

Г. Ф. КРИСЕНКО^{1*}, Д. Г. ЭПОВ¹, М. А. МЕДКОВ¹, А. И. НИКОЛАЕВ²

¹Институт химии Дальневосточного Отделения РАН,
Владивосток, Россия, * Krisenko@ich.dvo.ru

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕТРАДИЦИОННОГО ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ПО ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ¹

В статье представлены результаты исследований возможности комплексной переработки перовскитового и лопаритового концентратов Кольского полуострова гидродифторидом аммония с извлечением всех ценных компонентов. Фторирование титаносодержащего минерального сырья проводили в никелевом контейнере, который помещали в реактор с электрообогревом. Вскрытие проводили при температуре 160-170 и 180-190 °С и массовом соотношении концентрата к фторирующему реагенту 1:1,9 и 1:1,7 для перовскитового и лопаритового концентратов соответственно. Использовали методы термогравиметрического, рентгенофазового и рентгено-флюоресцентного анализов. Показано, что при температуре плавления фторирующего реагента взаимодействие протекает на границе диффузионной и кинетической областей, а в расплаве NH_4HF_2 – в кинетической области и с более высокой скоростью. Значения величин энергии активации составляют 69,1 и 74,4 кДж/моль для перовскитового и лопаритового концентратов соответственно. Установлено, что взаимодействие основных компонентов титаносодержащего минерального сырья с NH_4HF_2 протекает с образованием комплексных фторометаллатов аммония: титана $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, железа $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, редкоземельных элементов NH_4LnF_4 , ниобия $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$, кремния $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и простых фторидов кальция CaF_2 и натрия NaF . Показано, что водное выщелачивание профторированного продукта позволяет перевести ниобий и тантал в раствор вместе с фтораммониевыми солями титана и кремния, из которого их можно выделить экстракцией, а редкоземельные элементы сконцентрировать в нерастворимом остатке в виде комплексных солей общей формулы NaLnF_4 . Найдено, что пиролиз нерастворимого остатка при 700 °С и последующая обработка полученного продукта азотной кислотой позволяет ~90 % РЗЭ перевести в раствор и затем выделить их в виде гидроксидов путем щелочного гидролиза.

Ключевые слова: перовскит, лопарит, концентрат, редкоземельные элементы, гидродифторид аммония, фторирование, фтораммониевые соли.

Введение. По запасам титанового сырья Россия входит в число наиболее обеспеченных стран [1], однако, в настоящее время промышленность почти полностью ориентирована на импортное сырье. Структура отечественного сырья отличается большой долей нетрадиционных источников, являясь одновременно и титаносодержащей, уступая по содержанию титана традиционным видам титанового сырья – ильменитовому и рутиловому, – и редкометалльной. Это 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 серноокислотный, что обусловлено простотой его аппаратного оформления и использованием доступных и дешевых реагентов [2]. В то же время для серно-

кислотных схем характерны сравнительно большие материальные потоки, а также повышенное количество жидких и твердых отходов.

В последнее время все большее внимание привлекают способы переработки минерального сырья фторидными методами. Особенно выгодно использовать такой подход в процессах переработки полиметаллического сырья, поскольку он позволяет расширить ассортимент и глубину извлечения ценных компонентов [3]. В этой связи взаимодействие кислородсодержащих соединений титана и других металлов с NH_4HF_2 представляют особый интерес в силу технологической привлекательности способа извлечения компонентов из природного сырья посредством образования фторометаллатов аммония [4]. Вскрытие минерального сырья гидродифторидом аммония во многих случаях обладает неоспоримыми преимуществами: фторирование протекает при тем-

¹ Материалы статьи доложены на Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 14-17 сентября 2015 г.

пературе не выше 200 °С, а некоторые реакции даже при комнатной температуре. Побочные продукты фторирования (пары воды и аммиака) не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства и позволяет использовать их в конденсированном состоянии в обороте в процессах аммиачного гидролиза. Кроме того, для гидрофторидного способа переработки сравнительно легко осуществима регенерация фторирующего агента.

В работе [5] при сравнении технико-экономических показателей существующих методов производства пигментного диоксида титана показано, что использование фторидной технологии позволяет снизить себестоимость пигмента в 2 раза.

