ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья
УДК 622.765.06

Флотационное выделение титанитового концентрата из апатит-нефелин-титанитовых руд аномальных зон Хибинских месторождений

Г.В.МИТРОФАНОВА ✉, В.В.МАРЧЕВСКАЯ, А.Е.ТАРАН
Горный институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Митрофанова Г.В., Марчевская В.В., Таран А.Е. Флотационное выделение титанитового концентрата из апатит-нефелин-титанитовых руд аномальных зон Хибинских месторождений // Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 560-566. DOI: 10.31897/PMI.2022.81

Аннотация. Титановое сырье находит широко применение для синтеза различных функциональных материалов – сорбентов радионуклидов и редкоземельных элементов, разных добавок, пигментов-наполнителей и др. Ввиду того, что основное количество титановых концентратов импортируется из-за рубежа, в рамках программы импортозамещения получение титанитового концентрата из апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений является перспективным направлением для обеспечения титановым сырьем отечественной промышленности. В статье представлены результаты лабораторных исследований флотационного выделения титанитового концентрата из апатит-нефелин-титанитовых руд, отобранных с верхнего рудного горизонта Коашвинского месторождения, где сконцентрированы руды, обогащенные титанитом. Выделение титанитового концентрата осуществлялось с использованием двух реагентных режимов – смесь алкилгидроксамовых и карбоновых кислот с добавкой дистиллированного таллового масла и смесь талловых масел с добавкой полиалкилбензолсульфокислот. Результаты исследований показали, что наиболее эффективным режимом флотации, позволяющим селективно выделять титанит в концентрат (содержание титанита в концентрате составило 93,5 %), является первый режим. Показано, что флотационное выделение титанитового концентрата предпочтительнее по сравнению с химическим способом, основанным на сернокислотном выщелачивании.

***Ключевые слова*:** апатит-нефелин-титанитовые руды; Хибинские месторождения; титанитовый концентрат; флотация; гидроксамовые кислоты

Поступила: 07.05.2022 ***Принята: 06.09.2022*** ***Онлайн: 03.11.2022*** ***Опубликована: 03.11.2022***

Введение. Комплексные апатит-нефелиновые руды Хибинских месторождений представляют собой источник для получения целого ряда ценных продуктов. Один из них – титанитовый концентрат рассматривается как альтернативная замена традиционного титанового сырья для синтеза различных функциональных материалов – сорбентов радионуклидов и редкоземельных элементов [1-3], добавок к полимерным мембранам [4], биполярным пластинам [5] и электродам [6, 7] в топливных элементах, катализаторов [8], пигментов-наполнителей для ускорения скорости гидратации [9], изменения микроструктуры [10] и физико-механических свойств цемента [11] и др.

Россия обладает крупными собственными балансовыми запасами титансодержащих руд, однако добыча этого минерального сырья осуществляется в основном попутно [12, 13], основное количество титановых концентратов импортируется из-за рубежа. В рамках программы импортозамещения получение титанитового концентрата из руд Хибинских месторождений является перспективным направлением для обеспечения титановым сырьем отечественной промышленности. Минерал титанит представляет собой титаносиликат кальция ($CaTiSiO_5$), содержащий около 40 % TiO_2. Известно, что из текущих [14, 15] и складированных отходов переработки апатит-нефелиновых руд [16] по флотационно-магнитной технологии возможно получение титанитового концентрата с содержанием 28-34 % TiO_2. Проведенные исследования показали, что такой титанитовый концентрат может быть использован для производства сорбентов [17, 18], дубителей и герметиков [19, 20],

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

композиционных электродных материалов [21] и других неорганических материалов, востребованных на российском рынке [22].

