ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-572-582

CC BY

УДК 544.3.01:661.689:661.686

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование процесса фторирования титаномагнетитового концентрата дифторидом аммония

А.Н. Дьяченко

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉*Corresponding author, e-mail: dyachenko@mirea.ru*

Аннотация

Цели. *Исследование технологических особенностей новой фторидной технологии производства диоксида титана методом разложения титаномагнетитового концентрата с помощью фторидов аммония.*

Методы. *Формы нахождения титановых и железистых составляющих в процессе фторирования титаномагнетитового концентрата и сублимационного разделения компонентов определялись рентгенофазовым анализом и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой. Кинетика сублимации титановой составляющей экспериментально изучена термическим разложением гексафторотитаната аммония.*

Результаты. *В результате фторирования титаномагнетитового концентрата дифторидом аммония образуются продукты реакции в виде соединений $(NH_4)_2TiF_6$ и $(NH_4)_3FeF_6$, что доказано химическим и рентгенофазовым анализом. С помощью последующего сублимационного отделения титановой составляющей получен целевой продукт, представленный смесью фторотитанатов аммония. Методом десублимации титансодержащей фракции выделена смесь NH_4TiF_5–$(NH_4)_2TiF_6$–$(NH_4)_3TiF_7$, содержание титана в которой находится на уровне 30.6%, а содержание примесей (Fe, V, Si) минимально (0.45%). Определена энергия активации гетерогенной реакции и лимитирующая стадия процесса.*

© Дьяченко А.Н., 2023

Выводы. *Получен высокочистый титановый продукт (смесь фторотитанатов аммония), который является ценным коммерческим продуктом для промышленного производства пигментного диоксида титана из титаномагнетитового концентрата и ильменита.*

Ключевые слова: *фториды аммония, гексафторотитанат аммония, титаномагнетитовый концентрат, диоксид титана*

Для цитирования: Дьяченко А.Н. Исследование процесса фторирования титаномагнетитового концентрата дифторидом аммония. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(6):572–582. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-572-582

RESEARCH ARTICLE

Fluorination of titanomagnetite concentrate with ammonium bifluoride

Alexander N. D'yachenko

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia
✉*Corresponding author, e-mail: dyachenko@mirea.ru*

Abstract

Objectives. *To study the technological features of a new fluoride technology for the production of titanium dioxide by the decomposition of titanomagnetite concentrate with ammonium fluorides.*

Methods. *The chemical species of the titanium and iron components in the fluorination of titanomagnetite concentrate and sublimation separation of components were determined by means of X-ray powder diffraction analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry. The kinetics of sublimation of the titanium component by the thermal decomposition of ammonium hexafluorotitanate was experimentally studied.*

Results. *The products of the fluorination of titanomagnetite concentrate with ammonium bifluoride are compounds $(NH_4)_2TiF_6$ and $(NH_4)_3FeF_6$, as proven by chemical analysis and X-ray powder diffraction analysis. The subsequent sublimation separation of the titanium component produced the target product: a mixture of ammonium fluorotitanates. The desublimation of the titanium-containing fraction gave an NH_4TiF_5–$(NH_4)_2TiF_6$–$(NH_4)_3TiF_7$ mixture, the titanium content of which is 30.6% and the content of impurities (Fe, V, Si) is a minimum (0.45%). The activation energy of the heterogeneous reaction and the rate-limiting step of the process were also determined.*

Conclusions. *A high-purity titanium product (a mixture of ammonium fluorotitanates) is obtained. This is a valuable commercial product for the industrial production of titanium dioxide pigment from titanomagnetite concentrate and ilmenite.*

Keywords: *ammonium fluorides, ammonium hexafluorotitanate, titanomagnetite concentrate, titanium dioxide*

For citation: D'yachenko A.N. Fluorination of titanomagnetite concentrate with ammonium bifluoride. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):572–582. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-572-582

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана является одним из основных неорганических продуктов химической промышленности и используется в качестве белого пигмента в лакокрасочных материалах. В производстве диоксида титана используются две классические технологии: сульфатная и хлоридная, которые в настоящее время исчерпали ресурс оптимизации. Для снижения себестоимости производства требуются новые подходы в переработке минерального титанового сырья [1]. Титаномагнетитовые концентраты (ТМК) относятся к упорным минералам, не поддаются переработке «классическими» сернокислотным и хлорным способами извлечения титана. В ходе выполненных работ изучено выделение титансодержащей фракции из ТМК, профторированного дифторидом аммония. В наших предыдущих работах запатентована фтороаммонийная технология производства диоксида титана [2, 3], однако существует возможность ее оптимизации с целью снижения себестоимости пигментного диоксида титана.

