

ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ГИДРОДИФТОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

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

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия

medkov@ich.dvo.ru

В настоящее время в промышленности существуют две основные схемы переработки титансодержащих концентратов: сернокислотная и хлорная, основным сырьем для которых являются рутил, ильменит и титаномagnetит [1]. Однако структура отечественного титансодержащего сырья отличается большей долей нетрадиционных источников, являясь одновременно и титансодержащим, уступая по содержанию титана традиционным видам титанового сырья – ильменитовому и рутиловому – и редкометалльным, что требует создания новых технических решений [2].

В последнее время все большее внимание привлекают способы переработки минерального сырья гидрофторидными методами. Особенно выгодно использовать такой подход в процессах переработки полиметаллического сырья, поскольку он позволяет расширить ассортимент и глубину извлечения ценных компонентов [3, 4]. При взаимодействии с NH_4HF_2 кислородсодержащие соединения переходных и многих непеременных элементов образуют очень удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки [5]. Следует отметить, что при фторировании минерального

сырья NH_4HF_2 образуются малорастворимые фториды некоторых элементов (кальция, магния, редкоземельных элементов). В то же время, как было показано нами ранее [6], малорастворимые фториды могут быть переведены в более растворимые соединения – сульфаты – твердофазным взаимодействием с сульфатом аммония.

В данном докладе представлены результаты исследования возможности использования смеси гидрофторидов и сульфата аммония для вскрытия титансодержащего сырья с извлечением всех полезных компонентов из минерального сырья и выделением их в виде товарных продуктов. В качестве объектов для исследования были выбраны ильменитовый концентрат Ариадненского россыпного месторождения (Приморский край) и перовскитовый, лопаритовый и сфеновый концентраты Ловозерского месторождения (Апатиты).

Термогравиметрическое исследование смеси NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рис. 1) показало, что нагревание сопровождается термическим разложением в температурном интервале 125-430°C и полным переходом продуктов в газовую фазу.

Рентгенофазовый анализ фаз, выделенных при различных температурах, показал, что первый эндотермический эффект на приведенной термограмме

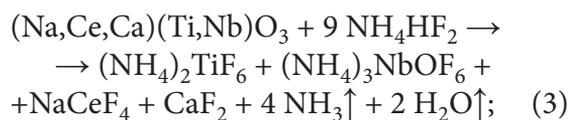
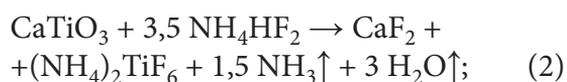
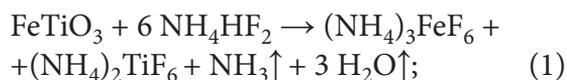
относится к плавлению NH_4HF_2 ($t_{\text{пл}} = 126.2^\circ\text{C}$). При дальнейшем нагревании смеси наблюдается убыль массы, которая в температурном интервале $126\text{-}200^\circ\text{C}$ обусловлена незначительным испарением NH_4HF_2 , затем выше 200°C протекает разложение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с выделением аммиака и образованием гидросульфата аммония NH_4HSO_4 . Продукт, выделенный при 220°C , по данным рентгенофазового анализа представлял собой смесь NH_4HF_2 , NH_4HSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В температурном интервале $220\text{-}280^\circ\text{C}$ наблюдается два эндотермических эффекта, которые накладываются друг на друга: кипение NH_4HF_2 ($t_{\text{кип}} = 238^\circ\text{C}$), сопровождающееся разложением на NH_3 и HF , и плавление NH_4HSO_4 ($t_{\text{пл}} = 251^\circ\text{C}$). Дальнейшее повышение температуры сопровождается двумя эндотермическими эффектами, протекающими с максимальной скоростью при 330 и 425°C и обусловленными ступенчатым разложением гидросульфата аммония NH_4HSO_4 на серный ангидрид, аммиак и воду.

