

РАЗРАБОТКА СПОСОБА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РАСТВОРОМ ГИДРОДИФТОРИДА АММОНИЯ

А.А. Смороков, А.С. Кантаев, Д.В. Брянкин, А.А. Миклашевич

Андрей Аркадьевич Смороков (ORCID 0000-0002-1682-9038)*, Александр Сергеевич Кантаев (ORCID 0000-0003-0346-1980), Даниил Валерьевич Брянкин (ORCID 0000-0001-6759-7997), Анна Андреевна Миклашевич (ORCID 0000-0003-0010-2659)

Отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050
E-mail: wolfraum@yandex.ru *, akantaev@tpu.ru, dvb43@tpu.ru, nura.miklaa@gmail.com

Несмотря на имеющиеся в существенных количествах в РФ запасов титановых руд, их использование для получения титановой продукции классическими способами экономически нецелесообразно ввиду различных факторов. Одним из таких пунктов является высокое содержание кремния. В работе рассмотрено обескремнивание лейкоксенового концентрата водным раствором гидрофторида аммония. Лейкоксеновый концентрат получен из Ярегского месторождения, который является крупнейшим месторождением титана в России. Установлено, что в ходе процесса основные примеси, а именно кремний и железо, переходят в раствор в виде соответствующих фтораммонийных комплексных соединений. Алюминий реагирует с гидрофторидом аммония, но не переходит в раствор ввиду своей низкой растворимости. Основная доля титана не реагирует ввиду высокой устойчивости рутила к действию водных растворов гидрофторида аммония. Это связано с проведением предварительной термической обработки сырья с целью удаления остаточной нефти с поверхности частиц. В ходе процесса диоксид титана перекристаллизуется в рутильную форму, которая характеризуется большей химической стойкостью в сравнении с другими кислородсодержащими соединениями титана (анатаз, ильменит и т.д.). Получаемый остаток соответствует сырью, используемому в промышленности для получения пигментного диоксида титана или металлического титана хлорным способом. Продуктивный раствор направляется на осаждение железа и кремния. Получаемый раствор может быть направлен на упаривание с целью регенерирования и повторного использования гидрофторида аммония. Осадок примесей направляется на парогидролиз, с целью максимальной регенерации фторид-иона и получения оксидов соответствующих элементов. Перечисленные процессы представлены в технологической схеме и являются осуществимыми на промышленном оборудовании, что позволяет говорить о применимости данного способа на практике.

Ключевые слова: гидрофторид аммония, лейкоксеновый концентрат, обескремнивание, рутиловый концентрат, Ярегское месторождение

Для цитирования:

Смороков А.А., Кантаев А.С., Брянкин Д.В., Миклашевич А.А. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения раствором гидрофторида аммония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 127–133

For citation:

Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A. Development of a low-temperature desiliconization method for the leucoxene concentrate of the Yarega deposit with a solution of ammonium hydrogen fluoride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 127–133

DEVELOPMENT OF A LOW-TEMPERATURE DESILICONIZATION METHOD FOR THE LEUCOXENE CONCENTRATE OF THE YAREGA DEPOSIT WITH A SOLUTION OF AMMONIUM HYDROGEN FLUORIDE

A.A. Smorokov, A.S. Kantaev, D.V. Bryankin, A.A. Miklashevich

Andrey A. Smorokov (ORCID 0000-0002-1682-9038)*, Alexander S. Kantaev (ORCID 0000-0003-0346-1980), Daniil V. Bryankin (ORCID 0000-0001-6759-7997), Anna A. Miklashevich (ORCID 0000-0003-0010-2659)

Division for Nuclear-Fuel Cycle, School of Nuclear Science & Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin ave., 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: wolfraum@yandex.ru *, akantaev@tpu.ru, dvb43@tpu.ru, nura.miklaa@gmail.com