Цель данной работы – исследование возможности комплексной переработки перовскитового и лопаритового концентратов Кольского полуострова гидрофторидом аммония с извлечением всех ценных компонентов.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ для исследования были взяты перовскитовый концентрат Африкандского и лопаритовый концентрат Ловозерского месторождений. В качестве фторирующего реагента использовали гидрофторид аммония марки «ч». По данным рентгенофазового анализа исследуемое титансодержащее сырье было представлено преимущественно перовскитом CaTiO_3 и гематитом Fe_2O_3 (перовскитовый концентрат) и лопаритом $(\text{Na,Ce,Ca})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$ (лопаритовый концентрат). Содержание основных компонентов исследуемых образцов приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание основных компонентов концентратов, мас. %

TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Ln ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ThO ₂
Перовскитовый концентрат									
49,75	1,0	0,046	3,75	32,93	3,85	3,81	0,89	0,52	0,063
Лопаритовый концентрат									
38,1	7,05	0,57	34,25	6,45	2,21	1,95	0,6	6,5	0,54

Фторирование проводили в никелевом контейнере с фторопластовым конденсатором. Никелевый контейнер помещали в реактор с электрообогревом, температуру электропечи задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Вес навесок составлял 50-100 г. Вскрытие перовскитового концентрата проводили при температуре 160-170 °С и массовом соотношении концентрата к фторирующему реагенту 1:1,9, а

лопаритового – при температуре 170-180 °С и массовом соотношении концентрата к фторирующему реагенту 1:1,7. Необходимое количество фторирующего реагента добавляли частями, что позволило предотвратить испарение фторирующего реагента и более полно провести взаимодействие без использования избытка NH_4HF_2 .

Кинетические исследования процесса фторирования проводили на навесках концентрата 10 г в изотермических условиях при заданной температуре на установке, позволяющей контролировать выделение аммиака за определенные промежутки времени. Установка представляла собой герметично закрывающийся фторопластовый стакан, снабженный входным отверстием для подачи воздуха микрокомпрессором со скоростью 0,15 л/ч и газоотводной трубкой, конец которой был опущен в приемник с 0,1 N H_2SO_4 . Реакционную смесь готовили непосредственно перед опытом. Отсчет времени начинали с момента установления образца в нагретую печь.

Изменения, происходящие с веществом при нагревании и выщелачивании, контролировали по убыли массы исходной смеси, а также с использованием методов рентгенофазового, рентгено-флюоресцентного и термогравиметрического анализа.

Процесс выщелачивания профторированного концентрата водой проводили путем трехкратного растворения продукта в дистиллированной воде при T:Ж=1:5 и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента».

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в Cu K_α -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Содержание основных компонентов фракций на различных стадиях переработки определяли методом рентгено-флюоресцентного анализа с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (трубка с родиевым анодом, вакуум) при комнатной температуре на образцах в виде таблетки с политетрафторэтиленом (ПТФЭ). Навески пробы массой 1 г растирались в агатовой ступке с 0,5 г ПТФЭ, помещались в пресс-форму диаметром 20 мм и прессовались в течение 2 мин под давлением 20 МПа.

Содержание тория в образцах контролировали радиометрическим методом по радиоактив-

ному торию и продуктам его распада. В качестве трассера радиохимического выхода использовали естественный долгоживущий α -излучающий изотоп ^{232}Th , исходную активность которого определяли в пробе по γ -излучению изотопа свинца ^{212}Pb . Для получения гамма-спектров использовали спектрометрический комплекс, выполненный на основе коаксиального Ge детектора GC2018 производства компании «Canberra» и блока обработки информации SBS-75. Для обработки результатов измерений применяли программу «Гамма-анализатор для полупроводниковых детекторов» версии 1.0. Время измерения в зависимости от содержания тория в пробах составляло от 10 мин до 2 ч.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагревания 2,5 град/мин и навесках 100-200 мг.

ИК спектры снимали на спектрометре SHIMADZU в виде суспензии в вазелиновом масле.

