

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.772

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В. А. Чантурия, В. Г. Миненко, А. Л. Самусев, Е. В. Копорулина, М. В. Рязанцева

*Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: Andrey63vzm@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Показано влияние значений pH, температуры раствора, исходных концентраций ценных компонентов на эффективность последовательного извлечения циркония и редкоземельных элементов (РЗЭ) из продуктивных растворов азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата методом химического осаждения. Установлена возможность селективного выделения циркониевого продукта и редкоземельных элементов с извлечением циркония 99.95 %, РЗЭ — 87.50 %. Потери РЗЭ с циркониевым продуктом составляют 8.0 %, с отработанным продуктивным раствором — 4.5 %. Методами аналитической сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа изучены микроморфология, структурно-химическое состояние поверхности и химический состав полученных продуктов.

Эвдиалитовый концентрат, продуктивный раствор выщелачивания, азотная кислота, разделение, осаждение, цирконий, редкоземельные элементы

DOI: 10.15372/FTPRPI20200413

Редкие и редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют стратегическое значение для развития и модернизации современных высокотехнологичных производств: создания электронных приборов, интеллектуальных систем управления, новых и возобновляемых источников энергии, транспортной техники нового поколения. Уровень их потребления свидетельствует о развитии научно-технического прогресса в стране [1–3]. Основные источники РЗЭ в природе — бастнезит, монацит, лопарит и ксенотим, а также ионно-абсорбционные глины. Особенность минерально-сырьевой базы России заключается в доминировании комплексного типа руд, в которых РЗЭ являются попутными компонентами (массовая доля не более 3 %). Более половины балансовых запасов РЗЭ сосредоточено в Мурманской области, где находятся уникальная Хибинская группа апатитнефелиновых месторождений и крупный Ловозерский массив нефелино-

вых сиенитов [4]. Несмотря на относительно низкое содержание циркония и редкоземельных элементов, эвдиалитовые руды Ловозерского месторождения — одни из наиболее перспективных источников сырья для производства РЗЭ благодаря практически неограниченному запасу, низкой радиоактивности и высокой химической активности [5, 6].

В настоящее время исследования по переработке эвдиалитовых концентратов ограничены лабораторными масштабами и основаны на многостадийном разложении кислотами и щелочами [7–13]. Основная проблема гидрометаллургической переработки эвдиалита — образование устойчивых силикатных гелей, что приводит к уменьшению степени извлечения ценных компонентов, снижению производительности фильтрации и затрудняет дальнейшую переработку продуктивных растворов [14–16]. В [14–20] предложен ряд физико-химических (термоактивация, добавка фторид-ионов) и механических (механоактивация) методов предотвращения образования силикагеля.

В ИПКОН РАН разработана эффективная трехстадийная схема азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата с использованием ультразвуковых воздействий, обеспечивающая как высокое извлечение ценных компонентов (95–97%) при более грубом помоле исходного материала и относительно невысоких температурах суспензии (80 °С), так и сокращение потерь РЗЭ в 2.0–2.5 раза с силикатным гелем [21]. Последующее выделение циркония и РЗЭ из продуктивных растворов в виде отдельных продуктов является актуальной научно-технической проблемой. В существующих технологиях переработки продуктивных растворов РЗЭ для выделения и селективного разделения ценных компонентов применяются классические реакции избирательного осаждения и современные методы, основанные на процессах комплексообразования и ионного обмена с использованием различных типов реагентов (трибутилфосфата, солей четвертичных аммониевых оснований, карбоновых кислот и др.) [22–30].

Концентрации циркония и РЗЭ в продуктивных растворах выщелачивания эвдиалитового концентрата не превышают 1–10 г/дм³ [11–18]. Цель настоящей работы — исследование возможности применения метода последовательного химического осаждения циркония и РЗЭ из продуктивного раствора, характеризующегося технологической простотой и низкими эксплуатационными затратами. Данный метод позволяет получить легкорастворимые в слабокислых растворах осадки Zr и РЗЭ, пригодные для последующей переработки.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Использовался эвдиалитовый концентрат Ловозерского ГОКа с содержанием ZrO₂ 8.34% и суммы оксидов РЗЭ 2.5%, минеральный и химический составы которого представлены в [31]. Используемые реагенты с классификацией “чистый для анализа” (ч.д.а.): азотная кислота (ГОСТ 701-89), углекислый кальций (ГОСТ 4530-76), углекислый натрий (ГОСТ 83-79) и гидроксид натрия (ГОСТ 4328-77).

Исходный продуктивный раствор получен в процессе азотнокислого выщелачивания эвдиалитового концентрата на лабораторной установке [21] при следующих условиях: концентрация азотной кислоты 450 г/дм³, температура 80 °С, продолжительность выщелачивания 1 ч, соотношение твердой фазы к растворителю 1 : 20, постоянное воздействие ультразвуком на минеральную суспензию.

