

УДК 542.06'549:514.91'661:482

О РАЗЛОЖЕНИИ БАДДЕЛЕИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ

©2024 г. Э.П. Локшин, О.А. Тареева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр
Российской академии наук», Апатиты
E.mail: Lokshin.ep@gmail.com*

Поступила в редакцию 28 февраля 2024 г.

После доработки 20 сентября 2024 г. принята к публикации 25 сентября 2024 г.

Исследовано разложение бадделеитового концентрата фторсодержащими растворами. Показано, что разложение бадделеитового концентрата методом сорбционной конверсии в присутствии сульфокатионита более эффективно проходит в растворе фторида аммония, чем в растворе фторида натрия. Цирконий распределяется между маточным раствором (основная часть) и сорбентом (меньшая часть), что затрудняет практическую реализацию метода. Показано, что более целесообразно проводить разложение бадделеитового концентрата фтористоводородной кислотой, нейтрализовать полученный раствор гидроксидом аммония с получением гидроксида циркония и раствора фторида аммония, из последнего регенерировать фтористоводородную кислоту методом сорбционной конверсии.

Ключевые слова: бадделеитовый концентрат; разложение; фториды аммония и натрия; фтористоводородная кислота.

Металлический цирконий, его сплавы и некоторые соединения циркония в России получают из импортируемого цирконового концентрата. Единственным промышленно освоенным сырьевым источником циркония в стране пока является бадделеитовый концентрат. В настоящее время он используется без глубокой химической переработки для производства огнеупорных изделий и глазурей, либо экспортируется.

Диоксид циркония в бадделеитовом концентрате дороже, чем в цирконовом. Однако содержание циркония в бадделеитовом концентрате значительно больше, что определяет возможность снижения удельного расхода реагентов и количества требующих захоронения отвальных продуктов. Кроме того, имеется возможность попутного выделения присутствующих в бадделеитовом концентрате редких элементов, так как в полученном из рядовых руд товарном концентрате содержится¹ 0,6—0,8% Nb₂O₅, 0,18—0,23% Ta₂O₅ и 0,045—0,055% Sc₂O₃. В концентрате

те, полученном из руд «аномальной» зоны месторождения, содержание редких металлов еще выше. Поэтому бадделеитовый концентрат — конкурентоспособное сырье для производства разнообразной циркониевой химической продукции.

Основные трудности переработки бадделеитового концентрата на циркониевую продукцию связаны с высокой химической устойчивостью бадделеита. Разложение бадделеитовых концентратов предлагалось проводить спеканием с соединениями щелочных и щелочно-земельных металлов с получением легко растворяющихся в кислотах цирконатов, сплавлением с сульфатом аммония, сернокислотным вскрытием, хлорированием [1—9.]. Эти процессы требуют повышенных температур, большого расхода реагентов, коррозионно-стойких конструкционных материалов, приводят к образованию большого количества требующих захоронения отходов.

Для разложения бадделеитового концентрата исследовалось применение фторирующих реагентов [10—14]. Хотя в большинстве разрабатывавшихся процессов температуру удавалось снизить, существовали трудно ре-

¹Здесь и далее в статье содержание компонентов в мас.%. .

шаемые экономические, аппаратурные и экологические проблемы. Среди них — разработка практически целесообразных методов регенерации фторирующих реагентов.

Цель данного исследования — разработка более эффективного способа разложения бадделеитового концентрата фторсодержащими реагентами.

Материалы и методика исследований.

Объектом исследования служил бадделеитовый концентрат ПБ-ХОМ (порошок бадделеитовый химически очищенный, микронизированный) производства ОАО Ковдорского ГОКа по ТУ 1762-003-001.86759—2000. Концентрат представлял собой порошок с размером частиц 5—7 мкм, в его составе, %: $ZrO_2 + HfO_2$ не менее 99,3, а также не более: SiO_2 0,4; Fe_2O_3 0,09; TiO_2 0,1; P_2O_5 0,05; Al_2O_3 0,015; CaO 0,1; MgO 0,1; SO_3 0,07. Удельная эффективная радиоактивность $A_{эф}$ концентрата может достигать 2,6 кБк/кг, т.е. он относится к III классу материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов [15].

