

КИНЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ЭЛЕКТРОЛИЗУ РАСПЛАВОВ

© 2019 г. Н.В. Немчинова, А.А. Яковлева

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)

Статья поступила в редакцию 20.04.19 г., доработана 28.05.19 г., подписана в печать 30.05.19 г.

В металлургии цветных металлов особое место занимают электролитические производства, относящиеся к наиболее энергоемким и экологически небезопасным технологиям. Так, например, получение алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов сопровождается выбросами в атмосферу фтор-, серосодержащих веществ и углеводородов, производство магния – хлора и хлорорганических соединений. К настоящему времени актуальными следует считать любые предложения в области производства таких металлов, как алюминий и магний, направленные на улучшение экологической ситуации вблизи расположения металлургических предприятий. Несмотря на то, что совершенствование существующих технологий получения алюминия и магния имеет благоприятные тенденции развития и реальные возможности внедрения на действующих предприятиях, возникают идеи и предложения по созданию новых технологий на основе научных достижений в области электролитического производства легких металлов. В качестве объектов исследования применяли магний и алюминий. Рассмотрено взаимодействие металлов с водными растворами их солей – хлоридами и сульфатами MgSO_4 , MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 . Показано, что такие взаимодействия всегда протекают в диффузионной области, что открывает возможности использования различных конструктивных решений при выборе аппаратного оформления процесса. На основе экспериментальных данных найдены порядок реакции по растворителю, константы скорости и энергии активации. Полученные результаты доказывают предпочтительность применения хлоридных сред, обеспечивающих протекание процесса на основе базовых электродных реакций и исключающих возникновение побочных взаимодействий. Показано, что хлоридные растворы могут служить рабочими электролитами и быть носителями ионов восстанавливаемого металла. При этом насыщение электролита является гарантией невозможности обратимого процесса – вторичного растворения металла, что приводит к снижению основных показателей процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов.

Ключевые слова: электролиз, водные электролиты, жидкометаллический катод, алюминий, магний, растворение, химическая кинетика, константа скорости реакции, энергия активации.

Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов ИРНИТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

Яковлева А.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной ИРНИТУ. E-mail: ayakovistu@mail.ru.

Для цитирования: Немчинова Н.В., Яковлева А.А. Кинетическая оценка возможности восстановления алюминия и магния из водных растворов их солей как альтернатива электролизу расплавов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 5. С. 14–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-14-22.

Nemchinova N.V., Yakovleva A.A.

Kinetic evaluation of the possibility of aluminum and magnesium recovery from aqueous solutions of their salts as an alternative to electrolysis of melts

In the non-ferrous metal industry a unique position is given to electrolytic production as being one of the most energy-consuming and environmentally dangerous technologies. Thus, for example, obtaining aluminum by cryolite-alumina melt electrolysis is accompanied by the atmospheric emissions of fluorine-, sulphur-containing substances and hydrocarbons, and magnesium production – by the emission of chlorine and organochlorine compounds. By present time those suggestions in terms of aluminum and magnesium production are considered relevant that are aimed at improving the environmental situation in the vicinity of metallurgical plants. Despite the fact that existing aluminum and magnesium production technologies are under favorable conditions for development and can be really adopted at existing plants, there are ideas and suggestions appearing to create new technologies based on scientific advances in electrolytic light metal production. The authors used magnesium and aluminum as research objects. They considered interaction between metals and aqueous solutions of their salts – MgSO_4 , MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 chlorides and sulfates. It is shown that such interactions always take place in a diffuse area that provide for using various design solutions when selecting the process

instrumentation. Experimental data were used to determine the reaction order with respect to the solvent, speed and activation energy constants. The results prove the assumption that it is preferable to use chloride media facilitating the process course based on primary electrode reactions and excluding any auxiliary interactions. It is demonstrated that chloride solutions can serve as operating electrolytes and can carry the recovered metal ions. At the same time electrolytic saturation guarantees the impossibility of a reversible process – secondary metal melt which leads to reducing the main indicators of cryolite-alumina melt electrolysis.

Keywords: electrolysis, aqueous electrolytes, liquid metal cathode, aluminum, magnesium, dissolution, chemical kinetics, reaction rate constant, activation energy.

Nemchinova N.V. – Dr. Sc. (Tech.), prof., head of the Department of metallurgy of non-ferrous metals, Irkutsk National Research Technical University (IrNRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontov str., 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

Yakovleva A.A. – Dr. Sc. (Tech.), prof., Department of chemistry and food technology n.a. prof. V.V. Tuturina, IrNRTU. E-mail: ayakovistu@mail.ru.

Citation: Nemchinova N.V., Yakovleva A.A. Kinetic evaluation of the possibility of aluminum and magnesium recovery from aqueous solutions of their salts as an alternative to electrolysis of melts. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 14–22 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-14-22.

