

УДК 622.765:628.316 : 622.349.354.1

**ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ОТ ПЕРЕРАБОТКИ НИОБИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
ДЛЯ РАЗЛИЧНОГО ИОННО-ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА**

В. Ф. Скороходов, С. П. Месяц, В. В. Бирюков, С. П. Остапенко

*Горный институт КНЦ РАН, E-mail: skorohodov@goi.kolasc.net.ru,
ул. Ферсмана, 24, 184209, г. Апатиты, Россия*

На основании результатов изучения ионно-дисперсного состава сточных вод добычи и переработки ниобийсодержащих руд Ловозерского месторождения обоснована целесообразность перевода отдельных компонентов загрязнения из растворенного во взвешенное состояние. Разработан комбинированный способ очистки шахтных вод, составляющих 94 % сточных вод добычи и переработки сырья, на основе коагуляции, сорбции и флотации, реализуемых в одном комплексе. Предложена математическая модель образования агрегатов взвешенных частиц с учетом гидродинамического режима процесса коагуляции, позволяющая прогнозировать вещественный и дисперсный составы образующейся многофазной системы при различной температуре, для автоматизации технологического режима очистки сточных вод. Разработано решение по формированию поверхностных свойств активированных водных дисперсий воздуха в присутствии тонкодисперсного модифицированного сорбента с целью интенсификации процесса очистки сточных вод.

Ниобийсодержащие руды, комбинированная очистка сточных вод, флотация, активированные водные дисперсии воздуха, сорбция, коагуляция, моделирование процессов

DOI: 10.15372/FTPRPI20180418

Разработка новых эффективных и экономичных технологических и технических решений для очистки сточных вод является одной из актуальных задач, стоящих перед предприятиями горнопромышленной отрасли.

Сточные воды добычи и переработки ниобийсодержащей руды Ловозерского месторождения представлены в основном шахтными водами рудника (~ 94 %). В шахтных водах присутствуют нефтепродукты, тонкодисперсные вещества и растворенные химические соединения, находящиеся в катионной и анионной формах. Рассматриваемая система отличается агрегативной и кинетической устойчивостью. Вода практически не осветляется простым отстаиванием. Агрегативная устойчивость обусловлена способностью тонкодисперсных частиц иметь двойной электрический слой ионов и сольватных оболочек, а кинетическая устойчивость вызывается способностью частиц противостоять силе тяжести, т. е. каждая частица тонкодисперсной фазы подвержена действию двух противоположных сил: силы тяжести и силы диффузии, пре-

пятствующей ей. Картина усугубляется увеличением вязкости системы, что связано с усилением влияния сил трения. Чтобы вывести представленную систему из равновесия, необходимо частицы укрупнить агрегацией, уменьшив заряд поверхности, чтобы сила тяжести образовавшихся агрегатов преобладала. С этой целью применяются различные коагулянты. Другая часть дисперсной системы представлена нефтепродуктами. Они относятся к коллоидной части системы и легко входят в состав мицелл, не оказывая на них солубилизирующего действия из-за относительно малых концентраций. С увеличением степени гидрофобности минеральных взвесей увеличивается способность к образованию мицелл в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1].

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД

Превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) контролируемых загрязнений в сточных водах приведено в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Кратность превышения ПДК в сточных водах добычи и переработки ниобийсодержащих руд Ловозерского месторождения

Показатель	Хозбытовые стоки промплощадки*	Шахтные воды рудника**	Фильтрационные воды хвостохранилища*	Фильтрационные воды опытного участка хвостохранилища*
Взвешенные частицы	0.76	9.666	0.6	1.43
Хлориды	0.041	0.212	0.030	0.343
Сульфат-анион	0.022	0.128	0.021	0.046
Аммоний-ион	0.933	1.454	0.133	0.133
Нитрат анион	0.078	0.074	0.053	0.098
Нитрит анион	0.030	1.638	0.000	0.000
Фтор	0.600	10.947	7.733	10.333
Фосфаты	0.151	2.45	0.302	0.453
Железо	0.667	60.2	0.333	0.333
Марганец	—	21.5	0.120	0.140
Медь	—	6	0.002	0.002

*Усредненные данные предприятия за три года наблюдений.

