

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕТРАДИЦИОННОГО ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Н. В. Мудрук

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (Апатиты, Российская Федерация)

А. А. Антонов

Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики, ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (Апатиты, Российская Федерация)

А. И. Николаев

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (Апатиты, Российская Федерация)

О. В. Рыбалкина

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (Апатиты, Российская Федерация)

Статья поступила в редакцию 7 июля 2022 г.

Изучены варианты разложения лопаритового, перовскитового и сфенового концентратов соляной и азотной кислотами. Выполненные эксперименты позволили рассчитать параметры процессов и сопоставить их с известными кинетическими моделями. Изучение кинетических закономерностей необходимо для расширения представлений о кислотном разложении титаносодержащих минералов, а полученные параметры влияют на выбор оптимальных условий переработки минерального сырья.

Ключевые слова: перовскит, лопарит, сфен, кислотное разложение, кинетика, минеральное сырье, Арктическая зона Российской Федерации.

Введение

По запасам титанового сырья Россия занимает второе место в мире, но по структуре запасов отличается от большинства стран высокой долей нетрадиционных видов потенциальных источников титана — лопарита, перовскита, сфена, титаномагнетита и лейкоксена [1], месторождения которых сосредоточены в том числе на Кольском полуострове в Арктической зоне Российской Федерации (АЗРФ).

За рубежом в настоящее время нет примеров переработки нетрадиционного титанового сырья, основными источниками титана являются ильменит и рутил [2; 3]. Перовскитовые, лопаритовые и сфенистые руды в масштабах, пригодных для добычи, встречаются только в России, а в других странах известны в виде вкраплений в карбонатитовых месторождениях [4; 5]. В [6] приведены усредненные химические составы редкометалльных концентратов Кольского полуострова. Содержания основных компонентов в традиционных и нетрадиционных концентратах приведены в табл. 1. Титановое сырье

Таблица 1. Состав титановых концентратов, мас. %

Компонент	Нетрадиционное сырье			Традиционное сырье	
	Лопаритовый концентрат (ЛК)	Перовскитовый концентрат (ПК)	Сфеновый концентрат (СК)	Ильменитовый концентрат	Рутиловый концентрат
Nb ₂ O ₅	7,93—15,4	0,64—2,50	0,32—0,98	—	—
Ta ₂ O ₅	0,58—0,92				
TiO ₂	36,3—40,1	50,8—56,80	36,70—39,10	Не менее 54	Не менее 94
SiO ₂	0,53—1,27	0,12—1,93	28,7—30,00	Не более 4	Не более 1,5
Ln ₂ O ₃	28,3—34,7	2,18—10,70	0,37—0,70	—	—
CaO	3,86—4,43	26,3—38,10	23,9—27,70	—	0,01—0,05
Fe ₂ O ₃	0,20—1,15	0,43—2,00	0,60—1,40	Не более 30	Не более 3
Al ₂ O ₃	0,10—0,70	0,15—1,30	0,70—2,00	Не более 4	Не более 0,6

Кольского полуострова по сравнению с ильменитом и рутилом характеризуется меньшим содержанием титана и более сложным составом. Эти особенности, во-первых, непосредственно влияют на степень рентабельности переработки нетрадиционных титановых руд, во-вторых, накладывают дополнительные требования на рациональное использование сырья.

Переработка нетрадиционных титановых концентратов с получением лишь диоксида титана в настоящее время нерентабельна. Необходим комплексный подход с точки зрения экологии и экономики с получением широкого спектра продуктов и полупродуктов. В данном случае с учетом состава сырья такими продуктами помимо диоксида титана могут быть соединения тантала, ниобия, редкоземельных элементов (РЗЭ). В текущих условиях рынка положительная экономическая эффективность использования титанового сырья Кольского полуострова может обеспечиваться именно за счет высокой добавочной стоимости редкометалльной продукции как источника стратегических и конструкционных материалов. Не менее важны более полное использование минерального сырья и уменьшение количества твердых отходов, что является значимым фактором разработки месторождений в Арктической зоне, которая должна вестись в соответствии с принципами рационального природопользования.

В связи со всем перечисленным создание нового производства по добыче и переработке нетрадиционных титановых руд с производством диоксида титана, а также дефицитной и востребованной на отечественном рынке редкометалльной продукции для современного материаловедения и металлургии является актуальной и важной задачей освоения АЗРФ и ее природных ресурсов.

На Кольском полуострове в настоящее время разрабатываются Ловозерское месторождение (ис-

точник ЛК, до 10 тыс. т/год) и группа Хибинских месторождений (потенциальный источник СК) (рис. 1). Причем существующие масштабы добычи руды на Хибинских месторождениях (около 50 млн т/год) могут обеспечить производство до 100 тыс. т/год в пересчете на диоксид титана [7]. Африкандское месторождение перовскито-титаномагнетитовых руд рассматривается как перспективный источник ПК [7—9]. Лицензия на данное месторождение с июня 2020 г. принадлежит компании «Аркминерал-ресурс» (дочерняя структура ООО «Сервисная горная компания «Аркминерал»). Предусмотрено двухэтапное освоение месторождения с постройкой горно-обогатительного комбината для производства ПК [10]. Использование доступного нетрадиционного сырья Кольского полуострова способно обеспечить основные потребности страны в титановой и редкоземельной продукции.

Лопарит (Na,Ce,Ca)(Ti,Nb)O₃ и перовскит CaTiO₃ входят в одну минералогическую группу. Выделяют два структурных типа перовскитов — с кубической и орторомбической структурами [11]. Снижение симметрии вызывает изменение химического состава, повышенное содержание титана и примесей искажает структуру. Структура лопарита более деформирована по сравнению со структурой перовскита вследствие преимущественных изоморфных замещений ионов Ca на Ln и Na, а Ti — на Nb и Fe, и по уточненным данным скорее может быть отнесена к орторомбической [12], нежели к кубической [13]. Было установлено, что лопарит является аксессуарным или породообразующим минералом большинства щелочных пород Ловозерского и Хибинского массивов [14]. Содержание лопарита изменяется в очень широких пределах, достигая 60 об. % в лопаритовых малиньтах и ийолитах при среднем содержании лопарита в руде месторожде-

