

На правах рукописи



ЗИНОВЕЕВ ДМИТРИЙ ВИКТОРОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ
КРАСНЫХ ШЛАМОВ ПО СХЕМЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ
ВОССТАНОВЛЕНИЕ – СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ**

Специальность 2.6.2 (05.16.02) – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Физико-химии и технологии переработки железорудного сырья» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель:

Дюбанов Валерий Григорьевич
кандидат технических наук

Официальные оппоненты:

Шешуков Олег Юрьевич
доктор технических наук, профессор,
Уральский Федеральный Университет
им. Б. Н. Ельцина

Сабирзянов Наиль Аделевич
доктор технических наук,
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр имени академика М. В. Мельникова Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 12 » октября 2023 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.078.03 (Д 002.060.03) в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>.

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.078.03 (Д002.060.03),
кандидат технических наук



Т.Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Российская Федерация производит более 8 млн тонн глинозема в год, что составляет более 6% от мирового производства. Получение глинозема из бокситов методом Байера приводит к образованию большого количества высокощелочных отходов, называемых красными шламами. В мире складировано более 4,6 млрд тонн красных шламов, в России – более 600 млн тонн. Накопление красных шламов требует отчуждения больших земельных площадей и специальной защиты, а также связано с рисками загрязнения окружающей среды, поскольку шлам имеет высокую дисперсность и щелочность рН (10-12). Ранее уже случались катастрофы, вызванные выбросами шлама, например, в Венгрии и Китае, которые привели к смерти людей и загрязнению огромных площадей. Для снижения экологических рисков красные шламы необходимо перерабатывать. Возможно их использование в качестве полиметаллического сырья для извлечения ценных металлов. Содержание железа в красных шламах достаточно высоко и сравнимо с содержанием его в некоторых железных рудах России. Также шламы содержат другие ценные металлы, такие как титан, алюминий и редкоземельные элементы (РЗЭ). Это делает их потенциально важным сырьевым источником этих металлов. Однако, чтобы использовать красные шламы в качестве полезного сырья, необходимо разработать соответствующие методы их переработки. Такие технологии должны учитывать специфический химический и минералогический составы красных шламов, а также утилизировать максимальное количество шламов.

Таким образом, рециклинг красных шламов может быть важным шагом в направлении устойчивого развития алюминиевой промышленности и расширения сырьевой базы металлургической промышленности. Это позволит сократить объемы складирования опасных отходов, сохранить земельные ресурсы и получить новые источники ценных металлов.

В России разработка различных методов рециклинга красных шламов ведется с середины прошлого столетия в ведущих университетах и научно-исследовательских институтах – ИМЕТ РАН, ИМЕТ УроРАН, ИХТТ УроРАН, НИТУ МИСиС, Урфу, СПГУ, РХТУ им. Менделеева и других. Разработаны различные способы извлечения из них железа, алюминия, титана, скандия и других элементов пирометаллургическими, гидрометаллургическими и химическими. В последние годы интенсифицировались исследования по переработке красных шламов в Европейском Союзе, Китае, Индии, Южной Корее и других странах. При этом до сих пор не существует экономически рентабельного и экологически приемлемого способа рециклинга красных шламов без образования дополнительных отходов. В большинстве методов предлагается извлечение из шлама только некоторых элементов, а оставшееся количество предлагается снова выбрасывать в отвал. При этом такой остаток потенциально может представлять большую угрозу для окружающей среды, чем исходный отход, поэтому использование чисто гидрометаллургических подходов, направленных, в частности, на извлечение скандия, алюминия и титана или пирометаллургических методов, направленных в основном на извлечение железа, не позволяет эффективно перерабатывать красные шламы.

Исходя из вышесказанного для решения этой проблемы в ИМЕТ РАН проводились работы по комплексной переработке красных шламов с получением продукции для черной и цветной металлургии. Исследования показали, что наиболее перспективными являются комплексные способы позволяющие на первом этапе извлекать из этих отходов железо с последующим извлечением из обезжелезенного шлама ценных компонентов гидрометаллургическими методами.

Исследования выполнены в рамках государственного задания, а также при финансовой поддержке:

1. Программы Президиума РАН №39 («Обзор перспективных направлений рециклинга красных шламов глиноземного производства по способу Байера»).

2. Гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-29-24186-мк – «Изучение процессов роста зерен железа при твердофазном карботермическом восстановлении в высокодисперсных многокомпонентных железосодержащих системах на примере красного шлама»).

Цель работы:

Разработка физико-химических основ технологии комплексной переработки красных шламов, включающей получение концентрата железа методами прямого восстановления и магнитной сепарации, извлечение Al и Sc из полученных хвостов солянокислотным выщелачиванием и переработку продуктов выщелачивания.

Исходя из поставленной цели сформулированы следующие задачи исследования:

- провести термодинамическое моделирование поведения различных компонентов красных шламов в процессе твердофазного карботермического восстановления в присутствии сульфата натрия;

- изучить кинетику восстановления железа и роста его зерен в процессе восстановительного обжига красных шламов в присутствии сульфата натрия. Определить оптимальные условия процесса и его механизм;

- определить оптимальные условия магнитной сепарации восстановленных шламов с получением железного концентрата и обогащенных алюминием, титаном и скандием хвостов;

- изучить процесс солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации с целью перевода алюминия и редкоземельных металлов в раствор и получения обогащенных титаном остатков. Установить оптимальные параметры процесса;

- исследовать процессы высаливания гексагидрата хлорида алюминия из солянокислого раствора и его термогидролиз. Определить оптимальные параметры получения черного глинозема;

- изучить процесс экстракции скандия из насыщенного солянокислого раствора после высаливания гексагидрата хлорида алюминия. Определить оптимальные параметры получения концентрата скандия.

Научная новизна:

1. Получены новые закономерности карботермического восстановления красных шламов. Установлено, что процесс восстановления железа в ходе твердофазного карботермического восстановления красного шлама протекает в кинетической области ($E_a=65,06$ кДж/моль) при восстановлении красного шлама без добавок и смешанной диффузионно-кинетической области ($E_a=39,46$ кДж/моль) в присутствии сульфата натрия.

2. Впервые определен механизм роста зерен восстановленного железа в ходе карботермического восстановления красного шлама и влияние на этот процесс сульфата натрия. Установлено, что при восстановлении красного шлама без добавок энергия активации роста частиц восстановленного железа составляет 143 кДж/моль, а добавки сульфата натрия приводят к снижению энергии активации процесса до 90 кДж/моль и ускоряют агломерацию частиц железа.

3. Получены новые закономерности процессов протекающих при солянокислотном автоклавном выщелачивании хвостов магнитной сепарации красного шлама и показано, что изменение концентрации кислоты (10%-20%), соотношения Т:Ж (1:3-1:11) и температуры (50-210°C) позволяет регулировать растворимость титана и циркония, концентрируя их в растворе или твердом остатке. Показано, что часть алюминия не может быть переведена в

солянокислый раствор из-за образования в процессе восстановления труднорастворимой магниевой шпинели.

Практическая значимость:

1. Разработана принципиальная схема комплексной переработки красных шламов включающая низкотемпературную (1150-1300°C) пирометаллургическую стадию прямого восстановления железа с получением железного концентрата магнитной сепарацией и стадию автоклавного солянокислотного выщелачивания хвостов с извлечением в раствор Al и Sc с дальнейшим получением из полупродуктов выщелачивания чернового глинозема, концентратов титана и скандия, а также белой сажи

2. Проведена экономическая оценка переработки 100 т красного шлама по разработанной технологии, которая показала, что выручка составит 1,3 млн рублей.

3. Реализация предложенной схемы позволит снизить загрязнение окружающей среды за счет исключения складирования опасных отходов производства глинозема и получить ряд востребованных на рынке продуктов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Кинетика и механизм восстановления и роста зерен железа в ходе карботермического твердофазного восстановления красного шлама в присутствии сульфата натрия.

2. Физико-химические закономерности процесса автоклавного солянокислотного выщелачивания обезжелезенного красного шлама.

3. Оптимальные параметры получения чернового глинозема, белой сажи, скандиевого и титанового концентратов из продуктов солянокислотного выщелачивания.

4. Новая принципиальная технологическая схема эффективной комплексной переработки красных шламов с получением металлического железного концентрата, чернового глинозема, белой сажи, концентратов титана и скандия.

Методы исследования:

Достоверность полученных результатов подтверждена использованием современных экспериментальных и аналитических методов, таких как: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с локальным микрорентгеноспектральным анализом, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия, метод инфракрасной абсорбции газов, а также использованием современного программного обеспечения для термодинамических расчетов HSC Chemistry 9.9, FactSage 8.0 с базой данных FTioxide и большим объемом проведенных исследований. Для визуализации данных был использован язык программирования Python 3.6 с прикладными пакетами Pandas, Matplotlib и Seaborn, а также программа OriginPro 2015 v9.2. Достоверность полученных результатов также подтверждена их публикацией в международных рецензируемых журналах.

Соответствие диссертации паспорту специальности:

Диссертация полностью соответствует паспорту научной специальности 2.6.2 (05.16.02) - Metallurgy черных, цветных и редких металлов. В частности, областям исследований: рециклинг материалов, переработка отходов производства и потребления, твердофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов, термодинамика и кинетика металлургических процессов, пирометаллургические процессы и агрегаты, гидрометаллургические процессы и агрегаты.

Апробация работы:

Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях:

– III междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием "Новые материалы" (г. Москва, 2017);

– XVI, XVII, XVIII Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2020-2022 гг.);

– IV и V конгрессах с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Техноген) (г. Екатеринбург 2019, 2021 гг.);

– VI научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2020 гг.);

– XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г);

– 3rd and 4rd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conferences (2020 and 2022, virtual event).

Личный вклад автора:

Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы: постановке целей и задач исследования, планировании и личном выполнении экспериментов или руководстве их выполнением, обработке результатов экспериментов, их обобщении, формулировке выводов и подготовке публикаций.

Публикации:

Материалы диссертации отражены в 22 публикациях, в том числе: 10 статей в рецензируемых журналах входящих в БД WoS и/или Scopus, 2 патентах и 10 тезисах докладов.

