научный журнал

ВЕСТНИК

Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна



Серия 1

Естественные и технические науки

Nº 4/2022

УДК 661.8: 669.712.1

DOI 10.46418/2079-8199 2022 4 16

В. А. Липин¹, В. В. Медведев², С. Н. Ахмедов², Е. В. Горбачев³, Д. М. Шапот³

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна 191186 РФ, Санкт-Петербург, Большая Морская, 18

000 «Алюмпроект»

199053 РФ, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 18, лит. А, пом. 3-Н

000 «Гибридные удобрения»

199053 РФ, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 18, лит. А, пом. 3-Н

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГРАНАТСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

🛮 В. А. Липин, В. В. Медведев, С. Н. Ахмедов, Е. В. Горбачев, Д. М. Шапот, 2022

Красный шлам, который является отходом при производстве глинозема из бокситов, рассматривался как сырье для получения различных пигментных материалов. Предложены технические решения по переработке красного шлама с получением железооксидных пигментов через стадию образования железистых гидрогранатов на примере красного пигмента. Исследование гидрогранатсодержащих пигментов включало определение гранулометрического, химического и минералогического составов, физико-химических и физико-механических свойств. Основными фазами в пигменте являются гидрогранат андрадитового типа, катоит и канкринит. Показано, что полученные пигменты состоят из отдельных шарообразных частиц и их агрегатов крупностью до 20–30 мкм, соотношение α-Fe₂O₃ и δ-FeOOH в красном пигменте составляет 7:3, что и придает ему данный цвет. Свойства получаемого пигмента по основным параметрам — гранулометрическим характеристикам, светостойкости, маслоемкости, укрывистости, красящей способности, диспергируемости — не уступают существующим аналогам. Полученный пигмент может быть применен для окрашивания различных строительных материалов — бетона, тротуарной плитки, черепицы и т. п. Эффективность предлагаемых технических решений заключается в возможности получать пигменты с заданными физико-химическими свойствами из отходов глиноземного производства, в том числе, регулируемыми цветовыми характеристиками. Данные технические решения, с учетом химического состава и физических свойств исходных компонентов, позволяют создать такое производство, при котором различные виды пигментов можно выпускать на одной унифицированной линии химического оборудования.

Ключевые слова: красный шлам, пигменты, гидрогранаты, укрывистость, светостойкость, маслоемкость.

Введение

Железооксидные пигменты представляют собой природные или искусственные материалы, окрас которых определяется присутствием в их составе оксидов и гидроксидов железа. Почти все соединения железа окрашены: желтые пигменты являются гидратами оксида железа (II), красные — оксидом железа (III), черные — оксидом железа (II, III), а коричневые — гидратированным оксидом железа (II) или смесью желтых и красных пигментов. Мировой рынок потребления железооксидных пигментов составляет более 1,5 млн. тонн в год. Железооксидные пигменты используются в лакокрасочных, строительных материалах, в производстве пластмассы, бумаги, стекла, керамики, кормов, удобрений, косметики, реактивов и т. д. [1]—[3].

Природные пигменты получают из горных пород, содержащих окрашенные минералы. Природные железооксидные пигменты по сравнению с синтетическими обладают более низкой стоимостью, высокой прочностью, химической и антикоррозионной стойкостью. Однако существенным недостатком природных железооксидных пигментов является недостаточная яркость, невысокая красящая способность, наличие посторонних абразивных примесей, узкий спектр цвета. Синтетические железооксидные пигменты получают химическим путем из различных железосодержащих

отходов промышленности. Синтетические пигменты отличаются от природных более высоким содержанием оксидов железа, высокими дисперсностью и красящей способностью. Недостатком синтетических железо-оксидных пигментов является высокая цена, что приводит к значительному удорожанию лакокрасочной продукции и окрашенных изделий [1]–[3].

