

## АНОТАЦІЯ

*Дубенко А.В.* Інтенсифікація процесу вилуговування ільменітових концентратів Малишевського родовища у виробництві пігментного діоксиду титану. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2020.

Пігментний діоксид титану є одним з найпоширеніших продуктів неорганічного синтезу, який використовується в паперово-целюлозній, лако-фарбовій, фармацевтичній, косметичній, харчовій промисловостях, тощо.

В Україні пігментний діоксид титану виробляють за сульфатнокислотою технологією, а найпоширенішою вихідною сировиною для виробництва пігментного  $TiO_2$  є ільменітові концентрати. Україна володіє великими запасами ільменіту, що складаються з 40 розвіданих розсипних та корінних родовищ, на 16-ти з яких сьогодні проводиться промисловий видобуток і збагачення. Основні запаси ільменіту зосереджені в формі рудних розсипів Малишевського та Іршанського родовищ. Одержані з цих родовищ ільменітові концентрати відрізняються своїм мінералогічним складом і, відповідно, хімічними властивостями. Так, наприклад, переробка ільменітових концентратів Малишевського родовища сульфатнокислотним способом вилуговування, навіть при використанні найбільш «жорстких» умов сульфатизації (200°C, 96 мас.% сульфатна кислота), не дозволяє повністю розкривати вихідний рудний матеріал (ступінь вилучення титану не перевищує 50-60%). Це, в свою чергу, призводить до відносно низького ступеня використання сировини, накопиченню промислових шламів та зниженню загальної ефективності виробництва.

Основною причиною низького ступеня переробки ільменіту Малишевського родовища вважається висока ступінь його змінності. Як відомо, ільменіти можна розділити на дві категорії за ступенем змінності: ільменіт з мольним

співвідношенням  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$  і змінений ільменіт із співвідношенням  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ . При тривалому вивітрюванні руди за рахунок окиснення двовалентного феруму і його винесення, відбувається збагачення ільменіту титаном (так звана лейкоксенізація, яка призводить до підвищення вмісту  $\text{TiO}_2$  до 60-65 мас.% і вище). Зміна хімічного складу ільменітів робить їх менш придатними для сульфатнокислотного способу виробництва діоксиду титану і тому в промисловості такі руди використовують в сумішах із звичайним ільменітом.

Аналіз науково-технічної літератури показав, що причини, які визначають розчинність ільменіту в сульфатній кислоті залишаються дискусійними протягом останніх десятиліть, а дослідження, які присвячені саме зміненим ільменітам, в літературі представлені в досить невеликій кількості. Як правило, вказується, що ефективність процесу переробки титановмісної сировини визначається багатьма факторами: реакційною здатністю мінеральної сировини, її дисперсністю, умовами процесу вилуговування (температурою, концентрацією кислоти), тощо. Нажаль, на основі літературних даних неможливо визначити оптимальні умови підвищення ефективності процесу вилуговування ільменітових концентратів, оскільки всі випробування проводили в різних умовах та з різною сировиною.

Очевидно, що виявлення причин, які обумовлюють низьку реакційну здатність зміненого ільменіту, а також визначення можливих способів інтенсифікації процесу його хімічного розкладання є актуальними задачами, вирішення яких дозволить підвищити ступінь використання сировини, зменшити собівартість продукції, а також кількість промислових відходів (за рахунок переробки рутилізованих шлаків).

Дисертаційна робота присвячена теоретичному і експериментальному обґрунтуванню закономірностей процесу сульфатнокислотного вилуговування титану із ільменітових концентратів Малишевського родовища та встановленню технологічно доцільних умов інтенсифікації процесу їх хімічного розкладання у виробництві пігментного діоксиду титану.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання: дослідити кінетику процесу сульфатизації зміненого ільменіту та можливість його інтенсифікації фізичними методами, а саме за рахунок механічної, термічної та ультразвукової активації; дослідити вплив на кінетику процесу сульфатизації зміненого ільменіту хімічних факторів: концентрації розчинів сульфатної кислоти, плазмохімічної активації розчинів сульфатної кислоти, введення реагента-активатора в реакційну суміш; провести термодинамічний аналіз хімічних перетворень в системах  $TiO_2-SO_3-H_2O$  та  $TiO_2-NaF-SO_3-H_2O$  та визначити термодинамічну ймовірність реакцій, що мають місце при вилуговуванні ільменітових руд; визначити технологічно доцільні умови процесу переробки зміненого ільменіту сульфатно-фторидним способом, розробити принципову технологічну схему оцінити економічні витрати на переробку змінених ільменітових концентратів запропонованим способом.