**Те же данные, но дополненные результатами собственных опробований.

В сбрасываемых сточных водах контролируются ионы фторида, фосфата, аммония, марганца, меди, взвешенные частицы и другие компоненты, содержание которых превышает предельно допустимые концентрации. Хотя ниобий в сточных водах предприятия не определяется, его содержание может превышать ПДК (0.01 мг/дм^3) в $n \cdot 10^2$ раз в зависимости от pH, как показывают результаты компьютерного моделирования химического равновесия в системе “вода – ниобийсодержащая руда” [2].

Изучение распределения ниобия по компонентам ионно-дисперсного состава шахтных вод: растворенным, взвешенным веществам, выделенным в ходе последовательного отстаивания (крупность более 1 мкм) и центрифугирования (крупность менее 1 мкм), показало превышение предельно допустимой концентрации ниобия в растворе в ~60 раз (табл. 2), что меньше расчетного (~300 по данным [2]) при pH 9.4.

Причина расхождения расчетной оценки с наблюдаемым содержанием ниобия объясняется сорбцией на взвешенных частицах [3]. Учитывая, что среднее содержание ниобия во вмещающих горных породах невелико ($0.000n \%$ [4, 5]), оценка суммарного содержания ниобия с учетом его распределения по компонентам ионно-дисперсного состава в пробе шахтных вод 3.0 мг/л совпадает с теоретической оценкой по данным [2].

ТАБЛИЦА 2. Распределение ниобия по компонентам ионно-дисперсного состава в пробе шахтных вод (отбор 16.03.2017, pH 9.4)

Компонент	Содержание компонента, мг/л	Содержание Nb ₂ O ₅ в компоненте, вес. %	Парциальное содержание Nb ₂ O ₅ в воде, мг/л
Растворенные вещества	1490	0.04	0.596
Взвешенные частицы крупностью менее / более 1 мкм	136 / 824	0.26 / 0.25	0.354 / 2.06

Выявление форм состояния ниобия в сточных водах, необходимое для обоснования способа их очистки, проводилось методом капиллярного электрофореза с использованием высоких коэффициентов экстинкции и заряда ионов его соединений [6, 7]. Электрофорез изучался на приборе “Капель 105М” (ОАО “Люмэкс”, Россия) при налагаемом напряжении 20 кВ в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 75 мкм и длиной 60 см. В качестве ведущего электролита применялся боратный буферный раствор с концентрацией борной кислоты 10 мМ, доведенный до pH 9.5 добавлением раствора гидроксида натрия. Регистрация электрофореграмм осуществлялась с помощью ультрафиолетового детектора на длине волны 230 нм. Время выхода электроосмотического потока контролировалось по электрофореграммам раствора бензилового спирта в воде (0.1 мМ).

Сравнительным изучением электрофореграмм установлено, что ниобий содержится в шахтных водах рудника преимущественно в виде гексаниобат-иона (рис. 1). Расхождение времени выхода пиков гексаниобат-иона при 20 и 45°C в образцовом растворе и в пробе шахтных вод не превышало 2 %. Преобладание формы гексаниобат-иона в щелочных растворах ниобия и при щелочной переработке ниобийсодержащих руд отмечается в работах [8–10].

Помимо пика гексаниобат-иона на электрофореграмме шахтной воды наблюдается широкий пик, следующий за электроосмотическим потоком (ЭОП) со временем выхода от 3 до 4 мин, отнесенный к появлению продуктов гидролиза гексаниобат-иона (рис. 1).

