

УДК 546.831.4

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ АКТИВИРОВАННОГО ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА РАСТВОРОМ $\text{NH}_4\text{HF}_2$

Смороков Андрей Аркадьевич<sup>1</sup>,  
wolfram@yandex.ru

Кантаев Александр Сергеевич<sup>1</sup>,  
akantaev@tpu.ru

Брянкин Даниил Валерьевич<sup>1</sup>,  
dvb43@tpu.ru

Миклашевич Анна Андреевна<sup>1</sup>,  
nura.miklaa@gmail.com

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность.** Исследование обосновано целесообразностью разработки технологии переработки активированных цирконовых концентратов с получением бадделеитового концентрата, используемого для изготовления высокотемпературной керамики, и с возможностью регенерации основного реагента. При этом получаемый диоксид кремния в качестве побочного продукта может быть использован для изготовления изделий из силикатной керамики.

**Цель:** определить максимальную степень обескремнивания активированного цирконового концентрата водным раствором гидродифторида аммония с получением бадделеитового концентрата; предложить схему переработки активированного цирконового концентрата с получением бадделеитового концентрата и диоксида кремния.

**Объекты:** раствор гидродифторида аммония, термоактивированный цирконовый концентрат, водный раствор аммиака.

**Методы:** экспериментальные исследования, рентгенофлуорисцентный анализ, рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия.

**Результаты.** Определены условия селективного удаления кремния из активированного цирконового концентрата с получением бадделеитового концентрата в качестве целевого продукта и диоксида кремния в качестве побочного продукта. Влияние концентрации гидродифторида аммония в выщелачивающем растворе на степень обескремнивания активированного цирконового концентрата незначительно. Оптимальные условия проведения выщелачивания следующие: концентрация раствора  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  – 30 %, продолжительность – 60 минут, температура – 90 °С; соотношение твердого к жидкому – 1:5. При данных условиях более 97 % кремния переходит в раствор. В процессе выщелачивания диоксид циркония частично реагирует с выщелачивающим реагентом с образованием гексафтороцирконата аммония, характеризующегося более низкой растворимостью в растворе в сравнении с фторидами аммония и гексафторосиликатом аммония. Последующий обжиг позволяет перевести гексафтороцирконат обратно в диоксид циркония. Получаемый раствор гексафторосиликата аммония используется для получения аморфного диоксида кремния и раствора фторида аммония, служащего сырьем в процессе регенерации выщелачивающего раствора с повторным его использованием для переработки новой партии сырья. По результатам работ предложена технологическая схема получения бадделеитового концентрата. Схема характеризуется отсутствием отходов.

### Ключевые слова:

Гидродифторид аммония, активированный цирконовый концентрат, бадделеитовый концентрат, низкотемпературное обескремнивание.

### Введение

Согласно Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года, определенной Правительством РФ от 22.12.2018 № 2914-р, цирконий относится к группе дефицитных полезных ископаемых, внутреннее потребление которых в значительной степени обеспечивается вынужденным импортом. Кроме того, цирконий относится к одному из видов стратегического минерального сырья, перечень которых утвержден распоряжением Правительства РФ от 16.01.1996 № 50-р.

Россия располагает крупной сырьевой базой, достаточной для обеспечения внутренних потребностей страны в циркониевом сырье. Отечественные месторождения циркония являются в основном комплексными, что осложняет процесс переработки руд и от-

рицательно сказывается на рентабельности проектов – не вся потенциальная продукция в полном объеме может быть реализована на внутреннем или на внешних рынках. Выпускаемый в стране бадделеитовый концентрат ( $\text{ZrO}_2$ ) является уникальным высококачественным циркониевым сырьем и практически полностью экспортируется. Бадделеитовый концентрат производится только в России; остальные страны (Австралия, ЮАР, США, Мозамбик, Сенегал, Индонезия и др.) выпускают преимущественно цирконовые концентраты ( $\text{ZrSiO}_4$ ).

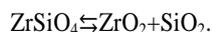
Отечественные предприятия используют импортный цирконовый концентрат для производства металлургического циркония (в т. ч. ядерной чистоты), его сплавов и изделий из них. По выпуску циркониевого проката страна является одним из мировых лидеров, обеспечивая около пятой части рынка.

Металлический цирконий и сплавы на его основе, а также диоксид циркония являются наиболее востребованными цирконийсодержащими продуктами на мировом рынке. Так, согласно [1], за период с 2010 по 2020 гг. стоимость премиальных австралийских цирконовых концентратов выросла почти в 1,5 раза (с 965 до 1385 \$ за тонну), при этом стоимость бадделеитового концентрата выросла почти в 2,5 раза (с 2262 до 5491 \$ за тонну), что свидетельствует о росте потребностей в высококачественном циркониевом сырье.

В связи с обозначенными экономическими тенденциями вопрос разработки безотходного способа получения бадделеитовых концентратов из цирконовых концентратов становится актуальным.

Диоксид циркония имеет температуру плавления около 2700 °С, характеризуется рядом свойств (например, высокая термическая стойкость), которые делают данный материал востребованным в производстве керамических изделий. При температуре 1000–1100 °С диоксид циркония претерпевает обратимое изменение кристаллической структуры, сопровождающееся изменением в объеме на 3–4 %, что приводит к разрушению изделий из него. Для предотвращения перекристаллизации в диоксид циркония вводят стабилизирующие добавки (оксиды кальция, РЗЭ и др.) [2].

Исходным минералом, используемым для промышленного получения диоксида циркония, является циркон ( $ZrSiO_4$ ). Одна из его особенностей заключается в его диссоциации при нагревании до высоких температур (около 1800 °С), при этом процесс носит обратимый характер [3].



С учетом перечисленных выше процессов замещение бадделеита цирконом невозможно, в связи с чем становится актуальным вопрос получения бадделеитовых концентратов путем максимального удаления диоксида кремния.

