

УДК 566:(546.7+546.8+546.161+543.53):621.039

МРНТИ 53.37.15

<https://doi.org/10.31643/2019/6445.02>

ГЕРАСИМОВА Л. Г., КУЗЬМИЧ Ю. В., ЩУКИНА Е. С., МАСЛОВА М. В., КИСЕЛЕВ Ю. Г.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, *e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru***МЕХАНОАКТИВАЦИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПРИЕМ ДЛЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРОВСКИТА**

Ссылка на данную статью: Герасимова Л.Г. Кузьмич Ю.В., Щукина Е.С., Маслова М.В., Киселев Ю.Г. Механоактивация – эффективный прием для усовершенствования технологии перовскита // Комплексное использование минерального сырья. – 2019. – №1. – С. 12-19. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.02>

Received: 11 December 2018 / Peer reviewed: 8 January 2019 / Accepted: 14 January 2019

Резюме: Показано, что воздействие механической энергии высокого напряжения на твердый гидратированный продукт, выделенный при обработке перовскита азотной кислотой, включает несколько физико-химических стадий его преобразования от диспергирования частиц, аморфизации их поверхности до образования структурных дефектов. За счет этого примерно в два раза увеличиваются показатели удельной поверхности ($S_{уд}$) и пористости ($V_{пор}$) механоактивированных частиц. Механоактивацию целесобразно проводить в течение 4-5 часов при достаточно высокой скорости вращения барабана – 650 об/мин, что связано с повышенной твердостью компонентов (рутил и анатаз), входящих в состав гидратированных продуктов. Используя предварительную обработку механоактивацией, удастся значительно увеличить химическую активность гидратированного продукта на стадии взаимодействия с серной кислотой концентрации 700-900 г/л H_2SO_4 . Судя по кинетическим кривым, удастся сократить продолжительность индукционного периода процесса за счет повышения скорости растворения аморфного слоя на частицах гидратированного продукта, а также повысить извлечение компонентов в сернокислотную жидкую фазу соответственно до 85 % и 76 % по TiO_2 в зависимости от условий его получения (при доступе воздуха или в автоклаве). При взаимодействии продукта с серной кислотой концентрации 700 г/л H_2SO_4 образуется стабильная жидкофазная система без формирования сульфатных осадков. Использование для растворения серной кислоты концентрации 900 г/л H_2SO_4 заметно ускоряет процесс. Однако повышенная кислотность снижает устойчивость системы, что сопровождается формированием титанового соединения в виде $TiOSO_4 \cdot H_2O$. Полученные результаты могут быть использованы при усовершенствовании азотно-сернокислотного варианта технологии перовскита.

Ключевые слова: перовскит, механоактивация, гидратированный продукт, диоксид титана, анатаз, рутил.

Information about authors: Gerasimova Lidia Georgievna, «Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”; Science Centre of Russian Academy of Sciences», 184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a. Dr.Sc.(Engineering). (81555)79-100. orcid.org/0000-0002-7609-4651. e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Kuzmich Yuriy Vasilevich, «Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”; Science Centre of Russian Academy of Sciences», 184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a. PhD. (Chemistry). (81555)79-451. orcid.org/0000-0002-6973-9116. e-mail: kuzmich@chemy.kolasc.net.ru

Shchukina Ekaterina Sergeevna, «Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”; Science Centre of Russian Academy of Sciences», Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a, PhD. (Engineering). orcid.org/0000-0002-1018-0012. e-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Maslova Marina Valentinovna, «Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”; Science Centre of Russian Academy of Sciences», 184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a, Dr.Sc.(Engineering). (81555)79-471. orcid.org/0000-0001-9738-3797. e-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru

Kiselev Yuriy Genadevich, «Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”; Science Centre of Russian Academy of Sciences», 184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Academical city, 26a. (81555)79-471. orcid.org/0000-0002-5773-4780

*ГЕРАСИМОВА Л.Г., КУЗЬМИЧ Ю.В., ЩУКИНА Е.С., МАСЛОВА М.В., КИСЕЛЕВ Ю.Г.**И.В.Тананаев атындагы химия және сирек элементтер мен минералды шикізаттар технологиясы институты. Апатиты, Ресей, *e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru***МЕХАНОАКТИВАЦИЯ – ПЕРОВСКИТ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ДАМЫТУҒА БАҒЫТАЛҒАН ТИІМДІ ӘДІС**