Як відомо, методи інтенсифікації хіміко-технологічних процесів зручно поділити на фізичні та хімічні. В роботі досліджено кінетику процесу сульфатизації зміненого ільменіту та можливість його інтенсифікації такими фізичними методами, як механічна, термічна та ультразвукова активація. В якості хімічних чинників впливу на кінетику процесу сульфатизації розглядали концентрацію розчинів сульфатної кислоти, її плазмохімічну активацію та введення реагента-активатора в реакційні суміші.

В результаті проведених досліджень вперше показано, що механічна активація ільменітової руди призводить до двох ефектів: збільшується швидкість її хімічного розчинення в сульфатній кислоті і одночасно знижується ступінь використання рудної сировини, оскільки в шламах підвищується частка нерозчинного рутилу. Експериментально доведено, що в процесі подрібнення фазовий склад ільменітового концентрату якісно і кількісно змінюється: після помелу протягом 2-х годин вміст ільменіту і псевдорутилу знижується, відповідно, до 3,1 і 63,1%, в той час, як вміст рутилу збільшується до 28,7% і з'являється псевдобрукіт в кількості 5,1%.

Вперше встановлено, що ультразвук на відміну від загальноприйнятих уявлень не інтенсифікує, а, навпаки, знижує ступінь вилучення титану, що обумовлено його впливом на швидкість полімеризації гідросокомплексів титану. Аналогічний ефект знайдено при дослідженні впливу температури на ефективність вилуговування титану. Показано, що ефективність вилучення титану в процесі сульфатизації зміненого ільменіту за температур вище 190°C починає знижуватися. Наприклад, при проведенні процесу за температури 200°C через 180 хвилин сульфатизації втрати титану наближаються до 60%, що пояснено утворенням нерозчинної в кислотах полімерної форми солей титану.

Експериментально доведено, що процес вилуговування повинен розглядатися як двостадійний: початкові ділянки кінетичних кривих до моменту утворення плаву найкращим чином описуються рівнянням моделі «стискної сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції, а після утворення плаву змінюється режим процесу і кінетичні криві описуються рівнянням одновимірної дифузії.

Вперше, для зміненого ільменіту було показано, що використання розчинів сульфатної кислоти з концентрацією понад 85 мас.% призводить до різкого зниження константи швидкості процесу сульфатнокислотного вилуговування титану. Висловлено припущення, що в якості частинок, що безпосередньо беруть участь у хімічному розчиненні ільменіту в розчинах сульфатної кислоти, слід розглядати не молекули  $H_2SO_4$ , а її гідрати  $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ , які на поверхні мінералів утворюють активовані комплекси іншої будови, ніж молекули негідратованої сульфатної кислоти. Дослідження розчинів сульфатної кислоти методами ЯМР показали, що хімічний зсув протонів сульфатної кислоти лінійно збільшується зі зростанням концентрації розчинів аж до 85 мас.%. При цьому, напівширина піків швидко збільшується при наближенні концентрації кислоти до 85 мас.%, а потім також різко зменшується.

Встановлено, що застосування плазмохімічно активованої сульфатної кислоти на стадії сульфатизації ільменіту є недоцільним, оскільки, замість інтенсифікації процесу вилуговування активована кислота ініціює процес утворення нерозчинного  $TiO_2$  рутильної модифікації.

Дослідження термодинамічної рівноваги в системах  $\text{TiO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  і  $\text{TiO}_2\text{--NaF--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  показали, що рутил може спонтанно розчинятися в безводній  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і в її водних розчинах з утворенням солей  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  і  $\text{TiOSO}_4$ . Разом з тим, експериментально доведено ефект загальмованості таких реакцій через кінетичні труднощі, які пояснюються особливостями властивостей катіонів  $\text{Ti}(\text{IV})$  і кристалічної структури рутилу. Висловлено припущення, що розрив зв'язків  $\text{Ti--O--Ti}$  без додаткових деформацій кристалічної ґратки є більш вигідним при використанні менших за розміром аніонів, в якості котрих можна розглядати фторид-іони. Термодинамічний аналіз сульфатно-фторидного вилуговування титану підтвердив додаткове зниження енергії Гібса реакції розчинення рутилу сульфатною кислотою в присутності фторид-іонів.

