

Научная статья  
УДК 661.882+546.78  
DOI: 10.37102/0869-7698\_2022\_226\_06\_10

## Комплексная переработка титансодержащего минерального сырья с использованием смеси гидрофторида и сульфата аммония

Г.Ф. Крысенко✉, Д.Г. Эпов, Е.Э. Дмитриева, М.А. Медков

*Галина Филипповна Крысенко*  
кандидат химических наук,  
научный сотрудник  
Институт химии ДВО РАН,  
Владивосток, Россия  
Krisenko@ich.dvo.ru  
<http://orcid.org/0000-0002-2098-4831>

*Елена Эдуардовна Дмитриева*  
кандидат химических наук,  
научный сотрудник  
Институт химии ДВО РАН,  
Владивосток, Россия  
Eled@list.ru  
<http://orcid.org/0000-0002-2735-5427>

*Дантий Григорьевич Эпов*  
кандидат химических наук,  
ведущий инженер-технолог  
Институт химии ДВО РАН,  
Владивосток, Россия  
Eпов@ich.dvo.ru  
<http://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

*Михаил Азаревич Медков*  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией  
Институт химии ДВО РАН,  
Владивосток, Россия  
Medkov@ich.dvo.ru  
<http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

**Аннотация.** Приведены результаты исследования вскрытия титансодержащего минерального сырья смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Установлено, что сначала при температурах до 200 °С происходит фторирование входящих в состав концентрата компонентов с образованием комплексных и простых фторидов. Дальнейшее повышение температуры сопровождается разложением сульфата аммония с образованием  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , который приводит к конверсии образовавшихся фторидов элементов концентрата в растворимые двойные сульфаты. Показано, что водное выщелачивание продукта вскрытия титансодержащего минерального сырья смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяет извлечь компоненты минерального сырья в раствор, из которого при нагревании выделить титан в виде диоксида титана в форме анатаза и методом ступенчатой нейтрализации – железо, кальций и РЗЭ в форме гидроксидов.

**Ключевые слова:** титансодержащее минеральное сырье, гидрофторид аммония, сульфат аммония, термическая обработка, водное выщелачивание

**Для цитирования:** Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Дмитриева Е.Э., Медков М.А. Комплексная переработка титансодержащего минерального сырья с использованием смеси гидрофторида и сульфата аммония // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 113–121. [http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2022\\_226\\_06\\_10](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_10).

Original article

# Complex processing of titanium-containing mineral raw materials using a mixture of hydrodifluoride and ammonium sulfate

G.F. Krysenko, D.G. Epov, E.E. Dmitrieva, M.A. Medkov

*Galina F. Krysenko*

Candidate of Sciences in Chemistry,  
Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS,  
Vladivostok, Russia  
Krisenko@ich.dvo.ru  
<http://orcid.org/0000-0002-2098-4831>

*Elena E. Dmitrieva*

Candidate of Sciences in Chemistry,  
Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS,  
Vladivostok, Russia  
Eled@list.ru  
<http://orcid.org/>

*Dantiy G. Epov*

Candidate of Sciences in Chemistry,  
Leading Process Engineer  
Institute of Chemistry, FEB RAS,  
Vladivostok, Russia  
Epov@ich.dvo.ru  
<http://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

*Michael A. Medkov*

Doctor of Sciences in Chemistry, Professor  
Head of the Laboratory  
Institute of Chemistry, FEB RAS,  
Vladivostok, Russia  
Medkov@ich.dvo.ru  
<http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

**Abstract.** The results of a study of the opening of titanium-containing mineral raw materials with a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  were presented. It has been established that at first, at temperatures up to 200 °C, fluorination of the components included in the concentrate occurs with the formation of complex and simple fluorides. A further temperature increase is accompanied by the decomposition of ammonium sulfate with the formation of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , which leads to the conversion of the formed fluorides of the concentrate elements into soluble double sulfates. It was shown that water leaching of the product of the decomposition of a titanium-containing mineral raw material with a mixture of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  makes it possible to extract the components of the mineral raw material into a solution, from which, when heated, titanium is extracted in the form of titanium dioxide in the form of anatase and, by the method of stepwise neutralization, iron, calcium and REE are separated in the form of hydroxides.