В промышленности внедрен метод обескремнивания активированного цирконового концентрата путем его обработки 50 % раствором щелочи при 120 °С с получением соответствующего силиката. Получаемый остаток диоксида циркония отфильтровывают на центрифуге из-за вязкости раствора, а силикат щелочного металла утилизируется как побочный товарный продукт [4]. Недостаток приведенного способа состоит в необходимости реализации силиката натрия на рынке и необходимости перманентной закупки новых партий щелочи или организации дополнительно химического производства с постоянной закупкой сырья. Данный вопрос может быть решен путем внедрения безотходного способа обескремнивания с регенерацией основного реагента и его повторным использованием в основном процессе.

Обзор литературных данных показал, что фториды аммония могут быть рассмотрены в качестве решения поставленной задачи ввиду их высокой реакционной способности по отношению к диоксиду кремния. На примерах как минералов (танталит [5], латерит [6], монацит [7], сподумен [8], тринитит [9, 10], циркон [11–15], ильменит [16, 17], титаномагнетит [18, 19] и

др.), так и чистых оксидов (диоксид плутония [20], диоксид тория [21] и др.) установлена возможность применения расплава фторидов аммония как реагента для переработки наиболее химически стойких кислородсодержащих соединений элементов. Данные расплавы характеризуются высокой химической активностью и, в сочетании с одновременным измельчением реакционной смеси [22], позволяют достигать высокой степени конверсии элементов.

Наряду с этим стоит отметить возможность применения водных растворов фторидов аммония, так как эти растворы обладают более низкой вязкостью и вследствие этого способствуют более высокой диффузии ионов в сравнении с расплавом. Одновременно с этим водные растворы можно использовать при более низких температурах (менее 100 °С). Также за счет различной растворимости фтораммонийных комплексных соединений можно добиться одновременного разделения определенных элементов. В связи с этим была предложена апробация водного обескремнивания активированного цирконового концентрата с целью минимизации содержания в нем кремния.

#### Методика эксперимента

Для проведения исследований был использован цирконовый концентрат, полученный в результате термической активации, включающей в себя обработку в воздушной высокочастотной индукционной плазме. Условия обработки представлены в публикации [23].

Выщелачивание примесей из активированного цирконового концентрата осуществлялось следующим образом: 25 г активированного в плазме цирконового концентрата смешивали с раствором гидродифторида аммония в массовом соотношении Т:Ж=1:5. В ходе экспериментов при постоянном нагревании (температура находилась в диапазоне 80–90 °С) и перемешивании определялась зависимость степени обескремнивания от концентрации гидродифторида аммония в растворе и от времени.

В ходе процесса происходит реакция образования гексафторосиликата аммония, переходящего в раствор. Последующей фильтрацией проводилось отделение твердого остатка от раствора фтораммонийных комплексных соединений примесных элементов. Определение степени удаления примесей состояло в вычислении содержания элемента в образцах до и после соответствующего эксперимента. Расчет проводился по следующей формуле:

$$\alpha = \left( \frac{m_{\text{нач.}}^{\text{эл.}} - m_{\text{конеч.}}^{\text{эл.}}}{m_{\text{нач.}}^{\text{эл.}}} \right) \cdot 100 \% = \\ = \left( \frac{C_{\text{нач.}}^{\text{эл.}} \cdot m_{\text{нач.}}^{\text{общ.}} - C_{\text{конеч.}}^{\text{эл.}} \cdot m_{\text{конеч.}}^{\text{общ.}}}{C_{\text{нач.}}^{\text{эл.}} \cdot m_{\text{нач.}}^{\text{общ.}}} \right) \cdot 100 \%,$$

где  $\alpha$  – степень удаления элемента, %;  $m_{\text{конеч.}}^{\text{эл.}}$  – масса элемента в образце после эксперимента;  $m_{\text{нач.}}^{\text{эл.}}$  – масса элемента в образце до эксперимента;  $C_{\text{нач.}}^{\text{эл.}}$  – концентрация элемента в пробе до эксперимента;  $C_{\text{конеч.}}^{\text{эл.}}$  – концентрация элемента в пробе после эксперимента;  $m_{\text{конеч.}}^{\text{общ.}}$  – масса образца после эксперимента;  $m_{\text{нач.}}^{\text{общ.}}$  – масса образца до эксперимента.

Масса образцов определялась на аналитических весах (весы аналитические AND GR-200).

Концентрация элементов определялась с использованием рентгенофлуоресцентного (рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр ARL Quant'X) и атомно-эмиссионного анализа (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6000 Series). Для атомно-эмиссионного анализа пробы предварительно переводились в растворимую форму в тefлоновых автоклавах с использованием микроволновой системы разложения проб (MARS 6).

Расчет содержания оксидов элементов в образцах проводился по следующей формуле:

$$\omega_{\text{оксид}} = \left( \frac{\omega_{\text{элемент}} \cdot M_{\text{оксид}}}{n \cdot M_{\text{элемент}}} \right),$$

где  $\omega_{\text{оксид}}$  – доля оксида элемента в образце, %;  $\omega_{\text{элемент}}$  – доля элемента в образце, определенная в ходе элементного анализа, %;  $M_{\text{оксид}}$  – молярная масса оксида элемента, а.е.м.;  $M_{\text{элемент}}$  – атомная масса элемента, а.е.м.;  $n$  – количество атомов элемента в оксиде.

Кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD-7000S) в конфигурации Брэгга–Брентано с использованием Cu-K $\alpha$ 1-излучения при 40 кВ и 30 мА. Фазовый состав образцов определяли с помощью программы PDF-2.

Определение качественного состава исходного сырья и продуктов проводилось методом инфракрасной спектроскопии с помощью Фурье-спектрометра NICOLET 6700 Thermo Electron Corporation. Для измерений в области 4000–400 см<sup>-1</sup> образцы были приготовлены прессованием смеси исследуемого образца и бромида калия в таблетки. Соотношение между образцом и KBr составляло 1:300.