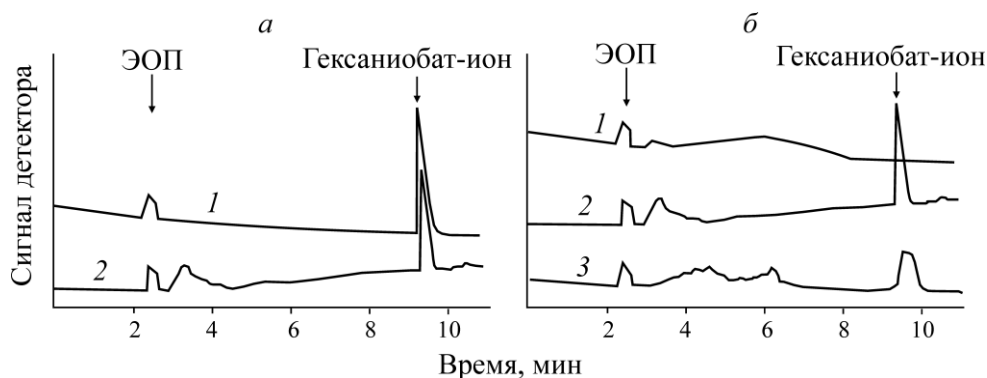


Рис. 1. Электрофореграммы растворов (боратный буферный раствор, 45°C): а — 1 — гексаниобат калия; 2 — шахтные воды; б — 1 — оксид ниобия; 2 — шахтные воды; 3 — равновесный с ниобийсодержащей рудой раствор (выдержан 30 сут)

Поскольку гидролиз гексаниобат-иона приводит к образованию гидратированного оксида ниобия, исследовался электрофорез суспензии тонкодисперсного оксида ниобия и раствора, выдержанного 30 сут в равновесии с ниобийсодержащей рудой (рис. 2). Широкий пик со временем выхода от 3 до 6 мин наблюдался в обоих случаях (рис. 1, 2).

Характерной особенностью растворов ниобия является образование изополиоксониобатов, включающих более сотни атомов ниобия [11 – 12]. Образованием полиоксониобатов, имеющих низкую по сравнению с гексаниобат-ионом подвижность, объяснено появление широких пиков на электрофореграммах шахтных вод, суспензии тонкодисперсного оксида ниобия, равновесного с ниобийсодержащей рудой раствора.

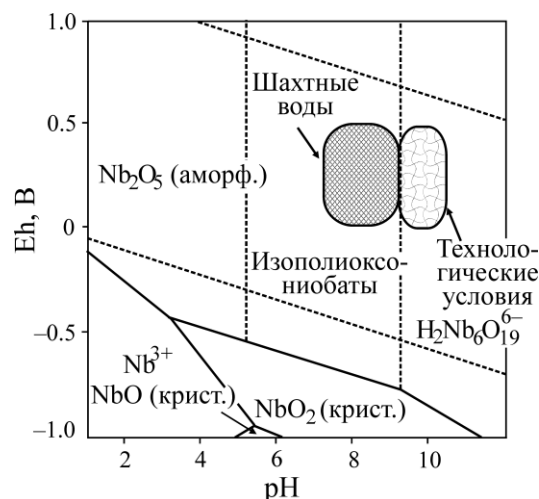


Рис. 2. Диаграмма преобладающих форм ниобия в водном растворе, равновесном с ниобийсодержащей рудой при стандартных условиях (25°C, 1 атм)

Исследование гидролиза гексаниобат-иона методом капиллярного электрофореза в растворах с pH от 6 до 9 в диапазоне температур от 2 до 40°C показало его неустойчивость в растворах с pH < 9.5. С увеличением кислотности скорость гидролиза гексаниобат-иона увеличивалась, а равновесное состояние достигалось через ~100 сут при начальной концентрации гексаниобат-иона — предельно допустимой.

Установленные закономерности обобщены диаграммой преобладающих форм ниобия в растворе, равновесном с ниобийсодержащей рудой (рис. 2). Состав равновесного водного раствора рассчитан компьютерным моделированием физико-химического равновесия в многокомпонентной системе “атмосферные газы – водный раствор – ниобийсодержащая руда” с применением программы “Селектор” (Ин-т геохимии СО РАН). При моделировании рассматривалась 20-элементная система H–C–N–O–Na–Mg–Al–Si–P–S–K–Ca–Fe–Ti–Mn–Nb–Ce–Sr–F–Cl, отвечающая химическому составу перерабатываемой руды, атмосферных газов и воды.

