

УДК 669.712:542.61

Пасечник Лилия Александровна

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, г. Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91
e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Яценко Сергей Павлович

главный научный сотрудник,
профессор, доктор химических наук,
Институт химии твердого тела УрО РАН
e-mail: yatsenko@ihim.uran.ru

Скачков Владимир Михайлович

кандидат химических наук,
научный сотрудник,
Институт химии твердого тела УрО РАН
e-mail: vms@weburg.me

Медянкина Ирина Сергеевна,

аспирант, младший научный сотрудник,
Институт химии твердого тела УрО РАН
e-mail: lysira90@mail.ru

Сабирзянов Наиль Аделевич

заведующий лабораторией,
доктор технических наук,
Институт химии твердого тела УрО РАН
e-mail: sabirzyanov@ihim.uran.ru

**АКТИВАЦИЯ СОРБЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ
ОБРАБОТКОЙ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА
И МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ****Аннотация:*

Изучены процессы активации сорбционных свойств красных шламов глиноземного производства и продуктов их переработки воздействием минеральными кислотами и диоксидом углерода. Исследованы процессы сорбции и десорбции ионов меди из кислых растворов. Приведено сопоставление сорбционных характеристик модифицированных шламов. Показана перспективность данного направления использования шламов в рамках разработки технологии утилизации техногенных отходов.

Ключевые слова: красные шламы, модификация, активация, сорбент, сточные воды, нейтрализация

Pasechnik Liliya A.

candidate of chemical sciences,
senior researcher
The Institute of solid state chemistry, UB RAS.
620990, Yekaterinburg, 91, Pervomayskaya st.
e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Yatsenko Sergey P.

chief researcher,
Dr. of chemical sciences, professor,
The Institute of solid state chemistry, UB RAS
e-mail: yatsenko@ihim.uran.ru

Skachkov Vladimir M.

candidate of chemical sciences, researcher,
The Institute of solid state chemistry, UB RAS
e-mail: vms@weburg.me

Medyankina Irina S.

post-graduate, junior researcher,
The Institute of solid state chemistry, UB RAS
e-mail: lysira90@mail.ru

Sabirzyanov Nail A.

the head of the laboratory,
Dr. of technical sciences,
The Institute of solid state chemistry, UB RAS
e-mail: sabirzyanov@ihim.uran.ru

**ACTIVATION OF RED MUDS SORPTION
ABILITY BY CARBON DIOXIDE
AND MINERAL ACIDS PROCESSING***Abstract:*

The processes of activation sorption properties of alumina production red muds and products of their processing by mineral acids and carbon dioxide are studied. The sorption and desorption of copper ions in acidic solutions are investigated. The comparison of sorption characteristics of modified muds is given. This approach prospects of muds using as part of developing the technology of man-made wastes utilization are shown.

Key words: red muds, modification, activation, sorbent, sewage, neutralization.

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Комплексной программы Уральского отделения РАН № 15-11-3-20

Введение

Щелочной отход глиноземного производства – красный шлам (КШ) является токсичным и оказывает негативное влияние на окружающую среду. Действующие в Свердловской области два алюминиевых завода (ОАО «УАЗ-СУАЛ» и ОАО «БАЗ-СУАЛ») накопили на своих шламовых полях более 100 млн т этого отхода и ежегодно добавляют еще до 2,5 млн т. Экологические катастрофы, вызванные складированием таких шламов, в последние годы все чаще приводят к страшным последствиям и даже жертвам среди населения: прорыв дамбы в 2010 г в г. Айка (Венгрия), неоднократные землетрясения в районе г. Пин-Го (КНР), полевые уносы шлама в районах «Трех ущелий» (КНР), шламохранилища Николаевского глиноземного завода (Украина) и др.

Одним из путей масштабного использования КШ может быть его применение в качестве сорбционного материала для очистки сточных и шахтных вод от токсичных металлов. При этом важно отметить, что очистка растворов от токсичных веществ осуществляется не только за счет сорбции металлов шламом, но и при нейтрализации кислых стоков щелочным подшламовым раствором. Общая минерализация технологических сбросов горно-обогатительных комбинатов Урала достигает 20 – 30 г/дм³, а концентрация токсичных металлов (Pb, Cu, Zn, Cd, Ni и др.) может достигать до ~1 г/дм³ [1]. Исследования по сорбции шламами показали перспективность в отношении ионов меди [2], кадмия [3, 4], свинца и цинка [5], мышьяка (V), хрома (VI), молибдена и фосфора [6, 7].

