

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ШЛАКА РАСТВОРОМ NH_4HF_2** **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, Российская Федерация, 634050
E-mail: wolfraum@yandex.ru*, kantaev@tpu.ru, dvb43@tpu.ru, nura.miklaa@gmail.com

В работе рассмотрен способ удаления диоксида кремния из полиметаллических шлаков Нерчинских серебряноплавильных заводов, действовавших с 17 до 19 века. Основные компоненты представлены как в кислородсодержащей форме (железо, кремний и др.), так и в форме сульфидов (свинец, цинк). По результатам работы установлено, что в ходе процесса кремний переходит в раствор в виде гексафторосиликата аммония. Железо, алюминий и ряд других компонентов реагируют с NH_4HF_2 , но остаются в твердой фазе из-за своей низкой растворимости в получаемой системе. После удаления кремния твердый остаток был подвергнут пиролизу с получением продукта, который может быть подвергнут магнитной сепарации с получением концентрата железа и концентрата цветных металлов, которые в дальнейшем могут быть направлены на извлечение цинка, свинца, серебра и т.д. Фтор выводится из процесса с продуктом пиролиза в виде фторида кальция. Продуктивный раствор используют для осаждения гидратированного диоксида кремния гидроксидом аммония. Последующая дегидратация данного осадка приводит к получению SiO_2 . Итоговый раствор фторида аммония является сырьем для получения гидрофторида аммония путем выпаривания воды. В процессе упаривания раствора фторида аммония происходит отщепление молекулы аммиака с образованием гидрофторида аммония. Весь процесс обескремнивания показан на технологической схеме. Основные этапы метода требуют типового оборудования, что позволяет говорить о применимости метода в промышленности как для минерального, так и различного техногенного сырья с высоким содержанием диоксида кремния или силикатов различного состава.

Ключевые слова: полиметаллический шлак, гидрофторид аммония, диоксид кремния, низкотемпературное обескремнивание

**DEVELOPMENT OF A LOW-TEMPERATURE DESILICONIZATION METHOD FOR
THE POLYMETALLIC SLAGS 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*, kantaev@tpu.ru, dvb43@tpu.ru, nura.miklaa@gmail.com

This paper considers a method for removing silicon dioxide from the polymetallic slags of the Nerchinsk silver smelters, which operated from the 17th to the 19th centuries. The main components are presented both in the oxygen-containing form (iron, silicon, etc.) and in the form of sulfides (lead, zinc). It was found that during the process, silicon passes into solution in the form of ammonium hexafluorosilicate. Iron, aluminum and a number of other components react with NH_4HF_2 , but stay in the solid phase due to their low solubility in the resulting system. After removing silicon, the solid residue is subjected to pyrohydrolysis to obtain a product that can be subjected to magnetic separation to obtain a magnetic iron concentrate and a non-ferrous metal concentrate, which can later be used to extract zinc, lead, silver, etc. Fluorine is removed from the cycle with the pyrohydrolysis product in the form of calcium fluoride. Productive solution is directed to the silicon dioxide production. The final solution of ammonium fluoride is used for ammonium hydrodifluoride by means of the water evaporation. In the process of evaporation of the ammonium fluoride solution, the ammonia molecule is split off with the formation of ammonium hydrodifluoride. The whole process of desilicization is shown in the technological scheme. Main stages of the method demand typical equipment, so it allows us to speak about the applicability of this method in industry for both mineral and artificial raw materials with a high content of silicon dioxide or silicates of various compositions.

Key words: polymetallic slag, ammonium hydrogen fluoride, silicon dioxide, low-temperature desilicization

Для цитирования:

Сморокв А.А., Кантаев А.С., Брянкин Д.В., Миклашевич А.А. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания полиметаллического шлака раствором NH_4HF_2 . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 70–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6608.

For citation:

Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A. Development of a low-temperature desilicization method for the polymetallic slags with a solution of ammonium hydrogen fluoride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 70–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6608.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос переработки техногенного сырья, сформированного деятельностью химических и металлургических предприятий, становится актуальным в связи со снижением качества рудного материала. С учетом необходимости добычи, обогащения данного сырья, техногенное сырье прошлых лет становится приемлемым сырьем для действующих производств. Так по итогам 2020 г. более 4100 т свинца и 31400 т цинка России было добыто из техногенных месторождений [1].

Сложность переработки техногенного сырья во многом связана с его измененной структурой, которая не позволяет проводить классические обогатительные процессы, используемые для минерального сырья.