Результаты и их обсуждение. Гидродифторид аммония NH_4HF_2 - кристаллическое вещество, имеющее большую химическую активность и комплекс благоприятных в технологическом плане физико-химических свойств. Физико-химической основой процесса фторирования гидродифторидом аммония является то, что кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с NH_4HF_2 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. Большим достоинством этих комплексных солей является селективная склонность к сублимации или к термической диссоциации до нелетучих фторидов, что гарантирует глубокое разделение компонентов, а ступенчатое отщепление паров NH_4F при термическом разложении создают благоприятные условия для регенерации NH_4HF_2 и создания замкнутых и экологически безопасных технологических схем.

Термогравиметрическое исследование (рисунок 1) показало, что реакции фторирования перовскитового и лопаритового концентратов гидродифторидом аммония начинаются в сухой шихте с выделением тепла. Эндотермические эффекты при 100 и 107 °C связаны с плавлением эвтектики NH_4HF_2 - NH_4F (109 °C [4]), образующейся

в небольшом количестве при поглощении первых порций выделяющегося при фторировании аммиака с образованием NH_4F . При 121 °C на этот процесс накладывается эндотермический эффект плавления фторирующего реагента (126 °C [4]), и далее реакция протекает в расплаве, с максимальной скоростью соответственно при 155 и 165 °C. Учитывая, что все руды и концентраты всегда содержат то или иное количество кремния, следует отметить, что фторирование гидродифторидом аммония кварца в данных условиях протекает с образованием гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

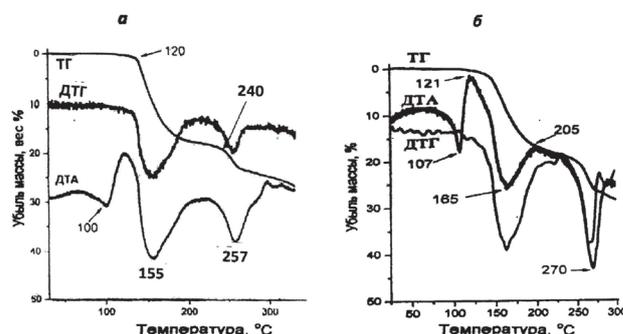
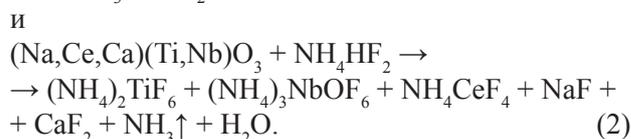
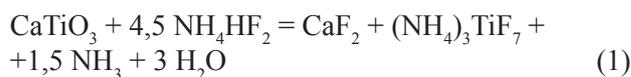


Рисунок 1 – Термограммы взаимодействия перовскитового (а) и лопаритового (б) концентратов с NH_4HF_2

Продукты, выделенные при 200 и 205 °C, по данным рентгенофазового анализа представляли собой смеси в основном $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, CaF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ для перовскитового и лопаритового концентратов соответственно. Фтораммониевые соли при дальнейшем нагревании (рисунок 1, эндотермические эффекты при 257 и 270 °C) разлагаются до менее насыщенных фторидом аммония комплексов [4]. Ранее [6] нами было установлено, что редкоземельные элементы при фторировании гидродифторидом аммония также образуют комплексные фтораммониевые соли, и отсутствие их рефлексов на рентгенограмме, скорее всего, связано с плохой раскристаллизованностью. Таким образом, процесс фторирования перовскита и лопарита гидродифторидом аммония можно представить следующим образом:



Как видно из приведенных схем, при фторировании гидродифторидом аммония в газовую фазу переходит аммиак. Замеряя количество выделившегося аммиака, можно изучать кинетику и получать дополнительные сведения о процессе.

Кинетические исследования процесса фторирования исследуемых концентратов гидродифторидом аммония проводили при температурах 130, 140, 150, 160, 165 °С и массовом соотношении концентрата к фторирующему реагенту 1:1,7 и 1:1,9 для лопаритового и перовскитового концентратов соответственно (рисунок 2). Массовое соотношение рассчитывали путем суммирования расхода фторирующего реагента, требуемого по уравнениям фторирования основных компонентов концентратов с учетом их содержания в нем. Из приведенной зависимости видно, что при использовании стехиометрического количества фторирующего реагента степень фторирования концентрата не превышает 80-85 %, что связано с частичным испарением расплавленного NH_4HF_2 и выводом его из реакционной зоны. Эти потери фторирующего реагента удастся предотвратить путем дробного добавления стехиометрического количества NH_4HF_2 (рисунок 2, кривая д), и что, как было экспериментально установлено, позволяет избежать образования расплава.

