

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Щелочно-хлорный способ переработки нефелинового концентрата

Т.Н. Ветчинкина, Ю.А. Лайнер, А.С. Тужилин, А.Г. Асташов

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-556-569

Нефелины – один из наиболее перспективных видов небокситового алюминийсодержащего сырья в России. В настоящее время нефелины перерабатываются на трех предприятиях – Волховском, Пикалевском и Ачинском глиноземных заводах. На действующих предприятиях достигнуты высокие технико-экономические показатели по переработке нефелинового сырья методом спекания с получением глинозема, соды, поташа и цемента. Комплексная переработка нефелинов – $\text{NaK}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ – значительно возрастет за счет использования Кольского месторождения, которое является наиболее перспективным из всех источников нефелинового сырья. Это связано с тем, что при разработке апатито-нефелиновой породы получают апатитовый концентрат, который является основным сырьем для производства фосфорных удобрений, и хвосты – нефелиновый концентрат, минералогический состав которого следующий, в %: нефелин-81,1; полевой шпат-8,6; эгирин-2,6; гидрослюда-3,1; сфен-0,4; титаномагнетит-0,7; апатит-0,4; липидомелан-0,1; сростки-0,7; шлам-2,3. Нефелиновая составляющая этого сырья проходит полный цикл подготовки – дробление, измельчение. При переработке, например, одной тонны, апатито-нефелиновой руды получают около 500 кг нефелинсодержащих отходов, так называемых хвостов примерного состава, в %: Al_2O_3 -29,0; SiO_2 -43,2; Fe_2O_3 -3,0; FeO -0,8; TiO_2 -0,37; CaO -1,7; P_2O_5 -0,65; MgO -0,8; Na_2O -12,0; K_2O -7,12; ппп-1,26. Нефелиновый концентрат поступает на переработку способом спекания с известняком на Волховский алюминиевый завод и Пикалевский глиноземный комбинат.

Производство минеральных удобрений из года в год возрастает. В связи с этим растет объем добычи апатито-нефелиновой руды, что приводит к увеличению выхода нефелиновых хвостов (концентрата). Переработка его щелочным способом спекания наряду с известными преимуществами имеет определенные недостатки – в раствор переходит значительное количество кремнезема (кремневый модуль $\mu_{\text{Si}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ составляет 35-40% масс.), для очистки от него нужно проводить двухступенчатое обескремнивание, дополнительную стадию карбонизации, кальцинацию при 1100-1200°C с целью получения α - Al_2O_3 . Следующая стадия производства алюминия –

электролиз криолито-глиноземных расплавов – характеризуется значительным расходом электроэнергии, фторсолей и угольных электродов.

Предложен щелочно-хлорный способ переработки нефелинов с получением необескременненных алюминатных растворов, которые подвергаются карбонизации с выделением гидроксида алюминия и гидроалюмосиликата натрия с последующей прокалкой при 600-800 °С и хлорированием в присутствии восстановителя при 800-900 °С с получением хлорида алюминия, четыреххлористого кремния и печного остатка. Хлорид алюминия и четыреххлористый кремний разделяют известными приемами, а печной остаток может быть использован для получения алюмокремниевых сплавов. Принципиальная схема щелочно-хлорного способа переработки нефелинов представлена на рис. 1.

Преимуществами предлагаемого способа являются: сокращение двухстадийного обескременнивания, требующего большого количества пара; ликвидация подачи белого шлама на передел спекания, следовательно, сокращение материального потока примерно на 3%; возможность проведения выщелачивания при более низкой температуре (50°С) и снижение каустического модуля α_k при выщелачивании от 1,42 до 1,38-1,3. Кроме того, при хлорировании образуется четыреххлористый кремний, который, может быть использован в качестве готового продукта, а печной остаток направляется на производство алюмокремниевых сплавов. Реализацию процесса хлорирования планируется проводить в аппаратах кипящего слоя, в которых химические реакции протекают с высокими скоростями при высоких температурах.