Despite the existing in significant quantities in the Russian Federation titanium ore reserves, their use to obtain titanium products by classical methods it is economically inexpedient due to various factors. One of these points is the high silicon content. The work is devoted to a desiliconization of leucoxene concentrate by means of an aqueous solution of ammonium hydrogen fluoride. The leucoxene concentrate was produced at Yarega deposit, which is the biggest deposit of titanium in Russia. It was found that main impurities (silicon and iron) go into solution in the form of the complex compounds with ammonium fluoride during the leaching process. Aluminum reacts with ammonium hydrogen fluoride, but does not go over into solution due to its low solubility. Major part of titanium does not react due to the high resistance of rutile to the action of aqueous solutions of ammonium hydrogen fluoride. This is due to the preliminary heat treatment of raw materials in order to remove residual oil from the surface of the particles. During the process, titanium dioxide recrystallizes into a rutile form, which is characterized by greater chemical resistance in comparison with other oxygen-containing titanium compounds (anatase, ilmenite, etc.). The resulting residue corresponds to the raw materials, which are used in the industry for the production of pigment titanium dioxide or metallic titanium by the chlorine method, and can also be used to produce welding electrodes on its own. The productive solution is directed to the precipitation of iron and silicon. The resulting solution can be directed to evaporation in order to recover and reuse ammonium hydrogen fluoride. The precipitation of impurities is sent to steam hydrolysis in order to maximize the regeneration of the fluoride ion and obtaining oxides of the corresponding elements. The mentioned processes are presented in the technological scheme and are feasible on industrial equipment, which allows us to talk about the implementation of this method in practice.

Key words: ammonium hydrogen fluoride, leucoxene concentrate, desiliconization, rutile concentrate, Yarega deposit

ВВЕДЕНИЕ

Металлический титан и сплавы на его основе, а также диоксид титана являются наиболее востребованными титансодержащими продуктами на мировом рынке. Так согласно [1] за период с 2009 по 2019 г. спрос на диоксид титана (TiO_2) в мире вырос на 65,5%. Общемировое потребление TiO_2 составляет 7-7,5 млн. т ежегодно. Стоимость пигментного диоксида титана, в зависимости от различных факторов, варьируется от 2780 до 3150 \$ за т. В случае металлического титана спрос ограничивается высокой стоимостью металла. Это связано, в том числе, с дороговизной как природного (высококачественного концентрата рутила), так и

искусственного сырья (титановые шлаки, искусственный рутил). Так как высококачественный рутил является дефицитным сырьем, спрос перекрывается титановыми шлаками, получаемыми из более дешевых ильменитовых концентратов. При этом процесс сопровождается высокими энергетическими затратами (плавление ильменита в специальных печах при температурах свыше 1600 °С) с образованием шлака [1, 2].

Существующая в РФ сырьевая база титана не всегда пригодна для переработки классическими способами (серноокислотная и хлорная технологии), в результате чего Россия импортирует сырье для производства как металлического ти-

тана, так и для пигментного диоксида титана. Ярегское нефтетитановое месторождение (Республика Коми) содержит более 45% запасов титана РФ. Содержание элемента в нефтеносных лейкоксен-кварцевых песчаниках данного месторождения составляет 10% в пересчете на диоксид титана. Последующее флотационное обогащение и выжигание остаточной нефти позволяет получить концентраты, характеризующиеся различным содержанием диоксида титана. Наиболее богатые концентраты содержат в себе 50-60% диоксида титана. К основным примесям в данных концентратах относятся кремний, железо, алюминий. Последующая переработка данного сырья классическими способами (сернокислотная и хлорная технологии) затруднительна по ряду причин. Для сернокислотного способа характерно использование ильменита или титанового шлака. Для хлорного способа используются рутиловые концентраты с содержанием TiO_2 не менее 80%.

Обзор литературных данных показал, что фториды аммония могут быть рассмотрены в качестве основного реагента для переработки химических стойких оксидов и других кислородсодержащих соединений. Установлена возможность применения расплава фторидов аммония как реагента для переработки наиболее химически стойких кислородсодержащих соединений элементов, причем, как минералов (танталит [3], латерит [4] монацит [5], сподумен [6], тринитит [7-8], циркон [9-13], ильменит [14-15], титаномагнетит [16-17] и др.), так и чистых оксидов (диоксид плутония [18], диоксид тория [19] и др.). При этом возможно применение фторидов аммония для переработки техногенного сырья со сложным составом [20]. Данные расплавы характеризуются высокой химической активностью и, в сочетании с одновременным измельчением реакционной смеси [21], позволяют достигать высокой степени конверсии элементов.

