

EDN: YHUCFR

УДК 549.752/.753

## Hydrothermal Transformations of Lanthanum Phosphate with iron(3+) Oxides (Hydroxides) in Acidic Solutions

Dmitry V. Kuzmin, Natalia V. Gudkova\*,  
Anna A. Kuzmina, Sergey A. Vorobyov,

Marina N. Leskiv and Vladimir I. Kuzmin

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center of the SB RAS”  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 28.11.2022, received in revised form 17.04.2023, accepted 17.05.2023

**Abstract.** Data on the influence of the nature of mineral acids on the indicators of lanthanum phosphate opening by a new method – hydrothermal acid dissolution of lanthanum phosphate at a temperature of 180–220 °C in the presence of iron(3+) oxides (hydroxides) have been obtained. It has been established that from the studied acids – nitric, hydrochloric and sulfuric, effective extraction of lanthanides with deep dephosphorization of solutions is achieved only for nitric acid. In this system, the extraction of lanthanum into solution is 97–98 %, and the phosphorus content is reduced to 10 mg/L or less due to the formation of stable iron(3+) hydroxyphosphate – giniite. For hydrochloric acid, a preferential transition to iron(3+) solution is observed due to its complexation with chloride ions, and the extraction rates of lanthanum into the solution did not exceed 5 %. The content of phosphorus in the solution is also significantly higher than for nitric acid. When using sulfuric acid, sparingly soluble hydroxysulfates are formed. The phase of giniite formation is not observed, and the extraction of lanthanum into solution does not exceed 10 % for a sulfuric acid concentration of 4 mol/L.

**Keywords:** rare earth metals, monazite ores, leaching, giniite, precipitation, phosphates.

**Acknowledgements.** This work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (Project No. 22–23–20085) and the Krasnoyarsk Regional Science Foundation (agreement no. 31 dated March 25, 2022).

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: navlla@mail.ru

Citation: Kuzmin D. V., Gudkova N. V., Kuzmina A. A., Vorobyov S. A., Leskiv M. N., Kuzmin V. I. Hydrothermal transformations of lanthanum phosphate with iron(3+) oxides (hydroxides) in acidic solutions. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(2), 276–286. EDN: YHUCFR



## Гидротермальные превращения фосфата лантана с оксидами (гидроксидами) железа(3+) в кислых растворах

**Д. В. Кузьмин, Н. В. Гудкова, А. А. Кузьмина,  
С. А. Воробьев, М. Н. Лескив, В. И. Кузьмин**  
*Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Российская Федерация, Красноярск*

**Аннотация.** Получены данные по влиянию природы минеральных кислот на показатели вскрытия фосфата лантана новым методом – гидротермальным кислотным растворением фосфата лантана при температуре 180–220 °С в присутствии оксидов (гидроксилов) железа(3+). Установлено, что из изученных кислот – азотной, хлористоводородной и серной – эффективное извлечение лантана с глубоким обесфосфориванием растворов достигается лишь для азотной кислоты. В этой системе извлечение лантана в раствор составляет 97–98 %, а содержание фосфора снижается до 10 мг/л и менее за счет образования устойчивого гидроксифосфата железа(3+) – гиниита. Для соляной кислоты наблюдается преимущественный переход в раствор железа(3+) за счет комплексообразования его с хлорид-ионами, а показатели извлечения в раствор лантана не превышали 5 %. Содержание фосфора в растворе также существенно выше, чем для азотной кислоты. При использовании серной кислоты образуются малорастворимые гидроксисульфаты. Фазы образования гиниита не наблюдаются, а извлечение в раствор лантана не превышает 10 % для концентрации серной кислоты 4 моль/л.

**Ключевые слова:** редкоземельные металлы, монацитовые руды, выщелачивание, гиниит, осаждение, фосфаты.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (проект № 22–23–20085) и Красноярского краевого фонда науки (№ 31 от 25.03.2022).