Проведен термодинамический анализ, позволяющий эффективно оценить основные закономерности получения безводного хлорида алюминия в реагирующей системе, применяя принцип детального равновесия, который описывает исследуемый процесс в целом, как совокупность равновесных стадий. Выполнены расчеты равновесного состава системы Al–O–C–Cl–Si–Na при стехиометрическом соотношении исходных компонентов и при недостатке 5% масс. углерода с использованием программного комплекса ТЕРРА, позволяющего моделировать химическое равновесие в многокомпонентных системах [1.2]. Программа дает возможность представить реальный процесс, используя банк данных, который содержит сведения о термодинамических свойствах реагирующих веществ. В использованную базу данных входили газообразные (Cl, Cl₂, ClO, AlCl₂, AlCl₃, AlOCl, CO, CO₂, CCl₂, CCl₃, CCl₄, ClCO, Cl₂CO, O₂, NaCl, Na₂Cl₂, SiO, SiO₂, SiCl₂, SiCl₃, SiCl₄) и конденсированные (Al₂O₃, C, AlCl₃, NaCl, SiO₂)

компоненты исследуемой системы. Определение равновесного состава реагирующей системы выполнялись в изобарно-изотермических условиях в интервале температур 400 – 2000 К с шагом 200°С при общем давлении в системе 0,1 МПа.

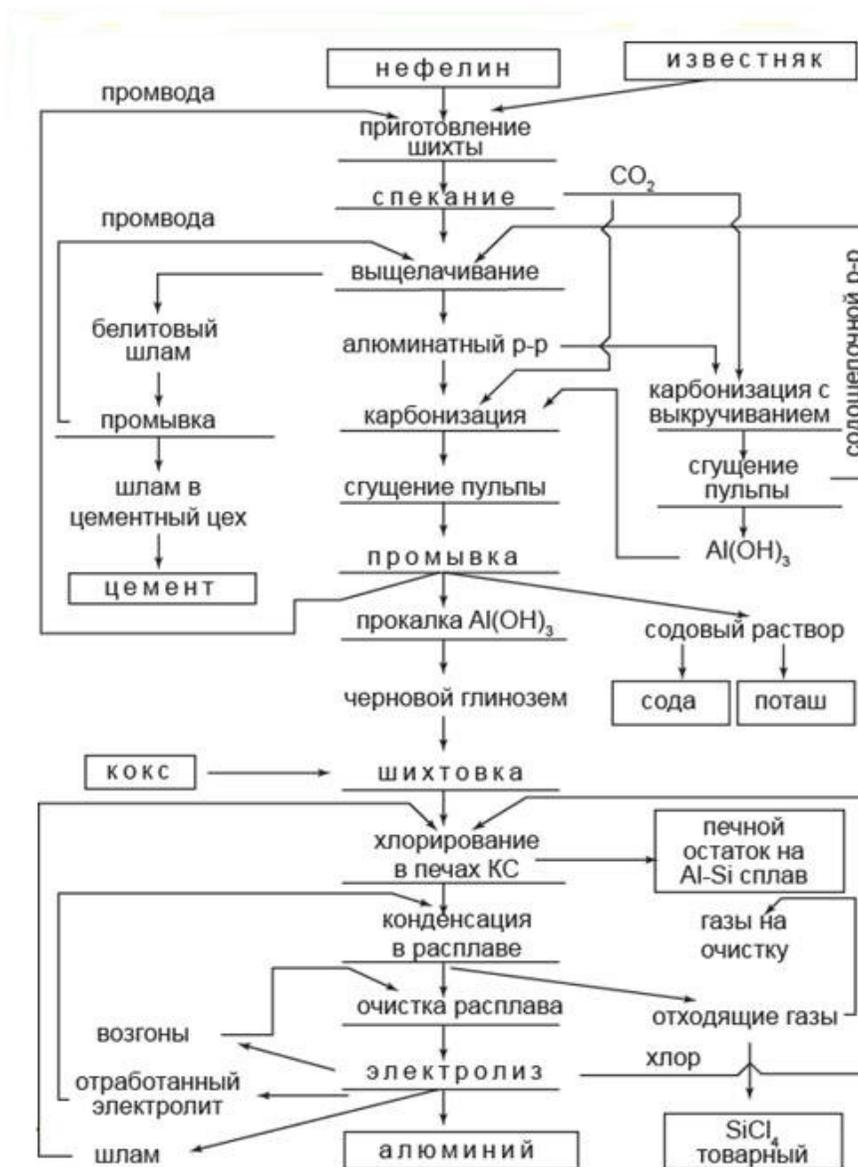


Рис.1. Принципиальная схема комплексной переработки нефелина щелочно-хлорным способом