Фториды аммония (NH_4F — фторид и $NH_4F{\cdot}HF$ — дифторид, коммерческая техническая смесь фторида и дифторида аммония в известных пропорциях) представляют собой твердые фторирующие агенты, выпускающиеся химической промышленностью и позволяющие производить разложение ильменита и ТМК методом твердофазного спекания с последующей термической отгонкой титановой фазы. ТМК — смесь ильменита и избыточного окисленного оксида железа (III) [4]. Ильменит ($FeTiO_3$) можно представить эмпирической смесью диоксида титана и оксида железа ($FeO{\cdot}TiO_2$), титановая составляющая ТМК и ильменита реагирует с фторидами аммония с образованием фторотитанатов аммония, которые в отличие от фторидов железа возгоняются и отделяются из профторированной смеси [5–8].

$$TiO_2 + 3NH_4F{\cdot}HF \rightarrow (NH_4)_2TiF_6 + 2H_2O\uparrow + NH_3\uparrow \quad (1)$$

$$FeO + 2NH_4F{\cdot}HF \rightarrow (NH_4)_2FeF_4 + H_2O\uparrow \quad (2)$$

$$FeTiO_3 + 5NH_4{\cdot}HF = \\ = (NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_2FeF_4 + 3H_2O\uparrow + NH_3\uparrow \quad (3)$$

Другие примесные соединения, присутствующие в ТМК, также реагируют с дифторидом аммония с образованием фтороаммонийных комплексов.

$$SiO_2 + 3NH_4F{\cdot}HF = (NH_4)_2SiF_6\uparrow + NH_3\uparrow + 2H_2O\uparrow \quad (4)$$

$$Al_2O_3 + 6NH_4F{\cdot}HF = 2(NH_4)_3AlF_6 + 3H_2O\uparrow \quad (5)$$

$$Cr_2O_3 + 3NH_4F{\cdot}HF = 2CrF_3 + 3NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow \quad (6)$$

При нагревании фторометаллаты разлагаются до фторидов металлов, а избыточный фторид аммония выходит в газовую фазу.

$$(NH_4)_2FeF_4 = FeF_2 + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow \quad (7)$$

$$(NH_4)_2FeF_5 = FeF_3 + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow \quad (8)$$

$$(NH_4)_3AlF_6 = AlF_3 + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow \quad (9)$$

Избыточный дифторид аммония термически разлагается:

$$NH_4F{\cdot}HF \rightarrow NH_4F + HF\uparrow \quad (10)$$

$$NH_4F \rightarrow NH_3\uparrow + HF\uparrow \quad (11)$$

Железистая составляющая профторированной смеси при нагревании с доступом атмосферной влаги или паров воды, образующихся в результате реакции (3), подвергается окислительному пирогидролизу с образованием оксида железа(III):

$$2(NH_4)_2FeF_4 + 2H_2O + ½O_2 = Fe_2O_3 + 4NH_3\uparrow + 8HF\uparrow \quad (12)$$

При дальнейшем нагревании гексафоротитанат аммония (ГФТА) $(NH_4)_2TiF_6$ сублимируется и в виде газовой фазы отгоняется из профторированной массы ильменита. Железистая составляющая в виде тетрафтороферрата аммония $(NH_4)_2FeF_4$ разлагается до твердого дифторида железа с выделением газообразных фтороводорода и воды.

$$(NH_4)_2FeF_4 \rightarrow FeF_2 + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow \quad (13)$$

Общие принципы фторирования ТМК дифторидом аммония схожи по технологическим параметрам с фторированием ильменита.

Важным экономическим моментом данной технологии является возможность полной регенерации фторида-бифторида аммония, что и обеспечивает конкурентные преимущества представленной технологии. Регенерация фторида аммония происходит в результате последующей обработки десублимата фторида титана аммиачной водой,

которая при добавлении к раствору ГФТА приводит к выпадению осадков гидратированных оксо- и оксогидроксосоединения с эмпирическими формулами $TiOF_2 \cdot nH_2O$ и $TiO(OH)F \cdot nH_2O$. Известно, что из водных растворов выделяется моногидрат оксифторида $TiOF_2 \cdot H_2O$. Существующим в водных растворах комплексным ионам приписывают формулы: $TiOF^+$, $[Ti(OH)_2F]^+$, $TiOF_2$, $TiOF^{3-}$, $TiOF^{4-}$, TiF^{2+} [9–12]. Эти осадки далее при повышении pH переходят в форму гидроксид-оксид титана, которые отфильтровываются и после прокаливания представляют собой диоксид титана.

Железистая составляющая после фторирования ильменита фторидами аммония представляет собой тетрафтороферрат железа, который при нагревании переходит в форму дифторида железа и далее подвергается пирогидролизу с получением оксида железа(III), который так же является коммерческим продуктом. Замкнутая схема материальных потоков (рис. 1) фтороаммонийной переработки ильменита до диоксида титана и оксида железа(III) с возвратом всех вспомогательных реагентов позволяет организовать так называемый фтороаммонийный цикл ильменитового передела.

В данной работе исследованы технологические параметры реализации представленной эмпирической схемы на примере взаимодействия дифторида аммония с титаномагнетитовым концентратом.

Объектами исследования являются профторированный дифторидом аммония ТМК (представляющий собой смесь ГФТА и тетрафтороферрата аммония), титансодержащие продукты сублимации, несублимирующийся железосодержащий остаток.

Целью исследования является экспериментальное подтверждение выше представленных химических последовательностей взаимодействия ТМК с дифторидом аммония, изучение процесса сублимационного отделения титановой составляющей из профторированной смеси, определение режимов сублимации и форм нахождения железистых и титановых составляющих в продуктах изучаемого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Таблица 1. Химический состав титаномагнетитового концентрата (*Байкало-Амурская горнорудная корпорация*, Россия)
Table 1. Chemical composition of titanomagnetite concentrate (*Baikal-Amur Mining Corporation*, Russia)

Вещество Substance	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	V_2O_5
Содержание, % Content, %	15.2	68.3	5.2	7.0	0.34	0.69

Дифторид аммония (бифторид аммония, аммоний фтористый кислый) (*Галоген*, Россия), использованный в экспериментах, соответствовал ГОСТ 9546-75[1].

