

На правах рукописи



Балякин Константин Викторович

**СИНТЕЗ ЦИРКОНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Апатиты – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского Научного Центра Российской академии наук, г. Апатиты.

Научный руководитель: доктор химических наук
Калинкин Александр Михайлович

Официальные оппоненты: Уракаев Фарит Хисамутдинович,
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института геологии и
минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск

Политов Анатолий Александрович,
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института химии твёрдого тела и
механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное
образовательное бюджетное учреждение
высшего профессионального образования
"Санкт-Петербургский государственный
университет", г. Санкт-Петербург

Защита состоится «30» сентября 2015 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «___» 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

Шахтшнейдер Шахтшнейдер Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Интенсификация твердофазного синтеза соединений является одной из основных задач неорганической химии и химии твердого тела. Для ускорения твердофазных реакций активно развиваются механохимические подходы [1].

В данной работе объектом изучения являются метацирконаты щелочноземельных металлов (ЩЗМ), которые служат основой керамических материалов, применяемых в резонансных элементах микроволновых фильтров, керамических конденсаторах, газовых сенсорах, катализаторах, огнеупорах и др. [2]. Цирконат кальция CaZrO_3 реализуется в качестве промежуточного продукта при глубокой переработке цирконийсодержащего минерального сырья с целью получения ZrO_2 и других соединений циркония [3].

Твердофазный синтез MZrO_3 ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) проводят прокаливанием смеси соответствующего карбоната (или оксида) ЩЗМ и диоксида циркония при высоких температурах (1200–1500°C), при этом не обеспечивается получение наноструктурированного цирконата. Применение механоактивации в принципе позволяет не только повышать скорость протекания реакций при последующем нагревании смеси исходных веществ, но и получать продукты синтеза в нанокристаллическом состоянии, что соответствует требованиям технологий современных керамических материалов. Для решения этих задач необходимо знание кинетических закономерностей синтеза.

Цель работы:

- исследовать кинетику твердофазного синтеза цирконатов ЩЗМ при нагревании смеси реагентов ($\text{MCO}_3 + \text{ZrO}_2$) ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) без применения предварительной механоактивации;
- провести сравнительное изучение кинетических и других закономерностей синтеза цирконатов ЩЗМ с применением предварительной механоактивации смеси реагентов ($\text{MCO}_3 + \text{ZrO}_2$) ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) в планетарной мельнице;
- на основе полученных результатов определить параметры синтеза MZrO_3 ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) при пониженных температурах за счет предварительной механоактивации и условия получения цирконатов ЩЗМ в нанокристаллическом состоянии.

Научная новизна работы:

1. Впервые исследована кинетика реакций синтеза цирконатов ЩЗМ без применения и с применением контролируемой предварительной механической обработки смесей MCO_3 ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) и диоксида циркония в диапазоне температур 800–1300°C (для синтеза цирконата кальция) и 900–1050°C (для синтеза цирконатов стронция и бария).

2. Для синтеза CaZrO_3 рассчитаны константы скорости реакции синтеза, величины избыточной энергии, накопленной в ходе механической обработки, и энергии активации в рамках макрокинетической модели на основе диффузионных уравнений Яндера и Журавлёва-Лесохина-Темпельмана с учетом величины межфазной поверхности и структурных изменений реагентов при механоактивации в планетарной мельнице.

3. Для реакций образования MZrO_3 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$), характеризующихся более сложным механизмом по сравнению с синтезом CaZrO_3 , установлены уравнения, наиболее адекватно описывающие степень образования цирконатов без применения и с применением механоактивации, а также рассчитаны соответствующие эффективные константы скорости реакции.

4. Установлено, что эффективность применения механоактивации для синтеза цирконатов ЦЗМ соответствует ряду: $\text{Ca} > \text{Sr} \approx \text{Ba}$. Впервые обнаружена инверсия относительной скорости образования SrZrO_3 и BaZrO_3 в интервале 950–1050°C и обсуждены её причины.

Практическая значимость работы. Установлено, что предварительная механоактивация реагентов значительно повышает скорость образования цирконатов ЦЗМ, что позволяет проводить их синтез при пониженных температурах. Впервые выявлены условия механоактивации исходных веществ и последующего прокаливания механоактивированных реакционных смесей с целью получения нанокристаллических цирконатов ЦЗМ. Предложен усовершенствованный способ разложения бадделеита (природного диоксида циркония) в технологии его переработки на высокочистый ZrO_2 , основанный на спекании механоактивированной смеси минерального концентрата с карбонатом кальция. Показано, что предварительная механоактивация шихты позволяет снизить температуру образования цирконата кальция на 200–250°C. Предложенный способ защищен патентом РФ.

На защиту выносится:

1. Полученные автором данные по степени образования цирконатов ЦЗМ при прокаливании эквимолярных смесей MCO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и диоксида циркония без использования и с использованием механоактивации реагентов.

2. Результаты кинетического анализа экспериментальных данных по синтезу MZrO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) без применения и с применением механоактивации. Результаты сравнения эффективности применения механоактивации для синтеза цирконатов ЦЗМ.

3. Возможность использовать контролируемую механоактивацию реагентов для снижения температуры синтеза и получения нанокристаллических цирконатов ЦЗМ.

Достоверность результатов обеспечена их воспроизводимостью, а также использованием совокупности аттестованных методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню.

Личный вклад автора. Все эксперименты по механоактивации и синтезу выполнены автором лично. Обработка экспериментальных данных проведена самим автором, либо при его активном непосредственном участии. Планирование исследования, обсуждение, интерпретация полученных результатов, формулировка выводов работы проводились совместно с научным руководителем. Автор принимал активное участие в написании научных публикаций, представлении стендовых и устных докладов на научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы были представлены в стендовых и устных докладах на следующих российских и международных конференциях: на VIII и IX Всероссийских (с международным участием) Ферсмановских научных сессиях (Апатиты, 2011 и 2012); на VI и VII Всероссийских конференциях молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2012» и «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2012 и 2013); на V, VI, VII, VIII и IX научно-технических конференциях молодых учёных, специалистов и студентов ВУЗов: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2011, 2012, 2013, 2014 и 2015); на XII и XIII Международных научных конференциях студентов и аспирантов «Проблемы арктического региона» (Мурманск, 2012 и 2013); на IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2012); на II Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2013); на IV Международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» «FBMT 2013» (Новосибирск, 2013); на Международном совещании «Прогрессивные методы обогащения и комплексная переработка природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения, Алматы, Республика Казахстан, 2014); на Международной научно-технической конференции «Наука и образование – 2014» (Мурманск, 2014).

Диссертационная работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук при поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (проект НШ-1937.2012.3).

Публикации. Материалы диссертационной работы представлены в 22 публикациях, из них 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в базу Web of Science и список ВАК, один патент, 10 статей в сборниках докладов конференций и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 137 страницах, включая 48 рисунков, 19 таблиц и список литературы из 152 наименований. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации, выбор объектов исследования. Сформулированы цель работы, ее научная новизна, практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных данных, в котором рассмотрены основные особенности твердофазных реакций, их кинетические закономерности. Особое внимание уделено влиянию механических воздействий на реакционную способность твердых тел. Проанализированы литературные данные по синтезу цирконатов кальция, стронция и бария без применения механоактивации, а также ограниченные сведения по механоактивации диоксида циркония и карбонатов ЦЗМ с целью получения цирконатов ЦЗМ.

Во второй главе описаны исходные вещества для проведения синтеза и экспериментальные методы исследования, использованные в работе.

Механическая обработка проводилась в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 с водяным охлаждением при центробежном факторе 40 г с использованием стальных барабанов и шаров [4]. В каждый барабан загружалось 200 г шаров диаметром 8 мм и 10 г вещества. Продолжительность активации составляла 0-10 мин (максимальная доза подведенной энергии 18 кДж/г). Для минимизации загрязнения порошков и обеспечения их макрооднородности проводилась предварительная футеровка рабочей поверхности обрабатываемым материалом и периодическое перемешивание содержимого барабанов [5].

