

УДК 661.682:549.657.7:66.081

DOI: 10.15372/ChUR2023485

EDN: TNLSLK

Пути утилизации кремнезоль – отходов переработки эвдиалитового концентрата

Э. П. ЛОКШИН, О. А. ТАРЕЕВА, С. В. ДРОГОБУЖСКАЯ

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН,
Апатиты (Россия)**E-mail: lokshin.ep@gmail.com*

(Поступила 07.12.22; после доработки 01.03.23)

Аннотация

Представлены результаты исследований по разработке технологий утилизации кремнезоль, образующихся при переработке эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии. В качестве перспективных направлений предложены и изучены: дополнительное извлечение содержащихся в кремнезоль ценных металлов сорбцией сульфокатионитом; разделение кремнезоль на обогащенный кремнеземом кремнегель и обедненный кремнеземом кислотный раствор последовательным замораживанием и размораживанием исходного кремнезоль; использование содержащегося в кремнезоль кремнезема для получения волластонита. Найдено, что из кремнезоль, полученных при 80 °С – оптимальной температуре разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии – сульфокатионитом может быть поглощено из содержащихся в кремнезоль, %: 58.6–70.3 Ti, 46–50 Zr, 24.7–29.9 Hf, 23.5–34.7 Nb; при этом натрий остается в кремнезоль. Низкая степень заполнения сорбционной обменной емкости сульфокатионита позволяет его дополнительно насыщать в процессе сорбционной конверсии. Показано, что в кремнегелях, полученных при последовательном замораживании и размораживании кремнезоль, концентрация SiO₂ достигала 33.0 г/л. Удельная эффективная радиоактивность кремнегелей мала, что позволяет их использовать в производстве строительных материалов гражданского назначения. В обедненные кремнеземом кислотные растворы, объем которых составлял 72.5–81.2 % объема исходных кремнезоль, попадает до, %: 78.3 Ti, 56 Zr, 45.1 Hf, 76.4 Nb, 92.2 Na, 100 Th, 100 U и лишь 1.1–3.6 SiO₂. Такие растворы после дополнительного укрепления пригодны для повторного использования для разложения эвдиалитового концентрата. Экспериментально доказана возможность получения волластонита из кремнезоль на основе азотнокислого раствора без использования автоклавного оборудования. Обсуждаются пути регенерации маточного раствора, полученного после осаждения прекурсора волластонита.

Ключевые слова: эвдиалитовый концентрат, переработка, утилизация жидких отходов

ВВЕДЕНИЕ

Эвдиалитовый концентрат – полиметаллическое сырье, содержащее в качестве ценных компонентов элементы III–V групп периодической системы химических элементов: редкоземельные элементы, цирконий, гафний, титан, ниобий, тантал. В последние годы возрос интерес к эвдиалитовому сырью как источнику ред-

коземельных элементов. Как в российском эвдиалитовом концентрате [1], так и в аналогичных зарубежных продуктах [2, 3] суммарное содержание редких элементов не превышает 14 мас. %.

Наиболее перспективны гидрохимические методы, основанные на кислотном разложении эвдиалита и последующем извлечении редких элементов из получающихся растворов. В таких процессах в кислотные растворы попадает ос-

новная часть кремнезема и щелочных металлов, суммарное содержание которых в концентратах превышает 50 мас. %. Основные предлагавшиеся методы предусматривают значительный расход концентрированных кислот и, как следствие, ряда других реагентов, что в свою очередь приводит к большому количеству требующих утилизации жидких солевых отходов. Пути их утилизации не рассматриваются.

Предложен метод сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата, при котором используются низкоконцентрированные минеральные кислоты, взятые в количестве, меньшем стехиометрически необходимого для разложения эвдиалита. В процессе разложения минералов переходящие в раствор катионы металлов преимущественно поглощаются сорбентом, а значительная часть натрия и основная часть кремнезема остаются в жидкой фазе в виде кремнезоля или кремнегеля. Лучшие результаты по извлечению ценных редких металлов достигаются при получении жидкой фазы в виде кремнезоля [4, 5].