Наряду с этим стоит отметить возможность применения водных растворов фторидов аммония, так как водные растворы фторидов аммония обладают более низкой вязкостью и, вследствие этого, способствуют более высокой диффузией ионов в сравнении с расплавом. Одновременно с этим, водные растворы возможно использовать при более низких температурах (менее 100 °С). Также за счет различной растворимости фтораммонийных комплексных соединений возможно добиться одновременного разделения определенных элементов. В связи с упомянутым была предложена апробация водного обескремнивания лейкоксенового концентрата в качестве решение проблемы использования

лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с целью доведения содержания TiO_2 до 80% и выше.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выщелачивание примесей из лейкоксенового концентрата осуществлялось следующим образом: 25 г лейкоксенового концентрата смешивали с 500 г воды и определенным количеством гидрофторида аммония в количестве, необходимым для получения соответствующего по концентрации раствора. Процесс проводился при постоянном нагревании (температура находилась в диапазоне 80-90 °С) и перемешивании в течение фиксированного времени.

В ходе процесса происходит реакция образования фтораммонийных комплексных соединений примесных элементов, переходящих в раствор. Последующей фильтрацией проводилось разделение лейкоксенового концентрата от раствора фтораммонийных комплексных соединений примесных элементов. Крайне низкий уровень перехода титана в раствор связан с предварительной термической обработкой сырья (обжиг при температуре свыше 700 °С) и формированием рутильной формы диоксида титана, который достаточно устойчив к действию различных реагентов при низких температурах (ниже 400 °С).

Определение степени удаления примесей состояло в вычислении содержания элемента в образцах до и после соответствующего эксперимента. Расчет проводился по следующей формуле:

$$\alpha = \left(\frac{m_{\text{нач.}}^{\text{эл.}} - m_{\text{конеч.}}^{\text{эл.}}}{m_{\text{нач.}}^{\text{эл.}}} \right) \cdot 100 \% = \left(\frac{C_{\text{нач.}}^{\text{эл.}} \cdot m_{\text{нач.}}^{\text{общ.}} - C_{\text{конеч.}}^{\text{эл.}} \cdot m_{\text{конеч.}}^{\text{общ.}}}{C_{\text{нач.}}^{\text{эл.}} \cdot m_{\text{нач.}}^{\text{общ.}}} \right) \cdot 100 \% \quad (1)$$

где: α – степень удаления элемента, %; $m_{\text{конеч.}}^{\text{эл.}}$ – масса элемента в образце после эксперимента; $m_{\text{нач.}}^{\text{эл.}}$ – масса элемента в образце до эксперимента; $C_{\text{нач.}}^{\text{эл.}}$ – концентрация элемента в пробе до эксперимента; $C_{\text{конеч.}}^{\text{эл.}}$ – концентрация элемента в пробе после эксперимента; $m_{\text{конеч.}}^{\text{общ.}}$ – масса образца после эксперимента; $m_{\text{нач.}}^{\text{общ.}}$ – масса образца до эксперимента.

Масса образцов определялась на аналитических весах (весы аналитические AND GR-200), концентрация элементов определялась с использованием рентгенофлуоресцентного (рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр ARL Quant'X) и атомно-эмиссионного анализа (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6000 Series). Для атомно-

эмиссионного анализа пробы переводились в растворимую форму в тefлоновых автоклавах с использованием микроволновой системы разложения проб (MARS 6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) установлено, что лейкоксеновый концентрат представляет собой преимущественно смесь рутила и кварца с небольшим содержанием анатаза и гематита. Наряду с этим, соединения алюминия и других микрокомпонентов находятся в формах с низкой степенью кристалличности, что не позволяет идентифицировать структуру их минералов.