## Результаты и их обсуждение

Элементный состав активированного циркона и состав в пересчете на оксиды представлены в табл. 1, 2 соответственно. Стоит отметить, что в прочие попутные примеси входят соединения различных элементов, в том числе редких и редкоземельных (иттрий и др.).

**Таблица 1.** Состав активированного цирконового концентрата

**Table 1.** Composition of the zircon concentrate after activation

| Компонент/Component   | Zr    | Si   | Al   | Hf   |
|-----------------------|-------|------|------|------|
| Содержание/Content, % | 54,60 | 9,18 | 2,58 | 1,06 |

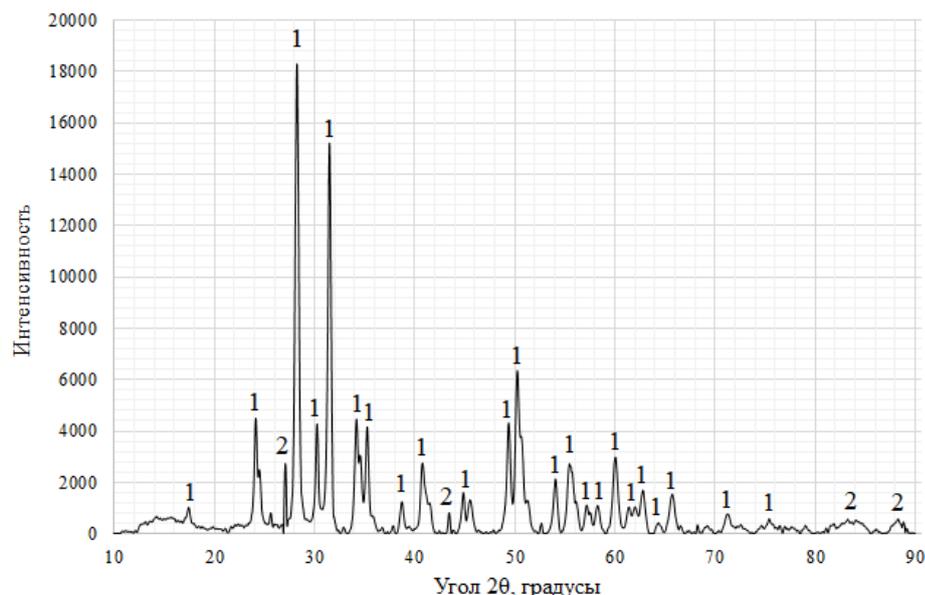
**Таблица 2.** Состав активированного цирконового концентрата в пересчете на оксиды

**Table 2.** Composition of the zircon concentrate after activation in terms of oxides

| Компонент/Component   | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | HfO <sub>2</sub> | Прочие примеси/Other impurities |
|-----------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------------|
| Содержание/Content, % | 73,80            | 19,67            | 4,87                           | 1,25             | 0,41                            |

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) установлено, что после термической активации в плазме кристаллическая составляющая цирконового концентрата представляет собой бадделейт с небольшими примесями циркона, который не разложился на составляющие оксиды в процессе высокотемпературной активации в воздушной высокочастотной плазме. Кремниевая составляющая на рентгенограмме не отмечена, что согласуется с описанным в [2] фактом об аморфности диоксида кремния (кремнезёма), образующегося при термической диссоциации циркона.

Соединения алюминия и других компонентов не идентифицированы.



**Рис. 1.** Рентгенограмма исходного активированного цирконового концентрата: 1 – ZrO<sub>2</sub> (бадделейт); 2 – ZrSiO<sub>4</sub> (циркон)

**Fig. 1.** XRD of the initial zircon concentrate after activation: 1 – ZrO<sub>2</sub> (baddeleyite); 2 – ZrSiO<sub>4</sub> (zircon)

На ИК-спектре исходного активированного циркона (рис. 2) стоит выделить характерные полосы

1120, 798 и 469  $\text{см}^{-1}$ , которые также представлены на спектре чистого аморфного  $\text{SiO}_2$  (рис. 3).