Химический состав полученного продуктивного раствора приведен в табл. 1. Концентрация циркония составляет 2.6 г/дм³, РЗЭ — 0.6 г/дм³, доминирующими РЗЭ являются Се, Y, La и Nd. Вместе с ценными компонентами в раствор при выщелачивании эвдиалитового концентрата переходят Na, Ca, Fe, Al, Mn, Sr, Ti, Mg и K.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав исходного продуктивного раствора и концентрации РЗЭ в исходном продуктивном растворе, мг/дм³

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
Химический состав исходного продуктивного раствора			
Na	2772.0	Cu	0.8
Mg	16.1	Sr	580.0
Al	520.7	Mn	527.0
K	115.7	Fe	580.0
Ca	1121.0	Zr	2654.0
Ti	233.7	Ba	39.6
Si	0.1	Hf	29.9
Sc	0.4	∑РЗЭ	596.0
Cr	0.5	Nb	0.7
Ni	1.6	Mo	0.8
Zn	13.6	Pb	0.9
Концентрации РЗЭ в исходном продуктивном растворе			
Sc	0.4	Gd	23.1
Y	138.0	Tb	4.1
La	76.7	Dy	23.2
Ce	182.6	Ho	4.8
Pr	22.5	Er	12.9
Nd	66.1	Tm	2.0
Sm	20.1	Yb	11.1
Eu	6.7	Lu	1.6

Для изучения влияния концентраций Zr и РЗЭ на эффективность процесса химического осаждения получали менее концентрированные растворы разбавлением исходного продуктивного раствора водным раствором азотной кислоты (450 г/дм³) в соотношении 1 : 1 и 1 : 3; более концентрированные — выщелачиванием эвдиалитового концентрата при соотношении Т : Ж = 1 : 10. Для исследования влияния температуры на эффективность осаждения продуктивный раствор доводили до необходимых значений на водяной бане.

Осаждение Zr и РЗЭ. Разделение Zr и РЗЭ с сопутствующей нейтрализацией продуктивных растворов проводили в две стадии (рис. 1). На первой нейтрализацию азотной кислоты с выделением Zr с примесями Al и Fe обеспечивали повышением значений pH раствора с –0.74 до 4.8–5.0 с использованием углекислого кальция. На второй стадии осаждение РЗЭ достигали за счет повышения значений pH раствора до 6.0–6.4 с помощью углекислого натрия и гидроксида натрия. Подача реагентов и перемешивание раствора осуществляли в течение 2 ч. Осадки от растворов отделяли центрифугированием при относительном центробежном ускорении лабораторной центрифуги не менее 500g в течение 15 мин. Полученные осадки промывали дистиллированной водой и сушили в стандартных условиях до стабилизации массы.

Аналитические методы и расчеты. Элементный состав исследуемых растворов и твердых продуктов определяли методом масс-спектропии (МС-ИСП) (ELAN 6100 DRC-e, Perkin Elmer, США) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) (ARL ADVANT’X, Thermo Scientific, США) в аналитических центрах НИЦ “Курчатовский институт” — ИРЭА и ИПКОН РАН. Морфологию и элементный состав поверхности осадков исследовали методом аналитической растровой электронной микроскопии (АСЭМ) на микроскопе LEO 1420VP (JEOL, Япония), оснащенный энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy (Carl Zeiss, Великобритания) в аналитическом центре ИПКОН РАН.

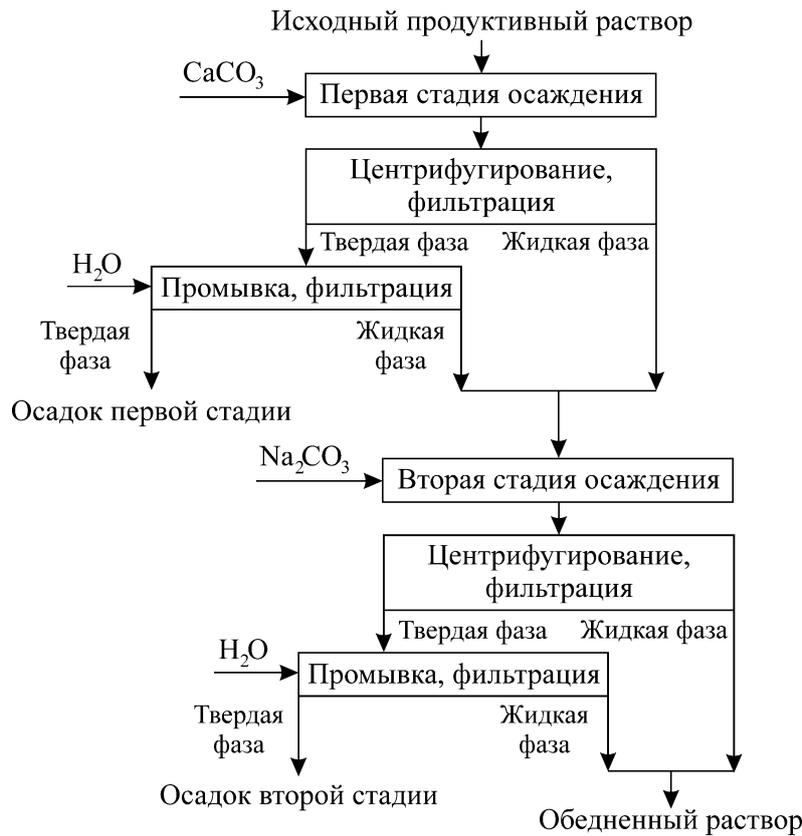


Рис. 1. Принципиальная схема эксперимента

Для регистрации ИК-спектров осадков в диапазоне обратных длин волн от 4000 до 400 см⁻¹ (спектральное разрешение 4 см⁻¹) использовали фурье-спектрометр IR-Affinity (Shimadzu, Япония) и приставку диффузного отражения DiffuseIR (PikeTechnologies, Великобритания). Для каждого образца получено не менее пяти кривых, число сканов для каждого спектра — 50.