Результаты термодинамического расчета равновесного состава исследуемой системы Al–O–C–Cl–Si–Na при заданных соотношениях реагентов 25:25:17:150:1:1 показали, что максимальный выход целевого продукта достигается при 1000 К (рис.2). В этом случае в конденсированной фазе отсутствует оксид алюминия. Как показали расчеты, CCl_4 и $COCl_2$ полностью диссоциируют при температуре 800 К, в результате (рис.2) увеличивается концентрация атомарного хлора и оксида углерода. В приведенном равновесном составе системы отсутствуют оксихлориды. Это имеет важное практическое значение, т.к. технология получения алюминия электролизом хлорида алюминия предъявляет высокие требования к чистоте хлоридов – содержание кислорода допускается в пределах 0,02-0,04%. При стехиометрическом соотношении исходных компонентов (рис.2) в газовой фазе примерно до 900 К преобладает CO_2 , а выше – CO .

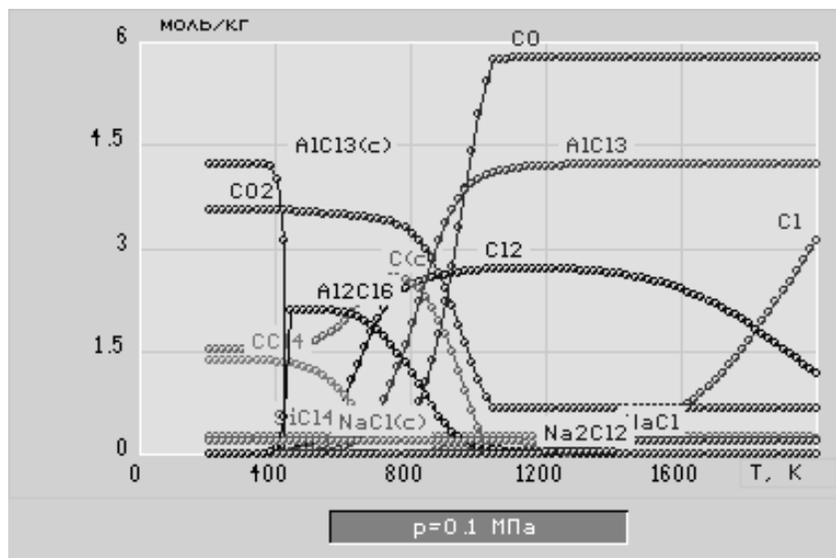
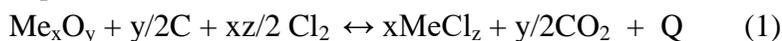


Рис.2. Равновесный состав системы Al–O–C–Cl–Si–Na при соотношении компонентов 25:25:17:150:15:1(стехиометрия).

Хлорирование оксидов, как известно, протекает по следующим основным реакциям:



В первом случае (реакция 1) процесс хлорирования экзотермический, во втором – (реакция 2) эндотермический. При температурах ниже 900 К преобладает реакция (1), а при более высоких температурах – реакция (2) [3].

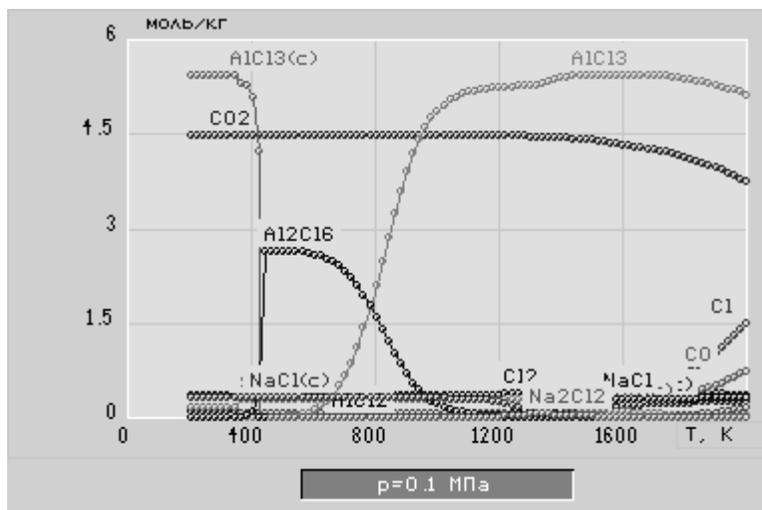


Рис.3. Равновесный состав системы Al–O–C–Cl–Si–Na при соотношении компонентов 21:21:7,7:91,4:1.1:1 (недосток С).

