

Лекція 8

Тема лекції: “ВИРОБНИЦТВО АЛЮМІНІЮ”

План лекції:

1. Технологічні аспекти гідроелектрометалургії.
2. Винайдення технології одержання алюмінію.
3. Властивості й застосування алюмінію.
4. Сировина для виробництва алюмінію.
5. Загальна схема виробництва алюмінію.
6. Електрохімічний метод виробництва алюмінію.
7. Очищення й рафінування алюмінію.
8. Виробництва криоліту й вуглецевих матеріалів.

Зміст лекції

1. Технологічні аспекти гідроелектрометалургії

Процес електролізу солей металу, одержаних гідрометалургійним способом, ведуть в електролізерах із нерозчинним анодом. При цьому на катоді осаджується чистий метал, а на аноді регенерується кислота, яку направляють на стадію розчинення руди. При електролізі хлоридів металів на аноді виділяється хлор, якого теж використовують для одержання водорозчинних солей металів. Такий спосіб здійснення електролізу називається електроекстракцією металів.

Технології одержання металів, в яких використовуюся процеси гідрометалургії, електроекстракції та електрорафінування, є гідроелектрометалургійними.

У процесі електрохімічного рафінування, внаслідок анодного розчинення чорного металу, в розчин будуть переходити разом із катіонами основного металу катіони більш електровід’ємного домішкового металу. Домішки з

електропозитивним потенціалом не розчиняються в електроліті, тому вони осаджуються на дні електролізера у вигляді шламу.

На катоді проходить відновлення катіонів з найменшим від'ємним потенціалом. У зв'язку з цим, якщо з аноду в розчин разом з катіонами основного металу перейшли катіони домішкових металів із більш від'ємним потенціалом, то на катоді буде осаджуватися тільки основний метал.

У більшості випадків процеси електрорафінування ведуть у бездіафрагмових електролізерах. У тих випадках, коли при анодному розчиненні чорного металу, наприклад, срібла осаджений шлам частково розчиняється і забруднює основний метал, електроліз ведуть із використанням діафрагми.

2. Винайдення технології одержання алюмінію

У кольоровій металургії виробництво алюмінію виділено в окрему спеціалізовану галузь «Алюмінієва промисловість», що включає видобуток сировини для алюмінієвої промисловості, виробництво алюмінію, глинозему й фтористих солей.

Назва *алюміній* походить від слова *alumen* (галун). [Гемфрі Деві](#) в 1808 році визначив існування металу основи галунів, і назвав його *алюміум*, а пізніше *алюмініум*. Протягом 1808—1810 років він намагався електролітично виділити цей метал з глинозему, проте це йому не вдалось. Вперше отримати металічний алюміній вдалося [данському](#) фізику [Гансу Крістіану Ерстеду](#) в 1825 році, термічним відновленням безводного [хлориду алюмінію амальгамою калію](#). Цей спосіб був вдосконалений [Фрідріхом Веллером](#), який замість амальгами застосував чистий калій в 1827 році. Веллеру також належить перший приблизно точний опис властивостей металу. У 1854 році [Анрі Сент-Клер Девіль](#) вдосконалив метод Веллера й налагодив промислове виробництво алюмінію. Девіль в процесі отримання алюмінію замінив калій дешевшим [натрієм](#), а також хлорид алюмінію сумішшю AlCl_3 з [NaCl](#), за рахунок чого компоненти суміші знаходились в розплавленому стані. Досліди на заводі Жавеля завершилися успішно і 18 липня 1855 року були отримані перші зливки металу масою 6-8 кг, які були показані на [Всесвітній виставці](#) в Парижі. В той час алюміній був настільки дорогим, що на виставці він був виставлений поряд з скарбами з державної казни, а імператор [Наполеон III](#) використовував посуд з алюмінію на державних прийомах. У 1865 році російський вчений [Микола](#)

