

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

© 2015 г. В.К. Кулифеев, А.Н. Кропачев, В.П. Тарасов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 01.07.14 г., доработана 13.11.14 г., подписана в печать 13.11.14 г.

Для поиска путей решения задачи по снижению себестоимости производства металлического кальция предложено рассмотреть процесс его алюминотермического получения на примере системы $\text{CaO}-\text{Al}$. Выполнен термодинамический анализ в указанной системе, который показал, что процесс алюминотермического восстановления кальция из его оксида технически осуществим при давлении 5–10 Па и температуре 1200–1500 °С. Выявлено, что проведение процесса восстановления при остаточном давлении менее 1 атм (101,3 кПа) значительно снижает термодинамические температуры начала реакций. Установлено, что для практических целей можно использовать только три реакции, в ходе которых образуются следующие алюминаты кальция: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) и $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Предложено в зависимости от конечного соединения разделить процесс на «низкотемпературный» (до 1200 °С, выход кальция не более 64,3 %) и «высокотемпературный» (до 1500 °С, до 75 % Ca). В последующем планируется опытным путем подтвердить полученные данные.

Ключевые слова: кальций, алюминотермическое восстановление, алюминаты, термодинамика, температура термодинамического начала реакции, вакуум.

Кулифеев В.К. — докт. техн. наук, профессор, эксперт кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (117049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kulifeev@mail.ru.

Кропачев А.Н. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: kan@misys.ru.

Тарасов В.П. — докт. техн. наук, профессор, заведующий той же кафедрой. E-mail: vptar@misys.ru.

Для цитирования: Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Тарасов В.П. Термодинамические исследования и обоснование алюминотермического способа получения кальция // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. С. 15–22.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-15-22.

Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Tarasov V.P.

Thermodynamic investigations and substantiation of the aluminothermic fabrication method of calcium

To search the ways of solving the problem on decreasing the prime cost of producing metallic calcium, it is proposed to consider its aluminothermic production by the example of the $\text{CaO}-\text{Al}$ system. The thermodynamic analysis implemented for this system showed that the aluminothermic reduction of calcium from its oxide is technically performable under a pressure of 5–10 Pa and temperature of 1200–1500 °C. It is revealed that the implementation of reduction under the residual pressure lower than 1 atm (101,3 Pa) considerably lowers the thermodynamic temperatures of reaction beginning. It is established that only three reactions, in the course of which, calcium aluminates $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), and $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ are formed, can be used for practical purposes. It is proposed, depending on the final state, to separate the process into the «low-temperature» one (up to 1200 °C, the calcium yield is no higher than 64,3 %) and «high-temperature» one (up to 1500 °C, up to 75 % Ca). It is planned to further confirm these data experimentally.

Keywords: calcium, aluminothermic reduction, aluminates, thermodynamics, thermodynamic temperature of reaction beginning, vacuum.

Kulifeev V.K. — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department Non-ferrous Metals and Gold, National University of Science and Technology «MISIS» (117049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). E-mail: kulifeev@mail.ru.

Kropachev A.N. — Cand. Sci. (Eng.), Prof., Department Non-ferrous Metals and Gold, NUST «MISIS». E-mail: kan@misys.ru.

Tarasov V.P. — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department Non-ferrous Metals and Gold, NUST «MISIS». E-mail: vptar@misys.ru.

Citation: Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Tarasov V.P. Termodinamicheskie issledovaniya i obosnovanie alyuminotermicheskogo sposoba polucheniya kal'tsiya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 6. P. 15–22.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-15-22.

Введение

Основным потребителем металлического кальция остается черная металлургия, где он и его сплавы с кремнием и другими элементами, в том числе карбид кальция, применяются в процессах раскис-

ления, модифицирования и десульфатизации чугунов и сталей [1].

Ранее в работе [2] отмечалось, что производство кальция неуклонно возрастает, особенно в свя-

зи с его использованием в виде кальциевой проволоки [3]. Мировое производство этого металла в последние годы составляло более 33 тыс. т в год [4]. Крупнейшей страной, на долю которой приходится более 70 % от всего мирового производства металлического кальция, остается Китай. Почти 50 % экспортируемого кальция в мире производится в КНР. Такое положение является уязвимым для черной металлургии РФ, особенно в свете наращивания объемов трубного производства для обеспечения нужд строительства газопровода «Сила Сибири», планируемого к реализации в соответствии с подписанием газового контракта между Россией и Китаем [5].

Основным производителем металлического кальция и продукции из него в России остается АО «Чепецкий механический завод» (ЧМЗ). На рис. 1 показана динамика производства товарного кальция на предприятии в 2002–2014 гг.