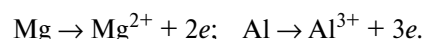
Введение

Российская промышленность занимает лидирующие позиции в мире по производству цветных металлов [1]. Объединенная компания РУСАЛ, являясь крупнейшим производителем первичного алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов, и ученые различных научно-образовательных организаций проводят исследования по совершенствованию технологических процессов, повышению эффективности [2–4] и улучшению экологических показателей производства [5–9]. Получение магния также осуществляется электролитическим способом — электролизом хлормagneзиновых расплавов [10], крупнейшие российские предприятия расположены в Пермском крае.

Однако данные электролитические производства относятся к наиболее энергоемким и, в то же время, экологически проблемным технологиям. Так, получение алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов сопровождается выбросами в атмосферу фтор-, серосодержащих веществ и углеводородов [11–13], производство магния — хлора и хлорорганических соединений [14, 15]. Поэтому к настоящему времени предложения, направленные на улучшение экологической ситуации в области производства таких легких металлов, как алюминий и магний, следует считать актуальными. При этом повышение эффективности процесса и современные условия его осуществления оказываются напрямую связанными.

Судя по равновесным диаграммам Пурбэ, алюминий и магний могут существовать в достаточно широких диапазонах значений pH и электродных потенциалов [16]. Однако реализовать эти условия практически невозможно в связи с тем, что восста-

новление водорода приводит к изменению состава электролита и сдвигу реакций в область растворения:



Осуществление обратимых реакций связано с преодолением термодинамического запрета их протекания. Термодинамически невозможная реакция будет осуществляться за счет выбора особых физико-химических условий и аппаратурного оформления технологического режима таким образом, что процесс становится устойчивым, доступным и контролируемым [17]. Общеизвестный пример такого подхода — электролитическое разложение хлористого натрия в водных средах [18]. Невозможное в водных средах в стандартных условиях восстановление натрия является основой многотоннажных производств за счет подбора кинетических условий и режимов проведения процесса.

Возможности повышения эффективности и экологической чистоты при получении цветных металлов, на наш взгляд, могут быть связаны с кардинальными предложениями и обновлениями самой идеологии процессов восстановления металлов. Применение процесса электролиза водных сред, невозможное еще несколько десятилетий назад, становится реальным за счет мембранного разделения электродного пространства и устранения взаимодействия продуктов благодаря использованию в качестве электродов материалов, обеспечивающих протекание процесса разряда без химической активационной поляризации, за счет гидродинамической организации реакцион-

ных потоков [19]. Успехи в области материаловедения и нанотехнологий обусловлены разработкой и созданием материалов, пригодных для использования в качестве полупроницаемых мембран [20] при электролизе в водных средах, что делает обнадуживающими предложения, казавшиеся ранее нереальными для осуществления.

Восстановление алюминия или магния на проточном жидкометаллическом катоде, например, галлиевом, оказывается вполне реализуемым процессом [21]. Несмотря на отсутствие рудной базы, галлий в настоящее время относят к «технологичным» металлам, важным для активно развивающихся наукоемких отраслей промышленности во всем мире [22], а наличие металла в различных видах природного и техногенного сырья определяет выбор технологии его извлечения [23].

Цель данной работы — обобщение результатов кинетических исследований взаимодействия алюминия и магния с водными растворами электролитов, определение макрокинетических параметров процесса и обоснование выбора электролита для восстановления металлов на жидкометаллическом катоде (на основе кинетического анализа).

Методика исследований

Обычно для изучения кинетики растворения твердых тел применяют методы, предполагающие различное сочетание взаимодействия среды и образца: при подвижном или неподвижном образце среда может быть подвижной или неподвижной. Кинетические исследования взаимодействия металлов с водными растворами электролитов целесообразно проводить в условиях, аналогичных тем, которые будут созданы в производственных аппаратах. Эти процессы надо изучать с использованием твердой фазы в таком физическом и энергетическом состояниях, в которых это технологически и экономически целесообразно для производства, поэтому нами выбран прием, когда и исследуемая среда, и образец подвижны.

В качестве объектов исследования применяли следующие металлы:

- магний в виде порошка марки МПФ-3;
- алюминий в виде королек и гранул марки ЧДА или кусочков катанки марки А7Е (с содержанием алюминия 99,7 %).

Растворителями служили водные растворы серной (H_2SO_4) и соляной (HCl) кислот и их солей: MgSO_4 , MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 .

