

УДК 669.295

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО НИТРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА КВАРЦ-ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ШЛАМА ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ¹

©2024 г. К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Д.Ю. Копьев, М.Д. Панова

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН,
Москва,**E-mail: kanisonyan@imet.ac.ru**Поступила в редакцию 18 сентября 2023 г.**После доработки 26 октября 2023 г. принята к публикации 16 ноября 2023 г.*

При переработке низкокачественного титанового сырья селективное извлечение титана может быть достигнуто при хлорировании его нитрида в условиях более низких температур, чем хлорирование диоксида титана. В связи с этим в работе исследован процесс восстановительного нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата, выделенного магнитной сепарацией из шлама ильменит-лейкоксовых песчанников Пижемского месторождения, для превращения диоксида титана в его нитрид. Изучен вещественный состав исходного шлама. В шламе измененный ильменит представлен в основном в виде псевдуртила ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$). Проведена термодинамическая оценка изменения фазового состава в системе $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9\text{-C-N}_2$ при 1300 °С в зависимости от содержания восстановителя (углерода). Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучены фазовые составы продуктов нитрирующего обжига, полученных при температурах 1200—1325 °С. Показано, что процесс превращения TiO_2 в TiN происходит через лимитирующую стадию восстановления аносовита (Ti_3O_5) с одновременным образованием карбида железа. Это достигается при температуре 1325 °С и добавке сажи в шихту не менее 27%. Полученный продукт кроме нитрида титана состоит из аморфной силикатной фазы, кварца, карбида железа и небольшого количества металлического железа.

Ключевые слова: ильменит; лейкоксен; восстановительный обжиг; нитрирование; аносовит; нитрид титана; фазовые превращения; титановый концентрат.

Пижемское месторождение — самое крупное титановое месторождение России [1—3]. Титан в руде находится в виде продуктов лейкоксенизации ильменита — лейкоксена и измененного ильменита, который представлен в основном псевдуртилом. Кроме этого в зависимости от глубины залегания рудных пластов в руде возможно присутствие в разных количествах кварца, железистых минералов (гематит, сидерит), а также глинистых минералов (мусковит, каолинит). В ИМЕТ РАН разрабатывается технология переработки ильменит-лейкоксовых песчанников Пижемского месторождения. При обогащении этих песчанников в процессе мокрой дезинтеграции мелкодисперсная часть (<50 мкм) рудных минералов переходит в тонкую глинистую фракцию (шлам). В зависимости от

типа рудного пласта выход шлама может составлять от 10 до 35% массы руды. Помимо титана с тонкой фракцией теряются редкоземельные металлы (РЗМ) и другие ценные компоненты. В связи с этим разработка процессов, направленных на доизвлечение этих компонентов из образующихся шламов, является актуальной задачей, решение которой позволит повысить эффективность комплексной переработки Пижемских песчанников.

Результаты ранних поисковых исследований показали, что при классификации шламов в колонне в водном потоке выделяется легкая глинистая фракция. При магнитной сепарации тяжелого остатка в высокоградиентных полях получается магнитная фракция, в которой концентрируются измененный ильменит (псевдуртил) и другие железосодержащие продукты лейкоксенизации ильменита, а также минералы редких металлов и РЗМ. Совместно с титансодержа-

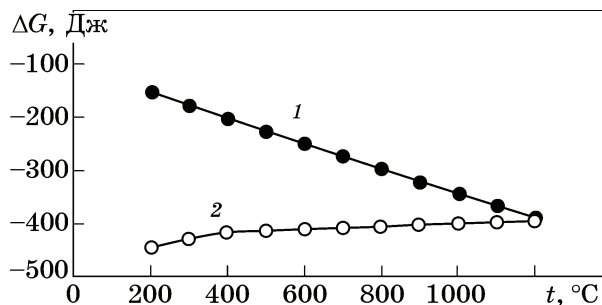
¹Работа проведена в рамках государственного задания № 075-00715-22-00.

щими минералами в магнитный продукт сепарации переходит некоторая часть мелкодисперсного кварца и глинистых минералов, особенно мусковит. В связи с высокой дисперсностью материала (средний размер частиц 10 мкм и менее) и близкими значениями удельного веса кварца и титаносодержащих зерен их дальнейшее разделение физическими методами обогащения практически невозможно.