Объем и структура диссертации:

Диссертация изложена на 146 страницах машинописного текста, состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы, содержит 65 рисунков и 22 таблицы. Список литературы включает 143 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении: обоснована актуальность проблемы переработки красных шламов (КШ), сформулированы цель и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе: рассмотрены особенности химического и минералогического состава красных шламов. Обсуждено негативное влияние на окружающую среду практики их складирования и показана необходимость их рециклинга. Показано, что шламы являются полиметаллическим сырьевым ресурсом и содержат такие ценные металлы как железо, алюминий, титан и скандий. Рассмотрены различные направления переработки красных шламов и обосновано, что наиболее рационально их использовать для извлечения ценных металлов.

Представлен обзор основных пирометаллургических и гидрометаллургических направлений извлечения ценных металлов из красных шламов. Пирометаллургические методы направлены в основном на извлечение железа и включают в себя методы низкотемпературного твердофазного восстановления с получением железного концентрата и восстановительную плавку с извлечением железа в чугуна. Гидрометаллургические

технологии позволяют извлекать из шламов любые ценные компоненты с использованием растворов кислот и щелочей, применением ионных жидкостей и биовыщелачивания.

Показано, что оба направления имеют свои недостатки и необходима разработка нового подхода с использованием пирометаллургических и гидрометаллургических технологий позволяющего перерабатывать всю массу шлама. Детально рассмотрены методы твердофазного карботермического восстановления и кислотные методы извлечения алюминия и обосновано, что сочетание этих методов позволяет эффективно утилизировать красные шламы с получением ценной продукции.

На основе проведенного анализа определены цели и задачи исследования.

Во второй главе: описаны материалы и методика исследований.

В работе использовали красный шлак Богословского алюминиевого завода с содержанием, %масс: 49,81 Fe₂O₃, 8,71 SiO₂, 12,77 Al₂O₃, 4,67 TiO₂, 9,26 CaO, 0,65 MgO, 0,26 MnO, 3,30 Na₂O, 0,85 P₂O₅, 0,48 S, 0,04 Sc, потери при прокаливании (п.п.п.) - остальное. Реагенты: сульфаты натрия (ЧДА), соляная кислота (ХЧ), карбонильное железо, перекись водорода, серная кислота марки (ХЧ), ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), трибутилфосфат (ТБФ), керосин, металлический скандий, аргон высокой чистоты, гидроксид натрия (ЧДА). В качестве восстановителя использовали длиннопламенный уголь с содержанием золы 15%.

Также в главе описаны методики восстановительного обжига и магнитной сепарации; расчета размеров зерен восстановленного железа; солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации; разделения маточного раствора и твердого остатка; кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия; получения черного глинозема; жидкостной экстракции скандия из насыщенного солянокислого раствора; получения концентрата оксида скандия; обогащения твердого остатка солянокислотного выщелачивания с получением титанового концентрата; осаждения аморфного кремнезема из раствора силиката натрия.

В работе использованы следующие методы анализа: рентгенофазовый (Дифрей (Россия), ARL X'tra (Швейцария), Shimadzu XRD-7000 (Япония)), рентгенофлуоресцентный (AXIOSmax Advanced (Нидерланды)), оптическая (МЕТАМ ЛВ-34 (Россия)) и сканирующая электронная микроскопия (Tescan VEGA 3SB (Чехия) и JSM JEOL 6390LA (Япония)) с локальным микрорентгеноспектральным анализом (Oxford Instruments INCA SDD X-MAX (Великобритания) и JSM JEOL 6390LA (Япония)), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (Varian Vista Pro (Австралия), Elan 9000 (США)), атомно-абсорбционная спектрометрия (Perkin-Elmer Sciex ELAN 6100 DRC (США)), содержание металлического железа определяли методом дихроматометрического титрования по ГОСТ-23581.11-79, а содержание общего железа в случае его содержания более 30% методом комплексометрического титрования. Для термодинамического моделирования использовали программное обеспечение HSC Chemistry 9.9 и FactSage 8.0.

В третьей главе: описаны исследования по извлечению железа из красного шлама методом твердофазного карботермического восстановления и магнитной сепарации. Анализ литературы и собственные эксперименты показали, что после карботермического восстановления красного шлама при относительно низких температурах (1000-1200 °С) основное количество восстановленных зерен железа имеет слишком малый размер (1-20 мкм) и не может быть отделено от оксидной части методом магнитной сепарации. Для

укрупнения зерен металлического железа необходимо использовать более высокие температуры (1300 °С и выше) или добавки солей щелочных металлов.

Предварительные исследования показали, что добавление карбонатов и сульфата калия оказывает незначительный эффект на рост зерен восстановленного железа при низких температурах, а сульфат натрия напротив оказывает существенный эффект. Поэтому для подробных исследований использовали добавку сульфата натрия.

По данным рентгенофазового и химического анализов красный шлам содержит более 34% Fe, а основной железосодержащей фазой является гематит. Для определения оптимальных параметров восстановления провели термодинамическое моделирование влияния температуры, количества добавки и углерода на равновесное содержание различных фаз в процессе восстановления. Моделирование показало, что для полного восстановления необходимо не менее 13% С, а минимальное количество Na_2SO_4 и температура, при которой следует ожидать значительного ускорения роста зерен железа составляют 1150 °С и 13%, соответственно. При этих условиях в системе появляется достаточное количество жидкой фазы, которая положительно влияет на скорость миграции зерен железа.

Для определения оптимального времени выдержки образца исследовали кинетику восстановления и роста зерен железа в процессе карботермического восстановления красного шлама без добавок и с добавкой 13,65% Na_2SO_4 . На рисунке 1 представлено влияние условий эксперимента на степень восстановления железа.

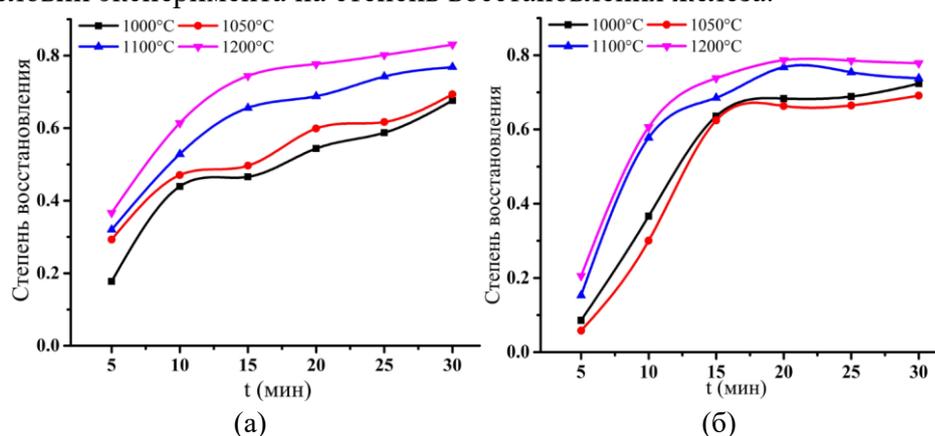


Рисунок 1 – Влияние времени и температуры на степень восстановления КШ без добавок (а) и с 13,65% Na_2SO_4 (б).

Как видно из рисунка, добавка сульфата натрия и повышение температуры положительно влияют на скорость восстановления железа и при добавке 13,65% Na_2SO_4 основное количество железа может быть восстановлено за 15 минут, в то время как без добавок необходимо затратить на процесс восстановления 30 минут. Обработка экспериментальных данных показала, что кажущиеся энергии активации для эксперимента без добавок и с добавкой, составили $65,06 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $39,46 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответственно. Такие значения позволяют предположить, что лимитирующей стадией восстановления железа без добавки, вероятно, является реакция восстановления. Добавление Na_2SO_4 может увеличивать скорость образования СО по реакции Будуара-Белла и уменьшить диффузию ионов кислорода через реакционный слой из-за образования FeS, тем самым повышая скорость процесса восстановления железа

Экспериментальное определение оптимального количества добавки сульфата натрия и температуры восстановления проводили при фиксированном времени выдержки

равным 3 часа. На рисунке 2 показано влияние температуры на размер зерен восстановленного железа в экспериментах без добавок и с добавкой 13,65% Na_2SO_4 . Видно, что увеличение температуры выдержки приводит к росту размеров зерен восстановленного железа, как для образца без добавок, так и для образца с добавкой сульфата натрия. При этом в образце без добавок наблюдается резкий рост размеров зерен при температуре 1250 °С, а в образце с добавкой сульфата натрия уже при температуре 1150 °С, хотя и более плавный.

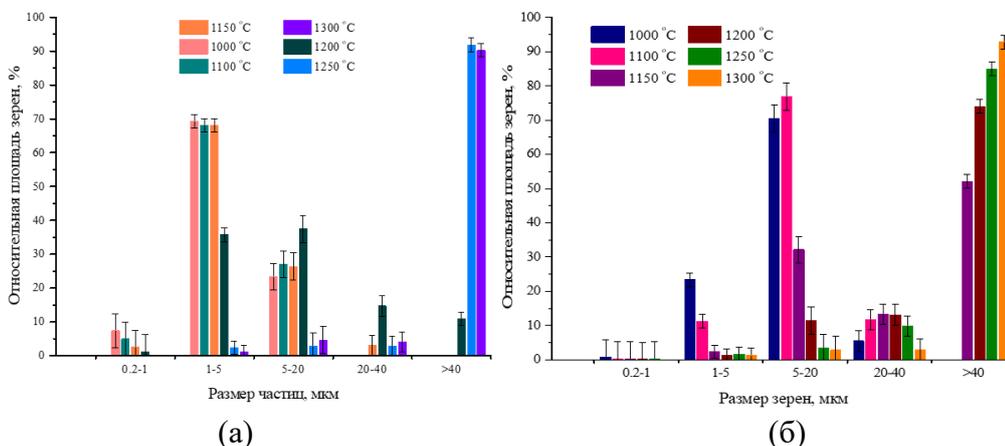


Рисунок 2 – Влияние температуры на распределение зерен восстановленного железа по крупности; а – без добавок, б – с добавкой 13,65% Na_2SO_4

На рисунках 3-4 показано влияние добавок сульфата натрия на микроструктуру восстановленных образцов и размеры зерен восстановленного железа, соответственно.

