

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23>**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ РУД ТОМТОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

Научная статья

Деревянко М.С.^{1,*}, Зиновеев Д.В.², Статник Е.С.³, Петелин А.Л.⁴^{1,3,4} Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Российская Федерация² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Российская Федерация³ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (maksim.derevyanko.96[at]mail.ru)

Аннотация

Объектом исследования данной работы была выбрана руда Томторского месторождения (участок «Южный»), которая в отличие от руд участков «Буранный» и «Северный» практически не исследована и содержит меньшее количество редкоземельных металлов (РЗМ) и большее количество железа, марганца и ниобия. В работе проведено термодинамическое моделирование поведения компонентов образца в ходе водородного восстановления, а также выполнены эксперименты по восстановлению образцов руды. Эксперименты проводили в атмосфере водорода с использованием нагревательного устройства TS1500. Целью восстановительных процессов являлось выделение металлического железа, которое оказывает негативное влияние на извлечение РЗМ гидromеталлургическими методами, и одновременное обогащение руды ниобием марганцем и РЗМ. Авторы обращают внимание, что выделение и получение соединений РЗМ из данной руды будет описано в следующих работах.

Ключевые слова: Томторская руда, железный концентрат, водородное восстановление, зерна железа, РЗМ.**A STUDY OF THE BEHAVIOUR OF FERROMANGANESIAN RARE-METAL ORE COMPONENTS OF THE TOMTOR DEPOSIT IN HYDROGEN REDUCTION PROCESSES**

Research article

Derevyanko M.S.^{1,*}, Zinoveev D.V.², Statnik Y.S.³, Petelin A.L.⁴^{1,3,4} National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russian Federation² Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russian Federation³ Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation

* Corresponding author (maksim.derevyanko.96[at]mail.ru)

Abstract

The object of the study of this work was the ore of Tomtor deposit ("Yuzhny" section), which unlike the ores of "Buranniy" and "Severnii" sections is virtually unexplored and contains less rare-earth metals (REM) and more iron, manganese and niobium. In the work, thermodynamic modelling of behaviour of sample components during hydrogen reduction was conducted and experiments on reduction of ore samples were carried out. Experiments were conducted in hydrogen atmosphere using TS1500 heating device. The aim of reduction processes was the extraction of metallic iron, which has a negative impact on REM extraction by hydrometallurgical methods, and simultaneous enrichment of ore with manganese niobium and REM. The authors emphasize that the extraction and recovery of REM compounds from this ore will be described in the following works.

Keywords: Tomtor ore, iron concentrate, hydrogen reduction, iron grains, rare-earth metals.**Введение**

Томторские руды представляют собой месторождение редкоземельных металлов в Якутии. Расположение Томторского комплексного редкометалльного месторождения находится на северо-западе Республики Саха Российской Федерации, в 400 км к югу от побережья моря Лаптевых, на водоразделе рек Удя и Чимара [1], [2], [3].

Массив Томтор занимает площадь 300 км² и отличается хорошо развитой зоной гипергенеза. С породами массива Томтор связано комплексное редкометалльное месторождение [4]. Месторождение является одним из самых богатых в мире с точки зрения содержания в руде редкоземельных металлов (РЗМ) и крупнейшим по запасам ниобия. Оно было открыто в 1977 г. при проведении поисково-оценочных работ на алмазы, бокситы, фосфор и редкие металлы [5].

Месторождение включает три участка: «Буранный», «Северный» и «Южный». Участок «Буранный» — самый богатый по содержанию редкоземельных металлов и ниобия. К настоящему времени предложено несколько способов переработки руд этого участка: окислительно-восстановительная плавка, термохимическое разложение, алюминотермическое восстановление, гидromеталлургические способы с кислотнo-щелочным и щелочно-щелочным способами [6]. Участок «Северный» включает карбонатные железомарганцевые руды с высоким содержанием редкоземельных металлов и ниобия. При этом по содержанию марганца эти руды не уступают по качеству основным марганцевым рудам месторождений России.

Руды Томторского месторождения содержат большое количество фосфора, который, как хорошо известно, практически полностью переходит в металлическую фазу в ходе карботермического восстановления [1], [2]. Поэтому в данной работе с целью снижения содержания фосфора в металле, а также, принимая во внимания повышенный

интерес к использованию водорода в восстановительных процессах в последнее время для восстановления железосодержащих фаз руды в качестве восстановителя, использовали аргоно-водородную смесь.

