

УДК 549.657.7:66.081:546.65

DOI: 10.15372/KhUR20180207

О потерях редких элементов при кислотной переработке эвдиалитового концентрата

Э. П. ЛОКШИН, О. А. ТАРЕЕВА, И. Р. ЕЛИЗАРОВА

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия**E-mai: Lokshin@chemistry.kolasc.net.ru*

(Поступила 13.11.17; после доработки 04.04.18)

Аннотация

Исследованы причины и пути снижения потерь циркония и других редких элементов с кремнеземными остатками при кислотной обработке эвдиалитового концентрата – перспективного сырьевого источника циркония, гафния и редкоземельных элементов средней и иттриевой групп. Изучено распределение металлов при кислотной обработке 2 мас. % растворами азотной и серной кислот в присутствии сульфокатионита. Установлено, что разложение эвдиалита – основного Zr-содержащего минерала – проходит полностью. При этом потери циркония и других редких элементов с кремнеземными остатками, образующимися в процессах азотно- и сернокислотной переработки эвдиалитового концентрата, преимущественно связаны с их попаданием в кремнегели. Редкие элементы присутствуют в них в виде соединенных гидроксильными (оляция) или кислородными (оксоляция) мостиками полимеров на основе гидратированного кремнезема. Изучены состав кремнегелей и механизм попадания в них редких элементов. Показано, что кислотной обработкой из полученных кремнегелей можно доизвлекать цирконий и другие элементы. Их потери с кремнеземными остатками могут быть снижены при разложении эвдиалитового концентрата в присутствии сульфокатионита с получением в начальной стадии золя.

Ключевые слова: эвдиалитовый концентрат, кислотная переработка, редкие элементы, механизм потерь

ВВЕДЕНИЕ

Производство циркониевой продукции основано на использовании цирконового и в меньшей степени бадделеитового концентратов. Вместе с тем большой интерес представляют эвдиалитовые руды, которые помимо циркония и гафния содержат в значительных количествах РЗЭ и ниобий. Редкоземельные элементы эвдиалита обогащены иттрием и лантаноидами средней и тяжелой групп.

Месторождения эвдиалита имеются на Кольском полуострове (Хибинские и Ловозерские тундры), в Туве, Гренландии (Илимаусак), Австралии, Канаде, на Мадагаскаре. В 1985 г. открыто месторождение эвдиалита в штате Нью-Мексико (США) [1].

По разработанной Горным институтом КНЦ РАН технологии на Ловозерском горно-обогатительном комбинате в 2000 г. была произведена опытная партия эвдиалитового концентрата, с использованием которой выполнен значительный объем исследований по разработке различных технологий его переработки.

В основных направлениях исследований используются кислотные методы разложения. При технологически приемлемом расходе минеральных кислот извлечение циркония в раствор, как правило, не превышает 75 % [2–10].

Более высокое извлечение Zr достигалось лишь при выщелачивании концентрированными (2–12 моль/л) растворами азотной (с расходом, многократно превышающим стехиометрически необходимый [2]) или серной кисло-

ты (концентрация примерно 50 мас. % [11]), а также при введении в азотнокислый раствор значительных количеств фторид-иона [12]. Таким образом либо исключалось образование кремнегеля (большие объемы кислотного раствора обеспечивали растворение кремнезема, а в случае концентрированной серной кислоты кремнезем имел низкую степень гидратации), либо цирконий связывался в прочный водорастворимый фторидный комплекс за счет вводимого фторид-иона.

В литературе приводятся различные предположения о причинах недостаточного извлечения циркония в растворы выщелачивания.

Авторы [13] связывают это с неравномерным распределением в структуре эвдиалита титана и ниобия, повышенное содержание которых затрудняет разложение минерала. Увеличение эффективности разложения при введении фторид-иона они объясняют разрушением кристаллической решетки вследствие связывания во фторидные комплексы титана, ниобия, тантала и перехода их в раствор. По их мнению, эвдиалитовый концентрат с содержанием TiO_2 1.9 мас. % разлагался соляной кислотой на 65–70 %, а с 1.1 мас. % TiO_2 – на 95–97 % [13].

Высказано предположение, что кремнезем в эвдиалите содержится в трех формах: кислоторастворимой, не растворимой в кислотах, но растворимой в растворах едкой щелочи, и в виде кремний-циркониевых комплексов, не растворимых ни в кислотах, ни в щелочах. Последние и определяют потери циркония в процессе кислотного разложения [14].