Кинетические эксперименты по определению степени образования цирконатов ЦЗМ выполняли с использованием нагрева механоактивированных смесей в изотермическом режиме в воздушной среде. Продолжительность нагревания при постоянной температуре определялась с учетом эффективной продолжительности изотермической выдержки, эквивалентной по выходу продукта реакции начальному полигермическому прогреву образца [6]. Для определения степени протекания реакции синтеза (α , доли единицы) навеску прокаленной смеси обрабатывали соляной кислотой при нагревании для перевода цирконата ЦЗМ в раствор, в котором определяли содержание циркония. Относительная ошибка определения α согласно оценке составила 10%.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометрах ДРОН-2 и Shimadzu XRD 6000 (излучение CuK_α).

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной десорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

Комплексный термический анализ (ДТА, ТГ и ДТГ) выполняли на установке NETZSCH STA 409 PC/PG.

СЭМ-изображения получали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420.

Для получения ПЭМ-изображений использовали просвечивающий микроскоп JEM-2100F Jeol при ускоряющем напряжении 200 кВ.

В третьей главе приведены результаты изучения процессов, происходящих при совместной механоактивации карбонатов ЩЗМ и ZrO_2 , а также их влияния на синтез цирконатов при последующем нагревании. В экспериментах использовали два образца ZrO_2 с удельной поверхностью 0.79 и $9.8 \text{ м}^2/\text{г}$.

В параграфе 1 главы 3 представлены результаты исследования процессов, происходящих при синтезе $CaZrO_3$ без применения и с применением механоактивации ZrO_2 и карбоната кальция. Образование $CaZrO_3$ при нагревании смеси ZrO_2 с карбонатом кальция происходит после разложения $CaCO_3$, т.е. процесс является двухстадийным:



Полученные экспериментальные кинетические данные по синтезу $CaZrO_3$ без применения механоактивации для 1000, 1100, 1200 и 1300°C проанализированы на основе следующих моделей: сжимающейся сферы; Аврами-Ерофеева; Яндера; Гинстлинга и Броунштейна; Журавлева, Лесохина и Темпельмана; Крегера и Циглера. Наилучшее согласование расчета и эксперимента получено для диффузионных моделей Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана. На рис. 1 приведены экспериментальные степени образования $CaZrO_3$ (α) в обобщенных координатах $\tau/\tau_{1/3}$, где $\tau_{1/3}$ – время, при котором степень превращения $\alpha=1/3$. В этом случае данные для различных температур могут быть представлены в виде одной кривой, вид которой типичен для лимитирующей стадии твердофазной реакции: диффузия через продукт реакции, химическое превращение на границе раздела фаз, зародышеобразование новой фазы. Представленные на рис. 1 данные подтверждают, что процесс образования $CaZrO_3$ является диффузионно контролируемым.

Из приведенных в табл. 1 данных по удельной поверхности смеси ($CaCO_3+ZrO_2$) в зависимости от продолжительности механоактивации следует, что диспергирование протекает в течение первых 2 мин механической обработки, затем вследствие преобладания процессов агрегации удельная поверхность (S_{y0}) смеси снижается. В табл. 1 представлены также значения S_{y0}

диоксида циркония в механоактивированных смесях, свидетельствующие о непрерывном уменьшении размеров частиц этого компонента в ходе механоактивации.

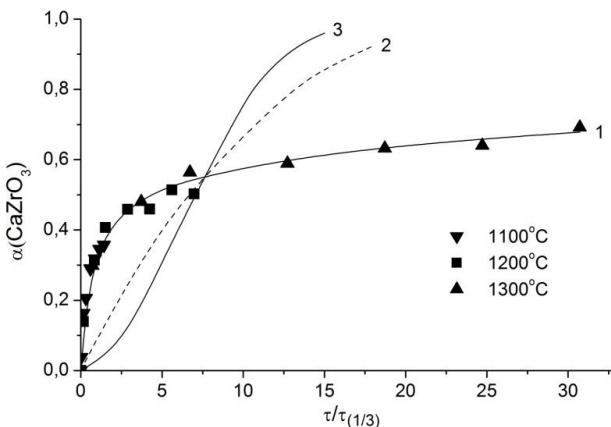


Рис. 1. Степень образования CaZrO_3 (α) без применения механоактивации в обобщенных координатах и кинетические кривые, характеризующие: 1 – диффузию через продукт реакции; 2 – химическое превращение на границе раздела фаз; 3 – зародышеобразование новой фазы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение дисперсности диоксида циркония на фоне уменьшения $S_{y\theta}$ смеси в ходе механоактивации сопровождается ростом межфазной поверхности, вероятно, за счет «намазывания» менее твердого CaCO_3 на частицы ZrO_2 . Это предположение подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2 приведено ПЭМ-изображение смеси карбоната Са и диоксида Zr после 10 мин механоактивации. Отчетливо видно, что темные частицы диоксида циркония соединены в агрегаты светло-серым аморфизированным веществом, который является по данным энергодисперсионного анализа карбонатом кальция. Рост межфазной поверхности является, вероятно, причиной существенно большей эффективности совместной механоактивации по сравнению с раздельной с точки зрения выхода цирконата кальция при последующем нагревании.

В табл. 1 приведены средние размеры кристаллитов диоксида циркония в механоактивированных смесях $D_{XRD}(\text{ZrO}_2)$, рассчитанные из уширения пиков по методу Вильямсона-Холла. Величины микродеформаций для 2-10 мин механоактивации были практически постоянны: $\varepsilon(\text{ZrO}_2) = 0.33 \pm 0.05\%$. Значения $D_{XRD}(\text{ZrO}_2)$ оказались очень близки к средним размерам частиц

$D_S(\text{ZrO}_2)$, определенным по удельной поверхности. Это указывает на то, что большинство частиц диоксида циркония - монокристаллы и/или внутренняя поверхность их агломератов доступна для молекул N_2 при измерении площади поверхности по методу низкотемпературной десорбции азота.

Таблица 1. Данные по удельной поверхности ($S_{y\partial}$) механоактивированных смесей ($\text{CaCO}_3 + \text{ZrO}_2$), $S_{y\partial}(\text{ZrO}_2)$ в смесях, среднему размеру частиц диоксида циркония, вычисленному по удельной поверхности ($D_S(\text{ZrO}_2)$) и среднему размеру кристаллитов $D_{XRD}(\text{ZrO}_2)$ в смесях.

Время механоактивации, мин	0	2	6	10
$S_{y\partial}(\text{CaCO}_3 + \text{ZrO}_2)$, $\text{m}^2/\text{г}$	5.4 ± 0.4	6.2 ± 0.5	4.2 ± 0.4	3.9 ± 0.4
$S_{y\partial}(\text{ZrO}_2)$, $\text{m}^2/\text{г}$	9.8 ± 0.5	17.4 ± 0.8	25.6 ± 0.9	28.9 ± 0.9
$D_S(\text{ZrO}_2)$, нм	-	61 ± 6	41 ± 4	37 ± 4
$D_{XRD}(\text{ZrO}_2)$, нм	-	60 ± 6	39 ± 4	33 ± 3

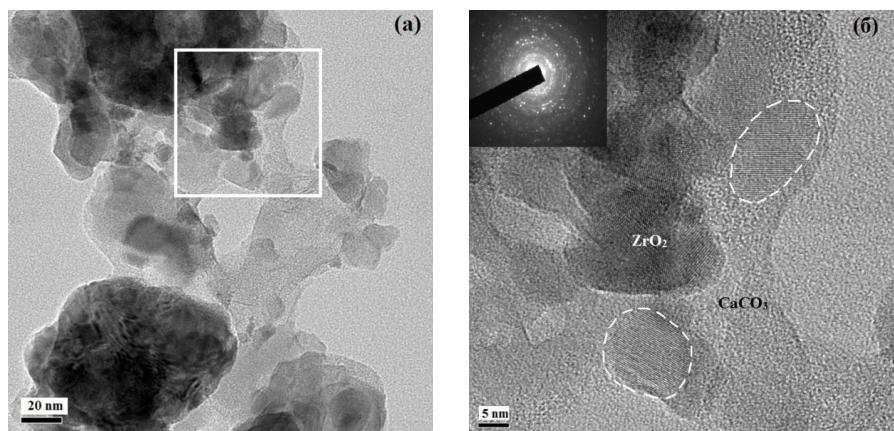


Рис. 2. ПЭМ-изображение смеси карбоната Са и диоксида Zr после 10 мин механоактивации. (б) – увеличенное изображение фрагмента в рамке на рисунке (а). В левом верхнем углу на рис. (б) приведена микродифрактограмма всего участка образца. Пунктирной линией на изображении с масштабом 5 нм выделены нанокристаллы кальцита.