Из всех трех участков «Южный» изучен меньше всего. Он включает руду с относительно низким содержанием редкоземельных металлов, ниобия и марганца, но с высоким содержанием железа. Гидрометаллургические методы, которые предложены для переработки руды участка «Буранный», непригодны для участка «Южный» Томторского месторождения из-за высокого содержания в них железа. Более рационально использовать для переработки этой руды двухстадийную схему с извлечением на первом этапе железа и дальнейшие переработки остатка гидрометаллургическими методами. Поэтому решению имеющихся вопросов, связанных с переработкой данной руды, и будет посвящено данное и последующие исследования.

Методы и принципы исследования

2.1. Исходные материалы

Руда Томторского месторождения участка «Южный» относится к пироклор-монацит-крандаллитовой разновидности фосфатно-редкометалльных руд и богата содержанием минералов редкоземельных элементов [7], [8]. Из-за тонкодисперсности и сложного химико-минералогического состава исследуемая руда не может быть обогащена традиционными методами. Химический состав руды представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав руды

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.1>

Fe ₂ O ₃ , %	MnO, %	CaO, %	P ₂ O ₅ , %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	MgO, %	∑R ₂ O ₃ , %	BaO, %	SrO, %	Nb ₂ O ₅ , %	F, %	П.П. П.
55,8	5,62	5,28	2,55	1,81	1,8	1,38	1,12	0,37	0,25	0,1	0,10	15,96

2.2. Описание эксперимента

Восстановление руды проводили на термостолке TS 1500 LINKAM SCIENTIFIC INSTRUMENT (Великобритания) (Рис. 1).



Рисунок 1 - Высокотемпературный столик TS1500

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.2>

Руду массой 120 мг помещали в алундовый тигель диаметром 7 мм. После закрепления тигля с образцом на сапфировом диске $d = 8\text{ мм}$ и $h = 2.5\text{ мм}$ включали подачу смеси водород + аргон и нагревали образец до требуемой температуры со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C/минуту}$. Атмосферу внутри установки поддерживали на протяжении всего опыта вплоть до окончания процесса охлаждения. Нагрев осуществлялся снизу и с боков, обеспечивая равномерную передачу тепла с выдержкой при заданной температуре в течение 30 минут. Управление температурой осуществляли посредством блока температурного контроля TMS94/1500, температурным сенсором служила платиново-родиевая

термопара S-типа. Корпус, крышка и окно столика имеют водяное охлаждение, что позволяло избежать перегрева термостолка. Наблюдение происходящих изменений в образце осуществляли через оптический микроскоп.

2.3. Определение размеров зерен восстановленного железа

После восстановительной обработки были приготовлены металлографические шлифы для микроскопических исследований.

Исследования микроструктуры восстановленных образцов проводили по методике, описанной в работе [9]. Для каждого образца делали по 16 снимков на оптическом микроскопе Olympus GX51 при увеличении $\times 250$. Полученные снимки соединяли вместе и анализировали в программе Image Pro Plus. В качестве характеристики среднего размера зерна использовали средний диаметр Фере по всем направлениям. Диаметр Фере – расстояние между двумя параллельными прямыми, ограничивающими объект перпендикулярно определенному направлению. Зёрна размером менее 1 мкм в расчёте не учитывали.

2.4. Синхронный термический анализ образцов

Для измерения использовали калориметр теплового потока STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH. Образцы анализировали в корундовых тиглях с крышками. В качестве образца сравнения использовали пустой корундовый тигель. Измерения проводили в инертной атмосфере чистого аргона (>99,9999%). Перед измерением камеру печи трижды вакуумировали и заполняли во избежание окисления образца, происходящего при высоких температурах в присутствии остаточного кислорода [10]. Образец массой 120 мг нагревали со скоростью нагрева 10 °C/мин до 1200 °C. Охлаждение осуществляли с теми же скоростями, что и нагрев.

2.5. Методы анализа образцов

Рентгенофазовый анализ был проведен с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Биллерика, Массачусетс, США) согласно следующим параметрам: геометрия на отражение (Брегга-Брентано), рентгеновская трубка с медным анодом ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$, $\lambda = 1.54433 \text{ \AA}$, максимальная мощность 1600 Вт), шаг сканирования 0.01° , количество накоплений 1. Последующую обработку полученных спектров производили в программе Match! (CRYSTAL IMPACT, Бонн, Германия).

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan VEGA3 (TESCAN ORSAY HOLDING, Брно, Чехия) был использован для исследования микроструктуры полученных порошков. Изображения получали с помощью детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ, токе 300 пА, диаметре пучка 65 нм, расстоянии от полюсного наконечника до поверхности исследуемого образца 15 мм, размере кадра 2048x2048 пикселей и размере пикселя 245 нм. Рентгеноспектральный микроанализ был проведен на базе описанного выше СЭМ с помощью энергодисперсионного детектора X-MAX (Oxford Instruments, Абингдон, Великобритания) с активной площадью кристалла 20 мм² при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 1 нА путем накопления элементных карт в течение 30 минут.