Цитирование: Кузьмин Д. В., Гудкова Н. В., Кузьмина А. А., Воробьев С. А., Лескив М. Н., Кузьмин В. И. Гидротермальные превращения фосфата лантана с оксидами (гидроксидами) железа(3+) в кислых растворах. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(2). С. 276–286. EDN: YHUCFR

## Введение

Фосфаты лантаноидов (монацит, флоренсит) являются важнейшими минеральными формами в рудах для промышленной переработки. При выделении РЗМ из таких руд по классической схеме на первой стадии выделяют монацитовый концентрат обогатительными методами (гравитационное обогащение, магнитная сепарация, флотация). Далее его подвергают химической переработке с переводом лантаноидов в раствор и отделением их от фосфора. Для труднообогатимых руд требуется прямое химическое вскрытие руд, что влечет за собой большие удельные расходы химических реагентов. Вместе с тем в России крупнейшие разведанные месторождения редкоземельных металлов – Томторское (Якутия) [1, 2] и Чуктуконское (Красноярский край) [3, 4] – представлены именно таким типом рудного сырья. Руды этих месторождений не поддаются традиционным методам обогащения из-за ультрадисперсности и сроценности минеральных частиц. Один из перспективных процессов, обеспечивающих как растворение лантаноидов, так и обесфосфоривание растворов, был разработан для железосодержащих чуктуконских руд [5, 6]. Как было установлено, при азотнокислой обработке руды в гидротермальных условиях при температурах выше 180 °С достигается глубокое извлечение РЗМ в раствор (более 95 %) и обесфосфоривание растворов за счет осаждения сложных фосфатов железа. В этих условиях оксиды и гидроксиды железа, которые являются основной минеральной формой чуктуконских руд, практически не переходили в раствор, что обеспечивало низкий расход кислоты на вскрытие монацита.

Если гидролиз солей железа(3+) в гидротермальных условиях хорошо известен [7–9], то осаждение фосфатов железа из растворов лантаноидов необычно. При нормальной температуре из таких растворов в первую очередь осаждаются лантаноиды, поскольку в этих условиях растворимость их фосфатов ниже, чем для железа. Как было установлено, изменение направления реакции осаждения в этих сложных системах обусловлено образованием малорастворимого и устойчивого при высоких температурах гидроксифосфата железа  $(\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  – гиниита. Этот сложный фосфат железа в последние годы привлекает к себе внимание из-за возможности применения в производстве литиевых батарей. Его обычно получают длительным нагреванием растворов фосфатов натрия и аммония с хлоридами железа(3+) в различных условиях [10–12].

По разработанному для чуктуконских руд процессу для вскрытия РЗМ используют азотную кислоту. Этот реагент удобен для дальнейшей очистки РЗМ и отделения их от примесей металлов экстракцией, однако достаточно дорог. В этой связи представляет интерес оценить возможность использования для вскрытия монацита по этому процессу других кислот, широко используемых на практике – серной и соляной, и оценить влияние природы используемой кислоты на показатели процесса извлечения РЗМ. Для этого в качестве модельной системы вместо монацита был взят фосфат лантана.

## Материалы и методы

В работе использовали неорганические соли, кислоты и основания квалификации «ч» и «х.ч.», а также гематит «о.с.ч.». Фосфаты РЗМ (лантана, гадолиния и иттербия) получали смешиванием нитратов лантаноидов с концентрированной фосфорной кислотой (недостаток 5 %), прокаливанием смеси при 800 °С в течение 1 часа, с отмывкой осадков раствором 0,5 М азот-

ной кислоты в течение 1 часа. Дифрактограммы полученных продуктов подтверждают получение требуемых продуктов.

Гидроксид железа(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  получали путем щелочного гидролиза раствора  $\text{FeCl}_3$ . Полученный продукт рентгеноаморфен. Гидроксиоксид (гетит) был получен по методике [13].

Гидротермальные процессы проводили в лабораторных фторопластовых автоклавах объемом 25 мл, помещенных в корпуса из нержавеющей стали. Перемешивание фаз осуществляли вращением реактора в воздушном термостате. При выполнении экспериментов в реактор помещали требуемый раствор и отдельно – твердую фазу (оксиды железа, фосфаты лантаноидов) в специальной емкости (лодочке). Смешивание твердой и жидкой фаз осуществляли после прогрева реактора (около 50–60 мин) до нужной температуры. После завершения процесса, реактор устанавливали в вертикальное положение, выдерживали около 1 минуты для разделения фаз осаждением и охлаждали холодной водой без перемешивания реакционной смеси с максимально возможной скоростью для «замораживания» реакции (время около 5 минут). Затем декантацией отделяли водный раствор для анализа, а твердую фазу фильтровали на фильтре Шотта и промывали водой.

