

Научная статья
УДК 661.882 + 546.78
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.029

ВСКРЫТИЕ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИФТОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

**Михаил Азаревич Медков¹, Галина Филипповна Крысенко², Дантий Григорьевич Эпов³,
Елена Эдуардовна Дмитриева⁴**

^{1, 2, 3, 4}Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

¹Medkov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

²Krisenko@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2098-4831>

³Epov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

⁴Eled@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2735-5427>

Аннотация

Приведены результаты исследования вскрытия титан-, бор- и вольфрамсодержащих концентратов с использованием NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и смеси этих реагентов. Показано, что при твердофазном взаимодействии с указанными реагентами при нагревании до 200 °С происходит фторирование входящих в состав концентрата компонентов с образованием простых и комплексных фторидов, дальнейшее повышение температуры приводит к образованию гидросульфата аммония NH_4HSO_4 , который при взаимодействии с образовавшимися фторидами приводит к их конверсии в растворимые двойные сульфаты. Показаны пути извлечения компонентов концентратов с получением в качестве товарных продуктов коммерчески востребованных соединений.

Ключевые слова:

минеральное сырье, гидродифторид аммония, сульфат аммония, термическая обработка, водное выщелачивание

Для цитирования:

Вскрытие некоторых минералов с использованием бифторида и сульфата аммония / М. А. Медков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.029

Original article

PROCESSING OF SOME MINERALS USING BIFLUORIDE AND AMMONIUM SULFATE

Michael A. Medkov¹, Galina F. Krysenko², Dantiy G. Epov³, Elena E. Dmitrieva⁴

^{1, 2, 3, 4}Institute of Chemistry of FEB RAS, Vladivostok, Russia

¹Medkov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

²Krisenko@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2098-4831>

³Epov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

⁴Eled@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2735-5427>

Abstract

The results of a study of the opening of titanium-, boron- and tungsten-containing concentrates by NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and a mixture of these reagents are presented. It has been shown that during solid-phase interaction with the indicated reagents, when heated to 200 °C, fluorination of the components included in the concentrate occurs with the formation of simple and complex fluorides; a further increase in temperature leads to the formation of ammonium hydrosulfate NH_4HSO_4 , which, when interacting with the formed fluorides, leads to their conversion into soluble double sulfates. The ways of extracting components of concentrates with obtaining commercially demanded compounds as commercial products are shown.

Keywords:

mineral raw material, ammonium hydrodifluoride, ammonium sulfate, heat treatment, water leaching

For citation:

Processing of some minerals using bifluoride and ammonium sulfate / M. A. Medkov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.029

Используемые в настоящее время технологии переработки минерального сырья чаще всего пригодны только для определенных типов руд с жесткими требованиями по качеству их обогащения. Например, наиболее распространенным способом переработки титансодержащего минерального сырья традиционно является серноокислотный, что обусловлено простотой его аппаратного оформления и использованием доступных и дешевых реагентов [1], хотя для серноокислотных схем характерно повышенное количество жидких и твердых отходов. Кроме того, следует отметить, что структура отечественного титанового сырья отличается большей долей нетрадиционных источников,

являясь одновременно и титансодержащим, и редкометалльным, уступая по содержанию титана традиционным видам титанового сырья — ильменитовому и рутиловому, что требует создания принципиально новых технических решений, которые позволяли бы осуществлять комплексную переработку широкого круга редкометалльного сырья с получением продуктов высокого качества.

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 повысить степень извлечения ценных компонентов [2]. Кроме того, как показано в работе [3] при сравнении технико-экономических показателей существующих методов производства пигментного диоксида титана, использование фторидной технологии позволяет снизить себестоимость пигмента в два раза.