Содержание титанита в апатит-нефелиновых рудах Хибинских месторождений в основном невелико, составляет 3-5 %. Исключение – месторождение Партомчорр, верхние слои которого представляют собой апатит-нефелин-титанитовые руды с содержанием титанита 15-17 % [23]. Кроме того, на месторождениях встречаются участки с аномально высоким содержанием минерала, так называемые «титанитовые гнезда» протяженностью до 5 км и мощностью до 50 м, где содержание титанита варьирует от 30 до 80 %. Особенность залегания такого типа руд позволяет рассматривать возможность селективной выемки и отдельной переработки богатой по титаниту руды [22, 23]. В качестве способа обогащения таких руд с высоким содержанием титанита было предложено прямое кислотное выщелачивание без предварительного концентрирования физическими методами [24]. Метод включал последовательное растворение серной или хлороводородной кислотой апатита и нефелина из тонкоизмельченной руды (–0,04 мм). Таким образом, из пробы апатит-нефелин-титанитовой руды, отобранной из апикальной части Коашвинского месторождения, с помощью сернокислотного выщелачивания были получены титанит-эгириновые продукты, содержащие около 80 % титанита, 28-32 % TiO_2 [22, 25].

Однако рассматривать такой метод с точки зрения его применимости в крупнотоннажном масштабе не представляется возможным. Тонкое измельчение руды до необходимой крупности менее 40 мкм, продолжительное контактирование с кислотой (от 1 до 4 ч), использование агрессивной кислой среды – причины, ограничивающие использование этого метода обогащения лабораторным масштабом. Обогащение традиционными физическими методами остается наиболее привлекательным способом получения титанитового концентрата по сравнению с химической очисткой.

В настоящей работе приведены результаты флотационного обогащения апатит-нефелин-титанитовой руды с двумя реагентными режимами: с использованием гидроксамовых кислот и полиалкилбензолсульфокислот с добавлением к ним талловых масел.

Методы. Исследования проводились на материале апатит-нефелин-титанитовой руды с верхнего горизонта Коашвинском месторождения, на котором сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ РАН проводилось выделение титанитового концентрата методом кислотного выщелачивания [22]. Для проведения исследований руда была раздроблена до крупности –1,6 мм последовательно на лабораторных щековой и валковой дробилках. Измельчение навески руды массой 360 г до флотационной крупности выполняли в лабораторной шаровой мельнице при соотношении Т:Ж:Ш = 1:0,8:6. После измельчения содержание в руде класса –0,071 мм составило 35,2 %, класса +0,16 мм – 28,0 %.

Беспенную флотацию в трубке Халимонда проводили на мономинеральной фракции титанита, выделенной из апатит-нефелин-титанитовой руды, и нефелина, измельченных до крупности –0,16+0,1 мм; pH флотации – 10,1-10,3. Время агитации минерала с регулятором (0,1 %-ные растворы серной кислоты или NaOH) – 1 мин, с собирателем – 2 мин. Время флотации 3 мин, скорость подачи воздуха 5,3 мл/мин. Оценка прочности закрепления реагентов на титаните проводилась флотацией в трубке Халимонда в условиях десорбции. После агитации минерала с реагентом 50 % жидкой фазы заменяли дистиллированной водой с добавлением NaOH (pH = 10,1-10,3), перемешивали еще 2 мин, после чего флотировали.

Флотацию руды вели в лабораторной флотомашине в открытом цикле на свежей воде. Апатитовый цикл включал основную (ОФ), контрольную (КФ) флотации и две перечистки пенного продукта основной флотации. Депрессор жидкое стекло (ЖСт) подавали в измельчение, pH апатитовой флотации поддерживали на уровне 9,6-9,8 добавлением в пульпу необходимого количества едкого натра. Цикл титанитовой флотации включал основную, контрольную флотации и две перечистки пенного продукта ОФ. Для активации сфена на стадии титанитовой флотации в пульпу подавали $CaCl_2$ в количестве 25 г/т, pH титанитовой флотации, равный 10,3-10,4, создавали путем добавления раствора едкого натра.

Химический анализ проб выполнен спектрофотометрическим методом с помощью спектрофотометра UNICO (P_2O_5, TiO_2) способом объемного титрования (Fe, Al_2O_3).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 560-566
DOI: 10.31897/PMI.2022.81
© Г.В.Митрофанова, В.В.Марчевская, А.Е.Таран, 2022

Минеральный состав исходной руды и полученных в результате ее обогащения продуктов – концентрата и хвостов определяли рентгенофазовым методом на порошковом рентгеновском дифрактометре D2 PHASER производства компании Bruker AXS GmbH (Германия).