В растворах с pH, превышающим 9.5, что соответствует технологическим условиям переработки ниобийсодержащих руд, ниобий устойчив в форме гексаниобат-иона. Для снижения его концентрации рационально применять сорбционные методы, поскольку осаждение многозарядными катионами кальция и железа будет сопровождаться образованием гидроокисей.

В растворах с pH < 9.5, что соответствует условиям контакта шахтных вод с атмосферными газами, гексаниобат-ион теряет устойчивость, гидролизуеться с образованием изополиоксониобатов, а при дальнейшем снижении pH ~ 6 — до гидратированного оксида. С образованием тонкодисперсного нерастворимого оксида происходит снижение содержания ниобия в воде.

Закономерности поведения ниобия целесообразно использовать для разработки дифференцированного подхода к снижению его содержания в шахтных водах переработки ниобийсодержащих руд Ловозерского месторождения.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ ШАХТНЫХ ВОД К ОЧИСТКЕ

Анализ полученных данных свидетельствует, что одним из решений эффективной очистки шахтных вод является перевод всех растворенных загрязнений во взвешенное состояние с последующей коагуляцией взвешенных частиц. В качестве коагулянтов следует использовать, например, сернокислое железо. Образовавшиеся в процессе коагуляции агрегаты частиц, включающие адсорбированные в шахтных водах растворенные компоненты и взвешенные частицы, в дальнейшем флотируются с помощью активированных водных дисперсий воздуха (АВДВ).

Первая стадия процесса очистки реализуется в исполнительном аппарате, в который подаются шахтная вода и растворы реагентов (рис. 3).

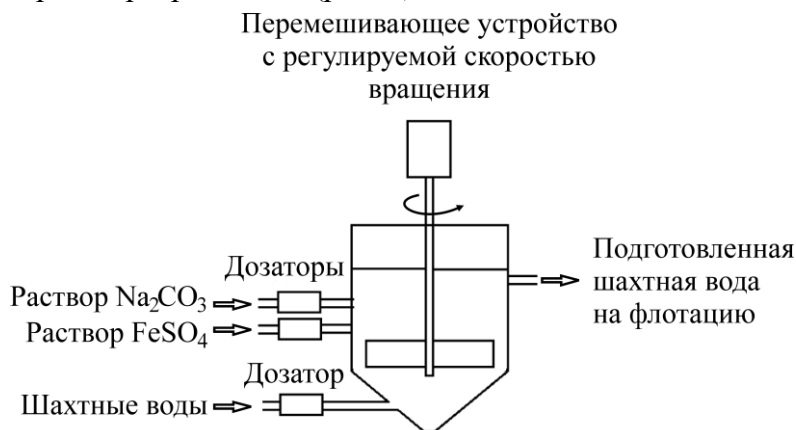
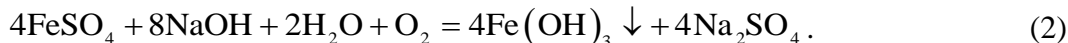


Рис. 3. Схема подготовки шахтной воды к флотации в АВДВ

На основе блочного принципа формирования химико-технологических систем [13] разработана математическая модель процесса подготовки шахтных вод к очистке и определены оптимальные условия образования агрегированных частиц. Блочная математическая модель процессов агрегации взвешенных частиц позволяет выявить закономерности их укрупнения, время жизни, кинетику и включает следующие модели: процесса адсорбции загрязнений; изменения концентраций реагентов; изменения концентраций загрязнений; укрупнения взвешенных и коллоидных частиц.

