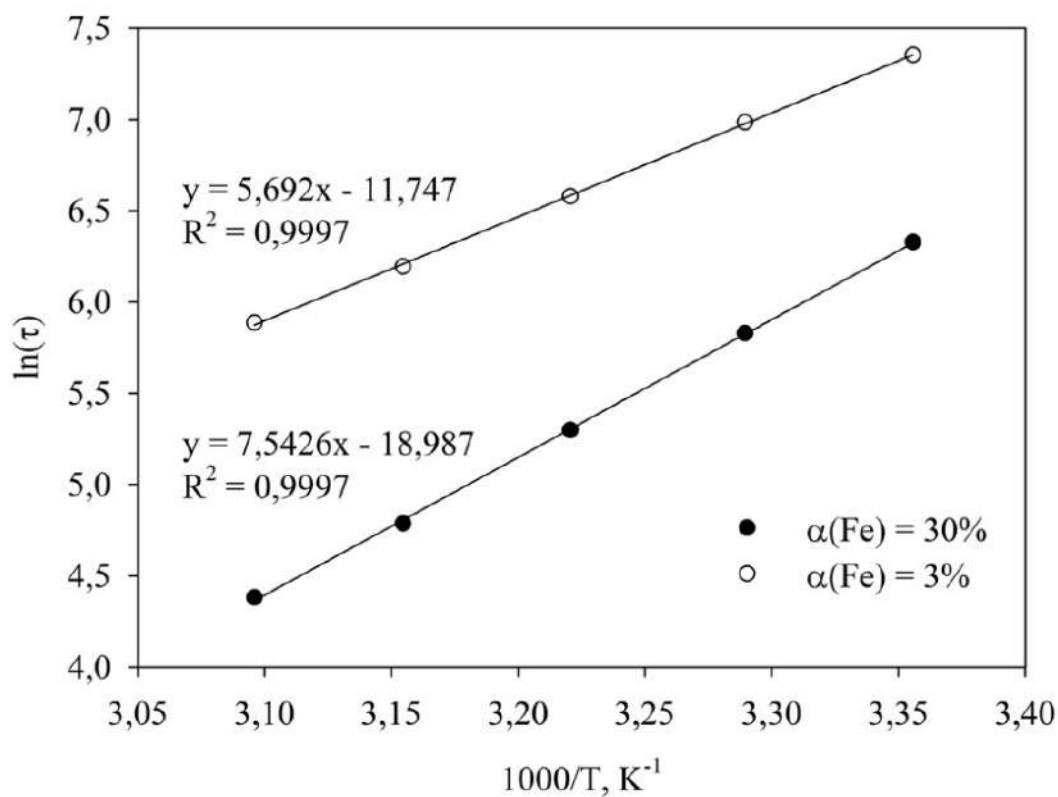


Рис. 3.17 Дані по часу досягнення постійного ступеню вилуговування заліза із відновленого ільменіту в координатах рівняння Арреніуса

Кут нахилу одержаних ліній використали для визначення уявної енергії активації обох стадій процесу розчинення заліза у розчинах ферум (III) сульфату.

На стадії автокаталітичного прискорення взаємодії уявна енергія активації склала 62.7 кДж/моль. Для частини процесу вилуговування, кінетика якої узгоджується з моделлю сфери що стискається, уявна енергія активації склала 47.3 кДж/моль.

При використанні слабокислих розчинів ферум (III) сульфату основна маса заліза із ВІ вилуговується у вигляді добре розчинного FeSO_4 за 2–3 год (рис. 3.12 та 3.16), при низькому споживанні енергії у простому обладнанні. Порівняно з Becher процесом, де аерування ВІ може займати до 22 год [20], скорочення часу вилуговування дозволяє зменшити об'єми перероблюваних суспензій та значно зменшити кількість реакторів і витрати енергії. Процес не супроводжується утворенням суттєвих кількостей водню та не висуває високих вимог до корозійної стійкості обладнання.

3.4.2 Кислотне вилучення домішок

Окислювальне вилуговування слабокислими розчинами практично не вилучає з ВІ домішки оксиду феруму та частину заліза. Отриманий окисним вилуговуванням при 50 °C у 1М розчині FeCl_3 протягом 2 год. напівпродукт піддавали вилуговуванню розчинами сульфатної кислоти (табл. 3.2, 3.3). Одержані суспензії фільтрували, промивали, осади прожарювали при 800 °C протягом 2 год.

Таблиця 3.2 Вміст феруму та TiO_2 у синтетичному рутилі після вилуговування домішок 15 % розчинами H_2SO_4 різної температури.

Температура, °C	$\text{C}(\text{Fe}_{\text{заг}})$, %	$\text{C}(\text{TiO}_2)$, %
40 °C	3,8	87,1
50 °C	2,8	89,6
60 °C	1,7	91,9
70 °C	1,6	92,1
80 °C	1,5	92,2

Зменшення вмісту загального феруму та збільшення вмісту TiO_2 при кислотному вилугуванні спостерігається при підвищенні температури з 40 до 60 °С та концентрації сульфатної кислоти з 5 до 15 %.

Таблиця 3.3 Вміст феруму та TiO_2 у синтетичному рутилі після вилугування домішок розчинами сульфатної кислоти різної концентрації при 65 °С

$\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, %	$\text{C}(\text{Fe}_{\text{заг}})$, %	$\text{C}(\text{TiO}_2)$, %
5 %	3,6	87,5
10 %	2,4	89,9
15 %	1,7	92,0
20 %	1,6	92,0
25 %	1,5	92,2

Подальше підвищення температури вилугування до 80 °С та концентрації кислоти до 25 % мало впливає на склад залишку вилугування. Рентгенівська дифрактограма прожареного при 800 °С осаду кислотного вилугування (65 °С, 15 % H_2SO_4) показана на рис. 3.18.

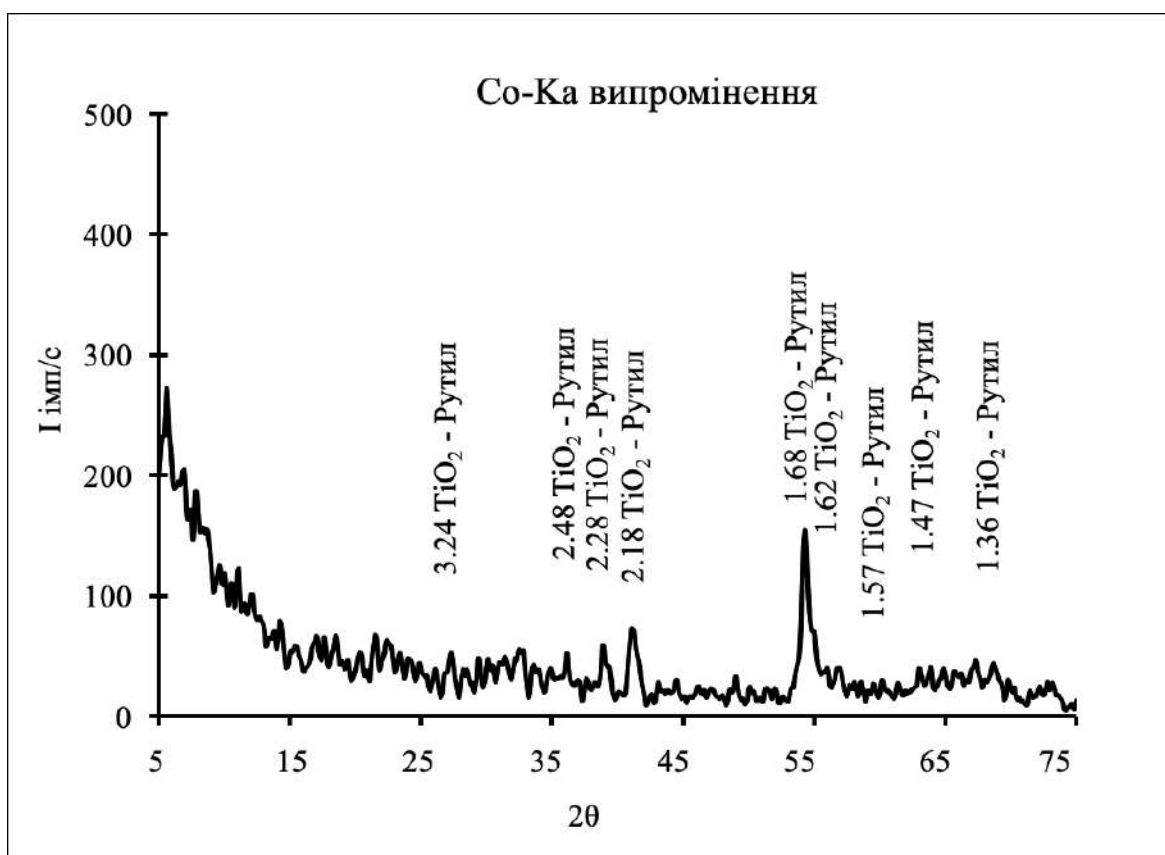


Рис. 3.18. Рентгенівська дифрактограма зразка синтетичного рутилу

Одержаний матеріал в основному містить рефлекси рутилу, інтенсивні рефлекси псевдобрукіту та α -Fe не фіксуються.

Окислювальне вилуговування слабокислими розчинами ферум (III) сульфату не дозволяє отримати СР з високим вмістом TiO_2 . Підвищити вміст TiO_2 у синтетичному рутилі дозволяє додаткове вилучення домішок кислотним вилуговуванням (табл. 3.2, 3.3). Про вилучення при цьому не тільки заліза, а і частини FeO свідчить зникнення інтенсивних рефлексів псевдобрукіту на рентгенограмах синтетичного рутилу (рис. 3.18). У роботі [124] при кислотному вилуговуванні продуктів аерації відновленого ільменіту такі фази не розкладалися, можливим поясненням цього є високий вміст мангану (1,62 % MnO) в ільменіті (Ha Tinh, Vietnam) та низький вміст магнію (0,01 % MgO).

3.4.3 Регенерація розчинів ферум (II) сульфату

Досліджено окиснення слабокислих (початковий pH 1.5) розчинів ферум (II) сульфату киснем у газорідинному реакторі при помірних температурах 20–70 °C без використання підвищеного тиску кисню. При концентрації FeSO_4 0,5 моль/л та обраному діапазоні концентрацій каталізатору, в умовах інтенсивного масообміну процес окиснення феруму (II) при 60 °C завершується протягом 30–90 хв (рис. 3.19).

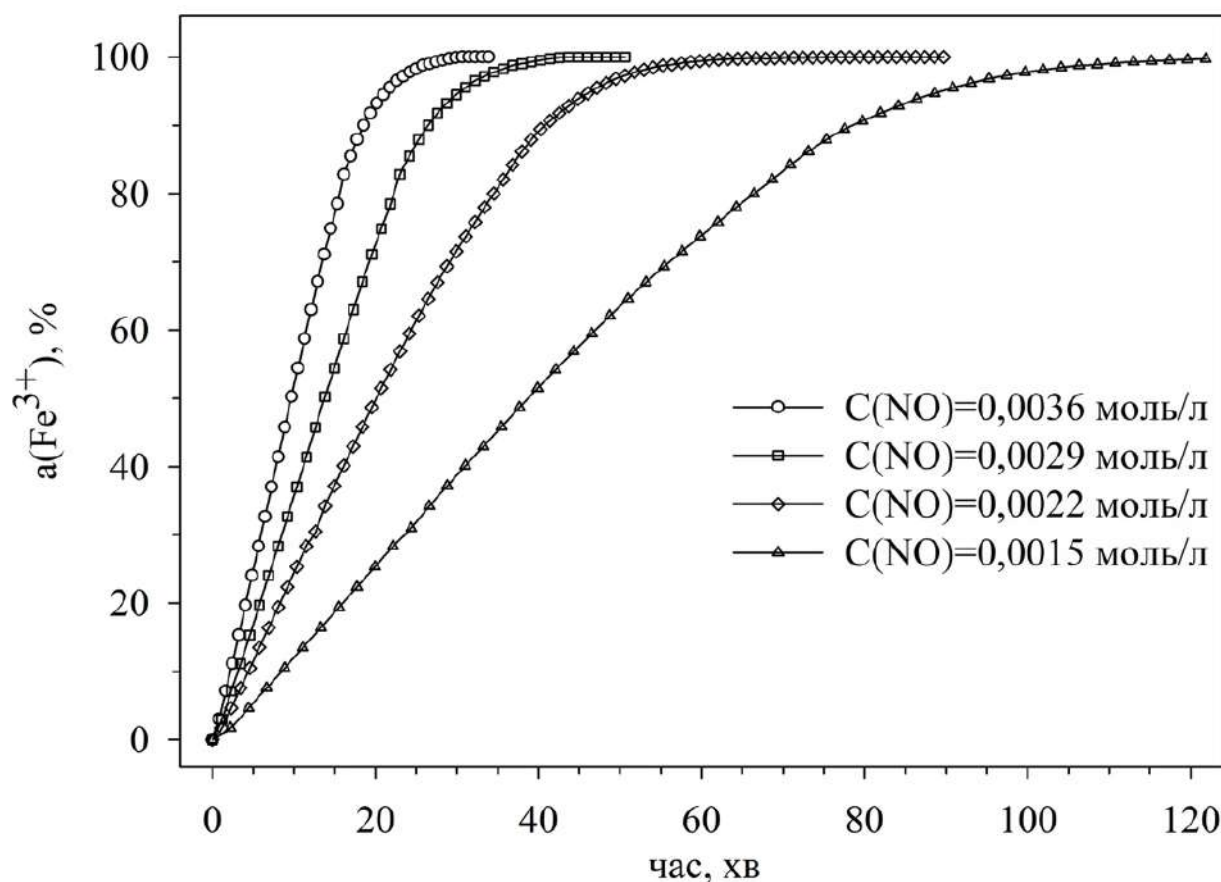


Рис. 3.19. Зміна частки сполук ферум (III) при окисненні киснем ферум (II) сульфату від концентрації каталізатору у часі: $\text{C(FeSO}_4\text{)}=0,5\text{M}$, $t=60$ °C, $\text{pH}^0=1,5$

Реакція окиснення складається з численних оборотних та незворотних реакцій у рідкій, газовій фазі та на поверхні розподілу фаз [93].

Завдяки інтенсивному масообміну окиснення відбувається зі швидкістю, прийнятною для технологічної операції (1–3 год.) та низькою витратою каталізатору. Кількісне окиснення 0,5M феруму може бути здійснено протягом 0,5–

1,5 год при введенні лише 1,5–3,6 ммоль/л NO у якості каталізатору (рис. 3.19). Тобто регенерація розчинів вилуговування каталітичним окисненням киснем слабких розчинів FeSO_4 у присутності NO відбувається з достатньою швидкістю. Запропонований спосіб регенерації має високу ефективність та може бути основою створення завершеного, конкурентоспроможного технологічного рішення по хімічному збагаченню ільменітових концентратів у синтетичний рутил.

Додатково у розчині відбувається осадження продуктів гідролізу. Одержана в процесі окиснення суспензія легко розшаровується та фільтрується. При промиванні осадів пептизація матеріалу не відбувається, вологість промитих осадів складає 47–51 %. Оптична фотографія зразку при 500 кратному збільшенні (рис. 3.20) показує що він складений дрібнокристалічним матеріалом.

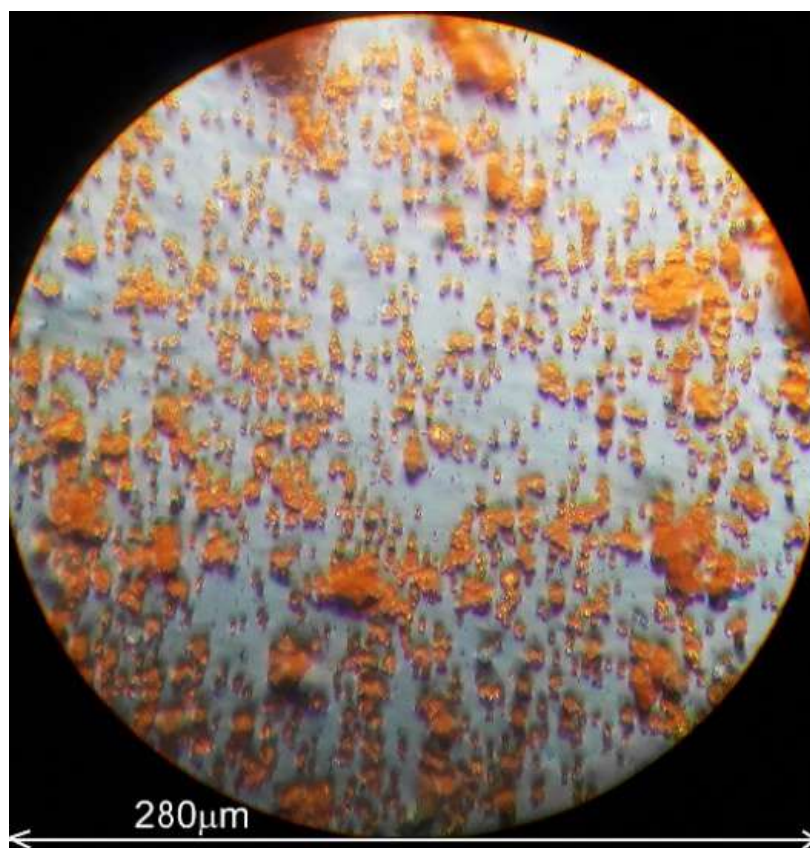


Рис. 3.20. Осад $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ Carl Zeiss Jena NU-2 Microscope

Рентгенівська дифрактограма ретельно промитого та висушеного при кімнатній температурі осаду (рис. 3.21) показує, що він містить кристалічну форму ферум (III) гідроксосульфату ($\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$).

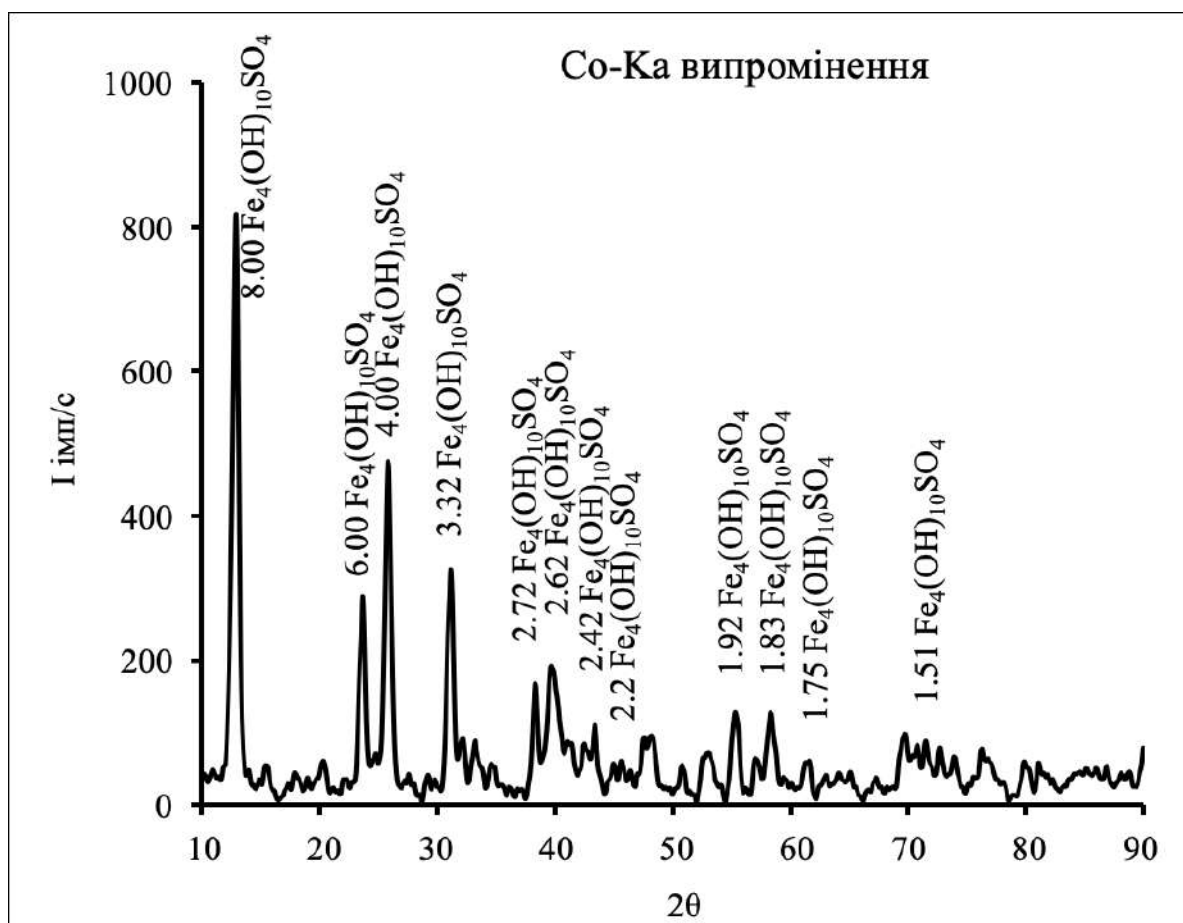


Рис. 3.21 Рентгенівська дифрактограма осаду, що утворюється із розчинів окиснення ферум (II) сульфату

Якщо на початку окиснення встановлювали кислотність розчинів FeSO_4 на рівні $\text{pH} \leq 1.5$, то в процесі окиснення в осад окрім іонів ферум (III) переходять лише домішки більш схильного до гідролізу титану (IV). Окиснення розчинів FeSO_4 , які містять домішки Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} при початковому pH 2–4, веде до співосадження домішок та забруднення осаду ферум (III) гідроксосульфату.