Примером техногенного сырья являются полиметаллические шлаки Нерчинских сереброплавильных заводов, функционировавших с 1704 по 1853 г. на территории Юго-Восточного Забайкалья (Забайкальский край). Из окисленных и полуокисленных полиметаллических руд выплавлялось в основном серебро, а в конце деятельности – свинец. Образованные в результате их деятельно-

сти шлаки содержат в себе значительные количества цинка (до 7%), свинца (до 5%), серебра (до 90 г/т) и других элементов. Объем шлаков оценивается более чем в 300000 т.

Переработка данного сырья методами, представленными в [2], не позволяет извлечь свинец, цинк и другие цветные металлы. Основным фактором, не позволявшим вовлечь данные шлаки в переработку, является сложная минералогическая структура материала, связанная с наличием силикатной матрицы, затрудняющей количественное извлечение цветных металлов. Помимо этого, при извлечении цветных металлов возникает вопрос об утилизации новых отходов. В связи с описанным становится актуальным разработка способа удаления кремния из полиметаллического шлака с минимальным образованием новых отходов и последующим получением товарной продукции из элементов, содержащихся в исходном шлаке.

Ранее в литературе было описано использование фторидов аммония для переработки химически упорных материалов, к которым можно отнести как чистые оксиды (диоксид тория [3], диоксид плутония [4] и др.), так минералы (танталит [5], латерит [6], титаномагнетит [7-8], монацит [9],

циркон [10-14], ильменит [15-16], сподумен [17], тринитит [18-19] и др.). В расплавленном состоянии фториды аммония являются высокоактивными реагентами [20].

Помимо приведенных данных, важно отметить возможность применения водного раствора гидрофторида аммония, так как он обладает меньшей вязкостью в сравнении с расплавом и, вследствие этого, ионы данного раствора обладают большей диффундирующей способностью. Одновременно с этим, водные растворы возможно использовать при более низких температурах (менее 100 °С) [21], что позволяет использовать оборудование с контактирующими частями, выполненными из недорогих полимеров (полиэтилен, полипропилен и т.п.). Существенное различие растворимости фтораммонийных комплексных соединений (кремния, железа и т.д.) может быть использовано для разделения элементов. Исходя из упомянутой информации, было решено провести гидрометаллургическое обескремнивание полиметаллического шлака с целью минимизации содержания в нем диоксида кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения оптимальных параметров процесса были проведены серии экспериментов, в которых 25 г шлака смешивали с раствором гидрофторида аммония в массовом соотношении Т:Ж = 1:5. Процесс осуществлялся в тефлоновых стаканах при постоянном перемешивании, температура поддерживалась в пределах 80-90 °С. Время экспериментов варьировалось в диапазоне от 1 до 4 ч, концентрация раствора гидрофторида аммония – в диапазоне от 10 до 40% с шагом в 10%.

Процесс сопровождается протеканием реакции образования растворимого соединения – гексафторосиликата аммония. Образовавшуюся пульпу фильтровали, остаток на фильтре сушили при 80 °С в течение 12 ч. Определение степени удаления примесей путем вычисления содержания элемента в образцах до и после соответствующего эксперимента. Расчет проводился по следующей формуле:

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

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

$m_{\text{конеч.}}^{\text{эл.}}$ – масса элемента в образце после эксперимента.

Установление масс образцов осуществлялось на весах (аналитические весы AND GR-200). Определение концентраций элементов проводилось посредством рентгенофлуоресцентной спектроскопии (энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL Quant'X и волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF-1800 Shimadzu) и атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр iCAP 6000 Series). Подготовка проб для атомно-эмиссионной спектроскопии осуществлялась путем перевода проб в растворимую форму в автоклавах, нагреваемых в микроволновой системе разложения проб (MARS 6). Рентгенофазовый анализ твердых образцов осуществляли методом рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD-7000S) в конфигурации Брэгга-Брентано с использованием Cu-K α 1-излучения при 40 кВ и 30 мА. Фазовый состав образцов определяли с помощью программы PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) установлено, что кристаллическая часть шлака представлена смесью силикатной и сульфидной составляющих. Силикатная часть преимущественно представлена в форме фаялита (ортосиликата железа) с изоморфным замещением магнием и образованием оливина (железосиликата с превалирующим содержанием железа). Сульфидная часть преимущественно содержит в себе цветные металлы (свинец, цинк и т.п.). Попытки проведения обогащения сульфидов флотацией и иными методами не привели к положительному результату ввиду глубокого срастания силикатных минералов с сульфидами, что может быть преодолено путем химических методов обогащения.

