

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48*

*Адрес для переписки: Шабловский Ярослав Олегович,
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru*

Выявлены возможности интенсификации реакций растворения кислотоупорных материалов посредством высокочастотной динамической обработки реакционных смесей на основе растворяемого сырья. Показано, что высокочастотное динамическое воздействие на гетерогенную реакционную смесь способно осуществить «избирательно агрессивное» окисление компонентов этой смеси. В сонохимическом реакторе такая избирательность обеспечивается возможностью локализации акустической кавитации на растворяемой поверхности. Для микроволновой активации растворения кислотоупорных металлов предложено производить СВЧ обработку пульпы в режиме электрических микропробоев. Определены оптимальные режимы ультразвуковой и микроволновой обработки, обеспечивающие эффективное растворение. Особое внимание уделено гетерогенным реакциям, позволяющим извлечь благородные металлы из упорного сырья.

Ключевые слова: динамический контроль реакции, окислительная реакция, сонохимическая реакция, ультразвуковая обработка, микроволновая обработка, кислотоупорный материал

HIGH-FREQUENCY DYNAMIC CONTROLLING HETEROGENEOUS OXIDATIVE REACTIONS

Ya.O. Shablowsky

Gomel State Technical University,

Corresponding author: Shablovsky Yaroslav Olegovich,

E-mail: ya.shablovsky@yandex.ru

The subject of the paper is intensification of dissolving acid-proof materials. New possibilities for accelerating the dissolving reactions arise when heterogeneous reaction mixtures are being processed in high-frequency dynamical fields. It is shown that a high-frequency dynamical field acting on a heterogeneous reaction mixture can act as a «selectively aggressive» oxidizer for individual components of the mixture. In a sonochemical reactor this selectivity is provided by the possibility of localizing the acoustic cavitation on the surface being dissolved. To carry out microwave-activated dissolving we propose to activate preferential oxidizing acid-proof metals by UHF-processing for the pulp being in the regime of dispersed electric break-through. Optimal regimes of ultrasound and microwave processes of dissolving are determined. Special attention is paid to heterogeneous reactions providing extraction of noble metals from acid-resistant raw materials.

Keywords: *dynamical controlling, oxidative reaction, sonochemical reaction, ultrasound treatment, microwave treatment, acid-proof material*

Введение. В лабораторных условиях осуществить окисление любого материала несложно (например, электрохимическими либо плазмохимическими методами). В промышленных условиях, т.е. при переработке больших объёмов, сырьё обычно предварительно окисляют прокаливанием в агрессивной среде. Если содержание ценного компонента в исходном сырье незначительно, а сам компонент требует специфического окислителя (хлоридовозгонка, сплавление со щелочами и т.п.), то выделение такого компонента оказывается сопряжено с образованием большого количества продуктов окисления балластных компонентов, что ведёт к обеднению сырья и создаёт значительные технологические трудности. Представляется целесообразным в подобных случаях переводить выделяемый кислотоупорный компонент в раствор посредством динамически контролируемой гетерогенной окислительной реакции.

Динамический контроль реакции подразумевает образование стабильного целевого продукта, обеспечиваемое воздействием силового поля на реакционную смесь. Силовое поле вносит характерные для него искажения в структуру

конденсированных компонентов реакционной смеси, трансформируя всю совокупность их структурно-чувствительных свойств и тем самым изменяя равновесный состав реакционной смеси. При этом точка равновесия на оси концентраций или температур может не только сместиться, но и исчезнуть либо возникнуть. В конечном итоге процессы, протекающие в реакционной смеси, изменятся не только количественно, но и качественно, т.к. благодаря альтернативному (нетермическому) подводу энергии к системе у неё появляется альтернативный путь достижения равновесия. Такая бифуркация возникает даже в том случае, когда динамическое воздействие на химическую систему является вспомогательным (см., например, обзор [1]). Здесь рассматриваются гетерогенные окислительные реакции, для которых динамические воздействия являются иницирующими. Цель данной работы – анализ и обоснование возможностей окислительного растворения кислотоупорных материалов, обеспечиваемого высокочастотной динамической обработкой.

