



Оригинальная статья

УДК 546.824-31

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-178-183



ФТОРАММОНИЙНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ

А. Н. Дмитриев¹, А. А. Смороков², А. С. Кантаев²,
Д. С. Никитин², Г. Ю. Витькина¹

¹ Институт металлургии УрО РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30)

Аннотация. Диоксид титана является наиболее распространенным титансодержащим продуктом на мировом рынке, спрос на который носит возрастающий характер. Общемировое потребление TiO_2 составляет 7 – 7,5 млн т ежегодно. Диоксид титана в основном получают из ильменитовых и рутиловых концентратов. К наиболее крупным производителям относятся Китай, США, Германия, Великобритания, Мексика, Саудовская Аравия. Помимо природных ресурсов титана существуют техногенные источники. К такому типу ресурсов относятся титансодержащие шлаки, получаемые в результате пирометаллургической переработки руд и концентратов, содержащих диоксид титана. Данные шлаки, помимо диоксида титана, содержат кремний в форме диоксида, силикатов или алюмосиликатов, химическая переработка которых затруднена ввиду их высокой температуры плавления (более 2000 °С) и химической устойчивости данных соединений в минеральных кислотах (серная, азотная, соляная). Переработка такого сырья осуществляется «классическими» хлорным и серноокислотным способами. Фториды в промышленности используются при получении соединений алюминия, циркония, урана, бериллия, ниобия и т. д., что свидетельствует о возможности применения фторидных способов для переработки и титановых шлаков. В статье рассматривается метод получения диоксида титана, основанный на использовании гидрофторида аммония NH_4HF_2 , обладающего высокой реакционной способностью к ряду химически стойких оксидов (оксиды кремния, титана, алюминия и т. д.). Фтораммонийный способ переработки титанового шлака с применением NH_4HF_2 включает в себя разложение шлака в расплаве NH_4HF_2 с последующей возгонкой примеси кремния. Очистка от примесей железа, алюминия и др. осуществляется с использованием раствора NH_4HF_2 . Дальнейшее осаждение титана с обработкой осадка растворами $AlCl_3$ и $ZnCl_2$ с последующей кальцинацией позволяет получить рутильную модификацию диоксида титана.

Ключевые слова: диоксид титана, титановый шлак, гидрофторид аммония, рутил, анатаз, пигмент, фтораммонийное разложение, гидрометаллургия

Финансирование: Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-35-50074 мол_нр).

Для цитирования: Дмитриев А.Н., Смороков А.А., Кантаев А.С., Никитин Д.С., Витькина Г.Ю. Фтораммонийный способ переработки титановых шлаков // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 178–183. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183>

Original article

FLUORAMMONIUM METHOD OF TITANIUM SLAG PROCESSING

A. N. Dmitriev¹, A. A. Smorokov², A. S. Kantaev²,
D. S. Nikitin², G. Yu. Vit'kina¹

¹ Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

² National Research Tomsk Polytechnic University (30 Lenina Ave., Tomsk 634050, Russian Federation)

Abstract. Titanium dioxide is the most common titanium-containing product on the world market, and the demand for it is increasing. The global consumption of TiO_2 is 7 – 7.5 million tons annually. Titanium dioxide is mainly obtained from ilmenite and rutile concentrates. The largest producers are China, USA, Germany, UK, Mexico, and Saudi Arabia. In addition to the natural resources of titan, there are man-made sources. This type of resource includes titanium-containing slags obtained as a result of pyrometallurgical processing of ores and concentrates containing titanium dioxide. These slags, in addition to titanium dioxide, contain silicon in the form of dioxide, silicates or aluminosilicates, whose chemical processing is difficult due to their high melting point (more than 2000 °С) and the chemical stability of these compounds in mineral acids (sulfuric, nitric, hydrochloric). Processing of such raw materials is carried out by “classical” chlorine and sulfuric acid methods. The use of fluorides in industry is realized in the production of aluminum, zirconium, uranium, beryllium, niobium, etc., which indicates the possibility of using fluoride methods for titanium slags processing. The article discusses a method for producing titanium dioxide based on the use of ammonium hydrodifluoride NH_4HF_2 , which has a high reactivity to a number of chemically resistant oxides (oxides of silicon, titanium, aluminum, etc.). The fluoroammonium method for processing titanium slag using NH_4HF_2 involves slag decomposition of in NH_4HF_2 melt followed by silicon admixture sublimation. Cleaning from