**Keywords:** titanium-containing mineral raw material, ammonium hydrodifluoride, ammonium sulfate, heat treatment, water leaching

**For citation:** Krysenko G.F., Epov D.G., Dmitrieva E.E., Medkov M.A. Complex processing of titanium-containing mineral raw materials using a mixture of hydrodifluoride and ammonium sulfate. *Vestnik of the FEB RUS*. 2022;(6):113-121. (In Russ.). [http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2022\\_226\\_06\\_10](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_10).

**Funding:** The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, topic No. 205-2021-0002.

## Введение

По запасам титанового минерального сырья Россия входит в число наиболее обеспеченных стран, однако структура отечественного сырья отличается большой долей

нетрадиционных источников, являясь одновременно и титаносодержащим, уступая по содержанию титана традиционным видам титанового сырья – ильменитовому и рутиловому – и редкометалльным, что делает малоэффективным использование мирового опыта переработки титаносодержащего сырья и требует создания новых технических решений.

Наиболее изученным и распространенным способом переработки титанового и редкометалльного сырья традиционно является сернокислотный, что обусловлено простотой его аппаратного оформления и использованием доступных и дешевых реагентов [1]. В то же время для сернокислотных схем характерны сравнительно большие объемы вскрывающего реагента, поскольку вскрытие различных видов минерального сырья осуществляют серной кислотой определенной концентрации, которой, кроме того, требуется избыток, что приводит к повышению количества жидких и твердых отходов.

В последнее время все большее внимание специалистов привлекают фторидные методы переработки минерального сырья. Особенно выгодно использовать такой подход в процессах переработки полиметаллического сырья, поскольку он позволяет расширить ассортимент и глубину извлечения ценных компонентов [2]. Кроме того, как показано в работе [3], при сравнении технико-экономических показателей существующих методов производства пигментного диоксида титана использование фторидной технологии позволяет снизить себестоимость пигмента в 2 раза.

Гидрофторидные технологии дают возможность проводить комплексную переработку широкого круга редкометалльного сырья [4]. Однако следует учитывать, что при фторировании минерального сырья с помощью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  могут образовываться малорастворимые фториды некоторых элементов (редкоземельных, кальция, магния), которые не удастся удалить при водном выщелачивании. Например, флюорит  $\text{CaF}_2$  не только практически нерастворим в воде, но и ограниченно растворим в растворах азотной кислоты [5]. В то же время, как показано нами ранее [6], малорастворимые фториды могут быть переведены в более растворимые соединения (сульфаты) твердофазным взаимодействием с сульфатом аммония.

В данной работе представлены результаты исследования возможности использования смеси гидрофторида аммония и сульфата аммония для вскрытия титаносодержащих концентратов с извлечением всех полезных компонентов из минерального сырья и выделении их в виде товарных продуктов.

## Материалы и методы

В качестве объектов для исследования выбраны ильменитовый концентрат Ариадненского россыпного месторождения ильменита в Приморском крае и перовскитовый и сфеновый концентраты Ловозерского месторождения (Апатиты). По данным рентгенофазового анализа, ильменитовый концентрат был представлен преимущественно ильменитом  $\text{FeTiO}_3$  (88–90 мас.%), 8–10 мас.% составляли пироксены, плагиоклаз и амфибол; перовскитовый концентрат – преимущественно перовскитом  $\text{CaTiO}_3$  и гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; сфеновый концентрат – сфеном  $\text{CaTiSiO}_5$  и гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Содержание основных компонентов исследуемых концентратов представлено в таблице.

Содержание основных компонентов концентрата в пересчете на оксиды, мас. %

Концентрат	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Ca(Mg)O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ln}_2\text{O}_3$
Ильменитовый	43.1	15.3	30.8	3.9	4.9	1.8	–	–
Перовскитовый	49.75	6.61		3.45	32.93	–	1.55	5.59
Сфеновый	42.60	3.21		9.92	25.85	0.37	1.51	3.54

Примечание. Прочерк – отсутствие элемента в концентрате.

В качестве реагентов для вскрытия исследуемого минерального сырья использовали гидродифторид аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  марки «х. ч.».