Для грубой оценки среднего содержания железа на поверхности частиц импульсы рентгеновского излучения набирали от областей площадью 250 мкм², сравнимой с площадью частиц.

Основные результаты и их обсуждение

3.1. Исследование фазового состава и микроструктуры руды Томторского месторождения участка «Южный»

3.1.1. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА)

На рис. 2 представлена дифрактограмма исходной руды.

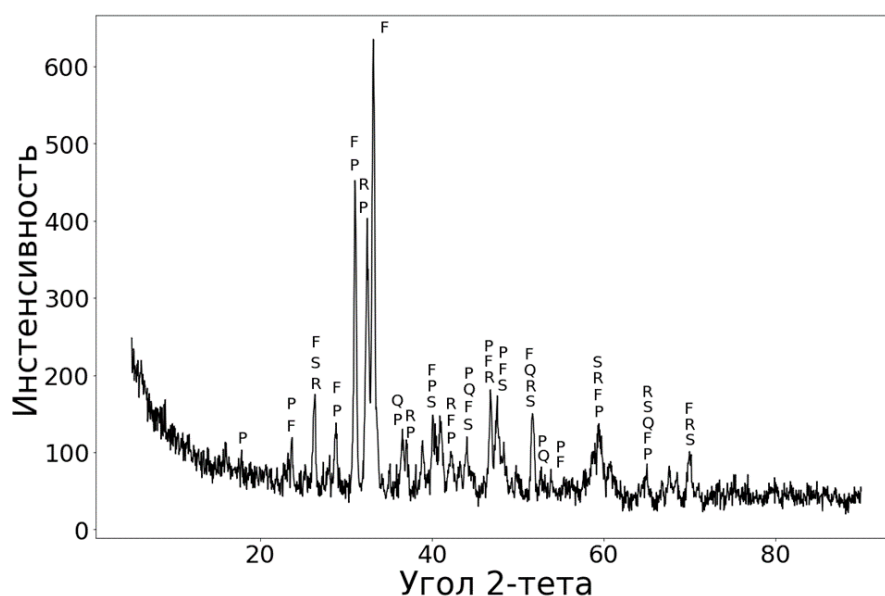


Рисунок 2 - Дифрактограмма руды Томтор «Южный»:

S - Сидерит (FeCO_3); R – Родохрозит MnCO_3 ; F – Фогит ($\text{CaAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); Q – Кварц (SiO_2); P – Фосфат Церия (CePO_4)

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.3>

Исходя из представленных данных, основными минералами руды являются минералы железа – сидерит и марганца – родохрозит. Кроме этого, в ней содержится небольшая доля кварца. Из-за небольшого количества ниобия отдельных его минералов обнаружить не удалось, а редкоземельные минералы, вероятно, в основном входят в состав монацита.

На рисунке 3 отчетливо видны размеры зерен, их форма и пространственная организация. Из чего можно сделать вывод, что Томторская руда участка «Южный» состоит из частиц, размер которых колеблется до нескольких десятков микрометров, имея при этом сложную угловатую форму.

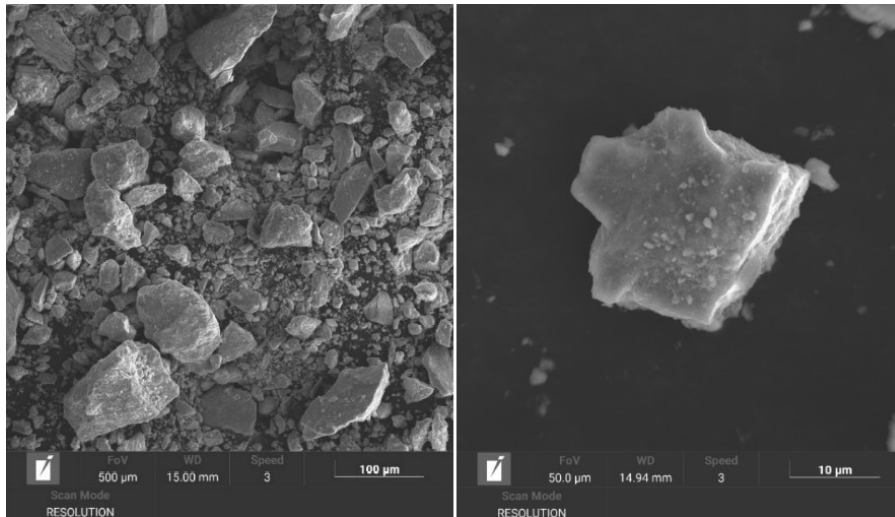


Рисунок 3 - Снимок на электронном микроскопе исходной руды
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.4>

