

بررسی روابط سینتیکی و تأثیر شرایط عملیاتی بر عملکرد واحد بازیابی تیتانیوم برای تولید نانوذرات خالص تیتانیوم اکسید طی فرایند سولفات

علیرضا بهرامیان

دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۶/۲۷

پیام‌نگار: bahramian@hut.ac.ir

چکیده

در این تحقیق به بررسی روابط سینتیکی و تأثیر شرایط عملیاتی حاکم بر آهنگ انحلال لجن تیتانیوم برای تولید پودر تیتانیوم اکسید با ذراتی با ابعاد ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌پردازیم. به منظور رسیدن به پودری با خلوص بالای ۹۸ درصد، لجن خرد شده کاملاً خشک با ابعاد ۴۵ تا ۱۶۰ میکرومتر، طی فرایند شیمیایی سولفات به کمک سولفوریک اسید واکنش داده شد. تأثیر پارامترهای عملیاتی چون غلظت اسید، دما و مدت زمان انحلال و ابعاد اولیه ذرات لجن بررسی شد. با بهینه‌سازی پارامترها و استفاده از تکنیک سونوشیمیایی در مراحل انحلال، بیشینه میزان بازده استخراج تیتانیوم اکسید به دست آمد. روش برازش منحنی نشان داد که نتایج نظری سینتیک هسته کوچک‌شونده مورد استفاده در این تحقیق شامل مدل نفوذ سطحی و به‌ویژه مدل کنترل واکنش شیمیایی، با داده‌های تجربی به خوبی تطبیق می‌کند. بر اساس مطالعات سینتیکی، انرژی فعال‌سازی فرایند معادل $38/16 \text{ kJ/mol}$ و مرتبه واکنش نسبت به اسید مصرفی از مرتبه اول تعیین شد.

کلیدواژه‌ها: تیتانیوم اکسید، نانوذرات، بررسی سینتیکی، انحلال شیمیایی، لجن خشک تیتانیوم.

۱. مقدمه

خواص بلوری آنها فرق می‌کند، به طوری که پایدارترین شکل این ماده روتایل و در دمای اتاق نیز پایدار است [۱-۳]. فاز بروکیت نیز کمیاب است و به سرعت به روتیل تبدیل می‌شود. از لحاظ ترمودینامیکی، فاز روتایل در تمام دماها پایدار است، در حالی که آناتاز فاز ناپایدار است و با افزایش دما تا بالاتر از ۴۵۰ درجه سلسیوس به فاز روتایل تبدیل می‌شود، البته، سرعت این تبدیل به شرایط حاکم بر واکنش بستگی دارد و با تغییر پارامترهای حاکم می‌توان این استتاله را به تعویق انداخت و متوقف و یا آن را تسریع کرد [۴-۵].

پودر تیتانیوم اکسید، که به نام تجاری تیتانیا نیز شناخته می‌شود، ماده معدنی سفید رنگی است و عموماً به صورت آمورف^۱ (بی شکل) و سه ساختار بلوری شامل بروکیت^۲، آناتاز^۳ و روتایل^۴ یافت می‌شود. هر سه ساختار بلوری دارای خواص شیمیایی نسبتاً یکسان‌اند ولی

* همدان، دانشگاه صنعتی همدان، گروه مهندسی شیمی

1. Amorphous
2. Brookite
3. Anatase
4. Rutile

مقرون به صرفه اقتصادی و قابل اجرا از جهت عملیاتی است. تحقیقات نشان داده‌اند که در مواردی که از لجن تیتانیوم استفاده می‌شود، میزان بازده استخراج تیتانیوم طی هر دو فرایند سولفات و کلراید بالا خواهد بود [۱۲-۱۱].

فرایند سولفات شامل هضم و احیای شیمیایی با سولفوریک اسید غلیظ، رسوب‌گیری و صافش، تبلور، خشک کردن و اصلاح سطحی پودر نهایی است. فرایند هضم و انحلال واکنش‌های شیمیایی ایلمنیت در حوضچه‌های مخصوص صورت می‌گیرد و پس از رسوب‌گیری از محلول و صاف کردن، محلول تیتانیوم سولفات به‌دست آمده در مخازن ترسیب رسوب داده می‌شوند. ذرات بلوری تشکیل شده وارد مراحل شستشو و رسوب‌گیری نهایی می‌شوند و پس از جداسازی آب آن توسط دستگاه سانتریفیوژ وارد خشک‌کن می‌شوند.

مطالعات آزمایشگاهی نشان داده‌اند که پارامترهای عملیاتی مختلفی، از جمله نسبت سولفوریک اسید به ایلمنیت، دما و مدت زمان انحلال، می‌توانند در مرحله هضم و احیاء شیمیایی مؤثر باشند [۱۴-۱۳]. با توجه به داده‌های به‌دست آمده در مورد سنگ ایلمنیت و استفاده از نتایج آن در بهینه‌سازی انحلال لجن تیتانیوم در اسید، می‌توان درصد کسر وزنی آهن حذف شده و در نتیجه بازده استخراج تیتانیوم از لجن آن را افزایش داد.

در این تحقیق، به کمک فرایند اصلاح شده، سولفات نانوذرات تیتانیوم اکسید در فاز روتایل با خلوص ۹۸ درصد از لجن تیتانیوم به‌دست آمده از سنگ معدن ایلمنیت معدن کهنوج (کرمان) در واحد بازیابی تیتانیوم تهیه شد. برای این منظور پارامترهای عملیاتی مؤثر بر سینتیک فرایند، نظیر غلظت سولفوریک اسید، ابعاد ذرات اولیه لجن کاملاً خشک، و نیز دما و مدت زمان فرایند انحلال که بر آهنگ انحلال شیمیایی لجن در اسید تأثیر می‌گذارند، بررسی شد. سرانجام، با بهینه‌سازی پارامترهای فرایند و استفاده از روش سونوشیمیایی در تمام مراحل انحلال، ذرات تیتانیوم اکسید با ابعادی بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر حاصل آمد. بررسی سینتیکی فرایند انحلال این امکان را فراهم آورد تا بتوان مرتبه واکنش پیشنهادی و انرژی فعال‌سازی فرایند استخراج تیتانیوم از لجن آن را تعیین کرد.

تیتانیوم اکسید در فاز آنتاز در صنایع مختلفی چون ساخت فوتوکاتالیست‌ها برای تجزیه گازهای سمی و یا تجزیه مواد آلی و تبدیل آنها به کربن دی‌اکسید و آب [۶]، ساخت سرامیک‌های ویژه [۷]، ساخت لوازم آرایشی شامل تهیه کرم‌های ضد آفتاب، مصرف گسترده‌ای دارد، در حالی که فاز روتایل این ماده معدنی اغلب در صنایع رنگ، ساخت جوهرهای مرکب مقاوم در برابر پرتو فرابنفش و ساخت ظروف پلاستیکی به عنوان ماده افزودنی به‌کار می‌رود [۸].

از نظر معدنی، مهم‌ترین منبع تهیه و تولید پودر تیتانیوم معادن حاوی سنگ معدن ایلمنیت^۱ (FeTiO_3)، تیتانومگنتیت ($\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_4$) و روتایل (TiO_2) اند. سنگ معدن ایلمنیت یکی از مهم‌ترین و گسترده‌ترین منابع تولید تیتانیوم در سطح جهان به‌شمار می‌رود، به طوری که میزان ذخیره جهانی ترکیبات معدنی تیتانیوم در جهان بالغ بر ۱۳۰۰ میلیون تن تخمین زده می‌شود [۹]. سنگ ایلمنیت به صورت ذرات ریز سیاه رنگی حاوی مقادیر زیادی آهن و سیلیس به عنوان ناخالصی است. بسته به نوع منبع سنگ معدن، میزان تیتانیوم موجود در ایلمنیت بین ۴۵ تا ۶۰ درصد متغیر است که باید سایر ناخالصی‌های موجود در آن طی فرایندهای فیزیکی- شیمیایی جدا شوند.