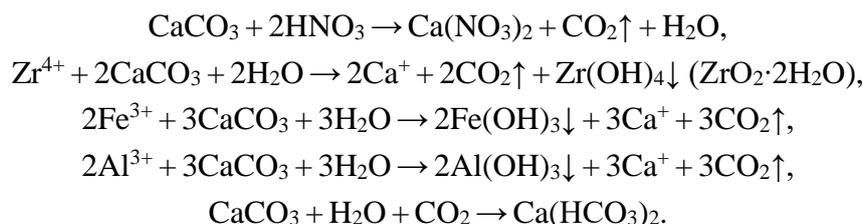
Эффективность извлечения компонентов (Zr, РЗЭ и других примесей) рассчитывается как

$$\varepsilon_{i,L} = \frac{C_{i,N} V_N + C_{i,W} V_W}{C_{i,L} V_L} \cdot 100\%, \quad \varepsilon_{i,S} = \left(1 - \frac{C_{i,P} m_p}{C_{i,L} V_L} \right) \cdot 100\%,$$

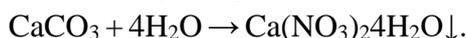
где $\varepsilon_{i,L}$, $\varepsilon_{i,S}$ — эффективность извлечения компонента при осаждении, вычисленная по жидкой и твердой фазе; $C_{i,L}$, $C_{i,N}$, $C_{i,W}$ — концентрации компонента в исходном продуктивном растворе, растворе после нейтрализации и промывном растворе; V_L , V_N , V_W — объем исходного продуктивного раствора, раствора после нейтрализации и промывного раствора; $C_{i,P}$ — содержание компонента в осадке нейтрализации; m_p — масса осадка.

Все эксперименты повторялись 3 раза, результаты усреднялись с относительной погрешностью $\pm 3\%$. Расчеты проверялись балансом массы каждого элемента в твердой и жидкой фазе с относительной погрешностью $\pm 5\%$.

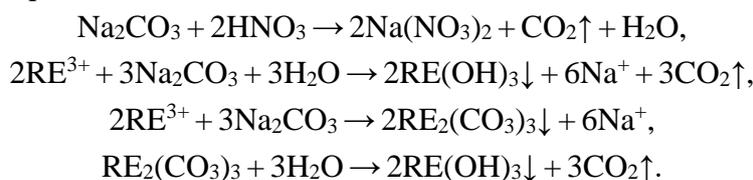
Анализ возможных химических реакций. В процессе химического осаждения Zr и основных металлов примесей (Fe, Al) из продуктивного раствора и его нейтрализации до pH 4.0 с использованием углекислого кальция теоретически возможно протекание следующих реакций:



По мере повышения концентрации нитрата кальция в растворе при температуре раствора менее 42 °С возможна кристаллизация тетрагидрата нитрата кальция по реакции [32, 33]:



При повышении pH раствора более 4.0 с использованием углекислого натрия теоретически возможно протекание реакций:



В процессе нейтрализации продуктивных растворов можно предположить, что осаждение Zr и основных примесей (Al и Fe) должно происходить преимущественно в виде соответствующих гидроксидов, а РЗЭ — в виде карбонатов и гидроксидов. Однако в реальном процессе из-за крайне высокой минерализации исследуемых растворов реакции часто более сложны, чем теоретические версии, описанные выше, и требуют дополнительного изучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлены зависимости извлечения Zr, Al, Fe в твердый осадок от значений pH среды в изотермических условиях (20 °С). Видно, что эффективность осаждения элементов увеличивается с ростом pH, и при значении водородного показателя 4.0 цирконий извлекается в осадок на 99.9 %, алюминий — 100 %, железо — 43.8 %. Извлечение остальных примесей (Na, Mn, Sr, Ti, Mg и К) не превышает 15–35 %, суммарные потери редкоземельных элементов составляют ~ 8 %.