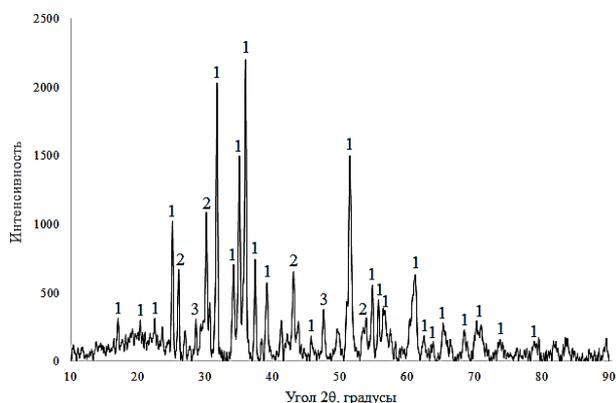


Рис. 1. Рентнограмма исходного полиметаллического шлака 1 – Fe₂SiO₄ (фаялит); 2 – PbS (галенит); 3 – ZnS (сфалерит)
Fig. 1. XRD of the initial polymetallic slag 1 – Fe₂SiO₄ (fayalite); 2 – PbS (galena); 3 – ZnS (sphalerite)

Элементный состав полиметаллического шлака представлен в табл. 1. Прочие попутные примеси представлены соединениями фосфора, меди и других металлов.

Таблица 1

Состав полиметаллического шлака
Table 1. Composition of the polymetallic slags

Компонент	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnS	PbS	MnO
Содержание, %	35,71	25,29	6,78	7,85	4,87	3,99
Компонент	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Ag	П.п.п.
Содержание, %	4,16	2,45	1,51	0,63	72 г/т	6,76

По мере определения степени выщелачивания кремния из полиметаллического шлака (табл. 2) было установлено, что оптимальный результат (более 95%) достигается при использовании 30% раствора гидрофторида аммония и продолжительности процесса 3 ч.

Таблица 2

Степень выщелачивания кремния из полиметаллического шлака

Table 2. Degree of silicon leaching from polymetallic slag

Концентрация раствора гидрофторида аммония, %	Время выщелачивания, минуты			
	60	120	180	240
10	45,74	53,87	51,25	51,29
20	61,86	79,79	82,52	82,75
30	79,37	91,15	95,36	95,43
40	89,84	96,44	95,54	95,72

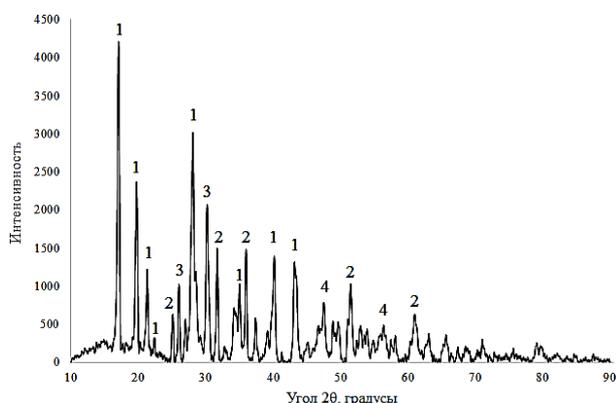


Рис. 2. Рентгенограмма обескремненного полиметаллического шлака 1 – (NH₄)₃FeF₆; 2 – Fe₂SiO₄ (фаялит); 3 – PbS (галенит); 4 – ZnS (сфалерит)

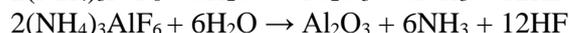
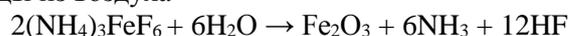
Fig. 2. XRD of the polymetallic slag after desilicization 1 – (NH₄)₃FeF₆; 2 – Fe₂SiO₄ (fayalite); 3 – PbS (galena); 4 – ZnS (sphalerite)

Рентгенофазовый анализ продукта выщелачивания (рис. 2) показал, что силикат железа прореагировал с NH₄HF₂ в растворе с образованием малорастворимого гексафтороферрата (III) аммония, при этом фтораммонийный комплекс кремния перешел в раствор, так как на рентгенограмме не

отмечено его присутствие. Последующее получение диоксида кремния из полученного раствора осуществляется по методике, описанной в [22], которая заключается в проведении аммиачного гидролиза с последующей промывкой, фильтрацией и прокаливанием осадка.

Стоит отметить присутствие сульфидов свинца и, в меньшей степени, цинка в твердом продукте выщелачивания кремния, что позволяет сделать вывод об их устойчивости в условиях проведения процесса.