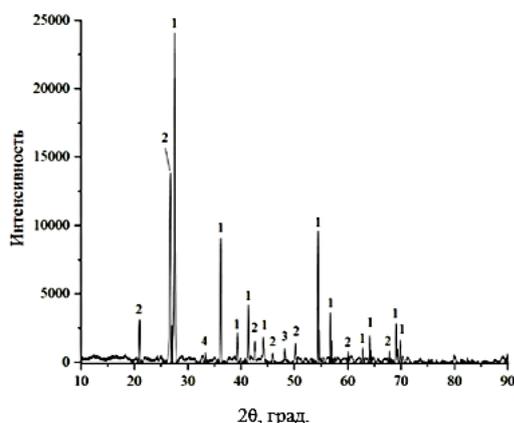


Рис. 1. Рентгенограмма исходного лейкоксенового концентрата 1 – TiO₂ (рутил); 2 – SiO₂ (кварц); 3 – TiO₂ (анатаз); 4 – Fe₂O₃ (гематит)

Fig. 1. XRD of the initial leucoxene concentrate 1 – TiO₂ (rutile); 2 – SiO₂ (quartz); 3 – TiO₂ (anatase); 4 – Fe₂O₃ (hematite)

Элементный состав лейкоксена в пересчете на оксиды представлен в табл. 1. Стоит отметить, что в прочие попутные примеси входят соединения различных элементов, в том числе редких и редкоземельных (ниобий, лантаноиды, иттрий и др.).

Таблица 1

Состав исходного лейкоксенового концентрата в пересчете на оксиды

Table 1. Composition of the initial leucoxene concentrate in terms of oxides

Компонент	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	П.п.п
Содержание, %	57,35	24,06	6,50	1,81	0,39	0,26	9,63

По результатам экспериментов установлено, что наилучшим образом из примесей выщелачивается кремний. Оптимальный результат по кремнию (свыше 95% перевода кремния в раствор)

достигается при использовании 30% раствора гидрофторида аммония и продолжительности процесса 3 ч (табл. 2).

Таблица 2

Степень выщелачивания кремния из лейкоксенового концентрата

Table 2. Degree of silicon leaching from the leucoxene concentrate

Концентрация раствора гидрофторида аммония, %	Время выщелачивания, мин				
	0	60	120	180	240
10	0	31,06	73,56	80,91	83,06
20	0	42,06	85,97	93,74	94,52
30	0	60,92	87,14	95,20	97,98
40	0	89,39	92,87	98,44	99,35

Кремний является наиболее важным компонентом, который требует предварительного удаления, так как при реализации хлорной схемы получения титана возможно образование хлоридов различного состава, в том числе и гексахлордислоксана (Si₂OCl₆), температура кипения которого (137 °С) крайне близка к 136,4 °С – температуре кипения тетрахлорида титана (TiCl₄), ввиду чего разделение данных соединений как ректификацией, так и иными методами, крайне затруднительно [22].

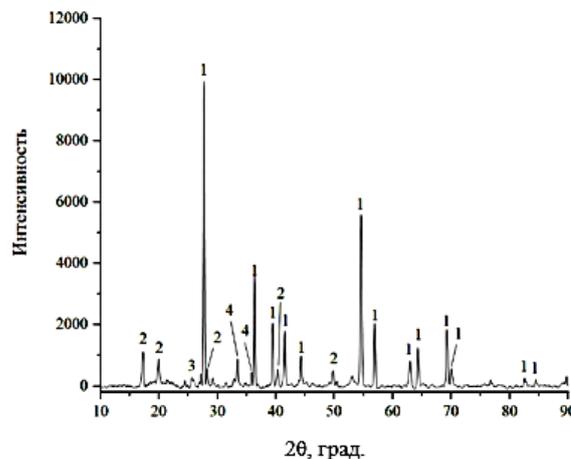


Рис. 2. Рентгенограмма обескремненного лейкоксенового концентрата 1 – TiO₂ (рутил); 2 – (NH₄)₃AlF₆; 3 – TiO₂ (анатаз); 4 – Fe₂O₃ (гематит)

Fig. 2. XRD of the leucoxene concentrate after desilicization 1 – TiO₂ (rutile); 2 – (NH₄)₃AlF₆; 3 – TiO₂ (anatase); 4 – Fe₂O₃ (hematite)

Помимо кремния, стоит отметить степень перевода железа в раствор на уровне от 20 до 70%. С учетом содержания в пробах железа и его поведения в процессе последующей переработки хлорным способом, можно считать результат по данному элементу приемлемым. Количественный переход алюминия в раствор не зафиксирован, что

связанно с низкой растворимостью фтораммонийного комплекса данного элемента в условиях эксперимента, что подтверждается рентгенофазовым анализом твердого остатка обескремнивания лейкоксенового концентрата (рис. 2).