Сонохимическое растворение

Ультразвуковое воздействие применяется для активации химических процессов давно и весьма успешно [2]. При этом, однако, сонохимические (звухимические) эффекты как таковые изучены очень мало. В нашей предшествующей работе [3] были исследованы докавитационные эффекты сонохимии водных и водно-цементных систем. Здесь рассматриваются кавитационные эффекты неорганической сонохимии.

При интенсивности свыше 1 Вт/см^2 упругое поле ультразвука умеренных частот ($f = 20 \div 500 \text{ кГц}$) создаёт в низковязких жидкостях акустическую кавитацию [4]. Температура в кавитационной полости намного превышает критическое значение для любого растворителя, поэтому акустическая кавитация вызывает сонолиз: молекулы растворителя и растворённых веществ разлагаются, образуя радикальные пары. В частности, сонолиз воды [4]



сопровождается рекомбинационным образованием пероксида водорода



Схлопывание одной кавитационной полости порождает от 10^4 до 10^6 радикальных пар [4], т.е. по своей удельной производительности сонолиз существенно превосходит фотолиз и радиолит. Время существования радикалов $\tau_r \sim 10^{-5} \div 10^{-3}$ с, тогда как схлопывание кавитационной полости происходит за время, ограниченное полупериодом акустического колебания, а точнее, полупериодом сжатия. При $2\tau_r f < 1$ химически активные радикалы, возникшие в кавитационной полости, после её схлопывания переходят в жидкую среду. Это резко повышает химическую активность данной среды и тем самым расширяет возможности растворения кислотоупорных веществ.

Обсуждение сонохимического растворения кислотоупорного минерального сырья начнём с получения германийсодержащих растворов. При промышленном производстве германия Ge сырьё обрабатывают соляной кислотой для последующей отгонки низкокипящего хлорида германия (IV). Осуществлению этого процесса в обычных условиях препятствует гидролиз продукта выщелачивания:

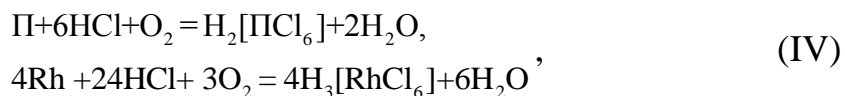


Акустическая кавитация в водном растворе выщелачивания позволяет устранить это затруднение: нежелательную реакцию (III) подавит повышение кислотности раствора, обусловленное реакциями (I) и (II). Примечательно, что авторы [5] непосредственно наблюдали такое подавление, но не придали ему значения, поскольку расценивали акустическую обработку раствора выщелачивания лишь как альтернативу механическому перемешиванию.

В рассмотренном случае равновесие основной реакции растворения подвижно, и действие, оказываемое акустической кавитацией, является вспомогательным. Значение акустической кавитации существенно возрастает, если в её отсутствие необходимая реакция в растворе не идёт.

Яркий пример – платиноидное сырьё. Его переработка требует перевода платиноидов в раствор, но Ru, Rh, Ir и Os не растворяются даже в кипящей

«Царской водке», а универсальный приём – предварительное окисление упорных компонентов в щелочном расплаве – крайне неудобен из-за образования в плаве большого количества побочных солей. По совокупности технологических факторов предпочтительно получение гексахлороплатинатов водорода:



где П = Pt, Pd, Ru, Ir либо Os. Чтобы осуществить процессы (IV) в промышленных условиях, следует выщелачивать платиноиды гидрохлорированием в режиме акустической кавитации. В этом случае химическую эрозию дополнит физическая эрозия, ускоряющая растворение, а фокусирование ультразвука на находящемся в жидкости твёрдом веществе превращает кавитирующий приповерхностный слой жидкости в «избирательно агрессивный» растворитель, действующий на растворяемое вещество, а не на стенки реактора.