При реализации метода сорбционной конверсии использовали сульфокатионит КУ-2-8чС (ГОСТ 20298—74), NH_4F (ГОСТ 4518—75, ч.д.а.), NaF (ГОСТ 4463—76, ч.), $KF \cdot 2H_2O$ (ГОСТ 20848—75, ч.д.а.), HF (ГОСТ 10484—78, х.ч.).

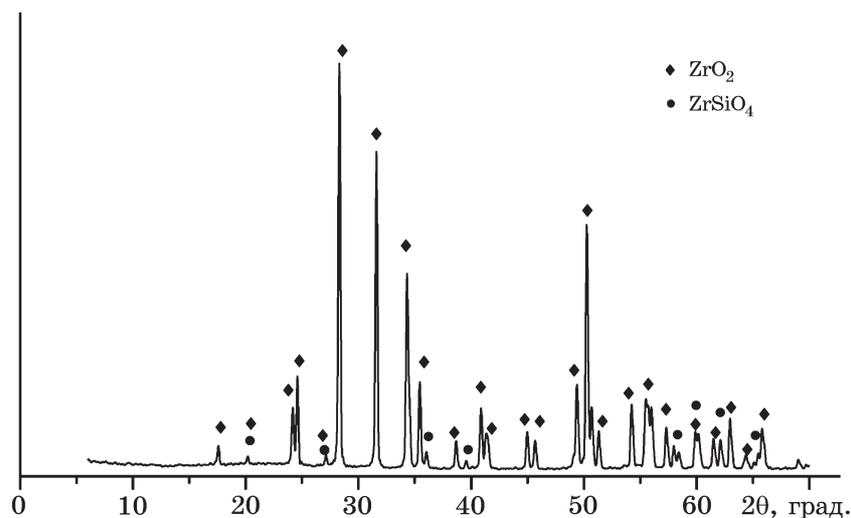
Эффективность разложения бадделеитового концентрата оценивали по величине убыли массы:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100, \quad (1)$$

где m_1 , m_2 — массы соответственно исходного концентрата и полученного твердого остатка.

В отдельных опытах контролировали концентрацию в растворе циркония C_{ZrO_2} (в пересчете на оксид).

Растворы и твердые продукты анализировали на содержание катионов аттестованным² масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (масс-спек-



Фиг. 1. Рентгенограмма бадделеитового концентрата

По данным рентгенофазового анализа (фиг. 1) в бадделеитовом концентрате содержится циркон.

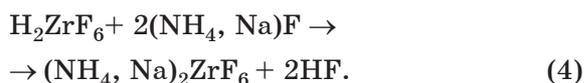
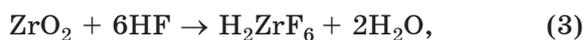
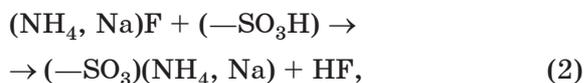
Для разложения бадделеитового концентрата использовали методы сорбционной конверсии в водных растворах фторидов натрия и аммония, растворения во фтористоводородной кислоте. Также проведена оценка возможности регенерации фтористоводородной кислоты из фторидов аммония и натрия методом сорбционной конверсии. Методика проведения экспериментов по сорбционной конверсии изложена в работе авторов [16].

рометр ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer)). Концентрацию фтора и свободных ионов водорода (pH) определяли потенциометрически (иономер лабораторный И-160МИ с измерительным фторид-селективным электродом CI-6728 производства PASCO scientific

²Свидетельство об аттестации методики измерений № 537/242-(01.00250)-2014 «Методика определения содержания редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), натрия, калия, магния, кальция, алюминия, титана, железа, тория и урана методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой».

и измерительным электродом рН-201). Концентрацию SiO₂ определяли фотоколориметрическим методом.

Результаты исследования и их обсуждение. Предполагали, что в процессе сорбционной конверсии в водных растворах фторидов натрия и аммония разложение бадделеита возможно по следующим реакциям:



Теоретически необходимый расход сорбента определяется реакцией (2), фторирующего реагента — реакцией (4). Сорбент практически нужен только для сорбции катионов, содержащихся в используемых в процессе фторидах, так как в концентрате содержание щелочно- и редкоземельных металлов мало, а остальные в процессе разложения образуют фторсодержащие анионные комплексы.