Последующая термогравиметрия обескремненного лейкоксенового концентрата в токе воздуха (рис. 3) зафиксировала убыль массы в

12,04%, что связано с разложением гексафтороалюмината аммония, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа прокаленного обескремненного лейкоксенового концентрата при 700 °С в течение 3 ч (рис. 4). Данная операция позволяет увеличить долю титана в системе, а отходящие газы направить на регенерацию гидрофторида аммония.

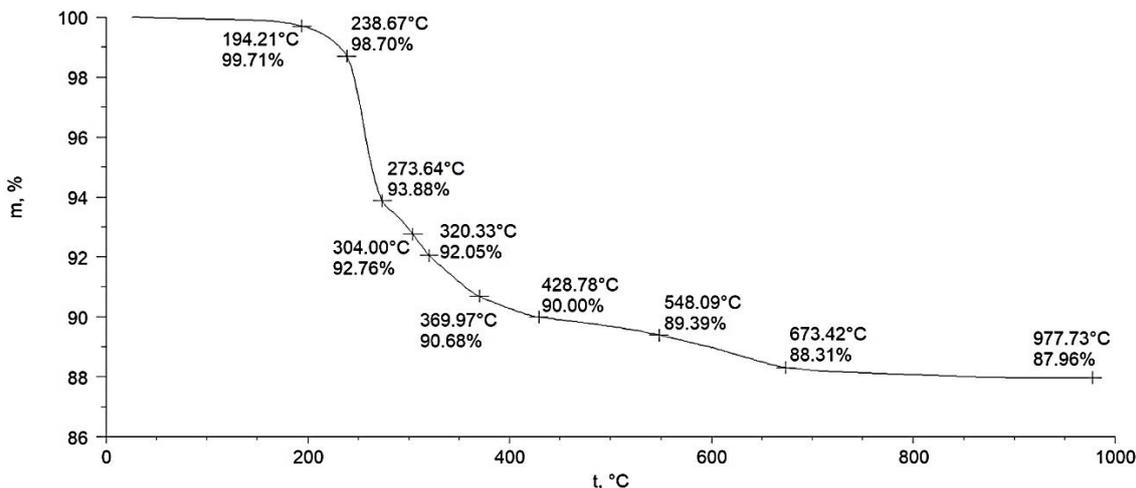


Рис. 3. Термогравиметрия обескремненного лейкоксенового концентрата
Fig. 3. Thermogravimetric curve of the leucoxene concentrate after desilicization

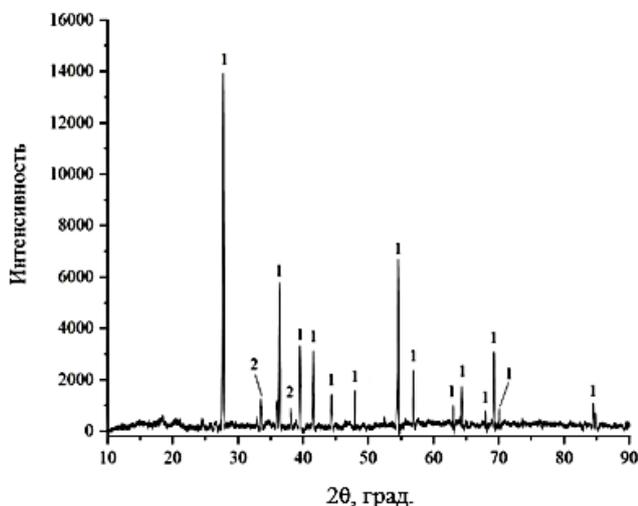


Рис. 4. Рентгенограмма рутилового концентрата. 1 – TiO₂ (рутил); 2 – Fe₂O₃ (гематит)
Fig. 4. XRD of the rutile concentrate 1 – TiO₂ (rutile); 2 – Fe₂O₃ (hematite)

Состав получаемого в результате проведенных операций продукта (концентрат рутила) представлен в табл. 3. Стоит отметить, что состав данного продукта соответствует составу сырья (как по макро-, так и по микрокомпонентам), которое применяется в хлорной схеме получения металлического титана и пигментного диоксида титана.