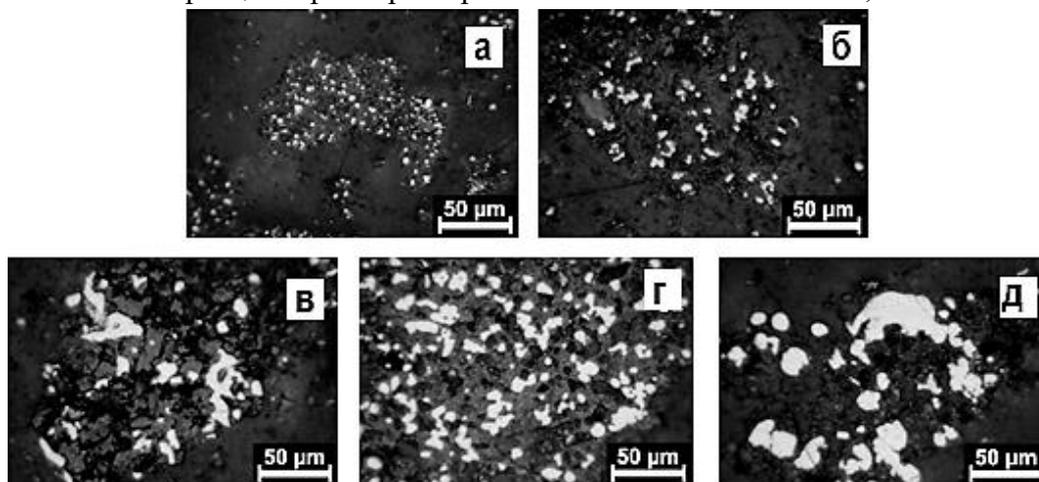


Рисунок 3 – Влияние Na_2SO_4 на распределение зерен восстановленного железа по размерам, 1150 °С (а – без добавок, б – 9,1%, в – 13,65%, г – 18,2%, д – 27,3%)

Представленные данные показывают, что с увеличением добавки сульфата натрия крупность частиц восстановленного железа постепенно увеличивается и при температуре 1150 °С с добавкой 13,65% Na_2SO_4 в образце в основном присутствуют частицы железа с размерами более 40 мкм, при этом дальнейшее увеличение количества добавки нецелесообразно.

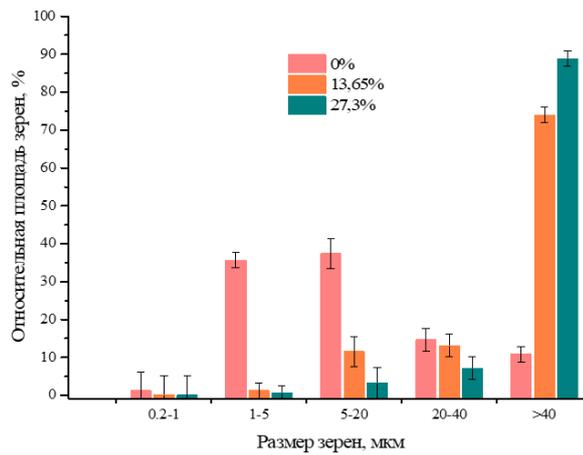


Рисунок 4 – Влияние добавок сульфата натрия на крупность зерен восстановленного железа при 1200 °С.

Для описания формальной кинетики процесса роста частиц железа использовали модель, описывающую рост кристаллов по механизму собирательной рекристаллизации, которое использовалось ранее для описания роста зерен железа в ходе карботермического восстановления различных железосодержащих материалов:

$$D_t^{1/n} - D_0^{1/n} = K \cdot t \quad (1)$$

где D_t – средний диаметр частицы железа при времени t , мкм; D_0 – начальный диаметр частицы железа, мкм; K – константа скорости роста частицы, безразмерный; t – время выдержки, мин; n – индекс роста частицы, безразмерный.

Константу K можно вычислить через уравнение типа Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_p}{RT}\right) \quad (2)$$

где Q_p – энергия активации роста частиц, кДж·моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – температура проведения эксперимента, К; K_0 – предэкспоненциальный множитель, безразмерный.

Учитывая, что в начале процесса восстановленное железо отсутствует, то подставляя уравнение (2) в уравнение (1) получим:

$$D_t^{1/n} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_p}{RT}\right) \cdot t \quad (3)$$

На рисунке 5 представлена зависимость среднего диаметра Фере зерен железа от температуры и времени восстановления.

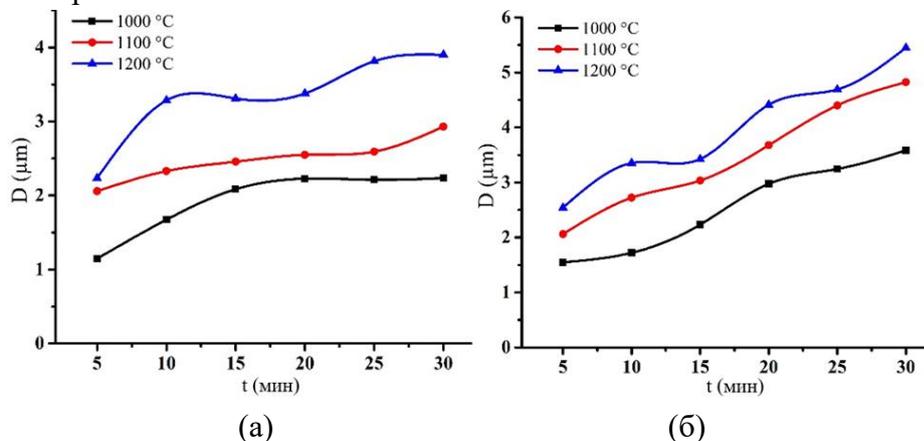


Рисунок 5 – Зависимость среднего диаметра зерен железа от температуры и времени восстановления; без добавок (а) и с добавкой 13,65% Na₂SO₄ (б)

Из рисунка видно, что повышение температуры и добавка сульфата натрия увеличивают скорость роста зерен восстановленного железа. После обработки экспериментальных данных получены следующие значения энергии активации процесса роста зерен восстановленного железа – $143,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для образца без добавок и $90,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для образца с добавкой сульфата натрия. Механизм действия сульфата натрия на ускорение роста зерен железа заключается в увеличении количества жидкой фазы, а также образовании легкоплавкой эвтектики FeS по границам зерен восстановленного железа, что ускоряет диффузии частиц железа и их агрегацию. Эти предположения подтверждаются термодинамическим моделированием и исследованием микроструктуры восстановленных образцов.

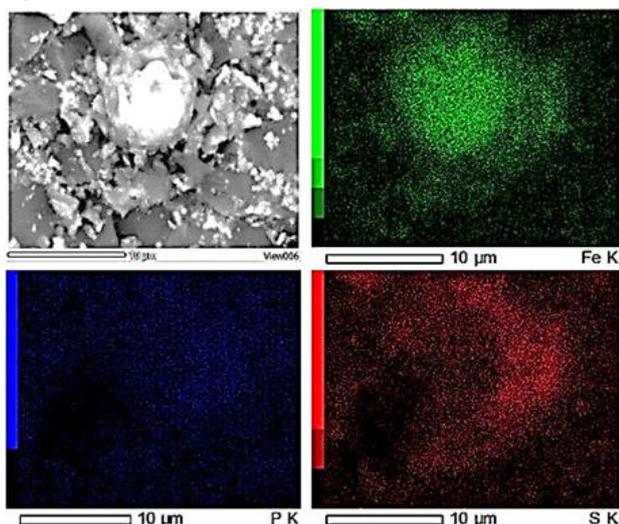


Рисунок 6 – СЭМ изображение восстановленного КШ с распределением Fe, P и S ($T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ мин}$, $13,65\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$).

На рисунках 7 и 8 представлено влияние температуры и добавок сульфата натрия на показатели магнитной сепарации.

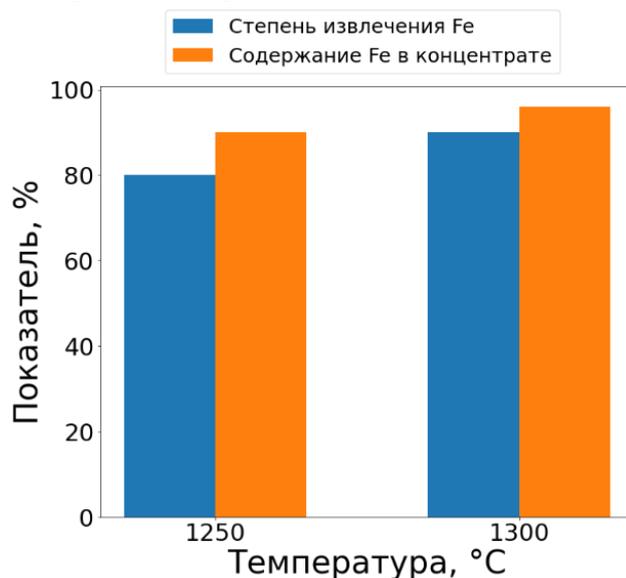


Рисунок 7 – Влияние температуры на показатели магнитной сепарации после восстановления красного шлама без добавок.

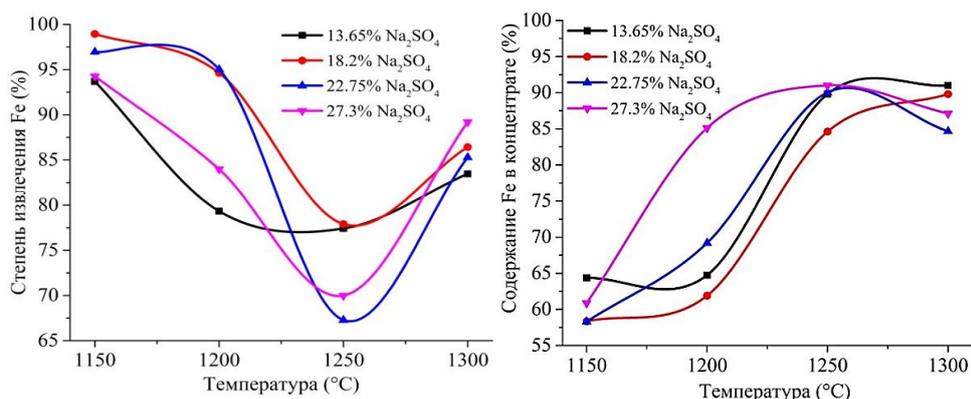


Рисунок 8 – Влияние количества сульфата натрия и температуры на показатели магнитной сепарации.

Представленные данные показывают, что после магнитной сепарации образца, восстановленного без добавок, можно получить концентрат с содержанием железа 80% и извлечением 90% только при температуре не ниже 1250 °С, а повышение температуры до 1300 °С приводит к увеличению этих показателей до 90% и 96%, соответственно. Добавка сульфата натрия позволяет получить железный концентрат при более низких температурах.