[Бекетов](#) застосував реакцію взаємодії між кріолітом і магнієм для отримання алюмінію. Його спосіб мало чим відрізнявся від способу Девілля, але був простішим. В німецькому місті Гмелінгемі в [1885](#) році був збудований завод, який працював за методом Бекетова, де за п'ять років було отримано 58 т алюмінію — більше 1/4 всього світового виробництва алюмінію протягом 1854—1890 років. Добування алюмінію хімічним способом не могло забезпечити промисловість дешевим металом, тому дослідникам довелося шукати інших способів виробництва алюмінію. Ще в [1854](#) році [Бунзену](#) вдалося отримати алюміній електролітичним шляхом, а саме [електролізом](#) подвійного хлориду натрію і алюмінію. В [1886](#) році [Пауль Еру](#) в [Франції](#) і [Чарльз Гол](#) в [США](#) майже одночасно, незалежно один від одного запропонували добувати алюміній електролізом глинозему, розплавленого в [кріоліті](#), чим започаткували сучасний спосіб добування алюмінію.

3. Властивості й застосування алюмінію

Алюміній — твердий сріблясто-сірий метал, що легко піддається куванню, рокату, волочінню й різанню. Пластичність алюмінію збільшується з підвищенням його чистоти. Щільність алюмінію $2,7 \text{ т/м}^3$, температура плавлення $660,2 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $2520 \text{ }^\circ\text{C}$. У розплавленому стані — текучий і легко піддається литтю. Алюміній має високі тепло- і електропровідності, які залежать від його чистоти. Для алюмінію високої чистоти електропровідність становить 65 % від електропровідності міді.

Алюміній — хімічно активний, легко окисляється киснем повітря, утворюючи міцну поверхневу плівку оксиду, що обумовлює його високу корозійну стійкість. У дрібно подрібненому стані з нагріванням на повітрі запалюється й згорає. Алюміній реагує із сіркою й галогенами. У разі нагрівання утворює з вуглецем карбід Al_4C_3 і з азотом нітрид AlN . Як амфотерний метал алюміній розчиняється в сильних кислотах і лугах.

Нормальний електродний потенціал алюмінію дорівнює $1,66 \text{ В}$ при $\text{pH} < 7$ і $3,25 \text{ В}$ при $\text{pH} > 7$. Через низку цінних властивостей (мала щільність, пластичність, високі тепло- і електропровідність, нетоксичність, немагнітність, корозійна стійкість в атмосфері), а також недефіцитність сировини й відносно низьку вартість алюміній у чистому вигляді й у сплавах широко застосовується в різних галузях техніки й народному господарстві.

Алюміній утворює з кремнієм, міддю, магнієм, цинком, марганцем і іншими металами два типи сплавів — деформовані й ливарні. Із деформованих сплавів найпоширеніші дуралюміни — сплави алюмінію з міддю, марганцем і магнієм. Вони застосовуються для виготовлення

методами прокатки й штампування виробів різного профілю (листи, стрижні, панелі, труби, дріт, ємності тощо). Із ливарних сплавів, що називаються силумінами і містять кремній, виготовляють фасонні виливки різної конфігурації.

Таблиця 1

Використання алюмінію у народному господарстві

Галузь	Основні напрями використання	Споживання, %
Транспорт	Авіаконструкції, двигуни, труби, корпуса суден, обробка вагонів	18 – 21
Будівництво	Ангари, конструкційні деталі будівель, рами, сховища хімічної продукції	24 – 30
Електротехнічна промисловість	Кабелі, шинопроводи, конденсатори, випрямлячі	12 – 14
Машино-, приладобудування	Мотори, блоки циліндрів, насоси, картери, контрольно-вимірювальна апаратура	5 – 7
Тара та пакувальні матеріали	Фольга для харчових продуктів, ємності для консервування	14 – 17
Предмети домашнього вжитку	Посуд, столові набори	7 – 10

Алюміній високого ступеня чистоти використовують в ядерній енергетиці, напівпровідниковій електроніці, радіолокації, для виготовлення рефлекторів і дзеркал. У металургійній промисловості алюміній застосовується як відновник під час одержання ряду металів (алюмінотермія), розкислення сталі, для зварювання окремих деталей.