Гидрохимическая обработка магнитной фракции (кварц-ильменитовый концентрат) малоэффективна. В случае щелочного обескремнивания при высоких температурах (180—200 °С) в автоклаве в ильменитовом продукте накапливаются алюмосиликаты [4—5], а при кислотном выщелачивании при высоких температурах железо, РЗМ и все примеси (алюминий, калий, магний, марганец, кальций), за исключением кремния, переходят в раствор [6]. При этом весь кремнезем, в основном в виде кварца и частично в аморфном виде, вместе с TiO_2 концентрируется в твердой фазе. Содержание кремнезема в титаносодержащем продукте достигает 30% и более. Для удаления кварца требуется дополнительная операция щелочного автоклавного выщелачивания, которая значительно удорожает процесс в целом.

Перспективным решением проблемы извлечения из шламов титана и других ценных компонентов может быть применение предварительного нитрирования кварц-ильменитового концентрата. При полном переводе в концентрате TiO_2 в TiN извлечение титана можно осуществить при последующем низкотемпературном хлорировании. Согласно литературным источникам [7—9] хлорирование нитрида титана может протекать в интервале температур 200—500 °С. Более интенсивное взаимодействие хлора с TiN по сравнению с TiO_2 при низких температурах подтверждается термодинамическим анализом реакций, представленных на фиг. 1. Преимуществом низкотемпературного хлорирования является то, что часть рудных компонентов не взаимодействует с хлором или взаимодействует, но достаточно медленно, тем самым обеспечивая селективное извлечение титана на стадии хлорирования из низкокачественного сырья.

В настоящей работе исследована возможность нитрирования кварц-ильменитового



Фиг. 1. Изменение энергии Гиббса реакций хлорирования: 1 — $TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$; 2 — $TiN + 2Cl_2 = TiCl_4 + 1/2 N_2$

продукта карботермическим способом в среде азота.

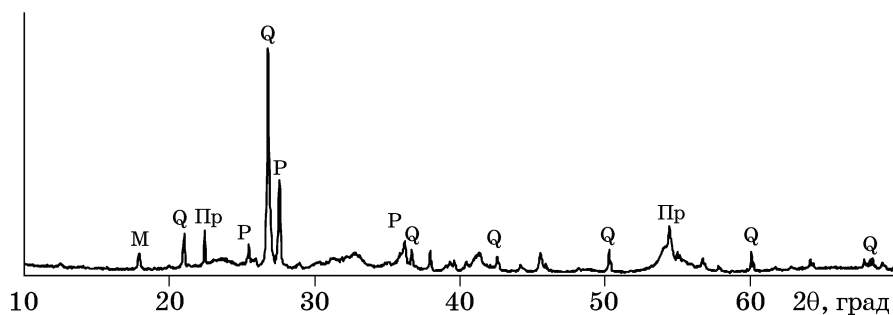
Исходные материалы. В качестве исходного материала использована магнитная фракция (кварц-ильменитовый концентрат), выделенная при мокрой магнитной сепарации сероцветного шлама, полученного при дешламации представительной партии Пижемской сероцветной руды. После сепарации материал был обработан соляной кислотой для удаления самостоятельных железистых минералов (преимущественно сидерита). Ниже приведен химический состав полученного кварц-ильменитового концентрата, %:

Na_2O	<10	CaO	0,13
MgO	0,37	TiO_2	46,38
Al_2O_3	4,17	MnO	1,14
SiO_2	21,66	Fe_2O_3	18,46
K_2O	0,84	TR_2O_3	1,32