Вперше було досліджено вплив природи фторуєчого реагенту на процес вилуговування. Встановлено, що плавикова кислота і її солі в різній мірі інтенсифікують процес вилуговування: ефективність процесу з  $\text{NaF}$  у декілька разів більша, ніж при використанні  $\text{CaF}_2$  або плавикової кислоти.

Дослідження з визначення оптимального співвідношення  $\text{Ti:F}$  показали, що найбільший ступінь вилучення титану спостерігається в експериментах з реакційною сумішшю з мольним модулем  $\text{Ti:F} = 1:2$ . Показано, що поступове (дробове) додавання  $\text{NaF}$  у реакційну суміш є більш ефективним і дозволяє в умовах модельного експерименту підвищувати ступінь вилучення титану з рутилу на 15% при кожному додаванні наважки фториду, за умови  $\text{Ti:F} = 1:2$ .

Встановлено, що ефективність вилучення титану сульфатно-фторидним способом закономірно зростає з підвищенням концентрації кислоти в діапазоні 30-85%. Вилуговування, з використанням більш концентрованих розчинів кислоти менш інтенсивне, що добре пояснюється поступовим зниженням концентрації кислоти. Також встановлено, що оптимальною температурою досліджуваного процесу є  $100^\circ\text{C}$ , оскільки з підвищенням температури ступінь вилуговування титану різко знижується, що пояснюється випаровуванням  $\text{HF}$  та призупиненням процесу розчинення рутилу.

Запропоновано модифіковане рівняння моделі «стискної сфери», яке описує гетерогенний хімічний процес за участю трьох реагентів: одного твердого (рутилу) та двох у рідинній фазі (сульфатної кислоти та фторид-іонів). Показано, що швидкість процесу залежить як від концентрації сульфатної кислоти, так і від концентрації фторидів.

Вперше встановлено, що добавки фториду натрію інтенсифікують реакцію між сульфатною кислотою і рутилом за допомогою зниження енергії активації з 62,5 до 45,0 кДж/моль. Тому, кислотне розкладання рутилу в присутності добавок фториду натрію запропоновано розглядати як гомогенно-гетерогенний каталітичний процес, в якому фторид-іони виконують роль біфункціонального каталізатора.

Встановлені технологічно доцільні умови процесу сульфатно-фторидного способу вилуговування титановмісної сировини: мольне співвідношення  $Ti:F = 1:2$ ,  $C(H_2SO_4) = 85$  мас.%, температура 100°C.

При дослідженні стадії «білої» фільтрації і відмивки гідратованого діоксиду титану (ГДТ) від сторонніх іонів було встановлено, що іони фтору специфічно адсорбуються на поверхні ГДТ. Доведено, що використання ультразвуку на стадії відмивки осадів ГДТ інтенсифікує процес десорбції фторид-іонів з поверхні ГДТ в 2-4 рази. Отримана математична модель процесу видалення фторид-іонів на стадії відмивки ГДТ, яка визначає оптимальні умови процесу відмивки від домішок електролітів: час контакту промивної рідини з осадом ГДТ – 40 хв,  $pH = 8,0 \pm 0,3$ .

В дисертаційній роботі також розглянуті питання розробки технологічної схеми та оцінки витрат на переробку зміненого ільменіту. З метою зменшення витрат фторуєчого агенту на реакцію з ферумом в ільменітовому концентраті запропоновано розділити стадію вилуговування на 2 етапи: перший – сульфатнокислотне вилуговування ільменітового концентрату з видаленням феруму з реакційного середовища і другий – сульфатно-фторидне вилуговування рутилвмісних шламів (залишок ільменіту, що не розчинився на попередній стадії).

Таким чином, в роботі теоретично і експериментально обґрунтовано основні закономірності процесу сульфатнокислотного вилуговування титану із змінених ільменітових концентратів Малишевського родовища, розглянуті основні способи його фізичної та хімічної інтенсифікації, встановлені технологічно доцільні умови процесу їх сульфатнокислотного розкладання у виробництві пігментного діоксиду титану.

