

Ю.П. Насекан, професор, к.т.н.

П. В. Жмурков, аспірант

Ю.В. Куріс, доцент, к.т.н.

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНІВ ГЛИНОЗЕМНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД ОКСИДУ КРЕМНІЮ ТА ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Запорізька державна інженерна академія

Проведен анализ данных литературных источников по вопросам снижения содержания в растворах глиноземного производства примесей оксида кремния и органических соединений. Установлена необходимость проведения дальнейших исследований в этой области и даны практические рекомендации по очистке алюминатных растворов.

Проведено аналіз даних літературних джерел щодо питань зниження вмісту в розчинах глиноземного виробництва домішок оксиду кремнію та органічних сполук. Встановлено необхідність проведення подальших досліджень у цій області та надано практичні рекомендації з очищення алюмінатних розчинів.

Вступ. В глиноземному виробництві особливі вимоги висуваються до якості гідроксиду алюмінію та товарного глинозему. Гранично припустимий вміст домішок у металургійному глиноземі регламентовано стандартом (табл. 1).

Таблиця 1 – Вимоги до марок металургійного глинозему

Марка	Масова частка домішки, %, не більше						Втрата маси при прожарюванні (300...1100 °C), не більше
	SiO_2	Fe_2O_3	$TiO_2 + V_2O_5 + Cr_2O_3 + MnO$	ZnO	P_2O_5	Сума $N_2O + K_2O$ в перерахунку на N_2O	
Г-000	0,02	0,01	0,01	0,01	0,001	0,3	0,6
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,4	1,2
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,002	0,5	1,2
Г-1	0,05	0,04	0,02	0,03	0,002	0,4	1,2
Г-2	0,08	0,05	0,02	0,03	0,002	0,5	1,2

Примітка. В глиноземі марки Г-1, що виробляють із бокситової сировини, припускається масова частка оксиду заліза (III) не більше 0,05 %, сума оксидів натрію та калію в перерахунку на оксид натрію не більше 0,5 %

Надмірний вміст зазначених домішок у глиноземі негативно впливає на якість продукційного алюмінію.

Стан питання. Основними шкідливими домішками при виробництві глинозему за способом Байєра є оксид кремнію, сполуки заліза, карбонат натрію та органічні речовини, що потрапляють у процес разом з сировиною (бокситом). Сьогодні проблема якості продукційного глинозему стала особливо актуальною у зв'язку з тим, що, прагнучи максимального зниження собівартості продукції згідно до умов ринкової економіки, виробники вимушені переробляти низькоякісні боксити, де вміст шкідливих домішок вищий за бажаний.

Постановка завдання. Завдання роботи є аналіз даних літературних даних щодо проблематики забруднення алюмінатних розчинів глиноземного виробництва домішка-

ми оксиду кремнію та органічними речовинами та надати рекомендації щодо зменшення їх вмісту в товарному глиноземі.

Головна частина. Вміст оксиду кремнію у бокситах може бути від 1,0 % (якісні низькокремністі байєровські боксити) до 25 % і вище (спікальні боксити). Вміст оксидів заліза в бокситах може бути від 5 до 40 %. Сполуки заліза представлені оксидами і гідроксидами й у невеликих кількостях карбонатами та сульфідами. Вміст карбонатів (у перерахуванні на диоксид вуглецю) може бути від 0,1 до 4,0 %, але звичайно, не перевищує 0,5 %. Органічні домішки, в основному, представлені бітумами та гумінами. Їх вміст звичайно не перевищує 0,5 %, рідко сягаючи 2...3 %.

Сутність багатьох методів очищення лужно-алюмінатних розчинів глиноземного виробництва докладно наведено у монографії [1].

Методи очищення від оксиду кремнію. Промислові алюмінатні розчини завжди містять розчинений кремнезем. Джерелом його появи є сполуки кремнію, які містяться у сировині. При виробництві глинозему за способом Байєра як сировину використовують боксити, де кремнезем може бути присутній як у вільному (кварц, опал, халцедон та інші мінерали), так і у зв'язаному (водні та безводні алюмосилікати) стані.