Термодинамический анализ системы Al–O–C–Cl–Si–Na при недостатке 5% углерода и соотношении исходных компонентов 21:21:7,7:91,4:1.1:1 (рис. 3) показал, что Na_2O полностью переходит в NaCl . Это позволяет проводить хлорирование оксида алюминия без накопления примесей щелочных металлов в реакционной зоне и получения печных остатков с различным отношением Al_2O_3 и SiO_2 , которые можно использовать для получения алюмокремниевых сплавов. При недостатке восстановителя процесс хлорирования протекает по реакции (1), что обуславливает более высокий выход хлорида алюминия при полном использовании хлора и преобладании в газовой фазе CO_2 .

Таким образом, с позиций анализа химической термодинамики показана возможность хлорирования оксида алюминия с получением чистых хлоридов при полном использовании хлора.

При промышленном производстве хлорида алюминия практическое значение имеет знание кинетических характеристик, необходимых для расчета аппаратуры, интенсификации и автоматизации процесса. Кинетику хлорирования оксида алюминия с различным содержанием алюмосиликата натрия исследовали термографическим методом в поли- и изотермических режимах.

Политермы (рис.4) иллюстрируют процесс хлорирования шихты, состоящей из 70% оксида алюминия, полученного прокалкой при 700°C $\text{Al}(\text{OH})_3$, выделенного карбонизацией при температурах 40 и 60°C

необескременных алюминатных растворов, и 30% углерода. Характер изменения веса шихты в зависимости от температуры хлорирования для всех оксидов аналогичен. При комнатной температуре (первый этап) наблюдается увеличение веса на 3-6%, которое обусловлено физической адсорбцией хлора на поверхности частиц оксида алюминия и нефтяного кокса [4]. С ростом температуры количество адсорбированного хлора снижается. Второй этап увеличения веса образцов до 12%, при температурах 480-550⁰С связан с хемосорбцией хлора, которая предшествует началу процесса хлорирования. Экспериментально показано, что процесс хемосорбции отличается от физической адсорбции тем, что скорость его растет с увеличением температуры. Хемосорбция обычно необратима [4]. Процесс хлорирования начинается с уменьшением веса образцов (рис.4) и достигает максимальной скорости при 800-1000⁰С.

Несмотря на общую картину хода кривых изменения веса образцов в зависимости от температуры, степень хлорирования оксидов разная. Увеличение содержания SiO₂ до 2% активизирует степень хлорирования оксида алюминия. Сравнение хода политерм хлорирования Al₂O₃ с одинаковым содержанием SiO₂ (2% масс.), но выделенных при разных температурах карбонизации алюминатных растворов (40 и 60⁰С), показывает, что большая степень хлорирования достигается на образцах Al₂O₃, полученных при температуре карбонизации 40⁰С.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) хлорирования исследуемых оксидов представлен на рис.5. Все процессы, происходящие при взаимодействии оксида алюминия с хлором в присутствии твердого восстановителя, экзотермические. Первый пик на кривых ДТА наблюдается при 25-30⁰С, сопровождается выделением небольшого количества тепла, и связан с адсорбцией хлора на поверхности образцов. На политермах (рис.4) этот этап соответствовал возрастанию веса на 3-8%. С ростом температуры до 200⁰С количество адсорбированного хлора уменьшается, вес образца достигает примерно первоначального значения (рис.4), и заканчивается первый пик (рис.5). Далее начинается процесс хемосорбции хлора на поверхности образцов, который сопровождается с ростом температуры большим выделением тепла по сравнению с физической адсорбцией.