Общим недостатком существующих технологий производства природных и синтетических железооксидных пигментов является сложность аппаратурно-технологической схемы, которая в основном базируется на использовании кислых сред, что ведет к большим капитальным затратам на строительство и эксплуатацию производств. При этом, для получения каждого вида пигмента с определенной окраской и потребительскими свойствами, по сути, требуется индивидуальная технология со своим аппаратурным оформлением и параметрами эксплуатации, соответствующей инфраструктурой, включая природоохранные объекты. В результате, строительство рудников и предприятий по производству пигментов требует больших инвестиционных затрат, которые в конечном итоге отражаются на стоимости выпускаемой продукции. В результате пигменты являются дорогостоящей продукцией, которая впоследствии увеличивает стоимость лакокрасочных материалов и других материалов и изделий, требующих окраски.

Как альтернатива, в качестве сырья для получения пигментов могут рассматриваться красные шламы глиноземного производства и другие полупродукты и/ или отходы, образующиеся при переработке бокситов в различных технологических вариантах [4]-[7]. Так, красный шлам, богатый оксидом железа, полученный при производстве глинозема, может быть использован в качестве пигментирующего материала для керамических глазурей. Он используется непосредственно или после прокаливания при относительно низких температурах в качестве пигмента в производстве строительных материалов [8]. Красный железооксидный пигмент из красного шлама может быть получен из фракции шлама = 0,02-0,045 мм путем прокалки при 500-1000 °C [9], при недостатке кислорода при похожих условиях получается черный пигмент [10], [11], при прокалке в воздухе при 220-280 °C — коричневый [12]. Данные технологии достаточно громоздки и требуют использования дорогостоящих реагентов.

Цель исследований являлось разработка новых технологических решений по получению железооксидных пигментов через стадию получения железистого гидрограната с существенным упрощением аппаратурно-технологической схемы и возможностью перерабатывать в товарные продукты отходы глиноземного производства.

Общая химическая формула силикатного гидрограната: X3Y2 (SiO4) 3-х (O4H4) х, где X и Y — катионы [13], [14]. В позиции X могут быть Na, Mg, Ca и др., в позиции Y — Al, Fe, Mg, Ti и др. Кроме того, может иметь место взаимное замещение (SiO4) 4- и (O4H4) 4- [15], [16]. Во многих разновидностях гидрограната с изоморфным замещением всегда имеет место твердый раствор. Гидрогранат, который может быть получен из красных шламов, имеет химическую формулу близкую к Ca3 [Al, Fe] 2 (SiO4) 3-х (O4H4) х при изоморфном замещении Al и Fe. Этот силикатный гидрогранат представляет собой твердый раствор андрадитгроссулярного гидрограната, не содержащий катионы натрия и с незначительным содержанием алюминия, в зависимости от степени замещения железа [17].

Материалы и методы

В качестве железосодержащего сырья для получения железооксидных пигментов были использованы красные шламы Павлодарского алюминиевого завода АО «Алюминий Казахстана». Химический состав красного шлама, % мас.: Na₂O 12,2; A1₂O₃22,1; SiO2 17,9; CaO 0,8; TiO₂3,17; Fe2O3 25,4; п. п. п. 17,03. Фазовый состав, % мас.: 31,1 — гематит; 46,3 — содалит; 13,7 — кварц; 3,1 — анатаз. Для приготовления растворов и технологических смесей использовали реактивы NaOH (ГОСТ Р 55064–2012), CaO («хч»), A1 (OH) $_3$ («ч»).

Для синтеза пигмента готовили шихту из красного шлама ПАЗа с влажностью 40%, NаОН и СаО. Соотношение компонентов шихты подбиралось из расчета связывания при последующем обжиге Al_2O_3 шлама в алюминат натрия, SiO_2 — в ортосиликат кальция, TiO_2 — в перовскит, Fe_2O_3 — в феррит натрия, SO_3 —

в сульфат натрия, удаления CO_2 в газовую фазу. Шихту сушили при 105 °С и подвергали обжигу в муфельной печи при 950 °С в течение 30 минут. Полученный клинкер измельчали в шаровой мельнице и выщелачивали в алюминатном высокомодульном растворе содержащим, г/дм³: 280,0 Na,Oky; 13,2 A12O3 при Ж: T=3:1 и температуре 100 °С в течение 3 часов в присутствии CaO. Дозировку CaO осуществляли из расчета получения в твердой фазе определенной доли железистого гидрограната. Твердую фазу промывали горячей водой (80 °C) до достижения pH 6,5–7,0*.