Условия и результаты опытов приведены в табл. 1.

По данным рентгенофазового анализа остатки состояли только из бадделеита. Количество кремнезема в маточных растворах также указывало, что аксессуарный циркон разлагался не хуже бадделеита. В составе полученных цирконийсодержащих растворов были гексафторциркониевая кислота и ее соли. Судя по величине рН, наличие значительных количеств фторгидроксильных соединений циркония маловероятно, так как даже при рН4,35 в растворе с концентрацией 0,09 ммоль ZrF₆²⁻ доля «свободного» фтора составляла всего 36% [17].

При использовании в качестве фторирующего реагента NaF экспериментально найденная концентрация циркония в маточном растворе оказалась в 3 раза меньше расчетного значения, соответствующего полученной величине Δ*m* (опыт 8). Это определялось образованием малорастворимого Na₅Zr₂F₁₃ [18]. Одновременно в маточном растворе снижалось и содержание фтора с ожидаемой величины 23,1 до 10,0 г/л. При увеличении расхода сорбента возрастала эффективность разложения, повышая полноту сорбции натрия и тем препятствуя образованию Na₅Zr₂F₁₃.

При использовании в качестве фторирующего реагента NH₄F при прочих равных

Таблица 1

Зависимость степени разложения бадделеитового концентрата от условий проведения процесса (отношение объема раствора к массе концентрата Ж:Т = 40, температура 100 °С, длительность процесса 6 ч)

| Опыт | Расход, % | | Δ <i>m</i> , % | C _{ZrO₂} , г/л | | рН |
|---------------------------------------|-----------|----------|----------------|------------------------------------|--------|------|
| | фтора | сорбента | | эксперимент | расчет | |
| Фторирующий реагент NH ₄ F | | | | | | |
| 1 | 100 | 111 | 53,7 | 9,46 | 13,02 | Н.а. |
| 2 | 100 | 148 | 56,9 | Н.а. | 13,79 | Н.а. |
| 3 | 144 | 102 | 56,5 | Н.а. | 13,70 | Н.а. |
| 4 | 144 | 102 | 75,2 | Н.а. | 18,24 | Н.а. |
| 5 | 144 | 154 | 68,6 | 10,95 | 16,64 | 2,76 |
| 6 | 167 | 156 | 76,0 | 11,86 | 18,43 | 2,85 |
| 7* | 167 | 156 | 70,9 | Н.а. | 17,72 | 3,1 |
| Фторирующий реагент NaF | | | | | | |
| 8 | 100 | 111 | 31,3 | 2,43 | 7,58 | Н.а. |
| 9 | 100 | 185 | 56,0 | Н.а. | 13,58 | 2,57 |

*Остатки опытов 1—3. Н.а. — нет анализа.

условиях разложение бадделеитового концентрата проходило эффективнее, так как катион аммония сорбируется лучше катиона натрия, что определяет увеличение количества и концентрации HF, образующейся по реакции (2). Кроме того, растворимость в воде $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ значительно больше растворимости Na_2ZrF_6 . Однако в начале исследований (опыты 1—3) степень разложения не превышала 56,9%, при этом увеличение расходов фторирующего реагента и сорбента практически на результат не влияло.

Проверены две гипотезы о причинах недостаточного разложения концентрата. Первая гипотеза основывалась на том, что концентрат мог содержать различающиеся по составу и химической устойчивости формации бадделеита, полученные из основной части месторождения и из «аномальной» зоны [19]. Однако при сходных условиях проведения процесса остатки разлагались достаточно эффективно (опыт 7).

По второй гипотезе предположили, что загружавшийся на дно реактора тонкоизмельченный концентрат, плотность которого составляет до 6 г/см³, в условиях эксперимента перемешивался недостаточно полно. При изменении порядка загрузки, когда бадделеит загружался в середину сорбента (опыты 4—7), при прочих равных условиях эффективность разложения заметно возросла (см. опыты 3 и 4). Таким образом, для проведения процесса необходимо использовать оборудование, обеспечивающее более эффективное перемешивание реагирующих компонентов.