iron, aluminum and other impurities is carried out using a solution of NH_4HF_2 . Further precipitation of titanium with treatment of the precipitate by AlCl_3 and ZnCl_2 solutions followed by calcination allows to obtain a rutile modification of titanium dioxide.

Keywords: titanium dioxide, titanium slag, ammonium bifluoride, rutile, anatase, pigment, fluoroammonium decomposition, hydrometallurgy

Funding: The work was performed within the framework of the program for increasing the competitiveness of the Tomsk Polytechnic University and with financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 19-35-50074 mol_nr).

For citation: Dmitriev A.N., Smorokov A.A., Kantaev A.S., Nikitin D.S., Vit'kina G.Yu. Fluorammonium method of titanium slag processing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 178–183. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183>

ВВЕДЕНИЕ

За период с 2009 по 2019 г. спрос на диоксид титана в мире вырос на 65,5 % [1 – 2]. Стоимость пигментного диоксида титана, в зависимости от различных факторов, варьируется от 2780 до 3150 долларов США за тонну [3].

В Российской Федерации имеется производство пигментного диоксида титана, работающего на импортном сырье по сернокислотной схеме (г. Армянск, Крым) с производительностью не более 120 000 т пигментного TiO_2 в год. Также существует производство металлического титана по хлорной схеме (г. Березняки, Пермский край), который потенциально может быть использован для производства пигментного диоксида титана. Вместе с тем, с 2016 г. отмечен рост импорта пигментного диоксида титана (с 43 000 до 52 000 т), что свидетельствует о необходимости организации нового производства, работающего на отечественной сырьевой базе [3].

В качестве одного из способов получения пигментного диоксида титана может использоваться метод, основанный на применении фторидов. Отмечены попытки переработки ильменитовых концентратов серной кислотой с добавлением фторида натрия [4]. Для разложения особо стойких с химической точки зрения минералов (циркон, танталит, шеелит) становится актуальным использование фторидов аммония [5 – 13]. Данный реагент положен в основу сухой схемы фтораммонийного способа переработки ильменита [14, 15] и титаномagnetита [16 – 18]. Способ подразумевает разложение минерала в расплаве гидрофторида аммония с последующим отделением примесей и целевого продукта путем сублимации.

В настоящей работе проведены исследования фтораммонийного способа переработки титановых шлаков с использованием гидрометаллургических способов разделения титана от примесей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Элементный состав исследуемых материалов определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6000 Series. Перевод компонентов сырья в водную фазу осуществляли смесью азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот в тefлоновых автоклавах. Нагрев проводили с помощью микроволновой системы MARS 6. Минеральный состав исходного шлака определяли с помощью

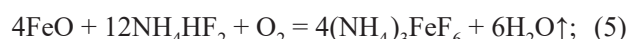
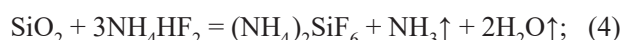
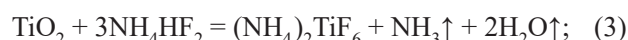
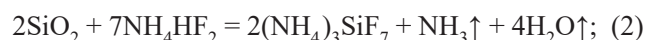
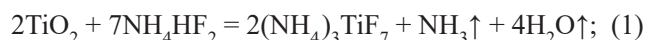
рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD7000). Расшифровку результатов осуществляли в программе Crystallographica (база данных PDF 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве сырья был использован титановый шлак (см. таблицу), полученный путем восстановления ильменитового концентрата в рудотермической печи при температуре 1650 – 1800 °С.

