

УДК 669.054:669.27/.29

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

В.С. Панов ⁽²⁾, профессор, д.т.н.

Т.В. Критская ⁽¹⁾, профессор, д.т.н.

К.А. Печериця ⁽³⁾, директор

А.В. Карпенко ⁽¹⁾, ассистент

В.М. Очинський ⁽¹⁾, ст. преподаватель.

ПОЛУЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия

⁽²⁾ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия,

⁽³⁾ ВАТ «Титан Трейд», м. Запоріжжя

Рассмотрены различные методы рафинирования (химические, электрохимические, вакуумные, кристаллофизические, комплексные), используемые для очистки редкоземельных металлов и их соединений от примесей.

Ключевые слова: скандий, иттрий, лантан, лантаноиды, методы рафинирования, степень чистоты

Рассмотрены различные методы рафинирования (химические, электрохимические, вакуумные, кристаллофизические, комплексные), используемые для очистки редкоземельных металлов и их соединений от примесей.

Ключевые слова: скандий, иттрий, лантан, лантаноиды, методы рафинирования, степень чистоты

Рассмотрены различные методы рафинирования (химические, электрохимические, вакуумные, кристаллофизические, комплексные), используемые для очистки редкоземельных металлов и их соединений от примесей.

Ключевые слова: скандий, иттрий, лантан, лантаноиды, методы рафинирования, степень чистоты

Введение. Подгруппа редкоземельных металлов (РЗМ) состоит из семнадцати элементов III группы периодической системы: скандия, иттрия, лантана и семейства лантаноидов. В последние годы, в связи с развитием новых технологий, спрос на продукцию из редкоземельных металлов постоянно возрастает. Годовое потребление РЗМ в настоящее время оценивают в 136 тыс. т (в пересчете на оксиды) [1]. Прогнозируется резкое увеличение производства редкоземельных оксидов (РЗО): к 2020 г. ожидается (прогноз ИМСОА), что потребность в РЗО превысит 280 тыс.т [2].

Области применения РЗМ укрупненно делят на две категории: для обычных и особых технологий. К первой категории относятся металлургия (легирование), катализаторы (в том числе, фильтры-нейтрализаторы выхлопных газов автомобилей), производство стекол и керамики; ко второй – люминофоры, постоянные магниты, перезаряжаемые никель-гидридные аккумуляторы, батареи, электроника (инфракрасная и лазерная техника, сверхпроводники, галлий-гадолиновые, железо-иттриевые, алюминий-иттриевые гранаты и многое другое) [3].

Развитие промышленности РЗМ включает широкий круг вопросов: от добычи руд и использования вторичных источников сырья до получения чистых и особо чистых индивидуальных редкоземельных элементов и их использования в оборонных и гражданских отраслях.

Результаты аналитического исследования. Высокая реакционная способность редкоземельных металлов (РЗМ) объясняет то обстоятельство, что на стадии получения данных элементов в металлическом виде они интенсивно загрязняются различными примесями. Поэтому РЗМ, получаемые как электролитическим, так и металлургическим методами, можно характеризовать лишь как металлы технической чистоты. Суммарное содержание в них таких примесей, как кислород, фтор (хлор) и углерод, часто превышает 1 %. В значительной степени РЗМ загрязняются также материалами контейнера и восстановителем при выполнении металлургических процессов. Высокое содержание примесей изменяет физико-химические свойства РЗМ, особенно их пластичность и коррозионную стойкость. Наибольшее влияние на свойства металлов оказывают неметаллические примеси, которые имеют незначительную растворимость при невысоких температурах. Такие примеси, как кислород, углерод, фтор и хлор, присут-

вуют в РЗМ, главным образом, в виде включений определенных соединений – оксидов, карбидов, галогенидов и оксигалогенидов, объемные концентрации которых весьма велики и оказывают большое влияние на свойства металлов. В иттрии, например, содержащем около 0,3 % кислорода и 0,08 % фтора, объемная концентрация включений составляет до 5 %.

Для получения РЗМ высокой степени чистоты, в основном, используют вакуумную дистилляцию, а также зонную плавку и электроперенос. В последние годы все большее распространение получает очистка РЗМ от примесей электролитическими методами [4,5]. Сравнительная оценка эффективности, экономичности и экологичности методов очистки и разделения лантаноидов приведена в работе [6].