Рентгенівська дифрактограма висушеного та прожареного при 750°C протягом 3 годин матеріалу (рис. 3.22) відповідає $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Одержаний червоний матеріал згідно даним рентгено-флуоресцентного аналізу містить 99,4 % Fe_2O_3 та може бути цінною сировиною для одержання залізооксидних пігментів та заліза прямого відновлення.

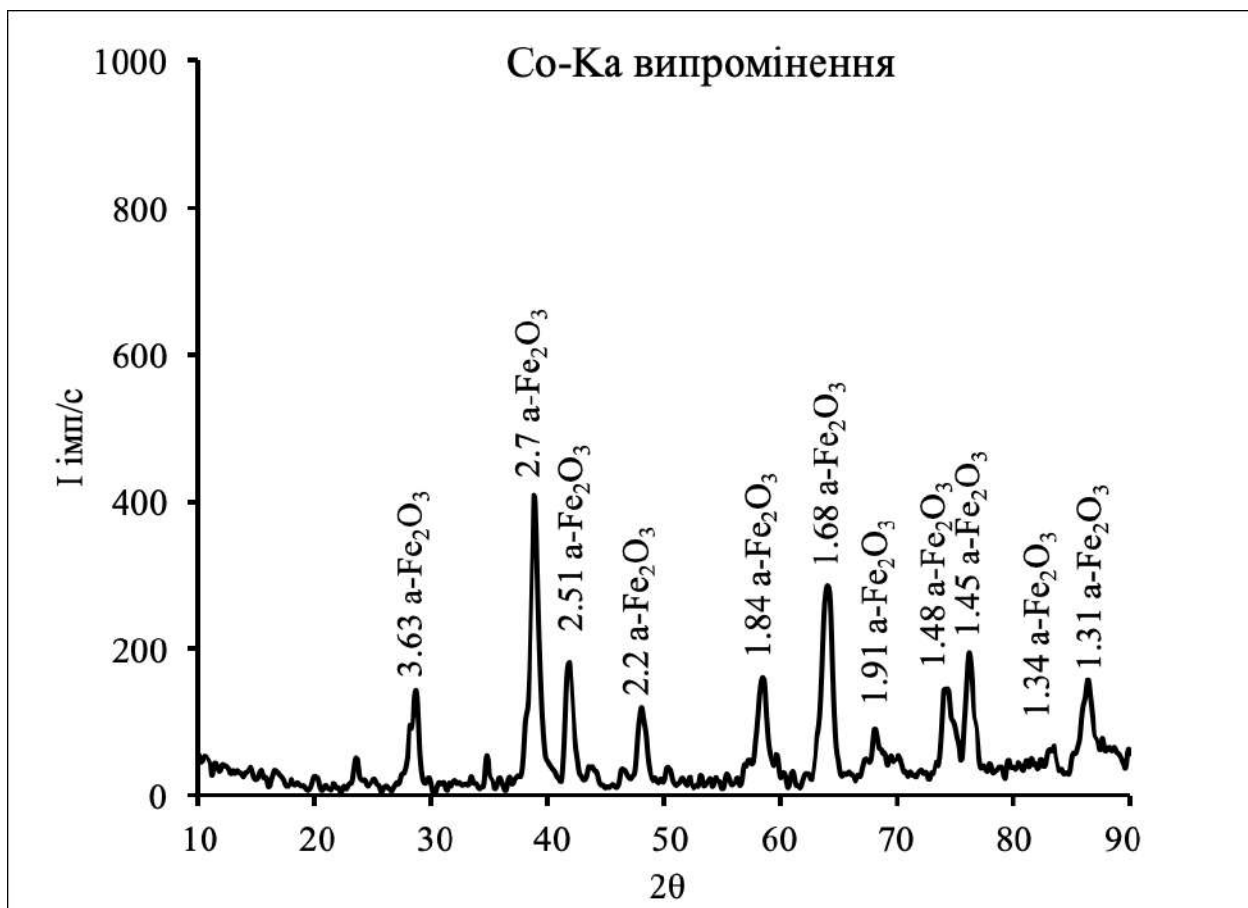


Рис. 3.22 Рентгенівська дифрактограма продукту прожарювання гідроксосульфату феруму (III) при 750 °С протягом 3 год

Одержані фільтрати є прозорими, їх початкова кислотність зростає з рН 1,5 до рН 1,1, вони містять 0.35–0.36 моль/л Fe(III) та не містять Fe(II). Близько третини іонів Fe(III) залежно від початкової кислотності розчинів FeSO₄ у результаті гідролізу переходить у осад. Тобто кількість феруму, який надходить у розчин та стадії вилуговування та вилучається на стадії регенерації співрозмірні.

Однією із основних задач хімічного збагачення ільменіту є отримання побічних сполук феруму, не у вигляді виробничого відходу, а у формі продукту на який є споживчий попит. У більшості випадків ці питання не вирішені, залізовмісні продукти або відправляють на поховання або витрачають значні ресурси на переробку їх з метою регенерації вилуговувача [125].

Запропонований спосіб регенерації вилуговувача одночасно дозволяє вилучити побічні сполуки феруму із виробничих розчинів. Вилугований ферум

осаджується у вигляді індивідуального компактного продукту $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$ (рис. 3.20–3.21) на який можливий споживчий попит.

Слід зазначити, що введення деяких катіонів (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) може повністю пригнічувати утворення частинок $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$ у розчині [126]. При використанні циклу з окиснювального вилуговування металізованого ільменіту ферум (III) сульфатом та регенерації вилуговувача каталітичним окисненням киснем розчинів ферум (II) сульфату в них будуть накопичуватися іони домішок. Це може порушити умови формування компактного кристалічного осаду ферум (III) гідрокосульфату або впливати на його якість. Для виявлення таких явищ необхідні пілотні дослідження процесу.

Відходами запропонованої схеми хімічного збагачення ільменіту буде частина виведених із рециклу розчинів окиснювального вилуговування. Для знешкодження таких відходів наразі широко практикується їх нейтралізація вапном з одержанням відносно безпечних відходів червоного гіпсу. Також, аналогічно до Summit процесу [44], низька кислотність відпрацьованих розчинів FeSO_4 після окиснювального вилуговування дозволяє утилізувати їх з отриманням гами залізооксидних пігментів.

Як і в Becher процесі [22] суттєвим обмеженням запропонованої схеми хімічного збагачення ВІ є необхідність направляти на отримання синтетичного рутилу якісних ільменітів з низьким вмістом сторонніх мінералів та сумарним вмістом оксидів титану та феруму не нижче 92–93 %.

Це дослідження вирішує питання розробки технологічних основ процесів хімічного збагачення відновленого ільменіту до синтетичного рутилу з низькими витратами на регенерацію реагентів (8.5–9.5 кг кисню та до 15 кВт електроенергії на 1 кмоль Fe^{3+}) та отриманням у якості побічного залізовмісного продукту матеріалів, на які можливий споживчий попит. Тим не менше для з'ясування перспективності промислового впровадження такої схеми процесів необхідний ретельний аналіз витрат, зокрема на процес пірометалургійного відновлення ільменітового концентрату.

Відмінність умов пірометалургійного відновлення лабораторних зразків активованим вугіллям від промислових умов у обертових печах може суттєво обмежити поширення висновків лабораторних досліджень на промислові умови процесу відновлення та окиснювального вилугування. Необхідні подальші дослідження спрямовані на використання промислово доступних відновників та зниження температури відновлення при збереженні високого ступеня металізації RI.

По завершенні лабораторного етапу наразі виникає потреба у детальній програмі досліджень гідрометалургійних процесів у збільшеному лабораторному та пілотному масштабі.

Матеріали досліджень, наведені в підрозділі 3.4, опубліковані в роботі [116]

3.5 Використання нітроген (II) оксиду у якості каталізатору окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум (II) сульфату.

Взаємодія ферум (II) у кислих середовищах з киснем відбувається дуже повільно. Прискорення окиснення FeSO_4 киснем по каталітичному механізму спостерігається [92] при використанні сполук зв'язаного азоту та автоклавних умов окиснення.

Без використання підвищеного тиску і температури швидкість поглинання кисню у часі сірчаноокислими розчинами FeSO_4 зі збільшенням концентрації внесеного каталізатору також зростає (рис. 3.23). Для окиснення використовували модельні розчини, склад яких наближений до складу відходу гідролісної кислоти виробництва пігментного TiO_2 із ільменітів (20–23 % H_2SO_4 , 8–12 % FeSO_4). Окиснення ферум (II) при вищих концентраціях внесеного каталізатору відбувається протягом 15–25 хвилин. У розчині ферум (II) сульфату нітроген (II) оксид утворює комплексну сполуку (реакція 2.1) з константою комплексоутворення $4.4 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$. В суспензії газорідного реактору нітрозильний комплекс ферум (II) дисоціює, малорозчинний у воді NO розподіляється між розчином і газовою фазою.

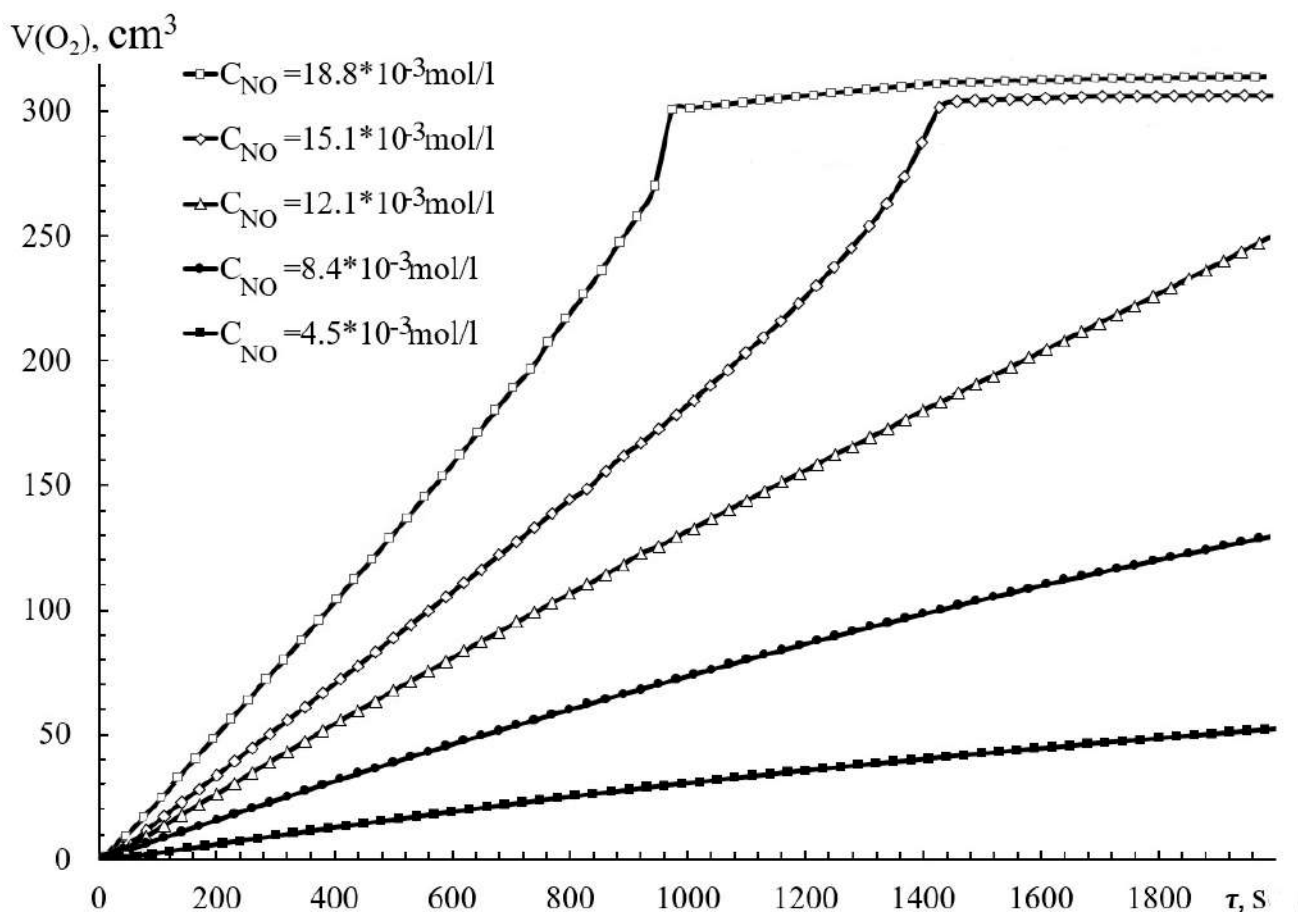


Рис. 3.23 – Залежність об'єму кисню, який поглинається розчином ферум (II) сульфату у часі при різних концентраціях NO: при 25 °C, $C(\text{FeSO}_4) = 0.695$ моль/л, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,5$ моль/л та атмосферному тиску.

При різних тисках і температурі процеси окиснення нітроген (II) оксиду киснем відбуваються одночасно в рідкій та газовій фазах з різною швидкістю.

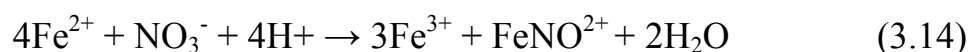


За рахунок інтенсивного контакту між газовою фазою та рідиною N_2O_3 та NO_2 швидко взаємодіють з іонами Fe^{2+} не тільки у розчині, а також на поверхні розподілу газової та рідкої фази. При цьому відбувається утворення сполук Fe^{3+} та регенерація каталізатору.



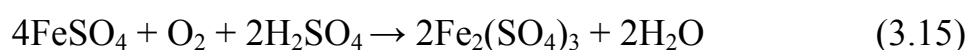
Кінетичні криві, при верхніх обраних концентраціях каталізатору, демонструють прискорення окиснення при низьких залишкових концентраціях Fe^{2+} , що свідчить про значну роль окиснення каталізатору не в розчині, а в газовій фазі. Поступове припинення споживання кисню у верхній частині кривих найбільш імовірно свідчить про окиснення на цій ділянці сполук нітрогену в нижчих ступенях окиснення до нітратної кислоти. При нижніх концентраціях внесеного каталізатору кількісне окиснення Fe^{2+} не відбувалося імовірно через втрату активності каталізатору.

Нітратна кислота з іонами ферум (II) взаємодіє повільно [92,115].



Саме через витрату частини NO на реакцію (3.10) відбувається втрата активності каталізатору у процесі окиснення. Після внесення каталізатору блідо-зелені кислі розчини ферум (II) сульфату отримують забарвлення коричневого $[\text{FeNO}]^{2+}$, в процесі окиснення це забарвлення ослаблюється. За рахунок витрати NO на побічні процеси зв'язаний нітроген виводиться із каталітичного циклу та накопичується в розчині у вигляді нітратної кислоти, утворення якої є небажаним напрямком окиснення NO.

Загальні рівняння окиснення має вигляд:



Для визначення порядку реакції окиснення ферум (II) по нітроген (II) оксиду перераховували об'єм поглинутого кисню у кількість окисненого Fe^{2+} . На рис. 3.24 показана залежність зменшення концентрації Fe^{2+} за рахунок окиснення його

киснем у присутності різних концентрацій нітроген (II) оксиду у розчині. Для аналізу обраний початковий період окиснення, коли концентрація нітроген (II) оксиду у розчині може вважатися сталою.

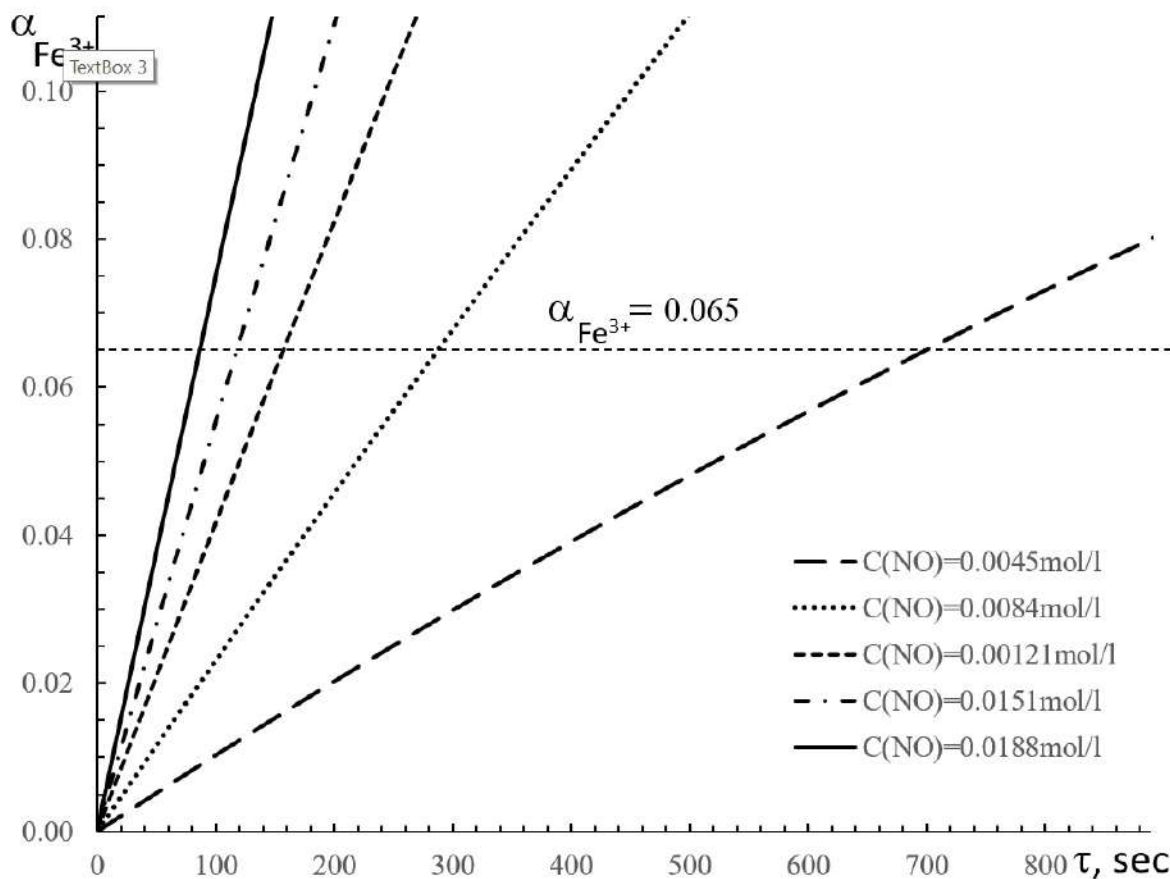


Рис. 3.24 Зміна концентрації іонів Fe^{2+} від часу окиснення киснем та концентрації NO у розчині: $\text{почат } C(\text{Fe}^{2+}) = 0.695 \text{ моль/л}$, $\text{почат } C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ екв/л}$, $t = 25^\circ\text{C}$

Порядок реакції визначали графічним методом. По перетину лінії обраного постійного ступеня перетворення з кінетичними кривими визначали інтервали часу необхідні для досягнення фіксованого ступеня перетворення. Для різних початкових концентрацій NO будували графічну залежність $\lg(\alpha(\text{Fe}^{3+})/\tau_i) - \lg(C_i)$ (рис. 3.25).

Тангенс кута нахилу цієї залежності є порядком реакції за нітроген (II) оксидом $n = 1,48$, що вказує на сильну залежність швидкості процесу від концентрації каталізатору.

Зміна концентрації іонів Fe^{2+} у часі при різних температурах та постійних початкових концентраціях FeSO_4 та NO показана на рис. 3.26. Збільшення температури значно прискорює процес окислення ферум (II).