Установлено, что исходное сырье (титановый шлак) имеет следующий фазовый состав: псевдобрукит, рутил, армоколлит, кристобалит, кварц.

Для конверсии компонентов титанового шлака во фтораммонийные соединения был использован гидрофторид аммония:



Реакцию разложения гидрофторида аммония (8) подтверждали образованием корки фторидов аммония на стенках у выхода аппарата, связанной с протеканием процесса в обратную сторону:



Элементный состав титанового шлака (в пересчете на оксиды)

Elemental composition of titanium slag (in terms of oxides)

Компонент	TiO_2	FeO	Al_2O_3	SiO_2	MnO	П.п.п.
Содержание, %	84,89	7,77	2,16	1,66	1,25	2,27

Определение кинетических параметров разложения шлака в расплаве гидрофторида аммония проводили при следующих условиях: температурный диапазон 170 – 230 °С, время процесса 180 мин. Степень реагирования определяли на определенных участках (5, 15, 30, 60, 90, 120, 180 мин). Спустя обозначенное время продукт извлекали из печи и направляли на растворение в подкисленной до pH = 1 – 2 воде для предотвращения гидролиза прореагировавших элементов. Массовое соотношение твердого к жидкому (Т:Ж) составляло 1:100. Данное соотношение позволяло перевести в раствор растворимые продукты макрокомпонентов (фтораммонийные соединения титана, кремния, железа, алюминия и т. д.). Выщелачивание проводили при комнатной температуре в течение 1 ч. Далее осуществляли фильтрацию с целью отделения продуктов реакции от компонентов сырья. Последующие анализы раствора и твердых продуктов позволили определить распределение элементов по соответствующим фазам и оценить степень реагирования того или иного компонента. Зависимость степени реагирования от времени при различных температурах представлена на рис. 1.

Закон зависимости константы скорости конкретной химической реакции от степени реагирования определяли экспериментальным путем. Для описания кинетики твердофазной реакции использовали уравнение «сокращающейся сферы» (Грея-Веддингтона), уравнение Яндера, уравнение Кранка-Гистлинг-Броунштейна [19]. Далее рассчитывали константу скорости и кажущуюся энергию активации процесса, используя уравнение Аррениуса [19].

По результатам расчетов установлено, что процесс лучше описывается уравнением Яндера. Значение кажущейся энергии активации составило около 1,192 кДж. Данное значение относится к внутренней диффузионной области (менее 10 кДж). Таким образом, процесс

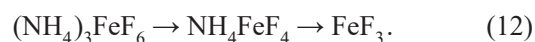
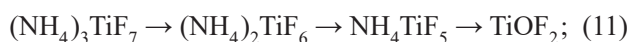
лимитируется диффузией реагента к поверхности реагирования через слой продуктов реакции. Для устранения влияния данного фактора необходимо постоянное обновление поверхности реагирования.

Процесс фтораммонийного разложения титанового шлака проводили в динамическом режиме. Для этого был разработан аппарат – барабанная вращающаяся печь [20], принцип работы которой заключается в постоянном перемешивании и измельчении смеси с поддержанием необходимой температуры.

Использование печи для осуществления процесса фтораммонийного разложения шлака позволило добиться 85 %-ной конверсии титана при следующих условиях: температурный режим – 200 °С; время процесса – 2 ч. Количество гидрофторида аммония – согласно стехиометрии. Использование более высоких температур сопровождается интенсификацией разложения NH₄HF₂ и, исходя из этого, снижением степени реагирования титана.

Установлено, что при использовании избытка гидрофторида аммония конверсия титана составила более 95 % при продолжительности процесса 2 ч. Оптимальным можно считать использование избытка в 30 %, так как увеличение избытка до 50 % от стехиометрии позволяет увеличить степень реагирования менее, чем на 1 %.