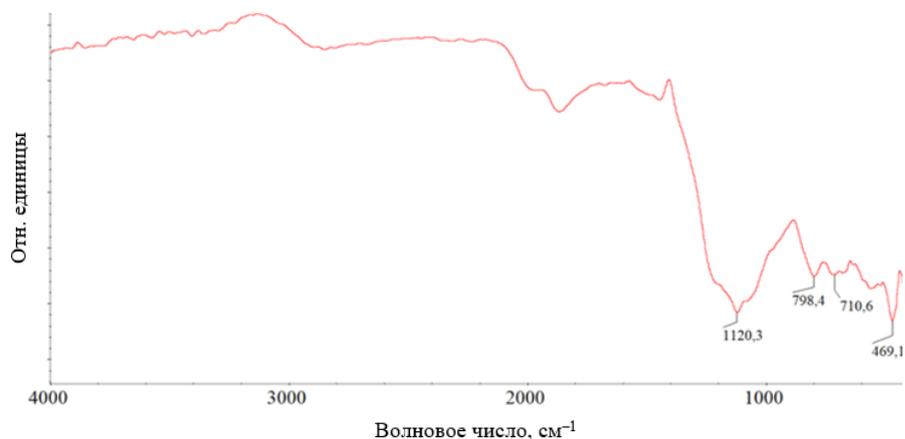


Рис. 2. ИК-спектр исходного активированного цирконового концентрата

Fig. 2. IR spectrum of the initial zircon concentrate after activation

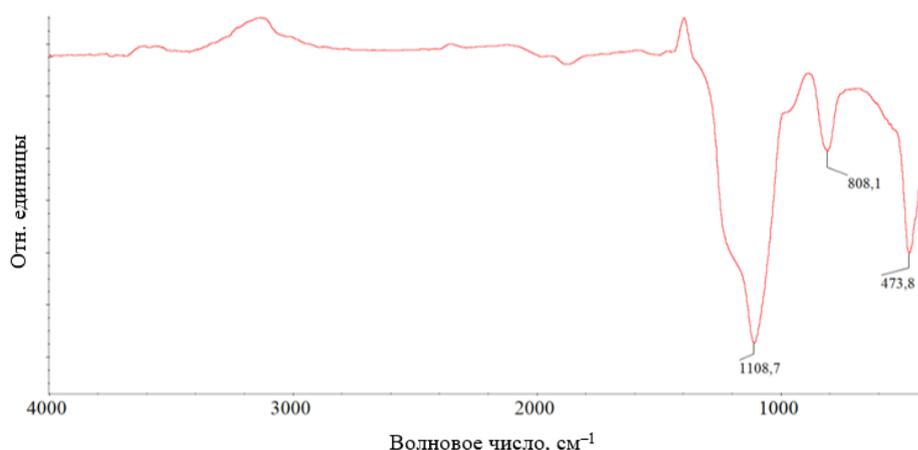


Рис. 3. ИК-спектр диоксида кремния

Fig. 3. IR spectrum of silicon dioxide

По результатам экспериментов установлено (рис. 4), что оптимальный результат по выщелачиванию кремния достигается при использовании 30 % раствора гидрофторида аммония (ГДФА) и продолжительности процесса 1 ч. При увеличении концентрации ГДФА и продолжительности процесса степень обескремнивания снижается. Данный эффект связан с ис-

парением воды и, следовательно, пересыщением раствора, и переходом гексафторосиликата аммония из жидкой фазы в твердую. Использование растворов ГДФА с концентрацией 10 и 20 % позволяет достичь определенной степени обескремнивания, при этом с увеличением продолжительности процесса степень перехода кремния в раствор остается на прежнем уровне.

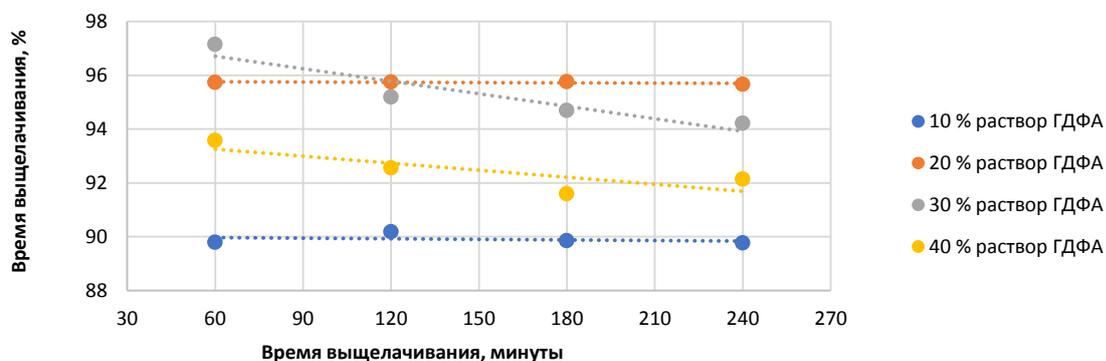
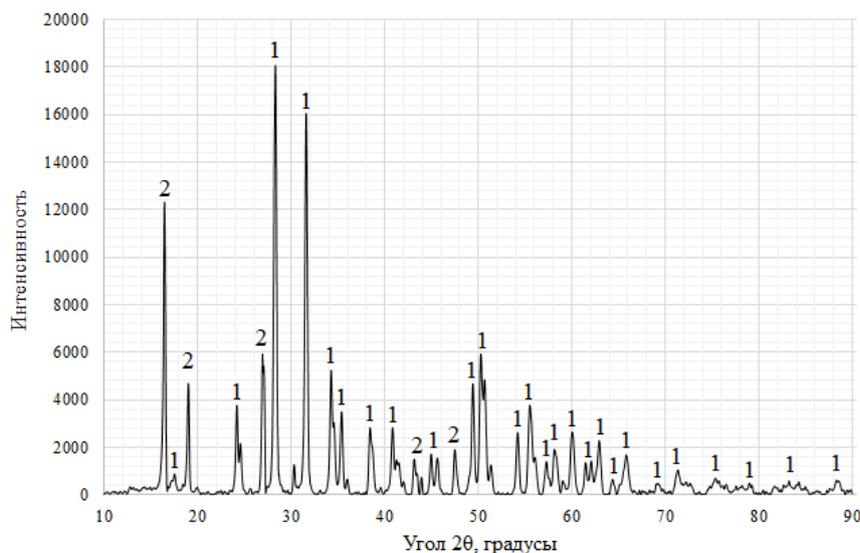


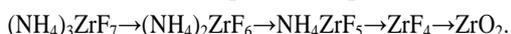
Рис. 4. Зависимость степени обескремнивания от продолжительности процесса

Fig. 4. Dependence of the desilicization degree on the duration of the process

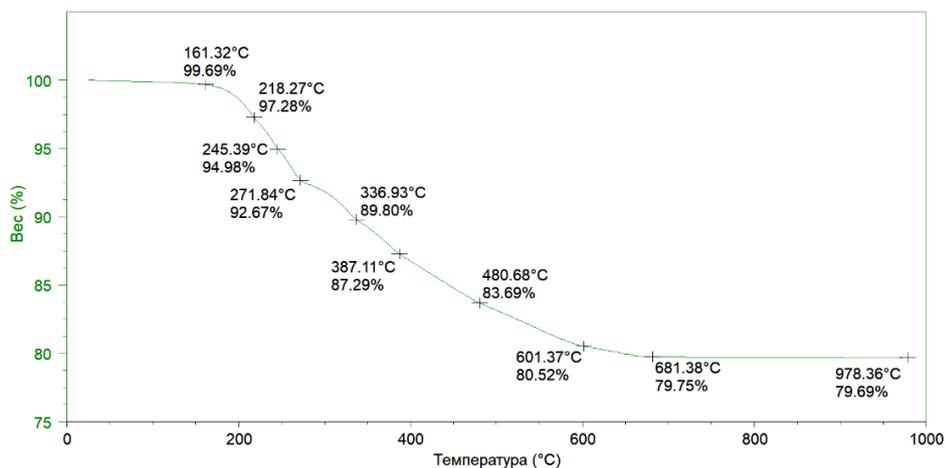


**Рис. 5.** Рентгенограмма обескремненного цирконового концентрата: 1 –  $ZrO_2$  (бадделейт); 2 –  $(NH_4)_3ZrF_7$   
**Fig. 5.** XRD of the zircon concentrate after desilicization: 1 –  $ZrO_2$  (baddeleyite); 2 –  $(NH_4)_3ZrF_7$