Таблица 3

Состав рутилового концентрата в пересчете на оксиды
Table 3. Composition of the rutile concentrate in terms of oxides

Компонент	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	П.п.п
Содержание, %	84,89	0,58	3,84	3,28	0,14	0,46	6,81

По результатам работ предложена технологическая схема обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения (рис. 5). Стоит отметить, что данная схема применима для аналогичного сырья с более высоким содержанием кремния.

ВЫВОДЫ

По результатам работ удалось достичь высокой степени обескремнивания лейкоксенового концентрата (более 99%). Наряду с этим не отмечено количественного перевода титана в раствор, что связано со спецификой обогащения лейкоксенового концентрата, а именно – обжигом для удаления нефтяной составляющей. В итоге это приводит к перекристаллизации диоксида титана в рутил – более химически стойкую модификацию, которая не реагирует в условиях проведения экспериментов.

Последующий обжиг твердого остатка обескремнивания позволяет повысить концентрацию компонентов сырья за счет разложения гексафтороалюмината аммония и выделения фторида аммония. Полученный после выщелачивания раствор направляется на осаждение кремния и других компонентов, перешедших в раствор. В результате процесса образуется раствор фторида аммония, который направляется на регенерацию раствора гидродифторида аммония, тем самым обеспечивается

регенерация исходного реагента, позволяя организовать безотходную схему получения высококачественного концентрата рутила, используемого для производства металлического титана и сплавов на его основе, а также пигментного диоксида титана по классической хлорной схеме.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

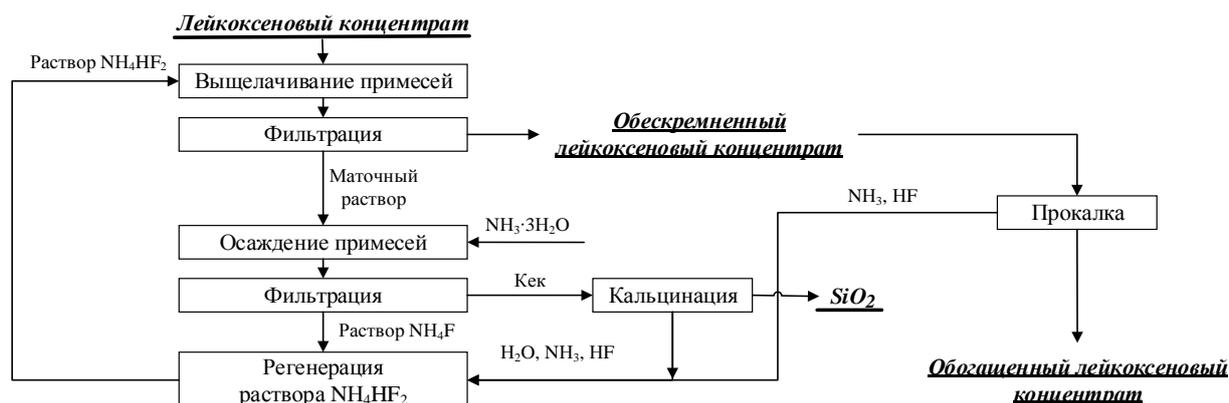


Рис. 5. Схема обескремнивания лейкоксенового концентрата
Fig. 5. Scheme of the leucoxene concentrate desilicization

ЛИТЕРАТУРА

- Bernhardt D., Reilly J.F. Mineral Commodity Summaries 2020. Virginia, Reston: U.S. Geological Survey. 2020. 200 p.
- Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году». Под ред. Е.А. Киселева. М.: ВИМС. 2019. 426 с.
- Kabangu M.J., Crouse P.L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2012. V. 129–130. P. 151–155. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.06.008.
- Li G.-H., Rao M.-J., Li Q., Peng Z.-W., Jiang T. Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence of ammonium bifluoride. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2010. V. 20. N 8. P. 1517–1520. DOI: 10.1016/S1003-6326(09)60331-9.
- Kemp D., Cilliers A.C. Fluorination of rare earth, thorium, and uranium oxides and phosphates from monazite: a theoretical approach. *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1019. P. 439–445. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1019.439.
- Resentera A.C., Rosales G.D., Esquivel M.R., Rodriguez M.H. Thermal and structural analysis of the reaction pathways of α -spodumene with NH_4HF_2 . *Thermochim. Acta*. 2020. V. 689. 178609 p. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178609.
- Hubleby N., Brown J.W.N., Guthrie J., Robertson J.D., Brockman J.D. Development of ammonium bifluoride fusion method for rapid dissolution of trinitite samples and analysis by ICP-MS. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 307. P. 1777–1780. DOI: 10.1007/s10967-015-4371-3.