Таким образом, термогравиметрический анализ смеси NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ позволяет предполагать, что при нагревании титансодержащего сырья со смесью этих двух реагентов в интервале температур до 200°C будет использована способность NH_4HF_2 разрушать кристаллическую решетку минералов с фторированием основных компонентов минерального сырья, а в температурном интервале $300\text{-}450^\circ\text{C}$ можно ожидать протекание процессов конверсии образовавшихся фторидов в сульфаты.

Для изучения возможности использования смеси гидродифторида и сульфата аммония для вскрытия титансодержащего сырья образцы минерального сырья смешивали с вскрывающим реагентом в различных соотношениях и

в стеклоуглеродных тиглях помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия), оснащенную электронным регулятором с цифровым дисплеем, нагревали до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 4-6 ч. Для проведения сбора и анализа продуктов в газовой фазе взаимодействие осуществляли в никелевом контейнере с фторопластовым конденсатором. Никелевый контейнер помещали в реактор с электрообогревом, температуру электропечи задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Навески составляли 30-50 г.

Исследование показало, что при нагревании образцов ильменитового, перовскитового, лопаритового и сфенового концентратов со смесью гидродифторида и сульфата аммония при температурах до 200°C протекает фторирование входящих в состав минерального сырья компонентов с образованием согласно данным рентгенофазового анализа простых и комплексных фторидов составов: $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, 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:



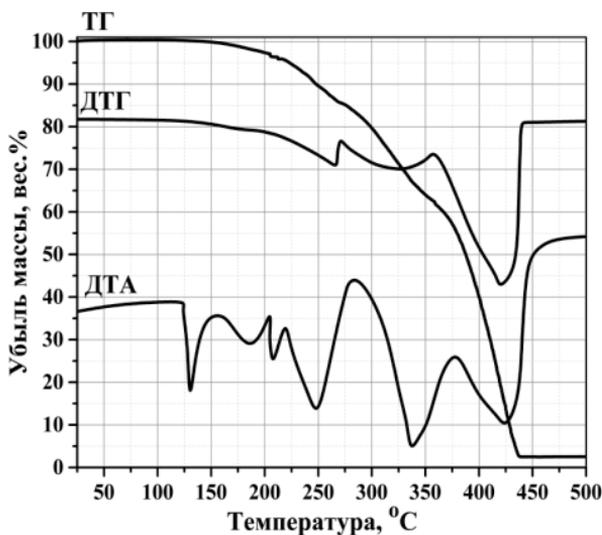
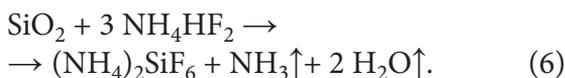
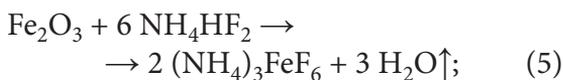
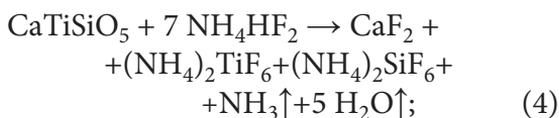
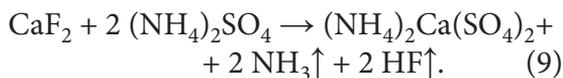
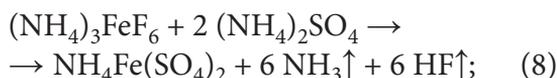
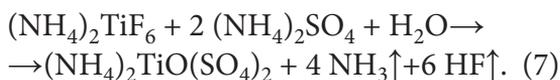


Рисунок 1 – Термограмма смеси NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



Дальнейшее повышение температуры сопровождается разложением сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием кислого сульфата NH_4HSO_4 , который вступает в реакцию взаимодействия с образовавшимися фторидами с получением согласно данным рентгенофазового анализа растворимых в воде двойных сульфатов 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:



Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ не вступает в реакцию взаимодействия с NH_4HSO_4 , а переходит в газовую фазу и сублимирует ($T_{\text{суб}}=319^\circ\text{C}$). Кроме того, следует отметить, что при этих температурах в газовую фазу переходят NH_3 и HF , выделяющиеся согласно приведенным выше уравнениям, сублимат которых может быть собран в виде фторидов аммония и в дальнейшем использован в обороте.