Түйіндемe: Перовскитті азот қышқыл арқылы өндeп бeлу кезіндегі гидратталған қатты өнімге жоғары қуатты механикалық энергияның әсері кезінде бөлшектерді ұсақтаудан бастап құрылымдық ақаулар пайда болғанша яғни олардың беттерін аморфизациялауы мен олардың осындай өзгерулері бір неше физика-химиялық сатылардан тұратыны көрсетілген. Осыған байланысты механобелсендетілген бөлшектердің үлес беттері ($S_{уд}$) мен кеуектердің ($V_{пор}$) көрсеткіштері екі есе арта түседі. Гидратталған өнімдерге кіретін компоненттердің қаттылығы жоғары болғандықтан (рутил мен анатаз) механобелсендетуді барабанның айналу жылдамдығы 650 айн/мин кезде 4-5 сағат аралығында өткізген дұрыс. Осылайша концентрациясы 700-

900 г/л H_2SO_4 болатын күкірт қышқылымен әрекеттесу кезінде алдын ала механобелсендету өндеу арқылы гидратталған өнімнің химиялық белсендігін арттыруға болады. Кинетикалық қисықтарға қарағанда гидратталған өнімдердің бөлшектеріндегі аморфтық беттердің еріту жылдамдығын жоғарлату арқылы индукциялық кезеңнің ұзақтылығын қысқартуға болады, сонымен қатар TiO_2 бойынша 85 % және 76 %-дейін күкірт-қышқылды фазаға компоненттердің алуын жоғарлатуға болады яғни олардың алу жағдайына байланысты. Өнімнің күкірт қышқылымен (концентрациясы 700 г/л H_2SO_4) әрекеттесу кезінде сульфаттық тұнбасыз тұрақты сұйықфазалық жүйе пайда болады. Еріту үшін концентрациясы 900 г/л H_2SO_4 болатын күкірт қышқылын пайдалану үрдісті жылдамдатады. Бірақ қышқылдығы жоғары болғанда жүйенің тұрақтылығы бұзылады, яғни $TiOSO_4 \cdot H_2O$ титан қоспасы құрылады. Алынған нәтижелер перовскит технологиясының азот-күкіртқышқылды нұсқасында пайдалануға мүмкіндігін кеңейтеді.

Түйін сөздер: перовскит, механобелсендету, гидратталған өнім, титан диоксиды, анатаз, рутил.

GERASIMOVA L.G., KUZMICH Y.V., SHCHUKINA E.S., MASLOVA M.V., KISELEV Y.G.

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences"; Science Centre of Russian Academy of Sciences, Russia, Apatity, *e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

THE MECHANICAL ACTIVATION AS AN EFFICIENT METHOD FOR THE IMPROVEMENT OF PEROVSKIT TECHNOLOGY

Abstract The effect of high-voltage mechanical energy of planetary mill on a solid hydrated product isolated by the treatment of perovskite with nitric acid has been established. The transformation includes several physicochemical steps such as dispersion of the particles, amorphization of their surface and formation of structural defects. It leads to approximately twofold increases in the specific surface area and porosity of the particles. The best result of mechanical activation was achieved at rotation speed of 650 rpm for 4-5 hours due to high hardness of rutile and anatase contained in hydrated products. The mechanical activation markedly increases the chemical activity of the hydrated product at the step of treatment with sulfuric acid of 700-900 g/l H_2SO_4 . The kinetic curves show the reduction in time of the induction period due to increasing in the dissolution rate of the amorphous layer in the hydrated product particles. Also the extraction of TiO_2 into sulfuric acid liquid phase up to 85% and 76% respectively, depending on the conditions (in air atmosphere or in an autoclave). At the concentration of 700 g/l H_2SO_4 a stable liquid system is observed without any sulphate precipitates. Increase in H_2SO_4 concentration up to 900 g/l markedly accelerates the extraction process. However, increased acidity reduces the stability of the system and promotes formation of $TiOSO_4 \cdot H_2O$ compound in the. The obtained results can be used to improve the nitric-sulfuric acid technology of perovskite.

Keywords: perovskite, mechanical activation, hydrated product, titanium dioxide, anatase, rutile

Введение. Современный подход к переработке минерального сырья должен базироваться на использовании эффективных технологических приемов, обеспечивающих комплексное использование сырья и экологичность процесса его переработки. Если говорить о титансодержащем сырье, то следует отметить, что Россия при огромных запасах его в месторождениях не обладает ни одним предприятием по его переработке. Множество причин препятствует преодолению этой проблемы. При этом вопрос по обеспечению производителей и потребителей титановой продукции остается не решенным, хотя и весьма актуальным. Актуальность заключается в том, что отсутствие в России титансодержащих материалов (металлический титан, диоксид титана и его соединения, в виде нетоксичных дубителей, эффективных сорбентов и др.) не позволяют успешно решать проблемы экономического роста страны и её безопасности в современном мире. Этот факт вселяет в ученых и технологов надежду на возможность развития отечественной титановой индустрии, которая позволит успешно развивать передовые отрасли промышленности. С этой точки зрения довольно перспективно просматривается вопрос

переработки Кольского минерального титано-редкометалльного сырья, комплексный состав которого позволит получать помимо титановых продуктов дополнительно редкие и редкоземельные металлы [1, 2].