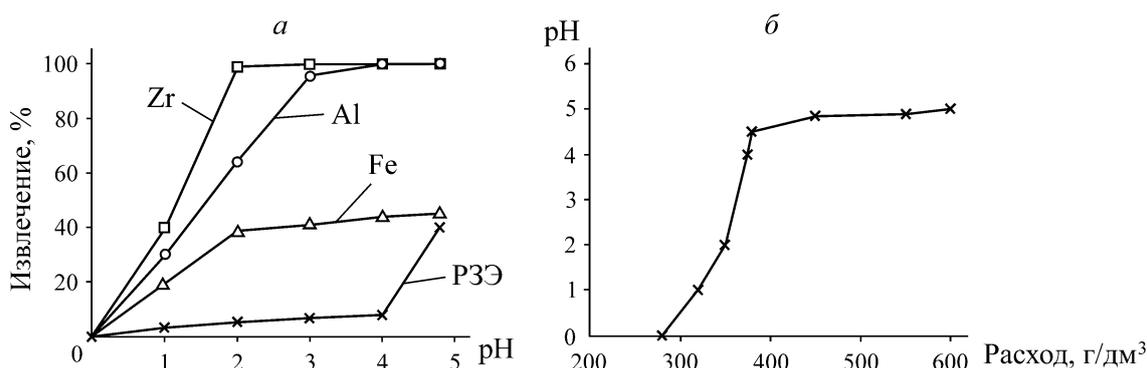


Рис. 2. Влияние pH раствора на извлечение элементов в осадок (а) и удельного расхода углекислого кальция на pH раствора (б). Температура раствора 20 °С

Дальнейшее увеличение pH до 4.8–5.0 приводит к резкому повышению потерь РЗЭ до 40.0 % вследствие соосаждения с Zr, что, вероятно, связано с началом их осаждения в виде карбонатов. При этом из-за снижения растворимости CaCO_3 его удельный расход возрастает в 1.6 раза с 375 до 600 г/дм³ (рис. 2б).

Эффективное разделение циркония от РЗЭ происходит при рН 4.0. Дальнейшее химическое осаждение соединений РЗЭ целесообразно проводить с использованием более растворимых соединений, например углекислого натрия и едкого натра (табл. 2). Результаты второй стадии эксперимента показали, что при удельном расходе углекислого натрия 6 г/дм³ (рН 6.1) достигается максимальное извлечение РЗЭ 95.5 % в твердую фазу. При повышении рН продуктивного раствора до 6.0 гидроксидом натрия максимальное извлечение РЗЭ в осадок составляет 59.1 %, что подтверждает извлечение значительного количества РЗЭ в твердую фазу в виде карбонатов.

ТАБЛИЦА 2. Извлечение РЗЭ в осадок в зависимости от рН раствора и типа реагента

Показатель	Na ₂ CO ₃		NaOH	
	Расход, г/дм ³	3.0	6.0	9.0
рН	6.0	6.1	6.4	6.0
Извлечение РЗЭ, %	90.8	95.5	95.2	59.1

Влияние температуры. Поскольку в процессе азотнокислотного выщелачивания температура продуктивного раствора составляет 80 °С, исследовалось влияние начальной температуры продуктивного раствора на эффективность осаждения циркония и РЗЭ (табл. 3). Теоретически температура значительно влияет на скорость химических реакций. Например, согласно эмпирическому правилу Вант – Гоффа, при повышении температуры на каждые 10° константа скорости гомогенной элементарной реакции увеличивается в 2 – 4 раза. Однако анализ результатов настоящего исследования показал, что начальная температура раствора в пределах от 20 до 80 °С не влияет на осаждение ценных компонентов, извлечение циркония в осадок составляет 99.84 – 99.99 %, РЗЭ — 7.61 – 7.93 %. Это объясняется изначально высокой скоростью химической реакции нейтрализации и продолжительностью процесса, равной 2 ч.

ТАБЛИЦА 3. Влияние температуры суспензии на извлечение Zr и РЗЭ в осадок при рН 4.0

Извлечение, %	T, °С			
	20	40	60	80
Zr	99.95	99.86	99.84	99.99
РЗЭ	7.82	7.84	7.61	7.93

Влияние концентраций Zr и РЗЭ. В табл. 4 представлены результаты влияния исходных концентраций ценных компонентов в продуктивном растворе на их извлечение в твердую фазу. Установлено, что извлечение циркония не зависит от исходного содержания в исследуемом диапазоне концентраций и составляет 99.64 – 99.97 %. При этом увеличение исходной концентрации РЗЭ со 150 до 1200 мг/дм³ повышает потери с осадком с 0.29 до 8.48 %, что, вероятнее всего, обусловлено соосаждением РЗЭ с металлами-примесями, концентрации которых также возрастают. Полученные результаты согласуются с данными [34, 35].

ТАБЛИЦА 4. Влияние исходной концентрации Zr и РЗЭ на извлечение в твердую фазу при рН 4.0 и температуре раствора 20 °С

Концентрация Zr / РЗЭ, г/дм ³	Извлечение, %	
	Zr	РЗЭ
0.65 / 0.15	99.64	0.29
1.30 / 0.30	99.98	1.86
2.60 / 0.60	99.95	7.82
4.30 / 1.20	99.97	8.48

Морфология и фазовый состав. По данным АСЭМ, основная масса твердой фазы первой стадии осаждения представлена тонкодисперсной смесью преобладающего CaCO_3 и примесного NaNO_3 (рис. 3). На энергодисперсионных спектрах отчетливо фиксируются пики Zr, Al, Ti и Fe.