Обработанные смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при температуре 360°C исследуемые концентраты представляют собой однородный сыпучий продукт сероватого, а в случае ильменитового концентрата сиреневатого цвета и по данным рентгенофазового анализа содержат смесь растворимых в воде двойных сульфатов: $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

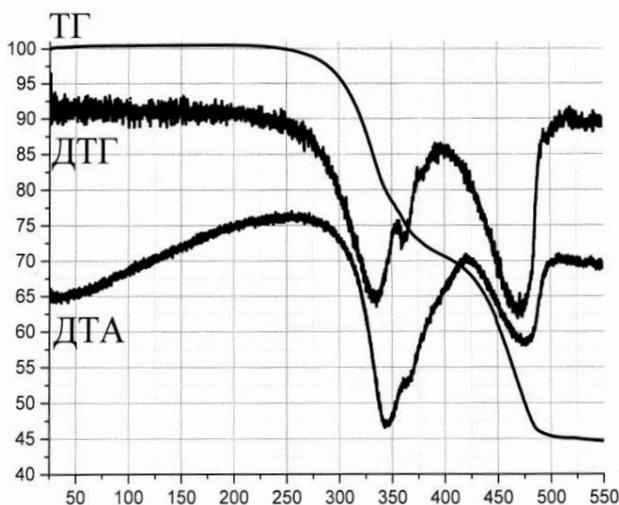


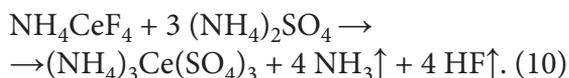
Рисунок 2 – Термограмма смеси CaF_2 , NH_4CeF_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Было изучено распределение и формы нахождения присутствующих в минеральном сырье РЗЭ при таком способе вскрытия. Ранее нами было установлено [7], что в условиях вскрытия гидрофторидом аммония перовскитового и лопаритового концентратов, содержащих в виде примеси редкоземельные элементы, фторирование РЗЭ протекает с образованием комплексных фтораммониевых солей общего состава NH_4LnF_4 , которые не растворимы в воде и при водном выщелачивании полностью остаются в виде комплексных фтораммониевых солей в нерастворимом остатке вместе с CaF_2 . Термогравиметрическое исследование взаимодействия этого нерастворимого остатка с сульфатом аммония приведено на рис. 2.

Из приведенной термограммы видно, что при нагревании исследуемой смеси при достижении температуры 260°C начинается убыль массы образца, которая продолжается до температуры 500°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°C , при этом два первых процесса частично накладываются друг на друга. Было установлено, 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 NH_4HSO_4 . Продукты взаимодействия, полученные при температурах до 320°C , по данным рентгенофазового анализа содержали 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 NH_4HSO_4 . При дальнейшем повышении температуры образовавшийся гидросульфат аммония вступает в реакцию с присутствующими в шихте фторидами с образованием двойных сульфатов, и продукт, выделенный при температуре 390°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 аммония и РЗЭ $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$. Таким образом, в температурном интервале $340\text{-}385^\circ\text{C}$ протекает конверсия фторида Ca и комплексных фторидов РЗЭ в двой-

ные сульфаты. Взаимодействие для РЗЭ на этой стадии может быть представлено следующим уравнением:



Повышение температуры выше 390°C сопровождается выделением белого дыма, имеющего кислую реакцию, а продукт приобретает более светлый оттенок. В этих условиях во фторопластовом конденсаторе сублимировал продукт белого цвета, который по данным рентгенофазового анализа представлял 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°C, представляет собой смесь простых сульфатов элементов, присутствующих в исследуемом образце.