Вакуумная дистилляция. Метод вакуумной дистилляции является одним из наиболее эффективных способов рафинирования РЗМ. Он позволяет выполнять достаточно глубокую очистку РЗМ от примесей внедрения и ряда металлических примесей, для которых давление пара либо существенно выше, либо ниже, чем для РЗМ. К числу первых относятся *Ca, Mg, Na* и *Li*, а к числу вторых – *Nb, Ta, W* и ряд других. Такие элементы, как *Fe, Ti, Cr, Mn*, имеют давление пара, близкое к давлению пара большинства РЗМ, поэтому очистка от этих элементов практически не происходит. Дистилляция в вакууме протекает с достаточной скоростью, когда давление насыщенного пара испаряемого вещества ≥ 665 Па. Такое давление достигается практически для всех РЗМ при температуре 2000 °С, исключение составляют лишь три наиболее легких лантаноида – лантан, церий, празеодим.

На практике дистилляцию РЗМ выполняют в вакуумных печах с резистивным или индукционным нагревом. Пары конденсируются либо на водоохлаждаемой, либо на нагретой поверхности. В последнем случае чистота металлов несколько выше, особенно по содержанию легколетучих элементов. Однако в этом случае существенный эффект очистки РЗМ от примесей внедрения будет достигаться только тогда, когда парциальное давление кислорода, азота, углерода и их соединений будет меньше $1 \cdot 10^{-6}$ Па, то есть загрязнение нагретого конденсата будет сведено к минимуму. При конденсации на водоохлаждаемую поверхность дистиллят часто получают достаточно пирофорным, поэтому в этом случае съём дистиллята следует выполнять в защитной атмосфере.

Методом дистилляции большинство РЗМ получают чистотой выше 99,95 мас. %. Этот ме-

тод эффективен для очистки тугоплавких металлов иттриевой группы и самого иттрия, при этом плавку ведут в вакууме $\leq 0,0013$ Па. При плавке диспрозия, гольмия, эрбия поддерживают температуру в тигле 1600...1700 °С, конденсатора – 900...1000 °С. Для более тугоплавких металлов – иттрия, тербия, лютеция – 2000...2200 °С и 1300...1400 °С, соответственно.

В Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН реализован процесс дистилляционной очистки скандия и иттрия, а также лантаноидов (*Pr, Nd, Gd, Ln, Dy, Ho, Er, Tm*) с достижением чистоты выше 99,9 ат. % с учетом содержания всех элементов периодической системы [7].

Изменение концентрации примесей внедрения (водорода, азота, кислорода, углерода) в иттрии в процессе дистилляции в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$... $5 \cdot 10^{-6}$ Па при различных способах откачки системы приведено в работе [8]. Наиболее высокая степень очистки была достигнута в случае, когда процесс дистилляции выполняли в вакуумной камере с низким натеканием в изолированном объеме.

Методом вакуумной дистилляции после трех последовательных циклов из скандия марки СкМ-3 (99,62 % *Sc*) получен металл чистотой > 99,99 % [9]. Содержание газовых примесей при этом снижается почти в 20 раз. Электронно-лучевой переплав дистиллированного скандия позволяет получить слитки высокочистого скандия диаметром до 40 мм и длиной до 100 мм.

Лантан высокой чистоты был получен из его хлорида совмещенным способом литийтермического восстановления и вакуумной дистилляции [10]. В течение одного часа восстановления и дистилляции в одном реакторе при температуре 950 °С и избытке лития 10 % был получен лантан чистотой 99,974 % с выходом 95 %. Содержание примесей составило, мкг/г: 42,7 лантаноидов, 100 других металлов, по 20 углерода, серы и азота.

Методом дистилляционной перекристаллизации получены празеодим и неодим повышенной чистоты [11]. Эти металлы были использованы для синтеза интерметаллических соединений, относящихся к сильнокоррелированным электронным системам с необычными физическими свойствами.