Химический анализ проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Agilent 7500cx (*Agilent Technologies*, США) низкого разрешения в широком диапазоне концентраций; выходная мощность генератора — 1500 Вт, тип распылителя — MicroMist.

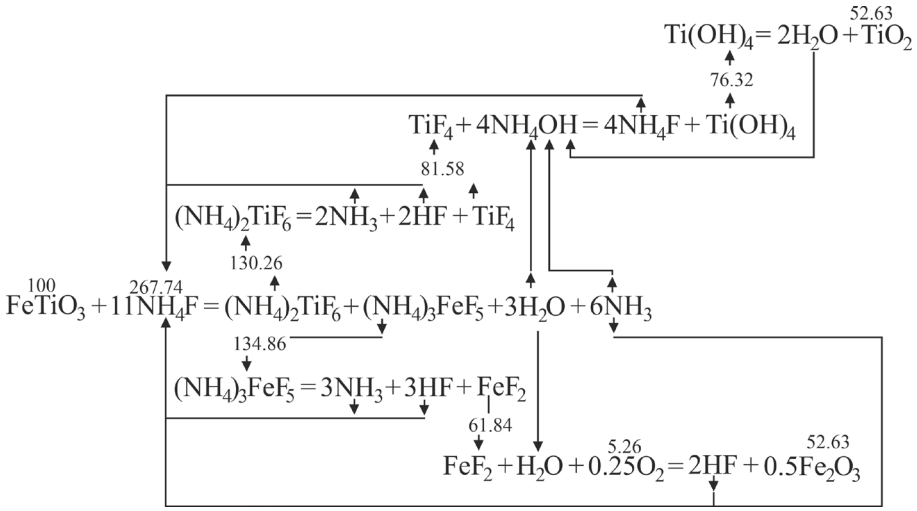

Рис. 1. Схема материальных потоков фтороаммонийного процесса.
Fig. 1. Material flow diagram of the ammonium fluoride process.

[1] ГОСТ 9546-75. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Аммоний фтористый кислый. Технические условия. М.: Издательство стандартов; 1981. [GOST 9546-75. State Standard of the USSR. Reagents. Ammonium fluoride (acid). Specifications. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1981.]

Исследования фторирования ТМК гидродифторидом аммония проводились на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА[2] анализаторе — дериватографе марки SDT Q600 (*NF Instruments*, США) с программной обработкой данных Universal V4.2E (*TA Instruments*, США) по стандартной методике ASTM[3]. Масса образца — до 25 мг. Чувствительность весов — 0.1 мкг. Калориметрическая точность/воспроизводимость ±2% (по металлическим стандартам). Чувствительность ДТА — 0.001 °C. Термопары — Pt/Pt-Rh (тип R). Тигли: платиновые — 40 мкл; керамические (Al_2O_3) — 40 мкл. Контроль атмосферы образца (аргон, атмосферный воздух).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре XRD 7000S (*Shimadzu*, Япония), предназначенном для рентгенографического исследования поликристаллических веществ. Масса пробы от 10 мг. Чувствительность по фазовому составу 3–5%.

Процесс сублимации-десублимации моделировали в специально разработанной и смонтированной для данных исследований установке (*РТУ МИРЭА*, Россия) (рис. 2).

Исследуемую смесь фторированного ТМК переносили в корундовый контейнер-лодочку и помещали в трубчатую печь, нагревали до 600 °C и выдерживали в течение 5 ч. На выход печи герметично закрепляли десублиматор, который представлял собой охлаждаемый фторопластовый стакан (диаметр 100 мм, длина 300 мм), с внутренним охлаждаемым змеевиком из фторопластовой трубки (диаметр 7 мм). Охлаждаясь, смесь сублимировавшихся фтороаммонийных соединений титана вновь десублимировалась с образованием ГФТА. В результате титановая составляющая ТМК отделялась от железистой и перегонялась в десублиматор.

Для изучения кинетики сублимации титанового продукта, представленного преимущественно $(NH_4)_2TiF_6$, использовалась установка (*РТУ МИРЭА*, Россия) с непрерывной регистрацией изменения массы навески. Навеску ГФТА в количестве 3 г в платиновом тигле помещали в предварительно нагретый до заданной температуры реактор. Диаметр тигля был 25 мм, поверхность сублимации составляла 4.9 см^2, первоначальная толщина насыпного слоя 0.7 см. По окончании эксперимента, остаток в тигле взвешивали и вычисляли степень сублимации. Среднее отклонение в серии из четырех экспериментов находилось в пределах 3%. Для расчета энергии активации процесса использовали методику, описанную в [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фторирования ТМК дифторидом аммония

Исследование реакции взаимодействия дифторида аммония с ТМК и протекание химических реакций (1–10) проводили методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в дериватографе с загрузкой 8 мг ТМК и 24 мг дифторида аммония (рис. 3).