Обсуждение результатов. Содержание основных компонентов в апатит-нефелин-титанитовой руде, мас.%: 22,48 TiO_2; 6,42 $Al_2O_{3общ}$; 5,45 $Al_2O_{3к/р}$; 4,59 P_2O_5; 2,39 $Fe_{общ}$.

Минеральный состав апатит-нефелин-титанитовой руды, мас.%: титанит 58,54; фторапатит 11,25; нефелин 14,01; пироксены 2,19; амфиболы 1,55; полевые шпаты 4,58; канкринит 0,60; содалит 1,14; натролит 2,16; ильменит 0,18; магнетит титанистый 0,19; лампрофиллит 0,35; слюды 3,26.

В известной технологии комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд [26] флотация титанита происходит на стадии разделения нефелина и темноцветных минералов, когда в пенный продукт переходит основное количество титанита и эгирина. Реагентный режим, используемый на действующем производстве при выделении нефелинового концентрата, представляет собой смесь хвойного и лиственного талловых масел, флотация ведется при pH~11. Однако более высокая эффективность и селективность при флотации темноцветных минералов наблюдается при использовании в качестве добавки к талловым маслам алкил-, арилбензолсульфонатов [27] или режима на основе гидроксамовых кислот [28, 29].

Зависимости флотируемости титанита и нефелина олеиновой кислотой (Ol), полиалкилбензолсульфокислотой (ПАБСК) и пеларгонгидроксамовой кислотой ($C_8H_{17}CONHOH$) от pH (рис.1) показывают, что оптимум флотации титанита для олеиновой и пеларгонгидроксамовой кислоты лежит в щелочной области при pH = 8,5-9 (рис.1, *а*), для нефелина область максимального взаимодействия с олеиновой кислотой при pH = 8-8,5, а для пеларгонгидроксамовой кислоты смещена в сторону pH = 6 (рис.1, *б*). Максимум эффективности действия ПАБСК с обоими минералами лежит в области pH~6. В случае нефелина концентрация реагентов в несколько раз превышает необходимую для флотации титанита.

Традиционно флотационное разделение темноцветных минералов и нефелина ведется в щелочной среде (pH~11), что обусловлено как естественным pH суспензии измельченной руды, так и pH = 9,8 апатитовой флотации на первой стадии обогащения. В области pH > 9,5 проявляется различие флотируемости титанита и нефелина пеларгонгидроксамовой кислотой (рис.1).

Концентрационные зависимости флотируемости минералов различными реагентами представлены на рис.2. Ввиду очень слабых собирательных свойств в щелочной среде полиалкилбензолсульфокислоты как монореагента этот собиратель использовали в качестве добавки к олеиновой кислоте (80 % Ol + 20 % ПАБСК). Флотацию вели при pH = 10,1-10,3, поскольку при более высокой щелочности среды выход пенного продукта флотации со всеми рассматриваемыми реагентами был очень низким. Увеличение расхода собирателей приводило к интенсивному пенообразованию, что нарушало методику и ход эксперимента. Высокая склонность силикатных минералов к гидратации [30], особенно в щелочной среде, по-видимому, определяет низкую степень закрепления гидрофобных реагентов.