Цель работы – поиск путей утилизации кремнезелей, образующихся в процессе кислотного разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии. При этом ставились задачи повышения извлечения редких металлов, изучения возможности применения содержащегося в кремнезолях кремнезема для получения товарной продукции, регенерации кислотных растворов с целью их использования в обороте для разложения эвдиалитового концентрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленных задач исследовали:

– возможность дополнительного сорбционного извлечения содержащихся в кремнезолях ценных металлов;

– концентрирование кремнезема замораживанием–размораживанием кремнезелей;

– использование содержащегося в кремнезолях кремнезема для получения волластонита, являющегося ценным товарным продуктом [6].

Содержание металлов и кремния определяли масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США).

Фазовый состав образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра Дрон-2 (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционное извлечение содержащихся в кремнезолях металлов

Содержание оксидов металлов в исследованных кремнезолях приведено в табл. 1. Представленные данные подтверждают, что кремнезоли содержат значительные количества циркония и ниобия, а доля натрия в общем количестве мг-экв содержащихся в кремнезолях катионов составляет 52.3–68.3 %.

В кремнезоль вводили сульфокатионит КУ-2-8чС (ГОСТ 20298-74), пульпу перемешивали 1 ч при 80 °С, жидкую фазу отделяли от сорбента фильтрацией и анализировали. Соотношение объемов жидкой фазы (V_p) и сорбента (V_c) составляло 25.0–66.7, что определяло расход сорбента (β) равным 55–59 % от стехиометрически необходимого для сорбции содержащихся в кремнезолях катионов металлов Me^{n+} . Полагали, что при недостатке сорбента прежде всего должны сорбироваться имеющие более высокие ионные потенциалы полизарядные катионы, а основная часть натрия останется в растворе. По изменению концентрации компонентов в кремнезоле рассчитывали величину их сорбции.

В табл. 2 представлены данные по эффективности сорбции.

ТАБЛИЦА 1

Концентрация оксидов металлов в исследованных кремнезолях, мг/л

Опыт	Среда	SiO ₂	ΣTr ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
1	H ₂ SO ₄	9260	1.85	44.5	469	4.40	36.5	5.37	0.035	0.17
2	H ₂ SO ₄	4286	0.94	11.4	232	1.22	54.1	3.89	0.018	0.10
3	HNO ₃	5890	1.38	35.4	156	5.42	53.6	4.60	0.020	0.03
Опыт	Среда	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
1	H ₂ SO ₄	1131	24.8	3.7	106.0	9.8	3.7	12.4	40.8	
2	H ₂ SO ₄	1130	58.1	4.34	128.1	14.1	28.1	7.6	12.5	
3	HNO ₃	1430	62.6	5.43	161.3	23.4	46.3	12.7	13.8	

ТАБЛИЦА 2

Извлечение в сульфокатионит металлов из кремнезелей на основе серной и азотной кислот

Опыт	Среда	V_p/V_c	β , %	Сорбция, отн. %							
				ΣTr	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
1	H ₂ SO ₄	66.7	55	88.4	5.2	47.2	33.6	0.2	14.6	87.8	34.7
2	H ₂ SO ₄	33.3	58	90.8	70.3	46.0	24.7	23.5	3.9	63.6	69.7
3	HNO ₃	25.0	59	86.9	58.6	50.0	29.9	34.7	16.1	53.6	45.6

Опыт	Среда	V_p/V_c	β , %	Сорбция, отн. %							
				Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
1	H ₂ SO ₄	66.7	55	0.8	50.2	82.0	89.5	62.2	41.0	64.3	43.8
2	H ₂ SO ₄	33.3	58	0.9	49.9	65.7	69.9	88.7	82.2	75.4	31.4
3	HNO ₃	25.0	59	0.7	39.5	66.3	69.4	76.4	66.7	86.0	29.9