Состав КШ гидрохимической ветви глиноземного производства (Байера) разных предприятий может сильно различаться в зависимости от технологии и исходного сырья (табл. 1), поэтому создание на основе КШ эффективного адсорбента требует определенных исследований.

Таблица 1

Состав гидрохимических шламов глиноземных предприятий, мас. %

Предприятие	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂
ОАО «БАЗ-СУАЛ»	14,2	43,4	15,5	9,6	4,1
НАСКО «Три ущелья», КНР	26,4	5,3	17,5	19,5	4,0

В данной работе на примере сорбции меди определена возможность использования шламов исходного и обработанного путем их активации минеральными кислотами и диоксидом углерода.

Результаты и их обсуждение

Карбонизированный красный шлам (ККШ), полученный в промышленном карбонизаторе из исходного красного шлама (КШ) гидрохимической ветви глиноземного производства ОАО «БАЗ-СУАЛ», имеет состав, мас. %: 14,5 Al₂O₃; 12,1 SiO₂; 43,4 Fe₂O₃; 2,8 TiO₂; 10,5 CaO; 4,2 Na₂O и др. микрокомпоненты в десятых и сотых долях %. Отжатый на фильтр-прессе КШ обрабатывался в мешалке содовым раствором (5% Na₂CO₃) Ж:Т=4:1 и перекачивался в карбонизатор для обработки печным газом в течение суток. После разгрузки аппарата получен раствор состава, кг/м³: 68 Na₂CO₃, 28 NaHCO₃ (50,1 Na₂O_{общ}); другие компоненты, мг/дм³: 12 Al, 13 K, 25 Ti, 45 Zr, 15 Ca, 1 Si, 3 Fe, 1 Cr, 5 V, 1 Hf, 0,017 Th, 0,034 U, 3,5 Sc. Извлечение скандия составило 17,7 % от содержания в шламе. Обработка шлама печными газами приводит к нейтрализации (рН с 11,8 снижается до ≤8,4), т. е. шлам становится менее токсичным для окружающей среды. Содержание углекислого газа в отмытом ККШ достигает 3 % [8, 9].

Кислотная обработка КШ проводилась серной и соляной кислотами. В зависимости от концентрации кислот и выбранных условий (температуры и продолжительности обработки) создаются разные условия вскрытия минерального состава КШ. Для растворов серной кислоты установлена меньшая селективность разделения компонентов шлама и худшая вскрываемость при равных концентрациях кислот. Повышение исходной концентрации серной кислоты более чем на $150 - 200 \text{ г/дм}^3$ увеличивает извлечение иттрия, титана и железа и практически не влияет на переход в раствор скандия и алюминия. Недостатком сернокислотного вскрытия является образование тонкодисперсных осадков сульфатов кальция, проходящих через фильтры. При более высоких концентрациях серной кислоты происходит загипсовывание пульпы (патент РФ №2140998). Сопоставление результатов сернокислотного и солянокислого вскрытия КШ [10] позволило сделать вывод, что для удовлетворительного извлечения редких элементов с минимальным содержанием макрокомпонентов лучшим является предварительное использование $5 - 7 \%$ раствора HCl (патент РФ №2057196). Последующая обработка серной кислотой позволяет наряду с извлечением редких металлов получить гипс и алюможелезистый коагулянт – эффективный продукт для очистки сточных вод. При слабокислотной, как и при карбонатной обработке КШ содовым раствором, шлам становится более аморфизированным (рыхлым) за счет увеличения параметров кристаллической решетки алюмосиликатов (цеолитов), которые являются природными минеральными ионообменниками.

Природные минералы: шабазит $(\text{CaNa}_2)(\text{Si}_2\text{AlO}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, стильбит $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – имеют трехмерную каркасную решетку, состоящую из ажурной структуры тетраэдров и содержащую до 50% от общего объема кристалла пустот и каналов. Элементарные пакеты, собранные в стопки, удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного притяжения и водородными связями. Размеры этих кристаллов находятся в микро- и наноразмерном диапазоне. Отверстия из каналов в полости цеолита образованы кольцами атомов кислорода и являются наиболее узкими местами каналов. Ограниченные их размеры в цеолитах обуславливают обмен лишь небольших ионов (щелочных, щелочноземельных, Ni, Ca, Zn). Шлам глиноземного производства примерно на половину состоит из глинистых соединений с аналогичной структурой. Дополнительная обработка (модифицирование) способствует увеличению удельной поверхности.