Новые разработки в технологии кальция на этапе конечной продукции вновь возвращают экспертное сообщество к дискуссионным сравнительным вопросам. Производство на конечной стадии монолитной кальциевой проволоки вместо проволоки с порошковым наполнителем позволяет убрать из технологической цепочки сложный и крайне пожароопасный передел получения гранулированно-

го кальция. В этой связи особое внимание должно быть уделено качеству выпускаемого металлического кальция, так как для алюминотермического способа требуется кальций с определенными физическими свойствами.

Новая технология производства кальциевой инжекционной проволоки набирает обороты. Так, в годовом отчете ЧМЗ за 2012 г. было отмечено, что на заводе с использованием существующего оборудования освоено производство и выпущено 100 т монолитной кальциевой проволоки (3,5 % от общего объема произведенного кальция), а к 2014 г. объемы выпуска составили уже 300 т.

Известно, что производство кальция в России основано на электролитическом способе. Себестоимость металлического кальция, получаемого таким образом, оказывается существенно выше произведенного по алюминотермическому способу, например в КНР. Это является причиной того, что металлургические предприятия России используют более дешевый кальций китайского производства, в то время как ЧМЗ экспортирует свою более качественную продукцию в основном в Европу.

Экспортные цены за последние годы колебались в пределах 3,5–4,2 \$ США за 1 кг Са. В посткризисном 2010 г. было впервые отмечено увеличение объемов экспорта металлического кальция сразу на

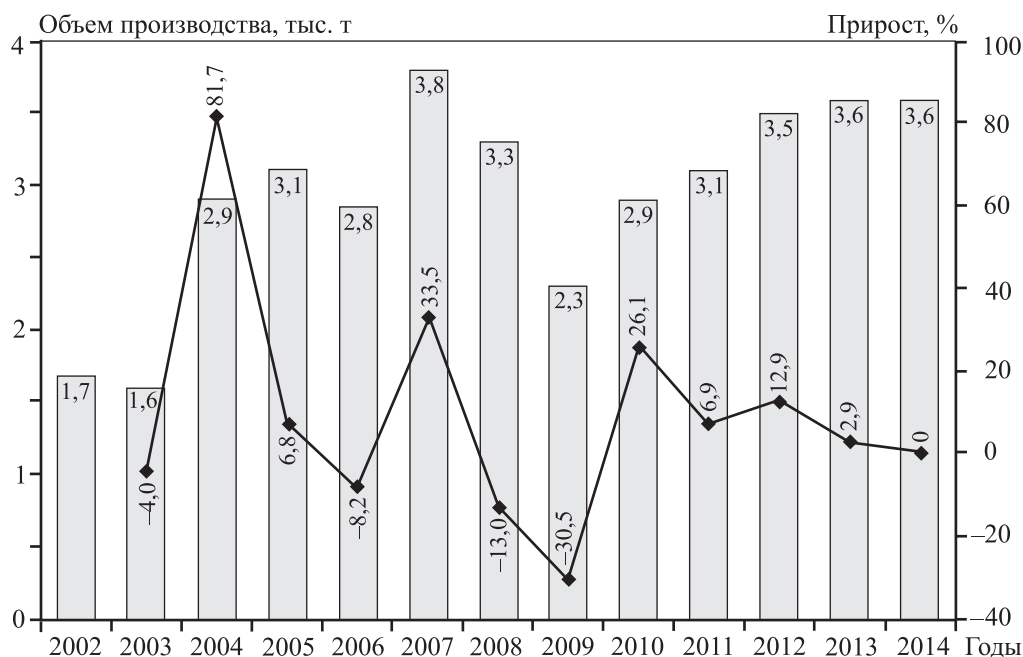


Рис. 1. Динамика производства товарного металлического кальция в АО «ЧМЗ» в 2002–2014 гг.