*Ключові слова:* ільменіт, рутил, сульфатна кислота, вилуговування, сульфатно-фторидний спосіб, інтенсифікація процесу, активація процесу, біфункціональний каталізатор, енергія активації, математична модель.

## ABSTRACT

*Dubenko A.V.* Intensification of the leaching process of ilmenite concentrates of Malyshevske deposit in the production of the titanium dioxide pigment. – Qualifying scientific work, the manuscript.

Thesis for a PhD degree in specialty 161 Chemical Technology and Engineering (16 Chemical and bioengineering). – State Higher Education Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipro, 2020.

Pigment titanium dioxide is one of the most common products of inorganic synthesis, which is used in the paper, paint, pharmaceutical, cosmetic, food industries, etc.

In Ukraine, pigment titanium dioxide is produced by the sulfate acid leaching method, and the most common raw material for the production of pigment  $\text{TiO}_2$  is ilmenite concentrates. Ukraine has large reserves of ilmenite, consisting of 40 explored placer and primary deposits, and mining and enrichment have occurred currently in 16 of which. The main reserves of ilmenite are presented in the form of ore of Malyshevske and Irshanske deposits. The ilmenite concentrates obtained from these deposits differ in its mineralogical composition and, accordingly, in its chemical properties. For example, processing of ilmenite concentrates of the Malyshevske deposit by sulfate acid leaching method, even when using the "hardest" conditions of sulfatization (200°C, 96 wt.% sulfuric acid), does not allow to process the source ore material completely (a titanium leaching degree does not exceed 50-60%). This result, in turn, leads to relatively low the using degree of raw materials, accumulation of industrial sludge and reduced overall production efficiency.

The main reason for the low degree of ilmenite processing from the Malyshevske deposit is considered to be the high degree of its alteration. As is known, ilmenites can be divided into two categories according to the degree of alteration: ilmenite with a molar ratio of  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$  and altered ilmenite with a molar ratio of  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ . The enrichment of ilmenite with titanium is occurred due to the iron(II) oxidation and its removal with prolonged weathering of the ore. Such a process is called



leukoxenization, and it leads to an increase in  $\text{TiO}_2$  content up to 60-65 wt.% and above). The change in the chemical composition of ilmenites makes them less suitable for the sulfuric acid method of titanium dioxide production and, therefore, such ores are used in mixtures with ordinary ilmenite in the manufacture.

An analysis of the scientific and technical literature has shown that the reasons which determine the ilmenite solubility in sulfuric acid have remained controversial in recent decades, and studies devoted to altered ilmenites are presented in a relatively small number in the literature. As usual, the efficiency of the leaching process of titanium-bearing raw materials is determined by many factors: the reactivity of mineral raw materials, its dispersion, the conditions of the leaching process (temperature, acid concentration), etc. Unfortunately, it is impossible to determine the optimal conditions to improve the efficiency of the leaching process of ilmenite concentrates based on literature data, because all researches were performed in different conditions and using different raw materials.

Obviously, identifying the causes of low reactivity of altered ilmenite, as well as identifying the possible ways to intensify the process of its chemical decomposition are actual tasks. The solution to these tasks will lead to increase the using degree of raw materials, reduce production costs, and industrial waste (due to sludge processing).

The dissertation is devoted to the theoretical and experimental substantiation of regularities of the sulfuric acid leaching process of titanium from ilmenite concentrates from Malyshevskoe deposit and the founding of technologically expedient conditions of process intensification of its chemical decomposition in the production of pigment titanium dioxide.

To achieve this aim it is necessary to solve the following tasks: to research the kinetics of the sulfatization process of altered ilmenite and the possibility of its intensification by physical methods, specifically, due to mechanical, thermal and ultrasonic activation; to research the influence of chemical factors on the kinetics of the sulfatization process of altered ilmenite, namely: concentration of sulfuric acid solutions, plasma-chemical activation of sulfuric acid solutions, adding of activator-reactant into the reaction mixture; to carrying on thermodynamic analysis of chemical

transformations in the systems  $\text{TiO}_2\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2\text{--NaF--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  and to determine the thermodynamic probability of reactions that take place during the leaching of ilmenite ores; to determine technologically feasible conditions of the processing of altered ilmenite by sulfate-fluoride method, to develop a basic technological scheme and to evaluate the economic feasibility of processing of altered ilmenite concentrates by the proposed method.