4. Сировина для виробництва алюмінію

Алюміній за розповсюдженням у земній корі займає третє місце. Його вміст в літосфері становить 8,05 %. В природі зустрічається винятково у вигляді сполук, входить до складу 270 мінералів. Найбільш розповсюдженими з них є подвійні силікати (польові шпати, слюди та ін.) і продукти їх вивітрювання — глини. З подвійних силікатів найважливіші: калієвий польовий шпат або [ортотлаз](#) $K[AlSi_3O_8]$, натрієвий польовий шпат або [альбіт](#) $Na[AlSi_3O_8]$, кальцієвий польовий шпат або [анортит](#) $Ca[Al_2Si_2O_8]$, плагіоклаз (ізоморфні суміші кальцієвого і натрієвого польового шпату: [олігоклаз](#), [андезин](#), [лабрадорит](#)); слюди: [біотит](#), [мусковіт](#), [цінвальдит](#) і [лепідоліт](#). Близькі до польових шпатів [нефелін](#) $Na[AlSiO_4]$ і [лейцит](#) $K[AlSi_2O_6]$. Відомі подвійні силікати кальцію і алюмінію — [цоїзит](#), [епідот](#) і [везувіан](#), подвійний силікат магнію і алюмінію — [кордієрит](#). Силікат алюмінію Al_2SiO_5 зустрічається у

вигляді мінералів: [кіаніту](#), [силіманіту](#) і [андалузиту](#). З алюмосилікатів, що містять флуор, можна відмітити [топаз](#) $\text{Al}_2(\text{OH},\text{F})_2[\text{SiO}_4]$. Найважливіше джерело добування алюмінію — боксит — складається з мінералів [беміту](#) і [діаспору](#) AlOOH і [гідраргіліту](#) ([гібситу](#)) $\text{Al}(\text{OH})_3$ (найбільші родовища в Австрії, Бразилії, Гвінеї, Ямайці). Важливим мінералом алюмінію є також [кріоліт](#) Na_3AlF_6 . Найважливішою алюмінієвою рудою є боксити, що містять гідратований алюмінію оксид. Залежно від ступеня гідратації алюмінієвий компонент у бокситах може перебувати у формі діаспору алюмінію оксиду. До складу бокситів входить кремнію оксид (від 0,5 до 20 %) і різні сполуки заліза, кальцію й магнію. Основна характеристика бокситів, від якої залежить вибір методу їхньої переробки, — кремніний модуль, це відношення вмісту в них алюмінію оксиду до вмісту кремнію оксиду. Для бокситів, використовуваних як сировина в алюмінієвій промисловості, модуль має бути не нижче 2,6; для бокситів середньої якості він становить 5 – 7, чому відповідає вміст оксиду алюмінію 46 – 48 %.

Нефеліни є складною потрійною сіллю сполуки $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ і входять як складова частина в апатито-нефелінову руду, що містять крім нефеліна апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{F}_4$. Для виробництва алюмінію використовують нефеліновий концентрат із вмістом алюмінію оксиду 20 – 30 %. Його одержують, поряд з апатитовим концентратом, переробкою апатито-нефелінової руди. Алуніти є подвійною основною сульфатнокислою сіллю алюмінію й калію сполуки $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{Al}_2(\text{SO}_4)\cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$. Вміст алюмінію оксиду в алунітах не перевищує 20 %.

5. Загальна схема виробництва алюмінію

Технологія отримання металевого алюмінію з руд досить складна й складається з чотирьох виробництв, пов'язаних між собою технологічним ланцюжком і виробленими продуктами. Вона містить: виробництво глинозему (алюмінію оксиду); виробництво фтористих солей і кріоліту; виробництво вугільних виробів (електродів і блоків футеровки); виробництво електролітичного алюмінію.