Основні принципи й умови знекремнювання алюмінатних розчинів з формуванням лужних гідроалюмосилікатів розглянуті в роботах [2, 3]. Показано, що алюмінатні розчини з кремнієвим модулем більше 100 одиниць за умов подальшої декомпозиції практично не знекремнюються та не забруднюють гідроксид алюмінію осадом кремнію.

На нашу думку основним шляхом потрапляння оксиду кремнію в продукційний глинозем може бути механічне забруднення алюмінатних розчинів унаслідок малоефективної контрольної фільтрації.

Глибоке знекремнювання лужних алюмінатних розчинів здійснюють здебільшого двома шляхами:

- тривалим нагріванням алюмінатних розчинів за ізотермічних умов без будь-яких додавань або у присутності затравки лужного гідроалюмосилікату, що прискорює переведення кремнезему з розчину в осад у вигляді гідроалюмосилікату натрію або кальцію;

- нагріванням алюмінатних розчинів з додаванням хімічних реагентів, які утворюють із кремнеземом малорозчинні в алюмінатних розчинах сполуки.

По мірі розвитку техніки та нових галузей промисловості все більш поширюються області можливого застосування чистих гідроксиду та оксиду алюмінію, в тому числі використання останнього для виділення алюмінію особливої чистоти, у зв'язку з чим виникає необхідність одержання глинозему з мінімальним вмістом у ньому оксиду кремнію. З цією метою були розроблені різні варіанти глибокого знекремнювання.

Знекремнювання є складним хіміко-технологічним процесом, при здійсненні якого виникає цілий комплекс питань, які вимагають вирішення.

Алюмінатний розчин зливу зі згущувачів зазвичай має кремнієвий модуль у межах 280...350 одиниць. Проте, доцільно мати більш високий модуль для одержання глинозему високої якості. Одним з ефективних способів є введення до лужно-алюмінатних розчинів вапна або гідроалюмінату кальцію [2,3].

У разі додавань вапна реакція утворення гідроалюмінатів кальцію відбувається як у рідкій фазі [за рахунок невеликої розчинності $Ca(OH)_2$], так і на поверхні часток вапна. Проте, у подальшому, по мірі утворення на поверхні вапна гідроалюмінатів кальцію, ця реакція протікає в рідкій фазі в порах плівки між розчиненим оксидом кальцію та розчином алюмінату натрію [4,5].

Алюмінатний розчин швидко реагує з домішками вапна з формуванням твердої фази гідроалюмінату кальцію. Його утворення в алюмінатних розчинах за температури 80...100 °С практично може бути завершене за 20...60 хвилин [6,7]. Трикальцієвий гідроалюмінат, що утворився, реагує з кремнієм алюмінатного розчину та перетворюється на гідрогранат кальцію [6]. Наприклад, при введенні до алюмінатного розчину 10 г/дм³ CaO за температури 100 °С через 10 хвилин вже практично на 100 % утворюється трикальцієвий гідроалюмінат та близько 60 % оксиду кремнію виділяється в тверду фазу [8].

При введенні до алюмінатних розчинів трикальцієвого гідроалюмінату швидкість знекремнювання вище, ніж у випадку застосування вапна [6,9].

Проводилися дослідження з додавання вапна до байєровських алюмінатних розчинів у кількості від 1 до 10 г/дм³, які показали добре очищення від оксиду кремнію [10,11]. Показано, що під час додавання 5 г/дм³ вапна через 6...8 годин за температури 100 °С можна досягати кремнієвого модуля алюмінатного розчину 1000...1400 одиниць, а у разі застосування трикальцієвого гідроалюмінату можна значно поліпшити процес знекремнювання [12].

Дослідження з додавання вапна до алюмінатних розчинів у кількості 0,2...0,5 кг/м³ [3] показали можливість знекремнювання алюмінатних розчинів за температури 80...100 °С вже через 10 хвилин перемішування зі значним подальшим підвищенням продуктивності фільтрів на контрольній фільтрації. Шлами після знекремнювання алюмінатних розчинів на Уральському алюмінієвому заводі містили 24...25 % Al₂O₃; 30...38 % CaO; 2,5...4,0 % SiO₂; 0,3...0,5 % Fe₂O₃ та успішно заміняли вапно під час вилуговування бокситів [5,13].