Модель изменения концентраций реагентов. Последовательные химические реакции, протекающие в контактном чане при перемешивании и приводящие к образованию дисперсной фазы, описываются уравнениями:



При описании структуры гидродинамических потоков в контактном чане использована модель “идеального смешения”, для которой изменение концентраций реагентов в реакции диссоциации натрия может быть выражено соотношениями

$$\frac{dc_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{dt} = -k_1 c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}, \quad (3)$$

$$\frac{dc_{\text{NaOH}}}{dt} = k_1 c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}, \quad (4)$$

а изменение концентраций реагентов в реакции образования гидроксида железа — соотношениями

$$\frac{dc_{\text{FeSO}_4}}{dt} = -k_2 c_{\text{FeSO}_4} c_{\text{NaOH}}^2, \quad (5)$$

$$\frac{dc_{\text{NaOH}}}{dt} = -2k_2 c_{\text{FeSO}_4} c_{\text{NaOH}}^2, \quad (6)$$

$$\frac{dc_{\text{Fe(OH)}_3}}{dt} = 2k_2 c_{\text{FeSO}_4} c_{\text{NaOH}}^2, \quad (7)$$

где t — время реакции; k — константа скорости реакции.

Тогда систему уравнений концентраций реагентов в исполнительном аппарате можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} V \frac{dc_{\text{FeSO}_4}}{dt} &= v_{\text{FeSO}_4} (c_{\text{FeSO}_4}^{\text{BX}} - c_{\text{FeSO}_4}) + G_{\text{FeSO}_4}, \\ \frac{dc_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{dt} &= v_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{BX}} - c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) + G_{\text{Na}_2\text{CO}_3}, \\ \frac{dc_{\text{NaOH}}}{dt} &= G_{\text{NaOH}}, \\ \frac{dc_{\text{Fe(OH)}_3}}{dt} &= G_{\text{Fe(OH)}_3}, \end{aligned} \quad (8)$$

где v — расход реагента на входе в исполнительный аппарат; c^{BX} — начальные концентрации.

Данный математический аппарат позволяет проводить массовый и стехиометрический анализы баланса продуктов взаимодействия реагентов и загрязнений. Графическое изменение концентраций реагирующих веществ в исполнительном аппарате до достижения равновесного состояния гетерогенной системы приведено на рис. 4.

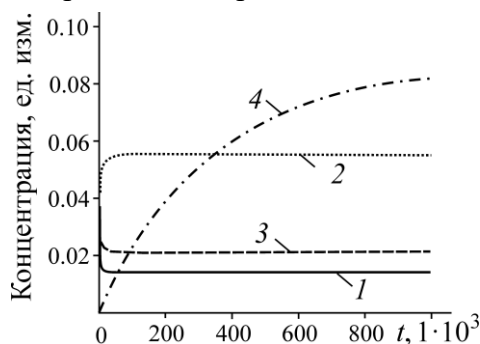


Рис. 4. Изменение концентрации реагентов в исполнительном аппарате: 1 — Na_2CO_3 ; 2 — NaOH ; 3 — FeSO_4 ; 4 — Fe(OH)_3

Расчетные данные дисперсности гидроксида железа, образующейся по (1) и (2), используются при оценке сорбционной способности. Оценка сорбционной емкости μ тонкодисперсного гидроксида железа может быть основана на следующих исходных данных: $\mu_{\text{Fe(OH)}_3} = 0.1069$ кг/моль, $d \leq 100$ нм, $\rho_{\text{Fe(OH)}_3} = 3400 - 3900$ кг/м³, где ρ — плотность. Управляя скоростью перемешивания в исполнительном аппарате, можно обеспечить формирование частиц гидроксида железа определенной крупности.

Модель процесса адсорбции загрязнений. В соответствии с законом массоотдачи [14], растворенные загрязнения шахтных вод адсорбируются поверхностью агрегированных частиц с результирующим массопотоком G_i i -го компонента загрязнения:

$$G_i = \frac{dM_i}{dt} = \beta_i (c_i^s - c_i^{mp}) dF,$$

где c_i^s и c_i^{mp} — концентрация и предельно возможная концентрация i -го компонента загрязнения на поверхности агрегированных частиц; β — коэффициент массоотдачи.

Модель позволяет провести расчет скорости уменьшения концентрации загрязнений в зависимости от температуры среды, исходной концентрации загрязнений и дисперсного состава образующегося осадка.