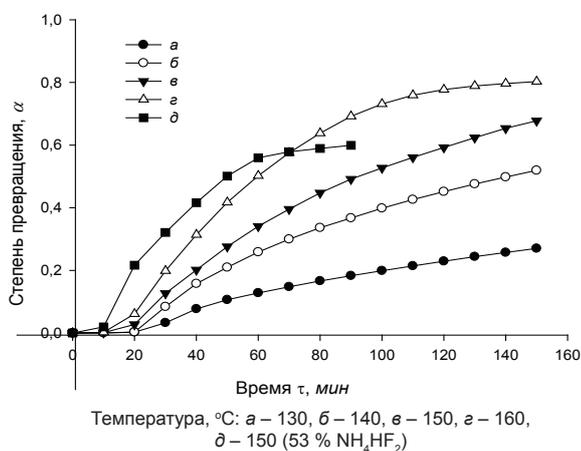


Рисунок 2 – Зависимость степени фторирования перовскитового концентрата гидродифторидом аммония от времени при различных температурах

На основании полученных экспериментальных данных по выделению аммиака были выполнены расчеты энергии активации, порядка реакций и констант скоростей реакций взаимодействия перовскитового и лопаритового концентратов с NH_4HF_2 . Для расчетов применяли обобщенное топохимическое уравнение Колмогорова-Ерофеева. Расчеты показали, что при температуре плавления фторирующего

реагента взаимодействие протекает на границе диффузионной и кинетической областей. В расплаве фторирующего реагента взаимодействие протекает в кинетической области и с более высокой скоростью. Невысокие значения величины энергии активации взаимодействия с гидродифторидом аммония (69,05 и 74,4 кДж/моль) указывают на то, что перовскитовые и лопаритовые концентраты должны без труда вскрываться этим фторирующим реагентом.

Исходя из результатов термогравиметрического и кинетического анализов, вскрытие исследуемых перовскитового и лопаритового концентратов проводили при температуре 160-170 и 180-190 °С и массовом соотношении концентрата к фторирующему реагенту 1:1,9 и 1:1,7 соответственно. По данным рентгенофазового анализа профторированные продукты были представлены фтораммониевыми солями титана $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, железа $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, редкоземельных элементов NH_4LnF_4 , ниобия $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$, кремния $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и простыми фторидами кальция CaF_2 и натрия NaF .

Фтораммониевые соли титана, железа, ниобия и кремния хорошо растворимы в воде, поэтому следующей стадией переработки был перевод растворимых солей в раствор. Процесс выщелачивания растворимых солей из профторированного концентрата проводили путем трехкратного растворения продукта в дистиллированной воде при Т:Ж=1:10 и фильтрации. Нерастворимый остаток сушили на воздухе, а полученный фильтрат упаривали на водяной бане. По данным рентгенофазового анализа нерастворимый остаток (24 или 27 % от исходной навески) был представлен CaF_2 или NaCeF_4 (рисунок 3), а выпаренный фильтрат – смесью фтораммониевых солей титана, железа и кремния или фтораммониевых солей титана, кремния и ниобия для исследуемых концентратов соответственно.

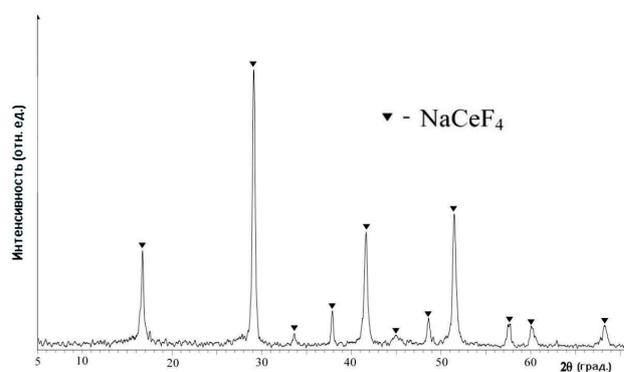


Рисунок 3 – Рентгенограмма нерастворимого остатка, полученного при водном выщелачивании профторированного лопаритового концентрата

Исследование, проведенное на индивидуальных соединениях, подтвердило образование натриевой соли на стадии водного выщелачивания профторированного концентрата в результате обменной реакции согласно уравнению:



Выделение NH_4F при водном выщелачивании объясняет появление в фильтрате, полученном при выщелачивании профторированного концентрата, новой фазы $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ в результате присоединения его к $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (рисунок 4).