REFERENCES

- Bernhardt D., Reilly J.F. Mineral Commodity Summaries 2020. Virginia, Reston: U.S. Geological Survey. 2020. 200 p.
- State report «On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2018». Ed. by E.A. Kiselev. M.: VIMS. 2019. 426 p. (in Russian).
- Kabangu M.J., Crouse P.L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2012. V. 129–130. P. 151–155. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.06.008.
- Li G.-H., Rao M.-J., Li Q., Peng Z.-W., Jiang T. Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence of ammonium bifluoride. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2010. V. 20. N 8. P. 1517–1520. DOI: 10.1016/S1003-6326(09)60331-9.
- Kemp D., Cilliers A.C. Fluorination of rare earth, thorium, and uranium oxides and phosphates from monazite: a theoretical approach. *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1019. P. 439–445. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1019.439.
- Resentera A.C., Rosales G.D., Esquivel M.R., Rodriguez M.H. Thermal and structural analysis of the reaction pathways of α -spodumene with NH_4HF_2 . *Thermochim. Acta*. 2020. V. 689. 178609 p. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178609.
- Hubleby N., Brown J.W.N., Guthrie J., Robertson J.D., Brockman J.D. Development of ammonium bifluoride fusion method for rapid dissolution of trinitite samples and analysis by ICP-MS. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 307. P. 1777–1780. DOI: 10.1007/s10967-015-4371-3.