Одной из причин недостаточного извлечения циркония при кислотном разложении эв-

диалитового концентрата, по мнению авторов [15], может быть блокирование крупных зерен эвдиалита слоем гидратированного кремнезема, препятствующего диффузии кислоты, и попадание в кремнеземный остаток кислотоустойчивых циркониевых минералов – вадейта $(\text{K},\text{Na})_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ и видоизмененного эвдиалита, образующихся в результате гидротермального изменения обычного эвдиалита. Утверждается, что видоизмененный эвдиалит не вскрывается серной и соляной кислотами даже при жестких условиях обработки, но вскрывается плавиковой кислотой или при спекании со щелочами или известью, поскольку “цирконий в видоизмененном эвдиалите прикрыт плотными слоями кремнезема, совершенно непроницаемыми для кислот” [15].

Цель данной работы – исследование причин и поиск путей снижения потерь циркония и других редких элементов при кислотной обработке эвдиалитового концентрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно данным рентгенофазового и кристаллооптического анализа, эвдиалитовый концентрат представлен следующими основными минералами: эвдиалит $\text{Na}_4(\text{Ca},\text{Ce})_2(\text{Fe}^{2+},\text{Mn},\text{Y})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{Cl})_2$, лопарит $(\text{Ce},\text{Na},\text{Ca})_2(\text{Ti},\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$, нефелин $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$, лампрофиллит $\text{Na}_2(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Ti}_3(\text{SiO}_4)_4(\text{OH},\text{F})$, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, эгирин $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$. Химические формулы минералов заимствованы из [16].

Анализ химического состава основных мономинеральных фракций эвдиалитового концентрата показал, что цирконий количественно связан только с эвдиалитом и его содер-

ТАБЛИЦА 1

Содержание основных компонентов и наиболее значимых примесей в концентрате

Оксид	Содержание, мас. %	Оксид	Содержание, мас. %	Оксид	Содержание, мас. %	Оксид	Содержание, мас. %
Na_2O	12.96	Fe_2O_3	3.95	Y_2O_3	0.437	Tb_2O_3	0.013
K_2O	0.98	MnO	1.96	La_2O_3	0.262	Dy_2O_3	0.074
MgO	0.09	ZrO_2	9.32	Ce_2O_3	0.499	Ho_2O_3	0.015
CaO	3.95	HfO_2	0.25	Pr_2O_3	0.058	Er_2O_3	0.046
SrO	2.02	Nb_2O_5	0.61	Nd_2O_3	0.237	Tm_2O_3	0.006
Al_2O_3	3.69	Ta_2O_5	0.03	Sm_2O_3	0.067	Yb_2O_3	0.040
TiO_2	2.06	ThO_2	0.010	Eu_2O_3	0.020	Lu_2O_3	0.005
SiO_2	41.83	UO_2	0.009	Gd_2O_3	0.071	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	1.85

жанием в других минералах можно пренебречь. Заметная часть РЗЭ и ниобия входит в состав лопарита.

Навески эвдиалитового концентрата (далее концентрат), состав которого приведен в табл. 1, обрабатывали 2 мас. % растворами HNO_3 или H_2SO_4 в течение 4 ч при температуре 80 °С в присутствии сульфокатионита КУ-2-8чс в H^+ -форме.

Расход сульфокатионита составлял 70 % от стехиометрически необходимого для сорбции катионов концентрата, HNO_3 – 30 %, H_2SO_4 – 39 % от стехиометрически необходимого для их выщелачивания. Увеличение расхода сорбента до 100 % от стехиометрически необходимого повышало извлечение щелочных и щелочноземельных элементов, но не влияло на извлечение редких элементов. Поскольку степень диссоциации H_2SO_4 по второй ступени примерно равна 50 %, концентрация ионов водорода в обоих растворах в начале процесса практически одинаковая. Хотя кислотность пульпы постепенно снижалась по мере разложения концентрата, при использовании сульфокатионита в H^+ -форме она оставалась приемлемой, так как сорбция катионов проходит эффективно и из сорбента в раствор по мере сорбции выделяются катионы водорода. Сорбент отделяли на сетчатом фильтре, полученную пульпу центрифугированием разделяли на остаток не разложившихся или частично разложившихся минералов, кремнегель и раствор.