Одним из наиболее подготовленных к освоению является месторождение перовскитовых руд Африканды. Несмотря на многочисленные варианты технологии перовскитового концентрата [3] практической реализации его химического передела до сих пор нет. Препятствием для реализации того или иного варианта технологии является, в первую очередь, «предельная» радиоактивность исходного сырья [4] и, конечно же, некоторые недостатки в осуществлении определенных технологических операций, что не позволяет достигать приемлемых для современных уровня техники показателей по выходу продуктов и экологии. На наш взгляд, наиболее перспективным среди известных способов является гибридный азотно-сернокислотный вариант, имеющий ряд преимуществ, в том числе, возможность отделения радиоактивных элементов (РАЭ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) в виде жидкой фазы в «голове» процесса, а также возможность эффективно

сконцентрировать их в удобных к дальнейшему захоронению активных отходах или пригодных к дальнейшей переработке редкоземельных концентратах [5-7]. Однако из-за низкой эффективности стадии сернокислотного растворения гидроксидов титана и редких металлов (ГП) - полупродукта азотнокислотной обработки - достичь высокую степень технологичности переработки перовскита не представляется возможным. Анализ литературных источников свидетельствует, что технологи работают над этой проблемой. В частности, некоторые авторы предлагают гидрофторидный вариант разложения перовскита [8]. Для интенсификации процесса выщелачивания компонентов в сернокислотную жидкую фазу в систему вводят фторидные соединения в виде плавиковой кислоты - HF или ее аммонийной соли - NH_4HF_2 . [9, 10].

Цель настоящих исследований заключается в изучении перспективы использования приема механоактивации для активации гидроксида титана и повышения его растворимости в серной кислоте.

Экспериментальная часть. Для исследований использовали гидроксидный осадок, выделенный из перовскитового концентрата при взаимодействии его с азотной кислотой. Состав перовскита приведен ниже:

Компонент	Мас. %
TiO_2	53,75
Nb_2O_5	1,22
Ta_2O_5	0,084
CaO	30,43
ThO_2	0,078
TR_2O_3	3,3
Fe_2O_3	3,31

Кислотную обработку проводили в режиме атмосферного и повышенного давления. Механизм протекающих процессов одинаков, кинетические показатели (скорость процесса) более высокие при проведении кислотного взаимодействия в автоклаве [11]. Перовскит (фракция частиц менее 70 мкм) загружали в раствор азотной кислоты концентрации 50 % HNO_3 . Объемный расход кислоты к массе концентрата $V_{ж}:T=4,5:1$. Пульпу постепенно нагревали до кипения и выдерживали при перемешивании в течение соответственно 10 ч и 5 ч с возвратом паро-газовой фазы в зону реакции. В названных выше условиях происходит отделение титана, редких металлов и

железа в виде осадка гидроксидов, а высокая растворимость кальция, РЗЭ и тория обеспечивает их стабильное состояние в азотнокислотной жидкой фазе (рисунок 1). Образовавшийся осадок (ГП) промывали методом водной репульсации с удалением маточного раствора.

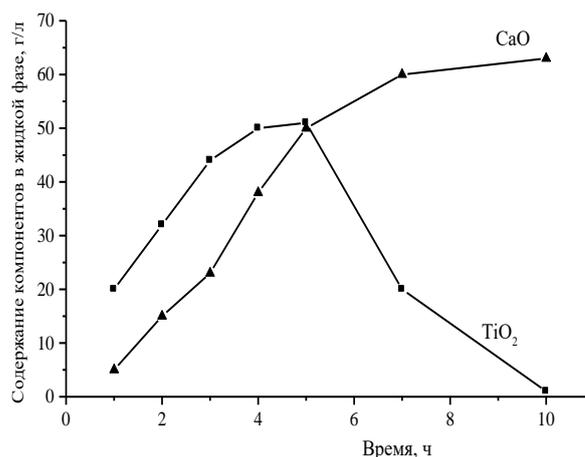


Рисунок 1 - Поведение титана и кальция при взаимодействии перовскита с азотной кислотой

Таблица 1. - Условия осаждения и характеристика осадка ГП (просушены при 100 °С)

Условия получения ГП	Фазовый состав осадка, масс. %	Общие потери массы после сушки и прокаливания при 850°С, мас. %
при атмосферном давлении (ГП-I)	рутил – 35, анатаз – 45, перовскит 15	8,2
при повышенном давлении (ГП-II)	рутил – 75, анатаз – 15, перовскит до 7	3,5

Судя по количеству оставшегося в ГП перовскита можно сделать вывод о более эффективном разложении минерала в условиях автоклава. При этом отмечено и повышение степени рутилизации ГП более чем в два раза (таблица 1).