Введення вапна у злив згущувачів перед контрольною фільтрацією широко використовують на глиноземних заводах вже більше сорока років [1,2]. Трикальцієвий гідроалюмінат, що при цьому утворюється, при фільтрації поліпшує умови для вловлювання тонкодисперсних зважених часток та в поєднанні з цим сприяє очищенню розчинів не тільки від оксиду кремнію, але й від заліза та деяких інших домішок.

Для очищення алюмінатного розчину від кремнію та інших домішок можна використовувати вапняк та карбонат кальцію, який одержують при каустифікації промивних вод глиноземного виробництва [1,2]. Досліджували додавання вапна та трикальцієвого гідроалюмінату до маточних розчинів після декомпозиції [2,14]. У цьому разі знижується утворення накипу в трубках випарних апаратів [15].

Запропоновано активізувати електровибухом вапняне молоко перед введенням до алюмінатних розчинів. Такий метод під час глибокого знекремнювання дозволяє підвищити кремнієвий модуль розчину на 870 одиниць [16].

Добре очищення від оксиду кремнію відбувається також при введенні до алюмінатних розчинів розчинних сполук барію [1,2,17].

Озонування алюмінатних розчинів підвищує їх кремнієвий модуль приблизно на 100 одиниць та підвищує швидкість фільтрації [1,2].

Очищення від органічних речовин. Всі основні відомі способи очищення лужно-алюмінатних розчинів від органічних та низки інших домішок можна поділити на три основні групи:

- сорбційні (неорганічні сорбенти та іонообмінні смоли);
- окислювальні (тверді, рідкі та газоподібні реагенти);
- осаджувальні (грунтуються на утворенні малорозчинних органічних сполук з виділенням їх з розчину).

Окрім того, для очищення розчинів від органічних сполук може застосовуватися попереднє обпалення бокситу та його мікробіологічне очищення.

Цілу низку досліджень присвячено очищенню розчинів глиноземного виробництва за допомогою іонообмінних смол.

Застосування іонообмінних смол може дати економічний ефект, окрім інших факторів, лише за умови багатократності використання сорбенту. Тому в роботі [1,2] здійснювали вибір оптимального десорбенту та умов десорбції. Показано, наприклад, що застосування як елюенту 10...15 % розчину $NaCl$ дозволяє елюювати органічні домішки з аніонітів на 70...80 % за температури 60...65 °С. Зниження температури зменшує ступінь регенерації іонообмінних смол до 50...60 %. Для вивчення багатократності використання аніоніту АВ-17-10П було проведено декілька циклів сорбції та регенерації. Після п'яти циклів середній ступінь очищення алюмінатних розчинів від органічних домішок склав 25...35 %. Для розчинів глиноземного виробництва краще використовувати хоча й більш кошовну, але гідроксильну форму ($NaOH$) для зарядки аніонітів, щоб додатково не забруднювати розчини сульфатами та хлоридами.

Аналіз досліджень щодо сорбційного очищення за допомогою іонообмінних смол дозволяє вважати їх придатними для очищення невеликої кількості розчинів, головним чином, для попередження шкідливого впливу органічних речовин на виділення галію або інших рідкісних металів. Для масового очищення міцних розчинів великомасштабного виробництва глинозему використання іонообмінних смол навряд є економічно доцільним.

Достатньо багато досліджень проведено з використання для очищення розчинів різноманітних неорганічних сорбентів. До числа таких сорбентів відноситься вугілля.

Значний обсяг досліджень було проведено із сорбційного очищення від домішок, у тому числі й органічних, за допомогою трикальцієвого гідроалюмінату $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ [2]. Для очищення використовували маточний розчин складу, г/дм³: $Na_2O_{заг}$ – 126,6; Na_2O_k – 119,1; Al_2O_3 – 54,5. Концентрація органічних сполук за киснем – 0,48 г/дм³.

За температури 50 °С (близької до виробничих умов після декомпозиції) та дозуванні сорбенту 60...90 г/дм³ через 10...30 хвилин вміст органічних речовин зменшився майже вдвічі. Автори підтверджують, що відбувається процес фізичної сорбції.