مهم‌ترین فناوری‌های صنعتی برای تولید تیتانیوم اکسید در جهان شامل دو روش معروف سولفات و کلرید است. روش سولفات برای نخستین بار در سال ۱۹۱۸ میلادی توسط شرکت نیروزی فاروپ و جیسن^۲ ابداع شد، در حالی که روش کلرید در سال ۱۹۵۸ میلادی به صورت تجاری برای تولید پیگمنت تیتانیوم معرفی شد [۱۰]. بر اساس برآوردهای تجاری، هم‌اکنون برآورد می‌شود که در حدود ۴۰ درصد پودر تیتانیوم اکسید جهان از طریق روش سولفات تهیه و مابقی به روش کلرید تأمین می‌شود. هرچند استفاده از روش کلرید به دلیل خلوص بسیار بالای محصول، کاهش هزینه‌های عملیاتی و پسماندهای صنعتی مناسب‌تر از فرایند سولفات است، اما عامل تعیین‌کننده در انتخاب نوع روش، میزان خلوص تیتانیوم موجود در سنگ معدن است. به طور کلی، روش کلرید در مواردی که درصد خلوص تیتانیوم بالای ۵۵ درصد باشد، نتیجه مطلوبی به بار می‌آورد و در مواردی که این درصد کمتر از ۴۵ باشد استفاده از روش سولفات

1. Ilmenite
2. Jepsen and Farup

۲. آزمایش‌ها

۲-۱ مواد مصرفی

مهم‌ترین مواد شیمیایی مصرفی در این تحقیق شامل سولفوریک اسید (۳۷٪)، اتانول (۹۹٪) و سدیم هیدروکساید خالص بودند که همگی از شرکت سیگما-آلدریج^۱ آلمان خریداری شدند. لجن تیتانیوم با درصد خلوص ۷۷٪ از طریق واکنش شیمیایی بین سنگ معدن ایلمنیت استخراجی از معدن کهنوج استان کرمان و اسید سولفوریک غلیظ به دست آمد. آب بدون یون به کمک دستگاه آب مقطرگیری (Milli-Q, Millipore) موجود در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی همدان تأمین شد.

۲-۲ شرح آزمایش‌ها

لجن تیتانیوم به دست آمده از فرایند انحلال شیمیایی، ابتدا در دستگاه سانتریفیوژ و سپس به کمک قیف بوخنر بزرگ کاملاً آبیگری و سپس لجن مرطوب در آون حرارتی تحت دمای ۲۰۰ °C به مدت ۳ ساعت کاملاً خشک شد. پس از سرد شدن نمونه، لجن خشک به کمک دستگاه بال میل موجود در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی همدان در ابعادی بین ۴۵ تا ۱۶۰ میکرومتر خرد و سپس الک شد. خروجی الک در سه دامنه ابعاد ذرات ۷۴-۱۱۰، ۱۱۰-۱۶۰ و ۱۶۰-۱۱۰ میکرومتر برای آزمایش‌های فرایند انحلال به کار رفت.

آزمایش‌ها در یک مخزن همزن‌دار یک لیتری از جنس فولاد ضدزنگ (SS316) انجام شد. یک ناظم دمایی برای تنظیم دمای مورد نظر مخزن با دقت ۱ °C ± به کار گرفته شد. طی آزمایش‌های مختلف، لجن خشک شده تیتانیوم با نسبت‌های وزنی مختلف سولفوریک اسید به لجن ۱:۱، ۱/۸:۱، ۲/۴:۱، ۳/۰:۱ و ۳/۶:۱ که، به ترتیب، معادل غلظت‌های اسیدی ۰/۷۵، ۱/۵، ۳/۰، ۴/۵ و ۶ مولارند، در محدوده دمایی بین ۹۰ تا ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ تا ۶ ساعت واکنش داده شدند. نمک به دست آمده در هر مرحله ابتدا با آب بدون یون چندین بار به طور کامل شسته شده تا تمام آهن موجود در آن به صورت سولفات جدا شود. پس از شستشو و صافش، محلول باقیمانده حاوی تیتانیل سولفات بوده که بایستی طی فرایند هیدرولیز شیمیایی به کمک محلول سدیم هیدروکساید با غلظت ۲ مولار در دمای ۱۶۰ °C واکنش دهد. در هر مرحله

محلول سود جدید به ظرف اضافه شده تا ناخالصی‌های احتمالی از بین برود و در نهایت سدیم تیتانات تشکیل شود.

محلول به دست آمده را به مخزن دیگری وارد کردند و محلول رقیق سولفوریک اسید و آب بدون یون بتدریج اضافه شده تا pH محلول به حدود یک برسد. طی این فرایند، دمای محلول از طریق تزریق بخار در محدوده ۹۰ تا ۱۲۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. طی بازه زمانی ۱ تا ۶ ساعت، ترکیب تیتانیوم اکسوهیدرات ناخالص به دست آمد که در حضور سولفوریک اسید رقیق و پودر آلومینیم و چندین بار شستشوی محلول با آب بدون یون، سرانجام تیتانیوم اکسوهیدرات خالص به دست آمد. در مرحله بعد، مقداری جزئی پودر کاملاً خالص تیتانیوم در فاز روتایل همراه با آب بدون یون به ترکیب قبلی اضافه و پس از سه ساعت همزدن، محلول شیری رنگ حاوی ذرات تیتانیوم اکسید استخراج شد. در نهایت، به منظور حذف ترکیبات آلاینده احتمالی محلول شیری رنگ چندین بار با آب بدون یون شستشو و سپس رسوبات حاصل توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۰۰۰ rpm جدا شدند. ذرات مرطوب را در یک آون با دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ ساعت خشک کردند. باید گفت که به منظور جلوگیری از بهم چسبیدن ذرات پس از مرحله هیدرولیز، از روش سونوشیمیایی به کمک امواج فرا صوت استفاده شد که طی آن ظرف محلول در خلال همزدن تحت امواج فراصوتی با بسامد ثابت ۲۰ kHz قرار داشت.

۲-۳ شرح تجهیزات به کار رفته و آنالیز نمونه‌ها

ترکیب شیمیایی لجن تیتانیوم و پودر تیتانیوم اکسید حاصل به کمک دستگاه XRF مدل Philips PW/480 تعیین شد. فاز بلوری نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Philips PW 1800) تعیین شد. اندازه نانوذرات و عامل کرویت ذرات به دست آمده را میکروسکوپ روبشی (SEM, Cam Scan MV2300) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (TEM, Zeiss EM 900) تعیین کردند. یک دستگاه تولید امواج فراصوتی^۲ مدل S-4000 با بسامد ثابت ۲۰ kHz برای ایجاد امواج فراصوت صوت به کار گرفته شد.

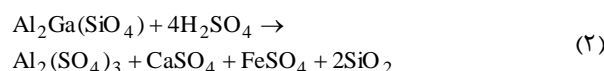
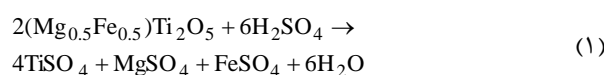
2. Sonicator

1. Sigma-Aldrich Co.

۳. بحث و نتایج

۳-۱ آنالیز شیمیایی ایلمنیت و لجن تیتانیم

لجن تیتانیم از فرایند احیای شیمیایی سنگ معدن ایلمنیت با سولفوریک اسید غلیظ به دست می‌آید که واکنش‌های محتمل آن با سولفوریک اسید از این قرار است:



در جدول (۱) نتایج آنالیز XRF به دست آمده از ترکیب شیمیایی کنسانتره ایلمنیت معدن کهنوج و لجن به دست آمده از آن، طی یک مرحله احیای شیمیایی درج شده است. با توجه به این جدول، درصد خلوص تیتانیم در لجن تیتانیم به حدود دو برابر مقدار اولیه آن در کنسانتره ایلمنیت (۳۹/۷۸٪)، افزایش یافت. همچنین بر اساس نتایج، طی یک مرحله احیای اولیه ایلمنیت با سولفوریک اسید غلیظ می‌توان درصد آهن موجود در نمونه را به کمتر از نصف کاهش داد. در نتیجه، کنترل شرایط عملیاتی در مرحله اولیه هضم و احیاء نقش مؤثری در کاهش ناخالصی‌های موجود در نمونه خواهد داشت. طبق آنالیز XRF از نمونه لجن به دست آمده، بیشترین میزان ناخالصی‌های باقیمانده شامل آهن اکسید (۱۶/۵٪) و سیلیسیم اکسید (۴/۶٪) بودند.