В данной работе представлены результаты исследования возможности использования гидрофторида аммония и сульфата аммония для вскрытия различных видов минерального сырья с извлечением всех полезных компонентов и выделением их в виде товарных продуктов.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны вольфрамсодержащее сырье — шеелитовый концентрат КШТ-1 и вольфрамит Лермонтовского месторождения (Приморский край), титансодержащее сырье — ильменитовый (Ариадненское россыпное месторождение ильменита в Приморском крае), перовскитовый, лопаритовый и сфеновый концентраты (Ловозерское месторождение, Апатиты) и боросиликатный датолитовый концентрат Дальнегорского месторождения (Приморский край). Основной минералогический состав исследуемых концентратов по данным рентгенофазового анализа представлен в табл. 1. Содержание основных компонентов представлено в табл. 2.

Таблица 1

Минералогический состав исследуемых концентратов

Концентрат	Основные минералы
Ильменитовый	Ильменит FeTiO_3 , пироксены, плагиоклаз и амфибол
Перовскитовый	Перовскит CaTiO_3 и гематит Fe_2O_3
Лопаритовый	Лопарит $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ и минерал эгирин (силикат натрия и железа)
Сфеновый	Сфен CaTiSiO_5 и гематит Fe_2O_3
Шеелитовый	Шеелит CaWO_4 с примесью гематита Fe_2O_3
Вольфрамит	Вольфрамит FeWO_4
Датолитовый	Датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, кальцит CaCO_3 , кварц SiO_2 , гранат $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{SiO}_4)_3$

Таблица 2

Содержание основных компонентов концентрата в пересчете на оксиды (мас. %)

Концентрат	Компонент						
	$\text{TiO}_2, \text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	SiO_2	$\text{CaO} + \text{MgO}$	Al_2O_3	Nb_2O_5	Ln_2O_3
Ильменитовый	43,1	46,1	3,9	4,9	1,8	—	—
Перовскитовый	49,75	6,61	3,45	32,93	—	1,55	5,59
Лопаритовый	38,12	4,21	3,95	6,45	0,6	7,05	34,25
Сфеновый	36,07	3,21	31,6	22,85	0,37	1,51	3,54
Шеелитовый	69,81	9,12	2,57	18,41	—	—	—
Вольфрамит	76,32	23,68	—	—	—	—	—
Датолитовый	8,70	3,85	40,65	31,27	1,91	—	—

В качестве реагентов для вскрытия исследуемого минерального сырья использовали гидрофторид аммония NH_4HF_2 марки «х. ч.» и сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ марки «х. ч.».

Для изучения возможности вскрытия минерального сырья смесь концентрата и исследуемого реагента в стеклоглеродных или платиновых тиглях помещали в никелевый контейнер с электрообогревом и фторопластовым конденсатором или 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. Навески составляли 30–50 г. Процесс выщелачивания

обработанных вскрывающим реагентом образцов проводили во фторопластовых стаканах при комнатной температуре путем растворения полученного продукта в воде при $T : Ж = 1 : 10$ в течение 15–30 мин и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента».

Изменения, происходящие с образцом при нагревании и выщелачивании, контролировали по убыли массы исходной смеси, а также методами рентгенофазового анализа (дифрактометр D-8 ADVANCE с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2) и рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр Shimadzu EDX 800 HS) полученных в процессе обработки твердых продуктов. Состав растворов выщелачивания определяли по данным атомно-абсорбционного анализа (спектрофотометр модели AA-6800 фирмы SHIMADZU) и рентгенофазового анализа сухих солей, полученных при выпаривании растворов. Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин и навесках 100–200 мг.

Результаты и их обсуждение

Гидродифторид аммония NH_4HF_2 — кристаллическое вещество, имеющее большую химическую активность (реакционная способность NH_4HF_2 близка к безводному HF [4]) и комплекс благоприятных в технологическом плане физико-химических свойств. 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.

Термогравиметрическое исследование показало, что некоторые минералы (например, кварц, сфен) начинают фторироваться при небольшом нагреве ($\sim 50^\circ C$), реакции других минералов с гидродифторидом аммония начинаются при плавлении реагента ($126^\circ C$) и с максимальной скоростью протекают при повышении температуры до определенных значений, не превышающих $200^\circ C$. На основании результатов рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия NH_4HF_2 с минералами были записаны уравнения реакций фторирования гидродифторидом аммония некоторых промышленно важных минералов (табл. 3).