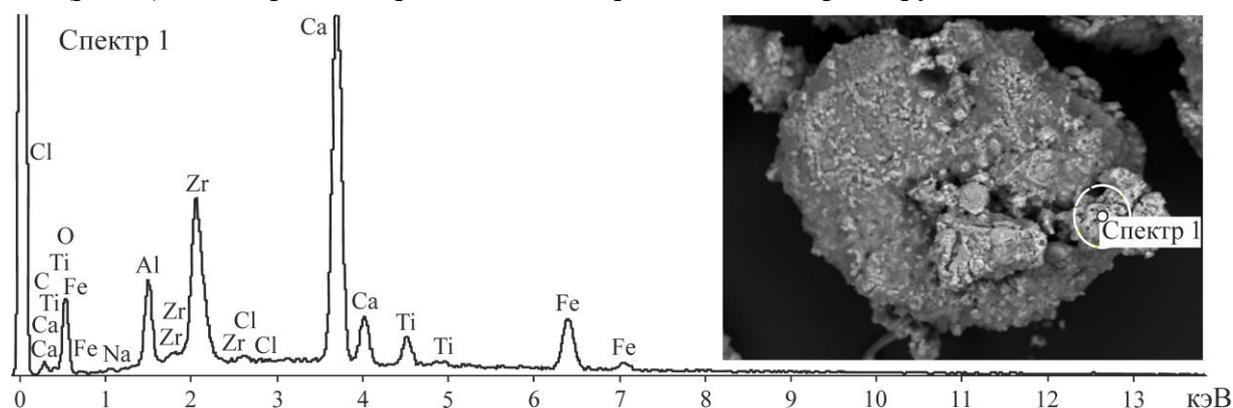


Рис. 3. Изображение и энергодисперсионный спектр осадка первой стадии (рН 4.0, температура раствора 20 °С)

На изображениях в отраженных электронах (рис. 4) среди темной вмещающей массы наблюдаются разрозненные включения более светлой фазы. Со светлой фазой, как следует из анализа картин распределения характеристического рентгеновского излучения, связано локальное повышение концентрации Zr и в меньшей степени Al и Fe, осаждающихся, по-видимому, в форме нерастворимых в воде гидроксидов. В некоторых случаях в составе этой фазы присутствует также Ti. Полученные данные хорошо согласуются с обсуждаемыми в [13] схемами и различной интенсивностью осаждения этих элементов при близком значении рН среды. Однако постоянная локализация всех трех элементов в пределах одной фазы позволяет предположить формирование комплексного гидроксида при их совместном осаждении.

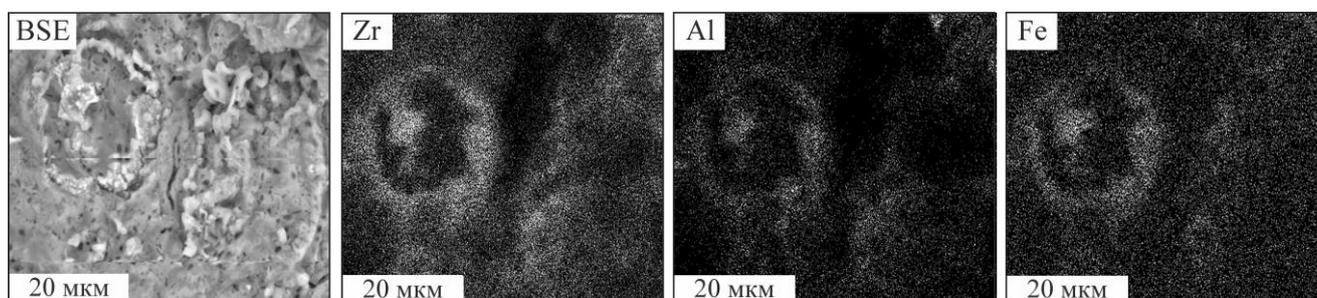


Рис. 4. Изображение в отраженных электронах (BSE) и характеристическом рентгеновском излучении соответствующих элементов осадка первой стадии с включениями Zr-, Al-, Fe-гидроксидов (рН 4.0, температура раствора 20 °С)

Выделяющиеся среди основной массы твердой фазы второй стадии осаждения округлые новообразования (рис. 5) содержат в своем составе редкоземельные элементы цериевой группы (La, Ce, Nd), а также Y и могут являться синтетическими гидроксильными аналогами минералов группы бастнезита — собственно гидроксилбастнезита $(\text{Ce, La, Y})\text{CO}_3(\text{OH, F})$ или гидроксилсинхизита $\text{CaREE}(\text{CO}_3)_2\text{OH}$. В то же время нельзя исключить и осаждения водных редкоземельных карбонатов калькинсита $(\text{Ce, La})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, лантанита $(\text{Ce, La, Nd})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или кальциоанкилита $\text{CeCa}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом в силу микронного размера новообразований, находящихся среди массивных агрегатов богатой кальцием вмещающей массы, однозначный вывод о присутствии этого элемента в составе новообразованной фазы невозможен.