Химический анализ образцов был выполнен на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивносвязанной плазмой OPTIMA-2000DV (PerkinElmer, США). Потери при прокаливании определяли по ГОСТ 23581.13—79.

Кажущуюся плотность (насыпной вес) образцов пигментов определяли по ГОСТ 21119.6–92 (ИСО 787-11-81). Истинную плотность измеряли методом одноточечного БЭТ-анализа на приборе «СОРБТОМЕТР-М» (ЗАО «Катакон», Россия). рН водной суспензии определяли в соответствии с ГОСТ 21119.3–91 (ИСО 787-9-81).

Ренттеновские экспериментальные данные получены на аппарате Bruker D8 Advance (Германия) на излучении СиКα (36 кВ на 25 мА). Обработка полученных данных дифрактограмм, расшифровка проб, поиск фаз и количественный анализ осуществлялась с помощью программы Search/match с использованием базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2.

ИКС-анализ получен на ИК-Фурье спектрометре Avatar-370 Csl (Termo Nicolet, США) с приставкой Avatar Diffuse Reflectance в спектральном диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Микрофотографии были сделаны на растровом низковакуумном электронном микроскопе с термоэмиссионным катодом JEOL SM 6610LV (LaB6) фирмы JEOL (Япония).

Методом Мессбауэровской спектроскопии проводили определение соотношения различных форм окисленного железа в пигменте. Использовали спектрометр МС-1104Em (Россия) с радиоактивным источником Co-57.

Исследование гранулометрического состава пигментов проводили на анализаторе размеров частиц Photocor Compact (Россия, ISO 22412:2008). Для уточнения распределения частиц по размерам образцы пигментов подвергались ситовому анализу на циклосайзере фирмы Warman.

Определение содержания водорастворимых веществ и рН водной вытяжки проводили по ГОСТ 21119.2—75 (ИСО 787-3-79, ИСО 787-8-79) «Общие методы испытаний пигментов и наполнителей». Определение маслоемкости пигментов проводили согласно ГОСТ 21119.8—75 (ISO 787-5-80). Определение укрывистости проводили согласно ISO 6504—3:2019.

Обсуждение результатов

Химический состав полученного красного пигмента, % мас.: $Fe_2O_3 - 25.3$; $A1_2O_3 - 5.1$; $SiO_2 - 17.8$;

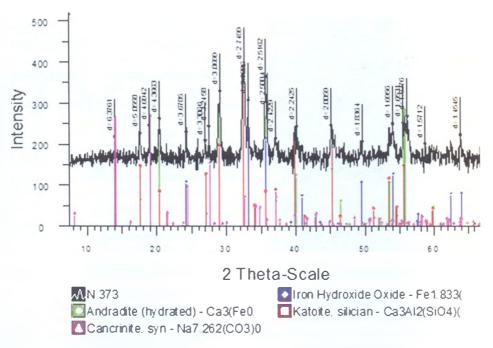


Рис. 1. Рентгенограмма красного пигмента

 TiO_2 — 3,2; CaO — 35,5; Na₂O — 1,5; ппп — 17,1. Кажущаяся плотность 0,9 г/см³, истинная плотность 2,61 г/см³, рН водной суспензии 9,8 ед. Рентгенограмма полученного пигмента представлена на рис. 1.

Результаты расчета фазового состава красного пигмента по данным рентгеновского анализа представлены в табл. 1.

В ИК-спектре красного пигмента (рис. 2) имеют место полосы при волновых числах 3606, 1100, 1029, 996, 685, 618, 566, 532, 460, 438 см $^{-1}$, соответствующие каркасному силикату, которые согласно рентгенофазовому анализу можно отнести к соединению Na₈ (Al₆Si₆O₂₄) S·H₂O. Возможно, присутствует гематит α -Fe2O3 (539 см $^{-1}$). Полоса при 855 см $^{-1}$ соответствует валентным колебаниям изолированных тетраэдров SiO₄ гранатов и гидрогранатов. Возможно, присутствует гроссуляр — Ca₃Al, [SO₄] ₃—968, 855, 618, 539 см $^{-1}$.