Основними виробництвами, що становлять технологічний ланцюжок Руда – Глинозем – Алюміній, є виробництва глинозему й алюмінію. Територіально вони звичайно розділені. Внаслідок високої енергоємності процесу електролітичного відновлення алюмінію алюмінієві заводи розташовуються в районах із дешевою електроенергією ГЕС. Виробництва

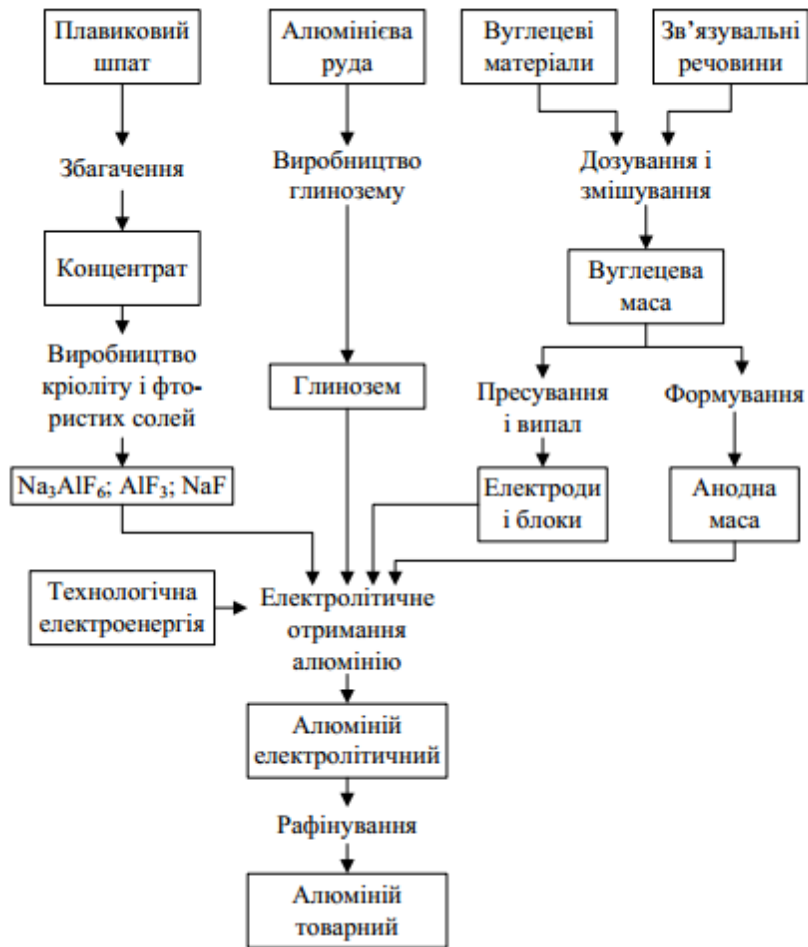


Рис.1. Схема виробництва алюмінію

глинозему, навпаки, базуються в місцях видобутку алюмінієвих руд для того, щоб скоротити витрати на перевезення сировини. Виробництво фтористих солей і кріоліту ставить на меті одержання розчинника для глинозему й добавок, що знижують температуру плавлення електроліту. Організація окремого виробництва вугільних виробів викликана тим, що в процесі електролізу вугільні аноди й футеровка електролізерів витрачається й вимагають безперервного поповнення. На рис. 1 наведена принципова схема виробництва алюмінію, що включає всі перераховані вище операції.

6. Електролізний метод виробництва алюмінію.

Здешевлення алюмінію та його широке використання відбулося після запровадження електролізного методу його виробництва. Суть методу полягає в електролізі алюміній оксиду, розчиненого в розплавленому кріоліті. Процес ведуть у такий спосіб, щоб алюміній осаджувався в нижній частині

електролізу на катоді, виготовленого із подових графітових блоків. Графітовий анод розміщують на певній висоті над поверхнею катоду.