■ — объем производства, тыс.т; ◆ — прирост, %

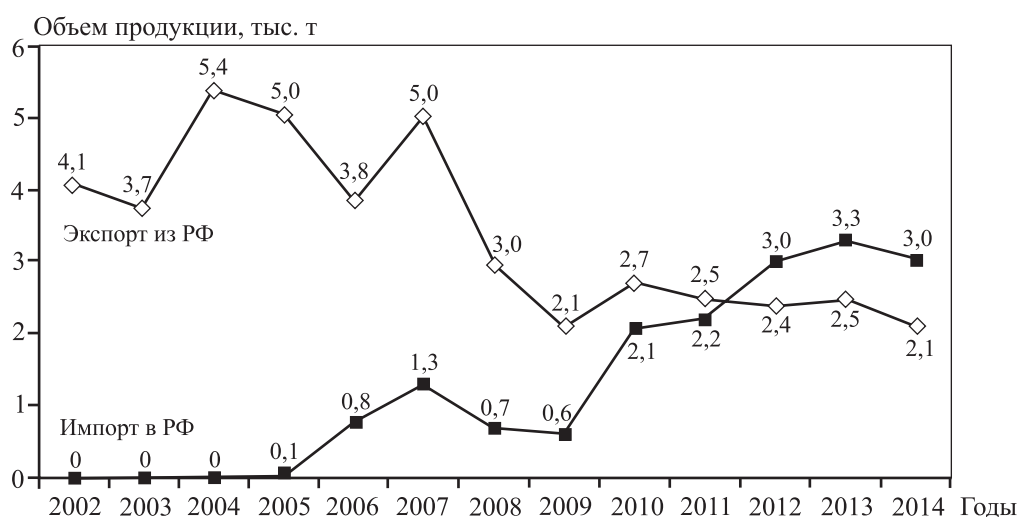


Рис. 2. Изменение объемов экспорта и импорта металлического кальция в России в 2002–2014 гг.

40 %, но к настоящему времени тренд сменился на снижение (рис. 2). Как видно, после экономического кризиса 2008 г. объемы производства кальция к 2012 г. начали постепенно расти, а импортные и экспортные показатели сравнялись.

Вопрос о преимуществах электролитического и алюминотермического способов получения Ca до пор сих дискутируется в научных кругах. В имеющихся публикациях рассматриваются различные аспекты экспериментальных результатов и научных обобщений. В литературе приводятся различные термодинамические обоснования применения алюминотермического метода производства кальция, а также расчетные и опытные данные по давлению паров над восстановительными шихтами, которые достаточно противоречивы. Так, авторы [6] полагают, что величина остаточного давления должна составлять $P_{\text{ост}} = 1,33 \text{ Па}$ (10^{-2} мм рт. ст.) при расчетном парциальном давлении паров кальция $P_{\text{Ca}} \sim 3 \text{ Па}$ (для $T = 1200^\circ\text{C}$), что приблизительно на 4 порядка меньше значений $P_{\text{ост}} = 14,5 \text{ кПа}$, приведенных в работах [7, 8] для элементарного кальция.

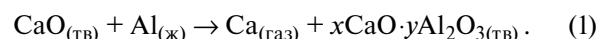
Авторы [9, 10] получали восстановленный кальций при $T = 1180\div 1200^\circ\text{C}$ и $P_{\text{ост}} = 1,33\div 13,30 \text{ Па}$; выход Ca при этом составлял 60 %. В монографии [11] приведены результаты восстановления оксида кальция алюминием в интервале $P_{\text{ост}} = 40\div 133 \text{ Па}$. Из опытных данных [12] следует, что давление паров Ca при $T = 1400^\circ\text{C}$ составляет 0,791 мм рт. ст. (105,5 Па), при 1450°C — 1,2 мм рт. ст. (160,0 Па), а согласно расчетам значения P_{Ca} при тех же температурах равны 0,66 и 1,4 мм рт. ст. (88,0 и 186,7 Па) соответственно.

То есть эти и другие результаты зачастую противоречивы и недостаточно корректны [13–16].

В настоящей работе был выполнен термодинамический анализ в системе CaO—Al с использованием теоретических основ вакуумных восстановительных процессов [17] с целью поиска путей снижения себестоимости получения кальция за счет использования более дешевых восстановителей и рациональных технических решений.

Методика исследований

Особенность алюминотермического восстановления кальция из его оксида состоит в том, что процесс протекает через образование алюминатов кальция различного состава, причем более бедные из них по CaO термодинамически более устойчивы, что является основной причиной снижения извлечения кальция в этом процессе. В обобщенном виде он может быть описан следующим образом:



На рис. 3 представлена диаграмма состояния системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$. В этой системе имеются 4 алюмината кальция с различными температурами плавления ($T_{\text{пл}}$), или разложения: 3-кальциевый алюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) с $T_{\text{пл}} = 1527^\circ\text{C}$, 5-кальциевый¹ ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) с $T_{\text{пл}} = 1440^\circ\text{C}$, моноалю-

¹ В ряде исследований вместо 5-кальциевого встречается 12-кальциевый алюминат $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, отличающийся по составу не более чем на 1,5 мас.% по CaO.