Содержание в маточном растворе основных металлических компонентов приведено в табл. 2. Аналитически определенные концентрации циркония в маточных растворах были меньше рассчитанных по величинам Δm . Это относится и к содержанию фтора. Например, содержание фтора в маточном растворе опыта 1 составило 18,0 г/л, хотя, исходя из количества введенного реагента, должно было равняться 23,1 г/л. Это указывает на то, что часть циркония и фтора либо осаждалась на поверхности гранул сорбента в виде тонкодисперсной взвеси фторидов циркония, либо попадала в интермицеллярную жидкость гелевого сорбента. Малое содержание радионуклидов в растворе определялось низкой радиоактивностью использованной в экспериментах партии концентрата.

Таким образом, при использовании метода сорбционной конверсии возможно разложение бадделеитового концентрата с использованием растворов NH_4F . Основная часть циркония и сопутствующих ценных редких элементов (Sc, Nb, Ta) попадает в раствор. Сорбент переходит в NH_4^+ -форму. Из раствора цирконий, ниобий, тантал и большинство других металлов могут быть осаждены нейтрализацией аммиаком с получением раствора NH_4F , который годен для разложения бадделеитового концентрата. Однако сложность разделения содержащего цирконий раствора и сорбента снижает привлекательность этого подхода.

Исследовали разложение бадделеитового концентрата фтористоводородной кислотой.

Таблица 2

Содержание основных компонентов, мг/л, в маточных растворах разложения бадделеитового концентрата при использовании в качестве фторирующего реагента NH_4F

| Компонент | Опыт* | | Компонент | Опыт* | |
|-------------------------|-------|-------|-------------------------|--------|--------|
| | 4 | 5 | | 4 | 5 |
| Na_2O | 52 | 80 | TiO_2 | 410 | 610 |
| K_2O | 38,3 | 39,3 | ZrO_2 | 10056 | 9515 |
| CaO | 23,5 | 47,0 | HfO_2 | 157,5 | 92 |
| Al_2O_3 | 201,1 | 147,6 | Nb_2O_5 | 67,9 | 49,5 |
| Fe_2O_3 | 67,1 | 79,8 | Ta_2O_5 | 7,86 | 7,44 |
| Sc_2O_3 | 7,49 | 8,72 | ThO_2 | 0,0005 | 0,0030 |
| SiO_2 | 1330 | 820 | UO_2 | 0,61 | 0,62 |

*Нумерация опытов соответствует приведенной в табл. 1.

Влияние концентрации фтористоводородной кислоты на эффективность разложения бадделейтового концентрата и характеристики полученных растворов (температура 100 °С, длительность процесса 6 ч)

| Показатель | Значение показателя при концентрации HF, мас. % | | | | | |
|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| Δm , % | 70,40 | Н.а. | 85,69 | 90,42 | 92,0 | 94,5 |
| Содержание $H_2(Zr, HfF_6)$ в растворе: г/л | 53,4 | 121,4 | 205,6 | 285,7 | 359,3 | 437,0 |
| | мас. % | 5,65 | — | 19,82 | 25,99 | 33,62 |
| Прореагировало HF, % | 70,6 | — | 85,7 | 90,4 | 92,0 | 94,5 |

В табл. 3 приведены данные о степени растворения бадделейтового концентрата в стехиометрическом по реакции (3) количестве фтористоводородной кислоты разной концентрации. Опыты проводили при температуре 100 °С в течение 6 ч.

Согласно данным табл. 3 изменение концентрации HF от 5 до 30 мас. % привело к увеличению Δm , степени использования HF и концентрации в растворе фтористых кислот циркония (гафния).

Из фторидных растворов цирконий (гафний) может быть осажден аммиаком или его производными, гидроксидом натрия. В начале нейтрализации осаждаются основные фториды состава $KatZr(OH)_2F_3$, где Кат = NH_4 или Na. Не содержащий фтора гидроксид циркония образуется при pH 12—13 [20].

Методом сорбционной конверсии оценили возможность регенерации фтористоводородной кислоты из фторидов аммония и натрия. Возможность эффективной сорбцион-

ной конверсии фторидов в достаточно концентрированные растворы фтористоводородной кислоты с использованием сульфокатионита определяется ее слабой диссоциацией (при комнатной температуре у HF константа диссоциации $K_a = 6,61 \cdot 10^{-4}$).