Таблица 3

Уравнения реакций фторирования NH_4HF_2 промышленно важных минералов

Минерал	Уравнение реакции
Ильменит	$FeTiO_3 + 6 NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_3FeF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + NH_3\uparrow + 3 H_2O\uparrow$
Перовскит	$CaTiO_3 + 4,5 NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + (NH_4)_3TiF_6 + 1,5 NH_3\uparrow + 3 H_2O\uparrow$
Лопарит	$(Na, Ce, Ca)(Ti, Nb)O_3 + 9 NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_3NbOF_6 + NaCeF_4 + CaF_2 + 4 NH_3\uparrow + 2 H_2O\uparrow$
Сфен	$CaTiSiO_5 + 7 NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + (NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_2SiF_6 + NH_3\uparrow + 5 H_2O\uparrow$
Шеелит	$CaWO_4 + 3,5 NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_3WO_2F_5 + CaF_2 + 0,5 NH_3\uparrow + 2 H_2O\uparrow$
Вольфрамит	$(Fe, Mn)WO_4 + 5 NH_4HF_2 + 0,25 O_2 \rightarrow (NH_4)_3WO_2F_5 + 0,5 (NH_4)_3FeF_6 + 0,5 (NH_4)_3MnF_4 + 2,5 H_2O\uparrow$
Датолит	$CaBSiO_4(OH) + 6 NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + NH_4BF_4 + (NH_4)_2SiF_6 + 3 NH_3\uparrow + 5 H_2O\uparrow$
Гематит	$Fe_2O_3 + 6 NH_4HF_2 \rightarrow 2 (NH_4)_3FeF_6 + 3 H_2O\uparrow$
Кварц	$SiO_2 + 3 NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + NH_3\uparrow + 2 H_2O\uparrow$

Из таблицы 3 видно, что побочные продукты фторирования (пары воды и аммиака) не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства и позволяет использовать их в конденсированном состоянии в процессах аммиачного гидролиза, а выделение NH_4F при гидролизе фтораммониевых солей или NH_3 и HF при термическом разложении этих веществ обеспечивают благоприятные условия для регенерации NH_4HF_2 и создания замкнутых и экологически безопасных технологических схем.

После того как минеральное сырье при фторировании гидродифторидом аммония превращается в смесь простых и комплексных фторидов, последующую переработку можно осуществлять на единых принципах и с учетом различий в физико-химических свойствах фторометаллатов аммония, подбирать условия для полного разделения профторированного минерального продукта на индивидуальные компоненты. На основании полученных результатов авторами предложены и защищены патентами принципиальные технологические схемы переработки исследованных видов минерального сырья гидродифторидом аммония [5–7].

Гидродифторидные технологии позволяют проводить комплексную переработку широкого круга редкометалльного сырья. Однако следует учитывать, что при фторировании минерального сырья NH_4HF_2 могут образовываться малорастворимые фториды некоторых элементов (кальция, магния, редкоземельных элементов), которые не удастся удалить при водном выщелачивании. Например, флюорит CaF_2 не только практически не растворим в воде, но и ограниченно растворим в растворах азотной кислоты. Учитывая, что сульфаты этих элементов являются более растворимыми соединениями, представляло интерес эти соединения перевести в сульфаты.

Из справочной литературы известно, что сульфат аммония при нагревании при температуре выше 235°C разлагается с выделением аммиака NH_3 и образованием гидросульфата аммония NH_4HSO_4 . Дальнейшее повышение температуры сопровождается выделением в газовую фазу белого дыма и кипением NH_4HSO_4 при температуре 490°C с разложением на серный ангидрид, аммиак и воду. Таким образом, в этом температурном интервале можно ожидать проявления сульфатом аммония свойств как сульфатирующего реагента.