Для дальнейшей переработки ГП с получением различных соединений титана и редких металлов авторы растворяли его в серной кислоте. При растворении, титан и редкие металлы переходят в жидкую фазу примерно в одинаковой степени. Поэтому интерпретацию

результатов проводили только по основному компоненту – TiO_2 . Навеску ГП с добавкой бифторида аммония от 0 – 2,0 % F к TiO_2 загружали в нагретый до 70-80 °С раствор серной кислоты концентрации 700-900 г/л H_2SO_4 . Расход кислоты из расчета достижения отношения массы концентрата к объему кислоты равного 1:4-6. Пульпу нагревали до кипения. Через 10 ч кипячения реакционную массу охлаждали и фильтрованием отделяли не растворившийся остаток. В таблице 2 указаны условия экспериментов.

Таблица 2 - Условия проведения экспериментов

№ п/п	H_2SO_4 , г/л	T:Vж	Добавка F, % к TiO_2
ГП-I получен в условиях атмосферы			
1	700	1:4	0
2	900	1:4	0
3	900	1:6	0
ГП-II получен в условиях автоклава			
4	700	1:4	0
5	700	1:3.5	0,25
6	700	1:5	2

На рисунке 2 представлена зависимость степени извлечения титана от продолжительности процесса растворения.

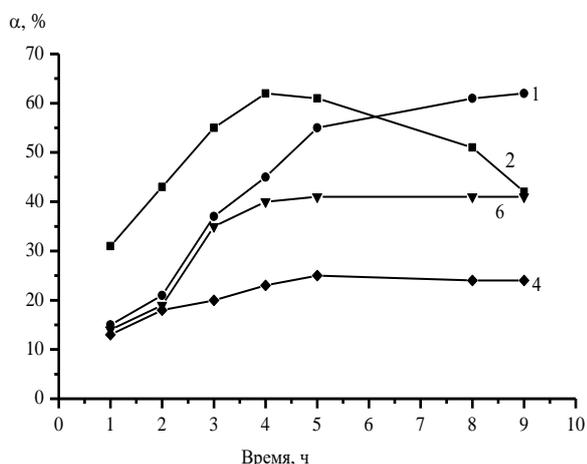


Рисунок 2 – Изменение степени извлечения титана (IV) в жидкую фазу (α , %) от времени растворения. (Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице 2).

В серной кислоте ГП-I растворяется значительно лучше, чем ГП-II. Так, при концентрации 700 г/л H_2SO_4 в раствор переходит 55 % по TiO_2 за 5 ч. Далее скорость процесса снижается и за последующие 5 ч степень извлечения увеличивается на 8 %

(рисунок 2 - кривая 1). По-видимому, растворяется вначале анатаз с метастабильной структурой. При повышении концентрации H_2SO_4 до 900 г/л частично растворяется и рутил. Параллельно происходит и разложение перовскита. Скорость растворения увеличивается и через 3,5 ч в раствор переходит более 60 % по TiO_2 (кривая 2, рисунок 2). Однако повышенная кислотность системы нарушает её стабильность, что сопровождается осаждением титановой фазы в виде титанилсульфата в моногидратной форме – $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТМ). Последующее растворение ГП-I совмещается с процессом осаждения СТМ. При 700 °С ГП-II растворяется значительно хуже – степень извлечения не превышает 20 % по TiO_2 . Почти в 2 раза повышается этот показатель при добавке фторида аммония.

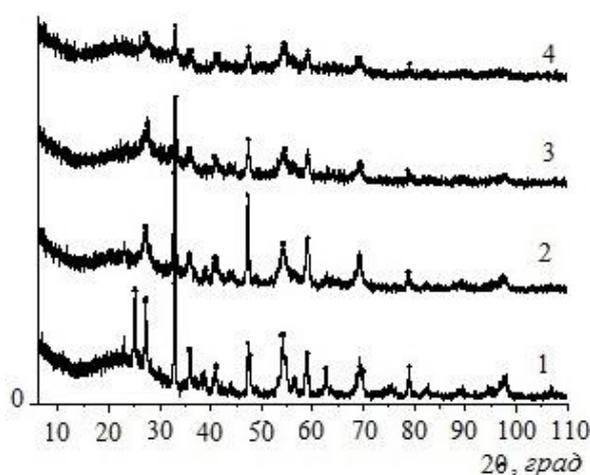
Для проведения экспериментов по механоактивации (МА) ГП использовали планетарную мельницу Fritsch - Pulverisette-7. Футеровка мельничных стаканов и мельничные шары изготовлены из металлического титана. Рабочая ёмкость мельничных стаканов – 50 мл, масса мелющих шаров составляла 60 г, диаметр 10 мм. Скорость вращения: 650 об/мин, соотношение массы шаров к массе материала 20:1, продолжительность обработки: 2, 5 и 10 часов. Загрузка материала на обработку в один барабан 6 г.