В водные растворы фторида аммония или натрия известной концентрации вводили заданное количество сульфокатионита КУ-2-8чС в H^+ -форме, выдерживали при комнатной температуре и перемешивании в течение 0,5 ч, фторсодержащий раствор отделяли. В полученном растворе анализировали остаточное содержание катионов NH_4^+ или Na^+ . Число молей образовавшегося в растворе фтористого водорода равнялось числу молей поглощенных сорбентом катионов NH_4^+ или Na^+ , поэтому степень конверсии рассчитывали как отношение количества поглощенных сорбентом катионов NH_4^+ или Na^+ к их исходному количеству. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Эффективность сорбционной конверсии водных растворов фторидов аммония и натрия во фтористоводородную кислоту при комнатной температуре

| Показатель | Фторид | | | | | |
|---|----------|------|-------|------|-------|-------|
| | NH_4F | | | | NaF | |
| Концентрация, г/л: исходная | 103 | 211 | 324 | 444 | 30,0 | 36,1* |
| | конечная | 6,52 | 6,66 | 7,26 | 20,76 | 2,39 |
| Степень конверсии, % | 93,7 | 96,8 | 97,8 | 95,3 | 92,0 | 98,0 |
| Расход сорбента от стехиометрически необходимого, % | 100,9 | 101 | 100,3 | 99,6 | 100,4 | 168 |
| Степень заполнения сорбционной обменной емкости сорбента, % | 92,6 | 95,8 | 97,4 | 95,7 | 91,6 | 59,7 |

*Длительность взаимодействия 1 ч.

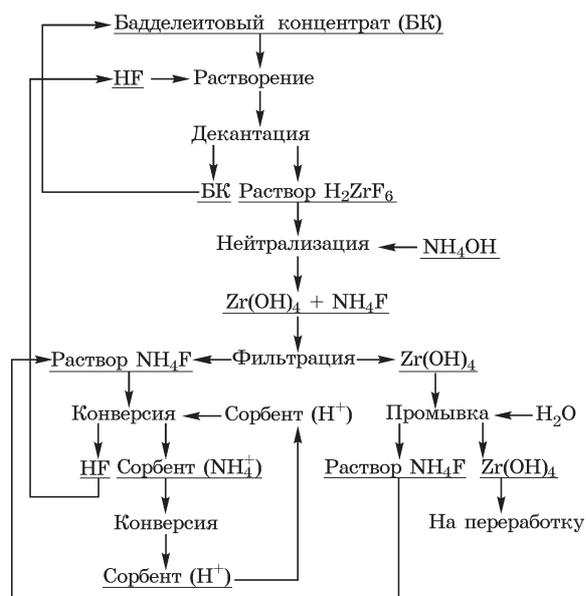
Из данных табл. 4 следует, что даже при концентрациях фторидов, близких к их предельной растворимости в воде, и стехиометрическом расходе сорбента конверсия протекает эффективно. При этом эффективность конверсии NH_4F несколько выше, чем для NaF , поскольку катион NH_4^+ сорбируется сульфокатионитом лучше, чем катион Na^+ . Увеличение концентрации NH_4F в исходном растворе практически не влияло на степень конверсии и эффективность заполнения сорбционной обменной емкости сорбента

Найденные величины степени конверсии и эффективности заполнения сорбционной обменной емкости сорбента показывают, что при организации конверсии фторидов аммония и натрия в противоточном режиме возможно получение не содержащей аммония или натрия фтористоводородной кислоты при полном насыщении сульфокатионита катионами NH_4^+ или Na^+ .

Получение сульфокатионита КУ-2-8чС в H^+ -форме из сорбента в Na^+ -форме осуществимо обработкой раствором 10—5 мас. % HNO_3 [21]. Нами также показана возможность конверсии сорбента в NH_4^+ -форму в H^+ -форму.

На основании проведенных исследований и литературных данных предложена принципиальная технологическая схема разложения бадделеитового концентрата (фиг. 2).