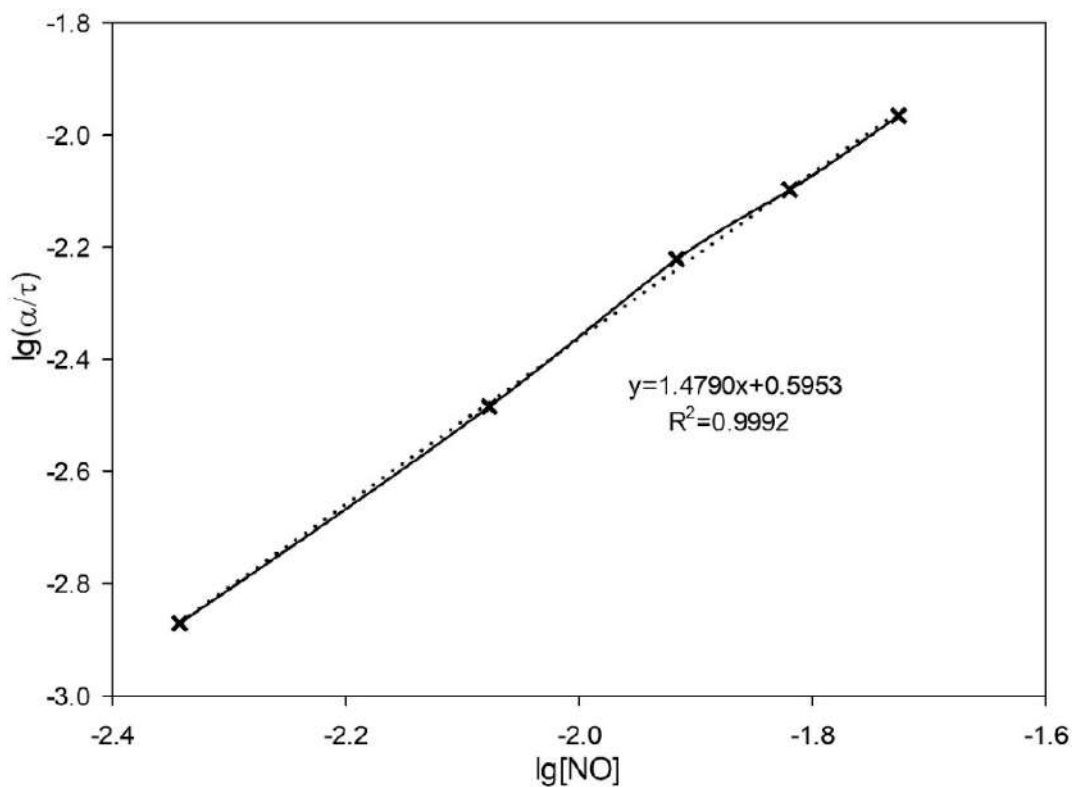


Рис. 3.25 Графічний розрахунок порядку реакції по нітроген (II) оксиду за часом досягнення постійного ступеня перетворення α

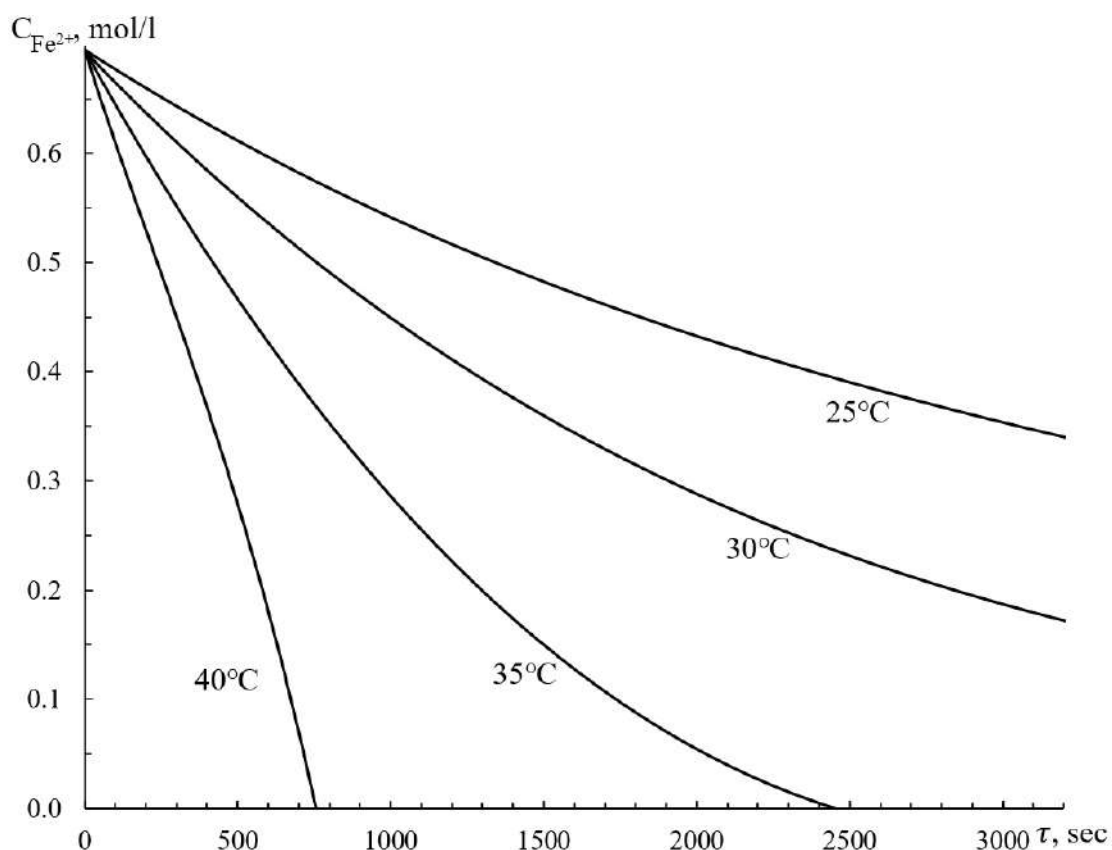


Рис. 3.26 Зміна концентрації Fe(II) у часі при різних температурах: $C(NO)$ 0.015 моль/л, $C^{почат.}(Fe^{2+}) = 0.695$ моль/л, $C(H_2SO_4) = 2,5$ моль/л

Для визначення уявної енергії активації процесу окиснення було застосовано диференціальний підхід до обрахунку кінетичних даних. Для виключення впливу зменшення концентрації каталізатора в процесі окиснення час, необхідний на досягнення постійного ступеня перетворення $\alpha(Fe^{3+})$ при кожній температурі, визначали у початковий період перетворення (рис. 3.27), чим виключали вплив зменшення концентрації каталізатору в процесі окиснення.

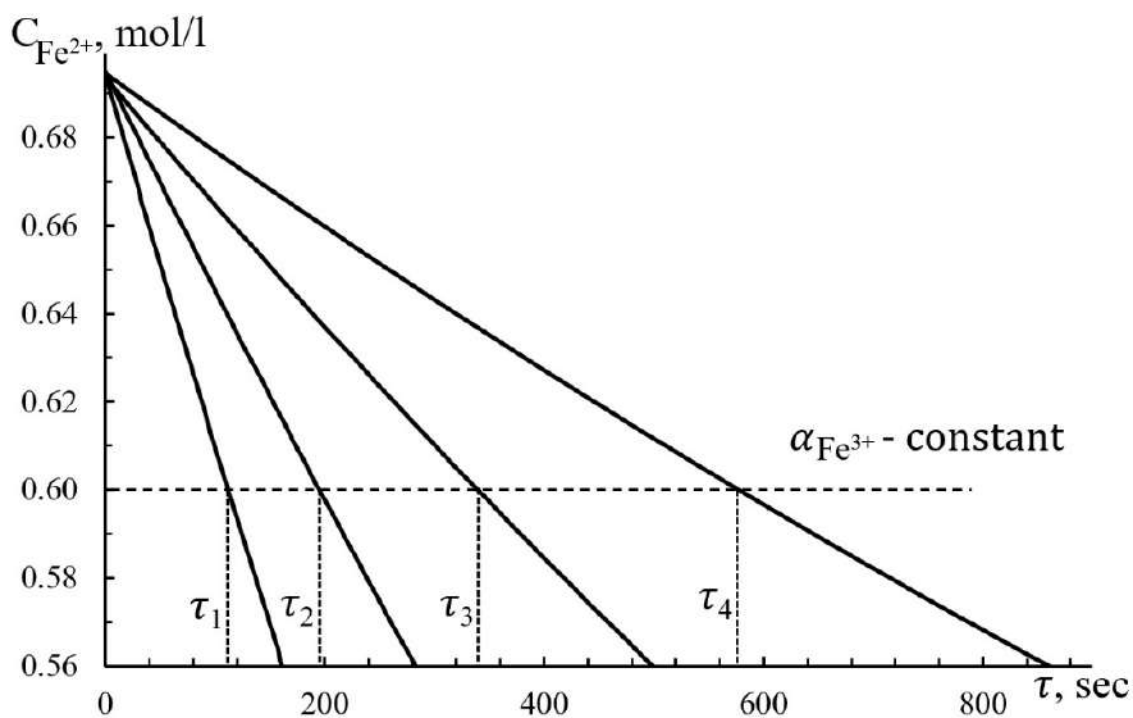


Рис. 3.27 Зміна концентрації Fe(II) у часі при різних температурах: $C(\text{NO})$ 0.015 моль/л, $C^{\text{почат.}}(\text{Fe}^{2+}) = 0.695$ моль/л, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,5$ моль/л

Представлення цих даних у координатах рівняння Арреніуса (рис. 3.28) дозволило визначити уявну енергію активації яка склала 84,4 кДж/моль.

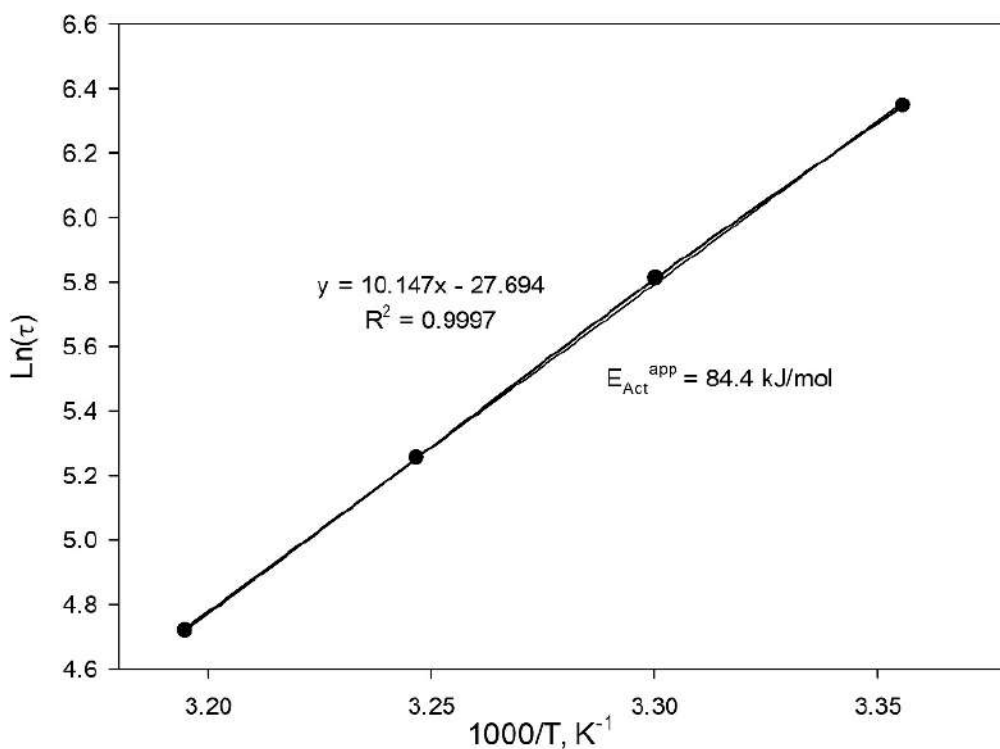


Рис. 3.28 Дані по часу досягнення сталого ступеню перетворення Fe(II)/Fe(III) в координатах рівняння Арреніуса

Таке високе значення може вказувати на посилення дисоціації нітрозильного комплексу ферум (II) (реакція 2.2) та збільшення доступного для окиснення через газову фазу нітроген (II) оксиду.

Результати дослідження були використані для одержання кількох зразків продукції на основі розчинів ферум (III) сульфату. Каталітичним окисненням киснем суспензії залізного купоросу в присутності розрахованої кількості сульфатної кислоти, за умови внесенні як каталізатора розчину натрію нітриту, у збільшеній лабораторній установці за низьких температур і атмосферному тиску було отримано 40 % розчини ферум (III) сульфату. По результатах збільшених лабораторних досліджень було спроектовано пілотну установку в якій для проведення окиснення використали ректор типу РМЦ об'ємом 0,5 м³ з мішалкою встановленою в циркуляційному контурі. Така конструкція дозволяє досягти максимального вмісту газу у газорідній суспензії. При використанні обладнання, виготовленого з кислотостійкої сталі 07X17H13M2 (AISI 316L), одержані розчини 40 % ферум (III) сульфату із залишковим вмістом H₂SO₄ менше 10 г/л та FeSO₄ менше 1 г/л. В процесі окиснення за рахунок теплоти реакції у пілотному обладнанні відбувається розігрівання реакційного середовища з 40 °C до 75 °C. При внесенні, в кінці окиснення, в гарячі $t > 70$ °C розчини Fe₂(SO₄)₃ розрахованої кількості карбаміду відбувається розкладання та видалення залишку каталізатору у вигляді молекулярного азоту. Одержані розчини сертифіковані для використання у якості коагулянтів в процесах водопідготовки та очищення стічних вод.

Ферум (II) сульфат у складі відходу гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO₂ кількісно окиснили киснем у збільшеному лабораторному газорідному реакторі при додаванні розчинів нітриту калію як каталізатора. Внесення в пульпи вилуговування упорних уранових руд мічурінського родовища добавки окисненої гідролізної кислоти підвищувало вилучення урану в умовах зниження температури вилуговування.

Використання для отримання сполук феруму (III) одного з найдешевших і доступних окисників, яким є кисень, при незначних технологічних витратах, як показано в даному дослідженні, розкриває шлях до розширення сфер використання сполук феруму (II) та зменшення їхнього навантаження на довкілля.

Об'єми утворення відходів та побічних продуктів солей феруму (II) у промисловості сильно перевершують об'єми їх споживання, що викликає негативні екологічні та економічні наслідки. З отриманих результатів можна зробити висновок, що активне зростання попиту на сполуки феруму (III) для використання їх у якості коагулянтів, реагентів осадження фосфатів із стічних вод чи окисників в процесах хімічної металургії визначають актуальність знаходження ефективного методу окиснення сполук феруму (II). Визначено окремі кінетичні параметри окиснення киснем кислих розчинів FeSO_4 у присутності NO в газорідинному реакторі з механічним диспергуванням суспензії без використання підвищених температур та тиску. Показано, що окиснення киснем у присутності нітроген (II) оксиду розчинів ферум (II) сульфату у сульфатній кислоті в газорідинному реакторі з механічним диспергуванням суспензії без використання підвищених температур та тиску йде з високою швидкістю. Підвищення температури окиснення в діапазоні 25–40 °C прискорює окиснення, уявна енергія активації процесу $E_{\text{акт}} = 84.4$ кДж/моль. Порядок реакції по оксиду азоту (NO) складає 1,48. Залежно від кількості внесеного каталізатору (0,004–0,018 моль/л) та температури окиснення кислих 0,5–1,5 М розчинів ферум (II) сульфату може бути здійснене за прийнятний для технологічного процесу час (1–3 год). При окисненні підкислених суспензій залізного купоросу отримано 40 % розчини ферум (III) сульфату. Одержані розчини сертифіковані для використання у якості коагулянтів у процесах водопідготовки та очищення стічних вод. Розчини гідролізої кислоти виробництва пігментного TiO_2 після каталітичного окиснення ферум (II) сульфату при внесенні в пульпи вилуговування упорних уранових руд мічурінського родовища сприяли підвищенню вилучення урану в умовах зниження температури вилуговування.

Матеріали досліджень, наведені в підрозділі 3.5, опубліковані в роботі [127].

РОЗДІЛ 4

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ТИТАНОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У ВИЛУГОВУВАННІ УРАНУ

4.1 Вилуговування урану Мічуринського родовища з використанням окислених розчинів гідролізної сульфатної кислоти

Згідно технологічного регламенту «ДП Схід ГЗК», партії руди, що мають низький опір вилученню урану та порівняно низьку кислотоємність можуть піддаватися агітаційному вилуговуванню в апаратах пачука. Ступінь вилучення урану при цьому дещо знижується, але перехід від автоклавного до агітаційного вилуговування уранових руд при атмосферному тиску і температурах нижче температури кипіння розчинів, дозволяє більше ніж вдвічі скоротити витрати енергії на стадії вилуговування.

Нагальною проблемою при виробництві пігментного діоксиду титану за сульфатнокислотою технологією є утворення великих обсягів відходів та побічних продуктів виробництва, що містять сполуки Fe^{2+} . Аналогічні проблеми збуту та утилізації побічних багатотоннажних відходів солей ферум (II) виникають і при переробці ільменітових концентратів у синтетичний рutil [35]. При цьому відходи та побічні продукти титанової галузі можуть використовуватися як доступне джерело сполук феруму для збільшення вилучення урану із руд. Використання цих залізовмісних реагентів може бути доцільним, як при звичайній гідрометалургійній технології, яка реалізована на ДП «СхідГЗК», так і при купному та підземному вилуговуванні уранових руд [128]. Об'єктами дослідження було обрано руду Мічуринського родовища (шахта Інгульська) та гідролізну сульфатну кислоту виробництва пігментного TiO_2 (ПАТ «Суміхімпром»).

Руда Мічуринського родовища має високий опір процесам вилуговування, характеризується високою кислотоємністю, яка досягає 110 кг H_2SO_4 на тонну руди, і переробляється виключно автоклавним методом.

Хімічний склад усередненої технологічної проби руди Мічуринського родовища наведено у таблиці 4.1

Таблиця 4.1 Склад руди Мічурінського родовища

Компонент	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	V ₂ O ₅
Вміст, мас. %	62.24	3.94	1.52	9.33	0.62	0.36	0.01
Компонент	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	S _{заг}	U ⁺⁶
Вміст, мас. %	0.04	17.04	0.15	3.23	1.19	—	0.102

Таблиця 4.2 Склад гідролізної сульфатної кислоти відходу виробництва пігментного TiO₂ в умовах ПАТ «Суміхімпром»^{*}

Компонент	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻
Вміст, мг/л	958.6	50.8	280.5	443.9	480.3	305.8
Компонент	TiO ²⁺	SO ₄ ²⁻	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	H ₂ SO ₄
Вміст, г/л	6.7	346.8	1.1	42.9	—	301.8

^{*}Густина проби гідролізної кислоти 1.297г/см³. сухий залишок 143.22г

Утилізація такого масштабного відходу як гідролізна кислота випарюванням є вкрай затратною не тільки з економічної точки зору. Через викиди парникових газів та необхідність збуту або поховання великої кількості кислих відходів водорозчинного FeSO₄·H₂O цей процес є також джерелом екологічних проблем. При вилуговуванні уранових руд гідролізна кислота здатна не тільки виступити джерелом сполук феруму, а й дозволить значно скоротити витрати реагентної сульфатної кислоти та зменшити собівартість уранового концентрату.

Для окиснення ферум (II) сульфату гідролізної кислоти киснем у газорідинну суспензію вносили каталізатор нітроген (II) оксид. Для спрощення технологічних параметрів промислового процесу визначали умови окиснення в діапазоні помірних температур 20 – 70 °С та атмосферного тиску з використанням газорідинного реактору з механічним перемішуванням. На рис. 4.1 приведено залежність зміни у часі об'єму кисню поглинутого розчином гідролізної сульфатної кислоти при зміні у ній концентрації оксиду азоту. Урахування парціального тиску

кисню в умовах експерименту дозволяє провести перерахунок кількості поглинутого кисню у зміну концентрації сполук ферум (II) в окиснюваному розчині (рис. 4.2). В залежності від кількості доданого каталізатору процес кількісного окиснення Fe^{2+} гідролісної сульфатної кислоти може бути проведений протягом години при атмосферному тиску без примусового підігрівання реакційного середовища. Рідка фаза гідролісної кислоти та газова фаза, яка складена киснем, парами води та оксидами азоту при об'ємному співвідношенні 80:20 після ввімкнення механічного перемішування утворюють газорідинну суміш, яка рівномірно заповнює весь об'єм реактору.