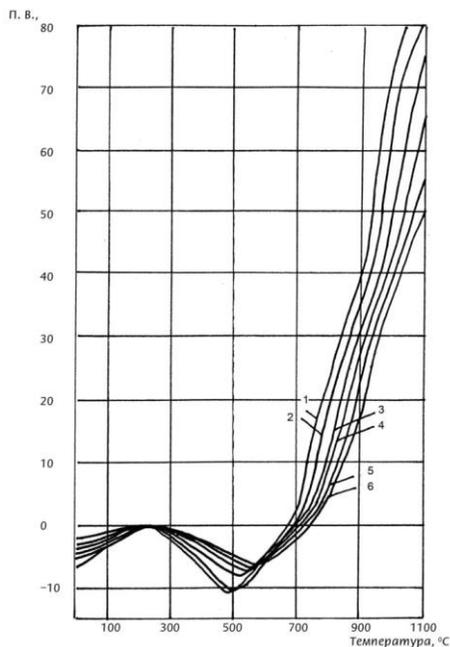


Рис.4. Политермы хлорирования Al_2O_3 , полученного прокалкой при $7000^{\circ}C$ $Al(OH)_3$, выделенного карбонизацией необескремненных алюминатных растворов при $t_{0карб.} = 400^{\circ}C$: (1 - $SiO_2=2,0\%$; 2- $SiO_2= 1,5\%$; 3- $SiO_2= 1,0\%$; 4- $SiO_2 = 0,5\%$; 5- $SiO_2 = 0\%$), при $t_{0карб.} = 600^{\circ}C$: (6- $SiO_2 =2,0\%$).

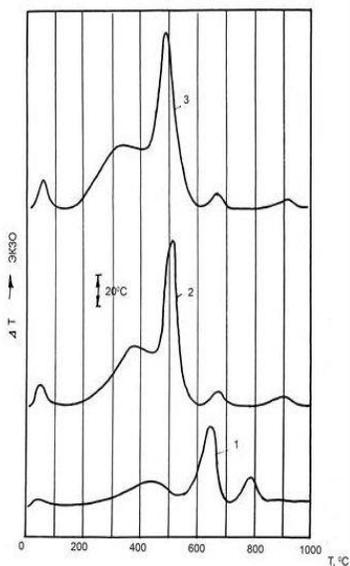


Рис.5. ДТА хлорирования Al_2O_3 , полученного прокалкой при $7000^{\circ}C$ $Al(OH)_3$, выделенного карбонизацией необескремненных алюминатных растворов при $t_{0карб.} = 600^{\circ}C$: (1- $SiO_2=2,0\%$), и при $t_{0карб.} = 400^{\circ}C$: (2- $SiO_2=1,5\%$; 3- $SiO_2=2,0\%$).

Увеличение веса при этих температурах достигает 8-12%. При 480-550⁰С наблюдается резкий всплеск хода кривых ДТА – третий пик, связанный с началом процесса хлорирования. Последующие пики на диаграммах ДТА отражают последовательность хлорирования разных полиморфных модификаций оксида алюминия, сначала низкотемпературных, затем высокотемпературной – α -Al₂O₃. ДТА и политермический режим хлорирования иллюстрируют последовательность стадий процесса образования AlCl₃, но математическая оценка кинетических параметров возможна в изотермических условиях.

Предварительными исследованиями было установлено, что оценкой скорости реакции является зависимость степени превращения вещества от линейной скорости газового потока к промежутку времени, за которое это изменение произошло [5,6]. При линейной скорости потока хлора $\geq 40,7$ см/мин наступает область насыщения, которая характеризуется тем, что степень превращения образца практически не изменяется с увеличением расхода газа (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость скорости реакции от линейной скорости газового потока при 1000⁰С

% п/п	Степень превращения,%	Расход хлора, г/мин	Линейная скорость хлора, см/мин
1.	24,0	0,3	6,8
2.	26,1	0,5	11,3
3.	28,5	0,8	18,0
4.	30,5	1,2	27,2
5.	31,5	1,5	34,0
6.	32,0	1,8	40,7
7.	32,1	2,0	45,3
8.	32,2	2,2	50,0

В области насыщения диффузия к внешней поверхности частиц шихты протекает настолько быстро, что практически не сказывается на наблюдаемой кинетике реакции. Поэтому варьирование линейной скорости потока газа является удобным приемом, который позволяет свести внешнее диффузионное торможение до необходимого минимума [5,6].

С ростом температуры влияние внутридиффузионного торможения, как и внешнедиффузионного, усиливается, т.к. константа

скорости реакции растет с температурой быстрее, чем коэффициент диффузии газа [5,6]. Таким образом, повышение температуры благоприятствует переходу реакции во внутридиффузионную область. Следовательно, при более высоких температурах, в нашем случае при 1000⁰С, для устранения влияния внешедиффузионного торможения требуется, соответственно, более высокая скорость газового потока. Снижение температуры без изменения расхода газа, на основании вышесказанного, позволяет проводить исследования в кинетическом режиме, который лимитируется актом химического взаимодействия [6,7].

Кинетические параметры хлорирования Al₂O₃ в присутствии углерода с различным содержанием Na₂O·Al₂O₃·SiO₂ определялись математической обработкой изотерм, снятых при температурах: 800, 850, 900, 950, 1000⁰С (рис. 6,7).