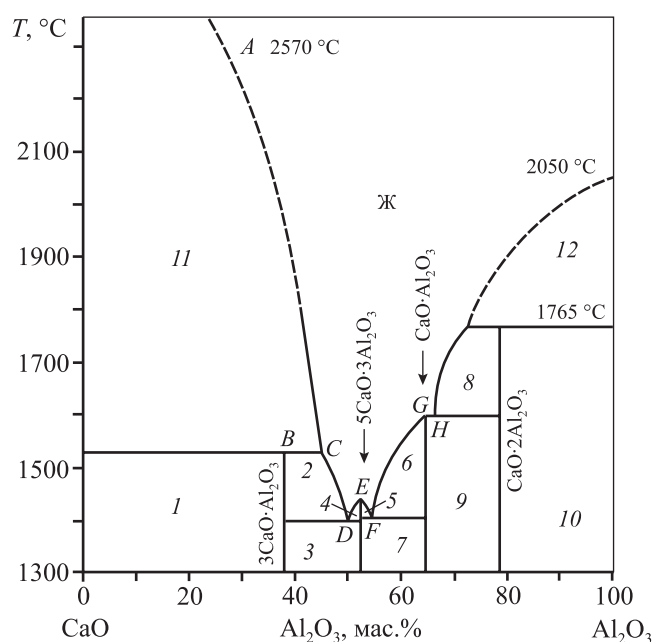
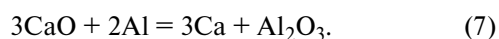
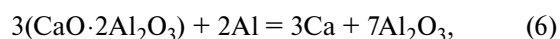


Рис. 3. Диаграмма состояния системы CaO–Al₂O₃

1 – CaO + 3CaO·Al₂O₃, 2 – 3CaO·Al₂O₃ + Ж, 3 – 3CaO·Al₂O₃ + 5CaO·3Al₂O₃, 4, 5 – 5CaO·3Al₂O₃ + Ж, 6 – CaO·Al₂O₃ + Ж, 7 – 5CaO·3Al₂O₃ + CaO·Al₂O₃, 8 – CaO·2Al₂O₃ + Ж, 9 – CaO·Al₂O₃ + CaO·2Al₂O₃, 10 – CaO·2Al₂O₃ + Al₂O₃, 11 – CaO + Ж, 12 – Al₂O₃ + Ж

минат (CaO·Al₂O₃) с $T_{пл} = 1596\text{ °C}$ и диалюминат (CaO·2Al₂O₃) с $T_{пл} = 1765\text{ °C}$. Кроме того, в системе имеются 3 эвтектики с $T_{пл} = 1397, 1402$ и 1596 °C . Температуры плавления оксидов кальция и алюминия составляют соответственно 2570 и 2050 °C.

Согласно принципу Байкова процесс восстановления (1) можно записать в виде ряда последовательных реакций:



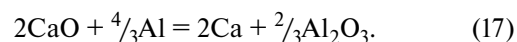
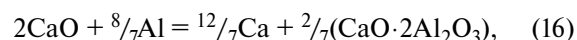
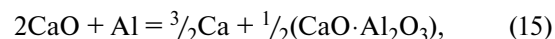
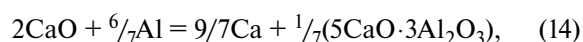
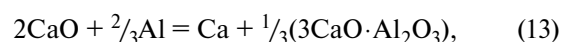
Алгебраическое преобразование (2)–(7) позволяет получить уравнения реакций, пригодные для поэтапного анализа аллюминотермического процесса восстановления кальция, и исходя из них вычислить теоретическое извлечение Ca (табл. 1).

Таблица 1

Уравнения реакций восстановления кальция и его теоретическое извлечение

№ реакции	Уравнение реакции	Извлечение Ca, %
(8)	$6\text{CaO} + 2\text{Al} = 3\text{Ca} + (3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	50,0
(9)	$14\text{CaO} + 6\text{Al} = 9\text{Ca} + (5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3)$	64,3
(10)	$4\text{CaO} + 2\text{Al} = 3\text{Ca} + (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	75,0
(11)	$7\text{CaO} + 4\text{Al} = 6\text{Ca} + (\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3)$	85,7
(12)	$3\text{CaO} + 2\text{Al} = 3\text{Ca} + \text{Al}_2\text{O}_3$	100,0

Для термодинамического анализа реакций восстановления Ca и получения сравнительных данных необходимо преобразовать их таким образом, чтобы размерность изменения энергии Гиббса (ΔG) для каждой из них была отнесена к 1 моль кислорода. В результате получаем ряд следующих уравнений:



Рассчитанные значения ΔG для этих реакций при атмосферном давлении приведены на рис. 4.