Согласно полученным результатам, заметно сорбировались редкоземельные элементы, щелочноземельные металлы, торий, алюминий, марганец; несколько труднее – цирконий, а натрий при выбранном расходе сорбента практически не сорбировался. Хотя сорбцию проводили при одинаковой температуре, из полученного в процессе сернокислотного разложения при 20 °С кремнезоля (опыт 1) титан и ниобий сорбировались намного хуже, чем из кремнезелей, полученных при 80 °С (опыты 2 и 3). Следовательно, в полученном при 20 °С кремнезоле титан и ниобий в состав дисперсионного раствора не входят, вероятно, образуя полимерные соединения с кремнекислотой. Из полученных при 80 °С кремнезелей цирконий и ниобий сорбировались в большей степени, хотя и здесь значительная часть этих металлов, особенно ниобия, сульфокатионитом не поглощались. Таким образом, прочность полимеров титана и ниобия с кремнекислотой в полученном при 20 °С кремнезоле больше, чем в полученном при 80 °С.

Степень заполнения сорбционной обменной емкости сорбента, рассчитанная при допущении, что сорбируются катионы Me^{n+} , составила 18.0, 26.3 и 16.1 % для опытов 1, 2 и 3 соответственно.

Таким образом, при обработке кремнезелей сульфокатионитом можно значительно снизить потери с жидкой фазой циркония и в меньшей степени – ниобия (потери редкоземельных элементов с кремнезелями и так малы).

Концентрирование кремнезема замораживанием-размораживанием кремнезелей

Для обескремнивания включающих кремнекислоту растворов, содержащих до 1 моль/л циркония и 1–6 моль/л HNO₃ или HCl, предлагалось:

– коагулировать кремнезем введением “твердых флокулянтов” – кремнийорганических соединений на макропористом кремнийсодержащем носителе [7];

– коагулировать кремнезем введением водных или водно-спиртовых растворов органосиликатов щелочных металлов или металлоорганосиликатов щелочных металлов или их смесей [8, 9].

При добавлении 0.7–1.5 об. % метилсиликатата натрия и 0.7–2.5 об. % изопропилового спирта содержание SiO₂ в растворе снижалось с 0.9–1.2 до 0.01–0.012 г/л. Осадки отфильтровывали со скоростью 0.102–0.255 м³/(м²·ч). Влажность осадка и количество попавшего в осадок циркония не сообщаются [9]. Возможность использования этого метода для обескремнивания получающихся при сорбционной конверсии растворов, содержащих значительно более высокие концентрации кремнезема и особенно натрия, проблематична.

Исследовали возможность концентрирования кремнезема и разделения кремнезема и содержащихся в кремнезоле металлов путем замораживания и последующего размораживания кремнезелей, так как при такой обработке кремнезоли распадались на обогащенный кремнеземом кремнегель и обедненный кремнеземом раствор. Для проведения опытов использовали кремнезоли, полученные при разложении эвдиалитового концентрата растворами 2 мас. % H₂SO₄, 2 мас. % HNO₃ и 1.14 мас. % HCl. Концентрация H⁺ в исходных растворах составляла 0.314–0.343 г-ион/л.

Кремнезоли затвердевали при охлаждении до –2 °С. Их нагревали до комнатной температуры, получившиеся эмульсии центрифугировали и разделяли декантированием образовавшиеся обедненный кремнеземом кислотный раствор и обогащенный кремнеземом кремнегель. При повторном замораживании кремнегелей дополни-

ТАБЛИЦА 3

Характеристики полученных кремнегелей

Кремнезоль	Объемная доля, отн. %		Концентрация SiO ₂ , г/л	Влажность, %	Извлечение SiO ₂ , %	A _{эфф} *, Бк/кг
	Раствор	Кремнегель				
H ₂ SO ₄	73.6	26.4	33.0	95.3	98.8	52
HNO ₃	81.2	18.8	27.4	97.3	96.4	8
HCl	72.5	27.5	30.2	95.7	98.9	18

* Удельная эффективная радиоактивность прокаленного кремнегеля.