При приготовлении растворов использовали стандарт-титры и препараты солей квалификации ЧДА. Кристаллогидраты предварительно подвергали сушке до воздушно-сухого состояния и хранили в эксикаторе. Для подавления гидролиза растворы солей готовили на основе растворов кислот. Рассмотрены диапазоны концентраций солевых систем вплоть до насыщенных растворов, которые длительное время выдерживали над солевым осадком при температуре опыта. Такая концентрация интересна с методической точки зрения, так как в насыщенных растворах устанавливается динамическое равновесие между металлической и ионной формами металла, не искажающее картину окислительно-восстановительного взаимодействия. Экспериментально было показано, что в растворах небольших концентраций растворение металлов идет активно, а в близких к насыщенным — снижается.

Количественная характеристика растворения металлов определена по относительному изменению массы образца:

$$\alpha = (m_0 - m)/m_0, \quad (1)$$

где m_0 — начальная масса; m — масса после опыта.

Кроме того, растворение магния дополнительно контролировали титрованием растворов по методу комплексонометрии [24].

Сухой, предварительно взвешенный образец металла помещали в стаканчик (объемом 100 мл) с исследуемым раствором и устанавливали его на магнитную мешалку. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными. По окончании экспериментов образец вынимали из раствора, ополаскивали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. Для всех серий исследований проводили параллельные опыты, используя методы статистической обработки результатов и редактор «Microsoft Excel» [25]. Воспроизводимость опытов была достаточно высокой, поэтому для набора данных, необходимых для статистической обработки, вели наблюдение за растворением небольшого количества образцов (10–12 шт.). При температурах выше комнатной стаканчики с растворами помещали в водяную баню с внешним контуром нагрева от термостата УТУ-4. В наших экспериментах рассмотрен диапазон температур от 288 ± 2 до 359 ± 2 К.

На основе экспериментальных данных определялись параметры процесса: порядок реакции по растворителю (n), константы скорости (k) и энер-

гии активации (E). Данные по содержанию Mg в растворе использовали для получения сведений с позиций традиционных представлений о кинетике взаимодействия [17].

С учетом характера поверхностного взаимодействия для скорости реакции использовали уравнение

$$W = d\alpha/d\tau = kf(\alpha), \quad (2)$$

где α — степень растворения металла; τ — продолжительность; k — константа скорости.

Параметр $f(\alpha)$ зависит от механизма химической реакции и таких процессов, как растворение; в общем случае его можно представить как $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. Тогда кинетическое уравнение принимает вид

$$d\alpha/d\tau = k(1 - \alpha)^n. \quad (3)$$

В уравнении (3) на основании уравнения Аррениуса константа скорости процесса зависит от температуры согласно уравнению $k = k_0 \exp[E/(RT)]$.

С учетом температурной зависимости кинетическое уравнение имеет итоговый вид

$$d\alpha/d\tau = k_0 \exp[E/(RT)] \cdot (1 - \alpha)^n. \quad (4)$$

Для определения E могут быть использованы разные методы; нами были проведены серии экспериментов с повышением температуры на 10 °C, 20 °C и т.д.

В последнем соотношении требуется подбор значений n , для обработки данных проведенных экспериментов использовали $n = 0 \div 3$ с шагом 0,5. В случае правильного значения n построение в координатах « $\ln B/(1 - \alpha)^n = f(1/T)$ » должно укладываться на прямую, тангенс угла наклона которой пропорционален энергии активации E .