۳-۲ تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرایند انحلال

در شکل (۱)، میزان بازده استخراج تیتانیم در غلظت‌های مختلف سولفوریک اسید طی ۴ ساعت فرایند انحلال شیمیایی لجن در دماهای مختلف را مشاهده می‌کنید. در تمامی آزمایش‌های این بخش ابعاد ذرات اولیه لجن خرد شده بین ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر اختیار شد. درصد بازده استخراج تیتانیم نشان داده شده در ستون عمودی این شکل، از رابطه زیر به دست آمده است.

$$S_{\text{TiO}_2} (\%) = \frac{W_{\text{TiO}_2}}{\dot{W}_{\text{TiO}_2}} \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه، x_{TiO_2} بازده استخراج تیتانیم (٪)، w_{TiO_2} وزن تیتانیم اکسید و \dot{w}_{TiO_2} وزن تیتانیم در لجن اولیه است. به بیانی دیگر، میزان کسر تبدیل x عبارت است از نسبت

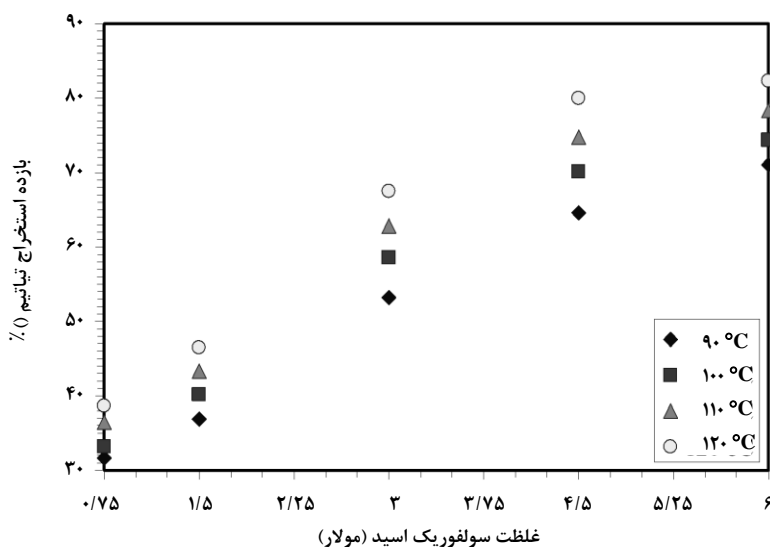
کاهش وزن ناشی از اجرای واکنش در مدت زمان t ، تقسیم بر بیشینه مقدار کاهش وزن در هنگام خاتمه واکنش.

جدول ۱. نتایج آنالیز ترکیب شیمیایی کنسانتره ایلمنیت و لجن تیتانیم.

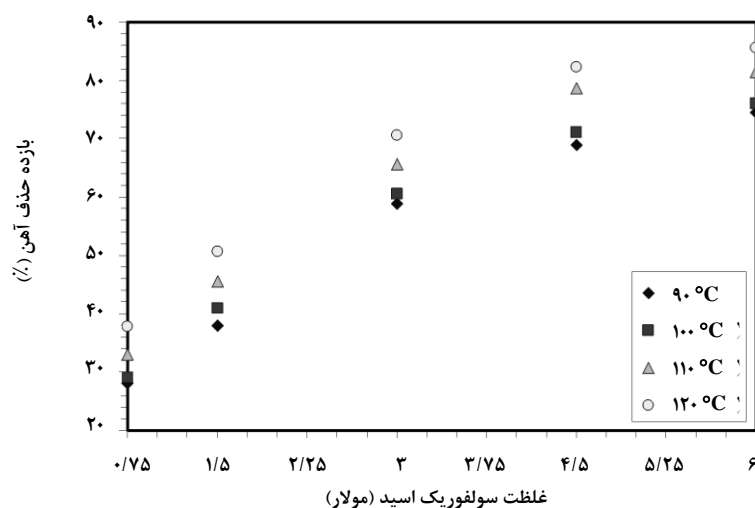
لجن تیتانیم		کنسانتره ایلمنیت	
مقدار (٪)	اکسید فلزی	مقدار (٪)	اکسید فلزی
۰/۷۸	Al ₂ O ₃	۱/۸۶	Al ₂ O ₃
۴/۶۵	SiO ₂	۱۰/۵۶	SiO ₂
۰/۶۷	MgO	۱/۱۴	MgO
۰/۵۸	Cr ₂ O ₃	۲/۶۱	CaO
۷۷/۳۰	TiO ₂	۳۹/۷۸	TiO ₂
۰/۱۱	MnO	۰/۸۹	MnO
۱۶/۵۲	FeO	۴۳/۱۶	FeO
۱۰۰	کل	۱۰۰	کل

مطابق شکل (۱)، با افزایش غلظت اسید در محلول، بازده استخراج تیتانیم تقریباً به طور خطی افزایش می‌یابد. مثلاً، در دمای ۱۲۰ °C، میزان استخراج تیتانیم از حدود ۳۹ به بیش از ۸۰ درصد افزایش می‌یابد که افزایش بازده استخراج تیتانیم به مقدار اندکی بیش از دو برابر را نشان می‌دهد. حدود همین میزان افزایش بازده استخراج تیتانیم در مورد سایر دماهای انحلال نیز مشاهده می‌شود. مشاهدات آزمایشگاهی نشان دادند اگرچه افزایش غلظت به خودی خود منجر به افزایش دمای محلول می‌شود، اما با افزایش دمای انحلال نیز بازده استخراج تیتانیم افزایش می‌یابد. باید گفت که قدرت اسیدی اسید واکنش داده کاهش می‌یابد و قابل برگشت به این مرحله و قابل واکنش با تیتانیل سولفات تشکیل شده نیست، و عمدتاً بایستی فرایند بازیابی روی آن صورت گیرد.

در شکل (۲)، میزان درصد حذف آهن با غلظت‌های مختلف سولفوریک اسید، طی ۴ ساعت فرایند انحلال شیمیایی لجن در دماهای مختلف را مشاهده می‌کنید. همان‌گونه که دیده می‌شود، میزان حذف آهن از محلول، روندی مشابه آنچه را که در مورد استخراج تیتانیم مشاهده شد نشان می‌دهد. هرچند شیب تغییرات حذف آهن از محلول اندکی بیشتر از شیب تغییرات استخراج تیتانیم است که این خود نشان‌دهنده آن است که میزان ترسیب آهن در محلول با افزایش غلظت اسید افزایش چشمگیری پیدا می‌کند.



شکل ۱. میزان بازده استخراج تیتانیم غلظت‌های مختلف سولفوریک اسید طی ۴ ساعت انحلال شیمیایی لجن در دماهای مختلف.

