

Интернет-журнал «Наукovedение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 7, №2 (2015) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol7-2>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/97TVN215.pdf>

DOI: 10.15862/97TVN215 (<http://dx.doi.org/10.15862/97TVN215>)

УДК 661.64

Фокина Светлана Борисовна

Национальный Минерально-Сырьевой Университет «Горный»

Россия, Санкт-Петербург¹

Ассистент кафедры металлургии

Кандидат технических наук

E-mail: fokina_sb@mail.ru

РИНЦ: http://elibrary.ru/author_profile.asp?id=748464

Изучение характеристик железо - и мышьяк содержащих осадков нейтрализации

¹ 199026, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, д. 2

Аннотация. При автоклавном окислении золотосодержащего пирит-арсенопиритного материала значительная часть мышьяка совместно с железом попадает в кислые технологические растворы, которые нейтрализуют кальциевыми нейтрализаторами, с переводом максимального количества мышьяка в осадок совместно с железом в виде его арсената. В процессе хранения мышьяксодержащих продуктов происходит разрушение нестабильных соединений мышьяка и железа, что приводит к накоплению мышьяка в водной фазе хвостохранилища.

Проведены исследования по изучению характеристик мышьякодержущих осадков, полученных при нейтрализации мышьяк - и железосодержащих растворов различного состава при различных режимах. Установлено, что при использовании в качестве нейтрализатора известняка при температуре 90°C образуются самые крупные осадки и достигаются наилучшие показатели по фильтрации. Использование при нейтрализации известняком при 90°C затравки в виде оборотного осадка в количестве 5-7% от массы твердого в конечной пульпе позволило увеличить крупность осаждаемой твердой фазы на 20-25%.

Установлено, что для того чтобы снизить влияние роста концентрации мышьяка в процессе хранения пульп необходимо вести процесс нейтрализации при 90°C в 3 стадии (рН=1,6-1,8, рН=4,2-4,5, продолжительность 0,7-1,0 ч. каждая, нейтрализатор – известняковая пульпа, доведение до рН=7,5, нейтрализатор известь) и при введении затравки.

Ключевые слова: упорные золотосодержащие руды; автоклавное выщелачивание; сточные воды; очистка сточных вод; нейтрализация; мышьяк; железо; арсенат железа; арсенат кальция; мышьяксодержащие осадки.

Ссылка для цитирования этой статьи:

Фокина С.Б. Изучение характеристик железо - и мышьяк содержащих осадков нейтрализации // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №2 (2015) <http://naukovedenie.ru/PDF/97TVN215.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/97TVN215

Введение

В последнее время в связи с истощением минерально-сырьевой базы золота в переработку вовлекаются упорные сульфидные золотосодержащие руды [1]. Для их переработки в мировой практике широко применяются автоклавно-гидрометаллургические технологии [2,3].

В результате автоклавного окисления сульфидномышьяковистого материала образуются значительные объемы растворов, содержащих высокие концентрации мышьяка, железа и серной кислоты, которые нейтрализуют кальциевыми нейтрализаторами, с переводом максимального количества мышьяка в осадок совместно с железом в виде его арсената [4-6]. Часть водной фазы выводят в отдельный цикл очистки для получения сточных вод. Оставшуюся нейтрализованную пульпу отправляют в хвостохранилище, водная фаза из которого используется в качестве оборотной воды. В процессе хранения твердых мышьяксодержащих продуктов происходит разрушение нестабильных соединений мышьяка и железа, что приводит к накоплению мышьяка в водной фазе хвостохранилища.

В связи с этим, актуальным является проведение исследований по определению влияния режимов нейтрализации мышьяк-, железосодержащих сернокислых растворов автоклавного выщелачивания золота кальцийсодержащими на показатели вывода мышьяка из растворов и формирование стабильного при длительном хранении мышьяковистого осадка.

Методика исследований

Исходными растворами для исследований служила водная фаза окисленных пульп концентратов пирит-арсенопиритных руд различных месторождений. В зависимости от состава исходных концентратов и параметров автоклавного окисления концентрации мышьяка, железа и серной кислоты в растворах изменялись в широком диапазоне: As – 1-8 г/л, Fe – 11-34 г/л и H₂SO₄ – 20-60 г/л.