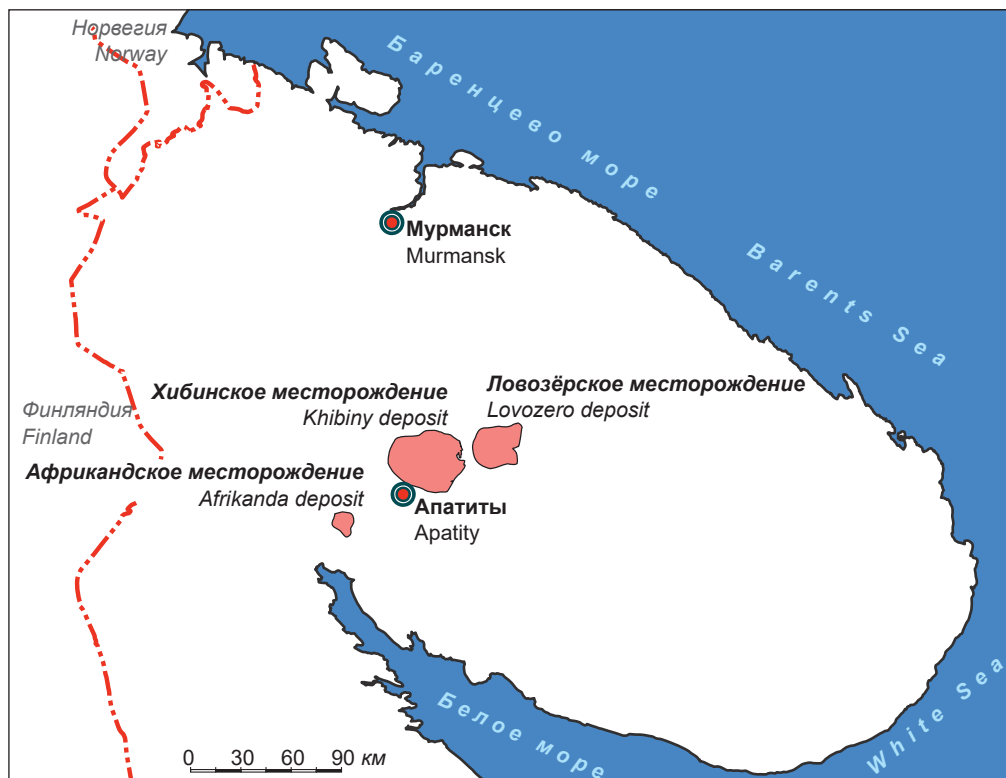


Рис. 1. Расположение месторождений нетрадиционного титанового сырья на Кольском полуострове
 Fig. 1. Location of deposits of non-conventional titanium raw materials on the Kola Peninsula

ния Карнасурт около 2% [15]. Среднее содержание перовскита в руде Африкандского месторождения превышает 15%.

Сфен CaTiSiO_5 имеет моноклинную структуру [16] и относится к силикатным минералам, по содержанию кальция близок к перовскиту, но с меньшим содержанием Ti и Nb, чем в перовските и лопарите. В породах Хибинского массива сфен является акцессорным или породообразующим минералом, наибольшие концентрации которого связаны с фидолитами Главного кольца (до 90 об. % в апатито- и нефелинититанитовых породах) [17]. Среднее содержание сфена в добываемых апатит-нефелиновых рудах Хибинских месторождений около 3%. Практический интерес в использовании сфена связан прежде всего с возможностью получения из него соединений титана — дубителя кож, сорбентов, пигментных продуктов, компонентов сварочных материалов и др. [8]. Многие технологические схемы получения СК и его переработки, созданные в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра (КНЦ) РАН, прошли испытания в опытно-промышленном масштабе в АО «Апатит» и подготовлены для внедрения в производство. Принципиальная возможность выделения редкоземельных элементов и ниобия из сфена показана, но экономическая целесообразность не кажется очевидной из-за низкого их содержания

в СК. Значительные запасы сфена делают его перспективным титановым сырьем, а также продуктом для использования в составе покрытий сварочных электродов и в качестве минерального пигмента лакокрасочных изделий [18].

Для переработки титаносодержащих концентратов используются кислотные методы разложения, которые основаны на различии растворимости в кислотах титана и сопутствующих ему компонентов [6]. Систематические исследования нетрадиционного титанового сырья, проводимые в КНЦ РАН, позволили выявить особенности геологии их месторождений, химического состава руд и минералов, разработать процессы обогащения руд и химической переработки концентратов. В ИХТРЭМС КНЦ РАН были подготовлены технологические схемы комплексов переработки титаносодержащих концентратов с получением широкого спектра товарной продукции [9; 19; 20]. Гидрометаллургические методы переработки нетрадиционного титанового сырья, прежде всего ПК и СК, включающие их разложение неорганическими кислотами, наиболее технологичны. В зависимости от используемой для разложения концентрата минеральной кислоты в результате получают, как правило, твердый продукт и раствор, которые направляются на дальнейшую переработку.

Заметная степень разложения ЛК, ПК и СК достигается при использовании соляной кислоты

высокой концентрации (> 30%) и при повышенных температурах. Разложение интенсифицируется при проведении процесса в автоклавных условиях и дополнительном измельчении концентратов. Разложение концентратов растворами соляной кислоты сопровождается переходом в раствор хлоридов Ca, Na, Ln, Fe, Th. На начальной стадии разложения в раствор также переходят Ti, Nb, Ta и Si, но в условиях процесса при уменьшении содержания свободной кислоты происходит термогидролиз их хлоридных комплексов с образованием гидратированных оксидов данных элементов [19].

Азотнокислотное разложение минералов решает одну из важнейших задач процесса — отделение титана, ниобия и тантала от РЗЭ, кальция, натрия и тория. В итоге в осадке от разложения концентрируются Ti, Nb и Ta в виде гидроксидов или гидратированных оксидов, в азотнокислотном растворе — РЗЭ, Ca, Na, Fe, Th и U [19]. На рис. 2 приведена принципиальная схема азотнокислотной переработки ПК (СТМ — сульфат титанила моногидрат, $TiOSO_4 \cdot H_2O$).

Сопоставление данных о процессах и закономерностях взаимодействия редкометалльного сырья с растворами минеральных кислот в ходе различных физико-химических преобразований (в данном случае процессов разложения при обработке неорганическими кислотами) представляет практический интерес для выбора рациональных условий переработки сырья. В настоящей работе были проведены эксперименты по разложению трех титансодержащих концентратов и рассчитаны кинетические параметры протекающих реакций. Полученные данные необходимы, чтобы выбрать условия кислотного разложения концентратов и оценить головную операцию технологии переработки нетрадиционных видов титанового сырья.

Материалы и методы анализа

В качестве объектов исследования были использованы концентраты: лопаритовый, полученный в ООО «Ловозерский ГОК», сфеновый — в АО «Апатит» и перовскитовый — в Горном институте КНЦ РАН (фракции < 63 мкм). Содержание основного минерала в каждом концентрате составляло не менее 95%. По данным рентгенофазового анализа (РФА, рис. 3) и минералогического анализа исследуемые титансодержащие концентраты содержали в каче-

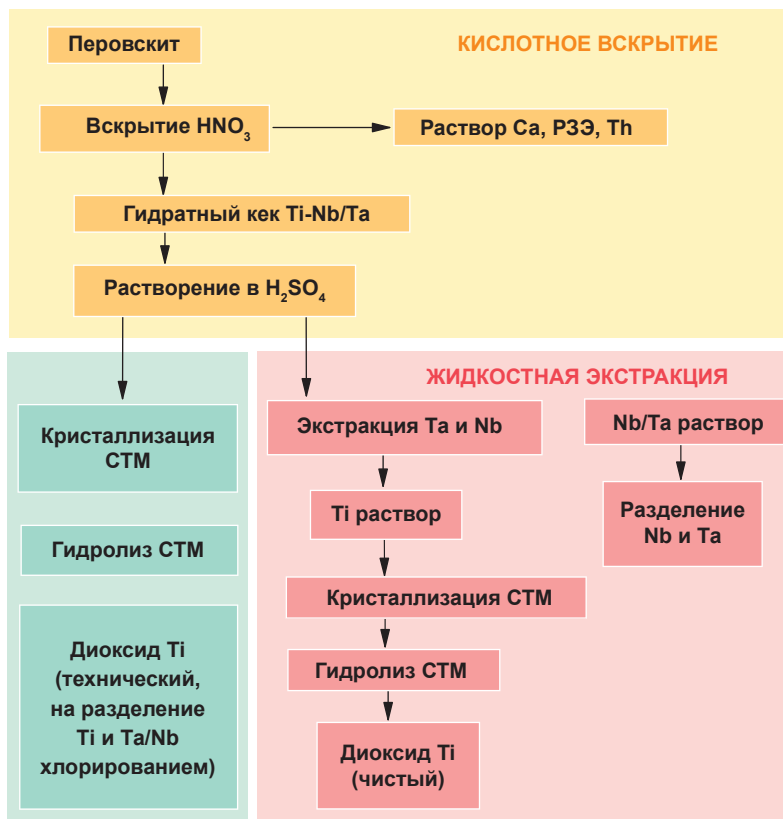


Рис. 2. Принципиальная схема азотнокислотной переработки ПК [19]
Fig. 2. Basic diagram of the perovskites nitric acid processing [19]

стве основных минеральных примесей эгирин < 3% (в ЛК и СК), гематит < 3% и кварц ~ 5% (в ПК). Содержание основных компонентов в исследуемых образцах концентратов приведено в табл. 2.