Изменение фазового и химического состава и других свойств исходных и модифицированных шламов изучали методами РФА, ДТА и ИК-спектроскопии. По результатам РФА основу исходного КШ (ОАО «БАЗ-СУАЛ») составляют: гематит Fe_2O_3 (с наложением рутила TiO_2), магнетит (титаномагнетит) Fe_3O_4 , трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бемит/гиббсит $\gamma\text{-AlOOH}/\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, кальцит CaCO_3 . Соединения алюминия также представлены цеолитами – канкринитом $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1-2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, каолинитом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мусковитом $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ломонтитом $\{\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}\}[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$, до нескольких долей процентов каждого. Химический анализ ККШ показывает снижение концентраций Na_2O до менее $1,5 \%$, а также глинозема на $1 - 2 \%$ и соединений титана, циркония, урана, тория по сравнению с исходным КШ.

Согласно термогравиметрическим исследованиям (термоанализатор TG-DTA-92, Setaram), алюминий в структуре цеолитов присутствует в виде байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$ – полиморфной разновидности гидроксида алюминия, образующейся при старении аморфного гидроксида или при длительном контакте с углекислым газом. Такой мелкокристаллический байерит ($3 - 4 \text{ мкм}$) в отличие от гиббсита, разлагающегося ступенчато, имеет на кривой ДТА один интенсивный эффект одностадийной дегидратации. При $430 - 460^\circ\text{C}$ происходит образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при $700 - 760^\circ\text{C}$ – разложение кальцита. Убыль массы при нагревании шламов до 900°C увеличивается с $6,65$ для КШ до $7,91 \%$ для ККШ за счет повышенного содержания карбонатного углерода.

ИК-спектры исследуемых образцов записывали на ИК-Фурье спектрометре (Vertex 80, Bruker) в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$, образцы шламов для съемки готовили в

виде суспензии в вазелиновом масле. Интенсивная полоса при 3400-3600 см^{-1} и слабая 1630 см^{-1} относятся к колебаниям свободной и связанной воды, что соответствует водонасыщенным гидроксидным формам соединений алюминия и кремния. Валентные и деформационные колебания тетраэдрических SiO_2^- и CO_3^{2-} -ионов накладываются и проявляются глубокой полосой около 1000 – 1100 см^{-1} и среднеинтенсивной 1370 – 1395 см^{-1} , что свидетельствует об их координации в комплексные соединения в карбоалюмосиликатах (а не присутствие в виде кварцевого песка). Для CO_3^{2-} -иона в кальците пространственная группа D_3 разрешает появление полос при 880, 1425 и 685 см^{-1} . Карбонат-ион в большем количестве, содержащийся в обработанном шламе, проявляется еще и при 1450 см^{-1} широкой полосой некоординированного иона. Вибрационные колебания по связям М-О для Fe-О и Al-О проявляются высокоинтенсивными узкими полосами при 465 и 560 см^{-1} .

Модифицированные шламы как после солянокислой, так и после карбонатной обработки были исследованы для сорбции меди из слабокислого медьсодержащего раствора. В определенный объем стандартного слабокислого раствора меди вводили навеску модифицированного шлама. Одновременно проводили холостой опыт с использованием дистиллированной воды. Остаточная концентрация меди, а также значения pH водной фазы пульпы в зависимости от времени контакта приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Сорбция меди на шламах, модифицированном обработкой 5 – 7% HCl (КШ/HCl) и карбонизированном (ККШ/ NaHCO_3)

Масса шлама 5 г, объем р-ра 100 мл	Остаточная концентрация меди, г/дм ³				pH пульпы
	0	2 ч	5 ч	24 ч	
КШ/HCl+ вода	0	0	0	0	3,25
КШ/HCl+ р-р 1г/дм ³ Cu	1,0	0,86	0,79	0,71	2,60
ККШ/ NaHCO_3 +вода	0	0	0	0	10,3
ККШ/ NaHCO_3 + р-р 1 г/дм ³ Cu	1,0	0,36	0,01	0,02	5,75
ККШ/ NaHCO_3 + р-р 2 г/дм ³ Cu	1,0	0,05	-	0,001	5,15