Таким образом, методами рентгенофазового и ИК-спектрального анализа определено присутствие в красном пигменте гидрограната андрадитового типа, канкринита, гидроксида и/или оксида трехвалентного железа и катоита.

Проведенные исследования дисперсности пигмента показали, что в образцах красного пигмента

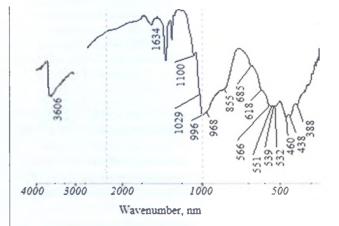


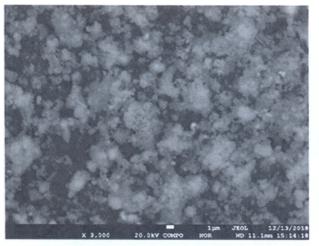
Рис. 2. ИК-спектр красного пигмента

доля частиц крупностью 0,166–0,159 мкм составляет 13,5%, частиц крупностью 29–23 мкм — 83,2%.

Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 3), что полученный пигмент состоит из отдельных шарообразных частиц и их агрегатов крупностью до 20–30 мкм. Основной размер первичных частиц пигментов меньше 2 мкм, но сильная

Таблица 1. Результаты расчета фазового состава красного пигмента по данным рентгеновского анализа

| Наименование | Формула | % |
|--------------------|---|------|
| Андрадит гидратный | $Ca_{3} (Fe_{0,87}Al_{0^{9}13})_{2} (SiO_{4})_{1,65} (OH)_{5,4}$ | 38,8 |
| Канкринит | Na _{7,262} (CO ₃) _{0,932} Al ₆ Si ₆ O ₂₄ | 29,2 |
| Гидроксид железа | Fe _{1.833} (OH) _{0.5} O _{2.5} | 17,2 |
| Катоит силикатный | $Ca_{3}Al_{2}$ (SiO ₄) (OH) $_{8}$ | 14,8 |



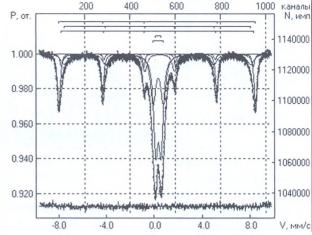


Рис. 3. Микрофотография красного пигмента при х3000

Рис. 4. Мессбауэровский спектр красного пигмента

Таблица 2. Показатели качества гидрогранатового красного пигмента

| Показатель | Гидрогранатовый пигмент | Железооксидный пигмент, марка К |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Остаток на сите 40 мкм, % | 0,01 | 0,1 |
| Светостойкость, % | 5 | 5 |
| Маслоемкость, г/100 г пигмента | 21 | 25 |
| Массовая доля летучих веществ, % | 0,4 | 0,5 |
| Укрывистость, г/м ² | 5,5 | 6 |
| Относительная красящая способность, % | 98 | 90 |
| Диспергируемость, мкм, не более | 35 | 30 |

агломерация частиц приводит к высокому содержанию трудно диспергируемых агрегатов размером 20–40 мкм и более.

Методом Мессбауэровской спектроскопии (рис. 4) было установлено, что соотношение α -Fe₂O₃, и δ -FeOOH в красном пигменте составляет 7:3, что и придает ему данный цвет.

В табл. 2 представлены показатели качества полученного красного пигмента в сравнении с красным железооксидным пигментом марки К, производства фирмы «Кронакрил» (Ярославль), принятым за эталон.

Как видно из представленных данных, основные характеристики качества гидрогранатового пигмента соответствуют показателям качества стандартного образца. Исходя из свойств полученного красный пигмента, он может быть применен в композициях для окрашивания различных композиционных и строительных материалов, включая бетон, тротуарную плитку, черепицу и пр.

По результатам исследований были разработаны технические решения по получению железооксидных пигментов из красного шлама. Причем, помимо красного пигмента, эти решения позволяют также одновременно получать пигменты желтого краснокоричневого, коричневого и черного цветов в зависимости от технологических параметров процесса. Технические решения предусматривают пигментов через гидрогранатовую стадию, в этом случае наличие в их составе гидрограната позволяет достичь высоких

показателей по качеству и потребительским характеристикам [18], [19].