Модель процесса изменения концентраций загрязнений

$$\frac{d(Vc_i)}{dt} = v_i c_i^{in} - v_i^{out} c_i - G_i, \quad (10)$$

где v_i^{out} — объемный расход реагента на выходе из исполнительного аппарата; V — объем исполнительного аппарата.

Данный блок модели позволяет определить остаточную концентрацию загрязнений в зависимости от исходной концентрации, условий коагуляции и адсорбции.

Модель укрупнения взвешенных и коллоидных частиц. Для управления процессом агрегирования в исполнительном аппарате разработана математическая модель состояния агрегатов взвешенных частиц с учетом гидродинамического режима в виде безразмерного уравнения

$$\alpha = 1 - (1 - \alpha_0) \exp(-AG(t)H(t)), \quad (11)$$

где α — степень коагуляции; α_0 — доля осаждающейся некоагулированной взвеси; t — время перемешивания; $A = 4\pi / (3V_0)$, где V_0 — объем осадка.

Функция роста агрегатов задана уравнением

$$G(t) = k_r^3 t^3, \quad (12)$$

здесь k_r — кинетическая константа коагуляции (скорость роста размера агрегата), зависящая от интенсивности перемешивания, температуры и других технологических параметров, может быть представлена в виде зависимости из [15]:

$$k_r = k_{r0} \left(\exp\left(-\frac{\beta E_A}{\gamma RT + E_G}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta) E_A}{E_G}\right) \right), \quad (13)$$

где E_A — энергия активации агрегирования; E_G — энергия гидродинамических флуктуаций жидкости; γRT — параметр, отражающий вклад броуновского движения в процесс агрегирования частиц; β — несимметричность перехода тонкодисперсных частиц из объема на поверхность более крупных частиц и обратно.

Первый член в уравнении $\exp(-\beta E_A / (\gamma RT + E_G))$ характеризует интенсивность агрегирования, второй член $\exp(-(1-\beta) E_A / E_G)$ — интенсивность разрушения агрегатов гидродинамическими флуктуациями потока жидкости. Параметр k_{r0} в соответствии с теорией активных столкновений химической кинетики [16] зависит от частоты столкновений частиц и линейно — от температуры и энергии гидродинамических флуктуаций жидкости.

Процесс образования и разрушения агрегированных частиц является несимметричным и определяется гидродинамикой флуктуирующего потока жидкости. При малых размерах агрегатов флуктуации потока способствуют их укрупнению, при больших размерах агрегатов — разрушению. Эту ситуацию отражает параметр β , являющийся функцией размера агрегированных частиц. В качестве оценки β используется зависимость

$$\beta = \frac{\varphi t}{1 + \varphi t},$$

которая представляет увеличение размера агрегированных частиц во времени как элементарный акт реакции второго порядка с удельной скоростью реакции φ .

Данная зависимость определяет следующую закономерность: при малых t размер агрегатов мал и $\beta \ll 1$, что оценивает энергию активации образования агрегатов как малую величину, а энергию активации разрушения агрегатов — как большую. Уравнение для k_r отражает обратимость коагуляции: с ростом E_G константа скорости коагуляции может принять отрицательное значение, что приведет к снижению степени коагуляции [17]. Таким образом, по мере углубления коагуляции необходимо снижать интенсивность перемешивания, используя различные инженерные решения.

Разработанная блочная модель, состоящая из моделей процесса адсорбции загрязнений, изменения концентраций реагентов, изменения концентраций загрязнений, укрупнения взвешенных и коллоидных частиц, позволяет прогнозировать кинетику процессов очистки вод.

НОВЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ШАХТНЫХ ВОД

Принцип очистки шахтных вод заключается в коагуляции и создании условий выделения агрегированных частиц активированными водными дисперсиями воздуха в пенный продукт флотации. Полученные в исполнительном аппарате агрегированные частицы с сорбированным загрязнением перед флотацией подвергаются гидрофобизации введением в систему гетерополярных ПАВ.