Нейтрализацию автоклавных растворов, заключающуюся во введении в сернокислый раствор кальциевых нейтрализаторов (известняк/известь), осуществляли при различных условиях: варьировали температуру, количество стадий процесса, время их экспозиции, тип подаваемого нейтрализатора. Нарботанные пульпы нейтрализации оставляли на хранение в стеклянных стаканах, периодически отбирали пробы жидкой фазы и определяли их химический состав.

Результаты и обсуждения

При переработке промышленных стоков прямой нейтрализацией известью (ведение процесса в одну стадию) образуется большое количество аморфного осадка, состоящего из гидроксидов металлов и гипса. Осадки, полученные при обычной нейтрализации, характеризуются пониженным содержанием твердого (менее 1–2%), низкими скоростями отстаивания и относительно невысокой стабильностью, что делает их потенциальным источником загрязнения окружающей среды токсичными металлами. Основным компонентом осадка является гипс (CaSO₄·2H₂O). Другим основным компонентом этих осадков является (оксид) гидроксид железа (III) вследствие присутствия железа едва ли не во всех типах перерабатываемых материалов. Ион Fe⁺³ хорошо известен своей склонностью к гидролизу. В результате этого свойства происходит образование высококоллоидных и аморфных гидроксидных осадков [7]. Проведение же ступенчатой нейтрализации с выкруткой на различных стадиях обеспечивает формирование плотного крупнокристаллического осадка [8].

В результате предыдущих исследований было установлено, что при нейтрализации кислого мышьяксодержащего раствора кальцийсодержащими реагентами можно выделить три стадии осаждения мышьяка: интенсивное осаждение до $\text{pH}=1,8-2,0$; область минимальных концентраций в диапазоне $\text{pH}=3,5-5,0$; увеличение концентрации мышьяка в жидкой фазе пульпы при $\text{pH}>5,0$ (рис. 1). Выявлено, что нейтрализацию автоклавных растворов целесообразно проводить в 3 стадии ($\text{pH}=1,6-1,8$; $\text{pH}=4,0-4,5$; $\text{pH}=7,5$; продолжительность 1 и 2 стадий 0,7-1,0 ч.) при $60-90^\circ\text{C}$, что позволяет эффективно осаждают мышьяк [6].

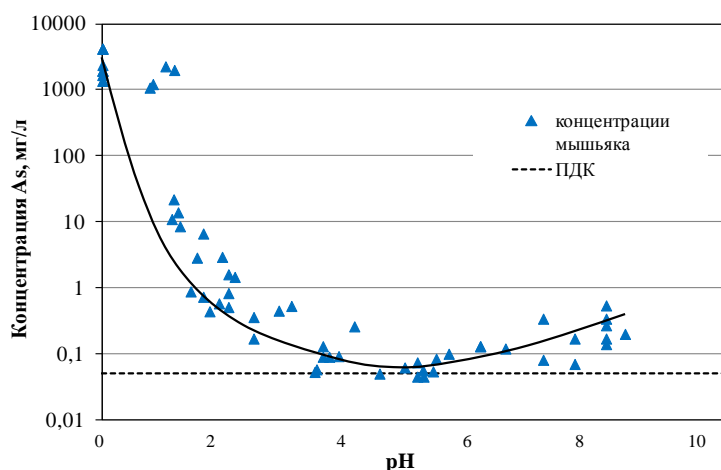


Рисунок 1. Влияние pH на равновесную концентрацию мышьяка в растворе

В таблице 1 приведены основные показатели различных способов нейтрализации водной фазы окисленной автоклавной пульпы концентратов упорных золотосодержащих руд.

Исходный раствор для нейтрализации, г/л: As - 1,68; Fe_{общ} - 13,7; Fe²⁺ - 0,7; H₂SO₄ - 37,1; Cu - 0,26; Ca - 0,64; Ni - 0,04; Sb - 0,21; Zn - 0,22.

Раствор нагревали до заданной температуры (60 и 90°C) и при аэрации раствора воздухом начинали подачу нейтрализатора. Нейтрализацию вели следующим образом: pH пульпы медленно доводили до значения pH 3,4-4,5, выкручивали при этом значении pH в течение 1 ч, после чего также, подавая нейтрализатор небольшими дозами, доводили pH до конечного значения – 7,5-8,5.