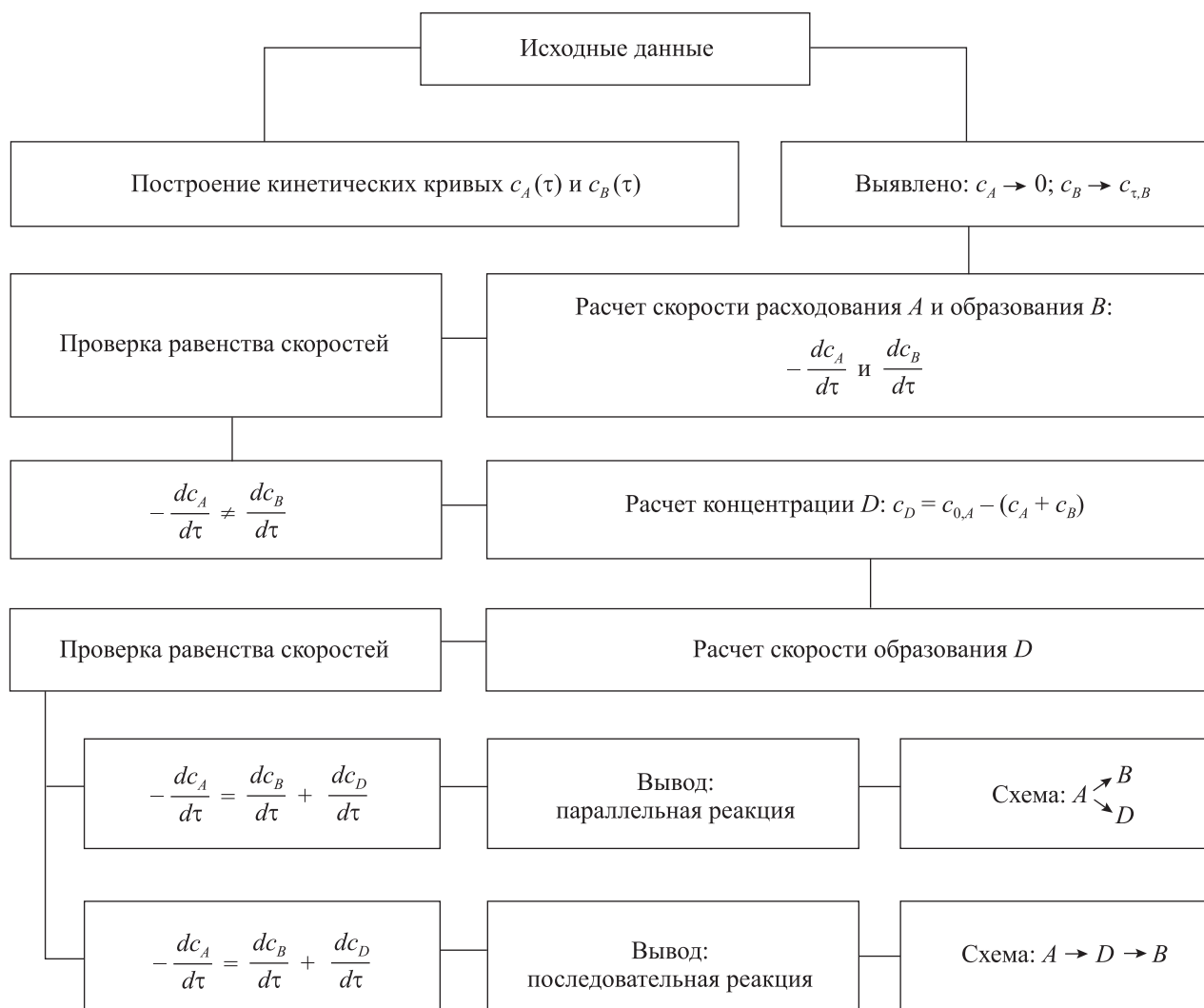


Рис. 1. Фрагмент блок-схемы для кинетических исследований взаимодействия металла с растворами

Коэффициент B представляет элементы преобразования при логарифмировании дифференциальной формы кинетического уравнения, не влияющие на определение E .

Для всех рассмотренных случаев наиболее удачной оказывается аппроксимация зависимости, если показатель n равен единице. Стандартное отклонение при определении E составило $\pm 1,1$ кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют о том, что во всех рассмотренных случаях речь идет о процессах, контролируемых диффузией. При известной сложности механизма гетерогенной реакции для скорости можно использовать кинетическое уравнение первого порядка:

$$W = \beta c_0 \text{ или } W = \beta(c_n - c_0), \quad (5)$$

где c_n — насыщенная концентрация раствора (поверхностная концентрация); c_0 — концентрация в объеме раствора; β — коэффициент массообмена (связанный с коэффициентом диффузии D и толщиной пограничного слоя δ соотношением $\beta = D/\delta$). Однако неопределенность толщины пограничного слоя δ вызывает необходимость постановки эксперимента более сложного уровня. Поэтому почти единственным путем выбора кинетического уравнения является специальный анализ модели, заложенной в это кинетическое уравнение, и выяснение ее применимости к изучаемым реакциям.

Использование универсальной блок-схемы [26] упрощает анализ кинетических исследований и позволяет последовательно по цепочке определить, что взаимодействия металлов с растворами относятся к типу необратимых последовательных реакций. Проводимый анализ при этом основан на рассмотрении концентраций участников реакции и скоростей взаимодействия, не постоянных во времени (см. рис. 1).

С позиций классической кинетики при этом предполагается появление как минимум одного промежуточного продукта. Очевидно, что речь идет все о том же пограничном слое, толщина δ которого и является неопределенной. Универсальность блок-схемы оказывается подтвержденной, а для дальнейшего анализа интересным будет уравнение Коттреля [27, 28]:

$$W = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\tau}} c_0, \quad (6)$$

которое дает линейную зависимость в координатах « $W-\tau^{-1/2}$ ».

Для определения скорости необходимо также рассчитать значение D по формуле:

$$D = \frac{RT}{6\pi r \mu N_A}, \quad (7)$$

где r — размер ионов магния и алюминия [29]; μ — динамическая вязкость.