Электроперенос. Метод электропереноса используют для очистки тугоплавких РЗМ. Наиболее полно он изучен на иттрии, гадолинии и лютеции. В результате этих исследований установлено, что метод электропереноса эффективен для очистки от примесей внедрения (кислорода,

азота, углерода). Эффективность рафинирования этим методом от металлических примесей значительно ниже. Теория электропереноса в твердых фазах применительно к высокотемпературным процессам очистки от примесей лантаноидов, в частности неодима, приведена в работе [12].

Процесс электропереноса необходимо вести при максимальной температуре и в условиях глубокого вакуума (10^{-7} Па). Так, очистку иттрия выполняют при температуре 1175 °С и плотности тока 1240 А/см². Длительность процесса составляет не менее 120 ч, при этом содержание кислорода снижается с 0,33 до 0,034 %, а азота – с 0,051 до 0,009 %.

При очистке диспрозия методом электротранспорта при температуре 1150 °С в течение 225 ч в катодной области стержня длиной 80 мм чистота металла возросла до 99,996 %, а относительное электросопротивление $R(300\text{ K}) / R(4,2\text{ K})$ увеличилось до 124 [13].

Таким образом, с помощью электропереноса возможно получение РЗМ высокой степени чистоты, однако данный метод вследствие очень малой производительности и значительной длительности используют лишь для получения РЗМ в специальных целях, когда цена не является лимитирующим фактором.

Зонная плавка. Процесс зонной плавки РЗМ ведут в высоковакуумных печах (10^{-8} Па) в водоохлаждаемых лодочках со скоростью движения зоны 150...280 мм/ч. Максимальное число проходов зоны – 60. Для металлов, у которых при температуре плавления велико давление пара, процесс осуществляют в атмосфере высокочистого инертного газа. При зонной плавке лантана, гадолиния и тербия примеси водорода, кислорода и азота перераспределяются по всей длине слитка. Другие примеси (металлические) концентрируются, в основном, в конце слитка. Также наблюдается заметное перераспределение примесей других РЗМ.

Электролитическое рафинирование. Электролитическое рафинирование в солевых расплавах по сравнению с другими методами очистки РЗМ: вакуумной плавкой, вакуумной дистилляцией, вакуумной сублимацией, зонной плавкой и электропереносом в твердом состоянии, рассматривается в работе [14]. Делается вывод, что комбинация электрорафинирования в солевых расплавах с электропереносом является оптимальным путем к достижению максимального уровня чистоты лантаноидов.

Методом электролитического рафинирования можно получать порошки металлов необхо-

димой дисперсности и высокой степени чистоты не только по металлическим, но и по газовым примесям. Процессом можно эффективно управлять, выбирая состав электролита, изменяя значения катодной и анодной плотности тока, а также при помощи комплексообразования. Технология электролитического рафинирования, освоенная и внедренная в производство ИХТ-РЭМС КНЦ РАН [15], позволяет получать высокочистые порошки тугоплавких редких и редкоземельных металлов, которые могут быть использованы при изготовлении мишеней для магнетронного распыления.

В работе [16] представлены результаты изучения процесса электролитического рафинирования лантана в расплаве $LiF-LaF_3$ с катодом из тантала и анодом из лантана или сплава $La-Ni$. Показано, что с повышением плотности тока морфология осажденных на катоде кристаллов лантана изменяется от полиэдрических дендритов до ветвистых, а с повышением температуры – до чешуйчатых. Чистота катодного осадка составила 99,867 % при использовании лантанового анода. Содержание примесей вольфрама и тантала снизилось с 50...100 до 2...3 мг/г.

Другие методы рафинирования. Особенности технологии рафинирования тугоплавких лантаноидов путем их обработки водородной плазмой ($Ar - 30\% H_2$) рассмотрены в работе [17].

В монографии [18] изложены технологические основы процессов получения скандия высокой степени чистоты (99,998 %) натриетермическим восстановлением хлоридов и синтеза лигатур $Mg-Sc$ и $Al-Mg-Sc$ магниетермическим восстановлением хлоридов и оксидов. С использованием данных лигатур получены высокопрочные алюминиевые сплавы, адекватные по микроструктурным и прочностным характеристикам промышленным сплавам.

Технологическая схема промышленного производства диспрозия высокой чистоты предусматривает следующие переделы [19]: высокотемпературное фторирование исходного сырья в потоке HF , конденсацию сплава кальция и магния с РЗМ, вакуумную дистилляцию вначале при низкой температуре, а затем – при высокой.