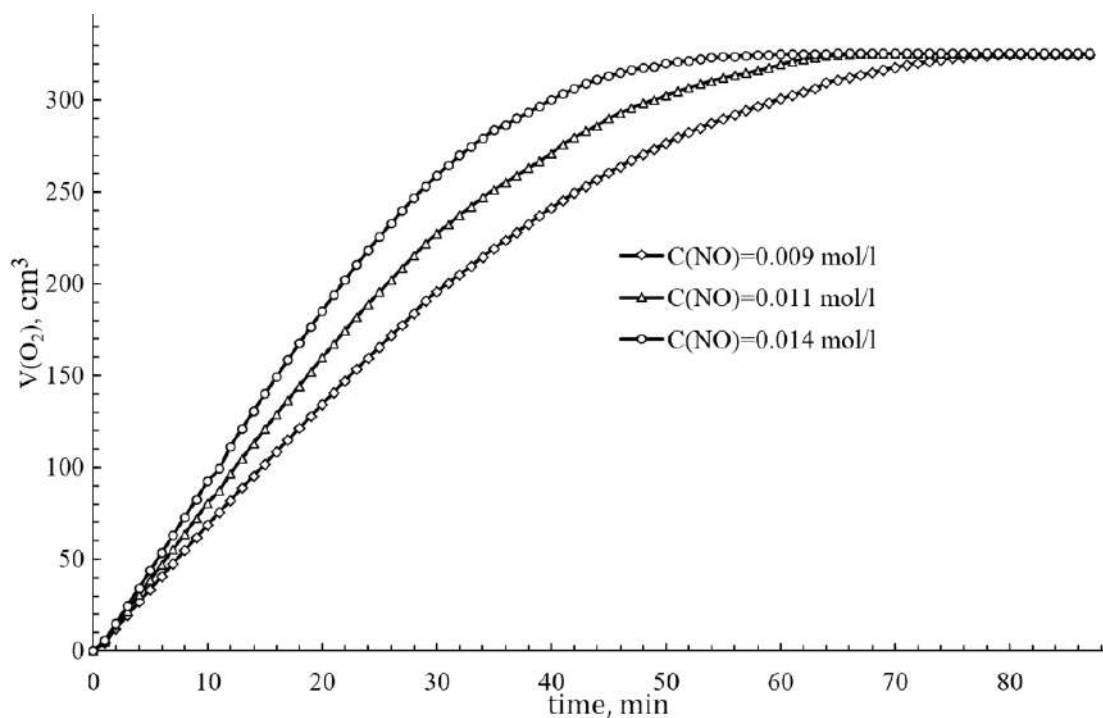


Рис. 4.1 Зміна об'єму поглинутого кисню у часі при окисненні іонів Fe^{2+} гідролісної сульфатної кислоти при різній концентрації каталізатору: $t=25\text{ }^\circ\text{C}$, 3000rpm , $V_{\text{газ}}/V_{\text{суміші}} = 0.2$

При інтенсивному масообміні та високому вмісті газу у газорідинній суміші окиснення ферум (II) сульфату гідролісної кислоти відбувається зі швидкістю, прийнятною для технологічного процесу. За рахунок взаємодії оксиду азоту та

кисню здебільшого у газовій фазі та високій швидкості реакцій відновлення NO_2 та N_2O_3 повільне розчинення кисню у водних розчинах процес окиснення не лімітує.

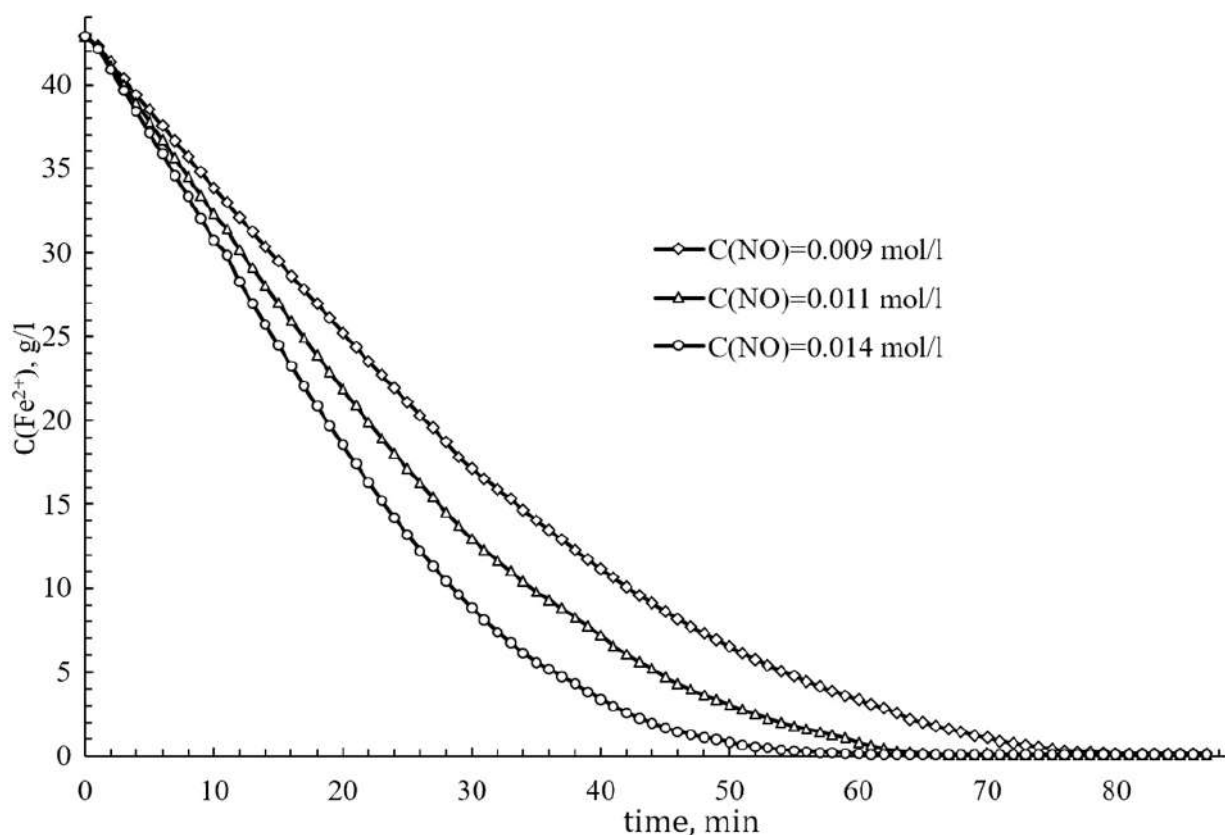


Рис. 4.2 Зміна концентрації іонів Fe^{2+} у гідролізній сульфатній кислоті від часу окиснення киснем при різній концентрації внесеного каталізатору: $t=25^\circ\text{C}$, 3000rpm , $V_{\text{газ}}/V_{\text{суміші}} = 0.2$

При масштабуванні процесу при окисненні киснем ферум (II) гідролізної кислоти у якості каталізатору додавали нітрит калію. Наслідком цього є збільшення концентрації калію в окисненій гідролізній кислоті, склад якої наведено у (табл. 4.3), порівняно з вихідним її складом (табл. 4.2). Також в окисненому продукті зменшується концентрація сульфатної кислоти, а залишковий вміст іонів Fe^{2+} нижче рівня чутливості аналізу.

Таблиця 4.3 Склад гідролізної сульфатної кислоти після каталітичного окиснення киснем ферум (II) сульфату *

Компонент	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻
Вміст, мг/л	930.1	597.1	280.4	437.8	470.7	307.8
Компонент	TiO ²⁺	SO ₄ ²⁻	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	H ₂ SO ₄
Вміст, г/л	6.1	367.1	1.1	—	42.4	260.5

*Густина проби гідролізної кислоти 1.297г/см³, сухий залишок 166.2 г

Зміна вилучення урану із руди Мічурінського родовища протягом 4 год агітаційного вилуговування при 75 °С та послідовному заміщенні сульфатної кислоти у розчині вилуговування вихідною гідролізною кислотою показано на (рис. 4.3)

Перша точка кривої показує базове вилучення урану 76 %, яке має місце при агітаційному вилуговуванні Мічурінської руди сумішшю сульфатної (90 г/кг) та нітратної (3 г/кг) кислот без внесення сторонніх добавок. Послідовне збільшення у розчині вилуговування концентрації іонів Fe²⁺ веде до зменшення вилучення урану. Основною причиною такого впливу у роботі [110] вважається зменшення відношення активностей іонів $\alpha_{Fe^{3+}}/\alpha_{Fe^{2+}}$ та окиснювально-відновного потенціалу (ORP) розчину. Додатковим чинником у роботі [129] називалися процеси адсорбції на поверхні мінералів урану іонів домішок (Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺), які вилуговуються із руд чи, як в нашому випадку, внесених з гідролізною кислотою. Нелінійність зміни вилучення урану зі збільшенням частки гідролізної кислоти (рис. 4.3) може свідчити на користь саме специфічної взаємодії поверхні мінералів урану з внесеними домішками.

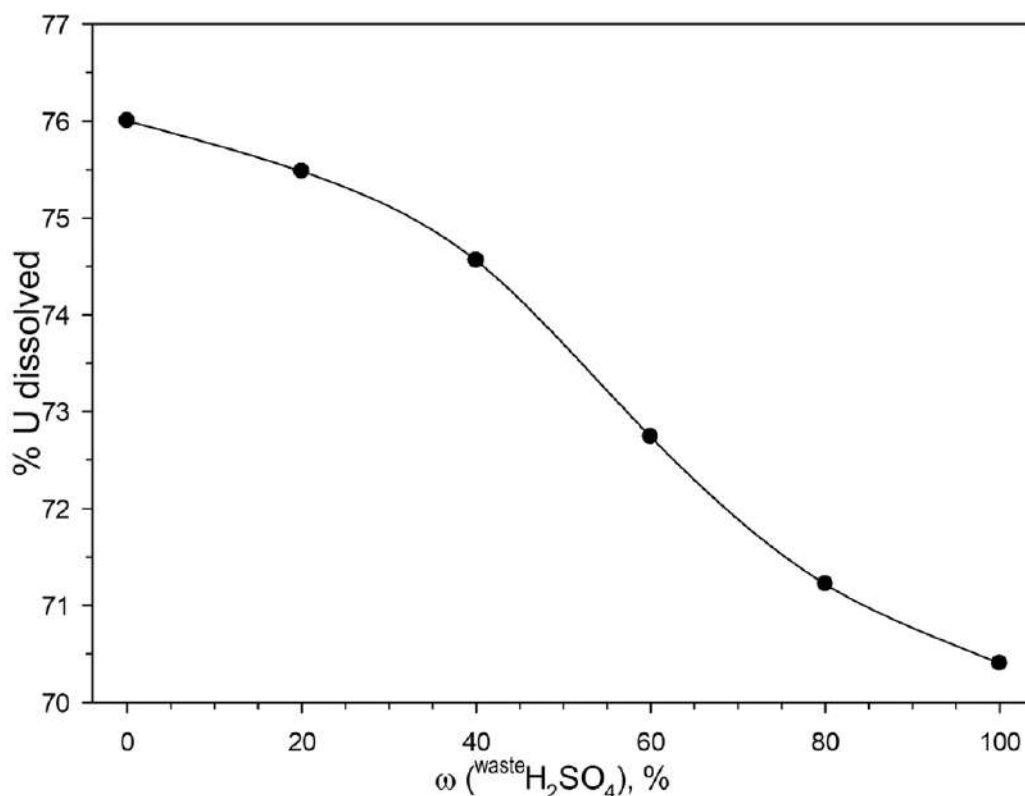


Рис. 4.3 Залежність ступеня вилучення урану від частки окисненої гідролісної кислоти у початковому розчині вилуговування: $\tau = 4$ год, $t = 75^\circ\text{C}$, $S:L = 1:1$, $C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 90$ г/кг, $C^0(\text{HNO}_3) = 3$ г/кг

В базових експериментах, без додавання гідролісної кислоти, у кінці вилуговування концентрації Fe^{2+} та Fe^{3+} складали відповідно 3.5 – 3.8 г/л та 1.4 – 1.5 г/л, що було наслідком вилуговування мінералів, які входять до складу руди (табл. 4.1).

При внесенні вихідної гідролісної кислоти концентрація Fe^{2+} у кінці вилуговування в різних експериментах становила від 5.1 до 21.2 г/л. При цьому фіксувалось збільшення концентрації Fe^{3+} до 1.6 – 1.9 г/л, ймовірно у наслідок окиснення частини феруму (II) нітратною кислотою.

При внесенні до розчинів вилуговування 3 г/л Fe^{3+} з попередньо окисненою гідролісною кислотою при збереженні загальної витрати сульфатної кислоти 90 г/л, протягом 4 год вилучення урану досягає 82 % (Рис. 4.4). Вміст сполук феруму у фільтратах вилуговування також збільшився: для Fe^{2+} – до 5.1 – 5.4 г/л, для Fe^{3+} – до 2.6 – 2.9 г/л.

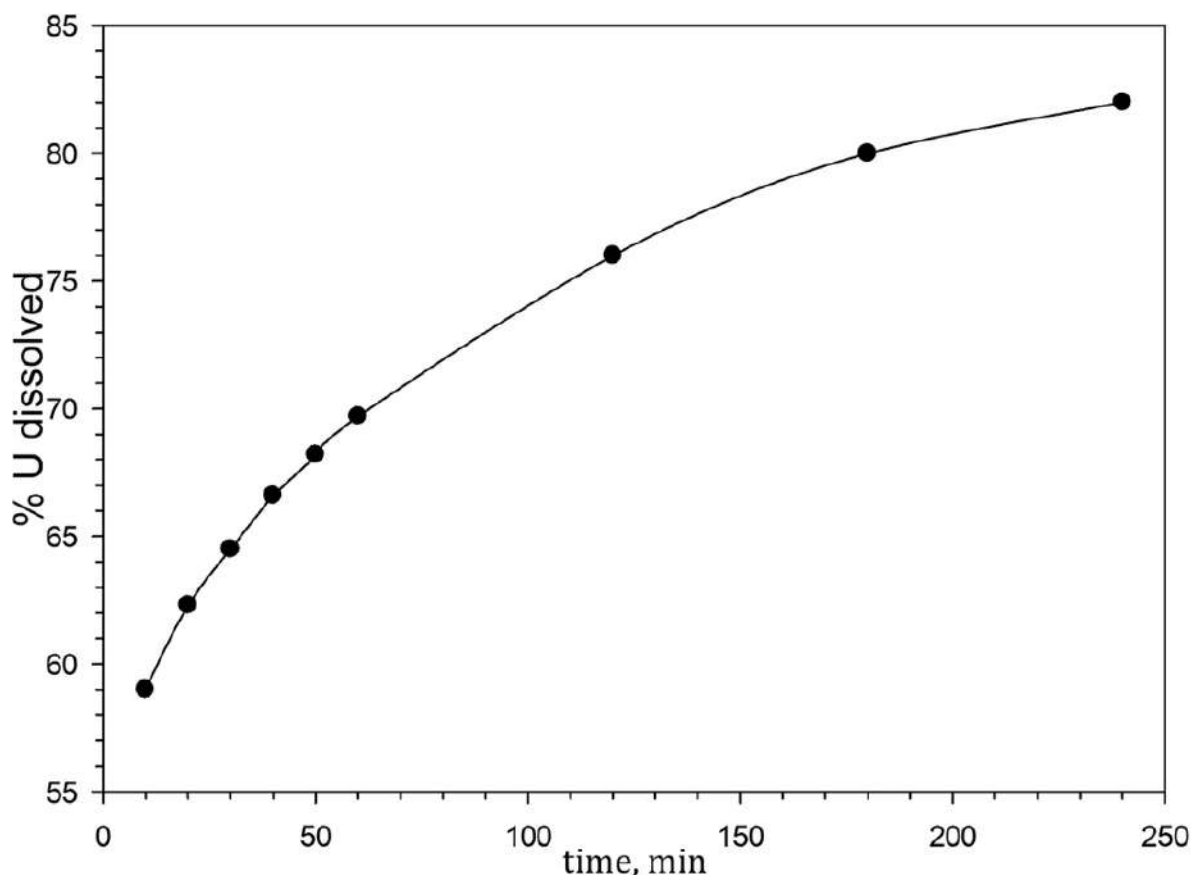


Рис. 4.4 Вилучення урану у часі при внесенні 3 г/л Fe^{3+} з окисненою гідролізною кислотою: $t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) - 90\text{ г/кг}$, $\text{S:L} = 1:1$, $C(\text{HNO}_3) - 3\text{ г/кг}$

При внесенні в суспензію агітаційного вилуговування зростаючої кількості гідролізної кислоти, у складі якої Fe^{2+} був окиснений, вилучення урану спочатку росте до 88 %, а потім зменшується (рис. 4.5), але залишається вищим базового значення. Виявлено, що загальний вигляд залежності не змінюється за відсутності у розчині нітратної кислоти. Більше того, без внесення додаткового окисника, яким в автоклавних умовах виступає нітратна кислота, вилучення урану не зменшується, а в точці максимуму навіть дещо зростає. Іони нітрату мають низьку схильність до комплексоутворення, а тому мало впливають на ORP потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [110], однак їх адсорбція на активних центрах UO_2 може зменшувати ефективний перенос електронів від поверхні мінералів урану до іонів Fe^{3+} [93]. При збільшенні частки окисненої гідролізної кислоти з 16.7 % до 100 % концентрація Fe^{2+} у фільтратах вилуговування зростає з 5.2 до 6.0 г/л.

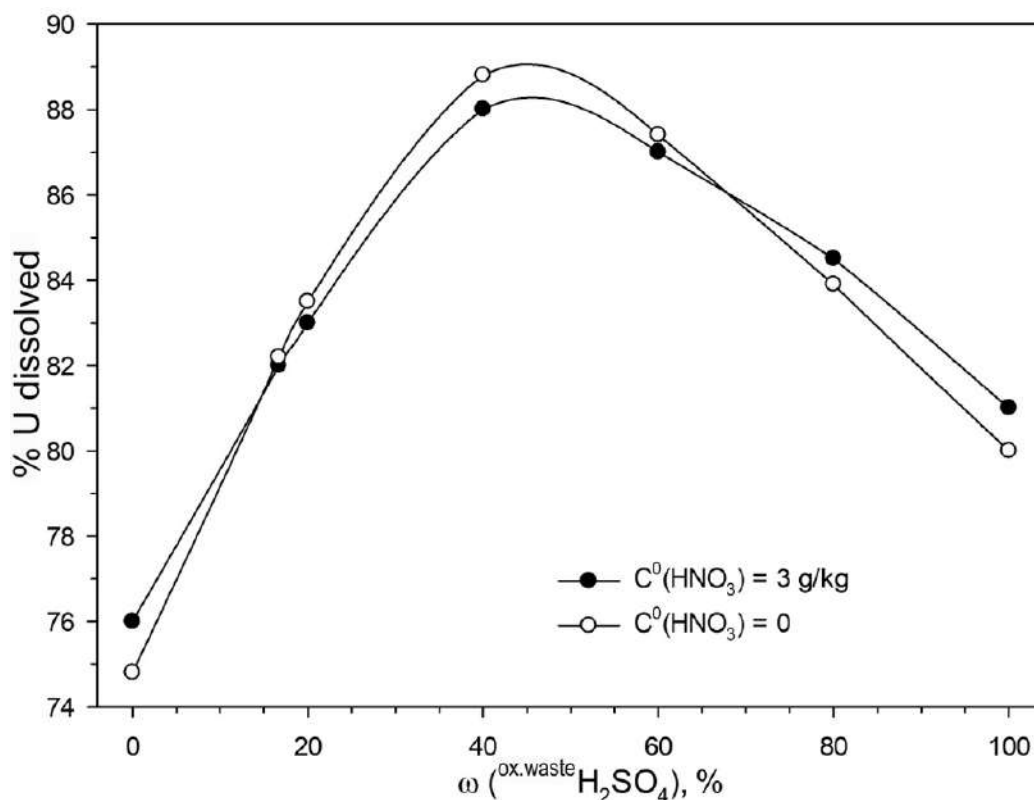


Рис. 4.5. Залежність вилучення урану від частки окисненої гідролісної кислоти у початковому розчині вилуговування: $\tau = 4$ год, $t = 75$ °C, $S:L = 1:1$, $C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 90$ г/кг

На рисунку 4.6 показано зміну вилучення урану при послідовному зростанні співвідношення концентрацій Fe^{3+} та Fe^{2+} у фільтратах вилуговування. У точці, яка відповідає 40 %-му заміщенню сульфатної кислоти на гідролісну, концентрація Fe^{3+} у фільтратах вилуговування досягла значення 7.2 г/л та перевищила концентрацію Fe^{2+} – (5.4 г/л). Вилучення урану при цьому досягло максимуму.

За умови малих змін у концентрації Fe^{2+} подальше збільшення концентрації Fe^{3+} та відповідно ORP веде до помітного зменшення вилучення урану. Такі результати можна пояснити негативним впливом домішок, які разом з Fe^{3+} вносяться з гідролісною кислотою. З високою ймовірністю такими домішками є іони титанілу (TiO^{2+}), гідроліз яких може спричиняти зменшення проникності нерозчинної оболонки продуктів вилуговування та призводити до збільшення внутрішньо-дифузійного опору вилуговування.

Збільшення загальної концентрації сульфатної кислоти з 90 г/кг до 110 г/кг при послідовному збільшенні частки окисленої гідролізної кислоти у розчинах вилуговування приводить до деякого зменшення вилучення урану (рис. 4.5).