Результаты и их обсуждение

Данные комплексонометрического титрования оказываются удобными для традиционного кинетического анализа с построением семейств кривых [30]. Обобщенные результаты показывают, что растворы кислот способствуют активному растворению магния из металлической фазы. На рис. 2 это подтверждают зависимости 1 и 3 (при достоверности линейной аппроксимации $R^2 \rightarrow 1$). Активнее процесс происходит в хлорсодержащем растворителе (как кислот, так и солевом).

Следует обратить внимание на тот факт, что в солевых растворителях с повышением их концентрации растворение металла стабилизируется и в итоге оказывается достаточно небольшим (см. рис. 2).

На рис. 3 приведены данные по скоростям растворения алюминия и магния, рассчитанные на единицу поверхности по уравнению Коттреля, в различных растворителях.

Очевидно, что промежуточными продуктами (или смесью продуктов) оказываются окисленные формы металла, которые слоями располагаются на его поверхности. Учесть толщину этого слоя δ в условиях эксперимента не представляется возможным, однако расчет коэффициентов Пиллин-

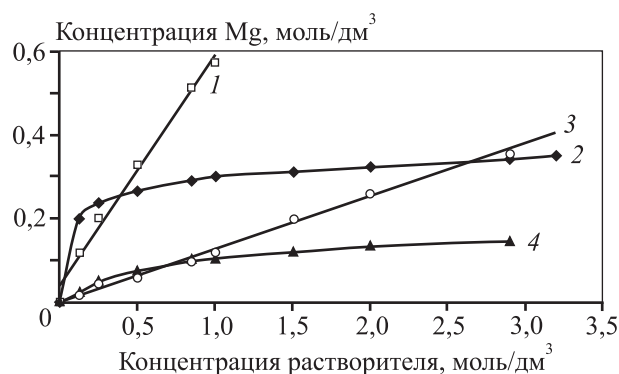


Рис. 2. Содержание магния в растворах HCl (1), MgCl₂ (2), H₂SO₄ (3), MgSO₄ (4) при продолжительности эксперимента 1 ч

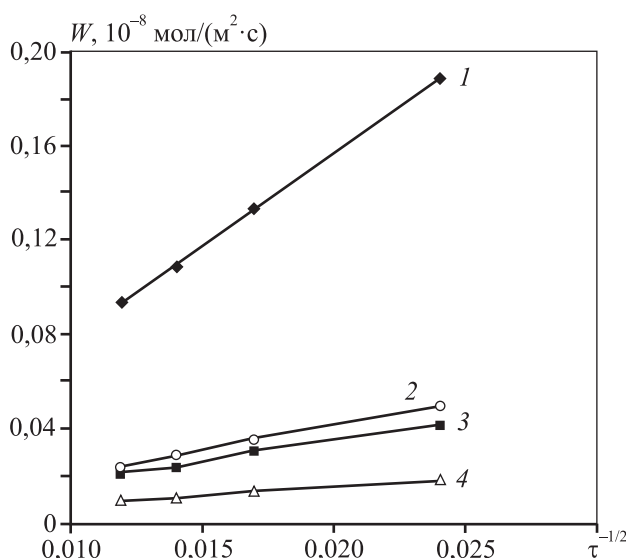


Рис. 3. Потери металла с единицы поверхности в системах Mg–MgCl₂ (1), Al–AlCl₃ (2), Mg–MgSO₄ (3), Al–Al₂(SO₄)₃ (4)

га—Бедвордса показывает, например, что поверхностная пленка магния имеет рыхлую структуру, не затрудняющую доставку растворителя в зону реакции.

Процесс растворения металла имеет сложный многостадийный характер, потому что его поверхность покрыта оксидной пленкой, предохраняющей от дальнейшего окисления и коррозии. Фазовый и химический состав таких пассивирующих пленок неоднороден и включает различные продукты окисления металла. В настоящее время строение оксидных пленок на многих металлах остается, к сожалению, не до конца решенной металлографической задачей. Например, в обычных условиях на поверхности алюминия образуется двухслойная пленка [31], причем на поверхности металла располагается смесь трех- и одноводного оксида (байерита и бемита) с близкими по строению кристаллическими решетками. Промежуточный слой толщиной 10—12 нм, непосредственно примыкающий к металлу, в основном содержит аморфный гидратированный оксид Al(OH)₃. В целом общая толщина слоя зависит от характера среды, длительности выдержки и других факторов. Растворение металлов в водных растворах, очевидно, определяется соотношением энергетических затрат двух процессов — разрушения кристаллической решетки металла и перехода ионов в раствор с одновременной сольватацией ионов молекулами растворителя. Диффузия через оксидно-

Энергия активации (кДж/моль) при растворении алюминия и магния в серно- и солянокислых растворах

Растворитель	Алюминий	Магний
Серная кислота	16,92	9,32
Сульфат металла	15,98	7,26
Соляная кислота	16,22	9,61
Хлорид металла	23,98	11,23

гидроксидный слой накладывает отпечаток на процесс растворения.