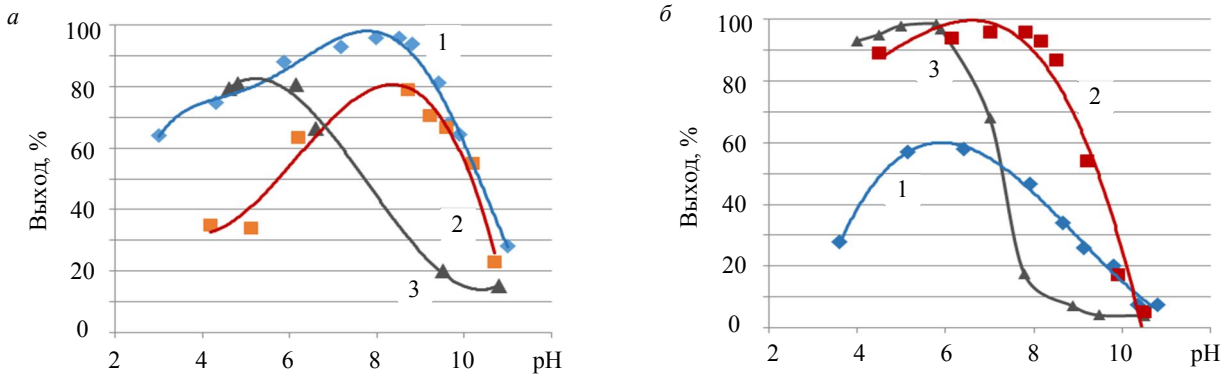


Рис.1. Зависимость флотируемости титанита (*а*) и нефелина (*б*) от pH различными собирателями
1 – $C_8H_{17}CONHOH$: C = 0,0001 моль/л (*а*), C = 0,001 м/л (*б*); 2 – Ol: C = 0,00003 моль/л (*а*), C = 0,00035 (*б*); 3 – ПАБСК: C = 0,00003 моль/л (*а*), C = 0,00007 моль/л (*б*)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.81

Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 560-566
© Г.В.Митрофанова, В.В.Марчевская, А.Е.Таран, 2022

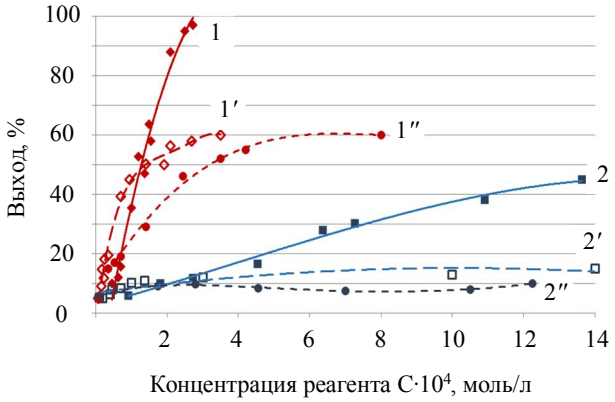


Рис.2. Концентрационные зависимости флотируемости титанита (1, 1′,1″) и нефелина (2, 2′, 2″) собирателями $C_8H_{17}CONHOH$ (1,2); Ol(1′, 2′); Ol+ПАБСК (1″, 2″)

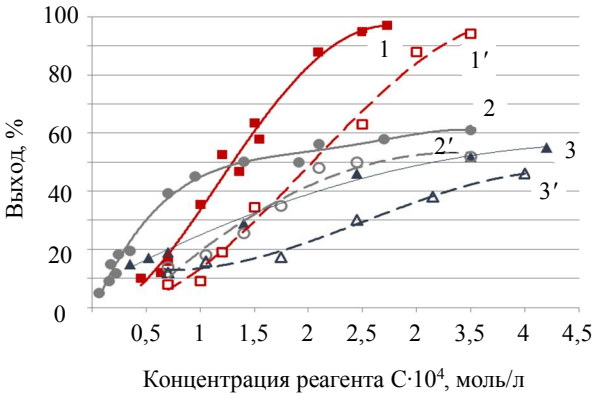


Рис.3. Результаты беспенной флотации титанита в обычных условиях (1, 2, 3) и условиях десорбции (1′, 2′, 3′) с использованием собирателей $C_8H_{17}CONHOH$ (1); Ol (2); Ol+ПАБСК (3)

Из полученных результатов (рис.2) следует, что использование пеларгонгидроксамовой кислоты позволяет перевести в пенный продукт практически весь титанит, в то время как для режима с олеиновой кислотой выход титанита ограничен. В то же время при малых концентрациях реагентов большая гидрофобизация минерала достигается, что ожидаемо, с помощью олеиновой кислоты. Известно, что при высоких значениях pH на поверхности кальцийсодержащих минералов образуются нерастворимые карбонаты и гидроксокомплексы, что приводит к экранированию активных центров для взаимодействия с карбоксильным собирателем [31]. Вероятно, этот эффект и проявляется при флотации олеиновой кислотой – увеличение концентрации реагента не приводит к повышению выхода пенного продукта.

В состав пеларгонгидроксамовой кислоты входит функциональная группировка, способная к комплексообразованию с атомами переходных элементов [32], в том числе и титана. Образование прочного соединения с функциональной группировкой в случае гидроксамовой кислоты вносит преобладающий вклад функциональной группы в общую стабилизацию системы реагент-минерал и обеспечивает необходимую селективность и эффективность действия этого собирателя, несмотря на то, что длина гидрофобного радикала в нем намного меньше, чем в олеиновой кислоте.