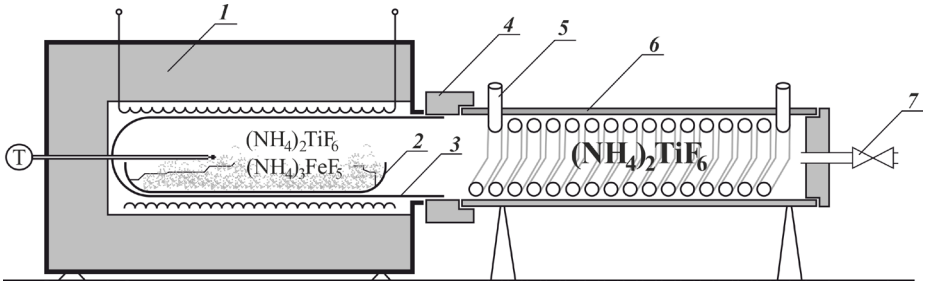

Рис. 2. Установка для отделения титановой фракции от железистой.
(*1*) печь, (*2*) контейнер со смесью фторометаллатов (корунд или нержавеющая сталь), (*3*) корундовый стакан, (*4*) гипсовая муфта, (*5*) водяная рубашка охлаждения (фторопласт), (*6*) корпус десублиматора (фторопласт), (*7*) выходное отверстие.
Fig. 2. Setup for separation of the titanium fraction from the ferrous fraction:
(*1*) furnace, (*2*) boat with a mixture of fluorometallates (corundum or stainless steel), (*3*) corundum cup, (*4*) gypsum coupling, (*5*) water cooling jacket (fluoroplastic), (*6*) desublimator housing (fluoroplastic), and (*7*) outlet.

[2] ТГА/ДСК/ДТА — термогравиметрический анализ/дифференциальная сканирующая калориметрия/дифференциальный термический анализ. / TGA/DSC/DTA is the thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry/differential thermal analysis.

[3] American Society for Testing and Materials. ASTM E 473-00 (2000). Standard definition of terms relating to thermal analysis. https://cdn.standards.iteh.ai/samples/7305/ea45d8e86eff4027b88383a80db3c3a8/ASTM-E473-00.pdf. Дата обращения 10.10.2023. / Accessed October 10, 2023.

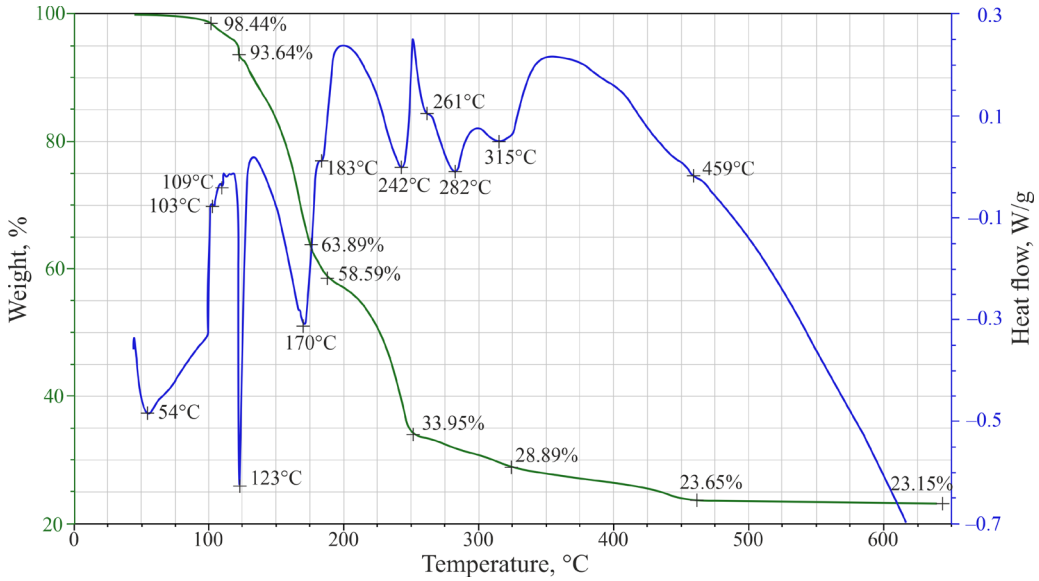

Рис. 3. ДТА реагирующей смеси ТМК и дифторида аммония.
Fig. 3. Differential thermal analysis of the reacting mixture of TMC and ammonium bifluoride.

При температурах 103–109 °C наблюдается испарение кристаллизационной влаги дифторида аммония. При 123 °C наблюдается плавление дифторида аммония, при 242 °C избыток дифторида аммония диспропорционирует на аммиак и фтороводород. Дальнейшие изменения массы реагирующей смеси связаны с последовательным образованием и разрушением фтороаммонийных комплексов титана и железа. Последние изменения на кривых ТГА и ДТА в интервале 400–450 °C связаны с возгонкой титановой составляющей. Наиболее значительно на теплоемкость системы оказывают процессы плавления и разложения гидродифторида аммония в интервале 120–200 °C, идущие с суммарным поглощением тепла около 1 Вт/г шихты (300 кВт/т концентрата).

На начальном этапе процесса происходит плавление гидродифторида аммония, что сопровождается уменьшением объема навески, но при этом начинается образование твердых фторометаллатов аммония и газообразных продуктов реакций, обеспечивающих «вспенивание» смеси с увеличением объема навески. Заполнение тигля на 80% обеспечивает приемлемую точность измерений веса и вычисления наблюдаемых тепловых эффектов, а также отсутствие погрешности, связанной с налипанием на крышке тигля или утечки части реакционной смеси.