Такая избирательность обеспечивается тем, что энергия, подводимая к ультразвуковому излучателю, сосредоточивается в фокальном пятне. Это пятно удалено от излучателя на расстояние

$$F = \frac{D}{2 \operatorname{tg}(\varpi/2)} \quad (1)$$

и имеет площадь

$$s_F \approx 4,6734 \frac{c^2}{\varpi^2}, \quad (2)$$

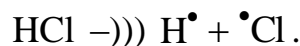
где D и ϖ – соответственно линейная и угловая апертура излучателя, c – скорость звука в жидкой среде. Во избежание потерь на отражение для образца растворяемой твёрдой фазы с характерным линейным размером L должно выполняться требование

$$Lf < \frac{c}{4}. \quad (3)$$

Тогда излучатель мощностью W создаёт в фокальном пятне интенсивность

$$I_F \approx \frac{5\pi W f^2}{6c^2} \sin^2(\varpi/2). \quad (4)$$

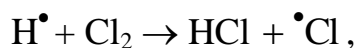
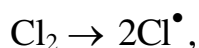
Наиболее эффективно растворение при кавитационном сонолизе соляной кислоты:



Конечные продукты этого процесса – хлор и водород, однако образованию значительных количеств хлора при сонолизе соляной кислоты препятствует вторичная реакция [6]



Наиболее просто устранить этот нежелательный эффект воздействием постоянного магнитного поля: реакция (V) будет подавлена при $h > 6,37$ кЭ [7]. Если же накопление пероксида водорода в реакторе растворения нежелательно, то целесообразно барботирование соляной кислоты хлором. Температуры распада молекул HCl и Cl₂ на атомы близки (~1700 К) и существенно ниже температуры в кавитационных полостях. При барботировании соляной кислоты хлором в условиях акустической кавитации протекают реакции



существенно интенсифицирующие процесс растворения. При этом для создания акустической кавитации в соляной кислоте оптимален диапазон концентраций 38,4 ÷ 38,9 мас. % HCl. Проведённые нами испытания показали, что при такой концентрации и интенсивности $I = 50$ Вт/см² даже кристаллический SiO₂

растворяется со средней скоростью ~20 мг/ч, не уступающей скорости плазмохимического травления.

В свете вышесказанного уместно обсудить «проблему 4/5», затрудняющую промышленную переработку золотоносного сырья [8]. При разработке золотых месторождений удаётся извлечь не более 4/5 разведанного золота, т.к. по меньшей мере 20% его общего количества находится в ультрадисперсном состоянии и безвозвратно теряется при измельчении сырья и при последующей флотационной обработке.^{*)} Эти потери особенно значительны при извлечении золота, тонко вкрапленного в сульфидные минералы [9]. Сульфидное сырьё предварительно подвергают ультратонкому размолу с последующим аэрационным окислением сульфидов в пульпе и нейтрализацией образующейся серной кислоты известняком (технология «Альбион»). В результате сырьё не обогащается, а обедняется из-за загрязнения полуторным количеством гипса.

Для эффективного промышленного извлечения тонковкрапленного золота целесообразна двухстадийная обработка минерального сырья в условиях акустической кавитации: 1) предварительное сонохимическое растворение балластной минеральной фазы в воде, барботируемой воздухом, с отделением твёрдого остатка; 2) сонохимическое растворение твёрдого остатка в соляной кислоте, барботируемой хлором.