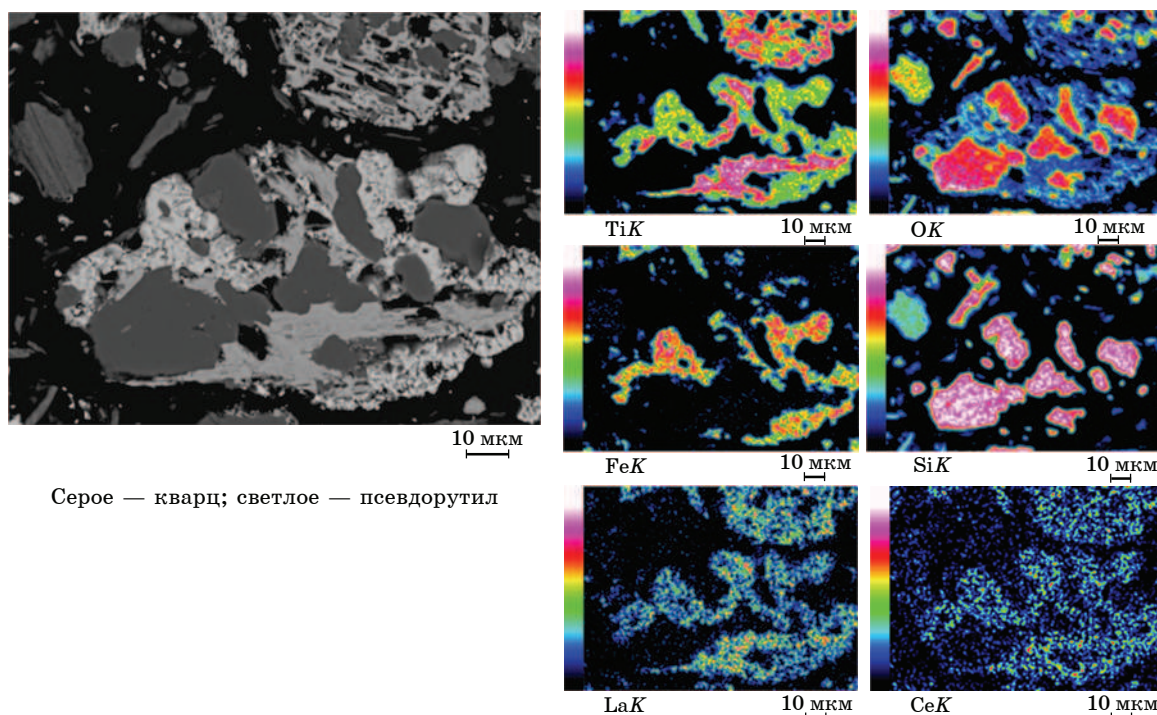
Примечание: TR = РЗМ (здесь Ce, Nd, La).

В этом концентрате помимо титана также содержатся РЗМ преимущественно цериевой группы (Ce, Nd и La), суммарное содержание которых в пересчете на их оксиды составляет 1,32%.

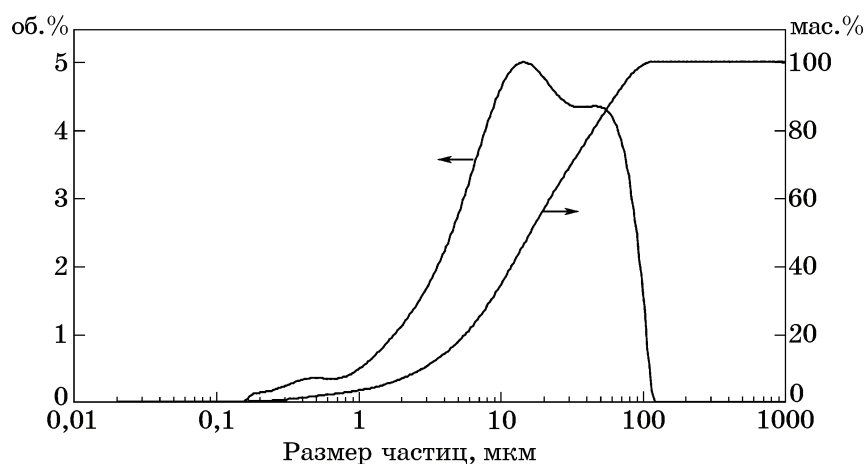
Согласно рентгенофазовому анализу (РФА) в кварц-ильменитовом концентрате титан входит в состав продуктов лейкоксенизации ильменита (фиг. 2): псевдорутила ($Fe_2Ti_3O_9$) и рутила (TiO_2), вероятно, в виде лейкоксена с повышенным содержанием железа. Другими минеральными фазами концентрата являются кварц и в небольшом количестве калиевая слюда — мусковит. Титановые минералы в основном находятся в тесном срастании с тонкодисперсным кварцем, содержание которого в них колеблется в пределах 15—21%, а в лейкоксене (с повышенным содержанием железа) содержание



Фиг. 2. Дифрактограмма кварц-ильменитового концентрата: P — рутил, Пр — псевдорутит, Q — кварц, М — мусковит



Фиг. 3. Микроструктура зерна измененного ильменита в кварц-ильменитовом концентрате из серо-цветного шлама и карта распределения химических элементов по фазам



Фиг. 4. Распределение частиц кварц-ильменитового концентрата из сероцветного шлама по крупности

кварца достигает 25—30%. Кроме того, кварц в небольшом количестве присутствует и в виде самостоятельных зерен.