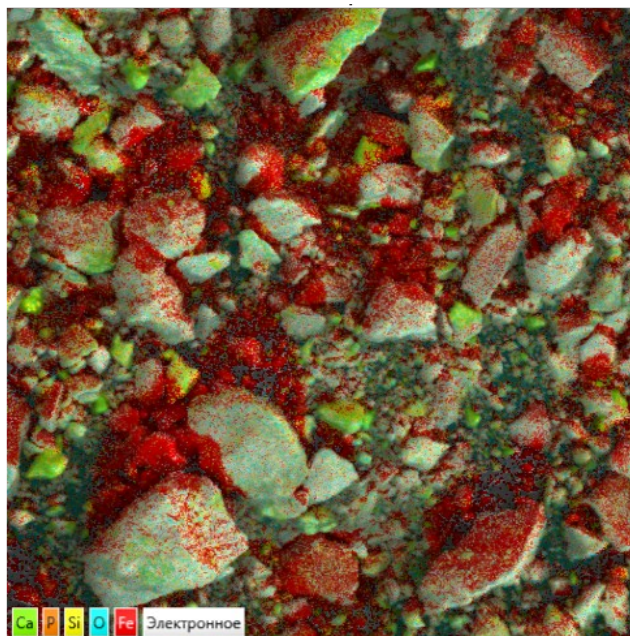


Рисунок 4 - Совмещенная карта распределения элементов по участку руды, полученная методом МРСА
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.5>

Исходя из рис. 4 видно какие из элементов в составе руды связаны друг с другом, что подтверждает существование в руде таких пород, как сидерит, родохрозит и монацит.

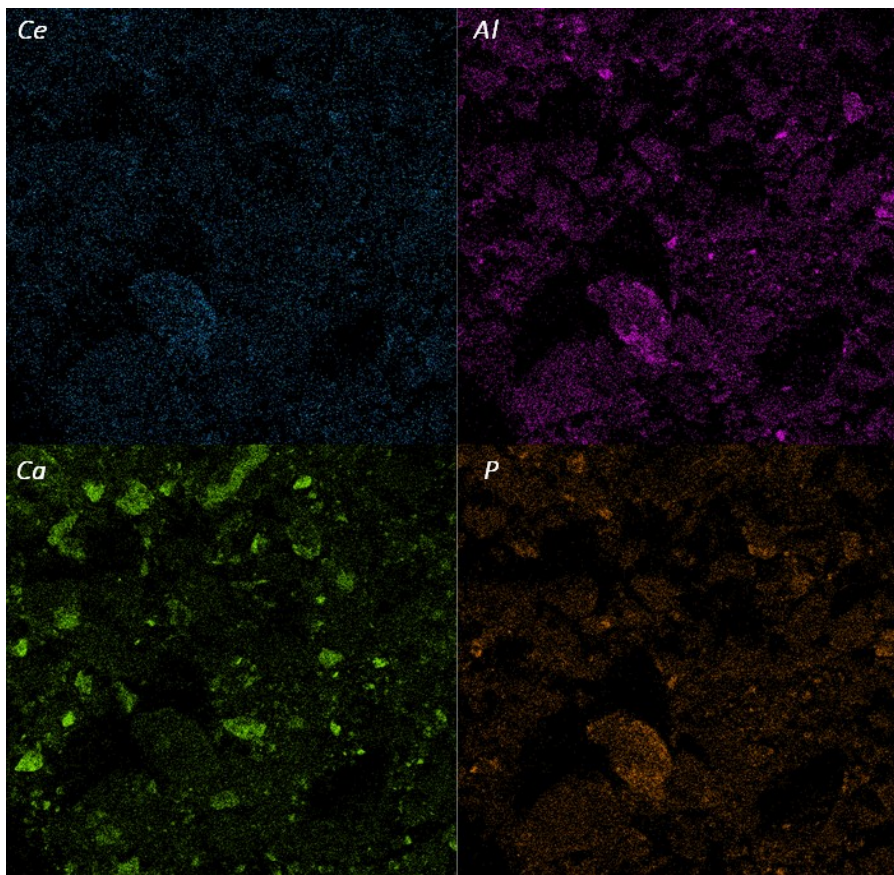


Рисунок 5 - Микроструктура руды Томтор «Южный»
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.6>

Исходя из данных рисунков 2 и 5, видно, что Mn и Fe находятся в руде в составе сидерита и родохрозита. Отчетливо заметно равномерное распределение фосфора по руде, но не исключено его образование соединений с Ca и Al. Согласно данным РФА, редкоземельные элементы присутствуют в виде монацита (CePO_4), что также подтверждается данными, представленными на рисунке 5.