Химический состав продуктов реакции $(NH_4)_2TiF_6$ и $(NH_4)_3FeF_6$ был подтвержден РФА (рис. 4) с полным совпадением продуктов с эталонами. Наличие непрореагировавшего остатка методом РФА

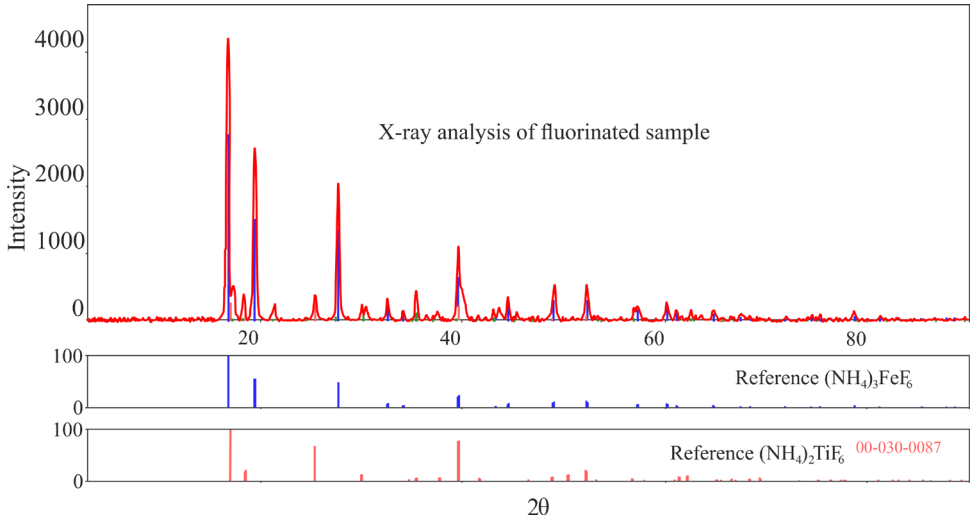

Рис. 4. РФА фторированного образца.
Fig. 4. X-ray powder diffraction analysis (XRD) of the fluorinated sample.

не обнаружено, что свидетельствует о практически полном протекании реакции и снижении концентрации исходного ильменита ниже уровня определения РФА, т.е. менее 2%.

Профторированная смесь была прокалена в атмосфере естественного (не осушенного) воздуха. Как и предполагалось, тетрафтороферрат аммония подвергся пирогидролизу и перешел в форму оксида железа(III), который при прокаливании переходит в форму магнетита. РФА (рис. 5) подтвердил преобладание в прокаленном остатке Fe_3O_4, а также обнаружил примесь непрореагировавшего ильменита, что полностью подтверждает протекание химической реакции (4).

Исследование процесса отделения титансодержащей фракции ГФТА

Для технологической проработки процесса отделения титановой составляющей от профторированного фторидами аммония ильменита необходимо изучить скорость и полноту сублимации ГФТА. В процессе эксперимента велась регистрация массы остатка и по ней вычислялась степень сублимации (рис. 6).

Скорость сублимации ГФТА увеличивается с ростом температуры, а выше 650 °C скорость увеличивается значительно, достигая 3.87 и 4.21 г/(ч·см²) для 650 и 700 °C соответственно

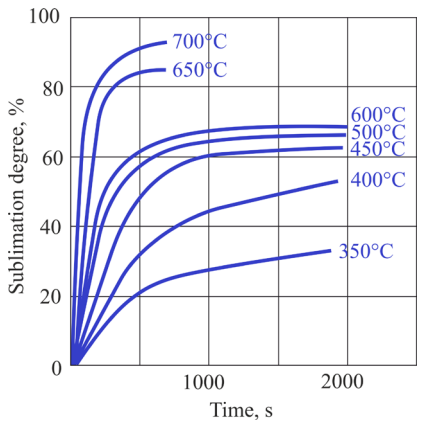

Рис. 6. Зависимость степени сублимации от температуры и времени нагрева.
Fig. 6. Dependence of the sublimation degree on temperature and heating time.

(табл. 2). При 700 °C степень сублимации ГФТА достигает 85% в течение 10 мин.

Математическая обработка экспериментальных данных кинетики сублимации ГФТА проводилась по уравнению Кранка–Гистлинга–Броунштейна.

Рассчитанная величина энергии активации E = 52336 Дж/моль.

$$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}=0.183\cdot\tau\cdot\exp\left(-\frac{52336}{RT}\right).$$

Таблица 2. Скорость сублимации ГФТА в интервале температур 350–700 °C
Table 2. Ammonium hexafluorotitanate sublimation rate in the temperature range of 350–700 °C

Температура, °C **Temperature, °C**	700	650	600	500	450	400	350
Скорость сублимации, г/(ч·см²) **Sublimation rate, g/(h·cm²)**	4.21	3.87	1.55	1.27	0.50	0.31	0.12