Для изучения возможности взаимодействия образцов минерального сырья со смесью сульфата аммония с гидродифторидом аммония указанные компоненты смешивали в различных массовых пропорциях. Полученную смесь в стеклоуглеродных или платиновых тиглях помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия), оснащенную электронным регулятором с цифровым дисплеем, нагревали со скоростью 2,5 град./мин до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 4–6 ч. Для сбора и анализа продуктов в газовой фазе взаимодействие осуществляли в никелевом контейнере с фторопластовым конденсатором. Контейнер помещали в реактор с электрообогревом, температуру электропечи задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Навески составляли 10–50 г.

Процесс выщелачивания обработанных смесью сульфата аммония с гидродифторидом аммония образцов проводили во фторопластовых стаканах при комнатной температуре путем растворения полученного продукта в воде при Т:Ж = 1:10 в течение 15–30 мин и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента». Для промывания осадок с поверхности фильтра вновь переносили в стакан, приливали воду и после растворения в течение 15–30 мин фильтровали.

Изменения, происходящие с образцом при нагревании и выщелачивании, контролировали по убыли массы исходной смеси, рентгенофазовому и рентгенофлуоресцентному анализам, полученных в процессе обработки продуктов, атомно-абсорбционному анализу растворов выщелачивания и рентгенофазовому анализу растворов выщелачивания, выпаренных для анализа до сухих солей.

Содержание основных элементов фракций на различных стадиях переработки определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (трубка с родиевым анодом, вакуум) при комнатной температуре с помощью таблетки с политетрафторэтиленом (ПТФЭ). Для приготовления таблетки навески пробы массой 1 г растирали в агатовой ступке с 0,5 г ПТФЭ, помещали в пресс-форму диаметром 20 мм и прессовали в течение 2 мин под давлением 20 МПа.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях на воздухе, скорость нагревания 2,5 и 5 град/мин, масса навесок 100–200 мг.

## Результаты и обсуждение

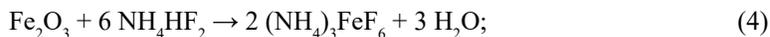
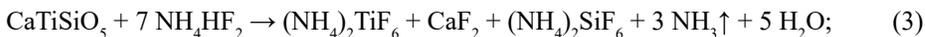
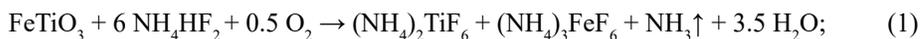
Термогравиметрическое исследование смеси  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (рис. 1) показало, что ее нагревание сопровождается термическим разложением в температурном интервале 125–430 °С и практически полным переходом продуктов в газовую фазу.

Рентгенофазовый анализ фаз, выделенных при различных температурах, показал, что первый эндотермический эффект на приведенной термограмме относится к плавлению  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 126,2$  °С). При дальнейшем нагревании смеси наблюдается убыль массы, которая в температурном интервале 126–200 °С обусловлена незначительным испарением  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , при температуре выше 200 °С происходит разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с выделением аммиака  $\text{NH}_3$  и образованием гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Продукт, выделенный при 220 °С, по данным рентгенофазового анализа представлял собой смесь  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . В температурном интервале 220–280 °С два эндотермических эффекта накладываются друг на друга: кипение  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ( $t_{\text{кип}} = 238$  °С), сопровождающееся разложением на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , и плавление  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ( $t_{\text{пл}} = 251$  °С). Дальнейшее повышение температуры сопровождается двумя эндотермическими эффектами, протекающими с максимальной

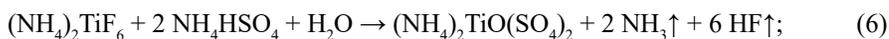
скоростью при 330 и 425 °С и обусловленными ступенчатым разложением гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  на серный ангидрид, аммиак и воду.

Таким образом, на основании данных термогравиметрического анализа смеси  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  можно предполагать, что при нагревании минеральное сырье будет вступать во взаимодействие с этой смесью, которое будет происходить в две стадии. В интервале температур до 200 °С будут протекать процессы фторирования гидрофторидом аммония основных компонентов минерального сырья, а учитывая разложение гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  на серный ангидрид, аммиак и воду, в температурном интервале 300–450 °С можно ожидать протекание процессов конверсии образовавшихся фторидов в сульфаты.