Оптимизация условий магнитной сепарации позволила получить железные концентраты, химический состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав железных концентратов, полученных при оптимальных условиях.

Условия обжига	Степень извлечения	Fe	C	P	S
1300 °С, без добавок	96	90	0,75	0,85	0,18
1150 °С, добавка 18,2% Na ₂ SO ₄	92	76,2	1,65	0,98	0,75

Концентрат, полученный с использованием сульфата натрия в качестве добавки, содержит значительное количество серы и фосфора. Поэтому, он может быть использован только в качестве шихтового материала при выплавке определенных марок сталей, например автоматных, в которых может содержаться до 0,35% S и 0,15% P или применяться для производства порошков железа. Железный концентрат, полученный без добавок, может быть использован в качестве компонента шихты при производстве стали в конвертере с получением высокофосфористых шлаков пригодных для применения в сельском хозяйстве.

В четвертой главе: представлены результаты исследований по солянокислотному выщелачиванию хвостов магнитной сепарации. Они содержат повышенное по сравнению с исходным шламом количество алюминия, титана и скандия. Химические и фазовые составы хвостов, полученных без добавок (ХБД) и с добавками сульфата натрия (ХБДСН) представлены на рисунке 9 и в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав хвостов магнитной сепарации

Компонент, %масс.	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S
ХБД	2,60	21,61	31,56	10,29	25,48	2,64	0,46	1,67	0,17	0,44
ХДСН	4,50	17,91	24,76	9,18	14,78	1,79	0,35	8,94	0,13	4,77

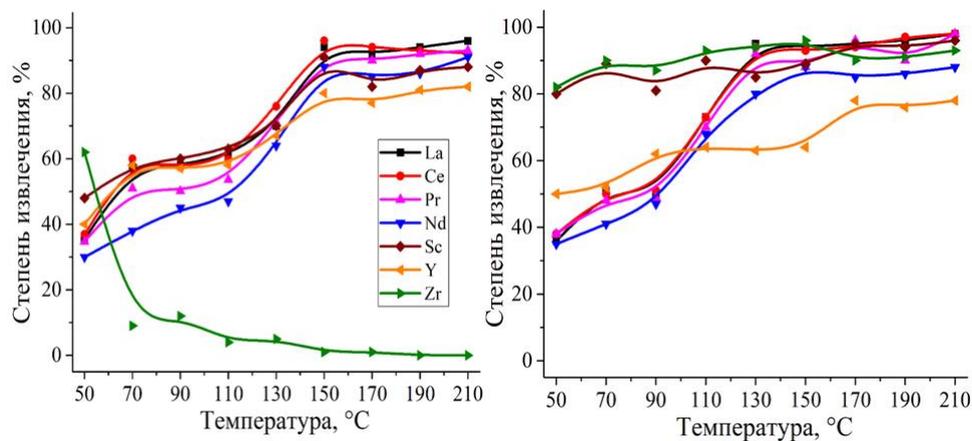


Рисунок 11 – Влияние температуры на степень извлечения примесных элементов при выщелачивании образца ХБД с использованием 10% (слева) и 20% (справа) HCl при соотношении Т: Ж = 1:11 в течение 60 мин

Графики показывают, что при температуре ниже 110 °C титан и кремний переходят в раствор при использовании 10% HCl, а повышение температуры позволяет концентрировать их в твердом остатке. При использовании 20% HCl кремний остается в твердом остатке, но извлечение титана в раствор составляет 35-70% во всем интервале исследованных температур, что не позволяет проводить селективное разделение титана и кремния от алюминия и скандия. Поведение алюминия схоже для обеих концентраций кислоты, а его извлечения составляет около 90%. Поведение примесных элементов значительно отличается в зависимости от концентрации кислоты. Так при использовании 10% HCl скандий и другие РЗЭ переходят в раствор на 80% только при температуре выше 150 °C, а цирконий концентрируется в твердом остатке. Увеличение концентрации кислоты приводит к извлечению скандия в раствор более чем на 80% уже при температуре менее 50 °C, схожее поведение показывает цирконий. Изучение фазового состава остатков выщелачивания (рисунок 12) показало, что резкий скачок извлечения РЗЭ при повышенных температурах связан с растворением перовскита. Также очевидно, что некоторое количество алюминия не может быть растворено из-за устойчивости $MgAl_2O_4$ и $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$.

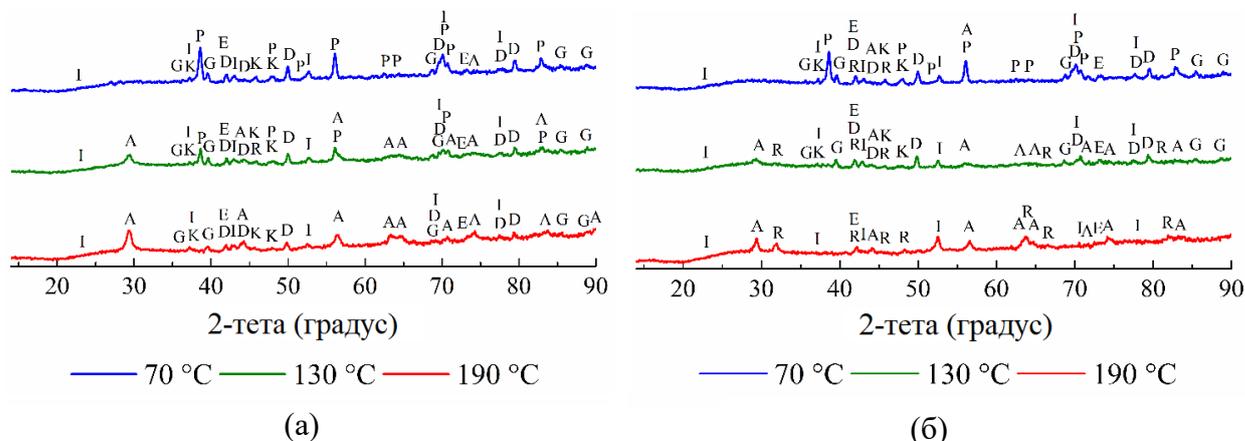


Рисунок 12 – Дифрактограммы твёрдых остатков после выщелачивания образца ХБД с использованием 10% (а) и 20% HCl (б), где P – $CaTiO_3$; A – TiO_2 (анатаз); R – TiO_2 (рутил); G – $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$; K – $Ca_3Al_2Si_3(OH)_{12}$; E – $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$; D – $5Al_2O_3 \cdot H_2O$; I – $MgAl_2O_4$.

На рисунках 13-14 представлена зависимость степени извлечения различных элементов от концентрации кислоты для образца ХДСН.

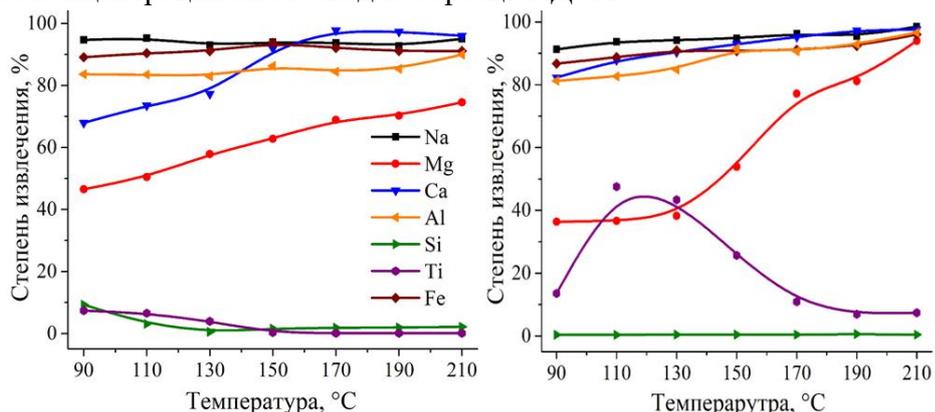


Рисунок 13 – Влияние температуры на степень извлечения основных элементов при выщелачивании образца ХДСН с использованием 10% (слева) и 20% (справа) HCl при соотношении Т: Ж = 1:11 в течение 60 мин

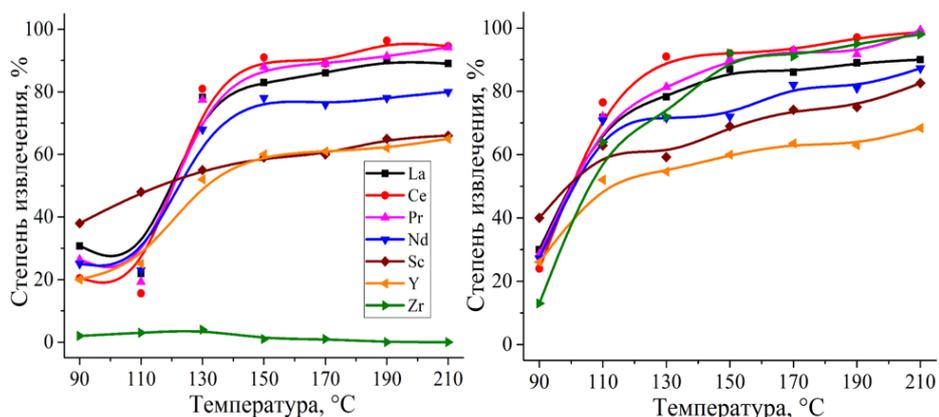


Рисунок 14 – Влияние температуры на степень извлечения примесных элементов при выщелачивании образца ХДСН с использованием 10% (слева) и 20% (справа) HCl при соотношении Т: Ж = 1:11 в течение 60 мин

Кривые Fe, Al, Na, Ti и Si довольно похожи на кривые, полученные для образца ХБД, но поведение Mg и Ca значительно отличается. Как можно заключить из графиков, основным фактором, влияющим на извлечение РЗЭ, является температура как для образца ХБД, так и для образца ХДСН. Увеличение концентрации кислоты при выщелачивании образца ХДСН также приводит к увеличению степени извлечения РЗЭ при низких температурах. Степени извлечения La, Ce, Pr и Nd из ХДСН весьма близки в сравнении с образцом ХБД, но степени растворения Sc и Y оказались ниже. Максимальные степени извлечения Sc для образца ХБД составили 91% для 10% HCl и 96% для 20% HCl, тогда как для образца ХДСН они составили только 66% и 75%, соответственно. На рисунке 15 представлены дифрактограммы твердых остатков, полученные после выщелачивания ХДСН. Образец ХДСН содержит только одну алюминийсодержащую фазу, а именно NaAlSiO_4 , которая лучше растворима в кислых растворах по сравнению с фазами $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, что хорошо видно из дифрактограмм. Тем не менее, алюминий не полностью перешёл в раствор даже при высоких температурах и концентрациях кислоты из-за образования фаз $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и MgAl_2O_4 . При этом твердые остатки содержат значительные количества серы и NaCl. Исследование химического состава твердых остатков показало, что наибольшее количество титана обнаружено в образце, полученном при концентрации HCl кислоты 10%, температуре 190 °C и выдержке 60 минут. Химический состав остатка, %масс: 9,35 Al_2O_3 ; 1,3 CaO; 1,34 MgO; 59,1 SiO_2 ; 22,54 TiO_2 , 0,15 S.