В таблице представлены экспериментально определенные величины энергий активации растворения в одномолярных растворах.

Кажущиеся (или экспериментально определенные) величины энергий активации близки и находятся в диапазоне от 5 до 25 кДж/моль, подтверждающем, что коэффициенты массообмена при растворении невелики, и процесс протекает в диффузионной области.

При изучении закономерностей растворения установлено, что в любых средах процесс активен на начальном участке (в области малых концентраций) с последующей стабилизацией при насыщении растворителя.

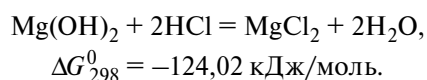
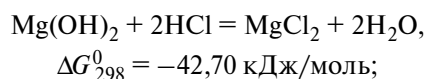
Решение кинетических задач находится в тесной связи с вопросами о качественном и количественном составе электролита, используемого для электролитического восстановления.

В существующих гидрометаллургических схемах рабочими средами часто оказываются хлориды и сульфаты металлов из-за их хорошей растворимости в воде [17, 32].

С технологической точки зрения использование хорошо растворимых солей алюминия и магния при их восстановлении из водных растворов оказывается обнадеживающим фактом для ведения процесса в условиях проточного жидкометаллического электрода. Получение таких растворов возможно на предшествующих стадиях выщелачивания металлов из обогащенных руд с помощью кислот. Очевидно, что при этом соляная кислота оказывается в предпочтительном положении, поскольку обеспечивает однозначность электродных реакций (при отсутствии примесей в электролите) и не способствует протеканию побочных реакций в кислородсодержащей среде.

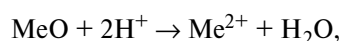
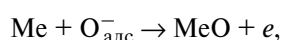
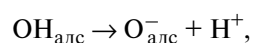
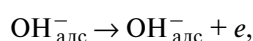
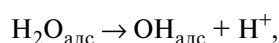
Исходя из положений равновесной термодинамики, взаимодействия магния и его оксида с во-

дой, имея отрицательные значения стандартной энергии Гиббса (ΔG_{298}^0), приводят к образованию труднорастворимого гидроксида (произведение растворимости $Mg(OH)_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$), который взаимодействует с кислотами:



В суммарном механизме процессов растворения металлов большое значение имеет адсорбция на поверхности. Различная энергия разных кристаллографических граней поверхности металлов способствует ее самопроизвольному протеканию. Наиболее важна при этом адсорбция кислорода, который, адсорбируясь на неровностях поверхности, стабилизирует и пассивирует ее. Неровности поверхности, по сути, связаны с природой металла, его физическими и химическими свойствами.

Кинетический анализ предполагает образование поверхностного активированного комплекса, находящегося вне равновесного положения иона в металлической решетке, по цепи следующих реакций:



где Me — поверхностный атом решетки металла (в данном случае двухатомного) [33].

Из литературных данных известна роль ионов-окислителей, которые участвуют в катодном процессе, идущем на поверхности металла совместно с анодным. Катодный процесс с электрохимической точки зрения вызывает смещение стандартного потенциала металла в положительную сторону. Представленные выше реакции про-

текают со связыванием ионов гидроксила в молекулу воды прочнее, чем в гидроксиде магния, что приводит к растворению металла в целом. К сожалению, число публикаций по проблемам специфических свойств ионов-окислителей и их участия в процессе ионизации металлов невелико.

Применение хлорсодержащих электролитов может быть обосновано еще и тем аргументом, что в промышленности хлоридные технологии использовались или используются, а это значит, что внедрение новых идей и схем будет опираться на накопленный теоретический и практический опыт применения таких сред [34].

Заключение

Несмотря на то, что развитие и совершенствование существующих технологий получения алюминия и магния имеют благоприятные тенденции, возникают идеи, решения и попытки создания технологий на основе новейших научных достижений. Использование жидкометаллического катода позволяет вести электролиз из водных сред, что на порядки сокращает материальные расходы и делает более доступным решение экологических проблем металлургических производств. Однако внедрение новых предложений зачастую связано с неизвестными до настоящего времени вопросами, в частности с природой взаимодействия металлов с водными растворами.

В работе рассмотрено взаимодействие алюминия и магния с водными растворами их солей — хлоридами и сульфатами. Показано, что такие взаимодействия всегда протекают в диффузионной области, и это открывает возможности использования различных конструктивных решений в аппаратурном оформлении металлургического процесса.

Приведены аргументированные доказательства предпочтительности хлоридных сред, обеспечивающих определенность базовых электродных реакций и исключающих протекание побочных взаимодействий. Показано, что хлоридные растворы могут служить рабочими электролитами и быть носителями ионов восстанавливаемого металла. При этом насыщение электролита является гарантией невозможности обратимого процесса — вторичного растворения металла.

