

УДК 546.161

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАЛЬЦИЙ И АЛЮМИНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ФАЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ С ГИДРОФТОРИДОМ АММОНИЯ

И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, С.П. Яценко, В.Г. Бамбуров
ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
pasechnik@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.307

Аннотация: Рассмотрены процессы фторирования гидрофторидом аммония кальций- и алюминийсодержащих фаз в составе красных шламов (КШ) глиноземного производства. Показано, что при повышении температуры взаимодействие алюминийсодержащих компонентов с гидрофторидом аммония проходит через образование фтороалюминатов аммония и их разложение до простых фторидов. Соединения кальция уже в начальный момент контактирования с фторирующим агентом разлагаются с образованием флюорита CaF_2 , который в присутствии соединений алюминия при температурах выше 400°C образует $CaAlF_5$. Проведенные исследования позволяют обосновать перспективность процессов последовательного разделения компонентов КШ в результате фторирования гидрофторидом аммония.
Ключевые слова: красный шлам глиноземного производства (КШ), разделение, трехкальциевый гидроалюминат (ТКГА), фторирование, гидрофторид аммония.

1. Введение

Вопросами переработки техногенных минеральных ресурсов, образовавшихся в результате складирования отходов металлургических производств, с целью комплексной утилизации и получения ценных компонентов в настоящее время занимаются многие исследователи, уделяя проблеме все большее внимание. Однако основная часть разрабатываемых технологий из-за отсутствия комплексности и необходимой глубины проработки не находит коммерческого применения, и задача поиска наиболее выгодного решения для использования отходов металлургических производств, в частности глиноземного, остается актуальной. Тем более что с каждым годом объемы шламовых отходов от переработки бокситов в глиноземных производствах непрерывно увеличиваются и становятся практически сопоставимыми с запасами природных месторождений [1].

Имеется ряд альтернативных технологий переработки красных шламов глиноземного производства (КШ). Одним из перспективных способов переработки такого сложного многокомпонентного сырья, представляется процесс фторирования с использованием в качестве активного реагента гидрофторида аммония NH_4HF_2 . Экономической выгодой такого технологического решения является возможность регенерации и возврата в процесс фторирующего агента [2-5].

Согласно термодинамическим оценкам взаимодействие оксидов Al_2O_3 и CaO с NH_4HF_2 даже при комнатной температуре протекает, сопровождаясь активным выделением тепла [6, 7]. Продуктами реакций с исследуемыми компонентами КШ предположительно могут быть комплексные фторалюминаты аммония и фториды алюминия и кальция. Целью настоящей работы явилось изучение фазообразования при взаимодействии с гидрофторидом аммония минералообразующих компонентов $Al_2O_3, CaO, 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ индивидуально и при их совместном присутствии в составе КШ.

2. Материалы и методы

В работе были использованы оксиды Al_2O_3 и CaO (ч.д.а.), трехкальциевый гидроалюминат ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$, ТКГА), синтезированный введением $Ca(OH)_2$ в щелочной алюминатный раствор. Образец КШ был получен при гидрохимической переработке бокситов на предприятии ОАО «БАЗ-СУАЛ» (г. Краснотурьинск, Свердловская область.). Усредненная проба КШ, просушенного при $125^\circ C$ до постоянного веса, по данным РФА имела фазовый состав (масс.%): 51 – гематит Fe_2O_3 с наложением рутила TiO_2 , 22 – кальцит $CaCO_3$, 5 – бемит / гиббсит $\gamma-AlOOH / \gamma-Al(OH)_3$, 8 – трехкальциевый гидроалюминат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Соединения алюминия также представлены в виде карбонат-содержащего цеолит-канкринита $Na_8[Al_6Si_6O_{24}](CO_3)_{1-2} \cdot 2H_2O$, каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, мусковита $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, ломонтита $\{Ca_4(H_2O)_{18}\}[Al_{18}Si_{16}O_{48}]$, до нескольких процентов каждого. Химический анализ усредненной пробы образца КШ показал содержание компонентов (масс.%): 43,1 Fe_2O_3 ; 15,5 CaO ; 14,1 Al_2O_3 ; 15,5 CaO ; 9,6 SiO_2 ; 4,1 TiO_2 ; 1,1 MgO и др. В качестве фторирующего реагента использовали гидрофторид аммония NH_4HF_2 («ч.д.а.»), $T_m = 126,8^\circ C$, $T_b = 238^\circ C$ [7].