Для видалення органічних речовин з алюмінатних розчинів пропонували застосовувати кисень, який подається з повітрям, в чистому вигляді, озоні та різноманітних окислювачах, наприклад, H_2O_2 , Na_2O_2 та інших [18].

Нещодавно проведені дослідження підтверджують, що продувка розчинів киснем не тільки повністю розкладає органічні сполуки, але й помітно підвищує ступінь виходу глинозему.

На Уральському алюмінієвому заводі були проведені промислові випробування з очищення від органічних речовин введенням до сирової пульпи гіпохлориту кальцію (ГХК) $Ca(ClO)_2$. Як реагент, що містить ГХК, застосовували продукт очищення хлорвмісних газів виробництва магнезії [19]. При окисленні органічних сполук ($C_{орг}$) в розчинах за допомогою ГХК за реакцією:



на кожен грам окисленої органічної речовини утворюється близько дев'яти грамів іонів хлору. Введення ГХК до пульпи було періодичним, але вже тут через три години на кожне зниження на 1 г/дм³ вмісту органічної речовини вміст хлору в розчинах збільшувався приблизно на 4 г/дм³. В цій же роботі наводяться результати лабораторних дослідів з

очищення промивних вод гідроксиду алюмінію ВАТ «Миколаївський глиноземний завод» від органічних речовин гіпохлоритом кальцію. Очищення від органічних речовин супроводжується переходом хлору до промивної води.

Застосовно до умов ВАТ «Миколаївський глиноземний завод» на оборотних розчинах досліджували також очищення від органічних сполук трихлорцианурою з додаванням каталізатору – металевих порошків міді та нікелю [20]. В алюмінатному розчині така кислота взаємодіє із гідроксидом натрію з утворенням гіпохлориту натрію та натрієвої солі ізоціанурової кислоти. Показано, що каталізатори (мідь та нікель) прискорюють процес розкладання речовин. Аналізи розчинів на хлор у роботі не проводилися.

Було проведено цикл лабораторних досліджень з очищення розчинів глиноземного виробництва ВАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат» за допомогою піролюзиту та окислених марганцевмісних концентратів [21].

Використовували концентрат Орджонікідзевського ГОКу наступного складу, %: 48,3 MnO_2 ; 17,5 SiO_2 ; 9,53 CaO ; 2,59 FeO ; 2,92 Fe_2O_3 ; 16,92 в.п.п. Вміст загального вуглецю в концентраті – 1,42 % (головним чином у вигляді карбонатів). Основну частину дослідів проводили додаванням окислювачів до складу сирової пульпи перед вилуговуванням грецького бокситу. Пульпу витримували за температури 230 °С упродовж двох годин. Концентрат додавали у кількості 2...12 % від ваги бокситу як з додаванням вапна, так і без нього. Було показано можливість доброго (до 30...40 %) очищення розчинів від органічних речовин з одночасним збільшенням на 1...3 % витягування глинозему навіть без додавання вапна. Спостерігалось незначне зниження вмісту загального лугу в розчинах, але, головним чином, за рахунок карбонатної складової, що підтверджено аналізами червоних шлаків, до яких диоксид вуглецю частково переходить у вигляді $MnCO_3$. Таким чином, можна очікувати, що для деяких сортів бокситів додавання марганцевих концентратів може замінити вапно повністю або частково.

Значний інтерес являють також осаджувальні методи очищення розчинів глиноземного виробництва від органічних домішок. Вони ґрунтуються, перш за все, на виділенні органіки з розчинів у вигляді малорозчинних сполук лужноземельних металів. Окрім того, за створенням певних умов (наприклад, під час глибокого упарювання) відбувається виділення органічних сполук за рахунок зниження їх розчинності.

Запропоновано обробляти слабкі розчини промивних вод від промивання гідроксиду алюмінію або червоного шламу вапном з ціллю очищення від органічних речовин [22]. В цьому разі оксалат натрію взаємодіє з іонами кальцію з утворенням малорозчинного оксалату кальцію, яких випадає в осад.