Рентгенофазовый анализ продукта выщелачивания (рис. 5) показал, что диоксид циркония частично прореагировал с образованием гексафторцирконата аммония. Наряду с этим стоит отметить отсутствие кристаллической фазы гексафторосиликата аммония. Последующая термогравиметрия обескремненного активированного концентрата в токе воздуха (рис. 6) зафиксировала убыль массы в 20,32 %, что связано с разложением гексафторцирконата аммония до диоксида циркония, образование которого связано с взаимодействием фторосодержащих соединений циркония с парами воды воздуха.



Данная операция приводит к снижению доли фторидов в системе. Одновременно с этим удается осуществить более полную регенерацию раствора гидрофторида аммония. Из полученных результатов следует, что в процессе выщелачивания кремния в реакцию также вступает не менее 30 % диоксида циркония с образованием гексафторцирконата аммония ( $(NH_4)_3ZrF_7$ ), который не переходит в раствор, что связано с низкой растворимостью данного соединения в условиях процесса в сравнении с гексафторосиликатом аммония и гидрофторидом аммония.



**Рис. 6.** Термограмма обескремненного цирконового концентрата  
**Fig. 6.** Thermogravimetric curve of the zircon concentrate after desilicization

Элементный состав продукта и состав в пересчете на оксиды представлены в табл. 3, 4 соответственно.

**Таблица 3.** Состав бадделейитового концентрата

**Table 3.** Composition of the baddeleyite concentrate

| Компонент/Component   | Zr    | Si   | Al   | HfO <sub>2</sub> |
|-----------------------|-------|------|------|------------------|
| Содержание/Content, % | 66,24 | 0,26 | 2,51 | 1,25             |

**Таблица 4.** Состав бадделейитового концентрата в пересчете на оксиды

**Table 4.** Composition of the baddeleyite concentrate in terms of oxides

| Компонент/Component   | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | HfO <sub>2</sub> | Прочие примеси/Other impurities |
|-----------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------------|
| Содержание/Content, % | 89,53            | 0,56             | 4,74                           | 1,48             | 3,69                            |

Основной кристаллической структурой в полученном продукте является диоксид циркония в форме бадделеита (рис. 7).

Стоит отметить, что состав данного продукта соответствует составу сырья (как по макро-, так и по микрокомпонентам), которое применяется в производстве керамических изделий из диоксида циркония.

На представленном ИК-спектре полученного бадделеитового концентрата после прокаливании при 700 °С (рис. 8), в сравнении со спектрами исходного

активированного цирконового концентрата и диоксида кремния (рис. 2, 3, соответственно), стоит отметить отсутствие линий на 1120, 798 и 469 см<sup>-1</sup>, характерных для SiO<sub>2</sub>. Данный факт согласуется с результатами элементного анализа и свидетельствует о получении обескремненного продукта.

По результатам работ предложена технологическая схема получения бадделеитового концентрата, основанная на обескремнивании термически активированного цирконового концентрата (рис. 9).