Продукт, полученный на первом этапе работ, был исследован на предмет выделения кремниевой составляющей методом сублимации гексафторосиликата аммония (ГФСА). Проведена возгонка в статических условиях с последующей идентификацией продуктов с использованием рентгенофазового анализа. Сублимация проводилась при температурах от 230 до 410 °С с шагом 30 °С в течение часа. В результате отмечено, что до момента выделения ГФСА (380 °С) в смеси происходит частичное разложение фтораммонийных комплексов титана и железа по следующим цепочкам:



При температуре 380 °С отмечено отсутствие соединений кремния в системе. Титан присутствует в системе в формах NH₄TiF₅ и TiOF₂, железо – в форме NH₄FeF₄.

Исследования по возгонке (NH₄)₂SiF₆ проводили в диапазоне температур 350 – 410 °С. Расчет кинетики сублимации осуществляли методом, аналогичным методу расчета кинетики фтораммонийного разложения титанового шлака. По результатам построен график зависимости степени сублимации от времени процесса при различных температурах (рис. 2).

Аппроксимация данных коррелирует наилучшим образом с уравнением сокращающейся сферы. Величина энергии активации составила 20,42 кДж. Полученное значение свидетельствует о протекании процесса

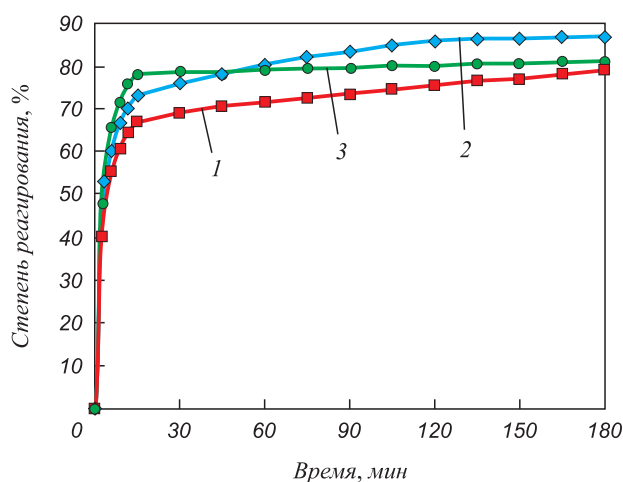


Рис. 1. Кривая разложения титанового шлака NH₄HF₂: 1 – 170 °С; 2 – 200 °С; 3 – 230 °С

Fig. 1. Decomposition curve of NH₄HF₂ titanium slag: 1 – 170 °С; 2 – 200 °С; 3 – 230 °С

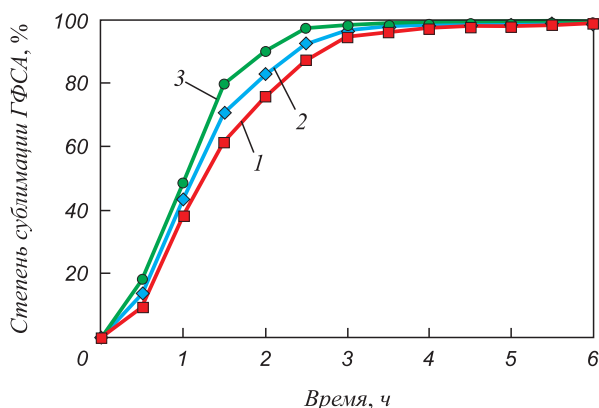


Рис. 2. Кинетика сублимации ГФСА:
1 – 350 °С; 2 – 380 °С; 3 – 410 °С

Fig. 2. Sublimation kinetics of ammonium hexafluorosilicate :
1 – 350 °С; 2 – 380 °С; 3 – 410 °С

в переходной области, очень близкой к внешней диффузионной области. Для интенсификации процесса необходимо постоянное перемешивание среды и увеличение температуры процесса. Использование более высоких температур может привести к технологическим трудностям, так как соединения титана могут разлагаться в атмосфере воздуха вплоть до диоксида титана.