Действительно, исследование показало, что при нагревании образцов ильменитового, перовскитового и сфенового концентратов со смесью гидрофторида и сульфата аммония при температурах до 200 °С, согласно данным рентгенофазового анализа, происходит фторирование входящих в состав минерального сырья компонентов с образованием простых и комплексных фторидов следующих составов:  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ;  $\text{CaF}_2$ ;  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Взаимодействие на этой стадии может быть представлено следующими схемами:



При дальнейшем повышении температуры наблюдается разложение сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $T_{\text{разл.}} \geq 251^\circ\text{C}$ ) с образованием кислого сульфата  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , который приводит к конверсии образовавшихся фторидов в хорошо растворимые в воде двойные сульфаты согласно данным рентгенофазового анализа составов:  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . Взаимодействие на этой стадии может быть представлено следующими схемами:



Следует отметить, что на этой стадии в газовую фазу переходят  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , выделяющиеся согласно приведенным выше уравнениям, сублимат которых может быть собран в виде фторидов аммония и в дальнейшем использован в обороте, и гексафторосиликат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ( $T_{\text{суб}} = 319^\circ\text{C}$ ), который, как показало исследование, в данных условиях не вступает в реакцию взаимодействия с  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

Обработанные смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре 360 °С в течение 3 ч исследуемые концентраты представляют собой однородный сыпучий продукт сероватого, а

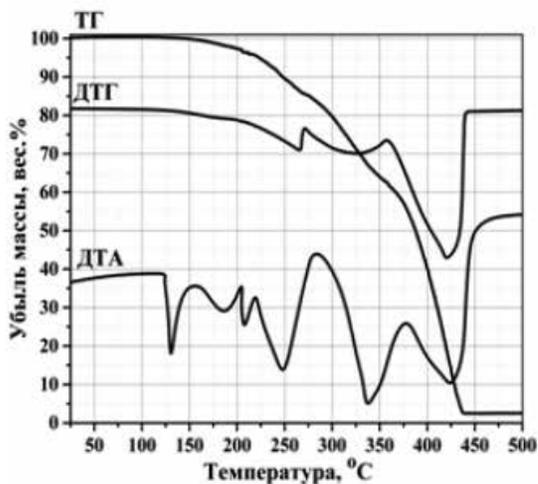


Рис. 1. Термограмма смеси  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

в случае ильменитового концентрата – сиреневого цвета и, по данным рентгенофазового анализа, содержат смесь  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Цвет продукта, полученного при обработке ильменитового концентрата, скорее всего, обуславливают кристаллогидраты двойной соли железа, которые могут присутствовать в продукте вследствие охлаждения образца на воздухе и имеют оттенок от светло-зеленого до светло-фиолетового. Увеличение продолжительности выдержки до 4–6 ч не оказывает существенного влияния на состав полученного продукта, меняются только соотношения фаз и внешний вид образца: увеличение продолжительности нагрева позволяет получить сыпучий продукт.

Двойные сульфаты аммония и титана, кальция, железа являются весьма распространенными фазами. Например, двойной сульфат аммония и титана широко используется в технологических процессах для отделения титана от ниобия, тантала и редкоземельных элементов [7].

Повышение температуры обработки титансодержащих концентратов смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до  $525^\circ\text{C}$  сопровождается разложением двойных солей кальция и железа до сульфатов этих элементов, а сульфата титана – до  $\text{TiOSO}_4$ . Полученный при  $525^\circ\text{C}$  продукт, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой смесь всех этих соединений. Следует отметить, что, по справочным данным,  $\text{TiOSO}_4$  взаимодействует с водой, а при  $580^\circ\text{C}$  разлагается [8].

Нагревание продукта обработки титансодержащих концентратов смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до  $580^\circ\text{C}$  и выдерживание при этой температуре в течение 2 ч приводит к образованию сыпучего светло-серого продукта, представляющего собой смесь преимущественно двух фаз:  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза и  $\text{FeSO}_4$  или  $\text{CaSO}_4$ .

Было изучено распределение и формы нахождения РЗЭ, которые часто присутствуют в титансодержащем сырье в виде примесей, при таком способе вскрытия минерального сырья. Ранее нами было установлено [9], что в условиях вскрытия гидродифторидом аммония перовскитового и лопаритового концентратов, содержащих в виде примеси редкоземельные элементы, фторирование РЗЭ протекает с образованием комплексных фтораммониевых солей общего состава  $\text{NH}_4\text{LnF}_4$ , которые нерастворимы в воде и при водном выщелачивании полностью остаются в нерастворимом остатке вместе с  $\text{CaF}_2$  в виде комплексных фтораммониевых солей.