As is known, intensification methods of chemical-technological processes can be divided into physical and chemical. The kinetics of the sulfatization process of altered ilmenite and the possibility of its intensification by such physical methods as mechanical, thermal and ultrasonic activation are studied. The concentration of sulfuric acid solutions, its plasma-chemical activation and the adding of the activator-reactant into the reaction mixtures were considered as chemical factors influencing the kinetics of the sulfatization process.

It was first experimentally proven that the mechanical activation of ilmenite ore leads to two effects: the rate of its chemical dissolution in sulfuric acid increases, and the degree of ore using decreases at the same time, because of the proportion increasing of insoluble rutile in sludge. It is experimentally proved that the phase composition of ilmenite concentrate changes qualitatively and quantitatively in the grinding process. The content of ilmenite and pseudorutile decreases, respectively, to 3.1 and 63.1%, the rutile content increases to 28.7%, phase of pseudobrukite appeared in the amount of 5.1% after grinding for 2 hours.

For the first time, it was found that ultrasound, in contrast to conventional beliefs, does not intensify, but, on the contrary, reduces the leaching degree of titanium, due to its effect on the polymerization rate of titanium hydroxocomplexes. A similar effect was found in the research of the effect of temperature on the efficiency of titanium leaching. It is shown that the efficiency of titanium leaching in the sulfatization process of altered ilmenite at temperatures above  $190^\circ\text{C}$  begins to decrease. For example, the titanium losses approach 60%, when carrying out the process at a temperature of  $200^\circ\text{C}$  after 180 minutes of sulfatization. This is explained by the formation of acid-insoluble polymeric form of titanium salts.

It is experimentally proved that the leaching should be considered as a two-stage process: the initial sections of kinetic curves are best described by the equation of the "contracting sphere" model with the limiting stage of the chemical reaction and the process mode changes after the formation of the melt, and the kinetic curves are described by the equation of one-dimensional diffusion.

For the first time, it was shown for the altered ilmenite that the use of sulfuric acid solutions with a concentration of more than 85 wt.% leads to a sharp decrease in the rate constant of the process of the sulfuric acid leaching of titanium. It was suggested that such a reagent in sulfuric acid solutions should be considered not only for  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molecules, but its hydrates  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , which form activated complexes with a different structure on the surface of the dissolved minerals when compared with the sulfuric acid molecules. Studies of sulfuric acid solutions by NMR methods were shown that the chemical shift of protons of sulfuric acid increases linearly with increasing concentration of solutions up to 85 wt.%. In this case, the half-width of the peaks increases rapidly when the acid concentration approaches 85 wt.%, and then it also decreases sharply.

It was found that the use of plasma-chemically activated sulfuric acid at the stage of ilmenite sulfatization is inappropriate because activated acid initiates the formation of insoluble  $\text{TiO}_2$  (rutile modification) instead of intensifying the leaching process.

Studies of thermodynamic equilibrium in the  $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2\text{-NaF-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  systems showed that rutile can spontaneously dissolve in anhydrous  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and its aqueous solutions with forming  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{TiOSO}_4$  salts. However, at the same time, the experimentally proven inhibition effect of such reactions forces are explained by the features of Ti(IV) cation properties and the rutile crystal structure. The breaking of Ti-O-Ti bonds without additional strains in the crystal lattice is suggested to be more beneficial using smaller anions, specifically fluoride ions. The thermodynamic analysis of sulfate-fluoride leaching of titanium confirmed an additional decrease in the Gibbs energy of the dissolution reaction of rutile in sulfuric acid in the presence of fluoride ions.

The influence of the nature of the fluorinating reagent on the leaching process was studied for the first time. It was found that hydrofluoric acid and its salts intensify the leaching process in varying degrees: the process efficiency at NaF presence is several times higher than when using CaF<sub>2</sub> or hydrofluoric acid.

The determination of the optimal ratio of Ti: F showed that the highest leaching degree of titanium is observed in experiments with the reaction mixture with a molar modulus of Ti: F = 1:2. It is shown that the gradual (fractional) NaF addition to the reaction mixture is more efficient and allows to increase the leaching degree of titanium from rutile by 15% at each addition of a fluoride sample provided Ti: F = 1: 2 in the model experiments.