Химический и фазовый состав твердого продукта определяли с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора (PANalytical Axios Advanced) и дифрактометра ДРОН-3 (Россия). Растворы анализировали атомно-абсорбционным (спектрометр Analyst 400 PerkinElmer) и масс-спектрометрическими методами (ICP-MS 7500C, Agilent). В ряде случаев фосфор в растворах определяли фотометрическим методом с молибдатом по известной методике. Предварительно, из раствора удаляли железо(3+) при кислотности около 0,1 моль/л сорбцией на катионите КУ-2 при отношении Т: Ж=1:10. Для устранения влияния органических примесей, содержащихся в катионите, его предварительно отмывали ацетоном и водой.

### Результаты исследования

*Выщелачивание азотной кислотой.* Растворение фосфата лантана в азотной кислоте исследовано в присутствии различных форм оксидов (гидроксидов) железа(3+): гидроксида –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , гидроксиоксида (гётита) –  $\text{FeO}(\text{OH})$  и оксида (гематита) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Предварительно показано, что при температуре 200 °С растворимость фосфата лантана в азотной кислоте невысока и составляет для 1 моль/л раствора порядка 0,1–0,2 г/л. Процесс протекает по обратимой реакции (1).



Поведение оксидов (гидроксидов) железа(3+) в азотнокислых растворах носит более сложный характер. Частично особенности этого процесса рассмотрены нами ранее в работе [14] при изучении сорбции фосфорной кислоты на оксидах (гидроксидах) железа(3+) из азотнокислых растворов. Рассмотрим некоторые из полученных ранее результатов по поведению железа. При температурах до 100 °С гидроксиды и гидрокси(оксиды) железа(3+) растворяются с образованием нитрата железа(3+). Повышение температуры способствует гидролизу железа(3+), который начинает заметно проявляться при температурах около 150 °С, а при 180 °С и выше соль разлагается даже в достаточно крепких растворах азотной кислоты (4–5 моль/л). По данным рентгенофазового анализа (РФА), в этих условиях образуется гематит. Соответственно, азот-

нокислая гидротермальная обработка оксидно(гидроксидных) форм железа при высоких температурах приводит к их конверсии в гематит. Это превращение отражается на кинетических кривых азотнокислого выщелачивания оксидов(гидроксидов) железа(3+). При температурах 180–200 °С для наиболее устойчивого соединения гематита при контакте с кислотой (1 моль/л) наблюдается постепенный рост концентрации железа в растворе в течение 30–60 минут с установлением равновесной концентрации железа(3+) 130–140 мг/л. Для двух других гидроксидно-оксидных форм наблюдается первоначальный более значительный рост содержания металла с постепенным дальнейшим его снижением в растворе до 130–140 мг/л, отвечающий растворимости гематита. Это особенно заметно для гидроксидной формы, для которой концентрация железа через 15 минут с начала проведения процесса составляет 300 мг/л. При более высоком содержании азотной кислоты в исходном растворе (6 моль/л) при выщелачивании чукутконской руды [14] содержание железа в растворе в максимуме возрастает до 1,7 г/л.

При совместном присутствии фосфата лантана и оксидов(гидроксидов) железа(3+) в азотнокислых растворах, как установлено в настоящей работе, наблюдается резкий рост растворимости РЗМ в растворе при одновременном снижении концентрации фосфора до величин менее 5 мг/л (табл. 1) за счет связывания ее в малорастворимый гиниит по реакции (2) с гематитом (данные РФА). Для концентраций азотной кислоты 2 моль/л и более наблюдается полное растворение фосфатов лантана.



Извлечение железа(3+) в раствор для азотной кислоты незначительно и изменяется от 5 мг/л до 1,1 г/л при изменении концентрации  $\text{HNO}_3$  от 0,5 до 4 моль/л. Этот рост содержания в первом приближении отвечает протеканию реакции (3) кислотного растворения гематита, согласно которой равновесное содержание (активность) железа(3+) в растворе определяется соотношением:  $C_{\text{Fe}^{3+}} \sim C_{\text{H}^+}^3$ .



*Выщелачивание хлористоводородной кислотой.* Соляная кислота во многих случаях является более эффективным реагентом для выщелачивания руд и концентратов. Это хорошо проявляется в реакциях гидротермального растворения оксидов(гидроксидов) железа(3+). Равновесие в системе для всех рассмотренных соединений –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – при 200 °С

Таблица 1. Совместное гидротермальное разложение фосфатов лантана и гематита раствором азотной кислоты: температура 200 °С; время – 120 мин;  $m_{\text{LaPO}_4}$ :  $V_{\text{Р-Р}}=1:50$  г/л;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ :  $V_{\text{Р-Р}}=1:33$  г/л