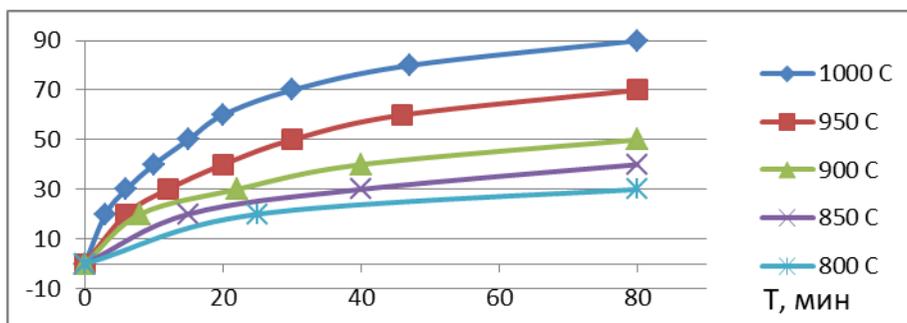


Рис.6. Изотермы хлорирования Al₂O₃, полученного прокалкой при 7000С Al(OH)₃, выделенного карбонизацией при 400С алюминатного раствора с содержанием 2,0% масс. гидроалюмосиликата натрия.

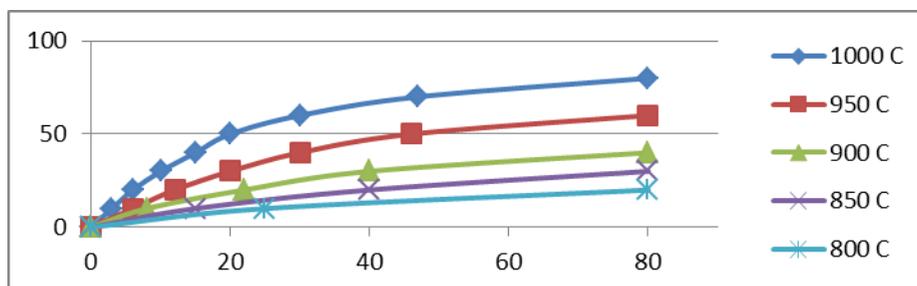


Рис.7. Изотермы хлорирования Al₂O₃, полученного прокалкой при 7000С Al(OH)₃, выделенного карбонизацией при 400С алюминатного раствора с содержанием 1,0% масс. гидроалюмосиликата натрия.

Зависимость степени превращения оксида алюминия (α) от времени (τ) описывается уравнением Ерофеева-Колмогорова [8] для топохимических реакций:

$$\alpha = 1 - \exp^{-k\tau^n}, \text{ где } \alpha - \text{степень превращения оксида алюминия;}$$

τ – время, за которое достигнута определенная степень превращения; k – коэффициент, характеризующий скорость реакции; n – порядок реакции, отражающий характер развития реакционной поверхности. Константа скорости реакции определялась по формуле, предложенной Саковичем Г.В.: $K = n \cdot k^{1/n}$, имеющей размерность (τ^{-1}) [9].

Для теоретического анализа реакции хлорирования определили порядок реакции (n). Кинетические данные представлены в координатах $\alpha - \tau/\tau_{0,5}$, где $\tau_{0,5}$ – время превращения в хлорид 50% оксида алюминия, содержащегося в навеске.

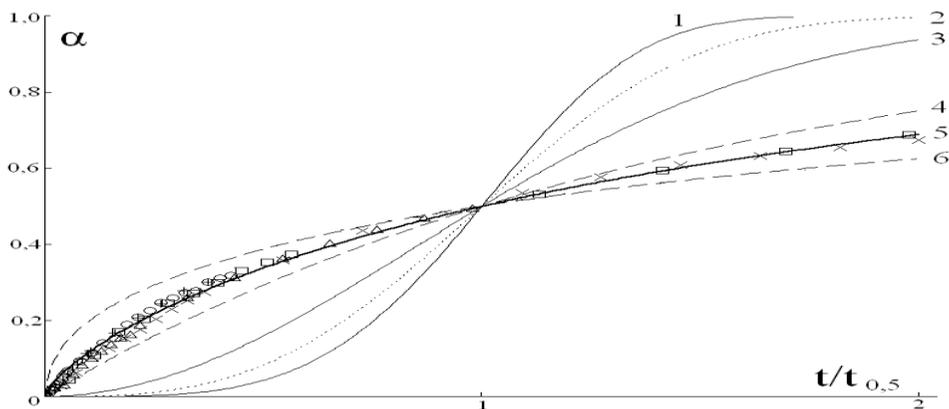


Рис.8. Зависимость доли прореагировавшего Al_2O_3 от приведенного времени при моделировании протекания реакции в соответствии с уравнением Ерофеева-Колмогорова (линии – модельные кривые, точки – экспериментальные данные) при различных значениях порядка реакции: 1 – 4,0; 2 – 3,0; 3 – 2,0; 4 – 1,0; 5 – 0,7; 6 – 0,5;