Заключение

Проведен комплекс исследований, включающий получение и исследование свойств гидрогранатовых пигментов на примере красного пигмента. Исследование гидрогранатовых пигментов включало определение гранулометрического, химического и минералогического составов, физико-химических и физико-механических свойств. Основными фазами в пигменте являются гидрогранат андрадитового типа, катоит и канкринит. Показано, что полученные пигменты состоят из отдельных шарообразных частиц и их агрегатов крупностью до 20–30 мкм, соотношение α-Fe₂O₃ и δ-FeOOH в красном пигменте составляет 7:3, что и придает ему ланный цвет.

Предложены технические решения по производству синтетических железооксидных гидрогранатовых пигментов. Эффективность предлагаемых технических решений заключается в возможности получать пигменты с заданными физико-химическими свойствами из отходов глиноземного производства в том числе регулируемыми цветовыми характеристиками, укрывистостью, красящей способностью и др. Данные технические решения с учетом химического состава и физических свойств исходных компонентов позволяют создать такое производство, при котором различные виды пигментов можно выпускать на одной унифицированной линии химического оборудования.

Список литературы

- 1. *Мартинкевич А. А., Прокопчук Н. Р.* Пигменты для современных лакокрасочных материалов: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2014. 130 с.
- 2. Самченко С. В., Земскова О. В., Козлова И. В. Технология пигментов и красителей: учеб. пособие. М.: НИУ МГСУ, 2015. 149 с.
- Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments. V. 2. Color Measurement — Metal Effect Pigments / Editor Gerhard Pfaff, 2022. 457 p. DOI: 10.1515/9783110587104.
- Расчет окупаемости производства железоокисных пигментов из отходов алюминиевого производства / Калиниченко И. И. и др. // Лакокрасочные материалы. 1999. № 2. С. 20–22.
- 5. Cablik V. Characterization and applications of red mud from bauxite processing // Gospodarka Surowcami Mineralnymi Mineral Resources Management, 2007. Vol. 23. No. 4. pp. 27–38.
- Rukhlyadeva M. S., Nikonenko E. A., Ismagilova G. V., Kolesnikova M. P. Preparation of Brown Iron Oxide from Secondary Raw Material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. Vol. 52. No. 4. pp. 696–700. DOI: 10.1134/S0040579518040255
- Переработка красного шлама турецкого глиноземного завода с извлечением галлия, ванадия и получением железооксидных пигментов / Абдулвалиев Р. А. и др. // Химическая технология. 2020. № 1. С. 24–29. DOI: 10. 31044/1684-5811-2020-21-1-24-29.
- 8. Red mud as a substitute coloring agent for the hematite pigment / Carneiro J. et al. // Ceramics International, 2018. Vol. 44. No. 4. pp. 4211–4219. DOI: 10.1016/j. ceramint. 2017.11.225.
- 9. Пат. 2047631 Рос. Федерация. № 5066459/26 / Калиниченко И. И., Соколов В. И., Никоненко Е. А., Колесникова М. П., Пуртов А. И. Способ получения железооксидных пигментов; заявл. 17.08.92. опубл. 10.11.1995.
- Пат. 2346018 Рос. Федерация. № 2007117268 / Исмагилова Г. В., Колесникова М. П., Кузнецов А. И., Купцов С. Г., Никоненко Е. А., Рухлядева М. С., Соколов В. И. Способ