Проведение процесса с постоянным перемешиванием позволило достичь 99 % степень возгонки ГФСА при 380 °С. Полученный гексафторосиликат аммония может быть использован для производства диоксида

кремния с регенерацией NH_4HF_2 и его рециклом в технологическую схему.

После возгонки гексафторосиликата аммония в твердом продукте остается диоксид титана с примесями оксидов железа, алюминия, марганца и ряда других элементов. Дальнейшее разделение диоксида титана от остальных компонентов осуществляли с использованием раствора гидрофторида аммония различной концентрации. Затем проводили количественную оценку степени перехода оксидов основных элементов Ti, Fe, Al, Mn, Mg, Cr в раствор путем сравнения содержания оксидов элементов в твердом продукте до и после выщелачивания.

По результатам опытов отмечены следующие моменты:

- с ростом температуры увеличивается степень перевода диоксида титана в раствор с 82 – 87 до 96 – 97 %, при этом титан переходит в раствор в форме $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$;
- с ростом концентрации гидрофторида аммония снижается переход в раствор соединений железа и хрома более, чем в 5 раз при нагревании раствора.

Для экспериментов по осаждению диоксида титана наработан раствор после селективного выщелачивания титана с дополнительным доведением раствора до pH = 5 для максимального удаления примесей.

Выделение диоксида титана из наработанного фтораммонийного раствора осуществлялось путем добавления 25 %-ного раствора аммиачной воды. Опыты по осаждению проводили при 20 °С в течение 4 ч до pH = 7 – 9 при постоянном перемешивании.