Реакционные смеси NH_4HF_2 с $Al_2O_3, CaO, 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (ТКГА) или КШ готовили в стехиометрическом соотношении, взвешивая отдельные компоненты с точностью до 0,1 мг, перемешивая и растирая в ступке до однородного состояния. Фторирование при повышении температуры исследовали в динамическом режиме с использованием термоанализатора Thermoscan-2. Готовые смеси помещали в никелевый тигель термоанализатора и нагревали на воздухе до $500^\circ C$ со скоростью $5^\circ/\text{мин}$. Фазовый состав продуктов фторирования определяли на образцах, полученных в статическом режиме (изотермическая выдержка 3 часа).

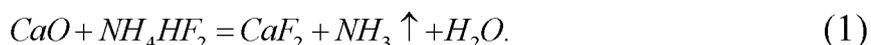
Инфракрасные спектры продуктов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Spectrum One (Perkin Elmer) в области 400–4000 см⁻¹. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометрах Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0 (излучение CuK_{α} , интервал углов $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 70^{\circ}$, шаг съемки 0,03). Идентификацию фаз осуществили с помощью картотеки [8]. Химический состав исходных веществ и продуктов контролировали методом масс-спектрометрии (ИСП-МС ELAN 9000, Perkin Elmer).

3. Результаты и их обсуждение

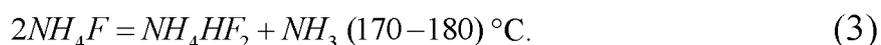
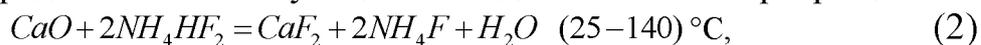
Предполагаемое разделение многокомпонентного сырья в процессе взаимодействия с гидрофторидом аммония основано на получении фторсодержащих соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами. Некоторые из таких соединений являются летучими и при повышенных температурах сублимируются, отделяясь от основной массы. Другие, простые и комплексные фториды, подвергаясь избирательному растворению, могут быть последовательно отделены от более устойчивых и трудно растворимых соединений. Таким образом, в результате фторирования при варьировании температуры и продолжительности процесса удастся реализовать условия направленного формирования свойств образующихся фаз фторидов для их последующего количественного разделения [9-11].

Фторирование оксида железа (III), как в случае монокомпонента, так и в составе КШ изучено в работе [12]. Установлено, что при повышении температуры происходит образование комплексных фтороферратов аммония составов $(NH_4)_3FeF_6$ и NH_4FeF_4 , разлагающихся в результате гидролиза простых фторидов до оксифторида железа (III) $FeOF$ и далее до FeO_3 .

При условии, что кислых фторидов кальция в системе $CaO-NH_4HF_2$ не существует [7, 13], взаимодействие описывается реакцией ($\Delta G_{298}^0 = -250,5$ кДж):

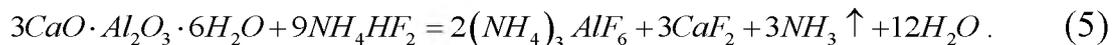
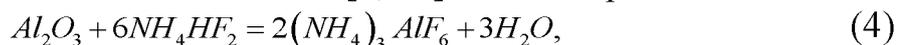


По данным работы [14] в системе $CaO-NH_4HF_2$ при повышении температуры предположена следующая последовательность превращений:



Гидрофторирование оксида алюминия Al_2O_3 как монофазы ($\Delta G_{298}^0 = -340,4$ кДж), так и в составе трехкальциевого гидроалюмината ($\Delta G_{298}^0 = -106,5$ кДж) термодинамически вероятно с образованием

комплексного фтороалюмината аммония [7, 13] согласно реакциям:



Термическое исследование в динамическом режиме смесей оксидов CaO , Al_2O_3 и ТКГА, а также более сложного состава КШ с гидрофторидом аммония представлено термограммами на рис. 1. Промежуточные продукты фторирования, полученные изотермическим отжигом при реперных температурах исходных реакционных смесей, были исследованы методами РФА и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы продуктов отжигов в системах ТКГА – NH_4HF_2 и КШ – NH_4HF_2 приведены на рис. 2.