Способ очистки миш-металла (сплава церия, лантана, неодима и других лантаноидов) [20] от углерода основан на его плавке с оксидами титана или циркония в атмосфере аргона с образованием TiC или ZrC , которые удаляют как шлак. Количество титана (его можно вводить в шихту и в виде металлической губки) рассчитывают исходя из удвоенной массы углерода, содержащегося в очищаемом миш-металле, а циркония –

в 3...30 раз больше. Плавку ведут при температуре, на 50...300 °С превышающей температуру плавления миш-металла. В результате содержание углерода в сплаве снижается с ~ 0,65 до 0,05...0,11 %.

Способ получения металлического церия высокой чистоты разработан в работе [21]. Церий, полученный кальциотермическим восстановлением высокочистого оксида Sc_2O_3 , подвергают вакуумной плавке, взвешенной зонной плавке и для окончательной очистки – электромиграции примесей в твердом состоянии (электропереносу). Относительная чистота конечного продукта 99,99 %, абсолютная – 99,96 %. Высокочистый церий предназначен для получения РЗМ-реагентов.

Комплексные методы рафинирования. Комплексное рафинирование РЗМ предусматривает предварительное выполнение гидрометаллургических операций очистки их соединений. Так, в Институте химии КНЦ РАН разработана и внедрена комплексная технология получения высокочистого скандия [22], включающая следующие стадии: очистку исходного сырья (оксида), синтез галогенидов скандия при взаимодействии его оксида с галогенидами аммония, получение металлического скандия металлотермическим восстановлением его галогенидов, электролитическое рафинирование в расплавленных солях с получением кристаллического скандия. В качестве промежуточных продуктов возможно получение высокочистых соединений скандия. Достигнут уровень чистоты металлического скандия 99,998 %.

Технология экстракционной очистки Sc_2O_3 в системе $Sc(NO_3)_3-HNO_3-H_2O$ -ТБФ предложена в работе [23]. Технология позволяет снизить содержание примесей в 500...1000 раз по отношению к исходному 99 %-му Sc_2O_3 , причем двухкаскадная компоновка технологической схемы обеспечивает очистку целевого компонента от примесей как хуже, так и лучше экстрагирующихся относительно скандия, в том числе от циркония, титана, ванадия, иттрия и РЗМ иттриевой группы.

Двухстадийный экстракционный процесс получения особо чистого Sc_2O_3 из промышленного оксида (~99 %-го Sc_2O_3) описан в работе [24]. На первом этапе исходный продукт растворяют в 6 М растворе хлорной кислоты ($HClO_4$) и отделяют скандий от циркония селективной экстракцией 100 %-ым ТБФ при отношении фаз О:В = 1:1. Из экстракта скандий реэкстрагируют 1 М раствором HCl (три ступени, противоток, О:В = 1:1) и осаждают скандий щавелевой кис-

лотой с последующей прокалкой оксалата скандия при температуре 750...800 °С. На втором этапе полученный полупродукт растворяют в 5,8 М растворе соляной кислоты (HCl) и очищают скандий от других сопутствующих примесей (Ca , Al , Mn , Ti , РЗМ и др.) экстракцией с использованием 40 об. %-го раствора ди(1-метилгептил)метил-фосфата марки Р350 в керосине. Режим второй стадии экстракции: три ступени, противоток, отношение фаз О:В = 1,9:1. Органическую фазу (10 г/л Sc), насыщенную по скандию, промывают разбавленной HCl и количественно реэкстрагируют скандий 1 М раствором HCl (три ступени, О:В = 2:1). Из реэкстрагента осаждают оксалат скандия и прокаливают согласно процедуре, аналогичной описанной выше для первой стадии. Общее извлечение скандия на переделе ~93 %, в том числе на первой стадии – 99 % и на второй – 98 %. Конечный продукт содержит ~99,995 % Sc_2O_3 , концентрация контролируемых примесей в нем составляет (млн. $^{-1}$): 10 Ca ; 9 Si ; по 5 Fe и Zr ; 3 Al и Ti ; 2 Cu ; по 1 Eu , Y и Yb ; ~ 0,5 Mn .