Таблица 3

Сорбционная емкость шламов по отношению к меди

Сорбент	Раствор 5 г/дм ³ Cu, мл	Масса шлама, г	Емкость шлама, мг Cu/г КШ / значение pH пульпы		
			1 сут	2 сут	3 сут
КШ/HCl	100	1,0	163/1,168	212/4,11	227/4,11
КШ/ NaHCO_3	100	1,0	207/1,78	222/4,28	246/4,28

Представленные результаты свидетельствуют, что ККШ в кислой среде обладает значительной емкостью >200 мг Cu/1г шлама (3,4 ммоль Cu/1 г ККШ). Сорбция меди ККШ происходит более активно, чем обработанным соляной кислотой или исходным шламом. Сопоставление сорбционного извлечения цветных металлов из шахтных вод различными ионитами [11] свидетельствует, что ККШ обладает большей суммарной емкостью. В частности, для ионита (Purolite S 930+) статическая обменная емкость (СОЕ) составляет 0,025 мг-экв/дм³, а суммарную емкость по меди имеем 34,01 г/дм³ или 45,3 мг/1г сорбента, т. е. в 5 раз более низкую. Для целого ряда других ионитов суммарная емкость значительно ниже (Purolite S 984, Lewatit TP-207, КФГМ-7 и др.) [11].

На основании изучения динамики сорбции меди шламами КШ и ККШ выявлено, что равновесие не достигается даже по истечении 2-х суток контактирования (рис. 1).

При этом сорбция меди ККШ выше, чем исходным КШ. Количественное содержание меди по результатам химического анализа КШ и ККШ составило 1,6 и 3,3 %, соответственно. Вторая ступень сорбции шламами из свежих растворов меди показала еще большее расхождение величин сорбции. При этом емкость ККШ снизилась на треть, а емкость КШ – вдвое (рис. 2). Нейтрализующая способность шламов позволила повысить значения pH кислых медьсодержащих сульфатных растворов с 1 – 2 до 4 – 5. Такое поведение шламов связано с длительностью установления термодинамического равновесия в гетерогенных системах в результате физических и химических взаимодействий.

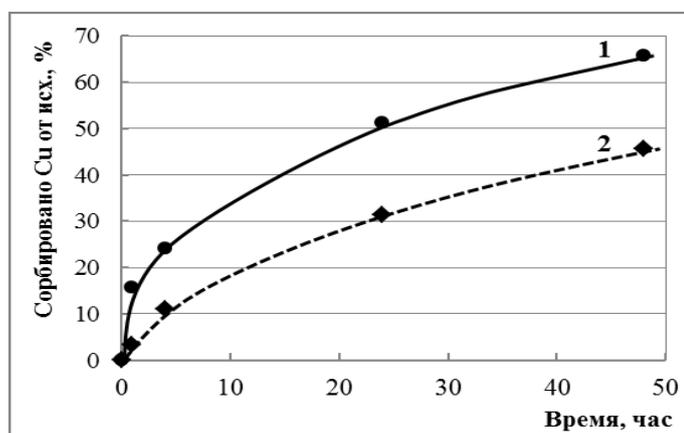


Рис. 1 – Изотермы сорбции меди шламами:
1 – карбонизированным; 2 – исходным

По данным РФА шламов после сорбции установлено, что, помимо физического, имеют место химические превращения. В частности, при нейтрализации сульфатного раствора меди щелочной пульпой происходит осаждение в виде гидроокиси меди, а кальцит из состава шлама превращается в сульфат кальция. На микрофотографиях шламов после сорбции, кроме аморфных частиц алюмосиликатов, визуализируются сформированные игловидные и призматические кристаллы сульфата кальция. Исходный КШ не имеет такой кристаллической фазы (рис. 3). Такие превращения будут способствовать дополнительной нейтрализации кислотных сточных вод.