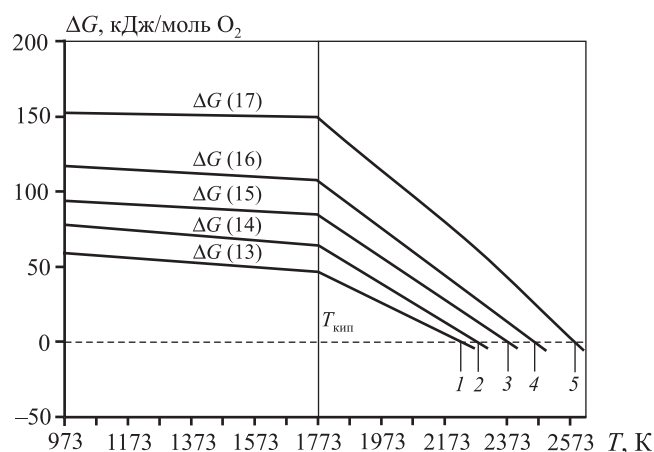


Рис. 4. Изменение энергии Гиббса при аллюминотермическом восстановлении кальция из CaO (реакции (13)–(17)) при атмосферном давлении
Термодинамические температуры начала реакций (13)–(17):
1 – $T_{н.р} = 2236\text{ K}$, 2 – 2279 K , 3 – 2380 K , 4 – 2464 K , 5 – 2591 K

Таблица 2

Расчетные уравнения $\Delta G = f(T)$ и $\lg P_{\text{Ca}} = f(T)$ для реакций (13)–(15)

№ реакции	$P_{\text{ост}}, \text{ атм}$	$T_{\text{н.р}}, \text{ К}$	$\lg P_{\text{Ca}} [\text{атм}]$	$\Delta G, \text{ кДж/моль O}_2$
(13)	10^{-3}	1473	$-12044,351/T + 4,986$	$230,329 - 0,153T$
	10^{-4}	1353	$-12044,351/T + 4,855$	$230,329 - 0,170T$
	10^{-5}	1233	$-12044,351/T + 4,723$	$230,329 - 0,187T$
(14)	10^{-3}	1600	$-12048,832/T + 4,336$	$293,584 - 0,179T$
	10^{-4}	1498	$-12048,832/T + 4,018$	$293,584 - 0,196T$
	10^{-5}	1385	$-12048,832/T + 3,7$	$293,584 - 0,212T$
(15)	10^{-3}	1757	$-11682,466/T + 3,647$	$335,489 - 0,191T$
	10^{-4}	1613	$-11682,466/T + 3,226$	$335,489 - 0,208T$
	10^{-5}	1491	$-11682,466/T + 2,805$	$335,489 - 0,225T$

Таблица 3

Равновесные давления паров кальция для реакций (13)–(15) при температурах 1473 К (1200 °С) и 1773 К (1500 °С)

№ реакции	$T, \text{ К}$	$P_{\text{Ca}} \text{ для } \Delta G_b$		$P_{\text{Ca}} \text{ для } \Delta G_c$		$P_{\text{Ca}} \text{ для } \Delta G_d$	
		кПа	мм рт. ст.	кПа	мм рт. ст.	кПа	мм рт. ст.
(13)	1473	0,065	0,489	0,048	0,362	0,036	0,267
(14)		0,015	0,109	0,007	0,052	0,003	0,025
(15)		0,005	0,039	0,002	0,015	0,001	0,006
(13)	1773	1,578	11,836	1,166	8,746	0,862	6,462
(14)		0,351	2,631	0,169	1,266	0,081	0,610
(15)		0,116	0,867	0,044	0,329	0,017	0,125

Примечание. ΔG_b , ΔG_c и ΔG_d соответствуют графикам на рис. 5.

Как видно из рис. 4, изменение энергии Гиббса для всех реакций до температуры кипения кальция ($T_{\text{кип}} = 1757 \text{ К}$) находится в области положительных значений. И только для газообразного кальция линии ΔG пересекают температурную ось в точках термодинамического начала реакций восстановления (тт. 1–5). Образование алюминатов кальция улучшает термодинамические характеристики рассматриваемых реакций и снижает значения $T_{\text{н.р}}$, например для реакции (13), до 2236 К. Но и эти температуры велики, чтобы можно было реализовать процесс алюминотермического восстановления кальция из его оксида при атмосферном давлении. Поэтому из термодинамического анализа однозначно можно исключить реакции (16) и (17).

Для практических целей наиболее приемлемы реакции (14) и (15), как имеющие высокие значения теоретического извлечения кальция — 64,3 и 75 % соответственно. Но в принятом их написании не отражается суть последовательного прохождения

реакций по Байкову. Анализ диаграммы состояния $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3$ показывает, что в двухфазной системе в равновесии одновременно могут находиться только 2 рядом расположенных соединения. Следовательно, в термодинамический анализ необходимо включить и реакцию (13). В системе не может появиться соединение $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, пока полностью не исчезнет фаза CaO , и только после этого, при наличии восстановителя, начнется реакция восстановления кальция уже из алюмината $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Известно, что термодинамическая прочность любых соединений снижается при проведении процессов в условиях пониженного давления. Технологический вакуум, который можно достичь в промышленных условиях, находится в пределах $10^{-3}—10^{-5} \text{ атм}$ (100–1 Па). С использованием стандартной компьютерной программы и с учетом поправок на вакуум был проведен термодинамический анализ для реакций (13)–(15) на каждой стадии восстановления.