It is found that the efficiency of titanium extraction by the sulfate-fluoride method regularly increases with an increasing acid concentration in the range of 30-85%. Leaching, using more concentrated acid solutions is less intense, which is well explained by the gradual decrease in acid concentration. It was also found that the optimum temperature of the studied process is 100°C. When temperature increase the leaching degree of titanium is sharply decreased. This is explained by the evaporation of HF and the suspension of the dissolution of rutile.

A modified equation of the "contracting sphere" model is proposed. It describes a heterogeneous chemical process involving three reagents: one solid (rutile) and two in the liquid phase (sulfuric acid and fluoride ions). It is shown that the rate of the process depends on both the concentration of sulfuric acid and the concentration of fluorides.

It was first found that sodium fluoride additives intensify the reaction between sulfuric acid and rutile by reducing the activation energy from 62.5 to 45.0 kJ/mol. Therefore, the acid decomposition of rutile at the presence of NaF additives is proposed to be considered as a homogeneous-heterogeneous catalytic process, where fluoride ions act as a bifunctional catalyst.

Technologically expedient conditions of the process of the sulfate-fluoride method of titanium-bearing raw materials leaching are found: molar ratio Ti:F = 1:2, C(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 85 wt.%, the temperature is 100°C.

In the study of the «white» filtration stage and washing of hydrated titanium dioxide (HTD) from impurity ions, it was found that fluoride ions are specifically adsorbed on the surface of HTD. It is proved that the use of ultrasound intensifies the process of desorption of fluoride ions from the surface of HTD in 2-4 times at the stage of the washing of the precipitates of HTD. A mathematical model of the fluoride ion removal process at the stage of HTD washing is obtained. This model determines the optimal conditions of the washing process from electrolyte impurities: contact time of the washing liquid with HTD precipitate – 40 min,  $\text{pH} = 8.0 \pm 0.3$ .

The dissertation also considers the issues of developing a technological scheme and estimates of the cost of processing altered ilmenite. In order to reduce the cost of fluorinating agent for the reaction with iron in ilmenite concentrate, it is proposed to divide the stage of leaching into 2 steps: the first one is sulfate acid leaching of ilmenite concentrate with the iron removal from the reaction medium and the second one is sulfate-fluoride leaching of rutile-containing sludge (non-dissolved ilmenite from the previous stage).

Thus, the basic regularities of the sulfuric acid leaching process of titanium from altered ilmenite concentrates from Malyshevske deposit were substantiated theoretically and experimentally, the main methods of its physical and chemical intensification were considered. Also, it was found the technologically expedient conditions of processing of ilmenite concentrates with sulfate acid in the production of titanium dioxide pigment were found.

*Key words:* ilmenite, rutile, sulfuric acid, leaching, sulfate-fluoride method, process intensification, process activation, bifunctional catalyst, activation energy, mathematical model.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Калашников, Ю.В.; Николенко, Н.В.; Качалова, А.С.; Дубенко, А.В.; Абрамова, А.Н. “Влияние механической активации ильменита Малышевского месторождения на его фазовый состав и скорость сульфатизации.” *Вопросы химии и химической технологии*, vol. 5, 2015, pp. 57–69.

*(Здобувачем виконано експерименти з вилуговування ільменітового концентрату, встановлено вплив механічної та ультразвукової активації сировини на ступінь вилучення титану в розчин в процесі сульфатизації.)*

2. Николенко, Н.В.; Дубенко, А.В.; Сущинский, А.Д.; Калашников, Ю.В. “Сернокислотное разложение измененного ильменита.” *Вопросы химии и химической технологии*, vol. 4, no. 108, 2016, pp. 55–62.

*(Здобувачем виконано пошук і систематизацію даних різних науково-технічних джерел щодо впливу сульфатної кислоти на ступінь вилуговування титану та проведено експерименти з вилуговування, в яких встановлено оптимальну концентрацію сульфатної кислоти в процесі сульфатизації ільменітового концентрату.)*

3. Nikolenko, N.V.; Zakharov, R.I.; Dubenko, A.V.; Moleva, G.V.; Avdienko, T.N. “Optimization of Plasma Treatment of Aqueous Sodium Chloride Solutions.” *High Energy Chemistry*, vol. 51, no. 2, 2017, pp. 122–127.