Содержание компонентов в полученных продуктах определяли аттестованным масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e, Perkin Elmer, США). Твердые продукты предварительно полностью растворяли в концентрированных кислотах в автоклавных усло-

ТАБЛИЦА 2

Извлечение компонентов концентрата в кремнегели, отн. %

Среда	Na	K	Mg	Ca	Sr	Al	Ti	Si
HNO_3	9.3	12.7	2.47	6.35	6.76	3.71	9.4	42.4
H_2SO_4	9.5	4.1	3.37	6.44	1.50	4.52	18.5	46.0
Среда	Mn	Fe	Zr	Hf	Nb	ΣTr	Th	U
HNO_3	4.38	10.1	11.5	14.0	35.4	3.96	7.45	4.77
H_2SO_4	4.04	11.8	18.5	36.6	16.7	4.28	11.4	4.77

виях. Суммарная погрешность измерений не превышала 10–14 отн. %, расхождение результатов параллельных измерений 5–7 отн. %.

Эффективность разложения эвдиалита, судя по суммарному извлечению циркония в сорбент и маточный раствор, при азотно- и сернокислотной обработке примерно одинаковая (77.25 и 76.28 % соответственно). Потери циркония с остатком неразложившихся минералов, обусловленные неполным разложением эвдиалита, при азотно- и сернокислотной обработке составили 11.3 и 6.6 % соответственно. Оптимизация режимов проведения процесса или возврата остатков на повторную кислотную обработку позволяет исключить эти потери.

Извлечение РЗЭ из концентрата в обоих случаях достигало 87 %, т. е. вскрытие эвдиалита было практически полным, поскольку невыщелоченные РЗЭ (11–12 мас. % от общего количества РЗЭ в концентрате) входят в состав не разлагающегося при использовавшихся режимах обработки лопарита.

В то же время, как показывают данные табл. 2, в кремнегели как азотно-, так и сернокислотного разложения концентрата попадает значительная часть циркония, гафния, ниобия и некоторых других элементов. Таким образом, на эффективность их выщелачи-

ТАБЛИЦА 3

Доля в кремнегелях компонентов, связанных с дисперсионным раствором, отн. %

Среда	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	SrO	Al_2O_3	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	TiO_2
HNO_3	73.2	7.05	4.1	12.3	11.9	1.7	0.6	8.1
H_2SO_4	51.6	21.9	2.2	6.2	22.8	4.5	1.3	6.9
Среда	ZrO_2	HfO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	MnO	Fe_2O_3	ThO_2	UO_2
HNO_3	4.8	7.1	7.5	6.0	15.4	0.34	0.18	2.9
H_2SO_4	19.0	7.2	14.5	6.2	8.8	2.1	0.6	5.0

чивания влияет не только кислотность растворов (близких по содержанию свободных ионов водорода), но и вид кислоты.

Полагая, что содержащиеся в кремнегелях дисперсионные растворы по составу соответствуют маточным растворам, в которых формировались кремнегели, рассчитана доля компонентов, связанных с дисперсионными растворами (табл. 3). Количество этих растворов определяли по убыли массы при сушке кремнегелей при температуре 80 °С.

Из данных табл. 3 следует, что большинство компонентов (за исключением натрия), в том числе цирконий, непосредственно связаны с гидратированным кремнеземом.

Исследована возможность извлечения редких элементов кислотным выщелачиванием кремне-

гелей, полученных при азотно- и сернокислотной конверсии эвдиалитового концентрата. В табл. 4 приведены данные по содержанию оксидов металлов в продуктах, высушенных при температуре 80 °С до постоянной массы.

Для выщелачивания использовали кислоту, в среде которой получали кремнегели. Расходы сорбента (550–600 %) и кислот (260–300 %) значительно превышали стехиометрически необходимые. После перемешивания в течение 4 ч нагретой до 80 °С смеси разделяли сорбент, раствор и кремнегель, анализировали два последних продукта. По разности масс в исходных кремнегелях и их суммы в полученных кремнегелях и растворах определяли степень перехода компонентов в сульфокатионит (табл. 5, 6). В табл. 7 приве-

ТАБЛИЦА 4

Содержание оксидов металлов в высушенных при 80 °С кремнегелях, мас. %

Среда	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
HNO ₃	3.15	0.52	0.075	0.78	0.42	0.42	0.23	0.60	55.1
H ₂ SO ₄	2.99	0.16	0.095	0.73	0.39	0.48	0.23	1.01	55.3
Среда	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	MnO	ThO ₂	UO ₂	
HNO ₃	1.24	3.32	0.11	0.67	0.044	0.27	0.0024	0.0013	
H ₂ SO ₄	1.33	4.48	0.13	0.64	0.046	0.23	0.0034	0.0012	