3.1.2. Синхронный термический анализ исходной руды

На рисунке 6 представлены кривые Термогравиметрия-Дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ-ДСК) поведения образца исходной руды в процессе нагрева.

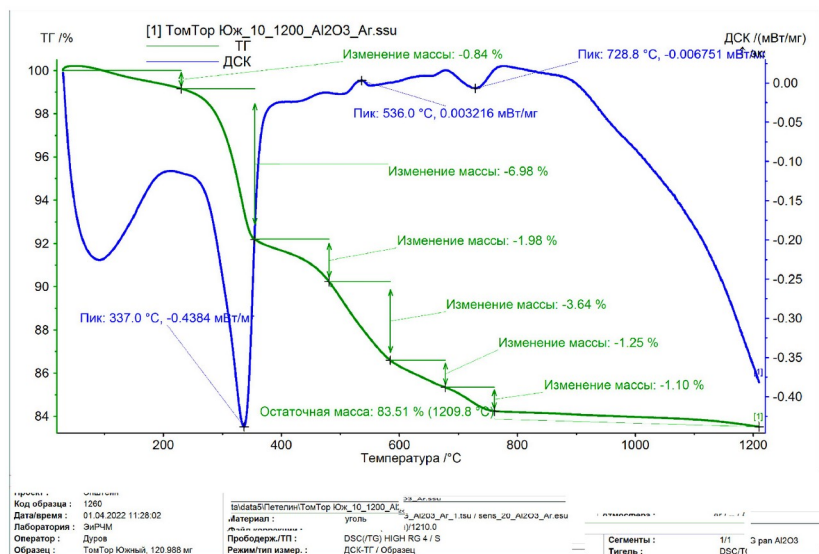


Рисунок 6 - Кривые ТГ ДСК Томторской руды
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.7>

Примечание: «Южный»

Первый провал линии ДСК, вероятно, связан с потерями влаги, а также разложением карбоната марганца на оксид марганца (II) и углекислый газ по реакции:



Пик при 337,0 °С связан с разложением карбонатов и гидратов, входящих в состав руды, а также с уходом сорбционной влаги из системы.

Мелкие пики на участке ~450 – 500 °С вероятно отвечают разложению карбоната магния

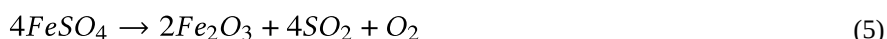
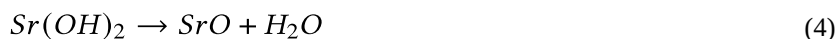


Вдобавок было замечено из практического опыта на термостоліке TS1500, что в этом диапазоне температур цвет руды менялся от горчичного к коричневому.

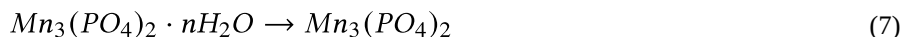
Пик при 536,0 °С: представлял собой реакцию термического разложения:



Пик при 728,8 °С: эндотермический пик. При этой температуре гидроксид стронция, сульфат железа и сульфат алюминия разлагались до соответствующих оксидов:



А кристаллогидрат ортофосфата марганца разлагался с потерей влаги до $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ в данном интервале температур по реакции:



После ~ 900 °С пошёл процесс плавления руды, поэтому линия ДСК приобрела такую кривую снижения. Дальнейшие процессы, происходящие в руде, по этому графику предсказать сложно.

Анализ ТГ-ДСК позволил отследить процессы, происходящие в руде в инертной атмосфере во время нагрева. Исходя из этого, были определены температурные интервалы процесса спекания руды и фазовые переходы ее компонентов, сопровождающиеся изменением массы.

3.2. Исследования фазового состава и микроструктуры восстановленных образцов

3.2.1. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА)

На рисунке 7 представлены дифрактограммы образцов руды, восстановленных при разных температурах.