Прочность закрепления реагентов на титаните оценивали по результатам флотации в условиях десорбции. Более высокий углеводородный радикал у олеиновой кислоты и ПАБСК определяет несколько меньшую степень «отмывки» этих реагентов при высоких концентрациях. Однако преимущество пеларгонгидроксамовой кислоты наблюдается и в этом случае. Выход пенного продукта на уровне 95 % при флотации в условиях десорбции был получен при увеличении концентрации пеларгонгидроксамовой кислоты на ~20 % (рис.3).

Анализ минерального состава пробы исходной руды (табл.1) показал необходимость проведения на первом этапе выделения апатита. Ранее проведенными исследованиями было показано, что при низком содержании апатита в качестве собирательной смеси целесообразно использовать смесь жирнокислотного собирателя (ЖКТМ) и полиалкилбензолсульфокислот. Этот реагентный режим при флотации в открытом цикле с проведением основной, контрольной флотаций и двух перечистных операций позволяет получить апатитовый концентрат, содержащий 39,0-38,7 % P_2O_5, и снизить его содержание в питании титанитовой флотации до 0,52-0,61 %. Показатели апатитового цикла воспроизводятся во всех лабораторных опытах с небольшим отклонением, в табл.1 для примера представлены результаты флотации апатита в одном из них.

Для флотации титанита использовали реагент ГК, представляющий собой смесь специально синтезированных C_7-C_8-алкилгидроксамовых и соответствующих C_7-C_8-карбоновых кислот в массовом соотношении 3:1. Причем кислоты с разным углеводородным радикалом были взяты в равном массовом количестве: $C_7H_{15}CONHOH$ (C_7-ГК):$C_8H_{17}CONHOH$ (C_8-ГК) = 1:1 и $C_7H_{15}COOH$:$C_8H_{17}COOH$ = 1:1.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 560-566
DOI: 10.31897/PMI.2022.81
© Г.В.Митрофанова, В.В.Марчевская, А.Е.Таран, 2022

Таблица 1

Показатели обогащения апатит-нефелин-титанитовой руды

Продукт флотации	Выход, %	Содержание, %			Извлечение из руды, %		
		P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3
Апатитовый цикл							
Реагентный режим: 90 г/т ЖСт; основная флотация 100 г/т СС (70 % ЖКТМ + 30 % ПАБСК); контрольная флотация 30 г/т СС, pH = 9,8							
Пенный контрольной флотации	1,9	6,06	1,05	0,77	2,5	0,1	0,2
Камерный I перечистки	7,6	19,64	14,15	0,39	32,4	4,8	0,5
Камерный II перечистки	3,0	37,17	2,74	0,40	24,2	0,3	0,2
Апатитовый концентрат	3,7	38,8	0,97	0,78	31,1	0,2	0,4
Хвосты апатитовой флотации (исходный продукт титанитового цикла)	83,8	0,54	25,34	7,60	9,8	94,6	98,7
Исходный	100	4,60	22,44	6,45	100	100	100
Титанитовый цикл							
Реагентный режим 1:25 г/т $CaCl_2$; основная флотация 200 г/т ГК + 20 г/т ДТМ; контрольная флотация 50 г/т ГК + 20 г/т ДТМ, pH = 10,4							
Пенный контрольной флотации	9,0	0,40	6,40	21,41	0,8	2,6	29,9
Камерный I перечистки	12,5	0,77	11,00	15,39	2,0	6,1	29,8
Камерный II перечистки	16,9	0,46	29,04	2,35	1,7	21,9	6,1
Титанитовый концентрат (пенный продукт II перечистки)	37,6	0,40	37,80	0,39	3,7	63,3	2,3
Хвосты	7,8	0,96	2,08	25,31	1,6	0,7	30,6
Питание титанитового цикла	83,8	0,54	25,34	7,60	9,8	94,6	98,7
Реагентный режим 2:25 г/т $CaCl_2$; основная флотация 400 г/т $СС_1$ + 120 г/т ПАБСК; контрольная флотация 100 г/т $СС_1$ + 30 г/т ПАБСК, pH = 10,4							
Пенный контрольной флотации	4,5	0,34	29,03	2,80	0,3	5,9	1,9
Камерный I перечистки	5,1	0,52	17,56	10,16	0,6	3,9	7,8
Камерный II перечистки	14,6	0,53	30,56	0,93	1,7	19,9	2,0
Титанитовый концентрат (пенный продукт II перечистки)	34,3	0,89	34,30	0,30	6,6	52,6	1,6
Хвосты	25,8	0,36	8,72	21,60	2,0	10,0	84,2
Питание титанитового цикла	84,3	0,61	24,53	7,66	11,2	92,2	97,5