Базовым устройством для реализации нового способа очистки шахтных вод является флотационная машина для извлечения загрязнений в АВДВ, разработанная в Горном институте КНЦ РАН (рис. 5). Принцип работы предлагаемого устройства очистки основан на способности активированных газовых пузырьков концентрировать загрязнения, присутствующие в сточных водах.

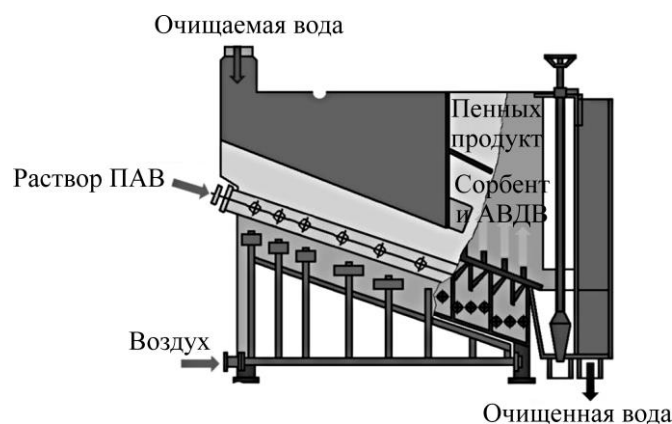


Рис. 5. Конструкция пневматической флотационной машины для извлечения агрегированных загрязнений с использованием АВДВ

Для реализации флотации в активированных водных дисперсиях воздуха в камеру флотационной машины вводится газожидкостная смесь, способ приготовления которой обеспечивает стабильность по дисперсному составу газовой фазы и при равных расходах газовой фазы позволяет получать большую удельную поверхность [18]. Чтобы интенсифицировать процесс очистки, насыщение воздухом жидкой фазы осуществляется в присутствии тонких фракций модифицированного сорбента, что дает возможность получить многофазную систему, стабильную по дисперсному составу газовой фазы, с большой удельной поверхностью.

В камере пневматической флотационной машины создаются условия для извлечения агрегированных частиц в восходящих потоках газожидкостной смеси при минимальной скорости, близкой к ламинарной, что позволяет не разрушать образованные агрегаты и полностью переводить их в пенный продукт, который через разгрузочный карман выводится из процесса на утилизацию. Полученные по результатам промышленных испытаний показатели очистки шахтных вод добычи и переработки ниобийсодержащих руд Ловозерского месторождения с применением АВДВ подтвердили эффективность предлагаемого решения (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. Показатели очистки шахтных вод по данным промышленных испытаний разработанного способа

Показатель	Содержание загрязнений в шахтной воде, мг/л												
	Взв. вещества	Сухой остаток	Nb ₂ O ₅	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	Нефте-продукт	SO ₄ ²⁻	P ₂ O ₅	Fe _{общ.}	Mn ²⁺	Cu ²⁺
До очистки	100.5	585.3	0.596	7.3	30.92	2.11	26.3	1.3	172.4	1.33	0.37	0.2	0.06
После очистки	0.1	44.0	0	0.09	0	0	3.1	0.0006	5.35	0.1	0.013	0.03	0.002
Степень очистки, %	99.9	92.5	100	98.8	100	100	88.2	99.5	96.9	92.3	96.5	85.0	96.0

Разработанный способ очистки сточных вод основан на синергетическом эффекте при концентрировании загрязнений в многофазной системе. Преимуществом нового способа является повышение эффективности процесса очистки вод от загрязнений, обусловленное комбинацией нескольких процессов (коагуляции, сорбции и флотации), реализуемых в одном объеме. Данный эффект достигается введением в рабочий объем устройства модифицированного природного сорбента тонких фракций и активированных водных дисперсий воздуха, обеспечивающих увеличение площади поверхности на границе раздела фаз и увеличение удельной сорбционной поверхности.

ВЫВОДЫ

Разработан комбинированный способ очистки шахтных вод, основанный на коагуляции, сорбции и флотации, реализуемых в одном комплексе. С целью автоматизации управления процессом очистки вод предложена блочная математическая модель кинетики агрегации взвешенных частиц.