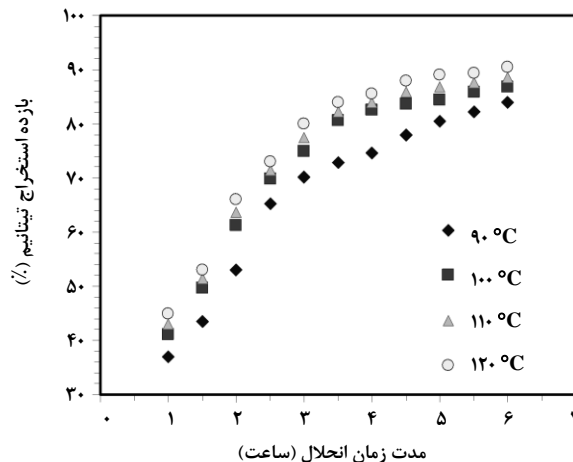
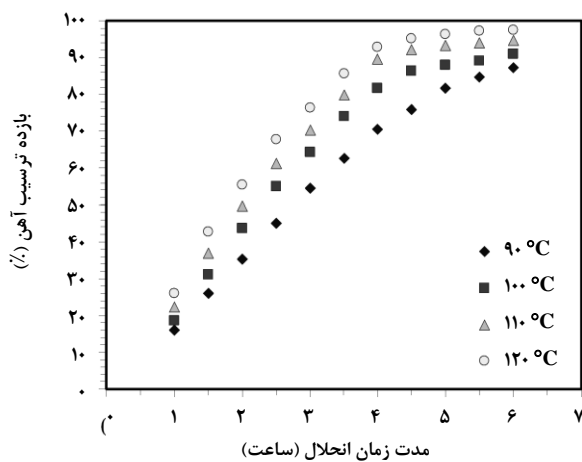


شکل ۲. میزان بازده حذف آهن با غلظت‌های مختلف سولفوریک اسید طی ۴ ساعت فرایند انحلال شیمیایی لجن در دماهای مختلف.

سایر دماهای مورد مطالعه نتایج مشابهی بروز می‌دهد. همانطور که پیش از این نیز مشخص شد با کاهش دما میزان بازده استخراج تیتانیم اکسید کاهش می‌یابد.

نتایج آنالیز XRF نشان دادند بازده ترسیب آهن از حالت سه ظرفیتی به دو ظرفیتی با گذشت زمان افزایش پیدا می‌کند (شکل (۳) - ب). بنابراین افزایش غلظت تیتانیم در فاز مایع همراه با کاهش غلظت آهن در فاز مایع و افزایش آن در فاز جامد خواهد بود.

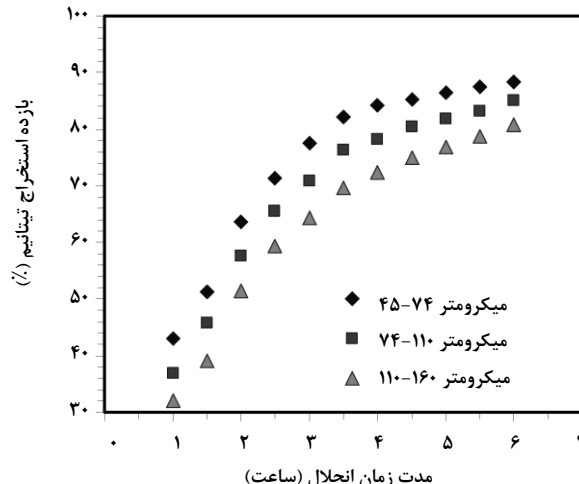
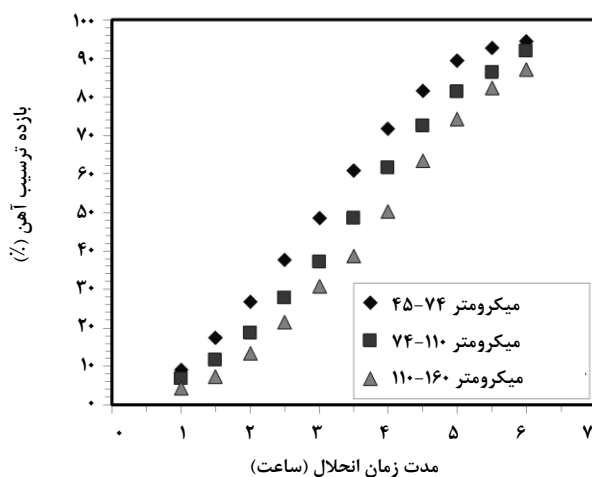
در شکل ((۳) - الف) تأثیر مدت زمان واکنش انحلال لجن تیتانیم بر میزان بازده استخراج تیتانیم در دماهای مختلف عملیاتی را مشاهده می‌کنید. در تمامی آزمایش‌های این بخش محدوده ابعاد ذرات اولیه لجن خرد شده بین ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر و غلظت اسید ۳ مولار تعیین شد. نتایج به دست آمده در دمای ۱۲۰ °C میزان بازده استخراج تیتانیم اکسید با گذشت زمان افزایش پیدا می‌کند، به گونه‌ای که طی ۴ ساعت عملیات انحلال میزان بازده از حدود ۳۷ به ۹۰ درصد افزایش می‌یابد. روند افزایش بازده با گذشت زمان در



شکل ۳. میزان بازده استخراج تیتانیم (الف)، و حذف آهن (ب)، طی فرایند انحلال شیمیایی لجن کاملاً خشک با اندازه اولیه بین ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر در دماهای مختلف.

شرایط فرایند انحلال شیمیایی لجن در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. در آزمایش‌های این بخش دمای انحلال ۱۱۰ °C و غلظت اسید ۳ مولار انتخاب شدند. همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش محدوده ابعاد ذرات لجن خشک ورودی به واحد بازیابی تیتانیم میزان بازده استخراج تیتانیم و حذف آهن از محلول افزایش پیدا می‌کند.

با توجه به نتایج به دست آمده به کارگیری شرایط عملیاتی بهینه شامل غلظت اسید ۳ مولار، دمای انحلال ۱۱۰ °C و زمان انحلال ۴ ساعت می‌تواند منجر به بازده استخراجی در حدود ۹۰ درصد شود، که از نظر عملیاتی مقدار قابل قبول به حساب می‌آید. در شکل (۴) تأثیر ابعاد اولیه ذرات لجن خشک تیتانیم بر میزان بازده استخراج تیتانیم (الف) و حذف آهن (ب)، در محدوده ابعاد ذرات لجن معادل ۱۶۰-۱۱۰، ۱۱۰-۷۴ و ۷۴-۴۵ میکرومتر طی



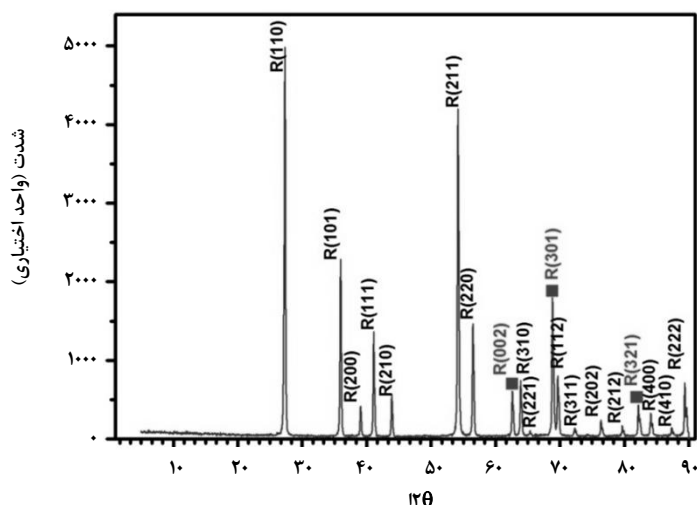
شکل ۴. تأثیر اندازه اولیه ذرات لجن خشک تیتانیم بر میزان بازده استخراج تیتانیم (الف)، و حذف آهن (ب)، در محدوده اندازه ذرات لجن ۱۶۰-۱۱۰، ۱۱۰-۷۴ و ۷۴-۴۵ میکرومتر طی زمان‌های مختلف انحلال.