Для изучения кинетических закономерностей разложения концентратов проводили неорганическими кислотами марок «хч» HCl и «осч» HNO_3 в одинаковых условиях. Условия процесса: предварительно отобранная фракция всех концентратов составляла < 63 мкм, температура процесса 378 К, атмосферное давление, время — от начала кипения смеси от 0 до 6 ч, концентрация HCl — 32%, HNO_3 — 42%, соотношение массы навески и объема добавляемой кислоты $T:V_{ж} = 1:4$ (30 г и 120 мл). В реализованных нами условиях солянокислотного разложения термогидролиз не протекал, так как в растворе сохранялся большой избыток соляной кислоты.

По истечении выбранного времени смеси фильтровали, содержания элементов в фильтратах определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ICPS-9000 Shimadzu (Япония). Данные РФА получали на дифрактометре Shimadzu D6000 (Япония) с монохромным $CuK\alpha$ -излучением ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Осадки после разложения азотной кислотой высушивали, а затем разделяли методом отстаивания в воде — на часть оставшегося не вскрытым концентрата и часть образовавшихся в ходе реакции

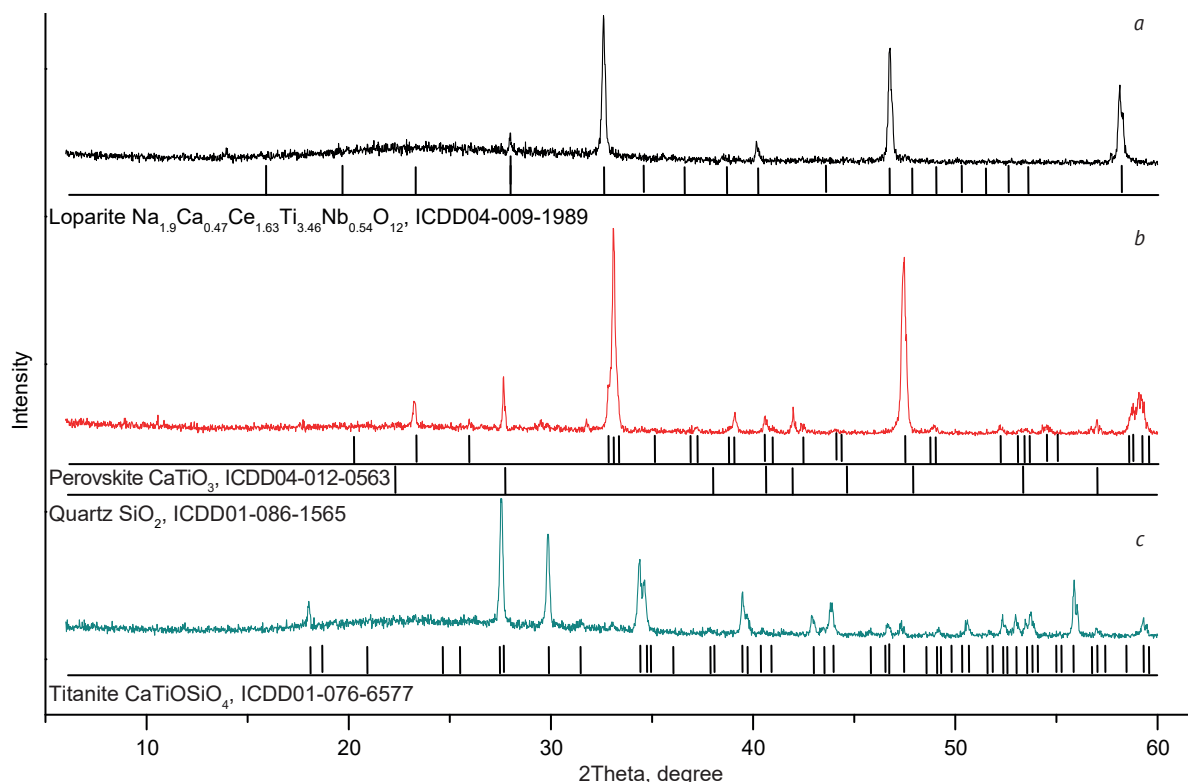


Рис. 3. Диаграммы РФА образцов ЛК (а), ПК (b) и СК (с)
 Fig. 3. XRD patterns of loparite (a), perovskite (b), and titanite (c) concentrates

Таблица 2. Содержание основных компонентов в исследуемых образцах, мас. %

Компонент	ЛК	ПК	СК	Компонент	ЛК	ПК	СК
Nb ₂ O ₅	6,607	1,069	0,521	Al ₂ O ₃	1,314	0,755	1,0770
Ta ₂ O ₅	0,645	0,071	0,052	SiO ₂	1,530	1,560	18,710
TiO ₂	35,500	51,660	39,200	Na ₂ O	7,162	0,553	0,605
CaO	7,433	30,790	24,790	ThO ₂	0,739	0,112	0,019
MgO	0,047	1,066	0,105	UO ₂	0,025	0,017	0,002
Fe ₂ O ₃	0,700	2,374	1,048	Ln ₂ O ₃	27,900	4,792	0,845

гидроксидов титана, тантала и ниобия (гидратный кек — ГК). Степень перешедшего в ГК титана рассчитывали по разнице в массе титана в исходной навеске концентрата и массах титана, перешедшего в раствор и оставшегося в невскрытом концентрате в осадке после процесса.

Порядок реакции определяли экспериментально — по виду графика, построенного в соответствующей системе координат, расчеты кинетических параметров проводили по формулам, приведенным в табл. 3 и 4.

Энергию активации E_a определяли для оценки гетерогенного взаимодействия при разложении

концентратов азотной кислотой с помощью графического метода, используя уравнение Аррениуса и его линейную форму (табл. 5) [21]. Эксперименты для расчета значений E_a проводили при 343, 363 и 378 К.

Результаты и обсуждение

По достижении температуры кипения смеси, что соответствовало нулевой точке опыта, переход каждого из контролируемых элементов (содержание ΣРЗЭ, Ca и Ti) в раствор имел значения больше нуля, что свидетельствует о начале процессов перехода компонентов в раствор при изначальном контакте

Таблица 3. Кинетические уравнения, описывающие реакции нулевого, первого и второго порядка

Порядок реакции	Уравнение	Линейная форма уравнения	Формула для расчета константы скорости реакции
0	$-\frac{dC}{dt} = k_0$	$C = C_0 - k_0 t$	$k_0 = \frac{C_0 - C}{t}$
1	$-\frac{dC}{dt} = k_1 C$	$\ln C = \ln C_0 - k_1 t$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$	$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right)$
β (произв.)	$-\frac{dC}{dt} = k_\beta C^\beta$	$\frac{1}{C^{\beta-1}} = \frac{1}{C_0^{\beta-1}} + (\beta-1) k_\beta t$	$k_\beta = \frac{1}{t} \frac{1}{\beta-1} \left(\frac{1}{C^{\beta-1}} - \frac{1}{C_0^{\beta-1}} \right)$

Примечание. t — время, ч; C_0 — исходное содержание компонента в концентрате, %; C — содержание компонента в концентрате в момент времени t , %; k_0, k_1, k_2 — константы скорости химической реакции.