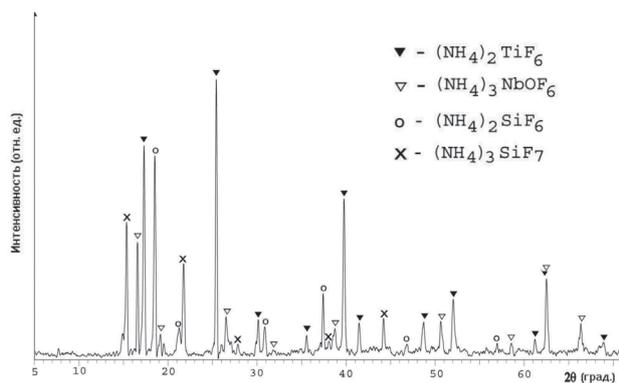


Рисунок 4 – Рентгенограмма выпаренного фильтрата, полученного при водном выщелачивании профторированного лопаритового концентрата

Содержание основных компонентов фракций, полученных на различных стадиях переработки концентратов, определяли методом рентгено-флюоресцентного анализа. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание основных элементов фракций на различных стадиях переработки, мас. %

Элемент Фракция	Ti	Ca	Fe	Si	Ln	Nb	Ta	Na	Th
Перовскитовый концентрат									
Профторированный продукт	17,35	10,69	2,36	0,66	2,516	0,685	0,053	0,39	0,028
Нерастворимый осадок		44,58			10,49				0,117
Выпаренный фильтрат	22,83		3,10	0,87		0,902	0,071	0,58	
Лопаритовый концентрат									
Профторированный продукт	11,85	2,39	0,81	0,48	15,18	2,58	0,25	2,01	0,24
Нерастворимый осадок		8,85			56,34			9,11	0,91
Выпаренный фильтрат	16,24		1,12	0,68		3,54	0,38	3,08	

Из приведенной таблицы видно, что выщелачивание профторированного концентрата водой позволяет сконцентрировать лантаноиды в виде комплексных фтораммониевых солей в нерастворимом остатке вместе с CaF_2 , а ниобий и тантал – в фильтрате вместе с фтораммониевыми солями титана, кремния и железа.

При дальнейшей переработке фильтрата ниобий и тантал можно селективно отделить от титана, кремния и железа, например, экстракцией. В экстракционной технологии ниобия и тантала фторидные системы нашли широкое применение в промышленности для получения соединений этих элементов. Например, эффективное отделение ниобия, тантала и их взаимное разделение из фторидных растворов титана, не содержащих других минеральных кислот, возможно с использованием различных нейтральных кислородсодержащих экстрагентов – алифатических спиртов, кетонов, трибутилфосфата и др. [7]. Пирогидролиз фторидных растворов титана позволяет регенерировать фтор в виде фтороводородной кислоты и выделять диоксид титана [8].

Фтораммониевые соли титана, железа и кремния целесообразно разделять методом возгонки, поскольку высокие температуры испарения фторидов железа создают условия для глубокого разделения летучих фторометаллатов аммония (титан и кремний) и нелетучих (железо), которые образуют шлам. Содержание примесей в диоксиде титана, полученном при двухстадийной возгонке (сначала при 600 °C происходит отделение летучих фторометаллатов аммония от железа, затем при температуре 500 °C осуществляется дополнительная очистка возгона от примесей), не превышает 10^{-4} мас. %. Извлечение титана составляет не менее 95 % независимо от вида исходного концентрата.