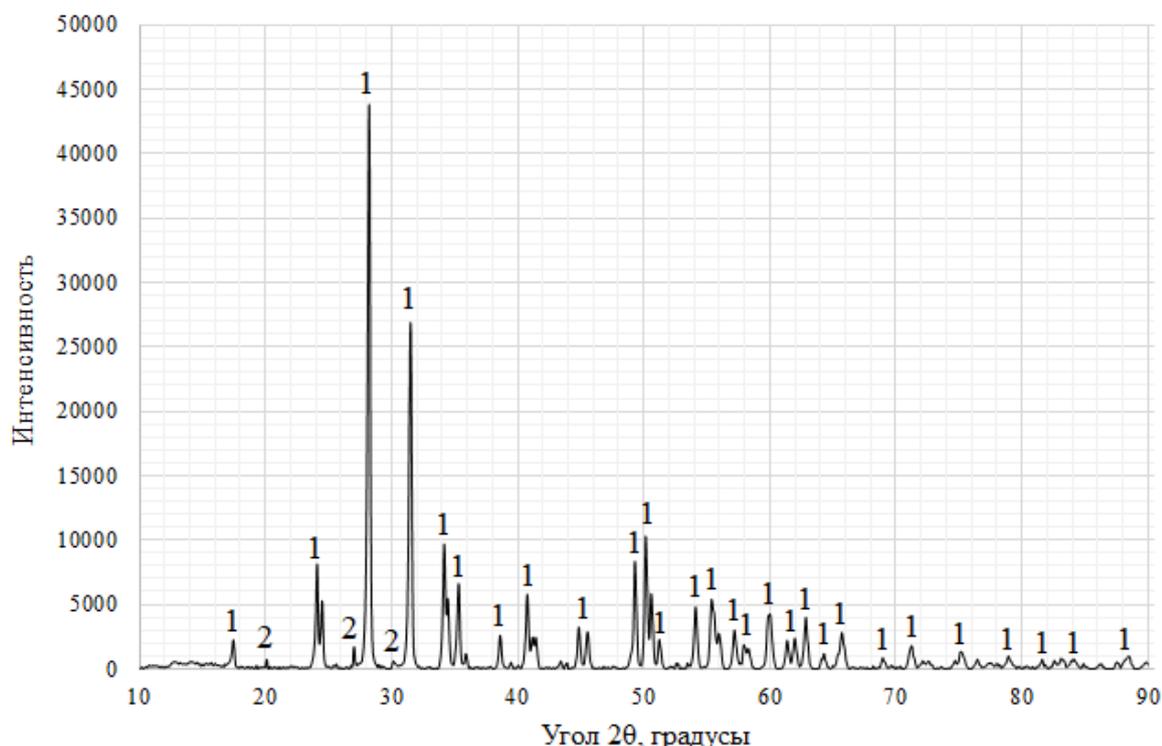


Рис. 7. Рентгенограмма бадделеитового концентрата: 1 – ZrO<sub>2</sub> (бадделеит); 2 – ZrSiO<sub>4</sub> (циркон)

Fig. 7. XRD of the baddeleyite concentrate: 1 – ZrO<sub>2</sub> (baddeleyite); 2 – ZrSiO<sub>4</sub> (zircon)

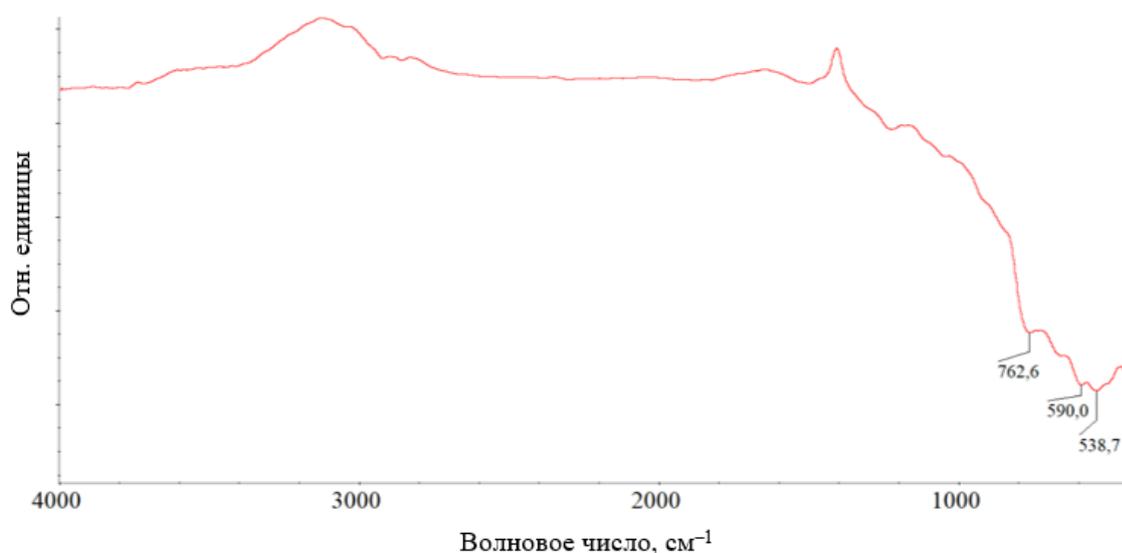


Рис. 8. ИК-спектр бадделеитового концентрата после прокаливании при 700 °С

Fig. 8. IR spectrum of the baddeleyite concentrate after calcination at 700 °C

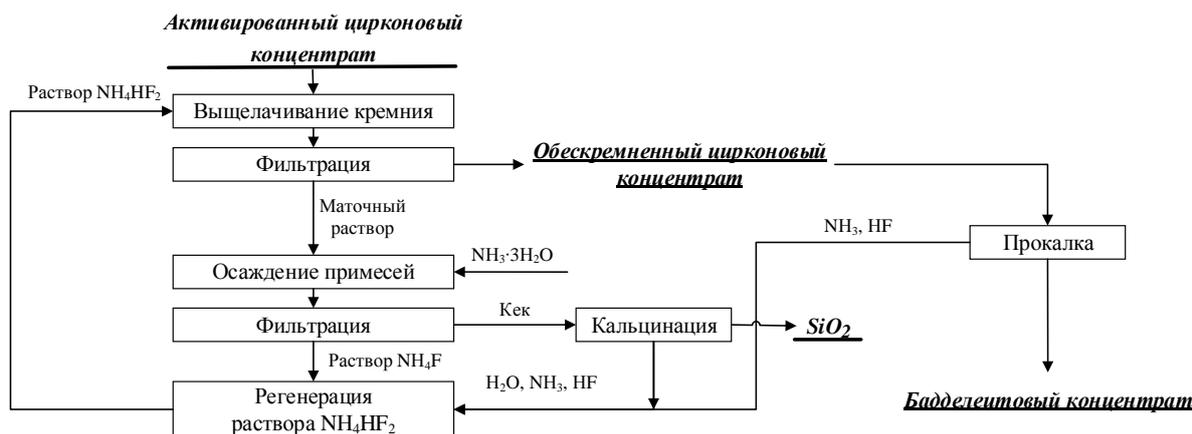


Рис. 9. Схема получения бадделейтового концентрата  
 Fig. 9. Scheme of the baddeleyite concentrate production

### Заключение

По результатам работ удалось достичь высокой степени обескремнивания цирконового концентрата (более 97 %). При этом отмечено реагирование диоксида циркона с образованием гексафтороцирконата аммония, переход которого в раствор минимален ввиду его низкой растворимости в приведенном растворе. Последующий обжиг твердого остатка позволяет повысить концентрацию компонентов сырья за счет разложения фтораммонийных комплексных соединений и выделения фторида аммония. Получен-