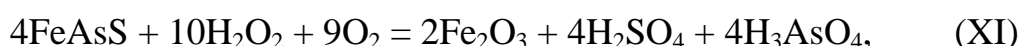
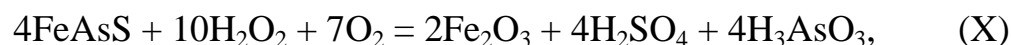
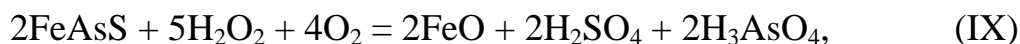
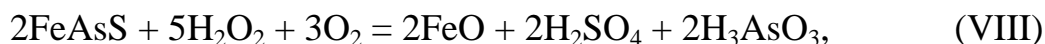
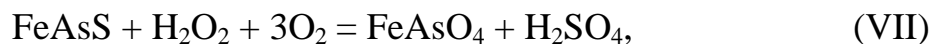
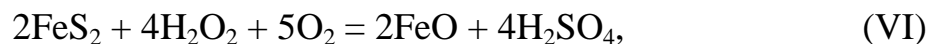
На первой технологической ступени отправной точкой является сонохимическая реакция пероксидообразования (II). При этом барботирование воздухом, т.е. смесью кислорода и азота, даёт следующее. Избыток кислорода в пульпе подавляет реакцию $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, стабилизируя пероксид водорода, а насыщение пульпы азотом обеспечивает протекание реакции



Образующаяся азотная кислота растворяет сульфиды, уменьшая содержание твёрдой фазы в пульпе, и одновременно подкисляет пульпу, инициируя вскрытие золотосодержащих сульфидов железа пероксидом водорода. Известно

^{*)} Многие месторождения вообще содержат только высокодисперсное золото и потому считаются нерентабельными. Типичный пример – известное с середины прошлого века месторождение золота в селе Русская Журавка Верхнемамонского района Воронежской области.

[10], что в обычных условиях такое вскрытие неэффективно из-за пассивирования минеральных зёрен слоем γ -модификации метагидроксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$ (лепидокрокита), растворимой только в кислой среде. Проведённый нами термодинамический анализ показал (см. рис. 1), что насыщение пульпы кислородом делает возможным протекание реакций



обеспечивающих самоподкисление пульпы, а следовательно, самоускорение пероксидного вскрытия.

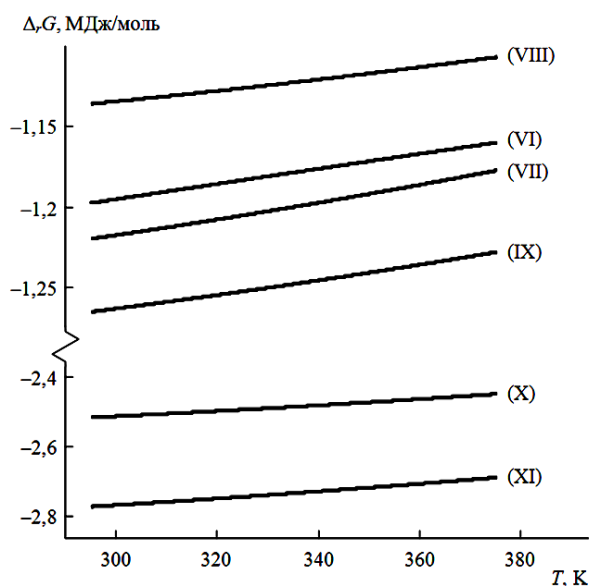


Рис. 1. Термодинамическая оценка реакций (VI) – (XI)

На второй технологической ступени сонохимической обработки должен поддерживаться окислительно-восстановительный потенциал, превышающий значение 0.99 В, отвечающее стандартному потенциалу полуреакции $\text{AuCl}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$. Это обеспечит осуществление реакции



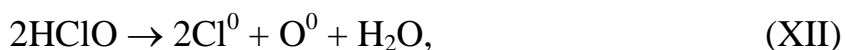
которая, как известно [11], протекает в 43 раза быстрее, нежели растворение золота в аэрируемых растворах щелочных цианидов, и в 13 раз быстрее, чем цианирование с продувкой кислорода.