В качестве нейтрализатора использовали пульпу известняка (доведение до pH=3,4-4,5) и известкового молока (доведение до pH=7,5-8,5), а также только известкового молока (доведение до pH=7,5-8,5).

Таблица 1

Основные показатели различных способов нейтрализации серноокислых мышьяксодержащих растворов

Показатель	Осаждение известковым молоком	Осаждение пульпой известняка
Расход извести, г/л	62	4,0
Расход известняка, г/л		75
Концентрация мышьяка в растворе на второй стадии осаждения, мг/л	<0,05	<0,05
Остаточная концентрация мышьяка в растворе после третьей стадии, мг/л	0,30-0,36	0,21-0,27
Выход кека, г/л	125	104
Производительность фильтрования пульпы, т/(м ² ·ч)	Без рециклинга (90°С) - 0,5 С рециклингом* (90°С) - 0,7	Без рециклинга (60°С) - 0,82 Без рециклинга (90°С) - 1,0 С рециклингом* (60°С) - 0,98 С рециклингом* (90°С) - 1,2
Крупность частиц осадка (P80) мк	Без рециклинга (90°С) - 10 С рециклингом* (90°С) - 13	Без рециклинга (60°С) - 6,5 Без рециклинга (90°С) - 20 С рециклингом* (60°С) - 8,2 С рециклингом* (90°С) - 24

* Использование рециклинга твердой фазы в виде затравки со 2-й стадии нейтрализации на первую в количестве 5-7% от общего количества твердой фазы для получения более крупного и стабильного осадка.

Как видно из таблицы, расход извести для нейтрализации растворов после автоклавного окисления несколько ниже, чем при использовании известняка. Помимо этого, возрастает также расход извести для доведения рН до значения 7,5 после нейтрализации известняком.

С помощью обоих способов возможно достижение требуемого значения концентрации мышьяка в растворе (0,05 мг/л). В обоих случаях концентрация мышьяка в жидкой фазе конечной пульпы превышает значение ПДК.

Выход кека при фильтровании пульпы, нейтрализованной с использованием известнякового реагента несколько ниже (~на 17 %), чем при использовании только извести.

При использовании в качестве нейтрализатора известняка при температуре 90°С были получены самые крупные осадки и наилучшие показатели по фильтрации. Использование при нейтрализации известняком при 90°С затравки в виде оборотного осадка в количестве 5-7% от массы твердого в конечной пульпе позволило увеличить крупность осаждаемой твердой фазы

на 20-25%. Введение затравки на нейтрализацию при 60°C с использованием известняка не привело к значительному росту крупности осадков.

Основным компонентом твердой фазы пульпы нейтрализации является гипс. Установлено, что при нейтрализации при температурах менее 60°C железо осаждается в виде аморфных гидроксидов и основных сульфатов. Проведенный рентгенофазовый анализ кеков нейтрализации при 90°C показал наличие в твердой фазе отобранных проб ярозитов - кристаллических основных сульфатов железа. Мышьяксодержащие фазы (арсенаты железа и кальция) в кеках нейтрализации методом рентгенофазового анализа определить не удалось из-за их низкого содержания.

Отмеченный рост концентрации мышьяка в растворе при $pH > 5$, можно объяснить как разложением нестабильных арсенатов кальция, соединений мышьяка с железом, так и образованием мелких коллоидных частиц арсенат-арсенита железа на заключительной стадии процесса нейтрализации [9,10].

Проведенные исследования по изучению стабильности твердой фазы пульпы нейтрализации при длительном хранении показали, что при быстром изменении pH пульпы при реализации процесса нейтрализации увеличивается доля нестабильных мышьяксодержащих соединений, осажденных в твердую фазу. При хранении протекает перекристаллизация этих соединений с переходом части мышьяка и части железа в раствор. Таким образом, увеличение скорости нейтрализации может способствовать снижению стабильности твердой фазы в хвостохранилищах (рис. 2).