Собирательная смесь ГК с добавкой дистиллированного таллового масла (ДТМ) обеспечила получение в результате двух перечисток титанитового концентрата с содержанием 37,8 % TiO_2 при извлечении 63,3 % от исходной руды (табл.1). При использовании в качестве собирателя смеси талловых масел ($СС_1$: 70 % лиственное талловое масло + 30 % хвойное талловое масло) и ПАБСК в результате двух перечиток был получен титанитовый концентрат с содержанием 34,3 % TiO_2 при извлечении 52,5 % от исходной руды. Следует отметить, что в этом случае попытка повысить качество получаемого концентрата дополнительной перечистной операцией приводит к значительному снижению выхода продукта.

Минеральный состав продуктов обогащения, полученных с использованием реагентного режима 1, приведен в табл.2. Из табл.2 видно, что в основном в титанитовом концентрате концентрируется основной титансодержащий минерал Хибинского массива – титанит (39,3 % TiO_2). Остальные минералы, практически не содержащие титана – нефелин, полевые шпаты и вторичные минералы (канкринит, содалит, натролит, мелкочешуйчатые слюды), а также содержащие титан в меньших количествах – магнетит титанистый (17,2 % TiO_2), слюды аннит-флогопитового ряда (2-3 % TiO_2), пироксены (1,3 % TiO_2) [23], концентрируются в хвостах.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 2

Минеральный состав продуктов обогащения при получении титанитового концентрата

Минерал	Содержание в продуктах, мас.%		Минерал	Содержание в продуктах, мас.%	
	Титанитовый концентрат	Хвосты		Титанитовый концентрат	Хвосты
Титанит	93,51	5,07	Содалит	0,25	1,37
Фторапатит	0,76	1,30	Натролит	0,31	3,72
Нефелин	0,51	69,80	Ильменит	0,43	0,10
Пироксены	0,96	1,43	Магнетит титанистый	0,06	0,40
Амфиболы	0,67	1,65	Лампрофиллит	0,21	0,47
Полевые шпаты	0,78	6,63	Слюды	1,34	4,46
Канкринит	0,20	3,59	Итого	100	100

Концентрат, полученный флотационным способом, содержит значительно более высокое количество титана – 93,5 % титанита (37,8 % TiO_2) по сравнению с концентратом, полученным путем выщелачивания кислотой – 80 % титанита, 32 % TiO_2. Содержание других минералов во флотационном концентрате незначительно, что позволит использовать его без предварительной кислотной доводки [33] для дальнейшего разложения серной или соляной кислотой с получением прекурсоров разнообразных функциональных материалов.

Заключение. Минералогические особенности апатит-нефелин-титанитовых руд, образующих «титанитовые гнезда» в Хибинском массиве, позволяют получать из них флотационным способом высококачественный титанитовый концентрат. Особенности взаимодействия реагента с гидроксаматной группировкой и поверхности титанита обеспечивают наибольшую эффективность флотационного выделения титанитового концентрата. Использование наиболее эффективного режима флотации с собирателем, включающим смесь алкилгидроксамовых и карбоновых кислот с добавкой дистиллированного талового масла, обеспечивает получение титанитового концентрата с содержанием титанита не ниже 93 % с извлечением 63 % TiO_2 от исходной руды. Показано преимущество флотационного выделения титанитового концентрата по сравнению с химическим способом, основанном на сернокислотном выщелачивании.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Yanicheva N.Yu. et al.* Sorption of cesium and strontium radionuclides onto crystalline alkali metal titanosilicates // Radiochemistry. 2017. Vol. 59. P. 65-69. DOI: 201710.1134/s1066362217010088