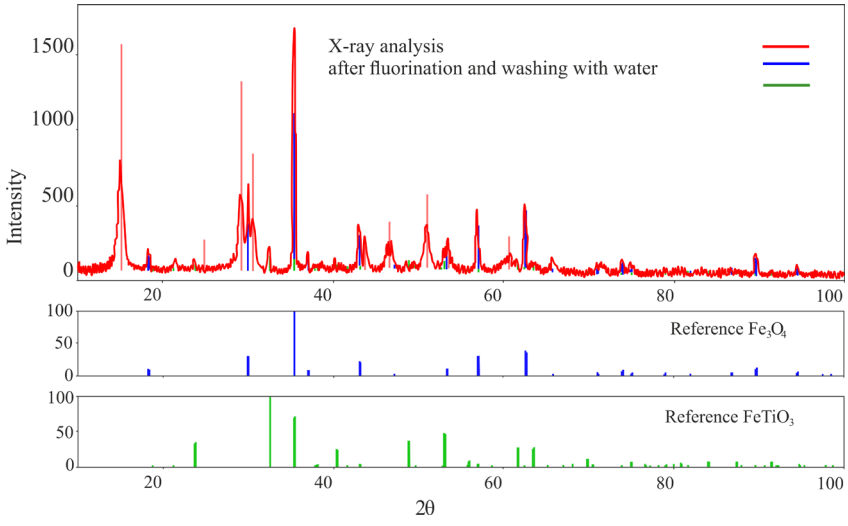

Рис. 5. РФА продуктов после фторирования и прокаливания остатка.
Fig. 5. XRD of the products after fluorination and calcination of the residue.

Энергия активации процесса составила 52336 Дж/моль, что указывает на кинетический (а не диффузионный) механизм протекания процесса. Интенсификации процесса можно добиться, увеличив температуру протекания процесса.

С понижением температуры сублимации ГФТА возрастает полнота процесса пирогидролиза с образованием оксида титана и газообразных продуктов (NH_3, HF), что увеличивает потери титана в виде TiO_2 в остатке после сублимации.

$$(NH_4)_2TiF_6 + H_2O \rightarrow TiO_2 + NH_3 + HF \quad (14)$$

Степень пирогидролиза ГФТА при 650 и 700 °С составила 17 и 15% соответственно. Глубина и скорость сублимации ГФТА нелинейно зависит от времени и характеризуется тремя температурными интервалами.

Для интервала температур 350–450 °С максимальный рост степени пиргидролиза наблюдается в первые 5 мин после начала процесса. За этот промежуток времени убыль массы составила 20%. Дальнейшая убыль массы характеризуется линейным изменением массы навески, соответствующая процессу сублимации ГФТА.

В интервале температур 500–600 °С процесс сублимации сопутствует удалению кристаллизационной воды. В течение 25 мин происходит интенсивная убыль массы и достигается высокая степень сублимации, соответствующая 65 и 73% для 500 и 600 °С.

В интервале температур 650–700 °С сублимация ГФТА происходит интенсивнее по сравнению с низкотемпературными интервалами, максимальная степень сублимации (83%) достигается в течении первых 10 мин.

Согласно ранее предложенной химической реакции (1) в продуктах должны содержаться ГФТА и тетрафтороферрат аммония. Для подтверждения этой версии были проведены эксперименты с фторированием ильменита при различных условиях. В табл. 3 приведены режимы фторирования, в т.ч. реагент фторирования (фторид или дифторид аммония), температура фторирования, количество операций фторирования (проходов по печи), соотношение реагентов ильменита и фторида/дифторида аммония, скорость подачи реагентов. По результатам химического анализа непрореагировавшего остатка ильменита (по содержанию в остатке Ti, Fe и примеси оксида кремния) методом ИСП-МС были определены степени фторирования (табл. 3).

Исследование титансодержащего десублимата

Полученную ранее навеску профторированного ТМК, представляющего собой смесь $(NH_4)_2TiF_6$ и $(NH_4)_3FeF_6$, исследовали в аппарате сублимации-десублимации (рис. 2). Для определения качества десублимированного титансодержащего продукта. Методом ИСП-МС был проведен химический анализ десублимата (табл. 4), который показал минимальные содержания примесных элементов в титансодержащем продукте, выделенном сублимацией-десублимацией из профторированного ильменита.

Таблица 3. Технологические параметры и степени фторирования компонентов ТМК
Table 3. Process parameters and degrees of fluorination of TMC components

№	Температура фторирования, °С Fluorination temperature, °С	Реагент Reagent	Время реагирования за одну операцию (общее время), мин Time of reaction per operation (total time), min	Количество операций (проходов по печи) Number of operations (number of passes through furnace)	Соотношение реагентов Reagent ratio	Подача смеси реагентов, г/час Feed flow rate of mixture of reagents, g/h	Степень фторирования, % Degree of fluorination, %		
							Ti	Fe	Fe
1	210	NH_4F	60 (240)	4	1:3	900	81	73	95
2	210	$NH_4F{\cdot}HF$	60 (120)	2	1:3	900	94	92	99
3	210	$NH_4F{\cdot}HF$	60 (120)	2	1:2.43	900	92	91	99

Таблица 4. Содержание целевых компонентов в десублимате
Table 4. Content of target components in the desublimate