Микроволновое растворение

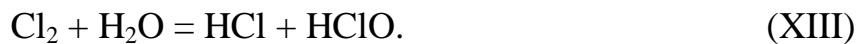
Сверхвысокочастотному (СВЧ) электромагнитному полю свойственна инверсия температурного профиля (разогрев «изнутри наружу»), поэтому СВЧ обработка традиционно расценивается как естественная альтернатива тепловому нагреву [12]. До настоящего времени в микроволновой химии изучались исключительно органические реакции: считается (см, например, [13, с. 19]), что подвергаемые микроволновой электромагнитной обработке реакционные смеси не должны содержать высокопроводящих и в особенности металлических компонентов во избежание возникновения в обрабатываемой системе электрических разрядов. Между тем, СВЧ обработка в режиме электрических микропробов позволяет решить проблему промышленного извлечения тонкого и в особенности «плавучего» (чешуйчатого) золота. Обсудим эту возможность.

Речь идёт о высокодисперсном золоте, которое благодаря своей тонкочешуйчатой форме удерживается силой поверхностного натяжения и теряется при отделении шлихового золота промыванием. Эти потери пытаются снизить, применяя пенную флотацию либо контролируя поверхностное натяжение промывной жидкости, но практика показывает (см., например, [14]), что поиски решения указанной проблемы путём искусственного повышения гравиконтрастности тонкого золота неизменно заводят в тупик. Отрицательный практический опыт свидетельствует о том, что при переработке сырья с высокодисперсной фракцией золота необходимо не «физическое», а «химическое» концентрирование золота в жидкости, т.е. его растворение.

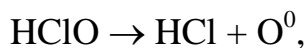
С технологической точки зрения наиболее предпочтительно концентрирование золота в форме хлорида золота(III) AuCl_3 . Его можно получить прямым растворением золота в хлорной воде [15]: золото окисляется атомарным хлором, образующимся в результате распада хлорноватистой кислоты



которая, в свою очередь, является продуктом гидролиза хлора:



В обычных условиях скорость растворения золота в хлорной воде очень мала, т.к. распад (XII) подавляется конкурентным распадом



сдвигающим влево равновесие первичной реакции (XIII).

Для преодоления этих неблагоприятных обстоятельств микроволновая обработка золотосодержащей пульпы, насыщенной хлорной водой, должна обеспечить возникновение в обрабатываемом объёме электрических микропробоев. Очевидно, что перенос заряда токами пробоя происходит по траекториям, состоящим из участков с минимальным электрическим сопротивлением. Благодаря этому все чешуйки золота неизбежно попадают в каналы электрических разрядов, за счёт чего, во-первых, повышается химическая активность золота, а во-вторых, происходит его разогрев. Гидролиз хлора эндотермичен, поэтому повышение температуры сдвигает равновесие (XIII) вправо, подкисляя раствор и тем самым обеспечивая преобладание распада (XII). В результате в пульпе образуется хлорид золота(III) AuCl_3 . При этом балластная минеральная фаза окисляется атомарным кислородом O^0 , не участвующим в процессе окисления золота: стандартная энергия Гиббса оксида Au_2O_3 положительна, поэтому образование оксида золота из простых веществ при стандартных условиях термодинамически запрещено.

При технической реализации необходимо учитывать два обстоятельства.

Во-первых, электрическая прочность воды превосходит электрическую прочность горных пород и жидких электролитов (см. обзор [16]). С учётом этого действующее значение напряжённости электрического поля при осуществлении вышеописанной микроволновой обработки должно составлять $\sim 10 \text{кВ/см}$.

Во-вторых, эффективное сечение канала электрического пробоя зависит от частоты пробивного напряжения. В обсуждаемом случае поперечный размер этого канала должен равняться среднему размеру δ частиц дисперсной фазы золота. Рассчитанная нами номограмма для выбора частоты f электрического поля при микроволновой обработке золотосодержащей пульпы приведена на рис. 2.