Исследование образцов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов проводилось с использованием химических и физико-химических методов. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенограммы снимались на приборе Shimadzu со скоростью 0,02 град/сек в диапазоне $2\theta=6-180^\circ$. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу ВЕТ с сорбцией-десорбцией азота. Химический состав, включая микропримеси, определяли рентгенофлуоресцентным анализом с использованием спектрографа МАКС-GV.

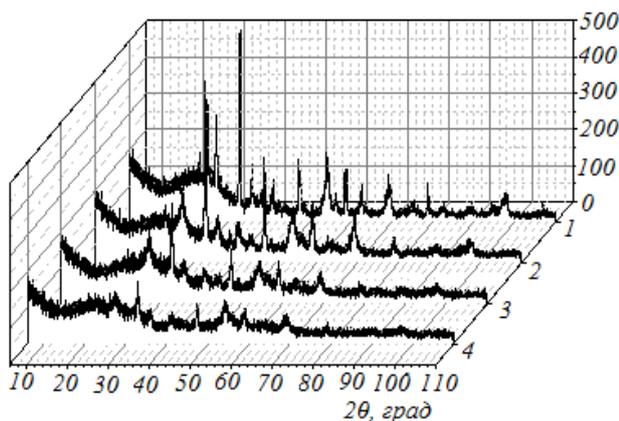
Обсуждение результатов. Низкая степень перехода компонентов из ГП в сернокислотную жидкую фазу обусловлена присутствием в нем кристаллической фазы рутила с плотной структурой. На наш взгляд, эффективным приемом для повышения активности твердых фаз является их МА [12, 13]. Наличие в настоящее время промышленного оборудования, с помощью которого можно осуществить этот прием, а также накопленный опыт его практического использования в различных

областях промышленности являются предпосылкой возможности его использования и на исследуемом объекте [14].

Механоактивация ГП, в ходе воздействия мелющих тел на обрабатываемый материал, сопровождается изменением крупности частиц, нарушением структурного порядка зерен вплоть до появления дефектов и трещин в кристаллах вещества. На рентгенограммах исследуемых образцов этот факт выражается уширением характерных пиков и снижением их интенсивности.



а)



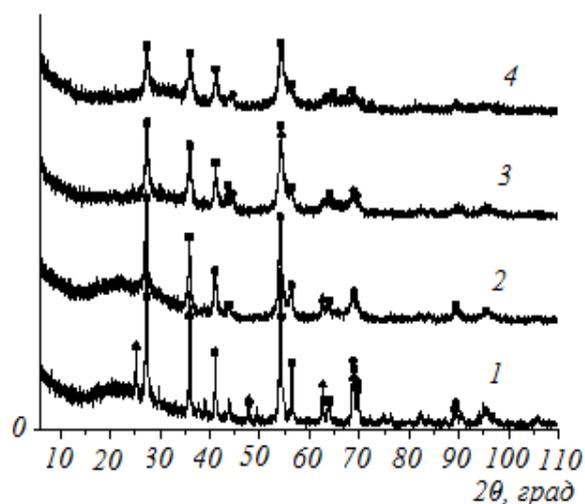
б)

Рисунок 3 - Дифрактограммы ГП-I. Система координат: а – двумерная, б – трехмерная.

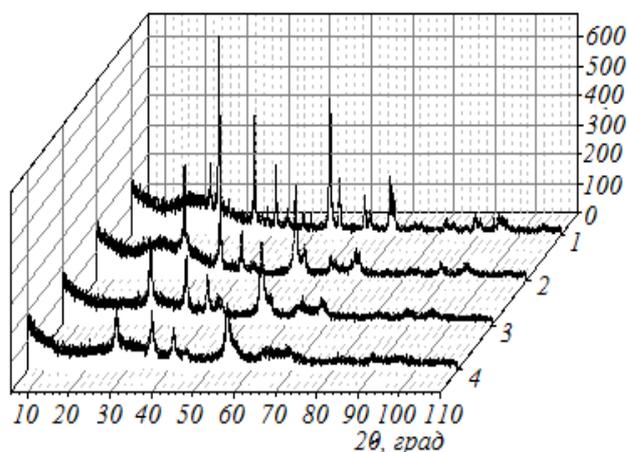
1- без МА; 2,3,4 МА в течение, соответственно 2, 5 и 10 ч ■ - рутил (21-1276), ▲ - анатаз (21-1272); ● - перовскит (82-0229).