8. **Hubley N.T., Brockman J.D., Robertson J.D.** Evaluation of ammonium bifluoride fusion for rapid dissolution in post-detonation nuclear forensic analysis. *Radiochim. Acta*. 2017. V. 105. N 8. P. 629 – 635. DOI: 10.1515/ract-2016-2735.
9. **du Plessis W., Pienaar A.D., Postma C.J., Crouse P.L.** Effect of the value of x in $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ on the digestion of plasma-dissociated zircon. *Int. J. Miner. Process.* 2016. V. 147. P. 43–47. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.01.002.
10. **Nel J.T., du Plessis W., Nhlabathi T.** Reaction kinetics of the microwave enhanced digestion of zircon with ammonium acid fluoride. *J. Fluor. Chem.* 2011. V. 132. N 4. P. 258–262. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.01.012.
11. **Nhlabathi T.N., Nel J.T., Puts G.J., Crouse P.L.** Microwave digestion of zircon with ammonium acid fluoride: derivation of kinetic parameters from non-isothermal reaction data. *Int. J. Miner. Process.* 2012. V. 114–117, P. 35–39. DOI: 10.1016/j.minpro.2012.09.002.
12. **Сморокв А.А., Крайденко Р.И.** Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония. *Полз. вест.* 2017. № 3. С. 126–131.
13. **Laptash N., Maslennikova I.** Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 112. Art. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/112/1/012024.
14. **Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И.** Фтороаммонийный способ переработки ильменита. *Хим. промышленность сегодня*. 2007. № 9. С. 13–17.
15. **Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И.** Галогенаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты. *Хим. промышленность сегодня*. 2007. № 3. С. 6–11.
16. **Smorokov A.A., Kantaev A.S., Borisov V.A.** Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride. *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2143. Art. 020022. DOI: 10.1063/1.5122921.
17. **Sachkov V.I., Nefedov R.A., Orlov V.V., Medvedev R.O., Sachkova A.S.** Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores. *Minerals*. 2018. V. 8. N 1. Art. 2. DOI: 10.3390/min8010002.
18. **Claux B., Benes O., Capelli E., Soucek P., Meier R.** On the fluorination of plutonium dioxide by ammonium hydrogen fluoride. *J. Fluor. Chem.* 2016. V. 183. P. 10–13. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2015.12.009.
19. **Mukherjee A., Awasthi A.** Fluorination of Thorium Oxide by Ammonium Bifluoride and Its Reduction to Metal. *Thorium Energy Conf. Mumbai, India*. 2015. P. 637.
20. **Лановецкий С.В., Мелкомуква О.Г., Худяков С.Г.** Исследование процесса обогащения отходов титанового производства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 37–42. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5857.
21. **Дмитриев А.Н., Сморокв А.А., Кантаев А.С., Никитин Д.С., Витькина Г.Ю.** Фтороаммонийный способ переработки титановых шлаков. *Изв. вузов. Черн. металлургия*. 2021. Т. 64. № 3. С. 178–183. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-3-178-183.
22. **Якименко Л.М.** Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М.: Химия. 1974. 600 с.
8. **Hubley N.T., Brockman J.D., Robertson J.D.** Evaluation of ammonium bifluoride fusion for rapid dissolution in post-detonation nuclear forensic analysis. *Radiochim. Acta*. 2017. V. 105. N 8. P. 629 – 635. DOI: 10.1515/ract-2016-2735.
9. **du Plessis W., Pienaar A.D., Postma C.J., Crouse P.L.** Effect of the value of x in $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ on the digestion of plasma-dissociated zircon. *Int. J. Miner. Process.* 2016. V. 147. P. 43–47. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.01.002.
10. **Nel J.T., du Plessis W., Nhlabathi T.** Reaction kinetics of the microwave enhanced digestion of zircon with ammonium acid fluoride. *J. Fluor. Chem.* 2011. V. 132. N 4. P. 258–262. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.01.012.
11. **Nhlabathi T.N., Nel J.T., Puts G.J., Crouse P.L.** Microwave digestion of zircon with ammonium acid fluoride: derivation of kinetic parameters from non-isothermal reaction data. *Int. J. Miner. Process.* 2012. V. 114–117, P. 35–39. DOI: 10.1016/j.minpro.2012.09.002.
12. **Smorokov A.A., Kraidenko R.I.** Obtaining zirconium dioxide using ammonium fluorides. *Polz. Vest.* 2017. N 3. P. 126–131 (in Russian).
13. **Laptash N., Maslennikova I.** Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 112. Art. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/112/1/012024.
14. **Andreev A.A., D'yachenko A.N., Kraidenko R.I.** Fluoroammonium method of ilmenite processing. *Khim. Prom-t' Segodnya*. 2007. N 9. P. 13–17 (in Russian).
15. **Andreev A.A., D'yachenko A.N., Kraidenko R.I.** Halogenammonium separation of a mineral oxide mixture into individual components. *Khim. Prom-t' Segodnya*. 2007. N 3. P. 6–11 (in Russian).
16. **Smorokov A.A., Kantaev A.S., Borisov V.A.** Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride. *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2143. Art. 020022. DOI: 10.1063/1.5122921.
17. **Sachkov V.I., Nefedov R.A., Orlov V.V., Medvedev R.O., Sachkova A.S.** Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores. *Minerals*. 2018. V. 8. N 1. Art. 2. DOI: 10.3390/min8010002.
18. **Claux B., Benes O., Capelli E., Soucek P., Meier R.** On the fluorination of plutonium dioxide by ammonium hydrogen fluoride. *J. Fluor. Chem.* 2016. V. 183. P. 10–13. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2015.12.009.
19. **Mukherjee A., Awasthi A.** Fluorination of Thorium Oxide by Ammonium Bifluoride and Its Reduction to Metal. *Thorium Energy Conf. Mumbai, India*. 2015. P. 637.
20. **Lanovetskiy S.V., Melkomukova O.G., Khudyakov S.G.** Investigation of enrichment process of wastes of titanium production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 3. P. 37–42. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5857.
21. **Dmitriev A.N., Smorokov A.A., Kantaev A.S., Nikitin D.S., Vit'kina G.Yu.** Fluoroammonium method of titanium slag processing. *Izv. Vuzov. Chern. Metallurgiya*. 2021. V. 64. N 3. P. 178–183 (in Russian). DOI: 10.17073/0368-0797-2021-3-178-183.
22. **Yakimenko L.M.** Processing of chlorine, and inorganic chlorine-containing products. М.: Khimiya. 1974. 600 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 22.11.2021

Принята к опубликованию 17.12.2021

Received 22.11.2021

Accepted 17.12.2021