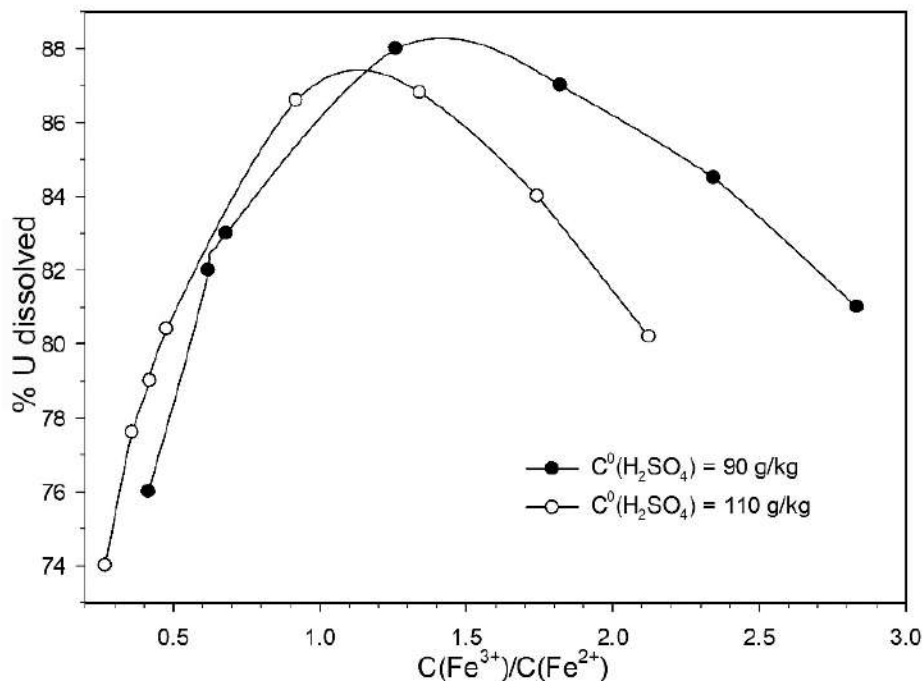


Рис. 4.6 Залежність вилучення урану від відношення концентрацій іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} у фільтратах вилуговування: $\tau = 4$ год, $t = 75$ °C, $S:L = 1:1$, $C^0(HNO_3) = 3$ г/кг

При цьому в фільтратах вилуговування росте концентрація сполук Fe^{2+} до 7.1 – 7.5 г/л, імовірно за рахунок їх додаткового вилучення із мінералів руди. Максимум вилучення урану досягається при співвідношенні концентрацій $Fe^{3+}/Fe^{2+} \geq 1$ (рис. 4.7), але при цьому посилюється вплив домішок внесених з більшою кількістю гідролізної кислоти.

Максимальне вилучення урану (до 92.6 %) досягнуто при зменшенні відношення $S:L$ та внесенні 40 % окисленої гідролізної кислоти у розчин вилуговування при загальній концентрації H_2SO_4 90 г/кг (рис. 4.8). Отримані результати можуть свідчити про перспективність організації агітаційного вилуговування урану у кілька стадій. При протитечійному введенні свіжого розчину вилуговування в контакт з частково вилуговуваною рудою та частково виснаженого

розчину у контакт зі свіжою порцією руди можна очікувати збільшення вилучення урану запропонованими розчинами вилуговування.

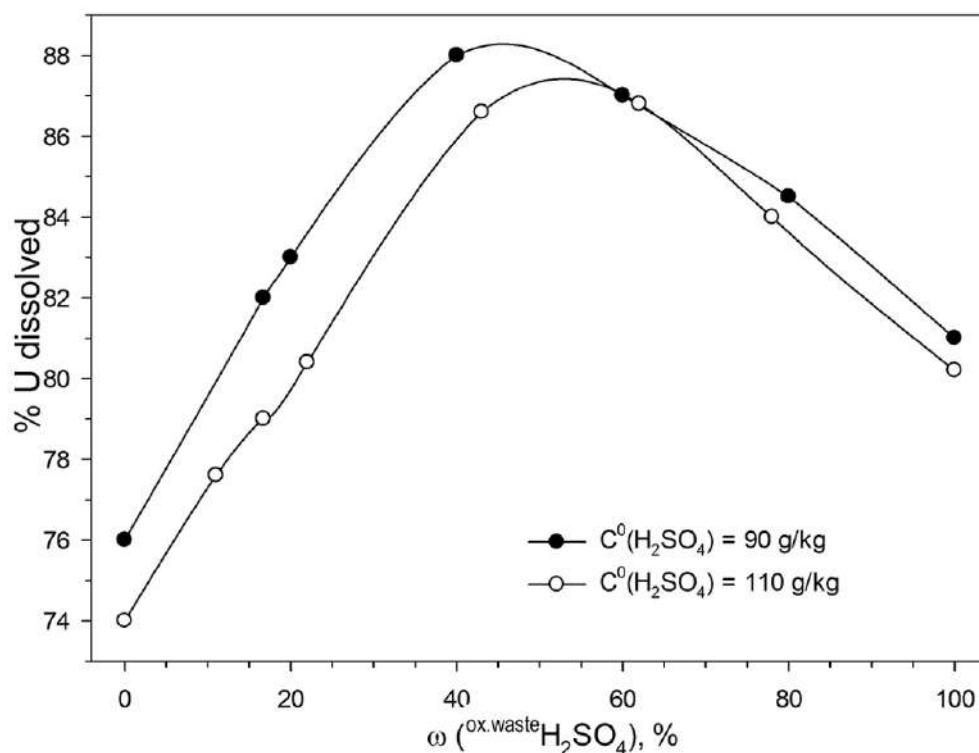


Рис. 4.7 Вилучення урану від частки окисненої гідролізної кислоти у розчині вилуговування: $\tau = 4$ год, $t = 75^\circ \text{C}$, $S:L = 1:1$, $C^0(\text{HNO}_3) = 3 \text{ г/кг}$;

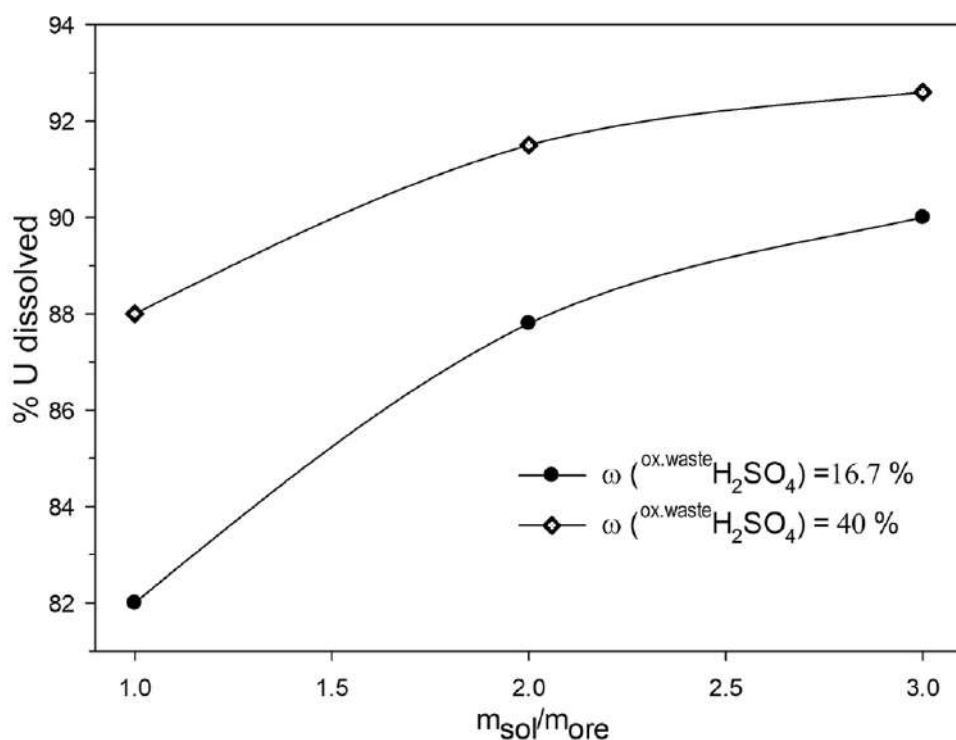


Рис. 4.8 Залежність ступеня вилучення урану від відношення мас розчину вилуговування та руди: $\tau = 4$ год, $t = 75$ °C, $C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 90$ г/кг, $C^0(\text{HNO}_3) = 3$ г/кг

Склад вилугованої руди Мічурінського родовища наведено в табл. 4.4. Очікувано зменшився вміст компонентів, які розчиняються при дії сульфатної кислоти та з'являються сульфати малорозчинного гіпсу.

Таблиця 4.4 Склад руди Мічурінського родовища після вилуговування урану розчином сульфатної кислоти $C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 90$ г/кг, 40 % вмісту якої склала окиснена гідролізна кислота

Компонент	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	V ₂ O ₅
Вміст, мас.%	62.89	3.19	1.16	9.74	0.57	0.35	0.01
Компонент	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	S _{заг}	U ⁺⁶
Вміст, мас.%	0.02	17.18	0.04	2.77	0.68	0.92	0.012

Проведене агітаційне вилуговування руди Мічурінського родовища при 75 °C та атмосферному тиску з додаванням у якості окисника урану сульфатів ферум (III) у складі окисненої гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO₂ показує можливість зниження температури автоклавного процесу або заміні його на агітаційне вилуговування в апаратах пачука при збереженні високих вилучень урану із упорних руд.

Заміщення в розчинах кислотного вилуговування урану до 40 % сульфатної кислоти на розчини окисненої гідролізної сульфатної кислоти дозволяють підвищити вилучення урану з 76 % до 88 %. Максимум вилучення урану відповідає відношенню у фільтратах вилуговування концентрацій $C(\text{Fe}^{3+})/C(\text{Fe}^{2+}) \geq 1$. Використання протитечійного агітаційного вилуговування урану у кілька стадій може додатково підвищити вилучення урану із упорної руди вище 90 %.

Заміщення понад 40 % сульфатної кислоти на окиснену гідролізну кислоту веде до зменшення вилучення урану внаслідок негативного впливу домішок

гідролізної кислоти. Збільшення витрати сульфатної кислоти допованої окисненою гідролізною кислотою до 110 кг/т руди не приводить до підвищення вилучення урану.

Використання добавок окисненої гідролізної кислоти при агітаційному вилуговуванні здатне забезпечити високий рівень вилучення урану з упорних руд. Для остаточного висновку про придатність такого рішення для впровадження у практику виробництва уранових концентратів необхідно дослідження впливу внесених з гідролізною кислотою домішок на інші стадії технологічного процесу.

Матеріали досліджень, наведені в підрозділі 3.6, опубліковані в роботі [130].

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ТА МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС

5.1 Опис технологічного процесу отримання синтетичного рутилу з ільменітових концентратів Самотканського родовища

В родовищах корисних копалин титан асоційований з залізом, а основною сировиною титанової промисловості є ільменіт, який окрім TiO_2 містить значну кількість домішок оксидів феруму. Перед використанням в процесах хлорної металургії титану домішки феруму із ільменітових концентратів обов'язково вилучають. При отриманні синтетичного рутилу на відміну від виплавляння титанових шлаків залізо із ільменіту вилучається не у вигляді металу, а у вигляді сполук. Відмінність технологій хімічного збагачення ільменітових концентратів у значній мірі полягає в поводженні з побічними залізовмісними продуктами. Побічні сполуки феруму мають незначну ціну та характеризуються лише регіональним попитом, який у більшості випадків є недостатнім через великі об'єми їх утворення у процесах хімічного збагачення ільменітів. Одним із варіантів забезпечення їх збуту є диверсифікація виробництва з отриманням максимально різноманітних продуктів для різних галузей економіки.

Одержанні в експериментальній частині закономірності були використані для розробки принципових технологічних схем, які при близькому апаратурному оформленні дозволяють одержувати по можливості значну гаму залізовмісних продуктів, що мають попит у споживачів. Такими продуктами можуть бути: залізний купорос, сірчаноокислий розчин ферум (III) сульфату, як окиснювальний реагент для гідрометалургійної промисловості, коагулянт для процесів водовідведення та реагент для обробки стічних вод у вигляді слабокислого 40 % розчину ферум (III) сульфату та оксиди феруму (III) різного призначення.

На рис. 5.1 приведена принципова технологічні схеми процесу одержання синтетичного рутилу з використанням у якості вилуговувача відходу гідролізної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 та одержанням в якості

залізовмісного побічного продукту залізного купоросу та слабокислого 40 % розчину ферум (III) сульфату реагенту для процесів водовідведення.

На рис. 5.2 та 5.3 приведені відповідно принципова та апаратурно технологічні схеми процесу одержання синтетичного рутилу з використанням у якості вилуговувача розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ та одержанням в якості залізовмісного побічного продукту оксиду феруму.

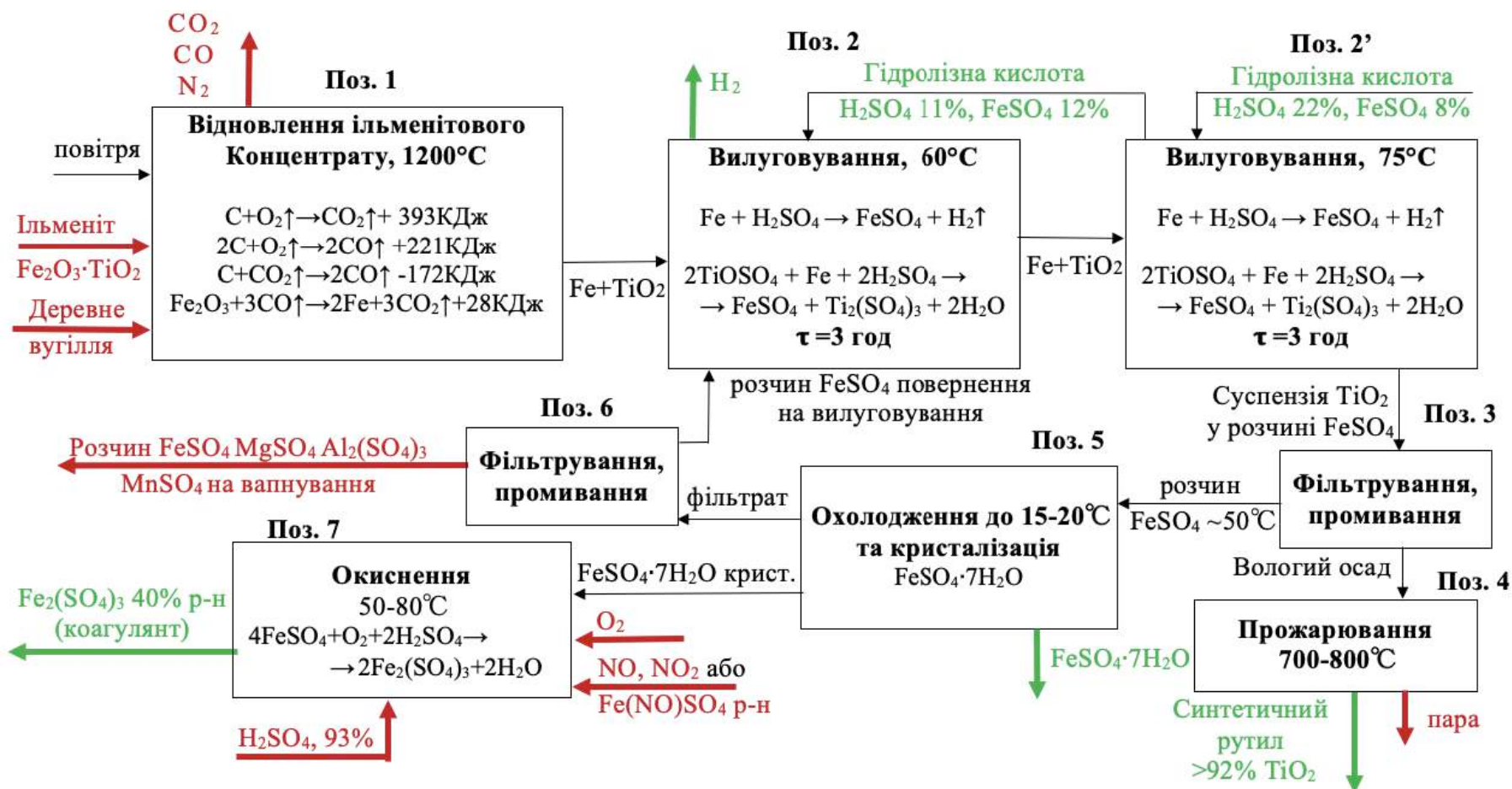


Рисунок. 5.1 Принципова технологічна схема отримання синтетичного рутилу із ільменіту Самотканського родовища з використанням гідролісної сульфатної кислоти

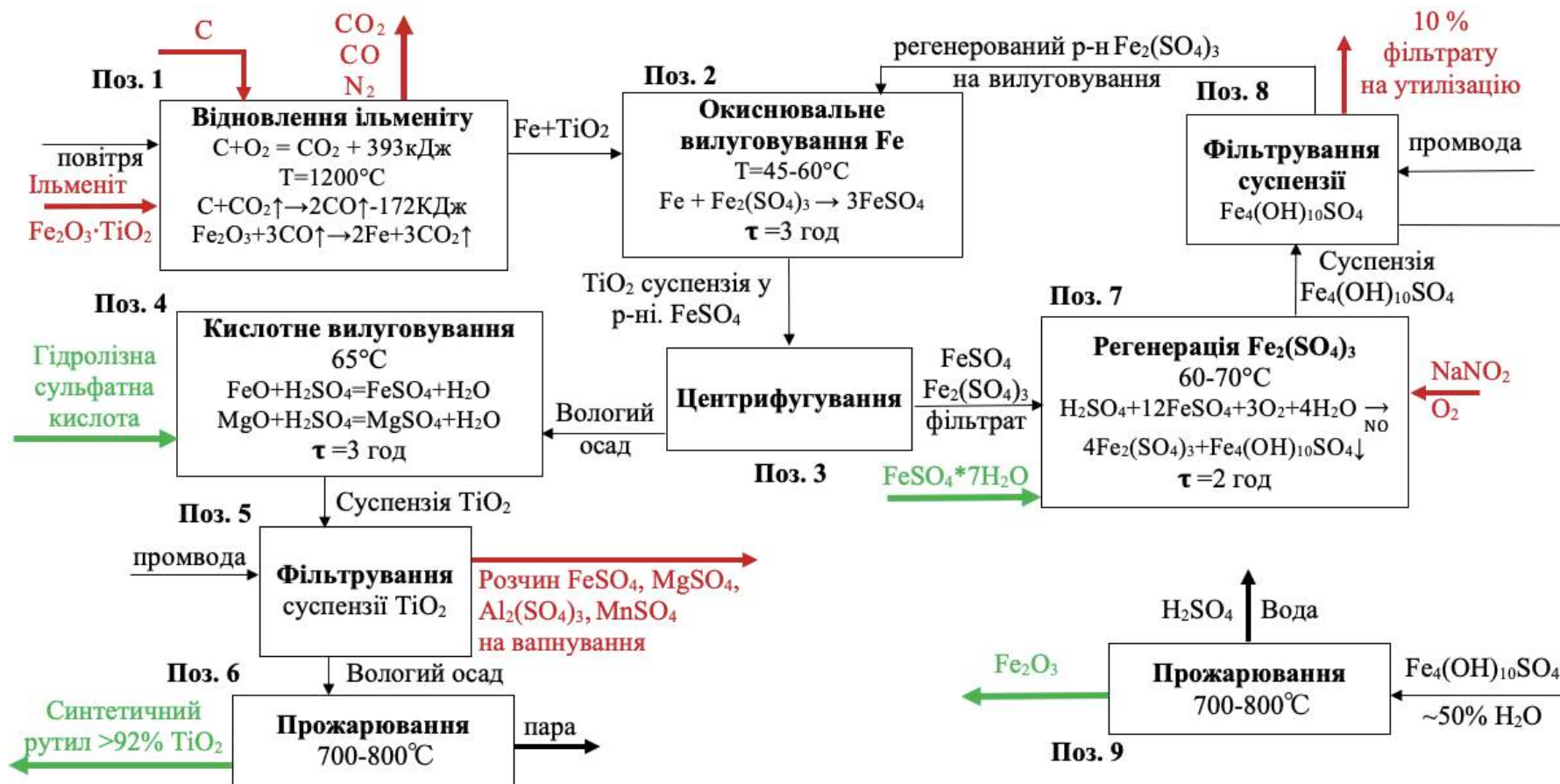


Рисунок 5.2 Принципова технологічна схема переробки ільменітових концентратів Самотканського родовища з використанням для вилугування металічного заліза розчинів ферум (III) сульфату.