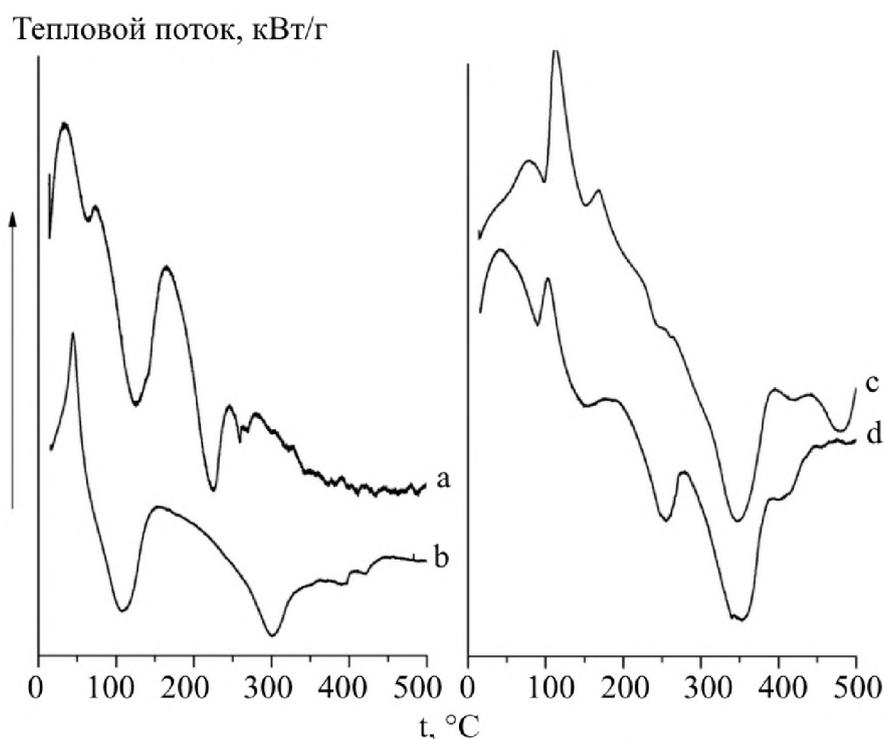


Рис. 1. Термограммы фторирования: а – CaO , б – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, в – Al_2O_3 , г – КШ.

При проведении эксперимента в системах в присутствии соединений кальция было обнаружено, что уже при $25^\circ C$ происходит проплавление реагента NH_4HF_2 в образующейся по реакциям (1) и (5) воде, которая не успевает мгновенно испариться. Наблюдаются обводнение реакционных смесей, выделение легколетучего аммиака и некоторое охлаждение систем, что свидетельствует об эффективном взаимодействии. По количеству и положению термических эффектов до $\sim 200^\circ C$ дифференциальная температурная кривая фторирования более сложного состава ТКГА практически повторяет термограмму фторирования монокомпонента CaO

(см. на рис. 1, термограммы а и б). Большой с нечетким плечом на термограмме экзо-эффект около 50–80 °С (см. рис. 1, термограмма б) связан с активным взаимодействием CaO в смесях с образованием CaF_2 . Положение и относительная величина этого эффекта на дифференциальных температурных кривых ТКГА и CaO достаточно хорошо совпадают с результатами фторирования систем щелочноземельных металлов фторидом и гидрофторидом аммония, приведенными в работе [14]. Однако максимум термического эффекта при образовании CaF_2 оказывается смещенным в сторону более низких температур – не более 80 °С.