- получения черного железооксидного пигмента; заявл. 08.05.07. опубл. 10.02.2009. Б. И. 4.
- 11. Получение черного железооксидного пигмента из красного шлама / Рухлядева М. С. и др. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 3. С. 370–374.
- 12. Пат. 2547487 Рос. Федерация. № 2013137803/05; Колесникова М. П., Никоненко Е. А., Рухлядева М. С. Способ получения коричневого железооксидного пигмента: заявл. 13.08.13. опубл. 10.04.2015. Б. И. 10.
- 13. Lager G. A., Nipko J. C., Loong C. K. Inelastic neutron scattering study of the (O4H4) substitution in garnet, Physica B: Condensed Matter. 1998. Vol. 241–243. pp. 406–408. DOI: 10.1016/S0921–4526 (97)00603–0
- 14. *Ballaran T. B., Woodland A. B.* Local structure of ferric ironbearing garnets deduced by IR-spectroscopy, Chem. Geol. 2006. Vol. 225. pp. 360–372. DOI: 10.1016/J. CHEMGEO. 2005.08.028.
- 15. Locock A. J. An excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets // Comput. Geosci. 2008. Vol. 34. pp. 1769–1780. DOI: 10.1016/j. cageo. 2007.12.013.
- 16. Structure and properties of aluminosilicate garnets and katoite: an ab initio study / Nobes R. H. et al. // Comput. Mater Sci. 2000. Vol. 17. pp. 141–145. DOI: 10.1016/S0927–0256 (00) 00011–2.
- 17. Zhang R., Zheng S., Ma S., Zhang Y. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 189. No. 3. pp. 827–835. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2011.03.004.
- 18. Пат. 2700071 Рос. Федерация № 2019106463 / Горбачев Е. В., Медведев В. В., Шапот Д. М., Козлов В. А., Ахмедов С. Н., Афанасьев А. Ю. Способ получения железосодержащих пигментов заявл. 06.03.2019. опубл. 12.09.2019. Б. И. 2019. № 26.
- 19. Пат. 2701939 Рос. Федерация № 2019111104 / Горбачев Е. В., Медведев В. В., Шапот Д. М., Козлов В. А., Ахмедов С. Н., Афанасьев А. Ю. Способ получения железооксидных пигментов: заявл. 12.04.2019. опубл. 02.10.2019. Б. И. 2019. № 28.

V. A. Lipin¹, V. V. Medvedev², S. N. Akhmedov², E. V. Gorbachev³, D. M. Shapot³

- St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design 191186 Russia, St. Petersburg, Bolshaya Morskaya str., 18
- Alyumproekt LLC 199053 Russia, St. Petersburg, Makarova emb., 18, lit. A, room 3-N
- Hybrid fertilizers LLC
 199053 Russia, St. Petersburg, Makarova emb., 18, lit. A, room 3-N

OBTAINING HYDROGARNET-CONTAINING PIGMENTS FROM RED MUD

Red mud, which is a waste in the production of alumina from bauxite, was considered as a raw material for obtaining various pigment materials. Technical solutions for the processing of red mud with the production of iron oxide pigments through the stage of formation of iron hydrogarnets are proposed using the example of red pigment. The study of hydrogarnet-containing pigments included the determination of granulometric, chemical and mineralogical compositions, physicochemical and physico-mechanical properties. The main phases in the pigment are andradite-type hydrogarnet, katoite, and cancrinite. It is shown that the resulting pigments consist of separate spherical particles and their aggregates up to $20-30~\mu m$ in size, the ratio of α -Fe2O3 and δ -FeOOH in the red pigment is 7:3, which gives it this color. The properties of the resulting pigment in terms of the main parameters — granulometric characteristics, light resistance, oil absorption, hiding power, coloring ability, dispersibility — are not inferior to existing analogues. The resulting pigment can be used to color various building materials — concrete, paving slabs, tiles, etc. The effectiveness of the proposed technical solutions lies in the ability to obtain pigments with desired physical and chemical properties from alumina production waste, including adjustable color characteristics. These technical solutions, taking into account the chemical composition and physical properties of the initial components, make it possible to create such a production in which various types of pigments can be produced on one unified line of chemical equipment. **Keywords:** red mud, pigments, hydrogarnets, hiding power, light fastness, oil absorption.