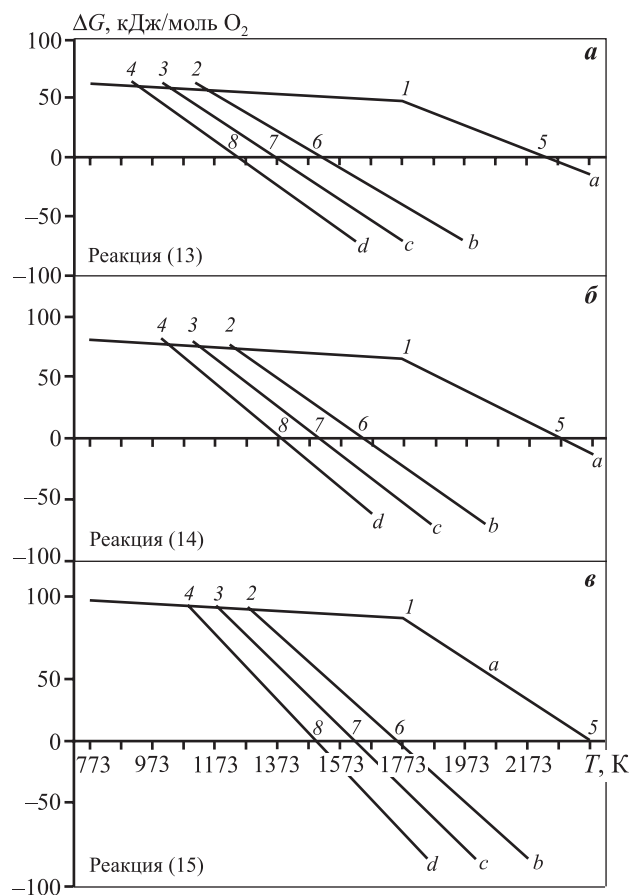


Рис. 5. Изменение энергии Гиббса для реакций (13)–(15) в зависимости от остаточного давления

1–4 – температуры кипения кальция ($T_{\text{кип}}$, К), 5–8 – термодинамические температуры начала реакции ($T_{\text{н.р.}}$, К) при давлениях, атм: 1,0 (линия а), 10^{-3} (b), 10^{-4} (c) и 10^{-5} (d) соответственно

На рис. 5 приведены значения изменения энергии Гиббса рассматриваемых реакций (13)–(16) в зависимости от остаточного давления: а — когда восстановление идет до образования $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, б — до $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и в — до $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Анализ рис. 5 позволяет сделать вывод, что при стандартных условиях ($P_{\text{ост}} \sim 1$ атм) реакции (13)–(15) возможны только при очень высоких температурах (тт. 5 на графиках). При $P_{\text{ост}} < 1$ атм термодинамические температуры начала реакции сдвигаются в область более низких значений (тт. 6–8), и для рассматриваемых реакций $\Delta G = 0$, а $P_{\text{Ca}} = P_{\text{ост}}$. При температурах выше $T_{\text{н.р}}$ давление паров Са будет возрастать.

На основе термодинамических расчетов с использованием известной формулы $\lg(P_{\text{Ca}}/P_{\text{ост}}) = -\Delta G/(nRT)$ были получены уравнения $\Delta G = f(T)$ и $\lg P_{\text{Ca}} = f(T)$ для реакций (13)–(15), представленные в табл. 2.

В табл. 3 приведены рассчитанные значения P_{Ca} при двух режимах реализации алуминотермического получения кальция — низкотемпературном (1200°C) и высокотемпературном (1500°C).

Обсуждение результатов

Анализируя полученные данные, можно констатировать, что реакция (13) может быть практически реализована во всем интервале рассматриваемых остаточных давлений, следовательно, процесс алуминотермического восстановления Са по реакции (13) при $P_{\text{ост}} = 10^{-5}$ атм может начинаться уже при $T_{\text{н.р.}} = 1233$ К (960°C). Но она является определяющей только для начала восстановления, а низкотемпературный процесс определяет реакция (14), идущая до образования $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) с теоретическим выходом кальция 64,3 %. Она может осуществляться только в интервале $P_{\text{ост}} = 10^{-5} \div 10^{-4}$ атм, так как при 10^{-3} атм начало реакции возможно только при 1600 К (1327°C). Реакция (15), как конечная в рассматриваемой последовательности и протекающая с образованием $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и теоретическим выходом кальция 75 %, может быть реализована только в высокотемпературном варианте и начинается уже при $P_{\text{ост}} = 10^{-3}$ атм ($T_{\text{н.р.}} = 1757$ К, или 1484°C).