Механизм морфологического генезиса в исследуемой твердофазной системе (ГП-I и ГП-II) в зависимости от времени МА практически одинаковый.

Однако степень преобразования фаз отличается. В частности, в составе ГП-I уже после 2 ч МА практически отсутствует анатаз, а после 10 ч значительно снижается и интенсивность пика рутила (рисунок 3). Морфология частиц минеральной фазы (перовскит) также изменяется в значительной степени, что связано с аморфизацией поверхности его частиц. Более прочная структура ГП-II препятствует преобразованию фаз и даже после длительного измельчения в составе осадка остается до 20 % рутила (рисунок 4). Пики, относящиеся к перовскиту из-за значительной степени аморфизации поверхностного слоя частиц минерала, отсутствуют.



а)



б)

Рисунок 4 - Дифрактограммы ГП-II: 1- без МА; 2, 3, 4 - МА в течение, соответственно 2, 5 и 10 ч ■ - рутил (21-1276), ▲ - анатаз (21-1272); ● - перовскит (82-0229). Система координат: а – двумерная, б – трехмерная.

В таблице 3 приведены показатели поверхностных свойств ГП после его МА ($S_{уд.}$ – удельная поверхность, $V_{пор}$ – общий объем пор). Таблица 3 - Влияние МА на поверхностные свойства ГП.

ГП после МА, в течение, ч	$S_{уд.}$, см ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г по адсорбции N ₂
ГП-I исх	14,2	0,032
2	24,7	0,037
5	29,0	0,042
10	32,6	0,44
ГП-II исх	8,9	0,022
2	15,6	0,025
5	16,2	0,026
10	20,0	0,034

Показатель $S_{уд.}$ исходных образцов ГП (перед механоактивацией) равны соответственно 14,2 и 8,9 см²/г соответственно. При МА наблюдается увеличение удельной поверхности частиц за счет изменения морфологии их поверхности. Аналогичная тенденция характерна и для показателя пористости частиц.

Изучено влияние МА на растворимость ГП в серной кислоте. Методика и параметры экспериментов соответствуют описанным выше. Результаты по степени извлечения титана (IV) в сернокислотную жидкую фазу при взаимодействии механически активированных осадков ГП с серной кислотой приведены на рисунке 5.

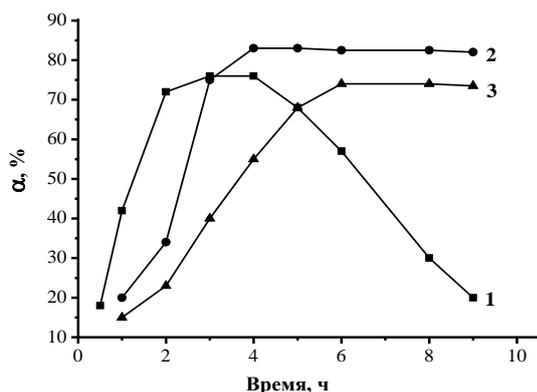


Рисунок 5 - Изменение степени извлечения титана(IV) в жидкую фазу (α , %) от времени растворения.

1 – ГП-I после МА, 700г/л H₂SO₄; 2 - ГП-I после МА, 900г/л H₂SO₄; 3 - ГП-II после МА, 700г/л H₂SO₄.

По характеру кривых видно, что предварительная МА заметно сокращает продолжительность индукционного периода процесса за счет повышения скорости

растворения реакционно - активного аморфного слоя на частицах ГП. Степень перехода титана (IV) из осадка в жидкую фазу при его взаимодействии с кислотой концентрации 700 г/л увеличивается и составляет для ГП-I 85 %, для ГП-II 66 %, что выше соответственно на 22 % и 40 %, чем при использовании неактивированного ГП. При этом скорость растворения ГП-II, меньше чем ГП-I.

Выводы. Показано, что прием механоактивации ГП эффективен с технологической точки зрения, поскольку позволяет увеличить растворимость гидратного продукта, выделенного при азотнокислотной обработке перовскита. При этом удается на 75-90 % перевести титан (IV) и редкие металлы в растворимое состояние и подготовить условия для их дальнейшей переработки.

Механоактивацию целесообразно проводить в течение 4-5 ч, что связано с повышенной твердостью входящих в состав ГП компонентов, особенно это характерно для ГП, формирующегося в условиях автоклава.

Используя предварительную обработку ГП механоактивацией, удается повысить извлечение компонентов из ГП-I и ГП-II соответственно до 85 % и 76 %. При этом происходит разложение активированного МА перовскита.