Термогравиметрическое исследование взаимодействия этого нерастворимого остатка с сульфатом аммония (рис. 2) показало, что в процессе нагревания исследуемой смеси при достижении температуры  $260^\circ\text{C}$  начинается убыль массы образца, продолжающаяся до температуры  $500^\circ\text{C}$ . В данном температурном интервале наблюдается три процесса,

протекающие с поглощением тепла: при  $260\text{--}350$ ,  $350\text{--}390$  и  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  с максимальной скоростью при  $335$ ,  $365$  и  $470^\circ\text{C}$ , при этом два первых процесса частично накладываются друг на друга.

Исследование показало, что, как и в ранее рассмотренных случаях, начало убыли массы связано с выделением в газовую фазу аммиака в результате термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и образования гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Продукты взаимодействия, полученные при температурах до  $320^\circ\text{C}$ , представляли собой плотное вещество сероватого цвета и, по данным

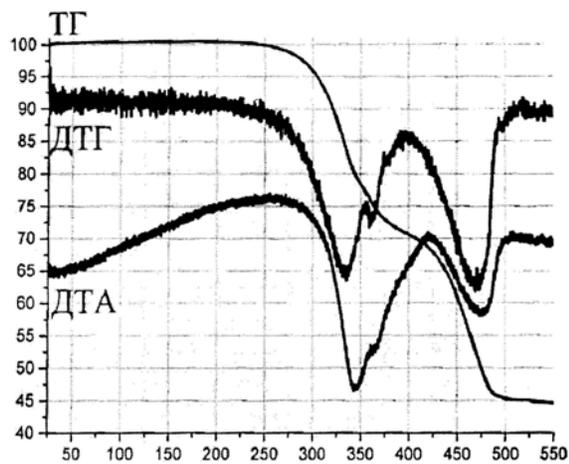


Рис. 2. Термограмма смеси  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{CeF}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

рентгенофазового анализа, содержали  $\text{CaF}_2$ , исходный комплексный фторид РЗЭ и сульфаты аммония в виде  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . При повышении температуры образовавшийся гидросульфат аммония вступает в реакцию с присутствующими в шихте фторидами с образованием двойных сульфатов, и продукт, выделенный при температуре  $390^\circ\text{C}$ , по данным рентгенофазового анализа, представлял собой смесь растворимых в воде двойных сульфатов аммония и кальция  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  и РЗЭ  $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ . Таким образом, в температурном интервале  $340\text{--}385^\circ\text{C}$  происходит конверсия фторида Ca и комплексных фторидов РЗЭ в двойные сульфаты. Взаимодействие для РЗЭ на этой стадии может быть представлено следующим уравнением:



Подъем температуры выше  $390^\circ\text{C}$  сопровождается выделением белого дыма, имеющего кислую реакцию, а продукт приобретает более светлый оттенок. При проведении эксперимента в помещенной в электропечь никелевой трубке, один конец которой с исследуемой смесью нагревали, а другой использовали в качестве конденсатора летучих продуктов, в холодной части трубки сублимируется продукт белого цвета, который, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Таким образом,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , выделяющийся при разложении двойных сульфатов до простых, при этих температурах разлагается на серный ангидрид, аммиак и воду, которые переходят в газовую фазу и затем сублимируют в холодном конденсаторе снова в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Продукт в реакционной зоне, выделенный при температуре  $490^\circ\text{C}$ , представлял собой смесь только простых сульфатов элементов, присутствующих в исследуемом образце.

При водном выщелачивании продукта обработки титансодержащих концентратов смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  полученные растворы всегда имеют кислую реакцию с  $\text{pH} \approx 2$ . Выпаренный до сухих солей фильтрат, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой в зависимости от температуры проведения процесса вскрытия преимущественно смесь фаз двойных сульфатов аммония и исходных компонентов минерального сырья или их сульфатов и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

Так, водное выщелачивание продукта обработки титансодержащих концентратов при температуре  $360^\circ\text{C}$  сопровождается практически полным переходом продукта в раствор, на дне остается лишь немного темного осадка. Темный осадок, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой преимущественно окислы железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOOH}$ . Исследование, проведенное на модельных соединениях, показало, что появление темного осадка обусловлено взаимодействием  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с горячей водой с образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Следует отметить, что дополнительная обработка темного осадка сульфатом аммония при температуре  $360^\circ\text{C}$  позволяет перевести окислы железа в двойную соль  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ .

При выщелачивании продуктов обработки при более высоких температурах дополнительно образуется еще и осадок белого цвета, при этом темный осадок значительно тяжелее белого и оседает в центре дна стакана, а белый долго остается в виде взвеси. Разделить основную массу этих осадков удастся методом декантации. Так, водное выщелачивание продуктов, полученных при взаимодействии при температуре  $390^\circ\text{C}$  и выше, сопровождается практически полным переходом образца в раствор, однако полученный раствор сразу мутнеет, полученный белый осадок при перемешивании частично растворяется снова. Максимальное образование осадка белого цвета наблюдается при выщелачивании продукта, полученного при температуре  $525^\circ\text{C}$ . По данным рентгенофазового анализа, белый осадок представляет собой  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза.

Из научной и справочной литературы известно, что сульфат титана полностью гидролизуются водой с образованием  $\text{TiOSO}_4$  [10, 11]. Исследование показало, что при растворении в воде  $\text{TiOSO}_4$  наблюдается образование мелкодисперсного осадка белого цвета, который, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза;  $\text{pH}$  полученного раствора равен  $\sim 2$ , что обусловлено взаимодействием  $\text{TiOSO}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$ :



Исследование показало, что водное выщелачивание продукта взаимодействия титаносодержащего минерального сырья со смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяет перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа или кальция в форме хорошо растворимых в воде двойных солей. При небольшом нагревании (до 50–60 °С) раствора выщелачивания, имеющего  $\text{pH} = 1\text{--}2$ , протекает процесс гидролиза соли титана  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  с образованием диоксида титана в форме анатаза. Этот способ позволяет полностью выделить титан из раствора выщелачивания, а полученный фильтрат по данным рентгенофазового анализа представляет собой смесь фаз –  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  с примесью  $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$ . Для извлечения РЗЭ из растворов широко используются методы ступенчатой нейтрализации. При осаждении гидроксидов лантаноидов из растворов  $\text{pH}$  начала осаждения гидроксидов РЗЭ составляет от 6.95 (Y) до 7.82 (La). С другой стороны,  $\text{pH}$  начала осаждения гидроксида Ca составляет 10–11.

Таким образом, смесь  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  можно рассматривать как новый реагент для вскрытия широкого круга титаносодержащего минерального сырья, обеспечивающий комплексную переработку минерального сырья с получением в качестве товарных продуктов коммерчески востребованные соединения.

## Выводы

1. Изучено твердофазное взаимодействие ильменитового, перовскитового и сфенового концентратов со смесью гидрофторида и сульфата аммония в температурном интервале до 525 °С. Установлено, что в интервале температур от 120 до 200 °С протекает процесс фторирования компонентов минерального сырья  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с разрушением кристаллической структуры минералов и образованием фторидов металлов или их комплексных фтораммониевых соединений. При повышении температуры до 250–390 °С образуется кислый сульфат  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , этот процесс приводит к конверсии образовавшихся фторидов в хорошо растворимые в воде двойные сульфаты. В частности, вместо малорастворимых фторида кальция и комплексных фторидов РЗЭ образуются хорошо растворимые двойные сульфаты этих элементов.

2. Показано, что водное выщелачивание продукта взаимодействия титаносодержащего минерального сырья со смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяет перевести в раствор практически полностью титан, железо, кальций и РЗЭ в форме хорошо растворимых в воде двойных солей. Небольшой нагрев раствора выщелачивания приводит к гидролизу двойной соли титана  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  с образованием диоксида титана в форме анатаза и отделением его от остальных компонентов. Выделение железа или кальция и РЗЭ из растворов возможно методом ступенчатой нейтрализации в форме гидроксидов.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II / под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. 461 с.
2. Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 221 с.
3. Андреев А.А. Фторидная технология получения пигментного диоксида титана // Фторидные технологии: тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф., Томск, 25–26 июня 2009 г. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2009. С. 27.
4. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометаллических руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 268 с.
5. Malcolm W. Wilding and Donald W. Rhodes. Solubility Isotherms for Calcium Fluoride in Nitric Acid Solution // Journal of Chemical and Engineering Data. 1970. Vol. 15, N 2. P. 297–298. <https://doi.org/10.1021/jc60045a032>.
6. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Меркулов Е.Б., Медков М.А. Исследование возможности обесфторивания фторидов кальция и редкоземельных элементов сульфатом аммония // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 9. С. 395–402. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402.