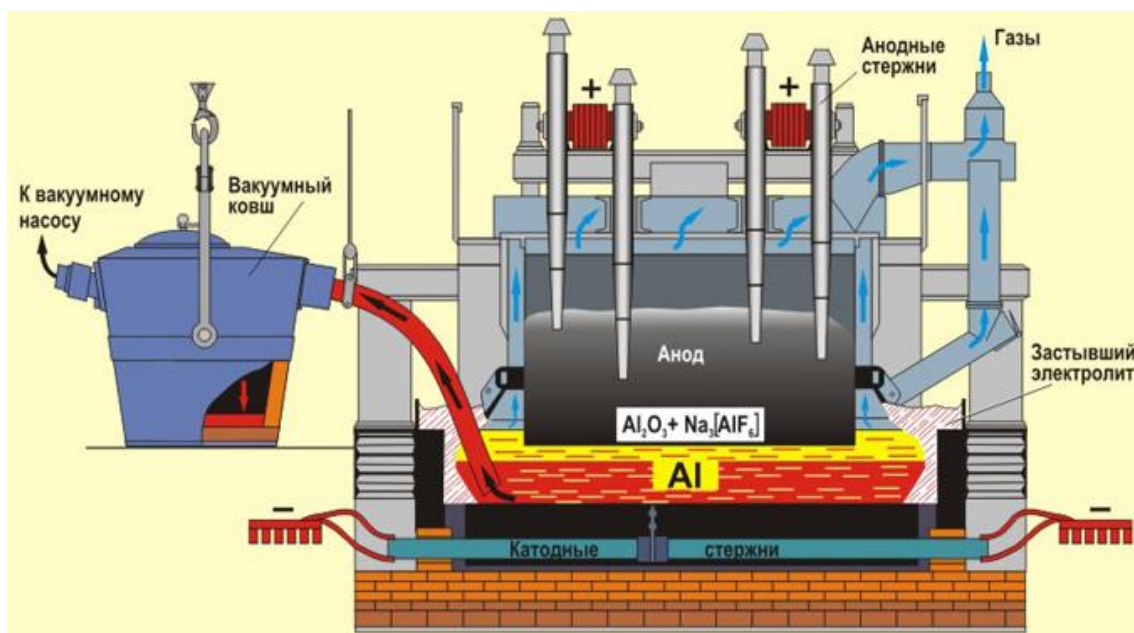


Рис. 2. Будова електролізу для одержання алюмінію

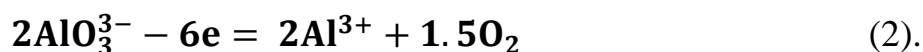
Кріоліт Na_3AlF_6 вміщує 25 мол.% AlF_3 і плавиться за температури $1008,5^\circ\text{C}$. При розчиненні в кріоліті до 20 мол.% алюміній оксиду температура розплаву знижується до 960°C . Уведення в електроліт добавок CaF_2 , MgF_2 , NaCl , BaCl_2 або LiF теж сприяє зниженню його температури плавлення. Для запобігання забруднення алюмінію і анодних газів небажаними домішками, катіони добавок повинні бути більш електровід'ємнішими ніж Al^{3+} , а аніони – більш позитивнішими за O^{2-} .

У розплаві електроліту, що містить кріоліт і глинозем, перший компонент повністю дисоціює на йони Na^+ та AlF_6^{3-} , а глинозем – частково згідно схеми:



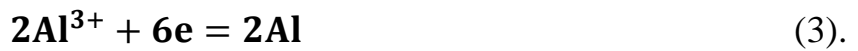
Електричний струм переноситься головним чином йонами Na^+ та AlF_6^{3-} .

На аноді здійснюється окиснення AlO_3^{3-} за реакцією:



Оскільки в анодному процесі витрачається два аніони AlO_3^{3-} , а при дисоціації глинозему утворюється лише один аніон AlO_3^{3-} , тому виникає необхідність у збагаченні електроліту алюміній фторидом.

Відновлення катіонів Al^{3+} на катоді проходить за реакцією:



Зосередження в прикатодному просторі катіонів Na^+ приводить до локального зростання концентрації натрій алюмінату Na_3AlO_3 . При перемішуванні електроліту розподіл компонентів в його об'ємі вирівнюється. При цьому, алюмінат натрію взаємодіє з алюміній фторидом і забезпечує утворення криоліту та глинозему. Таким чином, єдиним продуктом, який піддається електролізу, є глинозем:

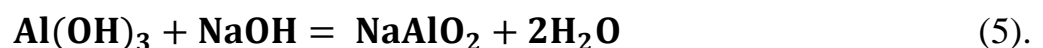


Процес одержання алюмінію передбачає такі стадії: підготовку сировини і вихідних матеріалів, електроліз та рафінування металу.