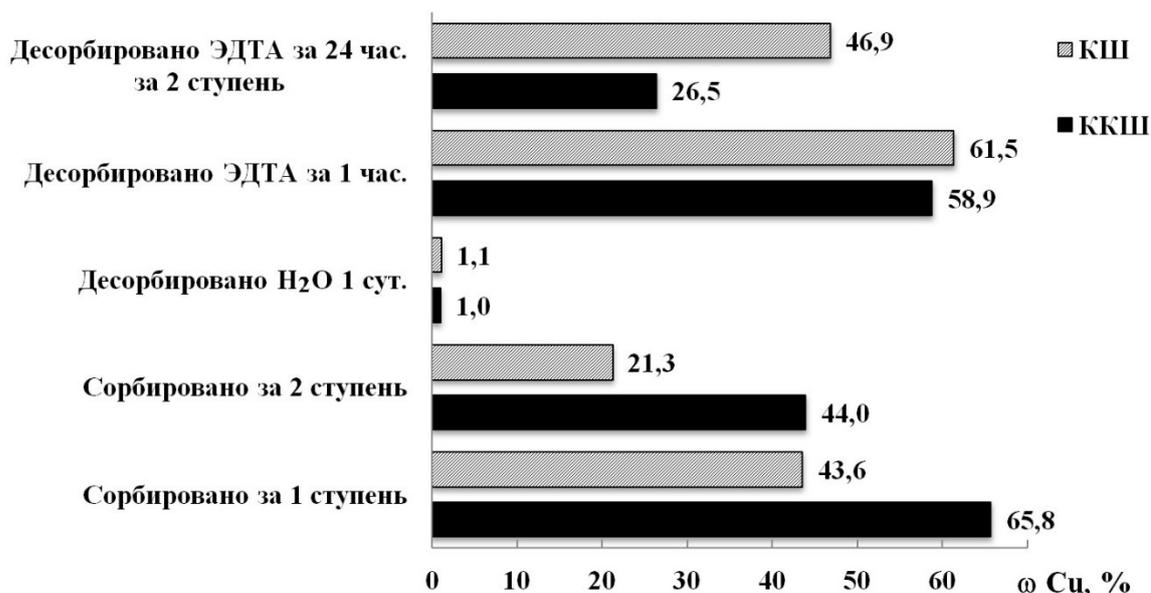


Рис. 2 – Данные по сорбции и десорбции меди ККШ и КШ

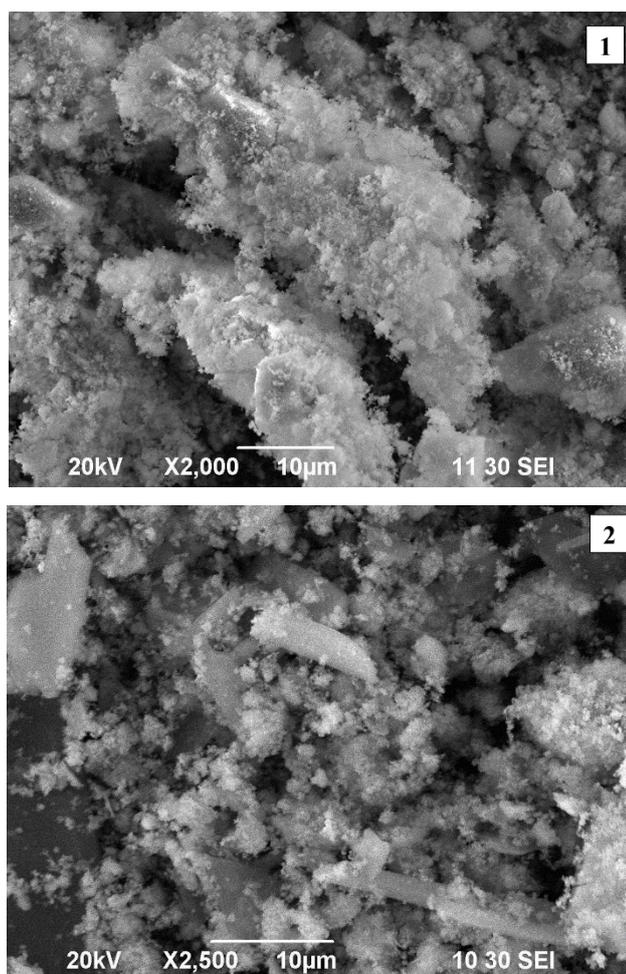


Рис. 3 – СЭМ-микрофотографии шламов: 1 – карбонизированный шлам до сорбции, 2 – карбонизированный шлам после сорбции меди

Важным моментом при использовании сорбента также является возможность десорбции осажденного элемента с получением более концентрированного раствора, чем исходно взятый. Для этой цели возможно использование растворов комплексообразователей. В работе перевод адсорбированной на ККШ меди в меньший объем изучен на примере ЭДТА в сопоставлении с промывкой шламов дистиллированной водой.