Степень образования цирконатов кальция, стронция и бария непосредственно в ходе механической обработки в течение 10 мин по данным химического анализа составила 0.024 ± 0.002 , 0.014 ± 0.001 и 0.008 ± 0.001 соответственно. Невысокие значения степени механохимического взаимодействия согласуются с

устойчивостью карбонатов ШЗМ, энергии Гиббса реакций разложения которых на оксид и CO_2 при стандартных условиях для рассматриваемого ряда соответственно равны 130, 184 и 218 кДж/моль.

В согласии с результатами химического анализа, в ходе механоактивации по данным РФА происходит снижение интенсивности и уширение рефлексов ZrO_2 и CaCO_3 , новых фаз не обнаружено (рис. 3). Как и без применения механоактивации, синтез цирконата Са при нагревании протекает после разложения кальцита: в рентгенограммах прокаленных механоактивированных смесей присутствуют только пики оксидов кальция, циркония и CaZrO_3 (рис. 3).

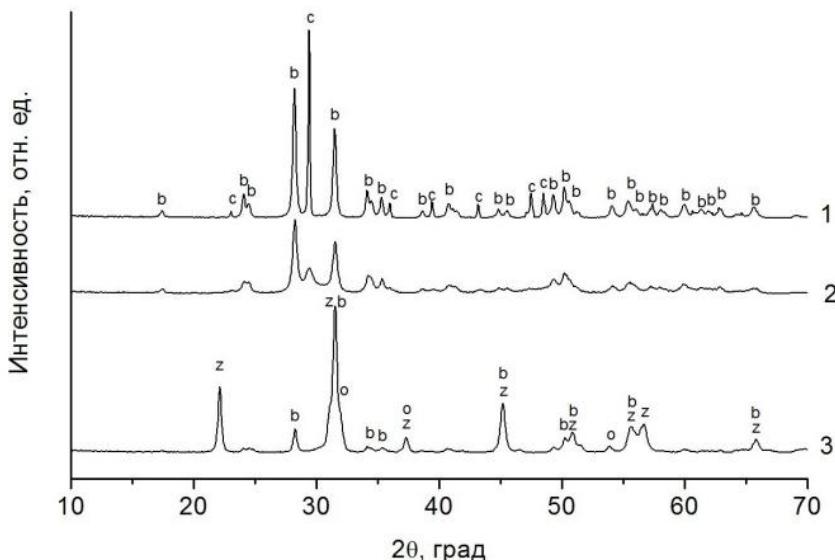


Рис. 3. Рентгенограммы образцов: 1 – исходная смесь ($\text{CaCO}_3 + \text{ZrO}_2$), 2 – образец 1 после 10 мин механоактивации, 3 – образец 2 после прокаливания при 900°C в течение 1 ч. Твердые фазы: b – ZrO_2 (монокл.), c – CaCO_3 (кальцит), o – CaO , z – CaZrO_3 .

На рис. 4 представлены значения $\alpha(\text{CaZrO}_3)$ в зависимости от времени прокаливания при 800 , 850 и 900°C для смесей, механоактивированных в течение 10 мин. Кинетика реакции образования CaZrO_3 исследована на основе макрокинетической модели синтеза, параметрами которой являются величины, усредненные по объему механореактора – средние степень превращения, температура, размер частиц, величина избыточной энергии [7].

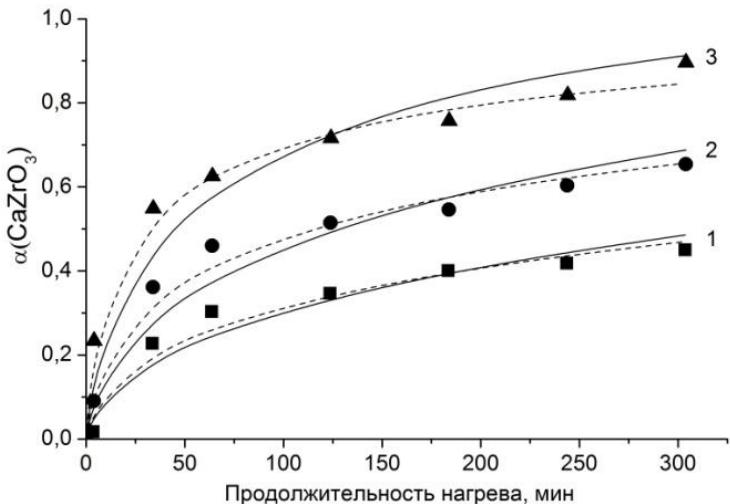


Рис. 4. Зависимость $\alpha(\text{CaZrO}_3)$ от продолжительности нагрева механоактивированной в течение 10 мин смеси $(\text{CaCO}_3 + \text{ZrO}_2)$ при температурах: 1 - 800°C, 2 - 850°C, 3 - 900°C. Значки – эксперимент, сплошные линии – расчет с использованием уравнения Яндерса, пунктир – расчет с использованием уравнения Журавлева-Лесокина-Темпельмана.

Интенсификация химической реакции в результате механоактивации является результатом действия трех основных факторов: размерно-структурного (уменьшение размеров частиц, формирование микрокомпозитов), кинетического (накопление избыточной энергии) и температурного (выделение тепла при химическом превращении и диссипативное тепловыделение). Для синтеза CaZrO_3 задача упрощается, поскольку реакция количественно протекает только при нагревании, т.е. накопление избыточной энергии при механической обработке и химическое превращение разделены во времени. Температурным фактором можно пренебречь, т.к. энタルпия реакции (2) в исследованном температурном интервале относительно невелика (-31 кДж/моль), и процесс растянут во времени. Скорость образования продукта при взаимодействии двух реагентов выражается уравнением [7]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T)f(\alpha)F(S), \quad (3)$$

где T – температура; $k(T)=A \exp(-E_a/RT)$, A , E_a – константа скорости, предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции; R – газовая

постоянная; $f(\alpha)$ – функция, характеризующая кинетический закон реакции; $F(S)$ – безразмерная функция, отражающая влияние межфазной реакционной поверхности (в данном случае поверхности ZrO_2 как покрываемого реагента) на скорость реакции. Энергия активации реакции представляется в виде $E_a = E_a^o - \varphi_e$, где E_a^o – энергия активации реакции в отсутствие наведенных структурных дефектов, т.е. для реакции без применения механоактивации; φ_e – доля избыточной энергии, накопленная реакционной смесью в ходе механоактивации в виде структурных дефектов и снижающая исходную энергию активации. В ходе механической обработки избыточная энергия запасается как $CaCO_3$, так и ZrO_2 . Образование $CaZrO_3$ начинается после полного разложения кальцита до CaO . Предполагается, что избыточная энергия, запасенная карбонатом Ca , расходуется на понижение температуры его разложения. Реакционной смесью является $(CaO+ZrO_2)$, причем вся ее избыточная энергия запасена диоксидом циркония и выражается соотношением $\varphi_e = c_z \varphi(ZrO_2)$, где $c_z = 0.6872$ – массовая доля ZrO_2 в стехиометрической смеси с CaO ; $\varphi(ZrO_2)$ – избыточная энергия, запасенная ZrO_2 . При нагревании механоактивированных смесей в интервале 800–900°C в течение 5 ч интегральная ширина основного дифракционного максимума ZrO_2 уменьшалась не более чем на 10% по сравнению с непрокаленой смесью. Это свидетельствует об относительно небольшой степени релаксации структурных дефектов ZrO_2 при нагревании. Принято, что вся энергия, накопленная диоксидом циркония при механоактивации, расходуется на ускорение химического превращения.

Значение функции $F(S)$ определяется исходя из экспериментально определяемого среднего размера частиц (удельной поверхности) покрываемого реагента (в данном случае ZrO_2). Для диффузионных моделей твердофазных реакций без применения механоактивации $F(S) \sim 1/r^2 \sim (S_{yo}(ZrO_2))^2$ где r и S_{yo} – средний радиус частиц и удельная поверхность покрываемого реагента [6]. Для механоактивированных смесей $F(S)$ обратно пропорциональна линейному размеру образующихся микрокомпозитов в первой степени [7], отсюда $F(S) \sim 1/r \sim S_{yo}(ZrO_2)$.