По этой схеме бадделеитовый концентрат растворяют в HF при нагревании. Получен-



Фиг. 2. Принципиальная технологическая схема разложения бадделеитового концентрата

ный раствор нейтрализуют гидроксидом аммония. Нейтрализацию целесообразно проводить в две стадии (на фиг. 2 не показано): на первой при недостатке нейтрализующего реагента получают $\text{NH}_4\text{Zr}(\text{OH})_2\text{F}_3$ и направляемый на конверсию HF раствор NH_4F ; затем вводят остальное количество нейтрализующего реагента с получением гидроксида циркония и раствора, содержащего NH_4F и NH_4OH . Полученный на второй стадии нейтрализации раствор используют на первой стадии нейтрализации.

Принципиально возможен также вариант, при котором для осаждения гидроксида циркония используется гидроксид натрия.

Отличительной особенностью регенерации HF являются проведение данной операции при комнатной температуре, что значительно упрощает аппаратное оформление этого процесса.

Осадок гидроксидов металлов может быть переработан на целевые продукты, например растворением в азотной кислоте и последующей жидкостной экстракцией [22].

Выводы. 1. Исследовано разложение бадделеитового концентрата фторсодержащими растворами. Найдено, что разложение бадделеитового концентрата методом сорбционной конверсии с использованием сульфокатионита и растворов фторидов натрия и аммония более эффективно протекает в растворах фторида аммония.

2. Особенностью сорбционной конверсии бадделеита в содержащих фтор растворах является попадание основной части ценных компонентов не в сорбент, а в маточный раствор, а также попадание части редких элементов (до 35,6%) в интермицеллярную жидкость сорбента. Это осложняет практическую реализацию метода, так как эффективное выделение перешедших в раствор редких элементов из мицеллярной жидкости сорбента достаточно труднорешаемая задача.

3. Предложен и обоснован новый подход, предусматривающий разложение бадделеитового концентрата фтористоводородной кислотой, осаждение гидроксидов циркония и сопутствующих редких металлов нейтрализацией гидроксидом аммония или натрия полученного фторидного раствора, регенерацию из растворов фторидов аммония или натрия фтористоводородной кислоты сорбцией катионов аммония или натрия сульфокатионита.

тионитом в H^+ -форме, регенерацию сорбентов в NH_4^+ - или Na^+ -формах в H^+ -форму.