Обработка насыщенных медью шламов водой в течение 1-х суток показала, что выход меди наблюдается в количестве около 1 %. Такая величина десорбции не отвечает за физически или химически связанную медь в шламах, а, наиболее вероятно, вызвана вымыванием меди из остатка исходного медного раствора, захваченного самим шламом при фильтрации. Десорбция раствором ЭДТА уже в течение 1 часа позволила закомплексовать большую часть меди и извлечь около 60 % Cu независимо от взятого на десорбцию шлама. Повторное использование одного и того же раствора ЭДТА на второй ступени десорбции позволило дополнительно извлечь медь из новых порций шламов. При этом исследование в динамическом режиме в течение 1 суток показало, что более активный сорбент ККШ отдает медь труднее, чем медьсодержащий исходный шлам (см. рис. 2). Для смещения равновесия реакции комплексообразования ЭДТА с ионами меди требуется более концентрированный раствор комплексона, а также проведение дальнейших исследований по выявлению особенностей химических и физических процессов с участием сложных многокомпонентных гетерогенных систем, таких как шламы глиноземного производства.

На станциях нейтрализации и осветления стоков глиноземных заводов необходимо обрабатывать большие объемы сильно защелоченных промвод. Для осветления

воды обычно используют коагулянты на основе сульфатов алюминия и железа. Однако для промстоков с повышенным содержанием щелочи такие коагулянты не применимы, поскольку не дают нейтрализующего эффекта.

Использование для нейтрализации технической серной кислоты вызывает обильное образование мути и взвеси. Получаемый после сернокислотного вскрытия и последующего высаливания серной кислотой коагулянт содержит смесь сульфатов и кислых сульфатов алюминия и сульфатов железа со значительным количеством свободной серной кислоты. В пересчете на оксиды в такой пульпе содержится, масс. %: Al_2O_3 до 10, Fe_2O_3 до 10 и в том числе серной кислоты (включая свободную H_2SO_4) 20 – 40 % (патент РФ №2085509). Способ очистки щелочных сточных вод завода «БАЗ-СУАЛ» предусматривает введение коагулянта в количестве 0,1 – 2,5 кг/м³ с последующим перемешиванием и отстаиванием [12]. Применение коагулянта обеспечивает более высокую эффективность очистки (табл. 4). Содержание взвешенных веществ снизилось с 273 мг/дм³ для способа, используемого в настоящее время, до 29 мг/дм³.

Таблица 4

Результаты применения коагулянта для очистки щелочных стоков

Промстоки	Щелочность, мг/дм ³	pH	Суммарное содержание взвешенных веществ, мг/дм ³
Исходные	93/620	8,6/11,7	242/314
После нейтрализации серной кислотой	71/80	7,7/8,3	218/273
После применения коагулянта	62/78	7,6/7,7	32/29

Примечание: числитель – регулярные стоки, знаменатель – аварийные сбросы

Для получения одинакового нейтрализующего эффекта требуется в 3 – 5 раз меньше коагулянта, чем кислоты. Вероятно, имеет место синергетический эффект. Производительность аппаратов очистительных сооружений возрастает более чем в 1,5 раза, и улучшается качество сточных вод.

Таблица 5

Результаты осветления природных вод алюможелезистым коагулянтом

Проба	Содержание, мг/дм ³			pH	Цветность, градус	
После осветления $Al_2(SO_4)_3$, дозировка 100 мг/дм ³	0,6	0,0	100	5,5	5,0	
После осветления коагулянтом с дозировкой, эквивалентной $Al_2(SO_4)_3$, мг/дм ³ :	100	0,44	0,15	100	5,5	10,0
	80	0,22	0,14	100	5,8	3,0
Показатели питьевой воды по ГОСТ 2874-82	0,5	<0,3	500	6,0-9,0	<20	