На фиг. 3 представлено изображение типичного зерна ильменита (псевдорутила), представляющего собой лейкоксенизированный ильменит с включениями кварца. В ильмените концентрируются РЗМ.

Изучение вещественного состава руды Пижемского месторождения показало, что РЗМ образуют в основном два минерала: монацит-куларит ((Ce,La,Nd)PO₄) и ксенотим (YPO₄) [8], которые находятся в тесном контакте с титансодержащими зернами.

Известно, что одним из основных факторов, влияющих на реакционную способность концентрата, является размер его частиц. В связи с этим был выполнен гранулометрический анализ концентрата методом лазерной дифракции. На фиг. 4 представлено распределение частиц кварц-ильменитового концентрата по крупности. Видно, что более половины материала представлено частицами крупностью <20 мкм.

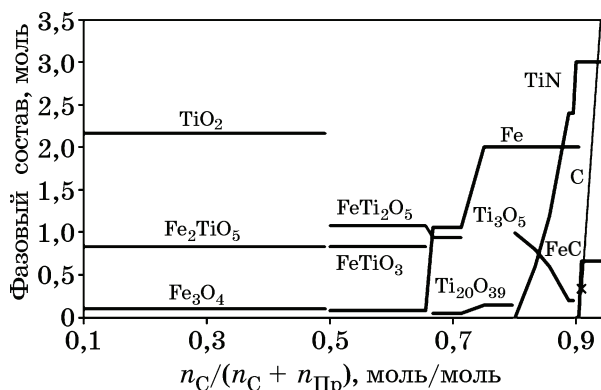
Методика эксперимента. Восстановительный нитрирующий обжиг кварц-ильменитового концентрата проводили в лабораторной горизонтальной трубчатой электропечи при температурах 1200—1325 °С. Длительность процесса составляла 2 ч. В качестве нитрирующего агента использовался азот квалификации ОСЧ, расход газа составлял 1 л/ч. В шихту добавляли твердый восстановитель (сажа) с избытком относительно стехиометрического содержания. После тщательного перемешивания смесь прессовали в таблетки. Таблетки помещали в кварцевую лодочку, которая устанавливалась в кварцевый реактор трубчатой горизонтальной электропечи. В реактор подавался азот для вытеснения воздуха. После достижения необходимой температуры лодочка продвигалась в реакционную зону печи. После завершения процесса реактор плавно выводился в холодную температурную зону печи для охлаждения образца до комнатной температуры в среде азота.

Методы анализа. Для изучения фазового состава исходного концентрата и продуктов его нитрирующего обжига использовали РФА (дифрактометр Tongda 3700, CuK_α-излучение) и метод электронной микроскопии с микрозондовым анализом (электронный микроскоп Joel JXA-isp100). Количествен-

ный химический анализ концентрата проводился рентгеноспектральным флуоресцентным методом (спектрометр Axios mAX, PANalytical). Гранулометрическое распределение частиц определялось методом лазерной дифракции (анализатор размера частиц Mastersizer 2000). Термодинамическое моделирование фазового равновесия проводили с помощью программного комплекса FАСТ (Facility for the analysis of chemical thermodynamics).

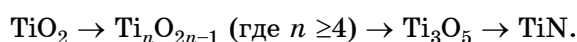
Результаты эксперимента и их обсуждение. Оценка вероятных фазовых превращений при восстановительном нитрирующем обжиге кварц-ильменитового концентрата проведена с помощью термодинамического расчета равновесного состава твердых фаз в системе Fe₂Ti₃O₉-C-N₂ при температуре 1300 °С и давлении 0,1 МПа (1 атм). Указанное значение температуры выбрано в связи с тем, что при более низких температурах восстановительная способность углерода к диоксиду титана будет снижена. Так как в условиях экспериментов система является открытой, при расчете было заложено избыточное содержание азота. Содержание углерода в системе выражено через отношение $n_C/(n_C + n_{Pr})$, где n_C , n_{Pr} — число молей соответственно углерода С и псевдорутила (Pr) Fe₂Ti₃O₉.