Процесс отделения скандия (III) от сопутствующих примесей РЗМ, циркония (IV), тория (IV), железа (III) с использованием сорбционно-хроматографических методов изучен в Институте физической химии РАН [25]. Установлено, что отделение примесей РЗМ происходит с коэффициентом очистки $1,5 \cdot 10^3$. Хуже отделяются примеси циркония (IV) и тория (IV) (с коэффициентами очистки 8,6 и 2,1, соответственно). Подобраны сорбенты (анионит ВП-1АП, силикагель АСКМ, винилпиридиновый катионит ВПК) и оптимальные условия для отделения $Sc(III)$ от примесных ионов $Zr(IV)$, $Th(IV)$, $Fe(III)$. Показано, что при осаждении $Sc(III)$ в виде оксалата происходит дополнительная очистка от $Zr(IV)$, $Th(IV)$, $Fe(III)$. Использование сорбционно-хроматографических методов для очистки $Sc(III)$ от сопутствующих примесей позволяет получить препарат $Sc(III)$ с чистотой 99,99 %.

Сернокислотная технология очистки от примесей скандиевого концентрата (70...90 % Sc_2O_3) и различных оксидов скандия: черного (95...98 % Sc_2O_3), некондиционного (99 % Sc_2O_3) и кондиционного марки ОС-99,0 рассмотрена в работе [26]. Из исходных продуктов со степенью извлечения 88...92 % был получен Sc_2O_3 марки ОС-99,9.

Ионообменная технология очистки лантаноидов с использованием сильноосновных анионообменных смол марок Dowex была изучена в Университете им. Марии Кюри-Склодовской

(Польша) [27,28]. В работе [27] были применены смолы *Dowex* 1×2, *Dowex* 1×4 и *Dowex* 1×8 (размер пор 0,15...0,30 мм) для очистки растворов, содержащих иттербий (III), гольмий (III) и эрбий (III). Процесс очистки основан на образовании комплексов этих металлов типа 1:1 с гидроэтиллендиаминтетрауксусной кислотой при pH 4,0 и 7,5. Селективность извлечения данных комплексов анионообменными смолами марок *Dowex* уменьшается по ряду: гольмий(III) > эрбий (III) >> иттербий (III). Поэтому в оптимальных условиях содержание примесей оксидов гольмия и эрбия в очищенном Yb_2O_3 после сорбции составляет < 0,05 %. По сравнению с другими альтернативными способами (восстановление иттербия (III) до иттербия (II) металлическим кальцием при повышенных температурах в атмосфере аргона, восстановление амальгамами щелочных металлов в ацетатных растворах или электрохимическое восстановление в кислых средах), описанный процесс отличается достаточной простотой и может найти практическое применение в гидрометаллургии РЗМ.

В работе [28] смолы *Dowex* были применены для рафинирования лантана (III) от примесей неодима (III) и празеодима (III). Процесс основан на образовании иминодиацетатных комплексов РЗМ (III) типа 1:2. Сорбционная эффективность марок *Dowex* при pH 5,07...6,0 уменьшается

по ряду: $Dy > Ho > Gd > Eu > Y > Sm > Tm > Nd > Pr > La$. Наилучшие результаты были получены при сорбционной очистке смолами *Dowex* 1×4 и *Dowex* 2×8. Так, в оптимальном режиме содержание Nd_2O_3 в La_2O_3 снизилось с 7,5...8,6 до менее 0,005 %, а содержание Pr_6O_{11} – соответственно, с 7,81...8,42 до менее 0,01 %. Выполненные исследования связаны с проблемой получения особо чистого La_2O_3 , применяемого в производстве катализаторов, оптических стекол и других видов изделий.

Редкоземельные металлы или их смеси сами могут быть использованы для рафинирования тугоплавких металлов и сплавов [29]. В процессе плавки тугоплавкого металла в расплав вводят лантаноиды в количестве, достаточном для образования с примесями рафинируемого металла отдельной фазы, которая затем отделяется (т.н. интерметаллидное рафинирование).

Заключение. Для рафинирования РЗМ используют химические, электрохимические, вакуумные переплавные и кристаллофизические методы в зависимости от качества очищаемого металла (в основном, степени его чистоты по примесям). Наибольший эффект позволяет получить применение комплексных методов рафинирования, предусматривающих предварительную гидрометаллургическую очистку исходных соединений, как правило, редкоземельных оксидов.