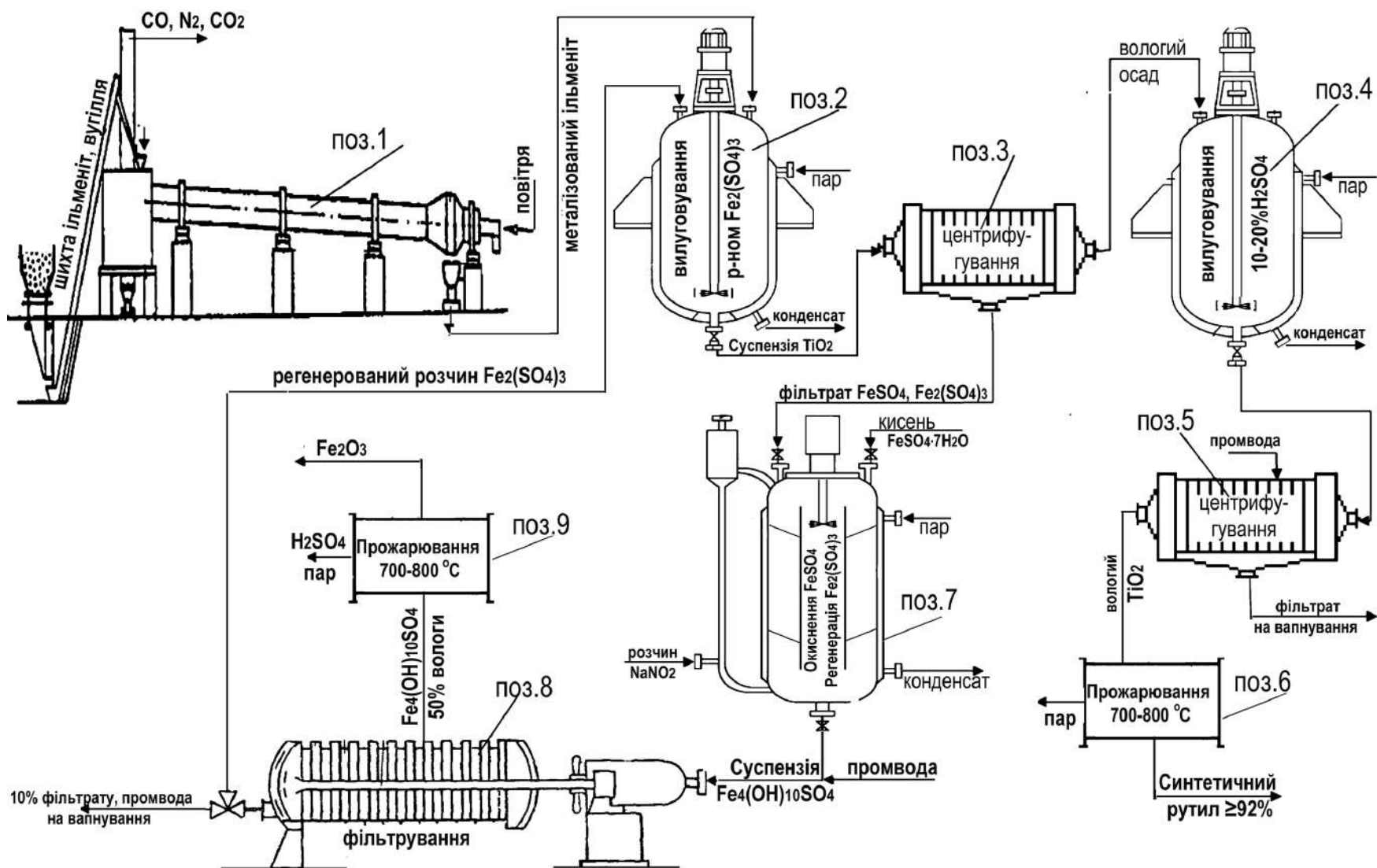


Рисунок. 5.3 Апаратурна технологічна схема отримання синтетичного рутилу із ільменіту Самотканського родовища з використанням для вилюговування металічного заліза розчинів ферум (III) сульфату.

Хімічному збагаченню до синтетичного рутилу піддають ільменітові концентрати в яких сумарний вміст оксидів титану та феруму перевищує 92 %.

Першою стадією є підготовка ільменітового концентрату до вилуговування. Ільменітовий концентрат змішують з нафтовим коксом, деревним вугіллям чи іншими відновниками з низькою зольністю та подають у трубчасту піч (поз. 1) де відбувається окиснення частини вуглецю з виділенням тепла, яке підтримує температуру в середині печі на рівні 1200 °C. Завдяки кратному надлишку вуглевмісних матеріалів у печі утворюється карбон (II) оксид (CO) та створюється відновна атмосфера. Ферум концентрату спочатку відновлюється до двовалентного стану, потім близько 90 % феруму відновлюється до тонковкрапленого у структуру початкового зерна ільменіту металічного заліза. Відновлений ільменіт розвантажуються в нижній частині трубчастої печі та охолоджується в захисній атмосфері азоту. Надлишок вугілля відокремлюють від металізованого ільменіту операцією гравітаційного чи флотаційного збагачення з використанням водного середовища.

Наступною стадією є вилуговування металізованого ільменіту у періодичному режимі з використанням одного із двох запропонованих вилуговувачів.

Розчином гідролізної сульфатної кислоти металізований ільменіт вилуговують протягом 3 год у герметичному реакторі з нержавіючої кислотостійкої молібденової сталі AISI 316L виконаному у вибухобезпечному виконанні (поз. 2) рис. 5.1. Реактор обладнаний механічним перемішувачем, відбивними перетинками та теплообмінною сорочкою, подачею теплоносія в яку підтримують температуру процесу близько 60 °C. В поз. 2 свіжа порція металізованого ільменіту вилуговується частково нейтралізованим розчином гідролізної кислоти, який надходить із поз. 2'. Водень, що виділяється направляють на отримання заліза прямого відновлення або утилізують в поз. 1.

Дозованою подачею відновленого ільменіту знижують вміст сульфатної кислоти у розчині вилуговування до концентрації 3–5 г/л. Вимикають перемішування та після освітлення розчину близько (1 год) декантують

відпрацьований вилуговувач у поз. 5, (рис. 5.1) на охолодження та кристалізацію залізного купоросу. Кристали залізного купоросу відокремлюють та промивають на фільтруючій центрифугі в поз. 6 звідки фільтрат направляють на виділення скандію та вапнування і осадження металів у формі червоного гіпсу. Свіжу порцію гідролізної кислоти направляють на взаємодію з частково вилугуваним осадом відновленого ільменіту в поз. 2`. Піднімають температуру суспензії до 75 °C та протягом 3 год вилучають залишки металічного заліза та частину металів домішок у формі оксидів. По завершенні вилуговування суспензію направляють у поз. 3 на фільтрувальну центрифугу, після відокремлення та промивання, вологий осад прожарюють у поз. 4 при 700–800 °C для видалення всіх видів вологи та отримання синтетичного рутилу з вмістом TiO_2 не нижче 92 %. Фільтрат передають у поз. 5 для охолодження і кристалізації залізного купоросу. Кристали залізного купоросу центрифугують в поз. 6 звідки фільтрат з залишковою кислотністю $\sim 10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ повертають у поз. 2 на вилуговування свіжої порції відновленого ільменіту.

Отримані кристали залізного купоросу використовують для отримання 40 % розчину ферум (III) сульфату у поз. 7. При пілотних випробуваннях кращі результати по повноті та швидкості окиснення з меншими подачами каталізатору отримано для реактора з мішалкою в циркуляційному контурі типу РМЦ, виготовленому із нержавіючої сталі AISI 316L. Для цього в реактор з циркуляційним контуром подають суспензію залізного купоросу у водному розчині ферум (II) сульфату підкисленому розрахованою кількістю H_2SO_4 . Вносять каталізатор у вигляді розчинів нітриту натрію, FeNOSO_4 чи подають під шар розчину розраховану кількість оксидів NO чи NO_2 . Продувають вільний об'єм реактору киснем та вмикають двигун диспергатора. В процесі окиснення кисень подають з надлишком у 1–2 % та при потребі вносять насосами дозаторами додаткову кількість каталізатору, при цьому редуктори подачі кисню обігрівують для уникнення намерзання на них вологи із повітря. По завершенні окиснення в гарячий $\geq 75^\circ\text{C}$ розчин вносять визначену кількість карбаміду для відновлення сполук зв'язаного азоту до N_2 розчин перемішують та передають у транспортні ємності. Така схема дозволяє утилізувати гідролізну кислоту, отримати

синтетичний рутил, залізний купорос та розчини феруму (III) сульфати при наявності на них ринкового попиту. При відсутності попиту на сульфати феруму обладнання без значних змін може бути використане для вилуговування металізованого ільменіту розчином ферум (III) сульфату (рис. 5.2).

Це вилуговування здійснюють протягом 3 год у реакторі з нержавіючої кислотостійкої молібденової сталі AISI 316L поз. 2 (рис. 5.2, 5.3) який обладнаний механічним перемішуючим пристроєм, відбивними перетинками та теплообмінною сорочкою, подачею теплоносія в яку підтримують температуру процесу 45–60 °C.

Розчин вилуговування при подачі в поз. 2. попередньо підігрівають до 60 °C у процесі вилуговування температура реакційної суміші підтримується за рахунок екзотермічного ефекту взаємодії. ВІ подають на вилуговування із розрахунку отримати 10 % надлишок ферум (III) сульфату в кінці взаємодії.

По завершенню вилуговування заліза суспензію розділяють на фільтрувальних центрифугах (поз. 3). Вологий осад без промивання направляють в реактор кислотного вилуговування поз. 4. який аналогічний реактору (поз. 2). Вилуговування здійснюють 15–20 % розчином сірчаної кислоти або відходом гідролізної сульфатної кислоти пігментного виробництва у періодичному режимі при 65–75 °C протягом 3 год. Отриману суспензію розділяють та промивають на фільтруючій центрифугі (поз. 5). Одержаний осад прожарюють у поз. 6 при 800 °C для вилучення всіх видів вологи та дегідратації сполук титану, отримують синтетичний рутил з вмістом TiO_2 не менше 92 %.

Розчин вилуговування з поз. 2, який містить до 1,5 моль/л ферум (II) сульфату та 0,1–0,2 моль/л ферум (III) сульфату та має pH ~1,5, після центрифугування в поз. 3 підігрівають до 60–70 °C та подають в газорідний реактор (поз. 7). В розчин вносять додаткову кількість залізного купоросу для компенсування втрати частини сульфат іонів з осадом ферум (III) гідроксосульфату та каталізатор. Подальші дії відбуваються в порядку зазначеному вище при окисненні сірчаноокислих розчинів ферум (II) сульфату. По завершенні окиснення

отримують суспензію ферум (III) гідроксосульфату та направляють її на фільтрування у поз. 8. Фільтрат регенованого розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ повертають у поз. 2 на окиснювальне вилуговування відновленого ільменітового концентрату. Частину фільтрату і всю воду промивання осаду, сумарно близько 10 відсотків солей феруму по масі, відправляють на вапнування та у вигляді суспензії чи осаду червоного гіпсу на хвостосховище. Осад ферум (III) гідроксосульфату з вологістю близько 50 % направляють на сушку та прожарювання у поз. 9, де отримують порошок Fe_2O_3 червоного кольору.

При використанні обладнання ідентичної конструкції, апаратурне оформлення дозволяє здійснювати одержання близького за складом синтетичного рутилу за двома відмінними принциповими схемами при цьому отримувати різні побічні залізовмісні продукти з незначною витратою енергії і реагентів.

5.2 Матеріальні баланси процесу переробки 1000 кг ільменітового концентрату Самотканського родовища на синтетичний рутил

Були розраховані матеріальні баланси для кожної стадії отримання синтетичного рутилу з 1000 кг ільменітового концентрату Самотканського родовища з використанням в якості вилуговувача розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по принциповій схемі представлений на рис. 5.1.

У таблиці 5.1 наведено метеріальний баланс стадії карботермічного відновлення ільменітового концентрату Самотканського родовища.

Таблиця 5.1 Матеріальний баланс карботермічного відновлення ільменітового концентрату Самотканського родовища

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Самотканський ільменітовий	1000,0	94,3	1.	Відновлений ільменіт	919,536	86,73
	TiO ₂	663,0			TiO ₂	583,440	
	Fe ₂ O ₃	267,0			Ti ₃ O ₅	74,26	

	FeO	2,0			Fe	169,61	
	SiO ₂	14,0			FeO	24,230	
	CaO	0,6			SiO ₂	14,000	
	MgO	10,0			CaO	0,600	
	Al ₂ O ₃	13,0			MgO	10,000	
	MnO	2,5			Al ₂ O ₃	13,000	
	Cr ₂ O ₃	2,0			MnO	2,500	
	V ₂ O ₅	2,1			Cr ₂ O ₃	2,0	
	P ₂ O ₅	2,0			V ₂ O ₅	2,1	
	інше	21,8			P ₂ O ₅	2,0	
					інше	21,800	
2.	Вуглець	60,35	5,7	2.	Газоподібні	140,81	13,27
	C	60,35			продукти		
					відновлення		
					CO	140,81	
	Разом	1060,35	100		Разом	1060,35	100

У таблиці 5.2 наведено матеріальний баланс стадії окиснювального вилуговування розчином Fe₂(SO₄)₃.

Таблиця 5.2 Матеріальний баланс окиснювального вилуговування розчином Fe₂(SO₄)₃

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Відновлений ільменіт	919,536	10,33	1.	Суспензія окиснювального	8905,636	100
	TiO ₂	583,44			TiO ₂	663,0	
	Ti ₃ O ₅	74,256			Fe	13,192	
	Fe	169,61			FeO	24,230	
	FeO	24,23			SiO ₂	14,0	
	SiO ₂	14			CaO	0,6	
	CaO	0,6			MgO	10,0	
	MgO	10			Al ₂ O ₃	13,0	
	Al ₂ O ₃	13			MnO	2,5	

	MnO	2,5			Cr ₂ O ₃	2,0	
	Cr ₂ O ₃	2,0			V ₂ O ₅	2,1	
	V ₂ O ₅	2,1			P ₂ O ₅	2,0	
	P ₂ O ₅	2,0			інше	21,8	
	інше	21,8			H ₂ O	6605,274	
2.	розчин Fe₂(SO₄)₃	7986,1	89,67		Fe ₂ (SO ₄) ₃	124,987	
	H ₂ O	6611,2			FeSO ₄	1374,466	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1374,9			H ₂ SO ₄	32,487	
	Разом	8905,636	100		Разом	8905,636	100

У таблиці 5.3 наведено матеріальний баланс стадії центрифугування суспензії окиснювального вилуговування.

Таблиця 5.3 Матеріальний баланс центрифугування суспензії окиснювального вилуговування

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Суспензія окиснювального	8905,636	100	1.	Вологий осад	845,2641	9,49
	TiO ₂	663,0			TiO ₂	663,0	
	Fe	13,1919			Fe	13,1919	
	FeO	24,23			FeO	24,23	
	SiO ₂	14,0			SiO ₂	14,0	
	CaO	0,6			CaO	0,6	
	MgO	10,0			MgO	10,0	
	Al ₂ O ₃	13,0			Al ₂ O ₃	13,0	
	MnO	2,5			MnO	2,5	
	Cr ₂ O ₃	2,0			Cr ₂ O ₃	2,0	
	V ₂ O ₅	2,1			V ₂ O ₅	2,1	
	P ₂ O ₅	2,0			P ₂ O ₅	2,0	
	інше	21,8			інше	21,8	
	H ₂ O	6605,273			H ₂ O	62,3756	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	124,9872			Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,1803	
	FeSO ₄	1374,466			FeSO ₄	12,9795	
					H ₂ SO ₄	0,3068	

	H ₂ SO ₄	32,487		2.	Фільтрат	8060,3719	90,5
					H ₂ O	6542,897947	
					Fe ₂ (SO ₄) ₃	123,8069299	
					FeSO ₄	1361,48683	
					H ₂ SO ₄	32,18021537	
	Разом	8905,636	100		Разом	8905,636	100

У таблиці 5.4 наведено матеріальний баланс стадії кислотного вилуговування.

Таблиця 5.4 Матеріальний баланс кислотного вилуговування

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Осад після вилуговування	845,2641	56,35	1.	Суспензія кислотного вилуговування	1499,40	99,97
	TiO ₂	663,0			TiO ₂	663,00	
	Fe	13,1919			TiO(OH) ₂	3,9915461	
	FeO	24,23			FeO	14,909059	
	SiO ₂	14,0			SiO ₂	14,00	
	CaO	0,6			MgO	2,00	
	MgO	10,0			Al ₂ O ₃	7,80	
	Al ₂ O ₃	13,0			MnO	1,5	
	MnO	2,5			Cr ₂ O ₃	2,00	
	Cr ₂ O ₃	2,0			V ₂ O ₅	1,05	
	V ₂ O ₅	2,1			інше	21,80	
	P ₂ O ₅	2,0			H ₂ O	508,57	
	інше	21,8			FeSO ₄	118,11	
	H ₂ O	62,3756			MnSO ₄	6,0771526	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,1803			CaSO ₄	1,4571428	
	FeSO ₄	12,9795			H ₂ SO ₄	73,93	
	H ₂ SO ₄	0,3068			MgSO ₄	27,318329	

2.	Гідролізна сульфатна кислоти	654,59140	43,65		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		
						25,297114	
	TiOSO_4	6,5168100			Na_2SO_4	1,955423	
	FeSO_4	48,745344			H_3PO_4	2,760563	
	MgSO_4	3,3183293			VOSO_4	1,8807692	
	MnSO_4	3,9503920		2.	Водень	0,45	0,03
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	7,8618206			H_2	0,45	
	H_2SO_4	143,25963					
	H_2O	438,98364					
	Na_2SO_4	1,9554236					
	Разом	1499,855	100		Разом	1499,855	100

У таблиці 5.5 наведено матеріальний баланс стадії центрифугування суспензії кислотного вилуговування та промивання осаду.

Таблиця 5.5 Матеріальний баланс центрифугування суспензії кислотного вилуговування та промивання осаду

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Суспензія кислотного вилуговування	1499,40	88,75	1.	Вологий промитий осад	760,464	45,01
	TiO_2	663,00			TiO_2	663,0	
	$\text{TiO}(\text{OH})_2$	3,9915461			$\text{TiO}(\text{OH})_2$	3,992	
	FeO	14,909059			FeO	14,909	
	SiO_2	14,00			SiO_2	14,0	
	MgO	2,00			MgO	2,0	
	Al_2O_3	7,80			Al_2O_3	7,8	
	MnO	1,5			MnO	1,5	
	Cr_2O_3	2,00			Cr_2O_3	2,0	
	V_2O_5	1,05			V_2O_5	1,05	

	інше	21,80			інше	14,0	
	H ₂ O	508,57			H ₂ O	36,213	
	FeSO ₄	118,11		2.	Фільтрат	929,056	54,99
	MnSO ₄	6,0771526			FeSO ₄	118,1060	
	CaSO ₄	1,4571428			MnSO ₄	6,077	
	H ₂ SO ₄	73,93			CaSO ₄	1,457	
	MgSO ₄	27,318329			H ₂ SO ₄	73,925	
	Al ₂ (SO ₄) ₃	25,297114			MgSO ₄	27,318	
	Na ₂ SO ₄	1,955423			Al ₂ (SO ₄) ₃	25,297	
	H ₃ PO ₄	2,760563			Na ₂ SO ₄	1,955	
	VOSO ₄	1,8807692			H ₃ PO ₄	2,763	
2.	Промивна вода	190,12	11,25		VOSO ₄	1,881	
	H ₂ O	190,12			інше	7,8	
					H ₂ O	662,477	
	Разом	1689,52	100		Разом	1689,52	100

У таблиці 5.6 наведено матеріальний баланс стадії прожарювання осаду та отримання синтетичного рутилу.

Таблиця 5.6 Матеріальний баланс прожарювання осаду та отримання синтетичного рутилу

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Вологий промитий осад	760,464	100	1.	Синтетичний рутил	723,517	95,14
	TiO ₂	663,0			TiO ₂	666,258	
	TiO(OH) ₂	3,992			FeO	14,909	
	FeO	14,909			SiO ₂	14,0	
	SiO ₂	14,0			MgO	2,0	
	MgO	2,0			Al ₂ O ₃	7,8	
	Al ₂ O ₃	7,8			MnO	1,5	
	MnO	1,5			Cr ₂ O ₃	2,0	

	Cr ₂ O ₃	2,0			V ₂ O ₅	1,05	
	V ₂ O ₅	1,05			інше	14,0	
	інше	14,0		2.	Пара	36,947	4,86
	H ₂ O	36,213			H ₂ O	36,947	
	Разом	760,464	100		Разом	760,464	100

У таблиці 5.7 наведено матеріальний баланс стадії окиснювальної регенерації вилуговувача.