Table 1. Combined hydrothermal decomposition of lanthanum and hematite phosphates with a solution of nitric acid: temperature 200 °С; time – 120 min;  $m_{\text{LaPO}_4}$ :  $V_{\text{Р-Р}}=1:50$  g/L;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ :  $V_{\text{Р-Р}}=1:33$  g/L

$C_{(\text{HNO}_3)_{\text{исх}}}$ , моль/л	0,5	1	1,5	2	4
Содержание лантана в растворе, г/л	0,32	1,0	4,8	12,7	12,5
Содержание $\text{Fe}^{3+}$ в растворе, г/л	0,005	0,021	0,038	0,058	1,11
Содержание фосфора в растворе, г/л	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Извлечение лантана в раствор%	2,7	8,3	40	100	100

для раствора HCl с концентрацией 1 моль/л устанавливается за 10 минут. Обращает на себя внимание также высокая дисперсность оксидных форм железа после выщелачивания и в ряде случаев образование коллоидных растворов при промывке кеков. Данные рентгенофазового анализа показывают, что для этой кислоты продуктом гидролиза также является гематит (рис. 1). Высокая дисперсность осадков, возможно, связана с пересаживанием оксидов гидроксидов железа(3+) и адсорбцией на поверхности частиц хлорид-иона, препятствующей росту и срастанию частиц друг с другом.

Результаты выщелачивания смеси фосфата лантана и гематита раствором соляной кислоты приведены в табл. 2. Для этой кислоты наблюдается значительный рост растворимости оксидов(гидроксидов) железа(3+), превышающий в сотни раз аналогичный показатель для азотной кислоты. Это обусловлено комплексообразованием катиона металла с хлорид-ионами. Соответственно, расход кислоты на растворение оксидов железа существенно возрастает по сравнению с азотнокислым выщелачиванием и изменяется от 35 % для разбавленного раствора с содержанием кислоты в исходном растворе 0,5 моль/л до почти 85 % для раствора кислоты 4 моль/л. Снижение рабочей концентрации HCl за счет этого приводит к многократному уменьшению извлечения лантана в раствор, который в лучшем случае составляет около 5 % от исходного количества фосфата лантана. На рентгенограмме продукта (рис. 1), кроме продукта гидролиза железа – гематита, присутствует лишь фаза исходного фосфата лантана. Фаза гиниита по этим данным отсутствует. Об отсутствии осаждения фосфорной кислоты в виде гиниита также свидетельствуют данные по содержанию фосфора в растворе, отвечающие переходу в раствор небольшого количества фосфата лантана. Полученные данные показывают существенное ухудшение всех технологических показателей при переходе от азотной к соляной кислоте.

*Выщелачивание растворами серной кислоты.* Поведение компонентов системы для серной кислоты существенно отличается от предыдущих двух – азотной и соляной кислот. Равновесие в этой системе достигается достаточно медленно. Содержание железа в растворе от времени при использовании гидроксида и гидроксидов железа проходит через максимум и стабилизируется приблизительно через 2 часа от начала проведения процесса. При этом, в отличие от предыдущих кислот, в твердых продуктах обработки обнаруживаются малорастворимые частично гидролизованные сульфаты –  $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{OH}$  и  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ . Возможно, низкая скорость реакции оксидов(гидроксидов) железа с серной кислотой обусловлена блокировкой их поверх-

Таблица 2. Совместное гидротермальное разложение фосфатов лантана и гематита раствором соляной кислоты: температура 200 °С; время – 120 мин;  $m_{\text{LaPO}_4} : V_{\text{p-p}} = 1:50$  г/л;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} : V_{\text{p-p}}$  от 1:25 г/л до 1:5 г/л (в зависимости от содержания HCl)

Table 2. Combined hydrothermal decomposition of lanthanum and hematite phosphates with hydrochloric acid solution: temperature 200 °C; time – 120 min;  $m_{\text{LaPO}_4} : V_s = 1:50$  g/L;  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} : V_s$  from 1:25 g/L to 1:5 g/L (depending on HCl content)

$C_{(\text{HCl})-\text{исх}}$ , моль/л	0,5	1	1,5	2	4
Содержание лантана в растворе, г/л	0,1	0,1	0,4	0,5	0,4
Содержание $\text{Fe}^{3+}$ в растворе, г/л	3,4	10,9	19,2	26,7	63,0
Содержание фосфора в растворе, г/л	0,036	0,081	0,096	-	-
Извлечение лантана в раствор%	0,9	0,4	3,0	4,3	3,7