Бібліографічний список

1. Wang, S. // JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. – 2013. – Vol. 65, No 10. – P. 13-17. – Bibliog.: p. 17.
2. Петров, И. М. Современное состояние мирового рынка редкоземельных металлов и российские перспективы на этом рынке [Текст] / И. М. Петров, А. В. Наумов // Цветная металлургия. – 2012. – № 2. – С. 61-71. – Библиогр.: с. 70-71.
3. Колобов, Г. А. Извлечение редкоземельных и радиоактивных металлов из вторичного сырья [Текст] / Г. А. Колобов, В. В. Павлов, Ю. В. Мосейко // Теория и практика металлургии. – 2013. – № 5-6. – С. 110-115. – Библиогр.: с. 115.
4. Михайличенко, А. И. Редкоземельные металлы [Текст] / А. И. Михайличенко, Е. Б. Михлин, Ю. Б. Патрикеев. – М. : Металлургия, 1987. – 232 с. – Библиогр.: с. 222-229.
5. Колобов, Г. А. Извлечение из вторичного сырья и рафинирование тугоплавких редких металлов [Текст] / Г. А. Колобов, В. В. Павлов, Ю. В. Мосейко // Теория и практика металлургии. – 2014. – № 1-2. – С. 109-113. – Библиогр.: с. 113.
6. Wu, Shu-zhen. Технологии получения редкоземельных металлов высокой чистоты [Текст] / Shu-zhen Wu, Tie-hu Wang, Fang Xu, Hui-ping Liu // Rare Metals and Cem. Carbides. – 2013. – Vol. 41, No 4. – P. 10-13. – Bibliog.: p. 13.
7. Бурханов, Г. С. Очистка редкоземельных металлов как один из подходов к улучшению свойств магнитотвердых материалов на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$ [Текст] / Г. С. Бурханов, Н. Б. Кольчугина / ИМиМ им. А.А. Байкова РАН – 75 лет. – Сборник научных трудов. – М. : РАН. – 2013. – С. 422-426. – Библиогр.: с. 426.
8. Ажажа, В. М. Вакуум в металлургии особо чистых металлов [Текст] / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра : материалы междунар. науч.-техн. конф. (г. Киев, 8-9 окт. 2002 г.). – Київ : ІВЦ «Видавництво «Політехніка», 2002. – С. 73-78. – Бібліогр.: с. 78.
9. Лавриненко, С. Д. Получение скандия высокой степени чистоты [Текст] / С. Д. Лавриненко // Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов : материалы. 7-й конф. стран СНГ. – Бел город, 1997. – С. 148-150. – Библиогр.: с. 150.