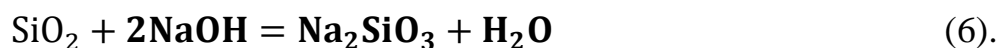
Для одержання глинозему використовують природню алюмінійвмісну сировину – боксити, алуніти, нефеліновий концентрат або каоліни. Найбільш придатним для промислового одержання глинозему є боксити, які містять від 30 до 70% Al_2O_3 .

Нефеліновий концентрат, отриманий після переробки апатито-нефелінової породи, містить лише 20-30% алюміній оксиду, однак наявність в ньому до 10% луку ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) робить його вигідним для одержання глинозему і побічних продуктів – суміші Na_2CO_3 , K_2CO_3 та кремнезему.

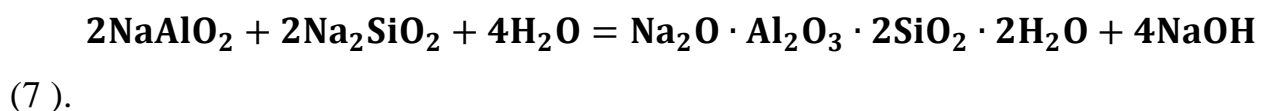
Згідно способу запропонованого Байєром подрібнений боксит вилугують 40% розчином NaOH при температурі 160-225⁰Сі тиску 3 МПа. При цьому отримують алюмінатний розчин:



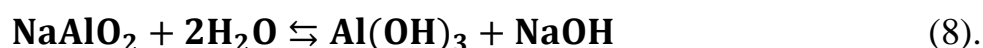
Кремнезем, що присутній у бокситі, теж розчиняється з утворенням силікату натрію:



У розчині натрій алюмінат реагує з натрій силікатом і це приводить до осадження нерозчинного натрій алюмосилікату:



Після вилучення осадку розчин натрій алюмінату розбавляють водою та ініціюють його гідроліз. При цьому, чим менша концентрація лугу в розчині, тим при меншій кількості $\text{Al}(\text{OH})_3$ настає пересичення глиноземом:



У процесі так званого «викручування», який триває 75-90 годин у розчин додають невелику кількість раніше одержаного алюміній гідроксиду.

Відділений від дисперсійного середовища $\text{Al}(\text{OH})_3$ відмивають від адсорбованого NaOH дейонізованою водою і прожарають в обертовій печі при температурі 1200°C до утворення Al_2O_3 за реакцією:



Розчин NaOH упарюють і повторно використовують для вилуговування нової порції вихідної сировини.

На одержання 1т алюмінію витрачають $\sim 1,9$ т глинозему, 40-50 кг кріоліту, 20-25 кг алюміній фториду. При напрузі на електродах 4,2-4,5В і виході за струмом 85-90% витрати електроенергії складають 14000-16000 кВт·год.

Отриманий електролізом розплавлений алюміній містить домішки у вигляді неметалічних включень (глинозем, вуглець).

Для очистки розплаву через нього барботують газоподібний хлор. Утворена при цьому пара алюміній хлориду адсорбується взваженими в алюмінію частинками, які спливають на поверхню у вигляді порошку і вилучаються. Після газофазного рафінування вміст основної речовини в металі складає 99,5-99,7%. Для одержання алюмінію високої чистоти (99,99%) його направляють на додаткове електролітичне рафінування.

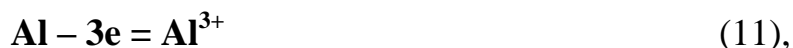
Очищення й рафінування алюмінію

Домішки значно погіршують механічні, електричні й ливарні властивості алюмінію й знижують його корозійну стійкість. Для очищення від механічних домішок і розчинених газів алюміній, викачаний із ванни, хлорують безпосередньо у вакуум-ковшах. При цьому хлоруються водень і деякі метали, а хлориди, що утворилися, і механічні домішки спливають на поверхню металу і їх вилучають:

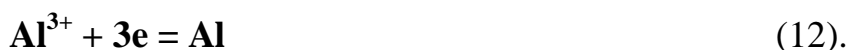


Після хлорування алюміній витримують в електричних печах для видалення залишків домішок і усереднення складу, після чого відливають у злитки. Після такого очищення одержують алюміній марки А85, що містить не менше 99,85 % металу. Для одержання алюмінію високої і особливої чистоти його піддають додатковому рафінуванню. У промисловості застосовуються два методи рафінування: електролітичний і за допомогою субсполук алюмінію.