Водное выщелачивание продукта обработки титансодержащих концентратов смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при температурах 340-360°C сопровождается практически полным переходом продукта в раствор. Выпаренный до сухих солей фильтрат по данным рентгенофазового анализа представлял собой в зависимости от температуры проведения процесса вскрытия смесь фаз двойных сульфатов аммония и компонентов минерального сырья или их сульфатов и NH_4HSO_4 . Полученные растворы имеют кислую реакцию с $\text{pH}=1-2$, при небольшом нагревании (до 50-60°C) раствор мутнеет и образуется мелкодисперсный

осадок белого цвета, который по данным рентгенофазового анализа представляет собой TiO_2 в форме анатаза. Это связано с тем, что в этих условиях протекает процесс гидролиза соли титана $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ с образованием диоксида титана [8]. Этот способ позволяет полностью выделить титан из раствора выщелачивания, а полученный фильтрат по данным рентгенофазового анализа представляет собой смесь фаз – NH_4HSO_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 значение pH начала осаждения гидроксидов РЗЭ колеблется от 6.95 (Y) до 7.82 (La). С другой стороны, значение pH начала осаждения гидроксида Ca составляет 10-11.

Выводы

Проведенное исследование показало, что смесь гидрофторида NH_4HF_2 и сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ можно рассматривать как новый реагент для вскрытия титансодержащего минерального сырья, обеспечивающий упрощение способа переработки данного вида сырья с выделением компонентов сырья в виде коммерчески востребованных соединений, а реагенты, с помощью которых производят химический передел, регенерировать и возвращать в производство.

Вскрытие минерального сырья смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ протекает в две стадии: в интервале температур до 200°C используется способность NH_4HF_2 разрушать кристаллическую решетку минералов, с протеканием про-

цессов фторирования основных компонентов минерального сырья и образованием простых и комплексных фторидов, а в температурном интервале 300-380°C происходит конверсия образовавшихся фторидов в растворимые сульфаты.

Список литературы

- 1 Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II. / Под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996 г., – 461 с. или С. 66-87.
- 2 Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2015 году». Москва, 2016 г. С.187-197.
- 3 Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. -Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Николаев А.И. Комплексная переработка нетрадиционного титансодержащего минерального сырья по фторидной технологии // Журнал «Комплексное использование минерального сырья», 2016, Т. 460, № 2, С. 26-32.
- 4 Раков Э.Г. Фториды аммония. Сер.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1988. 154 с
- 5 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Меркулов Е.Б., Медков М.А. Исследование возможности обесфторивания фторидов кальция и редкоземельных элементов сульфатом аммония // Журнал «Химическая технология», 2020, Т. 21, № 9, С. 395-402.
- 6 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Меркулов Е.Б., Иванников С.И., Николаев А.И. Взаимодействие лопаритового концентрата с гидродифторидом аммония. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 4. С. 422-428.
- 7 Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.

PROCESSING OF TITANIUM-CONTAINING RAW MATERIALS USING AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE AND SULFATE

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

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, Russia

medkov@ich.dvo.ru

Currently, there are two main technologies for processing of titanium-containing concentrates in industry: sulfuric acid and chlorine, the main raw materials for which are rutile, ilmenite, and titanomagnetite [1]. However, the structure of domestic titanium-containing raw materials is distinguished by a large proportion of non-traditional sources, being simultaneously titanium-containing, inferior in titanium content to traditional types of titanium raw materials - ilmenite and rutile - and rare-metal raw materials, which requires the creation of new technical solutions [2].

Recently, more and more attention has been drawn towards methods that use ammonium hydrodifluoride as the reagent for processing mineral raw materials. It is especially beneficial to use this approach in the processing of polymetallic raw materials, since it allows expanding the range and depth of extraction of valuable components [3, 4]. When interacting with NH_4HF_2 , oxygen-containing compounds of transitional and many non-transitional elements form ammonium fluoro- or oxofluorometallates, which are very convenient for processing, which, due to their physicochemical properties, ensure the solubility of products and the possibility of separating mixtures by sublimation [5]. It should be noted that during the fluorination of mineral raw materials with NH_4HF_2 , sparingly soluble fluorides of some elements (calcium, magnesium, rare earth elements) can be formed. At the same

time, as we have shown earlier [6], poorly soluble fluorides can be converted into more soluble compounds, sulfates, by solid-phase interaction with ammonium sulfate.