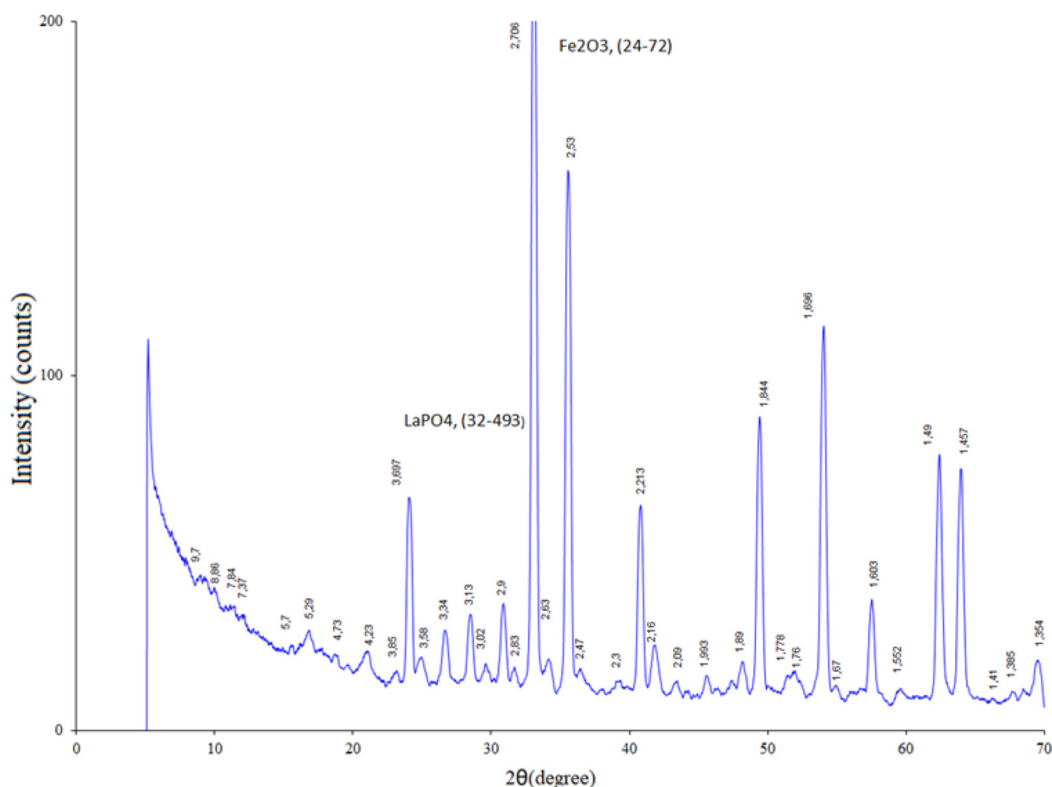


Рис. 1. Дифрактограмма твердого продукта при совместной гидротермальной обработке оксида железа и фосфата лантана раствором соляной кислоты. Исходный раствор:  $C_{\text{HCl}} = 4$  моль/л, 0,3 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2 г  $\text{LaPO}_4$ , T: Ж = 1:20 (г/мл), температура 200 °C

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the solid product during the joint hydrothermal treatment of iron oxide and lanthanum phosphate with a solution of hydrochloric acid. Stock solution:  $C_{\text{HCl}} = 4$  mol/L, 0.3 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2 g  $\text{LaPO}_4$ , S: L = 1:20 (g/ml), temperature 200 °C

ности образующимися сульфатными продуктами реакции. При совместной гидротермальной обработке смеси оксида железа и фосфата лантана раствором серной кислоты, по данным РФА, основным продуктом реакции в твердой фазе является гидроксисульфат железа(3+), а гиниит не обнаруживается (рис. 2), как и для соляной кислоты. Установлено (табл. 3), что с ростом концентрации серной кислоты доля оксисульфата в твердой фазе возрастает, что приводит к относительному росту массы осадка, достигающему 60 % от исходной массы оксида железа. Содержание железа(3+) в растворе также велико и существенно превышает аналогичный показатель для азотнокислого раствора. При этом извлечение лантана в раствор не превышает 10 % при достаточно высоком содержании фосфора в растворах.

На рис. 3 и 4 сопоставлены основные показатели процесса выщелачивания фосфата лантана исследованными кислотами. Полученные данные по извлечению лантана и железа в раствор при совместном гидротермальном разложении фосфата лантана и гематита, демонстрируют существенные преимущества азотной кислоты по сравнению с другими как по высоким показателям извлечения лантана (рис. 3), так и низкому избыточному расходу кислоты на попутное растворение железа (рис. 4).