На ВАТ «Миколаївський глиноземний завод» випробовували установку для виведення оксалату натрію шляхом обробки слабкоконцентрованої промивної води ($14,5...20,0$ г/дм³ $Na_2O_{заг}$) вапняним молоком ($10...12$ г/дм³ $CaO_{акт}$) [23]. На установці оксалат виводиться у кількості 0,03...0,04 кг на одну тонну Al_2O_3 , що складає близько 0,5 % від його загальної кількості. В міцних розчинах (алюмінатному, маточному, оборотному) оксалат кальцію не утворюється: вапно за температури 100...110 °С взаємодіє з оксидом алюмінію, утворюється трикальцієвий гідроалюмінат, який, як показано вище, спроможен у деякій мірі адсорбувати органічні сполуки.

Очищення промивних вод вапном, головним чином, сприяє зниженню або повному припиненню виведення органічних сполук «рудою» содою на переділі випарювання, але не знижує загальний рівень їх накопичення в оборотних алюмінатних розчинах глиноземного виробництва.

Для повного очищення розчинів від органічних речовин рекомендується також більш глибоке упарювання частини маточних розчинів. При цьому в осад випадає більше соди та разом із нею органічних речовин. Так, для ВАТ «Миколаївський глиноземний завод» рекомендовано частину розчину упарювати до 280...290 г/дм³ Na₂O_к замість звичайних 250 г/дм³ [24].

Органічні речовини призводять до спінювання пульп та розчинів, що супроводжується порушенням технологічного режиму. Тому необхідно усувати піноутворення шляхом гасіння або попередження її утворення за допомогою різноманітних піногасників та антиспінювачів.

Встановлено, що ці антиспінювачі не роблять негативного впливу на технологічний процес, а у разі їх накопичення в циклі, сприяють поліпшенню чистоти зливу під час згущування червоного шламу, підвищують ступінь розкладання алюмінатного розчину на 0,6...3,1 %, збільшують швидкість згущення гідратної пульпи у 1,6...6,5 разів та прискорюють випарювання маточних розчинів на 3...10 %.

Аналіз поведінки органічних речовин у процесі виробництва глинозему призводить до висновку про необхідність очищення від них, для чого необхідні детальні дослідження та дослідно-промислові випробування.

Найбільш перспективними, як видно, є окислювальні та осаджувальні способи з використанням доступних (наприклад, природніх або у вигляді відходів) реагентів, які не забруднюють розчини іншими шкідливими домішками та здатні до очищення міцних лужно-алюмінатних розчинів.

Висновки.

1. Для зменшення вірогідності механічного забруднення алюмінатних розчинів оксидом кремнію особливу увагу необхідно приділяти якості контрольної фільтрації.

2. Необхідно забезпечити очищення алюмінатних розчинів від органічних речовин на стадіях, що передують декомпозиції, з використанням гідроксидів та оксидів алюмінію, гідроалюмінатів кальцію, враховуючи підвищення адсорбційних властивостей органічних сполук за температури менше ніж 50 °С.

3. Необхідно проводити очищення затравки від оксиду кремнію та органічних речовин, її активацію на окремому переділі з використанням гарячої води або гарячих алюмінатних (або маточних) розчинів, а також з використанням активних окислювачів у вигляді кисню, озону або електричного струму.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Иванов А. И.* Технология производства глинозема: [монография] / А. И. Иванов, Ю. П. Насекан, Л. П. Иванова. – Запорожье: Издательство ЗГИА, 2005. – 262 с.
2. *Ни Л. П.* Физико-химия гидрощелочных способов производства глинозема / Л. П. Ни, Л. Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 351 с.
3. Производство глинозема / *А. И. Лайнер*, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. – М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
4. *Дроздов Б. В.* Кинетика реакции взаимодействия раствора алюмината натрия с известью / Б. В. Дроздов, М. Ф. Малышев // Журнал прикладной химии. – 1957. – Т. 30. – № 11. – С. 1600-1604.
5. *Яшунин П. В.* Исследование некоторых вопросов интенсификации процесса получения глинозема по способу Байера: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. техн. наук / П. В. Яшунин. – Л.: ВАМИ, 1966. – 24 с.
6. *Манвелян М. Г.* Обескремнивание щелочных алюминатных растворов / М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирова. – Ереван: Издательство АН Армянской ССР, 1973. – 299 с.
7. *Яшунин П. В.* Выделение гидроалюминатов кальция из щелочно-алюминатных растворов и