Как видно из фиг. 5, в системе Fe₂Ti₃O₉-C-N₂ в зависимости от содержания восстановителя при нитрирующем обжиге концентрата происходит ряд сложных фазовых превращений. В области низких содержаний углерода псевдорутил Fe₂Ti₃O₉ термодинамически неустойчив и распадается на Fe₂TiO₅ (псевдобрукит), TiO₂ и Fe₃O₄. При мольном отношении углерода к псевдорутилу 1:1 и



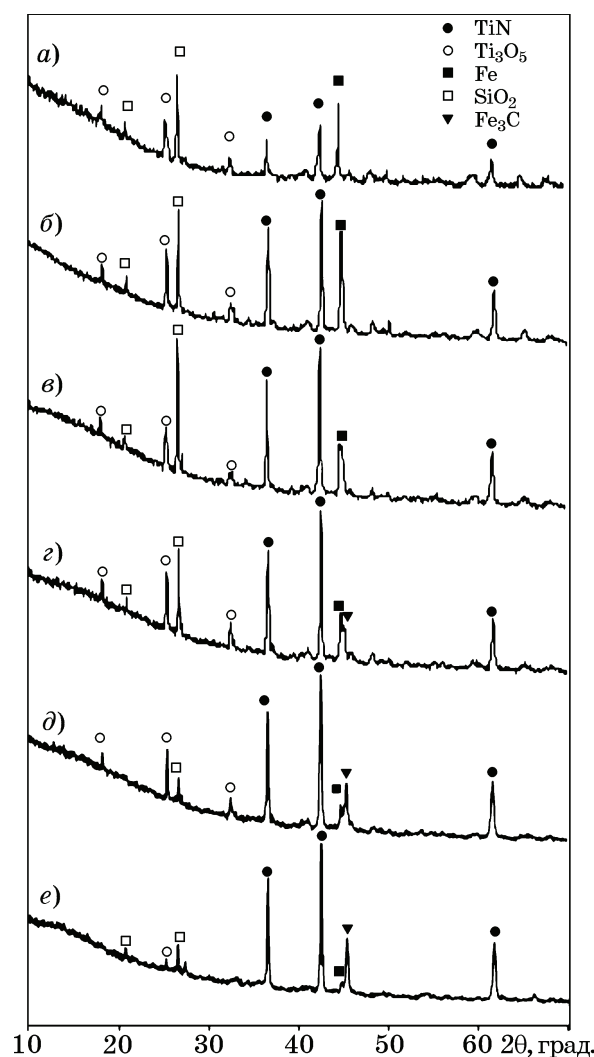
Фиг. 5. Равновесный состав твердых продуктов в системе Fe₂Ti₃O₉-C-N₂ при температуре 1300 °С (расчет на 1 моль Fe₂Ti₃O₉)

выше псевдобрукит взаимодействует с диоксидом титана с образованием мета- и дититанатов железа, а оксид железа восстанавливается до металла. Увеличение содержания углерода при обжиге приводит к распаду титанатов с образованием металлического железа и рутила, который восстанавливается до промежуточных оксидов титана. Последовательное восстановление оксидов титана можно представить следующей схемой:



Образование нитрида титана в системе термодинамически вероятно при мольном отношении углерода к псевдорутилу 4:1. Формирование TiN завершается при полном восстановлении Ti_3O_5 при отношении 9:1. Дальнейшее увеличение содержания восстановителя будет способствовать образованию карбидов железа и накоплению непрореагировавшего в системе углерода.

Термодинамический анализ показал, что полное образование нитрида титана должно происходить при расходе сажи 20% массы кварц-ильменитового концентрата. Нитрирующий обжиг шихты с таким составом проводили при температурах 1200, 1250 и 1300 °C. Дифрактограммы продуктов обжига представлены на фиг. 6, а—в. Согласно данным РФА при 1200 °C продукт состоит из нитрида титана, аносовита (Ti_3O_5), металлического железа и кварца. При 1300 °C количество нитрида титана увеличивается, однако аносовит в этих условиях сохраняется, что, очевидно, связано с недостаточными восстановительными условиями. Увеличение количества добавки восстановителя до 23,5% при 1300 °C (фиг. 6, з) не оказывает значительного влияния на изменение фазового состава продукта обжига. Однако в этих условиях начинает формироваться карбид железа (Fe_3C), в связи с чем количество металлического железа уменьшается. Проведение обжига при 1325 °C существенно интенсифицирует процесс. Тем не менее аносовит всё еще присутствует (фиг. 6, д), что говорит о неполном переходе титана в нитрид. Отмечается заметное уменьшение содержания кварца в продукте обжига, что связано с его растворением в силикатной фазе. Аносовит практически полностью отсутствует в продукте, полученном при 1325 °C, только при увеличении расхода сажи до 27% (фиг. 6, е).