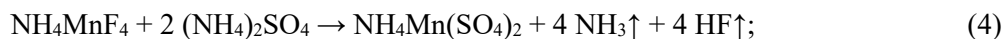
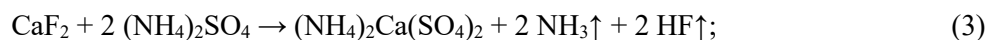
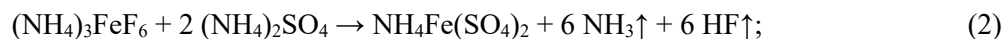
Для подтверждения этого предположения было изучено поведение нерастворимого остатка, полученного при водном выщелачивании продукта гидродифторидного вскрытия минерального сырья, содержащего РЗЭ и представляющего собой смесь CaF_2 и комплексных фторнатриевых солей РЗЭ, при нагревании с сульфатом аммония [8]. Термогравиметрическое исследование показало, что 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 (рис. 1).

Исследование показало, что 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 , представляют собой плотный продукт сероватого цвета и, по данным рентгенофазового анализа, содержат 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, представляет 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 двойные сульфаты.

Повышение температуры выше 390°C сопровождается выделением белого дыма, и в конденсаторе сублимирует продукт белого цвета, который, по данным рентгенофазового анализа, представлял собой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, что создает благоприятные условия для частичной регенерации реагента и возвращения его в цикл. Продукт, выделенный при температуре 490°C , представлял собой смесь только простых сульфатов элементов, присутствующих в исследуемом образце.

Действительно, исследование показало, что при нагревании образцов исследуемых концентратов со смесью гидродифторида и сульфата аммония при температурах до 200°C , согласно данным рентгенофазового анализа, протекает фторирование входящих в состав минерального сырья компонентов с образованием простых и комплексных фторидов. При дальнейшем повышении температуры наблюдается разложение сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием кислого сульфата NH_4HSO_4 , который приводит к конверсии образовавшихся фторидов в хорошо растворимые в воде соответствующие двойные сульфаты составов: $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$. Конверсия образовавшихся фторидов в сульфаты может быть представлена следующими схемами:



Согласно данным рентгенофазового анализа, фтораммонийный комплекс вольфрама на этой стадии переходит в вольфрамовую кислоту H_2WO_4 , гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ не вступает в реакцию взаимодействия с NH_4HSO_4 , а переходит в газовую фазу ($T_{\text{суб}} = 319^\circ\text{C}$). 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.

Водное выщелачивание продукта взаимодействия титансодержащего минерального сырья со смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ позволяет перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа или кальция в форме хорошо растворимых в воде двойных солей. При небольшом нагревании (до $50\text{--}60^\circ\text{C}$) раствора выщелачивания, имеющего $\text{pH} = 1\text{--}2$, протекает процесс гидролиза соли титана $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ с образованием диоксида титана в форме анатаза. Этот способ позволяет полностью выделить титан из раствора выщелачивания, а полученный фильтрат 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 $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$, которые можно разделить методом ступенчатой нейтрализации.

При водном выщелачивании продукта взаимодействия вольфрамового минерального сырья с NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в раствор переходят сульфаты примесных металлов и кислых сульфатов аммония. В результате перехода в раствор кислых сульфатов аммония NH_4HSO_4 и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ значение pH раствора выщелачивания понижается до 1, что обеспечивает переход в раствор сульфата кальция и предотвращает переход в раствор вольфрамовой кислоты. Таким образом, на стадии выщелачивания водой происходит отделение H_2WO_4 в виде нерастворимого остатка от остальных компонентов концентрата. Дополнительное промывание нерастворимого остатка раствором, содержащим кислые сульфаты аммония или растворы кислот, с $\text{pH} = 1$ приводит к получению WO_3 марки «ч».