7. Горощенко Я.Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титано-ниобатов серно-кислотным методом. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 183 с.
8. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений: новый справочник химика и технолога. СПб.: Мир и Семья, 2002. 1280 с.
9. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Ситник П.В., Авраменко В.А. Извлечение РЗЭ при гидродифторидном вскрытии лопаритового концентрата // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91, № 10. С. 1473–1479.
10. Химическая энциклопедия: в 5 т.; т. 4. Полимерные – Трипсин / редкол.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. 639 с.
11. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. М.: Мир, 1972. Т. 2. 871 с.

## REFERENCES

1. Korovin S.S. (ed.). Redkie i rasseyannye ehlementy. Khimiya i tekhnologiya = [Rare and scattered elements. Chemistry and technology]. V 3-kh knigakh. Kniga II. M.: MISIS; 1996. 461 p. (In Russ.).
2. Karelin V.A., Karelin A.I. Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki koncentratov redkikh metallov = [Fluoride technology for the processing of rare metal concentrates]. Tomsk: Izd-vo NTL; 2004. 221 p. (In Russ.).
3. Andreev A.A. Ftoridnaya tekhnologiya polucheniya pigmentnogo dioksida titana = [Fluoride Technology for the Production of Pigment Titanium Dioxide]. *Ftoridnye tekhnologii: tez. dokl. Vseros. nauchno-praktich. konf.*, Tomsk, 25-26 iyunya 2009 g. Tomsk: Izd-vo Tom. politekh. un-ta; 2009. P. 27. (In Russ.).
4. Mel'nichenko E.I. Ftoridnaya pererabotka redkometall'nykh rud Dal'nego Vostoka = [Fluoride processing of rare metal ores in the Far East]. Vladivostok: Dal'nauka; 2002. 268 p. (In Russ.).
5. Malcolm W. Wilding and Donald W. Rhodes. Solubility Isotherms for Calcium Fluoride in Nitric Acid Solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1970;15(2):297-298. <https://doi.org/10.1021/jc60045a032>.
6. Krysenko G.F., Ehpov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Issledovanie vozmozhnosti obesflovaniya ftoridov kal'tsiya i redkozemel'nykh ehlementov sul'fatom ammoniya = [Study of the possibility of defluorination of calcium fluorides and rare earth elements with ammonium sulfate]. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2020;21(9):395-402. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402. (In Russ.).
7. Goroshchenko Ya.G. Fiziko-khimicheskie issledovaniya pererabotki redkozemel'nykh titanoniobatov sernokislotnym metodom = [Physico-chemical studies of the processing of rare-earth titanoniobates by the sulfuric acid method]. M.; L.: Izd-vo AN SSSR; 1960. 183 p. (In Russ.).
8. Osnovnye svoystva neorganicheskikh, organicheskikh i ehlementoorganicheskikh soedinenii: Novyi spravochnik khimika i tekhnologa = [New reference book for chemists and technologists. Basic properties of inorganic, organic and organoelement compounds]. SPb: Mir i Sem'ya; 2002. 1280 p. (In Russ.).
9. Krysenko G.F., Ehpov D.G., Medkov M.A., Sitnik P.V., Avramenko V.A. Izvlechenie RZEH pri gidrodifloridnom vskrytii loparitovogo koncentrata = [Extraction of rare-earth elements during hydrodifluoride opening of loparite concentrate]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2018;91(10):1473-1479. (In Russ.).
10. Knunyants I.L. (gl. red.). Khimicheskaya entsiklopediya (Chemical Encyclopedia): v 5 tomakh: t. 4: Polimernye–Tripsin. M.: Bol'shaya Rossiiskaya entsikl.; 1995. 639 p. (In Russ.).
11. Ripan R., Chetyanu I. Neorganicheskaya khimiya. Khimiya metallov = [Inorganic chemistry. Chemistry of metals]. M.: Mir; 1972. Т. 2. 871 p. (In Russ.).