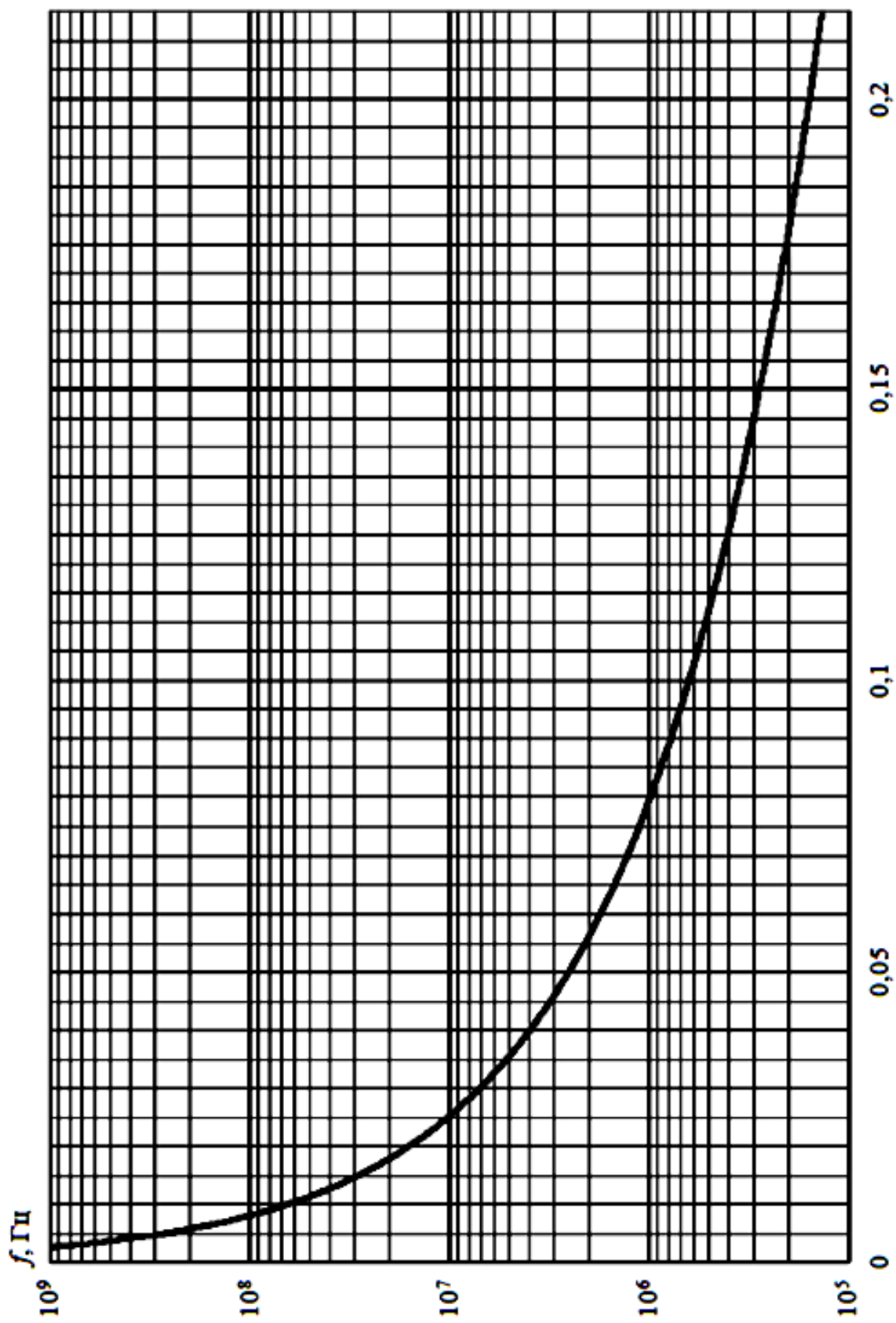


Рис.2. Номограмма для выбора частоты микроволновой обработки золотосодержащей пульпы