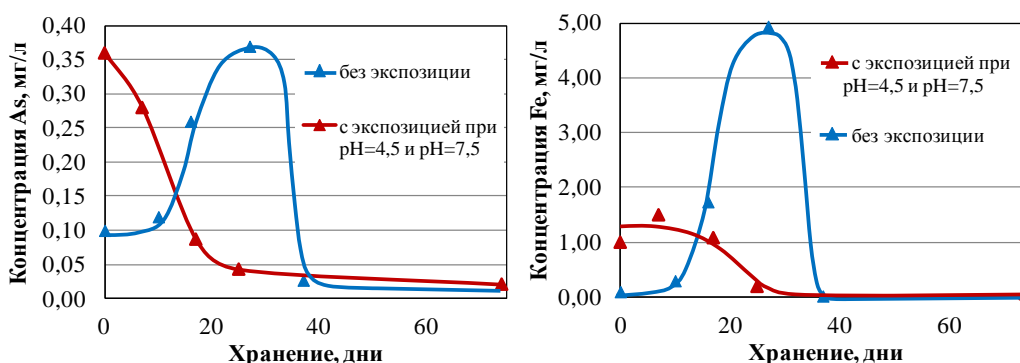


Рисунок 2. Влияние скорости подачи нейтрализатора (известняк, при 60°C) на последующий переход мышьяка (А) и железа (Б) в жидкую фазу пульпы при хранении

Установлено, что для пульп, полученных после нейтрализации при высоких температурах (90-95°C) с выкруткой на разных стадиях характерен переход в раствор мышьяка на начальных стадиях хранения. Далее рост концентрации мышьяка замедляется и начинается медленное ее снижение (рис. 3).

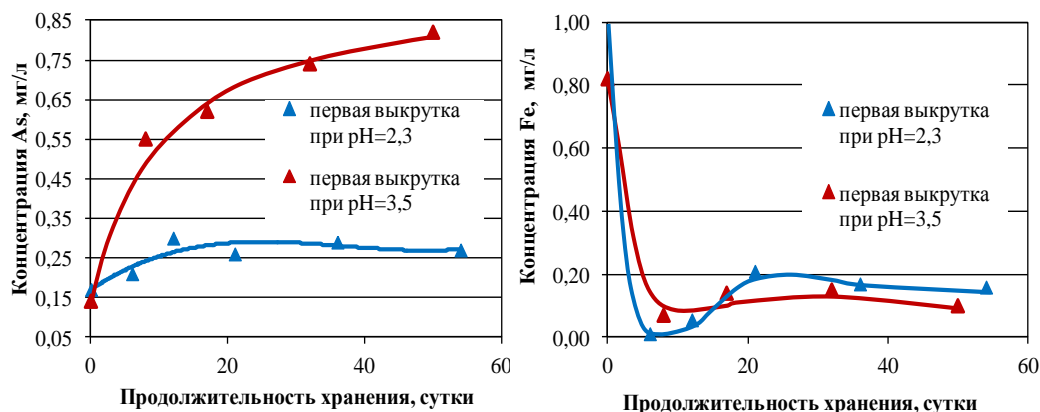


Рисунок 3. Поведение мышьяка (а) и железа (б) при хранении пульпы, полученных после нейтрализации автоклавного раствора при различных начальных выкрутках ($T=90^{\circ}\text{C}$)

Выявлено, что чем ниже рН выкрутки первой стадии, тем более стабильна осаждаемая в процессе нейтрализации твердая фаза (рис. 4).

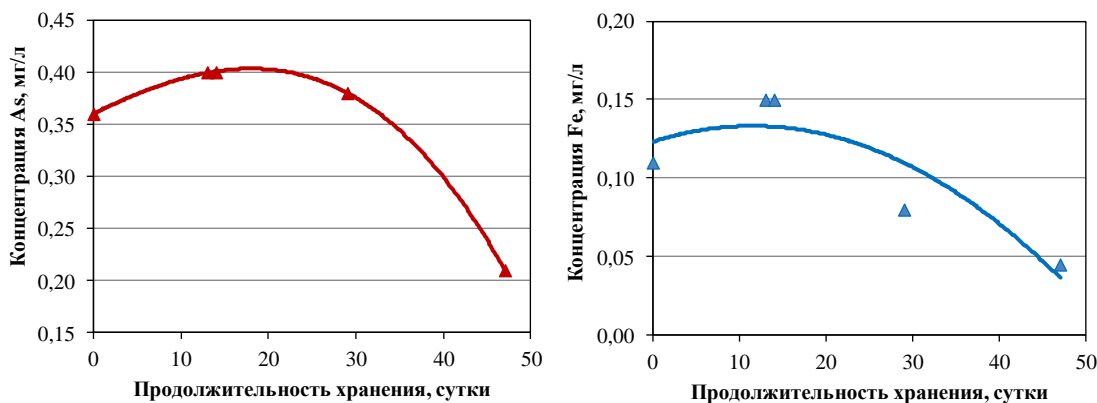


Рисунок 4. Поведение мышьяка (а) и железа (б) при хранении пульпы, полученных после нейтрализации автоклавного раствора известью при 90°C в три стадии ($\text{pH}=1,5-1,8$; $\text{pH}=4,0-4,5$; $\text{pH}=7,5-8,0$)