Уравнение (3) может быть представлено в виде:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = AF(S)f(\alpha)\exp\left(-\frac{E_o}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\varphi_e}{RT}\right) = k_s(T)f(\alpha) = k_s^o(T)f(\alpha)\exp\left(\frac{\varphi_e}{RT}\right), \quad (4)$$

где $k_s(T)$ – константа скорости, зависящая от межфазной поверхности; $k_s^o(T)$ – константа скорости реакции при отсутствии наведенных структурных дефектов ($\varphi_e=0$), т.е. в том случае, когда смесь исходных реагентов не подвергалась механоактивации и имела такую же межфазную поверхность, как и после механоактивации. Значения $k_s(T)$ определяются непосредственно из

данных кинетического эксперимента. Как и без использования механоактивации, данные эксперимента адекватно описываются уравнениями Яндера и Журавлева-Лесохина-Темпельмана:

$$f_{\text{ян}}(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k_{S(\text{ян})}\tau$$

$$f_{\text{жлт}}(\alpha) = \left(\frac{1}{(1 - \alpha)^{1/3}} - 1 \right)^2 = k_{S(\text{жлт})}\tau.$$

В табл. 2 и на рис. 5 приведены значения $k_S(T)$, вычисленные с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана. Расчетные значения α для времени механоактивации 10 мин представлены на рис. 4.

Таблица 2. Константы скорости реакции образования CaZrO_3 (k_S), рассчитанные с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана

Время механоактивации, мин	$t, ^\circ\text{C}$	$k_S, \text{мин}^{-1}$
2	800	$(6.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$
	850	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
	900	$(8.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$
6	800	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
	850	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
	900	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
10	800	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
	850	$(6.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$
	900	$(2.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$

Для сравнительной оценки вкладов избыточной энергии и приращения межфазной поверхности в ускорение реакции можно использовать отношение k_S/k_S^o . Значение k_S^o определяется на основе кинетических данных для системы без применения механоактивации. На рис. 6 приведена зависимость отношения k_S/k_S^o (константы рассчитаны по уравнению Журавлева-Лесохина-Темпельмана) для температуры прокаливания 900°C от времени механоактивации. На фоне роста $S_{y\partial}(\text{ZrO}_2)$ в реакционных смесях (табл. 1) увеличение отношения k_S/k_S^o свидетельствует о возрастании доли энергии, запасенной в виде дефектов. По значениям k_S/k_S^o в соответствии с уравнением (4) рассчитаны величины φ_e и энергии активации $E_a = E_a^o - \varphi_e$ (рис. 6), где $E_a^o = 273 \pm 7$ кДж/моль – энергия активации реакции, определенная из данных для системы без применения механоактивации.

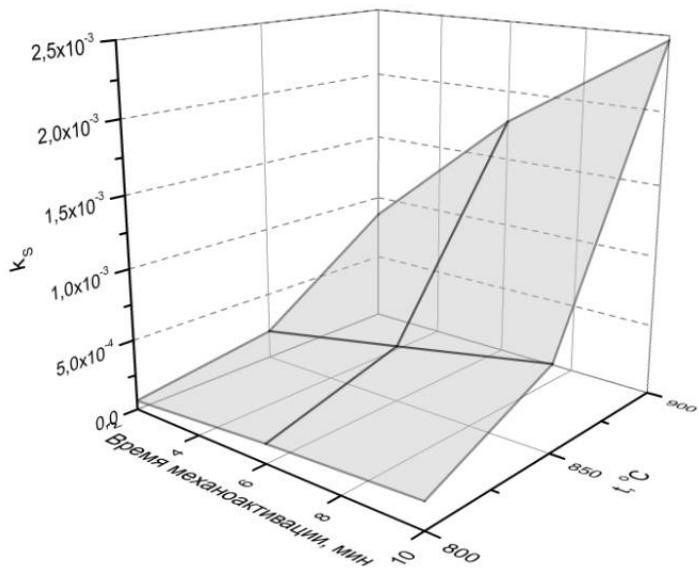


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции образования CaZrO_3 (k_S) от времени механоактивации и температуры прокаливания.

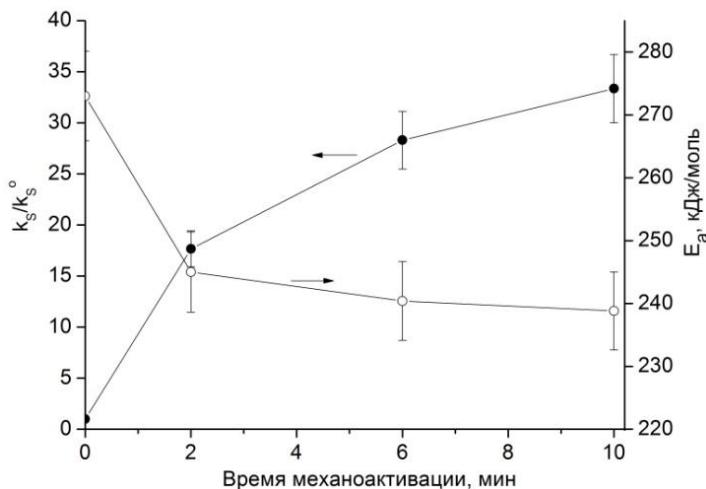


Рис. 6. Зависимость отношения k_S/k_S^0 для температуры прокаливания $900^\circ C$ и энергии активации реакции образования CaZrO_3 от времени механоактивации.

В параграфе 2 главы 3 приведены результаты исследования процессов, происходящих при синтезе цирконата стронция без применения и с применением механоактивации смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{ZrO}_2$). Исходную смесь готовили с использованием образца ZrO_2 , имеющего удельную поверхность $0.79 \text{ м}^2/\text{г}$. Синтез SrZrO_3 в интервале температур $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ по сравнению с аналогичным синтезом CaZrO_3 осложнен тем, что он может протекать одновременно по 2 реакциям:



Температурные области реакций (6) и (7) четко не разграничены. В области температур $920\text{--}950^\circ\text{C}$ происходит полиморфное превращение SrCO_3 из ромбической формы в гексагональную, что согласно эффекту Хедвала должно повышать реакционную способность карбоната стронция и, соответственно, ускорять синтез в указанном температурном интервале. Кроме того, образование CaZrO_3 протекает в результате односторонней диффузии ионов кальция к диоксиду циркония, а при синтезе SrZrO_3 происходит взаимная диффузия. Все эти факторы существенно затрудняют количественное описание закономерностей синтеза SrZrO_3 по аналогии с кинетическим анализом образования цирконата кальция. Поэтому приведенная математическая обработка кинетических данных имеет преимущественно феноменологический характер.

Экспериментальные значения $\alpha(\text{SrZrO}_3)$ в зависимости от продолжительности нагревания смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{ZrO}_2$) без применения механоактивации получены для нагрева при 900° , 950° и 1050°C . Наилучшее согласование расчета и эксперимента получено для диффузионной модели Журавлева-Лесохина-Темпельмана. Для механоактивированных в течение 2, 6 и 10 мин смесей экспериментальные кинетические данные получены для нагрева при 900° , 950° и 1000°C . Для температуры 950°C они представлены на рис. 7. Математическая обработка данных по $\alpha(\text{SrZrO}_3)$ показала, что наиболее адекватно описывает эксперимент также модель Журавлева-Лесохина-Темпельмана.

Сравнительные данные по степени образования цирконатов стронция и кальция при 900°C для исходных и механоактивированных в течение 10 мин смесей, приведенные на рис. 8, свидетельствуют о большей эффективности механоактивации для ускорения синтеза CaZrO_3 по сравнению с синтезом стронциевого аналога.