Алюможелезистый коагулянт был использован для обработки природных вод. Результаты осветления воды в сравнении с контролируруемыми показателями по содержанию алюминия, железа, сульфатов, цветности и pH для питьевой воды (согласно ГОСТ 2874-82) приведены в табл. 5. Установлено, что полученные значения по очистке

с предлагаемым коагулянтом соответствуют требованиям ГОСТ. Создание очистной установки с использованием разработанного коагулянта в масштабах алюминиевого завода (1270 т/год 12 % коагулянта) вместо используемой в настоящее время серной кислоты позволит не только снизить содержание примесей в стоках, но и дополнительно получить оксид иттрия (3000 кг/год) и ангидрита /двухводного гипса – 6800/8600 т/год [10]. Указанный объем производительности ОПУ при существующих отпускных ценах позволяет окупить капитальные затраты за срок менее 2,5 года.

Заключение

Выполненные комплексные исследования подтверждают экономическую целесообразность полной гидрохимической переработки шламов глиноземного производства по блочным технологиям с получением концентратов редких элементов (Sc, Y, Zr, Ti), коагулянта, гипса, карбонизированного шлама. В результате представленных данных в статье показано, что модифицированный (карбонизированный) шлам может найти применение для очистки, например, от ионов меди (II) и других токсичных цветных металлов со снижением их содержания до ПДК и одновременной нейтрализации кислых техногенных стоков. При использовании варианта кислотного вскрытия шлама с извлечением редких металлов выделяемый алюможелезистый сернокислотный коагулянт найдет эффективное применение для очистки щелочных сточных вод глиноземных предприятий взамен сернокислотной нейтрализации стоков.

Литература

1. Медяник Н.Л. Экологические аспекты переработки техногенных вод медноколчеданных месторождений Южного Урала / Н.Л. Медяник, О.В. Мунтяну, А.М. Строкань // Химическая технология: тезисы докладов Междунар. конф. по химической технологии ХТ'07, г. Москва, 17 - 23 июня 2007 г. - Т. 2. – М.: ЛЕНАНД, 2007. – С. 272 - 274.
2. Орлов С.Н. Адсорбция ионов меди (II) из водных растворов на отходах глиноземного производства / С.Н. Орлов, К.А. Бурков, М.Ю. Скрипник // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – Вып. 12. – С. 1946 - 1949.
3. Муравьева С.А. Исследование адсорбционных закономерностей ионов кадмия на диоксиде титана и красном шламе / С.А. Муравьева, К.В. Козлов // Актуальные проблемы биологической и химической экологии: материалы междунар. практической конф. г. Москва, 26 - 29 ноября 2012 г. – М.: МГОУ, 2012. – С. 127 - 128.
4. A study a removal of cadmium (II) from aqueous solution by adsorption on red mud / Kumar S., Singh D., Upadhyay M. et al. // Research Journal of Chemical Science. – 2014. – Vol. 4(4). – P. 44 - 53.
5. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals / Laura S., Paola C., Pietro M. // Journal Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 136. – Is. 2.– P. 324 - 329.
6. Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste) / Paola Castaldi, Margherita Silvetti, Stefano Enzo, Pietro Melis // Journal Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 175. – Is. 1-3.– P. 172 - 178.
7. Терехова М.В. Исследование адсорбционных закономерностей анионов на поверхности красного шлама / М.В. Терехова, С.М. Русакова // Известия МГТУ «МАМИ». – 2013. – № 3. – Т. 1. – С. 147 – 151.
8. Яценко С.П. Карбонизация пульпы красного шлама глиноземного производства с извлечением скандия / С.П. Яценко, И.Н. Пягай // Химическая технология. – 2009. – Т. 10. – № 4. – С. 231 - 237.
9. Утилизация шлама глиноземного производства / И.Н. Пягай и др. // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 11. – С. 1736 - 1740.



-
10. Селективное извлечение иттрия из шламов глиноземного производства / Л.А. Пасечник и др. // Цветные металлы. – 2013. – № 12. – С. 39 - 44.
 11. Сорбционная технология извлечения цветных металлов из шахтных вод / К.Л. Тимофеев и др. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2012. – № 6. – С. 7 - 10.
 12. Гидрохимическая переработка шламов глиноземного производства / С.П. Яценко и др. // Экология и промышленность России. - 2012. – № 11. – С. 10 - 13.