Вещество Substance	Ti	Fe	V	Si	Al
Содержание, % Content, %	30.6	0.2	0.16	0.1	0.3

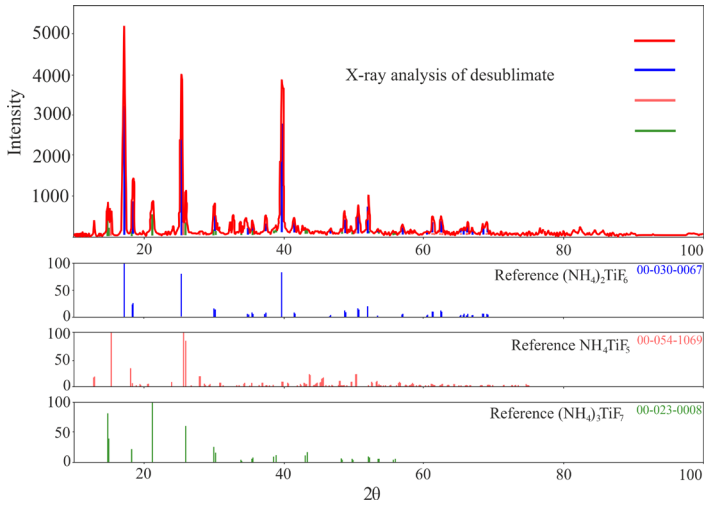

Рис. 7. РФА десублимированного титансодержащего продукта.
Fig. 7. XRD of the desublimated titanium-containing product.

РФА десублимированного титансодержащего продукта (рис. 7) показал, что он состоит из смеси $(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_3TiF_7$ и NH_4TiF_5. Химический анализ показал содержание титана в десублимате (при однократном акте сублимации-десублимации) на уровне 30.6%, при этом суммарное количество примесей (Fe, V, Si) составило 0.45%, в т.ч. только 0.2% Fe. Вторичная перегонка продукта позволяет снизить количество примесей в смеси фторотитанатов аммония до 0.1%.

Таким образом РФА доказал, что методом фторирования ТМК дифторидом аммония получен высокочистый титановый продукт, представленный смесью фторотитанатов аммония. Полученный полупродукт NH_4TiF_5, $(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_3TiF_7$ является ценным коммерческим продуктом для промышленного производства пигментного диоксида титана из титаномагнетитового концентрата и ильменита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование процесса фторирования ТМК дифторидом аммония с последующим разделением титановой и железистой фракций позволяет сделать следующие выводы:

1. Общие принципы фторирования дифторидом аммония ТМК схожи по технологическим параметрам с фторированием ильменита.

2. Химическим и РФА анализом доказано, что в результате фторирования ТМК дифторидом аммония образуются продукты реакции в виде соединений $(NH_4)_2TiF_6$ и $(NH_4)_2FeF_4$.

3. Остаток после фторирования ТМК представляет собой в основном Fe_2O_3 с содержанием железа 40.2% и примесями непрореагировавшего ТМК и ильменита, содержащим до 1.1% титана, что подтверждает практически полное фторирование ТМК.

4. Скорость сублимации ГФТА увеличивается с ростом температуры и выше 650 °C скорость увеличивается значительно, достигая 3.87 и 4.21 г/(ч·см^2) для 650 и 700 °C соответственно. При 700 °C степень сублимации ГФТА достигает 85% в течение 10 мин.

5. Отделенная сублимацией титансодержащая фракция подвергается десублимации, при этом методом РФА установлено, что десублимат состоит из смеси $(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_3TiF_7$ и NH_4TiF_5. Химический анализ показал содержание титана в десублимате (при однократном акте сублимации-десублимации) на уровне 30.6% при этом суммарное количество примесей (Fe, V, Si) составило 0.45%, из них 0.2% Fe. Вторичная перегонка продукта позволяет снизить количество примесей в смеси фторотитанатов аммония до 0.1%.

6. Полученный высокочистый титановый продукт (смесь фторотитанатов аммония) является ценным коммерческим продуктом для промышленного производства пигментного диоксида титана из титаномагнетитового концентрата и ильменита.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Acknowledgments

This work was conducted using the equipment of the RTU MIREA Center for Collective Use and supported by the Ministry of Education and Science of Russia (Agreement No. 075-15-2021-689 dated September 01, 2021, unique identification number 2296.61321X0010).

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяченко А.Н., Дьяченко Е.Н., Крайденко Р.И. Диоксид титана: рынок, производство, новые технологии. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2021;(7–8):41–50.

2. Фомина Н.Н., Исмагилов А.В., Фомин В.Г. Дисперсность пигментного диоксида титана. *Строительство и реконструкция*. 2020;88(2):136–142.

3. Павлуненко Л.Е., Губа Л.Н. Характеристика свойств титановых пигментов для лакокрасочных материалов. *Строительство и техногенная безопасность*. 2013;(46):56–62.

4. Раков Э.Г., Мельниченко Е.И. Свойства и реакции фторидов аммония. *Успехи химии*. 1984;53(9):1463–1492.

5. Дьяченко А.Н. *Способ получения диоксида титана из ильменита*: Пат. 2770576 РФ. Заявка № 2021121156; заявл. 17.07.2021; опубл. 18.04.2022.

6. Крайденко Р.И., Кантаев А.С., Лаштур А.Л. *Способ получения диоксида титана рутильной модификации*: Пат. 2643555 РФ. Заявка № 2017100238; заявл. 09.01.2017. опубл. 02.02.2018.