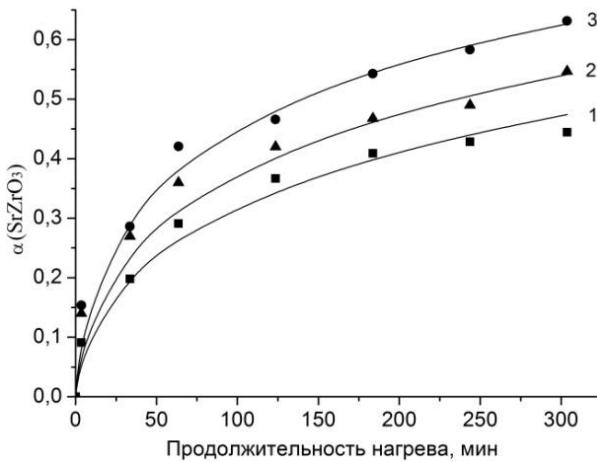


Рис. 7. Зависимость $\alpha(\text{SrZrO}_3)$ от продолжительности нагрева механоактивированной в течение 10 мин смеси $(\text{SrCO}_3 + \text{ZrO}_2)$ при 950°C : 1, 2 и 3 – 2, 6 и 10 мин механоактивации соответственно. Значки – эксперимент, линии – расчет с использованием уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана.

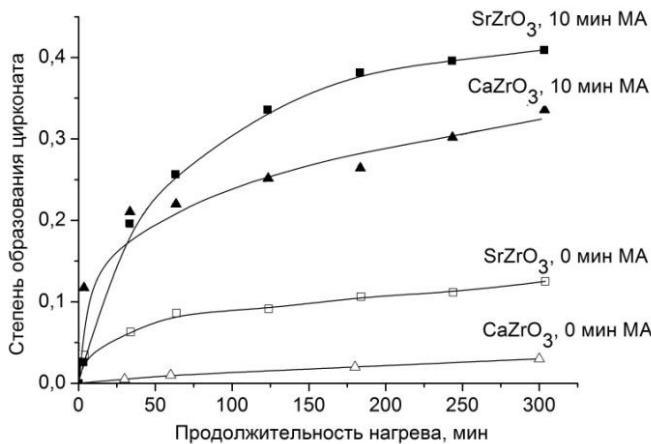


Рис. 8. Степени образования SrZrO_3 и CaZrO_3 в зависимости от продолжительности нагрева при 900°C исходных и механоактивированных в течение 10 мин смесей реагентов (в исходных смесях удельная поверхность ZrO_2 равна $0.79 \text{ м}^2/\text{г}$).

В параграфе 3 главы 3 представлены результаты исследования процессов, происходящих при синтезе BaZrO_3 . Удельная поверхность ZrO_2 в исходной смеси равнялась $0,79 \text{ м}^2/\text{г}$. При нагревании смеси $(\text{BaCO}_3 + \text{ZrO}_2)$ без применения и с применением механоактивации промежуточные соединения или твердые растворы не образуются, синтез цирконата бария происходит одновременно с разложением BaCO_3 :

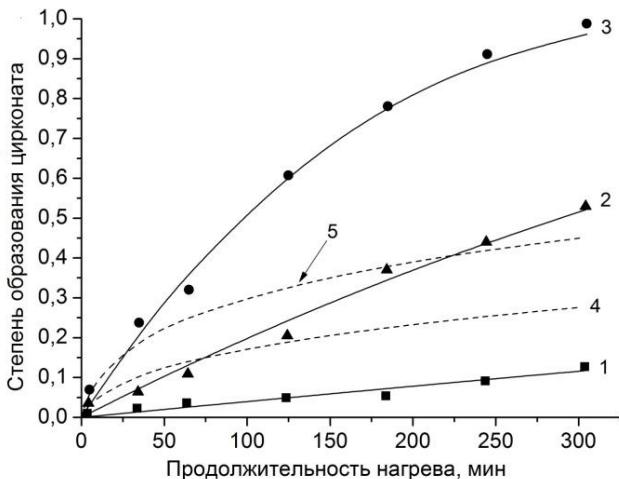


Рис. 9. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) степени образования BaZrO_3 при нагреве смеси $(\text{BaCO}_3 + \text{ZrO}_2)$ без применения механоактивации: 1, 2 и 3 – 950° , 1000° и 1050°C соответственно. Пунктирными линиями обозначены данные по степени образования SrZrO_3 при нагреве смеси $(\text{SrCO}_3 + \text{ZrO}_2)$ при 950°C (4) и 1050°C (5) без применения механоактивации.

Экспериментальные степени образования BaZrO_3 в зависимости от времени нагревания смеси $(\text{BaCO}_3 + \text{ZrO}_2)$ без применения механоактивации при 950 , 1000 и 1050°C представлены на рис. 9. Так же как и для цирконата стронция, кинетический анализ синтеза BaZrO_3 представляет определенные трудности. Хотя образование BaZrO_3 , в отличие от SrZrO_3 , протекает по одной реакции, на ее скорость согласно эффекту Хедвала оказывают влияние два полиморфных превращения BaCO_3 . В связи с этим проведенный кинетический анализ данных по синтезу цирконата бария, как и для стронциевого аналога, не является строгим. Математическая обработка

показала, что данные эксперимента по степени образования BaZrO_3 (рис. 9) наилучшим образом описываются уравнением сжимающейся сферы: $1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau$.

На рис. 9 для сравнения приведены данные по степени образования SrZrO_3 при нагреве смеси ($\text{SrCO}_3+\text{ZrO}_2$) при 950°C и 1050°C без применения механоактивации, которые свидетельствуют о том, что при 950°C синтез цирконата стронция по сравнению с синтезом цирконата бария протекает более интенсивно, а при температуре 1050°C ситуация обратная.

Образование цирконатов стронция и бария характеризуется высокой скоростью реакции в сравнительно узкой области температур. Факторами, ускоряющими взаимодействие, являются: 1) действие эффекта Хедвала (в результате полиморфных превращений SrCO_3 и BaCO_3); 2) большие значения молярных объемов цирконатов по сравнению с молярным объемом ZrO_2 (более чем в 2 раза), что приводит к скальванию продукта реакции с зерен диоксида циркония; в результате скорость реакции определяется не объемной, а поверхностной диффузией.

Причина не отмеченной ранее в литературе инверсии относительной скорости образования SrZrO_3 и BaZrO_3 в интервале $950\text{--}1050^\circ\text{C}$, по-видимому, заключается в следующем. В области температур $920\text{--}950^\circ\text{C}$ происходит полиморфное превращение SrCO_3 из ромбической формы в гексагональную, что согласно эффекту Хедвала должно ускорять синтез цирконата стронция в указанном температурном интервале. Кроме того, при 950°C в образование SrZrO_3 определенный вклад может вносить реакция (7), которая согласно термодинамическим расчетам для указанной температуры на 25 кДж/моль энергетически предпочтительнее реакции (8). При 1050°C образование SrZrO_3 происходит главным образом по реакции (7), энергетическое преимущество которой перед реакцией (8) уже невелико.

На рис. 10 представлены данные термического анализа для механоактивированной в течение 10 мин и исходной смесей ($\text{BaCO}_3+\text{ZrO}_2$). Для механоактивированной смеси в отличие от исходной удаление CO_2 по данным ТГ происходит в два этапа. Меньшая часть диоксида углерода (предположительно в результате разложения тонких частиц карбоната бария) удаляется на первой ступени (показана стрелкой на рис. 10а). На кривой ДТГ ей соответствует небольшой пик при 744°C (рис. 10б). Основная часть BaCO_3 в механоактивированной смеси разлагается на второй ступени (пик при 1110°C на кривой ДТГ). В случае исходной смеси удалению CO_2 отвечает пик при 1165°C на кривой ДТГ (рис. 10б). Положение этого пика сдвинуто на 55°C в сторону высоких температур по сравнению с аналогичным пиком для механоактивированной смеси, что свидетельствует о более интенсивном протекании реакции разложения карбоната бария во втором случае.

На кривой ДТА исходной смеси (рис. 10в) в области $1100\text{--}1250^\circ\text{C}$ эндоэффект диссоциации BaCO_3 накладывается на экзоэффект образования BaZrO_3 при

взаимодействии BaO с ZrO₂. Для исходной и механоактивированной смесей этим экзоэффектам отвечают максимумы при 1194° и 1136°C соответственно. Смещение этого экзопика для второй смеси в сторону низких температур свидетельствует об ускорении образования цирконата бария в результате аккумулирования энергии реагентами при механической обработке.