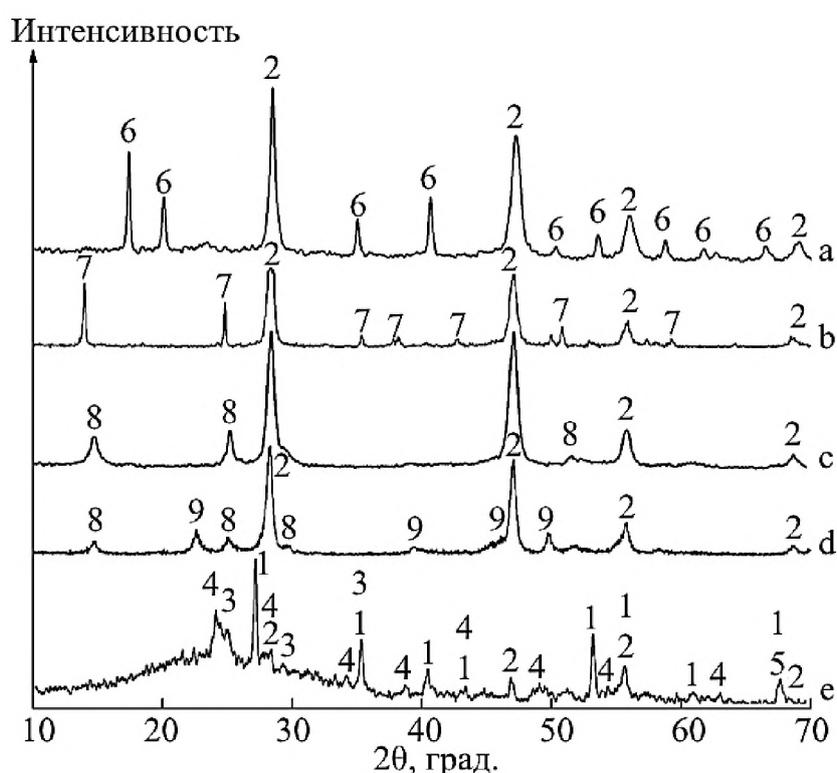


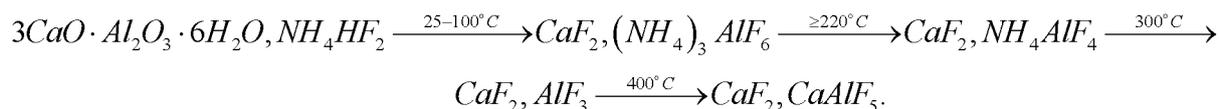
Рис. 2. Рентгенограммы продуктов фторирования при температурах (°С) ТКГА: а – 160, б – 250, с – 330, d – 400 и е – КП при 500; фазы: 1 – $FeOF$, 2 – CaF_2 , 3 – AlF_3 , 4 – FeF_3 , 5 – NaF , 6 – $(NH_4)_3AlF_6$, 7 – $(NH_4)_3AlF_4$, 8 – $\beta-AlF_3$, 9 – $\alpha-CaAlF_5$.

При дальнейшем нагревании системы наблюдается эндо-эффект плавления фторирующего реагента NH_4HF_2 при 125 °С (см. рис. 1, термограмма а), который на рис. 1 термограмма б фиксируется при 110 °С. Снижение температуры плавления NH_4HF_2 связано с появлением в результате реакции (2) фторида аммония. Термическое разложение NH_4F согласно уравнению (3) авторами [14] фиксируется эндо-эффектом при более высокой температуре 170–180 °С. При этом в продуктах

изотермического отжига и при 140, и при 180 °С, как в присутствии фторида, так и гидрофторида аммония обнаруживаются оба реагента. Авторы отмечают, что наблюдается не полное фторирование исходных оксидов кальция и стронция. Одновременное присутствие в синтезированных образцах исходных и конечных веществ вероятнее всего связано с крупностью материалов и медленным проникновением реагента через образующийся на поверхности твердых частиц оксидов слой CaF_2 , вследствие диффузионных затруднений на границе раздела фаз.