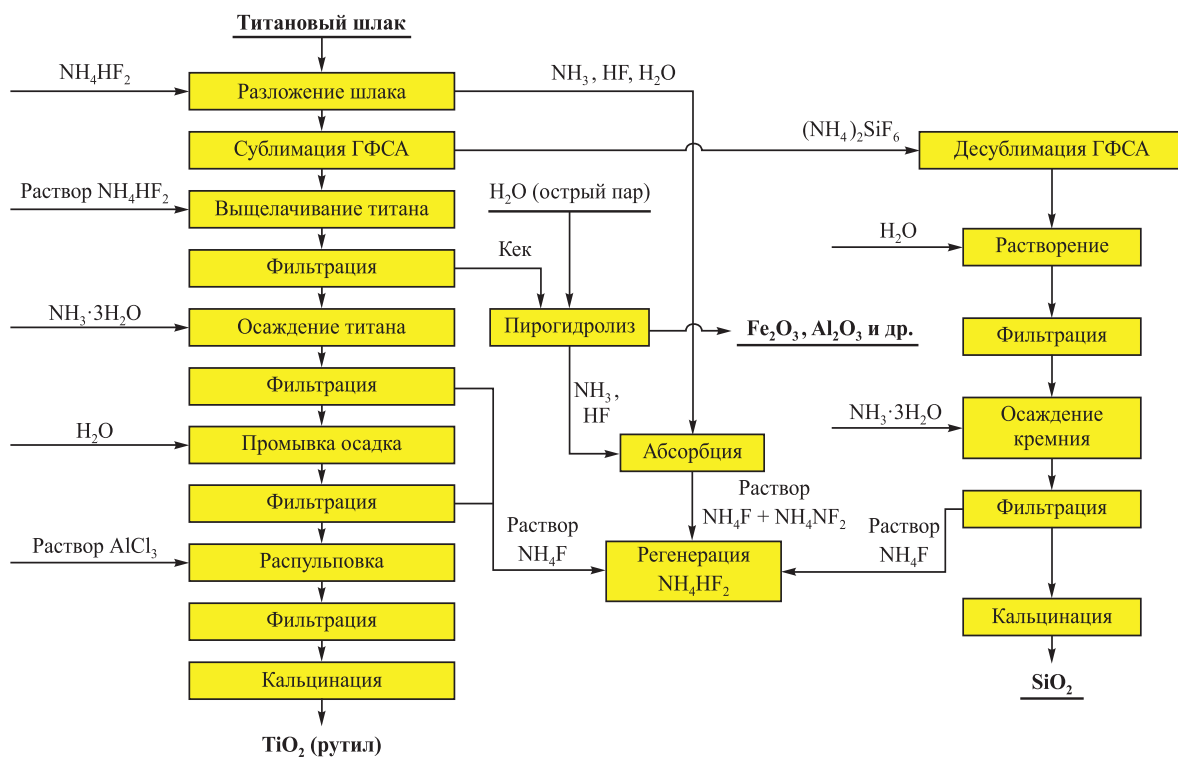


Рис. 3. Технологическая схема получения диоксида титана

Fig. 3. Technological scheme for producing titanium dioxide

Дальнейшее получение диоксида титана заключалось в термообработке продукта осаждения титана, промывке осадка водным раствором аммиака для смещения равновесия в сторону образования NH_4F и его вымывания из титанового осадка. Также для получения рутильной модификации осадок промывали растворами ZnCl_2 , AlCl_3 (концентрации 1, 2 и 4 %). Промытая паста после сушки и прокаливании позволила получить диоксид титана:



На основании проведенных экспериментов предложена принципиальная технологическая схема переработки титанового шлака с получением диоксида титана в качестве целевого продукта (рис. 3).

Выводы

Показана возможность переработки титанового шлака по фтораммонийному способу при 900 °С с получением диоксида титана рутильной модификации.

Разложение шлака расплавом NH_4HF_2 наиболее полно протекает при 200 °С. Сублимационное выделение ГФСА – при 380 °С. Выщелачивание титана 20 %-ным раствором гидрофторида аммония при температуре 60 – 80 °С позволяет снизить переход в раствор соединений железа и хрома в сравнении с выщелачиванием дистиллированной водой.

Осаждение диоксида титана протекает до $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4$ или до $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. Дальнейшее смещение равновесия в сторону до $\text{Ti}(\text{OH})_4$ требует многократной промывки осадка аммиачной водой. Получение диоксида титана рутильной формы при температуре 900 °С требует предварительной репульсации титанового осадка раствором хлорида цинка или хлорида алюминия.