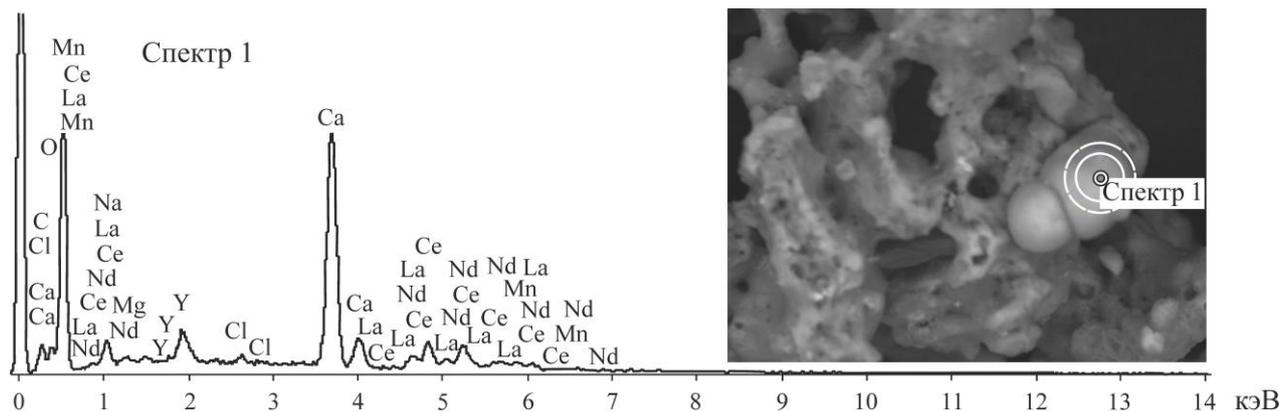


Рис. 5. Изображение REE-содержащей фазы (светлые частицы) в твердой фазе второй стадии осаждения и ее энергодисперсионный спектр (рН 6.1, температура раствора 20 °С)

Данные электронной микроскопии согласуются с результатами ИК-спектроскопии (рис. 6), в соответствии с которыми доминирующими фазами образцов являются нитраты натрия (817, 1051, 1350 см^{-1}) в сочетании с карбонатом кальция (1430 см^{-1}) и гидратированными оксо(карбонатами) РЗЭ (750, 1051, 870, 1350, 1770, 2360, 2400, 2500, 2870, 2980 см^{-1}) [36, 37]. Положение максимумов комбинированных полос и обертонов (2360, 2400, 2500, 2590, 2870, 2980 см^{-1}) в полученных спектрах позволяет идентифицировать наличие гидратированных оксо(карбонатов) неодима, самария, европия, лантана, иттрия, а также церия и гадолиния (1770 см^{-1}).

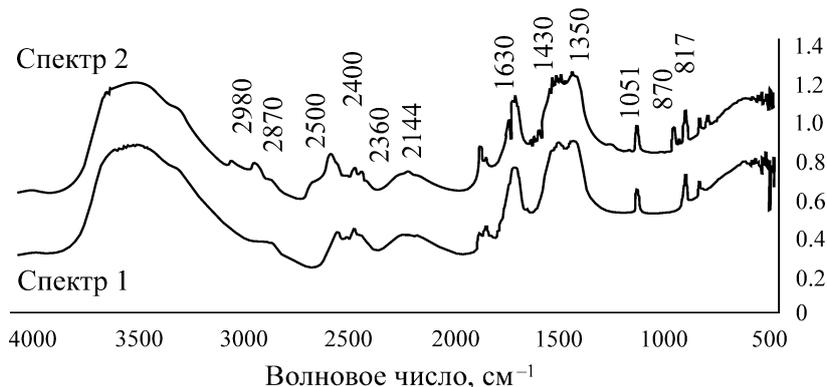


Рис. 6. ИК-спектры осадков первой (спектр 1) и второй стадий (спектр 2) осаждения

Химический состав. В табл. 4 представлены результаты химического анализа осадков, выполненные методом РФЛА. Высокое содержание CaO (30–40 %) подтверждают данные АСЭМ и ИК-спектроскопии о преобладании в осадке карбонатов кальция. Значительные потери при прокаливании (до 53.5 %) обусловлены доминированием в осадках как карбонатов кальция, так и тетрагидрата нитрата кальция. Содержание ZrO_2 и суммы оксидов РЗЭ в осадке первой стадии составляет 6.96 и 0.06 % соответственно, в осадке второй — 0.21 и 2.82 %, что согласуется с данными по эффективности извлечения ценных компонентов из жидкой фазы. Отметим, что относительно низкие содержания Zr и РЗЭ связаны как с низкими их концентрациями в исходном продуктивном растворе, так и со значительным количеством образующихся осадков. Однако получаемые осадки, в отличие от исходного эвдиалитового концентрата, легко растворимы в слабокислых растворах, что обеспечивает возможность получения из них растворов с высокой концентрацией ценных компонентов для последующей переработки.