۳-۲ مشخصه یابی پودر تیتانیم اکسید

۳-۳-۱ آنالیز پراش پرتو ایکس

در شکل (۵) طیف پراش پرتو ایکس پودر تولید شده طی شرایط عملیاتی بهینه (غلظت اسید ۳ مولار، دمای انحلال ۱۱۰ °C و مدت زمان انحلال ۴ ساعت در محدوده ابعاد ذرات اولیه ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر) را مشاهده می‌کنید. همان‌طور که دیده می‌شود صفحات بلوری در جهات ۱۱۰، ۱۰۱، ۱۱۱، ۲۰۰، ۰۰۲ و ۲۱۱ نشان‌دهنده وجود فاز بلوری روتایل فاز غالب است.

رابطه شرر^۱ این امکان را فراهم می‌آورد تا بتوان اندازه ذرات بلوری پودر تیتانیم را تعیین کرد [۱۵]. ابعاد ذره با داشتن بیشینه عرض نیمه، طول موج تابش پرتو ایکس (با طول موج ۱۵/۴۰۶ نانومتر) و زاویه پراکندگی به کمک پیک‌های شاخص در شکل (۵)، قابل



شکل ۵. طیف پراش پرتو ایکس پودر تیتانیم اکسید به دست آمده از شرایط بهینه عملیاتی.

جدول ۲. تأثیر دما و زمان انحلال بر ابعاد ذرات تیتانیم اکسید با غلظت اسید ۳ مولار.

زمان انحلال (ساعت)						اندازه نانوذرات تیتانیم اکسید (نانومتر)	
۶	۵	۴	۳	۲	۱		
۸۰/۵	۶۸/۶	۵۵/۲	۵۹/۶	۶۳/۴	۶۴/۳	۹۰	دمای انحلال (درجه سلسیوس)
۸۹/۸	۸۰/۳	۷۱/۳	۷۸/۹	۸۲/۶	۸۵/۷	۱۰۰	
۱۰۳/۰	۹۵/۶	۸۰/۳	۸۵/۲	۸۹/۵	۹۷/۶	۱۱۰	
۱۱۵/۵	۱۰۵/۳	۹۳/۷	۹۸/۶	۱۰۳/۵	۱۱۲/۵	۱۲۰	

کروی همگن تشکیل شده‌اند، به کار گرفته شد [۱۸]. در این مدل که پیش از این از جانب پژوهشگران زیادی مطالعه شده، فرض می‌شود آهنگ واکنش شیمیایی روی سطح ذرات بر پایه انتقال جرم از طریق لایه‌های ماده مورد نظر صورت می‌گیرد. نظریه هسته جمع‌شونده، خود از دو مدل کنترل واکنش شیمیایی و کنترل نفوذ متشکل از روابط موازنه جرم و قوانین سرعت و انتقال به‌دست آمده است.

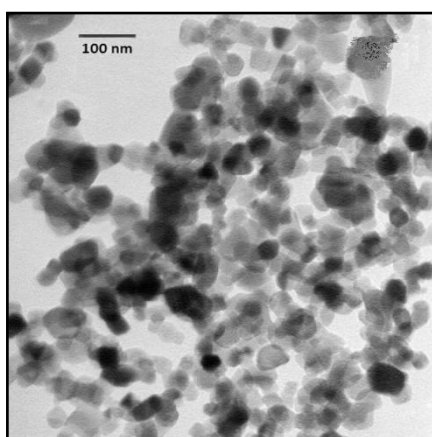
مدل کنترل واکنش شیمیایی، بنا بر تعریف، عبارت است از:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = K_c t \quad (4)$$

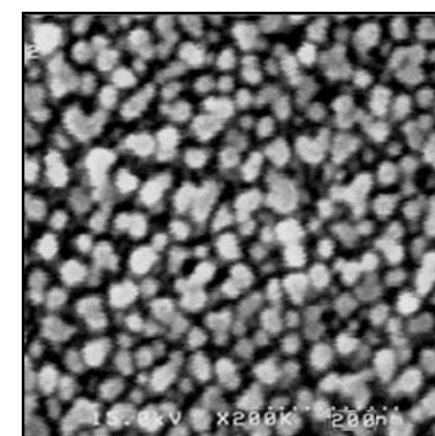
در مورد مدل کنترل نفوذ:

$$1 + 2(1 - X) - 3(1 - x)^{2/3} = K_c t \quad (5)$$

برای بررسی‌های سینتیکی داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده از شکل‌های (۱) تا (۴) را در روابط (۴) و (۵)، که میزان پیشرفت واکنش برحسب زمان را نشان می‌دهند قرار می‌دهیم و میزان انطباق هر یک از معادلات ارزیابی می‌شود. پاسخی که کمترین انحراف از معیار را نسبت به داده‌های تجربی نشان دهد، جواب مسئله تلقی می‌شود. در ادامه، تأثیر هر یک از عوامل عملیاتی شامل تأثیر دمای انحلال، غلظت اسید، و تأثیر اندازه اولیه لجن خشک مطالعه می‌شود.



(ب)



(الف)

شکل ۶. تصاویر آنالیز میکروسکوپ پراش الکترونی (الف)، و میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب)، نمونه پودر تیتانیم اکسید تهیه شده تحت شرایط عملیاتی بهینه.

افزایش دما می‌تواند به افزایش پدیده رشد ذرات در محلول انجامد و آهنگ بهم چسبیدن ذرات و نفوذ سطحی نانوذرات به داخل یکدیگر را افزایش دهد که با نظریه کلاسیک هسته‌زایی نیز همخوان است [۱۶-۱۷]. با توجه به نتایج مندرج در جدول می‌توان پی برد که در دماهای بالاتر از ۱۱۰ °C و مدت زمان انحلال بیش از ۴ ساعت، احتمال وجود ذراتی با ابعاد بیش از ۱۰۰ نانومتر به شدت افزایش می‌یابد.

۳-۲ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

در شکل (۶) آنالیز میکروسکوپ پراش الکترونی (الف)، و میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب) نمونه پودر تیتانیم اکسید تهیه شده تحت شرایط عملیاتی بهینه را مشاهده می‌کنید. مطابق این تصاویر، وجود نانوذراتی با ابعاد ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر ثابت می‌کند که این نتایج با داده‌های به‌دست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس بخوبی همخوان است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نرم افزار پردازش تصاویر ImageJ شکل هندسی ذرات عموماً نزدیک به کروی با میزان عامل کرویت در حدود ۰/۸۱ است.

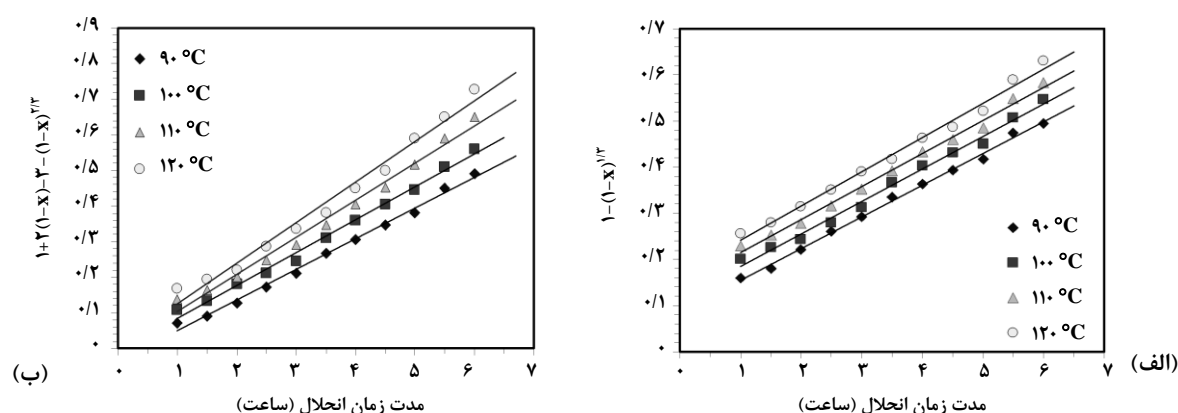
۳-۴ مطالعه سینتیکی

نتایج حاصل از داده‌های آزمایشگاهی این تحقیق به منظور تعیین سینتیک فرایند انحلال بر اساس نظریه هسته جمع‌شونده^۱، که اولین بار لوشپیل ارائه کرد و در آن فرض می‌شود فاز جامد از ذرات