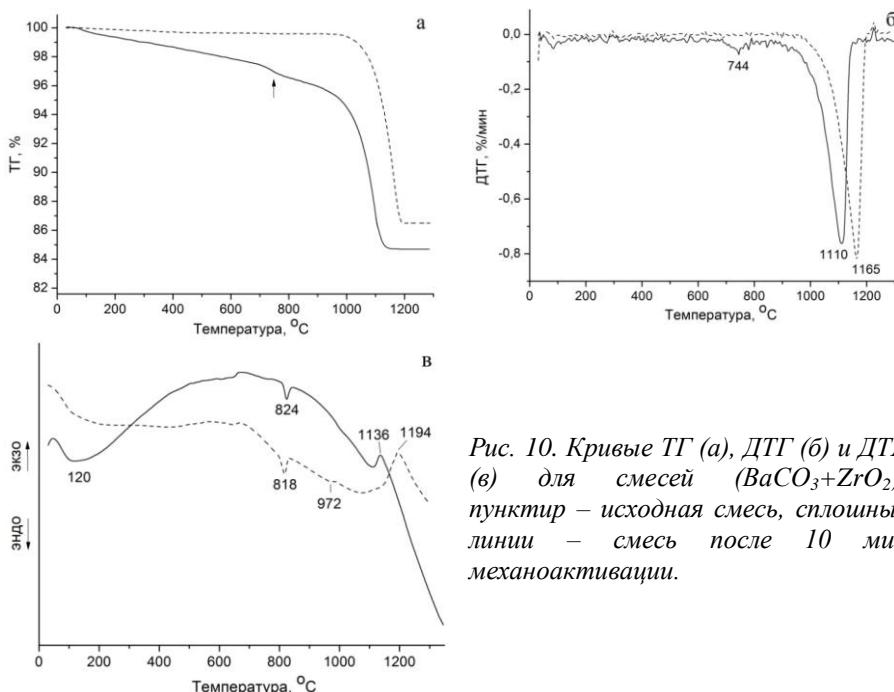


Рис. 10. Кривые ТГ (а), ДТГ (б) и ДТА (в) для смесей (BaCO₃+ZrO₂): пунктир – исходная смесь, сплошные линии – смесь после 10 мин механоактивации.

Для механоактивированных в течение 2, 6 и 10 мин смесей экспериментальные значения $\alpha(\text{BaZrO}_3)$ получены для нагрева при 900°, 950° и 1000°C. Для времени механоактивации 10 мин они представлены на рис. 11. Математическая обработка данных по $\alpha(\text{BaZrO}_3)$ показала, что наилучшее согласование расчета и эксперимента наблюдается для уравнения параболического роста продукта: $\alpha^2 = kt$.

Для сравнения на рис. 11 представлены кинетические кривые образования SrZrO₃ при нагреве механоактивированной в течение 10 мин смеси (SrCO₃+ZrO₂) для 950°C и 1000°C. Сопоставление данных, приведенных на рис. 9 и 11, показывает, что механоактивация приблизительно одинаково повышает степень образования цирконатов стронция и бария. Таким образом, относительная эффективность

применения механоактивации для синтеза цирконатов соответствует ряду: $\text{Ca} > \text{Sr} \approx \text{Ba}$. Наблюдаемое снижение влияния механоактивации на ускорение синтеза SrZrO_3 и BaZrO_3 по сравнению с синтезом CaZrO_3 , по-видимому, связано с различиями в механизмах синтеза и с действием отмеченных выше дополнительных ускоряющих факторов образования цирконатов стронция и бария, на фоне которых эффект механоактивации не столь заметен.

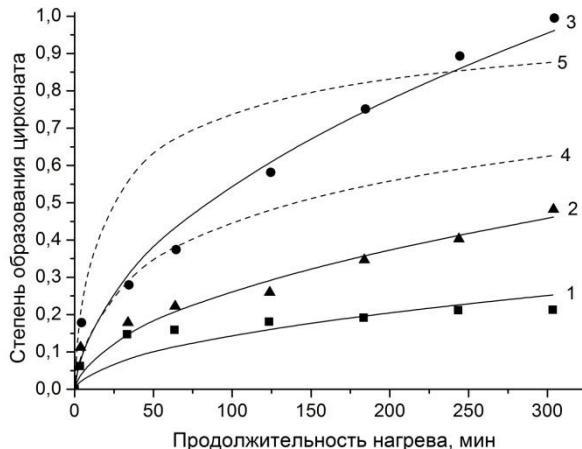


Рис. 11. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) степени образования BaZrO_3 при нагреве механоактивированной в течение 10 мин смеси ($\text{BaCO}_3 + \text{ZrO}_2$): 1 - 900°C, 2 - 950°C, 3 - 1000°C. Пунктирными линиями обозначены данные по степени образования SrZrO_3 при нагреве механоактивированной в течение 10 мин смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{ZrO}_2$): 4 - 950°C, 5 - 1000°C.

В параграфе 4 главы 3 приведены условия получения нанокристаллических цирконатов ЩЗМ, определенные на основе выполненных кинетических исследований. На рис. 12 показаны рентгенограммы смеси ($\text{CaCO}_3 + \text{ZrO}_2$), механоактивированной в течение 10 мин и прокаленной при 950°C (в течение 20 мин и 3 ч) и при 1300°C (в течение 10 ч). Прокаливание механоактивированной 10 мин смеси при 950°C в течение 20 мин достаточно для получения монофазного цирконата кальция. Увеличение времени прокаливания приводит к росту степени кристалличности.

Анализ уширения пиков рентгеновской дифракции с использованием метода Вильямсона-Холла показал, что после прокаливания механоактивированной смеси в течение 20 мин и 3 ч при 950°C средний размер кристаллитов CaZrO_3 равен 50 ± 5 и 285 ± 30 нм соответственно. Средняя микродеформация решетки практически не

зависит от продолжительности нагрева при 950°C в пределах изученного временного интервала и составляет $\varepsilon=0.20\pm0.05\%$.

Для получения нанокристаллических SrZrO₃ и BaZrO₃ при времени механоактивации смеси реагентов 10 мин необходимо нагревание при 1000-1200°C, что связано с кинетическими особенностями их синтеза. На рис. 13 для примера представлено СЭМ-изображение цирконата бария, полученного прокаливанием при 1200°C в течение 1 часа механоактивированной смеси (BaCO₃+ZrO₂) (время механоактивации – 10 мин, удельная поверхность ZrO₂ в исходной смеси равнялась 9.8 м²/г).

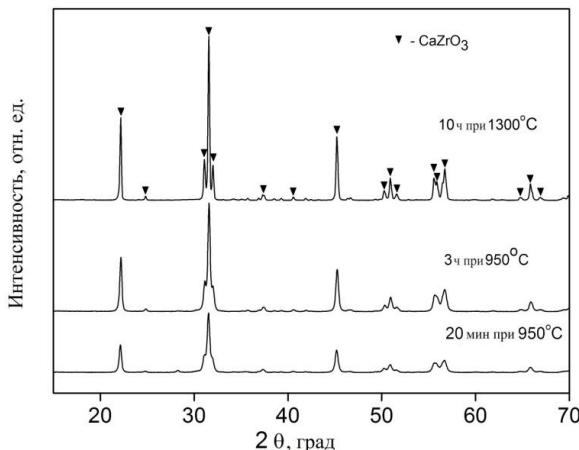


Рис. 12. Рентгенограммы смесей (CaCO₃+ZrO₂), механоактивированных в течение 10 мин и прокаленных при 950°C (в течение 20 мин и 3 ч) и при 1300°C (в течение 10 ч). В исходной смеси удельная поверхность ZrO₂ равнялась 9.8 м²/г.

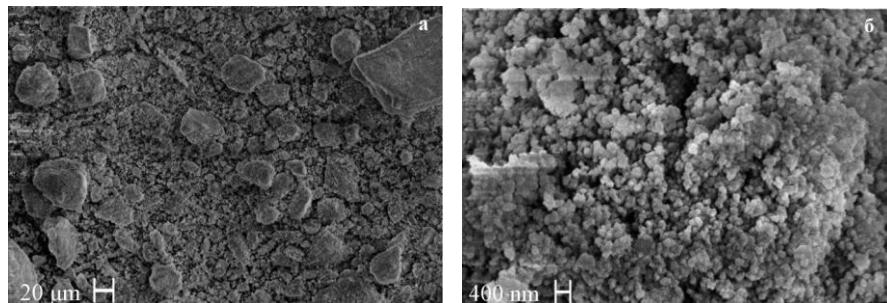


Рис. 13. СЭМ-изображения BaZrO₃, полученного прокаливанием при 1200°C механоактивированной в течение 10 мин смеси (BaCO₃+ZrO₂). Продолжительность прокаливания смеси - 1 час.