ТАБЛИЦА 4. Химический состав твердой фазы первой и второй стадий осаждения

Компонент	Содержание, %		Компонент	Содержание, %	
	Стадия 1	Стадия 2		Стадия 1	Стадия 2
CaO	30.50	40.29	SrO	0.09	0.18
Na ₂ O	0.17	4.01	ZrO ₂	6.96	0.21
Al ₂ O ₃	2.26	0.59	HfO ₂	0.09	<0.02
K ₂ O	0.04	0.08	∑оксидов РЗЭ	0.06	2.82
TiO ₂	1.20	<0.02	Cl	0.04	0.07
SiO ₂	0.26	0.18	ППП (400 °С)	24.08	11.67
Fe ₂ O ₃	3.49	0.21	ППП (950 °С)	53.55	50.02

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показана высокая эффективность химического последовательного осаждения циркония и РЗЭ из продуктивного раствора азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Установлено, что повышение рН исходного продуктивного раствора на первой стадии осаждения углекислым кальцием до 4.0 обеспечивает извлечение циркония в твердую фазу 99.95 % с попутным извлечением металлов примесей: алюминия — 100 %, железа — 43.8 %. Суммарные потери РЗЭ с циркониевым продуктом не превышают 8 %. Последующее повышение рН продуктивного раствора углекислым натрием до 6.1 обеспечивает извлечение РЗЭ в твердую фазу 87.5 %, при общем извлечении из раствора 95.5 %. Ценные компоненты в получаемых осадках концентрируются преимущественно в виде комплексных гидроксидов и карбонатов, обеспечивая содержание ZrO₂ — 6.96 %, оксидов РЗЭ — 2.82 % соответственно. Получаемые продукты легко растворимы в слабокислых растворах, что дает возможность использовать их для последующей переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Jha M. K., Kumari A., Panda R., Kumar J. R., Yoo K., and Lee J. Y.** Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy*, 2016, Vol. 161. — P. 77.
2. **Maestro P. and Huguenin D.** Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century, *J. Alloys and Compounds*, 1995, Vol. 225. — P. 520–528.
3. **Krishnamurthy N. and Gupta C. K.** The rare earths, In: *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, 2nd Edn., Ch. 1, Taylor and Francis Group LLC, Boca Raton, USA, 2016. — P. 1–84.
4. **Литвинова Т. Е.** Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометального сырья: дис. ... д-ра техн. наук. — СПб., 2014. — 318 с.
5. **Balomenos E., Davris P., Deady E., Yang J., Panias D., Friedrich B., Binnemans K., Seisenbaeva G., Dittrich C., Kalvig P., and Paspaliaris I.** The Eurare project: development of a sustainable exploitation scheme for Europe's rare earth ore deposits, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2017, Vol. 61, No. 2. — P. 142–153.
6. **Goodenough K. M., Schilling J., Jonsson E., Kalvig P., Charles N., Tuduri J., Deady E. A., Sadeghi M., Schiellerup H., Müller A., Bertrand G., Arvanitidis N., Eliopoulos D. G., Shaw R. A., Thrane K., and Keulen N.** Europe's rare earth element resource potential: an overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting, *Ore Geol. Rev.*, 2016, Vol. 72. — P. 838–856.

7. **Захаров В. И., Скиба Г. С., Соловьев А. В., Лебедев В. Н., Майоров Д. В.** Некоторые аспекты кислотной переработки эвдиалита // Цв. металлы. — 2011. — № 11. — С. 25–29.
8. **Лебедев В. Н.** Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата // Журн. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 10. — С. 1601–1605.
9. **Лебедев В. Н., Щур Т. Е., Майоров Д. В., Попова Л. А., Серкова Р. П.** Особенности кислотного разложения эвдиалита и некоторых редкометалльных концентратов Кольского полуострова // Журн. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 8. — С. 1233–1237.
10. **Захаров В. И., Воскобойников Н. Б., Скиба Г. С., Соловьев А. В., Майоров Д. В., Матвеев В. А.** Разработка солянокислотной технологии комплексной переработки эвдиалита // Зап. Горн. ин-та. — 2005. — Т. 165. — С. 83–85.
11. **Vaccarezza V. and Anderson C.** Beneficiation and leaching study of norra kärr eudialyte mineral. In: Kim H. et al. (eds) Rare Metal. Techn., 2018, TMS 2018, The Minerals, Metals and Materials Series. Springer, Cham.
12. **Voßenkaul D., Birich A., Müller N., Stoltz N., and Friedrich B.** Hydrometallurgical processing of eudialyte bearing concentrates to recover rare earth elements via low-temperature dry digestion to prevent the silica gel formation, *J. Sustain. Metal.*, 2016, Vol. 3. — P. 79–89.
13. **Ma Y., Stopic S., and Friedrich B.** Hydrometallurgical treatment of an eudialyte concentrate for preparation of rare earth Carbonate, *Johnson Matthey Tech. Rev.*, 2019, Vol. 63. — P. 2–13.
14. **Jha M. K., Kumari A., Panda R., Kumar J. R., Yoo K., and Lee J. Y.** Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy*, 2016, Vol. 165. — P. 2–26.
15. **Ma Y., Stopic S., Gronen L., and Friedrich B.** Recovery of Zr, Hf, Nb from eudialyte residue by sulfuric acid dry digestion and water leaching with H₂O₂ as a promoter, *Hydrometallurgy*, 2018, Vol. 181. — P. 206–214.
16. **Ma Y., Stopic S., Gronen L., Milivojevic M., Obradovic S., and Friedrich B.** Neural network modeling for the extraction of rare earth elements from eudialyte concentrate by dry digestion and leaching, *J. Metals*, 2018, Vol. 8, Issue 4. — P. 267.
17. **Johnsen O., Ferraris G., Gault R., Joel D. G., Kampf A., and Pekov I.** The nomenclature of eudialyte-group minerals, *The Canadian Mineralogist*, 2003, Vol. 41. — P. 785–794.
18. **Davris P., Stopic S., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I., and Friedrich B.** Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation, *J. Min. Eng.*, 2017, Vol. 108. — P. 115–122.
19. **Богатырева Е. В., Чуб А. В., Ермилов А. Г., Хохлова О. В.** Эффективность щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Ч. 1 // Цв. металлы. — 2018. — № 7. — С. 57–61.
20. **Богатырева Е. В., Чуб А. В., Ермилов А. Г., Хохлова О. В.** Эффективность щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Ч. 2 // Цв. металлы. — 2018. — № 8. — С. 69–74.
21. **Чантурия В. А., Миненко В. Г., Копорулина Е. В., Рязанцева М. В., Самусев А. Л.** Влияние различных кислот на эффективность извлечения циркония и редкоземельных металлов при выщелачивании эвдиалитового концентрата // ФТПРПИ. — 2019. — № 6. — С. 140–151.
22. **Владимиров С. Н., Воронина В. Э., Тарчигина Н. Ф.** Исследование параметров стадии суммарной экстракции извлечения и разделения циркония и гафния из отходов циркониевого производства // Фундамент. исследования. — 2018. — № 5. — С. 7–12.
23. **Локшин Э. П.** Сорбционная конверсия — перспективный метод переработки редкоземельного сырья // Тр. КНЦ РАН. — 2018. — С. 154–159.