Исследования выполнялись по НИР № 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература/References

1. Сизяков В.М., Власов А.А., Бажин В.Ю. Стратегические задачи металлургического комплекса России. *Цвет. металлы*. 2016. No. 1. С. 32—37.
Sizyakov V.M., Vlasov A.A., Bazhin V.Yu. Strategy tasks of the Russian metallurgical complex. *Tsvetnye metall.* 2016. No. 1. P. 32—37 (In Russ.).
2. Mann V., Buzunov V., Pitertsev N., Chesnyak V., Polyakov P. Reduction in power consumption at UC RUSAL's Smelters 2012—2014. *Light Metals*. 2015. P. 757—762.
3. Arkhipov G.V., Pingin V.V., Shaydulin E.R., Mukhametchin R.Kh., Zaykov Yu.P., Tolmacheva O.Yu. Improving energy efficiency of RUSAL's cells. In: *Non-ferrous metals and minerals-2018: Book of papers of the X Intern. Congr.* (Krasnoyarsk, 10—14 Sept. 2018). Krasnoyarsk, 2018. P. 363—364.
4. Радионов Е.Ю., Третьяков Я.А., Немчинова Н.В. Влияние положения анодной рамы на магнитогазодинамические параметры электролизера С-8БМЭ. *Технология металлов*. 2018. No. 4. С. 31—39.
Radionov E.Yu., Tretyakov Ya.A., Nemchinova N.V. Influence of the position of the anode frame on the magnetohydrodynamic parameters of the electrolyzer S-8BME. *Tekhnologiya metallov*. 2018. No. 4. P. 31—39 (In Russ.).
5. Buzunov V., Mann V., Chichuk E., Frizorger V., Pinaev A., Nikitin E. The first results of the industrial application of the EcoSoderberg technology at the Krasnoyarsk Aluminium Smelter. *Light Metals*. 2013. P. 573—576.
6. Mann V., Pingin V., Zherdev A., Bogdanov Y., Pavlov S., Somov V. Recycling process technology for spent pot lining generated by aluminium cells. *Light Metals*. 2017. P. 571—578.
7. Vysotsky D.V., Shemet A.D., Grigoriev V.G., Tepikin S.V., Ignatev A.V., Zherdev A.S., Knizhnik A.V. Introduction of «dry» gas treatment centres designed by RUSAL in the framework of import substitution of foreign technologies. In: *Non-ferrous metals and minerals-2018: Book of papers of the X Intern. Congr.* (Krasnoyarsk, 10—14 Sept. 2018). Krasnoyarsk, 2018. P. 517—521.
8. Patrin R.K., Bazhin V.Y. Spent linings from aluminum cells as a raw material for the metallurgical, chemical, and construction industries. *Metallurgist*. 2014. Vol. 58. Iss. 7—8. P. 625—629.
9. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия: Учеб. пос. М.: Флинта, 2005.
Galevskii G.V., Kulagin N.M., Mintsis M.Ya. Ecology and recycling of waste in the production of aluminum. Moscow: Flinta, 2005 (In Russ.).
10. Choi M.S., Lee C.K., Lee G.G., Cho S.K., Jung J.Y. Technology of molten salt electrolysis of magnesium chloride. *Mater. Sci. Forum*. 2010. Vol. 654—656. P. 799—802.
11. Gaertner H., Ratvik A., Aarhaug T. Particulate emissions from electrolysis cells. *Light Metals*. 2012. P. 345—351.
12. Grjotheim K., Kvande H. Introduction to aluminium electrolysis. Dusseldorf: Aluminium Verlag, 1993.
13. Седых В.И., Баранов А.Н., Никаноров А.В., Ершов П.Р. Пути сокращения выбросов фторидов в алюминиевом производстве. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2005. No. 2. С. 26—28.
Sedykh V.I., Baranov A.N., Nikanorov A.V., Ershov P.R. Ways to reduce fluoride emissions in aluminum production. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2005. No. 2. P. 26—28 (In Russ.).
14. Лебедев В.А., Седых В.И. Металлургия магния: Учеб. пос. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2010.
Lebedev V.A., Sedykh V.I. Magnesium metallurgy. Yekaterinburg: UGTU—UPI, 2010 (In Russ.).
15. Щеголев В.И., Лебедев О.А. Электролитическое получение магния. М.: Руда и металлы, 2002.
Shchegolev V.I., Lebedev O.A. Electrolytic receiving magnesium. Moscow: Ruda i metally, 2002 (In Russ.).
16. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. Под. ред. С.А. Симановой. СПб.: Профессионал, 2004.
New handbook chemist and technologist. Electrode processes. Chemical kinetics and diffusion. Colloid chemistry. Ed. S.A. Simanova. St. Petersburg: Professional, 2004 (In Russ.).
17. Минеев Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А., Зелинская Е.В. Теория металлургических процессов: Учеб. для вузов. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010.
Mineev G.G., Mineeva T.S., Zhuchkov I.A., Zelinskaya E.V. Theory of metallurgical processes. Irkutsk: IrGTU, 2010 (In Russ.).
18. Горшенин А.П., Иткин Г.Е., Чиркст Д.Э. Термодинамическое исследование электролиза раствора хлорида натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005. Т. 48. No. 3. С. 31—35.
Gorshenin A.P., Itkin G.E., Chirkst D.E. Thermodynamic study of the electrolysis of sodium chloride solution. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2005. Vol. 48. No. 3. P. 31—35 (In Russ.).
19. Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. Киев: Наук. думка, 1978.
Kublanovskii V.S., Gorodyskii A.V., Belinskii V.N., Glushchak T.S. Concentration changes in the near-electrode