Таблиця 5.7 Матеріальний баланс окиснювальної регенерації вилуговувача

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Фільтрат	8060,3719	95,39	1.	Суспензія ферум (III) гідроксосульфату	8445,894	99,95
	H ₂ O	6542,8979			H ₂ O	6604,103	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	123,80692			Fe ₂ (SO ₄) ₃	1379,541	
	FeSO ₄	1361,4868			HNO ₃	0,913	
	H ₂ SO ₄	32,180215			Na ₂ SO ₄	1,029	
2.	Каталізатор	5,0	0,06		Fe ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	460,308	
	H ₂ O	4		2.	Кисень	4,026108957	0,05
	NaNO ₂	1			O ₂	4,026108957	
3.	Кисень	84,54829	1				
	O ₂	84,54829					
4.	Залізний купорос	300,0	3,55				
	FeSO ₄ *7H ₂ O	300					
	Разом	8449,92	100		Разом	8449,92	100

У таблиці 5.8 наведено матеріальний баланс стадії фільтрування суспензії ферум (III) гідроксосульфату.

Таблиця 5.8 Матеріальний баланс фільтрування суспензії ферум (III) гідроксосульфату

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Суспензія ферум (III) гідроксосульфату	8445,894	90,17	1.	Вологий осад	920,616	9,83
	H ₂ O	6604,103			Fe ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	460,308	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1379,541			H ₂ O	460,308	
	HNO ₃	0,913		2.	Фільтрат	8445,894	90,17
	Na ₂ SO ₄	1,029			H ₂ O	7064,411	
	Fe ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	460,308			Fe ₂ (SO ₄) ₃	1379,541	
2.	Промвода	920,616	9,83		HNO ₃	0,913	
	H ₂ O	920,616			Na ₂ SO ₄	1,029	
	Разом	9366,51	100		Разом	9366,51	100

У таблиці 5.8 наведено матеріальний баланс стадії прожарювання осаду ферум (III) гідроксосульфату.

Таблиця 5.9 Матеріальний баланс прожарювання осаду ферум (III) гідроксосульфату

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Вологий осад	920,616	100	1.	ферум (III) оксид	300,6093	32,65
	Fe ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	460,308			Fe ₂ O ₃	300,6093	
	H ₂ O	460,308		2.	Парогазова суміш	620,0067	67,35
					H ₂ O	527,9451	
					H ₂ SO ₄	92,0616	
	Разом	920,616	10		Разом	920,616	100

При переробці 1000 кг Самотканського ільменітового концентрату за принциповою технологічною схемою представленою на рис. 5.1 одержують близько 720 кг синтетичного рутилу з вмістом TiO_2 не менше 92 % та 300 кг ферум (III) оксиду. Без урахування витрат на розігрівання печі на відновлення ільменіту витрачається не менше 60 кг вугілля та 85 кг кисню.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішена важлива науково-практична задача поглиблення ступеню переробки ільменітових концентратів з одержанням придатного для використання хлорною металургією титану синтетичного рутилу при використанні техногенної та природної сировини.

1. Відновлення ільменітових концентратів Самотканського родовища вуглецем при 1200 °С протягом 4 год веде до відновлення 90 % оксидів феруму у металічне залізо. Це значення перевищує ступінь металізації ВІ інших родовищ в таких умовах та може бути пояснене низьким вмістом домішок мангану та магнію у Самотканському ільменіті.

2. Вилуговування розчинами сульфатної кислоти веде до швидкого вилучення близько 50 % заліза відновленого ільменіту за механізмом реакції першого порядку з уявною енергією активації 40,2–42,6 кДж/моль, яка відповідає кінетичному контролю процесу. Порядок реакції по гідрогену складає 0,36–0,42. Перехід процесу до дифузійного контролю супроводжується різким уповільненням вилуговування.

3. Моделюванням у лабораторному експерименті вилуговування відновленого Самотканського ільменітового концентрату гідролізною сірчаною кислотою показано, що розділення взаємодії на окремі стадії з кінетичним (60 °С, 1 год.) та дифузійним контролем (75 °С, 3 год.) при протитечійному веденні процесу дозволяє отримати синтетичний рутіл з вмістом TiO_2 не менше 92 % та утилізувати відходи гідролізної сульфатної кислоти у залізний купорос та слабокислі (3–5 г/л) розчини ферум (II), алюмінію, магнію, титану(III) сульфатів.

4. Окиснювальне вилуговування відновленого ільменітового концентрату слабокислими розчинами $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ до ступеню вилучення заліза 7–8 % відбувається згідно автокаталітичної моделі Prout Tompkins $kt = \ln(a/(1-a))$ з уявною енергією активації $E_{\text{акт}} = 62.7$ кДж/моль. При більших вилученнях заліза процес переходить до моделі сфери, що стискається $kt = 1 - (1-a)^{1/3}$, з уявною енергією

активації $E_{\text{акт}}=47.3$ кДж/моль. Порядок реакції по Fe^{3+} першої та другої стадії вилуговування склав 1,24 та 1.30 відповідно.

5. Додаткове вилуговування продукту окиснювального вилуговування при 65 °C у 15 % H_2SO_4 протягом 3 год. знижує вміст феруму до 1,5–1,6 %. Після прожарювання при 800 °C протягом 1 год отримано синтетичний рутил з вмістом TiO_2 92 %.

6. Використання нітроген (II) оксиду у якості каталізатору окиснення киснем слабокислих розчинів FeSO_4 , може бути використано при регенерації відпрацьованих розчинів окиснювального вилуговування. Інтенсивний масообмін при високому вмісті газу у газорідній суміші дозволяє провести каталітичне окиснення без використання підвищених тиску та температури. При рН 1,1–1,5 та 60 °C у присутності 1,5–3,6 ммоль/л NO 0,5М розчин FeSO_4 кількісно окиснювали протягом 0,5–1,5 год. Осадження частини феруму у осаді кристалічного гідроксосульфату високої чистоти, може бути використано для утилізації вилугуваного феруму у продукти, на які наявний попит. Прожарюванням осаду $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$ при 750 °C одержано 99,4 % Fe_2O_3 , придатний для отримання пігментів.

7. Показано, що окиснення киснем у присутності нітроген(II) оксиду розчинів ферум (II) сульфату у сульфатній кислоті в газорідному реакторі з механічним диспергуванням суспензії без використання підвищених температур та тиску йде з високою швидкістю. Підвищення температури окиснення в діапазоні 25–40 °C прискорює окиснення, уявна енергія активації процесу $E_{\text{акт}}= 84.4$ кДж/моль. Порядок реакції по нітроген(II) оксиду складає 1,48.

8. Показано, що залежно від кількості внесеного каталізатору (0,004–0,018 моль/л) та температури окиснення 0,5–1,5 М розчинів ферум (II) сульфату у 1–2,5 М сульфатній кислоті може бути здійснене за 1–3 год. При окисненні суспензій залізного купоросу у підкисленому розрахованою кількістю сульфатної кислоти насиченому розчині ферум (II) сульфату отримано 40 % розчини ферум (III)

сульфату, які можуть бути використані у якості коагулянтів у процесах водопідготовки та очищення стічних вод.

9. Агітаційне вилуговування руди Мічурінського родовища при 75 °С та без використання підвищеного тиску показало, що заміщення в розчинах кислотного вилуговування урану до 40 % сульфатної кислоти на гідролізну кислоту виробництва пігментного TiO_2 , в якій FeSO_4 окиснений до ферум (III) сульфату, дозволяє при Тв. : Рід. = 1 : 1 підвищити вилучення урану з 76 % до 88 % при загальній витраті кислоти 90 кг/т руди. Максимум вилучення урану відповідає відношенню в фільтратах вилуговування концентрацій $\text{C}(\text{Fe}^{3+})/\text{C}(\text{Fe}^{2+}) \geq 1$. Заміщення понад 40 % сульфатної кислоти на окиснену гідролізну кислоту зменшує вилучення урану внаслідок негативного впливу домішок гідролізної кислоти. Збільшення витрати сульфатної кислоти, допованої окисненою гідролізною кислотою до 110 кг/т руди, не приводить до підвищення вилучення урану.

10. Використання протитечійного агітаційного вилуговування урану в кілька стадій додатково підвищує ступінь вилучення урану із упорної руди вище 90 %. Запропоноване рішення дозволяє знизити температуру автоклавного процесу або замінити його на агітаційне вилуговування в апаратах Пачука зі збереженням високих ступенів вилучення урану з упорних руд. Для остаточного висновку про придатність такого рішення для впровадження в практику виробництва уранових концентратів, необхідно дослідження впливу внесених з гідролізною кислотою домішок на інші стадії технологічного процесу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kothari, N. C. (1974). Recent developments in processing ilmenite for titanium. *International Journal of Mineral Processing*, 1(4), 287–305. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(74\)90001-5](https://doi.org/10.1016/0301-7516(74)90001-5)
2. Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Garcia-Tenorio, R., & Vaca, F. (2014). “A review of the production cycle of titanium dioxide pigment.” *Materials Sciences and Applications*, 05(07), 441–458. <https://doi.org/10.4236/msa.2014.57048>
3. Писаренко, С. В., Черненко, В. Ю., Чигиринець, О. Е., Камінський, О. М., & Мироняк, М. О. (2021). Лужне вилуговування титану з ільменіту іршанського родовища. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 51-56. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-139-6-51-56>
4. Awwad, N. S., & Ibrahim, H. A. (2013). “Kinetic extraction of titanium (IV) from chloride solution containing Fe(III), Cr(III) and V(V) using the single drop technique.” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(1-2), 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.03.009>
5. Nayl, A. A., Awwad, N. S., & Aly, H. F. (2009). Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH. Part 2. Leaching by H₂SO₄ and C₂H₂O₄. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 793–799. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.076>
6. Vásquez, R., & Molina, A. (2012). “Effects of thermal preoxidation on reductive leaching of ilmenite.” *Miner Engineering*, 39, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.05.003>
7. Zhang, W., Zhu Z., & Cheng C. Y. (2011). A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 108(3-4), 177–188. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005>
8. Haverkamp, R. G., Kruger, D., & Rajashekar, R. (2016). “The digestion of New Zealand ilmenite by hydrochloric acid.” *Hydrometallurgy*, 163, 198–203. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.015>

9. Gázquez, M. J., et al. (2021). A Review of the Commercial Uses of Sulphate Minerals from the Titanium Dioxide Pigment Industry: The Case of Huelva (Spain). *Minerals*, 11(6), 575. <http://doi.org/10.3390/min11060575>
10. Joy, M., & Bhat, K. H. (2025). An overview of phase analysis and strategies on the development of acid soluble titania for sulphate process. *Discover Chemistry*, 2(31). <https://doi.org/10.1007/s44371-025-00110-5>
11. Middlemas, S., Fang, Z. Z., & Fan, P. (2013). “A new method for production of titanium dioxide pigment.” *Hydrometallurgy*, 131–132, 107–113. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.002>
12. Guo, Y., Liu, S., Jiang, T., Qiu, G., & Chen, F. (2014). “A process for producing synthetic rutile from Panzhihua titanium slag.” *Hydrometallurgy*, 147–148, 134–141. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.009>
13. Dang, J., Zhang, G. H., & Chou, K. C. (2015). “Kinetics and mechanism of hydrogen reduction of ilmenite powders.” *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 443–451. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.057>
14. Zhang, L., Li, G. Q., & Zhang, W. (2011). “Synthesis of rutile from high titania slag by pyrometallurgical route.” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(10), 2317–2322. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61014-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61014-5)
15. Han, K. N. (1992). “New trends and challenges in leaching process.” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 8, 57–72. <http://doi.org/10.1080/08827509208952678>
16. Jia, L., et al. (2014). “Beneficiation of titania by sulfuric acid pressure leaching of Panzhihua ilmenite.” *Hydrometallurgy*, 150, 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.016>
17. Jabit, N. A. (2017). Chemical and electrochemical leaching studies of synthetic and natural ilmenite in hydrochloric acid solutions: dissertation ... Doctor of Philosophy : 040203. Perth, 343.
18. Jung, E. J., Kim, J. & Lee, Y. R. (2021). A comparative study on the chloride effectiveness of synthetic rutile and natural rutile manufactured from ilmenite ore. *Scientific Reports*, 11, 4045. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83485-6>

19. Iluka Resources. (2024). 2024 half year results interim report. Retrieved from <https://www.iluka.com/media/pannp5i3/2024-half-year-results-interim-report.pdf>
20. Xiang, J., et al. (2019). Preparation of synthetic rutile from reduced ilmenite through the aeration leaching process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 147, 107774. <http://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107774>
21. Farrow, J. B., Ritchie, I. M., & Mangano, P. (1987). The reaction between reduced ilmenite and oxygen in ammonium chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 18(1), 21–38. [http://doi.org/10.1016/0304-386X\(87\)90014-4](http://doi.org/10.1016/0304-386X(87)90014-4)
22. Becher, R.G. (1963). *Improved process for the beneficiation of ores containing contaminating iron. Australian Patent №247110.* <https://production.api.ipaustralia.gov.au/public/ipright-search-api/v1/patents/1960056550/specifications/content?kind=B0>
23. Bracanin, B. F., Cassidy, P. W., McKay, J., & Hockin, H. W. (1972). The development of a direct reduction and leach process for ilmenite upgrading. In: *Rostsell, W.C. (Ed.), Light Metals. TMS, New York, USA*, 209–259.
24. Bruckard, W. J., et al. (2004). The application of anthraquinone redox catalysts for accelerating the aeration step in the becher process. *Hydrometallurgy*, 73(1), 111–121. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.09.003>
25. Jayasekera, S., Marinovich, Y., Avraamides, J., & Bailey, S. I. (1995). Pressure leaching of reduced ilmenite: electrochemical aspects. *Hydrometallurgy*, 39(1-3), 183–199. [http://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00029-G](http://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00029-G)
26. Ward, J., Bailey, S., & Avraamides, J. (1999). The use of ethylenediammonium chloride as an aeration catalyst in the removal of metallic iron from reduced ilmenite. *Hydrometallurgy*, 53(3), 215–232. [http://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00046-8](http://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00046-8)
27. Kumari, E. J., Bhat, K. H., Sasibhushanan, S., & Mohan Das, P. N. (2001). Catalytic removal of iron from reduced ilmenite. *Minerals Engineering*, 14(3), 365–368. [http://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00008-5](http://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00008-5)
28. Guo, Y. F., Liu, S. S., Xiao-Wen, M. A., Tao, J., & Qiu, G. Z. (2010). Rusting kinetics of metallic iron in reduced ilmenite strengthened by hydrochloride. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 20(10), 2038–2044.

29. Fletcher, S., & Horne, M. D., (1996). *Treatment of titanium-containing material.* Australian Patent №7170063.
<https://production.api.ipaustralia.gov.au/public/ipright-search-api/v1/patents/1996046141/specifications/content?kind=A0>
30. Farrow, J. B., Ritchie, I. M., & Mangano, P. (1987). The reaction between reduced ilmenite and oxygen in ammonium chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 18(1), 21–38. [http://doi.org/10.1016/0304-386X\(87\)90014-4](http://doi.org/10.1016/0304-386X(87)90014-4)
31. Geetha, K. S., & Surender, G. D. (2000). Experimental and modelling studies on the aeration leaching process for metallic iron removal in the manufacture of synthetic rutile. *Hydrometallurgy*, 56(1), 41–62. [http://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00065-7](http://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00065-7)
32. Phung, T., & Nguyen, N. P. (2021). Becher Method Application for Ilmenite Concentrates of Vietnam. *Proceedings of the International Conference on Innovations for Sustainable and Responsible Mining*, 426–435. http://doi.org/10.1007/978-3-030-60839-2_22
33. Thambiliyagodage, C., Wijesekera, R., & Bakker, M. G. (2021). Leaching of ilmenite to produce titanium based materials: a review. *Discover Materials*, 1(20). <https://doi.org/10.1007/s43939-021-00020-0>
34. Lv, W., et al. (2019). Effect of preoxidation on the reduction of ilmenite concentrate powder by hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(8), 4031–4040. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.139>
35. Filippou, D., & Hudon, G. (2009). Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries. *JOM*, 61(10), 36–42. <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0150-3>
36. Lanyon, M. R., Lwin, T., & Merritt, R. R. (1999). The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate. *Hydrometallurgy*, 51(3), 299–323. [http://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00083-8](http://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00083-8)
37. Sinha, H. N. (1973) Murso process for producing rutile substitute. *Titanium Science and Technology*, 233–245. http://doi.org/10.1007/978-1-4757-1346-6_18
38. Walpole, E. A., & Winter, J. D. (2002). The Austpac ERMS and EARS processes for the manufacture of high-grade synthetic rutile by the hydrochloric acid

leaching of ilmenite. *Chloride metallurgy 2002. Montreal: Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, II*, 401–415.

39. Verhulst, D., Sabachy, B., Spitler, T., & Duyvesteyn, W. (2002). New development in the Altair hydrochloride TiO_2 pigment process. *Hydrometallurgy Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie*, 565–575.

40. Dunn, J. G. (1975). *Recovery of chlorine from iron chloride oxidation (U.S. Patent No. 3,865,920)*. United States Patent and Trademark Office. <https://patents.google.com/patent/US3865920A/en>

41. Kataoka, S., & Yamada, S. (1973). Acid leaching upgrades ilmenite to synthetic rutile. *Chem. Eng. Sci.* 80(7), 92–93

42. Zhang, W., Zhu, Z., & Cheng, C. Y. (2011). A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 108(3–4), 177–188. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005>

43. Jia, L., et al. (2014). Beneficiation of titania by sulfuric acid pressure leaching of Panzhihua ilmenite. *Hydrometallurgy*, 150, <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.016>

44. Ward, C. B. (1990). The production of synthetic rutile and by-product iron oxide pigments from ilmenite processing. Doctor of Philosophy. School of mathematical and phisycal sciences, Murdoch University. Perth, 348

45. Shian, C. D. (1966). *Preparation of Titanium dioxide and pure Iron Metal*, German Pat. 1208497, Jan 5, 1966; Chem. Abs., v. 64, 1966, p. 10820d

46. Stone, N. A., Wright, W., O'Byrne, M., & Bow, S., (2010). Novel Refractory Development for Synthetic Rutile Manufacture via the Becher Process. *Advances in Science and Technology*, 70, 91–101. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.70.91>

47. U.S. Geological Survey. (2025). Mineral commodity summaries 2025. U.S. Geological Survey, 212. <https://doi.org/10.3133/mcs2025>

48. Ганжа, О. А., Кузьманенко, Г. О., Охоліна, Т. В., & Ремезова, О. О., (2022). Сучасний стан мінерально-сировинної бази розсипних родовищ титану України.

Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Серія Геологія, 4(99). 60-66. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.99.08>

49. Middlemas, S. C. (2014). Energy-conscious production of titania and titanium powders from slag. Doctor of Philosophy. The University of Utah. Utah, 212.

50. Reck, E., & Richards, M. (1997). Titanium dioxide — Manufacture, environment and life cycle analysis: The tioxide experience. *Surface Coatings*, 80, 568–572. <https://doi.org/10.1007/BF02693848>

51. Галецький, Л. С., & Ремезова, О. О. (2011). Стратегія розвитку манерально-сировинної бази титану України. *Геологічний журнал*, 3, 66-72. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2011.3.139209>

52. Скомороха, В. М., Зареченний, В. Г., Воробйова, І. П., & Вакал, С. В. Виробництво двоокису титану пігментного сульфатним способом: монографія. – Суми: Арсенал-Пресс, 2002. – 204 с.

53. Михайлов, В. А. Стратегічні корисні копалини України та їхня інвестиційна привабливість: монографія. – Київ: ВПЦ «Київський університет», 2023. – 371 с.

54. Крошко, Ю. В. (2016). Цифрова структурно-літологічна модель бірзулівського розсипу ільменіту, *Перший незалежний науковий вісник*, 5, 4-7.

55. Сивий, М., Паранько, І., & Іванов, Є. Географія мінеральних ресурсів України: монографія. – Львів: Простір М, 2013. – 684 с.

56. Сіворонов, А., Богданова, М., & Венглівська, В. (2016). Мінералогічні особливості та умови формування ільменітових руд Валки-Гацьківського родовища. *Вісник Львівського університету. Серія геологічна*, 30, 63–69.

57. Ганжа, О. А., Ковальчук, О. А., & Крошко, Ю. В. (2024). Рудоносність вовчанського циркон-рутил-ільменітового родовища. *Геохімія та рудоутворення*, 45, 30-43. <https://doi.org/10.15407/gof.2024.45.030>

58. Первунина, А. А. (2012). О вещественном составе титаноциркониевых россыпей Малышевского месторождения. *Збагачення корисних копалин*, 50(91), 52-55.

59. Nikolenko, N. V., Dubenko, A.V., Suschinskii, A.D., Kalashnikov, Y.V. (2016). Decomposition of altered ilmenite by sulphuric acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 55-62.