10. **Cheng, W.** Получение лантана высокой чистоты совмещенным способом литийтермического восстановления и вакуумной дистилляции [Текст] / W. Cheng, Z. Li, D. Chen etc // Chin. J. Rare Metals. – 2011. – Vol. 35, No 5. – P. 781-785. – Bibliog.: p. 785.
11. **Кольчугина, Н. Б.** Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов. Ч. II. Дистилляционная перекристаллизация [Текст] / Н. Б. Кольчугина // Перспективные материалы. – 2011. – № 5. – С. 12-18. – Библиогр.: с. 17-18.
12. **Сано, Х.** Очистка редкоземельных металлов и их термохимические свойства [Текст] / Х. Сано, Т. Фудзисава, Т. Ямаути // Kinzoku = Metals and Technol. – 1999. – Vol. 69, No 10. – P. 44-49. – Bibliog.: p. 49.
13. **Fort, D.** Solid state electrotransport purification of dysprosium [Text] / D. Fort, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider // J. Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 226. – P. 190-196. – Bibliog.: p. 195-196.
14. **Маслов, В. П.** Электролитическое нанесение покрытий и электрорафинирование редких металлов в солевых расплавах [Текст] / В. П. Маслов, Е. Г. Поляков, Л. П. Полякова, П. Т. Стангрит // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 66-70. – Библиогр.: с. 70.
15. **Елизарова, И. Р.** Электрорафинирование редких металлов с получением их порошков [Текст] / И. Р. Елизарова, О. В. Макарова // Редкие металлы и порошковая металлургия. – М. : Альтекс, 2001. – С. 18.
16. **Wang, Wei.** Электролитическое рафинирование лантана в расплавленных солях [Text] / Wei Wang, Zongan Li, Zhigiang Wang, Dehong Chen, Lin Zhou // Chin. J. Rare Metals. – 2013. – Vol. 37, No 5. – P. 770-777. – Bibliog.: p. 777.
17. **Иссики, Ф.** Процесс плазменной обработки РЗМ. Получение тугоплавких металлов высокой чистоты путем переплавки водородной плазмой [Text] / Ф. Иссики // Kinzoku = Metals and Technol. – 1995. – Vol. 65, No 5. – P. 80-81. – Bibliog.: p. 81.
18. **Александровский, С. В.** Металлотермические методы получения скандия повышенной чистоты и его лигатур [Текст] / С. В. Александровский, В. М. Сизяков, Д. В. Куценко и др. – М. : Руда и металл, 2004. – 162 с. – Библиогр.: с. 151-161. – 200 экз.
19. **Lei, B.** Промышленное получение диспрозия [Text] / B. Lei, B. Lin // Rare Metals and Cem. Carbides. – 2001. – No 4. – P. 18-20. – Bibliog.: p. 20.
20. **Pat. 5972074 USA: МПК⁶ C 22 B 59/00.** Method for reducing impurities in misch metal and alloys [Text] / H. Sunida, Y. Komatsu, M. Hidaka. – No 08/889519; заявл. 08.07.1997; опубл. 26.10.1999.
21. **Huang Mei-song.** Новый способ получения металлического церия высокой чистоты [Text] / Mei-song Huang // Rare Metals and Cem. Carbides. – 2014. – Vol. 42, No 4. – P. 7-10, 30.
22. **Балабанов, Ю. И.** Комплексная технология получения высокочистого кристаллического скандия [Текст] / Ю. И. Балабанов, А. Ф. Гуцол, А. И. Кононов и др. // 10-я конф. по химии высокочистых веществ : тезисы докладов. – Н.Новгород, 1995. – С. 5-6.
23. **Листопадов, А. А.** Экстракционное рафинирование скандия [Текст] / А. А. Листопадов, Г. П. Никитина, Л. Б. Шпунт и др. // Редкоземельные металлы : переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе : тезисы докладов межд. конф. – Красноярск, 1995. – С. 127.
24. **Zhang, P.** A solvent extraction process for the preparation of ultrahigh purity scandium oxide [Text] / P. Zhang, S You, L. Zhang etc. // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 47, No 1. – P. 47-56. – Bibliog.: p. 55-56.
25. **Гелис, В. М.** Очистка скандия (III) от сопутствующих примесей хроматографическими методами [Текст] / В. М. Гелис, Э. А. Чувелева, Л. А. Фирсова и др. // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71, № 11. – С. 1787-1791. – Библиогр.: с. 1791.
26. **Кудрявский, Ю. П.** Технология получения товарного оксида скандия из скандиевых концентратов [Текст] / Ю. П. Кудрявский // Цветная металлургия. – 1998. – № 1. – С. 30-36. – Библиогр.: с. 35-36.
27. **Hubicka, H.** Anion-exchange method for separation of ytterbium from holmium and erbium [Text] / H. Hubicka, D. Drobek // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 47, No 1. – P. 127-136. – Bibliog.: p. 136.
28. **Hubicka, H.** Studies on separation of iminodiacetate complexes of lanthanum (III) from neodymium (III) and praseodymium (III) on anion-exchangers [Text] / H. Hubicka, D. Drobek // Hydrometallurgy. – 1998. – Vol. 50, No 1. – P. 51-60. – Bibliog.: p. 59-60.
29. **Пат. 2168554 Российская Федерация: МПК⁷ C 22 B 9/10, 34/00.** Способ рафинирования тугоплавких металлов и сплавов [Текст] / В. Т. Готовчиков, Б. Н. Колбасов, А. В. Косиков, П. В. Романов, Е. А. Филиппов ; патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии. – № 99113554/02; заявл. 22.06.1999; опубл. 10.06.2001.

Стаття надійшла до редакції 12.11.2015 р.
Рецензент, проф. В.С. Ігнат'єв