ный же после выщелачивания раствор направляется на осаждение кремния и других компонентов, перешедших в раствор. В результате процесса образуется раствор фторида аммония, который направляется на регенерацию раствора гидрофторида аммония, тем самым обеспечивается регенерация исходного реагента, позволяя организовать безотходную схему получения бадделейтового концентрата, используемого для производства металлического циркония и сплавов на его основе, а также керамических изделий на основе диоксида циркония.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году» / под ред. Е.А. Киселева. – М.: ВИМС, 2019. – 426 с.
2. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
3. Гузман И.Я. Химическая технология керамики. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
4. Металлургия циркония и гафния / Н.В. Барышников, В.Э. Гегер, Н.Д. Денисова, А.А. Казайн, В.А. Кожемякин и др. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.
5. Kabangu M.J., Crouse P.L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction // Hydrometallurgy. – 2012. – V. 129–130. – P. 151–155.
6. Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence of ammonium bifluoride / G.-H. Li, M.-J. Rao, Q. Li, Z.-W. Peng, T. Jiang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – V. 20. – Iss. 8. – P. 1517–1520.
7. Kemp D., Cilliers A.C. Fluorination of rare earth, thorium, and uranium oxides and phosphates from monazite: a theoretical approach // Advanced Material Research. – 2014. – V. 1019. – P. 439–445.
8. Thermal and structural analysis of the reaction pathways of  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  / A.C. Resentera, G.D. Rosales, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez // Thermochemica Acta. – 2020. – V. 689. – P. 1–10.
9. Development of ammonium bifluoride fusion method for rapid dissolution of trinitite samples and analysis by ICP-MS / N. Hubley, J.W.N. Brown, J. Guthrie, J.D. Robertson, J.D. Brockman // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016. – V. 307. – P. 1777–1780.
10. Hubley N., Brockman J.D., Robertson J.D. Evaluation of ammonium bifluoride fusion for rapid dissolution in post-detonation nuclear forensic analysis // Radiochimica Acta. – 2017. – V. 105. – № 8. – P. 629–635.
11. Effect of the value of x in  $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$  on the digestion of plasma-dissociated zircon / W. du Plessis, A.D. Pienaar, C.J. Postma, P.L. Crouse // International Journal of Mineral Processing. – 2016. – V. 147. – P. 43–47.
12. Reaction kinetics of the microwave enhanced digestion of zircon with ammonium acid fluoride / J.T. Nel, W. du Plessis, T.N. Nhlathi, C.J. Pretorius, A.A. Jansen, P.L. Crouse // Journal of Fluorine Chemistry. – 2011. – V. 132. – Iss. 4. – P. 258–262.
13. Microwave digestion of zircon with ammonium acid fluoride: derivation of kinetic parameters from non-isothermal reaction data / T.N. Nhlathi, J.T. Nel, G.J. Puts, P.L. Crouse // International Journal of Mineral Processing. – 2012. – V. 114–117. – P. 35–39.
14. Смороков А.А., Крайденко Р.И. Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония // Ползуновский вестник. – 2017. – № 3. – С. 126–131.
15. Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 112. – Article 012024.
16. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийный способ переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 9. – С. 13–17.
17. 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.
18. 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. – V. 2143. – Article 020022.
19. Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores / V.I. Sachkov, R.A. Nefedov, V.V. Orlov, R.O. Medvedev, A.S. Sachkova // Minerals. – 2018. – V. 8. – № 1. – Article 2.
20. On the fluorination of plutonium dioxide by ammonium hydrogen fluoride / B. Claux, O. Beneš, E. Capelli, P. Souček, R. Meier // Journal of Fluorine Chemistry. – 2016. – V. 183. – P. 10–13.

21. Mukherjee A., Awasthi A. Fluorination of thorium oxide by ammonium bifluoride and its reduction to metal // Thorium Energy Conference. – Mumbai, India, 2015. – P. 225–232.
22. Фтораммонийный способ переработки титановых шлаков. / А.Н. Дмитриев, А.А. Смороков, А.С. Кантаев, Д.С. Никитин, Г.Ю. Витькина // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2021. – Т. 64. – № 3. – С. 178–183.
23. Фарнасов Г.А., Лисафин А.Б. Диссоциация циркона после обработки в воздушной высокочастотной индукционной плазме // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 2 – С. 29–34.

Поступила 25.03.2022 г.

#### **Информация об авторах**

**Смороков А.А.**, ассистент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Кантаев А.С.**, кандидат технических наук, доцент\_отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Брянкин Д.В.**, студент\_отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Миклашевич А.А.**, студент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 546.831.4

## DEVELOPMENT OF A LOW-TEMPERATURE DESILICONIZATION METHOD FOR ZIRCON CONCENTRATE AFTER ACTIVATION WITH $\text{NH}_4\text{HF}_2$

**Andrey A. Smorokov**<sup>1</sup>,  
wolfram@yandex.ru

**Alexander S. Kantaev**<sup>1</sup>,  
akantaev@tpu.ru

**Daniil V. Bryankin**<sup>1</sup>,  
dvv43@tpu.ru

**Anna A. Miklashevich**<sup>1</sup>,  
nura.miklaa@gmail.com

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**The relevance** of the research is caused by the expediency of developing a technology for processing zircon concentrates to obtain a concentrate of baddeleyite, which is used for the production of high-temperature ceramics with the possibility of regenerating the main reagent. In this case, the resulting silicon dioxide as a by-product can be used for the manufacture of products from silicate ceramics.

**The main aim** of the research is to determine the maximum degree of desiliconization of the activated zircon concentrate with an aqueous solution of ammonium hydrofluoride to obtain a baddeleyite concentrate; propose a scheme for processing activated zircon concentrate to produce baddeleyite concentrate and silicon dioxide.

**Objects:** ammonium hydrogen fluoride solution, zircon concentrate after thermoactivation, water solution of ammonia.

**Methods:** experimental research, X-ray fluorescence, X-ray crystallography, atomic emission spectroscopy, infrared spectroscopy.