4. Предложенная принципиальная технологическая схема обеспечивает разложение бадделеитового концентрата, простую регенерацию фторирующего реагента, практическое исключение образования жидких отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коленкова, М.А.* Новое отечественное циркониевое сырье и способы его переработки / М.А. Коленкова, В.И. Шуменко, М.Н. Дорохина, Н.А. Сафуанова. — М. : ЦНИИцветмет экономики и информации, 1980. 47 с.
2. *Локшин, Э.П.* Взаимодействие бадделеита с нитратом и нитритом натрия / Э.П. Локшин, В.Н. Лебедев // ЖПХ. 2012. Т.85. №7. С.1033—1041. DOI : 10.1134/S1070427212070026.
3. *Колчин, И.В.* Исследование условий растворения и радиохимического выделения U и Th из бадделеита / И.В. Колчин, А.Д. Геденов, Ю.Г. Власов, А.К. Авениров // Радиохимия. 2012. Т.54. №4. С.324—327.
4. *Воскобойников, Н.Б.* Вскрытие бадделеита спеканием с оксидом кальция и модификаторами / Н.Б. Воскобойников, Г.С. Скиба, Л.А. Смирнова [и др.] // Технология минерального сырья и свойства соединений редких элементов. — Апатиты : КНЦ РАН, 1997. С.5—9.
5. Пат. СССР 735570 ; МПК C01G 25/06. Способ получения сульфата циркония / С.Г. Козин, И.Н. Паршин, А.М. Чекмарев, Г.А. Ягодин ; заявл. 26.03.1979 ; опубл. 25.05.1980. Б.И. №19.
6. Пат. СССР 1623958 ; МПК C 01 G 25/00. Способ вскрытия бадделеитового концентрата / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, Р.Ф. Охрименко [и др.] ; заявл. 27.02.1989 ; опубл. 30.01.1991. Б.И. №4.
7. *Мотов, Д.Л.* Технология бадделеита — природного ZrO_2 / Д.Л. Мотов, М.М. Годнева // Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства : Докл. IV Всерос. конф. — Сыктывкар : Изд. УрО РАН, 2001. С.187, 188.
8. *Шуменко, В.Н.* Кинетика взаимодействия бадделеита с сульфатом аммония / В.Н. Шуменко, М.А. Коленкова, Л.В. Зверев // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1972. №4. С.68—71.
9. *Гаприндашвили, В.Н.* Хлорирование бадделеитового концентрата в расплаве солей щелочных металлов / В.Н. Гаприндашвили, Л.В. Багатурия, Ц.Г. Сулакадзе, Л.А. Цкалобадзе // Изв. АН Грузии. Сер. хим. 2003. Т.29. №1—2. С.111—115.
10. Пат. 2103400 РФ ; МПК C22B 34/14, 3/00. Способ переработки бадделеита / В.А. Томашов, Ю.А. Симонов, В.В. Челпанов, А.В. Елютин, Е.В. Голубев ; заявл. 03.04.1997 ; опубл. 27.01.1998. Бюл. №3.
11. Пат. 2116254 РФ ; МПК C01G 25/02. Способ получения диоксида циркония / Н.Б. Воскобойников, Г.С. Скиба, А.М. Калинин, Л.А. Носова ; заявл. 24.06.1997 ; опубл. 27.07.1998. Бюл. №21.
12. Пат. 2225361 РФ ; МПК C 01 G 25/00. Способ комплексной утилизации диоксида циркония и тетрафторида кремния / В.В. Гузеев, А.Н. Дьяченко ; заявл. 08.07.2002 ; опубл. 10.03.2004. Бюл. 7.
13. Пат. 2297464 РФ ; МПК C 22 B 34/14; C 22 B 3/06. Способ переработки бадделеита / В.А. Патрушев ; заявл. 16.02.2005 ; опубл. 20.04.2007. Бюл. №11.
14. Пат. 2576710 РФ ; МПК C1. Способ бифторидной переработки редкого и редкоземельного минерального сырья / А.А. Гончаров, Ю.Д. Калашников, Е.И. Мельниченко, Д.В. Коваленко ; заявл. 08.10.2014 ; опубл. 10.03.2016. Бюл. №7.
15. Обращение с минеральным сырьем и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. Санитарные правила и нормы СП-2.6.1.798-99. — М. : Минздрав России, 2000. 11 с.
16. *Локшин, Э.П.* Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислом растворе / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // Металлы. 2020. №5. С.39—45. — (Lokshin E.P., Tareeva O.A. Decomposition of an eudialyte concentrate with nitric acid by sorption conversion // Russian Metallurgy (Metally), 2020. №9. P.964—970. DOI : 10/1134/S0036029520090086.)
17. *Локшин, Э.П.* Об очистке от фтора сточных вод, содержащих комплексные фториды алюминия и кремния / Э.П. Локшин, М.Л. Великов // ЖПХ. 2008. Т.81. №2. С.177—181.
18. *Тананаев, И.В.* Системы ZrF_4 -Na(K, Rb, Cs)F- H_2O / И.В. Тананаев, Л.С. Гузеева // Журн. неорганической химии. 1966. Т.11. №5. С.1096—1102.
19. *Левченко, Е.Н.* Минералогическая оценка аномальной зоны руд Ковдорского месторождения / Е.Н. Левченко, Г.И. Газалева, И.А. Власов, Т.А. Бузунова // Разведка и охрана недр. 2018. №10. С.36—43.
20. *Шека, И.А.* Основные комплексные фториды циркония и гафния с калием / И.А. Шека, А.А. Ласочкина, Л.А. Малинко // Журн. неорганической химии. 1968. Т.13. №11. С.2974—2979.
21. *Локшин, Э.П.* Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, Т.А. Седнева. — Апатиты : Изд. ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 64 с. DOI : 10.25702/KSC.978-5-91137-372-6.
22. *Лебедев, В.Н.* Получение цирконийсодержащих материалов для керамики и огнеупоров из бадделеитсодержащих продуктов АО «Ковдорский ГОК» / В.Н. Лебедев, Э.П. Локшин, В.П. Ляхов, Ф.Б. Кампель, В.Ф. Попович // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. №11. С.34—40.