Содержание TiO_2 в конечном продукте составило более 90 %, что дает возможность использовать его для производства пигментного диоксида титана. Предложенная технологическая схема позволяет проводить регенерацию гидрофторида аммония с возможностью его повторного использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Bernhardt D., Reilly J.F. *Mineral Commodity Summaries 2020*. Virginia, Reston: U.S. Geological Survey, 2020. 200 p.
- Fang Z.Z., Froes F., Zhang Y. *Extractive Metallurgy of Titanium: Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal*. USA: Elsevier, 2019. 436 p.
- Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году» / Под ред. Е.А. Киселева. М.: ВИМС, 2019. 426 с.
- Dubenko K.A., Nikolenko M.V., Aksenenko E.V., Kostyniuk A., Likoza B. Mechanism, thermodynamics and kinetics of rutile leaching process by sulfuric acid reactions // *Processes*. 2020. Vol. 8. No. 6. Article 640. <http://doi.org/10.3390/pr8060640>
- O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S., Corbey J.F., Grate J.W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis // *Chemical Geology*. 2017. Vol. 466. P. 341–357. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>
- Grate J.W., Gonzalez J.J., O'Hara M.J., Kellogg C.M., Morrison S.S., Koppelaar D.W., Chan G.C.-Y., Mao X., Zorba V., Russo R.E. Solid matrix transformation and tracer addition using molten ammonium bifluoride salt as a sample preparation method for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst*. 2017. Vol. 142. No.18. P. 3333–3340. <http://doi.org/10.1039/c7an00777a>
- Claux B., Benes O., Capelli E., Soucek P., Meier R. On the fluorination of plutonium dioxide by ammonium hydrogenfluoride // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016. Vol. 183. P. 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.009>
- Plessis W., Pienaar A.D., Postma C.J., Crouse P.L. Effect of the value of x in $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ on the digestion of plasma-dissociated zircon // *International Journal of Mineral Processing*. 2016. Vol. 147. P. 43–47. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002>
- Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 112. Article 012024. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024>
- Гузев В.В., Дьяченко А.Н., Уралбаев А.Ш. Фтораммонийный способ разложения циркона // *Известия Томского политехнического университета*. 2002. Т. 305. Вып. 3. С. 185–190.
- Bernhardt D., Reilly J.F. *Mineral Commodity Summaries 2020*. Virginia, Reston: U.S. Geological Survey, 2020, 200 p.
- Fang Z.Z., Froes F., Zhang Y. *Extractive Metallurgy of Titanium: Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal*. USA: Elsevier, 2019, 436 p.
- State report «On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2018»*. Kiselev E.A. ed. Moscow: VIMS, 2019, 426 p. (In Russ.).
- Dubenko K.A., Nikolenko M.V., Aksenenko E.V., Kostyniuk A., Likoza B. Mechanism, thermodynamics and kinetics of rutile leaching process by sulfuric acid reactions. *Processes*. 2020, vol. 8, no. 6, article 640. <http://doi.org/10.3390/pr8060640>
- O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S., Corbey J.F., Grate J.W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. *Chemical Geology*. 2017, vol. 466, pp. 341–357. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>
- Grate J.W., Gonzalez J.J., O'Hara M.J., Kellogg C.M., Morrison S.S., Koppelaar D.W., Chan G.C.-Y., Mao X., Zorba V., Russo R.E. Solid matrix transformation and tracer addition using molten ammonium bifluoride salt as a sample preparation method for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*. 2017, vol. 142, no. 18, pp. 3333–3340. <http://doi.org/10.1039/c7an00777a>
- Claux B., Benes O., Capelli E., Soucek P., Meier R. On the fluorination of plutonium dioxide by ammonium hydrogenfluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016, vol. 183, pp. 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.009>
- Plessis W., Pienaar A.D., Postma C.J., Crouse P.L. Effect of the value of x in $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ on the digestion of plasma-dissociated zircon. *International Journal of Mineral Processing*. 2016, vol. 147, pp. 43–47. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002>
- Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 112, article 012024. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024>
- Guzev V.V., D'yachenko A.N., Uralbaev A.Sh. Fluoroammonium method of zircon decomposition. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2002, vol. 305, no. 3, pp. 185–190. (In Russ.).