ТАБЛИЦА 4

Состав прокаленных при 800 °С кремнегелей, полученных в процессе замораживания-размораживания кремнезольей

Кремнезоль	Содержание, мас. %							
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃	SiO ₂
H ₂ SO ₄	3.42	0.30	0.50	0.05	0.01	0.54	0.016	91.8
HNO ₃	2.86	0.32	0.58	0.015	0.04	0.008	0.014	95.0
HCl	3.98	0.25	0.86	0.05	0.05	0.24	0.012	91.8
Кремнезоль	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	MnO	ThO ₂	UO ₂
H ₂ SO ₄	0.35	1.93	0.12	0.78	0.047	0.10	0.0001	0.0005
HNO ₃	0.08	0.87	0.04	0.13	0.042	0.04	0.0001	0.00005
HCl	0.18	1.80	0.085	0.49	0.050	0.11	0.00009	0.00016

ТАБЛИЦА 5

Извлечение компонентов в кислотные растворы, полученные в процессе замораживания-размораживания кремнезольей, %

Кремнезоль	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃	SiO ₂
H ₂ SO ₄	76.7	46.0	60.3	66.7	81.5	13.8	20.8	1.2
HNO ₃	92.2	100	62.0	95.7	81.2	23.0	65.8	3.6
HCl	85.8	32.0	38.2	68.8	12.3	60.1	52.1	1.1
Кремнезоль	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	MnO	ThO ₂	UO ₂
H ₂ SO ₄	77.9	80.0	23.7	44.6	3.2	66.2	21.0	21.6
HNO ₃	78.3	56.0	45.1	76.4	6.6	87.3	100	100
HCl	65.1	12.0	4.8	22.7	0.6	72.3	26.9	49.2

тельное концентрирование кремнезема не наблюдалось. Измеряли объемы и анализировали состав полученных растворов и кремнегелей, определяли массу кремнегелей.

Состав прокаленных при 800 °С кремнегелей и их некоторые характеристики представлены в табл. 3 и 4. Извлечение компонентов в кислотные растворы, полученные в процессе замораживания-размораживания кремнезольей, приведено в табл. 5.

Как следует из данных табл. 3, извлечение SiO₂ в кремнегель составляло 96.4–98.9 %. Концентрация SiO₂ в кремнегелях достигала 33.0 г/л. Концентрация SiO₂ в обезвоженных прокалкой при 800 °С кремнегелях продуктах составляла 91.8–95.0 мас. %, концентрация металлов была

сопоставимой (см. табл. 4). При этом удельная эффективная радиоактивность (A_{эфф}) настолько мала (см. табл. 3), что позволяет использовать полученные кремнегели в производстве строительных материалов гражданского назначения.

Объем полученных в процессе кислотных растворов составлял 72.5–81.2 % объема исходных кремнезольей. Он уменьшался при увеличении концентрации SiO₂ в кремнезольях. Между раствором и кремнегелем происходило распределение не только кремния, но и других содержащихся в кремнезольях металлов. Доля перешедших в раствор металлов зависела от их вида, а для некоторых металлов – от образующей кремнезоль кислоты. Значительное уменьшение доли некоторых перешедших из кремнезольей в

кислотный раствор металлов (см. табл. 3) указывало на протекающие в кремнезольных процессах: образование малорастворимых двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия в кремнезольной среде сернокислотного разложения, образование полимеров отдельных металлов с кремниевой кислотой во всех кремнезольных, особенно усиливающееся в солянокислой среде.

Принципиальная технологическая схема переработки кремнезольных с концентрированием кремнезема замораживанием-размораживанием приведена на рис. 1.

Использование содержащегося в кремнезольных кремнезема для получения волластонита

Предположили, что содержащийся в кремнезольных кремнезем перспективен для синтеза волластонита, широко используемого в различных областях техники. В кремнезоль, полученный при азотнокислотном разложении эвдиалитового концентрата, ввели CaCO_3 в количестве, стехиометрически необходимом для синтеза CaSiO_3 . Полученный раствор нейтрализовали содой (NaHCO_3) до pH 6, прогрели 2 ч при 80 °С и постоянным перемешиванием. Образовавшийся осадок отфильтровали, прокалили при 800 °С. По данным рентгенофазового анализа, полученный продукт являлся волластонитом (рис. 2).