Подобное снижение температуры плавления индивидуальных фторидов аммония при их одновременном присутствии было показано авторами работы [15]. Так в системе $NH_4HF_2 - 10-30\% NH_4F$ температура плавления смеси составляет 107–116 °С. Введение 40–60% NH_4F снижает температуру плавления NH_4HF_2 на 20 °С. Температура плавления NH_4F , равная 157 °С, при введении около 20% NH_4HF_2 снижается более чем на 50 °С. По данным [13] точка плавления эвтектической смеси $NH_4HF_2 - NH_4F$ находится в этом же интервале и составляет 109 °С, что полностью согласуется с полученными нами значениями температурных эффектов в оксидных системах.

Образование CaF_2 и отсутствие в конечных продуктах отжига при 160 °С исходных веществ – оксидов металлов и фторидов аммония доказано рентгенофазовым анализом. На рис. 2 а приведена рентгенограмма продукта отжига системы ТКГА – NH_4HF_2 , которая показывает образование при низких температурах CaF_2 и гексафтороалюмината аммония $(NH_4)_3AlF_6$. Установлено, что в системе $Al_2O_3 - NH_4HF_2$ фтороалюминат состава $(NH_4)_3AlF_6$ обнаруживается и в составе исходной перетертой при комнатной температуре смеси. Повышение температуры до ~250 °С обеспечивает разложение гексафтороаммонийного комплекса алюминия до NH_4AlF_4 (см. рис. 2, кривая б). При ~330 °С в системах фиксируются только простые фториды – CaF_2 и смесь CaF_2 с AlF_3 (см. рис. 2, кривая с). Небольшой эндо-эффект на термограмме фторирования ТКГА при 400 °С (см. рис. 1, термограмма б) сопровождает процесс связывания этих фторидов в двойную соль $\alpha - CaAlF_5$ (см. рис. 2, кривая d). Кристаллизация фазы $\alpha - CaAlF_5$ при температурах от 350 до 700 °С была показана при анализе фазовой диаграммы системы $AlF_3 - CaF_2$ в работе [16]. В общем виде последовательность химических превращений фаз в системе ТКГА – NH_4HF_2 с повышением температуры выглядит следующим образом:



Термограммы, характеризующие взаимодействия NH_4HF_2 с Al_2O_3 и со шламом, оказались схожими по эффектам дегидратации реакционных смесей и образованию комплексных фторометаллатов (гексафтооралюмината, гексафтороферрата и др.) аммония при температурах до $250^\circ C$ (см. кривые с и d на рис. 1). Предварительно было установлено, что исходные образцы КШ остаются без фазовых и структурных превращений при нагревании до температуры $\sim 500^\circ C$.

При смешивании (путем перетирания) реакционной смеси NH_4HF_2 с КШ, как и с монокомпонентами, образуется вязкая масса с выделением воды и аммиака. Эндо-эффект плавления реагента, начинающийся при $\sim 100^\circ C$, перекрывается большим экзо-эффектом синтеза фторометаллатов, в том числе фтороалюмината аммония состава NH_4AlF_4 . Завершающееся практически до $\sim 160^\circ C$ плавление NH_4HF_2 совмещается с его полным разложением и удалением газообразных продуктов NH_3 и HF . Повышение температуры до $\sim 250^\circ C$ приводит к разложению гексафтороаммонийного комплекса до $(NH_4)_3AlF_6$. Наиболее широкий и глубокий эндо-эффект при температуре $320-350^\circ C$, присутствующий на термограммах b, c и d, связан с разложением фторометаллатов аммония и образованием простых фторидов. Изотермическая выдержка при $\sim 330^\circ C$ в системах КШ – NH_4HF_2 и ТКГА – NH_4HF_2 фиксирует существование фторидов, в том числе AlF_3 и CaF_2 . При температуре выше $500^\circ C$ начинается процесс частичного пирогидролита фторида алюминия до оксида алюминия Al_2O_3 .