При переработке концентратов, содержащих силикаты, можно попутно извлекать кремний. Смесь гексафтортитаната и гексафторсиликата аммония легко разделяется под действием водяного пара при пирогириролизе возгона на стадии получения TiO_2 . Содержание примесей в сублимированном $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – 10^{-4} - 10^{-5} мас. %. После отгонки титана и кремния остается шлам, в котором железо находится в форме FeF_2 . Восстановление шлама в атмосфере водорода приводит к получению порошкообразного железа, а его пирогириролиз – к получению другого побочного продукта – красного пигмента [9].

Изучение поведения комплексных фтораммониевых солей РЗЭ в процессах, протекающих

при переработке исследуемых концентратов гидрофторидом аммония, показало, что они не растворяются в воде, но взаимодействуют с растворами HNO_3 с образованием соответствующих нитратов. Элементный анализ показал, что при кислотном выщелачивании выход РЗЭ в раствор достигает 90 %.

Поскольку при азотнокислом выщелачивании фтораммониевые соли РЗЭ переходят в раствор практически наравне с фторидом кальция, целесообразно было перевести редкоземельные элементы в соединения, взаимодействие которых с азотной кислотой протекает с более высокой скоростью. Проведенное исследование показало, что при растворении в концентрированной азотной кислоте модельных смесей CaF_2 с фтораммониевыми солями и с оксифторидами РЗЭ во втором случае взаимодействие с образованием растворимых нитратов РЗЭ протекает с более высокой скоростью. Кроме того, это позволяет уменьшить расход азотной кислоты до стехиометрически необходимого количества. Поэтому в схему переработки перовскитового концентрата включили стадию пирогидролитического при 700 °С, который в случае лантана и неодима приводит в этих условиях к образованию оксифторидов, а в случае церия – к CeO_2 . Фториды кальция и натрия в этих условиях не подвергаются пирогидролитическому и остаются без изменения. Выделяющиеся в процессе пирогидролитического HF и NH_3 , целесообразно собирать конденсаторе при 20 °С для последующего возврата фторирующего агента в оборот.

Аммиачный гидролиз растворов, полученных при кислотном выщелачивании продукта пирогидролитического, позволяет выделить продукт, содержащий редкоземельные элементы в виде гидроксидов. По данным рентгено-флюоресцентного анализа содержание основных элементов в полученных осадках составляло, мас. %: Се – 29,1; Nd – 10,8; La – 10,6; Y – 0,8; Mg – 3,6; Al – 3,5; Ca – 4,7; Th – 0,15.

Выводы. Структура отечественного титаносодержащего минерального сырья отличается большой долей нетрадиционных источников, являясь одновременно и титаносодержащим, и редкометалльным, что делает малоэффективным использование мирового опыта переработки. Предлагаемый способ вскрытия нетрадиционного титаносодержащего сырья гидрофторидом аммония позволяет за небольшое количество стадий осуществить комплексную переработку минерального сырья, при этом ниобий и тантал перевести в раствор вместе с фтораммониевыми

солями титана и железа, из которого их можно выделить экстракцией, а редкоземельные элементы выделить в виде комплексных фтораммониевых солей в нерастворимом остатке. Извлечение титана не зависит от вида исходного концентрата и составляет не менее 95 %. Содержание примесей в полученном диоксиде титана не превышает 10^{-4} мас. %. При переработке концентратов, содержащих силикаты, предлагаемый способ позволяет попутно извлекать кремний в виде гексафторосиликата аммония. Пирогидролитический нерастворимого остатка при 700 °С и последующая обработка полученного продукта азотной кислотой позволяет ~90 % РЗЭ перевести в раствор и затем выделить их в виде гидроксидов путем щелочного гидролиза. Выделение NH_3 и HF при пирогидролитическом фтораммониевых солей РЗЭ создает благоприятные условия для регенерации NH_4HF_2 и создания замкнутой технологической схемы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Быховский Л.З. Титановое сырье в России: проблемы освоения и развития МСБ. FGUP «ВИМС» [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <http://www.minsoc.ru/E2-2011-6-0/> свободный – (дата обращения: 20.03.2016).
- 2 Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II. / Под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – 461 с.
- 3 Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. – Томск: НТЛ, 2004. – 221 с.
- 4 Раков Э.Г. Фториды аммония: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. – М.: ВИНТИ, 1988. – 154 с.
- 5 Андреев А.А. Фторидная технология получения пигментного диоксида титана. // Фторидные технологии. Всерос. научно-практич. конф.: тез. докл., Томск, 25-26 июня 2009 г. – Томск: Томский политех. ун-т, 2009. – 27 с.
- 6 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Ситник П.В., Медков М.А., Николаев А.И. Выделение РЗЭ при гидрофторидной переработке перовскитового концентрата // Химическая технология. 2015. – Т. 16, № 10. – С. 625-630.
- 7 Николаев А.И. Майоров В.Г. Новые подходы в технологии экстракции ниобия и тантала. // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 415, № 1. – С. 1-3.
- 8 Пат. 2175989 РФ. Способ переработки фтортитансодержащих растворов после вскрытия лопаритового и других титаносодержащих концентратов для получения диоксида титана / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Зоц Н.В. и др.; опубл. 20.11.2001, Бюл. № 32.
- 9 Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 268 с.