7. Дмитриев А.Н., Смороков А.А., Кантаев А.С., Никитин Д.С., Витькина Г.Ю. Фтороаммонийный способ переработки титановых шлаков. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021;64(3):178–183. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183

8. Смороков А.А., Кантаев А.С., Брянкин Д.В., Миклашевич А.А. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания лекоксенового концентрата Ярегского месторождения раствором гидродифторида аммония. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2022;65(2):127–133. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226502.6551

9. Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Буланова С.Б., Достовалов Д.В., Курявый В.Г., Шабалин И.А., Карабцов А.А. Получение диоксида титана из системы аммония гексафторотитанат – диоксид кремния. *Хим. технология*. 2021;22(12):530–542. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-12-530-542

10. Mel'nichenko E.I., Epov D.G., Krysenko G.F. Ammonium oxofluorotitanates. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2002;47(2):155–158.

11. Mel'nichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G., Rakov E.G. Titanium oxyfluorides. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2001;46(12):1769–1774.

12. Laptash N.M., Maslennikova I.G. Fluoride processing of titanium-containing minerals. *Adv. Mater. Phys. Chem*. 2013;2(4):21–24. http://doi.org/10.4236/ampc.2012.24B006

13. Habashi F. *Kinetics of Metallurgical Processes*. Sainte Foy, Québec City: Métallurgie Extractive Québec, distributed by Laval University Bookstore; 1999. ISBN 2-980-3247-6-0. URL: https://works.bepress.com/fathi_habashi/5/. Дата обращения 10.10.2023.

REFERENCES

1. Dyachenko A.N., Dyachenko E.N., Kraidenko R.I. Titanium dioxide: market, production, new technologies. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie = Russ. Coating J.* 2021;(7–8):41–50 (in Russ.).

2. Fomina N.N., Ismagilov A.R., Fomin V.G. Titanium pigment dioxide dispersity. *Stroitel'stvo i rekonstruktsiya = Building and Reconstruction*. 2020;(2):136–142 (in Russ.).

3. Pavlunenko L.E., Guba L.N. Characterization of the properties of titanium pigments for paints and varnishes. *Stroitel'stvo i tekhnogennaya bezopasnost' = Construction and Industrial Safety.* 2013;(46):56–62 (in Russ.).

4. Rakov E.G., Mel'nichenko E.I. The Properties and Reactions of Ammonium Fluorides. *Russ. Chem. Rev*. 1984;53(9):851–869. https://doi.org/10.1070/rc1984v053n09abeh003126

[Original Russian Text: Rakov E.G., Mel'nichenko E.I. The Properties and Reactions of Ammonium Fluorides. *Uspekhi Khimii*. 1984;53(9):1463–1492 (in Russ.).]

5. Dyachenko A.N. *Method for Producing Titanium Dioxide from Ilmenite*: RF Pat. 2770576. Publ. 04.18.2022.

6. Kraidenko R.I., Kantaev A.S., Lashtur A.L. *Method for Obtaining Titanium Dioxide of Rutile Modification*: RF Pat. 2643555. Publ. 02.02.2018.

7. Dmitriev A.N., Smorokov A.A., Kantaev A.S., Nikitin D.S., Vit'kina G.Yu. Fluoroammonium method of titanium slag processing. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 20214;64(3):178–183 (in Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183

8. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A. Development of a low-temperature desiliconization method for the leucoxene concentrate of the Yarega deposit with a solution of ammonium hydrogen fluoride. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech*. 2022;65(2):127–133 (in Russ.). https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226502.6551

9. Gordienko, P.S., Pashnina, E.V., Bulanova, S.B., *et al.* Preparation of Titanium Dioxide from the Ammonium Hexafluorotitanate–Silicon Dioxide System. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022;56(5):819–829. https://doi.org/10.1134/S0040579522050062

[Original Russian Text: Gordienko P.S., Pashnina E.V., Bulanova S.B., Dostovalov D.V., Kuryavyi V.G., Shabalin I.A., Karabtsov A.A. Khimicheskaya tekhnologiya. Production of titanium dioxide from the ammonium hexafluorotitanate – silicon dioxide system. *Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2021;22(12):530–542 (in Russ.).]

10. Mel'nichenko E.I., Epov D.G., Krysenko G.F. Ammonium oxofluorotitanates. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2002;47(2):155–158.

11. Mel'nichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G., Rakov E.G. Titanium oxyfluorides. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2001;46(12):1769–1774.

12. Laptash N.M., Maslennikova I.G. Fluoride processing of titanium-containing minerals. *Adv. Mater. Phys. Chem*. 2013;2(4):21–24. http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2012.24B006

13. Habashi F. *Kinetics of Metallurgical Processes*. Sainte Foy, Québec City: Métallurgie Extractive Québec, distributed by Laval University Bookstore; 1999. ISBN 2-980-3247-6-0. URL: https://works.bepress.com/fathi_habashi/5/. Accessed October 10, 2023.

Об авторе:

Дьяченко Александр Николаевич, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: dyachenko@mirea.ru. Scopus Author ID 7006148917, SPIN-код РИНЦ 7929-7127, https://orcid.org/0000-0003-3490-4713

About the author:

Alexander N. Dyachenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the K.A. Bol'shakov Department of Chemistry and Technology Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: dyachenko@mirea.ru. Scopus Author ID 7006148917, RSCI SPIN-code 7929-7127, https://orcid.org/0000-0003-3490-4713

Поступила: 24.01.2023; получена после доработки: 27.03.2023; принята к опубликованию: 16.11.2023.
The article was submitted: January 24, 2023; approved after reviewing: March 27, 2023; accepted for publication: November 16, 2023.