This report presents the results of a study of the possibility of using a mixture of ammonium hydrodifluoride and ammonium sulfate for processing titanium-containing raw materials with the extraction of all useful components from mineral raw materials and their isolation in the form of marketable products. The objects chosen for the study were ilmenite concentrate (Ariadnenskoye alluvial deposit, Primorsky Krai), perovskite, loparite and sphene concentrates ((Lovozerskoye deposit, Apatity). The main mineralogical composition of the studied concentrates was represented by the corresponding titanium minerals, hematite and quartz.

The thermogravimetric study of a mixture of NH_4HF_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Fig. 1) showed that heating is accompanied by thermal decomposition in the temperature range of 125–430°C and complete transition of the products into the gas phase.

X-ray phase analysis of the phases isolated at different temperatures showed that the first endothermic effect in the given thermogram refers to the melting of NH_4HF_2 ($t_{\text{melt}} = 126.2^\circ\text{C}$). When the mixture is heated further, a loss of weight is observed, which in the temperature range of 126–200°C is due to insignificant evaporation of NH_4HF_2 . Above 200°C decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ occurs with the release of ammonia and the formation of ammonium

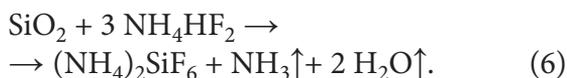
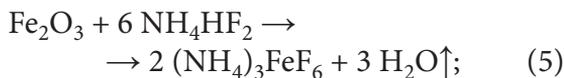
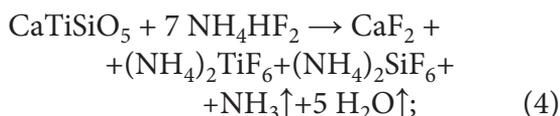
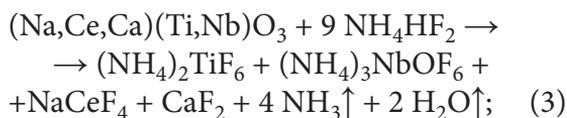
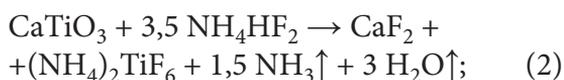
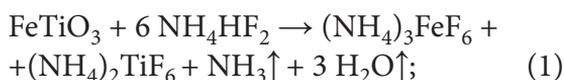
hydrosulfate (NH_4HSO_4). The product isolated at 220°C was a mixture of NH_4HF_2 , NH_4HSO_4 , and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ according to X-ray phase analysis. In the temperature range of 220 - 280°C , two endothermic effects are observed that overlap each other: boiling of NH_4HF_2 ($t_{\text{boil}} = 238^\circ\text{C}$), accompanied by decomposition into NH_3 and HF , and melting of NH_4HSO_4 ($t_{\text{melt}} = 251^\circ\text{C}$). A further increase in temperature is accompanied by two endothermic effects, which occur at a maximum rate at 330 and 425°C and are due to the gradual decomposition of ammonium hydrosulfate (NH_4HSO_4) into sulfuric anhydride, ammonia and water.

Thus, the thermogravimetric analysis of a mixture of NH_4HF_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ suggests that when titanium-containing raw materials are heated with a mixture of these two reagents, in the temperature range up to 200°C , the ability of NH_4HF_2 to destroy the crystal lattice of minerals with fluorination of the main components of mineral raw materials will be used, and in the temperature range of 300 - 450°C , we can expect the processes of conversion of the resulting fluorides into sulfates.