Таблица 4. Кинетические уравнения, описывающие топохимические реакции

Уравнение Казеева — Ерофеева — Колмогорова	Линейная форма уравнения	Система уравнений для расчета параметров k и m
$\alpha = 1 - \exp(-kt^m)$	$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln k + m \ln t$	$\ln(-\ln(1-\alpha_1)) = \ln k + m \ln t_1$ $\ln(-\ln(1-\alpha_2)) = \ln k + m \ln t_2$ $(0 \leq \alpha \leq 1 \quad 0 \leq t_1 \leq t_2)$

Примечание. α — степень превращения вещества, %; m — эмпирический коэффициент, t — время; k — константа скорости химической реакции.

Таблица 5. Уравнение Аррениуса, его линейная форма и формула для расчета E_a графическим методом

Уравнение Аррениуса	Линейная форма уравнения	Формула для расчета E_a
$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$	$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$	$E_a = -\text{tg} \alpha \cdot R$

Примечание. E_a — энергия активации, Дж/моль; A — предэкспоненциальный множитель; R — молярная газовая постоянная 8,31 Дж/моль·К; T — температура, К; k — константа скорости химической реакции; e — основание натурального логарифма.

с соляной и азотной кислотами. Зависимость извлечений компонентов в раствор от времени разложения соляной кислотой представлена на рис. 4, азотной — на рис. 5.

С использованием известных кинетических моделей (табл. 3) проведена оценка степени разложения исходных концентратов и перехода в раствор основных компонентов — титана, кальция и РЗЭ. Для кинетических кривых всех процессов получены уравнения линейных анаморфоз с коэффициен-

тами детерминации $R^2 > 0,8$, а также рассчитаны константы скорости процессов извлечения (табл. 6 и 7). Полученные данные показали, что определяющей стадией в процессах извлечения титана, кальция и РЗЭ соляной кислотой является химическое превращение, а скорость переноса реагентов к поверхности раздела фаз сравнительно мала. При таком характере протекания реакции скорость разложения концентрата постоянна, и с увеличением температуры смеси можно добиться значительного

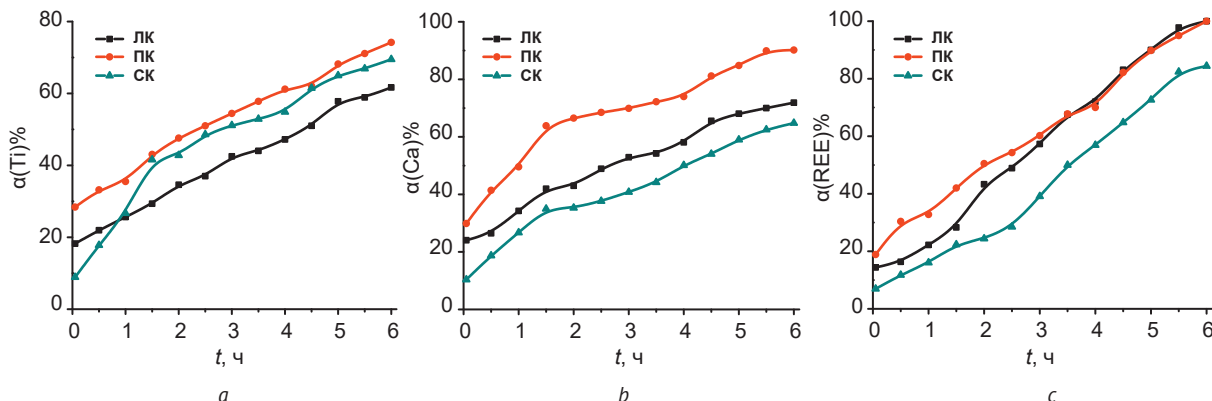


Рис. 4. Извлечение компонентов (а – титана, b – кальция, c – P3Э) из раствора в зависимости от времени разложения концентратов соляной кислотой

Fig. 4. Extraction of components (a – titanium, b – calcium, c – REE) depending on the time of leaching by hydrochloric acid

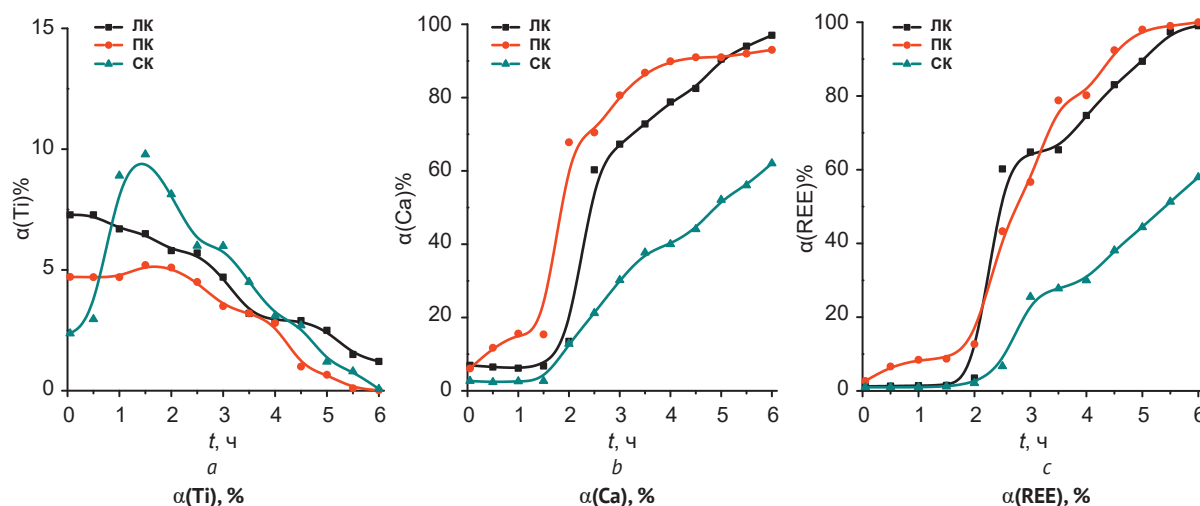


Рис. 5. Извлечение компонентов (а – титана, b – кальция, c – P3Э) из раствора в зависимости от времени разложения концентратов азотной кислотой

Fig. 5. Extraction of components (a – titanium, b – calcium, c – REE) from solution depending on the time of the concentrate decomposition with nitric acid

уменьшения времени процесса. Механизм разложения азотной кислотой, по-видимому, носит сложный характер. Об этом свидетельствует дробное значение порядка химической реакции. Для процессов азотнокислотного разложения концентратов помимо констант скорости (табл. 7) рассчитаны также значения произвольного (дробного) порядка реакции (табл. 8).