REFERENCES

- 1 Bykhovskiy L.Z. Titanovoe syrye v Rossii: problemy osvoeniya i razvitiya (Titanic raw material in Russia: problems of opening up and development) MSB. FGUP "VIMS" [Electron.

resource]. – access regime: <http://www.minsoc.ru/E2-2011-6-0/>, free (date of access 20.03.2016).

2 Redkie i rasseyannye ehlementy. Khimiya i tekhnologiya (Rare and scattered elements. Chemistry and technology). Under the editorship of Korovin S.S. Moscow: MISiS, 1996. II. 461 (in Russ.).

3 Karelin V.A., Karelin A.I. Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki kontsentratsionnykh metallov (Fluoride processing of rare-metals concentrates). Tomsk: NTL (Scientific and technical literature), 2004. 221 (in Russ.).

4 Rakov E.G. Ftoridy ammoniya (Ammonium fluorides). Ser. Itogi nauki i tekhniki. Neorganicheskaya khimiya (Science and technical resume. Inorganic chemistry). Moscow: VINITI (National institute of scientific and technical information), 1988. 15. 154 (in Russ.).

5 Andreev A.A. Ftoridnaya tekhnologiya polucheniya pigmentnogo dioksida titana (Fluoride processing of pigment titanium dioxide production). Vseros. Nauchno-praktich. Konf. tez. dokl., Tomsk 25-26 June 2009 (all-Russ. theoretical and practical conference: abstracts of reports). Publisher Tomsk Polytechnic University, 2009. 27 (in Russ.).

6 Krysenko G.F., Epov D.G., Sitnik P.V., Medkov M.A., Nikolaev A.I. Vydelenie RZEh pri gidrodifforidnoj pererabotke perovskitovogo koncentrata (Extraction of rare-earth elements in breakdown of perovskite with ammonium hydrodifluoride). Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical technology. 2015. 16. 10. 625-630 (in Russ.).

7 Nikolaev A.I., Majorov B.G. Novye podkhody v tekhnologii ehkstratsii niobiya i tantala (New methods of approaching to extraction technology of niobium and tantalum). Dokl. Akad. Nauk = Doklady Chemical technology. 2007. 415. 1. 1-3 (in Russ.).

8 Pat. 2175989 RU. Sposob pererabotki ftoritansoderzhashchikh rastvorov posle vskrytiya loparitovogo i drugikh kontsentratsionnykh dlya polucheniya dioksida titana (Method of processing fluorotitanium-containing solutions after breakdown of loparite and other titanium-containing concentrates to obtain titanium dioxide production) Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Zots N.V. et al. Opubl. 20.11.2001, 32 (in Russ.).