**Results.** The conditions for silicon selective removal from activated zircon concentrate with the production of baddeleyite concentrate as a target product and silicon dioxide as a by-product are determined. The influence of ammonium hydrofluoride concentration in the leaching solution on the degree of desiliconization of the activated zircon concentrate is insignificant. The optimal conditions for leaching are as follows: concentration of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  solution – 30 %, duration – 60 minutes, temperature – 90 °C; the ratio of solid to liquid is 1:5. Under these conditions, more than 97 % of silicon goes into solution. While the leaching zirconium dioxide partially reacts with the leaching agent to form ammonium heptafluorozirconate, which is less soluble in water than ammonium fluorides and ammonium hexafluorosilicate. Subsequent calcination converts ammonium heptafluorozirconate back into zirconium dioxide. The produced solution of ammonium hexafluorosilicate is used to obtain amorphous silicon dioxide and ammonium fluoride solution, which serves as a raw material in regeneration of the leaching solution with its reuse for processing a new batch of raw materials. Based on the results of the work, a technological scheme for the production of baddeleyite concentrate is proposed. The scheme is characterized by the absence of waste.

### Key words:

Ammonium hydrogen fluoride, activated zircon concentrate, baddeleyite concentrate, low-temperature desiliconization.

### REFERENCES

- Kiselev E.A. *Gosudarsvenny doklad «O sostoyanii i ispolzovanii mineralno-syrievykh resursov Rossiyskoy Federatsii v 2018 godu»* [State report «On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2018»]. Moscow, VIMS Publ., 2019. 426 p.
- Balkevich V.L. *Technicheskaya keramika* [Technical ceramics]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1984. 256 p.
- Guzman I.Ya. *Khimicheskaya tekhnologiya keramiki* [Chemical technology of ceramics]. Moscow, OOO RIF Stroymaterialy Publ., 2003. 496 p.
- Baryshnikov N.V., Geger V.E., Denisova N.D., Kazayn A.A., Kozhemyakin V.A. *Metallurgiya tsirkoniya i gafniya* [Metallurgy of zirconium and hafnium]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979. 208 p.
- Kabangu M.J., Crouse P.L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 2012, vol. 129–130, pp. 151–155.
- Li G.-H., Rao M.-J., Li Q., Peng Z.-W., Jiang T. Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence of ammonium bifluoride. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, vol. 20, Iss. 8, pp. 1517–1520.
- Kemp D., Cilliers A.C. Fluorination of rare earth, thorium, and uranium oxides and phosphates from monazite: a theoretical approach. *Advanced Material Research*, 2014, vol. 1019, pp. 439–445.
- A Resentera.C., Rosales G.D., Esquivel M.R., Rodriguez M.H. Thermal and structural analysis of the reaction pathways of  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . *Thermochimica Acta*, 2020, vol. 689, pp. 1–10.
- Hubley N., Brown J.W.N., Guthrie J., Robertson J.D., Brockman J.D. Development of ammonium bifluoride fusion method for rapid dissolution of trinitite samples and analysis by ICP-MS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, vol. 307, pp. 1777–1780.
- Hubley N., Brockman J.D., Robertson J.D. Evaluation of ammonium bifluoride fusion for rapid dissolution in post-detonation nuclear forensic analysis. *Radiochimica Acta*, 2017, vol. 105, no. 8, pp. 629–635.
- Du 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.
- Nel J.T., Du Plessis W., Nhlathathi T.N., Pretorius C.J., Jansen A.A., Crouse P.L. Reaction kinetics of the microwave enhanced digestion of zircon with ammonium acid fluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, vol. 132, Iss. 4, pp. 258–262.
- Nhlathathi T.N., Nel J.T., Puts G.J., Crouse P.L. Microwave digestion of zircon with ammonium acid fluoride: derivation of kinetic parameters from non-isothermal reaction data. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, vol. 114–117, pp. 35–39.
- Smorokov A.A., Kraidenko R.I. Polutchenie dioksida tsirkoniya s ispolzovaniem fluoridov ammoniya [Obtaining zirconium dioxide using ammonium fluorides]. *Polzunovskii vestnik*, 2017, no. 3, pp. 126–131. In Rus.

15. 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.
16. Andreev A.A., Dyachenko A.N., Kraidenko R.I. Ftoroammoniy ny sposob pererabotki ilmenita [Fluoroammonium method of ilmenite processing]. *Khimicheskaya promyshlennost segodnya*, 2007, no. 9, pp. 13–17.
17. Andreev A.A., D'yachenko A.N., Kraidenko R.I. Galogenammoniy noe razdelenie mineralnoy oksidnoy smesi naindividualnye komponenty [Halogenammonium separation of a mineral oxide mixture into individual components]. *Khimicheskaya promyshlennost segodnya*, 2007, no. 3, pp. 6–11.
18. 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.
19. 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.
20. Claux B., Beneš O., Capelli E., Souček P., Meier R. On the fluorination of plutonium dioxide by ammonium hydrogen fluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, vol. 183, pp. 10–13.
21. Mukherjee A., Awasthi A. Fluorination of thorium oxide by ammonium bifluoride and its reduction to metal. *Thorium Energy Conference*. Mumbai, India, 2015. pp. 225–232.
22. Dmitriev A.N., Smorokov A.A., Kantaev A.S., Nikitin D.S., Vitkina G.Yu. Fluorammonium method of titanium slag processing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2021, vol. 64, no. 3, pp. 178–183. In Rus.
23. Farnasov G.A., Lisafin A.B. Dissotsiatsiya tsirkona posle obrabotki v vozdušnoy vysokochastotnoy induktsionnoy plazme [Dissociation of zircon under the treatment in air RF inductive plasma]. *Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 2015, no. 2, pp. 29–34.

*Received: 25 March 2022.*

#### Information about the authors

**Andrey A. Smorokov**, assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Alexander S. Kantaev**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Daniil V. Bryankin**, student, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Anna A. Miklashevich**, student, National Research Tomsk Polytechnic University.