*(Здобувачем виконано пошук, систематизацію і огляд науково-технічної літератури за темою публікації.)*

4. Николенко, Н.В.; Дубенко, А.В.; Вашкевич, Е.Ю.; Дмитрикова, Л.В. “Температурный оптимум процесса сернокислотного разложения измененного ильменита.” *Вопросы химии и химической технологии*, no. 3, 2018, pp. 70–78.

*(Здобувачем виконано експерименти з вилуговування ільменітового концентрату, в яких встановлено оптимальну температуру процесу сульфатизації, написано вступну частину на основі знайденої і*

*систематизованої науково-технічної літератури, прийнято участь в обговоренні результатів.)*

5. Nikolenko N.V., Aksenenko E.V., Tarasevich Yu.I., Dubenko A.V., Malakhova E.V. “Charge-controlled Adsorption for Wide-Gap Polar Adsorbents.” *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, vol. 5, 2018, pp. 37–45.

*(Здобувачем виконано критичний аналіз науково-технічної літератури та перекладено рукопис на англійську мову, оформлено рукопис згідно встановлених правил редакції.)*

6. Dubenko, A.V.; Nikolenko, N.V.; Velichenko, A.B.; Suschinskii, A.D. “Thermodynamic Modeling of Sulfate-Acid and Sulfate-Fluoride Leaching of Titanium.” *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, no. 3, 2020, pp. 69–76.

*(Здобувачем прийнято участь в розробці концепції досліджень, виконано пошук, систематизацію різних літературних джерел, проведено термодинамічні розрахунки і аналіз досліджуваних систем, оформлено рукопис згідно правил редакції.)*

7. Dubenko, A.V.; Nikolenko, M.V.; Aksenenko, E.V.; Kostyniuk, A.; Likozar, B. “Mechanism, Thermodynamics and Kinetics of Rutile Leaching Process by Sulfuric Acid Reactions.” *Processes*, vol. 8, no. 6, 2020, 640.

*(Здобувачем експериментально встановлено та систематизовано закономірності процесу вилугування зміненого ільменіту, зроблено необхідні термодинамічні розрахунки, підготовано рукопис для публікації.)*

8. Dubenko, A.V.; Nikolenko, M.V.; Kostyniuk, A.; Likozar, B. “Sulfuric Acid Leaching of Altered Ilmenite Using Thermal, Mechanical and Chemical Activation.” *Minerals*, vol. 10, no. 6, 2020, 538.

*(Здобувачем експериментально встановлено та систематизовано закономірності процесу вилугування зміненого ільменіту за різних умов інтенсифікації процесу, зроблено необхідні розрахунки, підготовано рукопис для публікації.)*

9. Дубенко, А.В.; Ніколенко, М.В.; Вашкевич, О.Ю.; Баскевич, О.С. “Сульфатно-фторидне вилуговування змінених ільменітів.” *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, no. 4, July 2020, pp. 43–54.

*(Здобувачем експериментально встановлено закономірності процесу сульфатно-фторидного вилуговування, визначено технологічно-доцільних умов досліджуваного процесу, проведено усі необхідні розрахунки.)*

10. Дубенко, А. В.; Ніколенко, М. В.; Сущинський, О. Д. Патент України “Спосіб Отримання Пігментного Діоксиду Титану.” №116737, опубл. 12.06.2017, 4 с.

*(Здобувачем виконано усі необхідні експерименти щодо розробки нового способу вилуговування титановмісної сировини і підготовано уся необхідну документацію для оформлення заявки на патент на корисну модель.)*

11. Дубенко, А. В.; Ніколенко, М. В.; Сущинський, О. Д. Патент України “Спосіб Переробки Титановмісної Сировини.” №136304, опубл. 12.08.2019, 2019, 4 с.