Фиг. 6. Дифрактограммы продуктов нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата при разных температурах и добавках углерода: а — 1200 °C; б — 1250 °C; в — 1300 °C (20% C); з — 1300 °C (23,5% C); д — 1325 °C (23,5% C); е — 1325 °C (27% C)

Таким образом, эти условия являются наиболее оптимальными для полного перевода Ti_3O_5 в TiN. При этом практически все металлическое железо переходит в карбидную форму, что согласуется с термодинамическими расчетами для системы $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9\text{-C-N}_2$. В табл. 1 по данным РФА приведено количество кристаллических фаз в продуктах нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата, полученных при разных температурах и расходах восстановителя. При температурах выше 1300 °C образуется стекловидная фаза в результате взаимодействия кварца с глинистыми минералами, что приводит к существенному снижению содержания его в продуктах обжига.

Таблица 1

Фазовый состав продуктов нитрирующего обжига

$t, ^\circ\text{C}$	Расход С, %	Содержание фазы, %					
		кварц	$\text{Fe}_\text{м}$	TiN	Ti_3O_5	Fe_3C	стекло
1200	20	35	32	20	13	—	—
1250	20	28	19	37	16	—	—
1300	20	28	15	42	15	—	—
1300	23,5	24	10	41	16	9	+
1325	23,5	10	5	51	18	16	+
1325	27	12	2	59	5	22	+

Таким образом, при нитрирующем обжиге кварц-ильменитового концентрата при 1325 °С и расходе сажи 27% в течение 2 ч практически весь титан переходит в нитрид титана. Кроме нитрида титана в продукте содержится значительное количество карбида железа, стекло, кварц и очень небольшие количества металлического железа и аносовита.

Нитрирование аносовита Ti_3O_5 протекает через образование промежуточной фазы — монооксида титана (TiO), который изоструктурен нитриду титана и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов состава $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$. Поэтому было интересно проанализировать содержание кислорода в нитриде титана, полученном при исследуемых условиях.

Состав твердого раствора $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ определяли по закону Вегарда по уравнению:

$$x = \frac{(a - 4,1770 \text{ \AA})}{(4,2500 \text{ \AA} - 4,1770 \text{ \AA})},$$

где a — параметр кристаллической решетки нитрида титана, полученного при нитри-

рующем обжиге в условиях эксперимента по пику с индексом (220); 4,2500 и 4,1770 Å — параметры решеток соответственно чистых TiN (карточка № 65-5759 в ATSM) и TiO (карточка № 8-177). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что с увеличением расхода углерода и с повышением температуры содержание кислорода в твердом растворе уменьшается и при температуре обжига 1325 °С шихты с 27% сажи рассчитанный состав твердого раствора приближается к чистому TiN. Осуществление нитрирующего обжига при 1325 °С приводит к частичному оплавлению поверхности таблетки и образованию на ней корки. Для изучения химического состава фаз в продуктах обжига для образца, полученного при 1325 °С с 23,5% добавки сажи проведен микросондовый химический анализ на ЭДС-спектрометре в точках, указанных на фиг. 7 и в табл. 3. Этот анализ показал, что в стекле присутствует небольшое количество железа и титана. Фаза, содержащая титан (точка 3), видимо, является нитридом титана, присутствие которого установлено данными РФА. Определить

Таблица 2

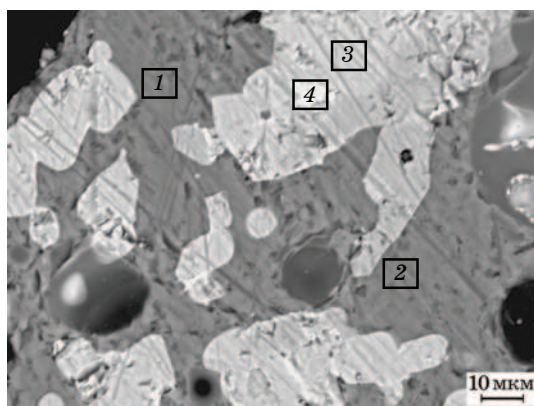
Параметры решетки и расчетные формулы оксинитрида титана, полученного в разных условиях

$t, ^\circ\text{C}$	Расход сажи, %	$d, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	Состав $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$
1200	20	1,4987	4,2389	$\text{TiN}_{0,85}\text{O}_{0,15}$
1250	20	1,4992	4,2404	$\text{TiN}_{0,87}\text{O}_{0,13}$
1300	20	1,5004	4,2438	$\text{TiN}_{0,91}\text{O}_{0,09}$
1325	23,5	1,5015	4,2469	$\text{TiN}_{0,96}\text{O}_{0,04}$
1325	27	1,5019	4,2480	$\text{TiN}_{0,97}\text{O}_{0,03}$

Примечание: d — межплоскостное расстояние; a — период решетки.