ТАБЛИЦА 5

Извлечение компонентов в сорбент и маточный раствор при кислотной обработке кремнегелей, полученных при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата, отн. %

Продукт	Среда	Na	K	Mg	Ca	Sr	Al	Ti	Si
Сорбент	HNO ₃	59.6	70.0	48.3	67.9	70.3	56.7	57.3	–
«	H ₂ SO ₄	63.2	47.1	51.4	53.7	58.4	52.2	70.5	–
Раствор	HNO ₃	24.0	12.4	3.13	0.84	0.73	0.77	2.13	7.40
«	H ₂ SO ₄	15.0	5.21	0.22	4.29	1.42	0.27	1.53	5.32
Остаток	HNO ₃	16.4	17.6	48.6	31.3	28.97	42.5	40.6	92.6
«	H ₂ SO ₄	21.8	47.7	48.4	42.0	40.18	47.5	28.0	94.7
Продукт	Среда	Mn	Fe	Zr	Hf	Nb	ΣTr	Th	U
Сорбент	HNO ₃	67.3	56.2	49.8	37.2	27.4	56.6	55.2	57.2
«	H ₂ SO ₄	52.4	48.8	47.7	33.5	4.29	44.4	58.3	49.0
Раствор	HNO ₃	0.82	0.01	0.80	1.60	1.95	0.24	0.09	0.56
«	H ₂ SO ₄	0.42	0.01	0.63	3.32	2.62	1.14	2.00	1.00
Остаток	HNO ₃	31.9	43.8	49.4	61.2	70.6	43.2	44.7	42.2
«	H ₂ SO ₄	47.2	51.2	51.7	63.2	93.1	54.5	39.7	50.0

ТАБЛИЦА 6

Содержание элементов (в пересчете на оксиды)
в маточных растворах сорбционной конверсии кремнегелей, мг/л

Среда	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
HNO ₃	65.51	5.6	0.204	0.57	0.270	0.28	1.11	0.19
H ₂ SO ₄	46.45	0.01	0.022	3.25	0.128	0.14	1.74	0.10
Среда	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ZrO ₂	HfO ₂	ΣTr ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂
HNO ₃	0.01	1.12	0.15	2.32	0.15	0.05	0.00016	0.00040
H ₂ SO ₄	0.011	1.72	0.20	29.1	0.46	0.27	0.0060	0.0014

дены коэффициенты распределения K_d , рассчитанные по уравнению

$$K_d = m_c V_p / m_p V_c$$

где m_c и m_p – масса компонента в равновесном сорбенте и в растворе соответственно; V_p , V_c – объем раствора и сорбента соответственно.

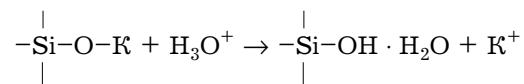
Видно (см. табл. 5–7), что из кремнегеля, полученного в процессе сернокислотной конверсии, извлечение циркония, как и большинства компонентов (исключая натрия и титан), меньше, чем в случае азотнокислотной конверсии. Пониженное извлечение кальция и стронция может быть связано с более низкой растворимостью сульфатов этих элементов в сернокислой среде. Концентрации редких элементов в маточных растворах малы, а значения коэффициента распределения K_d для большинства катионов велики, что указывает на высокую эффективность их сорбции. Следовательно, недостаточное извлечение редких элементов из кремнегеля обусловлено сложностью их выщелачивания из полимеров гидроксидов кремния и поливалентных редких элементов.

Механизм удержания циркония и других элементов кремнегелем можно объяснить следующим образом. В молекуле эвдиалита 22 атома кислорода образуют связи O–Si–O–Si–O

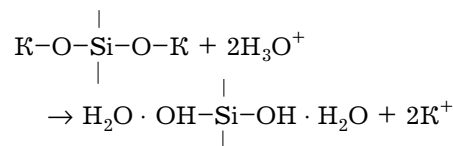
и –O–Si–O–K (K – катион металла). Общее количество связей 44. Учитывая, что группы OH[–] и Cl[–] связаны с одним из катионов, из формулы эвдиалита следует, что количество связей второго вида варьирует от 13 до 16 (29.5–36.4 % от общего количества связей кремний–кислород).