- layers during electrolysis. Kiev: Naukova dumka, 1978 (In Russ.).
20. Свитцов А.А. Мембранные технологии в России. *Водоснабжение и канализация*. 2012. No. 11–12. С. 42–48 (In Russ.).
Svitsov A.A. Membrane technology in Russia. *Vodosnabzhenie i kanalizatsiya*. 2012. No. 11–12. P. 42–48.
 21. Бегунов А.И., Бегунова Л.А., Яковлева А.А., Шевелева Н.Н. Исследование физико-химических основ экологически чистого способа получения алюминия. *Вестн. Иркутского гос. техн. ун-та*. 2001. No. 11. С. 81–85.
Begunov A.I., Begunova L.A., Yakovleva A.A., Sheveleva N.N. Study of the physicochemical basis of an environmentally friendly method of producing aluminum. *Vestnik Irkutskogo gos. tekhnicheskogo un-ta*. 2001. No. 11. P. 81–85 (In Russ.).
 22. Naumov A.V. Modern state of the world market of gallium. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 3. P. 270–276.
 23. Lu F., Xiao T., Lin J., Ning Z., Long Q., Huang L.X., Wang W., Xiao Q., Lan X., Chen H. Resources and extraction of gallium: A review. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 174. P. 105–115.
 24. Анциферов Е.А., Бегунова Л.А., Дударева Г.Н. Физико-химические методы анализа: Учеб. пос. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017.
Antsiferov E.A., Begunova L.A., Dudareva G.N. Physicochemical methods of analysis. Irkutsk: INRTU, 2017 (In Russ.).
 25. Вуколов Э.А. Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL: Учеб. пос. М.: Форум, 2013.
Vukolov E.A. Basics of statistical analysis. Workshop on statistical methods and operations research using STATISTICA and EXCEL packages. Moscow: Forum, 2013 (In Russ.).
 26. Немчинова Н.В., Яковлева А.А. Оптимизация кинетических исследований в металлургии. *Вестн. Иркутского гос. техн. ун-та*. 2016. Т. 20. No. 9. С. 119–129.
Nemchinova N.V., Yakovleva A.A. Kinetic studies optimization in metallurgy. *Vestnik Irkutskogo gos. tekhnicheskogo un-ta*. 2016. Vol. 20. No. 9. P. 119–129 (In Russ.).
 27. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.
Romanovskii B.V. Basics of chemical kinetics. Moscow: Ekzamen, 2006 (In Russ.).
 28. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов: Учеб. пос. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2014.
Dyachenko A.N., Shagalov V.V. Chemical kinetics of heterogeneous processes. Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2014 (In Russ.).
 29. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учеб. пос. М.: Химия, КолосС, 2006.
Damaskin B.B., Petri O.A., Tsirlina G.A. Electrochemistry. Moscow: Khimiya, KolosS, 2006 (In Russ.).
 30. Бегунов А.И., Яковлева А.А., Яковлев С.А. Кинетические закономерности растворения магния в кислых средах. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2006. No. 2. С. 9–12.
Begunov A.I., Yakovleva A.A., Yakovlev S.A. Kinetic patterns of magnesium dissolution in acidic environments. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2006. No. 2. P. 9–12 (In Russ.).
 31. Schmitz Ch. Handbook of aluminium recycling. Vulkan-Verlag GmbH, 2006.
 32. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006.
Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. Constants of inorganic substances. Moscow: Drofa, 2006 (In Russ.).
 33. Фрумкин А.Н. Электродные процессы: Избр. тр. М.: Наука, 1987.
Frumkin A.N. Electrode processes. Moscow: Nauka, 1987 (In Russ.).
 34. Бегунов А.И. Технологии получения легких металлов. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017.
Begunov A.I. Technologies for the production of light metals. Irkutsk: INRTU, 2017 (In Russ.).