Состав исходного и маточного растворов приведен в табл. 6. Из полученных данных следует, что в осадок перешла основная часть содержащихся в исходном растворе металлических компонентов, кроме натрия.

Маточный раствор обработали в статическом режиме сорбентом КУ-2-8ЧС в условиях: $V_p/V_c = 5$, температура 20 °С, продолжительность 0.5 ч, перемешивание. В полученном растворе содержание снизилось до, мг/л: 2270 Na_2O , 20 K_2O , 0 CaO , 9.9 Al_2O_3 , 23.0 TiO_2 . Таким образом, кислотный раствор может быть регенерирован. Содержание Na_2O в сорбенте составило 28.1 г/л и может быть увеличено при проведении процесса сорбции в динамическом режиме, при котором остаточное содержание натрия в растворе, в основном определяющее степень нейтрализации азотной кислоты, напротив, будет снижаться.

Кремнезоль, полученные при сернокислотном разложении эвдиалитового концентрата, также могут быть использованы для синтеза волластонита, однако из-за образования в качестве промежуточного продукта малорастворимого сульфата кальция в этом случае необходимо применять автоклавное оборудование [10].

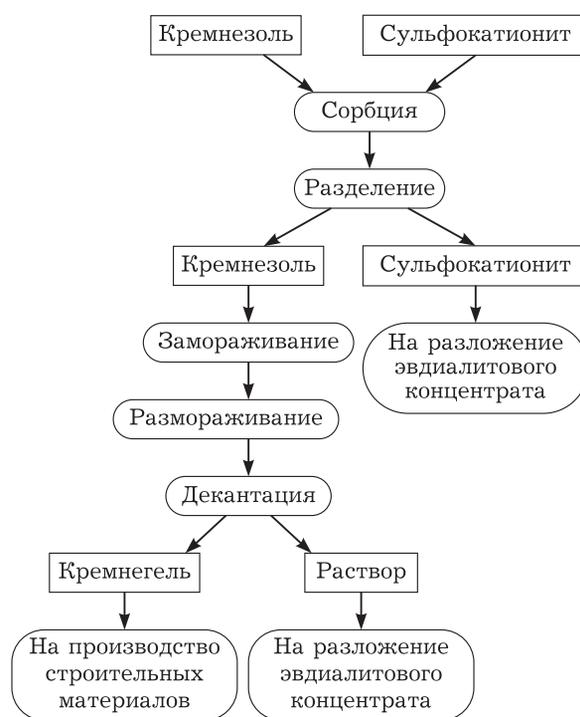


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки кремнезольных с концентрированием кремнезема замораживанием-размораживанием.

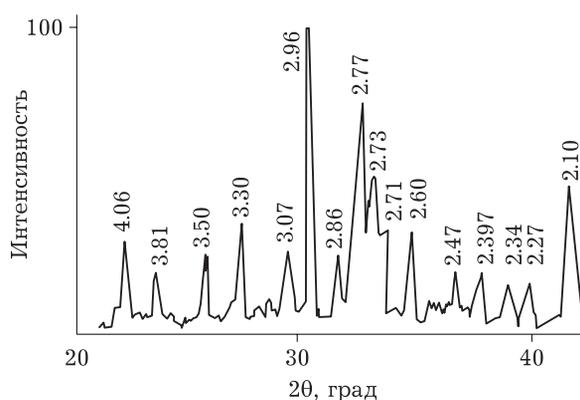


Рис. 2. Рентгенограмма волластонита, полученного из кремнезольной при азотнокислотном разложении эвдиалитового концентрата. Числа на спектре показывают межплоскостные расстояния, Å.

Поскольку при синтезе волластонита содержащиеся в кремнезольных редкие металлы практически полностью попадают в волластонит (см. табл. 6), целесообразно их предварительно извлекать сорбцией сульфокатионитом.

Принципиальная технологическая схема переработки кремнезольных с получением волластонита и утилизацией маточного кислотного раствора приведена на рис. 3.