Химические составы фаз
продукта нитрирующего обжига

Точка на фиг. 7	Содержание элемента, мас. %					
	Ti	Si	Fe	Al	K	Ce
1	6,32	34,86	4,22	4,80	3,46	—
2	5,89	34,97	3,99	4,93	3,59	—
3	49,48	—	13,83	1,40	—	—
4	7,59	16,18	18,32	5,17	—	7,78



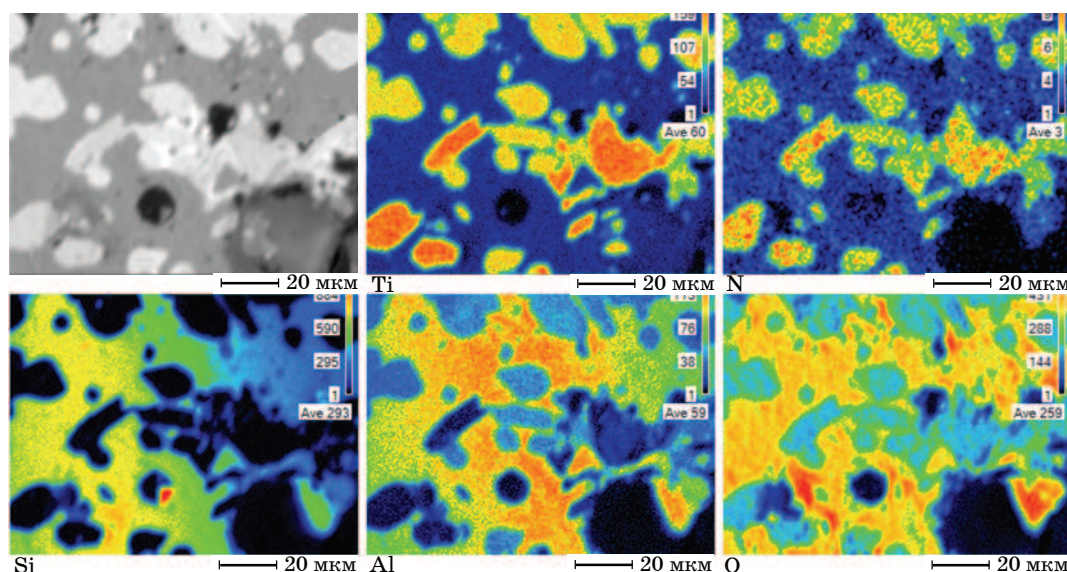
Фиг. 7. Микроструктура продукта, полученного при 1325 °С с добавкой 23,5% сажи: 1, 2 — стекло; 3 — TiN; 4 — фаза, содержащая РЗМ

азот на ЭДС-спектрометре в присутствии титана невозможно, так как оба эти элемента имеют очень близкие значения энергии рентгеновского излучения. Поэтому для анализа азота в этом образце дополнительно проведен анализ на волновом спектрометре (ВДС). Карта распределения титана, азота, кислорода, кремния и алюминия представлена на фиг. 8, на которой видно, что титан и азот располагаются в одной фазе.

В образце, полученном в этих условиях, железо присутствует в основном в виде его карбида (Fe_3C), который распределен по всему объему образца. Размер частиц в среднем составляет 1—10 мкм. В связи с тем, что взаимодействие железа с хлором начинается при температуре 100 °С, а при 200 °С скорость реакции резко возрастает [10], его присутствие в продукте может значительно ос-

ложнить последующий процесс низкотемпературного хлорирования. Поэтому будет необходимо удаление железа и его карбида из продуктов нитрирования. Размер частиц исключает применение физических способов его удаления (в частности электромагнитные). Наиболее эффективным в данном случае может быть гидрохимический способ [11].