По совокупности приведенных аргументов нейтрализация растворов автоклавного окисления при 90°C в 3 стадии ($\text{pH}=1,6-1,8$, $\text{pH}=4,0-4,5$, продолжительность 0,7-1,0 ч. каждая, нейтрализатор – известняковая пульпа, доведение до $\text{pH}=7,5$, нейтрализатор известь) и при введении затравки со 2-й стадии нейтрализации на первую в количестве 5-7% от общего количества твердой фазы является более предпочтительной.

Учитывая высокие скорости фильтрования пульпы после нейтрализации растворов автоклавного выщелачивания упорного золотосодержащего сырья нейтрализаторами на основе кальция ($1,0-1,2 \text{ т}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$), возможна фильтрация пульпы после второй стадии осаждения и подача фильтрата на заключительный этап нейтрализации – доведение до $\text{pH} 7,5-8,5$. Низкое содержание мышьяка в фильтрате, поступающем на заключительные стадии нейтрализации, обеспечит кондиционные содержания мышьяка в жидкой фазе пульпы, сбрасываемой во внешние водоемы. Кек после фильтрации пульпы со второй стадии нейтрализации может быть использован в качестве затравки оборотного осадка.

Чтобы проверить это предположение был проведен ряд опытов по нейтрализации автоклавных растворов с фильтрацией после второй стадии и последующей нейтрализации полученного фильтрата.

Нейтрализацию растворов вели при температуре 90-95°C при механическом перемешивании пульпой известняка и постоянной аэрации для окисления двухвалентного железа до достижения заданного значения рН 4,5. При этом рН пульпу выдерживали при перемешивании в течение 30-40 мин, после чего часть пульпы фильтровали, отбирали пробу полученного фильтрата и сдавали ее на химический анализ для определения концентраций мышьяка, железа и серы. Далее пульпу нейтрализации и полученный фильтрат параллельно доводили известковым молоком до конечного значения рН 7,5. Проводили выкрутку в течение 30-40 мин, отбирали пробы жидкой фазы.

Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав исходных растворов и водной фазы пульп нейтрализации

	Содержание компонентов, г/л				
	As _{общ}	Fe _{общ}	Fe(II)	S _{общ}	H ₂ SO ₄
Раствор 1					
Исходный раствор	0,23	10,6	0,25	22,8	26,6
Нейтрализация до рН=4,5	<0,05 мг/л	<0,1 мг/л		0,81	
Нейтрализация до рН=7,5	0,05 мг/л	0,26 мг/л		0,81	
Нейтрализация фильтрата до рН=7,5	<0,05 мг/л	<0,1 мг/л		0,84	
Раствор 2					
Исходный раствор	1,13	22,5	0,21	41,1	36,4
Нейтрализация до рН=4,5	0,041 мг/л	0,36 мг/л		3,35	
Нейтрализация до рН=7,5	0,34 мг/л	0,16 мг/л		0,53	
Нейтрализация фильтрата до рН=7,5	0,040 мг/л	0,17 мг/л		3,40	
Раствор 3					
Исходный раствор	0,78	8,2	0,48	27,7	36,7
Нейтрализация до рН=4,5	0,42 мг/л	0,33 мг/л		2,08	
Нейтрализация до рН=7,5	2,34 мг/л	<0,1 мг/л		0,45	
Нейтрализация фильтрата до рН=7,5	0,031 мг/л	<0,1 мг/л		2,10	
Раствор 4					
Исходный раствор	2,02	11,1	0,71	24,7	24,0
Нейтрализация до рН=4,5	2,08 мг/л	0,095		3,39	
Нейтрализация до рН=7,5	2,64 мг/л	0,17 мг/л		0,61	
Нейтрализация фильтрата до рН=7,5	<0,05 мг/л	<0,1 мг/л		2,79	