9 Melnichenko T.I. Ftoridnaya pererabotka redkometalnykh rud Dalnego Vostoka (Fluoride processing of rare-metal ores of Far East). Vladivostok: Dalnauka, 2002. 268 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада Кольск түбегінің перовскитті және лопаритті концентраттарын аммоний гидродифторидімен барлық бағалы компоненттерін алу арқылы кешенді өңдеу мүмкіншіліктерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Титанқұрамды минералдық шикізатты фторидтеу электр тогымен қыздырылатын реакторда орналастырылған никельді контейнерде жүргізілді. Өлшенділер 50-100 г болды. Оларды ашу 160-170 және 180-190 °C температурада және концентраттың фторлаушы реагентке қатынасы сәйкес перовскитті және лопаритті концентраттар үшін 1:1,9 және 1:1,7 болғанда жүргізілді. Термогравиметриялық, рентгенфазалық және рентген-флюоресценттік талдау әдістері қолданылды. Фторлаушы реагенттің балқу температурасында әрекеттесу диффузиялық және кинетикалық аймақтардың шекарасында жүретіні, ал NH_4HF_2 балқығасында – кинетикалық аймақта және одан да жоғары жылдамдықпен жүретіні көрсетілді. Перовскитті және лопаритті концентраттары үшін активтендіру энергия шамаларының мәндері сәйкес 69,1 және 74,4 кДж/моль құрады. Титанқұрамды минералдық шикізаттың негізгі компоненттерінің NH_4HF_2 -мен әрекеттесуі титанның $(NH_4)_2TiF_6$, темірдің $(NH_4)_3FeF_6$, сирек жер элементтерінің NH_4LnF_4 , ниобийдің $(NH_4)_3NbOF_6$, кремнийдің $(NH_4)_2SiF_6$ кешенді аммоний фтормеллаттары және жай кальций CaF_2 және натрия NaF фторидтері түзіліп жүреді. Фторланған өнімді сумен ерітінділеу арқылы ниобий мен танталды титан мен кремнийдің фтораммонийлі тұздарымен бірге ерітіндіге өткізуге мүмкіндік туады, оларды кейін экстракциямен бөліп алуға болады. Ал сирек жер элементтері жалпы формуласы $NaLnF_4$ болатын кешенді тұздар түрінде ерімейтін қалдыққа айналдырылады. Ерімейтін қалдықты 700 °C пиролизге ұшыратып, алынған өнімді ары қарай азот қышқылымен өңдеп ~90 % сирек жер элементтерін ерітіндіге өткізуге, содан кейін оларды сілтімен гидролиздеп гидроксидтер түрінде алуға болатыны анықталды.

Түйінді сөздер: перовскитті концентрат, лопаритті концентрат, сирек жер элементтер, аммоний гидродифториді, фторлау, фтораммонийлі тұздар.

SUMMARY

The data on investigation of complex processing of perovskite and loparite concentrates of Kola Peninsula by ammonium hydrodifluoride with extraction of all valuable components are presented. Fluorination of titanium-containing raw materials was carried out in the nickel container which placed into the reactor with electric heating. The breakdown by ammonium hydrodifluoride was carried out at temperature 160-170 and 180-190 °C and a mass ratio of a concentrate to a fluorinating reagent 1:1.9 and 1:1.7 for perovskite and loparite concentrates accordingly. Thermogravimetry, X-ray diffraction, X-ray fluorescence analyses were used in the study. It was shown that at fluorinating reagent melting temperature the interaction proceeds on the border of diffusion and kinetic areas, and in NH_4HF_2 melt – in kinetic area and with higher reaction speed. Values of activation energy of interaction were equal to 69.1 and 74.4 kJ/mol for perovskite and loparite concentrates accordingly. It was determined that interaction of the basic components of titanium-containing raw materials with ammonium hydrodifluoride proceeds with formation of complex fluoroammonium salts of: titanium $(NH_4)_2TiF_6$, iron $(NH_4)_3FeF_6$, rare-earth elements NH_4LnF_4 , niobium $(NH_4)_3NbOF_6$, silicon $(NH_4)_2SiF_6$ and simple fluorides of calcium CaF_2 and sodium NaF . It was shown that water leaching of the fluorinated product allowed to extract niobium and tantalum into solution together with fluoroammonium salts of titanium and silicon, from which it is possible to isolate them with extraction and to concentrate rare-earth elements in the insoluble rest in the form of complex salts of general composition $NaLnF_4$. It was found that pyrohydrolysis of the insoluble rest at 700 °C and the following treatment of the obtained product with nitric acid allows to extract ~90 % of rare-earth elements into a solution and then to separate them as hydroxides by alkaline hydrolysis.

Keywords: perovskite, loparite, concentrate, rare-earth elements, ammonium hydrodifluoride, fluorination, fluoroammonium salts.

Поступила 01.03 2016