Mineral raw material samples were mixed with the processing reagent in various proportions by weight. The resulting mixture of concentrate and reagent in glassy carbon or platinum crucibles was placed in a muffle furnace-controller from Nabertherm GmbH (Germany) equipped with an electronic controller with a digital display. It was heated to a predetermined temperature and was held at that temperature for 4-6 h. To collect and analyze the products in the gas phase, the interaction was carried out in a nickel container with a fluoroplastic capacitor. The nickel container was placed in an electrically heated reactor, where temperature was adjusted using a VRT-2

high-precision temperature regulator. The weighed portions were 30–50 g.

The study showed that when samples of ilmenite, perovskite, loparite and sphene concentrates with a mixture of ammonium hydrodifluoride and ammonium sulfate are heated at temperatures up to 200°C , fluorination of the components of the mineral raw material proceeds with the formation, according to the data of X-ray phase analysis, of simple and complex fluorides of the compositions: $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, CaF_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. The interaction at this stage can be represented by the following schemes:



A further increase in temperature is accompanied by the decomposition of ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ with the formation of ammonium hydrosulfate (NH_4HSO_4), which reacts with the resulting fluorides to obtain, according to X-ray phase

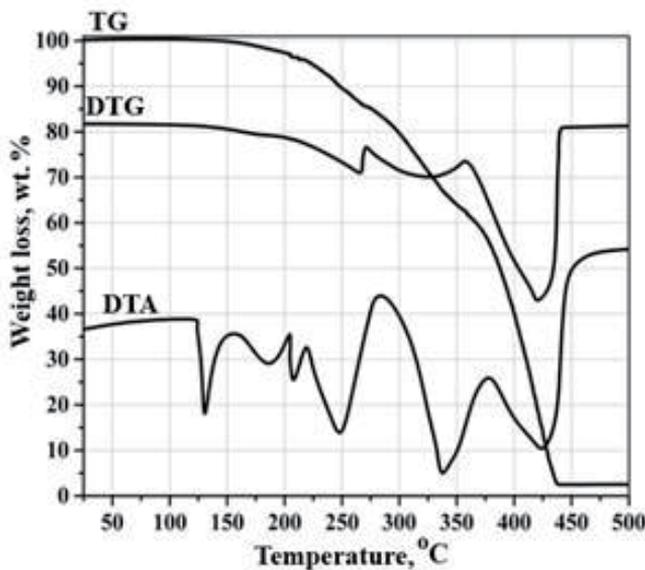
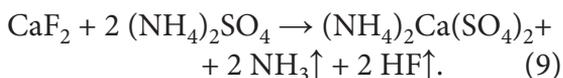
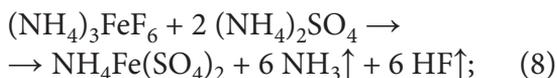
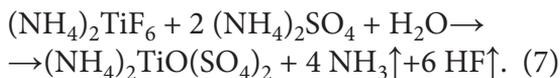


Figure 1 – Thermogram of a mixture of NH_4HF_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

analysis data, water-soluble double sulfates of the compositions: $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. The interaction at this stage can be represented by the following schemes:



Ammonium hexafluorosilicate $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ does not react with NH_4HSO_4 , but goes into the gas phase ($T_{\text{sub}}=319^\circ\text{C}$). It should also be noted that at these temperatures NH_3 and HF pass into the gaseous phase and are released according to the above equations. The sublimate of these gases can be collected in the form of ammonium fluorides and then reused in the cycle.

The concentrates treated with a mixture of NH_4HF_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at a temperature of 360°C are homogeneous products with a grayish color, and in the case of ilmenite concentrate the product is lilac colored, and contain a mixture of water-soluble double sulfates according to X-ray diffraction analysis: $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

The distribution and types of REE compounds, which are present as impurities in perovskite and loparite mineral raw materials, were studied. Earlier we have established [7] that under conditions of processing of perovskite and loparite concentrates with ammonium hydrodifluoride, the fluorination of REE, contained as an impurity, proceeds with the formation of complex fluoroammonium salts of the general composition NH_4LnF_4 , which are insoluble in water and, upon aqueous leaching, completely remain in the insoluble residue together with CaF_2 in the form of complex salts. The thermogravimetric study of the interaction of this insoluble residue with ammonium sulfate is shown in Figure 2.