Для всех образцов наблюдается инвариантность данных, все экспериментальные данные укладываются на одну кривую – 5 (рис.8) функции $\alpha - \tau/\tau_{0,5}$. Таким образом, теоретический порядок реакции хлорирования может лежать в диапазоне от 1,0 (кривая-4) до 0,5 (кривая-6) рис.8.

Кинетические параметры степени превращения оксида алюминия, полученного прокалкой при 700°C $\text{Al}(\text{OH})_3$, выделенного карбонизацией при 40°C алюминатного раствора с содержанием 2,0% масс. гидроалюмосиликата

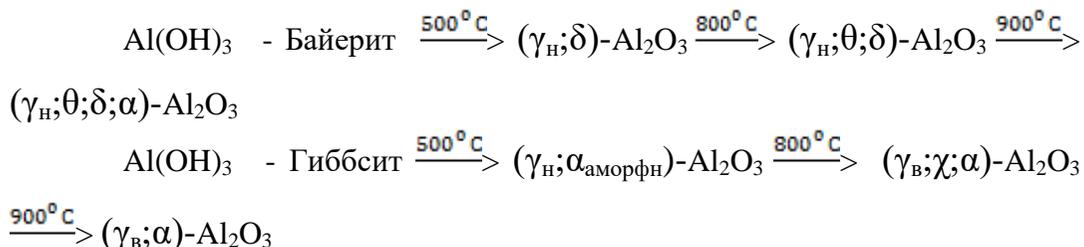
натрия (рис.6) и 1,0% масс. (рис.7) рассчитывались математической обработкой данных в координатах α - τ с использованием метода нелинейной регрессии при помощи программы «MathCAD 11». Максимальное значение константы скорости реакции при $800^{\circ}\text{C} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ соответствует хлорированию Al_2O_3 , полученного прокалкой при 700°C $\text{Al}(\text{OH})_3$, выделенного карбонизацией при 40°C алюминатного раствора с содержанием 2,0% масс. гидроалюмосиликата натрия. С уменьшением содержания $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в шихте снижается значение константы скорости реакции хлорирования до $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ при той же температуре.

Значения энергии активации исследуемого процесса, рассчитанные на основании теории переходного состояния, позволили сделать предположение о возможном механизме хлорирования. Так, например в интервале температур 800 - 900°C значение $E = \sim 90$ - 105 кдж/моль, а при 900 - 1000°C $E = \sim 34$ - 75 кдж/моль, т.е. повышение температуры благоприятствует переходу реакции во внутридиффузионную область. Увеличение вклада диффузионных ограничений в механизм исследуемой реакции сопровождается снижением значений энергии активации.

Выполнено исследование процесса хлорирования при 900°C в режиме кипящего слоя (КС) оксида алюминия, полученного прокалкой при 700°C $\text{Al}(\text{OH})_3$, выделенного карбонизацией необескременных алюминатных растворов при температуре 40°C и содержащего SiO_2 в % масс.: 3,0; 2,0; 1,0; 0,5 и 0. Для сравнения реакционной способности оксидов алюминия проведено также хлорирование Al_2O_3 , полученного прокалкой при 700 и 950°C гидроксида алюминия, выделенного осаждением по способу Байера. В качестве восстановителя в исследуемых образцах использовался нефтяной кокс в количестве 30% масс. Результаты хлорирования в кипящем слое показали, что оксиды алюминия имеют разную реакционную способность по отношению к хлору. Следует отметить, что заметный рост степени хлорирования Al_2O_3 наблюдается при содержании SiO_2 до 2,0% масс., дальнейшее увеличение содержания оксида кремния до 3,0% масс. приводит к незначительной прибавке выхода хлорида алюминия. всего лишь на 2-3%. Степень хлорирования оксида алюминия, полученного разложением гидроксида алюминия, выделенного по способу Байера, ниже.