На практике первые порции паров кальция окисляются, что может понизить остаточное давление, однако скорость реакции возрастет. Это показывает привлекательность проведения процесса алуминотермического получения Са при температурах $1400 \div 1500^\circ\text{C}$.

Полученные данные основаны на теоретических расчетах изменения энергии Гиббса для рассматриваемых реакций восстановления, и это дает только общую картину процесса. В действительности восстановление кальция — более сложный процесс, особенно в высокотемпературном варианте, когда появляются жидкие фазы. В этом случае уже должны учитываться поверхностные явления, взаимная растворимость и др. В работах [15, 16] показано, что при алуминотермическом получении Са восстановление идет через образование Al–Са-сплава. Испарение кальция происходит уже из этого сплава, и реальное парциальное давление Са будет определяться его температурой и составом.

Таким образом, используя полученные зависимости, можно подобрать режимы восстановления, подходящие температуры и остаточные давления, при которых давление паров Са будет приемлемо

при промышленной реализации алюминотермического способа получения кальция.

Выводы

1. Термодинамический анализ в системе CaO—Al показал, что процесс алюминотермического восстановления кальция из его оксида технически возможен при давлениях в системе 5—10 Па и температурах до 1200 °С при низкотемпературном режиме и до 1500 °С при высокотемпературном.

2. Восстановление Са из СаО проходит через ряд последовательных реакций с образованием алюминатов кальция различного состава, что снижает термодинамические температуры начала реакций, но не настолько, чтобы можно было реализовать процесс алюминотермического получения кальция при атмосферном давлении.

3. Проведение процесса восстановления при остаточном давлении менее 1 атм значительно снижает термодинамические температуры начала реакций.

4. Процесс вакуумного алюминотермического получения Са можно разделить на низкотемпературный — восстановление до $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (1200 °С), и высокотемпературный — до $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1500 °С), с теоретическим выходом кальция 64,3 и 75 % соответственно.

5. Разработанные и опробованные в полупромышленных условиях (НИТУ «МИСиС» и ООО «Фирма «Вак ЭТО»», г. Москва) оба варианта алюминотермической технологии получения кальция позволяют на их основе организовать импортозамещающее производство кальция в России и обеспечить его экономическую и стратегическую безопасность в современных условиях.

Литература

1. Еланский Г.Н. Сталь и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева: Учеб. пос. для вузов. М.: МГВМИ, 2012.
2. Кулифеев В.К., Минков О.Б., Сухарев А.В. Перспективы производства кальция в России // Технология металлов. 2011. No. 5. С. 2—7.
3. Кудрин В.А. Внепечная обработка чугуна и стали. М.: Металлургия, 1992.
4. INFOMINE Research Group: Обзор рынка кальция металлического в России и мире. URL: <http://infomine.ru> (дата обращения 10.10.2014).
5. Стратегия развития металлургической промышлен-

ности России на период до 2020 года. URL: <http://old.minpromtorg.gov.ru/ministry/strategic/sectoral/2> (дата обращения 20.09.2014).

6. Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Ватулин И.И., Подрезов С.Н., Антонов Н.А., Молев Г.В. Экспериментальное и расчетное определение состава шихт алюминотермического восстановления кальция из его оксида // Цв. металлы. 2007. No. 4. С. 88—89.
7. Богословский С.С. Термодинамические исследования кальция, его соединений и процессов получения металлического кальция: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1969.
8. Богословский С.С., Кулифеев В.К., Стихин А.Н., Крестовников А.Н. Давление насыщенного пара кальция // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1961. No. 1. С. 17—21.
9. Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Технология алюминотермического получения кальция и аппаратное оформление процесса // Цв. металлы. 2004. No. 10. С. 58—61.
10. Paret Alain. Procédé de fabrication de calcium, en four cylindrique à axe horizontal, mobile verticalement, avec creuset en graphite chauffé par induction: Pat. 2775484 (FR). 1999.
11. Миклушинский А.С. Вакуумные электрические печи для получения щелочных и щелочно-земельных металлов. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962.
12. Матвеев И.И., Деменев Н.В. Алюмотермическое восстановление окиси кальция // Тр. Института химии Уральского филиала АН СССР. 1958. Вып. 2. С. 111—120.
13. Кропачев А.Н. Исследование и разработка алюминотермического способа получения кальция: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2006.
14. Ватулин И.И., Минков О.Б., Сухарев А.В., Сухарев В.А., Шингарев Э.Н. Высокотемпературное алюминотермическое восстановление оксида кальция // Материаловедение. 2009. No. 3. С. 46—50.
15. Сухарев А.В., Шингарев Э.Н. Исследование механизма алюминотермического восстановления оксида кальция и оксида лития // Цв. металлы. 2009. No. 10. С. 52—55.
16. Сухарев А.В. Исследование высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция и разработка технологии и оборудования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2011.