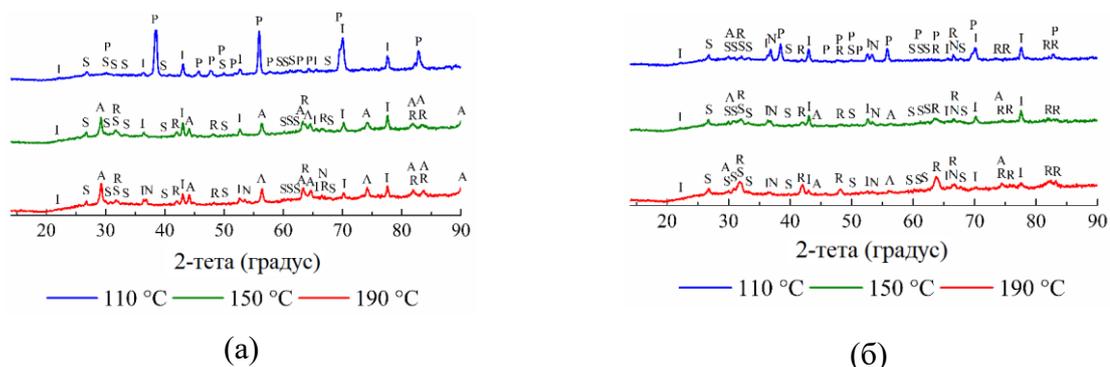


Рисунок 15 – Дифрактограммы твёрдых остатков после выщелачивания образца ХДСН с использованием 10% (а) и 20% HCl (б), где P – CaTiO₃; A – TiO₂ (анатаз); R – TiO₂ (рутил); S – сера (α-S₈); D – 5Al₂O₃·H₂O; N – NaCl; I – MgAl₂O₄

Проведенные эксперименты показали, что использование солянокислотного автоклавного выщелачивания для образца ХБД более предпочтительно, чем для образца ХДСН из-за возможности селективного отделения титана и кремния от других элементов, а также более высокой степени извлечения скандия.

Для изучения влияния Т:Ж и времени выщелачивания были проведены дополнительные эксперименты по выщелачиванию ХБД 20% и 30% HCl при 150 и 180 °С. Результаты экспериментов представлены на рисунке 16.

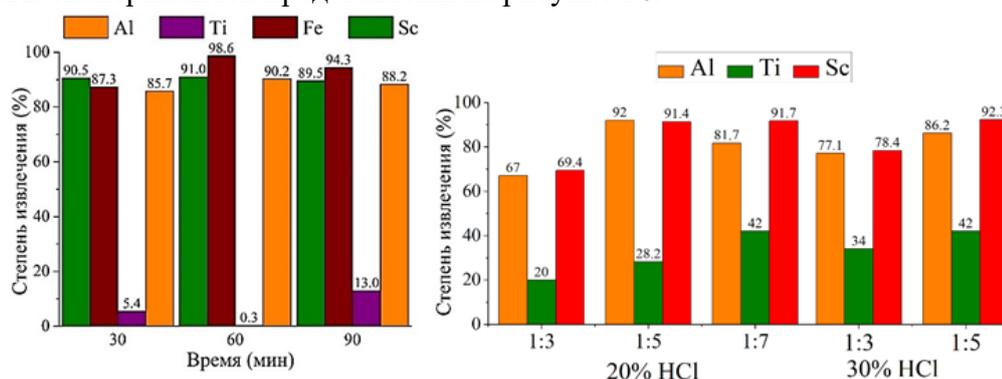


Рисунок 16 – Влияние времени выщелачивания на степень извлечения Al, Ti и Sc (Т:Ж 1:11, 10% HCl, 150 °С) (а) и соотношения Т:Ж на степень извлечения Al, Ti и Sc 20% и 30% HCl при 180 °С.

Представленные данные показывают, что изменение времени выщелачивания и соотношение Т:Ж приводит к повышению степени извлечения Ti в раствор, что не позволяет добиться селективного разделения компонентов хвостов. Таким образом, установлено, что оптимальными условиями выщелачивания для образца ХБД являются температура 180 °С, соотношение Т:Ж 1:11 и время 60 минут при концентрации кислоты 10%.

В пятой главе: изложены результаты исследований переработки продуктов солянокислотного выщелачивания, а именно твердого остатка и солянокислого раствора. Из первого продукта были получены черновой глинозем и концентрат скандия, а из второго – белая сажа и титановый концентрат.

На рисунке 17 представлена фотография твердого остатка, полученная на электронном микроскопе с химическим составом в точках анализа (таблица 3). Из представленных данных видно, что в образце присутствует значительное количество кремния в виде аморфного кремнезема и титана – в виде анатаза, а также небольшое количества перовскита. Для обогащения остатка по титану проводили его выщелачивание раствором 5 М NaOH в мешалке при 85 °С в течение 90 минут. В результате содержание титана в концентрате было повышено в 2 раза. Химический и фазовый составы,

полученного концентрата титана представлены в таблице 4 и на рисунке 18, соответственно.

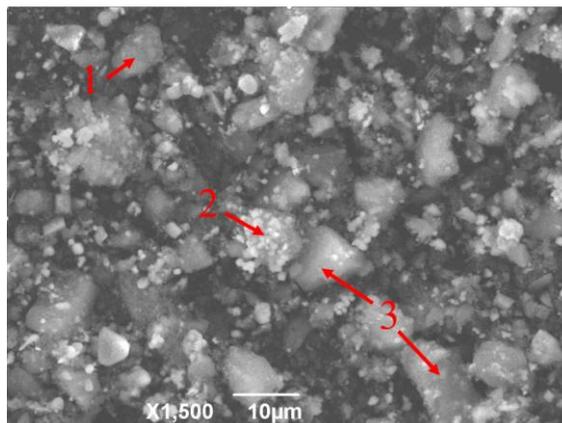


Рисунок 17 – Изображение твердого остатка, полученное на растровом электронном микроскопе, с распределением элементов (1 – магниева шпинель, 2 – перовскит/анатаз, 3 – аморфный SiO₂)

Таблица 3 – Химический состав в точках 1-3 на рисунке 17, %ат.

Номер	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
1	0,2	1,9	8,2	48,1	14,6	22,6	2,8
2	0,2	0,6	4,1	11,5	31,5	49,8	2
3	0,3	0,4	3,3	83,8	3,3	6,2	0,9

Таблица 4 – Химический состав титанового концентрата, %масс.

Комп.	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe	MgO	P ₂ O ₅	S	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
Содер.	15,1	4,98	1,24	4,42	4,58	0,93	0,40	9,47	41,6	2,99	1,01	0,06

Дополнительное обогащение концентрата возможно за счет оптимизации процесса щелочного выщелачивания с повышением степени извлечения кремнезема и удалением магниево шпинели. Также, в концентрате обнаружено довольно высокое содержание циркония, которое представляет интерес для его извлечения. Полученный полупродукт можно использовать в производстве титана.

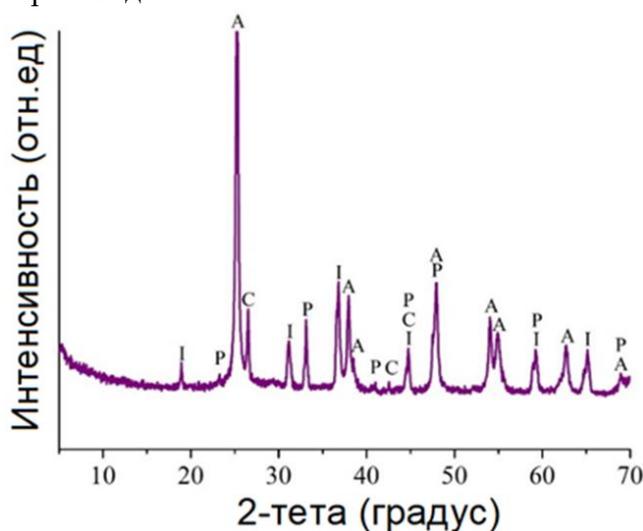


Рисунок 18 – Дифрактограмма титанового концентрата (P – перовскит (CaTiO₃); A – анатаз (TiO₂); I – шпинель (MgAl₂O₄); C – графит (C))

Из раствора силиката натрия полученного в результате выщелачивания твердого остатка осаждали аморфный кремнезем соляной кислотой. В таблице 5 представлены характеристики полученной белой сажи и требуемые по ГОСТ 18307–78. Как видно из приведенных данных, по основной части свойств полученная белая сажа соответствует ГОСТу. Расхождение имеется лишь по некоторым показателям, а именно по потере при прокаливании, содержанию Al_2O_3 и Fe_2O_3 для марки БС-50, а также по содержанию SiO_2 и удельной поверхности для марки БС-30. Из-за незначительных отклонений от требований стандарта возможно получение материала удовлетворяющего всем условиям путем оптимизации процесса.

Таблица 5 – Сравнение с нормативными требованиями характеристик белой сажи, полученной осаждением из раствора метасиликата натрия

Компонент	Полученный образец SiO_2	SiO_2 согласно ГОСТ 18307–78	
		марка БС-30	марка БС-50
SiO_2	77	>85	>76
$CaO + MgO$	0,18	<0,5	<7
Na_2O	0,04	<0,9	<1,8
Fe_2O_3	0,16	не нормируется	<0,03
Al_2O_3	1,51	не нормируется	<0,10
Влажность, масс. %	3,35	<6,5	<6,0
pH водной вытяжки	10	8–10	9–10,5
Потери при прокаливании, масс. %	5,06	4,5–7,5	7–10
Удельная поверхность, m^2/g	50,9	25–45	35–55

После выщелачивания хвостов магнитной сепарации соляной кислотой наряду с твердым остатком образуется алюмохлоридный раствор, из которого получали глинозем методом высаливания гексагидрата хлорида алюминия (ГХА) с последующей его прокалкой. На рисунке 19 представлена установка для кристаллизации ГХА.