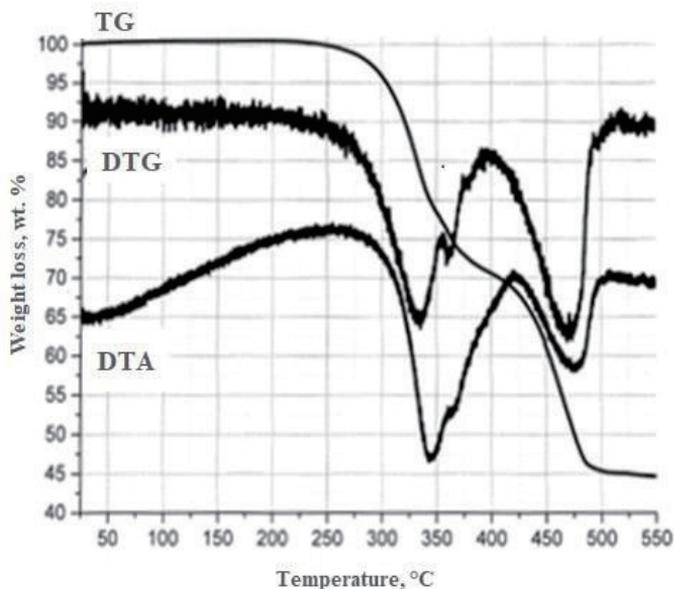
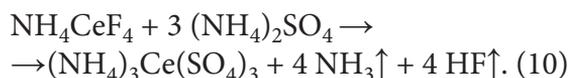


Figure 2 – Thermogram of a mixture of CaF_2 , NH_4CeF_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

From the given thermogram, it can be seen that when the mixture under study is heated, when the temperature reaches 260°C , the weight loss of the sample begins, which continues up to a temperature of 500°C . In this temperature range, three processes of heat absorption are observed: at $260\text{--}350$, $350\text{--}390$ and $400\text{--}500^\circ\text{C}$ with a maximum rate at 335 , 365 and 470°C ; the first two processes partially overlap. It was found that, as in the previously considered cases, the onset of weight loss is associated with the release of ammonia into the gas phase as a result of thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and the formation of ammonium hydrosulfate NH_4HSO_4 . The reaction products obtained at temperatures up to 320°C , according to X-ray phase analysis, contained CaF_2 , the initial complex rare-earth fluoride, and ammonium sulfates in the form of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ or $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4HSO_4 . With a further increase in temperature, the formed ammonium hydrosulfate reacts with the fluorides present in the charge to form double sulfates, and the product isolated at a temperature of 390°C , according to X-ray

phase analysis, was a mixture of water-soluble double ammonium and calcium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ and ammonium and REE sulfate $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$. Thus, in the temperature range of $340\text{--}385^\circ\text{C}$, the conversion of CaF_2 and complex REE fluorides into double sulfates proceeds. The interaction for REE at this stage can be represented by the following equation:



An increase in temperature above 390°C is accompanied by the release of white smoke, which has an acidic reaction, and the product acquires a lighter shade. Under these conditions, a white product sublimated in a sublimator, which, according to X-ray phase analysis, was $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Thus, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, released during the decomposition of double sulfates to simple ones, decomposes at these temperatures into sulfuric anhydride, ammonia and water, which pass into the gas phase and then sublimate in a cold condenser again in the form of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The product in the

reaction zone, isolated at a temperature of 490°C, was a mixture of only simple sulfates of the elements present in the test sample.