Можно было ожидать, что в системе КШ – NH_4HF_2 при $400^\circ C$ будет зафиксировано образование двойного фторида $\alpha-CaAlF_5$ на фоне присутствия фторидов AlF_3 и CaF_2 (см. рентгенограмму d на рис. 2). Однако ионы натрия, присутствующие в КШ, могут ограничивать синтез $\alpha-CaAlF_5$ и способствовать кристаллизации более сложных составов, например $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$, или натриевого криолита состава Na_3AlF_6 [17-18].

На рентгенограмме продукта фторирования КШ при $500^\circ C$ идентифицируется наличие фторсодержащих фаз железа FeF_3 и $FeOF$ (см. рентгенограмму e на рис. 2), образование которых в процессе термического разложения фтороаммонийных комплексов железа на фоне простых фторидов AlF_3 , CaF_2 , NaF описано ранее [12]. По причине высокой концентрации железосодержащих фаз образование двойных фторидов алюминия с кальцием или натрием методом РФА при

фторировании КШ отчетливо не проявляется. Изучение состава продуктов фторирования ТКГА и КШ в условиях взаимодействия с NH_4HF_2 методом ИК-спектроскопии позволило подтвердить идентификацию методом РФА.

Входящие в состав КШ кремнийсодержащие соединения в процессе фторирования образуют фторосиликаты аммония и выводятся из состава твердых фаз в результате возгонки при температурах 330–350 °С [4, 6, 7, 10]. Это говорит о том, что происходит селективное удаление кремнийсодержащих фаз из исходного многокомпонентного КШ. Такой способ извлечения кремния с использованием в качестве реагента гидрофторида аммония разрабатывается как один из перспективных при переработке кварцсодержащего сырья [19]. Он предполагает после поглощения газообразного фторосиликата аммония водным раствором и его гидролиза получение химически чистого кремнезема, в том числе и в наноразмерном состоянии. Кремнезем с подобными характеристиками уже используется в качестве сорбентов и поглотителей, носителей активной фазы в катализаторах и для газовой хроматографии, загустителей, связующих дисперсных фаз и других материалов [20].

Остающиеся в КШ нелетучие фториды элементов подлежат дальнейшему постадийному разделению. Например, NaF и KF удаляются из фторидного спека КШ путем растворения в воде, а фториды железа и магния – кипячением в растворах кислот. Нерастворимый остаток, состоящий из фторидов алюминия и кальция, может быть компонентом смеси с криолитом для электролитического получения первичного алюминия. В результате пирогидролиза фторидов железа [7, 12] в присутствии водяного пара при температурах 800–840 °С предложено технологическое решение с получением ультрадисперсного порошка (размер частиц менее 0,1 мкм) оксида железа (III), легированного микропримесями оксидов редких и редкоземельных металлов, содержащихся в исходном минеральном сырье [21]. Такой продукт используется в порошковой металлургии, а также в лакокрасочной промышленности при создании особо ценных художественных красок (пигмент охра и др. [22]).

4. Заключение

В результате выполненных исследований можно заключить, что химизм взаимодействия гидрофторида аммония с оксидами элементов при фторировании в КШ соответствует химизму для монофаз. Продукты фторирования компонентов КШ в зависимости от температуры и своих физико-химических свойств обеспечивают селективность последующего их разделения и комплексность технологии переработки красных шламов с получением товарной продукции.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН и при частичной финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований УрО РАН, проект № 15-11-3-20.