Термогравиметрический анализ обескремненного полиметаллического шлака в токе воздуха (рис. 3) зафиксировал убыль массы в 33,27%, что связано с разложением гексафтороферрата аммония и образованием оксида железа (III), образование которого связано с взаимодействием фторсодержащих соединений элементов с парами воды из воздуха



Таким образом, в результате прокаливания происходит переход фторидов в оксидные формы с выделением газообразных фтороводорода и аммиака. Возвращение эти газов в цикл позволит более полно регенерировать раствор гидрофторида аммония.

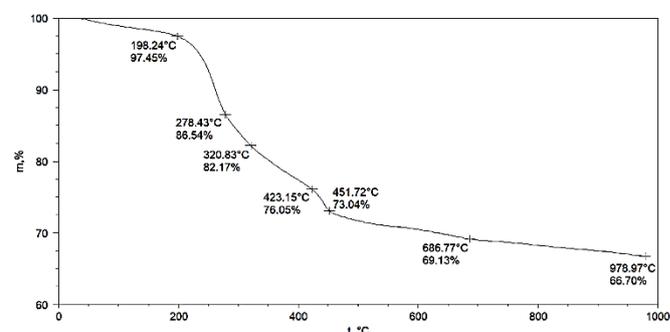


Рис. 3. Термограмма обескремненного полиметаллического шлака

Fig. 3. Thermogravimetric curve of the polymetallic slag after desilicization

Получаемый в результате пирогиризации при 700 °С продукт обладает химическим и минералогическим составом, представленным на рис. 4 и в табл. 3.

Стоит выделить тот факт, что при увеличении температуры пирогиризации свыше 700 °С железо может формировать магнитную фракцию (маггемит, магнетит и т.п.), что позволяет в последующем проводить магнитную сепарацию с получением магнитного концентрата железа и немагнитного концентрата цветных металлов.

По итогам исследований разработана технологическая схема обескремнивания полиметаллического шлака (рис. 5).

Таблица 3

Состав обескремненного шлака после пирогидролиза
Table 3. Composition of the desiliconized slag after pyrohydrolysis

Компонент	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	PbO	MnO
Содержание, %	52,11	1,16	8,23	9,68	6,93	5,43
Компонент	CaF ₂	MgF ₂	KF	TiO ₂	Ag	П.п.п.
Содержание, %	10,30	3,80	0,30	0,43	97 г/т	1,63

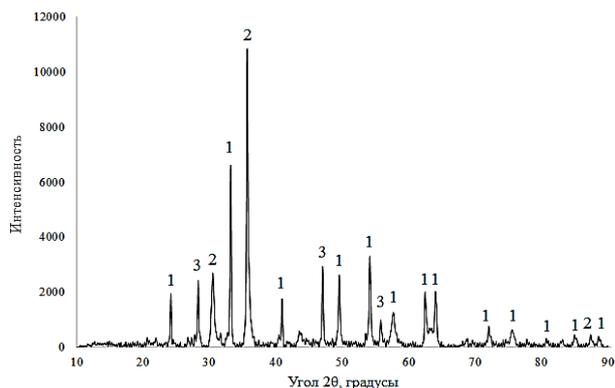


Рис. 4. Рентгенограмма обожженного полиметаллического шлака (700 °С) 1 – Fe₂O₃ (гематит); 2 – Fe₂O₃ (маггемит); 3 – CaF₂ (флюорит)

Fig. 4. XRD of the calcinated polymetallic slag 1 – Fe₂O₃ (hematite); 2 – Fe₂O₃ (maghemite); 3 – CaF₂ (fluorite)

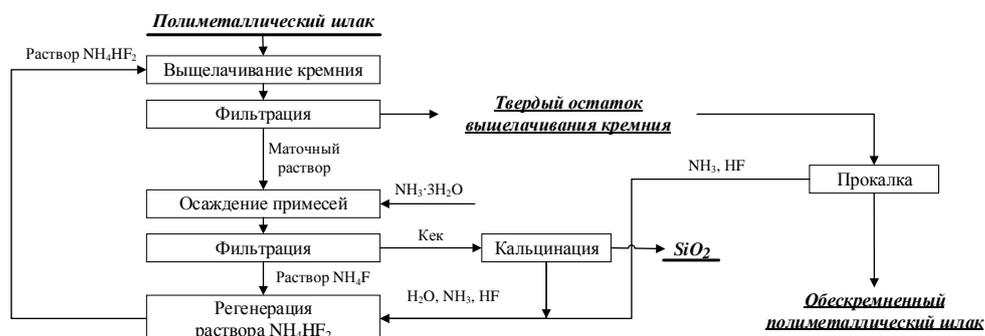


Рис. 5. Схема обескремнивания полиметаллического шлака
Fig. 5. Scheme of the polymetallic slag desiliconization