- их разложение / П. В. Яшунин, Н. И. Еремин, А. В. Богданов // Журнал прикладной химии. – 1966. – Т. 39. – № 5. – С. 969-973.
8. Лайнер А. И. Роль извести в процессе обескремнивания алюминатных растворов / А. И. Лайнер, Ки Май. – Новосибирск : Наука, 1971. – 476 с. (Химия и технология глинозема).
 9. Исследование процесса очистки от кремния растворов алюмината натрия с использованием трикальцийгидроалюмината / Vuan J., Zhang Y. // Nonferrous Metals. – 2003. – 55. – № 1. – С. 60-62.
 10. Очистка алюминатно-щелочных растворов от твердой фазы / А. И. Савченко, С. И. Кузнецов, Л. П. Ни [и др.] // Цветные металлы. – 1981. – № 7. – С. 49-51.
 11. Абрамов В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья : [Учебное пособие для вузов] / В. Я. Абрамов, И. В. Николаев, Г. Д. Стельмакова / – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
 12. Яшунин П. В. Интенсификация процесса получения глинозема по способу Байера на основе безавтоклавного обескремнивания щелочно-алюминатных растворов / П. В. Яшунин, Т. М. Злоказова, М. Г. Золотарева // Цветная металлургия. – 1965. – № 14. – С. 37-42.
 13. Савченко А. И. Декомпозиция и повышение качества гидроксида алюминия / А. И. Савченко, К. Н. Савченко. – М.: Металлургия, 1992. – 155 с.
 14. Способ интенсификации процесса Байера на основе выделения из маточных растворов гидроалюминатов кальция / Н. И. Еремин, П. В. Яшунин, А. В. Богданов, Л. И. Федосенко // Цветная металлургия. – 1965. – № 3. – С. 41-44.
 15. Нерославская Л. Л. Защита аппаратуры глиноземных заводов от зарастания осадками / Л. Л. Нерославская. – М.: Металлургия, 1978. – 168 с.
 16. Шепелев И. И. Совершенствование технологии обескремнивания алюминатных растворов с использованием электровзрывной активации / И. И. Шепелев, В. П. Твердохлебов, В. А. Бычинский // Цветные металлы. – 2002. – № 7. – С. 51-55.
 17. Очистка щелочно-алюминатных растворов от примесей с помощью соединений бария / А. И. Иванов, Ю. П. Насекан, Е. Н. Беспалов [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – № 4. – С. 72-73.
 18. Иванов А. И. Производство глинозема / А. И. Иванов. – Николаев: НГЗ, 1998. – 141 с.
 19. Новоженев В. М. Исследование процессов окисления примесей серы в концентрированных алюминатно-щелочных растворах / В. М. Новоженев, Н. Г. Тюрин, Н. П. Жернакова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1984. – № 1. – С. 37-41.
 20. Пат. 14215094 США. Method for the removal of organic substances from alkali metal aluminate solution / K. Yamada, T. Harato, H. Kato. – заявл. 12.02.79 ; опубл. 29.07.80.
 21. Иванов А. И. Некоторые аспекты совершенствования технологии производства глинозема по способу Байера / А. И. Иванов, Ю. П. Насекан // Научно-техническая конференция: сб. науч. докл. / Николаев: НГЗ, 2000. – С. 19-21.
 22. Троицкий И. А. Металлургия алюминия : [учебник для техникумов] / И. А. Троицкий, В. А. Железнов. – [2-е изд., перер. и доп.]. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
 23. Пат. 2328660 Франция. Perfectionnements a l'epuration de solutions en circulation dans le cycle Bayer / H. Mercier, R. Magrone, J. Deabriges. – заявл. 21.10.75 ; опубл. 20.05.77.
 24. Обогащение бокситов / В. П. Кузнецов, М. Л. Волова, В. Е. Лифиренко [и др.]. – М.: Недра, 1978. – 277 с.

Стаття надійшла до редакції 19.04.2011 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов