

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.722:54-116:54.056

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПРОДУКТАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ И БОКСИТОВ

© 2022 г. Л. А. Пасечник^а, *, В. М. Скачков^а, С. А. Бибанаева^а,
И. С. Медянкина^а, В. Г. Бамбуров^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 14.10.2021 г.

После доработки 07.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Бокситы и красный шлам глиноземного производства характеризуются высоким содержанием соединений железа и могут рассматриваться в качестве перспективного сырья для получения магнетита. Гидротермальная обработка в щелочной среде боксита Североуральского бокситового рудника, красного шлама и гематита в присутствии FeSO_4 или порошков металлов (Al, Fe, Ca, Mg, смеси $0.25\text{Mg}-0.25\text{Al}-0.5\text{Fe}$) привела к образованию магнетита в продуктах. Условия обработки определялись параметрами выщелачивания бокситов на производстве, обеспечивая высокое извлечение алюминия. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей микроскопии и измерения магнитных характеристик показано, что в присутствии FeSO_4 и металлического Al из красных шламов получены высокодисперсные продукты с содержанием магнетита 32.4 и 23.7% Fe_3O_4 соответственно. Введение порошков Fe или смеси $0.25\text{Mg}-0.25\text{Al}-0.5\text{Fe}$ при выщелачивании бокситов способствовало формированию соответственно 40.8 и 67.9% Fe_3O_4 в виде кристаллических частиц размером до 5 мкм. Высокие магнитные свойства полученных продуктов благодаря образованию магнитных фаз могут позволить провести их эффективное отделение для практического использования.

Ключевые слова: гематит, магнетит, гидротермальный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22060198

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные предприятия ежегодно складывают в отвалах сотни тысяч тонн твердых отходов, содержащих от 15 до 90% оксидов железа (FeO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4). Из-за отсутствия эффективных технологических решений различающиеся по химическому и фазовому составу в широких пределах шлаки, шламы и пыли практически не используются повторно для замены традиционного сырья. В то же время в мировой практике наблюдается положительная тенденция к рециклингу отходов, которые создают экологические и экономические проблемы [1–3]. Успешное использование отходов и низкосортных железных руд, а также направленное извлечение оксидов железа магнитным обогащением предполагают их предварительную намагничивающую обработку восстановлением [4–6], окислением [7, 8] или термическим разложением [9]. Не менее распространенными являются гидрохимические подходы к синтезу магнитных фаз [10–12], которые являются компонентами коллоидов [12], ферромагнитных газовых датчиков и сенсоров [13, 14], сорбентов, пигментов [15, 16] и др. мате-

риалов, в том числе биомедицинских [17]. Области использования железосодержащих слабо- и сильномагнитных материалов обусловлены их химическим и фазовым составом, структурными и физическими свойствами [12, 18], которые, в свою очередь, определяются способом получения. Одним из эффективных методов синтеза и модификации оксидов является автоклавная обработка в жидкой среде, которая приводит к образованию оксидных, неоксидных или металлических частиц с контролируемой формой и размером [19, 20].

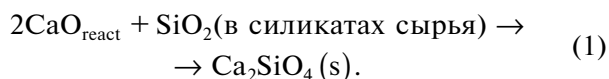
Перспективным источником железа является красный шлам (**КШ**) — остаток после извлечения алюминия из бокситов методом Байера, представляющий собой многофазную смесь и содержащий 35–65% гематита Fe_2O_3 и до 3% магнетита Fe_3O_4 [21, 22]. Являясь основными спутниками в бокситах и структурными аналогами минералов бемита $\alpha\text{-AlOOH}$ и гиббсита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, железосодержащие гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ и лимонит (гидрогематит) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в высокощелочных растворах при температурах выше 200°C переходят в оксид железа Fe_2O_3 , обладающий различной способно-

Таблица 1. Химический состав КШ и боксита СУБР, мас. %

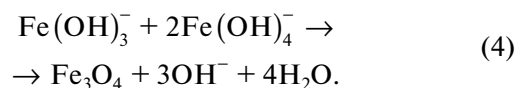
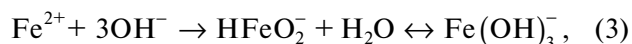
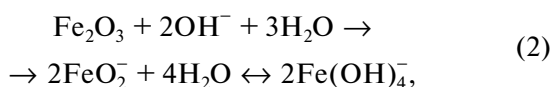
Сырье	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O
КШ	43.4	14.1	9.86	7.12	4.01	3.35
Боксит	21.3	52.4	4.49	3.45	1.98	0.51

стью к гидратации. Если для гидрогематита этот процесс необратим, то гетит при сгущении обводняется с образованием коллоидно-растворенной гидроокиси железа, что все вместе ухудшает отделение высокодисперсных частиц красного шлама от алюминатного раствора [23].

Близость ионных радиусов Al³⁺ (0.57 Å) и Fe³⁺ (0.67 Å) объясняет существование твердых растворов алюмогетита, алюмогематита и др., в которых содержание Al₂O₃ достигает 15–35%. Присутствие в разбавленных растворах алюминия и кремния снижает скорость кристаллизации Fe₂O₃, а их избыточное количество приводит к образованию алюмосиликатов и гидрогранатов натрия и кальция в КШ, в которых до 30% ионов Al³⁺ могут замещать ионы Fe³⁺. Содержащиеся в КШ Al₂O₃, CaO, SiO₂ и др. предлагают удалять гидрохимическими [24, 25] или физическими методами [26], что позволит повысить содержание железа в остатке. Растворение и полное удаление алюминия из сложных минералов бокситов и КШ в щелочной среде достигается путем обменного взаимодействия извести с алюмосиликатами с образованием более устойчивых соединений, например Ca₂SiO₄, считая соотношение CaO : SiO₂ основным параметром процесса по реакции (1) [23, 27]:



Выщелачивание алюминия из КШ в присутствии извести одновременно приводит к образованию магнетита в обесщелоченном остатке вследствие наличия собственных восстановителей, например S²⁻-ионов и органических флокулянтов, а также других ионов, которые непосредственно не участвуют в восстановлении железа(III), но оказывают положительное влияние на этот процесс [28, 29]. Таким образом, синтез магнетита Fe₃O₄ при взаимодействии анионов Fe(OH)₄⁻, продуктов гидратации гематита [23], и феррит-анионов Fe(OH)₃⁻, дополнительно вводимых в пульпу КШ [29, 30] или образующихся в восстановительной атмосфере, описывается реакциями (2)–(4).



Рассматриваемые процессы перспективны в отношении железосодержащих отходов (КШ) и природного сырья (боксита) для получения в составе низкощелочных остатков магнетита. Этот подход позволит повысить комплексность переработки минерального сырья не только благодаря извлечению алюминия в раствор, но и получению полезного магнетитсодержащего продукта. Таким образом, в настоящей работе предложен синтез магнетита в составе продуктов гидротермальной обработки техногенного красного шлама и природного боксита, исследованы морфология и фазовый состав оксидов железа, получаемых в присутствии FeSO₄ или металлов-восстановителей, с сохранением высокого извлечения алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали NaOH, Ca(OH)₂, α-Fe₂O₃ (гематит), FeSO₄ · 7H₂O и алюминий гранулированный (все реактивы марки “ч. д. а.”), магниевую стружку (МГС-99, ГОСТ 804-93) и железо карбонильное (ос. ч., ТУ 6-09-3000-78). Образцы красного шлама и боксита Североуральского бокситового рудника (СУБР) были получены с Богословского алюминиевого завода (Свердловская область) с влажностью 20–30 мас. %, высушены при 125°C и растерты.

Состав сырья и условия гидротермальной обработки (выщелачивания) приведены в табл. 1 и 2. Эксперименты проводили в автоклаве Paгг 4560 объемом 450 мл при температуре 220–250°C и давлении 15–25 атм. при перемешивании со скоростью 100 об/мин в течение 1–2 ч. Для получения щелочной пульпы использовали 30%-ный раствор NaOH при соотношении жидкой фазы к твердому сырью 10 : 1. В пульпу вводили соответствующее количество Ca(OH)₂, FeSO₄ или порошков металлов. По окончании обработки автоклав самопроизвольно охлаждали до 80–85°C, затем из разгерметизированного реактора выгружали пульпу и отфильтровывали щелочной алюминатный раствор, а твердый остаток промывали горячей дистиллированной водой, высушивали при 125°C до постоянного веса и растирали для получения порошкообразных образцов.

Химический состав твердых фаз определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000). Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых продуктов проводили в Центре коллективного пользования “Рентгеноструктурный анализ” ИХТТ УрО РАН

Таблица 2. Сырье железа и условия гидротермальной обработки

Сырье	Продукт	Ca(OH) ₂ , мас. %	Магнетизирующая добавка, мас. %	Время, ч	t, °C	p, МПа
КШ	МКШ1	0.3	10 FeSO ₄	2.0	250	19.5
	МКШ2	0	5 Al	1.0	250	25.0
	МБ1	0	10 Ca	1.0	220	25
	МБ2	0	5 Mg	1.0	220	15.5
	МБ3	10	5 Fe	1	220	25
	МБ4	0	10 смеси 0.25Mg–0.25Al–0.5Fe	1.0	220	20.0
α-Fe ₂ O ₃	МГем	0	10 FeSO ₄	2.0	250	15.5

Таблица 3. Результаты гидротермальной обработки

Продукт	Содержание в продукте, мас. %			ω(Al ₂ O ₃), %	ω _{magn} (Fe ₂ O ₃), %
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄		
МКШ1	3.50	20.1	32.4	75.9	61.7
МКШ2	7.50	22.5	23.7	89.0	51.3
МБ1	10.0	49.5	11.4	78.1	18.7
МБ2	17.5	34.9	0.93	77.2	2.6
МБ3	9.80	15.5	40.8	94.4	72.5
МБ4	4.80	4.0	67.9	97.5	94.4
МГем	—	36.5α-/29.6γ-	33.9	—	35.1

на дифрактометре Shimadzu XRD700 с использованием CuK_α-излучения (5° < 2θ < 70°, шаг 0.03°). Идентификацию фаз осуществляли по базе рентгенографических порошковых стандартов JCDD PDF2 (USA, Release 2016). Морфологию и химический состав образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, снабженного рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250. Магнитную восприимчивость измеряли с помощью вибрационного магнетометра VSM-5T (Cryogenic Ltd) при комнатной температуре в магнитных полях до 10 кЭ.

Степень извлечения алюминия ω(Al₂O₃) (%) рассчитывали на основе содержания алюминия в исходном сырье $m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{исх}}$ (г) и конечных продуктах $m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{кон}}$ (г) по формуле (5):

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3), \% = 100\% \times (1 - m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{кон}} / m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{исх}}). \quad (5)$$

С учетом полного перехода дополнительно вводимого железа в магнетит рассчитывали степень конверсии гематита в магнетит ω_{magn}(Fe₂O₃) (%) исходя из количества непрореагировавшего гематита в остатке $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{кон}}$ (г) по отношению к исходному содержанию в сырье $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{исх}}$ (г) по формуле (6):

$$\omega_{\text{magn}}(\text{Fe}_2\text{O}_3), \% = 100\% \times (1 - m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{кон}} / m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{исх}}). \quad (6)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов были получены магнетитсодержащие (магнетизированные) шламы (МКШ) и бокситы (МБ), дифрактограммы которых приведены на рис. 1. Данные РФА и химического анализа (табл. 3) свидетельствуют о существенном снижении алюминийсодержащих фаз в продуктах по сравнению с сырьем, а также об изменении количественного соотношения фаз оксидов железа. При обработке КШ в присутствии FeSO₄ и появлении восстановителя в пульпе, как и ожидалось, часть гематита переходит в магнетит Fe₃O₄. Общее содержание железа в продуктах увеличивается за счет растворения алюминия с соответствующим извлечением ω(Al₂O₃), а также в результате введения железосодержащих добавок.

В образце МКШ1 при выщелачивании в присутствии Ca(OH)₂ и FeSO₄ содержание магнетита Fe₃O₄ (32.4%) соответствует степени конверсии гематита (51.9%) от исходного его количества в КШ. Обработка синтетического α-Fe₂O₃ в этих же условиях в присутствии FeSO₄ приводит к син-

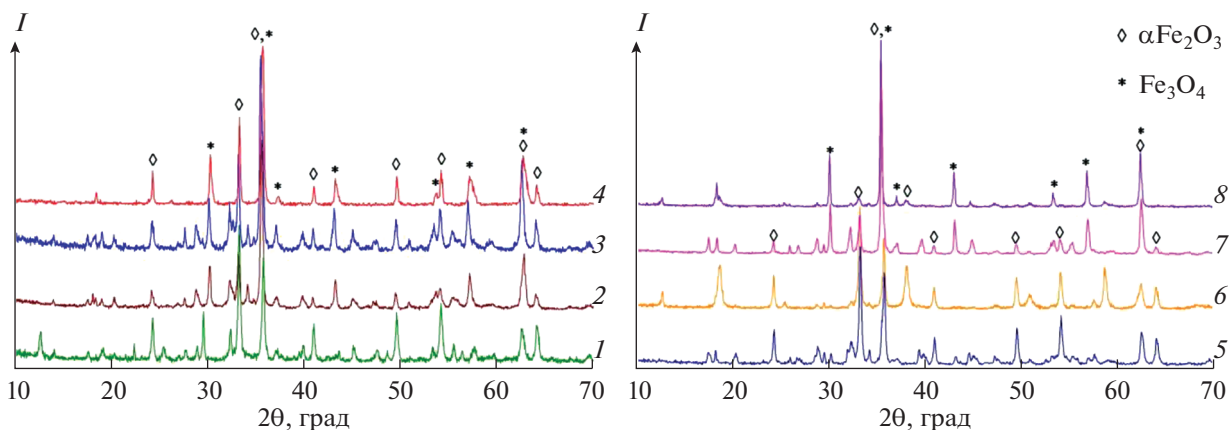


Рис. 1. Дифрактограммы исходного КШ (1) и продуктов обработки: МКШ1 (2), МКШ2 (3), МГем (4), МБ1 (5), МБ2 (6), МБ3 (7), МБ4 (8).

тезу в магнетизированном образце МГем практически такого же количества (33.9%) магнетита Fe_3O_4 и появлению 29.6% маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, суммарное количество образовавшегося Fe_3O_4 обеспечивается взаимодействием частично гидратированного гематита с вводимыми ионами Fe(II) , а в КШ дополнительно конверсией в присутствии собственных восстановителей при обработке в течение 2 ч. В работе [31] продолжительность полного фазового перехода гематита в магнетит в присутствии этилендиамина достигает 9 ч. Общее время синтеза наностержней Fe_3O_4 в присутствии мочевины через формирование композита $\text{Fe(OH)}_2\text{--FeOOH}$, в котором гидроксид железа Fe(OH)_2 осаждается на поверхности гетита FeOOH , составляет 24 ч [32]. Тем не менее высокая эффективность конверсии гематита из КШ (96.4%) может быть достигнута путем увеличения до 25% дозировки FeSO_4 также при обработке в течение 2 ч [29].

Растворение в щелочной среде металлического Al приводит к появлению газообразного водорода, который является восстановителем. Несмотря на достаточное количество водорода, образующегося при обработке КШ в присутствии выбранной дозы металла, полного фазового перехода в образце МКШ2 не происходит. Количество Fe_2O_3 в остатке сокращается до 22.5 мас. %, и появляется 23.7 мас. % Fe_3O_4 . Этот результат показывает наличие динамического равновесия между оксидами железа в щелочной среде, а также подтверждает преимущественный механизм синтеза магнетита через взаимодействие гематита с образовавшимися анионами HFeO_2^- , а не с водородом [33].

Обработка боксита в щелочной среде в присутствии порошков металлов Fe , Ca , Mg или смеси $0.25\text{Mg--}0.25\text{Al--}0.5\text{Fe}$ не только приводит к рас-

творению алюминия, но одновременно, как и в КШ, позволяет осуществить фазовое превращение гематита в магнетит. Присутствие алюминия в боксите в фазе бемита AlO(OH) позволяет понизить температуру обработки до 220°C . Выбор металлов в работе обусловлен и ограничен реакциями, протекающими при гидрохимическом выщелачивании бокситов. Использование щелочноземельных металлов Ca и Mg взамен извести для разрушения алюмосиликатов сырья обеспечило растворение алюминия и получение магнетизированных продуктов МБ1 и МБ2. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что замена Ca на Mg оказалась менее эффективной как для извлечения глинозема (содержание Al_2O_3 остается высоким — 17.5 мас. %), так и для синтеза магнетита с величиной конверсии всего 2.6%. Ведение порошков Fe или смеси $0.25\text{Mg--}0.25\text{Al--}0.5\text{Fe}$ показывает лучшие результаты по снижению Al_2O_3 и Fe_2O_3 в остатке, при этом степень конверсии гематита в магнетит во втором случае выше и составляет 94.4%.

СЭМ-изображения на рис. 2 свидетельствуют, что морфология и размер частиц продуктов зависят от состава сырья и магнетизирующей добавки. Видно, что в магнетизированном образце МКШ1 (изображение 1 на рис. 2) сохраняется структура высокодисперсных частиц оксидов железа и алюмосиликатов исходного КШ. Во всех магнетизированных остатках от обработки бокситов вследствие растворения железосодержащих фаз, например гетита, формируются кубические и октаэдрические микрочастицы магнетита. При этом более крупные (до 5 мкм) полиэдры Fe_3O_4 обволакиваются большим количеством мелких частиц неопределенной формы. В порошках МКШ2 и МГем также обнаруживаются полиэдры Fe_3O_4 , но их размер значительно меньше или достигает 1 мкм.

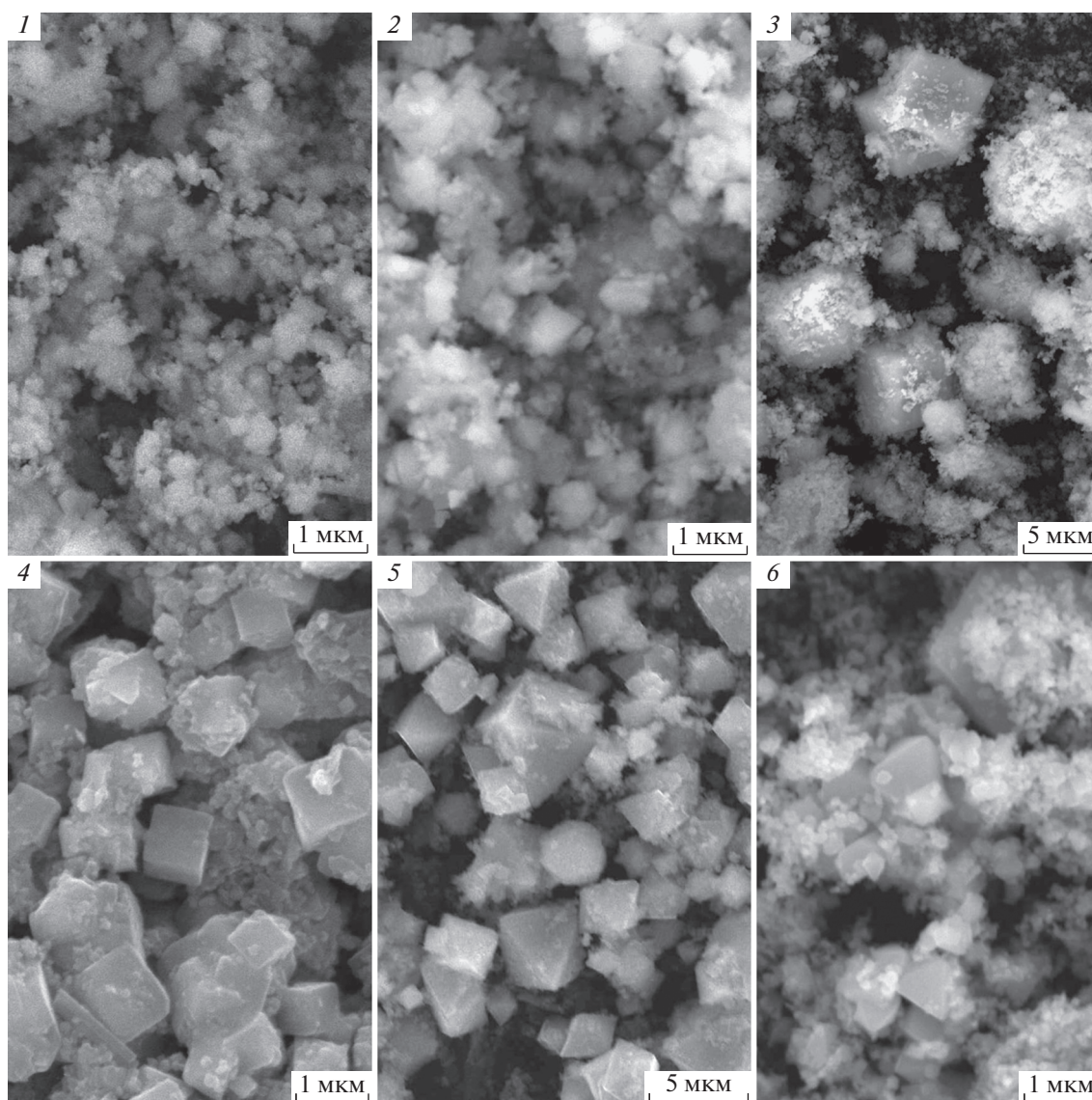


Рис. 2. СЭМ-изображения продуктов гидротермальной обработки: МКШ1 (1) МКШ2 (2), МБ1 (3), МБ3 (4), МБ4 (5), МГем (6).

Для образцов, различающихся исходным сырьем, размером частиц и содержанием оксидов железа, были получены полевые зависимости при комнатной температуре. Изотермические петли гистерезиса $M(H)$, приведенные на рис. 3, свидетельствуют об усилении ферромагнитного поведения продуктов обработки по сравнению с исходным КШ (рис. 3, кривая 1), который характеризуется коэрцитивной силой $H_C = 200$ Э, намагниченностью насыщения $M_s = 2.90$ эме/г в полях до 5 кЭ и остаточной намагниченностью $M_r = 0.34$ эме/г в нулевом поле. Слабый ферромагнетизм исходного КШ обусловлен присутствием незначительного количества магнитных примесей на фоне основного количества немаг-

нитных алюмосиликатов, карбонатов и гематита Fe_2O_3 .

Для магнетизированных продуктов намагниченность M_s возрастает от 25 и практически до 60 эме/г в соответствии с содержанием Fe_3O_4 на фоне непрореагировавшего Fe_2O_3 и других немагнитных фаз. Для образцов МГем и МБ4, характеризующихся различным составом оксидов железа, кривые намагничивания полностью совпадают. Поэтому на рис. 3 приведена только одна кривая 1 для МГем, в котором достаточно высокая величина $M_s = 57.5$ эме/г обусловлена суммарным присутствием магнетита и маггемита $\gamma-Fe_2O_3$ на фоне 36.5% непрореагировавшего гематита. Это же значение M_s установлено для магнетизированно-

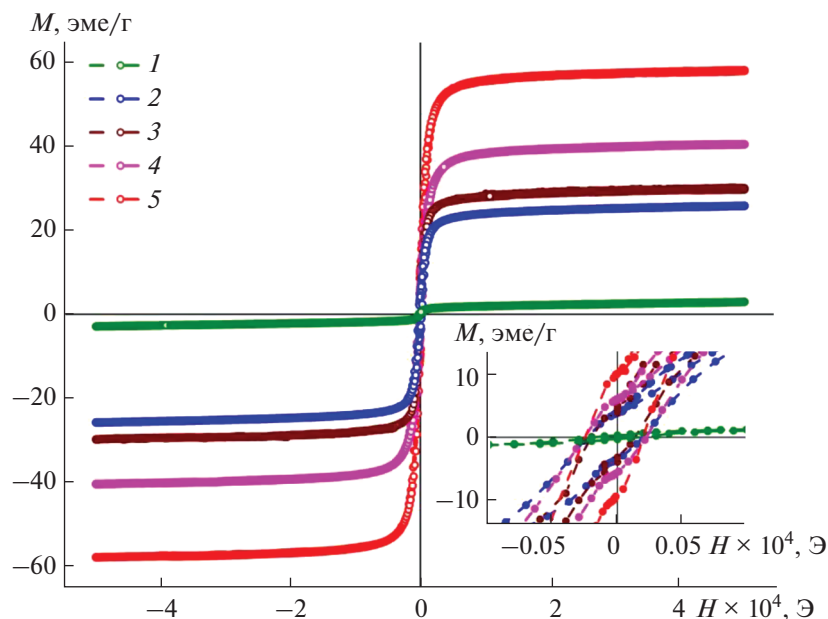


Рис. 3. Кривые намагничивания при комнатной температуре исходного КШ (1) и продуктов гидротермальной обработки: МКШ2 (2), МКШ1 (3), МБ3 (4), МГем (5). На вставке приведена увеличенная центральная часть графика для иллюстрации величины гистерезиса.

го боксита МБ4, содержащего 67.9% Fe_3O_4 и соизмеримое с МГем количество немагнитных компонентов. Остаточная намагниченность M_r полученных образцов возрастает в том же порядке (вставка на рис. 3).

Магнитные свойства полученных продуктов сравнимы со значениями $M_s = 43.8$ эме/г и $H_C = 104$ Э при 300 К для магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированного термолизом $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ на воздухе при 350°C [34]. В то же время максимальная намагниченность насыщения существенно ниже величины $M_s = 97.4$ эме/г для наночастиц магнетита, полученных в гидротермальных условиях [34]. Для магнитного концентрата, содержащего 34.2% Fe_3O_4 и 24.8% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, эта величина составляет 65.5 эме/г [29]. Снижение M_s является не только следствием условий получения, определяющих состав железосодержащих фаз (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), но в большей степени присутствием немагнитных примесей, влияющих на общую намагниченность насыщения всего образца. Однако присутствие магнетита частично в виде монокристаллов также может приводить к увеличению намагниченности насыщения, как это наблюдается в порошках магнетизированных бокситов МБ3 и МБ4. В целом синтезированные магнетитсодержащие порошковые материалы состоят из частиц и агрегатов микронных размеров, обладающих многодоменной структурой, для которой наблюдаются достаточно высокие значения коэрцитивной силы $H_C = 200$ Э. Причиной

высокой коэрцитивности H_C является наличие магнитокристаллической анизотропии, обусловленной формированием различных структурных полиэдров железа в двух степенях окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальной обработкой природных бокситов и отходов от их переработки – КШ – в присутствии сульфата $\text{Fe}(\text{II})$ и металлов Al, Mg, Ca, Fe были получены магнетитсодержащие материалы, обладающие свойствами, необходимыми для применения метода магнитной сепарации. Достаточно высокие значения намагниченности насыщения при комнатной температуре и кристалличность продуктов, в частности после выщелачивания бокситов, позволяют с большей эффективностью отделить магнитные оксиды железа от немагнитных фаз. Установлено высокое извлечение алюминия при выщелачивании боксита в присутствии восстановителей, которое достигает 97.5% в случае добавки смеси 0.25Mg–0.25Al–0.5Fe, при этом формирование крупнокристаллических частиц магнетита улучшает седиментационные качества магнетизированного остатка в щелочной пульпе по сравнению с высокодисперсным исходным КШ. В технологическом плане этот положительный эффект приводит к снижению потерь щелочей (соединений алюминия и натрия) с твердым остатком от гидротермального выщелачивания при разделении автоклавной пульпы.

Следует отметить, что растворение устойчивого гематита (как синтетического, так и сформировавшегося ранее при выщелачивании бокситов в составе КШ), последующее восстановление ионов железа(III), последующее зарождение и рост полиэдрических частиц Fe_3O_4 требуют большего времени, чем растворение природных минералов железа в бокситах. Полученные результаты подтверждают возможность создания нового подхода к получению востребованных магнитных материалов непосредственно из природного сырья, что позволит модифицировать технологию и повысить экономическую эффективность производства [35]. Перспективным будет применение в качестве магнетирующих добавок металлических отходов, стружки, пыли и др. материалов, содержащих исследованные в работе металлы. Поэтому для эффективного внедрения более чистой технологии дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию условий синтеза магнитных оксидов железа с целью снижения количества промышленных отходов и повышения комплексности использования минерального сырья.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Д.Г. Келлерман за исследование магнитных свойств и В.Т. Сурикову за проведение химического анализа синтезированных образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahamed A.M., Pons M.N., Ricoux Q. et al. // Miner. Eng.* 2021. V. 170. Art. 107030. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021>
2. *Gao L., Liu Z., Pan Y. et al. // Adv. Powder Technol.* 2020. V. 31. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.09.036>
3. *Long H., Chun T., Di Z. et al. // Metals.* 2016. V. 6. № 4. Art. 88(9). <https://doi.org/10.3390/met6040088>
4. *Grudinsky P., Zinoveev D., Yurtaeva A. et al. // J. Sustain. Metall.* 2021. V. 7. P. 858. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00400-z>
5. *Jang K.O., Nunna V.R.M., Hapugoda S. et al. // Miner. Eng.* 2014. V. 60 P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.021>
6. *Yuan S., Zhang Q., Yin H., Li Y. // J. Hazard. Mater.* 2021. V. 404. Part B. Art. 124067. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124067>
7. *Pan Y., Zhu R., Banerjee S.K. et al. // J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. P. Is. B1. 783. <https://doi.org/10.1029/1999JB900358>
8. *Sakthivel R., Vasumathi N., Sahu D., Mishra B.K. // Powder Technol.* 2010. V. 201. № 2. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.03.005>
9. *Dhupe A., Gokarn A.N. // Int. J. Miner. Process.* 1990. V. 28. № 3–4. P. 209. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(90\)90043-X](https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90043-X)
10. *Shahrashoub M., Bakhtiari S., Afrosheh F., Googheri M.S. // Colloids Surf., A.* 2021. V. 622. Art. 126675. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126675>
11. *Shilova O.A., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 3. P. 426. [Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 398.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620030134>
12. *Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. // Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. № 6. P. 489. [Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.] <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
13. *Shkerin S.N., Kyz'min A.V., Gyrdasova O.I. et al. // Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 52. № 2. P. 154. [Шкерын С.Н., Кузьмин А.В., Гырдасова О.И. и др. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 2. С. 172.] <https://doi.org/10.1134/S1023193517020124>
14. *Bazuev G.V., Gyrdasova O.I., Novikov S.I. et al. // Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 9. P. 932. [Базуев Г.В., Гырдасова О.И., Новиков С.И., Кузнецов А.Ю. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 997.] <https://doi.org/10.1134/S0020168516090028>
15. *Yavuz E., Tokaloğlu Ş., Patat Ş. // Food Chem.* 2018. V. 263. P. 232. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.134>
16. *Рухлядева М.С., Никоненко Е.А., Исмагилова Г.В. и др. // Хим. технология.* 2017. Т. 18. № 5. С. 218.
17. *Huang G., Lu C.-H., Yang H.-H. // Novel nanomaterials for biomedical, environmental and energy applications.* 2019. P. 89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814497-8.00003-5>
18. *Roca A.G., Marco J.F., Serna C.J. et al. // J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 18577. <https://doi.org/10.1021/jp075133m>
19. *Vladimirova E.V., Dmitriev A.V., Kandaurov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 6. P. 689. [Владимирова Е.В., Дмитриев А.В., Кондауров М.В. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 64. № 6. С. 565.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619060160>
20. *Pan Z., Wang Y., Huang H. et al. // Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 10. P. 12515. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.124>
21. *Agrawal S., Dhawan N. // Miner. Eng.* 2021. V. 171. P. 107084. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107084>
22. *Archambo M.S., Kawatra S.K. // Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2021. V. 42. № 4. P. 222. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1720982>

23. *Ни Л.П., Гольдман М.М., Соленко Т.А. и др.* Окислы железа в производстве глинозема. Алма-Ата: Наука, 1971. 127 с.
24. *Zinoveev D., Pasechnik L.A., Fedotov M. et al.* // *Recycling*. 2021. V. 6. № 2. P. 38.
<https://doi.org/10.3390/recycling6020038>
25. *Liu Y., Naidu R.* // *Waste Manage.* 2014. V. 34. № 12. P. 2662.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.003>
26. *Trushko V.L., Utkov V.A., Bazhin V.Y.* // *Metall. Min. Proc.* 2017. V. 227. P. 547.
<https://doi.org/10.25515/PMI.2017.5.547>
27. *Smith P.* // *Hydromet.* 2017. V. 170. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.011>
28. *Li X.B., Wang Y.L., Zhou Q.S. et al.* // *Hydromet.* 2018. V. 175. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.004>
29. *Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Bogdanova E.A. et al.* // *Hydromet.* 2020. V. 196. Art. 105438.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105438>
30. *Lu J.F., Tsai C.J.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. Art. 230.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-230>
31. *Lian S., Wang E., Kang Z. et al.* // *Solid State Commun.* 2004. V. 129. Is. 8. P. 485.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.11.043>
32. *Wang Y., Li X., Zhou Q. et al.* // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 189. Art. 105126.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105126>
33. *Krasil'nikov V.N., Gyrdasova O.I., Tyutyunnik A.P. et al.* // *Dokl. Chem.* 2018. V. 481. № 4. P. 161. [*Красильников В.Н., Гырдовска О.А., Тютюнник А.П. и др.* // *Докл. АН.* 2018. Т. 481. № 4. С. 386.]
<https://doi.org/10.1134/S0012500818080013>
34. *Ge S., Shi X., Sun K. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. № 31. P. 13593.
<https://doi.org/10.1021/jp902953t>
35. *Demortière A., Panissod P., Pichon B.P. et al.* // *Nanoscale*. 2011. V. 3. P. 225.
<https://doi.org/10.1039/C0NR00521E>