Water leaching of titanium concentrate treatment product by NH_4HF_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mixture at 340-360°C is accompanied by almost complete product transfer into the solution. The filtrate evaporated to dry salts according to X-ray phase analysis is, depending on the temperature of the decomposition process, mainly a mixture of phases of double ammonium sulfates and components of mineral raw materials or their simple sulfates and NH_4HSO_4 . The solutions obtained have an acidic reaction with $\text{pH}=1-2$, and become turbid when heated slightly (up to 50-60°C). A white precipitate is formed which, according to X-ray diffraction analysis, is TiO_2 in the anatase form. This is due to the fact that, under these conditions, the process of hydrolysis of the titanium salt $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ proceeds with the formation of titanium dioxide [8]. This method makes it possible to completely isolate titanium from the leaching solution. According to X-ray diffraction analysis, the resulting filtrate is a mixture of phases NH_4HSO_4 and $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ or $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ with an admixture of $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$. Stepwise neutralization methods are widely used to extract REE from solutions. During the precipitation

of lanthanide hydroxides from solutions, the pH of the onset of precipitation of REE hydroxides ranges from 6.95 (Y) to 7.82 (La). On the other hand, the Ca hydroxide precipitation start pH is 10-11.

Conclusion

The study showed that a mixture of ammonium hydrodifluoride (NH_4HF_2) and ammonium sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) can be considered as a new reagent for processing titanium-containing mineral raw materials which simplifies the method of processing this type of raw material with the isolation of raw material components in the form of commercially demanded compounds, and the reagents that are used to produce chemical processing, are regenerated and then reused in the cycle.

The decomposition of mineral raw materials with a mixture of NH_4HF_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ proceeds in two stages: in the temperature range up to 200°C, the ability of NH_4HF_2 to destroy the crystal lattice of minerals is used, with the processes of fluorination of the main components of mineral raw materials and the formation of simple and complex fluorides, and in the temperature range of 300-380°C, the interaction of the resulting fluorides with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ leads to the conversion of fluorides into soluble sulfates.

References

- 1 Redkie i rasseyannye ehlementy. Khimiya i tekhnologiya (Rare and scattered elements. Chemistry and technology). V 3-kh knigakh. Kniga II. S.S. Korovin (Ed.). 1996, Moscow, MISIS (in Russian), P. 66-87.
- 2 Gosudarstvennyi doklad "O sostoyanii i ispol'zovanii mineral'no-syr'evykh resursov Rossiiskoi Federatsii v 2015" (On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2015). Moscow, 2016. P.187-197. (in Russian).
- 3 Melnichenko E.I. 2002, Ftoridnaya pererabotka redkometalnykh rud Dalnego Vostoka (Fluoride processing of rare metal ores in the Far East), Vladivostok, Dalnauka. (in Russian).
- 4 Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A., Nikolaev A.I. Kompleksnaya pererabotka netraditsionnogo titansoderzhashchego mineral'nogo syr'ya po ftoridnoi tekhnologii (Complex processing of non-traditional titanium-containing mineral raw materials using fluoride technology) // Zhurnal "Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya", 2016, V. 460, No. 2, P. 26-32. (in Russian).
- 5 Rakov E.G., 1988. Ftoridy ammoniya. Ser.: Itogi nauki i tekhniki. Neorganicheskaya khimiya (Ammonium Fluorides. Results of Science and Technology. Inorganic chemistry), 15. Moscow: VINITI. (in Russian).
- 6 Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Studying the Possibility for Defluorination of Calcium and Rare-Earth Fluorides by Ammonium Sulfate // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. V. 55. No 5. P. 996-1001.
- 7 Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A., Merkulov E.B., Ivannikov S.I., Nikolaev A.I. 2016, Zh. Prikl. Khim. (Russ. J. Appl. Chem.) 89(4), 422. (in Russian).
- 8 Ripan R., Chetyanu I. 1972, Neorganicheskaya khimiya. Khimiya metallov. (Inorganic chemistry. Chemistry of metals), V. 2, Moscow, Mir. (in Russian).