Использование для растворения ГП серной кислоты концентрации 900 г/л сопровождается нарушением стабильности титановой системы, что вызывает формирование титановых соединений в виде TiOSO₄·H₂O (СТМ).

Полученные результаты могут быть использованы при усовершенствовании азотно-сернокислотного варианта технологии перовскита.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-19-01522).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Митрофанова Г.В., Громов Е.В., Артемьев А.В., Черноусенко Е.В. Оценка эффективности комплексной переработки бедных апатито-нефелиновых руд, содержащих редкие и редкоземельные металлы. // Цветные металлы. – 2018 – №8. – С. 7-15. DOI: 10.17580/tsm.2018.08.01
- 2 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Ситник П.В., Николаев А.И. Вскрытие перовскитового концентрата гидрофторидом аммония. // Химическая технология. - 2015. – Т. 16. – № 4. – С. 219-223.

3 Krysenko, G.F., Eпов, D.G., Sitnik P.V., Medkov M.A. Nikolaev A.I. REE formation in hydrodifluoride processing of the perovskite concentrate. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2016. – V. 50. Iss. 5. – P. 867-871. <https://doi.org/10.1134/S0040579516050122>

4 Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Петров В.Б., Майоров В.Г. Перовскитовый концентрат - перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции. // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2015. – №2. – С. 26-34.

5 Герасимова Л.Г., Мельник Н.А., Николаев А.И., Щукина Е.С., Петров В.Б., Бычяня Ю.Г. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и её радиоактивная оценка. // *Экология промышленных производств*. – 2015. – Выпуск 1(59). – С. 54-59.

6 Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Петров В.Б., Бычяня Ю.Г. Азотнокислотное разложения перовскита в присутствии фторсодержащего реагента. // *Цветные металлы*. – 2017. – № 5. – С. 50-53. [DOI: 10.17580/tsm.2017.05.07](https://doi.org/10.17580/tsm.2017.05.07).

7 Мудрук Н.В., Коровина Ю.В., Елизарова И.Р., Николаев А.И. Выделение железоториевого кека из технологических растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата. // *Цветные металлы*. – 2017. – №6. – С. 63-68. [DOI: 10.17580/tsm.2017.06.10](https://doi.org/10.17580/tsm.2017.06.10).

8 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Ситник П.В., Николаев А.И. Выделение РЗЭ при гидрофторидной переработке перовскитового концентрата. // *Химическая технология*. – 2015. – Т. 16. – №10. – С. 625 - 630.

9 Перовский И.А., Бурцев И.Н. Гидротермальный синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения. // *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. – 2013. – №3 (219). – С. 16-19.

10 Karelin V.A., Strashko A.N., Dubrovin A.V., Sazonov A.V. Research of Fluorination Process of Rutile Concentrate. // *Procedia Chemistry*. – 2014. – V. 11. – P. 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.11.011>

11 Линкевич Е.Г., Соколов С.В. Поведение перовскита в процессе гидрометаллургического передела. // *Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений: Сб. статей IX Российского семинара по технологической минералогии*. – Петрозаводск. – 2015. – С. 33-37.

12 Kalinkin A.M., Usoltsev A.V., Kalinkina E.V., Zvereva I.A., Chislov M.V., Nevedomskii V.N. Effect of mechanical activation of coprecipitated precursor on synthesis of La₂Zr₂O₇. // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. Issue 14. – P. 15843–15848. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.053>

13 Малышев В.П., Турдукожаева (Макашева) А.М., Кайкенов Д.А. Развитие теории измельчения руд на основе молекулярной теории

соударений и формальной кинетики последовательных реакций. // *Обогащение руд*. – 2012. – № 4. – С. 29-35.

14 Богатырева Е.В. Эффективность применения механоактивации. – М: Изд-во МИСиС, 2017. – 334 с.

REFERENCES

1 Mitrofanova G.V., Gromov Ye.V., Artem'yev A.V., Chernousenko Ye.V. *Otsenka effektivnosti kompleksnoy pererabotki bednykh apatit-nefelinovykh rud, sodержashchikh redkiye i redkozemel'nyye metally* (Evaluation of the effectiveness of complex processing of poor apatite-nepheline ores containing rare and rare-earth metals). *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. **2018**. 8, 7-15 [DOI: 10.17580/tsm.2018.08.01](https://doi.org/10.17580/tsm.2018.08.01) (in Russ.).

2 Krysenko G.F., Eпов D.G., Medkov M.A., Sitnik P.V., Nikolayev A.I. *Vskrytiye perovskitovogo kontsentrata gidrodifloridom ammoniya* (Opening of perovskite concentrate with ammonium difluoride). *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical Technology*. **2015**. 16; 4, 219-223 (in Russ.).