Исследование кинетики выщелачивания эвдиалита 3 мас. % раствором H₂SO₄ при температуре 20–100 °C показало, что выщелачивание натрия и циркония растет со временем, в то время как концентрация кремния сначала повышается симбатно с концентрацией этих элементов, а затем снижается и в дальнейшем остается постоянной [17]. Таким образом, основная часть кремнезема эвдиалита при данных условиях в раствор не переходит.

По этой причине процесс кислотного разложения эвдиалита преимущественно состоит в замещении катионов металлов в кристаллах эвдиалита катионами гидроксония:



У части атомов кремния, координированных с двумя катионами, при выщелачивании катионов присоединяется два катиона гидроксония:



При отщеплении молекул воды с образованием “свободных” гидроксильных групп формируется кремнегель. В процессе диффузии катионов гидроксония в зерно эвдиалита и замещения ими легко гидролизующегося циркония возможно образование его гидроксо-

ТАБЛИЦА 7

Коэффициенты распределения K_d при кислотном выщелачивании из кремнегелей

Среда	Na	K	Mg	Ca	Sr	Al	Ti	Mn
HNO ₃	6.21	14.1	38.6	202	241	184	67.2	205
H ₂ SO ₄	10.5	1090	584	31.3	103	483	115	312
Среда	Fe	Nb	Zr	Hf	ΣTr	Th	U	
HNO ₃	14 050	35.1	156	58.1	590	1533	255	
H ₂ SO ₄	12 200	4.1	189	25.2	97.4	729	104	

комплексов. В геле на основе кремнекислоты происходит полимеризация кремния и циркония и образуются соединенные гидроксильными (оляция) или кислородными (оксоляция) мостиками соединения, выщелачивание из которых Zr затруднено. Схожим образом в кремнегель попадают катионы гафния, ниобия, тантала, РЗЭ и др.

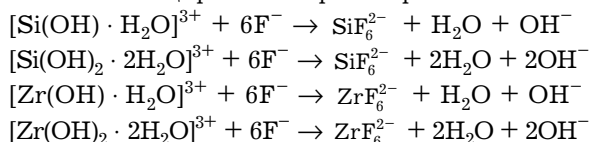
Можно полагать, что при выщелачивании кислородные связи более устойчивы, чем гидроксидные. В серно- и азотнокислой средах соотношение числа гидроксильных и кислородных мостиков может различаться, поэтому эффективность выщелачивания циркония из кремнегелей разного генезиса также будет различной.

Повышенное содержание ZrO_2 относительно SiO_2 в кремнегеле сернокислотной конверсии и более низкое его извлечение при кислотной обработке определяется затруднением его сорбции сульфокатионитом, что подтверждается высокой концентрацией в маточных растворах сернокислотной обработки как эвдиалита, так и кремнегеля. Кислотность азотно- и сернокислого растворов практически одинаковая, следовательно, низкая степень сорбции определяется различным составом комплексов, образующихся в слабokonцентрированных растворах.

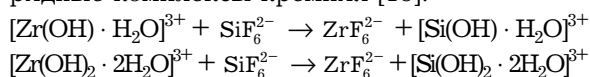
Повышенное извлечение циркония в азотнокислый раствор при увеличении расхода и концентрации HNO_3 [2] связано с тем, что при большем объеме раствора количество рас-

творенного кремнезема растет, как следствие, значительно уменьшается количество образующегося кремнегеля.

Введение в кислотный раствор фтора, который имеет значительно большее сродство к цирконию и кремнию, чем кислород, способствует разрушению кремнегеля и увеличению извлечения циркония в раствор:



В кислой среде фторидные комплексы циркония значительно более устойчивы, чем фторидные комплексы кремния [18]:



Это позволяет использовать кремнефториды в качестве источника фтора [19].

Установлено, что при сорбционной конверсии в среде 2 мас. % азотной кислоты с введением неорганической микродобавки в количестве 0.1–0.25 мас. % от массы эвдиалитового концентрата может быть получен кремнезоль, переходящий в кремнегель лишь после выдержки не менее 3 ч. Состав полученного при распаде золя кремнегеля приведен в табл. 8.

Из данных табл. 4 и 8 видно, что выделенный при распаде золя гель содержит в два раза меньше циркония, в 14 раз – гафния, в 31 раз РЗЭ по сравнению с гелем, полученным непосредственно при разложении эвдиалитового концентрата.