Предлагаемое решение обеспечивает необходимую степень очистки независимо от загрязнений на входе; отвечает современным требованиям достижения высокой степени очистки при снижении объемов отходов, подлежащих утилизации; не требует предварительного осаждения взвешенных веществ; позволяет направить до 80% очищенных вод в оборотное водоснабжение, что уменьшает потребление чистой воды и объемы сточных вод, сбрасываемых в природные водоемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гершенков А. Ш., Скороходов В. Ф., Сулименко Л. П., Креймер Л. Л. Интенсификация процессов очистки сточных вод // ГИАБ. — 2000. — № 3. — С. 167–170.
2. Месяц С. П., Остапенко С. П. Оценка содержания и форм состояния ниобия в сточных водах переработки редкометалльных руд Ловозерского массива с целью обоснования способа очистки // ГИАБ. Отд. статьи (спец. выпуск). — 2014. — № 12. — С. 20–27.
3. Mesyats S., Ostapenko S. Substantiation of sorption method for removing niobium from sewage water after rare-metal ores processing, Int. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, 2016, Book 5, Vol. II. — P. 783–790.
4. Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив (породы, пегматиты, минералогия, геохимия и генезис). — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — 624 с.
5. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: справочник в 6 т. Т. 5. Редкие *d*-элементы. — М.: Экология, 1997. — 576 с.
6. Deblonde G. J., Moncomble A., Cote G., Bélair S., Chagnes A. Experimental and computational exploration of the UV-visible properties of hexaniobate and hexatantalate ions, RSC Advances, 2015, 5 (10). — P. 7619–7627.
7. Deblonde G. J., Moncomble A., Cote G., et al. RSC Adv., 2014. — P. 1–3; Deblonde G. J., RSC Adv, 2015, No. 5. — P. 64119–64124.
8. Nyman M. Polyoxoniobate chemistry in the 21st century, Dalton Trans, 2011, No. 40. — P. 8049–8058.
9. Klemperer W. G., Marek K. A. An 17O NMR Study of hydrolyzed NbV in weakly acidic and basic aqueous solutions, Eur. J. Inorg. Chem, 2013. — P. 1762–1771.
10. Wang X., Zheng S., Xu H., Zhang Y. Leaching of niobium and tantalum from a low-grade ore using a KOH roast–water leach system, Hydrometallurgy, 2009, 98. — P. 219–223.
11. Huang P., Qin C., Su Z.-M., et al. Self-Assembly and photocatalytic properties of polyoxoniobates: {Nb₂₄O₇₂}, {Nb₃₂O₉₆}, and {K₁₂Nb₉₆O₂₈₈} Clusters, J. Am. Chem. Soc, 2012, 134 (34). — P. 14004–14010.
12. Jin L., Zhu Z.K., Wu YL., et al. Record high-nuclearity polyoxoniobates: discrete Nanoclusters {Nb₁₁₄}, {Nb₈₁}, and {Nb₅₂}, and Extended Frameworks Based on {Cu₃Nb₇₈} and {Cu₄Nb₇₈}, Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56(51). — P. 16288–16292.
13. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: учеб. пособие для вузов. — М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. — 416 с.
14. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. — М.: Высш. шк., 1976. — 374 с.
15. Лукашев Е. А., Моисеев А. В., Драгинский В. Л. Образование, рост и разрушение хлопьев коагулянта при очистке природных вод. Математическая реконструкция технологического процесса // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. — 2004. — № 4. — С. 37–46.
16. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. — М.: Экзамен, 2006. — 416 с.
17. Бабенков Е. Д. Влияние перемешивания воды на физические параметры коагулированной взвеси // Химия и технология очистки воды. — 1980. — Т. 2. — № 5. — С. 387–391.
18. Пат. 2320548. Способ и устройство для очистки промышленных технологических и сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ / Н. Н. Мельников, В. Ф. Скороходов, С. П. Месяц, С. П. Остапенко // Опубл. в БИ. — 2008. — № 9. — 6 с.

Поступила в редакцию 31/V 2018