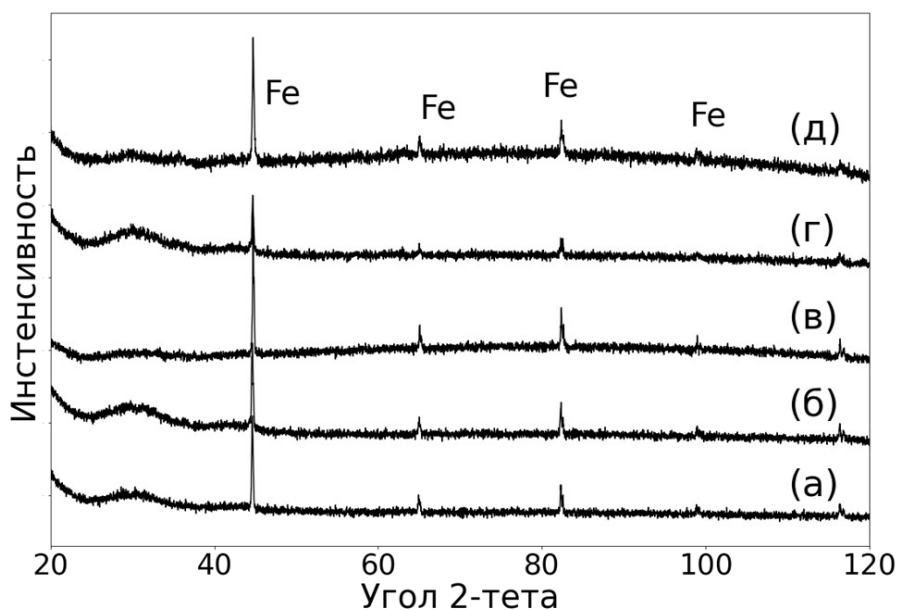
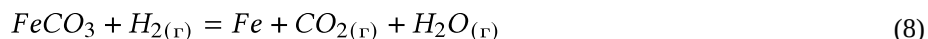


Рисунок 7 - Дифрактограммы восстановленных образцов:

a – 600 °С; *б* – 700 °С; *в* – 800 °С; *г* – 900 °С; *д* – 1000 °С

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.8>

Как видно из представленных данных, уже после восстановления при температуре 600 °С в образце отсутствуют оксиды железа, дальнейшее повышение температуры не привело к значительным изменениям в дифракционной картине. Вероятно, сидерит восстанавливается водородом при низких температурах по реакции:



На рисунке 8 представлены микроструктуры восстановленных образцов полученных при разных температурах.

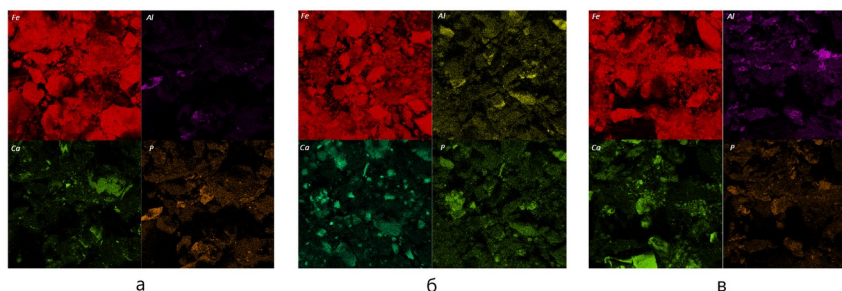


Рисунок 8 - Микроструктура восстановленных образцов:

a – 600 °С; *б* – 800 °С; *в* – 1000 °С

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.9>

Исходя из представленных данных, видно, что процесс восстановления железа начался уже при 600 °С. Результаты показали, что фосфор вначале связан с Al и Ca, при повышении температуры до 800 °С существование данных фаз остается неизменным, а уже при 1000 °С фосфор плотно связан только с Al.

3.2.2. Исследование процесса роста частиц железа в ходе восстановления руды

Известно, что размер частиц металлической фазы является определяющим фактором для их отделения от пустой породы магнитной сепарацией. С целью прогнозирования возможности отделения магнитной фазы было исследовано распределение восстановленных частиц железа по размерам после восстановления руды в интервале температур 600 – 1000°С.

На рисунке 9 представлены фотографии образцов, полученные на оптическом микроскопе, и, обработанные в программе ImageProPlus, а на рисунке 10 – зависимость относительной площади, занимаемой зернами разного размера от температуры ростом температуры.