Заключение. Высокочастотное динамическое воздействие на гетерогенную реакционную смесь способно осуществить «избирательно агрессивное» окисление компонентов этой смеси. При сонохимическом растворении такая избирательность обеспечивается возможностью локализации акустической кавитации на растворяемой поверхности [соотношения (1)-(4)]. Для микроволновой активации растворения кислотоупорных металлов предложено производить СВЧ обработку пульпы в режиме электрических микропробоев.

Указанная избирательность выгодно отличает динамические воздействия от термической активации: термический нагрев обычно в сопоставимой мере усиливает как целевые, так и нежелательные процессы. Другим преимуществом динамической активации является однонаправленность достигаемых изменений реакционной способности химически инертных материалов. Важность этого фактора наглядно проявляется в сопоставлении с механохимической активацией. Её отправной точкой служит тонкое измельчение твёрдых реагентов, которое одновременно увеличивает удельную реакционную поверхность и изменяет количество реакционных центров – дефектов кристаллического строения. Две названные тенденции не симбатны, вследствие чего диспергационное изменение реакционной способности кристаллических веществ не монотонно. Каждый дефект кристаллической решётки создаёт в ней локальное механическое напряжение и потому находится в термодинамически неравновесном состоянии. Его релаксация приводит к вытеснению дефектов структуры на границы кристаллов. Очевидно, что альтернативные дефекты (положительные и отрицательные дислокации, атомные вакансии и межузельные внедрения) подвержены такому вынесению к границам кристаллической фазы в равной мере, а сам процесс вытеснения дефектов из внутренних областей кристалла в его поверхностный слой тем интенсивнее, чем меньше кристалл. Вследствие этого при подпороговом измельчении возможна инверсия механохимической активации: из-за аннигиляции большей части дефектов реакционная способность кристаллических микрорезервов окажется не повышенной, а пониженной.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В. Низкотемпературное разделение и концентрирование в условиях образования гетерогенных систем (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 4. С. 418-433.
2. Подолина Е.А., Ханина М.А., Рудаков О.Б., Небольсин А.Е. Ультразвуковая экстракция и УФ-спектрофотометрическое определение суммы флавоноидов и дубильных веществ в надземной части василька синего // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармацевтика. 2018. № 2. С. 28-35.
3. Шабловский Я.О. Сонохимия водно-цементных систем // Химия, физика и механика материалов. 2021. Т. 30, № 3. С. 45-59.
4. Margulis, M. A. Sonochemistry and cavitation. London: Gordon & Breach, 1995. 545 p.
5. Libo Z., Jinhui P. Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. Vol. 31, № 1. P. 143-149.
6. Никонов М.В., Шилов В.П. Сонолиз HCl в водных растворах // Известия РАН. Серия химическая. 1997. Т. 46, № 8. С. 1555-1556.
7. Шабловский Я.О. Магнитное управление химическими свойствами неферромагнитных материалов // Химия, физика и механика материалов. 2019. № 4 (23). С. 93-109.
8. Секисов А.Г., Зыков Н.В., Королев В.С. Дисперсное золото: геологический и технологический аспекты. М.: Горная книга, 2012. 224 с.
9. Андреев Б.С. Пирит золоторудных месторождений. М.: Наука, 1992. 143 с.
10. Тихонов В.В. Окислительное разложение пирита безавтоклавным способом // Известия Национальной Академии Наук Киргизской Республики. – 2018. № 5. С. 96-99.
11. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1994. 241 с.

12. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Микроволновые печи и пищевая продукция // Переработка молока. 2019. № 10 (240). С. 24-27.
13. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Рахманкулов Д. Л., Бикбулатов И. Х., Шулаев Н. С., Шавшукова С. Ю. М.: Химия, 2003. 220 с.
14. Рыбакова О.И., Шевченко Ю.С. Извлечение тонкого золота из россыпей и отвальных продуктов. Чита: ЧитГТУ, 2003. 188 с.
15. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. В 2-х т. Иркутск: Иргиредмет, 1999. 342 с.
16. Малахов В. С., Каляцкий И. И., Кривко В. В. Исследование пробоа увлажнённых горных пород при импульсном воздействии напряжения // Известия Томского политехнического института. 1970. Т. 157. С. 196-200.
17. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 2. С. 107-137.

References

1. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Rudakova L.V. [Low-temperature separation and concentration in the conditions of the formation of heterogeneous systems (A review)]. Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy, 2019, v. 19, no. 4, P. 418-433.
2. Podolina E.A., Khanina M.A., Rudakov O.B., Nebolsin A.E. [Ultrasonic extraction and UV spectrophotometric determination of the amount of flavonoids and tanning agents in the above-ground part of Bluebottle]. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya. Biologiya. Farmaciya, 2018, no. 2, P. 28-35.
3. Shablovsky Ya.O. [Sonochemistry of water-cement systems]. Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2021, v. 30, no. 3. P. 45-59.
4. Margulis, M.A. Sonochemistry and cavitation. London: Gordon and Breach, 1995. 546 p.
5. Libo Z., Jinhui P. Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy // Ultrasonics Sonochemistry. 2016, vol. 31, no. 1, P. 143-149.

6. Nikonov M.V., Shilov V.P. [Sonolysis of HCl in aqueous solutions] // Izvestija RAN. Serija himicheskaja, 1997, v. 46, no. 8, P. 1555-1556.
7. Shablovskiy Ya.O. [Magnetic controlling chemical properties of non-ferromagnetic materials]. Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2019, no. 4 (23), P. 93-109.
8. Sekisov A.G., Zikov N.V., Korolev V.S. Dispersnoe zoloto: geologicheskij i tehnologicheskij aspekty. M.: Gornaja kniga, 2012. 224 p.
9. Andreev B.S. Pirit zolotorudnyh mestorozhdenij. M.: Nauka, 1992. 143 p.
10. Tihonov V.V. Okislitel'noe razlozhenie pirita bezavtoklavnym sposobom. Izvestija Nacional'noj Akademii Nauk Kirgizskoj Respubliki, 2018, no. 5, p. 96-99.
11. Mineev G.G., Panchenko A.F. Rastvoriteli zolota i serebra v gidrometal-lurgii. M.: Metallurgija, 1994. 241 p.
12. Rudakov O.B., Rudakova L.V. Mikrovolnovye pechi i pishhevaja produk-cija. Pererabotka moloka, 2019, no. 10 (240), P. 24-27.
13. Mikrovolnovoe izluchenie i intensivizacija himicheskikh processov / Rahman-kulov D.L., Bikbulatov I.H., Shulaev N.S., Shavshukova S.Ju. M.: Himija, 2003. 220 p.
14. Rybakova O.I., Shevchenko Ju.S. Izvlechenie tonkogo zolota iz rossypej i otval'nyh produktov. Chita: ChitGTU, 2003. 188 p.
15. Lodejshhikov V.V. Tehnologija izvlechenija zolota i serebra iz upornyh rud. Irkutsk: Irgiredmet, 1999. 342 p.
16. Malahov V.S., Kaljackij I.I., Krivko V.V. Issledovanie probuja uv-lazhnjonnyh gornyh porod pri impul'snom vozdejstvii naprjazhenija. Izvestija Toms-kogo politehnicheskogo institute, 1970, v. 157, P. 196-200.
17. Zyryanov V.V. Mechanochemical synthesis of complex oxides, Russian Chemical Reviews, 2008, v. 77, no. 2, P. 105-135.