60. Гахович, Н. Г., Венгер, В. В., & Кушніренко, О. М. (2023). Передумови та перспективи розвитку титанової галузі в Україні у повоєнний період. *Науковий вісник Міжнародної асоціації науковців. Серія: економіка, управління, безпека, технології*, 2(3). <https://doi.org/10.56197/2786-5827/2023-2-3-3>

61. Guo, S., Wang, H., Liu, X., Zhang, Z., & Liu, Y. (2024). Approaches for the Treatment and Resource Utilization of Electroplating Sludge. *Materials*, 17(7), 1707, 1-20. <https://doi.org/10.3390/ma17071707>

62. Kanari, N, et al. (2018). Thermal Behavior of Hydrated Iron Sulfate in Various Atmospheres. *Metals*, 8(12), 1084. <https://doi.org/10.3390/met8121084>

63. Huang, P., et al. (2014). Recycling sulfur and iron resources in the waste ferrous sulfate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 2229–2237. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4306-1>

64. Барсукова, Г. В., Вакал, С. В. (2014). Можливість використання відходу титанового виробництва як сировини III Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції присвяченої дню науки в Україні, (22–25 квітня 2014 р.) 30-31.

65. Zhang, R., et al. (2022). Application of different iron fertilizers for improving the photosynthesis and tuber quality of potato (*Solanum tuberosum* L.) and enhancing iron biofortification. *Chem. Biol. Technol. Agric.*, 9(1), 79. <http://doi.org/10.1186/s40538-022-00346-8>

66. Tu, J., et al. (2025). Optimization of $\text{FeSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Composite Flocculant for Enhanced Phosphorus Removal in Wastewater Treatment: A Response Surface Methodology Study. *Processes*, 13(3), 882. <http://doi.org/10.3390/pr13030882>

67. Castillo, J., et al. (2025). Statistical Modeling of NaCl and FeSO_4 Pretreatment Effect on Refractory Copper Ore Leaching. *Applied Sciences*, 15(3), 1375. <http://doi.org/10.3390/app15031375>

68. Cchem Mrsc, Ts. Dr. Md., et al. (2022). Implementation of $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as an Eco-Friendly Coagulant for the Elimination of Organic Pollutants from Tertiary Palm Oil Mill Effluent: Process Optimization, Kinetics, and Thermodynamics Studies. *Water*, 14(22), 3602. <http://doi.org/10.3390/w14223602>
69. Zhang, Y., Zhou, J.T., Wang, D., Zhang, A.L., & Wang, Y.O. (2004). Research on removal of sulfur dioxide from flue gas by FeSO_4 solution catalytic oxidation. *J. Dalian Univ. Technol*, 44, 60–64.
70. Bhatta, G., et al. (2024). Response of Thrombocytosis after Iron Replacement Therapy in Patients with Iron Deficiency Anemia. *Blood*. 144. 5259–5259. <http://doi.org/10.1182/blood-2024-202089>
71. Wu, L., et al. (2020). Dephosphorization using ceramsites modified by coprecipitation with FeSO_4 and KMnO_4 and high-temperature combustion. *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101162. <http://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101162>
72. Geng, Y., et al. (2024). Introducing Ferrous Sulfate to Cattle Manure and Corn Straw Composting Reduces Greenhouse Gas Emissions and Ammonia Volatilization. *Agronomy*, 14, 2996. <http://doi.org/10.3390/agronomy14122867>
73. Mei, J., et al. (2021). Effects of FeSO_4 dosage on nitrogen loss and humification during the composting of cow dung and corn straw. *Bioresource Technology*. 341(11). 125867. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125867>
74. Mayank, C. (2025). Ferrous Sulfate market size, share, growth & industry analysis by form, type, application and regional analysis, 2025-2032.- 210 p. Dubai, UAE: Kings Research
75. Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., García-Tenorio, R., & Vaca, F. (2009). Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1429–1440. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.067>
76. Yu, W., Peng, Yl. & Zheng, Yj. (2016). Effect of purification pretreatment on the recovery of magnetite from waste ferrous sulfate. *Int J Miner Metall Mater* 23, 891–897. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1304-2>

77. Huang, P., et al. (2015). A sustainable process to utilize ferrous sulfate waste from titanium oxide industry by reductive decomposition reaction with pyrite. *Thermochimica Acta*, 620, 18-27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.10.004>
78. Regel-Rosocka M. (2010). A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 57-69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.043>
79. Schiemann, M., Wirtz, S., Scherer, V., & Bärhold, F. (2013). Spray roasting of iron chloride FeCl₂: Numerical modelling of industrial scale reactors. *Powder Technology*, 245, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.034>
80. Jedlicka. (1978). Spray roasting regeneration of spent HCl as applied to small pickling plants. *Iron Steel Eng. Int. Technol. World Compet.* 55, 73–75.
81. Zhu, X., et al. (2019). Potentially More Ecofriendly Chemical Pathway for Production of High-Purity TiO₂ from Titanium Slag. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(5), <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05102>
82. Dan, Z., Hailian, L., Ji, C., & Deqian, L. (2020). Recovery of scandium from spent sulfuric acid solution in titanium dioxide production using synergistic solvent extraction with D2EHPA and primary amine N1923. *Hydrometallurgy*, 197, 105463. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105463>
83. Li, Y., et al. (2018). Separation and recovery of scandium and titanium from spent sulfuric acid solution from the titanium dioxide production process. *Hydrometallurgy*, 178, 1–6 <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.019>
84. Chen, Y., et al. (2021). Highly efficient recovery and purification of scandium from the waste sulfuric acid solution from titanium dioxide production by solvent extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106226. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106226>
85. Zhang, W., Zhang, T., Cai, L., Lv, G., & Cao, X. (2020). Preparation of Doped Iron Phosphate by Selective Precipitation of Iron from Titanium Dioxide Waste Acid. *Metals*, 10, 789. <http://doi.org/10.3390/met10060789>

86. Jiang, Z., et al. (2021). Dealkalization and Leaching Behavior of Fe, Al, Ca, and Si of Red Mud by Waste Acid from Titanium White Production. *ACS Omega*, 6(48), 32798–32808. <http://doi.org/10.1021/acsomega.1c04713>

87. Panzhuhua Weichuang Technology Development Co., Ltd. (2011). Comprehensive utilization method of titanium white waste acid and wastewater: CN102275970A China. <https://patents.google.com/patent/CN102275970A/en>

88. Яворський, В. Т., Курмачов, Е. О., & Калимон, Я. А. (2007). Енерготехнологічний аналіз виробництва пігментного титану (IV) оксиду сульфатним способом і розроблення концепції підвищення його ефективності. *Вісн. Нац. ун-ту «Львів. політехніка»*, 590, 38–41.

89. Про затвердження Гігієнічних нормативів якості води водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення: Наказ МОЗ України від 02.05.2022 № 721. База даних «Законодавство України», Верховна Рада України. <https://zakon.rada.gov.ua/go/z0524-22>

90. European Parliament & Council of the European Union. (2000). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities*, L 327, 1–73. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32000L0060>

91. Gok, O. (2011). Catalytic oxidation mechanism of oxy-nitrogen species (NO_x) in FeSO₄ electrolyte. *Nitric Oxide*, 25(1), 47–53. <http://doi.org/10.1016/j.niox.2011.05.003>

92. Baldwin, S. A., & Weert, G. V. (1996). On the catalysis of ferrous sulphate oxidation in autoclaves by nitrates and nitrites. *Hydrometallurgy*, 42(2), 209–219. [http://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00092-U](http://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00092-U)

93. Gok, O. (2012). Ferrous oxidation catalyzed by oxy-nitrogen species (NO_x). *Asian Journal of Chemistry*, 24(12), 5485–5489

94. Subasinghe, H. C. S., & Ratnayake, A. S. (2023). Effect of different carbon sources on the conversion of ilmenite into synthetic rutile via ball milling induced

carbothermic reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 954, 170086. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170086>

95. Gou, H. P., Zhang, G. H., & Chou, K. C. (2014). Phase Evolution During the Carbothermic Reduction Process of Ilmenite Concentrate. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46(1), 48–56. <http://doi.org/10.1007/s11663-014-0175-z>

96. Gou, H. P., Zhang, G. H., Hu, X. J., & Chou, K. C. (2017). Kinetic study on carbothermic reduction of ilmenite with activated carbon. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(8), 1856–1861. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60209-7](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60209-7)

97. Wijewardhana, D., Subasinghe, C., & Ratnayake, A. S. (2021). Value Addition to Ilmenite Using Carbonized Waste Coconut Shells: a Mechanochemical Approach Aided with Powdered Seashells as a Rate Raiser. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 38(3), 1573–1587. <https://doi.org/10.1007/s42461-021-00420-z>

98. Wang, Y., et al. (2008). Reduction mechanism of natural ilmenite with graphite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 962-968. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60166-1](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60166-1)

99. Mihalasky, M., Michel-Sendis, F., & Grancea, L. (2022). Uranium 2022: Resources, Production and Demand. *NEA.*, 7634, 568

100. Grancea, L., Mihalasky, M., & Fairclough, M. (2020). Uranium Resources 2020, Production and Demand. *NEA.*, 7551, 484.

101. Wang, B., et al. (2024). Water-Rock reactions in the acid leaching of Uranium: Hydrochemical characteristics and reaction mechanisms. *J. Hydrol.*, 641, 131798. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2024.131798>

102. Wang, J., et al. (2020). Geochemistry and Acid Hydrometallurgy Accessibility of Uraninite from Mianhuakeng Granite-Hosted Uranium Deposit, South China. *Minerals*, 10(9), 747. <https://doi.org/10.3390/min10090747>

103. Manfredi, C., et al. (2006). On the Hydrolysis of the Tetravalent Uranium Ion U^{4+} . *J. Solution Chem.*, 35, 927–937. <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9037-x>

104. Habashi, F. (2020). Dissolution of uraninite. *Hydrometallurgy*, 194, 105329. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105329>

105. Mkhathshwa, S. F., Guy, B. M., Smith, A. J. B., & Viljoen, K. S. (2020). A mineralogical perspective on the recovery of uranium from brannerite-rich ore at Cooke Section, West Rand Goldfield, South Africa. *South African Journal of Geology*, 123(4), 615–632. <https://doi.org/10.25131/sajg.123.0031>
106. Lin, H. et al. (2021). A multiparametric study on the dissolution of synthetic brannerite. *npj Mater. Degrad.*, 5(1), 30. <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00173-6>
107. Lottering, M. J., Lorenzen, L., Phala, N. S., Smit, J. T., Schalkwyk, G. A. C. (2008). Mineralogy and uranium leaching response of low grade South African ores. *Miner. Eng.*, 21(1), 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.06.006>
108. Ram, R., Charalambous, F., Tardio, J., & Bhargav, S. (2011). An investigation on the effects of Fe (FeIII, FeII) and oxidation reduction potential on the dissolution of synthetic uraninite (UO₂). *Hydrometallurgy*, 109(1–2), 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.06.005>
109. Li, G., & Yao, J., (2024). A Review of In Situ Leaching (ISL) for Uranium Mining. *Mining*, 4(1), 120–148. <https://doi.org/10.3390/mining4010009>
110. Bhargava, S. K., et al. (2015). A review of acid leaching of uraninite. *Hydrometallurgy*, 151, 10–24. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.015>
111. Ho, E. M., & Quan, C. H. (2007). Iron(II) oxidation by SO₂/O₂ for use in uranium leaching. *Hydrometallurgy*, 85(2–4), 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.09.002>
112. Wang, P., et al. (2022). Effect of Pyrite on the Leaching Kinetics of Pitchblende in the Process of Acid In Situ Leaching of Uranium. *Minerals*, 12(5), 570. <https://doi.org/10.3390/min12050570>
113. Zhang, Z., et al. (2023) Research on conventional leaching process and leaching kinetics of a hard rock uranium mine. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 332, 4929–4942. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09234-3>
114. Kaksonen, A. H., Lakaniemi, A-M., & Tuovinen O. H. (2020). Acid and ferric sulfate bioleaching of uranium ores: A review. *J. Cleaner Prod.*, 264, 121586. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121586>

115. Epstein, I. R., Kustin, K., & Warshaw, L. J. (1980). A kinetics study of the oxidation of iron (II) by nitric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 102(11), 3751–3758. <http://doi.org/10.1021/ja00531a015>
116. Kozhura, O., Tsybulia, Y., Derimova, A., & Yaroshenko, V. (2025). Identifying the conditions for production of synthetic rutile by leaching of reduced samotkan ilmenite with ferric sulfate solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 134(2), 14-23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2025.328308>
117. Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., & Kovalenko, I. L. (2025). Leaching of reduced ilmenite concentrate from the samotkan deposit using sulfuric acid solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 150-157. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-159-2-150-157>
118. Lv, W., et al. (2019). Effect of preoxidation on the reduction of ilmenite concentrate powder by hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(8), 4031-4040, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.139>
119. Sarker, M. K., Rashid, A. K. M. B., & Kurny, A. S. W. (2006). Kinetics of leaching of oxidized and reduced ilmenite in dilute hydrochloric acid solutions. *Intl. J. Miner. Process*, 80, 223-228. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.04.005>
120. El-Guindy, M. I., & Davenport, W. G. (1970). Kinetics and mechanism of ilmenite reduction with graphite. *Metallurgical Transactions*, 1, 1729–1734. <https://doi.org/10.1007/BF02642023>
121. Rhamdhani, M. A., Ahmad, S., Pownceby, M. I., Bruckard, & W. J., Harjanto, S. (2018). Selective sulphidation of impurities in weathered ilmenite. Part 1 – Applicability to different ilmenite deposits and simulated Becher kiln conditions. *Minerals Engineering*, 121, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.005>
122. Nikiforova, A, Kozhura, O., & Pasenko, O. (2016). Leaching of vanadium by sulfur dioxide from spent catalysts for sulfuric acid production. *Hydrometallurgy*, 164, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.004>
123. House, J. E. (2007). Principles of chemical kinetics – 2nd ed. USA: Academic Press, 336.

124. Duong, B. N., Truong, T. N., & Nguyen, T. T. (2020). The Upgrading of Ha Tinh Ilmenite to Synthetic Rutile by Becher Process. *Materials Science Forum*, 985, 115–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.985.115>
125. Abdelgalil, M. S., El-Barawy, K., Ge, Y., & Xia, L. (2023). The Recovery of TiO_2 from Ilmenite Ore by Ammonium Sulfate Roasting–Leaching Process. *Processes*, 11(9), 2570. <https://doi.org/10.3390/pr11092570>
126. Matijević, E., Sapienszko, R. S., & Melville, J. B. (1975). Ferric hydrous oxide sols I. Monodispersed basic iron(III) sulfate particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(3), 567–581. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90180-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90180-0)
127. Кожура, О. В., & Цибуля, Є. О. (2025). Використання нітроген(II) оксиду у якості каталізатору окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум(II) сульфату. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, 36(2), 247-255. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.2.2/34>
128. Zhou, Y., et al. (2020). Uranium recovery from sandstone-type uranium deposit by acid in-situ leaching - an example from the Kujieertai. *Hydrometallurgy*, 191, 105209. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105209>
129. Laxen, P. A. (1971). Dissolution of uranium dioxide as an electron transfer reaction. the recovery of uranium. Proceedings of a Symposium. *International Atomic Energy Agency*, Vienna.
130. Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., Kovalenko, I. L. (2025). Agitation leaching of uranium from the michurinske deposit. *Journal of Chemistry and Technologies*, 33(1), 228-238. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i1.325237>

ДОДАТОК А Список публікацій за темою дисертації

1. Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., & Kovalenko, I. L. (2025). Leaching of reduced ilmenite concentrate from the Samotkan deposit using sulfuric acid solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 150-157. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-159-2-150-157>
2. Kozhura, O. V., Tsybulia, Y. O., & Kovalenko, I. L. (2025). Agitation leaching of uranium from the Michurinske deposit. *Journal of Chemistry and Technologies*, 33(1), 228-238. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i1.325237>
3. Kozhura, O., Tsybulia, Y., Derimova, A., & Yaroshenko, V. (2025). Identifying the conditions for production of synthetic rutile by leaching of reduced Samotkan ilmenite with ferric sulfate solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 134(2), 14-23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2025.328308>
4. Кожура, О. В., & Цибуля, Є. О. (2025). Використання нітроген(II) оксиду у якості каталізатору окиснення киснем сірчаноокислих розчинів ферум(II) сульфату. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, 36(2), 247-255. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.2.2/34>
5. Цибуля Є. О., Ярошенко В. С., Кожура О. В., Коваленко І. Л. Одержання реагентів для очищення стічних вод в процесі отримання синтетичного рутилу із ільменіту XXI Міжнародна науково-практична конференція 25–26 травня 2023 р., Ресурси природних вод карпатського регіону. м. Львів- С.178-181.
6. Цибуля Є. О., Ярошенко В. С., Лахман М. С., Кожура О. В. Утилізація гідролізної кислоти пігментного виробництва в процесі отримання штучного рутилу Технологія-2023: Міжнародна науково-практична конференція 26 травня 2023 р., м. Київ- С.209-210.
7. Цибуля Є., Кожура О. Використання гідролізної сірчаної кислоти при вилуговуванні уранових руд Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (26-29 вересня 2023 р., м. Київ).- Київ.- 2023.- С.230.
8. Цибуля Є. О., Кожура Р. О., Ярошенко В. С., Кожура О. В. Кінетична модель кислотного вилуговування відновленого Самотканського ільменіту XI

Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології» (Дніпро, 06-07 грудня 2023). – Д., 2023. – С. 109-110.

9. Цибуля Є., Кожура Р. Математична модель кінетики вилуговування відновленого ільменітового концентрату сірчаною кислотою II Міжнародна науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”, 21-22 листопада 2024 р. - К.: НУХТ, 2024 р. - С.215-216.

10. Ярошенко В., Кожура Д., Цибуля Є. Утилізація залізовмісних відходів титанової галузі II Міжнародна науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”, 21-22 листопада 2024 р. - К.: НУХТ, 2024 р. - С.239-240.

11. Кожура О. В., Цибуля Є. О., Письменний Б. В. Використання залізовмісних відходів титанової галузі для покращення показників вилуговування уранових руд II Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Восьводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (16–18 квітня 2025 р., м. Харків). – Київ, 2025.

12. Цибуля Є. О., Кожура Д. О., Ярошенко В. С. Одержання реагентів для очищення стічних вод в процесі отримання синтетичного рутилу із ільменіту XXIII Міжнародна науково-практична конференція 29–30 травня 2025 р., Ресурси природних вод карпатського регіону. м. Львів- С.283-285.

ДОДАТОК Б



ТОВ «Смартсинтез»
Код ЄДРПОУ 44843928
51937, Дніпропетровська обл.,
м. Кам'янське, пр. Героїв АТО, 7В



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ТОВ Смартсинтез

А. Г. Мандрика

(підпис)

«24» липня

2024р.

Акт

про дослідно—промислове впровадження технології отримання коагулянту
40%-го розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ шляхом окислення розчину залізного купоросу киснем
у присутності каталітичних кількостей оксидів азоту

Даним актом підтверджується те, що протягом 2024 року на створеній
дослідно-промисловій установці співробітниками ТОВ «Смартсинтез»
відпрацьовувалась запропонована технологія виробництва залізовмісного
коагулянту.

Технологія полягала в проведенні окислення розчинів залізного купоросу
киснем у присутності каталітичних кількостей зв'язаного азоту у газо-рідинному
реакторі з замкнутим циркуляційним контуром. При відпрацюванні режимів
технологічного процесу було підтверджене запропоноване технологічне рішення
та отримані дослідно-промислові партії коагулянту 40%-го розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ у
кількості 5т, які відповідають вимогам ТУ У 20.1-03327724-006:2013



ТОВ «Смартсинтез»
Код ЄДРПОУ 44843928
51937, Дніпропетровська обл.,
м. Кам'янське, пр. Героїв АТО, 7В

Результати дослідно-промислового відпрацювання процесу було використано при розробці вихідних даних та техніко-економічного обґрунтування створення багатотоннажного виробництва залізовмісного коагулянту.

На даний час дослідно-промислова установка експлуатується у режимі виробництва товарного коагулянту 40%-го розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, який реалізується підприємствам України.

Витрати електроенергії та пари на виробництво 1 т товарної продукції в умовах дослідно-промислової установки склали 30 кВт та 0,25 Гкал відповідно. Витрати сировини представлені в таблиці.

Таблиця Витрати сировини (кг) на виробництво 1 т 40%-го розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

сировина	Залізний купорос	вода	Сірчана кислота 94%	Оксид азоту	кисень
маса, кг	556	320	107	5	36

Технічний директор
Начальник виробничої дільниці

Пасенко О. О.
Торба А. О.

аспірант каф. ТНР та Е ННІ УДХТУ
доцент каф. ТНР та Е ННІ УДХТУ

Є.О. Цибуля
к.х.н. О.В. Кожура