Из приведенных в таблице данных видно, что введение операции фильтрации после второй стадии нейтрализации (рН=4,5) позволяет получить более низкие концентрации мышьяка в растворе в сравнении с нейтрализацией без промежуточной фильтрации. Низкое содержание мышьяка в фильтрате, поступающем на заключительные стадии нейтрализации, обеспечивает кондиционные содержания мышьяка в пульпе. Кек после фильтрации пульпы со второй стадии нейтрализации может быть захоронен на полигоне для «полусухого складирования» хвостов.

Выводы

По сумме проведенных исследований можно сделать вывод, что для того, чтобы снизить влияние роста концентрации мышьяка в процессе хранения пульпы необходимо вести процесс нейтрализации при 90°C в 3 стадии (рН=1,6-1,8, рН=4,0-4,5, продолжительность 0,7-1,0 ч. каждая, нейтрализатор – известняковая пульпа, доведение до рН=7,5, нейтрализатор известь) и при введении затравки со 2-й стадии нейтрализации на первую в количестве 5-7% от общего количества твердой фазы для получения более крупного и стабильного осадка.

Введение операции фильтрации после второй стадии нейтрализации (рН=4,5) позволит получить более низкие концентрации мышьяка в растворе в сравнении с нейтрализацией без промежуточной фильтрации. Низкое содержание мышьяка в фильтрате, поступающем на заключительные стадии нейтрализации, обеспечит кондиционные содержания мышьяка в жидкой фазе пульпы, сбрасываемой во внешние водоемы. Кек после фильтрации пульпы со второй стадии нейтрализации может быть использован в качестве затравки оборотного осадка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чекушин В.С. Переработка золотосодержащих рудных концентратов (обзор методов) / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова // Известия Челябинского научного центра. - 2005. - №4(30). - С. 94-110.
2. Набойченко С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко [и д.р.] - Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. - 940 с.
3. Богородский А.В. Автоклавное окисление сульфидных золотосодержащих концентратов / А.В. Богородский, С.В. Баликов, Н.В. Копылова, Ю.Е. Емельянов // Материалы первого международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009», раздел IV, Производство благородных металлов. - 2009. - С. 533-535.
4. Sánchez, M.A. The removal of arsenic from hydrometallurgical process and effluent streams / M.A. Sánchez, F. Vergara, S.H. Castro. University of Concepción. - 2000. - 10 p.
5. Фокина С.Б. Обзор методов очистки мышьяксодержащих сточных вод металлургических производств / С.Б.Фокина // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2012. - №2. - С. 406-409.
6. Фокина С.Б. Поведение мышьяка при нейтрализации растворов после автоклавного окисления пирит-арсенопиритных концентратов / С.Б. Фокина, В.М. Сизяков, А.В. Маркелов, С.А. Иваник // Естественные и технические науки. - 2012. - №1. - С. - 376-381.
7. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.Н. Ласков, Ю.В. Воронов. - М.: Стройиздат, 1979. - 320 с.
8. Demopoulos G.P. Option for the immobilization of arsenic as crystalline scorodite / G.P. Demopoulos, D.J. Droppert, G.Van Weert. B.Harris and E.Krause (Eds.) // Impurity Control and Disposal in Hydrometallurgical Processes. - CIM, Montreal. - 1994. - P. 57-69.
9. Robins R.G. The Stability of arsenic in gold mine processing wastes / R.G. Robins, V. Kudryk, D.A. Corrigan, W.W. Liang // Precious metals: Mining, extraction and processing. - 1984. - February 27 -29. - pp. 241-249.
10. Головнев Н.Н. Растворимость арсената кальция в карбонатных растворах / Н.Н. Головнев, М.Б. Егизарян // Журнал неорганической химии. - 1994. - №1(Т.39). - С. 37-39.

Рецензент: Бажин Владимир Юрьевич, декан факультета «Переработки минерального сырья», доктор технических наук, профессор, Национальный Минерально-Сырьевой Университет «Горный», Россия, Санкт-Петербург.