۳-۴-۱ تأثیر دمای انحلال

تأثیر دمای انحلال بر سینتیک واکنش انحلال تیتانیم به کمک دو مدل کنترل واکنش شیمیایی (از طریق رابطه (۳)) و مدل کنترل نفوذ (از طریق رابطه (۵)) بررسی می‌شود. در شکل (۷)، نتایج بررسی سینتیکی دو مدل کنترل واکنش شیمیایی (شکل (۷)-الف) و نفوذ (شکل (۷)-ب) را بر حسب زمان واکنش t برای ذرات لجن کاملاً خشک با محدوده ابعاد اولیه ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر مشاهده می‌کنید. به منظور تعیین کمترین انحراف استاندارد، از روش آنالیز خطی سازی استفاده شد. نتایج آنالیز، برقراری رابطه‌ای خطی بین نتایج تجربی و نظری را در هر دو مدل کنترلی نشان می‌دهد. با توجه به منحنی‌ها می‌توان گفت هر دو مدل تا حدود زیادی می‌توانند به عنوان مدل سینتیکی انحلال تیتانیم به کار روند. انتخاب و شناسایی بهترین مدل نیازمند بررسی نتایج آنالیز خطی سازی است. در جدول (۳)، مقدار ثابت‌های آهنگ واکنش در هر یک از مدل‌های پیشنهادی (k_1 برای مدل کنترل واکنش شیمیایی و k_2 برای مدل

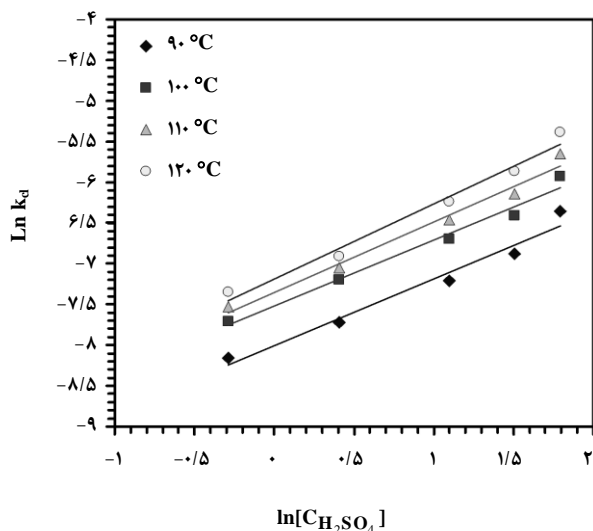
کنترل نفوذ) و میزان انحراف استاندارد هر کدام از مدل‌ها را مشاهده می‌کنید. بنابر نتایج، با افزایش دما، ثابت سرعت واکنش انحلال افزایش می‌یابد که این موضوع با داده‌های آزمایشگاهی شکل (۳)-الف همخوانی دارد. نیز، همان‌طور که از جدول می‌توان پی برد، نظریه هسته جمع‌شونده به خوبی می‌تواند رفتار سینتیکی انحلال تیتانیم و استحصال از لجن آن را توصیف کند. زیرا هر دو مدل ارائه شده از این نظریه جواب‌های قابل قبول و نزدیک به یکدیگر دارند. هرچند با مقایسه مقادیر انحراف استاندارد دو مدل می‌توان پی برد مدل سینتیکی واکنش شیمیایی سطحی با داده‌های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری دارد و میزان ضریب تشخیص (R^2) آن نزدیک به یک است. در دمای انحلال 120°C ، نتایج خطی سازی به دست آمده از مدل کنترل نفوذی انحراف بیشتری نسبت به داده‌های تجربی دارد. نتایج این تحقیق نشان داد که در دماهای بالای انحلال شیمیایی، آهنگ پیشرفت واکنش تابع میزان نفوذ سطحی ذرات خواهد بود که با نتایج به دست آمده از نتایج سایر پژوهشگران همخوانی دارد [۲۰-۱۹].



شکل ۷. نتایج آنالیز خطی مدل‌های سینتیکی کنترل واکنش شیمیایی (الف)، و کنترل نفوذ (ب)، بر حسب مدت زمان واکنش t در دماهای انحلال مختلف برای ذرات لجن خشک با ابعاد اولیه ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر.

جدول ۳. مقدار ثابت‌های آهنگ واکنش در هر یک از مدل‌های پیشنهادی (k_1 برای مدل کنترل واکنش شیمیایی و k_2 برای مدل کنترل نفوذ) و میزان ضریب تشخیص.

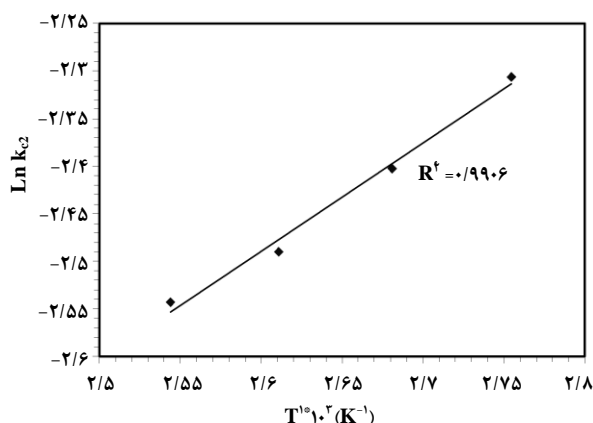
ضریب تشخیص		ثابت‌های آهنگ پیشرفت واکنش		دمای انحلال ($^\circ\text{C}$)
k_{c2}	k_{c1}	$k_{c2} (10^{-4} \text{ min}^{-1})$	$k_{c1} (10^{-4} \text{ min}^{-1})$	
۰/۹۹۱۱	۰/۹۹۲۱	۶/۵۴	۹/۹۶	۹۰
۰/۹۹۰۷	۰/۹۹۱۵	۶/۸۳	۱۰/۱۱	۱۰۰
۰/۹۸۹۳	۰/۹۹۰۶	۶/۹۷	۱۰/۴۳	۱۱۰
۰/۹۷۹۲	۰/۹۸۸۳	۷/۸۴	۱۱/۵۶	۱۲۰



شکل ۸. تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر ثابت سرعت، k_1 ، در دماهای مختلف انحلال [محدوده اندازه اولیه ذرات لجن کاملاً خشک بین ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر و مدت زمان انحلال ۴ ساعت در نظر گرفته شده است].

جدول ۴. شیب منحنی تغییرات لگاریتمی ثابت k_1 برحسب لگاریتم طبیعی غلظت اسید و میزان انحراف استاندارد خط به‌دست آمده در دماهای مختلف انحلال شیمیایی.

ضریب تشخیص	نسبت به $\ln k_1$ شیب منحنی $\ln [C_{H_2SO_4}]$	دمای انحلال (درجه سلسیوس)
۰/۹۸۱	۰/۸۱	۹۰
۰/۹۹۱	۰/۸۲	۱۰۰
۰/۹۹۲	۰/۸۴	۱۱۰
۰/۹۸۷	۰/۸۵	۱۲۰



شکل ۹. منحنی تغییرات $\ln k_2$ برحسب $1/T$.