Выполнены исследования по изучению влияния полиморфных превращений на реакционную способность Al_2O_3 , выделенного из гидроксида алюминия, полученного разными способами. Реакционная способность по отношению к хлору глинозема, определяется его фазовым составом, который обусловлен не только режимом термообработки, но и наличием в нем

примесей. Рентгенофазовым и кристаллооптическим методами анализа установлено, что гидроксид алюминия, полученный по способу Байера и выделенный карбонизацией алюминатных растворов при температурах $> 60^{\circ}\text{C}$, представлен в основном гиббситом, а гидроксид алюминия, выделенный карбонизацией при температуре 40°C , – байеритом. Основное различие в хлорировании Al_2O_3 , выделенного из гидроксида алюминия байеритовой или гиббситовой структур, состоит в формировании при одних и тех же температурах термообработки разных структурных модификаций оксида алюминия:



Как видно из приведенных схем, при 900°C гиббсит переходит в модификации $\gamma_{\text{В}}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, отличающиеся малой реакционной способностью. При этой же температуре оксид алюминия, полученный из байеритовой структуры, представлен большим числом модификаций, среди которых есть активные формы: γ_{H} -, θ - и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, на основании выполненных физико-химических исследований показано, что оксид алюминия, полученный прокалкой при 700°C гидроксида алюминия, выделенного карбонизацией из необескременных алюминатных растворов при 40°C , имеет высокую реакционную способность по отношению к хлору и может применяться в качестве исходного материала для получения безводного хлорида алюминия.

Заключение

Процесс получения безводного хлорида алюминия проходит в аппаратах кипящего слоя при полном использовании хлора, что обеспечивает условия охраны окружающей среды.

Основные преимущества при электролизе AlCl_3 , растворенного в расплаве солей KCl , NaCl следующие:

- используются графитовые нерасходуемые электроды: по сравнению с электролизом криолитоглиноземных расплавов это позволяет исключить расход высококачественных углеродсодержащих электродных материалов;

- относительно низкая температура процесса (около 700⁰С) дает возможность полностью герметизировать электролизеры, При электролизе криолитоглиноземных расплавов процесс проходит при 950-960⁰С;

- выделяющийся при электролизе хлор отсасывается и подается для вторичного использования, алюминий осаждается на катоде;

- снижение примерно на 30% удельного расхода электроэнергии при электролизе;

- возможность применения окиси алюминия, которая не годится для традиционного электролиза (например, Al₂O₃ с высоким содержанием кремния);

- возможность использовать менее дефицитные и агрессивные хлориды вместо фторидов

- снижение капитальных вложений, приведенных затрат, стоимости конечной продукции и вредных выбросов в окружающую среду [10].

Таким образом, выполненные физико-химические и технологические исследования позволяют считать перспективным щелочно-хлорный способ получения алюминия.

Литература

1. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах./ Б.Г.Трусов.- Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана, серии: Приборостроение, 2012, спец. выпуск 2, с.240-249.
2. Белов Г.В. Моделирование равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных систем / Г.В. Белов // Математическое моделирование.-2005.-Т.7, № 2.- С. 81-91.
3. Коршунов Б.Г. Введение в хлорную металлургию редких элементов / Б.Г. Коршунов, С.Л. Стефанюк. - М.: Металлургия, 1970.-344с.
4. Bertoti I. Kinetics of γ -alumina chlorination by tetrachloroethylene. / I. Bertoti, I. Pap, A. Toth, T. Szekely // Termochim. Acta, 1981, 44, № 3, p. 333-336.
5. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский – М. - Химия, 1974.- 224 с.
6. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. / Б.Дельмон – М. – Мир, 1972.- С.122-187.
7. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика) / А.Я. Розовский – М. - Наука, 1980. – 324 с.
8. Еремин Е.И. Основы химической кинетики. / Е.И. Еремин - М. – Высшая школа, 1976. – с. 341-352.
9. Сакович Г.В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время. / Г.В.Сакович - Ученые записки Томского университета. Томск, 1955. - № 26, с. 103-110.



ИМЕТ РАН

ИМЕТ РАН

80 лет

10. Борисоглебский Ю.В. Металлургия алюминия / Ю.В. Борисоглебский, Г.В. Галевский,
11. Н.М. Куланин, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов //-Новосибирск – Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999.- 438 с.