Fokina Svetlana Borisovna
National mineral resources university
Russia, St. Petersburg
E-mail: fokina_sb@mail.ru

Research of iron- and arsenic-containing neutralization deposits characteristics

Abstract. The considerable part of arsenic together with iron gets to sour technological solutions at pressure treatment of arsenopyrite auriferous ores. These solutions are neutralized by calcium converters. Neutralization allows to transfer the maximum quantity of arsenic to a deposit together with iron in the form of its arsenate. During storage of arsenic products unstable compounds of arsenic and iron are destroyed. It leads to accumulation of arsenic in liquid phase of the tailings dam.

Research of characteristics of the deposits, containing arsenic, which were received at neutralization arsenic - and iron-containing solutions of various composition, was conducted at various conditions. Found that the use of limestone as a catalyst at a temperature of 90 ° C allows to obtain coarse-grained deposits and high filtration rates. Using at neutralization by limestone at 90°C seed in the amount of 5-7% allowed to increase the grain size of the deposited solid phase by 20-25%.

Neutralization of autoclaved solutions expediently carried out at a temperature of 90 °C in 3 stages (pH=1,6-1,8, pH=4,0-4,5, duration of each stage is 0,7-1,0 hours, neutralizer – limestone pulp, finishing by lime to pH=7,5) and recycling deposition should be used as a seed. It is going to prevent the return transition of arsenic to a liquid phase in processes of long storage of arsenic-containing products.

Keywords: refractory auriferous ores; autoclave leaching; sewage; water treatment; neutralization; arsenic; iron; iron arsenate; calcium arsenate; arsenic-containing deposits.

REFERENCES

1. Chekushin V.S. Pererabotka zolotosoderzhashchikh rudnykh kontsentratov (obzor metodov) / V.S. Chekushin, N.V. Oleynikova // *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*. - 2005. - №4(30). - S. 94-110.
2. Naboychenko S.S. Avtoklavnaya gidrometallurgiya tsvetnykh metallov / S.S. Naboychenko [i d.r.] - Ekaterinburg: GOU UGTU-UPI, 2002. - 940 s.
3. Bogorodskiy A.V. Avtoklavnoe okislenie sul'fidnykh zolotosoderzhashchikh kontsentratov / A.V. Bogorodskiy, S.V. Balikov, N.V. Kopylova, Yu.E. Emel'yanov // *Materialy pervogo mezhdunarodnogo kongressa «Tsvetnye metally Sibiri – 2009»*, razdel IV, Proizvodstvo blagorodnykh metallov. - 2009. - S. 533-535.
4. Sánchez, M.A. The removal of arsenic from hydrometallurgical process and effluent streams / M.A. Sánchez, F. Vergara, S.H. Castro. University of Concepción. - 2000. - 10 r.
5. Fokina S.B. Obzor metodov ochistki mysh'yaksoderzhashchikh stochnykh vod metallurgicheskikh proizvodstv / S.B. Fokina // *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. - 2012. - №2. - S. 406-409.
6. Fokina S.B. Povedenie mysh'yaka pri neytralizatsii rastvorov posle avtoklavnogo okisleniya pirit-arsenopiritnykh kontsentratov / S.B. Fokina, V.M. Sizyakov, A.V. Markelov, S.A. Ivanik // *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*. - 2012. - №1. - S. - 376-381.
7. Yakovlev S.V. Ochistka proizvodstvennykh stochnykh vod / S.V. Yakovlev, Ya.A. Karelin, Yu.N. Laskov, Yu.V. Voronov. - M.: Stroyizdat, 1979. - 320 s.
8. Demopoulos G.P. Option for the immobilization of arsenic as crystalline scorodite / G.P. Demopoulos, D.J. Droppert, G. Van Weert. B. Harris and E. Krause (Eds.) // *Impurity Control and Disposal in Hydrometallurgical Processes*. - CIM, Montreal. - 1994. - P. 57-69.
9. Robins R.G. The Stability of arsenic in gold mine processing wastes / R.G. Robins, V. Kudryk, D.A. Corrigan, W.W. Liang // *Precious metals: Mining, extraction and processing*. - 1984. - February 27 -29. - pp. 241-249.
10. Golovnev N.N. Rastvorimost' arsenata kal'tsiya v karbonatnykh rastvorakh / N.N. Golovnev, M.B. Egizaryan // *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. - 1994. - №1(T.39). - S. 37-39.