При небольшом увеличении (рис. 13а) видно, что размеры частиц цирконата бария лежат в диапазоне от субмикронных до нескольких десятков микрон. Более детальное изображение (рис. 13б) показывает, что крупные частицы BaZrO_3 являются агрегатами мелких частиц, размер большинства которых близок к ~ 100 нм. Средний размер кристаллитов для этого образца, определенный по уширению дифракционных пиков, составил 64 ± 13 нм, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 14). Значения средней микродеформации решетки синтезированных наноцирконатов стронция и бария не превышали $\varepsilon = 0.20 \pm 0.05\%$.

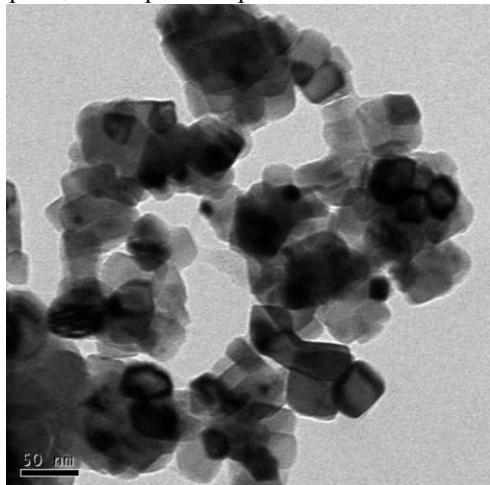


Рис. 14. ПЭМ-изображение BaZrO_3 , полученного прокаливанием при 1200°C механоактивированной в течение 10 мин смеси $(\text{BaCO}_3 + \text{ZrO}_2)$. Продолжительность прокаливания смеси - 1 час.

Средние параметры элементарных ячеек синтезированных CaZrO_3 , SrZrO_3 и BaZrO_3 достаточно близки к справочным значениям.

В параграфе 5 главы 3 описан разработанный на основе проведенных физико-химических исследований усовершенствованный метод разложения бадделеитового концентрата с целью получения высокочистого ZrO_2 и других циркониевых соединений. Известны схемы переработки бадделеита с получением высокочистого диоксида циркония и попутных ценных компонентов, основанные на спекании концентрата с карбонатом (оксидом) кальция и последующем солянокислотном разложении спека для перевода циркония в раствор. Недостатком этого подхода являются жесткие условия перевода бадделеита в метацирконат кальция при

прокаливании, которое даже с добавлением плавня (CaCl_2) с приемлемой скоростью проекает при температурах не ниже 1150-1200°C.

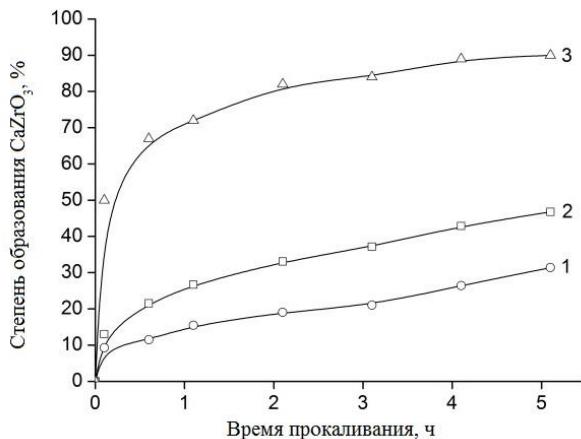


Рис. 15. Зависимость степени образования цирконата кальция (%) при прокаливании механоактивированных смесей бадделеитового концентрата со следующими реагентами при 900°C: 1 – CaO, 2 – CaCO₃, 3 – CaCO₃ в присутствии CaCl_2 (мольн. отн. $\text{ZrO}_2:\text{CaCl}_2=1:0.25$). Время механоактивации смесей – 10 мин.

С учетом полученных данных по кинетике синтеза CaZrO₃ были определены и экспериментально проверены условия получения цирконата кальция из бадделеитового концентрата. На рис. 15 приведены степени образования цирконата кальция для предварительно механоактивированных в течение 10 мин смесей бадделеитового концентрата с кальцитом и оксидом кальция (мольное отношение Zr:Ca=1:1) в зависимости от продолжительности нагрева при 900°C. Использование кальцита в качестве кальцийсодержащего реагента (рис. 15, кривая 2) предпочтительнее по сравнению с оксидом кальция (рис. 15, кривая 1), поскольку CaO как продукт термолиза кальцита в ходе прокаливания обладает повышенной реакционной способностью. Механоактивация существенно увеличивает скорость взаимодействия бадделеитового концентрата с кальцитом, поскольку без применения механоактивации степень разложения бадделеитового концентрата после 5 ч прокаливания его смеси с CaCO₃ при 900°C не превышает 1%.

С целью уменьшения диффузионных затруднений при синтезе цирконата кальция из бадделеитового концентрата изучено влияние добавки хлорида кальция на степень образования CaZrO₃ с применением предварительной совместной механоактивации с карбонатом кальция. Введение в исходную

шихту CaCl_2 (мольное отношение $\text{ZrO}_2:\text{CaCl}_2=1:0.25$), ее последующая механоактивация в течение 10-12 мин и прокаливание при $900\text{-}950^\circ\text{C}$ продолжительностью до 5 час позволяет диоксид циркония из бадделеитового концентрата перевести в кислоторазложимый цирконат кальция на 95-98% (рис. 15, кривая 3). Таким образом, определены условия приготовления исходной шихты и ее механоактивации, которые позволяют снизить температуру прокаливания на $200\text{-}250^\circ\text{C}$ при обеспечении высокой степени образования цирконата кальция. Предложенный способ разложения бадделеитового концентрата защищен патентом РФ.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Получены экспериментальные данные по степени образования цирконатов ЩЗМ без применения и с применением предварительной механоактивации в центробежно-планетарной мельнице диоксида циркония и карбонатов ЩЗМ для области температур $800\text{-}1300^\circ\text{C}$ (синтез CaZrO_3) и $900\text{-}1050^\circ\text{C}$ (синтез SrZrO_3 и BaZrO_3). Установлено, что совместная предварительная механоактивация реагентов существенно эффективнее раздельной, что объясняется значительным ростом межфазной поверхности в первом случае.
2. С использованием основных уравнений кинетики твердофазных реакций проведен анализ данных по степени образования MZrO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) без применения и с применением механической обработки. Для описания синтеза цирконата кальция наиболее адекватными являются уравнения Яндерса и Журавлёва-Лесохина-Темпельмана, для синтеза SrZrO_3 - уравнение Журавлёва-Лесохина-Темпельмана, для синтеза BaZrO_3 – уравнения сжимающейся сферы и параболического роста продукта.
3. Для синтеза CaZrO_3 в рамках макрокинетической модели с учетом данных по динамике межфазной поверхности и степени структурных изменений в реакционной смеси рассчитаны константы скорости реакции, энергии активации и величины избыточной энергии, накопленной при механоактивации.
4. Реакции образования цирконатов стронция и бария характеризуются более сложным механизмом по сравнению с синтезом CaZrO_3 , что связано с проявлением эффекта Хедвала вследствие полиморфных превращений SrCO_3 и BaCO_3 , особенностями диффузии и большей разницей молярных объемов MZrO_3 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) и диоксида циркония. В области температур взаимодействия $950\text{-}1050^\circ\text{C}$ впервые обнаружена инверсия относительной скорости образования цирконатов стронция и бария, которая объясняется различиями в механизмах и энергетике протекающих реакций.

5. Предварительная совместная механическая обработка исходных веществ позволяет заметно снизить температуру синтеза цирконатов ЩЗМ. Относительная эффективность применения механоактивации для ускорения образования цирконатов ЩЗМ соответствует ряду: $\text{Ca} > \text{Sr} \approx \text{Ba}$. Определены режимы механоактивации и прокаливания механоактивированных смесей для получения нанокристаллических цирконатов ЩЗМ.

6. Разработан защищенный патентом РФ способ разложения бадделеита (природного диоксида циркония), позволяющий за счет применения механоактивации снизить на 200-250°С температуру его перевода в цирконат кальция для последующей переработки на высокочистый ZrO_2 .