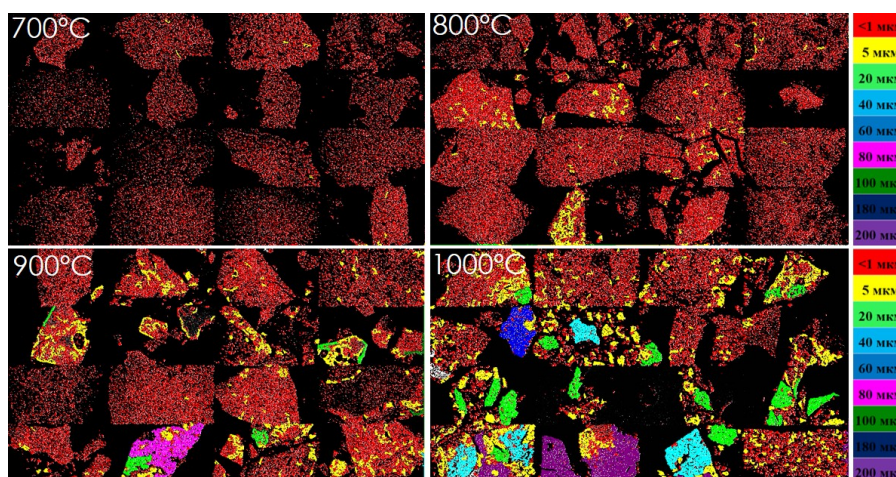


Рисунок 9 - Микроструктура образцов при различной температуре

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.10>

Примечание: фотографии обработаны в программе Image Pro Plus

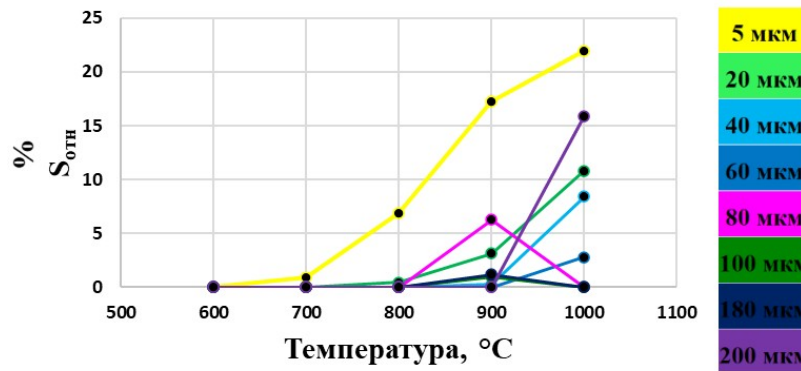


Рисунок 10 - Отношение площади, занимаемой зернами определенного размера к общей площади занимаемой зернами железа при разных температурах

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.131.23.11>

На рисунках 9-10 показано, что при температуре 700 °C размеры зерен железа не превышают 1 мкм, с увеличением температуры относительная площадь занимаемая зернами с размерами более 5–20 мкм постоянно растет. При температуре 900 °C появляются зерна с размерами 80–100 мкм, которые при дальнейшем росте температуры увеличиваются в размерах до 200 мкм, а их площадь составляет более 15%. При этом, даже после восстановления при 1000 °C более 30% площади занимают зерна с размерами 1–5 мкм. Таким образом, вероятно значительное загрязнение железного концентрата пустой породой в результате магнитной сепарации, а для повышения его качества необходимо повышение температуры восстановления или времени выдержки.

Заключение

Исходя из представленных данных можно сделать следующие выводы:

- рассмотрены начальные этапы подготовки и исследования Томторского месторождения участка «Южный», который изучен меньше всего;
- были исследованы фазовый, химический состав, а также микроструктура руды;
- учитывая данные, было показано, что месторождение имеет колоссальное содержание редкоземельных металлов (свыше 1% масс.), которые в свою очередь являются очень важным стратегическим материалом;
- данный объект был выбран неслучайно, так как речь идет о сложной оксидной системе, где восстановление отдельных оксидов имеет сложные кинетические характеристики, учитывая, что кинетика в данном исследовании определяется структурой порошковых частиц;
- результаты работы будут использованы для разработки первого этапа комплексной переработки руды, а именно извлечения железа и получения обогащенных марганцем, ниобием и РЗМ хвостов.

Финансирование

Работа частично поддержана в рамках Государственного задания РАН №075-01176-23-00

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The study was partially supported by the State Assignment of the Russian Academy of Sciences No. 075-01176-23-00 Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Zinoveev D. Reduction Smelting of Iron-manganese-ree Ores of the Tomtor Deposit / D. Zinoveev, V. Dyubanov, L. Delitsyn // Materials Science Forum. — 2020. — Vol. 989. — P. 498-503.
2. Delitsyn L.M. Processing of the Products of Segregation Smelting of the Ore from the Tomtor Deposit / L.M. Delitsyn, G.B. Melent'ev, D.V. Zinoveev [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). — 2019. — Vol. 2019. — P. 665-673.
3. Бойцов В.Е. Месторождения благородных, радиоактивных и редких металлов / В.Е. Бойцов, Г.Н. Пилипенко, Н.А. Солодов // НИИ-ПРИРОДА. — 1999. — С. 220.
4. Толстов А.В. Массив Томтор — крупнейший из редких / А.В. Толстов // Наука и техника в Якутии. — 2011. — № 2(21). — С. 16-23.
5. Энтин А.Р. О последовательности геологических событий, связанных с внедрением Томторского массива ультраосновных щелочных пород и карбонатитов (Северо-Западная Якутия) / А.Р. Энтин, А.И. Зайцев, Н.И. Ненашев [и др.] // Геология и геофизика. — 1990. — № 12. — С. 42-50.
6. ТриАрк Майнинг. — URL: <http://www.threearc.ru> (дата обращения: 17.01.2023)