В основі електролітичного тришарового методу рафінування покладений процес анодного окиснення й наступного катодного відновлення алюмінію. Анодом (нижній шар) електролізера є алюміній, який рафінується і містить для збільшення щільності до 40 % міді, катодом (верхній шар) — очищений алюміній. Між катодом і анодом розташовується розплавлений електроліт, що складається із суміші хлоридів барію й натрію й фторидів алюмінію й натрію (рис. 7). У процесі рафінування, через те, що $E_p < E_{\text{домішок}}$, алюміній розчиняється на аноді:



йони його, внаслідок різниці густині шарів забрудненого алюмінію й електроліту, проходять крізь шар останнього й відновлюються на катоді:



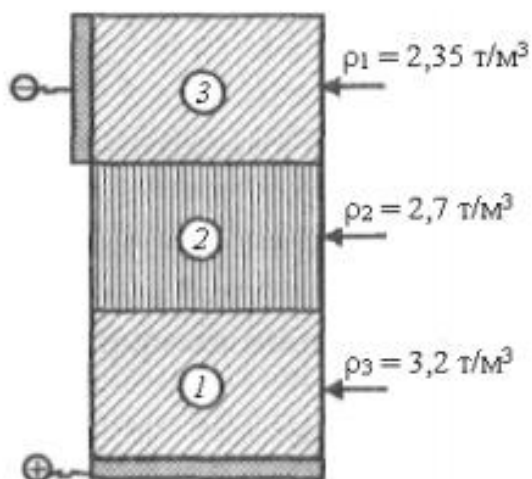


Рис. 3. Схема електролітичного рафінування алюмінію:

- 1 - шар алюмінію, що рафінується та містить мідь; 2 - шар електроліту;
3 - шар чистого алюмінію

У той же час домішки з більшим потенціалом залишаються в шарі металу, який рафінується, й накопичуються в шарі електроліту. Із мірою нагромадження домішок анодний сплав й електроліт періодично замінюють. Енергоємність процесу електролітичного рафінування становить близько 18 МВт·год на тону металу. Отриманий цим методом рафінування алюміній має чистоту 99,99 %. Алюміній надвисокої чистоти (99,999 9 %) може бути отриманий методом зонної плавки.

8. Виробництва кріоліту й вуглецевих матеріалів

Виробництва кріоліту й різноманітних вугільних виробів для електролізерів є супутніми, але необхідними елементами виробництва алюмінію електролітичним методом. Кріоліт — подвійна сіль натрію й алюмінію й фтористоводневої кислоти $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ (або Na_3AlF_6) може бути отримана ний через кислотне розкладання плавикового шпату (фториду кальцію) або з відходів суперфосфатного виробництва. Кислотний спосіб виробництва кріоліту включає такі стадії:

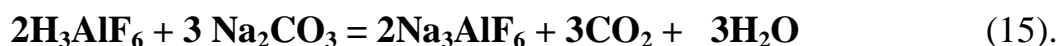
1. Розкладання фториду кальцію сульфатною кислотою за температури 200 °С



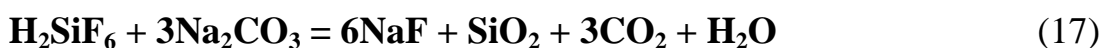
2. Одержання фторалюмінієвої кислоти



3. Нейтралізація фторалюмінієвої кислоти карбонатом натрію



Осад кріоліту, що випав, відокремлюють від розчину, фільтрують, промивають на вакуум-фільтрі й сушать у трубчастій сушарці. Більш економічним є виробництво кріоліту з відходів суперфосфатного виробництва. У цьому виробництві на 1 т виробленого суперфосфату виділяється близько 6 кг фтору у вигляді тетрафторсилану, під час уловлювання якого утворюється розчин, що містить до 12 % гексафторкремнієвої кислоти. Її переробляють на кріоліт за схемою:



Виробництво вугільних матеріалів пов'язане з тим, що вони використовуються для виготовлення анодів і елементів футеровки електролізерів. Ці деталі працюють за досить жорстких умов і повинні задовольняти певним вимогам до термостійкості, механічної міцності, електропровідності й стійкості до розплавлених солей. Вуглецеві матеріали поділяють на футеровочні блоки, обпалені аноди й анодні маси для анодів, що самообпалюються. Їх виготовляють із твердих вуглецевих матеріалів, що становлять їх основу (кам'яновугільний і нафтовий кокс, антрацит), і зв'язувальних речовин, що коксуються під час випалювання (кам'яновугільний пек, кам'яновугільна смола). Принципові схеми виготовлення вуглецевих матеріалів різні й залежать від природи сировини.

Висновки

Алюміній — це один із найважливіших легких кольорових металів. За масштабами виробництва й споживання він посідає друге місце серед всіх металів (після заліза) і перше місце серед кольорових металів. Для виробництва алюмінію використовують нефеліновий концентрат із вмістом алюмінію оксиду 20 – 30 %. Його одержують переробкою апатито-нефелінової руди.

Технологія отримання металевого алюмінію включає: виробництво глинозему (алюмінію оксиду); виробництво фтористих солей і кріоліту; виробництво вугільних виробів (електродів і блоків футеровки); виробництво електролітичного алюмінію. Методи виділення глинозему з руди залежать

від її складу. Вони підрозділяються на хіміко-термічні (пірометалургійні), кислотні й лужні (гідрометалургійні). До пірометалургійних методів відноситься метод спікання; до гідрометалургійних методів — лужний метод Байєра.

У виробництві алюмінію застосовують не чистий алюмінію оксид, а систему, що складається з алюмінію оксиду й кріоліту Na_3AlF_6 , тобто кріолітно-глиноземний розплав. Для зниження температури плавлення електроліту, збільшення його електропровідності, поліпшення змочуваності ним анода в розплав вводяться добавки фторидів алюмінію, магнію, літію й кальцію. Для очищення від механічних домішок і розчинених газів алюміній, викачаний із ванни, хлорують безпосередньо у вакуум-ковшак. В основі електролітичного тришарового методу рафінування покладений процес анодного окиснення й наступного катодного відновлення алюмінію.

Література

1. Алюміній та сплави на його основі: Навч. посіб. / В.З.Куцова, Н.Е.Погребна, Т.С.Хохлова та ін.; Учбово-наук. комплекс «Нац. металург. акад. України – Держ. ін-т підготов. та перепідготов. кадрів пром-сті». — Д.: Пороги, 2004. — 135 с.: іл., табл. — Бібліогр.: с. 134-135. - ISBN 9665254871
2. [Алюміній як контамінант харчових продуктів](#) / Б. П. Кузьмінов, Т. С. Зазуляк, Агіар Даніель А. М. де, Р. В. Харчук // Проблеми харчування. - 2013. - № 1. - С. 65-68. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pkh_2013_1_13
3. [Безпека використання алюмінієвого посуду під час приготування харчових продуктів](#) / О. С. Глух, О. І. Симканич, А. М. Бескід, Д. І. Молнар // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. - 2016. - Вип. 1. - С. 84-86. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvuuchem_2016_1_19
4. Глосарій термінів з хімії // Й. Опейда, О. Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет — Донецьк: «Вебер», 2008. — 758 с. ISBN 978-966-335-206-0
5. [Мала гірнича енциклопедія](#): у 3 т. / за ред. [В. С. Білецького](#). — Д.: [Східний видавничий дім](#), 2004—2013.
6. Цветные металлы: алюминий, медь, титан / В.А. Гнатуш ... [и др.]; под общ. ред. В.А. Гнатуша. - Киев: Внешторгиздат: Держззовнишинформ, 2007. - 386 с.: ил. - (Справочник бизнесмена). - ISBN 9668274105.