۳-۴-۲ تأثیر غلظت اسید

در شکل (۸)، تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر میزان ثابت سرعت، k_1 ، را مشاهده می‌کنید. براساس نسبت سولفوریک اسید به لجن تیتانیم (ذکر شده در بخش آزمایش‌ها) غلظت اسید معادل ۰/۷۵، ۰/۱۵، ۳/۱۰، ۴/۵ و ۶/۰ مولار برای انجام آزمایش‌ها اختیار شدند. محدوده اندازه اولیه ذرات لجن کاملاً خشک برابر ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر و مدت زمان انحلال شیمیایی ۴ ساعت در نظر گرفته شده است. بنابر نتایج، با افزایش غلظت اسید، ثابت سرعت واکنش انحلال پیوسته به صورت خطی افزایش می‌یابد. به کمک آنالیز خطی‌سازی شیب خط و انحراف استاندارد در هر یک از دماهای انحلال تعیین شدند که نتایج را در جدول (۴) درج کرده‌ایم. بنابر مندرجات این جدول، درجه واکنش بین مقادیر ۰/۸۱ تا ۰/۸۵ متغیر است که می‌توان با تقریب مناسبی درجه واکنش انحلال تیتانیم توسط سولفوریک اسید را از مرتبه اول در نظر گرفت. ضریب تشخیص بالای هر یک از خطوط به‌دست آمده نشان از دقت بالای این روش در تعیین مرتبه واکنش دارند.

با در دست داشتن ثابت سرعت واکنش، k_2 ، می‌توان انرژی فعال‌سازی فرایند را از طریق منحنی تعیین کرد. بر این اساس، رابطه بین ثابت سرعت واکنش و دما، بنابر تعریف، عبارت است از:

$$k_2 = A \exp(-E_a / RT) \quad (6)$$

در این رابطه، A ثابت آرنیوس (min^{-1})، R ثابت عمومی گازها ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)، T دمای انحلال (K) و E_a انرژی فعال‌سازی (kJ/mol) است.

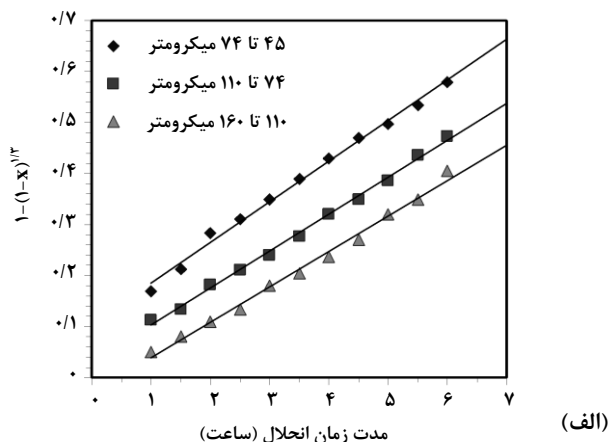
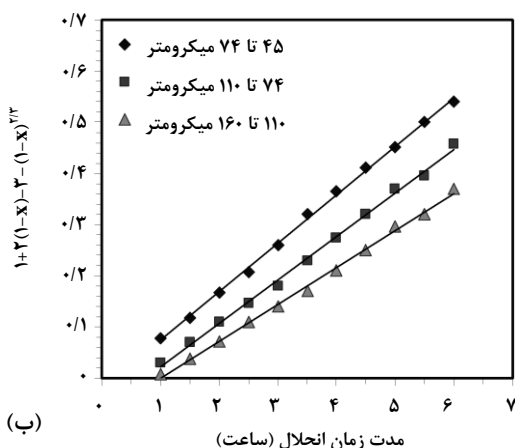
مطابق شکل (۹)، انرژی فعال‌سازی واکنش انحلال از طریق شیب منحنی تغییرات $\ln k_2$ برحسب $1/T$ به‌دست می‌آید. همان‌طور که مشاهده می‌شود، خط راست به‌دست آمده براساس آنالیز رگرسیون در محدوده دمایی ۹۰ °C ال ۱۱۰ °C با نقاط به‌دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی همخوانی بسیار خوبی دارد. بر این اساس، میزان انرژی فعال‌سازی واکنش انحلال تیتانیم معادل ۳۸/۱۶ kJ/mol تعیین می‌شود که با داده‌های تجربی به‌دست آمده از سایر مراجع همخوانی دارد [۱۹].

۳-۴-۳ تأثیر اندازه اولیه ذرات لجن خشک

در شکل (۱۰)، تأثیر ابعاد ذرات لجن خشک بر سرعت واکنش انحلال تیتانیم در سولفوریک اسید با غلظت ۳ مولار در مدت دمای 110°C و مدت زمان ۴ ساعت را مشاهده می‌کنید. برای این منظور، سه دامنه ابعاد ذرات در محدوده ۷۴-۱۱۰، ۴۵-۷۴ و ۱۱۰-۱۶۰ میکرومتر برای انجام آزمایش‌ها اختیار شد. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند میزان سرعت واکنش انحلال تیتانیم با کاهش ابعاد ذرات لجن خشک به سرعت افزایش می‌یابد که با نتایج حاصل از شکل (۴) همخوانی دارد. مهم‌ترین دلیل این امر، افزایش سطح ویژه ذرات و در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری ذرات با کاهش اندازه آنهاست. در جدول (۵) نتایج آنالیز رگرسیون به‌دست آمده از شکل (۱۰) را مشاهده می‌کنید. از این جدول به‌خوبی می‌توان پی برد که در دامنه ۴۵ تا ۱۱۰ میکرومتر برای ابعاد ذرات، مدل سینتیک واکنش شیمیایی سطحی به طور جزئی با داده‌های تجربی همخوانی بهتری دارد. هرچند در دامنه اندازه ذرات بزرگتر (۱۱۰ تا ۱۶۰ میکرومتر) تفاوت معناداری بین استفاده از

مدل سینتیک واکنش شیمیایی و کنترل از طریق نفوذ سطحی مشاهده نشد. پس می‌توان نتیجه گرفت که اندازه ذرات تأثیر محسوسی بر نتایج مدل‌های پیشنهادی به اعتبار نظریه هسته جمع‌شونده ندارد.

ثابت‌های آهنگ واکنش در گستره ۴۵ تا ۱۶۰ میکرومتر برای ابعاد ذرات و ضریب تشخیص هر کدام در جدول (۱۰) درج شده است. مطابق این جدول، می‌توان پی برد که با افزایش گستره ابعاد ذرات لجن ورودی به واحد بازیابی، آهنگ پیشرفت واکنش انحلال کاهش می‌یابد. نتایج به‌دست آمده نشان دادند که هر دو مدل کنترل سینتیک واکنش شیمیایی و کنترل نفوذ سطحی می‌توانند رفتار انحلال تیتانیم در سولفوریک اسید را به‌ویژه در مواردی که ابعاد ذرات اولیه لجن بین ۱۱۰ تا ۱۶۰ میکرومتر اختیار شد، به خوبی توصیف کنند. هرچند مدل کنترل سینتیک واکنش شیمیایی، بویژه در محدوده ابعاد ذرات بین ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر تطبیق بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد، به طوری که مقدار ضریب تشخیص نتایج آن به یک نزدیک‌تر بود.



شکل ۱۰. تأثیر ابعاد ذرات لجن خشک با دامنه اندازه ذرات ۴۵ تا ۷۴، ۷۴ تا ۱۱۰ و ۱۱۰ تا ۱۶۰ میکرومتر بر سرعت انحلال تیتانیم توسط سولفوریک اسید با غلظت ۳ مولار در دمای 110°C و مدت زمان ۴ ساعت.

جدول ۵. مقدار ثابت‌های آهنگ واکنش در هر یک از مدل‌های پیشنهادی (k_1) برای مدل کنترل واکنش شیمیایی و k_2 برای مدل کنترل نفوذ) و میزان ضریب تشخیص.