Двойные сульфаты аммония и титана, кальция, железа являются весьма распространенными фазами, например, двойной сульфат аммония и титана широко используется в технологических процессах для отделения титана от ниобия, тантала и редкоземельных элементов [9]. Проведенное исследование показало, что к образованию растворимых в воде двойных сульфатов также приводит и обработка ряда минерального сырья (ильменита, перовскита, лопарита, датолитового концентрата) только сульфатом аммония [10, 11]. Например, термогравиметрическое исследование смеси ильменитового концентрата и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рис. 2) показало, что образованию двойных солей соответствует эндотермический эффект при максимальной скорости 355°C . Продукт, выделенный при 360°C , по данным рентгенофазового анализа, представляет собой смесь двойных солей — сульфата аммония и железа составов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и сульфата аммония и титанила состава $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$.

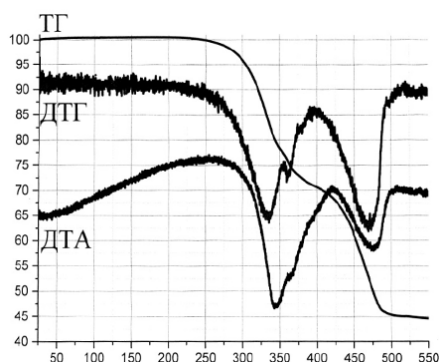


Рис. 1. Термограмма смеси CaF_2 , NH_4CeF_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

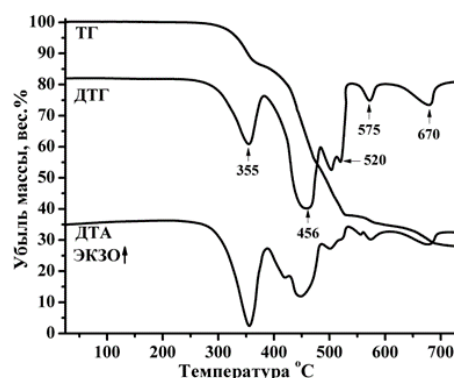


Рис. 2. Термогравиметрический анализ смеси ильменитового концентрата с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Выводы

Проведенное исследование показало, что гидродифторид аммония NH_4HF_2 , сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и их смесь можно рассматривать как перспективные реагенты для вскрытия широкого круга минерального сырья, обеспечивающие комплексную переработку минерального сырья и упрощение способов переработки концентратов с получением в качестве товарных продуктов коммерчески востребованных соединений.

Список источников

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3 кн. Кн. II / под ред. С. С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. 461 с.
2. Карелин В. А., Карелин А. И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 221 с.
3. Андреев А. А. Фторидная технология получения пигментного диоксида титана // Фторидные технологии: Тез. докл. Всерос. научно-практич. конф. (Томск, 25–26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2009. С. 27.
4. Раков Э. Г. Фториды аммония. Сер.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1988. 154 с.
5. Патент РФ № 2136771. Способ переработки титансодержащего минерального сырья / Мельниченко Е. И., Эпов Д. Г., Щека С. А., Крысенко Г. Ф. Оpubл. 10.09.1999.
6. Патент РФ № 2375305. Способ переработки боросиликатных концентратов / Д. Г. Эпов, Г. Ф. Крысенко, М. А. Медков, А. И. Вовна. Оpubл. 10.12.2009.
7. Патент РФ № 2572415. Способ переработки вольфрамовых концентратов / Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Ситник П. В. опубл. 09.12.2015.
8. 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. doi:10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402
9. Горощенко Я. Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титанониобатов сернокислотным методом. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1960. 183 с.
10. Патент РФ № 2715192. Способ переработки ильменитового концентрата / Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г. опубл. 25.02.2020.
11. Патент РФ № 2748972. Способ переработки датолитового концентрата / Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Дмитриева Е. Э. опубл. 02.06.2021, Бюл. № 16.