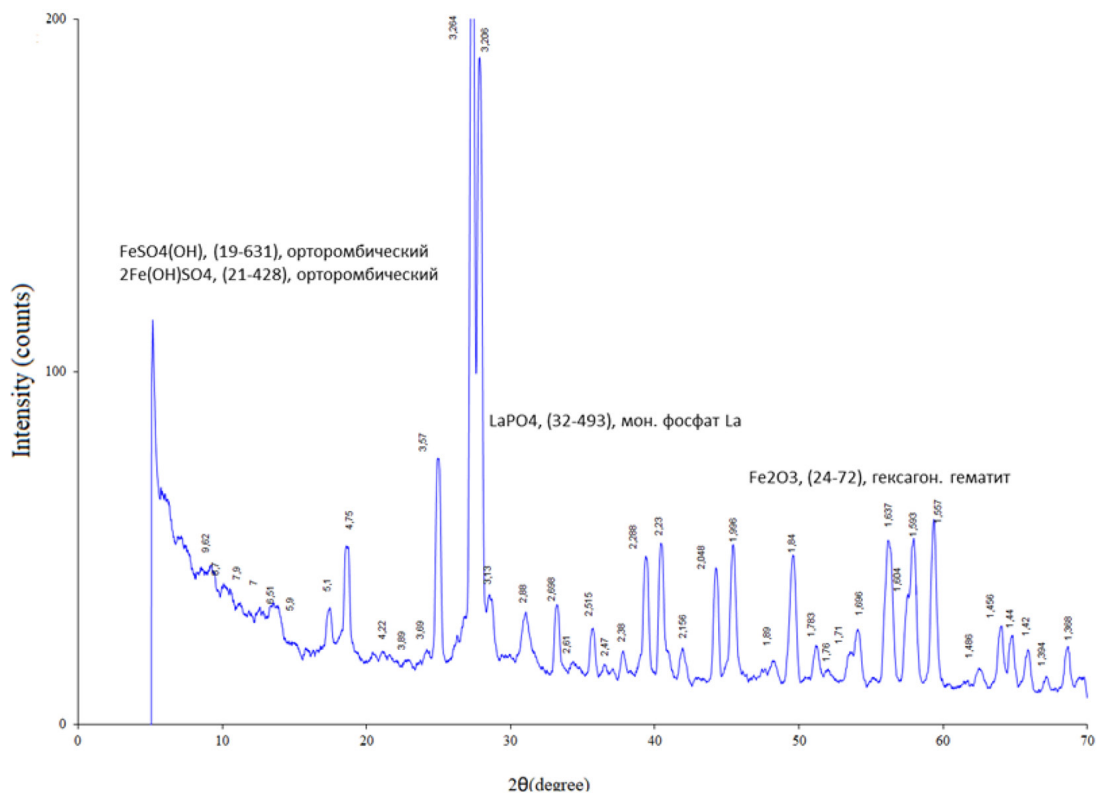


Рис. 2. Дифрактограмма твердого продукта при совместной гидротермальной обработке оксида железа и фосфата лантана раствором серной кислоты. Исходный раствор:  $C_{H_2SO_4} = 4$  моль/л, 0,3 г  $Fe_2O_3$ , 0,2 г  $LaPO_4$ , T: Ж = 1:20 (г/мл), температура 200 °С

Fig. 2. Diffraction pattern of the solid product during the joint hydrothermal treatment of iron oxide and lanthanum phosphate with a solution of sulfuric acid.  $C_{H_2SO_4} = 4$  mol/L, 0.3 g  $Fe_2O_3$ , 0.2 g  $LaPO_4$ , S: L = 1:20 (g/ml), temperature 200 °С

Таблица 3. Совместное гидротермальное разложение фосфатов лантана и гематита растворами серной кислоты: температура 200 °С; время – 120 мин;  $m_{LaPO_4}: V_{p-p} = 1:50$  г/л;  $m_{Fe_2O_3}: V_{p-p}$  от 1:25 г/л до 1:5 г/л (в зависимости от содержания  $H_2SO_4$ )

Table 3. Combined hydrothermal decomposition of lanthanum and hematite phosphates with sulfuric acid solutions: temperature 200 °С; time – 120 min;  $m_{LaPO_4}: V_s = 1:50$  g/L;  $m_{Fe_2O_3}: V_s$  from 1:25 g/L to 1:5 g/L (depending on  $H_2SO_4$  content)