На основании проведенных исследований могут быть предложены два варианта утилизации

ТАБЛИЦА 6

Содержание металлов в исходном и маточном растворах, мг/л

Раствор	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Исходный	0.420	0.142	0.295	0.037	0.186	0.056	0.018	0.048
Конечный	0.0005	0.0019	0.0027	0.00027	0.0010	<1 · 10 ⁻⁵	<1 · 10 ⁻⁵	<1 · 10 ⁻⁵
Раствор	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃
Исходный	0.010	0.070	0.013	0.041	0.0060	0.041	0.0051	1.380
Конечный	<1 · 10 ⁻⁵	0.006						
Раствор	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
Исходный	1430	62.6	5.4	161.3	23.4	12.7	62.0	7660
Конечный	7890	29.3	2.3	26.1	0.51	15.5	33.6	320
Раствор	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ZrO ₂	HfO ₂	MnO	ThO ₂	UO ₂
Исходный	13.8	59.7	5.84	197.7	7.23	46.3	0.0028	0.046
Конечный	<0.001	0.033	0.0036	0.031	0.001	0.22	0.00017	0.0042

образующихся при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата кислотных растворов, представляющих собой содержащие ряд металлов эвдиалитового концентрата кремнезоли.

По первому варианту кремнезоль замораживают при температуре <2 °С. После размораживания исходный продукт распадается на обогащенный кремнекислотой кремнегель и обеднен-

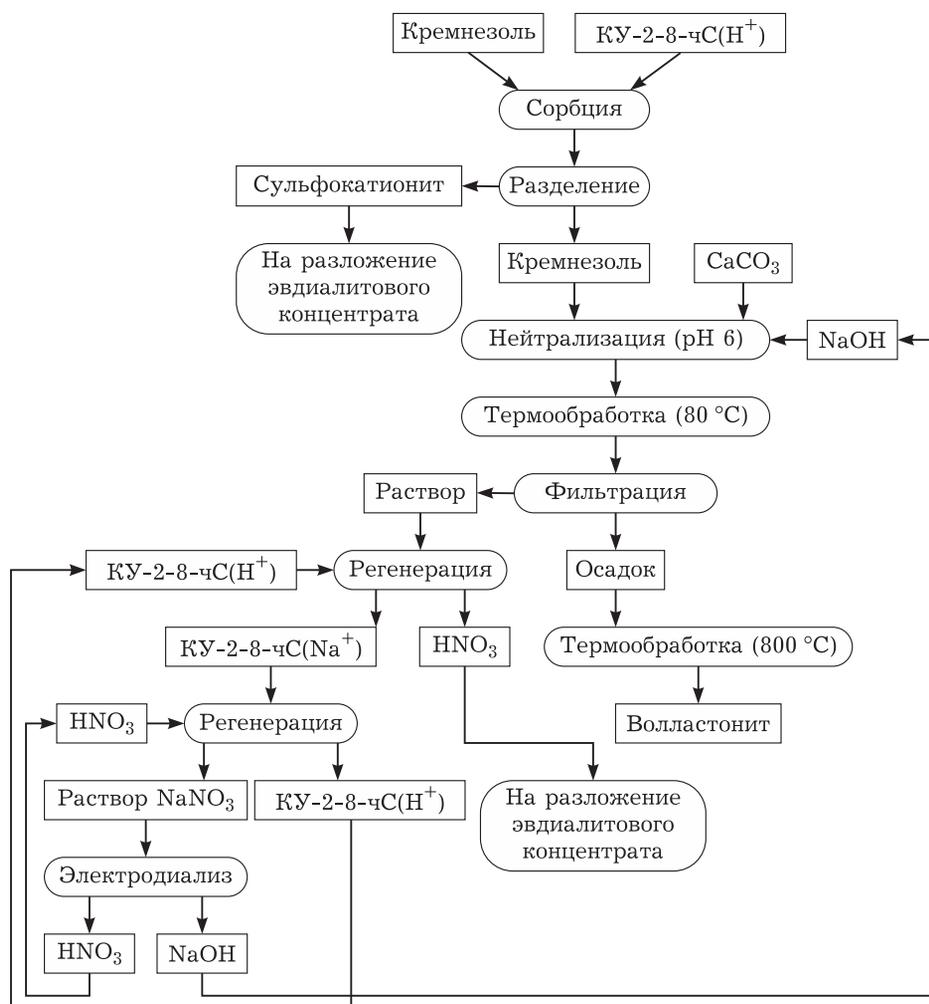


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки кремнезелей с получением волластонита и утилизацией маточного кислотного раствора.