References

- Martinkevich A. A., Prokopchuk N. R. Pigments for modern paints and varnishes: teaching aid. Minsk: BSTU, 2014. 130 p.
- Samchenko S. V., Zemskova O. V., Kozlova I. V. Technology of pigments and dyes: textbook. M.: NRU MGSU, 2015. 149 p. (in Rus.).
- 3. Encyclopedia of Color, Dyes, Pigments. V. 2. Color Measurement Metal Effect Pigments / Editor Gerhard Pfaff, 2022. 457 p. DOI: 10.1515/9783110587104.
- 4. Calculation of the payback for the production of iron oxide pigments from aluminum production waste / Kalinichenko I. I. et al. // Paints and varnishes. 1999. No. 2. pp. 20–22. (in Rus.).
- 5. Cablik V. Characterization and applications of red mud from bauxite processing // Gospodarka Surowcami Mineralnymi Mineral Resources Management. 2007. Vol. 23. No. 4. pp. 27–38.
- Rukhlyadeva M. S., Nikonenko E. A., Ismagilova G. V., Kolesnikova M. P. Preparation of Brown Iron Oxide from Secondary Raw Material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018 Vol. 52. No. 4. pp. 696–700. DOI: 10.1134/S0040579518040255
- Processing of red mud from the Turkish alumina plant with the extraction of gallium, vanadium and the production of iron oxide pigments / Abdulvaliev R. A. et al. // Chemical technology. 2020.
 No. 1. pp. 24–29. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-1-24-29. (in Rus.).
- Red mud as a substitute coloring agent for the hematite pigment / Carneiro J.et al. // Ceramics International. 2018.
 Vol. 44. No. 4. pp. 4211–4219. DOI: 10.1016/j. ceramint. 2017.11.225.
- Pat. 2047631 Ros. Federation. No. 5066459/26 / Kalinichenko I. I., Sokolov V. I., Nikonenko E. A., Kolesnikova M. P., Purtov A. I. Method for producing iron oxide pigments; dec. 08/17/92. publ. 11/10/1995. (in Rus.).
- Pat. 2346018 Ros. Federation. No. 2007117268 / Ismagilova G. V., Kolesnikova M. P., Kuznetsov A. I., Kuptsov S. G., Nikonenko E. A., Rukhlyadeva M. S., Sokolov V. I. Method for producing black iron oxide pigment; dec. 08.05.07. publ. 02/10/2009. B. I. four. (in Rus.).

- 11. Obtaining black iron oxide pigment from red mud / Rukhlyadeva M. S. et al. // Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. No. 3. pp. 370–374. (in Rus.).
- 12. Pat. 2547487 Ros. Federation. No. 2013137803/05; Kolesnikova M. P., Nikonenko E. A., Rukhlyadeva M. S. Method for producing brown iron oxide pigment: Appl. 08/13/13. publ. 04/10/2015. B. I. ten. (in Rus.).
- 13. Lager G. A., Nipko J. C., Loong C. K. Inelastic neutron scattering study of the (O4H4) substitution in garnet // Physica B: Condensed Matter. 1998 Vol. 241–243. pp. 406–408. DOI: 10.1016/S0921–4526 (97) 00603–0
- Ballaran T. B., Woodland A. B. Local structure of ferric iron-bearing garnets deducoscopy by IR-spectr // Chem. geol. 2006 Vol. 225. pp. 360–372. DOI: 10.1016/J. CHEM-GEO. 2005.08.028
- Lockock A. J. An excel spreadsheet to recast analyzes of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets, Comput. geosci. 2008. Vol. 34. Pp. 1769–1780 DOI: 10.1016/j. cageo. 2007.12.013.
- Structure and properties of aluminosilicate garnets and katoite: an ab initio study // Comput. Mater / Nobes R. H., Akhmatskaya E. V., Milman V., Winkler B., Pickard C. J. sci. 2000 Vol. 17. Pp. 141–145. DOI: 10.1016/S0927–0256 (00) 00011–2.
- Zhang R., Zheng S., Ma S., Zhang Y. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process // J. Hazard. mater. 2011 Vol. 189. No. 3. Pp. 827–835. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2011.03.004
- Pat. 2700071 Ros. Federation No. 2019106463 / Gorbachev E. V., Medvedev V. V., Shapot D. M., Kozlov V. A., Akhmedov S. N., Afanasiev A. Yu // Method for producing iron-containing pigments Appl. 03/06/2019. publ. 09/12/2019. B. I. 2019. No. 26. (in Rus.).
- Pat. 2701939 Ros. Federation No. 2019111104 / Gorbachev E. V., Medvedev V. V., Shapot D. M., Kozlov V. A., Akhmedov S. N., Afanasiev A. Yu. Method for producing iron oxide pigments: Appl. 04/12/2019. publ. 02.10.2019. B. I. 2019. No. 28. (in Rus.).