На кривых извлечения титана азотной кислотой из ПК и СК с течением времени появляется перегиб, который можно объяснить тем, что вначале скорость реакции определяется диффузионным фактором, а после перегиба — кинетическим. Про-

Таблица 6. Кинетические параметры процессов перехода Ti, Ca и P3Э в раствор при разложении концентратов HCl

Порядок реакции	Ti		Ca		P3Э	
	R^2	k_x	R^2	k_x	R^2	k_x
ЛК						
0	0,993	7,4	0,988	8,2	0,991	15,8
1	0,986	0,1	0,977	0,2	0,527	1,0
2	0,955	0,002	0,957	0,004	0,146	6,7
ПК						
0	0,989	7,6	0,947	9,0	0,993	13,3
1	0,986	0,2	0,903	0,3	0,465	0,9
2	0,943	0,004	0,802	0,013	0,145	6,6

Окончание табл. 6

Порядок реакции	Ti		Ca		P3Э	
	R^2	k_x	R^2	k_x	R^2	k_x
СК						
0	0,972	6,946	0,980	8,5	0,981	13,9
1	0,971	0,2	0,974	0,1	0,899	0,3
2	0,976	0,004	0,948	0,003	0,736	0,008

Примечание. R^2 — коэффициент детерминации; k_x — константа скорости химической реакции ($x = 0, 1, 2$).

Таблица 7. Кинетические параметры процессов перехода Ti, Ca и P3Э в раствор при разложении концентратов HNO_3

Порядок реакции	Ti		Ca		P3Э	
	R^2	k_x	R^2	k_x	R^2	k_x
ЛК						
0	0,967	-1,1	0,890	18,6	0,880	20,0
1	0,968	-0,1	0,885	0,6	0,815	0,7
2	0,968	$-1,22 \cdot 10^{-4}$	0,553	0,037	0,347	0,096
β	0,967	-1,1	0,913	11,5	0,889	12,6
ПК						
0	0,847	-1,1	0,800	16,7	0,924	20,1
1	0,848	-0,01	0,929	0,5	0,682	1,1
2	0,848	$-1,00 \cdot 10^{-8}$	0,945	0,025	0,150	6,7
β	0,842	-0,8	0,933	10,2	0,926	12,5
СК						
0	0,299	-1,0	0,964	11,5	0,921	10,5
1	0,295	-0,01	0,952	0,2	0,897	0,1
2	0,290	$-1,07 \cdot 10^{-4}$	0,905	0,003	0,843	0,002
β	0,412	-0,05	0,965	7,37	0,927	1,3

Примечание. R^2 — коэффициент детерминации, k_x — константа скорости химической реакции ($x = 0, 1, 2, \beta$).

дукты реакций в этом случае обволакивают непрореагировавшие частицы концентратов и замедляют доступ кислоты к поверхности минералов.

Отрицательный наклон кривых извлечения Ti азотной кислотой (см. рис. 5а) указывает на выпадение в осадок метатитановой кислоты под действием сильного окислителя в соответствии с уравнением

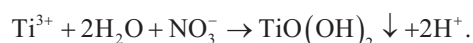


Таблица 8. Значения произвольного порядка реакции для процессов перехода Ti, Ca и P3Э в раствор при разложении концентратов HNO_3

Компонент	β		
	ЛК	ПК	СК
Ti	0	0,1	0,9
Ca	0,1	0,1	0,1
P3Э	0,1	0,1	0,5

Помимо образования осадка реакционная способность кислоты H_2TiO_3 (или $TiO(OH)_2$) снижается при длительном кипячении вследствие процессов оляции-оксоляции. Наблюдаемое при этом изменение коэффициента детерминации линейной анаморфозы невозможно объяснить только содержанием извлекаемого компонента в исходном концентрате: коэффициент активности азотной кислоты в процессе разложения, по-видимому, существенно меняется и уже не может считаться равным единице на всей области определения.

Содержание титана уменьшается, так как происходит образование ГК, большую часть которого составляет метатитановая кислота. Выпадение в осадок H_2TiO_3 — топохимическая реакция, и ее кинетика может быть описана согласно обобщенному уравнению кинетики топохимических реакций, выведенному Ерофеевым в 1946 г. (уравнение Ерофеева — Аврами) [22]. Позднее оно было приведено к наиболее известному виду топокинетического уравнения применительно к реакциям твердых веществ, которое известно как уравнение Казеева — Ерофеева — Колмогорова [23] (см. табл. 4). Особенностью топохимической реакции является то, что она локализована на границе раздела фаз, при этом граница с течением процесса претерпевает изменение структуры и свойств.

Для оценки степени превращения вещества α (выпавшей мета-

Таблица 9. Содержание титана в жидкой и твердой фазах при разложении концентратов азотной кислотой

t, ч	m(Ti), г								
	В нескрытом концентрате			В растворе			В ГК		
	ЛК	ПК	СК	ЛК	ПК	СК	ЛК	ПК	СК
0,05	5,82	8,44	6,09	0,46	0,44	0,17	0,10	0,41	0,79
0,5	5,43	8,06	5,74	0,46	0,44	0,21	0,49	0,79	1,10
1,0	4,20	7,17	4,87	0,43	0,44	0,63	1,75	1,68	1,55
1,5	3,81	6,78	4,22	0,41	0,48	0,69	2,16	2,03	2,14
2,0	3,78	6,22	3,99	0,37	0,47	0,57	2,23	2,60	2,49
2,5	3,45	5,73	3,65	0,36	0,42	0,42	2,57	3,14	2,98
3,0	2,76	5,10	3,44	0,30	0,33	0,42	3,32	3,86	3,19
3,5	2,15	4,22	3,07	0,20	0,30	0,32	4,03	4,77	3,66
4,0	2,01	3,63	2,88	0,19	0,26	0,22	4,18	5,40	3,95
4,5	1,35	3,18	2,12	0,19	0,09	0,19	4,84	6,02	4,74
5,0	1,13	2,75	1,68	0,16	0,06	0,08	5,09	6,48	5,29
5,5	0,77	2,04	1,32	0,10	0,01	0,06	5,51	7,24	5,67
6,0	0,37	1,63	0,99	0,08	0,00	0,00	5,93	7,66	6,06

Таблица 10. Степень превращения H₂TiO₃

t, ч	α(H ₂ TiO ₃), %			t, ч	α(H ₂ TiO ₃), %		
	ЛК	ПК	СК		ЛК	ПК	СК
0,05	0,015	0,044	0,113	3,5	0,631	0,514	0,520
0,5	0,076	0,085	0,156	4,0	0,656	0,581	0,561
1,0	0,275	0,181	0,220	4,5	0,759	0,648	0,672
1,5	0,338	0,218	0,304	5,0	0,798	0,697	0,750
2,0	0,350	0,280	0,353	5,5	0,864	0,779	0,805
2,5	0,402	0,338	0,422	6,0	0,930	0,824	0,859
3,0	0,520	0,416	0,452				

Таблица 11. Кинетические параметры образования метатитановой кислоты при разложении концентратов HNO₃

Концентрат	Кинетические параметры модели Казеева — Ерофеева — Колмогорова			Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя		
	m	k	R ²	A	E _a , Дж/моль	R ²
ЛК	1,06	0,267	0,965	0,468	223,04	0,998
ПК	0,79	0,264	0,883	0,067	17,20	0,987
СК	0,59	0,387	0,801	0,104	20,03	0,976

титановой кислоты) проводили разделение осадков методом отстаивания и рассчитывали степень титана, перешедшего в ГК (табл. 9). Полученные данные по α(H₂TiO₃) приведены в табл. 10.

По значениям α(H₂TiO₃) в координатах линейной формы уравнения Казеева — Ерофеева — Колмогорова были построены соответствующие зависимости (рис. 6). На основании полученных данных были рассчитаны кинетические параметры m и k для процессов образования метатитановой кислоты при разложении концентратов и коэффициенты детерминации R² уравнений (табл. 11).