Список цитируемой литературы

- [1] Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ. / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.
- [2] Sharma, A.D. Lattice dynamics of protonic conductors AZrO_3 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr} \& \text{Pb}$). A comparative study. / A.D. Sharma, M.M. Sinha // Adv. Mater. Res. – 2013. – V. 685. – P. 191-194.
- [3] Оксиды титана, церия, циркония, иттрия и алюминия. Свойства, применение и методы получения. / Под ред. В.Н. Пармона. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2010. – 245 с.
- [4] Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
- [5] Зырянов, В.В. Механохимический синтез сложных оксидов. / В.В. Зырянов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 2. – С. 107-137.
- [6] Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов. / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: МГУ, Наука, 2006. – 399 с.
- [7] Смоляков, В.К. Макрокинетика механохимического синтеза в гетерогенных системах. / В.К. Смоляков, О.В. Лапшин, В.В. Болдырев // Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. / под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2009. – С. 128-148.
- [8] Yokogawa, H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. / H. Yokogawa // J. Nat. Chem. Lab. Ind. – 1988. – V. 83., Spec. Issue. – P. 27-121.

СПИСОК ОСНОВНЫХ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Калинкин, А.М. Кинетические и термодинамические закономерности образования CaZrO_3 при спекании диоксида циркония с карбонатом кальция. /

- А.М. Калинкин, **К.В. Балыкин**, Е.В. Калинкина // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, №11. – С. 1761-1768.
2. Калинкин, А.М. Кинетика двухстадийного механохимического синтеза цирконата кальция в системе $\text{CaCO}_3\text{-ZrO}_2$. / А.М. Калинкин, **К.В. Балыкин**, Е.В. Калинкина // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, №8. – С. 1247-1257.
3. Kalinkin, A.M. Milling assisted synthesis of calcium zirconate CaZrO_3 . / A.M. Kalinkin, V.N. Nevedomskii, E.V. Kalinkina, **K.V. Balyakin** // Solid State Sciences. – 2014. – V. 34. – P. 91-96.
4. Калинкин, А.М. Влияние механической активации на кинетические закономерности образования SrZrO_3 / А.М. Калинкин, **К.В. Балыкин**, Е.В. Калинкина // Журн. общ. химии. – 2014. – Т. 84, № 11. – С. 1761-1766.
5. Калинкин, А.М. Влияние механической активации на кинетические закономерности образования BaZrO_3 / А.М. Калинкин, **К.В. Балыкин**, Е.В. Калинкина // Журн. общ. химии. – 2014. – Т. 84, № 12. – С. 1969-1974.

Патент:

1. Пат. 2508412 Российская Федерация, МПК C 22 B 34/14, 3/10 (2006.01). Способ переработки бадделеитового концентрата / А.М.Калинкин, **К.В. Балыкин**, Е.В. Калинкина; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2012146947/02; заявл. 02.11.12; опубл. 27.02.14, Бюл. №6.

Статьи в сборниках докладов конференций:

1. Моделирование взаимодействия бадделеита и кальцита при спекании с применением предварительной механоактивации. / А.М. Калинкин, **К.В. Балыкин**, Е.В. Калинкина, А.Т. Беляевский // Труды VIII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвященной 135-летию со дня рождения акад. Д.С. Белянкина «Минералогия, петрология и полезные ископаемые Кольского региона», Апатиты , 18-19 апр. 2011 г. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2011. – С. 239-242.
2. **Балыкин, К.В.** Изучение закономерностей взаимодействия диоксида циркония и карбоната кальция при нагревании с применением предварительной механоактивации. / **К.В. Балыкин** // Материалы V Научно-технической конференции молодых ученых «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», Апатиты, 27-28 апр. 2011 г. – Апатиты: Изд. Кольского КНЦ РАН, 2011. – С. 14-18.
3. Синтез лакаргита из бадделеита и кальцита. / А.М. Калинкин, **К.В. Балыкин**, Е.В. Калинкина // Труды IX Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвященной 60-летию Геологического института КНЦ РАН, Апатиты, 2-3 апр. 2012 г. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2012. – С. 334-337.

4. **Балякин, К.В.** Кинетика процесса образования CaZrO₃ при спекании ZrO₂ и CaCO₃. / **К.В. Балякин** // Материалы межрегиональной молодежной научной конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», Апатиты, 11-13 апр. 2012 г. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2012. – С.8-13.
5. **Балякин, К.В.** Кинетические особенности синтеза цирконата кальция с применением механоактивации смеси диоксида циркония с карбонатом кальция. / **К.В. Балякин** // Материалы VI межрегиональной молодежной научно-технической конференции, Апатиты 10-12 апр. 2013 г. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2013. – С. 9 -14.
6. **Балякин, К.В.** Влияние механоактивации на процесс спекания бадделеитового концентратса с карбонатом кальция. / **К.В. Балякин**, А.М. Калинкин, Е.В. Калинкина // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: Материалы научной конференции, Санкт – Петербург 03-06 июня 2013 г. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2013. – Ч. 1. – С. 48-50.
7. Разложение бадделеитового концентратса методом спекания с карбонатами кальция и натрия с применением предварительной механоактивации» / А.М. Калинкин, **К.В. Балякин**, Е.В. Калинкина // Материалы Международной научно-технической конференции «Наука и образование – 2014». – Мурманск: МГТУ, 2014. – С. 604-607.
8. **Балякин, К.В.** Синтез цирконата стронция с применением механоактивации смеси диоксида циркония и карбоната стронция. / **К.В. Балякин**, А.М. Калинкин, Е.В. Калинкина // В сб. «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Мат. межрег. науч.-техн. конференции мол. ученых, специалистов и студентов ВУЗов. – Апатиты: изд. КНЦ РАН, 2014. – С. 9-13.
9. О возможности глубокой переработки бадделеита на основе его спекания с кальцитом и содой с применением предварительной механоактивации. / А.М. Калинкин, **К.В. Балякин**, Е.В. Калинкина // Мат. межд. совещания «Прогрессивные методы обогащения и комплексная переработка природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2014), Алматы (Республика Казахстан), 16-19 сен. 2014 г. – Алматы: АО «ЦНЗМО», 2014. – С. 325-327.
10. Возможности механической активации для вскрытия бадделеита методом спекания с различными реагентами. А.М. Калинкин, **Балякин К.В.**, Е.В. Калинкина // Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов». – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2013. – С 139-140.

Тезисы докладов:

1. **Балякин, К.В.** Закономерности синтеза цирконата кальция в системе $\text{ZrO}_2\text{-CaCO}_3$. / **К.В. Балякин** // Сб. тезисов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». – СПб, 2012. – С. 146-147.
2. **Балякин, К.В.** Синтез цирконата кальция с использованием синтетического и природного бадделеита: кинетические и термодинамические закономерности. / **К.В. Балякин**, А.М. Калинкин, Е.В. Калинкина // Сб. тезисов 12 международной научной конференции молодых ученых «Проблемы арктического региона». – Мурманск, 2012. – С 22-23.
3. **Балякин, К.В.** Применение механоактивации в переработке бадделеита с использованием спекания с карбонатом кальция. / **К.В. Балякин** // Сб. Тезисов IX Российской ежегодной конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – М.: ИМЕТ, 2012. – С 418-419.
4. **Балякин, К.В.** Двухстадийный механохимический синтез цирконата кальция / **К.В. Балякин**, А.М. Калинкин // Менделеев-2013. Неорганическая химия. Седьмая всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям. Тезисы докладов. – СПб: Издательство Соло, 2013. – С. 96-97.
5. **Балякин, К.В.** Разложение бадделеита методом спекания с карбонатом и оксидом кальция с применением предварительной механоактивации. **К.В. Балякин**, Е.В. Калинкина, А.М. Калинкин // Проблемы арктического региона: Тезисы докладов 13-ой международной научной конференции студентов и аспирантов, г. Мурманск, 14 мая 2013 г. – Мурманск: ММБИ КНЦ РАН, 2013. – С. 18-19.
6. Kinetics of Mechanochemical synthesis of CaZrO_3 . / A.M. Kalinkin, **K.V. Balyakin**, Kalinkina E.V. // IV International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”. Book of Abstracts. – Novosibirsk: Siberian Branch of RAS, 2013. – P. 138.