$C_{(H_2SO_4)_{исх}}$ , моль/л	0,5	1	1,5	2	4
Относительное изменение массы кека %	-13,3	-10	16,7	34,2	60,5
Содержание лантана в растворе, г/л	0,12	0,29	0,68	0,76	1,15
Содержание $Fe^{3+}$ в растворе, г/л	0,45	3,7	4,3	6,1	8,6
Содержание фосфора в растворе, г/л	0,076	0,07	0,021	0,02	0,02
Извлечение лантана в раствор%	1,0	2,5	5,7	6,4	9,7



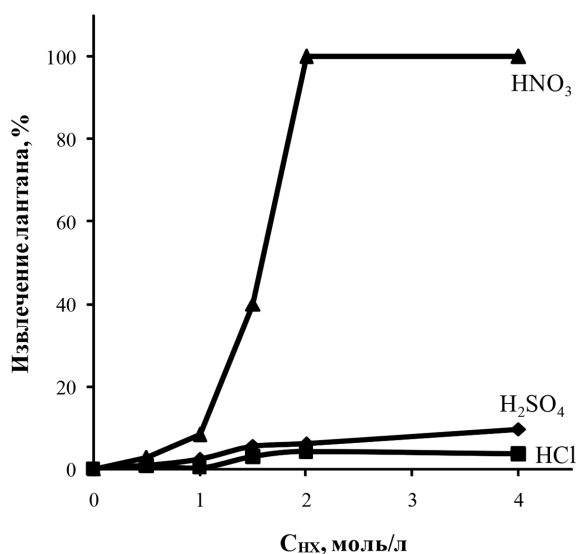


Рис. 3. Влияние природы кислот на глубину извлечения лантана в раствор при совместном гидротермальном разложении фосфата лантана и гематита

Fig. 3. Influence of the nature of acids on the depth of extraction of lanthanum into solution during the joint hydrothermal decomposition of lanthanum phosphate and hematite

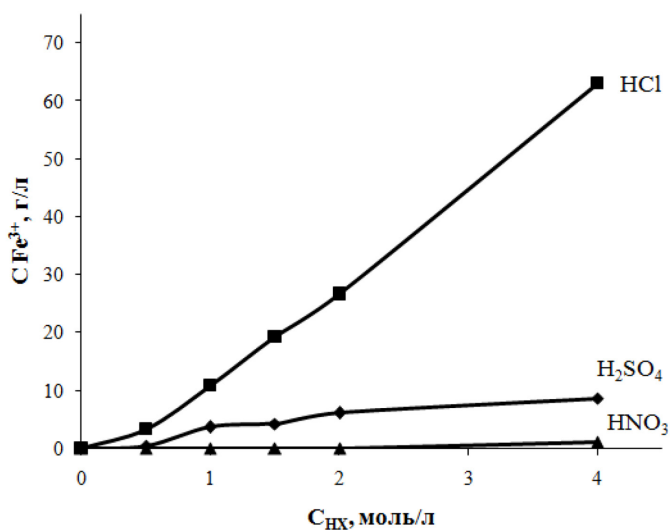


Рис. 4. Изменение содержания железа(3+) в растворе от концентрации кислот при совместном гидротермальном разложении фосфата лантана и гематита

Fig. 4. Changes in the content of iron(III) in solution from the concentration of acids during the joint hydrothermal decomposition of lanthanum phosphate and hematite

### Выводы

Установлено, что при гидротермальном выщелачивании (температура выше 180 °С) смесей фосфата лантана и оксидов (гидроксидов) железа(3+) различными кислотами (HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) направление процесса полностью определяется природой используемой кислоты.

В системах с азотной кислотой наблюдается разложение фосфата лантана с переходом лантана в раствор и осаждением фосфорной кислоты с образованием гиниита. Полное разложение фосфата лантана наблюдается при концентрации азотной кислоты выше 2 моль/л. При этом содержание в растворе фосфора не превышает 5 мг/л. Растворимость железа в системе также невелика и зависит от кислотности раствора. Для соляной кислоты наблюдается преимущественное растворение оксидов железа(3+) из-за образования устойчивых комплексов железа(3+) с хлорид-ионом, а извлечение лантана в раствор не превышает 5 % даже при концентрации кислоты 4 моль/л. При использовании серной кислоты в результате реакции образуются сложные малорастворимые гидроксисульфаты. Глубина извлечения лантана в раствор также невысока и достигает лишь 10 %.