Параметр m позволяет определить характер протекания реакции. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс образования H₂TiO₃ при разложении азотной кислотой ЛК контролируется химической кинетикой (m > 1), а в случае разложения ПК и СК — диффузией (m < 1). Следовательно, путем повышения температуры можно добиться ускорения процесса азотнокислотного разложения ЛК, а на процессы разложения ПК и СК существенно повлияют измельчение и интенсивное перемешивание реакционной смеси. Рассчитанные значения энергии активации E_a (см. рис. 7, табл. 11) подтверждают полученные данные. Значение E_a для лопарита свидетельствует о протекании процесса в кинетической области (> 40 Дж/моль), а для ПК и СК — о том, что данные процессы лимитируются внешней диффузией (10—20 Дж/моль). Можно утверждать, что на ускорение реакции в этом случае в большей степени повлияет улучшение перемешивания смеси, нежели повышение степени измельчения концентратов.

При разложении концентратов соляной кислотой наблюдается линейная зависимость степени извлечения компонентов от времени, процесс может рассматриваться как элементарная реакция нулевого порядка. Разложение азотной кислотой для

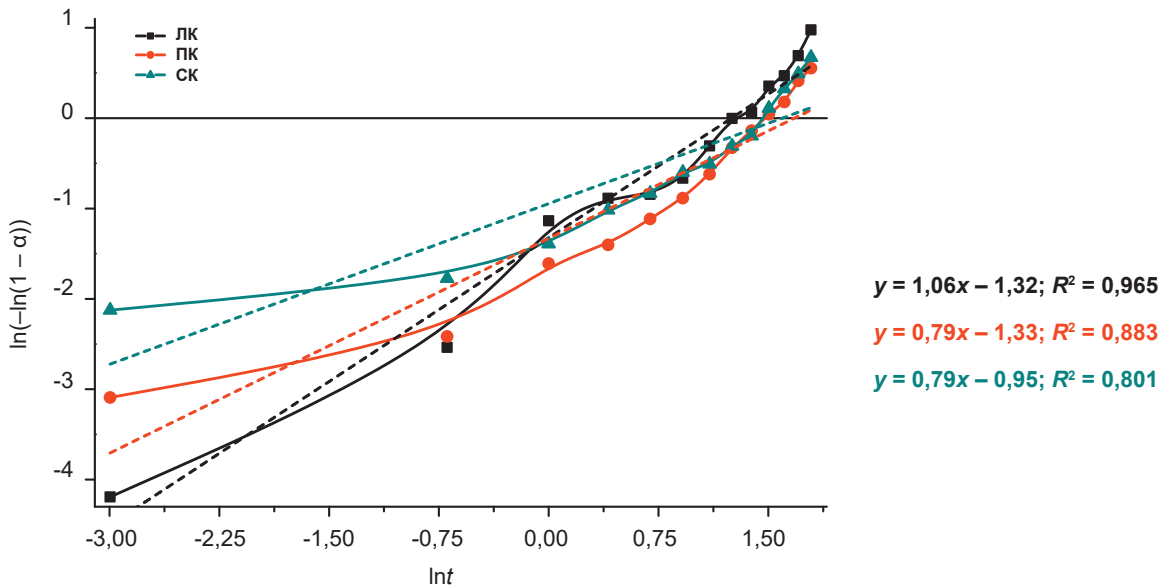


Рис. 6. Влияние времени синтеза на степень превращения H_2TiO_3 в координатах линейной формы уравнения Казеева – Ерофеева – Колмогорова
 Fig. 6. Effect of synthesis time on the degree of H_2TiO_3 conversion in coordinates of the linear form of the Kazeev – Erofeev – Kolmogorov equation

всех изучаемых титансодержащих концентратов осложняется попутным образованием ГК, и помимо реакции нейтрализации кислоты зерном минерала в системе также протекают окислительно-восстановительные процессы. Дробные значения порядка химической реакции при разложении концентратов азотной кислотой указывают на сложный механизм процесса.

Расчеты кинетических параметров топохимического процесса образования метатитановой кислоты при азотнокислотном разложении ЛК показали, что переход титана в раствор с попутным образованием метатитановой кислоты лимитируется химической кинетикой — увеличения скорости процесса можно добиться повышением температуры смеси. Поведение титана при разложении ПК и СК азотной кислотой зависит от стадии диффузии, поэтому в данном случае ускорить процесс можно, используя более тонкое измельчение концентрата и более интенсивное перемешивание. Рассчитанные величины энергии активации позволяют утверждать, что главную роль при образовании метатитановой кислоты при разложении ПК и СК играет внешняя диффузия, следовательно, более важным параметром для интенсификации процесса будет улучшение перемешивания смеси, нежели увеличение степени измельчения частиц концентратов.

Выводы

С использованием известных кинетических моделей проведен анализ процессов перехода в раствор титана, кальция и РЗЭ при разложении лопаритового, перовскитового и сфенового концентратов соляной и азотной кислотами. При разложении кон-

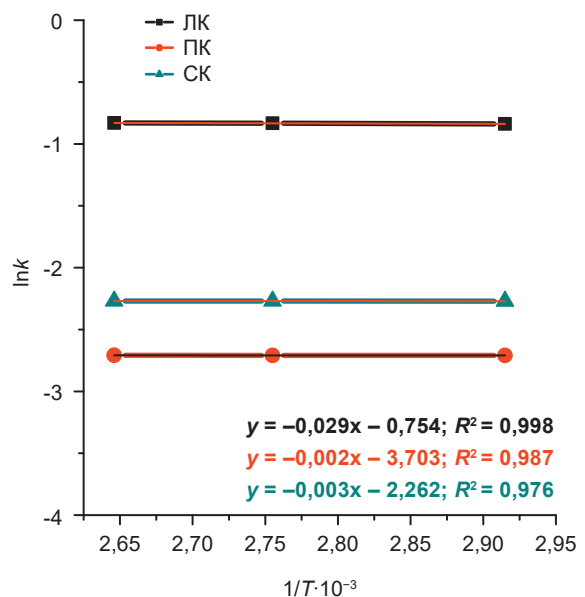


Рис. 7. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для процессов образования H_2TiO_3 при разложении концентратов
 Fig. 7. Dependence of $\ln k$ on $1/T$ for the formation of H_2TiO_3 during the decomposition of concentrates

центратов соляной кислотой наблюдается линейная зависимость степени извлечения компонентов от времени, процесс может рассматриваться как элементарная реакция нулевого порядка. Аналогично можно описать процессы извлечения кальция и РЗЭ при разложении концентратов азотной кислотой.

Полученные данные показали, что определяющей стадией в процессах извлечения титана, кальция

и РЗЭ соляной кислотой является химическое превращение. Механизм разложения азотной кислотой, по-видимому, имеет сложный характер. Об этом свидетельствует дробное значение порядка химической реакции. Извлечение титана азотной кислотой для всех изучаемых титаносодержащих концентратов было рассмотрено как топохимический процесс с образованием метатитановой кислоты. При этом расчеты кинетических параметров протекания процесса при азотнокислотном разложении показали, что образование метатитановой кислоты при разложении лопаритового концентрата лимитируется химической кинетикой. Поведение титана при разложении перовскитового и сфенового концентратов азотной кислотой зависит от стадии диффузии реагентов к границе раздела фаз в условиях увеличивающегося слоя продуктов реакции.

Описанные кинетические закономерности следует учитывать при выборе оптимальных условий разложения нетрадиционных титаносодержащих концентратов и создании малоотходной схемы переработки.