References

1. *Redkie i rasseyannye ehlementy. Khimiya i tekhnologiya* [Rare and scattered elements. Chemistry and technology]. Moscow, MISiS, 1996, vol. II, 461 p. (In Russ.).
2. Karelin V. A., Karelin A. I. *Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki kontsentrats redkikh metallov* [Fluoride technology for the processing of rare metal concentrates]. Tomsk, Izd-vo NTL, 2004, 221 p. (In Russ.).
3. Andreev A. A. *Ftoridnaya tekhnologiya polucheniya pigmentnogo dioksida titana* [Fluoride Technology for the Production of Pigment Titanium Dioxide]. *Ftoridnye tekhnologii: Tez. dokl. Vseros. nauchno-praktich. konf. (Tomsk, 25–26 iunia 2009 g.)* [Fluoride technologies: proc. report All-Russ. scientific and practical conf. Tomsk, 25–26 June 2009]. Tomsk, Izd-vo Tom. politekh. un-ta, 2009, p. 27. (In Russ.).
4. Rakov E. G. *Ftoridy ammoniya* [Ammonium fluorides]. Ser.: *Itogi nauki i tekhniki. Neorganicheskaya khimiya* [Series: Results of science and technology. Inorganic chemistry], vol. 15, Moscow, VINITI, 1988, 154 p. (In Russ.).
5. Patent RF No 2136771. *Sposob pererabotki titansoderzhashchego mineralnogo syrya* [Method for processing titanium-containing mineral raw materials], Melnichenko E. I., Epov D. G., Shcheka S. A., Krysenko G. F. Opubl. 10.09.1999. (In Russ.).
6. Patent RF No 2375305. *Sposob pererabotki borosilikatnykh kontsentrats* [Method for processing borosilicate concentrates], D. G. Epov, G. F. Krysenko, M. A. Medkov, A. I. Vovna. Publ. 10.12.2009. (In Russ.).
7. Patent RF No 2572415. *Sposob pererabotki volframovykh kontsentrats* [Method for processing tungsten concentrates], Medkov M. A., Krysenko G. F., Epov D. G., Sitnik P. V. publ. 09.12.2015. (In Russ.).
8. Krysenko G. F., Epov D. G., Merkulov E. B., Medkov M. A. *Issledovanie vozmozhnosti obesftorivaniya ftoridov kal'tsiya i redkozemel'nykh ehlementov sul'fatom ammoniya* [Study of the possibility of defluorination of calcium fluorides and rare earth elements with ammonium sulfate]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2020, vol. 21, no. 9, pp. 395–402. (In Russ.). doi:10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402
9. Goroshchenko Ya. G. *Fiziko-khimicheskie issledovaniya pererabotki redkozemel'nykh titanoniobats sernokislotnym metodom* [Physico-chemical studies of the processing of rare-earth titanoniobates by the sulfuric acid method]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1960, 183 p. (In Russ.).
10. Patent RF No 2715192. *Sposob pererabotki ilmenitovogo kontsentrata* [Method for processing ilmenite concentrate], Medkov M. A., Krysenko G. F., Epov D. G. publ. 25.02.2020. (In Russ.).
11. Patent RF No 2748972. *Sposob pererabotki datolitovogo kontsentrata* [Processing method for datolite concentrate], Medkov M. A., Krysenko G. F., Epov D. G., Dmitrieva E. E. publ. 02.06.2021. Bull. No 16. (In Russ.).

Информация об авторах

М. А. Медков — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией;
Г. Ф. Крысенко — кандидат химических наук, научный сотрудник;
Д. Г. Эпов — кандидат химических наук, ведущий инженер;
Е. Э. Дмитриева — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

M. A. Medkov — Doctor of Science (Chemistry), Professor, Head of laboratory;
G. F. Krysenko — Ph. D. Chem. Sci. Researcher;
D. G. Epov — Ph. D. Chem. Sci., Lead Engineer;
E. E. Dmitrieva — Ph. D. Chem. Sci. Researcher.

Статья поступила в редакцию 13.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 13.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.