24. Мудрук В., Коровина Ю. В., Николаев А. И., Сафонова Л. А. Экстракция редкоземельных элементов из растворов азотнокислотного вскрытия перовскита // Тр. КНЦ РАН. — 2018. — С. 207–214.
25. Папкова М. В., Михайличенко А. И., Конькова Т. В. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов и других элементов из растворов фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2016. — № 2. — С. 163–172.
26. Артамонов А. В., Смирнова Д. Н., Смирнов Н. Н., Ильин А. П. Извлечение редкоземельных элементов из твердых отходов производства фосфорной кислоты с последующей сорбцией на катионообменных смолах // Химия и хим. технология. — 2017. — Т. 60. — Вып. 10. — С. 87–93.
27. Черкасов Р. А., Гарифзянов А. Р., Базанова Е. Б., Давлетшин Р. Р., Леонтьева С. В. Жидкостная экстракция некоторых редкоземельных элементов аминотетрафосфиноксидами // Журн. общей химии. — 2012. — Т. 82. — С. 36–46.
28. Туранова А. Н., Карандашев В. К., Баулинс В. Е., Баулинс Д. В., Хвостиков В. А. Экстракция редкоземельных элементов (III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и фосфорилсодержащих подандов // Журн. общей химии. — 2019. — Т. 89. — № 9. — С. 1431–1438.
29. Balinski A., Wiche O., and Kelly N. Separation of rare earth elements from contaminants and valuable components by in-situ precipitation during the hydrometallurgical processing of eudialyte concentrate, J. Hydrometallurgy, 2020, Vol. 194. — P. 105300.
30. Taghizadeh M., Ghasemzadeh R., Ashrafzadeh S. N., and Ghannadi M. Stoichiometric relation for extraction of zirconium and hafnium from acidic nitrate solutions with Cyanex272, J. Hydrometallurgy, 2009, Vol. 96, No. 1–2. — P. 77–80.
31. Чантурия В. А., Копорулина Е. В., Миненко В. Г., Самусев А. Л. Влияние энергетических воздействий на структурно-химические преобразования основных минералов эвдиалитового концентрата при азотнокислотном выщелачивании // ФТПРПИ. — 2019. — № 4. — С. 131–140.
32. Пат. 2680036С2 РФ. Способ получения безводного порошка нитрата кальция // Оpubл. в БИ. — 2019. — № 5.
33. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч. II. — Л.: Химия, 1974. — 768 с.
34. Soltani F., Abdollahy M., Petersen J., Ram R., Becker M., Koleini S. J., and Moradkhani D. Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate, Part I: Direct baking of the concentrate, J. Hydrometallurgy, 2018, Vol. 177. — P. 66–78.
35. Chen Sh., Huang X., Feng Z., Xu Y., Wang M., Xia C., and Zhao L. Behavior of rare earth, iron, and phosphorus during purification of rare earth sulfate leach solution using magnesium oxide, J. Hydrometallurgy, 2020. — P. 105377.
36. Zapata F., García-Ruiz C. The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy, Spectrochimica Acta, Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, Vol. 189. — P. 535–542.
37. Goldsmith J. A. and Ross S. D. Factors affecting the infrared spectra of some planar anions with D_{3h} symmetry-III. The spectra of rare-earth carbonates and their thermal decomposition products, Spectrochimica Acta, 1967, Vol. 23A. — P. 1909–1915.
38. Turcotte Rh. P., Sawyer J. O., and Eyring L. On the rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition, Inorganic Chemistry, 1968, Vol. 8, No. 2. — P. 238–246.

*Поступила в редакцию 15/VI 2020
После доработки 16/VI 2020
Принята к публикации 09/VII 2020*