Библиографический список:

1. **Сизяков, В.М.** Состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России в условиях переходного периода (литературный обзор) / В.М. Сизяков // Цветные металлы. – 2000. – № 11-12. – С. 29-33.
2. **Римкевич, В.С.** Комплексная переработка каолиновых концентратов способом фторидной металлургии / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, Ю.Н. Маловицкий и др. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 2. – С. 29-36.
3. **Крысенко, Г.Ф.** Взаимодействие лопаритового концентрата с гидрофторидом аммония / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков и др. // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – Вып. 4. – С. 422-428.
4. **Римкевич, В.С.** Фторидный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из кремнийсодержащего сырья / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2 (часть 27). – С. 6055-6060.
5. **Мельниченко, Е.И.** Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока / Е.И. Мельниченко – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 268 с.
6. **Куриленко, Л.Н.** О фторировании кремнийсодержащих минералов гидрофторидом аммония / Л.Н. Куриленко, Н.М. Лапташ, Е.Б. Меркулов, В.Ю. Глущенко // Исследовано в России. – 2002. – Т. 5. – С. 1465-1471.
7. **Раков, Э.Г.** Химия и технология неорганических фторидов / Э.Г. Раков; под ред. Ю.А. Буслаева. – Москва: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 120 с.
8. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF2 (set's 1-47).
9. **Крысенко, Г.Ф.** Комплексная переработка даолитового концентрата гидрофторидом аммония / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 8. – С. 1235-1239.
10. **Демьянова, Л.П.** Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом / Л.П. Демьянова, А.С. Буйновский, В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 77-81.
11. **Римкевич, В.С.** Изучение процессов фторидной переработки небокситовых руд / В.С. Римкевич // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 1. – С. 8-13.
12. **Медянкина, И.С.** Особенности фторирования гематита в составе красного шлама / И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов, В.М. Скачков, С.П. Яценко // Перспективные материалы. – 2016. – № 4. – С. 67-72.
13. **Раков, Э.Г.** Фториды аммония. Итоги науки и техники / Э.Г. Раков // Серия Неорганическая химия. – Том 15. – М.: ВИНТИ, - 1988. – 155 с.
14. **Лугинина, А.А.** Взаимодействие оксидов и карбонатов щелочноземельных металлов с фторидом и бифторидом аммония / А.А. Лугинина, Л.А. Ольховая, Д.Д. Икрами и др. // Журнал неорганической химии. – 1981. – Т. 26. – Вып. 2. – С. 332-336.
15. **Усольцева, И.О.** Определение зависимости температуры плавления смеси фторида и гидрофторида аммония от их соотношения / И.О. Усольцева, А.С. Кантаев // В сборнике: XVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 25-29 мая 2015 года: материалы

конференции в 2 томах. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2015. – Т. 1. – С. 94-96.

16. **Craig, D.F.** Phase equilibria in the system $CaF_2 - AlF_3$ / D.F. Craig, J.J. Brown Jr. // Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – V. 60. – № 9–10. – P. 396-398.

17. **Ануфриева, Н.И.** Новые данные по тройным диаграммам состояния систем $NaF - AlF_3 - CaF_2$ и $NaF - AlF_3 - MgF_2$ / Н.И. Ануфриева, З.Н. Балашова, Л.С. Баранова, В.Н. Вертинский // Цветные металлы. – 1985. – №8. – С. 66-71.

18. **Zaitseva, Yu.N.** Thermal transformations in the system $NaF - CaF_2 - AlF_3$ and X-Ray diffraction control of Ca – containing electrolytes for aluminum production / Yu.N. Zaitseva, I.S. Yakimov, S.D. Kirik // Open Journal of Metal. – 2013. – V. 3. – № 4. – P. 86-91.

19. **Борисов, В.А.** Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей / В.А. Борисов, А.Н. Дьяченко, А.С. Кантаев // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 73-76.

20. **Чукин, Г.Д.** Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г.Д. Чукин. – М.: Принта, – 2008. – 172 с.

21. Пат. **2365647 Российская Федерация, МПК⁵¹ C22B34/12.** Способ переработки титансодержащего сырья / Андреев А.А., Дьяченко А.Н.; заявители и патентообладатели: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет, Общество с ограниченной ответственностью «Фторидные технологии». – № 2008106531/02; заявл. 19.02.2008; опубл. 27.08.2009, Бюл. № 24. – 5 с.

22. **Агафонов, Г.И.** Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железооксидных пигментов / Г.И. Агафонов, Д.Г. Клещев, А.В. Толчев и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. – № 7-8. – С. 41-46.