11. Smorokov A.A., Kraidenko R.I. Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония // Ползуновский вестник. 2017. № 3. С. 126–131.
12. Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Petlin I.V., Malyutin L.N. The research of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ solution purification effectiveness // Procedia Engineering. 2016. Vol. 152. P. 51–58. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.624>
13. Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Lesnikova M.S., Malyutin L.N., Petlin I.V. Physics and chemistry of the hydrogen fluoride production process from fluorine containing waste // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Article 012012. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012012>
14. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийный способ переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 13–17.
15. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Галогенаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 3. С. 6–11.
16. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Borisov V.A. Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2143. Article 020022. <http://doi.org/10.1063/1.5122921>
17. Дурбаева С.К., Летуев А.В., Малютин Л.Н., Смороков А.А. Исследование свойств фтороаммонийных комплексов железа // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», 10–13 апреля 2018 г. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2018. С. 353–357.
18. Sachkov V.I., Nefedov R.A., Orlov V.V., Medvedev R.O., Sachkova A.S. Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores // Minerals. 2018. Vol. 8. No. 1. Article 2. <http://doi.org/10.3390/min8010002>
19. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 316 с.
20. Пат. 2681328 РФ, МПК C01F 1/00. Барабанная вращающаяся печь / Смороков А.А., Кантаев А.С., Передерин Ю.В.; заявл. 23.05.2018; опубл. 06.03.2019, Бюл. № 74.
11. Smorokov A.A., Kraidenko R.I. Obtaining zirconium dioxide using ammonium fluorides. *Polzunovskii vestnik*. 2017, no. 3, pp. 126–131. (In Russ.).
12. Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Petlin I.V., Malyutin L.N. The research of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ solution purification effectiveness. *Procedia Engineering*. 2016, vol. 152, pp. 51–58. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.624>
13. Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Lesnikova M.S., Malyutin L.N., Petlin I.V. Physics and chemistry of the hydrogen fluoride production process from fluorine containing waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, article 012012. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012012>
14. Andreev A.A., D'yachenko A.N., Kraidenko R.I. Fluoroammonium method of ilmenite processing. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2007, no. 9, pp. 13–17. (In Russ.).
15. Andreev A.A., D'yachenko A.N., Kraidenko R.I. Halogenammonium separation of a mineral oxide mixture into individual components. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2007, no. 3, pp. 6–11. (In Russ.).
16. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Borisov V.A. Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride. *AIP Conference Proceedings*. 2019, vol. 2143, article 020022. <http://doi.org/10.1063/1.5122921>
17. Durbaeva S.K., Letuev A.V., Malyutin L.N., Smorokov A.A. Investigation of the properties of fluoroammonium iron complexes. In: *Materials of the XXIII Int. Sci. and Tech. Conf. "Scientific Foundations and Practice of Processing Ores and Technogenic Raw Materials", April 10–13, 2018, Yekaterinburg*. Yekaterinburg: Fort Dialog-Iset', 2018, pp. 353–357. (In Russ.).
18. Sachkov V.I., Nefedov R.A., Orlov V.V., Medvedev R.O., Sachkova A.S. Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores. *Minerals*. 2018, no. 8, no.1, article 2. <http://doi.org/10.3390/min8010002>
19. Delmon B. *Introduction à la cinétique hétérogène*. Technip, 1969, 695 p. (In Fr.).
20. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Perederin Yu.V. *Drum rotary furnace*. Patent RF no. 2681328. MPK C01F 1/00. *Bulleten' izobretenii*. 2019, no. 74. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Андрей Николаевич Дмитриев, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии черных металлов, Институт металлургии УрО РАН
ORCID: 0000-0001-6446-0215
E-mail: andrey.dmitriev@mail.ru

Андрей Аркадьевич Смороков, аспирант, ассистент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: wolfraum@yandex.ru

Александр Сергеевич Кантаев, к.т.н., доцент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: akantaev@tpu.ru

Дмитрий Сергеевич Никитин, к.т.н., старший преподаватель, Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Галина Юрьевна Вит'кина, к.т.н., старший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН
ORCID: 0000-0002-1076-2709
E-mail: 20procents@mail.ru

Andrei N. Dmitriev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals", Institute of Metallurgy, UB RAS
ORCID: 0000-0001-6446-0215
E-mail: andrey.dmitriev@mail.ru

Andrei A. Smorokov, Postgraduate, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University
E-mail: wolfraum@yandex.ru

Aleksandr S. Kantaev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., National Research Tomsk Polytechnic University
E-mail: akantaev@tpu.ru

Dmitrii S. Nikitin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University
E-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Galina Yu. Vit'kina, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Institute of Metallurgy, UB RAS
ORCID: 0000-0002-1076-2709
E-mail: 20procents@mail.ru

Поступила в редакцию 4.08.2020
 После доработки 23.09.2020
 Принята к публикации 01.03.2021

Received 4.08.2020
 Revised 23.09.2020
 Accepted 01.03.2021