2. *Thakkar J., Wissler B., Dudenas N. et al.* Recovery of critical rare-earth elements using ETS-10 titanosilicate // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. Vol. 58. P. 11121-11126. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b02623

3. *Ortı'z-Oliveros H.B., Flores-Espinosa R.M., Ordon˜ez-Regil E., Ferna'ndez-Valverde S.M.* Synthesis of a-Ti$(HPO_4)_2$-H_2O and sorption of Eu(III) // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 236. P. 398-405. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.103

4. *Yve Xian Ooi, Kyaw Zay Ya, Keiichiro Maegawa et al.* Incorporation of titanium pyrophosphate in polybenzimidazole membrane for medium temperature dry PEFC application // Solid State Ionics. 2020. Vol. 344. P. 115-140. DOI: 10.1016/j.ssi.2019.115140

5. *Vlaskin M.S., Grigorenko A.V., Shkolnikov E.I., Ilyukhin A.S.* Gold-plated titanium vs carbon-imganted titanium as material for bipolar plates in PEM fuel cells // Surface Review and Letters. 2019. Vol. 26. № 8. № 1950038. DOI: 10.1142/S0218625X19500380

6. *Lin Peijian, Miao He, Wang Zhouhang et al.* Research Progress on Titanium Based Perovskite Anodes for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) // Materials Reports. Inorganic materials and ceramic matrix composites. 2020. Vol. 34. Iss. 5. P. 5032-5038 (in Chinese). DOI: 10.11896/cldb.19050165

7. *Shapovalov V., Guda A., Butova V. et al.* Laboratory Operando XAS Study of Sodium Iron Titanite Cathode in the Li-Ion Half-Cell // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. Iss. 1. № 156. DOI: 10.3390/nano11010156

8. *Martı'n-Yerga D., Carrasco-Rodrı'guez J., Fierro JLG et al.* Copper-modified titanium phosphate nanoparticles as electrocatalyst for glucose detection // Electrochim Acta. 2017. Vol. 229. P. 102-111. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.143

9. *Congqi Luan, Yong Zhou, Yongyi Liu et al.* Effects of nano-SiO_2, nano-$CaCO_3$ and nano-TiO_2 on properties and microstructure of the high content calcium silicate phase cement (HCSC) // Construction and Building Materials. 2022. Vol. 314. Part A. № 125377. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125377

10. *Chen J., Kou S.C., Poon C.S.* Hydration and properties of nano-TiO_2 blended cement composites // Cementand Concrete Composites. 2012. Vol. 34. Iss. 5. P. 642-649. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.02.009

11. *Decheng Feng, Ning Xie, Chunwei Gong et al.* Portland Cement Paste Modified by TiO_2 Nanoparticles: A Microstructure Perspective // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. Vol. 52. Iss. 33. P. 11575-11582. DOI: 10.1021/ie4011595

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

12. *Смороков А.А., Кантаев А.С., Брянкин Д.В., Миклашевич А.А.* Разработка способа низкотемпературного обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения раствором гидродифторида аммония // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 127-133. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6551

13. *Архипова Ю.А.* Современное состояние титановорудной базы Дальнего Востока России и перспективы ее освоения // Региональная экономика: теория и практика. 2010. Т. 8. № 32. С. 36-43.

14. *Брыляков Ю.Е.* Перспективы комплексного использования апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений // Обогащение руд. 2005. № 3. С. 28-31.

15. *Ivanova V.A., Mitrofanova G.V.* Aspects of comprehensive processing tehnology for stockpiled concentration wastes of apatite-nepheline ores // 15-th Balkan Mineral Proccessing Congress, 12-16 June, Sozopol, Bulgaria. St. Ivan Rilski, 2013. Vol. 2. P. 1112-1114.