В связи с тем, что в магнитной фракции шламов концентрируются РЗМ, непосредственный интерес вызывает их поведение в процессе восстановительного нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата. В то же время малое содержание РЗМ не позволяет определить форму их нахождения в продуктах обжига с помощью РФА. Для этого потребуются дополнительные исследования. В случае образования нитридов РЗМ при последующем гидрохимическом удалении железа они будут переходить с ним в раствор. Согласно литературным источни-



Фиг. 8. Распределение основных элементов в продукте нитрирующего обжига при 1325 °С и расходе сажи 23,5%

кам [12, 13] нитриды РЗМ обладают малой химической устойчивостью и легко подвергаются гидролизу. Они легко растворяются в кислотах, некоторые из них достаточно легко окисляются на воздухе. Однако взаимодействие оксидов РЗМ с азотом при температурах 1200—1325 °С термодинамически мало вероятно. Согласно источнику [13] взаимодействие оксидов РЗМ с азотсодержащими газами в присутствии восстановителя с образованием нитридов протекает при 1600—1800 °С. Таким образом, при нахождении РЗМ в оксидной форме в продукте нитрирующего обжига при низкотемпературном хлорировании они будут накапливаться в твердом остатке.

Выводы. 1. Исследован процесс восстановительного нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата из шлама в интервале температур 1200—1325 °С. Показано, что превращение TiO_2 в TiN при обжиге протекает последовательно через образование Ti_3O_5 .

2. Полнота перехода титана в его нитрид достигается при температуре 1325 °С с добавкой не менее 27% сажи с одновременным образованием карбида железа. В этих условиях основными фазами продукта нитрирования являются оксинитрид титана состава $TiN_{0,97}O_{0,03}$, кварц, аморфная силикатная фаза, карбид железа и незначительное количество металлического железа.

3. Полученные данные согласуются с термодинамической оценкой процесса нитрирующего обжига в системе $Fe_2Ti_3O_9$ -C- N_2 при 1300 °С. Карбид железа Fe_3C и Fe_m представлены частицами размером 1—10 мкм, распределенными по всему объему продукта. В связи с этим перед проведением низкотемпературного хлорирования продукта нитрирующего обжига потребуется удаление железа гидрохимическими способами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы обогащения кварц-лейкоксовых песчаников Тимана с получением качественного титанового сырья / Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоская [и др.] // Титан, 2023. №1. С. 4—20.
2. Садыхов, Г.Б. Минерально-технологические особенности титаносных песчаников Пижемского месторождения / Г.Б. Садыхов, А.Б. Макеев, Д.Ю. Копьев, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Б.Г. Балмаев // Металлы, 2021. №5. С.117—129. — (G.B. Sadykhov, A.B. Makeyev, D.Y. Kopyev, K.G. Anisonyan, Ju.V. Zablotskaya, T.V. Olyunina, B.G. Balmaev, «Mineralogical and technological features of the titanium-bearing sandstones of the Pizhenskoye deposit». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №9. P.1143—1154.)
3. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов // Изв. вузов. Чер. металлургия, 2020. Т.63. №3—4. С. 178—194.
4. Заблоская, Ю.В. Исследование кинетики автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата щелочными растворами / Ю.В. Заблоская, Г.Б. Садыхов, Т.В. Гончаренко // Металлы. 2015. №1. С. 3—7.
5. Занавескин, К.Л. Автоклавная переработка кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения / К.Л. Занавескин, А.Н. Масленников, Г.С. Дмитриев, Л.Н. Занавескин // Цв. металлы. 2016. №3. С. 49—56.
6. Анисонян, К.Г. Исследования солянокислотного разложения глинистых шламов кремнисто-титановых руд / К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов // Металлы, 2023. №1. С. 3—8.
7. Adipuri, A. Chlorination of reduced ilvtybn conctynrates and synthetic rutile / A. Adipuri, Li Ya., G. Zhang, O. Ostrovski // Int. J. Mineral Proc., 2011. Is. 3—4. P. 166—171.
8. Макеев, А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения / А.Б. Макеев // Минералогия. 2016. №1. С.24—49.
9. Пат. RU2062256C1 : МПК C01G23/00, 23/02 Способ получения тетраоксида титана / Мостерт Г.Я., Рорманн Б.Р., Ведлейк Р.Дж., Бакстер Р.Ч. ; заявл. 24.07.1991 ; опубл. 20.06.1996, 13 с.
10. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. — М.: Химия, 1980. 416 с.
11. Swanepoel, J.J. Process development for the removal iron from nitride ilmenite / J.J. Swanepoel // University of Pretoria. 2010. 151 p.
12. Рябухин, В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / В.А. Рябухин, Д.И. Рябчиков. — М.: Наука, 1966. 383 с.
13. Сонгина, О.А. Редкие металлы / О.А. Сонгина. — М.: Металлургия, 1964. 568 с.