Работа выполнена в рамках НИР № FMEZ-2022-0015.

Литература

1. Машковцев Г. А., Быховский Л. З., Ремизова Л. И. и др. Об обеспечении промышленности России титановым сырьем // *Минер. ресурсы России*. — 2016. — Т. 5. — С. 9—15.
2. Farjana S. H., Huda N., Mahmud M. A. P., Lang C. Towards sustainable TiO₂ production: an investigation of environmental impacts of ilmenite and rutile processing routes in Australia // *J. Clean. Prod.* — 2018. — Vol. 196. — P. 1016—1025. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.156>.
3. Zhai J., Chen P., Sun W. et al. A review of mineral processing of ilmenite by flotation // *Miner. Eng.* — 2020. — Vol. 157, № 106558. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106558>.
4. Garth Platt R. Perovskite, loparite and Ba-Fe hollandite from the Schryburt Lake carbonatite complex, northwestern Ontario, Canada // *Mineral. Mag.* — 1994. — Vol. 58 (390). — P. 49—57. — URL: <https://doi.org/10.1180/minmag.1994.058.390.05>.
5. Flohr M. J. K. Titanium, vanadium, and niobium mineralization and alkali metasomatism from the Magnet Cove complex, Arkansas // *Econ. Geol.* — 1994. — Vol. 89 (1). — P. 105—130. — URL: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.89.1.105>.
6. Федоров С. Г., Николаев А. И., Брыляков Ю. Е. и др. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова. — Апатиты: Открытое АО «Апатит», Кол. науч. центр РАН, Ин-т химии и технологии ред. элементов и минер. сырья, 2003. — 196 с.
7. Николаев А. И., Ларичкин Ф. Д., Герасимова Л. Г. и др. Титан и его соединения: ресурсы, технологии, рынки, перспективы. — Апатиты: Изд-во Кол. науч. центра РАН, 2011. — 152 с.
8. Тугунов Л. П., Быховский Л. З., Зубнов Л. Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. — М.: РИЦ ВИМС, 2005. — 104 с.
9. Калинин В. Т., Николаев А. И., Захаров В. И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. — Апатиты: Изд-во Кол. науч. центра РАН, 1999. — 225 с.
10. Освоение Африкандского месторождения РЗМ: белый порошок из редких земель. — URL: <https://arctic-russia.ru/project/osvoenie-afrikandskogo-mestorozhdeniya-rzm-belyy-poroshok-iz-redkikh-zemel/>.
11. Mitra S. Chapter 10. ABX₃, Perovskite-ilmenite structure // *High pressure geochemistry & mineral physics*. — Vol. 9: Basics for planetology and geo-material science (developments in geochemistry). — [S. l.], 2004. — P. 711—792. — URL: [https://doi.org/10.1016/S0921-3198\(04\)80012-7](https://doi.org/10.1016/S0921-3198(04)80012-7).
12. Popova E. A., Lushnikov S. G., Yakovenchuk V. N., Krivovichev S. V. The Crystal structure of loparite: a new acentric variety // *Mineral. Petrol.* — 2017. — Vol. 111 (6). — P. 827—832. — URL: <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0498-y>.
13. Zubkova N. V., Arakcheeva A. V., Pushcharovskii D. Y. et al. Crystal structure of loparite // *Crystallogr. Rep.* — 2000. — Vol. 45. — P. 210—214. — URL: <https://doi.org/10.1134/1.171165>.
14. Kalashnikov A. O., Konopleva N. G., Pakhomovsky Ya. A. et al. Rare earth deposits of the Murmansk region, Russia — A Review // *Econ. Geol.* — 2016. — Vol. 111 (7). — P. 1529—1559. — URL: <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.7.1529>.
15. Пахомовский Я. А., Иванюк Г. Ю., Яковенчук В. Н. Лопарит-(Ce) в породах Ловозерского расслоенного комплекса гор Карнасурт и Кедыквырпахк // *ЗРМО*. — 2014. — Т. 143 (1). — С. 68—87.
16. Liferovich R. P., Mitchell R. H. Composition and paragenesis of Na-, Nb- and Zr-bearing titanite from Khibina, Russia, and crystal-structure data for synthetic analogues // *Can. Mineral.* — 2005. — Vol. 43 (2). — P. 795—812. — URL: <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.2.795>.
17. Иванюк Г. Ю., Коноплева Н. Г., Пахомовский Я. А. и др. Титанит Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров): новые данные // *ЗРМО*. — 2016. — Т. 145 (3). — С. 36—55.
18. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V. Titanite-containing mineral compositions and their chemical treatment with preparation of functional materials // *Materials [Basel]*. — 2020. — Vol. 13 (7), № 1599. — URL: <https://doi.org/10.3390/ma13071599>.
19. Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Петров В. Б. и др. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента // *Цветные металлы*. — 2017. — Т. 5. — С. 50—53.

20. Копкова Е. К., Муждабаева М. А., Громов П. Б. Неводное разложение лопаритового концентрата октанольными экстрактами фтороводородной кислоты // Химич. технология. — 2012. — Т. 3 (12). — С. 101—108.
21. Piotrowski K., Mondal K., Wiltowski T. et al. Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wüstite // Chem. Eng. J. — 2007. — Vol. 131 (1—3). — P. 73—82. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.12.024>.
22. Avrami M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei // J. Chem. Phys. — 1940. — Vol. 8 (2). — P. 212—224. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1750631>.
23. He G., Zhao Z., Wang X. et al. Leaching kinetics of scheelite in hydrochloric acid solution containing hydrogen peroxide as complexing agent // Hydrometallurgy. — 2014. — Vol. 144—145. — P. 140—147. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.006>.

Информация об авторах

Мудрук Наталья Владимировна, кандидат технических наук, научный сотрудник, лаборатория химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (184209, Россия, Апатиты, Академгородок, д. 26а), e-mail: n.mudruk@ksc.ru.

Антонов Андрей Александрович, младший научный сотрудник, лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики, ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (184209, Россия, Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14), e-mail: a.antonov@ksc.ru.

Николаев Анатолий Иванович, доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (184209, Россия, Апатиты, Академгородок, д. 26а), e-mail: a.nikolaev@ksc.ru.

Рыбалкина Ольга Владимировна, ведущий инженер, лаборатория химических и оптических методов анализа, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (184209, Россия, Апатиты, Академгородок, д. 26а), e-mail: o.rybalkina@ksc.ru.

Библиографическое описание данной статьи

Мудрук Н. В., Антонов А. А., Николаев А. И., Рыбалкина О. В. Изучение кинетики разложения редкометалльного сырья Арктической зоны Российской Федерации // Арктика: экология и экономика. — 2023. — Т. 13, № 1. — С. 58—71. — DOI: 10.25283/2223-4594-2023-1-58-71.

RESEARCH ON THE ACID DECOMPOSITION KINETICS OF NON-CONVENTIONAL TITANIUM RAW MATERIALS OF THE ARCTIC ZONE OF THE RUSSIAN FEDERATION

Mudruk, N. V.

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (Russian Federation, Apatity)

Antonov, A. A.

Laboratory of Nature-inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences (Russian Federation, Apatity)

Nikolaev, A. I.

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (Russian Federation, Apatity)

Rybalkina, O. V.

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (Russian Federation, Apatity)

The article was received on July 7, 2022

Abstract

Acid leaching kinetics of loparite, perovskite, and titanite concentrates by hydrochloric and nitric acids has been studied. Kinetic parameters of acid leaching have been calculated and fitted to several kinetic models. Deeply kinetic study gives us the knowledge of acid leaching of titanium-containing minerals, and parameters obtained allow us to choose the optimal conditions of the mineral processing.

Keywords: *perovskite, loparite, titanite, acid decomposition, kinetics, minerals, the Arctic zone of the Russian Federation.*

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education Russian Federation scientific topic No. FMEZ-2022-0015.

References

1. Mashkovtsev G. A., Byhovskij L. Z., Remizova L. I. et al. About providing the Russian industry with titanium raw materials. *Mineral'nye resursy Rossii*, 2016, vol. 5, pp. 9—15. (In Russian).
2. Farjana S. H., Huda N., Mahmud M. A. P., Lang C. Towards sustainable TiO₂ production: an investigation of environmental impacts of ilmenite and rutile processing routes in Australia. *J. Clean. Prod.*, 2018, vol. 196, pp. 1016—1025. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.156>.
3. Zhai J., Chen P., Sun W., Chen W., Wan S. A review of mineral processing of ilmenite by flotation. *Miner. Eng.*, 2020, vol. 157, no. 106558. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106558>.
4. Garth Platt R. Perovskite, loparite and Ba-Fe hollandite from the Schryburt Lake carbonatite complex, northwestern Ontario, Canada. *Mineral. Mag.*, 1994, vol. 58 (390), pp. 49—57. Available at: <https://doi.org/10.1180/minmag.1994.058.390.05>.
5. Flohr M. J. K. Titanium, vanadium, and niobium mineralization and alkali metasomatism from the Magnet Cove complex, Arkansas. *Econ. Geol.*, 1994, vol. 89 (1), pp. 105—130. Available at: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.89.1.105>.
6. Fedorov S. G., Nikolaev A. I., Brylyakov Yu. E. et al. Chemical processing of mineral concentrates of the Kola Peninsula. Apatity: Otkrytoe AO “Apatit”, Kol. nauch. tsentr RAN, In-t himii i tekhnologii red. elementov i miner. syr'ya, 2003, 196 p. (In Russian).
7. Nikolaev A. I., Larichkin F. D., Gerasimova L. G. et al. Titanium and its compounds: resources, technologies, markets, prospects. Apatity, Izd-vo Kol. nauch. tsentra RAN, 2011, 152 p. (In Russian).
8. Tiginov L. P., Bykhovskii L. Z., Zubkov L. B. Titanium ores of Russia: state and prospects of development. Moscow, RIC VIMS, 2005, 104 p. (In Russian).
9. Kalinnikov V. T., Nikolaev A. I., Zakharov V. I. Hydro-metallurgical complex processing of unconventional titanium-rare metal and aluminosilicate raw materials. Apatity, Izd-vo Kol. nauch. tsentra RAN, 1999, 225 p. (In Russian).
10. Development of the African REM deposit: white powder from rare earths. Available at: <https://arctic-russia.ru/project/osvoenie-afrikanskogo-mestorozhdeniya-rzm-belyy-poroshok-iz-redkikh-zemel/>. (In Russian).
11. Mitra S. Chapter 10. ABX₃, Perovskite-ilmenite structure. High pressure geochemistry & mineral physics. Vol. 9: Basics for planetology and geo-material science (developments in geochemistry). [S. l.], 2004, pp. 711—792. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0921-3198\(04\)80012-7](https://doi.org/10.1016/S0921-3198(04)80012-7).

12. Popova E. A., Lushnikov S. G., Yakovenchuk V. N., Krivovichev S. V. The Crystal structure of loparite: a new acentric variety. *Mineral. Petrol.*, 2017, vol. 111 (6), pp. 827—832. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0498-y>.
13. Zubkova N. V., Arakcheeva A. V., Pushcharovskii D. Y., Semenov E. I., Atencio D. Crystal structure of loparite. *Crystallogr. Rep.*, 2000, vol. 45, pp. 210—214. Available at: <https://doi.org/10.1134/1.171165>.
14. Kalashnikov A. O., Konopleva N. G., Pakhomovskiy Ya. A. et al. Rare earth deposits of the Murmansk region, Russia — A Review. *Econ. Geol.*, 2016, vol. 111 (7), pp. 1529—1559. Available at: <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.7.1529>.
15. Pakhomovskii Ya. A., Ivanyuk G. Yu., Yakovenchuk V. N. Loparite-(Ce) in the rocks of the Lovozero stratified complex of the Karnasurt and Kedykvyrpahk mountains. *ZRMO*, 2014, vol. 143 (1), pp. 68—87. (In Russian).
16. Liferovich R. P., Mitchell R. H. Composition and paragenesis of Na-, Nb- and Zr-bearing titanite from Khibina, Russia, and crystal-structure data for synthetic analogues. *Can. Mineral.*, 2005, vol. 43 (2), pp. 795—812. Available at: <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.2.795>.
17. Ivanyuk G. Yu., Konopleva N. G., Pakhomovskii Ya. A. et al. Titanite of the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula): new data. *ZRMO*, 2016, vol. 145 (3), pp. 36—55. (In Russian).
18. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V. Titanite-containing mineral compositions and their chemical treatment with preparation of functional materials. *Materials [Basel]*, 2020, vol. 13 (7), no. 1599. Available at: <https://doi.org/10.3390/ma13071599>.
19. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Petrov V. B. et al. Nitric acid decomposition of perovskite in the presence of a fluorine-containing reagent. *Tsvetnye metally*, 2017, vol. 5, pp. 50—53. (In Russian).
20. Kopkova E. K., Muzhdabaeva M. A., Gromov P. B. Non-aqueous decomposition of loparite concentrate by octanal extracts of hydrofluoric acid. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2012, vol. 3 (12), pp. 101—108. (In Russian).
21. Piotrowski K., Mondal K., Wiltowski T., Dydo P., Rizeg G. Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wüstite. *Chem. Eng. J.*, 2007, vol. 131 (1—3), pp. 73—82. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.12.024>.
22. Avrami M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.*, 1940, vol. 8 (2), pp. 212—224. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1750631>.
23. He G., Zhao Z., Wang X. et al. Leaching kinetics of scheelite in hydrochloric acid solution containing hydrogen peroxide as complexing agent. *Hydrometallurgy*, 2014., vol. 144—145, pp. 140—147. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.006>.

Information about the authors

Mudruk, Natalia Vladimirovna, PhD, Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (26a, “Academic town”, Apatity, Russia, 184209), e-mail: n.mudruk@ksc.ru.

Antonov, Andrey Aleksandrovich, Junior Researcher, Laboratory of Nature-inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (14, Fersman str., Apatity, Russia, 184209), e-mail: a.antonov@ksc.ru.

Nikolaev, Anatoliy Ivanovich, Doctor of Engineering Science, Corresponding member of RAS, Head of the Laboratory of chemistry and technology of refractory rare element raw materials, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (26a, “Academic town”, Apatity, Russia, 184209), e-mail: a.nikolaev@ksc.ru.

Rybalkina, Olga Vladimirovna, Lead Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (26a, “Academic town”, Apatity, Russia, 184209), e-mail: o.rybalkina@ksc.ru.

Bibliographic description of the article

Mudruk, N. V., Antonov, A. A., Nikolaev, A. I., Rybalkina, O. V. Research on the acid decomposition kinetics of non-conventional titanium raw materials of the Arctic Zone of the Russian Federation Arctic: Ecology and Economy, 2023, vol. 13, no. 1, pp. 58—71. DOI: 10.25283/2223-4594-2023-1-58-71. (In Russian).