16. *Митрофанова Г.В., Филимонова Н.М., Андронов Г.П., Рухленко Е.Д.* Влияние минералого-технологических особенностей апатитсодержащих руд месторождения Партомчорр на выбор реагентных режимов флотации // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № S23. С. 427-435. DOI: 10.25018/0236-1493-2017-10-23-427-435

17. *Gerasimova L.G., Shchukina E.S., Maslova M.V. et al.* Preparation and Characteristics of Titanium Silicate Filler for Functional Materials // Inorganic Materials: Applied Research. 2020. Vol. 11. P. 903-907. DOI: 10.1134/S2075113320040103

18. *Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.* Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials // Materials. 2022. Vol. 15. Iss. 5. № 1922. DOI: 10.3390/ma15051922

19. *Маслова М.В., Мотов Д.Л., Герасимова Л.Г.* Получение комплексного титано-алюминиевого материала из некондиционного сфенового концентрата // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 2. С. 63-66.

20. *Калугин А.И., Плешаков Ю.В., Герасимова Л.Г., Николаев А.И.* Инновационные технологии переработки концентратов обогащения апатит-нефелиновых руд // Горный журнал. 2014. № 10. С. 69-72.

21. *Maslova M., Ivanenko V., Gerasimova L. et al.* Synthesis of titanium phosphates from unconventional solid precursor and their ion-exchange and electrochemical properties // Journal of Materials Science. 2021. Vol. 56. Iss. 16. P. 9929-9950. DOI: 10.1007/s10853-021-05876-4

22. *Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V. et al.* Titanite Ores of the Khibiny Apatite-Nepheline-Deposits: Selective Mining, Processing and Application for Titanosilicate Synthesis // Minerals. 2018. Vol. 8. Iss. 10. № 446. DOI: 10.3390/min8100446

23. *Боруцкий Б.Е.* Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 7. Эволюция представлений о генезисе Хибинских апатито-нефелиновых месторождений и метасоматическая гипотеза их формирования // Новые данные о минералах. 2015. № 50. С. 129-167.

24. *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. 2020. Vol. 13. Iss. 7. № 1599. DOI: 10.3390/ma13071599

25.*Самбуров Г.О., Щукина Е.С., Киселев Ю.Г.* Титансодержащий концентрат из «сфенитовых» руд // Труды Кольского научного центра РАН. 2017. Т. 8. № 5-1. С. 148-154.

26. *Плешаков Ю. В., Алексеев А.И., Брыляков Ю.Е., Николаев А.И.* Технология комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд // Обогащение руд. 2004. № 2. С. 15-17.

27. *Гершенкоп А.Ш., Гандрусов Н.А., Андреева А.И.* Применение высокомолекулярных алкилбензолсульфонатов для флотации нефелина // Цветные металлы. 1978. № 10. С. 110-112.

28. *Митрофанова Г.В., Черноусенко Е.В., Каменева Ю.С., Вишнякова И.Н.* Опробование комплексообразующего реагента на основе гидроксамовых кислот при флотации минералов переходных металлов // Вестник Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 11. № 2. С. 95-104. DOI: 10.25702/KSC.2307-5228.2019.11.2.95-104

29. *Yaohui Yang, Longhua Xu, Yachuan Liu, Yuexin Han.* Flotation separation of ilmenite from titanaugite using mixed collectors // Separation Science and Technology. 2016. Vol. 51. Iss. 11. P. 1840-1846. DOI: 10.1080/01496395.2016.1183678

30. *Xue X., Kanzaki M.* Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts: Constraints from 1H and 29Si NMR spectroscopy and ab initio calculations // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68. Iss. 24. P. 5027-5057. DOI: 10.1016/j.gca.2004.08.016

31. *Zhou F., Liu Q., Liu X., Li W. et al.* Surface Electrical Behaviors of Apatite, Dolomite, Quartz, and Phosphate Ore // Frontiers in Materials. 2020. Vol. 7. P. 35. DOI: 10.3389/fmats.2020.00035

32. *Rappoport Z., Liebman J.F.* The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids. Wiley, 2008. Vol. 1. 1078 p.

33. *Брыляков Ю.Е., Быков М.Е., Скрябин А.Н., Алексеев А.И.* Гидрометаллургическая технология получения сфенового и эгиринового концентратов // Горный журнал. 2004. № 9. С. 66-68.

***Авторы*: Г.В.Митрофанова,** *канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, g.mitrofanova@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0003-1230-5381* (*Горный институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*), **В.В.Марчевская,** *канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-7258-4952* (*Горный институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*), **А.Е.Таран,** *технолог I категории, https://orcid.org/0000-0002-7439-0924* (*Горный институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0