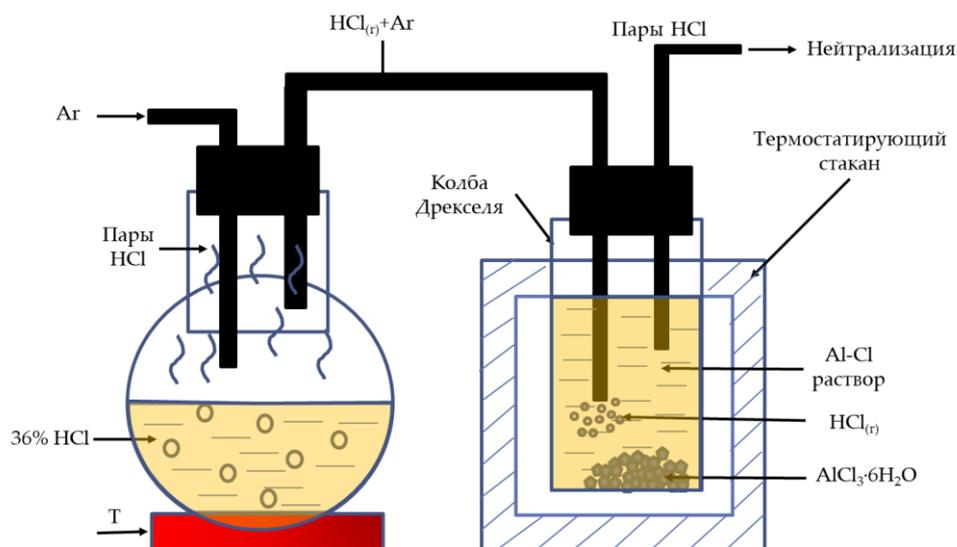


Рисунок – 19 Схема установки кристаллизации $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

В таблицах 6 и 7 представлены химические составы алюмохлоридного раствора и полученного осадка, а на рисунках 20 и 21 его дифрактограмма и фотография, соответственно.

Таблица 6 – Химический состав алюмохлоридного раствора, мг/л

Al	Fe	Si	Na	Ca	Ti	Sc	Zr	Cr	Mg	V	Zn	Mn
10800	2068	13,3	3920	15670	35,8	14,8	0,1	437	401	47,2	34,8	302

Таблица 7 – Химический состав ГХА, %

Al	Mg	Si	Ca	Ti	Cr	V	Mn	Fe	Zn	Sr	ППП
10,7	0,04	0,9	0,12	0,04	0,29	0,007	0,01	0,1	0,004	0,004	87,88

Как видно из представленных данных, полученный ГХА содержит некоторое количество NaCl, а также примеси Si, Ca и Cr. Для определения оптимальной температуры прокаливания изучали поведения осадка в процессе нагрева. На рисунке 22 представлена термограмма нагрева полученного гексагидрата хлорида алюминия.

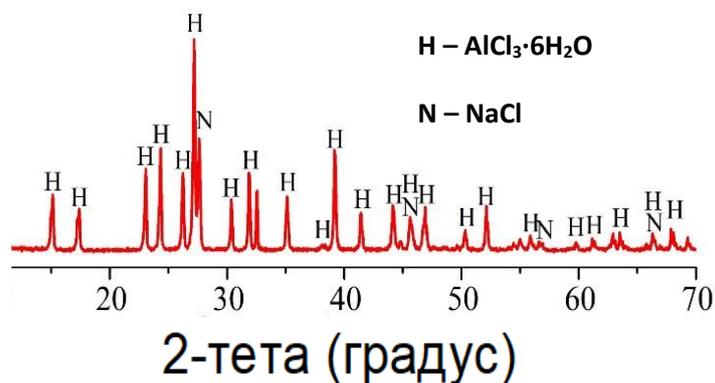


Рисунок 20 – Дифрактограмма полученного ГХА

Рисунок 21 – Фотография полученного ГХА

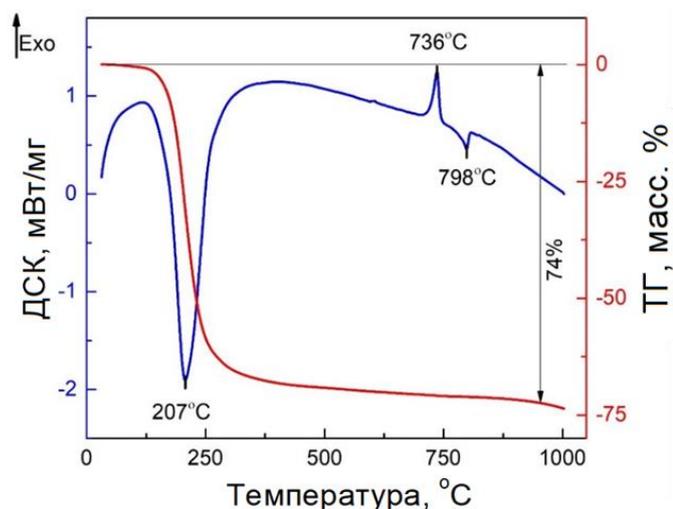


Рисунок 22 – ТГ-ДСК термограмма нагрева гексагидрата хлорида алюминия

Первый эндотермический пик при 207–212 °С связан с разложением $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и образованием аморфного Al_2O_3 . Экзотермические пики при 736 °С и 768 °С отражают переход аморфного Al_2O_3 в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пик при 798 °С, предположительно, соответствует началу плавления NaCl.

Для получения кристаллического глинозема осажденный ГХА после удаления водорастворимых солей прокаливали при 800 °С в течение 60 минут. На рисунке 23 представлены рентгенограмма полученного глинозема, а на рисунках 24 и 25 его микроструктура.

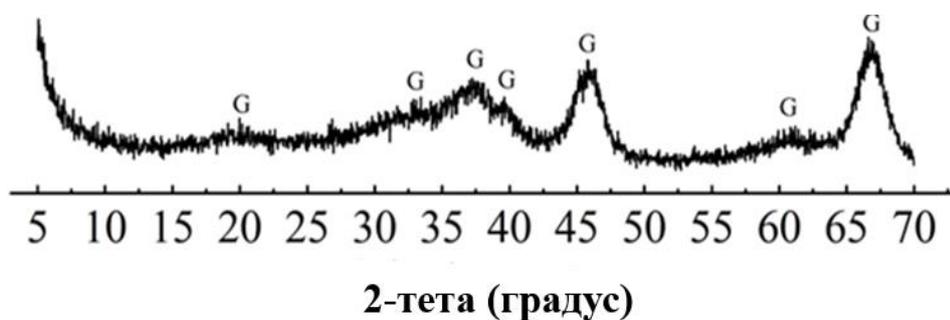


Рисунок 23 – Диффрактограмма полученного глинозема

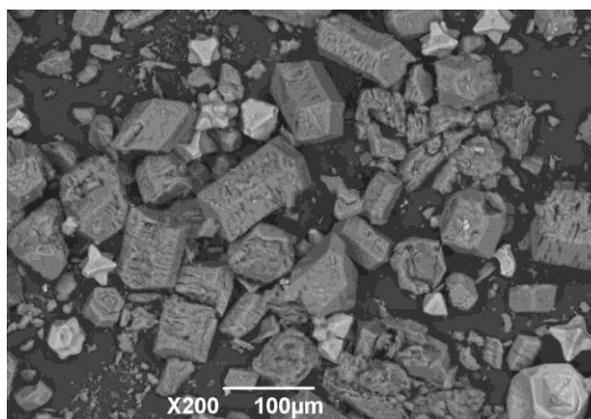


Рисунок 24 – Изображение Al_2O_3 полученное на растровом электронном микроскопе

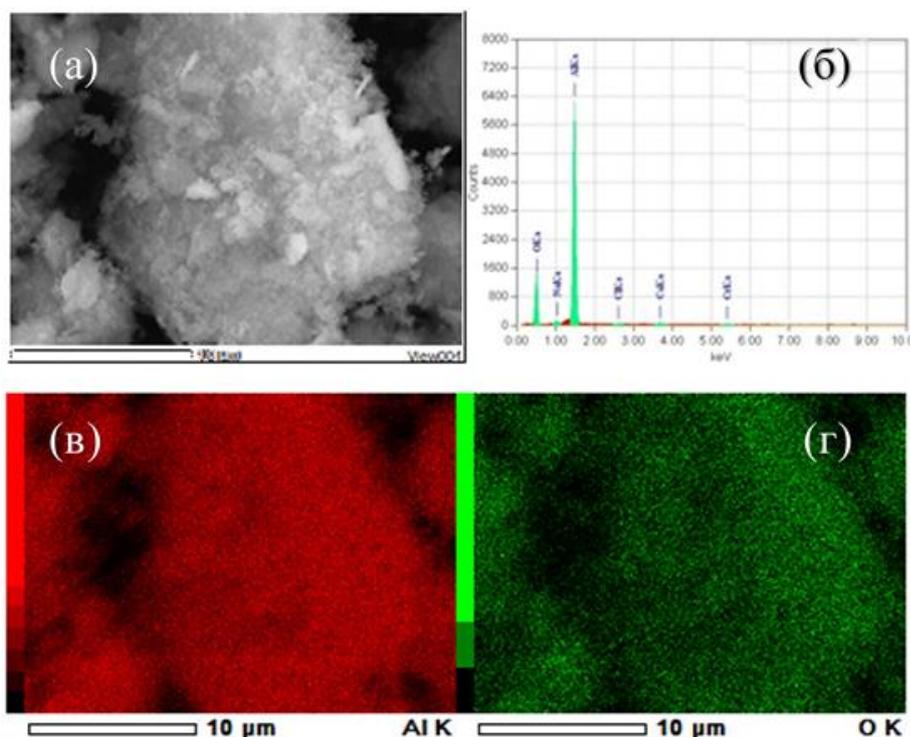


Рисунок 25 – Микроструктура полученного глинозема (а), спектр области изображения (б), распределение алюминия (в) и кислорода (г)

Из рисунков 23–25, можно сделать вывод, что после разложения ГХА образовавшийся порошок Al_2O_3 представляет собой смесь мелких частиц в основном призматической формы, а также кубической и других форм, что указывает на присутствие в образце различных форм Al_2O_3 . Кристаллы имеют рыхлую, пористую структуру, что

связано с процессами удаления влаги и соляной кислоты в ходе нагрева. В таблице 8 представлены химические составы полученного глинозема и нормативные требования к его составу по стандарту РУСАЛа, а также удельная поверхность образца полученного глинозема, определенная методом БЭТ.