*(Здобувачем виконано усі необхідні експерименти щодо розробки нового способу вилуговування титановмісної сировини і підготовано уся необхідну документацію для оформлення заявки на патент на корисну модель.)*

12. Дубенко, А.В.; Калашников, Ю.В.; Ніколенко, М. В. “Кінетика Стадії Сульфатизації ільменіту малишевського родовища.” *Тези Дев'ятої української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» / Донецький Національний Університет, 29 – 30 березня, 2016, р. С. 186.*

*(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень щодо встановлення впливу механічної активації сировини на процес сульфатизації.)*

13. Nikolenko, N.V.; Okovytyu, S.I.; Samchileev, I.S.; Dubenko, A.V.; Solovov, V. A. “Charge-controlled adsorption for wide-gap polar adsorbents.” *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface» devoted to the 30th anniversary of the founding of*



*Chuiko institute of surface chemistry of NAS of Ukraine, 2016, p. P. 46.*

*(Здобувачем підготовано тези доповідей.)*

14. Ніколенко, М.В.; Дубенко, А.В.; Вашкевич, О.Ю.; Калашников, Ю.В.  
“Математична модель процесу сульфатизації зміненого ільменіту.” *Тези VI міжнар. наук.-практ. конференції «Комп’ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2016»: Збірник наукових статей V міжнар. наук.-практ. конф., Київ, 18-20 травня, 2016, pp. 94–99.*

*(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)*

15. Дубенко, А.В.; Ніколенко, М.В.; Балажак, Ю.В.; Сушинський, О.Д.  
“Кінетичні дослідження процесу сульфатизації зміненого ільменіту Малишевського родовища.” *Збірник тез доповідей десятої української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, Вінниця, 27–29 березня, 2017, P. 198 с.*

*(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)*

16. Dubenko, A.V.; Nikolenko, M.V.; Vashkevich, O.Yu.; Tovstopyat T.A.  
“Fluoride anions desorption from titanium oxyhydroxide surface.” *Abstracts: XVI polish – ukrainian symposium. Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications, Maria Curie-Sklodowska University, 2018, p. 31.*

*(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)*

17. Ніколенко, М.В.; Дубенко, А.В.; Лабяк, О.В.; Вашкевич, О.Ю.  
“Математическая модель процесса растворения рутила сульфатно-фторидным способом.” *Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2018: збірник наукових статей шостої міжнар. наук.-практ.конф., 2018, pp. 113–118.*

*(Здобувачем виконано математичне моделювання досліджуваного процесу,*

*виконано статистично-регресійний аналіз одержаної моделі та підготовано тези доповідей.)*

18. Дубенко, А.В.; Николенко, Н.В.; Куцевол, А.Е. “Статистический анализ процесса выщелачивания титансодержащего сырья сульфатно-фторидным способом.” *Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019: Збірник наукових статей сьомої міжнар. наук.-практ. конф.*, 2019, pp. 34–39.

*(Здобувачем виконано математичне моделювання досліджуваного процесу, виконано статистично-регресійний аналіз одержаної моделі та підготовано тези доповідей.)*

19. Дубенко, А.В.; Николенко, Н.В. “Влияние температуры на степень извлечения титана в процессе сульфатизации ильменита.” *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019): Збірник тез доповідей XII міжнародної української наукової конференції студентів,аспірантів і молодих учених (19–21 березня)*, 2019, р. С. 159.

*(Здобувачем виконано кінетичні дослідження процесу вилугування ільменіту при варіюванні температури процесу та підготовано тези доповідей.)*

20. Дубенко, А.В.; Ніколенко, М.В.; Куцевол, А.Є. “Закономірності десорбції специфічно адсорбованих аніонів на поверхні оксигідроксиду титану.” *«XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії»*, 2019, pp. 145–148.

*(Здобувачем розроблено методика експериментів, виконано необхідні розрахунки та підготовано тези доповідей.)*

21. Дубенко, А.В.; Ніколенко, М.В.; Куцевол, А.Є. «Оптимальні параметри стадії відмивки домішок електролітів в процесі синтезу харчової добавки E171.» *Перший том збірника тез доповідей IX міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»*, vol. 1, 2019, р. 33.

*(Здобувачем розроблено методика експериментів, виконано необхідні*

*розрахунки.)*

22. Дубенко, А.В.; Николенко, Н.В.; Самчилеев, И.С.; Вашкевич, Е.Ю. «Оптимизация процесса сернокислотного выщелачивания титана из ильменитовых руд.» *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2020: Збірник наукових статей восьмої міжнар. наук.-практ. конф., 2020, pp. 188–193.*

*(Здобувачем виконано математичне моделювання досліджуваного процесу, виконано статистично-регресійний аналіз одержаної моделі та підготовано тези доповідей.)*