3 Sitnik P.V., Medkov M.A. REE formation in hydrodifluoride processing of the perovskite concentrate. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. **2016**. 50; 5, 867-871 <https://doi.org/10.1134/S0040579516050122> (in Eng.).

4 Nikolayev A.I., Gerasimova L.G., Petrov V.B., Mayorov V.G. *Perovskitovyy kontsentrat - perspektivnoye netraditsionnoye syr'ye dlya proizvodstva titanovoy i redkometall'noy produktsii* (Perovskite concentrate is a promising unconventional raw material for the production of titanium and rare-metal products) *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya*. **2015**. 2, 26-34 (in Russ.).

5 Gerasimova L.G., Mel'nik N.A., Nikolayev A.I., Shchukina Ye.S., Petrov V.B., Bychenya YU.G. *Solyanokislotnaya tekhnologiya perovskitovogo kontsentrata i yeyo radioaktivnaya otsenka* (Hydroacid technology of perovskite concentrate and its radioactive evaluation) *Ekologiya promyshlennykh proizvodstv = Ecology of industrial productions*. **2015**. 1(59), 54-59. (in Russ.).

6 Gerasimova L.G., Nikolayev A.I., Petrov V.B., Bychenya YU.G. *Azotnokislotnoye razlozheniya perovskita v prisutstvii ftorsoderzhashchego reagenta* (Nitric acid decomposition of perovskite in the presence of a fluorine-containing reagent) *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. **2017**. 5, 50-53. [DOI: 10.17580/tsm.2017.05.07](https://doi.org/10.17580/tsm.2017.05.07) (in Russ.).

7 Mudruk N.V., Kоровина YU.V., Yelizarova I.R., Nikolayev A.I. *Vydeleniye zhelezo-toriyevogo keka iz tekhnologicheskikh rastvorov posle azotnokislotnogo vskrytiya perovskitovogo kontsentrata* (Isolation of iron-thorium cake from process solutions after nitric acid treatment of perovskite concentrate) *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. **2017**. 6, 63-68 (in Russ.).

8 Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A., Sitnik P.V., Nikolayev A.I. *Vydeleniye RZE pri gidroftoridnoy pererabotke perovskitovogo kontsentrata* (Isolation of REE in hydrofluoride processing of perovskite concentrate) *Khimicheskaya tekhnologiya= Chemical Technology*. **2015**. 16; 10, 625-630 (in Russ.).

9 Perovskiy I.A., Burtsev I.N. *Gidrotermal'nyy sintez sitinakita na osnove leykoksena Yaregskogo mestorozhdeniya* (Hydrothermal synthesis of sitinakite based on leucoxene of the Yarega field) *Vestnik Instituta geologii Komi NTS UrO RAN = Bulletin of the Institute of Geology, Komi SC UB RAS*. **2013**. №3 (219), 16-19. (in Russ.).

10 Karelin V.A., Strashko A.N., Dubrovin A.V., Sazonov A.V. Research of Fluorination Process of Rutile Concentrate. *Procedia Chemistry*. **2014**. 11, 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.11.011> (in Eng.).

11 Linkevich Ye.G., Sokolov S.V. *Povedeniye perovskita v protsesse gidrometallurgicheskogo peredela* (Perovskite behavior in the process of hydrometallurgical processing). *Tekhnologicheskaya mineralogiya prirodnykh i tekhnogenykh*

mestorozhdeniy: Sb. Statey IX Rossiyskogo seminaru po tekhnologicheskoy mineralogii (Technological mineralogy of natural and man-made deposits: Sat. Articles IX Russian Seminar on Technological Mineralogy) – Petrozavodsk, Russia, **2015**. 33-37 (in Russ.).

15 Kalinkin A.M., Usoltsev A.V., Kalinkina E.V., Zvereva I.A., Chislov M.V., Nevedomskii V.N. Effect of mechanical activation of coprecipitated precursor on synthesis of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Ceramics International*. **2016**. 42; 14, 15843–15848. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.053> (in Eng.).

12 Malyshev V.P., Turdukozhayeva (Makasheva) A.M., Kaykenov D.A. *Razvitiye teorii izmel'cheniya rud na osnove molekulyarnoy teorii soudareniy i formal'noy kinetiki posledovatel'nykh reaktsiy* (The development of the theory of grinding ores based on the molecular theory of collisions and the formal kinetics of sequential reactions) *Obogashcheniye rud = Enrichment of ores*. **2012**. 4, 29-35. (in Russ.).

13 Bogatyreva Ye.V. *Effektivnost' primeneniya mekhanoaktivatsii* (Efficiency of mechanical activation). Moscow: Publishing House MISIS. **2017**, 334. (in Russ.).