Таблица 8 – Химический состав полученного глинозема и состав согласно стандартам РУСАЛа, %

Элементы	Полученный Al_2O_3	Металлургический глинозем	Черновой глинозем
Al_2O_3	93,0	>98,5	89,37
Na_2O	0,19	<0,1–0,2	-
MgO	0,23	<0,005	1,2
SiO_2	0,86	<0,01	-
CaO	0,35	<0,05	0,48
TiO_2	0,043	<0,001	0,06
V_2O_5	0,043	<0,001	-
Cr_2O_3	1,08	<0,001	-
MnO_2	0,047	<0,001	-
Fe_2O_3	0,57	<0,01	1,69
ZnO	0,012	<0,005	-
$NaCl$	-	-	0,24
KCl	-	-	0,28
Удельная поверхность, m^2/g	50,6	70–80	

Полученный глинозем по содержанию основных примесей можно отнести к черновому глинозему.

В институте ИХТТ УроРАН провели оценку возможности селективного извлечения скандия из насыщенного раствора после осаждения гексагидрата хлорида алюминия. Всего было выполнено 3 опыта. Схема опытов представлена на рисунке 26, а результаты на рисунке 27.

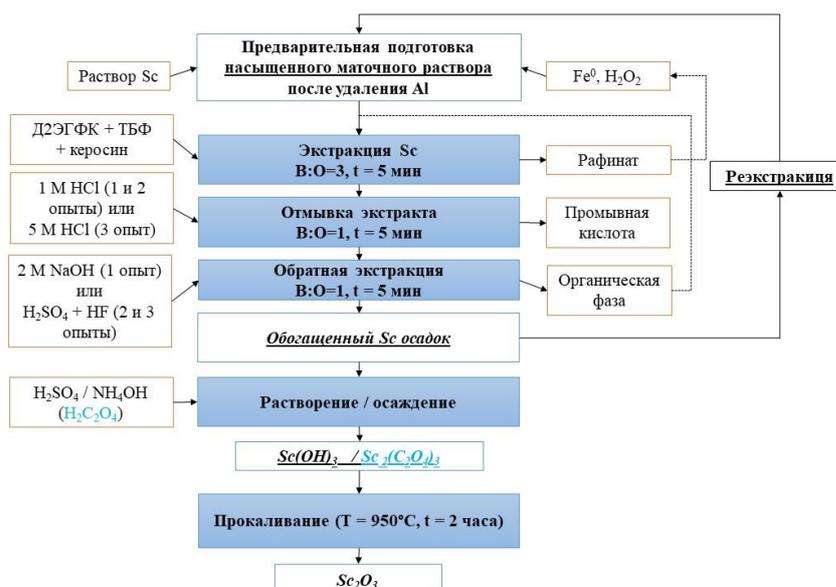


Рисунок 26 – Схема экстракционного процесса извлечения скандия из насыщенного раствора

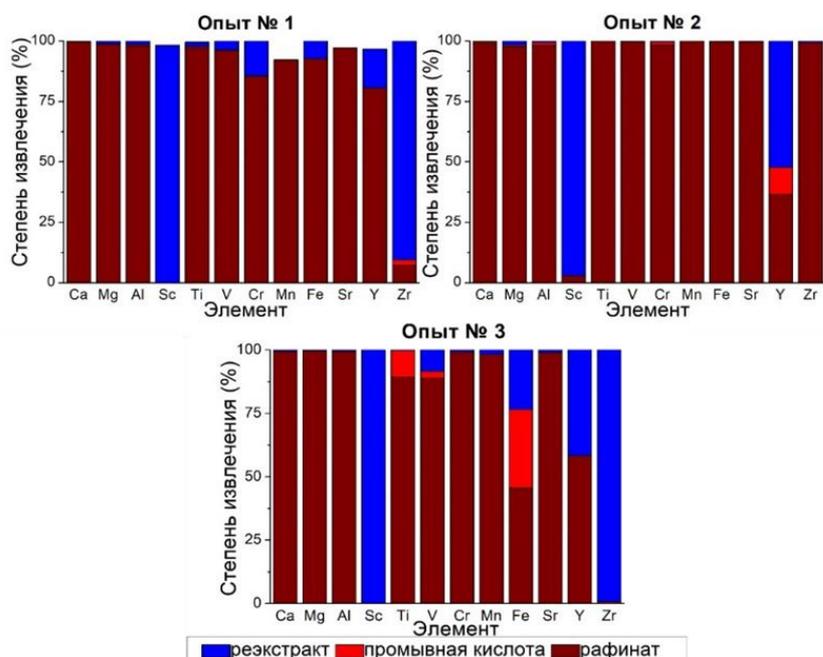


Рисунок 27 – Степень извлечения элементов из насыщенных растворов в реэктракт, промывную кислоту и рафинат

Как следует из гистограммы, практически во всех опытах наблюдали полное извлечение Sc. Наилучший результат – 99,95% извлечения Sc был получен в эксперименте 3. Установлено, что поведение иттрия и циркония аналогично скандию, но незначительные значения степени извлечения Y и Zr в реэктракт в некоторых экспериментах, вероятно, связаны с их низким содержанием в исходном растворе. Удовлетворительное разделение Fe и Ti обусловлено предварительной обработкой раствора. В результате реэктракции были получены концентраты скандия только в опытах 2 и 3. Дифрактограммы полученных концентратов представлены на рисунке 28.

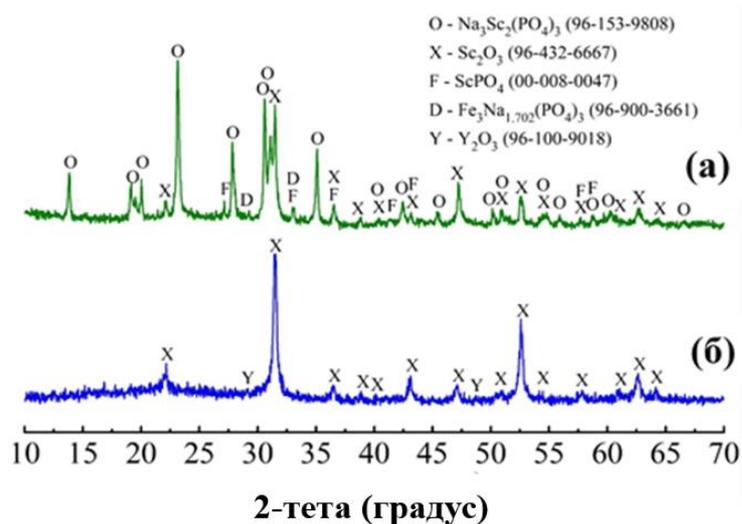


Рисунок 28 – Дифрактограммы концентратов скандия, полученные в опытах № 3 (а) и № 2 (б)

Как видно из рентгенограмм, прокаленный осадок, полученный в эксперименте 3, состоит из смеси оксида и фосфата скандия, а также термостойкого двойного фосфата скандия-натрия $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Напротив концентрат скандия, полученный в эксперименте 2, содержит лишь небольшие примеси оксида иттрия. Химический состав полученного в опыте 2 оксида скандия представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Химический состав концентрата оксида скандия, %масс

Комп.	Sc ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O
Сод.	91,81	2,17	1,10	1,08	0,20	0,08	0,26	1,10	0,90

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки красных шламов, представленная на рисунке 29. Предварительная экономическая оценка показала, что при переработке 100 т красного шлама может быть получена выручка в размере 1,3 млн рублей (данные для расчета представлены в таблице 10)

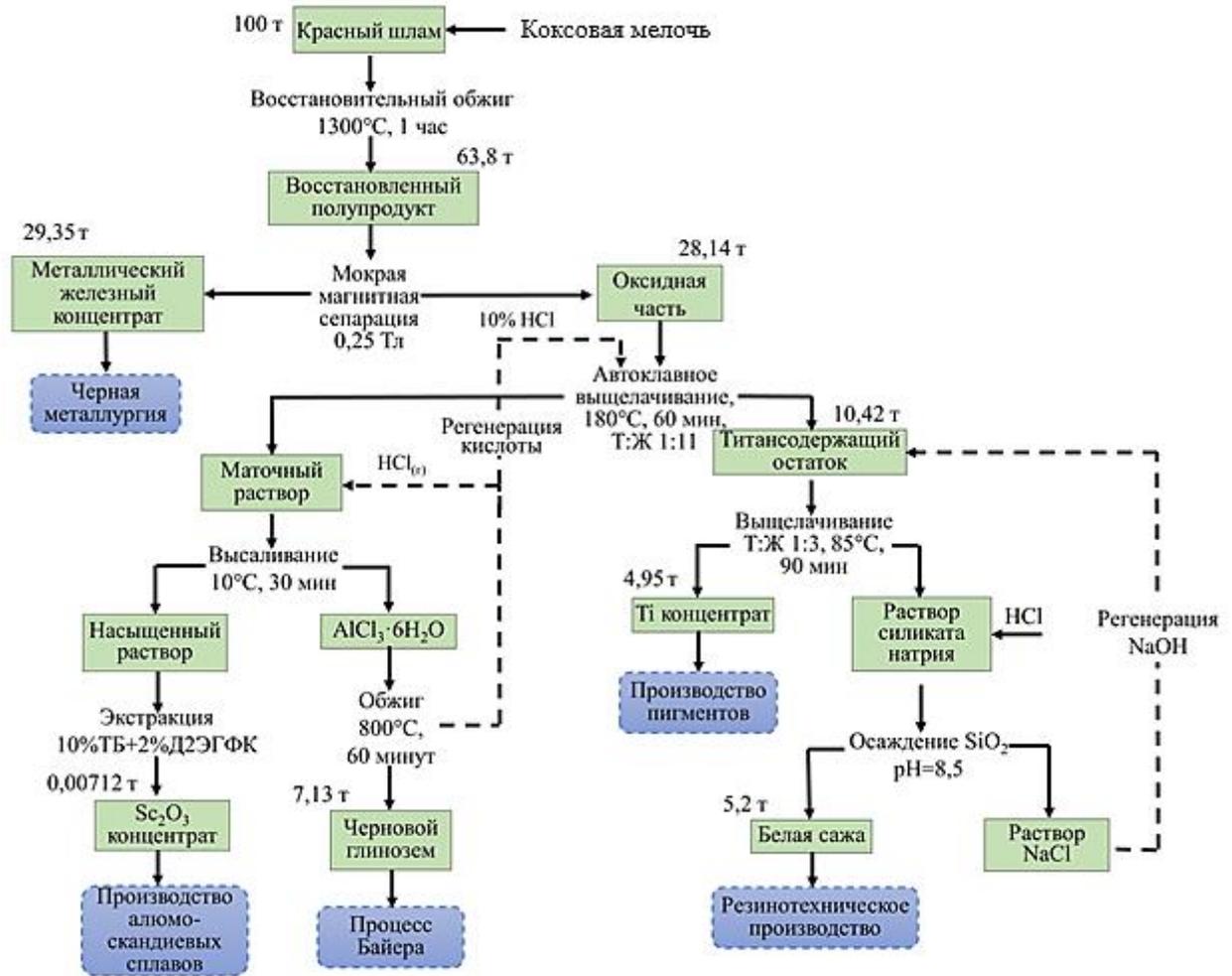


Рисунок 29 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки красных шламов