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования достигнута высокая степень обескремнивания полиметаллического шлака (более 95%). Показана возможность протекания реакции силиката железа с образованием гексафтороферрата (III) аммония, переход которого в раствор минимален ввиду его низкой растворимости в приведенном растворе. Термическая обработка твердого остатка в присутствии атмосферной влаги приводит к разложению фтораммонийных комплексных соединений железа и других элементов, что позволяет использовать выделяющиеся газы для регенерации обескремнивающего реагента. Продуктивный раствор обескремнивания шлака используют для получения диоксида кремния. Побочным продуктом в процессе является водный раствор NH₄F, который используют для регенерации раствора гидрофторида аммония. Таким образом, получение раствора гидрофторида

аммония из побочного раствора NH₄F позволяет организовать замкнутый цикл получения обескремненного полиметаллического шлака, пригодного для дальнейшего обогащения и выделения концентрата железа и концентрата цветных металлов (свинец, цинк и т.п.).

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

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

In the work, the equipment of the Central Research and Development Center of the NMNT TPU, supported by the project of the Ministry of Education and Science of Russia No. 075-15-2021-710, was used.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году». Под ред. Е.И. Петрова, Д.Д. Тетенькина. М.: ВИМС. 2021. 572 с.

REFERENCES

1. State report «On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2020». Ed. by E.I. Petrov, D.D. Tetenkin. M.: VIMS. 2021. 572 p. (in Russian).

2. **Топоркова Ю.И., Блудова Д. Мамяченков С.В. Анисимова О.С.** Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки. *Металлургия и материаловед.* 2021. Т. 25. № 5. С. 643-680. DOI: 10.21285/1814-3520-2021-5-643-680.
3. **Mukherjee A., Awasthi A.** Fluorination of Thorium Oxide by Ammonium Bifluoride and Its Reduction to Metal. In: *Thorium – Energy for the Future*. Ed. by A. Nayak, B. Sehgal. Singapore: Springer. 2019. DOI: 10.1007/978-981-13-2658-5_16.
4. **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.
5. **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.
6. **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.
7. **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.
8. **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.
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.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
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. **Шарафеев Ш.Ш., Верещагин В.И.** Процессы фазообразования при низкотемпературном фторировании силиката циркония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 67-72. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6336.
15. **Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И.** Фтороаммонийный способ переработки ильменита. *Хим. промышленность сегодня.* 2007. № 9. С. 13–17.
2. **Toporkova Y.I, Bludova D., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S.** A review of processing methods for electric arc furnace dust // *Metallurgiya Materialoved.* 2021. V. 25. N 5. P. 643-680 (in Russian). DOI: 10.21285/1814-3520-2021-5-643-680.
3. **Mukherjee A., Awasthi A.** Fluorination of Thorium Oxide by Ammonium Bifluoride and Its Reduction to Metal. In: *Thorium – Energy for the Future*. Ed. by A. Nayak, B. Sehgal. Singapore: Springer. 2019. DOI: 10.1007/978-981-13-2658-5_16.
4. **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.
5. **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.
6. **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.
7. **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.
8. **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.
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.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
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. **Sharafeef S.M., Vereshchagin V.I.** Phase formation processes at low-temperature fluorination of zirconium silicate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 4. P. 67-72 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6336
15. **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).

16. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Галогенаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты. *Хим. пром-сть сегодня*. 2007. № 3. С. 6–11.
17. 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. P. 178609. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178609.
18. Hubley 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.
19. 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.
20. Дмитриев А.Н., Смороков А.А., Кантаев А.С., Никитин Д.С., Витькина Г.Ю. Фтораммонийный способ переработки титановых шлаков. *Изв. вузов. Черн. металлургия*. 2021. Т. 64. № 3. С. 178-183. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-3-178-183.
21. 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. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6551.
22. Weng Y., Zhang Y., Liang G., Zhao X. Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride. *J. Fluor. Chem*. 2020. V. 232. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109467.
16. 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).
17. 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. P. 178609. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178609.
18. Hubley 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.
19. 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.
20. Dmitriev A.N., Smorokov A.A., Kantaev A.S., Nikitin D.S., Vit'kina G.Yu. Fluorammonium 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.
21. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A. Development of a low-temperature desilicization 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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6551.
22. Weng Y., Zhang Y., Liang G., Zhao X. Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride. *J. Fluor. Chem*. 2020. V. 232. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109467.

Поступила в редакцию 22.02.2022
Принята к опубликованию 18.05.2022

Received 22.02.2022
Accepted 18.05.2022