ضریب تشخیص		ثابت‌های آهنگ پیشرفت واکنش		گستره ابعاد ذرات لجن خشک (میکرومتر)
k_{c2}	k_{c1}	$k_{c2} (10^{-4} \text{ min}^{-1})$	$k_{c1} (10^{-4} \text{ min}^{-1})$	
۰/۹۸۹۳	۰/۹۹۰۶	۱۰/۴۳	۶/۹۷	۴۵-۷۴
۰/۹۸۳۴	۰/۹۸۸۹	۹/۸۲	۶/۱۱	۷۴-۱۱۰
۰/۹۸۰۲	۰/۹۸۷۳	۹/۱۸	۵/۴۵	۱۱۰-۱۶۰

۴. نتیجه گیری کلی

در این تحقیق، آهنگ انحلال نانوذرات تیتانیم اکسید و سینتیک فرایند انحلال تیتانیم و ترسیب آهن طی فرایند شیمیایی سولفات از لجن تیتانیم کاملاً خشک به دست آمده از سنگ معدن ایلمنیت کهنوج با سولفوریک اسید غلیظ به صورت تجربی و نظری مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا تأثیر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر فرایند بازیابی تیتانیم نظیر غلظت اسید، دما و مدت زمان انحلال و ابعاد اولیه ذرات لجن خشک بررسی شد. با بهینه سازی پارامترها، بیشینه درصد کسر وزنی آهن حذف شده و بیشترین میزان بازده استخراج تیتانیم اکسید تعیین شد. نتایج نشان دادند انتخاب میانگین ذرات لجن در محدوده ۴۵ تا ۷۴ میکرومتر، دمای انحلال ۱۱۰°C، مدت زمان انحلال ۴ ساعت و غلظت اسید معادل ۳ مولار می‌توانند از دو دیدگاه مقدار بیشینه بازده انحلال تیتانیم و حداقل اندازه تک ذرات، نتایج مناسبی را به دنبال داشته باشند. همچنین، انتخاب شرایط یادشده به کاهش میزان انرژی مصرفی و در عین حال رسیدن به محصول مطلوب با بهینه‌سازی پارامترهای مهم فرایند انحلال کمک شایانی کرد. در ادامه مشخصه‌یابی ذرات تولید شده از طریق آنالیز میکروسکوپ پراش الکترونی و روبشی وجود ذراتی در محدوده بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر را تأیید کرد. آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد ساختارهای تیتانیم تشکیل شده عمدتاً در فاز روتایل قرار دارند. سرانجام، مدل‌های نظریه سینتیک هسته جمع‌شونده با فرض ذرات کروی همگن با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شدند. نتایج به دست آمده نشان دادند هر دو مدل کنترل سینتیک واکنش شیمیایی و کنترل نفوذ سطحی می‌توانند رفتار انحلال تیتانیم در سولفوریک اسید را به‌ویژه در مواردی که اندازه ذرات اولیه لجن بین ۱۱۰ تا ۱۶۰ میکرومتر اختیار شد، به خوبی توصیف کنند. هرچند مدل کنترل سینتیک واکنش شیمیایی به‌ویژه در محدوده کوچکتر از ۴۵ تا ۱۱۰ میکرومتر برای ابعاد ذرات، تطبیق بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. همچنین، مطالعات سینتیکی این امکان را فراهم آورد که انرژی فعال‌سازی و مرتبه واکنش سینتیکی فرایند انحلال لجن توسط سولفوریک اسید تعیین شود. بر این اساس، میزان انرژی فعال‌سازی واکنش انحلال تیتانیم معادل ۳۸/۱۶ کیلوژول بر مول تعیین شد که مقدار به دست آمده با داده‌های تجربی به دست آمده نسبت به سایر

مراجع تطابق خوبی نشان داد. مطالعات سینتیکی نشان دادند مرتبه واکنش انحلال تیتانیم به کمک سولفوریک اسید را می‌توان با تقریب مناسبی از مرتبه اول در نظر گرفت.

مراجع

- [1] Scanlon, D. O., Dunnill, Ch. W., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, S. M., Catlow, C. R. A., Powell, M. J., Palgrave, R. G., Parkin, I. P., Watson, G. W., Keal, T. W., Sherwood, P., Walsh, A., Sokol, A. A., "Band alignment of rutile and anatase TiO₂", *Nature Materials*. Vol. 12, 798-801, (2013).
- [2] Masuda, Y., Ohji, T., Kato, K., "Multineedle TiO₂ nanostructures, self-assembled surface coatings, and their novel properties", *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, 913-922, (2009).
- [3] Zhang, H., Banfield, J. F., "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 8, 2073-2076, (1998).
- [4] Li, W., Ni, C.; Lin, H., Huang, C. P., Shah, S. I., "Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles", *Journal of Applied Physics: American Institute of Physics*. Vol. 96, 6663, (2004).
- [5] Wang, Z., Helmersson, U., Kall, P. O., "Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature", *Thin Solid Films*, Vol. 405, 50-54, (2002).
- [6] Baker, I., Martin, G., "Determination of Specific Gravity of Dry Paint Pigments", *Analytical Chemistry*, Vol. 15, 279-279, (1943).
- [7] Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Tenorio, R. G., Vaca, F., "A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment", *Materials Sciences and Applications*, Vol. 5, 441-458, (2014).
- [8] Yang, H., Zhu, S., Pan, N., "Studying the Mechanisms of Titanium Dioxide as Ultraviolet-Blocking Additive for Films and Fabrics by an Improved Scheme", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 3201-3210, (2004).
- [9] Charlier, B., Namur, O., Malpas, S., Marneffe, C., Duchesne, J. C., Auwera, J. V., Bolle, O., "Origin of the giant Allard Lake ilmenite ore deposit (Canada) by fractional crystallization, multiple magma pulses and mixing", *Lithos* Vol. 117, 119-134, (2010).
- [10] Shojaei, V., Schaffie, M., Mohebbi, A., Ranjbar, M., "Development of an Improved Sub-Molten Salt Method for Production of Potassium Titanate from Ilmenite under Industrial Conditions", *Iranian J. Chemical Engineering*, Vol. 10, 60-75, (2013).
- [11] Stuart, A. D., Lawson, J. A., Ward, C. B., Peng, H., "A sulphate process". WO Patent, 2010034083-A1, (2010).

- [12] Gueguina M., Cardaelli F., "Chemistry and mineralogy of titanium-rich slags. Part 1. Hemo-ilmenite, sulphate, and upgrading titanium slags", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol. 28, 1-58, (2007).
- [13] Sathyamoorthy, S., Hounslow, M. J., Moggridge, G. D., "Influence of stirrer speed on the precipitation of anatase particles from titanyl sulphate solution", Journal of Crystal Growth, Vol. 223, 225-234, (2001).
- [14] Zhang, W., Zhu, Zh., Cheng, Ch. Y., "A literature review of titanium metallurgical processes", Hydrometallurgy, 108, 177-188, (2011).
- [15] Patterson, A., "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", Phys. Rev., Vol. 56, 978-982, (1939).
- [16] Jean, J. H., Ring, T. A., "Nucleation and Growth of Monodisperse TiO₂ Powders in Alcohol Solution, " Langmuir, Vol. 2, 251-255, (1986).
- [17] Kobata, A., Kusakabe, K., Morooka, S., "Growth and transformation of TiO₂ crystallites in aerosol reactor", AIChE J. Vol. 37, 347-35, (1991).
- [18] Sear, R. P., "Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 19, 033101, (2007).
- [19] Zhang, L., Li, G.-q., Lou, T.-p., Sui, Z.-t., "Selective enrichment and growth of Ti component in titan ferrous slag. Trans", Nonferrous Metals Society of China, Vol. 21, 2317-2322, (2011).
- [20] Zhang, S., Nicol, M. J., "Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions", Hydrometallurgy, Vol. 103, 196-204, (2010).