### Список литературы / References

- [1] Похиленко Н.П., Крюков В.А., Толстов А.В., Самсонов Н.Ю. Томтор как приоритетный инвестиционный проект обеспечения России собственным источником редкоземельных элементов. *ЭКО 2014*. 2, 22–35. [Pokhilenko N.P., Kryukov V.A., Tolstov A.V., Samsonov N. Yu. Tomtor as a priority investment project to provide Russia with its own source of rare earth elements. *ECO 2014*. 2, 22–35. (In Russ.)]
- [2] Толстов А.В., Самсонов Н.Ю. Томтор: геология, технологии, экономика. *ЭКО 2014*. 2, 36–44. [Tolstov A. V., Samsonov N. Yu. Tomtor: geology, technology, economics. *ECO 2014*. 2, 36–44. (In Russ.)]
- [3] Ломаев В.Г., Сердюк С.С. Чуктуконское месторождение ниобий-редкоземельных руд – приоритетный объект для модернизации редкометалльной промышленности России. *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии 2011*. 2(4), 132–154. [Lomaev V.G., Serdyuk S.S. The Chuktukon deposit of niobium-rare earth ores is a priority object for the modernization of the rare metal industry in Russia. *Journal of the Siberian Federal University. Technics and technologies 2011*. 2(4), 132–154. (In Russ.)]
- [4] Сердюк С.С., Ломаев В.Г., Конторович А.А. Минерально-сырьевая база Красноярского края: инвестиционный потенциал. *Минеральные ресурсы России 2000*. 3, 13–27. [Serdyuk S.S., Lomaev V.G., Kontorovich A.A. Mineral resource base of the Krasnoyarsk Territory: investment potential. *Mineral resources of Russia 2000*. 3, 13–27. (In Russ.)]
- [5] Патент 2551332 РФ. Кузьмин В.И., Шабанов В.Ф., Кузьмин Д.В. Способ переработки железистых редкоземельных фосфатных руд. Оpubл. 20.05.2015. [Patent 2551332 RU. Kuzmin V.I., Shabanov V.F., Kuzmin D.V. Method for processing ferruginous rare-earth phosphate ores. Publ. Date 05/20/2015. (In Russ.)]
- [6] Serdyuk S. S., Lomayev V.G., Kuzmin V.I., Flett D.S., Gudkova N.V., Kuzmin D.V., Mulagaleeva M.A., Kuzmina V.N., Kalyakin S.N., Logutenko O.A. The Chuktukon niobium-rare earth metals deposit: Geology and investigation into the processing options of the ores. *Minerals Engineering 2017*. 113, 8–14.
- [7] Georgiou D., Papangelakis V.G. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. *Hydrometallurgy 1998*. 49(1–2), 23–46.
- [8] Weert G., Shang Y. Iron control in nitrate hydrometallurgy by (auto)decomposition of iron(II) nitrate. *Hydrometallurgy 1993*. 33(3), 255–271.

[9] Eshchenko L. S., Salonikov V. A. Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by thermal hydrolysis of iron(III) basic sulfate. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2004. 77(9), 1404–1408.

[10] Chen Q., Wei C., Zhang Y., Pang H., Lu Q., Gao F. Single-Crystalline Hyperbranched Nanostructure of Iron Hydroxyl Phosphate Fe<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O for Highly Selective Capture of Phosphopeptides. *Scientific Reports* 2014. 4, Article number: 3753.

[11] Song H., Sun Y., Jia X. Hydrothermal synthesis of iron phosphate microspheres constructed by mesoporous polyhedral nanocrystals. *Materials Characterization* 2015. 107, 182–188.

[12] Liu A., Ma F., Chen Y. Synthesis of shape-controlled Fe<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O microcrystal via one-step hydrothermal method. *Micro & Nano Letters* 2017. 12(5), 325–328.

[13] Zhang J. S., Stanforth R. Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (alpha-FeOOH): Diffusion or heterogeneous surface reaction control. *Langmuir* 2005. 21, 2895–2901.

[14] Kuzmin D. V., Gudkova N. V., Leskiv M. N., Kuzmina A. A., Kuzmin V. I. Dephosphorization of nitric acid solutions from the leaching of monazite ferrous ores under hydrothermal conditions by selective precipitation of iron(III) hydroxyphosphate (giniite). *Hydrometallurgy* 2023. 217, 106042.