ный кремнекислотой кислотный раствор. Такой кремнегель является перспективным сырьем для производства высокоэффективных теплоизоляционных пеносиликатных материалов [11]. Судя по концентрациям металлов в обедненных кремнекислотой кислотных растворах (см. табл. 1 и 5), содержащиеся в них кислоты нейтрализованы лишь на 12–15 %. Учитывая также низкие концентрации в них кремнекислоты, после укрепления растворы пригодны для проведения сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата. Поскольку в них попадает заметная часть редких металлов (см. табл. 5), это приводит к уменьшению потерь последних.

По второму варианту сначала проводится дополнительная сорбционная обработка кремнезоль сульфокатионитом, при которой из кремнезоля сорбентом поглощается часть циркония и ниобия, а натрий количественно остается в жидкой фазе (см. табл. 2). Сорбент используется в процессе разложения эвдиалитового концентрата сорбционной конверсией, а кремнезоль направляется на получение прекурсора волластонита. Из маточного раствора, полученного после отделения прекурсора волластонита, натрий сорбируют сульфокатионитом с получением кислотного раствора, годного для повторного использования в процессе сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата. Насыщенный натрием сорбент регенерируют кислотной обработкой из Na^+ - в H^+ -форму, а из полученного раствора электродиализом получают используемые в технологии гидроксид натрия и кислоту [12].

Выводы

1. С целью завершения разработки технологии переработки эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии предложены и обоснованы два варианта технологий переработки кремнезоль, образующихся в процессе кислотного разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии.

2. Технологии предусматривают дополнительное извлечение содержащихся в кремнезоль ценных металлов сорбцией сульфокатионитом, различные варианты использования кремнезоль для производства ценной продукции, регенерацию кислотных растворов с целью их повторного применения для разложения эвдиалитового концентрата.

3. Утилизация кремнезоль, образующихся при переработке эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии, обеспечивает практическое исключение образования жидких отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Локшин Э. П., Елизарова И. Р., Рыскина М. П., Тареева О. А. О составе эвдиалитового концентрата // Цветные металлы. 2018. № 2. С. 10–14.
- 2 Davis P., Stopic S., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I., Friedrich B. Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silicon dissolution // Minerals Engineering. 2017. Vol. 108. P. 115–122.
- 3 Ma Y., Stopic S., Friedrich B. Hydrometallurgical treatment of a eudialyte concentrate for preparation of rare earth carbonate // Johnson Matthey Tech. 2019. Vol. 63, No. 1. P. 2–13.
- 4 Локшин Э. П., Тареева О. А., Дрогобужская С. В. Разложение эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в сернокислой среде // Химия уст. разв. 2022. Т. 30, № 3. С. 274–280.
- 5 Lokshin E. P., Tareeva O. A. Decomposition of an eudialyte concentrate with nitric acid by sorption conversion // Russian Metallurgy (Metally). 2020. No. 9. P. 964–970.
- 6 Тюльнин В. А., Ткач В. Р., Эйрих В. И., Стародубцев Н. П. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М: Руда и металлы, 2003. 152 с.
- 7 Пат. RU 2034797 C1, 1995.
- 8 Пат. RU 2077506 C1, 1997.
- 9 Пат. RU 2526546 C2, 2014.
- 10 Акатьева Л. В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композитных материалов: Дис. ... д-ра техн. наук. Москва, 2014. 286 с.
- 11 Манакова Н. К., Суворова О. В. Горнопромышленные отходы Мурманской области для получения блочных пеносиликатов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 243–245.
- 12 Локшин Э. П., Тареева О. А., Седнева Т. А. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 64 с.