Таблица 10 – Экономическая оценка разработанной технологии

Материал/ Энергия	Расход/ Выход ¹	Цена, тыс руб./ед ²	Затраты/доходы, тыс. руб.
Затраты			
Красный шлам, т	100	0,4	40
Коксовая мелочь, т	35,01	1,5	52,51
HCl (36%), т	6,03	13	78,4

NaOH (50%), т	7,42	15,1	112,04
Д2ЭГФК, т	2,34	190	444,6
Электроэнергия, кВт*час	9069,89	0,005	45,35
Неучтенные расходы, %	15		115,93
Итого, млн руб.			0,89
Доходы			
Железный концентрат (90% Fe), т	29,35	22	645,7
Концентрат оксида скандия (91,81% Sc ₂ O ₃), кг	7,12	137,7	980,42
Черновой глинозем (93% Al ₂ O ₃), т	7,13	137,7	219,46
Белая сажа (77% SiO ₂), т	5,2	50	260
Снижение платы за размещение красного шлама, т	100	0,836	83,6
Итого, млн руб.			2,19
ВЫРУЧКА, млн руб.			1,3

¹средние цены по предложениям в сети интернет на 10.04.2023

²по экспериментальным данным

³из расчета 83% от цены лома

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1) Исследованы основные закономерности твердофазного карботермического восстановления красного шлама в присутствии сульфата натрия. Показано, что железо может быть практически полностью восстановлено при температуре не менее 1150 °С после 30 минут выдержки. Сульфат натрия положительно влияет на этот процесс и при его добавке время восстановления может быть снижено до 20 минут.

2) Исследована кинетика восстановления и роста зерен железа в присутствии сульфата натрия. Показано, что лимитирующей стадией процесса восстановления красного шлама является химическая реакция ($E_a=65,06$ кДж/моль). Добавка сульфата приводит к изменению лимитирующей стадии на комбинацию диффузии газа и химической реакции ($E_a=39,46$ кДж/моль).

3) Установлено положительное влияние сульфата натрия на скорость роста зерен железа в ходе карботермического восстановления и исследована кинетика этого процесса. Получены уравнения для расчета среднего диаметра зерен железа. Исследования фазового состава и микроструктуры восстановленного красного шлама показали, что добавки сульфата натрия улучшают агрегацию частиц железа за счет снижения температуры появления жидкой фазы и формирования легкоплавкого FeS.

4) Показано, что после карботермического восстановления красного шлама при температуре 1300 °С в течение 60 минут методом мокрой магнитной сепарации может быть получен железный концентрат со степенью извлечения 96% и содержанием железа 90%. Добавка сульфата натрия позволяет снизить температуру восстановления до 1150 °С с получением железного концентрата со степенью извлечения 92% и содержанием железа 76%.

5) Исследован процесс солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации. Показано, что при оптимальных условиях выщелачивания хвостов магнитной

сепарации полученных без добавок – температуре 180 °С, концентрации кислоты 10%, соотношении Т:Ж = 1:11 и продолжительности выщелачивания 60 мин, в раствор переходит 90% Al, 91% Sc и более 80% других РЗЭ, а TiO₂ и SiO₂ концентрируются в твёрдом остатке. Изучены фазовый состав и микроструктура остатков выщелачивания, показано что алюминий частично находится в нем виде труднорастворимой магниевой шпинели, а скандий в основном ассоциирован с перовскитом.

6) Исследован процесс выщелачивания титан-кремниевого остатка 17%-ым раствором NaOH. Показано, что при оптимальных условиях – Т:Ж 1:12 при 85 °С в течение 30 минут в раствор переходит >98% Si. Изучение химического и фазового составов полученного остатка показало, что он представляет собой титановый концентрат с содержанием более 41,6% TiO₂, в котором титан присутствует, в основном, в форме анатаза, также он содержит более 1% ZrO₂.

7) Из раствора метасиликата натрия, образованного после выщелачивания титан-кремниевого остатка, получена белая сажа, соответствующая по своим характеристикам ГОСТ 18307-78. Оптимальные условия процесса – температура 85 °С, добавка HCl до pH 7–8, выдержка 30 минут.

8) Изучен процесс высаливания гексагидрата хлорида алюминия из алюмохлоридного раствора с получением черного глинозема с содержанием 93% Al₂O₃ и удельной поверхностью 50,6 м²/г. Такой глинозем может быть переработан с получением глинозема металлургического качества.

9) Проведена оценка селективного извлечения редкоземельных элементов из насыщенного хлоридного раствора после осаждения гексагидрата хлорида алюминия методом экстракции смесью 10% ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (ДЭГФК), 2% трибутилфосфата (ТБФ) и 80% сульфированного керосина. При использовании последующей реэкстракции смесью 0,5 М H₂SO₄ и 25 М HF при соотношении О:В = 1 с последующей нейтрализацией амиаком и прокалкой был получен концентрат оксида скандия, содержащий более 91,81% Sc₂O₃.

10) Разработана принципиальная замкнутая по соляной кислоте технологическая схема комплексной переработки красных шламов Богословского алюминиевого завода с получением черного глинозема, железного, титанового и скандиевого концентратов, а также белой сажи. Экономическая оценка разработанной схемы показала, что выручка при переработке 100 т красного шлама по этой схеме достигает 1,3 млн рублей.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. **Zinoveev D.**, Pasechnik, L., Fedotov, M., Dyubanov, V., Grudinsky, P., Alpatov, A. Extraction of valuable elements from red mud with a focus on using liquid media—a review // *Recycling*. 2021. V. 6. 38. <https://doi.org/10.3390/recycling6020038>.
2. **Zinoveev D.**, Pasechnik, L. Grudinsky P. Yurtaeva A. Dyubanov V. Kinetics and mechanism of red mud carbothermic reduction and reduced iron grain growth: an influence of sodium sulfate // *Crystals*. 2023. Vol. 13. 1. <https://doi.org/10.3390/cryst1301000>
3. **Зиновеев Д.В.**, Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Коваленко Л.В., Леонтьев Л.И. Обзор мировой практики переработки красных шламов. Часть 1. Пирометаллургические способы // *Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия*. 2018. № 61(11). С. 843-858. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-11-843-858>
4. **Zinoveev D.**, Grudinsky P., Zhiltsova E., Grigoreva D., Volkov A., Dyubanov V., Petelin A. Research on high-pressure hydrochloric acid leaching of scandium, aluminum and other valuable components from the non-magnetic tailings obtained from red mud after iron removal // *Metals*. 2021. Vol. 11. 469. <https://doi.org/10.3390/met11030469>

5. **Zinoveev D.V.**, Grudinsky P.I., Zakunov A.S., Semenov A.F., Panova M.O., Valeev D.V., Kondratiev A.K., Dyubanov V.G., Petelin A.L. Influence of Na₂CO₃ and K₂CO₃ addition on iron grain growth during carbothermic reduction of red mud // *Metals*. 2019. Vol. 9. №.12. 1313. <https://doi.org/10.3390/met9121313>
6. Grudinsky P., **Zinoveev D.**, Yurtaeva A., Kondratiev A., Dyubanov V., Petelin A. Iron recovery from red mud using carbothermic roasting with addition of alkaline salts // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2021. V. 7. P. 858–873. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00400-z>
7. Grudinsky P., **Zinoveev D.**, Pankratov D., Semenov A., Panova M., Kondratiev A., Zakunov A., Dyubanov V., Petelin A. Influence of sodium sulfate addition on iron grain growth during carbothermic roasting of red mud samples with different basicity // *Metals*. 2020. V. 10. 1571. <https://doi.org/10.3390/met10121571>
8. П. И. Грудинский, **Д. В. Зиновеев**, А. Ф. Семенов [и др.] Перспективный метод рециклинга красного шлама на основе карботермического твердофазного восстановления с использованием сульфата натрия // *Металлург*. 2019. № 9. С. 15-21
9. Grudinsky P., Pasechnik L., Yurtaeva A., Dyubanov V., **Zinoveev D.** Recovery of scandium, aluminum, titanium, and silicon from iron-depleted bauxite residue into valuable products: a case study // *Crystals*. 2022. Vol. 12. 1578. <https://doi.org/10.3390/cryst12111578>
10. Khanna R., Konyukhov Y., **Zinoveev D.**, Jayasankar K., Burmistrov I., Kravchenko M., Mukherjee P. S. Red mud as a secondary resource of low-grade iron: a global perspective // *Sustainability*. 2022. Vol. 14. 1258. <https://doi.org/10.3390/su14031258>

Патенты

- 1) Патент № 2787918 С1 Российская Федерация, МПК С21В 13/00, С22В 7/00. способ извлечения железа из красного шлама : № 2022103971 : заявл. 16.02.2022: опубл. 13.01.2023 / **Д. В. Зиновеев**, П. И. Грудинский, В. Г. Дюбанов
- 2) Патент № 2782894 С1 Российская Федерация, МПК С22В 3/10, С22В 7/00, С22В 21/00. способ комплексной переработки красных шламов : № 2022111373 : заявл. 26.04.2022: опубл. 07.11.2022 / **Д. В. Зиновеев**, П. И. Грудинский, В. Г. Дюбанов, Л. А. Пасечник.