References

1. Elanskij G.N. Stal' i Periodicheskaya sistema ehlementov D.I. Mendeleeva [Steel and the Periodic system of elements of D. I. Mendeleev]. Moscow: MGVI, 2012.

2. Kulifeev V.K., Minkov O.B., Suharev A.V. Perspektivy proizvodstva kal'ciya v Rossii [Prospects of production of calcium in Russia]. *Tekhnologiya metallov*. 2011. No. 5. P. 2—7.
3. Kudrin V.A. Vnepechnaya obrabotka chuguna i stali [Secondary processing of iron and steel]. Moscow: Metallurgiya, 1992.
4. INFOMINE Research Group: Obzor rynka kal'ciya metallichesкого v Rossii i mire [The review of calcium metal market in Russia and in the world]. URL: <http://infomine.ru> (accessed 10.10.2014).
5. Strategiya razvitiya metallurgicheskoy promyshlennosti Rossii na period do 2020 goda [Strategy of development of metallurgical industry of Russia until 2020]. URL: <http://old.minpromtorg.gov.ru/ministry/strategic/sectoral/2> (accessed 20.09.2014).
6. Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Vatulin I.I., Podrezov S.N., Antonov N.A., Molev G.V. Eksperimental'noe i raschyotnoe opredelenie sostava shiht alyuminotermicheskogo vosstanovleniya kal'ciya iz ego oksida [Experimental and numerical determination of the composition of the charge aluminothermic recovery of calcium from its oxide]. *Tsvetnye metally*. 2007. No. 4. P. 88—89.
7. Bogoslovskij S.S. Termodinamicheskie issledovaniya kal'ciya, ego soedinenij i processov polucheniya metallichesкого kal'ciya [Thermodynamic studies of calcium and its compounds and processes for producing calcium metal]: Abstract Diss. PhD. Moscow: MISIS, 1969.
8. Bogoslovskij S.S., Kulifeev V.K., Stihin A.N., Krestovnikov A.N. Davlenie nasyshchennogo para kal'ciya [The saturated vapor pressure of calcium]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 1961. No. 1. P. 17—21.
9. Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Miklushevskij V.V., Vatulin I.I. Tekhnologiya alyuminotermicheskogo polucheniya kal'ciya i apparatnoe oformlenie processa [The aluminothermic technology of the calcium metal obtaining and the process hardware design]. *Tsvetnye metally*. 2004. No. 10. P. 58—61.
10. Paret Alain. Procédé de fabrication de calcium, en four cylindrique a axe horizontal, mobile verticalement, avec creuset en graphite chauffé par induction: Pat. 2775484 (FR). 1999.
11. Mikulinskij A.S. Vakuumnoye ehlektricheskie pechi dlya polucheniya shchelochnyh i shchelochnozemel'nyh metallov [Vacuum electric furnace to produce alkali and alkaline earth metals]. Moscow-Leningrad: Gosehnergoizdat, 1962.
12. Matveenko I.I., Demenev N.V. Alyumotermicheskoe vosstanovlenie okisi kal'ciya [Alumothermic recovery of calcium oxide]. *Trudy Instituta himii Ural'skogo filiala AN SSSR*. 1958. Vol. 2. P. 111—120.
13. Kropachev A.N. Issledovanie i razrabotka alyuminotermicheskogo sposoba polucheniya kal'ciya [Research and development of aluminothermic method for calcium producing]: Abstract Diss. PhD. Moscow: MISIS, 2006.
14. Vatulin I.I., Minkov O.B., Suharev A.V., Suharev V.A., Shingarev E.N. Vysokotemperaturnoe alyuminotermicheskoe vosstanovlenie oksida kal'ciya [High temperature aluminothermic recovery of calcium oxide]. *Materialovedenie*. 2009. No. 3. P. 46—50.
15. Suharev A.V., Shingarev E.N. Issledovanie mekhanizma alyuminotermicheskogo vosstanovleniya oksida kal'ciya i oksida litiya [Investigation of the mechanism of aluminothermic recovery of calcium oxide and lithium oxide]. *Tsvetnye metally*. 2009. No. 10. P. 52—55.
16. Suharev A.V. Issledovanie vysokotemperaturnogo alyuminotermicheskogo vosstanovleniya oksida kal'tsiya i razrabotka tekhnologii i oborudovaniya [Study of high temperature aluminothermic recovery of calcium oxide and development of technology and equipment]: Abstract Diss. PhD. Moscow: MISIS, 2011.