ТАБЛИЦА 8

Содержание оксидов металлов в высушенном при 80 °С кремнегеле, полученном при распаде азотнокислого золя

Оксид	Содержание, мас. %	Оксид	Содержание, мас. %
Na_2O	4.72	Fe_2O_3	0.02
K_2O	0.10	ZrO_2	1.78
MgO	0.037	HfO_2	0.0081
CaO	0.22	Nb_2O_5	0.53
SrO	0.026	Ta_2O_5	0.066
Al_2O_3	0.023	MnO	0.051
ΣTr_2O_3	0.0075	ThO_2	0.00001
TiO_2	0.116	UO_2	0.00006
SiO_2	57.3		

ВЫВОДЫ

1. Значительные потери циркония и других редких элементов с кремнеземными остатками, образующимися в процессах кислотной переработки эвдиалитового концентрата, определяются их попаданием в кремнегели, где они присутствуют в виде соединенных гидроксильными (оляция) или кислородными (оксоляция) мостиками полимеров на основе гидратированного кремнезема.

2. Цирконий и другие элементы могут доизвлекаться из кремнегелей кислотной обработкой в условиях, аналогичных кислотному разложению эвдиалитового концентрата.

3. Потери циркония и других редких элементов с кремнегелями снижаются при разложении эвдиалитового концентрата с первоначальным получением золя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Apache Land is Yttrium-Rich // *Ceram. Ind. (USA)*. 1990. Vol. 134, No. 3. P. 9.
- 2 Захаров В. И., Кислых В. В., Маслобоев В. А., Чекмарев А. М., Чижевская С. В., Ягодин Г. А. // *Химическая технология редких элементов и минерального сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1986. С. 5–7.*
- 3 Захаров В. И., Маслобоев В. А., Пономарев Н. Л., Сурин Ю. Б., Чекмарев А. М., Чибрикова Е. И., Чижевская С. В., Ягодин Г. А. // *Химическая технология редких элементов и минерального сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1986. С. 8–12.*
- 4 Чекмарев А. М., Чижевская С. В., Пономарев Н. Л., Золотарева Е. Ю. // *Химия и технология редких металлов: Сб. научн. тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1986. Вып. 143. С. 3–7.*
- 5 Кислых В. В., Захаров В. И., Мотов Д. Л., Тюркина Л. П., Матвеев С. И. // *Химическая технология комплексной переработки редкометалльного сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1988. С. 3–5.*
- 6 Мотов Д. Л., Лештаева Т. Г. // *Химическая технология редкоземельного сырья: Сб. статей. М.-Л.: Наука, 1966. С. 5–16.*
- 7 Коленкова М. А., Яшникова О. М., Сажина В. А., Романцева Т. И. // *Изв. вузов. Цв. металлургия. 1982. № 1. С. 543–551.*
- 8 Лебедев В. Н. // *ЖПХ. 2003. Т. 76, № 10. С. 1601–1605.*
- 9 Скиба Г. С., Захаров В. И., Соловьев А. В., Воскобойников Н. Б., Коровин В. Н., Майоров Д. В., Матвеев В. А. // *Материалы науч.-техн. конф. “Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов”. Ч. 1. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. С. 172–174.*
- 10 Пат. 2522074 РФ, МПК С22В 59/00, С22В 34/14, С22В 3/06 (2006.01), 2014.
- 11 Балашова О. М. // *Изв. вузов. Цв. металлургия. 1997. № 6. С. 20–23.*
- 12 Дибров И. А., Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е. // *ЖПХ. 1996. Т. 69, № 5. С. 727–730.*
- 13 Лебедев В. Н., Шур Т. Е., Майоров Д. В., Попова Л. А. // *ЖПХ. 2003. Т. 76, № 3. С. 1233–1237.*
- 14 Захаров В. И., Майоров Д. В., Алишкин А. Р., Матвеев В. А. // *Матер. науч. конф. “Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов”. Апатиты, 27–30 ноября 2010 г. Апатиты, 2010, С. 37–38.*
- 15 Захаров В. И., Майоров Д. В., Алишкин А. Р., Матвеев В. А. // *Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. № 5. С. 26–31.*
- 16 Флейшер М. *Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 206 с.*
- 17 Челищев Н. Ф., Мотов Д. Л., Бучко С. Т. // *ЖПХ. 1982. № 3. С. 1840–1842.*
- 18 Локшин Э. П., Беликов М. Л. // *ЖПХ. 2008. Т. 81, № 2. С. 177–181.*
- 19 Литвинова Т. Е. *Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометалльного сырья: Дис. ... д-ра техн. наук. СПб, 2014 318 с.*