7. Kravchenko S.M. The Tomtor Alkaline Ultrabasic Massif and Related REE-Nb Deposits, Northern Siberia / S.M. Kravchenko, B.G. Pokrovsky // *Econ. Geol.* — 1995. — Vol. 3(90). — P. 676-689.
8. Владыкин Н.В. Возрастные рубежи формирования щелочно-ультраосновного массива Томтор: результаты геохронологических U-Pb- и 40Ar-39Ar-исследований / Н.В. Владыкин, А.Б. Котов, А.С. Борисенко [и др.] // *ДАН.* — 2014. — № 2(454). — С. 195-199.
9. Грудинский П.И. Исследование процессов твердофазного восстановления и роста зерен железа в красном шламе в присутствии солей щелочных металлов / П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов, Д.В. Зиновеев [и др.] // *Металлы.* — 2018. — № 6. — С. 9-16.
10. Žaludová M. Experimental Study of Fe—C—O Based System above 1,000 °C / M. Žaludová, B. Smetana, S. Zlá [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2013. — Vol. 112. — P. 465-471.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Zinoveev D. Reduction Smelting of Iron-manganese-ree Ores of the Tomtor Deposit / D. Zinoveev, V. Dyubanov, L. Delitsyn // *Materials Science Forum.* — 2020. — Vol. 989. — P. 498-503.
2. Delitsyn L.M. Processing of the Products of Segregation Smelting of the Ore from the Tomtor Deposit / L.M. Delitsyn, G.B. Melent'ev, D.V. Zinoveev [et al.] // *Russian Metallurgy (Metally).* — 2019. — Vol. 2019. — P. 665-673.
3. Bojcov V.E. Mestorozhdenija blagorodnyh, radioaktivnyh i redkih metallov [Deposits of Noble, Radioactive and Rare Metals] / V.E. Bojcov, G.N. Pilipenko, N.A. Solodov // *NIA-PRIRODA [NIA-NATURE].* — 1999. — P. 220. [in Russian]
4. Tolstov A.V. Massiv Tomtor — krupnejshij iz redkih [Tomtor Massif Is the Largest of the Rare Ones] / A.V. Tolstov // *Nauka i tehnika v Jakutii [Science and Technology in Yakutia].* — 2011. — № 2(21). — P. 16-23. [in Russian]
5. Jentin A.R. O posledovatel'nosti geologicheskikh sobytij, svjazannyh s vnedreniem Tomtorskogo massiva ul'traosnovnyh shhelochnyh porod i karbonatitov (Severo-Zapadnaja Jakutija) [On the Sequence of Geological Events Associated with the Intrusion of the Tomtor Massif of Ultrabasic Alkaline Rocks and Carbonatites (North-Western Yakutia)] / A.R. Jentin, A.I. Zajcev, N.I. Nenashev [et al.] // *Geologija i geofizika [Geology and Geophysics].* — 1990. — № 12. — P. 42-50. [in Russian]
6. TriArk Majning [TriArc Mining]. — URL: <http://www.threearc.ru> (accessed: 17.01.2023) [in Russian]
7. Kravchenko S.M. The Tomtor Alkaline Ultrabasic Massif and Related REE-Nb Deposits, Northern Siberia / S.M. Kravchenko, B.G. Pokrovsky // *Econ. Geol.* — 1995. — Vol. 3(90). — P. 676-689.
8. Vladykin N.V. Vozrastnye rubezhi formirovanija shhelochno-ul'traosnovnogo massiva Tomtor: rezul'taty geohronologicheskikh U-Pb- i 40Ar-39Ar-issledovanij [Age Boundaries of the Formation of the Tomtor Alkaline-ultrabasic Massif: Results of Geochronological U-Pb- and 40Ar-39Ar Studies] / N.V. Vladykin, A.B. Kotov, A.S. Borisenko [et al.] // *DAN.* — 2014. — № 2(454). — P. 195-199. [in Russian]
9. Grudinskij P.I. Issledovanie processov tverdogfaznogo vosstanovlenija i rosta zeren zheleza v krasnom shlame v prisustvii solej shhelochnyh metallov [A Study of the Processes of Solid-phase Reduction and Growth of Iron Grains in Red Mud in the Presence of Alkali Metal Salts] / P.I. Grudinskij, V.G. Djubanov, D.V. Zinoveev [et al.] // *Metally [Metals].* — 2018. — № 6. — P. 9-16. [in Russian]
10. Žaludová M. Experimental Study of Fe—C—O Based System above 1,000 °C / M. Žaludová, B. Smetana, S. Zlá [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2013. — Vol. 112. — P. 465-471.